

碳微球表面包覆氧化锌的制备与表征

宋静静^{1,2}, 李 勇^{1,2}, 杨永珍^{1,3}, 刘旭光^{1,4}, 许并社^{1,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

(4. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)



杨永珍

摘 要: 利用化学气相沉积法, 制备了直径约 370 nm 的碳微球(CMSs); 然后用浓 HNO_3 和 H_2O_2 对其进行氧化修饰, 使其表面接上羟基等含氧官能团; 最后再与醋酸锌和三乙醇胺反应, 在 CMSs 表面包覆 ZnO 层形成 ZnO/CMSs 复合物, 在此过程中考察了醋酸锌和三乙醇胺物质的量比和反应时间对复合物的影响。采用场发射扫描电子显微镜、红外光谱、热重分析仪和 X 射线衍射仪等对各阶段产物进行了形貌和结构的表征与分析。结果表明: 醋酸锌和三乙醇胺的物质的量比为 1:2, 反应时间为 2 h 时, 得到的 ZnO/CMSs 复合物外观形貌光滑, 包覆均匀且不易脱落。

关键词: 复合材料; 碳微球; 氧化锌; 表征

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2012)12-0053-06

Preparation and Characterization of ZnO-Encapsulated Carbon Microsphere Composites

SONG Jingjing^{1,2}, LI Yong^{1,2}, YANG Yongzhen^{1,3}, LIU Xuguang^{1,4}, XU Bingshe^{1,3}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. Research Center on Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Carbon microspheres (CMS) with size of 370 nm were synthesized by chemical vapor deposition. Then CMSs were oxidized with a mixture of concentrated HNO_3 and H_2O_2 . Finally, CMSs were covered with ZnO to form ZnO/CMS composites after CMSs were reacted with zinc acetate and triethanolamine. The influences of molar ratio of zinc acetate to triethanolamine and reaction time were investigated. The morphology and structure of the products were characterized by field emission scanning electron microscopy, Fourier transformation infrared spectrometry, thermogravimetry and X-ray diffraction. The results show that the obtained ZnO/CMS composites with uniform size had smooth surfaces and the interaction between ZnO and CMSs was stronger when the molar ratio of zinc acetate to triethanolamine was 1:2 and the reaction time was 2 h.

Key words: composites; carbon microspheres; zinc oxide; characterization

收稿日期: 2012-01-30

基金项目: 长江学者与创新团队发展计划(IRT0972), 国家自然科学基金资助项目(20971094, 51002102, 51152001), 国家教育部博士点基金资助项目(20101402110007), 山西省国际科技合作项目(2010081017), 山西省国际科技合作项目(2010081017)

第一作者: 宋静静, 女, 1986 年生, 硕士研究生

通信作者: 杨永珍, 女, 1969 年生, 副教授, 硕士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.12.07

1 前 言

太阳能是取之不尽、用之不竭的绿色环保能源, 对太阳能的开发和利用越来越受到各国的重视。硅是太阳能电池研究开发、生产和应用中的主体材料。尽管硅太阳能电池转换效率高, 但其制造工艺复杂、材料要求苛刻且价格昂贵。染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池具有转换效率高、成本低、制作工艺简单等优点, 成为近年来研

