第 48 卷第 1 期
2020 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 1
January，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190304

多壁碳纳米管对太阳能电池光阳极微裂纹的优化和性能的影响

王 迪，王启明，孙洪全，王欣羽，张 蔚，郑 威

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院，哈尔滨 150040)

摘 要：在量子点敏化太阳能电池(QDSCs)中，多孔二氧化钛(TiO_2)光阳极薄膜在烧结过程中会产生很多微小裂纹，影响电子传输，导致太阳能电池性能下降。利用多壁碳纳米管(MWCNTs)独特的管状结构和良好的导电性能来优化 TiO_2 光阳极薄膜内部的微裂纹，探究了不同质量分数(0%、0.01%、0.05%、0.10%、0.50%)的 MWCNTs 对量子点敏化太阳能电池 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极性能的影响。对光阳极进行物相及微观形貌分析表明：加入适量的 MWCNTs 可以与 TiO_2 纳米颗粒均匀混合，并且 MWCNTs 贯穿了光阳极薄膜表面的微裂纹。但是过多的 MWCNTs 会聚集成团，引入大量缺陷。采用连续离子层沉积法在以上的光阳极表面沉积硫化镉(CdS)量子点和硫化锌(ZnS)量子点阻隔层，以硫化铜(CuS)为对电极，多硫电解液为电解质组装电池试样，测量其伏安特性(J–V)曲线。结果表明：添加 0.05% MWCNTs 的 TiO_2 光阳极电池的光电性能最优，其开路电压和短路电流密度分别可达 0.65 V 和 11.51 mA/cm^2，与未添加 MWCNTs 的光阳极电池相比，分别提高了 16.1%和 58.3%，其光电转化效率可达 3.14%，提高了 72.2%。

关键词：多壁碳纳米管；量子点敏化太阳能电池；二氧化钛光阳极；电子传输
中图分类号：TM914　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0079–07
网络出版时间：2019–08–19



Effect of Multi-wall Carbon Nanotubes on Micro-cracks Optimization and Property of Solar Cell Photoanodes

WANG Di, *WANG Qiming*, *SUN Hongquan*, *WANG Xinyu*, *ZHANG Wei*, *ZHENG Wei*
(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In quantum dot sensitized solar cells (QDSCs), many tiny cracks appear in porous titanium dioxide (TiO_2) photoanode film during sintering process, which seriously blocks electron transport, leading to the significant decrease of solar cell performance. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with the unique tuber structure and excellent electrical conductivity were used to modify the micro-cracks structure in TiO_2 photoanode films. The effect of mass fraction (*i.e.*, 0%, 0.01%, 0.05%, 0.1% and 0.5%) of MWCNTs on the property of QDSCs photoanode was investigated. The crystal phase and micromorphology of photoanodes were characterized. According to the morphology analysis results, moderate MWCNTs and TiO_2 nanocrystals are uniformly mixed, and MWCNTs penetrated the micro-cracks in photoanode films. However, excess MWCNTs would aggregate into clusters that introduce many defects. CdS and ZnS quantum dots (QDs) were prepared on the above-mentioned photoanodes by a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. QDSCs were assembled using QDs sensitized MWCNTs/TiO_2 photoanodes, CuS as a counter electrode and a polysulfide electrolyte as an electrolyte, and its volt-ampere characteristic (J–V) curve was measured. The results show that QDSCs with 0.05% MWCNTs/TiO_2 photoanode have the optimum photoelectric performance (*i.e.*, the open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.65 V, the short-circuit current density (J_{sc}) of 11.51 mA/cm^2 and the power conversion efficiency (PCE) of 3.14%.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; quantum dot-sensitized solar cells; titanium dioxide photoanode; electron transportation

太阳能作为最丰富、清洁和取之不尽的能源，使其位于替代能源之首[1–2]。量子点敏化太阳能电池(QDSCs)，以其原料便宜、易于加工、生产工艺简单、理论效率高等优点引起广泛关注，被认为是最

收稿日期：2019–05–08。　修订日期：2019–07–14。
基金项目：黑龙江省自然科学基金(E2018044)；哈尔滨市优秀学科带头人项目(2017RAXXJ078)。
第一作者：王 迪(1993—)，女，硕士研究生。
通信作者：郑 威(1972—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–05–08.　**Revised date:** 2019–07–14.
First author: WANG Di (1993–), female, Master candidate.
E-mail: 2448594339@qq.com
Correspondent author: ZHENG Wei (1972–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: zhengwei1972@sina.com

具潜力的第三代太阳能电池[3–6]。无机量子点作为新型光采集器[7]，有着优异的光电性能，如高摩尔消光系数、带隙可调节和多激子效应[8–12]。CdS 作为报道较多的量子点，其带隙宽度为 2.3 eV，并且导带位置高于 TiO_2 的导带位置，使 CdS 导带中的光电子能快速注入到 TiO_2 导带中[13–15]。ZnS 的导带比 CdS 高，可以抑制电子反向传输，进一步阻止载流子的复合，从而提高太阳能电池的光电性能[16]。

