(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103219158 B
(45)授权公告日 2016.02.17

(21)申请号 201310138830.6

(22)申请日 2013.04.19

(73)专利权人 浙江理工大学
地址 310018 浙江省杭州市下沙高校园区 2 号大街 928 号

(72)发明人 刘爱萍 任青华 许涛 袁明 赵明

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司 33200
代理人 陈昱彤

(51)Int.Cl.
H01G 9/04(2006.01)
H01G 9/20(2006.01)
H01M 14/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1884432 A,2006.12.27,
李立群等.TiO2/CdSe 多层膜结构的制备及光电化学性能研究.《物理学报》.2010, 第 61 卷(第 10 期),
刘爱萍等. 纳米金增强掺磷四面体非晶碳膜的电化学活性.《新型炭材料》.2010, 第 26 卷(第 5 期),
刘玲. 基于金属表面等离子激元的荧光增强及光热效应研究.《中国博士学位论文全文数据库 基础科学辑》.2013,(第 1 期),

审查员 王佩艺

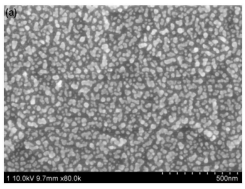
权利要求书1页 说明书7页 附图10页

(54)发明名称

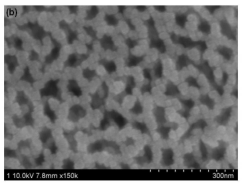
金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,具体是:采用三电极体系并利用电化学方法在导电玻璃的表面沉积一定密度、一定尺寸的金纳米粒子;然后利用电化学方法在导电玻璃的金纳米粒子的表面沉积 CdSe 量子点,得到金纳米粒子 -CdSe 量子点复合阳极;将金纳米粒子 -CdSe 量子点复合阳极于惰性气氛中在 400 ～ 450℃条件下进行退火处理得到金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极。通过重复上述步骤构筑多层结构的金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极。本发明利用金纳米粒子的表面等离激元增强效应,有效地增强了对于入射光的吸收效率,提高了光电流,并且多层结构延长了光的传播路径,同样有利于光吸收。本发明涉及的制备工艺操作简单,易实现,成本低,效率高。



(a)



(b)

CN 103219158 B

1.一种金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤 :

步骤一 :采用三电极体系并利用电化学方法在导电玻璃的表面沉积金纳米粒子 ;在所述三电极体系中,以所述导电玻璃为工作电极,Pt 片为对电极 ;

步骤二 :以沉积有金纳米粒子的导电玻璃为工作电极、Pt 片为对电极,利用电化学方法在导电玻璃的金纳米粒子的表面沉积 CdSe 量子点,得到金纳米粒子 -CdSe 量子点复合阳极 ;

步骤三 :将所述金纳米粒子 -CdSe 量子点复合阳极于惰性气氛中在 400 ～ 450℃条件下进行退火处理 ;

步骤四 :重复步骤一至步骤三 1 次以上。

2.根据权利要求 1 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于 :在步骤四中,重复步骤一至步骤三 1 ～ 4 次。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于 :在步骤一中,所述电化学方法所用的电沉积液包括氯金酸水溶液。

4.根据权利要求 3 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于 :在步骤一中,所述电化学方法所用的电沉积液还包括硫酸钠溶液。

5. 根据权利要求 4 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于 :在步骤一中,所述电化学方法所用的电沉积液中的氯金酸的浓度为 10 ～ 15mmol/L。

6.根据权利要求 1 或 2 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于,在步骤一中,所述电化学方法以饱和甘汞电极为参比电极。

7.根据权利要求 6 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于,在步骤一中,所述电化学方法采用恒电位模式,其沉积电压为 -0.8 ～ -1.2V,沉积时间为 100 ～ 600s。

8.根据权利要求 1 或 2 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于,在步骤二中,利用电化学方法在导电玻璃的金纳米粒子的表面沉积 CdSe 量子点的方法为 :

以 SeO_2、$CdSO_4$和 Na_2SO_4的混合水溶液为电沉积液,其中,SeO_2 的摩尔浓度为 12 ～ 15 mmol/L,$CdSO_4$ 的摩尔浓度为 0.25 ～ 1.0 mol/L,Na_2SO_4的摩尔浓度为 0.25 ～ 1.0 mol/L。

9.根据权利要求 1 或 2 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于 :在步骤二中,所述电化学方法以饱和甘汞电极为参比电极。

10. 根据权利要求 9 所述的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法,其特征在于 :在步骤二中,所述电化学方法是采用循环伏安模式 ;在一次循环中,电位从 -0.35 V 开始朝负方向扫描至 -0.75 V,然后反向扫描至 -0.35 V,扫描速率为 30 ～ 50 mV/s ;扫描循环次数为 20 ～ 40。

金属表面等离激元 -CdSe复合多孔阳极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域，特别涉及一种具有高光电流的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法。

背景技术

[0002] 金属表面等离激元(surface plasmon polaritons，SPPs)是由光和金属表面电子相互作用引起的一种电磁波模式。每一种金属材料都有对应的固有等离子振荡频率，当入射光照到金属纳米颗粒，入射光的频率等于金属的振荡频率时，金属粒子的导带电子发生的集体振荡就会产生共振，这就叫做金属中的等离子共振。这种等离子共振使得入射光能够在金属纳米颗粒周围或者介质界面上传播。近年来，表面等离激元共振效应在光谱学领域和光电子学领域受到了广泛的关注。表面等离激元与金属纳米结构的材料、形状、尺寸、粒子之间的距离以及周围介质的光的折射率密切相关。

[0003] 近年研究表面等离激元效应并用于增强器件光电流的金属纳米颗粒的材料主要有金和银等，但也不限于金、银。比较来看，金纳米粒子的化学稳定性较银好，有利于大面积生产而被广泛应用在太阳能电池领域。

[0004] 目前，制备具有表面等离激元的金属纳米粒子，主要采用离子束刻蚀、真空镀膜、模板法、化学合成等方法。前三种方法可制得分布均匀、尺寸可控的纳米粒子，但是由于仪器昂贵、成本高不利于大面积生产，化学方法也可以合成形貌和尺寸可控的纳米粒子，但由于制备过程繁琐，提纯过程复杂而限制其应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法，以克服现有技术的全部或部分缺陷。

[0006] 为实现上述目的，本发明所采取的技术方案如下：

[0007] 本发明金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

[0008] 步骤一：采用三电极体系并利用电化学方法在导电玻璃的表面沉积金纳米粒子；在所述三电极体系中，以所述导电玻璃为工作电极，Pt 片为对电极；

[0009] 步骤二：以沉积有金纳米粒子的导电玻璃为工作电极、Pt 片为对电极，利用电化学方法在导电玻璃的金纳米粒子的表面沉积 CdSe 量子点，得到金纳米粒子 -CdSe 量子点复合阳极；

[0010] 步骤三：将所述金纳米粒子 -CdSe 量子点复合阳极于惰性气氛中在 400 ～ 450℃条件下进行退火处理；

[0011] 步骤四：重复步骤一至步骤三 1 次以上。

[0012] 进一步地，本发明在步骤四中，重复步骤一至步骤三 1 ～ 4 次。

[0013] 进一步地，本发明在步骤一中，所述电化学方法所用的电沉积液包括氯金酸水溶

液。

[0014] 进一步地，本发明在步骤一中，所述电化学方法所用的电沉积液还包括硫酸钠溶液。

[0015] 进一步地，本发明在步骤一中，所述电化学方法所用的电沉积液中的氯金酸的浓度为 10 ～ 15mmol/L。

[0016] 进一步地，本发明在步骤一中，所述电化学方法以饱和甘汞电极为参比电极。

[0017] 进一步地，本发明在步骤一中，所述电化学方法采用恒电位模式，其沉积电压为 -0.8 ～ -1.2V，沉积时间为 100 ～ 600s。

[0018] 进一步地，本发明在步骤二中，利用电化学方法在导电玻璃的金纳米粒子的表面沉积 CdSe 量子点的方法为：

[0019] 以 SeO_2、$CdSO_4$ 和 Na_2SO_4 的混合水溶液为电沉积液，其中，SeO_2 的摩尔浓度为 12 ～ 15 mmol/L，$CdSO_4$ 的摩尔浓度为 0.25 ～ 1.0 mol/L，Na_2SO_4 的摩尔浓度为 0.25 ～ 1.0 mol/L。

