



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104269274 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201410545340.2

(22)申请日 2014.10.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104269274 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(73)专利权人 北京纳米能源与系统研究所

地址 100083 北京市海淀区学院路30号天
工大厦C座

(72)发明人 邹德春 刘桂成 宋卫星 王辉

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 李婉婉 金迪

(51)Int.Cl.

H01G 9/042(2006.01)

H01G 9/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 102383164 A,2012.03.21,

CN 102383164 A,2012.03.21,

CN 101049905 A,2007.10.10,

CN 101485976 A,2009.07.22,

CN 101497427 A,2009.08.05,

CN 102254697 A,2011.11.23,

审查员 徐开松

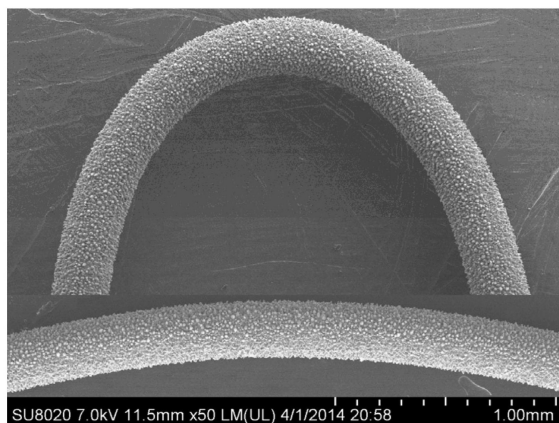
权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极及其制备
方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法,该方法包括:(1)将钛基底进行电化学阳极氧化,然后进行煅烧,获得钛/二氧化钛微米锥电极;(2)将步骤(1)获得的钛/二氧化钛微米锥电极在碱性溶液中进行水热处理,再用酸溶液处理,然后进行煅烧。本发明还公开了该方法制备得到的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极以及该电极在染料敏化太阳能电池中的应用。按照本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有很高的可弯曲性,同时也解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。



1. 一种钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 将钛基底进行电化学阳极氧化,然后进行煅烧,获得钛/二氧化钛微米锥电极;

(2) 将步骤(1)获得的钛/二氧化钛微米锥电极在碱性溶液中进行水热处理,再用酸溶液处理,然后进行煅烧;

其中,步骤(1)中,所述电化学阳极氧化的方式包括:以硫酸溶液为电解液组成电化学阳极氧化体系。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(1)中,所述电化学阳极氧化的方式包括:将钛基底和正极相连,将析氢过电位低于0.3V的电极材料和负极相连,电化学阳极氧化体系在20~100V的电压下和15~90℃的恒温条件下保持0.5~300小时。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,步骤(1)中,所述电化学阳极氧化的方式包括:电化学阳极氧化体系在70~90V的电压下和60~80℃的恒温条件下保持10~30小时。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(1)中,所述硫酸溶液的浓度为0.1~10mol/L。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(1)中,所述硫酸溶液的浓度为0.5~2mol/L。

6. 根据权利要求2或3所述的方法,其中,所述析氢过电位低于0.3V的电极材料选自铂、钨、钼和铌中的至少一种。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)中,所述煅烧的条件包括温度为400~600℃,时间为0.1~5小时。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(2)中,所述在碱性溶液中进行水热处理的方式包括:在密闭容器内,将步骤(1)获得的钛/二氧化钛微米锥电极置于碱性溶液中,加热至140~260℃,再恒温保持1~50小时。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述碱性溶液选自氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氨水、氢氧化钡溶液和四甲基氢氧化铵溶液中的至少一种。

10. 根据权利要求1或9所述的方法,其中,所述碱性溶液的浓度为0.1~10mol/L。

11. 根据权利要求1或9所述的方法,其中,所述碱性溶液的浓度为2~5mol/L。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(2)中,所述酸溶液处理的时间为0.5~100小时。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(2)中,所述酸溶液处理的时间为5~30小时。

14. 根据权利要求1、12或13所述的方法,其中,所述酸溶液选自盐酸、硝酸、硫酸中的至少一种。

15. 根据权利要求1、12或13所述的方法,其中,所述酸溶液的浓度为0.01~5mol/L。

16. 根据权利要求1、12或13所述的方法,其中,所述酸溶液的浓度为0.5~2mol/L。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(2)中,所述煅烧的温度为400~600℃,时间为0.1~5小时。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述方法还包括:在进行步骤(1)之前,将所述钛基底进行预处理。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述对钛基底进行预处理包括先将钛基底在有机溶剂中进行超声,然后进行酸处理。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中, 所述有机溶剂选自丙酮、乙醇、丙醇、异丁醇、戊醇、氯仿、辛烷、乙醚和乙腈中的至少一种; 所述超声的时间为20~60分钟。

21. 根据权利要求19或20所述的方法, 其中, 所述酸处理包括将钛基底置于氢氟酸与盐酸和/或硝酸组成的混合溶液中0.5~100分钟。

22. 权利要求1-21中任意一项所述的方法制备得到的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

23. 权利要求22所述的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极在染料敏化太阳能电池中的应用。

24. 根据权利要求23所述的应用, 其中, 所述染料敏化太阳能电池为纤维柔性染料敏化太阳能电池。

钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 染料敏化太阳能电池是一种典型的光电化学太阳能电池,凭借其结构简单、无毒性、高效环保和成本低而备受业界关注。上世纪80年代,瑞士洛桑联邦理工学院的Gratzel教授应用Ru染料吸附于二氧化钛上制备得到二氧化钛多孔纳米晶薄膜电极,并将其应用到染料敏化太阳能电池中作为光阳极,经过一系列参数优化后,其光电转换效率超过了10%。近年来,小面积液态电解质染料敏化太阳能电池的光电转换效率已经接近12%,初步显示出其工业化前景。

