



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102473990 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201180003286. 3

(22) 申请日 2011. 06. 10

(30) 优先权数据

2010-139179 2010. 06. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/063863 2011. 06. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02011/158922 JA 2011. 12. 22

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 津田辽平 折桥正树

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51) Int. Cl.

H01M 14/00 (2006. 01)

H01L 31/04 (2006. 01)

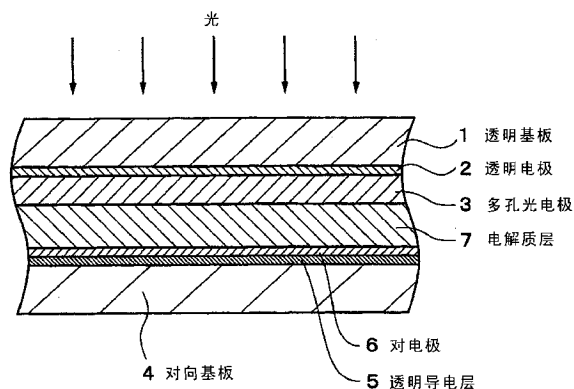
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 15 页
按照条约第19条修改的权利要求书 2 页

(54) 发明名称

光电转换元件及其制造方法以及电子设备

(57) 摘要

本发明提供了一种用于染料增感型太阳能电池等的光电转换元件,其中电解质层中添加剂的选择性增大并且与使用 4-叔丁基吡啶作为添加剂时相比可以得到更优异的性能。该光电转换元件具有如下的结构:其中电解质层(7)被填充到形成在透明基板(1)上的多孔光电极(3)和对电极(6)之间,其中满足 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 条件的添加剂被添加到电解质层(7)中,和/或使满足 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 条件的添加剂吸附在所述多孔光电极(3)或所述对电极(6)中至少一个的面对所述电解质层(7)的表面上。吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂可以被用作所述添加剂。当所述电解质层(7)由电解质溶液形成时,所用溶剂的分子量为 47.36 或更大。在染料增感型光电转换元件中,光敏染料被结合到所述多孔光电极(3)的表面上。



1. 一种具有如下结构的光电转换元件,其中电解质层填充到多孔光电极和对电极之间,

其中, pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到所述电解质层中,和 / 或

其中, pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被吸附在所述多孔光电极或所述对电极中至少一个的面对所述电解质层的表面上。

2. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述添加剂是吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂。

3. 如权利要求 2 所述的光电转换元件,其中,所述添加剂包括至少一种选自由下列化合物组成的组中的添加剂:2-氨基吡啶、4-甲氧基吡啶、4-乙基吡啶、N-甲基咪唑、2,4-卢剔啶、2,5-卢剔啶、2,6-卢剔啶、3,4-卢剔啶和 3,5-卢剔啶。

4. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述电解质层包含电解质溶液,并且其中所述电解质溶液中溶剂的分子量为 47.36 或更大。

5. 如权利要求 4 所述的光电转换元件,其中,所述溶剂是 3-甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、或乙腈和戊腈的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其为染料增感型光电转换元件,其中光敏染料结合到所述多孔光电极上。

7. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述多孔光电极包含由半导体制成的微粒。

8. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述电解质层包含电解质溶液,并且其中所述电解质溶液中的溶剂包含具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂。

9. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述多孔光电极包含微粒,所述微粒具有金属核和围绕所述核的金属氧化物壳。

10. 一种光电转换元件的制造方法,其包括:将 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂添加到填充在多孔光电极和对电极之间的电解质层中的步骤,和 / 或,使 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂吸附到所述多孔光电极或所述对电极中至少一个的面对所述电解质层的表面上的步骤。

11. 如权利要求 10 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述添加剂是吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂。

12. 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述添加剂包括至少一种选自由下列化合物组成的组中的添加剂:2-氨基吡啶、4-甲氧基吡啶、4-乙基吡啶、N-甲基咪唑、2,4-卢剔啶、2,5-卢剔啶、2,6-卢剔啶、3,4-卢剔啶和 3,5-卢剔啶。

13. 如权利要求 10 所述的光电转换元件的制造方法,其中,当由电解质溶液制成的所述电解质层被填充到所述多孔光电极和所述对电极之间而形成结构时,使所述电解质溶液包含分子量为 47.36 或更大的溶剂。

14. 如权利要求 13 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述溶剂是 3-甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、或乙腈和戊腈的混合物。

15. 如权利要求 10 所述的光电转换元件的制造方法,其进一步包括将光敏染料结合到所述多孔光电极上的步骤。

16. 如权利要求 10 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述多孔光电极包含由半导体制成的微粒。

17. 如权利要求 10 所述的光电转换元件的制造方法,其中,当由电解质溶液制成的所述电解质层被填充到所述多孔光电极和所述对电极之间而形成结构时,使所述电解质溶液包含具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂。

18. 如权利要求 10 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述多孔光电极包含微粒,所述微粒具有金属核和围绕所述核的金属氧化物壳。

19. 一种电子设备,其包括至少一个光电转换元件,

所述光电转换元件具有这样的结构:其中电解质层被填充到多孔光电极和对电极之间,

其中 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到所述电解质层中,和 / 或,其中 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的所述添加剂被吸附到所述多孔光电极或所述对电极中至少一个的面对所述电解质层的表面上。

光电转换元件及其制造方法以及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及光电转换元件及其制造方法以及电子设备,并且本发明涉及例如适合用作染料增感型太阳能电池的光电转换元件及其制造方法以及使用所述光电转换元件的电子设备。

背景技术

[0002] 太阳能电池(即适合将太阳光转换成电能的光电转换元件)利用太阳光作为能源,因此它对全球环境产生极小的影响,并且预期将得到甚至更广泛的使用。

[0003] 作为太阳能电池,主要使用基于单晶硅和多晶硅的晶体硅型太阳能电池以及非晶(无定形)硅型太阳能电池。

[0004] 另一方面,由 Gratzel 等人于 1991 年提出的染料增感型太阳能电池能提供较高的光电转换效率并且可以低成本制造,因为这种太阳能电池不需要传统的硅型太阳能电池所用的任何大型制造装置,因此引起了关注(例如参见非专利文献 1)。

[0005] 通常,所述染料增感型太阳能电池具有彼此相对设置的多孔光电极和对电极。多孔光电极由氧化钛等形成并且其上结合有光敏染料。对电极由例如铂制成。由电解质溶液制成的电解质层填充在多孔光电极和对电极之间。溶解在溶剂中的包含氧化-还原物质(诸如碘和碘离子)的电解质通常被用作电解质溶液。通常向该电解质溶液加入添加剂以防止从多孔光电极到对电极的反向电子转移。4-叔丁基吡啶(TBP)是最有名的添加剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献 1 :Nature, 353, p. 737-740, 1991

[0009] 非专利文献 2 :Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178

[0010] 非专利文献 3 :J. Chem. Phys. 124, 184902 (2006)

发明内容

[0011] 但是,添加到染料增感型太阳能电池的电解质溶液中的添加剂的种类有限,使得其选择的范围非常小并且导致电解质溶液的设计自由度很低。

[0012] 考虑到上述情况,要通过本发明解决的问题是提供一种用作例如染料增感型太阳能电池的光电转换元件,其添加剂的选择范围较宽并且能提供较之使用 4-叔丁基吡啶作为添加剂时更好的特性。

[0013] 要通过本发明解决的另一个问题是提供一种光电转换元件的制造方法,该方法可以制造如上所述的优异的光电转换元件。

[0014] 同样,要通过本发明解决的另一个问题是通过使用上述优异的光电转换元件来提供高性能的电子设备。

[0015] 本发明人等人坚持不懈地做了实验和理论研究以解决上述问题。结果,发现存在许多与 4-叔丁基吡啶(一种经常被添加到电解质层的添加剂)相比能提供更好的特性的

添加剂。更具体地,我们在得到以下结论之后设计出本发明: pK_a 为 6.04 或更大且为 7.03 或更小的添加剂(即: pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内)的添加剂与 4-叔丁基吡啶相比能提供更好的特性。

[0016] 即,为了解决上述问题,本发明涉及具有如下结构的光电转换元件:其中电解质层填充到多孔光电极和对电极之间。 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到电解质层中,和/或 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被吸附到多孔光电极或对电极中至少一个的面对电解质层的表面上。

[0017] 此外,本发明涉及光电转换元件的制造方法,其包括将 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂添加到填充在多孔光电极和对电极之间的电解质层中的步骤,和/或使 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂吸附到多孔光电极或对电极中至少一个的面对电解质层的表面上的步骤。

[0018] 此外,本发明涉及包括具有如下结构的光电转换元件的电子设备:其中电解质层填充到多孔光电极和对电极之间。 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到电解质层中,和/或 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被吸附到多孔光电极或对电极中至少一个的面对电解质层的表面上。

[0019] 在本发明中,基本上任何一种添加剂都可以添加到电解质层中或吸附到多孔光电极或对电极中至少一个的面对电解质层的表面上,只要该添加剂的 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内。在本文中, K_a 是共轭酸在水中的解离平衡常数。所述添加剂通常为吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂。吡啶基添加剂的具体实例为 2-氨基吡啶(2-NH₂-Py)、4-甲氧基吡啶(4-MeO-Py)和 4-乙基吡啶(4-Et-Py)。但是,吡啶基添加剂并不限于此。另一方面,具有杂环的添加剂的具体实例为 N-甲基咪唑(MIm)、2,4-卢剔啶(2,4-lutidine,简称为 24-Lu)、2,5-卢剔啶(25-Lu)、2,6-卢剔啶(26-Lu)、3,4-卢剔啶(34-Lu)和 3,5-卢剔啶(35-Lu)。但是,具有杂环的添加剂并不限于此。添加剂包括至少一个选自由如下化合物组成的组的添加剂:如 2-氨基吡啶、4-甲氧基吡啶、4-乙基吡啶、N-甲基咪唑、2,4-卢剔啶、2,5-卢剔啶、2,6-卢剔啶、3,4-卢剔啶和 3,5-卢剔啶。应当注意,预期分子中具有吡啶或杂化化合物的结构并且 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的化合物也产生与 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的上述添加剂等同的效果。

[0020] 为了使添加剂吸附到至少多孔光电极或对电极的表面(填充了电解质层之后多孔光电极或对电极与电解质层之间的界面)上,仅需要在填充电解质层之前,通过使用例如添加剂本身、含添加剂的有机溶剂或含添加剂的电解质溶液等使添加剂与多孔光电极或对电极的表面相接触。更具体地,仅需要例如将多孔光电极或对电极浸入含添加剂的有机溶剂中或将含添加剂的有机溶剂喷在多孔光电极或对电极的表面上。

[0021] 电解质层通常包含电解质溶液。但是,电解质层可以包含通过添加纳米结构(例如硅微粒、粘土或碳纳米管)而半固化的电解质溶液。或者,电解质层可以包含具有适当的氧化还原电位并且能传输空穴的固态物质。

[0022] 当电解质层包含电解质溶液时,电解质溶液中的溶剂的分子量优选为 47.36 或更大。这样的溶剂为腈类溶剂,诸如 3-甲氧基丙腈(MPN)、甲氧基乙腈(MAN)、乙腈(AN)和戊腈(VN);碳酸酯类溶剂,诸如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯;砜类溶剂,诸如环丁砜;以及内酯类溶剂,诸如 γ -丁内酯。其中的每一种可以单独使用,或者两种或更多种可以组合作为混

合物使用。但是,电解质溶液的溶剂并不限于此。

[0023] 光电转换元件通常是染料增感型光电转换元件,其中,光敏染料结合(或吸附)到多孔光电极。在这种情况下,光电转换元件的制造方法通常包括将光敏染料结合到多孔光电极上的步骤。多孔光电极通常包含由半导体制成的微粒。所述半导体优选包括氧化钛(TiO_2),并且尤其是锐钛矿型 TiO_2 。

[0024] 作为多孔光电极,可以使用包括具有所谓核壳结构的微粒的电极。在这种情况下,不必将光敏染料结合到多孔光电极上。作为多孔光电极,优选使用包含如下微粒的电极,其中,每一个所述微粒都有金属核和围绕所述核的金属氧化物壳。使用上述的多孔光电极确保了,当电解质层填充到多孔光电极和对电极之间时,电解质层中的电解质不会与金属/金属氧化物微粒的金属核接触,从而可以防止由电解质引起的多孔光电极的溶解。作为由金属/金属氧化物微粒的金属核,可以使用例如具有高的表面等离子共振效应的金(Au)、银(Ag)和铜(Cu),即至今难以使用的金属,因此,能在光电转换中获得足够的表面等离子共振效应。此外,碘基电解质可以被用作电解质层中的电解质。还可以使用铂(Pt)和钯(Pd)作为构成各金属/金属氧化物微粒的核的金属。作为构成各金属/金属氧化物微粒的壳的金属氧化物,使用在所用电解质中不溶的金属氧化物,根据需要进行选择。可以使用至少一种选自如下物质组成的组的金属氧化物:氧化钛(TiO_2)、氧化锡(SnO_2)、氧化铌(Nb_2O_5)和氧化锌(ZnO)。但金属氧化物并不局限于此。例如,还可以使用诸如氧化钨(WO_3)和钛酸锶(SrTiO_3)的金属氧化物。对微粒的粒径可以进行适当选择,但其优选为1-500nm。此外,还可以对微粒的核的粒径进行适当选择,但其优选为1-200nm。

[0025] 光电转换元件最常构成太阳能电池。然而,光电转换元件可以不用作太阳能电池,例如可以用作光传感器。

[0026] 所述电子设备基本上可以是任何一种电子设备,包括便携式和固定式。电子设备的具体实例为移动电话、移动设备、自动机械、个人计算机、车载仪器和各种家用电器。在此情况下,光电转换元件是例如用作上述电子设备的功率源的太阳能电池。

[0027] 顺便说一下,作为染料增感型太阳能电池中的电解质溶液的溶剂,一直使用挥发性有机溶剂,例如乙腈。然而,如果由于染料增感型太阳能电池破裂造成电解质溶液暴露于空气,那么会使电解质溶液发生流逸(transpiration),从而导致太阳能电池失效。为了解决这个问题,近年来,已发现不挥发性熔融盐(所谓的离子液体)可以替代挥发性有机溶剂来作为电解质溶液的溶剂(参见,例如,非专利文献2和3)。结果,电解质溶液的挥发问题得到改善。然而,离子液体较之过去使用的有机溶剂具有明显较高的粘度系数。结果,其中使用这种离子液体的染料增感型太阳能电池在光电转换特性方面逊于传统的染料增感型太阳能电池。因而,人们寻找这样的染料增感型太阳能电池,其中,电解质溶液的挥发可以被保持为最小值,同时可以提供优异的光电转换特性。因为这个原因,本发明人等人坚持不懈地研究以解决这个问题。在这些研究过程中,本发明人等人在试图用挥发性有机溶剂稀释离子液体的同时,研究了使用离子液体作为电解质溶液的溶剂所导致的光电转换特性恶化问题的补救法。这些尝试是在不会实现改善效果的预测下进行的。结果证明了所预料的。即:如果用挥发性有机溶剂稀释离子液体得到的溶剂被用作电解质溶液,电解质溶液的粘度系数降低,因而能提供改善的光电转换特性。但是,电解质溶液的挥发问题仍未解决。然而,为了进行上述验证,我们进一步尝试用多种有机溶剂来稀释离子液体。结果,我们发

现离子液体和有机溶剂的特定组合能有效地抑制电解质溶液的挥发而不会使光电转换特性恶化。这是令人惊讶且出乎意料的结果。然后,我们基于这些意外得到的知识继续着我们的实验和理论研究,得到的结论是:在电解质溶液的溶剂中包含具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂将很有效。

[0028] 本文中,上述术语“离子液体”不仅包括在 100℃ 下为液体形式的那些盐,还包括添加溶剂时形成一个或更多个相并变成液体形式的其他盐。离子液体基本上可以是具有电子对接受官能团的任意离子液体。有机溶剂基本上可以是具有电子对供应官能团的任意有机溶剂。通常,离子液体包含具有电子对接受官能团的阳离子。离子液体优选包含如下有机阳离子和如下阴离子,所述有机阳离子包括具有季氮原子的芳族胺阳离子并且具有在所述芳环中的氢原子,所述阴离子具有 $76 \text{ \AA}^3$ 或更大的范德华体积(所述阴离子不仅包括有机阴离子还包括无机阴离子,诸如 AlCl_4^- 和 FeCl_4^-)。但是,离子液体并不限于此。可以适当选择溶剂中离子液体的含量。但是,基于包含离子液体和有机溶剂的溶剂,离子液体的含量可为 15 重量%或更多到小于 100 重量%。有机溶剂的电子对供应官能团优选是醚基或氨基,但并不限于此。

