

空心金球调控 TiO_2/CdS 复合光阳极的光电性能研究

吕锦滇,沈秋平,刘爱萍

(浙江理工大学物理系,光电材料与器件中心,杭州 310018)

摘 要: 采用牺牲模板法制备空心金球(hollow gold nanosphere, HGN),并通过电泳技术沉积在水热法制备的二氧化钛纳米棒(TiO_2NR)表面。再采用连续离子层吸附与反应法在 $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}$ 表面沉积 CdS 光敏层,构筑三元体系的 $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}/\text{CdS}$ 光阳极。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、紫外-可见吸收光谱和电化学工作站探究了复合光阳极的形貌、微观结构及光电化学性能。结果表明,与实心金球相比,HGN 的表面等离子激元共振峰红移。HGN 的空心结构能有效提高复合光阳极对太阳光的捕获能力并改善光电化学性能。调控电泳沉积电压为 35 V 时, $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}/\text{CdS}$ 光阳极体系获得最大的光电流密度和开路电压,光子-电子转换效率最高。

关键词: 表面等离子激元;空心金球;光电化学行为;太阳能电池

中图分类号: O539,O433.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2016)05-0000-00

引用页码: 110204

0 引 言

随着人类社会的发展,人们对煤矿、石油等不可再生能源的消耗与日俱增。为了缓解能源枯竭的危机,开发新型能源,如太阳能、风能、潮汐能等来取代不可再生能源成为当代科研工作者研究的重点。目前对于太阳能的利用主要体现在对太阳能电池的研究,从最初的硅基太阳能电池、薄膜太阳能电池、聚合物太阳能电池到新开发的光敏化太阳能电池,包括染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池^[1-3]。其中染料存在价格昂贵、稳定性差和寿命短等缺陷,这些缺陷制约了染料敏化太阳能电池的发展。相比之下,量子点敏化太阳能电池的敏化剂种类繁多、制备工艺简便,并具有量子点限制效应、俄歇复合效应等特性,因而受到广大科研工作者的重视。目前量子点敏化剂主要包括 CdS ^[4]、 CdSe ^[4,5] 和 PbS ^[6] 等,当与宽禁带半导体 TiO_2 复合使用,能够极大的拓宽光谱响应范围,增强太阳光利用率。为了进一步增强太阳能电池的光电转换效率,科研人员发现,在光阳极材料中引入贵金属(Au 、 Ag 等),利用金属纳米粒子的表面等

离激元共振(surface plasmon resonance, SPR)效应能极大增强光阳极对太阳光的吸收。金属纳米粒子可作为光散射中心及电子转移中继站,有效增加光程长并促进电子-空穴对分离,提高对光的利用率^[7-9]。在众多的金属等离激元中,空心金球(hollow gold nanosphere, HGN)由于其独特的空心结构具有更宽的 SPR 调控范围和更强的近场增强特性,被广泛应用在表面增强拉曼散射和光催化等领域^[10-11],但是其作为光诱捕剂在光阳极的光电性能方面的研究还未见报道。

本文采用牺牲模板法制备 HGN,借助电泳技术将其沉积在 TiO_2 纳米棒/ $\text{CdS}(\text{TiO}_2\text{NR}/\text{CdS})$ 光阳极结构中,研究了 HGN 沉积电压对光阳极光电化学性能的影响。利用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱分析复合光阳极的形貌、结构和光学特性,利用电化学工作站和外量子效率(incident photon conversion efficiency, IPCE)测试系统对光阳极的光电化学性能进行分析。

收稿日期: 2015-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51272237, 51572242);浙江省自然科学基金项目(LY16E020011);浙江理工大学 521 人才培养计划
作者简介: 吕锦滇(1991-),男,浙江永康人,硕士研究生,主要从事太阳能电池材料制备及器件方面的研究。

通信作者: 刘爱萍, E-mail: aipingwz@163.com

1 实验

1.1 药品和试剂

钛酸四丁酯($C_6H_3_6O_4Ti$)、硝酸镉($Cd(NO_3)_2$)、九水硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)、氯金酸($HAuCl_4$)和硼氢化钠($NaBH_4$)均为分析纯,由Aldrich公司生产。柠檬酸三钠($C_6H_5Na_3O_7$)、六水氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)、浓盐酸(HCl , 36.5%)、丙酮和乙醇均为分析纯,由杭州高晶精细化工有限公司生产。FTO导电玻璃($F:SnO_2$, 电阻率为 $15\Omega sq^{-1}$)由武汉格奥化学技术有限公司提供。高纯氮气由杭州今工特种气体有限公司提供。实验中用的去离子水电阻率 $\geq 18 M\Omega \cdot cm$ 。

