



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108475582 B

(45) 授权公告日 2021.02.23

(21) 申请号 201680077860.2

(22) 申请日 2016.12.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108475582 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据
2016-001278 2016.01.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/088848 2016.12.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/119357 JA 2017.07.13

(73) 专利权人 国际先端技术综合研究所株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小松信明 伊藤朋子

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int.Cl.
H01G 9/20 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101866963 A, 2010.10.20
WO 2012124656 A1, 2012.09.20
JP 2012234693 A, 2012.11.29
JP 2013161775 A, 2013.08.19

审查员 张颖超

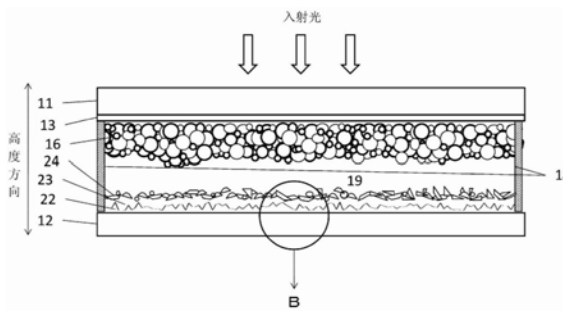
权利要求书1页 说明书7页 附图8页

(54) 发明名称

光发电元件

(57) 摘要

本发明的目的在于改善光发电元件的发电效率。在使用二氧化钛和二氧化硅而成的串联型的光发电元件中,通过使构成由二氧化硅构成的第一光发电层24的二氧化硅微粒薄薄地分散于表面具有凹凸的由Pt构成的电荷交换层23、同样表面具有凹凸的由FTO构成的第一导电膜22上,能够得到发电效率高的光发电元件。



1. 一种光发电元件,其特征在于,具有第一光发电层,
所述第一光发电层由粒的平均长径L为20~100nm的二氧化硅微粒构成,所述二氧化硅微粒是由含有在氢卤酸中处理过的氧化硅的组合物构成的,
所述第一光发电层的高度方向的厚度以所述二氧化硅微粒的平均长径的3倍以下形成。
2. 一种光发电元件,其特征在于,在一个表面具有第一导电膜的第一基板和在一个表面具有第二导电膜的第二基板以第一导电膜与第二导电膜相互相对的方式配置,
在所述第二导电膜上配置有第二光发电层,
在所述第一导电膜上配置有电荷交换层,
在所述电荷交换层上配置有第一光发电层,
在所述第二光发电层与所述第一光发电层之间配置有电解质,
所述第一光发电层由粒的平均长径L为20~100nm的二氧化硅微粒构成且以高度方向的厚度成为所述二氧化硅微粒的平均长径的3倍以下的方式配置有二氧化硅微粒,所述二氧化硅微粒是由含有在氢卤酸中处理过的氧化硅的组合物构成的。
3. 根据权利要求2所述的光发电元件,其中,所述第一光发电层以在从第二基板侧观察第一基板的情况下,从二氧化硅微粒的间隙可看到所述电荷交换层的程度配置有所述二氧化硅微粒。
4. 根据权利要求2或3所述的光发电元件,其中,所述电荷交换层和/或所述第一导电膜具有凹部的凹处相对于凸部的凸处在高度方向具有50nm以上的高度的凹凸。
5. 根据权利要求2或3所述的光发电元件,其中,所述第二光发电层为选自TiO₂、SnO、ZnO、WO₃、Nb₂O₅、In₂O₃、ZrO₂、Ta₂O₅、TiSrO₃中的物质。
6. 根据权利要求5所述的光发电元件,其中,所述第二光发电层是使敏化色素担载而成的。

光发电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光发电元件。

背景技术

[0002] 在将光能转换为电能的光发电元件中,考察了以所谓的太阳能电池为首的各种元件、装置。这些光发电元件以具有光发电效果的物质的形式大致划分为使用硅系材料的光发电元件和使用化合物系材料的光发电元件。

[0003] 在使用硅系材料的光发电元件中,代表性的是使用单晶硅、多晶硅、异质结型、非晶硅、薄膜多晶硅的光发电元件。另一方面,作为使用化合物系材料的光发电元件,有III-V族系的化合物、CIS(主成分使用铜(Cu)、铟(In)、硒(Se)的化合物)、CIGS(主成分使用铜(Cu)、铟(In)、镓(Ga)、硒(Se)的化合物)、CdTe、有机薄膜、色素敏化型的光发电元件等。

[0004] 另外,除了上述的光发电元件以外,还有使用绝缘体即二氧化硅作为发电材料的光发电元件。这是基于本申请的发明人等新发现二氧化硅本身具有光电解效果和光发电效果。

[0005] 本申请的发明人等发现了二氧化硅即人工水晶或熔融石英具有光发电效果,并作为光电极材料和光电池材料而提出了二氧化硅太阳能电池。

[0006] (专利文献1和专利文献2)

