

Chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu rGO-Cu₂S làm điện cực pin mặt trời chấm lượng tử

Nguyễn Thị Phương Thu, Bùi Văn Thắng, Hà Thanh Tùng*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Đồng Tháp, 783 Phạm Hữu Lầu, Phường 6, Thành phố Cao Lãnh, Tỉnh Đồng Tháp, Việt Nam

Liên hệ

Hà Thanh Tùng, Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Đồng Tháp, 783 Phạm Hữu Lầu, Phường 6, Thành phố Cao Lãnh, Tỉnh Đồng Tháp, Việt Nam

Email: httung@dthu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 27-5-2022
- Ngày chấp nhận: 24-8-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1195



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả chế tạo điện cực cathode graphene oxide khử liên kết với các hạt nano Cu₂S, được phủ lên để dẫn FTO trong suốt nhằm định hướng ứng dụng làm điện cực đối trong pin mặt trời chấm lượng tử thay thế cho các điện cực âm Pt, CuS, PbS và Cu₂S mà nhóm đã chế tạo trong các nghiên cứu trước. Vật liệu rGO-Cu₂S được chế tạo bằng phương pháp thủy phân và được quét lên bề mặt để dẫn FTO với sự thay đổi tỷ lệ về khối lượng graphene oxide khi liên kết với nano Cu₂S bằng khuôn in lụa, màng nung ở 350°C để kết tinh. Điện cực sau khi nung được đem phân tích cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X, được xác định kích thước hạt bằng kính hiển vi được tử truyền qua, được xác định hình thái học bề mặt màng bằng kính hiển vi điện tử quét trên bề mặt, được xác định loại bán dẫn và nồng độ hạt tải của màng bằng phép đo Mott-Schottky và đánh giá khả năng oxy hóa khử của điện cực trong hệ điện ly polysulfide bằng thiết bị điện hóa. Các kết quả cho thấy được khả năng hoạt động của điện cực âm rGO-Cu₂S tốt hơn so với điện cực Cu₂S rất nhiều lần, chúng đã được chứng minh thông qua các kết quả đo thể vòng tuần hoàn C-V. Đây là tín hiệu rất tích cực để nhóm tiếp tục nghiên cứu để chế tạo pin mặt trời chấm lượng tử và xác định hiệu suất quang điện trong các nghiên cứu tiếp theo.

Từ khoá: Vật liệu graphene oxide, Graphene oxide khử, Điện cực âm, Cu₂S

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây vật liệu bán dẫn vô cơ ở kích thước nanomet như các chấm lượng tử (QDs) nổi lên như vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng rất mạnh sinh ra điện tử ứng dụng trong pin mặt trời. Có nhiều QDs đã được ứng dụng trong pin mặt trời chấm lượng tử (Quantum dot sensitized solar cells, QDSSCs) như: CdS, CdSe, PbS, PbSe, InP^{1,2}. Các QDs có nhiều ưu điểm hơn so với các phân tử chất màu do chúng ta có thể điều khiển năng lượng vùng cấm thông qua quá trình thay đổi kích thước hạt³, hệ số hấp thụ quang học cao hơn so với các phân tử chất màu⁴, sinh ra nhiều cặp exciton khi hấp thụ photon. Cho đến nay, các QDSSCs có hiệu suất chuyển đổi quang điện còn khá thấp so với QDSSCs chất màu nhạy quang (Dye sensitized solar cells, DSSCs)⁵⁻⁹. Các công trình⁹⁻¹¹ có đặc điểm đáng lưu ý đều thực hiện trên đơn QDs CdS hoặc CdSe nên chỉ hấp thụ ánh sáng mặt trời có giới hạn, không tận dụng hết vùng phổ khả kiến. Cụ thể bước sóng hấp thụ ở vật liệu khối của CdS khoảng 550 nm và của CdSe khoảng 705 nm. Trong khi đó nếu ở kích thước QDs, thì bước sóng hấp thụ của cả hai bé hơn nhiều so với các giá trị trên. Mặc dù sau đó có sử dụng tác nhân liên kết, tuy nhiên kết quả hiệu suất tăng lên không đáng kể. Vì vậy để cải tiến hiệu suất của QDSSCs thì vấn đề đặt ra là

phải mở rộng đỉnh của phổ hấp thụ về sâu trong vùng ánh sáng khả kiến và hạn chế tái hợp cũng như dòng trôi bằng cách kết hợp cả hai loại QDs CdS/CdSe lại với nhau đã được nhiều nhóm nghiên cứu, hiệu suất thu được cao hơn nhiều so với QDSSCs sử dụng đơn QDs¹²⁻¹⁵.

Bên cạnh các nghiên cứu về điện cực quang anot, các nhà khoa học còn tập trung vào cải tiến điện cực âm (counter electrode, CE) bởi vì CE rất quan trọng trong việc cải tiến hiệu suất của QDSSCs, nó nhận điện tử từ mạch ngoài hoàn lại hệ điện ly thông qua quá trình oxy hóa khử tại bề mặt của hệ điện ly và CE. Do đó, một cực âm cathode cần phải có độ xốp cao để diện tích tiếp xúc của CE với hệ điện ly lớn, độ dẫn điện lớn, hoạt tính điện hóa cao giúp cho các quá trình oxy hóa khử với hệ điện ly xảy ra nhanh hơn, ổn định hóa học và giá thành thấp¹⁶.

Trong những năm qua, các nhà khoa học đang nỗ lực tìm kiếm các CE để thay thế CE Pt truyền thống có thể đạt được các tính chất như đề cập ở trên. Các nhà nghiên cứu đã chứng minh rằng các vật liệu kim loại sulfide như: MoS₂¹⁷, PbS¹⁸, NiS¹⁹, FeS²⁰, CuS²¹, Cu₂S¹² có đáp ứng được các tính chất như trên và có khả năng thay thế CE Pt. Trong nhóm vật liệu này, đồng sulfide (CuS, Cu₂S) có năng lượng vùng cấm

Trích dẫn bài báo này: Thu N T P, Thắng B V, Tùng H T. **Chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu rGO-Cu₂S làm điện cực pin mặt trời chấm lượng tử**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(3):2271-2280.

từ 1,1 – 1,4 eV, hoạt tính điện hóa cao và ổn định trong hệ điện ly sulfide thời gian ngắn nên được dùng để nghiên cứu nhiều hơn các vật liệu còn lại trong nhóm²²⁻²⁴. Để chế tạo các CE, các màng mỏng của đồng (brass) có bề dày khoảng vài micromét được ngâm trong hệ dung dịch điện ly polysulfide để tạo nên lớp màng mỏng CuS hoặc Cu₂S phụ thuộc vào thời gian, nhiệt độ và môi trường ngâm. Tuy nhiên, các brass đồng sẽ tiếp tục bị phân hủy khi ngâm trong hệ điện ly thời gian dài (màng CuS hoặc Cu₂S sẽ dày lên) gây ra điện trở lớn trong màng, làm giảm hệ số lấp đầy và thể mạch hở nên hiệu suất của QDSSCs cũng bị giảm²²⁻²⁴.

