(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112955992 B
(45)授权公告日 2024.04.02

(21)申请号 201980061652.7
(22)申请日 2019.09.19
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112955992 A
(43)申请公布日 2021.06.11
(30)优先权数据
62/734511 2018.09.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/051849 2019.09.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/061266 EN 2020.03.26
(73)专利权人 环境光子学公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 K·G·基蒂巴布 J·C·瓦纳
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 李进 杨思捷
(51)Int.Cl.
H01G 9/20(2006.01)
(56)对比文件
US 2009211633 A1,2009.08.27
WO 2012011023 A2,2012.01.26
US 2005019414 A1,2005.01.27
US 2014087192 A1,2014.03.27
CN 101952202 A,2011.01.19
WO 2012102526 A2,2012.08.02
US 2010096004 A1,2010.04.22
CN 103367512 A,2013.10.23
WO 2017006839 A1,2017.01.12
US 2007125419 A1,2007.06.07
US 2003230337 A1,2003.12.18 (续)
审查员 李慧

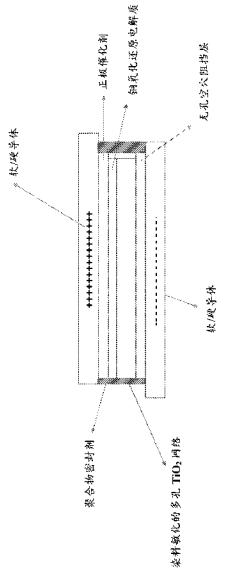
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

染料敏化的光伏电池

(57)摘要

本文提供对染料敏化的光伏电池的改进,其增强所述电池在正常室内照明条件下操作的能力。这些改进包括可印刷的、非腐蚀性的、无孔空穴阻挡层制剂,其改进染料敏化的光伏电池在1太阳和室内光照射条件下的性能。本文还提供用于染料敏化的光伏电池的高度稳定的电解质制剂。这些电解质使用高沸点溶剂,并且与现有技术的基于乙腈的电解质相比,提供出乎意料的优异结果。本文还提供用于沉积用于基于氧化还原电解质的染料敏化的光伏电池的薄复合催化层的可化学聚合的制剂。所述制剂允许在正极上R2R印刷(包括涂覆、快速化学聚合、用甲醇冲洗催化材料)复合催化剂层。原位化学聚合过程形成非常均匀的薄膜,这对于从串联连接的光伏模块中的每个电池获得均匀的性能是必要的。



CN 112955992 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Vibha Saxena.Improved performance of dye sensitized solar cell via fine tuning of ultrathin compact TiO2 layer.Solar Energy Materials and Solar Cells.2017,全文.

Vibha Saxena.Improved performance of dye sensitized solar cell via fine tuning of ultrathin compact TiO2 layer.Solar Energy Materials and Solar Cells.2017,全文.

Joseph D. Roy-Mayhew.Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells.ACS NANO.2010,全文.

Yasemin Saygili.《Copper Bipyridyl Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells with》.《American Chemical Society》.2016,

Mariia Karpacheva.《Cuprophilia: Dye-sensitized solar cells with copper(I) dyes and copper(I)/(II) redox》.《Accepted Manuscript》.2018,

1.染料敏化的光伏电池,其包括:

- 正极;
- 电解质溶液;
- 多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;
- 负极;和
- 无孔空穴阻挡层,其插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间,其中所述电解质溶液包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)盐与有机铜(II)盐,其中所述有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为6:1至10:1,其中所述氧化还原对包含具有6,6'-二烷基-2,2'-联吡啶或具有2,9-二烷基-1,10-菲咯啉的铜(I)络合物和具有二齿有机配体的铜(II)络合物,所述二齿有机配体选自6,6'-二烷基-2,2'-联吡啶;4,4',6,6'-四烷基-2,2'-联吡啶;2,9-二烷基-1,10-菲咯啉;1,10-菲咯啉;和2,2'-联吡啶。

2.根据权利要求1所述的染料敏化的光伏电池,其中所述无孔空穴阻挡层包含有机钛化合物。

3.根据权利要求2所述的染料敏化的光伏电池,其中所述有机钛化合物是钛醇盐。

4.根据权利要求3所述的染料敏化的光伏电池,其中所述钛醇盐是聚合钛醇盐。

5.根据权利要求4所述的染料敏化的光伏电池,其中所述聚合钛醇盐是聚(钛酸正丁酯)。

6.根据权利要求1所述的染料敏化的光伏电池,其中所述无孔空穴阻挡层包含锐钛矿。

7.根据权利要求1所述的染料敏化的光伏电池,其中所述无孔空穴阻挡层的厚度为20-100 nm。

8.根据权利要求1所述的染料敏化的光伏电池,其中所述负极包括透明导电氧化物(TCO)涂覆的玻璃、TCO涂覆的透明塑料基底或薄金属箔。

9.根据权利要求8所述的染料敏化的光伏电池,其中所述透明导电氧化物是掺杂氟的氧化锡、掺杂铟的氧化锡或掺杂铝的氧化锡。

10.根据权利要求8所述的染料敏化的光伏电池,其中所述透明塑料基底包含PET或PEN。

11.制备根据权利要求1所述的染料敏化的光伏电池的方法,其包括在所述负极上施加所述无孔空穴阻挡层的步骤。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述无孔空穴阻挡层包含聚合钛醇盐。

13.根据权利要求12所述的方法,其中所述聚合钛醇盐是聚(钛酸正丁酯)。

14.根据权利要求11所述的方法,其中使用凹版涂覆、丝网涂覆、狭缝涂覆、旋涂、喷涂或刮涂将所述无孔空穴阻挡层施加到所述负极。

15.根据权利要求11所述的方法,其还包括在所述正极上形成复合催化层的步骤。

16.根据权利要求15所述的方法,其中所述催化层包含石墨烯与选自聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺的一种或多种聚合物的混合物。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述聚噻吩为PEDOT。

18.根据权利要求17所述的方法,其中石墨烯与PEDOT的比率为0.5:10至2:10。

19.根据权利要求18所述的方法,其中在沉积在所述正极上之前形成所述PEDOT。

20.根据权利要求18所述的方法,其中所述石墨烯/PEDOT通过以下步骤形成:

在电极上沉积石墨烯以形成石墨烯层;和

将所述聚合物电沉积在所述石墨烯层上。

21.根据权利要求1所述的染料敏化的光伏电池,其中所述电解质溶液包含两种或更多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

22.根据权利要求21所述的染料敏化的光伏电池,其中所述电解质溶液包含至少50%的环丁砜或二烷基砜。

23.根据权利要求21所述的染料敏化的光伏电池,其中所述电解质溶液包含至多50%的3-烷氧基丙腈、环状和非环状内酯、环状和非环状碳酸酯、低粘度离子液体或其二元/三元/四元混合物。

24.根据权利要求21所述的染料敏化的光伏电池,其中所述电解质溶液包含至多0.6 M的N-甲基苯并咪唑和至多0.1 M的双(三氟磺酰)亚胺锂作为添加剂。

染料敏化的光伏电池

背景技术

[0001] 成像装置、存储器、传感器和光伏电池中的半导体固体(例如金属氧化物)的敏化可以用作能量转换的有效手段。这些装置使用对光透明,但可通过使用吸收光能并将其转换成电功率或电信号的敏化剂而敏化至所需光谱的金属氧化物,例如二氧化钛。这种敏化通过从染料敏化剂的激发态将电荷注入金属氧化物中而发生。使用敏化剂,例如过渡金属络合物、无机胶体和有机染料分子。

[0002] 在这些技术之中,染料敏化的金属氧化物光伏电池(DSPC)是突出的。DSPC使用染料吸收光并引发向纳米结构氧化物(例如TiO_2)的快速电子转移。TiO_2的介观结构允许建立厚的、纳米多孔膜,其活性层厚度为几微米。然后染料被吸附在介孔TiO_2的大表面积上。电荷平衡和传输通过具有REDOX对(例如碘化物/三碘化物、Co(II)/Co(III)络合物和Cu(I)/Cu(II)络合物)的层实现。

