

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 2 月 2 日 (02.02.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/013135 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 31/0224 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/077555
- (22) 国际申请日: 2011 年 7 月 25 日 (25.07.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010241512.9 2010 年 7 月 30 日 (30.07.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京大学 (PEKING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 邹德春 (ZOU, Dechun) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学化学与分子工程学院, Beijing 100871 (CN)。 傅

永平 (FU, Yongping) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学化学与分子工程学院, Beijing 100871 (CN)。 吕志彬 (LV, Zhibin) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学化学与分子工程学院, Beijing 100871 (CN)。 简蓉 (JIAN, Rong) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学化学与分子工程学院, Beijing 100871 (CN)。

(74) 代理人: 北京君尚知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING JOYSHINE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国北京市海淀区北四环西路 68 号左岸工社 1316-1317 室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[见续页]

(54) Title: DYE SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 发明名称: 一种染料敏化太阳能电池

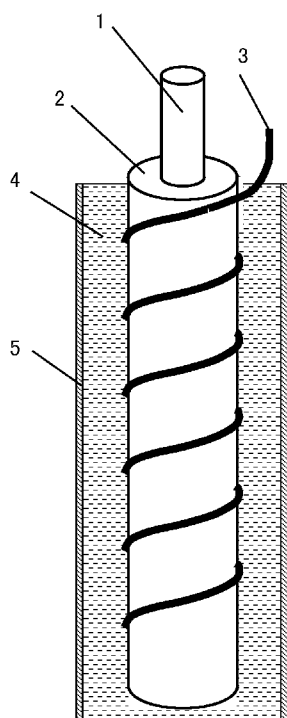


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Disclosed is a dye sensitized solar cell comprising a working electrode, a counter electrode (3), an electrolyte (4), and a transparent sleeve (5). The working electrode comprises a filamentous conductor base (1) and a sensitized semi-conductor thin film (2) covering the base (1). The counter electrode (3) and the working electrode form a winding structure, constituting a cell body; the cell body is arranged within the transparent sleeve. The electrolyte (4) is disposed between the transparent sleeve (5) and the cell body. The filamentous conductor base (1) and the counter electrode (3) respectively are drawn out from one end of the transparent sleeve (5). The cell has a symmetrical and stable structure, and a short path of transmission for the charge generated within the cell. This increases the charge-collection capacity of the counter electrode (3), thereby increasing efficiency, and also greatly increases the working stability of the cell and the insensitivity thereof towards the angle of incident light rays. Meanwhile, the sleeve structure facilitates the replenishment of the electrolyte, thus extending the service life of the cell. In addition, a plurality of this type of independent, single-piece cell units can be easily assembled to form a large-surface solar cell pack.

[见续页]



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

公开了一种染料敏化太阳能电池, 其包括工作电极、对电极 (3)、电解质 (4) 和透明套管 (5)。工作电极包括导电丝状基底 (1) 和包覆于导电丝状基底 (1) 外的敏化半导体薄膜 (2); 对电极 (3) 与工作电极形成缠绕结构, 构成电池主体; 电池主体置于透明套管内, 电解质 (4) 充满在透明套管 (5) 及电池主体之间; 导电丝状基底 (1) 和对电极 (3) 分别由透明套管 (5) 的端部引出。该电池结构对称、稳定, 电池内部发生的电荷的传输路径短, 不仅可以提高对电极 (3) 对电荷的收集能力, 从而提高器件的效率, 还可以大幅度地提高电池的工作稳定性和对入射光线角度的不敏感性; 同时, 套管结构有利于电解质的补充, 延长电池的使用寿命。此外, 这种独立的、单根的电池单元还很容易集成成为大面积的太阳能电池组。

一种染料敏化太阳能电池

技术领域

本发明属于染料敏化太阳能电池技术领域，特别涉及一种适用于液态电解质体系的套管状染料敏化太阳能电池。

背景技术

染料敏化太阳能电池主要由工作电极、电解质层和对电极构成，其中电解质层可以是固体，也可以是液体。工作电极包括导电基底、半导体多孔膜和敏化染料。由于传统太阳能电池的材料与加工技术的限制，工作电极的导电基底通常是平板结构，工作电极、电解质、对电极形成平板三明治结构。这种结构最大的问题就是电解质的灌装和电池的封装问题以及由此带来的电池由于电解质的泄露挥发引发的电池不稳定性问题。此外，由于平板形态电池结构和工艺的限制，现在的平板式传统光伏电池的制造成本中，透明导电基板等占的比例还相当高，导致单位发电量的成本还居高不下，难以达到民用级商品的成本水平，限制了染料敏化太阳能电池的大规模应用。

为了便于灌装电解质和方便电池封装，也有的染料敏化太阳能电池结构设计成了套管状。但是，现有的套管状结构一种是需要管的内壁镀上透明对电极，但由此也带来制造工艺复杂、成本很高等新问题。另一种是基于传统平板电池的思维，将对电极丝在管内与工作电极平行并保持一定距离，认为这可以保证电池不短路，但是该结构使得产生的电荷不能高效率地传到对电极上，或是由于对电极与工作电极之间的距离不稳定，造成电池的输出不稳定，同时也因为电池结构不对称，电池性能容易受光照角度影响。

同时，在固态电池方面，本发明的发明者们曾创新性地发明了一种以导电丝状基底、敏化半导体薄膜、电荷传输层、对电极为基本结构单元的太阳能电池，其中敏化半导体薄膜层包覆在导电丝状基底外表，电荷传输层覆在敏化半导体薄膜层外表构成工作电极，对电极缠绕在电荷传输层外表构成一个电池单元（专利号：ZL 200610114454.7）。在该结构中，敏化半导体薄膜层与对电极之间间隔有一层电荷传输层。而且，在该种结构中，很难使用电荷传输性能优良的液态电解质。因为液态电解质易于流动，蒸发和被空气氧化或污染，影响电池的效率及其稳定性。

发明内容

针对上述几种现有结构的太阳能电池所存在的问题和不足，本发明的目的是提供一种非平板式的，不用透明导电基板，易于灌装和更换电解液，易于封装，特别是结构高度对称、稳定、高效，廉价的，尤其适用于液态电解质体系的染料敏化太阳能电池。

本发明的上述目的是通过如下的技术方案予以实现的：

一种染料敏化太阳能电池，其包括工作电极、对电极、电解质和透明套管，工作电极又包括导电丝状基底和包覆于导电丝状基底外的敏化半导体薄膜；对电极与工作电极形成缠绕结构，构成电池主体；电池主体置于透明套管内，电解质充满在透明套管及电池主体之间；导电丝状基底和对电极分别由透明套管的端部引出。

上述导电丝状基底可以为实心结构或空心结构，其切面形状可以是圆形的，也可以是其它形状，比如长方形、椭圆形等。导电丝状基底可以采用金属丝或非金属导电丝线，例如碳纤维、导电高分子纤维、无机导电化合物纤维以及有机/无机导电复合纤维等；还可以是在导电性材料或非导电性材料制成的丝状芯外层包裹导电性材料皮；也可以包括一芯和若干层皮，芯和内层的皮为导电性材料或非导电性材料，皮逐层包裹在芯的外侧，最外层的皮为导电性材料。所述导电性材料为有机导电材料或无机导电材料或有机/无机复合导电材料。

上述敏化半导体薄膜为由吸附有敏化染料分子的多孔半导体薄膜，敏化半导体薄膜包覆在导电性丝状基底外表面构成工作电极。敏化半导体薄膜的厚度为 1 微米—100 微米。

根据电池设计需要，在导电丝状基底上可增加涂敷一层致密半导体或绝缘体材料层，厚度可为 0.1-0.5 微米，然后再包覆敏化半导体薄膜。

上述对电极也可以是实心结构或空心结构。同导电丝状基底，对电极可以是金属丝或非金属导电丝，如以碳纤维或以碳纤维为主要成分的复合导电丝线。对电极可以是在导电性材料或非导电性材料制成的丝状芯外层包裹导电性材料皮；也可以包括一芯和若干层皮，芯和内层的皮为导电性材料或非导电性材料，皮逐层包裹在芯的外侧，最外层的皮为导电性材料。所述导电性材料为有机导电材料或无机导电材料或有机/无机复合导电材料。

