



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106206031 A

(43) 申请公布日 2016. 12. 07

(21) 申请号 201510233196. 3

(22) 申请日 2015. 05. 08

(71) 申请人 北京纳米能源与系统研究所  
地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号天  
工大厦 C 座

(72) 发明人 邹德春 宋卫星 刘桂成 王辉

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283  
代理人 孙向民 肖冰滨

(51) Int. Cl.

H01G 9/20(2006. 01)

H01G 9/04(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

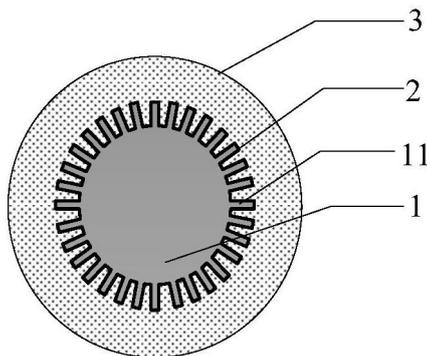
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

纤维染料敏化的光阳极、制备方法、电池及光  
伏器件

(57) 摘要

本发明涉及柔性染料敏化光伏器件领域,公  
开了一种纤维染料敏化的光阳极、制备方法、电池  
及光伏器件,所述纤维染料敏化的光阳极包括:  
金属丝(1),所述金属丝(1)的表面具有纳米结构  
层(11);二氧化钛薄膜层(2),设置于所述金属丝  
(1)的表面,并覆盖所述纳米结构层(11);以及二  
氧化钛多孔层(3),设置于所述二氧化钛薄膜层  
(2)的表面。本发明纤维染料敏化的光阳极可提  
高光电转化效率。



1. 一种纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,所述光阳极包括:  
金属丝(1),所述金属丝(1)的表面具有纳米结构层(11);  
二氧化钛薄膜层(2),设置于所述金属丝(1)的表面,并覆盖所述纳米结构层(11);以及  
二氧化钛多孔层(3),设置于所述二氧化钛薄膜层(2)的表面。
2. 根据权利要求1所述的纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,所述纳米结构层(11)包括将所述金属丝(1)浸入到酸性溶液中在所述金属丝(1)表面形成的纳米柱。
3. 根据权利要求1或2所述的纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,所述二氧化钛薄膜层(2)为锐钛矿型薄膜层。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,所述二氧化钛薄膜层(2)的厚度为10-30nm。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,二氧化钛多孔层(3)的厚度为5-15 $\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,所述金属丝(1)的直径为130-800 $\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极,其特征在于,所述金属丝可为钛、铜、铝、铁、镍、锌中任意一者。
8. 一种纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:  
将表面具有纳米结构层的金属丝放入原子层沉积系统中,使二氧化钛薄膜层沉积至所述金属丝的表面,并覆盖所述纳米结构层;  
将表面沉积有二氧化钛薄膜层的金属丝置于二氧化钛胶体中,形成二氧化钛胶体层;取出后放置在加热台上加热,并除去分散介质;重复多次操作使二氧化钛薄膜层的表面设置有一层二氧化钛多孔层;  
将表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的金属丝放入敏化剂中敏化处理。
9. 根据权利要求8所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述二氧化钛胶体的制备方法包括:  
搅拌钛酸正丁酯和乙酸成混合试剂,将混合试剂加入到水中,随后加入浓硝酸并恒温搅拌;恒温搅拌后的混合溶液进行恒温反应,使用第一有机试剂进行超声分散;  
其中,所述钛酸正丁酯、乙酸、水以及浓硝酸的体积比为6:1:30:0.25。
10. 根据权利要求8或9所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述纳米结构层包括纳米柱,所述纳米柱的制备方法包括:将所述金属丝浸入酸性溶液中搅拌设定时间后取出,使用超纯水冲洗至PH值为7。
11. 根据权利要求10所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述酸性溶液包括盐酸、硫酸、氢氟酸中至少一者,所述酸性溶液的浓度为0.1-0.5mol/L。
12. 根据权利要求10或11所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述搅拌时间为2-30min。
13. 根据权利要求8-12中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,在得到二氧化钛薄膜层后还包括:  
将表面沉积有二氧化钛薄膜层的金属丝置于马沸炉内,在煅烧温度为450-500 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧

时间为 30min 的条件下,对二氧化钛薄膜层进行煅烧,使其由无定型二氧化钛转化为锐钛矿型二氧化钛。

14. 根据权利要求 8-13 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述使二氧化钛薄膜层沉积的条件包括:选取含钛的有机金属化合物为前驱体、水为氧化剂;且含钛的有机金属化合物和/或水的吸附时间为 0.1-0.5s,前驱体滞留时间为 2-5s,清洗时间为 10-15s,反应腔的温度为 150-300℃。

15. 根据权利要求 8-14 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述二氧化钛薄膜层的厚度为 10-30nm。

16. 根据权利要求 8-15 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,在得到二氧化钛多孔层后还包括:

将表面形成二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的金属丝置于马沸炉内,煅烧温度为 450-500℃,煅烧时间为 30min 的条件下,对二氧化钛薄膜多孔层进行煅烧。

17. 根据权利要求 8-16 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述二氧化钛薄膜多孔层的厚度为 5-15 μm。

18. 根据权利要求 8-17 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述敏化处理的时间为 2-48h。

19. 根据权利要求 8-18 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极的制备方法,其特征在于,所述敏化剂为 N719 乙醇溶液,浓度为  $0.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  至  $0.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

20. 一种太阳能电池,其特征在于,所述太阳能电池包括:

根据权利要求 1-7 中任一项所述的纤维染料敏化的光阳极;

阴极 (4),缠绕在所述光阳极的外表面;以及

密封管 (5),用于容置所述光阳极和阴极 (4)。

21. 一种光伏器件,其特征在于,设置有根据权利要求 1-7 中任一项所述的光阳极;和/或,根据权利要求 20 所述的太阳能电池。

## 纤维染料敏化的光阳极、制备方法、电池及光伏器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及柔性染料敏化光伏器件领域,具体地,涉及一种纤维染料敏化的光阳极、制备方法、电池及光伏器件。

### 背景技术

[0002] 能源短缺和环境污染愈来愈制约着未来社会的可持续发展,太阳能等可再生绿色能源的研究和利用对解决环境污染和能量短缺有着重要的意义。染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cells,简称DSSCs)是于1991由瑞士洛桑高等工业学院Grätzel教授等人在Nature上报道的一种基于自然界光合作用原理的新型太阳能电池,它具有光电转换效率高、生产成本低廉、制作工艺简单、无污染、可大面积、大规模制造等优点,是极具应用前景一类太阳能电池随着不同材料体系电池的出现和优化,光伏器件效率逐步提高。相比于传统的平板结构无机材料太阳能电池,柔性纤维染料敏化太阳能电池因具有三维采光特性,柔性好,质量轻,易制备和价格低廉等优点越来越受到关注,被认为是具有巨大商业化潜质的光伏器件。

[0003] 但是,传统的硬质平板式DSSC的抗压力能力差,受限制大,制约了太阳能电池的多样性以及大面积电池模块的运输、安装及使用。为解决这个问题,近年来研究人员将传统的硬质平板导电基底替换成柔性导电基底,制成柔性DSSC。在柔性纤维染料敏化光伏器件领域,2008年首次报道了基于金属纤维基底的DSSC,缠绕纤维电池结构的引入突破了透明电极的限制,可以实现活性层的直接采光。可弯曲变形特点使得柔性DSSC在制备工艺上大大简化,同时也扩了DSSC的应用范围。纤维DSSCs光电转换效率虽然大幅度提高,但研究中发现电池的柔性对光电转化效率有一定影响。例如电池弯曲过程中会引发活性层与基底的脱离甚至局部产生间隙,从而导致欧姆阻抗和电子复合的增大以及器件使用寿命的缩短。纳米晶活性层厚度需要达到23 μm左右才会取得器件最佳的光电转换效率,当器件弯曲时势必出现活性层的挤压和开裂,进而导致器件性能衰减甚至失效。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种纤维染料敏化的光阳极,可提高光电转化效率。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种纤维染料敏化的光阳极,所述光阳极包括:金属丝,所述金属丝的表面具有纳米结构层;二氧化钛薄膜层,设置于所述金属丝的表面,覆盖所述纳米结构层;以及二氧化钛多孔层,设置于所述二氧化钛薄膜层的表面。

