文章编号:1008-1542(2014)06-0543-05　　doi:10.7535/hbkd.2014yx06012

Zn/ZnO 纳米线电极的制备及其在柔性杂化太阳电池中的应用

裴　娟[1],韩亚楠[2]

(1.河北科技大学理学院,河北石家庄　050018;2.河北师范大学分析测试中心,河北石家庄　050024)

摘　要:低温下,采用水热法,在金属 Zn 片上制备了 Zn/ZnO 纳米线电极。扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)分析结果表明,该 ZnO 为垂直于基底生长的纳米线结构,并由 X 射线衍射(XRD)分析得到进一步确认;在该 Zn/ZnO 电极上旋涂聚 3-已基噻吩(P3HT)得到 Zn/ZnO/P3HT 杂化电极,紫外可见吸收光谱(UV-vis)表明 P3HT 的存在拓宽了电极的光响应范围;对 Zn/P3HT 和 Zn/ZnO/P3HT电极进行荧光光谱(PL)测试,发现 ZnO/P3HT 杂化膜的荧光发射强度降低,说明光生激子在复合前即在 ZnO/P3HT 异质结界面处发生分离。在此基础上,制作了结构为 Zn/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/ITO 的柔性杂化太阳电池,于模拟太阳光(100 mW/cm^2)照射下测试该电池的光电性能:电池的开路电压 V_{oc} 为 334 mV,短路电流密度 J_{sc} 为 1.72 mA/cm^2,填充因子 FF 为 0.39,光电转换效率 η 为 0.22%。

关键词:Zn 片;ZnO 纳米线;水热合成;杂化太阳电池;光电性能

中图分类号:O649　　**文献标志码**:A

Preparation of Zn/ZnO electrode and its application in flexible hybrid solar cells

PEI Juan[1], HAN Yanan[2]

(1. School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Instrumental Analysis Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050024, China)

Abstract: Uniform ZnO nanowires arrays are grown directly from and on Zn foils under hydrothermal conditions at a relatively low temperature. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analysis showed that the prepared ZnO grown perpendicular to the substrate, and the X-ray diffraction (XRD) confirmed this structure. Zn/ZnO/P3HT hybrid electrode was obtained by coating poly 3-hexylthiophene (P3HT) on Zn/ZnO film, and the ultraviolet visible absorption spectra (UV-vis) indicated the broadened light response range for the presence of P3HT. It was found from the photoluminescence (PL) spectra of Zn/P3HT and Zn/ZnO/P3HT electrodes that the PL emission intensity decreased for the latter one,

收稿日期:2014-06-24;修回日期:2014-08-25;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(21173065);河北省自然科学基金(B2014208062, B2014208066);河北省科技计划项目(13214413);河北科技大学博士启动基金(000691, 010087)

作者简介:裴　娟(1981-),女,河北邯郸人,讲师,博士,主要从事新能源材料、太阳电池方面的研究。

E-mail:peijuan2009@163.com

裴　娟,韩亚楠. Zn/ZnO 纳米线电极的制备及其在柔性杂化太阳电池中的应用[J]. 河北科技大学学报,2014,35(6):543-547.

PEI Juan, HAN Yanan. Preparation of Zn/ZnO electrode and its application in flexible hybrid solar cells[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(6): 543-547.

indicating the excitons dissociate at the ZnO/P3HT heterojunction interface before charge recombination. Based on the prepared electrode, flexible hybrid solar cell with the structure of Zn/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/ITO was assembled and the photovoltaic performance was measured under simulated sunlight (100 mW/cm^2). The cell gave open-circuit voltage (V_{oc}) of 334 mV, short-circuit current (J_{sc}) of 1.72 mA/cm^2, fill factor (FF) of 0.39, and the photoelectric conversion efficiency (η) is 0.22%.

