

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-15813

(P2010-15813A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00	(2006.01)	HO 1 M 14/00	P	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04	(2006.01)	HO 1 L 31/04	Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-174590 (P2008-174590)	(71) 出願人	000005119
(22) 出願日	平成20年7月3日 (2008.7.3)		日立造船株式会社
			大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
		(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100106091
			弁理士 松村 直都
		(72) 発明者	杉生 剛
			大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
			日立造船株式会社内

最終頁に続く

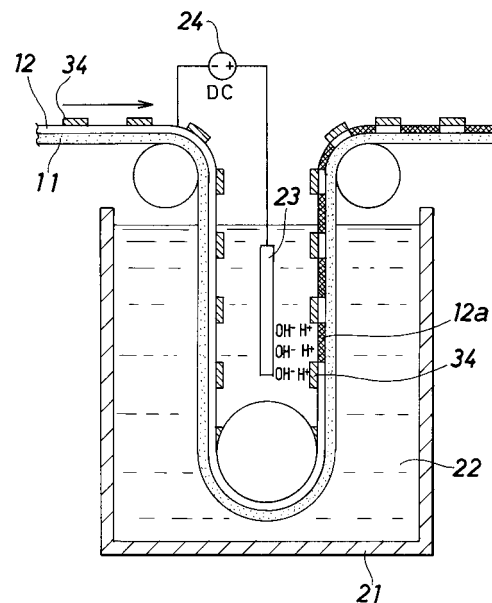
(54) 【発明の名称】 光電変換素子の製造方法および光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 高温処理を省くことで、透明導電膜や基板に耐熱性の低い材料の使用を可能とし、これにより、低コスト化が可能で、しかも、柔軟性を有するフレキシブルな太陽電池が実現可能でかつ活性低下を抑制し得る、光電変換素子の製造方法および光電変換素子を提供する。

【解決手段】 光電変換素子の製造方法は、透明基板11上に透明導電膜12および金属酸化物層34を形成して電極を作製する工程と、電極を加工液22に浸漬し、透明導電膜12を負極、加工液22を正極として両極12, 23間に電圧24を印加して金属酸化物層34を電解還元する工程と、電解還元された金属酸化物層34に光増感色素を吸着させて光触媒膜を形成する工程とを含んでいる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極と、これに対向する対極と、両極間に配される電解質層および光触媒膜とを有する光電変換素子を製造する方法であって、透明基板上に透明導電膜および金属酸化物層を形成して電極を作製する工程と、電極を加工液に浸漬し、電極を負極、加工液を正極として両極間に電圧を印加して金属酸化物層を電解還元する工程と、電解還元された金属酸化物層に光増感色素を吸着させて光触媒膜を形成する工程とを含んでいることを特徴とする、光電変換素子の製造方法。

【請求項 2】

電極作製工程において、透明基板上に透明導電膜を全面に形成し、その上に金属酸化物層を所定パターンで形成し、電解還元工程において、金属酸化物層が形成されていない部分の透明導電膜が還元されることで、透明導電膜を酸素が失われた金属元素として除去容易とすることを特徴とする、請求項 1 の光電変換素子の製造方法。

10

【請求項 3】

電極と、これに対向する対極と、両極間に配される電解質層および光触媒膜とを有する光電変換素子であって、請求項 1 または 2 に記載された方法で製造されたことを特徴とする、光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池のような光電変換素子の製造方法および光電変換素子に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

一般に、色素増感型太陽電池などの光電変換素子は、ガラス板などの透明基板上に透明導電膜を形成した上に金属酸化物 (TiO_2 など) を形成し、さらに光増感色素 (ルテニウムなど) で染色してなる電極と、対極用基板上に透明導電膜を形成してなる対極とを形成して、両電極間に電解質層 (ヨウ素系など) を介在させたものが知られている (特許文献 1)。

【特許文献 1】特開 2002 - 93475

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記のような色素増感型太陽電池では、 TiO_2 微粒子を有機バインダーと有機溶剤により分散させたペーストを、上記透明導電膜上に塗布した後、これを 450 の高温で処理することにより、 TiO_2 微粒子を焼結させて TiO_2 多孔質層を形成している。

【0004】

しかしながら、450 もの高温処理を行うと、透明導電膜の導電性が損なわれるため、このような高温でも導電性を失わないフッ素ドープ酸化スズ (FTO) などを用いる必要があるなど使用できる材料に限られる。また、上記透明導電膜を支持する基板も耐熱性を有するガラス基板などに限られるため、低コスト化することおよび柔軟性を有するフレキシブルな太陽電池を作製することは困難であった。

