



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101728083 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 17

(21) 申请号 200910248504. 4

(22) 申请日 2009. 12. 17

(73) 专利权人 大连水产学院

地址 116000 辽宁省大连市沙河口区黑石礁街 52 号

(72) 发明人 潘超 汪静

(74) 专利代理机构 大连非凡专利事务所 21220

代理人 闪红霞

(51) Int. Cl.

H01L 51/48(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101419867 A, 2009. 04. 29,

CN 101475212 A, 2009. 07. 08,

CN 101388293 A, 2009. 03. 18,

CN 101140957 A, 2008. 03. 12,

CN 101254947 A, 2008. 09. 03,

CN 101182033 A, 2008. 05. 21,

CN 1921153 A, 2007. 02. 28,

CN 1540772 A, 2004. 10. 27,

审查员 赵凤瑗

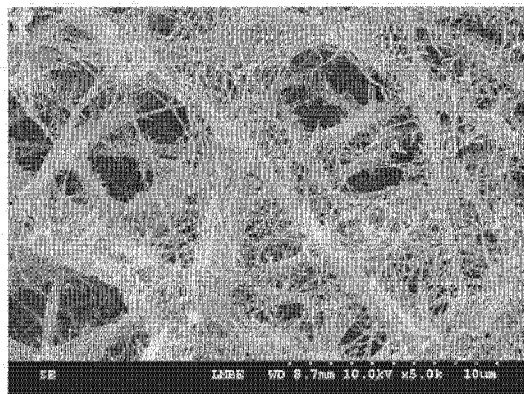
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极,有导电玻璃及覆在导电玻璃上的吸附染料层,所述吸附染料层是 TiO₂- 半导体分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由半导体纳米纤维或 / 和半导体纳米管构筑的半导体纳米粒子、半导体纳米杆及半导体纳米线中的至少一种,即以一维分级结构 (1-D heterostructures) 纳米材料作为染料敏化太阳能电池光阳极的染料吸附层,结合了一维纳米尺寸的结构特点和 TiO₂/ 半导体复合体系界面形成的电偶极化的性质,可以增强电荷的传输和分离,提高电子传输效率;同时,巨大的比表面积,可有效提高染料吸附量,提高光的利用效率,从而进一步提高染料敏化太阳电池的光电转换效率,光电转换效率达 10%。



1. 一种染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法,其特征在于按如下步骤进行:

a. 将 1 ~ 10 毫升的有机钛醇盐加入到 10 ~ 20 毫升的无水乙醇中,搅拌均匀后,加入 0.1 ~ 1.5 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液,所述有机钛醇盐为钛酸乙酯、钛酸丙酯、钛异丙醇盐或钛酸丁酯;

b. 取 0.5 ~ 2 克醋酸盐溶解于 10 ~ 20 毫升无水乙醇中,搅拌至形成透明澄清的溶液,得到醋酸盐溶液,所述醋酸盐为醋酸钛、醋酸锌、醋酸砷、醋酸镁、醋酸铁、醋酸锰、醋酸钴或醋酸镍;

c. 取 0.1 ~ 2 毫升 TiO₂ 溶胶液,加入到 0.1 ~ 2 毫升醋酸盐溶液中,搅拌至形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂- 醋酸盐混合溶液;

d. 将 0.1 ~ 3 毫升 TiO₂- 醋酸盐溶液加入到 15 ~ 40% 质量浓度的 5 ~ 20 毫升聚合物乙醇溶液中,搅拌 120 分钟 ~ 180 分钟,得到 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物纺丝溶液;

e. 采用静电纺丝技术在导电玻璃上制备 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物复合纳米纤维膜,膜厚度为 1 ~ 20 微米;

f. 将覆有 0.1 克 ~ 3 克 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸 - 乙醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 100 : 0 ~ 100, 30 ~ 70°C 下放置在摇床中,反应 1 ~ 24 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后以升温速率为 1 ~ 10°C /min,从室温加热到 400 ~ 800°C,并恒温焙烧 1 ~ 4 小时, TiO₂/ 半导体分级结构膜沉积在导电玻璃上;

g. 将 f 步骤所得表面沉积 TiO₂/ 半导体分级结构的导电玻璃置于 80°C 的烘箱中,烘干后,立即放入 0.1 ~ 1mmol/L 的光敏化剂溶液中浸泡 0.5 ~ 10 小时,取出后用无水乙醇冲洗。

2. 根据权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法,其特征在于所述 e 步骤是将 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,不锈钢导管的口径为 0.1 ~ 2mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 1 ~ 30cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 1 ~ 30KV。

3. 根据权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法,其特征在于所述聚合物为聚乙烯醇、聚氧化乙烯或聚乙烯基吡咯烷酮。

4. 根据权利要求 3 所述的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法,其特征在于所述导电玻璃为掺杂氟的 SnO₂ 导电玻璃或氧化铟锡透明导电玻璃。

5. 根据权利要求 4 所述的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法,其特征在于所述导电玻璃表面预沉积 TiO₂ 薄膜或采用等离子体预处理。

