

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720111150071

UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

用于柔性染料敏化太阳能电池的二维介孔  
二氧化钛粉体制备与研究

The Preparation and research of two-dimensional mesoporous  
TiO<sub>2</sub> used in Flexible dye-sensitized solar cells

李洋

指导教师姓名: 施展 副教授

李鑫 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩日期: 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2014 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

柔性染料敏化太阳能电池因具有质量轻、可弯曲和便携性、加工工艺简单（可利用卷对卷式生产工艺）、低成本等优点备受研究者广泛关注。由于柔性染料敏化太阳能电池采用柔性导电聚合物作为基板，而柔性导电聚合物基板不耐高温，因此制约柔性染料敏化太阳能电池的因素主要集中于在柔性导电聚合物基板上  $\text{TiO}_2$  薄膜的低温制备工艺。高性能的  $\text{TiO}_2$  薄膜具备两个方面的性能：较好的连接性和抗弯强度。因此，本文开发了片状  $\text{TiO}_2$  的制备工艺，并将其应用于  $\text{TiO}_2$  薄膜，在  $\text{TiO}_2$  材料的制备、全新  $\text{TiO}_2$  薄膜的结构设计及其性能表征等多方面进行了系统的基础性研究。主要工作内容包括以下几个方面：

(1) 制备氧化石墨烯 (GO) 模板，用阳离子表面活性剂聚(二烯丙基二甲基氯化铵) (PDADMAC) 对 GO 进行改性，使 GO 表面带上正电。往改性后的 GO 溶液中加入带有负电的钛前驱体六氟钛酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ )，在静电力的作用下促使带负电的  $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$  紧密均匀地吸附在改性后的 GO 表面。再将反应液过滤，真空干燥滤饼，最后通过烧结除掉 GO 模板，制备出类似石墨烯二维结构的二维介孔  $\text{TiO}_2$  纳米片。纳米片中  $\text{TiO}_2$  颗粒的尺寸、孔径结构、组成颗粒单元的尺寸可以通过烧结温度来有效调节。通过 Raman、XRD、AFM、FT-IR、SEM、TEM 以及比表面积分析仪对样品的合成机理、物相、微观结构、形貌、比表面积、孔径和孔容进行了系统的分析。

(2) 将合成的二维介孔  $\text{TiO}_2$  粉体调制成不含有有机粘接剂的浆料，并再经  $125^\circ\text{C}$  低温烧结处理得到  $\text{TiO}_2$  薄膜。研究表明， $600^\circ\text{C}$  烧结得到的粉体具有良好的结晶度和高比表面积，制备的 DSC 在  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  条件下测得光电转换效率最高，可达 1.17%。

(3) 将 P25 与二维介孔  $\text{TiO}_2$  粉体混合可改善二维介孔  $\text{TiO}_2$  片与片之间的连接性，有效地提高  $\text{TiO}_2$  薄膜的导电性和抗弯曲强度。并研究了不同 P25 掺量对  $\text{TiO}_2$  薄膜光电转换性能的影响。研究表明，基于 P25 含量为 20% 时，光阳极薄膜具有较好的光散射效应、较长的电子寿命以及较小电池内阻，光电转换效率最高，可达 2.0%。与基于纯二维介孔  $\text{TiO}_2$  粉体制备的光阳极膜的电池相比，光

电转换效率提高了 70.9%。

**关键词：**柔性染料敏化太阳能电池，表面改性，氧化石墨烯，二维介孔  $\text{TiO}_2$ ，低温烧结

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Flexible dye-sensitized solar cells (DSCs) have received much attention from researchers due to their light weight, flexibility and portability. In addition, they can also be fabricated by continuous roll-to-roll processing, leading to mass production and low costs. Normally flexible conductive polymer-substrates are used as the supporter of photoanode of flexible DSCs, which can only be treated under 150°C. The preparation of TiO<sub>2</sub> nanostructured film onto polymer-substrates required the low-processing temperature of porous TiO<sub>2</sub> film. However, low-processing temperature of TiO<sub>2</sub> film means poor electro-conductivity and mechanic strength. This thesis aims to conduct a systematic research on the design and realization of a new structure of TiO<sub>2</sub> film, composed of two-dimensional TiO<sub>2</sub> particles without or with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The main contents include the following aspects:

