

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 31/06

H01M 14/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00806892.5

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1181563C

[22] 申请日 2000.12.26 [21] 申请号 00806892.5

[30] 优先权

[32] 1999.12.27 [33] JP [31] 371207/1999

[32] 2000.11.9 [33] JP [31] 342007/2000

[86] 国际申请 PCT/JP2000/009241 2000.12.26

[87] 国际公布 WO2001/048833 日 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.29

[71] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 藤森裕司 宫本勉

审查员 高伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

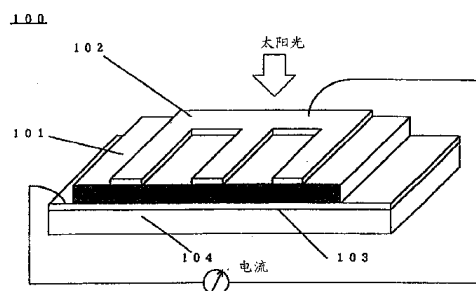
代理人 刘宗杰 王忠忠

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 5 页

[54] 发明名称 太阳电池以及太阳电池元件

[57] 摘要

已有的色素增敏型太阳电池是一种使用碘溶液等的电解质的湿式的太阳电池，所以必须利用密封材料将太阳电池元件中的电解质的碘溶液等密封，存在产生密封破裂和液体漏等许多问题。另外由于仅使用平板的氧化钛，太阳光的吸收面积小所以不能确保实用性的电流及电压。本发明的太阳电池在使用有二氧化钛(TiO₂)的太阳电池中，所述二氧化钛半导体的特征在于，该二氧化钛半导体被一对电极挟持，该二氧化钛半导体和该一对电极的至少一个电极形成整流势垒。



ISSN 1008-4274

1. 一种太阳电池，包括：
一对电极；以及
设置在电极之间的二氧化钛半导体，该二氧化钛半导体具有分形结构并限定表面和内部，该二氧化钛半导体的表面和内部形成有空孔，该二氧化钛半导体设置为对于该一对电极的至少一个电极形成整流势垒。
2. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，所述整流势垒是一种使二氧化钛半导体和所述一对电极的至少一个电极接触而形成的整流势垒，该整流势垒具有二极管特性。
3. 如权利要求 2 所述的太阳电池，其特征在于，所述整流势垒是一种使二氧化钛半导体和所述一对电极的至少一个电极接触而形成的肖特基势垒。
4. 如权利要求 2 所述的太阳电池，其特征在于，所述整流势垒是一种二氧化钛半导体和所述一对电极的至少一个电极接触而形成的 PN 结。
5. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，与所述二氧化钛半导体形成整流势垒的电极以穿透该二氧化钛半导体表面及其内部的方式形成。
6. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，所述二氧化钛半导体的空隙率为 5~90%。
7. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，所述二氧化钛半导体的空隙率为 15~50%。
8. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，所述二氧化钛半导体的空隙率为 20~40%。
9. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，与所述二氧化钛半导体形成整流势垒的电极是由 ITO 制成的透明电极，或者是由选自 Al、Ni、Cr、Pt、Ag、Au、Cu、Mo、Ti 和 Ta 的至少一种金属制成的金属电极。
10. 如权利要求 1 所述的太阳电池，其特征在于，与所述二氧化钛半导体形成整流势垒的所述一对电极的至少一个电极包括固体碘化物。

11. 如权利要求 10 所述的太阳电池, 其特征在于, 与所述二氧化钛半导体形成整流势垒的所述一对电极的至少一个电极包括 CuI。

12. 如权利要求 10 所述的太阳电池, 其特征在于, 与所述二氧化钛半导体形成整流势垒的所述一对电极的至少一个电极包括 AgI。

5 13. 如权利要求 1 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述一对电极利用真空蒸镀制成。

14. 如权利要求 1 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述一对电极利用溅射制成。

10 15. 如权利要求 1 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述一对电极用印刷法制成。

16. 如权利要求 1 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体进行可见光可吸收处理, 用于吸收可见光。

17. 如权利要求 16 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体中吸着有机色素。

15 18. 如权利要求 16 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体中吸着无机色素。

19. 如权利要求 18 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体中吸着的无机色素包括无机碳。

20 20. 如权利要求 16 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体中吸着的无机色素包括由着色碳获得的无机物。

21. 如权利要求 16 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体具有氧缺陷。

22. 如权利要求 16 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体含有包括 Cr 和 V 其中至少一种的杂质。

25 23. 如权利要求 22 所述的太阳电池, 其特征在于, 所述二氧化钛半导体含有 Mo。

24. 一种太阳电池元件, 包括:

30 太阳电池, 其包括一对电极, 以及设置在该一对电极之间的二氧化钛半导体, 该二氧化钛半导体具有分形结构并限定表面和内部, 该二氧化钛半导体的表面和内部形成有空孔; 以及

第 1 和第 2 基板, 该太阳电池设置在该第 1 和第 2 基板之间。

25. 如权利要求 24 所述的太阳电池元件, 其特征在于, 该第 1

基板和第 2 基板设置为使得太阳光从第 1 和第 2 基板其中之一的其中一側中进入，另一个基板设置在相对该一側的一个基板的一側上，并在其上涂敷或配置有反射膜。

5 26. 如权利要求 24 所述的太阳能电池元件，其特征在于，在该第 1 基板和第 2 基板之间限定一个空间，该空间填充了包括氩气的惰性气体。

27. 如权利要求 24 所述的太阳能电池元件，其特征在于，该第 1 和第 2 基板其中至少一个设置在太阳光从其中进入的一側上，该第 1 和第 2 基板其中至少一个形成为由玻璃、塑料、合成树脂其中至少一
10 种形成的透明基板或半透明基板。

28. 如权利要求 24 所述的太阳能电池元件，其特征在于，
该第 1 和第 2 基板其中至少一个设置在太阳光从其中进入的一側上，该第 1 和第 2 基板其中至少一个具有顶表面和底表面，抗反射膜被涂敷或配置在该顶表面和底表面其中至少一个上。

15 29. 如权利要求 24 所述的太阳能电池元件，其特征在于，
该第 1 和第 2 基板其中至少一个设置在太阳光从其中进入的一側上，该第 1 和第 2 基板其中至少一个具有顶表面，由二氧化钛制成的光催化剂涂敷或配置在该第 1 和第 2 基板其中至少一个的顶表面上。

太阳电池以及太阳电池元件

技术领域

5 本发明涉及半导体、使用有半导体的太阳电池及其制造方法、太阳电池元件。

技术背景

10 作为有益环境的电源，一直集中关注着使用硅的太阳电池。在使用硅的太阳电池中，尽管也有可用于人造卫星等的单晶硅型的太阳电池，但是作为实用性的产品，特别是使用多晶硅型的太阳电池以及使用非晶硅型的太阳电池正在用于产业和家庭中。

15 但是使用硅类的太阳电池由于都是使用 CVD(化学气相成长)法等真空工序，所以制造成本高，另外在这些工序中，由于使用大量的热量或电力，制造中所需的能量和太阳电池产生的能量难于平衡，不一定能说是一种省能量的电源。

20 对此 1991 年グレッツェル等提出称作所谓的“湿式太阳电池”或“第 4 代光电池”的新型的太阳电池。该湿式太阳电池如图 9 所示，以半导体氧化钛 901(二氧化钛)作为一个电极，另外的电极 902 使用例如白金电极或 ITO 等，在这些电极之间使用碘等的电解质溶液 903。

25 反应原理如下：接受了太阳光等的光的半导体的氧化钛(TiO)接受其电子，向电极移动，然后在氧化钛电极上剩余的空穴(h)氧化碘离子，将 I^- 改变为 I_3^- 。被氧化的碘离子在相对的电极上再接受电子，而被还原，在两极之间循环，由此形成电池。