Những năm gần đây các dạng carbon như: ống nano carbon, graphene, carbon dạng xốp... đã được quan tâm nghiên cứu nhằm tạo ra điện cực âm phù hợp nhằm tăng hiệu suất của QDSSCs²⁵⁻²⁷. rGO (reduced Graphene – Oxide) là ứng cử viên thay thế các điện cực âm truyền thống vì nó có diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện cao, giá thành sản xuất thấp và thân thiện với môi trường²⁸. Hơn nữa, những khiếm khuyết bên trong tinh thể hoặc các nhóm chức có chứa oxy dạng –COOH hay –OH đóng vai trò quan trọng trong hoạt tính điện hóa của vật liệu này^{29,30}. Mặt dù vậy, graphene có cấu trúc xếp lớp và giữa các lớp không có sự liên kết nào với nhau, nên kích thước của mỗi lớp thường rất mỏng công nguyên tử. Vì thế, để có được điện cực âm graphene với độ dày đủ lớn thường thì chúng ta phải pha tạp vào graphene các vật liệu có tính điện hóa tốt khác như: CuS, Cu₂S, MoS₂...^{25,31-34}. Nhìn chung, sự kết hợp các vật liệu rGO và Cu₂S có nhiều ưu thế hơn so với các vật liệu khác theo các công trình được liệt kê ở trên, nên rất thích hợp dùng làm catốt cho QDSSCs.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vật liệu

Các vật liệu Graphene oxide (GO), Ethylene glycol, CuCl, Thioure, Polyvinylpyrrolidone (PVP), Ethanol, Polyethylene Glycol (PEG), đế FTO (Fluorine – doped tin oxide) được mua từ hãng Sigma của Đức.

Quá trình chế tạo

Lấy 12 mg bột graphene oxide (GO) hòa tan trong 8 ml ethanol, hỗn hợp gồm (20 ml ethylene glycol trộn với CuCl 0,1 M và thioure 0,1 M (cấu trúc CH₄N₂S)) và 0,5 gam PVP thu được hỗn hợp phức chất, hỗn hợp này được khuấy trong ở nhiệt độ phòng trong 30 phút thu được dung dịch màu xám. Hỗn hợp tiếp tục được đưa vào bình thủy nhiệt autoclave ở 180 °C trong 24 giờ thu được dung dịch màu xanh lá (Hình 1). Sau đó để tự nhiên về nhiệt độ phòng và rửa lại với ethanol và

nước cất. Sản phẩm được giữ 60°C trong 12 giờ trong tủ sấy. Cuối cùng sản phẩm trên được trộn với 10 ml ethanol và 1,2 g PEG trong điều kiện khuấy ở nhiệt độ phòng để tạo thành paste. Sau đó paste được phủ lên đế dẫn FTO bằng phương pháp in lụa, được nung ở 350 °C trong 40 phút thu được điện cực cathode FTO/rGO-Cu₂S.

Thiết bị phân tích vật liệu

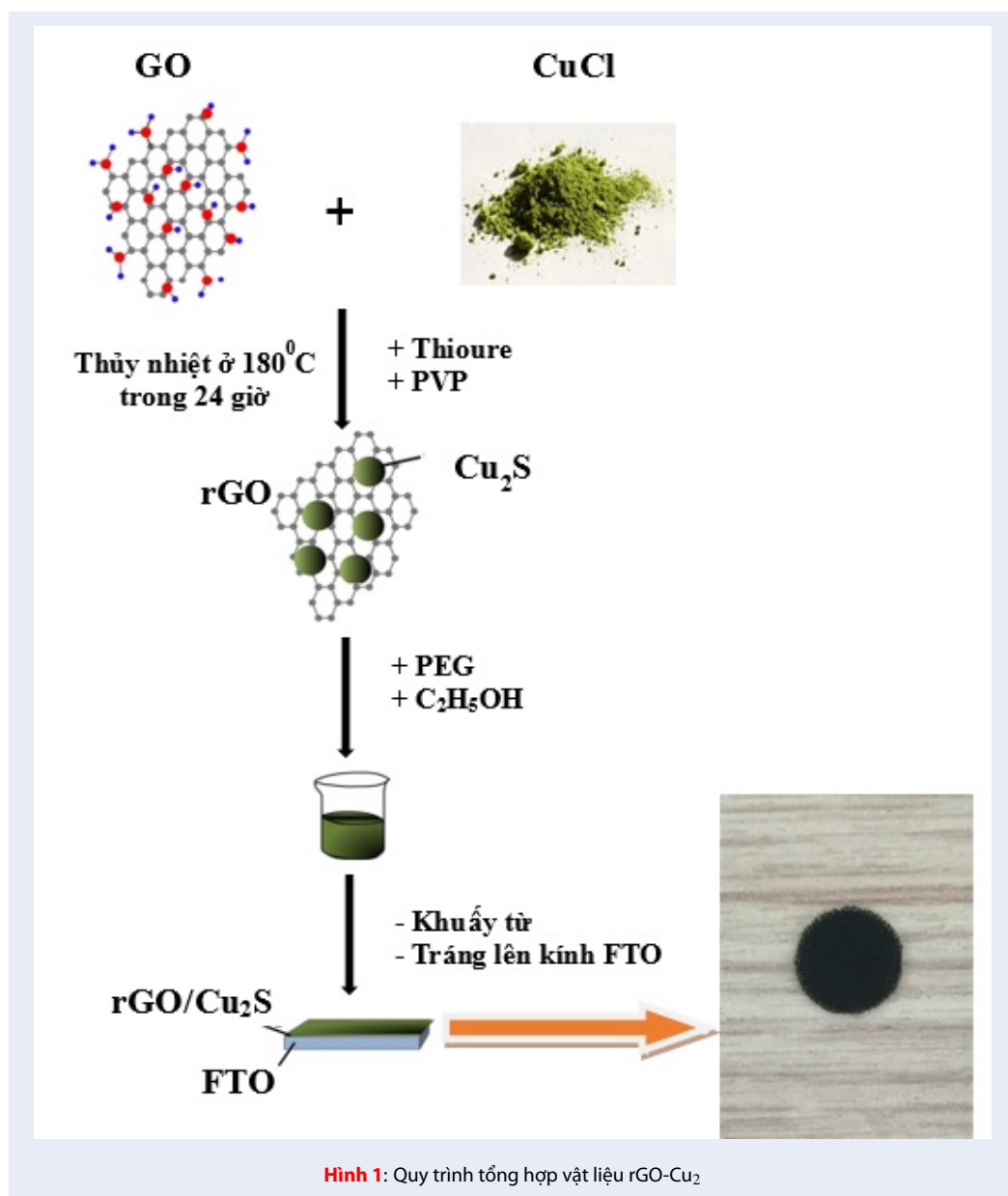
Chúng tôi sử dụng kính hiển vi điện tử có độ phân giải cao quét bề mặt vật liệu (FE-SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) nhằm xác định hình thái bề mặt và kích thước hạt. Cấu trúc của vật liệu chế tạo được xác định thông qua nhiễu xạ tia X. Ngoài ra phổ tán sắc năng lượng còn được dùng để xác định các thành phần, nguyên tố và phần trăm các nguyên tố trong màng, kết hợp với XRD sẽ cho chúng ta bức tranh về cấu trúc vật liệu chế tạo. Hệ đo điện hóa (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) đa chức năng cho phép chúng tôi đo Mott-Schottky để xác định loại bán dẫn và nồng độ hạt tải trong màng, đo đường cong thế điện hóa tuần hoàn của điện cực cathode trong dung dịch polysulfide S²⁻/S_n²⁻ nhằm xác định khả năng hoạt động của điện cực âm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu ta dựa vào kết quả phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X như Hình 2. Trong đó, các đỉnh năng lượng đặc trưng cho nguyên tố C và O xuất hiện trên phổ EDX tương ứng 2,135 keV đối với nguyên tố cacbon và 1,593 keV đối với nguyên tố oxy. Ngoài ra còn có sự xuất hiện của các nguyên tố khác là Si từ đế thủy tinh dẫn, Au và Cu từ các điện cực đo đạc.

