



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104616896 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201510060873.6

(56)对比文件

(22)申请日 2015.02.05

CN 102723204 A, 2012.10.10, 全文.

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 何欢

申请公布号 CN 104616896 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(73)专利权人 上海工程技术大学

地址 201620 上海市松江区龙腾路333号

(72)发明人 芮一川 徐菁利 张敏 王琳琳

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 叶敏华

(51) Int. Cl.

H01G 9/042(2006.01)

H01G 9/048(2006.01)

H01G 9/20(2006.01)

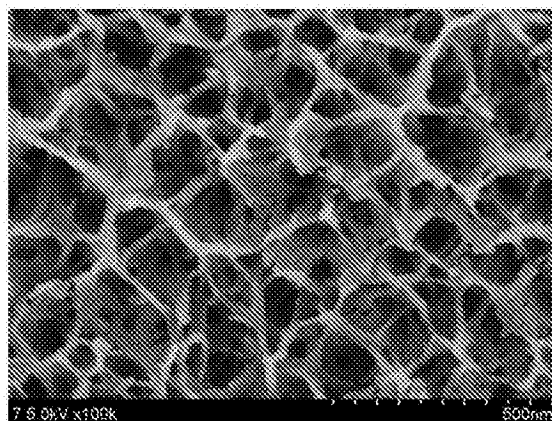
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极及其制备方法,制备方法包括:(1)将钛箔泡入酸液中超声处理,取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔浸入双氧水溶液中,常压下将溶液温度从室温加热至60~95℃,保温10~60分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;(2)将钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,在钛箔表面构筑氮化钛;(3)采用浸渍提拉或滴涂的方法在氮化钛表面沉积一层石墨烯,将其置于60~100℃的烘箱中烘干,即得自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极。与现有技术相比,本发明直接将石墨烯/氮化钛三维网络构筑在柔性金属箔表面形成自支撑的电极。复合电极成本低廉,孔隙率高,催化活性和导电性好,具有广阔的应用前景。



1. 一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钛箔泡入酸液中超声处理,取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔浸入双氧水溶液中,常压下将溶液温度从室温加热至60~95℃,保温10~60分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;

(2) 将步骤(1)中获得的钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,在钛箔表面构筑氮化钛,所得氮化钛为三维网络状结构;

(3) 采用浸渍提拉或滴涂的方法在氮化钛表面沉积一层石墨烯,将其置于60~100℃的烘箱中烘干,即得自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极;

步骤(1)所述的酸液为浓氢氟酸、浓硝酸和水的混合溶液,酸液中浓氢氟酸、浓硝酸和水的体积比为(1~5):(10~20):100,所述的双氧水溶液的质量浓度为25~35%;

步骤(2)中,对钛箔氮化处理的反应温度为800~1000℃,保温时间为0.5~3小时;

步骤(3)中石墨烯溶液浓度为0.5~5克每升,且石墨烯尺寸为0.5~100微米,采用机械剥离、氧化石墨还原、气相沉积或热还原的方法获得石墨烯。

2. 根据权利要求1所述的一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的钛箔的厚度为0.005~5毫米,纯度大于90%。

3. 根据权利要求1所述的一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,钛箔泡入酸液前,对钛箔进行清洗,清洗的方法是将钛箔依次用洗涤剂、去离子水和乙醇超声清洗5~15分钟。

4. 根据权利要求1所述的一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,通入氨气的流量为50~500毫升每分钟。

5. 一种采用权利要求1所述的方法制得的自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极。

## 自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于染料敏化太阳能电池对电极领域,尤其是涉及一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 染料敏化太阳能电池是一种材料来源广泛、结构简单、效率相对较高的低成本太阳能电池。典型的染料敏化太阳能电池由以下几部分组成,包括:导电基底、染料、纳米晶氧化物薄膜、电解质和对电极。对电极在染料敏化太阳能电池中主要担负电解质中I<sup>3-</sup>离子的还原,使电解质中的氧化还原电对处于平衡状态。为了使碘三离子的还原反应顺利地进行,需要采用具有一定催化活性的材料来作为对电极。铂(Pt)一直是最常用的对电极材料,铂的催化活性高,导电性好。通常的铂对电极是利用热蒸发氯铂酸或磁控溅射的方法在导电玻璃表面沉积一层纳米铂颗粒。然而,铂是一种稀缺贵金属,目前价格已超过1200美元每盎司;导电玻璃价格也较高,约占染料敏化太阳能电池成本的30%,同时玻璃的刚性特征也限制了电池往柔性化方向的发展。因此有必要开发低成本的非铂、免导电玻璃的新型对电极。

