

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有高轉換效率之色素增感型太陽電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種色素增感型太陽電池。

【先前技術】

【0002】 太陽電池，可分為如單晶、多晶或無定形矽型太陽電池、CIGS、CdTe、GaAs等化合物半導體太陽電池、有機薄膜太陽電池、色素增感型太陽電池等多種類。

【0003】 現今，矽型太陽電池已成為主流。然而，高純度之矽材料為矽型太陽電池所必須。此外，矽型太陽電池，必須於高溫及高真空下製造，且製造成本高之課題尚有需改善之餘地。

【0004】 其中，近年開始將注意力轉向色素增感型太陽電池。色素增感型太陽電池，其構造簡單可容易製作，且構成材料亦較豐富。此外，色素增感型太陽電池使用低廉成本製作即可具有高光電轉換效率。因此，色素增感型太陽電池已被作為次世代太陽電池而備受矚目。

【0005】 色素增感型太陽電池，於光電極與對電極之間，注入具有可逆電化學之氧化還原特性之電解液後，將光電極與對電極以密封及連結之簡便手段，即可構築。

【0006】 光電極，習知係由以下手段製作而成。

【0007】 首先，於形成有ITO(Indium Tin Oxide)、FTO(Fluorine Tin

Oxide)等之透明導電膜的玻璃基板，亦即於透明導電性玻璃的表面，塗佈含有氧化鈦微粒子的黏貼劑。接著，將所得塗料於溫度為400~500°C下進行熱處理，製作出具有多孔質狀之半導體層之氧化鈦層之電極。

【0008】 接著，將所得之電極浸漬於含有鈎系色素、吡啶系色素等色素增感劑之有機溶液中，從而使色素增感劑吸附於多孔質狀之氧化鈦層之表面，以製得光電極。

【0009】 接著，對電極，通常係藉由濺鍍等手段，於形成有透明導電膜之玻璃基板或薄膜上，形成可發揮電化學還原作用之鉑層，從而可製得。

【0010】 色素吸收光後產生之激發電子，通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動。此向光電極移動之激發電子，經由外部電路向對電極移動。向對電極移動之激發電子，使電解液還原。另一方面，放出電子而成為氧化狀態之色素係將電解液氧化。

【0011】 藉由反復如此一連串之流程，色素增感太陽電池會進行發電。由上述色素產生之激發電子，通過吸著色素之多孔質氧化鈦層，在向光電極基板移動之過程中，激發電子與氧化狀態之色素再結合，發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。其結果，有轉換效率減少之問題點。

【0012】 為了解決此問題點，有提案於光電極基板上構成阻擋層之技術。該阻擋層，係防止從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0013】 例如，專利文獻1，揭露了藉由使用於作為光電極基板之塗佈透明導電膜的玻璃基板上，塗佈氧化鈮、氧化鎂、氧化鋁等之氧化物之

技術，實現所得之色素增感太陽電池所構成之轉換效率的提升。

【0014】 然而，即使進行如此之處理，仍有轉換效率僅能從3.47%提升至約4.48%之問題點。理由係，傳統之色素增感型太陽電池中，構成光電極之透明導電膜之電阻抗較大的原因。

【0015】 其結果，即使於透明導電膜上形成阻擋層，仍有轉換效率僅能稍微提升之問題點。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0016】

【專利文獻 1】 日本特開2008-77924號公報

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0017】 本發明之目的在於提供一種色素增感型太陽電池，其係具有高轉換效率者。

【技術手段】

【0018】 本發明者為解決先前技術之問題點而深入研究探討，發現並提供了具備特定構造之色素增感型太陽電池，可達到上述之目的。

【0019】 亦即，本發明係下述色素增感型太陽電池。

【0020】 第1項：

一種色素增感太陽電池，其係光電極與對電極介著電解質層為相對配

置之色素增感太陽電池，其特徵係：

(1) 光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層者。

【0021】 第2項：

如前述項1所記載之色素增感太陽電池，其中，前述鈦材料，係選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料。

【0022】 第3項：

如前述項1或2所記載之色素增感太陽電池，其中，前述電化學還原催化劑層，係鉑催化劑層。

【0023】 第4項：

如前述項1～3中任一項所記載之色素增感太陽電池，其中，前述阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少1種類之材料之層所構成。

【0024】 第5項：

如前述項1～3中任一項所記載之色素增感型太陽電池，其中，前述阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少2種之層所構成。

【0025】 第6項：

如前述項1～3中任一項所記載之色素增感太陽電池，其中，前述阻

擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層及氧化鋯之層所成群中至少 2 種之層所構成。

【0026】 第 7 項：

一種色素增感太陽電池，其係光電極與對電極介著電解質層為相對配置之色素增感太陽電池，其特徵係：

(1) 光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；

該阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋇之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少 2 種之層所構成，且必須係在該阻擋層之鈦材料上形成有氧化鋁之層；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層者。

【0027】 第 8 項：

如前述項 7 所記載之色素增感太陽電池，其中，前述鈦材料，係選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料。

【0028】 第 9 項：

如前述項 7 或 8 所記載之色素增感太陽電池，其中，前述電化學還原催化劑層，係鉑催化劑層。

【0029】 第 10 項：

如前述項 7 ~ 9 中任一項所記載之色素增感太陽電池，其中，前述阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層及氧化鋯之層所成群中至少 2 種之層所構成。

【0030】 第1 1 項：

一種色素增感太陽電池之製造方法，其係前述項1～1 0 項中任一項所記載之色素增感太陽電池之製造方法，其特徵係

前述光電極之鈦材料，由以下之表面處理方法所製造：

- (1) 於金屬鈦材料或鈦材料之表面形成氮化鈦之步驟；及
- (2) 由步驟(1) 而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，使用對於鈦具有蝕刻作用之電解液，並以發生火花放電電壓以上進行陽極氧化，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。

【0031】 第1 2 項：

一種色素增感太陽電池之製造方法，其係前述項1～1 0 項中任一項所記載之色素增感太陽電池之製造方法，其特徵係

前述光電極之鈦材料，由以下之表面處理方法所製造：

- (1) 於金屬鈦材料或鈦材料之表面形成氮化鈦之步驟；
- (2) 由步驟(1) 而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，使用對於鈦不具有蝕刻作用之電解液，進行陽極氧化之步驟；及
- (3) 由步驟(2) 而得，施予陽極氧化處理之金屬鈦材料或鈦合金材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。

【0032】 第1 3 項：

如前述項1 1 或1 2 所記載之製造方法，其中，前述形成氮化鈦之步驟，係選自PVD處理、CVD處理、溶射處理、氮氣環境下之加熱處理，及氮氣環境下之加熱處理所成群中1 種之處理方法進行者。

【0033】 第1 4 項：

如前述項 1 3 所記載之製造方法，其中，前述氦氣環境下之加熱處理，係於氧氣捕集劑之存在下所實施者。

【發明效果】

【0034】 本發明之色素增感太陽電池（色素增感型太陽電池），其之光電極基板係由鈦材料形成，且進一步設置阻擋層，可實現高轉換效率顯著之色素增感電池。

【0035】 阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0036】 藉由阻擋層，由色素產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動之過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0037】 其結果，具有阻擋層之色素增感型太陽電池，轉換效率可提升。

【圖式簡單說明】

【0038】

【圖 1】表示本發明之色素增感型太陽電池之一實施型態之概略圖（斷面圖）。

【實施方式】

【0039】 以下詳細說明本發明。

【0040】 又，本說明書中，選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦、及表面處理之鈦合金所成群之材料，亦有單以鈦材料記載者。

【0041】 本發明之色素增感太陽電池（色素增感型太陽電池），其係光電極與對電極介著電解質層為相對配置之色素增感太陽電池，其特徵係：

(1) 光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層者。

【0042】 阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0043】 本發明之色素增感型太陽電池，由於光電極係由無光透過性之鈦材料所構成，故光照射係從對電極實施。

【0044】 本發明之色素增感太陽電池，係由以下之部材所構成。

【0045】 (1)光電極

色素增感型太陽電池，其光電極與對電極係介著電解質層而相對配置。光電極，係在選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料（以下亦記載為「鈦材料」、光電極基板）上，形成含有色素增感劑之氧化鈦層者。

【0046】 光電極基板

光電極基板，亦可使用鈦材料本身。以鈦材料作為基材。

【0047】 金屬鈦材料，係指鈦本身。而使用鈦合金材料之情形，關於其種類並無特別限制。該鈦合金可列舉如：Ti-6Al-4V、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo、Ti-0.5Pd、Ti-Ni、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-3Al-2.5V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-3Al-2.5V-6Cr-4Zr-4Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al、Ti-5Al-1Fe、Ti-0.5Cu、Ti-1Cu、Ti-1Cu-0.5Nb、Ti-3Al-5V、Ti-20V-4Al-1Sn、Ti-22V-4Al等。

【0048】 光電極基板，根據伴隨色素增感劑之光激發而使電子由氧化鈦層向光電極基板移動時需防止向電解液層的電子漏洩等逆電子移動之理由，對於鈦材料，係施予下述表面處理方法A或B，且使用形成有在鈦材料之表面成為半導體層之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜者為佳。

【0049】 銳鈦礦型氧化鈦之皮膜成為半導體層。

【0050】 使用金屬鈦或鈦合金作為光電極基板之情形，在形成含有色素增感劑之氧化鈦層（半導體層）時，塗佈含有氧化鈦微粒子的黏貼劑。

【0051】 接著，對所得之塗佈物實施以400~500°C之溫度之熱處理步驟。此400~500°C之溫度的熱處理步驟中，於金屬鈦或鈦合金之表面，形成氧化鈦層。此氧化鈦層亦可防止向電解液層之電子的漏出等之逆電子移動。

【0052】 進一步，根據防止於光電極基板移動時向電解液層之電子的漏出同時，防止向色素增感劑之逆電子移動、及抑制再結合等之理由，發現藉由對於鈦材料作為光電極基板者進一步設置阻擋層，可實現轉換效率顯著提高之色素增感電池，從而完成本發明。

【0053】 光電極基板之厚度，通常係約0.01~10 mm，較佳係約0.01~5 mm，更佳係約0.05~1 mm。

【0054】 表面處理方法 A

光電極基板（光電極之鈦材料），係由以下表面處理方法製造，其係於表面具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層之光電極基板所成者為佳。

【0055】

- (1) 於金屬鈦材料或鈦合金材料之表面形成氮化鈦之步驟；及
- (2) 由步驟(1)而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，使用對於鈦具有蝕刻作用之電解液，並以發生火花放電電壓以上進行陽極氧化，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。

【0056】 表面處理方法 B

光電極基板（光電極之鈦材料），係由以下表面處理方法製得，其係於表面具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層之光電極基板所成者為佳。

【0057】

- (1) 於金屬鈦材料或鈦合金材料之表面形成氮化鈦之步驟；
- (2) 由步驟(1) 而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，在對於鈦不具有蝕刻作用之電解液中，進行陽極氧化之步驟；及
- (3) 由步驟(2) 而得，施予陽極氧化處理之金屬鈦材料或鈦合金材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。

【0058】 表面處理方法 A 之步驟(1)及 B 之步驟(1)

於鈦材料（金屬鈦或鈦合金）之表面形成氮化鈦之步驟（步驟(1)）中，鈦材料之表面通常可形成約 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 之氮化鈦之層。

【0059】 氮化鈦層，係以約 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 為佳，更佳約 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

【0060】 於鈦材料之表面形成氮化鈦之手段，並無特別限定。可列舉

例如：以物理或化學方法將氮化鈦附著於鈦材料之表面、於鈦材料之表面上使鈦與氮反應形成氮化鈦之方法。

【0061】 形成氮化鈦之步驟，係以選自PVD處理（物理氣相沉積）、CVD處理（化學氣相沉積）、溶射處理（高速吹送形成被膜）、氮氣環境下之加熱處理、及氮氣環境下之加熱處理所成群中 1 種之處理方法而進行者為佳。

【0062】 PVD處理，可列舉為離子鍍、濺射等。CVD處理，可列舉為熱CVD處理、電漿CVD處理、雷射CVD處理等。溶射處理，可列舉為火焰溶射、電弧溶射、電漿溶射、雷射溶射等。

【0063】 氮氣或氮氣環境下之加熱處理之加熱溫度，約500°C以上為佳，約750~1050°C較佳，且更佳約為750°C~950°C。氮氣環境下通常係於約500°C以上（較佳約750°C以上）加熱鈦材料之方法為佳。

【0064】 氮氣或氮氣環境下之加熱處理，係以於氧氣捕集劑之存在下進行為佳。

【0065】 特別係，於氧氣捕集劑之存在下，進行氮氣環境下之加熱處理，形成氮化鈦為佳。

【0066】 鈦材料之加熱處理所使用之氧氣捕集劑，可列舉為較鈦材料對於氧之親和力為高之物質或氣體。例如，碳材料、金屬粉末、氫氣等為佳。此等之氧氣捕集劑，可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

【0067】 碳材料，雖無特別限制，但可列舉例如石墨系碳、無定形碳、具備此等之中間結晶構造之碳等。碳材料亦可為平板狀、箔狀、粉末狀等任何形狀。

【0068】 根據處理性能或防止其於鈦材料加熱處理中熱變形之理由，其係以使用平板狀之碳材料為佳。

【0069】 金屬粉末，雖無特別限制，但可列舉例如鈦、鈦合金、鉻、鉻合金、鈾、鈾合金、鈳、鈳合金、矽、矽合金、鋁、鋁合金等之金屬粉末。

【0070】 根據氧親和性高之理由，使用鈦、鈦合金、鉻、鉻合金、鈳、鈳合金、鋁、鋁合金等之金屬粉末為佳。而最佳之金屬粉末係微粒子狀之鈦、鈦合金之金屬粉末。前述金屬粉末可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

【0071】 金屬粉末之平均粒徑，係以約 $0.1\sim 1000\ \mu\text{m}$ 為佳，約 $0.1\sim 100\ \mu\text{m}$ 較佳，更佳則係約 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

【0072】 在氨氣或氮氣環境中使用氧氣捕集劑之條件，可對應氧氣捕集劑之種類或形狀而適時設定。

【0073】 若使用碳材料或金屬粉末作為氧氣捕集劑之情形，其方法可列舉為：將鈦材料與碳材料或金屬粉末接觸、將碳材料或金屬粉末覆蓋於鈦材料之表面、將鈦材料於氨氣或氮氣環境中加熱處理。

