

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5978385号  
(P5978385)

(45) 発行日 平成28年8月24日(2016.8.24)

(24) 登録日 平成28年7月29日(2016.7.29)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 G 9/20 (2006.01)**  
 HO 1 G 9/20 1 0 9  
 HO 1 G 9/20 1 1 1 D  
 HO 1 G 9/20 1 1 5 A

請求項の数 20 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-503797 (P2015-503797)	(73) 特許権者	514092179
(86) (22) 出願日	平成25年3月8日(2013.3.8)		エクセジャー スウェーデン エービー
(65) 公表番号	特表2015-515755 (P2015-515755A)		EXEGER SWEDEN AB
(43) 公表日	平成27年5月28日(2015.5.28)		スウェーデン、エス-104 20 スト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/054790		ックホルム、ピー.オー.ボックス 81
(87) 国際公開番号	W02013/149789		44
(87) 国際公開日	平成25年10月10日(2013.10.10)		P. O. B o x 8 1 4 4, S - 1 0 4
審査請求日	平成26年11月11日(2014.11.11)		2 0 S t o c k h o l m, S w e d
(31) 優先権主張番号	1230033-1		e n
(32) 優先日	平成24年4月4日(2012.4.4)	(74) 代理人	100065248
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)		弁理士 野河 信太郎
(31) 優先権主張番号	1200791-0	(74) 代理人	100159385
(32) 優先日	平成24年12月28日(2012.12.28)		弁理士 甲斐 伸二
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)	(74) 代理人	100163407
			弁理士 金子 裕輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質絶縁体基板を含む色素増感太陽電池と、この多孔質絶縁体基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

作用電極(1)を含み、  
 前記作用電極から光生成電子を引き出す第1導電層(3)を含み、  
 マイクロファイバーで作られた多孔質絶縁体基板(4)を含み、ここで第1導電層は、前記多孔質絶縁体基板の第1面上に形成された多孔質導電層であり、  
 前記多孔質絶縁体基板の第1面と反対側の第2面上に配置された第2導電層(2)を含む対極を含み、  
 前記対極から前記作用電極に電子を輸送する電解質を含み、  
 前記多孔質絶縁体基板は、織りマイクロファイバーの層(5)と、前記基板の第1面側において前記織りマイクロファイバーの層上に配置された不織マイクロファイバーの層(6)とを備えることを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項 2】

織りマイクロファイバーの層(5)は、複数の糸(10)とそれらの間に形成された穴(14)を備え、前記不織マイクロファイバーの少なくとも一部は前記糸の間の前記穴中に配置された請求項1に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 3】

前記不織マイクロファイバーの層(6)の厚さは、前記不織マイクロファイバーの層が前記織りマイクロファイバーの層の前記穴においてより厚くなり、前記織りマイクロファイバーの層の糸上(17)においてより薄くなるように、前記織りマイクロファイバーの

層(5)の穴(14)の位置に依存して変化する請求項1又は2に記載の色素増感太陽電池。

【請求項4】

第1導電層(3)は、前記不織マイクロファイバーの層上に配置された請求項1～3のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項5】

多孔質絶縁体基板(4)は、前記基板の第2面側において前記織りマイクロファイバーの層(5)上に配置された不織マイクロファイバーの第2層(7)を備え、第2導電層(2)は、前記不織マイクロファイバーの第2層上に配置された請求項1～4のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

10

【請求項6】

前記織りマイクロファイバーの層(5)は、複数のフィラメント(11)を含む織り糸(10)で作られ、前記不織マイクロファイバーの層中のファイバーの直径は、前記織りマイクロファイバーの層中の前記フィラメントの直径よりも小さい請求項1～5のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項7】

前記織りマイクロファイバーの層(5)は、ガラス布で作られ、前記不織マイクロファイバーの層中のファイバーは、ガラス製である請求項1～6のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項8】

前記織りマイクロファイバーの層(5)の厚さは、4 $\mu$ mと30 $\mu$ mとの間である請求項1～7のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

20

【請求項9】

不織マイクロファイバーの層中のマイクロファイバーは、4 $\mu$ m以下の直径を有する請求項1～8のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項10】

前記織りマイクロファイバーの層及び前記不織マイクロファイバーの層は、セラミックマイクロファイバーで作られた請求項1～9のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項11】

多孔質絶縁体基板と前記絶縁体基板上に形成された多孔質導電層との製造方法であって

30

a) 複数の糸とその糸の間に形成された穴とを含む織りマイクロファイバーの布を準備し、液体とマイクロファイバーとを混ぜることによりファイバー原液を調製し、前記ファイバー原液を用いて前記布の第1面を被覆し、前記ファイバー原液の液体を前記布の穴を流通させ、前記布上に配置されたマイクロファイバーと共に濡れた布を乾燥させることにより、多孔質絶縁体基板を製造する工程と、

b) 前記絶縁体基板の一方の面上に導電粒子を含むインクを堆積させ多孔質導電層を形成する工程とを含む方法。

【請求項12】

前記織りマイクロファイバーの布の糸は、複数のフィラメントを含み、前記ファイバー原液中のマイクロファイバーは、前記織りマイクロファイバーのフィラメントよりも細い請求項11に記載の方法。

40

【請求項13】

前記ファイバー原液中のマイクロファイバーは、4 $\mu$ m以下の直径を有する請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】

前記布は、織りセラミックマイクロファイバーで作られ、前記ファイバー原液は液体とセラミックマイクロファイバーとを混ぜることにより調製された請求項11～13のいずれか1つに記載の方法。

【請求項15】

50

前記ファイバー原液は、液体と有機マイクロファイバーとを混ぜることにより調製された請求項 11 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 16】

前記ファイバー原液は、液体とセラミックマイクロファイバーと有機マイクロファイバーとを混ぜることにより調製された請求項 11 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 17】

前記織りマイクロファイバーの布の厚さは、 $4\ \mu\text{m}$ と $30\ \mu\text{m}$ との間である請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 18】