Key words: Zn foil; ZnO nanowire; hydrothermal synthesis; flexible hybrid solar cell; photovoltaic property

全球能源消耗的迅速增加和产生的环境污染问题,促使作为新能源的太阳能的开发利用成为世界关注的热点课题。太阳电池是将太阳能转化为电能的器件[1]。有机-无机杂化太阳电池属于第3代太阳电池,它将有机聚合物和无机半导体的优点集于一身[2-3]。其中,有机聚合物作为电子给体(D)和空穴传输材料,而无机半导体作为电子受体(A)和电子传输材料。光照后,聚合物给体吸收光子产生激子(电子-空穴对);激子在复合前扩散到D/A异质结界面,在内建电场的作用下分离成自由电子和空穴;电子和空穴分别在无机和有机半导体中传输,经电极收集后在外电路产生电流[4-6]。

ZnO是一种宽带隙氧化物半导体,具有优异的物理性质,是继TiO_2后的又一种新型光电材料[7-9]。ZnO有更高的电子迁移率,合成上更简单,纳米结构更为多样化[10-13]。一维纳米结构ZnO可以采用超声波法和微波法、电化学沉积法、水热法、化学溶液沉积法、纳米颗粒自组装等方法进行制备[14-16]。其中,水热法简单易操作。在基底的选择上,本文选择使用金属Zn片这种柔性基底,即在Zn片上水热制备ZnO一维材料。在制备的Zn/ZnO电极基础上,进一步旋涂有机聚合物,以构建pn异质结,利于光生激子在界面处的解离和电荷的传输[5]。本文制作了结构为Zn/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/ITO的柔性杂化太阳电池,并对其光电性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

二水合乙酸锌,天津市化学试剂一厂提供;氢氧化钠,天津市化学试剂一厂提供;丙酮,天津市北方化玻购销中心提供;无水乙醇,天津市光复科技发展有限公司提供;聚3-己基噻吩(P3HT),北京研诺信诚化工有限公司提供;PEDOT:PSS水溶液(质量分数为1.3%),北京研诺信诚化工有限公司提供;氯苯,天津市光复科技发展有限公司提供。以上原料均为分析纯,未经进一步纯化。

1.2 Zn/ZnO纳米电极的制备

将Zn片裁成1 cm×2 cm规格,依次用丙酮、去离子水、无水乙醇超声处理Zn片,去除表面油污和杂质。

采用水热法在Zn片上生长ZnO,前驱液为0.035 mol/L的乙酸锌(A液)和0.45 mol/L的氢氧化钠(B液)的混合液。将精确称量的乙酸锌和氢氧化钠固体分别溶于去离子水中,恒温磁力搅拌5 min,得到溶解完全的A液和B液。将B液滴入A液中,即出现混浊,继续滴加,不溶物溶解,形成透明胶状混合液,以此作为水热ZnO的前驱液。

将洗净的Zn片斜放在反应釜中,倒入上述前驱液,将反应釜密封在不锈钢套中,于70 ℃下反应24 h。反应完成后,取出Zn片,用去离子水和乙醇冲洗干净,于60 ℃下干燥2 h,在Zn片上即得ZnO层。

1.3 柔性杂化太阳电池的制作

精确称取一定质量的P3HT固体,配成质量浓度为20 mg/mL的氯苯溶液。在Zn/ZnO电极上均匀旋涂此溶液,并于90 ℃烘干1 h,即得到Zn/ZnO/P3HT电极。在此基础上,继续旋涂一层PEDOT:PSS作为空穴传输层,于90 ℃烘干。另取相同规格(1 cm×2 cm)的ITO玻璃,在导电面均匀旋涂PEDOT:PSS,于90 ℃下烘干后即得ITO/PEDOT:PSS电极。以Zn/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS电极为光阳极,ITO/PEDOT:PSS电极为光阴极,组装成ZnO/聚合物杂化太阳电池。电池示意图见图1。