40

【0005】

さらに、上記 TiO_2 が高温下に晒されることにより活性低下し、電池性能の低下につながるという問題があった。

【0006】

そこで、本発明では、上記のような高温処理を省くことで、透明導電膜や基板に耐熱性の低い材料の使用を可能とし、これにより、低コスト化が可能で、しかも、柔軟性を有するフレキシブルな太陽電池が実現可能でかつ活性低下を抑制し得る、光電変換素子の製造方法および光電変換素子を提供する。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による光電変換素子の製造方法は、透明な電極と、これに対向する対極と、両極間に配される電解質層および光触媒膜とを有する光電変換素子を製造する方法であって、透明基板上に透明導電膜および金属酸化物層を形成して電極を作製する工程と、電極を加工液に浸漬し、電極を負極、加工液を正極として両極間に電圧を印加して金属酸化物層を電解還元する工程と、電解還元された金属酸化物層に光増感色素を吸着させて光触媒膜を形成する工程とを含んでいることを特徴とする。

【0008】

電極作製工程において、透明基板上に透明導電膜を全面に形成し、その上に金属酸化物層を所定パターンで形成し、電解還元工程において、金属酸化物層が形成されていない部分の透明導電膜が還元されることで、透明導電膜を酸素が失われた金属元素として除去容易とすることが好ましい。

10

【0009】

光触媒として、 TiO_2 のような金属酸化物はよく使用されており、 TiO_2 の使用に際しては、従来、これを高温で処理することにより、 TiO_2 微粒子を焼結させて TiO_2 多孔質層を形成している。しかしながら、高温処理を行うためには、透明導電膜および透明基板もこの温度に耐える必要があり、低コストでフレキシブルな太陽電池を作製することは困難であった。また、 TiO_2 が高温に晒されることは、活性低下につながる可能性もあった。本願発明によると、電解還元する工程を設けることで、高温処理が不要とされる。

20

【0010】

電解還元工程で使用する加工液（電解液）は、市水、河川水、中性塩溶液などでよく、電解還元処理は、透明導電膜を負極とし、別途設けた補助電極を正極として、両極間に直流電圧を印加することで行われる。

【0011】

こうして得られた光電変換素子は、電極と、これに対向する対極と、両極間に配される電解質層および光触媒膜とを備え、電極は、透明基板および透明基板上に形成された透明導電膜を有しており、光触媒膜は、電解還元によって活性化された金属酸化物層に光増感色素が担持されたものとなる。

30

【0012】

金属酸化物（ TiO_2 微粒子）の光触媒活性は、その酸素欠陥によるものであり、これを電解還元すると、さらに酸素欠陥が生じることで、電気伝導度が上昇し、光触媒活性も向上する。したがって、電解還元された金属酸化物層に光増感色素を吸着させることで、高温で TiO_2 微粒子を焼結させる工程をなくすることができる。この焼結工程は、完全になくしてもよいが、比較的低温で TiO_2 微粒子を焼結させて TiO_2 多孔質層を形成する工程を実施してもよい。この際の温度は、透明導電膜および熱可塑性樹脂の耐熱温度を考慮したものとして、例えば120とされる。

【0013】

金属酸化物層を形成するには、スパッタリング法などの各種蒸着法を使用することができる。金属酸化物としては、酸化チタン（ TiO_2 ）の他に、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）などがあり、光増感色素は、例えばピピリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体、さらにはエオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などとされる。光増感色素を光触媒粒子となる金属酸化物層に担持するに際し、カーボンナノチューブ粒子などの微粒子を含むようにしてもよい。

40

【0014】

透明基板としては、合成樹脂板、ガラス板などが適宜使用されるが、PENフィルムなどの熱可塑性樹脂が好ましい。PEN（ポリエチレン・ナフタレート）の他に、ポリエチ

50

レン・テレフタレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどを使用することもできる。

【0015】

透明基板上への透明導電膜を形成するには、スパッタリング法などの各種蒸着法を使用することができる。透明導電膜としては、スズ添加酸化インジウム（ITO）の他に、フッ素添加酸化スズ（FTO）、酸化スズ（ SnO_2 ）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化亜鉛（ZnO）などの導電性金属酸化物を含む薄膜を使用することができる。

【0016】

透明導電膜を形成する上記導電性金属酸化物は、還元されると、酸素が失われて金属元素だけとなり、容易に除去することができる。したがって、透明導電膜の上に金属酸化物層を所定パターンで形成しておく、と、電解還元工程において、金属酸化物層が形成されていない部分の透明導電膜は、還元されることで、除去容易な形態となる。