前記インクは、配置されたマイクロファイバー上に堆積され、多孔質絶縁体基板の第 1 面上に多孔質導電層を形成し、工程 a) は、前記ファイバー原液で前記布の第 2 面を覆い、前記ファイバー原液の液体を前記布の穴を流通させる工程をさらに含み、工程 b) は、前記布の第 2 面において配置されたマイクロファイバーの上に前記インクを堆積し、前記多孔質絶縁体基板の第 2 面上に多孔質導電層を形成する工程をさらに含む請求項 11 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 19】

工程 a) は、前記ファイバー原液にバインダーを加える工程を含む請求項 11 ~ 18 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 20】

界面活性剤、分散剤、湿潤剤、消泡剤、及びレオロジー変動剤を含む群から選択される 1 つ以上の添加剤を前記ファイバー原液に加える工程をさらに含む請求項 11 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロファイバー製の多孔質絶縁体基板を含み、かつ、前記多孔質絶縁体基板の一方の面上に形成された第 1 導電層と前記多孔質基板の反対側の面上に配置された第 2 導電層とを有する色素増感太陽電池に関する。さらに、本発明は、色素増感太陽電池用の多孔質絶縁体基板に関する。また、本発明は、多孔質絶縁体基板と導電層の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池(DSC)は、過去 20 年間にわたって開発が行われており、光合成と同じような原理で作動する。シリコン太陽電池とは違って、これらの電池では、安価で、環境的に控えめであり、そして大量に製造することができる色素を使って太陽光からエネルギーを得る。

【0003】

従来のサンドウィッチ型の色素増感太陽電池は、透明導電基板上に析出させた数  $\mu\text{m}$  の厚さの多孔質  $\text{TiO}_2$  電極層を有する。この  $\text{TiO}_2$  電極は、 $\text{TiO}_2$  粒子の表面上に色素分子を吸着させることにより着色し、相互接続した  $\text{TiO}_2$  金属酸化物粒子を含み、作用電極として形成される。透明導電基板は、通常、ガラス基板上に析出させた透明導電酸化物である。この透明導電酸化物層は、作用電極から光生成電子を取り出す裏面コンタクトとしての機能を果たしている。 $\text{TiO}_2$  電極は電解質及びもう 1 つの透明導電基板すなわち対極と接続している。

【0004】

太陽光は、色素により捕獲され、 $\text{TiO}_2$  粒子の伝導帯に注入されさらに導電基板により集電される光励起電子を生成する。同時に、レドックス電解質中の  $\text{I}^-$  イオンは、酸化された色素を還元し、生成した電子受容体種を対極に輸送する。2 つの導電基板は、周囲の空気から DSC モジュールを保護するために、そして、電池内部の DSC 構成要素の蒸発や漏れを抑制するために、端において密封される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

WO 2011/096154は、多孔質絶縁体基板と、多孔質絶縁体基板上に形成され裏面コンタクトとして作られた多孔質導電金属層と多孔質導電金属層上に配置され吸着色素を含む多孔質半導体層とを含む作用電極と、太陽の方を向き太陽光が多孔質半導体層に伝達されるように構成され多孔質半導体層に対向した透明基板とを含むサンドウィッチ型DSCモジュールを開示している。このDSCモジュールは、多孔質絶縁体基板の多孔質半導体層と反対側に多孔質絶縁体基板と距離を隔てて配置された導電基板を含む対極をさらに含み、このことにより多孔質絶縁体基板と導電基板との間に空間が形成される。電解質は、作用電極と対極との間の空間に満たされる。多孔質導電金属層は、金属粒子又は金属系粒子を含むペーストを使い作ることができ、このペーストは多孔質絶縁体基板上に印刷により塗布され、続いて加熱により乾燥され焼成される。DSCモジュールのこのタイプの利点は、作用電極の導電層が多孔質絶縁体基板と多孔質半導体層との間に配置されることである。従って、作動している電池の導電層は、透明である必要がなく、高い導電率の材料で作ることができる、このことは、DSCモジュールの電流処理能力を増加させ、DSCモジュールの高い効率を確保する。

10

## 【 0 0 0 6 】

多孔質絶縁体基板には高い要求がある。理想的な多孔質絶縁体基板は、次の要件を満たす必要がある。

## 【 0 0 0 7 】

基板は、機械的な取り扱い及び処理に耐える十分な機械的強度を有さなければならない。DSCの処理において、基板は、切断プロセス、積み重ねたり積み重ねを解くプロセス、印刷プロセス、乾燥プロセス、空気/真空焼結プロセス、密封プロセスなどの機械的取り扱いを受ける。機械的強度が小さい基板は、取り扱い及び処理の間に損傷を受け、欠陥太陽電池をもたらす製造歩留まりを低下させる。

20

## 【 0 0 0 8 】

基板は、十分な高温耐性を有することが必要であり、高温処理後において小さい変形及び/もしくは機械的安定性の小さな損失を示さなければならない。処理中において、基板は空気中で500及び真空又は不活性雰囲気(580 - 650)の温度にさらされる。基板は、大きな機械的変形又は機械的安定性の損失なしに、空気中で最大500までの温度に耐えなければならない。基板は、大きな機械的変形又は機械的安定性の損失なしに、真空又は不活性雰囲気(少なくとも最大580)までの温度又はそれ以上の温度に耐えなければならない。

30

## 【 0 0 0 9 】

基板は、高温プロセスにおいて化学的に不活性である必要がある。様々な高温処理において、基板は、例えば、熱い空気、有機溶媒を含む熱い空気、有機燃焼生成物を含む熱い空気、水素ガスにさらされる。基板は、これらすべての高温処理に対して化学的に不活性である必要があり、DSCに有害となりうる化合物を化学的に生成する反応をしてはならない。

基板は、DSCに使われる化学薬品に耐えなければならない。DSCは、例えば、有機溶媒、有機色素、 $I^-$ と $I^{-3}$ のようなイオンなどの活性物質を含む。DSCが良い性能安定性及び寿命特性を有するために、基板は、DSCの活性物質と反応しDSCの化学組成を変えてはならない又はDSCに対して有害となりうる化合物を生成してはならない。

40

## 【 0 0 1 0 】

基板は、電極間の速いイオン輸送を可能にしなければならない。電極間で速いイオン輸送させるために、基板は、十分に高い空隙率(細孔容積率)と少ない曲がり(歪み)を有する必要がある。