【0074】 若使用氫氣作為氧氣捕集劑之情形，其方法可列舉為：於氨氣或氮氣環境中導入氫氣之狀態下，將鈦材料進行加熱處理。

【0075】 加熱處理可於氨氣、氮氣，或氨氣及氮氣之混合氣體環境下進行。而考量簡便性、經濟性、安全性之觀點，最佳係使用氮氣。

【0076】 氨氣或氮氣環境下之加熱處理之反應氣壓，係約 $0.01\sim 100\ \text{MPa}$ ，較佳約 $0.1\sim 10\ \text{MPa}$ ，而約 $0.1\sim 1\ \text{MPa}$ 更佳。氮氣環境下進行加熱處理

為佳。

【0077】 氨氣或氮氣環境下之加熱處理之加熱時間，係約 1 分鐘~12 小時為佳，約10分鐘~8小時較佳，更佳則約1小時~6小時。以此時間對鈦材料進行加熱處理為佳。

【0078】 將鈦材料在氨氣或氮氣環境下進行加熱處理之方法，為使氮化鈦能夠有效率地於鈦材料表面形成，其係以旋轉式真空泵或視需要使用機械增壓泵、油擴散泵，將加熱處理之爐內減壓，減少殘留於加熱處理之爐內（氮化爐內）之氧濃度為佳。

【0079】 加熱處理之爐內之真空度，係以約10 Pa以下為佳，約1 Pa 以下較佳，更佳則係減壓至約0.1 Pa以下，藉此可於鈦材料表面有效率地形成氮化鈦。

【0080】 將氨氣、氮氣，或氨氣及氮氣之混合氣體供給於前述已減壓之爐內，使爐內復壓，藉由鈦材料進行加熱處理，從而使鈦材料表面有效率地形成氮化鈦。

【0081】 使用本爐進行加熱處理之加熱溫度、加熱時間等，可與前述條件相同。氣體組成若考量簡便性、經濟性、安全性之觀點，最佳係使用氮氣。

【0082】 此外，藉由交互重複（數回）進行：減少加熱處理之爐內所殘留氧濃度之減壓處理，及將氮氣等供給於爐內之復壓處理，可使鈦材料表面有效率地形成氮化鈦。進一步，藉由於氧氣補集劑之存在下減壓處理，及於氨氣、氮氣等氣體環境下進行加熱處理，可使鈦材料的表面有效率地形成氮化鈦。

【0083】 鈦材料之表面所形成之氮化鈦之種類，並無特別限制。可列舉例如TiN、Ti₂N、 α -TiN_{0.3}、 η -Ti₃N_{2-x}、 ζ -Ti₄N_{3-x}（但，X係表示0以上未達3之數值）、此等之混合物、及無定形氮化鈦等。

【0084】 此等之中可例示較佳為TiN、Ti₂N、及此等之混合物，更佳為TiN及TiN與Ti₂N之混合物，特佳則為TiN。

【0085】 本發明之形成上述氮化鈦之手段，可於上述方法中選擇單獨1種方法進行，亦可將2種以上方法任意組合後進行。形成上述氮化鈦之方法中，根據簡便性、量產性或製造成本等觀點，較佳係於氮氣環境下對鈦材料進行加熱處理。

【0086】 表面處理方法A之步驟(2)

表面處理方法A，係將表面形成有氮化鈦之鈦材料，使用對於鈦具有蝕刻作用之電解液，並以發生火花放電電壓以上進行陽極氧化，而形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜（步驟(2)）。

【0087】 可製造在表面上具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層之光電極基板。藉由進行陽極氧化處理，銳鈦礦型氧化鈦皮膜可合適地形成。藉由形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜，可合適地發揮高光電轉換效率。

【0088】 以施加發生火花放電電壓以上之電壓之方法，所進行之表面處理，係以使用對於鈦材料具有蝕刻作用之電解液為佳。電解液，係含有對於鈦具有蝕刻作用之無機酸及／或有機酸為佳。電解液，係進一步含有過氧化氫為佳。

【0089】 藉由施加發生放電電壓以上之電壓進行陽極氧化為佳。

【0090】 電解液，係使用含有對於鈦材料具有蝕刻作用之無機酸及／

或具有該作用之有機酸之水溶液為佳。

【0091】 對於鈦材料具有蝕刻作用之無機酸，可列舉為硫酸、氫氟酸、鹽酸、硝酸、王水等。對於鈦具有蝕刻作用之有機酸，可列舉為草酸、甲酸、檸檬酸、三氯乙酸等。

【0092】 此等之酸，可單獨使用 1 種，亦可不論有機酸、無機酸，將此等之酸 2 種以上任意組合使用。

【0093】 含有 2 種以上酸之電解液之較佳態樣之一例，可列舉為硫酸內含有視需要之磷酸之水溶液。關於該電解液中上述酸之配合比例，依所使用之酸的種類、陽極氧化條件等而有所不同，通常，對於上述酸之總量之比例，可列舉為 0.01~10 M，較佳係 0.1~10 M，更佳則係 1~10 M。

【0094】 例如，若電解液含有硫酸及磷酸之情形，可例示為含有硫酸 1~8 M 及磷酸 0.1~2 M 的比例之電解液。

【0095】 該電解液，除了含有上述有機酸及／或無機酸外，係以含有過氧化氫為佳。藉由電解液中含有過氧化氫，可更有效率地調製銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0096】 電解液中配合有過氧化氫之情形，其配合比例並無特別限制，但可例示為 0.01~5 M，較佳為 0.01~1 M，更佳則為 0.1~1 M 之比例。

【0097】 進行陽極氧化所使用之電解液，其較佳態樣之一例，可列舉為含有硫酸 1~8 M、磷酸 0.1~2 M 及過氧化氫 0.1~1 M 之比例之水溶液。

【0098】 藉由將鈦材料浸漬於上述電解液中，並施加如能發生火花放電電壓以上之電壓且施加一定電流而進行陽極氧化，可得銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。發生火花放電電壓以上之電壓，通常為 100 V 以上，較佳可例示為

150 V以上。

【0099】 陽極氧化，可藉由例如，以一定之比例將電壓上升至上述發生火花放電電壓，藉此以發生火花放電電壓以上之電壓，而施加一定時間定電壓之方式進行。提升至發生火花放電電壓之電壓速度，通常設定為0.01~1 V/秒，較佳係0.05~0.5 V/秒，更佳係0.1~0.5 V/秒。

【0100】 此外，施加發生火花放電電壓以上之電壓之時間，通常設定為1分鐘以上，較佳係1~60分鐘，更佳係10~30分鐘。

【0101】 藉由火花放電之陽極氧化，代替控制電壓，亦可以控制電流進行。陽極氧化中，電流密度只要在0.1 A/dm²以上即可，根據經濟性、簡便性、性能面之觀點，其係以1 A/dm²至10 A/dm²為佳。

【0102】 藉由上述方法，可得膜厚約1~100 μm並含有銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0103】 表面處理方法B之步驟(2)

表面處理方法B，係將於表面形成有氮化鈦之鈦材料，於對於鈦不具有蝕刻作用之電解液中，進行陽極氧化（步驟(2)），接著將施有陽極氧化處理之鈦材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜（步驟(3)）。

【0104】 可製造出能合適發揮高光電轉換效率之光電極基板，其在表面上具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層。

【0105】 電解液，係以含有選自對於鈦不具有蝕刻作用之無機酸及有機酸所成群中至少1種酸或此等之鹽化合物為佳。藉由將表面形成有氮化鈦之鈦材料，於對於鈦不具有蝕刻性之電解液中，進行陽極氧化，可於鈦

材料之表面形成非晶體（無定形）之鈦氧化皮膜。

【0106】 對於鈦不具有蝕刻作用之電解液，係以含有選自無機酸、有機酸及此等之鹽所成群中至少1種化合物（以下表記為「無機酸等」）之電解液為佳。

【0107】 前述含有無機酸等之電解液，係以磷酸、磷酸鹽等稀釋水溶液為佳。

【0108】 僅有表面處理方法B進行陽極氧化之步驟(2)，係於不發生火花放電之條件下所進行，通常，其係不形成銳鈦礦型氧化鈦等之結晶性氧化鈦。

【0109】 下一步驟之於氧化性環境下加熱處理，可使非晶體氧化鈦形成為銳鈦礦型氧化鈦。因此，根據有效的於鈦材料之表面形成非晶體鈦之氧化皮膜之理由，陽極氧化表面形成有氮化鈦之鈦材料為佳。

【0110】 對於鈦不具有蝕刻作用之電解液，係含有選自無機酸（磷酸等）、有機酸及此等之鹽（磷酸鹽等）所成群中至少1種化合物（無機酸等）之電解液為佳。

【0111】 對於鈦不具有蝕刻作用之無機酸，考量簡便性、經濟性、安全性等觀點，係磷酸、碳酸等為佳。對於鈦不具有蝕刻作用之有機酸，則以乙酸、己二酸、乳酸等為佳。

【0112】 此外亦可使用此等酸之鹽，例如磷酸二氫鈉、磷酸氫二鈉、碳酸氫鈉、乙酸鈉、己二酸鉀、乳酸鈉等。

【0113】 其他，則以使用含有硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸鎂、硝酸鈣等之電解質之電解液為佳。

【0114】 對於鈦不具有蝕刻作用之電解液，係含有選自無機酸（磷酸等）、有機酸及此等之鹽（磷酸鹽等）所成群中至少1種化合物（無機酸等）之電解液為佳。前述無機酸等，最佳係磷酸及磷酸鹽。

【0115】 電解液，係無機酸等稀釋之水溶液為佳。電解液中無機酸等之濃度，根據經濟性等理由，範圍約係1重量%為佳。

【0116】 例如，含有磷酸之電解液，其濃度範圍約以0.01~10重量%為佳，約0.1~10重量%較佳，更佳之濃度範圍約為1~3重量%。

【0117】 此等之酸，可單獨使用1種，亦可不論有機酸、無機酸，將此等酸2種以上任意組合使用。含有2種以上之酸之電解液較佳態樣之一例，可列舉為含有磷酸鹽及磷酸之水溶液。

【0118】 該電解液中上述酸之配合比例，係依所使用之酸及酸之鹽的種類、陽極氧化條件等而有所不同，通常，可列舉上述酸之總量為0.01~10重量%，0.1~10重量%較佳，更佳為1~3重量%之比例。

【0119】 將由形成前述氮化鈦之步驟所得表面形成有氮化鈦之鈦材料，浸漬於含有對於鈦不具有蝕刻作用之無機酸等之稀釋電解液中。

【0120】 接著，施加約10~300 V之電壓進行陽極氧化為佳。且約50~300 V之電壓進行陽極氧化為較佳，約50~200 V之電壓進行陽極氧化為更佳。

【0121】 陽極氧化之處理溫度，根據簡便性、經濟性、安全性等之理由，約0~80°C為佳。以約10~50°C之溫度進行陽極氧化較佳，以約20~30°C之溫度進行陽極氧化更佳。

【0122】 陽極氧化之處理時間，約1秒~1小時為佳。以約10秒~30

分鐘之時間進行陽極氧化較佳，以約5分鐘～20分鐘之時間進行陽極氧化更佳。

【0123】 表面處理方法B之步驟(3)

接著，將表面形成有鈦之氧化皮膜之鈦材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜（步驟(3)）。

【0124】 單以金屬鈦材料等於氧化性環境中加熱處理，雖可形成金紅石型氧化鈦，但無法充分形成銳鈦礦型氧化鈦。

【0125】 氮化鈦形成，藉由鈦之氧化皮膜（非晶體氧化鈦膜）所形成之鈦材料（陽極氧化處理後之鈦材料），於氧化性環境中加熱處理（大氣氧化處理等），可形成在結晶性之氧化鈦中具有優異光電轉換特性之銳鈦礦型氧化鈦皮膜。其結果，可使加熱處理後之鈦材料具有優異之光電轉換特性。

【0126】 進行加熱處理之氧化性環境，選自大氣氧化環境、氧氣及氮氣混合之任意氧氣濃度之環境、氧氣環境等即可，但根據簡便性、經濟性、安全性等理由，於大氣氧化環境中加熱處理為佳。

【0127】 氧化性環境中之加熱處理之溫度，根據由非晶體氧化鈦有效率地變化為銳鈦礦型氧化鈦之理由，約300°C程度以上較佳。氧化性環境中之加熱處理之溫度，根據防止從銳鈦礦型氧化鈦相變為金紅石型氧化鈦之理由，約800°C程度以下較佳。

【0128】 原因為與銳鈦礦型氧化鈦相比，金紅石型氧化鈦之光電轉換特性不佳。氧化性環境中之加熱處理之溫度，約300～800°C為佳，約300～700°C更佳，特佳則約400～700°C。

【0129】 進行加熱處理之反應氣壓約為0.01～10 MPa，較佳係約0.01

~5 MPa，更佳則約0.1~1 MPa。

【0130】 進行加熱處理之加熱時間，約1分鐘~12小時為佳，約10分鐘~8小時較佳，更佳則約1小時~6小時。

【0131】 結晶性之氧化鈦皮膜，係銳鈦礦型之氧化鈦皮膜為佳。銳鈦礦型氧化鈦與使用金紅石型氧化鈦於色素增感型太陽電池之光電極相比，為提升開放電壓值，因此光電轉換特性亦高。

【0132】 藉由本發明之陽極氧化後之加熱處理，可形成量較多之光電轉換特性高之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0133】 藉由加熱處理，可調製出光電轉換元件用材料，其可於鈦材料之表面形成多量之高活性之銳鈦礦型氧化鈦。從而藉此可使用達成高轉換效率之光電轉換元件用材料。

【0134】 藉由上述之方法，可得到含有膜厚約1~100 μm 之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0135】 於鈦材料之表面形成氮化鈦，當氮化鈦形成後且於氧化性環境中加熱處理前，藉由編入於磷酸等之對於鈦不具有蝕刻性之稀釋酸性水溶液、磷酸等之鹽之水溶液等之電解液中進行陽極氧化之步驟，可製造良好之光電轉換元件用材料。