究的一大热门领域。基于对染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池的深入研究,人们也开始寻找其他可以替代 TiO_2 的半导体材料,如 CdS , CdSe 以及 ZnO 等。其中, ZnO 最有可能成为替代 TiO_2 的半导体材料^[1-3]。因为 ZnO 薄膜是一种理想的透明导电薄膜,可见光透射率高达 90%,电阻率可低至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[4];同时也是一种宽禁带半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.36 eV,激子束缚能高达 60 meV^[5],在透明电极、太阳能电池、发光器件等领域备受关注,已成为电子材料与器件研究领域的热点。碳材料具有高电导率、热稳定性、耐腐蚀性和电催化活性等光电和物化性能,因其价格低廉、绿色环保,且其合成的碳膜光伏特性和耐候性能都很好,在太阳能电池中的应用已得到极大关注^[6]。形成碳膜的碳材料^[5]包括:具有三维结构的金刚石、石墨,具有二维结构的单层石墨烯,具有一维结构的碳纳米管,具有零维结构的 C_{60} 。Chang 等^[7]对单壁碳纳米管-ZnO 结构的光敏材料进行了实验研究,结果表明,此异质结构显示一个更快的光响应时间(2.75 s)和光电效(1.33 nA)。张娜^[8]利用自组装技术,将 ZnO 量子点锚接在碳纳米管表面,形成新型均匀包覆、锚接紧密的异质结构的复合物太阳能电池。Li 等^[9]在酸化处理的多壁碳纳米管自组装了 ZnO 量子点获得了高性能结构的紫外光伏电池器件。Yip 等^[10]在有机光伏电池的光敏层(6,6-苯基碳 61 丁酸甲酯:聚 3 己基噻吩本体异质结)与阴极间插入一层 ZnO 单分子层,使得该器件的效率有了显著的提高。Kongkanand 等^[11]对单壁碳纳米管- TiO_2 结构的太阳能电池做了研究,这种纳米线/纳米粒子的结构增加了光转化效率和纳米半导体薄膜的电荷传输。相对于碳纳米管,碳微球(CMSs)准零维特征赋予其各向同性和易分散性;相对于单层笼状富勒烯,其多层结构赋予其优异的热稳定性、化学稳定性和力学稳定性,且在制备工艺和成本方面优于 C_{60} ;相对于石墨烯而言,其具有缺陷少、各向同性、制备工艺简单、成本低廉等优点。因碳微球(CMSs)制备工艺简单、纯度高、粒径大小可控,并具有各向同性、良好的酸碱稳定性和导热导电性能等特点^[12-14],其自组装而形成的碳膜具有优良的热稳定性、机械稳定性和光电性能^[15-18]。将 ZnO 均匀地包裹在 CMSs 表面,制备出具有光电特性的 ZnO/CMSs 复合物,期望将其有序排列的薄膜结构引入太阳能电池中,以有效地改善光吸收^[19],提高太阳能电池的光电转换效率。

本研究采用浓 HNO_3 和 H_2O_2 对用化学气相沉积(CVD)法制备的 CMSs 进行氧化修饰,使 CMSs 表面引

入羟基等含氧官能团;考察了醋酸锌和三乙醇胺物质的量比和反应时间对复合物 ZnO/CMSs 的影响。

2 实验

2.1 CMSs 的氧化处理

采用 CVD 法制备一定量 CMSs,分别量取 60 ml 的浓 HNO_3 和 60 ml 的 H_2O_2 于三口瓶中^[16],再加入 1 g CMSs,超声使 CMSs 均匀分散在溶液中,加热至 110 $^{\circ}\text{C}$ 回流 2 h,冷却后抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,干燥后收集研磨,即得氧化 CMSs。

2.2 ZnO/CMSs 复合物的制备

将 1.5 g 醋酸锌和一定量的三乙醇胺按不同的质量比(1:1, 1:2, 1:3)加入到乙醇溶液中,超声后形成醋酸锌质量浓度为 0.1 mol/L 的透明溶液;再将 0.5 g 氧化 CMSs 超声分散于 100 ml 无水乙醇中(30 min),加入 40 ml 上述溶液,用氨水调 pH 为 10-11,在室温下超声一定时间(1 h, 2 h, 4 h),最后将得到的溶液在循环水真空泵上抽滤,用水和乙醇反复洗涤至 pH 为 7,干燥后收集研磨,即得 ZnO/CMSs 复合物。