6. 根据权利要求 5 所述的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法,其特征在于:所述光敏化剂为 N3 染料、N719 染料或黑染料。

染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种染料敏化太阳能电池光阳极及其制备方法，尤其是一种可有效提高染料吸附量、提高光的利用效率，从而进一步提高染料敏化太阳电池光电转换效率的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极及其制备方法。

背景技术：

[0002] 染料敏化太阳能电池 (DSC) 光阳极的染料吸附量、光的利用效率是直接影响染料敏化太阳电池光电转换效率的主要因素，为此光阳极材料不但要具有大的比表面积，而且光生电子还能够在光阳极中快速传递。研究表明，只有化学吸附在半导体表面的单层染料分子才能产生有效的敏化效率，而多层染料会阻碍电子的传输，为此，以往的染料敏化太阳能电池光阳极是在导电玻璃上覆有单层的二氧化钛 (TiO₂) 膜并吸附光敏化剂 (染料)。然而，因单层二氧化钛 (TiO₂) 膜单位面积内所含的二氧化钛质量小，所以单位面积膜所具有的表面积就小，单层吸附的染料分子数也随之减少，故单层染料分子仅能有效利用 1% 的入射光，从而导致染料敏化太阳能电池光生电流及总能量转化效率较低。除此之外，以往光阳极的单层 TiO₂ 膜最常用的是基于 TiO₂ 纳米粒子的纳晶多孔薄膜，因在 TiO₂ 纳米粒子之间的界面上存在晶界 (grain boundary, GB)，该晶界破坏了电子流经材料时的转移，进一步降低了光电转换效率。

[0003] 为了解决传统染料敏化太阳能电池所存在的光电转换效率低的问题，近几年来，研究人员不断设计出新型 TiO₂ 形态，即一维纳米结构，如纳米纤维、纳米杆、纳米线、纳米管、核壳结构等，且这些结构已经取代半导体的多孔薄膜层被应用到 DSC 的光阳极。相比于传统的 TiO₂ 纳米颗粒，一维纳米结构具有可控的单向电子通道，因而晶界效果能被有效抑制，同时具有较大的比表面积。在相同的膜厚度条件下，一维纳米材料相比于纳米粒子染料导入量更大，表面氧空位减少，更好的电子转移性质，从而减缓电子-空穴再结合，增加光捕获效率和光电流，提高了光电转换效率。虽然光电转换效率可达 7%，但是并没有达到最理想的效果。

发明内容：

[0004] 本发明是为了解决现有技术所存在的上述问题，提供一种可有效提高染料吸附量、提高光的利用效率，从而进一步提高染料敏化太阳电池的光电转换效率的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极及其制备方法。

[0005] 本发明的技术解决方案是：一种染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极，有导电玻璃及覆在导电玻璃上的吸附染料层，其特征在于：所述吸附染料层是 TiO₂-醋酸盐分级结构膜，初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管，次级结构为由半导体纳米纤维或 / 和半导体纳米管构筑的半导体纳米粒子、半导体纳米杆及半导体纳米线中的至少一种。

[0006] 所述半导体为 TiO₂、ZnO、SnO₂、MgO、NiO、MnO₂ 或 Co₃O₄。

[0007] 一种上述的染料敏化太阳能电池用分级结构光阳极的制备方法，其特征在于按如

下步骤进行：

[0008] a. 将 1 ~ 10 毫升的有机钛醇盐加入到 10 ~ 20 毫升的无水乙醇中，搅拌均匀后，加入 0.1 ~ 1.5 毫升醋酸，继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液，得到 TiO₂ 溶胶液；

[0009] b. 取 0.5 ~ 2 克半导体醋酸盐溶解于 10 ~ 20 毫升无水乙醇中，搅拌至形成透明澄清的溶液，得到醋酸盐溶液；

[0010] c. 取 0.1 ~ 2 毫升 TiO₂ 溶胶液，加入到 0.1 ~ 2 毫升醋酸盐溶液中，搅拌至形成黄色透明澄清的溶液，得到 TiO₂- 醋酸盐混合溶液；

[0011] d. 将 0.1 ~ 3 毫升 TiO₂- 醋酸盐溶液加入到 15 ~ 40% 质量浓度的 5 ~ 20 毫升聚合物乙醇溶液中，搅拌 120 分钟 ~ 180 分钟，得到 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物纺丝溶液；

[0012] e. 采用静电纺丝技术在导电玻璃上制备 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物复合纳米纤维膜，膜厚度为 1 ~ 20 微米。

[0013] f. 将覆有 0.1 克 ~ 3 克 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸 - 乙醇溶液中，草酸与乙醇的体积配比为 100 : 0 ~ 100, 30 ~ 70°C 下放置在摇床中，反应 1 ~ 24 小时，待自然冷却至室温后，经洗涤、干燥，最后以升温速率为 1 ~ 10°C /min，从室温加热到 400 ~ 800°C，并恒温焙烧 1 ~ 4 小时，TiO₂/ 半导体分级结构膜沉积在导电玻璃上；

