

(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 8 月 16 日(16.08.2012)



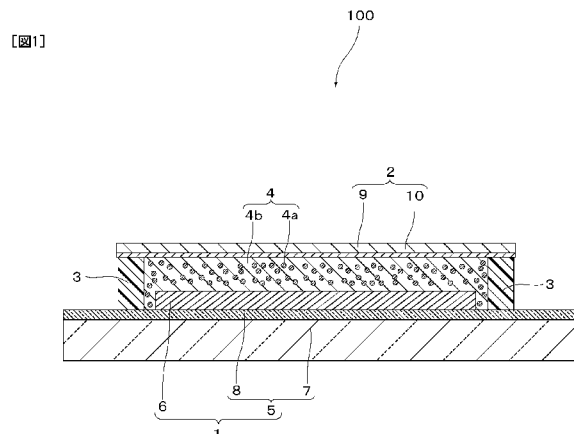
(10) 国際公開番号

WO 2012/108520 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/JP2012/053026
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 9 日(09.02.2012)
- (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 2011-026593 2011 年 2 月 9 日(09.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (Fujikura Ltd.) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場一丁目 5 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): 松本 大介 (MATSUMOTO Daisuke) [JP/JP]; 〒2858550 千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 青木博昭, 外 (AOKI Hiroaki et al.); 〒3300802 埼玉県さいたま市大宮区宮町 3-1 1-3 栗原ビル 3 階 Saitama (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), 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))

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池



(57) Abstract: The present invention provides a dye-sensitized solar cell, in which the distance between a working electrode and a counter electrode can be reduced, and which has excellent photoelectric conversion properties. This dye-sensitized solar cell comprises a working electrode (1) which comprises an electrically conductive substrate (5) capable of transmitting light therethrough and a porous oxide semiconductor layer (6) arranged on the electrically conductive substrate (5), a counter electrode (2) which is arranged so as to face the porous oxide semiconductor layer in the working electrode, a photosensitizer dye which is supported in the porous oxide semiconductor layer in the working electrode, and an electrolyte (4) which is arranged between the working electrode and the counter electrode, wherein semiconductor particles constituting the porous oxide semiconductor layer (6) have an average particle diameter of 100 nm or less as a whole, the electrolyte (4) contains inorganic particles (4a) and is gelatinized by the action of the inorganic particles (4a), and the reflectivity of the electrolyte (4) is greater than that of the porous oxide semiconductor layer (6).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/108520 A1



本発明は、作用極と対極との間の距離を縮めることが可能であり、優れた光電変換特性を有する色素増感太陽電池を提供する。本発明の色素増感太陽電池は、光を透過させることが可能な導電性基板（５）、及び、導電性基板上に設けられる多孔質酸化物半導体層（６）を有する作用極（１）と、作用極の多孔質酸化物半導体層に対向して設けられる対極（２）と、作用極の多孔質酸化物半導体層に担持される光増感色素と、作用極及び対極の間に配置される電解質（４）とを備える色素増感太陽電池であって、多孔質酸化物半導体層（６）を構成する半導体粒子全体の平均粒径が１００ｎｍ以下であり、電解質（４）は、無機粒子（４ａ）を含有し且つ無機粒子（４ａ）によってゲル化されており、電解質（４）の反射率が、多孔質酸化物半導体層（６）の反射率よりも大きい。

明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、光電変換素子として、安価で、高い光電変換効率を得られることから色素増感太陽電池が注目されている。