2.3 ZnO/CMSs 复合物的表征

采用日本 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FESEM)对产物形貌进行表征,同时用其附属设备能谱仪(EDS)定性分析样品元素成分。采用德国 NETZSCH TG209F3 热重分析仪(TG)分析样品的热稳定性。采用日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行晶相分析。采用美国 1730 傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR)研究样品的表面性质和化学结构。

3 结果和讨论

3.1 氧化 CMSs

图 1 为氧化前后的 CMSs 的 FESEM 像。从图 1a 可以看出,直径约为 370 nm 的 CMSs 大多杂乱无章地堆积在一起,团聚现象比较严重;而经过氧化之后, CMSs 表面被侵蚀,粒径减小到 360 nm 左右,使表面团聚现象减弱,分散性稍有提高(图 1b),表明 CMSs 表面引入极性官能团提供了大量的活性质点。

图 2 为原始 CMSs 和氧化 CMSs 的 FTIR 谱图。从图 2a 可以看出,原始 CMSs 谱图中只有因微量结晶水而出现的 -OH 特征峰;而在氧化 CMSs 的 FTIR 谱图中(图 2b),在 1 103 cm^{-1} 和 3 440 cm^{-1} 处的两个强峰对应 -OH 的弯曲和伸缩振动峰,在 1 599 cm^{-1} 出现的是 -C=O 的伸缩振动峰,说明氧化作用使 CMSs 表面引入了大量含氧官能团,提高了其表面活性。

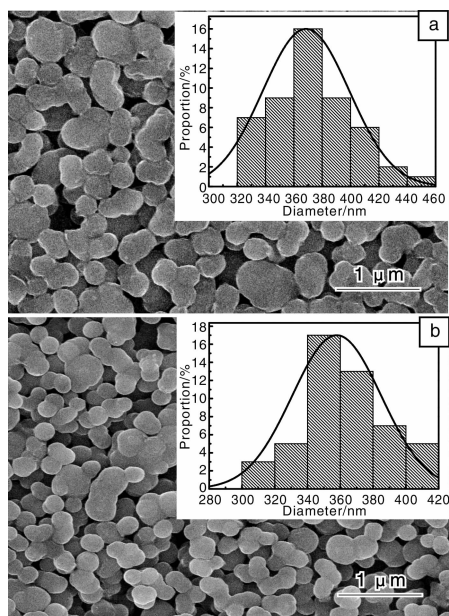


图 1 原始(a)和氧化(b)CMSs的FESEM像(插图为CMSs直径分布图)

Fig. 1 FESEM images of as-synthesized (a) and oxidized (b) CMSs (The upper-right corner inserts are the diameter distribution of CMSs)

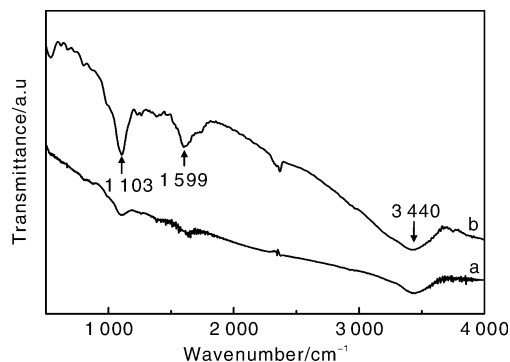


图 2 氧化前后 CMSs 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of as-synthesized (a) and oxidized (b) CMSs

3.2 不同醋酸锌和三乙醇胺物质的量比对 ZnO/CMSs 复合物的影响

3.2.1 形貌分析

图 3 是在反应时间为 2 h 时, 不同醋酸锌和三乙醇胺物质的量比所制备的复合物的 FESEM 图, 其中 3a, 3b, 3c 分别是醋酸锌与三乙醇胺物质的量比为 1:1, 1:2 和 1:3 时制备的 ZnO/CMSs 复合物。图 3a 的形貌不如 3b 圆润光滑, 而且从图 3b 放大图也可以看出其表面上均匀地包覆着一层 ZnO。图 3c 中, 尽管 CMSs 表面也包覆 ZnO 层, 但是在球中间有大量絮状副产物, 为 ZnO 自聚颗粒。所以, 当乙酸锌和三乙醇胺的物质的量比为 1:2 时, 制备的 ZnO/CMSs 复合物外形貌光滑, ZnO 包覆均匀。