[0014] g. 将 f 步骤所得表面沉积 TiO₂/ 半导体分级结构的导电玻璃置于 80°C 的烘箱中，烘干后，立即放入 0.1 ~ 1mmol/L 的光敏化剂溶液中浸泡 0.5 ~ 10 小时，取出后用无水乙醇冲洗。

[0015] 所述 e 步骤是将 TiO₂- 醋酸盐 / 聚合物纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中，不锈钢导管的口径为 0.1 ~ 2mm，导电玻璃作为接受装置，调整喷射装置和接受装置的距离为 1 ~ 30cm，将高压电源的正极接到不锈钢导管，负极接到导电玻璃上，在正负极之间加载电压 1 ~ 30KV。

[0016] 所述有机钛醇盐为钛酸乙酯、钛酸丙酯、钛异丙醇盐或钛酸丁酯。

[0017] 所述半导体醋酸盐为醋酸钛、醋酸锌、醋酸砷、醋酸镁、醋酸铁、醋酸锰、醋酸钴或醋酸镍。

[0018] 所述聚合物为聚乙烯醇、聚氧化乙烯或聚乙烯基吡咯烷酮。

[0019] 所述导电玻璃为掺杂氟的 SnO₂ 导电玻璃或氧化铟锡透明导电玻璃。

[0020] 所述导电玻璃表面预沉积 TiO₂ 薄膜或采用等离子体预处理。

[0021] 所述光敏化剂为 N3 染料、N719 染料或黑染料。

[0022] 本发明是以一维分级结构 (1-D heterostructures) 纳米材料作为染料敏化太阳能电池光阳极的染料吸附层，结合了一维纳米尺寸的结构特点和 TiO₂/ 半导体复合体系界面形成的电偶极化的性质，可以增强电荷的传输和分离，提高电子传输效率；同时，巨大的比表面积，可有效提高染料吸附量，提高光的利用效率，从而进一步提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率，光电转换效率达 10%。

附图说明：

[0023] 图 1 为本发明实施例 1、2、3 制备的 TiO₂/ZnO 异质分级结构扫描电子显微镜图。

[0024] 图 2 为本发明实施例 4、5、6 制备的 TiO₂/Co₃O₄ 异质分级结构扫描电子显微镜图。

[0025] 图 3 为本发明实施例 4、5、6 制备的 TiO₂/Co₃O₄ 异质分级结构高倍扫描电子显微镜图。

[0026] 图 4 为本发明实施例 7、8、9 制备的 TiO₂/NiO 异质分级结构扫描电子显微镜图。

[0027] 图 5 为本发明实施例 1 光阳极制备染料敏化太阳电池的光电流 - 电压特征曲线。

具体实施方式：

[0028] 实施例 1：

[0029] a. 称取 5 毫升钛酸丁酯加入到 18mL 的无水乙醇中，混合搅拌 30 分钟，然后加入 0.3 毫升醋酸，继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液，得到 TiO₂ 溶胶液；

[0030] b. 称取 1.5 克醋酸锌溶解于 10 毫升无水乙醇中，混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液，得到醋酸锌溶液；

[0031] c. 然后将 0.5 毫升二氧化钛溶胶、0.5 毫升醋酸锌搅拌 60 分钟，即形成黄色透明澄清的溶液，得到 TiO₂-醋酸锌混合溶液；

[0032] d. 将 2 毫升 TiO₂-醋酸锌溶液加入到 30% 质量浓度的 10 毫升聚乙烯醇乙醇（无水乙醇）溶液中，搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸锌 / 聚乙烯醇纺丝溶液；

[0033] e. 将 TiO₂-醋酸锌 / 聚乙烯醇纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中，锥形不锈钢导管的口径为 1mm，导电玻璃作为接受装置，调整喷射装置和接受装置的距离为 15cm，将高压电源的正极接到不锈钢导管，负极接到导电玻璃上，在正负极之间加载电压 15KV，在导电玻璃上形成厚度为 10 微米的 TiO₂-醋酸锌 / 聚乙烯醇复合纳米纤维膜；

[0034] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟，取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干，导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理；

[0035] f. 将覆有 1 克 TiO₂-醋酸锌 / 聚乙烯醇复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸 - 乙醇溶液中，草酸与乙醇的体积配比为 50 : 50，50℃ 下放置在摇床中，反应 6 小时，待自然冷却至室温后，经洗涤、干燥，最后程控马弗炉中以升温速率为 1℃ /min，从室温加热到 500℃，并恒温焙烧 1 小时，TiO₂/ZnO 分级结构膜便沉积在导电玻璃上；

[0036] g. 将 f 步骤所得表面沉积 0.5g TiO₂/ZnO 分级结构的导电玻璃置于 80℃ 的烘箱中，烘干后，立即（趁热）放入 0.1mmol/L 的 N719 染料溶液中浸泡 5 小时，取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0037] 实施例 1 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 1 所示：光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸锌分级结构膜，初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管，次级结构为由 ZnO 纳米纤维或 / 和 ZnO 纳米管构筑的 ZnO 纳米粒子、ZnO 纳米杆及 ZnO 纳米线中的至少一种。