工作电极及对电极表面均可增加涂敷一层催化层，其厚度可以在 1nm 至 1000nm 之间，催化层可以是连续的，也可以是非连续的，催化层的典型材料是金属铂。

根据电池设计需要，还可在对电极的催化层外再增加涂敷一层隔离层，隔离层的材

料可以是半导体，也可以是绝缘体，隔离层的厚度在 1 纳米-100 纳米之间，以保证电子能够遂穿过该隔离层。隔离层可以是致密薄层，也可以是多孔结构的薄层。对电极外表面可以为致密的平面，也可以是多孔的或凹凸不平的表面。

对电极与工作电极形成缠绕结构的方式可以是对电极缠绕工作电极，也可以是工作电极缠绕对电极，还可以是工作电极与对电极相互缠绕；可以是一根对电极与单根或多根工作电极组合缠绕，也可以是一根工作电极与单根或多根对电极组合缠绕。优选的，工作电极与对电极的间隙范围在 1mm 以下。

电池主体与透明套管内壁之间的距离优选在 0.01-5mm。

电解质可以为液态电解液或半固态电解质，其中半固态电解质包括灌注后再固化的固态无机或有机半导体、离子液体、无机或有机凝胶电解质或固态无机快离子导体。

本发明的染料敏化太阳能电池可组成太阳能电池组，其包括多个染料敏化太阳能电池单元、进液侧管、出液侧管、正电极和负电极，其中多个染料敏化太阳能电池单元按一定密度平行排列，每一个染料敏化太阳能电池单元的透明套管的一端与进液侧管联通，另一端与出液侧管联通；正、负电极从进液侧管或出液侧管中引出，或者分别从进液侧管和出液侧管中引出，其中正电极与所有电池单元的导电丝状基底连接，而负电极与所有电池单元的对电极连接；进液侧管和出液侧管内都充满电解质并与每个染料敏化太阳能电池单元的透明套管内的电解质连成一体。

优选的，上述电池组在进液侧管和出液侧管上分别有一个开口供电解质灌注和清洗时使用。

本发明的技术效果：本发明的染料敏化太阳能电池整体为套管结构，其对电极与工作电极通过缠绕方式结合形成对称和稳定的电池结构，电池内部发生的电荷的传输路径短，不仅可以提高对电极对电荷的收集能力，从而提高器件的效率，还可以大幅度地提高电池的工作稳定性和对入射光线角度的不敏感性；同时，套管结构有利于电解质的补充，延长电池的使用寿命。此外，这种独立的、单根的电单元还很容易集成成为大面积的太阳电池模组。总之，本发明的染料敏化太阳能电池具有结构对称、电池工作稳定、效率高、成本低等优点，是一种廉价而高效的太阳能电池解决方案。

附图说明

下面结合附图，对本发明作详细描述。

图 1 是本发明的一种染料敏化太阳能电池的轴向剖面的结构示意图；

图 2 是本发明的一种染料敏化太阳能电池的横向剖面的结构示意图；

图 3 是本发明的一种染料敏化太阳能电池主体的结构示意图；

图 4 是本发明的一种工作电极的轴向剖面的结构示意图；

图 5 是本发明的一种工作电极的径向剖面的结构示意图；

图 6 是本发明的另一种工作电极的轴向剖面的结构示意图；

图 7 是本发明的一种染料敏化太阳能电池组的结构示意图；

图 8 是实施例中 A 类电池的 I-V 曲线图；

图 9 是实施例中 B 类电池的 I-V 曲线图；

图 10a 是实施例中 C 类电池制备好后立即测试的 I-V 曲线图；

图 10b 是实施例中 C 类电池制备好后 10 min 测试的 I-V 曲线图；

图 11a 是实施例制备的 A 类电池在单面和双面受光的情况下，电池输出的短路电流随时间的变化图；

图 11b 是实施例制备的 B 类电池在单面和双面受光的情况下，电池输出的短路电流随时间的变化图；

图 12 是实施例中 A 类电池的性能对入射光角度的关系图；

图 13 是实施例中 B 类电池的性能对入射光角度的关系图；

图 14 是实施例中 C 类电池的性能对入射光角度的关系图；

图 1—图 7 中：1—导电丝状基底，2—敏化半导体薄膜，3—对电极，4—电解质，5—外套管，6—出液侧管，7—进液侧管，8—正电极，9—负电极。

具体实施方式

下面介绍本发明的一具体实施实例。

（一）本发明的一种染料敏化太阳能电池的结构和制备方法

如图 1、图 2 所示，该染料敏化太阳能电池包括导电性丝状基底 1，敏化半导体薄膜（即功能层）2，对电极 3，电解质 4 和外套管 5。敏化半导体薄膜 2 为由吸附敏化染料分子的多孔薄膜结构，敏化半导体薄膜 2 包附在导电性丝状基底 1 外表面。对电极 3 缠绕在敏化半导体薄膜 2 的外表。导电性丝状基底 1、功能层 2 和对电极 3 共同构成电池主体。电池主体插入外套管 5 后，在外套管 5 内再填充电解质 4，构成一个完整的染料敏化太阳能电池单元。

染料敏化太阳能电池工作电极中敏化半导体薄膜的制备方法为：在导电性丝状基底上多次涂覆和烧结半导体材料，或是使用相应的金属（如 Ti 等）进行阳极氧化，或者是电化学沉积或生长制备出多孔的半导体层，将带有烧结好的或阳极氧化制备好的半导体材料的导电丝状基底置于染料中敏化即可。

半导体材料为适合于染料敏化太阳能电池的工作电极的任何半导体材料，最具代表性的就是纳米级的 TiO_2 ， ZnO 等。纳米粒子的大小及分布与用于通常的染料敏化太阳能电池的纳米粒子相同。其涂敷方法也可延用通常的方法，如：喷涂、印刷、浸泡、提拉、刮涂等方式。用阳极氧化制备半导体层的丝可以是纯的钛丝，也可以是芯部为其它导电材料，外层为钛的复合纤维。半导体纳米结构也可以通过电化学方法在导电丝基底上沉积或生长。

所有适合于传统染料敏化太阳能电池的染料也都适合于本工作电极的半导体材料敏化，并且可以使用完全相同的敏化方法。

附着在导电丝状基底 1 上的敏化半导体薄膜 2 的厚度在 1~100 微米。

在保证足够的机械强度以及导电性的同时，为了保证良好的柔性，导电丝状基底 1 的直径原则上不超过 1mm，其表观电阻率 $<100 \text{ 欧姆 cm}^{-1}$ 。

导电丝状基底 1 可采用金属丝，如采用不锈钢丝、合金丝等制作的丝状结构，也可以使用非金属导电丝线，如碳纤维、导电高分子纤维、无机导电化合物纤维以及有机/无机导电复合纤维等。还可以在导电性材料或非导电性材料制成的丝状芯外层包裹导电性材料皮，或导电丝状基底 1 还可以是在气体介质或真空介质外包裹导电性材料制成。

导电丝状基底 1 的横切面形状可以是圆形的，也可以是其它任何形状，比如长方形（如图 6 所示）、椭圆形。

参考图 1、图 2，采用直径约为 250 微米钛丝为工作电极的导电丝状基底 1；采用直径约为 40 微米的 Pt 丝作对电极 3，所制备的电池的有效长度为 10cm^2 。

为了改善工作电极的导电性、活性和稳定性，以及从半导体到导电丝状基底的电荷传递特性、界面粘结特性等，可以考虑对丝状结构的导电丝状基底 1 的表面进行物理或化学修饰，如表面处理、表面涂层等。比如，为了改善电池性能，可以在导电丝状基底 1 的表面上涂上由半导体或绝缘材料制成的致密层（如上所述的 TiO_2 致密层），防止电解质 4 与导电丝状基底 1 直接接触。制备致密层的方法有溅射法、真空热蒸镀法、喷涂法、电化学法和直接烧结法。

