

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520080150176

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

纤维状柔性太阳能电池及多功能能源器件  
的构筑和表征

Construction and Characterization of Fiber-shaped Flexible  
Solar Cells and Multifunctional Energy Devices

郭文熹

指导教师姓名: 林昌健 教授

王中林 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2014年04月

论文答辩日期: 2014年05月

学位授予日期: 2014年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2014年 04 月

---

# **Construction and Characterization of Fiber-shaped Flexible Solar Cells and Multifunctional Energy Devices**



A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

**Wenxi Guo**

Supervised by

**Prof. Changjian Lin**

**Prof. Zhonglin Wang**

Department of Chemistry

Xiamen University

April, 2014

## 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

<b>目 录</b>	
中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
§1.1 引言.....	1
§1.2 太阳能电池的发展.....	2
§1.3 半导体光电化学电池.....	4
§1.2.1 染料敏化太阳能电池.....	4
§1.2.2 无机量子点敏化太阳能电池.....	11
§1.4 柔性半导体光电化学电池.....	12
§1.5 自驱动系统的复合能源的制备.....	22
§1.5.1 纳米发电机的问世.....	24
§1.5.2 复合能源的发展.....	25
§1.6 本论文的研究思路和主要内容.....	30
参考文献.....	31
<b>第二章 实验部分</b> .....	42
§2.1 主要试剂和材料.....	42
§2.2 常用仪器与设备.....	43
§2.3 电化学仪器.....	43
§2.4 组分与结构分析.....	44
§2.5 太阳能电池性能测量.....	45
参考文献.....	47
<b>第三章 以碳纤维/C<sub>09</sub>S<sub>8</sub> 纳米管复合结构为对电极的柔性纤维状量子点敏化太阳能电池</b> .....	48
§3.1 前言.....	48

§3.2 实验技术与仪器	50
§3.3 结果与讨论	53
§3.3.1 光阳极结构与形貌	53
§3.3.2 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}$ 纳米线生长以及结构形貌	56
§3.3.3 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}$ 纳米线生长机理	58
§3.3.4 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 纳米管的结构形貌以及生长机理	61
§3.3.5 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{CF}$ 复合电极电催化能力	63
本章小结	67
参考文献	68
<b>第四章 碳纤维和 <math>\text{TiO}_2</math> 纳米线复合结构为基础的柔性线状染料敏化太阳能电池</b>	<b>73</b>
§4.1 前言	73
§4.2 实验方法和表征	75
§4.3 结果与讨论	76
§4.3.1 结构与形貌	76
§4.3.2 金红石纳米棒阵列生长机理	78
§4.3.3 金红石纳米线阵列的刻蚀和还原	81
§4.3.4 柔性线状太阳能电池的组装和测试	84
本章小结	86
参考文献	87
<b>第五章 碳纤维表面 <math>\text{TiO}_2</math> 纳米片的制备及光催化特性</b>	<b>91</b>
§5.1 前言	91
§5.2 实验技术与仪器	93
§5.2 实验结果与讨论	96
§5.3.1 结构与形貌	96
§5.3.2 不同生长时间对 $\text{TiO}_2$ 纳米片形貌的影响	98

§5.3.3 不同 F <sup>-</sup> 离子浓度对 TiO <sub>2</sub> NS@CF 光催化性能影响.....	99
§5.3.4 不同基底对于 TiO <sub>2</sub> 纳米片光催化性能影响.....	101
<b>本章小结</b> .....	103
<b>参考文献</b> .....	104
<b>第六章 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列与光纤的复合结构为基础的三维柔性染料敏 化太阳能电池</b> .....	108
§6.1 前言.....	108
§6.2 实验技术与仪器.....	110
§ 6.3 实验结果与讨论.....	113
§6.3.1 结构与形貌.....	113
§6.3.2 NA 模式与 PA 模式的对比.....	115
§6.3.3 PA 模式下不同 TiO <sub>2</sub> 纳米管长度对效率的影响.....	117
§6.3.4 CPA 模式管式对电极的制备.....	118
§6.3.5 PA 模式与 CPA 模式的对比.....	121
<b>本章小结</b> .....	121
<b>参考文献</b> .....	122
<b>第七章 应用于自驱动纳米系统的核-壳共轴纤维状复合电源</b> .....	127
§7.1 前言.....	127
§7.2 实验技术与仪器.....	129
§ 7.3 复合电池的结构设计和工作原理.....	130
§ 7.4 实验结果与讨论.....	131
§7.4.1 结构与形貌.....	131
§7.4.2 复合电池性能.....	133
<b>本章小结</b> .....	137
<b>参考文献</b> .....	137
<b>第八章基于双层 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的复合自充电电池</b> .....	142
§8.1 前言.....	142

§8.2 实验技术与表征.....	146
§ 8.3 结构与形貌.....	147
§8.4 太阳能电池性能表征.....	150
§8.5 复合电池的充放电测试.....	152
本章小结.....	153
参考文献.....	154
总结与展望.....	156
作者在学期间发表和交流的论文.....	159
致 谢.....	162