[0029] 如果电解质溶液的溶剂包含上述具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂,可以获得如下的有利效果。即,在电解质溶液的溶剂中,离子液体的电子对接受官能团和有机溶剂的电子对供应官能团之间形成氢键。离子液体分子和有机溶剂分子通过该氢键结合在一起,所以,与单独使用有机溶剂的情况相比,能够更好地抑制有机溶剂的挥发,从而更好地抑制电解质溶液的挥发。此外,因为电解质溶液的溶剂除了离子液体之外还包含有机溶剂,所以,与单独使用离子液体作为溶剂的情况相比,可以降低电解质溶液的粘度系数,从而可以防止光电转换特性恶化。

[0030] 在本发明中, pK_a 落入 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到电解质层中,和/或 pK_a 落入 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被吸附到多孔光电极或对电极至少一个的表面上。这提供这样一种光电转换元件,其对电解质层中所用的添加剂的选择范围较宽并且能提供较之使用 4-叔丁基吡啶作为添加剂时更好的特性。随后,通过使用所述优异的光电转换元件可以实现例如高性能的电子设备。

附图说明

[0031] 图 1 是根据本发明第一实施方式的染料增感型光电转换元件的截面图。

[0032] 图 2 是根据本发明第一实施方式的染料增感型光电转换元件的操作原理的示意图。

[0033] 图 3 是 Z907 的结构式的示意图。

[0034] 图 4 是染料增感型光电转换元件(其中 Z907 单独结合到多孔光电极上)的 IPCE 谱的测量结果的示意图。

[0035] 图 5 是染料 A 的结构式的示意图。

[0036] 图 6 是染料增感型光电转换元件(其中染料 A 单独结合到多孔光电极上)的 IPCE 谱的测量结果的示意图。

[0037] 图 7 是各种添加剂的 pK_a 与其中这些添加剂被添加到电解质溶液中的染料增感型光电转换元件的光电转换效率之间的关系关系的示意图。

[0038] 图 8 是添加到电解质溶液中的各种添加剂的 pK_a 和其中这些添加剂被添加到电解质溶液中的染料增感型光电转换元件的内部电阻之间的关系的示意图。

[0039] 图 9 表示添加剂效果对电解质溶液中的溶剂种类的依赖性的示意图。

[0040] 图 10 是各种溶剂的 TG-DTA 测量结果的示意图。

[0041] 图 11 是各种溶剂的 TG-DTA 测量结果的示意图。

[0042] 图 12 是各种溶剂的 TG-DTA 测量结果的示意图。

[0043] 图 13 是各种溶剂的 TG-DTA 测量结果的示意图。

[0044] 图 14 是示出了 EMImTCB 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂中 EMImTCB 的含量和蒸发速率下降率之间关系的测量结果的示意图。

[0045] 图 15 是示出了各种离子液体中的阴离子的范德华体积与蒸发速率下降率之间关系的测量结果的示意图。

[0046] 图 16 是示出了在具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂之间如何形成一个氢键的示意图。

[0047] 图 17 是示出了在具有电子对接受官能团的离子液体和具有多个电子对供应官能团的有机溶剂之间如何形成多个氢键的示意图。

[0048] 图 18 是根据本发明的第三实施方式的染料增感型光电转换元件的截面图。

[0049] 图 19 是根据本发明的第三实施方式的染料增感型光电转换元件中多孔光电极的金属 / 金属氧化物微粒结构的截面图。

[0050] 图 20 是根据本发明第四实施方式的光电转换元件的截面图。

[0051] 图 21 是 Z991 的结构式的示意图。

[0052] 本发明的实施方式

[0053] 下面将描述用于实施本发明的方式（此后被称为“实施方式”）。应该注意，以如下次序进行描述。

[0054] 1. 第一实施方式（染料增感型光电转换元件及其制造方法）

[0055] 2. 第二实施方式（染料增感型光电转换元件及其制造方法）

[0056] 3. 第三实施方式（染料增感型光电转换元件及其制造方法）

[0057] 4. 第四实施方式（光电转换元件及其制造方法）

[0058] 5. 第五实施方式（染料增感型光电转换元件及其制造方法）

[0059] <1. 第一实施方式>

[0060] [染料增感型光电转换元件]

[0061] 图 1 是根据第一实施方式的染料增感型光电转换元件的主要部分的截面图。

[0062] 如图 1 所示，在该染料增感型光电转换元件中，透明电极 2 被设置在透明基板 1 的一个主表面上。多孔光电极 3 被设置在透明导电电极 2 上。一种或多种光敏染料（未示出）被结合到多孔光电极 3 上。另一方面，导电层 5 被设置在对向基板 4 的一个主表面上。对电极 6 被设置在导电层 5 上。然后，由电解质溶液制成的电解质层 7 被填充到设置在透明基板 1 上的多孔光电极 3 和设置在对向基板 4 上的对电极 6 之间。透明基板 1 和对向基板 4 的外周用密封剂（未示出）密封。

[0063] 作为多孔光电极 3，通常使用通过烧结半导体微粒形成的多孔半导体层。光敏染料吸附在半导体微粒的表面上。可用作半导体微粒的材料半导体为以硅为代表的单质半导

体、化合物半导体和具有钙钛矿结构的半导体。这些半导体优选是 n 型半导体,其中,导带电子在光激发下起到载流子的作用,从而产生阳极电流。更具体地,使用例如由下列制成的半导体: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)。这些半导体中,优选使用 TiO_2 ,尤其是锐钛矿型 TiO_2 。然而,应当注意,可以使用的半导体的种类并不局限于以上,如果合适,两种或更多种不同的半导体可以混合或复合使用。此外,半导体微粒的形式可以是任何形式,包括粒状形式、管状形式或棒状形式。

[0064] 半导体颗粒的粒径无需特别限制。然而,初级颗粒的粒径优选为 1 至 200nm,具体地其粒径优选为 5 至 100nm。此外,半导体微粒可以与尺寸比其大的颗粒混合,从而使入射光被散射,从而改善量子收率。在这种情况下,与之混合的附加颗粒的平均粒径优选为 20 至 500nm。然而,其平均粒径并不限于此。

[0065] 为了尽可能地结合更多的光敏染料,多孔光电极 3 优选具有大的净表面积,所述净表面积包括在由半导体微粒制成的多孔半导体层内面向孔洞的微粒表面的面积。因此,在透明电极 2 上形成的多孔光电极 3 的净表面积优选是多孔光电极 3 的外表面积(投影面积)的至少 10 倍,更优选至少 100 倍。尽管该比值并没有具体的限制,但通常该比值至多为约 1000。

[0066] 通常,多孔光电极 3 越厚并且在单位投影面积中所含的半导体微粒越多,多孔光电极 3 的净表面积越大,并且单位投影面积可以保持的光敏染料的量也越大,从而使光吸收率越高。另一方面,多孔光电极 3 越厚,在电子在到达透明电极 2 之前从光敏染料转移到多孔光电极 3 要扩散的距离越大,从而由于在多孔光电极 3 中电荷重组而引起的电子损失也越大。因此,对于多孔光电极 3 的厚度,存在优选范围。厚度范围通常为 0.1 至 100 μm ,更优选为 1 至 50 μm ,特别优选为 3 至 30 μm 。

[0067] 用作形成电解质层 7 的电解质溶液是那些含有还原氧化对的溶液。氧化还原对没有具体的限制,只要该物质具有适当的氧化还原电位。更具体地,所用的氧化还原对为碘(I_2)和金属碘盐或有机碘盐的组合;以及溴(Br_2)和金属溴盐或有机溴盐的组合。构成金属盐的阳离子的实例为锂(Li^+)、钠(Na^+)、钾(K^+)、铯(Cs^+)、镁(Mg^{2+})和钙(Ca^{2+})。另一方面,构成有机盐的阳离子的优选实例为季铵离子,诸如四烷基铵离子、吡啶鎓颗粒和咪唑鎓颗粒。其中的每一种都可以单独使用,或者可以两种或更多种混合使用。

[0068] 除了上述之外,由过渡金属(例如钴、铁、铜、镍和铂)制成的有机金属络合物的氧化剂和还原剂的组合,硫化物(例如多硫化钠)的组合,烷基硫醇和烷基二硫化物、紫精染料的组合以及氢醌和醌的组合可以用作用于形成电解质层 7 的电解质溶液。

[0069] 在上面所列举的那些中,由碘(I_2)和诸如碘化锂(LiI)、碘化钠(NaI)或咪唑鎓碘化物的季铵化合物的组合制成的电解质是优选的。电解质盐相对于溶剂的浓度优选为 0.05–10M,更优选 0.2–3M。碘(I_2)或溴(Br_2)的浓度优选为 0.0005–1M,更优选 0.001–0.5M。

[0070] 在本例中, pK_a 落入 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到形成电解质层 7 的电解质溶液中。所述添加剂例如吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂。吡啶基添加剂的具体实例为 2-NH₂-Py、4-MeO-Py 和 4-Et-Py。具有杂环的添加剂的具体实例为 MIm、24-Lu、25-Lu、26-Lu、34-Lu 和 35-Lu。

[0071] 另一方面,作为用于形成电解质层 7 的电解质溶液的溶剂,使用分子量为 47.36 或更大的溶剂。这样的溶剂的实例为 3-甲氧基丙腈(MPN)、甲氧基乙腈(MAN)、以及乙腈(AN)

和戊腈 (VN) 的混合物。

[0072] 透明基板 1 并未特别限定,只要该材料及其形状允许光线容易穿过即可,可以使用各种材料作为基板。然而,特别优选使用对可见光具有高透射率的材料作为基板。此外,优选能强烈抑制湿气或气体从外部进入染料增感型光电转换元件且具有高耐溶剂性和耐候性的材料。更具体地,用作透明基板 1 的材料的具体实例为透明的无机材料,诸如石英和玻璃;和透明的塑料,诸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、聚偏氟乙烯、醋酸纤维素、溴苯氧基树脂、芳纶、聚酰亚胺、聚苯乙烯、多芳基化合物 (polyarylates)、聚砜和聚烯烃。透明基板 1 的厚度并未特别限定,可以根据透光率和在光电转换元件内外部之间的阻隔能力来对其进行适当选择。

[0073] 表面电阻越低,设置在透明基板 1 上的透明电极 2 越好。更具体地,表面电阻优选为 $500\ \Omega/\square$ 或更小,更优选 $100\ \Omega/\square$ 或更小。可以已知材料作为用于形成透明电极 2 的材料并且可根据需要适当选择。更具体地,用于形成透明电极 2 的材料的具体实例为铟锡复合氧化物 (ITO)、氟掺杂的锡氧化物 (IV) SnO_2 (FTO)、锡氧化物 (IV) SnO_2 和锌氧化物 (II) ZnO 以及铟锌复合氧化物 (IZO)。在此应当注意到,用于形成透明电极 2 的材料并不限于上述材料,两种或更多种材料可以组合使用。

[0074] 要结合到多孔光电极 3 上的光敏染料并不特别限定,只要其具有敏化作用即可,有机金属络合物、有机染料、金属/半导体纳米颗粒等都可以被用作光敏染料。然而,光敏染料优选具有用于吸附在多孔光电极 3 的表面上的酸官能团。通常,光敏染料优选具有例如羧基或磷酸基。更优选的是具有羧基的光敏染料。光敏染料的具体实例为咕吨类染料,如罗丹明 B、玫瑰红、曙红和赤藓红;菁类染料,如份菁、醌菁和隐菁;碱性染料,如酚藏花红、卡普里蓝、硫菌素 (thiocine) 和亚甲基蓝;卟啉类化合物,如叶绿素、卟啉锌和卟啉镁。不同于上述的其他光敏染料的实例为偶氮染料、酞菁化合物、香豆素类化合物、吡啶配合物、蒽醌类染料和多环醌类染料、三苯甲烷类染料、二氢吡啶类染料、茈萸染料、 π -共轭的聚合物(例如聚噻吩和它们的单体与诸如 CdS 和 CdSe 的量子点的 2-20 量体)。在这些中,具有一种选自 Ru、Os、Ir、Pt、Co、Fe 和 Cu 的金属络合物并且其配体具有吡啶环或咪唑环的染料由于其量子收率高而是优选的。具有顺式-双(异硫氰酸根合)-N,N'-双(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸)钌(II)或三(异硫氰酸根合)-钌(II)-(2,2':6',2''-三联吡啶基-4,4',4''-三羧酸)的染料分子由于它们的宽吸收波长范围而是特别优选的。然而,应当注意到,光敏染料并不局限于此。尽管通常使用上述染料中的一种作为光敏染料,但是两种或更多种光敏染料也可以混合使用。在两种或更多种光敏染料混合使用时,光敏染料适宜包含两种染料,即,具有引起 MLCT(金属到配体电荷转移)性质的无机络合染料和保持在多孔光电极 3 上并且具有分子内 CT(电荷转移)性质的有机分子染料。在这种情况下,无机络合染料和有机分子染料分别以不同的构型吸附在多孔光电极 3 上。无机络合染料优选具有羧基或膦酰基作为用于结合到多孔光电极 3 上的官能团。另一方面,有机分子染料优选具有在同一碳原子上的羧基或膦酰基和氰基、氨基、硫醇基或硫酮基(thione group)作为用于结合到多孔光电极 3 的官能团。无机络合染料例如为多吡啶络合物,而有机分子染料例如具有电子供应基团和电子接受基团,为具有分子内 CT 性质的芳族多环共轭分子。

[0075] 尽管用于将光敏染料吸附到多孔光电极 3 上的方法并未特别限定,光敏染料可以溶解在溶剂诸如醇类、腈类、硝基甲烷、卤代烃类、醚类、二甲基亚砜、酰胺类、N-甲基吡咯烷

酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲基噁唑啉酮、酯类、碳酸酯类、酮类、烃类和水；然后可以将多孔光电极3浸没在该溶液中，或者可以将含有光敏染料的溶液涂覆在多孔光电极3上。此外，可以将脱氧胆酸添加到染料溶液，以减少光敏染料分子间的缔合。如果需要，可以组合使用UV吸收剂。

[0076] 使光敏染料吸附到多孔光电极3上之后，可以用胺对光电极3的表面进行处理，以去除过量吸附的光敏染料。其中胺的实例为4-叔丁基吡啶和聚乙烯基吡啶。当其为液体形式时可以原样使用。或者，可以在溶解在有机溶剂中之后使用。

[0077] 作为对电极6用的材料，可以使用任何期望的材料，只要其为导电物质。然而，如果面对电解质层7的一侧由绝缘材料制成也可以使用在绝缘材料上形成的导电层。优选使用电化学稳定的材料作为对电极6的材料。更具体地，优选使用铂、金、碳和导电聚合物等。

[0078] 另一方面，为了改善对电极6中的氧化还原反应的催化作用，优选在与电解质层7接触的对电极6的表面上形成微细结构，以这种方式提供更大的净表面积。例如，如果对电极6由铂制成，优选具有铂黑表面；如果如果对电极6由碳制成，优选具有多孔碳的表面。铂黑可以通过阳极氧化或氯铂酸处理铂的方法形成。另一方面，多孔碳可以通过例如烧结碳微粒或燃烧有机聚合物来形成。

[0079] 对电极6在导电层5上形成，而导电层5在对向基板4的一个主表面上形成。然而，对电极6形成的位置并不限于此。作为对向基板4用的材料，可以使用不透明的玻璃、塑料、陶瓷和金属。此外，也可以使用诸如透明玻璃和塑料的透明材料。如透明电极2所用的相同材料也可以用于导电层5。

[0080] 能提供耐光性、绝缘性和防湿性的材料优选被用作密封剂。密封剂的具体实例为环氧树脂、紫外线硬化树脂、丙烯酸树脂、聚异戊二烯树脂、EVA(乙烯乙酸乙烯酯)、离聚物树脂、陶瓷和各种热熔融的膜。

[0081] 为了填充电解质溶液，需要一个注入口。注入口的位置并未特别限制，只要该口设置在多孔光电极3上或设置在与多孔光电极3相对的对电极6的表面上。此外，电解质溶液填充的方式没有特别限制。然而，优选在真空下将电解质溶液填充到外周被密封而其注入口处于打开状态的光电转换元件中。在这种情况下，通过将几滴溶液填充到注入口，电解质溶液很容易通过毛细管作用填充。此外，根据需要电解质溶液也可以在真空或加热下滴加。电解质溶液完全填充之后，除去留在注入口的溶液并密封该注入口。密封的方法也未特别限制。然而，如果需要，可以通过将玻璃板或塑料基板与密封剂粘附来进行密封。此外，除了上述方法之外，可以使用如下方法进行密封：将电解质溶液滴在基板上，然后在真空下粘附基板，如在制造液晶面板中的所用的ODF(ODF，一次滴加填充)过程一样。根据需要，密封之后可以施加热或压力以确保电解质溶液完全浸透多孔光电极3。

[0082] [染料增感型光电转换元件的制造方法]

[0083] 以下将描述用于制造所述染料增感型光电转换元件的制造方法。

[0084] 首先，将透明的导电层通过例如溅射形成在透明基板1的一个主要表面上，从而形成透明电极2。

[0085] 然后，将多孔光电极3形成在透明电极2上。尽管用于形成多孔光电极3的方法并不具体限定，但是，考虑到物理性质、方便性、制造成本和其他因素，优选使用湿法成膜方法。湿法成膜方法是这样的方法，其中，将半导体颗粒的粉末或溶胶均匀地分散在溶剂诸如