【0136】 鈦材料，由於可在此等材料表面形成銳鈦礦型氧化鈦（皮膜），因此可作為次世代太陽電池之注目焦點，即色素增感型太陽電池之光電極基板等之光電轉換元件用材料被使用。

【0137】 阻擋層

本發明之色素增感型太陽電池，係藉由光電極基板以鈦材料形成，並

進一步設置阻擋層，從而可顯著提高轉換效率。

【0138】 阻擋層，除了在電子向光電極基板移動時，防止光電極及光電極基板界面發生向電解液層的電子漏出之外，亦可抑制電子與氧化狀態之色素增感劑再結合，從而防止其所導致之電子的逆電子移動。藉此，可顯著提高色素增感太陽電池之轉換效率。

【0139】 阻擋層，係n型半導體為佳。

【0140】 阻擋層，係選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化銦之層、鈦酸鋁之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少1種類之材料之層為佳。

【0141】 藉由選擇此等材料中至少一種之材料，並將其緻密地塗佈於光電極基板上，可防止色素增感太陽電池之逆電子移動，實現轉換效率的顯著提升。

【0142】 阻擋層，係藉由將氧化鈦、氧化鋁、氧化矽、氧化銦、鈦酸鋁、氧化鎂、氧化鋯等塗佈於光電極基板（鈦材料）上而形成。

【0143】 塗佈方法，可將含有作為阻擋層前驅體之鈦化合物（四氯化鈦等）、鋁化合物（氯化鋁等）、矽化合物、銦化合物、鈦酸鋁化合物、鎂化合物、鋯化合物（氯化鋯等）等之液體，以旋轉塗佈法、浸漬法、刮刀法、網版印刷法、噴霧法等之方法塗佈於光電極基板上。

【0144】 接著，進行熱處理（約450°C之燒成等）為佳。

【0145】 阻擋層，係以鈦化合物、鋁化合物、矽化合物、銦化合物、鈦酸鋁化合物、鎂化合物、鋯化合物等之材料，藉由濺射、離子鍍法、真空蒸鍍、電子束蒸鍍等之PVD處理或CVD處理等而形成。

【0146】 藉此，可容易地在作為光電極基板之鈦材料上形成緻密之阻擋層。

【0147】 阻擋層，較佳係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鈮之層所成群中至少2種之層所構成（2層構造或3層構造）。

【0148】 阻擋層，更佳係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層及氧化鈮之層所成群中至少2種之層所構成（2層構造或3層構造）。

【0149】 阻擋層之膜厚，可藉由物質之種類或塗佈手段而變化。阻擋層之較佳膜厚，係約0.1nm~10 μ m為佳，約1nm~1 μ m更佳。

【0150】 2層構造之阻擋層，係於下層（鈦材料側）形成氧化鋁之層，於上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）形成氧化鈦之層為佳。

【0151】 2層構造之阻擋層，係於下層（鈦材料側）形成氧化鈮之層，於上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）形成氧化鈦之層為佳。

【0152】 3層構造之阻擋層，係於下層（鈦材料側）形成氧化鋁之層，於中間層形成氧化鈮之層，於上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）形成氧化鈦之層為佳。

【0153】 本發明之色素增感太陽電池，係光電極與對電極係介著電解質層而相對配置，且其係

（1）光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；

該阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鈮之層所成群中至少2種之層所構

成，且必須係在該阻擋層之鈦材料上形成氧化鋁之層；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層為佳。

【0154】 例如，後述之實施例2，係形成鈦材料上（下層、鈦材料側）以氧化鋁，且其之上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）以氧化鈦構成之阻擋層（2層構造）。

【0155】 藉此，本發明之色素增感太陽電池之較佳態樣，係阻擋層以2層以上之構造所成，其鈦材料上必定含有氧化鋁之層。

【0156】 色素增感太陽電池之阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層及氧化鋯之層所成群中至少2種之層所構成之態樣為佳。

【0157】 多孔質氧化鈦層

光電極，係由鈦材料（選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料）上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層（半導體層）所形成者。

【0158】 氧化鈦層係多孔質。

【0159】 亦可藉由前述表面處理方法A及B所調製之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜形成半導體層。進一步，塗佈含有氧化鈦之微粒子之黏貼劑後，藉由在氧化性環境下進行加熱處理之步驟，可形成多孔質氧化鈦層。

【0160】 藉由在含有氧化鈦等微粒子之黏貼劑之塗佈前，實施UV臭氧處理等，可提升光電極基板之潤濕性，從而形成良質之氧化鈦層。

【0161】 氧化鈦微粒子之平均粒徑，約0.1~3000 nm為佳，約1~1000 nm較佳，更佳則約10~500 nm。

【0162】 此外，氧化鈦微粒子粉末，不須僅使用 1 種，可藉由將粒徑小者與大者混合，可提高氧化鈦層中散射光所得之色素增感太陽電池之光電轉換效率。

【0163】 黏貼劑，例如，可由將氧化鈦微粒子於溶劑中分散調製而成。溶劑係以聚乙二醇為佳。黏貼劑中氧化鈦微粒子之含有量並無特別限定，僅需適宜調節使其可合適地形成燒結體即可。

【0164】 將黏貼劑塗佈於前述鈦材料上之方法，並無特別限定，可列舉例如網版印刷、噴墨、輥塗、刮刀法、噴塗法等。

【0165】 塗佈黏貼劑後之塗膜厚度，並無特別限定，僅需適宜設定使其形成目的厚度之氧化鈦燒結體即可。

【0166】 多孔質氧化鈦層之塗佈形狀，係以長方形為佳。藉由氧化鈦層非正方形而係長方形，伴隨色素增感劑之光激發之電子不會消失於氧化鈦層，從而提高光電轉換效率。

【0167】 光電極基板，係在表面處理金屬鈦材料、鈦合金材料時，作為多孔質氧化鈦層，由前述氧化鈦燒結體與前述氧化鈦膜之積層體而得到。

【0168】 熱處理之溫度，約 $100\sim 600^{\circ}\text{C}$ 為佳，約 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 較佳。特別係，以約 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行熱處理，可使各個氧化鈦微粒子更加合適地燒結。

【0169】 熱處理之時間，僅需視熱處理溫度等適宜設定即可。前述熱處理，係於氧化性環境中（例如空氣中等之氧存在之環境中）進行。

【0170】 色素增感劑

光電極，係由鈦材料上含有色素增感劑之氧化鈦層所形成者。

【0171】 前述手段以氧化鈦層（半導體層）所形成之光電極，將其浸漬於含有色素增感劑之溶液中可使色素增感劑吸附於氧化鈦層。

【0172】 藉由在浸漬色素增感劑前，實施UV臭氧處理等，可使色素增感太陽電池之氧化鈦層變得容易被吸附，故較佳。

【0173】 色素增感劑，為可吸收近紅外光區域、可見光區域之光之色素者即可，並無特別限定。色素增感劑中，較佳係紅色色素（N719）、黑色色素（N749）等之鈦金屬錯合物；銅酞菁等非鈦之金屬錯合物；伊紅、羅丹明、份菁、吡啶啉等有機錯合物。

【0174】 此等之色素增感劑，單獨使用1種或將2種以上組合使用皆可。色素增感劑中，係以鈦錯合物為佳，且更佳係使用將紅色色素（N719）與可吸收近紅外線區域光之黑色色素（N749）混合者。

【0175】 使色素增感劑吸附於氧化鈦層之手段，即為將氧化鈦層等之半導體層，浸漬於含有色素增感劑之溶液中之方法。可將色素增感劑附著（化學吸附、物理吸附或堆積等）於半導體層。

【0176】 色素增感劑之附著量，以不阻害本發明之效果之範圍內，視半導體層之面積等適宜設定即可。

【0177】 (2) 對電極

色素增感型太陽電池，其對電極，係將電化學還原催化劑層塗佈於透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上所成者為佳。

【0178】 透明導電性玻璃或透明導電性薄膜，係將透明導電膜ITO(Indium Tin Oxide)、FTO(Fluorine Tin Oxide)等塗佈於透明玻璃或透明之合成樹脂材料PET(polyethylene terephthalate)或PEN(polyethylene naphthalate)等所

成者。

【0179】 透明導電性玻璃或透明導電性薄膜之電解質側之表面上，係使用電子束蒸鍍或濺射等之PVD處理使電化學還原催化劑層塗佈於其上者。

【0180】 電化學還原催化劑層，可使用鉑催化劑層、碳層、聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)層、金屬、銀層、銅層、鋁層、銻層、銻層等。

【0181】 電化學還原催化劑層，由於氫過電壓低，故以可容易將電子注入於電解層中失去電子之電解質等之理由，使用鉑催化劑層為佳。

【0182】 本發明品，其光電極係由無光透過性之鈦材料所構成，因此光照射手段係由對電極實施。

【0183】 (3) 電解質層

電解質層，被光激發，於完成電子注入半導體層之色素增感劑，可供給電子，為可將色素增感劑還原之層者即可。電解質層，進一步，只要是可將由對電極之鉑催化劑層之電子向失去電子之電解質供給之層即可。

【0184】 液體狀之電解質層，係可列舉為含有氧化還原物質之非水系電解液等。氧化還原物質係碘化鋰、碘化鈉、碘化鉀、碘化鈣等之碘鹽與碘之組合、溴化鋰、溴化鈉、溴化鉀、溴化鈣等之溴鹽與溴之組合為佳。分別單獨使用 1 種或併用 2 種類以上皆可。

【0185】 此外亦可添加DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、TBP (tert-丁基吡啶) 等。

【0186】 溶劑，可列舉為乙腈、3-甲氧基丙腈、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁內酯等。此等之溶劑，可單獨使用 1 種或將 2 種組合使用。

【0187】 本發明之色素增感太陽電池，因其係經由集光裝置、對電極

材料、電解液層，對於吸附於光電極上之氧化鈦層之色素進行光照射，使色素光激發，因此電解液層之光透過性必須較高。

【0188】 電解質層之厚度，亦即光電極與對電極之距離，係以25~100 μm 為佳，而更佳為25~50 μm 。

【0189】 (4) 隔板（墊片）及密封材

色素增感型太陽電池中，設置為了防止光電極與對電極接觸之隔板（墊片）為佳。

【0190】 光電極與對電極間設置之隔板（墊片）之厚度，決定電解液層之厚度。電解液層之厚度越薄，本發明之色素增感太陽電池，其經由集光裝置、對電極材料、電解液層使吸附於光電極上氧化鈦層之色素越容易受光照射，使色素光激發，因此電解液層之光透過性必須較高，電解液層之厚度較薄為佳。

【0191】 隔板（墊片）若過薄，會發生光電極與對電極接觸。因此隔板（墊片）係25~100 μm 為佳，且更佳係25~50 μm 。

【0192】 隔板可使用電池領域中一般習知者。隔板可使用離聚物系樹脂薄膜、聚醯亞胺系樹脂薄膜、丙烯酸系UV硬化樹脂、玻璃材、矽烷變性聚合物、聚醯亞胺系膠帶。

【0193】 隔板之面積並無特別限定，僅需適宜設定使其對應目的之太陽電池之規模即可。

【0194】 密封材，係可使用丙烯酸系UV硬化樹脂、離聚物系樹脂薄膜、環氧系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、熱熔系樹脂、聚矽酮系彈性體、丁基橡膠系彈性體、玻璃材等。

【0195】 丙烯酸系UV硬化樹脂，可使用ThreeBond製之TB3017B、TB3035B。

【0196】 其可密封光電極及對電極之兩極間。

【0197】 (5) 色素增感型太陽電池之製造方法

本發明之色素增感型太陽電池，可根據習知的方法製造。

【0198】 例如，光電極及對電極介著墊片相對配置，並將電解質層封入光電極及對電極間。電解質層之封入方法並無特別限定，可列舉例如，於前述光電極之前述半導體層側積層前述對電極後，設置注入口，由此注入口注入構成電解質層之材料之方法。

【0199】 此注入口，將前述材料注入結束後，以所定部材或樹脂封塞即可。

【0200】 此外，前述材料在注入時，前述電解質層為凝膠狀之情形，藉由加熱使其液化即可。此外，前述電解質層為固體狀之情形，例如，使用可溶解固體電解質之溶劑，使固體電解質溶解為溶解液後調製並由注入口注入後，除去溶劑即可。

【0201】 本發明之色素增感型太陽電池，為光電轉換效率高之次世代太陽電池。本發明之色素增感型太陽電池，係具有可將複數電池併設成模組之型態者。

【0202】 圖1，係表示本發明之色素增感太陽電池之一實施型態之概略圖（斷面圖）。

【0203】 本發明之技術特徵

色素增感型太陽電池，係在光電極與對電極之間存在電解層（電解

液)。

【0204】 吸收光之色素所產生之激發電子通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動，此激發電子接著經由外部電路向對電極移動。該向對電極移動之激發電子將電解液還原，另一方面，放出電子之氧化狀態之色素將電解液氧化。

【0205】 色素增感太陽電池，藉由反復如此一連串之流程進行發電。

【0206】 此時，由其色素所產生之激發電子，向光電極基板移動時，會發生與氧化狀態之色素再結合，或發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。從而會減少色素增感太陽電池之光電轉換效率。

【0207】 至今，色素增感太陽電池中，作為防止從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動，提升光電轉換效率之目的，已提出於光電極基板上構成阻擋層之技術。然而，傳統之色素增感型太陽電池，光電轉換效率之提升程度較低。

【0208】 本發明之色素增感太陽電池，與傳統之色素增感型太陽電池相比，光電轉換效率係較為提升者。

【0209】 本發明之色素增感型太陽電池，較佳之態樣係具有特異之阻擋層而構成發明之技術特徵，該阻擋層係：

(i) 光電極，由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成時，

(ii) 該阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少 2 種之層

所構成，且

(iii) 必定，在該阻擋層之鈦材料上形成有氧化鋁之層。

【0210】 本發明之色素增感太陽電池，藉由設置其特定之阻擋層，從而實現高光電轉換效率。其阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0211】 其結果，色素所產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動之過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0212】 本發明之色素增感型太陽電池，由於具備特異之阻擋層，可實現高光電轉換效率。

【實施例】

【0213】 以下，列舉實施例說明本發明，但本發明並非限定為此等之實施例。

【0214】 (a) 實施例 1

(1) 經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0215】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0216】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0217】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0218】 (2) 光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。接著，於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流（0.2 MPa,7.5分鐘）。

