

分级微纳结构 ZnO 空心球的制备及其光电转换性能

王湘艳^{1,3,4} 王治强^{1,2,4} 田汉民^{1,3,4} 张继远^{1,2,4} 于涛^{*,1,2,4} 于振涛^{1,3,4} 邹志刚^{1,2,4}

(¹ 南京大学环境材料与再生能源研究中心, 南京 210093)

(² 南京大学物理系, 南京 210093)

(³ 南京大学材料科学与工程系, 南京 210093)

(⁴ 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以醋酸锌为锌源, 二甘醇为溶剂, 通过一种改进的溶剂热法制备出具有分级微纳结构的 ZnO 空心球。X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微术(SEM), N₂ 吸附脱附等表征结果显示此 ZnO 材料的初级结构为纳米颗粒, 次级结构为该纳米颗粒构筑的微米级多分散小球。聚焦离子束(FIB)切割实验表明, 小球内部为中空结构。这种新颖的复合结构应用于染料敏化太阳电池(DSSC)领域, 有两大优势: 其初级结构提供了大的比表面以吸附更多染料分子, 同时其次级结构和孔结构可以起到光散射中心的作用, 提高光的利用率, 从而最终提高了电池的光电转换效率。

关键词: 氧化锌; 分级结构; 空心球; 染料敏化太阳电池

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1893-05

Preparation of Hollow ZnO Spheres with Hierarchical Micro/Nano Architectures and Photoelectric Conversion Property

WANG Xiang-Yan^{1,3,4} WANG Zhi-Qiang^{1,2,4} TIAN Han-Min^{1,3,4}

ZHANG Ji-Yuan^{1,2,4} YU Tao^{*,1,2,4} YU Zhen-Tao^{1,3,4} ZOU Zhi-Gang^{1,2,4}

(¹Eco-materials and Renewable Energy Research Center, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

(³Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(⁴National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Hollow ZnO spheres with hierarchical micro/nanoarchitectures were prepared by a modified solvothermal method using zinc acetate as zinc source and diethylene glycol as solvent. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and N₂ adsorption-desorption show that they are polydisperse microspheres consisting of many primary nanoparticles. Hollow structures can be observed when a sphere is split by focused ion beam (FIB). The application of this novel complex architecture to dye-sensitized solar cell (DSSC) leads to two benefits: the secondary structures can function as light scattering centers, while primary structures provide large surface area.

Key words: zinc oxide; hierarchical architectures; hollow spheres; dye-sensitized solar cell

收稿日期: 2009-07-15。收修改稿日期: 2009-08-28。

国家自然科学基金(No.10874077, 50732004), 江苏省自然科学基金(No.BK2008252)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yutao@nju.edu.cn; 会员登记号: S02P210267M。

第一作者: 王湘艳, 女, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能化材料的构筑与应用。

0 引言

作为解决能源危机和环境污染的焦点,太阳能光伏转换近年来越来越受到各国政府的重视。目前市场上成熟的,得到广泛应用的主要是硅基太阳能电池,但是其生产工艺复杂,材料价格昂贵。染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cell,简称 DSSC)彻底摒弃了传统硅太阳能电池工艺,另辟蹊径成为廉价太阳能电池的新宠^[1-7]。

半导体电极是 DSSC 的核心部分。一个好的半导体电极应满足以下 4 个条件:(a) 必须具有足够大的比表面积,从而能够吸附大量的染料;(b) 纳米多孔薄膜吸附染料的方式必须保证电子能有效地注入薄膜的导电;(c) 电子在薄膜中有较快的传输速度,从而减少薄膜中电子和电解质的复合;(d) 光子在薄膜中有较大的光程,减少反射和透射损失。为了提高半导体薄膜电极的性能,人们对其进行了很多研究,主要包括表面化学改性^[8,9],离子掺杂^[10-12],复合其它氧化物薄膜^[13-15],形貌设计^[16-21]等。

