



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102496471 A

(43) 申请公布日 2012.06.13

(21) 申请号 201110399850.X

(22) 申请日 2011.12.06

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市经济开发区 2 号  
大街 5 号

(72) 发明人 杜平凡 熊杰 宋立新 席珍强

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 林怀禹

(51) Int. Cl.

H01G 9/04 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

H01L 51/48 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构  
纳米纤维膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法。光阳极膜是染料敏化太阳电池的核心部分,对光阳极膜进行表面包覆等物理化学修饰,以及开发新型的纳米结构光阳极膜,都是提高染料敏化太阳电池性能的重要途径。本发明采用独特的同轴静电纺丝技术制备出用于染料敏化太阳电池光阳极的 TiO<sub>2</sub>/ZnO 核壳结构纳米纤维膜。这种工艺可同时实现准一维纳米结构形成以及抑制电荷复合的壳层包覆处理两种过程。准一维纳米结构的晶界较少,较少了电子复合,提高了电池的短路电流  $I_{sc}$ 。壳层的引入则增加了电池的开路电压  $V_{oc}$ 。相应地,电池总的转换效率  $\eta$  得到了 18%~27% 的提高。

1. 一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法,其特征在于该方法的步骤如下:

1) 配制 PVAc 质量百分含量为 15wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 25% 的表面活性剂 Triton X-100,质量 2 倍于 PVAc 的 TiP,以及和 PVAc 质量相同的  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$  加入到 DMF 溶液中;经磁力搅拌 8h 获得  $TiO_2/ZnO$  复合前驱体旋涂液,并用旋涂仪将其旋涂在 FTO 导电玻璃上形成一层的旋涂层;

2) 配制 PVAc 质量百分含量为 11.5wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 15% 的表面活性剂 Triton X-100,以及和 PVAc 质量相同的  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$  加入到 DMF 溶液中,经磁力搅拌 8h 获得 ZnO 前驱体纺丝液(1);配制 PVAc 质量百分含量为 11.5wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 15% 的表面活性剂 Triton X-100,体积为 DMF 溶液 10% 的 HAc,以及质量 2 倍于 PVAc 的 TiP 加入到 DMF 溶液中,经磁力搅拌 8h 获得  $TiO_2$  前驱体纺丝液(2);将前驱体纺丝液(1)和(2)分别装入到注射器(3)和(4)中,在同轴喷丝头(5)和接收装置(6)间加高电压(7),带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流,由微量注射泵(8)和(9)分别控制(3)和(4)的挤出速率;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核-壳结构的纤维,以无序状态直接收集在经旋涂处理的 FTO 导电玻璃(10)上形成复合纤维膜(11),FTO 玻璃(10)由接收装置(6)固定;

3) 纺丝 30min 后,将收集到的纤维膜(11)干燥后放入马弗炉烧结,以  $1^\circ C \cdot min^{-1}$  的速率升温至  $480^\circ C$  后保温 1h,得到核壳结构的  $TiO_2/ZnO$  纳米纤维膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:所述步骤 1) 中采用的旋涂仪转速为  $2000r \cdot min^{-1}$ ,旋涂时间为 30s。

3. 根据权利要求 1 所述的一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:所述步骤 2) 中微量注射泵(8)即壳层的挤出速率为  $0.5 \sim 0.7ml/h$ ,微量注射泵(9)即核层的挤出速率为  $0.4 \sim 0.6ml/h$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法,其特征在于: $TiO_2/ZnO$  核壳结构纳米纤维膜组装的 DSSC 与  $TiO_2$  纳米纤维膜组装的 DSSC 相比,光电转换效率  $\eta$  提高了 18%~27%。

## 染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池制造技术领域,特别涉及一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着社会、经济的持续发展,不可再生能源如石油、煤炭等日益枯竭,人类的生存和发展正面临着前所未有的挑战。寻找清洁、可再生能源已成为全球性问题。据估算,地球每年从太阳辐照获得的能量约为人类全年能源消耗量的 10 万倍,因此,太阳能的开发利用是新能源领域的重大课题。基于半导体硅 pn 结原理的太阳能电池是目前技术最为成熟的光电转换器件,近年来,硅太阳能电池规模化应用的步伐正逐步加快。然而,高成本依然是光伏发电一个无法回避的现实。为此,全球范围内开发新型光伏器件的努力始终没有停止。

