

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-118149

(P2010-118149A)

(43) 公開日 平成22年5月27日(2010.5.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 F 1 5 1
		5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 特許法第30条第1項適用申請有り 平成20年10月5日~9日 Engineering Conference International主催の「3rd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications」において文書をもって発表	特願2008-288304 (P2008-288304) 平成20年11月11日 (2008.11.11)	(71) 出願人 301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 (72) 発明者 川喜多 磨美子 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 (72) 発明者 打越 哲郎 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 (72) 発明者 川喜多 仁 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 (72) 発明者 目 義雄 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
--	--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

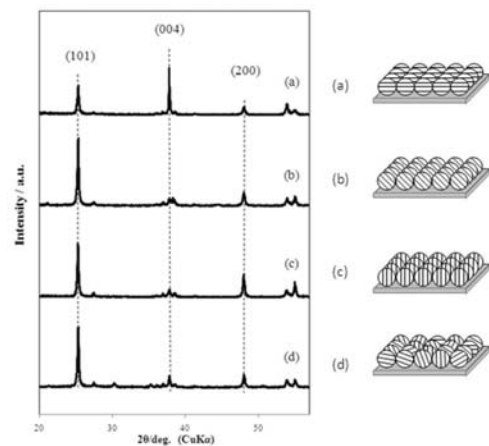
【課題】

本発明は、光電極を改良することで、高性能化を達成することを目的としたものである。

【解決手段】

本発明の色素増感型太陽電池は、光電極が、結晶面を一定方向に揃えた半導体ナノ粒子の結合体であることを特徴とする。

【選択図】 図13



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

増感色素を含有した光電極を主要構造とする色素増感型太陽電池であって、前記光電極が、その結晶面を一定方向に揃えた半導体ナノ粒子の結合体であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、増感色素を含有した光電極を主要構造とする色素増感型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

次世代の主力エネルギーとして期待される太陽電池の中で、商業的に使用されているシリコン太陽電池より安価に製造可能な色素増感型太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell : 以下DSSCと記す。)の高性能化・実用化が期待されている。

特許文献 1、2 のみならず、非特許文献 1、にも示されているが、さらに、高性能のものが期待されている。

【特許文献 1】特開 2002 - 100416 「光電変換素子・光電極」

【特許文献 2】特開 2004 - 253331 「半導体電極膜の改質方法」

【非特許文献 1】平成 17 年度 特許出願技術動向報告書 色素増感型太陽電池 平成 18 年 4 月 特許庁 発行。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、このような実情に鑑み、光電極を改良することで、高性能化を達成することを目的としたものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明 1 の DSSC は、光電極が、結晶面を一定方向に揃えた半導体ナノ粒子の結合体であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0005】

光電極を構成するナノ粒子の結晶面を揃えることにより、従来に比べ 1 割以上、2 倍またはそれ以上の高エネルギーを取得できるようになった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

DSSC は、多くの要素技術の組み合わせにより成り立ち、個々の要素技術の改良により特性の向上が図られている。

半導体電極膜材料として現在最も広く利用されているのはチタニアであるが、これまでにチタニア光電極の改善、チタニアナノ粒子、チタニアナノチューブ、ナノロッドなどの利用やドーピングなどの手法の適用による特性の向上が図られてきた。しかしながら、半導体膜の形成過程において、結晶方位を揃えることにより光電変換効率の向上を図った例はこれまでなかった。

本発明は、結晶方位を揃えて構成した光電極が、従来には予想不可能な高効率の光電変換機能を発現することを知見したことによる「光電変換効率」の向上を目的とした技術に関するものである。その実現に当たっては、特開 2004 - 131363、特開 2007 - 55281 に示されたセラミックス高次構造体に示されている、公知の結晶体の配向及びその焼結技術を利用した。具体的には、導電膜の形成された基板上に、結晶方位の揃った半導体電極膜を形成した。

より具体的には、強磁場中における電気泳動堆積 (Electrophoretic Deposition : 以下 EPD と記す。) を用いて電極基板上に結晶方位の配向した

10

20

30

40

50

半導体電極膜材料からなるナノ粒子堆積層を形成するものである。

本発明の実施例では、強磁場EPD法を用いて、ITOガラス基板上に、チタニアのアナターゼ酸化チタンの(001)配向、(200)配向および(101)配向膜を作製し、(001)配向膜の光電変換効率が最も高いことを示した。

これは、前記非特許文献1中に示された第1-4図 色素増感型太陽電池の技術俯瞰図における、[ガラス基板+導電膜+対向電極(白金電極)+液体電解質+金属錯体色素(ルテニウム系)+チタニア電極]の組み合わせとなっているが、あくまでも本プロセスの有効性を示した一例に過ぎない。

EPD法は、導電性基材上であれば対象材料を泳動電着させることが可能である。このことから、本プロセスは、ガラス基板、フィルム基板両方への適用が可能であると考えられる。

また、結晶磁気異方性を利用した配向技術は、非対称結晶構造をもつすべての物質に応用できるので、チタニア粒子の他、例えば、 WO_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 等の半導体電極膜材料にも適用可能であり、結晶方位を配向させることによる同様な作用効果を発揮させ得るものと考えられる。

【0007】

以上のことを勘案すると、前記非特許文献1中に示された 第1-5表 技術分類表の分類に従って説明すると以下のようになる。

01. 基板 A. のすべての材料に適用可能 (EPD法は、導電性基材上であれば対象材料を泳動電着させることが可能であるため)

02. 導電膜 A. のすべての材料に適用可能 (EPD法は、導電性基材上であれば対象材料を泳動電着させることが可能であるため)

03. 半導体膜 非対称結晶構造をもつ物質すべてに適用可能 (結晶磁気異方性を利用した配向技術であるため、非対称結晶構造をもつ物質に応用できる)

04. 色素 色素の種類・被覆方法は問わない。

05. 電荷輸送材 電荷輸送材の種類は問わない。

06. 対極 対極の種類・成膜方法/電極形成法・対極の構造は問わない。

07. 封止技術 封止材料・技術は問わない。

08. 電池製造技術 配向ができる設備を要求するが、単セル・モジュール・フレキシブル等は問わない。

【0008】

結晶方位を配向させることにより、エネルギー変換効率を上げることが可能であることを明らかにした。

EPD法は、

- ・基材の形状に影響されない。

- ・既存の商業用の粉末を用いることが可能である。

などのことより、本発明を実施するに当たり、安価にライン生産ができる可能性を示すものである。

【0009】

下記実施例(図16)に示す活性順とは、アナターゼの各面について計算により求められている表面エネルギーの高い順に一致している。このことから類推すると、表面エネルギーのより大きい(103)f面、(103)s面、(110)面を配向することで、さらなる高活性が期待できる。

