



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110690350 A

(43)申请公布日 2020.01.14

(21)申请号 201911069220.9

H01L 51/46(2006.01)

(22)申请日 2015.01.30

H01L 51/48(2006.01)

## (30)优先权数据

2014-032566 2014.02.24 JP

2014-084832 2014.04.16 JP

## (62)分案原申请数据

201580010108.1 2015.01.30

(71)申请人 株式会社理光

地址 日本东京

(72)发明人 田中裕二 堀内保 兼为直道

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 颜芳

## (51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

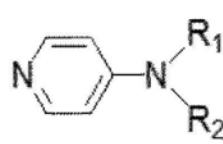
权利要求书2页 说明书22页 附图1页

## (54)发明名称

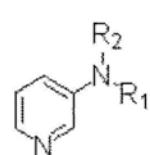
光电转换元件和太阳能电池

## (57)摘要

本申请涉及光电转换元件和太阳能电池。提供光电转换元件，其包括第一电极、空穴阻挡层、电子输送层、第一空穴输送层、和第二电极，其中所第一空穴输送层包括以下通式(1a)和通式(1b)表示的碱性化合物中的至少一种：



---通式 (1a)

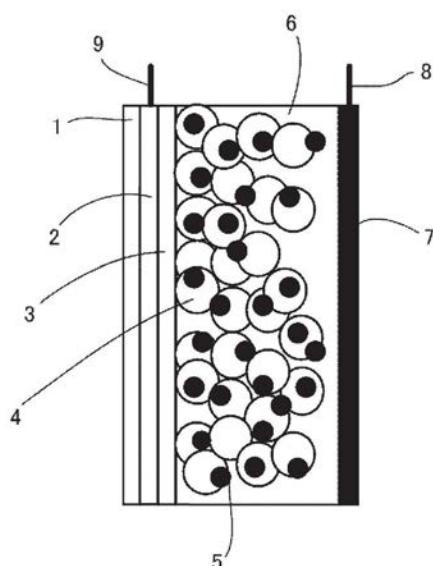


---通式 (1b)

A

110690350

(1b)中，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团，并且可以相同或不同，并且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。



1. 固体光电转换元件,包括:

第一电极;

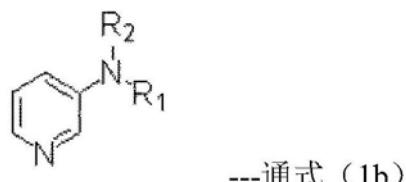
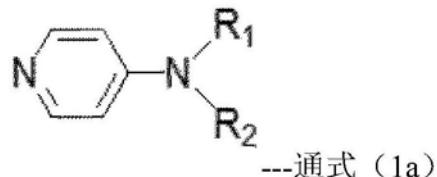
电子输送层;

空穴输送层;和

第二电极,

其中所述电子输送层包括电子输送半导体和光增感材料,并且

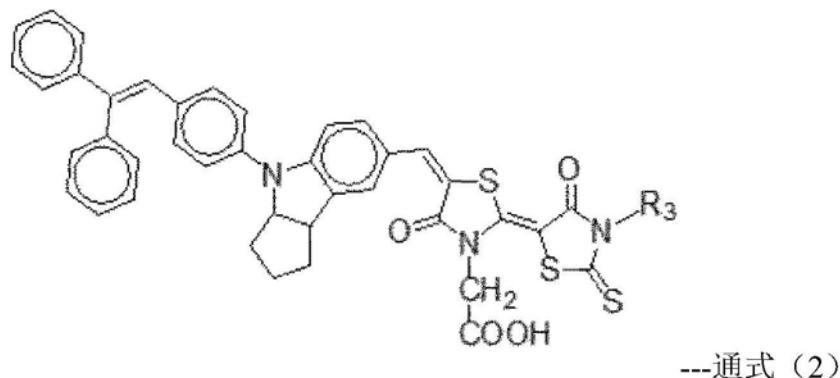
其中所述空穴输送层包括有机空穴输送材料和以下通式(1a)和通式(1b)表示的碱性化合物中的至少一种:



其中在式(1a)或(1b)中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团,并且可以相同或不同,并且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。

2. 根据权利要求1所述的固体光电转换元件,

其中所述光增感材料由以下通式(2)表示:



其中在式中,R<sub>3</sub>表示取代或未取代的烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的固体光电转换元件,

其中所述电子输送半导体包括选自氧化钛、氧化锌、氧化锡、和氧化铌的至少一种。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的固体光电转换元件,

其中固体光电转换元件进一步包括空穴阻挡层,并且

其中所述空穴阻挡层包括氧化钛。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的固体光电转换元件,

其中所述有机空穴输送材料包括选自下列的化合物:**吡**二唑化合物、三苯基甲烷化合物、吡唑啉化合物、腙化合物、四芳基联苯胺化合物、茋化合物、和螺二芴系化合物。

6. 根据权利要求5所述的固体光电转换元件,

其中所述有机空穴输送材料包括螺-OMeTAD。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的固体光电转换元件，

其中所述电子输送层被提供在所述空穴阻挡层上。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的固体光电转换元件，

其中所述空穴输送层是第一空穴输送层，

所述固体光电转换元件进一步包括

在所述第一空穴输送层和所述第二电极之间的第二空穴输送层，

其中所述第二空穴输送层包括空穴输送性聚合物材料。

9. 太阳能电池，包括

根据权利要求1至8中任一项所述的固体光电转换元件。

10. 光电转换元件，包括：

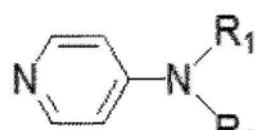
第一电极；

有机薄膜材料层；和

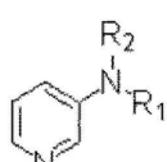
第二电极，

其中所述有机薄膜材料层包括以下通式 (1a) 和通式 (1b) 表示的碱性化合物中的至少一种，并且

其中所述碱性化合物的量是按重量计1%至重量计20%；



---通式 (1a)



---通式 (1b)

其中在式 (1a) 或 (1b) 中，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团，并且可以相同或不同，并且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。

11. 太阳能电池，包括

根据权利要求10所述的光电转换元件。

## 光电转换元件和太阳能电池

本申请是分案申请，原申请的申请日为2015年1月30日，申请号为201580010108.1，发明名称为“光电转换元件和太阳能电池”。

### 技术领域

本发明涉及生产光电转换元件和太阳能电池的方法。

### 背景技术

近年来，作为化石燃料的替代能源和对抗全球变暖的措施，太阳能电池的重要性逐渐增加。然而，现状是硅系太阳能电池为代表的现有太阳能电池造价高昂，并且造价高昂是妨碍普及的因素。

因此，促进了各种低成本太阳能电池的研究和开发。在这种太阳能电池中，瑞士洛桑联邦理工学院(Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne)的Graetzel等提出的色素(dye-sensitized)增感型太阳能电池的实用化期待很高(参见，例如，专利文献1和非专利文献1和2)。

太阳能电池的结构由下列形成：透明导电性玻璃基板上的多孔金属氧化物半导体；吸附至多孔金属氧化物半导体表面的色素；包含氧化还原对的电解质；和对向电极。

通过利用由诸如氧化钛的金属氧化物半导体形成的多孔材料作为电极使表面积增加和单分子吸附钌络合化合物作为色素，专利文献1和非专利文献1和2的色素增感型太阳能电池的光电转换效率显著提高。

另外，由于可应用印刷技术作为生产光电转换元件的方法而因此不需要昂贵的制造设施，期待生产成本可以降低。然而，太阳能电池包含碘和挥发性溶剂，并且具有发电效率可因碘氧化还原系统劣化而降低和电解液可挥发或泄露的问题。

作为这些缺点的弥补，提出以下固体色素增感型太阳能电池：

- 1) 利用无机半导体的固体色素增感型太阳能电池(参见，例如，非专利文献3和4)；
- 2) 利用低分子量有机空穴输送材料的固体色素增感型太阳能电池(参见，例如，专利文献2和非专利文献5和6)；和
- 3) 利用导电性聚合物的固体色素增感型太阳能电池(参见，例如，专利文献3和非专利文献7)。

非专利文献3描述的太阳能电池利用碘化铜作为构成p型半导体层的材料。这种太阳能电池在刚制成分后具有比较良好的光电转换效率，但公知光电转换效率在数小时内由于例如碘化铜结晶粒增大导致的劣化而减半。

