

分级多孔结构 ZnO 微球的制备及其光电性能

蔡锋石^{*,1,2} 王 菁¹ 孙 悦¹ 袁志好^{1,2} 段月琴^{1,2}

(¹ 天津理工大学材料科学与工程学院纳米材料与技术研究中心, 天津 300384)

(² 显示材料与光电器件省部共建教育部重点实验室, 天津 300384)

摘要: 采用简单的低温化学溶液沉积方法制备了分级多孔 ZnO 微球。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、N₂ 吸附脱附以及紫外-可见分光光度计(UV-Vis)等对样品进行了表征。结果显示产物为分级多孔结构的 ZnO 微球, 由直径约 10~20 nm ZnO 颗粒组装而成, 比表面积为 40 m²·g⁻¹。把多孔 ZnO 微球用作染料敏化太阳能电池(DSCs)光阳极, 结果表明, 该光阳极在增强对入射光的散射作用的同时, 为染料分子的吸附提供了较大比表面积, 从而提高了 DSCs 的光伏性能。

关键词: ZnO; 分级多孔结构; 微球; 染料敏化太阳能电池; 光电性能

中图分类号: O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1116-05

Preparation and Optoelectronic Properties of Hierarchical Porous ZnO Microspheres

CAI Feng-Shi^{*,1,2} WANG Jing¹ SUN Yue¹ YUAN Zhi-Hao^{1,2} DUAN Yue-Qin^{1,2}

(¹Nanomaterials & Nanotechnology Research Center, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(²Key Laboratory of Display Materials & Photoelectric Devices(Tianjin University of Technology), Ministry of Education, Tianjin 300384, China)

Abstract: ZnO microspheres with hierarchical porous structures were fabricated via a simple low temperature chemical bath deposition method. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope(SEM), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption desorption and UV-Vis spectrophotometry (UV-Vis). Results show that the as-synthesized products are the hierarchical porous ZnO microspheres consisted of nanoparticles with the diameter of 10~20 nm, and have a surface area of 40 m²·g⁻¹. Dye-sensitized solar cells (DSCs) based on the ZnO porous microspheres exhibit improved photovoltaic performance compared with that of the ZnO nanoparticles due to the enlarged surface area and enhanced light-scattering capability.

Key words: zinc oxide; hierarchical porous structure; microsphere; dye-sensitized solar cells; optoelectronic property

0 引 言

染料敏化太阳能电池(DSCs)由于其性价比高受到了人们的广泛关注^[1-2]。光阳极作为 DSCs 的关键部分, 其光吸收性能的好坏直接影响到太阳电池的光电转换效率^[3]。目前, 改善和提高光阳极光吸收性

能的方法主要是通过增强光阳极半导体材料的比表面积来增加染料吸附^[4-7], 在纳米晶层上采用亚微米/微米级颗粒构建光散射层^[8-11]以及构筑大尺寸的孔洞^[12]作为散射中心等。

ZnO 作为一种重要的半导体材料, 因其具有优越的光电子性能, 形貌结构易于控制等特点, 在

收稿日期: 2010-11-29。收修改稿日期: 2011-01-20。

国家自然科学基金(No.20903073, 20671070); 教育部科学技术研究重点项目(No.207008); 天津市自然科学基金(No.09JCYBJC07000); 天津市高等学校科技发展基金(No.20080309)资助。

*通讯联系人。E-mail: Caifs@tjut.edu.cn

DSCs 的研究中备受关注^[13-15]。近年来,基于 ZnO 太阳能电池光阳极材料的研究主要集中在纳米颗粒、一维纳米材料(如纳米线、纳米管)、纳米片上^[16-19]。最近,对于能有效产生光散射作用的 ZnO 球已受到人们关注^[20-23],但往往由于球颗粒大影响了其比表面积而减少了染料的吸附量,从而影响了太阳能电池的光电性能。本文报道了采用简单的化学溶液沉积法制备出分级多孔 ZnO 微球以及它们在 DSCs 光阳极中的应用。结果表明,具有分级多孔结构的 ZnO 微球在增强入射光在光阳极中的散射作用的同时,提高了染料的吸附,从而显著提高了 DSCs 的光伏性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