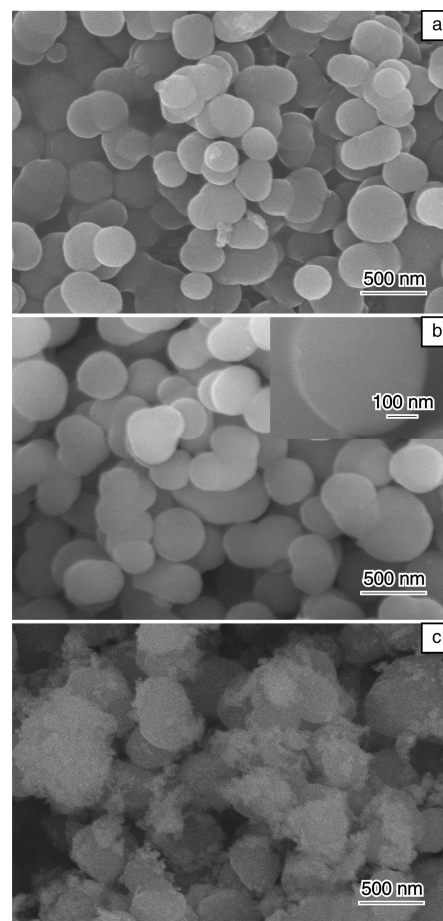


图 3 不同醋酸锌和三乙醇胺物质的量比制备的 ZnO/CMSs 的 FESEM 像: (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 (反应体系: 0.5 g CMSs + 100 ml 乙醇, 反应时间 2 h)

Fig. 3 FESEM images of ZnO/CMSs made by different molar ratio of zinc acetate and triethanolamine: (a) 1:1, (b) 1:2, and (c) 1:3. (reaction system: 0.5 g CMSs + 100 ml ethanol, reaction time 2 h)

图 4 为图 3b 中样品的粒径分布图, 可以看出其直径与氧化 CMSs (图 1b) 相比有明显增大现象, 说明在 CMSs 表面包覆上了一层 ZnO, 包覆层厚度为 10 nm 左

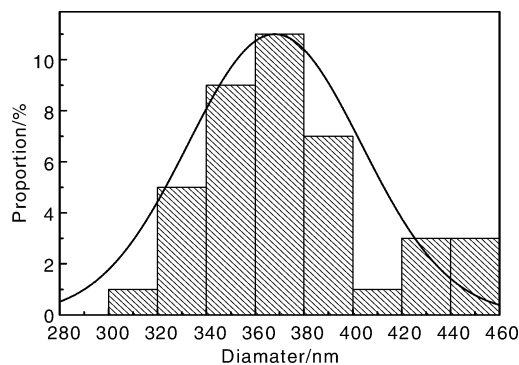


图 4 样品(图 3b)粒径的分布

Fig. 4 Size distribution of the samples in Fig. 3b

右。图 5 为醋酸锌和三乙醇胺物质的量比为 1:2 时所制备的 ZnO/CMSs 的 EDS 图,可以发现,除 C 元素外还有 O 元素和 Zn 元素,进一步说明 CMSs 表面已包覆上 ZnO。

