

(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/013734 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/JP2013/004371
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 17 日(17.07.2013)
- (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 2012-159857 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州工業大学(KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 林 博昭(HAYASHI, Hiroaki); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 1 7 東京エレクトロン株式会社内 Ibaraki (JP). 白土 竜一(SHIRATSUCHI, Ryuichi); 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙

水町 1 番 1 号 国立大学法人九州工業大学大学院工学研究院内 Fukuoka (JP). 早瀬 修二(HAYASE, Shuzi); 〒8080196 福岡県北九州市若松区ひびきの 2 番 4 号 国立大学法人九州工業大学大学院生命体工学研究科内 Fukuoka (JP). 大久保末廣(OHKUBO, Suehiro); 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号 国立大学法人九州工業大学工学部内 Fukuoka (JP).

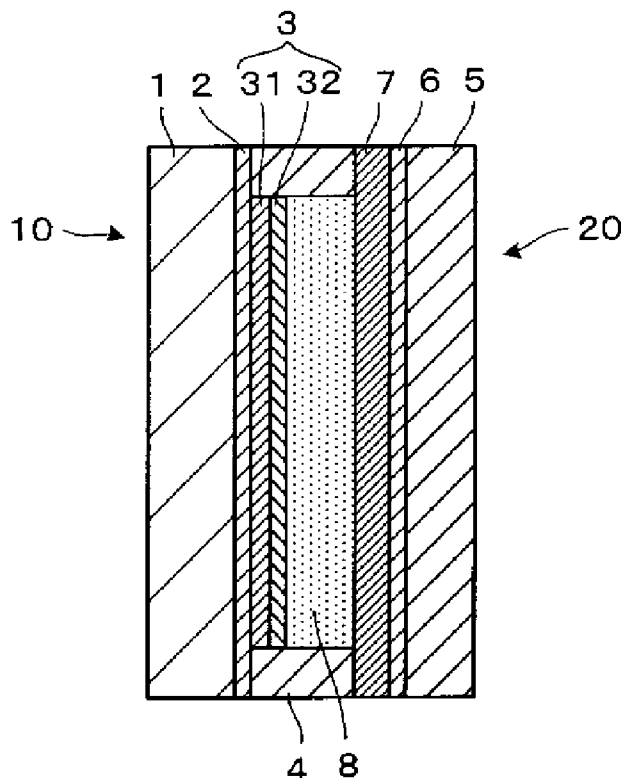
(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所(SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

(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, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池の製造方法及び色素増感太陽電池



(57) Abstract: This method for manufacturing a dye-sensitized solar cell is characterized by comprising: a first dye adsorption step wherein a porous metal oxide semiconductor layer is caused to adsorb a first photosensitizing dye; a desorption step wherein some of the first photosensitizing dye adsorbed on the porous metal oxide semiconductor layer is desorbed by having a desorption liquid for desorbing photosensitizing dyes act on the porous metal oxide semiconductor layer; and a second dye adsorption step wherein a part of the porous metal oxide semiconductor layer, from which the first photosensitizing dye is desorbed, is caused to adsorb a second photosensitizing dye that is different from the first photosensitizing dye.

(57) 要約: 金属酸化物半導体多孔質層に、第 1 の光増感色素を吸着させる第 1 の色素吸着工程と、光増感色素を脱離させる脱離液を前記金属酸化物半導体多孔質層に作用させて、前記金属酸化物半導体多孔質層に吸着させた前記第 1 の光増感色素の一部を脱離させる脱離工程と、前記金属酸化物半導体多孔質層の前記第 1 の光増感色素の一部を脱離させた部位に、前記第 1 の光増感色素とは異なる第 2 の光増感色素を吸着させる第 2 の色素吸着工程と、を具備したことを特徴とする。



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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池の製造方法及び色素増感太陽電池 技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池の製造方法及び色素増感太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 一般的な構造の色素増感太陽電池は、透明基板の片側の表面に透明導電性を持つ薄膜と、その透明導電性を持つ薄膜の表面に、色素が吸着した微粒子から構成される金属酸化物多孔質半導体層を有する作用極、それに対向して触媒、例えば、白金やカーボンを有する導電性基板からなる対極、その作用極と対極の間の電解質から構成される。

[0003] 色素増感太陽電池は、金属酸化物多孔質半導体層に吸着させる色素の種類により、吸収する光の波長帯域が異なることが知られている。このことから、広範囲の波長の光を吸収させて光電変換効率を向上させるため、異なる２種以上の色素を用いた色素増感太陽電池が提案されている（例えば、特許文献１または特許文献２参照）。

[0004] 特許文献１には、透光性電極層、色素増感半導体層、電解質層および対極層からなるセルを２つ積層させたタンデム型の色素増感太陽電池が記載されている。また、特許文献２には、１つのチタニア多孔質膜の厚さ方向に、短波長用の増感色素と長波長用の増感色素を吸着させた色素増感太陽電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００８－２５７８９５号公報