硝酸锌(A.R.,天津大学科威公司),六次甲基四胺(A.R.,天津大学科威公司),柠檬酸钠(A.R.,天津市光复科技发展有限公司),无水碳酸钠(A.R.,天津大学科威公司),硫酸锌(A.R.,天津大学科威公司),无水乙醇(A.R.,天津市光复科技发展有限公司),N719 染料(瑞士 Solaronix 公司),掺氟 SnO₂ 导电玻璃(FTO,日本)。实验中的用水为去离子水。

1.2 多孔 ZnO 微球的制备与表征

多孔 ZnO 微球是通过简单的低温溶液沉积法制备的。首先配制 50 mL 0.025 mol·L⁻¹ 的硝酸锌和六次甲基四胺的混合溶液,然后边搅拌边缓慢滴加 40 mL 0.04 mol·L⁻¹ 的柠檬酸钠溶液,于 80 °C 恒温水浴 3 h。所得产物经离心分离,并用去离子水和无水乙醇多次洗涤后,在 60 °C 真空干燥 1 h,得到最终产物。另外,作为对比样品 ZnO 纳米颗粒按文献^[24]制备。在机械搅拌下把 20 mL 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 溶液缓慢滴入 20 mL 1 mol·L⁻¹ 的 ZnSO₄ 溶液中,在 80 °C 恒温水浴 1 h。经抽滤、去离子水洗涤以及干燥后,在 400 °C 焙烧即得到 ZnO 纳米颗粒。

采用日本理学公司 Rigaku D/Max-2500PC 型 X 衍射仪对样品进行物相分析,使用 Cu 靶 K α 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 射线靶电压为 40 kV, 靶电流 150 mA, 扫描步长 0.02°, 扫描范围 10°~80°。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌结构(加速电压为 10 kV),透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)测试采用日本 JEM-2100 型透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)。采用美国 Micromeritics ASAP 2010 型比表面和孔径分析仪进行 N₂ 吸附-脱附实验,分析前先

将样品在 300 °C 脱气 24 h,在 77 K 测定样品的吸附-脱附等温线。采用日本 JASCO V-550 型紫外-可见分光光度计对样品吸附染料前后的光吸收性能进行分析。

1.3 DSCs 电池的制备

ZnO 膜电极采用丝网印刷的方法把 ZnO 浆料(按质量分数 16% 的 ZnO、4% 的乙基纤维素和 80% 的松油醇混合而成)均匀地涂敷在导电玻璃(FTO)基底上,经 450 °C 烧结 30 min 获得厚度约 10 μm 的 ZnO 膜。随后将得到的 ZnO 膜在浓度为 0.3 mmol·L⁻¹ 的 N719 染料的乙醇溶液中浸泡 12 h,取出后用无水乙醇清洗,氮气吹干后待用。铂对电极是将 H₂PtCl₆ 溶液旋涂到导电玻璃的导电面上并于 380 °C 焙烧 30 min 而获得。然后,ZnO 膜电极和铂对电极间用 60 μm 厚的热熔膜作隔膜并注入电解液(0.6 mol·L⁻¹ 1,2-二甲基-3-丙基碘化咪唑(DMPImI), 0.1 mol·L⁻¹ LiI, 0.05 mol·L⁻¹ I₂, 0.1 mol·L⁻¹ 的异硫氰酸胍, 0.5 mol·L⁻¹ 的叔丁基吡啶的乙腈溶液),即构成类似三明治结构的染料敏化太阳电池。

1.4 光电性能测试

DSCs 的光伏性能是由太阳光模拟器(AM1.5, 100 mV·cm⁻², Oriel 91160~1000, 美国)和 Keithley 2400 数字源表来测试电流-电压(J-V)曲线。DSCs 的单色入射光光电转换效率(IPCE)是使用量子效率测量仪(QTest Station 1000DI, 美国)来测量。电池的有效光照面积均为 0.16 cm²。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

图 1 为 ZnO 产物的 XRD 图。所有的衍射峰都与六方晶系纤锌矿结构的 ZnO 标准衍射图(PDF No.

