

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 8 日 (08.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/093109 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/303670

(22) 国際出願日: 2006 年 2 月 28 日 (28.02.2006)

(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2005-058583 2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005) JP
特願2005-254606 2005 年 9 月 2 日 (02.09.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人九州工業大学 (NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION KYUSHU INSTITUTE OF TECH-
NOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑
区仙水町 1 番 1 号 Fukuoka (JP). 新日鐵化学株式会
社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP];
〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早瀬 修二
(HAYASE, Shuzi) [JP/JP]; 〒8080196 福岡県北九州市
若松区ひびきの 2-4 国立大学法人九州工業大
学内 Fukuoka (JP). 河野 充 (KONO, Mitsuru) [JP/JP];
〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜
4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所
内 Fukuoka (JP). 山下 浩一 (YAMASHITA, Koichi)
[JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先
の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所

内 Fukuoka (JP). 山口 能弘 (YAMAGUCHI, Yoshihiro)
[JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原
先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社総合研
究所内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K
西新橋ビル 5 階 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERTER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for effectively prevent contact between a titanium oxide surface of a semiconductor elec-
trode and an electrolyte solution. Also disclosed are a photoelectric converter with high photoelectric conversion efficiency and a
dye-sensitized solar cell using such a photoelectric converter. Specifically disclosed is a photoelectric converter having a dye-sen-
sitized semiconductor electrode which is obtained by having a semiconductor adsorb a dye for dye sensitization, then rinsing the
semiconductor on which the dye is adsorbed, and then having the rinsed semiconductor adsorb a carboxylic acid in a supercritical
carbon dioxide fluid. The dye adsorption and rinsing may preferably be performed in a supercritical carbon dioxide fluid in which
a C₁-C₄ alcohol may be present.

(57) 要約: 半導体電極の酸化チタン表面と電解液の接触を有効に防ぐための方法と、光電変換効率の高い光電変
換素子及びこれを使用した色素増感太陽電池に関する。この色素増感された半導体電極を有する光電変換素子
は、半導体上に色素増感用の色素を吸着させ、色素吸着した半導体をリンス処理し、リンス処理した半導体にカル
ボン酸を炭酸ガス超臨界流体中で吸着させて得られる。そして、色素吸着及びリンス処理も C₁~C₄ アルコールが
存在してもよい炭酸ガス超臨界流体中で行うことが好ましい。

WO 2006/093109 A1

明 細 書

光電変換素子及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、光吸収のための色素を吸着させた金属酸化物半導体電極を有する光電変換素子、及びこれを組み込んだ色素増感太陽電池に関する。

背景技術

- [0002] 現在、単結晶、多結晶あるいはアモルファスのシリコン半導体を用いた太陽電池が、電卓などの電気製品や、住宅用などに用いられている。しかしながら、このようなシリコン半導体を用いた太陽電池の製造には、プラズマCVDや高温結晶成長プロセスなどの高精度プロセスが用いられるため、多大のエネルギーを必要とすると共に、真空を必要とする高価な装置が必要なために製造コストが高くなっている。
- [0003] そこで、低コストで製造可能な太陽電池として、例えば、酸化チタンのような酸化物半導体にルテニウム金属錯体のような光増感色素を吸着させた材料を用いた色素増感太陽電池が提案されている。色素増感太陽電池は具体的には、例えばインジウム添加酸化スズのような透明導電層を設けた透明ガラス板あるいは透明樹脂板のような透明絶縁材料の透明導電層側に、例えばルテニウム錯体からなる色素を表面に吸着した酸化チタンなどを半導体層として形成した負極と、正極となる白金などの金属層あるいは導電層を設けた透明ガラス板あるいは透明樹脂板のような透明絶縁材料との間に電解質の液を封入したものである。色素増感太陽電池に光が照射されると、負極では光を吸収した色素の電子が励起し、励起した電子が半導体層に移動し、更に透明電極へと導かれ、正極では導電層からくる電子により電解質を還元する。還元された電解質は色素に電子を伝えることで酸化され、このサイクルで色素増感太陽電池が発電すると考えられている。
- [0004] 現在、色素増感太陽電池はシリコン太陽電池に比して照射光エネルギーに対する発電エネルギー効率が低く、その効率を上げることが実効的な色素増感太陽電池を製造する上での重要な課題となっている。色素増感太陽電池の効率は、それを構成する各要素の特性や、更にそれら要素の組み合わせによっても影響を受けると考え

