

(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
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/141095 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059509
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 6 日(06.04.2012)
- (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 2011-090261 2011 年 4 月 14 日(14.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 福井 篤
(FUKUI, Atsushi). 古宮 良一(KOMIYA, Ryoichi).
山中 良亮(YAMANAKA, Ryosuke).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami
Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中

之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー
Osaka (JP).

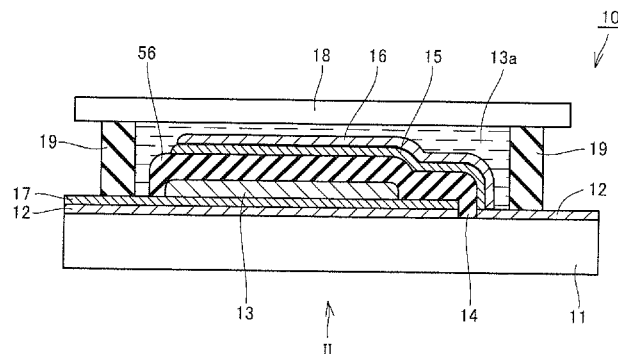
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称: 光電変換素子および光電変換モジュール

【図1】



(57) Abstract: A dye-sensitized solar cell (10) is provided with: a light-transmitting substrate (11) which has at least a light-receiving surface; a first electrode (12) that is arranged on the light-transmitting substrate (11); a collector electrode (17) which is arranged on at least a part of the first electrode (12) and is formed of a metal thin film; a photoelectric conversion unit (13) which is arranged on the upper surface of the first electrode (12) or the collector electrode (17) and supports a photosensitizer, while being immersed in a carrier-transporting material (13a); an insulating frame unit (19) which surrounds the lateral periphery of the photoelectric conversion unit (13); and a second electrode (16) which is arranged above the photoelectric conversion unit (13) so as to face the first electrode (12). When the short-circuit current value of the dye-sensitized solar cell (10) is represented by I_{sc} (A), the total of the electrical resistances of the collector electrode (17), the first electrode (12) and the second electrode (16) is represented by R_h (Ω) and the open circuit voltage of the dye-sensitized solar cell (10) is represented by V_{oc} (V), the following relation: $I_{sc} \times R_h < 0.05 \times V_{oc}$ is satisfied.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/141095 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

少なくとも受光面を有する透光性基板(11)と、透光性基板(11)上に位置する第1電極(12)と、第1電極(12)上の少なくとも一部に位置し、金属薄膜からなる集電電極(17)と、第1電極(12)または集電電極(17)の上面に位置して光増感剤を担持し、かつ、キャリア輸送材料(13a)に浸漬された光電変換部(13)と、光電変換部(13)の側方の周囲を囲む絶縁性枠部(19)と、光電変換部(13)の上方で、第1電極(12)と対向するように位置する第2電極(16)とを備える。色素増感太陽電池(10)の短絡電流値を I_{sc} (A)、集電電極(17)と第1電極(12)と第2電極(16)との電気抵抗値の合計値を R_h (Ω)、色素増感太陽電池(10)の開放電圧値を V_{oc} (V)とすると、 $I_{sc} \times R_h < 0.05 \times V_{oc}$ の関係を満たす。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子および光電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子および光電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 化石燃料に代るエネルギー源として、太陽光を電力に変換する太陽電池が注目されている。現在、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池および薄膜シリコン太陽電池が実用化されている。しかし、前者にはシリコン基板の作製コストが高いという問題があり、後者には多種の半導体製造用ガスおよび複雑な装置を用いる必要があるために製造コストが高くなるという問題がある。

[0003] このため、いずれの太陽電池においても光電変換の高効率化による発電出力当たりのコストを低減する努力が続けられているが、上記の問題を解決するには到っていない。

[0004] 新しいタイプの太陽電池として、金属錯体の光誘起電子移動を応用した色素増感太陽電池を開示した先行文献として、特開平 1 - 2 2 0 3 8 0 号公報(特許文献 1)がある。特許文献 1 に記載された色素増感太陽電池は、表面上に第 1 電極が形成されたガラス基板と第 2 電極が形成されたガラス基板との間に、光増感色素を吸着して可視光領域に吸収スペクトルをもつ光電変換層と電解液とを挟持させた構造を有する。

[0005] 色素増感太陽電池においては、透明な第 1 電極側に光を照射すると、光電変換層で電子が発生する。発生した電子は、第 1 電極から外部電気回路を通過して対向する第 2 電極に移動する。移動した電子は、電解質中のイオンにより運ばれて光電変換層に戻る。このような一連の電子移動の繰り返しにより、電気エネルギーを取り出すことが可能となる。

[0006] 特許文献 1 に記載された色素増感太陽電池の基本構造は、2 枚のガラス基板の間に電解液を注入した構造であるため、小面積の太陽電池の試作は可能

であるが、1 m角のような大面積の太陽電池への適用は困難である。なぜなら、1つの太陽電池セルの面積を大きくすると、短絡電流は面積に比例して増加するが、第1電極の面内方向の抵抗が増大するため太陽電池の内部直列電気抵抗が増大し、光電変換時の電流電圧特性における曲線因子（FF：フィルファクタ）が低下して、十分な光電変換効率を得られないためである。

[0007] 上記の問題を解決するために、第1電極上に集電電極を形成することによって電気抵抗の低減を図った光電変換素子を開示した先行文献として、特開2003-203681号公報(特許文献2)がある。特許文献2に記載された光電変換素子においては、同一平面上に形成された複数の短冊状の光電変換部同士の間第1電極上に、金と銀の合金からなる格子状の集電電極を形成している。この集電電極により、FFおよび短絡電流密度を向上することができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平1-220380号公報

特許文献2：特開2003-203681号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 集電電極を形成することによりFFの向上を図ることができるが、集電電極の形成量が多すぎると受光できる光量が減少して光電変換素子の発電効率が低下する。そのため、特許文献2に記載された光電変換素子においては、グリッドの開口率を90～99%としている。しかしながら、1つの光電変換素子の大きさが50 mm角より大きくなると、短絡電流(I_{sc})が面積に比例して増加するため、90%以上の高い開口率となる集電電極の形成量においては高いFFを得ることができない。

[0010] このように集電電極の形成量を抑制した場合、光電変換素子を大型化して受光面積を増大させると、集電電極を設けても光電変換素子の内部抵抗を十

分に低減できないことがある。

- [0011] 本発明は上記の問題点に鑑みなされたものであって、高い短絡電流(I_{sc})を維持しつつ高いFFを実現して高変換効率を得られる、光電変換素子および光電変換モジュール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

- [0012] 本発明に基づく光電変換素子は、少なくとも受光面を有する基板と、基板上に位置する透明導電膜からなる第1電極と、第1電極上の少なくとも一部に位置し、金属薄膜からなる集電電極と、第1電極または集電電極の上面に位置して光増感剤を担持し、かつ、キャリア輸送材料に浸漬された光電変換部と、光電変換部の側方の周囲を囲む絶縁性枠部と、光電変換部の上方で、第1電極と対向するように位置する第2電極とを備える。光電変換素子においては、光電変換素子の短絡電流値を $I_{sc}(A)$ 、集電電極と第1電極と第2電極との電気抵抗値の合計値を $R_h(\Omega)$ 、光電変換素子の開放電圧値を $V_{oc}(V)$ とすると、 $I_{sc} \times R_h < 0.05 \times V_{oc}$ の関係を満たす。
- [0013] 本発明に基づく光電変換モジュールは、複数の上記の光電変換素子を有する。複数の光電変換素子は電氣的に直列に接続されている。互いに電氣的に接続された光電変換素子同士においては、一方の光電変換素子の第1電極または集電電極と他方の光電変換素子の第2電極とが接続されている。
- [0014] 好ましくは、集電電極は、直列に接続された光電変換素子同士の並ぶ方向に延在している。
- [0015] 好ましくは、光電変換部は、平面視において、長手方向を有する矩形形状を有する。直列に接続された光電変換素子同士は、各々の光電変換部の長手方向が略平行になるように位置している。
- [0016] 本発明の一形態においては、光電変換部の長手方向の長さが10mm以上である。
- 本発明の一形態においては、光電変換部の長手方向と直交する方向の幅が5mm以上10mm以下である。
- [0017] 好ましくは、集電電極は、延在方向と直交する方向において5mm以上1

0 mm以下の間隔を空けて略平行に延在する平行部を有する。好ましくは、平行部の幅が0.1 mm以上0.6 mm以下である。

[0018] 好ましくは、集電電極がキャリア輸送材料に対して耐腐食性を有する材料で形成されている。

[0019] 好ましくは、集電電極が、チタン、ニッケルおよびタンタルのいずれかから形成されている。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、光電変換素子において、高い短絡電流(I_{sc})を維持しつつ高いFFを実現して高変換効率を得られる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の実施形態1に係る光電変換素子である色素増感太陽電池の構造を示す断面図である。

