

氧化锌纳米棒微结构光电极的制备

管 杰^{1,2,4} 王湘艳^{1,3,4} 田志鹏^{1,2,4} 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: 通过两步法, 即首先热分解醋酸锌制备氧化锌晶种层, 在晶种的诱导下, 再采用低温水热法在氟掺杂的 SnO₂ 导电玻璃 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 基底导电面上成功制备出高取向性的氧化锌纳米棒阵列光电极。系统研究了前驱液浓度、溶液 pH 值、反应时间等实验条件对光电极微结构的影响。实验结果表明在一定变化范围内, 随着前驱液浓度和溶液 pH 值的增大, 纳米棒的直径增大; 随着反应时间的延长, 纳米棒的长度增长。将氧化锌纳米棒阵列薄膜制作成染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 的光电极, 并对电池的 *I-V* 特性进行了表征。

关键词: 氧化锌; 纳米棒; 水溶液法; 光电极

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2036-04

Preparation of Microstructured ZnO Nanorod Photoelectrode

GUAN Jie^{1,2,4} WANG Xiang-Yan^{1,3,4} TIAN Zhi-Peng^{1,2,4} ZHANG Ji-Yuan^{1,2,4}

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

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

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

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

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

Abstract: Highly oriented nanorod arrays of ZnO were grown by the hydrothermal method at low temperature on the conductive side of the FTO (fluorine-doped tin oxide) where ZnO seeds had been fabricated by the decomposition of Zn(Ac)₂. The effects of the reaction conditions such as solution concentration, pH value and reaction time upon the microstructures of the nanorod arrays were studied. The results show that the diameter of nanorods increases with the increase in solution concentration and pH value, respectively. The length of nanorods increases as reaction time increases. The films of ZnO nanorod arrays were used and characterized as the photoelectrode of DSSC (dye sensitized solar cells).

Key words: ZnO; nanorod; aqueous solution method; photoelectrode

收稿日期: 2009-07-14。收修改稿日期: 2009-08-31。

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: 管 杰, 男, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 凝聚态材料物理。

0 引 言

氧化锌(ZnO)作为一种重要的光电半导体材料,具有较宽的禁带宽度、较大的激子束缚能,并具有优良的压电特性、热电特性、光电响应特性等,一直受到人们广泛的关注。ZnO 材料在紫外激光器、光波导器件、发光元件、表面声波元件、太阳电池窗口材料、压敏电阻、气体传感器及光催化降解有害有机污染物等方面有着广泛的用途^[1-9]。

一维纳米结构氧化物因其特殊的量子尺寸效应、界面效应和量子限制效应,在磁、光、力等方面具备了体材料所不具备的许多优异性能,各种氧化物纳米线的制备和性能研究已成为当今材料领域研究的热点。目前制备 ZnO 一维纳米结构的工艺方法主要有金属有机化学气相沉积法(MOCVD)^[10,11]、热蒸发法^[12]、磁控反应溅射法^[13]、脉冲激光沉积法(PLD)^[14]、分子束外延法(MBE)^[15]、溶胶-凝胶法^[16]、阳极氧化铝模板法^[17]、电化学沉积法^[18,19]、水热法^[20-24]等等。其中水热法以其原料易得、化学组成控制准确、设备简单以及工业化成本较低等特点成为制备一维 ZnO 纳米结构的理想方法之一。

本工作主要采取两步生长的方法,即首先在氟掺杂的 SnO₂ 导电玻璃(fluorine-doped tin oxide, FTO)基底导电面上制备 ZnO 晶种层,然后在此基础上制备了 ZnO 一维纳米阵列,讨论了溶液浓度、溶液 pH 值、反应时间等实验条件对生长的 ZnO 阵列的影响。对得到的样品的形貌和结构用扫描电子显微镜(SEM)进行观察。样品的晶体结构用 X 射线衍射(XRD)表征。最后初步尝试了其作为染料敏化太阳电池光电极的应用。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验所用原料与试剂包括:醋酸锌(ZnAc₂·2H₂O 上海美兴化工股份有限公司),氯化锌(ZnCl₂(A.R.)上海振欣试剂厂),氨水(NH₃·H₂O 南京化学试剂有限公司),无水乙醇(C₂H₅OH 南京化学试剂有限公司),N719 染料(瑞士 Solaronix 公司),FTO 玻璃(美国)和去离子水。

