



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102834929 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 201180010271.X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.02.18

H01L 51/42(2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

10-2010-0014674 2010.02.18 KR

JP 特开 2006-210102 A, 2006.08.10,

US 2002/0017646 A1, 2002.02.14,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 杨嘉

2012.08.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/001099 2011.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/102677 KO 2011.08.25

(73) 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田市

(72) 发明人 石相日 任相赫 张祯娥 李在辉

李龙熙 金熙重

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

11002

代理人 王莹 经志强

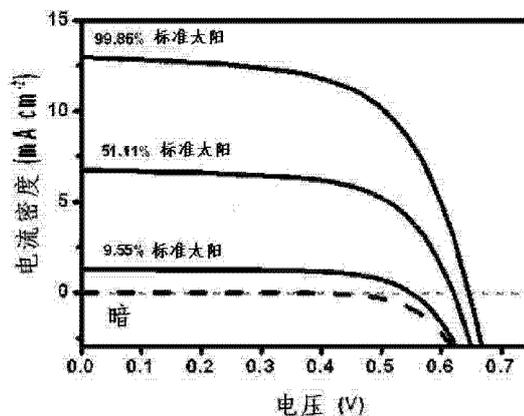
权利要求书1页 说明书19页 附图8页

(54) 发明名称

纳米结构无机-有机异质结太阳能电池的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种新型结构的太阳能电池的制备方法,其具有很高的效率,并且稳定性优异,可用廉价的原料大量生产,从而容易实现太阳能电池的商品化。详细地,本发明的太阳能电池的制备方法包括下述步骤:a)涂布含有金属氧化物粒子的浆体,进行热处理,形成多孔性电子传输层;b)在所述多孔性电子传输层的金属氧化物粒子表面形成无机半导体;及c)在形成有所述无机半导体的多孔性电子传输层上浸渍含有有机光电物质的溶液,形成空穴传输层。



1. 一种太阳能电池的制备方法,所述方法包括下述步骤:

a) 涂布含有 TiO_2 粒子的浆体,进行热处理,形成多孔性电子传输层;

b) 利用化学浴沉积法在所述多孔性电子传输层的 TiO_2 粒子表面形成作为无机半导体型光吸收体的 Sb_2S_3 ;及

c) 在形成有所述无机半导体型光吸收体的多孔性电子传输层上涂布含有作为有机光电物质的 P3HT [聚(3-己基噻吩)] 的溶液,用所述 P3HT 填充所述多孔性电子传输层的气孔,从而形成所述 P3HT 和所述无机半导体型光吸收体相接的空穴传输层;

所述空穴传输层具备比所述无机半导体型光吸收体的传导带最小能级 E_c 更高的 LUMO 能级,从而使得由所述空穴传输层生成的光电子自发地向所述无机半导体型光吸收体移动。

2. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,步骤 b) 的所述无机半导体型光吸收体为接于包含带气孔的表面的所述多孔性电子传输层的表面而形成的纳米粒子。

3. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,进一步实施以下步骤:在实施步骤 a) 前,在第 1 电极上部形成金属氧化物薄膜;以及在步骤 c) 之后,在所述空穴传输层上涂布含有 PEDOT:PSS [聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)] 的溶液,从而形成第二空穴传输层;以及在所述第二空穴传输层上部形成第 2 电极。

4. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,所述无机半导体型光吸收体形成覆盖包含带气孔的表面的所述电子传输层的表面的膜。

5. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,步骤 a) 中的所述涂布利用含有 TiO_2 粒子的浆体,用选自丝网印刷、旋涂、棒式涂布、凹版式涂布、刮刀涂布及辊式涂布中的一种以上的方法实施。

6. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,所述 TiO_2 粒子的平均粒子直径为 0.5nm 至 10nm。

7. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,所述多孔性电子传输层的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,所述多孔性电子传输层的厚度为 0.1 μm 至 5 μm 。

9. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池的制备方法,步骤 b) 前,进一步包括步骤 a2) 在含有 Ti 的金属前体溶解液中,浸渍多孔性电子传输层后,进行热处理。

10. 根据权利要求 9 所述的太阳能电池的制备方法,所述步骤 a) 的所述热处理及步骤 a2) 的所述热处理各自在空气中,以 200 $^\circ\text{C}$ 至 550 $^\circ\text{C}$ 实施。

纳米结构无机 - 有机异质结太阳能电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全固态的纳米结构无机 - 有机异质结太阳能电池及其制备方法,详细地,涉及在廉价而可高效率的染料敏化太阳能电池 (DSSC;dye sensitized solar cell) 的结构上,结合容易对从可见光到近红外线区域的宽区域的太阳能进行吸收的无机半导体基板薄膜型太阳能电池 (inorganic thin-film solar cell) 的优点和通过溶液工序可进行廉价制备的有机太阳能电池 (organic solar cell) 的优点的新型结构的太阳能电池及其制备方法。所述太阳能电池具有高效率,并且随时间稳定性优异,通过应用廉价的组成物质和廉价工序,容易制备廉价的太阳能电池。

背景技术

[0002] 为了解决化石能源的枯竭及其使用所带来的地球环境问题,对像太阳能、风力、水力一样可以再生且清洁的替代能源正积极地展开研究。

[0003] 其中,对从太阳光直接转化为电能的太阳能电池的关注大大增加。此处所谓的太阳能电池,是指从太阳光吸收光能,利用产生电子和空穴的光伏效应,从而生成电流 - 电压的电池。

[0004] 现在可以制备光能转换效率超过 20% 的 n-p 二极管型硅 (Si) 单结晶基板太阳能电池,应用在实际的太阳光发电中,此外还有利用比其能量转换效率还要优异的如的砷化镓 (GaAs) 等化合物半导体的太阳能电池。但是,这种无机半导体基板的太阳能电池为了高效率化,需要高纯度的精制材料,因此在原材料的精制方面要消耗大量的能量,而且,在利用原材料进行单结晶或薄膜化的过程中,需要昂贵的工序设备,在降低太阳能电池的制备费用上有限,成为在大规模的应用上的障碍。

[0005] 由此,为了以廉价制备太阳能电池,有必要大幅减少用作太阳能电池核心的原料或制备工序的费用,从而作为无机半导体基板太阳能电池的代行方案,正在积极展开利用廉价的原料和工序可以制备的染料敏化太阳能电池和有机太阳能电池的研究。

[0006] 染料敏化太阳能电池是 1991 年由瑞士洛桑联邦理工大学的迈克尔·格兰泽尔 (Michael Gratzel) 教授首次开发成功,并报道在《自然》杂志中 (第 353 卷,第 737 页)。

[0007] 初期的染料敏化太阳能电池的结构是在通光通电的透明电极薄膜上,在多孔性光阴极 (photoanode) 上吸附吸光的染料后,再在上面设置另外的导电性玻璃基板,填充液体电解质的简单的结构。

[0008] 染料敏化太阳能电池的工作原理是一旦在多孔光阴极表面上化学吸附的染料分子吸收太阳光,染料分子就会形成电子 - 空穴对,电子注入到作为多孔性光阴极使用的半导体氧化物的传导带,被传递到透明的导电性膜,产生电流。留在染料分子中的空穴,通过液体或固体型电解质的氧化 - 还原反应的空穴传导或空穴导电性高分子聚合物,以向光阳极 (photocathode) 传输的形式构成完整的太阳能电池回路,在外部做功 (work)。

[0009] 在这种染料敏化太阳能电池的构成中,透明电导性膜主用使用 FT0 (Fluorine doped Tin Oxide, 氟掺杂氧化锡) 或 IT0 (Indium doped Tin Oxide, 铟掺杂氧化锡),作

为多孔性光阴极使用能带隙宽的纳米粒子。此时,在选择染料敏化太阳能电池用纳米半导体氧化物(光阴极)时,首先考虑的部分为传导带的能量值。到目前为止一直在研究的氧化物主要为TiO₂、SnO₂、ZnO、Nb₂O₅等。在这些物质中,到目前为止已知表现为最好效率的物质为TiO₂。

[0010] 特别是将光吸收良好且染料的最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital)能级高于光阴极材料的传导带(conduction band)的能级,从而生成的激子分离变得容易,能够提高太阳能电池的效率的多种物质通过化学合成用作染料。到目前为止所报道的液体型染料敏化太阳能电池的最高效率在约20年间停留在11%~12%。虽然因液体型染料敏化太阳能电池的效率相对高而具有商用化的可能性,但存在由于挥发性电解质导致的随时间的稳定性问题和由于使用昂贵的钌系染料带来的需要廉价化的问题。

[0011] 为了解决这一问题,虽然进行着代替挥发性液体电解质,利用离子性溶剂的非挥发性电解质的使用、高分子聚合物凝胶电解质的使用及廉价的纯有机物染料的使用等研究,但比起利用了挥发性液体电解质和钌系染料的染料敏化太阳能电池,存在效率低的问题。

[0012] 另一方面,从1990年中期开始正式研究的有机太阳能电池(organic photovoltaic:OPV),其特征在于,其构成为:由具有电子给体(electron donor, D或通常也被称为空穴接收体(hole acceptor))特性和电子受体(electron acceptor, A)特性的有机物构成。由有机分子构成的太阳能电池一旦吸收阳光就会形成电子和空穴,将此称为激子(excitation)。

[0013] 激子向D-A相间界面移动,电荷被分离,电子向电子受体(electron acceptor),空穴向电子给体(electron donor)移动,产生光电流。在有机太阳能电池中主要使用的物质的组合为有机物(D)-富勒烯(A)系、有机物(D)-有机物(A)系和有机物(D)-纳米无机物(A)系等。

[0014] 在电子供体中产生的激子通常可移动的距离在10nm左右,非常短,因此不能很厚地堆积多种有机物,所以光吸收度低,效率低,但最近随着引入所谓的混合异质结BHJ(bulk heterojunction)概念,其增加在相间界面上的表面积;以及开发能带隙小的电子供体(donor)有机物,其容易吸收宽范围的太阳光,效率大大提高,报道有约具有6.77%效率的有机太阳能电池(自然-光电子学,第3卷,第649页)(Nature Photonics, vol3, p. 649)。

[0015] 有机太阳能电池由于有机材料的方便的加工性和多样性,以及低的单价,与以往的太阳能电池相比,元件的制作过程简单,比以往的太阳能电池,可实现低单价的制备。但是,有机物太阳能电池,其BHJ的结构通过空气中的水分或氧气热化,从而使得其效率快速降低,即在太阳能电池的稳定性方面存在大的问题,作为解决它的方法,如果引入完全的密封技术,虽然增加稳定性,但有价格上涨的问题。

[0016] 作为解决由于液体电解质导致的染料敏化太阳能电池的问题的方法,染料敏化太阳能电池的发明者的瑞士洛桑联邦理工大学(EPFL)化学系迈克尔·格兰泽尔(Michael Gratzel)教授在1998年在《自然》杂志(第395卷,第583页)上公开了代替液体电解质使用作为固体型空穴导电性的有机物Spiro-OMeTAD[2, 22', 7, 77'-四(N,N-二-对甲氧基苯胺)-9, 99'-螺二苄]([2, 22', 7, 77'-tetrakis(N, N-di-p-methoxyphenylamine)-9, 99

'-spirobi fluorine]),效率为 0.74%的全固态染料敏化太阳能电池。此后,通过结构的最优化、相间界面特性、空穴导电性的改进等,效率最大提高到约 5.0%。此外,用廉价的纯有机物染料和空穴导体代替钌系染料制备了使用 P3HT, PEDOT 等的太阳能电池,其效率为 2-4%依然很低,最近虽然报告有在纳米管型 TiO_2 上吸附 SQ1 {5- 羧基 -2-[[3-[(1,3- 二氢 -3,3- 二甲基 -1- 乙基 -2H- 吡啶 -2- 亚基) 甲基]-2- 羟基 -4- 氧代 -2- 环丁烯 -1- 亚基] 甲基]-3,3- 三甲基 -1- 辛基 -3H- 吡啶 } 染料,再将 P3HT 作为空穴传输体使用的电池中,效率最大可以达到 3.2% [纳米快报,9, (2009) 4250],但 3 天后效率会减为一半等在稳定性上存在大问题。

