



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101937778 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201010273492. 3

H01M 14/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 01. 31

H01L 51/42 (2006. 01)

(30) 优先权数据

025275/06 2006. 02. 02 JP

348822/06 2006. 12. 26 JP

(62) 分案原申请数据

200780011820. 9 2007. 01. 31

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

(56) 对比文件

JP 2000195569 A, 2000. 07. 14, 全文.

JP 2000268892 A, 2000. 09. 29, 全文.

JP 2003059547 A, 2003. 02. 28, 全文.

JP 2003282165 A, 2003. 10. 03, 全文.

CN 1524315 A, 2004. 08. 25, 全文.

审查员 王志宇

(72) 发明人 米屋丽子 铃木佑辅 诸冈正浩

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

H01G 9/20 (2006. 01)

H01G 9/004 (2006. 01)

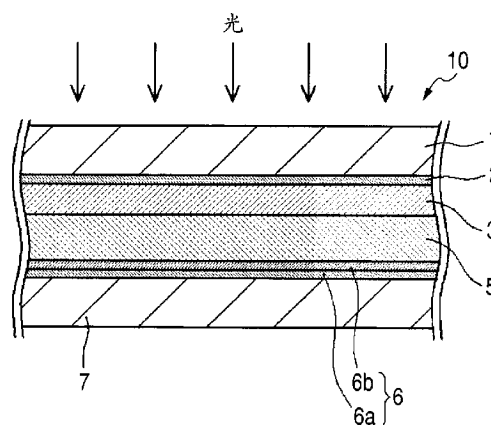
权利要求书2页 说明书20页 附图8页

(54) 发明名称

染料敏化光电转换装置

(57) 摘要

本发明提供一种具有提高的光吸收率和光电转换效率的染料敏化光电转换装置。染料敏化光电转换装置 10 主要由透明基板 1 例如玻璃、透明导电层例如 FTO (掺氟氧化锡 (IV) SnO_2) 构成的透明电极 (负极) 2、保持多种光敏染料的半导体层 3、电解质层 5、对向电极 (正极) 6、对向基板 7 和 (未示出) 密封介质等构成。作为本发明的特征, 光敏染料包括最小激发能彼此明显不同的多种染料或者包括以彼此不同的立体构型保持在半导体层 3 中的多种染料。使用通过烧结二氧化钛 TiO_2 微粒得到的多孔层作为半导体层 3, 使用包含氧化还原物质 (氧化还原对) 例如 I^-/I_3^- 的有机电解液作为电解质层 5, 由铂层 6b 等构成的对向电极 6 形成在对向基板 7 上。



1. 一种染料敏化光电转换装置,构造所述染料敏化光电转换装置,以使保持在半导体层中的光敏染料吸收光并使通过所述光吸收激发的所述光敏染料的电子经由所述半导体层输出到外部,其特征在于:

所述光敏染料包括多种染料,和

所述多种染料包括具有引起金属-配体电荷转移性质的无机络合物染料和具有分子内电荷转移性质的有机分子染料,其中所述具有分子内电荷转移性质的有机分子染料是其中电子供体基团和电子受体基团线形配置的芳族多环共轭分子。

2. 权利要求1的染料敏化光电转换装置,其中所述多种染料的光电转换效率至少为所述各染料单独使用时的光电转换效率的加和。

3. 权利要求1的染料敏化光电转换装置,其中所述多种染料包括摩尔吸收系数小但吸收波长范围宽的染料作为基本染料和摩尔吸收系数大但吸收波长范围窄的染料作为辅助染料。

4. 权利要求3的染料敏化光电转换装置,其中吸收波长范围宽的染料位于400nm或以上波长区域中和吸收波长范围窄的染料位于不大于400nm波长区域中。

5. 权利要求3的染料敏化光电转换装置,其中摩尔吸收系数大的染料的摩尔吸收系数为100,000或以上,以及摩尔吸收系数小的染料的摩尔吸收系数不大于100,000。

6. 权利要求3的染料敏化光电转换装置,其中摩尔吸收系数大但吸收波长范围窄的染料包括曙红Y、吡啶衍生物、罗丹明B。

7. 权利要求3的染料敏化光电转换装置,其中摩尔吸收系数小但吸收波长范围宽的染料包括咕吨类染料、花青类染料、碱性染料、偶氮染料、酞菁类化合物、香豆素类化合物、联吡啶络合物、三联吡啶络合物、二喹啉络合物、蒽醌类染料和多环醌类染料。

8. 权利要求1的染料敏化光电转换装置,其中所述具有引起金属-配体电荷转移性质的无机络合物染料是聚吡啶络合物。

9. 权利要求2的染料敏化光电转换装置,其中所述具有引起金属-配体电荷转移性质的无机络合物染料是聚吡啶络合物。

10. 权利要求8的染料敏化光电转换装置,其中所述芳族多环共轭分子具有选自噻吩、若丹宁、氰基和呋唑的局部结构作为电子受体基团,并具有选自萘醌、吡啶基和嘧啶基的局部结构作为电子供体基团。

11. 权利要求9的染料敏化光电转换装置,其中所述芳族多环共轭分子具有选自噻吩、若丹宁、氰基和呋唑的局部结构作为电子受体基团,并具有选自萘醌、吡啶基和嘧啶基的局部结构作为电子供体基团。

12. 权利要求8的染料敏化光电转换装置,其中所述芳族多环共轭分子选自四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷(TTF-TCNQ)络合物、不对称偶氮染料、噻唑偶氮染料和甘菊环。

13. 权利要求9的染料敏化光电转换装置,其中所述芳族多环共轭分子选自四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷(TTF-TCNQ)络合物、不对称偶氮染料、噻唑偶氮染料和甘菊环。

14. 权利要求10的染料敏化光电转换装置,其中所述芳族多环共轭分子选自四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷(TTF-TCNQ)络合物、不对称偶氮染料、噻唑偶氮染料和甘菊环。

15. 权利要求11的染料敏化光电转换装置,其中所述芳族多环共轭分子选自四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷(TTF-TCNQ)络合物、不对称偶氮染料、噻唑偶氮染料和甘菊环。

16. 权利要求 8 至 15 中任一项的染料敏化光电转换装置,其中所述聚吡啶络合物选自联吡啶络合物、联喹啉络合物和三联吡啶络合物。

染料敏化光电转换装置

[0001] 本申请是申请号为 200780011820.9 (PCT/JP2007/051554), 申请日为 2007 年 1 月 31 日, 名称为“染料敏化光电转换装置”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及能够用作太阳能电池等的染料敏化光电转换装置, 具体地, 本发明涉及具有高的光吸收率和光电转换效率的染料敏化光电转换装置。

背景技术

[0003] 利用太阳光的太阳能电池被视为替代化石燃料的能源, 并已开展了与其相关的各种研究。太阳能电池是用于将光能转换为电能的一种光电转换装置并利用太阳光作为能源。因此, 太阳能电池对全球环境的影响极小, 并期望大力推广。

[0004] 对于太阳能电池的原理和材料, 已进行了各种研究。其中, 利用半导体 pn 结的太阳能电池目前最为普遍, 大量包含硅作为半导体材料的太阳能电池已市场化。上述太阳能电池大致划分为采用单晶硅或多晶硅的结晶硅类太阳能电池和采用非晶硅的非晶硅类太阳能电池。

[0005] 对于表示太阳光的光能转换为电能的性能的光电转换效率, 结晶硅类太阳能电池高于非晶硅类太阳能电池, 因而, 目前多使用结晶硅类太阳能电池。然而, 由于结晶硅类太阳能电池需要大量能量和时间用于晶体生长, 因而生产能力低, 从而造成高成本。

[0006] 另一方面, 非晶硅类太阳能电池具有的特性使其与结晶硅类太阳能电池相比能够在更宽的波长范围内吸收和利用光并且能够选择各种基板材料而易于实现大面积化。此外, 非晶硅类太阳能电池不要求结晶化, 从而与结晶硅类太阳能电池相比能够以良好的生产能力和低成本进行制造。然而, 非晶硅类太阳能电池的光电转换效率低于结晶硅类太阳能电池。

[0007] 对于所有这些硅类太阳能电池, 由于需要制造高纯度半导体材料的步骤和形成 pn 结的步骤, 因而存在制造步骤多的问题; 由于需要真空条件下的制造步骤, 因而存在设备成本和能源成本高的问题。

[0008] 为了获得不存在上述问题并且能够以较低成本制造的太阳能电池, 对使用有机材料代替硅类材料的太阳能电池进行了长期研究。然而, 大多数使用有机材料的太阳能电池的光电转换效率低至约 1%, 从而还未实用化。

[0009] 然而, 在 1991 年提出了利用光致电子转移 (photoinduced electron transfer) 的染料敏化光化学电池 (光电转换装置) (见 B. O' Regan, M. Graetzel, Nature, 353, p. 737-740 (1991) 和特许公报第 2664194 号 (p. 2-3 和图 1), 等等)。由于这种光电转换装置具有高的光电转换效率、不需要大型制造系统并且可使用价格低廉的材料以良好的生产能力简单地制造, 因而期待将其作为下一代太阳能电池。

[0010] 图 10 为示例目前一般的染料敏化光电转换装置 100 的结构的主要部分截面图。该染料敏化光电转换装置 100 主要由透明基板 1 例如玻璃、由透明导电层例如 FTO (掺氟氧化

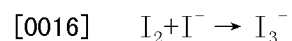
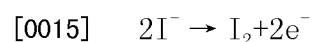
锡 (IV) SnO_2) 形成的透明电极 (负极) 2、保持一种光敏染料的半导体层 103、电解质层 5、对向电极 (正极) 6、对向基板 7 和密封介质 (未示出) 等构成。

[0011] 作为半导体层 103, 通常使用通过烧结二氧化钛 TiO_2 微粒得到的多孔层。一种光敏染料保持在构成该半导体层 103 的微粒表面上。电解质层 5 填充在半导体层 103 和对向电极 6 之间, 并使用包含氧化 - 还原物质 (氧化还原对) 例如 I^-/I_3^- 的有机电解液。对向电极 6 由铂层 6b 等构成并形成在对向基板 7 上。

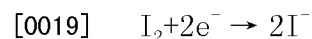
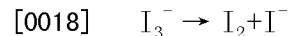
[0012] 图 11 为说明染料敏化光电转换装置 100 的工作原理的电位图。在光入射时, 染料敏化光电转换装置 100 作为以对向电极 6 为正极和透明电极 2 为负极的电池工作。其原理如下所述。(在图 11 中, 假设 FTO 用作透明电极 2 材料, 下述 N719 用作光敏染料 104, 二氧化钛 TiO_2 用作半导体层 103 材料, 氧化还原物质 I^-/I_3^- 用作氧化还原对。)

[0013] 当光敏染料 104 吸收透过透明基板 1 和透明电极 2 的光子时, 光敏染料 104 中的电子从基态 (HOMO) 激发到激发态 (LUMO)。经由光敏染料 104 和半导体层 103 之间的电结合 (electrical coupling) 将激发态电子引至半导体层 103 的导带, 并经过半导体层 103 到达透明电极 2。

[0014] 另一方面, 失去电子的光敏染料 104 按照下述反应接受电解质层 5 中还原剂例如 I^- 的电子, 并形成电解质层 5 中的氧化剂例如 I_3^- (I_2 和 I^- 的偶合体) :



[0017] 所形成的氧化剂通过扩散到达对向电极 6 并按照下述反应 (上述反应的逆反应) 接受对向电极 6 的电子, 还原为初始的还原剂 :



[0020] 从透明电极 2 输送至外电路的电子在外电路中发挥电学作用, 然后返回对向电极 6。以这种方式将光能转换为电能, 而没有引起光敏染料 104 和电解质层 5 两者的任何变化。

[0021] 作为染料敏化光电转换装置 100 的光敏染料 104, 通常使用能够吸收邻近可见光区的光的物质, 例如联吡啶络合物、三吡啶络合物、部花青染料、卟啉、酞菁等。

[0022] 通常, 为了实现高的光电转换效率, 目前认为使用一种高纯度染料是有利的。这是因为, 考虑到多种染料在一个半导体层 103 上混合时, 出现染料之间的电子转移或者电子和空穴之间的再结合, 或者从受激染料转移到半导体层 103 的电子被不同种类的染料捕获, 从而从受激光敏染料 104 到达透明电极 2 的电子减少, 并且由吸收光子获得电流的比率即量子产率明显降低 (例如见 K. Hara, K. Miyamoto, Y. Abe, M. Yanagida, Journal of Physical Chemistry B, 109(50), p. 23776-23778(2005) ; “Electron Transport in Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Electrodes” ; Masatoshi Yanagida, et al., Symposium on Photochemistry(2005), 2P132 ; “Electron Transport Process in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes Having Ruthenium Bipyridine Complex and Ruthenium Biquinoline Complex Coadsorbed Thereon” ; Uchida, <http://kuroppe.tagen.tohoku.ac.jp/~dsc/cell.html>, FAQ, “Re : Theoretical Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells” ; 等等)。

[0023] 作为单独使用的染料, 通常使用一种联吡啶络合物——顺 - 二 (异硫氰酸酯) 二

(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)钌(II)二-四丁基铵盐络合物(通常称为“N719”),其作为敏化染料性能优异。此外,通常使用一种联吡啶络合物——顺-二(异硫氰酸根合)二(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)钌(II)(通常称为“N3”)和一种三吡啶络合物——(三(异硫氰酸根合)(2,2':6',2"-三吡啶-4,4',4"-三羧酸)钌(II)三-四丁基铵盐络合物(通常称为“Black Dye”)。