1.2 ZnO 晶种的制备

实验采用的基底是 FTO 玻璃,先后用酸、碱和纯水超声清洗干净。由于直接在 FTO 表面上生长 ZnO 薄膜比较困难,故在 FTO 表面先制一层 ZnO

晶种。

采用醋酸锌热分解的方法来制备 ZnO 晶种。将基底浸泡在 0.005 mol·L⁻¹ 的醋酸锌的乙醇溶液中 10 s 左右后取出用无水乙醇冲洗,之后再用氮气吹干。如此重复 3~5 次。然后将基底在空气中加热至 350 °C 并保持 20 min,使醋酸锌分解为 ZnO 从而达到制得 ZnO 晶种的目的。

1.3 ZnO 纳米棒的制备

在配制好的 0.1 mol·L⁻¹ 的氯化锌溶液中滴加氨水,至溶液刚好再次澄清(此时溶液 pH 值约为 10.4)。将配好的溶液加入 30 mL 的高压釜中(约 20 mL),然后将制有晶种的基底放其中。在 95 °C 烘箱中反应 2 h 后取出,刮去反面及侧面的生成物,便得到在 FTO 导电面生长出来的一层 ZnO 纳米棒阵列薄膜。

1.4 染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)的制备

将样品放入 80 °C 烘箱中烘干后浸入 0.5 mmol·L⁻¹ 的 N719 无水乙醇溶液,避光浸泡 1.5 h。以此 ZnO 纳米棒薄膜为工作电极,使用 0.1 mol·L⁻¹ LiI, 0.6 mol·L⁻¹ PMII (1-甲基-3-丙基咪唑碘),0.05 mol·L⁻¹ I₂ 和 0.45 mol·L⁻¹ NMBI(N-甲基苯并咪唑)的乙腈溶液为电解质,以镀铂的硅片为对电极构成完整的 DSSC。

1.5 测试与表征

样品的广角 X 射线衍射测试在理学 Rigaku Ultima III 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶 K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),射线管电压为 40 kV,管电流 40 mA。扫描速度为 10°·min⁻¹,步长 0.05°,扫描范围为 20°~70°。显微形貌在德国 LEO 公司的 LEO-1530VP 扫描电子显微镜上进行观察。DSSC 光电转换效率的测试采用南京大学环境材料与再生能源研究中心自行研制的 DSSC I-V 测试系统,该测试系统基于 KEITHLEY 236 数据源表平台,光源采用 Oriel 150W 太阳光模拟器(92251A-1000,美国 Newport 公司),光强标定采用标准 Si 电池(91150,美国 Newport 公司)。

2 结果与讨论

所有样品显示出近乎相同的 XRD 图,图 1 为典型的 ZnO 纳米棒 XRD 图,其对应 ZnO 六角纤锌矿结构。不过与粉末标准衍射图(PDF No.36-1451)相比,除了(002)面的衍射峰外,其他晶面的衍射峰都

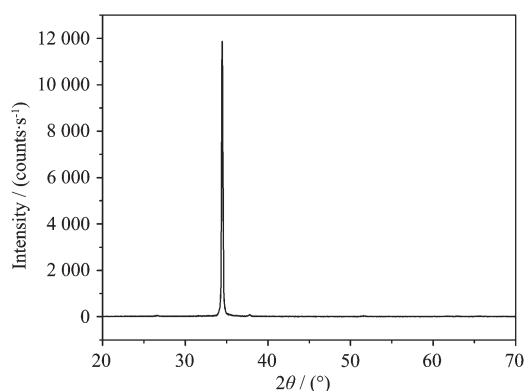


图 1 ZnO 纳米棒薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the ZnO nanorod arrays