[0003] 纤维柔性可编织染料敏化太阳能电池的电极结构是2008年由范兴博士(Adv.Mater.20,592)提出的。经过北京大学邹德春教授研究组的不懈努力,将纤维染料敏化太阳能电池光电转换效率在AM 1.5条件下由最初的1.5%提高到近期的7.2%(Yongping Fu等,Nano energy 2013,2,1242),纤维柔性染料敏化太阳能电池的研究取得显著进展。然而,采用传统提拉法制备的二氧化钛纳米晶光阳极,其优化后的活性层厚度为23微米(Zhibin Lv等,Phys Chem Chem Phys 2011,13,10076),在可弯曲程度方面,当器件曲率半径减小到1cm时,光电转换效率衰减10%,当以曲率半径2cm弯曲1000次后,光电转换效率衰减27%,其原因为二氧化钛层结构在弯曲过程中被破坏。因此,为得到高效的纤维柔性染料敏化太阳能电池器件,其电子传输效率和柔性均需要进一步改进。

[0004] 提高纤维柔性染料敏化太阳能电池器件可弯曲性能的关键是对光阳极活性层结构的改进。Li等(Energy Environ.Sci.2012,5,8950)将PVDF纳米线混纺到二氧化钛纳米晶活性层中,用以缓解活性层在弯曲时候的开裂现象。为增长染料敏化太阳能电池光阳极中电子的有效传导距离,采用一维TiO₂纳米线制备柔性光阳极活性层是一种重要途径。然而,只采用二氧化钛纳米线制备的一维纳米二氧化钛结构光阳极器件的性能均较低(光电转换效率不足2.5%)。为解决该问题,Wu等(Energy Environ.Sci.2014,7,644)在FTO表面通过多次生长的方法制备了超长(46微米)多层结构的二氧化钛纳米线,使得平板染料敏化太阳能电池光电转换效率达到9.4%,但是没有解决二氧化钛活性层在弯曲过程中的开裂和脱落问题。焦方方等(公开号CN 103366961A,申请号201310242072.2的中国专利申请)采用水热法制得包括晶态的二氧化钛和银纳米线的掺杂二氧化钛,由于银纳米线呈线性结构且非常细,使得临近的二氧化钛颗粒之间更好的连接起来,使得掺杂的二氧化钛的三维网络结构的连通性变好,同时由于银纳米线对电子的传导能力非常强,避免了电子传递时在二氧化钛的晶体表面处的电子能量的损失。然而,该方法成本高,也没有解决制得的光阳极二氧化钛活性层在弯曲过程中的开裂和脱落问题。

发明内容

[0005] 为了解决现有的染料敏化太阳能电池器件在弯曲过程中,光阳极二氧化钛纳米结

构活性层的开裂和脱落,以及光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传导距离短的问题,本发明提出了一种钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极及其制备方法和应用。本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极表现出很高的可弯曲性,同时有效解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0006] 本发明的发明人经研究后意外地发现,采用化学与电化学协同反应,可以在钛基底表面生长均匀的二氧化钛微米锥阵列,然后再结合水热法可以在钛/二氧化钛微米锥阵列上生长二氧化钛纳米线,从而形成钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。该电极的二氧化钛活性层随基底弯曲时,表现出高的可弯曲性,当弯曲的曲率半径达1mm时都未出现任何的开裂和脱落,而现有技术中光阳极在可弯曲的曲率半径为1cm时,即出现大面积的二氧化钛活性层的开裂和脱落。通过结合采用水热法,可以在二氧化钛微米锥以及锥与锥之间的基底上生长均匀的二氧化钛纳米线,这不仅保证了该电极的柔性,而且解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题,同时还增大了染料的吸附量和光阳极的受光面积,从而完成了本发明。

[0007] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法,该方法包括:

[0008] (1) 将钛基底进行电化学阳极氧化,然后进行煅烧,获得钛/二氧化钛微米锥电极;

[0009] (2) 将步骤(1)获得的钛/二氧化钛微米锥电极在碱性溶液中进行水热处理,再用酸溶液处理,然后进行煅烧。

[0010] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了上述方法制备得到的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0011] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了上述钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极在染料敏化太阳能电池中的应用。

[0012] 按照本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有很高的可弯曲性,同时也解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0013] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0014] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。

[0015] 在附图中:

[0016] 图1是本发明实施例1获得的钛/二氧化钛微米锥电极的SEM图。

[0017] 图2是本发明实施例1获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的SEM图。

[0018] 图3是图2的局部放大图。

[0019] 图4是本发明实施例2获得的钛/二氧化钛微米锥电极的SEM图。

[0020] 图5是本发明实施例3获得的钛/二氧化钛微米锥电极的SEM图。

[0021] 图6是本发明实施例1获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极弯曲前后的SEM图。

[0022] 图7是本发明实施例1获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的断面的SEM图。

[0023] 图8是对比例1获得的钛/二氧化钛纳米晶电极的SEM图;其中,

- [0024] a) 图是该电极弯曲前的形貌；
[0025] b) 图是该电极的二氧化钛纳米晶层的微观结构；
[0026] c) 图是该电极弯曲曲率半径约为8.5mm时的形貌；
[0027] d) 图是该电极弯曲曲率半径接近1mm时的形貌。
[0028] 图9是对比例2获得的钛/二氧化钛纳米管层电极的SEM图；其中，
[0029] a) 图和b) 图是该电极弯曲前的形貌；
[0030] c) 图是该电极的二氧化钛纳米管的微观结构；
[0031] d) 图和e) 图是该电极弯曲曲率半径为3.5mm时的形貌；
[0032] f) 图是该电极弯曲曲率半径接近1mm时的形貌。

具体实施方式

[0033] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0034] 根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法，该方法包括：