[0003] 色素増感太陽電池は一般に、作用極と、対極と、作用極に担持される光増感色素と、作用極及び対極間に配置される電解質とを備えている。

[0004] このような色素増感太陽電池については光電変換特性のさらなる改善が求められており、そのために種々の研究が行われている。

[0005] 例えば特許文献1には、ガラス基板と、ガラス基板の裏面に設けられる電極と、電極の下面に形成され、色素を吸着した80nm以下の粒径を有する半導体微粒子を堆積させた光吸収粒子層と、光吸収粒子層を含み電極の下面に設けられる電解液部と、電解液部の下面に設けられる対向電極と、電極と光吸収粒子層との間に設けられる高屈折率材料薄膜と、光吸収粒子層の下面に設けられ、200～500nmの粒径を有する高屈折率材料粒子を堆積させた光反射粒子層とを備えた色素増感太陽電池が開示されている。この色素増感太陽電池では、太陽光がガラス基板、電極及び高屈折率材料薄膜を透過して光吸収粒子層に入射されると、光吸収粒子層を透過する光が光反射粒子層で反射され、その光反射粒子層で反射された光のうち光吸収粒子層を透過して高屈折率材料薄膜に戻される光が高屈折率材料薄膜にて全反射される。その結果、光が光吸収粒子層に閉じ込められて光電変換特性の向上が図られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-255863号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上述した特許文献 1 に記載の色素増感太陽電池は、以下の課題を有していた。

[0008] 即ち、上記特許文献 1 に記載の色素増感太陽電池では、光吸収粒子層に対して対向電極側に、光反射粒子層が設けられている。この光反射粒子層は、光吸収粒子層を透過した光を反射して光吸収粒子層に戻すものである。このため、光反射粒子層は、光電変換特性の向上に寄与すると考えられる。しかし、この場合、光吸収層に対して対向電極側に光反射粒子層が設けられる分、電極と対向電極との間の距離を増加させる必要があり、このことは、光電変換特性を低下させることとなる。従って、特許文献 1 に記載の色素増感太陽電池では、光電変換特性を向上させる効果と、光電変換特性を低下させる効果とが打ち消し合い、光電変換特性を効果的に向上させることは難しい。

[0009] このため、優れた光電変換特性を有する色素増感太陽電池が求められていた。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた光電変換特性を有する色素増感太陽電池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

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

[0012] 即ち本発明は、光を透過させることが可能な導電性基板、及び、前記導電性基板上に設けられる多孔質酸化物半導体層を有する作用極と、前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層に対向して設けられる対極と、前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層に担持される光増感色素と、前記作用極及び前記対極の間に配置される電解質とを備える色素増感太陽電池であって、前記多孔質酸化物半導体層を構成する半導体粒子全体の平均粒径が 100 nm 以下であり、前記電解質は、無機粒子を含有し且つ前記無機粒子によってゲル化されており、前記電解質の反射率が前記多孔質酸化物半導体層の反射率よりも

大きいことを特徴とする色素増感太陽電池である。

[0013] この色素増感太陽電池によれば、例えば太陽光が作用極の導電性基板を透過し、多孔質酸化物半導体層に入射される。このとき、多孔質酸化物半導体層を構成する半導体粒子全体の平均粒径が100nm以下であり、多孔質酸化物半導体層の表面積が極めて大きくなっている。このため、多孔質酸化物半導体層に担持される光増感色素の量を増加させることが可能となる。従って、光は、多孔質酸化物半導体層に担持された光増感色素によって十分に吸収される。そして、多孔質酸化物半導体層で吸収しきれずに多孔質酸化物半導体層から漏れた光は電解質に入射される。このとき、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくなっているため、電解質に入射された光は、電解質にて十分に反射されて多孔質酸化物半導体層に戻される。また、電解質が、多孔質酸化物半導体層を透過した光を散乱させて多孔質酸化物半導体層に戻す。このため、多孔質酸化物半導体層の対極側に、高屈折率材料粒子を堆積させて形成され且つ多孔質酸化物半導体層を透過した光を反射させて多孔質酸化物半導体層に戻す光反射粒子層を設ける必要がない。従って、作用極と対極との間の距離を縮めることが可能となる。よって、本発明の色素増感太陽電池は、優れた光電変換特性を有することが可能となる。また電解質が無機粒子によってゲル化されているため、電解質の流動性が十分に低下される。このため、色素増感太陽電池を導電性基板が水平面に対して傾くように設置した場合でも、電解質が液状である場合と異なり、電解質中において無機粒子が偏在することを十分に抑制することが可能となり、多孔質酸化物半導体層を透過する光を満遍なく反射することができる。