因此，非专利文献4描述的太阳能电池还包含硫氰酸咪唑啉(imidazolinium thiocyanato)以抑制碘化铜结晶。然而，所述抑制是不足的。

Hagen等报告了非专利文献5描述的利用有机空穴输送材料的类型的固体色素增感型太阳能电池，并且Graetzel等对其进行了改良(参见非专利文献6)。

专利文献2描述的使用三苯基胺化合物的固体色素增感型太阳能电池包括通过真空气

相沉积三苯基胺化合物而形成的电荷输送层。

因此,三苯基胺化合物无法到达多孔半导体的内部空孔。因此,其仅能获得低转换效率。

在非专利文献6的实例中,螺型空穴输送材料溶解在有机溶剂中,并且旋涂用于获得纳米二氧化钛粒子与空穴输送材料的复合体。

然而,在这种太阳能电池中,纳米二氧化钛粒子膜厚度的最适值被指定为约 $2\mu\text{m}$ ,这远小于使用碘电解液时的厚度,即, $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。因此,吸附至氧化钛的色素量很低,难以实现充分的光吸收和充分的载体生成。因此,不能达到使用电解液时获得的特性。

作为利用导电性聚合物的类型的固体太阳能电池,利用聚吡咯的固体太阳能电池已被大阪大学(Osaka University)的Yanagida等报告(参见非专利文献7)。这种固体太阳能电池也仅能够获得低转换效率。专利文献3描述的利用聚噻吩衍生物的固体色素增感型太阳能电池包括在色素吸附多孔氧化钛电极上通过电解聚合而形成的电荷移动层。然而,存在色素可从氧化钛脱附和色素可分解的问题。另外,聚噻吩衍生物在耐久性方面也非常有问题。

由于近年的技术开发,电子回路的驱动电力已被显著减少,并且可以通过将微弱光如室内光转换成电气来驱动各种电子部件如传感器。

另外,已报告现有电解液型色素增感型太阳能电池(利用例如碘)在微弱室内光下具有大于或等于非晶硅太阳能电池的光电转换特性(参见非专利文献8)。

然而,该电解液型色素增感型太阳能电池包含碘和上述挥发性溶剂,并且具有发电效率可因碘氧化还原系统劣化而降低和电解液可挥发或泄露的问题。

而且已报告,在将微弱光如室内光转换成电气时,由于光电转换元件的内部阻抗导致的损失电流显著(参见非专利文献9)。

当内部阻抗升高时,短路电流密度恶化,光电转换特性恶化。当内部阻抗降低时,开路电压恶化,光电转换特性恶化。也就是说,很难同时满足:升高的内部阻抗;和良好的光电转换特性。

与模拟阳光相比,在微弱光如室内光下,光电转换元件获得的开路电压较低。因此,为获得驱动电子回路所需的输出电压,需要获得高开路电压。

至今,已报告了可实现高开路电压的碱性物质(参见非专利文献10)。然而,在利用电解液如碘的类型的色素增感型太阳能电池中,没有碱性材料可实现比迄今使用的4-叔丁基吡啶更优的光电转换特性。

如上所述,在目前情况下,至今研究的固体光电转换元件还不能获得满意的特性。

#### 引用列表

#### 专利文献

专利文献1:日本专利号2664194

专利文献2:日本未审专利申请公开号11-144773

专利文献3:日本未审专利申请公开号2000-106223

#### 非专利文献

[0018] 非专利文献1:Nature,353 (1991) 737

非专利文献2:J.Am.Chem.Soc.,115 (1993) 6382

- 非专利文献3:Semicond.Sci.Techol.,10 (1995) 1689  
 非专利文献4:Electrochemistry,70 (2002) 432  
 非专利文献5:Synthetic Metals,89 (1997) 215  
 非专利文献6:Nature,398 (1998) 583  
 非专利文献7:Chem.Lett., (1997) 471  
 非专利文献8:Panasonic Technical Report,56 (2008) 87  
 非专利文献9:Fujikura Technical Report,121 (2011) 42  
 非专利文献10:Solar Energy Materials&Solar Cells,181 (2004) 87  
 非专利文献11:J.Org.Chem.,67 (2002) 3029

## 发明内容

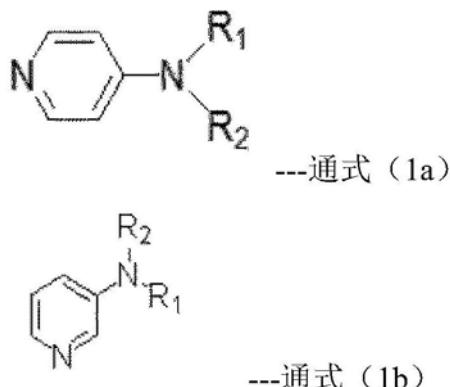
### 技术问题

本发明的一个目的是解决上述问题和提供具有比迄今所获更优的光电转换特性的固型光电转换元件。

### 问题解决方案

为解决上述问题进行的最早研究的结果是,已发现可以通过使空穴输送层包含特定碱性化合物来提供高性能固体光电转换元件。基于这个发现,达成了本发明。

也就是说,通过如下解决问题:光电转换元件,包括第一电极、空穴阻挡层、电子输送层、第一空穴输送层、和第二电极,其中第一空穴输送层包含以下通式(1a)和通式(1b)表示的碱性化合物中的至少一种。



在式(1a)或(1b)至,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团,并且可以相同或不同,并且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。

### 发明效果

本发明可提供具有比迄今所获更优光电转换特性的固体光电转换元件。

## 附图说明

图1是示例本发明光电转换元件结构的与积层方向正交的的横截面的实例示意图。

## 具体实施方式

下文将参考图1来描述光电转换元件和太阳能电池的构造。

图1是示例性示意图，示例光电转换元件和太阳能电池的与积层方向正交的横截面。

在图1示例的实施方式中，构造包括基板1上的第一电极2、由氧化钛形成的空穴阻挡层3、电子输送层4、吸附至电子输送层的光增感材料5、和在光增感材料和第二电极7之间提供的空穴输送层6。

#### 〈第一电极〉

第一电极2不被具体限制，只要第一电极2是对可见光透明的导电性材料。可以使用公知的用于例如一般光电转换元件或液晶板的导电性材料。

第一电极2的材料实例包括氧化铟锡（在下文中称作ITO）、掺氟氧化锡（在下文中称作FTO）、掺锑氧化锡（在下文中称作ATO）、氧化铟锌、氧化铌钛、和石墨烯（graphene）。可单独沉积这些材料中的一种，或可层积这些材料中的多于一种。

第一电极2的厚度优选为5nm至100μm，更优选50nm至10μm。

优选第一电极2被提供在由对可见光透明的材料形成的基板1上，从而维持硬度不变。例如，玻璃、透明塑料板、透明塑料膜、或无机透明结晶体被用于基板1。

还可以使用第一电极2和基板1的公知集成体。集成体的实例包括FTO涂层玻璃、ITO涂层玻璃、氧化锌：铝涂层玻璃、FTO涂层透明塑料膜、和ITO涂层透明塑料膜。

还可以使用这样的产品：其中掺有价态不同的阳离子或阴离子的氧化锡或氧化铟透明电极或形成透光性结构如网状和条状的金属电极被提供在基板如玻璃基板上。

可单独使用这些材料中的一种，或可混合或层积这些材料中的两种或更多种。另外，为了降低阻抗，例如，可组合使用金属导线。

金属导线的材料实例包括金属如铝、铜、银、金、铂、和镍。金属导线可通过如下方法形成：将金属导线布置在基板1上——通过例如气相沉积、溅射、或压接，和在金属导线上提供ITO或FTO。

#### 〈空穴阻挡层〉

空穴阻挡层3不被具体限制，只要空穴阻挡层对可见光透明并且是电子输送材料。然而，氧化钛是特别优选的。为抑制损失电流以实现在微弱光如室内光下的使用可能，需要提供高内部阻抗，氧化钛形成空穴阻挡层3的成膜方法也很重要。

形成氧化钛膜的一般方法的实例包括溶胶-凝胶法和四氯化钛水解法，即湿式制膜。然而，获得的阻抗略低。溅射法——干式制膜，是更优选的。

为防止第一电极2和空穴输送层6之间电子接触，形成空穴阻挡层3。空穴阻挡层3的厚度不被具体限制，但湿式制膜优选5nm至1μm，更优选500nm至700nm，干式制膜更优选10nm至30nm。