30 在这种湿式太阳电池中，仅使用氧化钛作为电极，在太阳光中主要的只有紫外线进行有效的利用。所以，使氧化钛混和有机色素等，由此在可见光区域使光的吸收增敏。为此，一般地也称之为色素增敏型太阳电池。该湿式太阳电池材料便宜，制造时不需要真空工序等的昂贵的设备，所以对低成本的太阳电池报有很大的期望。

发明概述

35 但是该色素增敏型太阳电池由于是一种使用碘溶液等的电解质的湿式太阳电池，所以必须利用密封材料等将太阳电池单元中的电解质碘溶液等密封，但是存在有许多密封破裂和漏液产生等问题。

因此，色素增敏型太阳电池没有实用性太阳电池应具有寿命。

另外，如果只实用平板的氧化钛电极，由于太阳光的吸收面积小，所以不能确保实用性的电流及电压。

5 本发明的太阳电池的特征在于，在使用二氧化钛(TiO_2)的太阳电池中，该二氧化钛半导体表面以及该二氧化钛半导体中形成有空孔，该二氧化钛半导体被一对电极而挟持，该二氧化钛半导体和该一对电极的至少一个电极形成整流势垒。

由此，能够确保实用性的电流和电压的太阳电池可以提供优良发电效率(光电转化率)的太阳电池。

10 所述整流势垒是一种使二氧化钛半导体和所述一对电极的至少一个电极接触而形成的整流势垒，该整流势垒的特征在于具有二极管特性。

这样更加提高太阳电池的发电效率。

15 所述整流势垒的特征在于，使二氧化钛半导体和所述一对电极的至少一个电极接触而形成的肖特基势垒。

这样更加提高太阳电池的发电效率。

所述整流势垒是一种二氧化钛半导体和所述一对电极的至少一对电极接触而形成的PN接合。这样更加提高太阳电池的发电效率。

20 形式所述二氧化钛半导体和整流势垒的电极的特征在于，在该二氧化钛半导体表面以及该二氧化钛半导体中，呈渗透状地构成。

这样可以使整流势垒的形成区域(表面积)更加增大，太阳电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于空隙率为5~90%。

25 这样可以使与二氧化钛半导体的光的接触面积(光的照射面积)更加增大，太阳电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于空隙率为15~50%。

这样可以使与二氧化钛半导体的光的接触面积(光的照射面积)更加增大，太阳电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于空隙率为20~40%。

30 这样可以使与二氧化钛半导体的光的接触面积(光的照射面积)更加增大，太阳电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于，是一种多孔质状态，分星的结构。

构。

这样可以使与二氧化钛半导体的光的接触面积(光的照射面积)更加增大, 太阳能电池的发电效率更加提高。

5 形成所述二氧化钛半导体和整流势垒的电极的特征在于, 由 ITO 等组成的透明电极, 或者是 Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属或者含有所述金属的金属化合物。

这样太阳能电池的发电效率更加提高。

形成所述二氧化钛半导体和整流势垒的电极的特征在于, 是一种固体碘化物。

10 这样太阳能电池的发电效率更加提高。

形成所述二氧化钛半导体和整流势垒的电极的特征在于, 是一种 CuI (碘化铜)。

这样太阳能电池的发电效率更加提高。

15 形成所述二氧化钛半导体和整流势垒的电极的特征在于, 是一种 AgI (碘化银)。

这样太阳能电池的发电效率更加提高。

所述电极的特征在于利用蒸镀法制成。

这样能够使二氧化钛半导体和金属更加确实地接触, 太阳能电池的发电效率更加提高。

20 所述电极的特征在于利用溅射法制成。

这样能够使二氧化钛半导体和金属更加确实地接触, 太阳能电池的发电效率更加提高。

所述电极的特征在于利用印刷法制成。

25 这样能够使二氧化钛半导体和金属更加确实地接触, 太阳能电池的发电效率更加提高。

所述电极的特征在于, 进行吸收可见光的可见光化处理。

这样能够使二氧化钛半导体利用可见光区域的波长的光, 太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于, 其中吸着有机色素而形成。

30 这样能够使二氧化钛半导体适当地进行可见光化处理, 太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于, 其中吸着无机色素而形成。

这样能够使二氧化钛半导体适当地进行可见光化处理，太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体中吸着形成的无机色素的特征在于，由无机物碳构成。

5 这样能够使二氧化钛半导体利用可见光区域的更宽的范围的波长，太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体中吸着形成的无机色素的特征在于，由在碳上着色的无机物构成。

10 这样能够使二氧化钛半导体利用可见光区域的更宽的范围的波长，太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于，具有氧缺陷。

这样能够使二氧化钛半导体利用可见光区域的波长的光，太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于，含有 Cr、V 等杂质。

15 这样能够使二氧化钛半导体利用可见光区域的波长的光，太阳能电池的发电效率更加提高。

所述二氧化钛半导体的特征在于，含有 Mo。

这样能够适当地防止二氧化钛其结晶结构发生变化。

20 一种太阳能电池元件，是一种使用了本发明的二氧化钛 (TiO_2) 的半导体的太阳能电池元件，其特征为，在该二氧化钛半导体表面以及该二氧化钛半导体中形成空穴，由被一对电极挟持的该二氧化钛半导体组成的太阳能电池和挟持该太阳能电池的第 1 基板和第 2 基板组成。

这样能够提供确保实用性的电流和电压的太阳能电池元件，即发电效率(光电转化效率)优良的太阳能电池元件。

25 该第 1 基板或第 2 基板中，至少和太阳光等的光入射的一侧相反侧的基板上，涂附或配置有反射该太阳光的反射膜。

这样太阳能电池元件可以适当地防止或一直光的透过，二氧化钛半导体的光利用效率更加提高。结果太阳能电池元件的发电效率更加提高。

30 具有的特征为，在该第 1 基板和第 2 基板之间封入氩气等组成的惰性气体。

这样能够更加提高太阳能电池元件的耐久性。

该第 1 基板或第 2 基板中，至少太阳光等的光入射的一侧的基板的特征为，是一种由玻璃、塑料、树脂组成的透明基板或半导体基板。

这样可以使光更加确实地到达二氧化钛半导体的受光面，太阳能电池元件的发电效率更加提高。

5 该第 1 基板或第 2 基板中，至少太阳光等的光入射的一侧的基板的表面或内面的特征为，涂附或配置防止反射膜。

这样可以使太阳能电池适当地防止或一直光的反射，提高二氧化钛半导体的光的利用率。结果使太阳能电池元件的发电效率更加提高。

10 该第 1 基板或第 2 基板中，至少太阳光等的光入射的一侧的基板的表面的特征为，涂附或配置二氧化钛 (TiO_2) 等组成的光催化膜。

这样即使在例如野外等设置使用太阳能电池元件，光催化膜也能分解大气污染物质(例如二氧化碳、有机物质等)，所以可以适当地防止或抑制第 1 基板及/或第 2 基板的表面受污染。

15 本发明提供一种太阳能电池，包括：一对电极；以及设置在电极之间的二氧化钛半导体，该二氧化钛半导体具有分形结构并限定表面和内部，该二氧化钛半导体的表面和内部形成有空孔，该二氧化钛半导体设置为对于该一对电极的至少一个电极形成整流势垒。

20 本发明还提供一种太阳能电池元件，包括：太阳能电池，其包括一对电极，以及设置在该一对电极之间的二氧化钛半导体，该二氧化钛半导体具有分形结构并限定表面和内部，该二氧化钛半导体的表面和内部形成有空孔；以及第 1 和第 2 基板，该太阳能电池设置在该第 1 和第 2 基板之间。