られており、さまざまな試みがなされている。中でも光増感作用を持つ色素と半導体層となる酸化チタンとの相互作用や、酸化チタンへ一旦注入された電子の電解液などへの逆電流防止技術についても注力されている。

[0005] 本発明に関連する先行文献として次に示す文献がある。

特許文献1:特開2001-223037号公報

特許文献2:特表平7-500630号公報

特許文献3:特表平10-504521公報

特許文献4:特表平2002-512729公報

特許文献5:特開2003-234133号公報

特許文献6:特開2000-228233号公報

特許文献7:特開2004-227920号公報

非特許文献1:Chemistry Letters, 853, 1999

非特許文献2:J. Photochem. and Photobio. A, Chem. 164 (2004) 117

[0006] 非特許文献1には、エオシンYと呼ばれる有機色素を半導体電極となる酸化チタンに吸着させるに当たり、圧力25Mpa、温度493Kの条件下での炭酸ガス超臨界流体を用い、エントレーナーであるメタノールに溶解させた有機色素を吸着させることにより、色素増感太陽電池のフィルファクターを向上させる旨が記載されている。特許文献1には、色素を超臨界流体中で半導体上に吸着させる旨が記載されており、ここでは超臨界条件として圧力約8Mpa、温度40℃であることが記載されている。特許文献5にも超臨界流体中での吸着に関する記載がある。非特許文献2及び特許文献7には、色素吸着後の半導体電極となる酸化チタンに、酢酸を吸着させることにより、色素増感太陽電池としたときの短絡電流密度を大きく向上させることができる旨が記載されている。

[0007] 特許文献6には色素を吸着させる方法についての記載があり、更にリンス処理についても述べられている。しかし、リンス処理後のカルボン酸処理については開示されていない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、上記のような方法によっても、光電変換効率は十分には向上しない。そこで、本発明は、半導体電極である半導体表面への色素の吸着を最適化し、それにより半導体表面と電解液の接触を防ぎ、もって、光電変換効率の高い素子又はこれを用いた色素増感太陽電池を得ようとするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、色素増感に用いられる色素を半導体上に吸着させたものをリンス処理したものにカルボン酸を炭酸ガス超臨界流体中で吸着させて得られた色素増感された半導体電極を有する光電変換素子に関する。

また、本発明は、色素増感に用いられる色素を半導体上に吸着させること、リンス処理すること、及びカルボン酸を炭酸ガス超臨界流体中で吸着させることを含む色素増感された半導体電極を有する光電変換素子の製造方法に関する。更に、本発明は上記光電変換素子を用いて構成した色素増感太陽電池に関する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]は、本発明に係る光電変換素子の断面図を示す。

[図2]は、超臨界装置の概略図を示す。

符号の説明

[0011] 1:基板、2:透明導電膜、3:色素吸着金属酸化物層、4:基板、5:導電膜、6:電解液、7:スペーサ、10:表面電極、11:対向電極、21:圧力容器、22:積層板、23:処理溶液、24:積層板保持台、25:スターラー、26:圧力調整弁

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の光電変換素子の基本構成を示す図1により説明する。図1は色素増感太陽電池の一例を示す断面図であり、基板1上に、導電層2と色素吸着半導体層3の順に積層された表面電極10と、基板4上に導電層5が設けられた対向電極11を有し、両電極間に電解質6を配した構成となっている。色素吸着半導体層3は、電極の一部を構成するため半導体電極ともいう。色素吸着半導体層3は、酸化チタン粒子等の金属酸化物粒子とこの粒子の表面を覆うように存在する増感色素からなっている。なお、光は表面電極10側から入る。そして、本発明の色素増感太陽電池は、上記と同様

