

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5394752号  
(P5394752)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年10月25日(2013.10.25)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 14/00	(2006.01)	HO 1 M 14/00	P
HO 1 L 31/04	(2014.01)	HO 1 L 31/04	Z

請求項の数 25 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-555636 (P2008-555636)	(73) 特許権者	397051508
(86) (22) 出願日	平成18年12月20日(2006.12.20)		ソニー ドイチュラント ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2009-527879 (P2009-527879A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成21年7月30日(2009.7.30)		ドイツ連邦共和国 10785 ベルリン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/012342		ケンパーブラッツ 1
(87) 国際公開番号	W02007/095988	(74) 代理人	100095957
(87) 国際公開日	平成19年8月30日(2007.8.30)		弁理士 亀谷 美明
審査請求日	平成21年10月28日(2009.10.28)	(74) 代理人	100096389
(31) 優先権主張番号	06003636.5		弁理士 金本 哲男
(32) 優先日	平成18年2月22日(2006.2.22)	(74) 代理人	100101557
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 萩原 康司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光活性デバイスに利用される半導体材料の伝導帯と価電子帯のバンドエッジポジションを最適化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光活性デバイスの半導体層の半導体材料の導電帯と価電子帯のポジション、及び/又は導電帯と価電子帯との間のエネルギーの差を調整する方法、及び前記光活性デバイスの開路電圧を調整する方法であって、

化学式  $A_x B_{1-x} C_y$  を有する半導体化合物を使い、

A及びBは、金属又は金属に近い物質であって、Cは、非金属又は金属に近い物質であって、xは0.001から0.999の範囲にあって、yは0.1から1.0の範囲にあり、

前記半導体化合物は、少なくとも二つの前駆物質から合成され、

当該前駆物質は、化学式  $A_u (iPrO)_w$  と  $B_s (iPrO)_t$  である金属イソプロポキシドであって、

A及びBはZr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub>から成る官能基から選択される金属又は金属に近い物質であって、

s、u、t及びwは、1~10の範囲にあり、(iPrO)はイソプロポキシド基であり、

前記金属に近い物質は、金属と非金属との中間の特性を有することを特徴とする、方法

## 【請求項2】

光活性デバイスの半導体層の半導体材料の導電帯と価電子帯のポジション、及び/又は導電帯と価電子帯との間のエネルギーの差を調整する方法、及び前記光活性デバイスの開路電圧を調整する方法であって、

化学式  $A_x B_{1-x} C_y$  を有する半導体化合物を使い、

A及びBは、金属又は金属に近い物質であって、Cは、非金属又は金属に近い物質であって、xは0.001から0.999の範囲にあつて、yは0.1から1.0の範囲にあり、

前記半導体化合物は、酸化物  $AO_m$  及び窒化物  $B(NO_3)_q$  から合成され、A及びBは、Zr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub> から成る官能基から選択される金属又は金属に近い物質であつて、

m及びqは、0.1から1.0の範囲にあつて、上記酸化物及び上記窒化物は、共に反応し、

前記金属に近い物質は、金属と非金属との中間の特性を有することを特徴とする、方法

## 【請求項3】

前記Cは、C、N、O、P、S、Se、As、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、PO<sub>4</sub>、PO<sub>3</sub>、CO<sub>3</sub> から成るグループから選択されることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

## 【請求項4】

前記半導体化合物は、価電子帯の上端及び導電帯の下端を有し、前記価電子帯の前記上端は第1の半導体化合物  $AC_v$  の価電子帯の上端及び第2の半導体化合物  $BC_z$  の価電子帯の上端の間にあり、

前記半導体化合物の前記導電帯の前記下端は、前記第1の半導体化合物  $AC_v$  の導電帯の下端と前記第2の半導体化合物  $BC_z$  の導電帯の下端の間にあり、

v及びzは、0.1から1.0の範囲にあつて、

化学式  $A_x B_{1-x} C_y$  は  $y = (1-x) * z + x * v$  であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項5】

CはOであつて、前記半導体化合物は、混合半導体酸化物であることを特徴とする、請求項1～4の何れかに記載の方法。

## 【請求項6】

3以上の異なる前駆物質から、上記半導体化合物は合成されることを特徴とする、請求項1、又は請求項3～5の何れかに記載の方法。

## 【請求項7】

$AC_v$  及び  $BC_z$  は、それぞれTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>、CrO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuAlO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、SrCuO<sub>2</sub>、及びZrTiO<sub>4</sub> から成るグループから選択されることを特徴とする、請求項4記載の方法。

## 【請求項8】

前記半導体化合物の構成要素A及びBは、1:1000～1000:1の範囲にあることを特徴とする、請求項1～7の何れかに記載の方法。

## 【請求項9】

前記酸化物及び前記窒化物は、互いに反応した後、生成物が焼結されることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

## 【請求項10】

化学式  $A_u (iPrO)_w$  及び  $B_s (iPrO)_t$  である金属イソプロポキシドであつて、A及びBがZr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os

10

20

30

40

50

、Co, Rh, Ir, Ni, Sn, Nb, Zn, Ag, Pt, Ce, Ge, As, Ga, Si, Al, Cu, CuAl, CuNi, PbZr, SrTi, BaZr, SrCu<sub>2</sub> から成るグループから選択される金属又は金属に近い物質であって、s、u、t、及びwは0.1から10の範囲にあり、(iPrO)はイソプロポキシ基である少なくとも二つの前駆分子を混合して反応するステップと、