[0035] (1) 将钛基底进行电化学阳极氧化，然后进行煅烧，获得钛/二氧化钛微米锥电极；

[0036] (2) 将步骤(1)获得的钛/二氧化钛微米锥电极在碱性溶液中进行水热处理，再用酸溶液处理，然后进行煅烧。

[0037] 根据本发明，步骤(1)中，所述钛基底为纯钛或钛合金。所述钛基底表面的曲率半径可以为至少20 μm ，优选为20 μm ~1m。

[0038] 步骤(1)中，所述电化学阳极氧化的方式可以包括：将钛基底和正极相连，将析氢过电位低于0.3V的电极材料和负极相连，以硫酸溶液为电解液组成电化学阳极氧化体系，在20~100V，优选70~90V的电压下和15~90 $^{\circ}\text{C}$ ，优选60~80 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下保持0.5~300小时，优选10~30小时。所述硫酸溶液的浓度可以为0.1~10mol/L，优选为0.5~2mol/L。其中，所述析氢过电位低于0.3V的电极材料可以选自铂、钽、铌和钨中的至少一种，优选为铂。经过所述电化学阳极氧化后，钛基底表面便可生长出均匀的二氧化钛微米锥阵列。

[0039] 步骤(1)中，所述煅烧的条件包括温度可以为400~600 $^{\circ}\text{C}$ ，优选450~550 $^{\circ}\text{C}$ ，时间可以为0.1~5小时，优选0.5~4小时。经过所述煅烧即可得到钛/二氧化钛微米锥电极。

[0040] 根据本发明，步骤(2)中，所述在碱性溶液中进行水热处理的方式可以包括：在密闭容器内，将步骤(1)获得的钛/二氧化钛微米锥电极置于碱性溶液中，加热至140~260 $^{\circ}\text{C}$ ，优选180~220 $^{\circ}\text{C}$ ，再恒温保持1~50小时，优选10~30小时。所述酸溶液处理的时间可以为0.5~100小时，优选5~30小时。其中，所述碱性溶液可以选自氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氨水、氢氧化钡溶液和四甲基氢氧化铵溶液中的至少一种。所述碱性溶液的浓度可以为0.1~10mol/L，优选2~5mol/L。所述酸溶液可以选自盐酸、硝酸、硫酸中的至少一种。所述酸溶液的浓度可以为0.01~5mol/L，优选为0.5~2mol/L。

[0041] 步骤(2)中，所述煅烧的条件包括温度可以为400~600 $^{\circ}\text{C}$ ，优选450~550 $^{\circ}\text{C}$ ，时间可以为0.1~5小时，优选0.5~4小时。经过所述煅烧即可得到钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0042] 根据本发明，所述方法还包括：在进行步骤(1)之前，将所述钛基底进行预处理，以

除去钛基底表面的污渍和氧化物。所述对钛基底进行预处理可以包括：先将钛基底在有机溶剂中进行超声，然后进行酸处理。所述有机溶剂可以选自丙酮、乙醇、丙醇、异丁醇、戊醇、氯仿、辛烷、乙醚和乙腈中的至少一种。所述超声的时间可以为20~60分钟。所述酸处理可以包括：将钛基底置于氢氟酸与盐酸和/或硝酸组成的混合溶液中0.5~100分钟。所述混合溶液例如可以包括体积比为氢氟酸(浓度40%)：盐酸(浓度36%)和/或硝酸(浓度69%)：水=1：(1~10)：(2~100)。

[0043] 根据本发明的第二个方面，本发明提供了由上述方法制备得到的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0044] 根据本发明的第三个方面，本发明提供了上述钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极在染料敏化太阳能电池中的应用。优选地，该钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极尤其适用于纤维柔性染料敏化太阳能电池。

[0045] 本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法可以获得具有优异的可弯曲性能的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极，同时，由于二氧化钛纳米线生长在钛/二氧化钛微米锥上以及锥与锥之间的钛基底表面上，不仅解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题，还大大增加了二氧化钛纳米线的附着量，同时进一步增大了染料的吸附量和光阳极的受光面积，应用于染料敏化太阳能电池时，有利于提高太阳能电池的效率。

[0046] 以下将通过具体的实施例对本发明进行详细描述。

[0047] 实施例1

[0048] 本实施例用以说明本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法。

[0049] 将曲率半径为125微米的纯钛丝(即直径为250微米的圆柱形钛丝)先后置于丙酮和乙醇中分别超声处理半小时，然后将钛丝置于由氢氟酸(浓度40%)：盐酸(浓度36%)：水的体积比为1:1:5的混合溶液中0.5分钟，然后将钛丝取出烘干。

[0050] 将经上述处理的钛丝和正极相连，将铂片和负极相连，以1mol/L的硫酸为电解液组成电化学阳极氧化体系；将电化学阳极氧化体系置于电热恒温鼓风式干燥箱中保持35℃，然后接通80V电压的直流稳流稳压电源，对钛丝进行电化学阳极氧化处理50小时；然后将钛丝置于450℃下煅烧1小时。所得钛/二氧化钛微米锥电极的SEM图如图1所示。通过图1可见，二氧化钛微米锥阵列均匀的生长在钛丝表面。

[0051] 将上述钛/二氧化钛微米锥电极置于装有5mol/L氢氧化钠溶液的密闭反应釜中，然后加热至230℃并恒温保持6小时；再将电极转移至0.1mol/L的盐酸溶液中静置24小时；将经酸处理的电极置于450℃下煅烧1小时，即得到钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。所得钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的SEM图如图2和图3所示。通过图2和图3可见，二氧化钛微米锥上以及锥与锥之间的基底上生长出二氧化钛纳米线。

[0052] 将获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极进行弯曲试验，如图6所示，当弯曲的曲率半径达到1mm时，与弯曲前相比，并未发现二氧化钛层的脱落，说明按照本实施例的方法制得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有极好的可弯曲性。