なお、この表面エネルギーについては、“The surface science of titanium dioxide,” Surf. Sci. Rep. 48, 53 (2003)100-103にてU. Dieboldが示した計算結果を参考にした。

【実施例】

【0010】

本実施例は、磁場中EPD法を用いて光電極を作成した例を示す。

図2に示す装置を用いて、磁場中EPD法によって結晶の方位を配向させたナノ粒子(

10

20

30

40

50

球状のナノサイズの酸化チタン（この酸化チタンは、ナノテク社の球状TiO₂（80% anatase、平均粒径30nm、純度99.95%）を用いた。図1参照）を、膜厚を制御しながら、各種基板上に堆積させることができる。

スラリーの分散状態は、電気伝導度、電気泳動による粒子移動度、EPD法を用いて得られた堆積物の密度測定結果、および沈降試験により評価した。

図3は、本法により配向方向を設定する例を示しており、Bは磁場、Eは電場を示す。この磁場中に粒子を分散させたスラリーを置くと、結晶方位による磁化率の違いから、磁気トルクが発生し、スラリー中の粒子が回転する。さらに、磁場Bに対して、粒子の移動方向を決定する電場Eの角度を制御することにより、粒子の配向状態を保持したまま、基板上に粒子を堆積させることができる。

10

【0011】

スラリーの電気伝導度は、インピーダンス測定により求めた溶液抵抗から算出した。

図4には、得られたスラリーの電気伝導度とスラリーの混合比率との関係を示している。この測定結果から、TiO₂を添加することによって電気伝導度が向上することがわかる。この混合比率により、イソプロピルアルコールの比率が少ない場合には、溶媒中の過剰イオンは少なく、イソプロピルアルコールの比率が高くなると溶媒中の過剰イオンが増加することが分かった。また、電気伝導度が高すぎるスラリーは安定しない。

【0012】

粒子の電気泳動移動度は、光散乱法により測定した。

図5には、混合溶媒中におけるチタニア粒子の電気泳動移動度の測定結果を示している

20

。一般に粒子表面のチャージが高いほど移動度は高くなる関係にある。

EPD用スラリーの溶媒は、混合比率イソプロピルアルコール：アセチルアセトン＝1：1の時に最も高い移動度を示し、表面チャージが最も高いことを示唆している。つまり、スラリーの状態が安定していることがわかる。

【0013】

また、20Vの一定電圧下で1+1/6時間EPDさせて得られた堆積物の密度を、アルキメデス法により求めた。

図6には、スラリーの混合比率と、得られた堆積物の相対密度との関係を示している。

イソプロピルアルコールとアセチルアセトンを1：1に混合したときに最も緻密な堆積物が得られた。

30

このことから、この混合比率において最も粒子が分散していることがわかる。

図7には、イソプロピルアルコールとアセチルアセトンを1：1に混合した溶液に違う量の酸化チタンを分散させて相対密度を測定した結果を示している。

分散量の違いによっても、同じ相対密度となった。このことから、1/10g/mlまでの濃度においては、濃度依存性はほとんどないものと考えられる。

【0014】

図8には、沈降テストの結果を示している。これはスラリー作成後2週間経過したもので、イソプロピルアルコールとアセチルアセトンを1：1に混合した場合には、2週間経過してもスラリーの分散性がよく、沈澱しないことがわかる。

40

【0015】

上記各知見に基づき、EPD用スラリーの溶媒には、イソプロピルアルコールと、アセチルアセトン混合系を選択した。

イソプロピルアルコールとアセチルアセトンとの混合比率を変化させて行ったスラリーの安定性の評価（[0012]、[0013]、[0014]）で、イソプロピルアルコール：アセチルアセトン＝1：1の時に最もスラリーが安定したことから、電極の作製においては、イソプロピルアルコール：アセチルアセトン＝1：1の混合比率の溶媒を用いた。膜厚は、太陽電池として作用する有効面積において、10±2μmであった。

酸化チタンの粉末は、超音波ホモジナイザーを用いて溶媒中に分散させた。

以下の実施例では、イソプロピルアルコールとアセチルアセトンの混合比率を50 i

50

n vol. %とした。

なお、図8からすれば、イソプロピルアルコールの混合比を10%超60%未満とするのが好ましく、20%以上50%以下にするのがさらに好ましい。

配向薄膜は、超伝導マグネットが発生する12Tの強磁場中でチタニア粒子をEPDさせることによってITO電極基板上に作製した。粒子の配向に必要な磁場強度は、用いる粒子のサイズや選択する材料にもよるが、通例、DSSCに用いる半導体ナノ粒子の配向には2T以上が好ましく、より好ましくは10T以上である。

このとき、対極にはパラジウム基板を用い、電極間距離は2cm、堆積時間は1/2分とした。

スラリーの固相濃度は0.025~0.05g/mlの範囲では、磁場中EPD法を用いて薄膜を作製した場合、薄膜堆積後に堆積物が流れてしまい、不均一な膜が作製された。よって、電極として作製する場合のスラリーの固相濃度は0.05超で0.5未満とするのが好ましく、0.07以上で0.3以下とするのがより好ましい。以下の実施例では、0.10g/mlとした。

得られた薄膜は、400（50単位。以下同じ）で、1/2時間熱処理を行った。薄膜の配向状態は、XRD測定によって確認した。

また、薄膜の厚さはSEM観察によって求めた。

【表1】

実験 No.	焼結薄膜(光電極用)	
	厚さ(μm)	配向面 (TO電極基板の表面(基板面)に対する結晶面の向き)
1	7	C面が基板面に対して平行
2	11	"
3	10	"
4	9	"
5	10	"
6	10	"
7	9	C面が基板面に対して垂直
8	13	"
9	10	"
10	9	"
11	10	"
12	11	"
13	9	(101)面を優先配向 (C面と基板面のなす角度が67.5°のもの)
14	12	"
15	11	"
16	10	"
17	10	"
18	11	"
19	13	無配向
20	10	"
21	9	"
22	9	"
23	10	"
24	11	"