1.2 实心金球(solid gold nanosphere, SGN)和HGN的制备

采用经典的Frens法制备SGN^[12],即100 mL的 $HAuCl_4$ 溶液(浓度为0.25 mmol/L)和1.5 mL的 $C_6H_5Na_3O_7$ 溶液(质量分数为1%)在沸腾状态下反应15 min,自然冷却至室温得到SGN溶胶,离心洗涤后再分散成水溶液,SGN浓度为0.04 mmol/L。

采用牺牲模板法制备HGN。首先在三颈烧瓶中加入75 mL去离子水和600 μL $C_6H_5Na_3O_7$ (0.1 mol/L),恒温水浴35 $^{\circ}C$ 下搅拌均匀。通入高纯氮气30 min除去溶液中的氧气。然后往烧瓶中加入100 μL $CoCl_2$ 溶液(0.4 mol/L),连续搅拌并加入100 μL $NaBH_4$ 溶液(1 mol/L),继续反应1 h得到钴纳米粒子溶胶。量取30 mL钴纳米粒子溶胶与10 mL $HAuCl_4$ 溶液(0.6 mmol/L)混合发生置换反应,最终得到带负电荷的HGN溶胶,多次离心洗涤,HGN浓度为0.04 mmol/L。

1.3 $TiO_2NR/HGN/CdS$ 复合光阳极的制备

采用水热法制备 TiO_2 纳米棒。首先将FTO导电玻璃经丙酮、乙醇和水各超声清洗15 min。将10 mL去离子水、14 mL浓 HCl 及0.3 mL $C_6H_3_6O_4Ti$ 溶液充分混合并转移到内置FTO导电玻璃的聚四氟乙烯反应釜内衬中,转入不锈钢外衬并在150 $^{\circ}C$ 烘箱中反应12 h。反应后得到的FTO/ TiO_2NR 样品清洗,干燥待用。

量取一定量HGN溶胶,以FTO/ TiO_2NR 作为工作电极(正电),Pt片作为对电极(负电),采用电泳法在FTO/ TiO_2NR 表面沉积HGN。分别控制沉积电压为20 V、30 V、35 V和40 V,沉积时间为

9 min,得到FTO/ TiO_2NR/HGN 样品。

利用连续离子层吸附与反应法(successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR)沉积CdS量子点。首先将FTO/ TiO_2NR/HGN 样品浸泡在0.5 mol/L的 $Cd(NO_3)_2$ 水溶液中5 min,清水冲洗、吹干后浸泡在0.5 mol/L的 Na_2S 水溶液中5 min,清水冲洗、吹干,完成一个循环。控制沉积次数为6次,得到FTO/ $TiO_2NR/HGN/CdS$ 复合光阳极,制备流程如图1所示。利用类似的方法得到FTO/ TiO_2NR/CdS 和FTO/ $TiO_2NR/SGN/CdS$ 对样品。所有光阳极的有效面积为0.25 cm^2 。

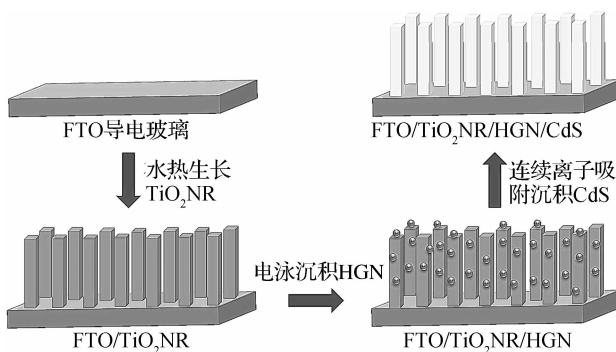


图1 FTO/ $TiO_2NR/HGN/CdS$ 复合光阳极制备流程

1.4 性能测试

采用日本Hitachi公司生产的S-4800型SEM、英国牛津仪器公司生产的INCA型电子衍射能谱仪(energy diffraction spectrum, EDS)、日本JEOL公司生产的JEOL-2100型TEM(200kV)观测材料的表面形貌和成分。采用德国布鲁克公司的D8 Discover型XRD分析材料的微观结构。采用Hitachi U-3900型UV-Vis吸收光谱测试不同样品的吸收特性。采用上海辰华的CHI660D电化学工作站测试不同样品的光电化学性能,Pt片为对电极,电解液为0.2 mol/L的 Na_2S 溶液,模拟太阳光源为氙灯光源(AM 1.5,功率100 mW/cm^2)。采用Zolix Solar Cell Scan 100型光电测试系统测定IPCE。