[0006] 本发明纤维染料敏化的光阳极中的纳米层的设置可增加接触面积,增加光电流密度,提高光电转化效率;通过设置二氧化钛薄膜层,可抑制电子的转移,进一步提高光电转化效率,同时利用衔接二氧化钛多孔层,降低二氧化钛多孔层的厚度,减轻重量。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种纤维染料敏化的光阳极的制备方法,所述制备方法包括:将表面具有纳米结构层的金属丝放入原子层沉积系统中,使二氧化钛薄膜层沉积至所述金属丝的表面,并覆盖所述纳米结构层;将表面沉积有二氧化钛薄膜层的金属丝置于

二氧化钛胶体中,形成二氧化钛胶体层;取出后放置在加热台上加热,并除去分散介质;重复多次操作使二氧化钛薄膜层的表面设置有一层二氧化钛多孔层;将表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的金属丝放入敏化剂中敏化处理。

[0008] 本发明纤维染料敏化的光阳极的制备方法通过原子层沉积技术在表面具有纳米结构层的金属丝上制备二氧化钛薄膜层,并进一步在二氧化钛薄膜层上制备二氧化钛多孔层形成光阳极,制备方法简单,操作方便,所制得的纤维染料敏化的光阳极结构简单,光电转化效率高。

[0009] 本发明的又一目的是提供一种太阳能电池,所述太阳能电池包括纤维染料敏化的光阳极;阴极,缠绕在所述光阳极外表面的;以及密封管,用于容置所述光阳极和阴极。

[0010] 本发明的再一目的是提供一种光伏器件,设有上述光阳极和/或太阳能电池。

[0011] 所述太阳能电池、光伏器件与上述纤维染料敏化的光阳极相对于现有技术所具有的优势相同,在此不再赘述。

[0012] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 附图说明

[0013] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0014] 图 1 是本发明纤维染料敏化的光阳极的结构主视图;

[0015] 图 2 是本发明纤维染料敏化的光阳极的局部放大图;

[0016] 图 3 是本发明太阳能电池的主视示意图;

[0017] 图 4 是本发明中纳米柱的电子扫描图;

[0018] 图 5 是本发明太阳能电池与传统电池的电流密度-电压曲线的对比图;

[0019] 图 6 是本发明纤维染料敏化的光阳极的制备方法的流程图。

[0020] 附图标记说明

[0021] 1 金属丝                      2 二氧化钛薄膜层

[0022] 3 二氧化钛多孔层 4 阴极

[0023] 5 密封管

## 具体实施方式

[0024] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0025] 在本发明中,在未作相反说明的情况下,提到的方向用语,例如“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”等,仅是参考附图的方向。因此,使用的方向用语是用来说明并非用来限制本发明的保护范围。

[0026] 如图 1 和图 2 所示,本发明纤维染料敏化的光阳极包括:金属丝 1,所述金属丝 1 表面具有纳米结构层 11;二氧化钛薄膜层 2,设置于所述金属丝 1 的表面,并覆盖所述纳米结构层 11;以及二氧化钛多孔层 3,设置于所述二氧化钛薄膜层 2 的表面。

[0027] 所述纳米结构层 11 包括将所述金属丝 1 浸入到酸性溶液中,并在所述金属丝 1 表面形成的纳米柱(如图 4 所示)。其中,所述二氧化钛薄膜层 2 为锐钛矿型薄膜层,所述二

氧化钛薄膜层 2 的厚度为 10-30nm。二氧化钛多孔层 3 的厚度为 5-15  $\mu\text{m}$ 。所述金属丝 1 的直径为 130-800  $\mu\text{m}$ ；优选地，直径为 250  $\mu\text{m}$ 。其中，所述金属丝可为钛、铜、铝、铁、镍、锌等中任意一者。本发明纤维染料敏化的光阳极通过使用金属丝纤维，可使器件弯曲的曲率半径减小，提高器件的柔韧性。

