

(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9月20日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/124656 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/JP2012/056292
- (22) 国際出願日: 2012年3月12日(12.03.2012)
- (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 2011-054609 2011年3月11日(11.03.2011) JP
特願 2011-073152 2011年3月29日(29.03.2011) JP
特願 2011-091389 2011年4月15日(15.04.2011) JP
特願 2012-044753 2012年2月29日(29.02.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国際先端技術総合研究所株式会社(INTERNATIONAL FRONTIER TECHNOLOGY LABORATORY, INC.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目2番5号共同通信会館 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小松 信明 (KOMATSU Nobuaki) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目2番5号 共同通信会館 国際先端技術総合研究所株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤

朋子(ITO Tomoko) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目2番5号 共同通信会館 国際先端技術総合研究所株式会社内 Tokyo (JP). 永井 裕己(NAGAI Hiroki) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目2番5号 共同通信会館 国際先端技術総合研究所株式会社内 Tokyo (JP). 南條 真一郎(NANJO Shin-ichiro) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目2番5号 共同通信会館 国際先端技術総合研究所株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 南條 真一郎(NANJO Shin-ichiro); 〒1010053 東京都千代田区神田美土代町7番地クボビル 南條特許事務所 Tokyo (JP).

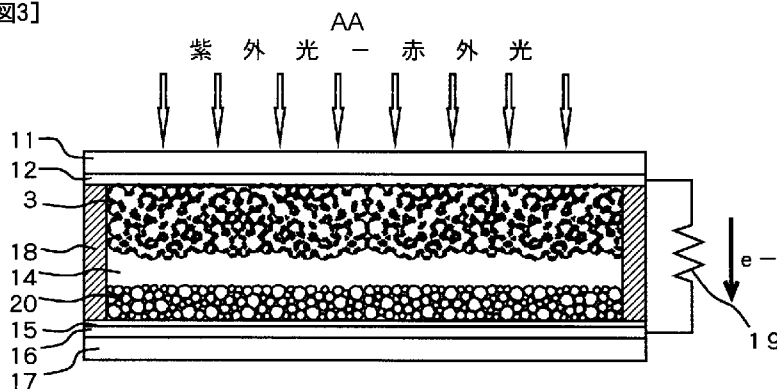
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: SILICON DIOXIDE SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 2酸化ケイ素ソーラーセル

[図3]



AA Ultraviolet light-infrared light

(57) Abstract: In order to increase the conversion efficiency of a dye-sensitized porous titanium dioxide solar cell, two conductive substrates are arranged so that the conductive surfaces thereof face each other, at least one of the substrates is a transparent light entry-side substrate, a sintered compact of dye-sensitized porous titanium dioxide is disposed upon the light entry-side substrate, a compact of silicon dioxide particles is disposed upon the substrate facing the light entry-side substrate, and an electrolyte is filled between the sintered compact of dye-sensitized porous titanium dioxide and the compact of silicon dioxide particles. Dye-sensitized porous titanium dioxide solar cells having this configuration exhibit a significantly increased short-circuit current and discharge voltage in comparison to conventional solar cells.

(57) 要約: 色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセルの変換効率を高める。導電性を有する2枚の基板が各々の導電面を向かい合わせて配置し、少なくとも一方の基板を透明な光入射側基板とし、光入射側基板上に色素増感多孔質2酸化チタン焼結体を配置し、この基板と向かい合わせて配置された基板上に2酸化ケイ素粒成形体を配置し、色素増感多孔質2酸化チタン焼結体と2酸化ケイ素粒成形体との間に電解質を充填する。この構成を採った色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセルは従来のものと比較して短絡電流及び解放電圧が大幅に上昇する。



WO 2012/124656 A1



(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), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 2酸化ケイ素ソーラーセル

技術分野

[0001] 本発明は、ソーラーセルに関し、特に2酸化チタンを用いた色素増感2酸化ケイ素ソーラーセルに関する。

背景技術

[0002] シリコン等の半導体を用いた乾式ソーラーセルが実用段階にある。半導体ソーラーセルは変換効率が高い反面、高純度の材料を使用するため高価である。

比較的安価なソーラーセルとして2酸化チタン (TiO_2) と電解質を用いた湿式ソーラーセルがある。

[0003] 2酸化チタンが起電に利用できる光は波長が380nm以下の紫外線のみであり、この波長領域の紫外線は太陽光中の4%に過ぎなく、太陽光の利用効率は最大でも4%、実際には1%がせいぜいであるため、ソーラーセルとして太陽光の利用効率はきわめて低い。

[0004] 利用可能な波長領域が狭い2酸化チタンの欠点を補うため、焼結多孔質酸化チタンにルテニウム錯体色素を吸着させることにより利用可能な光の範囲を紫外線より波長が長い可視光領域まで広げた色素増感ソーラーセル(DSSC:Dye Sensitized Solar Cell)が知られている。