[0053] 此外，从图7可以看出，按照本实施例的方法制得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极中，二氧化钛纳米线附着在二氧化钛微米锥上面，这种结构延长了二氧化钛纳米线的连续长度，说明本发明有效的解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0054] 实施例2

[0055] 本实施例用以说明本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法。

[0056] 将曲率半径为125微米的纯钛丝(即直径为250微米的圆柱形钛丝)先后置于丙酮和乙醇中分别超声处理半小时,然后将钛丝置于由氢氟酸(浓度40%):盐酸(浓度36%):水的体积比为1:1:2的混合溶液中1分钟,然后将钛丝取出烘干。

[0057] 将经上述处理的钛丝和正极相连,将铂片和负极相连,以1mol/L的硫酸为电解液组成电化学阳极氧化体系;将电化学阳极氧化体系置于电热恒温鼓风式干燥箱中保持80℃,然后接通100V电压的直流稳流稳压电源,对钛丝进行电化学阳极氧化处理10小时;然后将钛丝置于450℃下煅烧3小时,即得到钛/二氧化钛微米锥电极。通过图4可见,二氧化钛微米锥阵列均匀的生长在钛丝表面。

[0058] 将上述钛/二氧化钛微米锥电极置于装有2.5mol/L氨水溶液的密闭反应釜中,然后加热至140℃并恒温保持50小时;再将电极转移至0.01mol/L的硝酸溶液中静置100小时;将经酸处理的电极置于450℃下煅烧0.5小时,即得到钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0059] 将获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极进行弯曲试验,当弯曲的曲率半径达到1mm时,与弯曲前相比并未发现二氧化钛层的脱落,说明按照本实施例的方法制得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有极好的可弯曲性。

[0060] 同时,由于二氧化钛纳米线附着在二氧化钛微米锥上面,延长了二氧化钛纳米线的连续长度,从而有效的解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0061] 实施例3

[0062] 本实施例用以说明本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法。

[0063] 将曲率半径为125微米的纯钛丝(即直径为250微米的圆柱形钛丝)先后置于丙酮和乙醇中分别超声处理半小时,然后将钛丝置于由氢氟酸(浓度40%):盐酸(浓度36%):水的体积比为1:5:10的混合溶液中3分钟,然后将钛丝取出烘干。

[0064] 将经上述处理的钛丝和正极相连,将铂片和负极相连,以1mol/L的硫酸为电解液组成电化学阳极氧化体系;将电化学阳极氧化体系置于电热恒温鼓风式干燥箱中保持15℃,然后接通20V电压的直流稳流稳压电源,对钛丝进行电化学阳极氧化处理300小时;然后将钛丝置于400℃下煅烧5小时。通过图5可见,细微的二氧化钛微米锥阵列生长在钛丝表面。

[0065] 将上述钛/二氧化钛微米锥电极置于装有0.1mol/L四甲基氢氧化铵溶液的密闭反应釜中,然后加热至230℃并恒温保持24小时;再将电极转移至0.5mol/L的盐酸溶液中静置0.5小时;将经酸处理的电极置于400℃下煅烧5小时,即得到钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0066] 将获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极进行弯曲试验,当弯曲的曲率半径达到1mm时,与弯曲前相比并未发现二氧化钛层的脱落,说明按照本实施例的方法制得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有极好的可弯曲性。

[0067] 同时,由于二氧化钛纳米线附着在二氧化钛微米锥上面,延长了二氧化钛纳米线的连续长度,从而有效的解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0068] 实施例4

[0069] 本实施例用以说明本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法。

[0070] 将曲率半径为10微米的纯钛丝(即直径为250微米的圆柱形钛丝)先后置于丙酮和乙醇中分别超声处理半小时,然后将钛丝置于由氢氟酸(浓度40%):盐酸(浓度36%):水的体积比为1:1:4的混合溶液中0.5分钟,然后将钛丝取出烘干。

[0071] 将经上述处理的钛丝和正极相连,将铂片和负极相连,以0.1mol/L的硫酸为电解液组成电化学阳极氧化体系;将电化学阳极氧化体系置于电热恒温鼓风式干燥箱中保持80℃,然后接通80V电压的直流稳流稳压电源,对钛丝进行电化学阳极氧化处理100小时;然后将钛丝置于400℃下煅烧0.5小时。

[0072] 将上述钛/二氧化钛微米锥电极置于装有0.1mol/L氢氧化钡溶液的密闭反应釜中,然后加热至200℃并恒温保持24小时;再将电极转移至0.5mol/L的盐酸溶液中静置12小时;将经酸处理的电极置于400℃下煅烧5小时,即得到钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0073] 将获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极进行弯曲试验,当弯曲的曲率半径达到1mm时,与弯曲前相比并未发现二氧化钛层的脱落,说明按照本实施例的方法制得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有极好的可弯曲性。

[0074] 同时,由于二氧化钛纳米线附着在二氧化钛微米锥上面,延长了二氧化钛纳米线的连续长度,从而有效的解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0075] 实施例5

[0076] 本实施例用以说明本发明提供的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极的制备方法。

[0077] 将曲率半径无穷大的含钛50重量%的钛合金板先后置于丙酮和乙醇中分别超声处理半小时,然后将钛合金板置于由氢氟酸(浓度40%):盐酸(浓度36%):水的体积比为1:10:100的混合溶液中100分钟,然后将钛合金板取出烘干。

[0078] 将经上述处理的钛合金板和正极相连,将铂片和负极相连,以10mol/L的硫酸为电解液组成电化学阳极氧化体系;将电化学阳极氧化体系置于油浴中保持90℃,然后接通100V电压的直流稳流稳压电源,对钛丝进行电化学阳极氧化处理0.5小时;然后将钛丝置于600℃下煅烧0.1小时。