[0020] 进一步地，本发明在步骤二中，所述电化学方法以饱和甘汞电极为参比电极。

[0021] 进一步地，本发明在步骤二中，所述电化学方法是采用循环伏安模式；在一次循环中，电位从 -0.35 V 开始朝负方向扫描至 -0.75 V，然后反向扫描至 -0.35 V，扫描速率为 30 ～ 50 mV/s；扫描循环次数为 20 ～ 40。

[0022] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：本发明采用金纳米粒子作为表面等离激元材料与 CdSe 量子点复合制备成金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极，由于金纳米粒子作为表面等离激元材料，当入射光照到金纳米粒子时会激发等离激元从而增强太阳能电池阳极对光的吸收，通过调节电化学沉积金纳米粒子时的参数，制得密度均匀，尺寸合适的金纳米粒子等离激元，旨在提高电池效率。另外，采用 CdSe 量子点作为阳极吸收层，由于其可调的尺寸、维数、光吸收特性、带隙结构以及在单个光子激发时可产生多个激子等优良特性，经本发明采用的电化学方法沉积然后退火处理得到一种多孔状结构，有利于阳极对光的利用，并且构筑了多层结构，增加了光在阳极中的传播路程，有效提高对于太阳光的利用，增强光吸收，增大光电流，旨在提高太阳能电池效率。本发明制备工艺简单，成本低廉，重复性好，并可实现大面积生产。有望在太阳能电池及光催化领域得到广泛应用。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明制备的金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的示意图。

[0024] 其中，1 是导电玻璃，2 是金纳米粒子，3 是 CdSe 量子点多孔结构。

[0025] 图 2 是实施例 1 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积金纳米粒子以及制备成金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0026] 其中，(a) 是实施例 1 制备的在 ITO 导电玻璃表面沉积的金纳米粒子的扫描电镜图，(b) 是实施例 1 制备的金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0027] 图 3 是实施例 2 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积金纳米粒子以及制备成金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0028] 其中，(a) 是实施例 2 制备的在 ITO 导电玻璃表面沉积的金纳米粒子的扫描电镜图，(b) 是实施例 2 制备的金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0029] 图 4 是实施例 3 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积金纳米粒子以及制备成金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0030] 其中，(a) 是实施例 3 制备的在 ITO 导电玻璃表面沉积的金纳米粒子的扫描电镜图，(b) 是实施例 3 制备的金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0031] 图 5 是实施例 4 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积金纳米粒子以及制备成金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0032] 其中，(a) 是实施例 4 制备的在 ITO 导电玻璃表面沉积的金纳米粒子的扫描电镜图，(b) 是实施例 4 制备的金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极的扫描电镜图。

[0033] 图 6 是实施例 1、2、3 制备的分别在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积不同时间的金纳米粒子的样品的紫外可见吸收图。

[0034] 图 7 是实施例 5 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点的扫描电镜图 (表面及截面)。

[0035] 图 8 是实施例 5 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点的能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 图。

[0036] 图 9 是实施例 1、5 制备的样品的 X 射线衍射 (XRD) 图。

[0037] 图 10 是实施例 1、2、3、5 制备的样品的紫外可见吸收图。

[0038] 图 11 是实施例 1、2、3、5 制备的样品的光电流密度随时间变化的关系图。

[0039] 图 12 是实施例 1、2、3、5 制备的样品的光电压随时间变化的关系图。

[0040] 图 13 是实施例 6、7、8、9 制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积金纳米粒子然后再在金纳米粒子表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点的多层结构的表面的扫描电镜图。

[0041] 其中，(a) 是两层结构的表面扫描电镜图，(b) 是三层结构的表面扫描电镜图，(c) 是四层结构的表面扫描电镜图，(d) 是五层结构的表面扫描电镜图，

[0042] 图 14 是实施例 1、6、7、8、9 制备的不同层数样品的紫外可见吸收图。

[0043] 图 15 是实施例 1、6、7、8、9 制备的样品的光电流密度随时间变化的关系图。

[0044] 图 16 是实施例 1、6、7、8、9 制备的样品的光电压随时间变化的关系图。

具体实施方式

[0045] 下面结合实例对本发明的具体实施方案做进一步的说明。

[0046] 实施例 1 ：

[0047] 本实例采用电化学方法制备单层的 ITO-Au(300s)-CdSe 复合多孔阳极。其制备过程如下 ：

[0048] 步骤一，在清洁干燥的 ITO 导电玻璃 1 的表面利用电化学方法沉积金纳米粒子 2 (参见图 1)。电化学方法中所用的电沉积液由氯金酸水溶液和硫酸钠溶液组成，其中，氯金酸的浓度为 10 mmol/L。并且，采用三电极体系 ：以 ITO 导电玻璃 1 为工作电极，Pt 片为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极 ；电化学工作站型号为 CHI630D，采用恒电位模式，沉积电压为 -0.8 V，沉积时间为 300s。所得样品的表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 2 (a)所示。从图 2 (a)可以看出，金纳米粒子均匀分布于 ITO 导电玻璃的表面，金纳米粒子直径分布在 20 ～ 40nm 范围内。本实施例中制备的表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导

电玻璃的样品的紫外可见吸收曲线如图 6 所示，从图 6 可以看出，在 580 ～ 750nm 范围内有金纳米粒子的吸收峰。金纳米粒子运用于阳极，增强阳极在可见光区的吸收。所得样品的 X 射线衍射 (XRD) 图如图 9 所示。由图 9 可知，在 38.0°， 44.3°， 64.6° 和 77.8°处的 X 射线衍射峰分别对应面心立方金纳米粒子的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。

[0049] 步骤二，在步骤一制备好的样品表面电化学沉积 CdSe 量子点 3(参见图 1)，获得金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极（ITO-Au(300s)-CdSe)。电沉积液为 14 mmol/L SeO_2、0.25 mol/L $CdSO_4$和 0.25 mol/L Na_2SO_4的混合水溶液；采用三电极体系：以表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃为工作电极，Pt 片为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极；电化学工作站型号为 CHI630D，采用循环伏安模式：在一次循环中，电位从 -0.35 V 开始朝负方向扫描至 -0.75 V，然后反向扫描至 -0.35 V，扫描速率为 30 mV/s；扫描循环次数为 20。

[0050] 步骤三，将制备好的 ITO-Au(300s)-CdSe 样品在充满 N_2的真空管式炉中 450℃ 退火 1h，自然冷却，得到单层的 ITO-Au(300s)-CdSe 复合多孔阳极样品。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 2(b) 所示。从图 2(b) 可以看出，本发明方法得到了单层的 ITO-Au(300s)-CdSe 的复合多孔阳极。所得样品的 X 射线衍射 (XRD) 图如图 9 所示：在 38.0°、44.3°、64.6° 和 77.8°处的 X 射线衍射峰分别对应面心立方金纳米粒子的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面，并且在 23.9°、25.4° 和 42.0°处的 X 射线衍射峰分别对应六方纤锌矿结构的 CdSe 的 (100)、(002) 和 (110) 晶面，说明得到了结晶性良好的金纳米粒子表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极。

[0051] 实施例 2：

[0052] 在本实施例的步骤一中，采用电化学方法在 ITO 导电玻璃 1 的表面沉积金纳米粒子 2（参见图 1）。电化学方法中所用的电沉积液由氯金酸水溶液和硫酸钠溶液组成，其中，氯金酸的浓度为 15 mmol/L；沉积电压为 -1.2V，沉积时间为 100s。本实施例中制备的表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃的样品的表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 3（a）所示。由图 3（a）可见，金纳米粒子均匀分布于 ITO 导电玻璃表面，金纳米粒子直径分布在 10 ～ 20nm 范围内。由此可见，沉积时间减少，金纳米粒子的粒径变小。本实施例中制备的表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃的样品的紫外可见吸收曲线如图 6 所示，从图 6 可以看出，在 580nm 处有金纳米粒子的吸收峰。金纳米粒子运用于阳极，可增强阳极在可见光区的吸收。

[0053] 在步骤二中，在经步骤一制备好的样品表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点 3(参见图 1)，获得金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极（ITO-Au(100s)-CdSe)。其电沉积液为 12 mmol/L SeO_2、1.0 mol/L $CdSO_4$和 1.0 mol/L Na_2SO_4的混合水溶液，扫描速率为 50 mV/s，扫描循环次数为 30。

