



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101901693 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201010240509. 5

H01L 51/48(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 29

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

US 2009/0071533 A1, 2009. 03. 19, 全文.

CN 101777429 A, 2010. 07. 14, 全文.

CN 101777624 A, 2010. 07. 14, 全文.

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

审查员 王志宇

(72) 发明人 周明 崔平 许高杰

(74) 专利代理机构 宁波市天晟知识产权代理有限公司 33219

代理人 张文忠 任汉平

(51) Int. Cl.

H01G 9/04(2006. 01)

H01G 9/20(2006. 01)

H01M 14/00(2006. 01)

H01L 51/44(2006. 01)

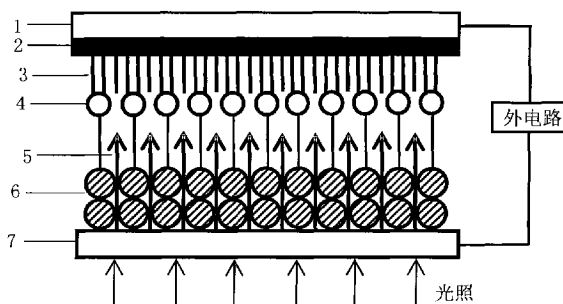
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极及其制备方法。本发明的光阳极的特点是石墨烯排列在透明导电基底表面,并且石墨烯的片状面与该透明导电基底表面之间的夹角不等于0°与180°,该夹角最优选为90°。与现有技术相比,本发明的光阳极不仅可以将光生电子更快速的转移到外电路、尽可能减少电子与电解质的复合,还可以减少石墨烯对光的吸收面积、提高电池的光利用率,因此本发明的光阳极可以提高光电能量转换效率;相应地,采用本发明的光阳极的染料敏化太阳能电池相对于未复合石墨烯的染料敏化太阳能电池以及现有的石墨烯复合的染料敏化太阳能电池,光电能量转换效率分别提高了44.7%和15.8%。



1. 石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极, 包括透明导电基底、形成在透明导电基底表面的半导体纳米晶膜、以及吸附在半导体纳米晶膜表面的染料层, 其特征是: 所述的半导体纳米晶膜是半导体纳米晶颗粒与石墨烯的复合薄膜, 所述的石墨烯排列在所述的透明导电基底表面, 并且所述的石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° 。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极, 其特征是: 所述的石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角大于 30° 且小于 150° 。

3. 根据权利要求 1 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极, 其特征是: 所述的石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角大于 60° 且小于 120° 。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极, 其特征是: 所述的半导体纳米晶颗粒是 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 或 SrTiO_3 的纳米晶颗粒; 所述的染料层为 N3、N719 或 Z907; 所述的透明导电基底包括透明基底和导电层, 所述的透明基底是玻璃基底, 所述的导电层是铟掺杂的氧化锡、氟掺杂的氧化锡、铈掺杂的氧化锡、氧化锌、氧化镓掺杂的氧化锌和氧化铝掺杂的氧化锌中的一种或两种以上的导电金属氧化物。

5. 如权利要求 1 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法, 其特征是: 包括如下步骤:

步骤 1: 将石墨烯超声分散在非水溶剂中, 然后放入经羟基化处理的透明导电基底, 在催化剂条件下加热, 石墨烯端部的羧基与透明导电基底表面的羟基发生酯化反应使片状结构的石墨烯一端修饰到透明导电基底表面;

所述的非水溶剂是 N, N'-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、乙醇、丙酮、乙腈、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷和二乙醚中的一种或两种以上的组合物, 催化剂是对甲苯磺酸、N, N'-二环己基碳二亚胺、二氯亚砷和 4-二甲胺基吡啶中的一种或两种以上的组合物;

步骤 2: 将步骤 1 得到的透明导电基底浸泡在易挥发溶液中进行超声诱导, 使石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° , 取出后进行干燥处理, 使溶剂挥发、高分子固化在该透明导电基底表面形成高分子薄膜, 从而使石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角得以固定;

步骤 3: 在步骤 2 得到的透明导电基底上涂抹半导体纳米晶颗粒浆料至适量厚度, 在 $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $0.5 \sim 4$ 小时, 然后升温至 450°C 煅烧 $0.5 \sim 1$ 小时, 以去除高分子及其他有机物;

步骤 4: 将步骤 3 得到的透明导电基底浸泡在染料的有机溶液中敏化, 使染料分子吸附在半导体纳米晶薄膜上。

6. 根据权利要求 5 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法, 其特征是: 所述的步骤 1 中, 加热温度为 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 加热时间为 $1 \sim 48$ 小时。

