



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102496485 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201110399848. 2

CN 101244381 A, 2008. 08. 20,

(22) 申请日 2011. 12. 06

CN 101582332 A, 2009. 11. 18,

(73) 专利权人 浙江理工大学

US 2006008942 A1, 2006. 01. 12,

地址 310018 浙江省杭州市经济开发区 2 号
大街 5 号

CN 101834068 A, 2010. 09. 15,

审查员 王雪婷

(72) 发明人 杜平凡 熊杰 宋立新 席珍强

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 林怀禹

(51) Int. Cl.

H01G 9/052(2006. 01)

H01G 9/042(2006. 01)

H01G 9/20(2006. 01)

H01M 14/00(2006. 01)

H01L 51/48(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102082031 A, 2011. 06. 01,

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法。该方法的步骤如下:1) 纤维沉积前, 用与 TiO₂ 前躯体纺丝液成分相同、粘度稍高的旋涂液在导电玻璃上预先旋涂一层薄的过渡层; 2) 在旋涂液及纺丝液中加入适量的表面活性剂曲拉通; 3) 烧结后的 TiO₂ 纳米纤维膜用 TiCl₄ 水溶液进行处理。三个步骤的协同作用实现了基于静电纺丝技术制备的 TiO₂ 纳米纤维膜与 FTO 导电玻璃基体的牢固结合, 解决了将静电纺应用于染料敏化太阳能电池光阳极制备的关键技术难题, 提高了器件的性能和稳定性。

1. 一种提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法,其特征在于该方法的步骤如下:

1) 配制 PVAc 质量百分含量为 15wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 25% 的表面活性剂 Triton X-100,体积为 DMF 溶液 12.5% 的 HAc,以及质量 2 倍于 PVAc 的 TiP 加入到 DMF 溶液中;经磁力搅拌 8h 获得 TiO_2 前驱体旋涂液,并用旋涂仪将其旋涂在 FTO 导电玻璃基体上形成一层的旋涂层;

2) 配制 PVAc 质量百分含量为 11.5wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 15% 的表面活性剂 Triton X-100,体积为 DMF 溶液 10% 的 HAc,以及质量 2 倍于 PVAc 的 TiP 加入到 DMF 溶液中;经磁力搅拌 8h 获得 TiO_2 前驱体纺丝液(1),将前驱体纺丝液(1)装入到带有喷丝头(2)的注射器(3)中,在喷丝头(2)和接收装置(9)间加高电压(4),带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流,由微量注射泵(5)控制挤出速率;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成 PVAc/TiP 复合纤维(6),以无序状态直接收集在经旋涂处理的 FTO 导电玻璃(7)上形成纤维膜(8),FTO 导电玻璃(7)由接收装置(9)固定;

3) 纺丝 30min 后,将收集到的纤维膜(8)干燥后放入马弗炉烧结,以 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 480°C 后保温 1h,得到 TiO_2 纳米纤维膜;

4) 将制得的 TiO_2 纳米纤维膜用 75°C 的 TiCl_4 水溶液处理。

2. 根据权利要求 1 所述的一种提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法,其特征在于:所述步骤 1) 中采用的旋涂仪转速为 $2000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,旋涂时间为 30s。

3. 根据权利要求 1 所述的一种提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法,其特征在于:所述步骤 4) 中采用的 TiCl_4 水溶液的摩尔浓度为 0.15M,处理时间为 25min,取出后在 480°C 下继续烧结 45min。

提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳电池制造技术领域,特别涉及一种提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法。

背景技术

[0002] 随着社会、经济的持续发展,不可再生能源如石油、煤炭等日益枯竭,人类的生存和发展正面临着前所未有的挑战。寻找清洁、可再生能源已成为全球性问题。据估算,地球每年从太阳辐照获得的能量约为人类全年能源消耗量的 10 万倍,因此,太阳能的开发利用是新能源领域的重大课题。基于半导体硅 pn 结原理的太阳电池是目前技术最为成熟的光电转换器件,近年来,硅太阳电池规模化应用的步伐正逐步加快。然而,高成本依然是光伏发电一个无法回避的现实。为此,全球范围内开发新型光伏器件的努力始终没有停止。