(1) Synthesis of graphene oxide (GO) as template for two-dimensional TiO<sub>2</sub>: GO was specifically modified by the adsorption of the cationic surfactant poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDADMAC), in order to bring uniform positive charge on the surface. Further Addition of titanium precursor, ammonium hexafluorotitanate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, with negative charge into the solution of surface-modified GO (SMGO) will coat Ti(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> homogeneously on SMGO because of electrostatic force. The mixed solution was filtered and led to filter cakes, which were dried in vacuum desiccators. Then GO template was removed by sintering and two-dimensional mesoporous TiO<sub>2</sub> nanosheets having a grapheme-like structure were obtained. The morphology of 2-D TiO<sub>2</sub> nanosheets can be effectively adjusted. Raman, XRD, AFM, FT-IR, SEM, TEM and surface area analyzer were used to analysis synthetic conditions on phase, microstructure, morphology, surface area, pore size and pore volume of 2-D TiO<sub>2</sub>.

(2) Two-dimensional mesoporous TiO<sub>2</sub> was used to prepare binder-free slurry for the preparation of flexible DSC anodic film at low-temperature. The slurry was spread on FTO substrates by doctor-blade coating and sintered at 125°C. Optimized solar cell

using 2-D TiO<sub>2</sub> powders yielded the highest conversion efficiency of 1.17% under an incident solar energy of 100 mW/cm<sup>2</sup>.

(3) P25 is added into the slurry to increase the connection of the 2-D TiO<sub>2</sub> particles, in order to increase the conductivity and bending strength of anodic film. The different proportions of P25 in the slurry have different influence on the photovoltaic performance. When the content of P25 is 20%, the anodic film showed better scattering effect, longer electron lifetime, lower inner series resistance and then the highest photon-to-electricity conversion efficiency of 2.0%. Compared to the anodic film composed of pure two-dimensional mesoporous TiO<sub>2</sub> particles, the photon-to-electricity conversion efficiency increased by 70.9%.

**Keywords:** Flexible dye-sensitized solar cells, surface modification, graphene oxide, two-dimensional mesoporous TiO<sub>2</sub>, low temperature sintering

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 选题背景及意义</b> .....	1
<b>1.2 染料敏化太阳能电池</b> .....	2
1.2.1 染料敏化太阳能电池的结构 .....	2
1.2.2 染料敏化太阳能电池的工作原理 .....	4
1.2.3 染料敏化太阳能电池的表征技术 .....	6
<b>1.3 柔性染料敏化太阳能电池的研究进展</b> .....	7
<b>1.4 本文的选题思路和主要研究内容</b> .....	11
<b>第二章 实验药品及设备</b> .....	13
<b>2.1 实验药品</b> .....	13
<b>2.2 实验设备</b> .....	14
<b>2.3 实验表征仪器</b> .....	14
2.3.1 X 射线衍射 (XRD) .....	14
2.3.2 激光拉曼光谱 (Raman) .....	15
2.3.3 扫描电子显微镜 (SEM) .....	16
2.3.4 透射电子显微镜 (TEM) .....	16
2.3.5 原子力显微镜 (AFM) .....	17
2.3.6 紫外可见分光光度计 (UV-Vis) .....	18
2.3.7 DSC 光电性能测试 .....	19
<b>第三章 二维介孔二氧化钛的制备与研究</b> .....	20
<b>3.1 氧化石墨烯的制备与表征</b> .....	20
3.1.1 氧化石墨烯的制备 .....	20
3.1.2 氧化石墨烯的表征 .....	20
<b>3.2 二维介孔二氧化钛的制备与表征</b> .....	23
3.2.1 二维介孔二氧化钛的制备 .....	23
3.2.2 二维介孔二氧化钛的表征 .....	25



3.3 本章小结.....	35
<b>第四章 DSC 的制备与研究.....</b>	<b>36</b>
4.1 DSC 的制备工艺流程.....	36
4.1.1 FTO 导电玻璃的清洗.....	36
4.1.2 光阳极膜的制备.....	36
4.1.3 对电极的制备.....	37
4.1.4 染料的配置.....	37
4.1.5 电解质的配置.....	37
4.1.6 电池的组装.....	38
4.2 二维介孔 TiO <sub>2</sub> DSC 的制备与研究.....	38
4.3 P25 与二维介孔 TiO <sub>2</sub> 混合光阳极 DSC 的制备与研究.....	40
4.3.1 P25 与二维介孔 TiO <sub>2</sub> 混合光阳极膜的 SEM 表征.....	40
4.3.2 P25 与二维介孔 TiO <sub>2</sub> 混合光阳极膜电池的光学性能.....	43
4.3.3 P25 与二维介孔 TiO <sub>2</sub> 混合光阳极膜电池的光伏性能.....	45
4.4 本章小结.....	48
<b>第五章 结论.....</b>	<b>49</b>
<b>参 考 文 献.....</b>	<b>50</b>
<b>个人简历、在学期间发表的科研成果.....</b>	<b>55</b>
<b>致谢.....</b>	<b>56</b>