[0024] 特别地,当使用 N3 或 Black Dye 时,通常使用共吸附剂。共吸附剂是为防止染料分子与半导体层 103 键合而添加的分子,共吸附剂的典型实例包括鹅去氧胆酸、牛磺去氧胆酸盐和 1-decylphosphonic acid。这些分子的结构特性的实例包括:这些分子具有羧基、膦酰基等作为官能团,所述官能团易于吸附在构成半导体层 103 的二氧化钛上;这些分子通过 σ -键形成,以使这些分子可处于染料分子之间,从而防止染料分子之间相互作用。

[0025] 通常,为使光电转换装置有效地工作,首先,重要的是提高光吸收率,以能够最大限度地利用进入光电转换装置的光;其次,重要的是提高将吸收光能量转换为电能的转换效率。在染料敏化光电转换装置中,由于光吸收由光敏染料 104 实现,因而期望能够通过选择对入射光具有最佳光吸收性的染料作为光敏染料 104,来获得最大的光吸收率。

[0026] 由于太阳光包括从红外光至紫外光波长连续变化的光,因而在用作太阳能电池时,为了获得高的光吸收率,期望选择能够完全吸收波长区域覆盖尽可能宽的范围(包括长波区域)的光,特别是波长为 300nm-900nm 的光的染料。

[0027] 然而,光敏染料 104 中电子的状态是量子力学确定的,不能够取除物质固有能态以外的能态。因此,基态(HOMO)电子和激发态(LUMO)电子之间的能量差,即电子从基态激发到激发态所需的能量(带隙能)作为物质的固有值也是确定的,光敏染料 104 能够吸收的相应于所述能量的光限于特定波长区域内的光。此外,为了使激发电子能够跃迁到半导体层 103 的导带,要求染料的带隙能不会过小。

[0028] 图 12(a) 示出了目前一般可获得的四种代表性染料的吸收光谱;图 12(b) 示出了摩尔吸收系数小的三种染料的放大吸收光谱。通过图 12 注意到,Black Dye 具有宽范围的吸收波长区域(包括邻近 860nm 的长波末端)。但是,Black Dye 的摩尔吸收系数整体上小,特别是在短波侧存在吸收率不够大的区域。尽管 N719 在短波侧具有等于或大于 Black Dye 的摩尔吸收系数,但 N719 吸收波长区域的长波侧末端邻近 730nm,不能够有效利用长波长光。5-[[4-[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]-1,2,3,3a,4,8b-六氢环戊[b]吡啶-7-基]亚甲基]-2-(3-乙基-4-氧-2-噻唑-5-噻唑烷亚基)-4-氧代-3-噻唑烷乙酸(此后称作“染料 B”)的光吸收具有基本上与 N719 相同的波长依赖性,并且其摩尔吸收系数小于 N719 的摩尔吸收系数。尽管 2-氰基-3-[[4-[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]-1,2,3,3a,4,8b-六氢环戊[b]吡啶-7-基]-2-丙烯酸(此后称作“染料 A”)具有大的摩尔吸收系数,但其吸收波长区域限于窄的范围。

[0029] 如前所述,目前不存在能够完全吸收波长为 300nm-900nm 的太阳光的染料。在染料敏化光电转换装置 100 用作太阳能电池的情况下,使用 N719 作为光敏染料 104 获得了最好的性能,例如得到 0.755V 的开路电压和 8.23% 的光电转换效率。所述结果与结晶硅类太阳能电池达到的 0.6V 的开路电压和 15% 的光电转换效率相比时,光电转换效率仅仅是所述结晶硅类太阳能电池光电转换效率的一半多一点。

[0030] 考虑到染料敏化光电转换装置 100 的开路电压大于结晶硅类太阳能电池,认为染

料敏化太阳能电池的光电转换效率低的原因在于,所得光电流明显小于结晶硅类太阳能电池,并且主要原因在于光敏染料 104 的光吸收率不够大。即认为由于不存在能够有效吸收太阳光中不同波长的所有光的染料,因而由一种染料构成的染料敏化太阳能电池的光吸收率不够大。

[0031] 如果通过一种染料不能够达到足够的光吸收率,那么可考虑使用吸收波长特性彼此不同的多种染料作为光敏染料。然而,如前所述,当多种染料在一个半导体层 103 上混合并使用时,实际上几乎在所有情况下都将使光电转换效率下降。这是因为,如前所述,通过染料之间电子转移等从吸收电子获得电流的比率,即量子产率明显下降。

[0032] 针对前述情况作出本发明,本发明的目的是提供具有提高的光吸收率和光电转换效率的染料敏化光电转换装置。

发明内容

[0033] 通过广泛而深入的研究,本发明的发明人发现多种染料的组合能够提高光吸收率和光电转换效率并从而完成本发明的第一发明。

[0034] 具体地,本发明涉及第一染料敏化光电转换装置,构造该第一染料敏化光电转换装置,以使保持在半导体层中的光敏染料吸收光并使通过该光吸收激发的光敏染料的电子经由所述半导体层输出到外部,其特征在于该光敏染料包括多种染料并且其光电转换效率至少为所述各染料单独使用时的光电转换效率的加和。

[0035] 本发明还发现,在前述染料敏化光电转换装置中,在研究组合多种染料提高光电转换效率的机理时,所述多种染料分子中的至少一种染料在同一个碳上具有多个与半导体键合的官能团的情况下,该染料抑制其与不同种染料的结合,因而提高了所述不同种染料的光电转换效率,从而完成本发明的第二发明。

[0036] 具体地,本发明涉及第二染料敏化光电转换装置,构造该第二染料敏化光电转换装置,以使保持在半导体层中的光敏染料吸收光并使通过该光吸收激发的光敏染料的电子经由所述半导体层输出到外部,其特征在于:

[0037] 多种分子保持在半导体层中;

[0038] 所述多种分子中的至少一种分子为光敏染料;和

[0039] 所述多种分子中的至少一种分子在同一个碳上具有多个与所述半导体层结合的官能团并抑制光敏染料的结合,从而提高光敏染料的光电转换效率。

[0040] 如本发明开始时所述,在同一个碳上具有多个与半导体层结合的官能团的分子本身可为一种光敏染料,或者不同地,所述分子可为不具有光电转换功能的分子。

[0041] 本发明的第一染料敏化光电转换装置的特征在于,所述光敏染料包括多种染料并且其光电转换效率至少为所述各染料单独使用时的光电转换效率的加和。

[0042] 为了提高染料敏化光电转换装置的光电转换效率,目前通常使用一种高纯度的染料。与公知常识相反,本发明人通过实验证实,在多种染料在半导体层上混合时,存在光电转换效率至少为所述各染料单独使用时的光电转换效率的加和的染料组合。

[0043] 在本发明的第一染料敏化光电转换装置中,由于光敏染料由所述多种染料的组合构成,因而所述染料没有相互降低量子产率,表现出归因于所述多种染料的光电转换功能,并且电流生成量明显增大。因此,与单独使用所述各染料的情况相比,可提高光吸收率并达

到至少为所述各染料单独使用时的光电效率的加和的光电转换效率。

[0044] 作为旨在经由多种染料的组合提高光电转换效率的装置，目前提出了串联式染料敏化光电转换装置，其中制造了在半导体层中单独保持各染料的染料敏化光电转换器件，并且这些器件沿光的透射方向堆叠（JP-A-H11-273753 和 JP-A-2000-90989 等）。在该串联式染料敏化光电转换装置中，由于入射光首先射入与其接近一侧上的光电转换器件，在此由于吸收、反射或散射而变暗，然后射入与其远离一侧上的光电转换器件，因而存在下述问题：远离入射光一侧上的光电转换器件中的染料不能够接收到状态良好的入射光。另一方面，本发明的染料敏化光电转换装置的优势在于所有染料均能够接收到状态同样良好的入射光。

[0045] 本发明的第二染料敏化光电转换装置的特征在于：

[0046] 多种分子保持在半导体层中；

[0047] 所述多种分子中的至少一种分子为光敏染料；和

[0048] 所述多种分子中的至少一种分子在同一个碳上具有多个与半导体层结合的官能团并抑制光敏染料的结合，从而提高光敏染料的光电转换效率。

[0049] 应当认为，在同一个碳上具有多个官能团的分子（此后称为“结合抑制分子”）通过所述官能团与半导体层结合以呈现与光敏染料不同的立体构型并吸附在半导体层上。因此，即使前述分子邻近半导体层表面上的光敏染料，其仍然能够存在而与光敏染料没有强烈的相互作用，从而没有抑制光敏染料的光电转换性能。

[0050] 另一方面，保持在半导体层表面上的结合抑制分子有效地位于保持在所述半导体层相同表面上的光敏染料之间并抑制光敏染料的相互结合，从而避免光敏染料之间的无效电子转移。因此，激发电子没有在吸收了光的光敏染料之间进行无效地转移并有效输出到半导体层中，由此提高光电转换效率。

[0051] 因此，与使用共吸附剂例如鹅去氧胆酸的现有染料敏化光电转换装置相比，在照射模拟太阳光时，本发明的第二染料敏感光电转换装置能够明显提高 IPCE（入射光子 - 电流转换效率）和短路电流值。

[0052] 本发明包括：

[0053] 1. 一种染料敏化光电转换装置，构造所述染料敏化光电转换装置，以使保持在半导体层中的光敏染料吸收光并使通过所述光吸收激发的所述光敏染料的电子经由所述半导体层输出到外部，其特征在于：

[0054] 所述光敏染料包括多种染料并且其光电转换效率至少为所述各染料单独使用时的光电转换效率的加和。

[0055] 2. 第 1 项的染料敏化光电转换装置，其中所述多种染料中每一种染料从基态（HOMO）到激发态（LUMO）的最小激发能彼此明显不同。

[0056] 3. 第 2 项的染料敏化光电转换装置，其中所述多种染料中每一种染料的最小激发能相差 0.172-0.209eV 或更多。

[0057] 4. 第 1 项的染料敏化光电转换装置，其中所述多种染料包括最大吸收带位于 400nm 或以上波长区域中的一种染料和最大吸收带位于不大于 400nm 波长区域中的一种染料。

[0058] 5. 第 1 项的染料敏化光电转换装置，其中所述多种染料包括在可见光区量子产率

大的染料和在可见光区量子产率小的染料。

[0059] 6. 第 1 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述多种染料包括摩尔吸收系数大的染料和摩尔吸收系数小的染料。

[0060] 7. 第 6 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述摩尔吸收系数大的染料的摩尔吸收系数为 100,000 或以上, 以及所述摩尔吸收系数小的染料的摩尔吸收系数不大于 100,000。

[0061] 8. 第 1 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述多种染料以彼此不同的立体构型保持在所述半导体层中。

[0062] 9. 第 8 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述多种染料包括具有引起 MLCT(金属-配体电荷转移) 性质的无机络合物染料和具有分子内 CT(电荷转移) 性质的有机分子染料。

[0063] 10. 第 9 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述具有引起 MLCT 性质的无机络合物染料为聚吡啶络合物, 以及具有分子内 CT 性质的有机分子染料为电子供体基团和电子受体基团线形配置的芳族多环共轭分子。

[0064] 11. 第 1 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述多种染料中的至少一种染料在同一个碳上具有多个与所述半导体层键合的官能团, 并且所述染料抑制其与所述多种染料中至少一种不同种染料的结合, 从而提高所述不同种染料的光电转换效率。

[0065] 12. 第 11 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述多个官能团包括与所述半导体层强键合的官能团和与所述半导体层弱键合的官能团。

[0066] 13. 第 12 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述与半导体层强键合的官能团为羧基 $-COOH$ 或者磷酸基 $-PO(OH)_2$, 以及所述与半导体层弱键合的官能团为氰基 $-CN$ 、氨基 $-NH_2$ 、硫醇基 $-SH$ 或硫酮基 $-CS-$ 。

[0067] 14. 一种染料敏化光电转换装置, 构造所述染料敏化光电转换装置, 以使保持在半导体层中的光敏染料吸收光并使通过所述光吸收激发的所述光敏染料的电子经由所述半导体层输出到外部, 其特征在于:

[0068] 多种分子保持在所述半导体层中;

[0069] 所述多种分子中的至少一种为所述光敏染料; 和

[0070] 所述多种分子中的至少一种在同一个碳上具有多个与所述半导体层键合的官能团并抑制所述光敏染料的结合, 从而提高所述光敏染料的光电转换效率。

[0071] 15. 第 14 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述多个官能团包括与所述半导体层强键合的官能团和与所述半导体层弱键合的官能团。

[0072] 16. 第 15 项的染料敏化光电转换装置, 其中所述与所半导体层强键合的官能团为羧基 $-COOH$ 或者磷酸基 $-PO(OH)_2$, 以及所述与半导体层弱键合的官能团为氰基 $-CN$ 、氨基 $-NH_2$ 、硫醇基 $-SH$ 或硫酮基 $-CS-$ 。

[0073] 17. 一种染料敏化光电转换装置, 构造所述染料敏化光电转换装置, 以使保持在半导体层中的光敏染料吸收光并使通过所述光吸收激发的所述光敏染料的电子经由所述半导体层输出到外部, 其特征在于:

[0074] 多种分子保持在所述半导体层中;

