(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2013 年 5 月 30 日 (30.05.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/075303 A1

(51) 国际专利分类号:
*H01G 9/042* (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)
*H01G 9/20* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/082752

(22) 国际申请日: 2011 年 11 月 23 日 (23.11.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **海洋王照明科技股份有限公司 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。 **深圳市海洋王照明工程有限公司 (SHENZHEN OCEAN'S KING LIGHTING ENGINEERING CO. LTD)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区东滨路 84 号华业公司主厂房二层北侧冯小明, Guangdong (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **周明杰 (ZHOU, Mingjie)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。 **王平 (WANG, Ping)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。 **冯小明 (FENG, Xiaoming)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。 **陈吉星 (CHEN, Jixing)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。

(74) 代理人: **广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA I.P. LAW OFFICE)**; 中国广东省广州市先烈中路 69 号东山广场 918-920 室, Guangdong 510095 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) **Title**: ACTIVE MATERIAL FOR COUNTER-ELECTRODE, METHOD FOR PREPARING SAME, SOLAR CELL COUNTER-ELECTRODE USING ACTIVE MATERIAL FOR COUNTER-ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) **发明名称**: 对电极活性材料、其制备方法、使用该对电极活性材料的太阳能电池对电极及其制备方法

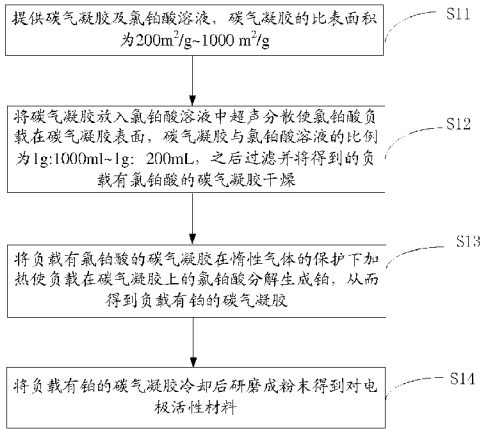



图 1 / **Fig. 1**

S11 PROVIDING A CARBON AEROGEL AND A CHLOROPLATINIC ACID, THE SPECIFIC SURFACE AREA OF THE CARBON AEROGEL BEING 200 M2/G - 1000 M2/G

S12 PLACING THE CARBON AEROGEL INTO THE CHLOROPLATINIC ACID SOLUTION AND SUBJECTING SAME TO ULTRASONIC DISPERSION SO THAT THE CHLOROPLATINIC ACID IS LOADED ON THE SURFACE OF THE CARBON AEROGEL, THE RATIO OF THE CARBON AEROGEL TO THE CHLOROPLATINIC ACID SOLUTION BEING 1 G : 1000 ML - 1 G : 200 ML, AND THEN FILTERING AND DRYING THE OBTAINED CARBON AEROGEL LOADED WITH THE CHLOROPLATINIC ACID

S13 HEATING THE CARBON AEROGEL LOADED WITH THE CHLOROPLATINIC ACID UNDER THE PROTECTION OF INERT GAS TO DECOMPOSE THE CHLOROPLATINIC ACID LOADED ON THE CARBON AEROGEL TO PLATINUM, SO AS TO OBTAIN THE CARBON AEROGEL LOADED WITH PLATINUM

S14 GRINDING THE CARBON AEROGEL LOADED WITH PLATINUM INTO POWDER TO OBTAIN THE ACTIVE MATERIAL FOR A COUNTER-ELECTRODE

(57) **Abstract**: Disclosed is an active material for a counter-electrode. The material comprises a carbon aerogel and platinum loaded on the carbon aerogel, the platinum having a mass content of 1%~5% in the active material for a counter-electrode. The active material for a counter-electrode has a relatively high photoelectric conversion efficiency. In addition, also provided are a method for preparing the active material for a counter-electrode, a solar cell counter-electrode using the active material for a counter-electrode and a method for preparing the solar cell counter-electrode.

(57) **摘要**: 一种对电极活性材料，包括碳气凝胶及负载在所述碳气凝胶上的铂，所述铂在所述对电极活性材料中的质量含量为 1%~5%。上述对电极活性材料具有较高的光电转换效率。此外，还提供了一种该对电极活性材料的制备方法、使用该对电极活性材料的太阳能电池对电极及该太阳能电池对电极的制备方法。

WO 2013/075303 A1

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布**:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

# 说明书

## 发明名称: 对电极活性材料、其制备方法、使用该对电极活性材料的太阳能电池对电极及其制备方法

[1] 【技术领域】

[2] 本发明涉及电容器领域，特别涉及一种对电极活性材料、其制备方法、使用该对电极活性材料的太阳能电池对电极及其制备方法。

[3] 【背景技术】

[4] 自 1991 年瑞士洛桑工学院的 Grätzel 教授等人首次利用纳米技术，对染料敏化太阳能电池的光电转化效率取得突破性进展以来，染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 以其简单的制作工艺，低廉的成本和良好的应用前景而备受关注。这种光伏电池的制作成本仅为硅太阳能电池的 1/5 ～ 1/10 ，使用寿命能够达到 20 年以上，被人们认为是最有希望取代硅基太阳能电池的下一代太阳能电池。