[0028] 本发明纤维染料敏化的光阳极中的纳米层的设置可增加接触面积，提高光电转化效率；通过设置二氧化钛薄膜层，可抑制电子的转移，进一步提高光电转化效率，同时利用衔接二氧化钛多孔层，降低二氧化钛多孔层的厚度，减轻重量，节省材料，降低成本。

[0029] 如图 3 所示，本发明还提供一种太阳能电池，所述太阳能电池包括纤维染料敏化的光阳极；阴极 4，缠绕在所述光阳极的外表面；以及密封管 5，用于容置所述光阳极和阴极 4。

[0030] 基于原子沉积技术制备的纤维染料敏化的光阳极及太阳能电池的光电转化效率可将原来的 4.02% 提高到 7.88%，幅度提升为 96%。如图 5（图中 A 部分表示本发明太阳能电池的曲线，B 表示传统电池的曲线）所示，本发明太阳能电池与传统电池相比，在电压相同时，电流密度明显提高，从而可大幅度提高光电转化效率。

[0031] 此外，本发明还提供一种光伏器件，设有上述光阳极和 / 或太阳能电池。所述光伏器件与上述纤维染料敏化的光阳极相对于现有技术所具有的优势相同，在此不再赘述。

[0032] 如图 6 所示，本发明还提供一种纤维染料敏化的光阳极的制备方法，所述制备方法包括：步骤 601：将表面具有纳米结构层的金属丝放入原子层沉积系统中，使二氧化钛薄膜层沉积至所述金属丝的表面，并覆盖所述纳米结构层。步骤 602：将表面沉积有二氧化钛薄膜层的金属丝置于二氧化钛胶体中，形成二氧化钛胶体层；取出后放置在加热台上加热，并除去分散介质；重复多次操作使二氧化钛薄膜层的表面设置有一层二氧化钛多孔层。步骤 603：将表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的金属丝放入敏化剂中敏化处理。

[0033] 本发明纤维染料敏化的光阳极的制备方法还包括：将金属丝放入第二有机试剂中进行超声清洗，并吹干。

[0034] 其中，所述金属丝的直径为 130-800  $\mu\text{m}$ ，优选地，所述直径为 250  $\mu\text{m}$ 。所述第二有机试剂包括丙酮、异丙酮以及乙醇中至少一者，一般情况下，需要上述三者分别对金属丝进行超声清洗，以最大程度除去所述金属丝上的杂质。此外，可通过氮气将超声清洗后的金属丝吹干，但并不以此为限。

[0035] 其中，所述纳米结构层包括纳米柱，所述纳米柱的制备方法包括：将所述金属丝浸入酸性溶液中搅拌设定时间后取出，使用超纯水冲洗至 PH 值为 7。所述酸性溶液包括盐酸、硫酸、氢氟酸中至少一者，所述酸性溶液的浓度为 0.1-0.5mol/L；所述搅拌时间为 2-30min。

[0036] 步骤 601 中：在得到二氧化钛薄膜层后，还需要将表面沉积有二氧化钛薄膜层的金属丝置于马沸炉内，在煅烧温度为 450-500 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间为 30min 的条件下，对二氧化钛薄膜层进行煅烧，使其由无定型二氧化钛转化为锐钛矿型二氧化钛。

[0037] 其中，所述使二氧化钛薄膜层沉积的条件包括：选取含钛的有机金属化合物为前驱体、水为氧化剂；且含钛的有机金属化合物和 / 或水的吸附时间为 0.1-0.5s，前驱体滞留时间为 2-5s，清洗时间为 10-15s，反应腔的温度为 150-300 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0038] 所述含钛的有机金属化合物为四氯化钛。获得的二氧化钛薄膜层的厚度为

10-30nm。通过原子层沉积技术,实现材料接触界面的优化,得到沉积的二氧化钛薄膜层,可抑制电子的转移,提高光电转化效率,同时利用衔接二氧化钛多孔层,降低二氧化钛多孔层的厚度,减轻重量。