1.4 表征与测试

采用S-4800-I型场发射扫描电子显微镜(Hitachi型,产地为日本)和JEM-2100透射电子显微镜(Jeol型,产地为日本)观察样品形貌和尺寸;采用D/MAX-2500 X射线衍射仪(Rigaku型,产地为日本)检测样品晶型结构;采用U-4100型紫外-可见光谱仪(Hitachi型,产地为日本)测定样品的光吸收范围;采用FLS920

型稳态荧光光谱仪（Edinburgh 型，产地为英国）测定膜电极的荧光光谱；采用 Solar Cell I-V Station 2000AAA（产地为美国颐光公司）对电池进行光伏性能测试，采用 Keithley 2400 数字源表记录测试结果。

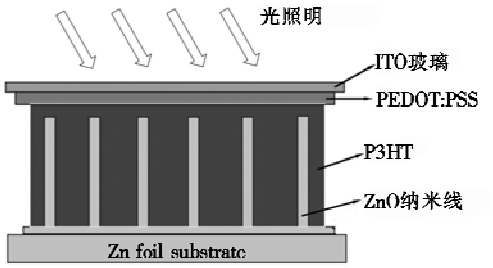


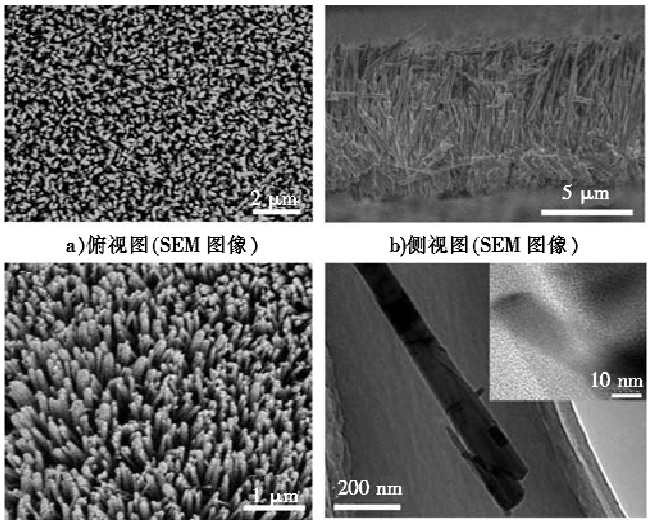
图 1　基于 Zn 基底的柔性杂化太阳电池结构示意图（光从背面照射）

Fig. 1　Schematic diagram of a backside illuminated flexible hybrid solar cell on Zn foil substrate

2　结果与讨论

2.1　形貌分析

原料 Zn 片表面呈现银色金属光泽，表面光滑。水热处理后，Zn 片表面变成灰白色，表面暗淡且无光泽，说明 Zn 片表面被产品 ZnO 覆盖。图 2 为在 Zn 片上生长的纳米 ZnO 的形貌。笔者发现，纳米 ZnO 在 Zn 片上的分布比较均匀、密集（见图 2 a））；从其侧视图（见图 2 b））可以看出，纳米 ZnO 大约长 7 μm，虽然在制样时材料有所断裂，但仍可看出样品为取向良好纳米线阵列；图 2 c）为倾斜 45°左右样品的俯视图，可以看出 ZnO 纳米线表面整齐光滑、顶部较圆润，直径为 100～200 nm，与图 2 d）中纳米线的形貌和尺寸相吻合。从高倍透射电镜（HRTEM，见图 2 d）插图）可以看出，晶格间距为 0.52 nm，归属为 ZnO[17]。



a）俯视图（SEM 图像）　b）侧视图（SEM 图像）

c）倾斜 45°（SEM 图像）　d）TEM 图像，插图为高倍透射图像

图 2　ZnO 纳米线阵列的形貌

Fig. 2　Morphology of ZnO nanowire arrays

2.2　XRD 分析

对 Zn 片上 ZnO 纳米线样品进行 XRD 分析，测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以看到在 34.4°，36.2°，47.5°，62.8°和 72.5°等处出现明显特征峰，经与 JCPDS（36-1451）对照，这些衍射峰分别对应着 ZnO 的（002），（101），（102），（103）和（004）晶面，ZnO 为六方纤锌矿结构。（002）面的衍射峰最强，说明生长的一维 ZnO 纳米线沿着 c 轴方向高度取向，这与扫描电镜的结果相一致。显然，这种一维 ZnO 纳米线阵列可以提供一个使电子直接从产生处到导电衬底的输运通道[18]。