[図2]図1の色素増感太陽電池を矢印II方向から見た図である。

[図3]本発明の実施形態2に係る光電変換モジュールの構造を示す断面図である。

[図4]図3の光電変換モジュールを矢印IV方向から見た図である。

[図5]光電変換モジュールの集電電極間の距離 L_x と色素増感太陽電池の変換効率(%)との関係を示すグラフである。

[図6]光電変換モジュールのFFと $R_h \times I_{sc}$ との関係を示すグラフである。

[図7]光電変換モジュールの光電変換部の幅Yと色素増感太陽電池の変換効率(%)との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態1に係る光電変換素子について図面を参照して説明する。以下の実施形態の説明においては、図中の同一または相当部分には同一符号を付して、その説明は繰り返さない。

[0023] (実施形態1)

<光電変換素子>

図 1 は、本発明の実施形態 1 に係る光電変換素子である色素増感太陽電池の構造を示す断面図である。図 2 は、図 1 の色素増感太陽電池を矢印 11 方向から見た図である。なお、図 2 においては、色素増感太陽電池の一部の構成を図示していない。

[0024] 図 1, 2 に示すように、本発明の実施形態 1 に係る色素増感太陽電池 10 は、受光面を有する透光性基板 11 と、透光性基板 11 上に位置する透明導電膜からなる第 1 電極 12 と、第 1 電極 12 上の少なくとも一部に位置し、金属薄膜からなる集電電極 17 とを備える。

[0025] また、色素増感太陽電池 10 は、第 1 電極 12 または集電電極 17 の上面に位置して光増感剤を担持し、かつ、キャリア輸送材料 13a に浸漬された光電変換部 13 と、光電変換部 13 の側方の周囲を囲む絶縁性枠部 19 とを備える。

[0026] さらに、色素増感太陽電池 10 は、光電変換部 13 の上方で、第 1 電極 12 と対向するように位置する第 2 電極 16 とカバー 18 とを備える。カバー 18 は、絶縁性枠部 19 と固定されている。カバー 18 と第 2 電極 16 との間には僅かに隙間が形成されており、その隙間はキャリア輸送材料 13a により満たされている。なお、この隙間は必ずしも形成されていなくてもよい。

[0027] また、色素増感太陽電池 10 は、絶縁性枠部 19 に囲まれた内部において、光電変換部 13 上に形成された多孔性絶縁層 14 と、多孔性絶縁層 14 上に形成された触媒層 15 とを備える。第 2 電極 16 は、触媒層 15 上に形成されている。

[0028] 本実施形態においては、光電変換部 13 は、平面視において、長手方向を有する矩形形状を有している。具体的には、光電変換部 13 は、長さ X、幅 Y で形成されている。ただし、光電変換部 13 の形状はこれに限られず、円形または多角形でもよい。

[0029] 集電電極 17 は、光電変換部 13 の長手方向に直交する方向に延在している。集電電極 17 は幅 W で複数形成されている。互いに隣接する集電電極 1

7 同士は、距離 L_x の間隔を置いて形成されている。

[0030] 以下、各構成について詳細に説明する。

＜透光性基板 11＞

透光性基板 11 においては、少なくとも受光面となる部分が透光性を有している。そのため、透光性基板 11 は、光を透過する材料から形成されている。ただし、透光性基板 11 は、少なくとも後述する色素に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過させる材料で形成されていればよく、必ずしもすべての波長領域の光に対して透光性を有する必要はない。透光性基板 11 の厚さは、0.2 mm 以上 5 mm 以下が好ましい。

[0031] 透光性基板 11 を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料として、たとえば、ソーダガラス、熔融石英ガラス、結晶石英ガラスなどのガラス基板、可撓性フィルムなどの耐熱性樹脂板などが挙げられる。

[0032] 可撓性フィルムを構成する材料としては、たとえば、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリフェニレンスルファイド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PA)、ポリエーテルイミド(PEI)、フェノキシ樹脂およびテフロン(登録商標)などを用いることができる。

[0033] 透光性基板 11 上に他の部材を形成する際に透光性基板 11 が加熱されることがある。たとえば、透光性基板 11 上に多孔性半導体からなる光電変換部 13 を形成する際に 250℃程度まで透光性基板 11 が加熱される場合、透光性基板 11 の材料としては、250℃以上の耐熱性を有するテフロン(登録商標)などが用いられる。

[0034] 透光性基板 11 は、色素増感太陽電池 10 を他の構造体に取り付けるときの基体として利用される。その際、透光性基板 11 の周辺部が、金属加工部品を介してねじなどの締結部材により他の構造体と連結される。

[0035] ＜第 1 電極 12＞

第 1 電極 12 を構成する材料としては、導電性および透光性を有するもの

であれば特に限定されない。第1電極12を構成する材料としては、たとえば、インジウム錫複合酸化物(ITO)、酸化錫(SnO_2)、酸化錫にフッ素がドーパされたもの(FTO)、酸化亜鉛(ZnO)などが挙げられる。このような材料からなる第1電極12は、スパッタ法およびスプレー法などの公知の方法により、透光性基板11上に形成される。

[0036] 第1電極12の層厚は、 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。第1電極12の電気抵抗は低いほど好ましく、 $40\text{ }\Omega/\text{sq}$ 以下であることが好ましい。

[0037] <集電電極17>

集電電極17を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば特に限定されない。このような材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、チタンおよびタンタルなどが挙げられる。

[0038] これらの中でも、キャリア輸送材料13a(電解液)への耐腐食性を有するニッケル、チタンおよびタンタル、または、高い電気伝導性を有する金、銀、銅およびアルミニウムなどが集電電極17を構成する材料として好ましい。集電電極17が電解液への耐腐食性を有さない材料で構成されている場合は、集電電極17に酸化ケイ素、酸化ジルコニウムまたはルチル型酸化チタンなどからなる保護絶縁層を形成するのが好ましい。

[0039] 集電電極17は、スパッタ法、スプレー法またはスクリーン印刷法などの公知の方法により、第1電極12上に形成される。

[0040] <絶縁性枠部19>

絶縁性枠部19は、電気絶縁性を有しかつキャリア輸送材料13aを封止できる材料で構成されている。たとえば、絶縁性枠部19の材料として、紫外線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂などを用いることができる。また、絶縁性枠部19の材料として、第1電極12および集電電極17上において所望の形状に形成し易い材料を用いることが好ましい。具体的には、絶縁性枠部19の材料としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン系

樹脂、ホットメルト樹脂およびガラス系材料などが好ましく、これらの２種類以上を用いて絶縁性枠部１９を積層構造にしてもよい。

[0041] 絶縁性枠部１９を形成した後に光電変換部１３を形成する場合、光電変換部１３の形成温度以上の耐熱性を有する材料で絶縁性枠部１９が構成されている。また、絶縁性枠部１９は、太陽光に含まれる紫外線に曝されるため、紫外線によって劣化しにくい材料で構成されている。よって、絶縁性枠部１９をガラス系材料から形成することが好ましい。

[0042] ガラス系材料としては、たとえば、ガラスペーストまたはガラスフリットとして市販されているものを用いることができる。キャリア輸送材料１３ａとの反応性および環境への負荷を考慮すれば、鉛フリーのガラス系材料を用いることが好ましい。ガラス基板からなる透光性基板１１の上方に絶縁性枠部１９を形成する場合、５５０℃以下の焼成温度で絶縁性枠部１９を形成することが好ましい。たとえば、ガラス系材料としてビスマス系ガラスペーストを用いることが好ましい。

[0043] <光電変換部１３>

光電変換部１３は、色素を吸着した多孔性半導体層からなり、キャリア輸送材料１３ａが内部を移動することができる。

[0044] (多孔性半導体層)

多孔性半導体層を構成する半導体の種類は、一般に光電変換材料に使用されるものであれば特に限定されない。たとえば、多孔性半導体層の材料として、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、硫化鉛、硫化亜鉛、リン化インジウム、銅－インジウム硫化物(CuInS_2)、 CuAlO_2 、 SrCu_2O_2 などの半導体化合物およびこれらを組み合わせたものを用いることができる。これらの中でも、安定性の点から、多孔性半導体層の材料として酸化チタンを用いることが好ましい。

[0045] 多孔性半導体層に好適に用いられる酸化チタンとしては、アナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソ

チタン酸などの各種の狭義の酸化チタンおよび水酸化チタン、含水酸化チタンなどがあり、これらを単独または混合して用いることができる。アナターゼ型およびルチル型の２種類の結晶系酸化チタンは、その製法および熱履歴によりいずれの形態にもなり得るが、一般的に結晶系酸化チタンはアナターゼ型である。酸化チタンとしては、アナターゼ型の含有率の高いもの、たとえばアナターゼ型の含有率が８０％以上の酸化チタンが色素増感の観点から好ましい。

[0046] 半導体の形態としては、単結晶、多結晶のいずれでもよいが、安定性、結晶成長の容易さおよび製造コストなどの観点から多結晶が好ましい。多孔性半導体としては、多結晶からなるナノスケールまたはマイクロスケールの半導体微粒子を用いることが好ましい。したがって、多孔性半導体層の材料として、酸化チタンの微粒子を用いることが好ましい。

[0047] 酸化チタンの微粒子は、水熱合成法および硫酸法などの液相法または気相法の公知の方法により製造される。また、デグサ(D e g u s s a)社が開発した塩化物を高温加水分解することにより、酸化チタンの微粒子を製造してもよい。