[0039] 其中,步骤 601 的具体操作可为:将所述金属丝放入原子层沉积系统中,分别采用四氯化钛作为前驱体、水作为氧化剂;四氯化钛和水的吸附时间分别为 0.1-0.5s,前驱体滞留时间为 2-5s,氮气清洗时间为 10-15s,反应腔的温度为 150-300℃,反应一段时间后,得到需要的致密、均一的二氧化钛薄膜层,所述二氧化钛薄膜层的厚度 10-30nm;将表面设置有二氧化钛薄膜层的金属丝放入 500℃马弗炉内煅烧 30min,使无定型二氧化钛转化为锐钛矿型。

[0040] 步骤 602 中:所述二氧化钛胶体的制备方法包括:搅拌钛酸正丁酯和乙酸成混合试剂,将混合试剂加入到水中,随后加入浓硝酸并恒温搅拌;恒温搅拌后的混合溶液进行恒温反应,使用第一有机试剂进行超声分散。

[0041] 其中,所述钛酸正丁酯、乙酸、水以及浓硝酸的体积比为 6:1:30:0.25;所述恒温搅拌的条件为:在 80℃油浴中,搅拌时间为 2h;所述恒温反应的条件包括:将恒温搅拌后的混合溶液放置在高压釜中,高压釜内温度为 180-220℃,反应时间为 8-16h。

[0042] 在使用第一有机试剂超声分散之前还包括:将恒温反应后的溶液冷却,除去上层悬浮液。所述第一有机试剂为聚乙二醇,但并不以此为限。

[0043] 在得到二氧化钛多孔层后还包括:将表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的金属丝置于马弗炉内,煅烧温度为 450-500℃,煅烧时间为 30min 的条件下,对二氧化钛薄膜多孔层进行煅烧。

[0044] 经过上述步骤制备的所述二氧化钛薄膜多孔层的厚度为 5-15 μm,厚度减小,可减轻器件的重量,减少使用材料,降低生产成本。以 5 μm 为例,相对于传统的纤维电池所需的 23 μm 左右的多孔层,所用材料减少了 76%,大大降低了器件重量和生产成本。

[0045] 其中,所述在加热台上加热的条件包括:加热温度为 360℃,加热时间为 2-10min。

[0046] 其中,步骤 602 的具体操作可为:分别量取 12.0ml 的钛酸正丁酯和 2.0ml 乙酸,利用磁力搅拌器混合均匀得到混合试剂;然后以 400n/min 的搅拌速度搅拌并缓慢加入到 60.0ml 的水中,随后加入 0.5ml 浓硝酸;将该体系放置在 80℃油浴中恒温搅拌 2 小时;之后放入高压釜中,在 180-220℃下恒温反应 8-16h;冷却取出后除去上层悬浮液,加入 1.2g 聚乙二醇并超声分散;持续搅拌下保存溶胶防止团聚,得到二氧化钛胶体。将表面沉积有二氧化钛薄膜层的钛丝放入二氧化钛溶胶中,形成二氧化钛胶体层。将表面形成有二氧化钛胶体层、二氧化钛薄膜层的金属取出后放在 360℃加热台上加热 2-10min,并除去分散介质;再放入二氧化钛胶体中,如此反复多次至获得所需的二氧化钛多孔层,所述二氧化钛多孔层的厚度为 5-15 μm。一般情况下,还需将表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的金属丝置于 500℃的马弗炉内,煅烧 30min。

[0047] 步骤 603 中:在敏化处理之后还包括:使用第三有机试剂进行冲洗,并进行干燥处理。

[0048] 所述第三有机试剂可为乙醇。其中,敏化处理的时间为 2-48h,所述敏化剂为 N719 乙醇溶液,浓度为  $0.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  至  $0.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

[0049] 通过上述步骤可获得纤维染料敏化的光阳极,该光阳极结构简单,光电转化效率

高。本发明纤维染料敏化的光阳极的制备方法通过原子层沉积技术在金属丝上制备二氧化钛薄膜层,并进一步在二氧化钛薄膜层上制备二氧化钛多孔层得到光阳极,制备方法简单,操作方便,成品率高,生产成本低。

[0050] 下面以具体实施例详细介绍本发明纤维染料敏化的光阳极的制备方法的流程。

[0051] 实施例一:

[0052] (1) 钛丝基底的预处理:将 250  $\mu\text{m}$  直径的钛丝先后放置于丙酮、异丙醇、乙醇中分别在 60 $^{\circ}\text{C}$  下超声清洗 30min,然后氮气吹干获得钛丝基底。