[0075] 所述多种分子中的第一分子为所述光敏染料; 和

[0076] 所述多种分子中的第二分子在同一个碳上具有氰基 $-CN$ 、氨基 $-NH_2$ 、硫醇基 $-SH$ 或

硫酮基 -CS- 以及羧基 -COOH 或磷酸基 -PO(OH)₂。

附图说明

[0077] 图 1 是示例根据本发明第一实施方案的染料敏化光电转换装置的结构的主要部分截面图。

[0078] 图 2 是说明根据本发明第一实施方案的染料敏化光电转换装置的工作机理的电位图。

[0079] 图 3A 和图 3B 是显示根据本发明第一实施方案作为基本染料的 BlackDye 染料和作为辅助染料的染料 A 的结构式和 IPCE 谱的示例图。

[0080] 图 4 是根据本发明第一实施方案使用 Black Dye 作为基本染料并使用染料 A 作为辅助染料的光电转换装置的 IPCE 谱。

[0081] 图 5A 和图 5B 示例显示根据本发明第一实施方案的 N719 和染料 B 的结构的结构式。

[0082] 图 6 是示例根据本发明第二实施方案的染料敏化光电转换装置的结构的主要部分截面图。

[0083] 图 7 示例使用 N719 和 Black Dye 作为基本染料并使用染料 A 作为辅助染料的实施例 4 的光电转换装置的 IPCE 谱图。

[0084] 图 8A、图 8B 和图 8C 示例显示本发明实施例 5、6 和比较例 3 中使用的结合抑制剂（共吸附剂）的结构的结构式。

[0085] 图 9A 和图 9B 示例根据本发明实施例 2、5 和 6 以及比较例 3 和 4 的光电转换装置的 IPCE 谱及其长波区域的放大图。

[0086] 图 10 是示例现有的一般染料敏化光电转换装置的结构的主要部分截面图。

[0087] 图 11 是说明现有的一般染料敏化光电转换装置的工作机理的电位图。

[0088] 图 12A 和图 12B 示例目前一般可获得的波长区域在 300nm-900nm 的四种代表性染料的吸收谱。

具体实施方式

[0089] 在本发明的第一染料敏化光电转换装置中，期望前述多种染料中各染料从基态 (HOMO) 至激发态 (LUMO) 的最小激发能彼此明显不同。在这种情况下，优选的是前述多种染料中各染料的最小激发能相差 0.172eV-0.209eV 或者更多。

[0090] 此外，期望前述多种染料包括最大吸收带位于 400nm 或以上波长区域中的一种染料和最大吸收带位于不大于 400nm 波长区域中的一种染料。

[0091] 此外，期望前述多种染料包括在可见光区域量子产率大的染料和在可见光区域量子产率小的染料。

[0092] 此外，期望前述多种染料包括摩尔吸收系数大的染料和摩尔吸收系数小的染料。在这种情况下，期望摩尔吸收系数大的染料的摩尔吸收系数为 100,000 或以上，以及摩尔吸收系数小的染料的摩尔吸收系数不大于 100,000。

[0093] 此外，期望前述多种染料以彼此不同的立体构型保持在半导体层中。例如期望前述多种染料包括具有引起 MLCT（金属-配体电荷转移）性质的无机络合物染料和具有分子

内 CT(电荷转移)性质的有机分子染料。具有引起 MLCT 性质的无机络合物染料的实例包括聚吡啶络合物例如 Black Dye 和 N719,具有分子内 CT 性质的有机分子染料的实例包括电子供体基团和电子受体基团线形设置的芳族多环共轭分子,例如染料 A。

[0094] 如本申请所述“具有分子内 CT 性质的有机分子”是指在同一分子中同时具有电子供体基团和电子受体基团的分子。此外,在该分子吸附在半导体层 3 例如二氧化钛的表面上时,如果电子受体基团设置在半导体层 3 侧且电子供体基团设置在电解质层 5 侧,则该分子有利于电子从染料转移至半导体层 3。因而,期望该分子具有所述结构。这是因为具有 CT 性质的有机分子染料中的电荷转移方法和转移方向不同于引起 MLCT 的无机络合物染料中的电荷转移方法和转移方向。

[0095] 具有引起 MLCT 性质的无机络合物染料的实例包括聚吡啶络合物如联吡啶络合物、联喹啉和三联吡啶络合物,例如 Black Dye 和 N719。具有 CT 性质的有机分子染料是具有例如噻吩、若丹宁、氰基和咪唑等局部结构作为电子受体基团并具有例如萘醌、吡啶基和嘧啶基等局部结构作为电子供体基团的有机分子。具体地,可列举四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷(TTF-TCNQ)络合物、不对称偶氮染料、噻唑偶氮染料、甘菊环等;更具体地,可列举染料 A 等(参见 Makoto Okawara, Masaru Matsuoka, Tsuneaki Hirashima, Teijiro Kitao, Kinosei Shikiso(Functional Dyes)(Kodansha Ltd.))。

[0096] 此外,期望以一定的方式进行构造,以使前述多种染料中的至少一种在同一个碳上具有多个与半导体层结合的官能团,并使该染料抑制其与多种染料中的至少另一种不同种染料结合,从而提高该不同种染料的光电转换效率。该染料通过前述同一个碳上存在的多个官能团与半导体层结合并呈现与前述不同种染料不同的立体构型,前述不同种染料仅通过一个官能团吸附,由此吸附在半导体层上。因此,即使该染料和不同种染料在半导体层表面上彼此相邻,所述染料仍可共存而没有产生强烈的相互作用并且没有相互抑制光电转换性能。另一方面,该染料分子有效位于保持在半导体层相同表面上的光敏染料之间并抑制与多种染料中至少另一种不同种染料的结合,由此防止不同种染料之间的无效电子转移。因此,激发电子没有在吸收了光的不同种染料之间无效转移并有效输出到半导体层中,由此提高不同种染料的光电转换效率。

[0097] 在这种情况下,期望该染料的在同一个碳上的前述多个官能团包括与半导体层强键合的官能团和与半导体层弱键合的官能团。如果该染料的在同一个碳上的前述多个官能团均为与半导体层强键合的官能团,则吸附在半导体层上的该染料的立体构型自由度低,使得难以体现出前述多个官能团存在于同一个碳上的效果。另一方面,由于该染料的前述多个官能团包括与半导体层强键合的官能团和与半导体层弱键合的官能团,因而弱键合的官能团发挥辅助作用并且没有干扰强键合的官能团与半导体层的结合。因此,有效体现出前述多个官能团存在于同一个碳上的效果。此外,由于吸收了光的该染料的激发电子从强键合官能团转移至半导体层,因而向半导体层的电荷转移有效进行。

[0098] 例如,期望与半导体层强键合的官能团为羧基 $-COOH$ 或磷酸基 $-PO(OH)_2$,而与半导体层弱键合的官能团为氰基 $-CN$ 、氨基 $-NH_2$ 、硫醇基 $-SH$ 或硫酮基 $-CS-$ 。

[0099] 在本发明的第二染料敏化光电转换装置中,期望结合抑制分子的在同一个碳上的前述多个官能团包括与半导体层强键合的官能团和与半导体层弱键合的官能团。如果结合抑制分子的在同一个碳上的前述多个官能团均为与半导体层强键合的官能团,则吸附在半

导体层上的该结合抑制分子呈现的立体构型自由度低,使得难以体现出存在前述多个官能团的效果。另一方面,由于结合抑制分子的前述多个官能团包括与半导体层强键合的官能团和与半导体层弱键合的官能团,因而弱键合官能团发挥辅助作用并且没有干扰强键合官能团与半导体层的结合。因此,有效体现出前述多个官能团存在于同一个碳上的效果。

[0100] 例如,期望与半导体层强键合的官能团为羧基 $-COOH$ 或膦酰基 $-PO(OH)_2$,而与半导体层弱键合的官能团为氰基 $-CN$ 、氨基 $-NH_2$ 、硫醇基 $-SH$ 或硫酮基 $-CS-$ 。

[0101] 此后参考附图,具体说明基于本发明实施方案的染料敏化光电转换装置的细节。

[0102] 第一实施方案

[0103] 图 1 为示例基于第一实施方案的染料敏化光电转换装置 10 的结构的主要部分截面图,所述染料敏化光电转换装置主要对应于权利要求 1 所述的第一染料敏化光电转换装置。染料敏化光电转换装置 10 主要由透明基板 1 例如玻璃、透明导电层例如 FT0(掺氟氧化锡(IV) SnO_2) 构成的透明电极(负极)2、保持多种光敏染料的半导体层 3、电解质层 5、对向电极(正极)6、对向基板 7 和未示出的密封介质等构成。

[0104] 作为半导体层 3,通常使用烧结二氧化钛 TiO_2 微粒得到的多孔层。多种光敏染料保持在构成该半导体层 3 的微粒表面上。电解质层 5 填充在半导体层 3 和对向电极 6 之间,并使用含有氧化-还原物质(氧化还原对)例如 I^-/I_3^- 等的有机电解液。对向电极 6 由铂层 6b 等构成并形成在对向基板 7 上。

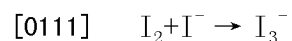
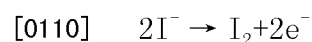
[0105] 染料敏化光电转换装置 10 与现有的染料敏化光电转换装置 100 相同,不同的是光敏染料包括最小激发能彼此不同的多种染料或者包括以彼此不同的立体构型保持在半导体层 3 中的多种染料。

[0106] 图 2 是说明染料敏化光电转换装置 10 的工作机理的电位图。光入射时,染料敏化光电转换装置 10 作为电池工作,其中对向电极 6 作为正极以及透明电极 2 作为负极。其机理如下所述。(在图 2 中,假设 FT0 用作透明电极 2 材料,Black Dye 和染料 A 用作光敏染料 4,二氧化钛 TiO_2 用作半导体层 3 材料,以及氧化还原物质 I^-/I_3^- 用作氧化还原对。)

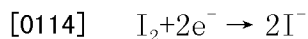
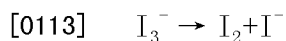
[0107] 当光敏染料 4 吸收透过透明基板 1、透明电极 2 和半导体层 3 的光子时,光敏染料 4 中的电子从基态(HOMO)激发到激发态(LUMO)。在这种情况下,在染料敏化光电转换装置 10 中,由于光敏染料 4 包括多种染料例如两种染料 4a 和 4b,因而与包括一种染料的现有染料敏化光电转换装置 100 相比,能够以较高的光吸收率吸收较宽波长区域内的光。

[0108] 经由光敏染料 4 和半导体层 3 之间的电耦合将激发态电子引至半导体层 3 的导带并穿过半导体层 3 到达透明电极 2。在这种情况下,由于构成光敏染料 4 的多种染料例如 Black Dye 和染料 A 由最小激发能彼此不同的多种染料组成或者由以彼此不同的立体构型保持在半导体层 3 中的多种染料组成,因而所述染料没有相互降低量子产率,表现出归因于所述多种染料的光电转换功能,以及电流生成量明显增加。

[0109] 另一方面,失掉电子的光敏染料 4 按照下述反应接受电解质层 5 中还原剂例如 I^- 的电子并形成电解质层 5 中的氧化剂例如 I_3^- (I_2 和 I^- 的偶合体):



[0112] 形成的氧化剂通过扩散到达对向电极 6,按照下述反应(前述反应的逆反应)接受对向电极 6 的电子并还原为初始的还原剂:



[0115] 从透明电极 2 输出到外电路的电子在外电路中发挥电学作用,然后返回对向电极 6。以这种方式将光能转换为电能,而没有引起光敏染料 4 和电解质层 5 两者的任何变化。

[0116] 对构成光敏染料 4 的前述多种染料中的各染料没有特殊限制,只要具有敏化作用。然而,为了使这些染料可吸附在半导体层 3 上,需要酸官能团,优选具有羧基 $-COOH$ 或膦酰基 $-PO(OH)_2$ 的染料,特别优选具有羧基的染料。

[0117] 通过对不同染料组合的广泛而深入的研究,本发明的发明人发现了能够提高光吸收率和光电转换效率的染料组合。即组合摩尔吸收系数小但吸收波长范围宽的染料例如 Black Dye、N719、染料 B 等(该染料此后称为“基本染料”)和摩尔吸收系数大但吸收波长范围窄的染料例如染料 A 等(该染料此后称为“辅助染料”)时,光电转换效率提高。

[0118] 图 3 是显示性能提高效果最好的 Black Dye 和染料 A 组合中各染料的结构式和 IPCE(入射光子-电流转换效率)谱的说明图。通过先前所示的图 2 以及图 3 注意到,作为辅助染料的染料 A 对基本染料 Black Dye 吸收率不足的短波区域的光吸收具有辅助作用。此外,Black Dye 的吸收峰波长处于 400nm 或以上的波长区域中,并且其吸收波长区域的长波侧末端处于 860nm 附近,而染料 A 的吸收峰波长处于不大于 400nm 的波长区域中,并且其吸收波长区域的长波侧末端处于 480nm 附近。从而证明所述两种染料的带隙能明显不同。认为与目前已知的实例不同,Black Dye 和染料 A 在半导体层 3 上混合时光电转换效率没有降低的原因在于,所述两种染料的带隙能明显不同,因而很难实现染料之间的电子转移。

[0119] 图 2 的电位图示出了在光敏染料由 Black Dye 和染料 A 组成的系统中染料 A 的光电转换效率提高的机理。如前所述,在各染料吸收一个光子时,染料中的电子从基态(HOMO)激发到激发态(LUMO)。在所述系统中,存在两种将染料 A 的激发态电子引至半导体层 3 导带的路径。即存在将染料 A 的激发态电子直接引至半导体层 3 导带的直接路径 11,以及将染料 A 的激发态电子首先引至 Black Dye 的低能级激发态并随后从 Black Dye 的激发态引至半导体层 3 导带的间接路径 12。在同时存在 Black Dye 的系统中,染料 A 的光电转换效率由于所述间接路径 12 的贡献而提高。