#### 〈电子输送层〉

本发明的光电转换元件和太阳能电池包括空穴阻挡层3上的多孔电子输送层4。多孔电子输送层4可包含单层或多层。

在多层情况下，可以通过涂布具有不同粒径的半导体粒子的分散液来形成多层，或也可以通过涂布不同种类的半导体或不同的树脂或添加剂组成来形成多层。

当通过一种涂布得不到足够厚度时，多层涂布是有效的手段。

一般，随着电子输送层的厚度增加，电子输送层4单位投影面积承载的光增感材料量增加，导致捕获率增加。然而，这也增加了注入电子的扩散距离，从而增加了电荷再结合导致

的损失。

因此,电子输送层4的厚度优选为100nm至100μm。

半导体不被具体限制,并且可使用公知的半导体。

半导体的具体实例包括元素半导体如硅和锗、以金属硫属化物为代表的化合物半导体、和具有钙钛矿结构的化合物。

金属硫属化物的实例包括:钛、锡、锌、铁、钨、锆、铪、铼、铌、铈、钇、钒、铌、和钽的氧化物;镉、锌、铅、银、锑、和铋的硫化物;镉和铅的硒化物;和镉的碲化物。

其它化合物半导体的实例包括:例如锌、镓、铟、和镉的磷化物;镓-砷化物;铜-铟-硒化物;和铜-铟-硫化物。

具有钙钛矿结构的化合物的实例包括钛酸锶,钛酸钙,钛酸钠,钛酸钡,和铌酸钾。可单独使用这些半导体中的一种,或可混合这些半导体中的两种或更多种来使用。

在这些半导体中,氧化物半导体是优选的,并且氧化钛、氧化锌、氧化锡、和氧化铌是特别优选的。这些半导体的结晶型不被具体限制,可以是单结晶、多结晶、或非晶质。

半导体粒子的尺寸不被具体限制。然而,一次粒子的平均直径优选为1nm至100nm,更优选5nm至50nm。

基于通过混合或层积具有较大平均粒径的半导体粒子获得的入射光散射效果,也可以提高效率。在这种情况下,半导体粒子的平均粒径优选为50nm至500nm。

生产电子输送层4的方法不被具体限制。方法实例包括诸如溅射的在真空中形成薄膜的方法、和湿式制膜法。

在生产成本和其它因素被纳入考虑时,湿式制膜法是优选的,而制备分散有半导体粒子粉末或溶胶的糊浆并用该糊浆涂布电子集电电极基板的方法是更优选的。

在利用湿式制膜法时,涂布方法不被具体限制,并且可以按照公知方法实施。涂布方法的实例包括浸涂法、喷涂法、线棒法、旋涂法、辊涂法、刮板涂布法,和凹版涂布法。另外,作为湿式印刷方法,可采用各种方法,如凸版、胶版、凹版、凹纹、橡胶版、和丝网印刷。

在通过机械粉碎或利用研磨机生产半导体粒子分散液时,通过在水或有机溶剂中至少单独分散半导体粒子或分散半导体粒子和树脂的混合物,形成分散液。

树脂的实例包括基于例如苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯、和甲基丙烯酸酯的乙烯基化合物的聚合物或共聚物、硅树脂、苯氧基树脂、聚砜树脂、聚乙稀醇缩丁醛树脂、聚乙稀醇缩甲醛树脂、聚酯树脂、纤维素酯树脂、纤维素醚树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚碳酸酯树脂、聚丙丙酯树脂、聚酰胺树脂、和聚酰亚胺树脂。

分散半导体粒子的溶剂的实例包括水;醇系溶剂,如甲醇、乙醇、异丙醇、和α-松油醇;酮系溶剂,如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮;酯系溶剂,如甲酸乙酯、乙酸乙酯、和乙酸正丁酯;醚系溶剂,如二乙醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二氧戊环、和二𫫇烷;酰胺系溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、和N-甲基-2-吡咯烷酮;卤化烃系溶剂,如二氯甲烷、氯仿、溴仿、甲基碘、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、邻二氯苯、氟苯、溴苯、碘苯、和1-氯萘;和烃系溶剂,如正戊烷、正己烷、正辛烷、1,5-己二烯、环己烷、甲基环己烷、环己二烯、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯、和异丙苯。可单独使用这些溶剂至的一种,或可作为混合溶剂使用这些溶剂中的两种或更多种。

为防止粒子再凝集,可将,例如,诸如盐酸、硝酸、和乙酸的酸;诸如聚氧乙烯(10)辛基

苯基醚的表面活性剂;和诸如乙酰基丙酮、2-氨基乙醇、和乙二胺的螯合剂加入半导体粒子分散液或通过例如溶胶-凝胶法获得的半导体粒子糊浆。

另外,为提高制膜性,添加增粘剂是有效的手段。

增粘剂的实例包括诸如聚乙二醇和聚乙烯醇的聚合物和诸如乙基纤维素的增粘剂。

为提供粒子之间的电子接触,提高膜强度,和提高与基板的密着性,优选使半导体粒子在涂布后进行烧制、微波照射、电子束照射、或激光照射。可单独应用这些处理,或可组合应用这些处理中的两种或更多种。

在烧制时,烧制温度不被限制于具体范围,但优选30℃至700℃,更优选100℃至600℃,因为如果温度过高,基板的阻抗可升高或基板可熔融。烧制时间也不被具体限制,但优选10分钟至10小时。

微波照射可从电子输送层4形成侧或背侧给予。

照射时间不被具体限制,但优选在1小时内。

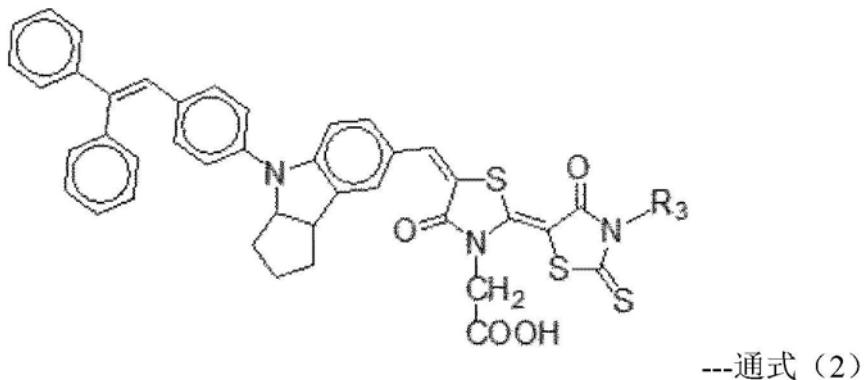
在烧制后,为增加半导体粒子的表面积和增加从光增感材料到半导体粒子的电子注入效率,可进行利用四氯化钛水溶液或与有机溶剂的混合溶液的化学镀敷、或利用三氯化钛水溶液的电化学镀敷处理。

通过例如烧结沉积具有数十纳米直径的半导体粒子而获得的膜中形成多孔状态。这种纳米多孔结构具有非常大的表面积。该表面积可通过粗糙因数表示。

粗糙因数是表示相对于在基板上涂布半导体粒子的面积的多孔质地内部实际面积的数值。因此,较大粗糙因数是更优选的。然而,考虑到与电子输送层4的膜厚度的关系,在本发明中粗糙因数优选为20以上。

#### 〈光增感材料〉

在本发明至,为进一步提高转换效率,光增感材料被吸附至电子输送半导体的表面——即电子输送层4。通式(2)表示的物质优选作为光增感材料。



在式中,R<sub>3</sub>表示取代或未取代的烷基。

下文将示出通式(2)的具体示例性化合物。但是这些化合物是非限制性实例。

色素 1	$R_3=CH_2CH_3$ (日本化学物质词典编号 J2.477.478C 和 J3.081.465G)
色素 2	$R_3=(CH_2)_3CH_3$
色素 3	$R_3=C(CH_3)_3$
色素 4	$R_3=(CH_2)_9CH_3$
色素 5	$R_3=(CH_2)_2COOH$
色素 6	$R_3=(CH_2)_4COOH$
色素 7	$R_3=(CH_2)_7COOH$
色素 8	$R_3=(CH_2)_{10}COOH$ (日本化学物质词典编号 J3.113.583D)

