(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 4 月 18 日(18.04.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/054487 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006320

(22) 国際出願日: 2012 年 10 月 3 日(03.10.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-225392 2011 年 10 月 13 日(13.10.2011) JP

(71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP). 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐山 和弘(SAYAMA, Kazuhiro); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 中央第５独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 河野 充(KOHNO, Mitsuru); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０ 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 内田 勝(UCHIDA, Masaru); 〒1670043 東京都杉並区上荻１丁目２４－１８ Tokyo (JP).

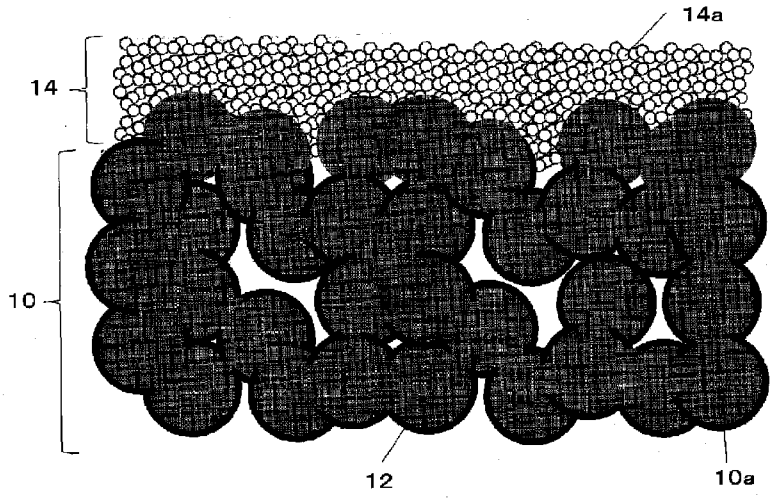
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) **Title**: SEMICONDUCTOR PHOTOELECTRODE FOR DYE-SENSITIZED PHOTOELECTROCHEMICAL CELL, METHOD FOR PRODUCING SAID SEMICONDUCTOR PHOTOELECTRODE, AND DYE-SENSITIZED PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称 : 色素増感型光電気化学セル用半導体光電極およびその製造方法ならびに色素増感型光電気化学セル



(57) **Abstract**: Provided is a semiconductor photoelectrode for a dye-sensitized photoelectrochemical cell, wherein it is possible to sufficiently inhibit current from leaking from a collector electrode. Also provided is a dye-sensitized photoelectrochemical cell which uses the aforementioned semiconductor photoelectrode and from which a transparent conductive film is omitted. A semiconductor photoelectrode used in a dye-sensitized photoelectrochemical cell contains a collector (10) formed from a porous metal sheet having fine pores communicating with the front and the back, and a porous semiconductor layer (14) laminated on the collector (10) and for adsorbing a dye, wherein at least a portion of a section of the collector (10) excluding the section that comes into contact with the porous semiconductor layer (14) is covered with a protective film (12). A dye-sensitized photoelectrochemical cell is provided with the semiconductor photoelectrode between a transparent substrate and a conductive substrate functioning as a cathode electrode, the semiconductor photoelectrode functioning as an anode electrode and being disposed such that the porous semiconductor layer (14) is in the vicinity of or comes into contact with the transparent substrate.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/054487 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

集電電極からの漏れ電流を十分に抑制できる、色素増感型光電気化学セル用半導体光電極およびこれを用いた、透明導電膜を省略した色素増感型光電気化学セルを提供する。 色素増感型光電気化学セルに用いる半導体光電極は、表裏に連通する細孔を持つ多孔質金属シートからなる集電体１０と、集電体１０に積層される、色素を吸着した多孔質半導体層１４を含み、集電体１０の多孔質半導体層１４と接する部分を除く他の部分の少なくとも一部が保護膜１２で被覆される。色素増感型光電気化学セルは、透明基板と、カソード極となる導電性基板の間に、多孔質半導体層１４を透明基板に近接してまたは接触して配置され、アノード極となる半導体光電極を備える。

明　細　書

発明の名称 ：

色素増感型光電気化学セル用半導体光電極およびその製造方法ならびに色素増感型光電気化学セル

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感型光電気化学セル用半導体光電極およびその製造方法ならびに色素増感型光電気化学セルに関する。

背景技術

[0002] 一般的な色素色素増感太陽電池（色素増感型光電気化学セル）の発電メカニズムは、以下のとおりである。

入射した光を、多孔質半導体層に吸着された色素が吸収し、電子励起を引き起こし、その励起した電子が半導体（多孔質半導体層）へと移動し、集電電極（集電体）へと導かれる。ついで、集電電極に接続される外部回路を介して対極に戻った電子は電解液を介して電子を失った色素へと導かれ、色素が再生される。

しかし、このとき、集電電極へ導かれた電子が、外部回路に移動せず、電解液中に漏れてしまう、いわゆる漏れ電流を発生する問題があった。

[0003] 一般に、半導体材料を加熱して多孔質半導体層を形成する際に、多孔質半導体層が積層される集電電極表面には酸化膜ができるために、漏れ電流はある程度は抑制される。しかし、酸化膜の微小な欠陥等に起因する小さな漏れ電流でも、電圧やフィルファクターおよび効率の低化を招く。特に、集電電極が大型化または大表面積化した場合には、効率の低下は顕著になると考えられる。

[0004] この漏れ電流を抑制する方法として、透明導電膜に電気的に接続された金属配線層（集電体）の表面をガラスや耐熱セラミックを主成分とする絶縁層で被覆する技術が開示されている（特許文献１、２）。また、透明導電層に積層した金属配線層を内層と外層の２層で構成し、外層を内層との結合部位

