

证书号第 1207909 号



# 发明专利证书

发明名称：二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法及染料敏化太阳能电池的制备方法

发明人：汪远昊；杨洪兴；吕琳

专利号：ZL 2010 1 0233899.3

专利申请日：2010年07月22日

专利权人：香港理工大学

授权公告日：2013年06月05日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年07月22日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长

田力善





(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102280258 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 201010233899.3

(22) 申请日 2010.07.22

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 汪远昊 杨洪兴 吕琳

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理

有限公司 44217

代理人 郭伟刚

CN 101241956 A, 2008.08.13, 权利要求 1.

JP 2007311336 A, 2007.11.29, 全文.

程伟 等.《含氯离子电解液中二氧化钛纳米管的阳极氧化形成机理及应用》.《无机化学学报》.2009, 全文.

兰宇卫 等.《高度有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及其光催化性能研究》.《高校化学工程学报》.2011, 508-509.

审查员 王志宇

(51) Int. Cl.

H01G 9/04(2006.01)

H01G 9/20(2006.01)

H01M 14/00(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101717984 A, 2010.06.02, 说明书第 [0006-0008] 段, [0014]-[0018] 段.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法及染料敏化太阳能电池的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法及染料敏化太阳能电池的制备方法,二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法采用二次阳极氧化的方法,用于将通过阳极氧化法在钛片上生长的二氧化钛纳米管薄膜从钛片上剥离。染料敏化太阳能电池的制备方法以上述剥离方法得到的二氧化钛纳米管薄膜作为光阳极,并且将其粘贴于透明导电玻璃上,与电解液、对电极等一起封装成染料敏化太阳能电池。本发明的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法实现了阳极氧化法生长的二氧化钛纳米管薄膜与钛片的分离,并且利用本发明的染料敏化太阳能电池的制备方法,使以二氧化钛纳米管薄膜作为光阳极材料的染料敏化太阳能电池采用正辐射结构成为可能。

1. 一种二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,用于将通过阳极氧化法在钛片上生长的二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上剥离,其特征在于,包括以下步骤:

(1)将利用阳极氧化法生长有二氧化钛纳米管薄膜的钛片置于马弗炉中煅烧,将非晶相的二氧化钛纳米管薄膜变为晶相的二氧化钛纳米管薄膜,冷却;

(2)将所述钛片与洁净的铂片置于含氟电解液中,所述钛片与恒压电源的阳极相连,所述铂片与恒压电源的阴极相连,对所述钛片进行二次阳极氧化使所述二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上脱落,取出、晾干,得到分离的二氧化钛纳米管薄膜;所述二次阳极氧化的电压为 $5\sim 30V$ ,所述二次阳极氧化的时间为直至所述二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上脱落。

2. 根据权利要求1所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,其特征在于,在所述钛片上生长二氧化钛纳米管薄膜的所述阳极氧化法包括以下步骤:

①将洁净的钛片和铂片放入含氟电解液中,且所述钛片与恒压电源的阳极连接,所述铂片与阴极连接;

②对所述钛片进行阳极氧化;

③将阳极氧化后的所述钛片浸入清洗液中清洗,晾干。

3. 根据权利要求2所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,其特征在于,所述阳极氧化的电压为 $5\sim 160V$ ,所述阳极氧化的时间为 $2\sim 96h$ 。

4. 根据权利要求2所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,其特征在于,所述清洗液为乙醇与水按照 $1:1\sim 2$ 的体积比配置的溶液。

5. 根据权利要求1或2所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,其特征在于,所述含氟电解液为含有氟离子的有机电解液。

6. 根据权利要求1所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,其特征在于,所述煅烧的温度为 $450\sim 600^{\circ}C$ ,升温速度为 $5\sim 10^{\circ}C/min$ ,所述煅烧的时间为 $0.5\sim 2h$ 。

7. 一种染料敏化太阳能电池的制备方法,其特征在于,

采用权利要求1~6任一项所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法得到二氧化钛纳米管薄膜,利用钛酸酯粘合剂将所述二氧化钛纳米管薄膜粘贴于透明导电玻璃上,然后煅烧,冷却;

