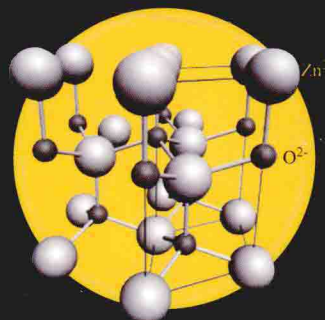
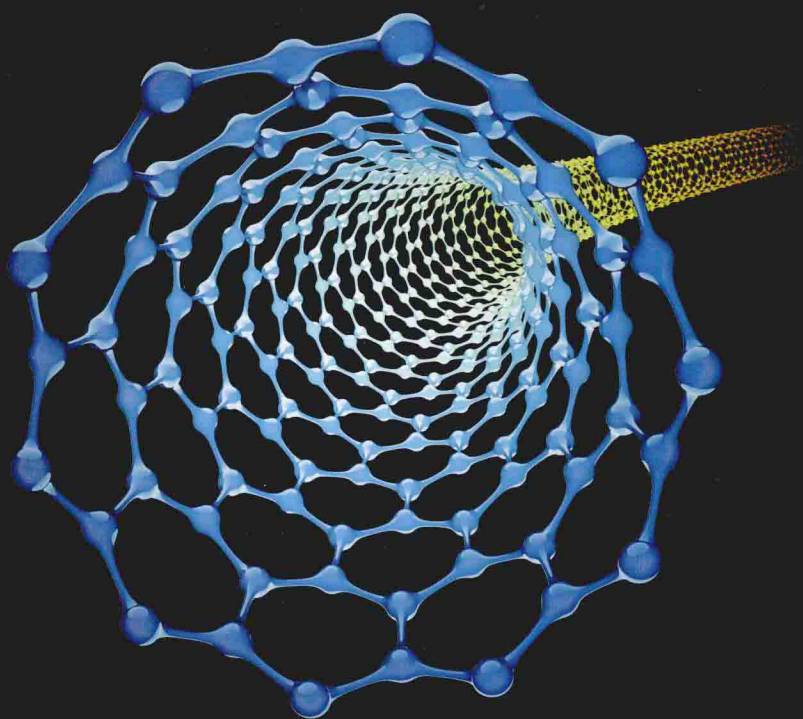


纳米材料 与敏化太阳能电池

Nanomaterials & Sensitized Solar Cells

邹小平 程进 等◎编著

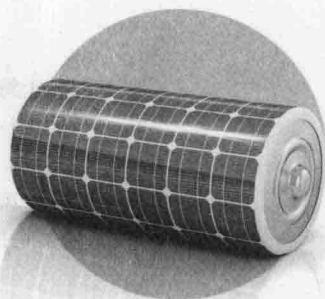
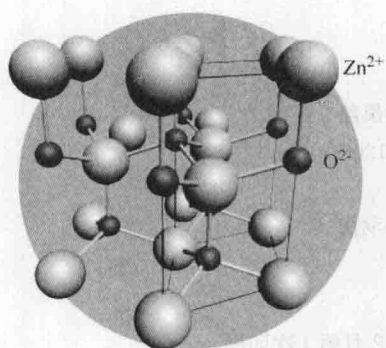


上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

纳米材料 与敏化太阳电池

Nanomaterials & Sensitized Solar Cells

邹小平 程进 等◎编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

本书主要分为两部分:第一部分重点介绍碳纳米材料、氧化锌纳米材料、硅化合物纳米材料、铅化合物纳米材料等制备、表征,以及这些纳米材料的一些物理特性;第二部分重点介绍敏化太阳电池,包括氧化锌光阳极敏化太阳电池、碳对电极敏化太阳电池、量子点敏化太阳电池、掺杂量子点敏化太阳电池、量子点共敏化敏化太阳电池,以及 p 型量子点敏化太阳电池等器件结构、工作原理、制作工艺与光电转换性能。

本书适合于从事物理、化学、材料、光电子专业的研究人员,以及相关专业的研究生和高年级本科生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料与敏化太阳电池/邹小平,程进等编著. —上海:上海交通大学出版社,2014
ISBN 978-7-313-12322-0