[0079] 将上述钛/二氧化钛微米锥电极置于装有10mol/L氢氧化钾溶液的密闭反应釜中,然后加热至260℃并恒温保持1小时;再将电极转移至5mol/L的硫酸溶液中静置0.5小时;将经酸处理的电极置于600℃下煅烧0.1小时,即得到钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极。

[0080] 将获得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极进行弯曲试验,当弯曲的曲率半径达到1mm时,与弯曲前相比并未发现二氧化钛层的脱落,说明按照本实施例的方法制得的钛/二氧化钛微米锥-纳米线电极具有极好的可弯曲性。

[0081] 同时,由于二氧化钛纳米线附着在二氧化钛微米锥上面,延长了二氧化钛纳米线的连续长度,从而有效的解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

[0082] 对比例1

[0083] 采用提拉法制备二氧化钛纳米晶层,方法如下:

[0084] 浆料的制备:将12mL钛酸正丁酯和2mL乙酸混合均匀后滴入60mL水中,机械搅拌1小时后滴入0.5mL浓硝酸。所得液体置于80℃水浴中加热搅拌2小时后转移至100mL聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中,于220℃下恒温12小时后,加入1.2g聚氧化乙烯(分子量4000),超声分散后,备用。

[0085] 采用提拉法制备钛/二氧化钛纳米晶电极:将钛丝(直径250微米)置于上述浆料中

提拉数次,取出并置于400℃的热台上烘干,继而再将该钛丝置于浆料提拉数次,取出再置于400℃的热台上烘干,周而复始,直至二氧化钛纳米晶层厚度达到20 μ m后停止提拉。将所得钛/二氧化钛纳米晶电极置于450℃马弗炉中静置1小时后,得到钛/二氧化钛纳米晶电极成品。

[0086] 将获得的钛/二氧化钛纳米晶电极进行弯曲试验,由图8可见,当弯曲的曲率半径约为8.5mm (c图) 时,二氧化钛纳米晶层出现纵向开裂现象,当弯曲的曲率半径接近1mm (d图) 时,发现二氧化钛晶层脱落非常明显。

[0087] 对比例2

[0088] 采用电氧化法制备二氧化钛纳米管层,方法如下:

[0089] 以钛丝(直径250微米)为阳极,铂为阴极,电解液组分为41.5mL乙二醇、4mL水和0.15g氟化铵,阳极电化学电解时间为18小时,电解电压为60V。然后将所得钛/二氧化钛纳米管层电极经过450℃处理1小时。

[0090] 将获得的钛/二氧化钛纳米管层电极进行弯曲试验,由图9可见,当弯曲的曲率半径达到3mm时,发现二氧化钛纳米管层有纵向开裂现象,当弯曲曲率半径接近1mm时,二氧化钛层脱落非常明显。

[0091] 通过上述实施例1-5和对比例1-2的比较可以看出,采用本发明的方法可以制得具有极好的可弯曲性的钛/二氧化钛微米锥-纳米线,解决了纤维染料敏化太阳能电池不耐弯曲,光阳极二氧化钛纳米结构活性层易于在弯曲过程中开裂和脱落的问题。同时,由于二氧化钛纳米线附着在二氧化钛微米锥上面,延长了二氧化钛纳米线的连续长度,从而也有效的解决了光阳极二氧化钛纳米线的电子有效传输距离短的问题。