基板は、電氣的に絶縁しなければならない。これは対極と電流コレクタとの間の電氣的短絡を防止するためである。

対極と作用電極との間の距離は、基板の厚さにより影響を受ける。対極と作用電極との間の距離は、対極と作用電極との間のイオン輸送ができるだけ速くなるように、できるだ

50

け小さくしなければならない。従って、基板の厚さはできるだけ薄くしなければならない。

#### 【0011】

基板は、印刷用インク中の導電粒子が基板を通過することを阻止する十分な能力を有さなければならない。基板の両面上に印刷された導電層間の電氣的短絡を避けるために、基板は、基板の一方の面に印刷した導電粒子が基板の他方の面に通過することを阻止できなければならない。

簡単に言うと、多孔質絶縁体基板は、イオンが基板を透過することを可能にしなければならず、粒子が基板を通過することを防止しなければならない、そして、十分な機械的特性を有さなければならない。

10

WO 2011/096154では、多孔質絶縁体基板としてガラスファイバー成形体を使うことが提案されている。ガラスファイバー成形体は、ガラスファイバーを含むガラス織布であってもよく、又は、ガラスファイバーを有するシート状の不織ファイバーガラスであってもよい、これらは適宜の手段で結合される。

#### 【0012】

高温対応のガラス系基板を使うことにより上述の要求の大部分を満たすことが可能である。しかし、基板が不織マイクロガラスファイバーにより作られている場合、太陽電池の製造中の機械的取り扱い及びプロセスに耐えるために基板はとても厚く作る必要がある。これは不織ガラスマイクロファイバーがとても貧弱な機械的特性を有するからであり、従って、不織ガラスマイクロファイバーを基礎とする基板は、それらの機械的安定性を向上させるためにとっても厚い厚さで作成される必要がある。厚い厚さの基板は、対極と作用電極との間の距離を長くすることにつながり、そして対極と作用電極の間のイオン輸送をとっても遅くすることにつながる。

20

#### 【0013】

織りガラスファイバー例えばガラス布はガラスマイクロファイバーの織り糸を含み、それぞれのガラスファイバー糸は複数のガラスマイクロファイバーからなる。織りガラスファイバーは、不織ガラスファイバーに比べ本質的に機械的に強い。加えて、織りファイバーの厚さは、機械的強度を維持したままとても薄くすることができる。しかし、織りファイバーにはしばしば織り糸の間に大きな穴ができ、このことは、印刷したインク中の大量の粒子が織りファイバーの全域にわたって無制御に基板を完全に通過する原因となり、対極と電流コレクタとの間の電氣的短絡を引き起こす。従って、この布の穴は、電氣的短絡を生じさせることなく、多孔質絶縁体基板の両面に金属粒子又は金属系粒子を含むインクを塗布することを困難にする、ただし粒子が穴よりもずっと大きい場合を除く。しかし、インクがそのような大きな粒子を有することは、導電金属層をとっても厚くする。厚い導電金属層は、対極と作用電極との間の距離を増加させ、対極と作用電極との間のイオン輸送が遅くなるという結果をもたらす。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0014】

#### 発明の目的及び概要

40

本発明の目的は、上述の要求を満たす多孔質絶縁体基板を有する色素増感太陽電池を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

この目的は、請求項1で定めた色素増感太陽電池により達成される。

この色素増感太陽電池は、作用電極を含み、前記作用電極から光生成電子を引き出す第1導電層を含み、マイクロファイバーで作られた多孔質絶縁体基板を含み、ここで第1導電層は、前記多孔質絶縁体基板の一方の面上に形成された多孔質導電層であり、前記多孔質基板の反対側の面上に配置された第2導電層を含む対極を含み、前記対極から前記作用電極に電子を輸送する電解質を含む。この太陽電池は、前記多孔質絶縁体基板が、織りマ

50

マイクロファイバー（woven microfibers）の層と、前記基板の第1面において前記織りマイクロファイバーの層上に配置された不織マイクロファイバーの層とを備えることを特徴とする。

マイクロファイバーは、1nm以上10μm以下の直径を有するファイバーである。

【発明の効果】

【0016】

私たちは、織りマイクロファイバーと不織マイクロファイバーの特性を組み合わせることにより、理想的な多孔質絶縁体基板への上記要求のすべてを達成することが可能であることを見つけた。織り布は、とても薄くかつ機械的にとても強く作ることができるが、織り糸の間に大きな穴を含んでいる。一方、不織マイクロファイバーは、機械的に弱いが、印刷用インク中の導電粒子が多孔質絶縁体基板を通過することを防止するという優れたフィルタリング特性を有している。織りマイクロファイバーの層上に不織マイクロファイバーの薄層を堆積させることにより、インク中の粒子が織りファイバーを通過することを防止することが可能であり、そして、上記要求のすべてを達成することが可能である。不織マイクロファイバーの薄く脆弱な層は、織りマイクロファイバーの支持層により機械的に安定化される。

10

【0017】

本発明の一実施形態によれば、第1導電層は、不織マイクロファイバーの層上に配置される。この不織層は基板の滑らかな表面を提供し、印刷により基板上に滑らかな導電層を付けるのに適している。

20

【0018】

本発明の一実施形態によれば、織りマイクロファイバーの層は、複数の糸と個々の織り糸の間に形成された穴とを含み、不織マイクロファイバーの少なくとも一部は糸の間の穴に堆積される。従って、不織マイクロファイバーの層の厚さは、マイクロファイバーの織り層の穴の位置に依存して変化し、不織マイクロファイバーの層は織りマイクロファイバーの層の穴でより厚くなり織りマイクロファイバーの層の糸上でより薄くなる。不織のマイクロファイバーの層は、糸の間の穴へ突出する。この実施形態では、不織のマイクロファイバーの層の厚さを減少させ、薄い基板を提供することを可能にする。従って、対極と作用電極との間の距離は小さくなり、対極と作用電極との間のイオン輸送は速くなる。基板の厚さは、織りファイバーのシートの上に不織ファイバーのシートを重ねた場合などの織りファイバーのシートの上に不織のマイクロファイバーの均一に厚い層を設けた場合に比べて、かなり薄くなる。