[0038] 用实施例 1 作为光阳极，铂作为对电极、0.5M LiI 和 0.05M I₂ 的乙腈溶液作为电解质组装成三明治式染料敏化太阳电池的光电流 - 电压特征曲线如图 5 所示：其开路电压 (V_{oc}) 为 0.78V，短路光电流密度 (J_{sc}) 为 18.80mA/cm²，填充因子 (ff) 为 0.71，光电转换效率 (η) 为 10%。

[0039] 实施例 2：

[0040] a. 称取 10 毫升钛酸丁酯加入到 20mL 的无水乙醇中，混合搅拌 30 分钟，然后加入 1.5 毫升醋酸，继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液，得到 TiO₂ 溶胶液；

[0041] b. 称取 0.5 克醋酸锌溶解于 15 毫升无水乙醇中，混合搅拌 30 分钟即形成透明澄

清的溶液,得到醋酸锌溶液;

[0042] c. 然后将 1 毫升二氧化钛溶胶、1 毫升醋酸锌搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸锌混合溶液;

[0043] d. 将 2 毫升 TiO₂-醋酸锌混合溶液加入到 40% 质量浓度的 5 毫升聚乙烯醇乙醇(无水乙醇)溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯醇纺丝溶液;

[0044] e. 将 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯醇纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 1mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 30cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 30KV,在导电玻璃上形成厚度为 10 微米的 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯醇复合纳米纤维膜;

[0045] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0046] f. 将覆有 1 克 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯醇复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸-乙醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 40 : 60,70℃ 下放置在摇床中,反应 6 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后程控马弗炉中以升温速率为 2℃ /min,从室温加热到 500℃,并恒温焙烧 4 小时,TiO₂/ZnO 分级结构膜便沉积在导电玻璃上;

[0047] g. 将 f 步骤所得表面沉积 0.5g TiO₂/ZnO 分级结构的导电玻璃置于 80℃ 的烘箱中,烘干后,立即(趁热)放入 0.5mmol/L 的 N3 染料溶液中浸泡 7 小时,取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0048] 实施例 2 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 1 所示:光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸锌分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由 ZnO 纳米纤维或 / 和 ZnO 纳米管构筑的 ZnO 纳米粒子、ZnO 纳米杆及 ZnO 纳米线中的至少一种。

[0049] 实施例 3:

[0050] a. 称取 3 毫升钛酸乙酯加入到 10mL 的无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟,然后加入 0.1 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液;

[0051] b. 称取 2 克醋酸锌溶解于 20 毫升无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液,得到醋酸锌溶液;

[0052] c. 然后将 2 毫升二氧化钛溶胶、2 毫升醋酸锌搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸锌混合溶液;

[0053] d. 将 3 毫升 TiO₂-醋酸盐溶液加入到 15% 质量浓度的 15 毫升聚乙烯基吡咯烷酮乙醇(无水乙醇)溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯基吡咯烷酮纺丝溶液;

[0054] e. 将 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯基吡咯烷酮纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 1mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 20cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 30KV,在导电玻璃上形成厚度为 20 微米的 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯基吡咯烷酮复合纳米纤维膜;

[0055] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0056] f. 将覆有 2 克 TiO₂-醋酸锌/聚乙烯基吡咯烷酮复合纳米纤维膜的导电玻璃浸

入草酸-乙醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 30 : 70,40℃下放置在摇床中,反应 24 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后在程控马弗炉中以升温速率为 5℃ /min,从室温加热到 500℃,并恒温焙烧 4 小时,TiO₂/ZnO 分级结构膜便沉积在导电玻璃上;

[0057] g. 将 f 步骤所得表面沉积 1g TiO₂/ZnO 分级结构的导电玻璃置于 80℃的烘箱中,烘干后,立即(趁热)放入 0.5mmol/L 的 N719 染料溶液中浸泡 5 小时,取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0058] 实施例 3 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 1 所示:光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸锌分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由 ZnO 纳米纤维或 / 和 ZnO 纳米管构筑的 ZnO 纳米粒子、ZnO 纳米杆及 ZnO 纳米线中的至少一种。

[0059] 实施例 4:

[0060] a. 称取 5 毫升钛酸丙酯加入到 10mL 的无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟,然后加入 0.1 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液;

[0061] b. 称取 1 克醋酸钴溶解于 20 毫升无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液,得到醋酸钴溶液;

[0062] c. 然后将 1.5 毫升二氧化钛溶胶、0.5 毫升醋酸钴搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸钴混合溶液;

[0063] d. 将 2 毫升 TiO₂-醋酸钴溶液加入到 20% 质量浓度的 20 毫升聚氧化乙烯水溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸钴 / 聚氧化乙烯纺丝溶液;

[0064] e. 将 TiO₂-醋酸钴 / 聚氧化乙烯纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 1mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 15cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 15KV,在导电玻璃上形成厚度为 15 微米的 TiO₂-醋酸钴 / 聚氧化乙烯复合纳米纤维膜;

