

(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2010-80276

(P2010-80276A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 14/00	(2006.01)	H O 1 M 14/00	P	5 F 0 5 1
H O 1 L 31/04	(2006.01)	H O 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 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-247678 (P2008-247678)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成20年9月26日 (2008. 9. 26)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理

最終頁に続く

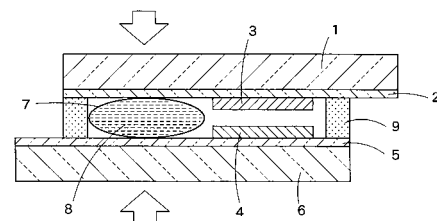
(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 ヨウ素等の腐食性の高い電解液を使用した場合であっても、耐久性に優れる色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 第一の基板、その基板の内面に設けられた導電層、および前記導電層上に設けられた、色素を担持した酸化物半導体層を備えた光電極基板と、第二基板およびその基板の内面に設けられた導電層を備えた対電極基板とが、前記酸化物半導体層と前記対電極基板の導電層とが対向するように積層されており、前記光電極基板と前記対電極基板との間に、電解液が充填された密閉容器を備えたことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の基板、その基板の内面に設けられた導電層、および前記導電層上に設けられた、色素を担持した酸化半導体層を備えた光電極基板と、第二基板およびその基板の内面に設けられた導電層を備えた対電極基板とが、前記酸化半導体層と前記対電極基板の導電層とが対向するように積層されており、

前記光電極基板と前記対電極基板との間に、電解液が充填された密閉容器を備えたことを特徴とする、色素増感型太陽電池。

【請求項 2】

前記密閉容器が、外圧により破碎し得るものである、請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 3】

前記密閉容器が樹脂フィルムからなる、請求項 1 または 2 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 4】

前記第一の基板および第二の基板が、可撓性材料からなる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 5】

前記第一の基板および／または第二の基板が透明である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 6】

前記第二の基板の内面に設けられた導電層上に、触媒層が設けられている、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 7】

前記導電層が透明材料から形成される、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池が複数連結された色素増感型太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感型太陽電池に関し、より詳細には、製品耐久性に優れる色素増感型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化等の環境問題が世界的にも指摘されており、環境負荷の少ないクリーンエネルギーとして太陽光発電が注目され、太陽電池素子の積極的な研究開発が進められている。太陽電池としては、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池などが既に実用化されているが、製造コストの問題や、製造段階でのエネルギー消費が大きいといった問題が指摘されている。このような観点から、比較的安価に製造でき、製造段階でのエネルギー消費も低減できる可能性の高い新規な太陽電池として、色素増感型の太陽電池が注目されはじめている。

【0003】

色素増感型太陽電池は、一般的に、光の入射する側から、透明基板、透明電極（第一電極層）、色素増感剤が担持された酸化半導体層、電解質からなる電解質層、および第二電極層を備えた対電極基板が順に積層されたセル構造を有する。そして、電解質層には、電解液が充填されている。

【0004】

色素増感型太陽電池において、電解液は、対向電極基板または透明電極基板のいずれか

10

20

30

40

50

に孔を形成しておいて、第二電極基板と透明電極基板との周縁部を接着剤等で封止した後、その孔から注入する方法により充填されるのが一般的である（特開2004-319112号公報：特許文献1等）。また、電解液をペースト化し、透明電極上に直接塗布する方法が提案されている（国際公開WO2005/006482号：特許文献2）。これら電解液には、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンが添加される場合がある。

【特許文献1】特開2004-319112号公報

【特許文献2】国際公開WO2005/006482号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

色素増感型太陽電池は、上記のように電解液が注入されてセルの組み立てが完了した時点から、受光により光起電力を発生する。そのため、色素増感型太陽電池が製造された後、使用者が実際に使用するまでの間も受光により光電変換反応が進むことになる。とりわけ、電解液として、ヨウ素等を含有する腐食性の高い電解液を使用した場合、発電部材の劣化が促進されて製品寿命がより短縮される。したがって、製造されてから使用するまでに長期を要した場合、太陽電池の耐久性が問題となる場合があった。