Zhang 等[17–18]在制备 TiO_2 光阳极薄膜时，由于在煅烧的过程中 TiO_2 颗粒不同程度的收缩，光阳极薄膜会出现比较严重的裂纹，在一定程度上阻碍光电子的传输，影响电池光电转换效率，但是并未提出相应的解决办法。Ruhane 等[19]通过控制 TiO_2 光阳极薄膜的烧结工艺进行优化微裂纹效应，一定程度上减小了微裂纹的尺寸，但是在薄膜内依旧存在微裂纹。也有报道指出在光阳极薄膜内引入石墨烯可以改善电子传输通道从而提高太阳能电池的光电性能[20]。但是石墨烯价格相对较高，并且易形成厚层，不能达到理想的片状结构从而发挥其优势。多壁碳纳米管(MWCNTs)的价格较石墨烯低廉，并且制备工艺成熟稳定，其具有高长径比，高比表面积和管状结构，展现出优异的电学、热学、光学以及机械性能[21–22]。利用 MWCNTs 独特的结构和性能优化 TiO_2 光阳极的微观结构，为裂纹造成传输受阻的电子提供 1 个有效通道，提高光电子传输效率，从而制备具有快速的电子传输网络的光阳极[23–25]。本工作采用了溶胶–凝胶法制备 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极材料，通过分析复合光阳极微观结构的变化讨论了不同质量分数的 MWCNTs 对 TiO_2 纳米晶光阳极内光电子的传输效率和 QDSCs 的光电性能的影响机制。

1 实验

1.1 电池样品制备

采用浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 (体积比为 3:1)对 MWCNTs (北京德科岛金科技有限公司，纯度>98%，外径>50 nm，长度 10~20 μm，比表面积>40 m^2/g)进行酸处理。超声震荡 30 min 后，抽滤清洗至 pH 为 6，在 60 ℃烘干。将不同质量的 MWCNTs 放入 0.01 mol/L 的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的水溶液中，超声分散得到 MWCNTs 的悬浮液备用。取 10 mL 无水乙醇、0.25 mL 水、0.4 mL 乙酰丙酮和 0.2 g 钛酸四丁酯混合并磁力搅拌 2 h 得到黄色透明的 TiO_2 致密膜溶液，并利用匀胶机在 SnO_2:F(FTO)导电玻璃上涂覆一层极薄的致密阻挡层，用来防止电池在测试和使用过程中漏电，减少电子损失和腐蚀。取 8.5 mL 无水乙醇、0.8 g TiO_2 (P25，购于麦克林公司)、0.4 g 乙基纤维素、3.245 g 松油醇以及不同质量分数(0%、0.01%、0.05%、0.10%、0.50%)的 MWCNTs 悬浮液，采用丝网印刷技术涂膜后，在 450 ℃煅烧 30 min，得到 MWCNTs/TiO_2 光阳极多孔薄膜。分别配制 0.1 mol/L 的 NaS、$Cd(NO_3)_2$、$Zn(CH_3COO)_2$ 溶液，采用 SILAR 法将上述制备好的 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极置于 $Cd(NO_3)_2$ 溶液中 1 min，并在甲醇中清洗 30 s，沉积 Cd 离子；再置于 NaS 溶液中 1 min，甲醇中清洗 30 s，沉积 S 离子，以此完成 1 次 CdS 量子点循环，共循环 5 次得到 CdS 量子点敏化的光阳极。然后以 $Zn(CH_3COO)_2$ 和 NaS 溶液提供 Zn 离子和 S 离子，采用同样的方法制备 3 次循环的 ZnS 量子点。

将 FTO 玻璃放在装有 1 g 硫酸铜、3.968 g 硫代硫酸钠和 0.9696 g 尿素水溶液的反应釜中，55 ℃、70 min 原位生长得到 CuS 对电极。将上述制备的 CdS/ZnS 量子点共敏 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极、CuS 对电极及多硫电解质进行组装，得到几组不同 MWCNTs 质量分数光阳极的量子点敏化的太阳能电池试样。本实验的其它试剂均购于永昌化工厂。