特許文献２：特開２００８－０７１５３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載の色素増感太陽電池は、異なる色素を吸

着させたセルを2つ積層させるものであるため、生産性が低く、コストが高くなるという問題点がある。また、特許文献2に記載の色素増感太陽電池は、1つのセル内の色素増感半導体層に少なくとも2種の色素を吸着させたものであるが、色素の吸着は、超臨界二酸化炭素流体を含む加圧流体を用いて行われる。この加圧流体を得るためには、10～25 MPa程度の圧力が必要となるため、大型の耐圧容器が必要となる。このため、特許文献2に記載の色素増感太陽電池においても、生産性が低く、コストが高くなるという問題点がある。

[0007] 本発明は、上記従来の事情に対処してなされたもので、色素増感太陽電池の生産工程の低コスト化と、製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上を図ることのできる色素増感太陽電池の製造方法及び色素増感太陽電池を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の色素増感太陽電池の製造方法の一態様は、金属酸化物半導体多孔質層に、第1の光増感色素を吸着させる第1の色素吸着工程と、光増感色素を脱離させる脱離液を前記金属酸化物半導体多孔質層に作用させて前記金属酸化物半導体多孔質層に吸着させた前記第1の光増感色素の一部を脱離させる脱離工程と、前記金属酸化物半導体多孔質層の前記第1の光増感色素の一部を脱離させた部位に、前記第1の光増感色素とは異なる第2の光増感色素を吸着させる第2の色素吸着工程と、を具備したことを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、色素増感太陽電池の生産工程の低コスト化と、製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上を図ることのできる色素増感太陽電池の製造方法及び色素増感太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態における色素増感太陽電池の構造を模式的に示す図。

[図2]本発明の一実施形態の工程を示す図。

[図3]本発明の一実施形態に用いる色素吸着装置の構成例を示す図。

[図4]本発明の一実施形態に用いる色素吸着装置の他の構成例を示す図。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の詳細を、図面を参照して実施形態について説明する。なお、以下の説明はもっとも簡潔に実現できる一例に過ぎず、同一の物理的・化学的な条件を満足する種々の形態での実施が本発明の範囲内で可能である。

[0012] 図1は、本実施形態の色素増感太陽電池の基本構成の一例を示すものである。図1に示すように、色素増感太陽電池は、作用極基板10、対極基板20、電解液8およびスペーサ4から構成されている。

[0013] 作用極基板10は、透明基板1、透明導電膜2および金属酸化物半導体多孔質層3から構成されている。透明基板1には、透明導電膜2が形成されている。透明基板1としては、PETなどのプラスチック基板や、ガラス基板を用いることができる。透明導電膜2としては、例えば、フッ素をドーブした酸化スズ膜（FTO膜）や、スズをドーブした酸化インジウム膜（ITO膜）を用いることができる。

[0014] 透明導電膜2の表面には、金属酸化物半導体多孔質層3が形成されている。金属酸化物半導体多孔質層3は、光を吸収する色素が吸着する層である。金属酸化物半導体多孔質層3を構成する材料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンなどの微粒子が用いられる。金属酸化物半導体多孔質層3は、色素Aが吸着した第1の多孔質層31と、色素Aとは異なる色素Bが吸着した第2の多孔質層32を有する。色素Aと色素Bとでは、吸収波長が相互にずれることが望ましく、受光面側（透明基板1側）の色素Aは短波長側に最大吸収波長をもち、逆側の色素Bは長波長側に最大吸収波長をもつことが望ましい。例えば、色素AとしてN719、色素Bとしてブラックダイを用いることができる。

[0015] なお、図示はしていないが、透明導電膜2と金属酸化物半導体多孔質層3との間に、緻密な金属酸化物層を設けてもよい。この層は、多孔質ではない金属酸化物の層であり、アモルファスでも結晶性の微粒子でも構わない。こ

のような層を設けることにより、透明導電膜 2 から電解液 8 への電子の逆流を抑制することができる。

[0016] 対極基板 20 は、基板 5、透明導電膜 6 および触媒層 7 により構成される。基板 5 は、ガラス基板もしくはプラスチック基板を用いることができる。基板 5 の表面には透明導電膜 6 が形成されている。透明導電膜 6 の表面には、触媒層 7 が形成されている。触媒層としては、プラチナまたはカーボンを用いることができる。基板 5 および透明導電膜 6 の代わりに、金属電極板を用い、金属電極板の表面に触媒層 7 を形成したものを用いてもよい。