[0005] 図1に色素増感ソーラーセルの基本的な構成を説明する。

この図において、1はガラス基板であり1方の面にFTO等の透明導電膜2が形成されている。3は多孔質2酸化チタン焼結体であり、空孔表面にルテニウム錯体色素が吸着されている。4は電解液であり、一般的には沃化カリウム水溶液に沃素を溶解した沃素系電解質が用いられる。5は白金対向電極であり、FTO等の導電膜6が形成されたガラス基板7上に形成されている。また、8は封止材、9は抵抗器等の外部負荷である。

[0006] ガラス基板1上のFTO透明導電膜2を透過して入射した光は多孔質2酸

化チタン焼結体 3 の空孔表面に吸着されたルテニウム錯体色素に吸収される。光を吸収したルテニウム錯体色素は電子的な基底状態から励起状態となり、励起状態のルテニウム錯体色素の電子は、多孔質 2 酸化チタン焼結体 3 に注入される。その結果ルテニウム錯体色素は酸化状態となる。このときルテニウム錯体色素の励起電子の多孔質 2 酸化チタン焼結体 3 への効果的な注入のためには、ルテニウム錯体色素の励起エネルギー準位が半導体である多孔質 2 酸化チタン焼結体 3 の伝導帯エネルギー準位より負でなければならない。多孔質 2 酸化チタン焼結体 3 に注入された電子は拡散により透明導電膜 2 から外部へ取り出され、負荷 9 を経由して白金対向電極 5 へ導かれる。一方酸化されたルテニウム錯体色素は、沃素係電解質 4 中の沃素から電子を受け取り基底状態のルテニウム錯体色素に戻る。

[0007] このような構成を有する色素増感ソーラーセルの太陽光利用効率は理論的に 30% であるが、実際には最大で 10% である。

[0008] 2 酸化チタンは光触媒機能を有しており、同様に光触媒機能を有する材料としてハロゲン化水素酸で処理された溶融石英が特開 2004-290748 号公報及び特開 2004-290747 号公報に示されている。

[0009] 同様に、光触媒能を有する材料としてフッ化水素酸で処理された人工水晶が、国際公開公報 WO 2005/089941 号に示されている。

[0010] 人工水晶光触媒は、特開 2004-290748 号公報及び特開 2004-290747 号公報に示された溶融石英を原材料とする光触媒よりもさらに広い 200~800 nm という波長領域で光触媒として機能する。

[0011] 本発明者等は、2 酸化ケイ素である人工水晶又は溶融石英が、光起電能を有することを発見し、国際公開 WO 2011/049156 号公報に記載された 2 酸化ケイ素ソーラーセルを提案した。

[0012] 図 2 により、国際公開 WO 2011/049156 号公報に記載されたソーラーセルを説明する。

この図において、11 及び 17 は透明導電層 FTO（フッ素ドーパ酸化錫）層 12 及び FTO 層 16 が形成された 30 mm × 30 mm のガラス基板であり

、ソーラーセルの大きさは20mm×20mmである。

[0013] 光入射側のFTO層には酸化亜鉛(ZnO)、酸化チタン(TiO₂)等のn型半導体層13が形成されており、光入射側FTO層12と対向するFTO層16上には白金膜15が形成されている。

[0014] n型半導体層25と白金膜26の間に0.15~0.20mmの厚さでSiO₂を含むガラスと電解質を混合したソーラーセル材料20が封入されている。

[0015] ソーラーセル材料27は、SiO₂を含むガラス等の粒を5%のフッ化水素酸水溶液に5分間浸漬し、水洗後に乾燥させ、粒径が0.2mm以下になるように粉砕したものをを用いている。

[0016] 電解質は、LiIを0.1mol、I₂を0.05mol、4-tert-ブチルピリジン0.5mol、テトラブチルアンモニウムヨードを0.5molアセトニトリル溶媒に添加したものである。

[0017] 2酸化ケイ素の光電池機構の詳細は不明であるが、波長が200~800nmである太陽光が照射されると吸収され、2酸化ケイ素側の電極から負荷を經由して対向電極に向かって電子が流れる、いいかえれば、対向電極から2酸化ケイ素側の電極に向かって電流が流れるという現象がある。

[0018] ソーラーセル材料としては、人工水晶が最も有用であるが、熔融石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラスでも、起電する。

[0019] 15,000~19,000luxの蛍光灯を照射したことにより得られた短絡電流及び開放電圧は次のとおりである。

人工水晶 : 短絡電流0.5μA、解放電圧35mV

熔融石英ガラス : 短絡電流0.5μA、解放電圧30mV

ソーダ石灰ガラス : 短絡電流0.3μA、解放電圧15mV

無アルカリガラス : 短絡電流0.4μA、解放電圧30mV

ホウケイ酸ガラス : 短絡電流0.3μA、解放電圧14mV

[0020] また、フッ化水素酸処理をしていない2酸化ケイ素組成物でも、以下の短絡電流及び開放電圧が得られる。

人工水晶	: 短絡電流 0.1 μ A、解放電圧 3 mV
熔融石英ガラス	: 短絡電流 0.2 μ A、解放電圧 3 mV
ソーダ石灰ガラス	: 短絡電流 0.1 μ A、解放電圧 5 mV
無アルカリガラス	: 短絡電流 0.1 μ A、解放電圧 5 mV
ホウケイ酸ガラス	: 短絡電流 0.2 μ A、解放電圧 12 mV