厦门大学博硕士论文摘要库



---

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
§1.1 Background.....	1
§1.2 Development of solar cells.....	2
§1.3 Semiconductor photoelectrochemical cell.....	4
§1.2.1 Dye-sensitized solar cells.....	4
§1.2.2 Inorganic quantum dot sensitized solar cells.....	11
§1.4 Flexible semiconductor photoelectrochemical cells.....	12
§1.5 Fabrication of the self-powered hybrid cells.....	22
§1.5.1 Advent of nanogenerators based on Zinc oxid.....	24
§1.5.2 Development of the hybrid cells.....	25
§1.6 Objectives and main contents of the thesis.....	30
References.....	31
<b>Chapter 2 Experimental section</b> .....	42
§2.1 Main reagents and materials.....	42
§2.2 General laboratory instruments.....	43
§2.3 Electrochemical instruments.....	43
§2.4 Elements and microstructure analysis.....	44
§2.5 Measurement of solar cell performance.....	45
References.....	47
<b>Chapter 3 Carbon fiber/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanotube arrays hybrid structures for flexible spiral-shaped quantum dot-sensitized solar cells</b> .....	48
§3.1 Introduction.....	48
§3.2 Experiments and instruments.....	50

<b>§3.3 Results and discussion</b> .....	53
§3.3.1 Structures and morphology of the photoanodes.....	53
§3.3.2 Fabrication of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}$ nanowire arrays and the structure analysis and characterization.....	56
§3.3.3 Growth mechanism of the $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}$ nanowire arrays.....	58
§3.3.4 Analysis of the structure and growth mechanism for $\text{Co}_9\text{S}_8$ nanotube arrays.....	61
§3.3.5 Electrocatalytic ability of the $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{CF}$ hybrid electrode.....	63
<b>Summary</b> .....	67
<b>References</b> .....	68
<b>Chapter 4 Rectangular bunched rutile <math>\text{TiO}_2</math> nanorod arrays grown on carbon fiber for dye-sensitized solar cells</b> .....	73
§4.1 Introduction.....	73
§4.2 Experiment technology and instruments.....	75
§4.3 Results and discussion.....	76
§4.3.1 Characterization of the structure and morphology....	76
§4.3.2 Growth mechanism of the rutile nanorod array.....	78
§4.3.3 Etching and regenerate of the rutile nanorod arrays.....	81
§4.3.4 Assembly and measurement of the flexible fiber-shaped solar cell..	84
<b>Summary</b> .....	86
<b>References</b> .....	87
<b>Chapter 5 Direct growth of <math>\text{TiO}_2</math> nanosheet arrays on carbon fibers for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange</b> .....	91
§5.1 Introduction.....	91
§5.2 Experiment and instruments.....	93
§ 5.3 Results and discussion.....	96
§5.3.1 Characterization of the structure and morphology.....	96

§5.3.2 Influence of different growth time on the morphology on the TiO <sub>2</sub> nanosheets .....	98
§5.3.3 Influence of different fluorid ion concentrations on the photocatalytic activity of TiO <sub>2</sub> NS@CF electrodes.....	99
§5.3.4 Influence of different substrates on the morphology on the photocatalytic activity of TiO <sub>2</sub> NS@CF electrode.....	101
<b>Summary</b> .....	103
<b>References</b> .....	104

## **Chapter 6 Optical-fiber/TiO<sub>2</sub>-nanowire-arrays hybrid structures with tubular counterelectrode for dye-sensitized solar cell.....**

<b>§6.1 Introduction</b> .....	108
<b>§6.2 Experiment and instruments</b> .....	110
<b>§ 6.3 Results and discussion</b> .....	113
§6.3.1 Characterization of the structure and morphology.....	113
§6.3.2 Comparison of the NA case and the PA case.....	115
§6.3.3 Influence of different length of TiO <sub>2</sub> nanotube arrays on the efficiency in PA case.....	117
§6.3.4 Preparation of the tube-shaped counter electrode in CPA case.....	118
§6.3.5 Comparison of the PA case and the CPA case.....	121
<b>Summary</b> .....	121
<b>References</b> .....	122

## **Chapter 7 Optical fiber-based core-shell coaxially structured hybrid cells for self-powered nanosystems.....**

<b>§7.1Introduction</b> .....	127
<b>§7.2 Experiment and instruments</b> .....	129
<b>§7.3 Design and working principle of the hybrid cell</b> .....	130
<b>§ 7.4 Results and discussion</b> .....	131
§7.4.1 Characterization of the structure and morphology .....	131

