

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043795**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.26

(51) Int. Cl. **H01L 51/42** (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)

(21) Номер заявки
202291618

(22) Дата подачи заявки
2020.11.25

**(54) РАБОЧИЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА И
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО, ВКЛЮЧАЮЩЕЕ В СЕБЯ РАБОЧИЙ
ЭЛЕКТРОД**

(31) 19211584.8

(32) 2019.11.26

(33) EP

(43) 2022.08.26

(86) PCT/EP2020/083300

(87) WO 2021/105172 2021.06.03

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭКСЕГЕР ОПЕРЕЙШНЗ АБ (SE)

(72) Изобретатель:
**Линдстрем Хенрик, Фили Джованни
(SE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) EP-A1-2533352

WO-A1-2013053501

LEI ZHANG ET AL.: "Dye aggregation in dye-sensitized solar cells", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, vol. 5, no. 37, 5 September 2017 (2017-09-05), pages 19541-19559, XP055699046, GB, ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C7TA05632J, page 19545, column 1, line 4 - line 5 page 19547, column 2, line 15 - line 30; compounds 16, 17, page 19551, column 1, line 4 - line 10

US-A1-2008210296

JP-A-2006156212

(57) Изобретение относится к рабочему электроду (1a) для фотоэлектрического устройства, содержащему светопоглощающий слой (3) и проводящий слой (6), расположенный в электрическом контакте со светопоглощающим слоем (3), и при этом светопоглощающий слой (3) содержит светопоглощающий фотоэлектрический материал, состоящий из множества молекул красителя. Светопоглощающий слой (3) образован слоем из множества кластеров (7), причем каждый кластер (7) образован молекулами красителя и каждая молекула красителя в кластере (7) связана со своими соседними молекулами красителя.

B1

043795

043795

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к рабочему электроду, содержащему светопоглощающий слой, для использования в фотоэлектрическом устройстве. Настоящее изобретение также относится к фотоэлектрическому устройству, включающему в себя рабочий электрод.

Предпосылки изобретения

Фотоэлектрические устройства обеспечивают преобразование света в электричество с использованием полупроводников, которые проявляют фотоэлектрический эффект.

Фотоэлектрическое устройство, такое как солнечный элемент (фотоэлемент, солнечный элемент), является устройством, которое непосредственно преобразовывает солнечный свет в электричество. Свет, падающий на поверхность фотоэлектрического устройства, производит электроэнергию. Фотоэлектрическое устройство содержит рабочий электрод, включающий светопоглощающий слой. Светопоглощающий слой содержит светопоглощающий фотоэлектрический материал, который имеет способность поглощать свет и генерировать фотовозбужденные электроны. Когда энергия фотона равна или больше ширины запрещенной энергетической зоны светопоглощающего материала, фотон поглощается материалом и генерируется фотовозбужденный электрон.

Энергия фотонов зависит от типа источника света. Например, энергия фотонов света внутри помещения меньше энергии фотонов солнечного света. Кроме того, энергия фотонов от солнечного света вне помещения зависит от географической широты. Если энергия фотонов, достигающих светопоглощающего материала, меньше ширины запрещенной энергетической зоны светопоглощающего материала, фотоны не могут быть поглощены материалом, и, таким образом, энергия не может быть преобразована в электричество. Если энергия фотонов, достигающих светопоглощающего материала, равна или больше ширины запрещенной энергетической зоны светопоглощающего материала, фотоны поглощаются материалом, но в электричество преобразуется только величина энергии, соответствующая ширине запрещенной энергетической зоны. Таким образом, важно, чтобы светопоглощающий материал в фотоэлектрическом устройстве имел ширину запрещенной энергетической зоны, которая соответствует источнику света, который будет использоваться устройством.

Соответственно, желательно иметь возможность настраивать ширину запрещенной энергетической зоны светопоглощающего фотоэлектрического материала, чтобы обеспечить возможность эффективного преобразования световой энергии в электрическую энергию в световом спектре от слабых источников света, таких как свет внутри помещения, а также от солнечного света вне помещения.

Сегодня кремний является наиболее часто используемым светопоглощающим фотоэлектрическим материалом в солнечных элементах. Кремний обладает рядом преимуществ, например, он химически стабилен и экологически безопасен. Кремний обеспечивает эффективное преобразование световой энергии солнечного света в электрическую энергию. Однако кремний менее эффективен для преобразования слабых источников света.

Известно также использование молекул красителя в качестве светопоглощающего фотоэлектрического материала в солнечных элементах. Такие солнечные элементы называются сенсibilизированными красителем солнечными элементами (DSSC). В DSSC-солнечных элементах светопоглощающий слой включает в себя полупроводниковый каркасный слой, содержащий сетку спеченных частиц, таких как частицы оксида металла, например частицы TiO_2 , окрашенные светопоглощающим красителем. Светопоглощающие красители также называют сенсibilизирующими красителями. Молекулы красителя располагаются на поверхности полупроводниковых частиц. Краситель поглощает падающий свет и использует энергию света для возбуждения электронов. Полупроводниковые частицы служат материалом для транспортировки возбужденных электронов к проводящему слою.

Сенсibilизированный красителем солнечный элемент описан в EP 2533352. В EP 2533352 пористый полупроводниковый слой помещен на пористый проводящий металлический слой, который служит в качестве электрода-токоотвода. Пористый полупроводниковый слой абсорбирует краситель. Молекулы красителя будут прикрепляться к поверхности пористого полупроводникового слоя. Пористый полупроводниковый слой выполняет двойную функцию и действует как каркасная структура для удержания молекул красителя, распределенных в трехмерной структуре. Другая функция полупроводникового слоя состоит в переносе возбужденных электронов (или дырок) к токоотводу. В EP 2533352 дополнительно описано, что благодаря металлическим свойствам токоотвода может быть получена высокая эффективность преобразования, даже если толщина пористого полупроводникового слоя выполняется больше 14 мкм (более толстый полупроводниковый слой может абсорбировать больше красителя). В EP 2533352 упоминаются некоторые распространенные красители, такие как рутениевый краситель, фталоцианиновый краситель или цианиновый краситель.

Другая конфигурация сенсibilизированного красителем солнечного элемента описана в EP 2834823, где сенсibilизированный красителем солнечный элемент включает в себя рабочий электрод, пористый изолирующий слой, пористый проводящий металлический слой, сформированный поверх пористого изолирующего слоя и расположенный в электрическом и физическом контакте со светопоглощающим слоем, противозлектрод, включающий в себя второй проводящий металлический слой, и проводящую среду в виде жидкого электролита для переноса зарядов между противозлектродом

и рабочим электродом. Рабочий электрод включает в себя пористый слой TiO_2 , нанесенный на первый проводящий слой. Молекулы красителя абсорбируются на поверхности частиц TiO_2 слоя TiO_2 обычным образом.

Молекулы красителя предпочтительно образуют монослой молекул красителя на частицах полупроводниковой каркасной структуры. Для обеспечения достаточного поглощения света в светопоглощающем слое должно быть определенное количество сенсibiliзирующего красителя. Количество молекул на 1 см^2 , необходимое для достижения достаточного поглощения света, зависит от коэффициента поглощения красителя. Для достижения достаточного количества сенсibiliзирующего красителя в светопоглощающем слое светопоглощающий слой обычно включает в себя несколько сотен слоев из окрашенных полупроводниковых частиц. Количество слоев будет определять толщину светопоглощающего слоя, и увеличение количества сенсibiliзирующего красителя будет увеличивать толщину светопоглощающего слоя. Таким образом, проблема с сенсibiliзированным красителем солнечными элементами заключается в том, что для увеличения количества красителя пористый полупроводниковый слой становится толще. Толстый полупроводниковый слой будет снижать эффективность солнечного элемента вследствие большей диффузионной длины электронов.

В нескольких документах, например KR 101469570, JP 2016207919, описаны различные способы предотвращения агломерации молекул красителя в полупроводниковом слое сенсibiliзированного красителем солнечного элемента. Описано, что агрегирования на поверхности полупроводников препятствуют эффективности DSSC.

Lei Zhang et al. (Лей Жанг), "Dye aggregation in dye-sensitized solar cells" ("Агрегирование красителей в сенсibiliзированных красителем солнечных элементах"), Journal of materials chemistry A, vol. 5, no. 37, 5 September 2017, раскрывает обзор, касающийся агрегирования красителей, покрывающих TiO_2 в солнечных элементах. Во втором абзаце на с. 19542 особенно упоминается, что агрегаты красителей серьезно нарушают функционирование DSSC-устройства и что агрегирование красителей может отрицательно влиять на фотоэлектрические характеристики DSSC. Агрегирование красителей в DSSC чаще всего рассматривается как явление, которого лучше избегать.

