



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104576070 B

(45)授权公告日 2017.11.17

(21)申请号 201410775957.3

(22)申请日 2014.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104576070 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(73)专利权人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市杭州经济开发区白杨街道2号大街928号

(72)发明人 刘爱萍 吕锦滇 池超旦

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司 33200

代理人 邱启旺

(51)Int.Cl.

H01G 9/20(2006.01)

H01G 9/042(2006.01)

(56)对比文件

CN 102674236 A,2012.09.19,

CN 102965710 A,2013.03.13,

CN 101698961 A,2010.04.28,

Jiangtian Li等.Solar Hydrogen

Generation by a CdS-Au-TiO₂ Sandwich

Nanorod Array Enhanced with Au

Nanoparticle as Electron Relay and

Plasmonic Photosensitizer.《Journal of the American Chemical Society》.2014,第136卷

(第23期),第8438-8449页.

Aiping Liu等.Photovoltaic performance enhancement of CdS quantum dot-sensitized TiO₂ photoanodes with plasmonic gold nanoparticles.《Journal of Alloys and Compounds》.2013,第589卷第218-225页.

审查员 张艳辉

权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(54)发明名称

二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法,本方法利用电泳沉积方法将金空心球沉积到二氧化钛纳米棒的表面;最后通过连续离子吸附方法,在二氧化钛纳米棒-金空心球外包裹一层CdS量子点层,得到的二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极。本发明利用金空心球的表面等离激元增强效应,有效增强对入射光吸收的效率,提高光电流,并结合量子点敏化增强光吸收,提高了光电转换效率,同时本发明可以通过引入不同尺寸的金空心球来控制对不同波段的光波长进行吸收,更加有效利用太阳能。本发明设计的制备工艺操作简单而可控,易于实现,成本低。

1. 一种二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:在FTO导电玻璃上通过水热方法制备TiO₂纳米棒;

步骤二:电泳方法沉积金空心球:以Pt片为对电极,以生长有TiO₂纳米棒的FTO导电玻璃为工作电极,将金空心球配制成0.4mmol/L的水溶胶,作为沉积液,在20-40V沉积电压下,沉积1min-15min,在FTO导电玻璃上得到二氧化钛纳米棒-金空心球结构;

步骤三:通过连续离子吸附方法,将步骤二处理后的FTO导电玻璃依次在0.5mol/L的Cd(NO₃)₂乙醇溶液、乙醇、0.5mol/L的Na₂S-水/甲醇溶液、甲醇中循环浸泡1-6次,每次浸泡时间为1min,得到二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极。

2. 如权利要求1所述一种二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法,其特征在于:所述步骤二中的金空心球的直径尺寸为20nm、35nm或60nm。

二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,特别涉及一种二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法。

背景技术

[0002] 金属的纳米结构具有非常独特的表面等离子体激元共振的光学特性,入射光照射金属表面后,自由电子会在磁场的驱动下在金属与界面上发生集体振荡,产生表面等离子激元,它们能够局域在金属纳米颗粒周围或者在平坦的金属表面进行传播,如金、银等等离子体共振频率主要在可见光及红外区。

[0003] 近年来大量研究人员针对于研究金、银的表面等离子激元对太阳能电池的光电性能影响进行研究,从一维结构(球)、二维结构(棒、立方体)等形貌研究其对太阳能电池的光电转换效率的影响。极少研究人员针对于金空心球的表面等离子体共振增强太阳能电池的光吸收及光电性能进行研究及应用,相比单独的纳米金球,单独纳米金空心球或比较粗糙金空心球能够产生更强的耦合光的磁场,纳米颗粒之间也会产生所谓“热点”,能够提高表面等离子体共振,并且可以通过调节金空心球的球壳外径和内径之比,调节尺寸大小,以控制磁场共振耦合光波长的范围,对不同波长的光进行吸收。

[0004] 将纳米贵金属与金属氧化物半导体结合的方法主要有:原位生长方法包括光伏还原法、热还原法;电化学沉积法、真空镀膜法等。原位生长法、电化学方法对粒子形貌非可控性,后续需进行热处理,而真空镀膜方法工艺过程复杂,且设备要求昂贵。电泳沉积方法能够有效的将现合成的带电荷的纳米金同其他氧化物半导体结合,并且可以控制不同尺寸的纳米金进行沉积,无需热处理,方法操作简单,可控。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:在FTO导电玻璃上通过水热方法制备TiO₂纳米棒;