[0014] 上記色素増感太陽電池は、前記対極の反射率が前記電解質の反射率よりも低い場合に有用である。

[0015] 即ち、対極の反射率が電解質の反射率より低い場合、多孔質酸化物半導体層から電解質を経て対極に入射された光は、対極で十分に反射されなくなる。このため、電解質中に無機粒子が含有されていなかった場合には、対極で反射された光が再び多孔質酸化物半導体層に戻されることはほとんどなく、

対極は、多孔質酸化物半導体層から漏れた光を多孔質酸化物半導体層に戻す機能をほとんど有しない。その点、対極の反射率が電解質の反射率より低くても、本発明のように電解質中に無機粒子が含まれていれば、多孔質酸化物半導体層から電解質に入射された光が電解質にて効果的に反射される。このため、本発明の色素増感太陽電池は、対極の反射率が電解質の反射率よりも低い場合に有用である。

[0016] 上記色素増感太陽電池においては、前記多孔質酸化物半導体層を構成する前記半導体粒子が酸化物半導体粒子であり、この酸化物半導体粒子が、前記無機粒子と異なる材料又は異なる結晶形態で構成されることが好ましい。

[0017] この場合、無機粒子が多孔質酸化物半導体層で用いられる酸化物半導体粒子と同一の酸化物半導体粒子であって同一の結晶形態で構成される場合に比べて、光電変換特性をより向上させることができる。

[0018] 上記色素増感太陽電池においては、前記無機粒子が酸化物半導体粒子からなることが好ましい。

[0019] この場合、無機粒子が導電性粒子からなる場合と異なり、作用極と対極との短絡を十分に防止することができる。また無機粒子が絶縁粒子からなる場合と異なり、酸化物半導体粒子自体が電子を流すことができる。即ち酸化物半導体粒子自体が導電パスになることができる。そのため、光電変換効率がより向上する。

[0020] 上記色素増感太陽電池においては、前記無機粒子の平均粒径が5～1000nmであることが好ましい。

[0021] 無機粒子の平均粒径が5～1000nmの範囲内にあると、この範囲を外れる場合に比べて、可視光及び近赤外光の反射効率がより向上する。

[0022] 上記色素増感太陽電池においては、前記無機粒子の平均粒径が10～400nmであることが好ましい。

[0023] 無機粒子の平均粒径が10～400nmの範囲内にあると、この範囲を外れる場合に比べて、可視光及び近赤外光の反射効率がより向上する。

[0024] 上記色素増感太陽電池においては、電解質中の無機粒子の含有率は10～

90質量%であることが好ましい。

[0025] 電解質中の無機粒子の含有率が10～90質量%の範囲内にあると、この範囲を外れた場合に比べて、より優れた光電変換特性が得られる。

[0026] 上記色素増感太陽電池においては、電解質中の無機粒子の含有率は30～70質量%であることが好ましい。

[0027] 電解質中の無機粒子の含有率が30～70質量%の範囲内にあると、この範囲を外れた場合に比べて、より優れた光電変換特性が得られる。

[0028] 上記色素増感太陽電池においては、前記電解質中に、異なる平均粒径を持つ無機粒子が2種以上含まれていることが好ましい。

[0029] この場合、平均粒径の小さい無機粒子が、平均粒径の大きい無機粒子間の隙間を十分に埋めるため、多孔質酸化物半導体層から電解質層に入射した光が漏れなく反射されて多孔質酸化物半導体層に戻される。また、電解質中には、異なる平均粒径を有する無機粒子が含まれているため、無機粒子の平均粒径の各々に対応した波長の光を十分に反射することができる。