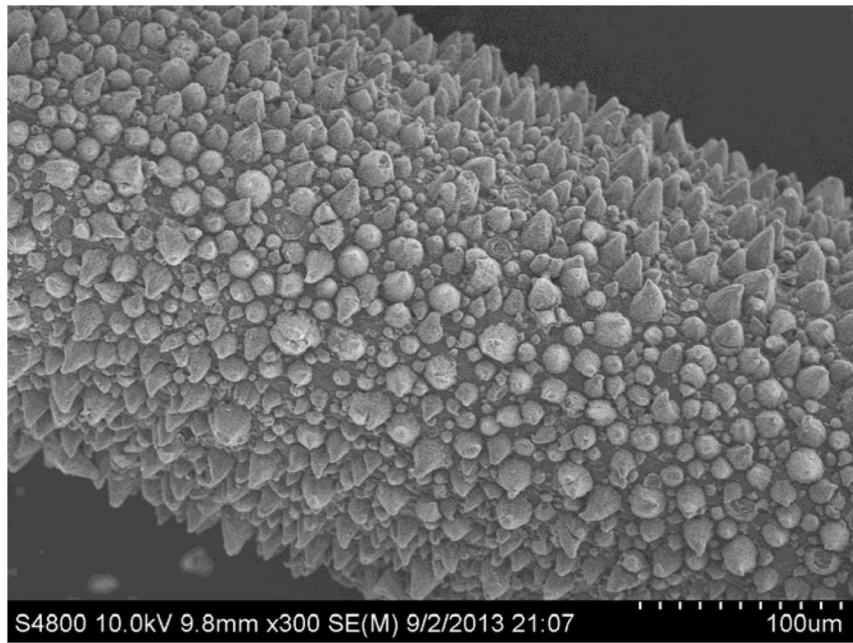


图1

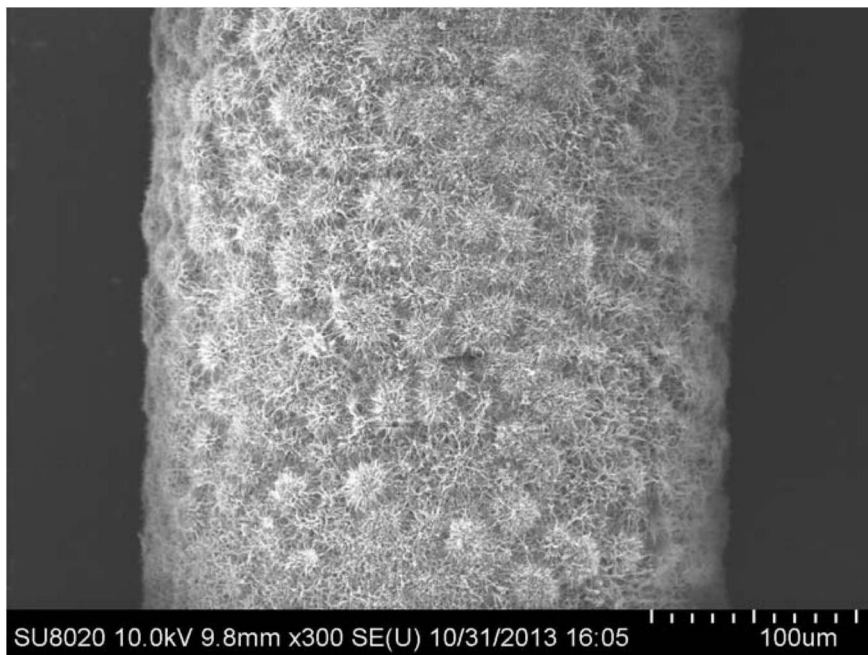


图2

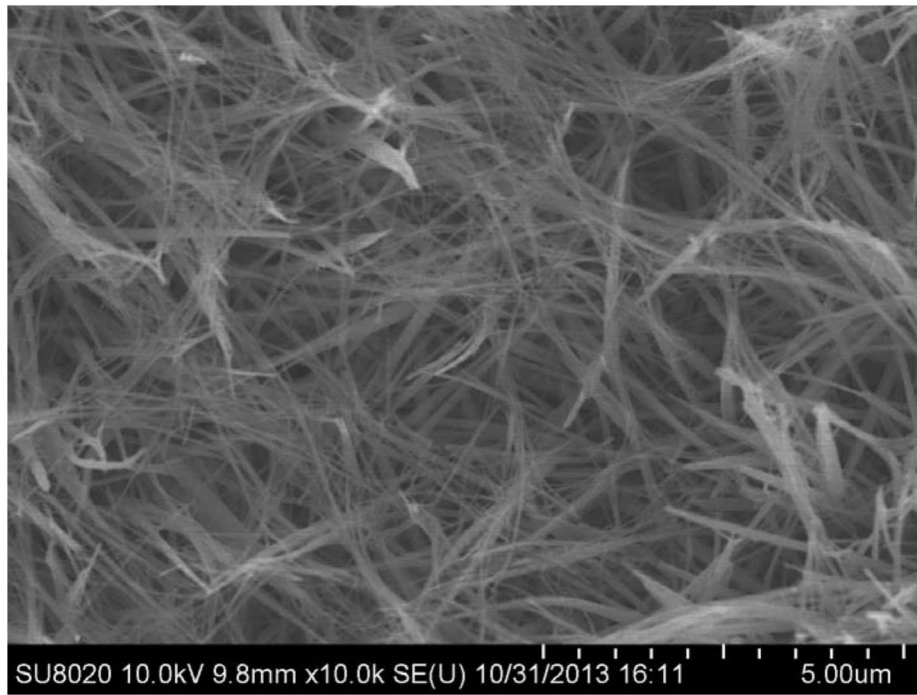


图3

