



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101399122 B

(45) 授权公告日 2011.08.17

(21) 申请号 200810147553.4

(22) 申请日 2008.08.28

(30) 优先权数据

10-2007-0087301 2007.08.29 KR

(73) 专利权人 韩国科学技术研究院

地址 韩国首尔特别市城北区下月谷 2 洞
39-1

(72) 发明人 赵城戊 金东英 张盛然 朴南圭
李秉洪

(74) 专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限公司 11228

代理人 赵军 张瑾

(51) Int. Cl.

H01G 9/20 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2007115514 A, 2007.05.10, 全文.

KR 100666477 B1, 2006.12.20, 权利要求
6, 8、说明书第 3 页第 1 行至第 4 页第 1 行, 第 4 页
第 6-15 行, 第 5 页第 12-17, 26-32 行, 第 6 页第
6-15 行.

CN 1524179 A, 2004.08.25, 全文.

US 20060070651 A1, 2006.04.06, 全文.

审查员 孙重清

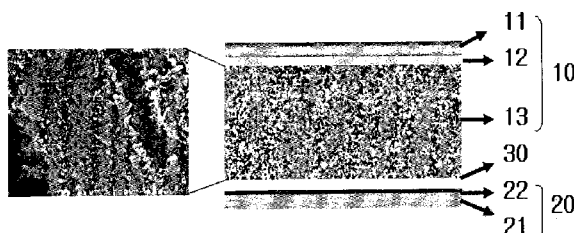
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

(54) 发明名称

具有金属氧化物层的染料敏化太阳能电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池及其制造方法。本发明所述具有优秀的光电转换特性的染料敏化太阳能电池,其特征是,含有具有高多孔性和染料吸附量的金属氧化物层,该金属氧化物层含有金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成超细复合纤维后,对该超细复合纤维进行热压,再进行热处理形成的金属氧化物纳米粒子。



1. 一种具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,该太阳能电池包括:基板和由形成于该基板上的、吸附有染料的金属氧化物纳米粒子组成的金属氧化物层的半导体电极;与所述半导体电极间隔一定距离的对电极;及注入到所述半导体电极和对电极之间的电解质,所述金属氧化物纳米粒子是用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成超细复合纤维后,对该超细复合纤维进行热压,再进行热处理而成;其中所述金属氧化物层的密度为 $0.5 \sim 1.8$,所述染料的吸附量为每克所述金属氧化物纳米粒子吸附上述染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔。

2. 根据权利要求1所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述金属氧化物纳米粒子为单晶,并具有 $5 \sim 20\text{nm}$ 的直径及 $1 \sim 50$ 的长径比 (aspect ratio)。

3. 根据权利要求1所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述金属氧化物层的孔隙率 (porosity) 为 $65 \sim 90\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述金属氧化物层的厚度为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述金属氧化物纳米粒子为从由氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铌、氧化钨、氧化锆及其混合物构成的组合中选出的一种。

6. 根据权利要求5所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述金属氧化物纳米粒子为锐钛型氧化钛纳米粒子,半导体电极额外含有形成于金属氧化物层上的金红石型氧化钛层。

7. 根据权利要求1所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述基板和金属氧化物层之间还含有阻挡层 (blocking layer)。

8. 根据权利要求1所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,所述电解质为液体电解质、凝胶电解质或固体电解质。

9. 一种具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池的制造方法,其特征在于,包含准备半导体电极及对电极的阶段,和在所述两个电极之间注入电解质的阶段,所述半导体电极准备阶段,包含在基板上用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成混有上述金属氧化物的前体和高分子的超细复合纤维的工序,和对所述超细复合纤维进行热压,再进行热处理,从而从超细复合纤维中去除高分子,形成由金属氧化物纳米粒子构成的金属氧化物层的工序,以及给所述金属氧化物纳米粒子吸附染料的工序;所述金属氧化物层的密度为 $0.5 \sim 1.8$,染料的吸附量为每克金属氧化物纳米粒子吸附染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔。

10. 根据权利要求9所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述金属氧化物层的密度是通过

- 1) 调整所述混合溶液内金属氧化物前体和高分子的质量比,或
- 2) 调整所述混合溶液的粘度及纺丝的吐出速度之一,从而调整所述超细复合纤维的直

径,或

3) 调整热压率,或

4) 采用上述 1) 至 3) 中至少 2 种方法而得。

11. 根据权利要求 10 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述金属氧化物的前体与高分子的质量比为 0.1 ~ 20。

12. 根据权利要求 10 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述超细复合纤维的直径为 10 ~ 10,000nm。

13. 根据权利要求 10 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述热压是在上述高分子的玻璃化转变温度 (T_g) 以上熔融温度 (T_m) 以下的温度进行,热压率为 0.1 ~ 20 吨 /100cm²。

14. 根据权利要求 9 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述热处理是在 400 ~ 600℃进行。

15. 根据权利要求 9 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述金属氧化物的前体包含 Ti、Zn、Sn、Nb、W、Sr 或 Zr 离子,与高分子混合纺丝后,通过热处理可以形成氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铌、氧化钨、氧化锶或氧化锆。

16. 根据权利要求 9 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述高分子是从聚氨酯 (PU)、聚醚型聚氨酯、聚氨酯共聚物、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯酸甲酯 (PMA)、聚丙烯酸共聚物、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、聚醋酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇 (PVA)、聚糠醇 (PFFA)、聚苯乙烯 (PS)、聚苯乙烯共聚物、聚氧化乙烯 (PEO)、聚氧丙烯 (PPO)、聚环氧乙烷共聚物、聚氧丙烯共聚物、聚碳酸酯 (PC)、聚氯乙烯 (PVC)、聚己内酯 (PCL)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚偏氟乙烯 (PVdF)、聚偏氟乙烯共聚物及聚酰胺中选择的至少一种。

17. 根据权利要求 9 所述的具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池制造方法,其特征在于,所述纺丝可采用电纺丝 (electro-spinning)、熔喷 (melt-blown)、电喷 (electro-blown)、闪蒸纺丝 (flash spinning) 或静电熔喷 (electrostatic melt-blown) 法。

具有金属氧化物层的染料敏化太阳能电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过同时提高金属氧化物层的孔隙率和染料吸附量,提高光电转换特性的染料敏化太阳能电池及其制造方法。

[0002] 背景技术

[0003] 自瑞士的 Gratzel 研究小组首次发表染料敏化太阳能电池以来 (B. O' Regan, M. Gratzel, Nature 353, 737 (1991)), 相关研究开展得非常广泛。

[0004] Gratzel 等研制的染料敏化太阳能电池, 如图所示, 利用了由可吸收可见光生成电子-空穴对 (electron-hole pair) 的感光性染料和可传递光生电子的纳米晶氧化钛粒子组成的氧化物半导体电极。具体而言, 将染料中被可见光激发的电子传递给 n 型半导体——氧化钛粒子, 并通过液体电解质中的 I^-/I_3^- 的电化学氧化-还原反应将染料再生, 从而生成电流。

[0005] 此类染料敏化太阳能电池的生产成本, 有低于传统的单晶硅太阳能电池、非晶硅太阳能电池、化合物半导体太阳能电池的可能, 因此作为新一代太阳能电池, 它受到了广泛关注。

[0006] 但是, 目前染料敏化太阳能电池的光能转换效率低于上述硅太阳能电池或化合物半导体太阳能电池, 因此要做到实用化, 需要提高光能转换效率。

[0007] 其中一个方法是, 大幅提高金属氧化物层的光吸收效率, 从而获得高短路电流密度 (J_{sc})。为此, 需提高金属氧化物层的染料吸附量, 以高效吸收入射光, 而通常的染料敏化太阳能电池是通过形成多孔金属氧化物来增大其表面积。也即是说, 以钛醇盐为原料, 用水热合成法等制成的 10 ~ 50nm 大小的锐钛晶型氧化钛微粒分散到乙醇中, 再添加高分子或低聚物等有机粘结剂制成糊, 涂布到透明导电基板上后, 烧结形成多孔氧化钛层。形成此类多孔氧化钛层, 可采用辊涂法、气刀法、刮刀法、Wire-Bar 法、纺丝法、喷雾法等通用的薄膜形成方法 (日本专利公开 2006-286528)。

[0008] 此时, 如果氧化钛粒子在 10nm 以下, 虽然氧化钛粒子的比表面积会增大, 但粒子的结晶性会降低, 随之电荷传输效率降低。但是如果氧化钛粒子大, 比表面积会大幅减少, 随之染料吸附量降低, 染料敏化太阳能电池的光电转换效率骤减。因此为了高效吸收光, 多孔氧化钛层的氧化钛粒子的大小一般采用 10 ~ 20nm。

[0009] 此外, 如果通过降低多孔氧化钛层的密度来提高多孔性, 比表面积会增大, 染料吸附量随之增大, 但由于粒子间电阻增加, 电荷传输效率降低, 而如果增大氧化钛层的密度, 降低多孔性, 染料吸附量会减少。

[0010] 此外, 通常使用的传统的氧化钛纳米粒子, 因为构成纳米粒子的多晶的每个结晶小, 结晶面不规则, 电子传递能力降低, 不具备充分的传导性。

[0011] 因此, 要极大化具备由传统的氧化钛纳米粒子组成的氧化钛层的太阳能电池的光吸收, 从而大幅提高光电转换效率, 还有局限性。

发明内容

[0012] 本发明旨在解决这些传统技术中存在的问题,并提供:

[0013] (1) 显著提高单位质量金属氧化物纳米粒子的染料吸附量,使金属氧化物层具备高多孔性,做到既让液体电解质乃至凝胶或固体电解质非常容易渗透,又具备高度电子传递能力,从而具有高光电转换特性的染料敏化太阳能电池及其制造方法;

[0014] (2) 各种可调整金属氧化物层(以下或称"半导体层")的密度和染料吸附量的具体方法。

[0015] 本发明一种具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池,其特征在于,该太阳能电池包括:基板和由形成于该基板上的、吸附有染料的金属氧化物纳米粒子组成的金属氧化物层的半导体电极;与所述半导体电极间隔一定距离的对电极;及注入到所述半导体电极和对电极之间的电解质,所述金属氧化物纳米粒子是用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成超细复合纤维后,对该超细复合纤维进行热压,再进行热处理而成。

[0016] 本发明一种具有含通过纺丝制得的金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层的染料敏化太阳能电池的制造方法,其特征在于,包含准备半导体电极及对电极的阶段,和在所述两个电极之间注入电解质的阶段,所述半导体电极准备阶段,包含在基板上用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成混有上述金属氧化物的前体和高分子的超细复合纤维的工序,和对所述超细复合纤维进行热压,再进行热处理,从而从超细复合纤维中去除高分子,形成由金属氧化物纳米粒子构成的金属氧化物层的工序,以及给所述金属氧化物纳米粒子吸附染料的工序。

[0017] 单位体积所述金属氧化物层的金属氧化物纳米粒子的质量定义的金属氧化物层的密度为 $0.5 \sim 1.8$,染料的吸附量为每克金属氧化物纳米粒子吸附染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔。

[0018] 所述金属氧化物层的密度是通过

[0019] 1) 调整所述混合溶液内金属氧化物前体和高分子的质量比,或

[0020] 2) 调整所述混合溶液的粘度及纺丝的吐出速度之一,从而调整所述超细复合纤维的直径,或

[0021] 3) 调整热压率,或

[0022] 4) 采用上述 1) 至 3) 中至少 2 种方法而得。

[0023] 按照本发明,金属氧化物层将具备高染料吸附性和高电子传递特性,因此可显著提高光电转换效率。此外,由于金属氧化物层的气孔性高,即使用凝胶电解质或固体电解质代替液体电解质,光电转换效率也能保持使用液体电解质的染料敏化太阳能电池的 80% 以上。

[0024] 另有,使用掩膜来测量光电转换效率时,与未使用掩膜时相比,光电转换效率的减少在 20% 以内。而如果是传统的染料敏化太阳能电池,使用掩膜测量时,光电转换效率的减少在 20% 以上。

附图说明

[0025] 图 1 为传统的染料敏化太阳能电池的示意图;

[0026] 图 2 为根据本发明的一个实施例制成的染料敏化太阳能电池的示意图;

- [0027] 图 3 为本发明所使用电纺丝装置的示意图；
- [0028] 图 4 为测量本发明中配制的不同浓度染料溶液的 UV 吸光度后绘制的标准曲线；
- [0029] 图 5 为显示按照本发明的实施例 1-1 形成于透明导电基板上的各向异性氧化钛纳米粒子的典型形貌的扫描电镜照片；
- [0030] 图 6 为显示按照本发明的实施例 1-3 形成于透明导电基板上的各向异性氧化钛纳米粒子的典型形貌的扫描电镜照片；
- [0031] 图 7 为显示按照本发明的实施例 1-5 形成于透明导电基板上的各向异性氧化钛纳米粒子的典型形貌的扫描电镜照片；
- [0032] 图 8 为按照本发明的实施例 1-3 制成的各向异性氧化钛的 X 射线衍射曲线；
- [0033] 图 9 为按照本发明的实施例 1-3 制成的各向异性氧化钛的高分辨率透射电镜照片；
- [0034] 图 10 为按照本发明的实施例 4-3 制成的染料敏化太阳能电池在使用掩膜前后测得的电流 - 电压特性曲线图；
- [0035] 图 11 为显示按照本发明的实施例 5 制成的氧化钛的形貌的扫描电镜照片。

具体实施方式

- [0036] 本发明的目的可通过以下实施方式实现。
- [0037] 本发明提供一种染料敏化太阳能电池，其特征是，包含包含基板和由形成于该基板上的、吸附有染料的金属氧化物纳米粒子组成的金属氧化物层的半导体电极；与上述半导体电极间隔一定距离的对电极；及注入到上述半导体电极和对电极之间的电解质，上述金属氧化物纳米粒子是用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成超细复合纤维后，对该超细复合纤维进行热压，再进行热处理而成。
- [0038] 此外，本发明提供一种染料敏化太阳能电池的制造方法，其特征是，包含准备半导体电极及对电极的阶段和在上述两个电极之间注入电解质的阶段，上述半导体电极准备阶段，包含在基板上用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成混有上述金属氧化物的前体和高分子的超细复合纤维的工序和，对上述超细复合纤维进行热压，再进行热处理，从而从上述超细复合纤维中去除高分子，形成由金属氧化物纳米粒子构成的金属氧化物层的工序和，给上述金属氧化物纳米粒子吸附染料的工序。
- [0039] 在本发明中，可以单位体积上述金属氧化物层的上述金属氧化物纳米粒子的质量定义的上述金属氧化物层的密度为 $0.5 \sim 1.8$ ，上述染料的吸附量为每克 (gram) 上述金属氧化物纳米粒子吸附上述染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔 (mole)。
- [0040] 此时，上述金属氧化物层的密度是通过 1) 调整上述混合溶液内金属氧化物前体和高分子的质量比，或 2) 至少调整上述混合溶液的粘度及上述纺丝的吐出速度之一，从而调整上述超细复合纤维的直径，或 3) 调整上述热压率，或 4) 混合上述 1) 至 3) 中至少 2 种方法而得。
- [0041] 在本发明中，为了便于和传统技术比较，以氧化钛纳米粒子为例对金属氧化物纳米粒子进行了说明，但是本发明的内容，在使用氧化钛以外的氧化锌、氧化锡、氧化铌、氧化钨、氧化锆、氧化锑或其混合物等时，同样适用。
- [0042] 此外，在本发明中，获得超细复合纤维的方法采用了电纺丝 (electrospinning)

法,但是本发明的内容并不限于此,可采用利用电场用溶液纺丝的各种方法。例如,在本发明中,纺丝也可采用熔喷 (melt-blown)、电喷 (electro-blown)、闪蒸纺丝 (flash spinning)、静电熔喷 (electrostatic melt-blown) 等方法。

[0043] 下面,对本发明染料敏化太阳能电池作进一步说明。

[0044] 如图 2 所示的根据本发明的一个实施例制成的染料敏化太阳能电池,包含半导体电极 10、对电极 20 和注入到电极 10、电极 20 之间的电解质 30。

[0045] 负极一半导体电极 10 又称光电极,包含基板 11 和形成于该基板 11 上的、包含金属氧化物纳米粒子的金属氧化物层 13。上述金属氧化物纳米粒子上吸附有染料。

[0046] 上述基板 11 可采用透明导电基板,该透明导电基板可采取在透明玻璃基板或透明柔性 (flexible) 高分子基板上涂布导电薄膜的形态。在此,上述导电薄膜可采用 ITO (Indium Tin Oxide)、FTO (F-doped SnO_2) 或在 ITO 上涂布 AT0 (Antimony Tin Oxide) 或 FTO 的薄膜。

[0047] 上述金属氧化物层 13 包含金属氧化物纳米粒子,该金属氧化物纳米粒子是用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液纺丝形成超细复合纤维后,对该超细复合纤维进行热压,再进行热处理而成。吸附于此类金属氧化物纳米粒子上的染料宜为钌 (ruthenium) 类染料或香豆素 (coumarin) 类有机染料,但本发明的内容并不限于此。在本发明中,可以单位体积上述金属氧化物层 13 的上述金属氧化物纳米粒子的质量定义的上述金属氧化物层 13 的密度为 $0.5 \sim 1.8$, 上述染料的吸附量为每克 (gram) 上述金属氧化物纳米粒子吸附上述染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔 (mole)。此外,上述金属氧化物层 13 的孔隙率 (porosity) 宜为 $65 \sim 90\%$ 。上述金属氧化物纳米粒子宜为单晶,上述纳米粒子的直径宜为 $5 \sim 20\text{nm}$, 上述纳米粒子的长径比 (aspect ratio) 宜为 $1 \sim 50$ 。此外,上述金属氧化物层的厚度宜为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。关于该金属氧化物层 13,将在后面进行详述。

[0048] 上述基板 11 和金属氧化物层 13 之间还可包含阻挡层 (blocking layer) 12,该阻挡层 12 不仅可提高上述基板 11 与金属氧化物层 13 的接触性,还可保证从上述金属氧化物层 13 到基板 11 的电子传递的顺利进行,控制上述基板 11 的电子流失,从而起到提高能源转换效率的作用。