附图的简单说明：

25 图 1 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池结构的模式性简图。

图 2 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池结构的模式性简图。

图 3 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池结构的模式性简图。

图 4 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池结构的模式性简图。

图 5 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池的等价电路图。

30 图 6 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池结构的模式性剖面简图。

图 7 为显示本发明相关的实施例的太阳能电池的模块(元件)的结构模式性剖面简图。

图 8 为显示本发明相关的实施例的太阳电池的模块(元件)的结构
的模式性剖面简图。

图 9 为显示已有的湿式太阳电池的结构的模式性简图。

实施本发明的最佳形态

5 下面利用附图对本发明相关的实施形态进行详细地说明。从图 1
到图 8 是显示本发明相关的太阳电池结构、电路等的模式性附图。

另外,图 1~图 4 以及图 6~图 8 使用的符号 101、201、301、401、
601、701 以及 801 分别显示二氧化钛半导体(氧化钛半导体),在各图
10 上标有不同的符号进行说明,另外二氧化钛半导体以外的物质同样在
各图中标有不同的符号进行说明。

实施例 1

图 1 为显示使用了本发明相关的半导体的太阳电池的实施例的太
阳电池元件(太阳电池元件)100 的结构模式性简图。

15 太阳电池单元 100 在玻璃基板、金属基板等组成的第 1 基板 104 上
形成成有 ITO 等组成的透明电极或金属电极
(Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属或含有这些金属的合
计、含有所述金属的化合物)等组成的第 1 电极 103。

在该第 1 电极 103 上形成锐钛矿型的二氧化钛(TiO_2)半导体 101。
二氧化钛(TiO_2)半导体为 n 型半导体。

20 在该锐钛矿型的二氧化钛(TiO_2)半导体 101 上形成串齿状(线条状)
状的第 2 电极 102。在图 1 中电极个数只记载 3 个,但是实际上还有
多个线条状的串齿电池。

另外如图 2 所示,锐钛矿型的二氧化钛(TiO_2)半导体 201 上的第
2 电极 202 即使部分或全部覆盖二氧化钛(TiO_2)半导体 201 这样的全
25 覆盖电极也没有关系。

在第 2 电极 202 上,可以形成支撑该电极的第 3 电极 205。该第
3 电极由玻璃基板、金属基板等组成的基板上 ITO 组成的透明电极或
金属电极(Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属或含有这些
金属的合金等)等组成。

30 在本发明中如图 1 以及图 2 所示,第 2 电极 102、202 分别由如
下组成,即金属电极(Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属
或含有这些金属的合金、或者例如 CuI、CuSCN、AgI、CuBr、Ag₂S、

RbAg₄I₅、AgBr、 β -Al₂O₃(Na_{0n}Al₂O₃)等含有所述金属的化合物等)。

这种情况如图 1 以及图 2 所示, 氧化钛半导体 101/201 和所述第 1 电极或所述第 2 电极接触, 所以所述氧化钛半导体 101、201 和所述第 1 电极或所述第 2 电极的界面上形成与两者功函数的差相当的高度的整流势垒(肖特基势垒或 PN 接合), 产生整流作用。

例如, 使二氧化钛(TiO₂)半导体和第 2 电极 102、202 接触, 只要增大第 2 电极 102、202 的功函数比该二氧化钛(TiO₂)半导体的大, 由于肖特基势垒或 PN 接合等, 产生整流作用。

这种情况下, 作为第 2 电极 102、202 的构成材料即使分别是所述的材料, 特别优选具有离子传导特性的物质。

具有该离子传导特性的物质可以组合例如 CuI、AgI 这样的碘化金属化合物、AgBr 这样的溴化金属化合物等卤化金属化合物的 1 种或 2 种以上进行使用, 但是其中特别优选 CuI、AgI 这样的碘化金属化合物中的 1 种或 2 种以上进行使用。

当利用等价电路表示状况时, 如图 5 所述, 形成有具有二极管的电路的循环电路。

这时, 在氧化钛半导体 101、201 和第 2 电极 102、202 的界面周边上照射有太阳光等光线, 因此在氧化钛半导体和第 2 电极的界面周边上电子被激发, 产生电子和空穴(正孔)。产生的电子和空穴(正孔)可以如等价电路图 5 所示产生电流, 进行太阳电池的电流的循环。

图 3 及图 4 为显示本发明相关的实施例的太阳电池结构。

图 3 表示的是表示图 1、图 2 所示的太阳电池的金属、金属合金、金属化合物等组成的电极(第 2 电极)102、202 的 302 和二氧化钛(TiO₂)半导体 301 接合。

也就是在图 3 中, 二氧化钛半导体 301 的空穴中浸透第 2 电极 302, 二氧化钛半导体 301 和第 2 电极 302 形成肖特基势垒或 PN 接合。这样在金属(金属电极 302)和半导体(二氧化钛(TiO₂)半导体 301)之间形成的肖特基势垒或 PN 接合的面积增加。

例如 n 型半导体二氧化钛半导体 301 和 p 型半导体的 CuI(第 2 电极 302)进行 PN 接合, 所以在这些接合部利用 PN 接合形成有二极管。

图 4 表示的状态是在图 1 所示的太阳电池的金属电极 102 以及金属电极 102 没有形成的二氧化钛(TiO₂)半导体的部分, 照射有太阳光。

图 3 或图 4 的箭头分别表示光前进的方向, 表示光照射在二氧化钛半导体的表面或空穴中的情况。

如图 4 所示, 二氧化钛(TiO_2)半导体和金属电极(第 2 电极)402 接触形成肖特基势垒或 PN 接合。

5 这时, 二氧化钛(TiO_2)半导体的表面形成的金属电极 402 如图 4 所示浸透在二氧化钛(TiO_2)半导体 401 的空穴中而构成, 由此在金属(金属电极 402) - 半导体(二氧化钛(TiO_2)半导体 401)之间形成的肖特基势垒或 PN 接合的表面积增加。

10 例如 n 型半导体的二氧化钛半导体 401 和 p 型半导体的 CuI(金属电极 402)由于进行 PN 接合, 所以在其接合部位利用 PN 接合形成二极管。

15 二氧化钛(TiO_2)半导体表面上形成的金属电极 402 具有如下材料构成: ITO 等组成的透明电极或金属电极(由 Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属或含有这些金属的合金、或者例如含有 CuI、CuSCN、AgI、 Ag_2S 、 RbAg_4I_5 、CuBr、AgBr、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaO nAl}_2\text{O}_3$)等的所述金属的化合物等); 利用蒸镀法、溅射法、印刷法等二氧化钛(TiO_2)半导体表面形成。其中作为金属电极 402 的构成材料特别优选具有离子传导特性的物质。

20 作为该离子传导性物质, 例如可以组合使用 CuI、AgI 这样的碘金属化合物、AgBr 这样的溴金属化合物等的卤素金属化合物的一种或二种以上, 但这其中组合使用 CuI、AgI 这样的碘金属化合物中的一种或二种以上最为理想。

25 例如在二氧化钛(TiO_2)半导体表面形成的金属电极 402 作为 CuI(碘化铜)的场合, 将 CuI 溶解于乙腈等溶剂中, 制成饱和溶液, 滴至二氧化钛半导体的表面或图 2 所示的第 3 电极 205 上, 加热到 $100\sim 180^\circ\text{C}$, 由此得到金属电极 402。

30 如上所述, 本发明的二氧化钛(TiO_2)半导体由于空隙率非常大, 所以即使太阳光入射于二氧化钛(TiO_2)半导体表面以外、或者(TiO_2)半导体的空穴部, 如图 3 以及图 4 的箭头所示, 在空穴内多次反射, 使二氧化钛(TiO_2)半导体产生光电效应。