な基本構成を有するが外部回路で仕事をさせるようにしたものである。そして、光電変換素子を色素増感太陽電池とする方法は公知の方法でよい。

- [0013] 基板1としては、透明な絶縁材料であれば特に限定されるものではなく、例えば通常のガラス板やプラスチック板などが挙げられ、更には屈曲性のあるものでも良く、例えばPET樹脂などが挙げられるが、好ましくは約500℃を上限にした酸化チタンを焼付ける工程に耐え得る耐熱材料であることであり、透明なガラス板が挙げられる。
- [0014] 次に、この基板1の表面に基材の透明性を損なわないような導電層2を設けるが、導電層としてはいわゆる透明電極として知られているITO、FTO、ATOあるいはこれらを組み合わせたものでよく、更には透明性を損なわない厚みの金属層であってもよい。これらの導電層を設ける方法は特に限定されるものではなく、スパッタリング、蒸着(CVD及びPVDを含む)、スプレー、レーザアブレーションあるいはペースト化した各材料を用いるスピンコート、バーコート、スクリーン印刷の手法など既知の手法を用いることができる。しかし、スプレー法又は気相で行われるスパッタリング又は蒸着法が適する。
- [0015] この上に、色素吸着半導体層3を設ける。通常は半導体として金属酸化物の層を形成したのち、これに増感色素を吸着させる。金属酸化物としては、光電変換材料と知られているものが使用でき、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン等を挙げることができるが、酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型等の酸化チタンの他、水酸化チタン、含水酸化チタン類であってもよい。また、Nb、V又はTaの各元素の少なくとも1つを酸化チタンに対して30ppm～5%の重量濃度(金属元素として)になるようドーピングしてもよい。このような金属酸化物であれば、本発明に用いることが可能であるが、平均粒子径が5～500nm、好ましくは10～200 nmの範囲の微粒子であることがよい。
- [0016] 金属酸化物の層を前記透明電極2上に形成するが、その方法については、特に限定されるものではなく、例えばペースト化した金属酸化物をスピンコート、印刷、スプレーコートなどの各手法を用いても良い。また、製膜後に酸化チタン等の金属酸化物の焼結などを目的に焼成することも可能である。次に、金属酸化物に色素を吸着させて色素吸着金属酸化物として、色素吸着半導体層3とする。なお、金属酸化物に色

素を吸着させたのち、ペースト化して色素透明電極2上にコートして色素吸着半導体層3を形成することもできる。

[0017] 本発明では色素吸着半導体層3に特徴があり、その他の層又は材料は公知の構造又は材料とすることができ、図1に示す構造.0のものに限らない。色素吸着半導体層3を構成する材料は、半導体と色素であるが、通常、半導体は金属酸化物、好ましくは酸化チタンであるので、半導体を金属酸化物又は酸化チタンで代表することがある。また、色素増感用の色素としては、特に限定されるものではなく、金属錯体色素、有機色素、フタロシアニン色素、ポルフィリン色素、メチン色素などの色素、あるいはこれら色素が混合されたものでもよい。好ましくは金属錯体色素であり、更に好ましくはルテニウム錯体色素である。

[0018] ルテニウム錯体色素としては、特許文献1～4や特許文献1中でルテニウム錯体色素を紹介しているとして示された文献(例えば、USP4927721号明細書等)に記載されたような公知のルテニウム錯体色素であって、溶剤可溶なものを使用することができる。例えば、シス-L2-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)錯体(ここで、Lはハロゲン、CN又はSCNである)、シス-L2-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)-ビス-テトラブチルアンモニウム、又はトリス-L2-ルテニウム(II)-2,2',6'2"-ターピリジン-4,4'4"-トリカルボキシル酸-トリス-テトラブチルアンモニウム塩などである。

[0019] 本発明では、これらの色素を酸化チタンなどの半導体である金属酸化物等に吸着させた後、リンス処理を行い、次いで炭酸ガス超臨界流体中でカルボン酸を吸着させるものである。これらの色素を金属酸化物などの半導体に吸着させる方法としては、例えば適当な溶媒に色素を溶解した色素溶液中に、基板1上に、導電膜2及び金属酸化物層を形成したものを浸す、いわゆる含浸法などを挙げることができる。しかし、含浸法では、色素溶液の表面張力などの影響により、酸化チタンなどの金属酸化物の微細孔内にまで有効に色素を吸着させるに至らず、従って、酸化チタンなどの金属酸化物表面を色素分子で完全に覆い尽くすことができず、色素吸着量の不足や、露出した酸化チタン表面が直接電解液に接触することによる逆電流の発生などの問題が発生し、色素増感太陽電池の光電変換効率を低下させる場合もある。