[0065] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0066] f. 将覆有 0.8 克 TiO₂-醋酸钴 / 聚氧化乙烯复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸-乙醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 50 : 50,50℃下放置在摇床中,反应 24 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后在程控马弗炉中以升温速率为 1℃ /min,从室温加热到 500℃,并恒温焙烧 4 小时,TiO₂/Co₃O₄ 分级结构纳米纤维膜便沉积在导电玻璃上;

[0067] g. 将 f 步骤所得表面沉积 0.5g TiO₂/Co₃O₄ 分级结构的导电玻璃置于 80℃的烘箱中,烘干后,立即(趁热)放入 0.5mmol/L 的 N719 染料溶液中浸泡 5 小时,取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0068] 实施例 4 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 2 所示,在高倍扫描电子显微镜下如图 3 所示:光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸钴分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由 Co₃O₄ 纳米纤维或 / 和 Co₃O₄ 纳米管构筑的 Co₃O₄ 纳米粒子、Co₃O₄ 纳米杆及 Co₃O₄ 纳米线中的至少一种。

[0069] 实施例 5:

[0070] a. 称取 10 毫升钛酸丁酯加入到 15mL 的无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟,然后加入 0.5 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液;

[0071] b. 称取 0.5 克醋酸钴溶解于 10 毫升无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟即形成透明澄

清的溶液,得到醋酸钴溶液;

[0072] c. 然后将 1 毫升二氧化钛溶胶、2 毫升醋酸钴搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸钴混合溶液;

[0073] d. 将 2 毫升 TiO₂-醋酸钴溶液加入到 40%质量浓度的 10 毫升聚乙烯醇乙醇(无水乙醇)溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯醇纺丝溶液;

[0074] e. 将 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯醇纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 2mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 20cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 30KV,在导电玻璃上形成厚度为 20 微米的 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯醇复合纳米纤维膜;

[0075] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0076] f. 将覆有 2.5 克 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯醇复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸-乙醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 40 : 60,40℃下放置在摇床中,反应 12 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后在程控马弗炉中以升温速率为 5℃/min,从室温加热到 450℃,并恒温焙烧 1 小时,TiO₂/Co₃O₄ 分级结构纳米纤维膜便沉积在导电玻璃上;

[0077] g. 将 f 步骤所得表面沉积 1.5g TiO₂/Co₃O₄ 分级结构的导电玻璃置于 80℃的烘箱中,烘干后,立即(趁热)放入 0.1mmol/L 的 N3 染料溶液中浸泡 3 小时,取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0078] 实施例 5 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 2 所示,在高倍扫描电子显微镜下如图 3 所示:光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸钴分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或/和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由 Co₃O₄ 纳米纤维或/和 Co₃O₄ 纳米管构筑的 Co₃O₄ 纳米粒子、Co₃O₄ 纳米杆及 Co₃O₄ 纳米线中的至少一种。

[0079] 实施例 6:

[0080] a. 称取 10 毫升钛酸乙酯加入到 10mL 的无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟,然后加入 0.1 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液;

[0081] b. 称取 2 克醋酸钴溶解于 20 毫升无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液,得到醋酸钴溶液;

[0082] c. 然后将 2 毫升二氧化钛溶胶、2 毫升醋酸钴搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸钴混合溶液;

[0083] d. 将 2.5 毫升 TiO₂-醋酸钴溶液加入到 30%质量浓度的 20 毫升聚乙烯基吡咯烷酮乙醇(无水乙醇)溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯基吡咯烷酮纺丝溶液;

[0084] e. 将 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯基吡咯烷酮纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 1mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 15cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 15KV,在导电玻璃上形成厚度为 10 微米的 TiO₂-醋酸钴/聚乙烯基吡咯烷酮复合纳米纤维膜;

[0085] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0086] f. 将覆有 1 克 TiO₂- 醋酸钴 / 聚乙烯基吡咯烷酮复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸 - 乙醇溶液中, 草酸与乙醇的体积配比为 30 : 70, 60°C 下放置在摇床中, 反应 24 小时, 待自然冷却至室温后, 经洗涤、干燥, 最后在程控马弗炉中以升温速率为 3°C /min, 从室温加热到 500°C, 并恒温焙烧 3 小时, TiO₂/Co₃O₄ 分级结构纳米纤维膜便沉积在导电玻璃上;

[0087] g. 将 f 步骤所得表面沉积 0.5g TiO₂/Co₃O₄ 分级结构的导电玻璃置于 80°C 的烘箱中, 烘干后, 立即 (趁热) 放入 0.5mmol/L 的 N719 染料溶液中浸泡 5 小时, 取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0088] 实施例 6 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 2 所示, 在高倍扫描电子显微镜下如图 3 所示: 光阳极吸附染料层是 TiO₂- 醋酸钴分级结构膜, 初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管, 次级结构为由 Co₃O₄ 纳米纤维或 / 和 Co₃O₄ 纳米管构筑的 Co₃O₄ 纳米粒子、Co₃O₄ 纳米杆及 Co₃O₄ 纳米线中的至少一种。

[0089] 实施例 7:

[0090] a. 称取 1 毫升钛酸丙酯加入到 10mL 的无水乙醇中, 混合搅拌 30 分钟, 然后加入 0.1 毫升醋酸, 继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液, 得到 TiO₂ 溶胶液;

