

(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  
2018年1月25日(25.01.2018)



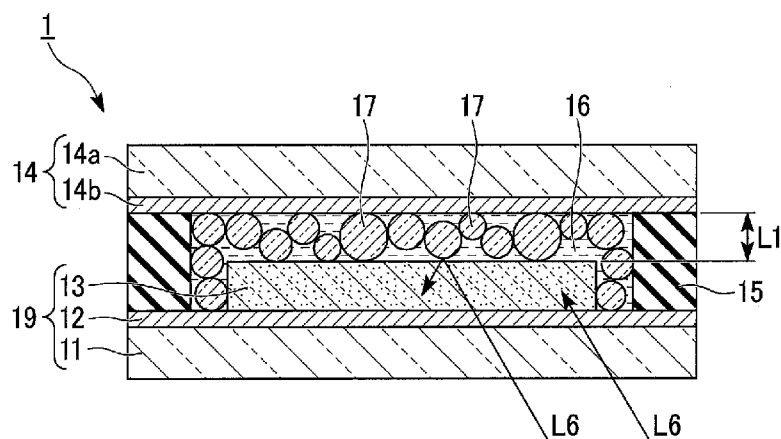
(10) 国際公開番号

**WO 2018/016569 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01G 9/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026241
- (22) 国際出願日: 2017年7月20日(20.07.2017)
- (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 2016-142650 2016年7月20日(20.07.2016) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 生駒 篤 (IKOMA Atsushi); 〒3004292 茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 和純, 外 (NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: PIGMENT-SENSITIZED PHOTOVOLTAIC CELL

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池



(57) **Abstract:** A pigment-sensitized photovoltaic cell (1) is provided with a photoelectrode (19), a counterelectrode (14), a sealing material (15), and an electrolyte layer (16). The photoelectrode (19) has a transparent substrate (11), a transparent conductive film (12) laminated on the surface of the transparent substrate (11) opposing the counterelectrode (14), and a porous oxide semiconductor layer (13) laminated on the surface of the transparent conductive film (12) opposing the counterelectrode (14). The sealing material (15) is placed between the outer peripheral edge part of the transparent conductive film (12) and the outer peripheral edge part of the counterelectrode (14), and the electrolyte layer (16) is filled inside the sealing material (15), which is between the transparent conductive film (12) and the counterelectrode (14). A plurality of insulating particles (17) are contained inside the electrolyte layer (16), and the plurality of insulating particles (17) are placed so as to prevent direct contact between the porous oxide semiconductor layer (13) and the counterelectrode



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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))

(14). The average value of the particle diameter of the plurality of insulating particles (17) is 0.6-1.2 times the distance between the porous semiconductor layer (13) and the counterelectrode (14).

(57) 要約: 色素増感太陽電池(1)は、光電極(19)と、対極(14)と、封止材(15)と、電解液層(16)と、を備え、光電極(19)は、透明基板(11)と、透明基板(11)の対極(14)に対向する面上に積層された透明導電膜(12)と、透明導電膜(12)の対極(14)に対向する面上に積層された多孔質酸化半導体層(13)と、を有し、封止材(15)は、透明導電膜(12)の外周縁部と対極(14)の外周縁部との間に配置され、電解液層(16)は、透明導電膜(12)と対極(14)との間であって、封止材(15)内に充填されており、電解液層(16)内には、複数の絶縁性粒子(17)が含まれ、複数の絶縁性粒子(17)は、多孔質酸化半導体層(13)と対極(14)とが直接接触することを防止するように配置されており、複数の絶縁性粒子(17)の粒子径の平均値は、多孔質酸化半導体層(13)と対極(14)との距離の0.6倍以上1.2倍以下である。

## 明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池に関する。

本願は、2016年7月20日に、日本に出願された日本国特願2016-142650号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 従来、化石燃料に代わるクリーンエネルギーの発電装置として、太陽電池が注目されている。太陽電池の中でも、安価で量産しやすい色素増感太陽電池の開発が進められている。この種の色素増感太陽電池として、特許文献1に開示された太陽電池が知られている。

[0003] 特許文献1の色素増感太陽電池は、主として透明基板、透明導電膜、多孔質酸化物半導体層、電解液層、対極、及び封止材等で構成されている。

電解液層には、異方的形状を有する高屈折率微粒子が含まれている。高屈折率微粒子の屈折率は、周囲にある電解液層の屈折率に比べ0.3以上大きいことが必要である。異方的形状は、例えば針状、棒状、紡錘状、楕円体状、又はカプセル形状等である。

平均長径が0.3  $\mu\text{m}$ （マイクロメートル）以上であり、短径に対する長径の比が2以上である高屈折率微粒子を用いれば、1種類の高屈折率微粒子を電解液層に添加しておくだけで、波長400～800 nm（ナノメートル）の光を全て効率良く散乱させることができる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2012-64485号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、このように構成された色素増感太陽電池がある程度大きく

なると、封止材が設けられた部分では、多孔質酸化物半導体層と対極との距離が比較的適切に保持される。しかし、封止材が設けられた部分から離れた多孔質酸化物半導体層及び対極の中央部では、多孔質酸化物半導体層や対極が撓んで多孔質酸化物半導体層と対極との距離が近づき過ぎる恐れがある。