厦门大学博硕士学位论文摘要库

---

§7.4.2 Measurement of the hybrid cells.....	137
<b>Summary.....</b>	<b>137</b>
<b>References.....</b>	<b>137</b>
<b>Chapter 8 An integrated power pack of dye-sensitized solar cell and Li battery based on double-sided TiO<sub>2</sub> nanotube arrays... 142</b>	
§8.1 Introduction.....	142
§8.2 Experiment and characterization.....	146
§ 8.3 Characterization of the structure and morphology.....	147
§8.4 Assembly and Characterization of solar cells.....	150
§8.5 Discharge test of the hybrid cell.....	152
<b>Summary.....</b>	<b>153</b>
<b>References.....</b>	<b>154</b>
<b>Summary of the thesis and future work.....</b>	<b>156</b>
<b>Publications during Ph.D. Study.....</b>	<b>159</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>162</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

随着现代电子产品向轻型化、小型化、集成化方向的不断发展,可弯曲、可折叠的柔性电子元器件正日益成为科学研究和高科技研发的一大热点,在现代国防,信息、医疗健康等领域具有广阔的应用前景。柔性电子元器件的商业化应用很大程度依赖于柔性、可携带、高效的能源转化和存储系统的发展。近年来,纳米技术的快速发展为柔性电池材料及电池结构的设计制造奠定了坚实的基础。开发柔性电能转换-存储集成器件对分布式智能纳米传感器-驱动器网络和柔性电子器件产业具有重要的实际意义。

本论文研究工作旨在发展多种在柔性纤维表面制备纳米阵列的先进方法,研制一系列新颖的柔性纤维状的敏化太阳能电池和纤维结构的光催化反应器,通过光伏电池与压电纳米发电机和高比能量锂离子电池的复合,构建新颖的电能转换-存储一体化的高度集成器件,有效延长纳米传感器和驱动器的运行寿命。主要研究成果如下:

- (1) 设计了一种柔性的螺旋结构量子点敏化太阳能电池(QDSSCs),通过二次阳极氧化,在螺旋的金属钛线表面构筑一层有序结构的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列膜,并采用 CdS 和 CdSe 量子点共敏化,形成光阳极材料。首次将  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米管阵列生长在碳纤维的表面,成功构建了全新的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  NTs@CF 复合对电极材料。经电化学测试和光电转化效率评价,证明  $\text{Co}_9\text{S}_8$  NTs@CF 复合电极对多硫化物具有极强的电催化能力,有利于显著提高 QDSSCs 的光电转化性能。
- (2) 首次利用水热法在碳纤维表面直接制备均匀致密的单晶  $\text{TiO}_2$  纳米棒和纳米片阵列。通过化学刻蚀将纳米棒分裂成高长径比的束状纳米线,并成功构筑了含  $\text{TiO}_2$  束状纳米线和纳米棒的新型线状 DSSCs。研究表明,这种以  $\text{TiO}_2$  束状纳米线/碳纤维为光阳极的 DSSC 光电转换效率达到 1.28%,比一般纳米棒为光阳极的电池效率提高了 68%。同时,通过改变生长时间和 F-离子浓度实现了  $\text{TiO}_2$  纳米片(NS)形貌和活性晶面的调控。通过降解甲基橙(MO)染料,考察了不同 F-离子浓度所制备的碳纤维负载  $\text{TiO}_2$  纳米片的光催化活性,结果表明,在紫外光照射下,  $\text{TiO}_2$  NS@CF 复合结构的光催化降解 MO

平均速率是  $\text{TiO}_2\text{NS@FTO}$  的 3.38 倍。

- (3) 构建了以光纤为基础的三维柔性太阳能电池，通过  $\text{ZnO}$  模板法，在光纤的外表面成功制备了高度有序结构的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列，再利用化学刻蚀和化学沉积法在不锈钢毛细管内表面沉积铂纳米膜层作为对电极。这种新颖的管状结构三维太阳能电池可高效收集利用太阳光，比常规平板式太阳能电池的能量转化效率高 3.6 倍。
- (4) 成功构建了一种三维、柔性、线状核-壳结构的复合电池。以管状三维太阳能电池为核，在外围制备的纳米发电机作为壳层。这种柔性复合电池直径仅为 500 微米左右，长度为 2 cm，能够同时获取太阳能和机械能，开路电压和短路电流分别达到 3.3 V 和 7.65  $\mu\text{A}$ 。不仅可同时获取太阳能和机械能，还能发挥太阳能电池和发电机的优势互补，适用于不同的应用场合。
- (5) 研制成功一种可自充电的小型复合纳米器件，将染料敏化太阳能电池和锂离子电池结合在  $\text{TiO}_2$  纳米管两端， $\text{TiO}_2$  纳米管同时作为太阳能电池和锂离子电池的阳极，在光照条件下，光生电子可通过纳米管阵列直接为锂离子电池进行充电。在 8 分钟内，锂离子电池能够充电到近 3 V 的电压，在 100  $\mu\text{A}$  放电电流下，放电电量达到 38.89  $\mu\text{Ah}$ ，这种基于纳米结构的自充电电池系统有望进一步开发出一种全新的超薄，柔性，可移动的实用型可充电电源。

**关键字：**柔性太阳能电池，纳米发电机，二氧化钛，自驱动纳米系统，复合电池



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.