也就是, 具有整流作用的金属和半导体的接触部(肖特基势垒部或 PN 接合部)具有界面电位, 存在势垒的电场, 所以当在界面附近入

射具有比价电子带和传导带的间隔大的能量的光(光子)时,发射的电子和空穴由于界面的电场而被分开,产生电位差(光电效应)。

所以,只要在该接触部(肖特基势垒部或PN接合部)连接有图5所示的外部电路,就能得到光激发电流,形成太阳电池。

5 另外入射于二氧化钛半导体的空穴中的光如图3或图4所示在空穴中多次进行反射,一部分光射向下方,但是利用图1所示的平面上的下部电极(第1电极)103或图7所示的后述的反射板714、图8所示的后述的反射板816进行反射,再射入二氧化钛半导体的表面或空穴中,产生光激电力。

10 对于该氧化钛半导体301、401的详细制造方法另外有详细叙述,该氧化钛半导体301、401是一种氧化物半导体,即通过烧结10nm~100 μ m程度的粒径组成的钛(Ti)的微小粉末,进行氧化,形成的分星型的二氧化钛,由此组成的氧化物半导体;或者通过烧结由5~2000nm程度的粒径组成的钛(Ti)的微小粉末,形成的氧化物半导体。

15 这些二氧化钛半导体301或401处于一种空隙率(或气孔率)极高的多孔质状态,形成所谓的非结晶结构。

如图3以及图4所示,二氧化钛半导体301或401的多孔质状态(孔状态)更具体地由空隙率(或气孔率)为5~90%的分星型的氧化钛半导体组成。这些二氧化钛半导体301或401优选空隙率(或气孔率)
20 为15~50%,更优选20~40%分星型的氧化钛半导体。

这样通过极大地提高空隙率(或气孔率),在平板上形成氧化钛电极,与此相比,氧化钛的表积极大的增大。例如在1cm²的位置存在的氧化钛的表面积可以为1000~10000cm²。这样有成氧化钛和太阳光的接触面积也增大,所以理论上应该产生1000~10000倍的电流。

25 实施例2

通常的氧化钛半导体只对阳光中的紫外光反应,而本发明的氧化钛半导体进行处理,用于对太阳光等的光的吸收波长增敏,甚至对可见光区域的光可以反应。

具体地有以下方法,(1)将色素吸着于氧化钛半导体的多孔质表面
30 的方法(色素吸着法)、(2)使氧化钛做成氧缺陷,降低禁带宽度,对应可见光的方法(氧缺陷法)、(3)在氧化钛中掺杂微量的杂质的方法(杂质掺杂法)等,其中可以组合1种或2种以上使用。

首先,对(1)的方法(色素吸着法)进行详述。

如第3图以及第4图所示,氧化钛半导体301、401是一种通过
5 烧结10nm~100 μ m程度的粒径组成的钛(Ti)的微小粉末,进行氧化,
形成的分星型的二氧化钛组成的氧化物半导体;或者通过烧结由5~
2000nm程度的粒径组成的分星型的氧化钛(TiO₂)的微小粉末,形成的
氧化物半导体。

这些二氧化钛半导体301或401空隙率(和气孔率)极高,为多孔
质状态(孔状态),形成所谓的非结晶结构。

如图3以及图4所示,二氧化钛半导体301或401的多孔质状态
10 (孔状态更详细地说由空隙率(或气孔率)为5~90%的分星型的氧化钛
半导体组成。这些二氧化钛半导体301或401优选空隙率(或气孔率)
为15~50%,更详细地说为20~40%的分星型的氧化钛半导体。

这样通过非结晶结构,多孔质的二氧化钛半导体301和401的表
面以及多孔质部分上预先吸着有色素。

15 色素可以使用有机色素(钌络合物等的金属有机色素)、无机色素
(由无机碳等组成的碳黑)等的色素。

预先将该色素溶解于醇等溶剂中,通过二氧化钛半导体301或401
浸渍于该溶液中,使二氧化钛半导体301或401的表面以及多孔质部
分吸着色素。其后将由溶液取出的二氧化钛半导体301或401自然干
20 燥,使色素吸着于二氧化钛半导体301或401的表面以及多孔质部分。
而且为了更强固地吸着色素,可以在60~100度的左右的温度下利用
纯化烘箱等进行干燥也是有效的。

下面对方法(2)(氧缺陷法)进行详述。

首先准备金红石型二氧化钛(TiO₂)粉末。二氧化钛粉的平均粒径
25 没有特别限定,例如优选5nm~10 μ m程度,更优选5~100nm程度。

将这些二氧化钛(TiO₂)粉末在600~1000度的温度下进行还原处
理,二氧化钛(TiO₂)粉末中的氧被还原,形成具有氧缺陷的二氧化钛
半导体。这时的二氧化钛半导体的特性为n型的半导体。

30 还原处理的温度一开始超过800度,分星型的氧化钛(TiO₂)的结
晶结构就开始改变为金红石型。所以具有氧缺陷的二氧化钛(TiO₂)认
为有分星型的状态、分星型和金红石型的混合状态、金红石型的状态
三种状态。

这时使用的还原处理在氢气氛中进行是有效的。在氢气氛中进行还原处理时，二氧化钛(TiO_2)中的氧的还原通过氢气促进，所以可以降低还原处理的温度，因此也可以进行分星型的二氧化钛(TiO_2)的处理。

5 下面对(3)的方法(杂质掺合法)进行详述。

图6显示本发明相关的实施形态的氧化钛半导体的结构。如第6图所示，在氧化钛中含有 $0.1\sim 2.5\mu\text{mol/g}$ 的微量的Cr(铬)、V(钒)等杂质，更理想的是优选含有 $1.5\sim 2.0\mu\text{mol/g}$ 的Cr、V等杂质。

这样本发明的氧化钛半导体进行的处理用于增敏太阳光等的光的吸收波长，甚至在可见光区进行反应，所以可以吸收通常的氧化钛半导体不能有效吸收的400nm以上的可见光(通常称为400~750nm的波长的光)，可以实用性地吸收太阳光。太阳电池的功率可以大副度地提高。

实施例3

15 下面对本发明的氧化钛半导体101、201的形成方法进行详述。

(1) 粉末成型法

本发明实用的氧化钛半导体利用称为粉末注模成型法(Power Injection Molding:一般称为PIM方法)或金属注模成型法(Metac Injection Molding:一般称为MIM法)技术形成。

20 也就是在20~2000nm程度的粒径的氧化钛微粉末中，添加体积比为99~50%的树脂粘合剂，进行混炼，形成可以注模成型的低粘度(1000~3000P)的原料混合物。

这时，为了扩大光吸收波长而添加的Cr或V，使用Cr的氧化物态(CrO)或V的氧化物状态。或者以纯Cr或V的状态添加到所述原料混合物中。

25 然后，经过用于除去树脂粘合剂进行的脱粘合剂工序(脱脂工序)，脱粘合剂之后的钛微粉末和所述的添加物一起进行烧结。在该烧结工序中钛微粉末被氧化，形成分星型的氧化钛(二氧化钛)。

这时氧化钛是热稳定的金红石型，由于分星型的结晶结构在900℃以上的加热完全改变成金红石型，所以所述脱粘合剂工序以及所述烧结工序的温度必须在900℃以下进行烧结，氧化，以使钛保持分星型的氧化物的结晶结构。

而且，在烧结工序中为了不破坏分星型的结晶结构，使氧化钛合金化，作为烧结助剂预先将熔点为 795℃的 MoO_3 (钼氧化物) 添加到原料混合物中，烧结氧化钛制成合金。

5 该烧结助剂只要是 900℃以下的物质就可以利用，不限定在 MoO_3 (钼氧化物)。

另外作为不使用烧结助剂得到分星型的二氧化钛半导体的方法，在 1200℃程度的真空气氛中使钛微粉末进行一次烧结，之后再在 900℃以下的氧气氛中再进行烧结，这样可以氧化钛，也可以形成二氧化钛半导体。