をなす末端の官能基に硫黄元素を含む自己組織化膜等とする技術が開示されている（特許文献３）。

[0005] これに対して、光透過を高めるために、透明導電膜を省略した色素増感太陽電池、すなわち、光照射側となる透明導電膜を持たない透明基板に多孔質半導体層を形成し、多孔質半導体層の上に有孔集電電極を配置した色素増感太陽電池が広く検討されている。この透明導電膜を持たない色素増感太陽電池では、有孔集電電極が、上記透明導電層の代わりとして多孔質半導体層との十分な電気的接続を図ることが求められる。このため、上記のような漏れ電流を抑制する技術は適用が困難であった。

[0006] ところで、本出願人らは、多孔質半導体層が積層される多孔質導電性金属層（集電体）として、薄膜形成法による薄膜をセラミック板等からなる多孔質支持層上に設ける技術を開示している（特許文献４）。ここで用いる多孔質支持層は薄膜を形成する際の基材の役割を果たすとともに、薄膜を支持して強度を補強する役割を果たすものである。しかし、この多孔質支持層は、結果的に、漏れ電流を抑制する保護膜としても機能しているといえる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１０－１４０９１０号公報

特許文献2：特開２００５－７８８５７号公報

特許文献3：特開２００４－３２７２２６号公報

特許文献4：特開２００９－２４５７５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 解決しようとする問題点は、従来の透明導電膜を省略した色素増感太陽電池では、集電電極からの漏れ電流を十分に抑制できない点である。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、裏表につな

がる細孔を持つ多孔質金属シートからなる集電体を用い、その集電体の少なくとも一部に保護膜を付けると、集電体から電解質への漏れ電流を効率良く防止されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極は、表裏に連通する細孔を持つ多孔質金属シートからなる集電体と、該集電体に積層される、色素を吸着した多孔質半導体層を含み、

該集電体の該多孔質半導体層と接する部分を除く他の部分の少なくとも一部が保護膜で被覆されてなることを特徴とする。

[0011] また、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極は、好ましくは、前記集電体がチタンまたはチタン合金で形成されてなることを特徴とする。

[0012] また、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極は、好ましくは、前記集電体が粒子状の金属を焼結させた金属焼結体であることを特徴とする。

[0013] また、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極は、好ましくは、前記保護膜が絶縁体または前記多孔質金属シートの金属の酸化物よりも伝導帯が負に大きい半導体であることを特徴とする。

[0014] また、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極は、好ましくは、前記保護膜がケイ素、アルミニウム、タンタル、ニオブおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種を含む金属の酸化物で形成されてなることを特徴とする。

[0015] また、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法は、表裏に連通する細孔を持つ、集電体材料である多孔質金属シートの片面をマスクした後、該多孔質金属シートに保護膜を形成する第一の工程と、

該マスクを除去する第二の工程と、

マスクを除去した該片面に色素を吸着した多孔質半導体層を形成する第三の工程と、

を含むことを特徴とする。

[0016] また、本発明に係る色素増感型光電気化学セルは、透明基板と、カソード極となる導電性基板と、該透明基板と該導電性基板の間に、集電体に積層される多孔質半導体層を該透明基板に近接してまたは接触して配置され、アノード極となる上記の色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を備え、電解質が封止されてなることを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極は、集電体の多孔質半導体層と接する部分を除く他の部分の少なくとも一部が保護膜で被覆されるため、色素増感型光電気化学セルに用いたときに、集電体から電解質への漏れ電流を効率良く防止することができる。

また、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法は、表裏に連通する細孔を持つ、集電体材料である多孔質金属シートの片面をマスクした後、多孔質金属シートに保護膜を形成する第一の工程と、マスクを除去する第二の工程と、マスクを除去した片面に色素を吸着した多孔質半導体層を形成する第三の工程と、を含むため、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を好適に得ることができる。

また、本発明に係る色素増感型光電気化学セルは、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を備えるため、本発明に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の効果を好適に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は保護膜を形成した本実施の形態例に係る半導体光電極を模式的に示す図である。

[図2]図２は保護膜を形成していない従来の半導体光電極を模式的に示す図である。

[図3]図３は本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セルを模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、以下に

説明する。

[0020] まず、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極（以下、これを単に半導体光電極ということがある。）について説明する。

[0021] 半導体光電極は、表裏に連通する細孔を持つ多孔質金属シートからなる集電体と、集電体に積層される、色素を吸着した多孔質半導体層を含む。集電体は多孔質半導体層と接する部分を除く他の部分の少なくとも一部が保護膜で被覆される。

[0022] 多孔質金属シートは、言い換えれば、多孔性自立金属基板である。多孔性自立金属基板は、基板としてその上に多孔質半導体薄膜を形成する製造プロセスに耐えうる充分な強度や剛性を持つ金属でできた基板をいい、この特性を発現するのに必要な、金属種に応じた適宜の厚みを持つ基板である。多孔性自立金属基板は、集電体の材料としてのハンドリングも容易である。

多孔質金属シートは、極端に多孔質、すなわち極端に空隙率の高いものであると、強度や剛性が損なわれるおそれがある。一方、多孔質金属シートは、極端に空隙率の低いものであると、電解液の通液性が損なわれるおそれがある。このため、多孔質金属シートは、空隙率を１０～９０％の範囲とすることが好ましく、２０～８０％の範囲がより好ましい。い。また、多孔質金属シートは、厚みを、好ましくは５μｍ以上、より好ましくは２５μｍ、さらに好ましくは１００μｍ以上とする。ただし、厚みが極端に厚すぎるとコストが高くなり、またクラックを生じやすくなるので、１０ｍｍ以下の厚さとすることが好ましい。

