



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104310794 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201410515063. 0

(22) 申请日 2014. 09. 28

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 卢革宇 赵培陆 刘凤敏 杜思思 孙鹏 马健

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 张景林 王恩远

(51) Int. Cl.

C03C 17/25(2006. 01)

H01G 9/042(2006. 01)

H01G 9/20(2006. 01)

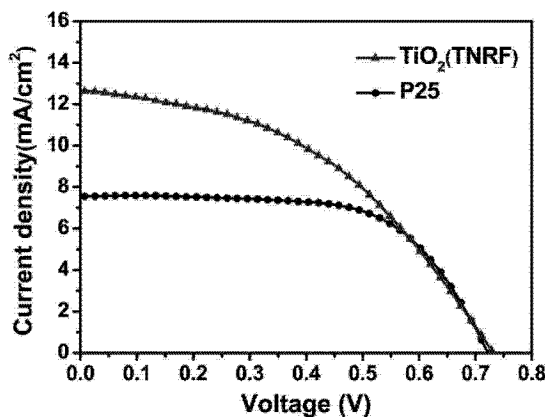
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

三维纳米棒花结构的多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜、制备方法及应用

(57) 摘要

一种三维纳米棒花结构的多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜、制备方法及其在作为染料敏化太阳能电池光阳极方面的应用,属于染料敏化太阳能电池技术领域。本发明所述的染料敏化太阳能电池,由阳极导电玻璃 FTO、光阳极、电解质溶液 (I⁻/I₃⁻) 和 Pt 对电极组成,电解质溶液通过真空回填的方法注入电池,结构如图 1 所示,其特征在于:光阳极材料为本发明所制备的具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜,该多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜具有很好的光散射作用。入射光透过导电玻璃 FTO 进入该多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜,因为该材料具有特殊的多孔结构可以多次反射并有效地吸收入射光,从而大幅度提高入射光的利用率,达到提高光电转换效率的目的。



1. 一种具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜的制备方法,其步骤如下:

(1) 量取 3 ~ 6mL 盐酸,浓度 30 ~ 40wt. %,加入到 6mL 去离子水中,磁力搅拌 10 ~ 20min;

(2) 量取 0.2 ~ 0.4mL 钛酸四丁酯,加入到步骤 (1) 所得到的溶液中,磁力搅拌 30 ~ 60min;

(3) 将步骤 (2) 得到的混合溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,并将 FTO 导电玻璃浸入到该混合溶液中,在 160 ~ 200°C 下反应 2 ~ 5 小时,自然冷却至室温后在 FTO 导电玻璃上生长得到一层膜厚为 16 ~ 30 μm 的 TiO_2 纳米晶薄膜;

(4) 将 TiO_2 纳米晶薄膜用去离子水冲洗 3 ~ 5 次,然后再用乙醇冲洗 3 ~ 5 次;最后把洗涤过的产物在 60 ~ 80°C 的真空条件下烘干 5 ~ 10 小时,取出后即在 FTO 导电玻璃上得到三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜。

2. 一种具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜,其特征在于:由权利要求 1 所述的方法制备得到。

3. 权利要求 2 所述的一种具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜在作为染料敏化太阳能电池光阳极方面的应用。

三维纳米棒花结构的多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于染料敏化太阳能电池技术领域,具体涉及一种三维纳米棒花结构的多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜、制备方法及其在作为染料敏化太阳能电池光阳极方面的应用。

背景技术

[0002] 随着人们对绿色能源的迫切需要,太阳能作为一种清洁无污染的可再生能源现在已经吸引了全球的广泛关注。在太阳能的有效利用中,太阳能电池是目前发展最快、最具活力的研究领域。硅系太阳能电池是研究最早,也是目前技术最成熟的太阳能电池之一,但是由于硅系电池原料价格昂贵和繁琐的生产工艺,使人们不断寻找和开发低成本的太阳能电池作为单晶硅太阳能电池的替代品。1991 年瑞士洛桑工学院的 Michael Grätzel 教授等利用联吡啶钌(II)络合物染料和多孔二氧化钛纳米晶薄膜制备的染料敏化太阳能电池,在 AM1.5 的太阳光照射下突破性地取得了 7.1% 的光电转换效率,而其更具有制作工艺简单、成本低廉、稳定性好和效率高等优点。这种新型光伏电池的制作成本仅为硅太阳能电池的 1/5 ~ 1/10,使用寿命则长达 20 年以上。经过近十几年的研究,染料敏化太阳能电池的光电转换效率进一步提高到 11% 以上,从而大大提高了人们对染料敏化太阳能电池产业化发展的信心。