[0017] 作用極基板 10 と対極基板 20 との間には、これらの間に介在し、これらの間を所定間隔に維持するためのスペーサ 4 が配設されている。このスペーサ 4 は、ヨウ素に耐性があり、かつ熱可塑性のある樹脂や低温でガラスとの接合が可能な無機系の接着剤が望ましい。この時の電極間の間隔は、狭いほど、電解液の直列抵抗成分やレドックス反応がよりスムーズに進行するのでよいが、金属酸化物半導体多孔質層 3 の表面凹凸のために、作用極と対極間の短絡が起こる確率が増す。そのため、この電極間の間隔は、 $10\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

[0018] 透明基板 1 と対極の基板 5 との間には電解液 8 が注入されている。この電解液 8 に用いられる電解質としては、ヨウ素とヨウ化物 (LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の第 4 級アンモニウム化合物ヨウ素塩等) の組み合わせ、臭素と臭化物 (LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の第 4 級アンモニウム化合物臭素塩等) の組み合わせ、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール、アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン、キノン等が挙げられる。電解質は混合して用いてもよい。

[0019] 電解液に溶媒を使用する場合は、粘度が低く高イオン移動度を示し、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが好ましい。このような溶媒

としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。上記の溶媒は混合して用いてもよい。

[0020] 以下、図2を参照して上述した色素増感太陽電池の製造工程について説明する。まず、粒径が5 nm～400 nm程度の金属酸化物微粒子を分散させたペーストを、透明基板1の透明導電膜2の表面に塗布する塗布工程101を行う。次に、塗布したペーストを焼成する焼成工程102を行う。これにより、所望の膜厚の金属酸化物半導体多孔質層3が形成された作用極基板10を得ることができる。

[0021] 次に、金属酸化物半導体多孔質層3に第1の色素Aを吸着させる第1の色素吸着工程103を行う。第1の色素吸着工程は、色素Aを含む溶液に作用極基板10を浸漬することにより行うことができる。

[0022] 次に、光電変換に寄与しない余分な光増感色素を洗い落とすリンス処理工程104を行う。このリンス処理工程104は、リンス液に、色素Aを金属酸化物半導体多孔質層3に吸着させた作用極基板10を浸漬させることにより行うことができる。リンス液としては、水、アルコール、アセトニトリル、トルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどの一般的な有

機溶媒を用いることができる。色素増感太陽電池を作成するにあたり、リンス処理工程 104 は必ずしも必要な工程ではないが、光電変換効率を向上させるために行うことが望ましい。

[0023] 次に、金属酸化物半導体多孔質層 3 に吸着させた第 1 の色素 A の一部を脱離させる脱離工程 105 を行う。この脱離工程 105 では、色素 A を金属酸化物半導体多孔質層 3 に吸着させた作用極基板 10 を脱離液に浸漬させる。これにより、金属酸化物半導体多孔質層 3 と色素 A とのエステル結合が加水分解により切断され、色素 A は金属酸化物半導体多孔質層 3 から脱離する。そして、金属酸化物半導体多孔質層 3 に吸着された色素 A がすべて脱離しないうちに、脱離液から作用極基板 3 を引き上げる。これにより、色素 A が吸着した第 1 の多孔質層 31 と、色素 A が脱離した第 2 の多孔質層 32 が形成される。脱離液としては、エステル結合に対して加水分解が生じるものであればどのようなものでもよいが、反応速度の観点から、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミン等の水溶液を用いることが望ましい。

[0024] 次に、脱離液を洗い落とす洗浄工程 106 を行う。この洗浄工程 106 は、脱離液または中和液から引き上げた作用極基板 10 を、水やエタノールなどの中性の液体に浸漬させることにより行う。

[0025] このようにして色素 A の一部が、金属酸化物半導体多孔質膜 3 から脱離した作用極基板 10 に、第 2 の色素 B を吸着する第 2 の色素吸着工程 107 を行う。第 2 の色素吸着工程 107 は、第 1 の色素吸着工程 103 と同様の手法で行うことができる。その後、リンス工程 104 と同様の手法により、光電変換に寄与しない余分な光増感色素を洗い落とすリンス処理工程 108 を行う。

[0026] 以上により、透明基板 1 / 透明導電膜 2 / 色素 A が吸着した第 1 の多孔質層 31 / 色素 B が吸着した第 2 の多孔質層 32 という構造を有する作用極基板 10 を作成することができる。このように作成した作用極基板 10 に、スペーサ 4 を用いて対極基板 20 を張り合わせ、電解液 8 を注入することにより、

図 1 に示した色素増感太陽電池を得ることができる。これにより、通常の単一色素で製作した色素増感太陽電池よりも高い変換効率を有する色素増感太陽電池を簡易に得ることができる。

[0027] なお、脱離工程 105 と洗浄工程 106 との間に、脱離反応を停止させるための中和工程を追加してもよい。この中和工程は、脱離液から引き上げた作用極基板 10 を、中和液に浸漬させることにより行うことができる。あるいは、脱離液に作用極基板 10 を浸漬させたまま、中和液を加えてもよい。中和液としては、脱離液と中和反応が生じるものであればどのようなものでもよい。例えば、脱離液がアルカリ性である水酸化ナトリウム水溶液であれば、中和液としては酸性である硝酸を用いることができる。