2 结果与讨论

2.1 FTO/ $TiO_2NR/HGN/CdS$ 复合光阳极的微观结构

图2显示了SGN溶胶和HGN溶胶的形貌,UV-Vis吸收光谱及XRD曲线。SGN为平均长径 28 ± 2 nm、平均短径 22 ± 2 nm的椭球(图2a),HGN为平均外径 29 ± 2 nm、平均内径 21 ± 2 nm的

空心球(图 2b)。SGN 溶胶的表面等离子激元共振峰在 530.5 nm 处,而 HGN 溶胶的共振峰红移至 550.5 nm 处(图 2c)。因此,尺寸相近的 HGN 比 SGN 有更宽的可见光吸收范围和 SPR 调控范围,这可能与 HGN 独特的空心结构有更好的陷光作用有关^[13-14]。SGN 和 HGN 溶胶都在 $2\theta=37.8^\circ$ 、 44.1° 、 64.5° 、 77.8° 和 81.8° 处显示出衍射峰,对应于面心立方金的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(图 2d)。

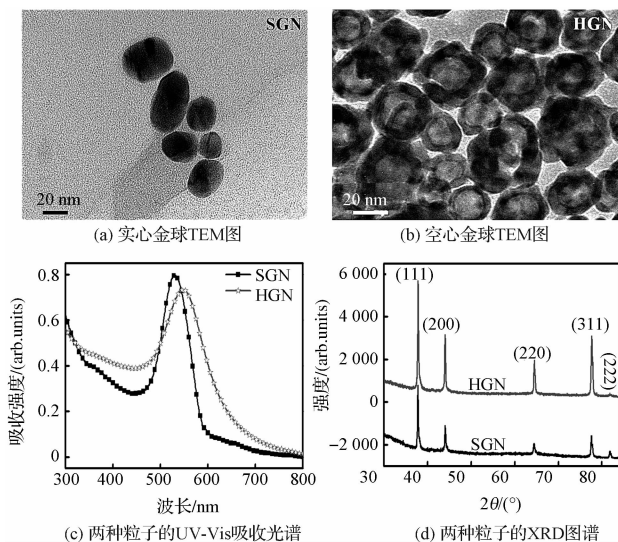


图 2 实心金球和空心金球的 TEM 图像、UV-Vis 吸收光谱和 XRD 图谱

图 3(a)为 FTO 导电玻璃基底上 TiO_2NR 阵列的形貌,由于 F: SnO_2 薄膜表面粗糙度大,利于 TiO_2 在其表面成核和生长^[15]。图 3(b)为 FTO/ TiO_2NR /HGN 的表面形貌,可以看到, TiO_2NR 表面由于沉积 HGN 而变得粗糙。由于 HGN 溶胶带有负电荷,在电场作用下会沉积到 FTO/ TiO_2NR 正极表面。一方面,本实验制备的 TiO_2NR 带有正电荷,容易借助静电引力与带负电的 HGN 很好结合;另一方面,HGN 颗粒间的静电斥力也有效减少了粒子团聚,使得 HGN 较均匀地分散沉积在 TiO_2NR 表面^[16]。通过 6 次 SILAR 沉积 CdS 后,FTO/ TiO_2NR /HGN 表面形成了较厚的 CdS 光敏化层(图 3c)。通过 EDS 能谱分析,随着电泳沉积电压从 20 V 增至 40 V,复合光阳极中 HGN 的质量分数在 1~4% 范围变化。沉积电压为 35 V 时,光阳极材料中 HGN 质量分数仅为 2.75%(图 3d)。通过在复合阳极表面六个随机区域测定 EDS 能谱,发现 HGN 质量分数的相对误差在 4~5%。可见,制备的复合阳极表面成分较为均匀,贵金属含量相对较少。