[0003] 上世纪末,随着纳米技术的兴起,一类新型的太阳能电池即染料敏化太阳能电池(DSSC)应运而生。1991年,Grätzel首次报道了以钌配合物染料为敏化剂的半导体纳米晶薄膜太阳能电池,其光电转换效率高于 7%,引起科学界广泛关注,被视为第三代太阳能电池。经研究努力,小尺寸 DSSC 的最高转换效率已达 11%,与非晶硅薄膜电池的水平相当,而成本不到硅电池的 1/5。凭借明显的成本优势和简便的制作工艺,DSSC 或将在未来光伏产业发展中成为硅电池的有力竞争者,应用潜力巨大。

[0004] DSSC 由纳米结构薄膜光阳极、FTO 导电玻璃基体、敏化染料、电解质及镀铂对电极组成。其工作原理如下:敏化染料吸收光能,电子由基态跃迁到激发态;FTO 上的阳极膜作为电子受体接受激发态电子,同时,染料分子失去电子而呈氧化态; $I^-/I_3^-$  电解质中的  $I^-$  作为电子供体向氧化态染料分子提供电子而将其还原再生, $I_3^-$  扩散到对电极得到电子被还原,从而完成光电化学反应循环。

[0005] 其中,光阳极膜是 DSSC 的核心部分和重点研究对象,其作用是对染料分子激发的电子进行接收和传输。常规的光阳极膜通常以二氧化钛( $TiO_2$ ) 纳米晶为原料。近 20 年,大量研究者对纳米晶光阳极膜进行了持续深入的研究,逐渐形成了相对成熟的实验制备工艺。但这种光阳极膜也存在着一些固有缺陷,原因是纳米晶粒间有着大量的晶界,比表面积巨大,表面悬挂键起着俘获光生电子的陷阱作用,它们会使电子的寿命和扩散距离减小,复合几率增加,制约着电池效率的提高。因此,对纳米晶光阳极膜进行物理化学修饰来钝化这种表面效应是提高 DSSC 性能的重要途径,主要包括掺杂、 $TiCl_4$  处理、表面包覆等方法。

[0006] 上述三种手段中,前两者相对容易。不过,掺杂对电池效率的提高比较有限。 $TiCl_4$  处理的效果虽受到肯定,但技术趋于成熟。而包覆法在机理和技术上都较复杂,但对性能的提高更具潜力,且包覆物的选择具有多样性,因而吸引了更多的研究。由于纳米晶薄膜表面态密度高,导致  $TiO_2$  导带电子与氧化态染料或电解质中电子受体的复合严重。而电荷复合正是制约 DSSC 效率提高的主要因素。为此,一些研究尝试在纳米晶表面包覆具有较高导带位置的金属氧化物薄层形成核-壳(Core-shell) 结构来减小复合。即以  $TiO_2$  为核,以其

它氧化物( $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等)为壳的结构。研究认为,包覆处理后会在壳层形成能量势垒抑制  $\text{TiO}_2$  导带电子与染料及电解质的复合,或是在核壳界面处形成偶极层来提高电子的注入效率。上述包覆物中, $\text{ZnO}$  是效果较好的一种。原因除了形成势垒外,还因为  $\text{ZnO}$  与  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度( $E_g$ )相近,且  $\text{ZnO}$  的导带底( $E_{CB}$ )略高于  $\text{TiO}_2$ ,这样的能带结构有利于提高两者间的电荷分离效率,从而使电子能更快速地注入  $\text{TiO}_2$  并传输至基体上,也有助于电池效率提高。如 C. H. Huang 等用水热法对  $\text{TiO}_2$  纳米晶做  $\text{ZnO}$  包覆处理,X. Z. Zhao 等用磁控溅射进行相同包覆,DSSC 的效率均得到明显提高。

[0007] 与此同时,新型纳米结构也是 DSSC 光阳极膜研究的重要方向。如果以纳米线、纳米棒、纳米管等一维纳米结构代替纳米晶,由于它们的晶界较少,可有效减少其中的表面态对光生电子的俘获,抑制电荷复合与此同时,新型纳米结构也是 DSSC 光阳极膜研究的重要方向。如果以纳米线、纳米棒、纳米管等一维纳米结构代替纳米晶,由于它们的晶界较少,可有效减少其中的表面态陷阱对光生电子的俘获,抑制电荷复合,加快电子的收集、传输速率,进而提高电池的性能。

