

(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2007-200714
(P2007-200714A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(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 H 0 3 2	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-17939 (P2006-17939)	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(22) 出願日	平成18年1月26日 (2006.1.26)	(74) 代理人	100057874 弁理士 曾我 道照
		(74) 代理人	100110423 弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100084010 弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695 弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

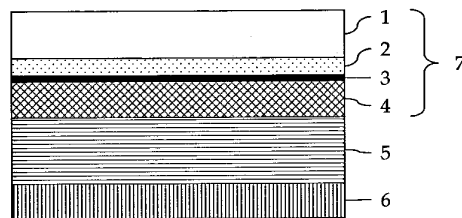
(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 漏れ電流及び内部抵抗を抑制して光電変換効率の高い色素増感型太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 ペルオキシチタン酸水溶液、ペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾル又はこれらの混合物を、透明基板 1 上に形成された導電体層 2 上に塗布して乾燥させ、焼成することにより漏れ電流抑制層 3 を形成した後、前記漏れ電流抑制層 3 上に半導体層 4 を形成し、次いで前記半導体層 4 に色素を吸着させることにより半導体電極 7 を調製する工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペルオキシチタン酸系水溶液を、透明基板上に形成された導電体層上に塗布して乾燥させ、焼成することにより漏れ電流抑制層を形成した後、前記漏れ電流抑制層上に半導体層を形成し、次いで前記半導体層に色素を吸着させることにより半導体電極を調製する工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項 2】

前記焼成が、250 ~ 550 で行われることを特徴とする請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項 3】

前記ペルオキシチタン酸系水溶液が、ペルオキシチタン酸水溶液、ペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾル又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項 4】

前記ペルオキシチタン酸系水溶液の固形分濃度が、0.1 ~ 3.0 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法により製造され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、色素増感型太陽電池及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

色素増感型太陽電池は、色素を吸着させた半導体電極と、この半導体電極に対向する対向電極と、これらの電極間に挟持された電解質とから構成されており、色素で吸収した光エネルギーを電気エネルギーに変換することによって発電するものである。このような色素増感型太陽電池は、原材料費が安価で安全性が高いことなどから実用化が期待されている。

色素増感型太陽電池で用いられる半導体電極は、一般に、透明基板上に形成された導電体層上に半導体微粒子の分散液を塗布・焼成して半導体層を形成した後、この半導体層に色素を吸着させることにより製造される。しかしながら、このような方法で製造された半導体電極では、個々の半導体微粒子の間に隙間が生じてしまう。そのため、この半導体電極を備えた色素増感型太陽電池では、該隙間を介して電解質と導電体層とが直接接触して漏れ電流を引き起こし、光電変換効率を低下させてしまう。

そこで、電解質と導電体層との直接接触を防ぐため、透明基板上に形成された導電体層上にスプレーパイロリシス法を用いて二酸化チタン層を形成させることにより、導電体層と半導体層との間に二酸化チタン層を配置する方法がある（例えば、非特許文献 1 参照）。また、透明基板上に形成された導電体層上にチタンアルコキシド溶液を塗布・焼成して逆電子注入防止層を形成させることにより、導電体層と半導体層との間に逆電子注入防止層を配置する方法がある（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

【非特許文献 1】U. B a c h 等著、「Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies」、N a t u r e 1991年、第395巻、第583頁～第585頁

【特許文献 1】特開 2000 - 151168 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

しかしながら、上記従来方法によって二酸化チタン層又は逆電子注入防止層を導電体層と半導体層との間に配置した色素増感型太陽電池では、導電体層と電解質との直接接触を防ぎ、漏れ電流を少なくして開放電流を向上させることができるものの、内部抵抗が増加して電流電圧曲線におけるフィルファクターが大きく低下してしまい、光電変換効率が低下してしまうという問題があった。

したがって、本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、漏れ電流及び内部抵抗が抑制された光電変換効率の高い色素増感型太陽電池及びその製造方法を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者らは上記のような問題を解決すべく鋭意研究した結果、内部抵抗の増加が、導電体層と半導体層との間に配置される層の厚さに起因するという見地にに基づき、特定の材料を用いて、導電体層と半導体層との間に薄くて緻密な漏れ電流抑制層を形成させることで、漏れ電流及び内部抵抗を抑制することができることに想到し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ペルオキシチタン酸系水溶液を、透明基板上に形成された導電体層上に塗布して乾燥させ、焼成することにより漏れ電流抑制層を形成した後、前記漏れ電流抑制層上に半導体層を形成し、次いで前記半導体層に色素を吸着させることにより半導体電極を調製する工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法である。