[0049] 此外,正极一对电极 20 具备基板 21 和涂布于该基板 21 上的铂金层 22。上述基板 21 可采用前述透明导电基板。上述铂金层 22 可用由碳粒子、导电高分子或其混合物组成的涂布层代替。

[0050] 此外,上述电解质 30 被注入到上述电极 10、电极 20 之间的空白空间以及上述半导体电极 10 的金属氧化物层 13 的气孔中。该电解质 30 可采用液体电解质、凝胶电解质或固体电解质。

[0051] 下面,对本发明染料敏化太阳能电池的制造方法作进一步说明。

[0052] 本发明染料敏化太阳能电池的制造方法,可分为准备半导体电极及对电极的阶段和组装这两个电极并在上述两个电极之间注入电解质的阶段,其中准备对电极的阶段和组装两个电极的阶段采用的是公告技术,因此下面只对本发明的特征—准备半导体电极的阶段进行说明。

[0053] 为了准备半导体电极,首先在基板上用金属氧化物的前体和高分子的混合溶液电纺丝形成混有上述金属氧化物的前体和高分子的超细复合纤维。

[0054] 本发明中使用的金属氧化物的前体,凡是包含 Ti、Zn、Sn、Nb、W、Sr 或 Zr 离子,而且与高分子混合电纺丝后,通过热处理可形成氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铌、氧化钨、氧化锆或氧化锆的均可。

[0055] 本发明中使用的高分子,可以从聚氨酯 (PU)、聚醚型聚氨酯、聚氨酯共聚物、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯酸甲酯 (PMA)、聚丙烯酸共聚物、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、聚醋酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇 (PVA)、聚糠醇 (PFFA)、聚苯乙烯 (PS)、聚苯乙烯共聚物、聚氧化乙烯 (PEO)、聚氧丙烯 (PPO)、聚环氧乙烷共聚物、聚氧丙烯共聚物、聚碳酸酯 (PC)、聚氯乙烯 (PVC)、聚己内酯 (PCL)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚偏氟乙烯 (PVdF)、聚偏氟乙烯共聚物及聚酰胺聚偏氟乙烯共聚物及聚酰胺中选择的至少一种。

[0056] 金属氧化物的前体与上述高分子的质量比 (金属氧化物前体 / 高分子) 宜为 0.1 ~ 20, 上述超细复合纤维的直径宜为 10 ~ 10,000nm。

[0057] 之后,对上述超细复合纤维进行热压,再进行热处理,从而从上述超细复合纤维中去除高分子,形成由金属氧化物纳米粒子构成的金属氧化物层。

[0058] 上述热压宜在上述高分子的玻璃化转变温度 (T_g) 以上熔融温度 (T_m) 以下的温度进行,热压率宜为每 100cm² 0.1 ~ 20 吨。经过这种热压,上述超细复合纤维中的高分子部分或全部熔融,组成上述超细复合纤维的微小纤维素被粉碎,比表面积增大,这些被粉碎的纤维素与基板的粘结性提高。

[0059] 此外,上述热处理宜在 400 ~ 600℃ 的温度进行。在进行该热处理之前,通过热压去除熔融的高分子,得到由金属氧化物纳米粒子组成的金属氧化物层。

[0060] 如上获得的金属氧化物纳米粒子宜为单晶,上述纳米粒子的直径宜为 5 ~ 20nm, 上述纳米粒子的长径比 (aspect ratio) 宜为 1 ~ 50。此外,上述金属氧化物层的孔隙率 (porosity) 宜为 65 ~ 90%, 上述金属氧化物层的厚度宜为 5 ~ 20 μm。在本发明中,上述金属氧化物层的密度为 0.5 ~ 1.8。

[0061] 之后,将染料吸附到上述金属氧化物纳米粒子上。

[0062] 此时,染料的吸附量为每克 (gram) 上述金属氧化物纳米粒子吸附上述染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔 (mole)。

[0063] 下面,为了更进一步说明本发明,以上述金属氧化物层为氧化钛层的染料敏化太阳能电池为例进行说明。

[0064] 将溶有高分子的氧化钛前体溶液直接电纺丝到染料敏化太阳能电池用透明导电基板上,形成高分子 / 氧化钛超细复合纤维后,将涂布有该超细复合纤维的基板,在高分子的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔融温度 (T_m) 之间的温度下以规定的压力压缩后,再在 400 ~ 600℃ 的温度下烧结规定时间去除高分子,即可在透明导电基板上形成由各向异性氧化钛纳米粒子组成的非常坚固的多孔氧化钛层。

[0065] 如上获得的氧化钛纳米粒子的直径约为 5 ~ 20nm, 长度在 20nm 以上,具有长 / 径比 (aspect ratio) 在 1 ~ 50 范围内的各向异性形态 (见图 9)。其结晶类型为锐钛型,由单晶组成,其结晶面非常规则且直接外露。

[0066] 通常用于染料敏化太阳能电池的吸附染料的氧化钛层的传统的氧化钛纳米粒子,因为构成纳米粒子的多晶的每个结晶小,结晶面不规则,电子传递能力降低,不具备充分的

传导性。此外,如果通过降低多孔氧化钛层的密度来提高多孔性,比表面积会增大,染料吸附量随之增大,但由于粒子间电阻增加,电荷传输效率降低,而如果增大氧化钛层的密度,降低多孔性,染料吸附量会减少。此时,如果氧化钛粒子在 10nm 以下,虽然氧化钛粒子的比表面积会增大,但粒子的结晶性会降低,随之电荷传输效率降低。但是如果氧化钛粒子大,比表面积会大幅减少,随之染料吸附量降低,染料敏化太阳能电池的光电转换效率骤减。因此为了高效吸收光,多孔氧化钛层的氧化钛粒子的大小一般采用 10 ~ 20nm。

[0067] 但是,按照本发明制成的各向异性氧化钛纳米粒子为锐钛型单晶,因此其电子传递能力和染料吸附量远远优于传统的氧化钛纳米粒子。

[0068] 在本发明中,由上述各向异性氧化钛纳米粒子构成的具有高光电转换效率的氧化钛层,是通过控制该氧化钛层的密度及孔隙率 (apparent porosity) 完成的。在本发明中,上述氧化钛层的密度为 0.5 ~ 1.8,宜为 0.8 ~ 1.5。此外,上述氧化钛层的孔隙率为 65 ~ 90%,宜为 65 ~ 80%。与此同时,上述氧化钛层的特征是,通过 UV 吸光度分析决定的染料吸附量为每克 (gram) 上述氧化钛纳米粒子吸附上述染料 $6 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔 (mole),宜吸附 $6 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ 摩尔的染料。

[0069] 按照本发明制成的各向异性氧化钛纳米粒子层 (也就是氧化钛层),与传统的氧化钛纳米粒子层相比,在相同的氧化钛密度或相同的孔隙率下,可至少多吸附 1.5 倍到 2.5 倍的染料。这源于按照本发明制成的各向异性氧化钛纳米粒子具有结晶面规则地外露到表面的单晶的特性。

[0070] 此外,按照本发明制成的各向异性氧化钛纳米粒子层,与具有相同的染料吸附量的传统的氧化钛纳米粒子层相比,尽管氧化钛层的密度低得多,孔隙率高得多,光电转换效率却更加出色。这源于各向异性氧化钛纳米粒子具有单晶的电子传递能力高的特性。

[0071] 此外,按照本发明制成的各向异性氧化钛纳米粒子层,因具有高染料吸附性及高电子传递特性、高气孔性,即使用凝胶电解质或固体电解质代替液体电解质,光电转换效率也能保持在使用液体电解质的染料敏化太阳能电池的 80% 以上。而利用传统的氧化钛纳米粒子制成的氧化钛层的染料敏化太阳能电池,如果使用凝胶或固体电解质,光电转换效率只能达到使用液体电解质的染料敏化太阳能电池的 70% 水平。

[0072] 此外,按照本发明制成的具有各向异性氧化钛纳米粒子层的染料敏化太阳能电池,在使用掩膜来测量光电转换效率时,与未使用掩膜时相比,光电转换效率的减少在 20% 以内。而如果是传统的染料敏化太阳能电池,使用掩膜测量时,光电转换效率的减少在 20% 以上。

[0073] 在本发明中,上述由各向异性氧化钛纳米粒子构成的、具有高光电转换效率的氧化钛层的密度及孔隙率的控制可通过多种方法实现。

[0074] 第一,可通过调整用于电纺丝的电纺丝溶液内的氧化钛前体 (例如,钛醇盐) 与高分子含量比的方法来控制氧化钛层的密度和孔隙率。高分子的含量比高,氧化钛层的密度会降低,孔隙率增加。反过来,如果高分子的含量比低,氧化钛层的密度会增加,孔隙率降低。因此,在本发明中钛醇盐 / 高分子的质量比为 0.1 ~ 20,宜为 0.5 ~ 10。

[0075] 第二,通过电纺丝制成的高分子 / 氧化钛超细复合纤维的直径对氧化钛层的密度和孔隙率有很大影响。也就是说,高分子 / 氧化钛超细复合纤维的直径越小,通过电纺丝堆积于透明导电基板上的超细复合纤维层的密度越大。这是因为纤维直径越小,超细复合纤