I. 纳... II. ①邹... ②程... III. 纳米材料—应用—太阳能电池 IV. ①TB383 ②TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 262633 号

纳米材料与敏化太阳电池

编 著:邹小平 程 进 等

出版发行:上海交通大学出版社

邮政编码:200030

出 版 人:韩建民

印 制:上海华业装潢印刷有限公司

开 本:889mm×1194mm 1/16

字 数:879 千字

版 次:2014 年 12 月第 1 版

书 号:ISBN 978-7-313-12322-0/TB

地 址:上海市番禺路 951 号

电 话:021-64071208

经 销:全国新华书店

印 张:29.5

印 次:2014 年 12 月第 1 次印刷

定 价:88.00 元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:021-63812710



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS



前言

本书主要关注当前新材料与清洁能源领域的热点与前沿问题。第一部分重点介绍了纳米材料的量子效应、制备工艺、结构与理化性质;第二部分重点介绍了敏化太阳电池的器件结构、工作原理、制作工艺与光电转换性能。两部分内容特色鲜明且密切关联,纳米材料在敏化太阳电池中的应用是其间的内在联系。

本书对北京信息科技大学纳米课题组十年来的研究工作做了一次较为系统的梳理、归纳与总结。由邹小平和程进负责策划、组织并统稿。

本书主要结合了北京信息科技大学纳米课题组十年来毕业的近 20 位研究生的博士、硕士学位论文以及国内外相关文献,较为详细、系统地介绍了纳米材料与敏化太阳电池的最新研究进展,特别是本课题组的相关研究工作。

程进承担了对全书进行整理编排的工作。本书在编著过程中还得到了滕功清教授和于肇贤教授等同事以及课题组历届毕业生和在读研究生的支持、鼓励与帮助。

本书的出版得到了北京市教育委员会科技计划重点项目暨北京市自然科学基金重点项目(B)类(项目编号:KZ201211232040)、科技部国家高技术研究发展计划(863 计划)先进能源技术领域新型太阳电池中试及前沿技术研究主题项目(项目编号:2011AA050527)、北京市自然科学基金重点项目(项目编号:3131001)、国家自然科学基金“面向能源的光电转换材料”重大研究计划重点支持项目(项目编号:91233201)和国家自然科学基金面上项目(项目编号:61376057)的资助。

《纳米材料与敏化太阳电池》各章作者如下:

第一部分:纳米材料

第 1 章:邹小平,程进,李飞,张红丹,任鹏飞,朱光,王茂发,苏燚,杨刚强,吕学明

FOREWORD

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

第2章:程进,李飞,张红丹,邹小平

第3章:苏燚,吕学明,杨刚强,程进,邹小平

第4章:朱光,程进,邹小平

第5章:程进,邹小平

第6章:王茂发,程进,邹小平

第二部分:敏化太阳电池

第7章:邹小平,程进,杨刚强,吕学明,孙哲,魏翠柳,周洪全,黄宗波,何胜,高彦艳,赵川,刘岩

第8章:孙哲,魏翠柳,于肇贤,程进,邹小平

第9章:魏翠柳,于肇贤,程进,邹小平

第10章:孙哲,程进,邹小平

第11章:周洪全,滕功清,程进,邹小平

第12章:黄宗波,高彦艳,程进,邹小平

第13章:何胜,滕功清,程进,邹小平

第14章:赵川,程进,邹小平

本书内容丰富,图文并茂,学术性与实用性并重。可供科研机构、公司企业和高等院校从事纳米材料与敏化太阳电池研发的科研与技术人员、教师、研究生以及高年级本科生参考。

由于编写时间较紧且编著者学术水平所限,书稿中存在的有谬误之处,恳请读者提出指正和建议,以便再版时完善。

邹小平

北京信息科技大学(健翔桥校区)