[0030] 上記色素増感太陽電池においては、前記電解質の反射率と前記多孔質酸化物半導体層の反射率との差が10～70%であることが好ましい。

[0031] 電解質の反射率と多孔質酸化物半導体層の反射率との差が10～70%の範囲内にあると、この範囲を外れる場合に比べて、より優れた光電変換特性が得られる。

[0032] 上記色素増感太陽電池が前記電解質の周囲に前記作用極と前記対極とを連結する封止部を更に有し、前記封止部における前記導電性基板と前記対極との距離よりも、前記多孔質酸化物半導体層における前記導電性基板と前記対極との距離の方が短いことが好ましい。

[0033] ここで、前記多孔質酸化物半導体層を構成する前記半導体粒子が酸化チタンであり、前記無機粒子がシリカで構成されていることが好ましい。

[0034] この場合、光電変換特性をさらに一層向上させることができる。

[0035] この場合、発電に寄与する多孔質酸化物半導体層における導電性基板と対極との距離がより短くなるため、色素増感太陽電池において、より優れた光

電変換特性が得られる。

[0036] 上記色素増感太陽電池においては、前記対極が可撓性を有することが好ましい。対極が可撓性を有する場合、対極が作用極側に向かって凸となるように撓むことで、作用極と対極との距離を縮めることが可能となり、光電変換特性をより向上させることができる。

[0037] 上記色素増感太陽電池においては、前記対極が可撓性を有し、上記色素増感太陽電池が前記作用極と前記対極とを連結する封止部を更に有し、前記作用極、前記対極及び前記封止部によって形成されるセル空間が25℃において101325Paより小さいことが好ましい。

[0038] セル空間が25℃において101325Paより小さい場合、通常、セル空間が外気に対して陰圧状態となる。このとき、対極が可撓性を有すると、対極が作用極側に向かって凸となるように撓み、対極と作用極との距離をより縮めることが可能となる。このため、光電変換効率をより向上させることが可能となる。

[0039] なお、本発明において、多孔質酸化物半導体層を構成する半導体粒子全体の平均粒径は、X線回析装置（XRD、Rigaku社製全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab）により測定される平均粒径を言う。

[0040] また本発明において、無機粒子の平均粒径は、1～100nmである場合は、X線回析装置（XRD、Rigaku社製全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab）により測定される平均粒径を言い、100nmを超える場合は、透過型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）により測定される平均粒径を言う。

[0041] また本発明において、対極が「可撓性を有する」とは、20℃の環境下で50mm×200mmのシート状対極の長辺側の両縁部（それぞれ幅5mm）を張力1Nで水平に固定し、対極の中央に20g重の荷重をかけた際の対極の撓みの最大変形率が20%を超えるものを言うものとする。ここで、最大変形率とは、下記式：

最大変形率（％）＝100×（最大変位量／シート状対極の厚さ）

に基づいて算出される値を言う。従って、例えば厚さ 0.04 mm のシート状対極が上記のようにして荷重をかけることにより撓み、最大変位量が 0.01 mm となった場合、最大変形率は 25 % となり、このシート状対極は「可撓性を有する」こととなる。

[0042] また本発明で言う「反射率」とは、400～1000 nm の波長領域における反射率の平均値を言うものとする。

[0043] さらに本発明において、「ゲル化」とは、電解質の粘度が失われている状態を言う。具体的には、内径 15 mm、深さ 10 cm の円筒状ガラス管の中に 10 cc の電解質を入れ、室温（23℃）にてガラス管を逆さにして放置したときに、15 分後に全ての電解質が下まで落下しなければ、この電解質はゲル化されているものと定義する。

発明の効果

[0044] 本発明によれば、優れた光電変換特性を有する色素増感太陽電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]本発明の色素増感太陽電池の一実施形態を示す断面図である。

[図2]図1における光増感色素を担持した作用極を概略的に示す切断面端面図である。

[図3]図1の色素増感太陽電池の一部を示す図である。

[図4]本発明の色素増感太陽電池の他の実施形態を示す断面図である。

[図5]図4の色素増感太陽電池の一部を示す図である。

発明を実施するための形態

[0046] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、全図中、同一又は同等の構成要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