维层的气孔越小。由此,该超细复合纤维层在规定温度下热压后烧结而成的各向异性氧化钛层的密度会增加,孔隙率会减少。

[0076] 此类超细复合纤维的直径取决于电纺丝溶液的粘度(也就是高分子含量)和电纺丝的吐出速度等电纺丝工艺变量。在本发明中,为了控制各向异性氧化钛纳米粒子层的密度和孔隙率,对电纺丝的吐出速度进行了控制。在本发明中,吐出速度为每个纺丝喷嘴为 $1 \sim 500 \mu\text{l}/\text{分钟}$,宜为 $10 \sim 200 \mu\text{l}/\text{分钟}$ 。如果吐出速度低于 $1 \mu\text{l}/\text{分钟}$,生产率过低,如果超过 $500 \mu\text{l}/\text{分钟}$ 纤维的直径过粗,难以控制孔隙率。而在 $100 \sim 200 \mu\text{l}/\text{分钟}$ 的吐出速度下制成的纤维,虽然直径在 $1 \mu\text{m}$ 以上,但热压后烧结而成的氧化钛层的光转换效率减少却微弱。这是因为吐出速度对烧结后纤维内的各向异性纳米粒子的大小没有影响。因此,在本发明中通过电纺丝制成的高分子/氧化钛超细复合纤维的直径为 $10 \sim 10000\text{nm}$,宜为 $50 \sim 2000\text{nm}$ 。

[0077] 第三,对氧化钛层的密度及孔隙率的控制,可通过在烧结电纺丝制成的高分子/氧化钛超细复合纤维层之前,调整在规定温度下热压时的压率来实现。在本发明中,压率为每 100cm^2 $0.1 \sim 20$ 吨,宜为 $0.1 \sim 10$ 吨。

[0078] 此外,也可通过混合使用前述方法来控制氧化钛层的密度和孔隙率。

[0079] 另外,为了增加短路电流密度(J_{sc}),也可通过在吸附有染料的锐钛型氧化钛纳米粒子层表面额外吸附 TiCl_4 后烧结来涂布金红石型氧化钛层。

[0080] 下面,根据本发明的一个实施例来说明具备通过电纺丝制成的氧化钛层的染料敏化太阳能电池的制造方法。

[0081] 为了制造负极—金属氧化物半导体电极,首先制造用于电纺丝的纺丝溶液。

[0082] 为此,将对氧化钛有出色亲和力的聚醋酸乙烯酯溶解到二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃、甲苯或其混合溶剂中,制备粘度适合电纺丝的 $5 \sim 20$ 质量%的高分子溶液。聚醋酸乙烯酯使用重均分子量为 $100,000 \sim 1,000,000\text{g/mol}$ 的。可用聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚氧乙烯等来代替聚醋酸乙烯酯制备高分子溶液。但是,本发明的内容不限于此,只要是烧结后不残留碳成分,并且玻璃化转变温度(T_g)尽可能在 150°C 以下的高分子,就没有特殊限制。然后,将钛酸异丙酯(titanium isopropoxide)加入到上述高分子溶液中,加入量为聚醋酸乙烯酯高分子溶液的 $5 \sim 25$ 质量%,并加入乙酸作为催化剂,加入量为钛酸异丙酯用量的 $20 \sim 60$ 质量%,然后在常温下反应 $1 \sim 5$ 小时。

[0083] 之后,利用如图 3 所示的电纺丝装置,用上述纺丝溶液在透明导电基板上电纺丝形成超细复合纤维。

[0084] 根据图 3,电纺丝装置由连接到可定量投入上述纺丝溶液的定量泵的纺丝喷嘴、高压发生器、用来通过纺丝形成复合纤维层的透明导电基板等组成。将接地的透明导电基板,具体而言是涂布有 ITO 或 FTO、导电率为 $5 \sim 30 \Omega$ 的透明导电基板作为负极,将连接到可调整每小时吐出量的泵的纺丝喷嘴作为正极。接通 $10 \sim 30\text{KV}$ 的电压,将纺丝溶液的吐出速度调整为 $1 \sim 500 \mu\text{l}/\text{分钟}$,从而制成具有各种厚度的超细高分子/氧化钛复合纤维。

[0085] 之后,对上述超细复合纤维进行热压,再进行热处理,获得去除上述高分子的氧化钛层。

[0086] 具体而言,将如上获得的堆积有超细高分子/氧化钛复合纤维层的透明导电基板,在高分子的玻璃化转变温度(T_g)以上熔融温度(T_m)以下的温度施加规定的压力,从

而预处理成 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的厚度后,将上述经过预处理的透明导电基板在空气中于 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的温度下预处理比如 30 分钟,从而通过热分解彻底去除残留高分子,将氧化钛的结晶结构转换为锐钛型。

[0087] 之后,将染料吸附到如上制成得到氧化钛层上。

[0088] 将如上制成的具有各向异性氧化钛纳米粒子层的透明导电基板在溶有钌类染料分子(例如, $3 \times 10^{-4}\text{M}$ 浓度的 N719 染料)的乙醇溶液中含浸 12 小时以上,以吸附染料,然后用乙醇洗涤并干燥,从而完成吸附有染料的半导体电极的制备。

[0089] 之后,为了制造正极一对电极,在涂布有 ITO 或 FTO 的透明导电玻璃基板上涂布铂金层。该铂金层可用由碳粒子、导电高分子或其混合物组成的涂布层代替。

[0090] 之后,组装正极一对电极和负极一半导体电极。组装两个电极时,让正极和负极的导电表面朝里。也就是说,让上述铂金层和上述氧化钛层相对。此时,在正极和负极之间放置约 $20 \mu\text{m}$ 厚的热可塑性沙林离子化树脂(Surlyn, Du Pont 公司产品)材质间隔条后,在 120°C 让两个电极黏附。

[0091] 之后,在上述两个电极之间的空间内注入液体电解质或聚合物凝胶电解质。例如,液体电解质可采用由 0.6M 己基二甲基咪唑碘盐、 0.1M 硫氰酸胍、 0.03M 碘、四级丁基嘧啶、乙腈/戊腈混合液组成的液体电解质。聚合物凝胶电解质可采用含有由聚偏氟乙烯-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride)-co-poly(hexafluoropropylene))、聚丙烯腈(poly(acrylonitrile))、聚环氧乙烷(poly(ethylene oxide))及聚丙烯酸酯(poly(alkylacrylate))构成的组合中的一种以上高分子的聚合物凝胶电解质。上述聚合物凝胶电解质中的上述一种以上高分子含量,宜为碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯混合溶剂总质量的 $5 \sim 20$ 质量%。

[0092] 下面,通过实施例来具体说明本发明。但是,这些实施例只是用来更清楚地理解本发明,并非限定本发明的范围,本发明的范围取决于前述权利要求书的技术思想。

[0093] [决定染料吸附量]

[0094] 染料吸附量是根据 J. Solid State Chemistry 178 (2005) 1044 及 J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 8981 决定的。

[0095] 首先,测量溶有规定浓度染料的溶液的 UV 吸光度,从而决定染料的浓度和吸光度之间的标准曲线后,决定试样的 UV 吸光度,然后利用上述标准曲线,决定试样的染料吸附量。

[0096] 1. 绘制标准曲线

[0097] 首先,准备 0.1N NaOH 水溶液和溶于乙醇的 0.2mM 钌类染料(N3 染料 [Ru535] 或 N719 染料 [Ru535-bis TBA]) 溶液,然后将 0.2mM 钌类染料溶液加入到 0.1N NaOH 水溶液中,制备不同染料浓度的溶液,然后测这些溶液的 UV 吸光度。

[0098] 用从上述不同浓度染料溶液的组成中仅去除染料的 0.1N NaOH 水溶液和乙醇溶液决定空白组后,绘制标准曲线。用此方法绘制的标准曲线见图 4。

[0099] 2. 决定试样的染料吸附量

[0100] 将在透明导电基板上形成氧化钛层而成的电极含浸到染料溶液中吸附染料后,切割成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 大小,作为试样。用剃须刀从透明导电基板上刮下来吸附有染料的氧化钛,测质量后,将其浸渍到 0.1N NaOH 水溶液中。经过规定的脱附时间后,用 UV 分光光度计

(Hewlett-Packard8453UV/vis spectrophotometer) 测在 $\lambda_{\max} = 498\text{nm}$ 下的吸光度后,利用标准曲线,决定该溶液的染料浓度,由此决定单位质量 TiO_2 的染料吸附量。

[0101] [决定氧化钛层的密度]

[0102] 用单位体积氧化钛层的氧化钛纳米粒子的质量决定氧化钛层的密度。

[0103] [决定氧化钛层的孔隙率 (apparent porosity)]

[0104] 根据如下公式决定形成于透明导电基板上的氧化钛层的孔隙率。用表面轮廓仪 (surface profiler) (TENCOR. P-10) 测量氧化钛层的厚度。

[0105] 孔隙率 (%) = $[(V - V_{\text{TiO}_2}) / V] \times 100\%$

[0106] 在此, V 是氧化钛层的总体积 (厚度 \times 面积), V_{TiO_2} 是用氧化钛结晶的密度和氧化钛层中含有的氧化钛的质量决定的氧化钛体积。