[0023] また、多孔質金属シートは、平均細孔径が、好ましくは５μｍ～２５μｍであり、さらに好ましくは５μｍ～１５μｍである。多孔質金属シートの平均細孔径が５μｍを大きく下回ると、色素増感型光電気化学セルに用いたときに、多孔質金属シート内部での電解液の流動抵抗が大きくなって多孔質金属シートの内部あるいは両面間での電解質の流通性や拡散性が悪くなり、これにより、多孔質金属シートへの電解質の均一な浸透が損なわれるおそれがある。一方、多孔質金属シートの平均空孔直径が２５μｍを大きく上回ると

、強度が損なわれおそれがある。また、平均空孔直径が過度に大きくなると、非空孔部の面積も大きくなるので、多孔質金属シート内部の電解質の均一な流通および多孔質金属シートの開口から多孔質半導体層への電解質の均一な拡散が阻害されるおそれがある。

[0024] なお、平均空孔直径は、水銀圧入法により測定するときの値である。水銀圧入式細孔分布測定装置（ＣＡＲＬＯＥＲＢＡ　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ社製Ｐａｓｃａｌ　１４０およびＰａｓｃａｌ
４４０、測定可能範囲：比表面積０．１m^2／ｇ以上、細孔分布０．００３４～４００μｍ）を用いて、圧力範囲０．３～４００ｋＰａ、および０．１～４００ＭＰａの範囲で、圧入体積を円筒細孔モデルに従って、側面積として計算し積算して測定する。

また、空隙率は、多孔質金属シートの厚さと、面積から計算した体積（Ａ）と、質量（Ｗ）と、真密度（ρ）より下式により算出する。

空隙率（％）＝（１－Ｗ／Ａρ）×１００＝（Ａ－Ｗ／ρ）／Ａ×１００

[0025] 多孔質金属シートは、金属種としては、導電性を有するものであれば特に限定するものではないが、より高い導電性を有する金属種であるチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムなどの純金属およびそれらのうちの少なくとも一つを含む合金、さらにはこれらの金属を被覆した材料の中から適宜選択して用いることが好ましい。中でもチタンおよびチタン合金は耐腐食性や耐酸性、耐酸化性が高いので、より好ましい。

[0026] 多孔質金属シートは、非孔質金属シートに機械的あるいは化学的な孔加工を施したものや金網を用いることができる。ただし、粒子状の金属やワイヤ状の金属を焼結させた金属焼結体、いわゆるスポンジ金属あるいは陽極酸化金属を用いることが好ましく、このうち粒子状の金属の焼結体を用いることがより好ましい。金属焼結体は、金網等に比べて、適度の空隙率を容易に得ることができ、また、厚みを薄くすることができるとともに、微細な細孔がシート全面に均一に分布し、かつ細孔が表裏に連通するだけでなく面方向にも連通する三次元網目構造状であるため、色素増感型光電気化学セルに用い

たときに電解液の均一でかつ良好な通液性をより好適に得ることができる。また、金属焼結体は、金網等に比べて表面粗度が大きいため、多孔質金属シート（金属焼結体）と保護膜との密着強度が高い。なお、金属焼結体の空隙率や表面粗度は、例えば加圧や、延伸することで調整できる。

[0027] 多孔質半導体層は、材料として、ＺｎＯやＳｎＯ$_2$等適宜のものを用いることができるが、ＴｉＯ$_2$が好ましい。ＴｉＯ$_2$等の微粒子形状や粒径は特に限定するものではないが、１ｎｍ～１００ｎｍ程度が好ましい。

多孔質半導体層を構成する微粒子の表面に、色素を吸着する。色素は、４００ｎｍ～１０００ｎｍの波長領域の少なくとも一部に吸収を持つものであり、例えば、ルテニウム色素、フタロシアニン色素などの金属錯体、シアニン色素などの有機色素を挙げることができる。

[0028] 保護膜は、集電体からの漏れ電流を抑制することができる膜である。保護膜は、絶縁体、多孔質金属シートの金属の酸化物よりも伝導帯が負に大きい半導体、表面プラズモン励起状態になり得る金属微粒子等を用いることができるが、好ましくは、絶縁体または多孔質金属シートの金属の酸化物よりも伝導帯が負に大きい半導体を用いる。後者の半導体は、多孔質金属シート表面に形成される酸化膜よりもエネルギー準位の高い膜を形成することで、多孔質金属シートと電解液間の電子の移動を一層困難とすることにより集電体からの漏れ電流を抑制することができる。

絶縁体としては酸化ケイ素や酸化アルミニウムシリカアルミナなどのセラミックやポリエチレンやポリプロピレンなどのポリマー等が挙げられる。

多孔質金属シートの金属の酸化物よりも伝導帯が負に大きい半導体としては、例えば多孔質金属シートの金属種がチタンの場合、酸化チタンより伝導帯が負に大きい酸化タンタル、酸化ニオブおよび酸化ジルコニウムなどが挙げられる。また、これに限らず、複合化合物や非酸化物を用いることができる。