通式(2)表示的化合物可通过Dye and Pigments 91 (2011) pp. 145–152描述的方法合成。

光增感材料5不限于上示化合物,只要光增感材料是通过所用激励光可光激励的化合物。光增感材料的具体实例也包括下列。

光增感材料的具体实例包括:在例如PCT国际申请公开号JP-T-07-500630的日文译文、日本未审专利申请公开号10-233238、2000-26487、2000-323191、和2001-59062中描述的金属络合化合物;在例如日本未审专利申请公开号10-93118、2002-164089和2004-95450、和J.Phys.Chem.C,7224,Vol.111 (2007) 中描述的香豆素化合物;在例如日本未审专利申请公开号2004-95450和Chem.Commun.,4887 (2007) 中描述的多烯化合物;在例如日本未审专利申请公开号2003-264010、2004-63274、2004-115636、2004-200068、和2004-235052, J.Am.Chem.Soc.,12218,Vol.126 (2004), Chem.Commun.,3036 (2003)、和Angew.Chem.Int.Ed.,1923,Vol.47 (2008) 中描述的二氢吲哚化合物;在例如J.Am.Chem.Soc.,16701,Vol.128 (2006) 和J.Am.Chem.Soc.,14256,Vol.128 (2006) 中描述的噻吩化合物;在例如日本未审专利申请公开号11-86916、11-214730、2000-106224、2001-76773、和2003-7359中描述的花青色素;在例如日本未审专利申请公开号11-214731、11-238905、2001-52766、2001-76775、和2003-7360中描述的份菁色素;在例如日本未审专利申请公开号10-92477、11-273754、11-273755、和2003-31273中描述的9-芳基呫吨化合物;在例如日本未审专利申请公开号10-93118和2003-31273中描述的化合物;和在例如日本未审专利申请公开号09-199744、10-233238、11-204821和11-265738、J.Phys.Chem.,2342, Vol.91 (1987) 、J.Phys.Chem.B,6272,Vol.97 (1993) 、Electroanal.Chem.,31,Vol.537 (2002) 、日本未审专利申请公开号2006-032260、J.Porphyrins Phthalocyanines,230, Vol.3 (1999) 、Angew.Chem.Int.Ed.,373,Vol.46 (2007) 、和Langmuir,5436,Vol.24 (2008) 中描述的酞菁化合物和卟啉化合物。

在这些光增感材料中,金属络合化合物、香豆素化合物、多烯化合物、二氢吲哚化合物、和噻吩化合物是优选的。

作为使光增感材料5吸附至电子输送层4的方法,可以采用将包含半导体粒子的电子集电电极浸入光增感材料溶液或分散液的方法和用溶液或分散液涂布电子输送层以吸附光增感材料的方法。

作为将包含半导体粒子的电子集电电极浸入光增感材料溶液或分散液的方法,可采用例如浸渍法、浸涂法、辊涂法,和气刀法。

作为用溶液或分散液涂布电子输送层以吸附光增感材料的方法,可采用例如线棒法、滑斗法(slide hopper method)、挤出法、幕涂法(curtain method)、旋涂法、和喷涂法。

可在超临界流体下利用例如二氧化碳吸附光增感材料。

在吸附光增感材料时,可组合使用缩合剂。

缩合剂可以是下列中的任意种:呈现催化光增感材料和电子输送化合物与无机物表面的物理或化学结合的物质;和化学计量地作用以致使化学平衡有利移动的物质。

另外,可添加硫醇或羟基化合物作为缩合助剂。

溶解或分散光增感材料的实例包括:水;醇系溶剂,如甲醇、乙醇、和异丙醇;酮系溶剂,如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮;酯系溶剂,如甲酸乙酯、乙酸乙酯、和乙酸正丁酯;醚系溶剂,如二乙醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二氧戊环、和二𫫇烷;酰胺系溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、和N-甲基-2-吡咯烷酮;卤化烃系溶剂,如二氯甲烷、氯仿、溴仿、甲基碘、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、邻二氯苯、氟苯、溴苯、碘苯、和1-氯萘;和烃系溶剂,如正戊烷、正己烷、正辛烷、1,5-己二烯、环己烷、甲基环己烷、环己二烯、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯、和异丙苯。可单独使用这些溶剂中的一种,或可使用这些溶剂中的两种或更多种的混合。

一些种类的光增感材料在不同化合物之间的凝集被抑制时更有效作用。因此,可组合使用凝集解离剂。

作为凝集解离剂,类固醇化合物如胆酸和鹅去氧胆酸、长链烷基羧酸、或长链烷基膦酸是优选的。适当的凝集解离剂根据所用色素来选择。

相对于1质量份的色素,凝集解离剂的添加量优选为0.01质量份至500质量份,更优选0.1质量份至100质量份。

单独吸附光增感材料的温度或吸附光增感材料和凝集解离剂的温度为优选-50°C以上但200°C以下。

吸附可在静置状态或搅拌下进行。

搅拌方法不被具体限制,并且可根据预期目的适当地选择。该方法的实例包括搅拌器、球磨机、涂料调节器(paint conditioner)、砂磨机、磨碎机、分散器、和超声分散。

吸附所需时间优选为5秒以上但1,000小时以下,更优选10秒以上但500小时以下,还更优选1分钟以上但150小时以下。

另外,优选在昏暗场所进行吸附。

#### 〈空穴输送层〉

空穴输送材料不被具体限制,并且可根据预期目的适当选择,只要空穴输送材料包含有机空穴输送材料和通式(1a)和通式(1b)表示的碱性化合物中的至少一种。

作为一般空穴输送层,使用例如通过在有机溶剂中溶解氧化还原对获得的电解液、通过将有机溶剂中溶解氧化还原对所得液体浸入聚合物基质获得的凝胶电解质、包含氧化还原对的熔融盐、固体电解质、无机空穴输送材料,和有机空穴输送材料。

#### 〈有机空穴输送材料〉

有机空穴输送材料可用于具有由单种材料形成的单层结构的空穴输送层6和具有由多种化合物形成的层积结构的空穴输送层6。

作为由单种材料形成的单层结构中使用的有机空穴输送材料,使用公知的有机空穴输

送化合物。

公知的有机空穴输送化合物的具体实例包括：噁二唑化合物，在例如日本在审专利公开号34-5466中示出；三苯基甲烷化合物，在例如日本在审专利公开号45-555中示出；吡唑啉化合物，在例如日本在审专利公开号52-4188中示出；腙化合物，在例如日本在审专利公开号55-42380中示出；噁二唑化合物，在例如日本未审专利申请公开号56-123544中示出；四芳基联苯胺化合物，在日本未审专利申请公开号54-58445中示出；芪化合物，在日本未审专利申请公开号58-65440或日本未审专利申请公开号60-98437中示出；和螺二芴系化合物，如Adv.Mater., 813, vol.17, (2005) 描述的螺-OMeTAD。

在这些有机空穴输送化合物中，上述被称为螺-OMeTAD的空穴输送材料是优选的，因为这种空穴输送材料呈现优异的光电转换特性。

在以层积结构形式使用的空穴输送层6中，作为在第二电极7邻近所用的聚合物材料，使用公知的空穴输送性聚合物材料。

公知的空穴输送性聚合物材料的具体实例包括：

聚噻吩化合物，如聚(3-正己基噻吩)、聚(3-正辛氧基噻吩)、聚(9,9'-二辛基-芴-共-双噻吩)、聚(3,3''-十二烷基-四噻吩)、聚(3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩)、聚(2,5-双(3-癸基噻吩-2-基)噻吩并[3,2-b]噻吩)、聚(3,4-十二烷基噻吩-共-噻吩并[3,2-b]噻吩)、聚(3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-共-噻吩并[3,2-b]噻吩)、聚(3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-共-噻吩)、和聚(3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-共-双噻吩)；

聚亚苯基亚乙烯基化合物，如聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]、聚[2-甲氧基-5-(3,7-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]、和聚[(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)-共-(4,4'-双亚苯基-亚乙烯基)]；

聚芴化合物，如聚(9,9'-十二烷基芴基-2,7-二基)、聚[(9,9-二辛基-2,7-二亚乙烯基芴)-alt-共-(9,10-蒽)]、聚[(9,9-二辛基-2,7-二亚乙烯基芴)-alt-共-(4,4'-双亚苯基)]、聚[(9,9-二辛基-2,7-二亚乙烯基芴)-alt-共-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基)]、和聚[(9,9-二辛基-2,7-二基)-共-(1,4-(2,5-二己氧基)苯)]；