[0003] 过渡金属氮化物是一种新型的对电极材料,过渡金属的氮化物在固态时大多具有金属光泽,常被称为金属型氮化物,由于其电子结构与贵金属类似因而能表现出优良的导电和催化性能。例如中国专利ZL 200910068409.6公开了染料敏化太阳能电池用金属氮化物电极材料,以过渡元素的单质或化合物作为前驱体,通过氮化反应制得,氮化反应所用气体为氨气、氮气、肼或氢氮混合气,氮化反应的温度为400℃~900℃,氮化反应的时间为1小时。但是由于纯的氮化物颗粒易团聚、电子传输能力差,无序的密堆积颗粒不利于电解液与电极材料充分接触,此外,如何将氮化物牢固的贴合在导电玻璃表面亦是一个难题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,本发明的方法直接在柔性钛箔表面构筑电极催化材料,旨在替代传统价格高昂的导电玻璃基铂对电极,并进一步将其拓展到柔性太阳能电池领域。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将钛箔泡入酸液中超声处理,取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔浸入双氧水溶液中,常压下将溶液温度从室温加热至60~95℃,保温10~60分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;

[0008] (2) 将步骤(1)中获得的钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,反应温度为800~1000℃,保温时间为0.5~3小时,在钛箔表面构筑氮化钛;

[0009] (3) 采用浸渍提拉或滴涂的方法在氮化钛表面沉积一层石墨烯,将其置于60~100℃的烘箱中烘干,即得自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极。

[0010] 步骤(1)所述的钛箔的厚度为0.005~5毫米,纯度大于90%。

[0011] 步骤(1)中,钛箔泡入酸液前,对钛箔进行清洗,清洗的方法是将钛箔依次用洗涤剂、去离子水和乙醇超声清洗5~15分钟。

[0012] 步骤(1)所述的酸液为浓氢氟酸、浓硝酸和水的混合溶液,酸液中浓氢氟酸、浓硝酸和水的体积比为(1~5):(10~20):100。

[0013] 步骤(1)中,所述的双氧水溶液的质量浓度为25~35%。

[0014] 步骤(1)中盛双氧水溶液的容器可以是任意金属、塑料或玻璃的敞口器皿。

[0015] 步骤(1)中双氧水升温方法可采用水浴、油浴、沙浴、热台、微波加热的方式。

[0016] 步骤(2)中,通入氨气的流量为50~500毫升每分钟。

[0017] 步骤(2)得到的氮化钛为三维网络状结构。

[0018] 步骤(3)中石墨烯溶液浓度为0.5~5克每升,且石墨烯尺寸为0.5~100微米,采用机械剥离、氧化石墨还原、气相沉积或热还原的方法获得石墨烯。

[0019] 一种采用上述方法制得的自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极。

[0020] 氮化钛(TiN)导电性好(约为100西门子每米)、化学稳定并具有良好的催化活性,因此能作为一种低成本材料替代贵金属铂作为染料敏化太阳能电池的对电极材料。目前报道的氮化物对电极材料都是将金属单质或其氧化物颗粒氮化处理得到的,导电性差,不利于电解液渗透,本发明采用简易的湿化学腐蚀和氮化处理直接在钛箔表面构筑三维网络状氮化钛,多孔结构有助于电解液和电极材料充分浸润,网络有助于电子传输。同时本发明将导电性好、催化活性高的石墨烯复合到三维氮化钛网络中,片状石墨烯可有效铆接在三维氮化钛网络表面,进一步提升了电池的性能。本发明制得的复合电极成本低廉,孔隙率高,催化活性和导电性好,具有广阔的应用前景。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益技术效果:

[0022] (1)本发明直接在钛箔表面构筑氮化钛/石墨烯复合对电极,同时取代了传统对电极中的铂和导电玻璃,工艺路线简便,极大的降低了染料敏化太阳能电池的成本,另外,可弯曲的钛箔支撑体将其应用拓展到柔性太阳能电池领域。

[0023] (2)三维网络状氮化钛比常规颗粒堆积的氮化钛更具优势,高的孔隙率有利于液体电解质的渗透,网络结构有利于电子传输。

[0024] (3)网络状氮化钛和石墨烯两者在导电和催化两方面的协同作用有助于进一步提升染料敏化太阳能电池光电转换效率。

## 附图说明

[0025] 图1为实施例1制备的氮化钛/石墨烯复合电极的场发射扫描电镜图;