在改善薄膜对光子的吸收性能方面,通常的措施有:在纳米晶层上面再涂布一层大颗粒散射层^[22,23];在纳米晶颗粒中掺入大尺寸的颗粒^[24]或在纳米晶薄膜中构筑大尺寸的孔洞^[25-27]担当散射中心等。这些方法虽然有助于增加光的散射,加强光子吸收,但却是以牺牲薄膜的比表面积或薄膜与基底的机械强度为代价的。例如当大尺寸的颗粒取代一部分纳米晶颗粒时,由于大颗粒的比表面积远小于纳米晶颗粒的表面积,这将大大减少吸附的染料量,从而影响产生的电子数,最终制约了太阳能电池的光电转换效率。基于以上研究,我们采用溶剂热法制备出一种具有分级微纳结构的 ZnO 空心球,并将其引入到 DSSC 工作电极中,利用大尺寸次级形貌和孔洞的双重散射作用,在不影响染料吸附的情况下增加入射光在薄膜电极中的传输路径,提高光的利用率,从而提高 DSSC 的光电转换效率。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,上海美兴化工股份有限公司),无水碳酸钠(Na_2CO_3 , 分析纯,南京化学试剂有限公司)二甘醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 化学纯,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯,南京化学

试剂有限公司),N719 染料(瑞士 Solaronix 公司),掺氟 SnO_2 导电玻璃(FTO, 美国)和去离子水。

1.2 样品的制备

将 18 mmol 醋酸锌加入到 60 mL 二甘醇中先在水浴 80 °C 下磁力搅拌数小时至全部溶解,由于二甘醇有很强的吸湿性,搅拌过程中注意瓶子的密封,然后将其转入聚四氟乙烯内胆的高压釜中,160 °C 下反应 8 h。待自然冷却至室温后,离心分离,用去离子水、乙醇反复洗涤,最后放入 70 °C 的烘箱烘干,即得到最终产物。

用来做比较的 ZnO 纳米颗粒样品通过沉淀法制备^[28]。将等物质的量浓度($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的醋酸锌溶液和碳酸钠溶液在快速搅拌下混合,而后继续搅拌 1 h,过滤分离出沉淀,先用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀氨水洗涤,再用无水乙醇洗涤,最后 60 °C 下烘干,350 °C 焙烧 1 h 即可。

1.3 样品的表征

利用日本理学公司 Rigaku Ultima III 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),射线管电压为 40 kV,管电流 40 mA。扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.05° 。用德国 LEO 公司的 LEO-1530VP 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌和结构。在美国 Micrometrics 公司的 Tri-Star 3000 型全自动比表面和孔径分析仪上进行 N_2 吸附-脱附实验,样品的 BET 比表面积由 BET 曲线的线性部分($P/P_0 = 0.1 \sim 0.25$)得出,孔容、孔径及孔径分布通过 BJH 方法计算。微球的内部结构通过 FEI 公司的 Strata FIB 201 聚焦离子束微加工系统进行研究,离子束的电压为 30 kV,样品用乙醇超声分散后滴加在导电玻璃上。

1.4 样品的性能测试

为测试样品的光电转换性能,首先将其制成薄膜电极^[29]:取 0.8 g 上述 ZnO 粉体于 5 mL 乙醇中,超声分散制备成浆料,然后采用涂布的方法在预先经过 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiCl_4 溶液处理的 FTO 玻璃上涂覆一层薄膜,晾干后,直接放入马沸炉中于 350 °C 下焙烧 1 h,待冷却至 80 °C 时趁热放入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 N719 乙醇溶液中避光浸泡 2 h,取出用乙醇冲洗掉多余染料即得 DSSC 工作电极。将其与镀铂的硅片对电极组装在一起,中间填充电解质($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiI, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2 , $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBP(4-叔丁基吡啶)和 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMPII(二甲基-3-丙基咪唑碘)的 3-甲氧基丙腈溶液)即可进行 $I-V$ 测试。测试系统基