[0054] 步骤三，将制备好的 ITO-Au(100s)-CdSe 样品在充满 N_2的真空管式炉中 450℃ 退火 1h，自然冷却，得到单层的 ITO-Au(100s)-CdSe 复合多孔阳极样品。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 3(b) 所示。从图 3(b) 可以看出，本发明方法得到了单层的 ITO-Au(100s)-CdSe 的复合多孔阳极。此外，采用电化学方法沉积 CdSe 量子点的循环圈数增加时，多孔结构稍微有点变化，孔径减小，但是还呈现多孔状结构。

[0055] 实施例 3：

[0056] 在本实施例的步骤一中，采用电化学方法在 ITO 导电玻璃 1 的表面沉积金纳米粒

子 2（参见图 1）。电化学方法中所用的电沉积液由氯金酸水溶液和硫酸钠溶液组成，其中，氯金酸的浓度为 12 mmol/L。沉积电压为 -1.0V, 沉积时间为 600s。本实施例中制备的表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃的样品的表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 4（a）所示。从图 4（a）可以看出，金纳米粒子均匀分布于 ITO 导电玻璃的表面，金纳米粒子直径分布在 30 ～ 50nm 范围内。可见，沉积时间增加时，金纳米粒子的密度增加。本实施例中制备的表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃的样品的紫外可见吸收曲线如图 6 所示，从图 6 可以看出，金纳米粒子在 600 ～ 800nm 范围内有吸收。

[0057] 在步骤二中，在经步骤一制备好的样品表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点 3（参见图 1），获得金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极（ITO-Au(600s)-CdSe）。电沉积液为 15 mmol/L SeO_2、0.5mol/L $CdSO_4$ 和 0.5 mol/L Na_2SO_4 的混合水溶液，扫描速率为 40 mV/s，扫描循环次数为 40。

[0058] 步骤三，将制备好的 ITO-Au(600s)-CdSe 样品在充满 N_2 的真空管式炉中 450℃退火 1h，自然冷却，得到单层的 ITO-Au(600s)-CdSe 复合多孔阳极样品。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 4(b) 所示。从图 4(b) 可以看出，本发明方法得到了单层的 ITO-Au(600s)-CdSe 的复合多孔阳极。可见，采用电化学方法沉积 CdSe 量子点的电沉积液浓度增加，循环圈数增加时，多孔结构稍微有点变化，孔径减小，但是仍然呈现多孔状结构。

[0059] 实施例 4 ：

[0060] 在本实施例的步骤一中，采用电化学方法在 ITO 导电玻璃 1 的表面沉积金纳米粒子 2（参见图 1）。电化学方法中所用的电沉积液为氯金酸水溶液，其浓度为 25 mmol/L。沉积电压为 -0.8V, 沉积时间为 300s。本实施例中制备的表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃的样品的表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 5（a）所示。从图 5（a）可以看出，金纳米粒子均匀分布于 ITO 导电玻璃的表面，金纳米粒子直径分布在 30 ～ 50nm 范围内。可见，在电沉积液只有氯金酸水溶液时，金纳米粒子的粒径增大，电化学沉积时间不变时，金纳米粒子的密度增加。

[0061] 在步骤二中，在经步骤一制备好的样品表面电化学沉积 CdSe 量子点 3（参见图 1），获得金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极（ITO-Au(300s)-CdSe）。电沉积液为 15 mmol/L SeO_2、0.5mol/L $CdSO_4$ 和 0.5 mol/L Na_2SO_4 的混合水溶液，扫描速率为 30 mV/s，扫描循环次数为 40。

[0062] 步骤三，将制备好的 ITO-Au(300s)-CdSe 样品在充满 N_2 的真空管式炉中 450℃退火 1h，自然冷却，得到单层的 ITO-Au(300s)-CdSe 复合多孔阳极样品。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 5(b) 所示。从图 5(b) 可以看出，本发明方法得到了单层的 ITO-Au(300s)-CdSe 的复合多孔阳极。多孔复合阳极的粒径变小，但是还呈现多孔状结构。

[0063] 实施例 5 ：

[0064] 本实施例不经实施例 1-4 的步骤一，直接在 ITO 导电玻璃 1 的表面采用电化学方法沉积 CdSe 量子点 3（参见图 1），制备成 ITO-CdSe 阳极。旨在说明本发明制备的金属表面等离激元 -CdSe 复合多孔阳极较不含金纳米粒子的阳极在很大程度上提高了阳极对于太阳光的利用，增强了光吸收，增大了光电流。其制备过程如下 ：在清洁干燥的 ITO 导电玻璃 1 的表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点 3（参见图 1），电沉积液为 14 mmol/L SeO_2、0.25 mol/L $CdSO_4$ 和 0.25 mol/L Na_2SO_4 的混合水溶液，采用三电极体系 ：以 ITO 导电玻璃为工作

电极，Pt 片为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极；电化学工作站型号为 CHI630D，采用循环伏安模式：在一次循环中，电位从 -0.35 V 开始朝负方向扫描至 -0.75 V，然后反向扫描至 -0.35 V，扫描速率为 30 mV/s；扫描循环次数为 40。然后，将制备好的 ITO-CdSe 样品在充满 N_2 的真空管式炉中 450℃退火 1h，自然冷却，即得 ITO-CdSe 阳极。本实施例中制备的在 ITO 导电玻璃表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点的样品的表面及截面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 7 所示，从图 7 可以看出，利用这种方法制得了 CdSe 量子点多孔结构。能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 图测定的结果显示，本实施例制备的样品中元素 Cd 和 Se 的比例接近 1:1，说明制得了 CdSe 量子点。如图 8 所示。所得样品的 X 射线衍射 (XRD) 图如图 9 所示，在 23.9°，25.4° 和 42.0°处的 X 射线衍射峰分别对应六方纤锌矿结构的 CdSe 的 (100)，(002) 和 (110) 晶面。由此证明，利用实施例 5 的这种方法同样制得了结晶性良好的 CdSe 量子点多孔结构。

[0065] 实施例 6：

[0066] 本实施例采用电化学方法制备两层的 ITO-$(Au-CdSe)_2$ 复合多孔阳极。其制备过程如下：

[0067] 步骤一，在清洁干燥的 ITO 导电玻璃 1 的表面利用电化学方法沉积金纳米粒子 2（参见图 1）。电化学方法中所用的电沉积液由氯金酸水溶液和硫酸钠溶液组成，其中，氯金酸的浓度为 10 mmol/L。并且，采用三电极体系：以 ITO 导电玻璃 1 为工作电极，Pt 片为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极；电化学工作站型号为 CHI630D，采用恒电位模式，沉积电压为 -0.8 V，沉积时间为 300s。

[0068] 步骤二，在经步骤一制备好的样品表面利用电化学方法沉积 CdSe 量子点 3（参见图 1），获得金纳米粒子 -CdSe 量子点复合多孔阳极（ITO-Au(300s)-CdSe）。电沉积液为 14 mmol/L SeO_2、0.25 mol/L $CdSO_4$ 和 0.25 mol/L Na_2SO_4 的混合水溶液，采用三电极体系：以表面沉积有金纳米粒子的 ITO 导电玻璃为工作电极，Pt 片为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极；电化学工作站型号为 CHI630D，采用循环伏安模式：在一次循环中，电位从 -0.35 V 开始朝负方向扫描至 -0.75 V，然后反向扫描至 -0.35 V，扫描速率为 30 mV/s；扫描循环次数为 20。

[0069] 步骤三，将制备好的 ITO-Au(300s)-CdSe 样品在充满 N_2 的真空管式炉中 450℃退火 1h，自然冷却，得到单层的 ITO-Au(300s)-CdSe 复合多孔阳极样品。

[0070] 步骤四：重复步骤一至步骤三 1 次，即制得两层的 ITO-$(Au-CdSe)_2$ 复合多孔阳极。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 13(a) 所示。从图 13(a) 可以看出，多孔状结构明显，有利于陷光，从而增强光吸收。可见，本发明方法得到了两层的 ITO-$(Au-CdSe)_2$ 的复合多孔阳极。

