



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103972398 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201410145582. 2

(22) 申请日 2014. 04. 11

(71) 申请人 哈尔滨工业大学深圳研究生院
地址 518000 广东省深圳市南山区西丽镇深圳大学城哈工大校区

(72) 发明人 邓先宇 聂日明

(74) 专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事务所(普通合伙) 44248
代理人 韩英杰

(51) Int. Cl.

H01L 51/46(2006. 01)

H01L 51/48(2006. 01)

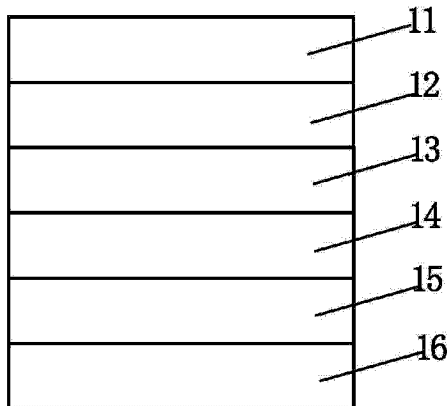
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

一种有机无机杂化太阳能电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种有机无机杂化的全固态太阳能电池及其制备方法,包括如下步骤:如下:(1)在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜;(2)将步骤(1)所得含有无机半导体薄膜的导电基板放入酸性染料溶液中浸泡,使无机半导体薄膜表面吸附一层酸性染料分子;(3)用溶剂冲洗无机半导体薄膜表面,除去未被吸附的染料分子,再将有机半导体溶液旋涂成膜覆盖于无机半导体薄膜表面上;(4)然后真空蒸发的方法镀一层电子阻挡层,最后用真空蒸发或喷涂的方法镀上金属电极,即形成所述的全固态有机无机杂化的太阳能电池器件。由本方法获得的太阳能电池器件具有材料成本低,制备工艺简单,易于大面积及柔性制备等优越性。



1. 一种有机无机杂化的全固态太阳能电池器件的制备方法,其特征在于,各步骤如下:

(1)、在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜;

(2)、将步骤(1)所得含有无机半导体薄膜的导电基板放入酸性染料溶液中浸泡,使无机半导体薄膜表面吸附一层酸性染料分子;

(3)、用溶剂冲洗无机半导体薄膜表面,除去未被吸附的染料分子,再将有机半导体溶液旋涂成膜覆盖于无机半导体薄膜表面上;

(4)、然后真空蒸发的方法镀一层电子阻挡层,最后用真空蒸发或喷涂的方法镀上金属电极,即形成所述的全固态有机无机杂化的太阳能电池器件。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜包括:步骤a、在透明导电基板上的致密金属氧化物胶体薄膜层后;步骤b、在形成致密金属氧化物胶体薄膜层的透明导电基板上制备金属氧化物多孔状膜。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,

所述步骤a包括:将金属盐、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌形成A溶液,蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌形成B溶液,将B溶液加入到A溶液后形成溶胶,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上;

所述步骤b包括:在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中加入金属盐和PVP,室温下搅拌形成澄清的混合液,使用制得的混合液在步骤a获得的涂有致密金属氧化物胶体薄膜的透明导电基板上通过静电纺丝办法形成金属氧化物多孔状膜;

所述金属氧化物二氧化钛(TiO_2)和氧化锌(ZnO)中的一种或一种以上的混合物。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,

所述步骤a中金属盐为 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 或醋酸锌,所述A溶液中的无水乙醇体积是B溶液的两倍,所述的A溶液中金属盐与无水乙醇的摩尔比为1:16;A溶液中金属盐和冰乙酸的摩尔比为1:1.5;所述的B溶液中蒸馏水与无水乙醇的摩尔比为1:4,所述的B溶液中蒸馏水与硝酸摩尔比为1:0.075;

所述步骤b中的金属盐为 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 或醋酸锌,所述无水乙醇和冰乙酸的体积比为4:1,金属盐在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中的浓度为5-100mg/mL;PVP在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中的浓度为10-200mg/mL。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述溶胶旋涂的速度为4000转/分;所述静电纺丝过程中所用静电纺丝的注射器喷丝头内径0.5mm,纺丝液流速为0.5ml/h,电压为10kV,距离为20cm,喷射时间为1小时。

6. 根据权利要求2至5任一权利要求所述的制备方法,其特征在于:

所述步骤a中的致密金属氧化物胶体薄膜层的厚度为100nm;

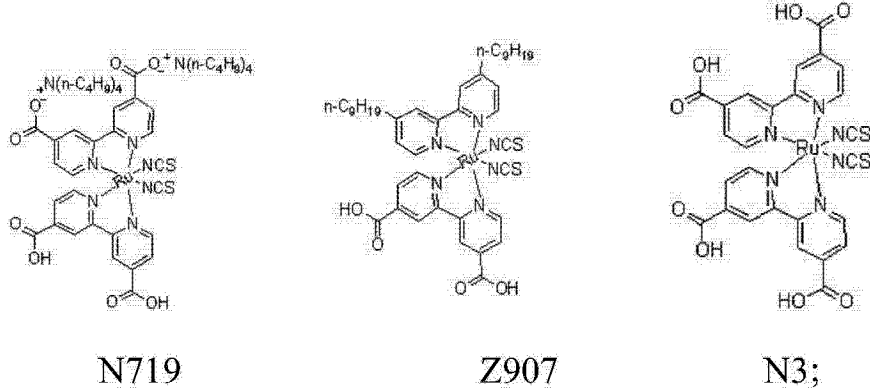
所述步骤b中的金属氧化物多孔膜或多孔纤维的厚度优选为50nm-1 μm 。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于:进一步将步骤b制备后得到的透明导电基板在室温下放置3h,然后在300-600 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理1-5h,得到金属氧化物多孔膜及纳米纤维状膜。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述透明导电基板包括氧化铟锡(ITO),氧化锌铝(AZO),掺氟的氧化锡(FTO)中的一种或一种以上的混合物材质的导电基板;