Другой тип солнечного элемента описан в WO 2018/021952. Описано множество зерен легированного полупроводникового материала, расположенных в электрическом контакте с проводящим слоем, и эти зерна, по меньшей мере частично, окружены проводящим заряд материалом, например PEDOT. Описано, что зерна выполнены из кремния или, альтернативно, из CdTe, CIGS, CIS, GaAs или перовскита.

В последние годы растет интерес к органическим сенсibiliзирующим красителям для использования в сенсibiliзированных красителем солнечных элементах (DSSC), поскольку было обнаружено, что органические красители в сочетании с ионными электролитами улучшают характеристики DSSC-устройств, в особенности для применений в помещениях. Существует большое количество различных типов сенсibiliзирующих красителей с разными способностями к поглощению света.

Сущность изобретения

Целью настоящего изобретения является по меньшей мере частичное преодоление некоторых из вышеупомянутых проблем и обеспечение улучшенного рабочего электрода для фотоэлектрического устройства, а также улучшенного фотоэлектрического устройства, включающего в себя рабочий электрод.

Эта цель достигается с помощью рабочего электрода, который охарактеризован в п.1.

Рабочий электрод для фотоэлектрического устройства содержит светопоглощающий слой и проводящий слой, находящийся в электрическом контакте со светопоглощающим слоем, и при этом светопоглощающий слой содержит светопоглощающий фотоэлектрический материал, состоящий из множества молекул красителя. Светопоглощающий слой образован слоем из множества кластеров, причем каждый кластер образован молекулами красителя, и каждая молекула красителя в кластере связана со своими соседними молекулами красителя.

Молекулы красителя образуют множество кластеров из молекул красителя. Кластеры образуют светопоглощающий слой, который находится в электрическом контакте с проводящим слоем. Отдельный слой кластеров не распределен на каркасном слое из полупроводникового материала.

За счет расположения молекул красителя в кластерах, которые образуют отдельный светопоглощающий слой, можно отказаться от полупроводникового каркасного слоя обычного сенсibiliзированного красителем солнечного элемента. Таким образом, солнечный элемент, содержащий светопоглощающий слой из кластеров, можно сделать тоньше обычного сенсibiliзированного красителем солнечного элемента при том же количестве молекул красителя.

Светопоглощающий слой не содержит молекулы красителя, расположенные или абсорбированные на поверхностях полупроводниковых частиц. Молекулы красителя, образующие кластеры, не расположены на полупроводниковых частицах в полупроводниковом слое. Кластеры могут быть непосредственно уложены стопкой, без опоры из полупроводникового каркасного слоя, на поверхность проводящего слоя, тем самым образуя рабочий электрод солнечного элемента, который может быть непосредственно соединен с внешней схемой.

Если опустить этап, на котором краситель абсорбируется полупроводниковым слоем, при приго-

товлении сенсibilизированного красителем солнечного элемента время производства солнечного элемента значительно сокращается. Абсорбирование красителя может легко занять несколько часов. Дополнительное сокращение времени производства достигается за счет отсутствия необходимости формировать полупроводниковый каркасный слой при производстве сенсibilизированного красителем солнечного элемента.

Другое преимущество наличия светопоглощающего слоя в виде отдельного слоя из кластеров из молекул красителя заключается в том, что на одном квадратном метре можно разместить больше молекул красителя по сравнению с сенсibilизированным красителем солнечным элементом, в котором молекулы красителя абсорбированные полупроводниковым слоем.

Солнечный элемент, содержащий рабочий электрод, имеющий светопоглощающий слой кластеров из молекул красителя, где кластеры образуют отдельный слой, может быть выполнен тоньше сенсibilизированного красителем солнечного элемента, содержащего пропитанный красителем полупроводниковый каркасный слой. Более тонкий солнечный элемент имеет много преимуществ. Меньшее расстояние между электродами солнечного элемента увеличивает эффективность солнечного элемента. Более тонкий солнечный элемент может также найти новые применения, где желательно иметь тонкий и легкий солнечный элемент.

Кластер молекул красителя образуется путем расположения молекул красителя в кристаллической решетке или в случайной, аморфной структуре, или их комбинации. Под термином "кристаллическая решетка" подразумевается, что кластер имеет определенное и повторяющееся расположение молекул красителя.

Молекула красителя в кластере связана со своими соседними молекулами красителя. Связь между молекулами красителя может быть электростатической, ковалентной, ван-дер-ваальсовой и т.п.

Под термином "краситель" следует понимать красители, которые проявляют фотоэлектрический эффект, т.е. обладают способностью поглощать свет и генерировать фотовозбужденные электроны.

Молекулы красителя в кластере могут представлять собой молекулы красителя различного химического состава. Необходимое количество красителя на единицу объем светопоглощающего слоя зависит от типа красителя, поскольку различные красители имеют различные коэффициенты поглощения, и, соответственно, их способность поглощать свет различна. Размер кластеров можно контролировать в процессе их изготовления. Таким образом, можно получать кластеры различных размеров в зависимости от количества красителя, необходимого в светопоглощающем слое для эффективного поглощения поступающего света. Если кластеры выполнены достаточно большими, то для достижения того же эффекта, что и в сенсibilизированных красителем солнечных элементах предшествующего уровня техники, требуется только один единственный слой из кластеров. Таким образом, светопоглощающий слой по изобретению можно сделать значительно тоньше.

За последние десятилетия было синтезировано и испытано в DSSC-устройствах несколько тысяч различных красителей. Молекулы известных красителей могут быть использованы для формирования кластеров и кристаллических кластеров с шириной запрещенной энергетической зоны, отличной от интервала HOMO/LUMO (энергетического интервала между высшей занятой молекулярной орбиталью и низшей незанятой молекулярной орбиталью) одиночных молекул красителя. Это позволяет получать светопоглощающие слои с различной шириной запрещенной энергетической зоны. Например, можно получать кластеры с шириной запрещенной энергетической зоны в интервале 1,0-1,6 эВ. Таким образом, можно оптимизировать ширину запрещенной энергетической зоны светопоглощающего слоя фотоэлектрического устройства относительно конкретного светового спектра, который должен быть преобразован в электричество.

В одном аспекте в кластерах светопоглощающего слоя используется смесь двух или более красителей.

В одном аспекте между кластерами образованы пространства, и рабочий электрод содержит проводящую среду, которая заполняет пространства между кластерами в светопоглощающем слое. Проводящая среда переносит заряды к кластерам и от кластеров в рабочем электроде.

В одном аспекте кластеры, образующие светопоглощающий слой, представляют собой по существу монослой кластеров. Кластеры поглощают падающий свет и используют энергию света для возбуждения электронов. В этом аспекте кластеры расположены в единственном слое таким образом, что каждый из кластеров непосредственно обращен к неограниченному падающему свету. Под неограниченным падающим светом подразумевается, что свет исходит непосредственно от источника света, такого как солнце или лампа, и свет не заслоняется другими кластерами, расположенными поверх кластеров в единственном слое. Преимущественно иметь единственный слой кластеров, поскольку каждый кластер будет обращен к падающему свету и будет участвовать в преобразовании падающего света в электричество. Если светопоглощающий слой содержит более одного слоя кластеров, расположенных поверх друг друга, кластеры в верхних слоях будут заслонять кластеры в нижних слоях, которые не будут вносить такой же большой вклад в преобразование света. Кроме того, если светопоглощающий слой имеет только один единственный слой кластеров, толщина светопоглощающего слоя может быть уменьшена. Толщина светопоглощающего слоя по существу равна толщине кластеров в одиночном слое кластеров.

В одном аспекте по меньшей мере 40% кластеров, образующих светопоглощающий слой, являются кристаллическими кластерами, в которых молекулы красителя внутри кластеров расположены определенным и повторяющимся образом, и предпочтительно по меньшей мере 50% кластеров являются кристаллическими кластерами, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 70% кластеров являются кристаллическими кластерами.

Кластеры с кристаллической или по меньшей мере частично кристаллической структурой молекул красителя, далее называемые кристаллическими кластерами, имеют некоторые специфические преимущества. Свойства одиночных молекул красителя изменяются, когда молекулы красителя группируются в кристалл. Например, одиночные молекулы красителя имеют интервал НОМО/LUMO. Однако кристаллический кластер имеет ширину запрещенной энергетической зоны, которая зависит от типа молекул красителя в кластере. Меньшая ширина запрещенной энергетической зоны по сравнению с интервалом НОМО/LUMO будет расширять спектр поглощения света кристаллическим кластером по сравнению с одиночными молекулами красителя. Более широкий спектр поглощения света означает, что кристаллический кластер обладает способностью поглощать свет в более широком диапазоне длин волн по сравнению с одиночными молекулами красителя. Таким образом, способность сбора света увеличивается для кристаллического кластера по сравнению со структурой, в которой такое же количество и такого же типа молекулы красителя расположены в виде одиночных молекул, абсорбированных в каркасной структуре.