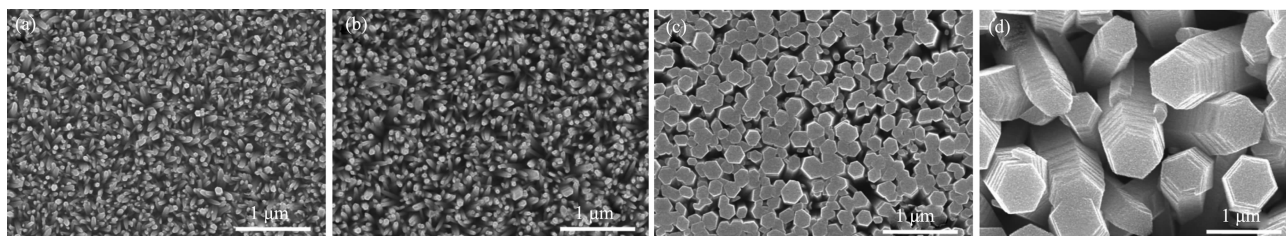
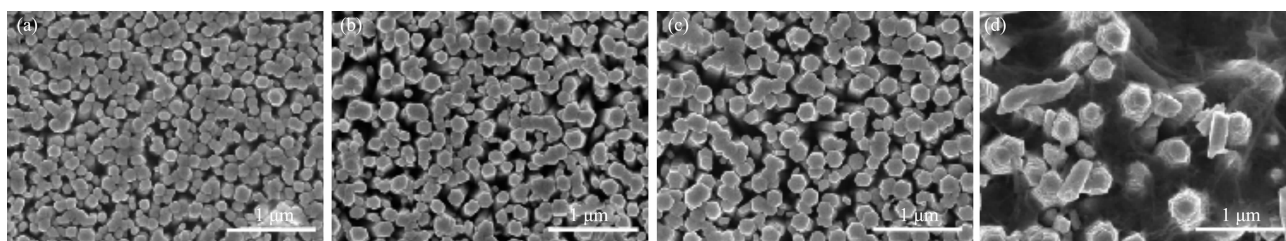
(a) 0.02 mol·L⁻¹; (b) 0.05 mol·L⁻¹; (c) 0.1 mol·L⁻¹; (d) 0.2 mol·L⁻¹

图 2 不同氯化锌浓度溶液得到的 ZnO 纳米棒的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of ZnO nanorod arrays at different solution concentrations of ZnCl₂

2.2 溶液 pH 值的影响

溶液 pH 值对 ZnO 纳米棒的生长有着重要的影响, pH 过小或过大在基底上都长不出薄膜, 溶液 pH 值大约在 10 左右时能够长出较为均匀平整的薄膜。图 3 是氯化锌浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 时, 溶液 pH 值分别



(a) 10.0; (b) 10.2; (c) 10.5; (d) 10.6

图 3 不同 pH 值溶液得到的 ZnO 纳米棒的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of ZnO nanorod arrays with different solution pH values

2.3 ZnO 纳米棒 DSSC 的光电转化效率

DSSC 的光电转换效率的评价采用 Oriel 太阳光模拟器作为光源, 使用面积为 0.4 cm² 的掩模板测试, 得到的电池 *I-V* 特性曲线如图 4 所示。

分别为生长 1、2、3 h 得到的 ZnO 纳米棒阵列制成的工作电极。从图中可以明显看到, 电池的开路电压基本上没有大的变化, 均在 0.6 V 左右, 而短路

消失了, 这表明我们制备的 ZnO 纳米棒具有高度的取向性, 沿(002)晶面择优生长, 并且在大范围内绝大部分 ZnO 纳米棒都垂直于基底。

2.1 反应溶液中氯化锌浓度的影响

图 2 是用不同氯化锌浓度 (0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mol·L⁻¹) 的反应溶液生长得到的 ZnO 纳米棒的 SEM 图像。从图中可以看出纳米棒的直径随着浓度的增大而增大, 0.2 mol·L⁻¹ 的溶液得到的样品直径达到 600 nm。与 0.1、0.2 mol·L⁻¹ 的溶液得到的样品相比, 0.02、0.05 mol·L⁻¹ 的氯化锌水溶液得到的样品直径很小, 都在 50 nm 以下, 而且他们的顶端不平整, 呈细针尖形。

为 10.0、10.2、10.5 和 10.6 得到的薄膜的 SEM 图像。从图中可以看出 pH 值从 10.0 到 10.5 样品的直径随着 pH 值的增大略有变大, 当 pH 值为 10.6 时, 样品中间有溶解的迹象, 而且尖端呈塔状。而 pH 值到达 10.7 时, FTO 没有任何变化, 没有生长出 ZnO 薄膜。