另外，对电极 3 既可以是由导电性材料制成的实心结构或空心结构，也可以是由芯

和若干层皮组成，芯和内层的皮可以由导电性材料或非导电性材料制成，包裹在最外层的皮由导电性材料制成。对电极 3 中所用到的导电性材料可以为有机导电材料、无机导电材料（含金属类材料）或有机/无机复合导电材料，也可以是碳纤维。

为了改善对电极 3 的电化学活性，同时降低对电极成本，可以在对电极 3 表面增加高效催化层，比如在工作电极及对电极表面镀 Pt。

（二）三类不同敏化染料太阳能电池的制备和性能比较

1、三类电池的制备

电池主体的具体制备过程如下：

将 15 根准备好的 12cm 长的钛丝先用丙酮清洗超声波清洗 5 分钟，然后用基板清洗剂超声波清洗 5 分钟。在 400℃-500℃ 的温度下灼烧 15 分钟，自然冷却至室温后取出；于红外灯烘烤下，在该灼烧后的钛丝上喷涂钛酸四乙酯/乙酰丙酮的乙醇溶液，再于 500℃ 下烧结 30 分钟，并自然冷却，这样在钛丝上得到厚度约为 0.9 微米的半导体材料 TiO₂ 致密层。在 TiO₂ 致密层上喷涂染料敏化太阳能电池通常用的半导体材料 TiO₂ 乳液，然后在 500℃ 下烧结 30 分钟，重复以上的 TiO₂ 乳液喷涂和烧结过程两次后，包覆在钛丝上的半导体材料 TiO₂ 层总厚度达到 6-9 微米。将烧结好的带有 TiO₂ 半导体材料层的导电丝基底置于浓度为 5×10^{-4} mol/L 的 N719 染料/乙醇溶液中敏化 12 小时以上，取出室温下风干得到 15 根敏化好的工作电极（参见图 4 和图 5）。将 15 根敏化好的工作电极随机的分成 3 组，每组 5 根。3 组工作电极分别用于制备传统平行套管结构的电池、无套管的缠绕结构的电池，以及本发明的电池，并对不同电池组的电池性能进行分析比较。

首先，将一个重量为 2 克的重锤挂在一根直径为 40 微米的铂丝的一端，并悬空。铂丝的另一端通过 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）溶液与工作电极的一端粘在一起，等 PMMA 溶液的溶剂挥发后实现固定。然后保持工作电极与挂有悬垂的铂丝间的夹角为 45° 状态旋转工作电极，使得铂丝对电极紧密缠绕在工作电极上。当铂丝缠绕到距离工作电极的另一端 1.5cm 时，同样通过 PMMA 溶液将铂丝与工作电极固定在一起，形成电池主体（参见图 3）。将电池主体插入内径为 0.5mm 外径为 0.82mm 的玻璃外套管，向管内灌注通常液态染料敏化太阳能电池的标准电解液（配制方法：0.1274g 碘、0.6754g 碘化锂和 0.15mL 4-叔丁基吡啶溶于 5mL 乙腈和 5mL 碳酸丙烯酯混合溶剂中），使其充满整个管内，制得本发明的染料敏化太阳能电池，这里称为 A 类电池。

将一根长度为 15cm，直径为 100 微米的铂丝和前面制备好的工作电极同时插入内

径为 0.5mm 的玻璃外套管，铂丝和工作电极保持基本平行，间距为 30 微米。向管内灌注通常液态染料敏化太阳能电池的标准电解液（组成与 A 类电池使用的电解液相同），使其充满整个管内，制得传统平行套管结构的电池，这里称为 B 类电池。

采用与制造 A 类电池完全同样的方法制得另一组电池主体。将电池主体放进标准电解液 3 秒钟后取出，用夹子夹住电池的两端并悬空横放，然后再在横放的电池上缓慢滴上 3 滴标准电解液，轻轻转动电池使电解液均匀地挂在整根电池上，形成另一种电池，这里称为 C 类电池。C 类电池在制备完后立即测试。

2、三类电池的性能比较

在 AM1.5 (ASTM E892)，一倍太阳光强条件下对 A、B、C 三类电池性能进行了测试，下面是各类电池的平均测试结果。

A 类电池：测得的结果为：单面受光时（光线从电池的一侧射入，入射角度垂直于套管表面）电池开路电压 700mV，短路电流密度 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ ，光电总能量转换效率为 6.0%，双面受光时（即在电池的另一侧，垂直于光线的入射方向增加一漫反射平板）电池开路电压 720mV，短路电流密度 $21\text{mA}/\text{cm}^2$ ，光电总能量转换效率为 11%，测试的 I-V 曲线如图 8 所示。

B 类电池：测试结果为：单面受光时（光线从电池的对电极一侧射入，入射角度垂直于套管表面）电池开路电压 730mV，短路电流密度 $8.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，光电总能量转换效率为 4.2%，而双面受光时（即在电池的工作电极一侧，垂直于光线的入射方向增加一漫反射平板），由于结构的缺陷（下面会具体再介绍），测试得到 I-V 曲线已经不是正常的 I-V 曲线了，如图 9 所示。

C 类电池：测试结果为：单面受光时（光线从电池的一侧射入，入射角度垂直于工作电极表面）电池开路电压 770mV，短路电流密度 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，光电总能量转换效率为 1.0%，由于这种电池电解液靠毛细作用暂时粘附在电池上的，电解液敞开在空气中，稍过一段时间后，即挥发完全电池效率急剧下降，如图 10a 和图 10b 所示，其中图 10a 是电池制备完后立即测试的结果，图 10b 是 10min 之后测试的结果。

A、B、C 三类电池的工作稳定性比较：

前面提到 B 类电池结构的缺陷是指由于两根电极是平行的，碘的平均扩散距离较远，电池在实际工作时不能持续稳定的输出电流。对于 C 类电池，由于其电解液很容易挥发完，基本谈不上实际应用，这里就没有必要对其进行稳定性的对比了。图 11a 和 11b 分别是 A 类电池和 B 类电池在单面和双面受光的情况下，电池输出的短路电流随时间

的变化。

从图 11b 可以看出，B 类电池只有当入射光线的角度为 0 度（即光线从电池的对电极一侧射入）时，其输出的电流才会始终稳定，实际输出的效率也才符合测试效率，而当入射光线的角度为 180 度（即光线从电池的工作电极一侧射入）时，其输出的电流随时间急剧衰减。电池在实际使用中不可能保证入射光线的角度始终为 0 度，因此 B 类电池的输出电流会有较大的衰减，其实际的输出效率也会远远低于测试效率。但 A 类电池则不存在这方面的问题，从图 11a 可以看到不管是单面受光还是双面受光，输出电流基本不随时间改变，另外 A 类电池通过简单地和一白色平板组合即可将效率翻一倍，这是 B 类电池所不能企及的。

我们进一步对 A、B、C 三类电池的光照角度依赖性进行了比较：

A、B、C 三类电池对光照角度的依赖性分别如图 12、图 13 和图 14 所示。可以看到当入射光的角度发生改变，A、C 类电池的输出效率基本不变，这就保证了在实际应用中从早晨到傍晚太阳高度角发生变化时，电池都有稳定的功率输出，但 C 类电池前面已经起到基本谈不上实际应用。而对于 B 类电池，当入射光的角度发生改变，其输出效率发生大的变化。当入射光线的角度为 180 度，其输出效率最大，但实际上这只是表观的测试效率，从图 11b 可知，实际上它的输出电流随时间有很大的衰减的。