В рабочем электроде, где светопоглощающий слой содержит кристаллические кластеры, по меньшей мере 40, 45 или 50% кластеров должны быть кристаллическими кластерами. Предпочтительно по меньшей мере 70 или 80% кластеров в светопоглощающем слое должны быть кристаллическими кластерами, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 90% кластеров являются кристаллическими кластерами.

Преимуществом кристаллических кластеров в дополнение к вышеперечисленным преимуществам является возможность разработки солнечных элементов со специфическим спектром поглощения света. Это позволяет создать солнечный элемент для конкретного применения в конкретных условиях освещения. Возможность иметь различные типы молекул красителя в кристаллическом кластере будет дополнительно увеличивать гибкость при проектировании солнечного элемента.

В некоторых аспектах проводящий слой находится в непосредственном физическом и электрическом контакте со светопоглощающим слоем. Это означает, что по меньшей мере некоторые кластеры находятся в физическом контакте с проводящим слоем.

В некоторых аспектах кластеры, образующие светопоглощающий слой, находятся в физическом и электрическом контакте с проводящим слоем, и кластеры связаны с проводящим слоем. Светопоглощающий слой находится в электрическом контакте с проводящим слоем, так что проводящий слой принимает фотогенерированные заряды от кластеров. В варианте осуществления, в котором кластеры находятся в непосредственном физическом и электрическом контакте с проводящим слоем, кластеры связаны с проводящим слоем. Кластеры в светопоглощающем слое не обязательно должны быть связаны друг с другом.

В одном аспекте кластеры расположены в единственном слое вдоль проводящего слоя, и каждый кластер находится в физическом и электрическом контакте с проводящим слоем.

Проводящий слой предпочтительно представляет собой пористый слой спеченных металлических частиц. Частицы также могут быть проводящими частицами других типов, например частицами проводящего стекла, углерода или полупроводников.

В некоторых аспектах по меньшей мере 80% кластеров содержат более 100 молекул красителя на кластер. Предпочтительно по меньшей мере 80% кластеров содержат более 1000 молекул красителя на кластер. Наиболее предпочтительно по меньшей мере 80% кластеров содержат более 10000 молекул красителя на кластер. Таким образом, светопоглощающий слой будет содержать достаточное количество красителя для поглощения значительной части поступающего света для преобразования в электричество для большинства типов красителей.

Достаточно большое количество (число) молекул красителя обеспечивает достаточное поглощение света. Чем больше число молекул красителя, тем лучше обеспечивается поглощение света. Для достижения такого же поглощения света, как и в известных сенсibilизированных красителем солнечных элементах, светопоглощающий слой должен содержать примерно такое же количество молекул красителя на единицу площади поверхности, как и в известных сенсibilизированных красителем солнечных элементах. Если кластеры содержат меньшее количество молекул, то светопоглощающий слой может содержать более одного слоя кластеров, чтобы гарантировать, что светопоглощающий слой будет содержать достаточное количество красителя. Чем больше кластеры, тем меньшее число слоев кластеров требуется в светопоглощающем слое.

В некоторых аспектах размер по меньшей мере 80% кластеров, имеющих более 100 молекул красителя, составляет более 5 нм вдоль прямой линии через кластер, соединяющей две точки на поверхности кластера. Прямая линия представляет собой, например, диаметр круглого кластера или ось z кубической решетки кристаллического кластера.

Для более крупных кластеров размер по меньшей мере 80% кластеров может составлять более

10 нм вдоль прямой линии через кластер, соединяющей две точки на поверхности кластера. Наиболее предпочтительно размер по меньшей мере 80% кластеров составляет более 20 нм вдоль прямой линии, проходящей через кластер и соединяющей две точки на поверхности кластера. Требуемый размер кластеров зависит от типа красителя и его коэффициента поглощения. Чем больше размер кластеров, тем лучше поглощение света.

В некоторых аспектах для более крупных кластеров размер по меньшей мере 80% кластеров составляет менее 2 мкм вдоль прямой линии через кластер, соединяющей две точки на поверхности кластера. Предпочтительно размер по меньшей мере 80% кластеров составляет менее 1 мкм. Таким образом, толщина светопоглощающего слоя будет небольшой. Толщина светопоглощающего слоя зависит от размера кластера. Светопоглощающий слой представляет собой по существу монослой кластеров. Для светопоглощающего слоя, содержащего один единственный слой кластеров, толщина светопоглощающего слоя по существу равна толщине кластеров.

Подходяще, чтобы размер по меньшей мере 80% кластеров составлял от 5 нм до 2 мкм по прямой линии, соединяющей две точки на поверхности кластера. Предпочтительно размер по меньшей мере 80% кластеров составляет от 10 нм до 1 мкм по прямой линии, соединяющей две точки на поверхности кластера. Таким образом, светопоглощающий слой может быть разработан содержащим достаточное количество красителя для поглощения существенной части поступающего света при различных условиях освещенности для преобразования в электричество, и светопоглощающий слой будет тонким.

В соответствии с некоторыми аспектами молекулы красителя представляют собой молекулы органического красителя, молекулы металлоорганического красителя или молекулы природного красителя.

В одном аспекте краситель выбран из группы, содержащей или состоящей из органических красителей, таких как тетрагидрохинолины, пирролидин, дифениламин, трифениламин (TPA), кумариновые красители, индоловые красители, арил-аминовые красители, порфириновые красители, фторсодержащие красители, карбазоловые красители (CBZ), фенотиазинные красители (PTZ), феноксазиновые красители (POZ), гемицианиновые красители, мероцианиновые красители, сквареновые красители, периленовые красители, антрахиноновые красители, боррадиазиндаценовые (BODIPY) красители, олиготиофеновые красители и полимерные красители, а также фторированные хиноксалиновые красители. Было обнаружено, что органические красители могут улучшать характеристики DSSC-устройств. За счет использования кластеров кристаллических органических красителей может уменьшаться ширина запрещенной энергетической зоны, что приводит к поглощению света в более широком диапазоне длин волн и более эффективному поглощению света более длинных волн света.

В другом аспекте краситель выбран из группы, содержащей или состоящей из природных красителей, таких как беталаиновые красители, антоциановые красители [268] (<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-018-2760-6#ref-CR268>; Cherepy NJ, Sme-stad GP, Grätzel M, Zhang JZ (1997), Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode. *J. Phys. Chem. B* 101:9342-9351), хлорофилловые красители [269] (<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-018-2760-6#ref-CR269>; Hao S., Wu J., Huang Y., Lin J. (2006), Natural Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell. *Sol Energy* 80:209-214), флавоноидные красители [270] (<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-018-2760-6#ref-CR270>; Sutthanut K., Sri-panidkulchai B., Yenjai C., Jay M. (2007), Simultaneous identification and quantitation of 11 flavonoid constituents in *Kaempferia parviflora* by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 1143:227-233) и каротиноидные красители.

Металлоорганические красители представляют собой широко известные фотоэлектрические материалы, обладающие хорошим поглощением света и специально разработанные для эффективного поглощения видимого света. Примерами металлоорганических красителей могут быть широко используемые красители производных бипиридила рутения (Ru) (N3: цис-диизотиоцианато-бис-(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота) рутения(II); N719: ди-тетрабутиламмоний цис-бис-(изотиоцианато)-бис-(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато) рутения(II); Z907: цис-бис-(изотиоцианато)(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато)(4,4'-динонил-2'-бипиридил).

В третьем аспекте краситель выбран из группы, содержащей или состоящей из молекул металлоорганических красителей, таких как металлоорганические комплексы, например комплексные соединения на основе рутения или комплексные соединения других металлов, такие как комплексные соединения железа или платины.

Другие типы красителей могут представлять собой органические красители, не содержащие металлов, например желтый эозин, анилиновый синий, бромфеноловый синий, алциановый синий, метиловый оранжевый, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый и карболовый фуксин.

Кроме того, в солнечном элементе могут быть рассмотрены природные красители, такие как, например, антоцианиновые, каротиноидные, флавоноидные или хлорофилловые пигменты.

Молекулы красителя, подходящие для использования в настоящем изобретении, не ограничиваются вышеприведенными примерами.

Одним способом определения того, какой краситель может быть пригоден для желаемого использо-

вания в солнечном элементе, является измерение люминесценции красителя. Световое "эхо" от измерения, соответствующее падающему свету без ослабления интенсивности света или смещения света, может быть показателем пригодности красителя.