[0107] 使用场发射扫描电镜 (FE-SEM, HITACHIS-4100) 和高分辨率透射电镜 (HR-TEM, JEOLJEM-2000EXII) 获得试样的形貌 (morphology)。用吸附液氮的 BET 法 (Sorptomatic1990) 决定试样的比表面积。

[0108] [染料敏化太阳能电池的制造]

[0109] 将染料吸附到形成于透明导电基板上的氧化钛层上。具体而言,将具有氧化钛层的透明导电基板在溶有 $3 \times 10^{-4}\text{M}$ 浓度钌类染料 (N719) 的乙醇溶液中含浸 12 小时以上,以吸附染料,然后用乙醇洗涤几次并干燥,制成半导体电极。

[0110] 接着,在涂布有 FTO 的透明导电玻璃基板上涂布铂金层,制成对电极。

[0111] 然后,在上述半导体电极和对电极之间放置约 $20\mu\text{m}$ 厚的间隔条后,在 120°C 下略微施加压力,让两个电极黏附,再向两个电极之间的空间注入碘类液体电解质,封装,制成染料敏化太阳能电池。此时,使用的液体电解质由 0.6M 己基二甲基咪唑碘盐、0.1M 硫氰酸胍、0.03M 碘、四级丁基嘧啶、乙腈 / 戊腈混合液组成。

[0112] [染料敏化太阳能电池的光电特性评价]

[0113] 用 Keithley2400source measure unit 进行光电特性评价。光源使用 Class ASolar Simulator Xe lamp (Yamashita Denso, 1000W), 用安装 KG-5filter (Fraunhofer Institute, Germany) 的 Si reference solar cell 将光强度调整到 AM-1.5 水平,所有试样在 global AM1.5, 光强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的条件下测量。

[0114] [比较例 1]

[0115] 用流延法在透明导电基板上涂布含有 12% 纳米结晶的 Solaronix TiO_2 糊 (Ti-Nanoxide D, Solaronix) 制成糊薄膜后,在 500°C 烧结形成 $7\mu\text{m}$ (比较例 1-1) 及 $12.2\mu\text{m}$ (比较例 1-2) 厚度的氧化钛层。该氧化钛层的孔隙率及染料吸附量见表 1。

[0116] 【表 1】

[0117]

比较	氧化钛层						吸附染料的总量 (1×10^{-8} 摩尔)	吸附染料的量	
	厚度 (μm)	面积 (cm^2)	孔隙率 (%)	比表面积 (m^2/g)	密度	TiO_2 含量 (10^{-3}g)		1×10^{-8} 摩尔/ cm^2 (电池)	1×10^{-5} 摩尔/g TiO_2
1-1	7	1	57	65	1.83	1.28	6.75	6.75	5.27
1-2	12.2	0.8	65	65	1.49	1.82	9.51	11.89	5.23
2	12.2	0.8	52	51	1.64	2.00	11.23	14.03	5.62

[0118] 用具有上述比较例 1-2 的氧化钛层的基板制成的染料敏化太阳能电池的光电流密度 (J_{sc}) 为 $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、电压 (V_{oc}) 为 0.75V 、填充因子 (fill factor, ff) 为 0.66、光电转换效率 (η) 为 6.9%。

[0119] [比较例 2]

[0120] 将具有上述比较例 1 中制成的厚度为 $12.2\mu\text{m}$ 的氧化钛层的基板, 浸渍到 0.05M TiCl_4 水溶液后密闭, 然后在 40°C 反应 4 小时, 再用去离子水清洗, 干燥, 然后在 500°C 烧结 30 分钟, 形成氧化钛层。该氧化钛层的孔隙率及染料吸附量, 见上表 1。

[0121] 用具备该氧化钛层的基板制成的染料敏化太阳能电池的光电流密度 (J_{sc}) 为 $16.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 、电压 (V_{oc}) 为 0.74V 、填充因子 (fill factor, ff) 为 0.63、光电转换效率 (η) 为 8.0%。

[0122] [实施例 1]

[0123] 在常温下, 将 60g 钛酸异丙酯缓缓添加到将 20g 聚醋酸乙烯酯 (PVAc, Mw500, 000, Aldrich 公司产品) 溶于 350ml 二甲基甲酰胺制成的高分子溶液中。此时, 由于溶剂中的水分, 反应开始并变成悬液。接着, 缓缓滴入 24g 乙酸作为反应催化剂。此时, 随着反应的进行, 悬液变成透明溶液。将制成的纺丝溶液在制成后 24 小时以内电纺丝 (electrospinning) 成氧化钛纤维。

[0124] 电纺丝利用了如图 3 所示的电纺丝装置, 将涂布有 FTO 的透明导电基板 ($10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 大小) 作为 grounded receiver, 将连接到可调整吐出速度的泵的的金属针作为正极, 在两个电极之间接通 15KV 的电压。将纺丝液的吐出速度调整为 $10\mu\text{l}/\text{分钟}$ 、 $20\mu\text{l}/\text{分钟}$ 、 $30\mu\text{l}/\text{分钟}$ 、 $50\mu\text{l}/\text{分钟}$ 、 $100\mu\text{l}/\text{分钟}$ 及 $200\mu\text{l}/\text{分钟}$ 并电纺丝到总吐出量为 $5,000\mu\text{l}$, 从而在涂布有 FTO 的透明导电基板上形成 PVAc/ TiO_2 复合纤维层。不同吐出速度下的 PVAc/ TiO_2 复合纤维层的纤维平均直径, 见下表 2。

[0125] 【表 2】

[0126]

	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4	实施例 1-5	实施例 1-6
吐出速度	10	20	30	50	100	200
纤维平均直径	185	250	320	410	1200	2100

[0127] 将通过电纺丝堆积于透明导电基板上的上述 PVAc/ TiO_2 复合纤维层, 在 120°C 下以约 1.5 吨的压力加压 10 分钟后, 在 500°C 烧结 30 分钟, 从而在去除高分子的同时形成锐钛型氧化钛纳米粒子层。如上制成的形成于透明导电基板上的氧化钛纳米粒子的典型形貌, 见图 5 至图 7 (分别对应实施例 1-1、1-3、1-5)。图 8 为按照实施例 1-3 制成的氧化钛的

XRD, 图 9 为按照实施例 1-3 制成的氧化钛纳米粒子的 HR-TEM 照片, 表明该氧化钛纳米粒子是由锐钛型氧化钛单晶构成的。该氧化钛层的孔隙率及染料吸附量, 见下表 3。

[0128] 【表 3】

[0129]

实施例	氧化钛层						吸附染料的总量 (1×10^{-8} 摩尔)	吸附染料的量 (1×10^{-5} 摩尔/ g TiO_2)
	厚度 (μm)	面积 (cm^2)	孔隙率 (%)	比表面积 (m^2/g)	密度	TiO_2 含量 (10^{-3}g)		
1-1	8.4	1.0	68	121	1.38	1.16	9.19	7.92
1-2	10.2	1.0	73	125	1.15	1.17	12.9	11.0
1-3	12.0	1.0	78	128	0.93	1.12	12.2	10.9
1-4	12.4	1.0	78	123	0.95	1.18	10.9	9.24
1-5	13.5	1.0	80	122	0.87	1.17	10.9	9.32
1-6	14.3	1.0	81	126	0.80	1.15	10.6	9.22

[0130] 用具备该氧化钛层的基板制成的染料敏化太阳能电池的光电流密度 (J_{sc})、电压 (V_{oc})、填充因子 (fillfactor, ff) 及光电转换效率 (η), 见下表 4。

[0131] 【表 4】

[0132]

实施例	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	ff	光电转换效率 (η) (%)
实施例 1-1	13.4	0.73	0.72	7.1
实施例 1-2	16.1	0.71	0.70	8.1
实施例 1-3	15.5	0.71	0.71	7.8
实施例 1-4	14.3	0.72	0.71	7.3
实施例 1-5	13.9	0.70	0.70	7.2
实施例 1-6	13.8	0.70	0.70	7.8

[0133] [实施例 2]

[0134] 用 20g 聚醋酸乙烯酯 (PVAc, Mw500, 000, Aldrich 公司产品)、60g 钛酸异丙酯、24g 乙酸、350ml 二甲基甲酰胺, 按照与实施例 1 相同的方法制成纺丝溶液后, 以 20 μ l/ 分钟的吐出速度将纺丝溶液电纺丝到涂布有 FTO 的透明导电基板 (10cm \times 10cm 大小) 上, 并使总吐出量分别达到 5000 μ l、6000 μ l、7000 μ l、9000 μ l 及 10000 μ l, 从而制成具有不同厚度 PVAc/TiO₂ 复合纤维层的基板。然后将它们按照与实施例 1 相同的方法, 在 120 $^{\circ}$ C 下以约 1.5

吨的压力加压 10 分钟,从而将最终厚度调整为 $14\ \mu\text{m}$,然后在 500°C 烧结 30 分钟,从而在去除高分子的同时形成锐钛型氧化钛纳米粒子层。它们的氧化钛层的孔隙率及染料吸附量,见下表 5。

[0135] 【表 5】

[0136]