7. 根据权利要求 5 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法, 其特征是: 所述的步骤 2 中石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角大于 60° 且小于 120° ; 高分子是聚丙烯酸酯、纤维素酯和聚氨酯中的一种或两种以上的组合物。

8. 如权利要求 1 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法, 其特征是: 包括如下步骤:

步骤 1: 将石墨烯超声分散在非水溶剂中, 然后放入经羟基化处理的透明导电基底, 在

催化剂条件下加热,石墨烯端部的羧基与透明导电基底表面的羟基发生酯化反应使片状结构的石墨烯一端修饰到透明导电基底表面;

所述的非水溶剂是 N, N' - 二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、乙醇、丙酮、乙腈、N- 甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷和二乙醚中的一种或两种以上的组合物,催化剂是对甲苯磺酸、N, N' - 二环己基碳二亚胺、二氯亚砷和 4- 二甲胺基吡啶中的一种或两种以上的组合物;

步骤 2:将步骤 1 得到的透明导电基底置于静电纺丝装置中,调节电压使石墨烯的片状面在静电力作用下与透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° ;然后在静电纺丝装置的注射器中加入半导体纳米晶颗粒浆料,半导体纳米晶颗粒浆料液滴在重力和静电力的作用下喷射到透明导电基底上形成石墨烯复合的半导体纳米晶膜;

步骤 3:将步骤 2 得到的透明导电基底浸泡在染料的有机溶液中敏化,使染料分子吸附在半导体纳米晶薄膜上。

9. 根据权利要求 8 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法,其特征是:所述的步骤 1 中,加热温度为 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$,加热时间为 $1 \sim 48$ 小时。

10. 根据权利要求 8 所述的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法,其特征是:所述的步骤 2 中石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角大于 60° 且小于 120° 。

石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及染料敏化太阳能电池领域,尤其涉及石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极及其制备方法。

背景技术

[0002] 1991年瑞士洛桑高等理工学院 M. Grätzel 教授首次报道了染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) 的研究工作 (Nature, Vol. 353, 737, 1991), 这种电池具有廉价、高效、制作工艺要求低、寿命长的优点, 为低成本太阳电池的研制开辟了新途径, 成为近年来太阳能电池领域的研究热点。

[0003] 染料敏化太阳能电池由光阳极、电解质和阴极组成, 其中光阳极是由形成于导电基底上的半导体纳米晶膜与其表面吸附的光敏染料组成。染料敏化太阳能电池的工作原理为: 当染料分子吸收太阳光时, 其电子跃迁至激发态, 由于激发态不稳定, 染料分子与半导体发生相互作用, 电子迅速转移至较低能级的半导体导带, 而空穴则留在染料中, 电子随后扩散至导电基底经外电路产生光电流; 同时, 处于氧化态的染料分子被电解质还原, 被氧化的电解质在阴极接受电子还原成基态, 从而完成电子的整个传输过程。

[0004] 目前染料敏化太阳能电池的光电能量转换效率已经突破 11.0%, 但是要大规模商业化应用, 该转换效率还需进一步提高。限制染料敏化太阳能电池光电能量转换效率的因素有很多, 其中光生电子在半导体纳米晶膜中传输时与电解质的复合是最主要的因素。

[0005] 石墨烯是一种从石墨材料中剥离出的单层碳原子面材料, 是碳的二维结构, 呈片状结构, 也可以称为石墨烯片。石墨烯具有非常高的电子迁移率, 电子在石墨烯中的运动速度远远超过了电子在一般导体中的运动速度, 因此, 将石墨烯复合到半导体纳米晶膜中有望使上述问题得到改善。国内翟锦研究组的工作证实了这个设想, 他们在文献: ACS Nano, Vol. 4, 887, 2010 中将氧化石墨烯水溶液与 TiO_2 浆料混合超声均匀后, 采用手术刀方法制备了 TiO_2 薄膜, 然后将该薄膜置于水合肼蒸汽氛围中使薄膜中的氧化石墨烯还原, 接着用该薄膜作为光阳极组装了染料敏化太阳能电池, 相对于未复合石墨烯的染料敏化太阳能电池, 这种电池的光电能量转换效率提高了 45%。