[0003] 上世纪末,随着纳米技术的兴起,一类新型的太阳电池即染料敏化太阳电池(DSSC)应运而生。1991年,Grätzel首次报道了以钌配合物染料为敏化剂的半导体纳米晶薄膜太阳电池,其光电转换效率高于 7%,引起科学界广泛关注,被视为第三代太阳电池。经研究努力,小尺寸 DSSC 的最高转换效率已达 11%,与非晶硅薄膜电池的水平相当,而成本不到硅电池的 1/5。凭借明显的成本优势和简便的制作工艺,DSSC 或将在未来光伏产业发展中成为硅电池的有力竞争者,应用潜力巨大。

[0004] DSSC 由纳米结构薄膜光阳极、FTO 导电玻璃基体、敏化染料、电解质及镀铂对电极组成。其工作原理如下:敏化染料吸收光能,电子由基态跃迁到激发态;FTO 上的阳极膜作为电子受体接受激发态电子,同时,染料分子失去电子而呈氧化态; I^-/I_3^- 电解质中的 I^- 作为电子供体向氧化态染料分子提供电子而将其还原再生, I_3^- 扩散到对电极得到电子被还原,从而完成光电化学反应循环。

[0005] 其中,光阳极膜是 DSSC 的核心部分和重点研究对象,其作用是对染料分子激发的电子进行接收和传输。常规的光阳极膜通常以二氧化钛(TiO_2) 纳米晶为原料。近 20 年,大量研究者对纳米晶光阳极膜进行了持续深入的研究,逐渐形成了相对成熟的实验制备工艺。但这种光阳极膜也存在着一些固有缺陷,原因是纳米晶粒间有着大量的晶界,比表面积巨大,表面悬挂键起着俘获光生电子的陷阱作用,它们会使电子的寿命和扩散距离减小,复合几率增加,制约着电池效率的提高。新型纳米结构将是 DSSC 光阳极膜研究的重要方向。如果以纳米线、纳米棒、纳米管等一维纳米结构代替纳米晶,由于它们的晶界较少,可有效减少其中的表面态陷阱对光生电子的俘获,抑制电荷复合,加快电子的收集、传输速率,进而提高电池的性能。

[0006] 除一维纳米结构外,由静电纺丝制得的准一维 TiO_2 纳米纤维膜近年来也开始用于 DSSC 光阳极。理论上,这种光阳极膜将取得与上述一维纳米结构薄膜相类似的效果。相关工作主要集中在新加坡的 S. Ramakrishna,韩国的 D. Y. Kim 和日本的 S. Shiratori 等几个小组。通常是将 TiO_2 前躯体溶液纺得的复合纳米纤维膜直接沉积在 FTO 基体上,经烧结形成光阳极。静电纺丝液主要由 TiO_2 前躯体,可溶性高聚物以及溶剂组成。高聚物的作用

是调节纺丝液的粘度使其具有可纺性,并起着结构模板的作用。为得到纯无机的目标产物,制得的薄膜需通过烧结处理除去高聚物并形成结晶。在烧结过程中,由于薄膜收缩产生应力,加上薄膜与导电玻璃基体之间存在着明显的热膨胀差异,使得薄膜与基体之间的附着性较差,容易出现开裂及脱落现象,进而影响电池的性能和稳定性。因此,将静电纺丝法应用于DSSC光阳极膜的制备时,如何使烧结后的纳米纤维膜与FTO基体有良好的结合是亟需解决的关键问题。

