

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720111150087

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

太阳能—LED 系统用氧化锌阳极和
 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备及其性能
Preparations and Properties of ZnO Photoanode and
 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ Phosphors used in Solar LED
System

王浩浩

指导教师姓名: 曾人杰 教授

专 业 名 称: 材物理与化学

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着世界日益增加的能源消耗需求，太阳能系统和 LED 照明系统在新能源和节能技术中有着举足轻重的地位。1991 年，染料敏化太阳能电池的诞生给太阳能电池领域带来了新的曙光，其制作工艺简单、安全无毒、成本低且性能稳定，因此有望取代硅基太阳能电池成为新一代的太阳能电池。在白光照明系统中，节能灯一直占据主要市场，但其对环境的污染问题至今无法解决。LED 芯片的出现，解决了汞污染的问题。LED 照明系统中，荧光粉的性能直接决定白光 LED 的相关色温、色品坐标及显色指数等关键指标，也是决定白光 LED 光效及寿命的关键材料。故在新型白光 LED 的研究中，研发出优质光转换荧光粉极为重要。

基于此，本研究对太阳能光伏发电 LED 照明系统中的重要组成部分：染料敏化太阳能电池中的 ZnO 阳极和电池性能以及 LED 照明用氮氧化物荧光粉做了详尽的研究：

一、关于染料敏化太阳能电池 ZnO 阳极制备与性能表征

(一) 本研究通过醋酸锌和二甘醇水解反应制备了球状形貌的 ZnO 阳极，450℃ 热处理制备了 Sn 掺杂球状 ZnO 阳极，阳极层厚度为 1 μm 左右；基于 ZnO 阳极，本研究手动封装了染料敏化太阳能电池（电极、导电玻璃、染料、电解质等均采用商业部件）。

(二) 对阳极进行 SEM 和 TEM 测试发现，Sn 掺杂后的 ZnO 球的尺寸明显减小，Sn 在 ZnO 晶体生长的过程中，会偏析于 ZnO 的某些晶面上，阻碍晶粒间的聚集，降低了 ZnO 纳米微球的尺寸，进而增大了 ZnO 阳极的比表面积，增加了 ZnO 阳极对染料的吸收量。

(三) 通过对相应电池的电流—电压 ($J-V$) 和 IPCE (Incident photon-to-electron conversion efficiency, 单色光电转换效率)，其 Sn 掺杂球状 ZnO 阳极的电池的转换效率为 0.80%，比无掺杂的球状 ZnO 电池的转换效率(0.28%)提高了 1.8 倍。

二、关于 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 黄绿色荧光粉的制备与性能表征

(一) 本研究通过两步高温固相反应法，在 N_2/H_2 (95% N_2 +5% H_2) 还原气氛下 1000℃ 处理 3 h 获得先驱体，然后在相同气氛下，1450℃ 热处理 6 h，得纯

相的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。

(二) 测试该荧光粉的荧光光谱证实, 名义组成为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+}$ (x 为 0.005~0.06) 的荧光粉, Eu^{2+} 的最佳掺杂浓度为 $x = 0.04$; 其激发光谱覆盖了 250~500 nm 范围, 可有效地被紫光 and 蓝光激发; 其发射光谱在 500~600 nm 范围内的单峰宽带, 峰值为 543 nm。

(三) 本研究探讨了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉的浓度猝灭机理; 据计算的结果, Eu^{2+} 在 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 晶体中的浓度猝灭为电偶极-电偶极相互作用机理。

(四) 通过研究不同助熔剂 (CaF_2 、 BaF_2 或 NH_4Cl) 对荧光粉相对发光强度的影响, 发现 CaF_2 和 NH_4Cl 助熔剂对荧光粉的发光性能起到明显增强作用, 助熔效果较好, 其最佳助熔浓度为荧光粉质量的 1%; 在本实验条件下, 添加 BaF_2 助熔剂的荧光粉的发光性能没有得到改善, BaF_2 对 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的助熔效果较差。

(五) 对添加荧光粉质量的 1% 的 NH_4Cl 的荧光粉进行稀硝酸清洗, 发现经过稀硝酸 (5 Vol%) 清洗后的荧光粉相对发光强度提高了 6%; 通过 SEM 观察, 经过酸洗后, 荧光粉的晶粒团聚现象明显降低。

关键词: 染料敏化太阳能电池; Sn 掺杂 ZnO; 浓度猝灭; 助熔剂

Abstract

As the growing demand for energy and the dwindling of the main energy resources (e.g. oil, gas and coal) in modern world. The solar system and LED illumination system play an important role in the application of new power source and energy-saving technology. In 1991, the birth of dye-sensitised solar cells (DSSCs) bring a new dawn of solar cell field. There are many advantages about DSSCs, such as simple manufacturing procedure, safe and non-toxic and the low cost. It is expected to replace silicon-based solar cells and to be a new generation of solar cells. In white light illumination system, energy-saving lamps occupy the main market. However, the pollution to the environment cannot be solved till now which limits the development of energy-saving lamps. In LED illumination system, performance of the phosphors directly determine the correlated color temperature, the chromaticity coordinates, color rendering index and the life of white LED. Therefore, It's so important to develop high quality phosphors in the process of the research for new type of white LED.