【0006】

したがって、本発明の目的は、ヨウ素等の腐食性の高い電解液を使用した場合であっても、耐久性に優れる色素増感型太陽電池を提供することである。

【0007】

20

また、本発明の別の目的は、上記色素増感型太陽電池の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明による色素増感型太陽電池は、第一の基板、その基板の内面に設けられた導電層、および前記導電層上に設けられた、色素を担持した酸化物半導体層を備えた光電極基板と、第二基板およびその基板の内面に設けられた導電層を備えた対電極基板とが、前記酸化物半導体層と前記対電極基板の導電層とが対向するように積層されており、

前記光電極基板と前記対電極基板との間に、電解液が充填された密閉容器を備えたことを特徴とするものである。

30

【0009】

また、本発明においては、上記色素増感型太陽電池が複数連結された色素増感型太陽電池モジュールも提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明においては、光電極基板と対電極基板との間に注入される電解液が、密閉容器中に充填された状態で色素増感型太陽電池内に組み込まれており、使用時に、外圧により密閉容器を破碎することにより、光電極基板と対電極基板との間に電解液が充填される。そのため、セルの組み立てが完了した後でも、密閉容器が破碎しない限り、電解液によって構成部材が劣化することがない。また、製造から使用までの間は、電解液が光電極基板と対電極基板との間に充填されないため、受光によっても光電変換反応が起こらない。その結果、製造されてから使用するまでに長期を要した場合であっても、耐久性に優れる色素増感型太陽電池を実現することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

<色素増感型太陽電池>

本発明による色素増感型太陽電池を、図面を参照しながら、以下説明する。

【0012】

図1は、本発明による色素増感型太陽電池の概略断面図を示したものである。本発明による色素増感型太陽電池は、第一の基板1、その基板1の内面に設けられた導電層2、お

50

よび前記導電層 2 上に設けられた、色素を担持した酸化物半導体層 3 を備えた光電極基板と、第二基板 6 およびその基板 6 の内面に設けられた導電層 5 を備えた対電極基板とが、前記酸化物半導体層 3 と前記対電極基板の導電層 5 とが対向するように積層されており、前記光電極基板と前記対電極基板との間に、電解液 8 が充填された密閉容器 7 を備えている。本発明のより好ましい態様としては、第二の基板 6 の内面に設けられた導電層 5 上に、触媒層 4 が設けられていることが好ましい。

【0013】

第一基板 1 と第二基板 6 とは、接着剤層 9 により互いに貼着されて、セルを形成している。上記のような構造のセルを組み立てた場合、光電極基板と前記対電極基板との間には電解液は存在しない。図 2 に示すように、セルの組み立て後、色素増感型太陽電池の両側の基板 1, 2 に圧力を加えると、密閉容器 7 に外圧が加わり、密閉容器 7 が破碎し、容器外側に電解液 8 が漏れ出す。そして、この漏れだした電解液が酸化物半導体層 3 と触媒層 4 との間に充填され、受光により光電変換反応が起こり光起電力が発生する。密閉容器に外圧が加わり易いように、第一の基板および／または第二の基板は可撓性材料からなることが好ましい。

【0014】

次に、本発明による色素増感型太陽電池を構成する各部材について説明する。

【0015】

<第一基板>

光電極基板に使用される第一の基板は、通常、色素増感型太陽電池素子の受光面となるものである。従って、第一基板は光の透過性に優れていることが好ましい。本発明において、支持体の種類等は、特に限定されるものではなく、一般的な色素増感型太陽電池素子と同様のものを用いることができる。具体的には、ガラス、可塑性のないリジッド材、可撓性のフィルム基材等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。リジッド材としては、例えば石英ガラス、パイレックス（登録商標）、合成石英板等を挙げることができる。