В некоторых аспектах кластеры могут содержать ядро или затравку из другого материала. Кластеры могут содержать небольшое ядро из другого материала, используемое при изготовлении кластеров для начала процесса кристаллизации. Кристаллы выращиваются на затравке/ядре с образованием кристаллических кластеров. Преимуществом использования ядра в процессе изготовления является то, что кластеры могут быть сферическими и практически одинакового размера. Это обеспечивает возможность изготовления светопоглощающего слоя и позволяет достигнуть более однородного слоя. Другое преимущество использования ядра состоит в том, что можно добиться более узкого распределения кластеров по размерам. Узкое распределение по размерам полезно в случаях, когда необходимо очень точно контролировать размер кластеров.

В некоторых аспектах кластеры по существу равномерно распределены в светопоглощающем слое. Это обеспечивает равномерное преобразование падающего света по всей поверхности светопоглощающего слоя. Равномерное распределение кластеров также приводит к большой площади активной поверхности для преобразования света в электричество. Равномерное распределение подразумевает, что количество кластеров на 1 см^2 одинаково или по существу одинаково по всей площади светопоглощающего слоя. По существу равномерное распределение подразумевает, что количество кластеров на 1 см^2 может варьироваться на $\pm 10\%$ между разными частями светопоглощающего слоя.

В некоторых аспектах толщина светопоглощающего слоя меньше или равна 2 мкм и предпочтительно меньше или равна 1 мкм . Настоящее изобретение обеспечивает эффективный светопоглощающий слой с толщиной менее чем или равной 2 мкм . Оптимальная толщина эффективного светопоглощающего слоя зависит как от спектра поглощения света красителем, так и от спектра излучения света источником света. Это улучшает гибкость использования фотоэлектрического устройства, поскольку светопоглощающий слой может быть спроектирован для получения оптимального баланса между спектром поглощения света красителем и спектром излучения света источником света.

В некоторых аспектах толщина светопоглощающего слоя составляет от 20 нм до 2 мкм .

В некоторых аспектах рабочий электрод содержит отражающий слой, расположенный на противоположной стороне светопоглощающего слоя по отношению к верхней поверхности. Отражающий слой расположен между светопоглощающим слоем и первым проводящим слоем. Светопоглощающий слой, включающий в себя кластеры, расположен поверх отражающего слоя. Отражающий слой содержит полупроводниковые частицы, находящиеся в электрическом контакте с кластерами и первым проводящим слоем. Полупроводниковые частицы выполнены из отражающего материала, т.е. материала, который отражает свет. Отражающий слой отражает свет обратно к светопоглощающему слою. Полупроводниковые частицы прикреплены друг к другу и образуют отражающий слой. Отражающий слой действует как зеркало, которое рассеивает падающий свет обратно в светопоглощающий слой, тем самым увеличивая эффективную длину пути поглощения и соответственно увеличивая поглощение света светопоглощающим слоем. Эффект рассеяния света отражающим слоем зависит от длины волны, и эффект рассеяния света сильно зависит от размеров полупроводниковых частиц в отражающем слое. Таким образом, рассеяние света можно настраивать и оптимизировать, выбирая полупроводниковые частицы с соответствующими размерами, подходящие для применения в фотоэлектрическом устройстве. Полупроводниковые частицы находятся в электрическом контакте с проводящим слоем, а также со светопоглощающим слоем. Таким образом, кластеры находятся в электрическом контакте с проводящим слоем через полупроводниковые частицы.

Полупроводниковые частицы в отражающем слое выполнены таким образом, что они будут отражать свет. В некоторых аспектах размер по меньшей мере 80% полупроводниковых частиц или агломератов полупроводниковых частиц в отражающем слое составляет более $0,1 \text{ мкм}$ и предпочтительно более $0,2 \text{ мкм}$. Чем крупнее частицы, тем лучше они будут отражать свет. Если полупроводниковые частицы меньше $0,1 \text{ мкм}$, их способность отражать свет будет низкой.

В одном аспекте размер по меньшей мере 80% полупроводниковых частиц составляет от $0,1$ до 2 мкм . Это будет улучшать способность полупроводниковых частиц рассеивать свет.

В некоторых аспектах полупроводниковые частицы выполнены из диоксида титана (TiO_2). Преимущественно использовать диоксид титана, поскольку он хорошо отражает свет, не поглощая его. Оксид титана имеет высокий коэффициент преломления и достаточно большую ширину запрещенной энергетической зоны, чтобы избежать поглощения света. Кроме того, диоксид титана является достаточно электропроводящим, так что отражающий слой может эффективно переносить фотовозбужденные заряды, полученные от светопоглощающего слоя, в проводящий слой.

В некоторых аспектах толщина отражающего слоя составляет от $0,1$ до 10 мкм . Предпочтительно толщина отражающего слоя составляет от 1 до 10 мкм . Таким образом, отражающий слой является достаточно тонким для обеспечения небольших потерь электрической энергии при переносе фотовозбужденных зарядов от светопоглощающего слоя в проводящий слой.

Предпочтительно отражающий слой является пористым, обеспечивая возможность проводящей

среде проходить сквозь отражающий слой.

В некоторых аспектах пористость отражающего слоя составляет от 40 до 70%. Важно, чтобы отражающий слой был достаточно пористым с тем, чтобы проводящая среда могла образовывать непрерывный проводящий путь через поры внутри отражающего слоя.

В некоторых аспектах светопоглощающий слой и отражающий слой перекрываются, так что часть кластеров располагается в порах, образованных между полупроводниковыми частицами. Преимущество проникновения светопоглощающего слоя внутрь отражающего слоя заключается в том, что эффективная длина пути поглощения света может быть увеличена, что приводит к более высокому поглощению света.

В этом случае особенно преимущественно использовать диоксид титана (TiO_2) в полупроводниковых частицах, поскольку диоксид титана частично прозрачен и обеспечивает возможность свету достигать кластеров, расположенных внутри пор отражающего слоя.

Кластеры, которые могут располагаться в порах между полупроводниковыми частицами, представляют собой предварительно сформированные кластеры молекул красителя, которые не являются молекулами красителя, введенными в полупроводниковую структуру для присоединения к полупроводниковой каркасной структуре, независимо от того, образуют ли некоторые из этих молекул красителя агломераты или нет.

В некоторых аспектах размер пор отражающего слоя составляет от 10 нм до 1 мкм. Таким образом, поры в отражающем слое достаточно велики для размещения и кластеров, и проводящей среды в порах отражающего слоя.

В другом аспекте цель изобретения достигается фотоэлектрическим устройством, содержащим рабочий электрод в соответствии с изобретением.

Фотоэлектрическое устройство содержит рабочий электрод в соответствии с изобретением, противоэлектрод и проводящую среду для переноса зарядов между противоэлектродом и рабочим электродом. Фотоэлектрическое устройство может представлять собой солнечный элемент.

В некоторых аспектах фотоэлектрическое устройство содержит пористую изоляционную подложку, причем проводящий слой представляет собой пористый проводящий слой, сформированный на одной стороне пористой изоляционной подложки. Противоэлектрод может дополнительно содержать второй проводящий слой, расположенный на противоположной стороне пористой изоляционной подложки. В некоторых аспектах кластеры равномерно распределены на поверхности первого проводящего слоя.

В некоторых аспектах проводящая среда представляет собой ионный электролит для переноса фотовозбужденных электронов с противоэлектрода на рабочий электрод, который также может включать в себя гелевые полимерные электролиты. Проводящая дырки среда также является возможной проводящей средой.

В дополнение к нескольким преимуществам фотоэлектрического устройства, имеющего вышеупомянутый рабочий электрод в соответствии с изобретением, поверхность светопоглощающего слоя также можно сделать более шероховатой, причем шероховатая поверхность увеличивает вероятность поглощения отраженного света. Это, в свою очередь, снижает потери эффективности вследствие отражения на поверхности. Более шероховатая поверхность обеспечивает множество углов к падающему свету, эффективность фотоэлектрического устройства не критично зависит от угла падения света относительно слоя. Таким образом, оптические потери снижаются по сравнению с известными сенсibilизированными красителем солнечными элементами.

Краткое описание чертежей

Теперь изобретение будет разъяснено более подробно с помощью описания различных вариантов осуществления изобретения и со ссылкой на прилагаемые фигуры.

Фиг. 1 показывает один пример рабочего электрода, включающего в себя светопоглощающий слой.

Фиг. 2 показывает другой пример рабочего электрода, включающего в себя светопоглощающий слой и отражающий слой.

Фиг. 3 показывает пример фотоэлектрического устройства, включающего в себя рабочий электрод, показанный на фиг. 1.

Фиг. 4 показывает увеличенную часть светопоглощающего слоя и проводящего слоя фотоэлектрического устройства, показанного на фиг. 3.

Фиг. 5 показывает другой пример фотоэлектрического устройства, включающего в себя рабочий электрод, показанный на фиг. 1.

Фиг. 6 показывает пример фотоэлектрического устройства, включающего в себя рабочий электрод, показанный на фиг. 2.

Подробное описание

Аналогичные номера на фигурах относятся к аналогичным элементам по всему описанию.