[0007] 利用图7,作为以往例,对使用二氧化硅(SiO_2)和氧化钛(TiO_2)这二个光发电层的串联型发电元件进行说明。

[0008] 在图7中,1和2为玻璃基板,3和4为FTO(氟掺杂氧化锡)层。

[0009] 在光入射侧的FTO层3上形成有经烧结而固化的多孔的二氧化钛层6。而且,在多孔的二氧化钛层6中搭载了吸附有钌配合物色素的二氧化钛粒子作为敏化色素。另外,在FTO层4上形成有铂膜5。

[0010] 另外,在铂膜5上以高度方向的厚度成为0.15~0.20mm的方式形成由二氧化硅微粒构成的二氧化硅层7。

[0011] 此外,二氧化钛层6与二氧化硅层7的高度方向的间隔为0.2mm以上,在四边由密封材料8包围的中间封入有电解质9。

[0012] 应予说明,如图1、2、4和7中记载所示,在本说明书中,对于层、膜的厚度,将光发电元件的与基板的面垂直的方向作为高度方向,并以其距离进行表述。

[0013] 成为光发电层的二氧化硅层7由二氧化硅微粒构成,上述二氧化硅微粒是将含有二氧化硅的玻璃等的颗粒浸渍于5~10%的氢氟酸水溶液,在水洗后使其干燥,以颗粒变为0.2mm以下的方式粉碎得到。

[0014] 这样粉碎得到的二氧化硅微粒的各个的形状接近球形,但也存在如图8所示的非球形物。

[0015] 各个二氧化硅微粒10的形状是各种各样的。本说明书中,如图8记载所示,将各个二氧化硅微粒10的最大伸长方向作为长径L,使用它们的平均长径来表述使用于光发电层

和第一光发电层的二氧化硅微粒的形状。在图7的以往例中,使用平均长径L为500~800nm的材料。

[0016] 在此说明的串联型的光发电元件的特征在于使用二氧化硅作为光发电层。如图9所示,确认了二氧化硅在紫外线区域量子效率也比二氧化钛高,另外在2500nm以上的红外区域也吸收光。因此,与二氧化钛相比在更宽的波长区域起到光发电效果,能够实现极高的发电效率。本申请的发明人等利用这样的串联型的光发电元件,在1000lux的照度下,每单位面积得到28.00 μ W/cm²的最高输出值。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:国际公开W0 2011/049156 A1

[0020] 专利文献2:国际公开W0 2012/124655 A1

发明内容

[0021] 专利文献1和专利文献2记载的光发电元件与以往的太阳能电池相比能够用低成本的材料制造,而且能量转换效率与其它光发电元件相比格外高。但是,对光发电元件要求进一步的能量转换效率的改善。

[0022] 用于解决上述课题的代表性的光发电元件之一的光发电元件的光发电层由平均长径为100nm以下的二氧化硅微粒构成。

[0023] 另外,其它代表性的光发电元件之一的光发电元件的光发电层由二氧化硅微粒构成,光发电层的高度方向的厚度小于二氧化硅微粒的平均长径的3倍而形成。

[0024] 另外,其它代表性的光发电元件之一的光发电元件的光发电层由二氧化硅微粒构成,该二氧化硅微粒配置于在高度方向具有凹凸的电荷交换层上。而且,电荷交换层的高度方向的凹凸的大小为50nm以上,优选为100nm以上。

[0025] 上述的光发电元件与以往的光发电元件相比,能够大幅改善每单位面积的发电输出功率。

[0026] 上述以外的课题、构成和效果通过以下的实施方式进行说明。

附图说明

[0027] 图1是实施例1的串联型光发电元件的截面图。

[0028] 图2是实施例2的串联型光发电元件的截面图。

[0029] 图3是图2的A部的放大图。

[0030] 图4是实施例3的串联型光发电元件的截面图。

[0031] 图5是图4的B部的放大图。

[0032] 图6是鸟瞰地表示实施例3的第一导电膜的示意图。

[0033] 图7是比较例的串联型光发电元件的截面图。

[0034] 图8是表示二氧化硅微粒的例子图。

[0035] 图9是光波长区域的TiO₂的光发电元件和含有SiO₂的光发电元件的量子效率的测定图。

具体实施方式

[0036] 以下,利用附图对本发明的实施例进行说明。首先,从实施例1、实施例2、实施例3共通的事项开始说明。

[0037] 图1是实施例1的串联型光发电元件的截面图,图2是实施例2的串联型光发电元件的截面图,图4是实施例3的串联型光发电元件的截面图,以下方面在图1、2、4中是共通的事项,因此代表性地使用图1进行说明。

[0038] 图1、2、4均是使用第一光发电层和第二光发电层这两个光发电层的串联型发电元件。

[0039] 在图1中,在第一基板12和第二基板11中的至少成为光入射侧的第二基板由透明材料构成,优选两者均由透明材料构成。作为透明材料,一般为玻璃,但除玻璃以外也可以为塑料等树脂。