【0016】

本発明においては、上記したように、密閉容器中の電解液を、容器に外圧を加えて破碎することにより、放出させる。そのため、密閉容器に外圧を加えやすいように、第一基材は可撓性材料からなることが好ましい。フィルム基材としては、例えば、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体フィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエーテルサルフォン（PES）フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）フィルム、ポリエーテルイミド（PEI）フィルム、ポリイミド（PI）フィルム、ポリエステルナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）等の樹脂フィルム基材等を挙げることができ、中でも二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）、ポリエステルナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）が好ましい。フィルム基材は加工性に優れ、製造コストの低減ができる。

【0017】

また、上記基材は、一種類のみを単独で用いても良く、また、2 種以上を積層して用いても良い。

【0018】

基材の厚みは、特に限定されるものではないが、基材の強度、加工性の観点から、12 ~ 200 μm 程度が好ましい。

【0019】

<導電層>

第一基板上に設けられる導電層は、光照射により生じる電荷を集電する機能を有するものである。従って、上記導電層は光の透過性、導電性に優れていることが好ましい。本発明において、導電層の種類等は、特に限定されるものではなく、一般的な色素増感型太陽電池素子と同様のものを用いることができる。

【0020】

導電層は、通常、金属酸化物からなるものである。上記金属酸化物としては、例えば、 SnO_2 、 FTO （フッ素ドープ酸化すず）、 ATO （アンチモンドープ酸化すず）、 ITO 、 ZnO を挙げることができ、中でも FTO および ITO が好ましい。 FTO および ITO は、光の透過性、導電性に優れているからである。

【0021】

また、上記導電層は、単層構造を有するものであっても良く、複層構造を有するものであっても良い。複層構造の導電層としては、例えば、互いに仕事関数が異なる層を積層したもの、互いに異なる金属酸化物層を積層したもの等を挙げることができる。

【0022】

上記導電層の厚みとしては、特に限定されるものではないが、例えば $5\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$ の範囲内、中でも $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。導電層の厚みが小さすぎると、十分な導電性を得ることができない可能性があり、導電層の厚みが大きすぎると、均質な導電層を形成することが困難になる可能性があるからである。

【0023】

<酸化物半導体層>

酸化物半導体層は、上記の導電層上に形成され、一般的に、色素増感剤を含有する多孔質の層である。本発明において、上記酸化物半導体層の種類等は、特に限定されるものではなく、一般的な色素増感型太陽電池素子と同様のものを用いることができる。

【0024】

酸化物半導体層は、通常、金属酸化物半導体微粒子を含有するものである。上記金属酸化物半導体微粒子としては、例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ITO 、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 等を挙げることができ、中でも TiO_2 が好ましい。これらの金属酸化物半導体微粒子は、多孔質の酸化物半導体層を形成するのに適しているため、好適に用いられる。また、上記金属酸化物半導体微粒子は、コアシェル構造を有するものであっても良い。さらに、上記酸化物半導体層は、上記金属酸化物半導体微粒子を一種用いたものであっても良く、二種以上用いたものであっても良い。

【0025】

また、上記金属酸化物半導体微粒子の粒径としては、特に限定されるものではないが、例えば $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。金属酸化物半導体微粒子の粒径が小さすぎると、各々の金属酸化物半導体微粒子が凝集し二次粒子を形成する可能性があり、金属酸化物半導体微粒子の粒径が大きすぎると、酸化物半導体層が厚膜化し、膜抵抗が大きくなる可能性があるからである。

【0026】

一方、上記酸化物半導体層は、通常、色素増感剤を担持するものである。上記色素増感剤としては、特に限定されるものではないが、例えば有機色素または金属錯体色素を挙げることができる。上記有機色素としては、具体的にはアクリジン系色素、アゾ系色素、インジゴ系色素、キノン系色素、クマリン系色素、メロシアニン系色素、フェニルキサンテン系色素等が挙げられ、中でもクマリン系色素が好ましい。一方、上記金属錯体色素としては、具体的には、ルテニウム系色素を挙げることができ、中でもルテニウム錯体であるルテニウムビスピリジン色素およびルテニウムターピリジン色素が好ましい。

【0027】

上記酸化物半導体層の厚みとしては、特に限定されるものではないが、例えば $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $5\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。酸化物半導体層の厚みが小さすぎると、均一な厚みを有する酸化物半導体層を形成するのが困難になる可能性があり、酸化物半導体層の厚みが大きすぎると、酸化物半導体層の膜抵抗が高くなる可能性があるからである。

