

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102969167 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201210365063. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 08. 28

H01G 9/20(2006. 01)

H01G 9/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

PCT/IL2008/000671 2008. 05. 15 IL

PCT/IL2008/000856 2008. 06. 24 IL

60/968, 316 2007. 08. 28 US

(62) 分案原申请数据

200880113787. 5 2008. 08. 28

(71) 申请人 3G 太阳能光电有限公司

地址 以色列耶路撒冷

(72) 发明人 I·亚库波维 J·R·高德斯坦

B·布林 E·罗施·候德施

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

代理人 孟锐

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 6 页

(54) 发明名称

具有改善的辅助电极的光伏染料电池

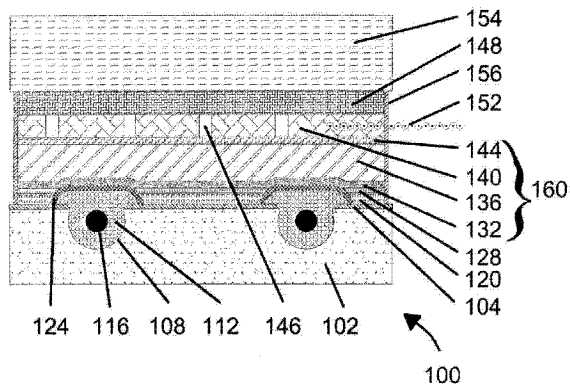
(57) 摘要

一种把光源转化成电的光伏染料电池,包括:

(a) 包括至少部分透明的电池壁的室;(b) 置于该电池壁中的、含有碘基氧化还原物质的电解质;

(c) 设置在该电池壁的内表面上的至少部分透明的导电涂层;(d) 设置在该导电涂层上的阳极,并包括:(i) 适用于与该氧化还原物质紧密接触的多孔二氧化钛膜;和(ii) 吸收在该多孔二氧化钛膜的表面上的染料,该染料和膜适用于将光子转化成电子;

(e) 与该阳极基本上相对设置的阴极,并包括至少一个适用于将电子转移到与该阴极相关的电流收集部件的柔性的导电碳片,该导电碳片被设置成经由该电解质与该多孔二氧化钛膜电解除相通,其中该导电碳片相对于该阳极的二氧化钛膜形成离散层,并符合该膜的轮廓。



1. 一种以降低的欧姆损耗将光源转化成电的光伏染料电池,所述电池的一个单个的光伏染料电池包括:

(a) 室,所述室适用于包围所述光伏电池,所述室包括具有内表面的至少部分透明的电池壁;

(b) 电解质,所述电解质被置于所述电池壁中,所述电解质含有氧化还原物质;

(c) 至少部分透明的导电涂层,所述导电涂层在所述光伏电池中被设置在所述至少部分透明的电池壁的所述内表面上;

(d) 阳极,所述阳极被设置在所述导电涂层上,所述阳极包括:

(i) 多孔二氧化钛膜,其适用于与所述氧化还原物质紧密接触;以及

(ii) 染料,其被吸收在所述多孔二氧化钛膜的表面上,所述染料和所述多孔二氧化钛膜适用于将光子转化成电子;

(e) 阴极,所述阴极与所述阳极相对设置,所述阴极包括至少一个适用于将电子转移到与所述阴极相关的电流收集部件的柔性的导电碳片,

(f) 至少一个金属带或线,其与所述阳极和所述导电涂层电相关,

所述导电碳片被设置成经由所述电解质与所述多孔二氧化钛膜电解相通,

所述导电碳片相对于所述阳极的所述多孔二氧化钛膜形成离散的物理上不同的层,

其中,所述柔性的导电碳片适于与所述多孔二氧化钛膜的轮廓相一致,

其中,所述单个电池的长度和宽度都至少 5 厘米或至少 10 厘米。

2. 如权利要求 1 所述的光伏电池,所述光伏电池还包括:

所述至少一条金属带或线具有足够的厚度以形成在所述多孔二氧化钛膜的平面上突出至少 50 微米的突起。

3. 如权利要求 1 所述的光伏电池,所述至少一条金属带或线是多根线,且所述突起是多个突起。

4. 如权利要求 3 所述的光伏电池,所述导电碳片形成多个自支撑条,所述自支撑条设置在所述突起之间。

5. 如权利要求 4 所述的光伏电池,所述自支撑条设置在所述突起之间以使得所述导电碳片的表面与所述多孔二氧化钛膜的所述表面齐平。

6. 如权利要求 1-5 所述的光伏电池,所述导电碳片由柔性的多孔支撑基体支撑,所述柔性的多孔支撑基体包括纤维垫和玻璃纤维。

7. 如权利要求 1-5 所述的光伏电池,其中所述电流收集部件含有按重量计少于 2%,少于 1%,或者少于 0.5% 的粘结剂,或者无粘结剂。

8. 如权利要求 1-5 所述的光伏电池,其中所述导电碳片包括浸渍碳的玻璃纤维带,其中所述浸渍碳的玻璃纤维带与所述多孔二氧化钛膜的所述表面直接接触。

9. 如权利要求 1-5 所述的光伏电池,所述阴极的表面与所述多孔二氧化钛膜的表面距离小于 7 微米,小于 5 微米,或小于 3 微米,或者所述阴极的表面与所述多孔二氧化钛膜的表面直接接触。

10. 如权利要求 1-5 所述的光伏电池,其中所述单个的电池的盖子适于向所述电流收集部件施加压力以及适于促进所述光伏染料电池中元件的紧密间距。

11. 如权利要求 1-5 的光伏电池,所述电流收集部件包括石墨箔。

12. 如权利要求 4 或 5 的光伏电池,其中石墨箔相对于所述自支撑条物理离散。
13. 如权利要求 11 所述的光伏电池,还包括与所述石墨箔连接的金属导电元件,所述金属导电元件延伸穿过所述光伏染料电池的侧壁以影响电流提取。
14. 如权利要求 13 所述的光伏电池,其中所述金属导电元件是金属箔或金属网。

## 具有改善的辅助电极的光伏染料电池

[0001] 本申请是申请号为 200880113787.5, 发明名称为“具有改善的辅助电极的光伏染料电池”, 申请人为“3G 太阳能光电有限公司”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及从太阳光产生电能的光伏染料电池, 也被称为染料敏化太阳能电池。

### 背景技术

[0003] 从太阳光产生电能的染料敏化光伏电池已被 Graetzel 等人的美国专利第 5,350,644 号公开。美国专利第 5,350,644 号教导了具有沉积在玻璃板或透明聚合物片上(已应用了一系列的二氧化钛层)的光透射导电层的光伏电池。

[0004] 美国专利第 5,350,644 号之后, Kay 的美国专利第 6,069,313 号教导了在普通透明衬底上以分离的、平行的、狭窄的细长带排列的许多串联的电池元件。每个元件包括由纳米晶二氧化钛组成的面向光的阳极, 使用二氧化钛粘结剂粘结在一起的多孔的催化导电碳基结构的碳辅助电极(阴极), 及放置基于氧化铝、二氧化硅、二氧化钛或氧化锆粉末的中间电绝缘多孔层以分离阳极与阴极。在用光敏染料涂覆纳米晶二氧化钛后, 中间层的孔隙至少部分填充有液相、离子迁移电解质。基于氧化锡的透明导电材料的电流收集层位于透明衬底和阳极之间。当阳极受到光照射时, 给定电池的阳极和阴极提供直流电压, 使得可以容易地构建电池的串联组件。通过分离这两个元件的各自中间层的间隙使每个连续元件的阴极与前面的阳极元件的中间导电层连接。然后用有机聚合物密封电池组, 尤其确保每个单独的带电池与其相邻的电池密封隔开, 此组件被称为电池整体组件。

[0005] 通常, 上面参考专利中的染料电池比常规的光伏电池在概念上更接近蓄电池组电池, 因为电荷生成器被电解质隔开并不直接接触。这些电池组具有两个被电解质隔开的电极, 其中一个电极(光电极或光电阳极)面向太阳或光源。每个电极支撑在其自身的通常是导电玻璃片的电流收集器上, 该导电玻璃是在一个面上涂覆薄的( $\sim 0.5$  微米)、一般基于导电氧化锡的透明层的玻璃。导电玻璃片作为染料电池的透明壁。

[0006] 可以使用透明聚合物代替玻璃来支撑氧化锡。光电极或光电阳极包括基于二氧化钛的约 10 微米厚(与氧化锡层接触)的透明多孔层, 所述二氧化钛具有 10-50nm 的纳米晶特征粒度, 通过烘焙应用到导电玻璃或透明聚合物上, 并浸渍特定的染料。通过下述各种方法中的一种以分散的形式应用烘焙好的二氧化钛层: 刮片法、滚压、喷雾、涂装、电泳、凹版印刷、狭缝涂布、丝网印刷或印刷。产生最高电池性能的烘焙步骤通常在至少 450C 上, 要求使用导电玻璃而不是塑料来支撑二氧化钛层。二氧化钛层的其他处理过程是可行的, 例如降低温度的烘焙或压制, 通常在效率上有些牺牲。需要着重指出的是二氧化钛主要与氧化锡接触。在光电阳极上存在其他导体(如许多金属、碳和类似物, 即使对电解质是化学惰性的)可以大大地增加电池中的载荷子重组并导致严重的效率损失。非常少的材料(其中例如氧化锡和钛金属)可用于光电阳极, 因为它们对电解质显示化学惰性, 并基本上没有重组缺陷。