[0006] 本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであって、多孔質酸化物半導体層と対極とが近付き過ぎるのを抑えた色素増感太陽電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、この発明は以下の手段を提案している。

本発明の一態様の色素増感太陽電池は、光電極と、対極と、封止材と、電解液層と、を備える色素増感太陽電池であって、前記光電極は、透明基板と、前記透明基板の前記対極に対向する面上に積層された透明導電膜と、前記透明導電膜の前記対極に対向する面上に積層された多孔質酸化物半導体層と、を有し、前記封止材は、前記透明導電膜の外周縁部と前記対極の外周縁部との間に配置され、前記電解液層は、前記透明導電膜と前記対極との間であって、前記封止材内に充填されており、前記電解液層内には、複数の絶縁性粒子が含まれ、前記複数の絶縁性粒子は、前記多孔質酸化物半導体層と前記対極とが直接接触することを防止するように配置されており、前記複数の絶縁性粒子の粒子径の平均値は、前記多孔質酸化物半導体層と前記対極との距離の0.6倍以上1.2倍以下であることを特徴としている。

[0008] この発明によれば、多孔質酸化物半導体層と対極との間に、電解液層とともに、多孔質酸化物半導体層と対極との距離の0.6倍以上1.2倍以下の粒子径の平均値を有する複数の絶縁性粒子が配置されている。したがって、封止材が設けられた部分から離れた多孔質酸化物半導体層及び対極の中央部が撓んで互いに近付こうとしても、撓もうとした多孔質酸化物半導体層及び対極の中央部が複数の絶縁性粒子により直接接触することが防止される。

[0009] また、上記の色素増感太陽電池において、前記複数の絶縁性粒子の粒子径の平均値よりも前記複数の絶縁性粒子の粒子径の最頻値の方が大きくてもよ

い。

この発明によれば、絶縁性粒子の粒子径が正規分布に基づいて分布している場合に比べて、最頻値よりも粒子径が大きい絶縁性粒子が存在する割合が小さくなる。このため、色素増感太陽電池の厚さが局所的に厚くなるのを抑えることができる。

[0010] また、上記の色素増感太陽電池において、前記複数の絶縁性粒子の粒子径の最頻値は、前記多孔質酸化物半導体層と前記対極との距離の0.6倍以上1.2倍以下であってもよい。

この発明によれば、色素増感太陽電池の厚さが局所的に厚くなるのをより確実に抑えることができる。

[0011] また、上記の色素増感太陽電池において、前記複数の絶縁性粒子及び前記電解液層に対する前記複数の絶縁性粒子の体積パーセント濃度は、0%よりも大きく50%以下であってもよい。

この発明によれば、透明基板に入射して多孔質酸化物半導体層を透過した可視光線を効率的に散乱させ、散乱させた可視光線により再び多孔質酸化物半導体層で発電することができる。これにより、色素増感太陽電池の発電効率を高めることができる。

[0012] また、上記の色素増感太陽電池において、前記絶縁性粒子はガラスで形成されてもよい。

この発明によれば、ガラスは比較的安価であるため、色素増感太陽電池の製造コストを抑えることができる。

### 発明の効果

[0013] 本発明の色素増感太陽電池によれば、多孔質酸化物半導体層と対極とが近付き過ぎるのを抑えることができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態の色素増感太陽電池の側面の断面図である。

[図2]同色素増感太陽電池が備える複数の絶縁性粒子における粒子径の分布の一例を説明する図である。

[図3]本発明の一実施形態の色素増感太陽電池が撓む等した形状を示す側面の断面図である。

[図4]同色素増感太陽電池が備える複数の絶縁性粒子における粒子径の分布の他の例を説明する図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係る色素増感太陽電池の一実施形態を、図1から図4を参照しながら説明する。

図1に示すように、本実施形態の色素増感太陽電池1は、透明基板11と、透明基板11上に積層された透明導電膜12と、透明導電膜12上に積層された多孔質酸化物半導体層13と、多孔質酸化物半導体層13に対向するように配置された対極14と、透明導電膜12と対極14との間を封止する封止材15と、透明導電膜12と対極14との間に充填された電解液層16と、電解液層16内に設けられた複数の絶縁性粒子17と、を備えている。

なお、透明基板11、透明導電膜12、及び多孔質酸化物半導体層13で、光電極19が構成される。

[0016] 透明基板11は、例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の透明の樹脂材料を主材料とする樹脂材料、又はガラスで形成されている。

透明導電膜12は、酸化インジウム／酸化スズ（ITO）、酸化錫にフッ素をドーピングした膜（FTO）等の金属酸化物で形成されている。

色素増感太陽電池1の積層方向に見たときに、透明基板11及び透明導電膜12は、互いの外形がほぼ等しい矩形状に形成されている。透明導電膜12は、透明基板11の対極14に対向する面上に積層されている。ここで言う対向するは、間に他の部材を介して対向する意味も含む。