На фиг. 1 показана схема рабочего электрода 1a, включающего в себя светопоглощающий слой 3, состоящий из светопоглощающего фотоэлектрического материала, и проводящий слой 6, находящийся в электрическом контакте со светопоглощающим слоем 3. Светопоглощающий слой 3 имеет верхнюю поверхность 5 для приема поступающего света. Проводящий слой 6 расположен на противоположной стороне светопоглощающего слоя 3 относительно верхней поверхности 5. В этом примере светопоглощаю-

щий слой 3 расположен непосредственно на проводящем слое 6. Светопоглощающий фотоэлектрический материал состоит из множества молекул красителя. Молекулы красителя образуют кластеры 7. Молекулы красителя в кластере 7 расположены таким образом, что каждая молекула красителя соединена со своими соседними молекулами красителя. Кластеры 7 расположены на поверхности проводящего слоя 6, и по существу каждый кластер 7 соединен с проводящим слоем 6. Кластеры 7 должны покрывать большую часть области светопоглощающего слоя 3 и нет необходимости соединять их друг с другом. Предпочтительно, светопоглощающий слой 3 является пористым, обеспечивая возможность электропроводящей среде проходить сквозь светопоглощающий слой. Для обеспечения достаточного поглощения света большинство кластеров может содержать более 100 молекул красителя, предпочтительно более 1000 молекул красителя, а наиболее предпочтительно более 10000 молекул красителя. Каждая молекула красителя в кластере соединена со своими соседними молекулами красителя.

Краситель может быть красителем любого типа со способностью поглощать фотоны и генерировать фотовозбужденный электрон. Существует несколько тысяч известных типов красителей со способностью поглощать фотоны и генерировать фотовозбужденный электрон. Молекулы красителя могут быть органическими молекулами, металлоорганическими молекулами или молекулами природных красителей. Металлоорганические красители являются широко известными фотоэлектрическими материалами, обладающими хорошим поглощением света, и которые могут быть адаптированы для эффективного поглощения видимого света.

Примеры органических красителей: тетрагидрохинолины, пиридин, дифениламин, трифениламин (ТРА), кумариновые красители, индоловые красители, арил-аминовые красители, порфириновые красители, фторсодержащие красители, карбазоловые красители (CBZ), фенотиазинные красители (PTZ), феноксазиновые красители (POZ), гемицианиновые красители, мероцианиновые красители, сквареновые красители, периленовые красители, антрахиноновые красители, борадиазаиндаценовые (BODIPY) красители, олигофеновые красители и полимерные красители, фторированные хиноксалиновые красители. Было обнаружено, что органические красители могут улучшать характеристики DSSC-устройств. За счет использования кластеров из кристаллических органических красителей может быть уменьшена ширина запрещенной энергетической зоны, что приводит к поглощению света в более широком диапазоне длин волн и более эффективному поглощению света более длинных волн света.

Примеры металлоорганических красителей: комплексные соединения на основе рутения или комплексные соединения других металлов, такие как комплексные соединения железа или платины.

Примеры природных красителей: беталаиновые красители, антоциановые красители [268], хлорофилловые красители [269], флавоноидные красители [270], каротиноидные красители.

Молекулы красителя, подходящие для использования в настоящем изобретении, не ограничиваются вышеприведенными примерами. Кроме того, молекулы красителя в кластерах могут представлять собой смесь двух или более красителей.

Подходяще, чтобы кластеры 7 были по существу равномерно распределены в светопоглощающем слое 3 для достижения равномерного преобразования падающего света по всей поверхности светопоглощающего слоя 3. Кластеры могут находиться в физическом контакте друг с другом, но они не обязательно должны быть соединены друг с другом. Кластеры 7 обычно соединены с другим слоем, расположенным под светопоглощающим слоем 3, например, с проводящим слоем 6. Проводящий слой 6 расположен в электрическом контакте с кластерами 7. В этом примере проводящий слой 6 расположен в электрическом, а также физическом контакте с кластерами 7.

Требуемый размер кластеров 7 зависит от типа красителя и его коэффициента поглощения. Чем больше размер кластеров, тем лучше поглощение света. Форма и размер кластеров 7 могут меняться за счет способа, используемого для получения кластеров. Для достижения хорошей способности поглощать свет размер по меньшей мере 80% кластеров предпочтительно составляет более 5 нм вдоль прямой линии через кластер, соединяющей две точки на поверхности кластера. Например, линия является диаметром кластеров. Более предпочтительно размер по меньшей мере 80% кластеров вдоль прямой линии через кластер составляет более 10 нм, а наиболее предпочтительно более 20 нм. Подходяще, чтобы размер по меньшей мере 80% кластеров составлял от 5 нм до 2 мкм на прямой линии, соединяющей две точки на поверхности кластера. Предпочтительно размер по меньшей мере 80% кластеров составляет от 10 нм до 1 мкм на прямой линии, соединяющей две точки на поверхности кластера. Размер кластеров измеряется, например, с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Например, кластеры 7 расположены таким образом, что они образуют монослой из кластеров 7 в светопоглощающем слое 3, как показано на фиг. 1. Каждый из кластеров 7 в монослое имеет верхнюю поверхность, обращенную к поступающему свету, и, соответственно, может участвовать в преобразовании света.

Оптимальная толщина для эффективного светопоглощающего слоя зависит и от спектра поглощения света красителя, и от спектра светового излучения источника света. Например, толщина светопоглощающего слоя 3 меньше или равна 2 мкм и предпочтительно меньше или равна 1 мкм. Например, толщина светопоглощающего слоя больше 20 нм. Толщина светопоглощающего слоя в основном зависит от толщины кластеров 7. Подходяще, чтобы толщина светопоглощающего слоя составляла от 20 нм до

2 мкм.

Светопоглощающий слой 3 может дополнительно включать в себя проводящую среду 9, как показано на фиг. 3. Между кластерами 7 образованы пространства 8 для размещения проводящей среды. Например, проводящая среда 9 может представлять собой жидкий электролит или проводящий заряд твердый материал, такой как электропроводящий полимер. Проводящая среда 9 расположена в пространствах 8 между кластерами 7. Например, кластеры 7 могут быть частично покрыты проводящим заряд материалом 42, как показано на фиг. 5. Предпочтительно проводящий слой 6 также является пористым, обеспечивая возможность электропроводящей среде 9 проникать сквозь проводящий слой 6. Проводящий слой 6 выполнен из проводящего материала. Например, проводящий слой 6 выполнен из пористого титана.

Рабочий электрод может содержать соединительный элемент 46, электрически соединенный с проводящим слоем 6 для соединения проводящего слоя с внешней нагрузкой, как показано на фиг. 3.

В примере по фиг. 1 кластеры 7 расположены на проводящем слое 6. Проводящий слой 6 извлекает фотогенерированные электроны из светопоглощающего слоя 3. Кластеры 7 связаны с проводящим слоем 6. Кластеры 7 могут быть в физическом контакте друг с другом, но они не связаны (соединены) друг с другом. В этом примере кластеры расположены на первом проводящем слое 6 таким образом, что они образуют монослой кластеров 7 на проводящем слое 6. Кластеры 7 имеют верхнюю поверхность, обращенную к свету, и нижнюю поверхность, находящуюся в непосредственном механическом и электрическом контакте с проводящим слоем 6. В монослое кластеров каждый из кластеров находится в непосредственном физическом и электрическом контакте с другим слоем, расположенным под светопоглощающим слоем 3, например, с первым проводящим слоем 6.

На фиг. 2 показан другой пример рабочего электрода 1b, включающего в себя светопоглощающий слой 3, проводящий слой 6 и отражающий слой 9a, расположенный между светопоглощающим слоем 3 и проводящим слоем 6. Отражающий слой 9a расположен на противоположной стороне светопоглощающего слоя 3 относительно верхней поверхности 5. Светопоглощающий слой расположен поверх отражающего слоя 9a, а отражающий слой 9a расположен поверх проводящего слоя 6. Отражающий слой 9a расположен таким образом, что он отражает свет, прошедший от светопоглощающего слоя 3, обратно к светопоглощающему слою 3. Отражающий слой 9a содержит полупроводниковые частицы 10, находящиеся в электрическом контакте с кластерами 7 и с проводящим слоем 6. Важно, чтобы отражающий слой образовывал хороший электрический контакт со светопоглощающим слоем с тем, чтобы светопоглощающий слой мог переносить фотовозбужденные заряды на отражающий слой без значительных потерь электрической энергии.

Полупроводниковые частицы 10 выполнены из отражающего материала, т.е. материала, который отражает свет. Полупроводниковые частицы 10 находятся в электрическом контакте с проводящим слоем 6, а также со светопоглощающим слоем 3.