【0016】

今回の実験で作成した全ての配向膜の膜厚と配向方位を表1に示した。

図9、10、11、12は、前記実験No.3の焼結薄膜を示し、磁場中でEPDを行って、ITO導電性ガラス上に得られた酸化チタン配向膜を示している。ひびわれ・剥離の

ない膜が作製できた。

膜厚は均一であり、厚さは約10ミクロン程度であった。(図11参照)

図12に示すように、球状の粒子が積層して構成されていた。

作製された膜はすべてXRD測定を行った。これらは、図13に示すように配向されていることが確認できた。

その他の焼結薄膜も、この混合比率の溶媒を用いたスラリーを使用して、強磁場中でEPDを行った結果、酸化チタン薄膜をITO基板上に作製できた。また、熱処理後も(400、1/2時間)基板から酸化チタンが剥離することはなく、均一な状態であった。

【0017】

また、前記実験No.3に、熱処理(400、1/2時間)を加えると、図14に示すように配向状態が向上することが明らかになった。

この例からみれば、他の焼結薄膜も同様な熱処理を行うことで、配向状態を向上しえるものと考えられる。

【0018】

前記表1に示す焼結薄膜のうちいくつかは、以下のようにして0.3 mMの色素cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2[-bipyridyl-4,4]-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetramethylammonium (Solaronix SA)/エタノール溶液を24時間浸漬させて増感色素を浸みこませて光電極とした。対極として、白金スパイラル電極を用い、表2に示すDSSCのサンプルを得た。

そして、以下の条件で光電実験をおこなって結果、それぞれ表2に示す光電流を得ることができた。

(光電実験条件)

光電極は、電気化学的測定用セルに取り付けた。作用する表面積は、1.33 cm²であった。電気化学的データは、ITO基盤の表面側から取得した。用いた溶媒は、0.05 M I₂ と0.1 M LiI を分子量200のポリエチレングリコールに溶かしたものである。参照極は、銀塩化銀電極を用いた。このとき、塩橋を用いた。可視光(JIS C8912 Class A)は、ソーラーシミュレーターを用いて電極の背面より照射した。

【0019】

【表2】

サンプルNo.	焼結薄膜No. (表1の実験No.)	光電流の値(μA/(cm ²))		
		測定値	平均値	備考
1	3	156.0	147.2	C面が基盤に対して平行
2	5	171.8		
3	6	113.8		
4	7	64.2	87.9	C面が基盤に対して垂直
5	9	98.7		
6	11	101.0		
7	16	46.3	47.0	(101)面を優先配向
8	17	47.6		
9	20	71.6	64.3	無配向
10	21	55.0		
11	23	66.4		

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例で用いた球状のナノサイズの酸化チタンのTEM写真。

【図2】磁場中EPD法を実施する装置を示す概要図。

【図3】ナノ粒子の結晶の方位を配向させる概念図。

【図4】スラリーに用いた溶媒(アセチルアセトン(図中では2,4-pentanedione)、イソプロピルアルコール(図中では2-propanol))の混合比率と得られたスラリーの電気伝

10

20

30

40

50

導度との関係を示すグラフ。

【図5】アセチルアセトン（図中では2.4-pentanedione）、イソプロピルアルコール（図中では2-propanol）混合溶媒中におけるチタニア粒子の電気泳動移動度を示すグラフ。

【図6】スラリーに用いた溶媒（アセチルアセトン（図中では2.4-pentanedione）、イソプロピルアルコール（図中では2-propanol））の混合比率と、得られた体積物の相対密度との関係を示すグラフ。

【図7】イソプロピルアルコールとアセチルアセトンを1：1に混合した溶液に酸化チタンの分散量を変化させたときの相対密度の変化を示すグラフ。

【図8】沈降テストの結果を示す写真。

【図9】実験No. 3のITO導電性ガラス状に得られた酸化チタン配向膜を示す写真。 10

【図10】実験No. 3の膜を傾けて斜めにして、境界を撮影した写真。

【図11】実験No. 3の膜を割った断面を撮影した写真。

【図12】図11の断面をさらに拡大した写真。

【図13】実験No. 5（図中では（a））、16（図中では（b））、9（図中では（c））、20（図中では（d））、の配向膜のXRDパターンを示すグラフ。

【図14】実験No. 3が熱処理により、配向状態が向上することを示したXRDパターン

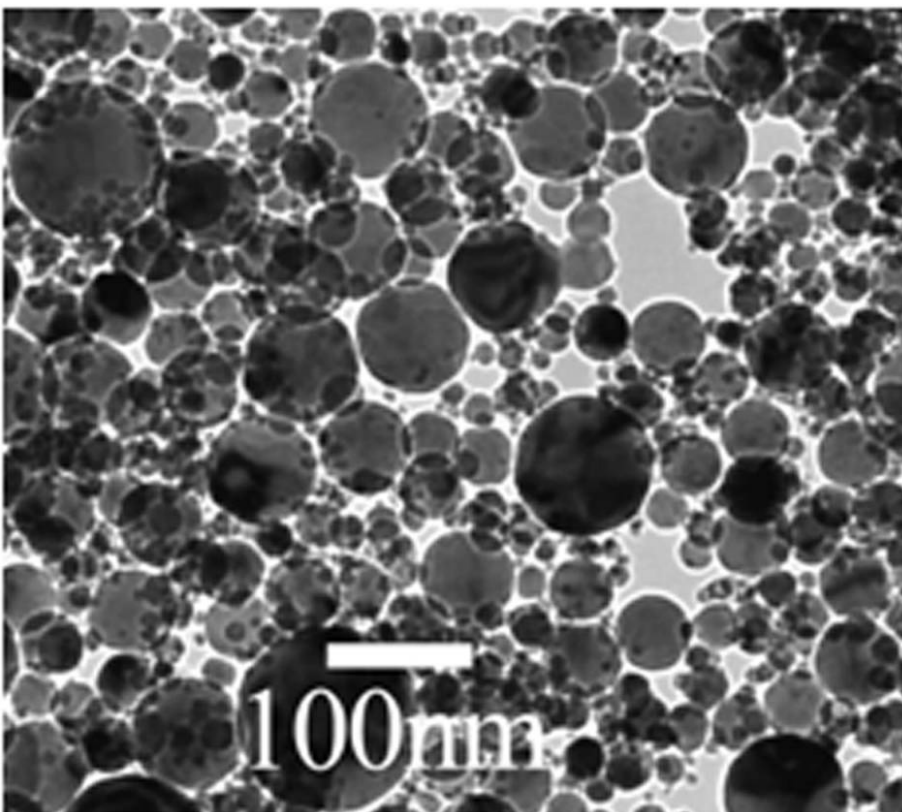
【図15】実験No. 9における分極曲線（電流 - 電極曲線）を示すグラフ。分極曲線の形は配向によらず同様であるため、ここでは代表的なもののみ示している。定常状態を示した - 0.3 ~ 0.7 Vの範囲から光電流の値を求めた。