[0003] N 型半导体氧化物 TiO₂ 纳米晶薄膜是染料敏化太阳能电池最重要的光阳极材料,其承载着染料的吸附,电子的传输和对入射光的散射等任务。由于在纳米尺寸改变 TiO₂ 的形貌可以有效改善 TiO₂ 纳米晶薄膜的电子传输速率,入射光利用效率和染料吸附量等特性,所以目前对于多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜的研究是染料敏化太阳能电池研究的主要方向之一。一维的 TiO₂ 纳米结构,例如纳米管、纳米线和纳米带,因其快速的电子传输速率受到广泛的研究,但一维纳米结构比表面积有限,不利于吸附更多的染料,且对光的散射能力一般。因此,具有高电子传输速率和大比表面积的 TiO₂ 纳米材料成为染料敏化太阳能电池光阳极材料所追求的对象,具有深远的研究意义和广泛的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜、其制备方法及其在作为染料敏化太阳能电池光阳极方面的应用。该方法制得的多孔二氧化钛纳米晶薄膜还可以广泛的应用于光催化、光化学、锂电池等其他领域。

[0005] 本发明所述的染料敏化太阳能电池,由阳极导电玻璃 FTO、光阳极、电解质溶液(I⁻/I₃⁻)和 Pt 对电极组成,电解质溶液通过真空回填的方法注入电池,结构如图 1 所示,其特征在于:光阳极材料为本发明所制备的具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜,该多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜具有很好的光散射作用。入射光透过导电玻璃 FTO 进入该多孔 TiO₂ 纳米晶薄膜,因为该材料具有特殊的多孔结构可以多次反射并有效地吸收入射光,从而大幅度提高入射光的利用率,达到提高光电转换效率的目的。

[0006] 本发明所述的一种具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜的制备方法,其步骤如下:

[0007] (1) 量取 3 ~ 6mL 盐酸(浓度 30 ~ 40wt. %)(北京精细化学有限公司),加入到 6mL 去离子水中,磁力搅拌 10 ~ 20min;

[0008] (2) 量取 0.2 ~ 0.4mL 钛酸四丁酯(北京精细化学有限公司),加入到步骤(1)所得到的溶液中,磁力搅拌 30 ~ 60min;

[0009] (3) 将步骤(2)得到的混合溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,并将 FTO 导电玻璃(日本板硝子公司)浸入到该混合溶液中,在 160 ~ 200°C 下反应 2 ~ 5 小时,自然冷却至室温后在 FTO 导电玻璃上生长得到一层膜厚为 16 ~ 30 μm 的 TiO_2 纳米晶薄膜;

[0010] (4) 将 TiO_2 纳米晶薄膜用去离子水冲洗 3 ~ 5 次,然后再用乙醇冲洗 3 ~ 5 次;最后把洗涤过的产物在 60 ~ 80°C 的真空条件下烘干 5 ~ 10 小时,取出后即在 FTO 导电玻璃上得到本发明所述的具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜。

[0011] 本发明提供了一种多孔二氧化钛纳米晶薄膜,其是由上述方法制备所得,在其 XRD 表征图中, 2θ 分别为 27.44、36.04、39.28、41.36、44.16、54.40、56.52、62.77、69.02 以及 69.90,从标准卡片上可知为金红石结构。

[0012] 本发明所述的三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜由一维纳米棒阵列和沉积在纳米棒阵列上的三维花状体两部分组成。长度约为 3 ~ 6 μm 的一维纳米棒阵列直接生长在 FTO 表面,可以有效改善 TiO_2 纳米晶薄膜的电子传输速率。三维花状体直径约为 6 ~ 10 μm ,由许多纳米棒组成,其形成于反应溶液中,在高温高压环境下逐渐沉积在一维纳米棒阵列上并最终形成如图 2 所示的一维与三维混合结构。三维花状体的独特结构具有疏松多孔的特性,有利于增大光阳极的染料吸附量,并加强对光的散射作用,从而大幅度提高入射光的利用率,达到提高光电转换效率的目的。