理学院,北京市传感器重点实验室

2014年10月27日

目 录

第一部分 纳米材料

第1章 纳米材料概述

003

1.1 纳米材料分类

003

1.2 纳米材料特性简介

003

1.3 准一维纳米材料制备方法简介

004

1.4 碳纳米材料简介

007

1.5 氧化锌纳米结构材料

009

1.6 硅化合物纳米材料简介

010

1.7 铅化合物纳米材料简介

011

1.8 单壁碳纳米管和石墨 STM 图像的处理

012

1.9 结语

012

参考文献

012

第2章 碳纳米材料

015

2.1 乙醇浮动催化化学气相沉积法制备碳纳米材料

015

2.2 催化燃烧法制备碳纳米材料

031

2.3 限域稳定扩散火焰法制备碳纳米材料

055

2.4 碳纳米管操纵与电磁特性

063

2.5 结语

065

CONTENTS

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

参考文献	065
------	-----

第3章 氧化锌纳米材料 069

3.1 电沉积法制备氧化锌纳米材料	069
3.2 水热法制备氧化锌纳米材料	087
3.3 纳米氧化锌压电特性	102
3.4 有机降解	107
3.5 结语	111
参考文献	111

第4章 硅化合物纳米材料 114

4.1 二氧化硅纳米颗粒	114
4.2 一维二氧化硅纳米材料	115
4.3 碳化硅纳米线	122
4.4 氮化硅纳米线	125
4.5 结语	128
参考文献	128

第5章 铅化合物纳米材料 130

5.1 氧化铅纳米棒	130
------------	-----

CONTENTS

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

5.2 氢氧化铅纳米棒	136
5.3 光电学特性	148
5.4 结语	150
参考文献	150

第6章 单壁碳纳米管/石墨 STM 图像处理 152

6.1 单壁碳纳米管图像处理	152
6.2 石墨原子像图像处理	165
6.3 结语	173
参考文献	174

第二部分 敏化太阳能电池

第7章 敏化太阳能电池概述 177

7.1 敏化太阳能电池结构与分类	177
7.2 敏化太阳能电池基本工作原理	177
7.3 染料敏化太阳能电池研究简介	179
7.4 量子点敏化太阳能电池研究简介	185
7.5 掺杂量子点敏化太阳能电池简介	190
7.6 p 型敏化太阳能电池简介	192
7.7 太阳能电池表征技术简介	194

CONTENTS

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

7.8 结语	196
参考文献	196

第8章 氧化锌光阳极敏化太阳电池 203

8.1 直流电化学法制备 ZnO 光阳极及性能研究	203
8.2 CdS 敏化 ZnO 微/纳米结构材料太阳电池性能研究	211
8.3 PbS/CdS、CdS/CdSe 共敏化 ZnO 纳米棒太阳电池性能研究	223
8.4 结语	232
参考文献	232

第9章 碳对电极染料敏化太阳电池 234

9.1 无序网络碳纳米颗粒对电极敏化太阳电池	234
9.2 碳纳米颗粒/碳纳米管复合结构薄膜对电极敏化太阳电池	240
9.3 类洋葱石墨纳米球对电极敏化太阳电池	243
9.4 碳/铁复合对电极敏化太阳电池	249
9.5 结语	254
参考文献	255

第10章 CdS、PbS 量子点敏化 TiO₂ 太阳电池 256

10.1 CdS 量子点敏化 TiO ₂ 太阳电池	256
--------------------------------------	-----

CONTENTS

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

10.2	PbS 量子点敏化 TiO_2 太阳电池	269
10.3	PbS/CdS 共敏化太阳电池性能研究	277
10.4	结语	289
	参考文献	289

第11章 掺杂 CdS 量子点敏化 TiO_2 太阳电池 291

11.1	铜掺杂 CdS 量子点敏化太阳电池的性能研究	291
11.2	铜掺杂 CdS 量子点敏化太阳电池的性能研究	297
11.3	锰掺杂 CdS 量子点敏化太阳电池的性能研究	303
11.4	铜铜掺杂 CdS 量子点敏化太阳电池的性能研究	309
11.5	铜锰掺杂 CdS 量子点敏化太阳电池的性能研究	315
11.6	锰铜掺杂 CdS 量子点敏化太阳电池的性能研究	318
11.7	结语	320
	参考文献	321

第12章 掺杂 PbS/CdS 量子点共敏化 TiO_2 太阳电池 323

12.1	Cu 掺杂 PbS 对 PbS/CdS 敏化太阳电池的性能影响	323
12.2	In 掺杂 PbS 对 PbS/CdS 敏化太阳电池的性能影响	330
12.3	Cu 掺杂 CdS 对 PbS/CdS 敏化太阳电池的性能影响	336
12.4	In 掺杂 CdS 对 PbS/CdS 敏化太阳电池的性能影响	337
12.5	Cu、In 双掺杂对 PbS/CdS 敏化太阳电池的性能影响	342