所述酸性染料分子包括 N719, Z907, N3 中的一种或一种以上的混合物,所述酸性染料溶液的溶剂为乙醇,染料浓度为 0.1%(mg/mL),即每毫升乙醇中含有 1mg 的染料,其中,所述 N719, Z907, N3 的结构式如下:



所述有机半导体包括聚噻吩和 MEH-PPV 中的一种或一种以上的混合物;所述电子阻挡层为三氧化钼(MoO_3);

所述金属电极包括为 Al 和 Ag 中的一种或一种以上的混合物。

9. 根据权利要求 1 至 5 任一权利要求所述的制备方法,其特征在于,所述无机半导体薄膜的厚度为 50nm 到 1000nm,所述有机半导体的厚度为 500nm;金属电极层的厚度为 120nm。

10. 一种有机无机杂化的全固态太阳能电池,其特征在于:所述太阳能电池包含权利要求 1-9 任一权利要求所述制备方法得到的有机无机杂化的全固态太阳能电池器件。

一种有机无机杂化太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及一种有机无机杂化的全固态太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球工业生产的飞速发展,全球能源需求量的增加,对可再生能源的有效利用成为急需解决的问题。太阳能电池器件能很好的利用太阳能发电,是有效利用可再生能源的一种理想形式。目前占据太阳能电池市场主流的是多晶硅太阳能电池。由于晶硅生长耗能高,晶硅材料成本较高,研发成本更低的其他类型电池替代晶体硅电池是学界和业界多年来致力追求的目标。这些电池类型大体包括:1)非晶硅薄膜太阳能电池;2)无机化合物薄膜太阳能电池,如 CdTe/CdS, CuInGaSe 薄膜电池;3)有机太阳能电池,包括染料敏化太阳能电池和有机(聚合物)薄膜太阳能电池;4)纤维(纳米)电池。

[0003] 有机太阳能电池是一种直接将光能转化为电能的全固体薄膜器件装置,其太阳光吸收活性层为通过共混溶液加工的电子给体(D)-受体(A)本体异质结构,在本体异质结构中,半导体聚合物通常作为电子给体材料。因该类聚合物太阳能电池具有生产成本低、重量轻和可柔性制备等多种固有的优势,在近年受到学界广泛关注,属于目前国际上热门的研究领域之一。

[0004] 有机太阳能电池虽然具有上述优越性,但存在效率低、寿命短等缺点,特别是再强烈的日光照射下。无机太阳能电池虽然制备工艺复杂,但目前普遍效率较有机太阳能电池高,而且稳定性好。如果既能充分发挥有机材料制备工艺简单、成本低的优势,又能利用无机材料效率高稳定性好的优势,将可能获得既有好的效率和稳定性,加工成本又低的太阳能电池器件。为此,目前公认为最好的办法是将有机材料和无机材料相结合起来,制备成有机无机杂化太阳能电池。但有机和无机材料杂化之间要形成大面积、稳定和高效光生激子分离的异质界面仍然存在较大的挑战,需要解决诸多技术问题。

发明内容

[0005] 为了解决这方面的技术问题,本发明提供有机无机杂化的全固态太阳能电池制备方法。

[0006] 本发明的技术思路是:拟通过静电纺丝及高温烧结等手段,制备具有高电子迁移率的网络状金属氧化物纳米纤维薄膜,这些纤维具有一定强度,既可以纺丝附着在耐一定高温的透明导电薄膜上烧结再进行必要处理,也可以先纺丝在陶瓷或石墨等衬底上烧结后再粘附在透明导电薄膜上,然后通过溶液旋涂等方式在网络纤维中灌入吸光的半导体聚合物,蒸上另一电极后就形成完整的器件。

[0007] 本发明采用的技术方案是:一种有机无机杂化的全固态太阳能电池制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1)、在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜;

[0009] (2)、将步骤(1)所得含有无机半导体薄膜的导电基板放入酸性染料溶液中浸泡,使无机半导体薄膜表面吸附一层酸性染料分子;

[0010] (3)、用溶剂冲洗无机半导体薄膜表面,除去未被吸附的染料分子,再将有机半导体溶液旋涂成膜覆盖于无机半导体薄膜表面上;

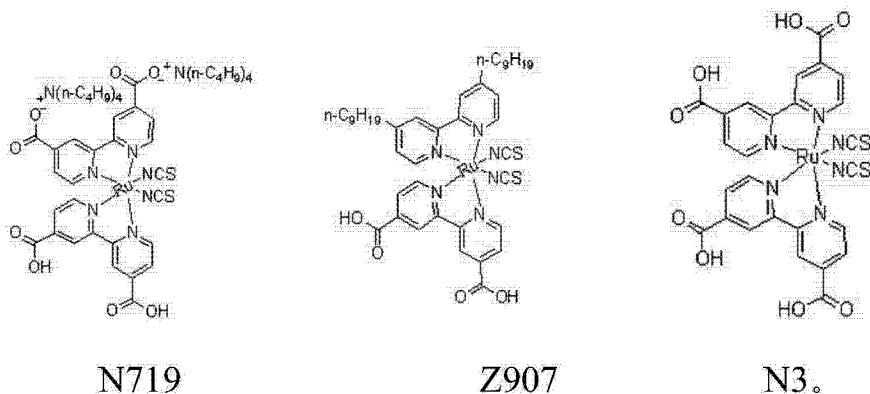
[0011] (4)、然后真空蒸发的方法镀一层电子阻挡层,最后用真空蒸发或喷涂的方法镀上金属电极,即形成所述的全固态有机无机杂化的太阳能电池器件。

[0012] 本发明透明导电基板包括,氧化铟锡(ITO),氧化锌铝(AZO),掺氟的氧化锡(FTO)中的一种或一种以上的混合物材质的导电基板。

[0013] 所述无机半导体包括金属氧化物二氧化钛(TiO_2)和氧化锌(ZnO)中的一种或一种以上的混合物。

[0014] 所述酸性染料分子包括 N719, Z907, N3 中的一种或一种以上的混合物,酸性染料溶液的溶剂优选为乙醇,酸性染料的浓度优选为 0.1%(m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的染料,所述 N719, Z907, N3 的结构式如下:

[0015]



[0016] 所述有机半导体(聚合物吸光层)包括聚噻吩和 MEH-PPV 中的一种或一种以上的混合物。

[0017] 所述金属电极包括为 Al 和 Ag 中的一种或一种以上的混合物,

[0018] 所述电子阻挡层可以是三氧化钼(MoO_3)。

[0019] 所述步骤(1)在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜通过以下方法制备得到,包括:步骤 a、在透明导电基板上的致密金属氧化物胶体薄膜层后;步骤 b、在形成致密金属氧化物胶体薄膜层的透明导电基板上制备金属氧化物多孔状膜。

[0020] 进一步详细的方法包括,所述步骤 a 包括:在透明导电基板上的致密金属氧化物胶体薄膜层:金属盐、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌形成 A 溶液,蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌形成 B 溶液,将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌形成澄清并透明的溶胶,将洗净的透明导电基板进行 UV 处理,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,由此制得铺在透明导电基板上的致密金属氧化物胶体薄膜层;所述步骤 b 包括:在致密金属氧化物胶体薄膜的透明导电基板上制备多孔膜或多孔纤维膜:在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中加入金属盐和 PVP,室温下搅拌形成澄清的混合液;通过静电纺丝办法,在涂有致密金属氧化物胶体薄膜的透明导电基板上使用制得的混合液形成金属氧化物多孔状膜。

[0021] 所述方法进一步包括将步骤 b 制备后得到在透明导电基板在室温下放置 3h,然后在 300-600 $^{\circ}\text{C}$ (优选 500 $^{\circ}\text{C}$) 下热处理 1-5h,得到金属氧化物多孔膜及纳米纤维状膜。

[0022] 所述步骤 a 中致密金属氧化物薄膜的厚度优选为 100nm, a 中金属盐为 $Ti(OBu)_4$ 或醋酸锌, 所述 A 溶液中的无水乙醇体积是 B 溶液的两倍, 所述的 A 溶液中金属盐与无水乙醇的摩尔比为 1:16; A 溶液中金属盐和冰乙酸的摩尔比为 1:1.5; 所述的 B 溶液中蒸馏水与无水乙醇的摩尔比为 1:4, 所述的 B 溶液中蒸馏水与硝酸摩尔比为 1:0.075。

[0023] 所述的将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上, 溶胶旋涂的速度优选为 4000 转/分。

[0024] 所述步骤 b 中的金属氧化物多孔膜或多孔纤维的厚度优选为 50nm-1 μm , 进一步优选为 300nm。所述的 b 中的金属盐为 $Ti(OBu)_4$ 或醋酸锌, 所述无水乙醇和冰乙酸的体积比为 4:1, 金属盐在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中的浓度为 5-100mg/mL, 优选为 29mg/mL; PVP 在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中的浓度为 10-200mg/mL, 优选为 50mg/mL。

[0025] 所述的静电纺丝过程所用的注射器喷丝头内径为 0.5mm, 纺丝液流速为 0.5ml/h, 电压为 10kV, 距离为 20cm, 喷射时间优选为 1 小时。

[0026] 所述浸泡在染料的乙醇溶液中优选为 24h, 最后用乙醇冲洗并加热干燥。

[0027] 所述方法制备得到的有机无机杂化的全固态太阳能电池器材的聚合物吸光层的厚度优选为 500nm, 所述的电子阻挡层的厚度优选为 5nm, 所述的金属电极层的厚度优选为 120nm。

[0028] 本发明的关键在于器件中引入了使用了多孔状和纤维状的无机半导体结构,

[0029] 这些多孔状和纤维结构可以增加有机无机界面的接触面积, 有利于光生载流子更好的分离, 从而提高器件效率。另外, 纳米多孔与纤维结构也更有利于光在器件中被活性层吸收, 减少光损失而提高器件效率。而且, 纤维状结构采用电纺丝法制备, 制备工艺简单, 成本低廉。通过这些结构的引入。通过对这些无机半导体纳米结构的优化, 调节最优的光分离界面和活性层光吸收率, ZnO 结构器件的能量转换效率从 0.002% 提高至 0.059%, TiO_2 结构器件的能量转换效率从 0.064% 提高到 0.42%。

[0030] 本发明的有机无机杂化的全固态太阳能电池具有良好的光电性能。本发明通过旋涂办法形成金属氧化物胶体和通过静电纺丝的办法形成网络状纤维, 并制备一种合理的杂化太阳能电池结构的有机无机杂化的全固态太阳能电池, 该有机无机杂化的全固态太阳能电池具有良好的光电性能, 具有良好的应用前景。

附图说明:

[0031] 图 1 是有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构示意图, 其中:

[0032] 11----透明导电基板层, 12----多孔状及纳米纤维状无机半导体(金属氧化物)薄膜层, 13----染料修饰层, 14----聚合物吸光层, 15----电子阻挡层, 16----金属电极层。

[0033] 图 2 是实施例 1-3 中得到的 TiO_2 多孔纤维的 XRD 衍射图像, 其中:

[0034] 21----实施例 1 中 TiO_2 多孔纤维;

[0035] 22----实施例 2 中 TiO_2 多孔纤维;

[0036] 23----实施例 3 中 TiO_2 多孔纤维。

[0037] 图 3 是实施例 4-6 中得到的 TiO_2 多孔纤维的 XRD 衍射图像, 其中:

[0038] 31----实施例 4 中 TiO_2 多孔纤维;

[0039] 32----实施例 5 中 TiO_2 多孔纤维;