[0008] 步骤二:电泳方法沉积金空心球,以Pt片为对电极,以生长有TiO₂纳米棒的FTO导电玻璃为工作电极,以0.4mmol/L金空心球水溶胶为沉积液,在20-40V沉积1min-15min,在FTO导电玻璃上得到二氧化钛纳米棒-金空心球结构;

[0009] 步骤三:通过连续离子吸附方法,将步骤二处理后的FTO导电玻璃依次在0.5mol/L的Cd(NO₃)₂乙醇溶液、乙醇、0.5mol/L的Na₂S-水/甲醇溶液、甲醇中循环浸泡1-6次,每次浸泡时间为1min,得到二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极。

[0010] 进一步地,所述步骤二中的金空心球直径尺寸为20nm、35nm或60nm。

[0011] 本发明的有益效果是:本发明提供了一种能够通过简易方法沉积不同尺寸的纳

米金空心球,同氧化物半导体和量子点敏化物结合制备光阳极的方法,该方法有效的应用了贵金属的表面等离子体激元增强光吸收,耦合光波的作用,提高了太阳能电池的光电流和光电转换效率,并且可以应用不同尺寸及不同形貌的金结合其它半导体的制备光学器件当中。本发明制备方法简单,成本低廉,重复性良好。有望在太阳能电池领域及光催化领域进行广泛的应用。

附图说明

[0012] 图1是本发明制备的二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极的示意图。

[0013] 图2为实例1中的二氧化钛纳米棒-金空心球扫描电子显微镜的照片。

[0014] 图3为实例1中二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS的扫描电子显微镜的截面的照片。

[0015] 图4中(a)和(b)为实例1的二氧化钛纳米棒-金空心球的透射电子显微镜的照片。

[0016] 图5为实例1中二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极中的紫外吸收光谱图。

[0017] 图6为实例1中二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极中的光电流密度随时间变化的关系图。

[0018] 图7为实例2中二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极中的紫外吸收光谱图。

[0019] 图8为实例2中二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极中的光电流密度随时间变化的关系图。

[0020] 图9为实例3中二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极中的光电转换效率与吸收光波长之间关系图。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0022] 实施例1

[0023] 步骤一:水热方法制备二氧化钛纳米棒,先配置7mol/L的盐酸溶液,取24ml溶液于烧杯中,然后缓慢滴加0.4ml的钛酸四丁酯,15分钟之内加完。然后将4ml的前驱体溶液转移到20ml的聚四氟乙烯的白色反应釜中,将洗净的FTO导电玻璃的导电面斜朝下,制备二氧化钛纳米棒。

[0024] 步骤二:将粒径尺寸为35nm的金空心球配制成0.4mmol/L的水溶胶,作为沉积液,在35V的电泳沉积电压下,以Pt片为对电极,加负电压,带有二氧化钛纳米棒的FTO导电玻璃为工作电极,加正电压,沉积5min,制备二氧化钛纳米棒-金空心球。

[0025] 步骤三:将上述样品依次浸泡0.5M的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -乙醇溶液、乙醇及0.5M的 Na_2S -水/甲醇溶液、甲醇进行连续离子吸附反应,其中 Na_2S -水/甲醇溶液中,水和甲醇按照体积比1:1混合;循环4次,每次1min。如图3得到了2.5微米厚的二氧化钛纳米棒-金空心球-CdS复合光阳极。

[0026] 如图2、图4通过电泳沉积方法能够有效将现合成的带负电金空心球同二氧化钛半导体结合,以面面接触结合,结合力很强。从图5中看,沉积金空心球后,通过贵金属空心球的表面等离子激元共振作用,有效将光阳极的光吸收的波长范围扩宽到了550-750nm的可见光区。

[0027] 分析测试本实施例与现有的 $\text{TiO}_2\text{NR}-\text{CdS}$ 4的光阳极的光电流密度I,以电化学工作

站CHI630D,三电极体系,Pt丝对电极,参比电极为甘汞电极,测试了光阳极的光电流响应,从图6看出,相比于现有的TiO₂NR-CdS4,在引入金空心球后,光电流密度从0.8mA/cm²增强到了1.7mA/cm²。