1~20時間、50~300の温度で、任意に酸存在下で、混合した生成物を熱するステップと、

前記半導体化合物を得るために前記生成物を濾過するステップ、又は前記A及び前記Bを含む酸化物A<sub>m</sub>O<sub>m</sub>と窒化物B(NO<sub>3</sub>)<sub>q</sub>を反応させ、m及びqは0.1から10の範囲にあるステップの何れかと、

300超過で、10~60分間、生成物を焼結するステップと、  
から成る手段によって半導体化合物が合成されることを特徴とする、請求項1~9の何れかに記載の方法。

【請求項11】

前記半導体化合物が、1µm以下の平均粒径を有する半導体微粒子として前記光活性デバイスの前記半導体層で混合されることを特徴とする、請求項1~10の何れかに記載の方法。

【請求項12】

前記半導体微粒子は、前記半導体微粒子を構成する半導体化合物と同じ及び/もしくはそれ以外の半導体化合物から成る外殻を有することを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記半導体微粒子は、棒状、筒状、円柱状、立方体状、平行六面体状、球状、ボール状、楕円体状から成るグループから選択される形状を有することを特徴とする、請求項11または12に記載の方法。

【請求項14】

上記半導体微粒子は、少なくとも2種類の粒子の混合物であって、当該粒子は、平均粒径又は平均長さ、及び/又は組成が異なることを特徴とする、請求項11~13の何れかに記載の方法。

【請求項15】

前記半導体微粒子は、第1の粒子と第2の粒子の混合物であって、  
当該第1の粒子は、1nmから30nmまでの範囲にある平均粒径又は平均長さを有し、

前記第2の粒子は、50nmから500nmまでの範囲にある平均粒径及び/又は50nmから5µmの範囲にある平均長さを有することを特徴とする、請求項11~14の何れかに記載の方法。

【請求項16】

前記半導体微粒子は、第1の粒子と第2の粒子の混合物であって、  
当該第1の粒子は、請求項1~10のいずれか1項に規定されたような第1の半導体化合物A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>C<sub>y</sub>で、CはOである化合物から成り、

当該第2の粒子は、請求項1~10のいずれか1項に規定されたような第2の半導体化合物A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>C<sub>y</sub>で、CはOである化合物から成るか、

又は当該第2の粒子は、AC<sub>v</sub>及び/又はBC<sub>z</sub>に関する請求項7で規定されたような半導体酸化物から成り、

前記第1の半導体化合物及び前記第2の半導体化合物は同じであっても違っていてもよいことを特徴とする、請求項11~15の何れかに記載の方法。

【請求項17】

前記半導体層は、1µm以下の範囲の粒径を有する細孔を含むことを特徴とする、請求項1~16の何れかに記載の方法。

【請求項18】

10

20

30

40

50

前記光活性デバイスを製造する過程で、前記半導体微粒子は、シルク捺染、ドクターブレード、ドロップキャスト、スピニング、インクジェットプリンティング、静電自己積層、リフトオフ、鉍化又はアノード酸化によって適用されることを特徴とする、請求項 11 ~ 16 の何れかに記載の方法。

【請求項 19】

前記半導体層に色素を含み、

前記半導体材料は、導電帯の上端が前記色素の光励起状態より下かもしくは同じであるように選択され、前記色素の光励起により前記色素から前記導電帯に電子が入り、上端が請求項 4 ~ 10 のいずれか 1 項に規定されているような  $AC_v$  と  $BC_z$  の導電帯の上端の間にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 18 の何れかに記載の方法。

10

【請求項 20】

前記調整は、前記導電帯及び前記価電子帯の間の前記エネルギーの差を広げること又は狭めることであり、前記調整は、前記導電帯及び価電子帯間のバンドギャップのポジションのシフトであることを特徴とする、請求項 1 ~ 19 の何れかに記載の方法。

【請求項 21】

前記光活性デバイスは、色素増感太陽電池 (DSSC) であることを特徴とする、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

前記調整は、前記光励起状態から前記半導体材料の前記導電帯に電子が入ることを可能にするために前記色素の光励起状態に関するものであり、

20

更に前記調整は、色素増感太陽電池に存在する酸化還元対の酸化還元電位に関するものであることを特徴とする、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 23】

請求項 5 で規定される混合半導体酸化物であるような半導体材料としての半導体化合物を有する半導体層から成る、光活性デバイスであり、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の方法によって調整されることを特徴とする、光活性デバイス。

【請求項 24】

前記半導体層に色素を含み、

前記半導体材料の導電帯の上端を前記色素の励起状態にできるだけ近くして、

前記色素の励起状態から前記半導体材料の導電帯に電子が効率的に入るように前記色素の励起状態に関して前記半導体材料の導電帯が調整されることを特徴とする、請求項 23 に記載の光活性デバイス。

30

【請求項 25】

色素増感太陽電池、光活性触媒、自己浄化窓、水精製システムを含むグループから選択されるデバイスであることを特徴とする、請求項 23 または 24 に記載の光活性デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、化学式  $A_x B_{1-x} C_y$  である半導体化合物、上記半導体化合物を用いる半導体物質の導電帯と価電子帯のポジションを最適化する方法、及び上記半導体物質から成る光活性デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ナノ結晶構造の  $TiO_2$  の感光剤由来の光電気化学電池 (いわゆる色素増感太陽電池、DSSC) は、B. O' Regan と M. Gratzel によって最初に報告されて (Nature 353 (1991) 737; WO91/16719 [1])、最近 10 年間継続的に改良されてきている。働きとしては、光子の吸収によって、電子を励起させ、それから電子は色素分子から  $TiO_2$  の導電帯に入り、正極に移送される。色素分子は、電