【0017】

電解質層としては、例えば、ヨウ素系電解液が使用され、具体的には、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジンなどの電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解されてなるものとされる。電解質層は、電解液に限られるものではなく、固体電解質であってもよい。固体電解質としては、例えば、DMPI m I（ジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ化物）が例示され、このほか、LiI、NaI、KI、CsI、 CaI_2 などの金属ヨウ化物、およびテトラアルキルアンモニウムヨードライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などのヨウ化物と I_2 とを組み合わせたもの；LiBr、NaBr、KBr、CsBr、 CaBr_2 などの金属臭化物、およびテトラアルキルアンモニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩などの臭化物と Br_2 とを組み合わせたものなどを適宜使用することができる。

【0018】

対極の構成としては、例えば、透明基板上に透明導電膜が形成されたものとすればよく、アルミニウム、銅、スズなどの金属のシートとしてもよい。このほか、金属（アルミニウム、銅、スズなど）またはカーボン製などのメッシュ状電極にゲル状固体電解質を保持させることで対極を構成してもよく、また、対極用基板の片面上に導電性接着剤層を同基板を覆うように形成し、同接着剤層を介して、別途形成のブラシ状カーボンナノチューブ群を基板に転写することで、対極を構成してもよい。

【0019】

光電変換素子を組み立てるには、例えば、電極と対極とが位置合わせされて、両極間が熱融着フィルムや封止材などで密封され、対極または電極などに予め設けておいた孔や隙間から電解質が注入される。また、固体電解質を用いる場合は、両極間に光触媒膜および電解質層が挟まれるように重ね合わせられて、その周縁部同士が加熱接着されるようにしてもよい。加熱は、金型によってもよく、プラズマ（波長の長いもの）、マイクロ波、可視光（600nm以上）や赤外線などのエネルギービームを照射することによってもよい。

【0020】

光電変換素子は、例えば、方形の電極用透明基板と方形の対極用透明基板との間に、電極用透明導電膜、対極用透明導電膜、電解質層および光触媒膜が所定間隔で配置されることにより形成され、この際の電極と対極との接続は、直列とされることがあり、並列とされることもある。いずれの場合でも、電解質層および光触媒膜はシール材によって隣り合うもの同士の間が仕切られる。上記の光電変換素子の製造方法は、直列接続に必要なパターンニングを容易に行うことができることから、直列接続の光電変換素子を製造するのに適したものとなっている。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、金属酸化物層を電解還元することにより、金属酸化物層を活性化することができ、従来、活性化のために行われていた高温処理を省くことができる。これによ

10

20

30

40

50

り、高温に起因する活性低下の抑制が可能となり、透明導電膜や基板に耐熱性の低い材料を使用することができるので、低コスト化も可能となる。しかも、柔軟性を有するが耐熱性が低い合成樹脂製基板の使用が可能となることで、フレキシブルな太陽電池が実現可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の実施例を図面に基づいて具体的に説明する。以下の説明において、上下左右は、図1の上下左右をいうものとする。

【0023】

図1に示すように、光電変換素子(1)は、負極となる電極(2)と、正極となる対極(3)と、両極(2)(3)間に介在させられた光触媒膜(4)および電解質層(5)とからなる。

【0024】

電極(2)は、電極用透明基板(11)および透明導電膜(12)を有し、対極(3)は、対極用透明基板(31)および透明導電膜(32)を有している。

【0025】

図1において、電極(2)および対極(3)は、それぞれ複数(図示は3つ)に分割されて、複数の光電変換素子(1)が形成されている。各光電変換素子(1)は、その左側において、上端部によって対極(3)の透明導電膜(32)を仕切っており、下端面が電極(2)の透明導電膜(12)に当接し、極間電極(37)を保護するための極間電極保護用シール材(35)でシールされており、その右側において、下端部によって電極(2)の透明導電膜(12)を仕切っており、上端面が対極(3)の透明導電膜(32)に当接し、極間電極(37)を保護するための極間電極保護用シール材(36)でシールされている。左右に隣り合うシール材(35)(36)の間には、間隙が形成されており、ここに極間電極(37)が配置されている。極間電極(37)は、その上端面が対極(3)の透明導電膜(32)に当接し、その下端面が電極(2)の透明導電膜(12)に当接している。こうして、電極(2)の透明導電膜(12)→光触媒膜(4)→電解質層(5)→対極(3)の透明導電膜(32)→極間電極(37)→電極(2)の透明導電膜(12)→...という順で、左右に隣り合う光電変換素子(1)が直列接続されている。