实施例	氧化钛层						吸附染料 的总量 (1×10^{-8} 摩尔)	吸附染料的量 (1×10^{-5} 摩尔/gTi O ₂)
	厚度 (μm)	面积 (cm^2)	孔隙率 (%)	比表面积 (m^2/g)	密度	TiO ₂ 含量 (10^{-3}g)		
2-1/5000	14.	1.0	80.5	123	0.8	1.16	10.6	9.14
2-2/6000	14.	1.0	76.9	116	0.9	1.39	12.9	9.28
2-3/7000	14.	1.0	72.3	113	1.1	1.65	14.9	9.03
2-4/9000	14.	1.0	65.1	120	1.4	2.11	18.2	8.63
2-5/10000	14.	1.0	62.2	117	1.6	2.30	19.0	8.26

[0137] 用具备该氧化钛层的基板制成的染料敏化太阳能电池的光电流密度 (J_{sc})、电压 (V_{oc})、填充因子 (fill factor, ff) 及光电转换效率 (η),见下表 6。

[0138] 【表 6】

[0139]

实施例	J_{sc} (mA/ cm^2)	V_{oc} (V)	ff	光电转换效率 (η) (%)
实施例 2-1	14.55	0.77	0.71	7.96
实施例 2-2	16.21	0.75	0.71	8.60
实施例 2-3	16.53	0.75	0.70	8.71
实施例 2-4	17.20	0.71	0.68	8.30
实施例 2-5	16.92	0.68	0.67	7.38

[0140] [实施例 3]

[0141] 用 20g 聚醋酸乙烯酯 (PVAc, Mw500,000, Aldrich 公司产品)、60g 钛酸异丙酯、24g 乙酸、350ml 二甲基甲酰胺,按照与实施例 1 相同的方法制成纺丝溶液后,以 $20\ \mu\text{l}/\text{分钟}$ 的吐出速度将纺丝溶液电纺丝到涂布有 FTO 的透明导电基板 ($10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 大小)上,形成 PVAc/TiO₂ 复合纤维层。然后将它们按照与实施例 1 相同的方法,在 120°C 下以约 1.5 吨的压力加压后,在 500°C 烧结 30 分钟,从而在去除高分子的同时形成具有不同厚度的锐钛型氧化钛纳米粒子层。它们的氧化钛层的孔隙率及染料吸附量,见下表 7。

[0142] [实施例 4]

[0143] 将具有上述比较例 3 中制成的氧化钛层的基板,按照与比较例 2 相同的方法浸渍到 0.05M TiCl_4 水溶液后密闭,然后在 40°C 反应 4 小时,再用去离子水清洗,干燥,然后在 500°C 烧结 30 分钟,形成氧化钛层。该氧化钛层的孔隙率及染料吸附量,见下表 8。

[0144] 【表 7】

[0145]

实施例	氧化钛层						吸附染料 的总量 (1×10^{-8} 摩尔)	吸附染料 的量 (1×10^{-5} 摩尔/g TiO_2)
	厚度 (μm)	面积 (cm^2)	孔隙率 (%)	比表面积 (m^2/g)	密度	TiO_2 含量 (10^{-3}g)		
3-1	10	1.	73	119	1.	1.16	12.9	10.9
3-2	12	1.	73	124	1.	1.38	15.2	11.0
3-3	14	1.	73	128	1.	1.65	17.6	10.7
3-4	15	1.	74	127	1.	1.66	18.0	10.8
3-5	18	1.	72	125	1.	2.13	23.1	10.8
4-1	10	1.	70	68	1.	1.30	15.7	12.0
4-2	12	1.	70	70	1.	1.54	18.5	12.0
4-3	14	1.	69	75	1.	1.89	23.1	12.2
4-4	15	1.	67	72	1.	2.11	25.9	12.3
4-5	18	1.	69	64	1.	2.42	29.8	12.3

[0146] 用具备该氧化钛层的基板制成的染料敏化太阳能电池的光电流密度 (J_{sc})、电压 (V_{oc})、填充因子 (fill factor, ff) 及光电转换效率 (η), 见下表 8。此外, 表 8 同时列出了测量光电转换效率时, 使用掩膜后测得的结果, 可以看到按照本发明制成的染料敏化太阳能电池, 即使在使用掩膜后, 光电转换率的减少也在 20% 以内。图 10 为按照实施例 4-3 制成的染料敏化太阳能电池在使用掩膜前后测得的电流 - 电压特性曲线图。

[0147] 【表 8】

[0148]

实施例	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff	光电转换效率(η)(%)
实施例 3-1	15.9	0.74	0.73	8.59
实施例 3-4	15.4	0.83	0.76	9.68
实施例 4-1	18.35	0.75	0.65	9.16
实施例 4-2	20.01	0.75	0.66	10.26
实施例 4-2*	17.45	0.77	0.67	9.06
实施例 4-3	20.10	0.78	0.67	10.50
实施例 4-3*	17.47	0.78	0.68	9.31
实施例 4-4	17.4	0.84	0.68	9.93
实施例 4-5	16.50	0.78	0.73	9.33
实施例 4-5*	14.11	0.77	0.74	8.11
* measurement after masking				

[0149] [实施例 5]

[0150] 在通过电纺丝形成氧化钛层之前, 先在透明导电基板上引入阻挡层 (阻挡层; blocking layer)。将 2M titanium bis(ethylacetoacetato)diisopropoxide ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{Ti}$, Aldrich, 99.9%) 的丁醇溶液以 200rpm 在透明导电基板 ($10\text{cm} \times 10\text{cm}$) 上旋转涂布 (Spin-3000D, PTL Korea) 60 秒后, 在 450°C 烧结 30 分钟, 从而形成高密度的阻挡层。在该阻挡层上, 用与实施例 3-3 相同的方法形成氧化钛层, 从而制成氧化钛基板。利用该基板制成的染料敏化太阳能电池显示的光电流密度 (J_{sc}) 为 16.21, 电压 (V_{oc}) 为 0.79, 填充因子 (fill factor, ff) 为 0.77, 光电转换效率 (η) 为 9.86。

[0151] [实施例 6]

[0152] 按照上述实施例 3-3 及实施例 5 中的方法制成氧化钛基板后, 用相同方法制成染

料敏化太阳能电池,其中除了以聚合物凝胶电解质代替液体电解质以外其他相同。此时,使用的聚合物凝胶电解质是将 0.125g 聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (Kynar2801)、0.13g1-己基-2,3-二甲基咪唑碘盐 (Im)、0.008g 碘在 80℃溶于 0.75g 碳酸丙烯酯和 0.5g 碳酸乙烯酯的混合溶剂而成的。用此方法制成的染料敏化太阳能电池显示的光电流密度 (J_{sc}) 为 15.54、电压 (V_{oc}) 为 0.78、填充因子 (fill factor, ff) 为 0.73 及光电转换效率 (η) 为 8.85。其光电转换效率为实施例 5 中使用液体电解质的染料敏化太阳能电池的 89.8%,与使用液体电解质相比,使用凝胶电解质时光电转换效率的减少很少。

[0153] [实施例 7]

[0154] 将 7.5g 聚乙烯吡咯烷酮 (分子量 1,300,000) 溶于 140g 乙醇后,添加 15g 钛酸丙酯,并加入 15g 乙酸作为反应催化剂,进行钛酸正丙酯的溶胶化反应后,用与实施例 1 相同的方法进行电纺丝。此时,以 10 μ l/分钟的吐出速度将共 5000 μ l 电纺丝到透明导电基板上,形成 TiO_2 超细复合纤维层。然后将其按照与实施例 1 相同的方法,在 150℃下以约 0.2 吨的压力加压后,在 500℃烧结 30 分钟,从而在去除高分子的同时制成具有厚 4.5 μ m 的锐钛型氧化钛纳米粒子层的氧化钛基板。图 11 为实施例 7 中制成的氧化钛。

[0155] 将具有上述比较例 5 中制成的氧化钛层的基板,按照与比较例 2 相同的方法浸渍到 0.05M $TiCl_4$ 水溶液后密闭,然后在 40℃反应 4 小时,再用去离子水清洗,干燥,然后在 500℃烧结 30 分钟,形成氧化钛层。光电流密度 (J_{sc})、电压 (V_{oc})、填充因子 (fill factor, ff) 及光电转换效率 (η),见下表 9。

[0156] 【表 9】

[0157]

实施例	$J_{sc} (mA/cm^2)$	$V_{oc} (V)$	ff	光电转换效率 (η) (%)
5-1	8.87	0.73	0.71	4.56
5-2($TiCl_4$)5-2	11.71	0.73	0.66	5.64