[0120] 图 4 示出了使用 Black Dye 作为基本染料并使用染料 A 作为辅助染料的染料敏化光电转换装置 10 的 IPCE 谱图。在图 4 中,还加入了单独使用所述各染料时的 IPCE 谱。如前所述,尽管作为基本染料的 Black Dye 能够在宽的波长范围内吸收光,但在短波区域内仍存在吸收率不够大的区域。在所述短波区域中,在该区域吸收率大的辅助染料具有辅助光吸收的作用。即染料 A 作为在该短波区域吸收率大的光敏染料发挥作用。

[0121] 然而,如随后参考图 9 在实施例中所描述的,在 Black Dye 和染料 A 共存的系统中,即使在染料 A 不吸收光的长波区域,光电转换效率也得到提高。只能理解为这是因为染料 A 的存在使 Black Dye 在长波区域的光电转换效率提高。通常,这种提高光电转换效率的效果体现为结合抑制效果,即结合抑制剂处于光敏染料之间所产生的效果抑制了光敏染料之间的相互结合并避免了电子在光敏染料之间的无效转移,从而使激发电子从吸收了光的光敏染料有效输出到半导体层 3 中,而没有造成染料之间的无效转移。即染料 A 在其本身不吸收光的长波区域作为性能良好的结合抑制剂发挥作用。

[0122] 解释该原因的过程中,本发明人发现,由于染料 A 具有羧基和氰基与同一个碳键

合的结构,因而染料 A 能够作为性能良好的结合抑制剂发挥作用。即染料 A 通过存在于同一个碳上的羧基和氰基与半导体层 3 结合并呈现与仅仅通过羧基吸附在半导体层 3 上的 Black Dye 不同的立体构型。因此,即使染料 A 和 Black Dye 在半导体层 3 表面上彼此相邻,所述染料仍能够共存而没有产生强烈的相互作用并且没有相互抑制光电转换性能。另一方面,染料 A 有效地处于保持在半导体层 3 相同表面上的 Black Dye 之间并抑制 Black Dye 的结合,从而避免 Black Dye 之间的无效电子转移。因此,吸收了光的 Black Dye 的激发电子没有在 Black Dye 之间无效转移并有效地输出到半导体 3 中,从而提高 Black Dye 的光电转换效率。

[0123] 在这种情况下,有效并且期望的是染料 A 的在同一个碳上的多个官能团包括与半导体层 3 强键合的羧基和与半导体层 3 弱键合的氰基。如果染料 A 的在同一个碳上的多个官能团均为与半导体层 3 强键合的官能团,则吸附在半导体层 3 上的该染料的立体构型自由度低,从而难以表现出多个官能团存在于同一个碳上的效果。另一方面,在染料 A 中,与半导体层 3 弱键合的氰基发挥辅助作用并且没有干扰强键合的羧基与半导体层 3 的结合。因此,有效表现出多个官能团存在于同一个碳上的效果。此外,由于吸收了光的染料 A 的激发电子从强键合的羧基输出到半导体层 3,因而向半导体层 3 的电荷转移有效进行。

[0124] 图 5 示出了 N719 和染料 B 的结构式。通过图 12 注意到,类似于 BlackDye,作为基本染料的 N719 和染料 B 各自包括吸收率不够大的短波区域并且作为辅助染料的染料 A 对该区域的光吸收具有辅助作用。此外,N719 和染料 B 各自的吸收峰波长处于 400nm 或以上的波长区域中并且该吸收波长区域的长波侧末端处于 750nm 附近的事实证明,所述两种染料与染料 A 的带隙能明显不同。因此,认为难以实现电子向染料 A 的转移,并且即使所述两种染料在半导体层 3 上混合,也未降低光电转换效率。

[0125] 摩尔吸收系数小(例如不大于 100,000)但吸收波长范围宽的基本染料的实例包括:咕吨类染料,例如玫瑰红和赤藓红;花青类染料,例如部花青、醌花青和隐花青;碱性染料,例如酚藏花红、cabri blue、6-巯基嘌呤核苷和亚甲基蓝;以及偶氮染料、酞菁类化合物、香豆素类化合物、联吡啶络合物、三联吡啶络合物、二喹啉络合物、蒽醌类染料和多环醌类染料。其中,包含选自钌 Ru、锇 Os、铱 Ir、铂 Pt、钴 Co、铁 Fe 和铜 Cu 的金属元素的离子作为中心金属离子以及吡啶环或咪唑环作为配位体的络合物具有高的量子产率,优选作为光敏染料。特别地,优选使用 N719 或 Black Dye。

[0126] 摩尔吸收系数大(例如 100,000 或以上)但吸收波长范围窄的辅助染料的实例包括:曙红 Y;卟啉衍生物,例如叶绿素、锌卟啉和镁卟啉;罗丹明 B。特别地,优选染料 A。

[0127] 然而,不应认为光敏染料仅限于此,可使用摩尔吸收系数落在所述范围内的任何染料。此外,不应认为该系统仅限于两种染料,可混合两种以上的染料而不必考虑摩尔吸收系数。

[0128] 对光敏染料保持在半导体层 3 上的方法没有特殊限制。期望光敏染料溶解在合适的溶剂中(例如醇、腈、硝基甲烷、卤代烃、醚、二甲亚砆、酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲基咪唑啉酮、酯、碳酸酯、酮、烃、水,等等),使半导体层 3 浸在该染料溶液中,或者将该染料溶液涂布在半导体层 3 上,从而将光敏染料吸附在半导体层 3 上。此外,为了减少染料之间的相互结合,可将去氧胆酸等添加到该染料溶液中。

[0129] 为了除去多余的吸附染料,在吸附染料之后,可利用胺对半导体层 3 表面进行处

理。胺的实例包括吡啶、4-叔丁基吡啶和聚乙烯吡啶。当胺为液体时,可原样使用或者将其溶解在有机溶剂中后使用。

[0130] 对于光敏染料 4 以外的部件,可采用与现有染料敏化光电转换装置 100 等中的部件相同的部件,以下描述所述部件的细节。

[0131] 对透明基板 1 没有特殊限制,只要其品质和形状使光易于从中透过,并可使用各种基板材料。特别地,优选对可见光具有高透过率的基板材料。此外,优选具有高的阻隔性能以阻止可能从外部进入光电转换器件的水和气体并且具有良好的耐溶剂性和耐候性的材料。所述材料的具体实例包括:透明无机基板,例如石英和玻璃;透明塑料基板,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚偏二氟乙烯、乙酰纤维素、溴代苯氧基、芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚烯丙酯、聚砜和聚烯烃。对透明基板 1 的厚度没有特殊限制,并可在考虑透光度和阻隔光电转换器件内外部性能的同时适当地选择。

[0132] 透明电极(透明导电层)2 作为电子输出电极(负极)形成在所述透明基板 1 的表面上。优选的是透明导电层 2 具有尽可能低的阻抗,具体地,阻抗优选不大于 $500 \Omega/\text{cm}^2$,更优选不大于 $100 \Omega/\text{cm}^2$ 。作为形成透明导电层 2 的材料,可使用已知的材料。所述材料的具体实例包括铟锡复合氧化物(ITO)、掺氟氧化锡(IV) SnO_2 (FTO)、氧化锡(IV) SnO_2 、氧化锌(II) ZnO 和铟锌复合氧化物(IZO)。此外,形成透明导电层 2 的材料不限于这些材料,并可使用其中两种或更多种材料的组合。透明导电层 2 通过溅射法等形成。

[0133] 此外,为了降低电子输出路径的阻抗并提高集电效率,可图案化并形成导电率高的金属配线。尽管对金属配线材料没有特殊限制,但期望金属材料本身具有高的抗腐蚀性和抗氧化性以及低的漏电流。此外,通过单独提供保护层甚至可使用抗腐蚀性低的材料。此外,为了降低来自基板的暗流,可向金属配线提供各种氧化物薄膜阻挡层。

[0134] 作为半导体层 3,通常使用通过烧结半导体微粒得到的多孔层。作为半导体材料,除了以硅为代表的单质半导体材料以外,还可使用化合物半导体材料或钙钛矿结构的材料等。这些半导体材料优选为 n 型半导体材料,其中导带电子在光激发下成为载流子产生阳极电流。具体地,可列举二氧化钛 TiO_2 、氧化锌 ZnO 、氧化钨 WO_3 、氧化铌 Nb_2O_5 、钛酸锶 SrTiO_3 和氧化锡 SnO_2 ,特别优选锐钛矿型二氧化钛 TiO_2 。此外,半导体材料的种类不限于此,并可单独使用或使用其中两种或更多种的混合物或复合物。此外,半导体微粒根据需要可呈各种形态,例如粒状、管状和棒状。

[0135] 对半导体层 3 的制造方法没有特殊限制。考虑到物理性能、便利性、制造成本等,优选湿型制造方法,并优选下述方法:将半导体微粒的粉末或溶胶均匀分散在溶剂例如水中以制备糊状分散体,然后将该糊状分散体涂布或印刷在其上形成有透明导电层 2 的透明基板 1 上。对涂布方法或印刷方法没有特殊限制,可按照已知方法进行。例如,可采用浸渍法、喷射法、绕线棒法、旋涂法、辊涂法、刮涂法和凹版式涂布法等作为涂布方法;以及可采用凸版印刷法、胶版印刷法、凹版印刷法、雕刻凹版印刷法、胶印法(rubber stamp printing method)和丝网印刷法等作为湿型印刷法。

[0136] 二氧化钛的晶型优选为光催化活性良好的锐钛矿型。作为锐钛矿型二氧化钛,可使用粉末状、溶胶状或浆状的商购产品,或者可形成二氧化钛醇盐以通过已知方法例如水解法获得所需的粒径。使用商购粉末时,优选消除粒子的二次团聚,制备糊状分散体时,优

选使用研钵、球磨等将粒子粉碎。此时,为了防止已消除二次团聚的粒子再次团聚,可将乙酰丙酮、盐酸、硝酸、表面活性剂、螯合剂等添加到所述糊状分散体中。此外,为了提高所述糊状分散体的粘度,可将各种增稠剂例如聚合物类增稠剂如聚环氧乙烷和聚乙烯醇或者纤维素类增稠剂添加到所述糊状分散体中。

[0137] 尽管对半导体微粒的粒度没有特殊限制,但对于一次粒子的平均粒度优选为 1-200nm,特别优选为 5-100nm。此外,可混合尺寸大于半导体微粒的粒子,从而散射入射光并提高量子产率。在这种情况下,单独混合的粒子的平均尺寸优选为 20-500nm。

[0138] 为了使半导体层 3 能够吸附大量光敏染料 4,半导体层 3 优选具有大的实际表面积,所述实际表面积包括面对多孔层内部孔洞的微粒表面。因此,在半导体 3 形成在透明电极 2 上的状态下,实际表面积优选为半导体层 3 外表面面积(投影面积)的至少 10 倍,并更优选为至少 100 倍。尽管该比率没有上限,但通常为约 1,000 倍。

[0139] 通常,随着半导体层 3 厚度和单位投影面积所含半导体微粒数的增加,实际表面积增大,并且单位投影面积可保持的染料量增加。因而,光吸收率变大。另一方面,当半导体层 3 的厚度增加时,从光敏染料 4 转移至半导体层 3 的电子到达透明电极 2 的扩散距离增大。因而,半导体层 3 内由于电荷复合引起的电子损失变大。因而,半导体层 3 具有优选厚度。该优选厚度通常为 0.1-100 μm ,更优选为 1-50 μm ,特别优选 3-30 μm 。

[0140] 为了将半导体微粒涂布或印刷在透明电极 2 上并随后使微粒彼此电连接,以提高半导体层 3 的机械强度并提高与透明电极 2 的粘合性,优选煅烧该半导体层 3。尽管对煅烧温度的范围没有特殊限制,但当温度过高时,存在透明电极 2 电阻增加的可能,另外还存在透明电极 2 熔化的可能。因而,通常煅烧温度优选为 40°C -700°C,更优选为 40°C -650°C。此外,尽管对煅烧时间没有特殊限制,但通常为约 10 分钟 -10 小时。

[0141] 煅烧后,为了提高半导体微粒的表面积并提高半导体微粒之间的颈缩,例如可利用四氯化钛水溶液或者直径不大于 10nm 的二氧化钛超微粒子溶胶进行浸渍处理。在使用塑料基板作为支撑透明电极(透明导电层)2 的透明基板 1 时,可使用含粘结剂的糊状分散体在透明导电层 2 上制造半导体层 3 并通过热压将该半导体层 3 压接在透明导电层 2 上。

[0142] 可使用凝胶状或固态电解液或电解质作为电解质层 5。作为电解液,列举包含氧化还原系统(氧化还原对)的溶液。具体地,使用碘 I_2 和金属或有机碘化物盐的组合或者溴 Br_2 和金属或有机溴化物盐的组合。构成金属盐的阳离子包括锂离子 Li^+ 、钠离子 Na^+ 、钾离子 K^+ 、铯离子 Cs^+ 、镁离子 Mg^{2+} 、钙离子 Ca^{2+} 等,作为构成有机盐的阳离子,季铵离子例如四烷基铵离子、吡啶鎓离子和咪唑鎓离子是有利的。但是,不应解释为本发明仅限于此。这些材料可单独使用或者可使用其中两种或更多种的混合物。

[0143] 此外,金属络合物例如亚铁氰酸盐和铁氰酸盐的组合以及二茂铁和二茂铁离子的组合、含硫化合物例如聚硫化钠(polysodium sulfide)以及烷基硫醇和烷基二硫化物的组合、紫罗碱染料、氢醌和醌的组合等等可用作电解质。