[0017] 此外,也报告有用量子点纳米粒子代替染料用作光吸收体,用空穴导电性无机物或有机物代替液体电解质使用的研究。公开了将 CdSe (表面涂布 CdTe) 用作量子点,将 spiro-OMeTAD 用作空穴导电性有机物的电池中,在微弱的光线下 (太阳光的 1/10 强度) 具有约 1.8% 的效率 [纳米快报,9, (2009) 4221 (Nano letters,9, (2009) 4221)],然而加上使用含有毒性的 Cd 的 CdSe 而引起的问题,效率很低。

[0018] 另外,报告了在将 Sb_2S_3 用作光吸收无机物,将 CuSCN 用作空穴导电性的太阳能电池中的效率为 3.37% [美国化学会,113 (2009) 4254 (J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 4254)],但有作为无机物空穴导电性的 CuSCN 与作为光吸收体的 Sb_2S_3 反应,生成 CuS,存在随时间的增加效率急剧下降的问题。

[0019] 在太阳能电池领域,要将量子点纳米粒子用作光吸收体的理由可以举出以下几点。1) 因光吸收系数大,在敏化太阳能电池中,为了太阳光的完全的吸收,可以缩短必要的光电极的厚度;2) 通过调整组成或粒子大小,容易调节光吸收能带隙,从而可以用作吸收至近红外线的光敏化材料;3) 可以进行量子点纳米粒子的多层涂布及与颜料的杂化,4) 通过多重激子的产生 (multiple exciton generation) 可以增加光电流,可以期待开创性的效率提高等,由于是无机物,所以比起由有机物形成的染料,具有对光的稳定性优异的优点。

[0020] 但是,目前为止对基于有机半导体的有机太阳能电池、基于有机 / 无机染料的染料敏化太阳能电池及基于无机半导体的无机太阳能电池 (inorganic solar cell) 仅仅是分别独立地进行了研究,但在廉价的、可高效率的染料敏化太阳能电池的结构上,结合容易对从可见光到近红外线区域的宽区域的太阳能进行吸收的无机半导体基板薄膜型太阳能电池的优点和通过溶液工序可进行廉价制备的有机太阳能电池的优点,对可期待高效、稳定性及廉价的“全固体纳米结构型无机 - 有机异质结太阳能电池”的研究及开发还是一片空白。进而,在本发明中所使用的无机半导体中使用纳米粒子化的量子点,则也可以结合量子点所具有的优点。

发明内容

[0021] (一) 本发明要解决的技术问题

[0022] 本发明旨在改进随液体电解质和使用昂贵的钌系染料的使用带来的染料敏化太阳能电池的问题、在空气中效率急剧降低的有机太阳能电池的问题、使用昂贵的原料和设备所制造的无机半导体薄膜型太阳能电池的问题,提供一种具备固体型染料敏化太阳能电池的优点、可在溶液中制备的无机半导体或量子点纳米粒子的优点、可以实施溶液工序的有机太阳能电池的优点的高效率的、稳定性优异的、可以廉价进行的新型结构的太阳能电

池及其制备方法。

[0023] 更详细地,提供将染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池及半导体基板的薄膜型无机太阳能电池相结合,具有高效率的、稳定性优异的、能够以廉价的原料及缓和的工序条件进行大量生产的新型太阳能电池及其制备方法。

[0024] (二)技术方案

[0025] 以下参照附图详细说明本发明的太阳能电池及其制备方法。下面所介绍的图作为例子提供,以向本领域技术人员充分地传递本发明的思想。因此,本发明并不局限于以下所公开的图,可以以其他的形式具体化,以下所公开的图,为了明确本发明的思想,可以被夸张地表示。此外,贯穿说明书整体的同一个标记表示同一个组成部分。

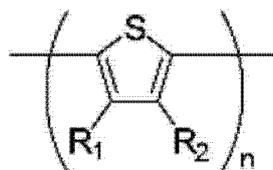
[0026] 此时,对于所使用的技术术语及科学术语如果没有其他定义,则表示在本发明所属的技术领域的技术人员通常理解的含义,在下述的说明及附图中将省略对本发明的内容产生不必要干扰的公知的功能及构成的说明。

[0027] 根据本发明的太阳能电池,其特征在于,其光阴极、吸收太阳光产生光电子-光空穴的光吸收层(敏化剂(sensitizer))、空穴传输层都为固体的全固体型(full solid-state)太阳能电池。此外,根据本发明的太阳能电池,其特征在于,具有有机物和无机物形成相间界面而接合的异质结结构。此外,根据本发明的太阳能电池,其特征在于,光敏化物质为非染料(dye)的无机半导体。此外,根据本发明的太阳能电池,其特征在于,与上述无机半导体一起吸收太阳光生成激子的有机光电物质(organic photovoltaic material)被用作空穴传输物质。

[0028] 详细地,根据本发明的太阳能电池,其特征在于,采用金属氧化物作为电子传输物质(electron transporting material),采用无机半导体作为光吸收体(sensitizer),采用下述化学式1所示的有机光电物质作为有机空穴传输物质(organic hole transporting material)。

[0029] (化学式1)

[0030]



[0031] (所述化学式1中, R_1 和 R_2 各自独立地选自氢或C1~C12的烷基, R_1 及 R_2 中的任意一个为C1~C12的烷基,且 R_1 和 R_2 不同时为氢, n 为2~10,000)。

[0032] 详细地,根据本发明的太阳能电池包含:含有金属氧化物粒子的多孔性无机电子传输层(electron transporting layer);含无机半导体的光吸收体;及含有化学式1所示的有机光电物质的有机空穴传输层(organic hole transporting layer)。

[0033] 上述无机半导体位于上述电子传输层和有机空穴传输层之间,分别与上述电子传输层及上述有机空穴传输层形成异质结面(heterojunction interface),具有接触相间界面的特征,上述有机空穴传输层具有进一步吸收在无机半导体型光吸收体中未被吸收的太阳光生成激子的能力和空穴传输能力。

[0034] 上述作为光吸收体的无机半导体指吸收太阳光生成光电子-光空穴对的无机半

导体物质,优选为因能带隙 (bandgap) 小且光吸收系数高而有效地吸收太阳光的同时,位于电子传输层和有机空穴传输层之间,从而使各要素成分之间能带匹配优异,可有效地分离及传输通过光生成的激子的无机半导体。

[0035] 上述能带隙指无机半导体物质所具有的传导带 (conduction band) 和价电子带 (valence band) 之间的差异,包括依存于物质固有的特性的能带隙或粒子大小小的情况,通过量子局限效应 (Quantum-confinement effect),根据纳米粒子的大小,从物质固有的特性变化的能带隙。

[0036] 上述含有无机半导体的上述光吸收体包含无机半导体的粒子、无机半导体粒子不连续地连接的膜形状的不连续层或无机半导体粒子连续地连接的膜形状连续层。上述无机半导体粒子指具有量子约束效果的纳米大小的粒子 (包含量子点 (quantum dot)),指平均粒子的大小为数 nm 至数十 nm 的粒子,优选含有平均粒子直径为 0.5nm 至 10nm 的粒子。

[0037] 上述光吸收体构成为含有无机半导体粒子的情况下,多个无机半导体粒子均匀地分布,接于电子传输层的金属氧化物而附着。详细地,上述光吸收体构成为含有无机半导体粒子的情况下,上述无机半导体为接于包含上述多孔性无机电子传输层的带气孔的表面的上述无机电子传输层的表面而形成。无机半导体接于无机电子传输层的表面的状态是,包含上述无机半导体在上述无机电子传输层的无机半导体粒子上形成 2 维相间界面而附着的状态。

[0038] 上述光吸收体构成为包含无机半导体粒子的不连续层 (discontinuous layer) 的情况下,构成为包含上述不连续层的光吸收体,无机半导体粒子与邻接无机半导体粒子形成粒界而不相接,包括无机半导体粒子间互相分离的状态。而且,构成为包含上述不连续层构成的光吸收体,其无机半导体粒子与至少一个以上的邻接无机半导体粒子形成粒界而相接,在无机半导体粒子之间均质地存在使无机粒子相互分离的气孔,从而从整体上具有由无机半导体纳米粒子形成的膜的形状,但包含贯通膜的气孔存在的多孔结构。

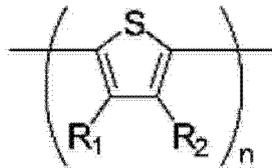
[0039] 上述光吸收体构成为包含无机半导体粒子的连续层 (continuous layer) 的情况下,构成为包含上述连续层的光吸收体,无机半导体粒子与所有邻接的无机半导体粒子形成粒界而相接,在无机半导体粒子间具有连续的互相连接的结构,在整体上具有膜的形状的结构。此时,上述连续层包含无气孔的致密的膜、在粒界的三相点 (triple-point) 存在关闭的气孔的膜、或存在有沿膜厚度方向贯通的不均匀的部分气孔的膜。

[0040] 上述无机半导体与多孔性电子传输层的表面相接而具备,上述电子传输层的表面包含通过多孔性电子传输层开启的气孔而形成的表面。上述无机半导体具备于带开启气孔的表面上,包含上述无机半导体在多孔性电子传输层的气孔内与上述金属氧化物粒子相接而具备的状态。通过在上述电子传输层的表面上具备上述无机半导体,使上述无机半导体与上述电子传输层的金属氧化物粒子相接,也将与填充上述电子传输层的气孔的有机空穴传输物质相接。

[0041] 上述有机空穴传输层 (物质) 指吸收太阳光而生成激子,空穴被移动的有机物,优选最高占有分子轨道 (HOMO ;Highest Occupied Molecular Orbital) 能级 (以下称为 HOMO 能级) 和最低未占分子轨道 (LUMO ;Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 能级 (以下称为 LUMO 能级) 的差异的大小为可以吸收太阳光的 0.5eV 至 3.5eV 的有机物,更优选地,上述有机空穴传输层 (物质) 为下述化学式 1 所示的有机物。

[0042] (化学式 1)

[0043]



[0044] (所述化学式 1 中, R_1 和 R_2 各自独立地选自氢或 C1 ~ C12 的烷基, R_1 及 R_2 中的任意一个为 C1 ~ C12 的烷基, 且 R_1 和 R_2 不同时为 氢, n 为 2 ~ 10,000)。

[0045] 多孔性电子传输层指作为无机物的金属氧化物粒子或金属氧化物杆具有开启的气孔, 处于相接的状态。上述电子传输层的上述多孔性结构必须包含气孔开启的结构, 也可以进一步包含一部分关闭了的气孔结构。在上述电子传输层的气孔中, 无机半导体将位于其中, 无机半导体所处的电子传输层的气孔将被上述空穴传输物质所填充。由此, 上述空穴传输层覆盖上述电子传输层的上部, 填充电子传输层的开启的气孔, 从而具有渗透结构。

[0046] 如上所述, 根据本发明的太阳能电池, 其特征在于, 电子传输物质由包含金属氧化物的无机物形成, 吸收太阳光, 生成光电子 - 光空穴对的光吸收体由非染料的无机半导体形成, 空穴传输物质由含有进一步吸收未被无机半导体光吸收层吸收的太阳光, 生成光电子 - 光空穴对的激子 (exciton) 的化学式 1 所示的有机光电物质的有机物形成, 与存在于无机物的电子传输层上部的作为无机半导体的光吸收体形成相间界面, 具有传输由无机半导体光吸收体中分离出的空穴的能力和从自身生成的激子相间界面能够重新分离的形成有层叠 (cascade) 型能量匹配。

[0047] 根据本发明的太阳能电池, 其特征在于, 代替染料敏化太阳能电池的有机染料, 采用用于薄膜型无机太阳能电池的无机半导体型光吸收体, 采用构成有机太阳能电池的活性层的 p 型有机半导体物质作为空穴导电性物质, 设计出将各个太阳能电池所具有的优点结合的结构、从而具有高效率的、操作容易的、热、光、化学、物理上稳定的, 可用廉价的原料及缓和的工序条件可以大量生产。

[0048] 根据本发明的太阳能电池, 其特征在于, 采用无机半导体作为光吸收体, 并采用化学式 1 的有机光电物质作为有机空穴传输物质, 使上述无机半导体 (光吸收体) 及上述空穴传输物质 (空穴传输层) 中互相补充地吸收太阳光来形成光电子 - 光空穴对。

[0049] 上述无机半导体中所生成的光电子向上述电子传输层分离及移动, 在上述有机光电物质中生成的光电子向上述无机半导体 (和 / 或电子传输层) 分离及移动。