多孔質酸化物半導体層13は、例えば酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ 、チタニア）で形成される。多孔質酸化物半導体層13の表面には、増感色素及びリチウムイオン若しくは亜鉛イオンが吸着されている。

積層方向に見たときに、多孔質酸化物半導体層13は、透明基板11及び

透明導電膜 1 2 よりも小さい矩形状に形成されている。多孔質酸化物半導体層 1 3 は、透明導電膜 1 2 の対極 1 4 に対向する面上に積層されている。

[0017] 対極 1 4 は、対極基板 1 4 a に白金等の金属膜 1 4 b が形成された構成を有する。対極基板 1 4 a は、透明基板 1 1 と同様に形成されている。しかし、対極 1 4 の構成はこれに限定されず、従来公知の対極が使用可能である。対極 1 4 には、金属板や導電性基板、導電性シート等が用いられる。

対極 1 4 は、多孔質酸化物半導体層 1 3 上に配置されている。

[0018] 封止材 1 5 は環状に形成され、透明導電膜 1 2 の外周縁部と対極 1 4 の外周縁部との間を連続的に貼着して、これらの間を封止している。封止材 1 5 は、透明導電膜 1 2 上に多孔質酸化物半導体層 1 3 を囲うように配置されている。封止材 1 5 としては、接着剤、例えばホットメルト樹脂等が好適に用いられる。

電解液層 1 6 を構成する溶媒には、従来公知の溶媒が用いられる。電解液層 1 6 には、リチウム塩又は亜鉛塩の溶解度が低い溶媒を用いることが好ましい。電解液層 1 6 は、環状に形成された封止材 1 5 内に充填されている。

[0019] 各絶縁性粒子 1 7 は、電氣的絶縁性を有する。各絶縁性粒子 1 7 は、特に限定されず、例えばガラスで球形状に形成されている。絶縁性粒子 1 7 は、比較的安価である。

図 2 に、複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径の分布の一例を示す。図 2 の横軸は絶縁性粒子 1 7 の粒子径を表し、縦軸は絶縁性粒子 1 7 の確率密度を表す。ここで言う、絶縁性粒子 1 7 の粒子径は、絶縁性粒子 1 7 の各向きによる粒子径のうちの最大値（最大粒子径）のことを意味する。複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径は、ほぼ正規分布に基づいて分布している。絶縁性粒子 1 7 の粒子径の分布、粒子径の平均値や最頻値は、例えば、レーザ回折式粒子径分布測定装置を用いて測定できる。

この場合、複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径の平均値（相加平均値） $V_1$  は、複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径の最頻値（モード） $V_2$  に等しい。複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径の平均値  $V_1$  は、図 1 に示す多孔質酸化物半導体層

13と対極14との距離L1の0.6倍以上1.2倍以下である。なお、複数の絶縁性粒子17の粒子径の平均値V1は、距離L1の0.6倍以上1.0倍以下であることがより好ましい。

複数の絶縁性粒子17は、多孔質酸化物半導体層13と対極14との距離L1を保持し、多孔質酸化物半導体層13と対極14とが直接接触することを防止する。

[0020] 電解液層16中における絶縁性粒子17の占める割合は、0体積%より多く、80体積%以下であることが好ましい。0体積%より多いと多孔質酸化物半導体層13と対極14とが直接接触することを有効に防止することができる。前述の割合は、好ましくは10体積%以上であり、さらに好ましくは20体積%以上であり、最も好ましくは25体積%以上である。

前述の割合が80体積%以下であると、電解液層16中の電解質の量を十分に確保することができる。前述の割合は、好ましくは70%以下であり、さらに好ましくは60体積%以下であり、最も好ましくは55体積%以下である。

多孔質酸化物半導体層13と対極14との接触の防止と、電解液層16中の電解液量のバランスを考慮して、通常は前述の割合を10～60体積%、好ましくは20～55体積%の範囲とする。

[0021] 絶縁性粒子17が多孔質状の粒子であると、電解液を絶縁性粒子17の内部に存在させることができる。また、電解液が絶縁性粒子17の内部を移動することができる。

このような多孔質状の粒子には、特に限定されないが、多孔質シリカ粒子、多孔質アルミナ粒子等の多孔質状のセラミックス粒子、多孔質アクリル樹脂粒子、多孔質ポリアミド樹脂粒子、PTFE焼結粒子等の多孔質状の樹脂粒子等が用いられる。

[0022] ここで、多孔質酸化物半導体層13と対極14との距離L1の測定方法について説明する。例えば、距離L1の測定方法には、下記の2種類の方法が用いられる。

## 〔方法 1. ノギスによる測定〕

J I S (日本工業規格) K 7 1 3 0 : 1 9 9 9、プラスチックフィルム及びシート厚さ測定方法の規定に基づいて測定する。下記の 2 つの事項は、この規定のポイントである。

- ・ 試料を、全幅にわたって約 1 0 0 m m の幅に切断して、試験片を作成する。
- ・ 必要に応じて、試料の長手方向で、約 1 m 間隔で試験片を採取する。