【図16】表2の光電流の値を示すグラフ。 20

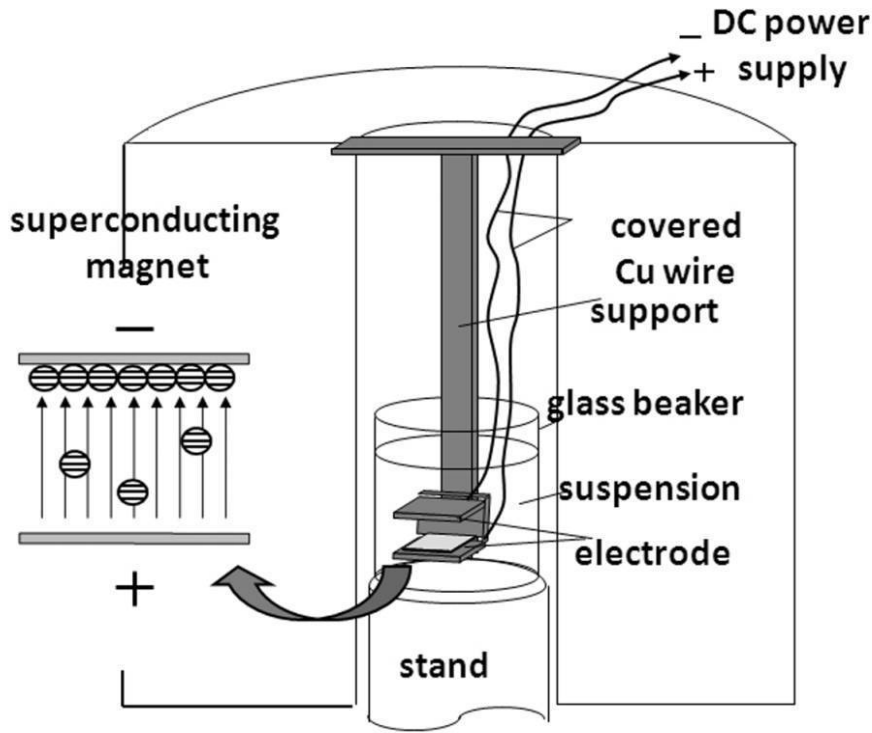
【図17】サンプルNo. 9 ~ 11（左側）、同No. 1 ~ 3（右側）を示す概念図。