[5] 光伏电池通常是由吸附有染料的纳米晶 $TiO_2$ 光阳极 ( 工作电极 ) 、含有 $I^-/I_3^-$ 氧化还原电对的电解质和对电极三部分组成。对电极的作用是收集电池外电路的电子，并把它快速、低耗地传递给电解质，同时催化还原电解质中的 $I_3^-$ 。此外对电极还可以将工作电极未吸收的光反射回到工作电极进行二次吸收，提高太阳光的吸收效率。因此，作为 DSSCs 的对电极，必须具备有高催化活性、高载流子传输能力以及良好的稳定性。

[6] 多孔碳气凝胶、活性炭等材料由于有 高比表面积，使催化还原反应的活性中心特别多，适合制作 染料敏化太阳能电池的对电极。然而，多孔碳气凝胶、活性炭等对 $I_3^-$ 的催化还原能力不高，致使制备的太阳能电池的光电转换效率较低。

[7] 【发明内容】

[8] 基于此，有必要提供一种光电转换效率较高的电极活性材料、其制备方法、使用该对电极活性材料的太阳能电池对电极及其制备方法。

[9] 一种对电极活性材料，包括碳气凝胶及负载在所述碳气凝胶上的铂，所述铂在所述电极活性材料中的质量含量为 1%~5% 。

[10] 一种对电极活性材料的制备方法，包括如下步骤：步骤一、提供碳气凝胶及氯

铂酸溶液，所述碳气凝胶的比表面积为 200m²/g~1000 m²/g ；步骤二、将所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在所述碳气凝胶表面，所述碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为 1g :1000ml~1g： 200mL ，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥；步骤三、将所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在所述碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶；步骤四、将所述负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料。

[11] 在优选的实施例中，步骤一中，所述氯铂酸溶液的质量浓度为 3%~20%。。

[12] 在优选的实施例中，步骤二中，所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散 2 小时 ~10 小时，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在 80 ℃ 下真空干燥 12 小时；步骤三中，所述惰性气体为氮气，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热到 300 ℃ ~450℃并保温5 分钟 ~30 分钟。

[13] 一种太阳能电池对电极，包括导电基底及形成于所述导电基底上的活性层，所述活性层的材料包括对电极活性材料，所述对电极活性材料包括碳气凝胶及负载在所述碳气凝胶上的铂，所述铂在所述对电极活性材料中的质量含量为 1%~5%。

[14] 在优选的实施例中，所述活性层的材料还包括粘合剂，所述对电极活性材料和所述粘合剂的质量比为 1:0.1~1:0.2。

[15] 在优选的实施例中，所述粘结剂为羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或聚四氟乙烯。

[16] 一种太阳能电池对电极的制备方法，包括如下步骤：步骤一、提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，所述碳气凝胶的比表面积为 200m²/g~1000 m²/g ；步骤二、将所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在所述碳气凝胶表面，所述碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为 1g :1000ml~1g： 200mL ，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥；步骤三、将所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在所述碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶；步骤四、将所述负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料；步骤五、将所述对电极活性材料涂敷至导电基底

表面得到太阳能电池对电极。

[17] 在优选的实施例中，步骤一中，所述氯铂酸溶液的质量含量为 3%~20% ；步骤二中，所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散 2 小时 ~10 小时，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在 80 ℃ 下真空干燥 12 小时；步骤三中，所述惰性气体为氮气，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热到 300 ℃ ~450 ℃并保温5 分钟 ~30 分钟。

[18] 在优选的实施例中，步骤五中，将所述对电极活性材料和粘合剂混合后涂敷至导电基底表面，所述粘合剂为羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或聚四氟乙烯，所述对电极活性材料与粘合剂的质量比为 1:0.1~1:0.2 。

[19] 该对电极活性材料中，碳气凝胶的导电性能较好，且具有高比表面积，使催化还原反应的活性中心较多，提高了整体的催化能力，铂负载在碳气凝胶上，铂对 对 $I_3^-$ 的催化还原能力较强，从而在使用碳气凝胶降低成本的同时提高了对电极活性材料对 $I_3^-$ 的催化还原能力，进而提高了使用该对电极活性材料的太阳能电池的光电转换效率。

[20] 【附图说明】

[21] 图 1 为一实施方式的对电极活性材料的制备方法流程图；

[22] 图 2 为一实施方式的太阳能电池对电极的制备方法流程图；

[23] 图 3 为一实施方式制备的太阳能电池的结构示意图；

[24] 图 4 为实施例 1 、对比例 1 及对比例 2 制备的太阳能电池的电流密度与电压特性曲线图。

[25] 【具体实施方式】

[26] 下面主要结合附图及具体实施例对对电极活性材料、其制备方法、使用该对电极活性材料的太阳能电池对电极及其制备方法作进一步详细的说明。

[27] 一实施方式的对电极活性材料包括碳气凝胶及负载在碳气凝胶上的铂，铂在对电极活性材料中的质量含量为 1%~5% 。

[28] 碳气凝胶的比表面积为 200$m^2$/g~1000 $m^2$/g 。

[29] 该对电极活性材料中，碳气凝胶的导电性能较好，且具有高比表面积，使催化

还原反应的活性中心较多，提高了整体的催化能力，铂负载在碳气凝胶上，铂对 $I_3^-$ 的催化还原能力较强，从而在使用碳气凝胶降低成本的同时提高了对电极活性材料对 $I_3^-$ 的催化还原能力，进而提高了使用该对电极活性材料的太阳能电池的光电转换效率。

[30] 请参阅图 1，一实施方式的对电极活性材料的制备方法，包括以下步骤:

[31] 步骤 S11、提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，碳气凝胶的比表面积为 200$m^2$/g~1000 $m^2$/g。