50

解質の酸化還元対によってカウンター白金電極から再生される。色素増感太陽電池でさらなる成功のために最も重要なことは、光電効率の増加である。それは、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、曲線因子 ( $FF$ )、及び開路電圧 ( $V_{oc}$ ) に依存する。 $J_{sc}$  は、その他の中でも吸収した光子の数と吸収した光子を光電子に変換する効率に依存する。 $FF$  は主に使用する材料の導電性に依存する。図 1 に示すように、 $V_{oc}$  は、半導体から電解質への電子の再結合率と同じくらいに半導体材料の導電帯と酸化還元対の酸化還元電位間でのエネルギーの違いに依存する。

過去に、様々な色素分子や光の取り扱いによって、 $J_{sc}$  を改良するための試みがなされてきている。 $V_{oc}$  は、再結合を抑制する色素分子とより小さい分子の共吸着によって増加した。半導体材料や酸化還元対を変更することによって、改良されたという報告はなされていない。  $TiO_2$  粒子の表面に  $TiO_2$  以外の酸化物物質が存在するコア-シェル構造は部分的に上記効率を上げたが、表面処理方法とみなされるべきである ([2] Y. Diamant, S. Chappel, S. G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, Coordination Chemistry Reviews 248, 1271 (2004))。

#### 【0003】

他の既に確立された太陽電池技術と比較したとき、人工的な DSSC の主な不利な点は、低い電力変換効率である。上述したように、改善すべき 3 つの主なパラメータは、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、曲線因子 ( $FF$ )、そして開路電圧 ( $V_{oc}$ ) である。DSSC が試されて以来、次なる技術にかんして、革新的なものはほとんど報告されていない。これは、ほとんど全ての場合、 $TiO_2$  であり、ナノポーラスの半導体材料に関して特にあてはまる。 $ZnO$  は、低温で  $ZnO$  を成長させられるために主に代替として用いられるが、 $TiO_2$  に比べて、 $V_{oc}$  は低く、効率も低い ([3] K. Keis, E. Mangnsson, H. Lindstrom, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, Sol. Energy Mat. Sol. Cells 72, 51 (2002))。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

コア-シェル構造を形成するために、様々な広いバンドギャップの材料の薄膜でコーティングされた  $TiO_2$  電極についての報告がなされてきている。上述した Diamant らによって報告されたようなコア-シェル構造は、シェル材料をコア材料上に電気化学的に積層することによって、あるいはコア電極 (一般的に  $TiO_2$  電極) をそれぞれのシェル材料となる前の物質を含む溶液に浸すことによって作製される。このようなコア-シェル構造において、上述の [2] で示されているように、 $TiO_2$  のコア粒子上にだけ、シェル材料は薄膜を形成することができる。このようなコア-シェル構造の背景にある発明は、半導体における光照射された電子と還元媒介物質や半導体表面の酸化した色素の酸化されたイオン間の再結合過程を防ぐ発明である。このようなコア-シェル構造では、再結合過程は、 $TiO_2$  表面でのエネルギー障壁を形成することによって、できるかぎり遅らせられうる。しかし、例えば、 $J_{sc}$ 、 $FF$ 、及び  $V_{oc}$  のような DSSC 全体の特性の影響は限られており、また更に、このようなコア-シェル粒子は、早く劣化してしまいやすい。

#### 【0005】

さらに、 $J_{sc}$  は、半導体材料の特性を変えることによっても改善されうる。例えば、DSSC で使われなかった、異なる吸収スペクトルである色素は、LUMO (LUMO とは、lowest unoccupied molecular orbital を表す。) が低すぎて、励起した電子が半導体材料の導電帯に入れないので、半導体材料の導電帯エッジが低いときに使われうる。

#### 【0006】

従って、エネルギー効率が前に報告された色素増感太陽電池のエネルギー効率と少なく

10

20

30

40

50

とも同等である色素増感太陽電池を提供することが本発明の目的であった。特に、色素増感太陽電池の開路電圧  $V_{oc}$  を改良することが一つの目的であった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の目的は、好ましくは上記半導体層に色素を有する色素増感太陽電池である、光活性デバイスの半導体層の半導体材料の伝導帯、価電子帯のポジション、及び/又は伝導帯と価電子帯との間のエネルギーの違いを最適化する方法によって解決される。及び/又は、本発明の目的は、上記デバイス、好ましくは、化学式  $A_x B_{1-x} C_y$  を有する半導体化合物を使う、上記色素増感太陽電池の開路電圧を最適化する方法によって解決される。ここで、A及びBは金属又は、金属に近い (metalloid) 物質であって、Cは

10

【0008】

ある実施形態によれば、上記半導体化合物は価電子帯の上端と導電帯の下端を有し、上記価電子帯の上記上端は第1の半導体化合物  $AC_v$  の価電子帯の上端と第2の半導体化合物  $BC_z$  の価電子帯の上端の間にあり、上記半導体化合物の上記導電帯の上記下端は、上記第1の半導体化合物  $AC_v$  の導電帯の下端と第2の半導体化合物  $BC_z$  の導電帯の下端の間にあり、ここで、A及びBは金属又は金属に近い (metalloid) 物質であって、v及びzは0.1~10の範囲にあつて、化学式  $A_x B_{1-x} C_y$  を有する上記半導体化合物のyは  $y = (1-x) * z + x * v$  である。

20

【0009】

好ましくは、Zr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub> から成るグループから選択されるA及びBは金属又は金属に近い (metalloid) 物質である。