[0053] (2) 纳米柱的生成:将钛丝浸入 0.02mol/L 氢氟酸中搅拌 8min,取出用超纯水冲洗至  $\text{pH} = 7$ ,然后干燥获得纳米柱(如图 4 所示为钛纳米柱的扫描电子显微镜图片)。

[0054] (3) 二氧化钛薄膜的制备:将步骤(2)中获得的表面具有纳米柱的钛丝基底放入原子层沉积系统,分别采用四氯化钛作为前驱体、水作为氧化剂,四氯化钛和水的吸附时间分别为 0.1 S,前驱体滞留时间为 3S,氮气清洗时间为 10S,反应腔的温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ ,反应一段时间,得到需要的致密、均一的二氧化钛薄膜层,所述二氧化钛薄膜层的厚度 10nm。取出后放入 500 $^{\circ}\text{C}$  马弗炉内煅烧 30min,使无定型二氧化钛转化为锐钛矿型。

[0055] (4) 二氧化钛胶体的配制:分别量取 12.0ml 的钛酸正丁酯和 2.0ml 乙酸,利用磁力搅拌器混合均匀得到混合试剂,然后在剧烈搅拌下(例如 400n/min)缓慢加入到 60.0ml 的水中,随后加入 0.5ml 浓硝酸。将该体系放置在 80 $^{\circ}\text{C}$  油浴中恒温搅拌 2 小时;之后放入高压釜中,在 180 $^{\circ}\text{C}$  下恒温反应 12h;冷却取出后除去上层悬浮液,加入 1.2g 聚乙二醇并超声分散。继续搅拌下保存胶体防止团聚。

[0056] (5) 二氧化钛多孔层的制备:将步骤(3)中获得的表面形成有二氧化钛薄膜层的钛丝基底放入二氧化钛胶体中,在二氧化钛薄膜层的表面形成二氧化钛胶体层,取出放在 360 $^{\circ}\text{C}$  热台上加热 2min,除去分散介质;再放入胶体中,如此反复多次至获得所需要的二氧化钛多孔层,所述二氧化钛多孔层的厚度约 5  $\mu\text{m}$ ;并将带有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的钛丝基底放入 500 $^{\circ}\text{C}$  马弗炉中烧结 30min。

[0057] (6) 光阳极的制备:将步骤(5)中获得的表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的钛丝基底放入浓度为  $0.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  至  $0.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  的 N719 乙醇溶液中敏化 12 小时,之后用乙醇冲洗,干燥后得到纤维染料敏化电池的光阳极。

[0058] 实施例二:

[0059] (1) 钛丝基底的预处理:将 250  $\mu\text{m}$  直径的钛丝先后放置于丙酮、异丙醇、乙醇中分别在 60 $^{\circ}\text{C}$  下超声清洗 30min,然后氮气吹干获得钛丝基底。

[0060] (2) 纳米柱的生成:将钛丝浸入 0.2mol/L 的氢氟酸中搅拌 5min,取出用超纯水冲洗至  $\text{pH} = 7$ ,干燥获得纳米柱。

[0061] (3) 二氧化钛薄膜层的制备:将步骤(2)中获得的表面具有纳米柱的钛丝基底放入原子层沉积系统,分别采用四氯化钛作为前驱体、水作为氧化剂,四氯化钛和水的吸附时间分别为 0.2S,前驱体滞留时间为 4S,氮气清洗时间为 15S,反应腔温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ ,反应一段时间得到需要的致密、均一的二氧化钛薄膜层,所述二氧化钛薄膜层的厚度 15nm,取出后放入 500 $^{\circ}\text{C}$  马弗炉内煅烧 30min,使无定型二氧化钛转化为锐钛矿型。

[0062] (4) 二氧化钛胶体的配制:分别量取 12.0ml 的钛酸正丁酯和 2.0ml 乙酸,利用磁力搅拌器混合均匀得到混合试剂,然后在剧烈搅拌下(例如 400n/min)缓慢加入到 60.0ml