聚亚苯基化合物，如聚[2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基]和聚[2,5-二(2-乙基己氧基-1,4-亚苯基)]；

聚芳基胺化合物，如聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-共-(N,N'-二苯基)-N,N'-二(对己基苯基)-1,4-二氨基苯]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-共-(N,N'-双(4-辛氧基苯基)联苯胺-N,N'-(1,4-di亚苯基)]、聚[(N,N'-双(4-辛氧基苯基)联苯胺-N,N'-(1,4-二亚苯基)]、聚[(N,N'-双(4-(2-乙基己氧基)苯基)联苯胺-N,N'-(1,4-二亚苯基)]、聚[苯基亚氨基-1,4-亚苯基亚乙烯基-2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基-1,4-亚苯基]、聚[对甲苯基亚氨基-1,4-亚苯基亚乙烯基-2,5-二(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基-1,4-亚苯基]、和聚[4-(2-乙基己氧基)苯基亚氨基-1,4-双亚苯基]；和

聚噻二唑化合物，如聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-共-(1,4-苯并(2,1',3)噻二唑]和聚(3,4-十二烷基噻吩-共-(1,4-苯并(2,1',3)噻二唑)。

在这些空穴输送性聚合物材料中，考虑到载体移动度和离子化潜力，聚噻吩化合物和聚芳基胺化合物是特别优选的。

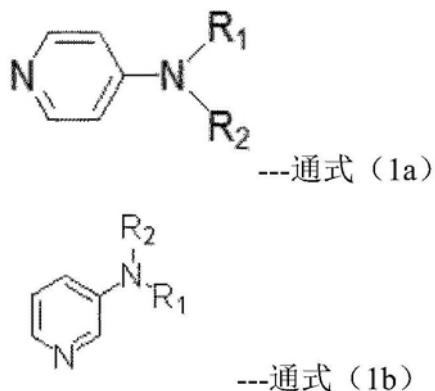
在有机空穴输送材料中可添加各种添加剂。

添加剂的实例包括：碘；金属碘化物，如碘化锂、碘化钠、碘化钾、碘化铯、碘化钙、碘化铜、碘化铁、和碘化银；季铵盐，如四烷基碘化铵和碘化吡啶；金属溴化物，如溴化锂、溴化钠、溴化钾、溴化铯、和溴化钙；季铵化合物的溴盐，如四烷基溴化铵和溴化吡啶；金属氯化物，如氯化铜和氯化银；金属乙酸盐，如乙酸铜、乙酸银、和乙酸钯；金属硫酸盐，如硫酸铜和硫酸锌；金属络合物，如亚铁氰酸盐(酯)-铁氰酸盐(酯)和二茂铁-二茂铁离子(ferrrocene-ferricinium ion)；硫化合物，如聚硫化钠和烷基硫醇-烷基二硫；紫罗碱色素、氢醌等；Inorg. Chem. 35 (1996) 1168描述的离子液体，如1,2-二甲基-3-正丙基咪唑啉碘、1-甲基-3-正己基咪唑啉碘、1,2-二甲基-3-乙基咪唑三氟甲烷磺酸盐、1-甲基-3-丁基咪唑九氟丁基磺酸盐、和1-甲基-3-乙基咪唑双(三氟甲基)磺酰亚胺；碱性化合物，如吡啶、4-叔丁基吡啶、和苯并咪唑；和锂化合物，如三氟甲烷磺酰亚胺锂和二异丙基酰亚胺锂。

#### <<碱性化合物>>

在本发明中，通过在有机空穴输送材料中添加以下通式(1a)或通式(1b)表示的碱性化合物，可获得特别高的开路电压。

另外，光电转换元件的内部阻抗升高，能够在微弱光如室内光下减少损失电流。因此，可以获得比现有碱性化合物所获更高的开路电压。



在式(1a)或(1b)中，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团，并且可以相同或不同，并且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。取代基的实例包括烷基、芳香族烃基团、和取代或未取代的烷氧基。

至今，已有已知的化合物具有与通式(1a)或通式(1b)相似的结构并且被归类为下述碱性化合物。已知其中一些化合物已作为碱性化合物被用于碘电解液型色素增感型太阳能电池。这些化合物提供高开路电压，但已被报告大幅减少短路电流密度和显著恶化光电转换特性。

空穴输送层6利用上述有机空穴输送材料，并且不同于基于碘电解液等的空穴输送模型。

因此，短路电流密度减少量少并且可获得高开路电压，从而可以获得优异的光电转换特性。另外，可验证在微弱光如室内光下在光电转换时呈现特别突出优异的性能。这种光电转换是极少报告的情况。

通式(1a)或通式(1b)的具体示例性化合物在下文表1(表1-1和表1-2)中示出。然而，这些化合物非限制性实例。

表1-1

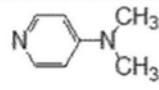
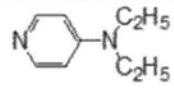
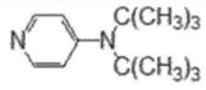
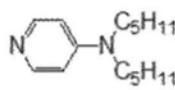
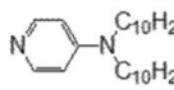
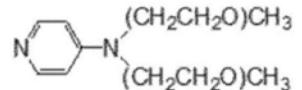
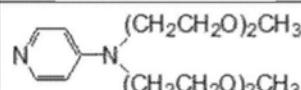
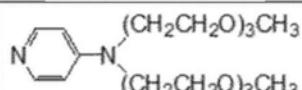
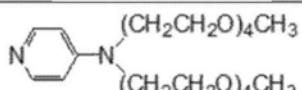
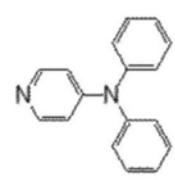
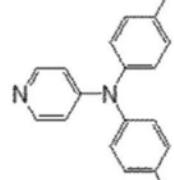
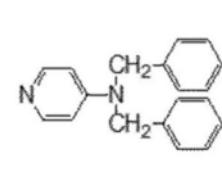
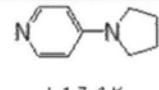
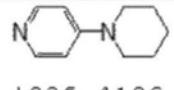
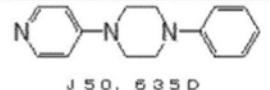
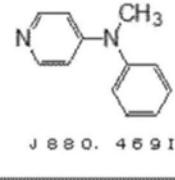
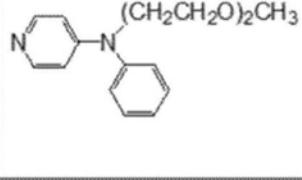
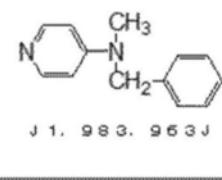
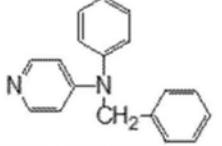
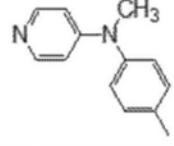
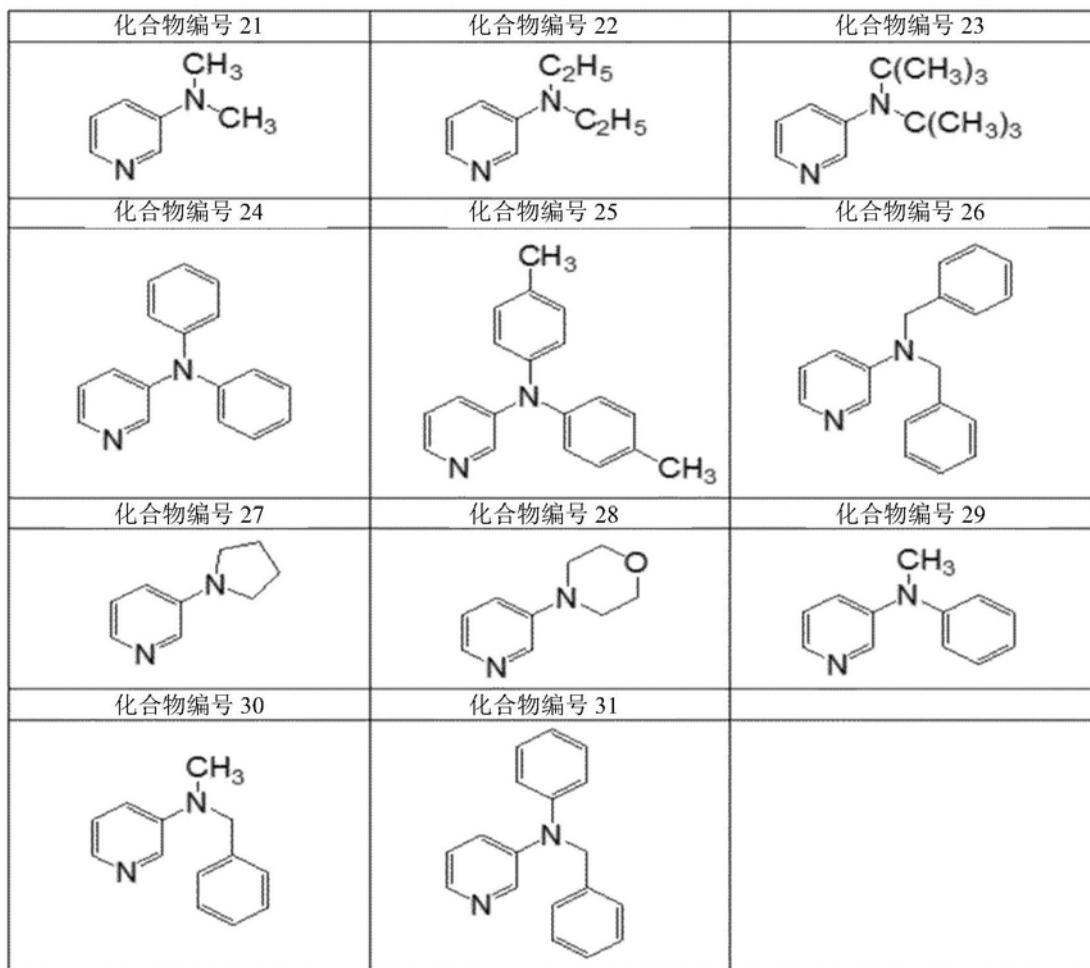
化合物编号 1  J 31. 394G	化合物编号 2  J 482. 060F	化合物编号 3 
化合物编号 4  J 2. 557. 343B	化合物编号 5  J 2. 657. 344K	化合物编号 6 
化合物编号 7  J 2. 748. 250C	化合物编号 8 	化合物编号 9 
化合物编号 10  J 2. 748. 250C	化合物编号 11 	化合物编号 12 
化合物编号 13  J 174K	化合物编号 14  J 236. 412C	化合物编号 15  J 50. 635D
化合物编号 16  J 880. 469I	化合物编号 17 	化合物编号 18  J 1. 983. 963J
化合物编号 19  J 1. 983. 963J	化合物编号 20 	

