

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6201317号
(P6201317)

(45) 発行日 平成29年9月27日(2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日(2017.9.8)

(51) Int.Cl.	F 1		
HO 1 G	9/20	(2006.01)	
	HO 1 G	9/20	1 1 1 C
	HO 1 G	9/20	1 1 1 D
	HO 1 G	9/20	1 1 1 E
	HO 1 G	9/20	1 1 5 A
	HO 1 G	9/20	1 1 5 B

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2012-287793 (P2012-287793)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成24年12月28日(2012.12.28)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-130734 (P2014-130734A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成26年7月10日(2014.7.10)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成27年9月25日(2015.9.25)		弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100150360
			弁理士 寺嶋 勇太
		(72) 発明者	池上 和志
			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内
		(72) 発明者	小島 陽広
			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性電極基板上に、色素増感された多孔質半導体粒子層を形成した光電極、電解液層、触媒作用を有する導電性電極基板からなる対向電極をこの順で有する色素増感型光電変換素子において、

前記色素増感型光電変換素子は、温度40℃、相対湿度90%の環境下での水蒸気透過度が0.1g/m²/日以下である包装材料で包装されており、

前記光電極を構成する導電性電極基板および前記対向電極を構成する導電性電極基板が、直径がナノメートルサイズの繊維状炭素からなるナノカーボン層を脂環式ポリオレフィンの基板上に積層した電極基板であり、シート抵抗値が500Ω以下であることを特徴とする色素増感型光電変換素子。

10

【請求項2】

導電性電極基板上に、色素増感された多孔質半導体粒子層を形成した光電極、電解液層、触媒作用を有する導電性電極基板からなる対向電極をこの順で有する色素増感型光電変換素子において、

前記光電極を構成する導電性電極基板および前記対向電極を構成する導電性電極基板が、直径がナノメートルサイズの繊維状炭素からなるナノカーボン層を脂環式ポリオレフィンの基板上に積層した電極基板であり、シート抵抗値が500Ω以下であり、且つ、

前記脂環式ポリオレフィンの基板の水蒸気透過度が、温度40℃、相対湿度90%の環境下で0.1g/m²/日以下であることを特徴とする色素増感型光電変換素子。

20

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の色素増感型光電変換素子を備える色素増感型太陽電池。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の色素増感型光電変換素子が有する導電性電極基板の製造方法であって、

前記直径がナノメートルサイズの繊維状炭素を含む分散液を脂環式ポリオレフィンの基板上に塗布してナノカーボン被膜を形成する工程と、

前記ナノカーボン被膜を、水および/または低級アルコールを用いて、前記直径がナノメートルサイズの繊維状炭素のみからなるナノカーボン層とする洗浄工程と、を含む導電性電極基板の製造方法。

10

【請求項 5】

導電性電極基板上に、色素増感された多孔質半導体粒子層を形成した光電極を形成する工程を含む、請求項 1 または 2 に記載の色素増感型光電変換素子の製造方法であって、

前記光電極を形成する工程が、前記導電性電極基板を形成する工程と、形成された前記導電性電極基板上に高圧水銀ランプを用いて電磁波照射する工程と、前記電磁波照射された導電性電極基板上に多孔質半導体粒子層を形成する工程と、を含む、色素増感型光電変換素子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載された製造方法に従って得られた色素増感型光電変換素子を用いる、色素増感型太陽電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、軽量で破損しにくい色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池において、耐腐食性に優れ、低コストであるナノカーボン層を基板上に形成した導電性電極基板およびこれを用いた色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽エネルギーを電力に変換する光電変換素子として、固体の p n 接合型の光電変換素子およびこれを用いた太陽電池が活発に研究されている。固体接合型太陽電池は、シリコン結晶やアモルファスシリコン薄膜、非シリコン系の化合物半導体の多層薄膜を用いている。しかし、これらの光電変換素子およびこれを用いた太陽電池は、近年そのコストダウンが進められており、市場での展開が進んでいる。しかし、その基板としてはガラスがメインであり、相当な重量となっており設置場所が限定されており、その改良が望まれている。

30

【0003】

これらの従来の太陽電池を置き換える次世代光電変換素子およびその太陽電池として、プラスチック基板からなる色素増感型光電変換素子の開発が期待されており、特許文献 1 では、色素増感された多孔質半導体膜を用いる高効率の光電変換方法が提案されている。色素増感型光電変換素子は、固体接合型光電変換素子における固体(半導体) 固体(半導体) 接合の代わりに、固体(半導体) 液体(電解液) 接合を採用する湿式光電変換素子である。色素増感型光電変換素子は、研究レベルではエネルギー変換効率が 11% 以上という高い値まで達しており、電気エネルギーの供給源として有望となっている。

40

【0004】

このプラスチック基板からなる色素増感型光電変換素子は、一般にプラスチック基板を用いた導電性支持体上に、色素増感された半導体粒子からなる光電極層、電解液層および対向電極からなり、更には劣悪な環境での耐久性を付与すべくハイバリアを有する外装材からなっている。このプラスチック基板からなる色素増感型光電変換素子は、光エネルギーを電力に変換する際に高効率が要求されており、各研究者の競争が激しくなっている。一方、色素増感型光電変換素子の商品化に当たり、低コスト製造工程が望まれており、現

50

在の大きな商品化ネックとなっている。

【 0 0 0 5 】

また、この色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池の高効率化のために、光電極および対向電極は優れた導電性が求められている。導電性基板には、導電性金属類（例、白金、金、銀）や導電性金属酸化物（例、酸化スズ、酸化亜鉛）、導電性複合金属酸化物（例、インジウム - スズ酸化物、インジウム - 亜鉛酸化物）からなる導電性被膜が基板上に形成されている。しかし、電解液を酸化還元媒体とする色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池では、導電性被膜が電解液に腐蝕され電極の耐久性が低いという問題があり、耐久性の改善が望まれていた。このため、対向電極に導電性カーボン層を用いることが提案されている（特許文献 1, 2）。しかし、これらの技術でも色素増感型光電変換素子の耐久性の点では不十分である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開2004-111216号公報

【特許文献 2】国際公開2003-103085号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本願発明は、耐腐食性に優れ、低コストである導電性電極基板およびこれを用いた色素増感型光電変換素子を提供することを目的とする。また、軽量で破損しにくいプラスチック基板からなる色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池モジュールを提供することも目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本願発明の課題は、以下の態様により解決することができる。

【 0 0 0 9 】

（態様 1）導電性電極基板上に、色素増感された多孔質半導体粒子層を形成した光電極、電解液層、触媒作用を有する導電性電極基板からなる対向電極をこの順で有する色素増感型光電変換素子において、前記導電性電極基板が、直径がナノメートルサイズの繊維状炭素からなるナノカーボン層を基板上に積層した電極基板であることを特徴とする色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池である。直径がナノメートルサイズの繊維状炭素からなるナノカーボン層を基板上に積層して導電性被膜を形成した導電性電極基板を用いることで、耐腐食性に優れ、低コストである導電性電極基板とすることができるからである。ここで、直径がナノメートルサイズの繊維状炭素には、中空繊維であるいわゆるカーボンナノチューブを含む。

30

【 0 0 1 0 】

（態様 2）前記導電性電極基板のシート抵抗値が $500 \text{ } \Omega / \square$ 以下であることを特徴とする前記（態様 1）に記載した色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池である。シート抵抗値が $500 \text{ } \Omega / \square$ を超えると、発電特性が不十分であるからである。

40

【 0 0 1 1 】

（態様 3）前記直径がナノメートルサイズの繊維状炭素を含む分散液を基板上に塗布してナノカーボン被膜を形成する工程、前記ナノカーボン被膜を直径がナノメートルサイズの繊維状炭素のみからなるナノカーボン層とする洗浄工程を含む導電性電極基板の製造方法である。前記導電性基板を対向電極として用い、前記ナノカーボン層に触媒機能を持たせるためには、該ナノカーボン層は導電性機能のみの場合に比べて厚みも大きく、分散成分を除去しなければ導電性が低く（抵抗値が高く）なるからである。

【 0 0 1 2 】

（態様 4）前記（態様 3）に記載した製造方法により製造された導電性電極基板を用いた色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池である。高性能の光電変換素子およ

50

び色素増感型太陽電池が提供できるからである。

【発明の効果】

【0013】

本願発明によって、耐腐食性に優れ、低コスト、かつ軽量で破損しにくい色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本願発明の対向電極が導電性基板上に導電機能と触媒機能を有するナノカーボン層からなる色素増感型光電変換素子の1例の構造を示す断面図である。

【図2】本願発明の色素増感型太陽電池モジュールの1例の構造を示す断面図（上段）及び平面図（下段）である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、本願発明の導電性電極基板、それを用いた色素増感型光電変換素子、色素増感型太陽電池モジュールについて詳細に記述する。

【0016】

1. 導電性電極基板

本願発明の導電性電極基板は、後述する色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池モジュールの光電極および対向電極を構成する電極基板として用いるものである。

【0017】

本願発明の導電性電極基板は、プラスチック基板上に直径がナノメートルサイズの繊維状炭素（以下、「ナノ繊維状炭素」という。）からなるナノカーボン層のみからなる導電層を有する構成である。プラスチック基板材料としては、無着色で透明性が高く、耐熱性が高く、耐薬品性及びガス遮断性に優れ、かつ低コストの材料が好適である。好適な材料としては、例えば、ポリエステル類（例、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）など）、スチレン類（例、シジジオタクチックポリスチレン（SPS）など）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、透明ポリイミド（PI）、シクロオレフィンコポリマー（商品名アトーンなど）及び脂環式ポリオレフィン（商品名ゼオノアなど）などが用いられる。なかでも、化学的安定性とコストの点で、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、脂環式ポリオレフィンが特に好ましい。なお、これらのプラスチック基板の構造やその組成においては特に限定されず、本願発明の色素増感型光電変換素子を構成するに値するものであれば、利用することができる。なお、透明プラスチック基板に代えてガラス基板を採用することもできる。