[32] 本实施方式中，氯铂酸的溶液是将六水合氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 溶于适当溶剂中，配制成质量浓度为 3%~20% 之间的溶液，并调节溶液的 PH 值为 8.0-9.5 之间，溶剂为正丁醇、乙二醇或异丙醇。调节溶液的 PH 值时，加入碳酸氢钠或醋酸进行调节，如需要调高溶液的 PH 值时，则加入碳酸氢钠，需要调低溶液的 PH 值时，则加入醋酸。

[33] 步骤 S12、将碳气凝胶放入氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在碳气凝胶表面，碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为 1g :1000ml~1g： 200mL，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥。

[34] 本实施方式中，将碳气凝胶放入氯铂酸溶液中超声分散 2 小时 ~10 小时，过滤后将负载有氯铂酸的碳气凝胶在 80 ℃ 下真空干燥 12 小时。

[35] 步骤 S13、将负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶。

[36] 本实施方式中，惰性气体为氮气，负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热到 300 ℃ ~450℃并保温5 分钟 ~30 分钟。

[37] 步骤 S14、将负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料。

[38] 本实施方式中，将负载有铂的碳气凝胶冷却至室温后用球磨机研磨成粉末。

[39] 该对电极活性材料的制备方法较为简单，制备的对电极活性材料 对 $I_3^-$ 的催化还原能力 较高，进而提高了使用该对电极活性材料的太阳能电池的光电转换效率。

[40] 一实施方式的太阳能电池对电极包括 导电基底及形成于导电基底上的活性层，活性层的材料包括对电极活性材料，对电极活性材料包括碳气凝胶及负载在碳

气凝胶上的铂，铂在对电极活性材料中的质量含量为 1%~5%。

[41] 碳气凝胶的比表面积为 200m²/g~1000 m²/g。

[42] 本实施方式中，导电基底为导电玻璃或金属薄片。活性层的厚度为 18μm~50μm。

[43] 该天阳能电池对电极的活性材料中，碳气凝胶的导电性能较好，且具有高比表面积，使催化还原反应的活性中心较多，提高了整体的催化能力，铂负载在碳气凝胶上，铂对 $I_3^-$ 的催化还原能力较强，从而在使用碳气凝胶降低成本的同时提高了对电极活性材料对 $I_3^-$ 的催化还原能力，进而提高了使用该对电极的太阳能电池的光电转换效率。

[44] 进一步的，活性层的材料还包括粘合剂，对电极活性材料 和粘合剂的质量比为 1:0.1~1:0.2。粘结剂为羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或聚四氟乙烯。本实施方式中，通过将负载有铂的碳气凝胶与粘合剂混合后涂敷在导电基底上面形成活性层。

[45] 请参阅图 2，一实施方式的太阳能电池对电极的制备方法，包括以下步骤：

[46] 步骤 S21、提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，碳气凝胶的比表面积为 200m²/g~1000 m²/g。

[47] 本实施方式中，氯铂酸的溶液是将六水合氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 溶于适当溶剂中，配制成质量浓度为 3%~20% 之间的溶液，并调节溶液的 PH 值为 8.0-9.5，溶剂为正丁醇、乙二醇或异丙醇。调节溶液的 PH 值时，加入碳酸氢钠或醋酸进行调节，如需要调高溶液的 PH 值时，则加入碳酸氢钠，需要调低溶液的 PH 值时，则加入醋酸。

[48] 步骤 S22、将碳气凝胶放入氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在碳气凝胶表面，碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为 1g :1000ml~1g： 200mL，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥。

[49] 本实施方式中，将碳气凝胶放入氯铂酸溶液中超声分散 2 小时 ~10 小时，过滤后将负载有氯铂酸的碳气凝胶在 80 ℃ 下真空干燥 12 小时。

[50] 步骤 S23、将负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶。

[51] 本实施方式中，惰性气体为氮气，负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热到 300 ℃ ~450℃并保温5 分钟 ~30 分钟。

[52] 步骤 S24 、将负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料。

[53] 本实施方式中，将负载有铂的碳气凝胶冷却至室温后用球磨机研磨成粉末。

[54] 步骤 S25 、将对电极活性材料涂敷至导电基底表面得到太阳能电池对电极。

[55] 本实施方式中对电极活性材料涂敷至导电基底表面形成厚度为 18μm~50μm 的活性层。

[56] 进一步的，活性层还包括粘合剂， 碳气凝胶和粘合剂的质量比为 1:0.1~1:0.2 。粘合剂为羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或聚四氟乙烯。该粘合剂是将羟甲基纤维素采用乙醇溶解，乙基纤维素采用乙醇溶解，聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物采用 N- 甲基吡咯烷酮溶解，聚四氟乙烯采用乙醇作为分散剂形成悬浮乳液。其中羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物的质量浓度为 2% ，聚四氟乙烯的质量浓度为 6% 。制备时，将对电极活性材料与粘合剂按质量比为 1:0.1~1:0.2 进行混合，搅拌均匀后通过刮涂的方式覆盖于导电基底表面形成活性层，之后在 50 ℃ 下真空干燥 10 小时得到太阳能电池对电极。

[57] 该对太阳能电池对电极的制备方法较为简单，制备的对电极活性材料 对 $I_3^-$ 的催化还原能力 较高 ，进而提高了使用该对电极活性材料的太阳能电池的光电转换效率。