10 (2) 涂附法

另外氧化钛半导体可以利用例如浸渍法、刮刀片法、旋压涂附、毛刷涂附、溅射涂附、辊涂机等各种涂附法、溶射法等的方法制成膜状(厚膜以及薄膜)。

15 例如利用涂附法，其操作非常简单，而且不需要昂贵的装置，所以有利于氧化钛半导体以及太阳电池的制造成本减少、制造时间缩短。另外利用涂附法通过使用遮蔽等可以容易地得到所希望的模型形状的氧化钛半导体。

下面对氧化钛半导体的涂附法的成型方法进行说明。

20 氧化钛粉末整体的平均粒径没有特别限定，但是例如优选 5nm - 10 μm 程度，更优选 5 ~ 100nm 程度。将氧化钛粉末的平均粒径设定在所述的范围内，由此提高氧化钛粉末的后述涂附液(半导体材料)中的均一性。

25 另外，通过这样减小氧化钛粉末的平均粒径，使得到的氧化钛半导体制成超多孔质，所以可以进一步加大氧化钛半导体的受光面和光的接触面积。而且利用色素等可以大副度地提高可见光增敏的场合的氧化钛半导体的色素的吸着量。

调整涂附液(半导体材料)首先使 5 ~ 100nm 程度的微粒子的氧化钛粉末悬浊于适当量的水(例如蒸馏水、超纯水、离子交换水、RO 水等)中。

30 然后，在得到的悬浊液中添加例如硝酸等稳定剂，玛瑙制(或化学制)的乳钵内进行充分地混炼。

其次，在得到的悬浊液中加入水再进行混炼。这时所述稳定剂和

水的比例一体积比优选 10: 90-40: 60 程度、更优选 15: 85-30: 70 程度, 将得到的悬浊液的展读设定为 0.2-30cps 程度。

其后在得到的悬浊液中, 添加表面活性剂为最终浓度为 0.01-5% 程度, 进行混炼。这样调整涂附液(半导体材料)。

5 另外作为表面活性剂可以是阳离子性、阴离子性、阴阳离子性、非离子性的任何一种, 优选使用非离子性的物质。

另外作为稳定剂取代硝酸也可以使用醋酸及乙酰丙酮类的氧化钛的表面修饰试剂。

10 另外, 在涂附液(半导体材料)中, 根据需要可以添加例如聚乙二醇(PEG)类的粘合剂、增塑剂、抗氧剂等各种添加剂。

添加聚乙二醇类粘合剂、增塑剂、抗氧剂等各种添加剂提高悬浊液的粘度, 具有使涂附液(半导体材料)做成浆糊状的效果。另外 PEG 在提高二氧化钛浆糊的粘度的同时, 在烧成二氧化钛半导体时, 具有

15 微粒子的二氧化钛的粘合剂的作用。而且 PEG 通过烧成时作为粘接剂所不需要的 PEG 的成分的挥发, 有益于二氧化钛半导体的多孔质化。

20 这样的涂附液示于图 1 或图 2 上的第 1 电极 103、203 的上面, 利用涂附法(例如浸渍法等)使涂附液进行涂附干燥, 形成半导体材料的膜状体(涂膜)。另外, 本发明也可以进行多次涂附干燥的操作进行积层。

然后, 对于该半导体材料的膜状体, 根据需要例如在温度 250℃ 到 500℃ 程度下、0.5-3 小时程度、进行热处理(例如烧成等), 得到二氧化钛半导体 101、201。这样只进行接触的氧化钛粉末之间在其接触部位产生扩散, 氧化钛粉末之间形成一定程度粘着(固定)。

25 实施例 4

图 7 为显示本发明的太阳能电池模块化(元件化)的太阳能电池的模块(元件)的具体的构成图。

30 由二氧化钛组成的半导体(二氧化钛半导体: 氧化钛半导体)701 利用上部电极(第 2 电极)702 以及下部电极(第 1 电极)703 组成的一对电极挟持。这些电极 702、703 分别由 ITO 等组成的透明电极和金属电极(由 Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属或含有这些金属的合金、或者例如含有 CuI、CuSCN、AgI、Ag₂S、RbAg₄I₅、AgBr、

β - Al_2O_3 (NaO $n\text{Al}_2\text{O}_3$) 等的所述金属的化合物等) 等组成。

上部电极 702 可以是图 1 所示的多个电极组成的线条状的串齿形状的电极, 也可以是图 2 所示的全面电极。

下部电极 703 如图 1 所示可以是二氧化钛半导体 701 接触的平面状的电极, 也可以是线条状的串齿电极等的不是平面的电极。

该太阳电池单元(太阳电池元件) 700 中射入的太阳光的方向是电极的形状、膜质任意决定的物质, 二氧化钛半导体 701 的部分照射有太阳光等的光。另外本实施例的太阳电池元件 700 从图 7 中上侧入射光, 进行使用。

由一对电极 702、703 挟持的二氧化钛半导体 701 组成的太阳电池分别装在透明的玻璃、塑料(PET, PI, PPS 等)、树脂等组成的基板 711 上下基板 715 之间, 利用密封材料 713 进行密封。在 2 片基板 711、715 之间也可以充入氩(Ar) 等的惰性气体。

在下基板 715 上(上面), 形成反射膜(反射板) 714, 这样可以通过二氧化钛半导体 701 中的光进行反射, 再向二氧化钛半导体 701 的方向进行反射。

另外该反射膜 714 根据需要也可以省略。

另外在上基板 711 的下面为了增大入射至二氧化钛半导体 701 的光量, 涂附防止反射的膜 712(设置有)。

另外在上基板 711 最上面, 涂附(设置)着具有光催化机能的二氧化钛(TiO_2) 的薄膜 716。本发明的太阳电池元件 700 为了发电, 多设置在野外, 但是由于在本发明的太阳电池元件 700 的上基板(玻璃罩) 711 上涂附二氧化钛(TiO_2) 的薄膜 716, 可以防止来自汽车等排出的二氧化碳及有机污染物质产生的对太阳电池元件 700 的玻璃罩 711 的弄脏及污染。

图 8 为显示本发明的太阳电池模块化(元件化) 的太阳电池元件的另外的实施例。

下面在图 8 所示的太阳电池元件 800 中, 以所述太阳电池元件 700 的相异点为中心进行说明, 对同样的事项省略其说明。

图 8 所示的太阳电池元件 800 具有下基板 815、下部电极(第 1 电极) 803、二氧化钛半导体 801、上部电极(第 2 电极) 802、第 3 电极 812、上基板 811, 以该顺序进行积层。

这样的下基板 815、下部电极 803、二氧化钛半导体 801、上部电极 802、第 3 电极 812 以及上基板 811 分别形成平板状或层状。

另外，该太阳能电池元件 800 在下部电极 803 和第 3 电极 812 之间设有密封材料 813，其侧面被气密性地密封着。

5 也就是，在密封材料 813、下部电极 803 以及第 3 电极 812 构成的空间内，放置二氧化钛半导体 801 以及上部电极 802。另外在该空间内，也可以充填氩(Ar)等惰性气体。

二氧化钛半导体 801 可以做成和如前所述的二氧化钛半导体 1010、201、301、401、601、701 同样的构成。

10 上基板 811 以及下基板 815 可以做成分别和所述的基板 711 以及下基板 715 具有同样的结构。

上部电极 802 以及下部电极 803 可以做成分别和所述的基板 702 以及下基板 703 具有同样的结构。

第 3 电极 812 利用例如 ITO 等组成的透明电极或金属电极(由 15 Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta 等组成的金属或含有这些金属的合金)等构成。