保護膜は、絶縁体と半導体の組み合わせであってもよく、例えば、酸化タンタルとポリエチレンを組み合わせて用いることができる。また、熱安定性

や耐薬品性を考慮すると、保護膜は、ケイ素、アルミニウム、タンタル、ニオブおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種を含む酸化物が望ましい。

保護膜の厚みは、１ｎｍ～５０００ｎｍが好ましく、１０ｎｍ～２０００ｎｍがさらに好ましい。保護膜の厚みが１ｎｍを下回ると保護膜の効果が損なわれるおそれがあり、一方、５０００ｎｍを上回っても保護膜の効果がさらに増すことは必ずしも期待できない。

[0029] 保護膜は、集電体の多孔質半導体層と接する部分以外の部分を全て被覆するものであることが望ましい。すなわち、集電体の多孔質半導体層と接する側と反対側の表面のみでなく、集電体の内部の細孔の壁部言い換えれば例えば焼結体の場合であれば粒子表面の全てが、すなわち、色素増感型光電気化学セルに用いたときに電解液に接する全ての部分が保護膜で被覆されることが望ましい。ただし、このような被覆を行うことは処理が煩雑となる場合があり、また、全面被覆を行うことで漏れ電流の抑制効果が飛躍的に向上するとも限らないため、煩雑とならない処理法で可能な範囲で部分的に被覆すれば足りる。保護膜の集電体被覆率は、例えば、８０％以上とすることが適当である。

保護膜を形成した本実施の形態例に係る光電極（半導体光電極）を模式的に図１に示し、これと合わせて、保護膜を形成していない従来の光電極を模式的に図２に示す。図１および図２中、参照符号１０は粒子焼結体からなる集電体を、参照符号１０ａは集電体を構成する粒子を、参照符号１２は集電体を構成する粒子を覆う保護膜を、参照符号１４は多孔質半導体層を、参照符号１４ａは多孔質半導体層を構成する半導体粒子を、それぞれ示す。

光電極を色素増感型光電気化学セルに組み込んだ状態において、集電体１０の表面および集電体内部の集電体を構成する粒子１０ａ間の隙間である細孔は電解液に接するが、図１の光電極では保護膜１２により集電体１０の表面および集電体内部の集電体を構成する粒子１０ａは電解液と隔てられる。

[0030] 以上説明した本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光

電極は、色素増感型光電気化学セルに用いたときに、多孔質半導体層との電気的接続を十分に確保したうえで、集電体から電解質への漏れ電流の発生を効率良く抑制することができる。

なお、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極において、前記した特許文献４のように集電体をセラミック板等からなる多孔質支持層上に設けた場合、集電体の内部の細孔の壁部が保護されず、また、多孔質支持層の通液抵抗により電解液の通液性が損なわれる点において十分ではない。

[0031] つぎに、上記本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を好適に得ることができる本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法について説明する。

本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法は、表裏に連通する細孔を持つ、集電体材料である多孔質金属シートの片面をマスクした後、多孔質金属シートに保護膜を形成する第一の工程と、マスクを除去する第二の工程と、マスクを除去した片面に色素を吸着した多孔質半導体層を形成する第三の工程と、を含む。

[0032] 第一の工程で用いる多孔質金属シートは、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極について説明したものと同様であるため、重複する説明を省く。

[0033] マスクは、機械的にあるいは化学的に容易に除去可能な樹脂フィルムを用いることが好ましいが、これに限らず、樹脂ワニス、樹脂インク等の液状マスク等を用いることができる。

樹脂フィルムの樹脂として、ポリイミド系樹脂およびその前駆体、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂やアイオノマー樹脂、ソルダーレジストフィルム等を用いることができる。また、樹脂インクとして、上記熱硬化性樹脂またはこれらの前駆体を有機溶剤に溶解させたワニス、ソルダーレジストインク等を用いることができる。なお、保護膜を形成する際の熱処理時に分

解するような樹脂フィルムを用いると、製造工程を短縮することができるので好ましい。樹脂フィルムを集電体に貼付する代わりに、樹脂ペーストをスクリーン印刷などで集電体に塗布してもよい。

樹脂フィルムのフロー性により、あるいは液状マスクの浸透性を制御することにより、集電体の細孔の奥深くまでマスクできる。

[0034] 多孔質金属シートに保護膜を形成する方法は、特に限定するものではないが、多孔質金属シートに保護膜原料液を含浸する方法を用いることが好ましく、また、湿式法として、スプレー法、塗布法あるいはメッキ法等や、さらに乾式法として、アトミックレーヤーデポジション法、ＣＶＤ法、ＰＶＤ法等を用いることも好ましい。

含浸法の場合、多孔質金属シートを含浸する保護膜原料液は、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極について説明した保護膜材料の金属塩を例えばアルコール等の溶媒に溶解したものを用いることができる。多孔質金属シートを例えば室温℃程度の温度の保護膜原料液に例えば０．１時間程度含浸することで、集電体の細孔の奥深くまで保護膜原料液を浸透させることができる。

この場合、保護膜原料液を含浸した多孔質金属シートを、例えば、高温乾燥室内で１５０℃程度の温度で１時間程度乾燥して、これにより保護膜原料液の溶媒成分を揮発する。ついで、５００℃程度の温度で１時間程度熱処理して、これにより保護膜材料金属の酸化膜を形成する。

なお、含浸法以外の湿式法においても上記に準じた塗布後の後処理を行うことになる。一方、乾式法の場合はこのような後処理は不要である。

[0035] 第二の工程での多孔質金属シートの乾燥は、例えば、高温乾燥室内で１５０℃程度の温度で１時間程度行い、これにより保護膜原料液の溶媒成分を揮発する。ついで、５００℃程度の温度で１時間程度熱処理して、これにより保護膜材料金属の酸化膜を形成する。