水中,从而制成膏状分散体溶液,然后将该分散体溶液涂布或印刷到透明基板 1 的透明电极 2 上。涂布方法或印刷方法并不具体限定,可以使用已知方法。更具体地,作为涂布方法,可以使用浸涂法、喷涂法、线棒法、旋涂法、辊涂法、刮涂法、凹板涂覆法等。另一方面,作为印刷法,可以使用凸版印刷法、平版印刷法、凹版印刷法 (gravure printing)、凹版印刷法 (intaglio printing)、橡胶板印刷法、丝网印刷法等。

[0086] 如果锐钛矿型 TiO_2 被用作半导体颗粒材料,所用的锐钛矿型 TiO_2 可以是粉末形式、溶胶形式或浆料形式的商品。或者,可以使用通过已知方法形成的具有给定粒径的锐钛矿型 TiO_2 ,例如通过水解氧化钛醇盐的方法。如果使用市售粉末产品时,优选消除颗粒的二次团聚;在制备膏状分散体溶液时,优选使用研钵或球磨机来碾碎颗粒。同时,为了防止已消除团聚的颗粒二次团聚,可以添加乙酰丙酮、硝酸、表面活性剂、螯合剂或其他至膏状分散体溶液。此外,为了增加分散体溶液的粘度,可以向膏状分散体溶液中添加多种增稠剂,例如聚合物(包括聚环氧乙烷和聚乙烯醇)或纤维素基增稠剂。

[0087] 在将半导体微粒涂布或印刷到透明电极 2 之后,优选对多孔光电极 3 进行烧结,从而实现半导体颗粒之间电连接、改善多孔光电极 3 的机械强度,并且改善多孔光电极 3 对透明电极 2 的粘附性。对烧结温度的范围并无特别限定。然而,烧结温度越高,透明电极 2 的电阻越大,还可能导致透明电极 2 熔融。因此,温度范围通常优选为 40 至 700°C ,更优选为 40 至 650°C 。另一方面,对烧结时间也无特别限定,烧结时间通常为约 10 分钟至约 10 小时。

[0088] 烧结之后,可以将多孔光电极 3 浸渍到四氯化钛的水性溶液或直径为 10nm 或更小的超细氧化钛颗粒的溶胶中,以增加半导体微粒的表面积或改善半导体微粒间的缩颈(necking)。如果塑料基板被用作适用于支撑透明电极 2 的透明基板 1,可以通过使用含有粘结剂的膏状分散体溶液将多孔光电极 3 形成在透明电极 2 上,并且通过使用热压将多孔光电极 3 层压到透明电极 2 上。

[0089] 随后,通过下列方法使光敏染料结合到多孔光电极 3 上:将其上形成了多孔光电极 3 的透明基板 1 浸没在其中光敏染料溶解在给定溶剂的溶液中。

[0090] 另一方面,导电层 5 和对电极 6 相继通过例如溅射形成在对向基板 4 上。

[0091] 随后,透明基板 1 和对向基板 4 以下列方式布置:其中多孔光电极 3 和对电极 6 以 1-100 μm 、优选 1-50 μm 的给定间距彼此相对设置。然后,在透明基板 1 和对向基板 4 的外周形成密封剂(未示出),以产生要密封的电解质层 7 的空间。已添加了上述添加剂的电解质溶液通过例如预先在透明基板 1 上形成的注入口(未示出)填充到该空间中,从而形成电解质层 7,之后合上所述注入口。

[0092] 按上述方法制造意欲得到的染料增感型光电转换元件。

[0093] [染料增感型光电转换元件的操作]

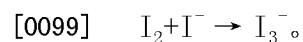
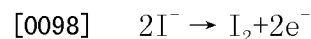
[0094] 下面将描述染料增感型光电转换元件的操作。

[0095] 当光入射时,染料增感型光电转换元件作为其中对电极 6 作为正极和透明电极 2 作为负极的电池工作。该工作原理如下所述。应当注意,在本文中我们假设使用 FTO 作为透明电极 2 的材料, TiO_2 作为多孔光电极 3 的材料, I^-/I_3^- 氧化/还原物质作为氧化还原对。但是,透明电极 2 和多孔光电极 3 以及氧化还原对的材料并不局限于此。此外,我们假设将一种光敏染料结合到多孔光电极 3 上。

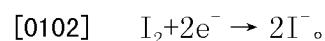
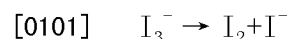
[0096] 当结合到多孔光电极 3 的光敏染料吸收穿过了透明基板 1 和透明电极 2 之后入射

在多孔光电极 3 上的光子时,光敏染料中的电子受激从基态 (HOMO) 跃迁到激发态 (LUMO)。由此激发的电子经由光敏染料和多孔光电极 3 之间的电耦合被吸引到形成多孔光电极 3 的 TiO_2 的导带,并穿过该多孔光电极 3,到达透明电极 2。

[0097] 另一方面,失去其电子的光敏染料例如根据如下反应从电解质层 7 中的还原剂 (例如 I^-) 获取电子,从而在电解质层 7 中形成氧化剂,例如 I_3^- (I_2 与 I^- 的结合离子):



[0100] 由此生成的氧化剂扩散到达对电极 6,然后通过上述反应的逆反应从对电极 6 获取电子,从而被还原成初始状态的还原剂:



[0103] 从透明电极 2 送出到外部电路的电子在外部电路中做电功,然后返回到对电极 6。如上所述,光能被转换成电能,而不在光敏染料或电解质层 7 中留下任何变化。

[0104] 接下来,将描述其中两种光敏染料结合到多孔光电极 3 上的染料增感型光电转换元件的工作原理。在本文中,作为实例我们假设将 Z907 和染料 A 结合到多孔光电极 3 上。但是,两种光敏染料并不局限于此。染料 A 是 2-氰基-3-[4-[4-(2,2-二苯基乙基)苯基]-1,2,3,3a,4,8b-六氢环戊并[b]吡啶-7-基]-2-丙酸。图 2 是描述这种染料增感型光电转换元件的工作原理的能量图。这种染料增感型光电转换元件作为当光入射时其中对电极 6 作为正极和透明电极 2 作为负极的电池工作。该工作原理如下所述。应当注意,在本文中我们假设使用 FTO 作为透明电极 2 的材料, TiO_2 作为多孔光电极 3 的材料, I^-/I_3^- 氧化/还原物质作为氧化还原对。但是,透明电极 2 和多孔光电极 3 以及氧化还原对的材料并不局限于此。

[0105] 此外,图 3 示出了 Z907 的结构式,图 4 示出了当 Z907 单独吸附到多孔光电极 3 的表面时 IPCE (入射光子-电流转换效率) 光谱的测量结果。此外,图 5 示出了染料 A 的结构式,图 6 示出了染料 A 单独吸附到多孔光电极 3 的表面时 IPCE 光谱的测量结果。如图 4 和图 6 所示,Z907 可以吸收宽范围波长的光线。但 Z907 在短波范围的吸光率不足。在这个短波范围中,在短波范围中具有高吸光率的染料 A 辅助吸光。因此,染料 A 在短波范围中起到具有高吸收率的光敏染料的作用。

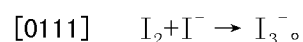
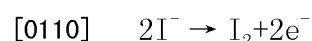
[0106] 如图 3 所示,Z907 具有羧基 ($-\text{COOH}$) 作为强烈结合到多孔光电极 3 的官能团,该羧基结合到多孔光电极 3。与之相比,如图 5 所示,染料 A 具有作为用于强结合到多孔光电极 3 的官能团的羧基 ($-\text{COOH}$) 和作为用于弱结合到多孔光电极 3 的官能团的氰基 ($-\text{CN}$)。羧基和氰基结合到同一碳原子上。随后,结合到同一碳原子上的染料 A 的羧基和氰基结合到多孔光电极 3。即,染料 A 以与仅通过羧基吸附到多孔光电极 3 上的 Z907 不同的构象,通过羧基和氰基吸附在多孔光电极 3 上。本文中,如果染料 A 中结合到同一碳原子的多个官能团都强结合到多孔光电极 3 上,那么吸附在多孔光电极 3 上的染料 A 的构象具有低自由度,结果难以展示存在结合到同一碳原子上的多个官能团的效果。与之相比,在染料 A 中,弱结合到多孔光电极 3 上的氰基起到辅助作用,并且不会干扰羧基强结合到多孔光电极 3 上的结合力。结果,在染料 A 中,羧基和氰基二者结合到同一碳原子的效果以有效方式展示。即,染料 A 和 Z907 即使彼此相邻存在于多孔光电极 3 的表面,也可以在彼此之间不显示任何强

相互作用的情况下共存,从而确保它们的光电转换能力保持完整。另一方面,染料 A 在结合到多孔光电极 3 的表面的 Z907 分子之间有效地介导,并且抑制 Z907 分子的缔合,从而防止 Z907 分子间的无效电子转移。这防止了吸收了光的 Z907 分子间激发电子的无效转移,从而使电子被有效获取到多孔光电极 3 中,有助于改善 Z907 的光电转换效率。此外,从强结合到多孔光电极 3 的羧基获取吸收了光的染料 A 的激发电子,从而实现了电荷向多孔光电极 3 的有效转移。

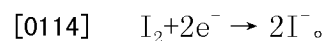
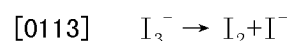
[0107] 当结合到多孔光电极 3 的光敏染料(即 Z907 和染料 A)吸收了穿过透明基板 1、透明电极 2 和多孔光电极 3 的电子时, Z907 和染料 A 中的电子受激从基态(HOMO)跃迁到激发态(LUMO)。此时,与仅使用一种光敏染料的染料增感型光电转换元件相比,由于光敏染料为 Z907 和染料 A,所以这种染料增感型光电转换元件可以以更高的光吸收率吸收更宽波长范围的光线。

[0108] 处于激发态的电子通过光敏染料(即 Z907 和染料 A)和多孔光电极 3 之间的电耦合被吸引到多孔光电极 3 的导带,从而穿过多孔光电极 3,到达透明电极 2。此时, Z907 和染料 A 最小激发能(换句话说 HOMO-LUMO 能隙)彼此明显不同。此外, Z907 和染料 A 以相互不同的构象结合到多孔光电极 3。这使得 Z907 和染料 A 之间不太可能发生无效电子转移。因此,得以展示 Z907 和染料 A 的光电转换能力而不会降低各自的量子收率,这有助于产生更大的电流。此外,在该体系中,处于激发态的染料 A 的电子通过两条路线被吸引到多孔光电极 3 的导带。一条路线是直接路线 P_1 ,通过该路线,电子从染料 A 的激发态直接被吸引到多孔光电极 3 的导带。另一条路线是间接路线 P_2 ,通过该路线,处于激发态的染料 A 的电子首先被吸引到较低能级的 Z907 的激发态,然后从 Z907 的激发态被吸引到多孔光电极 3 的导带。由于间接路线 P_2 的作用,改善了染料 A 与 Z907 共存体系中的光电转换效率。

[0109] 另一方面,失去了其电子的染料 A 和 Z907 根据例如下列反应从电解质层 7 中的还原剂(例如 I^-)获取电子,从而在电解质层 7 中形成氧化剂,例如 I_3^- (I_2 与 I^- 的结合离子):



[0112] 由此生成的氧化剂扩散到达对电极 6,然后通过上述反应的逆反应从对电极 6 获取电子,从而被还原成初始状态的还原剂:



[0115] 从透明电极 2 送出到外部电路的电子在外部电路中做电功,然后返回到对电极 6。如上所述,光能被转换成电能,而不在光敏染料(即 Z907 和染料 A)或电解质层 7 中留下任何变化。

[0116] < 实施例 1>

[0117] 以下列方式制造染料增感型光电转换元件。

[0118] 通过参照“染料增感型太阳能电池的最新技术”(“The State of the Art of Dye Sensitized Solar Cells”,由荒川裕则监制,2001,由 CMC Publishing 出版)来制备膏状 TiO_2 分散体溶液(即用于形成多孔光电极 3 的原料)。即,在室温下,边搅拌边将 125mL 的异丙氧基钛逐步滴加到 750mL 的 0.1M 的硝酸水溶液中。滴加完成之后,将混合物转移到 80℃ 的恒温槽,并且继续搅拌 8 小时,结果得到发白的不透明溶胶溶液。然后,将该溶胶溶

液冷却至室温,用玻璃过滤器过滤,此后向其中添加溶剂直到体积增大到 700mL。将得到的溶胶溶液移至高压釜,在 220℃ 下进行水热反应 12 小时,之后对溶液进行超声处理 1 小时,随后进行分散处理。然后,利用蒸发器在 40℃ 下浓缩该溶液,以使 TiO_2 含量为 20wt%。将相当于 TiO_2 质量的 20% 的聚乙二醇(分子量为 500000)和相当于 TiO_2 质量的 30% 的粒径为 200nm 的锐钛矿型 TiO_2 添加到经浓缩的溶胶溶液中,并且将所得混合物通过搅拌除泡器进行均匀混合,从而得到较高粘度的 TiO_2 膏状分散体溶液。

[0119] 通过刮涂法将上述 TiO_2 膏状分散液涂覆到 FTO 层(即透明电极 2)上,从而形成尺寸为 5mm×5mm,厚度为 200 μm 的微粒层。之后,将温度保持在 500℃ 下 30 分钟,以烧结 FTO 层上的 TiO_2 微粒。将 0.1M 的氯化钛(IV) TiCl_4 水溶液滴加到经烧结的 TiO_2 膜上,然后将该膜保持在室温下 15 小时,之后清洗膜,并且在 500℃ 下再次烧结 30 分钟。接着,通过使用 UV 照射装置用 UV 光照射经烧结的 TiO_2 体 30 分钟,从而通过光催化作用氧化分解经烧结的 TiO_2 体中所含的杂质(诸如有机物)并除去这些杂质。然后,进行适用于改善经烧结的 TiO_2 体的活性的过程,从而得到多孔光电极 3。

[0120] 然后,通过将作为光敏染料的充分纯化的 23.8mg Z907 溶解在以 1 : 1 的体积比混合的乙腈和丁醇的 50ml 混合溶剂中,来制备光敏染料溶液。

[0121] 应当注意,如果使用 Z907 和染料 A 作为光敏染料,通过将充分纯化的 23.8mg Z907 和 2.5mg 的染料 A 溶解在以 1 : 1 的体积比混合的乙腈和丁醇的 50ml 混合溶剂中,来制备光敏染料溶液。

[0122] 然后,在室温下将多孔光电极 3 浸没在所述光敏染料溶液中 24 小时,以使所述光敏染料保持在 TiO_2 微粒的表面上。随后,相继用 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液和乙腈清洗多孔光电极 3,然后在暗处蒸发溶剂并且干燥多孔光电极 3。

[0123] 通过下列方法形成对电极 6:在之前已形成 0.5mm 的注入口的 FTP 层上层叠、溅射 50nm 厚的铬层和 100nm 厚的铂层,然后在其上喷涂氯铂酸在异丙醇(2-丙醇)水溶液中的溶液,随后在 385℃ 下加热 15 分钟。

[0124] 接着,透明基板 1 和对向基板 4 以下列方式布置:其中多孔光电极 3 和对电极 6 彼此相对设置。其外周用 30 μm 厚的离聚物树脂薄膜和紫外线硬化的丙烯酸树脂密封。

[0125] 另一方面,将 1.0g 的 1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物、0.10g 的碘(I_2)和 0.054g 作为添加剂的 2-NH₂-Py 溶解在 2.0g 的 3-甲氧基丙腈(MPN)中,以制备电解质溶液。

[0126] 应当注意,如果 Z907 和染料 A 被用作光敏染料,那么电解质溶液通过例如下列方法制备:将 0.030g 碘化钠(NaI)、1.0g 的 1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎓碘化物、0.10g 的碘(I_2)和 0.054g 作为添加剂的 2-NH₂-Py 溶解在 2.0g 的 3-甲氧基丙腈(MPN)中。

[0127] 用进料泵将该电解质溶液从预先制得的染料增感型光电转换元件的注入口注入,然后将该光电转换元件置于真空中以除去其内部气泡。用上述方法形成电解质层 7。然后,用离聚物树脂薄膜、丙烯酸树脂和玻璃基板来密封注入口,从而得到染料增感型光电转换元件。

[0128] < 实施例 2 >

[0129] 使用 4-MeO-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0130] < 实施例 3 >

[0131] 使用 4-Et-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0132] < 实施例 4>

[0133] 使用 MIm 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0134] < 实施例 5>

[0135] 使用 24-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0136] < 实施例 6>

[0137] 使用 25-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0138] < 实施例 7>

[0139] 使用 26-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0140] < 实施例 8>

[0141] 使用 34-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0142] < 实施例 9>

[0143] 使用 35-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0144] < 对比例 1>

[0145] 不使用任何添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0146] < 对比例 2>

[0147] 使用 TBP 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0148] < 对比例 3>

[0149] 使用 4-pic 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0150] < 对比例 4>

[0151] 使用 4-COOMe-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0152] < 对比例 5>