また、本発明は、上記方法によって製造される色素増感型太陽電池である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、ペルオキシチタン酸系水溶液を用いて、アスペクト比の高い微粒子からなる薄くて緻密な漏れ電流抑制層を導電体層と半導体層との間に形成させることにより、漏れ電流及び内部抵抗が抑制された光電変換効率の高い色素増感型太陽電池を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下に、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の実施の形態における色素増感型太陽電池の断面模式図である。図1において、色素増感型太陽電池は、半導体電極7と、この半導体電極7に対向する対向電極6と、これらの電極間に挟持された電解質5とから構成されている。半導体電極7は、透明基板1と、この透明基板1上に形成された導電体層2と、この導電体層2上に形成された漏れ電流抑制層3と、この漏れ電流抑制層3上に形成され、色素が吸着された半導体層4とから構成されている。

【0008】

漏れ電流抑制層3は、ペルオキシチタン酸系水溶液を、透明基板1上に形成された導電体層2上に塗布して乾燥させ、焼成することにより形成させることができる。本実施の形態において、漏れ電流抑制層3を形成するために用いられるペルオキシチタン酸系水溶液としては、ペルオキシチタン酸水溶液及びペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルを挙げることができる。

ペルオキシチタン酸水溶液は、下記式の基本構造を有する二核錯体アニオン $Ti_2O_5(OH)_x^{(2-x)-}$ ($x > 2$) や、そのポリアニオン $(Ti_2O_5)_q(OH)_y^{(y-2q)-}$ 、($2 < q/y$) 等を含んでいると考えられるものであり、低濃度の不純物イオンで安定化されていることを特徴としている。

【0009】

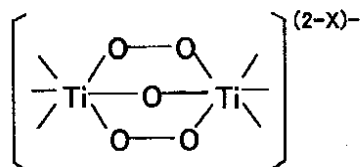
10

20

30

40

【化1】



【0010】

このようなペルオキシチタン酸水溶液としては、特に制限されず、公知の方法により製造されたものを用いることができる。例えば、まず、低濃度の $TiCl_4$ 水溶液 (0.1 mol/dm^3) に 30 重量% 過剰の H_2O_2 を加えて得られる溶液と NH_4OH とを 1 : 9 の重量比で混合し、pH を 10 に調整することによって、沈殿物としてのペルオキシ水和物を得る。得られたペルオキシ水和物を蒸留水で洗浄し、不純物の NH_4^+ 及び Cl^- をイオン交換樹脂によって取り除く。次いで、このペルオキシ水和物と、30 重量% 過剰の H_2O_2 とを 7 で混合して反応させることによって、ペルオキシチタン酸水溶液 (0.1 mol/dm^3) を製造することができる。このようにして製造されるペルオキシチタン酸水溶液には、 0.014 mol/dm^3 の NH_4^+ と 0.0085 mol/dm^3 の Cl^- が含まれている。

10

また、このようなペルオキシチタン酸水溶液として、PTA (鯉コーポレーション) 等の市販製品を使用することも可能である。

20

【0011】

ペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルは、ペルオキシチタン酸水溶液中にアナターゼ型酸化チタンの結晶を含有するものである。このアナターゼ型酸化チタンの結晶は、扁平、紡錘状又は矢尻状等の形状を有し、数 $nm \sim 30 \text{ nm}$ の大きさである。

このようなペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルは、上記ペルオキシチタン酸水溶液を、 $65 \sim 100$ で $2 \sim 40$ 時間加熱することにより、ペルオキシチタン酸の一部又は全部を、アモルファス型酸化チタン、さらにはアナターゼ型結晶の前駆体とし、それを経てアナターゼ型酸化チタンに結晶化させることができる。この際、加熱温度の下限は、 80 以上が好ましく、 90 以上であることがより好ましく、また加熱温度の上限は、 95 以下が好ましい。さらに、加熱時間は、 $4 \sim 15$ 時間が好ましい。加熱温度が 65 未満であると、ペルオキシチタン酸の一部又は全部をアナターゼ型酸化チタンに速やかに結晶化させることができない傾向にあり、一方、 100 を超えると、副反応が生じたり、水等が揮発しすぎる傾向にあるので好ましくない。同様に、加熱温度が 2 時間未満であると、ペルオキシチタン酸の一部又は全部をアナターゼ型酸化チタンに十分に結晶化させることができない傾向にあり、一方、 40 時間を超えると、水等が揮発しすぎる傾向にあるので好ましくない。