[0036] マスク（樹脂フィルム）の除去は、保護膜の前駆体を塗布した後前駆体を加熱する前に行ってもよく、また、前駆体を加熱した後に行ってもよい。

マスクの除去を化学的除去法で行う場合、酸、アルカリ、有機溶剤等の薬品による溶解剥離法を用いることができる。

[0037] なお、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法からは外れるが、第二の工程で、多孔質金属シートと多孔質半導体層の接触を確実に図るために上記した各方法で多孔質金属シートの所望の部分に保護膜を形成することに代えて、多孔質金属シートの全面に保護膜を形成した後、保護膜の一部を削り落として金属面を露出させる方法を用いることもできる。削り落とす方法は、例えば、砥石のような機械的研磨、サンドブラスト、レーザースクライビング等がある。

[0038] 第三の工程で用いる多孔質半導体層は、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極について説明したものと同様であるため、重複する説明を省く。

TiO_2等の半導体ペーストの薄膜をマスクを除去した多孔質金属シートの片面に形成した後に、例えば３００～５５０℃の温度で焼成することで多孔質半導体層を得る。

多孔質半導体層への吸着の方法は特に限定されず、例えば、色素溶液に多孔質半導体層１を形成した多孔質金属シートを含浸し、TiO_2等の半導体微粒子表面に色素を化学吸着させるいわゆる含浸法を用いることができる。

[0039] 以上説明した本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法により、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を好適に得ることができる。

[0040] つぎに、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル（色素増感太陽電池）について説明する。

図３に模式的に示す本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル１６は、透明基板１８と、カソード極となる導電性基板（対極）２０と、透明基板１８と導電性基板２０の間に、集電体２４に積層される多孔質半導体層２２を透明基板１８に近接してまたは接触して配置され、アノード極となる本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極２６を備える

。図３中、参照符号２８はスペーサを、参照符号３０は封止される電解液を、参照符号３２は集電体２４に接続されて引き出し電極とされる導線を、それぞれ示す。スペーサ２８は、色素増感型光電気化学セル用半導体光電極２６の強度補助基板としても作用する。

なお、上記の色素増感型光電気化学セルの構成に代えて、本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を、透明基板１８に透明導電膜を設けた色素増感型光電気化学セルに適用することを排除するものではないことは言うまでも無い。

[0041] 透明基板１８は、例えば、ガラス板であってもよくあるいはプラスチック板であってもよい。プラスチック板を用いた場合、色素増感太陽電池に柔軟性を付与できるため、好ましい。プラスチック板を用いる場合、例えば、ＰＥＴ、ＰＥＮ、ポリイミド、硬化アクリル樹脂、硬化エポキシ樹脂、硬化シリコーン樹脂、各種エンジニアリングプラスチックス、メタセシス重合で得られる環状ポリマー等が挙げられる。図３では、透明基板１８はセル全体を覆う光透過性樹脂膜の一部を構成する。

なお、透明基板１８に透明導電膜を設ける場合、透明基板１８の電解液３０に向けた面の一部または全面に、例えば、ＩＴＯ（スズをドープした酸化インジウム膜）、ＦＴＯ（フッ素をドープした酸化スズ膜）、SnO_2膜、Ｔｉ、Ｗ、Ｍｏ、Ｒｈ、Ｐｔ、Ｔａ等の金属膜等の導電膜を積層したものを用いることができる。

導電性基板２０は、透明基板１２と同様の基板を用い、基板の電解液３０に向けた面の一部または全面に、例えば、ＩＴＯ、ＦＴＯ、SnO_2膜、Ｔｉ、Ｗ、Ｍｏ、Ｒｈ、Ｐｔ、Ｔａ等の金属膜等の導電膜を積層し、さらに導電膜の上に例えば白金膜等の触媒膜を設ける。また、透明基板を省略し、金属箔に白金膜等の触媒膜を設けても良い。金属箔は、好ましくは、Ｔｉである。

[0042] 電解液３０は、特に限定されないが、例えば、ヨウ素、リチウムイオン、イオン液体、ｔ－ブチルピリジン等を含むものであり、ヨウ素の場合、ヨウ

化物イオンおよびヨウ素の組み合わせからのなる酸化還元体を用いることができる。また、コバルト等の金属錯体を酸化還元対として用いてもよい。また、この酸化還元体を溶解可能な溶媒を含むものであり、例えば、アセトニトリル、γブチロラクトン、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、イオン性液体等が挙げられる。

[0043] 以上説明した本実施の形態例に係る色素増感型光電気化学セル１６によれば、集電体２４に導かれた電子が電解液３０中に漏れることによる漏れ電流の発生が抑制され、電子が効率的に集電体２４から導線３２に導かれるので、高い光電変換効率を得ることができる。

実施例

[0044] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0045] （最大粒径、平均粒径の測定方法）

最大粒径、平均粒径（体積積算粒度分布における積算粒度で５０％の粒径）は、レーザー回折式粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社製ＬＡ－３００）を用い、フローセルに測定試料を投入して測定した。

（厚さの測定方法）

マイクロメータで、得られた多孔質チタン薄膜（長方形）を３方向に等間隔で３箇所、合計９箇所の厚さを測定し、その平均値を求めた。３方向とは、多孔質チタン薄膜の中央部、上辺部、下辺部である。