【0219】 阻擋層（氧化鈦）

之後在各種濃度之四氯化鈦TiCl₄（和光純藥工業(股)製）水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，以450°C燒成15分鐘，從而於鈦材料上形成以氧化鈦構成之阻擋層（緻密之層）。

【0220】 經過本處理後之上述表面處理材，將氧化鈦材料（PST-18NR、日揮觸媒化成製）塗佈於其上使面積為0.4cm²（1mm×40 mm），以刮刀法進行塗佈並以450°C燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚15 μm（半導體層、氧化鈦層（多孔質））後，以450°C燒成1小時。

【0221】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮

氣流 (0.2 MPa, 7.5 分鐘)。

【0222】 接著，以0.45 mM鈦系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑) 及0.15 mM鈦系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑) 稀釋含有tert-丁醇 (t-BuOH) (和光純藥工業(股)製) 及乙腈 (CH₃CN) (和光純藥工業(股)製) 之混合溶液，調製色素溶液。

【0223】 混合液係以t-BuOH : CH₃CN = 1 : 1之比例混合。

【0224】 將燒成後之金屬鈦板，於40°C下浸漬於本色素溶液中14小時，形成含有色素增感劑之氧化鈦層 (多孔質)。從而得到光電極材料。

【0225】 使用精密磨床 (Sunhayato (股)、AC-D12) 對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0226】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍 (塗佈) 玻璃板 (旭硝子(股)製) (透明導電性玻璃) 並乾燥後，以電子束蒸鍍蒸鍍鉑 (電化學還原催化劑層) 1nm。

【0227】 終端部位，係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗佈。

【0228】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μm之離聚物樹脂之墊片 (離聚物樹脂 (Himilan)、三井·杜邦 聚化工(股)製)。

【0229】 接著，將0.01 M I₂ (碘)、0.02 M LiI (碘化鋰)、0.24 M DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP (tert-丁基吡啶) 於乙腈中 (和光純藥工業(股)製) 溶解，調製出電解液。

【0230】 將所調製出之電解液，注入光電極與對電極之間隙中（電解質層）。

【0231】 接著，藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B（(股)ThreeBond製、密封材），將兩極間密封，並使用輸送型UV照射裝置（牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A）以積分強度 40kJ/m^2 將密封劑硬化，從而製作色素增感型太陽電池。

【0232】 (5)評估結果

對於阻擋層使用氧化鈦之色素增感太陽電池，調查其光電轉換效率之結果，如表 1 所示。

【0233】 【表 1】

表 1				
TiCl ₄ 濃度 (mM)	短路電流密度 (mA/cm ²)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無 (無阻擋層)	17.26	0.741	0.572	7.33
20	19.40	0.705	0.627	8.57
40	20.49	0.735	0.614	9.25
80	20.14	0.728	0.621	9.11
120	20.15	0.719	0.620	8.97

【0234】 由本結果可知，藉由以氧化鈦形成阻擋層，可改善短路電流密度或曲線因子，可得到光電轉換效率之提升。

【0235】 (b) 實施例2

(1) 經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使

用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0236】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0237】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0238】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0239】 (2)光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。

【0240】 接著，於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流（0.2 MPa,7.5分鐘）。

【0241】 阻擋層（下層：氧化鋁、上層：氧化鈦）

之後，在室溫下浸漬於50mM之氯化鋁AlCl₃（和光純藥工業(股)製）水溶液中2分鐘，乾燥後以450°C燒成15分鐘。

【0242】 接著在70°C浸漬於40mM之四氯化鈦TiCl₄（和光純藥工業(股)

製) 水溶液中30分鐘，乾燥後以450°C燒成15分鐘。

【0243】 藉由進行此 AlCl_3 、 TiCl_4 之處理，可於鈦材料上形成下層(鈦材料側)為氧化鋁，上層(電解質層或多孔質氧化鈦側)為氧化鈦之構成的阻擋層(2層構造、緻密層)。

【0244】 經過本處理後之上述表面處理材，將氧化鈦材料(PST-18NR、日揮觸媒化成製)塗佈於其上使面積為 0.4cm^2 ($1\text{mm}\times 40\text{mm}$)，以刮刀法進行塗佈並以450°C燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚 $15\mu\text{m}$ (半導體層、氧化鈦層(多孔質))後，以450°C燒成1小時。

【0245】 之後進一步於UV臭氧淨化器UV253S(Filgen(股)製)內實施氧氣流(0.05 MPa,5分鐘)後，將其紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流(0.2 MPa,7.5分鐘)。

【0246】 接著，以0.45 mM鈎系色素N719(Solaronix製、色素增感劑)及0.15 mM鈎系色素N749(Solaronix製、色素增感劑)稀釋含有tert-丁醇(t-BuOH)(和光純藥工業(股)製)及乙腈(CH_3CN)(和光純藥工業(股)製)之混合溶液，調製色素溶液。

【0247】 混合液係以t-BuOH： CH_3CN =1：1之比例混合。

【0248】 將燒成後之金屬鈦板，於40°C下浸漬於本色素溶液中14小時，形成含有色素增感劑之氧化鈦層(多孔質)。從而得到光電極材料。

【0249】 使用精密磨床(Sunhayato(股)、AC-D12)對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0250】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍(塗

佈) 玻璃板 (旭硝子(股)製) (透明導電性玻璃) 並乾燥後, 以電子束蒸鍍蒸鍍鉑 (電化學還原催化劑層) 1nm。

【0251】 終端部位, 係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗佈。

【0252】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μ m之離聚物樹脂之墊片 (離聚物樹脂 (Himilan)、三井·杜邦 聚化工(股)製)。

【0253】 接著, 將0.01 M I₂ (碘)、0.02 M LiI (碘化鋰)、0.24 M DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP (tert-丁基吡啶) 於乙腈中 (和光純藥工業(股)製) 溶解, 調製出電解液。

【0254】 將所調製出之電解液, 注入光電極與對電極之間隙中 (電解質層)。

【0255】 接著, 藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B ((股)ThreeBond製、密封材), 將兩極間密封, 並使用輸送型UV照射裝置 (牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A) 以積分強度40kJ/m²將密封劑硬化, 從而製作色素增感型太陽電池。

【0256】 (5)評估結果

對於阻擋層之下層使用氧化鋁, 阻擋層之上層使用氧化鈦之色素增感太陽電池, 調查其光電轉換效率之結果, 如表 2 所示。

【0257】 【表 2】

表 2				
阻擋層 之有無	短路電流密度 (mA/cm ²)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無	16.97	0.709	0.619	7.46
有	21.15	0.730	0.647	9.98

【0258】 由本結果可知，藉由以氧化鋁形成下層、氧化鈦形成阻擋層，可改善全部光電轉換特性的短路電流密度或開放電壓、曲線因子，可得到光電轉換效率大幅提升7.46%至9.98%。

【0259】 (c) 實施例3

(1)經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0260】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0261】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0262】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦

型氧化鈦之皮膜。

【0263】 (2)光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。

【0264】 接著，於UV臭氧淨化器 UV253S (Filgen(股)製) 內實施氧氣流 (0.05 MPa,5分鐘) 後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流 (0.2 MPa,7.5分鐘)。

【0265】 阻擋層 (下層：氧化鋁、上層：氧化鈦)

之後在室溫下浸漬於實施例2之3倍濃度的150mM氯化鋁 AlCl_3 (和光純藥工業(股)製) 水溶液2分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0266】 接著在70°C浸漬於120mM之四氯化鈦 TiCl_4 (和光純藥工業(股)製) 水溶液中30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0267】 藉由進行此 AlCl_3 、 TiCl_4 之處理，可於鈦材料上形成下層 (鈦材料側) 為氧化鋁，上層 (電解質層或多孔質氧化鈦側) 為氧化鈦之構成的阻擋層 (2層構造)。

【0268】 經過本處理後之上述表面處理材，將氧化鈦材料 (PST-18NR、日揮觸媒化成製) 塗佈於其上使面積為 0.4cm^2 (1mm×40 mm)，以刮刀法進行塗佈並以450°C燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚 $15\mu\text{m}$ (半導體層、氧化鈦層 (多孔質)) 後，以450°C燒成1小時。

【0269】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S (Filgen(股)製) 內實施氧氣流 (0.05 MPa,5分鐘) 後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮

氣流 (0.2 MPa, 7.5 分鐘)。

【0270】 接著，以0.45 mM鈎系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑) 及0.15 mM鈎系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑) 稀釋含有tert-丁醇 (t-BuOH) (和光純藥工業(股)製) 及乙腈 (CH₃CN) (和光純藥工業(股)製) 之混合溶液，調製色素溶液。

【0271】 混合液係以t-BuOH : CH₃CN = 1 : 1之比例混合。

【0272】 將燒成後之金屬鈦板，於40°C下浸漬於本色素溶液中14小時，形成含有色素增感劑之氧化鈦層 (多孔質)。從而得到光電極材料。

【0273】 使用精密磨床 (Sunhayato (股)、AC-D12) 對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0274】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍 (塗佈) 玻璃板 (旭硝子(股)製) (透明導電性玻璃) 並乾燥後，以電子束蒸鍍蒸鍍鉑 (電化學還原催化劑層) 1nm。

【0275】 終端部位，係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗佈。

【0276】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μm之離聚物樹脂之墊片 (離聚物樹脂 (Himilan)、三井·杜邦 聚化工(股)製)。

【0277】 接著，將0.01 M I₂ (碘)、0.02 M LiI (碘化鋰)、0.24 M DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP (tert-丁基吡啶) 於乙腈中 (和光純藥工業(股)製) 溶解，調製出電解液。

【0278】 將所調製出之電解液，注入光電極與對電極之間隙中（電解質層）。

【0279】 接著，藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B（(股)ThreeBond製、密封材），將兩極間密封，並使用輸送型UV照射裝置（牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A）以積分強度 40kJ/m^2 將密封劑硬化，從而製作色素增感型太陽電池。

【0280】 (5)評估結果

阻擋層之下層使用氧化鋁，上層使用氧化鈦之色素增感型太陽電池，調查其光電轉換效率之結果，如表 3 所示。

【0281】 【表 3】

表 3				
阻擋層之有無	短路電流密度 (mA/cm^2)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無	15.82	0.697	0.703	7.75
有	33.23	0.759	0.660	16.77

【0282】 由本結果可知，藉由以厚膜之氧化鋁形成下層、厚膜之氧化鈦形成阻擋層，可大幅改善短路電流密度，光電轉換效率從7.75%至16.77%飛躍地提升2倍以上。

【0283】 (d) 實施例4

(1)經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表

面形成氮化鈦。

【0284】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0285】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0286】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0287】 (2)光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。

【0288】 接著，於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流（0.2 MPa,7.5分鐘）。

【0289】 阻擋層

之後於上述表面處理之金屬鈦板進行以下4種類阻擋層的形成。

【0290】 (A)阻擋層（氧化鈦）

藉由於40mM之四氯化鈦TiCl₄（和光純藥工業(股)製）水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，以450°C燒成15分鐘，從而於鈦材料上形成氧化鈦之

阻擋層。

【0291】 (B)阻擋層（氧化鈮）

藉由於10mM之氯化鈮 NbCl_5 (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，以450°C燒成15分鐘，從而於鈦材料上形成氧化鈮之阻擋層。

【0292】 (C)阻擋層（下層：氧化鈮、上層：氧化鈦）

於10mM之氯化鈮 NbCl_5 (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘。

【0293】 之後，於120mM之四氯化鈦 TiCl_4 （和光純藥工業(股)製）水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0294】 藉此，於鈦材料上形成下層（鈦材料側）為氧化鈮，上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）為氧化鈦之阻擋層（2層構造）。

【0295】 (D)阻擋層（下層：氧化鋁、中間層：氧化鈮、上層：氧化鈦）

於150mM之氯化鋁 AlCl_3 （和光純藥工業(股)製）水溶液中以室溫浸漬2分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0296】 接著，於10mM之氯化鈮 NbCl_5 (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘。

【0297】 之後，於120mM之四氯化鈦 TiCl_4 （和光純藥工業(股)製）水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0298】 藉此，於鈦材料上形成下層（鈦材料側）為氧化鋁，中間層為氧化鈮，上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）為氧化鈦之阻擋層（3層構

造)。

【0299】 經過本處理後之上述的各種表面處理材，將氧化鈦材料 (PST-18NR、日揮觸媒化成製) 塗佈於其上使面積為 0.4cm^2 ($1\text{mm}\times 40\text{mm}$)，以刮刀法進行塗佈，並以 450°C 燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚 $15\mu\text{m}$ (半導體層、氧化鈦層(多孔質))後，以 450°C 燒成1小時。

【0300】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S (Filgen(股)製) 內實施氧氣流 (0.05MPa , 5分鐘) 後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流 (0.2MPa , 7.5 分鐘)。

【0301】 接著，以 0.45mM 鈎系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑) 及 0.15mM 鈎系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑) 稀釋含有tert-丁醇 (t-BuOH) (和光純藥工業(股)製) 及乙腈 (CH_3CN) (和光純藥工業(股)製) 之混合溶液，調製色素溶液。

【0302】 混合液係以t-BuOH : CH_3CN = 1 : 1之比例混合。

【0303】 將燒成後之金屬鈦板於 40°C 下浸漬於本色素溶液14小時，得到光電極材料。

【0304】 使用精密磨床 (Sunhayato (股)、AC-D12) 對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0305】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍(塗佈)玻璃板 (旭硝子(股)製) (透明導電性玻璃) 並乾燥後，以電子束蒸鍍蒸鍍鉑 (電化學還原催化劑層) 1nm 。

【0306】 終端部位，係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗

佈。

【0307】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置 $30\ \mu\text{m}$ 之離聚物樹脂之墊片（離聚物樹脂（Himilan）、三井・杜邦 聚化工(股)製）。

【0308】 接著，將 $0.01\ \text{M I}_2$ （碘）、 $0.02\ \text{M LiI}$ （碘化鋰）、 $0.24\ \text{M DMPII}$ （1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide）、 $1.0\ \text{M TBP}$ （tert-丁基吡啶）於乙腈中（和光純藥工業(股)製）溶解，調製出電解液。