将透明导电玻璃上的二氧化钛纳米管薄膜为光阳极,与对电极、位于光阳极及对电极之间的电解液一起封装成染料敏化太阳能电池。

8. 根据权利要求7所述的染料敏化太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述钛酸酯为可通过煅烧转变为二氧化钛的钛酸酯类化合物。

9. 根据权利要求7或8所述的染料敏化太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述煅烧的温度为 $450\sim 600^{\circ}C$ ,所述煅烧的时间为 $0.5\sim 2h$ 。

## 二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法及染料敏化太阳能电池的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学材料的分离及制备方法,尤其涉及一种二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,以及利用该剥离方法的染料敏化太阳能电池的制备方法。

### 背景技术

[0002] 染料敏化太阳能电池作为第三代太阳能电池,由于具有廉价的生产成本和较高的光电转换效率,一直备受世界各国研究人员的关注。传统的染料敏化太阳能电池采用二氧化钛纳米颗粒作为阳极材料,负载在透明的导电玻璃之上,通过吸附染料,实现大量吸收阳光的作用;染料吸收阳光后产生大量的光生电子,通过二氧化钛纳米颗粒的导带,传输到导电玻璃基板及至外部电路。然而,随着近几年国内外物质材料科研工作者的进一步探索,人们发现由于二氧化钛纳米颗粒之间存在大量的边界,其上有较多的电子陷阱,电子在这些陷阱之中被电解液复合的效应大大增加,这会大大减缓电子的最大传输距离,并缩短电子的寿命,从而导致电子收集效率的下降。

[0003] 另外,人们同时发现,诸如二氧化钛纳米管(nanotube)、纳米线(nanowire)、纳米棒(nanorod)等一维纵向生长的二氧化钛纳米结构,由于其纵向连贯生长从而边界较少的特点,电子传导速度以及最大传输距离较二氧化钛纳米颗粒均有大幅提高。因此,以这类一维纵向生长的二氧化钛纳米材料作为染料敏化太阳能电池的光阳极活性物质,将会对光电转换效率产生积极的影响。

[0004] 在各种一维纵向生长的二氧化钛纳米材料当中,二氧化钛纳米管由于其较高的比表面积,被认为是最有效的替代材料。然而,纵向生长的二氧化钛纳米管均是通过阳极氧化金属钛片的方法生成。因此,若采用纵向生长的二氧化钛纳米管作为光阳极材料,则必须以金属钛片作为阳极基板。由于金属钛片不透光,故该染料敏化太阳能电池必须采用背辐射结构,即阳光从对电极部分辐射进电池内部。然而,由于对电极所负载的金属铂对部分太阳光的反射和电池内部的电解液对部分太阳光的吸收,到达染料敏化太阳能电池的阳极部分的太阳光会有一定程度的损失,造成电池效率的下降。因此,如何将阳极氧化方法在钛片上纵向生长的二氧化钛纳米管薄膜剥离下来,并转移至透明导电玻璃之上,从而实现正辐射电池结构成为一个关键。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术中阳极氧化方法生长的二氧化钛纳米管薄膜无法从钛片上分离,从而使以二氧化钛纳米管薄膜为光阳极材料的染料敏化太阳能电池无法实现正辐射结构的缺陷,提供一种二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,该方法可以将通过阳极氧化法在钛片表面生长的二氧化钛纳米管薄膜从钛片上剥离,使以二氧化钛纳米管薄膜为光阳极材料的染料敏化太阳能电池采用正辐射结构成为可能。

[0006] 本发明进一步要解决的技术问题在于,还提供一种染料敏化太阳能电池的制备方

法,该方法利用上述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法得到分离的二氧化钛纳米管薄膜,并将其作为光阳极以制备染料敏化太阳能电池,实现了以二氧化钛纳米管薄膜为光阳极的染料敏化太阳能电池的正辐射结构。