CONTENTS

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

12.6	双 In 掺杂对 PbS/CdS 敏化太阳电池的性能影响	345
12.7	Bi 掺杂 PbS 对 PbS/CdS 量子点敏化太阳电池的影响	349
12.8	Ag 掺杂 PbS 对 PbS/CdS 量子点敏化太阳电池的影响	357
12.9	Bi 掺杂 CdS 对 PbS/CdS 量子点敏化太阳电池的影响	365
12.10	Ag 掺杂 CdS 对 PbS/CdS 量子点敏化太阳电池的影响	373
12.11	结语	381
	参考文献	382

第13章 CdS/CdSe 量子点共敏化 TiO_2 太阳电池 383

13.1	CdS/CdSe 量子点敏化太阳电池的性能研究	383
13.2	Mn 掺杂 CdS/CdSe 量子点敏化太阳电池的性能研究	391
13.3	La 掺杂 CdS/CdSe 量子点敏化太阳电池的性能研究	397
13.4	CdS/Co 掺杂 CdSe 量子点敏化太阳电池的性能研究	404
13.5	CdS/Mg 掺杂 CdSe 量子点敏化太阳电池的性能研究	410
13.6	Mn 掺杂 CdS、Co 掺杂 CdSe 对 CdS/CdSe QDSCs 性能的影响	416
13.7	结语	420
	参考文献	420

第14章 P 型量子点敏化太阳电池 422

14.1	P 型量子点敏化太阳电池制作工艺	422
------	------------------	-----

CONTENTS

· 纳 · 米 · 材 · 料 · 与 · 敏 · 化 · 太 · 阳 · 电 · 池 ·

14.2	量子点敏化的选择	423
14.3	NiO 膜质量对电池性能的影响	424
14.4	NiO 膜厚度对电池性能的影响	426
14.5	电解液对电池性能的影响	433
14.6	CdTeO ₃ 量子点敏化太阳电池研究	434
14.7	PbTeO ₃ 量子点敏化太阳电池的研究	441
14.8	CdTeO ₃ /PbTeO ₃ 敏化太阳电池的研究	452
14.9	结语	456
	参考文献	457

第一部分 纳米材料

第 1 章 纳米材料概述

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期刚刚诞生并正在崛起的新科技,它的基本涵义是在纳米尺寸(0.1~100 nm)范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质。纳米科技将促进人类认知上的革命。纳米尺寸下的物质世界及其特性是人类较为陌生的领域,也是一片新的研究疆土。这种尺寸下,许多新现象、新规律有待发现,这也是新技术发展的源头。纳米材料是纳米学科的一个重要分支,由于其独特的科学框架、丰富的科学内涵、奇异的物理和化学性能以及广泛的应用前景,已引起人们的广泛关注,并成为材料、凝聚态物理和化学等领域的研究热点^[1]。

1.1 纳米材料分类

纳米材料是指材料至少有一个维度是在纳米尺度范围^[1]。按这个标准,纳米材料可以分为以下 3 类(见图 1-1):

(1) 准零维纳米材料。即材料在三个维度都处在纳米尺度,也称作纳米颗粒或量子点,如图 1-1(a)所示。

(2) 准一维纳米材料。即材料有两个维度处在纳米尺度,如图 1-1(b)所示材料在 x 和 y 方向处在纳米尺度,通常所称的纳料管、纳米线、纳米棒、纳米带等属于这类。

(3) 准二维纳米材料。即材料只有一个维度处在纳米尺度,如图 1-1(c)所示材料只在 y 方向上处在纳米尺度。纳米薄膜,石墨烯等属于此类材料。

因此,对具体的物质来说,可以有各种各样的纳米结构。而制备这些纳米结构材料,表征其结构及特性,研究其应用,是纳米科技研究中重要的研究内容之一。本书主要将介绍关于准一维纳米材料的实验研究结果。