[0008] 除一维纳米结构外,由静电纺丝制得的(准一维)  $\text{TiO}_2$  纳米纤维膜近年来也开始用于 DSSC 光阳极。理论上,这种光阳极膜将取得与上述一维纳米结构薄膜相类似的效果。相关工作主要集中在新加坡的 S. Ramakrishna,韩国的 D. Y. Kim 和日本的 S. Shiratori 等几个小组。通常是将  $\text{TiO}_2$  前驱体溶液纺得的复合纳米纤维膜直接沉积在 FTO 基体上,经烧结形成光阳极。值得一提的是,静电纺丝技术中还有一项特殊的同轴电纺工艺,即利用同轴的喷丝孔制备出内外成分不同的核-壳(或称皮-芯)结构纳米纤维。目前,这一工艺更多的是用于高聚物同轴纳米纤维的制备。将它用于无机物同轴纤维制备时,需同时考虑纺丝和烧结两个过程,工艺远比前者复杂,因而研究较少,仅有未数不多的报道,典型的如 D. R. Chen 等电纺制备的  $\text{LiCoO}_2/\text{MgO}$  同轴纳米纤维,即用  $\text{MgO}$  实现对锂电池正极材料  $\text{LiCoO}_2$  的包覆改性。以及他们制备的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的同轴纳米纤维用于光催化研究。据此推测,借助同轴电纺和烧结,预计也能形成以  $\text{TiO}_2$  为核心,以  $\text{ZnO}$  为壳层的纳米纤维,实现表面包覆的效果,但目前没有任何这方面的报道。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种染料敏化电池用二氧化钛-氧化锌核壳结构纳米纤维膜的制备方法。

[0010] 本发明采用的技术方案:

1) 配制 PVAc (聚乙酸乙烯酯)质量百分含量为 15wt.% 的 DMF (N,N-二甲基甲酰胺)溶液,将体积为 DMF 溶液 25% 的表面活性剂 Triton X-100 (曲拉通),质量 2 倍于 PVAc 的 TiP (钛酸异丙酯),以及和 PVAc 质量相同的  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (二水合醋酸锌)加入到 DMF 溶液中,经磁力搅拌 8h 获得  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  的复合前驱体旋涂液;并用旋涂仪将其旋涂在 FTO 导电玻璃上形成一层的旋涂层,旋涂仪转速为  $2000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,旋涂时间为 30s;

2) 配制 PVAc 质量百分含量为 11.5wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 15% 的表面活性剂 Triton X-100,以及和 PVAc 质量相同的  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入到 DMF 溶液中,经磁力搅拌 8h 获得  $\text{ZnO}$  前驱体纺丝液;配制 PVAc 质量百分含量为 11.5wt.% 的 DMF 溶液,将体积为 DMF 溶液 15% 的表面活性剂 Triton X-100,体积为 DMF 溶液 10% 的 HAc (冰醋酸),以及质量

2 倍于 PVAc 的 TiP 加入到 DMF 溶液中,经磁力搅拌 8h 获得  $\text{TiO}_2$  前驱体纺丝液;将  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  两种前驱体纺丝液分别装入到两个注射器中,在同轴喷丝头和接收装置间加高电压,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流,由两个微量注射泵分别控制两种前驱体纺丝液的挤出速率;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的纤维,以无序状态直接收集在经旋涂处理的 FTO 导电玻璃上形成复合纤维膜,FTO 玻璃由接收装置固定;

3) 纺丝 30min 后(对应烧结后的薄膜厚度约为  $10\ \mu\text{m}$ ,即光阳极膜的有效厚度),将收集到的复合纤维膜干燥后放入马弗炉烧结,以  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $480^\circ\text{C}$  后保温 1h,得到核-壳结构的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米纤维膜。