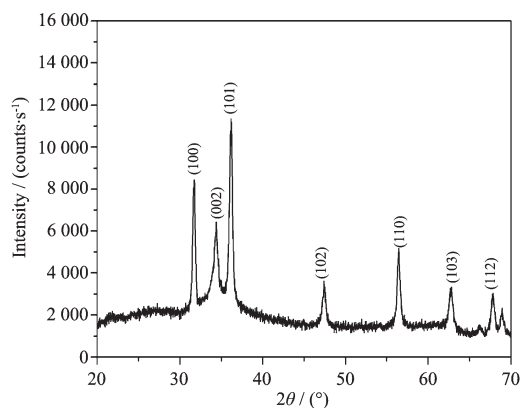


图1 多孔 ZnO 微球的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the porous ZnO microspheres

36-1451)一一对应。图中没有观察到其他杂质峰,说明产物为纯净的 ZnO。

图 2(a)是所制备样品的 SEM 图,从图中可以看到大部分 ZnO 为球形结构,直径为 500~650 nm,这些微球的表面粗糙。同时在微球之间构成了许多亚

微米级的孔隙,这对入射光具有较好的光散射作用^[2]。图 2(b)为样品进一步放大的 SEM 图,图中表明 ZnO 微球表面存在大量的孔。图 2 (c) 是对比样品 ZnO 纳米颗粒的 SEM 图,图中可见 ZnO 颗粒的直径约为 20 nm。

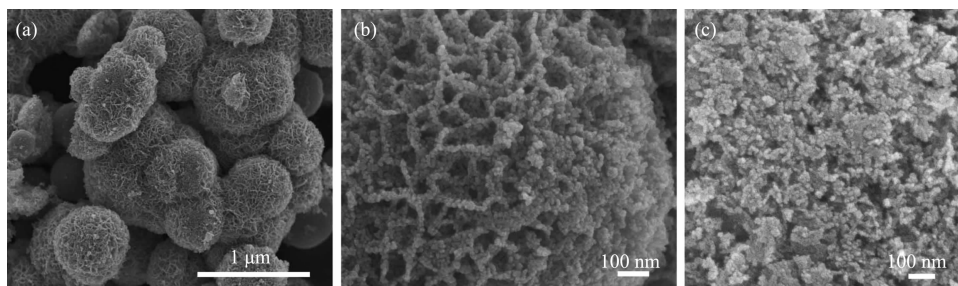


图 2 多孔 ZnO 微球(a,b)和 ZnO 颗粒(c)的 SEM 照片

Fig.2 Low (a) and high (b) magnification SEM images of porous ZnO microspheres;
(c) SEM image of ZnO Nanoparticles

为了进一步观察 ZnO 微球的微观结构,采用 TEM 和 HRTEM 对产物进行了表征,从图 3(a)可以看出,ZnO 微球的多孔结构是由大量粒径为 10~20 nm 的 ZnO 颗粒相互堆积而成,且孔的直径分布从几纳米到几十纳米。图 3(b)为产物的 HRTEM 图,可以清楚的看到 ZnO 颗粒构成的孔结构。这种多孔

结构有利于吸附更多染料,同时有助于微球间通过球表面 ZnO 纳米颗粒形成更有效的电子传输网络。

图 4 为氮气吸脱附等温线,在相对压力 $p/p_0=0.45\sim1.0$ 范围内出现明显滞后环,表明样品存在大量的孔结构。图 4 中的插图 BJH 孔径分布曲线显示纳米颗粒构筑单元呈现多级介孔结构。所制备的多孔 ZnO 微球样品比表面积为 $40\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,而作为对比的 ZnO 纳米颗粒的比表面积为 $31\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