【0010】

また、ある実施形態によれば、上記半導体化合物は、混合された半導体酸化物であり、CはOである。

30

【0011】

また、ある実施形態によれば、上記半導体化合物は、少なくとも二つの前駆物質であつて、好ましくは化学式  $A_u (iPrO)_w$  と  $B_s (iPrO)_t$  の金属イソプロポキシドから開始して合成される。ここで、A及びBは、Zr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub> から成るグループから選択される金属又は金属に近い (metalloid) 物質である。

【0012】

また、ある実施形態によれば、上記半導体化合物は、3、4又はそれ以上の異なった前駆物質であつて、好ましくは上記のような金属イソプロポキシドから合成される。

40

【0013】

また、ある実施形態によれば、 $AC_v$  と  $BC_z$  は、それぞれが  $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrO_2$ 、 $CrO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CuAlO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $ZrTiO_4$  から成るグループから選択される

【0014】

特記すべきこととして、 $A_x B_{1-x} C_y$  によって定義された化合物以外に本発明の応じた半導体化合物は、化学式  $A_{x_1} B_{x_2} C_{x_3} \cdots X_{x_n}$  を有していてもよく、n個

50

の元素 A、B、・・・Xを有し、n 3 であって、x 1 から x n の夫々は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 9 9 9 の範囲にある。従って、このような化合物では 4、5、6、7 のように 3 つ以上の元素を有していてもよい。このような具体例に応じた化合物では、夫々の元素 A、B、C、・・・X 間の比率は、前述の必要性に応じて、半導体化合物のバンドエッジポジションを調整する、及び/又は半導体化合物のバンドエッジポジションを最適化する、ように選択され、更に以下に記すように最適化される。上記具体例に応じた化合物では、A、B、C、・・・X は、金属又は金属に近い (metalloid) 物質、又は非金属物質であって、当該金属又は当該金属に近い (metalloid) 物質は、Zr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub> から成るグループから選択され、上記非金属物質は、C、N、O、P、Se、As、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、PO<sub>4</sub>、PO<sub>3</sub>、CO<sub>3</sub> から成るグループから選択される。ここで、A、B、C、・・・X の少なくとも一つは、上述したような金属又は金属に近い (metalloid) 物質であって、A、B、C、・・・X の少なくとも一つは、上述したような非金属物質である。

10

## 【0015】

ある実施形態によれば、元素 A 及び B は、1 : 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 : 1 の比であって上記半導体化合物の中にある。

## 【0016】

また、ある実施形態によれば、上記半導体化合物は、酸化物 A O<sub>m</sub>、及び窒化物 B (N O<sub>3</sub>)<sub>q</sub> から始まって合成され、A 及び B は、Zr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub> から成るグループから選択される金属又は金属に近い (metalloid) 物質であって、m と q は、0 . 1 ~ 1 0 の範囲にあつて、上記酸化物と上記窒化物は、好ましくは当該酸化物と当該窒化物を混ぜ合わせることによって共に反応させられ、又、好ましくは生成物は上記酸化物と窒化物が共に反応した後、T > 3 0 0 で焼結される。

20

## 【0017】

また、ある実施形態によれば、上記半導体化合物は、次のステップから成るプロセスによって合成される。まず好ましくは化学式 A u ( i P r O ) w と B s ( i P r O ) t の金属イソプロポキシドである、少なくとも二つの前駆分子を混合して反応させる。ここで、A 及び B は、Zr、Ti、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Sn、Nb、Zn、Ag、Pt、Ce、Ge、As、Ga、Si、Al、Cu、CuAl、CuNi、PbZr、SrTi、BaZr、SrCu<sub>2</sub> から成るグループから選択される金属又は当該金属に近い (metalloid) 物質であつて、s、u、t、及び w は、0 . 1 ~ 1 0 の範囲にあつて、(iPrO) は、イソプロポキシド基であつて、好ましくは上記金属は生成物の中にあることが望まれる比率である。そして生成した混合物を任意に酸存在下で 1 ~ 2 0 時間、5 0 ~ 3 0 0 の温度に熱することである。そして残留分である上記半導体化合物を得るために上記生成物を濾過する。そして酸化物 A O<sub>m</sub> 及び窒化物 B (N O<sub>3</sub>)<sub>q</sub> を反応させる。ここで A 及び B は、上述した通りであつて、m 及び q は 0 . 1 ~ 1 0 の範囲にある。そして、生成物を 1 0 ~ 6 0 分間、3 0 0 を超える温度で焼結する。望ましくは約 3 0 分間、4 0 0 で焼結する。

30

40

## 【0018】

また、ある実施形態によれば、上記半導体化合物は、平均粒径が 1 μ m 以下であつて、望ましくは 5 0 0 n m 以下であつて、更に望ましくは 1 0 0 n m 以下である半導体粒子として上記のデバイスの上記半導体層に混合され、ここで好ましくは、上記半導体粒子は同じ及び/又はそれ以外の半導体化合物、好ましくは半導体酸化物から成る外殻を有する。

## 【0019】

また、ある実施形態によれば、上記の半導体粒子は、棒状、筒状、円柱状、立方体状、

50

parallelepipeds状、球状、ボール状、長円面状から成るグループから選択される形を有する。

【0020】

好ましくは、上記半導体粒子は、平均粒径又は長さ、及び/又は構造が異なる少なくとも二種類の粒子の混合物である。

【0021】

また、ある実施形態によれば、上記半導体粒子は、第1の粒子と第2の粒子の混合物であって、上記第1の粒子は平均粒径又は長さが1~30nmの範囲にあって、上記第2の粒子は平均粒径は50~500nmの範囲にあって、及び/又は長さは50nm~5μmの範囲にある。

