

ZnO 纳米颗粒的可控化学改性及其在太阳电池上的应用*

瞿启云, 沈 薇

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘要 采用溶剂热方法对 ZnO 纳米颗粒进行对溴苯甲酸(BBA)表面化学改性, 获得了 BBA 表面包覆率(C_{BBA})不同的 ZnO 纳米颗粒, 并分别用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线晶体衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)对改性前后的纳米颗粒产物进行了表征。结果表明: BBA 改性可以在很大程度上减轻纳米颗粒的团聚并改善它们在有机溶剂(如氯苯、无水乙醇)中的分散性能; 同时, 改性化学反应并不会改变原来晶体的生长特性。分别将改性前后的 ZnO 纳米颗粒用作有机/无机杂化太阳电池中的电子受体材料, 发现改性对电池性能具有显著的改善作用, 并揭示了电池效率(η)对包覆率(C_{BBA})的依赖关系。

关键词 ZnO 纳米颗粒 表面改性 太阳电池

中图分类号: TB383

文献标识码: A

Controlled Chemical Modification of ZnO Nanoparticles and Its Application in Solar Cells

QU Qiyun, SHEN Wei

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract ZnO nanoparticles (ZnO NPs) were chemically modified with para-bromobenzoic acid (BBA) by a solvothermal method with different surface coverage of BBA (C_{BBA}), and characterized by FT-IR, XRD, SEM, and UV-Vis. The BBA modification greatly reduces the nanoparticle aggregation and improves their dispersibility in organic solvents (such as chlorobenzene, absolute alcohol), but does not alter the original growth features of the preformed ZnO NPs. Hybrid solar cells based on the BBA-modified ZnO NPs exhibit a significantly improved performance in comparison to the devices of unmodified ZnO NPs, and C_{BBA} -dependent photovoltaic properties of the BBA-modified ZnO NPs are also revealed.

Key words ZnO, nanoparticles, surface modification, solar cells

ZnO 纳米颗粒在传感器^[1]、纳米电子^[2]和太阳电池^[3,4]等领域具有非常重要的应用。当前, 不同尺寸和形貌的 ZnO 纳米颗粒已被制备出来^[5,6]。然而, 由于纳米颗粒具有巨大的表面能, 会导致它们在实际应用时产生很严重的团聚, 在很大程度上限制了它们的应用, 尤其是在有机溶液环境下的应用。众所周知, 纳米颗粒的表面化学改性可以改善它们与有机相基体的相容性以及它们的光电性能^[7,8]。为了获得具有希望的晶体特性和表面性能经过改善的 ZnO 纳米颗粒, 需采用适当的改性方法来对预先生长的纳米颗粒进行修饰并保持原来晶体学的生长特点。例如, 在太阳电池中, 用带有羧基基团的有机羧酸^[9,10]或链末端被功能化的聚合物^[11]对 ZnO 纳米颗粒进行表面改性, 以提高其光伏器件的光电压或光电流。但是, 目前还没有关于表面可控化学改性 ZnO 纳米颗粒对太阳电池性能影响的报道。本实验采用溶剂热法^[8]对 ZnO 纳米颗粒表面进行对溴苯甲酸(BBA)化学改性, 改性后的 ZnO 纳米颗粒用于有机/无机杂合电池中的受体材料,

并重点考察了 BBA 表面包覆率(C_{BBA})对电池光电性能的影响。研究结果表明, 太阳电池的光电性能可以有效地通过表面改性效率来进行调控。

1 实验

1.1 化学试剂

商业用 ZnO 纳米颗粒(+99.99%, 20~30 nm, 合肥科晶材料技术有限公司); 对溴苯甲酸(BBA, +99%, Alfa-Aesar 公司); 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS, Starck 公司); 聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑](MEH-PPV, $M_n = 40000 \sim 70000$, Aldrich 公司); 其他试剂(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)。所有化学试剂无需进一步纯化, 可直接使用。

1.2 溶剂热法改性 ZnO 纳米颗粒

将 ZnO 纳米颗粒首先于 450 °C、空气气氛下煅烧 1 h, 通过溶剂热法^[8]实现 BBA 对 ZnO 纳米颗粒的化学改性。具体

* 中科院“百人计划”; 国家自然科学基金(11274307)

瞿启云: 男, 1974 年生, 博士, 高级工程师, 研究方向为先进复合材料设计与应用 E-mail: qqyun123@sina.com 沈薇: 女, 1983 年生, 硕士, 研究方向为纳米材料技术 E-mail: matercp@ipp.ac.cn