[0028] 实施例2

[0029] 步骤一:将水热方法制备二氧化钛纳米棒,先配置7mol/L的盐酸溶液,取24ml溶液于烧杯中,然后缓慢滴加0.4ml的钛酸四丁酯,15分钟之内加完。然后将4ml的前驱体溶液转移到20ml的聚四氟乙烯的白色反应釜中,将洗干净的FTO导电玻璃的导电面斜朝下,制备二氧化钛纳米棒。

[0030] 步骤二:将不同粒径(20nm,35nm、63nm)的金空心球配制成0.4mmol/L的水溶胶,作为沉积液;电泳沉积方法在20V的电压下,以Pt片为对电极,加负电压,带有二氧化钛纳米棒的FTO导电玻璃为工作电极,加正电压,沉积15min,制备二氧化钛纳米棒-金空心球。

[0031] 步骤三:将上述样品依次浸泡0.5M的Cd(NO₃)₂-乙醇溶液、乙醇及0.5M的Na₂S-水/甲醇溶液、甲醇进行连续离子吸附,其中Na₂S-水/甲醇溶液中,水和甲醇按照体积比1:1混合;循环6次,每次1min。沉积CdS量子点薄层。从如图7看出,随着加入不同尺寸金空心球从20nm、35nm到63nm,光阳极的等离子体激元作用的共振吸收光谱逐渐发生红移,吸收光波长范围得到明显的扩宽。

[0032] 分析测试本实施例与现有的TiO₂NR-CdS6的光阳极的光电流密度I,以电化学工作站CHI630D,三电极体系,Pt丝对电极,参比电极为甘汞电极,测试了光阳极的光电流响应,从图8看出,在三种尺寸(20nm、35nm与63nm)的金空心球后,与现有的TiO₂NR-CdS6相对比,光电流密度从原有的0.8mA/cm²分别增强到了1.6mA/cm²、1.7mA/cm²及1.46mA/cm²。

[0033] 实施例3

[0034] 步骤一:将水热方法制备二氧化钛纳米棒,先配置7mol/L的盐酸溶液,取24ml溶液于烧杯中,然后缓慢滴加0.4ml的钛酸四丁酯,15分钟之内加完。然后将4ml的前驱体溶液转移到20ml的聚四氟乙烯的白色反应釜中,将洗干净的FTO导电玻璃的导电面斜朝下,制备二氧化钛纳米棒。

[0035] 步骤二:将粒径为35nm的金空心球配制成0.4mmol/L的水溶胶,作为沉积液;电泳沉积方法在40V的电压下,以Pt为对电极,加负电压,带有二氧化钛纳米棒的FTO导电玻璃为工作电极,沉积1min,制备二氧化钛纳米棒-金空心球。

[0036] 步骤三:将上述样品依次浸泡0.5M的Cd(NO₃)₂-乙醇溶液、乙醇及0.5M的Na₂S-水/甲醇溶液、甲醇进行连续离子吸附,其中Na₂S-水/甲醇溶液中,水和甲醇按照体积比1:1混合;循环6次,每次1min,沉积CdS量子点薄层。

[0037] 分别测试本实施例与现有的TiO₂NR-CdS6的光阳极的光电转换效率IPCE,从图9中可以看出,相比于现有的TiO₂NR-CdS6,本发明通过金空心球的加入,有效提高了500nm-600nm光波范围的光电转换效率,并通过金空心球对光散射和加快电子传输过程,提高了量子点CdS的光吸收。