【図18】サンプルNo. 7、8（左側）、同No. 4 ~ 6（右側）を示す概念図。

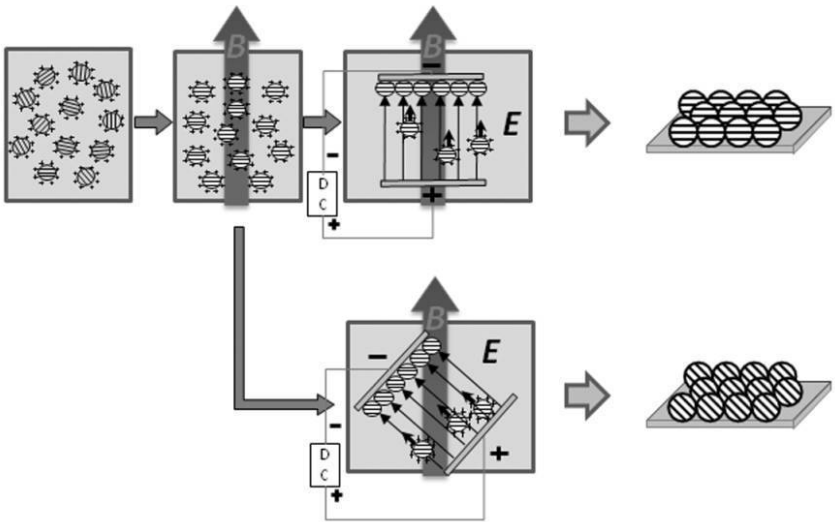
【図1】



【 図 2 】



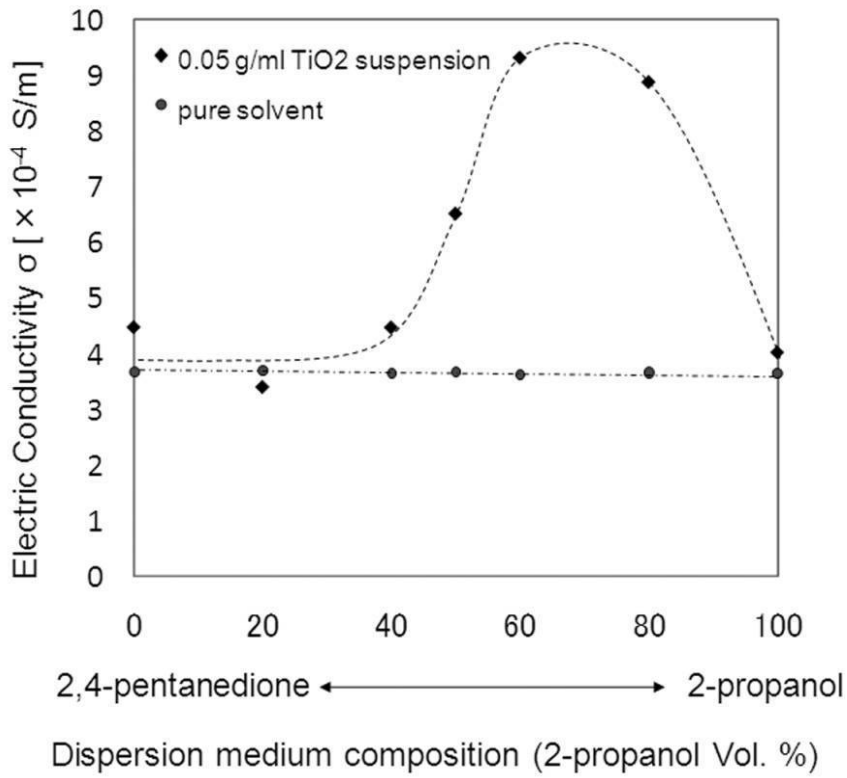
【 図 3 】



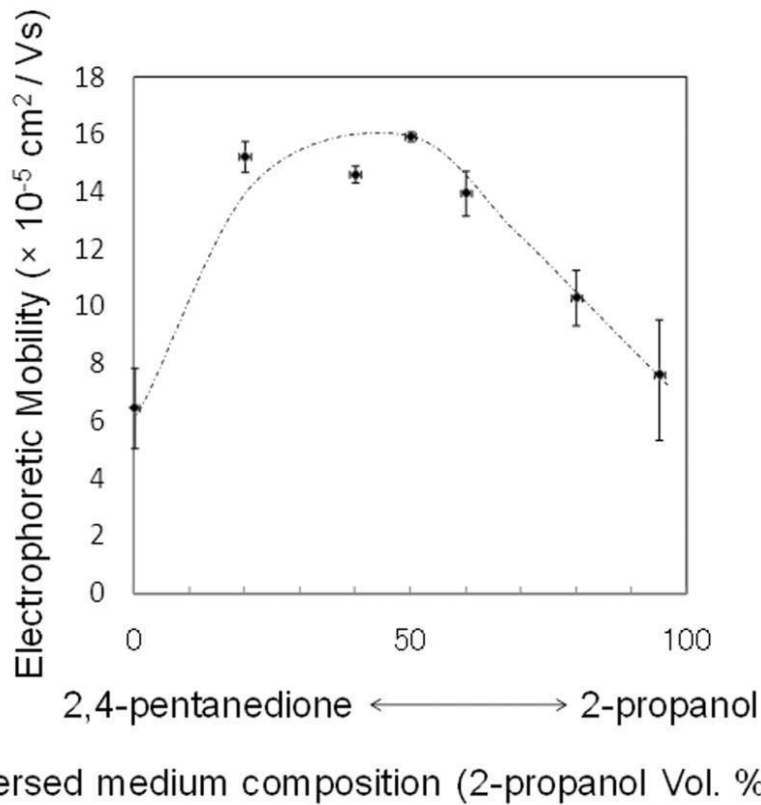
EPD in a strong magnetic field

Crystal oriented film

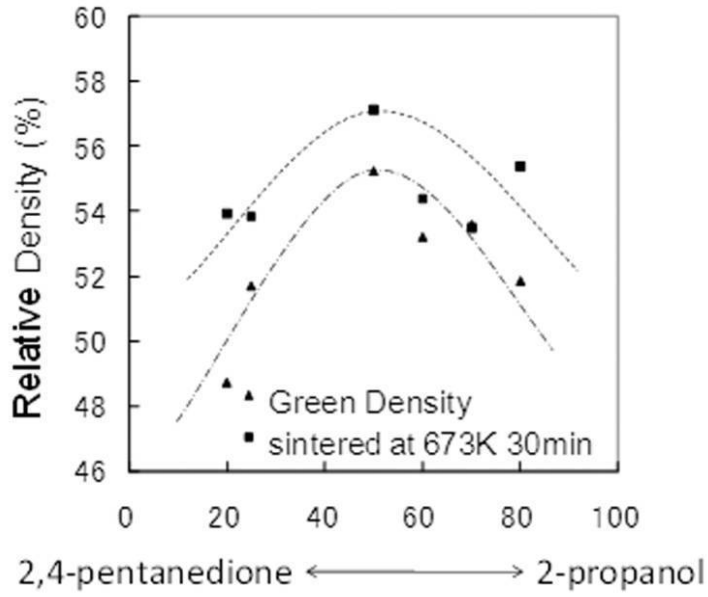
【 図 4 】



【 図 5 】

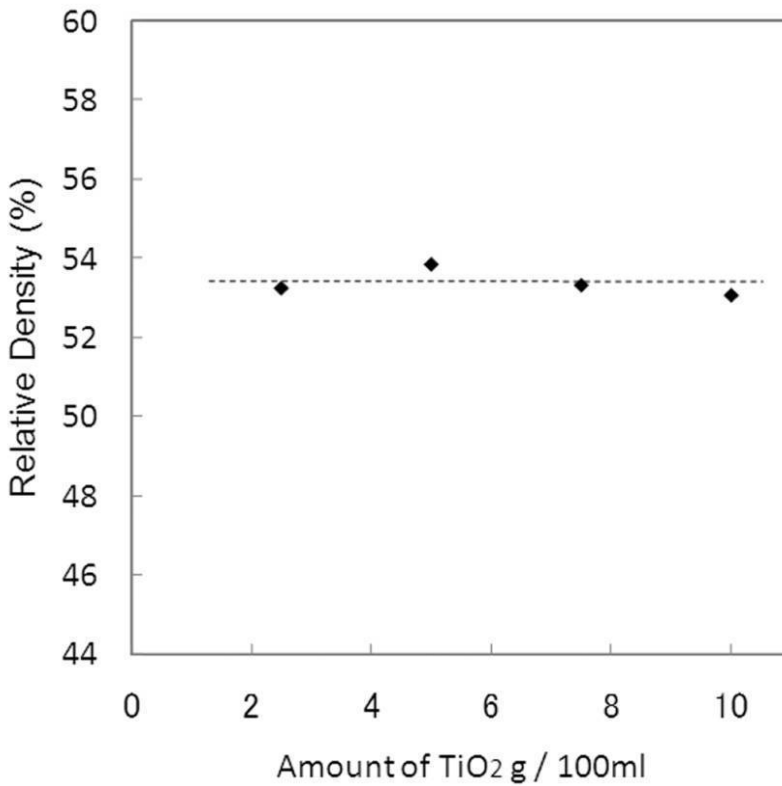


【 図 6 】

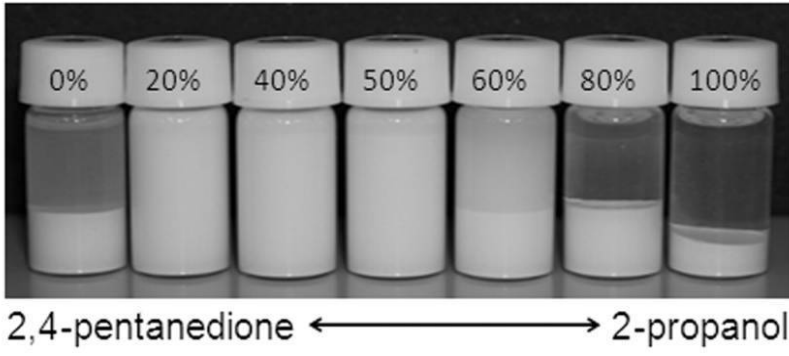


Dispersed medium composition (2-propanol Vol. %)