[0046] （半導体光電極の集電体調製例：実施例１－５、比較例１および２）

平面寸法５×２０ｍｍ、厚み２００μｍの多孔質チタン金属板（大阪チタニウム株式会社製タイポラス４５、平均粒径２５μｍ、平均細孔径約１０μｍ）を集電体とし、これに表１に示す保護膜材料金属が溶解した塗布液（シンメトリックス社製、ＭＯＤ塗布液、０．１Ｍに希釈）を染みこませて、１５０℃で１時間乾燥させ、ついで、空気中で５００℃で１時間熱処理することで、多孔質チタン金属基板の表面に金属酸化物からなる保護膜を形成した。また、比較例１では、塗布液を使用せずに５００℃で１時間熱処理した。

なお、表１に示す保護膜材料金属（主成分）の純度はいずれも約９０質量％以上である。

[0047] つぎに、保護膜の漏れ電流抑制能力を調べるために電気化学的測定を以下の方法で行った。

保護膜を形成した多孔質チタン金属基板表面の端３ｍｍをヤスリで磨いて保護膜を除去し、鰐口クリップで止めて作用極とした。対極はＰｔワイヤを用いた。溶媒がアセトニトリルでヨウ化リチウム０．１Ｍ、ヨウ素０．０５Ｍ、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム０．６２Ｍを溶解した電解質溶液を調製した。この電解液にさらにｔ－ブチルピリジンを濃度０．５Ｍになるように添加し溶解したものを電解液とした。

測定はポテンショスタットの２極式で行った。作用極の先端１ｃｍ^{2}が電解質溶液に接触するようにした。電位を０Ｖ～－０．８Ｖの間でスイープして、多孔質チタン金属基板から電解液中のヨウ素に電子が流れるカソード電流を測定することで漏れ電流およびその電流漏れの抑制能力を調べた。結果を表１に合わせて示す。

[0048] 表１中、実施例１と２の酸化アルミニウムと酸化ケイ素は絶縁体である。実施例３－５の酸化ニオブ、酸化タンタルおよび酸化ジルコニウムは酸化チタンより伝導帯が負に大きい半導体である。また、比較例２の酸化ビスマスの伝導帯は酸化チタンの伝導帯よりも正である。実施例１～５のいずれも保護膜のない比較例１よりもカソード電流が小さく、集電体からの漏れ電流防止効果があることがわかる。また、比較例２は、実施例１－５および比較例１よりもカソード電流が大きく、基板からの漏れ電流防止効果がないことがわかる。

[0049]

[表1]

	保護膜材料金属（主成分）	カソード電流 (mA/cm^2 at -0.8V)
実施例１	アルミニウム	-0.237
実施例２	ケイ素	-0.197
実施例３	ニオブ	-0.226
実施例４	タンタル	-0.214
実施例５	ジルコニウム	-0.217
比較例１	無し	-0.279
比較例２	ビスマス	-0.386

[0050] （色素増感型光電気化学セル調製例：実施例６－９、比較例３）

平面寸法２０×３０ｍｍ、厚み１００μｍの多孔質チタン金属板（大阪チタニウム株式会社製タイポラス４５、平均粒径２５μｍ、平均細孔径約１０μｍ）の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼り付けた後、表２に示す保護膜材料金属が溶解した塗布液（シンメトリックス社製、ＭＯＤ塗布液、０．１Ｍに希釈）を染みこませて、１５０℃で１時間乾燥させた後、熱可塑性樹脂フィルムを剥離した。ついで、空気中で５００℃１時間熱処理することで、多孔質チタン金属基板表面に金属酸化物の保護膜を形成した。

[0051] 多孔質チタン金属基板の熱可塑性フィルムを剥離した側の面の５ｍｍ×２０ｍｍの範囲にＴｉ－Ｎａｎｏｘｉｄｅ－Ｄペーストを塗布し、４００℃、３０分空気中で焼成した。これを３～４回繰り返しTiO_2層（多孔質半導体層）を形成した。Ｎ７１９色素を溶解した溶媒に浸漬させるいわゆる含浸法にて、TiO_2層にＮ７１９色素を吸着した。ＰＥＴ基板、アイオノマー樹脂で構成される接着シート、絶縁層、Ｐｔ／ＩＴＯ／ＰＥＴ対極を積層し、基板間に、溶媒がアセトニトリルでヨウ化リチウム０．１Ｍ、ヨウ素０．０５Ｍ、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム０．６２Ｍ、ｔ－ブチルピリジ

ンを濃度０．５Ｍになるように添加し溶解した電解質を注入し、色素増感型光電気化学セルを作製した。

ソーラシミュレータを用いてＡＭ１．５、１ＳＵＮ（１００ｍＷ／ｃｍ^2）の擬似太陽光を照射して測定した得られた色素増感型光電気化学セルの光電変換効率等の結果を、表２に合わせて示す。

[0052] [表2]

	保護膜材料金属（主成分）	Jsc (mA)	Voc (V)	FF	光電変換効率 (%)
比較例３	無し	5.72	0.66	0.59	2.22
実施例６	ケイ素	7.13	0.63	0.64	2.87
実施例７	ニオブ	6.75	0.63	0.58	2.46
実施例８	タンタル	6.94	0.63	0.62	2.71
実施例９	ジルコニウム	7.06	0.63	0.61	2.69