[0013] 本发明的优点:该制备方法具有产生效率高、成本低、方法简单和实验周期短的优点。制备的二氧化钛材料作为光阳极可以应用于染料敏化太阳能电池,将其组装成电池获得的光电转换效率可达 4.16%。

附图说明

[0014] 图 1:本发明所述的染料敏化太阳能电池结构示意图;如图 1 所示,各部件名称为:电流表 1,具有三维纳米棒花结构的多孔 TiO_2 纳米晶薄膜 2, Pt 对电极 3,电解质溶液 (I^-/I_3^-) 4,导电玻璃 FT05。

[0015] 图 2:本发明实施例 1 制备的多孔二氧化钛纳米晶薄膜放大 2000 倍的扫描电镜图片;其中图 2(a) 为侧视图,图 2(b) 为俯视图,插图 2(c) 为单个三维花状体,如图所示,其直径约为 8 μm ,由许多纳米棒组成。

[0016] 图 3:本发明实施例 1 制备的多孔二氧化钛纳米晶薄膜的 XRD 图;从标准卡片上可知该材料为金红石结构。

[0017] 图 4:商用二氧化钛 (P25) 和本发明实施例 1 制备的二氧化钛 (TNRF) 的漫反射谱图;在可见光波长范围内 (400 ~ 800nm), TNRF 的反射率明显高于 P25,使得 TNRF 更适合作为反射层从而提高入射光的利用率。

[0018] 图 5:以商用二氧化钛 (P25) 和本发明实施例 1 制备的二氧化钛 (TNRF) 作为光阳

极制作的电池的 J-V 图 ; 如图所示, TNRF 和 P25 电池具有几乎相同的开路电压, 但 TNRF 电池的短路电流则由 $7.55\text{mA}/\text{cm}^2$ (P25) 提高到 $12.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

具体实施方式

[0019] 实施例 1 : 用一步水热合成法制备三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜, 具体过程如下

[0020] (1) 量取 4mL 盐酸 (浓度 36wt. %) (北京精细化学有限公司), 加入到 6mL 去离子水中, 磁力搅拌 15min ;

[0021] (2) 量取 0.4mL 钛酸四丁酯 (北京精细化学有限公司), 加入到步骤 (1) 中所述混合溶液中, 磁力搅拌 30min ;

[0022] (3) 将步骤 (2) 中的混合溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中 (容积 45mL), 并将一片 FTO 导电玻璃 (规格 2.2mm, 电阻 14 欧, 透光率 90%, 日本板硝子公司) 放置在反应釜底部并浸入到混合溶液中, 在 180°C 下反应 3 小时, 自然冷却到室温, 从而在导电玻璃上生长得到一层膜厚约为 $28\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米晶薄膜 ;

[0023] (4) 将 TiO_2 纳米晶薄膜用去离子水冲洗 3 次, 然后再用乙醇冲洗 3 次 ; 最后把洗涤过的产物放入到 80°C 真空烘箱中, 烘干 8 小时, 取出后得到本发明所述的具有三维纳米棒花结构的多孔二氧化钛纳米晶薄膜。该薄膜呈白色, 致密且牢固生长在 FTO 表面, 膜厚约为 $28\ \mu\text{m}$ 。

[0024] 表 1 : 以 P25 为光阳极和以 TNRF 为光阳极制备的染料敏化太阳能电池的各项电池性能参数对比数据

[0025]

Photo-anodes	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	R_1	R_2	R_3	Dye adsorption
	$[\text{mA cm}^{-2}]$	$[\text{V}]$	$[\%]$	$[\%]$	$[\Omega]$	$[\Omega]$	$[\Omega]$	$[\times 10^{-7}\text{mol cm}^{-2}]$
P25	7.55	0.72	75	4.07	32.1	4.0	19.8	1.57
$\text{TiO}_2(\text{TNRF})$	12.56	0.73	45	4.16	27.9	6.5	57.2	1.72