【 図 7 】

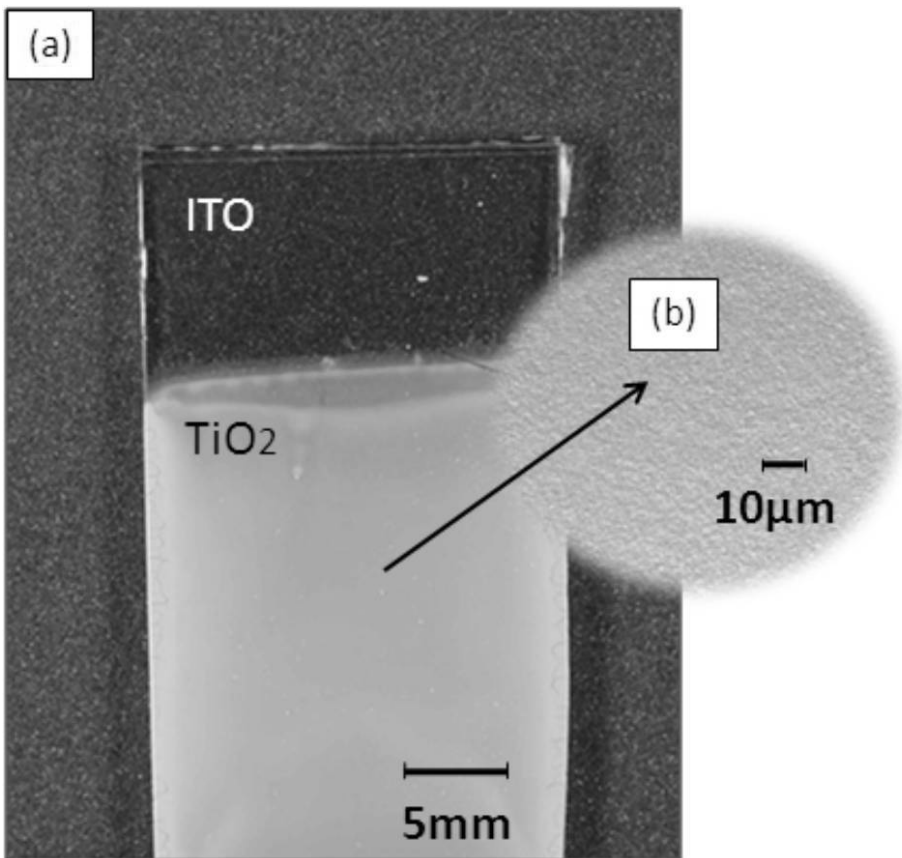


【 図 8 】

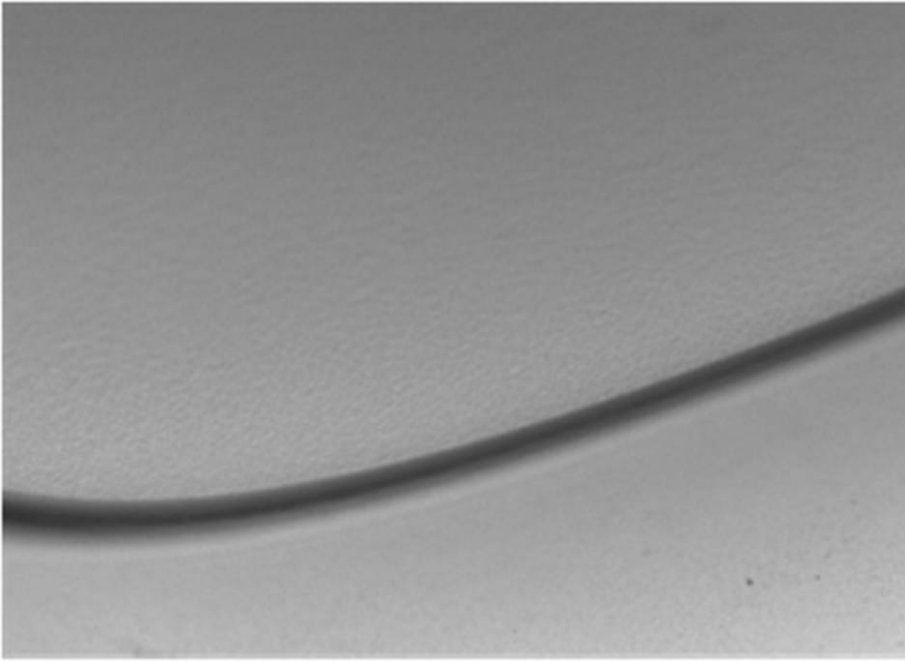


Dispersed medium composition (2 -propanol Vol. %)