[0050] 通过上述化学式 1 的空穴传输物质的太阳光吸收生成的激子从异质结构的相间界面 (光吸收体的无机半导体和空穴传输物质之间的异质结构的相间界面, 和 / 或电子传输层的金属氧化物和空穴传输物质之间的异质结构相间界面) 被分离, 光电子通过光吸收体的无机半导体和金属氧化物粒子或金属氧化物粒子向元件外部移动, 光空穴通过自身的介质 (空穴传输物质) 移动, 具有可以生成追加的光电流的特征, 具有效率进一步提高的特征。

[0051] 作为特征, 在上述无机半导体 (光吸收体) 中生成的光电子向无机物的电子传输层移动, 在上述无机半导体 (光吸收体) 中生成的光空穴向含有上述有机光电物质的空穴传输层移动, 具有光电子和光空穴分离的特征, 在上述有机光电物质中生成的激子 (将在

有机光电物质中生成的光电子-光空穴互相被分离前的状态称为激子),其特征在于,在上述无机半导体和上述有机光电物质(空穴传输层)之间的相间界面引发光电子-光空穴的分离,上述光电子向无机半导体(光吸收体)移动,上述光空穴通过空穴传输物质(自身介质)而移动。

[0052] 详细地,光吸收体(无机半导体)和空穴传输层各自相互补充地吸收太阳光,从而生成光电子和光空穴对,在上述光吸收体中生成的光电子-光空穴对,通过上述电子传输层和空穴传输层发生光电子-光空穴对的分离及移动,由上述空穴传输层生成的光电子-光空穴对在上述光吸收体和空穴传输层的相间界面上,光电子-光空穴对被分离,光电子通过上述光吸收体向上述电子传输层移动,光空穴通过空穴传输层而移动。

[0053] 上述空穴传输层(空穴传输物质)随着具有将上述多孔性电子传输层的开启的气孔填充的结构,上述空穴传输层(空穴传输物质)也将与不是光吸收体的电子传输层(金属氧化物)相接,此时,在上述空穴传输层(空穴传输物质)中生成的光电子-光空穴对在上述空穴传输层(空穴传输物质)和上述空穴传输层(空穴传输物质)的相间界面上,光电子向电子传输层分离及移动,光空穴向空穴传输层移动的特征。

[0054] 上述太阳能电池,其特征在于,随着光吸收体和空穴传输层各自相互补充地吸收太阳光,上述太阳能电池具有通过上述光吸收体产生的第1太阳光吸收光谱(absorption spectra)的同时,还具有通过上述空穴传输层的有机光电物质产生的第2太阳光吸收光谱(absorption spectra)。

[0055] 由此,根据本发明的太阳能电池,其特征在于,吸收较宽波长带的太阳光,能够在上述光吸收体中未被吸收的太阳光不向太阳能电池外部损失,而在上述空穴传输层中被吸收,从而在同等的光强度中能够吸收更多的太阳光。

[0056] 此外,上述光吸收体作为具有量子约束效应的纳米粒子的情况下,具有根据纳米粒子的物质、纳米粒子的平均粒子大小及纳米粒子的粒度分布,能够均匀地吸收具有宽波长带的太阳光光谱的优点。

[0057] 在太阳光在上述光吸收体及空穴传输物质各自相互补充地吸收的本发明的结构中,为了更多地吸收一定光强度的太阳光、吸收更宽的波长带、对各波长更加均匀地吸收,在上述第1太阳光吸收光谱中吸收峰(peak)的中心波长优选为350nm至650nm,上述第2太阳光吸收光谱中吸收峰的中心波长优选为550至800nm。

[0058] 根据本发明的太阳能电池进一步包含互相相对的第1电极和第2电极,在上述电子传输层下部(以图1为基础的下部)可以具备第1电极,在上述空穴传输层的上部(以图1为基础的上部)可以具备第2电极。

[0059] 在进一步具备上述第1电极和第2电极的情况下,在上述光吸收体中生成的光电子通过上述电子传输层的传导带的扩散向上述第1电极移动,在上述光吸收体中生成的光空穴通过上述空穴传输层向上述第2电极移动,在上述空穴传输层中生成的光电子通过上述光吸收体及上述电子传输层向上述第1电极移动,上述空穴传输层中生成的光空穴通过上述自身介质(空穴传输层)向第2电极移动。

[0060] 本发明的太阳能电池进一步包含上述第1电极和上述电子传输层之间形成的金属氧化物薄膜,由此,优选具有第1电极-金属氧化物薄膜-电子传输层顺次层积的结构。上述金属氧化物薄膜防止填充上述电子传输层的气孔的空穴传输物质和上述第1电极互

相接触,并诱导通过上述电子传输层移动的电子的顺畅的流动。从电子顺畅流动的观点来看,上述金属氧化物薄膜的金属氧化物,优选为与上述电子传输层(金属氧化物粒子)同样的物质。

[0061] 如上所述,根据本发明的太阳能电池,在染料敏化太阳能电池中,其特征在于,代替染料而采用无机半导体作为作为光敏化物质,采用与上述无机半导体相互补充地吸收太阳光来生成激子的化学式 1 所示的有机敏化物质作为空穴传输物质,在由金属氧化物粒子构成的具有气孔开启的多孔性电子传输层的表面及在开启气孔的内部,使上述无机半导体与上述金属氧化物粒子相接,使上述有机感光物质填充上述多孔性电子传输层的气孔而形成,具有界限清楚的(well-defined)渗透(percolation)结构,在人工太阳光能量为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (1sun(1 个标准太阳)) 的光强度中的能量转换效率(energy conversion efficiency) 为 5% 以上,与光强度的变化无关,能量转换效率几乎一定。

[0062] 以如图 1 所示的优选的一个例子为基础,详细说明根据本发明的太阳能电池的结构。如图 1(a) 所示,本发明的太阳能电池,优选地包含第 1 电极 10;多孔性电子传输层 30,其形成在第 1 电极的上部,其构成为:包含提供电子的移动路径的多个金属氧化物粒子 31;光吸收体,其含有与上述电子传输层 30 的金属氧化物粒子 31 相接的无机半导体 40;空穴传输层 50,其含有有机光电物质,并填充上述多孔性电子传输层 30 的气孔,并覆盖上述电子传输层 30 的一个面;以及第 2 电极,其形成于上述空穴传输层 50 的上部,以与上述第 1 电极相对。

[0063] 提供光电子的移动路径的电子传输层 30,其构成为:含有多个金属氧化物粒子 31,从而具有气孔开启的多孔性结构。在具有气孔开启的结构的多孔性电子传输层 30 的气孔内部与金属氧化物粒子 31 相接并具备光吸收体 40,空穴传输层 50 填充多孔性电子传输层 30 的空隙的结构,与有机太阳能电池的渗透(percolation)结构类似地将作为能够吸收光的区域的光敏化区域极大化,提高在填充多孔性电子传输层 30 开启的气孔的空穴传输物质中生成的激子的分离效率。

[0064] 为了使得与光敏化领域的极大化及空穴传输物质中生成的激子的分离效率极大化的同时,通过金属氧化物粒子 31 使电子顺畅地移动,上述无机电子传输层的比表面积优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。上述比表面积为,使电子顺畅地移动,抑制通过电子传输层 30 移动时的电子的湮没,负载大量的光吸收体 40,增加光敏化区域,在空穴传输物质中生成的激子被湮没之前,在金属氧化物粒子 31 和空穴传输物质 50 之间的相间界面或在无机半导体 40 和空穴传输物质 50 之间的相间界面上,光电子和光空穴被顺畅地分离的比表面积。更详细地上述 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积为,上述多孔性电子传输层 30 的开启的气孔通过有机光电物质而被填充,随着在无机半导体 40 和空穴传输层(50) 都吸收太阳光生成光电子-光空穴对,形成形成下述传输的比表面积:上述无机半导体 40 中生成的光空穴的顺畅的传输、通过金属氧化物粒子 31 的光电子的顺畅的传输、太阳能电池的太阳光吸收效率及由填充上述开启的气孔中的有机光电物质生成的光空穴的顺畅的传输。

[0065] 此外,由上述金属氧化物粒子 31 构成的上述多孔性电子传输层(30) 的厚度,在高光电效率、顺畅的光电流的流动上,优选 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 。上述多孔性半导体层 30 的厚度不足 $0.1\ \mu\text{m}$ 时,在多孔性电子传输层(30) 上所形成的无机半导体(40) 的量就会减少,元件的效率降低,当厚度超过 $5\ \mu\text{m}$ 时,无机半导体 40 及空穴传输层 50 中生成的光电流的移动

距离将延长,所以有元件的效率降低的风险。

[0066] 上述无机电子传输层 30 为选自 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 及 Nb_2O_5 中的一种以上的物质,在高电子移动度及电子的湮灭防止方面优选 TiO_2 。金属氧化物粒子 31 为选自 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 及 Nb_2O_5 中的一种以上的粒子,在高电子移动度及防止电子湮灭方面优选 TiO_2 。

[0067] 作为光吸收体的无机半导体 40,具备于上述多孔性电子传输层 30 的表面或气孔的内部,与上述金属氧化物粒子 31 面接触而形成相间界面。其特征在于,随着上述金属氧化物粒子 31 和上述无机半导体 40 面接触而形成相间边界 (interphase-boundary),在上述无机纳米粒子 30 和无机电子传输层 30 之间形成固有电位 (built-in potential),以相间界面为中心,形成有通过固有电位形成的电场。通过上述电场,光电子-光空穴对的分离较为顺畅有效地形成,光电子-光空穴的再结合被防止,从而增加元件的效率。

[0068] 上述光吸收体优选为选自 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 PbS 、 PbSe 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 InCuS_2 、 $\text{In}(\text{CuGa})\text{Se}_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 \leq x \leq 2$)、 NiS 、 CoS 、 FeS_y ($1 \leq y \leq 2$)、 In_2S_3 、 MoS 、 MoSe 及它们的合金的一种以上的物质,更优选为选自环保的、能带隙相对窄从而能够更多地吸收太阳光、从资源上丰富而低廉的 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 InCuS_2 、 $\text{In}(\text{CuGa})\text{Se}_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 \leq x \leq 2$)、 NiS 、 CoS 、 FeS_y ($1 \leq y \leq 2$)、 In_2S_3 、 MoS 、 MoSe 及它们的合金中的一种以上的物质。

[0069] 此时,如上所述,上述光吸收体为选自 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 PbS 、 PbSe 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 InCuS_2 、 $\text{In}(\text{CuGa})\text{Se}_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 \leq x \leq 2$)、 NiS 、 CoS 、 FeS_y ($1 \leq y \leq 2$)、 In_2S_3 、 MoS 、 MoSe 及它们的合金中的一种以上的物质,优选选自 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 InCuS_2 、 $\text{In}(\text{CuGa})\text{Se}_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 \leq x \leq 2$)、 NiS 、 CoS 、 FeS_y ($1 \leq y \leq 2$)、 In_2S_3 、 MoS 、 MoSe 及它们的合金中的一种以上的物质,上述光吸收体具有互相分离的多个纳米粒子、纳米粒子的不连续层或连续层的结构。

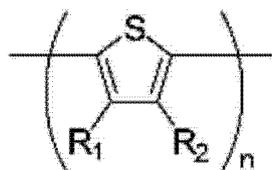
[0070] 上述空穴传输层 50,填充上述多孔性电子传输层 (30) 的气孔,并且覆盖上述多孔性电子传输层 30 的具备上述第 2 电极方向的面而具备,使上述电子传输层 30 能够与上述第 2 电极 60 分离。

[0071] 如上所述,上述空穴传输层 50 (空穴传输物质) 含有有机光电物质,上述有机光电物质具有共轭聚合物 (conjugated polymer) 的特征,详细地,其特征在于,其为以 HOMO 能级和 LUMO 能级的能量差为 0.5eV 至 3.5eV 吸收太阳光,生成激子的共轭聚合物。

[0072] 更详细地,上述有机光电物质具有下述化学式 1 所示的特征,优选选自 P3HT [聚 (3-己基噻吩)], P3AT [聚 (3-烷基噻吩)], P3OT [聚 (3-辛基噻吩) 及 PEDOT:PSS [聚 (3,4-乙烯二氧噻吩) 聚 (苯乙烯磺酸盐)] 中的一种以上的物质。

[0073] (化学式 1)

[0074]



[0075] (上述化学式 1 中, R_1 和 R_2 各自独立地选自氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的烷基, R_1 及 R_2 中任意一个为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的烷基,且 R_1 和 R_2 不同时为氢, n 为 $2 \sim 10,000$)。

