

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102456482 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201010532040. 2

(22) 申请日 2010. 10. 27

(71) 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县

(72) 发明人 李坤穆 傅思萍 邱伟豪 洪迺雅

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 陈红

(51) Int. Cl.

H01G 9/04 (2006. 01)

H01G 9/20 (2006. 01)

H01M 14/00 (2006. 01)

H01L 51/48 (2006. 01)

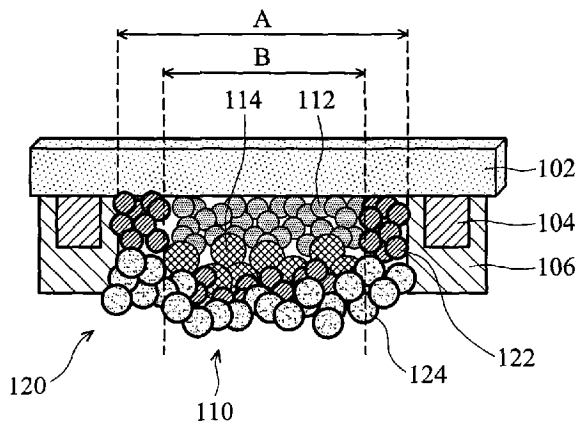
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

## (54) 发明名称

基板电极结构的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供一种基板电极结构的制造方法。上述基板电极结构的制造方法包括提供一基板，其上面具有一图案化金属层定义出一电极区域，其中一保护胶覆盖该图案化金属层，且一电极层形成在该电极区域内。实施一填补步骤以沉积一纳米氧化物于该电极层上，使其填满整个电极区域。



1. 一种基板电极结构的制造方法,其特征在于,包括:  
提供一基板,其上面具有一图案化金属层定义出一电极区域,其中一保护胶覆盖该图案化金属层,且一电极层制备在该电极区域内;以及  
实施一填补步骤以沉积一纳米氧化物于该电极区域,使其填满整个电极区域。
2. 根据权利要求1所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该填补步骤包括实施一电沉积法。
3. 根据权利要求2所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该电沉积法包括实施一电泳沉积法,以沉积该纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙。
4. 根据权利要求1所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该纳米氧化物包括氧化钛、二氧化钛、氧化锌、氧化锡、或氧化硅。
5. 根据权利要求1所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该填补步骤包括:  
实施一第一电泳沉积法,以沉积细粒径的纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙;以及  
实施一第二电泳沉积法,以沉积粗粒径的纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙。
6. 根据权利要求5所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该细粒径的纳米氧化物颗粒的粒径大小是介于5nm到50nm,且该粗粒径的纳米氧化物颗粒的粒径大小是介于50nm到400nm。
7. 根据权利要求1所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,还包括一干燥步骤和一煅烧步骤,其中该煅烧步骤的温度为介于100~550°C之间。
8. 一种基板电极结构的制造方法,其特征在于,包括:  
提供一透明导电基板,其上面具有一图案化金属层定义出一电极区域,其中一保护胶覆盖该图案化金属层,且一电极层形成于该电极区域内;  
实施一第一电泳沉积步骤沉积细粒径的纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙;以及  
实施一第二电泳沉积步骤沉积粗粒径的纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙。
9. 根据权利要求8所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该纳米氧化物包括氧化钛、二氧化钛、氧化锌、氧化锡、或氧化硅。
10. 根据权利要求8所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,该细粒径的纳米氧化物颗粒的粒径大小是介于5nm到50nm,且该粗粒径的纳米氧化物颗粒的粒径大小是介于50nm到400nm。
11. 根据权利要求8所述的基板电极结构的制造方法,其特征在于,还包括一干燥步骤和一煅烧步骤,其中该煅烧步骤的温度为介于100~550°C之间。

## 基板电极结构的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明是有关于基板电极结构的制造方法,特别有关于提升染料敏化太阳能电池输出电流与输出功率的方法。

### 背景技术

[0002] 染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell, 简称 DSSC) 或称为染料增感型太阳能电池,具有成本低、效率高、制作简易以及可塑性高等优势,且室内光源可发电、不受日照角度影响等特点。传统染料敏化太阳能电池的结构包含基板(玻璃或薄膜基板)、透明导电膜、工作电极(含半导体层与染料)、电荷传输材料(电解质),和由基板上镀有透明导电膜、铂触媒之相对电极等所构成。由于染料敏化太阳能电池次模块目前的输出效率约只有 6-8%,且输出功率尚不够高。提升染料敏化太阳能电池次模块的效率与输出功率为目前开发的一大重点。