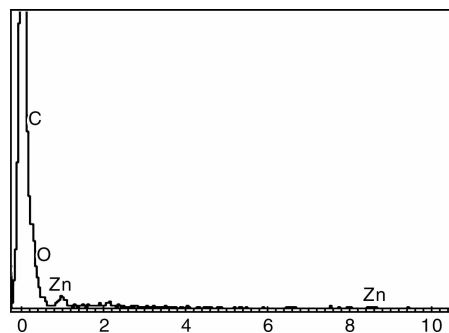


图 5 样品(图 3b)的 EDS 谱图

Fig. 5 EDS spectrum of the samples in Fig 3b

3.2.2 TG 分析

图 6 为不同 CMSs 样品的 TG 曲线。该 TG 分析样品是在空气气氛中加热,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $40-800^{\circ}\text{C}$ 。由图 6 可以看出,随着其物质的量比的增加,包覆在 CMSs 表面的 ZnO 的量也在增加,可以认为醋酸锌和三乙醇胺的物质的量比越大,在 CMSs 表面包裹的 ZnO 量越多,但由 FESEM 像可知,当醋酸锌和三乙醇胺的质量比为 1:3 时, ZnO 出现自身团聚成球的现象,即图 3c 所示,说明当醋酸锌和三乙醇胺的质量比达到一定值后,再继续增加就会出现 ZnO 团聚的现象。因此,当醋酸锌和三乙醇胺的质量比为 1:2 时,制备的 ZnO/CMSs 复合物表面光滑, ZnO 对 CMSs 的包覆均匀且不会团聚成球。

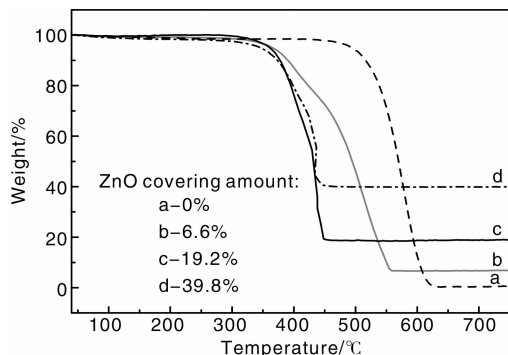


图 6 原始 CMSs (a) 和醋酸锌与三乙醇胺质量比 1:1 (b), 1:2 (c), 1:3 (d) 合成的 ZnO/CMSs 的 TG 曲线(反应体系: 0.5 g CMSs + 100 ml 乙醇, 反应时间 2 h)

Fig. 6 TG curves of as-synthesized CMSs (a) and ZnO/CMSs prepared with different molar ratio of zinc acetate to triethanolamine in 1:1 (b), 1:2 (c), and 1:3 (d) (reaction system: 0.5 g CMSs + 100 ml ethanol, reaction time 2 h)

3.3 反应时间对 ZnO/CMSs 复合物的影响

3.3.1 形貌分析

图 7 为固定醋酸锌和三乙醇胺的质量比为 1:2, 反应时间分别为 1 h, 2 h, 4 h 的 FESEM 像。从中可以看到图 7a 中有很多絮状物, 推测是聚集的 ZnO 颗粒, 这主要是因为超声时间太短, 反应不充分, 水解产生的 ZnO 来不及包覆到 CMSs 表面; 而图 7b 和图 7c 中, 复合物的形状和分散性都较 7a 有了明显的改善, 但是二者相比, 其形貌和分散性都很相似, 故选择 2h 作为适宜的反应时间。