1.2 测试与表征

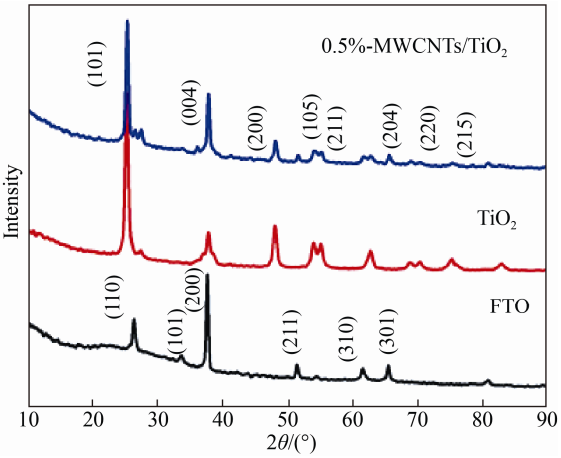
采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对 TiO_2 光阳极薄膜及 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极薄膜进行物相分析。使用 Sirion2000 型扫描电子显微镜(SEM)对 MWCNTs 及 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极薄膜进行形貌分析。用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察 TiO_2 纳米颗粒、酸化前后 MWCNTs 以及不同比例 MWCNTs/TiO_2 复合材料试样的微观结构。用 3H-2000 型比表面积及孔径分析仪对测定 MWCNTs 的比表面积。用 T60SXB 型红外光谱仪研究 MWCNTs 酸处理前后官能团存在情况。利用 LK98B 型电化学工作站，在模拟太阳光 AM1.5 (100 mW/cm^2)下测试电池的伏安特性曲线。

2 结果与讨论

2.1 光阳极薄膜的 XRD 分析

图 1 分别为 FTO 导电玻璃、和基于 FTO 导电玻璃的 TiO_2 和 0.05%-MWCNTs/TiO_2 薄膜的 XRD 谱。从图 1 可以看出，TiO_2 的衍射峰比较尖锐，说明结晶度良好。衍射角(2θ)为 25.36°、37.83°、47.97°、53.81°、55.05°、62.79°、70.25°和 75.15°的衍射峰分

别对应的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220)和(215)晶面，是锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS 21-1272)的特征峰。根据 Scherrer 公式计算得到 TiO_2 纳米晶的平均粒径为 21.3 nm。当掺入质量分数为 0.05% MWCNTs 时，衍射峰的位置和强度几乎没有发生改变，这可能是因为 MWCNTs 的掺入量太少或者是 TiO_2 纳米晶的衍射峰屏蔽了 MWCNTs 的衍射峰，说明掺入微量 MWCNTs 不能改变 TiO_2 的晶型。



MWCNTs—Multi-walled carbon nanotubes.

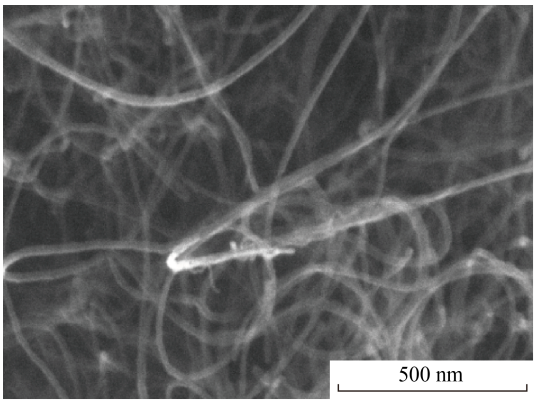
图 1　FTO、TiO_2 及 0.50%-MWCNTs/TiO_2 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of SnO_2:F(FTOs), TiO_2 and 0.50%-MWCNTs/TiO_2

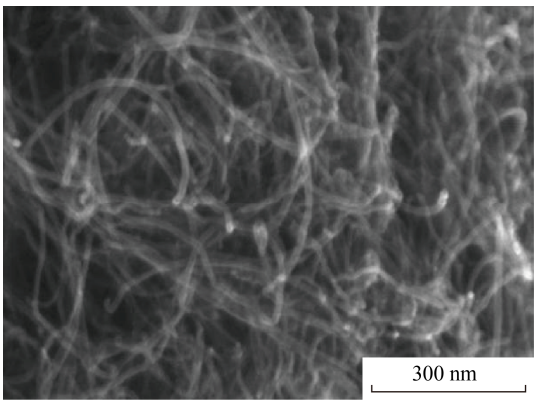
2.2　酸处理多壁碳纳米管的表征分析

图 2 为 MWCNTs 酸化前后的 SEM 照片。未经酸化处理的 MWCNTs 呈现管状结构，直径约为几纳米，长度可达微米级(图 2a)，这种独特的物理结构可以为电子提供更多的传输路径，从而提高光阳极的导电能力。对比可知，经过酸化处理的 MWCNTs 管壁粗糙并且断口明显增多(图 2b)，这是由于浓酸侵蚀了 MWCNTs 的表面，暴露了内部 MWCNTs，这将导致被酸化过的 MWCNTs 的比表面积增大，可以使 TiO_2 纳米颗粒更加均匀地附着在上面。