从上面的对电池的输出效率，电池稳定性，输出效率与太阳光的入射角度的依赖性的比较结果也可以明显的看出，本发明的 A 类电池在各个方面都具有非常明显的优势。

（三）太阳能电池组的制备和性能测试

参见图 7，将图 1 所示的染料敏化太阳能电池按一定密度平行排列组成太阳能电池组，每一个染料敏化太阳能电池的外套管 5 的一端与进液侧管 7 联通，另一端与出液侧管 6 联通。正电极 8 和负电极 9 在侧管内分别与所有电池的对电极和导电性丝状基底连接。进液侧管 7 和出液侧管 6 内都充满电解质并与每个染料敏化太阳能电池的外套管 5 内的电解质连成一体。在进液侧管 7 和出液侧管 6 上分别有一个开口供电解质灌注和清洗时使用。

电池组的具体制造过程如下：使用一根内径为 3mm，长度为 10cm 的玻璃管 7（一端封口，另一端作为进液口敞开），在其一侧的壁上钻一排直径约为 0.85mm 左右的圆孔，圆孔间距离为 1mm。将未灌电解液的一根根的 A 类电池并列的插入到圆孔中形成一个由多根电池单元组成的电池排，然后用熔点为摄氏 360 度的低温玻

璃粉将插入接口处的空隙密封。之后，在电池排的另一端将每一根电池的正极和负极分别接到两根直径为 0.2mm，长度为 15cm 的金丝上。使用一根内径为 4mm，长度为 10cm 的玻璃管 6（一端封口，另一端开口），在其一侧的壁上用精密砂轮切出一个宽度为 0.85mm，长度与玻璃管 6 平行并贯穿整根玻璃管 6 的开口，形成一个侧槽。将已经与输出的正负电极连接好的电池排的另一端嵌入玻璃管 6 的侧槽内，并同样用低温玻璃粉密封玻璃管 6 侧槽与电池排间的缝隙，正负电极从敞开的端口引出后用低温玻璃粉将端口密封，最终形成一个由 54 根单元电池组成的电池组。使用一个带联通选择阀的三通。三通结构的软管一端与玻璃侧管 7 的开口端连接，一端与电解液输出管连接，再有一端与真空泵连接。首先旋转三通管的方向阀，使得真空泵与侧管 7 的开口联通，对电池组抽真空，保持 5 分钟后旋转三通管的方向阀，使得电解液的输出管与侧管 7 的开口联通，对电池组灌注电解液，灌满电解液后将侧管 7 的开口用低温固化树脂密封，形成一个完整的可以工作的电池模块。采用与测试单根电池完全相同的方法对电池模块的性能进行了测试，结果为在没有反光板时的开路电压为 700mV，短路光电流为 400mA，电池模块的光电转换效率为 5.5%，加上一层反光板后的效率达到 8%。

另外，也可以将每根电池的正负极分别从出液侧管和进液侧管引出。具体做法是：在上述将铂丝缠绕在工作电极的过程中，铂丝的一端挂重物，而另一通过 PMMA 与工作电极相连时，可预先留较长一段铂丝作为电极，这时即可实现将电池的正负极分在两侧，然后再按上面的方法组装即可。

综上所述，本发明公开了一种染料敏化太阳能电池的工作电极以及基于该工作电极的染料敏化太阳能电池结构。上面描述的应用场景和实施例，并非用于限定本发明，任何本领域技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，可做各种的更动和润饰，因此本发明的保护范围视权利要求范围所界定。

权利要求书

- 1、一种染料敏化太阳能电池，其包括工作电极、对电极、电解质和透明套管，工作电极又包括导电丝状基底和包覆于导电丝状基底外的敏化半导体薄膜；对电极与工作电极形成缠绕结构，构成电池主体；电池主体置于透明套管内，电解质充满在透明套管及电池主体之间；导电丝状基底和对电极分别由透明套管的端部引出。
- 2、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：所述敏化半导体薄膜为由吸附有敏化染料分子的多孔半导体薄膜，厚度为 1-100 微米。
- 3、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：在所述导电丝状基底上涂敷有一层致密半导体或绝缘体材料层。
- 4、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：所述工作电极和/或对电极表面涂敷有催化层，催化层厚度为 1-1000 纳米。
- 5、如权利要求 4 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：所述对电极的催化层外还涂敷有半导体或绝缘体材料的隔离层，隔离层的厚度为 1-100 纳米。
- 6、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：所述对电极与工作电极形成缠绕结构的方式是对电极缠绕工作电极，或者是工作电极缠绕对电极，或者是工作电极与对电极相互缠绕。
- 7、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：一根对电极与一根或多根工作电极形成缠绕结构，或者是一根工作电极与一根或多根对电极形成缠绕结构。
- 8、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：电池主体与透明套管内壁之间的距离在 0.01-5 mm。
- 9、如权利要求 1 所述的染料敏化太阳能电池，其特征在于：所述电解质为液态电解液或半固态电解质。
- 10、一种染料敏化太阳能电池组，包括多个如权利要求 1~9 任一所述的染料敏化太阳能电池，以及进液侧管、出液侧管、正电极和负电极，其中：多个染料敏化太阳能电池按一定密度平行排列，每个染料敏化太阳能电池的透明套管的一端与进液侧管联通，另一端与出液侧管联通；正、负电极从进液侧管或出液侧管中引出，或者分别从进液侧管和出液侧管中引出，其中正电极与所有染料敏化太阳能电池的导电丝状基底连接，而负电极与所有染料敏化太阳能电池的对电极连接；进液侧管和出液侧管内都充满电解质，并与每个染料敏化太阳能电池的透明套管内的电解质连成一体。