- [0040] 33---- 实施例 6 中 TiO_2 多孔纤维。
- [0041] 图 4 是实施例 1-4 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,其中:
- [0042] 41---- 实施例 1 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0043] 42---- 实施例 2 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0044] 43---- 实施例 3 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0045] 44---- 实施例 4 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线。
- [0046] 图 5 是实施例 5-8 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,其中:
- [0047] 51---- 实施例 5 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0048] 52---- 实施例 6 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0049] 53---- 实施例 7 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0050] 54---- 实施例 8 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线。
- [0051] 图 6 是实施例 9-12 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,其中:
- [0052] 61---- 实施例 9 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0053] 62---- 实施例 10 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0054] 63---- 实施例 11 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0055] 64---- 实施例 12 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线。
- [0056] 图 7 是实施例 13-16 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,其中:
- [0057] 71---- 实施例 13 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0058] 72---- 实施例 14 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0059] 73---- 实施例 15 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线,
- [0060] 74---- 实施例 16 中有机无机杂化的全固态太阳能电池测得的 I-V 曲线。

具体实施方式:

[0061] 以下实施例和附图是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。本领域普通技术人员均可由说明书及本申请的权利要求所公开的内容,根据需要加以适当的变化,而这些变化均含于本发明的范畴。

[0062] 图 1 是本发明提供的一种有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构示意图,该电池结构从上往下依次包括:

[0063] 一透明导电基板层 11,可以是 ITO (氧化铟锡) 玻璃、FTO (氟掺杂锡氧化物) 玻璃或 AZO (Al 掺杂 ZnO) 玻璃。

[0064] 一致多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜 12 (包含致密胶体薄膜和多孔纤维)。

[0065] 一染料修饰的金属氧化物多孔膜或多孔纤维 13,染料可以是 Z907、N719、N3 中一种或几种;金属氧化物可以为 TiO_2 或 ZnO。

[0066] 一聚合物吸光层 14,可以是聚噻吩或 MEH-PPV 层。

[0067] 一电子阻挡层 15,可以是 MoO_3 层;

[0068] 一金属电极层 16,可以是 Al 或 Ag 层。

[0069] 所述一种有机无机杂化的全固态太阳能电池的制备方法为:

[0070] (1)、在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜;(2)、将步骤(1)所得含有无机半导体薄膜的导电基板放入酸性染料溶液中浸泡,使无机半导体薄膜表

面吸附一层酸性染料分子；(3)、用溶剂冲洗无机半导体薄膜表面，除去未被吸附的染料分子，再将有机半导体溶液旋涂成膜覆盖于无机半导体薄膜表面上；(4)、然后真空蒸发的方法镀一层电子阻挡层，最后用真空蒸发或喷涂的方法镀上金属电极，即形成所述的全固态有机无机杂化的太阳能电池器件。

[0071] 其中，本发明提供的有机无机杂化的全固态太阳能电池中的所述步骤(1)在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜(包含致密金属氧化物胶体薄膜和多孔纤维)通过以下方法制备的：

[0072] a、金属盐、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌形成 A 溶液，蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌形成 B 溶液。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后，继续搅拌形成澄清并透明的溶胶。将洗净的透明导电基板进行 UV 处理，将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上，由此制得铺在透明导电基板上的致密金属氧化物胶体薄膜层。

[0073] b、在无水乙醇和冰乙酸的混合溶液中加入金属盐和 PVP，室温下搅拌形成澄清的混合液；通过静电纺丝办法，在涂有致密金属氧化物胶体薄膜的透明导电基板上使用制得的混合液形成金属氧化物网络状纤维。制备好的金属氧化物网络状纤维在室温下放置 3h，然后在 300–600℃ 下热处理 1–5h 得到金属氧化物多孔膜或多孔纤维。随后，将其浸泡在染料的乙醇溶液中 24h，最后用乙醇冲洗并加热干燥。

[0074] 实施例 1：在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0075] (1) $Ti(OBu)_4$ 、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液，三者的摩尔比为 1:16:1.5；蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液，三者的摩尔比为 1:4:0.075；其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后，继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶；将洗净的透明导电基板进行 UV 处理 20min，将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上，溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分；

[0076] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1)中加入 $Ti(OBu)_4$ 和 PVP，使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL，室温下搅拌 1h 形成澄清的纺丝液；将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 TiO_2 溶胶的透明导电基板上制备 TiO_2 纺丝薄膜。其中，注射器容量为 5ml，注射器的喷丝头内径为 0.5mm，纺丝液流速为 0.5ml/h，电压为 10kV，距离为 20cm，喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h，然后在 500℃ 下热处理 1h 得到 TiO_2 纺丝薄膜，该 TiO_2 纺丝薄膜的 XRD 衍射图像如图 2 中曲线 21 所示。将热处理后的带有 TiO_2 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h，浓度为 0.1% (m/V)，即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料，然后用乙醇冲洗并加热干燥；

[0077] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V)，将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 TiO_2 纳米纤维薄膜上，干燥 12h，P3HT 层的厚度为 500nm。

[0078] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极，把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO_3/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO_3 的膜厚度为 5nm，阳极金属 Al 的膜厚为 120nm，由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池，该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示，从上往下依次为透明导电基板层、 TiO_2 致密薄膜、 TiO_2 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0079] (5) 性能测试：制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试，主要进行电流密度 - 电压(I-V) 测试， TiO_2 多孔纤维的 XRD 衍射图像为图 2 中 21 所

示,曲线图像为图 4 中 41 所示,测试结果如表 1 所示。

[0080] 实施例 2:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0081] (1) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转/分;

[0082] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比=4:1)中加入 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 TiO_2 溶胶的透明导电基板上制备 TiO_2 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 500℃下热处理 3h 得到 TiO_2 纺丝薄膜,该 TiO_2 纺丝薄膜的 XRD 衍射图像如图 2 中曲线 22 所示。将热处理后的带有 TiO_2 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0083] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 TiO_2 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0084] (4) 最后蒸镀氧化物/金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO_3/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO_3 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、 TiO_2 致密薄膜、 TiO_2 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0085] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度-电压(I-V)测试, TiO_2 多孔纤维的 XRD 衍射图像为图 2 中 22 所示,曲线图像为图 4 中 42 所示,测试结果如表 1 所示。

[0086] 实施例 3:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0087] (1) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转/分;