【0028】

<電解液>

電解液は、上記した酸化物半導体層と後記する対電極基板との間に設けられるものであ

10

20

30

40

50

る。電解液は、酸化物半導体層に担持された色素増感剤と対向電極層との間の電荷輸送を担う機能を有する。

【0029】

電解液としては、一般的な色素増感型太陽電池素子と同様のものを用いることができ、具体的には、プロピレンカーボネートに、ヨウ素、N-メチルベンゾイミダゾール、グアジニウムチオシアネート、ヨウ化リチウムを溶解させた電解液等を好適に用いることができる。

【0030】

上記電解液は酸化還元対を含有するものである。上記酸化還元対としては、上記したような色素増感型太陽電池用電解質に用いられるヨウ素-ヨウ素化合物、臭素-臭素化合物等を挙げることができる。

10

【0031】

また、上記電解液の形態としては、電荷輸送を行うことができるものであれば特に限定されるものではなく、液体状のものや固体状または半固体状のものを使用できる。上記電解液が液体状である場合は、光電極基板と対電極基板との接触による短絡を防ぐため、電気絶縁層を酸化物半導体層と対電極基板との間に配置することが好ましい。

【0032】

電気絶縁層は、一般的な色素増感型太陽電池に用いられるものを使用でき、例えばハイポア（旭化成ケミカルズ）等を好適に使用できる。

【0033】

<対電極基板>

対電極基板は、第二基板およびその基板の内面に設けられた導電層を備えた構造であり、上記した酸化物半導体層と対向して設けられる。本発明において、上記対電極基板の種類等は、特に限定されるものではなく、一般的な色素増感型太陽電池素子と同様のものを用いることができる。また、上記対電極基板としては、上記した第一基板に導電層を設けたものと同様の材料を用いることができる。さらに、本発明においては、対電極基板が、酸化物半導体層側表面に、触媒層としての働きを有する金属、例えばPt、C、導電性高分子等を有することが好ましい。

20

【0034】

本発明に用いられる色素増感型太陽電池素子は、上記の各構成部材を積層することにより形成される。色素増感型太陽電池素子の形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、短冊状、円状、渦巻き状等を挙げることができる。

30

【0035】

<密閉容器>

電解液を充填しておく密閉容器は、外圧により破碎し得るものであれば、どのような容器を用いてもよい。例えば、樹脂フィルムを二枚重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、三方シール型等の形態によりシールして、一部に開口を有する非密閉の容器を先ず形成した後、その開口部から電解液を注入した後、開口部分の樹脂フィルム周縁部を、上記と同様にしてシールすることにより、電解液が充填された密閉容器を形成することができる。

40

【0036】

容器の材料としては、一般的に樹脂フィルムを使用することができ、例えば、低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、線状低密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、アイオノマー樹脂、アクリル系樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸共重合体樹脂、エチレン-プロピレン共重合体樹脂、メチルペンテン樹脂、ポリブテン樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂等の樹脂からなるフィルムを好適に使用できる。

【0037】

また、電解液として、上記したようなヨウ素を含有する電解液を使用する場合、電解液

50

により密閉容器が腐食ないし溶解しない樹脂を使用することが好ましい。

【0038】

<色素増感型太陽電池モジュール>

本発明による色素増感型太陽電池モジュールは、複数の色素増感型太陽電池が配列して接続された構造を有する。各電池の接続は、直列に接続されたものであってもよく、また並列に接続されたものであってもよい。