[0158] 以上以有图示的例为主对本发明中进行了说明,但这只是示例而已,只要是本发明所属技术领域的普通技术人员,都有能力进行各种变形及其他同等的实施例。

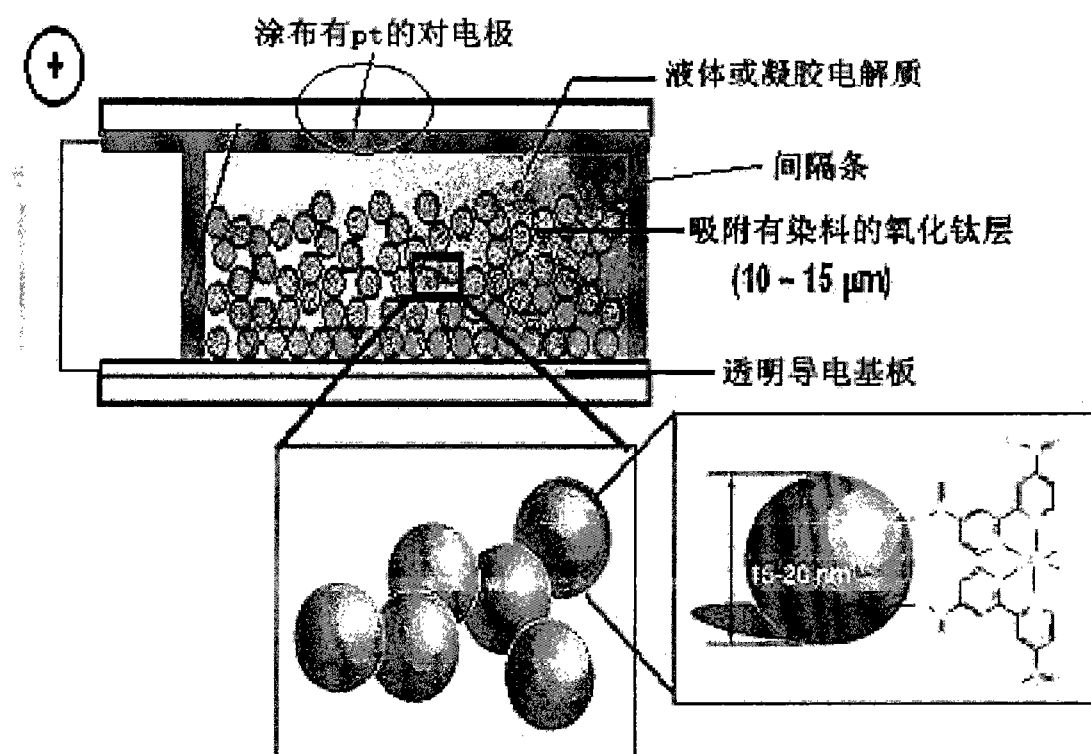


图 1

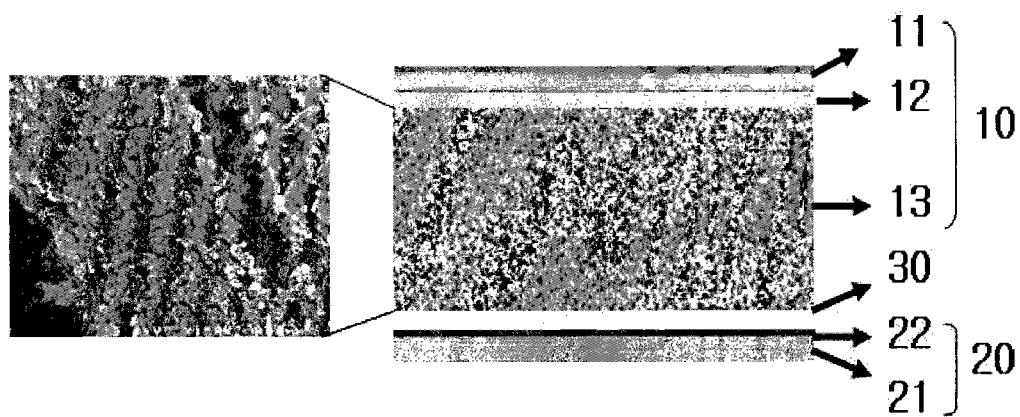


图 2

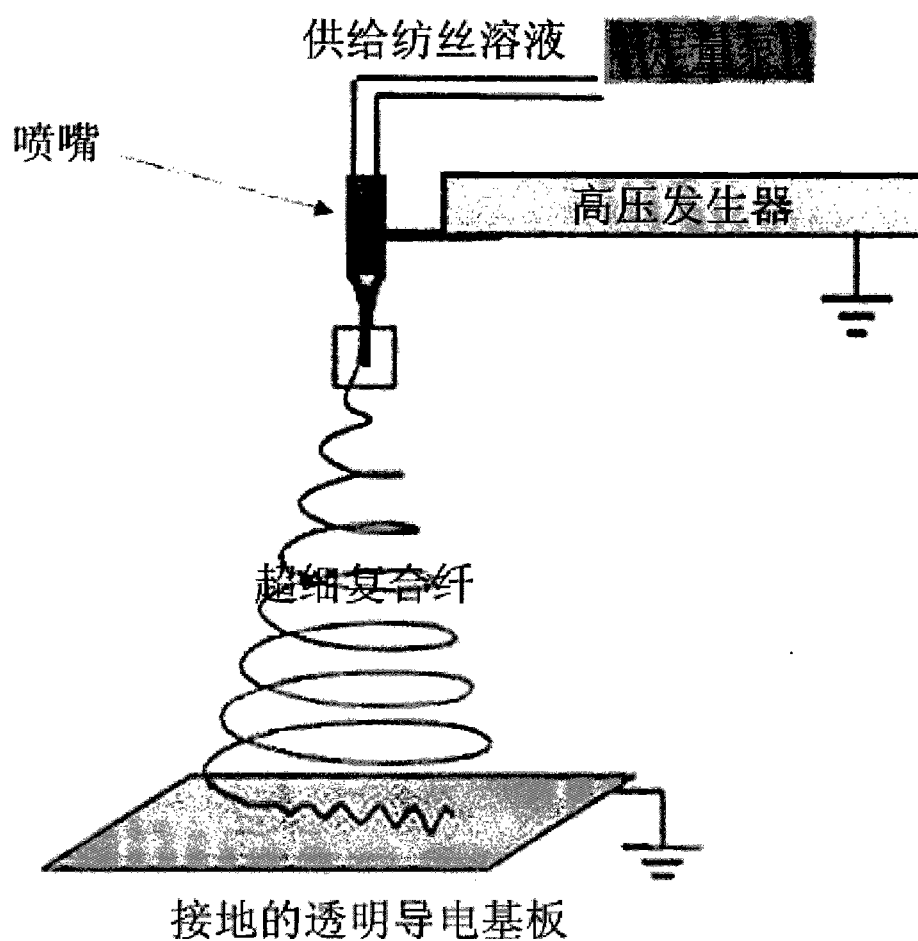


图 3

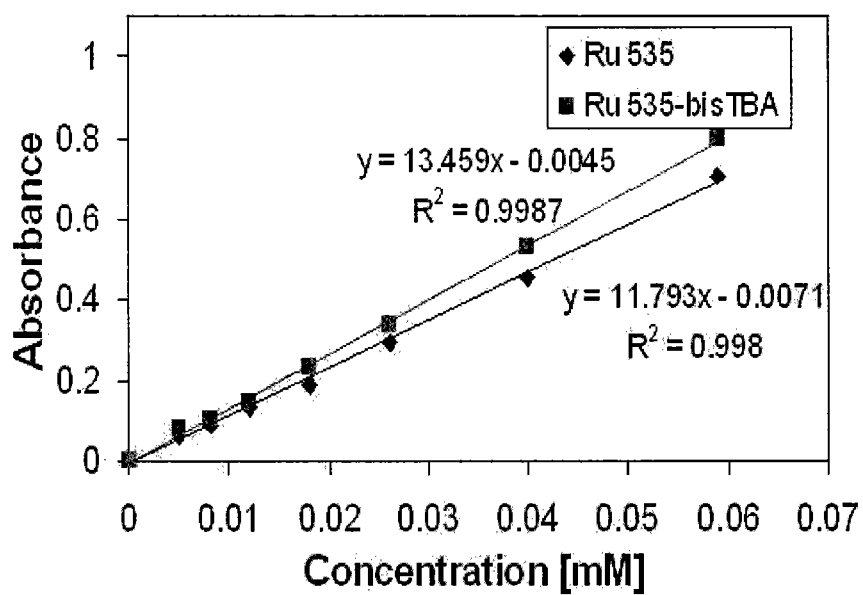


图 4

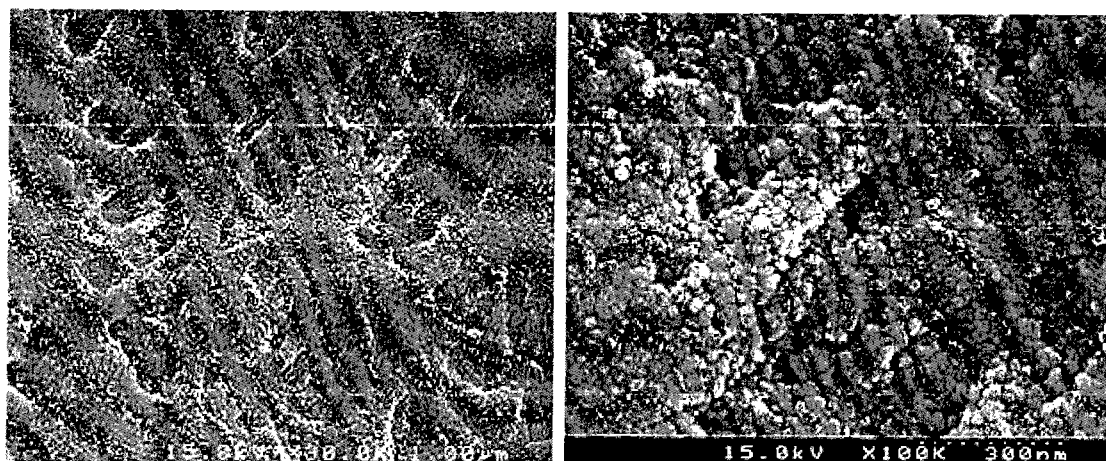