30

【0019】

本発明の一実施形態によれば、多孔質絶縁体基板は、基板の第2面において織りマイクロファイバーの層の上に配置された不織マイクロファイバーの第2層を備える。織りマイクロファイバーの層のもう一方の面に不織マイクロファイバーの第2層を設けることにより、対称でより機械的に安定した基板が達成され、この基板では、太陽電池の製造における熱処理の間に屈曲することが防止される。さらに、不織マイクロファイバーの第2層は、インク中の導電粒子が織りファイバーを通過することの阻止をさらに強化する。この実施形態は基板の両面において滑らかな表面を提供し、そして基板の両面上に滑らかな導電層を印刷により塗布することを可能にする。好ましくは、第2導電層は、基板の第2面において不織マイクロファイバーの第2層の上に配置される。

40

【0020】

本発明の一実施形態によれば、織りマイクロファイバーの層は、複数のマイクロファイバー（以下、フィラメントと示される）を含む織り糸から作られ、不織マイクロファイバーの層中のマイクロファイバーの直径は、織りマイクロファイバーの層中のフィラメントの直径よりも小さい。この実施形態では、糸の間の穴にファイバーを堆積させることができ、このため穴を塞ぐことができる。

【0021】

本発明の一実施形態によれば、織りマイクロファイバーの層はガラス布のようにセラミ

50

ックマイクロファイバーで作られる。セラミックマイクロファイバーは、機械的にも強く、十分な強さのままでも細く作ることができる。また、セラミックマイクロファイバーは、製造手順における太陽電池の熱処理において使われる高温に耐えることができる。セラミックマイクロファイバーは、ガラス、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、アルミノケイ酸塩、石英などの耐熱で不活性な材料で作られたファイバーである。

本発明の一実施形態によれば、不織マイクロファイバーの層は、不織ガラスマイクロファイバーなどのセラミックマイクロファイバーで作られる。このセラミックマイクロファイバーは、製造手順における太陽電池の熱処理において使われる高温に耐えることができる。

#### 【0022】

本発明の一実施形態によれば、織りマイクロファイバーの層の厚さは、 $4\ \mu\text{m}$ と $30\ \mu\text{m}$ との間であり、好ましくは $4\ \mu\text{m}$ と $20\ \mu\text{m}$ との間であり、さらに好ましくは $4\ \mu\text{m}$ と $10\ \mu\text{m}$ との間である。このような層は、要求される機械的強度を提供すると共に対極と作用電極との間の速いイオン輸送を可能にするのに十分に薄い。

本発明の一実施形態によれば、不織マイクロファイバーの層中のマイクロファイバーは、 $4\ \mu\text{m}$ 以下の直径、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下の直径、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の直径を有する。とても細いファイバーを使うことは、不織マイクロファイバーの層の厚さを薄くし、その結果基板の厚さを薄くする。さらに、この細いファイバーは、織りマイクロファイバーの層の穴を効果的に塞ぎ、導電粒子が基板を通過することを防止し、それ故電気的短絡の発生を防止する。

#### 【0023】

本発明のさらなる目的は、上述の要求を満たす多孔質絶縁体基板を提供することである。この目的は、多孔質絶縁体基板により達成される。この多孔質絶縁体基板は、織りマイクロファイバーの層と、前記織りマイクロファイバーの層上に配置された不織マイクロファイバーの層とを備える。好ましくは、織りマイクロファイバーは、セラミックマイクロファイバーにより作られる。また、太陽電池の多孔質絶縁体基板に関連する上述のさらなる特徴は、多孔質絶縁体基板それ自体にも当てはまる。

#### 【0024】

本発明の一実施形態によれば、織りマイクロファイバーの層と不織マイクロファイバーの層は、ガラスマイクロファイバーのようなセラミックマイクロファイバーで作られる。セラミックマイクロファイバーは、機械的にも強く、十分な強度のままでも細く作ることができる。

本発明の他の実施形態によれば、不織マイクロファイバーの層は、有機マイクロファイバーを含む。有機マイクロファイバーは、ポリカプロラクトン・PET・PEOなどのポリマー、及びナノセルロース(MFC)・木材パルプなどのセルロースなどの有機材料製のファイバーである。不織マイクロファイバーの層に有機マイクロファイバーを使うことができる。有機マイクロファイバーは、色素増感太陽電池の製造工程における熱処理に使われる高温に耐えることができない。しかし、有機マイクロファイバーは、多孔質絶縁体基板上にインクを印刷し乾燥させる間にインク中の導電粒子が織りファイバーを通過することを防止する目的を果たすことができ、従って、電気的短絡のリスクを減らすことができる。そしてこの有機マイクロファイバーは、高温における熱処理の間に除去される。有機ファイバーは、より柔軟性を有し、セラミックファイバーほど脆くはない。従って、有機ファイバーを加えることにより基板の機械的強さは増す、このことは例えば印刷乾燥プロセスの間に有利である。

#### 【0025】

本発明のさらなる実施形態によれば、不織マイクロファイバーの層は、有機マイクロファイバーとセラミックマイクロファイバーを含む。不織マイクロファイバーの層は、有機マイクロファイバー及びセラミックマイクロファイバーで作られる。不織マイクロファイバーの層中で有機マイクロファイバーとセラミックマイクロファイバーとを混在させる利点は、有機マイクロファイバーは、セラミックマイクロファイバーよりも細く、セラミッ

10

20

30

40

50

クファイバーのマイクロネットワークの内部で有機ファイバーのナノネットワークを形成し、マイクロネットワークの穴のサイズを小さくすることである。この有機ファイバーは、マイクロファイバー間の穴を満たし、インク中の粒子をブロックする能力を向上させ、それ故、短絡が回避される。さらに、不織マイクロファイバーの層中で有機マイクロファイバーとセラミックマイクロファイバーを混在させることにより、基板の機械的強度は、基板がセラミックマイクロファイバーだけを有する場合に比べ高くなる。