[0006] 通过石墨烯与半导体纳米晶膜复合成功地提高了染料敏化太阳能电池的光电能量转化效率, 但是该方法中仍然存在着两个影响光电能量转换效率的缺点: (1) 由于石墨烯是无规则排列在半导体纳米晶颗粒中, 所以不能保证光生电子通过这种无规则排列的石墨烯最快速地从薄膜转移到外电路, 导致不能最大程度地减少光生电子与电解质的复合; (2) 石墨烯具有不透明度, 单层石墨烯会吸收 2.3% 的可见光, 因此, 薄膜中大量无规则排列的石墨烯具有很大的吸光面积, 造成电池对光的利用率大幅下降。

[0007] 文献: Dan Li; Marc B. Müller et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, nature nanotechnology. 2008, 3, 101-105. 与文献: Stankovich S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon. 2007, 45, 1558-1565. 中报道了

以石墨为原料采用氧化法得到的氧化石墨烯端部存在羧基,并且当采用水合脲还原该氧化石墨烯后该羧基仍然保持在石墨烯中,因此,采用现有的氧化还原法,即以石墨为原料,首先利用氧化法得到氧化石墨烯,然后采用化学还原法,利用水合脲还原该氧化石墨烯,能够得到端部具有羧基的石墨烯。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术中的不足,提供石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极及其制备方法,该石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极能够减少光生电子与电解质的复合,降低石墨烯的吸光面积,从而提高染料敏化太阳能电池的光电能量转换效率。

[0009] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极,包括透明导电基底、形成在透明导电基底表面的半导体纳米晶膜、以及吸附在半导体纳米晶膜表面的染料层,所述的半导体纳米晶膜是半导体纳米晶颗粒与石墨烯的复合薄膜,所述的石墨烯排列在所述的透明导电基底表面,并且所述的石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° 。

[0010] 为优化上述技术方案,采取的措施还包括:

[0011] 上述石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角优选大于 30° 且小于 150° ,进一步优选为大于 60° 且小于 120° ,最优选为 90° ;

[0012] 上述透明导电基底包括透明基底和导电层,其中,透明基底是玻璃基底,导电层是氧化铟锡 (ITO)、氧化氟锡 (FTO)、氧化铟锡 (ATO)、氧化锌 (ZnO)、氧化镓掺杂的氧化锌 ($\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$) 和氧化铝掺杂的氧化锌 ($\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$) 中的一种或两种以上的导电金属氧化物;

[0013] 上述半导体纳米晶颗粒可以是 TiO_2 、ZnO、 SnO_2 或 SrTiO_3 的纳米晶颗粒;

[0014] 上述染料层可以是 N3 染料、N719 染料或 Z907 染料。

[0015] N3 染料的英文名 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$, 其中 $L=2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid;

[0016] N719 染料的英文名为 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2:2\text{TBA}$, 其中 $L = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid, TBA = tetrabutylammonium;

[0017] Z907 染料的英文名为 $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$, 其中 $L=2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid, $L'=4,4'$ -dinonyl-2,2' bipyridine。

[0018] 本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极有两种制备方法,一种制备方法包括如下步骤:

[0019] 步骤 1:将石墨烯超声分散在非水溶剂中,然后放入经羟基化处理的透明导电基底,在催化剂条件下加热,石墨烯端部的羧基与透明导电基底表面的羟基发生酯化反应使片状结构的石墨烯一端修饰到透明导电基底表面;

[0020] 上述步骤 1 中优选的石墨烯含量为 $0.01 \sim 10$ 克/升;非水溶剂是 N,N'-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、乙醇、丙酮、乙腈、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷和二乙醚中的一种或两种以上的组合物;催化剂是对甲苯磺酸、N,N'-二乙基碳二亚胺、二氯亚砷和 4-二甲胺基吡啶中的一种或两种以上的组合物;优选的加热温度为 $20 \sim 150^\circ\text{C}$,加热时间为 $1 \sim 48$ 小时;

[0021] 步骤2:将步骤1得到的透明导电基底浸泡在分子易挥发溶液中进行超声诱导,使石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° ,即片状结构的石墨烯立在透明导电基底表面,然后取出进行干燥处理,使溶剂挥发、高分子固化在透明导电基底表面形成高分子薄膜,从而使石墨烯的片状面与透明导电基底表面之间的夹角得以固定;

[0022] 上述步骤2中优选石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面间的夹角大于 30° 且小于 150° ,进一步优选为大于 60° 且小于 120° ,最优选为 90° ;高分子是聚丙烯酸酯、纤维素酯和聚氨酯中的一种或两种以上的组合物;优选的高分子浓度为 $0.01 \sim 10$ 克/升;

