

## 有序多孔氧化铝模板及 ZnO 沉积膜的制备与表征

李蕾, 杨建文, 杨正晓  
(桂林理工大学, 桂林 541006)

**[摘要]** 采用二次阳极氧化法制备有序多孔氧化铝模板(AAO),探讨了氧化时间、磷酸溶液浸泡后处理对氧化铝表面形貌的影响。以 AAO 为模板沉积 ZnO 薄膜,通过 SEM,XRD,EDS,AFM 等技术对氧化铝模板及 ZnO 薄膜进行表征,结果表明,有序多孔层为非晶态氧化铝。研究了以 AAO 为模板沉积 ZnO 薄膜作光阳极的染料敏化太阳能电池的光电转换性能,得出其转换效率为 0.34%。

**[关键词]** 多孔氧化铝; 阳极氧化; ZnO 薄膜; 染料敏化太阳能电池

**[中图分类号]** TG174.451; TM914.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-3660(2013)04-0005-04

## Preparation and Characterization of Ordered Porous Alumina Template and ZnO Film

LI Lei, YANG Jian-wen, YANG Zheng-xiao

(Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

**[Abstract]** The ordered porous anodic alumina oxide(AAO) templates were prepared by two-step anodic oxidation, the influence of oxidation time and soaking in phosphoric acid solution on the surface of aluminum oxide was investigated. Then, ZnO film was deposited on the templates of AAO, characterized by means of SEM, XRD, EDS, AFM, results showed that the ordered porous layer was amorphous aluminum oxide. Besides, the property of photoelectric conversion of dye sensitization solar cell, by using ZnO film which was deposited on the templates of AAO as a light anode, was investigated, the efficiency was 0.34%.

**[Key words]** porous alumina oxide; anodic oxidation; ZnO film; dye-sensitized solar cell

ZnO 在禁带宽度、电子迁移率及表面形貌的可控性和多样性等性能方面明显优于 TiO<sub>2</sub> 基光电转化材料,应用于染料敏化太阳能电池(DSSC)有望替代 TiO<sub>2</sub>,成为一种高转化效率的光阳极材料。多孔阳极氧化铝(AAO)容易制备,孔结构和孔尺寸可调性好,容易脱离,原料易得,已成为制备和组装纳米有序材料的理想模板<sup>[1-3]</sup>。人们以 AAO 为模板,采用磁控溅射法<sup>[4]</sup>、水热法<sup>[5]</sup>、电沉积法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、化学气相沉积法<sup>[8]</sup>、浸渍法<sup>[9]</sup>等已成功制备了一维纳米 ZnO 薄膜,但是针对此种 ZnO 薄膜作为染料敏化太阳能电池光阳极材料的研究报道很少。文中采用传统的二次阳极氧化法在铝片基底上制备 AAO 薄膜,并以此为模板,采用溶胶浸渍法制备 ZnO 薄膜,并对其晶体结构、形貌、厚度和光电转换性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 AAO 模板的制备

将铝片(纯度≥99.0%)剪成 4.0 cm×1.0 cm 大小,置于 500 °C 管式炉中,于 Ar 气氛下退火 2 h,随炉冷却至室温。经丙酮浸泡 30 min 及蒸馏水清洗后,放入 5% (文中涉及含量的百分数均为质量分数)氢氧化钠溶液中化学浸蚀 3 min。将浸蚀后的试片迅速放入 0.3 mol/L 草酸水溶液中作为阳极,用未处理过的铝片作阴极,进行阳极氧化。氧化后的试片在室温下用 6% 磷酸溶液浸泡 1 h,接着进行二次阳极氧化和磷酸后处理,得到 AAO。两次阳极氧化的工艺条件均为:电压 40 V,温度 0~6 °C,有磁力搅拌。

**[收稿日期]** 2013-03-07; **[修回日期]** 2013-04-18

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(51164006)

**[作者简介]** 李蕾(1987—),女,湖南人,硕士生,主攻应用电化学。

**[通信作者]** 杨建文(1968—),男,甘肃人,教授,主要研究方向为应用电化学。

## 1.2 ZnO 薄膜的制备

采用 Eric A. Meulenkaamp 提出的方法<sup>[10]</sup> 制备 ZnO 薄膜。将 1.45 g 分析纯氢氧化锂( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  含量  $\geq 98.0\%$ )分散于 200 mL 无水乙醇中,在室温下超声震荡至氢氧化锂分散完全,再放入冰水浴中冷却,得到溶液 A;将 5.50 g 分析纯醋酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  含量  $\geq 99.0\%$ )溶解于 250 mL 煮沸的无水乙醇中,再放入冰水浴中冷却,得到溶液 B。然后一边用玻棒搅拌,一边将溶液 A 逐滴加入溶液 B 中,得到 ZnO 胶体溶液。在室温下,将准备好的 AAO 模板和空白铝片浸入 ZnO 胶体溶液,并置于真空烘箱(真空度为  $-0.08$  MPa)中,浸泡 1 h,取出后放入  $60^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 24 h,得到 ZnO 薄膜。