[0003] 在制造染料敏化太阳能电池的次模块电池时,一般会使用网印法印刷银线与保护银线的保护胶于导电基板上。一般在制造工艺设计上,在工作电极与银线保护胶之间,会预留特定的空间,却因此降低了次模块工作电极的活性面积。

[0004] 另外,电泳沉积法具有快速成膜速度、设备简单且可以沉积在具有导电性的各种形状的物体上等优点。因此,在已知技术中亦被选择用来制备染料敏化太阳能电池的  $\text{TiO}_2$  电极。广义上电泳沉积法是属于胶体工艺的一种,通过控制胶体粒子的表面状态,使其均匀分散悬浮于溶液中,再将两电极浸入悬浮液中,并于两电极间施加直流电场,使表面带有电荷的粒子在电场的作用下,朝向与本身电性相反的电极方向移动,最终沉积于基板上,而形成一镀层。

[0005] 中国专利第 CN 1763261A 号揭露一种以定电位方式电泳沉积  $\text{TiO}_2$  膜于玻璃导电基板上的方法。所述具有电极结构的导电基板可应用于染料敏化太阳能电池。然而,传统电泳沉积  $\text{TiO}_2$  膜的方法具有许多技术上的限制,例如必须以定电压方式制备  $\text{TiO}_2$  电极,限制在电泳槽的阴极沉积,电泳液中需含有盐类电解质,以及需要再经 400-500°C 或微波处理电极,使得单纯以电泳沉积法无法得到所欲的电极品质。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种基板电极结构的制造方法。

[0007] 本发明的一实施例提供一种基板电极结构的制造方法,包括:提供一基板,其上面具有一图案化金属层定义出一电极区域,其中一保护胶覆盖该图案化金属层,且一电极层填充在该电极区域内;以及实施一填补步骤以沉积一纳米氧化物于该电极层上,使其填满整个电极区域。

[0008] 本发明另一实施例提供一种基板电极结构的制造方法,包括:提供一透明导电基板,其上面具有一图案化金属层定义出一电极区域,其中一保护胶覆盖该图案化金属层,且一电极层填充于该电极区域内、其中该电极层包含一细粒径电极次层和一粗粒径电极次

层；实施一第一电泳沉积步骤沉积细粒径的纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙；以及实施一第二电泳沉积步骤沉积粗粒径的纳米氧化物颗粒于该电极层与该保护胶之间的间隙。

[0009] 本发明的各实施例主要利用电泳沉积法填补工作电极与银线保护胶之间空隙，提升工作电极的活性面积，并作为染料敏化太阳电池的工作电极以提高组件的输出电流与输出功率。

[0010] 为使本发明能更明显易懂，下文特举实施例，并配合所附图，作详细说明如下：

#### 附图说明

[0011] 图 1 显示本发明的实施例中电泳沉积设备 10 的示意图；

[0012] 图 2A 和 2B 显示根据本发明的实施例的基板电极结构的制造方法示意图；

[0013] 图 3 显示根据本发明实施例的基板电极结构的入射波长和入射光子-电子转换效率 (IPCE) 的比较结果。

#### [0014] 【主要组件符号说明】

[0015] 10 ~ 电泳沉积设备；

[0016] 12 ~ 电泳溶液槽体；

[0017] 14 ~ 阴极；

[0018] 15 ~ 带电荷的氧化物粉体；

[0019] 16 ~ 阳极；

[0020] 18 ~ 溶剂；

[0021] 20 ~ 直流电源供应器；

[0022] D ~ 两电极间的距离；

[0023] 102 ~ 基板；

[0024] 104 ~ 图案化金属层；

[0025] 106 ~ 保护胶；

[0026] 110 ~ 电极层；

[0027] 112 ~ 细粒径电极次层；

[0028] 114 ~ 粗粒径电极次层；

[0029] 120 ~ 电泳沉积纳米氧化物层；

[0030] 122 ~ 细粒径的纳米氧化物颗粒；

[0031] 124 ~ 粗粒径的纳米氧化物颗粒；

[0032] A ~ 电极区域；

[0033] B ~ 实际印刷的电极层面积。

#### 具体实施方式

[0034] 以下以各实施例详细说明并伴随着附图说明的范例，做为本发明的参考依据。在附图或说明书描述中，相似或相同的部分皆使用相同的图号。且在附图中，实施例的形状或是厚度可扩大，并以简化或是方便标示。再者，附图中各组件的部分将以分别描述说明之，值得注意的是，图中未绘示或描述的组件，为所属技术领域中具有通常知识者所知的形式，