[0007] 对此问题,D. Y. Kim小组采用在薄膜烧结前对样品进行四氢呋喃气氛处理的方法。在有机溶剂气氛的作用下,复合纤维中的高聚物部分熔融,致使烧结后的纤维膜和FTO有较好的粘结。而S. Shiratori小组则采用在烧结前对纤维膜进行热压处理,处理后的薄膜也能较好地粘结在基体上。这两种方法虽在一定程度上解决了薄膜和基体的粘附问题,但这样的处理方式却导致纤维的结构和形貌遭到很大的破坏。因此,必须需求新的解决途径。

发明内容

[0008] 本发明的目的是在确保纳米纤维膜的结构不受根本破坏的前提下,提供一种提高染料敏化电池纳米纤维膜与导电玻璃结合牢度的方法。

[0009] 本发明采用的技术方案,即该制备方法的步骤如下:

[0010] 1) 配制PVAc(聚乙酸乙烯酯)质量百分含量为15wt.%的DMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶液,将体积为DMF溶液25%的表面活性剂Triton X-100(曲拉通),体积为DMF溶液12.5%的HAc(冰醋酸),以及质量2倍于PVAc的TiP(钛酸异丙酯)加入到DMF溶液中;经磁力搅拌8h获得TiO₂前驱体旋涂液,并用旋涂仪将其旋涂在FTO导电玻璃基体上形成一层的旋涂层,旋涂仪转速为2000r·min⁻¹,旋涂时间为30s;

[0011] 2) 配制PVAc质量百分含量为11.5wt.%的DMF溶液,将体积为DMF溶液15%的表面活性剂Triton X-100,体积为DMF溶液10%的HAc,以及质量2倍于PVAc的TiP加入到DMF溶液中;经磁力搅拌8h获得TiO₂前驱体纺丝液,将前驱体纺丝液装入到带有喷丝头的注射器中,在喷丝头和接收装置间加高电压,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流,由微量注射泵控制挤出速率;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成PVAc/TiP复合纤维,以无序状态直接收集在经旋涂处理的FTO导电玻璃上形成纤维膜,FTO导电玻璃由接收装置固定;

[0012] 3) 纺丝30min后(对应烧结后的薄膜厚度约为10μm,即光阳极膜的有效厚度),将收集到的纤维膜干燥后放入马弗炉烧结,以1°C·min⁻¹的速率升温至480°C后保温1h,得到TiO₂纳米纤维膜;

[0013] 4) 将制得的TiO₂纳米纤维膜用75°C的TiCl₄(四氯化钛)水溶液处理,TiCl₄水溶液的摩尔浓度为0.15M,处理时间为25min,取出后在480°C下继续烧结45min。

[0014] 本发明具有的有益效果是:

[0015] 为提高纳米纤维膜与导电玻璃的结合牢度,采用了如下三个步骤:1)纤维沉积前,用与TiO₂前驱体纺丝液成分相同、粘度稍高的旋涂液在导电玻璃上预先旋涂一层薄的过渡层。这层旋涂层对基体有着很好的附着性,且与纤维膜的成分相同,烧结后各层的接触部分将相互扩散,提高了膜在FTO上的结合能力;2)在旋涂液及纺丝液中加入的表面活性剂曲

拉通能有效降低表面张力,抑制旋涂层及纤维膜开裂,提高粘附性;3)对烧结后的纤维膜进行 TiCl_4 处理, TiCl_4 水解后将在原有的纳米纤维上外延生长一层极薄的 TiO_2 层或生成一些小的 TiO_2 晶粒,将增加纳米纤维间的电性接触以及纤维膜与FTO基体的结合牢度。在这三个步骤的协同作用下,静电纺 TiO_2 纳米纤维与导电玻璃的结合牢度大大增加了,解决了将静电纺丝技术应用于染料敏化太阳电池的关键技术难题,提高了器件的性能和稳定性。