先行技術文献

特許文献

- [0021] 特許文献1：特開2004-290748号公報
- 特許文献2：特開2004-290747号公報
- 特許文献3：国際公開WO2005/089941号公報
- 特許文献4：国際公開WO2011/049156号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0022] この出願に係る発明は、高い光利用効率を発揮するソーラーセルを得ることを課題とする。
- [0023] 本発明者等は、ハロゲン化水素酸処理をした人工水晶粒、熔融石英粒及びガラス粒は微粉末化することにより、さらに優れたソーラーセル機能を発揮することを発見した。
- [0024] 本発明者等は、光の波長近くにまで微粉碎された人工水晶粒あるいはガラス粒がソーラーセル材料機能を有することを発見した。
- [0025] 本発明者等は2酸化ケイ素ソーラーセルが赤外光によっても起電することを発見した。
- [0026] この出願に係る発明は、これらの知見に基づき2酸化ケイ素ソーラーセルに色素増感2酸化チタンソーラーセルをタンデム構成で組みあわせ、2酸化ケイ素ソーラーセル側の電極と色素増感2酸化チタンソーラーセル側の電極とから出力を取り出すことにより、紫外光から赤外光にわたる全ての領域の光によって起電する、ソーラーセルを得る。

[0027] 微粉末化した2酸化ケイ素粒が電解質に拡散し、増感色素に付着することがあり、増感色素に機能を低下させることがある。

その場合には2酸化ケイ素ソーラーセル部と色素増感2酸化チタンソーラーセル部との間に隔壁を設ける。

[0028] この出願に係る発明は、ハロゲン化水素酸処理した結晶質である人工水晶粒子あるいはハロゲン化水素酸処理した非結晶質である石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス等と沃素係電解質からなる2酸化ケイ素ソーラーセルに色素増感2酸化チタンソーラーセルをタンデム構成で組み合わせた、ソーラーセルである。

[0029] この出願に係る発明は、ルテニウム色素等の色素を吸着した2酸化チタンと沃素係電解質からなる色素増感ソーラーセルにハロゲン化水素酸処理した結晶質である人工水晶粒あるいはハロゲン化水素酸処理した非結晶質である石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰等を用いた2酸化ケイ素ソーラーセルをタンデム構成で組み合わせた、ソーラーセルである。

[0030] この出願に係る発明は、ルテニウム色素等の色素を吸着した多孔質2酸化チタンと沃素係電解質からなる色素増感ソーラーセルにハロゲン化水素酸処理した結晶質である人工水晶粒あるいはハロゲン化水素酸処理した非結晶質である石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス等を用いた2酸化ケイ素ソーラーセルをタンデム構成で組み合わせ、さらに多孔質2酸化チタンに粉末化した2酸化ケイ素を組み合わせた、ソーラーセルである。

[0031] この出願に係る発明の色素増感2酸化チタンソーラーセルの具体的な特徴は次のとおりである。

導電性を有する2枚の基板を各々の導電面を向かい合わせて配置し、基板の少なくとも一方を透明な光入射側基板として増感色素を吸着した多孔質酸化チタン焼結体を配置し、光入射側基板と向かい合わせて配置された基板上に2酸化ケイ素粒成形体を配置し、多孔質酸化チタン焼結体と2酸化ケイ素

粒成形体との間に電解質を充填する。

発明の効果

[0032] この出願に係る発明は、色素増感2酸化チタンソーラーセルに2酸化ケイ素ソーラーセルをタンデム構成で組みあわせ、2酸化チタンソーラーセル側の電極と2酸化ケイ素ソーラーセル側の電極とから出力を取り出す。

この構成により、紫外から赤外にわたる全ての領域の光によって起電することができる。

[0033] この出願に係る色素増感ソーラーセルによれば、ルテニウム増感色素を吸着した2酸化チタンと沃素係電解質からなる従来の色素増感ソーラーセルよりも高い光-電気変換を得ることができる。

[0034] この出願に係る色素増感2酸化チタンソーラーセルは、最大2860 μ Aの短絡電流を得ることができ、従来の色素増感2酸化チタンソーラーセルの2510 μ Aと比して大幅な起電力増加があった。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]従来の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセルの模式図。

[図2]先行技術の2酸化ケイ素ソーラーセルの模式図。

[図3]色素増感多孔質2酸化チタンと酸化ケイ素を用いた実施例1のソーラーセルの模式図。

[図4]実施例1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル及び従来の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセルの電圧-電流特性グラフ。

[図5]色素増感多孔質2酸化チタンと2酸化ケイ素微粉碎粒子を用いた実施例2のソーラーセルの構成の模式図。

[図6]色素増感多孔質2酸化チタンと2酸化ケイ素微粉碎粒子を用いた実施例3のソーラーセルの構成の模式図。

発明を実施するための形態

[0036] 以下図面を参照して発明を実施するための形態を説明する。

実施例 1

[0037] 図3により実施例1を説明する。

実施例1のソーラーセルは図1に示した従来技術の色素増感2酸化チタンソーラーセルに図2に示した先行技術の2酸化ケイ素ソーラーセルをタンデム型に組み合わせたものである。