[0038] 上述实施例用来解释说明本发明,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

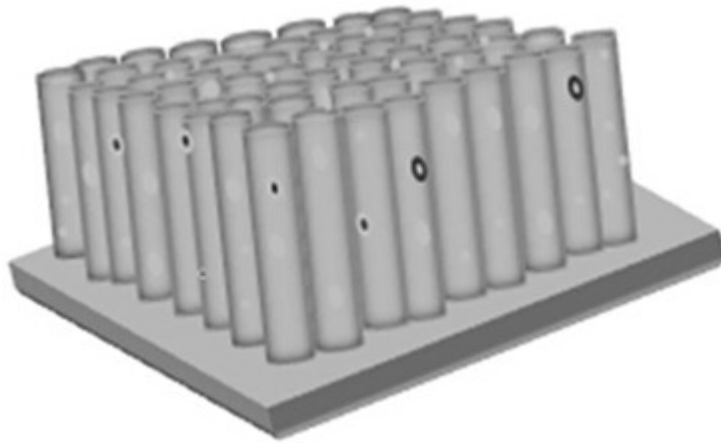


图1

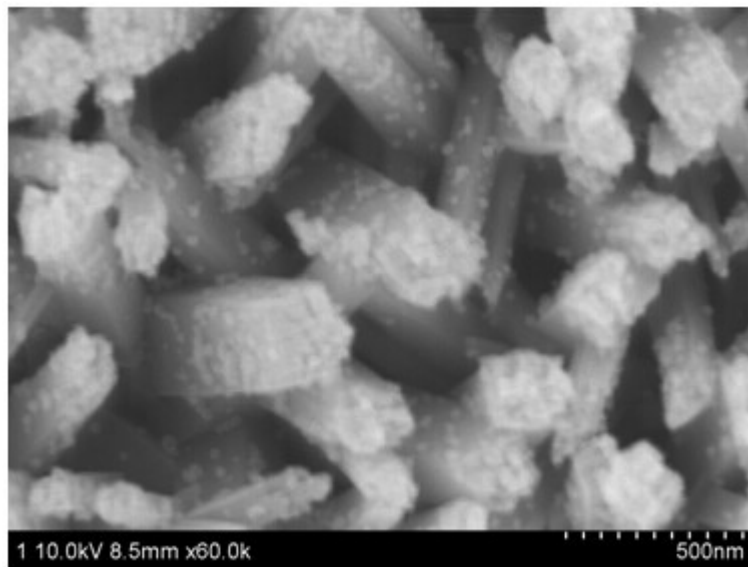


图2

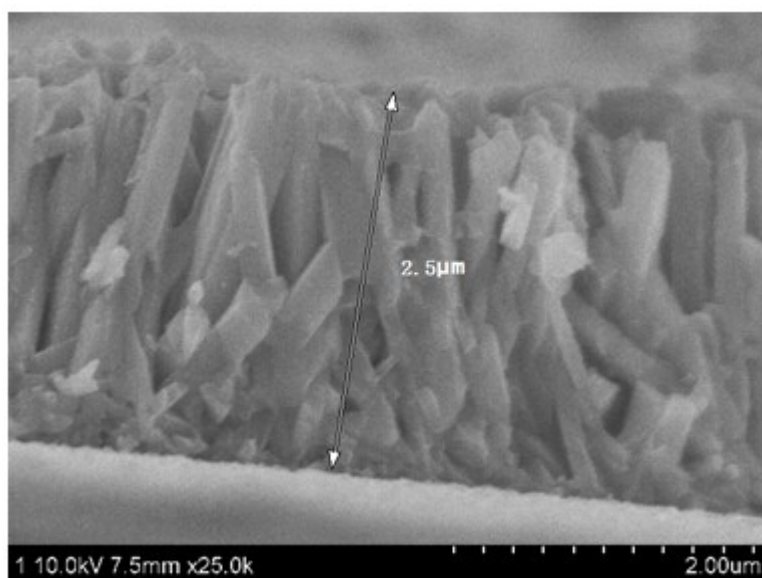


图3

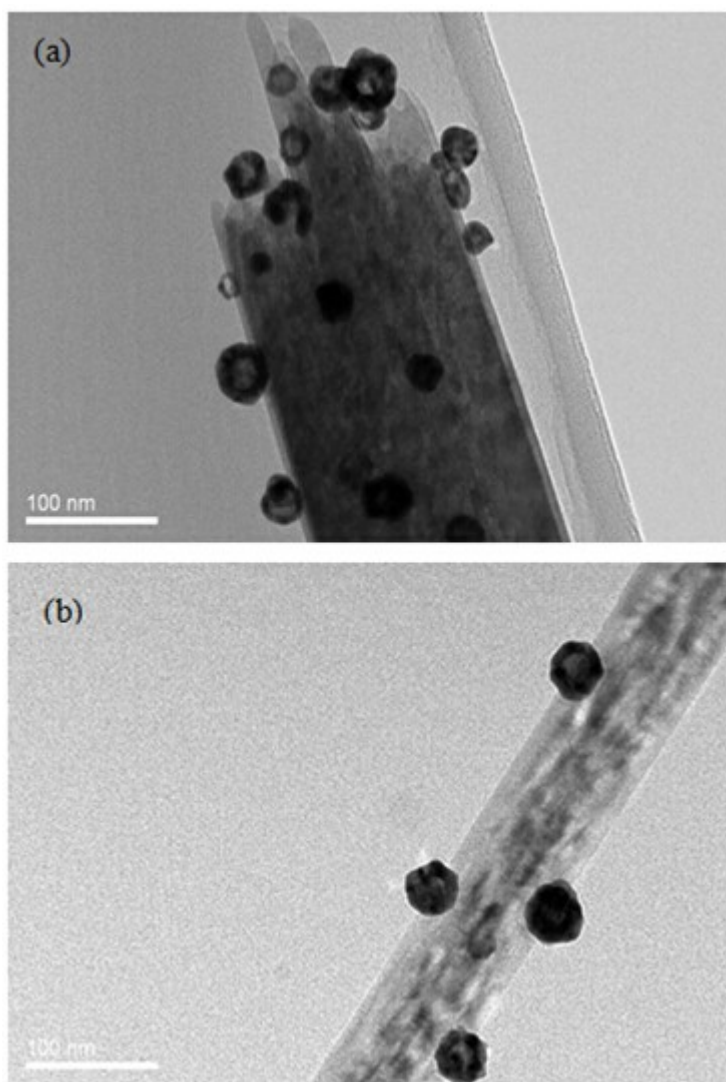