[0144] 其中,碘 I_2 和碘化锂 LiI 、碘化钠 NaI 或季铵化合物例如碘化咪唑鎓的组合制成的电解质是特别有利的。电解质盐的浓度相对于溶剂优选为 0.05M-10M,更优选为 0.2M-3M。碘 I_2 或溴 Br_2 的浓度优选为 0.0005M-1M,更优选为 0.001-0.5M。此外,为了提高开路电压或短路电流,可添加各种添加剂例如 4-叔丁基吡啶和苯并咪唑鎓。

[0145] 构成电解液的溶剂的实例包括水、醇、醚、酯、碳酸酯、内酯、羧酸酯、磷酸三酯、杂

环化合物、腈、酮、酰胺、硝基甲烷、卤代烃、二甲亚砜、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲基咪唑啉酮和烃。然而,不应解释为本发明仅限于此。这些溶剂可单独使用或使用其中两种或更多种的混合物。此外,可使用四烷基类、吡啶鎓类或咪唑鎓类季铵盐的室温离子液体作为溶剂。

[0146] 为了减少电解液从染料敏化光电转换装置 10 液漏或者构成电解液的溶剂挥发,还可使用将胶凝剂、聚合物、交联单体等溶解或分散在电解质组分中得到的混合物作为凝胶状电解质。对于胶凝物质和电解质组分之比,当电解质组分的量大时,尽管离子导电率高,但机械强度降低。相反,当电解质组分的量过小时,尽管机械强度大,但离子导电率降低。因此,电解质组分的量优选为凝胶状电解质的 50wt% -99wt%,更优选为 80wt% -97wt%。此外,可通过将电解质和增塑剂与聚合物混合并随后挥发以除去增塑剂,来获得全固态光敏化光电转换装置。

[0147] 作为对向电极 6 材料,可使用任意材料,只要为导电物质。当导电层形成在面向电解质层 5 的绝缘材料侧上时,这也可使用。然而,优选使用电化学稳定的材料作为对向电极 6 材料。具体地,期望使用铂、金、碳、导电聚合物等。

[0148] 此外,为了提高对对向电极 6 中还原反应的催化作用,优选的是,以一定的方式形成对向电极 6,使微结构形成在接触电解质层 5 的对向电极 6 的表面上,从而增加实际表面积。例如,当涉及铂时,优选的是对向电极 6 以铂黑的形式形成,当涉及碳时,优选的是对向电极 6 以多孔碳的形式形成。铂黑可通过阳极氧化铂法、氯铂酸处理等形成,多孔碳可通过烧结碳微粒、煅烧有机聚合物或其它方法形成。

[0149] 由于不要求对向基板 7 透光,因而可使用不透明玻璃板、塑料板、陶瓷板和金属板作为对向基板 7 材料。此外,通过在透明对向电极上形成透明导电层并由具有高氧化还原催化作用的金属例如铂在该透明导电层上形成配线或者利用氯铂酸处理表面得到的透明对向基板,可用作对向基板 7。

[0150] 对染料敏化光电转换装置 10 的制造方法没有特殊限制。在电解质为液体时,或者在引入液体电解质以在染料敏化光电转换装置 10 内部将其胶凝化时,将电解液注入染料敏化光电转换装置 10 的方法的是优选的,该染料敏化光电转换装置 10 的周围预先密封并设置有注入口。

[0151] 为了密封染料敏化光电转换装置 10,使半导体层 3 和对向电极 6 彼此相对并设置合适的间隙以使它们没有相互接触,并在没有形成半导体层 3 的区域中堆叠基板 1 和对向基板 7。尽管对半导体层 3 和对向电极 6 之间的间隙大小没有特殊限制,但该间隙大小通常为 1-100 μm ,更优选为 1-50 μm 。当该间隙距离过大时,导电率降低,光电流减少。

[0152] 尽管对密封介质材料没有特殊限制,但优选具有耐光性、绝缘性或防水性的材料。可使用各种焊接方法以及环氧树脂、紫外线固化树脂、丙烯酸类树脂、聚异丁烯树脂、EVA(乙烯-醋酸乙烯酯)、离聚物树脂、陶瓷、各种热粘性树脂等。此外,对设置注入口的位置没有特殊限制,只要不设置在半导体层 3 和面向半导体层 3 的对向电极 6 上即可。

[0153] 尽管对电解液的注入方法没有特殊限制,但将数滴溶液倾倒在注入口上并通过毛细作用将它们引入是一种简单的方法。此外,注入操作可根据需要在减压下进行或在加热的同时进行。在将溶液完全注入后,除去残留在注入口中的溶液,并将注入口密封。尽管对该密封方法也没有特殊限制,但如果需要可利用密封介质粘着玻璃板或塑料基板来实现密

封。

[0154] 此外,在电解质为将使用聚合物等胶凝化的电解质或者全固态电解质时,通过流延法或其它方法将包含该电解质和增塑剂的聚合物溶液涂布在半导体层 3 上。随后,使增塑剂挥发,将其完全除去,然后以上述方式利用密封介质进行密封。优选的是使用真空密封器等在惰性气氛下或者减压下进行该密封。进行密封之后,还可根据需要进行加热和加压,以使电解质层 5 的电解液完全渗透到半导体层 3 中。

[0155] 基于本发明第一实施方案的染料敏化光电转换装置可根据其应用制成各种形状,对其形状没有特殊限制。

[0156] 第二实施方案

[0157] 图 6 是示例基于第二实施方案的染料敏化光电转换装置 20 的结构的主要部分截面图,该染料敏化光电转换装置 20 主要对应于权利要求 14 所述的第二染料敏化光电转换装置。该染料敏化光电转换装置 20 主要由透明基板 1 例如玻璃、由透明导电层例如 FTO(掺氟氧化锡(IV))SnO₂ 构成的透明电极(负极)2、保持光敏染料和结合抑制剂的半导体层 23、电解质层 5、对向电极(正极)6、对向基板 7 和未示出的密封基质等构成。

[0158] 类似于染料敏化光电转换装置 10 的半导体层 3,期望使用通过烧结二氧化钛 TiO₂ 微粒得到的多孔层作为半导体层 23。光敏染料和结合抑制剂保持在构成该半导体层 23 的微粒的表面上。该电解质层 5 填充在半导体层 23 和对向电极 6 之间,并使用包含氧化还原物质(氧化还原对)例如 I⁻/I₃⁻ 等的有机电解液。对向电极 6 由铂层 6b 等制成并形成在对向基板 7 上。

[0159] 染料敏化光电转换装置 20 与现有染料敏化光电转换装置 100 相同,不同的是作为本实施方案的特征结合抑制剂在同一个碳上具有多个与半导体层 23 键合的官能团,并且该结合抑制剂是通过抑制光敏染料的结合能够提高光敏染料的光电转换效率的结合抑制分子。该结合抑制分子可为一种光敏染料本身,或者与此不同可为不具有光电转换功能的分子。

[0160] 期望结合抑制分子的官能团包括与半导体层 23 强键合的官能团和与半导体层 23 弱键合的官能团。如果结合抑制分子的在同一个碳上的前述多个官能团均为与半导体层 23 强键合的官能团,则吸附在半导体层 23 上的结合抑制分子的立体构型自由度低,使得难以体现出多个官能团存在的效果。另一方面,由于结合抑制分子的多个官能团包括与半导体层 23 强键合的官能团和与半导体层 23 弱键合的官能团,因而弱键合的官能团发挥辅助作用并且没有干扰强键合的官能团与半导体层 23 的结合。因此,有效体现出多个官能团存在于同一个碳上的效果。例如,期望与半导体层 23 强键合的官能团为羧基 -COOH 或磷酸基 -PO(OH)₂,而与半导体层 23 弱键合的官能团为氰基 -CN、氨基 -NH₂、硫醇基 -SH 或硫酮基 -CS-。

[0161] 对光敏染料没有特殊限制,只要其具有敏化作用。然而,为了使光敏染料可吸附在半导体层 23 上,需要酸官能团,优选具有羧基 -COOH 或磷酸基 -PO(OH)₂ 的染料,特别优选具有羧基的染料。

[0162] 光敏染料的实例包括:咕吨类染料,例如罗丹明 B、玫瑰红、曙红和赤藓红;花青类染料,例如部花青、醌花青和隐花青;碱性染料,例如酚藏花红、cabri blue、6-巯基嘌呤核苷和亚甲基蓝;卟啉化合物,例如叶绿素、锌卟啉和镁卟啉;以及偶氮染料、酞菁类化合物、

香豆素类化合物、联吡啶络合物、蒽醌类染料和多环醌类染料。其中,包含吡啶环或咪唑环作为配位体以及选自钌 Ru、铱 Os、铱 Ir、铂 Pt、钴 Co、铁 Fe 和铜 Cu 中的金属元素的离子作为中心金属离子的金属络合物具有高的量子产率,优选作为光敏染料。特别地,N719 或 Black Dye 具有宽的吸收波长范围并且是优选的。然而,光敏染料不限于此并可单独使用或者使用其中两种或更多种的混合物。

[0163] 对保持光敏染料和结合抑制剂的方法没有特殊限制。期望将光敏染料和结合抑制剂溶解在合适的溶剂中(例如醇、腈、硝基甲烷、卤代烃、醚、二甲亚砜、酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲基咪唑啉酮、酯、碳酸酯、酮、烃、水,等等),将半导体层 23 浸在该染料溶液中,或者将该染料溶液涂布在半导体层 23 上,从而将光敏染料吸附在半导体层 23 上。

[0164] 此外,为了减少光敏染料之间的相互结合,可将共吸附剂添加到光敏染料溶液中。作为共吸附剂,例如可使用鹅去氧胆酸、牛磺去氧胆酸盐、1-decylphosphonic acid 等,通常使用鹅去氧胆酸。所述共吸附剂的浓度通常为 $10\ \mu\text{mole/L}$ - 0.5mole/L ,特别优选为 $0.3\ \mu\text{mole/L}$ - 0.2mole/L 。

[0165] 在吸附光敏染料之后,可利用胺对半导体层 23 的表面进行处理。胺的实例包括吡啶、4-叔丁基吡啶和聚乙烯吡啶。当胺为液体时,可原样使用或者将其溶解在有机溶剂中后使用。

[0166] 对于除光敏染料和结合抑制剂以外的部件,可采用与染料敏化光电转换装置 10 中的部件相同的部件。因而为避免重复,省略对其的描述。

[0167] 基于本发明第二实施方案的染料敏化光电转换装置可根据其应用制成各种形状,对其形状没有特殊限制。

[0168] 实施例

[0169] 以下描述本发明的实施例,但不应解释为本发明仅限于此。在本实施例中,制造如图 1 所示的染料敏化光电转换装置 10 或者如图 6 所示的染料敏化光电转换装置 20,测量其性能例如光电转换速率,并与对比例进行比较。

[0170] <染料敏化光电转换装置的制造>

[0171] 实施例 1

[0172] 参考 Recent Advances in Research and Development for Dye-Sensitized Solar Cells(supervised by Hironori Arakawa,2001,CMC Publishing Co.,Ltd.),制备作为半导体层 3 形成原料的二氧化钛 TiO_2 的糊状分散体。即首先在室温下进行搅拌的同时将 125mL 异丙氧化钛缓慢地逐滴添加到 750mL 0.1M 的硝酸水溶液中。逐滴添加完成之后,将该混合物转移到 80°C 的恒温炉中,并持续搅拌 8 小时。从而获得浑浊半透明的溶胶溶液。允许该溶胶溶液冷却至室温并随后经由玻璃滤器进行过滤,随后添加溶剂以制备体积为 700mL 的溶液。将所得溶胶溶液转移到高压釜中,于 220°C 进行水热反应 12 小时,然后超声处理一小时以完成分散处理。随后,使用蒸发器于 40°C 浓缩并制备该溶液,以使 TiO_2 含量为 20wt%。将相当于 TiO_2 质量 20% 的聚乙二醇(分子量:500,000)和相当于 TiO_2 质量 30% 的粒径为 200nm 的锐钛矿型 TiO_2 添加到该浓缩溶胶溶液中,通过搅拌脱气器均匀混合该混合物,从而得到粘度增大的 TiO_2 糊状分散体。

[0173] 通过刮涂法将前述 TiO_2 糊状分散体涂布在作为透明电极(透明导电层)2 的 FTO

层上,从而形成尺寸为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 以及厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的微粒层。随后,使微粒层在 500°C 下保持 30 分钟,从而在 FTO 层上烧结 TiO_2 微粒。将 0.1M 氯化钛 (IV) TiCl_4 水溶液逐滴添加在烧结 TiO_2 膜上,在室温下保持 15 小时后,清洗该 TiO_2 膜并再次于 500°C 煅烧 30 分钟。随后,使用 UV (紫外线) 装置在 TiO_2 烧结体上照射紫外线进行处理,以氧化分解并除去 TiO_2 烧结体中含有的杂质如 TiO_2 催化作用所产生的有机材料,并提高 TiO_2 烧结体的活性,从而得到半导体层 3。

[0174] 将均经过完全纯化的 23.8mg N719 和 2.5mg 染料 A 作为光敏染料 4 溶解在 50mL 体积比为 $1/1$ 的乙腈和叔丁醇的混合物形成的混合溶剂中 (此后简称为“乙腈和叔丁醇的混合溶剂”),从而制得光敏染料溶液。