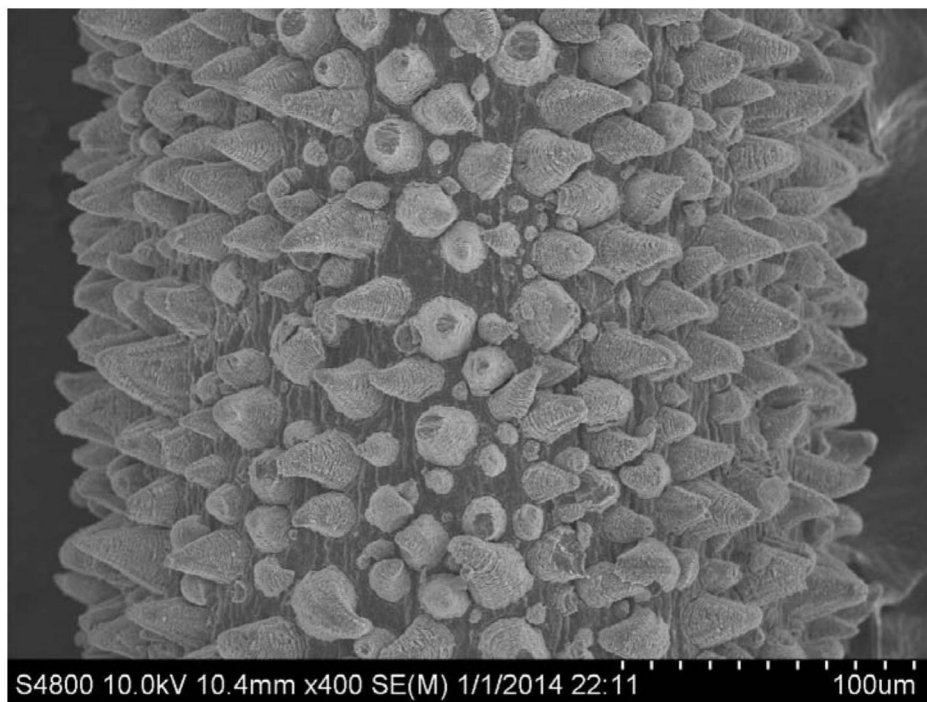


图4

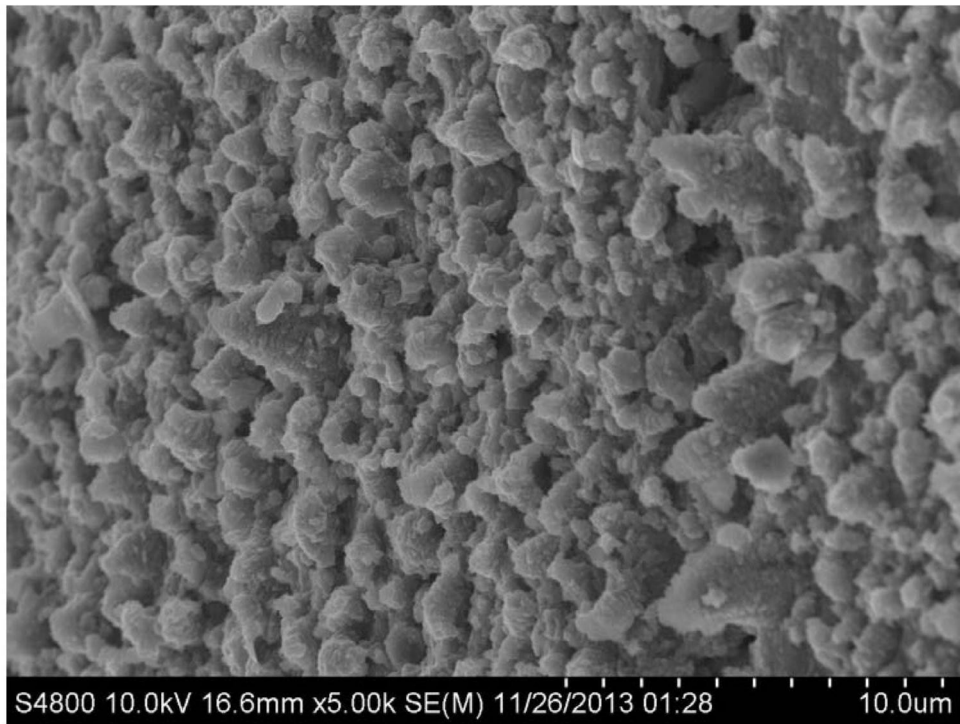


图5

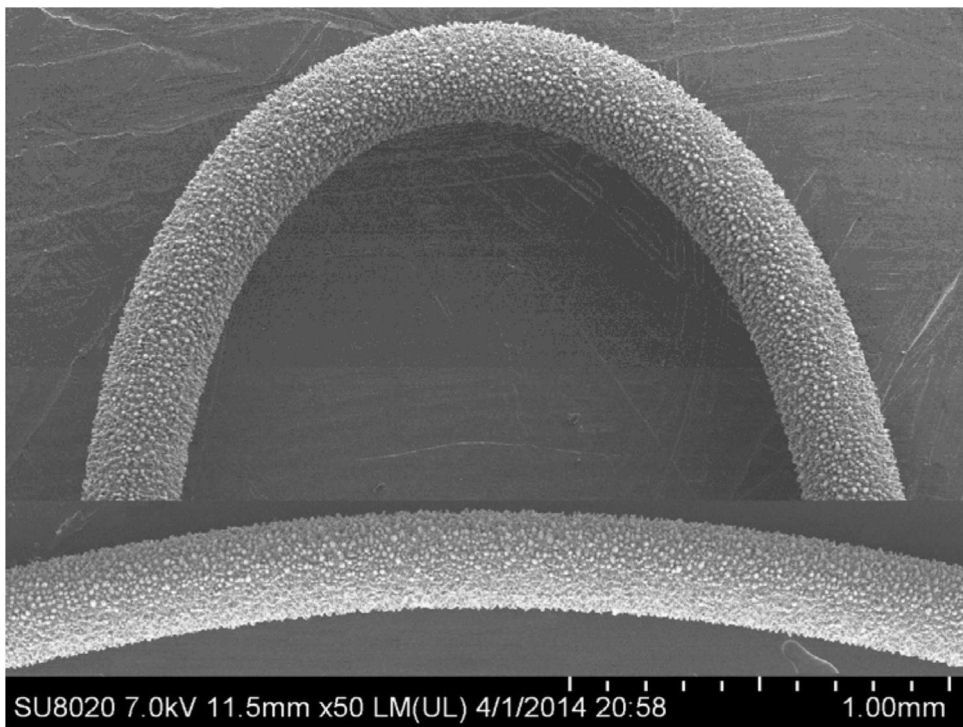


图6