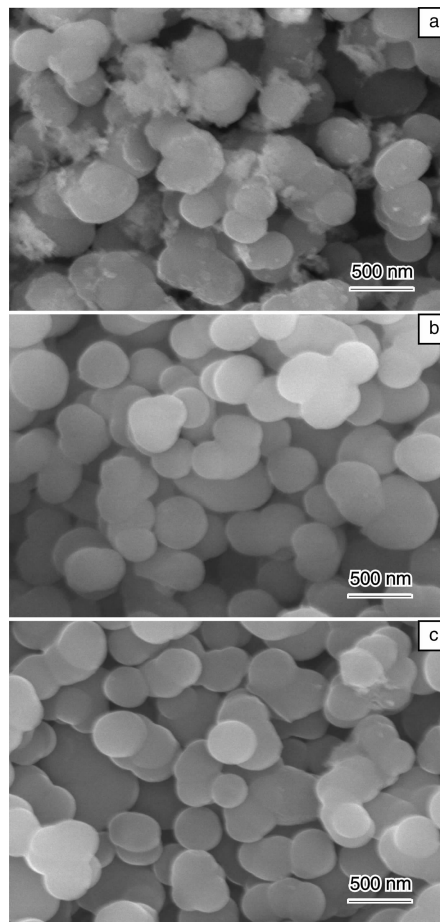


图 7 不同反应时间制备的 ZnO/CMSs 的 FESEM 像: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h (反应体系: 0.5 g CMSs + 100 ml 乙醇, 醋酸锌与三乙醇胺物质的量比 1:2)

Fig. 7 FESEM images of ZnO/CMSs with different reaction time in (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 4 h. (reaction system: 0.5 g CMSs + 100 ml ethanol, molar ratio of zinc acetate to triethanolamine 1:2)

3.3.2 TG 分析

图 8 是原始 CMSs 和反应时间为 1 h, 2 h, 4 h 制备的 ZnO/CMSs 复合物样品的 TG 曲线图。由图可以看出,

与原始 CMSs(图 8a)相比, 由于 ZnO 包覆层的载入增强了样品的活性, 使 ZnO/CMSs 复合物(图 8b, 8c, 8d)的热稳定性下降; 反应时间为 1 h(图 8d)时所得产物中 ZnO 量最多, 但由于反应时间短, ZnO 大多只是堆积在 CMSs 表面, 包覆效果并不很好, 极易脱落。反应时间为 2 h(图 8c)时 ZnO 包覆量适中, 而且通过 FESEM 图可以看出形貌光滑且 ZnO 颗粒包覆均匀。反应时间为 4 h(图 8b)时 ZnO 的包覆量没有增加反而下降, 而且形貌也没有大的改观。所以可以得出: 当反应时间为 2 h 时所得 ZnO/CMSs 复合物形貌光滑, ZnO 包覆量适中且包覆均匀、牢固。

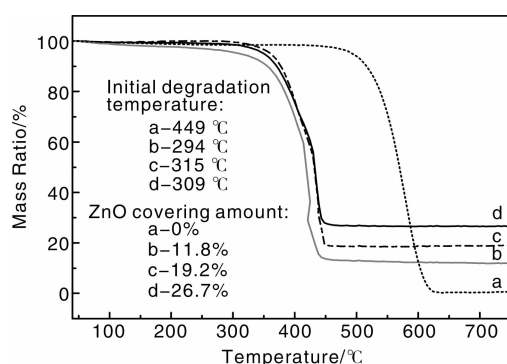


图 8 不同反应时间制备的 ZnO/CMSs 的热重曲线: (a) 原始 CMSs, (b) 4 h, (c) 2 h, (d) 1 h. (反应体系: 0.5 g CMSs + 100 mL 乙醇, 醋酸锌与三乙醇胺物质的量比 1:2)

Fig. 8 TG curves of ZnO/CMSs made in different reaction time in (a) as-synthesized CMSs, (b) 4 h, (c) 2 h, and (d) 1 h (reaction system: 0.5 g CMSs + 100 ml ethanol, molar ratio of zinc acetate to triethanolamine 1:2)

3.3.3 FTIR 分析

图 9 是醋酸锌与三乙醇胺质量比为 1:2 且反应时间为 2 h 时所得 ZnO/CMSs 的 FTIR 图。与氧化 CMSs 的 FTIR 图(图 2b)相比, 除 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处的 —C=O 峰和 $3\,443\text{ cm}^{-1}$ 处的 —OH 峰有所增大外, 在 605 cm^{-1} 处还新增加了一个吸收峰, 为 ZnO 的吸收峰, 从而也证明在 CMSs 表面有 ZnO 包覆。