## 1.3 染料敏化太阳能电池的组装

将制备好的 ZnO 薄膜置于管式炉中,在  $500^\circ\text{C}$  下保温 1 h,随炉降温至  $80^\circ\text{C}$ ,取出,并立即放入  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{N}_3$  染料无水乙醇溶液中,避光浸泡 24 h,取出,用乙醇洗净,室温晾干作为光阳极。用预镀 Pt 薄膜的导电玻璃作对电极,以乙氰+异丙醇混合液(二者体积比为 4:1)为溶剂,配制 0.1 mol/L KI+0.05 mol/L  $\text{I}_2$  的溶液作为电解液,组装成电池,电池的光照孔径为 0.5 cm(面积为  $7.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ )。

## 1.4 性能表征

用日本株式会社生产的 JSM-7001F 型扫描电子显微镜(SEM)观察 AAO 及 ZnO 薄膜的表面形貌。用英国牛津公司生产的 IE 350 型 X 射线能谱仪(EDS)测定 AAO 的元素组成。用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert-Pro 射线衍射仪分析 AAO 及 ZnO 薄膜的晶体结构,扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ ,角度范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。用俄罗斯 NT-MDT 公司生产的 NT-MDT 原子力显微镜(AFM),在轻接触模式下扫描 ZnO 薄膜的表面三维形貌。用标准电池校准美国 Newport 公司生产的 9115X 型太阳光模拟器,在 0.863 个标准太阳光(1 个标准太阳光是指大气质量 AM 1.5 时,辐射量  $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ )照射下,用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI600C 型电化学工作站测试 DSSC 的线性扫描伏安曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 一次阳极氧化时间对铝片表面形貌的影响

图 1 为经不同时间一次阳极氧化后,铝片表面的 SEM 照片。可以看出,一次氧化 2 h,试片表面有孔径  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$  且相对均匀的较大凹坑,数目少,孔之间无序相连;一次氧化 4 h,试片表面有个别孔径为  $1 \mu\text{m}$  左右的大凹坑,孔径约  $0.5 \mu\text{m}$  的凹坑较多,孔之间有

大量微孔;一次氧化 6 h,试片表面凹坑的孔径均小于  $1.0 \mu\text{m}$ ,孔之间有明亮的凸起,孔洞连贯且有序性增强。分析表明,氧化时间较短时,可能仅仅腐蚀了铝晶粒的部分晶面,未发生明显的微孔腐蚀;随着时间的延长,微孔腐蚀显著增加,孔洞明显增多,有序性增加;当时间过长时,孔深显著增加,孔壁贯通较严重,导致表面微孔数量有所下降,孔洞有序性进一步增加。可见,当阳极氧化时间为 4 h 时,孔洞的数目最多。此结果与 Keller, Jessensky 等人提出的孔洞形成机理<sup>[11-12]</sup> 基本一致。他们认为,在阳极氧化过程的初期,铝片表面会形成一层均匀、致密的阻挡层,最初不规则孔洞的产生是铝片表面凹凸不平导致的电流分布不均匀以及电解液溶解阻挡层的结果;规则有序孔的形成是体系能量降低,物质结构向稳定状态发展的过程。d 图为一次阳极氧化 4 h 并经磷酸溶液浸泡后的 SEM 图,可以看到试片表面有大量微孔,说明铝片底层在一次阳极氧化后已经形成大量微孔,但孔分布不均匀,这可能是由于上层初生膜腐蚀不均匀导致。