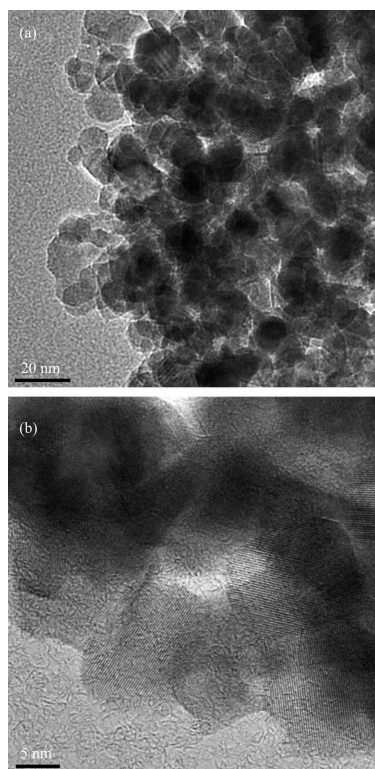


图 3 多孔 ZnO 微球的 TEM(a)和 HRTEM (b)照片

Fig.3 TEM(a) and HRTEM (b) images of porous ZnO microspheres

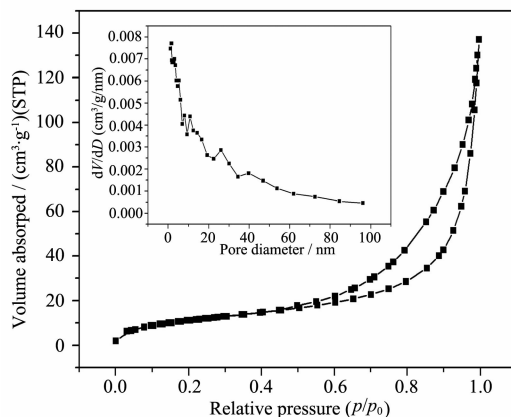


图 4 多孔 ZnO 微球的氮气吸脱附及孔径分布曲线

Fig.4 Nitrogen adsorption/desorption isotherm and (inset) Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution plot of the ZnO spheres

2.2 多孔 ZnO 微球的形成分析

根据实验结果,多孔 ZnO 微球的形成可能是由于柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$)的作用以及自组装生长过程。通常,硝酸锌和六次甲基四胺在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水热条件下反应生成纳米棒^[17]。然而,加入 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 后,由于

$C_6H_5O_7Na_3$ 中含有 $-COO^-$ 和 $-OH$ 基团,容易和 (001) 面上的 Zn^{2+} 进行键合^[25],从而抑制了 $ZnO(001)$ 面的生长,在静电力、极化作用和范德华力的作用下, ZnO 晶粒吸附到球形 ZnO 晶核的表面,并自组装形成多孔结构的微球。

2.3 光吸收性能

图 5 是多孔 ZnO 微球膜和 ZnO 纳米颗粒膜吸附 N719 染料前后的紫外可见吸收光谱。如图所示,没有吸附染料的 ZnO 膜电极在可见光区没有吸收峰,而吸附染料后的 ZnO 膜电极在 520 nm 处出现最大吸收峰,归属于 N719 染料的本征吸收峰。多孔 ZnO 微球膜在 350~700 nm 范围内的吸光度高于 ZnO 纳米颗粒膜的吸光度。这可归因于入射光在多孔结构内部以及微球间发生光散射,进一步提高了膜对入射光的吸收率。而染料/多孔 ZnO 微球的吸光度比染料/ ZnO 纳米颗粒的更强,这表明多孔 ZnO 球比 ZnO 颗粒吸附了更多的染料分子,同时在光散射的作用下,使染料更充分的吸收可见光。