【0018】

プラスチック基板の耐熱性は、ガラス転移温度（Tg）が100以上、及び、線熱膨張係数が40ppm/以下少なくともいずれかの物性を満たすことが好ましい。なお、プラスチック基板のTg及び線膨張係数は、JIS K 7121に記載のプラスチックの転移温度測定方法、及び、JIS K 7197に記載のプラスチックの熱機械分析による線膨張率試験方法により測定する。プラスチックフィルムのTgや線膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。このような耐熱性に優れた熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN：120）、ポリカーボネート（PC：140）、脂環式ポリオレフィン（例えば日本ゼオン（株）製ゼオノア1600：160）、ポリアリレート（PAR：210）、ポリエーテルスルホン（PES：220）、ポリスルホン（PSF：190）、シクロオレフィンコポリマー（COC：特開2001-150584号公報の化合物：162）、フルオレン環変性ポリカーボネート（BCF-PC：特開2000-227603号公報の化合物：225）、脂環変性ポリカーボネート（IP-PC：特開2000-227603号公報の化合物：205）、アクリロイル化合物（特開2002-80616号公報の化合物：300以上）

10

20

30

40

50

、ポリイミド等が挙げられ（括弧内はT_gを示す）、これらは本願発明における基材として好適である。なかでも、特に透明性が求められる用途には、脂環式ポレオレフィンを使用することが好ましい。

【0019】

本願発明に用いるナノ繊維状炭素は、導電性、弾性、強度に優れ、分散時の破損が少なく、塗膜形成性に優れ、透明性、導電性が高い被膜を形成できるという観点から中空繊維、いわゆるカーボンナノチューブが好ましい。カーボンナノチューブは、マルチウォールカーボンナノチューブ（多層カーボンナノチューブ；MWCNT）、シングルウォールカーボンナノチューブ（単層カーボンナノチューブ；SWCNT）のいずれであってもよい。各々単独に用いても、混合してもよい。また、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノビーズを用いても良い。

10

カーボンナノチューブは、その伝導度によって金属性カーボンナノチューブと半導体性カーボンナノチューブに分類されるが用途に応じて、半導体性と金属性の混合比率を調整することが好ましい。導電性用途としてカーボンナノチューブ層を用いる場合には、金属性カーボンナノチューブの比率が高いほうが好ましく、半導体用途としてカーボンナノチューブ層を用いる場合には、半導体性カーボンナノチューブの比率が高いほうが好ましい。本願発明では光電変換素子の光電変換率を向上させるため、半導体性カーボンナノチューブの割合が多い方が好ましい。

【0020】

本願発明に用いるナノ繊維状炭素は、表面を官能基で修飾されていてもよい。官能基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基が好ましい。これらの官能基は、ナノ繊維状炭素相互の密着性を高め、均質な網目構造を形成できる効果がある。これらの官能基は、任意の方法を利用して導入することが可能であり（例えば、特開2005-41835号公報を参照。）、官能基の導入量としては、用途に応じて適宜調整することが好ましい。

20

【0021】

本願発明に用いるナノ繊維状炭素は、塗膜形成されるナノカーボン層に高い機械強度を与えてその特性を高める観点から、架橋されていることも好ましい。ナノ繊維状炭素の架橋については、ナノ繊維状炭素表面に導入したヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基を利用して架橋剤と反応させる方法が好ましい。架橋反応としては、エステル化、エーテル化、アミド化反応が好適に用いられる（例えば、特開2005-41835号公報を参照。）。架橋密度は、用途に応じて調整することが好ましい。本願発明に用いるナノ繊維状炭素の直径としては、0.3nm以上100nm以下であることが好ましい。より好ましくは、1nm以上30nm以下である。ナノ繊維状炭素の長さとしては、0.1μm以上100μm以下であることが好ましい。

30

【0022】

本願発明のナノカーボン層は、プラスチック基板上にナノ繊維状炭素を含む分散液の塗膜を形成することで製造することができる。前記ナノ繊維状炭素を含む分散液は、用途に応じて、適宜、粘度、表面張力などの物性を調整することが好ましい。ナノ繊維状炭素を含む分散液の塗膜形成方法に関しては、原崎勇次著、「コーティング方式」、慎書店1979年10月発行に示されているリバースコータ、グラビアコータ、ロッドコータ、エアドクタコータ、スピンコート、スプレイ塗布などをはじめ、任意の塗布装置を用いることができる。ナノカーボン層の厚さは、特に限定されないが、0.001~10μmが好ましい。

40

【0023】

本願発明に用いるナノ繊維状炭素を含む分散液には、バインダーが含有されていてもよく、またバインダーが無添加でもよい。ナノ繊維状炭素が含有される場合はバインダーよりも多くなるような重量比率であればバインダーが含まれていても良い。ナノ繊維状炭素分散液にバインダーを使用する場合は、少ないほど高い導電性を得られる。

【0024】

50

ナノ繊維状炭素を含む分散液には、ナノ繊維状炭素の分散性を向上させるための分散剤を含んでいてもよい。好ましい分散剤としては、汎用のイオン性界面活性剤あるいは非イオン性界面活性剤を用いることができる。イオン性界面活性剤は、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤および陰イオン性界面活性剤にわけられる。陽イオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩などがあげられる。両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン系界面活性剤、アミノオキサイド系界面活性剤がある。陰イオン性界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等の芳香族スルホン酸系界面活性剤、モノソープ系アニオン性界面活性剤、エーテルサルフェート系界面活性剤、フォスフェート系界面活性剤、カルボン酸系界面活性剤であり、中でも、分散能、分散安定能、高濃度化に優れることから、芳香環を含むもの、すなわち芳香族系イオン性界面活性剤が好ましく、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等の芳香族系イオン性界面活性剤が好ましい。

10

【0025】

本発明では、また高分子活性剤の分散剤を用いても良く、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニルピロリドン系重合体、水溶性セルロース、もしくは水溶性セルロース誘導体のいずれか、又はそれらを組み合わせたものも好ましい。ポリスチレンスルホン酸塩の代表的な例としては、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸カルシウムを挙げることができる。ポリビニルピロリドン系重合体の代表的な例としては、ポリビニルピロリドンを挙げることができる。

20

【0026】

水溶性セルロースの代表的な例としては、ヒドロキシセルロースやヒドロキシアルキルセルロースが挙げられる。ここでヒドロキシアルキルセルロースとはセルロースの骨格を構成するグルコピラーノースモノマーのヒドロキシ基がヒドロキシアルキル基に置換されたセルロースである（グルコピラーノースモノマーが複数のヒドロキシ基を有する場合は、少なくとも1つのヒドロキシ基がヒドロキシアルキル基に置換されていれば良い）。

【0027】

ナノ繊維状炭素を分散させるための分散媒としては溶媒を用いることができ、この溶媒としては使用目的に応じ任意の溶媒を用いることができる。非水系溶媒が必要である場合には、炭化水素類（トルエン、キシレン等）、塩素含有炭化水素類（メチレンクロリド、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等）、エーテルアルコール（エトキシエタノール、メトキシエトキシエタノール等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル等）、ケトン類（シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等）、アルコール類（エタノール、イソプロパノール、フェノール等）、低級カルボン酸（酢酸等）、アミン類（トリエチルアミン、トリメタノールアミン等）、窒素含有極性溶媒（N、N - ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、N - メチルピロリドン等）、硫黄化合物類（ジメチルスルホキシド等）などがある。

30

【0028】

なかでも分散媒としては、水、アルコール、トルエン、アセトン、エーテルおよびそれらを組み合わせた溶媒を含有する分散媒であることが好ましい。水系溶媒が必要である場合には、水、アルコール類、アミン類などの極性溶媒が使用される。また、分散剤として常温で液状のものを用いる場合には、それを分散媒として用いることもできる。

40

【0029】

本願発明で用いるナノ繊維状炭素分散液の製造方法には特に制限はない。例えば上記ナノ繊維状炭素と界面活性剤、溶媒を塗装製造に慣用の混合分散機（例えばボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザー、アトライター、デゾルバー、ペイントシェーカー等）を用いて混合し、液を製造することができる。また、超音波バス、超音波ホモジナイザーなどにより分散させることもできる。ナノ繊維状炭素分散塗液を塗布するときは、バインダーのみを予め塗布した上に、このバインダーよりもナノ繊維状炭素が少量となるようにナノ繊維状炭素分散塗液を塗布することが好ましい。このように塗布す

50

ることによって、得られたナノ繊維状炭素コーティング膜そのものとしては、単位面積あたりのナノ繊維状炭素コーティング膜に使用されたナノ繊維状炭素の重量はバインダーの重量よりも少なくなり、バインダーによる十分な密着力を得ることができる。

【0030】

本願発明の導電性電極基板のシート抵抗値は、 $10 \text{ } \Omega / \sim 500 \text{ } \Omega$ であり、好ましくは $10 \text{ } \Omega / \sim 400 \text{ } \Omega$ であり、より好ましくは $10 \text{ } \Omega / \sim 300 \text{ } \Omega$ である。

【0031】

本願発明の導電性電極基板の光透過率（測定波長： 500 nm ）は、 60% 以上が好ましく、 75% 以上であることがさらに好ましく、 80% 以上が最も好ましく、特に 85% 以上が好ましい。導電性電極基板の導電性と透明性は、ナノカーボン層の厚みを最適化すること、具体的には、分散液塗布量を最適化することで、両立させることができる。

【0032】

2. 色素増感型光電変換素子

図1は、本願発明のナノ繊維状炭素を用いた色素増感型光電変換素子の構造の1例を示す断面図である。色素増感型光電変換素子1は、プラスチック基板11上にナノカーボン層12を積層した導電性電極基板に、増感色素を担持させた多孔質半導体微粒子層14をこの順に積層した光電極15と、プラスチック基板11上にナノカーボン層12を積層した触媒機能を有する導電性電極基板からなる対向電極18、および光電極15と対向電極18の間に設けられた電解液層16、および電解液層を囲む封止層19、集電線20、端子21から構成されている。以下、光電極15、電解液層16、対向電極18、封止層19の順で説明する。