[0048] 半導体微粒子として、同一または異なる半導体化合物からなる２種類以上の粒子サイズの微粒子を混合したものを用いてもよい。粒子サイズの大きな半導体微粒子は入射光を散乱させ光捕捉率の向上に寄与し、粒子サイズの小さな半導体微粒子は吸着点をより多くして色素の吸着量の向上に寄与するものと考えられる。

[0049] 粒子サイズの異なる微粒子が混合された半導体微粒子を用いる場合、微粒子同士の平均粒径の比率が１０倍以上であることが好ましい。粒子サイズの大きな微粒子の平均粒径としては、たとえば、１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。粒子サイズの小さな微粒子の平均粒径としては、たとえば、５ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。異なる半導体化合物が混合された半導体微粒子を用いる場合、吸着作用の強い半導体化合物の粒子サイズを小さくすることが効果的である。

- [0050] 多孔性半導体層の層厚は、特に限定されるものではないが、たとえば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。多孔性半導体層の表面積は大きい方が好ましく、たとえば、 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下の表面積であることが好ましい。
- [0051] 多孔性半導体層を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。たとえば、上述の半導体微粒子を含有する懸濁液を第1電極12および集電電極17上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なうことにより多孔性半導体層を形成してもよい。
- [0052] 具体的には、まず、半導体微粒子を適当な溶剤中に分散させて懸濁液を得る。このような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、イソプロピルアルコール／トルエンなどのアルコール系混合溶剤および水などが挙げられる。また、このような懸濁液の代わりに市販の酸化チタンペースト(たとえば、Solaronix社製、Ti-nanoxide、T、D、T／SP、D／SP)を用いてもよい。
- [0053] 次に、得られた懸濁液を第1電極12および集電電極17上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なうことにより多孔性半導体層を形成する。懸濁液を塗布する方法は、ドクターブレード法、スキージ法、スピコート法およびスクリーン印刷法などの公知の方法を用いることができる。
- [0054] 光電変換部13と絶縁性枠部19とが接触するように、すなわち、絶縁性枠部19によって囲まれる内部の領域全体に光電変換部13を形成する場合には、懸濁液の粘性を低く調整し、その懸濁液をディスペンサーなどから絶縁性枠部19によって囲まれた領域に塗布することが好ましい。この場合、懸濁液の粘性が低いため、懸濁液が自重で当該領域の端部まで広がるため、容易に光電変換部13の上面の水平出しをすることができる。
- [0055] 懸濁液の乾燥および焼成の際の温度、時間、雰囲気などの条件は、半導体微粒子の種類に応じて適宜設定される。たとえば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、 50°C 以上 800°C 以下の温度範囲において10秒以上

1 2 時間以下保持することにより、懸濁液の乾燥および焼成を行なうことができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で 1 回または温度を変化させて 2 回以上行なわれてもよい。

[0056] 多孔性半導体層は、積層構造を有していてもよい。この場合、異なる半導体微粒子の懸濁液を調製し、それらの懸濁液の各々を塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方をそれぞれ行なう。

[0057] 多孔性半導体層を形成した後、半導体微粒子同士の電氣的接続の向上、多孔性半導体層の表面積の増加および半導体微粒子上の欠陥準位の低減などの性能向上を目的として、後処理を行なってもよい。たとえば、多孔性半導体層が酸化チタンから構成されている場合、四塩化チタン水溶液で後処理することによって、多孔性半導体層の性能を向上させることができる。

[0058] (光増感剤)

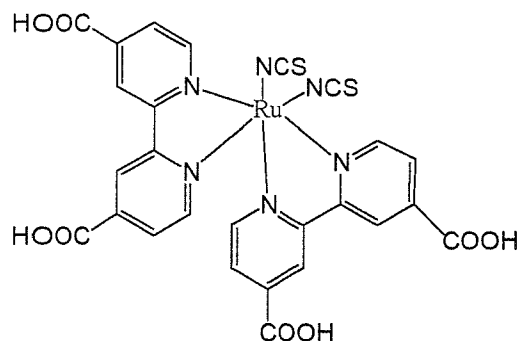
多孔性半導体層に担持される光増感剤としては、増感色素または量子ドットが挙げられる。増感色素としては、可視光領域および赤外光領域に吸収をもつ種々の有機色素および金属錯体色素などが挙げられ、これらの色素の 1 種または 2 種以上を選択的に用いることができる。

[0059] 有機色素としては、たとえば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素およびナフトロシアニン系色素などが挙げられる。有機色素の吸光係数は、一般に、遷移金属に分子が配位結合した形態をとる金属錯体色素の吸光係数に比べて大きい。

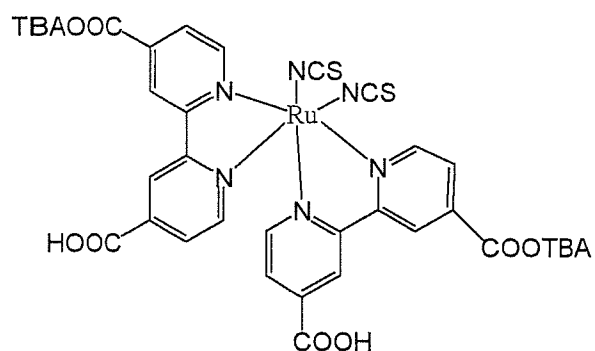
[0060] 金属錯体色素は、分子に金属が配位結合したものである。分子としては、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ルテニウム系色素などが挙げられる。金属としては、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、TA、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd

、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、Rhなどが挙げられる。なかでも、金属錯体色素として、フタロシアニン系色素またはルテニウム系色素に金属が配位したものが好ましく、ルテニウム系金属錯体色素が特に好ましい。好ましいルテニウム系金属錯体色素の化学式を下記に示す。

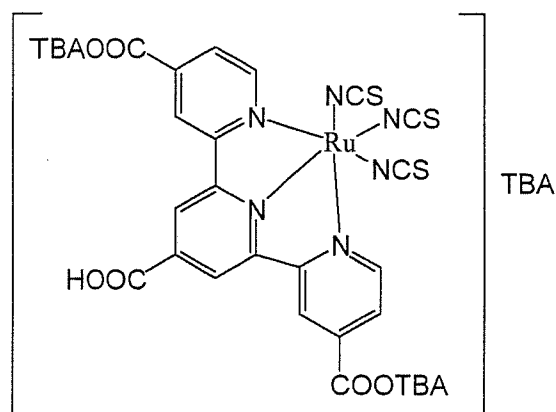
[0061] [化1]



[0062] [化2]



[0063] [化3]



[0064] 利用可能な市販のルテニウム系金属錯体色素としては、たとえば、Solaronix社製の商品名Ruthenium535色素、Rutheni

um 535-bisTBA色素およびRuthenium 620-1H3TBA色素などが挙げられる。

[0065] 多孔性半導体層に色素を強固に吸着させるためには、色素分子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有する色素を用いることが好ましい。なお、インターロック基とは、一般に、多孔性半導体層に色素が固定される際に介在し、励起状態の色素と半導体の伝導帯との間の電子の移動を容易にする電氣的結合を提供するものである。

[0066] 光増感剤である量子ドットとしては、カドミウム化合物、鉛化合物およびインジウム化合物などが挙げられる。具体的には、CdS、CdSe、PbS、PbSeおよびInAsなどが挙げられる。

[0067] 多孔性半導体層に上記色素を吸着させる方法としては、たとえば、色素を溶解させた色素吸着用溶液に多孔性半導体層を浸漬する方法が挙げられる。浸漬する際、色素吸着用溶液を多孔性半導体層内の微細孔の奥部まで浸透させるために、色素吸着用溶液を加熱してもよい。

[0068] 色素を溶解させる溶剤としては、色素を溶解するものであればよく、たとえば、アルコール、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルムおよびジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は、精製されたものが好ましく、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0069] 色素吸着用溶液中の色素濃度は、使用する色素、溶剤の種類、色素吸着工程などの条件に応じて適宜設定することができる。吸着機能を向上させるためには、色素吸着用溶液が高濃度であることが好ましく、たとえば、 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以上が好ましい。色素吸着用溶液の調製においては、色素の溶解性を向上させるために溶液を加熱してもよい。

[0070] <多孔性絶縁層14>

多孔性絶縁層14を構成する材料としては、たとえば、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、シリカガラスおよびソーダガラスなどの酸化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウムなどが挙げられ、これらの材料の1種または

2種以上を選択的に用いることができる。

[0071] 多孔性絶縁層14を構成する材料として、粒径が100nm以上500nm以下の酸化チタン、その中でもルチル型酸化チタンを用いることが好ましい。これらの材料は粒子状であるため好ましく、その平均粒径は5nm以上500nm以下、好ましくは10nm以上300nm以下である。

[0072] 多孔性絶縁層14は、上述の光電変換部13と同様の方法で形成することができる。すなわち、微粒子状の絶縁性材料を溶剤に分散し、さらにエチルセルロース、ポリエチレングリコール(PEG)などの高分子化合物を混合してペーストを作製する。そのペーストを多孔性半導体層の表面上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なう。これにより、多孔性半導体層の表面上に多孔性絶縁層14が形成される。