[0023] (1) 上記の J I S K 7 1 3 0 の規定に基づいて、色素増感太陽電池 1 の厚さ (積層方向の長さ) を測定する。透明基板 1 1 及び透明導電膜 1 2 からなるフィルム、対極 1 4 からなるフィルムの厚さを測定する。ノギス等により、フィルムの厚さを機械的に測定する。

(2) 色素増感太陽電池 1 を解体した後で、例えば d e k t a k 社製の触針式表面形状測定器で、多孔質酸化物半導体層 1 3 の厚さを測定する。

(3) 色素増感太陽電池 1 の厚さから、両フィルムの厚さ及び多孔質酸化物半導体層 1 3 の厚さを引いた値が、多孔質酸化物半導体層 1 3 と対極 1 4 との距離 L 1 となる。

[0024] 〔方法 2. S E M (走査型電子顕微鏡) による測定〕

(1) 色素増感太陽電池 1 を J I S K 7 1 3 0 と同様な間隔で抜き取る。

(2) 色素増感太陽電池 1 を破壊したり溶解したりしない樹脂を用いて、樹脂包埋する積層方向に色素増感太陽電池 1 を切断する。

(3) 色素増感太陽電池 1 を切断した断面を、イオンミリングにより加工する。

(4) S E M で撮影した画像から、色素増感太陽電池 1 の厚さ、両フィルムの厚さ、及び多孔質酸化物半導体層 1 3 の厚さを測定し、前述のように多孔質酸化物半導体層 1 3 と対極 1 4 との距離 L 1 を算出する。

[0025] 以上のように構成された色素増感太陽電池 1 は、図 3 に示すように封止材 1 5 が設けられた部分から離れた対極 1 4 の幅方向の中央部が形状 S 1 のよ

うに撓んで多孔質酸化物半導体層 13 に近付こうとしても、撓もうとした対極 14 の中央部が複数の絶縁性粒子 17 により支持され、多孔質酸化物半導体層 13 と対極 14 とが直接接触することが防止される。多孔質酸化物半導体層 13 が対極 14 に近付くように撓む場合も同様に、複数の絶縁性粒子 17 により支持される。

また、色素増感太陽電池 1 全体を形状 S2 のように積層方向に湾曲させると、色素増感太陽電池 1 の幅方向の中央部における多孔質酸化物半導体層 13 と対極 14 とが近づこうとする。しかし、複数の絶縁性粒子 17 により、多孔質酸化物半導体層 13 と対極 14 とが近付き過ぎるのが規制される。

[0026] 透明基板 11 に可視光線 L6 が入射すると、この可視光線 L6 の一部により多孔質酸化物半導体層 13 で発電が行われるとともに、可視光線 L6 の他の一部が多孔質酸化物半導体層 13 を透過する。透過した可視光線 L6 は、絶縁性粒子 17 により散乱されて再び多孔質酸化物半導体層 13 に入射する。多孔質酸化物半導体層 13 に入射した可視光線 L6 により、多孔質酸化物半導体層 13 で発電が行われる。

[0027] (実施例)

以下では、本発明の実施例及び比較例を具体的に示してより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[比較例 1]

FTO (フッ素ドープ酸化スズ) 製の透明導電膜の上に、チタニア製で厚さが  $9 \sim 10 \mu\text{m}$  の多孔質酸化物半導体層を  $500^\circ\text{C}$  で焼成して、光電極を形成した。多孔質酸化物半導体層の作用面積は、 $0.16 \text{ cm}^2$  である。なお、多孔質酸化物半導体層のチタニアは、SOLARONIX 社製の Ti-Nanoxide T/SP を使用した。電解液層における色素液は、N719 (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid TBA) の  $0.3 \text{ mM}$  (ミリモル、acetonitrile/tert-butanol, 1:1) 溶液である。上記光電極を上記色素液に浸漬することで、染色を行った。作製された光電極、 $100 \mu\text{m}$  厚さのハイミラン (登録商標、三井・デュポン ポリケミカル社製)、及び白金コー

ティング付きガラスからなる対極をこの順に配置し、ダブルクリップでこれら挟み、色素増感太陽電池の簡易セルを作製した。なお、比較例 1 の電解液層は絶縁性粒子を有していない。

[0028] さらに、予め光電極又は対極に形成しておいた注入孔より電解液 A を注入し、注入孔をガラス板で塞ぐことで、色素増感太陽電池の簡易セルを得た（表 1 参照）。なお、電解液 A としては、よう素、よう化物イオンを含む塩、添加剤、及びこれらを溶解する溶剤からなる電解液を用いた。

このようにして得られた色素増感太陽電池の光電変換効率を、ソーラーシミュレーター（AM 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>）を用いて、評価した。

[0029] [表1]

|      | 電解液 | 絶縁性粒子  | 体積パーセント濃度 | 電流値の比率 | 電流値増加 |
|------|-----|--------|-----------|--------|-------|
| 比較例1 | A   | なし     | —         | 1.00   | —     |
| 実施例1 | B   | UB-02E | 25        | 1.07   | ○     |
| 実施例2 | C   | UB-02E | 50        | 1.20   | ○     |
| 実施例3 | D   | UB-35L | 25        | 1.02   | ○     |
| 実施例4 | E   | UB-35L | 50        | 1.02   | ○     |
| 実施例5 | F   | UB-02E | 75        | 0.96   | ×     |
| 実施例6 | G   | UB-35L | 75        | 0.70   | ×     |