この図において、11はガラスあるいは樹脂からなる透明な基板であり一方の面にFTO等の透明導電膜12が形成され、光入射側電極とされる。

10は焼結等の手段により固体化され、ルテニウム錯体色素等の増感色素を吸着させた多孔質2酸化チタンである。

14は電解液であり、一般的には沃化カリウム水溶液に沃素を溶解した沃素系電解質が用いられる。

[0038] 20は0.15~0.20mmの厚さを有する2酸化ケイ素(SiO₂)焼成体であり、光が入射しない側のガラス基板17上に配置する。

2酸化ケイ素側の透明導電膜16上には電荷取り出し電極として、白金(Pt)膜15を形成してある。

[0039] 14は電解質であり、図2に示した先行技術の2酸化ケイ素ソーラーセルでは2酸化ケイ素中に混合されているのとは異なり、2酸化ケイ素焼成体20と光入射側ガラス基板11との間の空間に充填されている。

また、18は封止材であり、19は外部負荷である。

[0040] 電解質14は、LiIを0.1mol、I₂を0.05mol、4-tert-ブチルピリジンを0.5mol、テトラブチルアンモニウムヨードを0.5molアセトニトリル溶媒に添加したものをを用いた。

[0041] 2酸化ケイ素焼成体20は2酸化ケイ素の結晶質である人工水晶あるいは非結晶質である石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰等のガラス粒を5%のフッ化水素酸水溶液に5分間浸漬し、水洗後に乾燥し、その後粒径500nm以下に微粉碎したものをを用いた。

浸漬する水溶液にはフッ化水素酸以外に塩化水素酸がハロゲン化水素酸として用いることができるが、フッ化水素酸が好ましい。

[0042] 人工水晶粒子は、粒径は0.2~0.5mm程度の大きさでも使用でき、焼

成しなくてもエタノールと混合して白金電極 15 上に塗布し乾燥させたものも使用できる。

[0043] 20は粒径が500nm以下である人工水晶微粉碎粒子であり、エタノールと混合して白金等からなる電極15上に塗布し乾燥させたものである。

16はFTO等の透明電極であり、17はガラスあるいは樹脂からなる基板である。また、18は封止材であり、19は外部負荷である。

[0044] 光入射側透明基板11から入射した紫外光～赤外光の中の紫外光～可視光は色素増感多孔質2酸化チタン10に入射して起電し、起電に寄与しなかった紫外光～赤外光は2酸化ケイ素20に入射して起電する。

実施例1で説明したように、2酸化チタン及び増感色素が起電しない領域の可視光～赤外光でも、2酸化ケイ素20は起電する。

このように実施例2のソーラーセルは紫外光～赤外光の全領域の光により起電することができる。

[0045] 実施例1のソーラーセルにより、285 μ Aの短絡電流、510mVの開放電圧が得られた。

[0046] 図4に、2酸化ケイ素を種々変更した場合の色素増感ソーラーセルの電圧－電流特性及び従来技術の色素増感ソーラーセルの電圧－電流特性を示す。

この図において、横軸に電圧を、縦軸に電流を記載してある。

なお、グラフにおいて例えば「1.0E-03」との記載は1.0mAを意味している。

特性はソーラーシミュレータを用い、ソーラーセルへの入射光エネルギーが1-Sun（即ち1kW/m²）となるようにしたときの両FTO電極間の電圧・電流を測定した結果である。

図4には6個の試料A～E、G及び比較試料である従来型の色素増感ソーラーセルFの電圧－電流特性曲線が示してある。

[0047] Aは、粒径を50～200nmと微粉碎した人工水晶粒子を用いたときの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は3067 μ A、開放電圧は660mVであった。

- [0048] Bは、粒径が0.2mmの人工水晶粒子を用いたときの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は2340 μ A、開放電圧は680mVであった。
- [0049] Dは、熔融石英を用いたときの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は1293 μ A、開放電圧は680mVであった。
- [0050] Cは、無アルカリガラスを用いたときの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は1850 μ A、開放電圧は690mVであった。
- [0051] Eは、ホウケイ酸ガラスを用いたときの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は930 μ A、開放電圧は700mVであった。
- [0052] Fは、図1の従来技術の色素増感ソーラーセルの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は733 μ A、開放電圧は680mVであった。
- [0053] Gは、ソーダ石灰ガラスを用いたときの電圧－電流特性曲線であり、短絡電流は626 μ A、開放電圧は670mVであった。
- [0054] これらの電圧－電流特性曲線から読み取られるように、A～Eの二酸化ケイ素を用いた色素増感ソーラーセルは、従来の物と比較して大きな電流を取り出すことができることが明らかである。