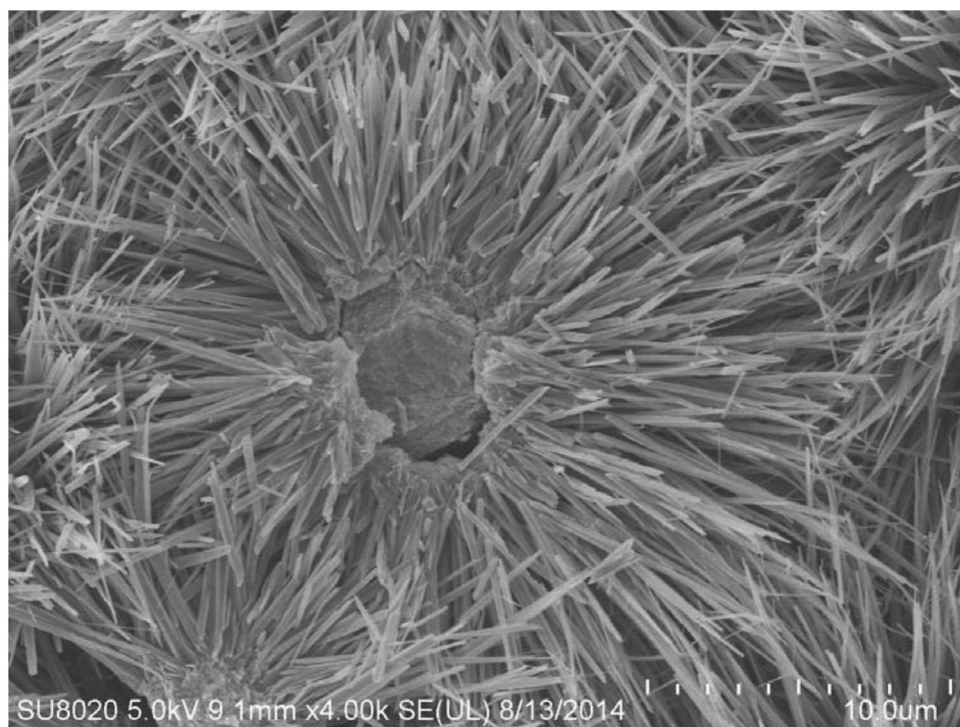


图7

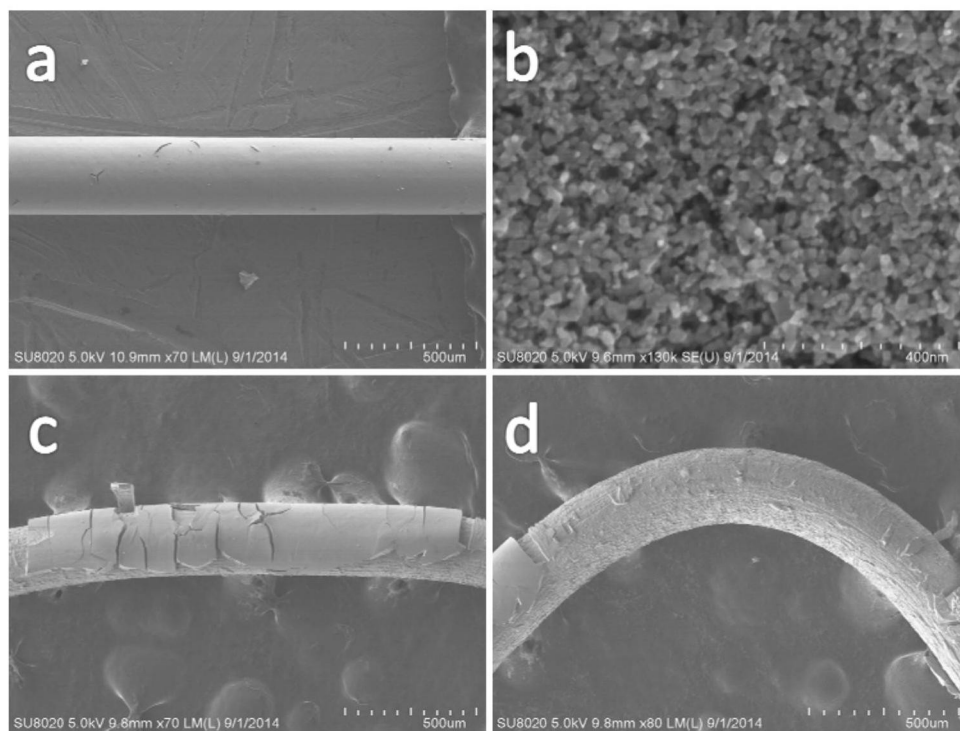


图8

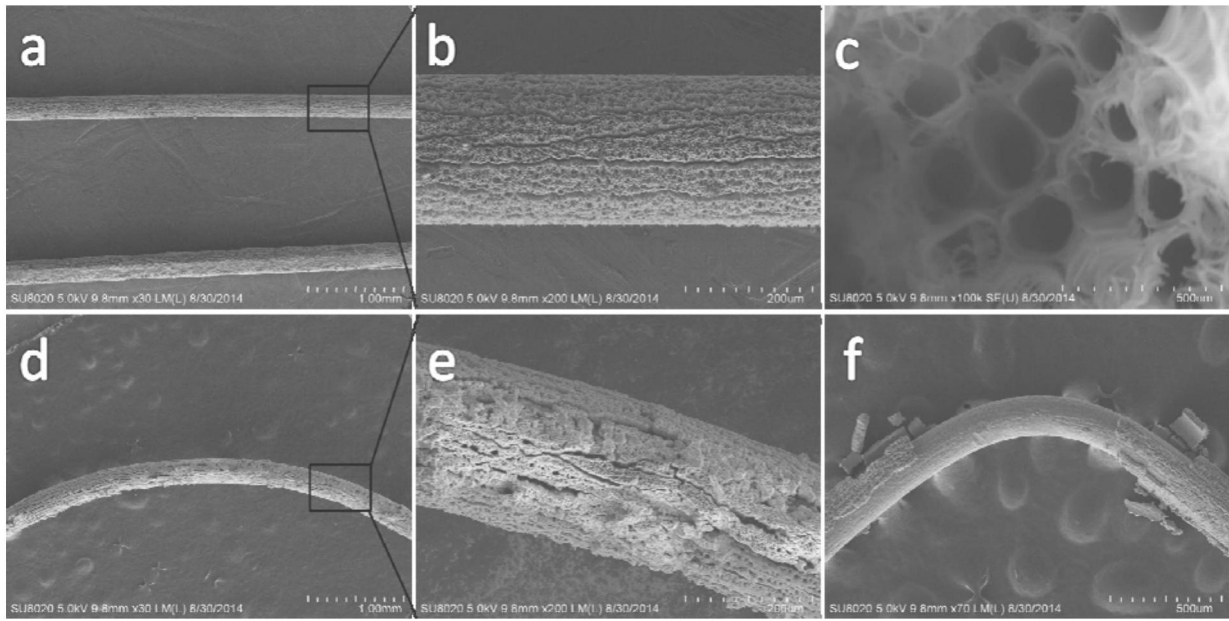


图9