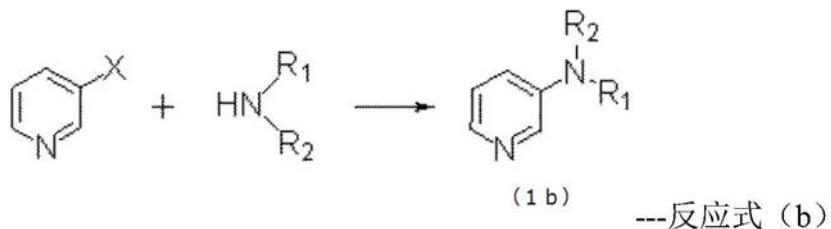
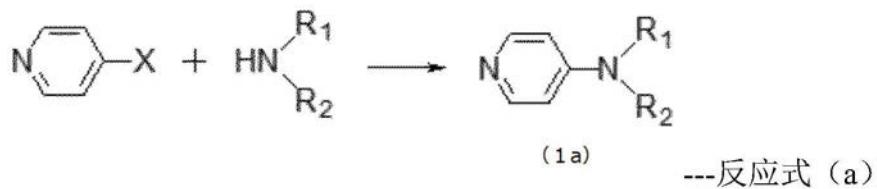
表1-2



通式(1a)或通式(1b)表示的碱性化合物在空穴输送层6中的添加量为，相对于100质量份有机空穴输送材料，优选1质量份以上但20质量份以下，更优选5质量份以上但15质量份以下。

#### <本发明所用碱性材料(1a)或(1b)的合成方法>

碱性材料可容易通过下示途径以与报告例(J.Org.Chem., 67 (2002) 3029)相同的方式合成。



在式(a)和(b)中，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团，并且可以相同或不同。R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。X表示卤素。

为提高导电性,可添加使有机空穴输送材料的一部分变成自由基阳离子的氧化剂。

氧化剂的实例包括三(4-溴苯基)六氯锑酸铵、六氟锑酸银、四氟硼酸亚硝、硝酸银、和钴络合物系化合物s。

无需通过添加氧化剂氧化全部有机空穴输送材料。仅部分有机空穴输送材料需要被氧化。添加的氧化剂在添加后是否被移除到系统外是任选的。

空穴输送层6直接在承载光增感材料的电子输送层4上形成。空穴输送层6的制备方法不被具体限制。该方法的实例包括在真空中形成薄膜的方法如真空气相沉积、和湿式制膜法。考虑到制造成本和其它因素,湿式制膜法是特别优选的,并且用空穴输送层涂布电子输送层4的方法是优选的。

在采用湿式制膜法时,涂布方法不被具体限制,并且可按照公知方法进行。涂布方法的实例包括浸涂法、喷涂法、线棒法、旋涂法、辊涂法、刮板涂布法,和凹版涂布法。另外,作为湿式印刷方法,可采用各种方法,如凸版、胶版、凹版、凹纹、橡胶版、和丝网印刷。

制膜可在超临界流体或温度/压力低于临界点的亚临界流体下进行。

超临界流体不被具体限制,并且可根据预期目的适当选择,只要超临界流体在高于气体和液体可共存的界限(临界点)的温度和压力范围内作为非凝集性高密度流体存在,并且即使在被压缩时也不凝集,而是在临界温度以上或临界压力以上的状态下仍是流体。然而,具有低临界温度的超临界流体是优选的。

超临界流体的优选实例包括一氧化碳、二氧化碳、氨、氮、水、醇系溶剂如甲醇、乙醇、和正丁醇、烃系溶剂如乙烷、丙烷、2,3-二甲基丁烷、苯、和甲苯、卤素系溶剂如二氯甲烷和氯三氟甲烷、和醚系溶剂如二甲基醚。在这些超临界流体中,二氧化碳是特别优选的,因为二氧化碳具有临界压力7.3MPa和临界温度31℃,因此可容易形成超临界状态并且不可燃和容易处理。

可单独使用这些流体中的一种,或可使用这些流体的两种以上的混合物。

亚临界流体不被具体限制,并且可根据预期目的适当选择,只要亚临界流体在邻近临界点的温度和压力范围内作为高压液体存在。

作为超临界流体实例提出的化合物也可适合用作亚临界流体。

超临界流体的临界温度和临界压力不被具有限制,并且可根据预期目的适当选择。然而,临界温度优选为-273℃以上但300℃以下,特别优选0℃以上但200℃以下。

除超临界流体和亚临界流体外,还可组合使用有机溶剂和夹带剂。

有机溶剂和夹带剂的添加致使超临界流体中溶解度的调节更容易。

有机溶剂不被具体限制,并且可根据预期目的适当选择。有机溶剂的实例包括:酮系溶剂,如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮;酯系溶剂,如甲酸乙酯、乙酸乙酯、和乙酸正丁酯;醚系溶剂,如二异丙基醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二氧戊环、和二噁烷;酰胺系溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、和N-甲基-2-吡咯烷酮;卤化烃系溶剂,二氯甲烷、氯仿、溴仿、甲基碘、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、邻二氯苯、氟苯、溴苯、碘苯、和1-氯萘;和烃系溶剂,如正戊烷、正己烷、正辛烷、1,5-己二烯、环己烷、甲基环己烷、环己二烯、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯、和异丙苯。

在设置有用光增感材料涂布的电子输送材料的第一电极2上设置有机空穴输送材料后,可实施压力处理步骤。

认为压力处理致使有机空穴输送材料与多孔电极的密着性更强,从而提高效率。

压力处理方法不被具体限制。方法实例包括利用以IR锭剂整形器为代表的平板的压力成型法和利用例如辊的辊压法。

压力处理时的压力优选为 $10\text{kgf/cm}^2$ 以上,更优选 $30\text{kgf/cm}^2$ 以上。进行压力处理的时间不被具体限制,但优选在1小时内。