[0153] 使用 4-CN-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0154] < 对比例 6>

[0155] 使用 4-NH₂-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0156] < 对比例 7>

[0157] 使用 4-MeNH-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0158] < 对比例 8>

[0159] 使用 3-MeO-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0160] < 对比例 9>

[0161] 使用 2-MeO-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0162] < 对比例 10>

[0163] 使用 3-COOMe-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0164] < 对比例 11>

[0165] 使用 Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0166] < 对比例 12>

[0167] 使用 3-Br-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0168] < 对比例 13>

[0169] 使用 NMB 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0170] < 对比例 14>

[0171] 使用吡嗪作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0172] < 对比例 15>

[0173] 使用噻唑作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0174] < 对比例 16>

[0175] 使用 Me- 吡唑作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0176] < 对比例 17>

[0177] 使用喹啉作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0178] < 对比例 18>

[0179] 使用异喹啉作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0180] < 对比例 19>

[0181] 使用 bpy 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0182] < 对比例 20>

[0183] 使用吡嗪作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0184] < 对比例 21>

[0185] 使用嘧啶作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0186] < 对比例 22>

[0187] 使用吡啶作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0188] < 对比例 23>

[0189] 使用 56- 苯并喹啉作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0190] 表 1 示出了实施例 1 至 3(其中每一种均使用吡啶基添加剂) 中的以及对比例 1-12 中的 pK_a (水)、光电转换效率 (Eff) 和内部电阻 (R_s)。表 2 示出了实施例 4 至 9(其中每一种均使用具有杂环的添加剂) 中的以及对比例 13 至 23 中的 pK_a (水)、光电转换效率 (Eff.) 和内部电阻 (R_s)。由表 1 和 2 可见, 其中所有使用了 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂的各个实施例 1 至 9, 与其中使用 4-叔丁基吡啶的对比例 2 相比, 光电转换效率 (Eff) 相同或较高, 并且内部电阻 (R_s) 较低。图 7 示出了实施例 1 至 9 和对比例 1 至 23 中的光电转换效率 (Eff.) 相对于 pK_a 的绘制图。另一方面, 图 8 示出了实施例 1 至 9 和对比例 1 至 23 中的内部电阻 (R_s) 值相对于 pK_a 的绘制图。

[0191] (表 1)

[0192]

	添加剂	pK_a (水)	Eff[%]	$R_s[\Omega]$
实施例 1	2-NH ₂ -Py	6.86	8.3	29.5
实施例 2	4-MeO-py	6.62	8.4	31.0
实施例 3	4-Et-Py	6.04	8.2	32.1
对比例 1	无添加剂		7.1	35.5
对比例 2	TBP	5.99	7.9	33.8
对比例 3	4-pic	6.03	7.9	34.3
对比例 4	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
对比例 5	4-CN-Py	1.9	6.7	41.3
对比例 6	4-NH ₂ -Py	9.17	7.1	41.7
对比例 7	4-MeNH-Py	12.5	6.2	45.6
对比例 8	3-MeO-Py	4.88	7.8	34.0
对比例 9	2-MeO-Py	3.28	7.4	34.3
对比例 10	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
对比例 11	Py	5.23	7.9	33.6
对比例 12	3-Br-Py	2.84	7.3	36.9

[0193] (表 2)

[0194]

	添加剂	pK _a (水)	Eff[%]	Rs[Ω]
实施例 4	MIm	7.3	8.0	33.0
实施例 5	24-Lu	6.72	8.3	29.9
实施例 6	25-Lu	6.47	8.3	30.5
实施例 7	26-Lu	6.77	8.3	30.6
实施例 8	34-Lu	6.52	8.0	31.9
实施例 9	35-Lu	6.14	7.9	32.0
对比例 13	NMB	5.6	7.9	35.8
对比例 14	吡嗪	0.6	6.8	40.4
对比例 15	噻唑	2.5	7.5	32.5
对比例 16	Me-吡唑	2.1	7.5	32.7
对比例 17	喹啉	4.97	7.6	32.9
对比例 18	异喹啉	5.38	7.7	36.1
对比例 19	bpy	4.42	7.4	37.2
对比例 20	哒嗪	2.1	6.5	32.0
对比例 21	嘧啶	1.1	7.2	35.5
对比例 22	吡啶	5.6	7.3	31.3
对比例 23	56-苯并喹啉	5.15	7.6	33.3

[0195] 下面将描述添加到电解质溶液中的添加剂的效果对电解质溶液中的溶剂种类的依赖性。

[0196] 基于分子量不同的各溶剂检验添加剂的效果。本文中,比较了有彼此间相当接近的 pK_a 值的 4-叔丁基吡啶 (TBP) 和 4-Et-Py(4-乙基吡啶)。评价方法如下。对于各溶剂,测量利用 4-Et-Py 作为电解质溶液的添加剂的光电转换元件的光电转换效率 (Eff(4-Et-Py)) 和利用 TBP 作为添加剂的光电转换元件的光电转换效率 (Eff(TBP))。然后,这两个光电转换效率的差值 $\Delta \text{Eff} = \text{Eff}(4\text{-Et-Py}) - \text{Eff}(\text{TBP})$ 作为所考虑的效果指数。使用了四种不同的溶剂,即乙腈 (AN)、乙腈 (AN) 与戊腈 (VN) 的混合物、甲氧基乙腈 (MAN) 和 3-甲氧基丙腈 (MPN)。表 3 示出了各个溶剂的分子量、Eff(4-Et-Py)、Eff(TBP) 和 ΔEff 。应当注意,关于乙腈的 Eff(4-Et-Py)、Eff(TBP) 和 ΔEff 数值,参照 Solar Energy

Materials & Solar Cells, 2003, 80, 167 中所报道的值。图 9 示出了光电转换效率差值 ΔEff 相对于溶剂分子量的绘制图。

[0197] (表 3)

[0198]

溶剂	分子量	Eff(4-Et-Py)	Eff(TBP)	ΔEff
AN	41.05	3.4	7.4	-4
AN/VN	47.36	8.72	8.69	0.03
MAN	71.08	8.05	7.96	0.09
MPN	85.1	8.22	7.86	0.36

[0199] 由表 3 和图 9 可见, $\Delta \text{Eff} > 0$ (即 $\text{Eff}(4\text{-Et-Py})$ 大于 $\text{Eff}(\text{TBP})$) 的分子量范围为 47.36 或更大。但是, 应当注意, 分子量 47.36 是由乙腈 (AN) 和戊腈 (VN) 的混合物的体积分数计算得到的表观分子量。

[0200] 从上面明显可以看出, 对于分子量为 47.36 或更大的溶剂来说, 使用 pK_a 落入 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂作为电解质溶液的添加剂是有效的。

[0201] 因此, 在第一实施方式中, 使用 pK_a 落入 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂作为形成电解质层 7 的电解质溶液的添加剂。这有助于与根据现有技术中使用 4-叔丁基吡啶作为电解质溶液的添加剂的染料增感型光电转换元件相比, 实现相同或较高的光电转换效率以及相同或较低的内部电阻, 从而得到能提供优异的光电转换特性的光电转换元件。此外, 存在多种 pK_a 落入 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂, 所以添加剂的选择范围极宽。

[0202] <2. 第二实施方式>

[0203] [染料增感型光电转换元件]

[0204] 这种染料增感型光电转换元件与根据第一实施方式的染料增感型光电转换元件的不同之处在于: 至少包含离子液体和有机溶剂的溶剂被用作用于形成电解质层 7 的电解质溶液的溶剂, 其中, 离子液体具有电子对接受官能团, 有机溶剂具有电子对供应官能团。

[0205] 通常, 构成离子液体的阳离子拥有电子对接受官能团。离子液体的阳离子优选包括如下有机阳离子, 其包括带有季氮原子的芳族胺阳离子并且具有在芳族环中的氢原子。有机阳离子的实例包括咪唑鎓阳离子、吡啶鎓阳离子、噻唑鎓阳离子和吡唑鎓阳离子。然而, 有机阳离子并不限于此。作为离子液体的阴离子, 优选使用范德华体积为 $76 \text{ \AA}^3$ 或更大、更优选使用范德华体积为 $100 \text{ \AA}^3$ 或更大的阴离子。

[0206] 具有电子对接受官能团的离子液体的具体实例包括如下:

[0207] • EMImTCB: 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐

[0208] • EMImTFSI: 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺)酰亚胺盐

[0209] • EMImFAP: 1-乙基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐

[0210] • EMImBF₄: 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐

[0211] 具有电子对供应官能团的有机溶剂的具体实例包括如下:

[0212] MPN: 3-甲氧基丙腈 (MPN)

[0213] GBL : γ -丁内酰胺

[0214] DMF :N,N-二甲基甲酰胺

[0215] diglyme :二乙二醇二甲醚

[0216] triglyme :三乙二醇二甲醚

[0217] tetraglyme :四乙二醇二甲醚

[0218] PhOAN :苯氧基乙腈

[0219] PC :碳酸亚丙酯

[0220] aniline :苯胺

[0221] DManiline :N,N-二甲基苯胺

[0222] NBB :N-丁基苯并咪唑

[0223] TBP :叔丁基吡啶

[0224] 具有叔氮原子的有机溶剂的具体实例可以被分成如下的五类：

[0225] (1) 甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、乙基甲基胺、正丙基胺、异丙基胺、二丙基胺、正丁基胺、仲丁基胺和叔丁基胺；

[0226] (2) 乙二胺；

[0227] (3) 苯胺和 N,N-二甲基苯胺；

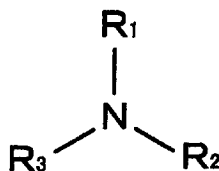
[0228] (4) 甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺；

[0229] (5) N-甲基吡咯烷酮

[0230] 被分为 (1) 至 (4) 类的有机溶剂溶剂是分子量不超过 1000 且具有如下分子骨架的那些有机分子：

[0231] 化学式 1

[0232]



[0233] 但是应当注意,该式中, R_1 、 R_2 、 R_3 各自是取代基,其选自 H、 C_nH_m ($n = 1$ 至 20 , $m = 3$ 至 41)、苯基、醛基和乙酰基构成的组。

[0234] [染料增感型光电转换元件的制造方法]

[0235] 这种染料增感型光电转换元件的制造方法与根据第一实施方式的染料增感型光电转换元件的制造方法相同,不同之处在于,至少包含离子液体和有机溶剂的溶剂被用于形成电解质层 7 的电解质溶液的溶剂,其中,离子液体具有电子对接受官能团,有机溶剂具有电子对供应官能团。

[0236] <实施例 10>

[0237] 按下列方式制造染料增感型光电转换元件。

[0238] 在透明电极 1 上形成含有光敏染料的多孔光电极 3,以与实施例 1 相同的方式在对向电极 4 上形成对电极 6。

[0239] 接着,透明基板 1 和对向基板 4 以下列方式布置:其中多孔光电极 3 和对电极 6 彼

此相对设置。其外周用 30 μ m 厚的离聚物树脂薄膜和紫外线硬化的丙烯酸树脂密封。

[0240] 另一方面,将 1.0g 的 1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物、0.10g 的碘 (I_2) 和 0.054g 作为添加剂的 2-NH₂-Py 溶解在 2.0g 的以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和二乙二醇二甲醚的混合溶剂中,以制备电解质溶液。

[0241] 应当注意,如果 Z907 和染料 A 被用作光敏染料,那么电解质溶液通过例如下列方法制备:将 0.030g 碘化钠 (NaI)、1.0g 的 1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎓碘化物、0.10g 的碘 (I_2) 和 0.054g 作为添加剂的 2-NH₂-Py 溶解在以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和二乙二醇二甲醚的 2.0g 混合溶剂中。

[0242] 用进料泵将该电解质溶液从预先制得的染料增感型光电转换元件的注入入口注入,然后将该光电转换元件置于真空中以除去其内部气泡。用上述方法形成电解质层 7。然后,用离聚物薄膜、丙烯酸树脂和玻璃基板来密封注入入口,从而得到染料增感型光电转换元件。

[0243] < 实施例 11>

[0244] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0245] < 实施例 12>

[0246] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和四乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0247] < 实施例 13>

[0248] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 MPN 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0249] < 实施例 14>

[0250] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 PhOAN 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0251] < 实施例 15>

[0252] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 GBL 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0253] < 实施例 16>

[0254] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 PC 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0255] < 实施例 17>

[0256] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和苯胺的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0257] < 实施例 18>

[0258] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 DMF 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0259] < 实施例 19>

[0260] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和二甲基苯胺的混合溶剂作为溶剂来制备

电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0261] < 实施例 20>

[0262] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 NBB 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0263] < 实施例 21>

[0264] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 TBP 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0265] < 实施例 22>

[0266] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTFSI 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0267] < 实施例 23>

[0268] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImFAP 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0269] < 对比例 24>

[0270] 使用三乙二醇二甲醚作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0271] < 对比例 25>

[0272] 使用 EMImTCB 作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0273] < 对比例 26>

[0274] 使用 MPN 作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0275] < 对比例 27>

[0276] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImTCB 和 PhAN(苯基乙腈) 的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0277] < 对比例 28>

[0278] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImBF₄(1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓四氟硼酸盐) 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0279] < 对比例 29>

[0280] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImOTf(1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐) 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0281] < 对比例 30>

[0282] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 P₂₂₂MOMTFSI(三乙基 (甲氧基甲基) 膦鎓双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺盐) 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0283] < 对比例 31 >

[0284] 使用以 1 : 1 的重量比混合的 EMImBF₄ 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂作为溶剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 10 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0285] 表 4 示出了确定实施例 10 至 23 和对比例 27 至 30 中的离子液体和有机溶剂的混合溶剂的蒸发速率下降率 $Z_{\text{蒸发}}$ 的结果。然而,应当注意,有机溶剂在混合溶剂中的重量百分比为 50wt%。 $Z_{\text{蒸发}}$ 被定义为: $Z_{\text{蒸发}}(\%) = [1 - (\text{有机溶剂在混合溶剂中的重量百分比}) \times (k_{\text{混合物}} / k_{\text{纯的}})] \times 100$, 其中, $k_{\text{纯的}}$ 是单独的有机溶剂的蒸发速率, $k_{\text{混合物}}$ 是离子液体和有机溶剂的混合溶剂的蒸发速率。蒸发速率 $k_{\text{纯的}}$ 和蒸发速率 $k_{\text{混合物}}$ 二者可以通过 TG(热重)-DTA(差示热分析)测量确定。 $Z_{\text{蒸发}}$ 值越大,与单独使用的有机溶剂的挥发性相比,有机溶剂组分在混合溶剂中的挥发性越低。

[0286] (表 4)

[0287]

	离子液体 d	有机溶剂	$Z_{\text{蒸发}}$
实施例 10	EMImTCB	二乙二醇二甲醚	50
实施例 11	EMImTCB	三乙二醇二甲醚	59
实施例 12	EMImTCB	四乙二醇二甲醚	78
实施例 13	EMImTCB	MPN	12
实施例 14	EMImTCB	PhOAN	11
实施例 15	EMImTCB	GBL	14
实施例 16	EMImTCB	PC	9
实施例 17	EMImTCB	苯胺	31
实施例 18	EMImTCB	DMF	39
实施例 19	EMImTCB	DManiline	8
实施例 20	EMImTCB	NBB	6
实施例 21	EMImTCB	TBP	7
实施例 22	EMImTFSI	三乙二醇二甲醚	37
实施例 23	EMImFAP	三乙二醇二甲醚	25
对比例 27	EMImTCB	PhAN	0
对比例 28	EMImBF ₄	三乙二醇二甲醚	-12
对比例 29	EMImOTf	三乙二醇二甲醚	-2
对比例 30	P ₂₂₂ MOMTFSI	三乙二醇二甲醚	-9

[0288] 由表 4 可见,在实施例 10 至 31 中, $Z_{\text{蒸发}}$ 具有较大正值,这表示有机溶剂组分的挥发性通过离子液体与有机溶剂的混合而被降低了。另一方面,在对比例 27 至 30 中, $Z_{\text{蒸发}}$ 为 0 或负值,这表示有机溶剂组分的挥发性通过离子液体与有机溶剂的混合未被降低。

[0289] 图 10 示出了各种溶剂的 TG-DTA 曲线。由图 10 可见,使用 EMImTCB 和 MPN(EMImTCB 的重量百分比:50wt%) 的混合溶剂时(实施例 13, 曲线(4)),与使用单独的 MPN 时(曲线(5))相比,重量损失明显减小。另一方面,使用 EMImTCB 和 GBL(EMImTCB 的重量百分比:50wt%) 的混合溶剂时(实施例 15, 曲线(2)),与使用单独的 GBL 时(曲线(3))相比,重量

损失减小。

[0290] 图 11 示出了分别在如下情况下得到的 TG-DTA 曲线：使用 EMImTCB 和二乙二醇二甲醚 (EMImTCB 的重量百分比：50wt%) 的混合溶剂时，使用单独的 EMImTCB 时，和使用单独的二乙二醇二甲醚时。由图 11 可见，使用 EMImTCB 和二乙二醇二甲醚的混合溶剂时，与单独使用二乙二醇二甲醚时相比，重量损失明显减小，并且重量损失被保持至接近单独使用 EMImTCB 时的水平。