[0076] 上述化学式 1 的有机光电物质,在采用了无机半导体 40 及金属氧化物电子导电层 30 的本发明的太阳能电池中,与无机半导体 40 补充地吸收太阳光,生成大量的激子,抑制在空穴传输物质中生成的激子的湮灭,使在空穴传输物质及无机半导体中生成的光空穴顺畅地移动,防止移动时的空穴的湮灭。

[0077] 第 2 电极 60 为选自金、银、铂、钯、铜、铝及其复合物中的一种以上的物质,具备于上述空穴传输层 50 的上部。

[0078] 此时,虽然未在附图上表示,上述第 2 电极 60 和上述空穴传输层 50 之间,可以进一步具备含有提高第 2 电极 60 和空穴传输层 50 之间的结合力的聚噻吩系有机光电物质的结合层。

[0079] 图 1(b) 为表示本发明的太阳能电池的另外的例子的图,如图 1(b) 所示,根据本发明的太阳能电池,其特征在于,进一步包含金属氧化物薄膜 20,上述金属氧化物薄膜 20 具备于上述电子传输层 30 的下部。此时,上述金属氧化物薄膜 20 的物质优选为与上述电子传输层 30 的金属氧化物粒子 (31) 同样的物质。

[0080] 上述金属氧化物薄膜 20,在具有气孔开启结构的电子传输层 30 中,气孔随着被空穴传输物质 50 填充,为了将空穴传输物质 50 和第 1 电极 10 分离,主要起到使上述空穴传输层 50 不与第 1 电极 10 相接的作用。致密结构的上述金属氧化物薄膜 20 优选与上述电子传输层 30 的金属氧化物粒子 31 同样的物质,详细地选自 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 及 Nb_2O_5 中的一种以上的物质。

[0081] 为了在第 1 电极 10 和电子传输层 30 之间提供电子的流畅的移动路径,防止空穴传输层 50 的空穴向第 1 电极 10 移动,上述金属氧化物薄膜 20 的厚度优选 30nm 以上,实际为 50nm 至 100nm。

[0082] 图 2 为表示根据本发明的太阳能电池的另一个优选例的图,根据本发明的太阳能电池进一步包含透明基板 70,在上述第 1 电极 10 中,在与上述金属氧化物薄膜 20 相接的面的对面或在上述第 2 电极 60 中,与上述空穴传输物质 50 相接的面的对面上,具备上述透明基板 70。

[0083] 如图 2 所示,上述透明基板 70 具备于太阳光 (图 2 的太阳光) 入射的一侧,起到从外部物理 / 化学地元件的作用。具备上述透明基板 70 一侧的电极 (第 1 电极或第 2 电极) 优选透明电极,上述透明电极包含 FTO (Fluorine doped Tin Oxide, 氟掺杂氧化锡) 或 ITO (Indium doped Tin Oxide, 铟掺杂氧化锡)。

[0084] 此时,如图 2 所示,上述第 1 电极 (10) 和上述第 2 电极 60 与外部的负载 (图 2 的负载) 相连接,通过光电效果生成的太阳能电池的电压显然是可以做功 (work) 的。

[0085] 图 3 为表示根据本发明的太阳能电池的又一优选例的图,为表示根据本发明的太阳能电池中上述光吸收体 40' 在邻接的无机半导体粒子之间形成粒界,物理地互相接触,无机半导体粒子 (图 3 的 NP) 之间连续地连接的连续层 (continuous layer) 的结构的情况的图。

[0086] 在上述光吸收体 40' 由无机半导体的连续层构成的情况下,其特征在于,可以将太阳能电池中负载的无机半导体 (光吸收体) 的负载量极大化,在上述电子传输层和上述光吸收体之间的形成有固有电位的相间边界面积被极大化,从而由上述固有电位的电场的光电子 - 光空穴的分离效率增大,可以有效地防止所分离的光电子和光空穴的再结合。

[0087] 如图 3 所示,在用无机半导体的连续层形成光吸收体 40' 的情况下,大部分的空穴传输物质 50 与无机半导体形成相间边界,由此,由上述空穴传输层生成的大部分的光电子将通过上述无机半导体的连续层及上述电子传输层向上述第 1 电极移动。

[0088] 图 4 表示的是在根据上述本发明的太阳能电池中,含有金属氧化物粒子 31 而构成的电子传输层 30、作为光吸收体的无机半导体 40,含有有机光电物质而构成的空穴传输层 50 之间的能级的概念图。

[0089] 如图 4 所示,上述电子传输层 30 的能带隙能量,其特征在于,比上述无机半导体 40 的能带隙能量大,通过上述无机半导体 40 和上述电子传输层 30 的传导带 (conduction band) 的电位差 (图 4 的电子传输层和纳米粒子间的 E_c 能级差),在上述无机半导体 40 中生成的光电子具有向上述电子传输层 30 的金属氧化物粒子 31 传导带 (conduction band) 注入 (injection) 的特征。

[0090] 而且,具有空穴导电性的上述空穴传输层 50,其特征在于,为了使与电子传输层 30 面接触而附着的无机半导体 40 向电子传输层 30 的传导带注入光电子,并有效地传导剩下的光空穴,具备比无机半导体 40 的价电子带 (图 4 的纳米粒子的 E_v 能级) 更高的 HOMO 电位,使得通过电位差 (图 4 的纳米粒子的 E_v 能级和 HOMO 能级的差),在上述无机半导体 40 中生成的光空穴自发地 (spontaneous) 向空穴传输层 50 移动。

[0091] 此外,其特征在于,为了使上述空穴传输层自身吸收太阳光生成的光电子自发地向上述无机半导体 40 移动,上述空穴传输层 50 具备比上述无机半导体的传导带 (图 4 的纳米粒子的 E_c 能级) 更高的 LUMO 电位 (图 4 的 LUMO 能级),通过电位差 (图 4 的纳米粒子的 E_c 能级和 LUMO 能级的差),由上述空穴传输层 50 生成的光电子自发地向上述无机半导体 40 移动。

[0092] 优选地,上述第 1 电极 10 具有比上述电子传输层 30 的传导带 (图 4 的电子传输层的 E_c 能级) 低的费米能级 (Fermi level),上述第 2 电极 60 具有比上述空穴传输层 50 的 HOMO 电位 (图 4 的 HOMO 能级) 高的费米能级。

[0093] 以基于图 1 至图 3 所述的金属氧化物、无机半导体及有机光电物质优选为满足基于图 4 所述的能量带关系的物质。优选地,作为基于图 1 至图 4 所述的根据本发明的太阳能电池的一例,采用 TiO_2 作为金属氧化物,采用 Sb_2S_3 作为无机半导体,采用 P3HT [聚 (3-己基噻吩)] 作为空穴传输物质。此时,优选地,采用 FT0 (Fluorine-doped Tin Oxide (氟掺杂氧化锡)), $SnO_2:F$ 作为第 1 电极,采用金 (Au) 作为第 2 电极。

[0094] 以下,详细说明根据本发明的太阳能电池的制备方法。

[0095] 根据本发明的太阳能电池的制备方法,其特征在于,包含下述步骤而实施:a) 涂布含有金属氧化物粒子的浆体,进行热处理,形成多孔性电子传输层;b) 在上述多孔性电子传输层的金属氧化物粒子的表面上形成无机半导体;及 c) 在形成有上述无机半导体的多孔性电子传输层上浸渍含有下述的化学式 1 所示的有机光电物质的溶液,形成空穴传输层。

[0096] 基于图 5,说明优选的本发明的制备方法。优选地,根据本发明的太阳能电池的制备方法,其特征在于,包含下述步骤而实施:在第 1 电极 10 或在透明基板 70 层积的第 1 电极 10 的上部,涂布含有金属氧化物粒子 31 的浆体后,进行热处理,形成多孔性电子传输层 30 (电子传输层的形成步骤);在上述多孔性电子传输层的金属氧化物粒子表面形成吸收

太阳光生成光电子-光空穴对的无机半导体光吸收体 40,使其与上述多孔性电子传输层 30 相接(光吸收层的形成步骤);在上述半导体光吸收体 40 所形成的多孔性电子传输层 30 上涂布溶解有吸收太阳光生成激子的空穴导电性有机光电物质的有机溶液,形成空穴传输层 50(空穴传输层形成步骤),优选地,包含并实施在上述空穴传输层 50 的上部形成第 2 电极 60(带电极形成步骤)。

[0097] 更优选地,根据本发明的太阳能电池的制备方法,在实施图 5(c) 的上述电子传输层形成步骤前,如图 5(b),要进一步实施在上述第 1 电极 10 上形成金属氧化物薄膜 20 的步骤(薄膜形成步骤)。上述薄膜形成步骤可通过在通常的半导体工序中所使用的化学或物理沉积进行,可通过喷雾热分解法(SPM;spray pyrolysis method)实施。此时,上述金属氧化物薄膜 20 的金属氧化物优选与上述电子传输层 30 的金属氧化物粒子 31 同样的物质。

[0098] 图 5(c) 的上述电子传输层形成工序(s10) 利用含有金属氧化物粒子的浆体,上述浆体的涂布优选地通过选自丝网印刷(screen printing)、旋涂(Spin coating)、棒式涂布(Bar coating)、凹版式涂布(Gravure coating)、刮刀涂布(Blade coating)及辊式涂布(Roll coating)中的一种以上的方法实施。

[0099] 上述金属氧化物粒子优选选自 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 及 Nb_2O_5 中的一种以上,更优选 TiO_2 。

[0100] 优选地,调节选自上述浆体的浓度、涂布时所施加的压力、浆体中所含有的金属氧化物粒子的平均大小、浆体中所含有的金属氧化物粒子的粒度分布、热处理温度及热处理时间中的一种以上的因素(factor),以使得在上述电子传输层形成步骤中,被涂布的浆体在干燥后,进行热处理,使制得的上述电子传输层的比表面积成为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0101] 对上述电子传输层的比表面积及气孔开启的结构具有大的影响的因素为金属氧化物粒子的平均粒子的大小和为了形成电子传输层而进行的热处理温度,上述金属氧化物粒子的平均粒子大小优选为 5nm 至 100nm ,上述热处理在空气中优选以 200°C 至 550°C 进行。

[0102] 优选地,调节上述浆体涂布的厚度,以使得在上述电子传输层的形成步骤中涂布的浆体干燥后,经过热处理,使制得的上述电子传输层的厚度成为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 。

[0103] 上述电子传输层形成时,优选地,在含有上述金属氧化物粒子的金属元素的金属前体溶解液中,进一步实施浸渍多孔性电子传输层的后处理步骤。

[0104] 上述后处理步骤的金属前体,优选包含金属氯化物、金属氟化物、金属碘化物的金属卤化物,上述金属前体溶解液优选金属前体以 10mM 至 40mM 的低浓度溶解的溶液,在上述浸渍进行 6 小时至 8 小时后分离回收基板。

[0105] 在上述的后处理中,涂布含有金属氧化物粒子的浆体后,如果将经过热处理而制造的多孔性电子传输层放置在非常稀的金属前体溶解液中,则随时间的增加,在常温下也会通过水解,非常小的金属氧化物粒子会附着在多孔性电子传输层上而形成。

[0106] 通过这种后处理生成的非常微细的金属氧化物粒子(后处理粒子)存在于缺陷(defect)相对多的多孔性电子传输层的粒子和粒子之间等,使具有多孔性结构的电子传输层的电子流动变好,防止湮灭,增加元件的效率,此外增加电子传输层的比表面积,增加光吸收体的附着量。

[0107] 上述后处理中,在实施完上述金属前体溶解液中的浸渍后,可以实施热处理,在上述金属前体溶解液的浸渍后所实施的热处理,在空气中优选以 200°C 至 550°C 进行。更优选

地,在上述后处理后所实施的热处理作为用于形成上述电子传输层的热处理的延长,上述热处理的延长是将用于电子传输层的形成的热处理进行中断,将被金属前体溶解液热处理的电子传输层浸渍一定时间后分离回收,再重启用于形成电子传输层的热处理。