[58] 制备太阳能电池对电极后将二氧化钛光阳极与对电极重叠、密封后灌注电解质即可组装成为太阳能电池。其中，二氧化钛光阳极制备过程为，将纳米二氧化钛胶体通过刮涂或印刷的方式覆盖至导电基底上，之后经过高温煅烧，之后将二氧化钛光阳极浸入染料溶液中浸泡 24 小时吸附光敏染料。

[59] 以下为具体实施例部分：

[60] 实施**例 1**

[61] 将 1g 碳气凝胶置于 200mL 氯铂酸质量浓度为 3% 的异丙醇溶液中，碳气凝胶的比表面积为 200 $m^2/g$ ，调节 PH 值为 9 ，超声分散 10 小时，然后进行过滤，将滤饼在 80℃ 下真空干燥 12 小时。随后转入管式炉中，在 $N_2$ 保护下，加热到

80℃ 并保温 20 分钟，使氯铂酸分解成铂，然后冷却至室温并研磨成粉末。

[62] 将乙基纤维素用乙醇溶解，加入上述制备好的铂负载的碳气凝胶，其中碳气凝胶与乙基纤维素的质量比为 1:0.1。混合均匀后，用刮涂的方法覆盖在氟掺杂氧化锡（FTO）导电玻璃表面，然后在 50℃ 下真空干燥 10 小时，得到活性层的厚度为 18μm。

[63] 将上述制备好的对电极与吸附有染料的纳米二氧化钛光阳极进行密封，然后灌注电解质，组装成染料敏化太阳能电池。

[64] 请参阅图 3，图 3 所示为制备的太阳能电池的结构图，太阳能电池 100 包括对电极 10、光阳极 30、密封材料 50、多孔半导体薄膜 70 及电解质 90。对电极包括导电基底 12 及形成于导电基底 12 上的活性层 14。导电基底 12 包括基板 122 及覆盖于基板 122 上的导电薄膜 124。光阳极 30 包括基板 32 及覆盖于基板 32 上的导电薄膜 34。光阳极 30 与对电极 10 间隔设置且相互平行。多孔半导体薄膜 70 设置于光阳极 30 邻近对电极 10 的一侧。密封材料 50 设置于光阳极 30 及对电极 10 的边缘以将光阳极 30 及对电极 10 密封。电解质 90 收容于由光阳极 30、对电极 10 及密封材料 50 形成的封闭空间内。

[65] 实施**例 2**

[66] 将 1g 碳气凝胶置于 500 mL 氯铂酸质量浓度为 5% 的异丙醇溶液中，碳气凝胶的比表面积为 450 $m^2/g$，调节 PH 值为 9.5，超声分散 8 小时。然后进行过滤，将滤饼在 80℃ 下真空干燥 12 小时。随后转入管式炉中，在 $N_2$ 保护条件下，加热到 400℃ 并保温 20 分钟，使氯铂酸分解成铂，然后冷却至室温并研磨成粉末。

[67] 将羟甲基纤维素用正丁醇溶解，然后加入上述制备好的铂负载的碳气凝胶，其中碳气凝胶与羟甲基纤维素的质量比为 1:0.15。混合均匀后，用刮涂的方法覆盖在氟掺杂氧化锡（FTO）导电玻璃表面，然后在 50℃ 下真空干燥 10 小时，得到活性层的厚度为 15μm。

[68] 将上述制备好的对电极与吸附有染料的纳米二氧化钛光阳极进行密封，然后灌注电解质，组装成染料敏化太阳能电池。

[69] 实施**例 3**

[70] 将 1g 碳气凝胶置于 1000 mL 氯铂酸质量浓度为 10% 的异丙醇溶液中，所述碳气凝胶的比表面积为 1000 $m^2/g$，调节 PH 值为 8，超声分散 5 小时。然后进行过滤，将滤饼在 80℃ 下真空干燥 10 小时。随后转入管式炉中，在 $N_2$ 保护条件下，加热到 300℃ 并保温 30 分钟，使氯铂酸分解成铂，然后冷却至室温并研磨成粉末。

[71] 将聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物用 N- 甲基吡咯烷酮溶解，然后加入上述制备好的铂负载的碳气凝胶，其中碳气凝胶与聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物的质量比为 1:0.1。混合均匀后，用刮涂的方法覆盖在不锈钢金属薄片表面，然后在 50℃ 下真空干燥 10 小时，得到活性层的厚度为 35μm。

[72] 将上述制备好的对电极与吸附有染料的纳米二氧化钛光阳极进行密封，然后灌注电解质，组装成染料敏化太阳能电池。

[73] 实施**例 4**

[74] 将 1g 碳气凝胶置于 800 mL 氯铂酸质量浓度为 20% 的乙二醇溶液中，所述碳气凝胶的比表面积为 600 $m^2/g$，调节 PH 值为 8.5，超声分散 2 小时。然后进行过滤，将滤饼在 80℃ 下真空干燥 10 小时。随后转入管式炉中，在 $N_2$ 保护条件下，加热到 450℃ 并保温 5 分钟，使氯铂酸分解成铂，然后冷却至室温并研磨成粉末。

[75] 上述制备好的铂负载的碳气凝胶加入到聚四氟乙烯乳液（PTFE）中，其中聚四氟乙烯与碳气凝胶的质量比为 1:0.2，混合均匀后，用刮涂的方法覆盖在不锈钢金属薄片表面，然后在 50℃ 下真空干燥 10 小时，得到活性层的厚度为 50μm。