[0011] 用  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  核壳结构纳米纤维膜和  $\text{TiO}_2$  纳米纤维膜、N719 敏化染料、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  标准电解质及镀 Pt 对电极组装电池,进行相关表征和测试,并比较两类电池间的性能差异,测试主要包括  $I-V$  特性曲线和光电流作用谱。 $I-V$  曲线测试系统由模拟太阳光源的氙灯、数字源表等组成。通过  $I-V$  曲线,可得到电池的开路电压( $V_{oc}$ )、短路电流( $I_{sc}$ )、填充因子( $FF$ )和转换效率( $\eta$ )四个参数,其中,转换效率  $\eta$  是评价太阳电池性能的最基本参数,定义为电池最大输出功率( $P_{max}$ )与输入功率( $P_{in}$ )之比,可通过如下公式计算: $\eta = P_{max}/P_{in} = (FF \times I_{sc} \times V_{oc})/P_{in}$ 。光电流作用谱是 IPCE 与入射光波长之间的关系曲线,通过 QE/IPCE 测量系统测定。所谓的 IPCE 即入射单色光子-电子转化效率,定义为单位时间内产生的光生电子数  $N_e$  与入射单色光子数  $N_p$  之比,反映的是电池在不同波长处的光电转化情况,也是影响短路电流  $I_{sc}$  的最关键因素。IPCE 可以表示为三个因子的乘积,即  $\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \times \Phi_{inj} \times \Phi_c$ ,其中  $\text{LHE}(\lambda)$  表示光的捕获效率, $\Phi_{inj}$  表示电子的注入效率, $\Phi_c$  则为电子的收集效率。

[0012] 本发明具有的有益效果是:

背景技术部分前已述及,对光阳极膜进行表面包覆等物理化学修饰,以及开发新型的纳米结构阳极膜,都是实现 DSSC 性能提高的重要途径。本发明采用独特的同轴电纺技术制备出用于 DSSC 光阳极的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  核壳结构纳米纤维膜。这种工艺可同时实现准一维纳米结构形成以及抑制电荷复合的壳层包覆处理两种过程。准一维纳米结构的晶界较少,较少了导带电子与氧化态敏化染料及电解质电子受体  $\text{I}_3^-$  间的复合,即增加了电子的收集效率  $\Phi_c$ ,提高了 IPCE 以及短路电流  $I_{sc}$ 。电池的开路电压  $V_{oc}$  取决于  $\text{TiO}_2$  准费米能级与电解质氧化还原对电势之差, $\text{ZnO}$  壳层的引入,抬高了  $\text{TiO}_2$  纳米纤维膜的准费米能级,意味着电池的  $V_{oc}$  提高了。相应地,电池总的转换效率  $\eta$  也得到提高。可见,二者的协同作用能更好地提高了电池的性能。

## 附图说明

[0013] 图 1 是静电纺丝过程的示意图。图中:1、 $\text{TiO}_2$  前驱体纺丝液,2、 $\text{ZnO}$  前驱体纺丝液,3、注射器,4、注射器,5、同轴喷丝头,6、接收装置,7、高压电源,8、微量注射泵,9、微量注射泵,10、导电玻璃,11、复合纤维膜。

[0014] 图 2 为实施例 1 制得的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  核-壳结构纳米纤维膜的 SEM(扫描电镜)照片。

[0015] 图 3 为实施例 1 制得的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  核壳结构纳米纤维膜的 XPS 能谱图及 TEM(透射电镜)照片。

[0016] 图 4 为实施例 1 制得的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  核壳结构纳米纤维膜与  $\text{TiO}_2$  纳米纤维膜组装的 DSSC

的 IPCE 光电流作用谱对比。

[0017] 图5为实施例1制得的TiO<sub>2</sub>/ZnO核壳结构纳米纤维膜与TiO<sub>2</sub>纳米纤维膜组装的DSSC的*I-V*特性曲线对比。

### 具体实施方式

[0018] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0019] 实施例1：

将0.68g高聚物PVAc加入到4ml DMF有机溶剂中形成质量百分含量为15wt.%的溶液,在该溶液中加入1ml Triton X-100,1.36g TiP,以及0.68g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O,经磁力搅拌8h获得澄清、粘稠的TiO<sub>2</sub>/ZnO的复合前驱体旋涂液;并用旋涂仪将其旋涂在经丙酮和无水乙醇超声清洗的FTO导电玻璃上形成一层的旋涂层,旋涂仪转速为2000r·min<sup>-1</sup>,所用旋涂时间为30s。