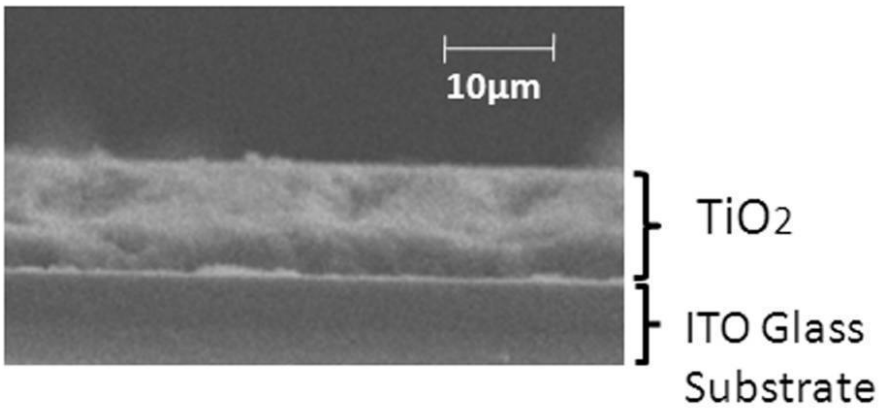
【 図 9 】



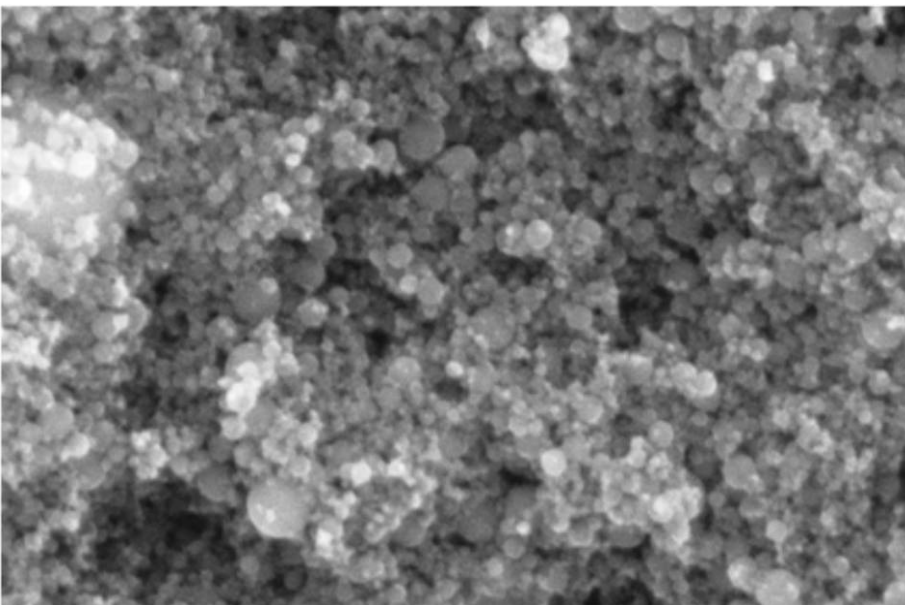
【 図 1 0 】



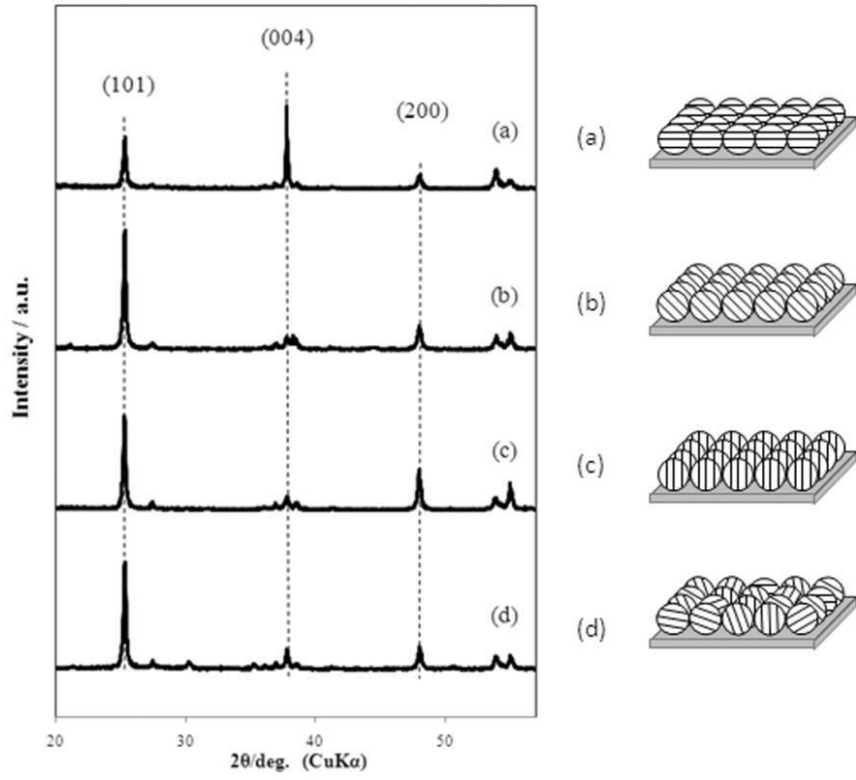
【 図 1 1 】



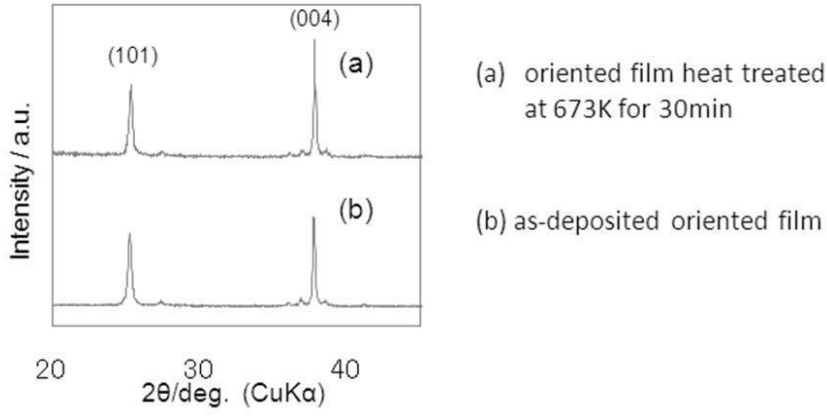
【 図 1 2 】



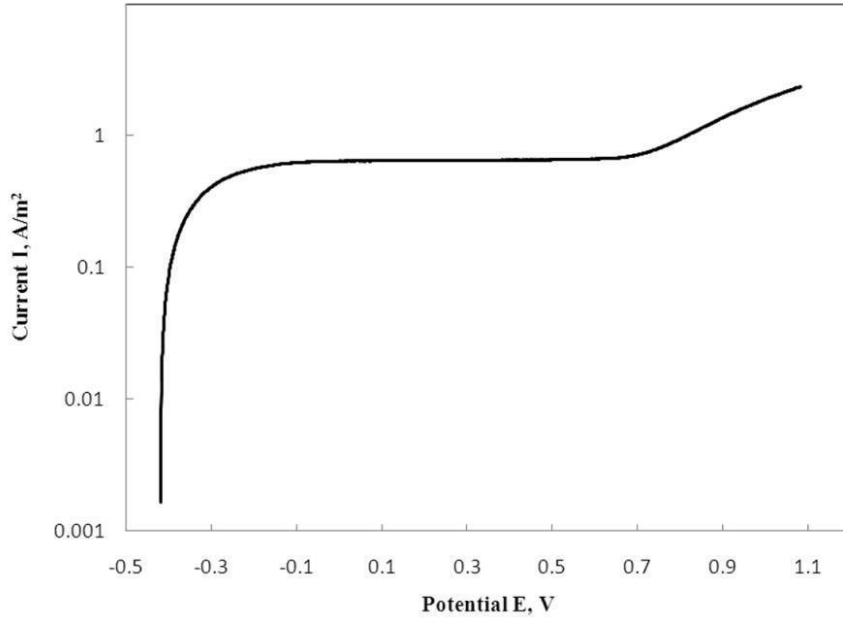
【 図 1 3 】