## Contents

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Background and significance</b> .....	1
<b>1.2 Dye-sensitized solar cells(DSC)</b> .....	2
1.2.1 Structure of DSC .....	2
1.2.2 Theory of DSC.....	4
1.2.3 Characterization of DSC .....	6
<b>1.3 Progress of Flexible DSC</b> .....	7
<b>1.4 Topic ideas and main contents</b> .....	11
<b>Chapeter 2 Experimental reagents and equipments</b> .....	13
<b>2.1 Reagents</b> .....	13
<b>2.2 Equipments</b> .....	14
<b>2.3 Materials characterization</b> .....	14
2.3.1 X-ray diffraction(XRD) .....	14
2.3.2 Laser raman spectroscopy(Raman) .....	15
2.3.3 Scanning electron microscopy(SEM) .....	16
2.3.4 Transmission electron microscope(TEM).....	16
2.3.5 Atomic force microscope(AFM).....	17
2.3.6 UV-Vis spectrophotometer(UV-Vis) .....	18
2.3.7 Photoelectricity measurements .....	19
<b>Chapter 3 The Preparation and research of Two-dimensional mesoporous TiO<sub>2</sub>(TDMT)</b> .....	20
<b>3.1 Preparation and Characterization of graphene oxide</b> .....	20
3.1.1 Preparation of graphene oxide .....	20
3.1.2 Characterization of graphene oxide.....	20
<b>3.2 Preparation and Characterization of TDMT</b> .....	23
3.2.1 Preparation of TDMT .....	23
3.2.2 Characterization of TDMT .....	25

<b>3.3 Summary</b> .....	35
<b>Chapter 4 The Preparation and research of DSC</b> .....	36
<b>4.1 Process of DSC</b> .....	36
4.1.1 FTO cleaning.....	36
4.1.2 Preparation of anodic film.....	36
4.1.3 Preparation of counter electrode .....	37
4.1.4 Preparation of dye .....	37
4.1.5 Preparation of electrolyte.....	37
4.1.6 Package of DSC.....	38
<b>4.2 Preparation and research of TDMT DSC</b> .....	38
<b>4.3 Preparation and research of P25@TDMT DSC</b> .....	40
4.3.1 SEM of P25@TDMT anodic film .....	40
4.3.2 Optical performance of P25@TDMT DSC .....	43
4.3.3 Photovoltaic performance of P25@TDMT DSC.....	45
<b>4.4 Summary</b> .....	48
<b>Chapter 5 Conclusion</b> .....	49
<b>References</b> .....	50
<b>Resume and Publications</b> .....	55
<b>Acknowledge</b> .....	56

# 第一章 绪论

## 1.1 选题背景及意义

能源是工业发展的引擎，是全球经济快速发展的根本保障，是提高人类生活水平的重要物质基础，是当今社会发展水平的主要标志<sup>[1]</sup>。随着经济的快速发展，我国能源年消耗量逐渐增加，能源与环境问题日益突出，CO<sub>2</sub>排放持续上升、温室效应致使气候变化的危险，唤起人们保护环境的安全意识<sup>[2]</sup>。目前，我国 90% 的能源还是由煤炭、原油、天然气等传统化石能源组成<sup>[3]</sup>。由于传统化石能源资源储备有限，再生周期需上亿年，并且在使用传统化石能源所引起的环境污染问题，已经严重的威胁到人类的生命安全<sup>[4]</sup>。因此，改变现有的能源结构，寻求一种可再生的、经济的、绿色环保清洁能源，如太阳能、风能、氢能、生物质能等，已成为世界各国极为关注的焦点。这其中，风能受到地域影响较为严重，一般在荒漠和沿海才可利用<sup>[5]</sup>；氢能也因制备和存储技术上没有突破而导致生产成本高，一直未被推广<sup>[6]</sup>；生物质能，成本价格难控，产业化程度和发展规模都比较差，因此难以大规模应用<sup>[7]</sup>。太阳能被称之为“取之不尽用之不竭的绿色、环保、经济、健康能源”，可以同时解决能源枯竭和改善生态环境两大难题，具有十分广阔的开发应用前景。