Таким образом, кластеры 7 находятся в электрическом контакте с проводящим слоем 6 через полупроводниковые частицы 10. Полупроводниковые частицы 10 соединены друг с другом и с проводящим слоем 6. Полупроводниковые частицы выполнены, например, из TiO_2 , ZnO или Nb_2O_5 . Подходяще, чтобы размер по меньшей мере 80% полупроводниковых частиц 10 составлял от 10 нм до 2 мкм. Например, полупроводниковые частицы 10 выполнены из диоксида титана (TiO_2). Отражающий слой действует как зеркало, которое рассеивает падающий свет обратно в светопоглощающий слой, тем самым увеличивая эффективную длину пути поглощения, и, соответственно, усиливает поглощение света светопоглощающим слоем. Эффект рассеяния света отражающего слоя зависит от длины волны. Эффект рассеяния света сильно зависит от размеров полупроводниковых частиц 10 в отражающем слое. Таким образом, рассеяние света может быть настроено и оптимизировано путем выбора полупроводниковых частиц с соответствующими размерами, подходящих для применения.

В этом примере кластеры 7 расположены на отражающем слое 9a. По меньшей мере некоторые из полупроводниковых частиц 10 находятся в физическом контакте с по меньшей мере некоторыми из кластеров 7. В этом примере кластеры 7 соединены с полупроводниковыми частицами 10 отражающего слоя 9a. Например, кластеры расположены на отражающем слое 9a таким образом, что они образуют монослой кластеров 7 на отражающем слое, как показано на фиг. 2. Предпочтительно, отражающий слой является пористым, обеспечивая возможность электропроводящей среде проходить сквозь отражающий слой. Например, пористость отражающего слоя составляет 35-80% или 40-70%. Толщина отражающего слоя составляет от 0,1 до 10 мкм, а предпочтительно от 1 до 10 мкм.

Также возможно, чтобы некоторые кластеры 7 были размещены в порах отражающего слоя 9a. Эти кластеры 7 подготавливаются как кластеры 7 в соответствии с вышеприведенным описанием, а не образуются, например, избытком красителя, образующим агломерацию при вливании красителя в полупроводниковую структуру.

Во всех возможных вариантах осуществления рабочего электрода 1a основная часть светопоглощающего слоя 3 является монослоем кластеров 7, расположенных на поверхности проводящего слоя 6 или отражающего слоя 9a.

На фиг. 3 показан пример фотоэлектрического устройства 20, содержащего рабочий электрод 1a,

показанный на фиг. 1. Фотоэлектрическое устройство содержит противоэлектрод, содержащий второй проводящий слой 24, электрически изолированный от первого проводящего слоя 6, и проводящую среду 9 для переноса зарядов между противоэлектродом и рабочим электродом. Проводящая среда 9 расположена в пространствах 8 между кластерами 7.

Фотоэлектрическое устройство 20 дополнительно содержит изолирующую подложку 26, расположенную между первым и вторым электропроводящими слоями 6, 24. Первый проводящий слой 6 расположен на одной стороне изолирующей подложки 26, второй проводящий слой 6 расположен на противоположной стороне изолирующей подложки 26. Светопоглощающий слой 3 расположен на первом проводящем слое 6. Светопоглощающий слой 3 расположен на верхней стороне фотоэлектрического устройства, обращенной к солнцу, обеспечивая возможность солнечному свету попадать на кластеры 7 и генерировать фотовозбужденные электроны. Первый проводящий слой 6 служит в качестве контакта на тыльной поверхности, который извлекает фотогенерированные электроны из светопоглощающего слоя 3. Предпочтительно первый проводящий слой 6 является пористым для размещения проводящей среды. Например, первый проводящий слой 6 содержит множество проводящих частиц 28, выполненных из проводящего материала, как показано на фиг. 4. Проводящие частицы 28 первого проводящего слоя соединены друг с другом и находятся в электрическом контакте друг с другом. Первый и второй проводящие слои 6, 24, например, выполнены из титана, титановых сплавов, никелевых сплавов, графита или аморфного углерода. Предпочтительно первый и второй проводящие слои 6, 24 выполнены из пористого титана.

На фиг. 4 показана увеличенная часть светопоглощающего слоя и первого проводящего слоя 6 фотоэлектрического устройства, показанного на фиг. 3. Проводящие частицы 28 первого проводящего слоя 6 образуют сеть для проведения электрических зарядов и для того, чтобы иметь достаточную механическую стабильность для фотоэлектрического устройства. Кластеры 7 светопоглощающего слоя находятся в физическом и электрическом контакте с некоторыми из электропроводящих частиц 28 первого проводящего слоя 6. Возможно, что некоторые из кластеров 7 частично выступают в первый проводящий слой 6. В этом примере кластеры 7 крупнее проводящих частиц 28. Однако кластеры 7 и проводящие частицы 28 также могут быть по существу равного размера.

Фотоэлектрическое устройство 20 дополнительно содержит проводящую среду для переноса зарядов от светопоглощающего слоя 3 во второй проводящий слой 24. В этом примере проводящая среда представляет собой жидкий электролит и не показана на фигуре. Однако, проводящая среда может представлять собой проводящую среду любого подходящего типа, такую как гель или твердый проводник. Жидкий электролит является, например, окислительно-восстановительным электролитом, способным переносить заряды, т.е. электроны или дырки, к кластерам 7 или от них. Окислительно-восстановительный электролит также способен переносить заряды во второй проводящий слой 24 или из него. Примеры электролитов включают в себя окислительно-восстановительную пару Γ/I_3^- или электролиты, содержащие соединения ферроцена, однако, также могут быть использованы другие электролиты, такие как электролиты на основе меди или электролиты на основе кобальта. Электролит может быть выбран из группы, содержащей или состоящей из

электролитов на основе йода/йодидов, таких как

LiI/I_2 , NaI/I_2 , KI/I_2 , PMI/I_2 ; или

электролитов на основе кобальта, таких как

трис-(1,10-фенантролин)кобальт бис-(гексафторфосфат)/трис-(1,10-фенантролин)кобальт трис-(гексафторфосфат), или

бис-(6-(1H-пиразол-1-ил)-2,2'-бипиридин)кобальт бис-(гексафторфосфат)/бис-(6-(1H-пиразол-1-ил)-2,2'-бипиридин)кобальт трис(гексафторфосфат), или

трис-(2,2'-бипиридин)кобальт(II) ди(тетрацианоборат)/трис-(2,2'-бипиридин)кобальт(III) три(тетрацианоборат)); или

электролитов на основе меди, таких как

бис-(2,9-диметил-1,10-фенантролин)медь(I) бис-(трифторметансульфонил)имид/бис-(2,9-диметил-1,10-фенантролин)медь(II) бис-(трифторметансульфонил)имид хлорид, или

бис-(4,4',6,6'-тетраметил-2,2'-бипиридин)медь(I) бис-(трифторметансульфонил)имид/бис-(4,4',6,6'-тетраметил-2,2'-бипиридин)медь(II) бис-[бис-(трифторметансульфонил)имид], или

бис-(1,1-бис-(2-пиридил)этан)медь(I) гексафторфосфат/бис-(1,1-бис-(2-пиридил)этан)медь(II) бис-(гексафторфосфат).

Также в качестве проводящей среды могут использоваться материалы с транспортом дырок (НТМ).

Пористость изолирующей подложки 26 будет обеспечивать ионный транспорт через изолирующую подложку. Пористость первого проводящего слоя 6 будет обеспечивать ионный транспорт через первый проводящий слой. Например, подложка 26 и нанесенные слои 3, 6, 24 погружаются в жидкий электролит и инкапсулируются. Жидким электролитом заполняются поры первого пористого проводящего слоя 6, поры пористой изолирующей подложки 26 и пространства между кластерами 7 в светопоглощающем слое 3. Первый и второй проводящие слои 6, 24 разделены физически и электрически изолирующей подложкой 26, а значит, проводящие слои 6, 24 не находятся в непосредственном физическом или электри-

ческом контакте. Однако первый и второй проводящие слои 6, 24 электрически соединены через ионы электролита, проникающие через пористую изолирующую подложку.