[0291] 图 12 示出了分别在如下情况下得到的 TG-DTA 曲线：使用 EMImTCB 和三乙二醇二甲醚 (EMImTCB 的重量百分比：50wt%) 的混合溶剂时（实施例 11），使用单独的 EMImTCB 时，和使用单独的四乙二醇二甲醚时。由图 12 可见，使用 EMImTCB 和三乙二醇二甲醚的混合溶剂时，与单独使用三乙二醇二甲醚时相比，重量损失明显减小，并且重量损失被保持至接近单独使用 EMImTCB 时的水平。

[0292] 图 13 示出了分别在如下情况下得到的 TG-DTA 曲线：使用 EMImTCB 和四乙二醇二甲醚 (EMImTCB 的重量百分比：50wt%) 的混合溶剂时（实施例 12），使用单独的 EMImTCB 时，和使用单独的四乙二醇二甲醚时。由图 13 可见，使用 EMImTCB 和四乙二醇二甲醚的混合溶剂时，与单独使用四乙二醇二甲醚时相比，重量损失明显减小，并且重量保持与单独使用 EMImTCB 时几乎没有变化。

[0293] 图 14 示出了 EMImTCB 和二乙二醇二甲醚的混合溶剂中 EMImTCB 的含量和蒸发速率下降率之间的关系的研究结果的示意图。由图 14 可见，在 EMImTCB 的含量为 15 重量% 或更大时，蒸发速率下降。

[0294] 现在将描述离子液体中适宜的阳离子和优选的阴离子的结构。首先，阳离子优选是如下的有机阳离子，该阳离子具有带有季氮原子的芳族胺阳离子并且具有在芳族环中的氢原子。这样的有机阳离子的实例为咪唑鎓阳离子、吡啶鎓阳离子、噻唑鎓阳离子和吡唑鎓阳离子。另一方面，阴离子可以通过使用计算科学方式计算出的阴离子的范德华体积（电子云的尺寸）来限定。图 15 示出了蒸发速率下降率相对于一些阴离子 (TCB⁻、TFSI⁻、OTf 和 BF₄⁻) 的范德华体积的绘制图。对于各个阴离子的范德华体积的数值，参考 Journal of The Electrochemical Society 002,149(10),A1385-A1388(2002)。对于 TCM 阴离子的范德华体积，使用具有与 TCB 阴离子类似结构的 (C₂H₅)₄B⁻ 阴离子的范德华体积。这些数据被用于拟合线性函数。设范德华体积为 x ，蒸发速率下降率为 y ，则拟合方程为 $y = 0.5898x - 44.675$ 。与图 15 相似，范德华体积为 $100\text{\AA}^3$ 或更大的阴离子将适合实现蒸发速率的降低。

[0295] 下面将描述蒸发速率降低原理的考察结果，这种蒸发速率的降低在包含具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂的混合溶剂中发生。

[0296] 在这样的混合溶剂中，离子液体的电子对接受官能团和有机溶剂的电子对供应官能团（醚基或氨基）之间形成氢键，从而使溶剂热稳定。图 16 示出了这样一个实例。如图 16 所示，离子液体的咪唑鎓阳离子的电子对接受官能团（酸性质子）和二乙二醇二甲醚分子的醚基（-O-）之间形成氢键（用虚线表示）。如上所述，可以认为，这样的混合溶剂的蒸发速率降低是因为离子液体和有机溶剂之间形成了氢键，从而导致热稳定。

[0297] 特别地，有机溶剂的每一个分子中的电子对供应官能团的个数越多，蒸发速率的下降率越大。例如，图 17 示出了有机溶剂是三乙二醇二甲醚的实例。在这个实例中，离子液体的咪唑鎓阳离子的两个电子对接受官能团（酸性质子）和三乙二醇二甲醚的两个醚基

之间分别形成了一个氢键,从而导致了混合溶剂热稳定。此外,在这种情况下,当离子液体的咪唑鎓阳离子中的一个电子对接受官能团和三乙二醇二甲醚中的一个醚基之间形成氢键之后,三乙二醇二甲醚的另一个醚键接近离子液体的咪唑鎓阳离子的另一电子接受官能团。换句话说,三乙二醇二甲醚将咪唑鎓阳离子卷入其中。使得离子液体的咪唑鎓阳离子中的另一电子对接受官能团和三乙二醇二甲醚的另一醚基团变得更容易彼此相互作用,从而在二者之间形成氢键。

[0298] 第二实施方式,除了提供第一实施方式相同的优点之外,还可以提供如下优点。即,在第二实施方式中,由具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂组成的混合溶剂被用于形成电解质层 7 的电解质溶液的溶剂,从而有效抑制电解质溶液的挥发。此外,该混合的溶剂具有低粘度系数,因此,可以降低电解质溶液的粘度系数。因此,可以提供具有优异光电转换特性的染料增感型光电转换元件。

[0299] <3. 第三实施方式>

[0300] [染料增感型光电转换元件]

[0301] 图 18 是根据本发明第三实施方式的染料增感型光电转换元件的截面图。

[0302] 如图 18 所示,在该染料增感型光电转换元件中,透明电极 12 设置在透明基板 11 的一个主表面上。多孔光电极 13 设置在结合了(或吸附了)一种或多种光敏染料的透明电极 12 上。另一方面,对电极 14 以与透明基板 11 相对的方式设置。随后,透明基板 11 和对电极 14 的外周用密封剂 15 密封。由电解质溶液制成的电解质层 16 填充到设置在透明基板 11 上的多孔光电极 13 和对电极 14 之间。

[0303] 多孔光电极 13 包含金属/金属氧化物微粒 17,并且通常由通过烧结金属/金属氧化物微粒 17 而得到的材料制成。金属/金属氧化物微粒 17 的详细结构在图 19 中显示。如图 19 所示,金属/金属氧化物微粒 17 具有核/壳结构,其包括球形金属核 17a 和围绕核 17a 的金属氧化物壳 17b。一种或多种光敏染料结合到(或吸附在)金属/金属氧化物微粒 17 的金属氧化物壳 17b 的表面上。

[0304] 用于形成金属/金属氧化物微粒 17 的壳 17b 的金属氧化物的实例为例如氧化钛(TiO_2)、氧化锡(SnO_2)、氧化铌(Nb_2O_5)和氧化锌(ZnO)。这些金属氧化物中,优选 TiO_2 ,特别优选的是锐钛矿型 TiO_2 。然而应当注意,可应用的金属氧化物的种类并不局限于上述;此外,根据需要,两种或更多种不同的半导体可以混合或复合使用。此外,金属/金属氧化物微粒 17 的形式可以是粒状形式、管状形式或棒状形式中的任意一种。

[0305] 对金属/金属氧化物微粒 17 的粒径并无特别限制。就初级颗粒的平均粒径而言,通常为 1 至 500nm。此外,更优选平均粒径为 1 至 200nm,特别优选平均粒径为 5 至 100nm。另一方面,金属/金属氧化物微粒 17 的核 17a 的粒径通常为 1 至 200nm。

[0306] 被用作根据第一实施方式的染料增感型光电转换元件的透明基板 1、透明电极 2、对电极 6 和电解质层 7 的相同材料可用于透明基板 11、透明电极 12、对电极 14 和电解质层 16。

[0307] [染料增感型光电转换元件的制造方法]

[0308] 下面将描述该染料增感型光电转换元件的制造方法。

[0309] 首先,通过例如溅射将透明电极 12 形成在透明基板 11 的一个主要表面上。

[0310] 接着,在透明电极 12 上形成包含金属/金属氧化物微粒 17 的多孔光电极 13。

[0311] 将金属 / 金属氧化物微粒 17 涂布或印刷到透明电极 12 上之后, 多孔光电极 3 优选进行烧结, 从而实现金属 / 金属氧化物微粒 17 之间的电连接, 改善多孔光电极 13 的机械强度, 并且改善多孔光电极 13 对透明电极 12 的粘附性。

[0312] 接着, 通过下列方法使光敏染料 18 吸附到多孔光电极 13 上: 将其上形成了多孔光电极 13 的透明基板 11 浸没在其中光敏染料 18 溶解在给定溶剂的溶液中。

[0313] 另一方面, 对电极 14 通过例如溅射形成在对向基板上。

[0314] 随后, 其上形成了多孔光电极 13 的透明基板 11 和对电极 14 以这样的方式布置: 其中多孔光电极 13 和对电极 14 以 1-100 μm 、优选 1-50 μm 的给定间距彼此相对设置。然后, 在透明基板 11 和对向电极 14 的外周形成密封剂 15, 以产生要密封的电解质层的空间。将例如电解质层 16 通过例如预先在透明基板 11 上形成的注入口 (未示出) 填充到该空间中, 之后关闭该注入口。

[0315] 制造方法在所有其他方面均与第一实施方式相同。

[0316] 按上述方法制造了期望得到的染料增感型光电转换元件。

[0317] 用于形成多孔光电极 13 的金属 / 金属氧化物微粒 17 可以通过已知方法制备 (参见例如 Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 4B, 2007, pp. 2567-2570)。作为例子, 用于制备具有 Au 的核 17a 和 TiO_2 的壳 17b 的金属 / 金属氧化物微粒 17 的方法如下简述。即, 将脱水柠檬酸三钠混入 500mL 经加热的 HAuCl_4 的 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 溶液中, 并搅拌。然后, 将 2.5wt% 的巯基十一碳酸添加到氨水中, 然后搅拌, 并且将溶液添加到 Au 纳米颗粒的分散体溶液中, 接着使混合物的温度保持恒定 2 小时。然后, 向由此得到的溶液中添加 1M HCl , 以将溶液的 pH 调节至 3。随后, 在氮气氛下, 将异丙氧基钛和三乙醇胺添加到 Au 胶体溶液中。以上述方式, 制成了具有 Au 的核 17a 和 TiO_2 的壳 17b 的金属 - 金属氧化物微粒 17。

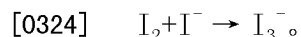
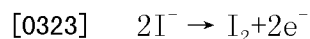
[0318] [染料增感型光电转换元件的操作]

[0319] 接下来, 描述染料增感型光电转换元件的操作。

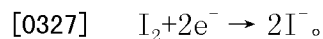
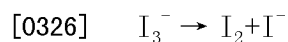
[0320] 当光入射时, 染料增感型光电转换元件作为其中对电极 14 作为正极且透明电极 12 作为负极的电池形式工作。其工作原理如下所述。应当注意, 在本文中我们假设使用 FTO 作为透明电极 12 的材料, Au 作为形成多孔光电极 13 的各金属 - 金属氧化物微粒 17 的核 17a 的材料, TiO_2 作为上述微粒 17 的壳 17b 的材料, I^-/I_3^- 氧化 / 还原物质作为氧化还原对。但是, 透明电极 12 和多孔光电极 13 以及氧化还原对的材料并不限于此。

[0321] 当结合到多孔光电极 13 的光敏染料 18 吸收穿过透明基板 11 和透明电极 12 并入射在多孔光电极 13 上的光子时, 光敏染料 18 中的电子受激从基态 (HOMO) 跃迁到激发态 (LUMO)。处于激发态的电子经由光敏染料 18 和多孔光电极 13 之间的电耦合被吸引到形成多孔光电极 13 中的金属 / 金属氧化物微粒 17 的壳 17b 的 TiO_2 的导带中, 从而穿过该多孔光电极 13, 到达透明电极 12。此外, 当光入射到各金属 - 金属氧化物微粒 17 的 Au 核 17a 表面上时, 导致局部表面等离子体的激发, 从而可以提供电场增强效应。然后, 通过这种增强的电场, 大量电子被激发进入形成壳 17b 的 TiO_2 的导带, 从而穿过多孔光电极 13, 到达透明电极 12。如上所述, 在光入射到多孔光电极 13 上时, 通过光敏染料 18 的激发产生的电子到达透明电极 12。此外, 由于在各金属 - 金属氧化物微粒 17 的核 17a 表面上的局部表面等离子体激发而被激发到 TiO_2 (形成金属 / 金属氧化物微粒 17 的壳 17b) 的导带中的电子也到达透明电极 12。这有助于获得高的光电转换效率。

[0322] 另一方面,失去了电子的光敏染料 18 根据如下反应从电解质层 16 的还原剂(例如, I^-) 获取电子,从而在电解质层 16 中形成氧化剂,例如 I_3^- (I_2 与 I^- 的结合离子):



[0325] 由此生成的氧化剂扩散到达对电极 14,在此,该氧化剂通过据上述反应的逆反应从对电极 14 获取电子,从而被还原成初始状态的还原剂:



[0328] 从透明电极 12 送出到外部电路的电子在外部电路中做电功,然后返回到对电极 14。如上所述式,光能被转换成电能,而不在光敏染料 18 或电解质层 16 中留下任何变化。

[0329] 根据第三实施方式,除了提供与第一实施方式相同的优点之外,还可以提供如下优点。即,多孔光电极 13 包含具有核/壳结构的金属-金属氧化物微粒 17,所述微粒 17 由球形的金属核 17a 和围绕核 17a 的金属氧化物的壳 17b 构成。当电解质层 16 的电解质被填充到该多孔光电极 13 和对电极 14 之间时,其可以使电解质层中的电解质将不会与金属-金属氧化物微粒 17 的金属核 17a 接触,从而可以防止多孔光电极 13 被电解质溶解。可以使用具有高表面等离子体共振效应的金属,诸如金、银和铜,作形为成各金属-金属氧化物微粒 17 的核 17a 的金属,从而获得足够的表面等离子体共振效应。此外,碘基电解质可被用作电解质层 16 的电解质。这可以提供具有高光电转换效率的染料增感型光电转换元件。通过使用这种优异的染料增感型光电转换元件,可以实现高性能的电子设备。

[0330] <4. 第四实施方式>

[0331] [光电转换元件]

[0332] 如图 20 所示,根据第四实施方式的光电转换元件具有与根据第三实施方式的染料增感型光电转换元件相同的结构,不同之处在于,光敏染料 18 没有结合到形成多孔光电极 13 的金属/金属氧化物微粒 17 上。

[0333] [光电转换元件的制造方法]

[0334] 这种光电转换元件的制造方法与根据第三实施方式的染料增感型光电转换元件的制造方法相同,不同之处在于,光敏染料 18 没有吸附在多孔光电极 13 上。

[0335] [光电转换元件的操作]

[0336] 接下来,将描述光电转换元件的操作。

[0337] 当光入射时,光电转换元件作为其中对电极 14 作为正极且透明电极 12 作为负极的电池形式工作。其工作原理如下所述。应当注意,在本文中我们假设使用 FTO 作为透明电极 12 的材料,Au 作为形成多孔光电极 13 的各金属-金属氧化物微粒 17 的核 17a 的材料, TiO_2 作为上述微粒 17 的壳 17b 的材料, I^-/I_3^- 氧化/还原物质作为氧化还原对。但是,透明电极 12 和多孔光电极 13 以及氧化还原对的材料并不限于此。

[0338] 当穿过了透明基板 11 和透明电极 12 的光子入射在形成多孔光电极 13 的每一个金属/金属氧化物颗粒 17 的 Au 核 17a 的表面上时,导致局部表面等离子体的激发,从而可以提供电场增强效应。随后,通过这种增强的电场,大量电子被激发到构成壳 17b 的 TiO_2 的导带中,从而使这些受激电子穿过多孔光电极 13 到达透明电极 12。

[0339] 另一方面,失去了电子的多孔光电极 13 根据如下反应从电解质层 16 中的还原剂

(例如, I^-) 获取电子, 从而在电解质层 16 中形成氧化剂, 例如 I_3^- (I_2 与 I^- 的结合离子):

[0340] $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$

[0341] $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ 。

[0342] 由此生成的氧化剂扩散到达对电极 14, 在此, 该氧化剂通过上述反应的逆反应从对电极 14 获取电子, 从而被还原成初始状态的还原剂:

[0343] $I_3^- \rightarrow I_2 + I^-$

[0344] $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ 。

[0345] 从透明电极 12 送出到外部电路的电子在外部电路中做电功, 然后返回到对电极 14。如上所述, 光能被转换成电能, 而不在光敏染料 18 或电解质层 16 中留下任何变化。

[0346] 第四实施方式提供了与第二实施方式所提供的那些相同的优点。

[0347] <5. 第五实施方式>

[0348] [光电转换元件]

[0349] 在这种染料增感型光电转换元件中, Z991 被用作吸附在多孔光电极 3 上的光敏染料 18。这种染料增感型光电转换元件在其他所有方面均与根据第一实施方式的染料增感型光电转换元件相同。图 21 描述了 Z991 的结构式。

[0350] [光电转换元件的制造方法]

[0351] 这种光电转换元件的制造方法与根据第一实施方式的染料增感型光电转换元件的制造方法相同, 不同之处在于, Z991 被用作吸附在多孔光电极 3 上的光敏染料 18。

[0352] [实施例 24]

[0353] 使用 4-MeO-Py 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0354] [实施例 25]