太阳能电池是利用半导体材料通过光电效应将吸收的光能转换为电能的装置。自 20 世纪来，经过六七十年的探索，各类太阳能电池相继诞生，从第一代的硅基半导体太阳能电池到第二代的多元化合物薄膜太阳能电池<sup>[8-17]</sup>，都得到了广泛的应用。但是这些电池居高不下的生产成本以及制备过程中对环境的污染限制了其进一步的大规模应用。因此，开发低成本、高效率、绿色的太阳能电池是未来的主要发展方向。1991 年瑞士洛桑联邦理工学院 Grätzel 教授领导的团队成功开发出基于液态电解液的刚性染料敏化太阳能电池（dye-sensitized solar cells, DSC）<sup>[18]</sup>。DSC 因原材料广泛、生产工艺简单、耗能较少、成本较低（仅为硅太阳能电池的 1/2~1/5）、生产过程中无毒无污染等优点受到广泛关注。经过 20 余年系统的探索、改进和优化<sup>[19-22]</sup>，DSC 在 1Sun 下的光电转化效率达到了 12.3%，

在  $0.5\text{Sun}$  下高达  $13.1\%$ <sup>[23]</sup>。相对于其他太阳能电池，DSC 还有一个突出的优点是可以制备成柔性 DSC<sup>[24-26]</sup>，具有轻便、可弯曲、折叠等特点，其应用范围得以进一步拓宽，同时成本将进一步降低，更贴近人类日常生活所需，如图 1.1 所示。



图 1.1 柔性染料太阳能电池在生活中应用实物图

## 1.2 染料敏化太阳能电池

染料敏化太阳能电池 (DSC) 是一种模仿光合作用原理，廉价的、高效的薄膜太阳能电池，在 1991 年由瑞士洛桑联邦理工学院 Grätzel 教授领导的团队成功研发。因其制造成本低廉、工艺技术相对传统硅电池简单、高光电转化效率等优点受到国内外大批学者广泛关注，迅速成为新一代太阳能电池的研究热点；并且 DSC 生产过程无毒无污染，对保护地球环境具有重要意义。

### 1.2.1 染料敏化太阳能电池的结构

染料敏化太阳能电池 (DSC) 的结构如图 1.2 所示，主要由光阳极、电解质和对电极组成，形成三明治的电池结构。

光阳极是 DSC 的最主要部分之一，一般通过丝网印刷、刮涂、喷涂等方法在透明导电基板的导电膜上制备一层  $8\sim 20\mu\text{m}$  的纳米多孔半导体薄膜供染料吸附组成 DSC 的光阳极。纳米多孔薄膜应该具有以下几个特点：比表面积大，并且有较高的粗糙因子，使得在其表面可以尽可能的吸附足够多的染料分子；纳米颗粒之间有很好的化学连接，使得从染料分子注入到半导体导带的电子可以迅速通