30

また、このようペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルとして、Tosol、TPX (共に鯉コーポレーション) 等の市販製品を使用することも可能である。

【0012】

漏れ電流抑制層 3 を形成するために用いられるペルオキシチタン酸系水溶液は、固形分濃度が $0.1 \sim 3.0$ 重量% であることが好ましく、 $0.5 \sim 2.5$ 重量% であることがより好ましい。固形分濃度が 0.1 重量% 未満であると、薄すぎて漏れ電流抑制層 3 を形成させる際に何度も塗り重ねる必要があり、生産効率が悪く実用的でない傾向にあるので好ましくない。一方、固形分濃度が 3.0 重量% を超えると、該ペルオキシチタン酸系水溶液の貯蔵安定性を著しく損なうおそれがあり、また形成される漏れ電流抑制層 3 の透明性、硬度、密着性及び耐磨耗性が低下する傾向にあるので好ましくない。

40

なお、本実施の形態におけるペルオキシチタン酸系水溶液の固形分濃度とは、該水溶液の調製時に推定される、該水溶液に対する溶媒以外の成分の重量比率、又は該水溶液に対する乾燥後の固形分の重量比率のことを意味する。

50

【0013】

また、ペルオキシチタン酸系水溶液として、ペルオキシチタン酸水溶液及びペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルの混合物を用いて漏れ電流抑制層3を形成してもよい。

この混合物において、ペルオキシチタン酸水溶液とペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルの配合割合は特に制限されることはない。ペルオキシチタン酸系水溶液の固形分濃度が0.1~3.0重量%である場合には、0重量%を超え70重量%以下のペルオキシチタン酸水溶液と、30重量%以上100重量%未満のペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルとを混合することが好ましく、0重量%を超え50重量%以下のペルオキシチタン酸水溶液と、50重量%以上100重量%未満のペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルとを混合することがより好ましく、0重量%を超え30重量%以下のペルオキシチタン酸水溶液と、70重量%以上100重量%未満のペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルとを混合することが最も好ましい。ペルオキシチタン酸水溶液とペルオキシチタン酸改質アナターゼ型酸化チタン水系ゾルの配合割合が上記範囲内であれば、より緻密な漏れ電流抑制層3が得られ、漏れ電流抑制効果を向上させることができる。

10

【0014】

上記ペルオキシチタン酸系水溶液は、中性ないし弱塩基性を示すため、耐酸性のない金属等の材料にも適用可能である。また、上記ペルオキシチタン酸系水溶液は、長期にわたりゲル化しないので、長時間にわたる量産時にも安定的に供給することができ、安全性が非常に高く、取扱いが容易である。また、上記ペルオキシチタン酸系水溶液から得られる膜は、無定形のペルオキシチタン水和物 $Ti_2O_5(OH)_2$ であるが、250以上に加熱することでアナターゼ型の二酸化チタンに結晶化させることができる。このアナターゼ型結晶は、ペルオキシチタン酸水溶液の基本構造であるペルオキシチタン二核錯体が平面的構造であるため、(101)面に強く配向するという特性を有する。また、上記ペルオキシチタン酸系水溶液から得られる膜中のペルオキシ基は、加熱や紫外線で分解され、膜の緻密化及び無定形 TiO_2 への変化が徐々に起こるため、膜硬度が自ら向上していくという特性を示す。さらに、上記ペルオキシチタン酸系水溶液は、非常に平滑な膜を形成し易く、且つその膜は密着性に優れている。従って、上記ペルオキシチタン酸系水溶液から形成される漏れ電流抑制層3は、(101)面に配向し、薄くて緻密な密着性及び透明性等に優れたものとなる。

20

30

【0015】

漏れ電流抑制層3を形成する際の上記ペルオキシチタン酸系水溶液の塗布方法としては、特に制限されることはなく、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、ブレード法、ワイパー法、スライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法及びスクリーン印刷等の各種印刷法等を用いて塗布すればよい。