[0108] 图 5(d) 的光吸收层形成步骤,可以用选自胶质的纳米粒子分散液的涂布(通过吸附的附着方法)、喷雾热分解法(SPM;spray pyrolysis method)、化学浴沉积法(CBD;chemical bath deposition method)及连续离子层吸附反应法(SILAR;Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method)中的一种以上的方法实施,金属氧化物粒子和无机半导体之间容易形成接触面,为了在多孔性的电子传输层表面及内部气孔形成均匀分布的无机纳米粒子,更优选选自化学浴沉积法(CBD;chemical bath deposition method)及连续离子层吸附反应法(SILAR;Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method)中的一种以上的方法而实施。

[0109] 上述无机半导体(光吸收体),其特征在于,以覆盖互相分离的多个粒子或包含带气孔的表面的上述电子传输层的表面的膜的形状被制造。优选地,上述无机半导体(光吸收体)为覆盖形成上述电子传输层的金属氧化物粒子的表面的连续层或不连续层的膜的形状。

[0110] 为了形成无机半导体膜,上述 b) 步骤优选选自上述化学浴沉积法(CBD;chemical bath deposition method)及连续离子层吸附反应法(SILAR;Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method)中的一种以上的方法实施,为了形成均质且均匀的厚度的致密连续层,优选使用化学浴沉积法(CBD;chemical bath deposition method)来实施。

[0111] 在 SILAR 的情况下,将构成无机半导体的各元素的前体按前体类别溶解,制造前体溶液后,将形成有多孔性电子传输层且溶解的第 1 电极按各前体溶液类别交替浸渍后,将洗涤的工序作为单位工序,并调节上述单位工序的反复次数,各自以岛(island)的形态,可以制备在金属氧化物粒子的表面附着的无机半导体或在金属氧化物粒子的表面形成膜的无机半导体。作为前体,可以使用氯化物、碘化物、氟化物、氮化物、有机物或无机物,作为一例,在无机半导体为 Sb_2S_3 的情况下,用 Sb 的前体将 Sb_2O_3 溶化在酒石酸(tartaric acid)等络合物形成剂中,作为 S 的前体主要使用 $Na_2S_2O_3$ 。

[0112] 在 CBD 的情况下,将构成无机半导体的各元素的前体按照前体类别溶解,制备前体溶液后,混合各前体溶液制造混合溶液,将形成有多孔性电子传输层的第 1 电极浸渍在混合溶液中,制备上述光吸收体。此时,调节上述混合溶液的前体浓度或在混合溶液中的浸渍时间,各自以岛(island)的形态,可以制备在金属氧化物粒子的表面附着的无机半导体或在金属氧化物粒子的表面形成膜的无机半导体。作为前体,可以使用氯化物、碘化物、氟化物、氮化物、有机物或无机物,作为一例,在无机半导体为 Sb_2S_3 的情况下,作为 Sb 的前体使用 Sb 的氯化物,作为 S 的前体使用含硫有机物或含硫无机物,优选使用作为含硫无机物的 $Na_2S_2O_3$,且上述 CBD 在 $10^\circ C$ 以下实施。

[0113] 在光吸收层形成步骤中所制得的上述无机半导体优选为选自 CdS、CdSe、CdTe、PbS、PbSe、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、InP、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 \leq x \leq 2$)、NiS、CoS、 FeS_y ($1 = y = 2$)、 In_2S_3 、MoS、MoSe 及它们的合金中的一种以上,在无机半导体作为粒子存在的条件下,粒子的平均直径优选 0.5nm 至 10nm,载无机半导体以不连续层或连续层存在的条件下,优选由平

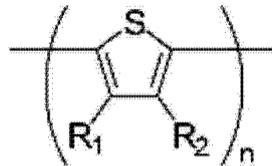
均直径为 0.5nm 至 10nm 的粒子 (grain) 组成的厚度为 0.5nm 至 20nm 的膜。

[0114] 空穴传输层形成步骤 (s30) 为用含有有机光电物质的溶液浸渍的步骤,以填充存在于上述多孔性电子传输层 30 的空隙,覆盖多孔性电子传输层 30。优选地,通过旋涂实施所述浸渍。以上述电子传输层 30 的最上部为基准,覆盖上述电子传输层的有机光电物质的厚度优选为 30nm 至 200nm。

[0115] 上述空穴导电性的有机光电物质具有共轭聚合物的特征,优选下述化学式 1,更优选为选自 P3HT[聚(3-己基噻吩)]、P3AT[聚(3-烷基噻吩)]、P3OT[聚(3-辛基噻吩)]、PEDOT:PSS[聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)]及 MEH-PPV[聚(2-甲氧基-5-(2-乙基-己基氧代-1,4-亚苯基亚乙烯)]中的一种以上的物质。这是为了吸收太阳光生成大量的激子,抑制在空穴传输物质中生成的激子的湮灭,空穴传输物质及无机纳米粒子所生成的光空穴顺畅地移动,在移动时防止空穴的湮灭。

[0116] (化学式 1)

[0117]



[0118] (所述化学式 1 中, R_1 和 R_2 各自独立地选自氢或 C1 ~ C12 的烷基, R_1 及 R_2 中任一为 C1 ~ C12 的烷基, 且 R_1 和 R_2 不同时为氢, n 为 2 ~ 10,000)。

[0119] 更优选地,根据本发明的太阳能电池的制备方法通过含浸形成上述空穴传输层 50 后,进一步实施形成提高第 2 电极 60 和空穴传输层 50 之间的结合力的接合层的步骤。上述接合层通过含有聚噻吩系有机光电物质的溶液的涂布而形成,上述涂布优选旋涂。

[0120] 上述第 2 电极 60 可以利用物理沉积 (physical vapor deposition) 或化学沉积 (chemical vapor deposition) 来实施,优选通过热蒸发 (thermal evaporation) 来制备。

[0121] (三) 有益效果

[0122] 本发明的全固态纳米结构无 / 有机异质结构型太阳能电池,其特征在于,包含接受太阳光生成光电子和光空穴的无机半导体 (包含量子点纳米粒子、不连续层、连续层) 及固态的空穴传输有机物而构成的全固态纳米结构无机 / 有机异质结构型太阳能电池,利用无机半导体生成光电子和光空穴,利用不吸收光的 n 型半导体提供光电子的自发地分离及移动路径,在利用空穴传输有机物提供光电子的自发的分离及移动路径的已知结构的固态纳米结构无机 / 有机异质结构型太阳能电池上,加上使空穴传输有机物吸收未被无机纳米粒子吸收的多余的太阳光的异质结构型太阳能电池之间的融合结构。

[0123] 详细地,根据本发明的太阳能电池通过全固体的特征,其特征在于,操作容易,不需要密封 (sealing) 等的后处理,在热、光、化学、物理性质上稳定的,不使用钌系染料等昂贵的原料,以廉价的原料及缓和的工序条件,能够实施大量生产。

[0124] 详细地,本发明的太阳能电池,其特征在于,具有在人工太阳能为 100mW/cm² (1sun) 的光强度中,能量转换效率为 5% 以上,与光强度的变化无关,能量转换效率 (energy conversion efficiency) 几乎一定。

[0125] 详细地,本发明的太阳能电池,使以往的染料敏化太阳能电池及有机太阳能电池

所具有的缺点最小化,具有吸收较宽的波长带的太阳光的特征,还具有能够使在作为无机纳米粒子的光吸收体中未被吸收 的太阳光不向外部损失,而在空穴传输层中被吸收,从而在同等的光强度中能够吸更多的太阳光的特征。

附图说明

- [0126] 图 1 是表示根据本发明的太阳能电池的剖面结构的一例。
- [0127] 图 2 是表示根据本发明的太阳能电池的剖面结构的另一例。
- [0128] 图 3 是表示根据本发明的太阳能电池的剖面结构的又一例。
- [0129] 图 4 是在根据本发明的太阳能电池中,表示含有金属氧化物粒子 31 而构成的电子传输层 30、作为光吸收体的无机半导体 40 和包含有机光电物质构成的空穴传输层 50 之间的能级的概念图。
- [0130] 图 5 是表示根据本发明的太阳能电池的制备方法的一工序图。
- [0131] 图 6 是在根据本发明的制造例中,随着用于形成 Sb_2S_3 量子点的浸渍时间的光吸收体的透射电子显微镜 (TEM) 照片。
- [0132] 图 7 是表示测定根据本发明的太阳光元件和在比较例中制备的太阳光元件的 IPCE (incident photon to current conversion efficiency, 光电转换效率)。
- [0133] 图 8 是表示测定根据本发明的太阳光元件和在比较例中制造的太阳光元件的电流密度 (J) 和电压 (V)。
- [0134] 图 9 是根据本发明的太阳光元件所照射的光功率的电流密度 - 电压坐标图。
- [0135] 附图标记
- [0136] 10 : 第 1 电极 ; 20 : 金属氧化物薄膜。
- [0137] 30 : 电子传输层 ; 31 : 金属氧化物粒子。
- [0138] 40, 40' : 光吸收体 ; 50 : 空穴传输层。
- [0139] 60 : 第 2 电极。

具体实施方式

[0140] 以下,基于图 1 至图 4,根据上述本发明的核心思想的一制备例,更具体地说明,以下所公开的制备例只是为了实验性地证实本发明的优异的一个例子,本发明不受上述制备例的限制。

[0141] (制备例 1)

[0142] 将涂布有含氟二氧化锡 (第 1 电极) 的玻璃基板 (FTO ; F- 掺杂 (doped) SnO_2 , 8ohms/sq, 皮尔金顿双面研磨法, 以下称为 FTO 基板) 以 $25 \times 25mm$ 的大小截断后, 与图 5 类似地将端部蚀刻, 除去部分 FTO。

[0143] 在截断及部分蚀刻的 FTO 基板上作为再结合防止膜, 用喷雾热分解法制备厚度约为 50nm 的致密结构的 TiO_2 薄膜。上述喷雾热分解是利用四乙酰丙酮络钛 TAA (Titanium acetylacetonate) : EtOH (1:9v/v%) 溶液而进行, 在放置于维持 $450^\circ C$ 的热板上的 FTO 基板上, 利用反复喷雾 3 秒再静止 10 秒的方法调节了厚度。

[0144] 在平均粒子大小为 60nm 的 TiO_2 粉末 (以 TiO_2 为基准, 将溶解有 1 重量% 的过氧化钛络合物的水溶液在 $250^\circ C$ 下进行 12 小时受热处理而制得) 中, 以每 1g TiO_2 添加 5ml 的

量,添加乙基纤维素溶液,所述乙基纤维素溶液是将乙基纤维素(ethyl cellulose)以10重量%溶解于乙醇中制得,然后以每1gTiO₂添加5g的量,添加双缩松油醇(terpinol),进行混合后,将乙醇用减压蒸馏法除去,从而制得TiO₂粉末糊。

[0145] 用丝网印刷法将制得的TiO₂粉末糊涂布于基板的TiO₂薄膜上,在500℃下进行30分钟的热处理后,在20mM TiCl₄水溶液中浸渍被热处理的基板后,放置约12小时,用去离子水和乙醇洗涤及干燥,再在500℃下进行30分钟的热处理,制得比表面积为50m²/g且厚度为1μm的多孔性电子传输层。

[0146] 将在2.5mL的丙酮中添加0.65g的SbCl₃(Junsei公司)而溶解的第1前体溶液和在25mL的离子交换水中溶解3.95g的Na₂S₂O₃(Aldrich公司)的第2前体溶液混合而制备混合溶液,将形成有多孔性电子传输层的基板浸渍在所制得的混合溶液中,在10℃以下的温度下,用放置1、2、3、4小时的化学浴沉积法(CBD)形成了Sb₂S₃光吸收体。所形成的Sb₂S₃光吸收体在Ar的氛围中,在330℃下进行30分钟的退火(annealing)。

[0147] 图6是用化学浴沉积法进行3小时而形成的光吸收体的透射电子显微镜的照片,可知在形成多孔性电子传输层的金属氧化物粒子的表面,形成与图3类似的连续的膜且形成光吸收体。

[0148] 在形成有光吸收体的多孔性电子传输层上,将作为空穴导电性有机感光物质的P3HT[聚(3-己基噻吩),Aldrich公司]在邻二氯苯(o-dichlorobenzene)中以15mg/mL的浓度溶解了的溶液在900rpm 10秒及2500rpm 50秒的条件下分2个步骤旋涂,用P3HT填充多孔性电子传输层内部气孔,使得多孔性电子传输层的上部被P3HT覆盖,旋涂后,在90℃下进行了30分钟的热处理。此后,在空穴传输层的上部,用高真空(5×10⁻⁶torr以下)的热蒸镀机(thermal evaporator)真空蒸镀Au,从而形成厚度约为70nm的Au电极(第2电极)。