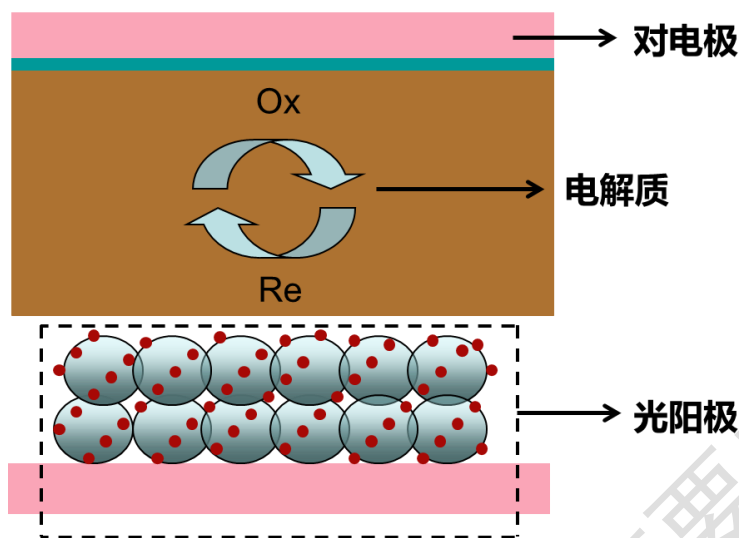


图 1.2 染料敏化太阳能电池结构示意图

过纳米颗粒形成的网格传输到外电路，有效地减少导带中的电子与氧化态的染料和氧化态的电解质复合；纳米多孔薄膜应该有大孔，使得氧化还原电解液可以深入到薄膜内部孔洞中，还原氧化态的染料分子。常用的纳米多孔半导体薄膜金属氧化物有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等<sup>[27, 28]</sup>。染料是 DSC 中最核心组成部分，染料分子通过化学键（羧基）吸附在半导体表面，它在 DSC 中的作用类似光合作用中的叶绿素，起着吸收光子并实现光电转换的作用。高性能染料敏化剂分子必须具备以下条件：在可见光区有较宽的吸收范围；染料应该含有羧基、磺酸基等官能团，以便牢固地吸附在金属氧化物表面；染料应该有足够的化学稳定性，能够经受无数次氧化还原循环；染料分子的最低未占满轨道（LUMO）与半导体的导带能级相匹配，以便光生电子能有效注入到半导体导带，减少光生电子在传递过程中的能量损失；染料分子的最高已占满轨道（HOMO）要比电解质氧化还原电势低，以便接受氧化还原电解质提供的电子得到再生。目前，人们通常使用的染料敏化剂为金属配合物染料和纯有机染料。金属配合物染料包括联吡啶钌染料（N3、N719）和金属卟啉染料（YD2、YD2-o-C8），其分子式结构图如图 1.3 所示；纯有机染料种类繁多，主要包括香豆素、三芳胺和吡啶等染料。透明导电基板通常为在普通玻璃上溅射一层厚度为 400nm 左右的掺锡氧化铟 (ITO) 和掺氟的二氧化锡 (FTO) 薄膜，其透光率大于 85%，方块电阻在  $5\sim 15\Omega/\text{cm}^2$ 。因为此二者价格昂贵和资源有限，在透明基板上溅射一层掺铝氧化锌 (AZO) 导电薄膜得到

广泛研究<sup>[29]</sup>。对电极一般是通过热解、溅射和电沉积等方法在导电玻璃基底上镀了一层纳米厚度的铂层，因为铂能催化氧化态的电解质接收外电路流入对电极的电子而被还原；近几年，因为铂的价格较高并且较容易被电解液中的氧化物腐蚀，而碳材料也具有良好的催化活性和导电性，作为 DSC 的对电极材料也得到了广泛研究，如碳纳米管、石墨烯<sup>[30, 31]</sup>。电极间填充的是含有氧化还原电对的电解质，最常用的是  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ <sup>[19, 24]</sup>。