【0026】

本発明の他の目的は、上述の要求を満たす多孔質絶縁体基板と、絶縁体基板上に形成された多孔質導電層との製造方法を提供することである。

この目的は、請求項11に定められた方法により達成される。

10

この方法は、

a) 複数の糸とその糸の間に形成された穴とを含む織りマイクロファイバーの布を準備し、液体とマイクロファイバーとを混ぜることによりファイバー原液を調製し、前記ファイバー原液を用いて前記布の第1面を被覆し、前記ファイバー原液の液体を前記布の穴を流通させ、前記布上に配置されたマイクロファイバーと共に濡れた布を乾燥させることにより、多孔質絶縁体基板を製造する工程と、

b) 前記絶縁体基板の一方の面上に導電粒子を含むインクを堆積させ多孔質導電層を形成する工程とを含む。

【0027】

ファイバー原液中の液体を布中の穴に流すことにより、マイクロファイバーは液体についていき、不織マイクロファイバーの大部分は、糸の間の穴に堆積され、その結果、糸の間の穴のサイズは小さくなる。この方法は、インク中の導電粒子が基板を通過することを防止するのに十分に緻密であり、対極と作用電極との間の速いイオン輸送を可能にするのに十分に薄い絶縁体基板を作製することを可能にする。織りファイバーの層上の不織ファイバーの層は、印刷のために滑らかな表面を提供する。

20

【0028】

本発明の一実施形態によれば、布は織りセラミックマイクロファイバー製であり、前記ファイバー原液は、液体とセラミックマイクロファイバーとを混ぜることにより調製される。

本発明の一実施形態によれば、ファイバー原液は、液体と有機マイクロファイバーとを混ぜることにより調製される。

30

本発明の一実施形態によれば、ファイバー原液は、液体とセラミックマイクロファイバーと有機マイクロファイバーとを混ぜることにより調製される。

【0029】

インクは配置されたマイクロファイバー上に堆積され、多孔質絶縁体基板の第1面上に多孔質導電層を形成する。本発明の一実施形態によれば、工程a)は、前記ファイバー原液で前記布の第2面を覆い、前記ファイバー原液の液体を前記布の穴を流通させる工程をさらに含み、工程b)は、前記布の第2面において配置されたマイクロファイバーの上に前記インクを堆積し、前記多孔質絶縁体基板の第2面上に多孔質導電層を形成する工程をさらに含む。この実施形態は、基板の両面の滑らかな表面を提供し、それ故、基板の両面に滑らかな導電層を印刷により塗布することを可能にする。

40

【0030】

本発明の一実施形態によれば、工程a)は、ファイバー原液にバインダーを加える工程を含む。ファイバー原液へのバインダーの添加は、不織ファイバーの相互間の結合を強め、そして、不織ファイバーの布への結合を強める。さらに、ファイバー原液にバインダーを加えることは、原液に加えるファイバーの量を減らすことを可能にし、布の穴の十分な被覆率に達することを可能にする。バインダーの例は、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、でんぷん、カルボキシメチルセルロース(CMC)及び微小繊維状セルロース(MFC)と呼ばれるナノセルロースなどである。

【0031】

50

本発明の一実施形態によれば、この方法は、界面活性剤、分散剤、湿潤剤、消泡剤、保持補助剤、及びレオロジー変動剤を含む群から選択される1つ以上の添加剤を前記ファイバー原液に加える工程をさらに含む。添加剤を使うことにより、より小さい穴を有しより薄くより緻密な基板を製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

添付の図面を参照して本発明の異なる実施形態の記述により、これから本発明をより詳細に説明する。

【0033】

【図1】図1は本発明の一実施形態による色素増感太陽電池の断面を示す。

10

【図2】図2はガラス布の光学顕微鏡写真を示す。

【図3】図3は両面を20gのガラスマイクロファイバー原液で処理したガラス布の光学顕微鏡写真を示す。

【図4】図4は両面を80gのガラスマイクロファイバー原液で処理したガラス布の光学顕微鏡写真を示す。

【図5】図5は本発明の一実施形態による多孔質絶縁体基板の断面を示す。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明の好ましい実施形態の詳細な説明

添付の図面を参照して本発明の異なる実施形態の記述によりこれから本発明をより詳細に説明する。図1は本発明の一実施形態による色素増感太陽電池(DSC)の断面を示す。図1に開示したDSCは、モノリシックタイプである。このDSCは、作用電極1と対極2を備える。作用電極1と対極2との間の空間は、対極から作用電極へ電子を移動させるイオンを含む電解質で満たされている。このDSCモジュールは、作用電極1から光生成電子を引き出すための導電層3を備える。この導電層3は、バックコンタクトとして機能し、次のようにバックコンタクト層と名づけられている。作用電極1は、バックコンタクト層3の上に配置された多孔質TiO<sub>2</sub>電極層を含む。このTiO<sub>2</sub>電極は、TiO<sub>2</sub>粒子の表面上に色素分子を吸着させることにより染色したTiO<sub>2</sub>粒子を備える。この作用電極は、DSCモジュールの上側に位置する。この上側は、作用電極の色素分子に太陽光が当たるように太陽と向き合わなければならない。

20

30

【0035】

DSCモジュールは、作用電極1と対極2との間に配置された多孔質絶縁体基板4をさらに含む。多孔質絶縁体基板の多孔性は、基板を通過するイオン輸送を可能にするだろう。例えば、多孔質絶縁体基板4は、ガラスマイクロファイバーのようなセラミックマイクロファイバーで作られる。セラミックマイクロファイバー製の基板は、電気的絶縁体であるが、多孔質であるため液体と電解質イオンを通過させる。このセラミックマイクロファイバーは、安価であり化学的に不活性であり、高温に耐えることができ、そして様々な工程段階において取り扱い易い。

【0036】

多孔質絶縁体基板4は、織りマイクロファイバーの層5と、基板の第1面において織りマイクロファイバーの層5上に配置された不織マイクロファイバーの第1層6とを備える。このことは、薄く強い基板を設けることを可能にする。バックコンタクト層3は、基板の第1面において不織マイクロファイバーの層6の上に配置された多孔質導電層である。図1に開示した実施形態では、基板は、基板の第2面において織りマイクロファイバーの層5上に配置された不織マイクロファイバーの第2層7を更に備える。織りマイクロファイバーの層の両サイドに不織のマイクロファイバーの層を設けることにより、対称的な基板が達成される。このことは、太陽電池の製造における熱処理中に基板が曲がることを防止することができ、さらに、印刷したインクに含まれる粒子が織りマイクロファイバーの層を通過することの防止に寄与する。多孔質絶縁体基板4は、以下に図5を参照してより詳細に説明される。