Tỉ lệ phần trăm các nguyên tố có trong mẫu được liệt kê trong Bảng 1. Kết quả cho thấy mẫu GO gồm 2 nguyên tố chính là cacbon và oxy. Trong đó phần trăm khối lượng của cacbon là 4,67 % và của nguyên tố oxi là 1,18 %.

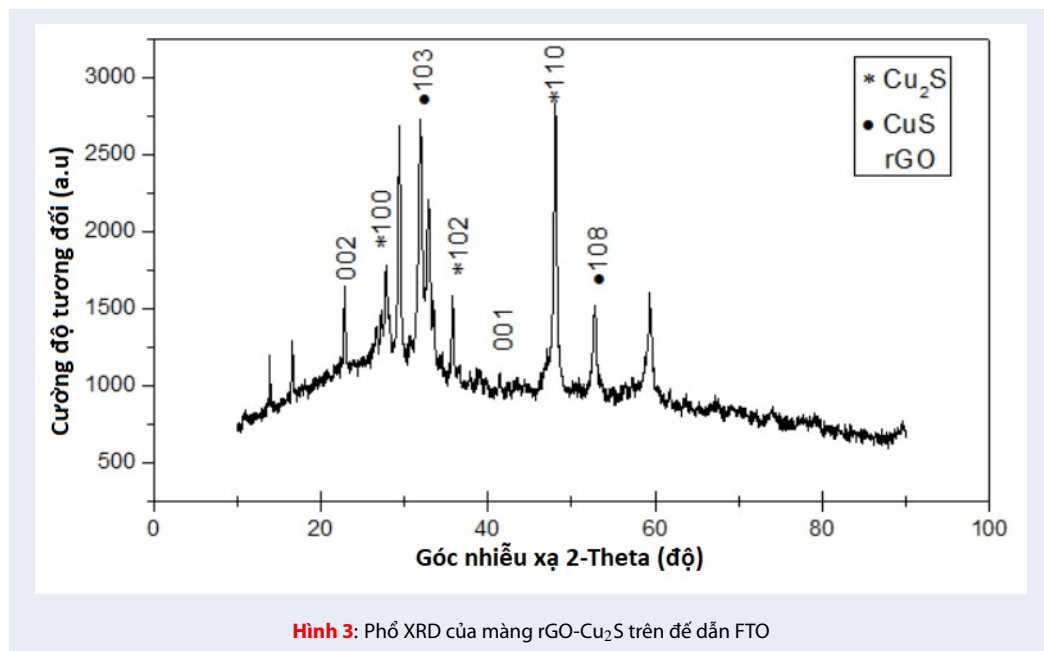
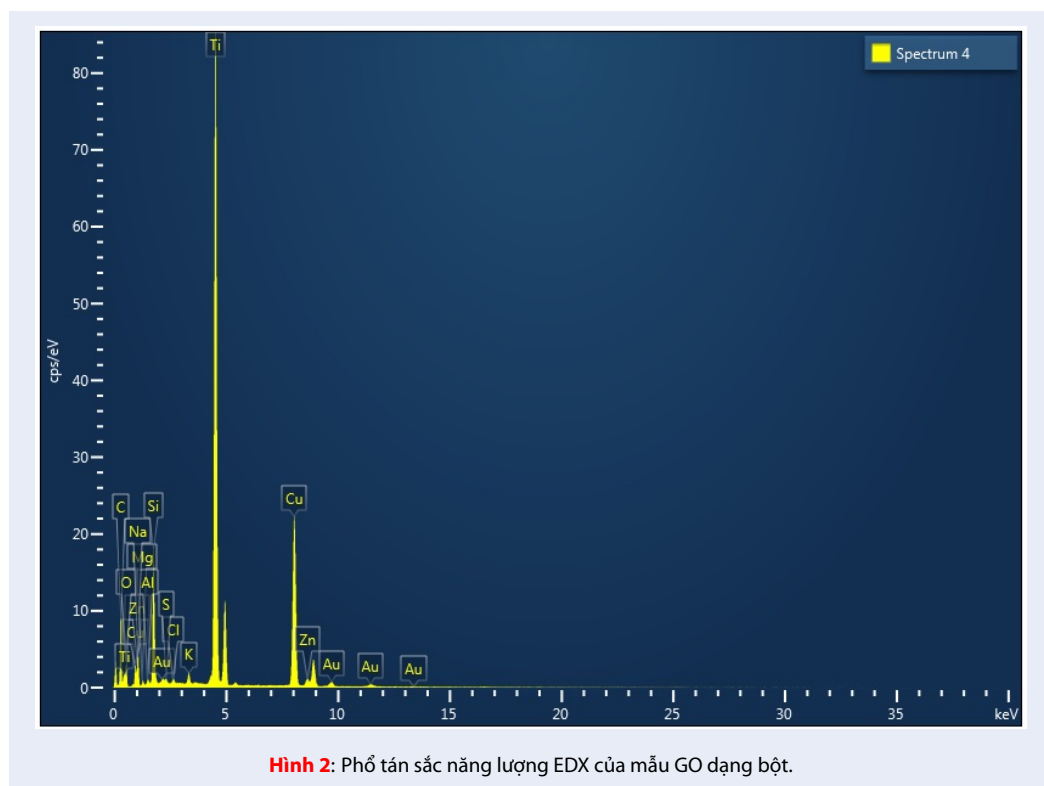
Cấu trúc đặc trưng của vật liệu nano composite rGO/Cu₂S được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180° C trong 24 giờ được nghiên cứu thông qua phổ nhiễu xạ tia X. Hình 3 là phổ XRD của vật liệu rGO/Cu₂S ở dạng bột xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của Cu₂S ở vị trí góc nhiễu xạ 27,2°, 35,7°, 48,1° ... tương ứng với các mặt phẳng có chỉ số Miller (100), (102), (110)... phù hợp với thẻ chuẩn³⁵, và các đỉnh nhiễu xạ của CuS ở vị trí góc nhiễu xạ 33,4°, 52,7° ... tương ứng với các mặt phẳng có chỉ số Miller (103), (108)... phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 79-2321 và các đỉnh nhiễu xạ của rGO ở vị trí góc nhiễu xạ 22,8°, 41,4° ... tương ứng với các mặt phẳng có chỉ số Miller (002), (001)³³.