[0020] 将0.52g PVAc加入到4ml DMF中形成质量百分含量为11.5wt.%的溶液,同样的溶液配制两份,即溶液I和溶液II;在溶液I中加入0.6ml Triton X-100和0.52g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O,磁力搅拌8h获得ZnO的前驱体纺丝液1。在溶液II中加入0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc,以及1.04g TiP,磁力搅拌8h获得TiO<sub>2</sub>的前驱体纺丝液2。将ZnO前驱体纺丝液1和TiO<sub>2</sub>前驱体纺丝液2分别装入到两个注射器3和4中,在同轴喷丝头5和接收装置6间加16KV的高电压,喷丝头到接收板的距离是12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流。由两台微量注射泵8和9分别控制注射器3和4的挤出速率,即壳层的挤出速率为0.7ml/h,核层的挤出速率为0.4ml/h;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的纤维,以无序状态直接收集在经旋涂处理的FTO导电玻璃10上形成复合纤维膜11,如图1所示;纺丝30min后,将收集到的复合纤维膜11干燥后放入马弗炉烧结,以1°C·min<sup>-1</sup>的速率升温至480°C后保温1h,得到TiO<sub>2</sub>/ZnO核壳结构纳米纤维膜。图2为该实施例制得的TiO<sub>2</sub>/ZnO核壳结构纳米纤维膜的扫描电镜照片。

[0021] 用TiO<sub>2</sub>/ZnO核壳结构纳米纤维膜和TiO<sub>2</sub>纳米纤维膜、N719敏化染料、I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>标准电解质及镀Pt对电极组装电池,进行相关表征和测试,并比较两类电池间的性能差异。图3为所得纳米纤维膜的XPS能谱图及透射电镜照片,证实了TiO<sub>2</sub>/ZnO核-壳结构的形成;图4为组装的两类DSSC的光电流作用谱的对比,基于TiO<sub>2</sub>/ZnO阳极膜的DSSC的IPCE高于纯TiO<sub>2</sub>膜的DSSC;图5为组装的两类DSSC的*I-V*特性曲线对比。纯TiO<sub>2</sub>膜DSSC的*V*<sub>oc</sub> = 0.7V, *I*<sub>sc</sub> = 10.6mA·cm<sup>-2</sup>, *FF* = 60.2%, *η* = 4.5%;而ZnO壳层包覆后*V*<sub>oc</sub> = 0.75V, *I*<sub>sc</sub> = 11.4mA·cm<sup>-2</sup>, *FF* = 62.2%, *η* = 5.3%。其中,最关键的光电转换效率从4.5%提高到5.3%,提高了18%。

[0022] 实施例2：

将0.68g高聚物PVAc加入到4ml DMF有机溶剂中形成质量百分含量为15wt.%的溶液,在该溶液中加入1ml Triton X-100,1.36g TiP,以及0.68g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O,经磁力搅拌8h获得澄清、粘稠的TiO<sub>2</sub>/ZnO的复合前驱体旋涂液;并用旋涂仪将其旋涂在经丙酮和无水乙醇超声清洗的FTO导电玻璃上形成一层的旋涂层,旋涂仪转速为2000r·min<sup>-1</sup>,所用旋涂时间为30s。

[0023] 将0.52g PVAc加入到4ml DMF中形成质量百分含量为11.5wt.%的溶液,同

样的溶液配制两份,即溶液 I 和溶液 II ;在溶液 I 中加入 0.6ml Triton X-100 和 0.52g  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ,磁力搅拌 8h 获得 ZnO 的前驱体纺丝液 1。在溶液 II 中加入 0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc,以及 1.04g TiP,磁力搅拌 8h 获得  $TiO_2$  的前驱体纺丝液 2。将 ZnO 前驱体纺丝液 1 和  $TiO_2$  前驱体纺丝液 2 分别装入到两个注射器 3 和 4 中,在同轴喷丝头 5 和接收装置 6 间加 16KV 的高电压,喷丝头到接收板的距离是 12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流。由两台微量注射泵 8 和 9 分别控制注射器 3 和 4 的挤出速率,即壳层的挤出速率为 0.6ml/h,核层的挤出速率为 0.5ml/h ;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的纤维,以无序状态直接收集在经旋涂处理的 FTO 导电玻璃 10 上形成复合纤维膜 11,如图 1 所示 ;纺丝 30min 后,将收集到的复合纤维膜 11 干燥后放入马弗炉烧结,以  $1^\circ C \cdot min^{-1}$  的速率升温至  $480^\circ C$  后保温 1h,得到  $TiO_2/ZnO$  核壳结构纳米纤维膜。图 2 为该实施例制得的核壳结构纳米纤维膜的扫描电镜照片。