[76] 将上述制备好的对电极与吸附有染料的纳米二氧化钛光阳极进行密封，然后灌注电解质，组装成染料敏化太阳能电池。

[77] 对比**例 1**

[78] 对比例 1 制备的太阳能电池与实施例 1 中制备的太阳能电池大致相同，其不同在于：对比例 1 的对电极的碳气凝胶中没有负载铂。

[79] 对比**例 2**

[80] 对比例 2 制备的太阳能电池与实施例 1 中制备的太阳能电池大致相同，其不同

在于：对比例 2 中对电极制备过程为：将六水合氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 溶于异丙醇中，配制成浓度为质量浓度为 3% 的溶液；然后通过旋涂的方法，将氯铂酸旋涂在干净的导电玻璃表面，在 40 ℃ 干燥，干燥完毕后继续旋涂，干燥，如此反复四次。随后将其置于马福炉中在 400 ℃ 烧制 20 分钟，待降温后取出，即制得镀铂对电极。

[81] 表 1

[82] [Table 1]

| | 短路电流 ($mA/cm^2$) | 开路电压 (V) | 填充因子 | 转换效率 (%) |
|---|---|---|---|---|
| 实施例 1 | 12.74 | 0.74 | 0.71 | 6.69 |
| 实施例 2 | 12.25 | 0.74 | 0.72 | 6.52 |
| 实施例 3 | 11.95 | 0.73 | 0.71 | 6.19 |
| 实施例 4 | 11.67 | 0.74 | 0.70 | 6.05 |
| 对比例 1 | 11.15 | 0.74 | 0.70 | 5.78 |
| 对比例 2 | 12.36 | 0.74 | 0.73 | 6.68 |

[83] 请参阅图 4 及表 1，图 4 所示为实施例 1、对比例 1 及对比例 2 制备的太阳能电池的电流密度 - 电压特性曲线。表 1 为实施例 1~4、对比例 1~2 制备的太阳能电池的光伏性能数据。从图 4 及表 1 可以看出发明采用铂负载的碳气凝胶制作的对电极，经组装成太阳能电池后，所得光伏性能数据接近甚至超过以镀铂电极制作的太阳能电池，同时其性能也明显高于未负载有铂的碳气凝胶对电极。这是由于碳气凝胶上负载的大量铂具有非常高的催化能力，由于碳气凝胶的比较面积大，因此催化活性中心多，提高了该对电极 $I_3^-$ 的催化还原能力， 因此有利于光电转换效率的提高，且本发明中碳气凝胶材料来源广泛，价格低廉。

[84] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改

进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

# 权利要求书

[权利要求 1] 一种对电极活性材料，包括碳气凝胶，其特征在于，所述对电极活性材料还包括负载在所述碳气凝胶上的铂，所述铂在所述对电极活性材料中的质量含量为 1%~5%。

[权利要求 2] 一种对电极活性材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤一、提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，所述碳气凝胶的比表面积为 200$m^2$/g~1000 $m^2$/g；

步骤二、将所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在所述碳气凝胶表面，所述碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为 1g :1000ml~1g： 200mL，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥；

步骤三、将所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在所述碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶；

步骤四、将所述负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料。

[权利要求 3] 根据权利要求 2 所述的对电极活性材料的制备方法，其特征在于，步骤一中，所述氯铂酸溶液的质量浓度为 3%~20%。

[权利要求 4] 根据权利要求 2 所述的对电极活性材料的制备方法，其特征在于，步骤二中，所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散 2 小时 ~10 小时，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在 80 ℃ 下真空干燥 12 小时；步骤三中，所述惰性气体为氮气，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热到 300 ℃ ~450℃并保温5 分钟 ~30 分钟。

[权利要求 5] 一种太阳能电池对电极，包括导电基底及形成于所述导电基底上的活性层，所述活性层的材料包括对电极活性材料，所述对电极活性材料包括碳气凝胶，其特征在于，所述对电极活性材料还包括负载在所述碳气凝胶上的铂，所述铂在所述对电极活性材料中

的质量含量为 1%~5%。

[权利要求 6] 根据权利要求 5 所述的太阳能电池对电极，其特征在于，所述活性层的材料还包括粘合剂，所述对电极活性材料和所述粘合剂的质量比为 1:0.1~1:0.2。

[权利要求 7] 根据权利要求 5 所述的太阳能电池，其特征在于，所述粘结剂为羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或聚四氟乙烯。

[权利要求 8] 一种太阳能电池对电极的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，所述碳气凝胶的比表面积为 200$m^2$/g~1000 $m^2$/g ；

步骤二、将所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在所述碳气凝胶表面，所述碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为 1g :1000ml~1g： 200mL ，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥；

步骤三、将所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在所述碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶；

步骤四、将所述负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料；

步骤五、将所述对电极活性材料涂敷至导电基底表面得到太阳能电池对电极。

[权利要求 9] 根据权利要求 8 所述的太阳能电池对电极的制备方法，其特征在于，步骤一中，所述氯铂酸溶液的质量含量为 3%~20% ；步骤二中，所述碳气凝胶放入所述氯铂酸溶液中超声分散 2 小时 ~10 小时，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在 80 ℃ 下真空干燥 12 小时；步骤三中，所述惰性气体为氮气，所述负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热到 300 ℃ ~450℃并保温5 分钟 ~30 分钟。