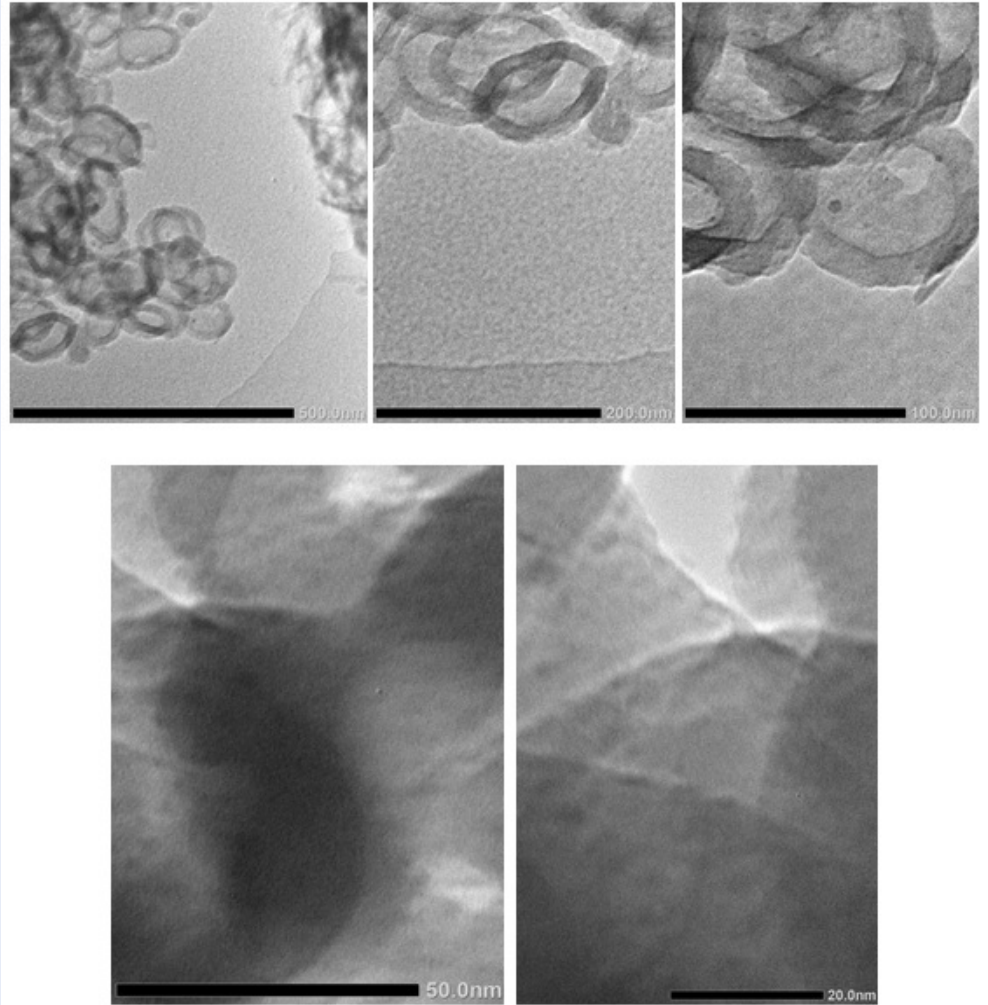


Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu rGO-Cu₂

Bảng 1: Thành phần các nguyên tố có trong mẫu GO

STT	Nguyên tố	Mức năng lượng bức xạ	Đỉnh năng lượng đặc trưng (KeV)	Tỉ lệ về khối lượng (%)
1	C	K	2,135	4,67
2	O	K	1,593	1,18





Hình 4: Ảnh TEM của bột GO ở các thang đo khác nhau.

Hình thái của mẫu GO được đặc trưng bằng phương pháp TEM (Hình 4 và Hình 5) được khảo sát ở các độ phân giải khác nhau. Kết quả TEM của mẫu GO dạng bột cho thấy GO có dạng hình cầu và hình đa diện, phân bố khá đồng đều, kích thước hạt từ 60-110 nm, trong đó kích thước hạt trung bình từ 80-90 nm chiếm số lượng lớn.