【0033】

(1) 光電極

光電極は、導電性電極基板上に増感色素を担持した多孔質半導体微粒子層（以下、「色素増感多孔質半導体微粒子層」という。）を形成した構成である。

【0034】

(2) 半導体微粒子

本願発明の多孔質半導体微粒子層は、ナノサイズの細孔が内部に網目状に形成されたいわゆるメソポーラスな半導体層からなっている。多孔質半導体微粒子層を形成する半導体微粒子としては、金属の酸化物及び金属カルコゲニドを使用することができる。金属酸化物及び金属カルコゲニドを構成する金属元素としては、例えば、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、カドミウム、亜鉛、鉛、アンチモン、ビスマス、カドミウム、鉛などが挙げられる。以下に説明する。

【0035】

本願発明の半導体微粒子は、公知の方法を用いて製造することができる。製造方法としては、例えば「ゾル-ゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）に記載されているゾル-ゲル法や、金属塩化物を無機酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法や、金属化合物を気相中、高温で熱分解して超微粒子とする気相噴霧熱分解法などにより調製できる。これらの方法によって作る二酸化チタン（ TiO_2 ）の超微粒子やナノ粒子については、「微粒子工学体系第2巻（応用技術）」柳田博明監修（2002年）に解説されている。金属酸化物半導体材料としては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、カドミウム、鉛、アンチモン、ビスマスの酸化物がある。半導体材料としては、 n 型の無機半導体材料がある。具体的には、 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_3 、 SnO_2 、 WO_3 、 Si 、 CdS 、 CdSe 、 V_2O_5 、 ZnS 、 ZnSe 、 KTaO_3 、 FeS_2 、 PbS などが好ましく、 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_3 、 SnO_2 、 WO_3 がより好ましく、二酸化チタン（ TiO_2 ）が特に好ましい。

【0036】

10

20

30

40

50

二酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンや硫酸チタニルを加水分解する液相法と四塩化チタンと酸素または酸素含有ガスとを混合燃焼する気相法とがある。液相法はアナターゼを主相として得ることができるが、ゾルまたはスラリー状となり、粉末として使用するためには乾燥が必要であるが、乾燥により凝集（二次粒子化）が進むという問題がある。一方、気相法は、溶媒を使用しないため液相法に比べ分散性に優れ、合成時の温度が高く、結晶性に優れるという特徴がある。

ところで、二酸化チタンナノ粒子の結晶形には、アナターゼ型、ブルッカイト型、ルチル型がある。酸化チタンを気相法により製造するとき、最も低温で生成し安定な酸化チタンはアナターゼ型であり、熱処理を加えるに従い、ブルッカイト型、ルチル型へと変換する。結晶構造はX線回折法による回折パターンの測定や透過型電子顕微鏡観察による結晶格子像の検出により判断できる。また、二酸化チタンナノ粒子の平均粒子径は、レーザー光散乱法による光相関法や走査型電子顕微鏡観察法による粒径分布測定から算出できる。

10

【0037】

本願発明に用いる一次粒子の平均粒子径が40～70nmの結晶性二酸化チタンナノ粒子は、気相法により得られたものであり、ルチル型結晶とアナターゼ型結晶の混合物であり、ルチル化率は40%以下である。ルチル化率が40%を超えると光触媒としての機能が低下し、光起電力が低下するため色素増感型光電変換素子として十分な性能を得られないからである。二酸化チタンナノ粒子の形態は、無定形、球形、多面体、繊維状、ナノチューブ状などの種々の形態であってもよいが、多面体またはナノチューブ状の形態が好ましく、多面体の形態がより好ましい。分散安定性の観点から半導体微粒子分散液に含まれる固形分濃度は0.1～25wt%であり、0.5～20wt%が好ましく、0.5～15wt%がより好ましい。

20

【0038】

一方、本願発明に用いる一次粒子の平均粒子径が10～30nmの金属酸化物半導体ナノ粒子は、液相法により得られたブルッカイト型結晶を含む二酸化チタンナノ粒子を分散した酸性ゾル水溶液として調製されている。ブルッカイト型の酸化チタンは、色素との結合性に優れ、ルチル型やアナターゼ型酸化チタンに比べて高い光電変換効率が得られるからである。液相法により製造したブルッカイト型酸化チタン、特に四塩化チタンまたは三塩化チタンの加水分解により製造されたブルッカイト型酸化チタンが好ましい。多孔質半導体微粒子層を形成する半導体ナノ粒子分散液として使用するため分散ゾルの状態で問題がなく、分散状態も安定しており塗膜性に優れるからである。分散性を高めるため水媒体は酸性に調製してあり、pHは1～6、好ましくは、pHは3～5である。分散安定性の観点から半導体微粒子分散液に含まれる固形分濃度は1～15wt%であり、2～12wt%が好ましく、2～10wt%がより好ましい。

30

【0039】

(3) 半導体微粒子分散液

本願発明に用いる半導体微粒子分散液は、導電性電極基板上に塗布し、加熱処理して多孔質半導体微粒子層を形成するものである。本願発明においてプラスチック基板を用いる場合は、低温製膜法を採用するため、分散液の製膜性及びレベリング性を高める目的で添加される樹脂やラテックス等のバインダー材料を含まない分散液組成が好ましい。本願発明に用いる半導体微粒子分散液は、半導体微粒子を水と炭素数5以下のアルコールの混合物からなる溶媒に分散させたものであり、粘性のある乳白色の液体である。

40

【0040】

本願発明の半導体微粒子分散液に使用する溶媒は、エタノールを主成分とする親水性有機溶媒と水との混合溶媒である。親水性溶媒として、他の炭素数3～5のアルコールを選択することができ、t-ブタノール、2-ブタノールなどを添加することができる。本願発明の半導体微粒子分散液には、前記アルコールに加えて水が分散溶媒として用いられる。これは、半導体微粒子の分散安定性を維持し、分散液の粘度を適性に維持する目的で添加するものである。

【0041】

50

本願発明では、分散液中に一次粒子の平均粒子径が10～30nmの半導体微粒子と一次粒子の平均粒子径が40～70nmの半導体微粒子の両方を含ませることができる。一次粒子の平均粒径の範囲が重複しない半導体微粒子を単純に混合することで、比表面積が大きく増感色素の担持量が多く、電解液層を構成する電解液が多孔質半導体微粒子層の細部にまで拡散できる、多孔質構造の多孔質半導体微粒子層を容易に製造できる。したがって、特開2002-324591号公報に提案されているような金属酸化物半導体ナノ粒子と溶媒を必須成分とする金属酸化物半導体ナノ粒子分散液を、分散液組成を連続または不連続に変化させつつ噴霧する必要はない。また、平均粒径が大きく異なる粒子の混合により、乾燥時の体積収縮歪を緩和できる。さらに、一次粒子の平均粒子径が10～30nmの半導体微粒子の脱水縮合により、乾燥後形成される多孔質半導体微粒子層の構造がしつかりしたものになる。

10

【0042】

本願発明の一次粒子の平均粒子径が40～70nmの半導体微粒子を溶媒に分散させる方法には、ペイントコンディショナー、ホモジナイザー、超音波攪拌装置などが用いられ、自転/公転併用式のミキシングコンディショナーが好適に用いられる。一次粒子の平均粒子径が40～70nmの半導体微粒子を溶媒に分散させた後、一次粒子の平均粒子径が10～30nmの半導体微粒子を分散した酸性ゾル水溶液を添加して、半導体微粒子分散液を調製する。分散安定性と塗膜形成性の観点から分散液に含まれる半導体微粒子全体の固形分濃度は5～30wt%であり、8～25wt%が好ましく、8～20wt%がより好ましい。

20

【0043】

(4) 多孔質半導体微粒子層

本願発明の多孔質半導体粒子層、すなわち、上記の半導体微粒子によって構成される多孔質半導体粒子層において、層内を空孔が占める体積分率で示される空孔率は、50%～85%であることが好ましく、65%～85%であることがさらに好ましい。

多孔質半導体粒子層は、2種類以上の微粒子群を含むことができる。2種類以上の微粒子群は、例えば、粒径分布が異なるものであることができる。粒径分布が異なる2種類以上の微粒子群を含む場合、最も小さい粒子群の平均サイズは20nm以下が好ましい。この超微粒子に対して、光散乱により光吸収を高める目的で、平均粒径が200nmを超える大きな粒子を、質量割合として5質量%～30質量%の割合で添加することが好ましい。本願発明の光電変換素子は、多孔質半導体粒子層が色素によって増感されているので色素を多孔質半導体粒子層表面に吸着分子として持っている。

30

【0044】

(5) 増感色素

本願発明の増感色素について記述する。増感色素としては、電気化学の分野で色素分子を用いる光電極の分光増感にこれまで用いられてきた各種の有機系、金属錯体系の増感材料が用いられる。また、光電変換の波長領域をできるだけ広くし、かつ、変換効率を上げるために、二種類以上の色素を混合して用いてもよく、光源の波長域と強度分布に合わせて、混合する色素とその混合割合を選択してもよい。

【0045】

増感色素は、増感作用を示す色素であれば特に制限はないが、有機色素(例、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、キサントン色素、スクワリリウム色素、ポリメチン色素、クマリン色素、リボフラビン色素、ペリレン色素)および金属錯体系色素(例、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体)を挙げることができる。金属錯体系色素を構成する金属の例は、ルテニウムおよびマグネシウムを挙げることができる。そのほか「機能材料」、2003年6月号、第5～18ページに記載されている合成色素と天然色素や、「ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス(J. Chem. Phys.)」、B.第107巻、第597ページ(2003年)に記載されるクマリンを中心とする有機色素を用いることもできる。多孔質酸化チタン層に吸着する酸官能基を有するものが好ましく、具体的にはカルボキシ基、リン酸基などを有するものが好ましく、この中でも特にカルボ