[0003] 基于过渡金属络合物的染料公开于Gratzel等的美国专利号4,927,721和5,350,644中。这些染料材料设置在具有高表面积的介孔金属氧化物上,在其上可以形成吸收、敏化层。这导致光在电池中的高吸收率。已经发现染料(例如Ru(II) (2,2'-联吡啶-4,4'二羧酸酯)$_2$ (NCS)$_2$)是有效的敏化剂,并且可通过化合物外围的羧基或膦酸酯基连接到金属氧化物固体上。然而,当过渡金属钌络合物用作敏化剂时,它们必须以10微米或更厚的涂层施加到介孔金属氧化物层上,以吸收足够的辐射,从而获得足够的功率转化效率。此外,钌络合物昂贵。另外,这样的染料必须使用挥发性有机溶剂、共溶剂和稀释剂来施加,因为它们不能分散在水中。挥发性有机化合物(VOC)是会影响环境和人类健康的重要污染物。虽然VOC通常没有剧毒,但是它们可能具有长期的健康和环境影响。由于这个原因,全世界的政府正在寻求降低VOC的水平。

[0004] 一种类型的染料敏化的光伏电池被称为Gratzel电池。Hamann等,(2008),"Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells,"*Energy Environ.* Sci.1:66-78 (其公开内容通过引用整体并入本文)描述了Gratzel电池。所述Gratzel电池包括在光伏电池中用作光负极的结晶二氧化钛纳米颗粒。二氧化钛涂覆有光敏染料。二氧化钛光负极包括形成12 μm透明膜的10-20 nm直径的二氧化钛颗粒。12 μm二氧化钛膜通过烧结10-20 nm直径的二氧化钛颗粒以使它们具有高表面积而制成。二氧化钛光负极还包括直径为约400 nm的二氧化钛颗粒的4 μm膜。涂覆的二氧化钛膜位于两个透明导电氧化物(TCO)电极之间。在这两个TCO电极之间还设置有具有氧化还原穿梭电对(redox shuttle)的电解质。

[0005] Gratzel电池可通过首先构造顶部来制造。所述顶部可通过在通常为玻璃的透明板上沉积掺杂氟的二氧化锡(SnO_2F)来构造。二氧化钛(TiO_2)薄层沉积在具有导电涂层的透明板上。然后将涂覆有TiO_2的板浸入光敏染料(例如钌-多吡啶染料)溶液中。染料薄层共价键合到二氧化钛的表面。Gratzel电池的底部由涂覆有铂金属的导电板制成。然后将顶部和底部连接并密封。然后,通常将电解质(例如碘化物-三碘化物)插在Gratzel电池的顶部和底部之间。

[0006] 通常,用于DSPC的薄膜由单一金属氧化物(通常为二氧化钛)构成,除了纳米颗粒之外,所述金属氧化物还可以更大的200 nm至400 nm尺度的颗粒的形式或作为由钛醇盐溶液原位形成的分散的纳米颗粒使用。在一个实施方案中,本申请公开了使用氧化钛以及其他金属氧化物的多种形态,其提供比单一金属氧化物体系更高的效率。可采用的另外金属氧化物包括但不限于α氧化铝、γ氧化铝、热解法二氧化硅、二氧化硅、硅藻土、钛酸铝、羟基磷灰石、磷酸钙和钛酸铁;以及其混合物。这些材料可以与传统的氧化钛薄膜或与薄膜染料敏化的光伏电池系统结合使用。

[0007] 在操作中,染料吸收阳光,这导致染料分子被激发并将电子传输到二氧化钛中。二氧化钛接受赋能电子,所述赋能电子移动到第一TCO电极。同时,第二TCO电极用作反电极,其使用氧化还原对(例如碘化物-三碘化物(I^{3-}/I^{-}))来使染料再生。如果染料分子没有还原回到其初始状态,则氧化的染料分子分解。随着染料敏化的光伏电池在工作寿命中经历多次氧化还原循环,越来越多的染料分子随着时间的推移而分解,并且电池能量转化效率降低。

[0008] Hattori和同事(Hattori, S.等,(2005) "Blue copper model complexes with distorted tetragonal geometry acting as effective electron-transfer mediators in dye-sensitized photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 9648-9654)已经在使用钌基染料的DSPC中使用铜(I/II)氧化还原对,所得效率非常低。Peng Wang及其同事使用有机染料改进了基于铜氧化还原的染料DSPC的性能(Bai,Y.等,(2011) *Chem. Commun.*, 47: 4376-4378)。由这样的电池产生的电压远远超过由任何基于碘化物/三碘化物的氧化还原对产生的电压。

[0009] 通常,铂、石墨烯或聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) ("PEDOT")用于染料敏化的光伏电池中。铂通过六氯铂酸在超过400℃的温度下热解分解或通过溅射沉积。PEDOT通常通过3,4-亚乙基二氧噻吩("EDOT")的电化学聚合而沉积,由于用作正极材料的高电阻基底而产生均匀性问题。石墨烯材料通常通过旋涂从含有石墨烯材料的溶液或悬浮液中沉积。尽管石墨烯材料比PEDOT和铂性能更好,但难以将石墨烯结合到基底上,这常常引起分层问题。此外,由于石墨烯分子之间不存在内聚力,因此旋涂沉积通常导致不均匀的膜。PEDOT的电化学沉积对于较小的装置可为足够的,但不适合较大的装置。当由于欧姆损耗(聚合动力学取决于给定时间内的电流)导致的在长度上的电流下降而使基底尺寸增加时,出现均匀性问题。这不是R2R制造的理想方法。可从商业来源获得的化学聚合PEDOT/PSS溶液通常用于电子装置应用。这种材料是高度水溶性的;结果,使用这种溶液生产的装置遭受降低的使用寿命,这是由于从正极解离,并且还由于使装置上的透明导电电极降解的酸性。

发明内容

[0010] 本文提供可印刷的、非腐蚀性的、无孔空穴阻挡层制剂,其改进染料敏化的光伏电池在1太阳和室内光(1 sun and indoor light)照射条件下的性能。在电极(负极)和纳米多孔TiO_2膜之间引入无孔空穴阻挡层。所述无孔空穴阻挡层减少/抑制电解质中的氧化还原物质与电极之间的反向电子转移。还提供引入无孔空穴阻挡层的方法,所述方法采用良性材料(钛醇盐、聚合钛醇盐、其他有机钛化合物)并且可在高速辊中涂覆。

[0011] 本文还提供用于染料敏化的光伏电池的高度稳定的电解质制剂。这些电解质采用

高沸点溶剂,并且与使用低沸点腈溶剂(例如乙腈)的现有技术乙腈基电解质相比,提供出乎意料的优异结果。这些电解质制剂对于制造稳定的室内集光光伏电池是关键的。这些光伏电池的性能超过了先前在室内光暴露(50 lux至5000 lux)下的最佳光伏电池(砷化镓基)的性能。

[0012] 本文还提供用于沉积用于基于氧化还原电解质的染料敏化的光伏电池的薄复合催化层的可化学聚合的制剂。所述制剂允许在正极上R2R印刷(包括涂覆、快速化学聚合、用甲醇冲洗催化材料)复合催化剂层。原位化学聚合过程形成非常均匀的薄膜,这对于从串联连接的光伏模块中的每个电池获得均匀的性能是必要的。

附图说明

[0013] 图1是示出如本文所述的染料敏化的光伏电池的一般架构的示意图。

具体实施方式

[0014] 定义

[0015] 除非本文另有特别说明,否则所用术语的定义是有机化学领域中使用的标准定义。在附图和图式中示出示例性实施方案、方面和变化,并且意图是本文公开的实施方案、方面和变化以及附图和图式应被认为是说明性的而非限制性的。