Hình 6 là ảnh FE-SEM của điện cực rGO-Cu₂S, chúng ta dễ dàng thấy hai loại vật liệu, các đám lớn có bề rộng khoảng 2-3 μm, xen kẽ không gian giữa chúng là cát đám hạt nano Cu₂S có kích thước trung bình khoảng 20 nm. Điều này cho thấy có thể các hạt nano Cu₂S đã phân bố trong mạng graphene oxide trong suốt quá trình graphene oxide bị khử thành rGO. Sự liên kết này tạo điều kiện cho việc truyền dẫn điện tử kích thích từ các hạt nano Cu₂S sang mạng lưới rGO, và giúp cho quá trình oxy hóa khử giữa bề mặt điện

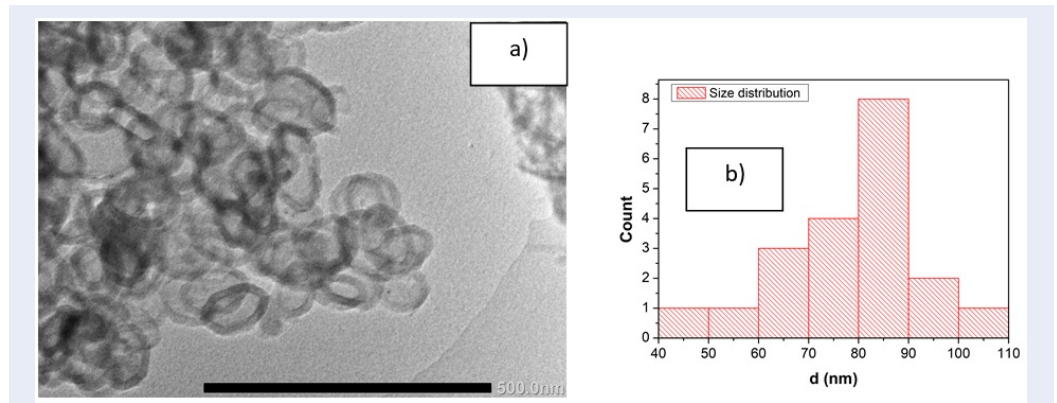
cực âm với hệ điện ly polysulfide được tăng cường do sự linh động của điện tử kích thích trong mạng lưới rGO.

Mott – Schottky là một phương pháp xác định nồng độ hạt tải và loại bán dẫn của vật liệu chế tạo được, và được đo bằng hệ điện hóa^{36,37}. Sau khi đo Mott – Schottky xong, chúng tôi sử dụng phần mềm EC-Lab để fit và tìm loại bán dẫn và nồng độ hạt tải tương ứng với diện tích của màng chế tạo (0,196 cm²).

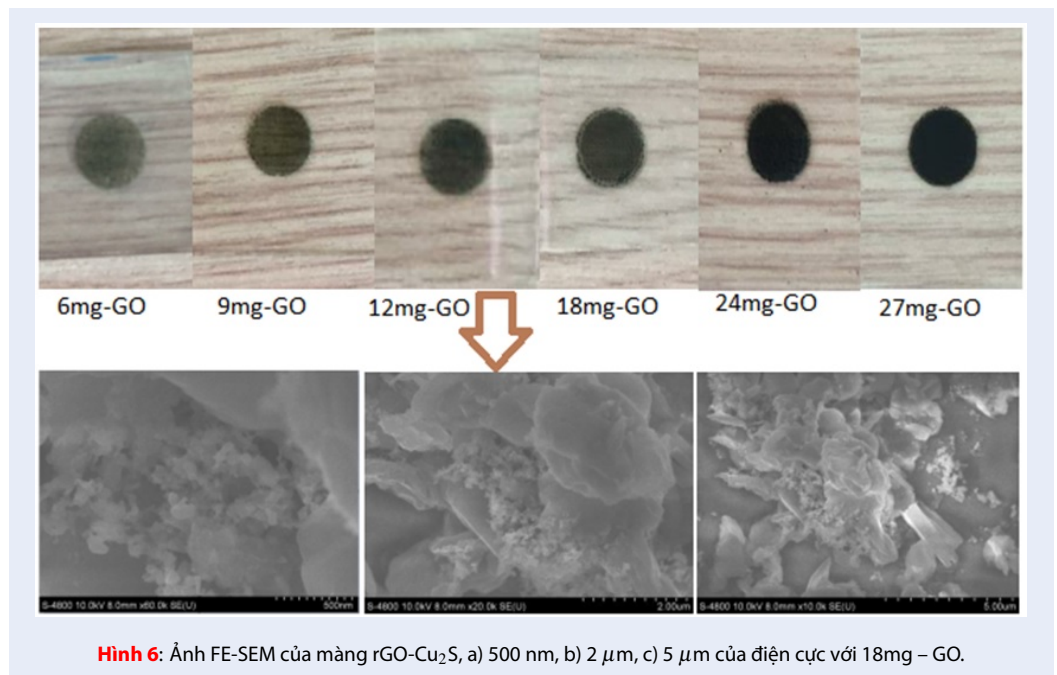
Công thức xác định nồng độ hạt tải N của màng theo phương trình 1:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

Trong đó C_{sc} là điện dung của màng, ε là hằng số điện môi và ε_o là hằng số điện, E là giá trị thế hiệu dụng đo được của điện cực, E_{fb} được xác định khi đường



Hình 5: a) Ảnh TEM mẫu bột GO 500 nm, b) Đồ thị thống kê phân bố kích thước hạt trung bình.



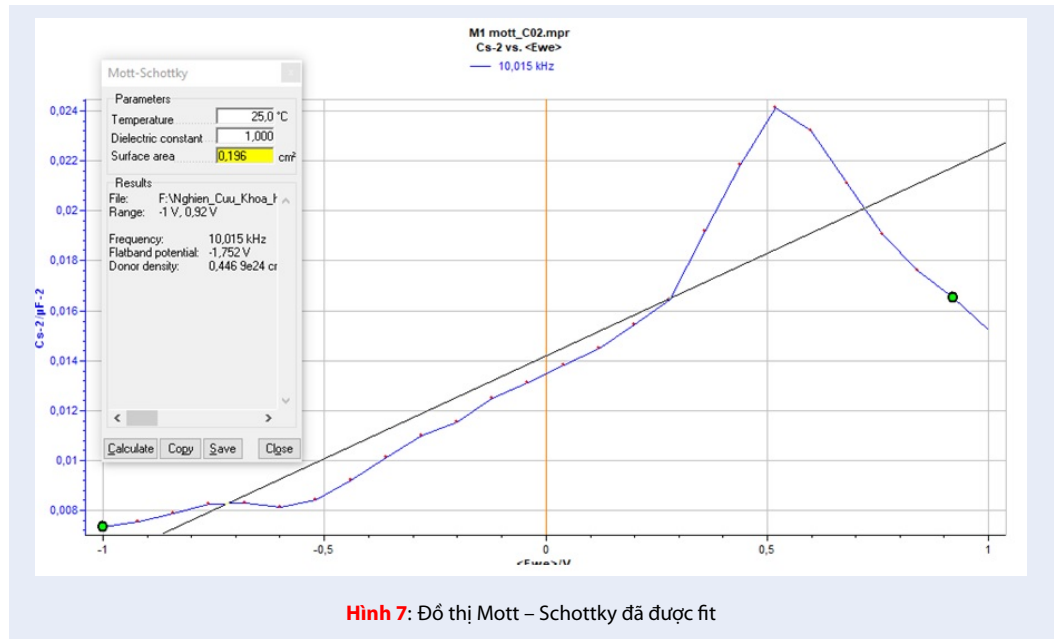
Hình 6: Ảnh FE-SEM của màng rGO-Cu₂S, a) 500 nm, b) 2 μm, c) 5 μm của điện cực với 18mg – GO.