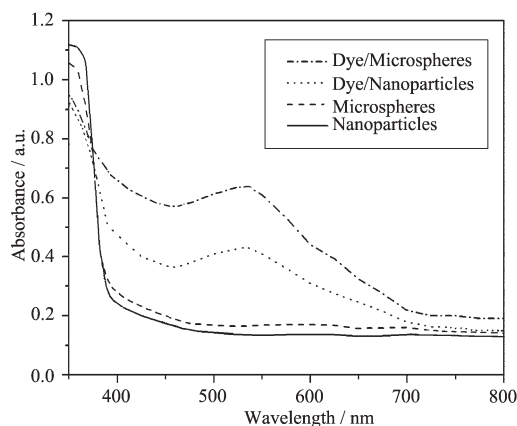


图 5 染料敏化/未敏化 ZnO 电极的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of the ZnO electrodes sensitized with/without the dye

2.4 太阳能电池的光电特性

2.4.1 光电流密度-电压曲线

图 6 是染料敏化太阳能电池在 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的模拟太阳光下测试的两种电极的光电流密度-电压 (J - V) 曲线,光电性能参数列于表 1。基于多孔 ZnO 微球太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 及填充因子 FF 分别为 $7.32\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 723.5 mV 、 0.40 ,光电转换效率为 2.12% 。 ZnO 纳米颗粒基太阳能电池的短路电流密度比多孔 ZnO 微球的降低了 50.6% ,开路光电压变化不大,最后得到的光电转换效率为

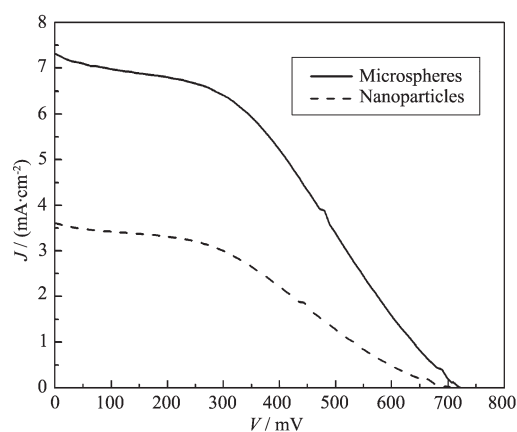


图 6 基于多孔 ZnO 微球和 ZnO 纳米颗粒的 DSCs 的 J - V 曲线

Fig.6 J - V curves of DSCs based on porous ZnO microspheres and ZnO nanoparticles

表 1 基于多孔 ZnO 微球和 ZnO 纳米颗粒的 DSCs 的性能参数

Table 1 Parameters of DSCs based on porous ZnO microspheres and ZnO nanoparticles

	$J_{sc} / (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc} / mV	FF	$\eta / \%$
Microspheres	7.32	723.5	0.40	2.12
Nanoparticles	3.61	714.7	0.36	0.93

0.93% 。通常 DSCs 的短路电流密度大小与光阳极的染料吸附量和光吸收效率是密切相关的^[26]。

2.4.2 光电流工作谱

图 7 是在 $400\sim 800\text{ nm}$ 范围内太阳电池的单色入射光电转换效率(IPCE)曲线。由图可知,IPCE 曲线与 N719 染料敏化的 ZnO 电极的光吸收谱变化趋势是一致的。多孔 ZnO 微球太阳电池的 IPCE 在

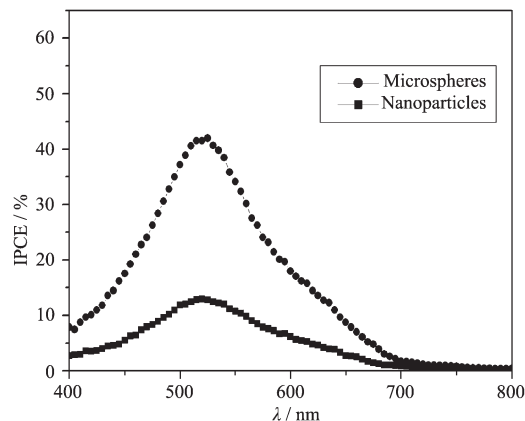


图 7 基于多孔 ZnO 微球和 ZnO 纳米颗粒的 DSCs 光电流工作谱

Fig.7 Photocurrent action spectra of DSCs based on porous ZnO microspheres and ZnO nanoparticles