[0071] 实施例 7：

[0072] 本实施例采用电化学方法制备三层的 ITO-$(Au-CdSe)_3$ 的复合多孔阳极。其制备过程与实施例 6 的不同之处在于：在步骤四中重复步骤一至步骤三 2 次，即制得三层的 ITO-$(Au-CdSe)_3$ 的复合多孔阳极。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 13(b) 所示。从图 13(b) 可以看出，随着层数增加，多孔状结构明显，有利于陷光，从而增强光吸收。本发明方法得到了三层的 ITO-$(Au-CdSe)_3$ 的复合多孔阳极。

[0073] 实施例 8：

[0074] 本实施例采用电化学方法制备四层的 ITO-$(Au-CdSe)_4$复合多孔阳极。其制备过程与实施例 6 的不同之处在于：在步骤四中重复步骤一至步骤三 3 次，即制得四层的 ITO-$(Au-CdSe)_4$的复合多孔阳极。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 13(c) 所示。从图 13(c) 可以看出，随着层数增加，多孔状结构还很明显，有利于陷光，从而增强光吸收。本发明方法得到了四层的 ITO-$(Au-CdSe)_4$的复合多孔阳极。

[0075] 实施例 9：

[0076] 本实施例采用电化学方法制备五层的 ITO-$(Au-CdSe)_5$ 复合多孔阳极。其制备过程与实施例 6 的不同之处在于：在步骤四中重复步骤一至步骤三 4 次，即制得五层的 ITO-$(Au-CdSe)_5$复合多孔阳极。其表面形貌通过扫描电子显微镜测定，如图 13(d) 所示。从图 13(d) 可以看出，随着层数的增加，CdSe 量子点趋于团聚导致多孔状结构有变化。本发明方法得到了五层的 ITO-$(Au-CdSe)_5$的复合多孔阳极。

[0077] 为了表征利用本发明方法所获得的金纳米粒子 -CdSe 复合多孔阳极的光伏性质而进行了光伏测试。光伏性质测试在常温进行，使用 CHI630D 型电化学工作站进行数据采集，测试采用三电极体系，即以金纳米粒子 -CdSe 复合多孔阳极或者不含金纳米粒子的阳极作为阴极，以 Pt 片为阳极及参比电极。具体过程如下：

[0078] 将 0.2 M 硫化钠电解液倒入烧杯，将金纳米粒子 -CdSe 复合多孔阳极或者不含金纳米粒子的阳极及 Pt 片垂直地置入烧杯内，并使两电极平行浸入 0.2 mol/L 硫化钠电解液，其中阳极样品不能完全浸入，两电极之间距离为 1cm，使用氙灯模拟太阳光，光强为 100 $mW.cm^{-2}$，对阳极样品进行光电流、光电压测试；测试过程以 20s 为时间间隔。所得测试图如图 11、图 12、图 15、图 16 所示。由图 11、12 可以看出，金纳米粒子 -CdSe 复合多孔阳极的光电流光电压较不含金纳米粒子的阳极有明显提高，这是由于金纳米粒子的表面等离激元增强效应引起的。紫外可见吸收图图 10、图 14 也说明金纳米粒子的加入增强了阳极的光吸收。这种增强效应在多层结构的金纳米粒子 -CdSe 复合多孔阳极中也有体现，并且多层结构增加了光在电极中的传播路程，从而发生多次表面等离激元增强效应使得光电流，光电压明显提高。由图 15、16 可知，并不是单纯增加复合结构的层数就可以无限制增强光电流光电压，随着层数的增加，光电流光电压呈现先增大后减小的趋势，在四层结构时达到最大值，原因是适当增加层数，增加了光在电极中的传播路程，从而发生多次表面等离激元增强效应使得光电流，光电压明显提高。但是当层数增加到五层时，光生电子和空穴复合的机会增加，光电流光电压反而下降。

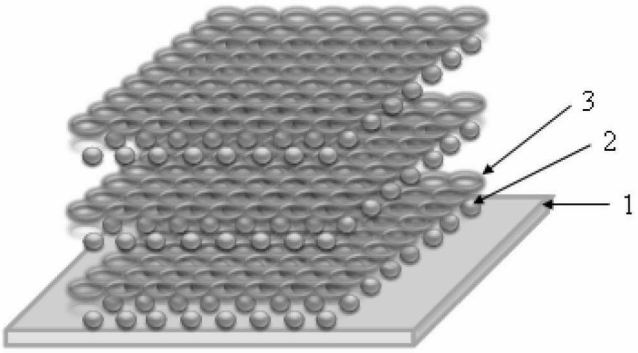
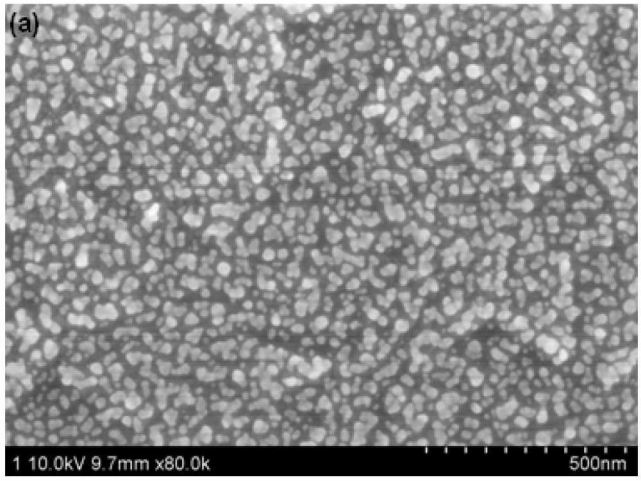
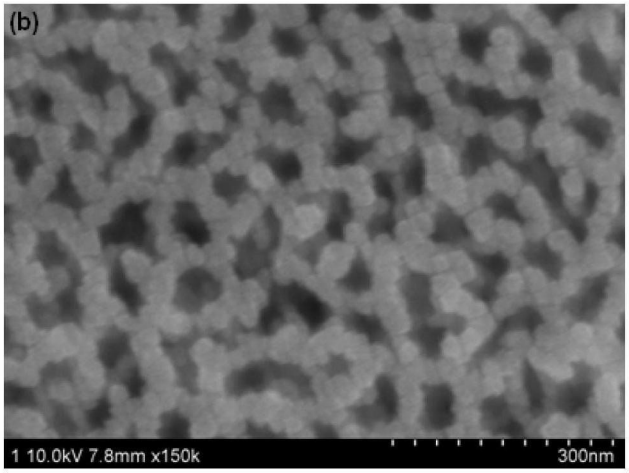


图 1

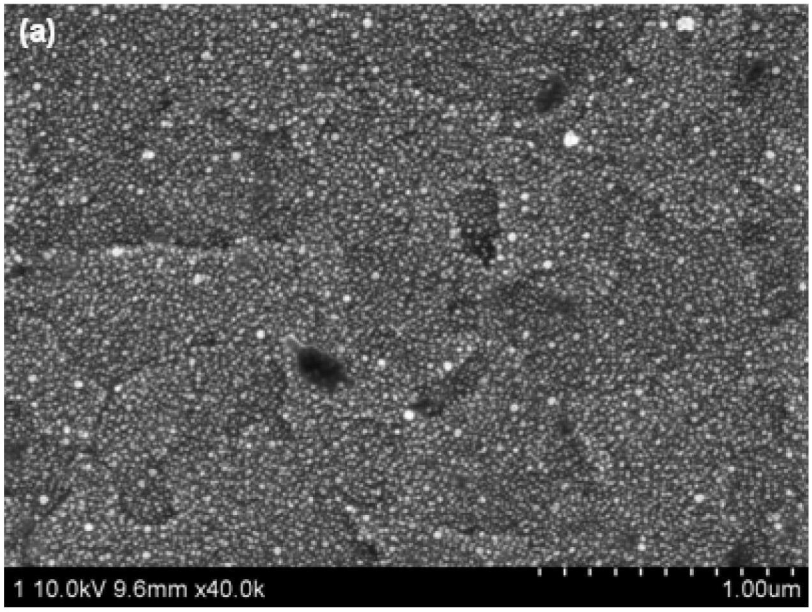


(a)