[0007] 对部分透明的电池,在其各自的涂覆有导电玻璃或透明塑料的氧化锡片上,相对的电极(“辅助电极”)包括催化剂(通常每平方厘米含有几微克的铂)薄层。如果不要求电池的透明度,辅助电极可以是不透明的。例如,辅助电极可以是基于用痕量铂或另一种催化剂有利地催化的碳或石墨。电池中的电解质通常是含有溶解的氧化还原物质的有机溶剂。电解质典型地为乙腈或更高分子量的、降低的挥发性的腈类,且在典型的电池中氧化还原物质是溶解的碘和碘化钾 - 基本上是三碘化钾。然而,可以使用其他溶剂、盐类和相,例如基本上无蒸气压的离子液体,甚至不同的氧化还原物质。

[0008] Graetzel 等人的美国专利第 5,350,644 号公开了多种染料电池化学,尤其是基于钌络合物的染料。落在光电极上的光子激发该染料(生成活化的氧化性染料分子),引起电子进入二氧化钛的导带中并流至(经由具有负载的外电路)辅助电极。在那里,电子将电解质中的三碘化物还原成碘,且在光电极处,该碘被活化的染料氧化回到三碘化物,留下用于下个光子的无活性的染料分子。美国专利第 5,350,644 号公开了这样的染料电池可以达到 10% 的光电转化效率,并且在小型的优秀研究电池中获得超过 11% 的效率。

[0009] Graetzel 等人的美国专利第 5,350,644 号的电池基于两片在边缘处用有机粘合剂密封的导电玻璃(在每个面上导电玻璃突出粘合剂之外,允许电流提取)。在峰值太阳照射下,这些电池以约 700mV 的电压和 15mA/sq. cm 的电流密度操作,且辅助电极是正极。该专利认为由于材料和制备方法是低成本的且二氧化钛层可大面积制备,所以这样的电池可能潜在地提供低成本光伏电池的良好途径。该专利进一步主张有可能比传统的单晶或多晶硅电池以及甚至更近的薄膜光伏电池具有显著的成本节约,因为这些都是高成本的并依赖于昂贵且经常引起环境问题的原料,以及复杂昂贵的半导体工业加工设备和生产工艺。这些缺点包括使用真空沉积和半导体掺杂方法、洁净室方案,使用有毒的氢化物如硅烷、磷化氢等作为原料,以及使用包含镉、硒或碲的有毒活性层材料。

[0010] 经由用氧化锡涂覆的导电玻璃的欧姆损耗是染料电池的主要问题。氧化锡涂层极薄,厚度通常限制在 1 微米以下,因为必须保持高的光透射通过到光电极染料 / 二氧化钛层。而且,氧化锡仅是半导电的,具有约  $5 \times 10^{-4} \text{ohm cm}$  的电阻率,此外,难以粘合性地粘结。因此,在这样的电池设计中,非常小尺寸的电池或具有狭长的活性二氧化钛带的带电极极大地限制电流提取。

[0011] 应当指出,活性带电池具有某些技术劣势。例如,上述 Kay 的电池中,由于欧姆损耗限制,二氧化钛带和相应的碳带是不利地狭窄(典型地只有 6-8mm 宽)。这导致了电流限制的电池构型以及电池间的活性面积的过度损失,后者的损失归因于注液电池密封需要的惰性材料的实际宽度。在任何情况下,相邻的电池间足够地密封以便有效防止任何注液电池电解质迁移仍是严峻的挑战。

[0012] 已经做出努力通过在导电玻璃表面上铺放平行的导电带来增加电池的活性面积和宽度,由此实现大面积、宽的电池构型。Kurth 的美国专利第 6,462,266 号公开了一种具有设置在隔开的、玻璃支撑长方块上的导电带的光伏电池。以浆料形式印刷基于银或银合金、铜或铜合金的导电带,随后在升高的温度下烧成。认为通过由无重金属的玻璃组成的绝缘涂层来防止这些导电带受电池电解质的侵蚀。

[0013] 相对于 Graetzel 等人的美国专利第 5,350,644 号公开的电池,美国专利第 6,462,266 号教导的光伏电池具有降低的欧姆损耗,因为导体带是良好的导体(如银浆丝网

印刷并在 600°C 下烧成), 以及因为增加了导电材料的总体有效厚度。然而, 银和釉料组合物所需的高处理温度不利地影响了氧化锡涂层的导电率和玻璃的长期强度特性。在较低温度下可以处理的釉料材料是可利用的, 但含有有毒的重金属如铅, 且也可能受电解质的侵蚀或可能污染电解质。此外, 通过玻璃层保护银导体在时间上是不合适的, 因为釉料中不能完全排除小孔, 尤其是在大规模生产工艺中。事实上, 暴露的银被电池电解质中的碘快速腐蚀, 这不利地减少电池中的碘总量并不可逆地侵蚀染料, 在由聚合物保护的银线中发生类似的劣化。

[0014] Goldstein 的美国专利申请公布第 20050072458 号描述了用于染料电池的大面积、宽导电玻璃或导电塑料。该导电玻璃或导电塑料携带一组选自在电池电解质存在下本质上防止腐蚀和载流子重组的材料的导体, 并在这种良好的玻璃或塑料(比普通的导电玻璃或塑料具有增强的电流收集性能)上沉积二氧化钛。通过实例, 首先将导电玻璃面开槽, 形成一组平行间隔的浅凹槽。在每个凹槽中放置如钛、钼、钨、铬或它们的合金(在电池运行条件下对腐蚀和载流子重组基本上惰性)的金属线, 且使用基于惰性陶瓷粘合剂(如氧化铝)与惰性导电填料(如氮化钛)混合的热固粘结剂浆料在凹槽的每个面上在线与氧化锡层间获得导电率。浆料填充凹槽并重叠在凹槽的每个面上, 这样固化后, 与氧化锡层形成良好的电接触。线从电池的玻璃边缘处的凹槽末端突出并可被焊接到电流收集带。

[0015] 在单个实施方式中描述了一组电镀到导电玻璃或导电塑料表面上的平行金属或金属合金带。在电池的极度腐蚀性的操作条件下电镀合金防止腐蚀。给出的电镀金属的一个实例是铬。从阳极板提取的电流再次由电池的侧面生成, 其中电镀带密封地穿过电池的边缘密封件。

[0016] 在公开申请的更进一步的实施方式中, 平行导体是惰性的钛、钼、钨、铬或它们的合金的带或线。这些牢固的导体通过使用惰性、导电陶瓷粘合剂直接粘结到玻璃的导电表面。

[0017] 美国专利申请公布第 20050072458 号扩展了也用于电池辅助电极中的带槽的导电玻璃中的线或电镀到导电玻璃上的带的使用。设置有粘结在凹槽中的线或导电表面上的电镀带的导电玻璃板用作染料电池中的宽阴极的基板(base), 且使用对碘有电活性的催化层覆盖导电率增加的板。每个边至少 10-15cm 的宽染料电池成为可能。然而, 这样的阴极尽管安装有用于从大面积的宽电池中提取电流的合适的导电装置, 但迫使在电池中需要第二导电玻璃层, 这伴随相关的成本、重量和厚度的不利结果。

[0018] 在电池中两个物理分离的载流电极的存在可能引起额外的问题。具有如此间隔的电极的大面积电池的电极间难以确保紧密和均一的间距(及由此的均一电流分布)。同样, 由于全日光到晚上(或严寒)条件间的热循环, 电池密封的电极间间距和应力可能发生异常变化, 对于具有显著蒸气压的电池电解质尤其如此。

[0019] 到目前为止, 光伏染料电池没有真正的商业化, 尽管其有巨大的技术经济潜能。剩下的主要问题包括宽度远大于一厘米、面积远大于 50 平方厘米的电池的规模化。而且, 由于来自玻璃或塑料上的差导电性的氧化锡的过度欧姆损耗, 电池中的银基导体的长期稳定性, 及密封电池以抵抗长期干燥和性能退化的难度。许多方法依赖于昂贵的用导电氧化锡的透明衬底的内部涂覆, 而不是使用商业上可得到的块体导电玻璃, 例如氟掺杂氧化锌(FTO)玻璃。

[0020] 在现有技术中的染料电池和模块的进一步的问题是电池或模块的向阳面上的密封、保护层和导电路径上浪费过度的表面积。在这些情况下,活性电流产生区域通常少于电池或模块的几何面积(占用面积(footprint))的 70%,造成了可利用面积中差的有效效率。

[0021] 现有技术中的电池的另一个问题是(尤其当辅助电极是与阳极分开的单独元件时)阳极和阴极间相对大的间隔—在一些情况下对工业应用性的宽电池达到 100 微米—这导致了来自电解质的过度欧姆损耗。由前述内容应明显得知,当辅助电极在电池中是与阳极分开的单独元件时,辅助电极通常要求在电池中使用第二玻璃支撑体,或更不利地,在电池中使用第二导电玻璃。这些大大地增加了电池的成本、重量和厚度。

## 发明内容

[0022] 根据本发明的教导,提供了一种以降低的欧姆损耗将光源转化成电的光伏染料电池,所述电池包括:(a)室,所述室适用于包围所述光伏电池,所述室包括至少部分透明的电池壁;(b)电解质,所述电解质被置于所述电池壁中,所述电解质含有碘基氧化还原物质;(c)至少部分透明的导电涂层,所述导电涂层被设置在壁的内表面上;(d)阳极,所述阳极被设置在所述导电涂层上,所述阳极包括:(i)多孔二氧化钛膜,其适用于与所述氧化还原物质紧密接触;(ii)染料,其被吸收在所述多孔二氧化钛膜的表面上,所述染料和所述膜适用于将光子转化成电子;(e)阴极,所述阴极与所述阳极基本上相对设置,所述阴极包括适用于将电子转移到与所述阴极相关的电流收集部件的导电碳层,所述导电碳层被设置成经由所述电解质与所述多孔二氧化钛膜电解相通,所述阴极具有以相对于二氧化钛膜的表面直接相邻的方式设置的表面,及其中所述阴极的表面与所述多孔二氧化钛膜的所述表面之间的平均距离小于 7 微米。