【0309】 將所調製出之電解液，注入光電極與對電極之間隙中（電解質層）。

【0310】 接著，藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B（(股)ThreeBond製、密封材），將兩極間密封，並使用輸送型UV照射裝置（牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A）以積分強度 $40\ \text{kJ}/\text{m}^2$ 將密封劑硬化，從而製作色素增感型太陽電池。

【0311】 (5)評估結果

阻擋層之下層使用氧化鋁，上層使用氧化鈦之色素增感型太陽電池，調查其光電轉換效率之結果，如表 4 所示。

【0312】 【表 4】

表 4				
阻擋層之種類	短路電流密度 (mA/cm ²)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無	18.64	0.676	0.595	7.49
(A) 氧化鈦	23.29	0.672	0.606	9.48
(B) 氧化鋯	24.30	0.679	0.595	9.82
(C) 氧化鈦/ 氧化鋯	34.92	0.754	0.655	17.24
(D) 氧化鈦/ 氧化鋯/ 氧化鋁	40.19	0.768	0.644	19.86

【0313】 由本結果可知，將氧化鈦、氧化鋯個別作為阻擋層使用時，可得到轉換效率的提升。此外藉由以2種類以上者構成阻擋層，可得到光電轉換特性飛躍地提升2倍以上。

【0314】 (e) 有利效果之總結

本發明之色素增感型太陽電池，具有特異之阻擋層。其阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0315】 其結果，色素所產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動的過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0316】 本發明之色素增感型太陽電池，藉由設置其特定之阻擋層，

從而實現高光電轉換效率。

【0317】 (i) 阻擋層之鈦材料上形成氧化鋁層

本發明之色素增感型太陽電池，如前述實施例2~4所證實，於阻擋層之鈦材料上（下層、鈦材料側）設置氧化鋁層之情形，可得到高轉換效率。

【0318】 此係由於氧化鋁係阻擋層的材料中能隙（導帶與價帶之間隙）較大之物質，且係導帶能量值較高之物質。

【0319】 伴隨色素增感劑之光激發的電子會向導帶移動。由於氧化鋁之導帶的位置較高，故難以發生越過此高導帶之障壁向電解液側的逆電子移動。

【0320】 本發明之色素增感型太陽電池，係基於此種氧化鋁之特性，藉由於阻擋層之鈦材料上具備氧化鋁之阻擋層，從而可提高光電轉換效率。

【0321】 (ii) 阻擋層係特定之材料

本發明之色素增感型太陽電池，如前述說明，阻擋層係使用n型半導體為佳。

【0322】 除了前述實施例2~4所使用之氧化鈦、氧化鋁及氧化鋯之外，氧化矽、氧化鋯、鈦酸鋇及氧化鎂亦為n型半導體。

【0323】 因此，本發明之色素增感型太陽電池，除了氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯之外，氧化矽、氧化鋯、鈦酸鋇及氧化鎂亦可有效地發揮阻擋層之機能。

【0324】 阻擋層，根據使用氧化鈦、氧化鋁及氧化鋯，並於其阻擋層之鈦材料上（下層）形成氧化鋁之層的實施例，阻擋層使用氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化

銻之層等之至少2種之層係本發明之色素增感型太陽電池之較佳態樣可充分得到支持。

【0325】 (iii) 光電極之鈦材料上設置阻擋層

本發明之色素增感型太陽電池，光電極基板係由鈦材料所形成，並進一步設置阻擋層。

【0326】 此阻擋層，係防止在光電極及光電極基板(鈦材料)界面中，電子向電解液層的漏出，並防止電子與色素增感劑的再結合。

【0327】 本發明之色素增感型太陽電池，藉由此阻擋層，色素所產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動的過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0328】 本發明之色素增感型太陽電池，藉由於光電極基板(鈦材料)上設置特定之阻擋層，從而提升光電轉換效率。

【0329】 (iv) 效果可由實施例證明

藉由本發明之色素增感型太陽電池所奏效之效果可藉由說明書之實施例充分證明(實施例2~4等)。

【0330】 本發明之色素增感型太陽電池，係藉由於鈦材料上(下層、鈦材料側)以氧化鋁，其上層以氧化鈦所構成的阻擋層(實施例2及3之2層構造)，抑或形成鈦材料上為氧化鋁，中間層為氧化銻、其上層為氧化鈦之阻擋層(實施例4之3層構造)，改善光電轉換特性之短路電流密度或開放電壓、曲線因子，得到光電轉換效率之大幅提升。

【0331】 由實施例可知，藉由阻擋層以2種類以上者構成，可得到光

電轉換特性之飛躍地提升。

【0332】 本發明之色素增感型太陽電池所奏效之效果，係藉由於鈦材料所形成之光電極基板上設置特異之阻擋層的構成要素的結合而成，亦即各發明特定事項互相在功能或作用上具有關聯而得到之效果。此效果並未見於傳統技術，可說係特殊有利之效果。

【符號說明】

【0333】

- 1 光電極（鈦基板、鈦材料）
- 2 陽極氧化材（銳鈦礦型氧化鈦之皮膜）
- 3 阻擋層（緻密之層）
- 4 含有色素增感劑之氧化鈦層（多孔質）
- 5 電解液（電解質層）
- 6 墊片、密封材
- 7 白金蒸鍍膜（電化學還原催化劑層）
- 8 FTO膜（透明導電膜）
- 9 對電極（玻璃或薄膜）

發明摘要

※ 申請案號：106114847

※ 申請日：106/05/04

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

具有高轉換效率之色素增感型太陽電池

【中文】

本發明提供一種具有高轉換效率之色素增感型太陽電池。

該色素增感太陽電池，係光電極與對電極介著電解質層為相對配置之色素增感太陽電池，其特徵係

(1) 光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層者。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 光電極 (鈦基板、鈦材料)
- 2 陽極氧化材 (銳鈦礦型氧化鈦之皮膜)
- 3 阻擋層 (緻密之層)
- 4 含有色素增感劑之氧化鈦層 (多孔質)

- 5 電解液（電解質層）
- 6 墊片、密封材
- 7 白金蒸鍍膜（電化學還原催化劑層）
- 8 FTO膜（透明導電膜）
- 9 對電極（玻璃或薄膜）

申請專利範圍

1. 一種色素增感太陽電池，其係光電極與對電極介著電解質層為相對配置之色素增感太陽電池，其特徵係

(1) 光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；

該阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋅之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少 2 種之層所構成，且必須係在該阻擋層之鈦材料上形成有氧化鋁之層；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層者。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之色素增感太陽電池，其中，前述鈦材料，係選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之色素增感太陽電池，其中，前述電化學還原催化劑層，係鉑催化劑層。

4. 如申請專利範圍第 1 ~ 3 項中任一項所記載之色素增感太陽電池，其中，前述阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層及氧化鋯之層所成群中至少 2 種之層所構成。

5. 一種色素增感太陽電池之製造方法，其係申請專利範圍 1 ~ 4 項中任一項所記載之色素增感太陽電池之製造方法，其特徵係

前述光電極之鈦材料，由以下之表面處理方法所製造：

(1) 於金屬鈦材料或鈦材料之表面形成氮化鈦之步驟；及

- (2) 由步驟(1)而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，使用對於鈦具有蝕刻作用之電解液，並以發生火花放電電壓以上進行陽極氧化，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。
6. 一種色素增感太陽電池之製造方法，其係申請專利範圍1～4項中任一項所記載之色素增感太陽電池之製造方法，其特徵係
- 前述光電極之鈦材料，由以下之表面處理方法所製造：
- (1) 於金屬鈦材料或鈦材料之表面形成氮化鈦之步驟；
- (2) 由步驟(1)而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，使用對於鈦不具有蝕刻作用之電解液，進行陽極氧化之步驟；及
- (3) 由步驟(2)而得，施予陽極氧化處理之金屬鈦材料或鈦合金材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。
7. 如申請專利範圍第5或第6項所記載之製造方法，其中，前述形成氮化鈦之步驟，係選自PVD處理、CVD處理、溶射處理、氮氣環境下之加熱處理、及氮氣環境下之加熱處理所成群中1種之處理方法進行者。
8. 如申請專利範圍第7項所記載之製造方法，其中，前述氮氣環境下之加熱處理，係於氧氣捕集劑之存在下所實施者。

圖式

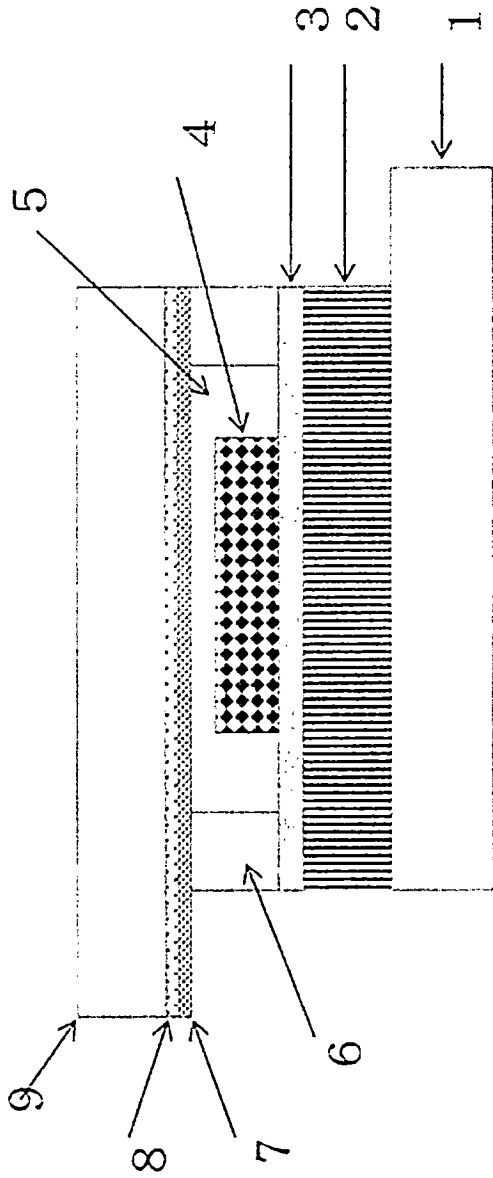


圖1

如前述項 1 3 所記載之製造方法，其中，前述氮氣環境下之加熱處理，係於氧氣捕集劑之存在下所實施者。

【發明效果】

【0034】 本發明之色素增感太陽電池（色素增感型太陽電池），其之光電極基板係由鈦材料形成，且進一步設置阻擋層，可實現高轉換效率顯著之色素增感電池。

【0035】 阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0036】 藉由阻擋層，由色素產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動之過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0037】 其結果，具有阻擋層之色素增感型太陽電池，轉換效率可提升。

【圖式簡單說明】

【0038】

【圖 1】表示本發明之色素增感型太陽電池之一實施型態之概略圖（斷面圖）。

【實施方式】

【0039】 以下詳細說明本發明。

【0040】 又，本說明書中，選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦、及表面處理之鈦合金所成群之材料，亦有單以鈦材料記載者。

【0041】 本發明之色素增感太陽電池（色素增感型太陽電池），其係光電極與對電極介著電解質層為相對配置之色素增感太陽電池，其特徵係：

(1) 光電極，係由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層者。

【0042】 阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0043】 本發明之色素增感型太陽電池，由於光電極係由無光透過性之鈦材料所構成，故光照射係從對電極實施。

【0044】 本發明之色素增感太陽電池，係由以下之部材所構成。

【0045】 (1)光電極

色素增感型太陽電池，其光電極與對電極係介著電解質層而相對配置。光電極，係在選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料（以下亦記載為「鈦材料」、光電極基板）上，形成含有色素增感劑之氧化鈦層者。

【0046】 光電極基板

光電極基板，亦可使用鈦材料本身。以鈦材料作為基材。

【0047】 金屬鈦材料，係指鈦本身。而使用鈦合金材料之情形，關於其種類並無特別限制。該鈦合金可列舉如：Ti-6Al-4V、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo、Ti-0.5Pd、Ti-Ni、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-3Al-2.5V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-3Al-2.5V-6Cr-4Zr-4Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al、Ti-5Al-1Fe、Ti-0.5Cu、Ti-1Cu、Ti-1Cu-0.5Nb、Ti-3Al-5V、Ti-20V-4Al-1Sn、Ti-22V-4Al等。

【0048】 光電極基板，根據伴隨色素增感劑之光激發而使電子由氧化鈦層向光電極基板移動時需防止向電解液層的電子漏洩等逆電子移動之理由，對於鈦材料，係施予下述表面處理方法A或B，且使用形成有在鈦材料之表面成為半導體層之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜者為佳。

【0049】 銳鈦礦型氧化鈦之皮膜成為半導體層。

【0050】 使用金屬鈦或鈦合金作為光電極基板之情形，在形成含有色素增感劑之氧化鈦層（半導體層）時，塗佈含有氧化鈦微粒子的黏貼劑。

【0051】 接著，對所得之塗佈物實施以400~500°C之溫度之熱處理步驟。此400~500°C之溫度的熱處理步驟中，於金屬鈦或鈦合金之表面，形成氧化鈦層。此氧化鈦層亦可防止向電解液層之電子的漏出等之逆電子移動。

【0052】 進一步，根據防止於光電極基板移動時向電解液層之電子的漏出同時，防止向色素增感劑之逆電子移動、及抑制再結合等之理由，發現藉由對於鈦材料作為光電極基板者進一步設置阻擋層，可實現轉換效率顯著提高之色素增感電池，從而完成本發明。

【0053】 光電極基板之厚度，通常係約0.01~10 mm，較佳係約0.01~5 mm，更佳係約0.05~1 mm。

【0054】 表面處理方法 A

光電極基板（光電極之鈦材料），係由以下表面處理方法製造，其係於表面具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層之光電極基板所成者為佳。

【0055】

- (1) 於金屬鈦材料或鈦合金材料之表面形成氮化鈦之步驟；及
- (2) 由步驟(1)而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，使用對於鈦具有蝕刻作用之電解液，並以發生火花放電電壓以上進行陽極氧化，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。

【0056】 表面處理方法 B

光電極基板（光電極之鈦材料），係由以下表面處理方法製得，其係於表面具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層之光電極基板所成者為佳。