[0020] そこで、本発明では、好ましくは、金属酸化物に、炭酸ガス超臨界流体を用いて色素を吸着させる。炭酸ガス超臨界流体を用いた色素の吸着は、例えば、金属酸化物層を設けた導電層付基板を、色素含有炭酸ガス超臨界流体中に配置して含浸させることにより行うことができる。図2は、吸着操作に使用する圧力装置を示す模式図であり、圧力容器21中に、金属酸化物層を設けた導電層付基板22が保持台24上に配置される。容器21内には色素を溶解した溶液23が存在し、スタラー25で攪拌される。炭酸ガスが容器内に導入され、圧力調整弁26により所定の圧力に保たれる。超臨界状態となった炭酸ガス流体は溶液23と混合された液となり、基板22と接触し、含浸が行われる。

[0021] この際、メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノールのうちの少なくとも1種類を含むアルコールに溶解した色素を使用し、圧力範囲が10～25Mpaであり、温度範囲が40～60℃で形成される炭酸ガス超臨界流体中で吸着するとより良好な吸着がなされる。更に、この吸着を大気圧と上記圧力範囲の間で降圧及び昇圧を連続的に繰り返すことがより好ましい。

上記アルコールに溶解する色素の濃度は特に限定されないが、好ましくは 1×10^{-4} mol/L以上、 3×10^{-3} mol/L以下の範囲である。炭酸ガス超臨界流体は、その表面張力が非常に小さいものであることが知られているが、超臨界流体中で色素を吸着させることにより、酸化チタンなどの金属酸化物の微細孔内にまで色素が入り込み、有効に吸着させることができると考えられる。

[0022] 本発明では、上記のようにして色素を吸着させた金属酸化物などの半導体をリンス処理する。リンス処理の方法としては、色素吸着後の酸化チタンなどの金属酸化物を、メタノールやエタノールなどのアルコールに浸漬するなどして、余分に付着した色素を洗い流す方法が挙げられる。リンス処理を行う理由は、余分な色素を洗い落とすためであり、詳細は不明であるが、色素吸着の際、例えば色素分子の上に更に重なるように吸着した色素分子が存在した場合、酸化チタンなどの金属酸化物に接触しない色素分子は発電に関与しないばかりでなく、入射した光を吸収してしまうことによる光電変換効率の低下を抑制する作用が考えられる。

[0023] 色素を超臨界流体中で吸着させた場合には、炭酸ガス超臨界流体を用いたリンス

処理が好ましいことを見出した。これは、特に酸化チタンなどの金属酸化物の微細孔内にあるこのような余分な色素を洗い流すことが重要なためと考えられる。この炭酸ガス超臨界流体を用いたリンス処理とは、具体的には、炭酸ガス超臨界流体中に色素吸着した酸化チタンなどの金属酸化物を置くか、更に好ましくは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのうちの少なくとも1種類のアルコールを含む炭酸ガス超臨界流体中に色素吸着した酸化チタンなどの金属酸化物又はこれを積層した基板を置くことで、効果的に行える。また、本リンス処理にも上記圧力装置を使用することができる。

- [0024] 炭酸ガス超臨界流体を用いたリンス処理の場合の条件は特に限定されるものではなく、炭酸ガスの超臨界状態を形成できる条件でよいが、好ましくは圧力範囲が10～25Mpaであり、温度範囲が40～60℃である。なお、リンス処理では吸着した色素の一部のみ(余分な色素)を洗い流すように条件が設定される。
- [0025] リンス処理終了後、色素の吸着した金属酸化物には、更に炭酸ガス超臨界流体中でカルボン酸を吸着させる。カルボン酸を吸着させる効果は、前述の通り非特許文献2及び特許文献7により公知である。しかしながら、色素吸着やリンス処理と同様に、酸化チタンなどの金属酸化物の微細孔内部まで有効に吸着させることが重要である。色素の吸着した金属酸化物(色素の吸着した金属酸化物層を有する基板であつてもよい)とカルボン酸を、圧力範囲が8～30Mpaであり、温度範囲が40～60℃で形成される炭酸ガス超臨界流体中に置くことで、有効にカルボン酸を吸着できることを見出した。カルボン酸としては、好ましくは安息香酸、酢酸、アニス酸、ニコチン酸、プロピオン酸、酪酸、*o*-ブロモ安息香酸、*m*-ブロモ安息香酸、*p*-ブロモ安息香酸、3-ブロモプロピオン酸、 α -ブロモ-*p*-トルイル酸、4-(ブロモメチル)安息香酸、*o*-クロロ安息香酸、*m*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヨード安息香酸、*m*-ヨード安息香酸、*p*-ヨード安息香酸、4-ブロモイソフタル酸、2-(トリメチルシリル)酢酸、2-チオフェンカルボン酸等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に、分子が小さく酸化チタンの表面に吸着しやすいことから、酢酸、プロピオン酸、酪酸が好ましい。これらカルボン酸は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのうちの少なくともいずれか1種類を含むアルコールに溶解した状態で使用すること