40

50

## 【0037】

対極は、以下で対極層と名づける導電層2を含む。この実施形態では、導電層2は、多孔質絶縁体基板4の第2面において不織マイクロファイバーの第2層7の上に配置された多孔質導電層である。多孔質導電層が対極として使われる場合、それは作用電極に対向した対極の要素である。バックコンタクト層3と対極層2は、多孔質絶縁体基板4により物理的及び電氣的に分離されている。しかし、バックコンタクト層と対極層は、多孔質絶縁体基板を通過するイオンを介して電氣的に接続されている。多孔質導電層2、3は、金属粒子または金属系粒子を含むインクを使い、このインクを多孔質絶縁体層4上に印刷することにより塗布しその後加熱により乾燥と焼成を行って形成されてもよい。この粒子は、通常、0.1 - 10  $\mu\text{m}$ の間である。好ましくは0.5 - 2  $\mu\text{m}$ の間である。

10

## 【0038】

また、DSCは、周囲の外気からDSCモジュールを保護し電池の内側のDSCの構成要素の蒸発又は漏出を防止するためのバリアとして機能する、DSCモジュールの上側を覆う第1シート8と、DSCモジュールの底側を覆う第2シート9を含む。DSCモジュール上側の第1シート8は、作用電極を覆い、そして光が透過できるように透明である必要がある。

多孔質基板は薄いほうがよい、それは作用電極と対極との間の距離が短いと電解質の拡散抵抗での損失が小さくなるからである。しかし、基板が薄すぎると基板の機械的強度が低下するだろう。好ましくは、多孔質絶縁体基板の厚さは、4  $\mu\text{m}$ よりも大きく100  $\mu\text{m}$ よりも小さい。より好ましくは、多孔質絶縁体基板の厚さは、50  $\mu\text{m}$ よりも小さい。多孔質絶縁体基板の厚さは通常10 - 30  $\mu\text{m}$ の間である。

20

## 【0039】

次に、本発明による多孔質絶縁体基板の実施例がより詳細に説明される。多孔質絶縁体基板は、複数のガラスファイバーを含む織り糸で作られたガラス布の層を基礎とする。織りファイバーは不織ファイバーに比べより頑丈である。さらに、織りファイバーの層は、機械的強度を維持したまま薄くすることが可能である。

## 【0040】

図2は、15  $\mu\text{m}$ 薄ガラス布(旭化成イーマテリアルズ)の光学顕微鏡写真を示す。この図に見られるように、ガラス布はガラスファイバーの織り糸10 a bを備える。それぞれの織り糸は、フィラメントで示される複数のガラスファイバーを含む。フィラメントの直径は概して4 - 5  $\mu\text{m}$ であり、織り糸中のフィラメントの数は概して50である。ガラス布は、織り糸の間に大きな穴14を有しており、印刷したインク中の大量の導電粒子が無制御に織りファイバーを通過することが起り得る。このことは、望ましくない効果である。穴のサイズは200  $\mu\text{m}$ の大きさになり得る。布のこの穴を塞ぐために、不織ガラスファイバーは布上に配置される。このことは、ガラスファイバーを含む溶液中に布を浸しそして溶液の液体部分を除去することにより行うことができる。

30

## 【0041】

図3は、図2に示したガラス布で20グラムのガラスマイクロファイバー原液で両面を処理したガラス布の光学顕微鏡写真を示し、それぞれの面で1平方センチメートル当たり0.04ミリグラムの堆積ガラスファイバーに相当する。この図に見られるように、ガラス布の織り糸は、配置された不織ガラスファイバーにより覆われている。また、図3からわかるように、布の穴のサイズは小さくなった。しかし、ガラス布の穴の完全な被覆は達成されていない。

40

## 【0042】

図4は、図2に示したガラス布で80グラムのガラスマイクロファイバー原液で両面を処理したガラス布の光学顕微鏡写真を示し、それぞれの面で1平方センチメートル当たり0.16ミリグラムの堆積ガラスファイバーに相当する。図4に示したように、今度は穴がガラスマイクロファイバーにより覆われている。明らかに、ガラス布の穴の完全な被覆は、ガラスマイクロファイバーの量を増やすことにより達成することができた。従って、織りガラスファイバーの上に不織ガラスファイバーを堆積させることにより、印刷したイ

50

ンク中の粒子が織りファイバーを通過することを防止することができる。

【0043】

例えば、ケイ酸塩、コロイド状シリカ粒子、シラン（例えば、直鎖シラン又は分岐シラン又は環状シラン）、コロイド状 $Al_2O_3$ などの無機バインダーなどのバインダーがガラスファイバーを含むファイバー原液に添加されると、不織ガラスファイバーは、より強く織りファイバーにくっつくことができる。加えて、堆積させた不織からなる層は、それ自体が機械的に強くなるだろう。従って、ファイバー原液にバインダーを添加することにより、織りガラスファイバーに強く接着し機械的に強い不織層を形成することが可能になる。