于 KEITHLEY 236 数据源表平台,光源采用 Oriel 150 W 太阳光模拟器 (92251A-1000, 美国 Newport 公司),光强用标准 Si 电池(91150, 美国 Newport 公司)进行标定。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相表征

图 1 是分级结构 ZnO 空心球的 XRD 图。参照粉末衍射标准联合会(JCPDS)的粉末衍射卡片,可以发现其所有衍射峰与六方晶系纤锌矿结构的 ZnO (PDF No.36-1451)的衍射峰一一对应,而且各峰的衍射相对强度也类似。图中没有观察到其他杂质峰的存在,说明在该实验条件下,醋酸锌已经完全转化为 ZnO。

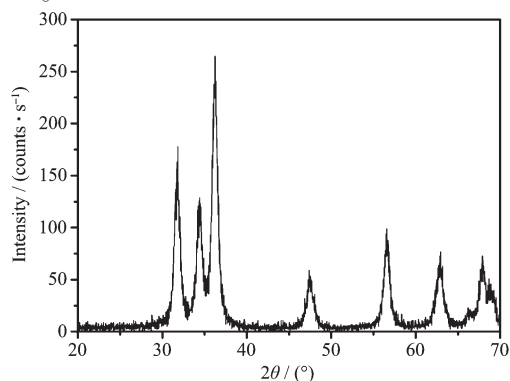


图 1 分级结构 ZnO 空心球的 XRD 图

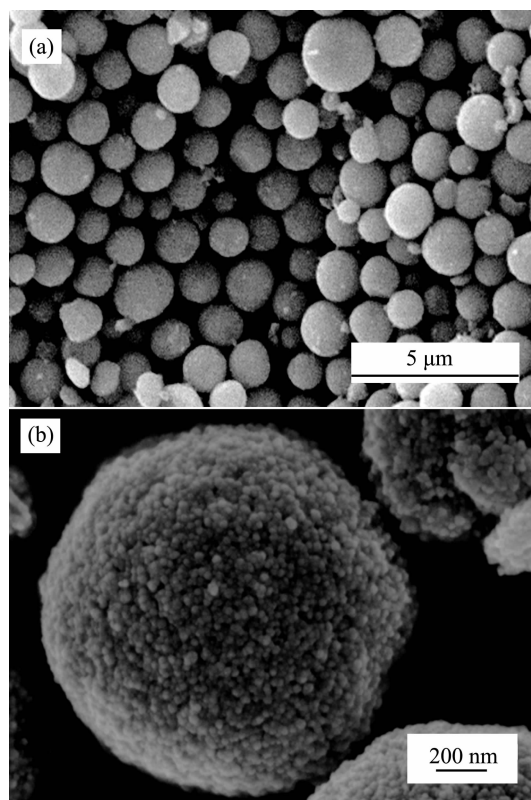
Fig.1 XRD pattern of the hollow ZnO spheres with hierarchical architectures

2.2 样品的结构表征

图 2 是所制 ZnO 样品的低倍数和高倍数 SEM 照片。从低倍数 SEM 照片可以看到,样品为多分散的规则小球,球体表面光滑,直径大约为 500 nm~2 μm ,尺寸分布较宽。进一步放大观察其表面,可以发现每个微球实际上由许多粒径在 25 nm 左右的纳米粒子堆积而成,形成一种分级微纳复合结构。

样品的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布,如图 3 所示。样品在相对压力 0.5~0.9 范围内出现明显的滞后环,表明样品中存在着孔结构。孔径分布图显示该样品的孔径分布较窄,其平均孔径为 5.2 nm。这些孔应该是来自球体内部颗粒之间的有效堆积。样品的比表面达到 $36.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

通过用 FIB 对单个小球进行切割观察其内部结构(图 4),还可以发现小球内部不是实心的,而是不规则的星形空洞。任意挑选被切割的小球,都能发现类似的孔洞,说明这种结构不是特例。