が好ましく、そのカルボン酸濃度が0.01～10mol/Lの範囲であることが好ましい。

[0026] 上記のように基板1、透明導電膜2及び色素吸着半導体層からなる表面電極10は負極として作用する。もう一方の正極として作用する電極(対向電極)11は図1に示すように、表面電極10と対向して配置する。正極となる電極は、導電性の金属などによく、また、例えば通常のガラス板やプラスチック板などの基板4に金属膜や炭素膜等の導電膜5を施したものでよい。

[0027] 負極となる表面電極10と、正極となる対向電極11の間には、電解質層を設ける。この電解質層の種類は、光励起され半導体への電子注入を果した後の色素を還元するための酸化還元種を含んでいれば特に限定されず、液状の電解質であってもよく、これに公知のゲル化剤(高分子又は低分子のゲル化剤)を添加して得られるゲル状の電解質であってもよい。

[0028] 例えば、溶液電解質に用いる電解質の例としては、ヨウ素とヨウ化物(LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等)の組み合わせ、臭素と臭化物(LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等)の組み合わせ、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール、アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン、キノン等が挙げられる。電解質は混合して用いてもよい。

[0029] また、電解質としては、高沸点を有する熔融塩電解質が好ましい。半導体電極が色素吸着酸化チタン層からなる場合は、熔融塩電解質と組み合わせることにより、特に優れた電池特性を発揮する。熔融塩電解質組成物は熔融塩を含む。熔融塩電解質組成物は常温で液体であるのが好ましい。主成分である熔融塩は室温において液状であるか又は低融点の電解質であり、その一般的な例としては「電気化学」、1997年、第65巻、第11号、p. 923 等に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等が挙げられる。熔融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。また、LiI、NaI、KI、LiBF₄、CF₃COOLi、CF₃COONa、LiSCN、NaSCN等のアルカリ金属塩を併用することもできる。通常、熔融塩電解質組成物はヨウ素を含有する。溶

融塩電解質組成物の揮発性は低いことが好ましく、溶媒を含まないことが好ましい。
溶融塩電解質組成物はゲル化して使用してもよい。

- [0030] 電解液に溶媒を使用する場合は、粘度が低く高イオン移動度を示し、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。これらの溶媒は混合して用いることもできる。

- [0031] 電解質層を設ける方法は特に限定されるものではなく、例えば両電極の間にフィルム状のスペーサ7を配置して隙間を形成し、その隙間に電解質を注入する方法でも良く、また、負極内面に電解質を塗布などした後に正極を適当な間隔をおいて積載する方法でも良い。電解質が流出しないよう、両極とその周囲を封止することが望ましいが、封止の方法や封止材の材質については特に限定するものではない。

実施例

- [0032] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明について更に詳細に説明する。

- [0033] 実施例1～2

30mm×25mm×3mmの透明導電膜付ガラス基板として日本板ガラス製のFTO(フッ素ドーパ酸化スズ)膜付ガラス基板(商品名:Low-Eガラス)を使用した。

次に、導電性膜付き基板の導電性膜上に、酸化チタン膜を形成した。酸化チタンは、市販の酸化チタンペースト(ソラロニクス社製Dペースト)を使用した。これを、導電

性膜付き基板の導電性膜上に、スキージ印刷の手法で20mm×5mmの範囲に塗工し、乾燥後450℃で焼成して厚み15 μmの酸化チタン層を形成した積層板を得た。

[0034] 色素は市販のルテニウム錯体色素(ソラロニクスN3)を使用した。これを 3×10^{-4} mol/Lとなるようにエタノールに溶解させた。色素の吸着は、含浸法と炭酸ガス超臨界流体を用いる方法で行った。含浸法は、上記色素溶液に前記積層板を室温で24時間浸漬させ、色素を吸着した積層板を得た。超臨界流体を用いる方法は、図2に示すような、日本分光製超臨界装置の圧力容器に色素溶液を入れ、更に上記酸化チタン層を形成した積層板を配置し、炭酸ガスで容器内をパージした。更に、所定の温度と圧力になるよう調整して炭酸ガス超臨界流体を形成し、色素溶液をスターラーで攪拌しながら30分間保持した。炭酸ガスを抜いて定圧に戻した後、圧力容器から色素の吸着した積層板を取り出した。