[0023] 步骤3:在步骤2得到的透明导电基底上涂抹半导体纳米晶颗粒浆料至适量厚度,在 $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $0.5 \sim 4$ 小时,然后升温至 450°C 煅烧 $0.5 \sim 1$ 小时,以去除高分子及其他有机物;

[0024] 步骤4:将步骤3得到的透明导电基底浸泡在染料的有机溶液中敏化,使染料分子吸附在半导体纳米晶薄膜上。优选的染料浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 摩尔/升。

[0025] 本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的另一种制备方法包括如下步骤:

[0026] 步骤1:将石墨烯超声分散在非水溶剂中,然后放入经羟基化处理的透明导电基底,在催化剂条件下加热,石墨烯端部的羧基与透明导电基底表面的羟基发生酯化反应使片状结构的石墨烯一端修饰到透明导电基底表面;

[0027] 上述步骤1中优选的石墨烯含量为 $0.01 \sim 10$ 克/升;非水溶剂是N,N'-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、乙醇、丙酮、乙腈、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷和二乙醚中的一种或两种以上的组合物;催化剂是对甲苯磺酸、N,N'-二环己基碳二亚胺、二氯亚砷和4-二甲氨基吡啶中的一种或两种以上的组合物;优选的加热温度为 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$,加热时间为 $1 \sim 48$ 小时;

[0028] 步骤2:将步骤1得到的透明导电基底置于静电纺丝装置中,调节电压使石墨烯的片状面在静电力作用下与透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° ,即片状结构的石墨烯立在透明导电基底表面,然后在静电纺丝装置的注射器中加入半导体纳米晶颗粒浆料,该半导体纳米晶颗粒浆料液滴在重力和静电力的作用下喷射到透明导电基底上形成石墨烯复合的半导体纳米晶膜;

[0029] 上述步骤2中优选的石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角大于 30° 且小于 150° ,进一步优选为大于 60° 且小于 120° ,最优选为 90° ;优选调节电压至 $26 \sim 36$ 千伏,然后保持该电压 $1 \sim 5$ 分钟;

[0030] 步骤3:将步骤2得到的透明导电基底浸泡在染料的有机溶液中敏化,使染料分子吸附在半导体纳米晶薄膜上。优选的染料浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 摩尔/升。

[0031] 本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极具有如下优点:

[0032] (1) 充分利用了石墨烯具有非常高的电子迁移率以及二维量子阱的特性,将石墨烯复合在半导体纳米晶颗粒中,形成光生电子通向透明导电基底的“高速通道”,提高光生电子在半导体纳米晶膜中的传输速率,从而减少光生电子与电解质的复合;

[0033] (2) 结合石墨烯的片状结构特点,将上述“高速通道”立在透明导电基底表面,即

石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角不等于 0° 与 180° ，这种排列方式有利于进一步提高光生电子在半导体纳米晶膜中的传输速率、从而进一步减少光生电子与电解质的复合；另一方面，这种排列方式有利于减少石墨烯对光的吸收面积，从而提高光阳极的光利用率。

[0034] 上述(2)中，当石墨烯越接近竖立在透明导电基底表面，即石墨烯的片状面与所述的透明导电基底表面之间的夹角越接近 90° ，该“高速通道”的传输效率越高，也就是说，光生电子能够越快速到达透明导电基底，光生电子与电解质的复合几率就越低，从而使光阳极的光电能量转换效率越高；另一方面，当石墨烯越接近竖立在透明导电基底表面，石墨烯对光的吸收面积就越低，光阳极的光利用率就越高，从另一方面进一步提高了光阳极的光电能量转换效率。

[0035] 综上所述，与现有技术相比，本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极一方面提高了光生电子的传输速率，使光生电子与电解质的复合几率降低；另一方面减少了石墨烯对光的吸收面积，提高了光阳极的光利用率提高。因此，本发明的光阳极从两个方面提高了光阳极的光电能量转换效率，实验表明，采用本发明的光阳极的染料敏化太阳能电池相对于未复合石墨烯的染料敏化太阳能电池以及现有的石墨烯复合的染料敏化太阳能电池，光电能量转换效率分别提高了 44.7% 和 15.8%。