[0024] 用  $TiO_2/ZnO$  核壳结构纳米纤维膜和  $TiO_2$  纳米纤维膜、N719 敏化染料、 $I^-/I_3^-$  标准电解质及镀 Pt 对电极组装电池,进行相关表征和测试,并比较两类电池间的性能差异。表征与性能测试的过程及结果与实施例 1 中的相似,相关数据和图片未列出。其中,最关键的光电转换效率从 4.5% 提高到 5.7%,提高了 27%。

[0025] 实施例 3 :

将 0.68g 高聚物 PVAc 加入到 4ml DMF 有机溶剂中形成质量百分含量为 15wt.% 的溶液,在该溶液中加入 1ml Triton X-100,1.36g TiP,以及 0.68g  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ,经磁力搅拌 8h 获得澄清、粘稠的  $TiO_2/ZnO$  的复合前驱体旋涂液 ;并用旋涂仪将其旋涂在经丙酮和无水乙醇超声清洗的 FTO 导电玻璃上形成一层的旋涂层,旋涂仪转速为  $2000r \cdot min^{-1}$ ,所用旋涂时间为 30s。

[0026] 将 0.52g PVAc 加入到 4ml DMF 中形成质量百分含量为 11.5wt.% 的溶液,同样的溶液配制两份,即溶液 I 和溶液 II ;在溶液 I 中加入 0.6 ml Triton X-100 和 0.52g  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ,磁力搅拌 8h 获得 ZnO 的前驱体纺丝液 1。在溶液 II 中加入 0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc,以及 1.04g TiP,磁力搅拌 8h 获得  $TiO_2$  的前驱体纺丝液 2。将 ZnO 前驱体纺丝液 1 和  $TiO_2$  前驱体纺丝液 2 分别装入到两个注射器 3 和 4 中,在同轴喷丝头 5 和接收装置 6 间加 16KV 的高电压,喷丝头到接收板的距离是 12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流。由两台微量注射泵 8 和 9 分别控制注射器 3 和 4 的挤出速率,即壳层的挤出速率为 0.5ml/h,核层的挤出速率为 0.6ml/h ;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的纤维,以无序状态直接收集在经旋涂处理的 FTO 导电玻璃 10 上形成复合纤维膜 11,如图 1 所示 ;纺丝 30min 后,将收集到的复合纤维膜 11 干燥后放入马弗炉烧结,以  $1^\circ C \cdot min^{-1}$  的速率升温至  $480^\circ C$  后保温 1h,得到  $TiO_2/ZnO$  核壳结构纳米纤维膜。图 2 为该实施例制得的核壳结构纳米纤维膜的扫描电镜照片。

[0027] 用  $TiO_2/ZnO$  核壳结构纳米纤维膜和  $TiO_2$  纳米纤维膜、N719 敏化染料、 $I^-/I_3^-$  标准电解质及镀 Pt 对电极组装电池,进行相关表征和测试,并比较两类电池间的性能差异。表征与性能测试的过程及结果与实施例 1 中的相似,相关数据和图片未列出。其中,最关键的光电转换效率从 4.5% 提高到 5.5%,提高了 22%。