520 nm 处达到最大值为 42%, 高于 ZnO 纳米颗粒太阳电池的 13%。IPCE 结果进一步表明多孔 ZnO 微球基太阳电池拥有较强的光捕获能力。

多孔 ZnO 微球基 DSCs 光伏性能的提高归因于 ZnO 球独特的多孔结构。首先, 多孔结构为染料分子的吸附提供了较大的比表面积, 增加了染料吸附量, 这对于太阳电池获得较高的光电流非常关键。另外, 光的散射作用也是提高多孔 ZnO 微球基 DSCs 效率的另一原因。如前面光吸收性能所分析, 由于多孔结构的微球对入射光产生散射作用, 延长了光线在太阳极内的传输路径, 使入射光被多次吸收利用, 从而使光阳极更有效的捕获光子。

3 结 论

通过简单的低温溶液沉积法制备了直径约为 500~650 nm 具有多孔结构的 ZnO 微球, 该多孔结构是由直径为 10~20 nm 的 ZnO 纳米颗粒组装而成。这种具有分级微-纳米复合结构的多孔 ZnO 球用作染料敏化太阳能电池光阳极, 进一步提高了 ZnO 膜的染料吸附性能以及对入射光的利用率, 从而提高了 DSCs 的光伏性能, 获得了 2.1% 的光电转换效率。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, **353**:737-740
- [2] Wang P, Wenger B, Humphry-Baker R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:6850-6856
- [3] MENG Qing-Bo(孟庆波), LIN Yuan(林原), DAI Song-Yuan(戴松元). *Physics (Wuli)*, **2004**, **33**(3):177-181
- [4] Zukalová M, Zukal A, Kavan L, et al. *Nano Lett.*, **2005**, **5**:1789-1792
- [5] YANG Shu-Ming(杨术明), LI Fu-You(李富友), HUANG Chun-Hui(黄春辉). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2002**, **5**:292-296
- [6] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**:1381-1389
- [7] Hensel J, Fitzmorris R C, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, **1**(1):155-160
- [8] 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
- [9] Hore S, Vetter C, Kern R, et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, **2006**, **90**:1176-1188
- [10] Ito S, Zakeeruddin S M, Humphry-Baker R, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:1202-1205
- [11] 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
- [12] Tian Z P, Tian H M, Wang X Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, **94**:031905
- [13] Keis K, Bauer C, Boschloo G, et al. *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, **2002**, **148**:57-64
- [14] SHENG Xian-liang(盛显良), ZHAO Yong(赵勇), ZHAI Jin(翟锦), et al. *Progress in Chemistry (Huaxue Jinzhan)*, **2007**, **19**(1):59-65
- [15] ZENG Long-Yue(曾隆月), DAI Song-Yuan(戴松元), WANG Kong-Jia(王孔嘉), et al. *Acta Physica Sinica (Wuli Xuebao)*, **2005**, **54**(1):53-55
- [16] Elkhidir S A, Tang Y, Xu L, *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, **2007**, **91**:1658-1662
- [17] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nat. Mater.*, **2005**, **4**:455-459
- [18] Guo M, Diao P, Cai S M. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **249**:71-75
- [19] Hosono E, Fujihara S, Zhou H S, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:2091-2094
- [20] WANG Xiang-Yan(王湘艳), WANG Zhi-Qiang(王治强), TIAN Han-Min(田汉民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(11):1893-1897
- [21] He C X, Lei B X, Wang Y F, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**, **16**(29):8757-8761
- [22] Zheng Y Z, Xia T, Li X W, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:928-934
- [23] Zhou X F, Hu Z L, Fan Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:11722-11728
- [24] 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
- [25] Kuo C L, Kuo T J, Huang M H. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:20115-20121
- [26] Zhang Q F, Chou T P, Russo B, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, **47**:2402-2406