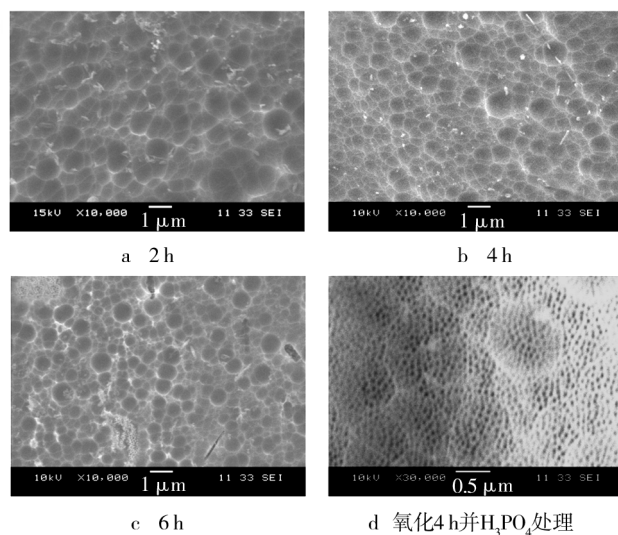


图 1 一次阳极氧化不同时间后铝片的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of Al after one step anodization at different time

### 2.2 二次阳极氧化时间对铝片表面形貌的影响

图 2 为经不同时间的二次阳极氧化后,铝片表面的 SEM 照片。可以看出,二次氧化 2 h,试片表面被明显的边界分为多个区域,微孔多且部分孔口贯通,孔洞的有序性差;二次氧化 4 h,边界消失,孔径增大,孔加深,孔分布的有序性增强;二次氧化 6 h,试片上层出现大量竖向排列的纳米线状物质,透过缝隙可以看见其根部存在大量孔径一致、均匀有序分布的纳米微孔,这可能是由于随着时间延长,上层表面因过腐蚀发生明显缺损,深层底部腐蚀趋于一致的缘故。d 图为二次阳极氧化 4 h 并经磷酸溶液浸泡后的 SEM 图,可以看

到试片表面平整,孔径约为 50 nm,孔分布均匀、有序,可能是由于此时磷酸溶液可以较好地除去上层腐蚀层,使根部有序多孔层得以裸露并平整。

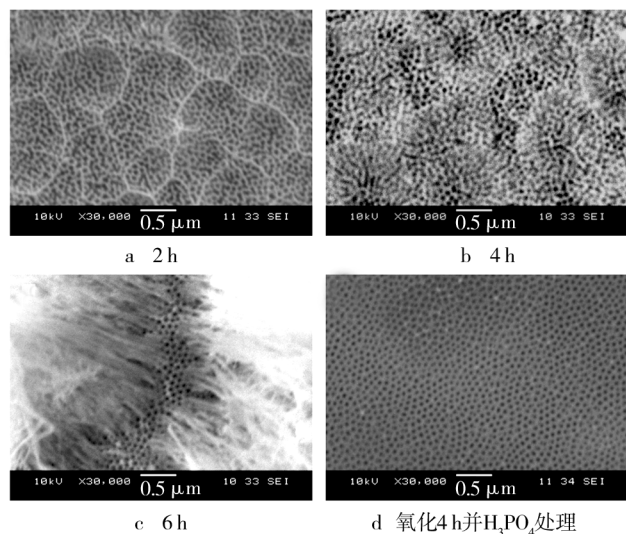


图 2 二次阳极氧化不同时间后铝片的表面形貌  
Fig. 2 Surface morphology of Al after two step anodization at different time

## 2.3 AAO 的 EDS 分析

对图 2d 的样品进行 EDS 分析,结果见图 3。其中 O K, Al K 的质量分数分别为 47.24% 和 52.76%,对应的原子数分数分别为 60.16% 和 39.84%,Al 和 O 的原子比约为 2:3,与  $Al_2O_3$  的化学计量比基本一致,说明制备的铝片表面为多孔  $Al_2O_3$ 。

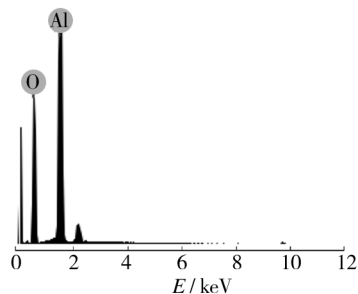


图 3 AAO 的 EDS 图谱  
Fig. 3 EDS pattern of the AAO

## 2.4 ZnO 薄膜的 XRD 分析

图 4 为 AAO 试片及 ZnO 薄膜的 XRD 谱。曲线 a 上  $20^\circ \sim 30^\circ$  之间的馒头峰是非晶态  $Al_2O_3$  的衍射峰,在  $38.7^\circ, 45.1^\circ, 65.5^\circ, 78.4^\circ$  处的尖锐峰分别对应于金属 Al 的 (111), (200), (220), (311) 晶面 (PDF Card. No. 1-1176),说明本实验制备的 AAO 由非晶态  $Al_2O_3$  构成,且孔层较薄。曲线 b 上除存在金属 Al 的衍射峰外,在  $31.6^\circ, 34.3^\circ, 36.1^\circ, 47.3^\circ, 56.3^\circ, 62.6^\circ, 67.6^\circ$  处还有明显的衍射峰,分别对应于六方纤锌矿结构 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110),