【0057】

- (1) 於金屬鈦材料或鈦合金材料之表面形成氮化鈦之步驟；
- (2) 由步驟(1) 而得，表面形成有氮化鈦之金屬鈦材料或鈦合金材料，在對於鈦不具有蝕刻作用之電解液中，進行陽極氧化之步驟；及
- (3) 由步驟(2) 而得，施予陽極氧化處理之金屬鈦材料或鈦合金材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜之步驟。

【0058】 表面處理方法 A 之步驟(1)及 B 之步驟(1)

於鈦材料（金屬鈦或鈦合金）之表面形成氮化鈦之步驟（步驟(1)）中，鈦材料之表面通常可形成約 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 之氮化鈦之層。

【0059】 氮化鈦層，係以約 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 為佳，更佳約 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

【0060】 於鈦材料之表面形成氮化鈦之手段，並無特別限定。可列舉

為佳。

【0077】 氨氣或氮氣環境下之加熱處理之加熱時間，係約 1 分鐘～12 小時為佳，約10分鐘～8小時較佳，更佳則約1小時～6小時。以此時間對鈦材料進行加熱處理為佳。

【0078】 將鈦材料在氨氣或氮氣環境下進行加熱處理之方法，為使氮化鈦能夠有效率地於鈦材料表面形成，其係以旋轉式真空泵或視需要使用機械增壓泵、油擴散泵，將加熱處理之爐內減壓，減少殘留於加熱處理之爐內（氮化爐內）之氧濃度為佳。

【0079】 加熱處理之爐內之真空度，係以約10 Pa以下為佳，約1 Pa 以下較佳，更佳則係減壓至約0.1 Pa以下，藉此可於鈦材料表面有效率地形成氮化鈦。

【0080】 將氨氣、氮氣，或氨氣及氮氣之混合氣體供給於前述已減壓之爐內，使爐內復壓，藉由鈦材料進行加熱處理，從而使鈦材料表面有效率地形成氮化鈦。

【0081】 使用本爐進行加熱處理之加熱溫度、加熱時間等，可與前述條件相同。氣體組成若考量簡便性、經濟性、安全性之觀點，最佳係使用氮氣。

【0082】 此外，藉由交互重複（數回）進行：減少加熱處理之爐內所殘留氧濃度之減壓處理，及將氮氣等供給於爐內之復壓處理，可使鈦材料表面有效率地形成氮化鈦。進一步，藉由於氧氣補集劑之存在下減壓處理，及於氨氣、氮氣等氣體環境下進行加熱處理，可使鈦材料的表面有效率地形成氮化鈦。

或具有該作用之有機酸之水溶液為佳。

【0091】 對於鈦材料具有蝕刻作用之無機酸，可列舉為硫酸、氫氟酸、鹽酸、硝酸、王水等。對於鈦具有蝕刻作用之有機酸，可列舉為草酸、甲酸、檸檬酸、三氯乙酸等。

【0092】 此等之酸，可單獨使用 1 種，亦可不論有機酸、無機酸，將此等之酸 2 種以上任意組合使用。

【0093】 含有 2 種以上酸之電解液之較佳態樣之一例，可列舉為硫酸內含有視需要之磷酸之水溶液。關於該電解液中上述酸之配合比例，依所使用之酸的種類、陽極氧化條件等而有所不同，通常，對於上述酸之總量之比例，可列舉為 0.01~10 M，較佳係 0.1~10 M，更佳則係 1~10 M。

【0094】 例如，若電解液含有硫酸及磷酸之情形，可例示為含有硫酸 1~8 M 及磷酸 0.1~2 M 的比例之電解液。

【0095】 該電解液，除了含有上述有機酸及／或無機酸外，係以含有過氧化氫為佳。藉由電解液中含有過氧化氫，可更有效率地調製銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0096】 電解液中配合有過氧化氫之情形，其配合比例並無特別限制，但可例示為 0.01~5 M，較佳為 0.01~1 M，更佳則為 0.1~1 M 之比例。

【0097】 進行陽極氧化所使用之電解液，其較佳態樣之一例，可列舉為含有硫酸 1~8 M、磷酸 0.1~2 M 及過氧化氫 0.1~1 M 之比例之水溶液。

【0098】 藉由將鈦材料浸漬於上述電解液中，並施加如能發生火花放電電壓以上之電壓且施加一定電流而進行陽極氧化，可得銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。發生火花放電電壓以上之電壓，通常為 100 V 以上，較佳可例示為

150 V以上。

【0099】 陽極氧化，可藉由例如，以一定之比例將電壓上升至上述發生火花放電電壓，藉此以發生火花放電電壓以上之電壓，而施加一定時間定電壓之方式進行。提升至發生火花放電電壓之電壓速度，通常設定為0.01~1 V/秒，較佳係0.05~0.5 V/秒，更佳係0.1~0.5 V/秒。

【0100】 此外，施加發生火花放電電壓以上之電壓之時間，通常設定為1分鐘以上，較佳係1~60分鐘，更佳係10~30分鐘。

【0101】 藉由火花放電之陽極氧化，代替控制電壓，亦可以控制電流進行。陽極氧化中，電流密度只要在0.1 A/dm²以上即可，根據經濟性、簡便性、性能面之觀點，其係以1 A/dm²至10 A/dm²為佳。

【0102】 藉由上述方法，可得膜厚約1~100 μm並含有銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0103】 表面處理方法B之步驟(2)

表面處理方法B，係將於表面形成有氮化鈦之鈦材料，於對於鈦不具有蝕刻作用之電解液中，進行陽極氧化（步驟(2)），接著將施有陽極氧化處理之鈦材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜（步驟(3)）。

【0104】 可製造出能合適發揮高光電轉換效率之光電極基板，其在表面上具有銳鈦礦型氧化鈦之具有半導體層。

【0105】 電解液，係以含有選自對於鈦不具有蝕刻作用之無機酸及有機酸所成群中至少1種酸或此等之鹽化合物為佳。藉由將表面形成有氮化鈦之鈦材料，於對於鈦不具有蝕刻性之電解液中，進行陽極氧化，可於鈦

分鐘之時間進行陽極氧化較佳，以約5分鐘~20分鐘之時間進行陽極氧化更佳。

【0123】 表面處理方法B之步驟(3)

接著，將表面形成有鈦之氧化皮膜之鈦材料，於氧化性環境中進行加熱處理，形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜（步驟(3)）。

【0124】 單以金屬鈦材料等於氧化性環境中加熱處理，雖可形成金紅石型氧化鈦，但無法充分形成銳鈦礦型氧化鈦。

【0125】 氮化鈦形成，藉由鈦之氧化皮膜（非晶體氧化鈦膜）所形成之鈦材料（陽極氧化處理後之鈦材料），於氧化性環境中加熱處理（大氣氧化處理等），可形成在結晶性之氧化鈦中具有優異光電轉換特性之銳鈦礦型氧化鈦皮膜。其結果，可使加熱處理後之鈦材料具有優異之光電轉換特性。

【0126】 進行加熱處理之氧化性環境，選自大氣氧化環境、氧氣及氮氣混合之任意氧氣濃度之環境、氧氣環境等即可，但根據簡便性、經濟性、安全性等理由，於大氣氧化環境中加熱處理為佳。

【0127】 氧化性環境中之加熱處理之溫度，根據由非晶體氧化鈦有效率地變化為銳鈦礦型氧化鈦之理由，約300°C程度以上較佳。氧化性環境中之加熱處理之溫度，根據防止從銳鈦礦型氧化鈦相變為金紅石型氧化鈦之理由，約800°C程度以下較佳。

【0128】 原因為與銳鈦礦型氧化鈦相比，金紅石型氧化鈦之光電轉換特性不佳。氧化性環境中之加熱處理之溫度，約300~800°C為佳，約300~700°C更佳，特佳則約400~700°C。

【0129】 進行加熱處理之反應氣壓約為0.01~10 MPa，較佳係約0.01

~5 MPa，更佳則約0.1~1 MPa。

【0130】 進行加熱處理之加熱時間，約1分鐘~12小時為佳，約10分鐘~8小時較佳，更佳則約1小時~6小時。

【0131】 結晶性之氧化鈦皮膜，係銳鈦礦型之氧化鈦皮膜為佳。銳鈦礦型氧化鈦與使用金紅石型氧化鈦於色素增感型太陽電池之光電極相比，為提升開放電壓值，因此光電轉換特性亦高。

【0132】 藉由本發明之陽極氧化後之加熱處理，可形成量較多之光電轉換特性高之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0133】 藉由加熱處理，可調製出光電轉換元件用材料，其可於鈦材料之表面形成多量之高活性之銳鈦礦型氧化鈦。從而藉此可使用達成高轉換效率之光電轉換元件用材料。

【0134】 藉由上述之方法，可得到含有膜厚約1~100 μm 之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0135】 於鈦材料之表面形成氮化鈦，當氮化鈦形成後且於氧化性環境中加熱處理前，藉由編入於磷酸等之對於鈦不具有蝕刻性之稀釋酸性水溶液、磷酸等之鹽之水溶液等之電解液中進行陽極氧化之步驟，可製造良好之光電轉換元件用材料。

【0136】 鈦材料，由於可在此等材料表面形成銳鈦礦型氧化鈦（皮膜），因此可作為次世代太陽電池之注目焦點，即色素增感型太陽電池之光電極基板等之光電轉換元件用材料被使用。

【0137】 阻擋層

本發明之色素增感型太陽電池，係藉由光電極基板以鈦材料形成，並

成，且必須係在該阻擋層之鈦材料上形成氧化鋁之層；且

(2) 對電極，係在透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上，塗佈電化學還原催化劑層為佳。

【0154】 例如，後述之實施例2，係形成鈦材料上（下層、鈦材料側）以氧化鋁，且其之上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）以氧化鈦構成之阻擋層（2層構造）。

【0155】 藉此，本發明之色素增感太陽電池之較佳態樣，係阻擋層以2層以上之構造所成，其鈦材料上必定含有氧化鋁之層。

【0156】 色素增感太陽電池之阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層及氧化鋯之層所成群中至少2種之層所構成之態樣為佳。

【0157】 多孔質氧化鈦層

光電極，係由鈦材料（選自金屬鈦、鈦合金、表面處理之金屬鈦及表面處理之鈦合金所成群之材料）上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層（半導體層）所形成者。

【0158】 氧化鈦層係多孔質。

【0159】 亦可藉由前述表面處理方法A及B所調製之銳鈦礦型氧化鈦之皮膜形成半導體層。進一步，塗佈含有氧化鈦之微粒子之黏貼劑後，藉由在氧化性環境下進行加熱處理之步驟，可形成多孔質氧化鈦層。

【0160】 藉由在含有氧化鈦等微粒子之黏貼劑之塗佈前，實施UV臭氧處理等，可提升光電極基板之潤濕性，從而形成良質之氧化鈦層。

【0161】 氧化鈦微粒子之平均粒徑，約0.1~3000 nm為佳，約1~1000 nm較佳，更佳則約10~500 nm。

【0162】 此外，氧化鈦微粒子粉末，不須僅使用 1 種，可藉由將粒徑小者與大者混合，可提高氧化鈦層中散射光所得之色素增感太陽電池之光電轉換效率。

【0163】 黏貼劑，例如，可由將氧化鈦微粒子於溶劑中分散調製而成。溶劑係以聚乙二醇為佳。黏貼劑中氧化鈦微粒子之含有量並無特別限定，僅需適宜調節使其可合適地形成燒結體即可。

【0164】 將黏貼劑塗佈於前述鈦材料上之方法，並無特別限定，可列舉例如網版印刷、噴墨、輥塗、刮刀法、噴塗法等。

【0165】 塗佈黏貼劑後之塗膜厚度，並無特別限定，僅需適宜設定使其形成目的厚度之氧化鈦燒結體即可。

【0166】 多孔質氧化鈦層之塗佈形狀，係以長方形為佳。藉由氧化鈦層非正方形而係長方形，伴隨色素增感劑之光激發之電子不會消失於氧化鈦層，從而提高光電轉換效率。

【0167】 光電極基板，係在表面處理金屬鈦材料、鈦合金材料時，作為多孔質氧化鈦層，由前述氧化鈦燒結體與前述氧化鈦膜之積層體而得到。

【0168】 熱處理之溫度，約100~600°C為佳，約400~500°C較佳。特別係，以約400~500°C之溫度進行熱處理，可使各個氧化鈦微粒子更加合適地燒結。

【0169】 熱處理之時間，僅需視熱處理溫度等適宜設定即可。前述熱處理，係於氧化性環境中（例如空氣中等之氧存在之環境中）進行。

【0170】 色素增感劑

光電極，係由鈦材料上含有色素增感劑之氧化鈦層所形成者。

【0171】 前述手段以氧化鈦層（半導體層）所形成之光電極，將其浸漬於含有色素增感劑之溶液中可使色素增感劑吸附於氧化鈦層。

【0172】 藉由在浸漬色素增感劑前，實施UV臭氧處理等，可使色素增感太陽電池之氧化鈦層變得容易被吸附，故較佳。

【0173】 色素增感劑，為可吸收近紅外光區域、可見光區域之光的色素者即可，並無特別限定。色素增感劑中，較佳係紅色色素（N719）、黑色色素（N749）等之鈦金屬錯合物；銅酞菁等非鈦之金屬錯合物；伊紅、羅丹明、份菁、吡啶等有機錯合物。

【0174】 此等之色素增感劑，單獨使用1種或將2種以上組合使用皆可。色素增感劑中，係以鈦錯合物為佳，且更佳係使用將紅色色素（N719）與可吸收近紅外線區域光之黑色色素（N749）混合者。

【0175】 使色素增感劑吸附於氧化鈦層之手段，即為將氧化鈦層等之半導體層，浸漬於含有色素增感劑之溶液中之方法。可將色素增感劑附著（化學吸附、物理吸附或堆積等）於半導體層。

【0176】 色素增感劑之附著量，以不阻害本發明之效果之範圍內，視半導體層之面積等適宜設定即可。

【0177】 (2) 對電極

色素增感型太陽電池，其對電極，係將電化學還原催化劑層塗佈於透明導電性玻璃或透明導電性薄膜上所成者為佳。

【0178】 透明導電性玻璃或透明導電性薄膜，係將透明導電膜ITO(Indium Tin Oxide)、FTO(Fluorine Tin Oxide)等塗佈於透明玻璃或透明之合成樹脂材料PET(polyethylene terephthalate)或PEN(polyethylene naphthalate)等所