[0007] 为了达成上述目的,依据本发明,提供一种二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,用于将通过阳极氧化法在钛片上生长的二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上剥离,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] (1) 将利用阳极氧化法生长有二氧化钛纳米管薄膜的钛片置于马弗炉中煅烧,冷却;

[0009] (2) 将所述钛片与洁净的铂片置于含氟电解液中,所述钛片与恒压电源的阳极相连,所述铂片与恒压电源的阴极相连,对所述钛片进行二次阳极氧化使所述二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上脱落,取出、晾干,得到分离的二氧化钛纳米管薄膜。

[0010] 本发明所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,优选地,在所述钛片上生长二氧化钛纳米管薄膜的所述阳极氧化法包括以下步骤:

[0011] ①将洁净的钛片和铂片放入含氟电解液中,且所述钛片与恒压电源的的阳极连接,所述铂片与阴极连接;

[0012] ②对所述钛片进行阳极氧化;

[0013] ③将阳极氧化后的所述钛片浸入清洗液中清洗,晾干。

[0014] 其中,所述阳极氧化的电压为 5 ~ 160V,所述阳极氧化的时间为 2 ~ 96h,所述清洗液为乙醇与水按照 1 : 1 ~ 2 的体积比配置的溶液。

[0015] 本发明所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,其中,所述含氟电解液为含有氟离子的有机电解液。例如,所述含氟电解液可以是以氟化铵、氟化钠、氟化锂中的至少一种为溶质,以乙二醇、聚乙二醇、甲酰胺中的至少一种为溶剂配置而成的含有氟离子的有机电解液。

[0016] 本发明所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,优选地,所述煅烧的温度为 450 ~ 600°C,升温速度为 5 ~ 10°C /min,所述煅烧的时间为 0.5 ~ 2h。

[0017] 本发明所述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,优选地,所述二次阳极氧化的电压为 5 ~ 30V,所述二次阳极氧化的时间为直至所述二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上脱落。

[0018] 为达成上述目的,依据本发明,还提供一种染料敏化太阳能电池的制备方法,采用上述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法得到二氧化钛纳米管薄膜,利用钛酸酯粘合剂将所述二氧化钛纳米管薄膜粘贴于透明导电玻璃上,然后煅烧,冷却;

[0019] 将透明导电玻璃上的二氧化钛纳米管薄膜作为光阳极,与对电极、位于光阳极及对电极之间的电解液一起封装,得到染料敏化太阳能电池。

[0020] 本发明所述的染料敏化太阳能电池的制备方法,其中,所述钛酸酯为可通过煅烧转变为二氧化钛的钛酸酯类化合物,例如钛酸异丁酯、钛酸丁酯等。

[0021] 本发明所述的染料敏化太阳能电池的制备方法,其中,所述煅烧的温度为 450 ~ 600°C,所述煅烧的时间为 0.5 ~ 2h。

[0022] 本发明的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,利用二次阳极氧化的方法,可以将通过阳极氧化法在钛片上生长的二氧化钛纳米管薄膜从钛片上剥离,使以二氧化钛纳米管薄

膜为光阳极材料的染料敏化太阳能电池采用正辐射结构成为可能。

[0023] 本发明的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,工艺简单、设备要求低,适合用于工业化大规模生产。

[0024] 本发明的染料敏化太阳能电池的制备方法,利用上述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法得到与钛片分离的二氧化钛纳米管薄膜,并通过钛酸酯将其粘合于透明导电玻璃上,然后再与电解液、对电极一起封装,得到染料敏化太阳能电池。因此,以二氧化钛纳米管薄膜作为光阳极材料的染料敏化太阳能电池,也能够采用正辐射结构,即太阳光从二氧化钛纳米管薄膜的方向射入电池内部,避免了对电极对太阳光的反射及电解液对太阳光的吸收所致的到达光阳极的太阳光的损失,从而提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

### 具体实施方式

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例对本发明进行进一步的详细说明。

[0026] 本发明的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,用于将通过阳极氧化法在钛片上生长的二氧化钛纳米管薄膜从钛片上剥离下来,下面以本发明的实施例中采用的方法为例对阳极氧化法作简单的说明。