[0040] 在第二基板上形成有透明的第二导电膜13。第二导电膜13优选为FTO(氟掺杂氧化锡),但除FTO层以外,例如也可以为铟-锡复合氧化物(ITO)。

[0041] 在第二导电膜13上形成有第二光发电层16。作为第二光发电层16,代表性的是氧化物半导体层,具体而言,优选 TiO_2 、 SnO 、 ZnO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 TiSrO_3 等氧化物半导体。进一步优选通过烧结而固化的多孔的二氧化钛层。

[0042] 另外,也可以为 CdS 、 ZnS 、 In_2S_3 、 PbS 、 MoS_2 、 WS_2 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 ZnCdS_2 、 CuS_2 等硫化物半导体。此外,也可以应用 CdSe 、 In_2Se_2 、 WSe_2 、 PbSe 、 CdTe 等金属硫族化合物。

[0043] 另外,也可以为 GaAs 、 Si 、 Se 、 InP 等元素半导体等。此外,还可以使用 SnO 和 ZnO 的复合体、 TiO_2 和 Nb_2O_5 的复合体等由上述物质的2种以上构成的复合体。

[0044] 应予说明,半导体的种类并不限于于此,也可以将2种以上混合使用。

[0045] 这些第二光发电层16的层厚在高度方向优选为 $3\sim 30\mu\text{m}$,更优选为 $6\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0046] 另外,这些第二光发电层16也可以担载敏化色素。担载于第二光发电层16的色素只要表现出敏化作用,就可以应用各种色素,可以应用N3配合物、N719配合物(N719色素)、Ru三联吡啶配合物(黑染料、black dye)、Ru二酮配合物等Ru配合物、香豆素系色素、部花菁系色素(Merocyanine dye)、多烯系色素等有机系色素、金属卟啉系色素或酞菁色素等。其中,优选Ru配合物,特别是由于在可见光区域具有较宽的吸收光谱,因而特别优选N719色素和黑染料。

[0047] 另外,这些色素可以单独使用,或者也可以将2种以上混合使用。

[0048] 以上在实施例1~3和图1、2、4中为共通事项。以下虽然在实施例1~3中为共通的事项,但由于附图的引用符号不同,因而边对每个附图摘录引用符号,边对共通的事项进行说明。

[0049] 在第一基板12的上面形成有第一导电膜(在图1、2中为14。在图4中为22)。该第一导电膜优选为FTO(氟掺杂氧化锡),但除FTO层以外,例如也可以为铟-锡复合氧化物(ITO)。

[0050] 在第一导电膜上形成有电荷交换层(在图1、2中为15。在图4中为23)。作为电荷交换层,优选铂(Pt)膜,但也可以使用碳电极、导电性聚合物等代替铂(Pt)膜。

[0051] 在电荷交换层上形成有第一光发电层(在图1中为21。在图2中为17。在图4中为24)。

[0052] 第一光发电层在实施例1~3中的任一情况下均在电荷交换层(在图1、2中为15。在

图4中为23)上分散有二氧化硅微粒10作为第一发电层(在图1中为21。在图2中为17。在图4中为24)。

[0053] 构成第一光发电层(在图1中为21。在图2中为17。在图4中为24)的二氧化硅微粒10可以使用如下物质,即,将由人工水晶、熔融石英玻璃、钠钙玻璃、无碱玻璃、或硼硅酸玻璃等构成的玻璃粒浸渍于5~10%的氢氟酸或盐酸中的任一者的水溶液,水洗后进行干燥,其后,以颗粒的长径L变为20~100nm的方式粉碎而得到的物质。在实施例1~3中使用如下物质,即,将二氧化硅的结晶质即人工水晶粒浸渍于10%的氢氟酸水溶液,水洗后进行干燥,其后,以颗粒的长径L变为20~100nm的方式粉碎而得的物质。

[0054] 然后,在第一光发电层(在图1中为21。在图2中为17。在图4中为24)与第二光发电层16之间,在将四边由密封材料18包围的中间封入电解质19。作为电解质19,为在以往的色素敏化太阳能电池中使用的电解质,可以是液体状、固体状、凝固体状、常温熔融盐状态中的任意一种。

[0055] 作为电解质,例如可以为碘化锂、碘化钠、碘化钾、碘化铯等金属碘化物和碘的组合,四烷基碘化铵、碘化吡啶鎓、碘化咪唑鎓等季铵化合物的碘盐-碘的组合,或者也可以为溴化合物-溴的组合,钴配合物的组合等代替上述碘、碘化合物。

[0056] 电解质为离子性液体的情况下,特别可以不使用溶剂。电解质可以为凝胶电解质、高分子电解质、固体电解质,另外,也可以使用有机电荷输送物质来代替电解质。

[0057] 作为电解质19为溶液状时的溶剂,可举出乙腈、甲氧基乙腈、丙腈这样的腈系溶剂,碳酸亚乙酯这样的碳酸酯系溶剂,醚系溶剂等。

[0058] 对于实施例1~3中使用的电解质19,具体而言,是将LiI 0.1mol、I₂0.05mol、4-四丁基吡啶0.5mol、四丁基碘化铵0.5mol添加于乙腈溶剂而得到的。