[0023] 根据本发明的另一个方面,提供了一种以降低的欧姆损耗将光源转化成电的光伏染料电池,所述电池包括:(a)室,所述室适用于包围所述光伏电池,所述室包括具有内表面的至少部分透明的电池壁;(b)电解质,所述电解质被置于所述电池壁中,所述电解质含有碘基氧化还原物质;(c)至少部分透明的导电涂层,所述导电涂层在所述光伏电池中被设置在所述电池壁的所述内表面上;(d)阳极,所述阳极被设置在所述导电涂层上,所述阳极包括:(i)多孔二氧化钛膜,其适用于与所述氧化还原物质紧密接触;(ii)染料,其被吸收在所述多孔二氧化钛膜的表面上,所述染料和所述膜适用于将光子转化成电子;(e)阴极,所述阴极与所述阳极基本上相对设置,所述阴极包括至少一个适用于将电子转移到与所述阴极相关的电流收集部件的柔性的导电碳片,所述导电碳片被设置成经由所述电解质与所述多孔二氧化钛膜电解相通,所述导电碳片相对于所述阳极的所述多孔二氧化钛膜形成离散层,及其中所述柔性的导电碳片符合所述多孔二氧化钛膜的轮廓。

[0024] 根据本发明的又一个方面,提供了一种以降低的欧姆损耗将光源转化成电的光伏染料电池,所述电池包括:(a)室,所述室适用于包围所述光伏电池,所述室包括至少部分透明的电池壁;(b)电解质,所述电解质被置于所述电池壁中,所述电解质含有碘基氧化还原物质;(c)至少部分透明的导电涂层,所述导电涂层在所述光伏电池中被设置在所述电池壁的所述内表面上;(d)阳极,所述阳极被设置在所述导电涂层上,所述阳极包括:(i)多孔二氧化钛膜,其适用于与所述氧化还原物质紧密接触;(ii)染料,其被吸收在所述多孔

二氧化钛膜的表面上,所述染料和所述膜适用于将光子转化成电子;(e) 电流收集部件,其被设置在所述室内;(f) 阴极,所述阴极与所述阳极基本上相对设置,所述阴极包括至少一个适用于将电子转移到所述电流收集部件的导电碳片(或碳层),所述导电碳片被设置成经由所述电解质与所述多孔二氧化钛膜电解相通,及其中所述电流收集部件包括石墨箔或薄片或由具有低于  $1200 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  的比电阻率的导电材料形成的另一种化学惰性的、导电的箔或薄片,它们与所述导电碳片基本上平行设置,所述石墨箔用于从所述阴极收集电流。

[0025] 根据描述的优选实施方案中的进一步的特征,该阴极还包括与该导电碳层有关并适用于催化该氧化还原物质的氧化还原反应的催化组分。

[0026] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,高于该电池表面积的至少 80%、至少 85%、至少 90% 或至少 95% 获得该距离。

[0027] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该阴极表面和多孔二氧化钛膜表面间的平均距离小于 5 微米,或甚至小于 3 微米。

[0028] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该阴极与该多孔二氧化钛膜的表面直接接触。

[0029] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该光伏电池还包括:(f) 至少一条与该阳极和该导电涂层电相关的金属带或线,该带或线具有足够的厚度以形成在多孔二氧化钛膜的平面上突出至少 50 微米的突起。

[0030] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电碳层形成至少一个自支撑的片。

[0031] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该自支撑的片与该阳极的多孔二氧化钛膜仅在物理上相关。

[0032] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该光伏电池的单个电池的占用面积由该单个电池的长度和宽度限定,其中长度和宽度都超过 5 厘米,以及在一些情况下,至少 8 厘米,或甚至至少 10 厘米。

[0033] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该至少一种金属带或线是多根线,该突起是多个突起。

[0034] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电碳层形成多个的自支撑带,该带置于该突起之间。

[0035] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,其中该带置于突起之间使该导电碳层的表面与该多孔二氧化钛膜的表面基本上平行。

[0036] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电碳层置于多孔支撑基体中。

[0037] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电碳层由设置在导电碳层之间的柔性的多孔支撑基体支撑。

[0038] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电碳层和该柔性的多孔支撑基体符合该多孔二氧化钛膜的轮廓。

[0039] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该阴极的表面包括适用于催化该氧化还原物质的氧化还原反应的催化组分。

[0040] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该柔性的多孔支撑基体包括纤维



垫。

[0041] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该柔性的多孔支撑基体包括玻璃纤维。

[0042] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该柔性的多孔支撑基体包括玻璃纤维垫。

[0043] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电碳层包括浸渍碳的玻璃纤维带。

[0044] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该浸渍碳的玻璃纤维带与该多孔二氧化钛膜的表面直接接触。

[0045] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该部分透明的导电涂层是氧化锡。

[0046] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该光伏电池还包括至少一种与导电碳层有关的导电的结构性部件,该结构性部件具有低于  $1200 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  的比电阻率,该部件适用于并设置成从阴极收集电流。

[0047] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电结构性部件包括石墨。

[0048] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该导电结构性部件包括石墨箔。

[0049] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该光伏电池还包括与该石墨箔连接的金属导电元件,该金属导电元件延伸穿过该电池的侧壁以影响电流提取。

[0050] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该金属导电元件是金属箔或金属网。

[0051] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,在该阳极与该阴极之间放置少于 50%、少于 30%、少于 20% 或甚至少于 10% 的电解质。

[0052] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该柔性的导电碳片具有低于 90、低于 80 或甚至低于 70 的肖氏 D 硬度。

[0053] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该电流收集部件含有按重量计少于 2% 的粘结剂。优选地,该电流收集部件含有按重量计少于 1% 的粘结剂,以及更优选地按重量计少于 0.5% 的粘结剂。该电流收集部件可以基本上无粘结剂。

[0054] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该光伏电池还包括与石墨箔连接的金属导电元件,该金属导电元件延伸穿过该电池的侧壁以影响电流提取。

[0055] 根据描述的优选实施方案中的更进一步的特征,该金属导电元件是金属箔或金属网。

[0056] 本发明的光伏染料电池可以是简单的、宽的、大面积的、有效率的、低成本的、轻便的和牢固的,并可以成功地解决现有技术中的多种缺点。

#### 附图说明

[0057] 本发明参考附图仅通过实施例在此处进行描述。现在详细地具体参考附图,强调的是所示的特例仅作为实施例,并仅作为本发明优选实施方式的示例性讨论的目的,且是为了提供被认为是本发明原理和概念方面最有用和容易理解的描述而呈现。就这一点而言,没有打算比基本理解本发明所必须的来更详细地展示本发明的结构细节,结合附图的

描述使得如何实际体现本发明的几个形式对本领域的技术人员来说是明显的。在所有附图中,相同参考的符号用来指定相同的元件。

[0058] 在附图中:

[0059] 图 1 是根据本发明的一个优选实施方式的“开式”光伏染料电池的示意性横截面图;

[0060] 图 2 提供了根据本发明的另一个优选实施方式的染料电池的示意性横截面图;

[0061] 图 3a 提供了具有双板结构的独创性的光伏染料电池的示意性横截面图;

[0062] 图 3b 是图 3a 的电池的示意性俯视图,显示了该电池的锚固点的设置;

[0063] 图 4 是根据本发明的另一个优选实施方式的具有双板结构的光伏染料电池的示意性横截面图;及

[0064] 图 5 提供了一种具有作为阴极电流输送工具的具有填充导体的凹槽的光伏染料电池的示意性横截面图。

### 具体实施例

[0065] 可以参考附图和伴随的描述更好地理解本发明的辅助电极和光伏染料电池的原理和操作。

[0066] 在详细地说明本发明的至少一个实施方式前,应当理解,本发明在其应用中不限于在下面的描述中提出的或在附图中阐释的结构细节和部件布置。本发明能够是其他的实施方式或能够以多种方式操作或实施。同样,应理解,此处使用的措辞和术语是作为描述的目的,不应当认为是限制。

[0067] 本发明的一个方面是用于每边典型地为 15cm 的宽的、大面积的单个染料电池的辅助电极,及包含这样的辅助电极的独创性的光伏电池结构。我们发现当这类宽的、单个电池组件尝试用现有技术中的辅助电极的通常的碳基组合物(如上面参考的 Kay 的专利举例的,该专利使用二氧化钛粉末作为粘结剂来粘结碳层)时,除了远大于 1cm 的电池宽度的预期电流提取限制外,还出现了因碳层的相当脆的性质所产生的额外问题。在大面积的碳层中嵌入(甚至部分地嵌入)如金属网、金属箔或金属线的电流收集结构而不造成整个结构分层是非常困难的。这主要归因于无机粘结剂如用于粘结碳层的二氧化钛的非弹性性质。由于电池中的阳极层和阴极层都需要 450C 的高烧结温度,所以在这种应用中通常不适合更柔性的有机型粘结剂。高烧结温度可能破坏有机粘结剂并可能用有机分解的残余物污染电池。此外,在染料电池工作条件下,许多金属被电池电解质腐蚀,且因而不适合在辅助电极中用作电流收集器。Kay 教导的染料-电池技术中,由于带电池的狭窄宽度而没有出现这些问题。在这样的狭窄电池中:

[0068] • 烧结过(sintered-on)的碳层可以显示足够的机械稳定性,及

[0069] • 碳层可单独输送电流,而不需要辅助的电流收集器。

[0070] 本发明的电池结构可包括石墨箔,其结合了至少部分嵌入石墨箔中的防腐金属或金属合金的电流提取元件(current takeoff element),其中结构导电性地粘结到下面的阴极碳层,或与其直接导电接触。这种结构是可接受的牢固并允许大面积、宽的电池构型,同时在染料电池中不再需要第二导电玻璃层或第二物理上分离的辅助电极。嵌入石墨箔中的防腐电流提取元件可选自多种形状,包括诸如钛、钛包覆的铜、钨、铁铬高质合金或铁铬

钼高质合金的许多金属或合金的箔、网、带或线。

[0071] 在另外一个优选实施方式中,防腐金属或金属合金电流提取元件在电池中可用作独立的辅助电极而无需结合碳或石墨箔层,在这种情况下,用痕量铂直接催化的辅助电极。

[0072] 图 1 显示了独创性的光伏染料电池 100 的一个实施方式的示意性的横截面图,该电池可以是一种“开式”夹层状样式。在支撑玻璃如常规的阳极支撑玻璃 102 (典型厚度为 1mm-3mm) 上,设置了薄的、透明的导电表面层 104,该层基于例如氧化锡。支撑玻璃 102 和导电表面层 104 可提供有导电率增强特征(例如上面参考的美国专利申请公开第 20050072458 号中描述的,该专利基于全部目的在此通过引用并入,就好像它们被全文公开)。支撑玻璃 102 用作该染料电池的衬底和基本的组成部分。将该衬底开槽并安装有如上面参考的专利公开中教导的线电流提取装置。因而,线通过电池的侧面密封地穿出电池,并结合在一起和/或通过例如焊接连接至电流收集带(未显示),以便形成电池阳极接线柱。在每个凹槽 108 中应用惰性的、导电的粘结剂组合物 112,该组合物 112 将线 116 连接到凹槽中,且使得在该凹槽的每个面上与氧化锡层具有良好的桥连电接触。作为一个实施例,钛、钨或高质合金线可以被插入凹槽中。优选包括如氮化钛的导体和如氧化铝的粘结剂的导电粘结剂也可以被加入凹槽中。通常通过浆料的丝网印刷,然后干燥和烧结来在氧化锡表面施加纳米晶二氧化钛层。

[0073] 多孔烧结纳米晶二氧化钛膜或层 120 被设计成具有约 15 微米的典型厚度。二氧化钛膜或层 120 可包括若干层二氧化钛亚层,每个亚层可独自地丝网印刷和烧结。我们发现在施加纳米晶二氧化钛层之前,用绝缘层 124 覆盖导电粘结剂 112 的上表面可以帮助消除发生在阳极与阴极间的可能的短路。绝缘层 124 可能对如图 1 所示的其中导电粘结剂表面远高于烧结二氧化钛层 120 的电池尤其重要。

[0074] 绝缘层 124 可选自含有优选具有几微米数量级的特征粒度的相当粗糙的二氧化钛、氧化锆、氧化铝或二氧化硅颗粒的釉料或粘结剂组合物,或可选择地,选自高温聚合物如聚酰亚胺或硅氧烷。随后可以用来自含有相对粗糙的二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅或氧化铝颗粒的浆料的丝网印刷的多孔绝缘间隔层覆盖二氧化钛层 120。设计丝网印刷的间隔层以生成厚度约为 5 微米的烧结绝缘间隔层 128。烧结绝缘间隔层 128 也起到光散射层的作用,引导光回到烧结纳米晶二氧化钛层 120。

[0075] 先通过丝网印刷应用辅助电极层来继续构造电池。间隔层 128 可以是狭窄的,通常在 2-10 微米数量级,以确保电池中很小的阳极/阴极间隔、低的欧姆电阻和高的电池填充因子,所有这些都助于增强电池性能。在绝缘间隔层 128 上可经由含有惰性粘结剂的可丝网印刷的浆料来应用薄的多孔碳层,任选地被痕量铂或铂催化剂替代物催化的多孔碳层。干燥和烧结此薄层以产生仅有几微米特征厚度的烧结多孔催化碳层 132。

[0076] 可丝网印刷的多孔催化碳浆料层烧结后是经由含有惰性粘结剂的可丝网印刷的碳浆料来应用相对厚的多孔导电碳层。进行另一个烧结步骤,这产生烧结多孔导电碳层 136。典型地设计该碳浆料的丝网印刷以使烧结的导电碳层 136 的厚度典型地约为 50-100 微米。

[0077] 导电碳层 136 在电池中对碘的氧化还原反应可以是足够活性的,使得可以排除对分离的催化层例如催化碳层 132 的需要。

[0078] 在一个优选的实施方式中,如果可能的话可以在单一烧结步骤中,在 450°C 下烧结

各层,局部冷却后,经由多孔碳层 136 把敏化剂染料引入二氧化钛层 120 中。可以在其下设置了具有制备好的、烧结过的、多孔的、导电碳(和化学惰性的)粘结剂层 144 的一片石墨箔 140 置于碳层 136 上,以便与碳层 136 形成良好的导电接触。

[0079] 多孔碳层 136、石墨箔 140 (包括粘结剂层 144) 和任选的催化层 132 可以形成电池 100 的阴极或辅助电极 160。

[0080] 呈线、网、带、穿孔的带或箔形式的防腐金属或金属合金电流收集器 152 可以至少部分地嵌入石墨箔中,该电流收集器 152 突出穿过外周的电池密封件(下文描述)以作为电池的辅助电极接线柱。我们发现在正常的电池操作情况下,钛、钛包覆的铜和钨以及一些主要由铬铁或铬铁钼组成的高质合金可用作化学稳定的辅助电极的电流收集材料。

[0081] 石墨箔 140 可以有利地配置有一个或多个穿孔 146 以有利于在随后的填充操作中使电解质分配入电池。

[0082] 片(sheet) 154 可以被设置在组件的顶部以密闭电池。片 154 可由廉价的窗玻璃或多种金属或合金制成。在片 154 下及石墨箔 140 的顶部可有利地设置弹性片 148,弹性片 148 优选包括泡沫、纤维垫或弹性体垫或膨胀前体材料或膨胀聚合物材料或由这些材料组成。可以包括聚合物、碳或金属材料的弹性片 148 是可压缩的和像弹簧的,以助于在石墨箔 140 和碳层 136 间保持相对均匀的压力,同时在大的必要面积上确保足够的电接触而不脱离层 136。

[0083] 电池 100 的边缘可通过外周密封件 156 进行密封,例如使用液相密封剂。电解质可随后引入电池 100 中,典型地使用真空方式经由片 154 上的孔(未显示),该孔可使用密封组合物密封。电池随后可用于测试/模组化。

[0084] 图 2 显示了根据本发明的另一个优选实施方式的光伏染料电池 200 的示意性横截面图。在支撑玻璃如常规的阳极支持玻璃 202 (典型厚度为 1mm-3mm)上,设置了薄的、透明的导电表面层 204,该层基于例如氧化锡。可以提供有导电率增强特征的支撑玻璃 202 作为染料电池 200 的衬底和基本的组成部分。在导电表面层 204 上设置一组隔开的、优选基本上平行的对电池电解质和载荷子重组呈惰性的金属或合金带 216。可以通过电镀方式沉积的带 216 为电池 200 提供电流输送装置。带 216 可密封地穿过电池 200 的侧面,并可以电连接在一起,例如通过密封件外的电流收集带(未显示),由此形成电池的阳极接线柱。基本上如上文关于图 1 所示的填充凹槽进行描述的,电镀的带也可以有利地涂覆绝缘层 228,例如包括二氧化钛、氧化锆、氧化铝和 / 或二氧化硅的釉料或粘结剂组合物以防止阳极 / 阳极的短路。通常通过丝网印刷浆料、干燥和烧结将纳米晶二氧化钛层应用到导电表面层 204 上。

[0085] 多孔的烧结纳米晶二氧化钛膜或层 220 被设计成具有约 15 微米的典型厚度。二氧化钛膜或层 220 可以包括若干二氧化钛亚层,每个亚层可独自地丝网印刷和烧结。

[0086] 然后用丝网印刷的多孔绝缘间隔层覆盖二氧化钛层 220,该间隔层经历烧结以生成烧结绝缘间隔层 228。该丝网印刷的浆料可以含有相对粗糙的二氧化钛、氧化锆、二氧化硅和 / 或氧化铝颗粒。干燥和烧结后,烧结绝缘间隔层 228 可具有约 2-10 微米的厚度。设计该厚度以确保电池中很小的阳极 / 阴极间隔。进一步设计该厚度以获得低的内阻和高的电池填充因子,由此提高电池性能。间隔层 228 也起到光背散射层的作用,引导光回到烧结纳米晶二氧化钛层 220。