图 3 为酸化前后 MWCNTs 的红外光谱。从图 3 可以看出，酸处理的 MWCNTs 在波数为 3 350、1 728 和 1 610 cm^{-1} 处出现特征峰，分别对应分子内缔合—OH 引起的伸缩振动峰、—COOH 伸缩振动峰和 C═O 伸缩振动峰。这表明酸化处理可以引入一定量的羟基、羧基、羰基等亲水官能团，这些基团电荷相互排斥，避免了 MWCNTs 的团聚。而含氧基团热稳定性差，容易以 CO 或 CO_2 气体形式释放出来，使 MWCNTs 表面变得粗糙，断口增多，有利于比表面积的增加。



(a) Untreated MWCNTs



(b) Acid-treated MWCNTs

图 2　酸化前后 MWCNTs 的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of MWCNTs and acid-treated MWCNTs

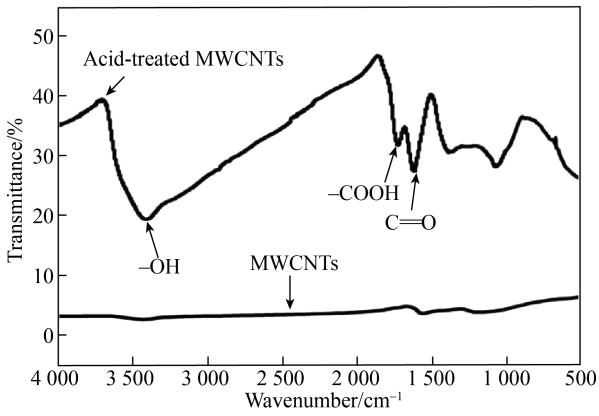


图 3　MWCNTs 及酸处理 MWCNTs 的红外光谱

Fig. 3　Infrared spectra of untreated MWCNTs and acid-treated MWCNTs

表 1 为酸化处理前后的 MWCNTs 的比表面积测试结果。从表 1 可见，酸化后的 MWCNTs 的平均口径、微孔体积和比表面积都有所增加，其中比表面积增幅较为明显，由酸化前的 239.51 m^2/g，到酸化后 271.56 m^2/g，增加了 32.05 m^2/g。

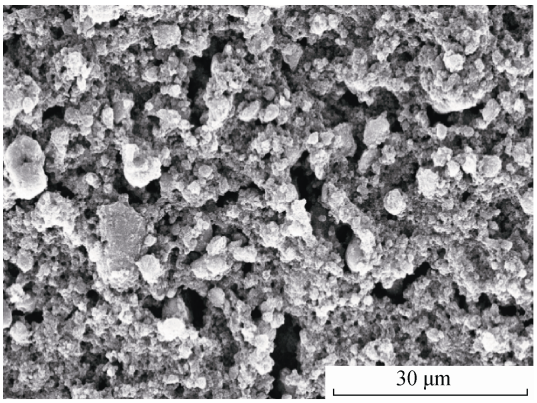
表 1 MWCNTs 及酸处理 MWCNTs 的比表面积

Table 1 Specific surface area of MWCNTs and acid-treated MWCNTs

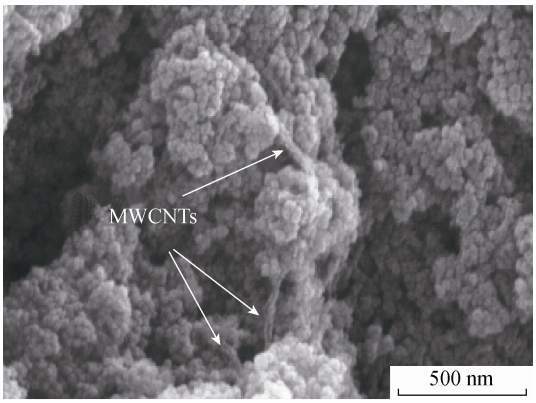
Sample	Average pore diameter/nm	Micropore volume/(mL·g^{-1})	Specific surface area/(m^2·g^{-1})
MWCNTs	0.765	0.087	239.51
Acid-treated MWCNTs	0.782	0.099	271.56

2.3 不同 MWCNTs/TiO_2 光阳极形貌分析

图 4 为不同光阳极薄膜的 SEM 照片。从图 4a 可以看出，TiO_2 光阳极表面存在较大的微米级裂纹，这是由于烧结过程中颗粒不均匀的 TiO_2 收缩程度不同造成的。由图 4b 可以看出，0.05%-MWCNTs/TiO 复合光阳极薄膜中，TiO_2 团聚成小颗粒，MWCNTs 分散在其中，呈管状结构的 MWCNTs 具有大的长径比，连接着两端的 TiO_2 纳米颗粒，贯穿薄膜表面的微裂纹。这样的 MWCNTs 解决了由裂纹导致电子输运中断的现象，为电子传输提供了新的路径，由于 MWCNTs 有较好的导电能力，进一步加快了电子的输运。TiO_2 纳米颗粒之间既存在纳米级孔隙又存在微米级的孔道，这种微-纳米结构增大薄膜的比表面积，更有利于电解质渗透与浸润，并且为量子点提供足够的吸附空间。