[0073] <触媒層15>

多孔性絶縁層14上に触媒層15を形成する。触媒層15の形成方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。具体的には、触媒層15の材料として白金を用いる場合、スパッタ法、塩化白金酸の熱分解、電着などの方法を用いて、多孔性絶縁層14の表面上に形成することができる。

[0074] また、触媒層15の材料としてカーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブおよびフラーレンなどのカーボンを用いる場合、カーボンを溶剤に分散させたペーストをスクリーン印刷法などを用いて多孔性絶縁層14に塗布することにより触媒層15を形成することができる。

[0075] <第2電極16>

第2電極16は、第1電極12と同一の材料で形成されていてもよく、または透光性を有さない材料で形成されていてもよい。たとえば、第2電極16は、チタン、タングステン、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属材料で形成されていてもよい。

[0076] 第2電極16は、スパッタ法およびスプレー法などの公知の方法により形成される。第2電極16の厚さは、0.02μm以上5μm以下が好ましい。その電気抵抗は低いほど好ましく、40Ω/sq以下であることが好まし

い。

[0077] <封止部>

封止部の材料としては、具体的には、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン系樹脂、ホットメルト樹脂、ガラス系材料などが好ましい。封止部は、これらの２種類以上の材料からなり積層構造を有してもよい。封止部１９ａの材料として、たとえば、スリーボンド社型番：３１Ｘ－１０１、スリーボンド社製型番：３１Ｘ－０８８および一般に市販されているエポキシ樹脂などを用いることができる。

[0078] シリコーン樹脂、エポキシ樹脂またはガラスフリットを用いる場合、ディスプレイを用いて封止部を形成することができる。ホットメルト樹脂を用いる場合、シート状のホットメルト樹脂にパターンニングした穴を開けることにより封止部を形成することができる。

[0079] <カバー１８>

カバー１８の材料としては、キャリア輸送材料１３ａを封止でき、また外部からの水などの浸入を防止可能なものを用いる。カバー１８が色素増感太陽電池１０の受光面となることがある場合は、カバー１８は透光性基板１１と同様に透光性を有する材料で形成される。色素増感太陽電池１０が屋外に設置される場合、カバー１８の材料として強化ガラスなどの機械強度の高い材料が用いられることが好ましい。

[0080] <キャリア輸送材料１３ａ>

第１電極１２、第２電極１６、絶縁性枠部１９および封止部により囲まれる領域には、キャリア輸送材料１３ａが充填されている。よって、カバー１８と第２電極１６との間の隙間、および、多孔性である光電変換部１３と多孔性絶縁層１４との孔内には、キャリア輸送材料１３ａが充填されている。

[0081] キャリア輸送材料１３ａは、イオンを輸送できる導電性材料で構成され、好適な材料として、たとえば、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質および熔融塩ゲル電解質などが挙げられる。

[0082] 液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であればよく、一般的な電池また

は太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されない。具体的には、液体電解質として、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶融塩からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤と溶融塩とからなるものなどが挙げられる。

[0083] 酸化還元種としては、たとえば、 I^-/I^{3-} 系、 Br^{2-}/Br^{3-} 系、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 系、キノン／ハイドロキノン系などが挙げられる。具体的には、酸化還元種として、ヨウ化リチウム(LiI)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化カリウム(KI)、ヨウ化カルシウム(CaI₂)などの金属ヨウ化物とヨウ素(I₂)との組み合わせが好ましい。また、テトラエチルアンモニウムアイオダイド(TEAI)、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド(TPAI)、テトラブチルアンモニウムアイオダイド(TBAI)、テトラヘキシルアンモニウムアイオダイド(THAI)などのテトラアルキルアンモニウム塩とヨウ素との組み合わせが好ましい。さらに、臭化リチウム(LiBr)、臭化ナトリウム(NaBr)、臭化カリウム(KBr)、臭化カルシウム(CaBr₂)などの金属臭化物と臭素との組み合わせが好ましい。これらの中でも、LiIとI₂の組み合わせが特に好ましい。

[0084] 酸化還元種の溶剤としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、水、非プロトン極性物質などが挙げられる。これらの中でも、カーボネート化合物またはニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶剤を2種類以上混合して用いることもできる。

[0085] 固体電解質は、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料であって、太陽電池の電解質として用いることができ、流動性を有さないものであればよい。具体的には、ポリカルバゾールなどのホール輸送材、テトラニトロフルオールレノンなどの電子輸送材、ポリロールなどの導電性ポリマー、液体電解質を高分子化合物により固体化した高分子電解質、ヨウ化銅およびチオシアン酸銅などのp型半導体、溶融塩を含む液体電解質を微粒子により固体化した電解質などが挙げられる。

- [0086] ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤とからなる。ゲル化剤としては、たとえば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体、架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、シリコーン樹脂類、側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などが挙げられる。
- [0087] 熔融塩ゲル電解質は、通常、上記のようなゲル電解質と常温型熔融塩とからなる。常温型熔融塩としては、たとえば、ピリジニウム塩類、イミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類などが挙げられる。
- [0088] 上記の電解質には、必要に応じて添加剤を加えてもよい。添加剤としては、*t*-ブチルピリジン(TBP)などの含窒素芳香族化合物、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド(DMP II)、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド(MP II)、エチルメチルイミダゾールアイオダイド(EM II)、エチルイミダゾールアイオダイド(E II)、ヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド(HM II)などのイミダゾール塩が挙げられる。
- [0089] 電解質中の電解質濃度は、 0.001 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下の範囲が好ましく、 0.01 mol/L 以上 0.7 mol/L 以下の範囲が特に好ましい。
- [0090] 色素増感太陽電池10は、色素増感太陽電池10の短絡電流値を $I_{sc}(A)$ 、集電電極17と第1電極12と第2電極16との電気抵抗値の合計値を $R_h(\Omega)$ 、色素増感太陽電池10の開放電圧値を $V_{oc}(V)$ とすると、 $I_{sc} \times R_h < 0.05 \times V_{oc}$ の関係を満たすように形成されている。
- [0091] 上記の構成により、後述する実験例からも分かるように色素増感太陽電池10のFFを約0.7程度にすることができる。よって、受光面を大面積化した光電変換素子において、高いFFおよび変換効率を維持することができる。
- [0092] カバー18の一部にキャリア輸送材料13aの注入口を形成し、真空注入法または真空含浸法などによりキャリア輸送材料13aを注入する場合、カ

バー 18 と第 2 電極 16 とが接触していないことにより、キャリア輸送材料 13a の注入速度が速くなる。したがって、キャリア輸送材料 13a の注入時間を短縮することができる。

[0093] さらに、集電電極 17 がキャリア輸送材料 13a に対して耐腐食性を有しているため、色素増感太陽電池 10 の安定性および寿命を向上することができる。

[0094] 以下、本発明の実施形態 2 に係る光電変換モジュールについて説明する。
(実施形態 2)

図 3 は、本発明の実施形態 2 に係る光電変換モジュールの構造を示す断面図である。図 4 は、図 3 の光電変換モジュールを矢印 I V 方向から見た図である。なお、図 3 においては、光電変換モジュールの一部の構成を図示していない。

[0095] 図 3, 4 に示すように、本発明の実施形態 2 に係る光電変換モジュール 20 は、複数の光電変換素子である色素増感太陽電池 30 を有する。複数の色素増感太陽電池 30 は電氣的に直列に接続されている。

[0096] 色素増感太陽電池 30 は、少なくとも受光面を有する透光性基板 21 と、透光性基板 21 上に位置する透明導電膜からなる第 1 電極 22 と、第 1 電極 22 上の少なくとも一部に位置し、金属薄膜からなる集電電極とを備える。

[0097] また、色素増感太陽電池 30 は、第 1 電極 22 または集電電極の上面に位置して光増感剤を担持し、かつ、キャリア輸送材料 23a に浸漬された光電変換部 23 と、光電変換部 23 の側方の周囲を囲む絶縁性枠部 29 とを備える。

[0098] さらに、色素増感太陽電池 30 は、光電変換部 23 の上方で、第 1 電極 22 と対向するように位置する第 2 電極 26 と、カバー 28 とを備える。カバー 28 と第 2 電極 26 との間には僅かに隙間が形成されており、その隙間はキャリア輸送材料 23a により満たされている。なお、この隙間は必ずしも形成されていなくてもよい。

[0099] また、色素増感太陽電池 30 は、絶縁性枠部 29 に囲まれた内部において

、光電変換部 23 上に形成された多孔性絶縁層 24 と、多孔性絶縁層 24 上に形成された触媒層 25 とを備える。第 2 電極 26 は、触媒層 25 上に形成されている。

[0100] 光電変換モジュール 20 においては、複数の色素増感太陽電池 30 同士が直列に接続されている。互いに電氣的に接続される色素増感太陽電池 30 同士において、一方の色素増感太陽電池 30 の第 1 電極 22 または集電電極と他方の色素増感太陽電池 30 の第 2 電極 26 とが接続されている。