[0026] 图2为实施例1制备的氮化钛/石墨烯复合电极的高分辨透射电子显微镜图;

[0027] 图3为实施例1制备的氮化钛/石墨烯复合电极组装成染料敏化太阳能电池后电池的电流-电压曲线;

[0028] 图4为实施例2制备的氮化钛/石墨烯复合电极的场发射扫描电镜图;

[0029] 图5为实施例2制备的氮化钛/石墨烯复合电极组装成染料敏化太阳能电池后电池的电流-电压曲线。

## 具体实施方式

[0030] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0031] 实施例1

[0032] 自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 取厚度为200微米,纯度为95%的钛箔,依次用洗涤剂、去离子水和乙醇超声清洗15分钟,将清洗干净的钛箔泡入酸液中超声处理3分钟,酸液中浓氢氟酸、浓硝酸和水的体积比为1:19:100;取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔转移到装有质量分数为30%的双氧水溶液的烧杯中,常压下水浴加热的方式将溶液从室温加热至90℃,保温35分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;

[0034] (2) 将步骤(1)中获得的钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,氨气的流量为300毫升每分钟,反应温度为800℃,保温时间为2小时;

[0035] (3) 采用浸渍提拉法在氮化钛表面沉积一层浓度为0.5克每升的石墨烯溶液,将其置于80℃的烘箱中烘干,即得复合电极。

[0036] 本实施例制备的氮化钛/石墨烯复合电极柔性可弯曲,并且由于表面三维网络状纳米结构的存在,整体显示黑色。图1为本实施例制备的氮化钛/石墨烯复合电极的场发射扫描电镜图,通过图1可以很清楚的看到三维网络结构的存在。图2为本实施例制备的氮化钛/石墨烯复合电极的高分辨透射电子显微镜图,从图2中可以看到刮下的氮化钛晶粒尺寸为几十纳米,结晶性较好。图3为实施例1制备的氮化钛/石墨烯复合电极组装成染料敏化太阳能电池后电池的电流-电压曲线,得到电池开路电压为0.752伏特,短路电流密度为15.8毫安每平方厘米,填充因子为62.3%,光电转换效率为7.40%。

[0037] 实施例2

[0038] 自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,包括以下步骤:

[0039] (1) 取厚度为100微米,纯度为99%的钛箔,依次用洗涤剂、去离子水和乙醇超声清洗5分钟,将清洗干净的钛箔泡入酸液中超声处理2分钟,酸液中浓氢氟酸、浓硝酸和水的体积比为1:10:100;取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔转移到装有质量分数为30%的双氧水溶液的烧杯中,常压下用油浴方式将溶液从室温加热至90℃,保温50分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;

[0040] (2) 将步骤(1)中获得的钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,氨气的流量为300毫升每分钟,反应温度为900℃,保温时间为2小时;

[0041] (3) 采用浸渍提拉法在氮化钛表面沉积一层浓度为2克每升的石墨烯溶液,将其置于90℃的烘箱中烘干,即得复合电极。

[0042] 图4为本实施例制备的氮化钛/石墨烯复合电极的场发射扫描电镜图,可以很清楚的看到石墨烯贴合在三维氮化钛网络的表面。图5为本实施例制备的氮化钛/石墨烯复合电极组装成染料敏化太阳能电池后电池的电流-电压曲线,电池开路电压为0.765伏特,短路电流密度为16.2毫安每平方厘米,填充因子为60.8%,光电转换效率为7.53%。

[0043] 实施例3

[0044] 自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 取厚度为10微米,纯度为99.9%的钛箔,依次用洗涤剂、去离子水和乙醇超声清洗5分钟,将清洗干净的钛箔泡入酸液中超声处理2分钟,酸液中浓氢氟酸、浓硝酸和水的体积比为1:10:100;取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔转移到装有质量分数为35%的双氧

水溶液的烧杯中,常压下用微波方式将溶液从室温加热至95℃,保温10分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;

[0046] (2) 将步骤(1)中获得的钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,氨气的流量为300毫升每分钟,反应温度为900℃,保温时间为2小时;