10

【0022】

また、ある実施形態によれば、上記半導体粒子は、第1の粒子と第2の粒子の混合物であって、上記第1の粒子は上述したように第1の半導体化合物 $A_x B_{1-x} C_y$ から形成されていて、Cは0であって、上記第2の粒子は上述したように、Cは0であるような第2の半導体化合物 $A_x B_{1-x} C_y$ 又は、 $AC_v$ 及び/又は $BC_z$ に関しては請求項7で規定されているようにあらゆる半導体酸化物から形成されていて、上記の第1の半導体化合物と上記半導体化合物は、同じでも異なってもよい。

【0023】

好ましくは、上記半導体層は、1μm以下の範囲で、好ましくは1~500nmの範囲で、更に好ましくは10~50nmの範囲にある粒径を有する細孔を含んでいる。

20

【0024】

ある実施形態によれば、上記デバイスの製造過程において、好ましくは上記の色素増感太陽電池(DSSC)の製造過程において、上記の半導体粒子は、シルク捺染、ドクターブレード、ドロップキャストリング(drop casting)、スピンコーティング、インクジェットプリンティング、静電自己積層(electrostatic layer-by-layer self-assembly)、リフトオフ(lift-off)、鉱化(mineralization)、アノード酸化(anodic oxidation)によって適用される。

【0025】

好ましくは、上記半導体材料は、導電帯の上端が前記色素の光励起状態より下かもしくは同じであるように選択され、前記色素の光励起により前記色素から前記導電帯に電子が入り、上端が請求項2~11で規定されているような $AC_v$ と $BC_z$ の導電帯の上端の間にある。

30

【0026】

好ましくは上記の最適化は、上記半導体材料の上記導電帯と上記価電子帯の間の上記エネルギーの違いを広げることか狭めることであるか、上記導電帯と上記価電子帯の間のバンドギャップのポジションのシフトである。

【0027】

ある実施形態によれば、上記最適化は、上記染料の光励起状態に関するものであり、電子が上記半導体材料の上記光励起状態から上記導電帯に入ることができ、さらに上記色素増感太陽電池(DSSC)に存在する酸化還元電位、又は酸化還元対に関するものである。

40

【0028】

本願の目的は、無機太陽電池ではない光活性デバイス、上述したような半導体材料のように半導体材料、好ましくは請求項4で規定したように混合した半導体酸化物を有する半導体層から成る上記の光活性デバイスによっても解決される。ここで好ましくは光活性デバイスは本願に応じた方法によって最適化される。

【0029】

本願の目的は、光活性デバイス、望ましくは、上述したような半導体材料のように半導体材料、好ましくは請求項4で規定したように混合した半導体酸化物を有する半導体層か

50

ら成る色素増感太陽電池(DSSC)によっても解決される。ここで、上記の光活性デバイスは、本願に応じた方法によって、最適化される。

【0030】

ある実施形態によれば、上記の光活性デバイスは、無機太陽電池ではない。

【0031】

好ましくは、本願に係る光活性デバイスは、上記半導体層に色素を含み、上記半導体の上端を上記色素の前記励起状態にできるだけ近くして、上記色素の励起状態から上記半導体材料の導電帯に電子が効率的に入るように上記色素の励起状態に関して前記半導体材料の導電帯が調整されることが特徴である。

【0032】

ある実施形態によれば、本願に係る光活性デバイスは、色素増感太陽電池、光活性触媒、自己浄化窓、及び水精製システムから成るグループから選択されるデバイスである。

【0033】

本願発明者らは、活性層の上記の新規の半導体材料、すなわち、太陽電池内の電子の輸送に關与する新規の半導体層を使うことによって、色素増感太陽電池の開路電圧を最適化することができることを発見した。当該新規の半導体材料 $A_x B_{1-x} C_y$ は、少なくとも二つの異なった半導体材料 $A C_z$ や $B C_z$ 、それら単独と比較して、バンドギャップ、バンドエッジポジション、構成、等のような物理化学特性が異なる。

【0034】

本実施形態において、多くの例で、‘‘半導体材料の導電帯と価電子帯の間のエネルギーの違い’’について、言及されている。ここで言う、上記の用語は、‘‘バンドギャップ’’という用語と同等とみなされてよい。

【0035】

場合によって、本実施形態において、与えられた半導体材料の最低エネルギー状態を示すと意味される‘‘導電帯エッジ’’についても言及されている。類似した‘‘価電子エッジ’’はそれぞれの半導体材料の価電子材料の最高エネルギー状態を示すと意味される。

【0036】

場合によって、本実施形態において、それぞれのバンドのそれぞれのエッジのポジションを示すと意味される‘‘導電帯と価電子のポジション’’について言及されている。‘‘半導体材料’’という用語は、その中の、1又はいくつかの半導体化合物を有する材料を示すと意味される。ここで言う、‘‘半導体化合物’’という用語は、半導体の特性を有する化学材料を示すと意味される。ここで言う、‘‘混合された半導体酸化物’’とは、化学式 $A_x B_{1-y} C_y$ であって、CはO(酸素)である、本願に係る半導体酸化物を示すと意味される。A、B、及びCという記号は、上記で特定して定義したように、たくさんの化学元素が置き換えられうる多様性のあるものである。O、S、As、Cr、Ti、Sn、Nb、Cn、Ce、W、Si、Al、Cu、Sr、等々の記号は、周期表で使われる化学元素の記号であって、それぞれの化学元素を表す。