[权利要求 10] 根据权利要求 8 所述的太阳能电池对电极的制备方法，其特征在于，步骤五中，将所述对电极活性材料和粘合剂混合后涂敷至导电基底表面，所述粘合剂为羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或聚四氟乙烯，所述对电极活性材料与粘合剂的质量比为 1:0.1~1:0.2。

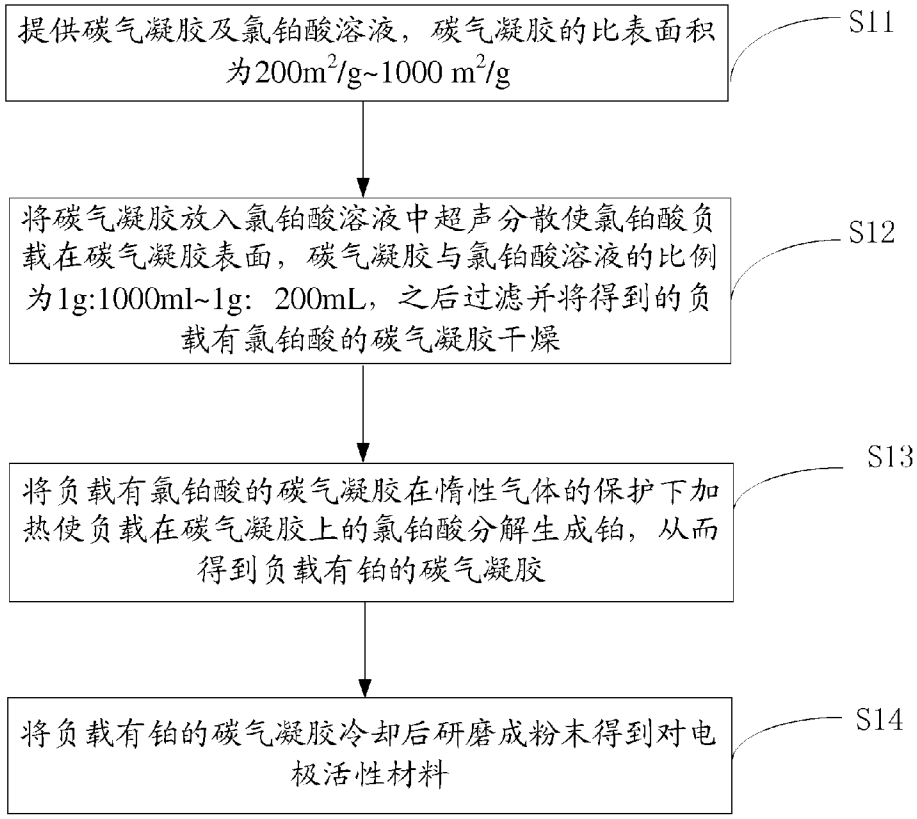

提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，碳气凝胶的比表面积为200m²/g~1000 m²/g
S11
将碳气凝胶放入氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在碳气凝胶表面，碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为1g:1000ml~1g: 200mL，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥
S12
将负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶
S13
将负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料
S14