[0088] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比=4:1)中加入 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 5h 形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 TiO_2 溶胶的透明导电基板上制备 TiO_2 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 500℃下热处理 5h 得到 TiO_2 纺丝薄膜,该 TiO_2 纺丝薄膜的 XRD 衍射图像如图 2 中曲线 23 所示。将热处理后的带有 TiO_2 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0089] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V), 将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 TiO₂ 纳米纤维薄膜上, 干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0090] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极, 把旋涂有活性层 (P3HT 层) 的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm, 阳极金属 Al 的膜厚为 120nm, 由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池, 该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示, 从上往下依次为透明导电基板层、TiO₂ 致密薄膜、TiO₂ 纳米纤维薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0091] (5) 性能测试: 制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试, 主要进行电流密度 - 电压 (I-V) 测试, TiO₂ 多孔纤维的 XRD 衍射图像为图 2 中 23 所示, 曲线图像为图 4 中 43 所示, 测试结果如表 1 所示。

[0092] 实施例 4: 在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0093] (1) Ti(OBu)₄、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液, 三者的摩尔比为 1:16:1.5; 蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液, 三者的摩尔比为 1:4:0.075; 其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后, 继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶; 将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min, 将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上, 溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分;

[0094] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液 (体积比 =4:1) 中加入 Ti(OBu)₄ 和 PVP, 使其浓度分别为 5mg/mL 和 10mg/mL, 室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液; 将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 TiO₂ 溶胶的透明导电基板上制备 TiO₂ 纺丝薄膜。其中, 注射器容量为 5ml, 注射器的喷丝头内径为 0.5mm, 纺丝液流速为 0.5ml/h, 电压为 10kV, 距离为 20cm, 喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h, 然后在 500 °C 下热处理 3h 得到 TiO₂ 纺丝薄膜, 该 TiO₂ 纺丝薄膜的 XRD 衍射图像如图 2 中曲线 31 所示。将热处理后的带有 TiO₂ 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h, 浓度为 0.1% (m/V), 即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料, 然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0095] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V), 将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 TiO₂ 纳米纤维薄膜上, 干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0096] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极, 把旋涂有活性层 (P3HT 层) 的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm, 阳极金属 Al 的膜厚为 120nm, 由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池, 该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示, 从上往下依次为透明导电基板层、TiO₂ 致密薄膜、TiO₂ 纳米纤维薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0097] (5) 性能测试: 制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试, 主要进行电流密度 - 电压 (I-V) 测试, TiO₂ 多孔纤维的 XRD 衍射图像为图 3 中 31 所示, 曲线图像为图 4 中 44 所示, 测试结果如表 1 所示。

[0098] 实施例 5: 在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0099] (1) Ti(OBu)₄、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液, 三者的摩尔比为 1:16:1.5; 蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液, 三者的摩尔比为 1:4:0.075; 其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后, 继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶; 将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min, 将制得的溶胶旋涂在透

明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 1000 转 / 分 ;

[0100] (2)无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1)中加入 $Ti(OBu)_4$ 和 PVP,使其浓度分别为 100mg/mL 和 200mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液 ;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 TiO_2 溶胶的透明导电基板上制备 TiO_2 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 500°C 下热处理 3h 得到 TiO_2 纺丝薄膜,该 TiO_2 纺丝薄膜的 XRD 衍射图像如图 2 中曲线 32 所示。将热处理后的带有 TiO_2 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥 ;

[0101] (3)P3HT (聚噻吩)溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 TiO_2 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0102] (4)最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO_3/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO_3 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、 TiO_2 致密薄膜、 TiO_2 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0103] (5)性能测试 :制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度 - 电压(I-V)测试, TiO_2 多孔纤维的 XRD 衍射图像为图 3 中 32 所示,曲线图像为图 5 中 51 所示,测试结果如表 1 所示。

[0104] 实施例 6 :在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0105] (1) $Ti(OBu)_4$ 、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5 ; 蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075 ; 其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶 ; 将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 2000 转 / 分 ;

[0106] (2)无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1)中加入 $Ti(OBu)_4$ 和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液 ;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 TiO_2 溶胶的透明导电基板上制备 TiO_2 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 300°C 下热处理 3h 得到 TiO_2 纺丝薄膜,该 TiO_2 纺丝薄膜的 XRD 衍射图像如图 2 中曲线 33 所示。将热处理后的带有 TiO_2 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥 ;

[0107] (3)P3HT (聚噻吩)溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 TiO_2 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0108] (4)最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO_3/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO_3 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、 TiO_2 致密薄

膜、TiO₂ 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0109] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度-电压(I-V)测试,TiO₂ 多孔纤维的 XRD 衍射图像为图 3 中 33 所示,曲线图像为图 5 中 52 所示,测试结果如表 1 所示。

[0110] 实施例 7:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0111] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转/分;

[0112] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比=4:1)中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 1h 形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 600°C 下热处理 1h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0113] (3) P3HT (聚噻吩)溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上,干燥 12h,P3HT 层的厚度为 500nm。

[0114] (4) 最后蒸镀氧化物/金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0115] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度-电压(I-V)测试,曲线图像为图 5 中 53 所示,测试结果如表 1 所示。

[0116] 实施例 8:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0117] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转/分;

[0118] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比=4:1)中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 300°C 下热处理 5h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓

度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0119] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0120] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0121] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度 - 电压(I-V)测试,曲线图像为图 5 中 54 所示,测试结果如表 1 所示。

[0122] 实施例 9 :在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0123] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分;

[0124] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1)中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 5h 形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 500℃下热处理 5h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0125] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0126] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0127] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度 - 电压(I-V)测试,曲线图像为图 6 中 61 所示,测试结果如表 1 所示。

[0128] 实施例 10 :在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0129] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透

明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分 ;

[0130] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1) 中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度分别为 70mg/mL 和 25mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液 ;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 500℃ 下热处理 3h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥 ;

[0131] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0132] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0133] (5) 性能测试 :制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度 - 电压(I-V)测试,曲线图像为图 6 中 62 所示,测试结果如表 1 所示。

[0134] 实施例 11 :在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0135] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5; 蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075 ;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶 ;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 1000 转 / 分 ;

[0136] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1) 中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液 ;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 500℃ 下热处理 3h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥 ;

[0137] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0138] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0139] (5) 性能测试 :制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行