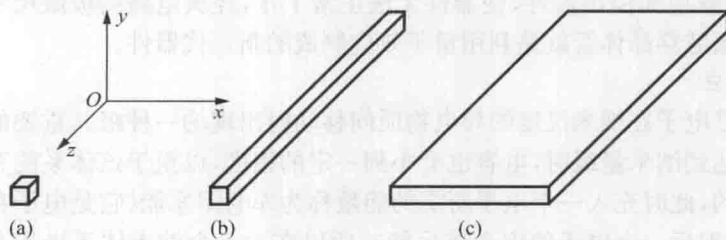


图 1-1 纳米结构材料分类示意图

1.2 纳米材料特性简介

纳米材料的本质在于^[2]:当材料进入纳米尺度时,材料的物性之间由几个与尺度效应、边界效应等直接相关的特征物理尺度(如电子的德布罗意波长、玻尔激子半径、隧穿势垒厚度、铁磁临界尺寸等)所决定。只要结构几何尺寸接近这些特征物理尺度(绝大部分在纳米科学定义的尺度范围内),材料的电子结构、输运、磁学、光学、热力学和力学性能均会发生明显的变化。在这些特征尺度内,物质的局域场强度与外场强度可比拟,局域场、外场、原子分子构型形变的耦合变得突出,原子

间相互位置或分子构型的变化必然引起局部电子云密度的变化和纳米尺度物质的物理、生化性能变化。

随着材料尺寸的降低,其表面的电子结构和晶体结构发生变化,产生了一些宏观物质所不具有的特殊效应:量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、库仑阻塞效应和宏观量子隧穿效应,从而具有传统材料所不具备的物理化学性质。它所具有的独特性质使其在磁学、电学、光学催化以及化学传感等方面具有广阔的应用前景。

1. 量子尺寸效应^[3,4]

当材料尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级而使能隙变宽的现象。当能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,这必须要考虑量子尺寸效应,此时纳米材料的磁、光、声、热、电等性质与宏观块体有着显著的不同,如光谱线的频移、催化性质等会发生变化^[5]。

2. 表面效应^[3,6]

当材料的尺寸缩小到纳米尺度时,表面能会升高,位于表面的原子的比例会增大,这是由于粒径减小,表面积急剧变大所致。

由于表面原子增多,原子配位不足及高的表面能,使这些表面原子具有高的活性,极不稳定,很容易与其他原子结合。最常见的纳米颗粒极易相互团聚就是一个例子。

3. 小尺寸效应^[7]

当材料的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理尺寸相当或更小时,晶体周期性边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的表面层附近原子密度减小,导致声、光、电磁、热力学等物性发生变化,例如光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振移;磁有序状态向磁无序状态转变,熔点远低于相应块体材料等^[3]。

4. 宏观量子隧道效应

在半导体中,微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应^[5]。电子具有粒子性又具有波动性,因此存在隧道效应。近年来,人们发现一些宏观物理量,如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应,称之为宏观的量子隧道效应。宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础,或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限,当微电子器件进一步微型化时必须考虑上述的量子效应。例如,在制造半导体集成电路时,当电路的尺寸接近电子波长时,电子就通过隧道效应而溢出器件,使器件无法正常工作,经典电路的极限尺寸大概在 $0.25\mu\text{m}$ 。目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

5. 库仑阻塞效应^[2]

库仑阻塞效应是电子在纳米尺度的导电物质间移动时出现的一种极其重要的物理现象。当一个物理体系的尺寸达到纳米量级时,电容也会小到一定的程度,以至于该体系的充电和放电过程是不连续(即量子化)的,此时充入一个电子所需的能量称为库仑阻塞能(它是电子在进入或离开该体系中时,前一个电子对后一个电子的库仑排斥能),所以在对一个纳米体系进行充、放电的过程中,电子不能连续地同时传输,而只能一个一个单电子地传输。通常把这种在纳米体系电子的单个输运的特性称为库仑阻塞效应。

6. 其他特性^[8]

除了上面介绍的性质之外,纳米结构材料还具有其他一些特性,如光催化性能、压电性能、介电特性、压电效应、巨磁阻效应、超顺磁性、高矫顽力、超塑性、体积效应、线性/非线性光学效应等。