【0037】

$A_x B_{1-y} C_y$ と定義される化合物のほかには、本願に係る半導体化合物は、A、B、 $\dots$ Xのn個の構成要素を有する、化学式 $A_{x_1} B_{x_2} C_{x_3} \dots X_{x_n}$ を有していてもよいことは特記すべきである。ここでn $\geq$ 3であって、 $x_1$ から $x_n$ は0.001から0.999までの範囲にある。この場合において、A、B、C、 $\dots$ Xという記号は、上記 $A_{x_1}$ 、 $B_{x_2}$ 、 $C_{x_3}$ 、 $\dots$ X $_{x_n}$ のそれぞれの段落で特定して定義したように、たくさんの化学元素が置き換えられうる多様性のあるものである。

【0038】

ここで言う、‘‘金属に近い(metalloid)物質’’という用語は、特性が金属と非金属との中間の元素を表す。さらに特に、時々‘‘準金属(semi-metal)’’とも呼ばれる、‘‘金属に近い(metalloid)物質’’は、物理的には金属の形状と特性を有するが、化学的には非金属のように振舞う。金属に近い(metal

10

20

30

40

50

loid)物質は、B、Se、Ge、Si、As、Sb、Te、及びPoを含む。

【0039】

ここで言う、「色素増感太陽電池(DSSC)」という用語は、太陽電池を表し、光吸収能力は、光活性層に色素の存在によって改良される。本願に係る、「色素増感太陽電池(DSSC)」は、いわゆる「ハイブリッドデバイス」であって、当該ハイブリッドデバイスの光活性層が、無機、有機材料の双方を含んでいて、電荷の発生や輸送過程に役割を担う。本願に係る太陽電池は、無機太陽電池ではない。ここで言う、上記の「無機太陽電池」という用語は、専ら、無機材料からのみで構成される光活性層を有する太陽電池を表す。従って、本願に係る「色素増感太陽電池」は、全て「ハイブリッド太陽電池」であって、上述のように無機太陽電池ではない。

10

【0040】

特記すべきこととして、本願に係る「最適化」という言葉は、バンドギャップの絶対的なポジションを広げること、狭めること、及びノ又はシフトすることを暗に意味していてもよい。色素が存在するなら、「最適化」は、使われる実際の色素に対する半導体材料のそれぞれの特性の適応化を暗に意味していてもよい。一例として色素増感太陽電池を用い、このような最適化の参照点は、活性半導体層では、本願に係る半導体材料はないが、上記の本願の新規の半導体材料より少ない構成要素より成る半導体化合物のみがある色素増感太陽電池と同等であることである。バンドギャップは、最適化される、すなわち、状況に応じて狭められたり、広げられたり、絶対的なポジションをシフトされたりすることは、上記の一つの化合物に関するものである。発明者らは、特に半導体酸化物は、上述のような新規の半導体、すなわち、本願に係る完全に異なった化合物を作製するのにかなり有用であることを発見した。上記の点に関して、特にここで言う、「混合した酸化物」という用語は、新規の半導体化合物 $A_x B_{1-y} C_y$ を作製した結果物を表し、Cが酸素であることは特記すべきである。上述のような混合した酸化物は、半導体 $AC_y$ や $BC_z$ それら単独と比較して、バンドギャップ、及びノ又はバンドギャップポジションのような物理特性が異なる。

20

【0041】

本実施形態において、多くの例で、平均粒径又は長さが1 $\mu$ m未満で、望ましくは500nm以下であって、更に望ましくは100nm以下である粒子について言及されている。当該粒子は、ナノ粒子としても言及されている。好ましい実施形態では、当該ナノ粒子は、300nm以下の平均粒径又は長さを有している。特に好ましい実施形態では、上記ナノ粒子は、10nmから50nmの範囲の平均粒径又は長さを有している。

30

【0042】

本願では、場合によっては、1 $\mu$ m未満の範囲で、好ましくは1nmから500nmまでの範囲で、更に好ましくは10nmから50nmまでの範囲で平均粒径を有する細孔についても言及されている。当該細孔で1 $\mu$ m未満のものは、場合によって、「ナノポラス」とも言及されている。

【0043】

好ましい実施形態では、新規の半導体化合物は、TiO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>に対する前駆物質を結合させた生成物であって、使われる色素は、red-dye-TBA(cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium)である。本願に係る半導体化合物のTi:Zrの混合比は、1000:1から1:1000であって、好ましくはおよそ200:1から10:1であって、更に好ましくはおよそ99:1である。本願に係る典型的な化合物は、Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>である。

40

【0044】

半導体粒子が、適用される様々な応用技術は、例えば請求項19でも言及されているように、芸術で熟練した人には知られている。リフトオフによるプロセスは、例えば2004年4月23日に出願されたEP04009742.0やEP04009743.8に記