【0026】

1. 電極の製造

(i)まず、例えばPENフィルムからなる透明基板(11)上に透明導電膜(12)を形成する。透明基板(11)上への透明導電膜の形成方法はスパッタリング法など各種の蒸着法が使用できる。透明導電膜(12)としては、導電性と光の透過性に優れるITOが好ましいが、その他FTO、ZnOなどでもよく、特に限定されるものではない。透明基板(11)上の透明導電膜(12)の形成については、市販のPEN-ITOフィルムなども用いることができる。透明導電膜(12)は、従来、予め所定のパターンで形成されていたが、この段階では、透明基板(11)上の全面に形成し、後工程において、所定のパターンとされる。

【0027】

(ii)次いで、透明導電膜(12)上に金属酸化物層(34)を形成する。金属酸化物は、 TiO_2 などが用いられる。金属酸化物層(34)の形成方法としては、スパッタリング法など各種の蒸着法が使用できる。金属酸化物層(34)は、透明基板(11)の全面に形成された透明導電膜(12)上に所定のパターンで形成される。ここで、金属酸化物層(34)は、光増感色素(33)を担持して、光触媒膜(14)を形成する部分だけでなく、透明導電膜(12)の還元を防止する必要がある部分にも形成される。

【0028】

(iii)次いで、電極(2)の表面処理(電解還元)を行う。図3は、その装置を示している。

【0029】

同図において、加工液(電解液)の入った電解液槽(21)中に、(ii)で得られた電極(この段階では、透明基板(11)、透明導電膜(12)および金属酸化物層(34)の積層体)を浸漬し、図の右部から送り出されるようになされている。電解液槽(21)内には、加工液(22)が満

たされており、電解還元処理は、透明導電膜(12)を負極とし、別途設けた補助電極(23)を正極として、両極(12)(23)間に直流電圧(24)を印加することで行われる。加工液としては、市水、河川水、中性塩溶液などを使用することができる。これにより、 TiO_2 からなる金属酸化物層(34)が+に、透明導電膜(12)が-にそれぞれ帯電することで、透明導電膜(12)と金属酸化物層(34)との密着力が向上するとともに、金属酸化物層(34)に水素が供給されることで TiO_2 を活性化させることができる。したがって、高温の熱処理による活性化をなくすことができる。また、金属酸化物層(34)を有さない部分の透明導電膜(12)は、還元反応により、酸素による結合が失われ金属元素だけとなり、容易に除去することができる。なお、金属酸化物層(34)は、光増感色素(33)を担持する機能が必要な部分に形成されるのはもちろん、透明導電膜(12)の還元を防ぐ目的でも形成され、還元を防ぐ目的で塗布した不要な TiO_2 膜は、還元後に削ることで簡単に除去することができる。

10

20

30

40

50

【0030】

こうして、電解還元後の電極(2)に、光触媒膜(4)を構成する金属酸化物層(34)が形成される。図2は、電解還元後の電極(2)の平面図を示している。同図において、光触媒膜(4)を構成する金属酸化物層(34)は、透明導電膜(12)の上面に形成されている。そして、光触媒膜(4)を構成する金属酸化物層(34)の両側には、この金属酸化物層(34)と同じものであるが、この後に削り取られる金属酸化物層(34a)(34b)があり、この金属酸化物層(34a)(34b)が削り取られることで、透明導電膜(12)が露出させられる。削り取られる金属酸化物層(34a)(34b)は、透明導電膜(12)における電解質層(5)を受ける部分、極間電極保護用シール材(35)を受ける部分および極間電極(37)を受ける部分となる。透明導電膜(12)は、金属酸化物層が形成されていない部分(12a)を有しており、この部分(12a)は極間電極保護用シール材(36)を受ける部分となる。こうして、図1に示す直列接続の光電変換素子(1)を得るための回路が得られ、従来、透明導電膜(12)の形成段階で行われていたパターンニングを省略することができ、パターンニングを容易に行うことができる。

【0031】

(iv)この後、金属酸化物層(34)に光増感色素(33)を担持させることで、光触媒膜(4)が形成された電極(2)が得られる。

【0032】

なお、光触媒膜(4)は、さらにカーボンナノチューブ粒子を含むようにしてもよい。この場合、光触媒(34)は平均粒子径が約20nmであることが好ましく、カーボンナノチューブ粒子は、マルチウォールナノチューブ群(MWNT)の長さ1 μ mの粒子(MWNTをアルコールに分散し、超音波洗浄器で微粉化し、濾過器で1 μ m以下のMWNTを取り出したもの)とされる。MWNT以外に、シングルウォールナノチューブ群(SWNT)やダブルウォールナノチューブ群(DWNT)を用いても良い。このようにすると、カーボンナノチューブ粒子により、電子の移動がよりスムーズになり、発電効率の向上につながる。