过程为:先将 0.1 g ZnO 纳米颗粒与改性剂 BBA 按一定的质量比 R 混合于 25 mL 且体积比为 1:4 的无水乙醇-去离子水溶液中;室温下分别进行超声分散和剧烈搅拌 10 min;再将该混合物分散溶液置于含聚四氟乙烯内胆的高压釜中,100 °C 下恒温反应 24 h;待产物冷至室温时,取出并经过至少 3 次无水乙醇离心洗涤;将洗净后的反应产物在 50 °C 真空烘箱中干燥 12 h;最后,将此产物在 250 °C 的管式马弗炉中、氮气保护下煅烧 1 h 以除尽 ZnO 纳米颗粒表面上物理吸附的 BBA 分子。将 BBA、ZnO 质量比为 R 时得到的改性 ZnO 纳米颗粒用 ZnO- R 表示。

1.3 太阳电池的器件制备

首先在 ITO 导电玻璃表面旋涂一层 PEDOT:PSS (3500 r/min, 60 s),并于 100 °C 的真空烘箱中干燥 2 h,所得 PEDOT/PSS 膜厚约为 40 nm;再将 ZnO- R 和 MEH-PPV 按照 1:2 的质量比在氯苯中共混,其中 MEH-PPV 质量浓度为 8 mg/mL;然后,将 ZnO- R /MEH-PPV 共混物旋涂(1500 r/min, 50 s)到 PEDOT/PSS 薄膜上,并于 170 °C 氮气环境下退火 10 min;再在共混物膜层上分别蒸镀 1 nm 厚的 LiF 薄膜和 100 nm 厚的 Al 膜;最后,将所得到的样品在手套箱中(环境条件为: H_2O 浓度小于 1×10^{-6} , O_2 浓度小于 1×10^{-6})进行密封,即得 MEH-PPV/ZnO- R 电池。以 ZnO 纳米颗粒代替 ZnO- R 纳米颗粒,按同样的方法制备 MEH-PPV/ZnO 电池。

1.4 样品和器件的表征

采用 KBr 压片法制样,在 Nicolet Magna-IR™ 750 光谱仪上进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试;在以 Cu K α 辐射为光源($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)的 MXP18AHF 衍射仪上进行粉末 X 射线衍射(XRD)表征;在 FEI Sirion200 上完成场发射扫描电镜(FE-SEM)测试;在 Shimadzu UV2550 上完成紫外-可见光谱(UV-Vis)测试。

在可控强度调制光谱仪(德国 Zahner 公司)上测得电池的电流-电压(J - V)曲线,测试条件为空气环境下、以蓝光发射二极管为光源(发射波长 $\lambda = 470 \text{ nm}$,光强为 13.6 mW/cm^2),有效光照面积为 0.04 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱

图 1 为不同 R 下得到的改性 ZnO 纳米颗粒的 FT-IR 光谱。1680 cm^{-1} 和 1588 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰分别是由 BBA 分子中的羰基($-C=O$)和苯环中碳-碳双键($-C=C$)的伸缩振动产生的^[8];所有 ZnO- R 纳米颗粒的 FT-IR 均在 1588 cm^{-1} 处存在较强的吸收峰,未出现 1680 cm^{-1} 的吸收峰,但在 1547 cm^{-1} 和 1414 cm^{-1} 处出现了 2 个较强的吸收峰,分别是由于羧基阴离子(COO^-)中反式对称伸缩振动(ν_{as})和对称伸缩振动(ν_{s})产生的^[10,12]。这些结果表明,BBA 改性剂分子不是简单地以物理吸附的形式存在于 ZnO 的表面,而是以化学键连接于 ZnO 纳米颗粒上。羧基功能团通常是以单齿螯合、双齿桥连和双齿螯合 3 种方式键合在 ZnO 纳米颗粒表面上,其稳定性顺序为单齿螯合 < 双齿桥连 < 双齿螯合;随着反式

对称伸缩振动逐渐向低波数移动(即 ν_{as} 值变小),键合的稳定程度逐渐增大^[12]。本实验得到的 $\nu_{\text{as}} = 1547 \text{ cm}^{-1}$ 处于双齿螯合的数值范围^[12],意味着 ZnO- R 中 BBA 是以最稳定的双齿螯合方式键接在 ZnO 纳米颗粒表面上的。另外,1588 cm^{-1} 、1547 cm^{-1} 、1414 cm^{-1} 三处吸收峰的峰强随 R 值的增大而逐渐增强,说明改性反应的表面改性效率与 R 值紧密相关。