图 1

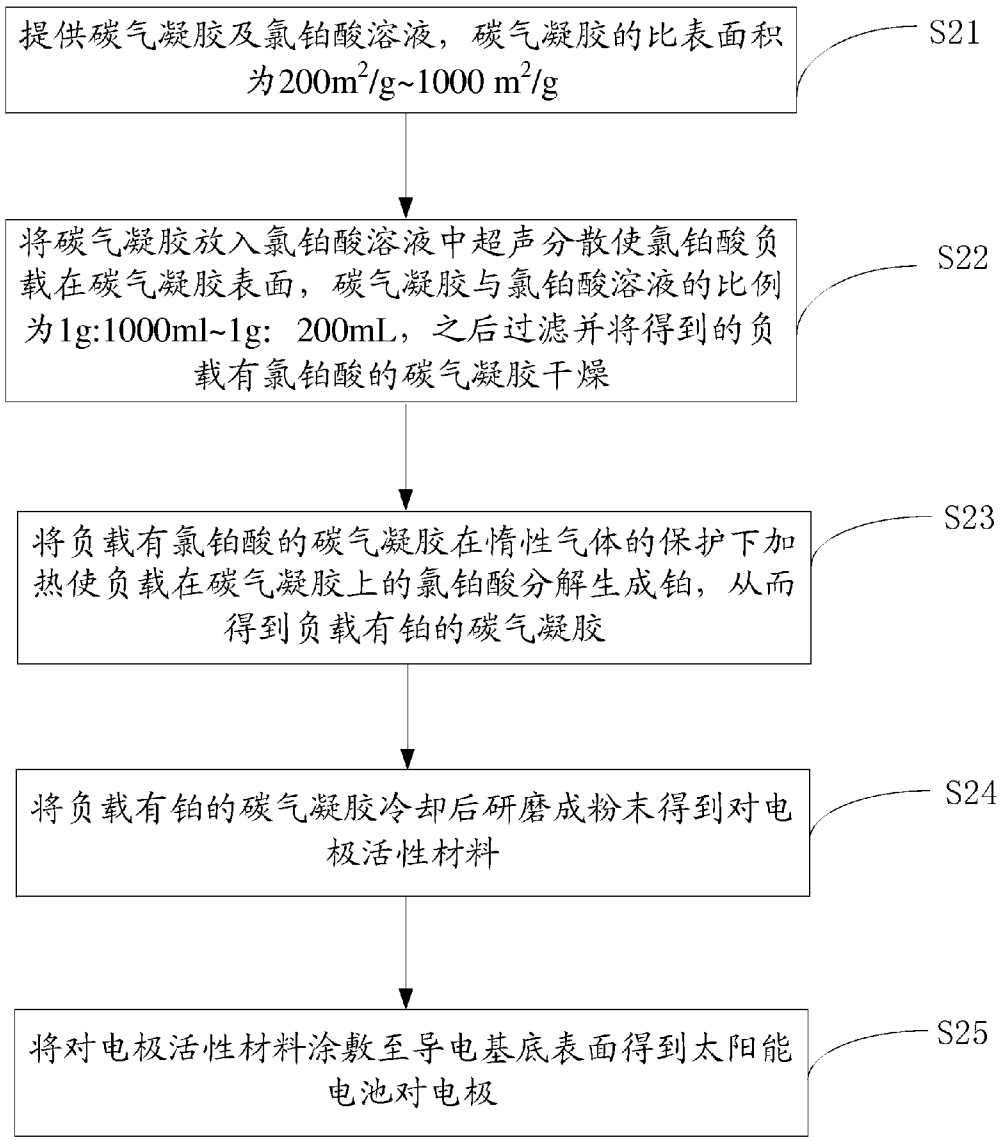

提供碳气凝胶及氯铂酸溶液，碳气凝胶的比表面积为200m²/g~1000 m²/g
S21
将碳气凝胶放入氯铂酸溶液中超声分散使氯铂酸负载在碳气凝胶表面，碳气凝胶与氯铂酸溶液的比例为1g:1000ml~1g: 200mL，之后过滤并将得到的负载有氯铂酸的碳气凝胶干燥
S22
将负载有氯铂酸的碳气凝胶在惰性气体的保护下加热使负载在碳气凝胶上的氯铂酸分解生成铂，从而得到负载有铂的碳气凝胶
S23
将负载有铂的碳气凝胶冷却后研磨成粉末得到对电极活性材料
S24
将对电极活性材料涂敷至导电基底表面得到太阳能电池对电极
S25

图 2

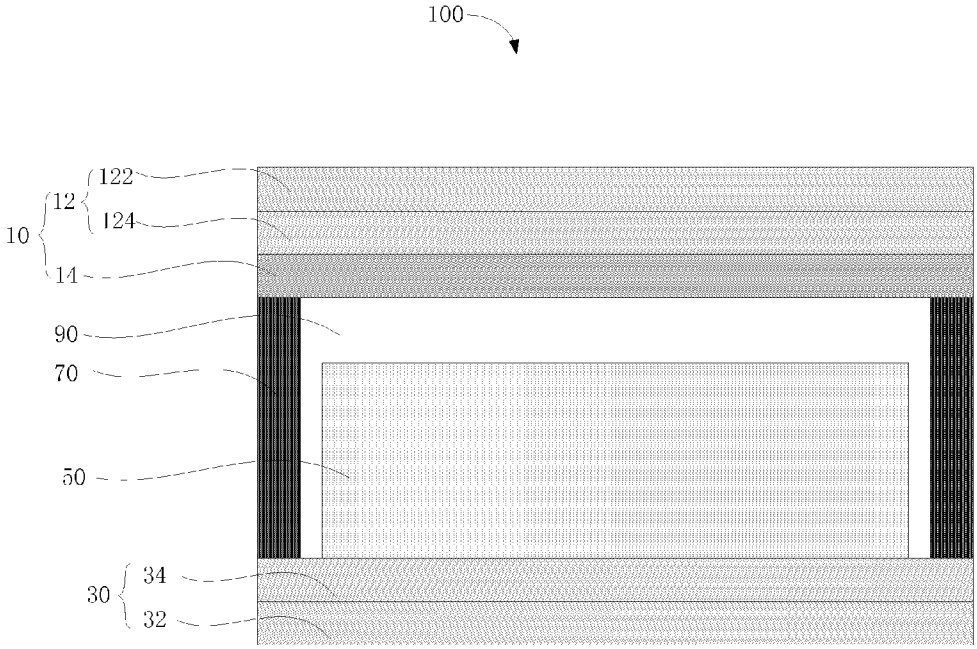



图 3

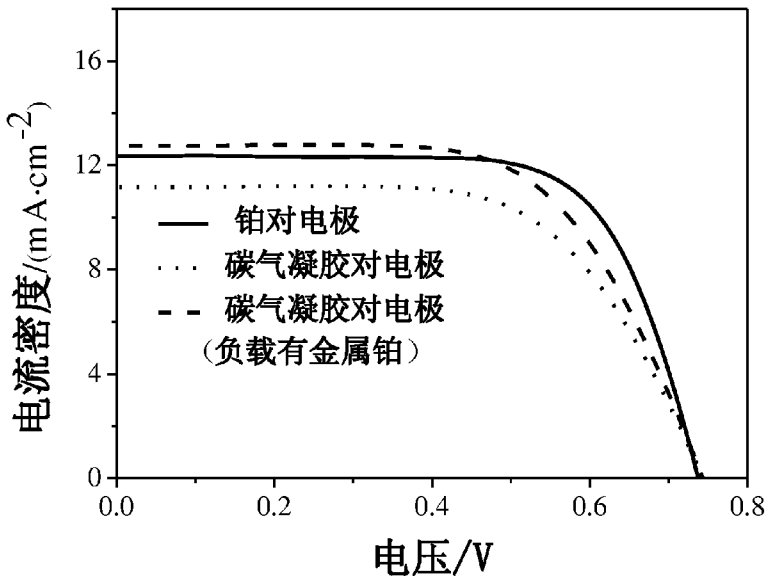

16
12
8
4
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
电流密度/(mA·cm-2)
电压/V
铂对电极
碳气凝胶对电极
碳气凝胶对电极
（负载有金属铂）