图 5

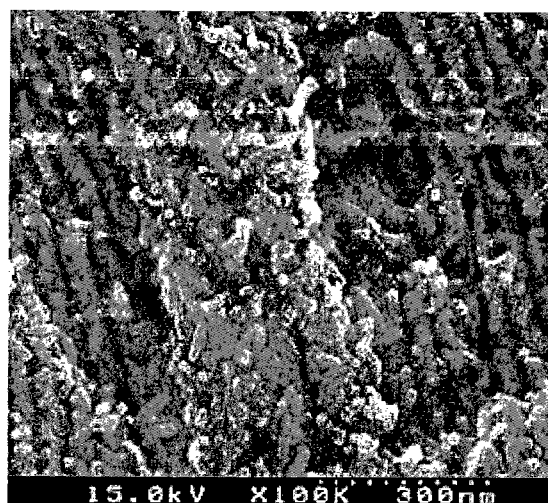


图 6

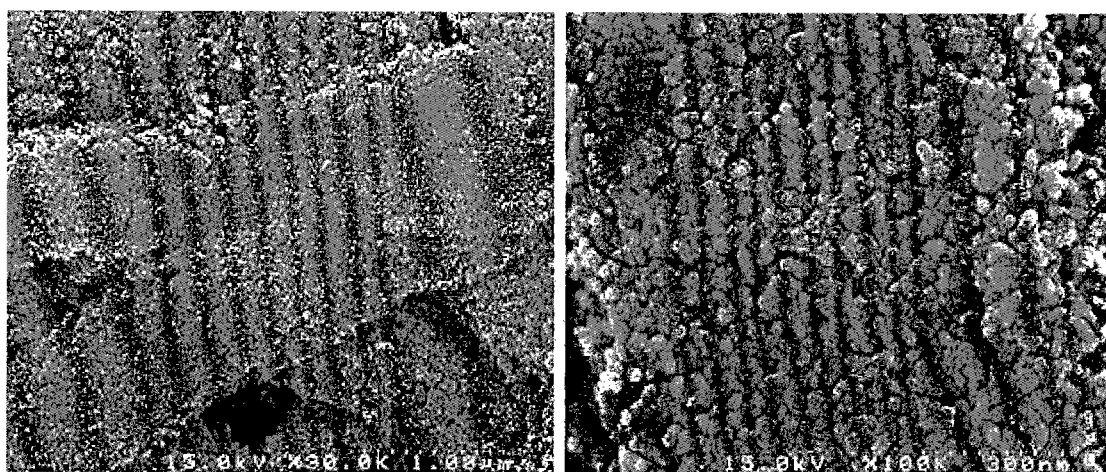


图 7

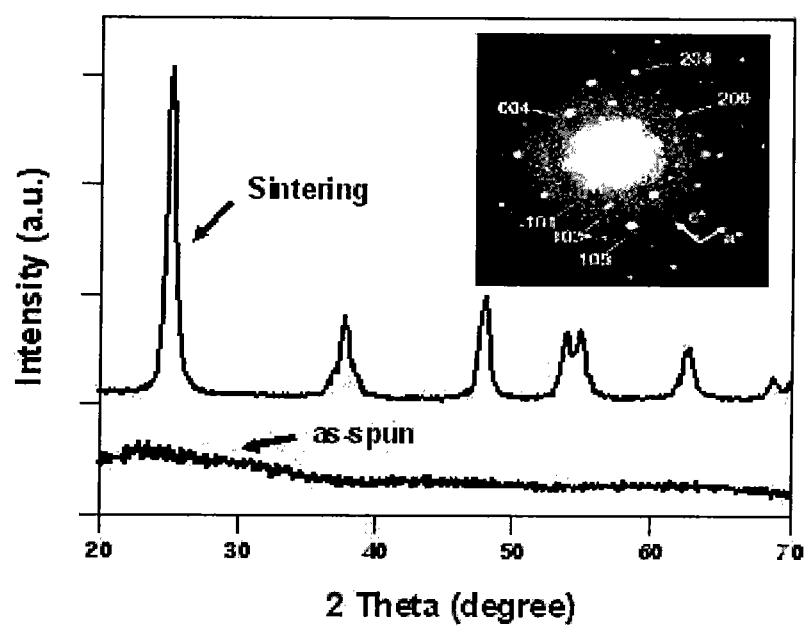


图 8

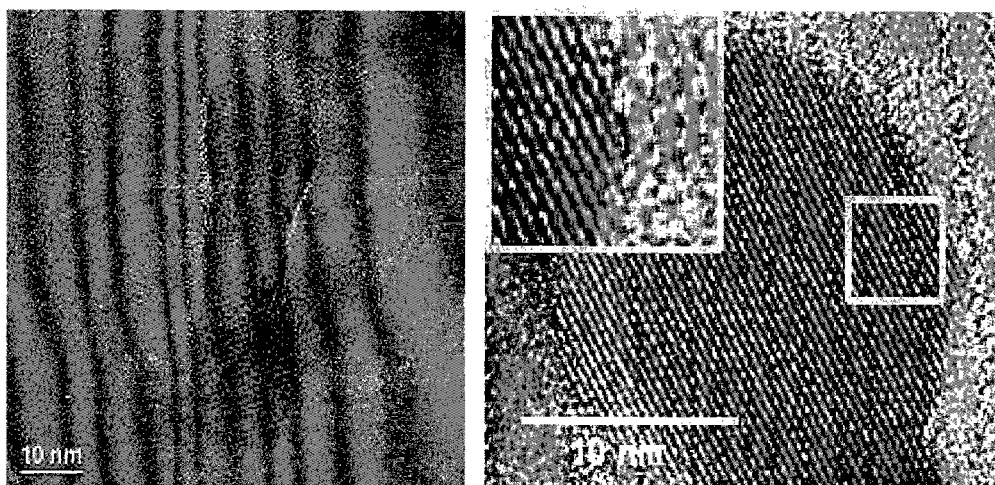


图 9

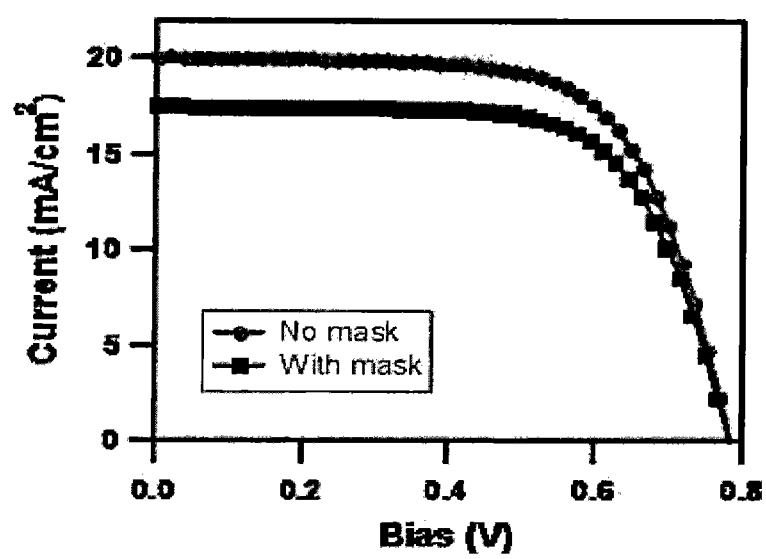


图 10

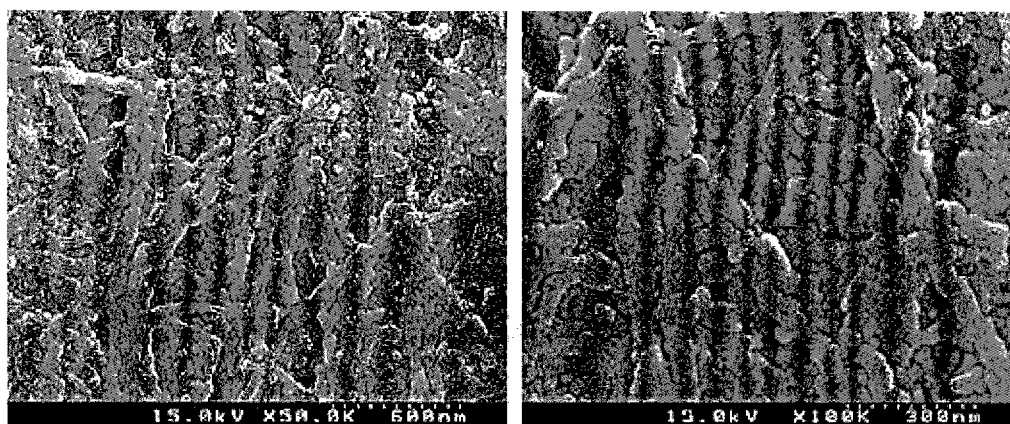


图 11