[0059] 另外,该第一光发电层(在图1中为21。在图2中为17。在图4中为24)与第二光发电层16之间的高度方向的间隔短的情况下,电荷的移动容易,因而优选尽可能地变短。

[0060] 在实施例1~3中,高度方向的电解质19部分的厚度、即第一光发电层(在图1中为21。在图2中为17。在图4中为24)与第二光发电层16之间的高度方向的间隔为200μm以下。

[0061] 应予说明,本说明书中的每单位面积的最高输出值的评价方法如下所示。

[0062] 使用LED灯(Cosmotek株式会社生产),使光从第二基板侧入射,利用CEM公司生产的照度计DT-1309将成为1000lux的值的照射到成为测定对象的光发电元件。使用数字万用表,对作为测定对象的光发电元件的I-V特性进行测定,得到短路电流、开路电压、填充因子ff的值,同时导出每单位面积的最高输出值。

[0063] 以下,利用附图对各实施例的特征进行说明。应予说明,其它部分与上述的关于实施例1~3的共通事项的说明相同。

[0064] (实施例1)

[0065] 图1是对实施例1进行说明的图。在实施例1中,作为用于第一光发电层21的二氧化硅微粒10,使用平均长径L为20~100nm的二氧化硅微粒。这些二氧化硅微粒10以重合的方式分散在平坦的第一导电膜14(FTO层)与在其上形成的同样平坦的电荷交换层15(Pt层)上,构成高度方向的厚度成为300~500nm的第一光发电层21。

[0066] 其它要件等如作为实施例1~3的共通事项说明所示。

[0067] 其结果,与在背景技术中说明过的以往例相比,实现了格外的发电效率的改善。

[0068]		L	t	FTO层粗糙度	每单位面积的最高输出值
	以往例	500~800nm	0.15~0.20mm	几乎无表面高低差	28.00 μ W/cm ²
	实施例1	20~100nm	300~500nm	几乎无表面高低差	35.00 μ W/cm ²

[0069] L: 二氧化硅微粒的平均长径

[0070] t: 二氧化硅层厚

[0071] 在实施例1中, 认为与以往例相比, 通过减小二氧化硅微粒10的平均长径, 使第一光发电层21中的二氧化硅微粒10的表面积增大, 光发电效率上升。

[0072] (实施例2)

[0073] 图2是对实施例2进行说明的图。在实施例2中, 使用与实施例1相同的材料等。但是, 将二氧化硅微粒10在平坦的第一导电膜14和在其上形成的同样平坦的电荷交换层15上以高度方向的厚度为300nm以下的方式构成第一光发电层17。

[0074] 即, 与实施例1相比, 减小第一光发电层的高度方向的厚度。

[0075] 图3是图2中的A部的放大图, 构成第一光发电层17的二氧化硅微粒10以粒子彼此重叠少的状态分散在平坦的第一导电膜14 (FTO层) 和在其上形成的同样平坦的电荷交换层15 (Pt层) 上。

[0076] 其结果, 与在背景技术中说明过的以往例相比, 实现了格外的发电效率的改善。

[0077]		L	t	FTO层粗糙度	每单位面积的最高输出值
	以往例	500~800nm	0.15~0.20mm	几乎无表面高低差	28.00 μ W/cm ²
	实施例2	20~100nm	300nm以下	几乎无表面高低差	45.48 μ W/cm ²

[0078] L: 二氧化硅微粒的平均长径

[0079] t: 二氧化硅层厚

[0080] 在实施例2中, 认为通过减少第一光发电层17中的二氧化硅微粒10的重叠, 第一光发电层17附近的电荷的移动性提高, 因而光发电效率上升。

[0081] 因此, 为了改善光发电效率, 重要的是不要将二氧化硅微粒10在电荷交换层15的上表面铺得过满。即, 可以确认: 二氧化硅微粒10为相互不过于重叠、具有空间的状态的情况下, 光发电量变高。

[0082] 因此, 第一光发电层17的高度方向的层厚优选为二氧化硅微粒的平均长径L的3倍以下的层厚。

[0083] 优选二氧化硅微粒10在电荷交换层15的上层表面以具有间隙而分散地配置。这是为了不会因过密地配置二氧化硅微粒10而阻碍电荷交换层15、二氧化硅微粒10和电解质19之间的导电性。电荷交换层15与二氧化硅微粒10、电解质19之间优选有富余地进行配置, 使进行电荷交换的电荷交换层15与二氧化硅微粒10、电解质19的各自的接触表面积的和最大。

[0084] 因此, 对于第一光发电层17, 如果以在从第二基板11侧观察第一基板12时的情况下, 可从二氧化硅微粒10的间隙看到电荷交换层15的程度配置二氧化硅微粒10, 则可提高光发电量。