[0035] 次に、リンス処理を、浸漬法と、炭酸ガス超臨界流体を用いる方法で行った。浸漬法は、色素を吸着した積層板を、エタノール溶液に数回浸すことで行った。炭酸ガス超臨界流体を用いる方法は、上記圧力容器に、色素を吸着した積層板を配置し、エタノールを積層板が浸らない程度入れ、色素の吸着と同様に炭酸ガスで容器内をパージした後、所定の温度と圧力になるよう調整して炭酸ガス超臨界流体を形成し、エタノールをスターラーで攪拌しながら30分間保持した。炭酸ガスを抜いて定圧に戻した後、圧力容器からリンス処理した積層板を取り出した。

[0036] 次に、上記圧力容器に、リンス処理した積層板を配置し、酢酸1重量%を含むエタノールを積層板が浸らない程度入れた。色素の吸着と同様に炭酸ガスで容器内をパージした後、所定の温度と圧力になるよう調整して炭酸ガス超臨界流体を形成し、エタノールをスターラーで攪拌しながら30分間保持して、酢酸を吸着させた。炭酸ガスを抜いて定圧に戻した後、圧力容器からカルボン酸処理した積層板を取り出した。

[0037] この積層板の酸化チタンの膜を形成した20mm×5mmの外周4辺に厚み50 μmのアイオノマー樹脂からなるシート状の熱可塑性接着剤(三井デュポンポリケミカル社商品名;ハイミランシート)を、電解液が注入できるよう、外周部の2箇所約1mm程度の隙間を設けるようにして貼り付けた。この熱可塑性接着剤は、封止材であると同時に、両極間のスペーサの役割を果たす。次に、正極となる厚み10nmの白金膜をスパッ

タリングの手法で形成したガラス基板を、白金側が酸化チタン側と対向するように前記熱可塑性接着剤フィルムを介して貼り合わせた。この熱可塑性接着剤フィルムの隙間から、0.5MのLiI、0.5Mのt-ブチルピリジンと、0.05Mのヨウ素を主成分として含むアセトニトリル溶液を、毛細管現象を利用して基材と正極の間に満たした。電解質を満たした後、直ちに前記隙間をエポキシ樹脂接着剤で封止して、光電変換素子を得た。

[0038] 実施例3～4

色素を市販のルテニウム錯体色素(ソラロニクスN719)を使用した以外は、全て実施例1～2と同様に実施した。

[0039] 実施例5

色素を市販のルテニウム錯体色素(ソラロニクスBlackDye)を使用した以外は、全て実施例2と同様に実施した。

[0040] 比較例1

実施例と同一条件で酸化チタン層を形成した積層板を得た。

色素は市販のルテニウム錯体色素(ソラロニクスN3)を使用した。これを 3×10^{-4} mol/Lとなるようにエタノールに溶解させた。この色素溶液に前記積層板を室温で24時間浸漬させ、色素を吸着した積層板を得た。色素を吸着した積層板を、エタノール溶液に数回浸し、リンス処理した。酢酸を1重量%含むエタノール溶液の中に、リンス処理した積層板を室温で5分間浸漬し、その後、エタノール溶液に数回浸してカルボン酸処理した積層板を得た。これ以降の工程は、実施例と同様にして光電変換素子を作成した。

[0041] 比較例2

色素を市販のルテニウム錯体色素(ソラロニクスN719)を使用した以外は、全て比較例1と同様に実施した。

[0042] 比較例3

色素を市販のルテニウム錯体色素(ソラロニクスBlackDye)を使用した以外は、全て比較例1と同様に実施した。

[0043] 実施例及び比較例で作成した光電変換素子を色素増感太陽電池として、その電

池特性を、AM1.5の擬似太陽光を用いて特性評価した。結果を表1に示す。また、色素を吸着処理、リンス処理及びカルボン酸処理の条件を表1に示す。CO₂圧力が記載されていない例は、CO₂超臨界流体を使用しないことを意味する。