乾燥方法としては、特に制限されることはなく、大気雰囲気下、5~150で15~60分間乾燥させればよい。

焼成方法としては、大気又は酸素雰囲気下、250~550、好ましくは350~500で10~60分間焼成することが好ましい。焼成温度が250未満であると、アナターゼ型の二酸化チタンに結晶化させることができず、緻密な漏れ電流抑制層3が得られない傾向にあるので好ましくない。一方、550を超えると、ガラス等からなる透明基板1の耐熱温度を超える可能性があるため好ましくない。

40

【0016】

このようにして得られる漏れ電流抑制層3の厚さは、5~500nmであることが好ましく、10~250nmであることがより好ましい。5nm未満では、導電体層2と電解質5との直接接触の遮蔽効果が十分に得られず、漏れ電流抑制効果が低下する傾向にあるので好ましくない。また、500nmを超えると、内部抵抗の増加により、光電変換効率の向上に対する寄与が小さくなる傾向にあるので好ましくない。

【0017】

50

透明基板 1 としては、絶縁性及び透明性を有するものであれば特に制限されることはなく、ガラスや、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース等のプラスチックを用いることができる。これらの中でも、太陽電池を使用する環境及び寿命の観点から、耐光性及び耐熱性を有するガラスを用いることがより好ましい。

また、入射光を有効に取り入れるために、導電体層 2 が形成されていない側の表面に反射防止層を設けてもよい。反射防止層の形成方法としては、特に制限されることはなく、ディッピング法やスパッタ法を用いて金属酸化物を形成する方法、エッチングにより表面に凹凸を形成する方法、又は反射防止フィルムを貼り付ける方法によって形成すればよい。

10

【0018】

導電体層 2 は、透明基板 1 上に形成される。この導電体層 2 に用いられる材料としては、導電性を有し、且つ可視光領域の吸収が少なく、実質的に透明であるものであれば特に制限されることはなく、一般的な金属や、導電性酸化物として知られている、酸化すず、酸化タンタル、酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、酸化亜鉛及び酸化インジウム等の金属酸化物、又はこれらの固溶体若しくはドーピング処理体を用いることができる。ここで、実質的に透明とは、光(400~900nmの可視光域)の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上の透過率を有するものがより好ましく、70%以上の透過率を有するものが特に好ましい。

20

透明電極 1 上に導電体層 2 を形成する方法としては、特に制限されることはなく、真空蒸着法、反応性蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ CVD 法及びゾル-ゲル法等を用いて行うことができる。

【0019】

半導体層 4 は、漏れ電流抑制層 3 上に形成される。この半導体層 4 は、ラフネスファクター(投影面積に対する実際の表面積の割合)が20倍以上、好ましくは500倍以上であることが必要である。このように表面粗さの大きな表面を有する半導体層 4 を形成すれば、単位面積当たりの表面積が大きくなり、吸着色素量が増加するので、光の吸収量を十分に増やすことができる。そのため、半導体層 4 は、粒径が5~500nm程度の半導体粒子が積層融着したものであることが好ましい。このような半導体層 4 に用いられる材料

30

としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化錫、酸化バナジウム、酸化インジウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化マンガン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、ニオブ酸ストロンチウム、炭化ケイ素及び GaP 等の公知の半導体を、一種以上混合して用いることができる。これらの中でも、安定性及び安全性の観点から酸化チタンが好ましい。

40

また、上記酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタ酸化チタン及びオルソ酸化チタン等の種々の酸化チタン、水酸化チタン、並びに含酸化チタン等であってよい。これらの中でも、光電変換効率の観点から、アナターゼ含有率が高いものが好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

【0020】

半導体層 4 の厚さは、用途により異なり、透明性が要求されるならば薄くすればよく、高い光電変換効率が必要とされるならば厚くすればよい。具体的には、半導体層 4 の厚さは、0.5~50 μ mであることが好ましく、5~30 μ mであることがより好ましい。半導体層 4 の厚さが0.5 μ m未満であると、入射光を吸収するのに十分な表面積が得られず、所望の光電変換効率を得られないおそれがあるので好ましくない。一方、半導体層 4 の厚さが50 μ mを超えると、光の吸収に寄与しない部分が増えて内部抵抗が増加し、所望の光電変換効率を得られないおそれがあるので好ましくない。