【実施例】

【0039】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

【0040】

<光電極基板の作製>

ガラス板上にF T O膜を設けた透明導電ガラス（日本板硝子製）を用意し、この基板の上に、酸化チタンペースト（Nanoxide D-SP、Solaronix製）を、スクリーン印刷法により、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の範囲に塗布し、 500°C で焼成することにより、膜厚 $7\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物半導体層を形成した。次いで、増感色素として、ルテニウム錯体（N719、Dyesol製）を、濃度が $3 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ となるようにアセトニトリルとtert-ブチルアルコールとの混合溶液（体積比1：1）中に溶解させた色素担持用組成物を調製し、この組成物中に、上記の酸化物半導体層を設けたF T O-ガラス基板を24時間浸漬させて、増感色素を多孔質酸化物半導体層に担持させた。その後、多孔質酸化物半導体層を設けた基板を色素担持用組成物から引き上げ、多孔質酸化物半導体層に付着した色素担持用組成物をアセトニトリルにより洗浄し、A r パージしたグローブボックス内で乾燥させた。このようにして、導電層上に、多孔質酸化物半導体層および触媒層が形成された電極基板を作製した。

【0041】

<対電極基板の作製>

ポリエチレンテレフタレート（PET）基板の上に、スパッタ法にて、表面抵抗値が $25\text{ }\Omega/\square$ となるようにITOを積層した後、ITO膜上に、 $20\text{ }\text{\AA}$ の膜厚となるように、スパッタにより白金を積層した。

【0042】

<電解液の調製>

プロピレンカーボネート（純正化学製） 10 ml に対して、ヨウ素（メルク製） 0.2 mol/l 、N-メチルベンゾイミダゾール（アルドリッチ製） 0.5 mol/l 、グアニジウムチオシアネート（アルドリッチ製） 0.1 mol/l 、ヨウ化リチウム（和光製） 2 mol/l を溶解し、電解液を調製した。

【0043】

この電解液を、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ アイオノマー樹脂フィルムを三方シールした袋容器に注入した後、開口部をシールすることにより、袋容器を密閉した。

【0044】

<セル組み>

厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のアイオノマー樹脂シートを、対電極基板の白金層上に、多孔質酸化物半導体層を囲むようにして、幅 1 mm で積層し、その中に上記の密封袋容器を載置し、多孔質酸化物半導体層と白金層とが対向するように、光電極基板を貼り合せ、 100°C のホットプレート上で加熱することにより、両基板を貼り合わせて色素増感型太陽電池を得た。

【0045】

<太陽電池セルの性能評価>

得られた太陽電池に、AM1.5、疑似太陽光（入射強度 100 mW/cm^2 ）を光源として、光電極基板側から光を照射したときの光電変換効率を測定した。変換効率の測定は、ソーラーシミュレーター（CEP2000、分光計器株式会社製）を用いて行った。その結果、変換効率は0%であった。

【0046】

その後、色素増感型太陽電池の両基板に、手で圧力を加えて、セル内の密封袋容器を破碎し電解液をセル内に漏洩させた。その時の変換効率は2.04%であった。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明による色素増感型太陽電池（密閉容器破碎前）の概略断面図を示したものである。

【図2】本発明による色素増感型太陽電池（密閉容器破碎後）の概略断面図を示したものである。

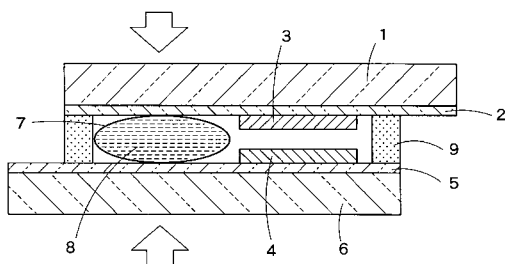
【符号の説明】

【0048】

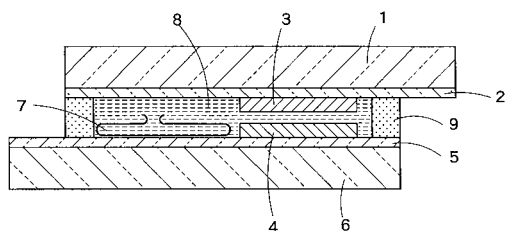
- 1 第一基板
- 2 導電層
- 3 酸化物半導体層
- 4 触媒層
- 5 導電層
- 6 第二基板
- 7 密閉容器
- 8 電解液
- 9 接着層

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 美 帆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14

5F151 AA14

5H032 AA06 AS16 CC16 EE02 EE04 EE07 EE10 EE15