附图说明

[0036] 图 1：采用本发明的光阳极的染料敏化太阳能电池结构示意图；

[0037] 图 2：制备本发明的光阳极时使用的静电纺丝装置示意图；

[0038] 图 3：本发明的光阳极的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察图；

[0039] 图 4：实施例 1、2 和 3 制备得到的光阳极的光电流与光电压曲线；

[0040] 图 5：实施例 1、2 和 3 制备得到的光阳极在光照开路状态下的电化学阻抗谱图；

[0041] 图 6：实施例 1、2 和 3 制备得到的光阳极敏化前的归一化紫外可见吸收光谱。

具体实施方式

[0042] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0043] 附图标记为：对阴极 1、镀铂层 2、电解质层 3、染料层 4、石墨烯片 5、半导体纳米颗粒 6、透明导电玻璃 7、注射器 8、二氧化钛浆料 9、不锈钢针头 10、高压电源 11、锡箔 12、透明导电玻璃 13、石墨烯片 14。

[0044] 如图 1 所示，本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极，包括透明导电玻璃 7、排列在透明导电玻璃 7 表面的石墨烯片 5，形成在透明导电玻璃 7 表面的半导体纳米颗粒 6，以及吸附在由石墨烯片 5 与半导体纳米颗粒 6 复合形成的半导体纳米晶膜表面的染料层 4，图 1 中，石墨烯片 5 的片状面与透明导电玻璃 7 表面之间的夹角为 90° ，即石墨烯片 5 竖立在透明导电玻璃 7 表面。

[0045] 上述光阳极、与光阳极相对应的对阴极 1、光阳极与对阴极 1 之间的电解质层 3 共同构成了石墨烯复合染料敏化太阳能电池。其中，为了催化电解质层 3 的还原，对阴极与光阳极相对面上有镀铂层 2。

[0046] 上述石墨烯复合染料敏化太阳能电池工作时，太阳光照射在该染料敏化太阳能电

池上,当太阳光进入染料层 4 被染料分子吸收后,染料分子被激发,形成光生电子-空穴对,所激发的光生电子经半导体导带传输至较低能级的石墨烯片 5,进而经透明导电玻璃 6 传输至外电路形成电流;同时,空穴则留在染料层 4 中,处于氧化态的染料分子被电解质层 3 还原,而被氧化的电解质层 3 接受经对阴极 1 与镀铂层 2 传输而至的光生电子,被还原成基态,从而完成光生电子的整个传输过程。

[0047] 下述是本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的制备方法,为对比起见:

[0048] 实施例 1 是现有的未复合石墨烯的染料敏化太阳能电池的光阳极制备方法;

[0049] 实施例 2 是现有的石墨烯复合的染料敏化太阳能电池的光阳极制备方法;

[0050] 实施例 3 是本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的一种制备方法;

[0051] 实施例 4 是本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极的另一种制备方法。

[0052] 实施例 1:

[0053] 在清洗干净的氟掺杂的氧化锡导电玻璃上采用手术刀方法涂抹 8 微米厚二氧化钛薄膜,先在 300℃ 煅烧 1 小时,再升温至 450℃ 煅烧半小时;然后降温至 100℃,接着将二氧化钛薄膜浸泡到 3×10^{-4} 摩尔/升 N719 的乙腈与叔丁醇的混合溶液中 24 小时,即得到未复合石墨烯的染料敏化太阳能电池的光阳极;

[0054] 实施例 2:

[0055] 将 2 毫升 3 克/升的氧化石墨烯水溶液与 2 毫升 600 克/升二氧化钛浆料超声混合均匀,得到氧化石墨烯与二氧化钛的混合溶液,采用手术刀方法在清洗干净的氟掺杂的氧化锡导电玻璃上涂抹该混合溶液至二氧化钛薄膜厚度达到 8 微米;然后在水合肼蒸汽氛围中 40℃ 还原氧化石墨烯 24 小时,之后在 400℃ 氩气氛围中煅烧 3 小时;接着在 300℃ 空气氛围中煅烧 1 小时,再接着升温至 450℃ 煅烧半小时后降温至 100℃;最后将薄膜浸泡到 3×10^{-4} 摩尔/升 N719 的乙腈与叔丁醇的混合溶液中 24 小时,即得到现有的石墨烯复合的染料敏化太阳能电池的光阳极;

[0056] 实施例 3:

[0057] 首先将氟掺杂的氧化锡玻璃进行羟基化处理,本实施例中具体的羟基化处理过程为:将浓度为 30% 的 H_2O_2 与浓度为 25% ~ 28% 的氨水混合形成混合溶液一,其中 H_2O_2 与氨水的体积比为 1:1;将浓度为 30% 的 H_2O_2 与浓度为 36% ~ 38% 的盐酸混合形成混合溶液二,其中 H_2O_2 与氨水的体积比为 1:1;将清洗干净的氟掺杂的氧化锡导电玻璃放入混合溶液一中,在 75℃ 浸泡 5 分钟,然后取出洗涤,烘干后再浸泡到混合溶液二中,在 80℃ 浸泡 5 分钟,取出后洗涤、烘干,得到经羟基化处理的氟掺杂的氧化锡玻璃。