[0087] 在绝缘间隔层 228 上设置电池 200 的阴极或辅助电极 260。阴极 260 包括烧结多孔催化导电碳层 232, 该碳层 232 可含有对电池 200 的成分呈化学惰性的粘结剂并可以被痕量铂或铂催化剂替代物催化。可通过丝网印刷或以其他方式施加多孔催化碳浆料的薄层来制备碳层 232, 随后干燥和烧结该层。烧结多孔导电碳层 232 可具有几微米的厚度, 典型地小于约 10 微米。在催化碳层 232 上设置相对厚的烧结导电碳层 236, 该碳层 236 也可形成阴极 260 的一部分。可以通过丝网印刷制备碳层 236, 随后干燥和烧结该层以得到 50-100 微米的典型厚度。

[0088] 一些高表面积碳和石墨在电池中对碘的氧化还原反应如此活泼以致于可以排除对分离的催化或镀铂的层 228 的需要。

[0089] 在一个优选实施方案中, 典型地或优选地在 450°C 下, 在单一烧结步骤中烧结各层, 局部冷却后, 经由多孔碳层 236 把敏化剂染料引入二氧化钛层 220 中。接着, 经由导电碳粘结层 245 将一片石墨箔 240 导电性地粘结到碳层 236, 该粘结层 245 可被选择成在 120°C 的温度下是可固化的, 由此避免对二氧化钛层 220 中的热敏染料造成任何损害。粘结层 245 的合适成分可以包括碳粉和基于氧化铝的惰性(相对于电解质)无机粘结剂或基于例如硅氧烷或聚酰亚胺的惰性(相对于电解质)有机粘结剂。

[0090] 可以考虑将石墨箔 240 和导电碳粘结层 245 形成阴极 260 的一部分。

[0091] 呈线、网、带、穿孔的带或箔形式的防腐金属或金属合金电流收集器 252 可以嵌入(至少部分地)石墨箔 240 中, 该电流收集器 252 突出穿过外周的电池密封件(下文描述)以作为电池 200 的辅助电极接线柱。我们发现钛、钛包覆的铜和钨以及一些主要由铬铁或铬铁钼组成的高质合金可用作化学稳定的辅助电极的电流收集材料。石墨箔 240 可以有利地具有穿孔 246 以有利于电解质分配入电池中。在此阶段可进行电解质填充步骤。

[0092] 通过放置一片塑料层状箔 258 及在电池的元件 202 和 258 间应用外周密封剂 252 而从结构上完成电池, 或可选择地, 可喷涂聚合物密封层以便先密封该电池并使用外部金属箔(未显示)来提供额外的密封。然而, 如果轻质构造不是特别关键的, 那么窗玻璃或金属/合金片可以用于密闭该电池, 且在后一种情况下, 可省略电流收集器 252。

[0093] 如前所述, 具有物理上分隔的阳极和辅助电极的大面积的、宽染料电池可能会经受各种特有的性能限制。减少或消除这种物理分隔是如图 1 和 2 所示的开式夹层状设计的一个目的, 在该设计中所有的活性层都被粘结到单独的(导电)玻璃片上。在宽电池的工业应用中, 尤其是使用不挥发电解质的电池中, 电极间的间距倾向于至少 50-100 微米, 在此点处, 电池电解质的欧姆损耗变得过大。同样地, 白天晚上间的温度变化可能引起电极间间距的膨胀/收缩变化, 这可能导致电流不规则和密封处被加应力。

[0094] 然而, 在一个优选的实施方式中, 我们公开了一种具有双板设计的光伏染料电池, 该光伏染料电池可以克服这些限制。

[0095] 虽然二氧化钛层上的氧化锆间隔层上印刷有碳层的多种夹层结构可以允许碳和二氧化钛表面的紧密间隔, 但是必须强调这样的结构极易使碳印刷层经由二氧化钛或间隔印刷层中的任何孔洞或缺陷渗透到导电玻璃表面。碳印刷层渗透到 FTO 玻璃的导电表面导致该电池短路, 由此降低或限制电池性能。考虑到对于电池达到商业生存力所需要的至少 7-10 年的寿命, 此问题尤其严重。在此处描述的独创性的双板结构消除了这个重要且潜在的关键问题, 因为碳辅助电极没有被烧结(例如, 在高温下化学粘结)到二氧化钛或间隔印

刷层上。相反,碳辅助电极是置于间隔层的上部且可以物理接触间隔层,或置于二氧化钛层的上表面,但并未化学粘结到间隔层或二氧化钛层上的不同的和独立的实体,如印刷碳层技术中一样。

[0096] 如在此处说明书和随后的权利要求书部分中使用的,相对于阴极的表面和阳极的表面(例如阴极的碳表面或催化的碳表面和阳极的多孔二氧化钛膜),术语“直接相邻”指的是未被插层分隔的表面。

[0097] 如在此处说明书和随后的权利要求书部分中使用的,相对于阴极层和/或阳极层,术语“仅物理上相关”指的是相接触的、但未烧结在一起的及以其他方式被化学分离的层。

[0098] 如在此处说明书和随后的权利要求书部分中使用的,相对于阴极的带或层和/或阳极的层,术语“自支撑”指的是带或层关于相对的电极以分离结构保持在电池中的适当位置。

[0099] 如在此处说明书和随后的权利要求书部分中使用的,相对于电池中相邻的层,术语“离散”指的是可以彼此接触但物理上仍不同的层。

[0100] 图 3a 提供了这样独创性的光伏染料电池 300 的一个实施方式的示意性横截面图。具有 1mm-3mm 的典型厚度的阳极玻璃 302 具有基于导电材料如氧化锡的薄的、透明的导电表面层 304。阳极玻璃 302 和导电表面层 304 可提供有导电率增强的特征。将导电玻璃开槽并安装基本上如前所述的线电流提取装置。因而,线在该电池的侧面密封地穿出电池,并被编结在一起和/或通过例如焊接连接至电流收集带(未显示),以形成电池 300 的阳极接线柱。在每个凹槽 308 中应用导电粘结剂层 312,该层优选对电池电解质呈化学惰性并起到将导线 316 连接到凹槽 308 中的作用,同时使得在凹槽 308 的每个面上与氧化锡层(导电表面层 304)具有良好的桥连电接触。作为一个实施例,钛、钨或高质合金线可以被插入凹槽 308 中,且优选包括如氮化钛的导体和如氧化铝的粘结剂的导电粘结剂也可以加入凹槽 308 中。

[0101] 在构造电池 300 中,在施加纳米晶二氧化钛层之前,可以用绝缘层 324 覆盖导电粘结剂层 312 的上表面,以防止阳极与阴极间发生短路。当导电粘结剂层 312 的表面远高于烧结纳米晶二氧化钛层 320 时(如图 3a 所示),这尤其重要。

[0102] 绝缘层 324 可选自含有具有几微米的特征粒度的相当粗糙的二氧化钛、氧化锆、氧化铝或二氧化硅颗粒的釉料或粘结剂组合物,或可选择地,选自高温聚合物如聚酰亚胺或硅氧烷。在氧化锡表面(导电表面层 304)上施加纳米晶二氧化钛层,这通常是通过丝网印刷浆料,随后干燥并烧结以生成烧结纳米晶二氧化钛层 320。此烧结层被设计成在烧结步骤后具有约 15 微米的典型厚度。基于电绝缘和/或光背散射的目的,二氧化钛层 320 可任选地被涂覆有基于二氧化钛、氧化锆、氧化铝或二氧化硅的粗糙颗粒层(未显示)。在电池 300 的构造过程中,随后可用敏化剂染料覆盖二氧化钛层 320,此步骤可随后进行,在填充电解质前。用防腐金属片 368 封闭电池,该金属片已使用例如痕量铂微晶 332 的催化剂常规催化,且使用耐电解质的密封剂 336 在每个边缘处将这种片密封到阳极玻璃 300。作为金属片 368 的合适构造材料可包括钛、钛包覆的铜、钨或主要地包括铁铬或铁铬钼的高质合金。

[0103] 重要地,通过使用一层耐电解质的粘合剂 340,将金属片 368 粘结到绝缘层 324 的上升的电绝缘材料。合适的粘合剂是可利用的,例如基于硅氧烷或聚酰亚胺。可沿着覆盖

凹槽 308 的材料以周期性的间距间隔放置粘合剂层 340 以在片 368 和阳极玻璃 302 间维持牢固的锚固和均匀的间距。横向连续的粘合剂层是可操作的,然而,但可能是不利的,因为它以液压方式隔离相邻凹槽间的电解质,并使电解质填充电池 300 相当费力。

[0104] 图 3b 显示了在电池 300 的示意性俯视图中的锚固点的设置,其中每个“+”记号 303 表示沿着阳极板上放置有粘合剂的凹槽的间距位置。

[0105] 图 3a 中的片 368 可以以互补的方式开槽于阳极玻璃 302,以便如要求地接受绝缘层 324 的上升的轮廓,由此在催化剂 332 的表面与二氧化钛层 320 的表面间实现期望的紧密接近(只有几十微米)。电池可经由金属片 368 的孔(未显示)被填充电解质,随后密封孔。

[0106] 根据期望的间距标准,构建双板设计的各种可选择的实施方式都是可能的。在图 3a 中,阳极板可以被安装有导电金属带,而不是嵌入的线。同样地,基于辅助电极的金属片可以被简单地冲压成型为像凹槽的形貌。在一个优选的实施方式中,辅助电极可以是适度催化的平的金属片,已经从金属片冲孔或切割出狭缝,使得狭缝安装在位于凹槽上的上升元件上,同时使狭缝间的催化表面与下面的二氧化钛表面达到紧密接近。在这样的情况下,放置在带狭缝的板上的玻璃或聚合物片将会用来封闭电池,且此玻璃或聚合物将会被锚固到上升元件上的多个点处。