[0016] 尽管本文中显示并描述了特定实施方案,但是对于本领域技术人员来说显而易见的是,这样的实施方案仅作为实例提供。本领域技术人员现在将想到许多变化、改变和取代。应该理解的是,可以在实施本文所述的方法时采用本文所述的实施方案的各种替代方案。旨在所附权利要求书限定本发明的范围,并且由此覆盖这些权利要求的范围内的方法和结构及其等效物。

[0017] 除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语均具有与本领域的技术人员通常所理解相同的含义。本文中提及的所有专利和出版物均以引用的方式并入。

[0018] 除非上下文另外明确规定,否则在本说明书和权利要求书中所使用的单数形式“一个/种”和“所述”包括多个/种指代物。

[0019] 本文使用的缩写和首字母缩写词:

[0020] ACN-乙腈

[0021] DSPC-染料敏化的光伏电池

[0022] DI-去离子的

[0023] EDOT-3,4-亚乙基二氧噻吩

[0024] FF-填充因子

[0025] FTO-掺杂氟的氧化锡

[0026] GBL-γ-丁内酯

[0027] J_{SC}-短路电流密度

[0028] MPN-3-甲氧基丙腈

[0029] PEDOT-聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)

[0030] PEN-聚萘二甲酸乙二醇酯

[0031] PET-聚对苯二甲酸乙二醇酯

[0032] PSS-聚(4-苯乙烯磺酸)

[0033] SDS-十二烷基硫酸钠

[0034] TBHFP-四正丁基铵六氟磷酸盐

[0035] V_{OC}-开路电压

[0036] VOC-挥发性有机化合物。

[0037] “石墨烯”是由以六角形晶格排列的单层碳原子组成的碳的同素异形体。

[0038] 光伏电池中的“空穴阻挡”层是设置在正极和负极之间的无孔层,其减少和/或抑制电子从电解质向负极的反向转移。

[0039] 本文所述的染料敏化的光伏电池包括:

[0040] - 正极;

[0041] - 电解质;

[0042] - 多孔的染料敏化的二氧化钛膜;和

[0043] - 负极。

[0044] 本文还提供染料敏化的光伏电池,其包括插入负极和染料敏化的二氧化钛膜之间的无孔空穴阻挡层。无孔“空穴阻挡”层可包含有机钛化合物,例如钛醇盐。有机钛化合物可为聚合物,例如聚合钛醇盐。示例性聚合钛醇盐是聚(钛酸正丁酯)。无孔或致密空穴阻挡层还可包含氧化物形式的钛,例如致密锐钛矿或金红石膜。空穴阻挡层的厚度可为约20 nm至约100 nm。

[0045] 负极可包括透明导电氧化物(TCO)涂覆的玻璃、TCO涂覆的透明塑料基底或薄金属箔。示例性透明导电氧化物包括掺杂氟的氧化锡、掺杂铟的氧化锡和掺杂铝的氧化锡。示例性透明塑料基底可包含PET或PEN。

[0046] 本文还提供制备如上所述的染料敏化的光伏电池的方法,其包括在负极上施加无孔阻挡层的步骤。可以使用本领域已知的技术,例如凹版涂覆、丝网涂覆、狭缝涂覆、旋涂或刮涂,将无孔阻挡层施加到负极上。

[0047] 本文所述的染料敏化的光伏电池包含电解质。在一些实施方案中,电解质可包含氧化还原对。在一些实施方案中,氧化还原c对包含有机铜(I)盐和有机铜(II)盐。合适的有机铜盐包括铜络合物,所述铜络合物包含具有平衡离子的二齿和多齿有机配体。合适的二齿有机配体包括但不限于6,6’-二烷基-2,2’-联吡啶;4,4’,6,6’-四烷基-2,2’-联吡啶;2,9-二烷基-1,10-菲咯啉;1,10-菲咯啉;和2,2’-联吡啶。合适的平衡离子包括但不限于双(三氟磺酰)亚胺、六氟磷酸根和四氟硼酸根。有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率可为约4:1至约12:1。或者,有机铜(i)盐与有机铜(II)盐的比率可为约6:1至约10:1。

[0048] 氧化还原对可包含具有多于一个配体的铜络合物。例如,氧化还原对可包含与6,6’-二烷基-2,2’-联吡啶的铜(I)络合物和具有二齿有机配体的铜(II)络合物,所述二齿有机配体选自6,6’-二烷基-2,2’-联吡啶;4,4’,6,6’-四烷基-2,2’-联吡啶;2,9-二烷基-1,10-菲咯啉;1,10-菲咯啉;和2,2’-联吡啶。或者,氧化还原对可包含与2,9-二烷基-1,10-菲咯啉的铜(I)络合物和具有二齿有机配体的铜(II)络合物,所述二齿有机配体选自6,6’-二烷基-2,2’-联吡啶;4,4’,6,6’-四烷基-2,2’-联吡啶;2,9-二烷基-1,10-菲咯啉;1,10-菲咯啉;和2,2’-联吡啶。

[0049] 本文所述的染料敏化的光伏电池包括电解质,所述电解质可包含两种或更多种溶

剂。合适的溶剂包括但不限于环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。在一个示例性实施方案中,电解质包含至少50%的环丁砜或二烷基砜。或者,电解质可包含至多约50%的3-烷氧基丙腈、环状和非环状内酯、环状和非环状碳酸酯、低粘度离子液体或其二元/三元/四元混合物。电解质也可包含至多约0.6 M N-甲基苯并咪唑和至多约0.2 M双(三氟磺酰)亚胺锂作为添加剂。

[0050] 在一些实施方案中,本文所述的染料敏化的光伏电池还包含设置在正极上的正极催化剂。合适的正极催化剂可包含2D导体和电子传导聚合物的混合物。“2D导体”是具有原子尺度厚度的分子半导体。示例性2D导体包括石墨烯、过渡金属二硫属化物(例如二硫化钼或二硒化钼)或六方氮化硼。为了在本文描述的正极催化剂中使用,石墨烯可包含分子层或纳米/微米晶体。石墨烯可衍生自还原的氧化石墨烯。合适的导电聚合物包括但不限于聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺及其衍生物。用于本文所述的光伏电池的示例性聚噻吩是PEDOT。

[0051] 在一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层;其中所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)盐和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1。

[0052] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层;其中所述电解质包含两种或更多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0053] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层。

[0054] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;和负极;其中所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)盐和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1;并且其中所述电解质包含两种或更多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0055] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;和负极;其中所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)盐和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1。

[0056] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;和负极;其中所述电解质包含两种或更多种溶剂,所述溶剂

选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0057] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层;其中所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)盐和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1;并且其中所述电解质包括两种或多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0058] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层;其中所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1。

[0059] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层;其中所述电解质包含两种或更多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0060] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;和负极;其中,所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)盐和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1;其中所述电解质包含两种或更多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0061] 在另一个替代实施方案中,本申请提供染料敏化的光伏电池,其包括正极;设置在所述正极上的正极催化剂,其中所述正极催化剂包含2D导体和电子传导聚合物;电解质;多孔的染料敏化的二氧化钛膜层;负极;和插入所述负极和所述染料敏化的二氧化钛膜层之间的无孔空穴阻挡层;其中所述电解质包含氧化还原对,所述氧化还原对包含有机铜(I)和有机铜(II)盐,并且其中有机铜(I)盐与有机铜(II)盐的比率为约4:1至约12:1;其中所述电解质包含两种或更多种溶剂,所述溶剂选自环丁砜、二烷基砜、烷氧基丙腈、环状碳酸酯、非环状碳酸酯、环状内酯、非环状内酯、低粘度离子液体和这些溶剂的二元/三元/四元混合物。

[0062] 本文还提供制造权利要求所述的光伏电池的方法,其包括在正极上由单体EDOT聚合得到PEDOT的步骤。PEDOT可通过化学聚合或电化学聚合在正极上聚合。PEDOT可使用甲苯磺酸铁或氯化铁作为催化剂在正极上聚合。EDOT与氯化铁的比率可为约1:3至约1:4。在一个实施方案中,在化学聚合之前将EDOT与石墨烯混合。EDOT/石墨烯/铁催化剂可使用旋涂、