[0047] (3) 采用滴涂法在氮化钛表面滴加2滴浓度为5克每升的石墨烯溶液,将其置于90℃的烘箱中烘干,即得复合电极。

[0048] 实施例4

[0049] 自支撑的氮化钛/石墨烯复合电极的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1) 取厚度为5毫米,纯度为92%的钛箔,依次用洗涤剂、去离子水和乙醇超声清洗15分钟,将清洗干净的钛箔泡入酸液中超声处理2分钟,酸液中浓氢氟酸、浓硝酸和水的体积比为5:20:100;取出钛箔用去离子水冲洗,将钛箔转移到装有质量分数为25%的双氧水溶液的聚四氟乙烯容器中,常压下水浴方式将溶液从室温加热至95℃,保温10分钟,反应结束后取出钛箔并晾干;

[0051] (2) 将步骤(1)中获得的钛箔置于管式气氛炉中,通入氨气对钛箔氮化处理,氨气的流量为500毫升每分钟,反应温度为900℃,保温时间为0.5小时;

[0052] (3) 采用滴涂法在氮化钛表面滴加2滴浓度为3克每升的石墨烯溶液,将其置于100℃的烘箱中烘干,即得复合电极。

[0053] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

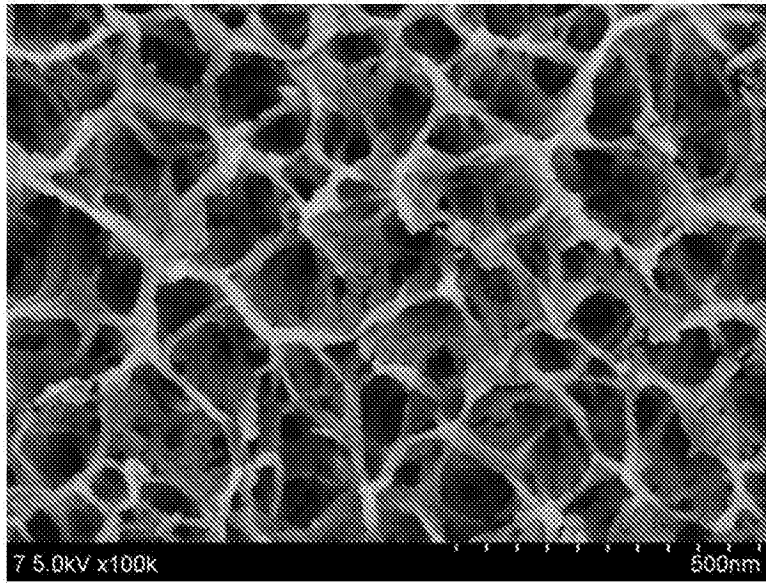


图1

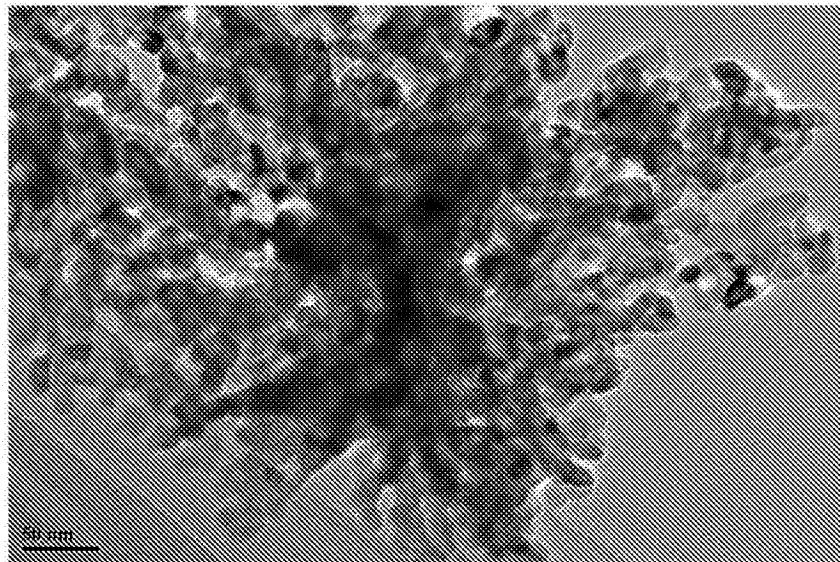


图2

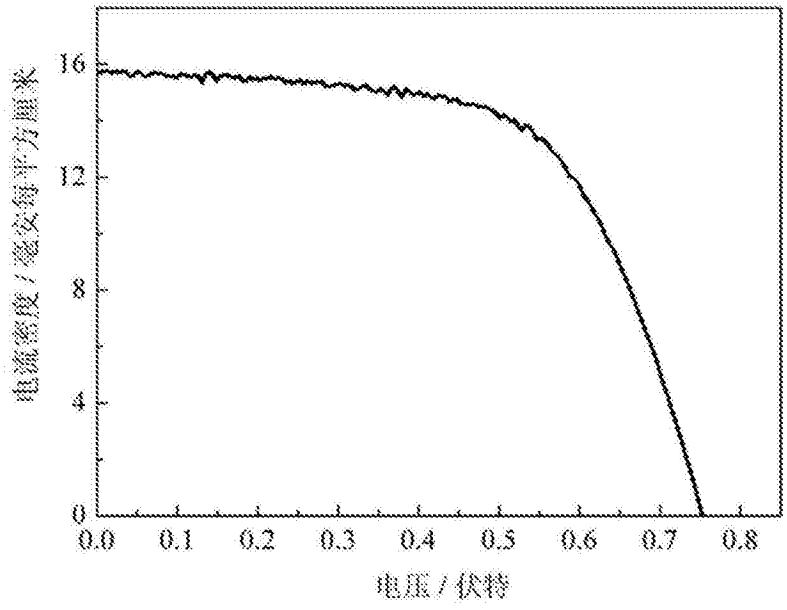


图3

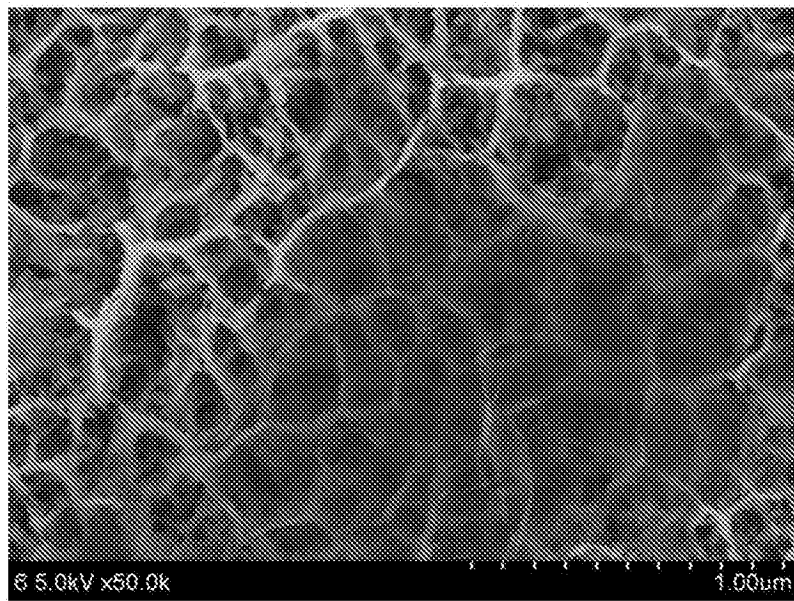


图4



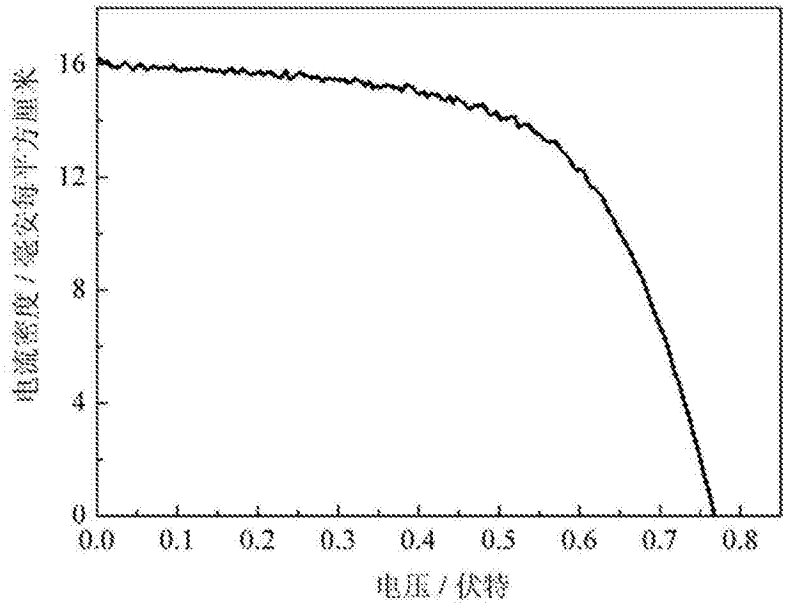


图5