[0149] (制备例2)

[0150] 将涂布有含氟二氧化锡(第1电极)的玻璃基板(FTO;F-掺杂(doped)SnO₂,8ohms/sq,皮尔金顿双面研磨法,以下FTO基板)以25×25mm的大小截断后,与图5类似的将端部蚀刻,除去部分FTO。

[0151] 在截断及部分蚀刻的FTO基板上作为再结合防止膜,用喷雾热分解法制备厚度约为50nm的致密结构的TiO₂薄膜。上述喷雾热分解是利用四乙酰丙酮络钛TAA:EtOH(1:9v/v%)溶液而进行,在放置于维持450℃的热板上的FTO基板上,利用反复喷雾3秒再静止10秒的方法调节了厚度。

[0152] 在平均粒子大小为60nm的TiO₂粉末(以TiO₂为基准,将溶解有1重量%的过氧化钛络合物的水溶液在250℃下进行12小时受热处理而制得)中,以每1gTiO₂添加5ml的量,添加乙基纤维素溶液,所述乙基纤维素溶液是将乙基纤维素(ethyl cellulose)以10重量%溶解于乙醇中制得,然后以每1gTiO₂添加5g的量,添加双缩松油醇,进行混合后,将乙醇用减压蒸馏法除去,从而制得TiO₂粉末糊。

[0153] 用丝网印刷法将制得的TiO₂粉末糊涂布于基板的TiO₂薄膜上,在500℃下进行30分钟的热处理后,在20mM TiCl₄水溶液中浸渍被热处理的基板后,放置约12小时,用去离子水和乙醇洗涤及干燥,再在500℃下进行30分钟的热处理,制得比表面积为50m²/g且厚度为1μm的多孔性电子传输层。

[0154] 将在 2.5mL 的丙酮中添加 0.65g 的 SbCl_3 (Junsei 公司) 而溶解的第 1 前体溶液和在 25mL 的离子交换水中溶解 3.95g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Aldrich 公司) 的第 2 前体溶液混合而制备混合溶液, 将形成有多孔性电子传输层的基板浸渍在所制得的混合溶液中, 在 10°C 以下的温度下, 用放置 1、2、3、4 小时的化学浴沉积法 (CBD) 形成了 Sb_2S_3 光吸收体。所形成的 Sb_2S_3 光吸收体在 Ar 的氛围中, 在 330°C 下进行 30 分钟的退火。

[0155] 在形成有光吸收体的多孔性电子传输层上, 将作为空穴导电性有机感光物质的 P3HT [聚 (3-己基噻吩), Aldrich 公司] 在邻二氯苯 (o-dichlorobenzene) 中以 15mg/mL 的浓度溶解了的溶液在 900rpm 10 秒及 2500rpm 50 秒的条件下分 2 个步骤旋涂, 用 P3HT 填充多孔性电子传输层内部气孔, 使得多孔性电子传输层的上部被 P3HT 覆盖, 旋涂后, 在 90°C 下进行了 30 分钟的热处理。此后, 在上述的 P3HT 层上作为用于增加与电极间的接触的方法, 将 1mL 的 PEDOT:PSS [聚 (3,4-乙烯二氧噻吩) 聚 (苯乙烯磺酸盐)] 溶液 (H. C. Stark 公司; Baytron P VP AI 4083) 与 2mL 的 MeOH 混合, 在 2000rpm 下旋涂 30 秒。此后, 在空穴传输层的上部, 用高真空 (5×10^{-6} torr 以下) 的热蒸镀机真空蒸镀 Au, 从而形成厚度约 70nm 的 Au 电极 (第 2 电极)。

[0156] (比较例)

[0157] 在制备例中除了不通过化学浴沉积法形成光吸收体外, 用与制造例同样的方法制备比较对象的太阳能电池。

[0158] 为了测定所制造的太阳能电池的电流-电压特性, 使用了人工太阳装置 ORIEL classA 太阳模拟器 (ORIEL class A solar simulator, 新港, 型号 91195A) 和数字源表 (电容测试仪 (source-meter), Kethley, 型号 2420), 外量子效率 EQE (external quantum efficiency) 是使用 300W 的氙气灯 (Xenon lamp, Newport), 单色仪 (monochromator, Newport cornerstone 260) 及万用表 (multi-meter, Kethley, 型号 2002) 来测定。

[0159] 将同样制备的 4 个元件按元件类别各测定 5 次后取其平均值作为测定值。

[0160] 确认了在制备例 1 至制备例 2 中所制得的太阳能电池具有类似的电流-电压特性, 在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度中具有 5% 以上的能量转换效率, 与光强度的大小无关, 能量转换效率一定。在如制备例 2 一样用含有聚噻吩系有机光电物质形成接合层的情况下, 电极 (第 2 电极) 和空穴导电层的结合力将提高, 从而使元件的耐久性提高。

[0161] 随着在制备例 1 至制备例 2 中制得的太阳能电池具有类似的光电特性, 以下, 以元件的物理耐久性较为提高的制备例 2 中所制得的太阳能电池的光特性为基础, 说明本发明的太阳能电池的光特性。

[0162] 图 7 为表示在上述制造例中, 根据用于形成 Sb_2S_3 光吸收体的浸渍时间 (1、2、3 或 4 小时) 的本发明的太阳光元件 (以下称为 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 元件) 和在比较例中制得的太阳光元件 (以下称为 $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 元件) 的光电转换效率 IPCE (incident photon to current conversion efficiency) 的测定。在图 7 中 1、2、3 及 4 小时是指用于形成 Sb_2S_3 光吸收体浸渍在混合溶液中的时间。

[0163] 如图 7 可知, $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 元件 (图 7 的 mp- $\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Au}$) 的 IPCE 在 500nm 上虽然非常低于 5%, 但本发明的太阳光元件的情况, 可知 IPCE 非常急剧地增加。

[0164] 可知, 随着作为光敏化体的 Sb_2S_3 附着在多孔性电子的传输层的量增加, IPCE 的值也在增加, 在 3 小时时出现最大的 IPCE。但是可知在 4 小时时 IPCE 反而减少, 这可以

推测为因过量生成的 Sb_2S_3 , 空穴导电性有机光电物质向多孔性电子导电层气孔内的填充不足 (insufficient pore filling) 和无机纳米粒子的连续层的厚度过厚, 通过再结合 (recombination) 被湮灭的光电流增加。

[0165] 可知制得的 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 元件 (CBD 浸渍时间以 3 小时为基准) 在 350nm ~ 530nm 的范围内, IPCE 在 70% 以上, 在 430nm 下 IPCE 为 76%, 考虑到电极上的损失等内部量子效率 IQE (internal quantum efficiency) 被推定为可以达到 95%。

[0166] 图 8 为表示测定制得的 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 元件 (CBD 浸渍时间 1 ~ 4 小时) 的电流密度 (J) 和电压 (V) 的图, 是在 1sun (100mW/cm²) 的条件下测定的。下述的表 1 将图 8 的测定结果进行了整理的表, 其对 V_{oc} (open circuit voltage, 开路电压)、 J_{sc} (short-circuit current density, 短路电流密度)、FF (fill factor, 填充因素) 及总能量转换效率 (η , overall conversion efficiency, 表 1 的 Eff.) 的光电参数 (photovoltaic parameter) 等进行了整理并表示。下述表 1 中, $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 指在比较例中所制得的元件的结果, 1、2、3 及 4 是指将 CBD 进行 1、2、3 及 4 小时而制得的 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 元件。

[0167] (表 1)

[0168]

Sb_2S_3 的CBD时间 (h)	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	Eff. [%]
$\text{TiO}_2/\text{P3HT}$	0.63	475	29.2	0.092
1	5.3	424	64.1	1.48
2	9.1	465	65.5	2.92
3	12.3	556	69.9	5.06
4	11.0	535	63.8	3.97

[0169] 由图 8 及表 1 可知, 将 CBD 浸渍时间设为 3 个小时而制得的 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 元件的情况下, 在 1sun (100mW/cm²) 的条件下具有 12.6mA/cm² 的很大的电流密度和 556mV 的 V_{oc} , 整体的光能能量转换效率 (Eff.) 为 5% 以上。

[0170] 图 9 是对 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 改变光功率测定并表示的电流密度 - 电压曲线图表, 下述表 2 为将图 9 的测定结果整理的表, 其根据所照射的各个光强度类别, 对 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 及总能量转换效率 (eff.) 的光电参数等进行了整理并表示。

[0171] (表 2)

[0172]

光强度 [mW cm ⁻²]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	Eff. [%]
99.84	13.02	645.74	61.0	5.13
51.11	6.74	619.75	63.6	5.20
9.49	1.28	549.06	66.1	4.88