(a) TiO_2 photoanode

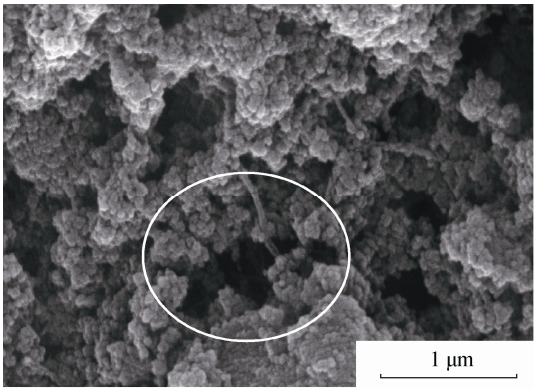


(b) 0.05%-MWCNTs/TiO_2 photoanode

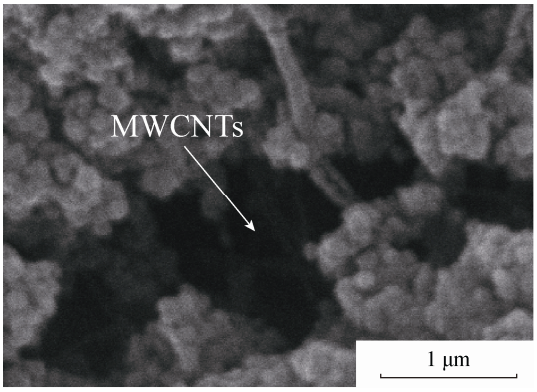
图 4 TiO_2 光阳极和 0.05%-MWCNTs/TiO_2 光阳极的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of TiO_2 photoanode and 0.05%-MWCNTs/TiO_2 photoanode

图 5a 为掺入 0.10%-MWCNTs/TiO_2 复合光阳极薄膜表面的 SEM 照片。与图 4b 对比可以看出，光阳极薄膜表面有更多的 MWCNTs，并且表面存在的裂纹很深，长度可达 1 μm 左右，这种微小裂纹的存在会严重阻碍光生电子的传输。在局部放大的图 5b 中可以看到，MWCNTs 贯穿了微裂纹内部，为光电子提供传输路径，在薄膜内部打造了 1 个快速的电子传输网络，从而提高太阳能电池的光电流。