Therefore, detailed researches about the important parts of solar LED illumination system were studied: the ZnO electrode of DSSCs and the silicon-based oxynitride phosphors:

1. The preparation and characterization of ZnO of DSSCs.

- 1) The spherical ZnO electrode has been obtained by the reaction of zinc acetate and diethylene glycol hydrolysis and get the Sn doped ZnO electrode after sintering at 450°C. The DSSCs based on ZnO electrode have been sealed and the layer thickness of electrode is around 1 μm.. The Pt counter electrode, dye, FTO and electrolyte are commercial product.

- 2) The morphology has been characterized by TEM and SEM. It has been found that the size of ZnO sphere decreased significantly after doping Sn element. Therefore, the specific surface area has increased because of this reason and then increased the dye adsorption amount.

3) The $J-V$ curves and IPCE has been characterized. The results shown that the efficiency of DSSC based on Sn-doped ZnO (0.80%) is much higher than that of DSSC based on ZnO (0.28%) which increased about 1.8 times.

4) The preparation and characterization of $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ yellow-green phosphors.

2. The preparation and characterization of $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ phosphors.

1) Pure-phase $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ phosphors have been synthesized by two steps of solid state method. First, the precursor has been obtained at 1000°C for 3 h at N_2/H_2 (a mixture of 5% H_2 and 95% N_2) reducing atmosphere. And then the phosphors have been obtained after precursor treatment at 1450°C for 6 h at the same atmosphere.

2) The PL and PLE properties has been characterized for $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.005 \sim 0.06$) phosphors. The results showed that the optimal doping concentration of Eu^{2+} is 0.04. The 250~500 nm range of PLE is covered. It can be effectively excited by UV and blue light. The emission spectra display a broad band covering the range of 500~600 nm with a maximum peak at about 543 nm.

3) The concentration quenching mechanism has been discussed for $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ phosphors. According to the calculation results, the concentration quenching mechanism of Eu^{2+} is electric dipole—electric dipole interaction in $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ matrix.

4) The luminescence intensity has been studied by adding different flux (CaF_2 , BaF_2 , NH_4Cl). It has been found that CaF_2 and NH_4Cl fluxes could enhance the luminescence intensity, the optimal concentration is 1 wt.%. In our experiments, the luminescence property is not improved after adding the BaF_2 flux.

5) The phosphors with 1 wt.% NH_4Cl flux has been cleaned by HNO_3 solution (5 Vol%). It has been found that the relative luminescence intensity of the phosphors which was cleaned is increased by 6% and the particle agglomeration is also relieved.

Keywords: Dye sensitized solar cell; Sn-doped ZnO; Concentration Quenching; Fluxes

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 太阳能—LED 系统.....	1
1.1.1 前言.....	1
1.1.2 太阳能—LED 系统的工作原理.....	2
1.1.3 LED 发光原理.....	2
1.1.4 白光 LED 的实现方案.....	3
1.2 染料敏化太阳能电池简介.....	5
1.2.1 染料敏化太阳能电池的发展.....	5
1.2.2 染料敏化太阳能电池的工作原理.....	7
1.2.3 衡量染料敏化太阳能电池性能的参数.....	9
1.2.4 染料敏化太阳能电池中 ZnO 纳米晶阳极材料的选择.....	10
1.3 白光 LED 用荧光粉.....	12
1.3.1 荧光粉的发光机理.....	12
1.3.2 白光 LED 用荧光粉的分类.....	14
1.3.3 氮氧化物 $MSi_2O_2N_2$ (M = Sr, Ba, Ca) 系列荧光粉的研究进展.....	15
1.4 本研究的意义、创新性与内容.....	18
1.4.1 研究意义.....	18
1.4.2 创新性和研究内容.....	19