また、全体的には従来の物に劣るように見えるソーダ石灰ガラスを用いた場合でも、一部の電圧領域では従来の物よりも大きな電流を取り出すことができる。

実施例 2

- [0055] 図3に示した実施例1において、使用する人工水晶微粉碎粒子の粒径は500nm以下と微細であり、白金電極上に塗布・乾燥してから電解液に触れさせると図4に22で示すように、電解液中に分散・懸濁することがある。

このような状態でも2酸化ケイ素ソーラーセルの電流－電圧関係が大きな影響を受けることはない。

実施例 3

- [0056] 図6に、図5に示した実施例2を改良した実施例3の2酸化ケイ素ソーラーセルを示す。

実施例3において、電解液中に分散・懸濁している人工水晶微粉碎粒子は

粒径が500nm以下と微細であり、本質的には不良導体であるため多孔質2酸化チタンの孔部に入り込み2酸化チタンの起電能を妨げる可能性がある。

このような事態を防止するために、電解質のみが透過可能な隔膜23により2酸化ケイ素22が懸濁した電解質と2酸化ケイ素22が懸濁していない電解質とを分離する。

実施例 4

[0057] この出願に係る発明では、基板、透明導電膜、対向電極、電解質等に、各実施例で説明した以外の様々な構造及び材料を使用することができる。

以下に、代替可能な構造及び材料について説明する。

[0058] [基板]

各実施例においてソーラーセル材料及び電解質を収容する容器は、光入射側には光透過性の材料が、光が入射しない側には光透過性あるいは光不透過性の材料が用いられる。

光透過性の材料としてガラス、プラスチック、アモルファスシリコン、ポリエステルフィルムが使用可能であり、光不透過性の材料としてはステンレス、ニッケル等の金属板が用いられる。

[0059] [透明導電体]

光透過性材料として用いるガラス及びプラスチックは導電性を有しないものが殆どであり、導電性を有しない材料を用いた場合には導電性を付与する必要がある。光透過性であり導電性を有する材料として、FTOあるいはITO等の錫の酸化物の他に、AZO(AI-ZN-O)、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素系の材料あるいは導電性PETフィルム等がITO、カーボンナノチューブ、グラフェン等の透明導電材料が用いられ、電極をガラスあるいはプラスチック等の透明体上に形成したものを使用する。透明電極はソーラーセルの内側に設ける。

[0060] ソーラーセル収納容器の光入射側と対面する側は、光を透過させる必要がある場合にはFTO、ITO、カーボンナノチューブ、グラフェン等の透明電極をガラスあるいはプラスチック等の透明体上に形成したものを使用

し、光を透過させる必要がない場合にはカーボンナノチューブ、グラフェン等の電荷取り出し用導電体を形成した金属板を使用する。電荷取り出し用導電体はソーラーセルの内側に設ける。

プラスチックを導電性プラスチックとすることにより、透明導電体を不要とすることもできる。

[0061] [2酸化ケイ素粒]

ハロゲン化水素酸処理した結晶質人工水晶粒又は非結晶質ガラス粒は以下のようにして調製した。

2酸化ケイ素 (SiO_2) の結晶質である人工水晶あるいは非結晶質である石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰等のガラス粒をフッ化水素酸水溶液に浸漬し、次いで人工水晶粒あるいはガラス粒を水洗後に乾燥し、その後微粉碎粉した。

フッ化水素酸以外に塩化水素酸がハロゲン化水素酸として用いられるが、フッ化水素酸が好ましい。

また、他のハロゲン化水素酸も利用可能である。

[0062] 2酸化ケイ素粒をハロゲン水素酸による処理を行わない場合には、2酸化ケイ素粒の試料の場合は平均粒径が数10nmまで微粉末化する。

[0063] 2酸化ケイ素粒のハロゲン水素酸による処理は、微粉末化前にするのではなく、微粉末化後にすることもできる。

[0064] [2酸化ケイ素層]

2酸化ケイ素層は、人工水晶等の粉末を白金粉末とともにエタノールと混合して焼成したでものでも使用できる。

2酸化ケイ素粒子焼成体の粒径は0.5mm程度程度のものまで使用可能である。

[0065] [電解質]

電解質には、支持電解質としてリチウムイオンなどの陽イオンや塩素イオンなどの陰イオンなど種々の電解質を用い、電解質中に存在させる酸化還元対としては、ヨウ素-ヨウ素化合物、臭素-臭素化合物などの酸化還元対を

用いる。

[0066] 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド 0.4 mol, テトラブチルアンモニウムアイオダイド 0.4 mol, 4-tert-butyl pyridine : 0.2 mol, グアニジウムイソチオシアネート 0.1 mol をプロピレンカーボネート液を溶媒として調製したものの。

この電解質は、ハロゲン分子の濃度が 0.0004 mol/L 以下の場合には、可視光領域においてほぼ無色透明である。

[0067] ヨウ化リチウム (LiI) 0.5 mol, 金属ヨウ素 (I₂) 0.05 mol をメトキシプロピオニトリルに溶かしたものに増粘剤を加え、更に開放起電力とフィルファクターを向上させるため 4-tert-butyl pyridine を添加したものの。

[0068] 複合ガラス板が無色透明である必要がない場合には沃素係電解液等有色の電解液を用いることもできる。

無色の電解質として酢酸あるいはクエン酸等の有機酸も使用できる。

[0069] [増感色素]