另外,特定的实施例仅为揭示本发明使用的特定方式,其并非用以限定本发明。

[0035] 本发明的各实施例主要利用电泳沉积法填补工作电极与银线保护胶之间空隙,提升工作电极的活性面积,并作为染料敏化太阳电池的工作电极以提高组件的输出电流与输出功率。

[0036] 图 1 显示本发明的实施例中电泳沉积设备 10 的示意图。在图 1 中,将氧化物粉体 15(例如  $\text{TiO}_2$  粉体)均匀分散于电泳溶液槽体 12 内的溶剂 18(例如 IPA, iso-propyl alcohol)中。将制作好的  $\text{TiO}_2$  电极(制作  $\text{TiO}_2$  电极可包括许多方式,电极网印法为其中一种)作为阴极 14,将 FTO 玻璃作为阳极 16,配置好的电泳溶液置于两电极间,距离为 D,透过直流电源供应器 20 以定电流或定电位方式进行电泳沉积,一般而言,分散于 IPA 中的  $\text{TiO}_2$  粒子因表面带正电荷,会沉积于阴极 14 上。电泳沉积法基本上分为电泳及沉积两个步骤,电泳步骤即通过一外加电场,使悬浮在溶液中带有电荷的粒子受到电场作用移动,以及沉积步骤是将基板附近的粒子沉积至基板上,形成一层由粒子紧密堆积而成的镀层。

[0037] 图 2A 和 2B 显示根据本发明的实施例的基板电极结构的制造方法示意图。请参阅图 2A,首先,提供一基板 102(例如透明导电基板 TCO),其上面具有一图案化金属层 104 定义出一电极区域 A,其中一保护胶 106 覆盖图案化金属层 104。一电极层 110 包含一细粒径电极次层 112 和一粗粒径电极次层 114,填充于电极区域 A 内。为了使工艺方便与顺利,实际填充的电极层 110 面积 B 会小于电极区域 A,使得电极层 110 与保护胶 106 之间,预留特定的空间。为了使这些空间得到充分利用,在本发明实施例中,通过电泳法来沉积  $\text{TiO}_2$  于剩余面积的步骤。

[0038] 接着,请参阅图 2B,实施一填补步骤以沉积一纳米氧化物层 120 于该电极层 110 上,使其填满整个电极区域。填补步骤包括实施一电沉积法,例如电泳沉积法。所述电极层 110 与纳米氧化物 120 的组成可相同亦可不相同。所述纳米氧化物 120 可包括氧化钛( $\text{TiO}_x$ )、二氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化硅、其它适合的氧化物半导体材料或前述的组合。在一实施例中,经过电泳沉积的电极厚度约为  $0.1\ \mu\text{m}$  到  $50\ \mu\text{m}$  之间。电泳沉积的纳米氧化物的粒径大小可选用约为  $5\text{nm}$  到  $400\text{nm}$  之间。

[0039] 在另一实施例中,实施一第一电泳沉积步骤沉积细粒径的纳米氧化物颗粒 122 于该电极层与该保护胶之间的间隙,其中该细粒径的纳米氧化物颗粒的粒径范围可为约  $5\text{nm}$  到  $50\text{nm}$ ;以及实施一第二电泳沉积步骤沉积粗粒径的纳米氧化物颗粒 124 于该电极层与该保护胶之间的间隙,其中该粗粒径的纳米氧化物颗粒的粒径范围可为约  $50\text{nm}$  到  $400\text{nm}$ 。应注意的是,粗粒径的纳米氧化物颗粒有助于入射光子的散射,进而增加光子的吸收效率。在另一实施例中,电泳沉积的纳米氧化物可随机掺混,也可以控制分布沉积。例如,先沉积细粒径的纳米氧化物,再沉积粗粒径的纳米氧化物。

[0040] 上述揭露的实施例所使用的电泳沉积步骤,除了可以填补网印制备的散射层中的孔隙外,也可以沉积在工作电极与保护胶之间空隙面积,约可提升活性面积 20%。进一步可通过多次沉积过程,改变不同  $\text{TiO}_2$  的粒径及型态来进行沉积,以沉积出不同分布型态的  $\text{TiO}_2$  电极,以增加入射光线利用率,提升输出电流。