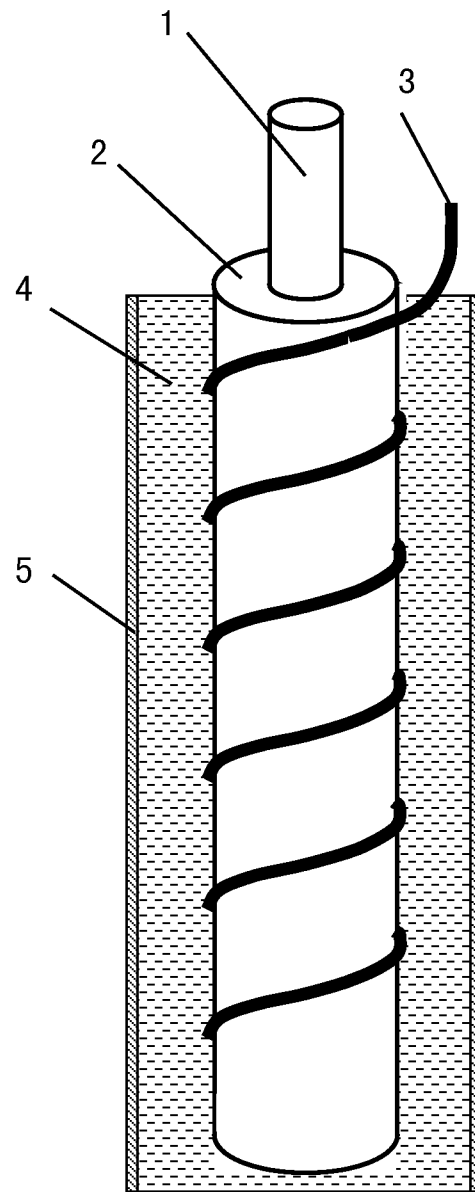


图 1

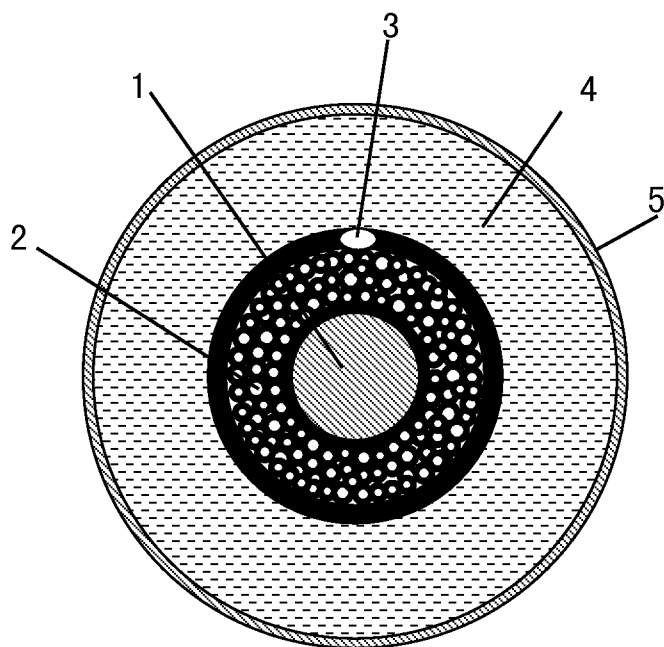


图 2

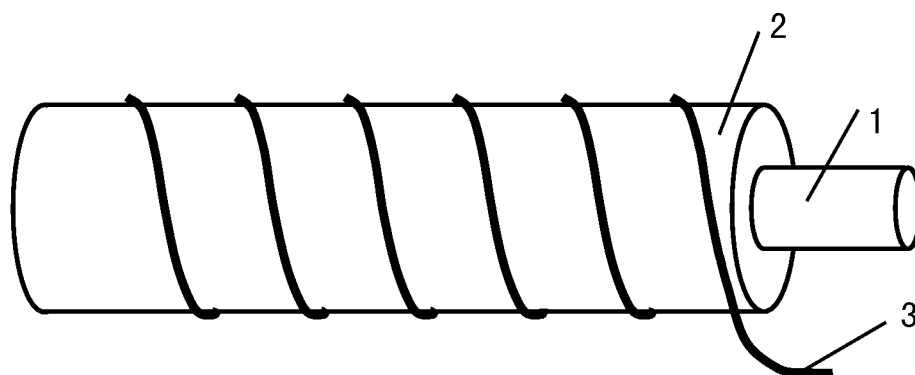


图 3

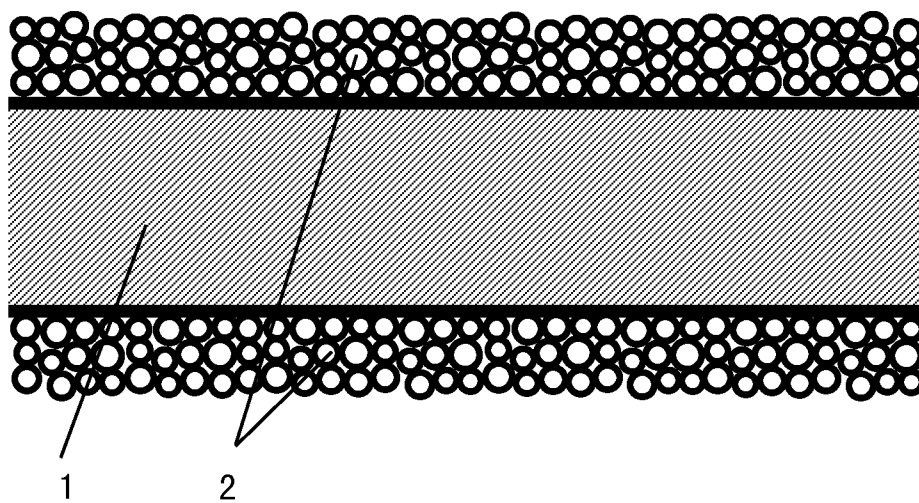


图 4

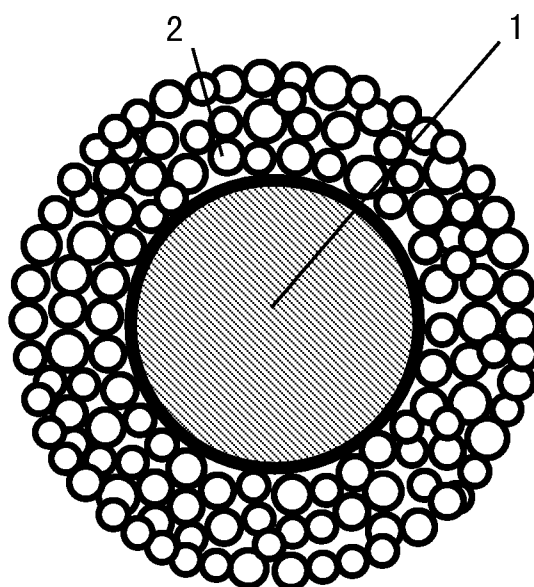


图 5

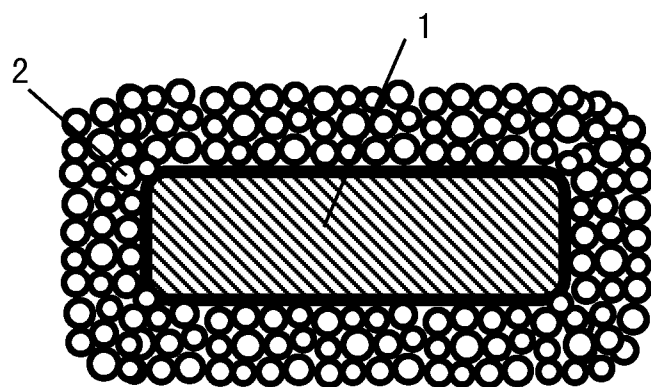


图 6

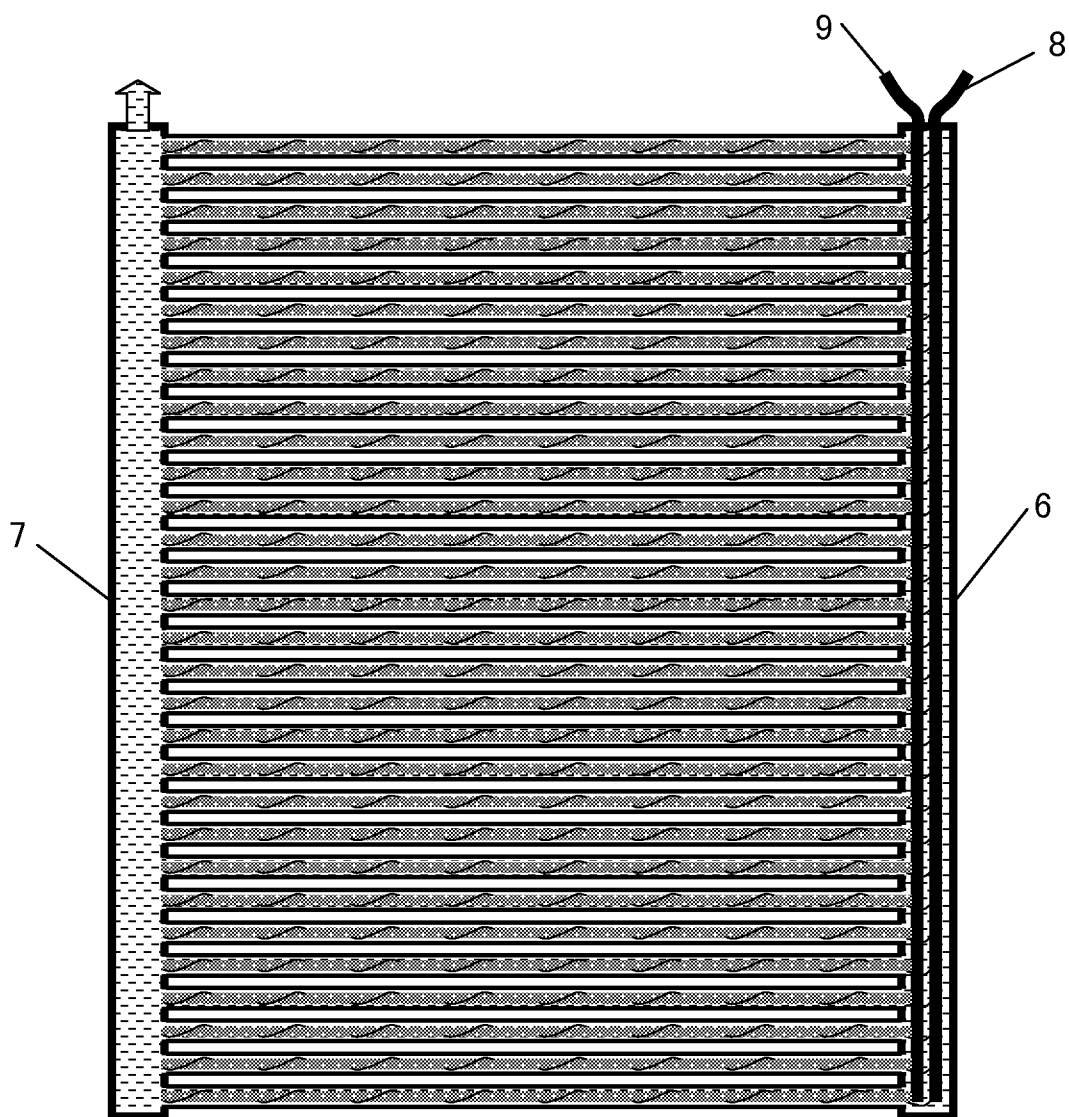


图 7

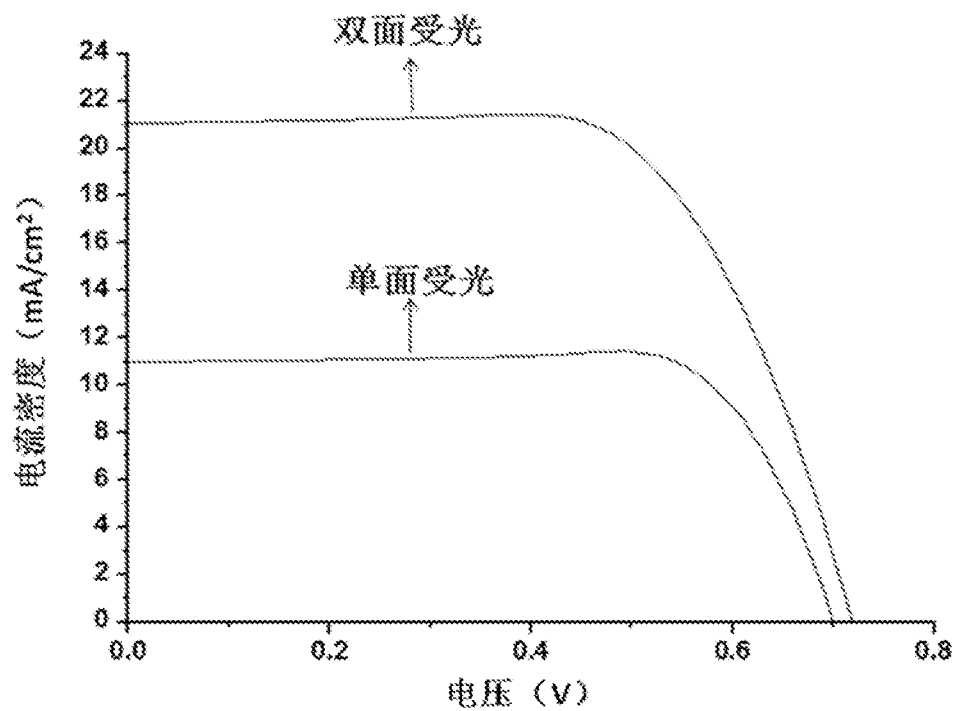


图 8

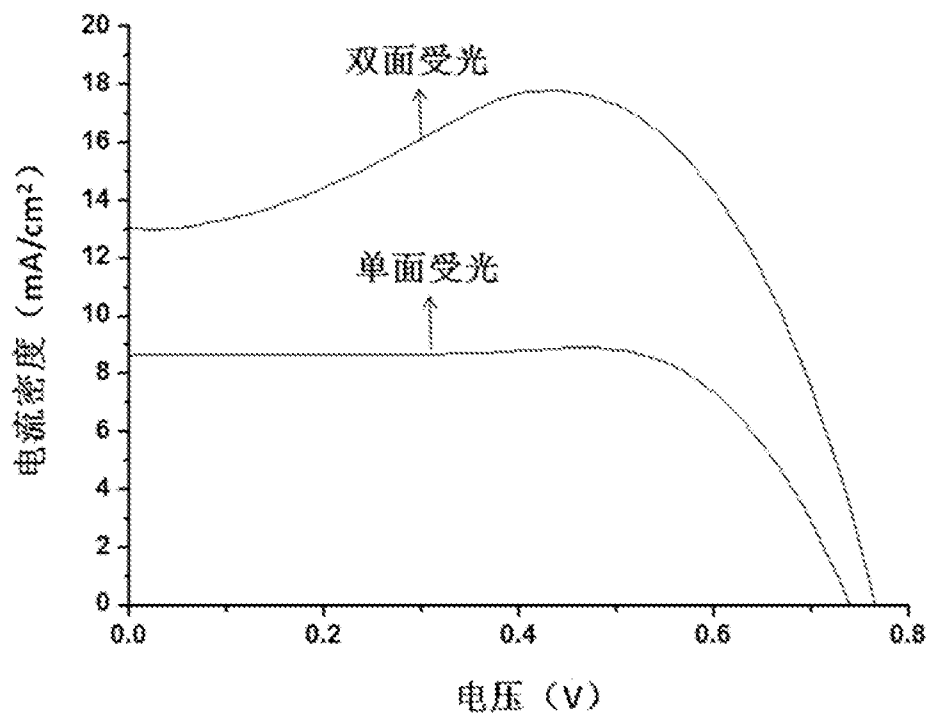


图 9

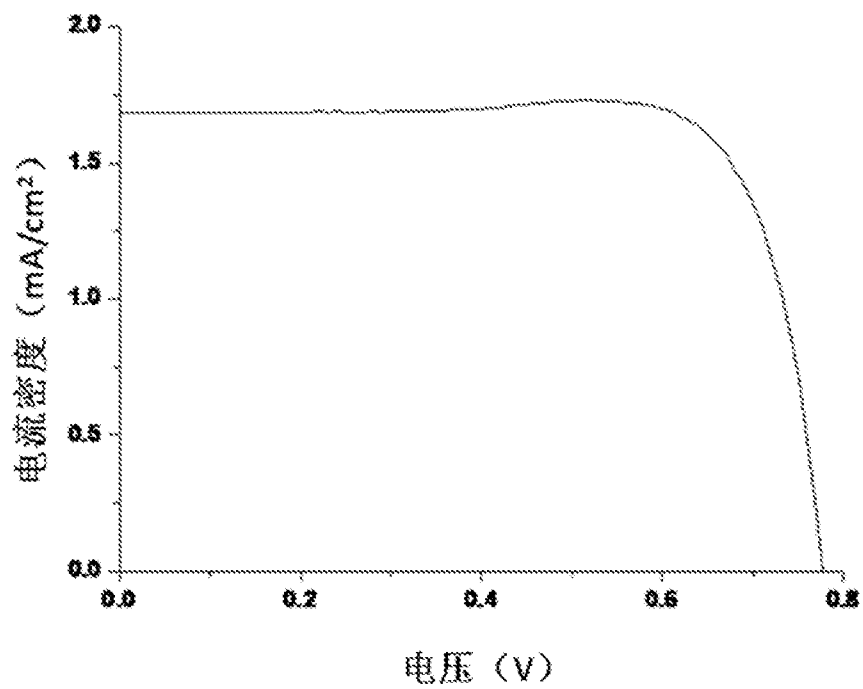


图 10a

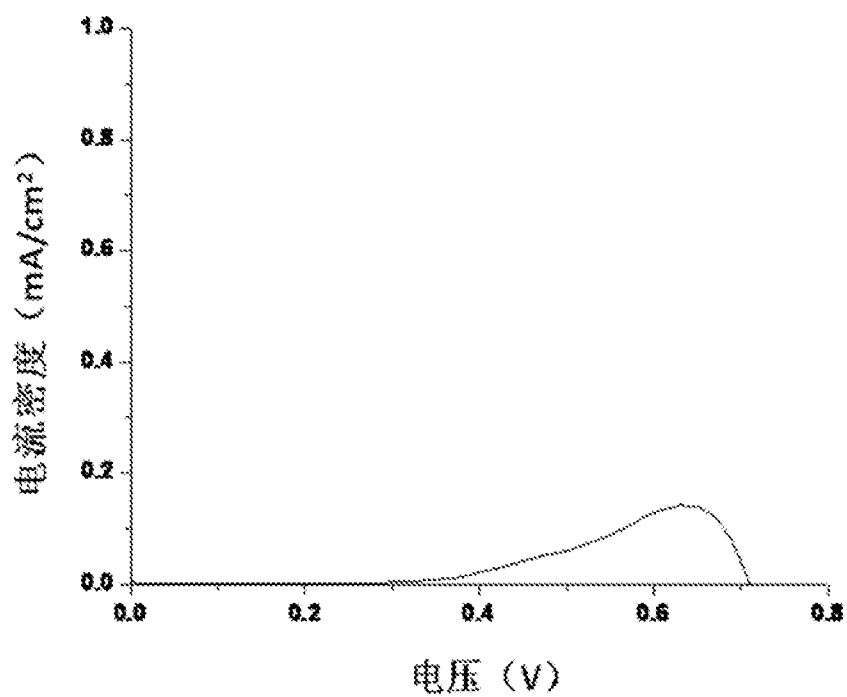


图 10b

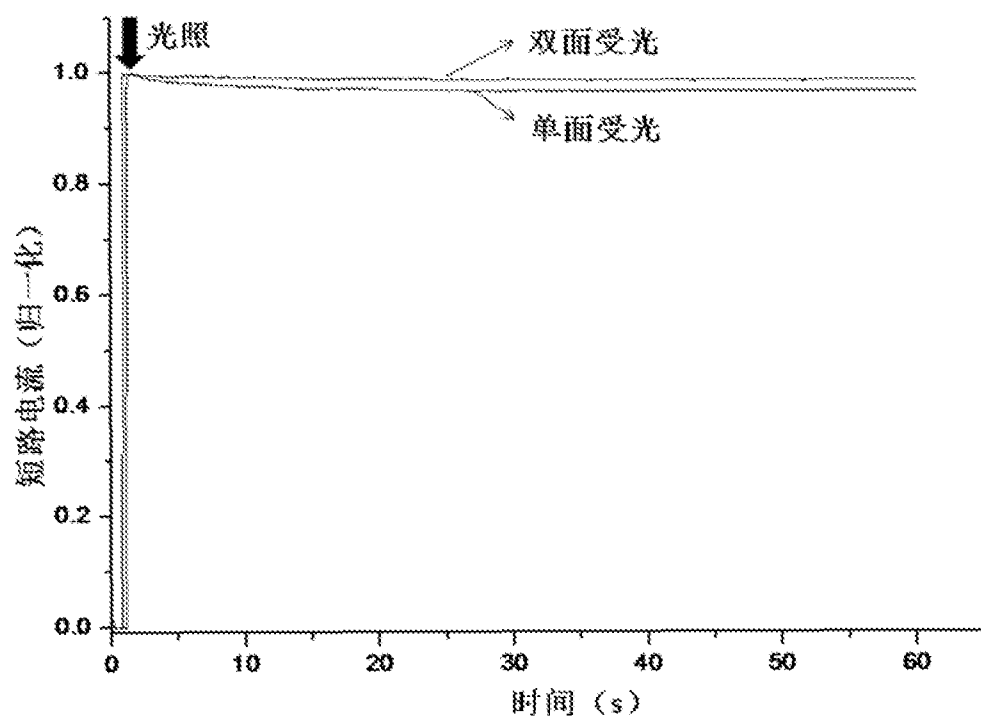


图 11a

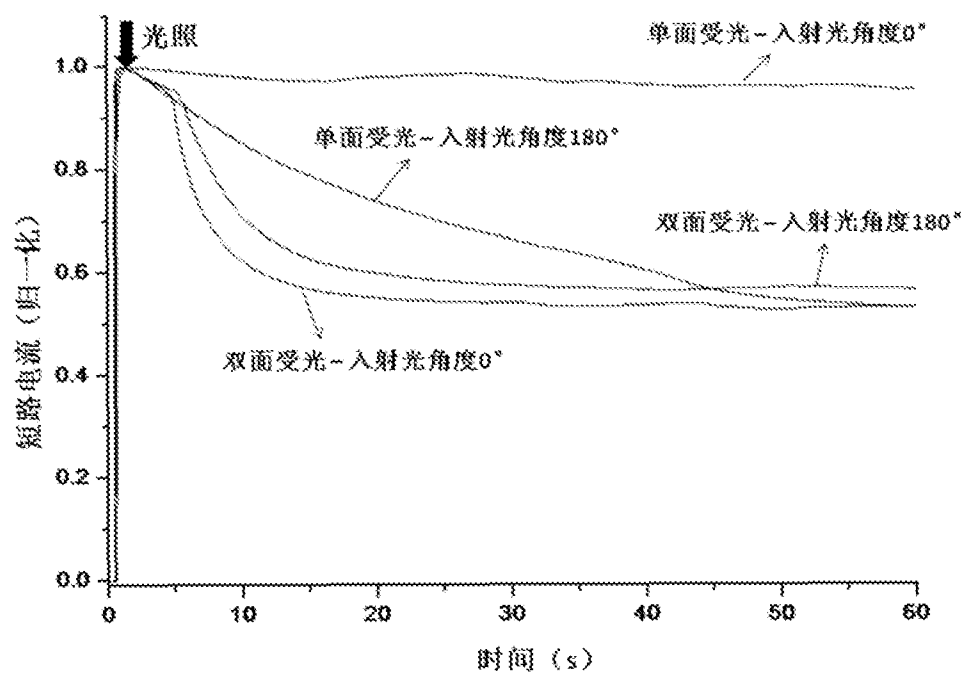


图 11b

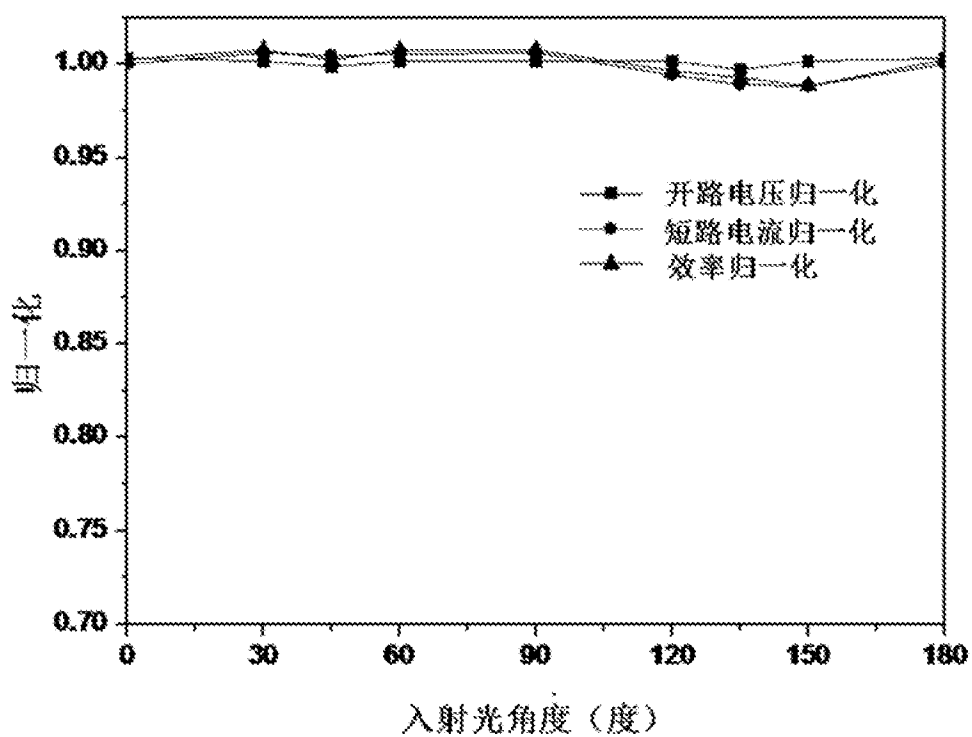


图 12

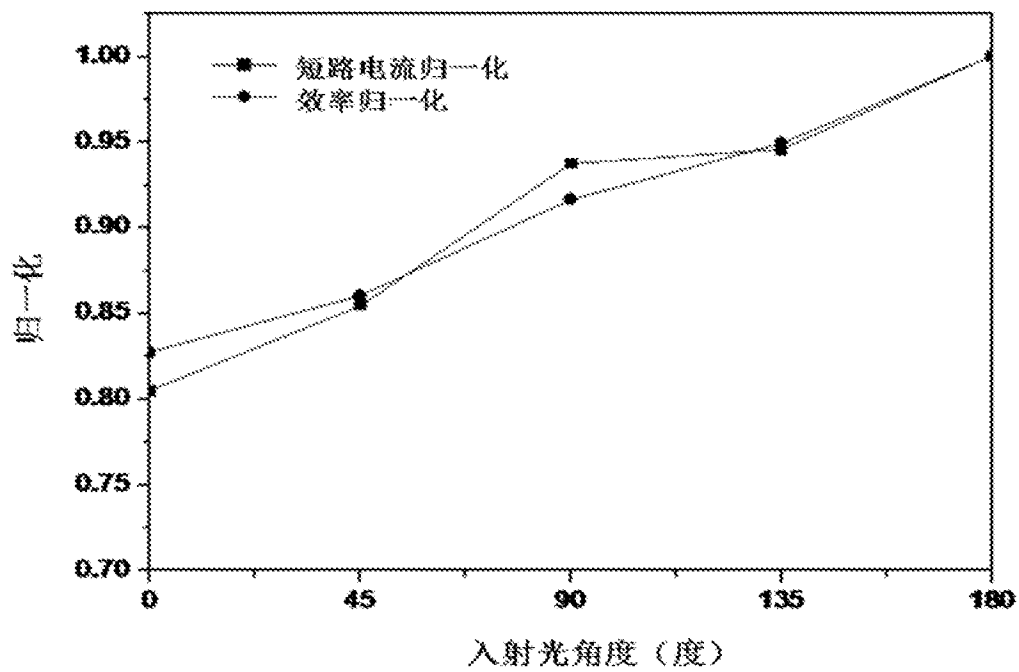


图 13

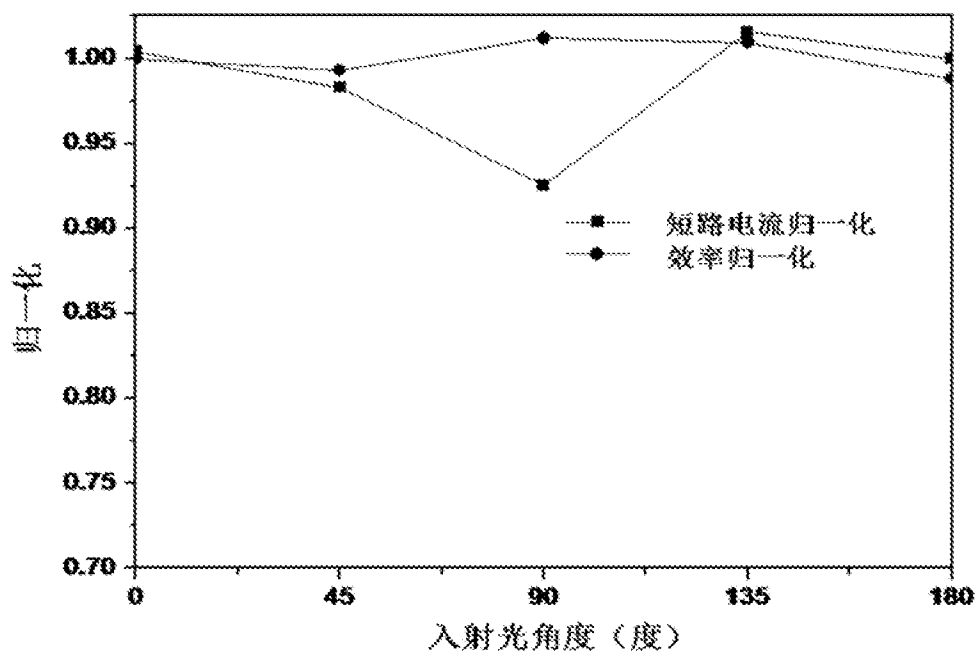


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/077555**A.CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See the extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B.FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01L31/-; H01G9/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT: dye sensitization, dye sensitive, solar cell, filiform, spiral, wind, twist, parallel connection, paratactic, parallel, tube, column, cylinder, inject, cell battery, tube?, pipe?, parallel, wind???, injecting, filling

C.DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims
Y	JP2009252522A (FUJIKURA LTD) 29 October 2009 (29.10.2009), see the description, paragraphs 0013 to 0038 and figures 1-4.	1-9
A		10
Y	CN201004465Y (GUANGZHOU PUHUI SPECIAL MATERIAL CO., LTD.) 9 January 2008 (09.01.2008), see the description, page 5, line 11 to page 6, line 27, and figures 1a, 1b to 7a, 7b.	1-9
A		10
A	CN1819276A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 16 August 2006 (16.08.2006), the whole document.	1-10
A	JP2006294423A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 26 October 2006 (26.10.2006), the whole document.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the prior art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
1 September 2011 (01.09.2011)Date of mailing of the international search report
29 September 2011 (29.09.2011)Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the People's Republic of China
No.6 Xituchenglu, Jimenqiao, Haidian District, Beijing, China 100088
Facsimile No.: (86-10)62019451

Authorized officer

LIU, Hong

Telephone No.: (86-10)62411552

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/077555

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP2009252522A	29.10.2009	None	
CN201004465Y	09.01.2008	None	
CN1819276A	16.08.2006	CN100555673C	28.10.2009
JP2006294423A	26.10.2006	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/077555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0224 (2006.01)i

H01L 31/042 (2006.01)i

H01G 9/20 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/077555

A. 主题的分类

参看附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01L31/-; H01G 9/20