(a) Low magnification image; (b) High magnification image

图 2 分级结构 ZnO 空心球的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the hollow ZnO spheres with hierarchical architectures

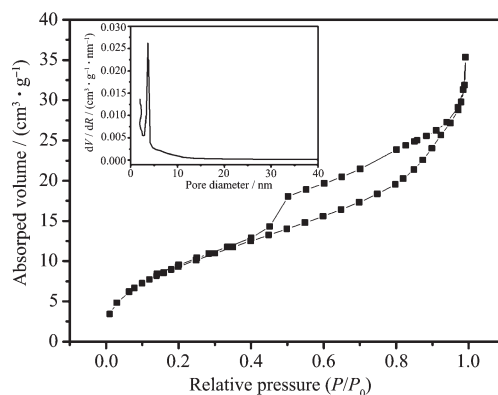


图 3 分级结构 ZnO 空心球的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布图

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (inset) of the hollow ZnO spheres with hierarchical architectures

2.3 样品的光电转换性能测试

用上述 ZnO 空心球材料制备的 DSSC 的 $I-V$ 特性曲线如图 5 所示,并将其与 ZnO 纳米颗粒基 DSSC 进行了对比。从图 5 可以看到,2 个电池的开路电压基本差不多,约为 0.5 V,但是短路电流密

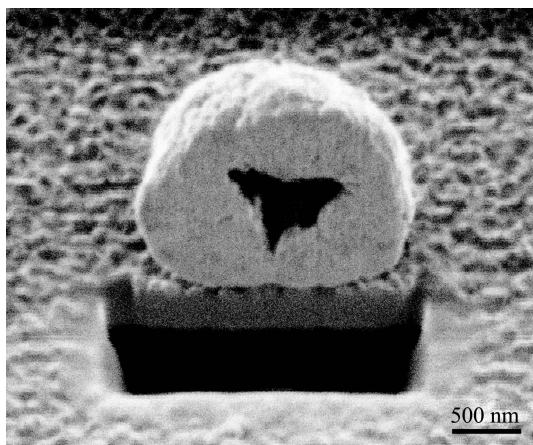


图 4 对一个 ZnO 小球进行切割的 FIB-SEM 截面图

Fig.4 FIB-SEM cross-section through a ZnO sphere

度差别很大,空心球基 DSSC 的短路电流密度为 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相比颗粒基 DSSC 的 $4.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 有 28% 的提高。相应的光电转换效率也大大提高(空心球基 DSSC:1.6%; 颗粒基 DSSC:0.9%)。通常短路电流密度主要由光捕获效率、电子注入效率、电子收集效率三者决定^[30,31]。在这里分析其原因,短路电流密度的提高应该是分级微纳结构空心球这种新的构造影响了光捕获效率造成的,具体如下:

(1) 分级微纳结构空心球自身具有多孔结构,它能提供更多的表面用于吸附染料,增加对光的捕获。

(2) 亚微米,微米级的二级形貌如同通常电池制备工艺中加入的大尺寸颗粒^[24],还能增强对光的散射;球体中心的孔洞也如同在纳米晶薄膜中构筑的大尺寸孔洞^[25,26]散射中心,这些都能增加光子在薄膜内的传输路径,减少透射和反射损失,从而提高了光的利用率。

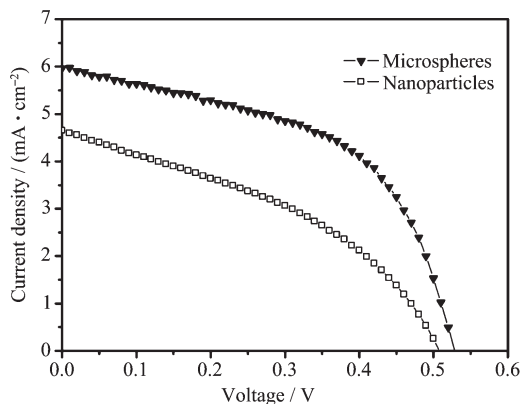


图 5 分级结构 ZnO 空心球与纳米颗粒制备的 DSSC 的 I-V 曲线对比

Fig.5 I-V curves of the DSSC using hollow ZnO spheres with hierarchical architectures and nanoparticles