[0028] また、作用極基板 10 を溶液に浸漬させる各工程においては、溶液に対流を生じさせるようにしてもよい。溶液に流れが形成されることにより、溶液内の分子が、溶液に流れが形成されていない状態において拡散のみで移動する場合に比べ、速い速度で移動することになる。このため、各工程の処理時間を短縮させることができる。

[0029] 図 3 は、溶液に対流を生じさせて色素を吸着させる色素吸着装置の構成例を示している。この色素吸着装置は、色素を含む溶液 45 を収容するための円筒状の密封容器 41 と、溶液 45 に流れを作るためのスターラー 44 及びスターラー 44 の駆動機構を有するヒーター 42 とを具備している。

[0030] 上記構成の色素吸着装置では、円筒状の密封容器 41 の側面に対して、その円周に沿った方向に、スターラー 44 により溶液 45 に流れを作る。作用極基板 10 は、密封容器 41 の円筒面に接して配置される。これにより、溶液 45 は、金属酸化物半導体多孔質層 3 の表面に対して平行な流れを形成する。また、ヒーター 42 により、比較的温和な状態で密閉容器 41 の内圧を上げることができ、その内圧は、常圧から 1.5 気圧程度が望ましい。

[0031] 図 4 は、溶液に対流を生じさせて色素を吸着させる色素吸着装置の他の構成例を示している。この色素吸着装置は、色素を含む溶液 45 を収容するための円筒状の密封容器 41 と、溶液 45 に流れをつくるための円筒状の回転

体 4 4 a と、ヒーター 1 2 とを具備している。

[0032] 上記構成の色素吸着装置では、密封容器 4 1（もしくはビーカーのような開口した円筒状の容器）に、溶液 4 5 を入れ、溶液 4 5 中に作用極基板 1 0 を浸漬した状態で円筒状の回転体 4 4 a の先端に作用極基板 1 0 を配置する。作用極基板 1 0 の付いた回転体 4 4 a を回すことにより、作用極基板 1 0 上の金属酸化物半導体多孔質層 3 に対して、垂直方向からの溶液 4 5 の対流が生じる。この対流により、酸化物半導体多孔質層 3 の近傍では、金属酸化物半導体多孔質層 3 に対して、垂直な方向および平行な方向の溶液 4 5 の移動速度が生じる。この場合も、回転体 4 4 a をシールすることにより、ヒーター 4 2 により、比較的温和な状態で容器 4 1 の内圧を上げることができ、その内圧は、常圧から 1.5 気圧程度が望ましい。

[0033] また、金属酸化物半導体多孔質層 3 は、上層側（第 2 の多孔質層 3 2 側）の空隙率を、下層側（第 1 の多孔質層 3 1 側）の空隙率よりも高くすることが望ましい。上層側（第 2 の多孔質層 3 2 側）では脱離液が浸入しやすくなり、下層側（第 1 の多孔質層 3 1 側）では脱離液が浸入しにくい構造となるためである。これにより、脱離工程 1 0 5 において、色素 A が吸着した第 1 の多孔質層 3 1 と色素 A が脱離した第 2 の多孔質層 3 2 とを良好に形成することができる。このような金属酸化物半導体多孔質層 3 は、金属酸化物微粒子の粒径が小さなペーストを用いて形成した膜と、金属酸化物微粒子の粒径が大きなペーストを用いて形成した膜を積層させることにより得ることができる。金属酸化物微粒子の粒径が大きくなることにより、膜中の空隙も大きくなるためである。また、粒径が大きなペーストの代わりに、ポリスチレンビーズのような空隙形成剤を混入させたペーストを用いても良い。焼成工程にてポリスチレンビーズが燃焼し、空隙が形成されるためである。

[0034] 以上説明した本発明に係る色素増感太陽電池の製造方法は、金属酸化物半導体多孔質層に色素を吸着させた後に、一部を脱離させ、脱離部分に別の色素を吸着させることにより、容易にタンデム型の色素増感太陽電池を製造することができる。この色素増感太陽電池は複数のセルを積層させたものでは

なく、色素吸着は常圧における浸漬にて行うことができる。このため、光電変換効率が高いタンデム型の色素増感太陽電池を低コストで生産することができる。また、脱離液への浸漬時間および／または脱離液の濃度を変えることにより、色素Aが吸着した第1の多孔質層と色素Bが吸着した第2の多孔質層の膜厚比を、容易に制御することができる。なお、脱離工程と色素吸着工程を増やすことにより、3種以上の色素を用いた色素増感太陽電池を作成することもできる。

[0035] (実施例1)