[0101] 絶縁性枠部 29 は、互いに隣接する色素増感太陽電池 30 の第 1 電極 22 同士、集電電極同士、および第 2 電極 26 同士を電氣的に絶縁している。また、絶縁性枠部 29 および封止部は、キャリア輸送材料 23a が互いに隣接する色素増感太陽電池 30 間を移動できないように封止している。

[0102] 本実施形態においては、光電変換部 23 は、平面視において、長手方向を有する矩形形状を有している。具体的には、光電変換部 23 は、長さ X、幅 Y で形成されている。長さ X は 10 mm 以上である。幅 Y は 5 mm 以上 10 mm 以下である。ただし、光電変換部 23 の形状はこれに限られず、円形または多角形でもよい。

[0103] 直列に接続された色素増感太陽電池 30 同士は、各々の光電変換部 23 の長手方向が略平行になるように位置している。

[0104] 集電電極は、光電変換部 23 の長手方向に直交する方向に延在する平行部 27 と平行部 27 の端部同士を接続する連結部 31 とを含む。集電電極の平行部 27 は、直列に接続された色素増感太陽電池 30 の並ぶ方向に延在している。集電電極の連結部 31 は、直列に接続された色素増感太陽電池 30 の並ぶ方向に直交する方向に延在している。

[0105] 集電電極の平行部 27 は幅 W で複数形成されている。互いに隣接する集電電極の平行部 27 同士は、距離 Lx の間隔を置いて形成されている。幅 W は、0.1 mm 以上 0.6 mm 以下である。距離 Lx は、5 mm 以上 10 mm 以下である。

[0106] 光電変換モジュール 20 は、色素増感太陽電池 30 の短絡電流値を I_{sc} (

A)、集電電極と第1電極22と第2電極26との電気抵抗値の合計値を R_h (Ω)、色素増感太陽電池30の開放電圧値を V_{oc} (V)とすると、 $I_{sc} \times R_h < 0.05 \times V_{oc}$ の関係を満たすように形成されている。

[0107] 上記の構成により、後述する実験例からも分かるように色素増感太陽電池30のFFを約0.7程度にすることができる。よって、受光面を大面積化した光電変換モジュール20において、高いFFおよび変換効率を維持することができる。

[0108] カバー28の一部にキャリア輸送材料23aの注入口を形成し、真空注入法または真空含浸法などによりキャリア輸送材料23aを注入する場合、カバー28と第2電極26とが接触していないことにより、キャリア輸送材料23aの注入速度が速くなる。したがって、キャリア輸送材料23aの注入時間を短縮することができる。

[0109] 光電変換モジュール20において、実施形態1の色素増感太陽電池10と同様の構成については説明を繰り返さない。

[0110] 以下、集電電極の幅 W と集電電極同士の間の距離 L_x による色素増感太陽電池の変換効率を実験した実験結果について説明する。なお、以下の実験例においては、各層の層厚は、特に断りのない限り、株式会社東京精密製、商品名：サーフコム1400Aを用いて測定した。

[0111] (実験例1)

図3、4に示す構造を有する光電変換モジュール20を作製するために、第1電極22が形成された透光性基板21を用意した。具体的には、 $100\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ の大きさの日本板ガラス社製の SnO_2 付きガラス基板を用意した。

[0112] <集電電極の形成>

電子ビーム蒸着器E1-5(アルバック社製)を用いて、第1電極22上に集電電極を $0.1\text{ \AA}/\text{S}$ の蒸着速度で約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成した。集電電極の材料として金属チタンを用いた。

[0113] 集電電極の平行部27の幅 W を 2 mm 、 1 mm 、 0.5 mm 、 0.2 mm

の4つの条件に振って、集電電極を形成した。また、隣接する集電電極の平行部27同士の間隔 L_x を4 mm、5 mm、7.5 mm、10 mm、12.5 mm、17.5 mm、20 mm、30 mmの8つの条件に振って、集電電極を形成した。

[0114] <絶縁性枠部の形成>

スクリーン印刷機(ニューロング精密工業製LS-34TVA)を用いて、透光性基板21、第1電極22または集電電極上にガラスフリット(ノリタケ社製)を塗布した。100℃で10分間予備乾燥を行なった後、450℃で1時間焼成を行なった。形成された絶縁性枠部29の厚さは約25 μm であった。

[0115] <多孔性半導体層の形成>

スクリーン印刷機(ニューロング精密工業製LS-34TVA)を用いて、市販の酸化チタンペースト(Solaronix社製、商品名Ti-Nanoxide D/SP、平均粒径13 nm)を第1電極22または集電電極上に塗布した。室温にて1時間レベリングを行なった後、得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、450度で1時間焼成を行なった。この工程を繰り返すことにより、多孔性半導体層として、層厚30 μm 多孔性半導体層を作製した。

[0116] <増感色素の吸着>

増感色素としてRuthenium620-1H3TBA色素(Solaronix社製)を用い、これのアセトニトリル(Aldrich Chemical Company製)/ t -ブチルアルコール(Aldrich Chemical Company製)の1:1溶液(増感色素の濃度; 4×10^{-4} モル/リットル)を調製した。この溶液に多孔性半導体層を浸漬し、40度の温度条件のもとで20時間放置した。その後、多孔性半導体層をエタノール(Aldrich Chemical Company製)で洗浄した後、乾燥させた。このようにして、色素を多孔性半導体層に吸着させた。

[0117] <多孔性絶縁層の形成>

粒径が100nmの酸化ジルコニウムの微粒子(シーアイ化成製)を含むペーストを上記方法で調整した。多孔性半導体層の作製に用いたスクリーン版とスクリーン印刷機(ニューロング精密工業製LS-34TVA)を用いて、多孔性半導体層上に調整したペーストを塗布した。室温にて1時間レベリングを行なった後、80℃で20分間予備乾燥し、450度で1時間焼成を行なった。この工程により、層厚が5μmの多孔性絶縁層24が形成された。

[0118] <触媒層の形成>

多孔性絶縁層24上に、電子ビーム蒸着器EVD-500A(ANELVA社製)を用い、白金を0.1Å/Sの蒸着速度で蒸着させて約5nmの厚さの触媒層25を形成した。

[0119] <電解液の調整>

酸化還元性電解液として、溶媒にアセトニトリルを用いて、その中にDMPII(四国化成製)を0.6モル/リットル、LiI(Aldrich Chemical Company製)を0.1モル/リットル、TBP(Aldrich Chemical Company製)を0.5モル/リットル、I₂(東京化成製)を0.01モル/リットル溶解させたものを用意した。

[0120] <カバーによる封止>

絶縁性枠部29上に、紫外線硬化材31X-101(スリーボンド社製)を塗布し、50mm×70mmの大きさのガラス基板(Corning7059)からなるカバー28と透光性基板21を貼り合せた。紫外線照射ランプNovacure(EFD社製)を用いて紫外線硬化剤の塗布部分に紫外線を照射することにより、透光性基板21とカバー28とを固定した。

[0121] <電解液の注入>

カバー28に設けた電解液注入孔より、酸化還元性電解液を注入することで光電変換モジュール20を作製した。

[0122] 図5は、光電変換モジュールの集電電極間の距離 L_x と色素増感太陽電池の変換効率(%)との関係を示すグラフである。図5においては、縦軸に変換効率(%)、横軸に集電電極間の距離 L_x (mm)を示している。

[0123] 上記の方法で作製された4種類の光電変換モジュール20に、 1 kW/m^2 の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射して、変換効率を測定した。なお、変換効率は、短絡電流値 I_{sc} の値を光電変換モジュールのアパチャーエリア(光電変換モジュール内の数個の光電変換素子の外枠を結んで囲むエリア)の面積で除したものに、 V_{oc} およびFFを乗じたものとした。

[0124] 図5に示すように、集電電極間の距離 L_x の値が小さくなると共に、FFは増加するが、開口率(受光面積率)が減少するため、それらのトレードオフにより変換効率の値が決まる。集電電極の幅 W が 0.5 mm より大きい場合、集電電極間の距離 L_x の減少につれて開口率が減少し、短絡電流値 I_{sc} の低下と共に変換効率が減少する。集電電極の幅 W が 0.5 mm 以下の場合、集電電極間の距離 L_x の減少につれて開口率が減少するが、FFの向上度がまさり、変換効率が極値をもつ。それらのトレードオフにより変換効率が高い値を示すのは、集電電極間の距離 L_x が、 5 mm 以上 10 mm 以下のときであった。

[0125] 以下、色素増感太陽電池のFFと $R_h \times I_{sc}$ との関係を実験した実験結果について説明する。

[0126] (実験例2)

電子ビーム蒸着器E1-5(アルバック社製)を用いて、第1電極22上に集電電極を 0.1 Å/S の蒸着速度で約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成した。集電電極の材料として金属チタンを用いた。

[0127] 集電電極の平行部27の幅 W を 0.5 mm として、集電電極を形成した。また、隣接する集電電極の平行部27同士の間集電電極間の距離 L_x を 10 mm 、 12.5 mm 、 25 mm 、 50 mm の4つの条件に振って、集電電極を形成した。他の条件および構成は実験例1と同様である。