[0027] 本发明的实施例中采用的阳极氧化法包括以下步骤:

[0028] ①将洁净的钛片和铂片放入含氟电解液中,且所述钛片与恒压电源的的阳极连接,所述铂片与阴极连接;

[0029] ②对所述钛片进行阳极氧化;

[0030] ③将阳极氧化后的所述钛片浸入清洗液中清洗,晾干。

[0031] 步骤①中,若使用的钛片或铂片表面存在污渍时,应将它们置于清洗液中进行超声清洗,以得到洁净的钛片或铂片。清洗液可选用与步骤③中相同的清洗液。该步骤①中使用的含氟电解液为含有氟离子的有机电解液。例如,优选地,所述含氟电解液是以氟化铵、氟化钠、氟化锂中的至少一种为溶质,以乙二醇、聚乙二醇、甲酰胺中的至少一种为溶剂配置而成的含有氟离子的有机电解液。

[0032] 步骤②中,在对钛片进行阳极氧化的初始阶段,会看到有气泡分别从与电源的阳极连接的钛片和与阴极连接的铂片上冒出。

[0033] 步骤③中的清洗液为乙醇与水按 1 : 1 ~ 2 配置而成的混合液。

[0034] 在钛片上利用阳极氧化法生长二氧化钛纳米管薄膜时,可根据实际需求调节电压,以改变阳极氧化出的二氧化钛纳米管的管径比等。优选地,阳极氧化的电压为 5 ~ 160V,阳极氧化的时间为 2 ~ 96h。

[0035] 本发明的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 将利用阳极氧化法生长有二氧化钛纳米管薄膜的钛片置于马弗炉中煅烧,冷却;

[0037] (2) 将所述钛片与洁净的铂片置于含氟电解液中,所述钛片与恒压电源的阳极相连,所述铂片与恒压电源的阴极相连,对所述钛片进行二次阳极氧化使所述二氧化钛纳米管薄膜从所述钛片上脱落,取出、晾干,得到分离的二氧化钛纳米管薄膜。

[0038] 步骤(1)中,对生长有二氧化钛纳米管薄膜的钛片进行煅烧是为了将非晶相的二

氧化钛纳米管薄膜变为晶相的二氧化钛纳米管。优选地,煅烧温度为 450 ~ 600°C,升温速度为 5 ~ 10°C /min,煅烧时间为 1 ~ 2h。

[0039] 步骤 (2) 中,对生长有二氧化钛纳米管薄膜的钛片进行二次阳极氧化,目的是为了将二氧化钛纳米管薄膜从钛片上剥离下来,得到分离的二氧化钛纳米管薄膜。二次阳极氧化的电压优选为 5 ~ 30V,为二氧化钛纳米管薄膜的剥离提供动力。二次阳极氧化的时间为直至二氧化钛纳米管薄膜完全从钛片中脱落。

[0040] 本发明还提供一种染料敏化太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0041] 采用上述的二氧化钛纳米管薄膜的剥离方法得到分离的二氧化钛纳米管薄膜,并利用钛酸酯粘合剂将所述二氧化钛纳米管薄膜粘贴于透明导电玻璃上,然后煅烧,冷却;

[0042] 将所述二氧化钛纳米管薄膜作为光阳极,与对电极、位于光阳极及对电极之间的电解液一起封装,得到染料敏化太阳能电池。

[0043] 其中,钛酸酯为能够通过煅烧而转变为二氧化钛的钛酸酯类化合物,例如钛酸异丁酯、钛酸丁酯等。煅烧的温度为 450 ~ 600°C,所述煅烧的时间为 1 ~ 2h。

[0044] 实施例 1 阳极氧化法生长二氧化钛纳米管薄膜

[0045] 将尺寸为 5cm×5cm 的金属钛片与金属铂片,放置于清洗液当中超声清洗 30 分钟,取出晾干,清洗液为乙醇与水的 1 : 1 混合液。将 0.24g 氟化铵溶解于 500 毫升的乙二醇溶液当中,搅拌均匀制备成阳极氧化所需的含氟电解液。