(103), (112) 晶面 (PDF Card. No. 01-075-1526)。

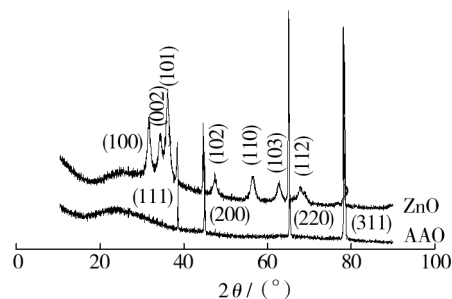


图 4 ZnO 薄膜的 XRD 谱  
Fig. 4 The XRD pattern of ZnO film

## 2.5 ZnO 薄膜的表面形貌

ZnO 薄膜的 SEM 照片如图 5 所示。从图 5a 可以看出,在铝片表面获得的 ZnO 薄膜为微米级大花瓣状颗粒组成的松散堆积层。从图 5b 可以看出,在 AAO 表面获得的 ZnO 薄膜为  $0.5 \mu m$  以下花瓣状颗粒组成的密积层,且薄膜相对平整。

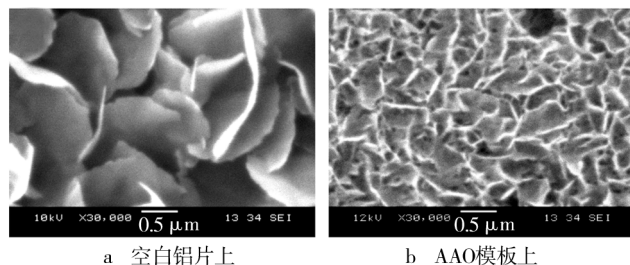


图 5 ZnO 薄膜表面 SEM 形貌  
Fig. 5 SEM morphology of ZnO film

ZnO 薄膜的 AFM 测试结果如图 6 所示。AAO 表面 ZnO 薄膜的高度分布为  $180 \sim 300 \text{ nm}$ ,而铝基体表面 ZnO 薄膜的高度分布仅为  $10 \sim 55 \text{ nm}$ 。可见,以 AAO 为模板的 ZnO 薄膜在形貌和高度方面与简单的表面沉积膜存在较大的差别。这可能是由于以 AAO 为模板时,其纳米孔洞可以作为 ZnO 沉积初始生长点,并限制了 ZnO 晶形的长大,从而形成颗粒较小并比较密积的薄膜;而在铝片表面上,ZnO 晶形生长空间充裕,因而其表面薄膜的 ZnO 颗粒大且呈疏松堆积。

## 2.6 基底对 DSSC 性能的影响

图 7 给出了两种基底上制膜所组装的染料敏化太阳能电池的  $J-U$  曲线。可以看出,ZnO/Al 作光阳极时,短路电流密度为  $5.04 \text{ mA/cm}^2$ ,开路电压为  $692 \text{ mV}$ ,算得填充因子为 0.23,光电转化效率为 1.28%;ZnO/AAO/Al 作光阳极时,短路电流密度为  $1.84 \text{ mA/cm}^2$ ,开路电压为  $561 \text{ mV}$ ,填充因子为 0.29,光电转化效率为 0.34%。可见,与以铝片为基底的 ZnO 薄膜相比,以 AAO 为模板的 ZnO 薄膜的光电转化性能较差,其原因尚不清楚,目前正在研究之中。