[0041] 【第一实施范例】

[0042] 以下兹特别以数个实施范例,具体例示本发明的技术手段与精神:

[0043] 步骤 1. 制备工作电极:以网印方式制备二氧化钛电极层(厚度 18 微米)、图案化

银线及保护银线的玻璃胶至透明导电基板 (FTO/glass) 后,送入高温炉于 500℃进行烧结 30 分钟。

[0044] 步骤 2. 制备对电极:以网印方式制备白金对电极、图案化银线及保护银线的玻璃胶至透明导电基板 (FTO/glass) 后,送入高温炉于 500℃进行烧结 30 分钟。

[0045] 步骤 3. 将 1.25 克的二氧化钛纳米粉末(购自 Degussa 公司,产品型号 P90,粒径 15 ~ 20nm) 加入 500 毫升的 IPA 溶液中,搅拌 6 小时,使二氧化钛纳米粒子均匀分散。

[0046] 步骤 4. 将步骤 1 中制备好的电极基板浸置于步骤 3 中的溶液中,将电源供应器 (Keithley 2400) 的负极与基板连接,而正极与底部导电基板连接,正负两极距离约 1 厘米。

[0047] 步骤 5. 电源供应器设定为定电流 100 毫安,并以不同时间电泳沉积二氧化钛于步骤 1 中制备的工作电极上,沉积时间可以 1 分钟、3 分钟、5 分钟和 7 分钟。另外,可视需要再沉积 4 分钟粒径约为 100nm 的二氧化钛。

[0048] 步骤 6. 电泳完毕后,静置于室温 25℃下 3 小时后,进入高温炉中以 500℃进行二次烧结。

[0049] 步骤 7. 将步骤五中的电极浸泡于  $3 \times 10^{-4}$ M 的 N719 染料溶液中,于室温下浸泡 24 小时后,以丙酮清洗后静置。

[0050] 步骤 8. 将步骤 2 中的对电极与步骤 7 吸附染料后的工作电极以热塑型塑料进行对组粘合,并将含有  $I^-/I_3^-$  的电解液注入两电极间并封装后,进行电池效能测试。

[0051] 各条件下的实验结果,如表一所示。

[0052] 表一、电泳时间对电池性能表现影响

[0053]

沉积时间	二氧化钛厚度( $\mu\text{m}$ )	短路电	短路电流密	开环电	填充	光电	最大输出
		流 Isc(mA)	度 Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	压 Voc(V)	因子 FF	转换 效率 $\eta$ (%)	
无电泳 沉积 TiO <sub>2</sub> (Blank)	20.24	31.63	15.82	0.66	0.63	6.64	13.28
		31.63	15.82	0.68	0.65	6.94	13.87
1 分钟	42.64	35.80	17.90	0.66	0.65	7.66	15.32
		35.26	17.63	0.67	0.63	7.42	14.83
3 分钟	44.55	35.06	17.53	0.66	0.63	7.37	14.74
		34.19	17.09	0.66	0.61	6.92	13.83
5 分钟	46.51	34.03	17.02	0.67	0.65	7.34	14.68
		34.53	17.26	0.66	0.63	7.18	14.36
7 分钟	46.71	33.88	16.94	0.66	0.64	7.23	14.47
		34.31	17.15	0.65	0.64	7.05	14.10

[0054] 条件:染料/电解液:N719/0.6M PMII+0.1M LiI+0.05M I<sub>2</sub>+0.5M TBP 于乙腈中,图案化的银线高度:10  $\mu\text{m}$ 。

[0055] 【第二实施范例】

[0056] 步骤 1. 制备工作电极:以网印方式制备二氧化钛电极层(TiO<sub>2</sub> 粒径 50-100nm,厚度 18 微米)、图案化银线及保护银线的玻璃胶至透明导电基板(FTO/glass)后,送入高温炉于 500℃进行烧结 30 分钟。

[0057] 步骤 2. 制备对电极:以网印方式制备白金对电极、图案化银线及保护银线的玻璃胶至透明导电基板(FTO/glass)后,送入高温炉于 500℃进行烧结 30 分钟。

[0058] 步骤 3. 将 1.25 克的二氧化钛纳米粉末(购自 Degussa 公司,产品型号 P90,粒径 15~20nm)加入 500 毫升的 IPA 溶液中,搅拌 6 小时,使二氧化钛纳米粒子均匀分散。