1.3 准一维纳米材料制备方法简介

在准一维纳米材料的研究与应用中,有一个重要的问题是如何以有效、可控的方式将孤立的原

子聚集成所期望的一维纳米结构。任何成功的制备方法必须满足两个条件:第一要可以很好地控制一维纳米结构的尺寸、成分、结构;第二要能保证一维纳米结构的晶体质量,满足器件对材料质量的要求。

在过去的十年中,研究者们发展了许多成功的制备准一维纳米材料的方法。根据制备材料的系统状态来分,准一维纳米材料的制备可以分为三大类:气相法、液相法和模板法。一般来说,准一维纳米材料的制备方案大致有六种,如图 1-2 所示^[9]。方案 A,固体各向异性的晶体学结构所决定的定向生长;方案 B,引入一个液固界面来减少籽晶的对称性;方案 C,应用各种具有一维形貌的模板来引导一维纳米结构的形成;方案 D,应用合适的包敷剂来动力学地控制籽晶的不同小平面的生长速率;方案 E,零维纳米结构的自组装;方案 F,一维微米材料的微加工。最常用的是前五种。任何一种制备方案都不可能尽善尽美,必须充分考虑特定材料体系,才能选择适当的制备方案,力求在材料尺寸、维度、形貌、晶相、单分散性等诸多方面寻求最佳结合点。

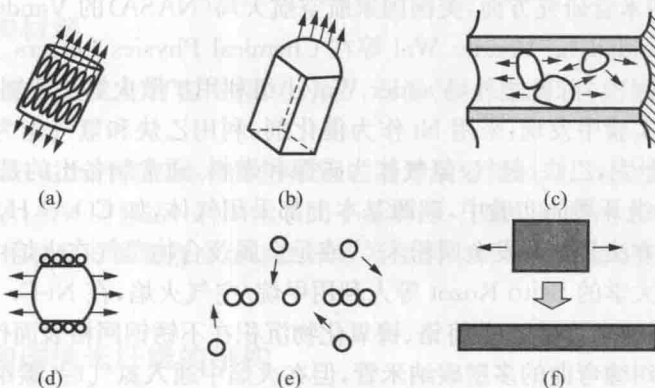


图 1-2 制备一维纳米材料的六种方案^[9]

1.3.1 气相法

在气相法中,气-液-固法(VLS)是当前制备一维纳米结构中最常用的方法,主要是利用反应物经过气-液-固三态而生长一维纳米结构。20 世纪 60 年代, R. S. Wagner 在研究单晶硅晶须(Whisker)的生长过程中首次提出了这种 VLS 方法^[10]。现在理论认为,VLS 机制主要包括以下几个步骤:①晶体生长所需反应物高温下转变成气体,并在浓度梯度的作用下从气相向气-液界面输运;②反应物料在气-液界面发生反应产生生长基元;③生长基元溶解于合金液相并在其中扩散;④生长基元在液相中溶解达到饱和并在液-固界面沉积生长出晶须。

根据此生长机制,合金液滴与固体界面的存在将会对晶体的各向异性生长产生促进作用,使材料在某一方向择优生长,而其他方向的生长则受到抑制,从而得到一维纳米材料。近年来,Lieber, Yang 以及其他的研究者借鉴这种 VLS 法用来制备各种准一维纳米材料^[11-13]。现在 VLS 法已被广泛用来制备各种无机材料的纳米线,包括元素半导体(Si, Ge), III~IV 族半导体(GaN, GaAs, GaP, InP, InAs), II~VI 族半导体(ZnS, ZnSe, CdS, CdSe)以及氧化物(ZnO, Ga₂O₃, SiO₂)等。

本书中介绍的制备碳纳米材料的化学气相沉积法以及制备硅化合物纳米材料的热蒸发法均属于气相法。

1.3.2 液相法

美国华盛顿大学 Buhro 研究组于 1975 年提出一种新的基于溶液的溶液-液相-固相(SLS)合成方法,并采用这种方法在低温下(165~203℃)合成了 III-V 族化合物半导体(InP, InAs, GaP, GaAs)纳米线^[14]。这种方法生成的纳米线为多晶或近单晶结构,纳米线的尺寸范围较宽,其直径为 20~