电流随着生长时间的增加而显著增加, 相应的光电转换效率也显著增加。这主要是由于生长时间越长, 纳米棒也就越长, 就能提供更多的表面积吸附染料, 增加对光的吸收。

3 结 论

实验采取两步水热生长的方法在 FTO 导电玻

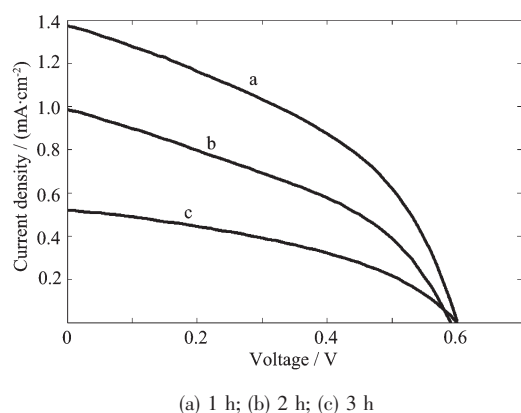


图 4 不同生长时间得到的 ZnO 纳米棒阵列制备的 DSSC 的 I - V 曲线

Fig.4 I - V curves of the DSSCs made from ZnO nanorod arrays at different growing times

璃基底上制备了沿 c 轴有高度取向性的 ZnO 纳米棒阵列;通过调节各种实验参数可以在 FTO 基底上制备了直径可调的 ZnO;最后测试了 ZnO 一维纳米阵列薄膜作为光电极制成的 DSSC 的光电性能。反应溶液浓度, 溶液 pH 值对 ZnO 纳米棒生长有着重要的影响,在一定变化范围内,随着前驱液浓度和溶液 pH 值的增大,纳米棒的直径增大。ZnO 一维纳米阵列应用于染料敏化太阳电池中表现出一定的潜力,目前最主要的制约因素是纳米阵列的厚度和比表面积。

参考文献:

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H N, et al. *Science*, **2001**,**292**: 1897~1899
- [2] Nadarajah A, Word R C, Meiss J, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**: 534~537
- [3] Li J, Zhao D X, Meng X Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:14685~14687
- [4] Rulhle S, Vugt L K V, Li H Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**: 119~123
- [5] Yang Y H, Chen X Y, Feng Y, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**: 3879~3883
- [6] Voss T, Svacha G T, Mazur E. *Nano Lett.*, **2007**,**7**:3675~3680
- [7] Fan Z Y, Lu J G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**:123510~123512
- [8] Shishiyau S T, Shishiyau T S, Lupan O I. *Sens. Actuators B Chem.*, **2005**,**107**:379~386
- [9] Pang S, Xie T F, Zhang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**: 18417~18422
- [10] Zhai T Y, Gu Z J, Zhong H Z, et al. *Crystal Growth & Design*, **2007**,**7**:488~491
- [11] ZHANG Xue-Chuan(张雪川), ZHANG Yue(张跃), YUAN Hong-Tao(袁洪涛), et al. *J. Synthetic Crystals (Rengong Jingti Xuebao)*, **2005**,**34**(6):972~976
- [12] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291**:1947~1949
- [13] Kang S W, Mohanta S K, Kim Y Y, et al. *Crystal Growth & Design*, **2008**,**8**:1458~1460
- [14] Morber J R, Ding Y, Haluska M S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:21672~21679
- [15] Heo Y W, Varadarajan V, Kaufman M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**:3046~3048
- [16] Wang X, Li Q W, Liu Z B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**24**: 4941~4943
- [17] Min L, Jason R D. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:2233~2237
- [18] Peulon S, Lincol D. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:864~874
- [19] YE Feng(叶锋), LI Jing-Jing(李晶晶), WANG Tong-Tao(王同涛), et al. *Electrochemistry(Dianhuaxue)*, **2008**,**14**(4): 394~397
- [20] LIU Zhi-Feng(刘志锋), YA Jing(雅菁), E Lei(鄂磊). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6): 995~999
- [21] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:4430~4431
- [22] Vayssieres L. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:464~466
- [23] Wang D B, Song C X. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:12697~12700
- [24] Tang Q, Zhou W J, Shen J M, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, **6**:712~713