2.3　紫外分析

在 Zn/ZnO 表面旋涂 P3HT 即得到 Zn/ZnO/P3HT 电极。为了表明有机聚合物 P3HT 的光谱响应情况，对 Zn/ZnO 和 Zn/ZnO/P3HT 电极进行了 UV-vis 光谱测试，见图 4。对比发现，ZnO 在 400 nm 之前的紫外区有明显吸收，旋涂 P3HT 后电极于 400～600 nm 出现宽吸收，对应于 P3HT 的响应。说明 P3HT 的存在拓宽了光谱，这对于太阳光的利用和后续太阳电池的性能是有利的。

2.4　荧光分析

ZnO 为 n 型半导体，P3HT 为 p 型半导体。P3HT 的作用不仅在于拓宽光谱，更重要的是在杂化膜中与 ZnO 构建 pn 异质结界面，利于光生激子的解离[19]。为此，对 Zn/P3HT 电极和 Zn/ZnO/P3HT 电极进行了荧光光谱的测试，见图 5。与纯 P3HT 膜相比，ZnO/P3HT 杂化膜的荧光发射强度降低，表明 P3HT 中的光生激子在复合前即发生了电荷分离，这样可以减少电荷复合、降低暗电流并进一步提高电池的开路电压和短路电流[20-21]。

2.5　电池性能测试

在 100 mW/cm^2 模拟太阳光照射下，测试结构为 Zn/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/ITO 的太阳电池的光电性能。*J-V* 曲线见图 6。电池的开路电压 V_{oc} 为 334 mV，短路电流密度 J_{sc} 为 1.72 mA/cm^2，填充因子 *FF*

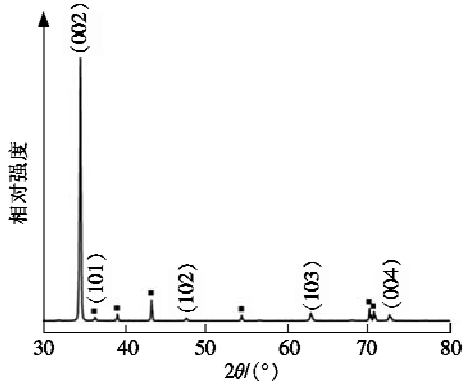


图3 Zn/ZnO纳米线的XRD谱图

Fig. 3 XRD of ZnO nanowires on Zn foil

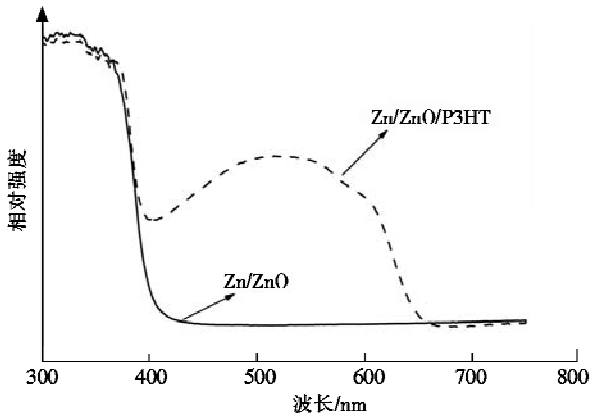


图4 Zn/ZnO和Zn/ZnO/P3HT电极的紫外吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of Zn/ZnO and Zn/ZnO/P3HT electrodes