10mm×25mm×3.1mmの透明導電膜つきガラス基板として、フッ素ドーパ酸化スズ付きガラス（日本板硝子、10.2Ω/□）を使用した。次に、透明導電性膜付き基板の透明導電性膜の上に、3層の酸化チタン多孔質層、粒子径10nm～20nm程度の酸化チタン多孔質膜（20μm）、粒子径200nm程度の酸化チタン多孔質膜（5μm）、粒子径400nm程度の酸化チタン多孔質膜（5μm）、以上金属酸化物半導体多孔質層としては、約30μmの厚さを持つ層を形成した。

[0036] 各酸化チタン多孔質膜は、市販の酸化チタンペースト、PST-18NR（日揮触媒化成）、PST-200C（日揮触媒化成）、PST-400C（日揮触媒化成）を使用し、これらを、透明導電性膜付き基板の導電性膜上に、スキージ法を用いて5mm×5mmの範囲に塗布して、500℃の電気炉で焼成後、それぞれの酸化チタン多孔質層が20μm、5μm、5μmの厚さになるようにした。

[0037] 作用極である酸化チタン多孔質薄膜への短波長増感色素の吸着に用いる溶液は、色素を、SOLARONIX社製 ルテニウム（Ru）有機錯体N719 cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium)をエタノールにより0.3mMとしたものを使用した。色素の吸着後、基板に付着している余分な色素を落とすため、エタノールで30分間リンスした。

[0038] その後基板を乾燥させ、ビーカーに0.01Mの水酸化ナトリウム水溶液

を 10 ml 入れ、色素が吸着した酸化チタン多孔質膜を、120 秒間浸漬した。その後、攪拌された 0.01 M の HNO_3 溶液に 10 秒間浸漬し、同様に攪拌された蒸留水とエタノールにそれぞれ 10 秒間浸漬した。

[0039] その後、色素が脱離した部分に、長波長増感色素の吸着を行った。それに用いる溶液は、ブラックダイ(トリス(イソチオシアネートールテニウム(11)-2, 2' : 6', 2''-ターピリジン-4, 4, 4''-トリカルボキシリックアシッド, トリス-テトラブチルアンモニウム塩))をエタノールにより 0.3 mM としたものを使用した。色素の吸着後、基板に付着している余分な色素を落とすために、エタノールで 30 分間リンスした。

[0040] 上記の工程で短波長増感色素と長波長増感色素の 2 種類の色素を 3 層の酸化チタン多孔質膜に吸着させた。色素の塗り分け状態は、レーザー顕微鏡にて、その状態を確認した。この結果、短波長増感色素と長波長増感色素の 2 種類の色素が、厚さ 30 μm の酸化チタン多孔質膜の表面から略 20 μm の深さの部分で良好に塗り分けられていることを確認することができた。

[0041] 電解液は I_2 (ヨウ素) 0.05 M、 LiI (ヨウ化リチウム) 0.5 M、 tBP (ターシャリーブチルピリジン) 0.58 M、 DMP II (イオン液体) 0.6 M を入れ、 MeCN (アセトニトリル) を溶媒として調整した。

[0042] 対極の Pt 触媒は、スパッタリング法で厚み 10 nm 程度を ITO ガラス上に成膜した。作用極と対極の張り合わせは、アイオノマー樹脂からなる熱可塑性のシート状の接着剤を置き、100°C で熱圧着させることで組み合わせた。組み合わせたセルに上記電解液を注入し、封止することでタンデム型の色素増感太陽電池を得ることができた。これにより得られたタンデム型の色素増感太陽電池の特性を測定した結果を表 1 に示す。また、N719 またはブラックダイのみを吸着させて作成した色素増感太陽電池の特性も比較例 1 および 2 としてあわせて示す。比較例 1 および 2 は、脱離工程等のタンデム型にするために行った工程を行っていないことを除いて、実施例 1 と同条件で作成した。

[0043]

[表1]

	短絡電流密度 Jsc[mA/cm ²]	光電変換 効率η[%]
比較例1 (N719のみ)	16.6	8.35
比較例2 (ブラックダイのみ)	18.7	9.35
実施例1 (N719+ブラックダイ)	21.1	10.3

[0044] 表1に示されるように、タンデム型とした実施例1の光電変換効率ηは10.3%となり、単一の色素のみで作成した比較例1および比較例2よりも高い光電変換効率を得ることが確認できた。

[0045] (実施例2)

透明導電性膜付き基板の透明導電性膜の上に、粒子径10nm~20nm程度の酸化チタン多孔質膜(20μm)と、ポリスチレンビーズを添加した粒子径10nm~20nm程度の酸化チタン多孔質膜(10μm)とを形成した。以上金属酸化物半導体多孔質層としては、約30μmの厚さを持つ層を形成した。