凹版涂覆、刮涂或狭缝涂覆技术从正丁醇沉积在正极上,并允许在基底上聚合。

[0063] 本文还提供在染料敏化的光伏电池的正极上形成复合催化层的方法,其包括形成具有一种或多种导电聚合物的复合石墨烯材料的步骤。合适的导电聚合物包括但不限于聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺。石墨烯与导电聚合物的比率可为约0.5:10至约2:10。用于所述方法的合适的聚噻吩是PEDOT。在所述方法的一个替代实施方案中,聚合物和石墨烯在沉积到正极上之前聚合。复合材料可通过以下步骤形成:在电极上沉积石墨烯以形成石墨烯层;和将聚合物电沉积在石墨烯层上。

实施例

[0064] 实施例1-阻挡层

[0065] 使用在正丁醇中的0.1%至1% Tyzor™聚(钛酸正丁酯)通过旋涂或刮涂技术在掺杂氟的氧化锡(FTO)涂覆的玻璃上施加阻挡层。制备含有20重量%的TiO_2 (Degussa P25,粒度为21±5 nm)和5重量%的聚(4-乙烯基吡啶)的水分散体,并使用刮涂技术将其施加在所制备的具有和不具有阻挡层的电极上。TiO_2层的厚度为约6微米。将TiO_2涂层在500℃下烧结30分钟,冷却到80℃并浸入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM D35染料(Dyenamo, Stockholm, SE) (见实施例末尾的结构)和0.3 mM脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热解沉积的铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在乙腈中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。

[0066] 在AM 1.5条件下在97 mW/cm^2的光强度下测量制造的电池的光伏性能。为每组制造两个电池(表示为电池1和电池2)。使用开路电压(V_{oc},mV)、短路电流密度(J_{sc},毫安/平方厘米)、填充因子和总转化效率(%)表征制造的光伏电池的光伏性能,并且示于表1中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0067] *表1.制造的具有和不具有阻挡层的P25基光伏电池在1太阳照射条件下的光伏特性*

[0068]

样品	阻挡层,由以下沉积	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	填充因子	效率(%)
无阻挡层-电池1	在正丁醇中的0% Tyzor™	1039.63	8.46	0.400	3.529
无阻挡层-电池2	在正丁醇中的0% Tyzor™	1029.82	8.90	0.406	3.733
阻挡层1-电池1	在正丁醇中的0.15% Tyzor™	1042.07	9.16	0.436	4.185
阻挡层1-电池2	在正丁醇中的0.15% Tyzor™	1036.02	8.84	0.446	4.101
阻挡层2-电池1	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1032.92	10.69	0.462	5.125
阻挡层2-电池2	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1035.38	10.60	0.443	4.881

[0069] 实施例2-阻挡层

[0070] 使用在正丁醇中的0.1%至1% Tyzor™聚(钛酸正丁酯)通过旋涂或刮涂技术在掺杂氟的氧化锡(FTO)涂覆的玻璃上施加阻挡层。使用含水胶态TiO_2 (18 nm粒度)在FTO涂覆的

玻璃上制造具有和不具有阻挡层的光电极。TiO_2层的厚度为约6微米。将TiO_2涂层在500℃下烧结30分钟,冷却到80℃并浸入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM D35染料(Dyenamo, Sweden)和0.3 mM脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热解沉积的铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在乙腈中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。为每组制造两个电池(表示为电池1和电池2)。

[0071] 在AM 1.5条件下在97 mW/cm^2的光强度下测量制造的电池的光伏性能。使用开路电压(V_{oc},mV)、短路电流密度(J_{sc},毫安/平方厘米)、填充因子和总光伏转化效率(%)表征制造的光伏电池的性能,并且示于表2中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0072] *表2.制造的具有和不具有阻挡层的18 nm TiO_2基光伏电池在1太阳照射条件下的光伏特性*

[0073]

阻挡层类型	阻挡层,由以下沉积	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	填充因子	效率(%)
无阻挡层-电池1	在正丁醇中的0% Tyzor™	1047.31	9.18	0.446	4.308
无阻挡层-电池2	在正丁醇中的0% Tyzor™	1082.60	9.34	0.436	4.419
阻挡层1-电池1	在正丁醇中的0.15% Tyzor™	1068.62	9.35	0.471	4.728
阻挡层1-电池2	在正丁醇中的0.15% Tyzor™	1071.24	9.06	0.469	4.572
阻挡层2-电池1	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1058.70	10.97	0.465	5.425
阻挡层2-电池2	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1060.02	10.92	0.463	5.379

[0074] 实施例3-阻挡层

[0075] 通过在70℃下在40 mM $TiCl_4$水溶液中加热FTO涂覆的玻璃载片30分钟,或通过旋涂或刮涂技术由在正丁醇中的0.1%至1% Tyzor™聚(钛酸正丁酯)施加阻挡层(学术对照)。使用可丝网印刷的胶态TiO_2 (30 nm粒度)在FTO涂覆的玻璃上制造具有和不具有阻挡层的光电极。TiO_2层的厚度为约6微米。将TiO_2涂层在500℃下烧结30分钟,冷却到80℃并浸入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM D35染料(Dyenamo, Sweden)和0.3 mM脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热解沉积的铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在乙腈中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。为每组制造三个电池(表示为电池1、电池2和电池3)。

[0076] 在AM 1.5条件下在97 mW/cm^2的光强度下测量制造的电池的光伏性能。使用开路

电压(V_{oc},mV)、短路电流密度(J_{sc},毫安/平方厘米)、填充因子和总光伏转化效率(%)表征制造的光伏电池的性能,并且示于表3中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0077] *表3.制造的具有和不具有阻挡层的30 nm TiO_2基光伏电池在1太阳照射条件下的光伏特性*

[0078]

阻挡层类型	阻挡层,由以下沉积	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	填充因子	效率(%)
对照阻挡层-电池1	40 mM $TiCl_4$溶液	1075.95	7.84	0.573	4.853
对照阻挡层-电池2	40 mM $TiCl_4$溶液	1091.35	7.64	0.545	4.569
对照阻挡层-电池3	40 mM $TiCl_4$溶液	1072.01	6.78	0.613	4.483
无阻挡层-电池1	在正丁醇中的0% Tyzor™	1039.86	6.33	0.634	4.194
无阻挡层-电池2	在正丁醇中的0% Tyzor™	1048.39	5.79	0.639	3.898
无阻挡层-电池3	在正丁醇中的0% Tyzor™	1052.43	5.86	0.651	4.035
阻挡层-电池1	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1036.47	7.05	0.634	4.660
阻挡层-电池2	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1033.73	7.31	0.637	4.837
阻挡层-电池3	在正丁醇中的0.3% Tyzor™	1058.16	6.61	0.626	4.401

[0079] 实施例4-阻挡层

[0080] 通过旋涂或刮涂技术,由在正丁醇中的0.1%至1% Tyzor™聚(钛酸正丁酯)施加阻挡层(阻挡层-1.无阻挡层;2.由0.3% Tyzor™涂覆;3.由0.6% Tyzor™涂覆;4.自1% Tyzor™涂覆)。制备含有20重量%的TiO_2 (Degussa P25,粒度为21±5 nm)和5重量%的聚(4-乙烯基吡啶)的水分散体,并使用刮涂技术将其施加在所制备的具有和不具有阻挡层的电极上。TiO_2层的厚度为约6微米。将TiO_2涂层在500℃下烧结30分钟,冷却到80℃并浸入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.1 mM D35染料(Dyenamo, Sweden)和0.1 mM脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热解沉积的铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在3-甲氧基丙腈中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。

[0081] 在3个光级的室内光照射条件下测量制造的电池的光伏性能。使用开路电压(V_{oc},mV)、短路电流密度(J_{sc},微安/平方厘米)、填充因子和总光伏转化效率(%)表征制造的光伏电池的性能,并且示于表4中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0082] *表4.使用D35制造的具有和不具有阻挡层的光伏电池在各种光强度的室内光条件下的光伏特性*

[0083]