[0128] 図6は、光電変換モジュールのFFと $R_h \times I_{sc}$ との関係を示すグラフである。図6においては、縦軸にFF、横軸に $R_h \times I_{sc}$ を示している。

[0129] 上記の方法で作製された4種類の光電変換モジュール20に、 1 kW/m^2 の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射して、変換効率を測

定した。なお、変換効率は、短絡電流値 I_{sc} を光電変換モジュールのアパチャーエリア（光電変換モジュール内の数個の光電変換素子の外枠を結んで囲むエリア）の面積で除したものに、 V_{oc} および FF を乗じたものとした。また、インピーダンス測定により得られる $CoIe-CoIe$ プロットで、高周波数側での $Z'' = 0$ の軸との交点における抵抗値を R_h とした。

[0130] 図6に示すように、 $R_h \times I_{sc}$ の値が約 $0.030V (= 0.05 \times V_{oc})$ より小さくなると顕著に FF が向上することが確認できた。

[0131] よって、本実施形態の色素増感太陽電池10、30のように、 $R_h \times I_{sc} < 0.05 \times V_{oc}$ の関係を満たすことにより、 FF 0.7以上にすることができる。よって、受光面を大面積化した光電変換モジュール20において、高い FF および変換効率を維持することができる。

[0132] 図6に示すように、 $R_h \times I_{sc} < 0.020V (= 0.03 \times V_{oc})$ を満たす場合は、 FF が0.7を大きく超えるが、集電電極の幅 W が大きくて集電電極間の距離 L_x が小さい。この場合、図5に示すように、開口率が小さくて変換効率が低いため、短絡電流値 I_{sc} および R_h の条件は、 $0.03 \times V_{oc} < R_h \times I_{sc} < 0.05 \times V_{oc}$ を満たすことがより好ましい。

[0133] 以下、光電変換部の幅 Y と色素増感太陽電池の変換効率(%)との関係を実験した実験結果について説明する。

[0134] （実験例3）

電子ビーム蒸着器E1-5（アルバック社製）を用いて、第1電極22上に集電電極を $0.1 \text{ \AA/S}$ の蒸着速度で約 $1 \mu\text{m}$ の厚さとなるように形成した。集電電極の材料として金属チタンを用いた。集電電極の平行部27の幅 W を 0.1 mm とした。

[0135] 光電変換部23を構成する多孔性半導体層を酸化チタンで形成した。光電変換部23の長手方向と直交する方向の幅 Y を 3 mm から 15 mm まで 1 mm 間隔で作製した。隣接する集電電極の平行部27同士の間の距離 L_x を 8 mm とした。他の条件および構成は実験例1と同様である。

[0136] 図7は、光電変換モジュールの光電変換部の幅 Y と色素増感太陽電池の変

換効率(%)との関係を示すグラフである。図7においては、縦軸に変換効率(%)、横軸に光電変換部の幅Y(mm)を示している。

[0137] 光電変換部の幅Yが小さくなると共にFFは増加するが、光電変換モジュール全体の受光面積率が減少するため、それらのトレードオフにより変換効率の値が決まる。図7に示すように、変換効率が高い値を示すのは、光電変換部の幅Yが、5mm以上10mm以下のときであった。

[0138] なお、今回開示した上記実施形態はすべての点で例示であって、限定的な解釈の根拠となるものではない。したがって、本発明の技術的範囲は、上記した実施形態のみによって解釈されるものではなく、請求の範囲の記載に基づいて画定される。また、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

符号の説明

[0139] 10, 30 色素増感太陽電池、11, 21 透光性基板、12, 22 第1電極、13, 23 光電変換部、13a, 23a キャリア輸送材料、14, 24 多孔性絶縁層、15, 25 触媒層、16, 26 第2電極、17 集電電極、18, 28 カバー、19, 29 絶縁性枠部、20 光電変換モジュール、27 平行部、31 連結部。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも受光面を有する基板(11)と、
前記基板(11)上に位置する透明導電膜からなる第1電極(12)と、
、
前記第1電極(12)上の少なくとも一部に位置し、金属薄膜からなる集電電極(17)と、
前記第1電極(12)または前記集電電極(17)の上面に位置して光増感剤を担持し、かつ、キャリア輸送材料(13a)に浸漬された光電変換部(13)と、
前記光電変換部(13)の側方の周囲を囲む絶縁性枠部(19)と、
前記光電変換部(13)の上方で、前記第1電極(12)と対向するように位置する第2電極(16)とを備える光電変換素子であって、
前記光電変換素子の短絡電流値を $I_{sc}(A)$ 、前記集電電極(17)と前記第1電極(12)と前記第2電極(16)との電気抵抗値の合計値を $R_h(\Omega)$ 、前記光電変換素子の開放電圧値を $V_{oc}(V)$ とすると、
 $I_{sc} \times R_h < 0.05 \times V_{oc}$ の関係を満たす、光電変換素子。
- [請求項2] 複数の請求項1に記載の光電変換素子を有し、
複数の前記光電変換素子は電氣的に直列に接続され、
互いに電氣的に接続された前記光電変換素子同士においては、一方の前記光電変換素子の前記第1電極(22)または前記集電電極と他方の前記光電変換素子の前記第2電極(26)とが接続されている、光電変換モジュール。
- [請求項3] 前記集電電極は、直列に接続された前記光電変換素子同士の並ぶ方向に延在している、請求項2に記載の光電変換モジュール。
- [請求項4] 前記光電変換部は、平面視において、長手方向を有する矩形形状を有し、
直列に接続された前記光電変換素子同士は、各々の前記光電変換部の前記長手方向が略平行になるように位置している、請求項2または

3 に記載の光電変換モジュール。

[請求項5] 前記光電変換部(23)の前記長手方向の長さが10mm以上である、請求項4に記載の光電変換モジュール。

[請求項6] 前記光電変換部(23)の前記長手方向と直交する方向の幅が5mm以上10mm以下である、請求項4または5に記載の光電変換モジュール。

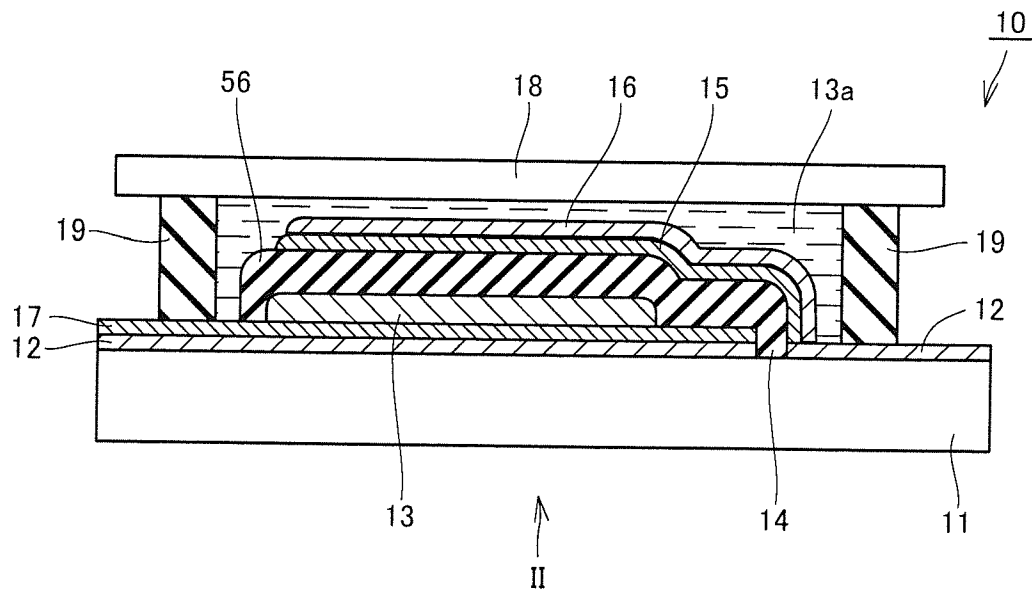
[請求項7] 前記集電電極は、延在方向と直交する方向において5mm以上10mm以下の間隔を空けて略平行に延在する平行部(27)を有する、請求項3から6のいずれかに記載の光電変換モジュール。