[0175] 接着,使半导体层 3 于室温在该光敏染料溶液中浸渍 24 小时,从而将光敏染料保持在 TiO_2 微粒表面上。接着,顺次利用 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液和乙腈清洗该半导体层 3,然后,在暗处蒸发溶剂,随后进行干燥。

[0176] 使用如下制得的电极作为对向电极 6:通过溅射法在 FTO 层上顺次堆叠厚度为 $500\text{ }\text{\AA}$ 的铬层和厚度为 $1,000\text{ }\text{\AA}$ 的铂层,将氯铂酸的异丙醇 (2-丙醇) 溶液喷涂于其上并于 385°C 加热 15 分钟,其中所述 FTO 层中预先形成有 0.5mm 的注入口。

[0177] 将经过上述处理的半导体层 3 和对向电极 6 相对设置,利用 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的离聚物树脂膜和紫外线固化丙烯酸类树脂将外部密封。

[0178] 另一方面,将 0.030g 碘化钠 NaI 、 1.0g 1-丙基-2,3-二甲基咪唑碘化鎓、 0.10g 碘 I_2 和 0.054g 4-叔丁基吡啶 (TBP) 溶解在 2.0g 甲氧丙腈中,以制备电解液。

[0179] 利用输液泵从预先制成的染料敏化光电转换装置 10 的注入口注入该电解液,降低该转换装置的压力以消除其内部的气泡。随后,利用离聚物树脂膜、丙烯酸类树脂和玻璃基板密封注入口,从而完成染料敏化光电转换装置 10。

[0180] 实施例 2

[0181] 将均经过完全纯化的 25.5mg Black Dye 和 3.2mg 染料 A 作为光敏染料 4 溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,从而制得光敏染料溶液。接着,使半导体层 3 于室温在该光敏染料溶液中浸渍 72 小时,从而将光敏染料保持在 TiO_2 微粒表面上。此外,随后进行与实施例 1 中相同的步骤,从而制得染料敏化光电转换装置 10。

[0182] 实施例 3

[0183] 将均经过完全纯化的 14.8mg 染料 B 和 2.5mg 染料 A 作为光敏染料 4 溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,从而制得光敏染料溶液。此外,随后进行与实施例 1 中相同的步骤,从而制得染料敏化光电转换装置 10。

[0184] 实施例 4

[0185] 将均经过完全纯化的 8.9mg N719、 12.8mg Black Dye 和 1.6mg 染料 A 作为光敏染料 4 溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,从而制得光敏染料溶液。

[0186] 接着,使半导体层 3 于室温在该光敏染料溶液中浸渍 48 小时,从而将光敏染料保持在 TiO_2 微粒表面上。接着,顺次利用 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液和乙腈清洗该半导体层 3,然后,在暗处蒸发溶剂,随后进行干燥。此外,随后进行与实施例 1 中相同的步骤,从而制得染料敏化光电转换装置 10。

[0187] 比较例 1

[0188] 将经过完全纯化的 29mg N719 作为光敏染料溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,从而制得光敏染料溶液。此外,随后进行与实施例 1 中相同的步骤,从而制得类似于染料敏化光电转换装置 10 的染料敏化光电转换装置。

[0189] 比较例 2

[0190] 将经过完全纯化的 18.5mg 染料 B 作为光敏染料溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,从而制得光敏染料溶液。此外,随后进行与实施例 1 中相同的步骤,从而制得类似于染料敏化光电转换装置 10 的染料敏化光电转换装置。

[0191] 实施例 5

[0192] 将经过完全纯化的 13.6mg Black Dye 作为光敏染料溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,然后在其中添加 1.3mg α -氰基肉桂酸作为结合抑制剂,从而制得光敏染料溶液。接着,以与实施例 1 相同的方式获得的半导体层 23 于室温在该光敏染料溶液中浸渍 72 小时,从而将光敏染料和结合抑制剂保持在 TiO_2 微粒表面上。接着,顺次利用 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液和乙腈清洗该半导体层 23,然后,在暗处蒸发溶剂,随后进行干燥。此外,随后进行与实施例 1 中相同的步骤,从而制得染料敏化光电转换装置 20。

[0193] 实施例 6

[0194] 将经过完全纯化的 13.6mg Black Dye 作为光敏染料溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,然后在其中添加 5.1mg 乙内酰苯硫脲-色氨酸作为结合抑制剂,从而制得光敏染料溶液。此外,随后进行与实施例 5 中相同的步骤,从而制得染料敏化光电转换装置 20。

[0195] 比较例 3

[0196] 将经过完全纯化的 25.5mg Black Dye 作为光敏染料溶解在 50mL 乙醇中,然后在其中添加 392.6mg 鹅去氧胆酸作为结合抑制剂,从而制得光敏染料溶液。接着,以与实施例 1 中相同的方式获得的半导体层 23 于室温在该光敏染料溶液中浸渍 72 小时,从而将所述光敏染料和结合抑制剂保持在 TiO_2 微粒表面上。接着,利用乙醇清洗该半导体层 23,然后,在暗处蒸发溶剂,随后进行干燥。此外,随后进行与实施例 5 中相同的步骤,从而制得类似于染料敏化光电转换装置 20 的染料敏化光电转换装置。

[0197] 比较例 4

[0198] 将经过完全纯化的 13.6mg Black Dye 作为光敏染料溶解在 50mL 乙腈和叔丁醇的混合溶剂中,从而制得光敏染料溶液。此外,随后进行与实施例 5 中相同的步骤,从而制得类似于染料敏化光电转换装置 20 的染料敏化光电转换装置。

[0199] < 染料敏化光电转换装置的性能评价 >

[0200] 照射模拟太阳光 ($\text{AM1.5}, 100\text{mW}/\text{cm}^2$),测得如上制造的实施例 1-6 和比较例 1-4 的染料敏化光电转换装置的电流-电压曲线,从中得到所述染料敏化光电转换装置的短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率。表 1 和 2 各自为显示前述测量结果的表。填充因子也称作形状因子并且是一种体现光电转换装置特性的参数。在理想光电转换装置的电流-电压曲线中,保持与开路电压大小相同的固定输出电压,直到输出电流达到与短路电流大小相同。但由于内阻的存在,实际光电转换装置的电流-电压曲线的形状与理想电流-电压曲线存在偏差。由实际电流-电压曲线与 x 轴和 y 轴包围的区域的面积和由理想电流-电压曲线与 x 轴和 y 轴包围的矩形区域的面积的比率称作填充因子。填充因子显示与理想电流-电压曲线的偏离程度并在计算实际光电转换效率时使用。此外,在表中,Black

Dye 简写为“BD”以及乙内酰苯硫脲-色氨酸简写为“P-色氨酸”。

[0201] 表 1

[0202]

	光敏染料	开路电压 (V)	短路电流密度 (mA/cm ²)	填充因子 (%)	光电转换效率 (%)
实施例 1	N719 + 染料 A	0.776	15.69	71.5	8.71
实施例 2	BD + 染料 A	0.702	21.22	62.9	10.00
实施例 3	染料 B + 染料 A	0.672	13.96	67.1	6.30
实施例 4	N719 + BD + 染料 A	0.729	21.93	66.2	10.58
比较例 1	N 719	0.760	15.02	71.8	8.19
比较例 2	染料 B	0.680	13.46	64.8	5.93

[0203] 表 2

[0204]

	光敏染料	开路电压 (V)	短路电流密度 (mA/cm ²)	填充因子 (%)	光电转换效率 (%)
实施例 5	BD + α -氰基肉桂酸	0.701	15.79	68.1	7.54
实施例 6	BD + P-色氨酸	0.700	16.22	67.2	7.63
实施例 2	BD + 染料 A	0.702	21.22	62.9	10.00
比较例 3	BD + 鹅去氧胆酸	0.697	15.14	70.2	7.41
比较例 4	BD	0.735	13.83	68.4	6.95

[0205] 由表 1 可知,在 N719、Black Dye 或染料 B 与染料 A 的组合中,光电转换效率提高。尽管这种提高的所有原因还未得到解释,但已在第一实施方案中对主要原因进行了说明。图 7 示出了使用 N719 和 Black Dye 作为基本染料并使用染料 A 作为辅助染料的实施例 4 的光电转换装置的 IPCE 谱。

[0206] 图 8 示出了实施例 5 和 6 以及比较例 3 中使用的结合抑制剂(共吸附剂)的结构式。 α -氰基肉桂酸和乙内酰苯硫脲-色氨酸各自在末端碳上具有与半导体层强键合的官能团羧基以及与半导体层弱键合的官能团氰基或氨基。如图 3 所示,染料 A 在末端碳上也具有与半导体层强键合的官能团羧基以及与半导体层弱键合的官能团氰基。由表 2 可知,实施例 5、6 和 2 的光电转换装置 20 和 10(其中结合抑制剂与光敏染料一起分别保持在半导体层 23 和 3 上)与比较例 3(使用不具有上述结构的结合抑制剂(共吸附剂)——鹅去氧胆酸)和比较例 4(没有使用结合抑制剂(共吸附剂))相比具有良好的短路电流密度和光电转换效率,证明了本发明的优越性。

[0207] 图 9 示出了(a)实施例 2、5 和 6 以及对比例 3 和 4 的光电转换装置的 IPCE 谱;和

(b) 所述 IPCE 谱的长波区域的放大图。由图 9(a) 可知, 由于染料 A 本身在短波区域发挥光敏染料的作用, 因而, 在 350nm-600nm 的短波区域中, 使用染料 A 的实施例 2 的光电转换装置的 IPCE 谱优于其它光电转换装置的 IPCE 谱。这是表 2 所示实施例 2 的短路电流密度和光电转换效率优异的原因。

[0208] 然而, 仔细研究时注意到, 甚至在染料 A 没有表现出光电转换功能的长波区域中, 实施例 2 的光电转换装置的 IPCE 谱也优于其它光电转换装置的 IPCE 谱。这是因为染料 A 作为结合抑制剂提高了作为基本染料的 BlackDye 在长波区域的光电转换效率。