【0021】

漏れ電流抑制層 3 上に半導体層 4 を形成する方法としては、特に制限されることはなく

50

公知の方法を用いることができる。具体的には、金属と炭素若しくは有機化合物とを、又は金属酸化物若しくは金属亜酸化物等と有機化合物とを真空中で同時に蒸着し共蒸着薄膜を酸化処理する方法、スパッタリング法等のようなドライプロセスや、ゾル-ゲル法、化学的手法により作製された半導体微粒子の分散液を塗布する方法、半導体微粒子ペーストを塗布焼成する方法等のようなウエットプロセスを用いることができる。量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、ウエットプロセスを用いた方が比較的有利である。ウエットプロセスに用いられる方法としては、塗布法、印刷法、スプレー法が代表的である。

【0022】

半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾル-ゲル法その他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、又は半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては、水又は各種の有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸又はキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。

10

半導体微粒子ペーストの作製法としては、半導体微粒子又は半導体微粒子の分散液に溶剤、増粘剤、酸、アルカリ等を添加して作製する。

塗布方法としては、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、ブレード法、ワイヤーバー法、スライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法やスクリーン印刷等の各種印刷法等を用いることができる。

【0023】

半導体層4は、ウエットプロセスを用いて形成された膜を焼成することにより得ることができる。この場合の焼成温度は、400～550であることが好ましく、450～500であることがより好ましい。焼成温度が400未満であると、半導体微粒子間の融着が少なくなり、発生した電子の集電効率が低下してしまう傾向にあるので好ましくない。一方、焼成温度が550を超えるとガラス等からなる透明基板1の耐熱温度を超える可能性があるため好ましくない。

20

また、焼成処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高めるなどの目的で、例えば、四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや、三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行い、酸化チタン薄層を塗設してもよい。

30

【0024】

半導体層4に吸着させる色素としては、光を吸収するものであれば、特に制限されることがなく用いることができる。このような色素としては、具体的には、ルテニウム、オスミウム、鉄又は亜鉛を1原子以上含有する金属錯体塩、無金属フタロシアニン、ポルフィリン、ジチオラート錯体、アセチルアセトナート錯体等の、いわゆる金属キレート錯体、NK1194、NK3422（日本感光色素研究所製）等のシアニン系色素、NK2426、NK2501（日本感光色素研究所製）等のメロシアニン系色素、ローズベンガル、ローダミンB等のキサンテン系色素、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン系色素、銅フタロシアニン又はチタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、又はシアニジン色素、及びオキサジアゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、芳香環を有する有機化合物等が挙げられる。これらの色素は、吸光係数が大きく且つ繰り返しの酸化還元に対して安定であることが好ましい。また、色素は低分子化合物であってもよいし、また繰り返しの単位を有する高分子であってもよい。さらに、J会合体等の会合体を形成していても良い。中でも分光増感の効果や耐久性に優れている金属錯体、有機色素のJ会合体や顔料色素が好ましい。

40

また、上記色素は、半導体電極に化学的に吸着し得ることが好ましく、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、アミノ基、カルボニル基、ホスフィン基等の官能基を有することが好ましい。また、このような官能基は色素分子中に複数個ある方が好ましい。

50

【0025】

本実施の形態における色素の半導体層4への吸着は、溶媒に色素を溶解した色素溶液を調製した後、その色素溶液に半導体層4を浸漬し、色素が吸着するのに十分な時間経過した後に、半導体層4を色素溶液より引き上げ、洗浄、乾燥することにより行うことができる。必要に応じて半導体層4を色素溶液に浸漬する際に、加熱してもよいし、色素溶液を酸性又は塩基性にしてもよい。

色素を溶解する溶媒としては、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセタミド等）、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

10

【0026】

本実施の形態における電解質5としては、イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸した、いわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。

20

電解質5に電解質溶液を使用する場合、電解質溶液は、電解質、溶媒及びその他の添加物から構成されることが好ましく、色素増感型太陽電池の電解質に一般に用いられる酸化還元剤を任意に用いることができる。本実施の形態における電解質5は、 I_2 とヨウ化物との組み合わせ（ヨウ化物としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、又はテトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の第4級アンモニウム化合物のヨウ素塩等）、 Br_2 と臭化物との組み合わせ（臭化物としては、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、又は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の臭素塩等）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、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、ピオローゲン色素、ヒドロキノン-キノンを併用することができる。さらに、未結合電子を運搬するキノン錯体、テトラシアノキノンジメタン（TCNQ）錯体、ジシアノキノンジイミン錯体等の遷移金属錯体を使用することもできる。上述した電解質5は、混合して用いてもよい。この中でも I_2 と LiI やピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の第4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質等がより好ましい。