3 结 论

具有分级微纳结构的 ZnO 空心球可以通过一种改进的溶剂热方法成功制备。它以纳米级颗粒为基本单元,次级结构为微米级多分散小球,中心还具有孔洞。在 DSSC 工作电极中引入这种结构的 ZnO 材料,有利于在不减少染料吸附的情况下增加入射光在薄膜电极中的传输路径,提高光的利用率,从而提高 DSSC 的光电转换效率。与引入大颗粒,高分子造孔剂相比,用具有分级微纳结构的 ZnO 空心球来制备电池还可简化染料敏化太阳能电池的制备工序。

参考文献:

- [1] Oregan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737~740
- [2] Gratzel M. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**,**164**:3~14
- [3] Wang P, Wenger B, Humphry-Baker R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:6850~6856
- [4] Tian H M, Zhang X B, Yuan S K, et al. *Sol. Energy*, **2009**, **83**:715~720
- [5] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):1~14
- [6] LI Shu-Quan(李树全), LIN Jian-Ming(林建明), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):60~64
- [7] ZHANG Li(张力), SUN Yue-Ming(孙岳明). *Chinese Chem. Industry Times(Huagong Shikan)*, **2008**,**22**(10):59~63
- [8] Wang Z S, Huang C H, Huang Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:678~682
- [9] Shin Y J, Lee J H, Park J H, et al. *Chem. Lett.*, **2007**,**36**: 1506~1507
- [10] Ma T L, Akiyama M, Abe E, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:2543~2547
- [11] Ko K H, Lee Y C, Jung Y J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **283**:482~487
- [12] Kim C, Kim K S, Kim H Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**: 5809~5814
- [13] Tennakone K, Senadeera G K R, Perera V P S, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:2474~2477
- [14] Wu S J, Han H W, Tai Q D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **92**:122106
- [15] Plank N O V, Snaith H J, Ducati C, et al. *Nanotechnology*, **2008**,**19**:465603
- [16] Hu L H, Dai S Y, Weng J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**:358~362

- [17]Jiang C Y, Sun X W, Lo G Q, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **90**:263501
- [18]WANG Yu-Qiao(王育乔), SUN Yue-Ming(孙岳明), DAI Yun-Qian(代云茜), et al. *Chinese J. Southeast Univ. (Dongnan Daxue Xuebao)*, **2008**,**38**(1):162~165
- [19]Seow Z L S, Wong A S W, Thavasi V, et al. *Nanotechnology*, **2009**,**20**:045604
- [20]Chen W, Zhang H F, Hsing I M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**:1057~1060
- [21]Xu C, Wang X D, Wang Z L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**: 5866~5872
- [22]Ito S, Chen P, Comte P, et al. *Prog. Photovolt.*, **2007**,**15**:603 ~612
- [23]ZHANG Xiu-Kun(张秀坤), WU Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):2002~2006
- [24]Koo H J, Kim Y J, Lee Y H, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**: 195~199
- [25]Hore S, Nitz P, Vetter C, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:2011 ~2013
- [26]Tian Z P, Tian H M, Wang X Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**94**:031905
- [27]LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei(杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1965~1969
- [28]ZHANG Xian-Xi(张宪玺), WANG Xiao-Juan(王晓娟), ZHAI Guan-Jie(翟冠杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(10):1037~1041
- [29]Zhang Y Z, Wu L H, Liu Y P, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2009**,**42**:085105
- [30]Zhang Q F, Chou T P, Russo B, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,**47**:2402~2406
- [31]Kang S H, Choi S H, Kang M S, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**:54~58