[0046] 选用恒压源表作为电源驱动装置,将金属钛片与恒压源表的阳极相连接,金属铂片与恒压源表的阴极相连接,然后置于已经装满含氟电解液的电解槽当中。然后将恒压源的电压调节至 40V 至 100V 区间范围内,通过电压控制所生成的二氧化钛纳米管管径的大小,此时会观察到在钛片和铂片表面有大量气泡冒出,电压持续时间为 20h。然后取出金属钛片,放置于上述清洗液当中,超声清洗,晾干。

[0047] 实施例 2 二氧化钛纳米管薄膜的剥离

[0048] 将生长有二氧化钛纳米管薄膜的金属钛片放置于马弗炉当中,将炉温由室温升高至 580°C,升温速度控制在 5°C /min。温度到达 580°C 后,保持恒温 0.5h。然后关闭马弗炉电源停止加热至金属钛片自然冷却。

[0049] 将煅烧过后的钛片与恒压源表的阳极相连接,铂片与阴极相连接,二者均置于含氟电解液中。将电压调节至 10V,约 2h 后,发现一层白色薄膜逐渐脱离金属钛片基底,慢慢悬浮于含氟电解液中。用微型捞取装置小心地将该薄膜从含氟电解液中取出,晾干,得到与钛片分离的二氧化钛纳米管薄膜。

[0050] 实施例 3 二氧化钛纳米管薄膜的剥离

[0051] 将生长有二氧化钛纳米管薄膜的金属钛片放置于马弗炉当中,将炉温由室温升高至 450°C,升温速度控制在 8°C /min。温度到达 450°C 后,保持恒温不少于 30min。然后关闭马弗炉电源停止加热至金属钛片自然冷却。

[0052] 将煅烧过后的钛片与恒压源表的阳极相连接,铂片与阴极相连接,二者均置于含氟电解液中。将电压调节至 5V,约 6h 后,发现一层白色薄膜逐渐脱离金属钛片基底,慢慢悬浮于含氟电解液中。用微型捞取装置小心地将该薄膜从含氟电解液中取出,晾干,得到与钛片分离的二氧化钛纳米管薄膜。

[0053] 实施例 4 二氧化钛纳米管薄膜的剥离

[0054] 将生长有二氧化钛纳米管薄膜的金属钛片放置于马弗炉当中,将炉温由室温升高至 500℃,升温速度控制在 10℃ /min。温度到达 500℃后,保持恒温不少于 30min。然后关闭马弗炉电源停止加热至金属钛片自然冷却。

[0055] 将煅烧过后的钛片与恒压源表的阳极相连接,铂片与阴极相连接,二者均置于含氟电解液中。将电压调节至 30V,约 1h 后,发现一层白色薄膜逐渐脱离金属钛片基底,慢慢悬浮于含氟电解液中。用微型捞取装置小心地将该薄膜从含氟电解液中取出,晾干,得到与钛片分离的二氧化钛纳米管薄膜。

[0056] 实施例 5 染料敏化太阳能电池的制备

[0057] 将分割好的透明导电玻璃清洗干净,滴一滴钛酸丁酯在其表面,使钛酸丁酯均匀地铺于透明导电玻璃的导电面上。然后用镊子将实施例 2 得到的二氧化钛纳米管薄膜置于涂有钛酸丁酯的透明导电玻璃的导电面上,通过钛酸丁酯将薄膜粘合在透明导电玻璃表面。然后,将粘贴有二氧化钛纳米管薄膜的透明导电玻璃置于马弗炉中于 580℃煅烧,升温速度为 5℃ /min。温度达到 580℃后,保持恒温 30min,然后关闭马弗炉电源停止加热,待透明导电玻璃自然冷却。

[0058] 以上述透明导电玻璃上的二氧化钛纳米管薄膜为光阳极,与电解液、对电极一起封装成染料敏化太阳能电池。经检测,染料敏化太阳能电池的光电转换效率在 7.8 ~ 8.3% 之间。

[0059] 以上所述仅为本发明的具有代表性的实施例,不以任何方式限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。