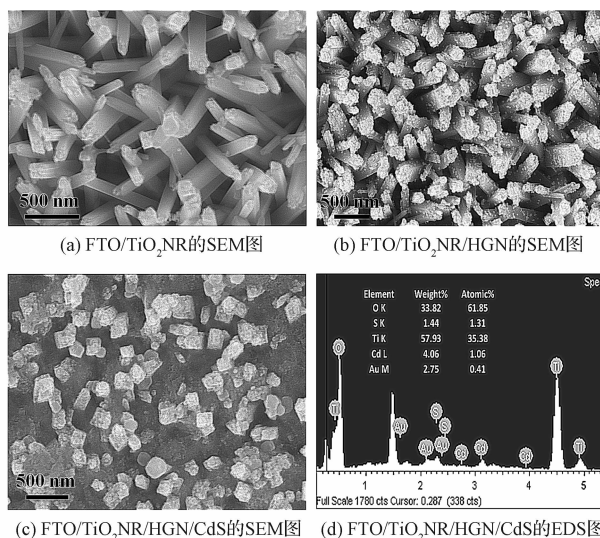


图 3 不同样品的 SEM 图像和 EDS 图谱
(HGN 沉积电压为 35 V)

图 4(a)为 TiO_2NR /HGN 结构的低倍 TEM 图, TiO_2NR 直径在 75 ± 2 nm 左右。受到静电引力作用,HGN 能够有效与 TiO_2NR 结合。图 4(b)为 FTO/ TiO_2NR /HGN/CdS 的低倍 TEM 图,CdS 纳米颗粒聚集成团簇并包覆于 TiO_2NR /HGN 表面。从图 4(c)的高倍 TEM 图可以测定各种材料的晶格间距, TiO_2 的(101)晶格条纹间距为 0.314 nm,CdS 的主要生长方向为(111)晶面,其晶格条纹间距为 0.336 nm,HGN 晶格间距为 0.236 nm,以(111)晶面为择优生长面。图 4(d)给出了不同样品的 XRD 图谱。对于 FTO/ TiO_2NR 而言, 2θ 为 36.4° 和 63.1° 的衍射峰分别对应了金红石型 TiO_2 的(101)

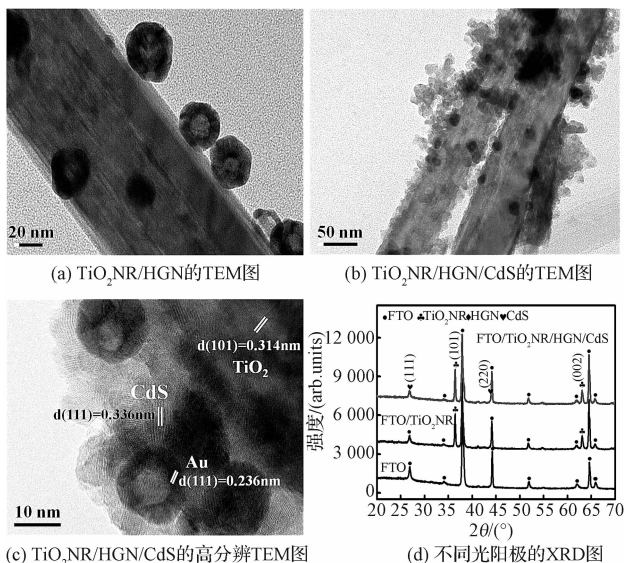


图 4 不同样品的 TEM 图像和 XRD 图谱
(HGN 沉积电压为 35 V)

和(002)晶面(JCPDS NO. 21-1276)。FTO/ TiO_2NR /HGN/CdS复合结构的XRD曲线没有显示出HGN的衍射峰,可能由于HGN含量较少。在 2θ 为 26.9° 和 43.9° 的微弱特征峰分别对应了立方晶型CdS的(111)和(220)晶面(JCPDS NO. 65-2887)^[17],与TEM观测结果一致。