附图说明

[0016] 图1是静电纺丝机构的示意图。图中:1、纺丝液,2、喷丝头,3、注射器,4、高压电源,5、微量注射泵,6、复合纤维,7、FTO导电玻璃,8、纤维膜,9、接收装置。

[0017] 图2是旋涂层的截面图。图中:1、纳米纤维膜,2、旋涂层,3、FTO导电玻璃。

[0018] 图3是 TiCl_4 处理前后纳米纤维膜形貌的SEM(扫描电镜)照片对比。

[0019] 图4是未经过本发明提供方法处理的纳米纤维膜及经过处理的纳米纤维膜的实物照片对比。

具体实施方式

[0020] 具体实施例:

[0021] 将0.68g PVAc加入到4ml DMF有机溶剂中形成质量百分含量为15wt.%的溶液,在该溶液中加入1ml Triton X-100,0.5ml HAc,以及1.36g TiP;经磁力搅拌8h获得澄清、粘稠的 TiO_2 前驱体旋涂液,并用旋涂仪将其旋涂在经丙酮及无水乙醇超声清洗的FTO导电玻璃上形成一层的旋涂层,旋涂仪转速为 $2000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,旋涂时间为30s。

[0022] 将0.52g PVAc加入到4ml DMF中形成质量百分含量为11.5wt.%的溶液;在该溶液中加入0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc,以及1.04g TiP;经磁力搅拌8h获得澄清的 TiO_2 前驱体纺丝液1,将前驱体纺丝液1装入到带有喷丝头2的注射器3中,在喷丝头2和接收装置9间加16KV的高电压4,喷丝头2到接收装置9的距离为12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流,由微量注射泵5控制纺丝液的挤出速率为 $0.6\text{ml}/\text{h}$;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成PVAc/TiP复合纤维6,以无序状态直接收集在经旋涂处理的FTO导电玻璃7上形成纤维膜8,FTO导电玻璃7由接收装置9固定,如图1所示;纺丝30min后,将收集到的PVAc/TiP复合纤维膜6干燥后放入马弗炉烧结,以 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 480°C 后保温1h,得到 TiO_2 纳米纤维膜;将制得的 TiO_2 纳米纤维膜用摩尔浓度为0.15M的 TiCl_4 水溶液 75°C 下处理25min,取出后在 480°C 下继续烧结45min。图2为旋涂层的截面图,可见,旋涂层2在纳米纤维膜1和FTO导电玻璃3之间起到了中间过渡层的作用。图3为 TiCl_4 处理前后纳米纤维膜的扫描电镜照片对比。从图3下半部分可见, TiCl_4 处理后增加了纤维间的电性接触。图4为未经过本发明提供方法处理的纳米纤维膜(图4上半部分)及经过处理的纳米纤维膜(图4下半部分)的实物照片对比。由图4可见,同样厚度下,未处理的膜出现较严重的开裂,而处理后的薄膜较完整。综合图2~4得出结论,经过本发明三个步骤处理得到的静电纺 TiO_2 纳米纤维膜在 $10\mu\text{m}$ 的有效厚度范围内能牢固地结合在FTO导电玻璃基体上。