[0044] [表1]

	色素	色素吸着	リンス処理	カルボン酸処理	比変換
		温度：CO ₂ 圧力	温度：CO ₂ 圧力	温度：CO ₂ 圧力	効率
実施例 1	N3	含浸法	イタノール浸漬	50℃：25Mpa	1.13
実施例 2	N3	50℃：23Mpa	50℃：23Mpa	50℃：25Mpa	1.20
実施例 3	N719	含浸法	イタノール浸漬	50℃：25Mpa	1.30
実施例 4	N719	50℃：23Mpa	50℃：23Mpa	50℃：25Mpa	1.38
実施例 5	BlackDye	50℃：23Mpa	50℃：23Mpa	50℃：25Mpa	1.00
比較例 1	N3	含浸法	イタノール浸漬	酢酸溶液浸漬	1
比較例 2	N719	含浸法	イタノール浸漬	酢酸溶液浸漬	1.15
比較例 3	BlackDye	含浸法	イタノール浸漬	酢酸溶液浸漬	0.4

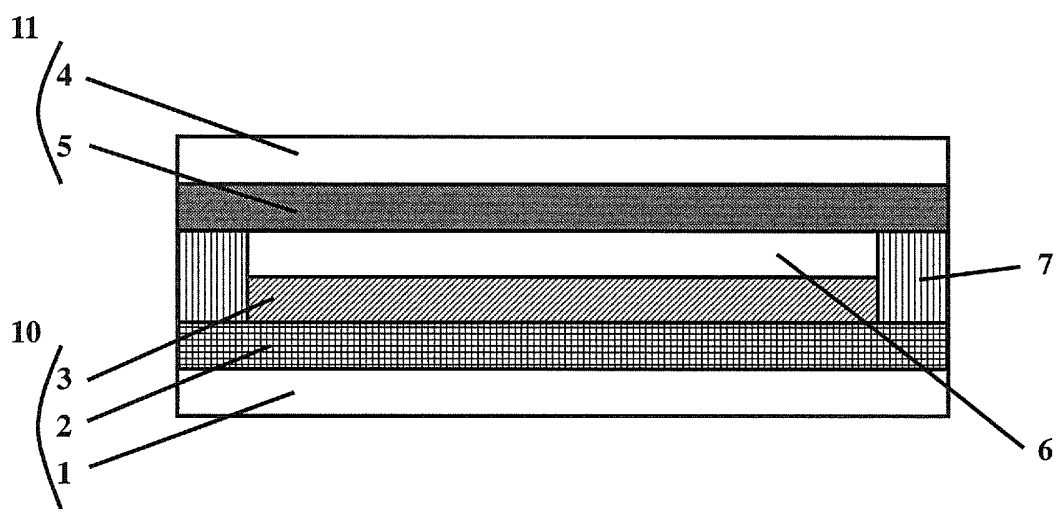
産業上の利用の可能性

[0045] 本発明の光電変換素子又はこれから構成した色素増感太陽電池は、光電変換効率が高い。

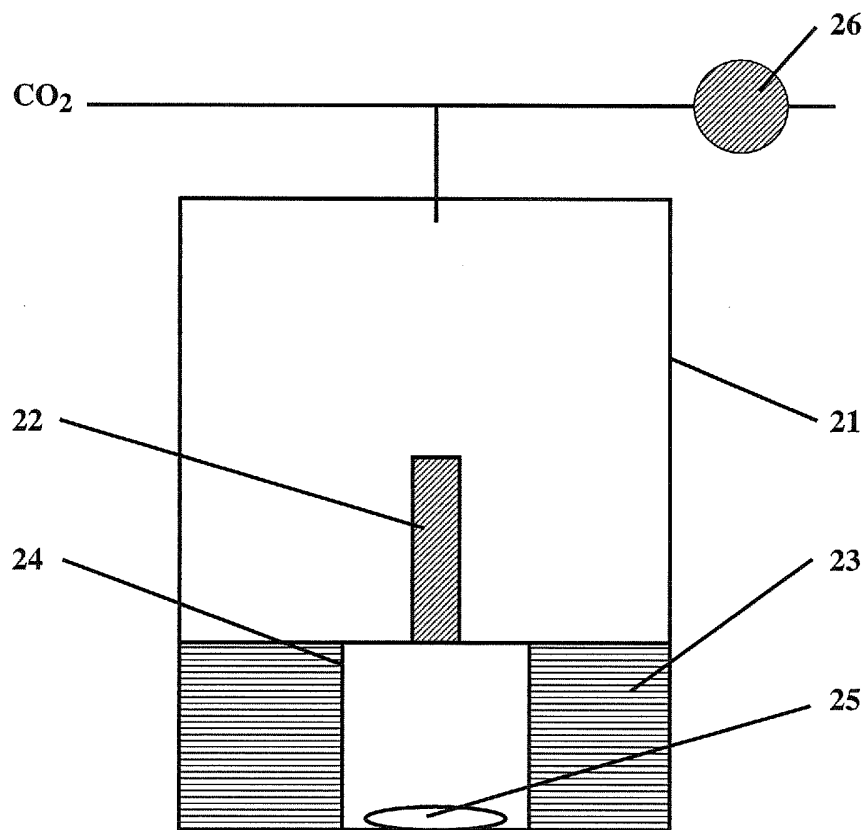
請求の範囲

- [1] 色素増感された半導体電極を有する光電変換素子において、半導体に色素増感用の色素を吸着させ、色素を吸着した半導体をリンス処理し、リンス処理した色素吸着半導体にカルボン酸を炭酸ガス超臨界流体中で吸着させて得られたものであることを特徴とする光電変換素子。
- [2] 色素増感用の色素がルテニウム錯体である請求項1記載の光電変換素子。
- [3] 半導体上に色素増感用の色素を吸着させ、色素を吸着した半導体をリンス処理し、リンス処理した色素吸着半導体にカルボン酸を炭酸ガス超臨界流体中で吸着させることを特徴とする色素増感された半導体電極を有する光電変換素子の製造方法。
- [4] カルボン酸を、圧力8～30Mpa、温度40～60℃の炭酸ガス超臨界流体中で吸着させる請求項3記載の光電変換素子の製造方法。
- [5] 色素増感用の色素を炭酸ガス超臨界流体中で半導体に吸着させ、炭酸ガス超臨界流体でリンス処理することを特徴とする請求項3又は4記載の光電変換素子の製造方法。
- [6] 色素増感用の色素をC1～C4アルコールに溶解させ、圧力10～25Mpa、温度40～60℃の炭酸ガス超臨界流体中で半導体に吸着させ、炭酸ガス超臨界流体又はC1～C4アルコールを含む炭酸ガス超臨界流体でリンス処理する請求項3～4のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法。
- [7] 請求項1又は2記載の光電変換素子を用いて構成したことを特徴とする色素増感太陽電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00 (2006.01), H01L31/04 (2006.01)

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)

H01L31/04, H01M14/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-234133 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 August, 2003 (22.08.03), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2001-223037 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 August, 2001 (17.08.01), Claims (Family: none)	1-7

☒ 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
18 May, 2006 (18.05.06)

Date of mailing of the international search report