[0085] (实施例3)

[0086] 图4是对实施例3进行说明的图。在实施例3中, 使用与实施例1、2相同的材料等。但是, 在实施例3中, 成为配置二氧化硅微粒10的基底的第一导电膜22 (FTO层) 和电荷交换层

23 (Pt层) 采用了不平坦的结构。如图4所示, 第一导电膜22在表面具有凹凸 (roughness, asperity), 在表面具有约50nm的高低差。

[0087] 形成于第一导电膜22上的电荷交换层23也受第一导电膜22的高低差的影响而在表面具有凹凸。

[0088] 图5是图4中的B部的放大图。构成第一光发电层24的二氧化硅微粒10重叠少地分散在表面具有凹凸的第一导电膜22和形成于其上的同样具有凹凸的电荷交换层23上。

[0089] 第一导电膜22的表面的凹凸的凹部的凹处相对于凸部的凸处在高度方向具有优选为50nm以上, 进一步优选为100nm以上的高低差。另外, 形成于第一导电膜22上的电荷交换层23优选以不填埋第一导电膜22的表面的凹凸而维持第一导电膜22的表面的凹凸形状的状态形成。

[0090] 其结果, 与在背景技术中说明的以往例相比, 进一步实现了格外的发电效率的改善。

	L	t	FTO层粗糙度	每单位面积的最高输出值
[0091] 以往例	500~800nm	0.15~0.20mm	几乎无表面高低差	28.00 μ W/cm ²
实施例3	20~100nm	300nm以下	表面高低差约50nm	70.8 μ W/cm ²

[0092] L: 二氧化硅微粒的平均长径

[0093] t: 二氧化硅层厚

[0094] 分散于在第一导电膜22上形成的电荷交换层23上的二氧化硅微粒10的配置受到基底层即第一导电膜22和电荷交换层23的表面的凹凸的影响。

[0095] 与这样的基底层的表面的凹凸的形状相辅相成, 二氧化硅微粒10会薄薄地分散而配置。由此, 可以确认二氧化硅微粒10不过度重叠, 具有适度的空间富余而配置, 光发电量变高。

[0096] 图6是以鸟瞰图表示第一导电膜22的示意图。作为第一导电膜22的表面的凹凸形状, 不仅可为如图5所示的陡立的形状, 也可以存在例如图6这样的略带圆角的结构25。此外, 无需像图5和图6这样的无规则的凹凸, 也可以是有规则地配置有立体结构的圆锥、三棱锥、四棱锥等锥体形状的凹凸形状。

[0097] 应予说明, 本发明并不限于上述实施例1~3, 可以进行各种变更。例如, 可以根据形成第一光发电层的二氧化硅微粒10的大小的分布、形状的分布来变更二氧化硅微粒10的最佳的平均长径。另外, 同样地, 第一导电膜的高度方向的厚度的最佳值也可以根据二氧化硅微粒10的大小的分布、形状的分布而进行变更。

[0098] 此外, 第一导电膜和/或电荷交换层的凹凸的高度方向的高低差、凹凸的形状、与第一基板平行的方向的凹凸的分布可以根据二氧化硅微粒10的大小的分布、形状的分布而进行各种最佳的组合。

[0099] 另外, 当然也可以对各实施例的一部分进行其它的材料或构成的追加、删除、置换。

[0100] 符号说明

[0101] 10... 二氧化硅微粒

[0102] 11... 第二基板

- [0103] 12...第一基板
- [0104] 13...第二导电膜
- [0105] 14...第一导电膜
- [0106] 15...电荷交换层
- [0107] 16...第二光发电层
- [0108] 17...第一光发电层
- [0109] 18...密封材料
- [0110] 19...电解质
- [0111] 21...第一光发电层
- [0112] 22...第一导电膜
- [0113] 23...电荷交换层
- [0114] 24...第一光发电层