【0044】

実施例 1

以下に、図 4 に示された多孔質基板を製造する方法の実施例が説明される。

図 2 に示したような、フィラメント径  $4\ \mu\text{m}$ 、フィラメント数 50 の  $15\ \mu\text{m}$  薄ガラス布（旭化成イーマテリアルズ）を、手動シート形成器のステンレス鋼ワイヤースクリーン（ $33\ \text{cm} \times 33\ \text{cm}$ ）の上に置き、貯蔵シリンダーをガラス布の上に置き、そして、密着させた。ガラスマイクロファイバー原液は、4000 グラムの蒸留水と、8 グラムのガラスマイクロファイバー（ジョンズ・マンビル、特殊用途型ガラスマイクロファイバータイプ 90、ファイバー径： $0.2\ \mu\text{m}$ ）と、最終的なシリカ濃度が  $1.4\ \text{wt.}\%$  となる 4000 グラムの水性コロイド状シリカ（水中に約  $15\ \text{wt.}\%$  の  $SiO_2$  を含む溶液）とを混合することにより調製した。混合は、ウルトララックスバッチディスペンサーを使って行われた。手動シート形成器の貯蔵シリンダーは、ワイヤースクリーンの表面の上  $350\ \text{mm}$  のレベルまで蒸留水（ $1.4\ \text{wt.}\%$  シリカを含む）で満たされた。次の工程で、80 グラムのガラスマイクロファイバー原液を手動シート形成器に注ぎ入れた。ガラスファイバー原液とシリカを含む蒸留水を 4 秒間圧縮空気により攪拌し、そして水をガラス布とワイヤースクリーンを通過させた後、6 秒間安定させた。この湿式処理したガラス布を、ベルトオープンを用い空気中  $110^\circ\text{C}$  で乾燥させた。そして、このガラス布は、第 1 処理と同じプロセスパラメーターを使ってもう一方の面も処理された。得られた基板は、図 4 に示された。図 4 に見られるように、ガラス布の織り糸は、配置した不織ガラスマイクロファイバーにより完全に覆われた。このガラスファイバーが配置されたガラス布の厚さは約  $30\ \mu\text{m}$  であった。このことは不織マイクロファイバーの 2 つの層の合計厚さは約  $15\ \mu\text{m}$  であることを意味する。より薄いガラス布を使うことにより、絶縁体基板の厚さをより減らすことが可能である。

【0045】

実施例 2

実施例 1 の変形例では、マイクロファイバー原液は、4000 グラムの蒸留水と、200 グラムのナノセルロース分散液（2 重量%のナノセルロースを含む水性ナノセルロース分散液）と、400 グラムの水性コロイド状シリカ（水中に  $15\ \text{wt.}\%$  の  $SiO_2$  を含む溶液）とを混合することにより調製される。従って、マイクロファイバー原液中のセラミックガラスマイクロファイバーは、ナノセルロースからなる有機マイクロファイバーに置き換えられる。ナノセルロースを使うことは、紙製造プロセスの代わりにディッピング法を使うことができるという点で製造プロセスを単純化する。

【0046】

実施例 3

実施例 1 の他の変形例では、マイクロファイバー原液は、4000 グラムの蒸留水と、2 グラムのガラスマイクロファイバー（ジョンズ・マンビル、特殊用途型ガラスマイクロファイバータイプ 90、ファイバー径： $0.2\ \mu\text{m}$ ）と、200 グラムのナノセルロース分散液（2 重量%のナノセルロースを含む水性ナノセルロース分散液）と、400 グラムの水性コロイド状シリカ（水中に約  $15\ \text{wt.}\%$  の  $SiO_2$  を含む溶液）とを混ぜることにより調製される。従って、ナノセルロースからなる有機マイクロファイバーと、ガラスからなるセラミックマイクロファイバーの両方がマイクロファイバー原液に使われる。この多

10

20

30

40

50

孔質絶縁体基板を乾燥した後、基板の少なくとも一方の面の不織のマイクロファイバーの層の上に、導電粒子を含むインクを堆積させ、多孔質絶縁体基板上に多孔質導電層を形成する。モノリシック型のDCSモジュールを製造する場合、基板の両面の不織マイクロファイバーの層の上にこのインクを堆積させ、多孔質絶縁体基板のそれぞれの面の上に多孔質導電層を形成する。しかし、サンドイッチ型のDCSモジュールを製造する場合、基板の一方の面上のみに導電粒子を含むインクを堆積させる。

【0047】

マイクロファイバー原液中のファイバーが適切に分散されていることを確実にするために、水とマイクロファイバーを混ぜる前に蒸留水に添加剤を加えるほうが有利である。適切な添加剤の例は、界面活性剤、分散剤、湿潤剤、保持補助剤、消泡剤、及びレオロジー変動剤である。これらの添加剤のうち1つ以上を添加することが有利である。この添加剤は、太陽電池の製造プロセスの後の工程の間に燃えてなくなり、このため最終生産物では残っていない。添加剤の目的は、独立した塊になっていないファイバーを達成することである、このため、独立したファイバーをできるだけ均質的に堆積することができ、独立したファイバーの薄くかつ密集した層を設けることができる。従って、添加剤を使うことにより、より小さな穴を有するより薄くより高密度の基板を製造することが可能となる。

【0048】

ファイバー原液と希釈水に界面活性剤を加えることにより、より平坦でより均質なマイクロファイバーの堆積を達成することができる。さらに、希釈水がファイバーと布をぬらすようにファイバー原液に湿潤剤を加えることが有利である。また、ファイバー原液と希釈水に水溶性ポリマーを加えることにより、より平坦でより均質なマイクロファイバーの堆積を達成することができる。しかし、ポリマーを加えると、希釈水の注水、かき混ぜ、排水のサイクルの間の過剰な泡立ちを避けるために消泡剤を加える必要があることがわかった。また、ファイバー原液と希釈水の粘度を変えるためにレオロジー変動剤を加えることが有利である。

【0049】

また、不織ファイバーの相互の結合を強くするため及び布への不織ファイバーの結合を強くするために、ファイバー原液と希釈水にバインダーを加えることが可能である。使用できるバインダーとしては、例えば、ケイ酸塩、コロイド状シリカ粒子、直鎖シラン・分岐シラン又は環状シランなどのシラン、及びコロイド状 $Al_2O_3$ などの無機バインダーである。

また、多孔質絶縁体基板を形成するファイバーの保持を改良するために、保持補助剤をファイバー原液、希釈水に加えることが可能である。ナノセルロースは保持補助剤として使用することができる。