[0046] 酸化チタンペーストは、PST-18NR(日揮触媒化成)を使用した。ポリスチレンビーズは平均粒子径0.5μm(Thermo Fisher社製)を使用した。これらを、透明導電性膜付き基板の導電性膜上に、スキージ法を用いて5mm×5mmの範囲に塗布して、500℃の電気炉で焼成した。これにより、それぞれの酸化チタン多孔質層が20μm、10μmの厚さになるようにした。

[0047] 作用極である酸化チタン多孔質薄膜への短波長増感色素の吸着に用いる溶液は、色素を、SOLARONIX社製 ルテニウム(Ru)有機錯体N719 cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium)をエタノールにより0.9mMとしたものを使用した。色素の吸着後、基板に付着している余分な色素を落とすため、エタノールで30分間リンスした。

[0048] その後基板を乾燥させ、ビーカーに0.01Mの水酸化ナトリウム水溶液を10ml入れ、色素が吸着した酸化チタン多孔質膜を30秒から420秒

の間で浸漬した。その後、攪拌された蒸留水とエタノールに10秒間浸漬し、洗浄した。

[0049] その後、色素が脱離した部分に、長波長増感色素の吸着を行った。それに用いる溶液は、ブラックダイ(トリス(イソチオシアネートールテニウム(II)-2, 2' : 6', 2''-ターピリジン-4, 4, 4''-トリカルボキシリクアシッド, トリス-テトラブチルアンモニウム塩))をエタノールにより0.3 mMとしたものを使用した。色素の吸着後、基板に付着している余分な色素を落とすために、エタノールで30分間リンスした。

[0050] 電解液は I_2 (ヨウ素) 0.05 M、 LiI (ヨウ化リチウム) 0.5 M、 tBP (ターシャリーブチルピリジン) 0.58 M、 $DMP11$ (イオン液体) 0.6 Mを入れ、 $MeCN$ (アセトニトリル) を溶媒として調整した。

[0051] 対極のPt触媒は、スパッタリング法で厚み10 nm程度をITOガラス上に成膜した。作用極と対極の張り合わせは、アイオノマー樹脂からなる熱可塑性のシート状の接着剤を置き、100°Cで熱圧着させることで組み合わせた。組み合わせたセルに上記電解液を注入し、封止することでタンデム型の色素増感太陽電池を得ることができた。

[0052] 上記の脱離工程にて、浸漬時間が異なる試料を複数作成した。この結果、N719が吸着している酸化チタン多孔質膜の膜厚が0 μm ~ 約30 μm 、ブラックダイが吸着している酸化チタン多孔質膜の膜厚が約30 μm ~ 0 μm である色素増感太陽電池を複数作成した。なお、N719が吸着している酸化チタン多孔質膜の膜厚が0 μm および約30 μm の試料は、N719のみもしくはブラックダイのみを吸着させた比較例である。これらの光電変換効率 η および短絡電流密度 J_{sc} を測定した結果を表2に示す。

[0053]

[表2]

脱離 時間[s]	全膜厚[μm]	N719 吸着 膜厚[μm]	光電変換 効率 η [%]	短絡電流密度 J_{sc} [mA/cm ²]
0	29.84	29.84	10.11	20.07
30	29.16	24.47	10.02	21.44
60	30.7	19.91	10.17	22.22
90	31.31	16.73	10.15	21.98
120	30.35	12.72	10.19	21.34
150	30.92	10.83	10.15	21.47
180	30.27	8.1	10.36	21.93
210	29.69	6.33	10.52	22.42
240	30.49	5.04	10.46	21.98
300	30.51	3.68	11.04	23.98
420	30.48	1.65	10.71	21.54
0	29.52	0	10.56	21.05

[0054] 表2に示されるとおり、N719が吸着している第1の多孔質層の膜厚が1.65～3.68 μm の試料、特に3.68 μm で光電変換率および短絡電流密度の顕著な向上が確認できた。よって、N719が吸着している第1の多孔質層と、ブラックダイが吸着している第2の多孔質層との膜厚比は、1:7.3～17.4とすることが望ましい。

[0055] 以上説明したとおり、本発明の実施形態によれば、色素増感太陽電池の生産工程の低コスト化と、この色素吸着過程を含むシステムにおいて製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上を図ることのできる色素増感太陽電池の製造方法及び色素増感太陽電池を提供することができる。なお、本発明は、上記の実施形態及び実施例に限定されるものではなく、各種の変形が可能であることは勿論である。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明は、色素増感太陽電池の製造分野等で利用することができる。したがって、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0057] 1……透明基板、2……透明導電膜、3……金属酸化物半導体多孔質層、4……スペーサ、5……基板、6……透明導電膜、7……触媒層、8……電