2酸化チタンソーラーセルは増感色素を用いることにより紫外光及び可視光領域で起電することもできるが、2酸化ケイ素ソーラーセルが可視光領域で十分に起電す場合には高価且つ短寿命な増感色素を使用する必要はない。

[0070] 増感色素はルテニウム錯体色素の他に、コバルト錯体色素、ポルフィリン系やシアニン系、メロシアニン、フタロシアニン、クマリン、リポフラピン、キサントン、トリフェニルメタン、アゾ、キノン等、C⁶⁰誘導体やBTS (スチリル ベンゾチアゾリウム プロピルスルフォネート), インドリン, ハイビスカスやアメリカンチェリー等の植物からの色素が利用でき、異なる起電特性の色素を採用することによって、起電に利用する光を選択することができる。

[0071] [対向電極]

対向電極とする半導体層として、酸化亜鉛 (ZnO) の他に酸化チタン (TiO₂), 酸化銅 (CuO), 酸化マグネシウム (MgO), チタン酸スト

ロンチウム (SrTiO_3)、窒化炭素、グラフェン等が使用可能である。

[0072] [入射側面]

これまでに説明した全ての実施例では2酸化ケイ素焼成体は光が入射しない側の面に配置されている。この配置に絶対的な理由はないので、2酸化ケイ素焼成体を光が入射する側の面に配置することもできる。

産業上の利用可能性

[0073] 2酸化チタンソーラーセルの容器にさらに2酸化ケイ素ソーラーセルをタンデム構成で組みあわせたこの出願に係る発明により、紫外から赤外にわたる全ての領域の光によって起電でき、有用なソーラーセルが得られる。

符号の説明

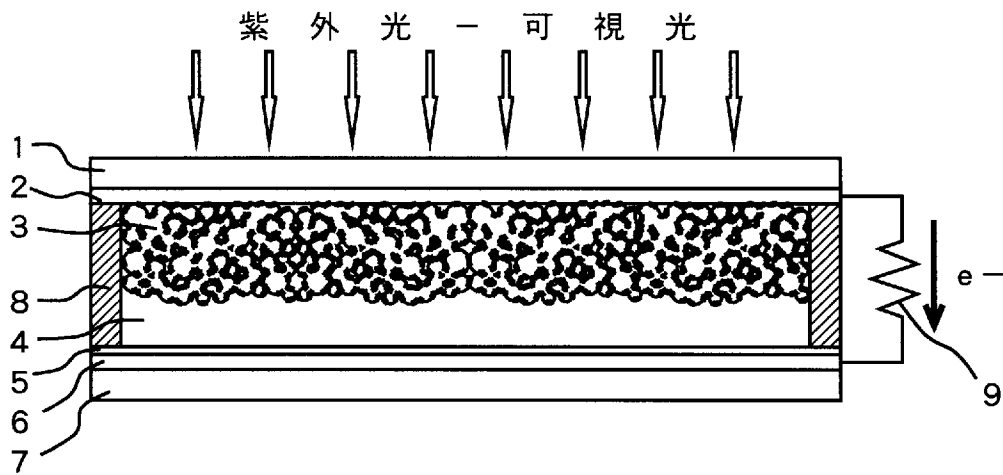
- [0074] 1, 7, 11, 17 基板
2, 6, 12, 16 透明導電膜
3 色素増感多孔質酸化チタン焼結体
4, 14 電解質
5, 15 対向電極
8, 18 封止材
9 外部負荷
20 2酸化ケイ素粒成形体
22 2酸化ケイ素粒

請求の範囲

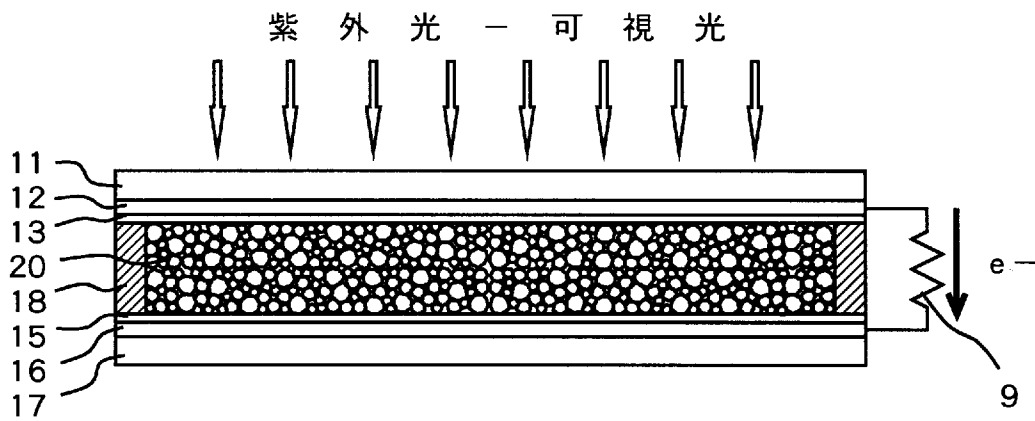
- [請求項1] 導電性を有する2枚の基板が各々の導電面を向かい合わせて配置され、
前記基板の少なくとも一方が透明で光入射側基板とされ、
前記光入射側基板上に色素増感多孔質2酸化チタン焼結体が配置され、
前記光入射側基板と向かい合わせて配置された基板上に2酸化ケイ素粒成形体が配置され、
前記2枚の基板の間に電解質が充填されていることを特徴とする、色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項2] 前記2酸化ケイ素粒の粒径が500nm以下であることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項3] 前記2酸化ケイ素粒が人工水晶粒子であることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項4] 前記2酸化ケイ素粒が熔融石英ガラス粒子であることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項5] 前記2酸化ケイ素粒が無アルカリガラス粒子であることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項6] 前記2酸化ケイ素粒がホウケイ酸ガラス粒子であることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項7] 前記2酸化ケイ素がソーダ石灰ガラスであることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項8] 前記2酸化ケイ素粒がハロゲン化水素酸で処理されていることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項9] 前記ハロゲン化水素酸がフッ化水素酸であることを特徴とする、請求項8の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。
- [請求項10] 前記ハロゲン化水素酸が塩化水素酸であることを特徴とする、請求項8の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。