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT: 染料敏化, 染料敏感, 太阳能电池, 丝状, 螺旋, 缠, 绕, 并联, 并列, 平行, 管, 柱, 筒, 进液, dye sensitization, solar cell, cell battery, tube?, pipe?, parallel, wind???, spiral, injecting, filling

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	JP2009252522A (株式会社藤仓) 29.10 月 2009 (29.10.2009) 说明书 0013 段至 0038 段, 图 1—4	1—9
A		10
Y	CN201004465Y (广州普惠特种材料有限公司) 09.1 月 2008 (09.01.2008) 说明书第 5 页第 11 行至第 6 页第 27 行, 图 1a, 1b 至 7a, 7b	1-9
A		10
A	CN1819276A (北京科技大学) 16.8 月 2006 (16.08.2006) 全文	1—10
A	JP2006294423A (日本特殊陶业株式会社) 26. 10 月 2006 (26.10.2006) 全文	1—10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

01.9 月 2011 (01.09.2011)

国际检索报告邮寄日期

29.9 月 2011 (29.09.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

刘红

电话号码: (86-10) 62411552

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/077555

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP2009252522A	29.10.2009	无	
CN201004465Y	09.01.2008	无	
CN1819276A	16.08.2006	CN100555673C	28.10.2009
JP2006294423A	26.10.2006	无	

A. 主题的分类

H01L 31/0224 (2006.01)i

H01L 31/042 (2006.01)i

H01G 9/20 (2006.01)i