成者。

【0179】 透明導電性玻璃或透明導電性薄膜之電解質側之表面上，係使用電子束蒸鍍或濺射等之PVD處理使電化學還原催化劑層塗佈於其上者。

【0180】 電化學還原催化劑層，可使用鉑催化劑層、碳層、聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)層、金屬、銀層、銅層、鋁層、銻層、銻層等。

【0181】 電化學還原催化劑層，由於氫過電壓低，故以可容易將電子注入於電解層中失去電子之電解質等之理由，使用鉑催化劑層為佳。

【0182】 本發明品，其光電極係由無光透過性之鈦材料所構成，因此光照射手段係由對電極實施。

【0183】 (3) 電解質層

電解質層，被光激發，於完成電子注入半導體層之色素增感劑，可供給電子，為可將色素增感劑還原之層者即可。電解質層，進一步，只要是可將由對電極之鉑催化劑層之電子向失去電子之電解質供給之層即可。

【0184】 液體狀之電解質層，係可列舉為含有氧化還原物質之非水系電解液等。氧化還原物質係碘化鋰、碘化鈉、碘化鉀、碘化鈣等之碘鹽與碘之組合、溴化鋰、溴化鈉、溴化鉀、溴化鈣等之溴鹽與溴之組合為佳。分別單獨使用1種或併用2種類以上皆可。

【0185】 此外亦可添加DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、TBP (tert-丁基吡啶) 等。

【0186】 溶劑，可列舉為乙腈、3-甲氧基丙腈、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁內酯等。此等之溶劑，可單獨使用1種或將2種組合使用。

【0187】 本發明之色素增感太陽電池，因其係經由集光裝置、對電極

材料、電解液層，對於吸附於光電極上之氧化鈦層之色素進行光照射，使色素光激發，因此電解液層之光透過性必須較高。

【0188】 電解質層之厚度，亦即光電極與對電極之距離，係以25~100 μm 為佳，而更佳為25~50 μm 。

【0189】 (4) 隔板（墊片）及密封材

色素增感型太陽電池中，設置為了防止光電極與對電極接觸之隔板（墊片）為佳。

【0190】 光電極與對電極間設置之隔板（墊片）之厚度，決定電解液層之厚度。電解液層之厚度越薄，本發明之色素增感太陽電池，其經由集光裝置、對電極材料、電解液層使吸附於光電極上氧化鈦層之色素越容易受光照射，使色素光激發，因此電解液層之光透過性必須較高，電解液層之厚度較薄為佳。

【0191】 隔板（墊片）若過薄，會發生光電極與對電極接觸。因此隔板（墊片）係25~100 μm 為佳，且更佳係25~50 μm 。

【0192】 隔板可使用電池領域中一般習知者。隔板可使用離聚物系樹脂薄膜、聚醯亞胺系樹脂薄膜、丙烯酸系UV硬化樹脂、玻璃材、矽烷變性聚合物、聚醯亞胺系膠帶。

【0193】 隔板之面積並無特別限定，僅需適宜設定使其對應目的之太陽電池之規模即可。

【0194】 密封材，係可使用丙烯酸系UV硬化樹脂、離聚物系樹脂薄膜、環氧系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、熱熔系樹脂、聚矽酮系彈性體、丁基橡膠系彈性體、玻璃材等。

【0195】 丙烯酸系UV硬化樹脂，可使用ThreeBond製之TB3017B、TB3035B。

【0196】 其可密封光電極及對電極之兩極間。

【0197】 (5) 色素增感型太陽電池之製造方法

本發明之色素增感型太陽電池，可根據習知的方法製造。

【0198】 例如，光電極及對電極介著墊片相對配置，並將電解質層封入光電極及對電極間。電解質層之封入方法並無特別限定，可列舉例如，於前述光電極之前述半導體層側積層前述對電極後，設置注入口，由此注入口注入構成電解質層之材料之方法。

【0199】 此注入口，將前述材料注入結束後，以所定部材或樹脂封塞即可。

【0200】 此外，前述材料在注入時，前述電解質層為凝膠狀之情形，藉由加熱使其液化即可。此外，前述電解質層為固體狀之情形，例如，使用可溶解固體電解質之溶劑，使固體電解質溶解為溶解液後調製並由注入口注入後，除去溶劑即可。

【0201】 本發明之色素增感型太陽電池，為光電轉換效率高之次世代太陽電池。本發明之色素增感型太陽電池，係具有可將複數電池併設成模組之型態者。

【0202】 圖1，係表示本發明之色素增感太陽電池之一實施型態之概略圖（斷面圖）。

【0203】 本發明之技術特徵

色素增感型太陽電池，係在光電極與對電極之間存在電解層（電解

液)。

【0204】 吸收光之色素所產生之激發電子通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動，此激發電子接著經由外部電路向對電極移動。該向對電極移動之激發電子將電解液還原，另一方面，放出電子之氧化狀態之色素將電解液氧化。

【0205】 色素增感太陽電池，藉由反復如此一連串之流程進行發電。

【0206】 此時，由其色素所產生之激發電子，向光電極基板移動時，會發生與氧化狀態之色素再結合，或發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。從而會減少色素增感太陽電池之光電轉換效率。

【0207】 至今，色素增感太陽電池中，作為防止從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動，提升光電轉換效率之目的，已提出於光電極基板上構成阻擋層之技術。然而，傳統之色素增感型太陽電池，光電轉換效率之提升程度較低。

【0208】 本發明之色素增感太陽電池，與傳統之色素增感型太陽電池相比，光電轉換效率係較為提升者。

【0209】 本發明之色素增感型太陽電池，較佳之態樣係具有特異之阻擋層而構成發明之技術特徵，該阻擋層係：

(i) 光電極，由在鈦材料上設置阻擋層，並進一步在該阻擋層上含有色素增感劑之多孔質氧化鈦層所形成時，

(ii) 該阻擋層，係由選自氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋇之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化鋯之層所成群中至少2種之層

所構成，且

(iii) 必定，在該阻擋層之鈦材料上形成有氧化鋁之層。

【0210】 本發明之色素增感太陽電池，藉由設置其特定之阻擋層，從而實現高光電轉換效率。其阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0211】 其結果，色素所產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動之過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0212】 本發明之色素增感型太陽電池，由於具備特異之阻擋層，可實現高光電轉換效率。

【實施例】

【0213】 以下，列舉實施例說明本發明，但本發明並非限定為此等之實施例。

【0214】 (a) 實施例 1

(1) 經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0215】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0216】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0217】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0218】 (2) 光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。接著，於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流（0.2 MPa,7.5分鐘）。

【0219】 阻擋層（氧化鈦）

之後在各種濃度之四氯化鈦TiCl₄（和光純藥工業(股)製）水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，以450°C燒成15分鐘，從而於鈦材料上形成以氧化鈦構成之阻擋層（緻密之層）。

【0220】 經過本處理後之上述表面處理材，將氧化鈦材料

（PST-18NR、日揮觸媒化成製）塗佈於其上使面積為0.4cm²（1mm×40 mm），以刮刀法進行塗佈並以450°C燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚15 μm（半導體層、氧化鈦層（多孔質））後，以450°C燒成1小時。

【0221】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮

氣流 (0.2 MPa, 7.5 分鐘)。

【0222】 接著，以0.45 mM鈦系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑) 及0.15 mM鈦系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑) 稀釋含有tert-丁醇 (t-BuOH) (和光純藥工業(股)製) 及乙腈 (CH₃CN) (和光純藥工業(股)製) 之混合溶液，調製色素溶液。

【0223】 混合液係以t-BuOH : CH₃CN = 1 : 1之比例混合。

【0224】 將燒成後之金屬鈦板，於40°C下浸漬於本色素溶液中14小時，形成含有色素增感劑之氧化鈦層 (多孔質)。從而得到光電極材料。

【0225】 使用精密磨床 (Sunhayato (股)、AC-D12) 對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0226】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍 (塗佈) 玻璃板 (旭硝子(股)製) (透明導電性玻璃) 並乾燥後，以電子束蒸鍍蒸鍍鉑 (電化學還原催化劑層) 1nm。

【0227】 終端部位，係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗佈。

【0228】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μm之離聚物樹脂之墊片 (離聚物樹脂 (Himilan)、三井·杜邦 聚化工(股)製)。

【0229】 接著，將0.01 M I₂ (碘)、0.02 M LiI (碘化鋰)、0.24 M DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP (tert-丁基吡啶) 於乙腈中 (和光純藥工業(股)製) 溶解，調製出電解液。

【0230】 將所調製出之電解液，注入光電極與對電極之間隙中（電解質層）。

【0231】 接著，藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B（(股)ThreeBond製、密封材），將兩極間密封，並使用輸送型UV照射裝置（牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A）以積分強度40kJ/m²將密封劑硬化，從而製作色素增感型太陽電池。

【0232】 (5)評估結果

對於阻擋層使用氧化鈦之色素增感太陽電池，調查其光電轉換效率之結果，如表 1 所示。

【0233】 【表 1】

表 1				
TiCl ₄ 濃度 (mM)	短路電流密度 (mA/cm ²)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無 (無阻擋層)	17.26	0.741	0.572	7.33
20	19.40	0.705	0.627	8.57
40	20.49	0.735	0.614	9.25
80	20.14	0.728	0.621	9.11
120	20.15	0.719	0.620	8.97

【0234】 由本結果可知，藉由以氧化鈦形成阻擋層，可改善短路電流密度或曲線因子，可得到光電轉換效率之提升。

【0235】 (b) 實施例2

(1) 經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使

用氮化爐 (NVF-600-PC、中日本爐工業製)，於脫脂處理後之金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0236】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa (大氣壓)。

【0237】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0238】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸 (和光純藥工業(股)製)、0.05 M磷酸 (和光純藥工業(股)製)、0.3 M過氧化氫 (和光純藥工業(股)製)、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0239】 (2)光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。

【0240】 接著，於UV臭氧淨化器 UV253S (Filgen(股)製) 內實施氧氣流 (0.05 MPa,5分鐘) 後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流 (0.2 MPa,7.5分鐘)。

【0241】 阻擋層 (下層：氧化鋁、上層：氧化鈦)

之後，在室溫下浸漬於50mM之氯化鋁AlCl₃ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中2分鐘，乾燥後以450°C燒成15分鐘。

【0242】 接著在70°C浸漬於40mM之四氯化鈦TiCl₄(和光純藥工業(股))

製)水溶液中30分鐘，乾燥後以450°C燒成15分鐘。

【0243】 藉由進行此 AlCl_3 、 TiCl_4 之處理，可於鈦材料上形成下層(鈦材料側)為氧化鋁，上層(電解質層或多孔質氧化鈦側)為氧化鈦之構成的阻擋層(2層構造、緻密層)。

【0244】 經過本處理後之上述表面處理材，將氧化鈦材料(PST-18NR、日揮觸媒化成製)塗佈於其上使面積為 0.4cm^2 ($1\text{mm}\times 40\text{mm}$)，以刮刀法進行塗佈並以450°C燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚 $15\mu\text{m}$ (半導體層、氧化鈦層(多孔質))後，以450°C燒成1小時。

【0245】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S (Filgen(股)製)內實施氧氣流(0.05 MPa,5分鐘)後，將其紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流(0.2 MPa,7.5分鐘)。

【0246】 接著，以0.45 mM鈎系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑)及0.15 mM鈎系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑)稀釋含有tert-丁醇(t-BuOH)(和光純藥工業(股)製)及乙腈(CH_3CN)(和光純藥工業(股)製)之混合溶液，調製色素溶液。

【0247】 混合液係以t-BuOH： CH_3CN =1：1之比例混合。

【0248】 將燒成後之金屬鈦板，於40°C下浸漬於本色素溶液中14小時，形成含有色素增感劑之氧化鈦層(多孔質)。從而得到光電極材料。

【0249】 使用精密磨床(Sunhayato(股)、AC-D12)對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0250】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍(塗

佈) 玻璃板(旭硝子(股)製)(透明導電性玻璃)並乾燥後,以電子束蒸鍍蒸鍍鉑(電化學還原催化劑層) 1nm。

【0251】 終端部位,係以特殊焊料Cerasolzer # 186(黑田科技製)塗佈。

【0252】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μ m之離聚物樹脂之墊片(離聚物樹脂(Himilan)、三井·杜邦 聚化工(股)製)。

【0253】 接著,將0.01 M I₂(碘)、0.02 M LiI(碘化鋰)、0.24 M DMPII(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP(tert-丁基吡啶)於乙腈中(和光純藥工業(股)製)溶解,調製出電解液。

【0254】 將所調製出之電解液,注入光電極與對電極之間隙中(電解質層)。

【0255】 接著,藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B((股)ThreeBond製、密封材),將兩極間密封,並使用輸送型UV照射裝置(牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A)以積分強度40kJ/m²將密封劑硬化,從而製作色素增感型太陽電池。

【0256】 (5)評估結果

對於阻擋層之下層使用氧化鋁,阻擋層之上層使用氧化鈦之色素增感太陽電池,調查其光電轉換效率之結果,如表2所示。

【0257】 【表 2】

表 2				
阻擋層 之有無	短路電流密度 (mA/cm ²)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無	16.97	0.709	0.619	7.46
有	21.15	0.730	0.647	9.98

【0258】 由本結果可知，藉由以氧化鋁形成下層、氧化鈦形成阻擋層，可改善全部光電轉換特性的短路電流密度或開放電壓、曲線因子，可得到光電轉換效率大幅提升7.46%至9.98%。

【0259】 (c) 實施例3

(1) 經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0260】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0261】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0262】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦

型氧化鈦之皮膜。

【0263】 (2)光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。

【0264】 接著，於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流（0.2 MPa,7.5分鐘）。

【0265】 阻擋層（下層：氧化鋁、上層：氧化鈦）

之後在室溫下浸漬於實施例2之3倍濃度的150mM氯化鋁 AlCl_3 （和光純藥工業(股)製）水溶液2分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0266】 接著在70°C浸漬於120mM之四氯化鈦 TiCl_4 （和光純藥工業(股)製）水溶液中30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0267】 藉由進行此 AlCl_3 、 TiCl_4 之處理，可於鈦材料上形成下層（鈦材料側）為氧化鋁，上層（電解質層或多孔質氧化鈦側）為氧化鈦之構成的阻擋層（2層構造）。