[請求項8] 前記平行部(27)の幅が0.1mm以上0.6mm以下である、請求項7に記載の光電変換モジュール。

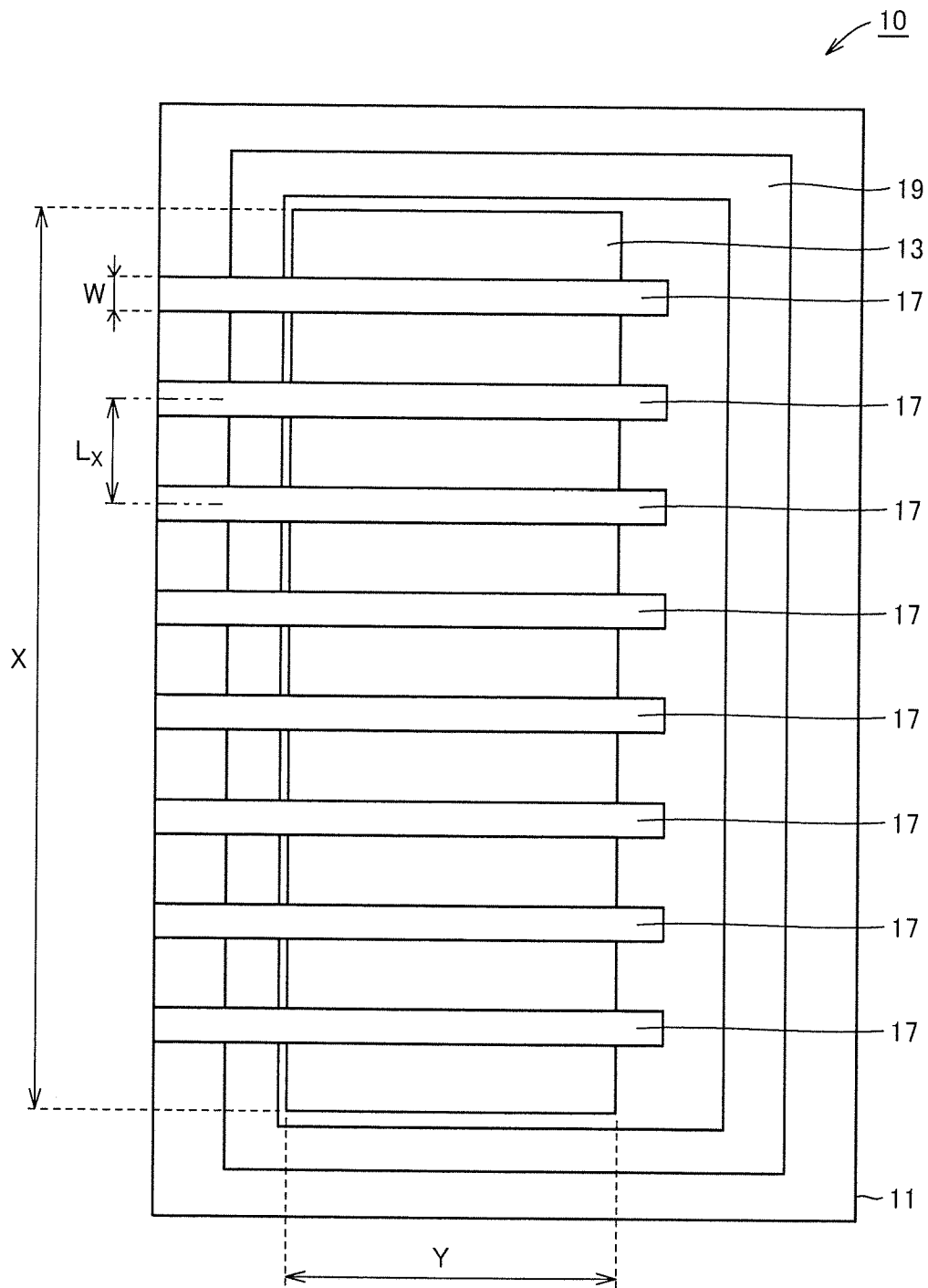
[請求項9] 前記集電電極が前記キャリア輸送材料(23a)に対して耐腐食性を有する材料で形成されている、請求項2から8に記載の光電変換モジュール。

[請求項10] 前記集電電極が、チタン、ニッケルおよびタンタルのいずれかから形成されている、請求項9に記載の光電変換モジュール。

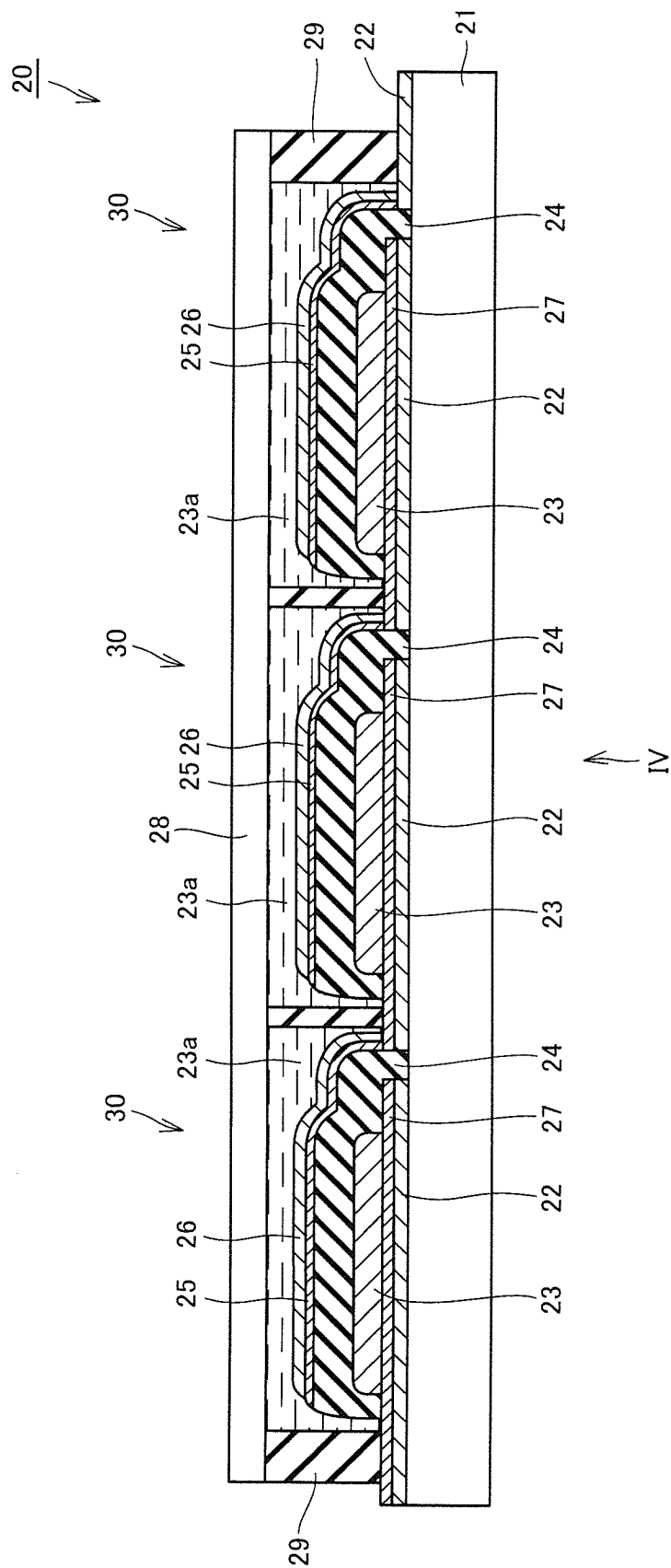
[図1]



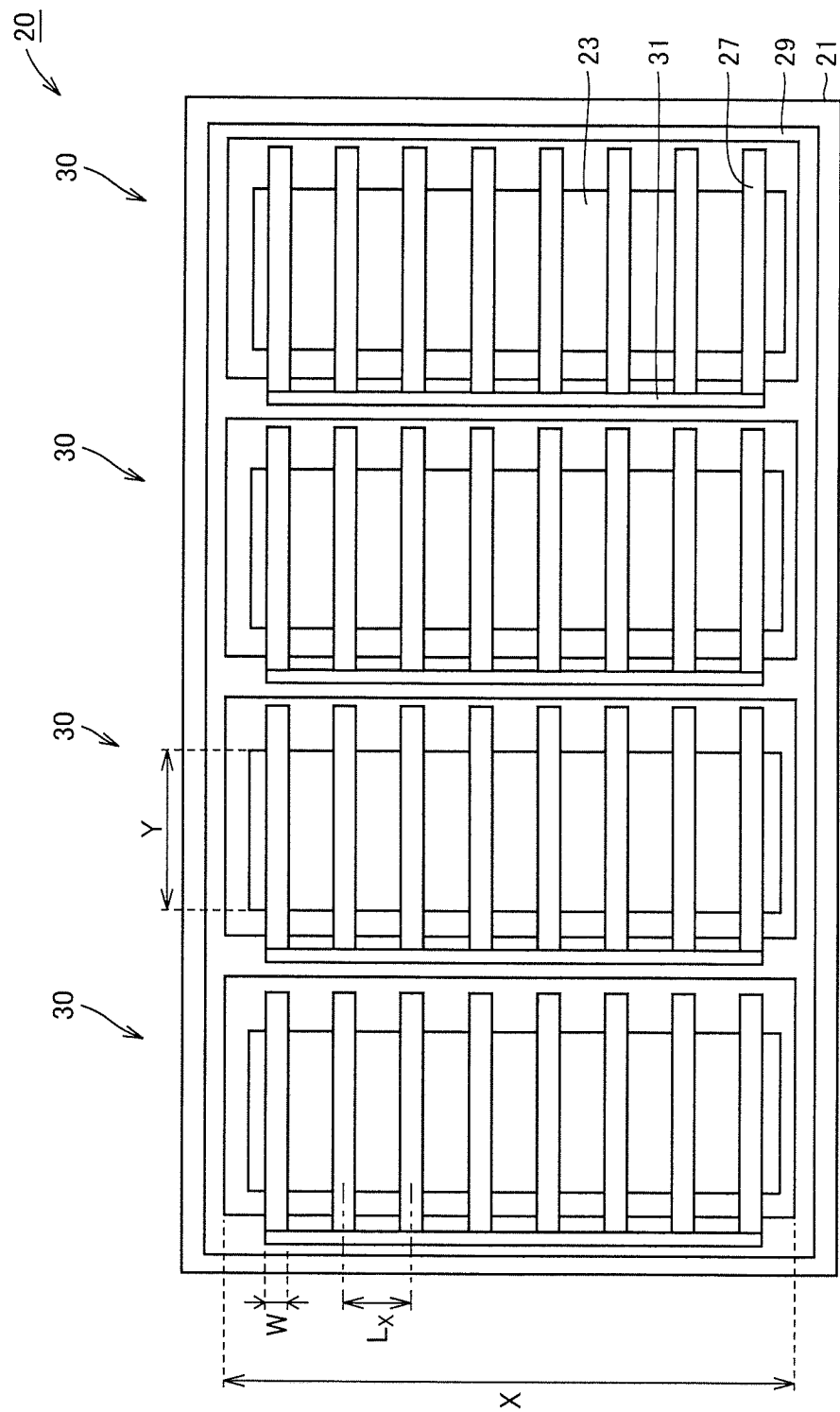
[図2]