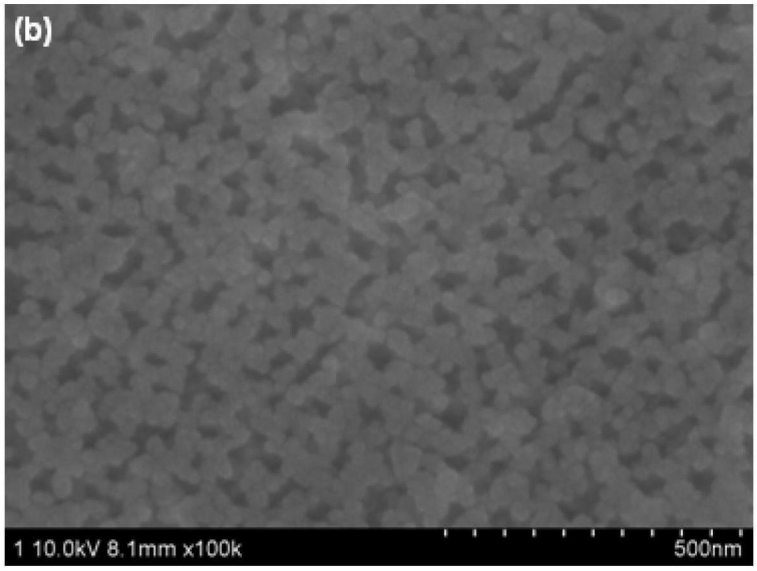


(b)

图 2

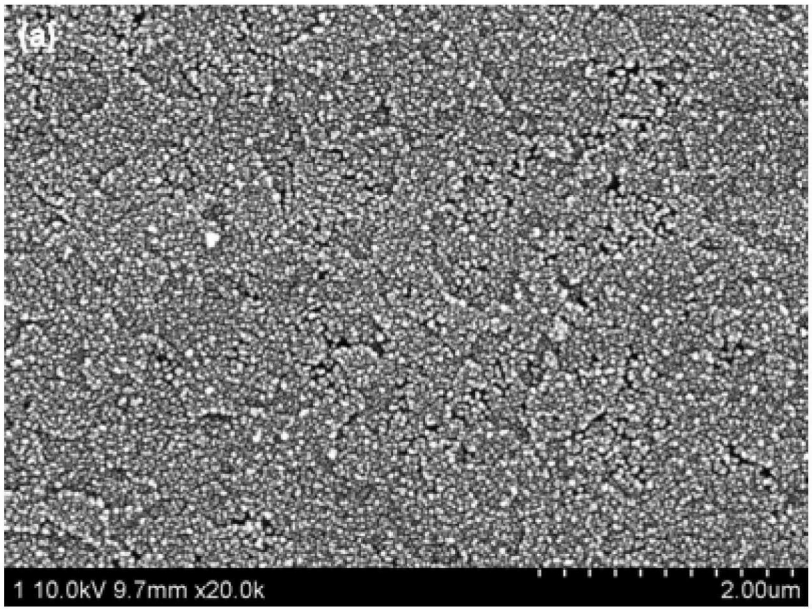


(a)

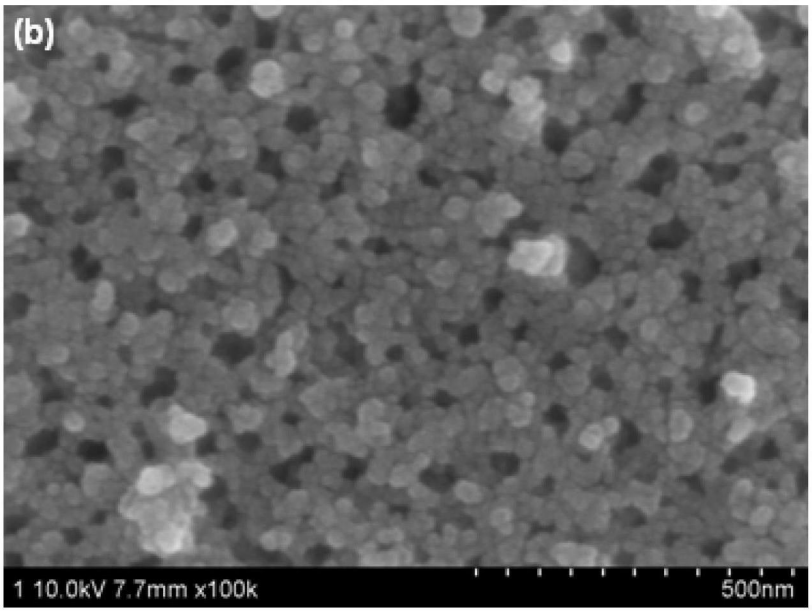


(b)

图 3

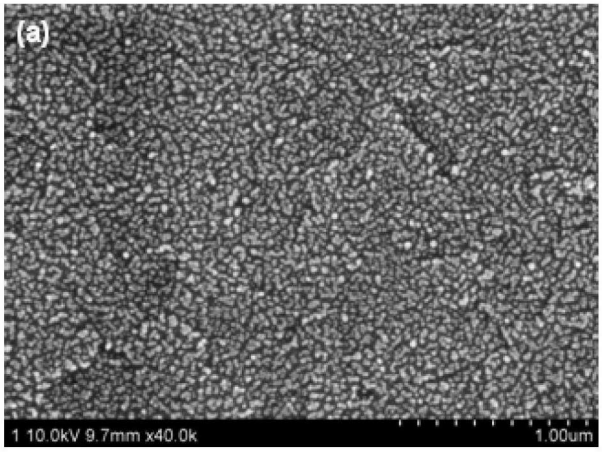


(a)

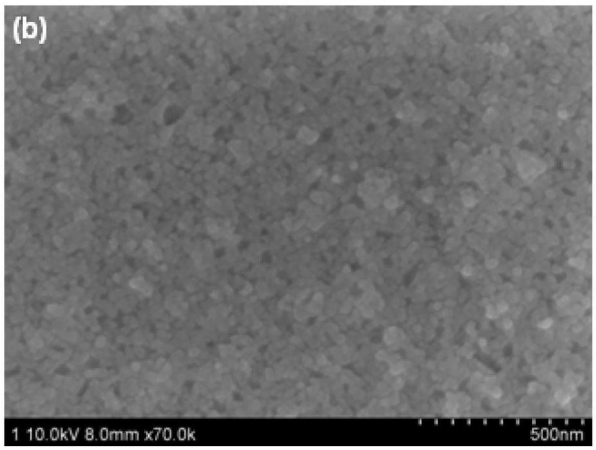


(b)

图 4



（a）



(b)

图 5

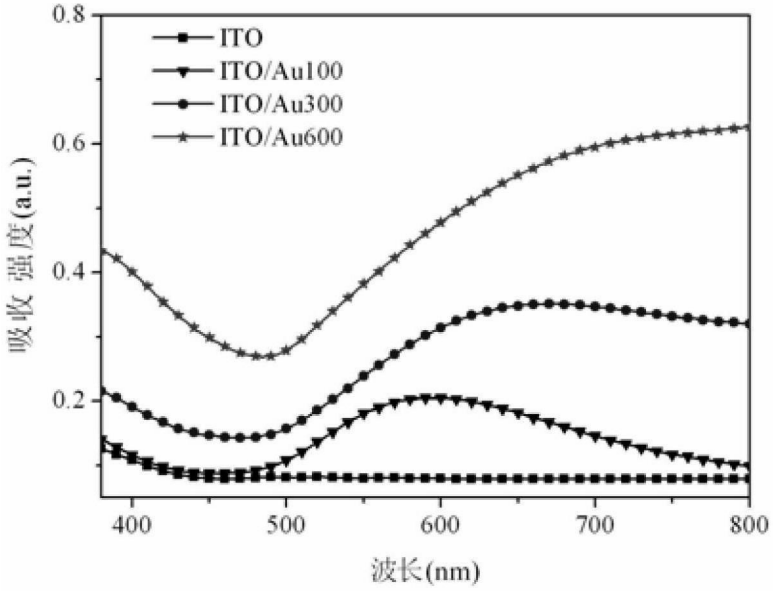

0.8
0.6
0.4
0.2
ITO
ITO/Au100
ITO/Au300
ITO/Au600
吸收 强度(a.u.)
400
500
600
700
800
波长(nm)