[0173] 由图 9 及表 2 可知, 与所照射的光强度无关, 能量转换效率 (Eff.) 几乎相似, 可知本发明的太阳能电池以稳定的效率很好地进行驱动。

[0174] 如上所述, 在本发明中, 通过特定的事项和限定的实施例及附图进行了说明, 但这

只是为了有助于更全面地了解本发明而提供的,本发明并不限定在上述实施例,在本发明所属的领域中,若是具有通常的知识的人,由这种记载可以做出多种的改变及变形。

[0175] 因此,本发明的思想并不仅限于上述说明的实施例,不仅是本发明的权利要求,与本权利要求均等的或具有等价变形的所有技术方案,均在本发明的思想范畴内。

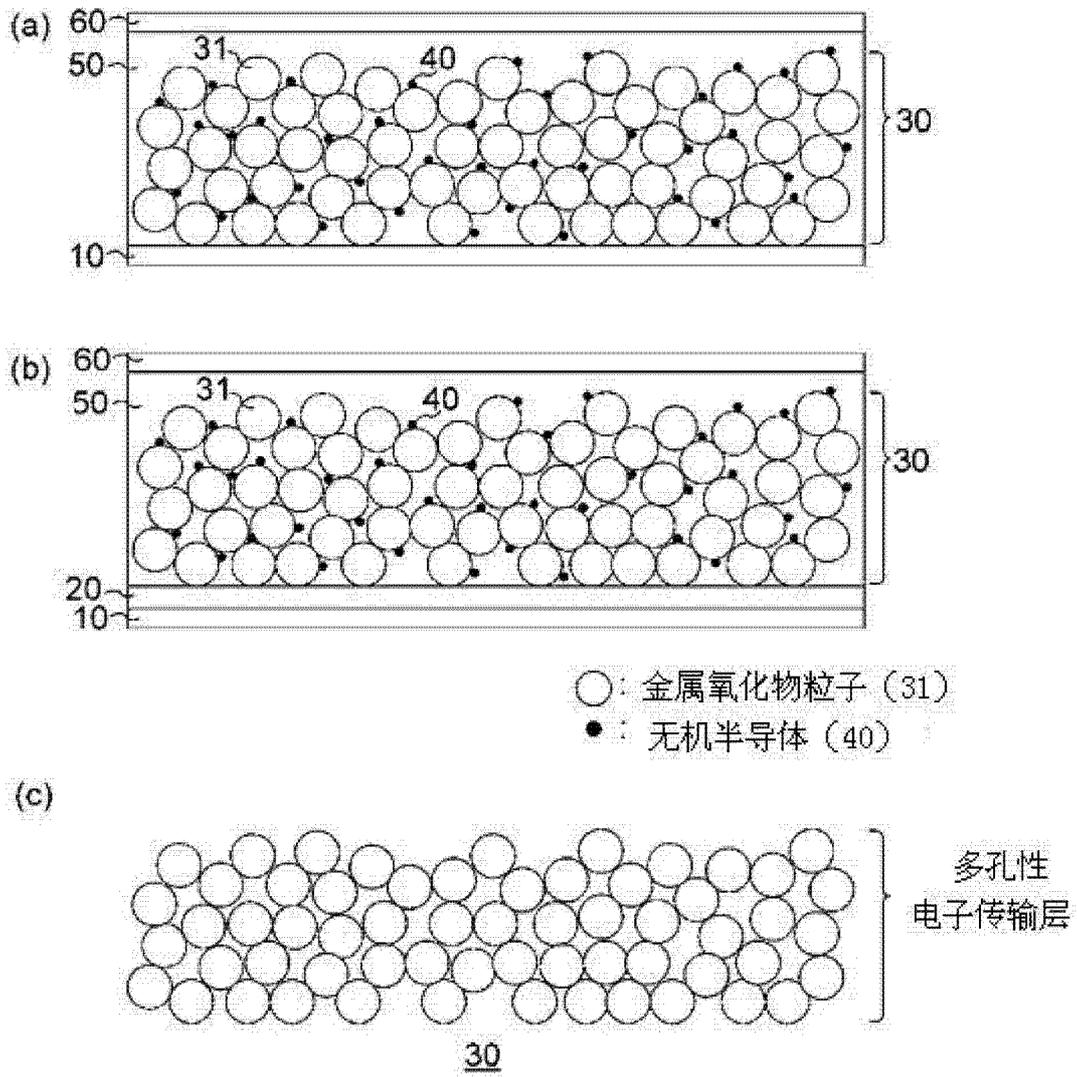


图 1

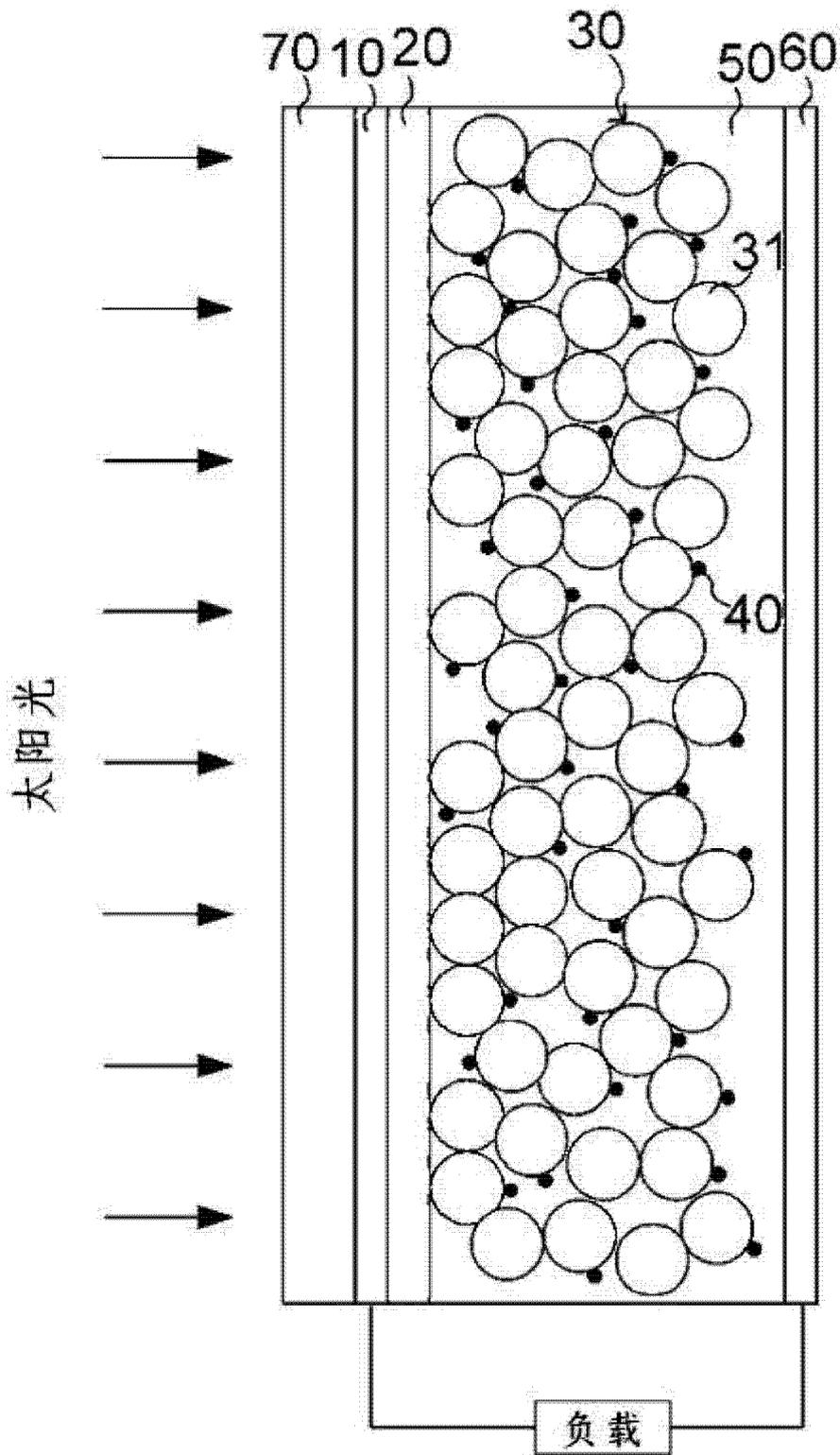