[0209] 尽管参考实施方案和实施例对本发明进行了描述, 但不应解释为本发明仅限于此。显然, 可在不偏离本发明构思的范围内作为合适的改变。

[0210] 工业实用性

[0211] 本发明的染料敏化光电转换装置应用于太阳能电池等, 实现太阳能电池的高性能和低成本并有助于其推广。

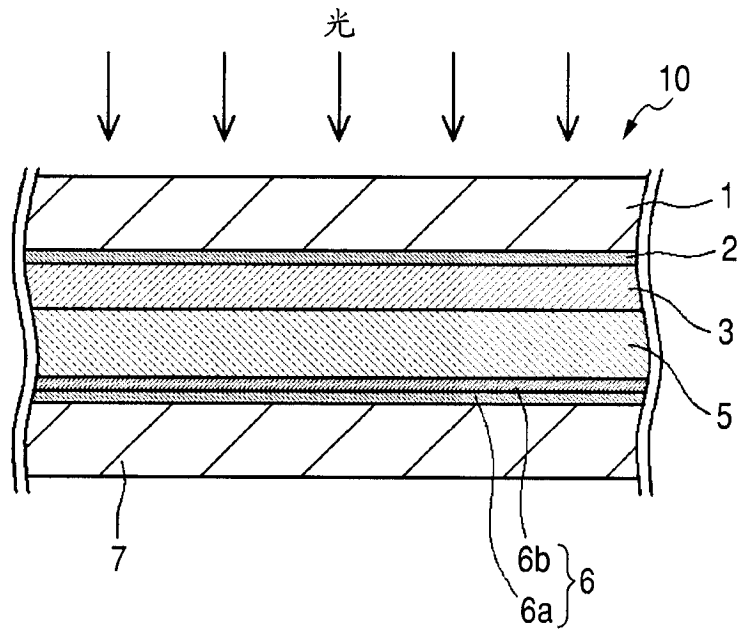


图 1

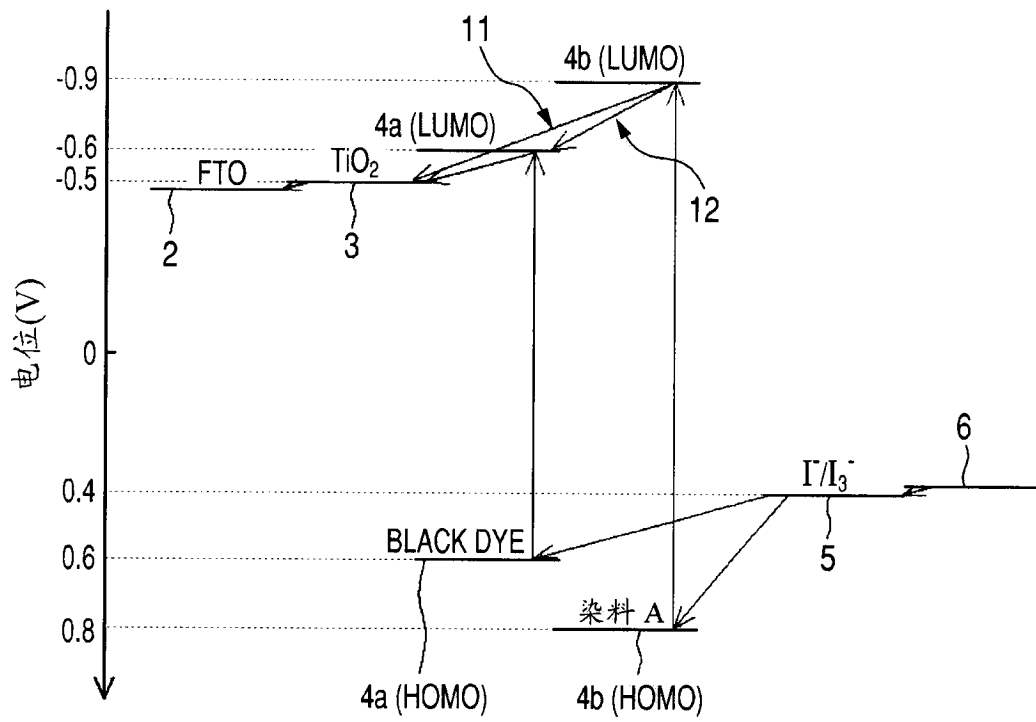


图 2

BLACK DYE

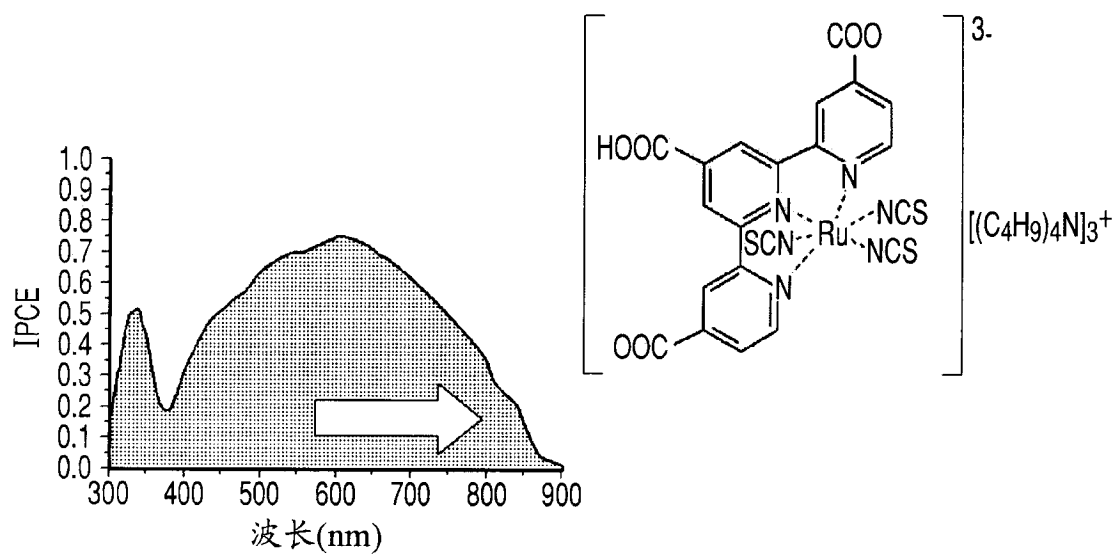


图 3A

染料 A

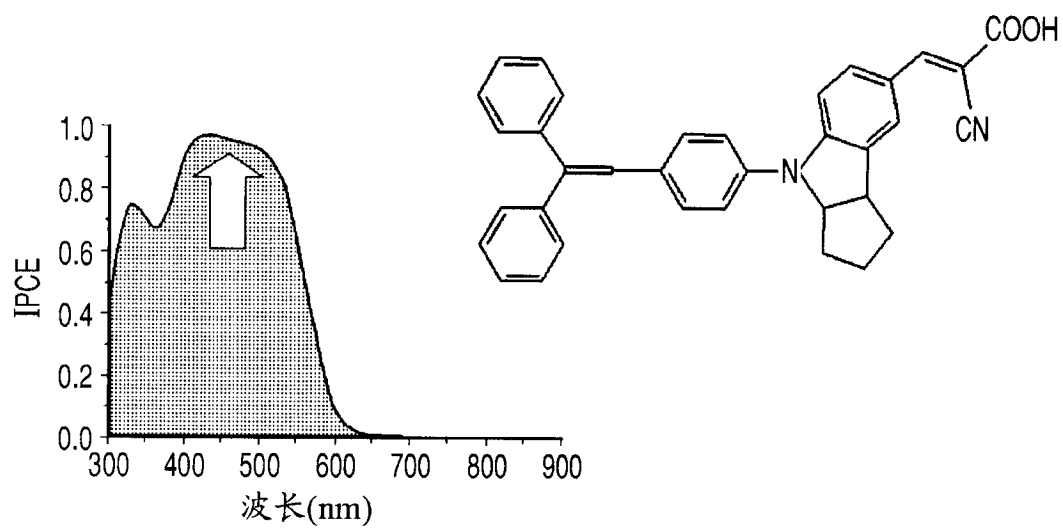


图 3B

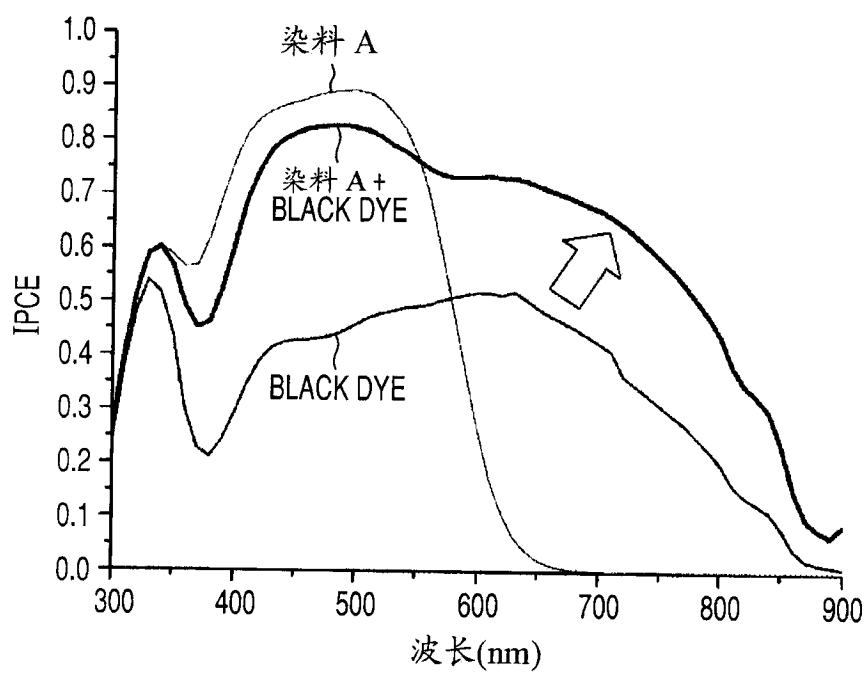


图 4

N719

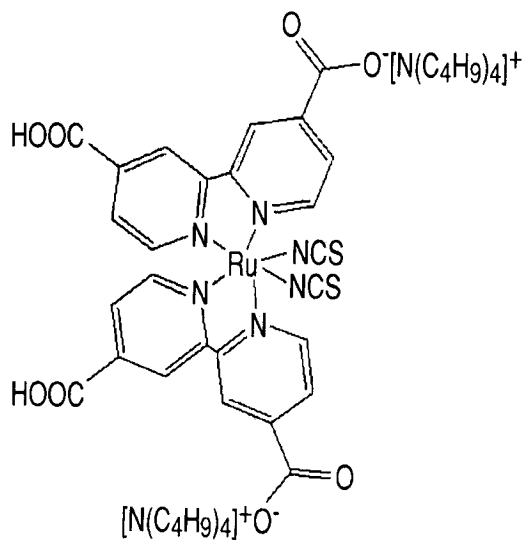


图 5A

染料 B

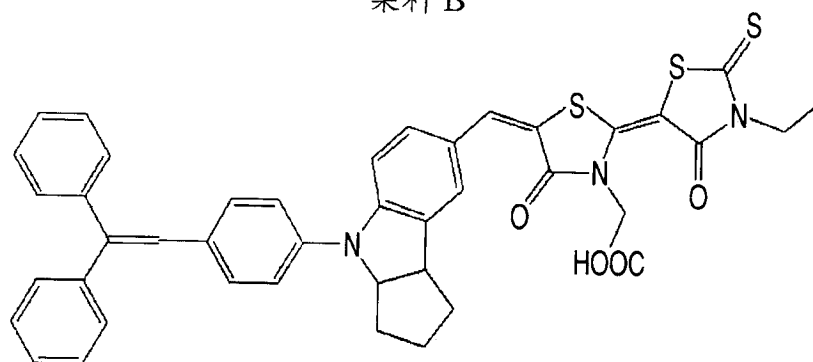


图 5B

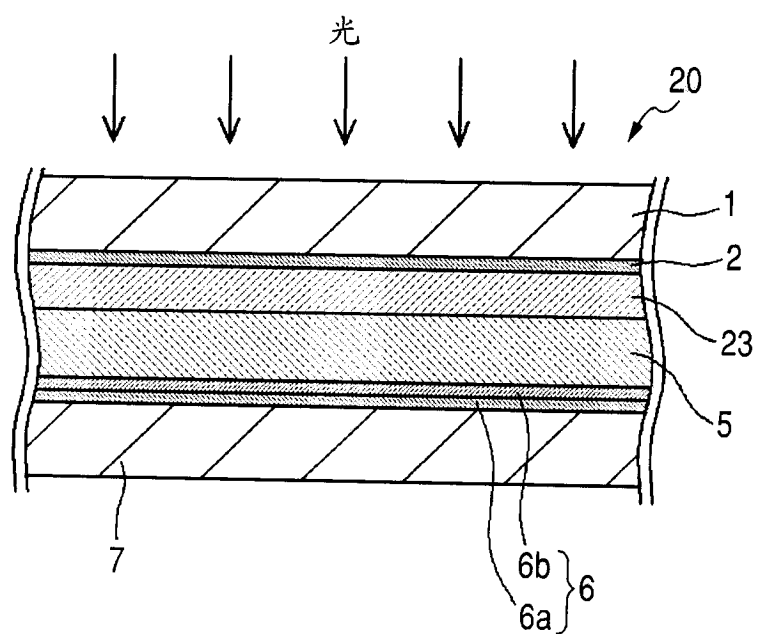