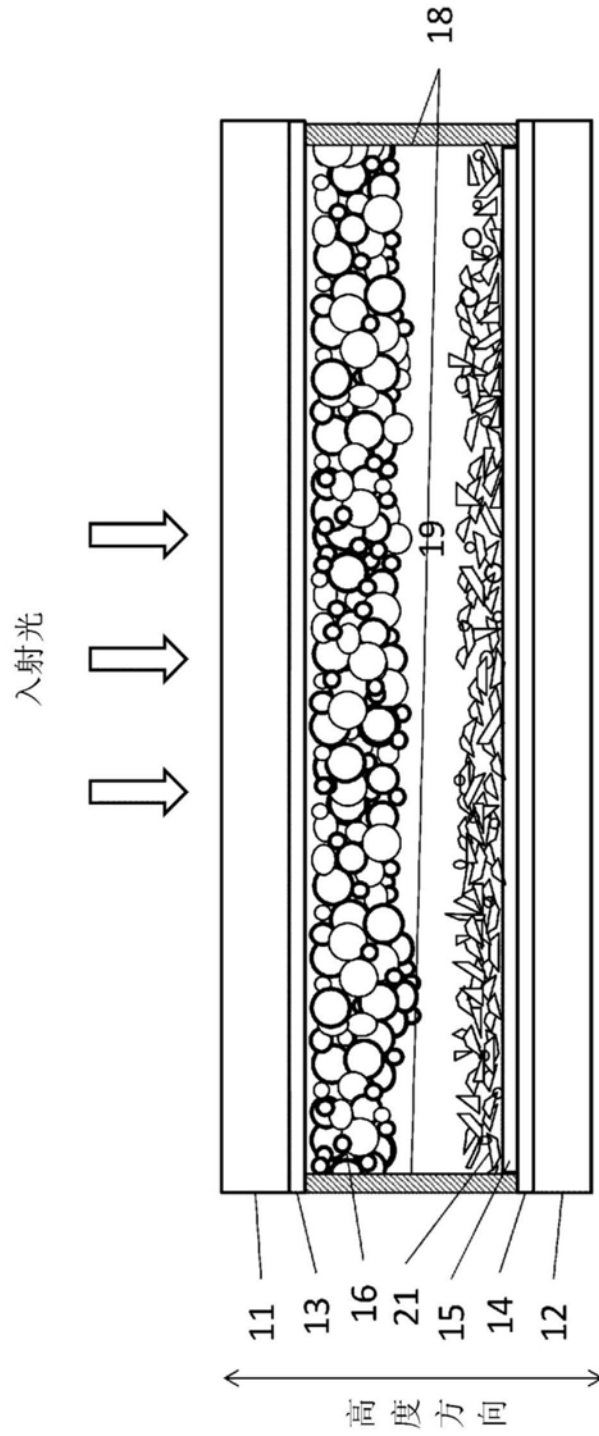


图1

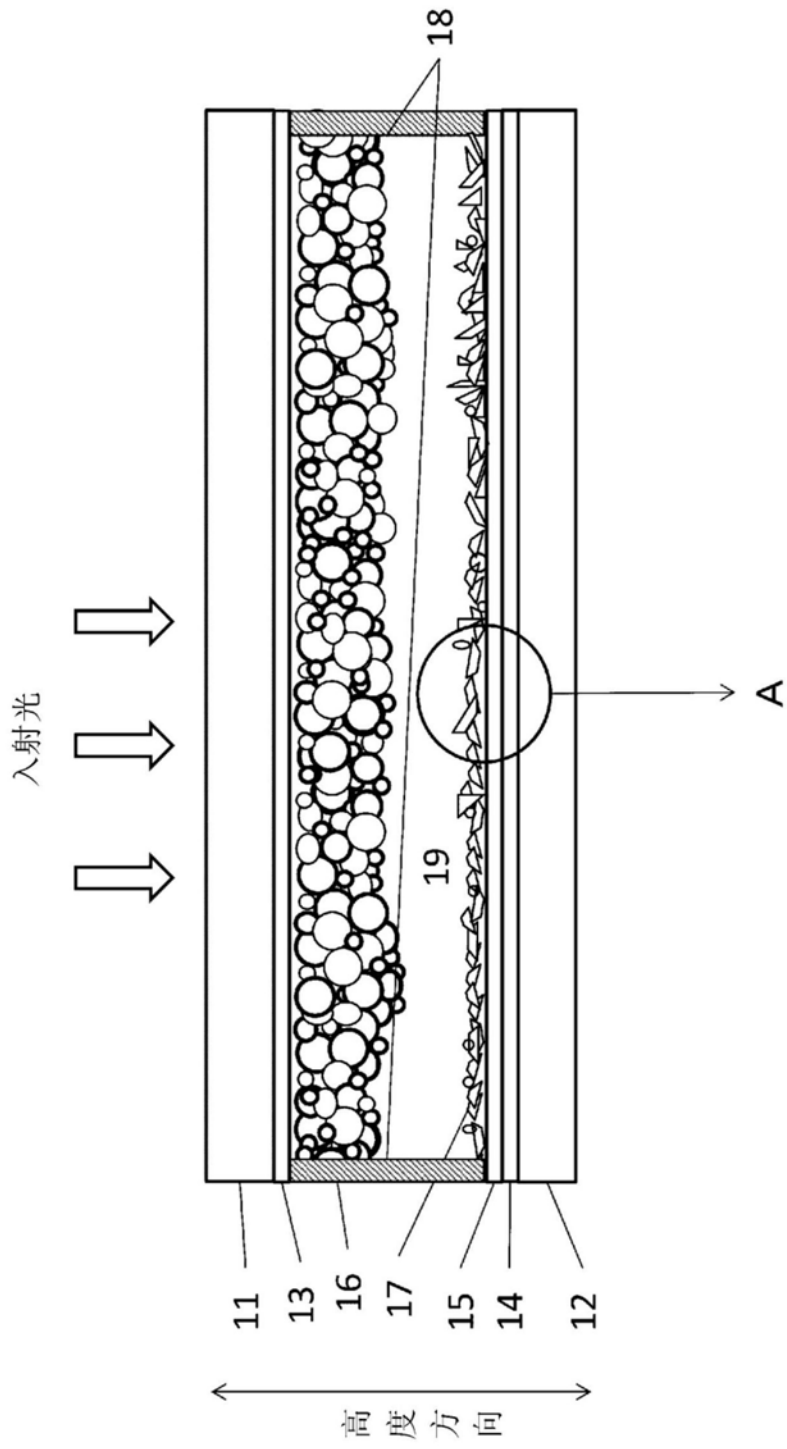


图2

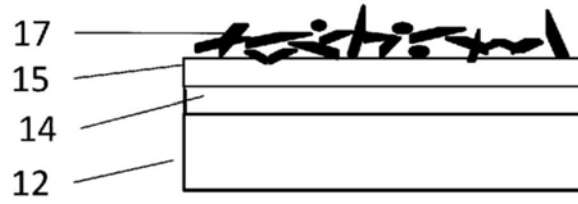