[0107] 图 4 提供了根据本发明的另一个实施方式的双板光伏染料电池 400 的示意性横截面图。此双板电池的构型能够每个电池仅使用单个导电玻璃片。这种构型进一步实现阳极和阴极的非常紧密的并置。涂覆有基本上透明的导体层 404 的光阳极支撑玻璃或衬底 402 可以具有间隔的,优选平行的线 410,该线通过基本上惰性的导电粘合剂层例如导电陶瓷粘合剂层 415 被粘结在导电玻璃的表面上的合适位置(例如,导体层 404 的顶部上)。化学惰性的电流收集线 410 和电池 400 的边缘处间是通常为 10-15 微米厚的烧结纳米晶多孔二氧化钛层 406。由于线 410 可以典型地具有至少 100 微米的直径,以及二氧化钛层 406 的高度典型地低于约 15 微米,所以线 410 可以在二氧化钛层 406 上突出超过 80 微米。为了避免电池 400 的辅助电极 430 的短路,可以有利地用电绝缘层 418,例如包括氧化锆的层覆盖陶瓷粘合剂层 415。电绝缘层 418 可以典型地具有 20-50 微米范围内的厚度。

[0108] 电池 400 可以有两个物理上分离的电极。因而,阴极或辅助电极 430 可以是位于阳极元件上的不同部件,且可以被设置成紧密接近阳极元件。辅助电极 430 可以有利地包括多孔导电阴极层 425,如支撑浸渍碳的多孔支撑基体。多孔基体可以包括或基本上由垫、织造物 and / 或非织造物、泡沫或本领域已知的可能的其他基体组成。用于垫的优选材料是玻璃纤维,因为它成本低、柔性并且可符合电池几何形状,在电池环境中呈化学惰性,并可以经受住高的固化或烧结温度。也可以使用其他纤维如碳纤维。可以通过惰性粘结剂将浸渍碳粘结到多孔支撑基体,惰性粘结剂可以选自如氧化铝的无机材料或如聚四氟乙烯(PTFE 或 Teflon®) 的聚合物材料。

[0109] 辅助电极 430 可包括多孔阴极层 425 和催化层 432 (催化层 432 面向二氧化钛层 406 设置)或其组合。多孔阴极层 425 可以以多根带设置在电池 400 内,每根带具有的宽度能够使带安装在层 418 的相邻突起之间,或邻近电池外周,在层 418 的突起与(内)边缘密封件 465 的内壁间。

[0110] 经由置于多孔阴极层 425 的带(且通常相对于带物理分离)上的石墨箔 435 可影响来自阴极或辅助电极 430 的电流提取。在其外周,石墨箔 435 可具有至少部分嵌入的、可能

突出在电池 400 外的惰性金属网或箔 440 以促进阴极电流收集。

[0111] 根据以下独创性的方法可制造染料电池 400:在具有透明导体层 404(如导电的透明氧化锡层)的光电阳极支撑玻璃 402 的表面上是二氧化钛浆料的丝网印刷带。一旦烧结,生成烧结多孔二氧化钛层 406 的间隔开的带。电流收集线 410 位于相邻的二氧化钛带间的每个间隙中。可绕着线 410 印刷化学惰性的导电陶瓷浆料。可在陶瓷材料的顶部上印刷电绝缘浆料。烧结操作使陶瓷粘合剂层 415 化学粘结到透明导体层 404。烧结使电绝缘层 418 化学粘结到陶瓷粘合剂层 415。

[0112] 在这点上,二氧化钛带可能会被染料玷污。

[0113] 电池 400 的辅助电极包括置于二氧化钛层 406 的带上的多孔导电层 425 的带。这些带可以有利地包括浸渍了已经历烧结的导电碳浆料的玻璃纤维垫。导电层 425 的带可使用催化层 432 被有利地催化,该催化层 432 可包括在其表面上的痕量铂催化剂。这些带可直接置于光电阳极的烧结二氧化钛层 406 上,其中催化层 432 面向二氧化钛层 406 设置。尽管这种直接接触,但是我们在浸渍碳的带中,使碳与二氧化钛进一步隔离是没必要的。

[0114] 经由置于导电层 425 的带上的石墨箔 435 有利地完成电流提取。石墨箔 435 在其外周具有可以密封地穿出该电池的嵌入的惰性金属网或箔 440。通过窗玻璃盖 445 连同内部边缘密封件 465 和外部边缘密封件 470 来密封电池 400,优选地通过两种顺序施加的聚合物产生。玻璃盖 445 向下面的石墨箔施加足够的压力以确保电池中的元件良好的电接触和紧密的间距。电解质添加到电池中可以通过窗玻璃上的填充孔(未显示)进行,其中孔随后由聚合物密封。经由电池 400 的壁外部的提取端子 442 从该电池提取阴极电流,所述端子由通过电池壁的金属网或箔 440 的可密封的突起形成,如通过边缘密封件 465 和 470。可以将经由边缘密封件 465 和 470 从光电阳极可密封出现的单独的线可以被焊接到电流收集带(未显示)以形成光电阳极电流收集器。

[0115] 在太阳能模块中,单个电池可以被电连接或适宜地安装在支撑结构上。

[0116] 根据上述内容明显得出,阴极 430 相对于阳极的多孔二氧化钛膜 406 形成离散的、物理上分离的层。阴极 430 也适用于显示压缩性和弹性的量值。与现有技术中基本上无产率的阴极形成鲜明的对比(其中为了防止损坏,阴极必须与阳极的脆的多孔二氧化钛膜的表面保持一定距离),阴极 430(且尤其是导电层 425 的带)可以被保持为倚住多孔二氧化钛膜 406 的表面,并可吸收对于多孔二氧化钛膜 406 来说正常的适度压力以便保护二氧化钛膜 406。此外,阴极 430 的最底面可适合或符合二氧化钛膜 406 的轮廓,使得显著地降低了表征各种现有技术中的染料电池的严重的欧姆低效率。

[0117] 为了使带达到必要的一致性程度,导电层 425 的带可以具有低于 90 的肖氏 D 硬度。在一些情况下,导电层 425 的带可以具有低于 80,或低于 70 的肖氏 D 硬度。

[0118] 在如图 5 所示的根据本发明的另一个优选实施方式的光伏染料电池的示意性横截面图中,可基本上与图 3a 一样来构建阳极部分。辅助电极板或盖包括窗玻璃 578,通过外周密封件 556,如使用液体密封剂在边缘处将该窗玻璃粘结到阳极玻璃 302。为了电绝缘和光背散射的目的,可以用基于二氧化钛、氧化锆、氧化铝或二氧化硅的粗糙颗粒层 322 涂覆阳极的纳米晶二氧化钛层 320。在电解质填充前,随后可用敏化剂染料涂覆纳米晶二氧化钛层 320,或此步骤可随后进行。在电池 500 的阴极面上,如凹槽 588 的至少一个凹槽中的每个凹槽含有通过导电粘合剂层 592 被粘结在合适位置上的导线 596,其中该粘合剂层也作



为连续层延伸遍布玻璃面以便在相邻凹槽中提供导电率。通过一层粘合剂 566, 沿着阳极和反凹槽(counter groove) (与在图 3a 中一样) 可将阳极和相反的板在不同的点(如周期性间隔区间)粘结在一起。在相邻凹槽间, 提供碳或石墨的层 570, 任选地涂覆有催化剂, 如痕量铂, 且选择该层的厚度以允许碳或催化剂表面与纳米晶二氧化钛层 320 紧密接近。电池 500 可通过辅助电极中的填充孔(未显示) 填充电解质, 随后密封该孔, 在此时, 电池 500 可准备用于测试和模组化。存在紧密放置的锚固点(如, 在尺寸为 15cm×15cm 的大面积电池上相隔约 1cm) 以及使用强粘结剂如硅氧烷在电池 500 中维持了间距并防止短路。

[0119] 虽然已经结合特定的实施方式描述了本发明, 但是许多替代方案、修改和变化对本领域的技术人员来说是明显的。因此, 期望包含所有这样的替代方案、修改和变化。此说明书中提到的所有出版物和专利在此通过以与好像每个单独的出版物或专利在此处通过引用被明确地和单独地并入相同的程度进行引用而全文并入到说明书中。此外, 在本申请中任何参考的引用或确认不应当解释为承认这样的参考作为本发明的现有技术是可利用的。