[0355] 使用 25-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0356] [实施例 25]

[0357] 使用 26-Lu 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0358] [对比例 32]

[0359] 使用 TBP 作为添加剂来制备电解质溶液。以其他所有方面均与实施例 1 相同的方式来制造染料增感型光电转换元件。

[0360] 表 5 示出了实施例 24 至 26 以及对比例 32 中的 pK_a (水)、光电转换效率 (Eff) 和内部电阻 (R_s)。由表 5 可见, 其中所有使用了 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂的各个实施例 24 至 26, 与其中使用 4-叔丁基吡啶的对比例 32 相比, 光电转换效率 (Eff) 更高, 并且内部电阻 (R_s) 更低。

[0361] (表 5)

[0362]

	添加剂	pK _a (水)	Eff[%]	R _s [Ω]
实施例 24	4-MeO-Py	6.62	9.2	26.1
实施例 25	25-Lu	6.47	9.2	27.1
实施例 26	26-Lu	6.77	9.4	24.8
对比例 32	TBP	5.99	8.6	34.2

[0363] 第五实施方式提供了与第一实施方式所提供的相同的优点。

[0364] 尽管以上针对实施方式和实施例描述了本发明,但本发明不应受限于上述实施方式和实施例,可以根据本发明的技术构思进行各种改进。

[0365] 例如,上述实施方式和实施例中涉及的数值、结构、构型、形状、材料等仅为示例性,因此可以根据需要采用与此不同的数值、结构、构型、形状、材料等。

[0366] 附图标号的说明

[0367]

- | | |
|------------|------------------|
| 1...透明基板, | 2...透明电极, |
| 3...多孔光电极, | 4...对向基板, |
| 5...透明导电层, | 6...对电极, |
| 7...电解质层, | 11...透明基板, |
| 12...透明电极, | 13...多孔光电极, |
| 14...对电极, | 15...密封剂, |
| 16...电解质层, | 17...金属/金属氧化物微粒, |
| 17a...核, | 17b...壳, |
| 18...光敏染料。 | |