(a) 0.10%-MWCNTs/TiO_2 photoanode



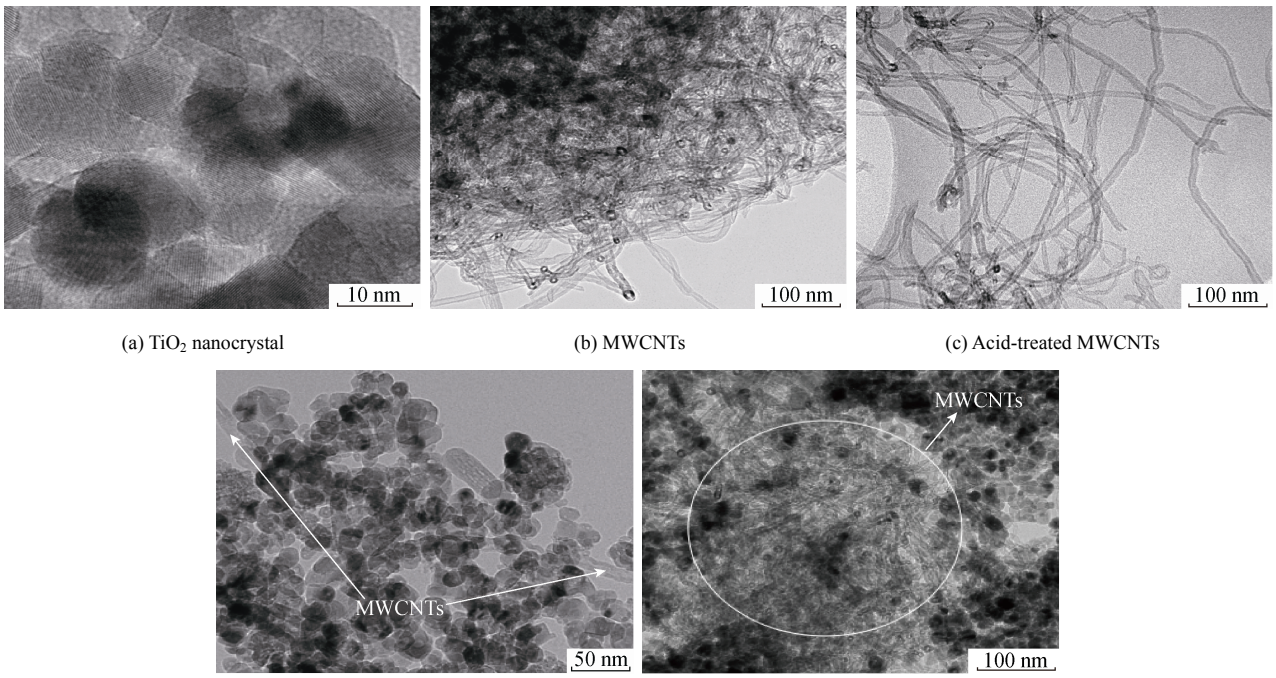
(b) Partially enlarged image of Fig. 5a

图 5 0.10%-MWCNTs/TiO_2 光阳极 SEM 照片及局部放大图

Fig. 5 SEM images of 0.10%-MWCNTs/TiO_2 photoanode and partially enlarged image

图 6 为 TiO_2 纳米晶、酸化前后 MWCNTs 和 0.05%-MWCNTs/TiO_2 光阳极的 TEM 照片。图 6a 为 TiO_2 纳米晶粒的 TEM 照片。从图 6a 可见，TiO_2 的晶粒尺寸在 20 nm 左右与 XRD 分析结果相一致；晶粒呈现规则的四方柱形态，可以看到清晰的晶格条纹。图 6b 和图 6c 分别为酸化前和酸化后 MWCNTs 的 TEM 照片，可以看出 MWCNTs 呈现中空管状结构，酸化后的 MWCNTs 具有更好的分散度，这种疏松结构的 MWCNTs 更容易与 TiO_2 纳米晶粒混合，致使 TiO_2 纳米晶粒可以均匀的附着在每 1 根 MWCNTs 上，从而提高光阳极的电子传输能力。此外经酸处理的 MWCNTs 拥有更多的断口，增加光阳极与电解液的接触面积，有利于光

阳极与电解液界面处的载流子转移。图 6d 为 0.05%-MWCNTs/TiO_2 光阳极的 TEM 照片。从图 6d 可以看出，TiO_2 纳米晶粒分布均匀并且无明显团聚现象；在 MWCNTs 的管壁上附着大量的 TiO_2 纳米晶粒，并且连接着 TiO_2 纳米晶粒之间的空隙，这种物理共混结构也有利于电子传输。然而，当掺入 0.50%的 MWCNTs 时，MWCNTs 和 TiO_2 纳米晶粒均出现严重团聚、极度混乱现象，如图 6e 所示，这导致 MWCNTs 的表面分布的 TiO_2 纳米晶粒不均匀，并且负载的数量减少。MWCNTs 不仅没有起到填补空隙的作用，反而在薄膜内引入大量缺陷和不良界面，大范围内阻碍电子的传输。



(a) TiO_2 nanocrystal　(b) MWCNTs　(c) Acid-treated MWCNTs

(d) 0.05%-MWCNTs/TiO_2 photoanode　(e) 0.50%-MWCNTs/TiO_2 photoanode

图 6　TiO_2 纳米晶、酸化前后 MWCNTs、0.05%-MWCNTs/TiO_2 光阳极和 0.50%-MWCNTs/TiO_2 光阳极的 TEM 照片

Fig. 6　TEM images of TiO_2 nanocrystal, MWCNTs, acid-treated MWCNTs, 0.05%-MWCNTs/TiO_2 photoanode, and 0.50%-MWCNTs/TiO_2 photoanode

2.4　光电性能分析

图 7 为不同光阳极的电池样品的伏安特性曲线。由图 7 所得的光伏参数，开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{SC})、填充因子(FF)和光电转换效率(η/%)列于表 2 中。纯 TiO_2 光阳极太阳能电池的电流密度为 7.27 mA/cm^2，光电转化效率为 1.82%。当加入 0.01%的 MWCNTs 时电流密度和光电转化效率只是略微减小，几乎没有变化。这是因为 MWCNTs 含量太少，不能达到填充微裂纹的效果。当掺入 0.05%的 MWCNTs 时，光电转化效率和电流密度都最高，分别达到 3.14%和 11.51 mA/cm^2。这是因为光生电子在 TiO_2 纳米粒子中扩散方向比较随机，当掺入适量的 MWCNTs 时，一方面，MWCNTs 可以作为骨架支撑 TiO_2 纳米粒子，以其纳米级孔道结构快速定向地传输光电子，增加电子扩散的速度和长度，保证了光电子收集效率，有效提升电流密度；另一方面，掺入比表面积较大的酸化 MWCNTs 有利于 TiO_2 纳米