30

【0027】

電解質溶液における電解質5の濃度は、0.1~15Mであることが好ましく、0.2M~10Mであることがより好ましい。電解質5の濃度が0.1M未満であると、電導度が低下する傾向にあるので好ましくない。一方、電解質5の濃度が15Mを超えると、溶液の粘度が増加して電導度が低下したり、又は温度の変動によって固形分が析出してしまう傾向にあるので好ましくない。

40

また、電解質5にヨウ素を添加する場合、ヨウ素の添加濃度は0.01M~5.0Mであることがより好ましい。ヨウ素の添加濃度が0.01M未満であると、電導度が低下する傾向にあるので好ましくない。一方、ヨウ素の添加濃度が5.0Mを超えると溶液の粘度が増加して電導度が低下したり、又は温度の変動によって固形分が析出してしまう傾向にあるので好ましくない。

【0028】

50

電解質溶液の溶剤としては、半導体電極に担持した色素が溶解しない有機溶剤であり、電気化学的に安定であり、電気化学的反応によるガスの発生等がないものが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及びメチルピロリドン、エチルアセテート又はテトラヒドロフラン、水、アルコール及びこれらの混合物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。

電解質溶液の溶剤又は電解質として、熔融塩を使用することもできる。熔融塩は、光電変換効率と耐久性との両立という観点からより好ましい。熔融塩電解質の例としては、例えば、国際公開第95/18456号パンフレット、特開平8-259543号公報、電気化学第65巻第11号第923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩等を用いることができる。

10

【0029】

本実施の形態においては、電解質5をゲル化させて使用することもできる。ゲル化の手法として、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、架橋反応等の手法によりポリマー添加する方法、ナノ微粒子を添加する方法等がある。架橋反応等によりゲル化させる場合は、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、分子構造中にアミド構造を有する化合物を使用することが好ましい。

ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、溶媒からなる溶液から、色素を吸着させた半導体層4上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。

20

【0030】

本実施の形態においては、電解質5の代わりに有機若しくは無機、又はこの両者を組み合わせた電荷輸送材料を使用することができる。本実施の形態において適用可能な有機正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン等の芳香族アミン化合物、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の縮合多環炭化水素、アゾベンゼン等のアゾ化合物、スチルベン等の芳香環をエチレン結合やアセチレン結合で連結した構造を有する化合物、アミノ基で置換されたヘテロ芳香環化合物、ポルフィリン類、フタロシアニン類、 β -オクチルチオフェン、 β -ジヘキシル- β -オクチルチオフェン、ヘキサドデシルドデシチオフェン等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレン)及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリトルイジン及びその誘導体等の導電性高分子を使用することができる。電子輸送材料としては、キノン類、テトラシアノキノジメタン類、ジシアノキノジイミン類、テトラシアノエチレン、ピオローゲン類、ジチオール金属錯体等が挙げられる。また、有機正孔(ホール)輸送材料には、ドーパントレベルをコントロールするために、トリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加しても構わない。その他、無機材料として、CuI、AgI、TiI及びその他の金属ヨウ化物、CuBr、CuSCN等を用いることができる。

30

40

また、性能改善のために、J. Am. Ceram. Soc., 80(12)3157-3171(1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は、0.05M~2Mである。

【0031】

本実施の形態における対向電極6としては、特に制限されることはなく、透明基板と導電体層とから構成されるものを用いることができる。対向電極6における透明基板及び導電体層としては、上記半導体電極7で用いた透明基板1及び導電体層2と同様のものを使用することができる。その他に、導電体層としては、触媒活性の高い材料を用いることも

50

可能である。ここで、触媒活性の高い材料とは、酸化還元反応に対する触媒作用を有し、且つ電気化学的に安定な材料を意味する。触媒活性の高い材料の例としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、ロジウム、金又は白金等に、モリブデン、ルテニウム、スズ、鉄又はタングステンの少なくとも1つを添加した多元系触媒、又は酸化スズ、酸化ガリウム、酸化モリブデン等の金属酸化物及びこれらの混合材料、カーボン材料、ナノカーボン材料、白金等の触媒活性材料を担持したカーボン材料やナノカーボン材料、PEDOT-TsO等のポリチオフェン誘導体等の導電性高分子材料、高分子錯体触媒等が挙げられる。この中でも、電解質5に侵されにくく、且つ触媒活性が高い点で、白金、カーボン材料、及び触媒を担持したナノカーボン材料等が好ましい。