[請求項11] 前記色素増感多孔質酸化チタン焼結体と前記2酸化ケイ素粒子成形体との間に電解質が透過でき、2酸化ケイ素粉末は透過できない隔壁が配置されていることを特徴とする、請求項1の色素増感多孔質2酸化チタンソーラーセル。

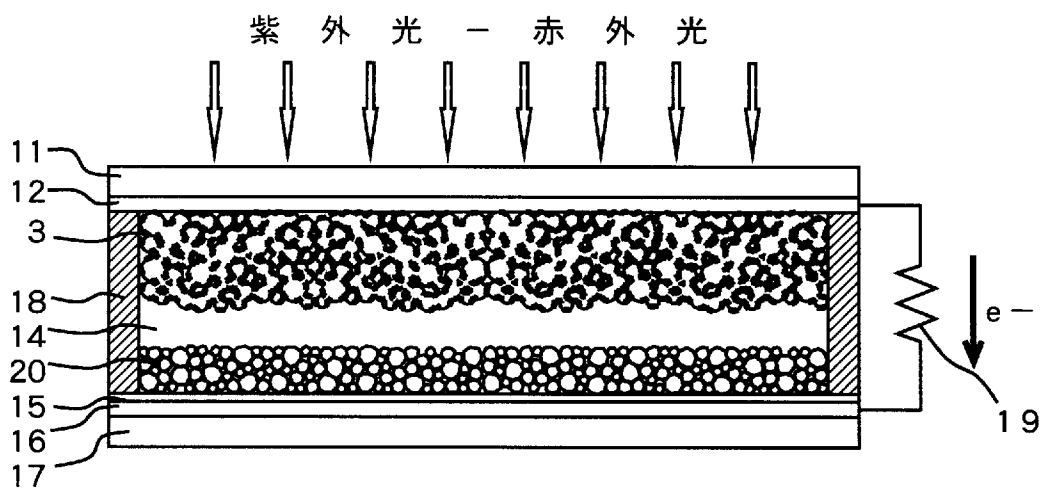
[圖1]



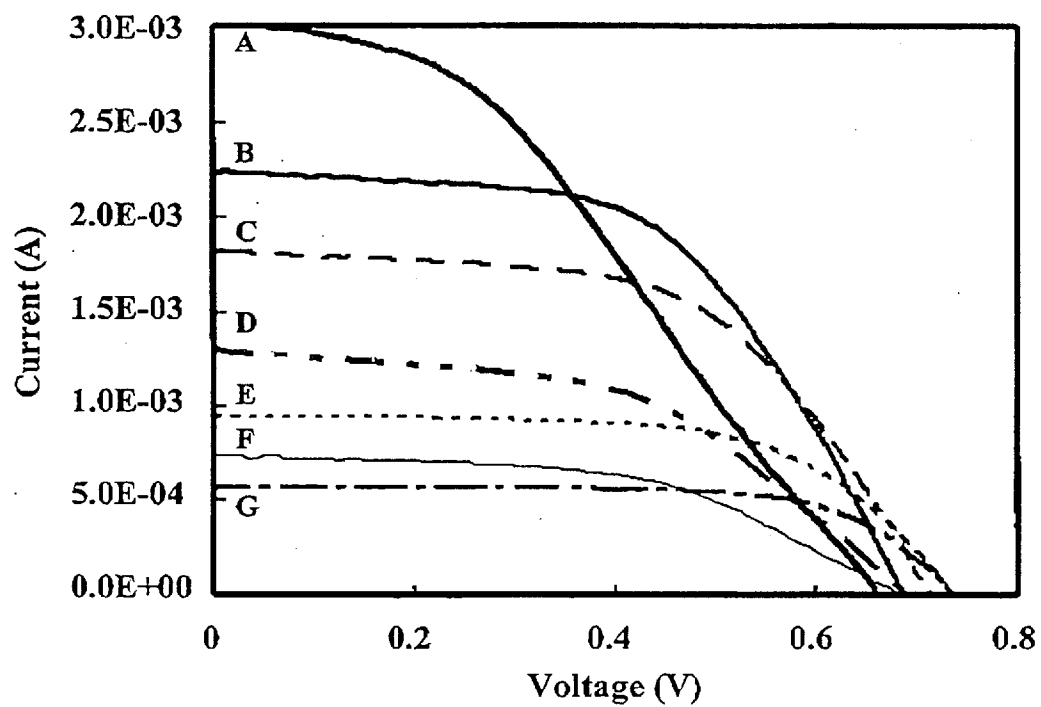
[圖2]