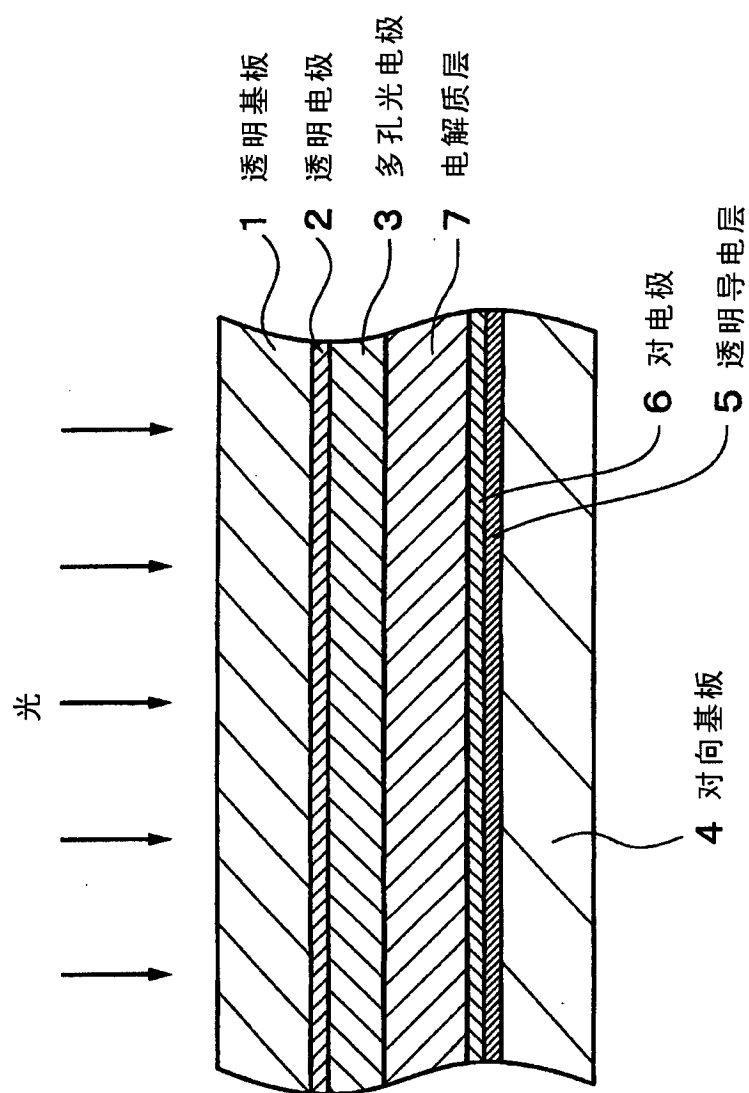


图 1

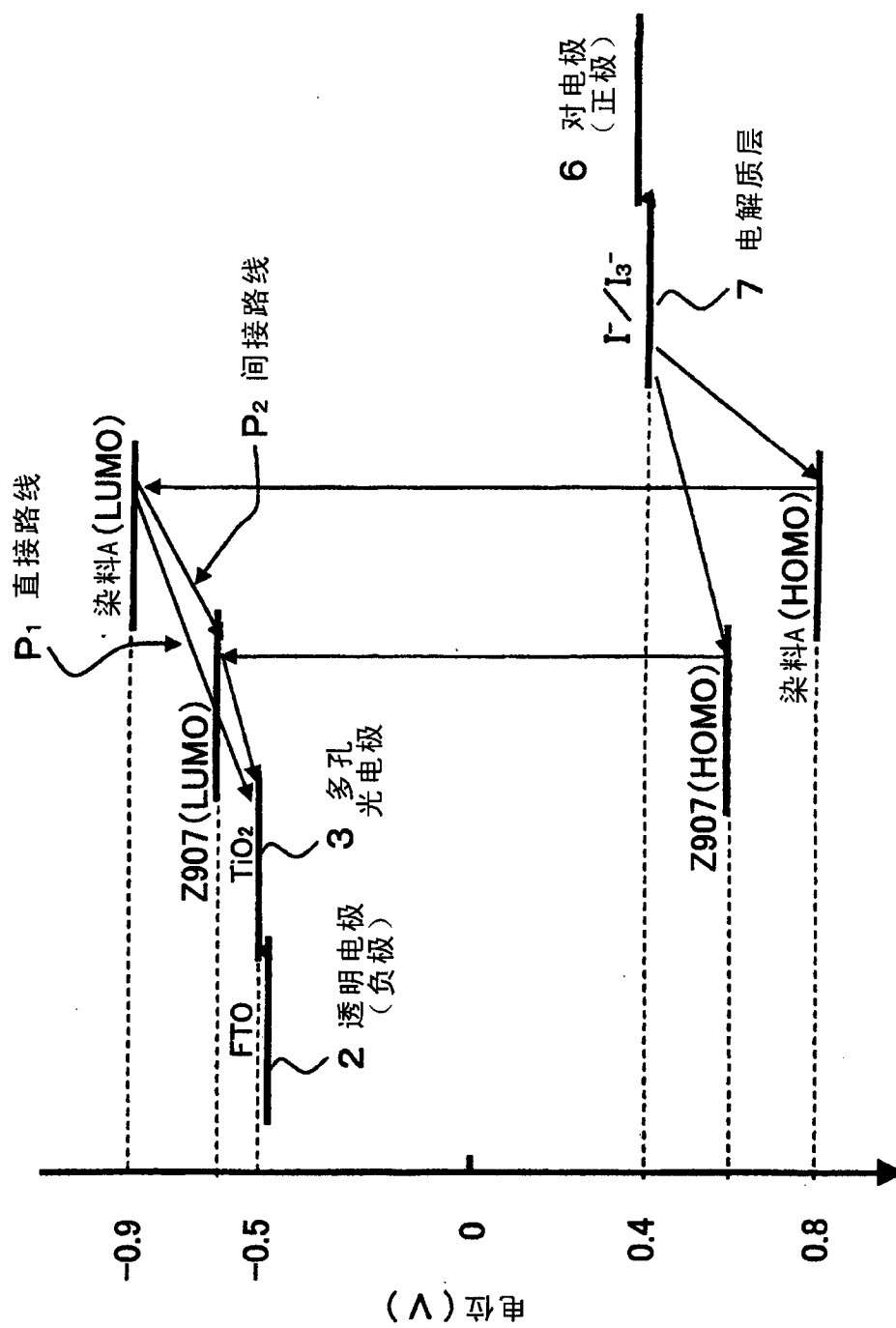


图 2

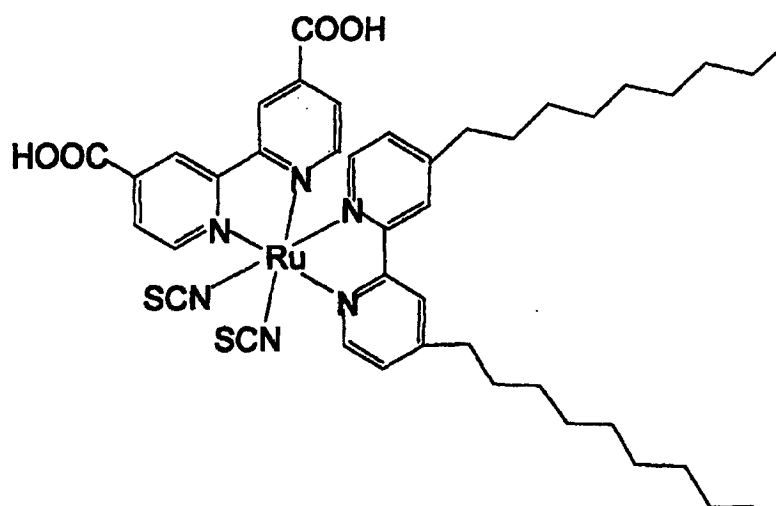


图 3

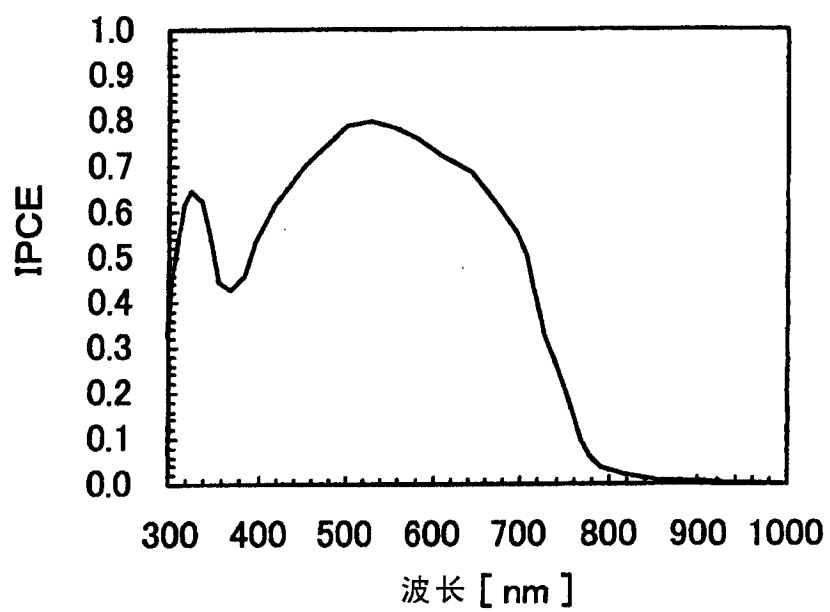


图 4

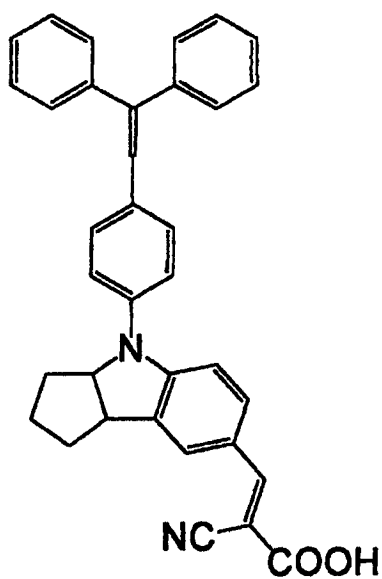


图 5

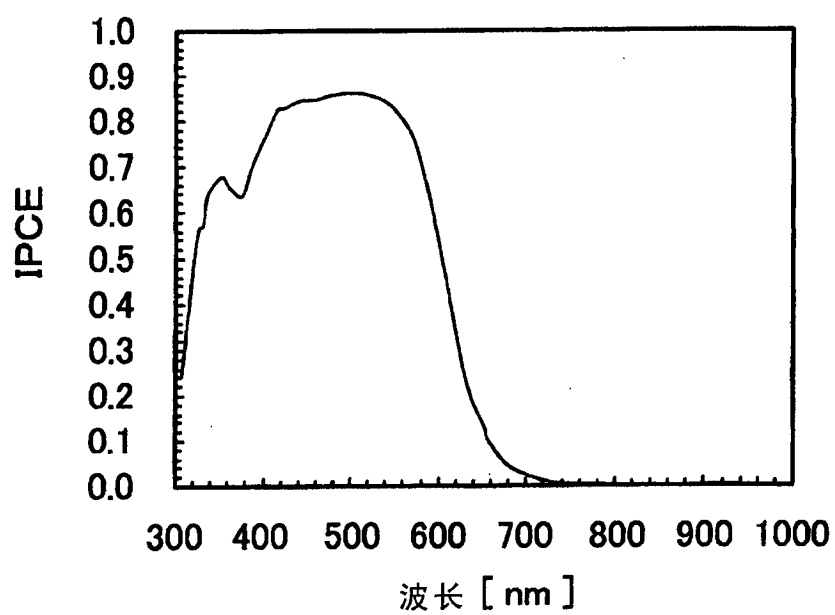


图 6

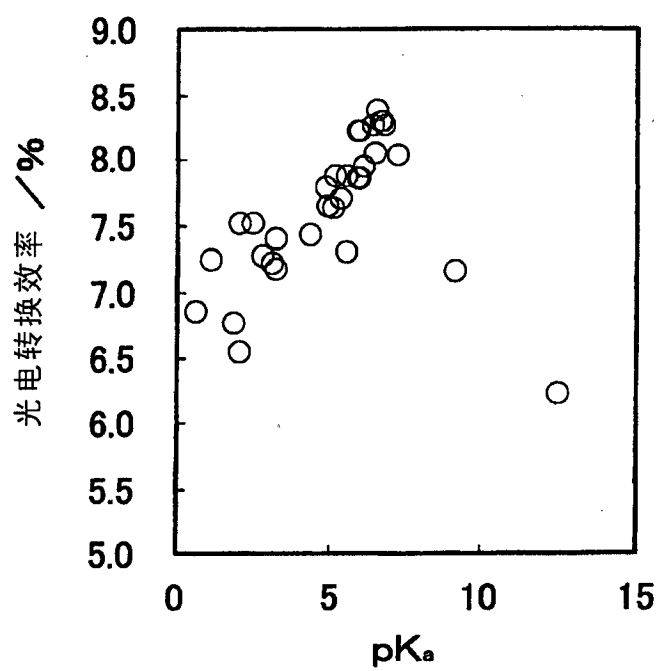


图 7

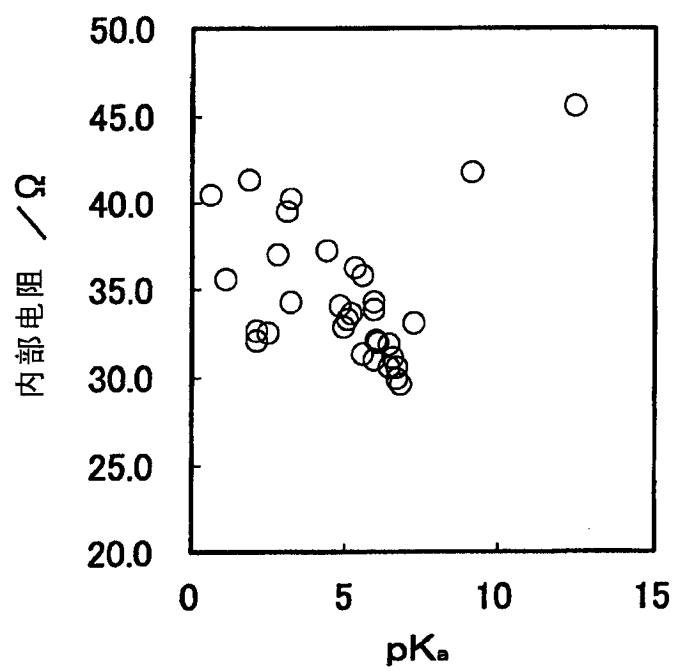


图 8

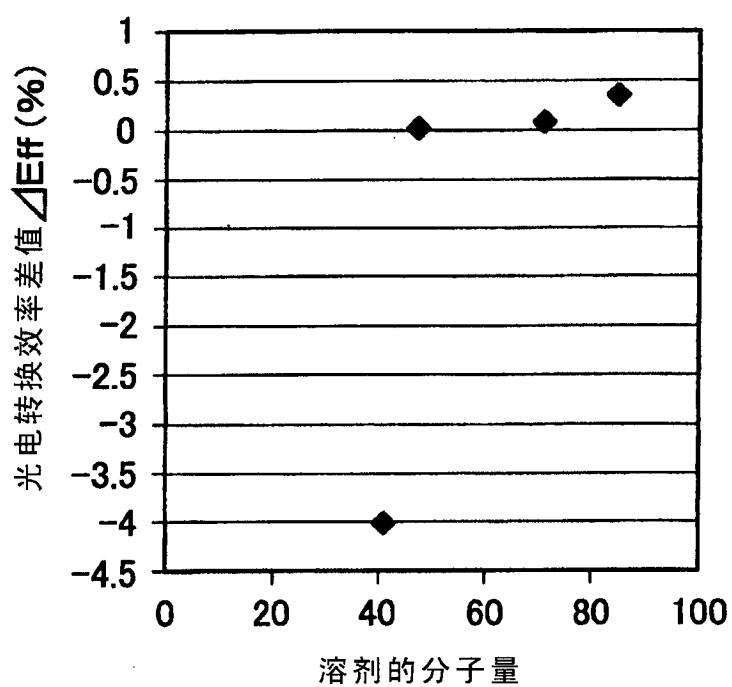


图 9

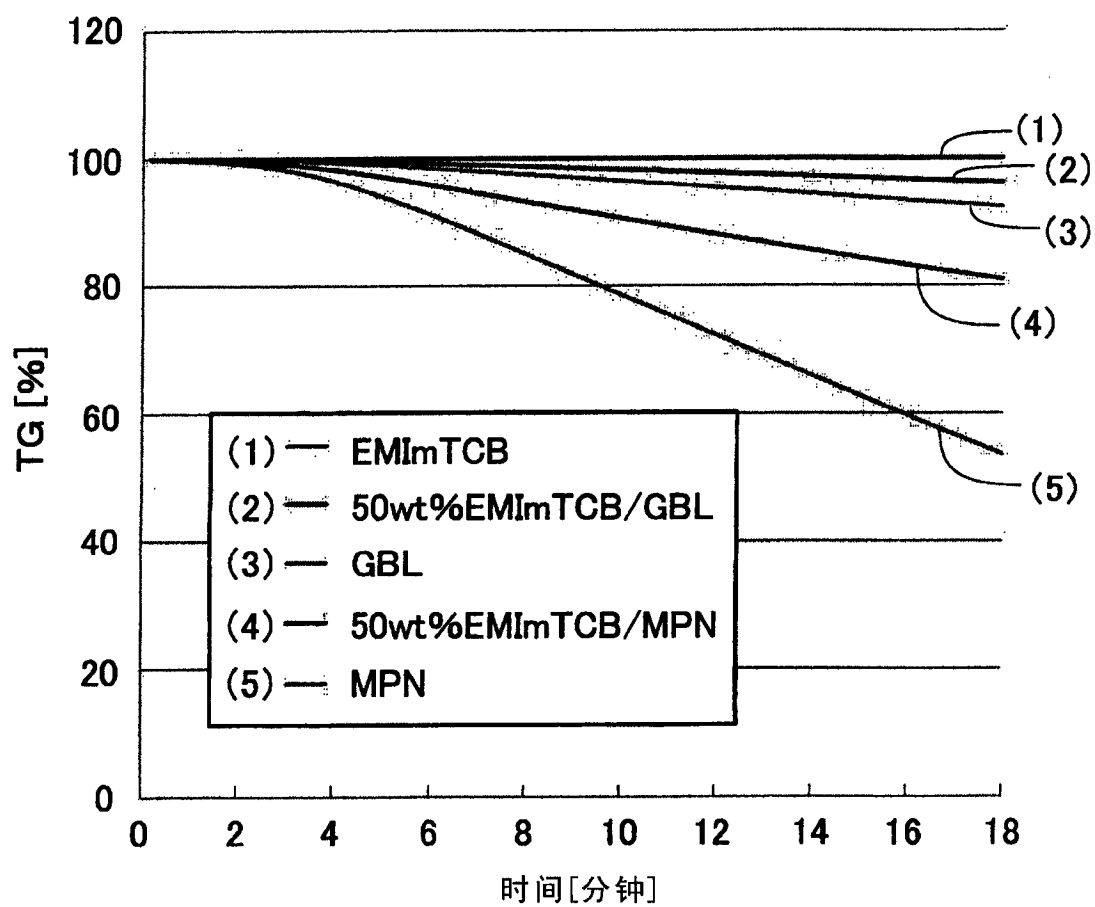


图 10

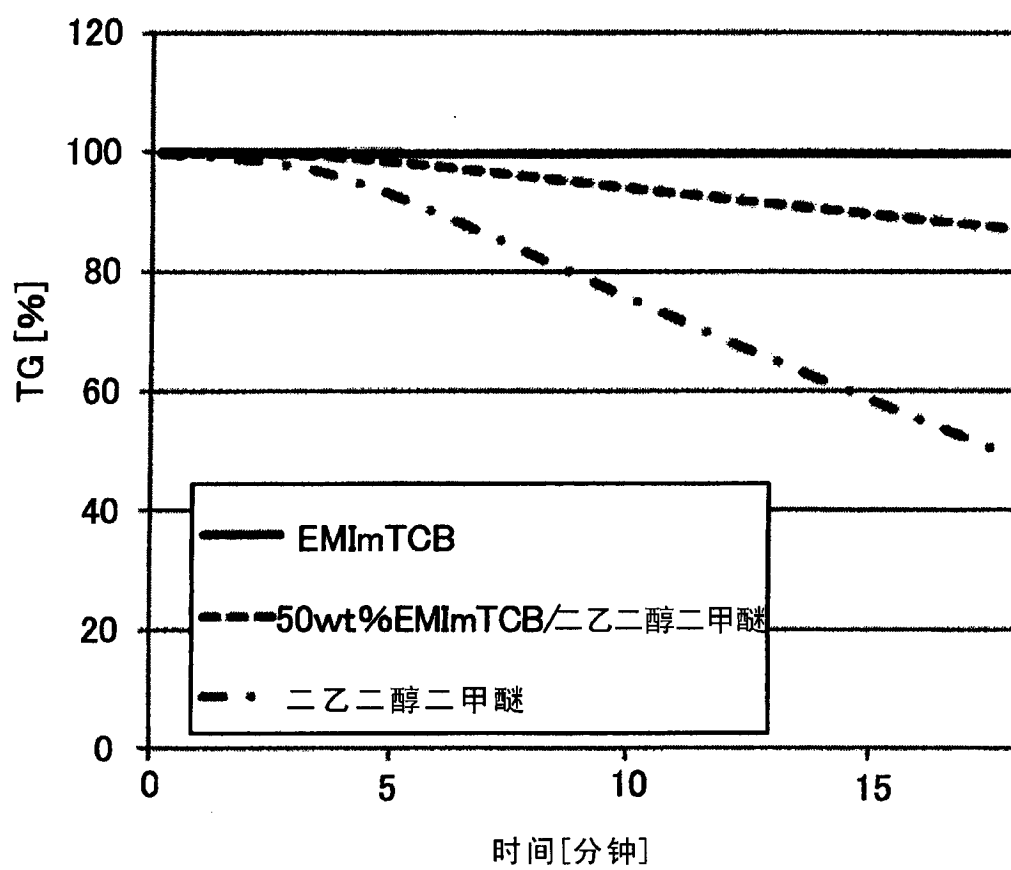


图 11

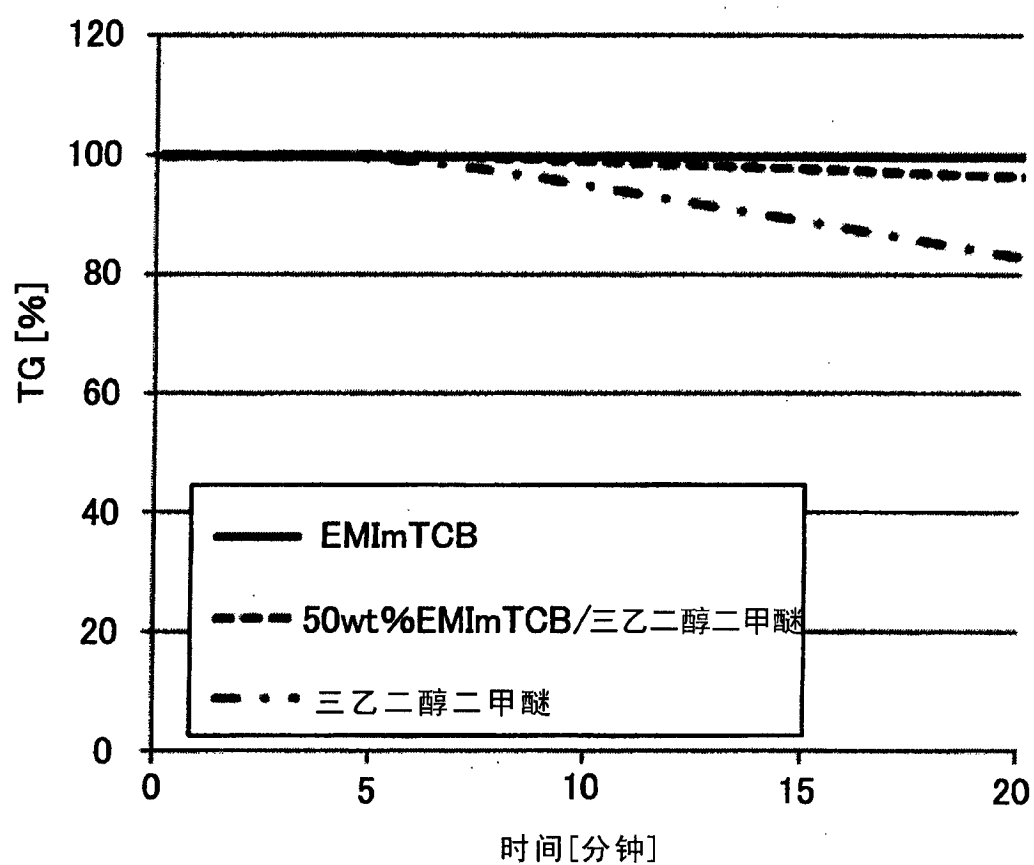


图 12

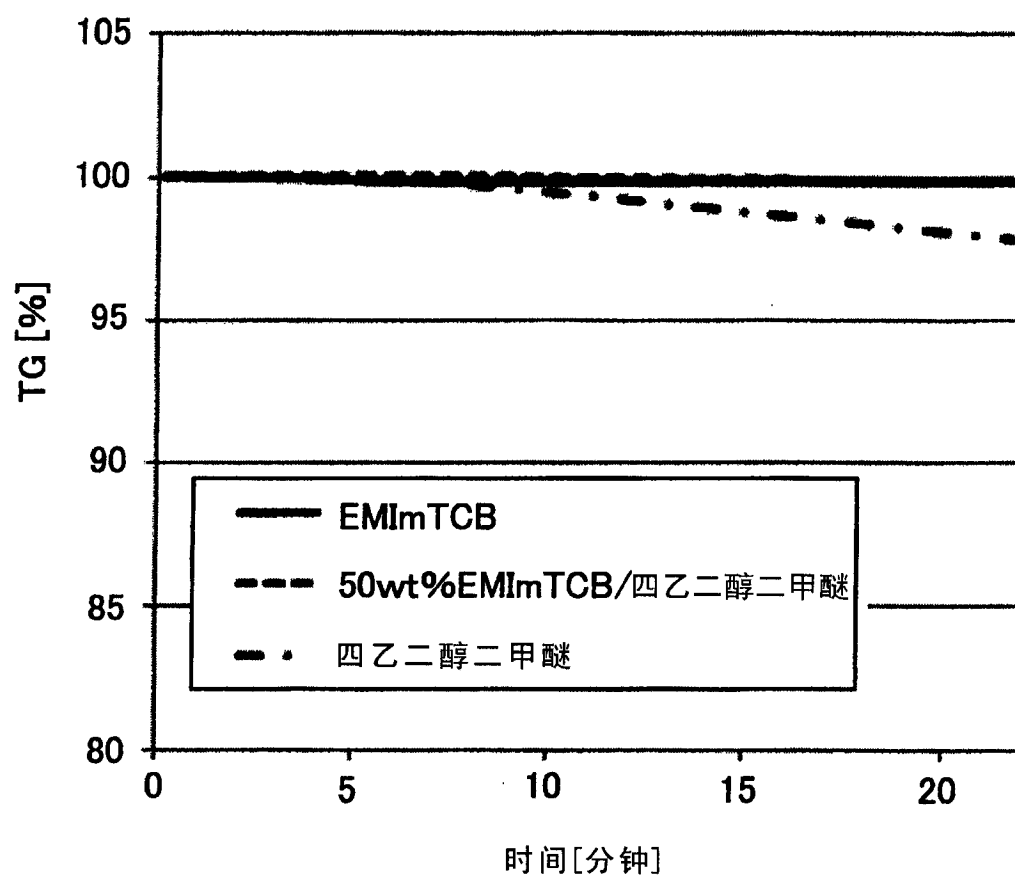


图 13

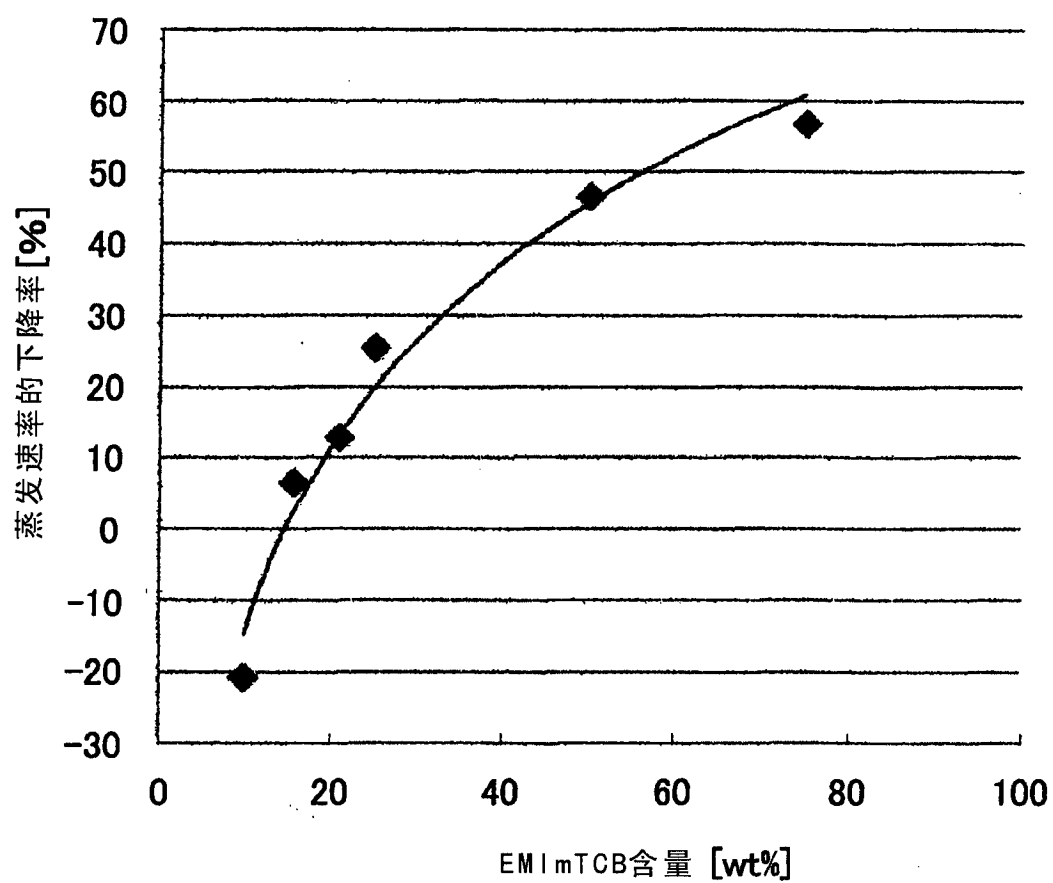


图 14

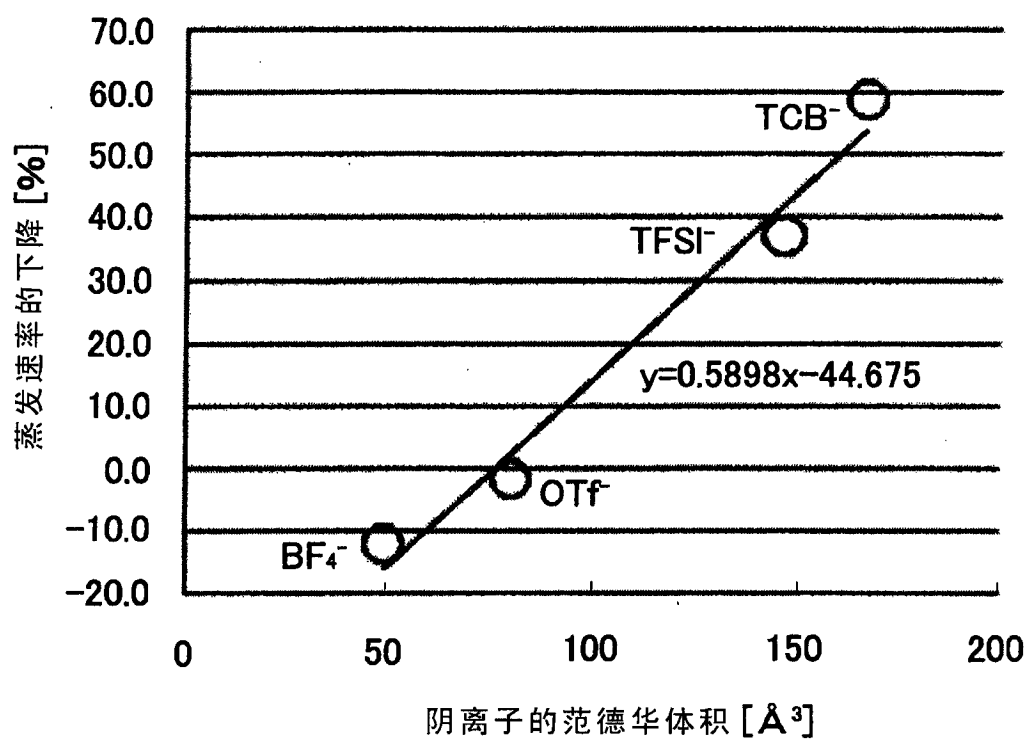


图 15

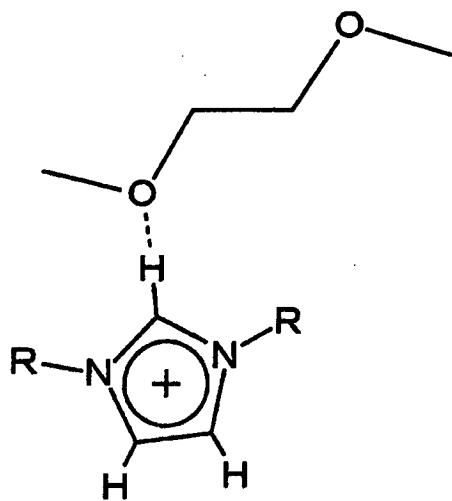


图 16

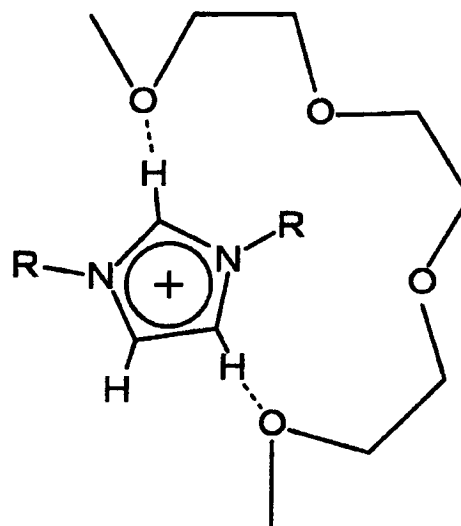


图 17

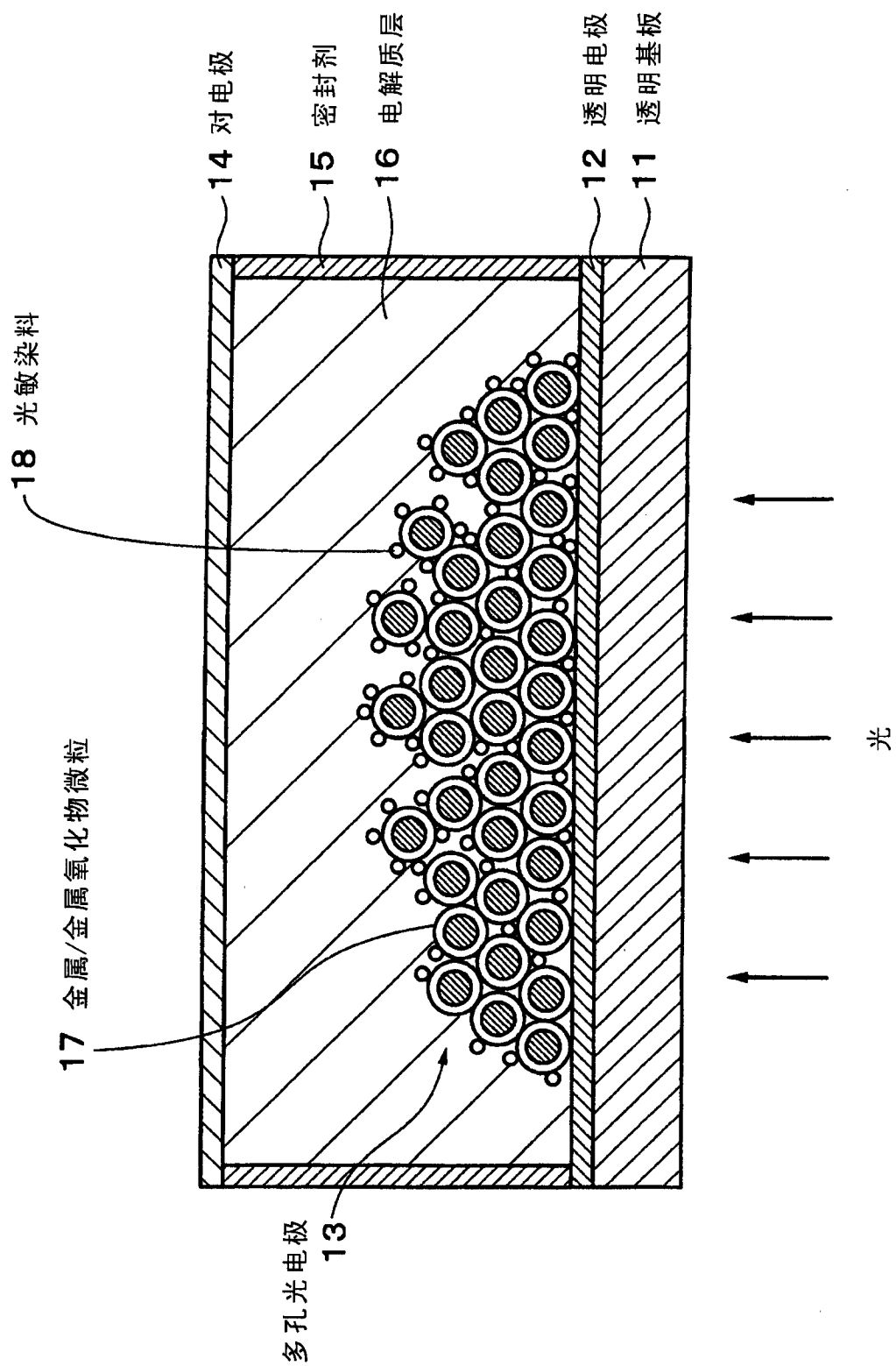


图 18

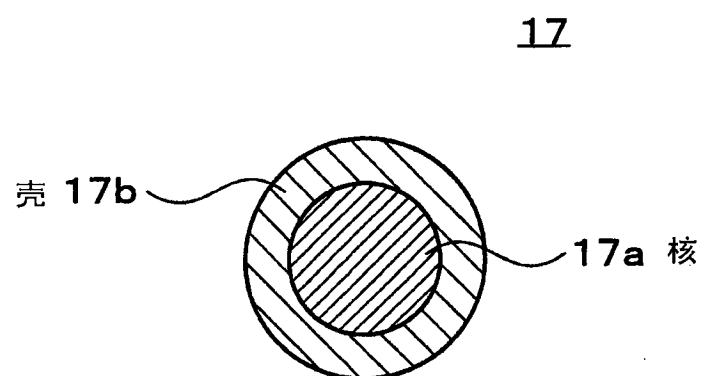


图 19

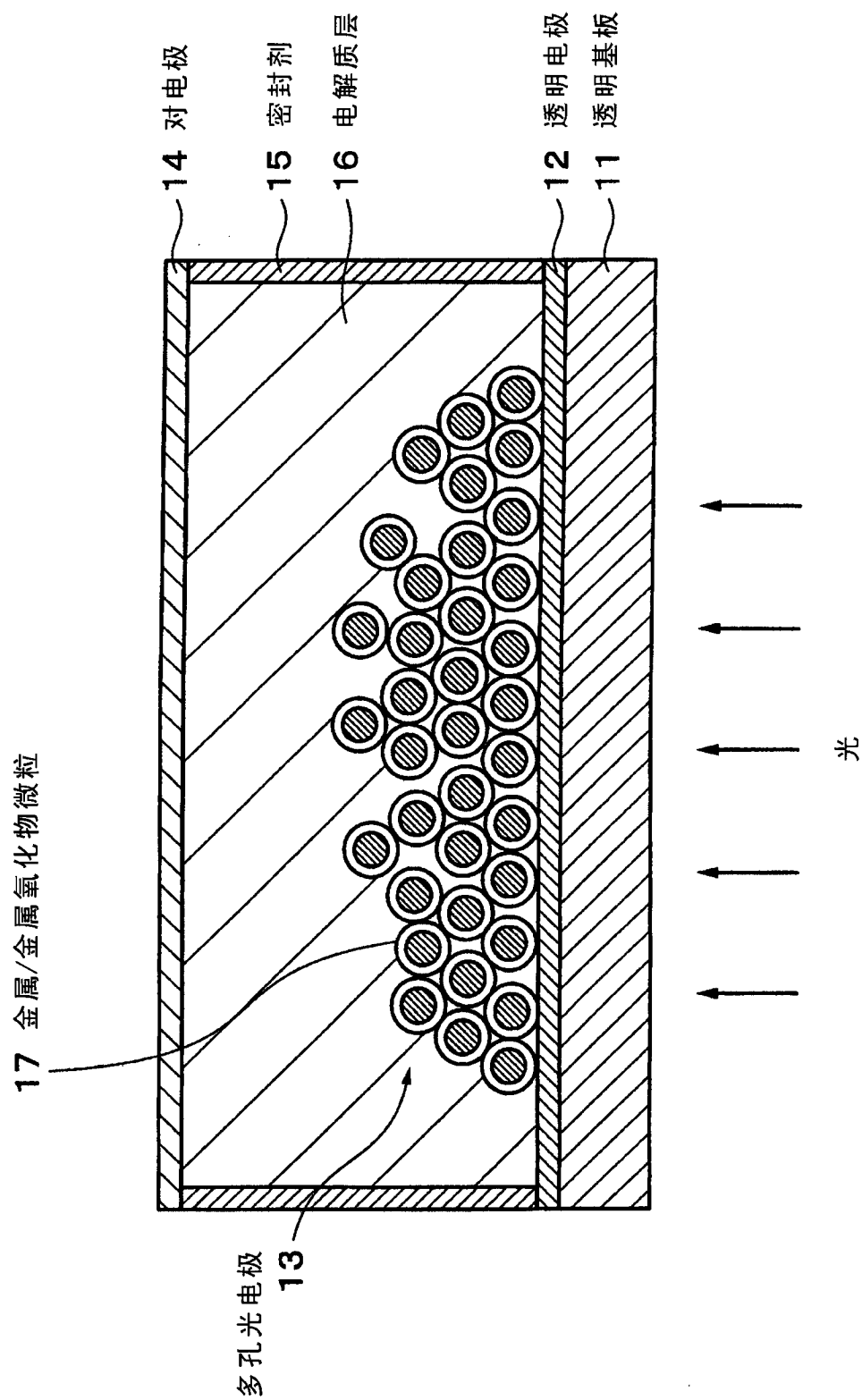


图 20

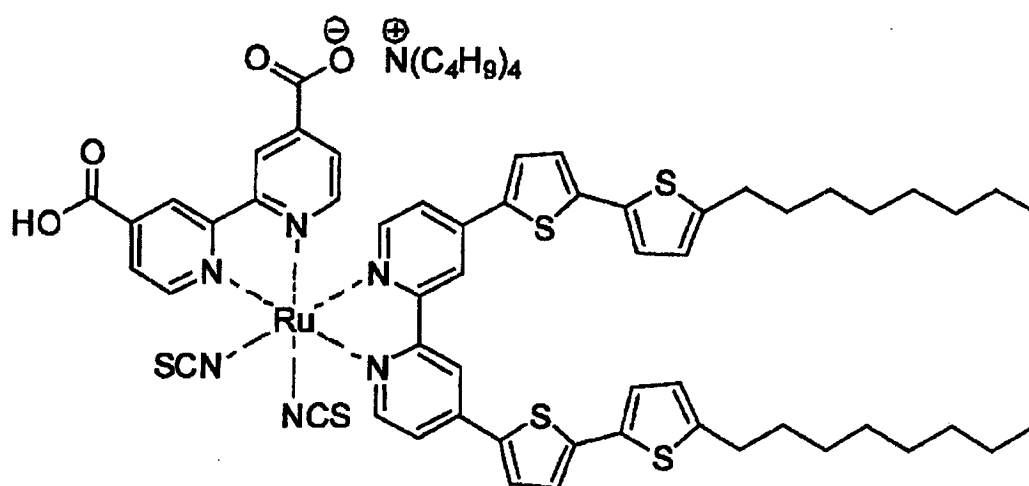


图 21

修改后权利要求

[2011 年 11 月 22 日 (22. 11. 2011) 国际局受理]

1. 一种具有如下结构的光电转换元件,其中电解质层填充到多孔光电极和对电极之间,

其中, pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到所述电解质层中,和 / 或

其中, pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被吸附在所述多孔光电极或所述对电极中至少一个的面对所述电解质层的表面上。

2. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述添加剂是吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂。

3. 如权利要求 2 所述的光电转换元件,其中,所述添加剂包括至少一种选自由下列化合物组成的组中的添加剂:2-氨基吡啶、4-甲氧基吡啶、4-乙基吡啶、N-甲基咪唑、2,4-卢剔啶、2,5-卢剔啶、2,6-卢剔啶、3,4-卢剔啶和 3,5-卢剔啶。

4. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述电解质层包含电解质溶液,并且其中所述电解质溶液中溶剂的分子量为 47.36 或更大。

5. 如权利要求 4 所述的光电转换元件,其中,所述溶剂是 3-甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、或乙腈和戊腈的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其为染料增感型光电转换元件,其中光敏染料结合到所述多孔光电极上。