图 6

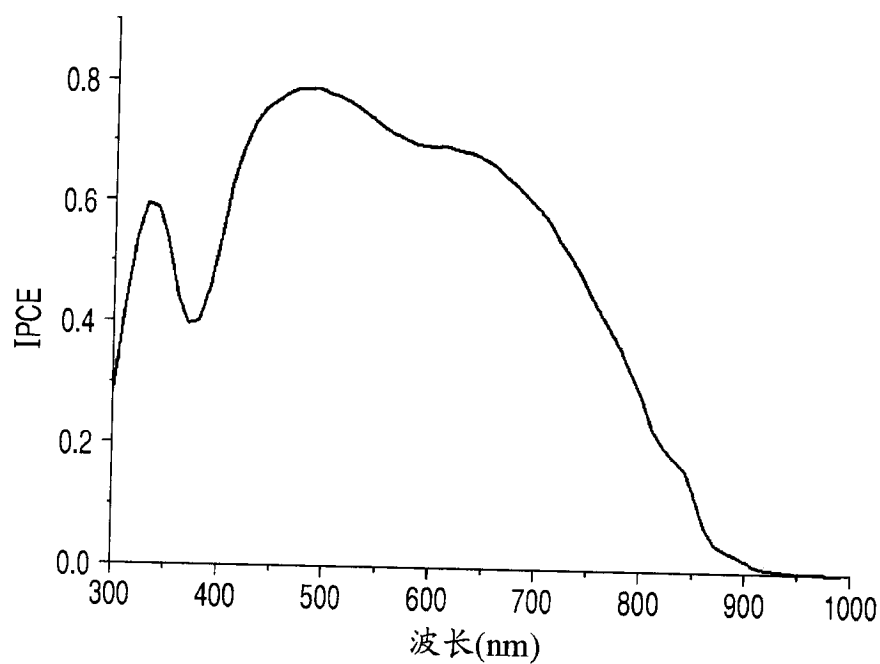


图 7

实施例 5 中使用的 α -氰基肉桂酸

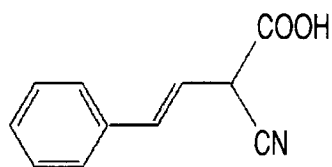


图 8A

实施例 6 中使用的己内酰苯硫脲-色氨酸

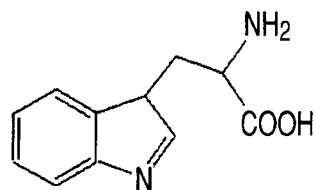


图 8B

比较例 3 中使用的鹅去氧胆酸

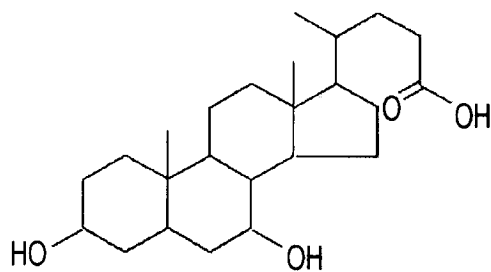


图 8C

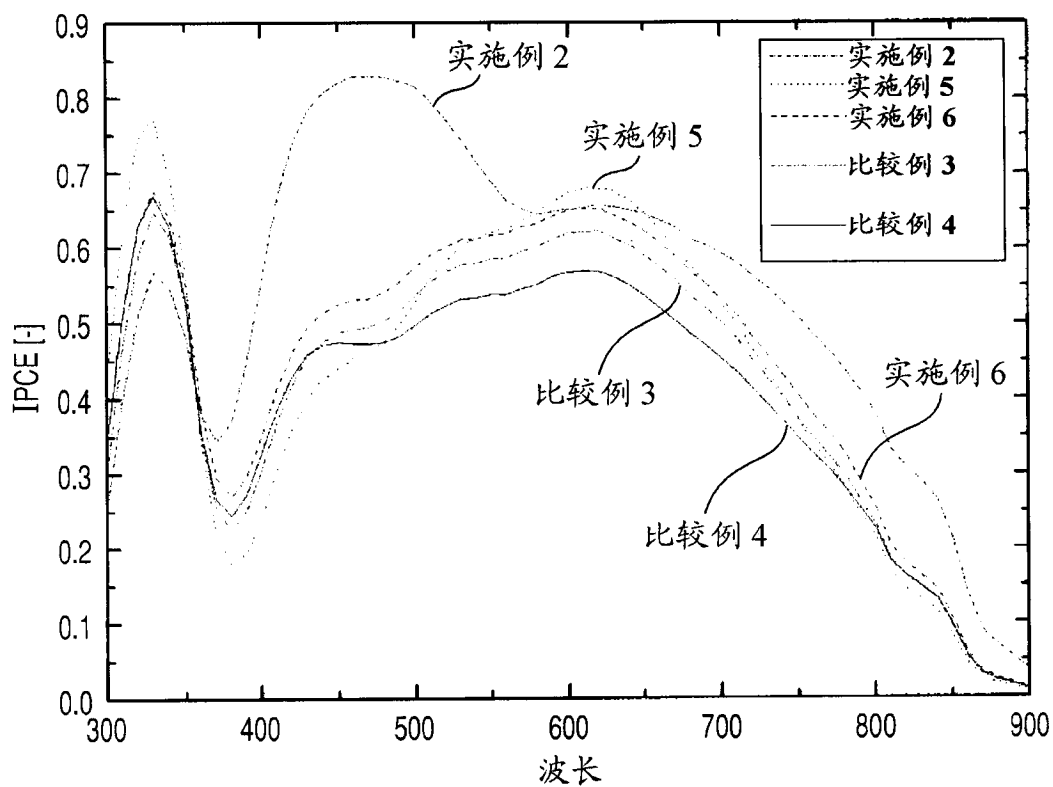


图 9A

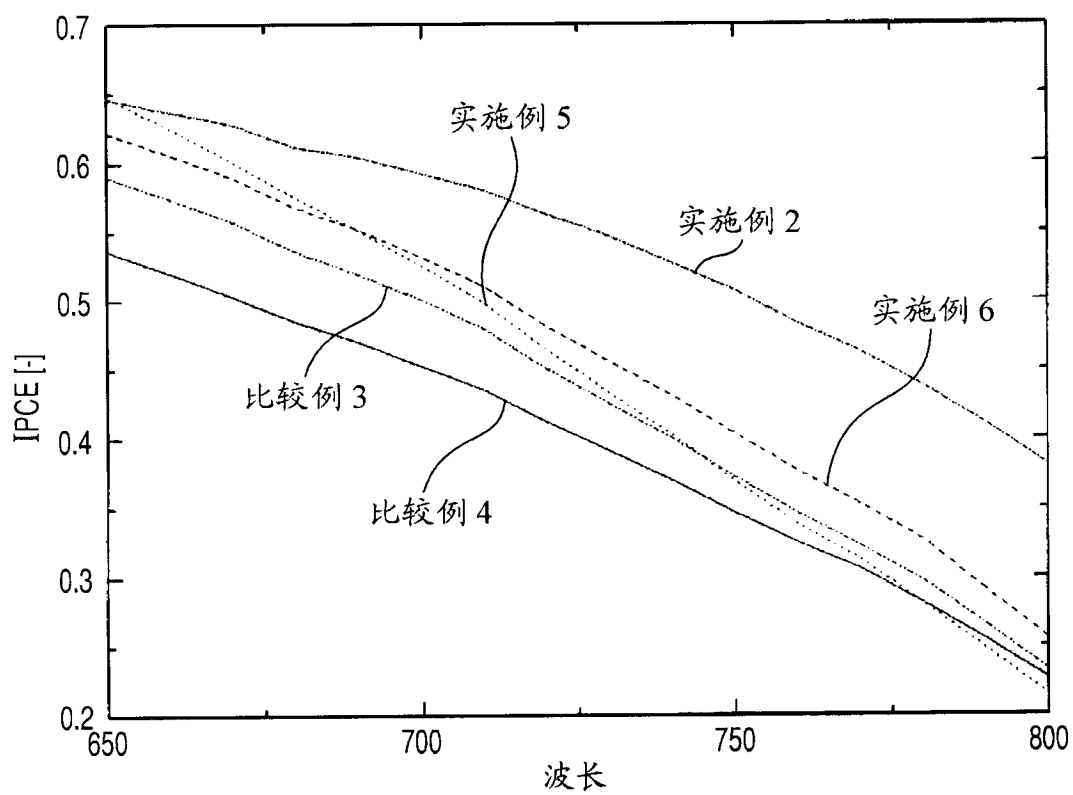


图 9B

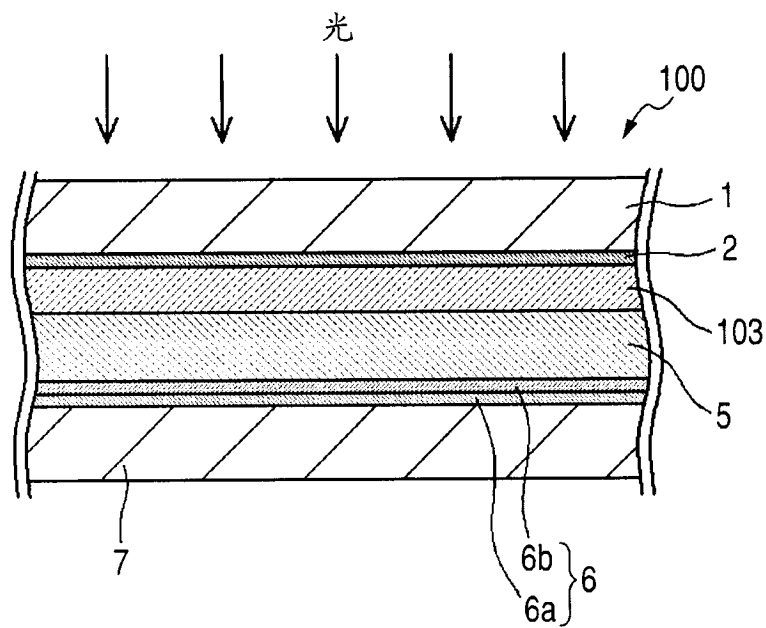


图 10

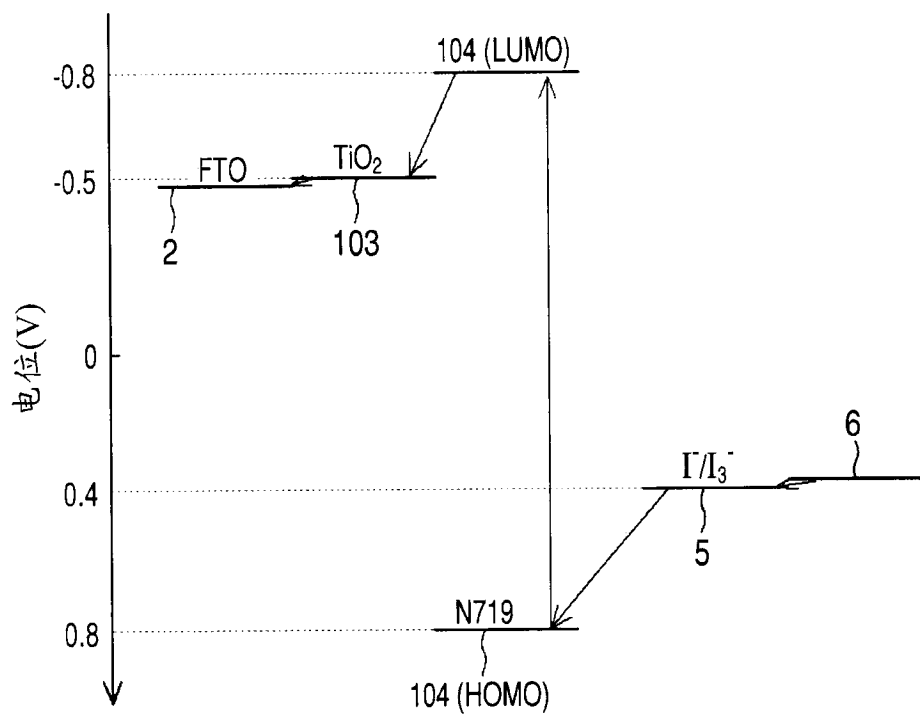


图 11

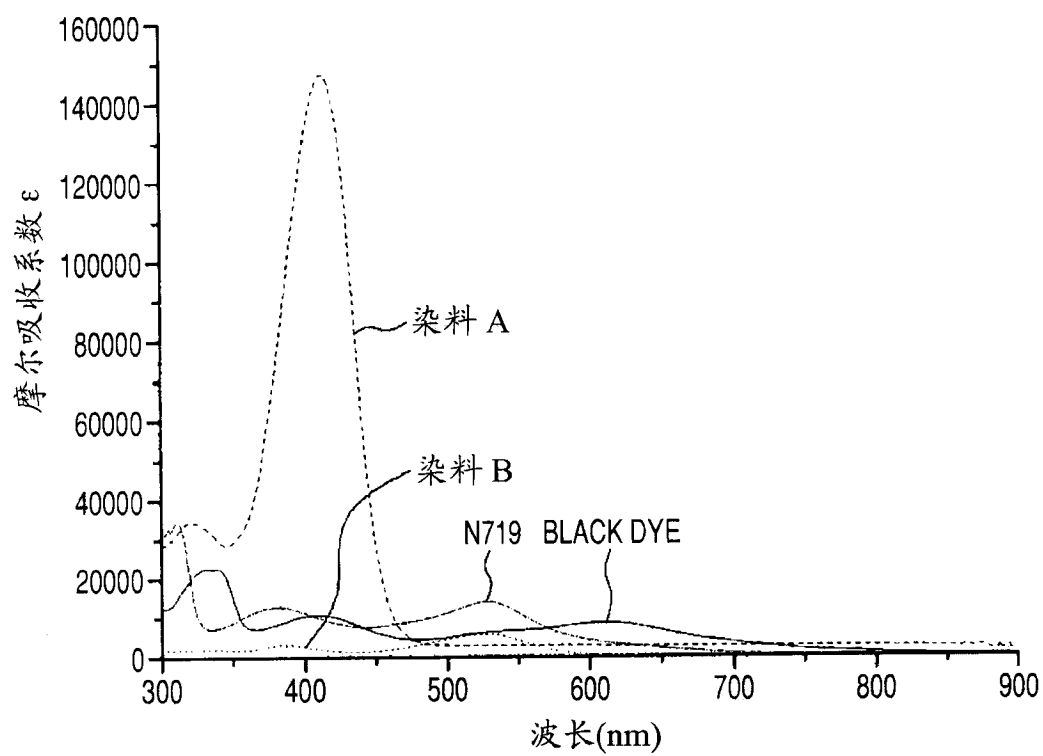


图 12A

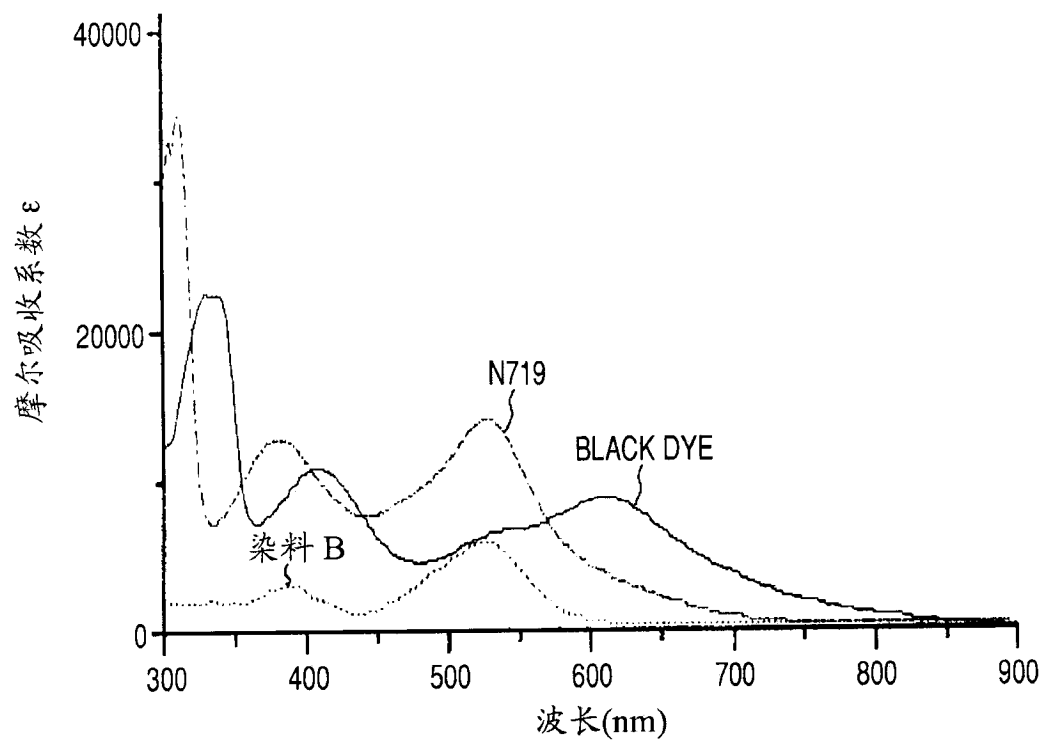


图 12B