光强度(lux)	阻挡层	Voc (V)	Jsc (μA/cm^2)	FF	功率密度(μW/cm^2)	性能改进百分比
375 lux	1	0.81	21	0.58	9.87	-
	2	0.87	22	0.69	13.21	33.84
	3	0.88	19	0.66	11.04	11.85

	4	0.88	20	0.69	12.14	23
740 lux	1	0.85	39	0.51	16.91	-
	2	0.91	44	0.61	24.42	44.41
	3	0.91	38	0.57	19.71	16.56
	4	0.91	40	0.6	21.84	29.15
1100 lux	1	0.87	56	0.48	23.39	-
	2	0.93	66	0.54	33.15	41.73
	3	0.93	57	0.51	27.04	15.6
	4	0.93	58	0.54	29.13	24.54

[0084] 实施例5-阻挡层

[0085] 通过旋涂或刮涂技术,由在正丁醇中的0.1%至1% Tyzor™ [聚(钛酸正丁酯)]施加阻挡层(阻挡层-1.无阻挡层;2.由0.3% Tyzor™涂覆;3.由0.6% Tyzor™涂覆;4.自1% Tyzor™涂覆)。使用具有5%聚乙烯基吡啶粘结剂的含水P25 TiO_2 (21 nm粒度)在FTO涂覆的玻璃上制造具有和不具有阻挡层的光电极。TiO_2层的厚度为约6微米。将TiO_2涂层在500℃下烧结30分钟,冷却到80℃并浸入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM BOD4染料(WBI-合成的,见实施例末尾的结构)和0.3 mM脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热解沉积的铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在3-甲氧基丙腈中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。

[0086] 在3个光级的室内光照射条件下测量制造的电池的光伏性能。使用开路电压(V_{oc}, mV)、短路电流密度(J_{sc},微安/平方厘米)、填充因子和总光伏转化效率(%)表征制造的光伏电池的性能,并且示于表5中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0087] *表5.使用BOD4制造的具有和不具有阻挡层的光伏电池在室内光条件下的光伏特性*

[0088]

光强度(lux)	阻挡层	Voc (V)	Jsc (μA/cm^2)	FF	功率密度(μW/cm^2)	性能改进百分比
375 lux	1	0.88	20	0.54	9.50	-
	2	0.92	25	0.64	14.72	54.95
	3	0.9	20	0.69	12.42	30.74
	4	0.91	19	0.66	11.41	20.11
740 lux	1	0.92	41	0.46	17.35	-
	2	0.95	48	0.52	23.71	36.66
	3	0.93	40	0.58	21.58	24.38
	4	0.95	37	0.56	19.68	13.43
1100 lux	1	0.94	59	0.41	22.74	-
	2	0.97	70	0.45	30.56	34.39

	3	0.96	59	0.5	28.32	24.54
	4	0.97	55	0.5	26.68	17.33

[0089] 实施例6-溶剂对具有D35染料的基于铜氧化还原的DSPC的室内光性能的影响

[0090] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.1 mM D35染料(Dyenamo, Sweden)和0.1 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在选定的溶剂中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内光暴露条件下测量制造的电池的性能,并且示于表6中。

[0091] *表6.铜光伏电池在720 lux室内光暴露下的光伏特性*

[0092]

染料	正极催化剂	电解质溶剂	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	填充因子	功率密度,μW/cm^2
D35	PEDOT	乙腈	800	77	0.7	43.0
D35	热解Pt	乙腈	810	67	0.711	38.5
D35	热解Pt	环丁砜	940	65	0.63	38.5
D35	热解Pt	GBL	800	73	0.694	40.5

[0093] 实施例7-氧化还原对对基于铜氧化还原的DSPC的室内光性能的影响

[0094] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.1 mM D35染料(Dyenamo, Sweden)和0.1 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在选定的溶剂中的200 mM双(2,9-二甲基-1,10-菲咯啉)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(2,9-二甲基-1,10-菲咯啉)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内光暴露条件下测量制造的电池的性能,并且示于表7中。

[0095] *表7.铜光伏电池在720 lux室内光暴露下的光伏特性*

[0096]

染料	正极催化剂	电解质溶剂	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	填充因子	功率密度,μW/cm^2
D35	PEDOT	乙腈	800	77	0.7	43.0

D35	热解Pt	乙腈	810	67	0.711	38.5
D35	PEDOT	乙腈	900	44	0.7	27.7
D35	热解Pt	乙腈	884	46	0.72	29.40

[0097] 实施例8-溶剂对具有BOD4染料的基于铜氧化还原的DSPC的室内光性能的影响

[0098] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM BOD4染料和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在选定的溶剂中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内光暴露条件下测量制造的电池的性能,并且示于表8中。

[0099] *表8.铜光伏电池在720 lux室内光暴露下的光伏特性*

[0100]

染料	正极催化剂	电解质溶剂	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	填充因子	功率密度,μW/cm^2
BOD4	PEDOT	乙腈	763	61	0.678	31.55
BOD4	热解Pt	乙腈	765	74	0.648	36.68
BOD4	热解Pt	环丁砜	900	58	0.695	36.28
BOD4	PEDOT	GBL	760	70	0.725	38.57
BOD4	热解Pt	GBL	780	85	0.71	47.03

[0101] 实施例9-溶剂/溶剂混合物对具有80% D13和20% XY1b染料混合物的基于铜氧化还原的DSPC的室内光性能的影响

[0102] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.24 mM D13染料、0.06 mM XY1b染料(Dyenamo, Stockholm, SE) (见实施例末尾的结构)和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在选定的溶剂中的250 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内

光暴露条件下测量制造的电池的性能,并且将光伏特性汇总在表9A和表9B中。

[0103] *表9A.具有基于各种溶剂的电解质的室内光伏电池在374 lux室内光暴露下的光伏特性*

[0104]

电解质溶剂	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	填充因子	功率密度(μW/cm^2)
GBL	888	43	0.65	24.6
环丁砜	981	40	0.568	22.29
3-甲氧基丙腈	914	47	0.65	27.92
碳酸亚丙酯	915	42	0.67	25.13
1:1 环丁砜:GBL	911	43	0.65	25.46
1:1 环丁砜:PC	933	45	0.65	27.29
1:1 GBL:MPN	916	44	0.7	28.21
1:1 环丁砜:PC	940	38	0.640	22.86
1:1 环丁砜:MPN	957	40	0.65	24.88

[0105] *表9B.具有基于各种溶剂的电解质的室内光伏电池在1120 lux室内光暴露下的光伏特性*

[0106]

电解质溶剂	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	填充因子	功率密度(μW/cm^2)
GBL	924	123	0.579	65.80
环丁砜	1016	107	0.371	40.33
3-甲氧基丙腈	952	139	0.52	68.81
碳酸亚丙酯	959	123	0.488	57.56
1:1 环丁砜:GBL	949	123	0.499	58.24
1:1 GBL:MPN	957	125	0.628	75.12
1:1 环丁砜:PC	981	97	0.46	43.77
1:1 环丁砜:MPN	1001	116	0.434	50.39

[0107] 实施例10.GBL/环丁砜基铜氧化还原电解质中的溶剂比对具有80% D13和20% XY1b染料混合物的DSPC的室内光性能的影响

[0108] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.24 mM D13染料、0.06 mM XY1b染料(Dyenamo, Sweden)和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在选定的溶剂中的250 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内光暴露条件下测量制造的电池的性能,

并且将光伏特性汇总在表10中。

[0109] *表10.具有各种电解质的9/1 E3,7z/XY1b光伏电池在2种室内光条件下的I-V特性*

电解质	**750 lux 光照射**				***1120 lux 照射***			
溶剂	**Voc (mV)**	**Jsc ($\mu A/cm^2$)**	**ff**	**PD ($\mu W/cm^2$)**	**Voc (mV)**	**Jsc ($\mu A/cm^2$)**	**ff**	**PD ($\mu W/cm^2$)**
GBL电池1	920.97	80	0.607	44.72	932.48	120	0.560	62.63
GBL电池2	911.12	79	0.726	52.25	926.34	125	0.666	77.09
GBL电池3	925.54	82	0.638	48.41	928.26	126	0.582	68.79
GBL-平均	*919.21*	*80.33*	*0.66*	*48.46*	*929.03*	*123.67*	*0.6*	*69.5*
3/1 GBL/环丁砜电池1	925.54	82	0.638	48.41	938.22	126	0.582	68.79
3/1 GBL/环丁砜电池2	929.80	96	0.556	49.64	943.97	140	0.509	67.27