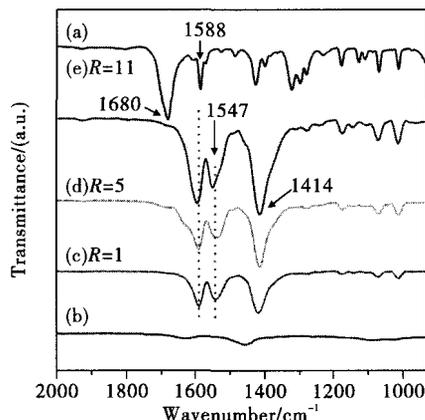


图 1 BBA(a)、ZnO 纳米颗粒(b)、ZnO- R 纳米颗粒((c)、(d)、(e))的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of BBA (a), pristine ZnO NPs (b), and ZnO- R NPs nanoparticles ((c), (d), (e))

2.2 X 射线衍射光谱与扫描电镜照片

如图 2 所示,ZnO 与 ZnO- R 两种纳米晶粒的 XRD 均为纤锌矿 ZnO(JCPDS 36-1451)的衍射峰;SEM 则清楚地表明了改性前的 ZnO 纳米颗粒的尺寸在 20~30 nm 之间,且颗粒之间存在非常严重的团聚;而改性后的 ZnO- R 纳米颗粒间的团聚得到抑制。图 2 中分散性实验照片也表明,ZnO- R 在有机物(如氯苯和无水乙醇)中分散性要优于未改性的 ZnO 纳米颗粒。显然,BBA 改性反应未改变原有的晶体生长特性。

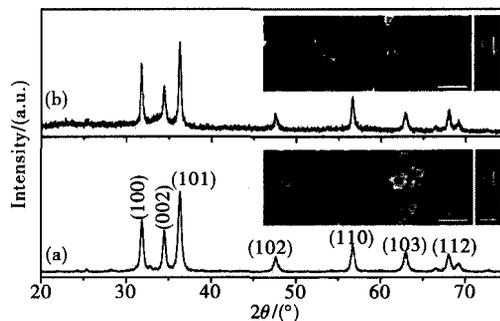


图 2 ZnO (a)和 ZnO-5 (b)的 XRD 粉末衍射光谱及相应的 SEM 和在氯苯中分散性照片(静置 3 天后)

Fig. 2 XRD patterns, SEM images and dispersions photographs(in chlorobenzene, taken after 3 days) of pristine ZnO NPs (a) and ZnO-5 NPs (b)

2.3 紫外-可见吸收光谱

图 3 是 ZnO 和 ZnO- R 纳米颗粒的 UV-Vis 光谱。所有 ZnO- R 纳米颗粒均在 241 nm 处出现了 BBA 的吸收峰^[8],并随着 R 值的增大而逐渐增强,这也与 FT-IR 结果一致。以

BBA 作为标准物质,测得其吸收峰强 241 nm 吸收峰在 218~265 nm 范围内的积分面积 A 与浓度 C_s 之间的线性关系为:

$$A = -0.062 + 1.4728C_s$$

依据该线性关系, ZnO-R 纳米颗粒表面上的 BBA 分子的覆盖率(C_{BBA})可以用吸收光谱来定量表征^[8]。不同 ZnO-R 纳米颗粒的 C_{BBA} 结果列于表 1。结果表明,当 $R=11$ 时, C_{BBA} 值最大,达到 31.26 mmol/g。

表 1 各种 ZnO 太阳电池器件性能参数与 BBA 表面改性效率之间的关系

Table 1 Photovoltaic performance related to the surface coverage C_{BBA} (mmol/g) in ZnO-R samples

R	C_{BBA}	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\mu A/cm^2)$	FF/%	$\eta/\%$
0	0	0.25	4.85	27.06	0.002
1	1.07	0.48	13.41	21.84	0.010
5	7.37	0.93	17.99	17.85	0.022
11	31.26	0.73	29.15	23.21	0.036

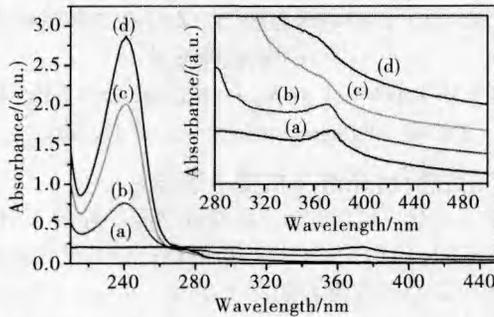


图 3 ZnO(a)、ZnO-R 纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱 ($R=1$ (b)、 $R=5$ (c) 和 $R=11$ (d))