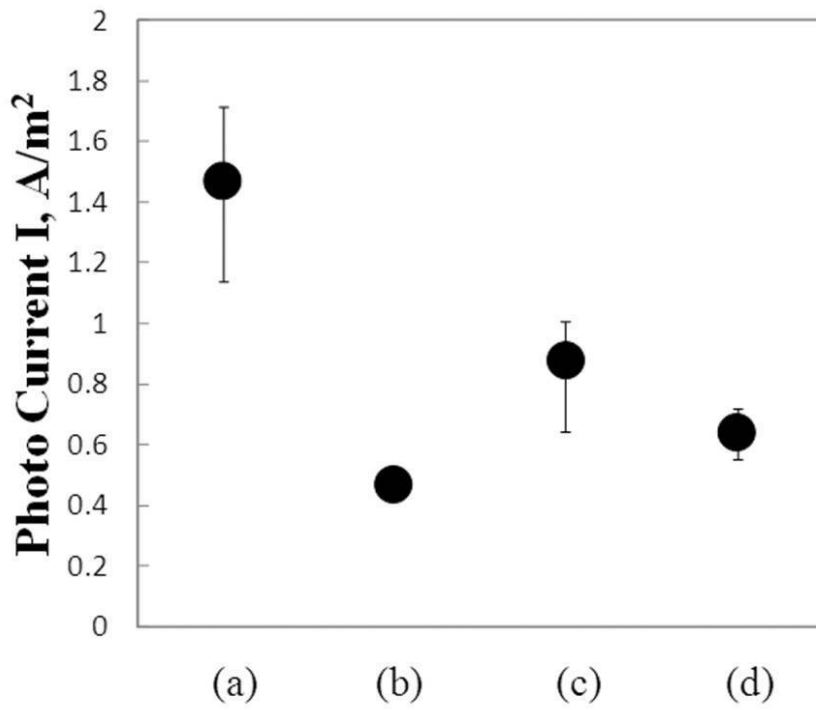
【 図 1 4 】



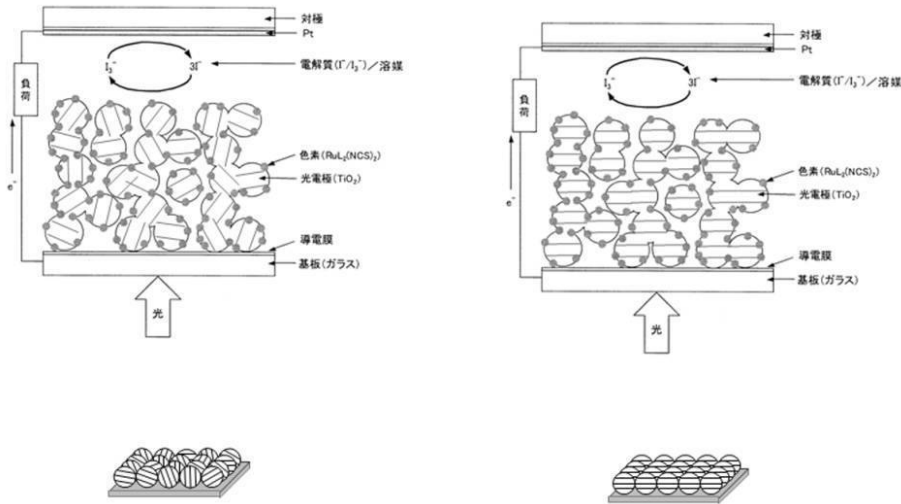
【 図 1 5 】



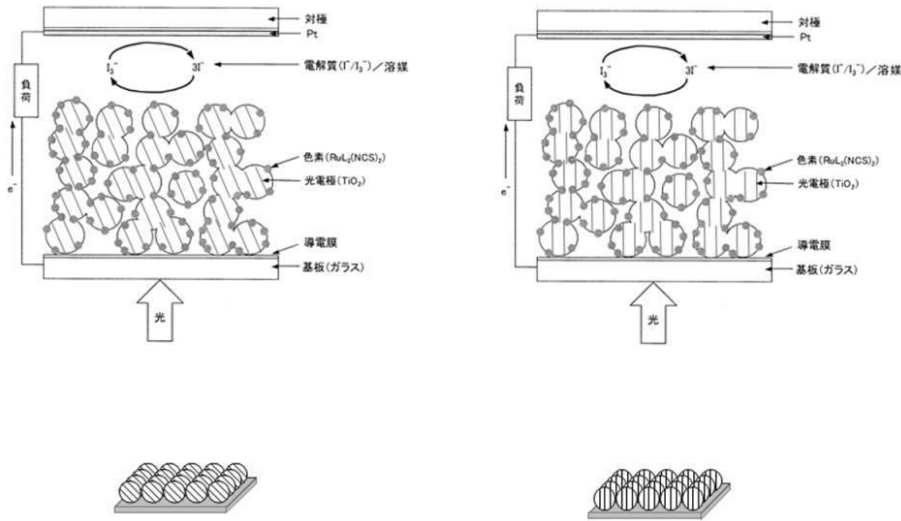
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB13 FA04 FA06
5F151 AA14 CB13 FA04 FA06
5H032 AA06 AS06 AS16 AS19 EE16