图3

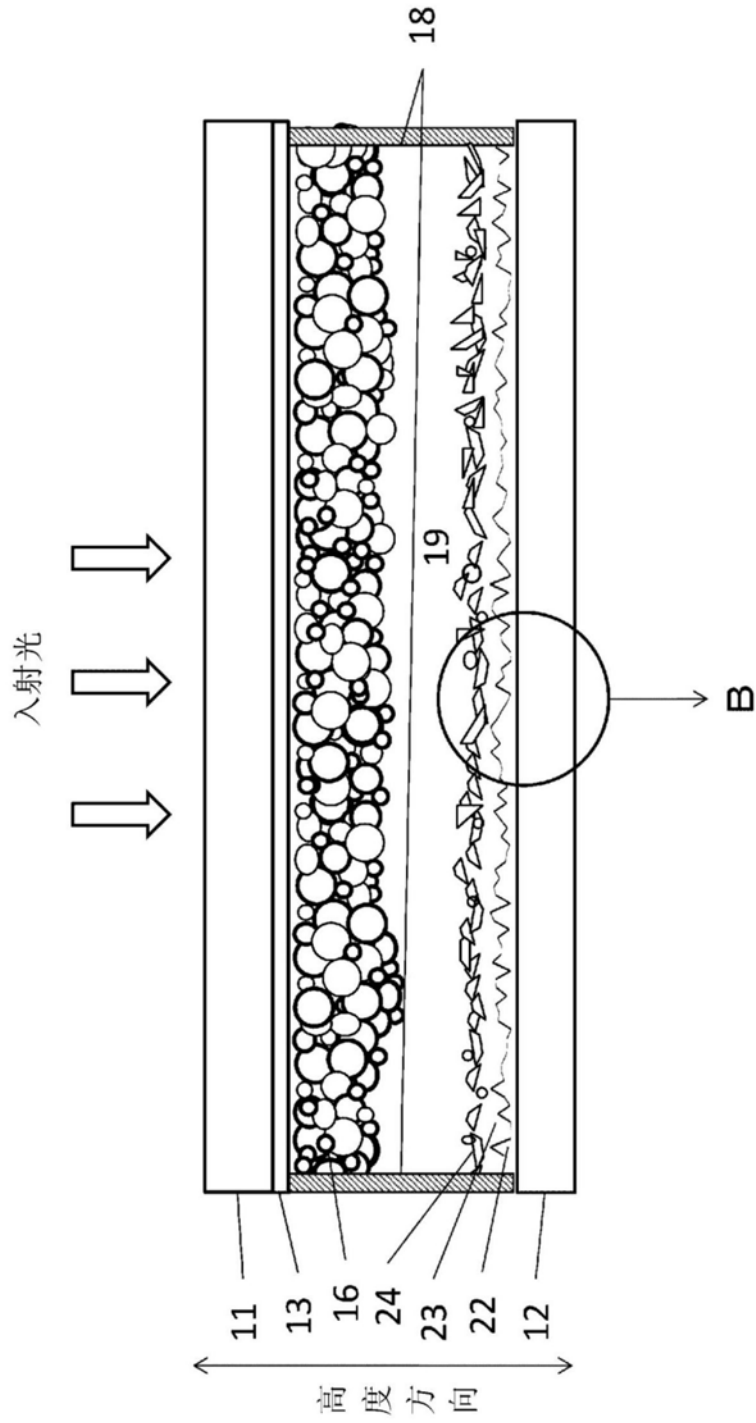


图4

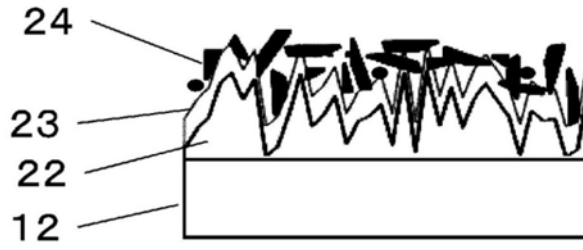


图5



图6