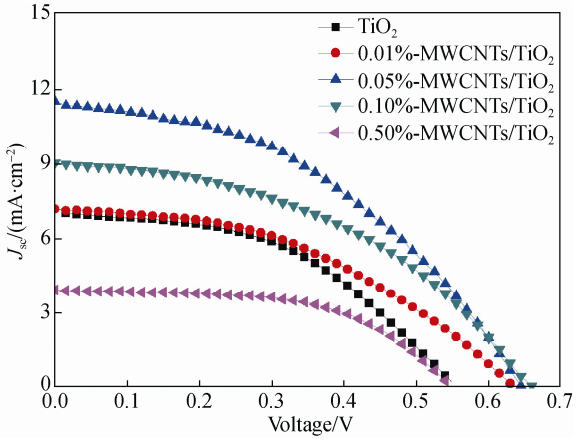


图 7　不同光阳极组装 QDSC 的伏安特性曲线

Fig. 7　Photocurrent density–voltage (J_{SC}–V) curves of quantum dot sensitized solar cells (QDSCs) samples with different photoanodes

颗粒和电解质溶液充分接触，有效地提取光生电子，提高电流密度。引入适量的 MWCNTs 既易于填补微裂纹，又不会引起较多的缺陷，使光电子传输路

径变得顺畅，减少电荷复合从而提高光电压。然而，当 MCNTs 掺入量达到 0.50%时，电流密度和光电压均大幅度下降，甚至比纯 TiO_2 光阳极的低。这是因为 MWCNTs 含量的增加，会过多的暴露在光阳极薄膜表面，一定程度上减少量子点与 TiO_2 纳米颗粒的接触面积，并且 MWCNTs 与量子点一起竞争太阳光，降低量子点对光的捕获量直接影响光生电子的产生，从而降低太阳能电池的光电流[26–27]。其次，引入过多的 MWCNTs，会引起 MWCNTs 和 TiO_2 纳米颗粒严重团聚，缺陷增多，不仅造成光电子传输路径紊乱，还会增加很多不良界面对电子阻隔大，容易被捕获与空穴复合，从而降低光电压。

表 2 QDSCs 样品的光伏参数

Table 2 Photovoltaic parameters of QDSCs samples

Sample	V_{oc}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	*FF*	η/%
TiO_2	0.56±0.010	7.27±0.197	0.45±0.059	1.82±0.037
0.01%-MWCNTs/TO_2	0.63±0.017	7.20±0.110	0.39±0.072	1.77±0.047
0.05%-MWCNTs/TO_2	0.65±0.010	11.51±0.080	0.42±0.032	3.14±0.017
0.10%-MWCNTs/TiO_2	0.66±0.007	9.05±0.181	0.44±0.028	2.60±0.006
0.50%-MWCNTs/TiO_2	0.54±0.007	3.94±0.049	0.53±0.002	1.13±0.008

V_{oc}—Open circuit voltage; J_{sc}—Short circuit current density; *FF*—Fill factor; η—Photoelectric conversion efficiency.

3 结论

通过添加不同质量分数的 MWCNTs 制备 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极薄膜，用于优化光阳极薄膜内部的微裂纹效应，从而提高量子点敏化太阳能电池的光电性能。光阳极薄膜的 XRD 分析表明，微量 MWCNTs 的引入对 TiO_2 纳米颗粒的晶型影响不大。酸化处理的 MWCNTs 表面变得毛糙断口增多，比表面积增大，并且引入了羟基、羧基等管能团，有利于 MWCNTs 的分散。MWCNTs 分散在 TiO_2 纳米颗粒中，表明基于 MWCNTs/TiO_2 复合光阳极的量子点敏化太阳能电池具有高电子收集效率、高电子传导速率、低电荷复合等特点，显著提高电流密度。不同质量分数 MWCNTs/TiO_2 光阳极的 J_{SC}–V 曲线可知，随 MWCNTs 添加量的增多，光电转化效率呈现先增大后减小的趋势；其中添加 0.05%MWCNTs 的光阳极的光电性能最优，电流密度为 11.51 mA/cm^2，光电转化效率为 3.14%，较未添加 MWCNTs 光阳极的光电转化效率提高了 72.2%。但是，过量的 MWCNTs 的加入会引起团聚，不利于光电子传输。

参考文献:

[1] ALKUAM E, BADRADEEN E, GUISBIERS G. Influence of CdS morphology on the efficiency of dye-sensitized solar cells[J]. ACS Omega, 2018, 3: 13433–13441.

[2] YOUNAS M, GONDAL M A, DASTAGEER M A, et al. Fabrication of cost effective and efficient dye sensitized solar cells with WO_3-TiO_2 nanocomposites as photoanode and MWCNT as Pt-free counter electrode[J]. Ceramics International, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.269.