图 6

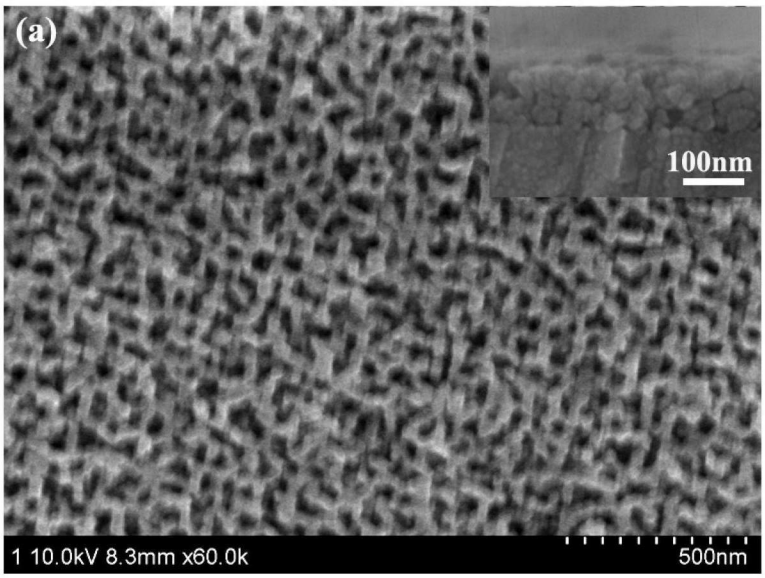

(a)
100nm
1 10.0kV 8.3mm x60.0k
500nm

图 7

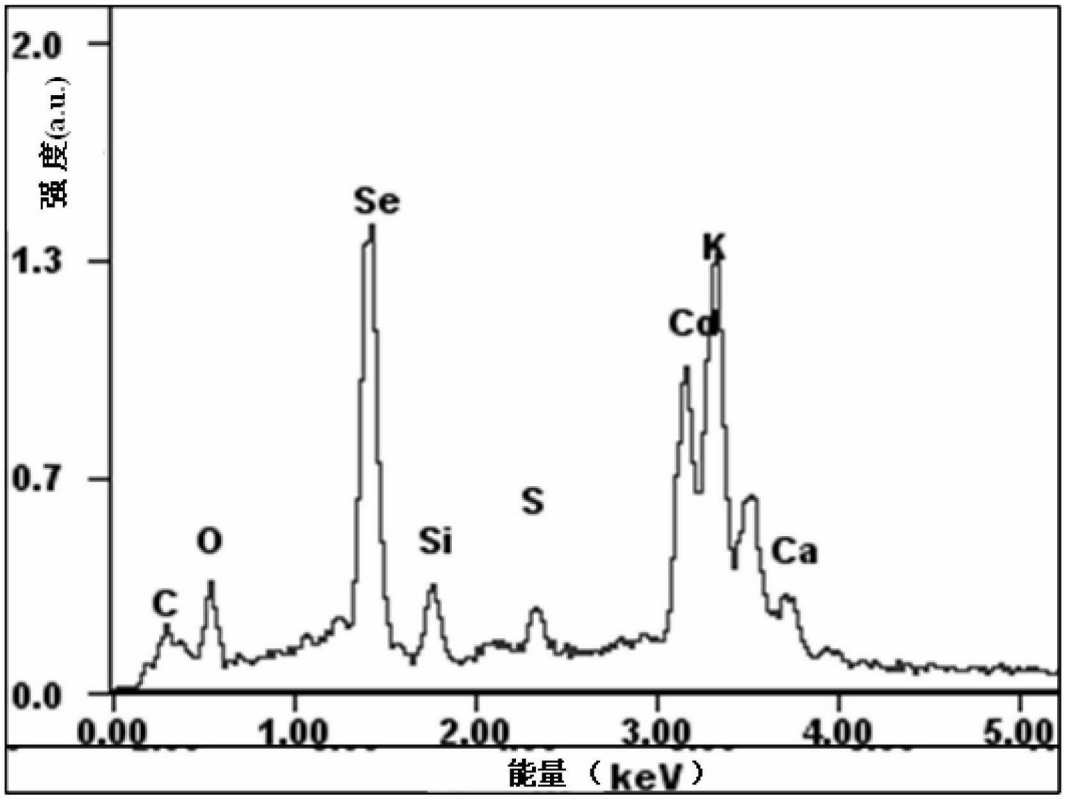

2.0
1.3
0.7
0.0
强度(a.u.)
Se
K
Cd
O
Si
S
Ca
C
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
能量（keV）

图 8

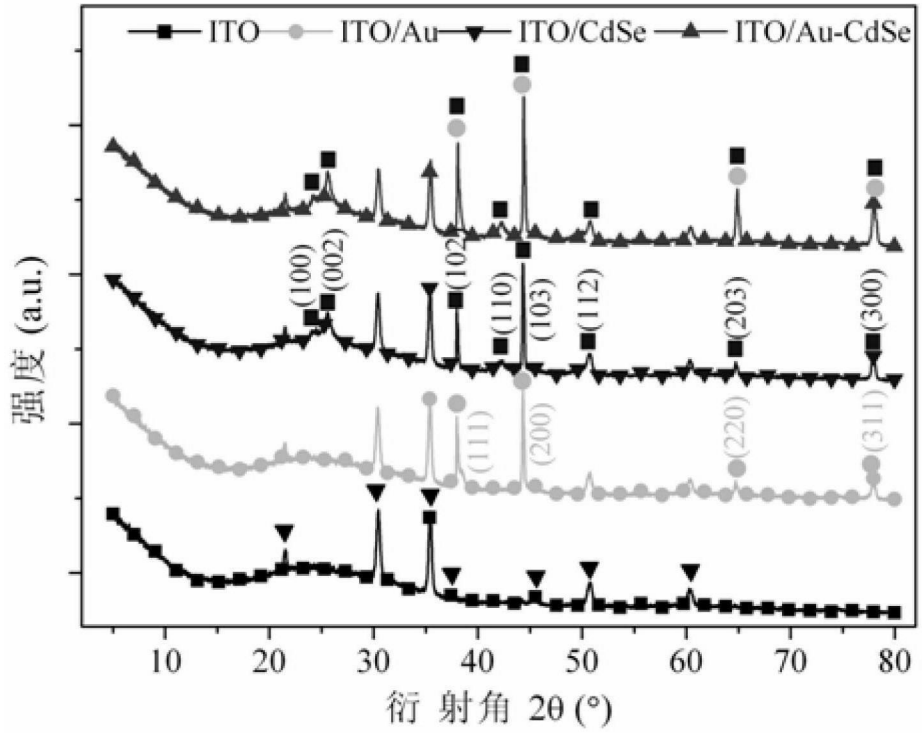

ITO
ITO/Au
ITO/CdSe
ITO/Au-CdSe
(100)
(002)
(102)
(110)
(103)
(112)
(203)
(300)
(111)
(200)
(220)
(311)
强度 (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
衍 射角 2θ (°)

图 9

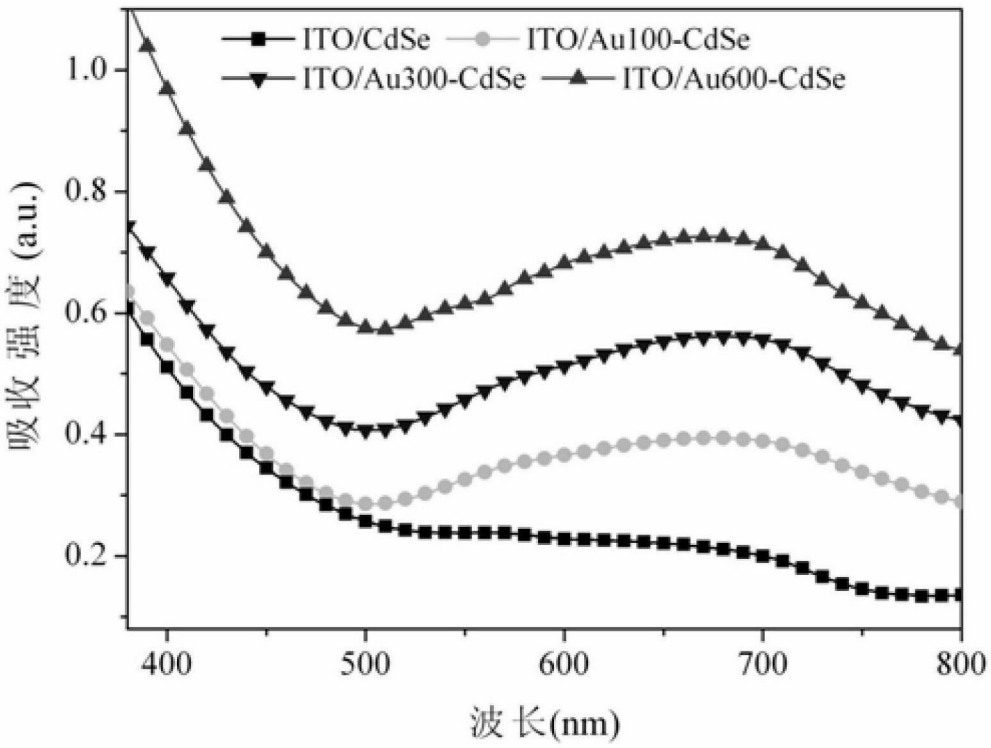

ITO/CdSe
ITO/Au100-CdSe
ITO/Au300-CdSe
ITO/Au600-CdSe
吸收强度 (a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
400
500
600
700
800
波长(nm)