tiếp tuyến với đồ thị cắt với trục hoành khi $(C=0)$, k là hằng số Boltzmann, e là điện tích nguyên tố và T là nhiệt độ môi trường.

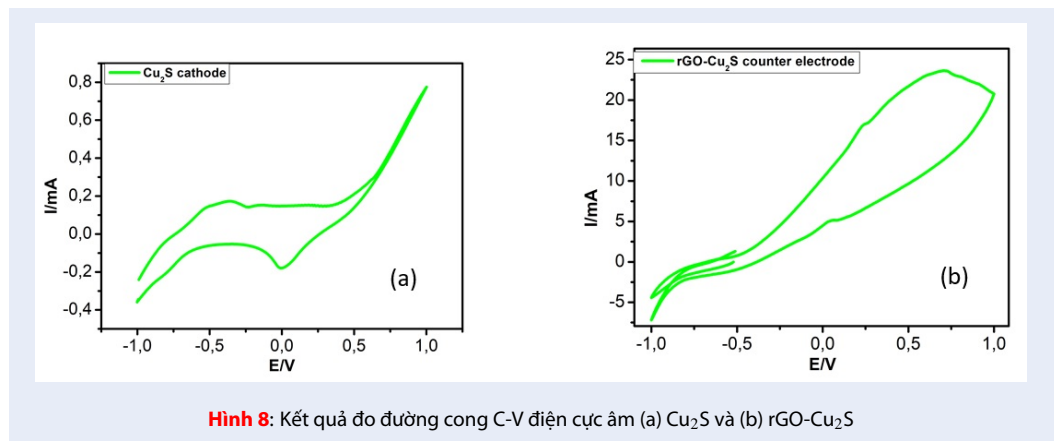
Từ kết quả fit thu được từ Hình 7, nhiệt độ môi trường 25 °C, diện tích của điện cực chế tạo là 0,196 cm², E_{fb} là -1,752 V, tần số 10,015 kHz, thu được nồng độ hạt tải $N=0,466.10^{24}$ cm⁻³ tương ứng với bán dẫn loại n. Giá trị nồng độ hạt tải lớn tạo điều kiện cho các quá trình điện hóa ở bề mặt của điện cực cathode với hệ điện ly polysulfide được tốt hơn.

Từ các kết quả phân tích cấu trúc ở trên, chúng tôi nhận thấy rằng vật liệu Cu₂S đã được liên kết lên mạng của vật liệu rGO và kết tinh trên màng FTO. Để xác định hoạt động điện hóa của điện cực cath-

ode, hóa trình oxy hóa – khử với hệ điện ly polysulfide³⁸, chúng tôi thực hiện quét thế tuần hoàn điện hóa để thu được dòng và thế tương ứng của điện cực (Hình 8). Cả hai điện cực hoạt động trong dung dịch của hệ điện ly polysulfide được trình bày ở Hình 8a và Hình 8b. Trong phổ C-V, đỉnh dương là quá trình oxy hóa của ion S_n^{2-} sang S_n^{2-} , đỉnh âm ứng với quá trình khử của ion S_n^{2-} sang S^{2-} ^{39,40}. Chất lượng của điện cực được đánh giá qua độ lớn của đỉnh C-V, đỉnh càng cao thì khả năng hoạt động trao đổi điện tử của điện cực với hệ điện ly là lớn, giảm được các quá trình thất thoát điện tử ở bề mặt điện cực^{41,42}. Nhận thấy đỉnh của quá trình oxy hóa của điện cực Cu₂S khoảng 0,8 mA và của rGO-Cu₂S khoảng 24 mA tăng 30 lần



Hình 7: Đồ thị Mott – Schottky đã được fit



Hình 8: Kết quả đo đường cong C-V điện cực âm (a) Cu_2S và (b) $\text{rGO-Cu}_2\text{S}$

so với điện cực Cu_2S . Kết quả này có thể khẳng định rằng tính chất điện hóa của điện cực $\text{rGO-Cu}_2\text{S}$ ưu việt hơn so với điện cực Cu_2S . Trong nghiên cứu trước của nhóm Tung và cộng sự đã chế tạo thành công điện cực cathode Cu_2S đạt hiệu suất chuyển đổi quang điện 3,77 %, cao hơn rất nhiều lần các điện cực cathode khác như Pt, PbS...⁴³.

KẾT LUẬN

Điện cực âm $\text{rGO-Cu}_2\text{S}$ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và kĩ thuật in lụa trên nền đế dẫn FTO, diện tích hoạt động là $0,196 \text{ cm}^2$. Hình thái học của màng được xác định bằng TEM và FE-SEM với bề mặt rGO rất xốp, đường kính của các lớp khoảng $2-3 \mu\text{m}$, các hạt nano Cu_2S có kích thước trung bình khoảng 20 nm được liên kết trên mạng

lưới rGO . Cấu trúc của điện cực được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X, và EDX. Bên cạnh đó, chúng tôi sử dụng hệ điện hóa để đo Mott-Schottky xác định điện cực $\text{rGO-Cu}_2\text{S}$ loại n, với nồng độ hạt tải $N = 0,466.10^{24} \text{ cm}^{-3}$. Khả năng hoạt động của điện cực âm $\text{rGO-Cu}_2\text{S}$ với đỉnh của mật độ dòng trong đường cong C-V bằng 24 mA , tăng 30 lần so với điện cực Cu_2S . Kết quả này cho thấy khả năng vượt trội của điện cực và sẽ được nhóm tiếp tục nghiên cứu để chế tạo pin mặt trời chấm lượng tử và xác định hiệu suất quang điện trong các nghiên cứu tiếp theo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số B2020.SPD.03.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