Фотоэлектрическое устройство 20 также содержит корпус или другие средства ограждения фотоэлектрического устройства для защиты устройства и предотвращения утечки электролита. Например, фотоэлектрическое устройство 20 содержит первый лист 30, покрывающий верхнюю сторону фотоэлектрического устройства, и второй лист 32, покрывающий нижнюю сторону фотоэлектрического устройства и действующие как жидкостные барьеры для электролита. Первый лист 30 на верхней стороне фотоэлектрического устройства должен быть прозрачным, обеспечивая возможность прохождения света. Листы 30, 32 выполнены, например, из полимерного материала. Между противоэлектродом 24 и нижним листом 32 может быть добавлен дополнительный слой, чтобы дополнительно поддерживать механическую устойчивость фотоэлектрического устройства. Фотоэлектрическое устройство 20 содержит по меньшей мере один соединительный элемент 46, электрически соединенный с первым проводящим слоем 6, для соединения первого проводящего слоя с внешней схемой L и по меньшей мере один соединительный элемент 47, электрически соединенный со вторым проводящим слоем 24, для соединения второго проводящего слоя с внешней схемой L. Например, соединительные элементы 46, 47 представляют собой шины. Первый и второй проводящие слои 6, 24 соединены друг с другом через внешнюю схему L. Таким образом, образуется электрическая схема, в которой носители заряда одного типа, т.е. электроны или дырки, транспортируются из первого проводящего слоя 6 во второй проводящий слой 24 через внешнюю схему, а носители заряда другого типа, т.е. электроны или дырки, транспортируются из первого проводящего слоя 6 во второй проводящий слой 24 через проводящую среду.

На фиг. 5 показан другой пример фотоэлектрического устройства 40, включающего в себя рабочий электрод 1a. Фотоэлектрическое устройство 40 включает в себя пористую изолирующую подложку 26 и противоэлектрод, включающий в себя второй проводящий слой 24. В этом примере проводящая среда представляет собой твердый проводник 42 зарядов. Светопоглощающий слой 3 содержит кластеры 7 из молекул красителя и твердый проводник 42 зарядов. Проводник 42 зарядов может представлять собой проводник дырок или проводник электронов. Например, проводник 42 зарядов представляет собой проводящий полимер, такой как PEDOT, поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат), называемый PEDOT:PSS. Кластеры 7 по существу равномерно распределены в светопоглощающем слое 3, и твердый проводник 42 зарядов расположен на кластерах 7 и в пространствах между кластерами. Фотоэлектрическое устройство 40 дополнительно содержит множество проводящих заряд дорожек 44 из проводящего заряд материала, расположенных между светопоглощающим слоем 3 и вторым проводящим слоем 24, обеспечивая возможность зарядам, т.е. дыркам или электронам, перемещаться между светопоглощающим слоем 3 и вторым проводящим слоем 24. Проводящие дорожки 44 проникают через первый проводящий слой 6 и пористую изолирующую подложку 26. Подходяще, чтобы первый проводящий слой 6 был пористым, обеспечивая возможность проводнику заряда проникать сквозь первый проводящий слой 6.

На фиг. 6 показан пример фотоэлектрического устройства 50, включающего в себя рабочий электрод 1b, показанный на фиг. 2.

Светопоглощающий слой может быть изготовлен многими другими способами. Например, кластеры могут быть изготовлены заранее, и содержащий кластеры раствор наносится на проводящий слой фотоэлектрического устройства. Например, кластеры могут представлять собой кристаллы красителя, произведенного заранее. Альтернативно, раствор, содержащий молекулы красителя, наносится на проводящий слой фотоэлектрического устройства, и кластеры формируются во время сушки проводящего слоя, покрытого раствором. Молекулы красителя соединяются с каждой соседней молекулой красителя и образуют кластеры во время сушки. Если проводящий слой, покрытый раствором, нагревается во время сушки, молекулы красителя могут соединяться друг с другом таким образом, что они образуют кластеры из кристаллов красителя на поверхности проводящего слоя.

В одном аспекте способ включает в себя получение раствора, содержащего молекулы красителя и/или кластеры из молекул красителя, распределенные в растворителе, распределение раствора на проводящем слое и сушку проводящего слоя, покрытого раствором, до испарения растворителя. Например, покрытие может быть выполнено распылением. Альтернативно, покрытие может быть выполнено электронапылением. Способ может включать в себя нагревание проводящего слоя с раствором для достижения кристаллизации кластеров из молекул красителя. Этот способ получения светопоглощающего слоя является простым, быстрым и обеспечивает равномерное распределение кластеров на поверхности проводящего слоя. Раствор может содержать молекулы красителя, растворенные в растворителе. Например, порошок красителя растворяют в растворителе с образованием раствора, содержащего молекулы красителя. В таком случае молекулы красителя будут связываться друг с другом и образовывать кластеры во время сушки. Альтернативно, кластеры требуемого размера могут быть изготовлены заранее. Затем кластеры добавляют в растворитель для образования раствора. Кластеры распределяются по поверхности проводящего слоя во время нанесения покрытия. Альтернативно, раствор содержит кластеры молекул красителя, а также молекулы красителя, растворенные в растворителе. Это может быть преимуществом, поскольку молекулы красителя могут действовать как клей между кластерами, а также между кластера-

ми и проводящим слоем, так что кластеры будут прикрепляться друг к другу и к проводящему слою.

Пример 1.

В этом примере кластеры формируются непосредственно поверх проводящего слоя 6.

На первом этапе раствор красителя изготавливают путем растворения твердого красителя, например, в виде порошка красителя в подходящем растворителе, который растворяет твердый краситель. В результате образуется раствор молекул красителя, растворенных в растворителе. В одном примере краситель представляет собой ариламиновый краситель, например (E)-3-(5-(4-(4-(бис-(2',4'-дибутоксид-[1,1'-бифенил]-4-ил)амино)фенил)тиофен-2-ил)-2-цианоакриловая кислота (также сокращенно D35). Растворителем может быть любой обладающий способностью растворять краситель органический растворитель, такой как метиленхлорид, ацетонитрил, NMP, DMF, THFA, бутиролактон или DMSO, метанол.

На втором этапе верхнюю поверхность проводящего слоя, содержащего пористый титан, покрывают раствором. Например, покрытие верхней поверхности проводящего слоя выполняют путем распыления раствора на проводящий слой.

На третьем этапе проводящий слой, покрытый раствором, высушивают до тех пор, пока растворитель не испарится и на проводящем слое не сформируется множество кластеров из молекул красителя. В этом примере кластеры связываются с проводящим слоем во время формирования кластеров на проводящем слое, т.е. во время испарения растворителя.

В этом примере раствор содержит молекулы красителя, растворенные в растворителе, и кластеры обеспечиваются после нанесения раствора на поверхность проводящего слоя.

Пример 2.

На первом этапе раствор красителя изготавливают путем растворения твердого красителя, например, в виде порошка красителя в подходящем растворителе, который растворяет твердый краситель. В результате образуется раствор молекул красителя, растворенных в растворителе. Краситель и растворитель могут быть такими же, как в примере 1.

На втором этапе молекулы красителя в растворе осаждаются в кристаллы, состоящие из кристаллических кластеров из молекул красителя. Кристаллизация может быть достигнута несколькими способами. Например, растворитель может быть удален до уровня, при котором краситель начинает выпадать в осадок, поскольку растворимость красителя слишком низка. Альтернативно, можно осадить краситель, добавив осаждающие агенты, подобные, например, солям.

На третьем этапе раствор, включающий в себя кристаллические кластеры, осаждают на проводящий слой 6. Преимущественно добавляют молекулы красителя в раствор, включающий в себя кристаллические кластеры, до того, как раствор будет осажден на проводящий слой 6.

На четвертом этапе проводящий слой 6, покрытый раствором, высушивают до тех пор, пока растворитель не испарится и кристаллические кластеры не распределятся на поверхности проводящего слоя. Добавленные молекулы красителя будут служить в качестве клея между кластерами и проводящим слоем после испарения растворителя, так что кластеры прикрепляются к проводящему слою.

В этом примере раствор содержит кластеры, распределенные в растворителе.

Пример 3.

Кристаллические кластеры также могут быть сформированы непосредственно поверх проводящего слоя 6.

На первом этапе раствор красителя изготавливают путем растворения твердого красителя, например, в виде порошка красителя в подходящем растворителе, который растворяет твердый краситель. Краситель и растворитель могут быть такими же, как в примере 1.

На втором этапе верхнюю поверхность проводящего слоя покрывают раствором. Например, покрытие верхней поверхности проводящего слоя выполняют путем распыления раствора на проводящий слой.

На третьем этапе проводящий слой, покрытый раствором, подвергают нагреванию (отжигу) в течение определенного количества времени, например, при 70°C в течение 3 ч, так что растворитель испаряется, для осаждения твердого красителя в кластеры поверх проводящего слоя 6 и для достижения кристаллизации кластеров. Отжиг можно проводить на воздухе или в инертной атмосфере, подобной, например, аргону или в вакууме. Растворитель выпаривается во время нагревания.

Процедуру распыления и нагревания можно повторять несколько раз, чтобы обеспечить слой кластеров, в котором кластеры будут достаточно толстыми, чтобы эффективно поглощать свет. Можно варьировать концентрацию раствора красителя или температуру во время сушки для достижения различных качеств слоя кластеров. Например, быстрая сушка может привести в результате к меньшим кластерам, а значит, высокая температура сушки может привести в результате к быстрому испарению растворителя, что может привести в результате к образованию небольших кластеров. Позволяя растворителю испаряться медленно, можно вырастить более крупные кластеры на проводящем слое.