40

50

キシ基を有するものが好ましい。

【0046】

増感色素の具体例を挙げると、例えば、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンテン系色素、メロシアニン、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系色素、フェノサフラニン、カプリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物が挙げられ、その他のものとしてはアゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、ピピリジン錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノ系色素などが挙げられる。これらの中でも、リガンド(配位子)がピリジン環またはイミダゾリウム環を含み、Ru、Os、Ir、Pt、Co、FeおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の錯体の色素は量子収率が高く好ましい。特に、シス-ビス(イソチオシアナート)-N,N-ビス(2,2'-ジピリジル-4,4'-ジカルボン酸)-ルテニウム(II)(N-719)またはトリス(イソチオシアナート)-ルテニウム(II)-2,2':6',2"-ターピリジン-4,4',4"-トリカルボン酸(N-749)を基本骨格とする色素分子は吸収波長域が広く好ましい。ただし、増感色素はこれらに限定されるものではない。増感色素としては、典型的には、これらのうちの一種のものを用いるが、これらの増感色素を二種類以上混合して用いてもよい。これらは、汎用名として知られており、例えばN3、N719、N749、D102、D131、D150、N205、HRS-1、MK-2、などが代表的な増感色素として挙げられる。

10

【0047】

(6) 多孔質半導体微粒子層への増感色素の吸着

本願発明における多孔質半導体微粒子層への増感色素の吸着方法について記述する。多孔質半導体微粒子層に色素を吸着させる方法としては、増感色素溶液中によく乾燥した多孔質半導体微粒子層を有する導電性電極基板を浸漬する方法(浸漬法)、あるいは増感色素溶液を多孔質半導体微粒子層に塗布する方法(塗布法)がある。浸漬法を用いる場合は、浸漬時の増感色素溶液の温度は、0~80、好ましくは、0~50であり、特に好ましくは、5~45である。また吸着のための浸漬時間は特に制限はないが、好ましくは0.3分~120分であり、より好ましくは0.5分~60分であり、更に好ましくは0.5分~30分であり、特に好ましくは0.5分~10分である。塗布法を用いる場合は、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等の塗布方法や、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等の印刷方法が利用できる。

20

30

【0048】

増感色素などを溶解するのに用いる溶媒は、増感色素を溶解することができ、かつ多孔質半導体微粒子層を溶解したり、該半導体微粒子と反応したりすることのない溶媒であれば特に制限されない。有機溶媒のみからなる場合は、溶媒に存在している水分及び気体を除去するために、予め脱気及び蒸留精製しておくことが好ましい。溶媒としては好ましくはアルコール類、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、アミド類、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、芳香族、ニトロメタン、水などがある。

本願発明における増感色素の溶解に用いる溶媒の好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、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、ジメチルスルホキシド、プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシ

40

50

レン、アニソール、などである。

【0049】

これらの中でもさらに好ましく用いられる溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、テトラヒドロフラン、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、キシレン、アニソール、を挙げることができる。

10

特に好ましく用いられる溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、*t*-ブタノール、ブトキシエタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピオニトリル、ブチロニトリル、プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、を挙げることができる。なお、これらの溶媒は単独でもよいが2種類以上の溶媒を用いた混合溶媒でもよい。

色素溶液中における増感色素の濃度は、好ましくは0.01mM~10mMであり、より好ましくは0.1mM~10mMであり、更により好ましくは0.5mM~8mMであり、特に好ましくは0.8mM~6mMである。また、色素の全吸着量は、導電性支持体の単位表面積(1m²)当たり0.01M~100Mが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.001M~1Mの範囲であるのが好ましい。

20

【0050】

本願発明では増感色素の他に、他の併用素材(例えば、カチオン系化合物(例えば、3級アンモニウム化合物、4級アンモニウム化合物、ピリジン化合物、イミダゾリウム化合物、酸化合物(例えば、カルボン酸化合物、リン酸化合物、フォスホン酸化合物、スルホン酸化合物など)を併用することも好ましい。なかでも併用素材として飽和脂肪族ジカルボン酸の併用が好ましく、それらの中でも炭素数6~12の飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。具体的には、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸である。色素溶液中における本発明の飽和脂肪族ジカルボン酸の濃度は、好ましくは0.1mM~100mMであり、より好ましくは0.5mM~50mMであり、特に好ましくは1.05mM~50mMである。また本発明の飽和脂肪族ジカルボン酸の添加量は、色素のモル当量に対して1モル当量~1000モル当量が好ましく、5モル当量~500モル当量がより好ましく、10モル当量~100モル当量が特に好ましい。

30

【0051】

なお、多孔質半導体微粒子層に増感色素を吸着させた後、余分な増感色素溶液を除去するために溶媒を用いて洗浄することが好ましい。この場合には、洗浄溶媒として前述した溶媒が推奨される。洗浄方法としては、溶媒を色素増感多孔質半導体微粒子層に吹き付けて洗い流す方法、あるいは、洗浄溶媒タンクに色素増感多孔質半導体微粒子層を形成した基板を浸漬する方法がある。このようにして得られた色素増感多孔質半導体微粒子層を形成した基板は、さらに乾燥処理することで光電極を得ることができる。乾燥条件は特に限定されないが、好ましくは30~150で0.5分~30分が好ましく、40~120で0.5分~15分が好ましく、50~100で0.5分~10分が好ましい。

40

【0052】

色素増感多孔質半導体粒子層は、実質的に半導体微粒子と色素のみから構成されていることが好ましい。具体的には、ナノカーボン層及び色素増感多孔質半導体微粒子層から、無機酸化物、半導体微粒子および増感色素を除いた固形分の質量が、ナノカーボン層および色素増感多孔質半導体粒子層の全質量に占める割合は、3%未満が好ましく、1%未満がさらに好ましい。

50

【 0 0 5 3 】

3 . 電解液層

電解液層は、増感色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本願発明の電解液層を構成する電解液は、電解質と溶媒を基本としている。

【 0 0 5 4 】

(1) 電解質

電解質としては、ヨウ素 (I_2) と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物との組み合わせ、臭素 (Br_2)

と金属臭化物あるいは有機臭化物との組み合わせのほか、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などの金属錯体、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などのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ / キノンなどを挙げることができる。上記金属化合物のカチオンとしては Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Cs など、また上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの 4 級アンモニウム化合物が好ましいが、これらに限定されるものではない。また、これらを二種類以上混合して用いてもよい。この中でも、 I_2 と LiI 、 NaI やイミダゾリウムヨーダイドなどの 4 級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好ましい。電解質塩の濃度は溶媒に対して $0.05 \sim 10 M$ が好ましく、さらに好ましくは $0.2 \sim 3 M$ である。 I_2 や Br_2 の濃度は $0.0005 \sim 1 M$ が好ましく、さらに好ましくは $0.001 \sim 0.5 M$ である。また、4-tert-ブチルピリジンやベンズイミダゾリウム類などの各種添加剤を加えることも好ましい。さらには、電解質としてヨウ素 (I_2) を全く含まない電解液も好ましく用いることができる。

10

20

【 0 0 5 5 】

本願発明に用いる無機塩としては、アルカリ金属ハロゲン化物 (例、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウムなど)、アルカリ土類金属ハロゲン化物 (例、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなど)、アンモニウムハロゲン化物 (例、ヨウ化アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウムなど) を用いることが好ましい。ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素を用いることが好ましく、臭素、ヨウ素が特に好ましく、ヨウ素が最も好ましい。ハロゲン化物の添加濃度は、 $0.01 \sim 3.0 mol/L$ が好ましく、 $0.05 \sim 2.0 mol/L$ がさらに好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

(2) 溶媒

本願発明の溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、エステル類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸トリエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、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、炭化水素などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらを二種類以上混合して用いることもできる。さらに、溶媒としてテトラアルキル系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系 4 級アンモニウム塩の室温イオン性液体を用いることも可能である。

40

【 0 0 5 7 】

溶媒の沸点は、 200 以上であることが好ましい。さらに、非プロトン性極性溶媒であることも好ましく、グリコールエーテルが好ましく、ジアルキルグリコールエーテルがより好ましい。このような溶媒の具体例としては、グリコール類、モノアルキルグリコールエーテル類、ジアルキルグリコールエーテル類がある。これらのグリコールエーテル類は、2 種以上併用してもよい。このような溶媒の具体例としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレング

50

リコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、 γ -ブチロラクトンを挙げるができる。

【0058】

(3)他の成分

本願発明では、上記電解液へゲル化剤、ポリマー、架橋モノマーなどを溶解させ、ゲル状電解質とすることができる。この場合、電解液成分はゲル状電解質の50~99wt%が好ましく、80~97wt%がより好ましい。

【0059】

本願発明においては、電解液中に還元剤としてチオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等の無機化合物、チオサリチル酸、アスコルビン酸、ヒドロキノン、フェニドン、硫酸パラメチルアミノフェノール等を更に添加してもよい。電解液は、さらに他の成分を含むことができる。他の成分の例には、ベンゾイミダゾール化合物のほか、(イソ)チオシアン酸イオン、グアニジウムイオンが挙げることができる。ベンゾイミダゾール化合物の具体例としては、N-メチルベンゾイミダゾール、1,2-ジメチルベンゾイミダゾール、N-ブチルベンゾイミダゾール、N-ベンジルベンゾイミダゾール、N-(2-エトキシエチル)ベンゾイミダゾール、などがある。

【0060】

電解液中にチオシアン酸イオン($S^{-} - C \equiv N$)またはイソチオシアン酸イオン($N^{-} = C = S$)を添加する場合、電解液中のチオシアン酸イオンおよびイソチオシアン酸イオンの合計の濃度は0.01M~1Mが好ましく、0.02M~0.5Mがさらに好ましく、0.05M~0.2Mが最も好ましい。電解液の調製において、イソチオシアン酸イオンは塩として添加することが好ましい。塩の対イオンは、グアニジウムイオンが好ましい。電解液中には必要に応じて、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤を添加してもよい。

【0061】

上述した光電極は、その多孔構造中の空孔が電解液により充填されていることが好ましい。具体的に、光電極が有する空孔が電解液によって充填されている割合は、20体積%以上が好ましく、50体積%以上がさらに好ましい。電解液層の厚さは、例えば、光電極層と対向電極層との間に設けるスペーサーの大きさによって調整できる。電解液が光電極の外側で単独で存在する部分の厚さは、1 μ m~50 μ mが好ましく、1 μ m~30 μ mがより好ましく、1 μ m~20 μ mがさらに好ましく、1 μ m~15 μ mが最も好ましい。