3.3.4 XRD 分析

图 10 是 CMSs 和 ZnO/CMSs 的 XRD 谱图。由谱图可知, 原始 CMSs 和氧化 CMSs 在 2θ 为 24.3° (002) 和 43.1° (100) 处都有衍射峰出现, 这说明浓 HNO_3 和 H_2O_2 对原始 CMSs 的氧化并没有改变 CMSs 的晶型。ZnO/CMSs 在 2θ 为 32.8° 、 35.8° 和 59.7° 处都出现了新的衍射峰, 对应于 ZnO 不同晶面的衍射峰, 而碳峰明显削弱, 可能是由于 ZnO 颗粒完全覆盖于 CMSs 表面。由此进一步证明在 CMSs 表面包覆上了 ZnO 颗粒。

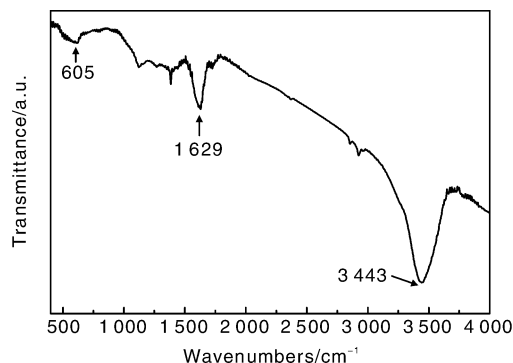


图 9 ZnO/CMSs 的 FTIR 谱 (反应体系: 0.5 g CMSs + 100 mL 乙醇, 醋酸锌与三乙醇胺物质的量比 1:2, 反应时间 2 h)

Fig. 9 FTIR spectrum of ZnO/CMSs (reaction system: 0.5 g CMSs + 100 mL ethanol, molar ratio of the zinc acetate to the triethanolamine 1:2, reaction time 2 h)

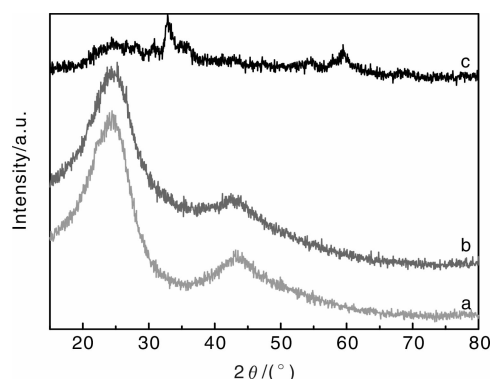


图 10 CMSs 和 ZnO/CMSs 的 XRD 谱图: (a) 原始 CMSs, (b) 氧化 CMSs, (c) ZnO/CMSs. (反应体系: 0.5 g CMSs + 100 mL 乙醇, 醋酸锌与三乙醇胺物质的量比 1:2, 反应时间 2 h)

Fig. 10 XRD patterns of CMSs and ZnO/CMSs (a) as-synthesized CMSs, (b) oxidized CMSs, and (c) ZnO/CMSs (reaction system: 0.5 g CMSs + 100 mL ethanol, molar ratio of the zinc acetate to the triethanolamine 1:2, reaction time 2 h)

4 结 论

(1) 用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化的 CMSs 与原始 CMSs 相比其分散性稍有改善, 表明此时 CMSs 表面存在极性官能团, 减小了 CMSs 间的范德华力。通过 FTIR 分析也证明了 CMSs 表面已经引入了羰基、羟基等含氧官能团, 为 CMSs 的进一步修饰奠定了基础。

(2) 当醋酸锌与三乙醇胺的质量比为 1:2, 反应时间为 2 h 时, CMSs 上包覆的 ZnO 均匀牢固且形成的 ZnO/CMSs 复合物表面光滑, 有望在太阳能电池中得到应用。