的水中,随后加入 0.5ml 浓硝酸,将该体系放置在 80℃油浴中恒温搅拌 2 小时;之后放入高压釜中,在 200℃下恒温反应 10h;冷却取出后除去上层悬浮液,加入 1.2g 聚乙二醇并超声分散;持续搅拌下保存溶胶防止团聚。

[0063] (5) 二氧化钛多孔层的制备:将步骤(3)中制备的表面沉积有二氧化钛薄膜层的钛丝基底放入二氧化钛胶体中,在二氧化钛薄膜层的表面形成二氧化钛胶体层,取出放在 360℃热台上加热 3min,除去分散介质;再放入胶体中,如此反复多次至获得所需要的二氧化钛多孔层厚度 10 μm。将该电极放入 500℃中烧结 30min。

[0064] (6) 光阳极的制备:将步骤(5)中制备的表面形成有二氧化钛多孔层、二氧化钛薄膜层的钛丝基底放入  $0.5 \times 10^{-3}$  mol/L 的 N719 乙醇溶液中敏化 12 小时,之后用乙醇冲洗,干燥后得到纤维染料敏化电池的光阳极。

[0065] 本发明纤维染料敏化的光阳极的制备方法在金属丝上腐蚀形成纳米柱,可增加接触面积,提高光电转化效率;通过原子层沉积技术在金属丝基底上制备二氧化钛薄膜层,并进一步在二氧化钛薄膜层上制备二氧化钛多孔层得到光阳极,制备方法简单,操作方便,成品率高,成本低;所制得光阳极结构简单、重量轻,光电转化效率高。

[0066] 以上结合附图详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0067] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0068] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