【0062】

電解液層の光透過率は、測定波長400nmにおいて、電解液層の厚さが30 μ mである場合に換算して(30 μ mの光路長において)70%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが最も好ましい。光透過率は、350nm~900nmの波長領域全体において、上記の透過率を有することが好ましい。本願発明の電解液層を形成するには、キャスト法、バー塗布法、スプレー塗布法、浸漬法等により光電極層上に電解液を塗布する方法や、光電極と対向電極を有するセルを作製しその隙間に電解液を注入する方法などが挙げられる。

【0063】

塗布法によって電解液層を形成する場合、熔融塩等を含む電解液に塗布性改良剤(レベリング剤等)等の添加剤を添加して、これをスピコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ホッパーを使用するエクストルージョンコート法、スプレインゾルを使用するスプレー塗布法、多層同時塗布方法等の方法により塗布し、その後必要に応じて加熱すればよい。加熱する場合の加熱温度は色素の耐熱温度等により適当に選択すればよいが、通常100~150℃であるのが好ましく、100~100℃であるのが更に好ましい。加熱時間は加熱温度等にもよるが、5分~72時間程度が好ましい。

【0064】

10

20

30

40

50

酸化還元対を生成させるために電解質組成物にヨウ素等を導入する場合、前述の電解質の溶液に添加する方法や、電解液層を形成した支持体をヨウ素等と共に密閉容器内に置き、電解質中に拡散させる手法等が使用できる。また、対向電極にヨウ素等を塗布又は蒸着し、光電変換素子を組み立てたときに電解液層中に導入することも可能である。なお、電解液層中の水分は10000ppm以下であるのが好ましく、更に好ましくは2000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0065】

4. 対向電極

(1) 対向電極基板

対向電極は光電変換素子を光化学電池としたときに正極として作用するものである。対向電極基板は、上述した本願発明の導電性電極基板を用いる。

10

【0066】

(2) 触媒層

対向電極基板のナノカーボン層上に触媒層を付与しなくてもよい。対向電極基板に触媒層を付与する場合には、触媒作用を有する貴金属粒子あるいはカーボン素材が好ましく用いられる。貴金属粒子としては、触媒作用のあるものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは比較的高い触媒作用を有する金属白金、金属パラジウム及び金属ルテニウムの少なくとも一種類から構成することが好ましい。また、カーボン素材としては、その形状は特に限定されないが本願発明のナノ繊維状炭素(カーボンファイバーやカーボンナノチューブなど)を挙げることができる。カーボンナノチューブのサイズとしては、直径は0.5~100nm、好ましくは0.5~50nmであり、より好ましくは1~20nmである。長さは10~5000nm、好ましくは20~4000nmであり、より好ましくは50~4000nmである。カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでも、多層カーボンナノチューブでもよい。更には導電性に富む素材が特に好ましい。本願発明では、さらにナノ繊維状炭素の分散時に分散剤を併用する場合には、洗浄液(例、水、低級アルコール)で洗浄し、分散剤をナノ繊維状炭素表面から除去することで、ナノ繊維状炭素が本来有している触媒能を有効に利用することができる。

20

【0067】

触媒層を付与する方法は、特に限定されない。例えば、貴金属を蒸着法あるいはスパッタ法で付与する方法、貴金属微粒子またはカーボンナノチューブを溶媒に分散させた分散液を、塗布あるいは噴霧などにより付与する方法がある。分散法による場合は、その分散液に更にバインダーを含有させてもよく、バインダーとしては導電性高分子が好ましく用いられる。導電性高分子としては、導電性を有し、貴金属粒子を分散させることができるものであれば特に限定されない。

30

【0068】

このような高導電性高分子としては、例えばPoly(thiophene-2,5-diyl)、Poly(3-butylthiophene-2,5-diyl)、Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)、poly(2,3-dihydrothieno-[3,4-b]-1,4-dioxin)等のポリチオフェン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、Poly(p-xylenetetrahydrothiophenium chloride)、Poly[(2-methoxy-5-(2'ethylhexyloxy))-1,4-phenylenevinylene]、Poly[(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylenevinylene]、Poly[2-2',5'-bis(2''-ethylhexyloxy)phenyl]-1,4-phenylenevinylene]等のポリフェニレンビニレン類等が使用できる。これらの中でも特に好ましい導電性高分子は、Poly(2,3-dihydrothieno-[3,4-b]-1,4-dioxin)/Poly(styrenesulfonate)

40

50

(P E D O T / P S S) である。

【 0 0 6 9 】

また、触媒層には、導電層への密着性を向上させる観点から、導電性高分子以外のバインダーをさらにも含むことができる。前記バインダーは有機樹脂であっても良いし、無機物であっても良い。有機樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリル酸、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、セルロースおよび誘導体、ブチラル樹脂、アルキド樹脂、塩ビ樹脂等の熱硬化性あるいは熱可塑性有機高分子化合物、紫外線 (U V) 硬化性有機高分子化合物、電子線 (E B) 硬化性有機高分子化合物、ポリシロキサン等の無機高分子化合物等を、単独もしくは複合して用いることができる。

10

【 0 0 7 0 】

前記無機物としては、シリカゾル、 $M_2O \cdot nSiO_2$ (M : L i , N a , K) 等のケイ酸塩、リン酸塩、珪素酸化物やジルコニウム酸化物やチタン酸化物やアルミニウム酸化物粒子コロイド、珪素やジルコニウムやチタンやアルミニウムの金属アルコキシドやこれらの部分加水分解縮重合物、熔融フリット、水ガラス等を単独または複合して用いることができる。

【 0 0 7 1 】

さらには、上述したバインダーの他に、触媒層の膜付着強度、導電性などの一層の向上を目的として、必要に応じ、例えばケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウム、ルテニウムなどの酸化物または複合酸化物の粒子、酸化スズ、フッ素ドーパ酸化スズ、及び錫ドーパ酸化インジウム等の導電性酸化物粒子を含むこともできる。なお、触媒層の厚さは好ましくは $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ であり、特に好ましくは $30\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ である。

20

【 0 0 7 2 】

5 . その他の層

電極として作用する光電極と対向電極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層、ガスバリアー層などの機能性層を設けてもよい。これらの機能性層は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法などによって形成することができる。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法が利用できる。

30

【 0 0 7 3 】

6 . 封止層

本願発明の封止層は、電解液層の周囲に設けられ、電解液層を封止する機能を有する。前記封止層は、上記光電極基板と上記対向電極基板を接着するシール材と前記光電極基板と上記対向電極基板との間に必要な隙間を調整し、電解液層を形成するためのスペーサーにより構成されている。

【 0 0 7 4 】

(1) シール材

本願発明のシール材は、上記光電極基板と上記対向電極基板を接着し、電解液層を封止することができるものであれば特に限定されるものではない。基板間の接着性、電解液に対する耐性 (耐薬品性)、高温高湿耐久性 (耐湿熱性) に優れていることが好ましい。電解液の漏洩を効果的かつ持続的に抑制するためには、接着性に加えて、耐薬品性と耐湿熱性に優れる必要があるからである。

40

【 0 0 7 5 】

接着性、耐薬品性、耐湿熱性に優れたシール材としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、活性放射線 (光、電子線) 硬化性樹脂がある。素材としては、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂等がある。取扱い性に優れるという観点から、光硬化性アクリル系樹脂が好ましい。

50

【0076】

(2) スペーサー

本願発明のスペーサーは、前記光電極基板と上記対向電極基板との間に必要な隙間を所望の範囲に調整できるものであれば特に限定されるものではない。通常、真円球樹脂粒子、無機粒子、ガラスビーズなどを適宜選択することができる。本願発明では、真円樹脂粒子を用いることが好ましい。粒径としては、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。光電極基板と対向電極基板が接することがなく、かつ、より短い間隙を均一に保つことで、電解液抵抗を下げ光電変換効率が向上するからである。

【0077】

本願発明の封止層の厚みは、前記多孔質半導体微粒子層の厚みと実質的に同一であることが好ましい。光電極基板と対向電極基板との間隙が均一に保つことで、安定した発電効率を示すためである。また、本発明の封止層の幅(厚み)は、特に限定されるものではないが、例えば $0.5\ \text{mm} \sim 5\ \text{mm}$ の範囲内、中でも $0.8\ \text{mm} \sim 3\ \text{mm}$ の範囲内であることが好ましい。封止層の幅が小さすぎると、電解質に対して十分な耐久性を発揮できない可能性があり、封止層の幅が大きすぎると、色素増感型太陽電池素子において発電に寄与する素子面積が減少するため、モジュール面積に対して有効な面積が低下し、有効発電効率が減少してしまう可能性があるからである。

【0078】

7. 集電線

本願発明では、導電性電極基板上に金属(良導体)からなる集電線を配設することにより、導電性電極基板の表面抵抗率を下げている。集電線は、封止層により区分された光電極、電解液層、対向電極からなる色素増感型光電変換素子の外部に設けられることが好ましい。集電電極を電解液による腐蝕から保護するためである。集電線の材料は、導電性を有していれば特に制限はないが、抵抗率が比較的低い金属材料、例えば、銀、銅、アルミニウム、タンゲステン、ニッケル、クロムのうちから選ばれる少なくとも1つ以上の金属あるいはこれらの合金からなることが好ましく、抵抗率が低く、線として形成し易いという観点からは、銀がより好ましい。集電線は、導電性電極基板上に格子状に形成することもできる。集電線の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、メッキ法あるいはスクリーン印刷法などが用いられる。集電線の幅は、 $0.5\ \text{mm} \sim 5\ \text{mm}$ 、より好ましくは、 $0.7\ \text{mm} \sim 3\ \text{mm}$ であり、集電線の厚さは、 $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $6\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ である。十分な線断面積当たりの電気伝導度を確保すると共に、後述する導電性微粒子と相俟って、上記光電極基板と対向電極基板との間に必要な間隙を確保するために適切な幅と厚みを必要とするからである。