FTO: Flourine-Tin-Oxide
 QDs: Chấm lượng tử
 TEM: Hiển vi điện tử truyền qua
 FE-SEM: Hiển vi điện tử quét phân giải cao
 EDX: Phổ tán xạ năng lượng tia X
 XRD: Nhiễu xạ tia X
 C-V: Quét thể dòng tuần hoàn
 GO: Graphene oxide
 rGO: Graphene oxide bị khử
 QDSSCs: Pin mặt trời chấm lượng tử
 DSSCs: Pin mặt trời chất màu nhạy quang
 PVP: Polyvinylpyrrolidone
 PEG: Polyethylene Glycol
 EIS: Máy đo tổng trở điện hóa

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Nguyễn Thị Phương Thu lập kế hoạch và tiến hành các thí nghiệm; Bùi Văn Thắng xử lý và phân tích các kết quả thực nghiệm, cải tiến bản thảo; Hà Thanh Tùng lập kế hoạch và hướng dẫn các thí nghiệm, xử lý và phân tích các kết quả thực nghiệm, viết bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Zaban A, Mičić OI, Gregg BA, Nozik AJ. Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots. *Langmuir*. 1998;14(12):3153-6; Available from: <https://doi.org/10.1021/la9713863>.
- Yu P, Zhu K, Norman AG, Ferrere S, Frank AJ, Nozik AJ. Nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized with InAs quantum dots. *J Phys Chem B*. 2006;110(50):25451-4; PMID: 17165992. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp064817b>.
- Yu WW, Wang YA, Peng XJCoM. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chem Mater*. 2003;15(22):4300-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/cm034729t>.
- Beard, MCCCJ. o.P.C.L. Mult Exciton Gener Semicond Quantum Dots. 2011;2(11):1282-8; PMID: 26295422. Available from: <https://doi.org/10.1021/jz200166y>.
- Fang J, Wu J, Lu X, Shen Y, Lu Z. Sensitization of nanocrystalline TiO₂ electrode with quantum sized CdSe and ZnTCPC molecules. *Chemical Physics Letters*. 1997;270(1-2):145-51; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00333-3).
- Lee W, Kwak W, Min SK, Lee J, Chae W, Sung Y, et al. Spectral broadening in quantum dots-sensitized photoelectrochemical solar cells based on CdSe and Mg-doped CdSe nanocrystals. *Electrochemistry Communications*. 2008;10(11):1699-702; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.025>.
- Liu D, PVVVJ, Kamat oPC. Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films. *J Phys Chem*. 1993;97(41):10769-73; Available from: <https://doi.org/10.1021/j100143a041>.
- Peter LM, Riley DJ, Tull EJ, Wijayantha KG. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ by self-assembled layers of CdS quantum dots. *Chem Commun (Camb)*. 2002;10(10):1030-1; PMID: 12122649. Available from: <https://doi.org/10.1039/b201661c>.
- Vogel R, Pohl K, Weller HJCL. Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS. *Chemical Physics Letters*. 1990;174(3-4):241-6; Available from: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85339-E](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85339-E).
- Mora-Seró I, Giménez S, Moehl T, Fabregat-Santiago F, Lana-Villareal T, Gómez R, et al. Factors determining the photovoltaic performance of a CdSe quantum dot sensitized solar cell: the role of the linker molecule and of the counter electrode. *Nanotechnology*. 2008;19(42):424007; PMID: 21832667. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/42/424007>.
- Shen Y-J, Lee Y-LJN. Assembly of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for quantum dot-sensitized solar cell applications. *Nanotechnology*. 2008;19(4):045602; PMID: 21817508. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/04/045602>.
- Lee YL, Lo Y. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Adv Funct Mater*. 2009;19(4):604-9; Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.200800940>.
- Zhang Q, Zhang Y, Huang S, Huang X, Luo Y, Meng Q, et al. Application of carbon counterelectrode on CdS quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs). *Electrochemistry Communications*. 2010;12(2):327-30; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.032>.
- Sudhagar P, et al. The performance of coupled (CdS: CdSe) quantum dot-sensitized TiO₂ nanofibrous solar cells. 2009;11(11):2220-4; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.035>.
- Yu Z, Zhang Q, Qin D, Luo Y, Li D, Shen Q, et al. Highly efficient quasi-solid-state quantum-dot-sensitized solar cell based on hydrogel electrolytes. *Electrochemistry Communications*. 2010;12(12):1776-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.022>.
- Wang S, Tian JJRa. Recent Adv Counter Electrodes Quantum Dot-Sensitized Sol Cells. 2016;6(93):90082-99; Available from: <https://doi.org/10.1039/C6RA19226B>.
- Kamaja CK, Devarapalli RR, Dave Y, Debgupta J, Shelke MV. Synthesis of novel Cu₂S nanohusks as high performance counter electrode for CdS/CdSe sensitized solar cell. *Journal of Power Sources*. 2016;315:277-83; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.027>.
- Tachan Z, Shalom M, Hod I, Rühle S, Tirosh S, Zaban A. PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells. *J Phys Chem C*. 2011;115(13):6162-6; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp112010m>.
- Kim H-J, Kim D, Rao SS, Savariraj AD, Soo-Kyoung K, Son M, et al. Highly efficient solution processed nanorice structured NiS counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2014;127:427-32; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.019>.
- Chen H, et al. Effic Iron Sulfide Counter Electrode Quantum Dots-Sensitized Sol Cells. 2014;245:406-10; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.004>.
- Raj CJ, et al. Surf Reinf Platinum Counter Electrode Quantum Dots Sensitized Sol Cells. 2013;103:231-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.016>.
- Selopal GS, Zhao H, Tong X, Benetti D, Navarro-Pardo F, Zhou Y, et al. Highly stable colloidal 'giant' quantum dots sensitized solar cells. *Adv Funct Mater*. 2017;27(30):1701468. doi: 10.1002/adfm.201701468; Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.201701468>.
- Jiao S, Shen Q, Mora-Seró I, Wang J, Pan Z, Zhao K, et al. Band engineering in core/shell ZnTe/CdSe for photovoltage and efficiency enhancement in exciplex quantum dot sensitized solar cells. *ACS Nano*. 2015;9(1):908-15; PMID: 25562411. Available from: <https://doi.org/10.1021/nn506638n>.