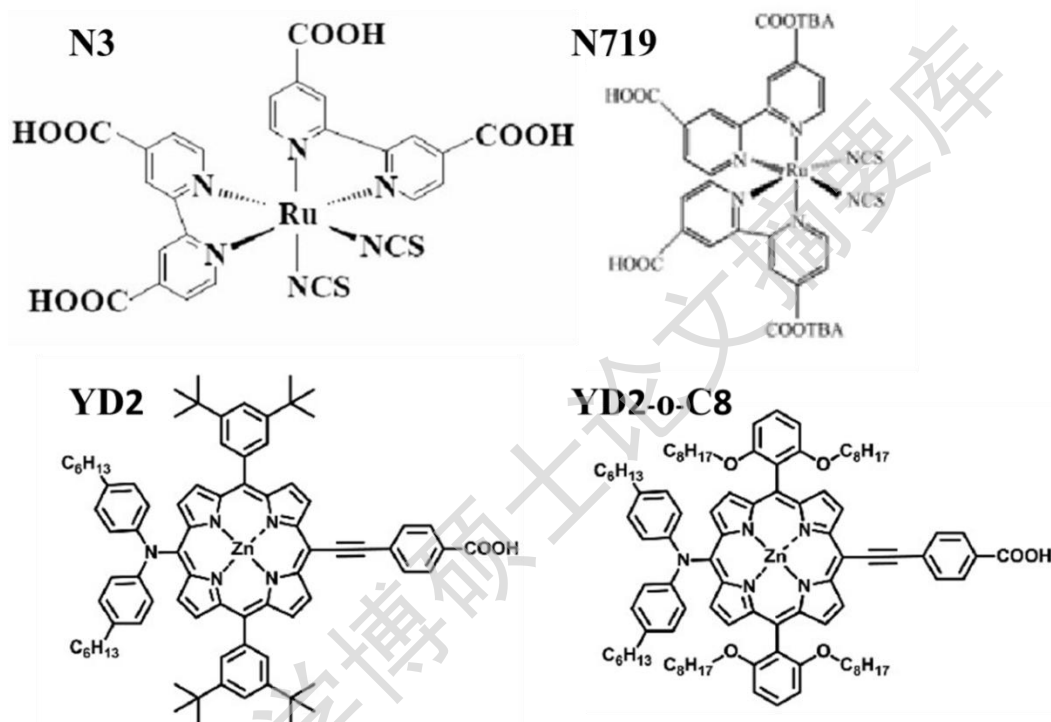


图 1.3 N3, N719, YD2 和 YD2-o-C8 的分子结构图

### 1.2.2 染料敏化太阳能电池的工作原理

染料敏化太阳能电池 (DSC) 工作原理如图 1.4 所示：光阳极的染料分子受太阳光照射后由基态跃迁至激发态，处于激发态的染料分子不稳定，将释放出一个电子注入到半导体的导带中，电子沿着纳米晶网络传输至光阳极导电基底，然后流入外电路；处于氧化态的染料分子将接收一个还原态电解质提供的电子被还原再生；失去电子后的电解质处于氧化态，将扩散到对电极并在铂等催化剂的作用下接收一个由外电路流入对电极的电子被还原，完成一个周期循环。

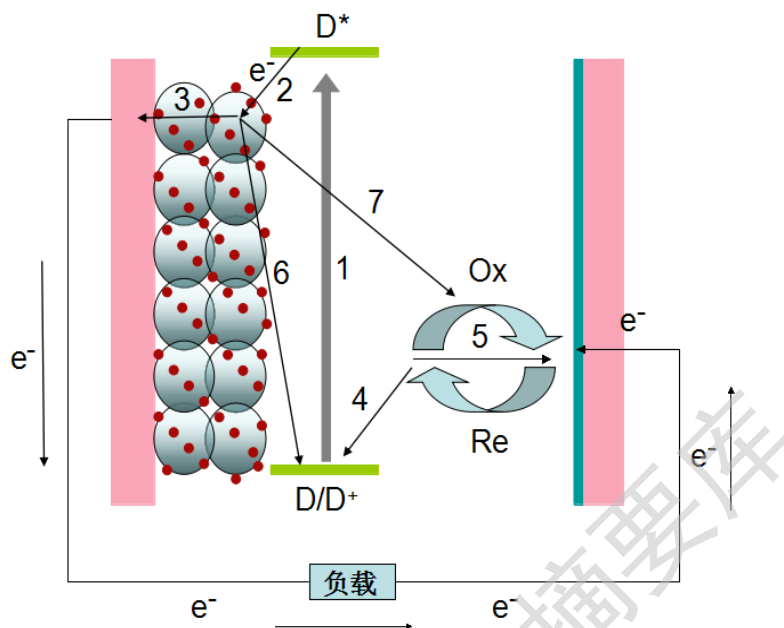


图 1.4 染料敏化太阳电池工作原理图

DSC 内部的动力学过程包含以下七个过程:

(1) 稳态染料 (D) 受光激发由基态跃迁到激发态 ( $D^*$ ) [图 1.4 中过程 1]。

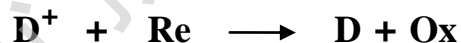


(2) 激发态的染料分子将电子注入到半导体导带[图 1.4 中过程 2]。

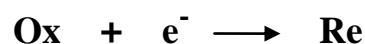


(3) 导带中的电子在纳米晶网络中传输到光阳极导电薄膜上[图 1.4 中过程 3]。

(4) 氧化态染料被电解质中的还原态离子还原, 恢复到稳态[图 1.4 中过程 4]。



(5) 电解质氧化态离子扩散到对电极上得到经外电路传输到对电极的电子, 在 Pt 的催化下生成还原态电解质[图 1.4 中过程 5]。



(6) 半导体导带中的电子与氧化态染料之间的复合[图 1.4 中过程 6]。



(7) 半导体导带中的电子与电解质中的氧化态离子复合[图 1.4 中过程 7]。





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库