[3] TIAN J J, CAO G Z. Design fabrication and modification of metal oxide semiconductor for improving coversion efficiency of excitionic solar cell[J]. Coord Chem Rev, 2016, 320/321: 193–215.

[4] WANG W, ZHAO L J, WANG Y, et al. A facile secondary deposition for improving quantum dot loading in fabricating quantum dot solar cells[J]. J Am Chem Soc, doi: 10.1021/jacs.8b10901.

[5] FANG S, SUN M, ZHOU Y, et al. Solvothermal synthesis of CdS QDs/MWCNTs nanocomposites with high efficient photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. J Alloy Compd, doi: 10.1016/j.jallcom, 2015, 09.229.

[6] KOKAL K R, DEEPA M, KALLURI A, et al. Solar cells with PbS quantum dot sensitized TiO_2-multiwalled carbon nanotube composites, sulfide-titania gel and tin sulfide coated C-fabri[J]. Phys Chem Chem Phys, doi: 10.1039/c7cp05582j.

[7] SELOPAL S G, MOHAMMADNEZHAD M, PARDO N F, et al. A colloidal heterostructured quantum dot sensitized carbon nanotube–TiO_2 hybrid photoanode for high efficiency hydrogen generation[J]. Nanoscale Horizons, doi: 10.1039/C8NH00227D.

[8] VOKHMINTCEV K V, SAMOKHVALOV P P S, NABIEV I. Charge transfer and separation in photoexcited quantum dot-based systems[J]. Nano Today, 2016, 11: 189–211.

[9] CHENG Y, ARINZE E S, PALMQUIST N, et al. Advancing colloidal quantum dot photovoltaic technology[J]. Nanophotonics, 2016, 5(1): 31–54.

[10] MORASERÓ I, BISQUERT J. Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1: 3046–3052.

[11] ZHANG Y N, ZHANG J Y, ZHENG W. Optimizing multi-walled carbon nanotubes as a low-cost and highly electrocatalytic counter electrode for QDSCs[J]. Electrochim Acta, doi: 10.1016/j. electacta 2018.07.137.

[12] LI Y T. Efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on TiO_2 nanorod arrays[J]. Nanoscale Res Lett, 2013, 8(1): 67–67.

[13] LIU C, LIU Z, Li Y J, et al. Cds/PbS co-sensitized ZnO nanorods and its photovoltaic properties[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(16): 7041–7046.

[14] ZHOU N, CHEN G P, ZHANG X L, et al. Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution[J]. Electrochem Commun, 2012, 20: 97–100.

[15] BORJA H J, VOROBIEV Y V, BON R R. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95(7): 1882–11888.

[16] SAMADPOUR M. Efficient CdS/CdSe/ZnS quantum dot sensitized

solar cells prepared by ZnS treatment from methanol solvent[J]. Sol Energy, 2017, 144: 63–70.

[17] ZHENG W, ZHANG Y N, WANG D, et al. Optimization of the CdS quantum dot sensitized solar cells with ZnS passivation layer[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29: 14796–14802.

[18] ZHANG Y N, SUN H Q, ZHANG J Y, et al. The performance of QDSCs based on 3D structural counter electrodes of multi-wall carbon nanotubes and nanographite[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29: 20057–20063.

[19] RUHANE T A, ISLAM M T, RANHAMAN M S, et al. Impact of photo electrode thickness and annealing temperature on natural dye sensitized solar cell[J]. Sustainable Energy Technol Assess, 2017, 20: 72–177.

[20] BRENNAN L J. Carbon nanomaterials for dye-sensitized solar cell applications: A bright future[J]. Adv Energy Mater, 2011, 1(4): 472–止页.

[21] KUMAR U, SIKARWAR S, SONKER R K, et al. Carbon nanotube: synthesis and application in solar cell[J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2016, 26(6): 1231–1242.

[22] CHANG H, KAO M J, HUANG K D, et al. Application of TiO_2 nanopaticles coated multi-wall carbon nanotube to dye-sensitized solar cells[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2010, 10(11): 7671–7675.

[23] MUDULI S, LEE W, DHAS V, et al. Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on hydrothermally synthesized TiO_2–MWCNT nanocomposites[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009, 1(9): 2030–2035.

[24] LEE T Y, ALEGAONKAR P S, YOO J B. Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO_2 coated carbon nanotubes[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(12): 5131–5135.

[25] CHSNG H, HSIEH T J, CHEN T L, et al. Dye-sensitized solar cells made with TiO_2-coated multi-wall carbon nanotubes and natural dyes extracted from ipomoea[J]. J Jpn Inst Met, 2009, 50(12): 2879–2884.

[26] YU J, MA T, LIU S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel[J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(8): 3491–3501.

[27] FAN J, LIU S, YU J. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanosheets/graphene composite films[J]. J Mater Chem, 2012, 22(33): 17027–17036.