[0030] [実施例 1]

絶縁性粒子として、ホウケイ酸ガラスである UB-02E（ユニチカ株式会社製）を用いた。粒子径の平均値は、22 μm であった。粒子径の平均値は、レーザ回折式粒子径分布測定装置（島津製作所社製 SALD-7000）を用いて測定した。

予め計量された絶縁性粒子に電解液を入れ、超音波を 5 分間かけて攪拌することで、絶縁性粒子を 25 vol. %（複数の絶縁性粒子及び電解液層に対する複数の絶縁性粒子の体積パーセント濃度）含有する電解液 B を得た。こうして作製された電解液 B を使用し、その他の手順は比較例 1 と同様に行

い、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。

多孔質酸化物半導体層と対極との距離は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

なお、実施例1から実施例6に用いた絶縁性粒子の粒子径の平均値は、前述のように多孔質酸化物半導体層と対極との距離の0.6倍以上1.2倍以下という関係を満たす。

[0031] [実施例2]

絶縁性粒子として、UB-02Eを用いた。予め計量された絶縁性粒子に電解液を入れ、超音波を5分間かけて攪拌することで、絶縁性粒子を50V o l. %含有する電解液Cを得た。こうして作製された電解液Cを使用し、その他の手順は比較例1と同様に行い、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。

なお、電解液の注入が困難な際は、光電極を作製した後で、作製した光電極、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのハイミラン、絶縁性粒子を有する電解液、及び白金コーティング付きガラスからなる対極をこの順に配置した。ダブルクリップでこれら挟み、色素増感太陽電池の簡易セルを作製した。

多孔質酸化物半導体層と対極との距離は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0032] [実施例3]

絶縁性粒子として、ソーダライム（石灰）ガラスであるUB-35L（ユニチカ株式会社製、粒子径 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下）を用いた。粒子径の平均値は、 $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。粒子径の平均値は、レーザ回折式粒子径分布測定装置（島津製作所社製 SALD-7000）を用いて測定した。予め計量された絶縁性粒子に電解液を入れ、超音波を5分間かけて攪拌することで、絶縁性粒子を25V o l. %含有する電解液Dを得た。こうして作製された電解液Dを使用し、その他の手順は比較例1と同様に行い、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。

多孔質酸化物半導体層と対極との距離は、 $70\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0033] [実施例4]

絶縁性粒子として、UB-35Lを用いた。予め計量された絶縁性粒子に

電解液を入れ、超音波を5分間かけて攪拌することで、絶縁性粒子を50V o 1. %含有する電解液Eを得た。こうして作製された電解液Eを使用し、その他の手順は比較例1と同様に行い、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。

多孔質酸化物半導体層と対極との距離は、70  $\mu$ mであった。

[0034] [実施例5]

絶縁性粒子として、UB-02Eを用いた。予め計量された絶縁性粒子に電解液を入れ、超音波を5分間かけて攪拌することで、絶縁性粒子を75V o 1. %含有する電解液Fを得た。こうして作製された電解液Fを使用し、その他の手順は比較例1と同様に行い、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。

多孔質酸化物半導体層と対極との距離は、30  $\mu$ mであった。

[0035] [実施例6]

絶縁性粒子として、UB-35Lを用いた。予め計量された絶縁性粒子に電解液を入れ、超音波を5分間かけて攪拌することで、絶縁性粒子を75V o 1. %含有する電解液Gを得た。こうして作製された電解液Gを使用し、その他の手順は比較例1と同様に行い、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。

多孔質酸化物半導体層と対極との距離は、72  $\mu$ mであった。

[0036] 前述した比較例及び各実施例の色素増感太陽電池において、一定の強さの可視光線を入射させたときに各色素増感太陽電池で生じる電流値を測定した。比較例1で生じた電流値を基準にした電流値の比率を、表1中に示した。

絶縁性粒子として、UB-02E及びUB-35Lのいずれを用いた場合でも、体積パーセント濃度が25%、50%の場合に、比較例1の絶縁性粒子を備えない色素増感太陽電池に比べて色素増感太陽電池の発電効率が上がり、色素増感太陽電池で生じる電流値が増加することが分かった。

具体的には、実施例1の絶縁性粒子としてUB-02Eを用いて体積パーセント濃度を25V o 1. %とした場合には、電流値の比率が1.07にな

った。実施例2の絶縁性粒子としてUB-02Eを用いて体積パーセント濃度を50vol. %とした場合には、電流値の比率が1.20になった。実施例3の絶縁性粒子としてUB-35Lを用いて体積パーセント濃度を25vol. %とした場合には、電流値の比率が1.02になった。そして、実施例4の絶縁性粒子としてUB-35Lを用いて体積パーセント濃度を50vol. %とした場合には、電流値の比率が1.02になった。

[0037] なお、表1の電流値増加の欄は、色素増感太陽電池で生じる電流値が増加した場合を「○」で表し、色素増感太陽電池で生じる電流値が減少した場合を「×」で表す。