另外密封材料 813 可以和所述的密封材料 713 做成同样的结构。

另外，本实施例的太阳能电池单元 800 中，使光从图 8 中下侧入射，进行使用。

20 该太阳能电池元件 800 中，在上基板 811 的上面设有反射膜(反射板)816，可以使通过二氧化钛半导体 801 中的光进行反射，再向二氧化钛 801 的方向反射。

另外在下基板 815 的下面为了增大入射到二氧化钛半导体 801 的光量，防止和所述的防止反射膜 712 同样的结构的防止反射膜以及下 25 基板 815 的下面的弄脏，也可以设有和所述薄膜 716 同样的结构的薄膜。

另外，使用有如上说明的二氧化钛半导体(氧化钛半导体)101、201、301、401、601、701、801 的太阳能电池以及太阳能电池元件 100、200、600、700、800 中，将向二氧化钛半导体 101 等的入射光的为 90 30 ℃下的光电转化率设定为 R_{90} ，光的入射角在 52℃下的光电转化率设定为 R_{52} ，这时 R_{52}/R_{90} 优选具有 0.8 以上程度的特性的条件，更优选 0.85 以上程度。满足这样的条件也就是二氧化钛半导体 101 等相对光的指

向性低，也就是具有等方向性。所以具有这样的二氧化钛半导体 101 等的太阳电池以及太阳电池元件 100 等在太阳的日照时间几乎全范围内，可以更高效率地进行发电。

5 上面根据图 1~图 8 对本发明的太阳电池以及太阳电池元件进行了说明，本发明不限于此，构成太阳电池以及太阳电池元件的各部分可以和能够发挥通共性能的任意的结构的物质进行交换。

另外本发明的太阳电池以及太阳电池元件也可以是在图 1~图 8 中的任意的 2 个以上的结构进行组合得到的结构。

在产业上利用的可能性

10 根据本发明，在使用有二氧化钛(TiO_2)电极(二氧化钛半导体：氧化钛半导体)的太阳电池中，该二氧化钛电极的空隙率(或气孔率)为 5~90%，所以具有高的空隙率，与平板上形成的氧化钛电极的已有的湿式太阳能电池相比，极大地增大氧化钛的表面积。也就是在 1cm^2 的位置存在的氧化钛的表面积可以设为 $1000\sim 10000\text{cm}^2$ 。这样氧化钛的微粒子和太阳光等的光的接触面积也增大，所以理论上应该产生 15 $1000\sim 10000$ 倍的电流。

20 另外，所述二氧化钛半导体由于含有 $0.1\sim 2.0\mu\text{mol/g}$ 的 Cr 或 V 的杂质，所以可以吸收在通常的氧化钛电极上不能吸收的 400nm 以上的可见光(通常称之为 400~750nm 的波长的光)，大幅度地提高太阳电池的效率。