第 2 章 实验	21
2.1 实验原料和实验仪器及设备	21
2.1.1 实验原料.....	21
2.1.2 实验仪器和设备.....	22
2.2 样品的制备	23
2.2.1 ZnO 阳极的制备和染料敏化太阳能电池的封装	23
2.2.2 CaSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺ 荧光粉的制备.....	25
2.3 表征	26
2.3.1 扫描隧道显微分析.....	26
2.3.2 X 射线衍射分析.....	26
2.3.3 透射电子显微镜.....	27
2.3.4 光电性能测试.....	27
2.3.5 电化学阻抗分析.....	28
2.3.6 荧光光谱分析.....	28
第 3 章 Sn 掺杂球形 ZnO 染料敏化太阳能电池的光电性能	29
3.1 ZnO 和 Sn 掺杂 ZnO 的晶相及其晶体结构	29
3.1.1 ZnO 的晶体结构	29
3.1.2 ZnO 和 Sn 掺杂 ZnO 的晶相分析.....	30
3.2 对 ZnO 和 Sn 掺杂 ZnO 的形貌分析	31
3.2.1 对 ZnO 和 Sn 掺杂 ZnO 的 SEM 形貌分析	31
3.2.2 对 ZnO 和 Sn 掺杂 ZnO 的 TEM 形貌分析	33
3.3 染料敏化太阳能电池光电性能	35
3.3.1 电流—电压和光电转换性能.....	35
3.3.2 电池内电化学阻抗性能.....	38
3.4 本章小结	40

第 4 章 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性能	41
4.1 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 晶相及其晶体结构	41
4.1.1 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构	41
4.1.2 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的晶相分析	42
4.2 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的荧光光谱	43
4.2.1 $\text{Ca}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 0.04\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的荧光光谱	43
4.2.2 不同 Eu^{2+} 浓度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: x\text{Eu}^{2+}$ 荧光光谱的影响	43
4.2.3 $\text{Ca}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 0.04\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的浓度猝灭及机理分析	45
4.3 不同助熔剂对 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉相对发光强度的影响	48
4.4 本章小结	53
第 5 章 结论与展望	55
5.1 结 论	55
5.2 展 望	56
参考文献	57
硕士期间研究成果	64
致 谢	65

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The solar LED system	1
1.1.1 Overview.....	1
1.1.2 The working principle for solar LED illumination system.....	2
1.1.3 Luminescence mechanism of the white LED	2
1.1.4 Implementation of the white LED	3
1.2 The brife introduction of DSSCs	5
1.2.1 The development of DSSCs.....	5
1.2.2 The working principle of DSSCs	7
1.2.3 The parameters of DSSCs measurements	9
1.2.4 The ZnO photoanodes selection for DSSCs	10
1.3 Phosphors for the white LED	12
1.3.1 Luminescence mechanism of the phosphors.....	12
1.3.2 The requirements of the white LED for phosphors	14
1.3.3 The research developent of $MSi_2O_2N_2$ (M = Sr, Ba, Ca) phosphors	15
1.4 The significance, innovation and contents of the investigation	18
1.4.1 The significance of the investigation	18
1.4.2 The innovation and the contents of the investigation	19

Chapter 2 Experiments	21
2.1 Raw materials and the instruments employed	21
2.1.1 Raw materials.....	21
2.1.2 The instruments employed	22
2.2 The preparation of the samples	23
2.2.1 The preparation of ZnO electrode and the packaging of DSSC samples....	23
2.2.2 The preparation of CaSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺ phosphors	25
2.3 Characterization	26
2.3.1 SEM analysis	26
2.3.2 XRD analysis	26
2.3.3 TEM analysis	27
2.3.4 Photoelectric properties	27
2.3.5 EIS analysis.....	28
2.3.6 Photoluminescence spectroscopy analysis	28
Chapter 3 The preparation of spherical partical ZnO photoanode and properties of DSSC	29
3.1 The crystal structure analysis of ZnO and Sn doped ZnO photoanodes	29
3.1.1 The crystal structure of ZnO photoanode	29
3.1.2 The crystal structure of ZnO and Sn doped ZnO photoanodes.....	30
3.2 The morphology analysis of ZnO and Sn doped ZnO photoanodes	31
3.2.1 SEM analysis of ZnO and Sn doped ZnO.....	31
3.2.2 TEM anaylysis ZnO and Sn doped ZnO.....	33

3.3 The discussion and characterization of photoelectrochemical properties for DSSCs.....	35
3.3.1 <i>J</i> - <i>V</i> and IPCE properties.....	35
3.3.2 The research of EIS in DSSCs	38
3.4 Summary.....	40
Chapter 4 Photoluminescence properties of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors	41
4.1 The crystal structure of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors	41
4.1.1 The structure of CaSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺ phosphors.....	41
4.1.2 The crystal phase analysis of CaSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺	42
4.2 The PL and PLE of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors.....	43
4.2.1 The PL of Ca _{0.96} Si ₂ O ₂ N ₂ : 0.04Eu ²⁺ phosphors	43
4.2.2 The PL of Ca _{1-x} Si ₂ O ₂ N ₂ : xEu ²⁺ phosphors with different Eu ²⁺ concentration	43
4.2.3 The concentration quenching mechanism of Ca _{0.96} Si ₂ O ₂ N ₂ : 0.04Eu ²⁺ phosphors	45
4.3 The effect of different fluxes for the PL of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors.....	48
4.4 summary	53
Chapter 5 Conclusions and prospect	55
5.1 Conclusions.....	55
5.2 Prospect.....	56