【0079】

8. 取出し電極

本願発明では、光電変換素子是一对の取出し電極を備えている。後述する外装、バリアー包装体で光電変換素子を被覆するときは、前記取出し電極にリード材を取り付けることができる。取出し電極の材料としては、導電性を有していれば特に制限はない。抵抗率が比較的低い金属材料、例えば、金、白金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、チタン、クロムのうちから選ばれる少なくとも1つ以上の金属あるいはこれらの合金からなることが好ましい。取出し電極の厚さは、 $50\ \text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。取出し電極の厚さは、断線により色素増感型光電変換素子の歩留まりが低下しない程度に薄すぎないことが必要であり、コスト面から過度に厚くする必要はないからである。また、取出し電極の形状は、特に制限はない。例えば、金属箔、金属テープ、板状、紐状のいずれであってもよい。加工性の観点から金属テープが好ましい。

【0080】

9. 外装、バリアー包装体

本願発明では、その基板が水蒸気やガスに対してその透過性を低減するように設計されているが、過酷な環境条件により出力の劣化が見られる可能性があり、特に高温度で高湿度

10

20

30

40

50

での環境条件で耐久性付与が重要である。これらの改良方法としては、基板にガスや水蒸気に対するバリアー特性を有する基板にするか、あるいはバリアー性のある包装体で、本発明の色素増感型光電変換素子を包み込むことで達成できる。以下に、本願発明で好ましく用いられるバリアフィルム、特に水蒸気バリアー性について以下に記述する。

【0081】

前述したように、発明の色素増感型光電変換素子は、基板の外部にガスや水蒸気に対するバリアー性を有する層を有することも好ましい。さらに、水蒸気バリアー性のある包装材料で包装あるいは包み込まれていても好ましい。その際に、本発明の色素増感型光電変換素子とハイバリア包装材料に間に空間があってもよく、また接着剤で色素増感型光電変換素子を接着させてもよい。更には、水蒸気やガスを通しにくい液体や固体（例えば、液状またはゲル状のパラフィン、シリコン、リン酸エステル、脂肪族エステルなど）を用いて、色素増感型光電変換素子を包装材料に包装してもよい。

10

【0082】

本願発明で好ましく用いられるバリアー性のある基板あるいは包装材料の好ましい水蒸気透過度は、40%、相対湿度90%（90%RH）の環境下で0.1g/m²/日以下であり、より好ましくは0.01g/m²/日以下であり、更に好ましくは0.0005g/m²/日以下であり、特に好ましくは0.00001g/m²/日以下である。また、環境温度が60%、90%RHでのより過酷な場合でも、バリアー性のある基板あるいは包装材料の水蒸気透過度は、より好ましくは0.01g/m²/日以下であり、更に好ましくは0.0005g/m²/日以下であり、特に好ましくは0.00001g/m²/日以下である。またバリアー性のある基板あるいは包装材料の酸素透過率は25%、0%RHの環境下において、好ましくは約0.001g/m²/日以下であり、より好ましくは0.00001g/m²/日が好ましい。

20

【0083】

これらの本発明の色素増感型太陽電池用バリアー性のある基板あるいは包装材料に、水蒸気やガスに対するバリアー性付与は、特に限定されないが、太陽電池に必要な光量を妨げないことが必要であるために透過性のあるバリアー性のある基板あるいは包装材料であり、その透過率は好ましくは50%以上であり、より好ましくは70%以上であり、更に好ましくは85%以上であり、特に好ましくは90%以上である。上記の特性を有するバリアー性のある基板あるいは包装材料は、その構成や材料において特に限定されることはなく、該特性を有するものであれば特に限定されない。

30

【0084】

本願発明の好ましいバリアフィルムのある基板あるいは包装材料は、プラスチック支持体上に水蒸気やガスの透過性が低いバリアー層を設置したフィルムであることが好ましい。ガスバリアフィルムの例としては、酸化ケイ素や酸化アルミニウムを蒸着したもの（特公昭53-12953、特開昭58-217344）、有機無機ハイブリッドコーティング層を有するもの（特開2000-323273、特開2004-25732）、無機層状化合物を有するもの（特開2001-205743）、無機材料を積層したもの（特開2003-206361、特開2006-263989）、有機層と無機層を交互に積層したもの（特開2007-30387、米国特許6413645、Affinitoら著 *Thin Solid Films* 1996年290-291頁）、有機層と無機層を連続的に積層したもの（米国特許2004-46497）などが挙げられる。

40

【0085】

本願発明の色素増感型光電変換素子をプラスチックフィルム形態とする場合は、放電変換素子の全体の厚さは、機械的フレキシブル性と性能安定性を保証する目的から、150μm~1000μm、好ましくは250μm~750μmが好ましく、更には300μm~600μmが好ましい。また、必要に応じて短絡防止のためのセパレータを含ませることもできる。セパレータを形成する材料は電氣的に絶縁性の材料であり、その形態はフィルム形態、粒子形態、電解質層と一体化した形態のいずれであってもよい。フィルム形態のセパレータを用いることが好ましい。

50

【 0 0 8 6 】

フィルム形態で用いる場合、フィルムは電解液を透過する多孔質の膜、例えば樹脂フィルム、不織布、紙などの有機材料が用いられる。また、このような多孔質フィルムは表面を親水化処理してできる親水性のフィルムを用いることもできる。このフィルムの厚みは80 μm以下であることが必要であり、その空孔率が50%～85%のものを用いることが必要である。

【 0 0 8 7 】

粒子形態で用いる場合は、粒子としては各種の無機材料、有機材料を用いることができる。無機材料としては、シリカ、アルミナ、フッ素系樹脂など、有機材料としてはナイロン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリイミドなどが好ましく、その成分として架橋基を有する成分が含有されていることが好ましい。電解液による膨潤が防止できるからである。これらの粒子の平均粒径は、10 μm～50 μmが好ましく15 μm～30 μmがさらに好ましい。セパレータが電解質と一体化する場合は、例えば、ポリマーなどによってゲル化した電解液、電解液中の化合物の架橋反応によって電解液を架橋して粘度を高めた電解液などが用いられる。これらのいわゆる擬固体化された電解液も広義のセパレータに含まれる。

【 0 0 8 8 】

10 . 色素増感型太陽電池モジュール

単一の色素増感型光電変換素子で得られる起電力は限られることから、実用的な電圧を取り出すために複数の色素増感型光電変換素子を直列または並列に接続する必要がある。図2上段は本願発明の色素増感型光電変換素子を所定の間隔を開けて6個直列接続した本願発明の色素増感型太陽電池モジュール100の断面図であり、図2下段は前記色素増感型太陽電池モジュール100の平面図である。これは、実施態様の1例であって、本願発明は、これに限定されるものではない。

図2上段に示すように、個々の色素増感型光電変換素子1は、集電線20と導電性微粒子22からなる電極接続部23により直列に接続されている。また、電極接続部23は、非導電性の封止層19で仕切られている。封止層19は、個々の色素増感型光電変換素子1の電解液層16を封止する役割を果たす。なお、色素増感型太陽電池モジュール100の両端には、集電線20上に取出し電極21が設けられている。取出し電極にリード線を接合して所望とする電気機器類に接続して、発電源として利用するものである。

【 0 0 8 9 】

(1) 導電性微粒子

ここで、導電性微粒子22は、シャープな粒子径分布を持つプラスチック微粒子に金メッキを施した弾力性を有する導電性微粒子である。弾力性を有するために集電線と密着性に優れる。また、前記スペーサーの1倍～1.5倍、好ましくは1.1倍～1.3倍の粒径の導電微粒子を選択することで、電解液層厚みを制御できる。

本願発明において、電極接続部を集電線と導電性微粒子の組み合わせとしたこと、具体的には、集電線形成後に、封止材を含む導電性微粒子を集電線上に積層したことにより、透明導電性層に下塗り層を形成したことによる光電極と対向電極との通電性を確実にするためである。

【 0 0 9 0 】

(2) 集電線の形成

光電極を構成する導電性電極基板上に集電線を配備し、集電線で区分された導電性電極基板上に色素増感半導体微粒子層を形成した光電極基板と、対向電極を構成する導電性電極基板上に集電線を配備した対向電極とを、集電線上の導電性電極基板上に設けられたシール部により接着させてセル部を設け、そのセル部に電解質層を封入したプラスチック基板からなる色素増感太陽電池モジュールが好ましい。集電線の素材は、銀、銅、アルミニウム、タングステン、ニッケル、クロムのうちから選ばれた少なくとも1つ以上の金属あるいはこれらの合金からなることが好ましい。集電線は透明導電性基板上に格子状に形成されることが好ましい。集電線の形成法としては、スパッタ法、蒸着法、メッキ法あるいは

スクリーン印刷法などがある。

【0091】

(3) モジュール化

本願発明の色素増感型光電変換素子を色素増感太陽電池として組み上げるためには、モジュール化する必要がある。以下に記述する。モジュール化する場合には、集電線で区分された導電性電極基板上に多孔質半導体微粒子層を形成し、その上に色素を吸着させて光電極を作製する工程と、基板上に導電膜を形成し対向電極を作製する工程と、集電線上の導電性電極基板上にシール部を形成し光電極と対向電極を接着してセル部を形成する工程と、そのセル部に電解質を封入する工程からなる色素増感太陽電池モジュールの作製することが好ましい。なおセル部に電解質を封入する工程を予め実施し、しかる後に集電線上の導電性電極基板上にシール部を形成し光電極と対向電極を接着してセル部を形成する工程を実施してもよい。集電線で集められた発電電力は、リード線に接合して所望とする電気機器類に接続して、発電源として利用するものである。この時、各単位セルのみの利用のみでもよく、2個以上のセルをリード線で結合してモジュール化することが更に好ましい。その際に、各セルを直列、並列でも良く、更には直列と並列を組み合わせてもよい。

10

【0092】

(4) 外装、バリアー包装体

モジュール化した色素増感型光電変換素子についての外装、バリアー包装体についても、光電変換素子と同様に外装、バリアー包装体を作製した。

【0093】

(5) 用途

本願発明の色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池モジュールは、その用途が特に制限されるものではない。利用できる光源が可視光領域にあれば発電機能を有する。また光源に照度ムラが存在してもその出力特性に大きな支障をもたらさないという特徴を持つ。更には照射角度の依存性も小さいことも特徴である。用途としては、家庭用電源のための一般的な太陽電池として、日の出から日の入りまでの一日中発電する電源として使用できる。また、シリコン系太陽電池が不得意とする日蔭や室内においても問題なく発電できるという特徴があるため、日蔭や室内での各種用途の電源として利用できる。また、プラスチック基板を用いているために、軽量でかつ破損しづらいという特徴があり、携帯電話や携帯情報端末(モバイル)の充電用携帯電池として活用できる。医療用途としては、輸液ポンプやシリンジポンプ用電源、透析等の体外循環監視用モニター用電源の充電用携帯電池として、停電時や夜間の緊急電源に活用できる。特に、災害時の緊急用充電用電池としても有用である。