【0033】

2. 対極の製造

対極(3)は、対極用透明基板(31)上に、導電性金属酸化物を含む透明導電膜(32)を形成したものとされる。なお、対極(3)は、アルミニウム、銅、スズなどの金属のシートとしてもよく、金属(アルミニウム、銅、スズなど)またはカーボン製などのメッシュ状電極にゲル状固体電解質を保持させたものでもよく、導電性接着剤層を介してカーボンナノチューブを転写したものであってもよい。

【0034】

3. 素子の組み立て

光電変換素子の組み立てに際しては、1.で作成した光触媒膜(4)を含む電極(2)と2.で作成した対極(3)とが位置合わせされて、両極(2)(3)間が熱融着フィルムなどの極間電極保護用シール材(35)(36)で密封される。次いで、対極(3)または電極(2)などに予め設けておいた孔や隙間から電解質層(5)を構成する電解液が注入され、これにより、光触媒膜(4)および電解質層(5)が透明電極(2)と対極(3)との間に配されて、光電変換素子(1)が得られ

る。

【 0 0 3 5 】

このようにして、膜厚が数 μm 程度の 100mm 角の色素増感太陽電池を作製して、 $\text{AM}1.5$ 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の標準光源照射により電力変換効率を計測した結果、変換効率は 4% 程度であった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 6 】

【図 1】図 1 は、この発明による光電変換素子を示す断面図である。

【図 2】図 2 は、この発明による光電変換素子の電極の製造途中段階を示す図である。

【図 3】図 3 は、この発明による光電変換素子の製造方法を示す図である。

【符号の説明】

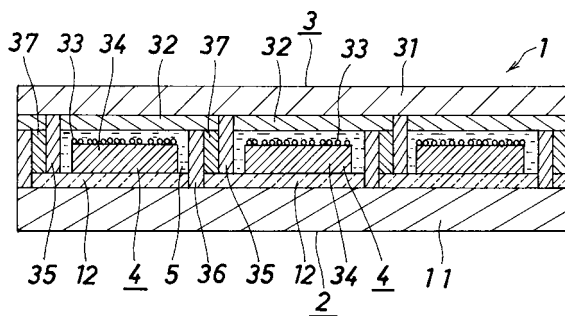
【 0 0 3 7 】

- (1) 光電変換素子
- (2) 電極
- (3) 対極
- (4) 光触媒膜
- (5) 電解質層
- (11) 透明基板
- (12) 透明導電膜
- (33) 光増感色素
- (34) 金属酸化物層

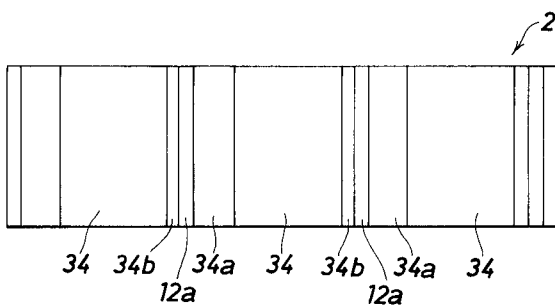
10

20

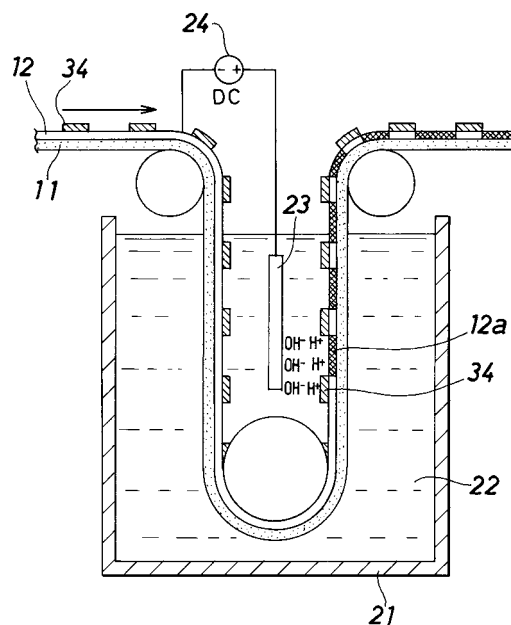
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 鉄也

大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

F ターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB05 BB06 BB07 BB10 CC11 EE02 EE07 HH05