[0059] 步骤 4. 将步骤 1 中制备好的电极基板浸置于步骤 3 中的溶液中,将电源供应器(Keithley 2400)的负极与基板连接,而正极与底部导电基板连接,正负两极距离约 1 厘米。

[0060] 步骤 5. 电源供应器设定为定电流 100 毫安,并以电泳沉积 100nm 二氧化钛于步骤 1 中制备的电极上,沉积时间为 1 分钟。

[0061] 步骤 6. 电泳完毕后,静置于室温 25℃下 3 小时后,进入高温炉中以 500℃进行二

次烧结。

[0062] 步骤 7. 将步骤五中的电极浸泡于  $3 \times 10^{-4} \text{M}$  的 N719 染料溶液中, 于室温下浸泡 24 小时后, 以丙酮清洗后静置。

[0063] 步骤 8. 将步骤 2 中的对电极与步骤 7 吸附染料后的工作电极以热塑型塑料进行对组粘合, 并将含有  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  的电解液注入两电极间并封装后。

[0064] 根据本发明实施例, 比较仅通过网印印刷形成染料敏化太阳电池的工作电极 (省略前述步骤 3. 至 6.) 和经过电泳沉积填补形成染料敏化太阳电池的工作电极的入射波长和入射光子 - 电子转换效率 (incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE), 其比较结果如图 3 所示, 电泳步骤亦可提升电池对于较长波长 (500-750nm) 的光线的利用率。

[0065] 上述揭露的实施例可利用电泳沉积法填补工作电极与银线保护胶之间空隙, 以提升  $\text{TiO}_2$  电极的活性面积, 并作为染料敏化太阳电池的工作电极以提高组件之输出电流与输出功率。例如电泳沉积步骤可有效地填补  $\text{TiO}_2$  电极与银线保护胶之间的空隙, 提升活性面积约 20% (以  $0.5\text{cm} \times 4\text{cm}$  的电池实验), 且明显提升电池的输出电流 (从 31.6mA 提升到 35.8mA, 提升约 13%) 与输出功率 (13.28mW 提升到 15.32mW, 提升约 15%)。

[0066] 本发明虽以各种实施例揭露如上, 然其并非用以限定本发明的范围, 任何所属技术领域中具有通常知识者, 在不脱离本发明发精神和范围内, 当可做些许的更动与润饰, 因此本发明的保护范围当视所附的权利要求书所界定的范围为准。