Fig. 3 UV-Vis spectra of ZnO NPs (a) and ZnO-R NPs with R of 1 (b), 5 (c) and 11 (d)

2.4 电池电流-电压曲线

为了研究改性对太阳电池光电性能的影响,用 ZnO 或不同 ZnO-R 纳米颗粒与聚合物 MEH-PPV 共混,制备了有机/无机杂化太阳电池。图 4(a) 是单色光下太阳电池的电流-电压(J - V)曲线,具体的电池性能参数列于表 1 中。ZnO 电池的开路电压(V_{oc})和短路电流(J_{sc})都很低,分别为 0.25 V 和 $4.85 \mu A/cm^2$,光电转化效率(η)仅为 0.002% 左右。该效率比报道的聚合物/ZnO 电池^[13,14]的 η 值要低,原因可能是本实验采用的 ZnO 纳米颗粒尺寸较大,导致了聚合物与纳米颗粒之间的有效接触面积减小,从而减小了电荷分离时所需要的有机/无机界面面积。对于 ZnO-R 电池而言,随着 R 的增加,填充因子(FF)变化不大(约为 20%), J_{sc} 得到了显著提高,但 V_{oc} 先增加后减小并在 $R=5$ 时达到最大。整体来说,当 $R=11$ 时,电池效率最高,达到 $\eta = 0.036\%$,比 ZnO 电池的效率高出 17 倍。

一方面,BBA 的表面改性可以极大地改善 ZnO 纳米颗粒与聚合物 MEH-PPV 之间的相容性,从而提高了二者界面处的电荷产生效率^[15];由于减轻了 ZnO 纳米颗粒间的团聚

作用,有利于在 MEH-PPV 中形成电子输运通道,这两方面的作用使得电池中 J_{sc} 随着 C_{BBA} 的增大而提高。另一方面,键接到 ZnO 上的 BBA 分子可以减少纳米晶表面的缺陷态浓度,这将会增大光生电子-空穴间的准费米能级差,表现为 V_{oc} 随着 C_{BBA} 的增大而提高;但是,随着 C_{BBA} 的进一步增大,ZnO 表面上过高数量的-COO 基团成为一种新的缺陷态,使得 V_{oc} 反而降低。相对于 ZnO 电池,ZnO-R 电池的 FF 较低,这是由于有机/无机界面处存在的 BBA 分子使电池的串联电阻增大而导致的^[16]。

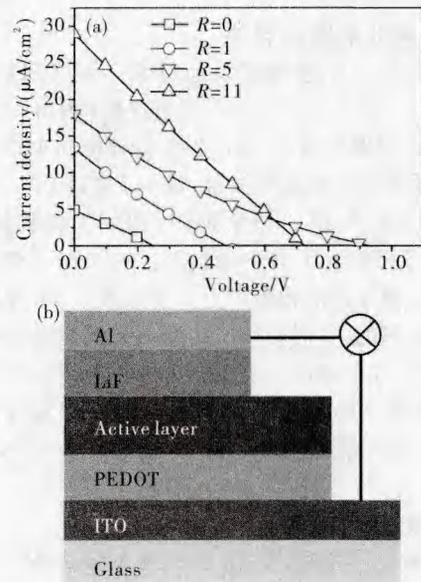


图 4 各种 ZnO 太阳电池的 J - V 曲线(a)及制备的电池结构示意图(b)

Fig. 4 J - V curves of solar cells (a), and the architecture of the solar cells (b)

3 结论

采用简便的溶剂热法,对 ZnO 纳米颗粒表面进行了 BBA 化学改性,表面改性剂覆盖率 C_{BBA} 可由反应物 BBA、ZnO 的质量比 R 来进行调控。溶剂热反应不会改变 ZnO 纳米颗粒原有的晶相组成和形貌。BBA 改性可减少纳米颗粒的团聚并能改善纳米颗粒与有机物之间的相容性。ZnO 的表面改性剂覆盖率对有机/无机杂化太阳电池的性能有显著的改善作用,随着 C_{BBA} 的增大, J_{sc} 显著提高,而 V_{oc} 先增加后减小。

参考文献

- 1 Park J Y, Choi S W, Kim S S. Fabrication of a highly sensitive chemical sensor based on ZnO nanorod arrays [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2010, 5(2): 353
- 2 Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll J L. ZnO - Nanostructures, defects, and devices [J]. *Mater Today*, 2007, 10(5): 40
- 3 Grätzel M. Photoelectrochemical cells [J]. *Nature*, 2001,