20

30

【0094】

また、色素増感光電変換素子は任意な形状で作製することが可能であり、その形状は特に限定されない。本願発明の色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池モジュールは、電源ソースとして用いることができ、例えば電子機器、移動体、動力装置、建設機械、工作機械、発電システムなどに用いることができる。所望の出力、大きさ、形状などはその用途によって任意に設計出来るのが特長である。また色素増感光電変換素子は、例えば色素増感光センサーなどとしての用途にも利用できる。また本願発明の色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池モジュールを用いた電子機器として、携帯型のものと同様に据え置き型のもの共に利用でき、携帯電話、モバイル機器、ロボット、パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、車載機器、家庭電気製品、工業製品などを挙げることができる。また色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池モジュールを用いたモバイル利用は、例えば自動車、二輪車、航空機、ロケット、宇宙船などがある。

40

【実施例】

【0095】

1. 実施例1

(1) 導電性電極基板の作製

CNT水分散液(KHケミカルズ社製のシングルウォールカーボンナノチューブ分散体シ

50

リーズ、CNT濃度0.1重量%)をPENフィルム(帝人ゼオネックス社製,膜厚200 μ m)の上に、パーコーター(パー番手#6M)で塗布し、自然乾燥(室温,10分間)した後、加熱乾燥(90 $^{\circ}$ C,10分)した。得られたCNT被膜形成したPENフィルムを、室温で60wt%硝酸(和光純薬社製)中に1分浸漬した後、イオン交換水で十分に洗浄して、加熱乾燥(90 $^{\circ}$ C,30分)して、光電極用のCNT導電性基板を作製した。所定の導電性を得るため、CNT水分散液の塗布量をパーコーター塗布回数でコントロールした。また、CNT導電性基板のシート抵抗値は、アステラテック株式会社製のシート抵抗測定用四端子ケーブルを用いて、25 $^{\circ}$ C、60%RH下で測定した。

【0096】

(2) 集電線の作製

得られた光電極用のCNT導電性基板上に、スクリーン印刷法により導電性銀ペースト(K3105、ペルノックス社製)を光電極セル幅に応じた間隔で印刷塗布し、150 $^{\circ}$ Cの熱風循環型オープン中で15分間加熱乾燥して集電線を作製した。

【0097】

(3) 多孔質半導体微粒子層の作製

得られた集電線付き光電極用のCNT導電性基板に、光電極セル幅に応じた間隔でレーザー処理を行い、絶縁線を形成した。そして、PETフィルムに粘着層を塗工した保護フィルムを2段重ねしたマスクフィルム(下段:PC-542PA 藤森工業製、上段:NB0-0424 藤森工業製)を、多孔質半導体微粒子層を形成するための開口部(長さ:60mm、幅5mm)を打ち抜き加工した。加工済みマスクフィルムを、気泡が入らないように透明導電性基板の集電線形成面に貼合した。

高圧水銀ランプ(定格ランプ電力400W)光源をマスク貼合面から10cmの距離に置き、電磁波を1分間照射後直ちに、バインダーフリー酸化チタンペースト(PECC-C01-06、ペクセル・テクノロジーズ社製)をベーカー式アプリケーションにより塗布した。ペーストを常温で10分間乾燥させた後、マスクフィルムの上側の保護フィルム(NB0-0424 藤森工業製)を剥離除去し、120 $^{\circ}$ Cの熱風循環式オープン中でさらに5分間加熱乾燥し、多孔質半導体微粒子層(長さ:60mm、幅5mm)を形成した。

【0098】

(4) 電解液の調製

N-メチルベンズイミダゾール2.6g、ヨウ化カリウム3.3g、1,3-ブチルメチルイミダゾリウムヨウ化物6.6gを、50mLのメスフラスコに入れ、ブチロラク톤を全量で50mLになるように加えた。超音波洗浄機による振動により1時間攪拌したのち、24時間以上暗所に静置して、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせからなる酸化還元対(I-/I₃-)を含まない電解液を調製した。

【0099】

(5) 色素溶液の調製

ルテニウム錯体色素(N719、ソラロニクス社製)72mgを200mLのメスフラスコに入れた。脱水エタノール190mLを混合し、攪拌した。メスフラスコに栓をしたのち超音波洗浄器による振動により、60分間攪拌した。溶液を常温に保った後、脱水エタノールを加え、全量を200mLとすることで、色素溶液を調製した。

【0100】

(6) 色素吸着

多孔質半導体微粒子層(長さ:60mm、幅5mm)を形成した光電極用CNT導電性基板を、調製した色素溶液(40 $^{\circ}$ C)に浸し(90分間)、弱い攪拌のもとで色素を多孔質半導体微粒子層に吸着させた。色素吸着済み酸化チタン膜を色素吸着容器から取り出し、エタノールにて洗浄して乾燥させ、残りのマスクフィルムを剥離除去して、光電極を作製した。

【0101】

(7) 対向電極の作製

対向電極は、上記(1)導電性電極基板の作製と同様にして作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

(8) 色素増感型光電変換素子の作製

対向電極のCNT導電被膜形成面を表面として、アルミ製吸着板上に真空ポンプを使って固定し、液状の光硬化型封止剤（スリーボンド社製）を自動塗布口ポットにより各光電極の外周部分に塗布した。その後、対向電極パターン部分に上記（ 4 ）で調製した電解液を所定量塗布し、自動貼り合せ装置を用いて対向電極パターンと同型の酸化チタンパターンが向かい合う構造となるように減圧環境下で重ね合せ、光電極側からメタルハライドランプにより照射を行ない、続いて対向電極側から照射を行った。その後、貼り合せ後の基板内に配置された複数個の光電変換素子を各々切出し、取出し電極部分に導電性銅泊テープ（CU7636D、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス社製）を貼ること

10

【 0 1 0 3 】

(9) 色素増感型太陽電池モジュールの作製

(9 - 1) バリヤー包装材

上記（ 8 ）で得られた色素増感型光電変換素子を、透湿度が $10^{-2} \text{ g / 日} \cdot \text{cm}^2$ のバリヤー包装体に封じ込めて、バリヤー包装材封入した色素増感光電変換素子モジュールを作製する。バリヤー包装材は、厚さ $12 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基材の一方の面に厚さ 30 nm の酸化珪素の蒸着薄膜層を積層し、その蒸着薄膜層の上に塗布量 3 g / m^2 （乾燥状態）のポリウレタン系接着剤を介して厚 $15 \mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロンフィルムを積層し、さらにその二軸延伸ナイロンフィルム面に塗布量 3 g / m^2 （乾燥状態）のポリウレタン系接着剤を介して厚さ $30 \mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、他方の面に $\text{C}_3\text{F}_7 - (\text{OC}_3\text{F}_6)_2 - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ からなるパーフルオロポリエーテル基含有シランカップリング剤をパーフルオロヘキサンで $0.5 \text{ wt} \%$ に希釈した塗布液を塗布、乾燥して膜厚 $3 \mu\text{m}$ の防汚層を積層した積層材料からなるバリヤー包装材である。

20

【 0 1 0 4 】

(9 - 2) バリヤー包装材に封入した色素増感光電変換素子モジュールの作製

前記バリヤー包装材を所定寸法にスリットした二枚の積層材料の無延伸ポリプロピレンフィルム面同士を重ね合わせ、三辺をヒートシールし、一辺を開口部とした三方シール袋（包装袋）を作成し、その三方シール袋の開口部からケーブル付きの試料を挿入し、ケーブルの一端を袋外に出し、袋内の空気を真空にて吸引後に、加熱密封シールして本発明の包装済みバリヤー包装体に封じこめた色素増感光電変換素子モジュールを作製した。

30

【 0 1 0 5 】

(1 0) 光電変換素子の評価

(1 0 - 1) 光電変換素子モジュールの初期特性

150 W キセノンランプ光源に $\text{AM}1.5 \text{ G}$ フィルタを装着した擬似太陽光照射装置（PEC-L15型、ペクセル・テクノロジーズ社製）を光源として用い、光量は 10 万ルクスに調整した。上記（ 9 ）で作製した色素増感光電変換素子モジュールをソースメータ（2400型ソースメータ、Keithley社製）に接続した。電流電圧特性は、各照射下バイアス電圧を、 0 V から 0.9 V まで、 0.01 V 単位で変化させながら出力電流を測定した。出力電流の測定は、各電圧ステップにおいて、電圧を変化後、 0.05 秒後から 0.15 秒後の値を積算することで行った。バイアス電圧を、逆方向に $0.9 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ までステップさせる測定も行い、順方向と逆方向の測定の平均値を、光電流とした。これにより、初期出力（ P_{max} ）及び最大電圧（ V_{max} ）を求めた。

40

【 0 1 0 6 】

(1 0 - 2) 光電変換素子モジュールの耐久性評価

バリヤー包装体に封じこめた光電変換素子モジュール試料を、 40 、相対湿度 90% で 1000 時間放置した後に、その出力特性を上記（ 1 0 - 1 ）初期特性の測定方法と同様にして評価した。

【 0 1 0 7 】

50

2. 実施例 2 ~ 10

CNT水分散液（KHケミカルズ社製のシングルウォールカーボンナノチューブ分散体シリーズ、CNT濃度0.1重量%）の塗布量を変えたほか、実施例1と同様の方法で、実施例2~10の導電性電極基板、色素増感型光電変換素子、色素増感型太陽電池モジュールを作製した。ただし、実施例5では、対向電極基板にPETフィルム（東レ社製、商品名：ルミラー）を、実施例6および10では、光電極基板と対向電極基板にCOPフィルム（日本ゼオン社製、商品名：ゼオノアZF16-188）を、それぞれ用いた。