Пример 4.

Сначала кластеры изготавливают путем выпадения в осадок красителя в кристаллической структуре из раствора красителя с помощью добавления катионов в раствор красителя. Катионы делают краситель нерастворимым в растворителе, и в результате краситель выпадает в осадок в растворе в виде кристаллической структуры. Затем кристаллические кластеры выделяют из раствора путем отстаивания и декантации.

ции. Кристаллические кластеры также могут быть эффективнее выделены из раствора центрифугированием с последующей декантацией. Альтернативно, кристаллические кластеры могут быть выделены из раствора путем фильтрации через фильтр, предпочтительно путем применения вакуума и всасывания жидкокристаллической смеси через фильтр. Альтернативно, кристаллические кластеры могут быть выделены из раствора путем фильтрации и приложения избыточного давления к смеси кристаллы-жидкость, и тем самым жидкость продавливается через фильтр, оставляя кристаллы на фильтре.

Кристаллические кластеры, например, могут быть осаждены на проводящий слой путем распыления, вакуумного всасывания или электронапыления.

Пример 5.

Этот пример описывает способ изготовления рабочего электрода, имеющего отражающий слой.

На первом этапе изготавливают первый раствор, содержащий TiO_2 и растворитель.

На втором этапе верхнюю поверхность проводящего слоя, выполненного из пористого титана, покрывают первым раствором. Например, нанесение покрытия на верхнюю поверхность проводящего слоя выполняют путем распыления или печати первого раствора на проводящий слой.

На втором этапе проводящий слой, покрытый первым раствором, высушивают до тех пор, пока растворитель не испарится, при температуре от 50 до 80°C, и на первом проводящем слое не сформируется слой частиц TiO_2 . Далее проводящий слой, покрытый частицами TiO_2 , спекают, например, в течение 15 мин при температуре около 500°C для связывания частиц TiO_2 с проводящим слоем и достижения электрического контакта между частицами TiO_2 и проводящим слоем.

На третьем этапе изготавливают второй раствор путем растворения твердого красителя, например, в виде порошка красителя в подходящем растворителе, который растворяет твердый краситель. Краситель и растворитель могут быть такими же, как в примере 1.

На четвертом этапе слой частиц TiO_2 покрывают раствором красителя. Например, нанесение покрытия выполняют посредством напыления раствора красителя на слой частиц TiO_2 .

На пятом этапе проводящий слой, покрытый частицами TiO_2 и раствором красителя, высушивают при температуре от 50 до 80°C до тех пор, пока растворитель не испарится и на слое из частиц TiO_2 не сформируется множество кластеров из молекул красителя. Далее проводящий слой с частицами TiO_2 и раствором красителя может быть подвергнут нагреванию (отжигу) в течение определенного времени для увеличения кристалличности осажденных кластеров из молекул красителя.

В другом примере для начала процесса кристаллизации во время изготовления кластеров могут быть использованы затравки из другого материала, отличающегося от красителя. Кристаллы выращиваются на затравках с образованием кристаллических кластеров. Преимуществом использования затравок в процессе изготовления является то, что кластеры могут быть сферическими и практически одинакового размера.

Настоящее изобретение не ограничивается раскрытыми вариантами осуществления, но может быть изменено и модифицировано в пределах объема следующей формулы изобретения. Например, светопоглощающий слой может включать в себя небольшое количество второго светопоглощающего фотоэлектрического материала.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Рабочий электрод (1a; 1b; 1c) для фотоэлектрического устройства, содержащий светопоглощающий слой (3) и проводящий слой (6), расположенный в электрическом контакте со светопоглощающим слоем (3), и при этом светопоглощающий слой (3) содержит светопоглощающий фотоэлектрический материал, состоящий из множества молекул красителя, отличающийся тем, что светопоглощающий слой (3) образован слоем из множества кластеров (7), при этом каждый кластер (7) образован множеством молекул красителя, и каждая молекула красителя в кластере (7) связана со своими соседними молекулами красителя, при этом светопоглощающий слой (3) представляет собой по существу монослой кластеров и не содержит полупроводникового каркасного слоя для удержания молекул красителя, при этом между кластерами (7) образованы пространства (8), и рабочий электрод (1a; 1b; 1c) содержит проводящую среду (9; 42), которая заполняет пространства (8) между кластерами (7), причем размер по меньшей мере 80% кластеров составляет более 20 нм, а толщина светопоглощающего слоя (3) составляет по меньшей мере 20 нм.

2. Рабочий электрод по п.1, в котором светопоглощающий слой (3) не содержит молекулы красителя, расположенные или абсорбированные на поверхностях полупроводниковых частиц.

3. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором по меньшей мере 80% кластеров (7), образующих светопоглощающий слой, содержат более 100 молекул красителя, предпочтительно более 1000 молекул красителя, а предпочтительно более 10000 молекул красителя.

4. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором толщина светопоглощающего слоя (3) составляет от 20 нм до 2 мкм.

5. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором по меньшей мере 40% кластеров (7), образующих светопоглощающий слой, являются кристаллическими кластерами, причем молеку-

лы красителя в кластерах расположены определенным и повторяющимся образом, и предпочтительно по меньшей мере 50% кластеров (7) являются кристаллическими кластерами, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 70% кластеров (7) являются кристаллическими кластерами.

6. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором молекулы красителя являются молекулами органического красителя, молекулами металлоорганического красителя или молекулами природного красителя.

7. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутые кластеры (7) по существу равномерно распределены в светопоглощающем слое (3).

8. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором кластеры (7), образующие светопоглощающий слой (3), находятся в физическом и электрическом контакте с проводящим слоем (6) и кластеры (7) связаны с проводящим слоем (6).

9. Рабочий электрод по любому из предыдущих пунктов, причем рабочий электрод (1b) содержит отражающий слой (9a), расположенный между светопоглощающим слоем (3) и первым проводящим слоем (6), и при этом отражающий слой (9a) содержит полупроводниковые частицы (10), находящиеся в электрическом контакте с упомянутыми кластерами (7), образующими светопоглощающий слой (3), и первым проводящим слоем (6).

10. Рабочий электрод по п.9, в котором размер по меньшей мере 80% полупроводниковых частиц (10) в отражающем слое (9a) составляет более 0,1 мкм, а предпочтительно более 0,2 мкм.

11. Рабочий электрод по п.9 или 10, в котором толщина отражающего слоя (9a) составляет от 0,1 до 10 мкм.

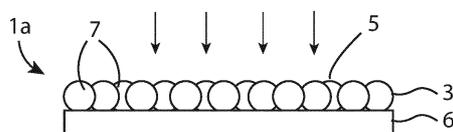
12. Рабочий электрод по п.9, в котором отражающий слой (9a) является пористым и пористость отражающего слоя (9a) составляет от 40 до 70%.

13. Фотоэлектрическое устройство (20; 40; 50), содержащее:

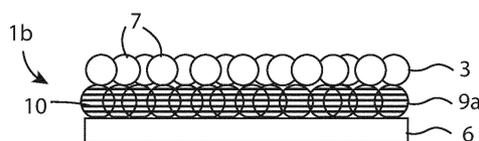
рабочий электрод (1a; 1b) по любому из пп.1-10,

противоэлектрод (24) и

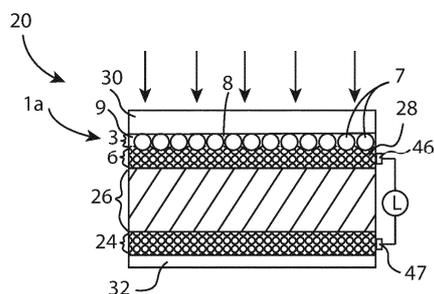
проводящую среду для переноса зарядов между противоэлектродом (24) и рабочим электродом (1a; 1b).



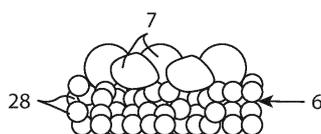
Фиг. 1



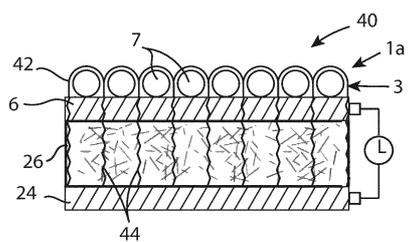
Фиг. 2



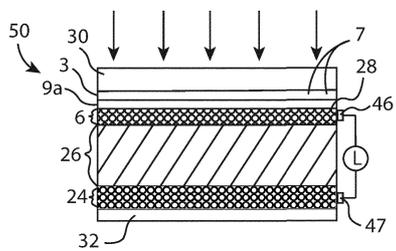
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6