7. (修改后) 如权利要求 6 所述的光电转换元件,其中,所述染料是具有碳数为 6 或更大的饱和烃基的多吡啶络合物。

8. (修改后) 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述多孔光电极包含由半导体制成的微粒。

9. (修改后) 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述电解质层包含电解质溶液,并且其中所述电解质溶液中的溶剂包含具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂。

10. (修改后) 如权利要求 1 所述的光电转换元件,其中,所述多孔光电极包含微粒,所述微粒具有金属核和围绕所述核的金属氧化物壳。

11. (修改后) 一种光电转换元件的制造方法,其包括:将 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂添加到填充在多孔光电极和对电极之间的电解质层中的步骤,和 / 或,使 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂吸附到所述多孔光电极或所述对电极中至少一个的面对所述电解质层的表面上的步骤。

12. (修改后) 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述添加剂是吡啶基添加剂或具有杂环的添加剂。

13. (修改后) 如权利要求 12 所述的光电转换元件的制造方法,其中,所述添加剂包括至少一种选自由下列化合物组成的组中的添加剂:2-氨基吡啶、4-甲氧基吡啶、4-乙基吡啶、N-甲基咪唑、2,4-卢剔啶、2,5-卢剔啶、2,6-卢剔啶、3,4-卢剔啶和 3,5-卢剔啶。

14. (修改后) 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法,其中,当由电解质溶液制成的所述电解质层被填充到所述多孔光电极和所述对电极之间而形成结构时,使所述电解质溶液包含分子量为 47.36 或更大的溶剂。

15. (修改后) 如权利要求 14 所述的光电转换元件的制造方法, 其中, 所述溶剂是 3- 甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、或乙腈和戊腈的混合物。

16. (修改后) 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法, 其进一步包括将光敏染料结合到所述多孔光电极上的步骤。

17. (修改后) 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法, 其中, 所述多孔光电极包含由半导体制成的微粒。

18. (修改后) 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法, 其中, 当由电解质溶液制成的所述电解质层被填充到所述多孔光电极和所述对电极之间而形成结构时, 使所述电解质溶液包含具有电子对接受官能团的离子液体和具有电子对供应官能团的有机溶剂。

19. (修改后) 如权利要求 11 所述的光电转换元件的制造方法, 其中, 所述多孔光电极包含微粒, 所述微粒具有金属核和围绕所述核的金属氧化物壳。

20. (新增) 一种电子设备, 其包括至少一个光电转换元件,

所述光电转换元件具有这样的结构: 其中电解质层被填充到多孔光电极和对电极之间,

其中 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的添加剂被添加到所述电解质层中, 和 / 或, 其中 pK_a 落入 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 范围内的所述添加剂被吸附到所述多孔光电极或所述对电极中至少一个的面对所述电解质层的表面上。