50

されていて、それらの内容がそっくりそのまま含まれている。

【0045】

従来の太陽電池技術に有用な価値をもつDSSCの効率を増加するために、 $J_{sc}$ やFのみでなく、 $V_{oc}$ も実質的に増やされるべきである。半導体材料を変更することによって、开路電圧を増やすために、本願発明者は、以下の点を発見した。 $V_{oc}$ は、半導体材料の導電帯エッジと電荷メディエーターの酸化還元電位(図1)の間の違いに依存するので、半導体物質の導電帯エッジを上げることによって、 $V_{oc}$ を上げることは可能である。しかし、導電帯エッジのエネルギーレベルは、色素分子から導電帯に電子が入る効率をも決する。それゆえ、導電帯エッジのエネルギーレベルは、色素分子の励起状態に比較して高すぎてはならない。結果として、実際には導電帯エッジのポジションの完全に適合することを予測することはできない。それゆえ、導電帯エッジのポジションを調整して最適化するために、本願発明者はバンドギャップが設計された半導体材料を利用した。ある実施形態として、彼らは、バンドギャップが設計されて、合成された混合の酸化物を使った。彼らは、許容限度内でバンドエッジエネルギーの慎重な調整を考慮に入れる。例えば、2成分から成る化合物 $AC_v$ の一つの構成要素Aは、もう一方の構成要素Bによって部分的に取り替えられ、2成分の $AC_v$ と $BC_z$ が異なるバンドギャップを有しているとき、3成分から成る $A_x B_{1-y} C_y$ のバンドギャップは、 $AC_v$ と $BC_z$ の値の間で、化合物のAとBの多さで変わる。上述のことは、図2で示されている。更に、より具体的な適用例では、異なる吸収スペクトル、例えば、より長い波長領域とそれゆえエネルギー的により低いLUMO(lowest unoccupied molecular orbital)を有する色素の利用が、有効である。上述のような電池の効率の最適化のためには、縮減された導電帯を有する混合酸化物は望ましい。

【0046】

更に、本発明を実証するために、以下の実施例について言及するが本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0047】

UV-vis分光器によって、 $ZrO_2$ がより大きいバンドギャップを有するので、純粋な $TiO_2$ に比べて混合した酸化物でTiとZrを使うことはバンドギャップの増加をもたらすことを示された。 $Zr:Ti=1:4$ の原子比率であって、混合した酸化物の細孔フィルムの吸収率は純粋な $TiO_2$ 材料の吸収率と共に図3に示されている。正確に透過光と散乱光を説明するために、測定は、積分球を用いてなされた。混合した酸化物と純粋な $TiO_2$ 間での比較は、明確に、混合した酸化物のより大きいバンドギャップを示唆するより短い波長にある混合酸化物の吸収の始まりを示す。図5では、Zrの含有量に対してX線回折によって得られた格子間隔が示されている。連続的な増加は、2物質の混合物よりもむしろ新規の物質/化合物が生成されているということを示した。混合酸化物を有する電池のIV特性を測定すると、当該IV特性が、はっきりと図6で示すように、 $V_{oc}$ の増加を示す。純粋な $TiO_2$ と比較して、Zrの含有量が増えるに連れて、 $V_{oc}$ が増加することが示されている。しかしながら、色素分子とバンドエッジシフトに依存する導電帯エッジは、当該導電帯エッジに電子が効率的に入るには高すぎる。そのため、本願で使われている色素分子にとってZrとTiが1:4の比である。Zrの含有量の減少は、図4で示されているように $V_{oc}$ と $I_{sc}$ の増加をもたらしている。結果として、全体の仕事の変換効率は、参照の電池の $\eta=7.1\%$ からZrを1%有する混合酸化物に基づいた電池での $\eta=8.0\%$ まで改良した。(100mW/cm<sup>2</sup>で測定され、照射部位は0.25cm<sup>2</sup>である。)

【0048】

混合酸化物と太陽電池を準備する方法。

【0049】

混合酸化物は、プレ焼結した細孔を有する $TiO_2$ 層のpost treatment又は少なくとも2つの異なる前駆分子を用いて熱加水分解による混合酸化物の合成によ

10

20

30

40

50

って作製された。

【0050】

混合酸化物の合成のための一般的な合成ルートは、以下のように説明される。xモルのジルコニウムイソプロポキシド、 $Zr(iPrO)_4$ が、(1-x)モルのチタニウムイソプロポキシド、 $Ti(iPrO)_4$ と混合された。上記の混合物は、蒸留水を含んでいるビーカーに断続的にかき混ぜながら注がれた。生成した乳白色の混合酸化物の懸濁液は、0.1Mの $HNO_3$ の存在下、80で熱せられた。最終的に、混合物はテフロン製の反応器の液体注入口に注がれて、12時間、240で熱せられた。反応条件は、必要な平均粒径と粒子が有する均質の分布を得るように調整された。

【0051】

DSSCは以下のようにして組み立てられる。30nmの厚みの $TiO_2$ ブロッキング層はFTO(ガラス上に約100nm)上で形成される。半導体微粒子の10 $\mu m$ の厚みの細孔層が上記ブロッキング層上でシルクスクリーン捺染されて、30分間450で焼結される。混合酸化物は、第1の材料のpost treatmentによって形成されるならば、例えば $TiO_2$ である細孔層は、1時間、例えば $ZrO(NO_3)_2$ に浸される。上記の層は、それから再び30分間450で焼結される。結果として、Zrイオンは $TiO_2$ 材料に浸透し、Tiイオンに取って代わり、Diamondらによって記述されたように、単なるコア-シェル構造ではない混合酸化物が形成されるが、ここでZrは半導体層の至るところでTiに取って代わる。第二の可能性として、上述した合成による混合酸化物は、細孔層の調整のために直接的に使われる。

【0052】

赤色の色素bis-TBA分子は、エタノール(0.3mM)の溶液から自己で組み立てられることによって粒子に吸収され、細孔層は、酸化還元対(15mM)として $I^-/I_3^-$ を含む電解質で満たされた。反射白金背電極が細孔層から6 $\mu m$ 離れて付着された。

【0053】

$TiO_2$ のみの場合に対して混合酸化物のDSSCの効率の改善は、12.7%である(7.1%に対して8.0%)。

【0054】

明細書、特許請求の範囲、及び/又はそれに伴う図面に記載された本願の特徴は、共に別々にそしてどのような組み合わせでも、様々な形態で発明を理解するための材料であってもよい。