图 10

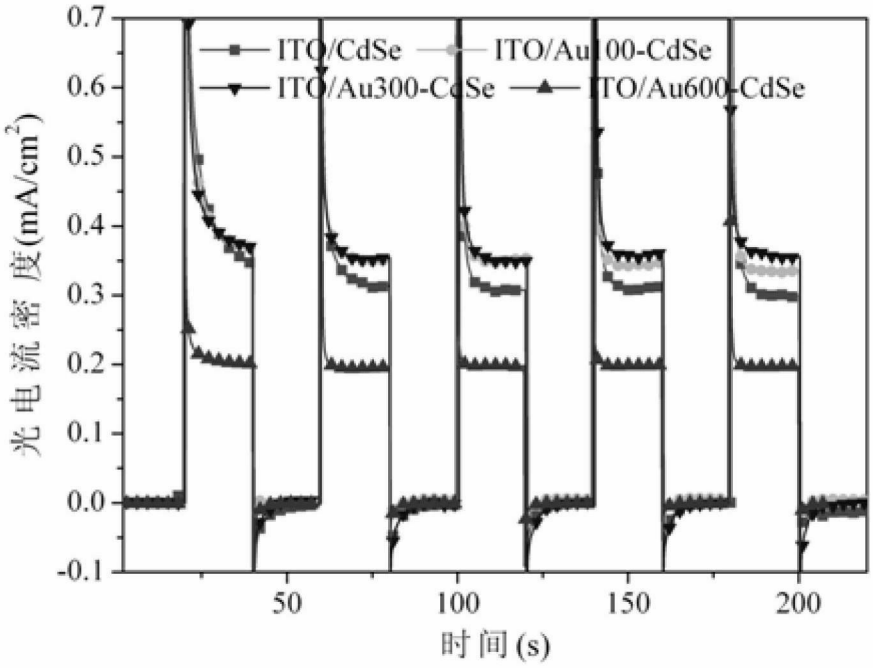

ITO/CdSe
ITO/Au100-CdSe
ITO/Au300-CdSe
ITO/Au600-CdSe
光电流密度(mA/cm²)
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
50
100
150
200
时间 (s)

图 11

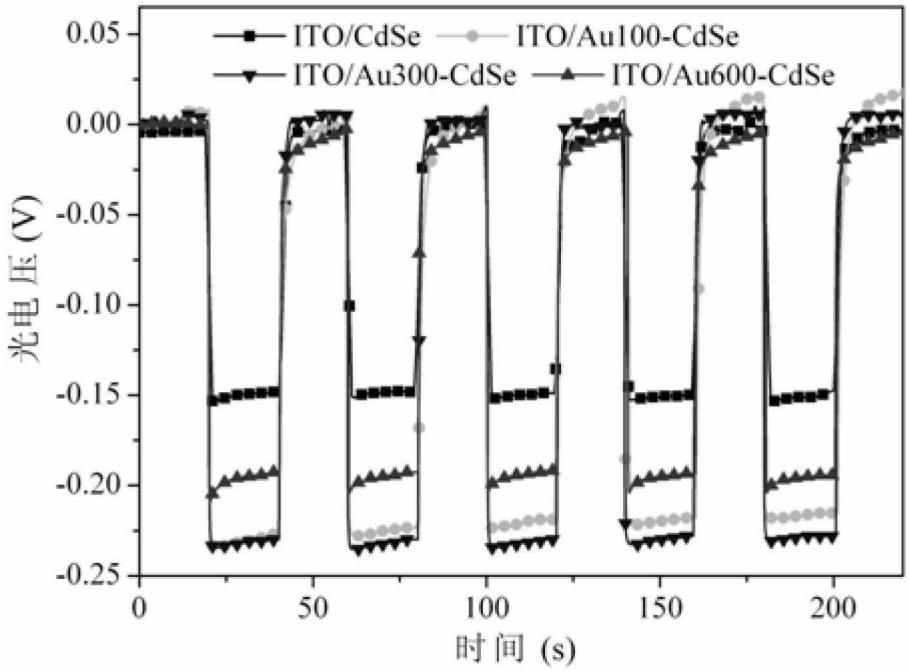

ITO/CdSe
ITO/Au100-CdSe
ITO/Au300-CdSe
ITO/Au600-CdSe
光电压 (V)
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
-0.25
0
50
100
150
200
时间 (s)

图 12

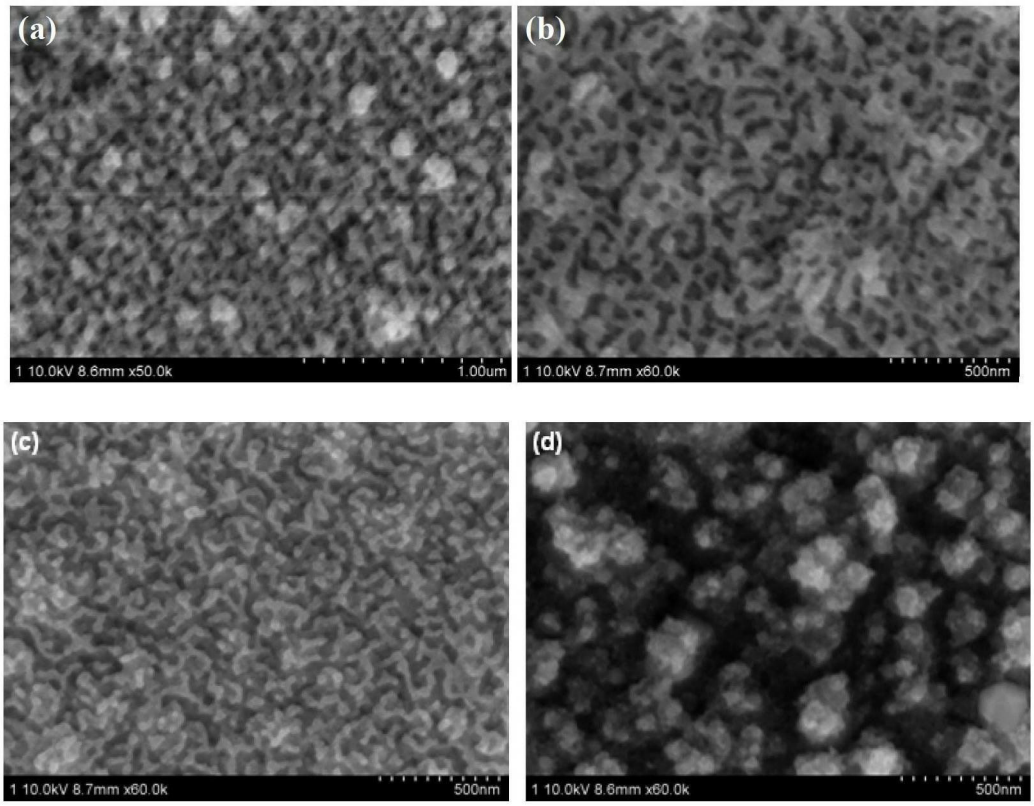

(a)
1 10.0kV 8.6mm x50.0k 1.00um
(b)
1 10.0kV 8.7mm x60.0k 500nm
(c)
1 10.0kV 8.7mm x60.0k 500nm
(d)
1 10.0kV 8.6mm x60.0k 500nm