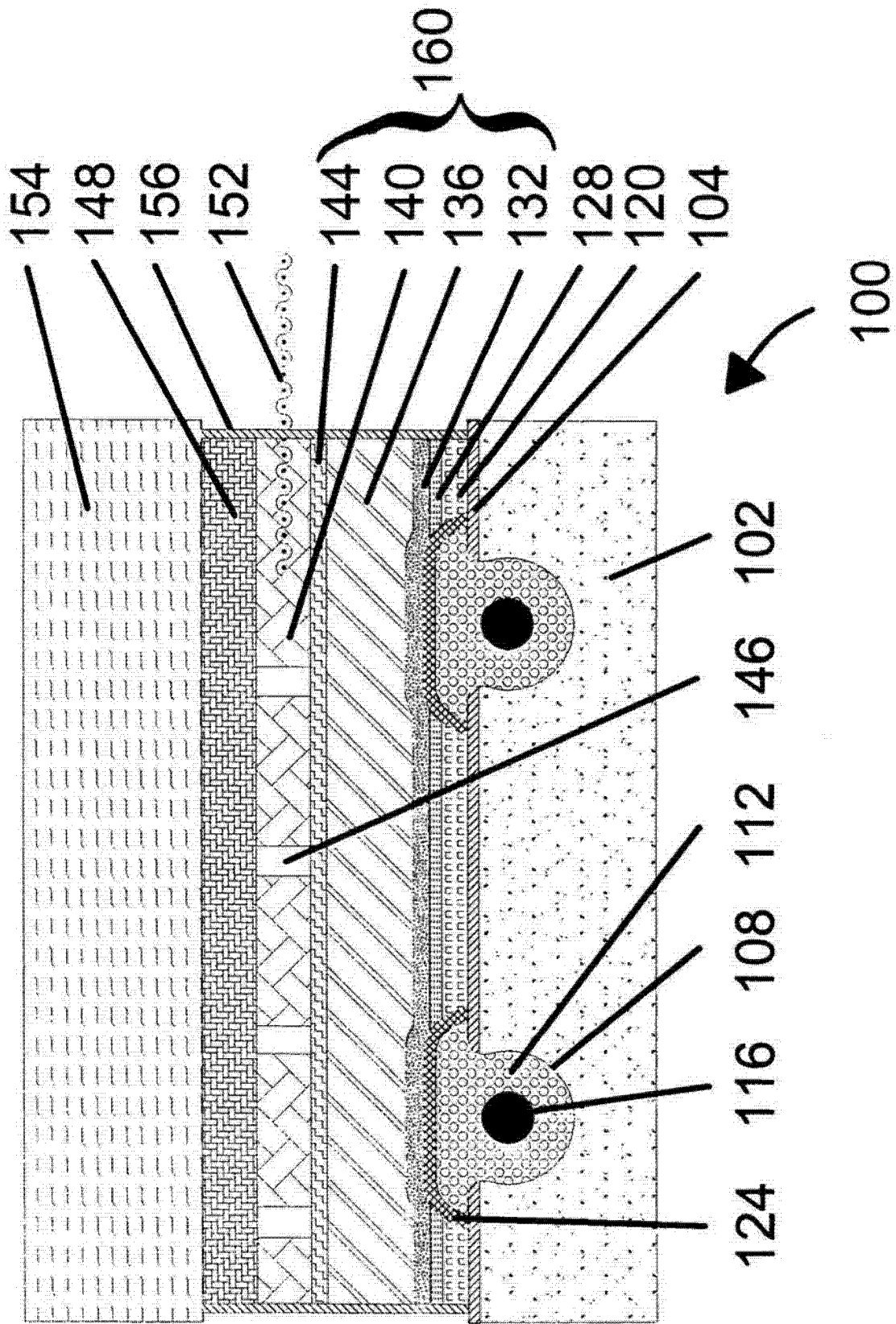


图 1

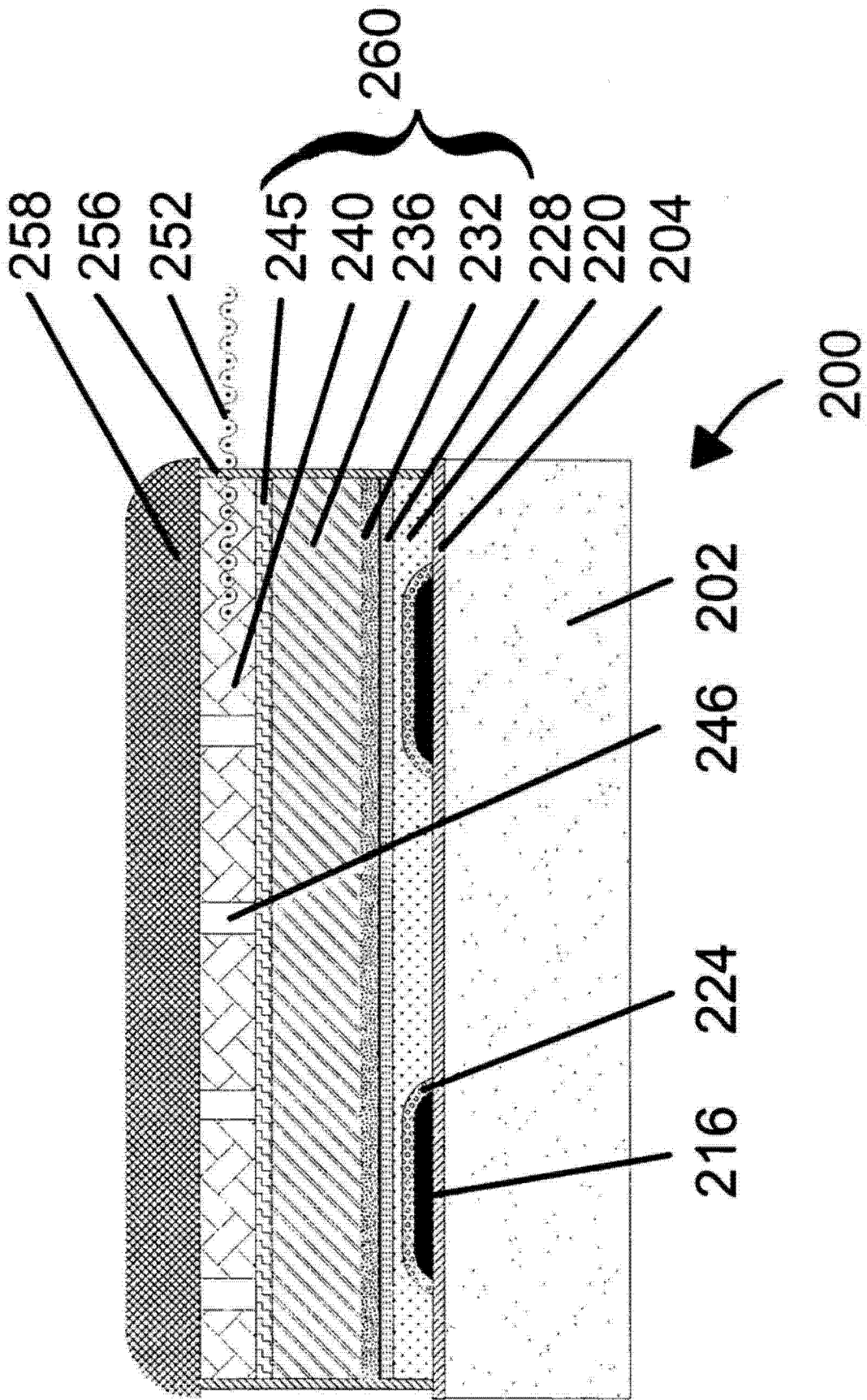


图 2

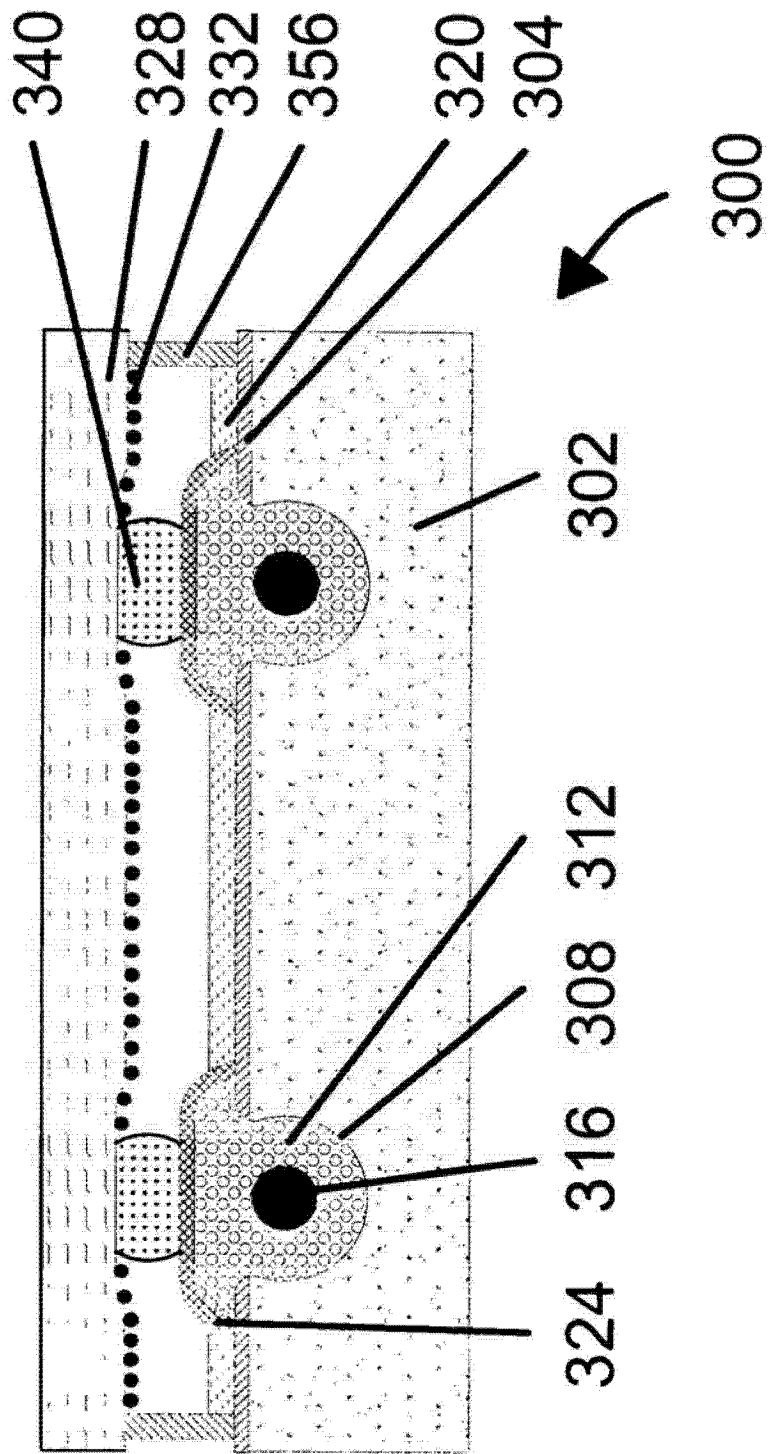


图 3a