2.2 FTO/ TiO_2NR /HGN/CdS复合光阳极的光学和光电化学特性

图5为不同体系的UV-Vis吸收光谱图。由于 TiO_2 禁带宽度为3.2 eV,主要吸光区在紫外光区域($<375\text{ nm}$)。当 TiO_2NR 表面沉积HGN后,受到HGN的SPR效应影响,FTO/ TiO_2NR /HGN光阳极在400—700 nm可见光区域的吸光能力有一定的增强。尤其是在500—600 nm范围内有明显的吸收峰,是HGN的SPR峰。与HGN溶胶的UV-Vis吸收光谱对比,说明 TiO_2NR 和HGN的耦合使得HGN的SPR峰红移,因此有更宽的光响应范围。相比之下,表面沉积了相近几何尺寸和相近质量分数的SGN后,FTO/ TiO_2NR /SGN光阳极在400—650 nm可见光区的吸光能力有一定的增强,且在450—550 nm范围内有明显的吸收峰。虽然 TiO_2NR 和SGN的耦合也使得SGN的SPR峰有轻微红移,但是SGN的实心结构在陷光和扩宽光谱响应范围的能力方面弱于HGN。当FTO/ TiO_2NR /HGN表面沉积了CdS量子点后, TiO_2NR /HGN/CdS吸光能力进一步提升。在400—500 nm和550—750 nm范围有明显的吸收增强,是HGN等离激元和CdS量子点耦合的结果,使得CdS吸光能力增强,HGN的SPR峰发生红移。可见,HGN等离激元作为光散射元素可以增强光散射次数,增加入射光在光阳极中行走的光程长;其中空结构也利于陷光,提高与周围介质的耦合,增强光敏材料对光的吸收能力,提高可见光的利用率^[17, 18]。

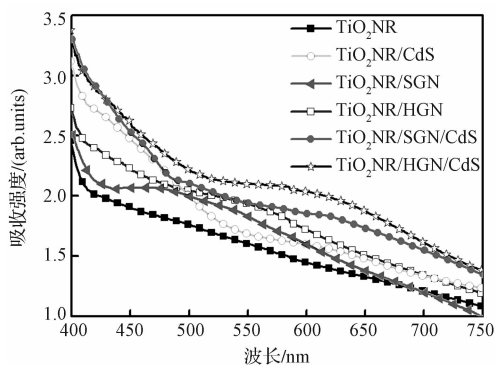


图5 不同光阳极的UV-Vis吸收光谱

图6为不同沉积电压下得到的FTO/ TiO_2NR /HGN/CdS复合光阳极的光电化学性能测试结果。图6(a)为不同光阳极在有无光照下瞬态光电流密度与时间的曲线关系。无光照时,体系的暗电流密度较小。当加光照后,光阳极吸光产生大量电子-空穴对,电子流向FTO导电玻璃,空穴与溶液中的 S^{2-} 复合,从而构成回路,形成光电流。有无光照切换,光电流密度曲线重现性良好,说明实验制备的光阳极的结构和物理化学性质稳定。与FTO/ TiO_2NR /CdS相比,随着HGN沉积电位从20 V增