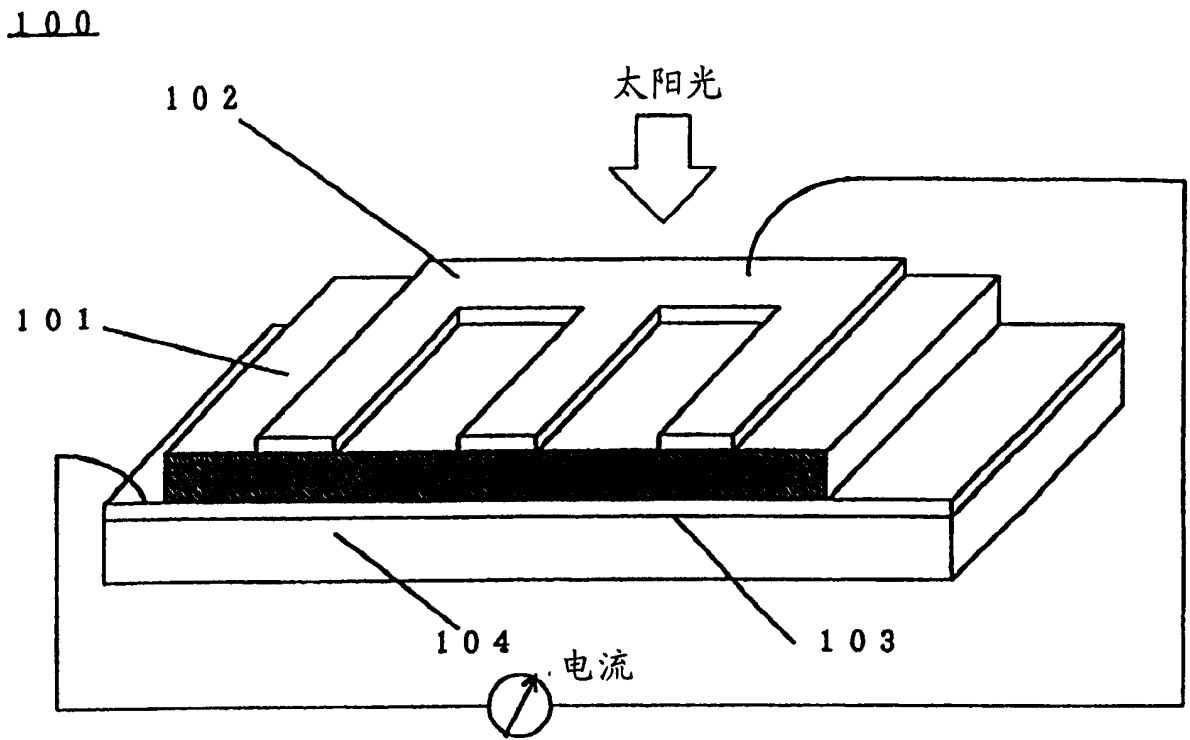


图 1

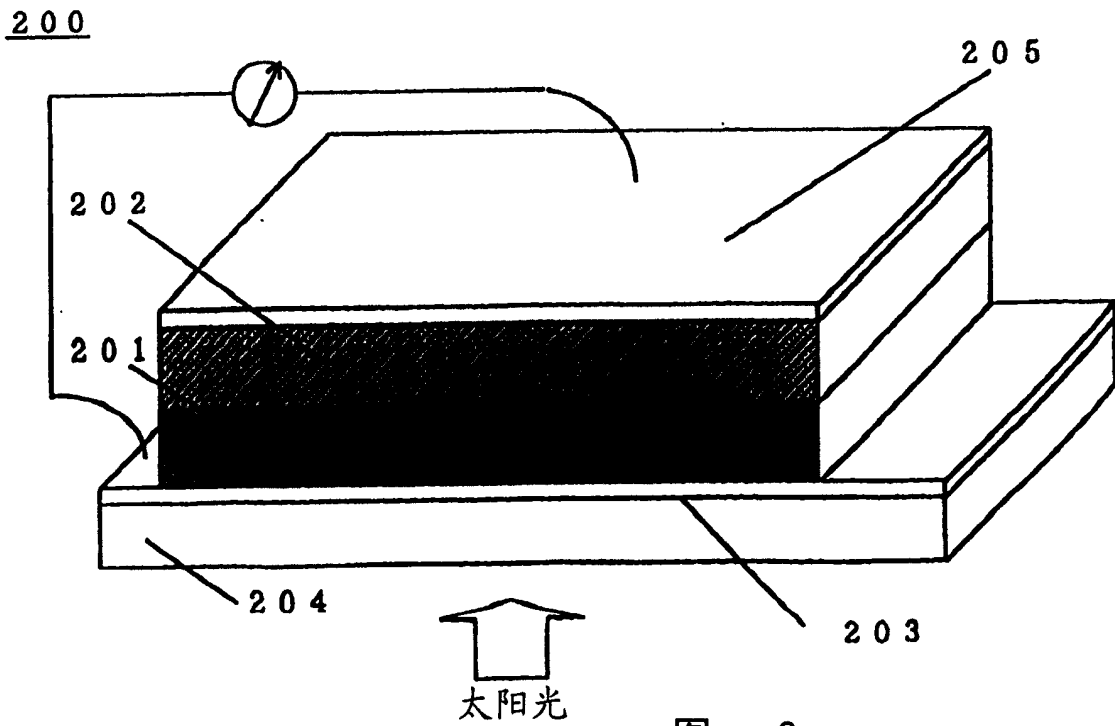


图 2

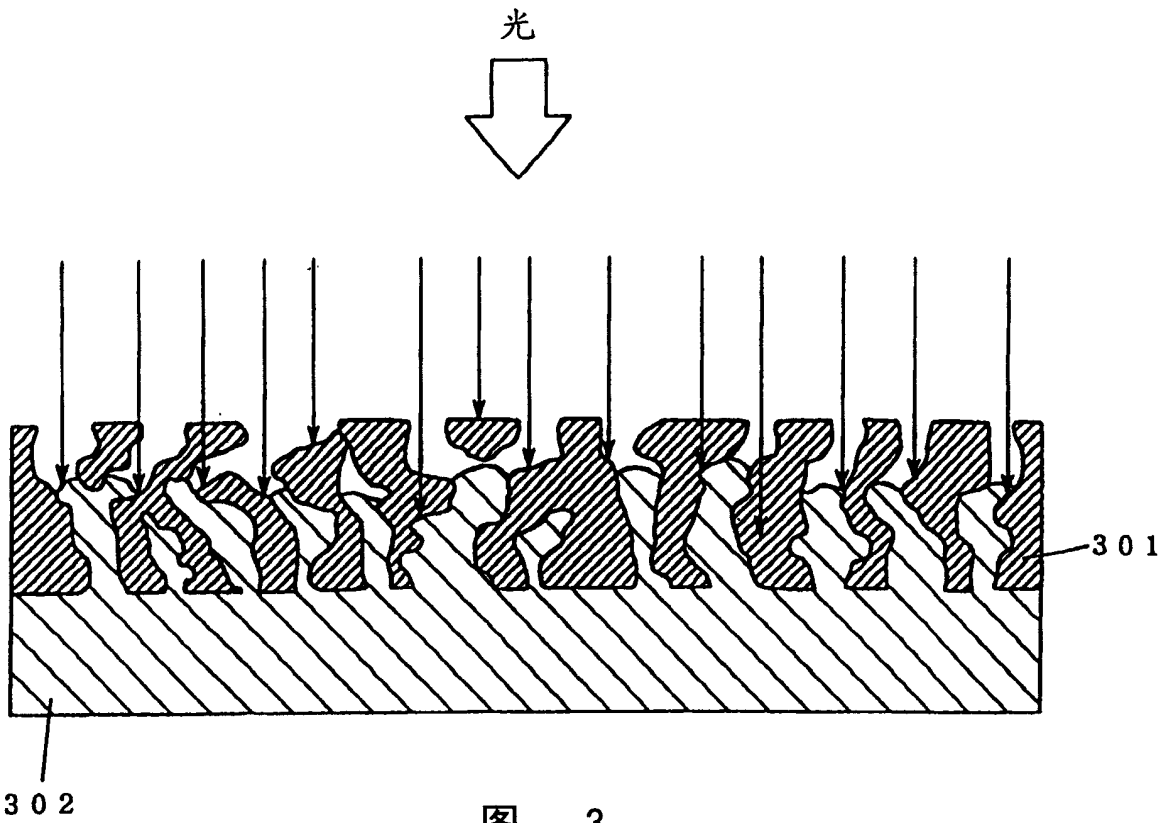


图 3

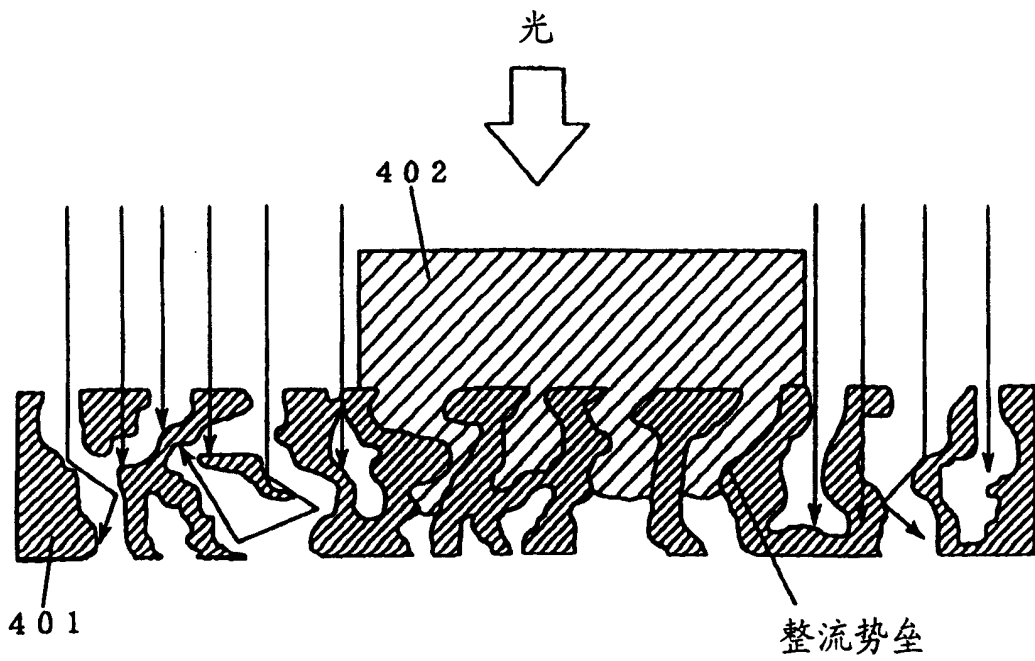


图 4

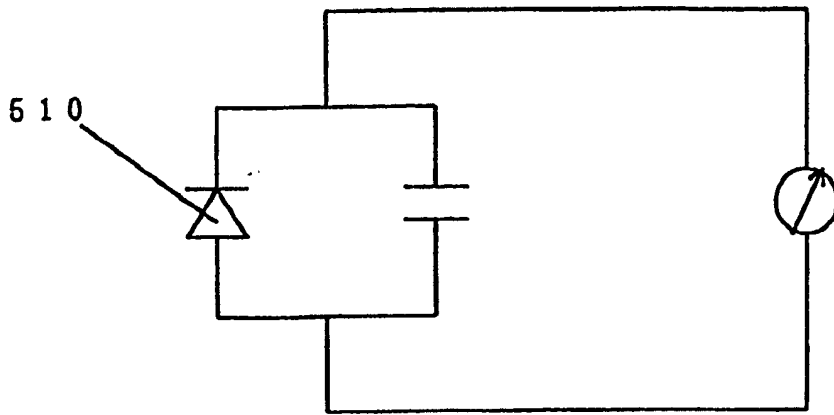