在压力处理过程中可加热。

在压力处理时,剥离材料可被夹在压力机和电极之间。

剥离材料的实例包括氟树脂,如聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、全氟烷氧基氟树脂、聚偏二氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、和聚氟乙烯。

在压力处理步骤后、设置对向电极前,可在有机空穴输送材料和第二电极7之间提供金属氧化物。金属氧化物的实例包括氧化钼、氧化钨、氧化钒、和氧化镍。在这些金属氧化物中,氧化钼是特别优选的。

如上所述,空穴输送层6可含有由单种材料形成的单层结构或由多种化合物形成的层积结构。在层积结构的情况下,优选在有机空穴输送材料层中邻近第二电极7处使用聚合物材料。

这是因为制膜性优异的聚合物材料的使用可致使多孔电子输送层4的表面更平滑并且可提高光电转换特性。

另外,聚合物材料难以浸透多孔电子输送层4内部。这反而使得聚合物材料在涂布多孔电子输送层4表面方面优异并且在设置电极时有效防止短路,得到较高性能。

#### 〈第二电极〉

在有机空穴输送材料上设置金属氧化物的方法不被具体限制。方法实例包括在真空中形成薄膜的方法如溅射和真空气相沉积、和湿式制膜法。

作为湿式制膜法,优选制备通过分散金属氧化物的粉末或溶胶获得的糊浆,和用该糊浆涂布空穴输送层6的方法。

在应用湿式制膜法时,涂布方法不被具体限制,并且可按照公知的方法进行。涂布方法的实例包括浸涂法、喷涂法、线棒法、旋涂法、辊涂法、刮板涂布法、和凹版涂布法。另外,作为湿式印刷方法,可采用各种方法,如凸版、胶版、凹版、凹纹、橡胶版、和丝网印刷。第二电极的厚度优选为 $0.1\text{nm}$ 至 $50\text{nm}$ ,更优选 $1\text{nm}$ 至 $10\text{nm}$ 。

第二电极7在空穴输送层6形成后新提供,或在金属氧化物上新提供。

一般,与上述第一电极2相同的构成可作为第二电极7应用。支持体对于其构成强度和密封性能充分保持不是不可或缺的。

第二电极7的材料实例包括:金属,如铂,金,银,铜,和铝;碳系化合物,如石墨、富勒烯、碳纳米管,和石墨烯;导电性金属氧化物,如ITO、FTO、和ATO;和导电性聚合物,如聚噻吩和聚苯胺。

第二电极7的厚度不被具体限制。因此,第二电极7的材料可单独使用、或材料中的两种以上可混合使用。

根据所用材料的种类和空穴输送层6的种类,第二电极7的涂设可通过适当的方法进行,如涂布、层积、气相沉积、CVD、和贴合空穴输送层6。

为能够作为色素增感型太阳能电池作用,第一电极2和第二电极7中的至少一种需要是基本上透明的。

在本发明的色素增感型太阳能电池中,第一电极2是透明的。优选的方式是使阳光从第一电极2侧入射。在这种情况下,优选在第二电极7侧使用光反射材料。金属、气相沉积导电性氧化物的玻璃、塑料、和金属薄膜是优选的。

另外,在阳光入射侧设置抗反射层是有效的手段。

#### <应用>

本发明的色素增感型太阳能电池可应用于采用太阳能电池的电源装置。

应用实例包括迄今已利用太阳能电池或采用太阳能电池的电源装置的所有机器类。

不用说,色素增感型太阳能电池可用作例如桌上电子计算器或腕表的太阳能电池。然而,将要装备在例如便携电话、电子管理器、和电子纸上的电源装置可被提出作为利用本发明光电转换元件的特征的实例。另外,以延长充电式或干电池式操作的电气器具的连续使用时间为目的的辅助电源可被提出作为应用实例。

#### 实施例

下文通过实施例来具体描述本发明。然而,本发明的实施方式不应被解释为限制于实施例。

##### [实施例1]

###### (氧化钛半导体电极的制备)

将四正丙醇钛(2ml)、乙酸(4ml)、离子交换水(1ml)、和2-丙醇(40ml)混合,旋涂在FTO玻璃基板上,在室温下干燥,和在450℃下在空气中烧制30分钟,生成氧化钛半导体电极。

将相同溶液再次旋涂在获得的电极上,达到膜厚度100nm,并在450℃下在空气中烧制30分钟,形成空穴阻挡层。

氧化钛(可获自Nippon Aerosil Co.,Ltd.,P90)(3g)、乙酰基丙酮(0.2g)、和表面活性剂(可获自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.,聚氧乙烯辛基苯基醚:TRITON X-100)(0.3g)与水(5.5g)和乙醇(1.0g)经球磨机处理12小时。

将聚二乙醇(#20,000)(1.2g)加入获得的分散液,生成糊浆。

将糊浆涂布在空穴阻挡层上,达到厚度1.5μm,在室温下干燥,并在500℃下在空气中烧制30分钟,形成多孔电子输送层。

###### (色素增感型太阳能电池的制备)

将上述氧化钛半导体电极浸入增感色素,即上述色素8(0.5mM、乙腈/叔丁醇(体积比为1:1)溶液),并在昏暗处静置1小时,以吸附光增感材料。

通过将可获自Kanto Chemical Co.,Inc.的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(其中固体含量为1质量%)和示例性碱性化合物编号1(其中固体含量为1.4质量%)加入有机空穴输送材料(可获自Merck Ltd.,产品名称:2,2',7,7'-四(N,N-二-对甲氧基苯基氨基)-9,9'-螺二芴,产品编号:SHT-263)溶解在氯苯中的溶液(其中固体含量为14质量%),得到溶液,用该溶液旋涂承载光增感剂的半导体电极,形成空穴输送层。将银真空气体沉积在空穴输送层上,达到厚度100nm,生成色素增感型太阳能电池。

###### (色素增感型太阳能电池的评价)

测量获得的色素增感型太阳能电池在白色LED照射(0.05mW/cm<sup>2</sup>)下的光电转换效率。

利用可获自Cosmotechno.Co.,Ltd.的台灯CDS-90α(学习模式)作为白色LED和可获自NF Corporation的太阳能电池评价系统AS-510-PV03作为评价机器进行测量。结果是,呈现优异特性,包括开路电压0.82V、短路电流密度8.20μA/cm<sup>2</sup>、形状因子0.78,和转换效率10.48%。

[实施例2]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号3表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例3]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号5表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例4]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号8表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例5]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号10表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例6]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号12表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例7]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素1的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号13表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例8]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素1的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号15表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例9]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素1的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号16表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例10]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素4的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号18表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例11]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素4的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号20表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例12]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素4的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号13表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例13]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素8的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号13表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例14]**

以与实施例1相同的方式制备色素增感型太阳能电池——实施例1的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂换成双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺1-正己基-3-甲基咪唑啉,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例15]**

以与实施例1相同的方式制备色素增感型太阳能电池——除了下述空穴输送层被插入实施例1的空穴输送层和银电极之间,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

通过将三氟磺酰基二酰亚胺1-正己基-3-甲基咪唑啉(27mM)加入溶解了可获自Sigma-Aldrich Corporation的聚(3-正己基噻吩)的氯苯(其中固体含量为2质量%),获得溶液,用该溶液喷涂空穴输送层,形成约100nm的膜。

**[实施例16]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素8的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号21表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例17]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号23表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例18]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号24表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例19]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号26表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例20]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号28表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例21]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号29表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

**[实施例22]**

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素1的色

素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号26表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例23]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素1的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号30表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例24]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素1的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号31表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例25]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素4的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号21表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例26]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素4的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号26表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例27]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的色素换成色素4的色素,和实施例1的碱性化合物换成示例性化合物编号28表示的碱性化合物,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例28]

以与实施例1相同的方式制备色素增感型太阳能电池——实施例1的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂换成双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺1-正己基-3-甲基咪唑啉,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

[实施例29]

以与实施例16相同的方式制备色素增感型太阳能电池——除了下述空穴输送层被插入实施例16的空穴输送层和银电极之间,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