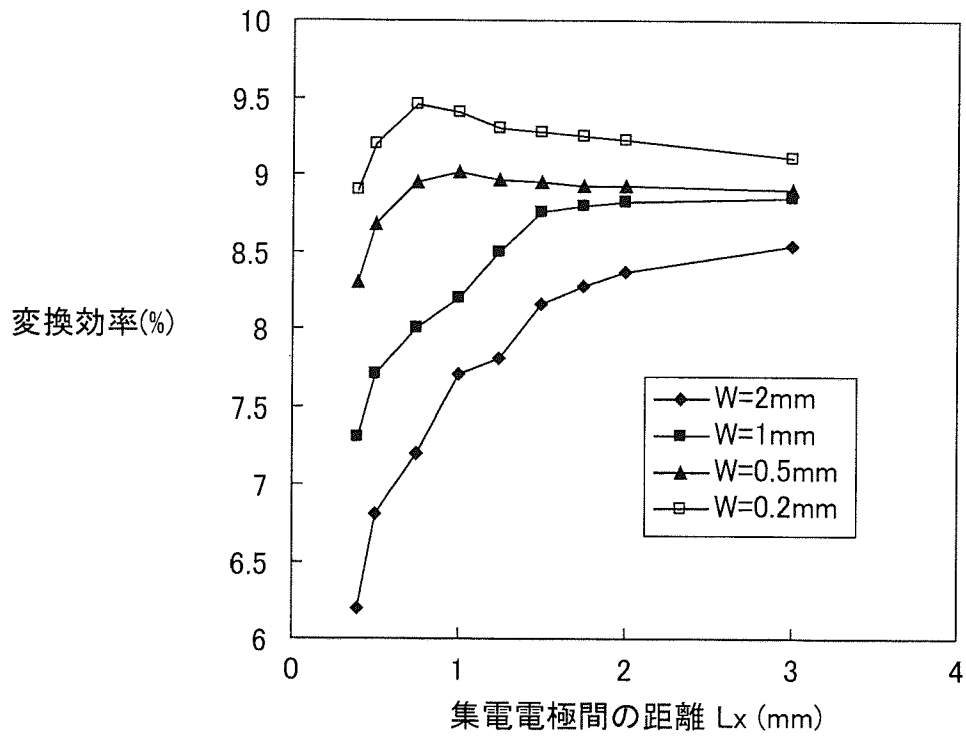
[図3]



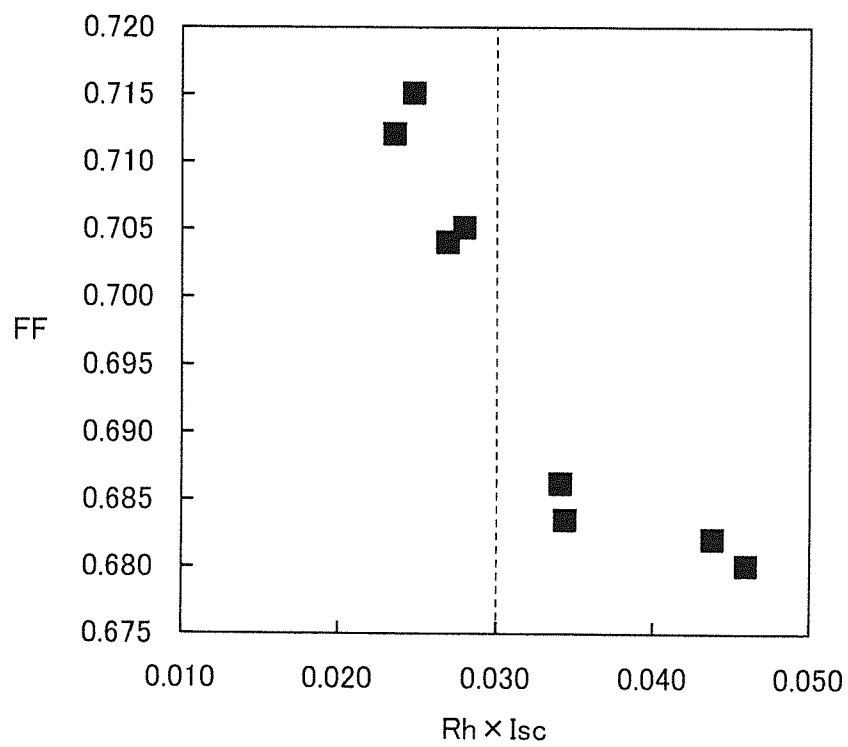
[図4]



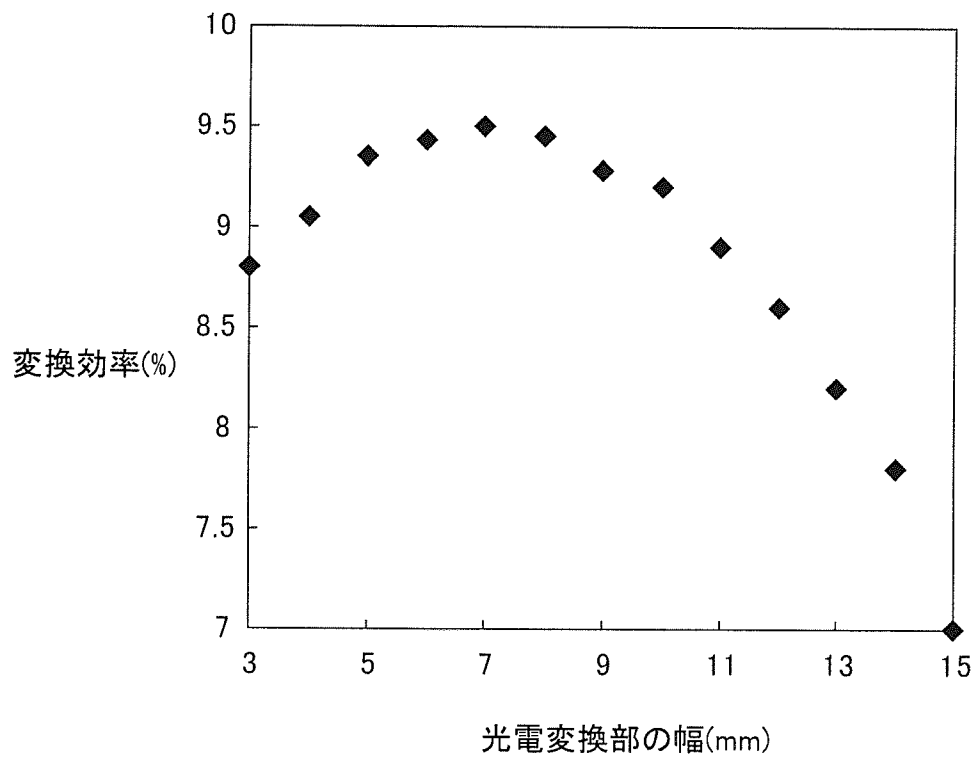
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i, H01M4/66(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)

H01M14/00, H01L31/04, H01M4/66

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2002-314108 A (Seiko Epson Corp.), 25 October 2002 (25.10.2002), claims; paragraphs [0056] to [0085] (Family: none)	1-10
X	JP 2000-285977 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 October 2000 (13.10.2000), claims; paragraphs [0027] to [0028] (Family: none)	1-10



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

20 June, 2012 (20.06.12)

Date of mailing of the international search report

03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M4/66(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（I P C）） Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04, H01M4/66			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 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 請求項の番号	
X	JP 2002-314108 A（セイコーエプソン株式会社）2002.10.25, 特許請求の範囲, 【0056】－【0085】（ファミリーなし）	1－10	
X	JP 2000-285977 A（富士写真フイルム株式会社）2000.10.13, 特許請求の範囲, 【0027】－【0028】（ファミリーなし）	1－10	
☐ 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 2 0 . 0 6 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 7 . 2 0 1 2	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 油科 壮一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 9363