图 5

600

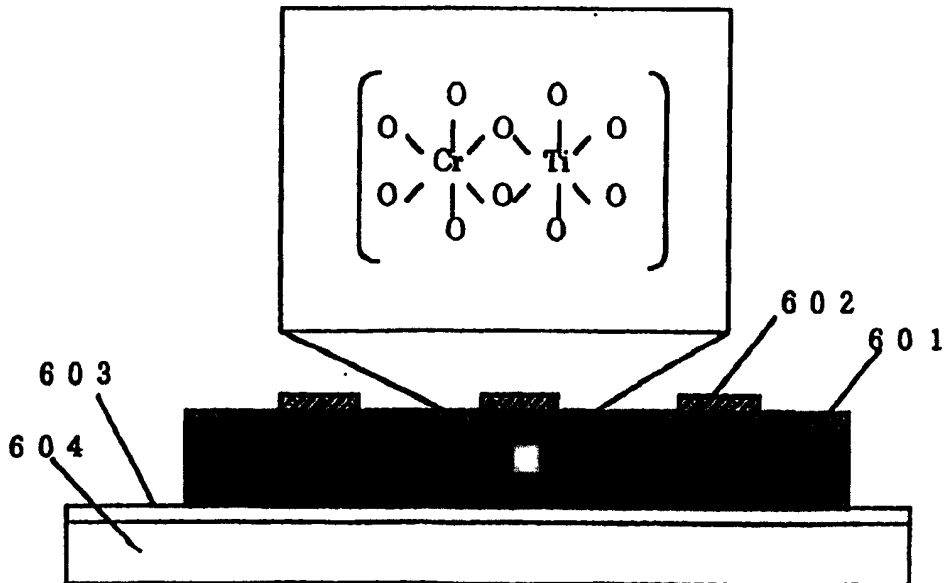


图 6

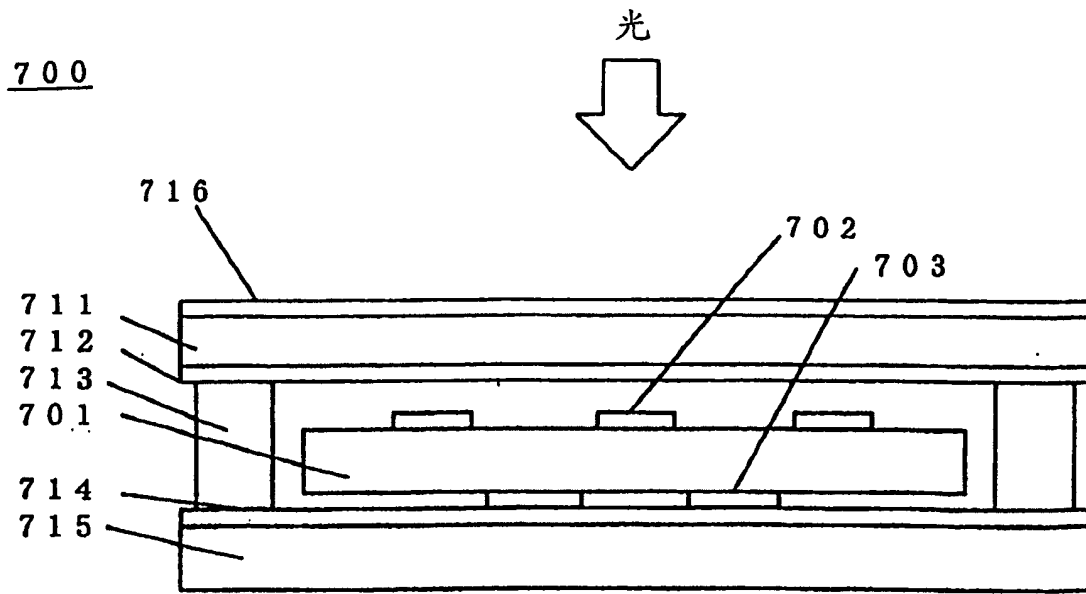


图 7

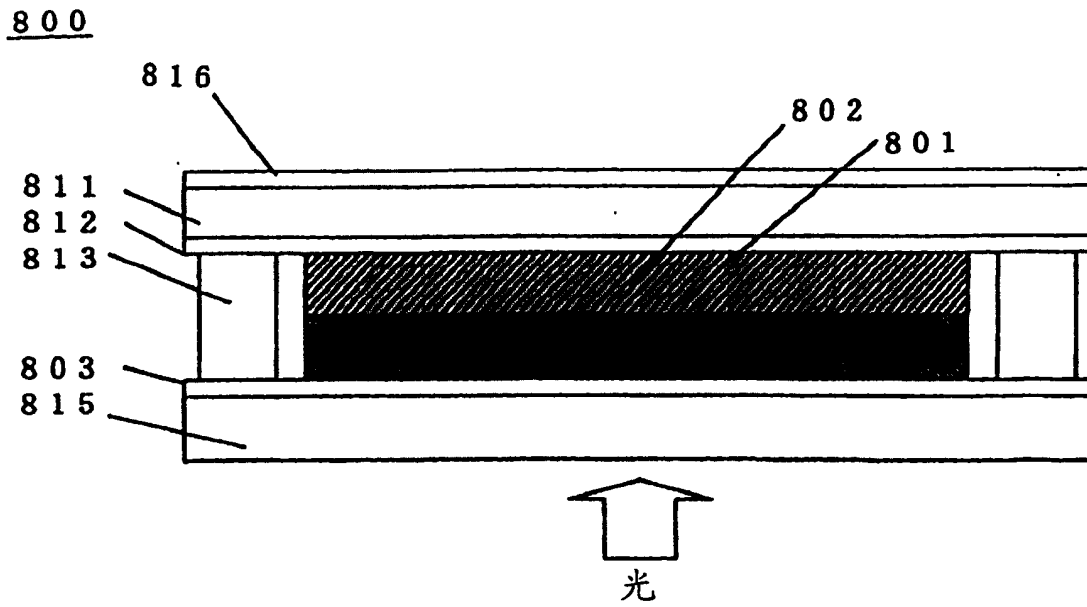


图 8

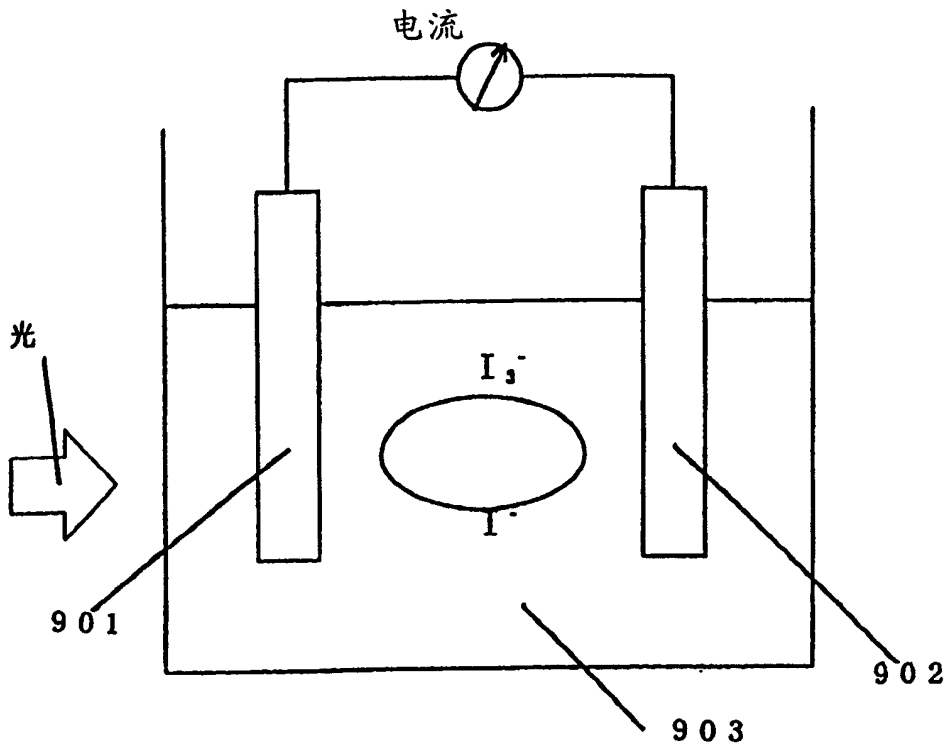


图 9