图 2

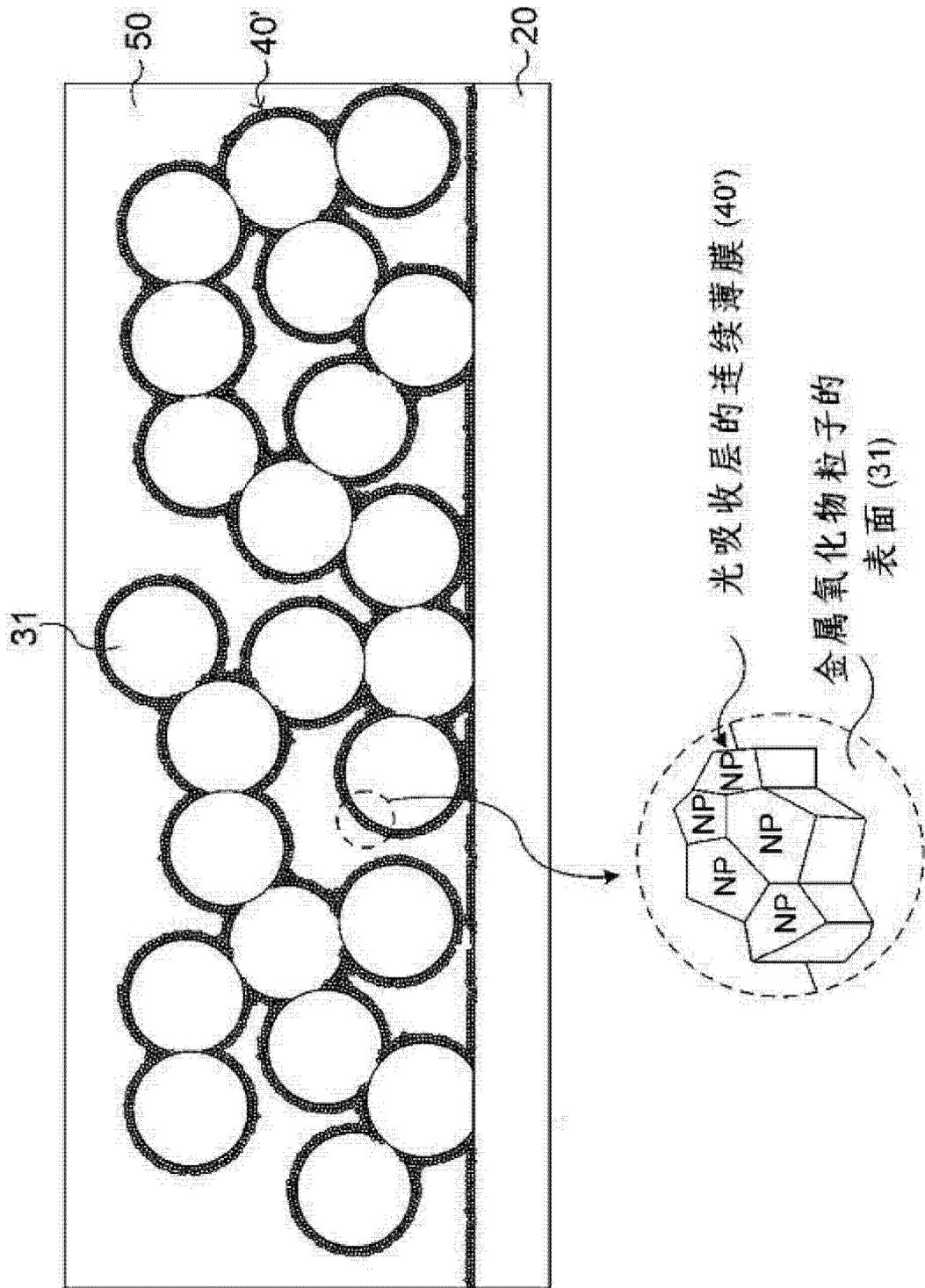


图 3

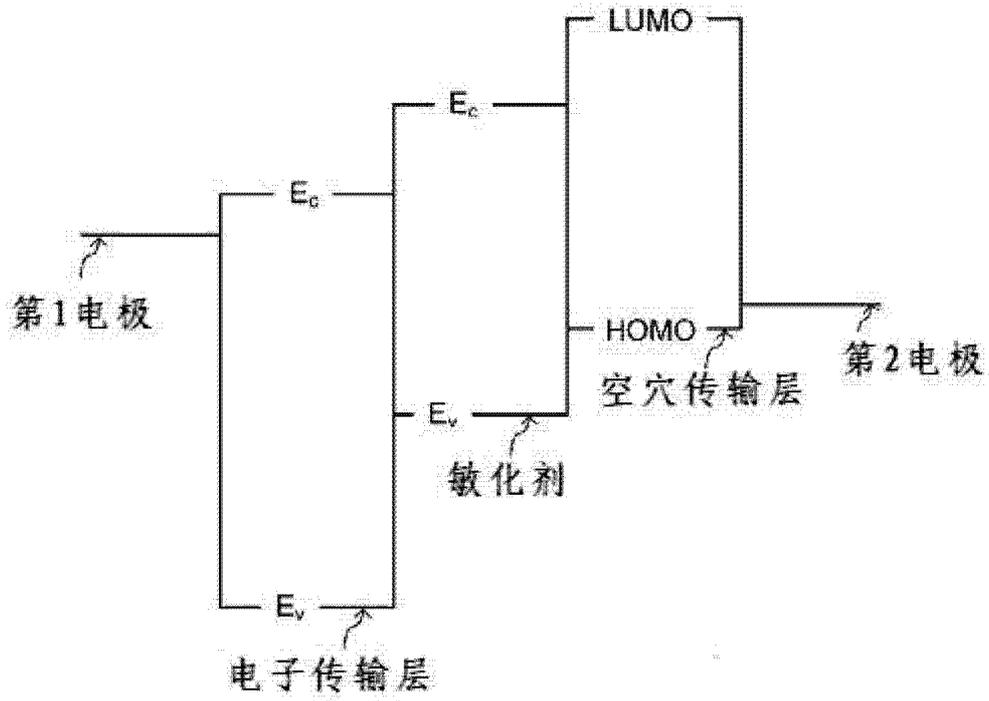


图 4

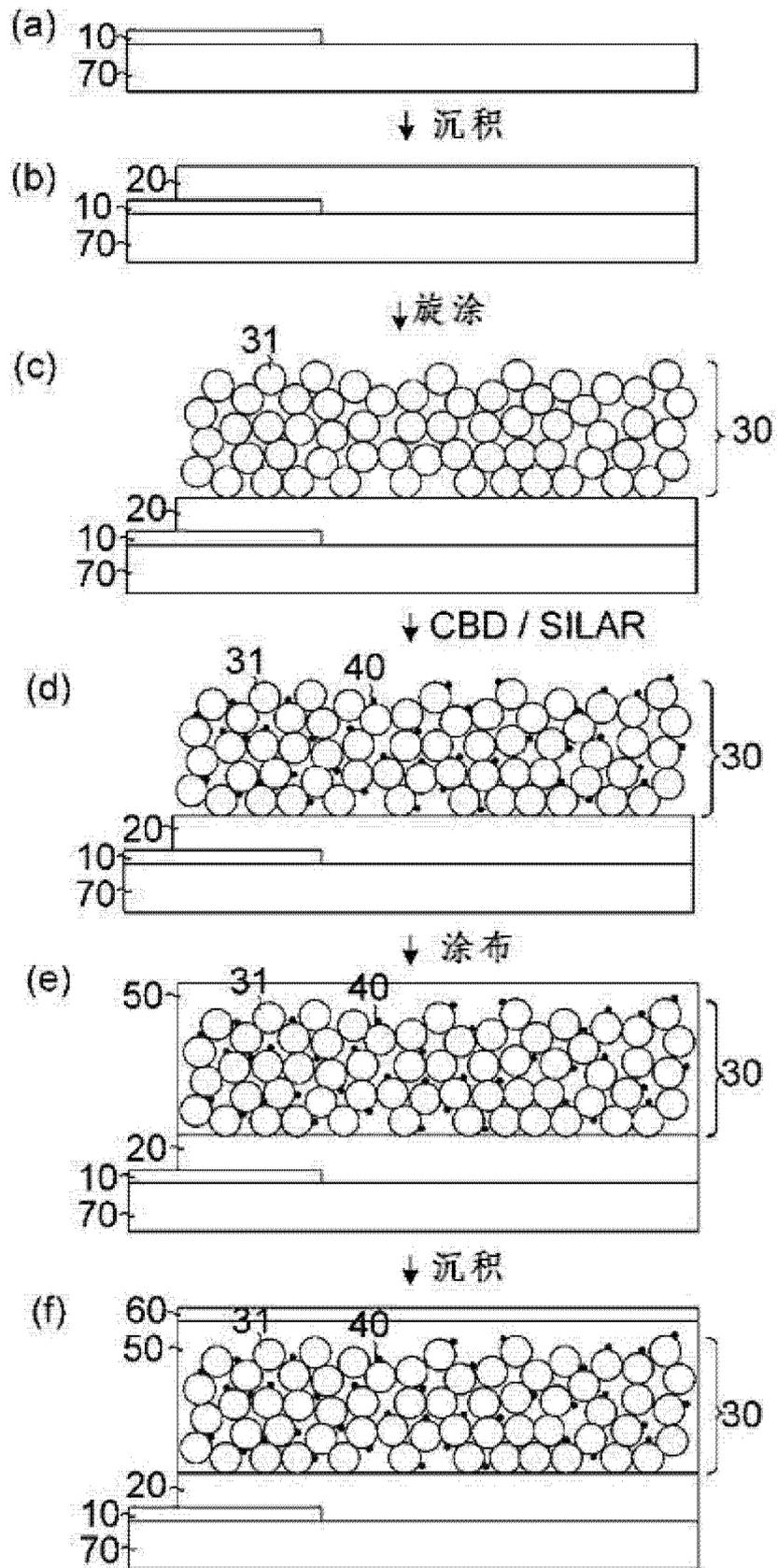


图 5

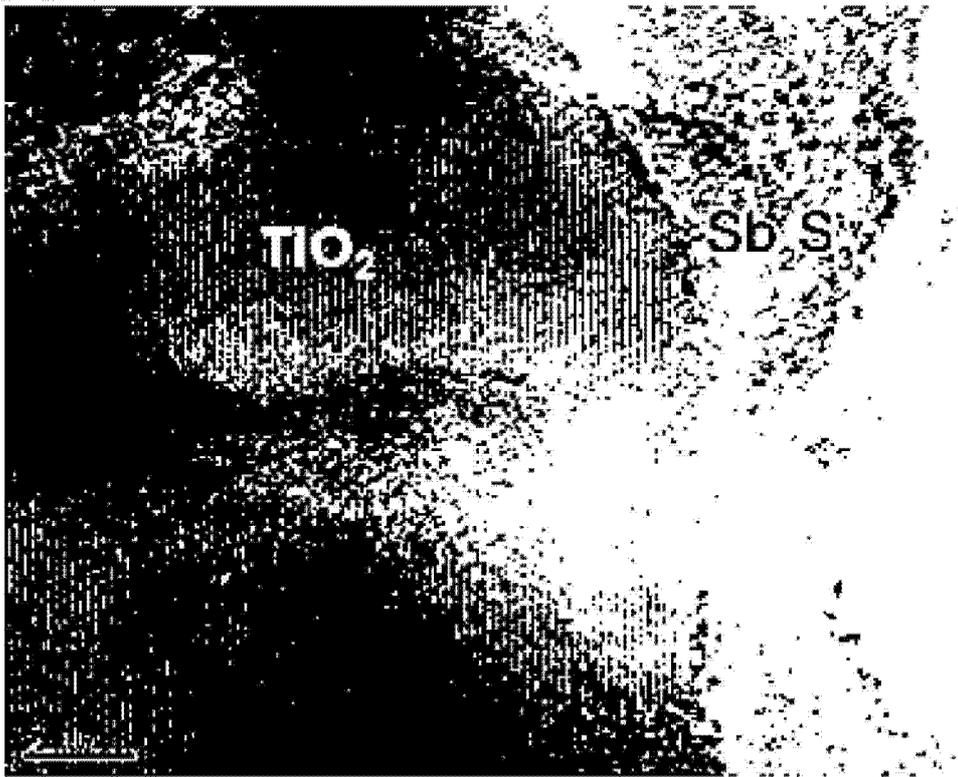


图 6

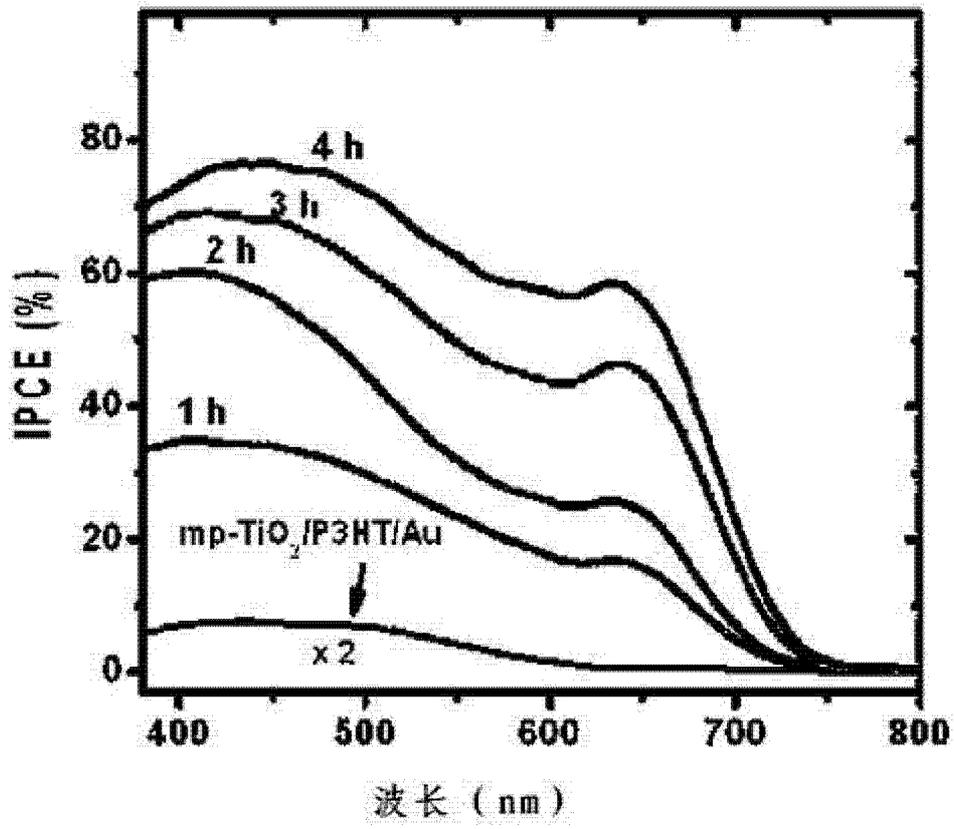


图 7

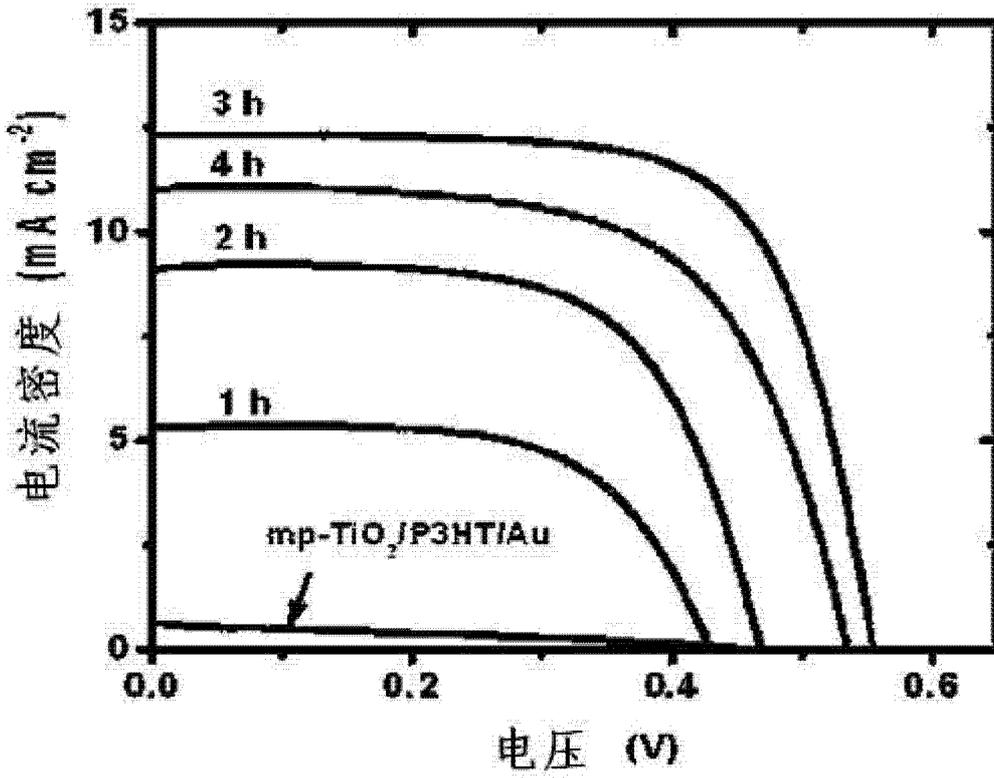


图 8

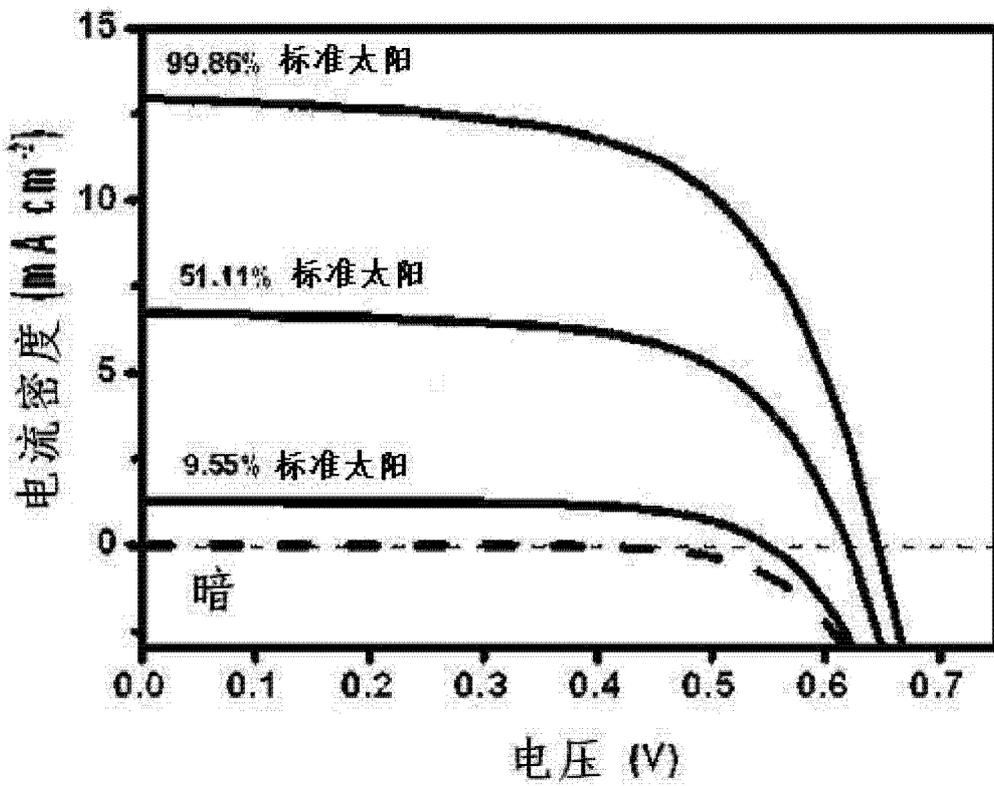


图 9