[0110]

[0111]

电解质	750 lux 光照射				1120 lux 照射			
溶剂	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	ff	PD ($\mu W/cm^2$)	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	ff	PD ($\mu W/cm^2$)
3/1 GBL/环丁砜电池 3	927.62	80	0.612	45.43	935.46	116	0.569	61.71
3/1 GBL/环丁砜-平均	*927.65*	*86*	*0.6*	*47.83*	*939.22*	*127.33*	*0.55*	*65.92*
1/1 GBL/环丁砜电池 1	942.5	81	0.588	44.91	956.75	123	0.529	62.26
1/1 GBL/环丁砜电池 2	933.56	75	0.484	33.88	945.37	106	0.444	44.48
1/1 GBL/环丁砜电池 3	936.99	72	0.527	35.55	948.59	100	0.480	45.53

[0112]

电解质	750 lux 光照射				1120 lux 照射			
溶剂	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	ff	PD ($\mu W/cm^2$)	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	ff	PD ($\mu W/cm^2$)
1/1 GBL/环丁砜-平均	*937.68*	*76*	*0.53*	*38.11*	*950.24*	*109.67*	*0.48*	*50.76*
1/3 GBL/环丁砜电池 1	937.96	70	0.529	34.73	951.91	100	0.483	45.98
1/3 GBL/环丁砜电池 2	946.31	71	0.545	36.61	963.11	104	0.489	47.6
1/3 GBL/环丁砜-平均	*942.14*	*70.5*	*0.54*	*35.67*	*957.51*	*102*	*0.49*	*46.79*
环丁砜电池 1	1010.31	69	0.413	28.78	1028.37	89	0.367	33.58

[0113]

电解质	750 lux 光照射				1120 lux 照射			
溶剂	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	ff	PD ($\mu W/cm^2$)	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	ff	PD ($\mu W/cm^2$)
环丁砜电池2	996.65	67	0.375	25.02	1012.51	87	0.339	29.88
环丁砜电池3	1001.62	76	0.415	31.57	1018.13	99	0.362	36.48
环丁砜-平均	*1002.86*	*70.67*	*0.40*	*28.46*	*1019.67*	*91.67*	*0.36*	*33.31*

[0114] 实施例11.溶剂混合物对具有各种染料和染料混合物的基于铜氧化还原的DSPC的室内光性能的影响

[0115] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM D35/0.3 mM鹅脱氧胆酸或0.24 mM D35染料、0.06 mM XY1b染料(Dyenamo, Sweden)和0.3 mM鹅脱氧胆酸或0.24 mM D13染料、0.06 mM XY1b染料(Dyenamo, Sweden)和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在选定的溶剂混合物中的250 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内光暴露条件下测量制造的电池的性能,并且将光伏特性汇总在表11A和表11B中。在每种情况下,电解质溶剂是1:1 v/v混合物。

[0116] *表11A.具有不同电解质和正极催化剂的室内光伏电池在365 lux光暴露下的光伏特性*

[0117]

染料/催化剂	电解质溶剂	电池面积(cm^2)	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	最大功率(μW)	功率密度($\mu W/cm^2$)
D35-电池/Pt	GBL:MPN	1.103	782	32	18	15
D35-电池/PEDOT	GBL: MPN	1.035	755	27	15	14.49
D35-电池/Pt	环丁砜:MPN	1.050	880	35	18	17.14
D35-电池/PEDOT	环丁砜:MPN	0.998	899	33	20	20.04
D35:XY1b (80:20)/Pt	GBL:MPN	0.945	797	46	23	24.33

D35:XY1b (80:20)/PEDOT	GBL:MPN	1.140	806	48	31	27.19
D35:XY1b (80:20)/Pt	环丁砜:MPN	0.903	892	43	18	19.93
D35:XY1b (80:20)/PEDOT	环丁砜:MPN	0.998	905	50	31	31.06
D13:XY1b (80:20)/Pt	GBL:MPN	1.050	893	46	26	24.76
D13:XY1b (80:20)/PEDOT	GBL:MPN	1.103	889	42	31	28.18
D13:XY1b (80:20)/Pt	环丁砜:MPN	0.990	952	46	26	26.26
D13:XY1b (80:20)/PEDOT	环丁砜:MPN	1.045	970	48	34	32.69

[0118] *表11B.具有不同电解质和正极催化剂的室内光伏电池在1100 lux室内光暴露下的光伏特性*

[0119]

染料/催化剂	电解质溶剂(v/v)	电池面积(cm^2)	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	最大功率(μW)	功率密度($\mu W/cm^2$)
D35-电池/Pt	GBL:MPN	1.103	843	88	55	50.00
D35-电池/PEDOT	GBL:MPN	1.035	829	81	50	48.31
D35-电池/Pt	环丁砜:MPN	1.100	958	116	49	44.55
D35-电池/PEDOT	环丁砜:MPN	0.998	967	97	62	53.68
D35:XY1b (80:20)/Pt	GBL:MPN	1.155	861	145	81	70.12
D35:XY1b (80:20)/PEDOT	GBL:MPN	1.140	851	144	96	84.21
D35:XY1b (80:20)/Pt	环丁砜:MPN	1.050	936	134	51	48.57
D35:XY1b (80:20)/PEDOT	环丁砜:MPN	0.998	943	143	82	82.16
D13:XY1b (80:20)/Pt	GBL:MPN	0.978	924	129	66	67.48
D13:XY1b (80:20)/PEDOT	GBL:MPN	1.045	924	121	88	84.21
D13:XY1b (80:20)/Pt	环丁砜:MPN	0.990	998	136	54	54.54
D13:XY1b (80:20)/PEDOT	环丁砜:MPN	1.045	1006	139	85	81.73

[0120] 实施例12.混合氧化还原对对基于铜氧化还原的DSPC的室内光性能的影响

[0121] 将FTO涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。在FTO侧刮涂20% P25水分散体(8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.24 mM D13染料、0.06 mM XY1b染料(Dyenamo, Sweden)和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix, Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将染料敏化的负极与热化学沉积的PEDOT催化剂或热解铂催化剂一起夹在FTO涂覆的玻璃载片上。在正极上使用针孔将由在1:1 (v/v) γ-丁内酯/3-甲氧基丙腈溶剂混合物中的以下物质组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间:

[0122] 1. 250 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶;

[0123] 2. 250 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(2,9-二甲基-1,10-菲咯啉)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶;

[0124] 3. 250 mM双(2,9-二甲基-1,10-菲咯啉)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶;或

[0125] 4. 250 mM双(2,9-二甲基-1,10-菲咯啉)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(2,9-二甲基-1,10-菲咯啉)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-

(叔丁基)吡啶。

[0126] 使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。在室内光暴露条件(740 lux)下测量制造的电池的性能,并且将光伏特性汇总在表12A和表12B中。

[0127]

表12A.具有各种氧化还原铜络合物组合的Pt基光伏电池在740 lux室内光下的光伏特性

样品ID	Cu(I)络合物	Cu(II)络合物	Voc (mV)	Jsc ($\mu A/cm^2$)	最大功率 (μW)	效率 %
6:1 dmbp:dmbp/Pt CE 电池1	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	937.434	78	52	26.032
6:1 dmbp:dmbp/Pt CE 电池2	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	943.21	76	47	22.404
6:1 dmp:dmp/Pt CE 电池1	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	861.81	56	36	16.320
6:1 dmp:dmp/Pt CE 电池2	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	872.60	58	32	17.026
6:1 dmbp:dmp/Pt CE 电池1	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	926.75	74	38	20.861
6:1 dmbp:dmp/Pt CE 电池2	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	931.69	73	36	21.246