[0091] b. 称取 1 克醋酸镍溶解于 10 毫升无水乙醇中, 混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液, 得到醋酸镍溶液;

[0092] c. 然后将 1.5 毫升二氧化钛溶胶、0.5 毫升醋酸镍搅拌 60 分钟, 即形成黄色透明澄清的溶液, 得到 TiO₂- 醋酸镍混合溶液;

[0093] d. 将 1.5 毫升 TiO₂- 醋酸镍溶液加入到 20% 质量浓度的 20 毫升聚乙烯醇乙醇 (无水乙醇) 溶液中, 搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂- 醋酸镍 / 聚乙烯醇纺丝溶液;

[0094] e. 将 TiO₂- 醋酸镍 / 聚乙烯醇纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中, 锥形不锈钢导管的口径为 1mm, 导电玻璃作为接受装置, 调整喷射装置和接受装置的距离为 15cm, 将高压电源的正极接到不锈钢导管, 负极接到导电玻璃上, 在正负极之间加载电压 15KV, 在导电玻璃上形成厚度为 3 微米的 TiO₂- 醋酸镍 / 聚乙烯醇复合纳米纤维膜;

[0095] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟, 取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干, 导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0096] f. 将覆有 0.7 克 TiO₂- 醋酸镍 / 聚乙烯醇复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸 - 乙醇溶液中, 草酸与乙醇的体积配比为 50 : 50, 50°C 下放置在摇床中, 反应 24 小时, 待自然冷却至室温后, 经洗涤、干燥, 最后在程控马弗炉中以升温速率为 1°C /min, 从室温加热到 500°C, 并恒温焙烧 1 小时, TiO₂/NiO 分级结构纳米纤维膜便沉积在导电玻璃上;

[0097] g. 将 f 步骤所得表面沉积 0.2g TiO₂/NiO 分级结构的导电玻璃置于 80°C 的烘箱中, 烘干后, 立即 (趁热) 放入 0.1mmol/L 的 N719 染料溶液中浸泡 5 小时, 取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳电池光阳极。

[0098] 实施例 7 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 4 所示: 光阳极吸附染料层是 TiO₂- 醋酸镍分级结构膜, 初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管, 次级结构为由 NiO 纳米纤维或 / 和 NiO 纳米管构筑的 NiO 纳米粒子、NiO 纳米杆及 NiO 纳米线中的至少一种。

[0099] 实施例 8:

[0100] a. 称取 5 毫升钛酸丙酯加入到 15mL 的无水乙醇中, 混合搅拌 30 分钟, 然后加入

0.2 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液;

[0101] b. 称取 0.5 克醋酸镍溶解于 18 毫升无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液,得到醋酸镍溶液;

[0102] c. 然后将 2 毫升二氧化钛溶胶、1 毫升醋酸镍搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸镍混合溶液;

[0103] d. 将 2.5 毫升 TiO₂-醋酸镍溶液加入到 30% 质量浓度的 10 毫升聚氧化乙烯水溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸镍 / 聚氧化乙烯纺丝溶液;

[0104] e. 将 TiO₂-醋酸镍 / 聚氧化乙烯纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 0.1mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 15cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 15KV,在导电玻璃上形成厚度为 20 微米的 TiO₂-醋酸镍 / 聚氧化乙烯复合纳米纤维膜;

[0105] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0106] f. 将覆有 2 克 TiO₂-醋酸镍 / 聚氧化乙烯复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸-乙醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 40 : 60,60℃ 下放置在摇床中,反应 24 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后在程控马弗炉中以升温速率为 2℃ /min,从室温加热到 650℃,并恒温焙烧 4 小时,TiO₂/NiO 分级结构纳米纤维膜便沉积在导电玻璃上;

[0107] g. 将 f 步骤所得表面沉积 1g TiO₂/NiO 分级结构的导电玻璃置于 80℃ 的烘箱中,烘干后,立即(趁热)放入 0.5mmol/L 的 N3 染料溶液中浸泡 5 小时,取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳能电池光阳极。

[0108] 实施例 8 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 4 所示:光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸镍分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由 NiO 纳米纤维或 / 和 NiO 纳米管构筑的 NiO 纳米粒子、NiO 纳米杆及 NiO 纳米线中的至少一种。

[0109] 实施例 9:

[0110] a. 称取 5 毫升钛酸丁酯加入到 20mL 的无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟,然后加入 1.5 毫升醋酸,继续搅拌至形成微黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂ 溶胶液;

[0111] b. 称取 2 克醋酸镍溶解于 20 毫升无水乙醇中,混合搅拌 30 分钟即形成透明澄清的溶液,得到醋酸镍溶液;

[0112] c. 然后将 2 毫升二氧化钛溶胶、2 毫升醋酸镍搅拌 60 分钟,即形成黄色透明澄清的溶液,得到 TiO₂-醋酸镍混合溶液;