测试,主要进行电流密度-电压(I-V)测试,曲线图像为图6中63所示,测试结果如表1所示。

[0140] 实施例12:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0141] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌1h形成A溶液,三者的摩尔比为1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌1h形成B溶液,三者的摩尔比为1:4:0.075;其中A溶液的无水乙醇是B溶液的两倍。将B溶液逐滴加入到A溶液后,继续搅拌3h形成澄清并透明的溶胶;将洗净的透明导电基板进行UV处理20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为2000转/分;

[0142] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比=4:1)中加入醋酸锌和PVP,使其浓度分别为5mg/mL和10mg/mL,室温下搅拌3h形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有ZnO溶胶的透明导电基板上制备ZnO纺丝薄膜。其中,注射器容量为5ml,注射器的喷丝头内径为0.5mm,纺丝液流速为0.5ml/h,电压为10kV,距离为20cm,喷射时间为1小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置3h,然后在500°C下热处理3h得到ZnO纺丝薄膜。将热处理后的带有ZnO纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在Z907染料的乙醇溶液中24h,浓度为0.1%(m/V),即每毫升乙醇中含有1mg的Z907染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0143] (3) P3HT(聚噻吩)溶液浓度为1.75%(m/V),将P3HT溶液搅拌3h后旋涂在ZnO纳米纤维薄膜上,干燥12h,P3HT层的厚度为500nm。

[0144] (4) 最后蒸镀氧化物/金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用MoO₃/Al作阳极。电子阻挡层MoO₃的膜厚度为5nm,阳极金属Al的膜厚为120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图1所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO致密薄膜、ZnO纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0145] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度-电压(I-V)测试,曲线图像为图6中64所示,测试结果如表1所示。

[0146] 实施例13:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0147] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌1h形成A溶液,三者的摩尔比为1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌1h形成B溶液,三者的摩尔比为1:4:0.075;其中A溶液的无水乙醇是B溶液的两倍。将B溶液逐滴加入到A溶液后,继续搅拌3h形成澄清并透明的溶胶;将洗净的透明导电基板进行UV处理20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为4000转/分;

[0148] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比=4:1)中加入醋酸锌和PVP,使其浓度分别为100mg/mL和200mg/mL,室温下搅拌3h形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有ZnO溶胶的透明导电基板上制备ZnO纺丝薄膜。其中,注射器容量为5ml,注射器的喷丝头内径为0.5mm,纺丝液流速为0.5ml/h,电压为10kV,距离为20cm,喷射时间为1小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置3h,然后在500°C下热处理3h得到ZnO纺丝薄膜。将热处理后的带有ZnO纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在Z907染料的乙醇溶液中24h,浓度为0.1%(m/V),即每毫升乙醇中含有1mg的Z907染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0149] (3) P3HT(聚噻吩)溶液浓度为1.75%(m/V),将P3HT溶液搅拌3h后旋涂在ZnO

纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0150] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0151] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度 - 电压(I-V)测试,曲线图像为图 7 中 71 所示,测试结果如表 1 所示。

[0152] 实施例 14:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0153] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分;

[0154] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1)中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL,室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液;将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中,注射器容量为 5ml,注射器的喷丝头内径为 0.5mm,纺丝液流速为 0.5ml/h,电压为 10kV,距离为 20cm,喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h,然后在 300℃下热处理 3h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h,浓度为 0.1% (m/V),即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料,然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0155] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V),将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上,干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0156] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极,把旋涂有活性层(P3HT 层)的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm,阳极金属 Al 的膜厚为 120nm,由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池,该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示,从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纺丝薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0157] (5) 性能测试:制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试,主要进行电流密度 - 电压(I-V)测试,曲线图像为图 7 中 72 所示,测试结果如表 1 所示。

[0158] 实施例 15:在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0159] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液,三者的摩尔比为 1:16:1.5;蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液,三者的摩尔比为 1:4:0.075;其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后,继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶;将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min,将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上,溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分;

[0160] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液(体积比 =4:1)中加入醋酸锌和 PVP,使其浓度

分别为 29mg/mL 和 50mg/mL, 室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液; 将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中, 注射器容量为 5ml, 注射器的喷丝头内径为 0.5mm, 纺丝液流速为 0.5ml/h, 电压为 10kV, 距离为 20cm, 喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h, 然后在 600°C 下热处理 3h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h, 浓度为 0.1% (m/V), 即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料, 然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0161] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V), 将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上, 干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0162] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极, 把旋涂有活性层 (P3HT 层) 的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm, 阳极金属 Al 的膜厚为 120nm, 由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池, 该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示, 从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纤维薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0163] (5) 性能测试: 制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试, 主要进行电流密度 - 电压 (I-V) 测试, 曲线图像为图 7 中 73 所示, 测试结果如表 1 所示。

[0164] 实施例 16: 在透明导电基板上生长多孔状及纳米纤维状无机半导体薄膜

[0165] (1) 醋酸锌、无水乙醇和冰乙酸混合搅拌 1h 形成 A 溶液, 三者的摩尔比为 1:16:1.5; 蒸馏水、无水乙醇和硝酸混合搅拌 1h 形成 B 溶液, 三者的摩尔比为 1:4:0.075; 其中 A 溶液的无水乙醇是 B 溶液的两倍。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液后, 继续搅拌 3h 形成澄清并透明的溶胶; 将洗干净的透明导电基板进行 UV 处理 20min, 将制得的溶胶旋涂在透明导电基板上, 溶胶旋涂的旋涂速度为 4000 转 / 分;