符号の説明

[0053] １０、２４　集電体

１０ａ　集電体を構成する粒子

１２　保護膜

１４、２２　多孔質半導体層

１４ａ　多孔質半導体層を構成する半導体粒子

１６　色素増感型光電気化学セル

１８　透明基板

２０　導電性基板

２６　色素増感型光電気化学セル用半導体光電極

２８　スペーサ

３０　電解液

３２　導線

請求の範囲

[請求項1] 表裏に連通する細孔を持つ多孔質金属シートからなる集電体と、該集電体に積層される、色素を吸着した多孔質半導体層を含み、

該集電体の該多孔質半導体層と接する部分を除く他の部分の少なくとも一部が保護膜で被覆されてなることを特徴とする色素増感型光電気化学セル用半導体光電極。

[請求項2] 前記集電体がチタンまたはチタン合金で形成されてなることを特徴とする請求項１記載の色素増感型光電気化学セル用半導体光電極。

[請求項3] 前記集電体が粒子状の金属を焼結させた金属焼結体であることを特徴とする請求項１記載の色素増感型光電気化学セル用半導体光電極。

[請求項4] 前記保護膜が絶縁体または前記多孔質金属シートの金属の酸化物よりも伝導帯が負に大きい半導体であることを特徴とする請求項１記載の色素増感型光電気化学セル用半導体光電極。

[請求項5] 前記保護膜がケイ素、アルミニウム、タンタル、ニオブおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種を含む金属の酸化物で形成されてなることを特徴とする請求項１記載の色素増感型光電気化学セル用半導体光電極。