実施例1から実施例4のように色素増感太陽電池で生じる電流値が増加するのは、多孔質酸化物半導体層を透過した可視光線が絶縁性粒子により散乱されて再び多孔質酸化物半導体層に入射し、多孔質酸化物半導体層で発電が効率的に行われたためだと考えられる。

[0038] 一方で、体積パーセント濃度が75%の場合には、比較例1の色素増感太陽電池に比べて色素増感太陽電池で生じる電流値が低下することが分かった。

具体的には、実施例5の絶縁性粒子としてUB-02Eを用いて体積パーセント濃度を75vol. %とした場合には、電流値の比率が0.96になった。実施例6の絶縁性粒子としてUB-35Lを用いて体積パーセント濃度を75vol. %とした場合には、電流値の比率が0.70になった。

実施例5及び実施例6のように色素増感太陽電池で生じる電流値が減少するのは、体積パーセント濃度が75%になると電解液層がほぼ固体の状態になり、電解液が多孔質酸化物半導体層に十分に浸透できないためと考えられる。

[0039] すなわち、絶縁性粒子として用いたUB-02E及びUB-35Lの種類によらず、複数の絶縁性粒子及び電解液層に対する複数の絶縁性粒子の体積パーセント濃度が0%よりも大きく50%以下である場合において、比較例1の色素増感太陽電池に比べて色素増感太陽電池の発電効率が高まることが

分かった。

[0040] 以上説明したように、本実施形態の色素増感太陽電池 1 によれば、多孔質酸化物半導体層 1 3 と対極 1 4 との間に、電解液層 1 6 とともに、多孔質酸化物半導体層 1 3 と対極 1 4 との距離  $L_1$  の 0.6 倍以上 1.2 倍以下の粒子径の平均値を有する複数の絶縁性粒子 1 7 が配置されている。したがって、封止材 1 5 が設けられた部分から離れた多孔質酸化物半導体層 1 3 及び対極 1 4 の中央部が撓んで互いに近付こうとしても、撓もうとした多孔質酸化物半導体層 1 3 及び対極 1 4 の中央部が複数の絶縁性粒子 1 7 により支持され、多孔質酸化物半導体層 1 3 と対極 1 4 とが直接接触することが防止される。

したがって、多孔質酸化物半導体層 1 3 と対極 1 4 とが近付き過ぎるのを抑えることができる。

[0041] 複数の絶縁性粒子 1 7 及び電解液層 1 6 に対する複数の絶縁性粒子 1 7 の体積パーセント濃度は、0%よりも大きく 50%以下である。これにより、透明基板 1 1 に入射して多孔質酸化物半導体層 1 3 を透過した可視光線  $L_6$  を効率的に散乱させ、散乱させた可視光線  $L_6$  により再び多孔質酸化物半導体層 1 3 で発電することができる。したがって、色素増感太陽電池 1 の発電効率を高めることができる。

絶縁性粒子 1 7 はガラスで形成されているため、色素増感太陽電池 1 の製造コストを抑えることができる。

[0042] なお、図 4 に示すように、複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径の平均値  $V_1$  よりも複数の絶縁性粒子 1 7 の粒子径の最頻値  $V_2$  の方が大きいてもよい。図 3 の横軸は絶縁性粒子 1 7 の粒子径を表し、縦軸は絶縁性粒子 1 7 の確率密度を表す。このように絶縁性粒子 1 7 の粒子径が正規分布に基づいて分布している場合（図 2 参照）に比べて、最頻値  $V_2$  よりも粒子径が大きい絶縁性粒子 1 7 が存在する割合が小さくてもよい。

このように構成することで、粒子径が最頻値  $V_2$  よりも大きい絶縁性粒子 1 7 がほとんど存在しなくなり、色素増感太陽電池 1 の厚さが局所的に厚く

なるのを抑えることができる。絶縁性粒子 17 の確率密度をこのように調節するには、ふるいを用いて得られた粒子径の比較的大きな複数の絶縁性粒子と、正規分布に基づいて分布している複数の絶縁性粒子とを混ぜ合わせる方法が用いられる。

このとき、複数の絶縁性粒子 17 の粒子径の最頻値  $V_2$  は、多孔質酸化物半導体層 13 と対極 14 との距離  $L_1$  の 0.6 倍以上 1.0 倍以下であることが好ましい。

このように構成することで、色素増感太陽電池 1 の厚さが局所的に厚くなるのをより確実に抑えることができる。

[0043] 以上、本発明の一実施形態について図面を参照して詳述したが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の構成の変更、組み合わせ、削除等も含まれる。

### 産業上の利用可能性

[0044] 本発明の色素増感太陽電池は、光電極と対極との間に電解液層が充填された色素増感太陽電池に広く適用することができる。

### 符号の説明

- [0045]
- 1 色素増感太陽電池
  - 11 透明基板
  - 12 透明導電膜
  - 13 多孔質酸化物半導体層
  - 14 対極
  - 15 封止材
  - 16 電解液層
  - 17 絶縁性粒子
  - $L_1$  距離
  - $V_1$  平均値
  - $V_2$  最頻値