[0128]

6:1 dmp:dmbp/Pt CE 电池 1	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	894.66	64	36	17.946
6:1 dmp:dmbp/Pt CE 电池 2	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	905.89	64	38	18.295

表 12B.具有各种氧化还原铜络合物组合的电化学 PEDOT 基光伏电池在 740 lux 室内光下的光伏特性

样品 ID	**Cu(I)络合物**	**Cu(II)络合物**	**Voc (mV)**	**Jsc ($\mu A/cm^2$)**	**最大功率 (μW)**	**效率 %**
6:1 dmbp:dmbp/PEDOT CE 电池 1	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	941.070	80	51	25.739
6:1 dmbp:dmbp/PEDOT CE 电池 2	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	934.981	77	49	24.659
6:1 dmp:dmp/PEDOT	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	851.83	58	37	17.533

[0129]

CE-电池 1						
6:1 dmp:dbp/PEDOT CE-电池 2	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	853.05	62	36	18.060
6:1 dmbp:dmp/PEDOT CE-电池 1	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	929.05	75	50	23.742
6:1 dmbp:dbp/PEDOT CE-电池 2	$Cu(dmbp)_2TFSI$	$Cu(dmp)_2TFSI_2$	927.52	75	42	23.356
6:1 dmp:dmbp/PEDOT CE-电池 1	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	882.30	65	38	19.760
6:1 dmp:dmbp/PEDOT CE-电池 2	$Cu(dmp)_2TFSI$	$Cu(dmbp)_2TFSI_2$	879.40	66	36	20.051

[0130] 实施例13.

[0131] 将掺杂氟的氧化锡(FTO)涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子(DI)水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。制备含有20重量% TiO_2 (Degussa P25,粒度为21+5 nm)和5重量%聚(4-乙烯基吡啶)的水分散体,并在玻璃的FTO涂覆侧刮涂(6-8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM D35染料和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料混合物

溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。

[0132] *正极制备*

[0133] 通过将0.04 g EDOT (3,4-二氧亚乙基噻吩)溶解在2 mL正丁醇中制备溶液1。通过将1 g 40%甲苯磺酸铁溶液溶解在正丁醇(在0.6 g BuOH中0.4 g Fe盐)、在0.5 ml BuOH中的0.033 g 37% HCl制备溶液2。将溶液2溶液与各种量的石墨烯(例如0%、5%和10% (相对于EDOT单体的重量))混合。

[0134] 将溶液1和溶液2 (具有各种量的石墨烯)充分混合,并旋涂在清洁的氟-氧化锡涂覆的玻璃基底上(基底通过1% Triton™ X100/水/IPA/电晕处理清洁,并在涂覆前通过吹风机加热5秒)。使用1000 rpm的旋转速度,持续1分钟。将所得膜风干,用MeOH冲洗涂层,干燥并在100℃下热处理30分钟。

[0135] *电池制造*

[0136] 使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix,Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将制备的正极与染料敏化的负极夹在一起。在正极上使用针孔将由在乙腈中的200 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。对于每种正极催化材料制造两个电池。使用含有电化学聚合的PEDOT的正极和含有热解沉积的铂的正极作为外部对照。

[0137] 在AM 1.5条件下在97 mW/cm^2的光强度下测量制造的电池的性能。使用开路电压(V_{oc},mV)、短路电流密度(J_{sc},毫安/平方厘米)、填充因子和总光伏转化效率(%)表征制造的光伏电池的性能,并且示于表13中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0138] *表13.具有基于各种石墨烯含量的化学聚合的PEDOT正极的基于铜氧化还原的染料敏化的光伏电池在1太阳照射条件下的光伏特性*

[0139]

正极上的催化剂	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	填充因子	光伏转化效率(%)
具有0%石墨烯的化学PEDOT	5.84	1081	0.45	2.85
	6.59	1086	0.46	3.27
具有5%石墨烯的化学PEDOT	7.07	1080	0.43	3.25
	7.39	1053	0.45	3.49
具有10%石墨烯的化学PEDOT	6.53	1084	0.42	2.94
	7.13	1073	0.43	3.28
具有0%石墨烯的电化学PEDOT	6.50	1092	0.44	3.12
	6.85	1077	0.45	3.29
热解铂	5.98	1050	0.27	1.72
	6.08	1055	0.32	2.05

[0140] 实施例14.具有石墨烯的电聚合PEDOT

[0141] 将掺杂氟的氧化锡(FTO)涂覆的玻璃切成2 cm×2 cm尺寸,并通过连续用1% Triton™ X-100水溶液、去离子(DI)水和异丙醇洗涤来清洁。在室温下干燥后,在导电侧用电晕放电(约13000 V)处理清洁的FTO玻璃约20秒。制备含有20重量% TiO_2 (Degussa P25,粒度为21+5 nm)和5重量%聚(4-乙烯基吡啶)的水分散体,并在玻璃的FTO涂覆侧刮涂(6-8微米厚)。将涂覆区域修整到1.0 cm^2。将TiO_2涂覆的负极在450℃下烧结30分钟,冷却到约80℃并放入含有在1:1乙腈/叔丁醇中的0.3 mM D35染料和0.3 mM鹅脱氧胆酸的染料混合物溶液中。将负极保持在染料溶液中过夜,用乙腈冲洗并在黑暗中风干。

[0142] *正极制备:*

[0143] 将872 mg四正丁基铵六氟磷酸盐(TBHFP)溶解在2.25 mL乙腈(ACN)中,然后添加240 μL 3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)。将所得溶液添加到225 mL十二烷基硫酸钠水溶液中,并将所得悬浮液超声处理1小时,得到澄清乳液。

[0144] 将所得乳液用于在恒电流(恒定电流)模式下电沉积PEDOT。电流设定为200 μA,时间设定为150秒。工作电极为2 cm×2 cm FTO涂覆的玻璃载片;反电极为2 cm×2.5 cm FTO涂覆的玻璃载片。将两个电极部分地浸没在EDOT溶液中,FTO涂覆侧彼此面对,电极之间的距离为2 cm。用异丙醇冲洗PEDOT涂覆的载片,允许在环境条件下干燥,并在ACN下储存。

[0145] EDOT乳液也与各种量的石墨烯一起制备(至EDOT浓度)并用于PEDOT/石墨烯复合

催化剂的电沉积。还将PEDOT电沉积在含有预沉积的石墨烯的电极上。

[0146] *电池制造*

[0147] 使用60 μm厚的热熔密封膜(Meltonix 1170-60PF,得自Solaronix,Switzerland)窗通过在125℃下热压45秒将制备的正极与染料敏化的负极夹在一起。在正极上使用针孔将由在环丁砜中的250 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(I)双(三氟磺酰)亚胺、50 mM双(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)铜(II)双(三氟磺酰)亚胺、100 mM双(三氟磺酰)亚胺锂和0.5 M 4-(叔丁基)吡啶组成的铜氧化还原电解质溶液注入负极和正极之间。使用热封方法,使用Meltonix/玻璃盖密封针孔。将导电银漆施加在负极和正极的接触区域上并干燥以形成电接触。对于每种正极催化材料制造两个电池。使用含有电化学聚合的PEDOT的正极和含有热解沉积的铂的正极作为外部对照。

[0148] 在740 lux的室内光照射条件下测量制造的电池的性能。使用开路电压(V_{oc},mV)、短路电流密度(J_{sc},毫安/平方厘米)、填充因子和总光伏转化效率(%)表征制造的光伏电池的性能,并且示于表14A和表14B中。填充因子(FF)被定义为来自光伏电池的最大功率与V_{oc}和J_{sc}的乘积的比率。

[0149] *表14A.使用混合EDOT/石墨烯乳液的具有基于各种石墨烯含量的电聚合的PEDOT正极的基于铜氧化还原的染料敏化的光伏电池的光伏特性*

[0150]