参考文献 References

- [1] Sheng Xianliang(盛显良), Zhao Yong(赵勇), Zhai Jin(翟

- 锦), *et al.* 基于 ZnO 光阳极的染料敏化太阳电池[J]. *Progress in Chemistry*(化学进展), 2007, 19(1): 59–65.
- [2] Guerin V M, Magne C, Pauporte T, *et al.* Electrodeposited Nanoporous Versus Nanoparticulate ZnO Films of Similar Roughness for Dye-Sensitized Solar Cell Applications[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2(12): 3 677–3 685.
- [3] Yu Zhexiong(于哲勋), Li Dongmei(李冬梅), Qin Da(秦 达), *et al.* 染料敏化太阳能电池的研究与发展现状[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2009, 28(7–8): 8–15.
- [4] Zhang Linsen(张林森), Li Suzhen(李素珍), Wang Lizhen(王力臻), *et al.* 电沉积制备的 ZnO 薄膜在染料敏化太阳能电池中光电性能的研究[J]. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), 2010, 39(4): 988–992.
- [5] Duan Li(段 理), Lin Bixia(林碧霞), Yao Ran(姚 然), *et al.* ZnO/SiC/Si 异质结构的特性[J]. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报), 2006, 20(3): 259–261.
- [6] Zhu H W, Wei J Q, Wang K L, *et al.* Applications of Carbon Materials in Photovoltaic Solar Cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93: 1 461–1 470.
- [7] Chang J, Najeeb C K, Lee J H, *et al.* High-Performance Photoreponse from Single-Walled Carbon Nanotube-Zinc Oxide Heterojunctions[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44: 095 101.
- [8] Zhang Na(张 娜). *Self-Assembly Behavior and the Performance of Functional Material*(纳米功能材料的组装与性能研究)[D]. Shanghai: East China Normal University, 2010.
- [9] Li F, Cho S H, Son D I, *et al.* UV Photovoltaic Cells Based on the Conjugated ZnO Quantum Dot/Multiwalled Carbon Nanotube Heterostructures[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 111 906.
- [10] Yip H L, Hau S K, Baek N S, *et al.* Self-Assembled Monolayer Modified ZnO/Metal Bilayer Cathodes for Polymer/Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 193 313.
- [11] Kongkanand A, Domínguez R M, Kamat P V, *et al.* Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells Capture and Transport of Photogenerated Electrons[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 676–680.
- [12] Liu Xuguang(刘旭光), Guo Mingcong(郭明聪), Yang Yongzhen(杨永珍), *et al.* 高锰酸钾对炭微球表面的改性[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2010, 25(2): 103–108.
- [13] Guo X M, Yang Y Z, Liu X G, *et al.* Preparation and Characterization of Vinyl-Functionalized Carbon Spheres by Allylamine[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(15): 6 672–6 677.
- [14] Yang Yongzhen(杨永珍), Han Yanxing(韩艳星), Liu Weifeng(刘伟峰), *et al.* 8-羟基喹啉锌/碳微球复合材料的合成、表征及发光性能[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报), 2011, 28(1): 119–123.
- [15] Yang Y Z, Song J J, Han Y X, *et al.* Self Assembly of SiO₂-Encapsulated Carbon Microsphere Composites[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(16): 7 326–7 329.
- [16] Yang Yongzhen(杨永珍), Liu Weifeng(刘伟峰), Han Yanxing(韩艳星), *et al.* 功能化碳微球构建自组装膜[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*(化工学报), 2011, 62(4): 1 020.
- [17] Han Yanxing(韩艳星), Liu Weifeng(刘伟峰), Yang Yongzhen(杨永珍), *et al.* 自组装合成表面包覆壳聚糖的碳微球[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2011, 30(2): 56–60.
- [18] Zhang E Y, Wang C R. Fullerene Self-Assembly and Supramolecular Nanostructures[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2009, 14: 148–156.
- [19] Mihi A, Miguez H. Origin of Light-Harvesting Enhancement in Colloidal-Photonic-Crystal-Based Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(33): 15 968–15 976.