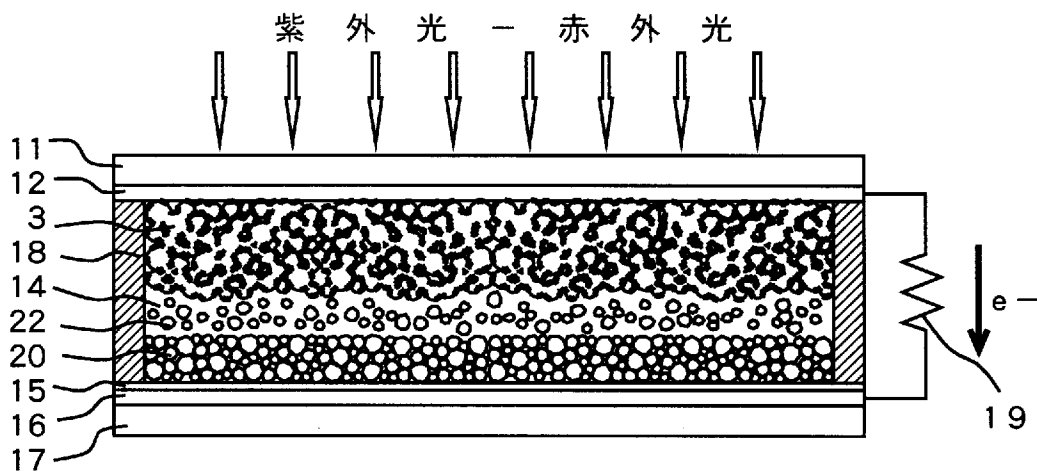
[圖3]



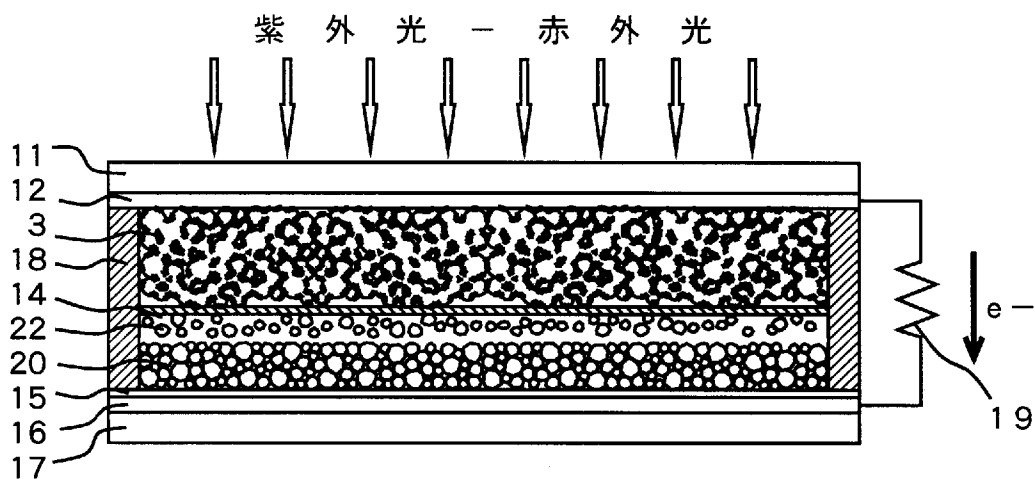
[圖4]



[圖5]



[圖6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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 2011-28918 A (Shimane-Ken), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; paragraphs [0056] to [0057] (Family: none)	1-11
X	JP 2001-243995 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 September 2001 (07.09.2001), claims; paragraph [0076] (Family: none)	1-11
X A	JP 2002-170602 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), claims; paragraphs [0063] to [0064] (Family: none)	1,11 2-10

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
26 April, 2012 (26.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

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 (IPC)) Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(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 (IPC)) Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 2011-28918 A (島根県) 2011.02.10, 【特許請求の範囲】、【0056】 - 【0057】 (ファミリーなし)	1-11								
X	JP 2001-243995 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.09.07, 【特許請求の範囲】、【0076】 (ファミリーなし)	1-11								
X A	JP 2002-170602 A (日立マクセル株式会社) 2002.06.14, 【特許請求の範囲】、【0063】 - 【0064】 (ファミリーなし)	1、11 2-10								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> 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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 26.04.2012	国際調査報告の発送日 15.05.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 2930								