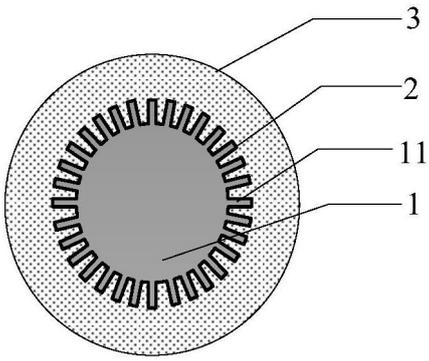


图 1

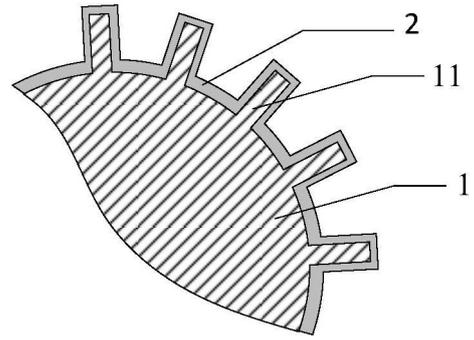


图 2

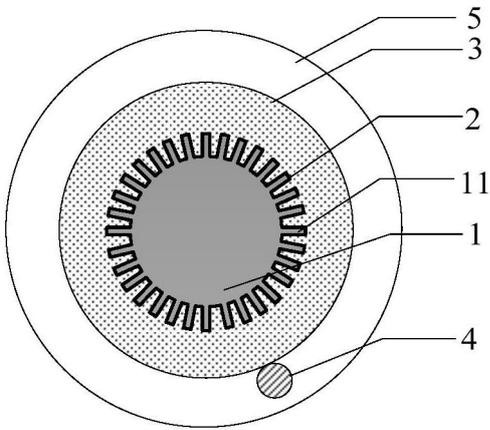


图 3

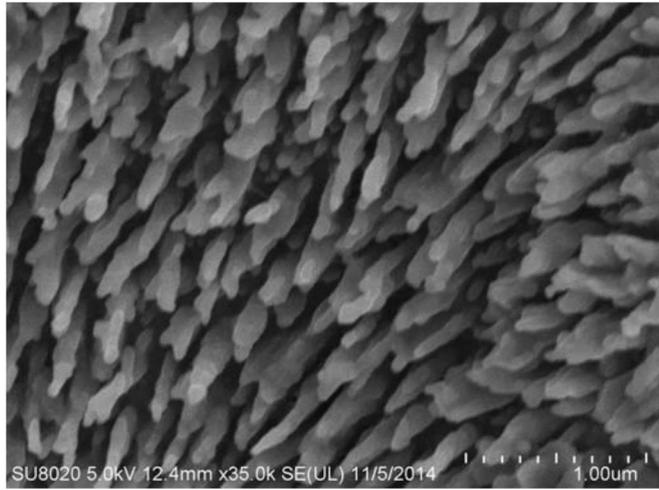


图 4

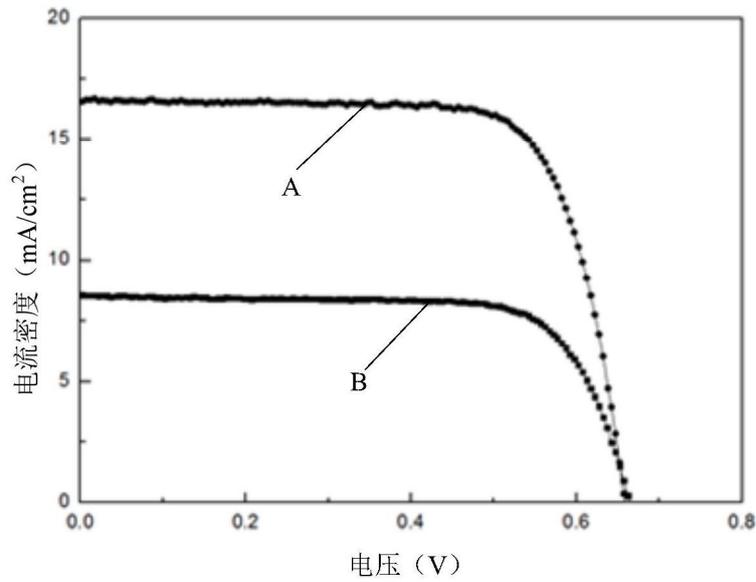


图 5

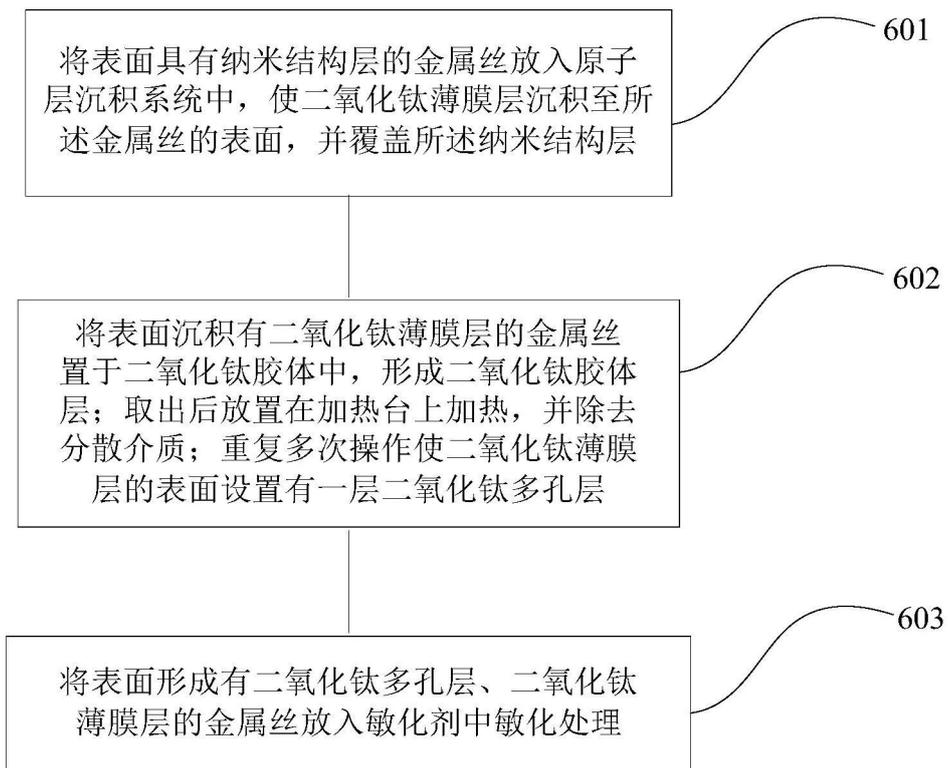


图 6