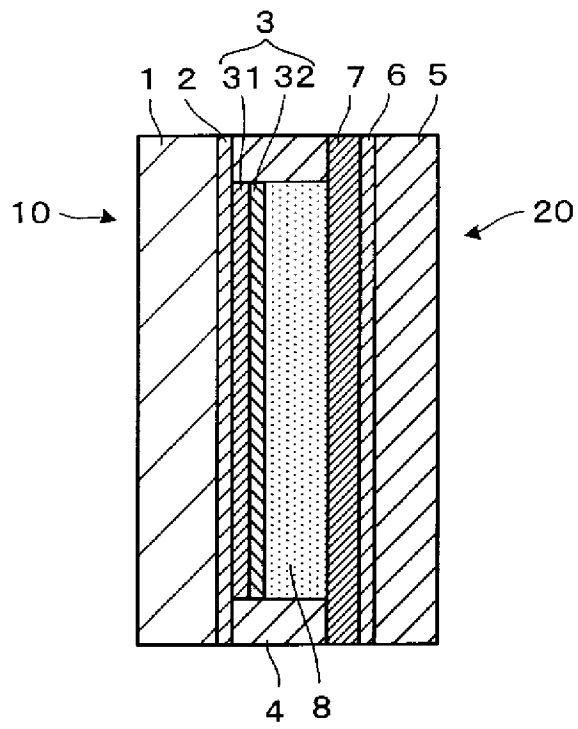
解液、10……作用極基板、20……対極基板、31……第1の多孔質層、
32……第2の多孔質層、41……容器、42……ヒーター、44……スター
ーラー、45……溶液。

請求の範囲

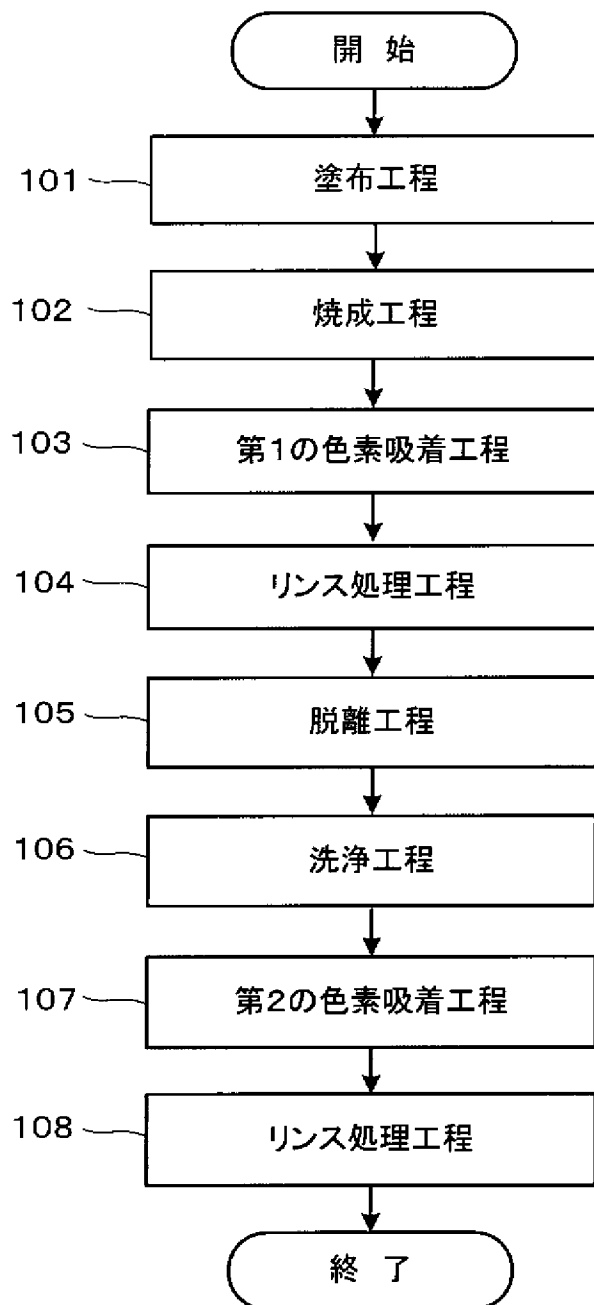
- [請求項1] 金属酸化物半導体多孔質層に、第1の光増感色素を吸着させる第1の色素吸着工程と、
- 光増感色素を脱離させる脱離液を前記金属酸化物半導体多孔質層に作用させて前記金属酸化物半導体多孔質層に吸着させた前記第1の光増感色素の一部を脱離させる脱離工程と、
- 前記金属酸化物半導体多孔質層の前記第1の光増感色素の一部を脱離させた部位に、前記第1の光増感色素とは異なる第2の光増感色素を吸着させる第2の色素吸着工程と、
- を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。
- [請求項2] 請求項1記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
- 前記第1の光増感色素は、前記第2の光増感色素より短波長側に最大吸収波長を有する
- ことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
- 前記第1の光増感色素はN 7 1 9であり、前記第2の光増感色素はブラックダイである
- ことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
- 前記金属酸化物半導体多孔質層が、空隙率が異なる少なくとも2層の金属酸化物半導体多孔質膜から構成されており、上層側の空隙率が下層側の空隙率より高い
- ことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。
- [請求項5] 請求項4に記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
- 上層側の前記金属酸化物半導体多孔質層は、空隙形成剤が添加されたペーストを用いて形成する
- ことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