[0113] d. 将 3 毫升 TiO₂-醋酸镍溶液加入到 40% 质量浓度的 15 毫升聚乙烯醇乙醇(无水乙醇)溶液中,搅拌 3 小时形成均一、稳定的 TiO₂-醋酸镍 / 聚乙烯醇纺丝溶液;

[0114] e. 将 TiO₂-醋酸镍 / 聚乙烯醇纺丝溶液置于不锈钢导管喷射装置中,锥形不锈钢导管的口径为 1mm,导电玻璃作为接受装置,调整喷射装置和接受装置的距离为 30cm,将高压电源的正极接到不锈钢导管,负极接到导电玻璃上,在正负极之间加载电压 30KV,在导电玻璃上形成厚度为 20 微米的 TiO₂-醋酸镍 / 聚乙烯醇复合纳米纤维膜;

[0115] 所用的导电玻璃预先置于丙酮溶剂中超声洗涤 30 分钟,取出依次采用乙醇、去离子水冲洗干净并烘干,导电玻璃表面预沉积二氧化钛溶胶或采用等离子体技术预处理;

[0116] f. 将覆有 1 克 TiO₂-醋酸镍 / 聚乙烯醇复合纳米纤维膜的导电玻璃浸入草酸-乙

醇溶液中,草酸与乙醇的体积配比为 30 : 70,35℃下放置在摇床中,反应 24 小时,待自然冷却至室温后,经洗涤、干燥,最后在程控马弗炉中以升温速率为 1℃ /min,从室温加热到 800℃,并恒温焙烧 1 小时,TiO₂/NiO 分级结构纳米纤维膜便沉积在导电玻璃上;

[0117] g. 将 f 步骤所得表面沉积 0.5g TiO₂/NiO 分级结构的导电玻璃置于 80℃的烘箱中,烘干后,立即(趁热)放入 1mmol/L 的黑染料溶液中浸泡 10 小时,取出后用无水乙醇将多余敏化剂冲洗干净即得到染料敏化太阳能电池光阳极。

[0118] 实施例 9 所得光阳极在扫描电子显微镜下如图 4 所示:光阳极吸附染料层是 TiO₂-醋酸镍分级结构膜,初级结构为 TiO₂ 纳米纤维或 / 和 TiO₂ 纳米管,次级结构为由 NiO 纳米纤维或 / 和 NiO 纳米管构筑的 NiO 纳米粒子、NiO 纳米杆及 NiO 纳米线中的至少一种。