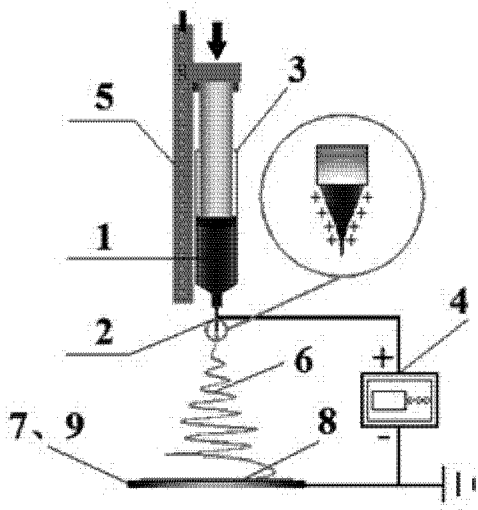


图 1

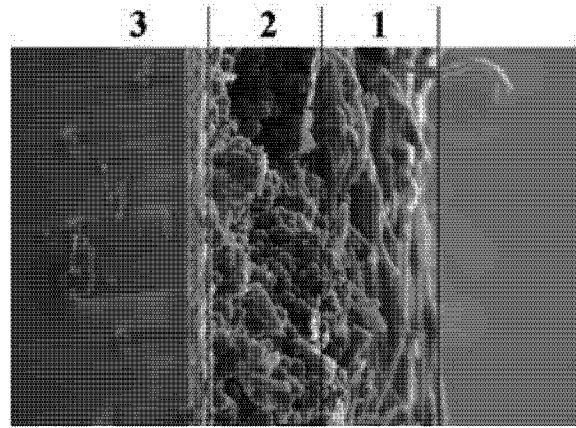


图 2

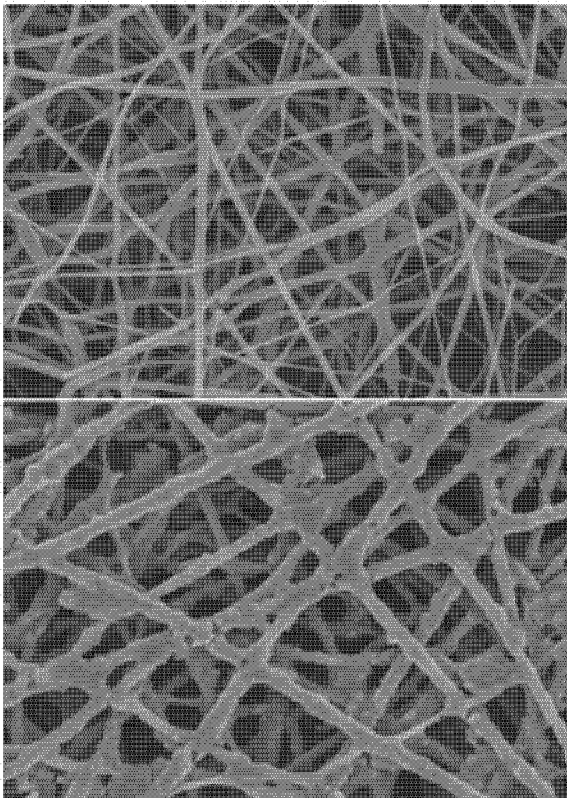


图 3

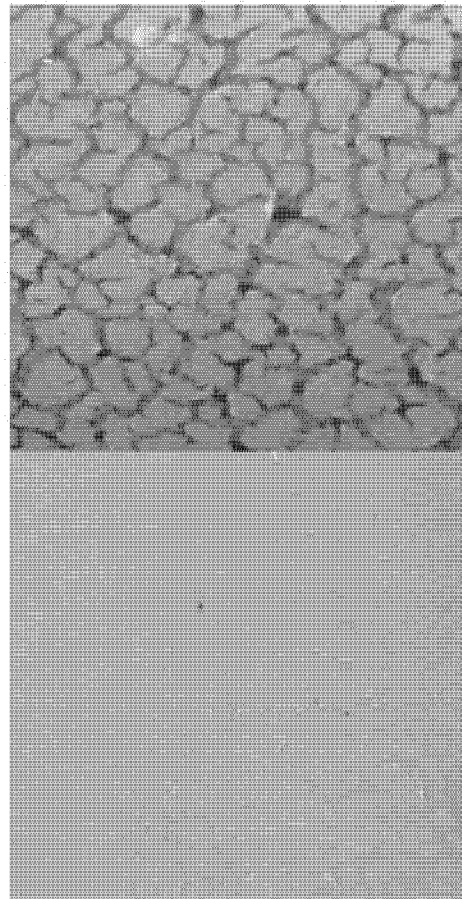


图 4