[0058] 将上述经羟基化处理的氟掺杂的氧化锡玻璃放入石墨烯的 N, N' - 二甲基甲酰胺溶液中,该溶液中石墨烯的浓度为 0.1 克/升,再加入适量的 N, N' - 二环己基碳二亚胺后,将混合溶液升温至 80℃ 反应 18 小时;接着,将氟掺杂的氧化锡导电玻璃用丙酮洗涤干净,浸泡在 1 克/升的聚甲基丙烯酸甲酯的丙酮溶液中,超声 5 分钟,取出后立即用电风吹干,聚甲基丙烯酸甲酯固化在透明导电玻璃表面形成一层薄膜;然后采用手术刀方法涂抹 8 微米厚二氧化钛薄膜,先在 300℃ 煅烧 1 小时,再升温至 450℃ 煅烧半小时,之后降温至 100℃;最后将薄膜浸泡到 3×10^{-4} 摩尔/升的 N719 的乙腈与叔丁醇的混合溶液中 24 小时,即得到本发明的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极。

[0059] 使用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察上述实施例 3 得到的本发明的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极,如图 3 所示,可以看出该光阳极中石墨烯立在导电玻璃表面。

[0060] 将上述实施例 1、2 和 3 制备得到的染料敏化太阳能电池的光阳极分别进行如下性能测试并比较测试结果:

[0061] 1、在 100 毫瓦/厘米²(mW/cm²) 的模拟太阳光照射下分别测量各光阳极的光电流与光电压,得到如图 4 所示的光电流与光电压曲线,结果如下:

[0062] 实施例 1、未复合石墨烯的染料敏化太阳能电池的光阳极:

[0063] 开路电压为 597mV,短路电流密度 11.38mA/cm²,光电能量转化效率为 3.74%。

[0064] 实施例 2、现有的石墨烯复合的染料敏化太阳能电池的光阳极:

[0065] 开路电压为 604mV,短路电流密度 13.60mA/cm²,光电能量转化效率为 4.67%。

[0066] 实施例 3、本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极:

[0067] 开路电压为 613mV,短路电流密度 13.81mA/cm²,光电能量转化效率为 5.41%。

[0068] 上述结果表明:本发明石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极提高了光电能量转换效率,相对于为复合石墨烯的染料敏化太阳能电池的光阳极,光电能量转换效率提高了 44.7%;相对于现有的石墨烯复合的染料敏化太阳能电池的光阳极,光电能量转换效率提高了 15.8%。

[0069] 2、在光照开路状态下分别测量各光阳极的电化学阻抗谱图,得到如图 5 所示的 Nyquist 曲线,其中,实施例 1 的曲线用圆圈表示,实施例 2 的曲线用三角表示,实施例 3 的曲线极用方块表示,结果表明:经拟合计算,实施例 3 的光阳极具有最大的光生电子扩散系数,即光生电子传输最快。

[0070] 3、分别测量各光阳极在敏化前的紫外可见吸收光功率,如图 6 所示为各实施例归一化后的紫外可见吸收光谱曲线,其中,实施例 1 的吸收光谱曲线用方块表示,实施例 2 的吸收光谱曲线用圆圈表示,实施例 3 的吸收光谱曲线用三角表示,结果表明:实施例 3 的光阳极比实施例 1 与 2 的光阳极具有更低的紫外可见吸收光功率,从而可以提高染料敏化太阳能电池对光的利用率。

[0071] 实施例 4:

[0072] 首先将氟掺杂的氧化锡玻璃进行羟基化处理,本实施例中具体的羟基化处理过程与实施例 3 相同。

[0073] 将上述经羟基化处理的氟掺杂的氧化锡玻璃放入石墨烯的 N,N'-二甲基甲酰胺溶液中,该溶液中石墨烯的浓度为 0.1 克/升,再加入适量的 N,N'-二环己基碳二亚胺后,将混合溶液升温至 80℃ 反应 18 小时;接着,将透明导电玻璃 13 用丙酮洗涤干净后,放置于如图 2 所示的静电纺丝装置中,在距离 13.6 厘米的不锈钢针头 10 和锡箔 12 两端加上 30 千伏的高压,保持 1 分钟后,在注射器 8 中加入 3 毫升二氧化钛浆料 9,二氧化钛浆料 9 的液滴在重力和静电力的作用下喷射到透明导电玻璃 13 上形成 8 微米厚的石墨烯复合的半导体纳米晶膜;然后升温至 450℃ 煅烧半小时,之后降温至 100℃;最后将薄膜浸泡到 3×10⁻⁴ 摩尔/升的 N719 乙腈与叔丁醇的混合溶液中 24 小时,即得到本发明的石墨烯复合染料敏化太阳能电池的光阳极。