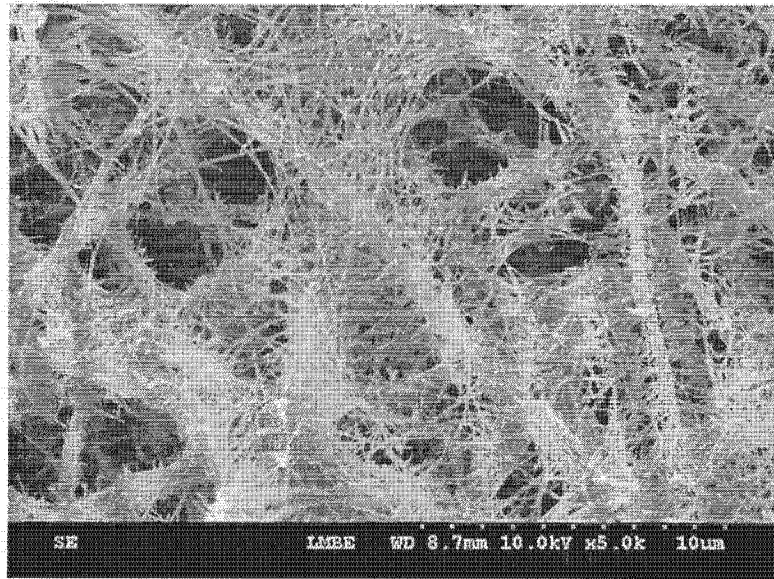


图 1

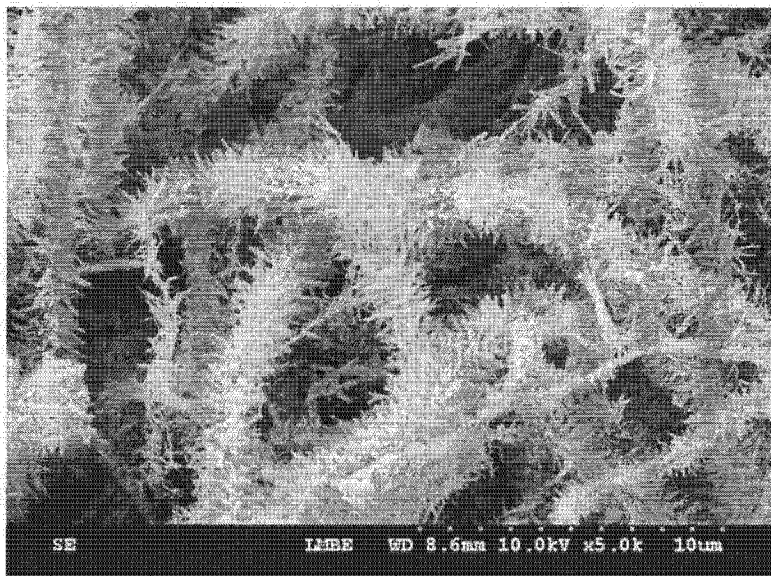


图 2

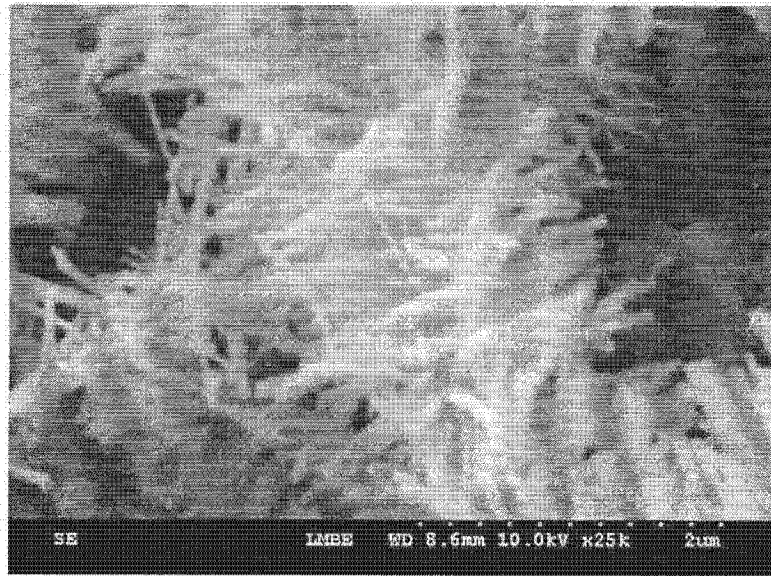


图 3

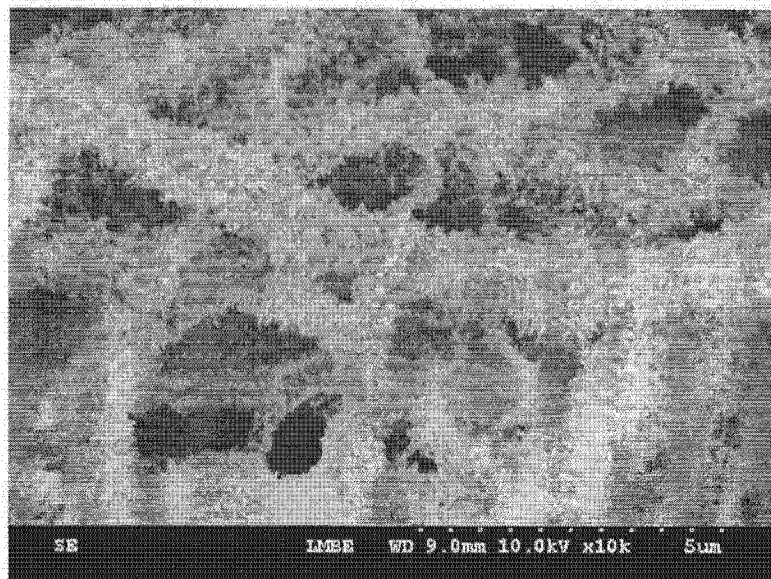


图 4

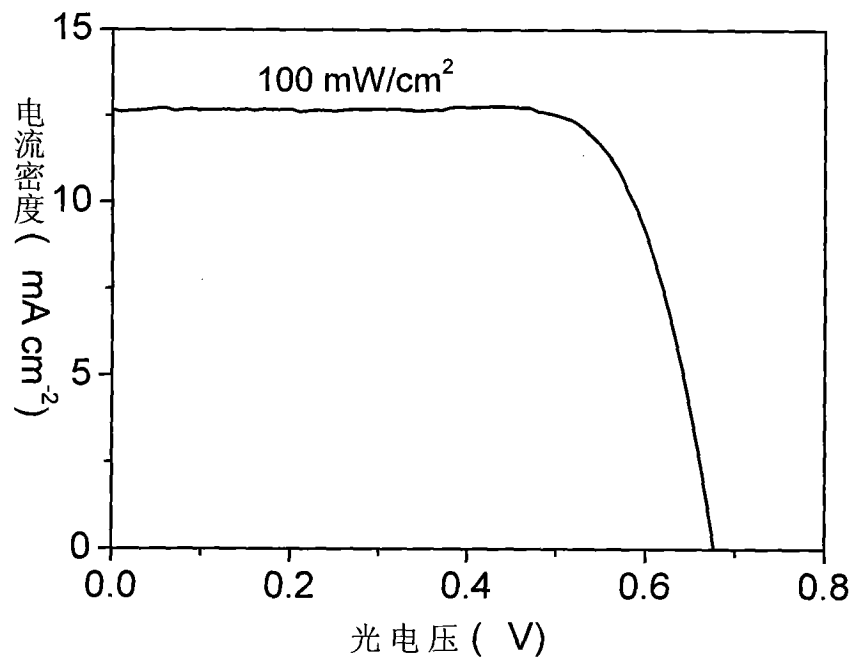


图 5