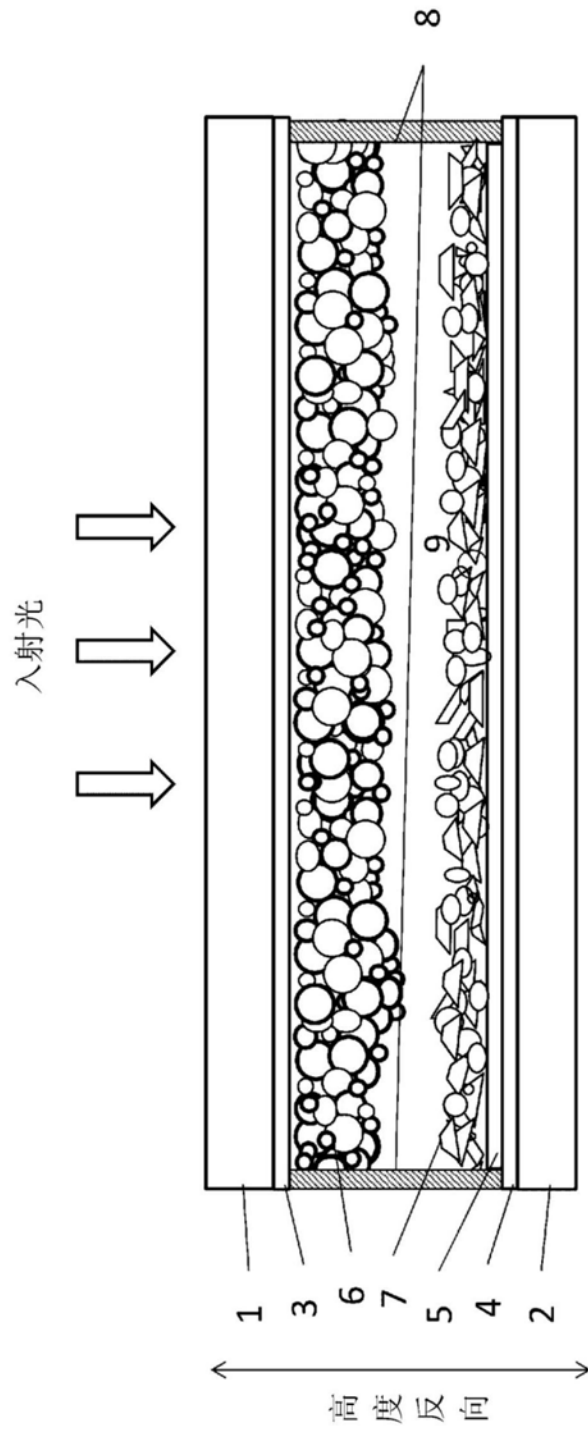


图7

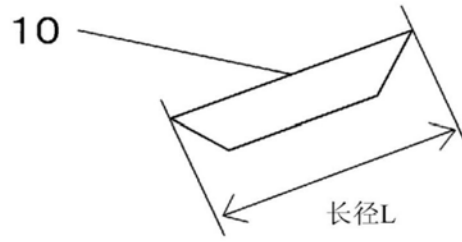


图8

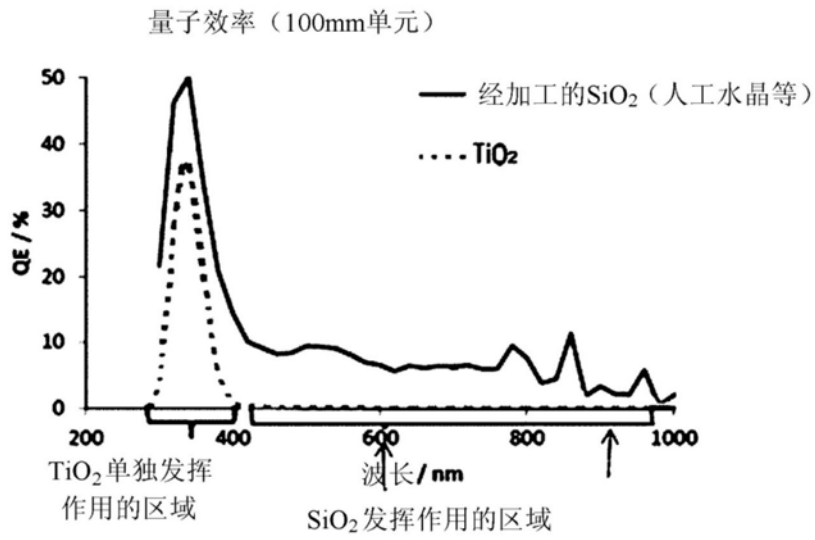


图9