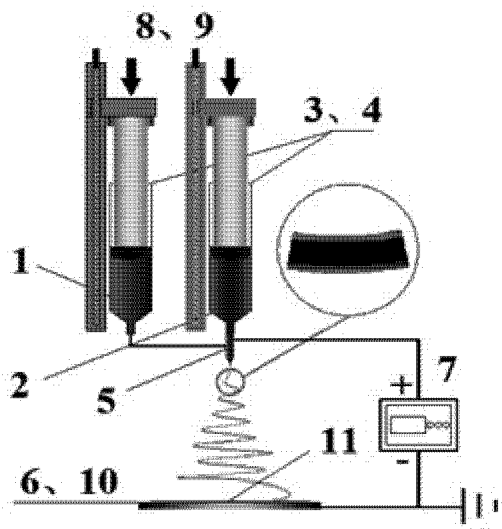


图 1

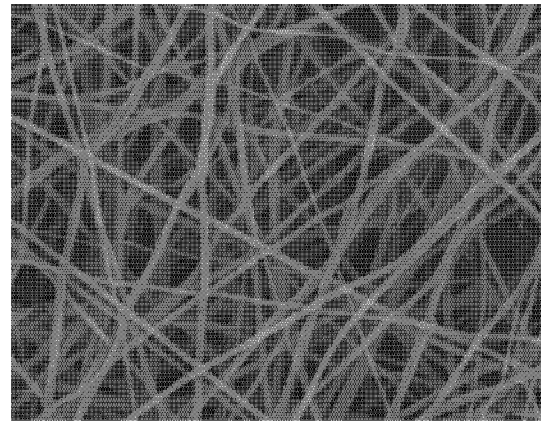


图 2

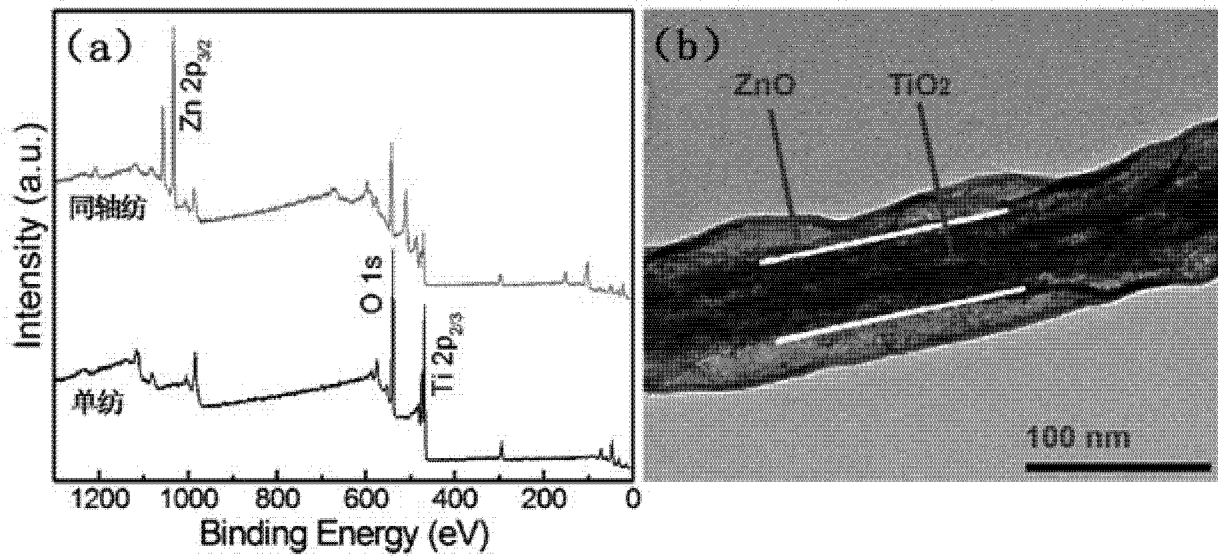


图 3



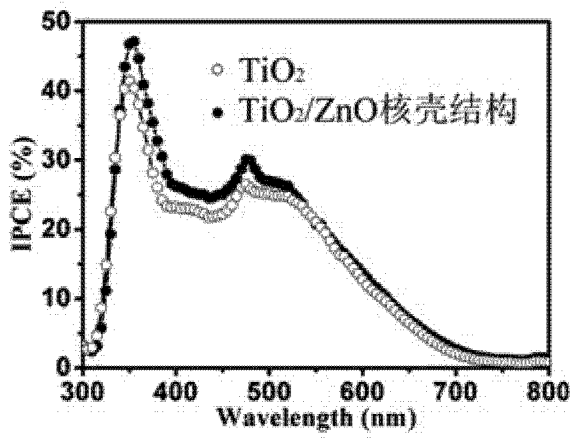


图 4

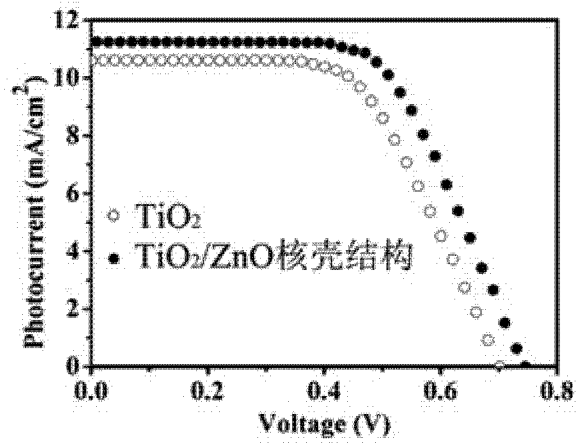


图 5