在恒电流浴中的石墨烯/EDOT比率	沉积时间(秒)	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	FF	功率密度(μW/cm^2)
无石墨烯(对照)	120	741	31	0.721	17
使用超声波浴的0.5/10预混合	120	770	33	0.712	18
使用超声波探头的0.5/10预混合	120	764	36	0.706	19
使用超声波浴的01/10预混合	120	780	38	0.716	21
使用超声波浴的02/10预混合	120	766	38	0.713	21
使用超声波浴的02/10预混合	120	786	36	0.705	20

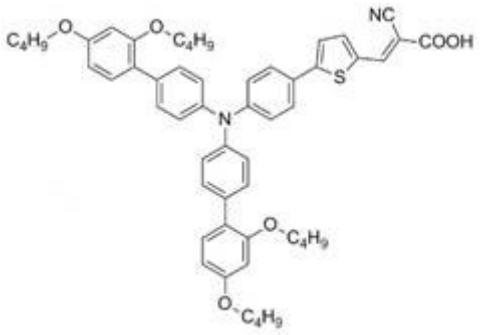
[0151] *表14B.具有在石墨烯涂覆的正极上电聚合的PEDOT的基于铜氧化还原的染料敏化的光伏电池的光伏特性*

[0152]

石墨烯沉积过程	电沉积时间(秒)	Voc (mV)	Jsc (μA/cm^2)	FF	功率密度 (μW/cm^2)
无石墨烯(对照)	60	841	46	0.705	27
	120	846	45	0.705	27
由 n-BuOH 涂覆的石墨烯	60	857	47	0.687	28
	120	862	48	0.713	29
由 n-BuOH 中的 1 mM SDS 涂覆的石墨烯	60	837	42	0.680	24
	120	863	44	0.701	27
由 n-BuOH 中的 10 mM SDS 涂覆的石墨烯	60	838	44	0.699	26
	120	843	42	0.706	25

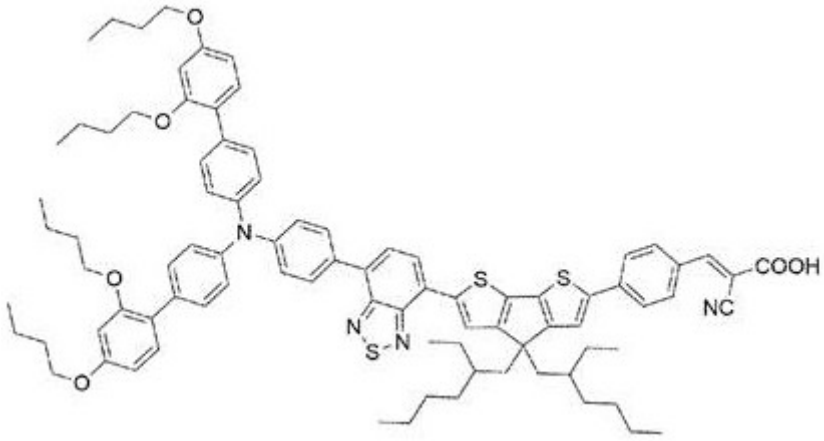
[0153] 商业染料结构(Dyenamo, Stockholm, SE)

[0154] Dynamo Orange D35



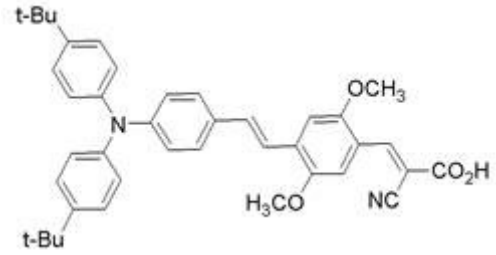
[0155]

[0156] XY1b

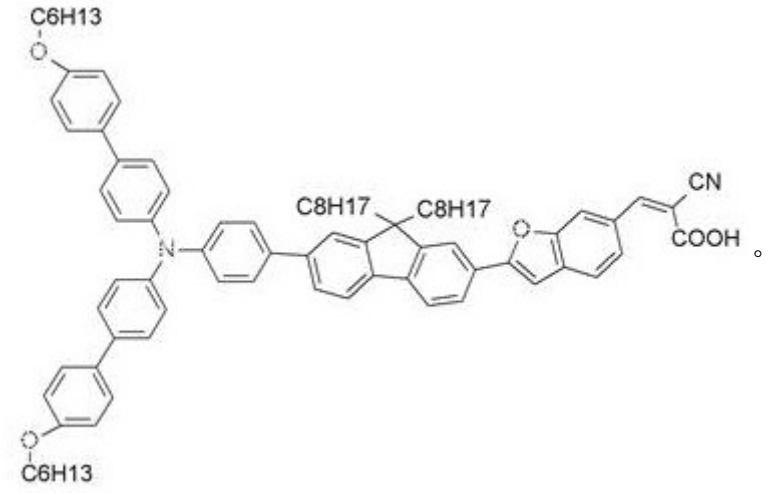
[0157] 

[0158] 非商业染料结构

[0159] BOD4

[0160] 

[0161] D13

[0162]  。

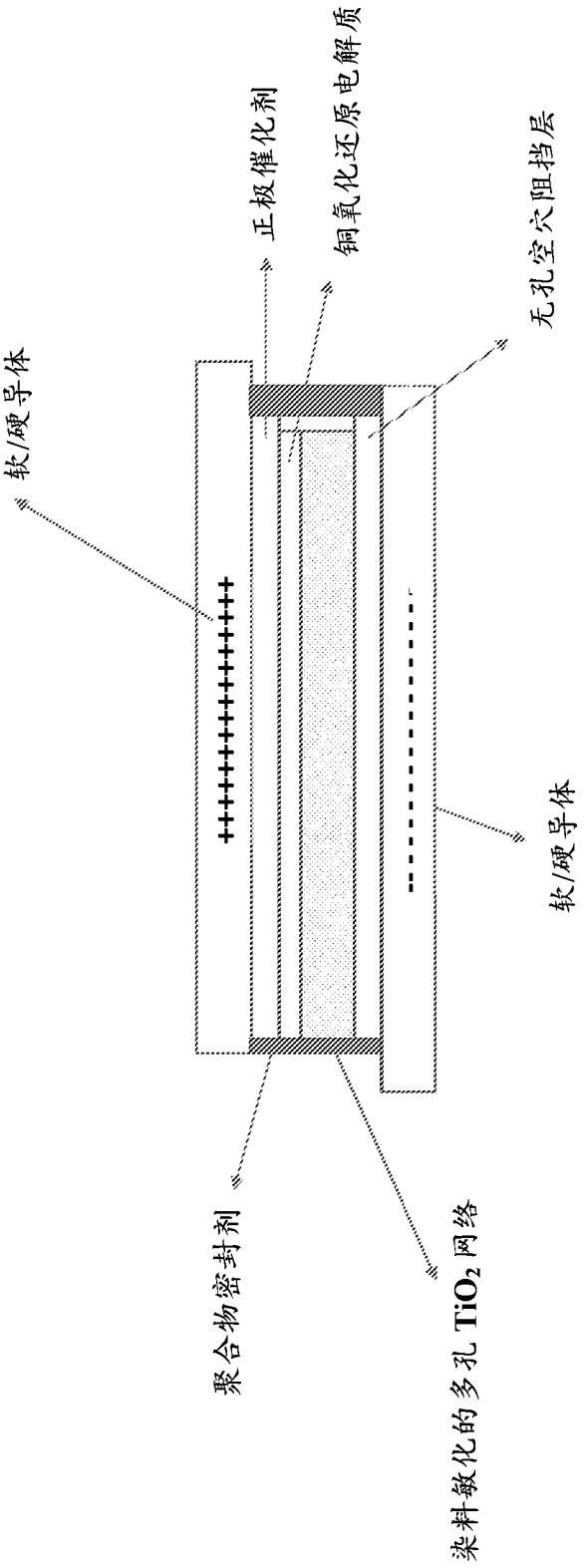


图 1