【0108】

3. 比較例 1

実施例1に於ける(1)導電性電極基板の作製を下記に変更して光電極を作製し、また実施例2に於ける(7)対向電極を下記に変更する以外は、実施例1とまったく同様にして、比較例1~4を作製した。比較例1~5について、表2に示す。

【0109】

(1) 導電性電極基板の作製

透明基板（帝人製、PEN、200 μ m）上に透明導電層を積層した市販あるいは試作品のITO導電性電極基板上に、スクリーン印刷法により導電性銀ペースト（K3105、ペルノックス（株）製）を光電極セル幅に応じた間隔で印刷塗布し、150度の熱風循環型オープン中で15分間加熱乾燥して集電線を作製した。さらに該ITO導電膜上に下記の保護層を設けた。まず導電性電極基板の集電線形成面を上にして塗布コーターにセットし、1.6%に希釈したオルガチックPC-600溶液（マツモトファインケミカル製）をワイヤーバーにより掃引速度（10mm/秒）で塗布し、10分間室温乾燥し、さらに10分間150 $^{\circ}$ Cで加熱乾燥して、酸化チタン保護膜付きITO導電性電極基板を作製した

【0110】

(2) 対向電極

ITO導電面に開口部（長さ：60mm、幅5mm）を打ち抜き加工した金属製マスクを重ね合わせ、スパッタ法により白金膜パターン（触媒層、膜厚約10nm）を形成して対向電極層を得た。このとき、上記光電極層と対向電極層とを、お互いの導電面を向かい合わせて重ね合せた時、酸化チタンパターン（多孔質半導体微粒子層形成部）と白金膜パターン（触媒層形成部分）とは一致する構造とした。

【0111】

4. 比較例 2 ~ 5

比較例2は、光電極と対向電極のITO導電性基板の導電性を変える以外は比較例1と同様にして作製した。また、比較例3は実施例1の光電極と対向電極の導電性を変える以外は実施例1と同様にして作製した。一方比較例4は実施例2の光電極の導電性基板を比較例2のITOに変える以外は実施例2と同様にして作製した。更に、比較例5は実施例2の対向電極の導電性基板を比較例2のITOに変える以外は実施例2と同様にして作製した。

【0112】

5. 結果

(5-1)

実施例1~10について、表1に示す。光電極および対向電極の導電性電極基板に導電層としてCNT、すなわち、ナノ繊維状炭素（例、CNT）からなるナノカーボン層を導電層として用いた本願発明は、初期性能と耐久性評価後の発電特性の変化が殆どなく、耐久性に非常に優れたものであった。耐久性テスト後のモジュール形状にも、外観上も変化は見られず、光電極および対向電極の膜強度は十分な強度であること、基板とCNT導電層間および酸化チタン層との接着の問題ない（剥がれがない）ことを確認した。以上から、本願発明の導電性電極基板を用いた色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池は、優れたものであることが実証された。

【0113】

(5-2)

比較例1は、発電性の初期性能が実施例1に比べて良好であるが、耐久性評価後の発電性

10

20

30

40

50

能が著しく悪化しており、発電素子としては大きく劣るものがあった。

【 0 1 1 4 】

(5 - 3)

比較例 2 は、比較例 1 と同様に導電性基板が光電極及び対向電極共に I T O からなるが、その導電性が高めであり初期性能は悪化しており、かつ耐久性評価後の発電特性の悪化も大きく、本発明の耐久性には大きく及ばないものであった。また、導電性基板が光電極及び対向電極共に本発明のナノ繊維状炭素からなるがその導電性が高い比較例 3 は、初期性能が著しく小さいこと、また耐久性評価後での発電特性も低下する傾向が見られており、本発明の初期性能及び耐久性に対しては劣るものであった。これは、導電性の高い C N T からなる光電極および対向電極は、C N T 塗布量が少なく、そのため耐久性評価により色素増感型光電変換素子の電気特性への影響が大きく発現したものと推測できる。また、光電極あるいは対向電極のどちらか一方の導電性電極が I T O からなる比較例 4、5 は、耐久性評価後での発電特性の低下が著しく見られており、本発明の優れた耐久性に対しては劣るものであった。

【 0 1 1 5 】

【 表 1 】

内容	光電極						対向電極						発電特性(単位平方センチ当たり)				総合評価	
	基板		導電層		半導体層	色素	基板		導電層		触媒層	初期性能		耐久性評価後		変化率(%) 初期性能/評価後		
	素材	膜厚(μm)	素材	シート抵抗値(Ω/□)	素材	TiO ₂	素材	膜厚(μm)	素材	シート抵抗値(Ω/□)	素材	Pmax(mW)	Vmax(V)	Pmax(mW)	Vmax(V)	Pmax(%)		Vmax(%)
実施例1	PEN	200	CNT	150	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	110	—	0.61	0.67	0.59	0.66	96.7	98.5	○
実施例2	PEN	200	CNT	200	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	200	—	0.58	0.65	0.56	0.64	96.6	98.5	○
実施例3	PEN	125	CNT	300	TiO ₂	N-719	PEN	125	CNT	300	—	0.54	0.64	0.52	0.63	96.3	98.4	○
実施例4	PEN	180	CNT	450	TiO ₂	N-719	PEN	125	CNT	450	—	0.28	0.56	0.26	0.55	92.9	98.2	○
実施例5	PEN	188	CNT	250	TiO ₂	N-719	PET	188	CNT	250	—	0.56	0.66	0.55	0.65	98.2	98.5	○
実施例6	COP	100	CNT	250	TiO ₂	N-719	COP	100	CNT	250	—	0.55	0.67	0.54	0.66	98.2	98.6	○
実施例7	PEN	200	CNT	200	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	90	—	0.68	0.68	0.65	0.67	95.6	98.5	○
実施例8	PEN	200	CNT	200	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	20	—	0.70	0.67	0.68	0.66	97.1	98.5	○
実施例9	PEN	200	CNT	50	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	200	—	0.69	0.65	0.67	0.64	97.1	98.5	○
実施例10	COP	100	CNT	200	TiO ₂	N-719	COP	100	CNT	20	—	0.68	0.64	0.66	0.63	97.9	98.7	○

10

20

30

40

【 表 2 】

内容	光電極						対向電極						発電特性(単位平方センチ当たり)				総合評価	
	基板		導電層		半導体層	色素	基板		導電層		触媒層	初期性能		耐久性評価後		変化率(%) 初期性能/評価後		
	素材	膜厚(μm)	素材	シート抵抗値(Ω/□)	素材	素材	素材	膜厚(μm)	素材	シート抵抗値(Ω/□)	素材	Pmax(mW)	Vmax(V)	Pmax(mW)	Vmax(V)	Pmax(%)		Vmax(%)
比較例1	PEN	200	ITO	15	TiO ₂	N-719	PEN	200	ITO	15	Pt	3.96	0.71	1.51	0.64	38.1	90.1	X
比較例2	PEN	200	ITO	200	TiO ₂	N-719	PEN	200	ITO	200	Pt	0.62	0.62	0.30	0.59	48.4	95.2	X
比較例3	PEN	200	CNT	600	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	600	—	0.32	0.59	0.08	0.41	25.0	69.5	X
比較例4	PEN	200	ITO	200	TiO ₂	N-719	PEN	200	CNT	200	—	0.60	0.64	0.35	0.61	58.3	95.3	X
比較例5	PEN	200	CNT	300	TiO ₂	N-719	PEN	200	ITO	200	Pt	0.61	0.62	0.41	0.53	67.2	85.5	X

10

20

30

40

【 産業上の利用可能性 】

50

【 0 1 1 7 】

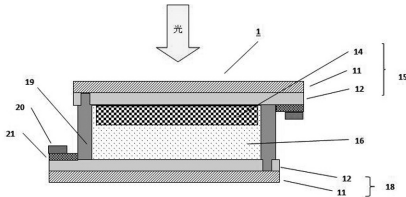
本願発明に従う色素増感型光電変換素子では、ナノ繊維状炭素からなる導電性を有する光電極と対向電極を有するものであり、高温高湿下での耐久性に対しても一定の発電性を発現するものであり、発電源としては安定的に優れた出力を有するものである。その他本発明により耐久性に優れ、低コストでかつ環境循環性に優れ、環境負荷の低い色素増感型光電変換素子および色素増感型太陽電池を得ることが出来る。

【 符号の説明 】

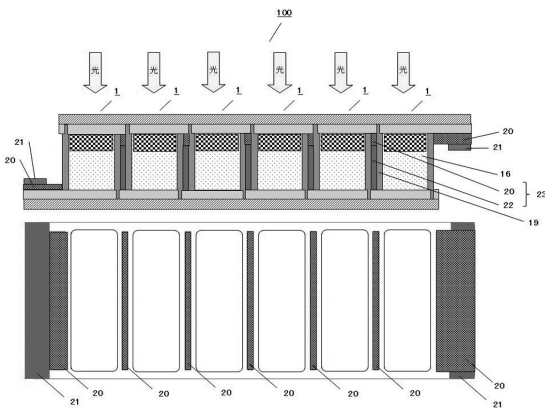
【 0 1 1 8 】

- 1 色素増感型光電変換素子
- 1 1 プラスチック基板
- 1 2 ナノカーボン層からなる導電層
- 1 4 増感色素を担持した多孔質半導体微粒子層
- 1 5 光電極
- 1 6 電解液層
- 1 8 触媒作用を有する導電性電極基板からなる対向電極
- 1 9 封止層
- 2 0 集電線
- 2 1 取り出し電極
- 2 2 導電性微粒子
- 2 3 電極接続部
- 1 0 0 色素増感型太陽電池モジュール

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 棕木 康雄

神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ベクセル・テクノロジーズ株式会社内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2004-111216(JP,A)
特開2012-243721(JP,A)
特開2008-066018(JP,A)
特開2008-222545(JP,A)
特開2006-321220(JP,A)
特開2012-064454(JP,A)
特開2012-096953(JP,A)
特開2006-179444(JP,A)
特開2007-128757(JP,A)
特開2010-020976(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0299374(US,A1)
特開2010-219495(JP,A)
特開2005-285428(JP,A)
特開2005-100961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/20

H01M 14/00