【0050】

図5は、上記の実施例において説明した方法により製造した多孔質絶縁体基板4の断面を示す。基板は、複数のフィラメント11を備えた織り糸10と、糸10間に形成された穴14とを含む織りマイクロファイバーの層5を有する。織り糸10は、好ましくはセラミックマイクロファイバー製である。また、基板は、織りマイクロファイバーの層5のそれぞれの面上に配置された不織マイクロファイバーの2つの層6、7を含む。不織のマイクロファイバーの層6、7は、セラミックマイクロファイバー、有機マイクロファイバー又はこれらの組み合わせにより作ることができる。この図に見られるように、不織マイクロファイバーの主要部分は、糸10の間の穴14に堆積される。これは、ファイバー原液からの液体が布に形成された穴を通して流れるという事実の結果である。このことは、不織層が織り層の穴14でより厚くなり織り層の糸上17でより薄くなるように、マイクロファイバーの不織層6、7の厚さがマイクロファイバーの織り層の穴14の位置に依存して変化することを引き起こす。織り層5から見て外を向いた不織層6、7の面は滑らかであるが、織り層に向かい合った不織層の反対面は凸凹であり、織り層の穴14に向かって突出する厚い部分16と、糸10上に配置された薄い部分17とを有する。本発明は、モノリシック型のDCSでもサンドイッチ型のDCSでも使うことができる。

## 【0051】

不織マイクロファイバーは、織りマイクロファイバーの層のフィラメントよりも細いことが好ましい。従って、このフィラメントの直径が約4 μmであるとき、有効的に穴を塞ぐために、不織マイクロファイバーの層のファイバーは4 μm以下の直径を有するべきであり、好ましくは1 μm以下であり、さらに好ましくは0.5 μm以下である。不織ファイバーの長さは、例えば、100 nm - 3 mmである。例えば、ナノセルロースファイバーの直径は通常5 - 10 nmであり、このファイバーの長さは通常数 μmである。しかし、10 - 20 nmの直径で、数mmの長さのナノセルロースファイバーも存在する。

## 【0052】

本発明は、開示した実施形態に限定されないが、後述のクレームの範囲内で変形及び修正してもよい。例えば、マイクロファイバー原液は、異なる材料及び直径のマイクロファイバーを含んでもよい。上記の実施例ではガラスマイクロファイバーを使用するが、この発明は、ガラスマイクロファイバーに限定されない。類似特性を有する別のタイプのセラミックマイクロファイバーを使用することが可能である。さらに、不織層のマイクロファイバーは、織り層のマイクロファイバーと異なるセラミック材料で作ることができる。さらに、不織層のマイクロファイバーは、セルロース又はポリマーなどの有機マイクロファイバーで作ることもできる。

## 【0053】

他の実施形態では、基板は、一緒に積層された不織マイクロファイバーの層と織りマイクロファイバーの層とを含んでもよい。

## 【0054】

他の実施形態では、基板は、織りマイクロファイバーの層の一方の面上に配置された不織マイクロファイバーの層をただ一つだけ有する。織り層の両面上に配置された不織層を有することは有利ではあるが、必須ではない。織り層の両面のうち一方にだけ不織マイクロファイバーの層が設けられていれば、基板の両面上に導電層を堆積することが可能である。導電層は、不織層上にも織り層上にも印刷することができる。織り層の両面上に堆積された不織層を有する基板は、一方の面が導電層で覆われてもよく、両方の面が導電層で覆われてもよい。

## 【0055】

他の実施形態では、多孔質絶縁体基板は、織りマイクロファイバーの層の一方の面上に配置された不織マイクロファイバーの層をただ一つ有し、導電層は織りマイクロファイバーのもう一方の面上に堆積されている、例えば、導電層は織りマイクロファイバーの上に堆積されており、不織のマイクロファイバー上には堆積されていない。

## 【0056】

この多孔質絶縁体基板は、多孔質あり、化学的に不活性であり、耐熱性を有し、電氣的絶縁性を有する材料であるため、色素増感太陽電池以外の他の用途にも使用することができる。この基板は、例えば、ほこり、有機・無機・生物学的微小粒子、粉末、砂、煙、バクテリア、花粉などを除去するフィルタリング/ろ過材の用途に使用することができる。

また、この基板は、例えば、燃料電池、電池、電気化学センサー、エレクトロクロミックディスプレイ、光電気化学太陽電池などの電気化学デバイス又は光電気化学デバイスにおけるカソードとアノードを物質的に分離するセパレーターとして使用することができる。

。

10

20

30

40

【 図 1 】

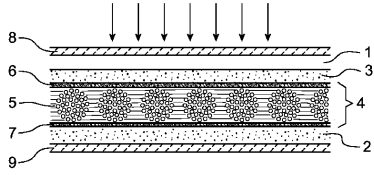


Fig. 1

【 図 2 】

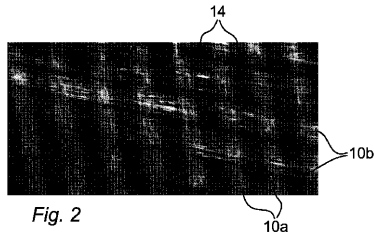


Fig. 2

【 図 3 】

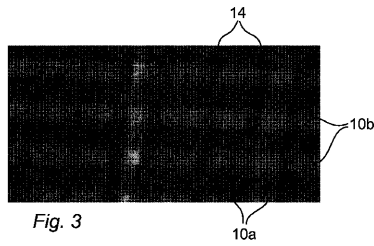


Fig. 3

【 図 4 】

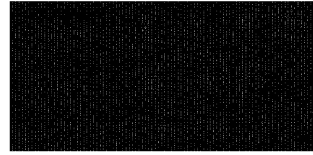


Fig. 4

【 図 5 】

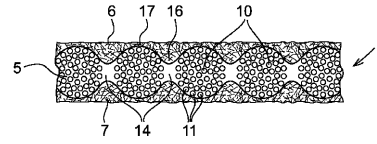


Fig. 5

## フロントページの続き

(74)代理人 100166936

弁理士 稲本 潔

(74)代理人 100174883

弁理士 富田 雅己

(72)発明者 リンドストロム, ヘンリク

スウェーデン、エス - 1 8 4 6 3 アケルスベルガ、ヴァルスホヴァゲン 7

(72)発明者 フィリ, ジョヴァンニ

スウェーデン、エス - 1 1 2 4 5 ストックホルム、アルベタルガタン 3 3 エー

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 国際公開第2011/135811(WO, A1)

特開平03-130394(JP, A)

実公昭35-002290(JP, Y1)

国際公開第2011/096154(WO, A1)

特開2012-204046(JP, A)

米国特許出願公開第2006/0166582(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/20

H01M 14/00

H01L 31/04

H01M 2/14-18

B01D 69/00-14