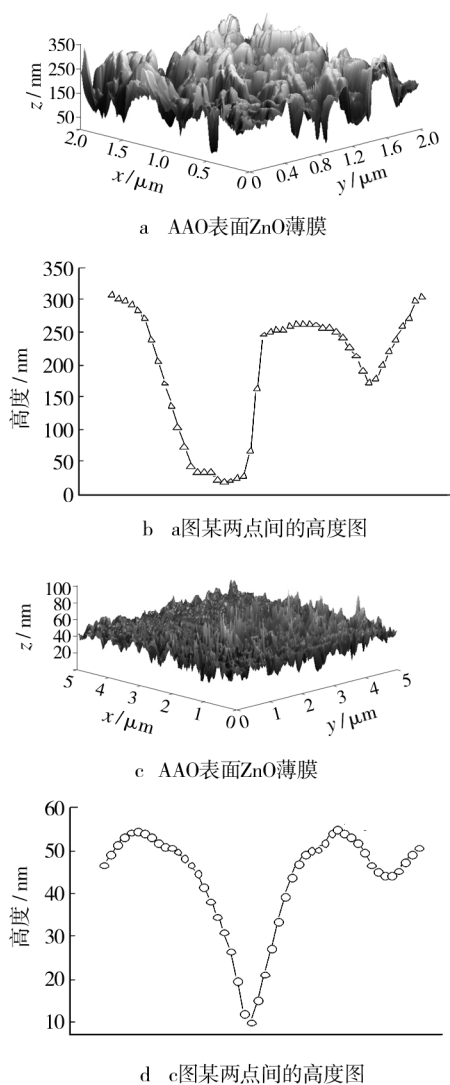
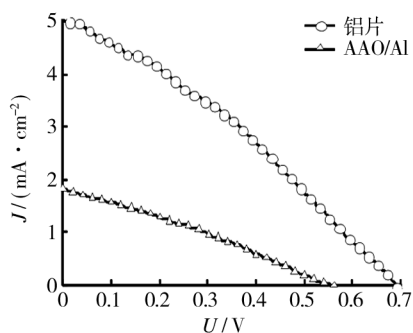


图6 ZnO 薄膜表面 AFM 图

Fig. 6 AFM morphology of ZnO film

图7 染料敏化太阳电池的  $J$ - $U$  特性曲线Fig. 7  $J$ - $U$  characteristics of dye sensitized solar cell

### 3 结论

1) 采用二次阳极氧化法和磷酸溶液浸泡工序,可在铝片表面制备均匀、有序排列、孔径约为 50 nm 的非晶态氧化铝多孔结构层。以该 AAO 为模板,采用溶胶

浸渍法制备了 ZnO 薄膜光阳极材料,薄膜呈致密的花瓣状六方纤锌矿结构,高度分布在 180 ~ 300 nm 范围,远大于直接在铝片表面沉积的 ZnO 薄膜层(10 ~ 55 nm)。

2) ZnO/AAO/Al 作光阳极的 DSSC 的短路电流密度为 1.84 mA/cm<sup>2</sup>,开路电压为 561 mV,填充因子为 0.29,光电转化效率为 0.34%,性能不及 ZnO/Al 作光阳极的电池。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] CHUNG C K, CHANG W T, LIAO M W. Effect of Pulse Voltage and Aluminum Purity on the Characteristics of Anodic Aluminum Oxide Using Hybrid Pulse Anodization at Room Temperature[J]. Thin Solid Films, 2011, 519:4754—4758.
- [2] 王伟,梁淑敏,周淑清. 多孔阳极氧化铝膜的制备工艺研究[J]. 应用科技, 2006, 33(4):60—62.
- [3] 吴昊,王克然. 多孔氧化铝层制备的研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(1):25—29.
- [4] FANG Ze-bo, WANG Yin-yue, PENG Xin-ping. Structural and Optical Properties of ZnO Films Grown on the AAO Templates[J]. Materials Letters, 2003, 57:4187—4190.
- [5] LIU H F, LIM E S, TUNG P K H. Fabrication and Transfer of Nanoporous Alumina Thin Films for Templating Applications: Metal Dots Array Deposition and Porous ZnO Film Growth[J]. Thin Solid Films, 2011, 519:3050—3054.
- [6] REN Xin, JIANG Chuan-hai. Ease of Control and Switching Between Ordered Free-standing Arrays of ZnO Nanotubes and Nanorods on Conductive Transparent Substrates[J]. Solid State Communications, 2011, 151:51—54.
- [7] LIU Xiao-hong, WANG Jin-qing, ZHANG Jun-yan. Sol-gel-template Synthesis of ZnO Nanotubes and Its Coaxial Nanocomposites of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 430:248—253.
- [8] TIAN Xi-ke, PEI Fang, FEI Jin-bo. Synthesis and Growth Mechanism: A Novel Comb-like ZnO Nanostructure[J]. Physica, 2006, 31:213—217.
- [9] SEO B I, SHAISLAMOV U A, HA M H. ZnO Nanotubes by Template Wetting Process[J]. Physica, 2007, 37:241—244.
- [10] MEULENKAMP Eric A. Size Dependence of the Dissolution of ZnO Nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(40):7764—7769.
- [11] KELLER F, HUNTER M S, ROBINSON D L. Structural Features of Oxide Coating on Aluminum[J]. Electrochem Soc, 1953, 100:411—419.
- [12] JESSENSKY O, MÜLLER F, GÖSELE U. Self-organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(10):1173—1175.