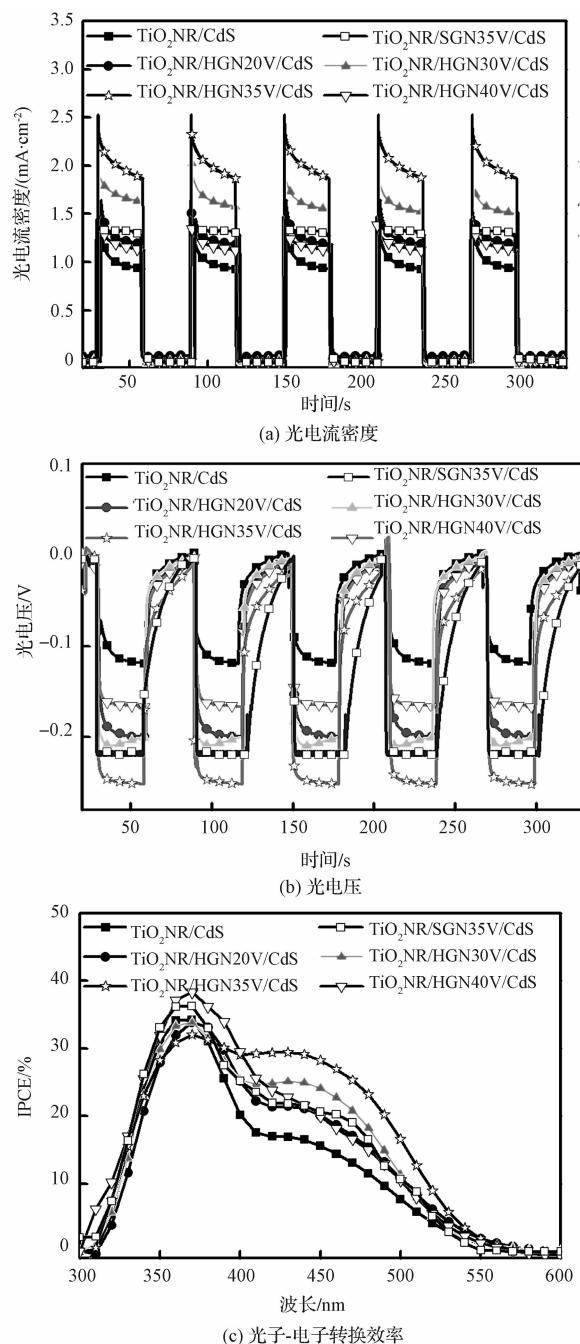


图6 不同光阳极的光电化学性能

加到 35 V, FTO/TiO₂NR/HGN/CdS 光阳极的光电流密度逐渐从 1.2 mA/cm² 提高到 2.7 mA/cm²。说明随着电泳沉积电压的增加, 静电引力增大, 能够吸引更多的 HGN 沉积到 TiO₂NR 表面。HGN 等离子激元浓度的提高使得 SPR 效应更加明显, 对太阳光的束缚能力增强, 产生更多的耦合电磁场, 提高邻近光敏材料对光吸收的能力, 从而产生更多的光生载流子并贡献于光生电流^[19-21]。然而, 沉积电压过大(40 V), 电解水过程更加剧烈, 在电极表面产生大量的气泡, 使得电极表面的溶液分布不均匀, HGN 可能会聚集成更大的团簇, 从而减少了“热点”区域。而过多的 HGN 团簇也会成为电子-空穴对复合中心, 造成光电流密度明显降低。图 6(b)为不同光阳极的开路电压随时间变化的曲线, 开路电压遵从光电流密度的变化规律, 随着沉积电位的增加呈现先增后减的趋势, 沉积电压为 35 V 时得到最大开路电压 0.25 V。图 6(c)为外量子效率(IPCE)图谱, 300—400 nm 的峰对应于 TiO₂NR 光吸收引起的光电转换, 400—550 nm 的峰对应于 HGN/CdS 光吸收引起的光电转换。从 IPCE 响应图中看到, HGN 作为光散射中心在可见光 400—575 nm 范围内有明显增强作用, 规律与光电流密度相似。当沉积电压为 35 V 时光阳极的 IPCE 值提高了一倍。利用 SGN 制备的光阳极的光电化学性能均低于 HGN 光阳极体系, 说明 HGN 等离子激元更适于作为光散射中心和陷光中心, 提高量子点敏化太阳电池的光电转换效率。

3 结 论

本文借助水热技术、电泳沉积法和连续离子层吸附与反应法在 FTO 导电基底上制备了 TiO₂NR/HGN/CdS 复合光阳极材料, 研究了 HGN 等离子激元的共振效应及电泳沉积电压对光阳极结构、光学性能及光电化学特性的影响规律。HGN 能作为光的散射中心和陷光中心, 增强对太阳光的束缚能力, 从而提高邻近光敏材料对光吸收的能力, 产生更多的光生载流子。当沉积电压为 35 V, 光阳极结构获得最佳的光电化学性能。贵金属的表面等离子激元共振效应有望在新型太阳电池的构建及性能优化方面得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] KAMAT P V, TVRDY K, BAKER D R, et al. Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11):6664-6688.
- [2] KANG S H, CHOI S H, KANG M S, et al. Nanorod-Based Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Charge Collection Efficiency[J]. Advanced materials, 2008, 20(1):54-58.
- [3] GARNEET E C, YANG P. Silicon nanowire radial p-n junction solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(29):9224-9225.
- [4] LEE Y, CHI C, LIAU S. CdS/CdSe Co-Sensitized TiO₂ Photoelectrode for Efficient Hydrogen Generation in a Photoelectrochemical Cell [J]. Chemistry of Materials, 2009, 22(3):922-927.
- [5] YANG L, LUO S, LIU R, et al. Fabrication of CdSe nanoparticles sensitized long TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic degradation of anthracene-9-carboxylic acid under green monochromatic light[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11):4783-4789.
- [6] LEE H, LEVENTIS H C, MOON S J, et al. PbS and CdS Quantum Dot-Sensitized Solid-State Solar Cells: “Old Concepts, New Results”[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(17):2735-2742.
- [7] KUMAR P N, DEEPA M, SRIVASTAVA A K. Ag plasmonic nanostructures and a novel gel electrolyte in a high efficiency TiO₂/CdS solar cell [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(15):10040-10052.
- [8] WANG H, YOU T, SHI W, et al. Au/TiO₂/Au as a plasmonic coupling photocatalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(10):6490-6494.
- [9] KUMAR P N, NARAYANAN R, DEEPA M, et al. Au@poly(acrylic acid) plasmons and C₆₀ improve the light harvesting capability of a TiO₂/CdS/CdSeS photoanode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(25):9771-9783.
- [10] XIE H, LARMOUR I A, SMITH W E, et al. Surface-enhanced Raman scattering investigation of hollow gold nanospheres[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(14):8338-8342.
- [11] MAHMOUD M A, QIAN W, EL-SAYED M A. Following charge separation on the nanoscale in Cu₂O-Au nanoframe hollow nanoparticles[J]. Nano Letters, 2011, 11(8):3285-3289.
- [12] LIN S T, FRANKLIN M T, KLABUNDE K J. Nonaqueous colloidal gold. Clustering of metal atoms in organic media [J]. Langmuir, 1986, 2(2):259-260.
- [13] CHANDRA M, DOWGIALLO A, KNAPPENBRGER JR K L. Controlled plasmon resonance properties of