图4

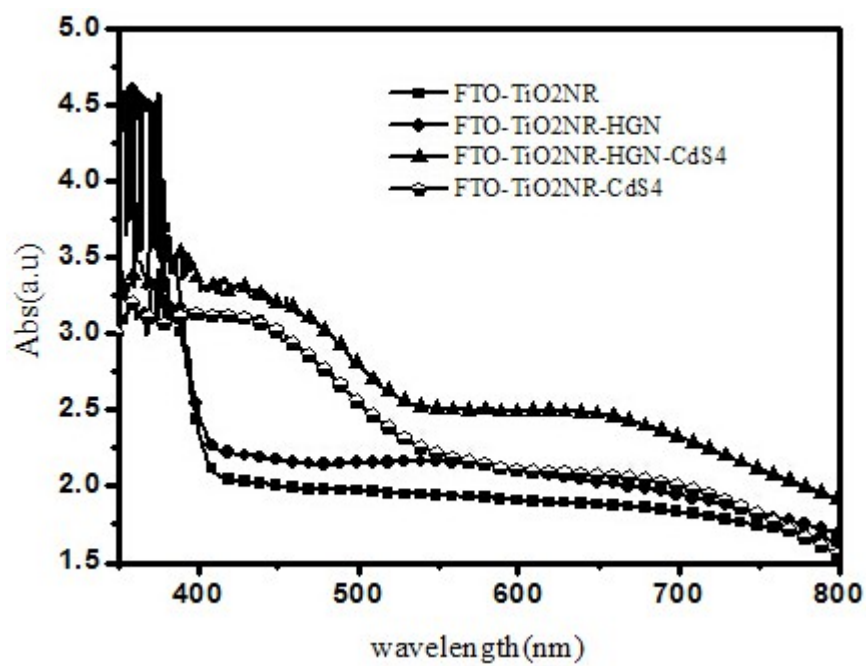


图5

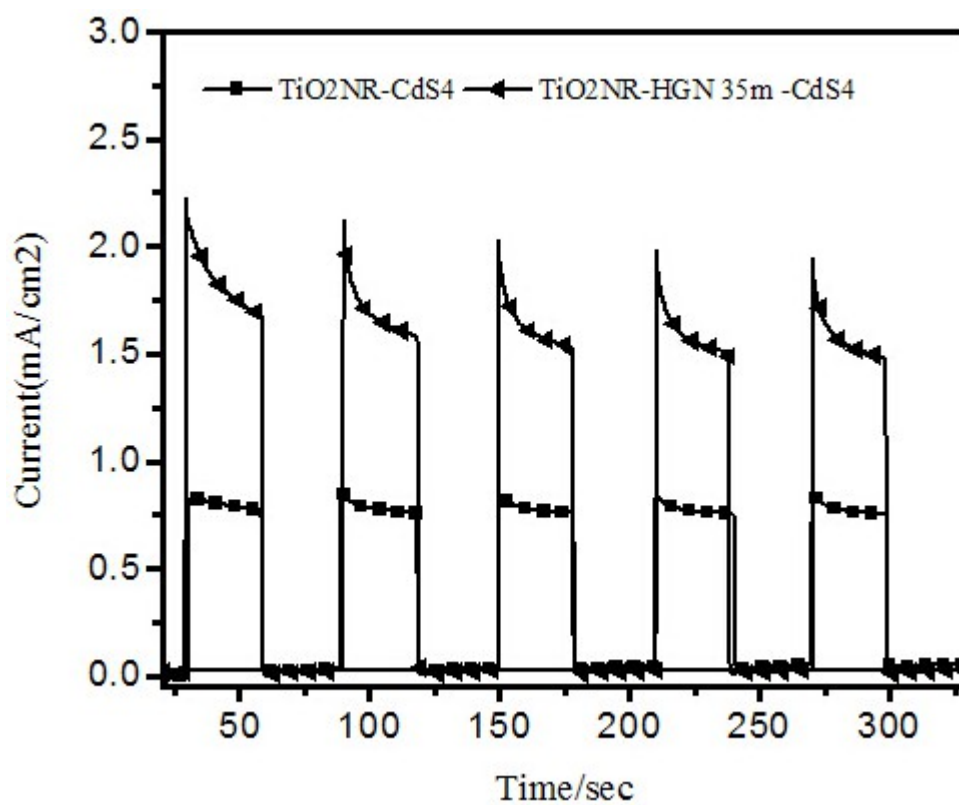


图6