图 13

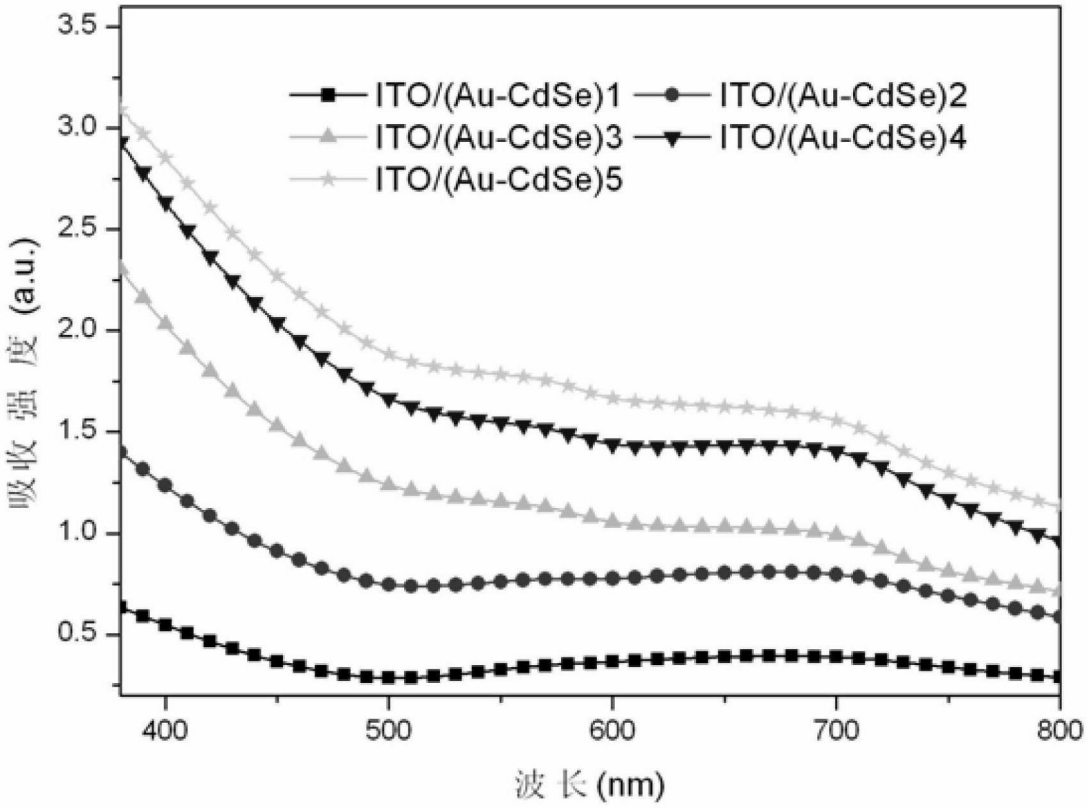

ITO/(Au-CdSe)1
ITO/(Au-CdSe)2
ITO/(Au-CdSe)3
ITO/(Au-CdSe)4
ITO/(Au-CdSe)5
吸收强度 (a.u.)
波长 (nm)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
400
500
600
700
800

图 14

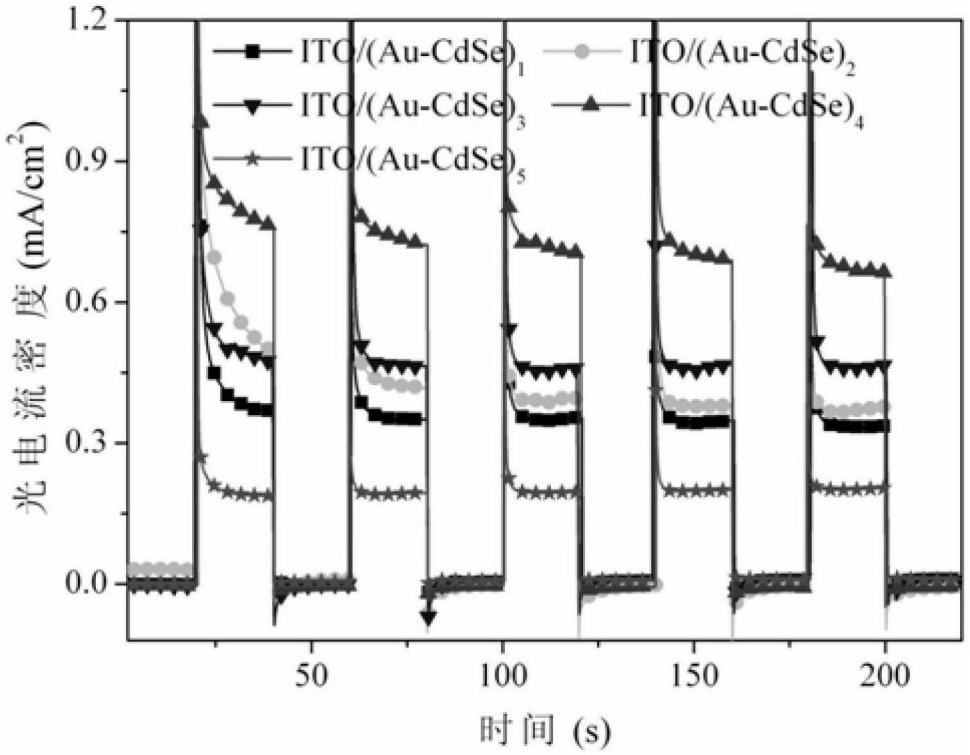

ITO/(Au-CdSe)1
ITO/(Au-CdSe)2
ITO/(Au-CdSe)3
ITO/(Au-CdSe)4
ITO/(Au-CdSe)5
光电流密度 (mA/cm2)
时间 (s)
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
50
100
150
200

图 15

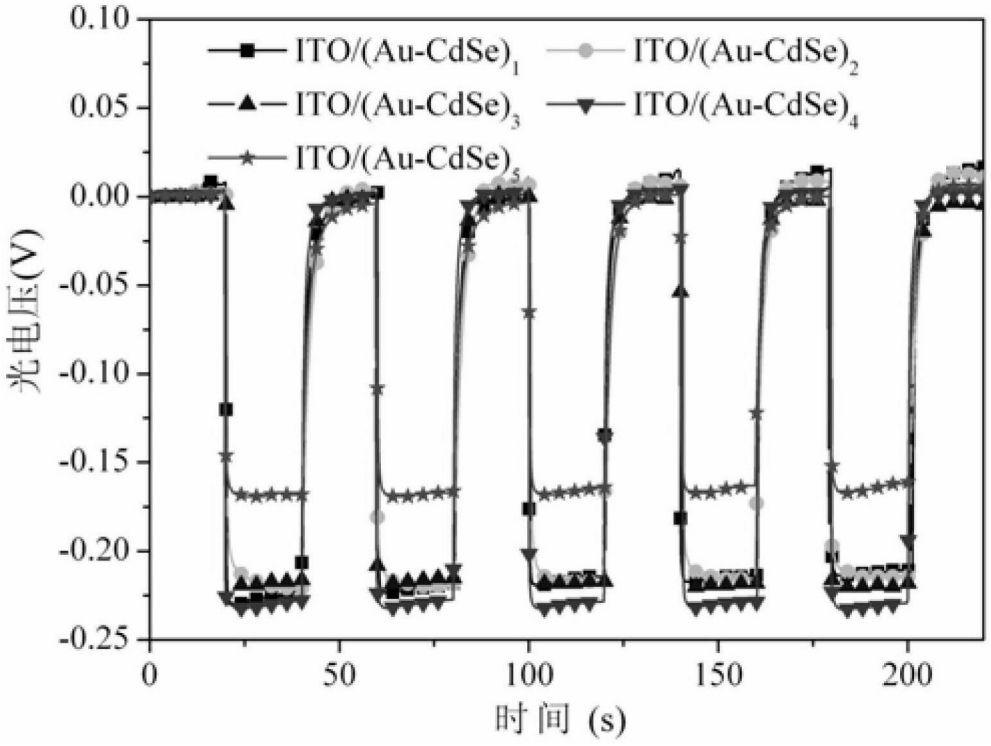

0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
-0.25
光电压(V)
0
50
100
150
200
时间 (s)
ITO/(Au-CdSe)1
ITO/(Au-CdSe)2
ITO/(Au-CdSe)3
ITO/(Au-CdSe)4
ITO/(Au-CdSe)5

图 16