【0268】 經過本處理後之上述表面處理材，將氧化鈦材料（PST-18NR、日揮觸媒化成製）塗佈於其上使面積為 0.4cm^2 （1mm×40 mm），以刮刀法進行塗佈並以450°C燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚 $15\mu\text{m}$ （半導體層、氧化鈦層（多孔質））後，以450°C燒成1小時。

【0269】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮

氣流 (0.2 MPa, 7.5 分鐘)。

【0270】 接著，以0.45 mM鈎系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑) 及0.15 mM鈎系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑) 稀釋含有tert-丁醇 (t-BuOH) (和光純藥工業(股)製) 及乙腈 (CH₃CN) (和光純藥工業(股)製) 之混合溶液，調製色素溶液。

【0271】 混合液係以t-BuOH : CH₃CN = 1 : 1之比例混合。

【0272】 將燒成後之金屬鈦板，於40°C下浸漬於本色素溶液中14小時，形成含有色素增感劑之氧化鈦層 (多孔質)。從而得到光電極材料。

【0273】 使用精密磨床 (Sunhayato (股)、AC-D12) 對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0274】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍 (塗佈) 玻璃板 (旭硝子(股)製) (透明導電性玻璃) 並乾燥後，以電子束蒸鍍蒸鍍鉑 (電化學還原催化劑層) 1nm。

【0275】 終端部位，係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗佈。

【0276】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μm之離聚物樹脂之墊片 (離聚物樹脂 (Himilan)、三井·杜邦 聚化工(股)製)。

【0277】 接著，將0.01 M I₂ (碘)、0.02 M LiI (碘化鋰)、0.24 M DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP (tert-丁基吡啶) 於乙腈中 (和光純藥工業(股)製) 溶解，調製出電解液。

【0278】 將所調製出之電解液，注入光電極與對電極之間隙中（電解質層）。

【0279】 接著，藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B（(股)ThreeBond製、密封材），將兩極間密封，並使用輸送型UV照射裝置（牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A）以積分強度 40kJ/m^2 將密封劑硬化，從而製作色素增感型太陽電池。

【0280】 (5)評估結果

阻擋層之下層使用氧化鋁，上層使用氧化鈦之色素增感型太陽電池，調查其光電轉換效率之結果，如表3所示。

【0281】 【表3】

表 3				
阻擋層之有無	短路電流密度 (mA/cm^2)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無	15.82	0.697	0.703	7.75
有	33.23	0.759	0.660	16.77

【0282】 由本結果可知，藉由以厚膜之氧化鋁形成下層、厚膜之氧化鈦形成阻擋層，可大幅改善短路電流密度，光電轉換效率從7.75%至16.77%飛躍地提升2倍以上。

【0283】 (d) 實施例4

(1)經陽極氧化處理後之鈦材料之製作

金屬鈦板（鈦材料、光電極基板），使用三氯乙烯進行脫脂處理後，使用氮化爐（NVF-600-PC、中日本爐工業製），於脫脂處理後之金屬鈦板之表

面形成氮化鈦。

【0284】 首先，藉由設置於氮化爐內之平板狀碳材包夾金屬鈦板。接著，為除去氧氣而將氮化爐進行減壓處理至1 Pa以下，將99.99%以上之高純度之氮氣導入氮化爐，使其復壓至0.1 MPa（大氣壓）。

【0285】 接著，以2小時使氮化爐升溫至950°C。接著，於此950°C之氮化爐中進行1小時加熱處理，於金屬鈦板之表面形成氮化鈦。

【0286】 表面形成有氮化鈦之金屬鈦板，使用1.5 M硫酸（和光純藥工業(股)製）、0.05 M磷酸（和光純藥工業(股)製）、0.3 M過氧化氫（和光純藥工業(股)製）、電流密度4A/dm²實施30分鐘之陽極氧化處理。形成銳鈦礦型氧化鈦之皮膜。

【0287】 (2)光電極之製作

將上述表面處理後之9mm×50 mm之金屬鈦板作為光電極使用，製作色素增感型太陽電池。首先，將上述表面處理後之金屬鈦板以溶劑之乙醇洗淨後進行乾燥。

【0288】 接著，於UV臭氧淨化器 UV253S（Filgen(股)製）內實施氧氣流（0.05 MPa,5分鐘）後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流（0.2 MPa,7.5分鐘）。

【0289】 阻擋層

之後於上述表面處理之金屬鈦板進行以下4種類阻擋層的形成。

【0290】 (A)阻擋層（氧化鈦）

藉由於40mM之四氯化鈦TiCl₄（和光純藥工業(股)製）水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，以450°C燒成15分鐘，從而於鈦材料上形成氧化鈦之

阻擋層。

【0291】 (B)阻擋層 (氧化鈮)

藉由於10mM之氯化鈮 $NbCl_5$ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，以450°C燒成15分鐘，從而於鈦材料上形成氧化鈮之阻擋層。

【0292】 (C)阻擋層 (下層：氧化鈮、上層：氧化鈦)

於10mM之氯化鈮 $NbCl_5$ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘。

【0293】 之後，於120mM之四氯化鈦 $TiCl_4$ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0294】 藉此，於鈦材料上形成下層(鈦材料側)為氧化鈮，上層(電解質層或多孔質氧化鈦側)為氧化鈦之阻擋層(2層構造)。

【0295】 (D)阻擋層 (下層：氧化鋁、中間層：氧化鈮、上層：氧化鈦)

於150mM之氯化鋁 $AlCl_3$ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以室溫浸漬2分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0296】 接著，於10mM之氯化鈮 $NbCl_5$ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘。

【0297】 之後，於120mM之四氯化鈦 $TiCl_4$ (和光純藥工業(股)製) 水溶液中以70°C浸漬30分鐘，乾燥後，重複2次以450°C燒成15分鐘之步驟。

【0298】 藉此，於鈦材料上形成下層(鈦材料側)為氧化鋁，中間層為氧化鈮，上層(電解質層或多孔質氧化鈦側)為氧化鈦之阻擋層(3層構

造)。

【0299】 經過本處理後之上述的各種表面處理材，將氧化鈦材料 (PST-18NR、日揮觸媒化成製) 塗佈於其上使面積為 0.4cm^2 ($1\text{mm}\times 40\text{mm}$)，以刮刀法進行塗佈，並以 450°C 燒成15分鐘，塗佈5次使其成為膜厚 $15\mu\text{m}$ (半導體層、氧化鈦層(多孔質))後，以 450°C 燒成1小時。

【0300】 之後進一步於UV臭氧淨化器 UV253S (Filgen(股)製) 內實施氧氣流 (0.05MPa ,5分鐘) 後實施紫外線照射30分鐘，接著進一步實施氮氣流 (0.2MPa ,7.5 分鐘)。

【0301】 接著，以 0.45mM 鈎系色素N719 (Solaronix製、色素增感劑) 及 0.15mM 鈎系色素N749 (Solaronix製、色素增感劑) 稀釋含有tert-丁醇 (t-BuOH) (和光純藥工業(股)製) 及乙腈 (CH_3CN) (和光純藥工業(股)製) 之混合溶液，調製色素溶液。

【0302】 混合液係以t-BuOH： CH_3CN =1：1之比例混合。

【0303】 將燒成後之金屬鈦板於 40°C 下浸漬於本色素溶液14小時，得到光電極材料。

【0304】 使用精密磨床 (Sunhayato (股)、AC-D12) 對於經表面處理後之金屬鈦進行研磨處理從而設置集電部。

【0305】 (3)對電極板之製作

對電極，係使用溶劑之丙酮、乙醇洗淨FTO(Fluorine Tin Oxide)蒸鍍(塗佈)玻璃板(旭硝子(股)製)(透明導電性玻璃)並乾燥後，以電子束蒸鍍蒸鍍鉑(電化學還原催化劑層)1nm。

【0306】 終端部位，係以特殊焊料Cerasolzer # 186 (黑田科技製) 塗

佈。

【0307】 (4)色素增感型太陽電池之製作

於光電極與對電極之間隙中設置30 μ m之離聚物樹脂之墊片(離聚物樹脂(Himilan)、三井·杜邦聚化工(股)製)。

【0308】 接著,將0.01 M I₂(碘)、0.02 M LiI(碘化鋰)、0.24 M DMPII(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、1.0M TBP(tert-丁基吡啶)於乙腈中(和光純藥工業(股)製)溶解,調製出電解液。

【0309】 將所調製出之電解液,注入光電極與對電極之間隙中(電解質層)。

【0310】 接著,藉由使用丙烯酸系UV硬化樹脂TB3035B((股)ThreeBond製、密封材),將兩極間密封,並使用輸送型UV照射裝置(牛尾電機(股)製、VB-15201BY-A)以積分強度40kJ/m²將密封劑硬化,從而製作色素增感型太陽電池。

【0311】 (5)評估結果

阻擋層之下層使用氧化鋁,上層使用氧化鈦之色素增感型太陽電池,調查其光電轉換效率之結果,如表4所示。

【0312】 【表 4】

表 4				
阻擋層 之種類	短路電流密度 (mA/cm ²)	開放電壓 (V)	曲線因子	光電轉換效率 (%)
無	18.64	0.676	0.595	7.49
(A) 氧化鈦	23.29	0.672	0.606	9.48
(B) 氧化鋁	24.30	0.679	0.595	9.82
(C) 氧化鈦/ 氧化鋁	34.92	0.754	0.655	17.24
(D) 氧化鈦/ 氧化鋁/ 氧化鋁	40.19	0.768	0.644	19.86

【0313】 由本結果可知，將氧化鈦、氧化鋁個別作為阻擋層使用時，可得到轉換效率的提升。此外藉由以2種類以上者構成阻擋層，可得到光電轉換特性飛躍地提升2倍以上。

【0314】 (e) 有利效果之總結

本發明之色素增感型太陽電池，具有特異之阻擋層。其阻擋層，可防止於光電極及光電極基板界面，電子向電解液層漏出，亦可防止電子與色素增感劑再結合。

【0315】 其結果，色素所產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動的過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0316】 本發明之色素增感型太陽電池，藉由設置其特定之阻擋層，

從而實現高光電轉換效率。

【0317】 (i) 阻擋層之鈦材料上形成氧化鋁層

本發明之色素增感型太陽電池，如前述實施例2~4所證實，於阻擋層之鈦材料上（下層、鈦材料側）設置氧化鋁層之情形，可得到高轉換效率。

【0318】 此係由於氧化鋁係阻擋層的材料中能隙（導帶與價帶之間隙）較大之物質，且係導帶能量值較高之物質。

【0319】 伴隨色素增感劑之光激發的電子會向導帶移動。由於氧化鋁之導帶的位置較高，故難以發生越過此高導帶之障壁向電解液側的逆電子移動。

【0320】 本發明之色素增感型太陽電池，係基於此種氧化鋁之特性，藉由於阻擋層之鈦材料上具備氧化鋁之阻擋層，從而可提高光電轉換效率。

【0321】 (ii) 阻擋層係特定之材料

本發明之色素增感型太陽電池，如前述說明，阻擋層係使用n型半導體為佳。

【0322】 除了前述實施例2~4所使用之氧化鈦、氧化鋁及氧化鋯之外，氧化矽、氧化鋯、鈦酸鋇及氧化鎂亦為n型半導體。

【0323】 因此，本發明之色素增感型太陽電池，除了氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯之外，氧化矽、氧化鋯、鈦酸鋇及氧化鎂亦可有效地發揮阻擋層之機能。

【0324】 阻擋層，根據使用氧化鈦、氧化鋁及氧化鋯，並於其阻擋層之鈦材料上（下層）形成氧化鋁之層的實施例，阻擋層使用氧化鈦之層、氧化鋁之層、氧化矽之層、氧化鋯之層、鈦酸鋇之層、氧化鎂之層及氧化

鈦之層等之至少2種之層係本發明之色素增感型太陽電池之較佳態樣可充分得到支持。

【0325】 (iii) 光電極之鈦材料上設置阻擋層

本發明之色素增感型太陽電池，光電極基板係由鈦材料所形成，並進一步設置阻擋層。

【0326】 此阻擋層，係防止在光電極及光電極基板(鈦材料)界面中，電子向電解液層的漏出，並防止電子與色素增感劑的再結合。

【0327】 本發明之色素增感型太陽電池，藉由此阻擋層，色素所產生之激發電子，在通過吸著色素之多孔質氧化鈦層向光電極基板移動的過程中，不會與氧化狀態之色素再結合，亦不會發生從接觸電解液之光電極基板的表面向電解液側的逆電子移動。

【0328】 本發明之色素增感型太陽電池，藉由於光電極基板(鈦材料)上設置特定之阻擋層，從而提升光電轉換效率。

【0329】 (iv) 效果可由實施例證明

藉由本發明之色素增感型太陽電池所奏效之效果可藉由說明書之實施例充分證明(實施例2~4等)。

【0330】 本發明之色素增感型太陽電池，係藉由於鈦材料上(下層、鈦材料側)以氧化鋁，其上層以氧化鈦所構成的阻擋層(實施例2及3之2層構造)，抑或形成鈦材料上為氧化鋁，中間層為氧化鈦、其上層為氧化鈦之阻擋層(實施例4之3層構造)，改善光電轉換特性之短路電流密度或開放電壓、曲線因子，得到光電轉換效率之大幅提升。

【0331】 由實施例可知，藉由阻擋層以2種類以上者構成，可得到光

電轉換特性之飛躍地提升。

【0332】 本發明之色素增感型太陽電池所奏效之效果，係藉由於鈦材料所形成之光電極基板上設置特異之阻擋層的構成要素的結合而成，亦即各發明特定事項互相在功能或作用上具有關聯而得到之效果。此效果並未見於傳統技術，可說係特殊有利之效果。

【符號說明】

【0333】

- 1 光電極（鈦基板、鈦材料）
- 2 陽極氧化材（銳鈦礦型氧化鈦之皮膜）
- 3 阻擋層（緻密之層）
- 4 含有色素增感劑之氧化鈦層（多孔質）
- 5 電解液（電解質層）
- 6 墊片、密封材
- 7 白金蒸鍍膜（電化學還原催化劑層）
- 8 FTO膜（透明導電膜）
- 9 對電極（玻璃或薄膜）