References	57
Publications and achievement	64
Acknolegements	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第1章 绪论

1.1 太阳能—LED 系统

1.1.1 前言

随着人们对能源消耗需求的日益增加,石油煤炭等当代世界主要能源资源的储量正在日趋减少。因此,寻求再生能源和新能源受到了全球范围的重视。太阳能—LED 照明新型节能技术的典型应用。太阳能发电是将大自然中的太阳能转换成电能,提供给 LED 光源,由于 LED 光源的节能和长效的特征,太阳能—LED 系统的应用,将能实现很高的能源利用效率、工作可靠性和实用价值^[1]。如下图所示为太阳能 LED 照明的实例,其右图为太阳能—LED 系统用的路灯,左图相同系统的床头灯。



目前,应用和研究的太阳能电池主要有硅基太阳能电池、化合物半导体太阳能电池和染料敏化太阳能电池。目前,硅基太阳能占据着太阳能电池领域的主要市场,其中以单晶硅太阳能电池的光电转换效率最高,实验室转换效率达 24%^[2],实际应用生产的效率达到 19%^[3]。但由于单晶硅成本非常昂贵,大幅度降低其成本非常地困难,而多晶硅和非晶硅转换效率低和稳定性不高等缺点,直接影响了其实际使用。

近年来,对铜铟硒、铜铟镓硒薄膜太阳能电池和砷化镓太阳能电池等化合物半导体太阳能电池的研究也取得了实用化的进展,最高转换效率达到了 16%^[2]。然而,由于其存在制造程序复杂、关键原料在地壳中的含量有限以及镉元素有毒等缺点,化合物半导体太阳能电池的实际应用同样受到限制。

九十年代初,以瑞士洛桑理工学院(École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL) M. Grätzel 研究组开发了染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cell,

DSSC)^[4]，它是由吸附染料光敏化剂的光阳极薄膜制成的新型光化学电池。其成本低（制作成本仅为硅系太阳能电池的五分之一到十分之一），工艺简单（丝网印刷技术及简单浸泡方法）和制备材料安全无毒等优势^[4]，因此，在工业化生产中具有较大的优势。就目前而言，染料敏化太阳能电池面临着液态染料不稳定、固态染料效率低和染料与阳极材料电子转移效率低等问题有待解决，相信在未来待染料问题解决，转化效率达到商品化水平后，染料敏化太阳能电池将替代硅基太阳能电池成为太阳能电池的主流。

在白光LED中，荧光粉是决定其相关色温、色品坐标及显色指数等关键指标和白光LED寿命的关键材料。从白光LED用荧光粉的发展来看，以YAG: Ce³⁺ ((Y_{1-x}Gd_x)₃(Al_{1-y}Ga_y)₅O₁₂: Ce³⁺) 黄色荧光粉的研究较为成熟，由于仅用YAG: Ce³⁺黄色荧光粉与氮化镓蓝光LED芯片组合的LED光源，很难实现高显色性，特别是低色温白光LED中，必须和优质的绿色或红色荧光粉搭配使用。因此，开发显色指数更高、物理和化学性能更加稳定的高效白光LED用荧光粉迫在眉睫。

氮（氧）化物荧光粉是近几年基于白光LED和针对之前荧光粉的不足而迅速发展起来的一种新型荧光粉。氮（氧）化物荧光粉由于其稳定性好、优异的发光特性（发射绿、黄、红光，热淬灭小、发光效率高等）以及独特的激发光谱（涵盖紫外、近紫外、蓝光以及绿光范围）等特点，非常适合应用于白光LED照明，其开发研制受到了科学界和产业界的极大关注。

基于此，本论文对太阳能光伏发电LED照明系统中的重要组成部分：染料敏化太阳能电池（主要是ZnO光阳极部分）和LED照明用氮氧化物荧光粉做了详尽的研究。

1.1.2 太阳能—LED系统的工作原理

太阳能—LED系统包括太阳能电池组、储存电能的蓄电池组和LED照明控制、DC—DC变换器、最大功率跟踪控制、LED光源等部分^[5]。其工作原理是：在太阳光照射期间，太阳能电池组将收集到的太阳能转化成电能；在控制系统的控制下，将电能储存到蓄电池组中；在LED照明系统需要电能供电时，向其提供安全高效的电压电流^[5]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库