- 414;338
- Gonzalez-Valls I, Lira-Cantu M. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: A review [J]. *Energy Environ Sci*, 2009, 2; 19
 - Kar S, Dev A, Chaudhuri S. Simple solvothermal route to synthesize ZnO nanosheets, nanonails, and well-aligned nanorod arrays [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(36): 17848
 - Vafaei M, Ghamsari M S. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route [J]. *Mater Lett*, 2007, 61(14-15): 3265
 - Neouze M A, Schubert U. Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands [J]. *Monatsh Chem*, 2008, 139(3): 183
 - Qu Q Y, Geng H W, Peng R X, et al. Chemically binding carboxylic acids onto TiO₂ nanoparticles with adjustable coverage by solvothermal strategy [J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9539
 - Ravirajan P, Peiró A M, Nazeeruddin M K, et al. Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(15): 7635
 - Said A J, Poize G, Martini C, et al. Hybrid bulk heterojunction solar cells based on P3HT and porphyrin-modified ZnO nanorods [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(25): 11273
 - Briseno A L, Holcombe T W, Boukai A I, et al. Oligo- and polythiophene/ZnO hybrid nanowire solar cells [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(1): 334
 - Sakohara S, Ishida M, Anderson M A. Visible luminescence and surface properties of nanosized ZnO colloids prepared by hydrolyzing zinc acetate [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(50): 10169
 - Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles [J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(8): 1112
 - Choi Y J, Park H H, Golledge S, et al. A study on the incorporation of ZnO nanoparticles into MEH-PPV based organic-inorganic hybrid solar cells [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(S1): S525
 - Bi D Q, Wu F, Qu Q Y, et al. Device performance related to amphiphilic modification at charge separation interface in hybrid solar cells with vertically aligned ZnO nanorod arrays [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(9): 3745
 - Saunders B R, Turner M L. Nanoparticle-polymer photovoltaic cells [J]. *Adv Colloid Interf Sci*, 2008, 138(1): 1

(责任编辑 林 芳)

(上接第 3 页)

3 结论

利用溶胶-凝胶法制备了双元素共掺杂 Bi_{1-x}R_xO₃ (Fe_{0.95}-Co_{0.05})O₃ (R = La, Eu, Ho) 样品。XRD 数据显示, Eu 离子的掺杂使得样品的晶格结构发生转变。磁性数据显示, 3 种样品的磁性较 BiFeO₃ 材料有很大的提高, 而且 Eu 离子掺杂的样品表现出最强的铁磁性特征。同步辐射 X 射线吸收精细结构结果显示, Eu 离子的掺杂使得 Fe 原子的微观局域结构发生变化。与 BLFC 和 BHFC 样品相比, BEFC 样品中 Fe-O 键键长较短, 使得 Co³⁺-O-Fe³⁺ 双交换作用增强, 铁磁性特征明显。

参考文献

- Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures [J]. *Science*, 2003, 299(5613): 1719
- Gajek M, Bibes M, Fusil S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers [J]. *Nature Mater*, 2007, 6(4): 296
- Kharel P, Talebi S, Ramachandran B, et al. Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO₃ thin films [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 21(3): 036001
- Naganuma H, Miura J, Okamura S. Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO₃ films [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(5): 052901
- Zhang S T, Zhang Y, Lu M H, et al. Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(16): 162901
- Kothari D, Reddy V R, Ajay Guptai, et al. Eu doping in multiferroic BiFeO₃ ceramics studied by Mossbauer and EXAFS spectroscopy [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2010, 22(35): 356001
- Jayakumar O D, Achary S N, Girija K G, et al. Theoretical and experimental evidence of enhanced ferromagnetism in Ba and Mn cosubstituted BiFeO₃ [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(3): 032903
- Cui Y F, Zhao Y G, Luo L B, et al. Dielectric, magnetic, and magnetoelectric properties of La and Ti codoped BiFeO₃ [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(22): 222904
- Yuan G L, Or S W, Chan H L Wa. Structural transformation and ferroelectric paraelectric phase transition in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0-0.25) multiferroic ceramics [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40(4): 1196
- Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite [J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1982, 15(23): 4835
- Li Y T, Zhang H G, Liu H, et al. The study of local atomic and electronic structure with magnetic properties of Bi (Fe_{0.95}-Co_{0.05})O₃ ceramics [J]. *Solid State Commun*, 2013, 153(1): 13

(责任编辑 余 波)