- hollow gold nanosphere aggregates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132 (44): 15782-15789.
- [14] MAHMOUD M A, O NEIL D, EL-SAYED M A. Hollow and solid metallic nanoparticles in sensing and in nanocatalysis[J]. Chemistry of Materials, 2013, 26 (1): 44-58.
- [15] LIU B, AYDIL E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131 (11): 3985-3990.
- [16] PATEL M N, WILLIAMS R D, MAY R A, et al. Electrophoretic deposition of Au nanocrystals inside perpendicular mesochannels of TiO_2 [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(19): 6029-6040.
- [17] LIU A, REN Q, ZHAO M, et al. Photovoltaic performance enhancement of CdS quantum dot-sensitized TiO_2 photoanodes with plasmonic gold nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589: 218-225.
- [18] 赵守仁, 黄志鹏, 孙雷, 等. 碲化镉薄膜太阳能电池电学特性参数分析[J]. 物理学报, 2013, 18: 515-520.
- [19] WANG Q, BUTBUREE T, WU X, et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by doping Au nanoparticles into photoanodes: a size effect study[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(43): 13524-13531.
- [20] YU Z B, XIE Y P, LIU G, et al. Self-assembled CdS/Au/ZnO heterostructure induced by surface polar charges for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(8): 2773-2776.
- [21] 李立群, 刘爱萍, 赵海新, 等. TiO_2/CdSe 多层膜结构的制备及光电化学性能研究[J]. 物理学报, 2012, 10: 479-484.

Study on Adjusting Photoelectric Property of TiO_2/CdS Composite Photoanodes by Hollow Gold Nanospheres

LÜ Jindian, SHEN Qiuping, LIU Aiping

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The hollow gold nanospheres (HGNs) were synthesized by a sacrificial template method, and were further deposited by electrophoretic technology on the surface of TiO_2 nanorod (TiO_2NR) prepared by the hydrothermal method. A ternary $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}/\text{CdS}$ system was designed as the photoanode when the CdS photosensitive layer was deposited on the surface of $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}$ by the successive ionic layer adsorption and reaction method. The morphology, microstructure and photoelectrochemical behavior of $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}/\text{CdS}$ composite photoanode were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, UV-Vis absorbance spectrum and electrochemical work station. The results indicate that the resonance peak of surface plasmon of HGN shows a redshift, compared to that of solid gold nanosphere (SGN). The hollow structure of HGN can improve the ability of composite photoanode to capture sunlight and improve photoelectrochemical performance of composite photoanode. When the deposition voltage for HGN is 35 V, the maximum photocurrent density and open-circuit voltage are obtained in the $\text{TiO}_2\text{NR}/\text{HGN}/\text{CdS}$ system, and the photon-to-electron conversion efficiency is also optimal.

Key words: surface plasmon; hollow gold nanosphere; photoelectrochemical behavior; solar cells

(责任编辑: 唐志荣)