【0032】

また、対向電極6の抵抗を下げるために、対向電極6に集電極を形成してもよい。集電極の材質としては、アルミニウム、金、銀、銅、白金、ニッケル、タングステン等の金属が好ましい。中でも導電性の観点から、金、銀、銅、ニッケル及びタングステンがより好ましい。この集電極は、公知の方法によって形成することができるが、蒸着法、スパッタリング法及びメッキ法等によって透明基板上に格子状等の集電極を形成した後、この集電極上に導電体層を形成することが好ましい。或いは、透明基板上に導電体層を形成した後、この導電体層上に格子状等の集電極を形成することも可能である。さらに、集電極と電解質5との直接接触を防ぎ、集電極の腐食を防止する観点から、封止材や、金属酸化物等の腐食防止層を集電極上に形成することも可能である。

【0033】

半導体電極7、電解質5及び対向電極6からなる色素増感型太陽電池の作製は、特に制限されることはなく、公知の方法を用いればよい。具体的には、半導体電極7と対向電極6とを貼り合わせた後、その間隙に液状の電解質5を注入し封止する方法、半導体電極7の上に、穴を開けた対向電極6を貼り合わせて封止材によって封止を行った後、対向電極6の穴から電解質5を注入し注入口を封止する方法、半導体電極7上に直接電解質5を付与した後、対向電極6を貼り合わせる方法等を用いることができる。

また、電解質5を注入する際に、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと、常圧より低い圧力にして電極間や多孔性膜中の気相を液相に置換する真空プロセスとを利用することができる。

【0034】

電解質溶液のほかに、有機電荷輸送材料の溶液やゲル電解質を用いる場合には、半導体層4の形成方法や、半導体層4に色素を吸着させる方法と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパ法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等を用いることができる。

固体電解質や固体の正孔（ホール）輸送材料を用いる場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理、メッキ法や電解重合法等のウエット処理によって電解質の層を対向電極6上に形成した後、半導体電極7と貼り合わせることもできる。

半導体電極7と対向電極6との間に、フィルムシート、テープ状フィルムシート、多孔質シート、又は有機化合物若しくは無機化合物の微粒子等のスペーサーを挟み、半導体電極7と対向電極6との間に所望の距離を設けることもできる。

さらに、色素増感型太陽電池の作製にあたっては、半導体電極7と対向電極6との間の隙間を封止材によって封止することが好ましい。

封止材としては、特に制限されることはないが、耐光性、絶縁性及び防湿性を有する材料が好ましく、例えば、アイオノマー樹脂、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、エチレンビニルアセテート（EVA）、シリコンゴム、セラミック等の各種熱融着フィルム等を用いることができる。

【実施例】

【0035】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

[実施例 1]

(半導体電極の作製)

ペルオキシチタン酸水溶液 (鯉コーポレーション製、PTA-170、固形分濃度 1.70%) を 2 倍に希釈した溶液を用いて、一辺が 2 cm の FTO 基板 (日本板硝子製) 上に、スピンコーター (1000 rpm、15 秒) で膜を形成させた後、大気雰囲気中、室温で乾燥させ、大気雰囲気中、450 で 30 分間焼成することにより漏れ電流抑制層を形成させた。このようにして得られた漏れ電流抑制層の厚さは、26 nm であった。次に、6 g の酸化チタン粉末 (日本アエロジル社製 P-25、アナターゼ / ルチル = 80 / 20 酸化チタン、平均一次粒径 21 nm)、0.2 g のアセチルアセトン、8 g の純水及び 0.2 g の界面活性剤 (和光純薬製、Triton X-100) を混練して作製したペーストを、スキージ法を用いて漏れ電流抑制層上に塗布して乾燥させた後、大気雰囲気中、500 で 30 分焼成することにより半導体層を形成させた。このようにして得られた半導体層の厚さは、14 ~ 15 μm であった。次に、0.3 ミリモル / L のルテニウム色素 (通称 N719、cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetra-butylammonium) の t-ブタノール / アセトニトリル溶液に 25 で 12 時間、半導体層を浸漬させ、半導体層に色素を吸着させた半導体電極を作製した。

10

(対向電極の作製)

FTO 透明電極基板 (日本板硝子製) 上にスパッタリングによって白金層 (500 nm) を形成し、対向電極を作製した。

20

(色素増感型太陽電池の作製)