[0166] (2) 无水乙醇和冰乙酸的混合溶液 (体积比 =4:1) 中加入醋酸锌和 PVP, 使其浓度分别为 29mg/mL 和 50mg/mL, 室温下搅拌 3h 形成澄清的纺丝液; 将纺丝液通过静电纺丝方法在涂有 ZnO 溶胶的透明导电基板上制备 ZnO 纺丝薄膜。其中, 注射器容量为 5ml, 注射器的喷丝头内径为 0.5mm, 纺丝液流速为 0.5ml/h, 电压为 10kV, 距离为 20cm, 喷射时间为 1 小时。制备好的纺丝薄膜在室温下放置 3h, 然后在 300°C 下热处理 5h 得到 ZnO 纺丝薄膜。将热处理后的带有 ZnO 纳米纤维薄膜的透明导电基板浸泡在 Z907 染料的乙醇溶液中 24h, 浓度为 0.1% (m/V), 即每毫升乙醇中含有 1mg 的 Z907 染料, 然后用乙醇冲洗并加热干燥;

[0167] (3) P3HT (聚噻吩) 溶液浓度为 1.75% (m/V), 将 P3HT 溶液搅拌 3h 后旋涂在 ZnO 纳米纤维薄膜上, 干燥 12h, P3HT 层的厚度为 500nm。

[0168] (4) 最后蒸镀氧化物 / 金属阳极, 把旋涂有活性层 (P3HT 层) 的基片放入真空镀膜机的蒸发腔内蒸镀电极。本实施例采用 MoO₃/Al 作阳极。电子阻挡层 MoO₃ 的膜厚度为 5nm, 阳极金属 Al 的膜厚为 120nm, 由此得到掺杂金属氧化物半导体太阳能电池, 该有机无机杂化的全固态太阳能电池的结构如图 1 所示, 从上往下依次为透明导电基板层、ZnO 致密薄膜、ZnO 纳米纤维薄膜、聚合物吸光层、电子阻挡层和金属电极层。

[0169] (5) 性能测试: 制备过程结束后对有机无机杂化的全固态太阳能电池的性能进行测试, 主要进行电流密度 - 电压 (I-V) 测试, 曲线图像为图 7 中 74 所示, 测试结果如表 1 所示。

[0170] 其中,各实施例中太阳能电池光电性能参数测试结果如表 1 所示:

[0171]

表 1: 各实施例中太阳能电池光电性能参数

	金属氧化物	TiO ₂ 纺丝厚度 (nm)	钛酸丁酯浓度 (mg/mL)	PVP 浓度 (mg/mL)	纺丝热处理温度 (°C)	纺丝热处理时间 (h)	光电转换效率 (%)	填充因子 (%)	开路电压 (V)	电流 (mA/m ²)
实施例 1	TiO ₂	300	29	50	500	1	0.069	31.0	0.60	0.37
实施例 2	TiO ₂	300	29	50	500	3	0.42	54.7	0.64	1.19
实施例 3	TiO ₂	300	29	50	500	5	0.24	34.2	0.58	1.22
实施例 4	TiO ₂	50	5	10	500	3	0.36	52.9	0.60	1.13
实施例 5	TiO ₂	1000	100	200	500	3	0.11	33.7	0.73	0.46
实施例 6	TiO ₂	300	29	50	300	3	0.15	51.0	0.66	0.44
实施例 7	TiO ₂	300	29	50	600	3	0.064	35.2	0.74	0.24
实施例 8	TiO ₂	300	29	50	300	5	0.26	47.2	0.45	1.20
实施例 9	ZnO	300	29	50	500	1	0.020	36.8	0.25	0.21
实施例 10	ZnO	300	29	50	500	3	0.059	30.1	0.30	0.64
实施例 11	ZnO	300	29	50	500	5	0.020	36.6	0.55	0.11
实施例 12	ZnO	50	5	10	500	3	0.028	38.3	0.30	0.25
实施例 13	ZnO	1000	100	200	500	3	0.006	28.6	0.40	0.05
实施例 14	ZnO	300	29	50	300	3	0.020	44.3	0.6	0.07
实施例 15	ZnO	300	29	50	600	3	0.002	28.7	0.2	0.04
实施例 16	ZnO	300	29	50	300	5	0.034	37.8	0.30	0.30

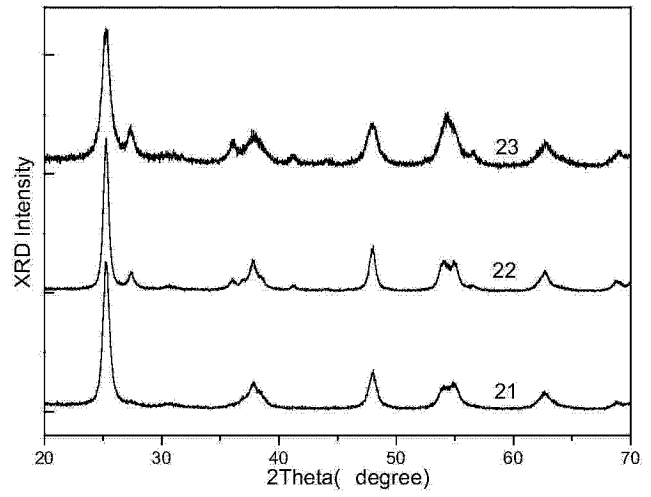
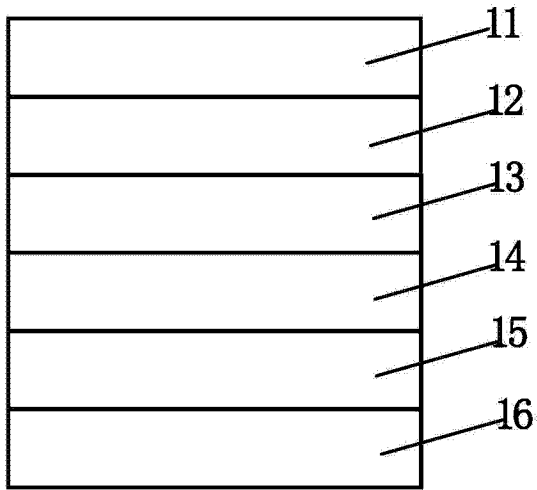