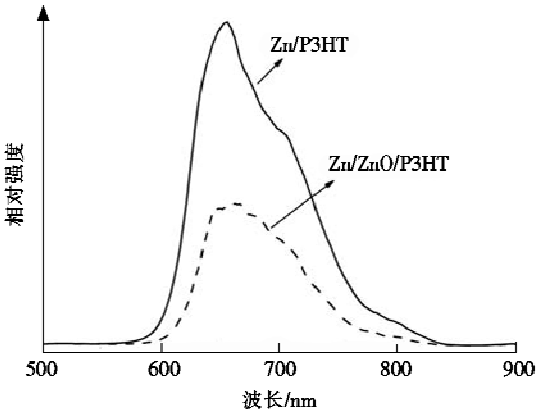


图5 Zn/P3HT和Zn/ZnO/P3HT电极的荧光发射光谱

Fig. 5 PL emission spectra of Zn/P3HT and Zn/ZnO/P3HT electrodes

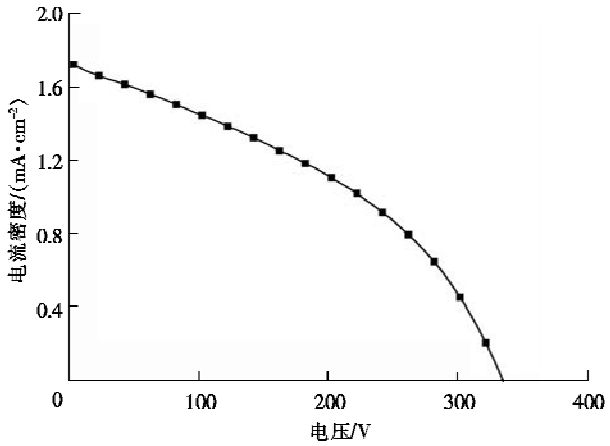


图6 柔性杂化太阳电池的*J-V*特性曲线

Fig. 6 *J-V* characteristics of flexible hybrid solar cell

为0.39,光电转换效率η为0.22%。为说明此结构电池的优势和合理性,对电池Zn/ZnO/PEDOT:PSS/ITO和Zn/P3HT/PEDOT:PSS/ITO进行了光电测试。结果表明:虽然在ZnO与PEDOT:PSS之间存在pn异质结,但是由于PEDOT:PSS在可见光区域无吸收,使得该Zn/ZnO/PEDOT:PSS/ITO电池的效率很低,仅为0.001%;后者电池器件中,不存在接受电子的无机受体,电池效率为0。因此,在电池器件中,具有吸光性能和空穴传输性能的有机聚合物P3HT与具有电子传输性能的ZnO相结合,才能产生明显的光电响应。

3 结 语

采用低温水热法,在金属Zn片上成功制备了ZnO纳米线阵列。在此Zn/ZnO电极基础上,制作了结构为Zn/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/ITO的柔性杂化太阳电池。荧光测试表明,在ZnO与P3HT之间存在pn异质结,可以发生有效的电荷转移。测试电池的光电性能,可以得到0.22%的转换效率。可以通过优化电极形貌、探索电池的制作工艺、调节ZnO与P3HT之间的界面接触性能,进一步改善太阳电池的性能。

参考文献/References:

[1] 王 伟,马建华,郝彦忠. 量子点在纳米TiO_2太阳电池中的应用研究[J]. 河北科技大学学报, 2006, 27(2):133-138.
WANG Wei, MA Jianhua, HAO Yanzhong. Review on quantum dots application in TiO_2 nanostructured solar cell[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2006, 27(2): 133-138.

[2] HUANG Y C, HSU J H, LIAO Y C, et al. Employing an amphiphilic interfacial modifier to enhance the performance of a poly(3-hexyl thiophene)/TiO_2 hybrid solar cell[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 4450-4456.

[3] 孙　硕，李英品，孙　宝，等. CdTe 包覆 TiO_2 纳米棒壳核结构有序阵列与 P3HT 杂化太阳电池研究[J]. 河北科技大学学报，2014，35(3)：279-285.
SUN Shuo, LI Yingpin, SUN Bao, et al. Research on CdTe-coated TiO_2 core-shell nanorod ordered arrays and P3HT hybrid solar cell [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(3): 279-285.