24. Kim JY, Yang J, Yu JH, Baek W, Lee CH, Son HJ, et al. Highly efficient copper-indium-selenide quantum dot solar cells: suppression of carrier recombination by controlled ZnS overlayers. *ACS Nano*. 2015;9(11):11286-95; PMID: 26431392. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04917>.
25. Youn DH, Seol M, Kim JY, Jang JW, Choi Y, Yong K, et al. TiN nanoparticles on CNT-graphene hybrid support as noble-metal-free counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells. *ChemSusChem*. 2013;6(2):261-7; PMID: 23303691. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.201200775>.
26. Dao V-D, Choi Y, Yong K, Larina LL, Choi H. Graphene-based nanohybrid materials as the counter electrode for highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells. *Carbon*. 2015;84:383-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.014>.
27. Youn DH, Bae G, Han S, Kim JY, Jang J, Park H, et al. A highly efficient transition metal nitride-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction: TiN on a CNT-graphene hybrid support. *J Mater Chem A*. 2013;1(27):8007-15; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta11135k>.
28. Geim A, Novoselov K. Nanoscience and technology: A collection of reviews from nature journals Rodgers P, editor. Singapore: World Scientific Publishing; 2010;
29. Roy-Mayhew JD, Bozym DJ, Punckt C, Aksay IA. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*. 2010;4(10):6203-11; PMID: 20939517. Available from: <https://doi.org/10.1021/nn1016428>.
30. Li Y, Zhou W, Wang H, Xie L, Liang Y, Wei F, et al. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes. *Nat Nanotechnol*. 2012;7(6):394-400; PMID: 22635099. Available from: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.72>.
31. Radich EJ, Dwyer R, PVVVJ, Kamat oPCL. Cu2S reduced graphene oxide composite for high-efficiency quantum dot solar cells. Overcoming the redox limitations of S²⁻/Sn²⁻ at the counter electrode. 2011;2(19):2453-60; PMID: 34376027. Available from: <https://doi.org/10.1021/jz201064k>.
32. Lin JY, Chan CY, Chou SW. Electrophoretic deposition of transparent MoS₂-graphene nanosheet composite films as counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chem Commun (Camb)*. 2013;49(14):1440-2; PMID: 23321629. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2cc38658e>.
33. Yuan B, Gao Q, Zhang X, Duan L, Chen L, Mao Z, et al. Reduced graphene oxide (RGO)/Cu₂S composite as catalytic counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2018;277:50-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.218>.
34. Akman E, Altintas Y, Gulen M, Yilmaz M, Mutlugun E, Sonmezoglu S. Improving performance and stability in quantum dot-sensitized solar cell through single layer graphene/Cu₂S nanocomposite counter electrode. *Renewable Energy*. 2020;145:2192-200; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.150>.
35. Ha TT, Huynh TD, Quang LV. The CdS/CdSe/ZnS photoanode Cosensitized solar cells Based on Pt, CuS, Cu₂S, and PbS counter electrodes. *Adv Optoelectron*. 2014;2014:1-9; Available from: <https://doi.org/10.1155/2014/397681>.
36. Champness CH. Diffusion length variation in photovoltaic cells with Bridgman-grown CuInSe₂ substrates. *Thin Solid Films*. 2007;515(15):6200-3; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.067>.
37. Jarosz G. On doubts about Mott-Schottky plot of organic planar heterojunction in photovoltaic cell. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(35-39):4338-40; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2008.06.077>.
38. Semonin OE, Luther JM, Choi S, Chen HY, Gao J, Nozik AJ, et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science*. 2011;334(6062):1530-3; PMID: 22174246. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1209845>.
39. Veerappan G, Kwon W, Rhee S-W, Jo PS. Carbon-nanofiber counter electrodes for quasi-solid state dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*. 2011;196(24):10798-805; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.004>.
40. Hwang I, Yong KJC. Counter Electrodes Quantum-Dot-Sensitized Sol Cells. 2015;2(5):634-53; Available from: <https://doi.org/10.1002/celc.201402405>.
41. Zhang JB, Zhao FY, Tang GS, Lin Y. Influence of highly efficient PbS counter electrode on photovoltaic performance of CdSe quantum dots-sensitized solar cells. *J Solid State Electrochem*. 2013;17(11):2909-15. doi: 10.1007/s10008-013-2210-4; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2210-4>.
42. Guo W, et al. Carbon fiber/Co₉S₈ nanotube arrays hybrid structures for flexible quantum dot-sensitized solar cells. 2014;6(7):3656-63; PMID: 24562374. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3nr06295c>.
43. Phuong HN, Van Man T, Tung HT, Jun HK, Van Thang B, Vinh LQ. Effect of precursors on Cu₂S counter electrode on the quantum dot sensitized solar cell performance. *J Korean Phys Soc*. 2022;80(12):1133-42; Available from: <https://doi.org/10.1007/s40042-022-00460-8>.

Preparation of rGO-Cu₂S for quantum dot sensitized solar cells application and investigation of its properties

Nguyen Thi Phuong Thu, Bui Van Thang, Ha Thanh Tung*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

This paper presents the results of fabrication of reduced graphene oxide - Cu₂S cathode to replace the Pt, CuS, PbS and Cu₂S cathode electrodes in a quantum dot sensitized solar cell. The rGO-Cu₂S material was fabricated by hydrolysis and printed onto the surface of the FTO substrate with a proportional change in the mass of graphene oxide and Cu₂S nano, and then the film was calcined at 350 °C. The electrode structure after calcination was analyzed by X-ray diffraction spectroscopy, the particle size was determined by transmission electron microscopy, and the surface morphology was determined by scanning electron microscopy, semiconductor type is determined by Mott-Schottky measurement and the redox ability of the electrode in the polysulfide electrolyte system is evaluated by electrochemical equipment. The results show that the performance of the rGO-Cu₂S cathode is better than that of the Cu₂S electrode, which has been proven through the C-V measurement. This is a very positive signal for the team to continue researching to fabricate quantum dot sensitized solar cells and determining photovoltaic efficiency in further studies.

Key words: Graphene oxide, Reduced graphene oxide, Cathode, Cu₂S

Faculty of Natural Sciences Teacher Education, Dong Thap University, 783 Pham Huu Lau, Sward 6, Cao Lanh City, Dong Thap University, Viet Nam.

Correspondence

Ha Thanh Tung, Faculty of Natural Sciences Teacher Education, Dong Thap University, 783 Pham Huu Lau, Sward 6, Cao Lanh City, Dong Thap University, Viet Nam.

Email: httung@dthu.edu.vn

History

- Received: 27-5-2022
- Accepted: 24-8-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1195



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Thu N T P, Thang B V, Tung H T. Preparation of rGO-Cu₂S for quantum dot sensitized solar cells application and investigation of its properties. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2271-2280.