图 1

图 2

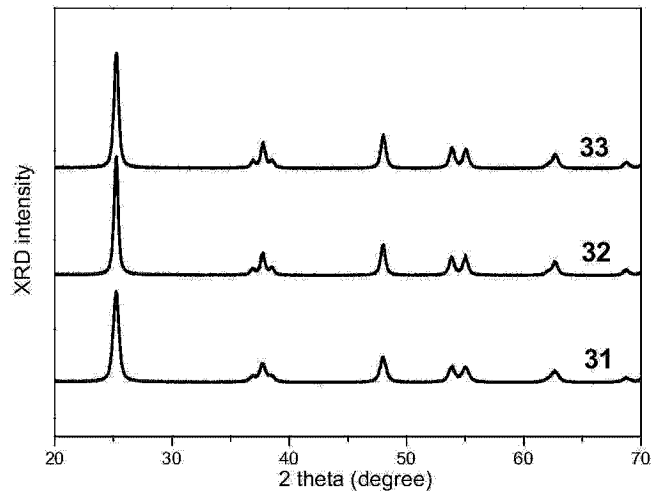


图 3

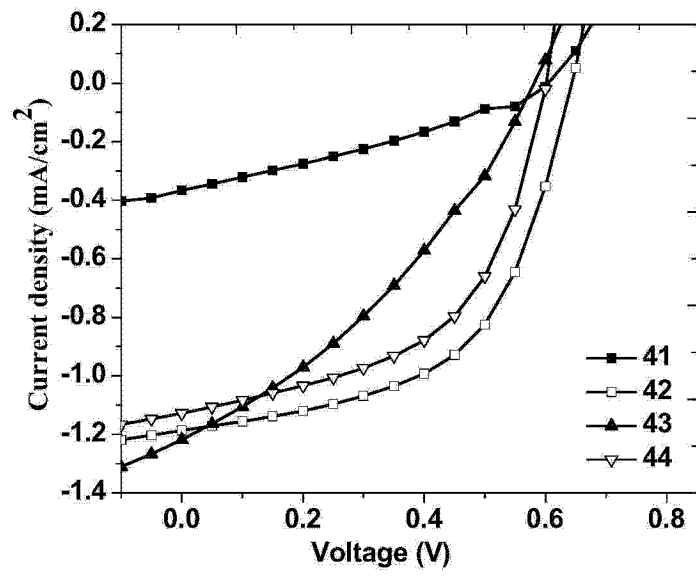


图 4

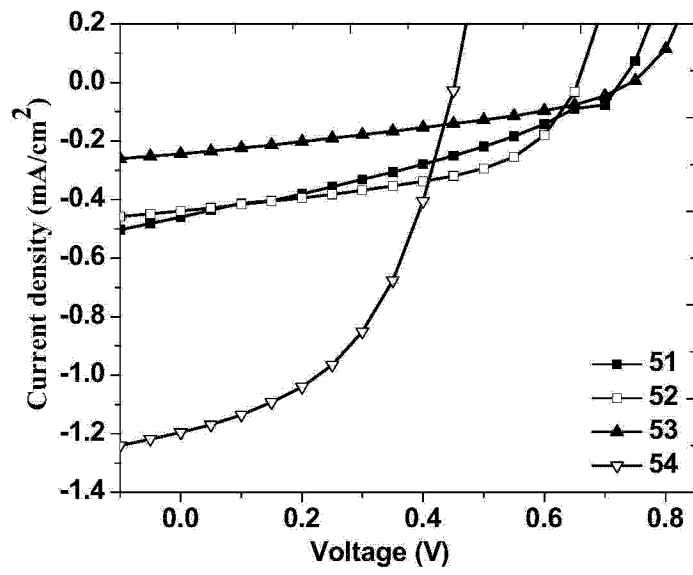


图 5

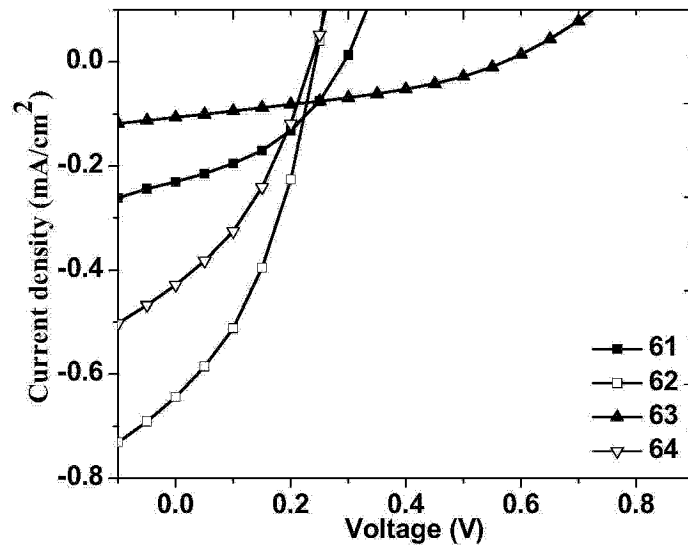


图 6

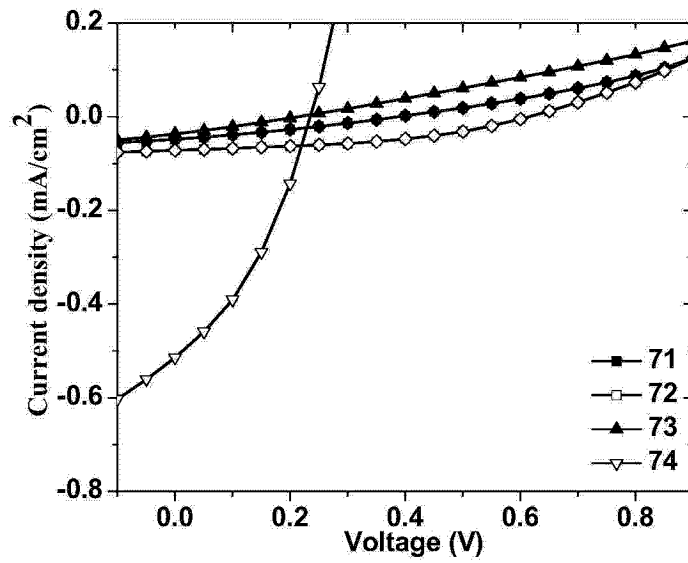


图 7