通过将三氟磺酰基二酰亚胺1-正己基-3-甲基咪唑啉(27mM)加入溶解了可获自Sigma-Aldrich Corporation的聚(3-正己基噻吩)的氯苯(其中固体含量为2质量%),获得溶液,用该溶液喷涂空穴输送层,形成约100nm的膜。

[比较例1]

以与实施例1相同的方式制备光电转换元件——除了实施例1的碱性化合物换成可获自Sigma-Aldrich Corporation的叔丁基吡啶,并进行评价。结果在表2和表3中示出。

表2

实施例编号	色素	加入溶解了有机空穴输送材料的溶液的材料		备注
		碱性化合物	电解质	
1	8	编号 1	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
2	8	编号 3	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
3	8	编号 5	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
4	8	编号 8	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
5	8	编号 10	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
6	8	编号 12	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
7	1	编号 13	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
8	1	编号 15	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
9	1	编号 16	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
10	4	编号 18	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
11	4	编号 20	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
12	4	编号 13	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
13	8	编号 13	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
14	8	编号 1	双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 1-正己基-3-甲基咪唑 啉	
15	8	编号 1	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	另一空穴输送层插入 空穴输送层和银电极之 间
16	8	编号 21	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
17	8	编号 23	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
18	8	编号 24	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
19	8	编号 26	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
20	8	编号 28	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
21	8	编号 29	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
22	1	编号 26	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
23	1	编号 30	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
24	1	编号 31	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
25	4	编号 21	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
26	4	编号 26	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
27	4	编号 28	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	
28	8	编号 21	双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 1-正己基-3-甲基咪唑 啉	
29	8	编号 21	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	另一空穴输送层插入 空穴输送层和银电极之 间
比较例 1	8	叔丁基 吡啶	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂	

[0140] 表3

实施例编号	开路电压 (V)	短路电流密度 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	形状因子	转换效率 (%)
1	0.82	8.20	0.78	10.48
2	0.83	7.95	0.76	10.02
3	0.83	8.04	0.75	10.00
4	0.81	8.32	0.76	10.24
5	0.75	8.52	0.79	10.09
6	0.81	8.45	0.78	10.67
7	0.85	8.28	0.78	10.97
8	0.87	7.85	0.76	10.38
9	0.80	8.25	0.79	10.42
10	0.82	8.25	0.78	10.55
11	0.78	8.31	0.79	10.24
12	0.84	8.25	0.77	10.67
13	0.86	8.35	0.79	11.34
14	0.79	8.53	0.77	10.37
15	0.83	8.15	0.77	10.41
16	0.83	8.30	0.79	10.88
17	0.82	8.15	0.77	10.29
18	0.80	8.22	0.76	10.00
19	0.83	8.34	0.75	10.38
20	0.84	8.41	0.78	11.02
21	0.81	8.24	0.79	10.55
22	0.82	8.31	0.79	10.77
23	0.82	8.18	0.77	10.33
24	0.80	8.03	0.79	10.15
25	0.82	8.11	0.79	10.51
26	0.82	8.35	0.77	10.54
27	0.83	8.41	0.76	10.61
28	0.78	8.49	0.77	10.20
29	0.82	8.16	0.79	10.57
比较例 1	0.72	8.05	0.69	7.99

由上显而易见，本发明的色素增感型太阳能电池呈现优异的光电转换效率。

本发明的方面例如如下。

<1>光电转换元件，包括：

第一电极；

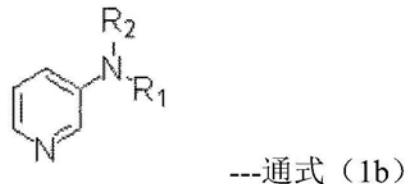
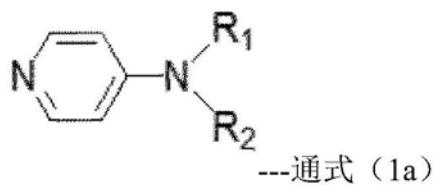
空穴阻挡层；

电子输送层；

第一空穴输送层；和

第二电极，

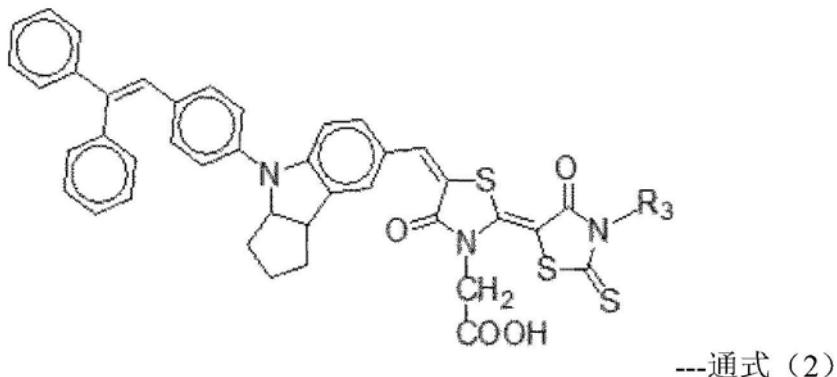
其中第一空穴输送层包括以下通式(1a)和通式(1b)表示的碱性化合物中的至少一种：



其中在式(1a)或(1b)中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>表示取代或未取代的烷基或芳香族烃基团,并且可以相同或不同,并且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可彼此结合形成取代或未取代的包含氮原子的杂环基团。

<2>根据<1>的光电转换元件,

其中电子输送层包括用以下通式(2)表示的光增感材料光增感的电子输送材料:



其中在式中,R<sub>3</sub>表示取代或未取代的烷基基团。

<3>根据<2>的光电转换元件,

其中电子输送材料是选自氧化钛、氧化锌、氧化锡、和氧化铌的至少一种。

<4>根据<1>至<3>中任一项的光电转换元件,

其中空穴阻挡层包括氧化钛。

<5>根据<1>至<4>中任一项的光电转换元件,

其中第一空穴输送层包括离子液体。

<6>根据<5>的光电转换元件,

其中离子液体包括咪唑化合物。

<7>根据<1>至<6>中任一项的光电转换元件,进一步包括

第一空穴输送层和第二电极之间的第二空穴输送层,第二空穴输送层包括空穴输送性聚合物材料。

<8>太阳能电池,包括

根据<1>至<7>中任一项的光电转换元件。

根据<8>的“太阳能电池”包括第一电极、空穴阻挡层、电子输送层、第一空穴输送层、和第二电极,并在第一空穴输送层中使用通式(1a)和通式(1b)表示的碱性材料中的至少一种。这实现了高内部阻抗和高开路电压,并且可以获得在室内光下具有良好特性的太阳能电池。

## 参考编号描述

- 1 基板
- 2 第一电极固定装置
- 3 空穴阻挡层
- 4 电子输送层
- 5 光增感化合物
- 6 空穴输送层
- 7 第二电极
- 8 导线
- 9 导线

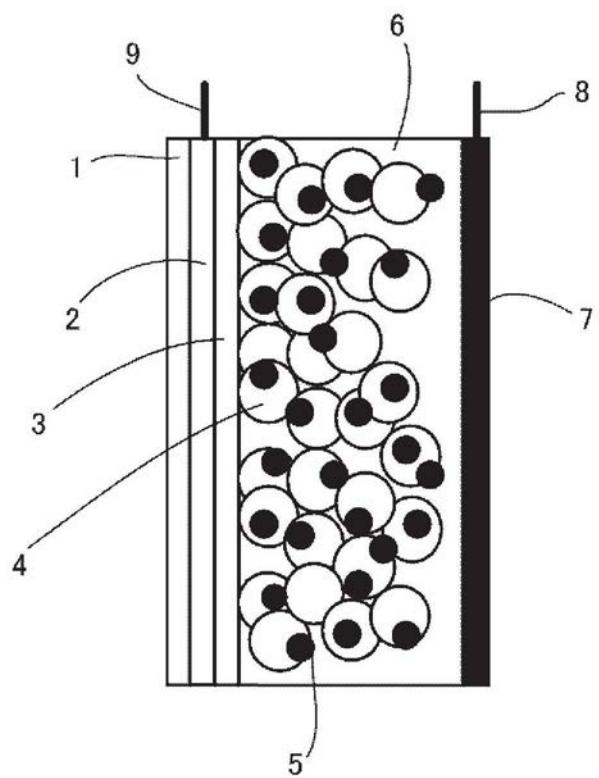


图1