[4] 范龙雪，王尚鑫，孙　硕，等. 有机/无机杂化太阳电池的研究述评[J]. 河北科技大学学报，2013，34(6)：572-582.
FAN Longxue, WANG Shangxin, SUN Shuo, et al. Review on organic polymer/inorganic semiconductor hybrid solar cell[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013, 34(6): 572-582.

[5] 裴　娟，郝彦忠，孙　宝，等. 杂化太阳电池中异质结界面的修饰及其对电池光电性能的影响[J]. 物理化学学报，2014，30(3)：397-407.
PEI Juan, HAO Yanzhong, SUN Bao, et al. Heterojunction interface modification and its effect on the photovoltaic performance of hybrid solar cells[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(3): 397-407.

[6] XU T T, QIAO Q Q. Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 2700-2720.

[7] ABDULALMOHSIN S, CUI J B. Graphene-enriched P3HT and porphyrin-modified ZnO nanowire arrays for hybrid solar cell applications [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17): 9433-9438.

[8] LUO Q P, LEI B X, YU X Y, et al. Hiearchical ZnO rod-in-tube nano-architecture arrays produced via a two-step hydrothermal and ultrasonication process[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 8709-8714.

[9] LIN L Y, YEH M H, LEE C P, et al. Flexible dye-sensitized solar cells with one-dimensional ZnO nanorods as electron collection centers in photoanodes[J]. Electrochimica Acta, 2013, 88: 421-428.

[10] PARK N K, LEE S Y, LEE T J, et al. Application of ZnO single-crystal wire grown by the thermal evaporation method as a chemical gas sensor for hydrogen sulfide[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(1): 614-618.

[11] KASHIF M, AKHTAR M N, NASIR N, et al. Versatility of ZnO nanostructures[J]. Advanced Structured Materials, 2011, 5: 219-244.

[12] LIU P, SHE G W, LIAO Z L, et al. Observation of persistent photoconductance in single ZnO nanotube[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(6): 94-96.

[13] ZANG C H, LIU Y C, ZHAO D X, et al. The synthesis and optical properties of ZnO nanocombs[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(4): 2370-2374.

[14] TANG Q, ZHOU W J, SHEN J M, et al. A template-free aqueous route to ZnO nanorod arrays with high optical property[J]. Chemical Communication, 2004(6): 712-713.

[15] 郝彦忠，范龙雪，孙　宝，等. P3HT 与 CdTe 纳米枝晶 p-n 异质结敏化 ZnO 纳米管阵列的光电性能研究[J]. 化学学报，2014，72(1)：114-120.
HAO Yanzhong, FAN Longxue, SUN Bao, et al. A photoelectrochemical study of p-n heterojunction between P3HT and nanodendrite CdTe sensitized ZnO nanotube array[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(1): 114-120.

[16] KO Y H, KIM M S, YU J S. Controllable electrochemical synthesis of ZnO nanorod arrays on flexible ITO/PET substrate and their structural and optical properties[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 99-104.

[17] AMEEN S, AKHTAR M S, SHIN H S. Growth and characterization of nanospikes decorated ZnO sheets and their solar cell application [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195/196: 307-313.

[18] KIM H, JEONG H, AN T K, et al. Hybrid-type quantum-dot cosensitized ZnO nanowire solar cell with enhanced visible-light harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(2): 268-275.

[19] SAID A J, POIZE G, MARTINI C, et al. Hybrid bulk heterojunction solar cells based on P3HT and porphyrin-modified ZnO nanorods [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(25): 11273-11278.

[20] ZHONG M, YANG D, ZHANG J, et al. Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, 96: 160-165.

[21] LIN Y Y, CHU T H, LI S S, et al. Interfacial nanostructuring on the performance of polymer/TiO_2 nanorod bulk heterojunction solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(10): 3644-3649.