[請求項6] 表裏に連通する細孔を持つ、集電体材料である多孔質金属シートの片面をマスクした後、該多孔質金属シートに保護膜を形成する第一の工程と、

該マスクを除去する第二の工程と、

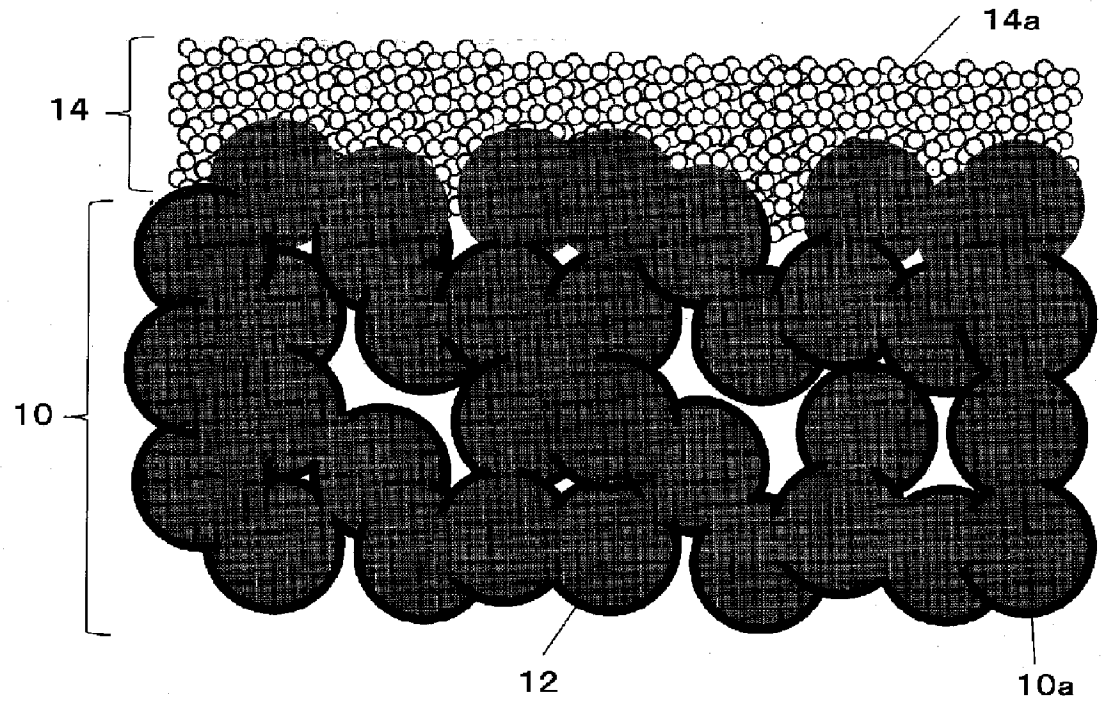
マスクを除去した該片面に色素を吸着した多孔質半導体層を形成する第三の工程と、

を含むことを特徴とする色素増感型光電気化学セル用半導体光電極の製造方法。

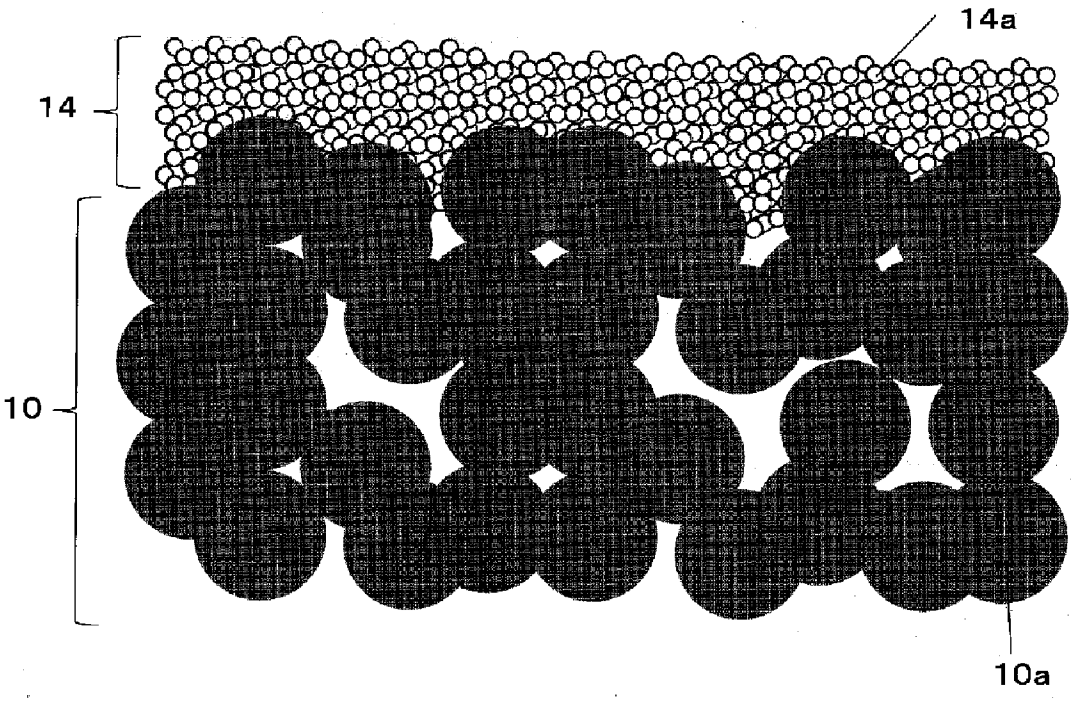
[請求項7] 透明基板と、カソード極となる導電性基板と、該透明基板と該導電性基板の間に、集電体に積層される多孔質半導体層を該透明基板に近接してまたは接触して配置され、アノード極となる請求項１～５のい

ずれか１項に記載の色素増感型光電気化学セル用半導体光電極を備え、電解質が封止されてなることを特徴とする色素増感型光電気化学セル。

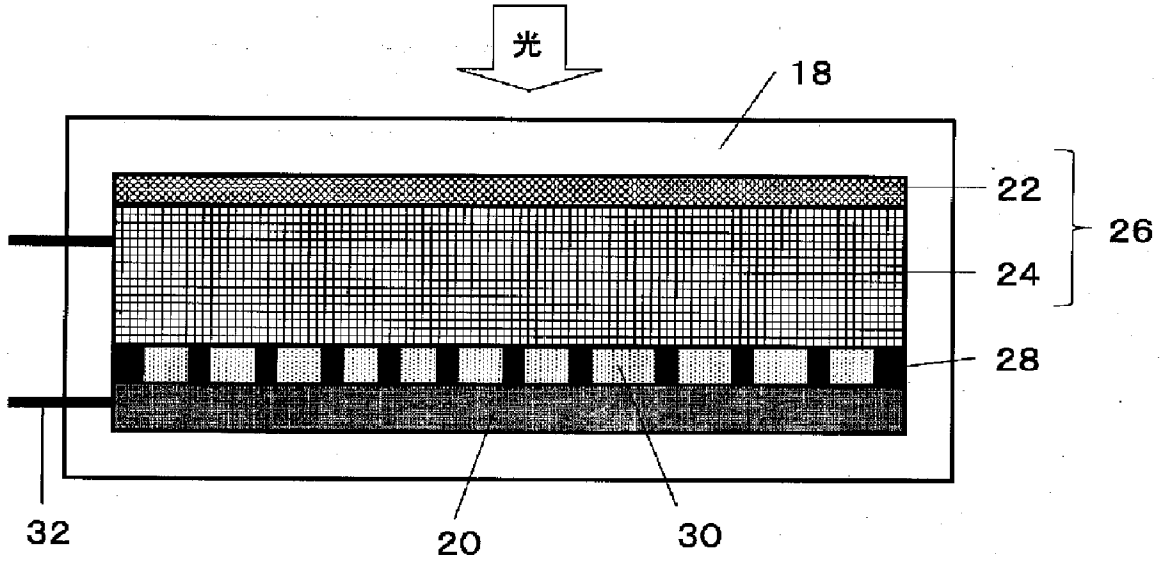
[図1]



[図2]



[図3]



16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/006320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M14/00(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-245750 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd., Kyushu Institute of Technology), 22 October 2009 (22.10.2009), claim 1; paragraphs [0027], [0030], [0031], [0038], [0039]; fig. 2 (Family: none)	1,2,4,5,7 3,6
A	JP 2010-21091 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 December, 2012 (17.12.12)	Date of mailing of the international search report 25 December, 2012 (25.12.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/006320

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/150461 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), entire text & EP 2448058 A1 & CN 102449844 A	1-7
A	JP 2007-73505 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-39471 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd., National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 February 2004 (05.02.2004), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-267557 A (Peccell Technologies, Inc.), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／００６３２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2009-245750 A (新日鐵化学株式会社、国立大学法人九州工業大学) 2009.10.22, 請求項１、【００２７】、【００３０】、【００３１】、【００３８】、【００３９】、図２等（ファミリーなし）	1,2,4,5,7 3,6
A	JP 2010-21091 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.01.28, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2010/150461 A1 (新日鐵化学株式会社) 2010.12.29, 全文 & EP 2448058 A1 & CN 102449844 A	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１７．１２．２０１２	２５．１２．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４４９３
佐武　紀子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-73505 A (住友化学株式会社) 2007.03.22, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-39471 A (住友大阪セメント株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所) 2004.02.05, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-267557 A (ペクセル・テクノロジーズ株式会社) 2010.11.25, 全文 (ファミリーなし)	1-7