【0055】

以下、図面について言及する。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】照射下でのDSSCのエネルギーレベルの概略図を示す。Vocは、導電帯(CB)と、例えば $I^-/I_3^-$ といった、電荷メディエータとしての酸化還元対の酸化還元電位バンドエッジによって決定される。VBは半導体の価電子帯を意味する。

【図2】価電子帯エッジと導電帯エッジのエネルギーポジションの半導体材料の原子の組成への依存性についての概略的な説明図を示す。

【図3】直接透過光と散乱光を集めるために積分球を用いて細孔層での吸収率を測定した結果を示す。当該層は、 $TiO_2$ のみ、又は $Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ から成る混合した半導体酸化物から構成される。

【図4】白色光(100nmW/cm<sup>2</sup>)の照射下で、測定された電池の電圧に対する電流密度を示している。混合した酸化物層(x=0.99、 $Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$ )は、より高い開路電圧とより高い短絡電流密度を示す。結果として、混合した酸化物層の仕事変換効率の方が、純粋な酸化物である $TiO_2$ の仕事変換効率よりも、高い。

【図5】Zr含有量に対する混合した酸化物の格子間隔を示す。

【図6】Zr含有量に対するDSSCの電流開路電圧を示す。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

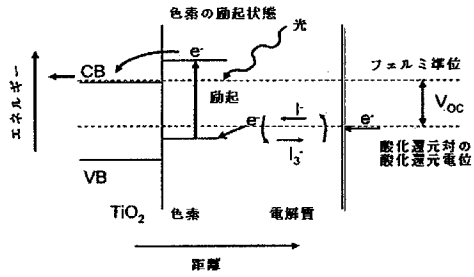


Fig. 1

【 図 2 】

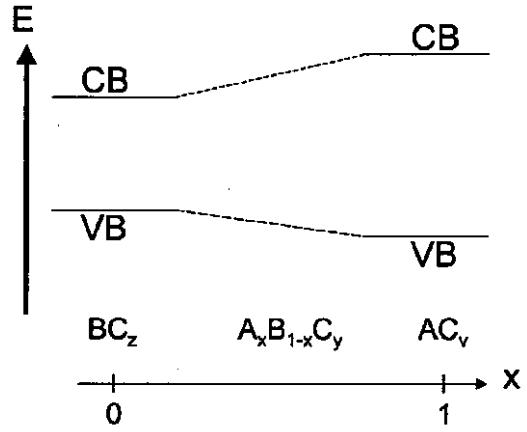


Fig. 2

【 図 3 】

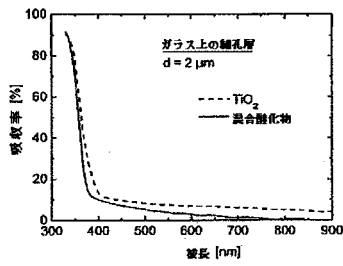


Fig. 3

【 図 4 】

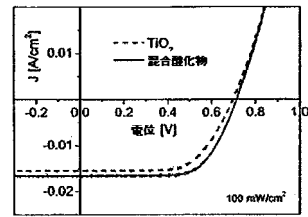


Fig. 4

【 図 5 】

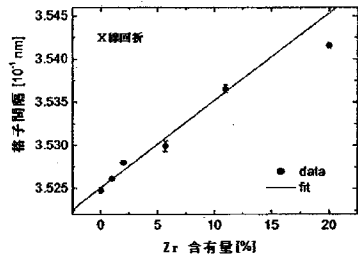


Fig. 5

【 図 6 】

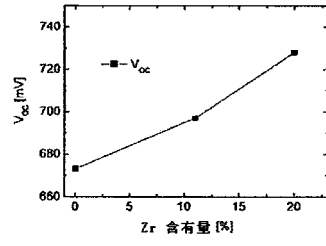


Fig. 6

## フロントページの続き

- (72)発明者 ドュル、ミヒャエル  
ドイツ連邦共和国 70327 シュトゥットガルト ヘデルフィンガー シュトラーセ 61、  
ソニー インターナショナル(ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
ツング、シュトゥットガルト テクノロジー センター内
- (72)発明者 ロゼリ、シルヴィア  
ドイツ連邦共和国 70327 シュトゥットガルト ヘデルフィンガー シュトラーセ 61、  
ソニー インターナショナル(ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
ツング、シュトゥットガルト テクノロジー センター内
- (72)発明者 ネレス、ガブリエーレ  
ドイツ連邦共和国 70327 シュトゥットガルト ヘデルフィンガー シュトラーセ 61、  
ソニー インターナショナル(ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
ツング、シュトゥットガルト テクノロジー センター内
- (72)発明者 安田 章夫  
ドイツ連邦共和国 70327 シュトゥットガルト ヘデルフィンガー シュトラーセ 61、  
ソニー インターナショナル(ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
ツング、シュトゥットガルト テクノロジー センター内

審査官 井原 純

- (56)参考文献 特開2005-174934(JP,A)  
Kyung Hyun Ko, Young Cheol Lee, Young Jin Jung, Enhanced efficiency of dye-sensitized  
TiO<sub>2</sub> solar cells(DSSC) by doping of metal ions, Journal of Colloid and Interface Scie  
nce, 2005年 3月15日, Vol.283, No.2, p.482-487  
Athapol Kitiyanan, Supachai Ngamsinlapasathian, Soropong Pavasupree, Susumu Yoshikawa  
, The preparation and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide electro  
de for efficient dye-sensitized solar cells, Journal of Solid State Chemistry, 200  
5年 4月, Vol.178, p.1044-1048

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04