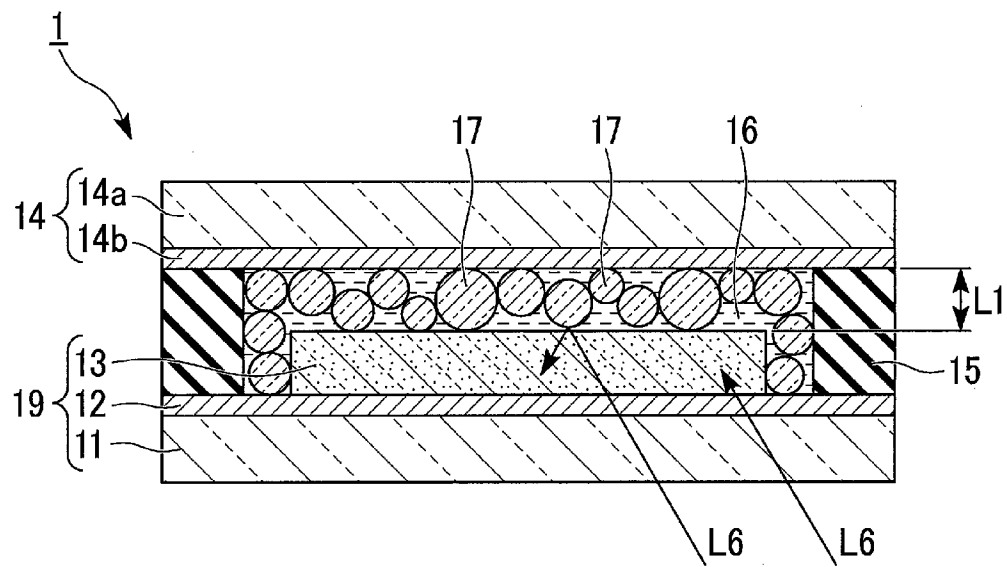
## 請求の範囲

- [請求項1] 光電極と、対極と、封止材と、電解液層と、を備える色素増感太陽電池であって、
- 前記光電極は、
- 透明基板と、
- 前記透明基板の前記対極に対向する面上に積層された透明導電膜と、
- 前記透明導電膜の前記対極に対向する面上に積層された多孔質酸化物半導体層と、を有し、
- 前記封止材は、前記透明導電膜の外周縁部と前記対極の外周縁部との間に配置され、
- 前記電解液層は、前記透明導電膜と前記対極との間であって、前記封止材内に充填されており、
- 前記電解液層内には、複数の絶縁性粒子が含まれ、
- 前記複数の絶縁性粒子は、前記多孔質酸化物半導体層と前記対極とが直接接触することを防止するように配置されており、
- 前記複数の絶縁性粒子の粒子径の平均値は、前記多孔質酸化物半導体層と前記対極との距離の0.6倍以上1.2倍以下であることを特徴とする色素増感太陽電池。
- [請求項2] 前記複数の絶縁性粒子の粒子径の平均値よりも前記複数の絶縁性粒子の粒子径の最頻値の方が大きいことを特徴とする請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項3] 前記複数の絶縁性粒子の粒子径の最頻値は、前記多孔質酸化物半導体層と前記対極との距離の0.6倍以上1.2倍以下であることを特徴とする請求項2に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項4] 前記複数の絶縁性粒子及び前記電解液層に対する前記複数の絶縁性粒子の体積パーセント濃度は、0%よりも大きく50%以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

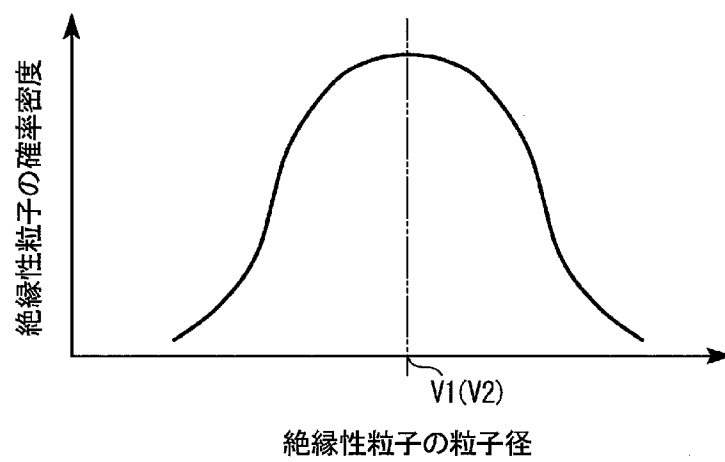
電池。

[請求項5]       前記絶縁性粒子はガラスで形成されていることを特徴とする請求項  
1 から 4 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