[0074] 使用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察上述实施例 4 制备得到的本发明的石墨烯

复合染料敏化太阳能电池的光阳极,结果类似图 3 所示,可以看出该光阳极中石墨烯片 14 立在导电玻璃表面。

[0075] 将上述实施例 1、2 和 4 制备得到的染料敏化太阳能电池的光阳极分别进行实施例 3 中的性能测试并比较测试结果,各项测试结果均与实施例 3 中的结果相似。

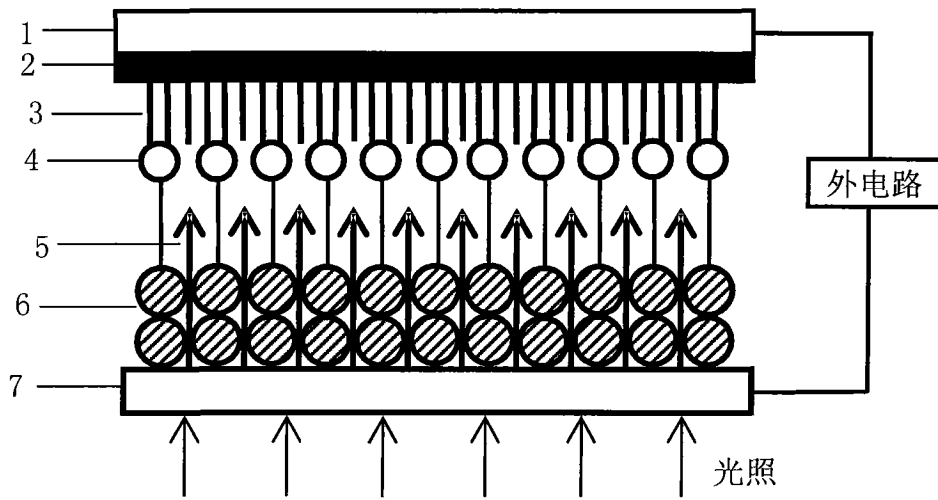


图 1

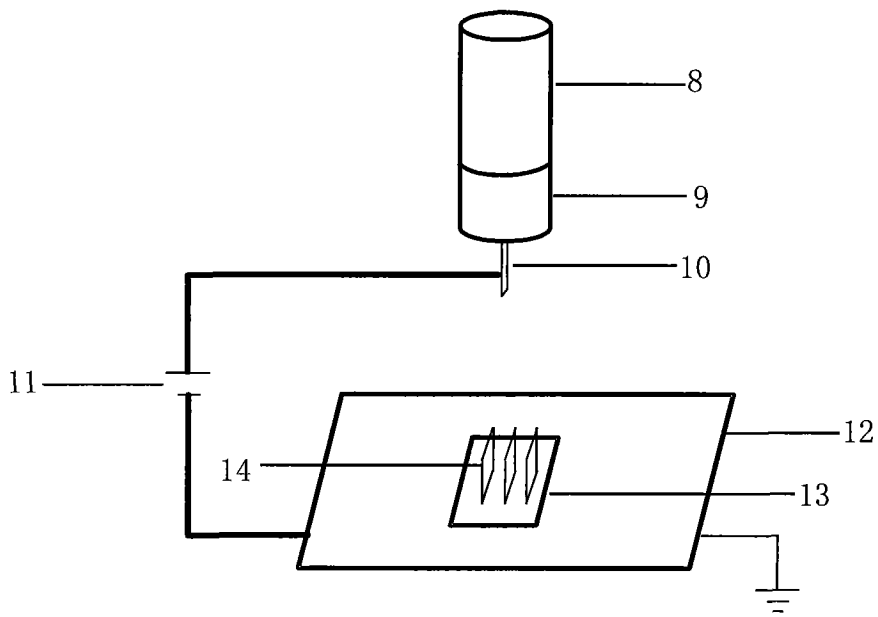


图 2



图 3

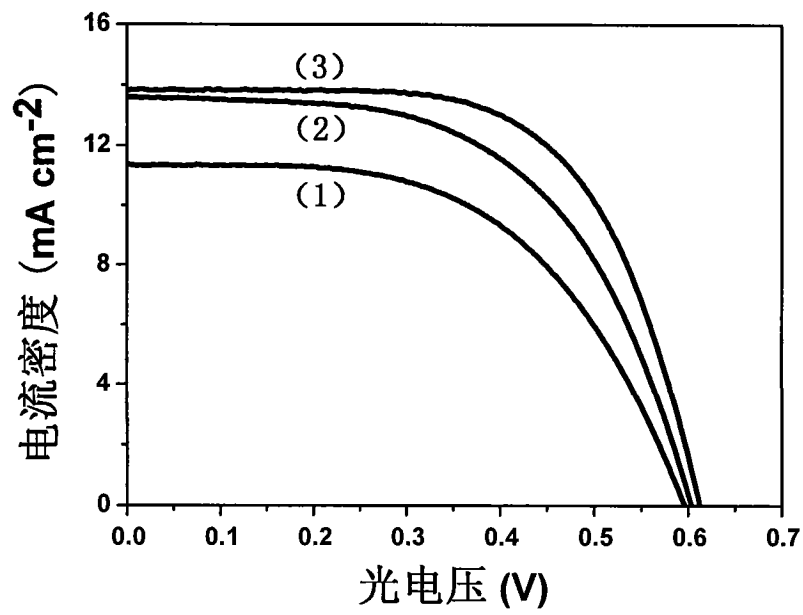


图 4

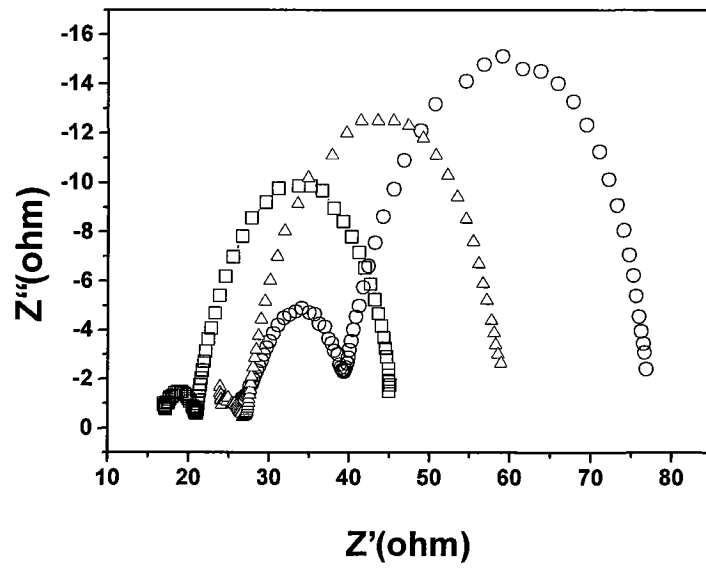


图 5

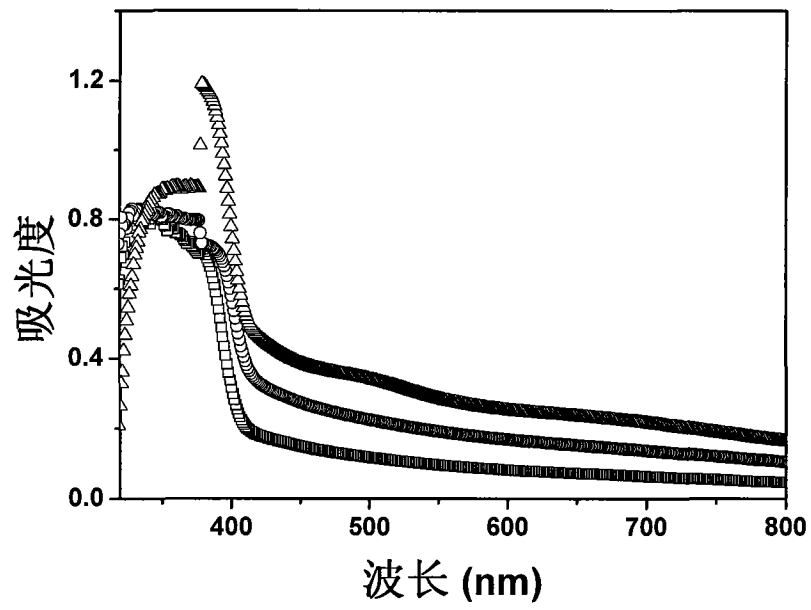


图 6