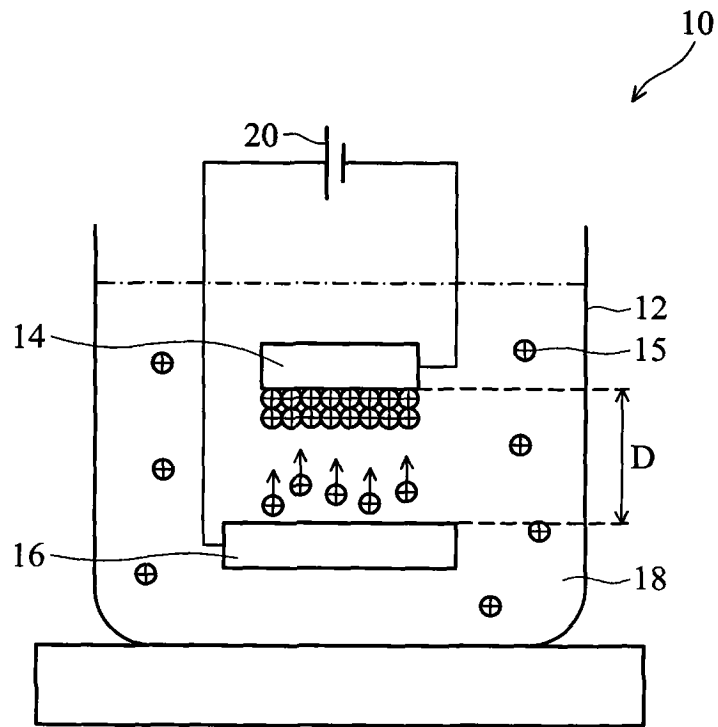


图 1

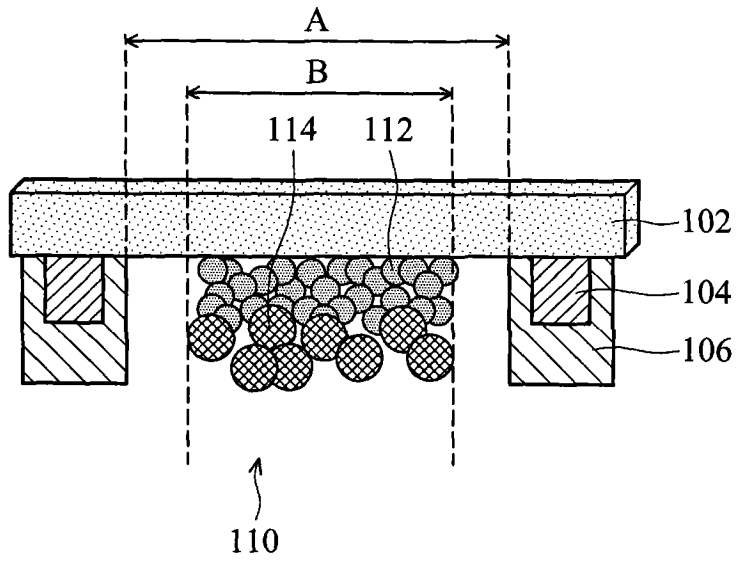


图 2A

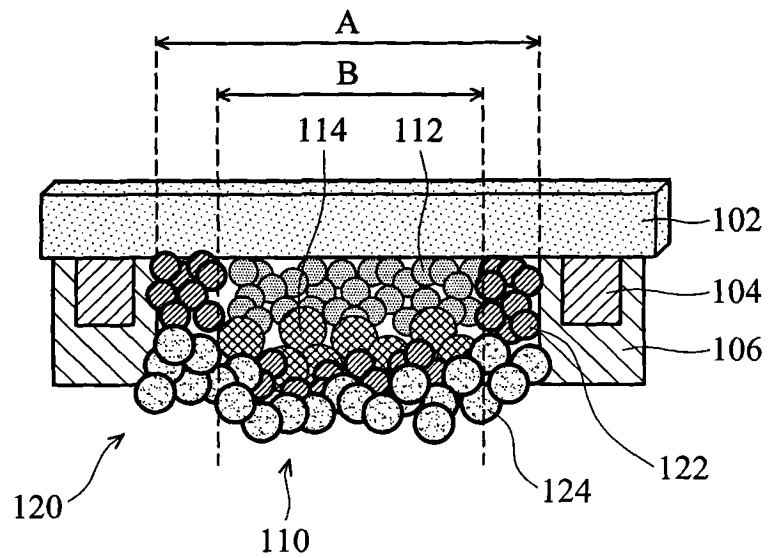


图 2B

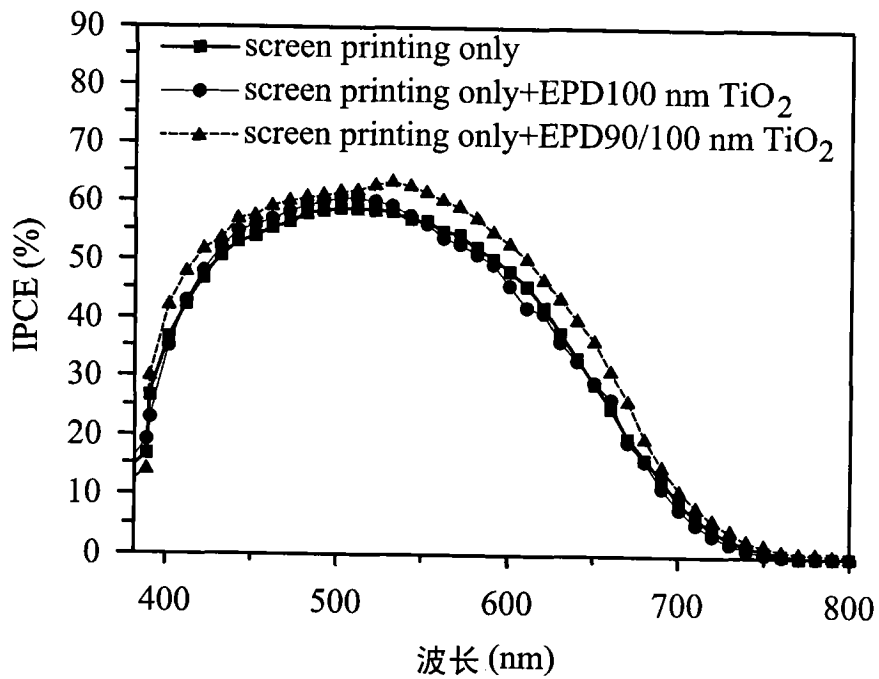


图 3