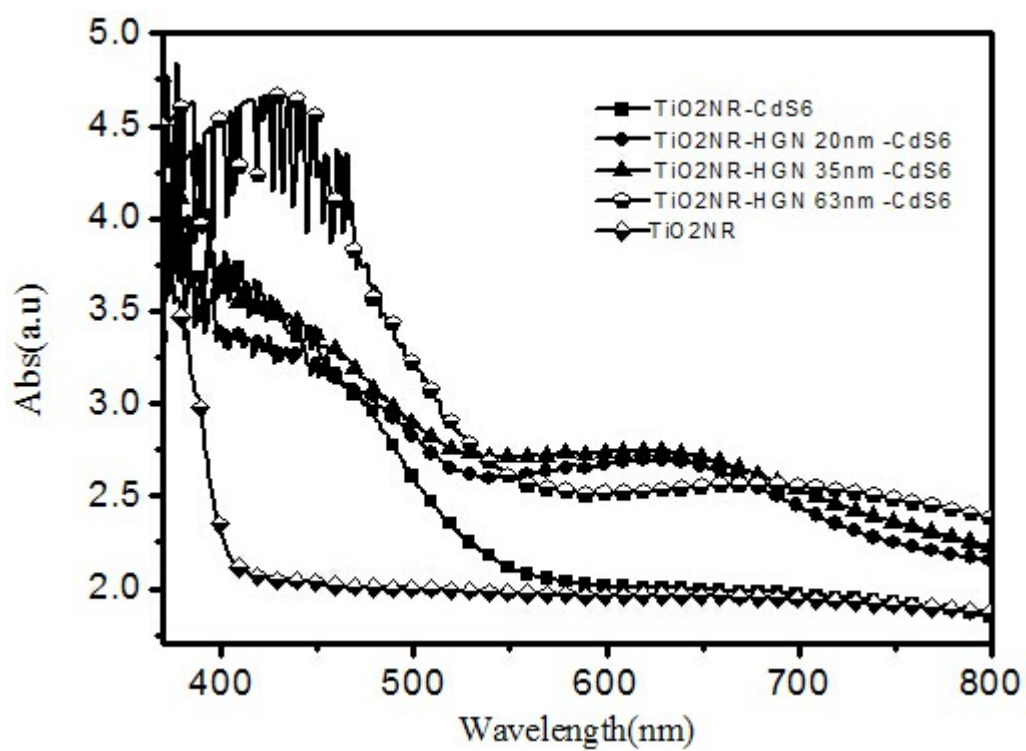


图7

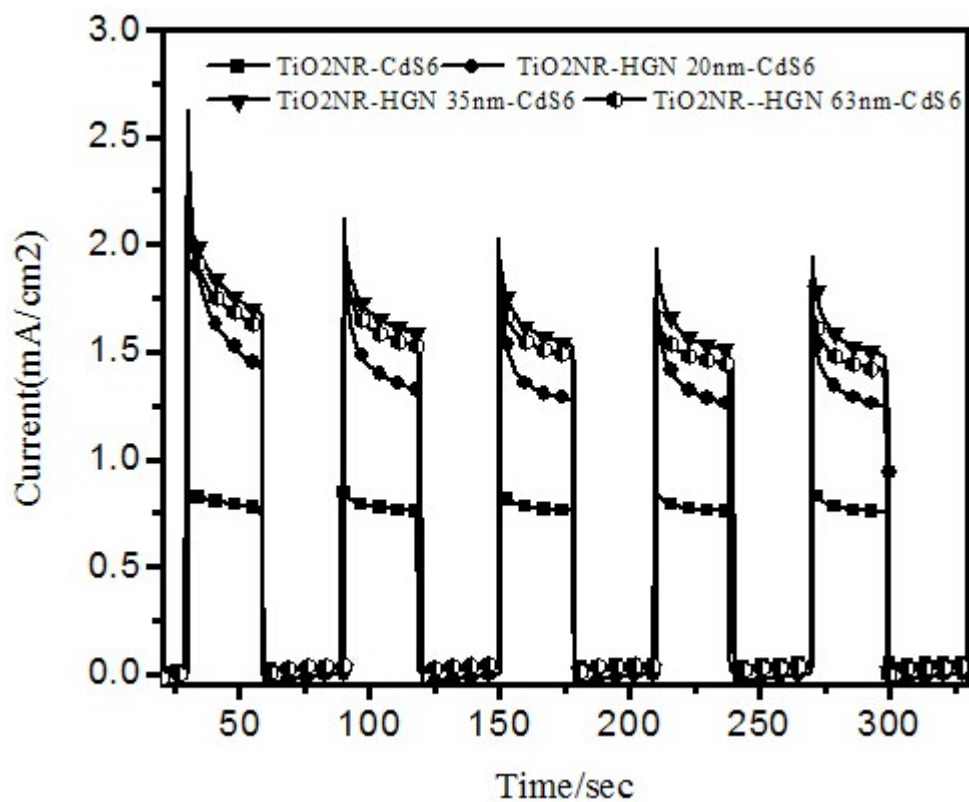


图8

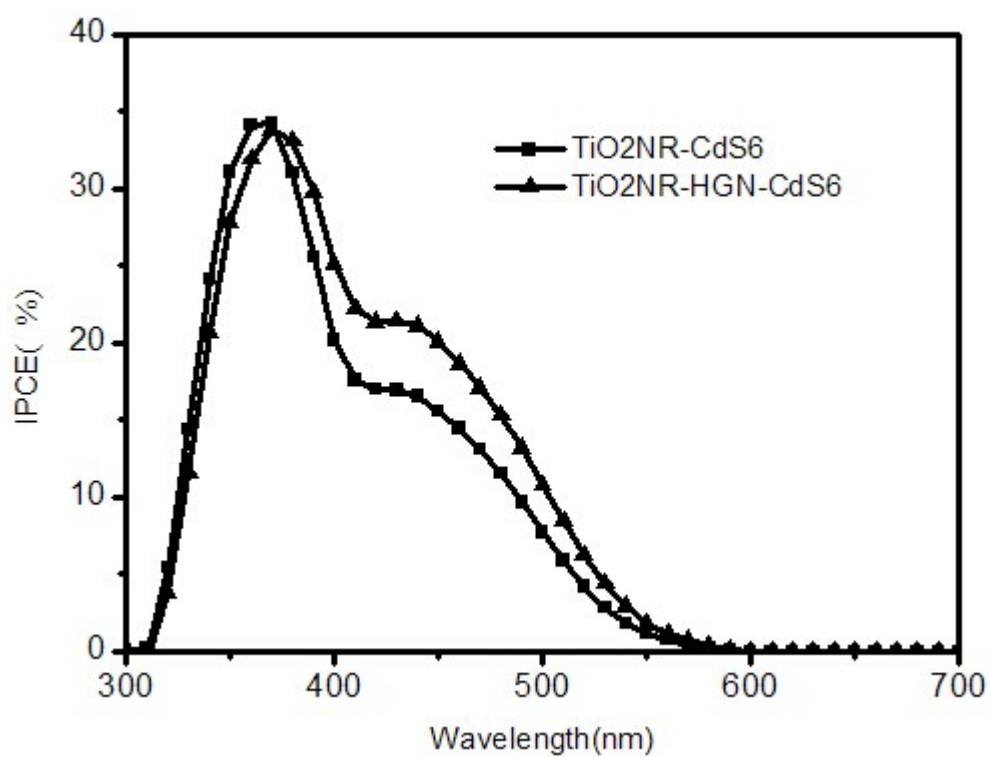


图9