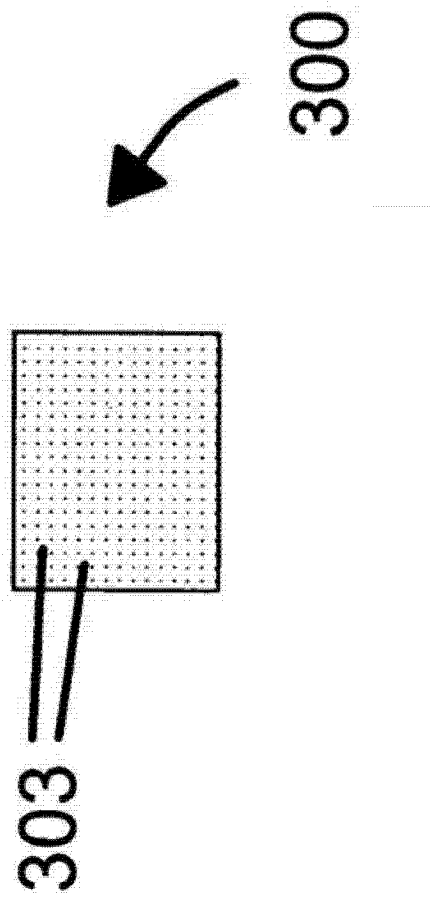


图 3b

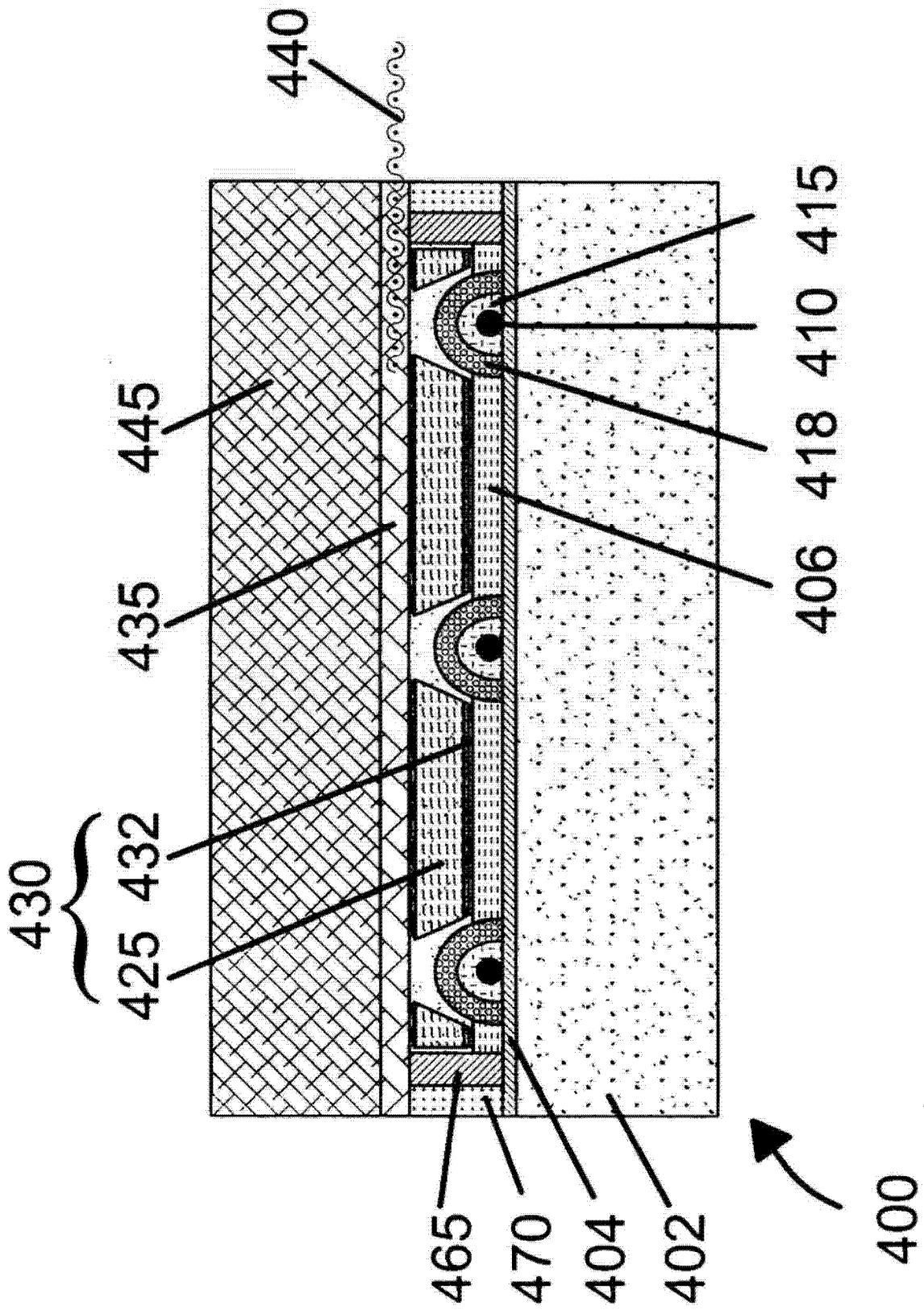


图 4

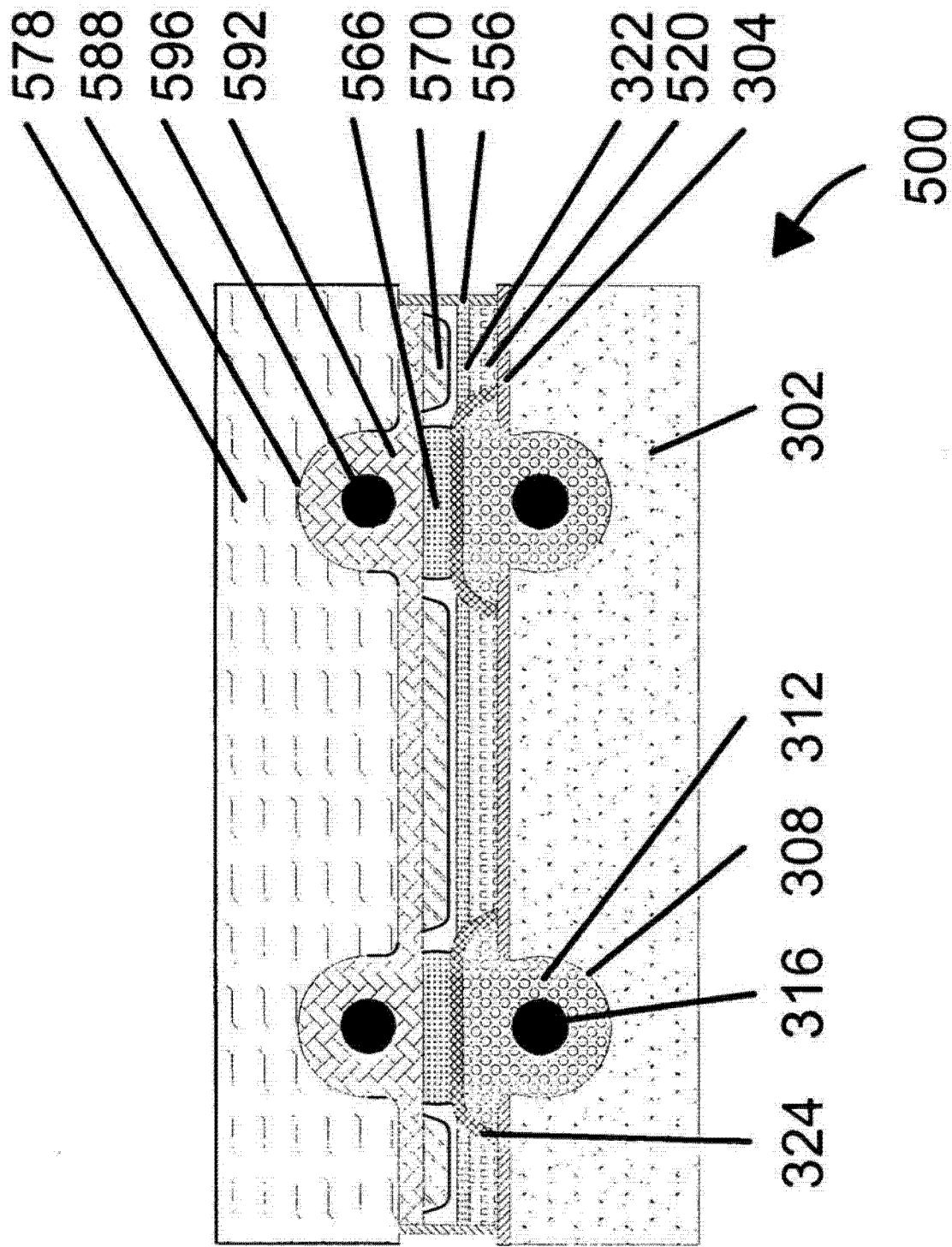


图 5