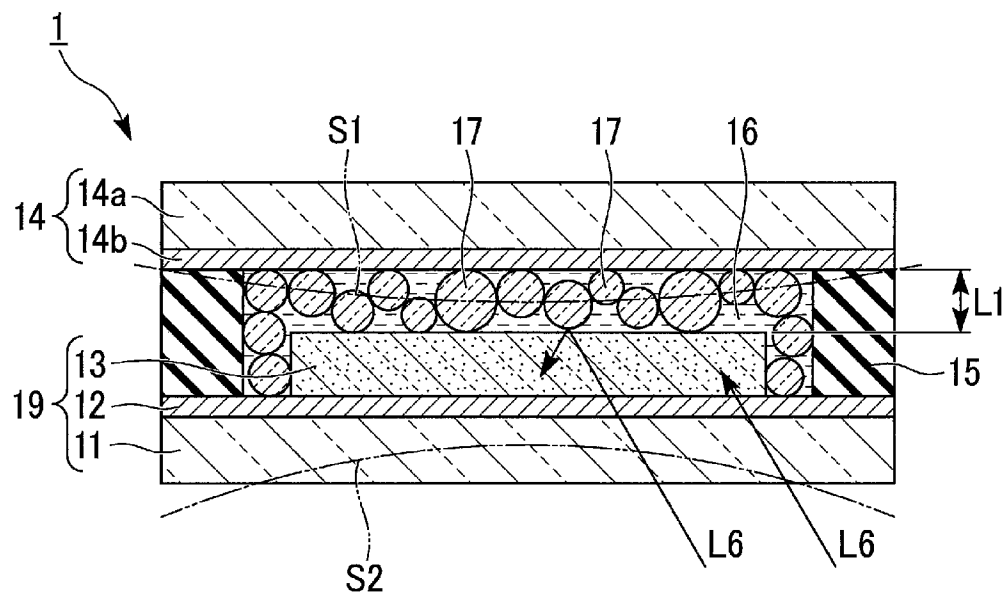
[図1]



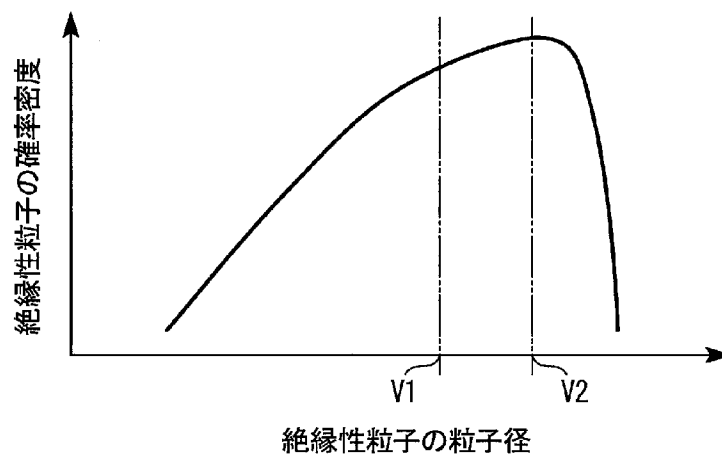
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026241

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/20(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)

H01G9/20, G02F1/1339

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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<br>Y    | WO 01/03232 A1 (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.),<br>11 January 2001 (11.01.2001),<br>claims; table 2<br>& JP 2001-102101 A & US 2003/0201010 A1<br>claims; paragraph [0596]<br>& EP 1119068 A1 | 1, 5<br>2-4           |
| Y         | JP 2000-310782 A (Kyocera Corp.),<br>07 November 2000 (07.11.2000),<br>claims; paragraphs [0004] to [0007]<br>(Family: none)                                                                               | 2-4                   |
| Y         | JP 2006-269168 A (Kyocera Corp.),<br>05 October 2006 (05.10.2006),<br>paragraph [0078]<br>(Family: none)                                                                                                   | 4                     |

☒ 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  
08 September 2017 (08.09.17)

Date of mailing of the international search report  
19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/026241

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 2012-64485 A (Sony Corp.),<br>29 March 2012 (29.03.2012),<br>(Family: none)                     | 1-5                   |
| A         | JP 2005-268107 A (Mitsubishi Electric Corp.),<br>29 September 2005 (29.09.2005),<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 2000-171810 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>23 June 2000 (23.06.2000),<br>(Family: none)     | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G9/20 (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. H01G9/20, G02F1/1339

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 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | WO 01/03232 A1 (触媒化成工業株式会社) 2001.01.11,<br>請求の範囲, 表 2 & JP 2001-102101 A<br>& US 2003/0201010 A1, 特許請求の範囲, [0596] & EP 1119068 A1 | 1, 5<br>2-4    |
| Y               | JP 2000-310782 A (京セラ株式会社) 2000.11.07,<br>特許請求の範囲, [0004]-[0007] (ファミリーなし)                                                        | 2-4            |
| Y               | JP 2006-269168 A (京セラ株式会社) 2006.10.05, [0078]<br>(ファミリーなし)                                                                        | 4              |

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

08.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

6218

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                          |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2012-64485 A (ソニー株式会社) 2012. 03. 29,<br>(ファミリーなし)     | 1-5            |
| A                     | JP 2005-268107 A (三菱電機株式会社) 2005. 09. 29,<br>(ファミリーなし)   | 1-5            |
| A                     | JP 2000-171810 A (積水化学工業株式会社) 2000. 06. 23,<br>(ファミリーなし) | 1-5            |