[0026] 表 1 中列出了分别以 P25 和以 TNRF 为光阳极材料的电池的性能参数, 其中 J_{sc} 是短路电流, V_{oc} 是开路电压, FF 是填充因子, η 是光电转换效率 ; R_1 、 R_2 和 R_3 是复阻抗谱 (EIS) 等效电路的拟合参数, 反应了电池的电子传输特性 ; Dye adsorption 是染料敏化过程中光阳极吸附的染料量。从表中可以看出通过使用 TNRF 作为光阳极材料, 可以对电池的性能有一些改善。

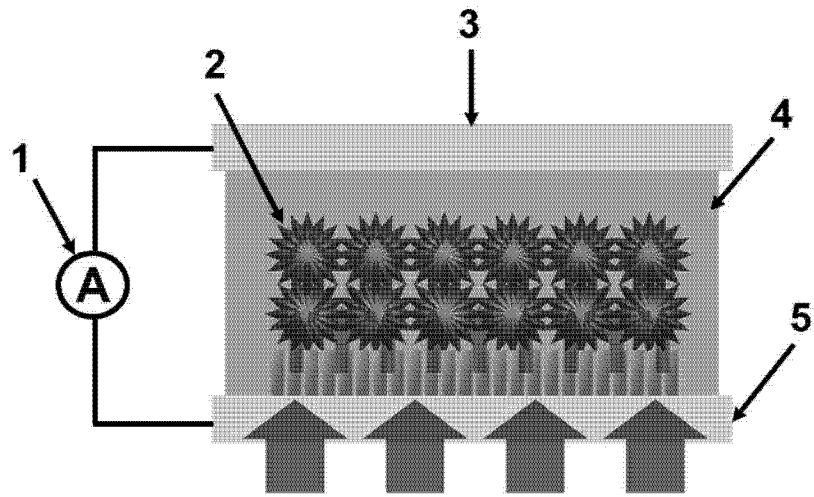


图 1

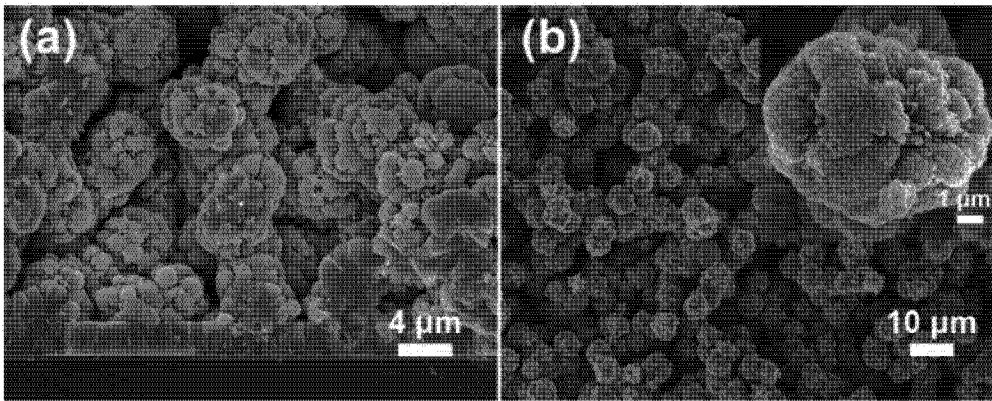


图 2

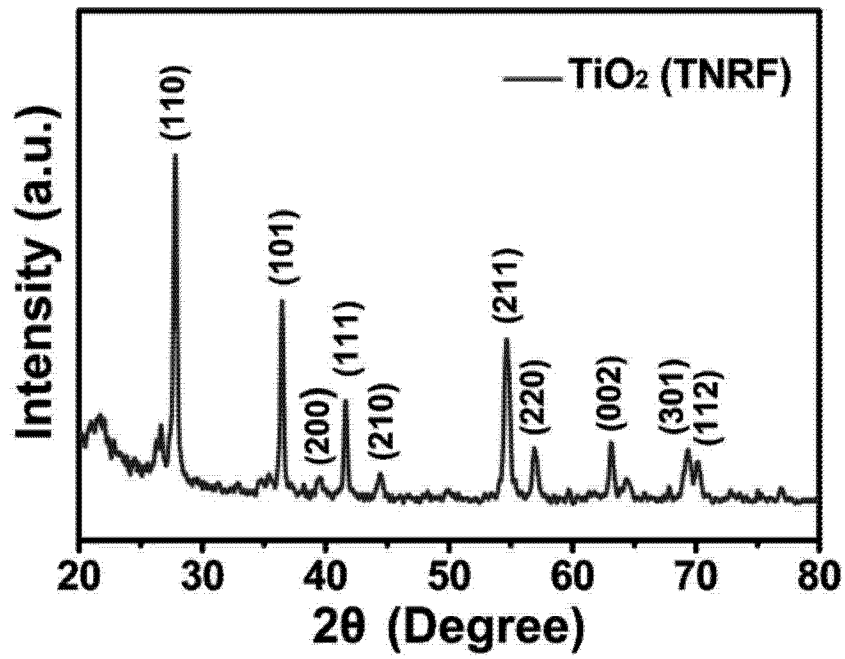


图 3

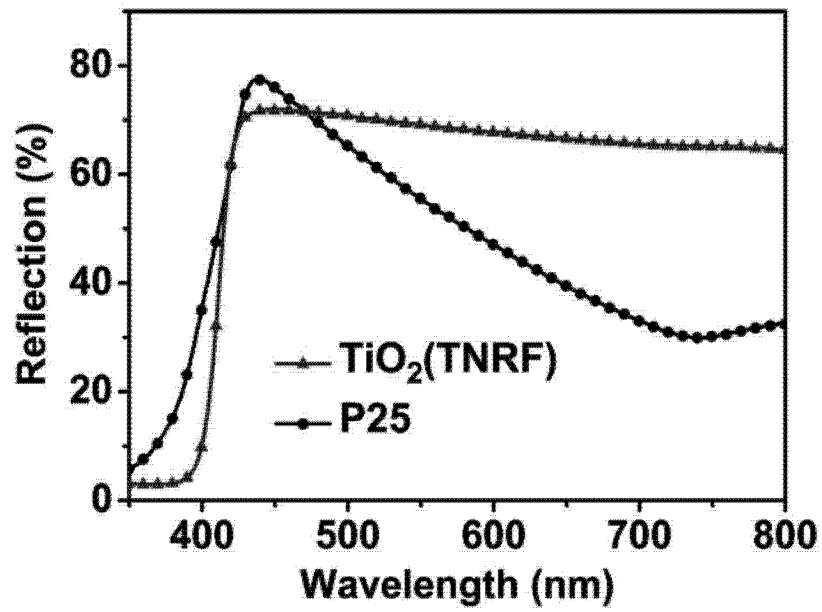


图 4

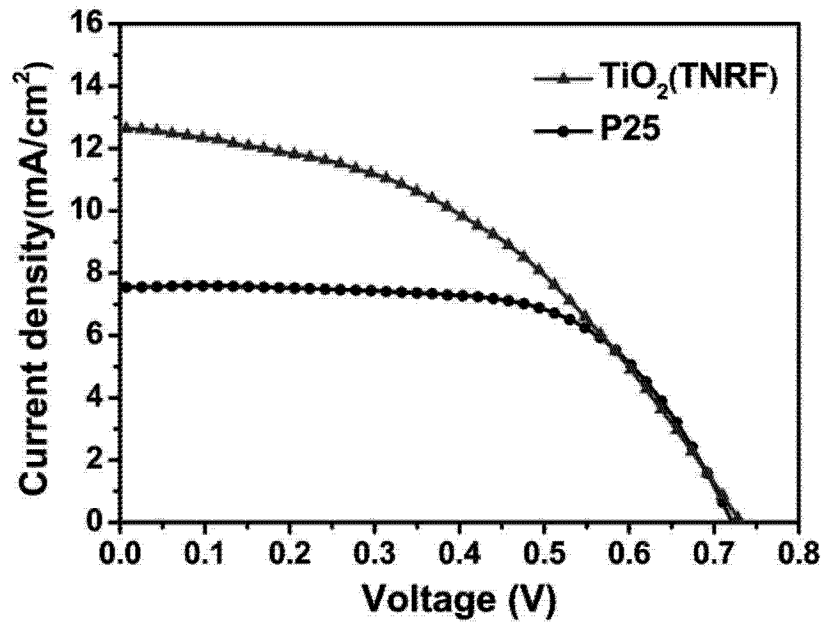


图 5