30 May, 2006 (30.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-21460 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims & EP 0934819 A1 Claims & US 6194650 B1	1-7
A	JP 2000-21461 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims; & EP 0934819 A1 Claims & US 6194650 B1	1-7
A	JP 2000-21462 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims & EP 0934819 A1 Claims & US 6194650 B1	1-7

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), H01L31/04 (2006.01)

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. H01L 31/04, H01M 14/00

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 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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）

WPI/L

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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 3 - 2 3 4 1 3 3 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2 0 0 3 . 0 8 . 2 2 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	J P 2 0 0 1 - 2 2 3 0 3 7 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 1 . 0 8 . 1 7 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	J P 2 0 0 0 - 2 1 4 6 0 A (株式会社豊田中央研究所) 2 0 0 0 . 0 1 . 2 1 【特許請求の範囲】 & E P 0 9 3 4 8 1 9 A 1 claims & U S 6 1 9 4 6 5 0 B 1	1 - 7

☒ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 5 . 2 0 0 6

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

前田 寛之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

2 9 3 0

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	J P 2000-21461 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.01.21 【特許請求の範囲】 & E P 0934819 A1 claims & U S 6194650 B1	1-7
A	J P 2000-21462 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.01.21 【特許請求の範囲】 & E P 0934819 A1 claims & U S 6194650 B1	1-7