- [請求項6] 請求項4に記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
上層側の前記金属酸化物半導体多孔質層は、下層側の前記金属酸化物半導体多孔質層を形成するペーストに含まれる金属酸化物半導体微粒子よりも、粒径が大きな金属酸化物半導体微粒子を含むペーストを用いて形成することを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記脱離工程において、前記第1の光増感色素を脱離させない部位と脱離させる部位との膜厚比が、 $1 : 7.3 \sim 17.4$ であることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法によって製造されたことを特徴とする色素増感太陽電池。

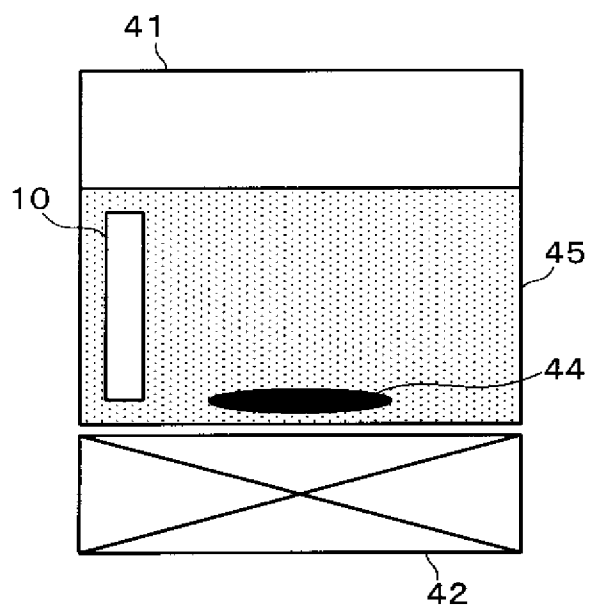
[図1]



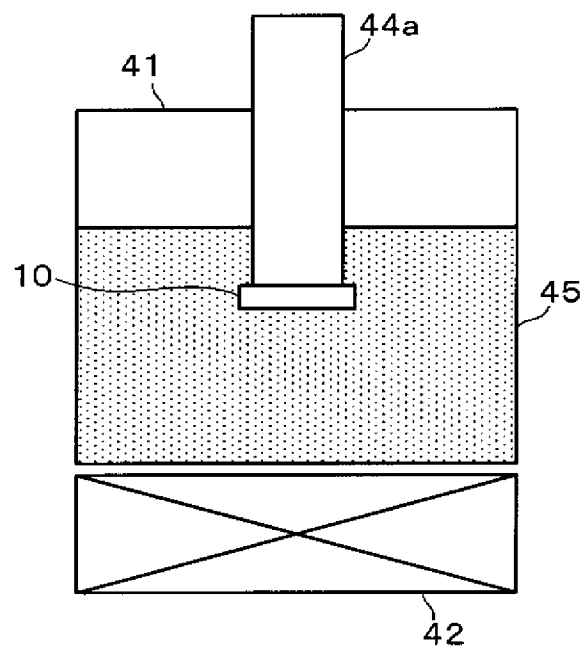
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004371

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

Scopus

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 2012-84503 A (Fujifilm Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0299] to [0311] & WO 2012/033143 A1 & TW 201233731 A	1, 2, 4, 6-8 3, 5
X A	JP 2012-38437 A (Fujifilm Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0270] to [0284] (Family: none)	1, 2, 4, 6-8 3, 5
A	JP 2007-184126 A (Kyocera Corp.), 19 July 2007 (19.07.2007), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
05 August, 2013 (05.08.13)

Date of mailing of the international search report
20 August, 2013 (20.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-74345 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text & US 2012/0048357 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
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（I P C））

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

Scopus

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 2012-84503 A（富士フイルム株式会社）2012.04.26, 特許請求の範囲、【0 2 9 9】－【0 3 1 1】 & WO 2012/033143 A1 & TW 201233731 A	1, 2, 4, 6-8 3, 5
X A	JP 2012-38437 A（富士フイルム株式会社）2012.02.23, 特許請求の範囲、【0 2 7 0】－【0 2 8 4】（ファミリーなし）	1, 2, 4, 6-8 3, 5
A	JP 2007-184126 A（京セラ株式会社）2007.07.19, 全文（ファミリーなし）	1-8

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大久保 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 4 4 6

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 2012-74345 A (新日鐵化学株式会社) 2012. 04. 12, 全文 & US 2012/0048357 A1	1-8