上記のようにして得られた半導体電極と対向電極との間にスペーサーフィルムを挟んで貼り合わせた。次に、1 M の LiI、0.05 M の I_2 、0.5 M の 4-tert-ブチルピリジン、0.5 M のイミダゾール塩 DMP II (1,2-dimethyl-1,3-propylimidazolium iodide) 及び溶剤であるメトキシアセトニトリルからなる電解質溶液を、酸化チタン電極と対向電極との間の隙間から注入することによって、色素増感型太陽電池を作製した。

【 0036 】

[比較例 1]

漏れ電流抑制層を形成させないこと以外は、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

30

[比較例 2]

2 g のチタンイソプロポキシド、4 g の酢酸、16 g のエタノール、2 g の水からなるチタンイソプロポキシド溶液を用いて、一辺が 2 cm の FTO 透明電極基板 (日本板硝子製) 上に、スピンコーター (1000 rpm、5 秒) で膜を形成させた後、大気雰囲気中、室温で乾燥させ、大気雰囲気中、450 で 30 分間焼成することにより漏れ電流抑制層を形成させた。このようにして得られた漏れ電流抑制層の厚さは 75 nm であった。それ以外は、実施例 1 と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【 0037 】

上記実施例 1、並びに比較例 1 及び 2 で得られた色素増感型太陽電池について、光電変換素子の評価を行った。

40

(光電変換素子の評価)

上記で得られた色素増感型太陽電池において、暗電流特性及び光照射時の電流電圧特性 (開放起電力、短絡電流密度、光電変換効率) を評価した。

光照射電流電圧特性は、ソーラーシミュレーター (山下電装、YSS-50A) を用いて、エアマス 1.5、光強度 100 mW / cm^2 の疑似太陽光を半導体電極側から照射し、電流・電圧特性を測定した。

【 0038 】

上記評価に関し、暗電流特性の結果を図 2 に示す。また、光照射時の電流電圧特性 (開放起電力、短絡電流密度、光電変換効率) の結果を表 1 に示す。

【 0039 】

50

【表 1】

	漏れ電流抑制層を作製するために用いた材料	漏れ電流抑制層の厚さ (nm)	開放起電力 (V)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	光電変換効率 (%)
実施例1	ペルオキシチタン酸水溶液	26	0.74	12.0	4.8
比較例1	なし	0	0.71	10.8	4.3
比較例2	チタンイソプロポキシド溶液	75	0.73	11.5	4.5

10

【0040】

図2に示されるように、実施例1の色素増感型太陽電池は、比較例1及び2の色素増感型太陽電池に比べて、暗電流の立ち上がりが鈍く、漏れ電流が少なかった。

また、ペルオキシチタン酸水溶液を用いた実施例1は、チタンイソプロポキシド溶液を用いた比較例2よりも、得られる漏れ電流抑制層の厚さが薄く、さらに漏れ電流抑制効果にも優れていた。

さらに、表1に示されるように、実施例1の色素増感型太陽電池は、比較例1及び2の色素増感型太陽電池に比べて、開放起電力、短絡電流密度及び光電変換効率が優れていた。

20

以上の結果からわかるように、本発明は、漏れ電流及び内部抵抗を抑制して光電変換効率の高い色素増感型太陽電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の実施の形態に係る色素増感型太陽電池の断面模式図である。

【図2】実施例1並びに比較例1及び2の色素増感型太陽電池における暗電流の測定結果を示す図である。

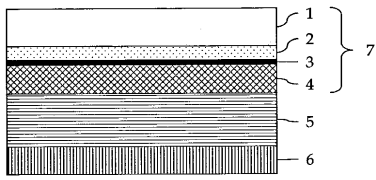
【符号の説明】

【0042】

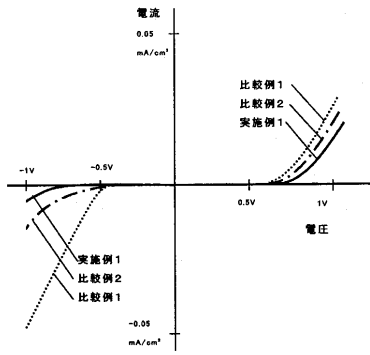
1 透明基板、2 導電体層、3 漏れ電流抑制層、4 半導体層、5 電解質、6 対向電極、7 半導体電極。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 久保 一樹

東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS09 AS10 AS16 BB02 BB05 BB10 CC14 EE02 HH01

HH06