图 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2011/082752**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01G 9/-, H01M 14/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, IEEE: platinum, solar cell, photovoltaic, counter electrode, carbon, Pt, carbon aerogel, carbon gas gel, CAs

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | CN 101740784 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 16 June 2010 (16.06.2010), description, paragraphs 0006-0016 | 1, 5-7 |
| Y | LI, Guo et al., Research Progress of Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells, MATERIALS REVIEW, February 2007, vol. 21, no. 12, pages 16-19 | 1, 5-7 |
| A | CN 101562077 A (XIANGTAN UNIVERSITY), 21 October 2009 (21.10.2009), the whole document | 1-10 |
| A | CN 1617765 A (AEROGEL COMPOSITE LLC et al.), 18 May 2005 (18.05.2005), the whole document | 1-10 |
| A | CN 101770870 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 07 July 2010 (07.07.2010), the whole document | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 10 August 2012 (10.08.2012) | **06 September 2012 (06.09.2012)** |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br>**LIU, Ying**<br>Telephone No.: (86-10) **62412635** |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
**PCT/CN2011/082752**

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| CN 101740784 A | 16.06.2010 | None | |
| CN 101562077 A | 21.10.2009 | CN 101562077 B | |
| CN 1617765 A | 18.05.2005 | WO 03057367 A2 | 17.07.2003 |
| | | US 2004029982 A1 | 12.02.2004 |
| | | AU 2002358277 A1 | 24.07.2003 |
| | | EP 1494807 A2 | 12.01.2005 |
| | | KR 20040077689 A | 06.09.2004 |
| | | MXPA 04006324 A | 01.04.2005 |
| | | JP 2006504508 A | 09.02.2006 |
| | | AU 2002358277 A8 | 03.11.2005 |
| | | BR 0215359 A | 06.06.2006 |
| | | KR 100629290 B1 | 28.09.2006 |
| | | US 2007142222 A1 | 21.06.2007 |
| | | US 7378450 B2 | 27.05.2008 |
| | | WO 03057367 A3 | 28.10.2004 |
| CN 101770870 A | 07.07.2010 | None | |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2011/082752**

**CONTINUATION OF SECOND SHEET: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01G 9/042 (2006.01) i

H01G 9/20 (2006.01) i

H01M 14/00 (2006.01) i

# 国际检索报告

国际申请号
**PCT/CN2011/082752**

**A. 主题的分类**

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

**B. 检索领域**

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01G 9/-, H01M14/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS,CNTXT,CNKI,VEN,IEEE: 太阳能电池，光伏，对电极，碳，铂，碳气凝胶，炭气凝胶，solar cell, photovoltaic, counter electrode, carbon, Pt, carbon aerogel, carbon gas gel, CAs

**C. 相关文件**

| 类　型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| Y | CN 101740784 A（北京化工大学） 16.6 月 2010（16.06.2010），说明书第 0006-0016 段 | 1,5-7 |
| Y | 李国等，染料敏化太阳能电池对电极的研究进展，材料导报，2007 年 12 月第 21 卷第 12 期，第 16-19 页 | 1,5-7 |
| A | CN 101562077 A（湘潭大学）21.10 月 2009（21.10.2009） 全文 | 1-10 |
| A | CN 1617765 A（气凝胶合成物有限公司等）18.5 月 2005（18.05.2005）全文 | 1-10 |
| A | CN 101770870 A（大连理工大学）07.7 月 2010（07.07.2010）全文 | 1-10 |

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 10.8 月 2012（10.08.2012） | **06.9 月 2012 (06.09.2012)** |
| ISA/CN 的名称和邮寄地址：<br>中华人民共和国国家知识产权局<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088<br>传真号： (86-10)62019451 | 受权官员<br>刘颖<br>电话号码：(86-10) **62412635** |

# 国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
**PCT/CN2011/082752**

| 检索报告中引用的专利文件 | 公布日期 | 同族专利 | 公布日期 |
|---|---|---|---|
| CN 101740784 A | 16.06.2010 | 无 | |
| CN 101562077 A | 21.10.2009 | CN 101562077 B | |
| CN 1617765 A | 18.05.2005 | WO 03057367 A2 | 17.07.2003 |
| | | US 2004029982 A1 | 12.02.2004 |
| | | AU 2002358277 A1 | 24.07.2003 |
| | | EP 1494807 A2 | 12.01.2005 |
| | | KR 20040077689 A | 06.09.2004 |
| | | MX PA04006324 A | 01.04.2005 |
| | | JP 2006504508 A | 09.02.2006 |
| | | AU 2002358277 A8 | 03.11.2005 |
| | | BR 0215359 A | 06.06.2006 |
| | | KR 100629290 B1 | 28.09.2006 |
| | | US 2007142222 A1 | 21.06.2007 |
| | | US 7378450 B2 | 27.05.2008 |
| | | WO 03057367 A3 | 28.10.2004 |
| CN 101770870 A | 07.07.2010 | 无 | |

续：第 2 页 A. 主题的分类

H01G 9/042 (2006.01) i

H01G 9/20 (2006.01) i

H01M14/00(2006.01) i