[0047] 図1は、本発明に係る色素増感太陽電池の好適な実施形態を示す断面図、図2は、図1における光増感色素を担持した作用極を概略的に示す切断面端面図、図3は、図1の色素増感太陽電池の一部を示す図である。

[0048] 図1に示すように、色素増感太陽電池100は、作用極1と、作用極1に対向するように配置される対極2とを備えている。ここで、作用極1は、光を透過させることが可能な導電性基板5と、導電性基板5の上に設けられる多孔質酸化物半導体層6とを備えている。

[0049] 図2に示すように、多孔質酸化物半導体層6は酸化物半導体粒子6aで構成されている。多孔質酸化物半導体層6を構成する酸化物半導体粒子6a全体の平均粒径は各酸化物半導体粒子6aの粒径Rの平均値であり、100nm以下である。多孔質酸化物半導体層6は電解質4に直接接触しており、多孔質酸化物半導体層6には、光増感色素11が担持されている。図1に示すように、対極2は、対極基板9と、対極基板9のうち作用極1側に設けられて対極2の表面における還元反応を促進する導電性の触媒層（触媒膜）10とを備えている。

[0050] 作用極1と対極2との間には、作用極1及び対極2を連結する封止部3が設けられている。そして、図3に示すように、色素増感太陽電池100では、封止部3における導電性基板5と対極2との距離L1と、多孔質酸化物半導体層6における導電性基板5と対極2との距離L2とが同一となっている。ここで、封止部3における導電性基板5と対極2との距離L1とは、封止部3と導電性基板5との界面S1と、封止部3と対極2との界面S2との間の間隔を意味する。また多孔質酸化物半導体層6における導電性基板5と対極2との距離L2とは、多孔質酸化物半導体層6と導電性基板5との界面S3と、対極2のうち多孔質酸化物半導体層6に対向する部分2aと電解質4との界面S4との間の間隔を意味する。また作用極1と対極2と封止部3とによって包囲されるセル空間12内には、無機粒子4a及び電解質成分4bを含有し且つ無機粒子4aによってゲル化された電解質4が充填されている。ここで、電解質4は、多孔質酸化物半導体層6の外部のみならず、内部にも存在している。無機粒子4aは電解質4中に均一に分散されている。即ち無機粒子4aは、電解質4中であって、多孔質酸化物半導体層6と対極2との間、多孔質酸化物半導体層6と封止部3との間にも存在する。そして、電

解質 4 の反射率は、多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも大きくなっている。

[0051] 上述した色素増感太陽電池 100 によれば、例えば太陽光が作用極 1 の導電性基板 5 を透過し、多孔質酸化物半導体層 6 に入射される。このとき、多孔質酸化物半導体層 6 を構成する酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径が 100 nm 以下であり、多孔質酸化物半導体層 6 の表面積が極めて大きくなっている。このため、多孔質酸化物半導体層 6 に担持される光増感色素 11 の量を増加させることが可能となる。従って、光は、多孔質酸化物半導体層 6 にて十分に吸収される。そして、多孔質酸化物半導体層 6 で吸収しきれずに多孔質酸化物半導体層 6 から漏れた光は電解質 4 に入射される。このとき、電解質 4 の反射率は、多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも大きくなっているため、電解質 4 に入射された光は、電解質 4 にて十分に反射されて多孔質酸化物半導体層 6 に戻される。また、色素増感太陽電池 100 では、無機粒子 4 a が、電解質 4 中であって、多孔質酸化物半導体層 6 と対極 2 との間のみならず、多孔質酸化物半導体層 6 と封止部 3 との間にも存在する。このため、多孔質酸化物半導体層 6 から封止部 3 側に漏れた光までもが電解質 4 によって多孔質酸化物半導体層 6 に戻されることになる。また、電解質 4 が、多孔質酸化物半導体層 6 を透過した光を散乱させて多孔質酸化物半導体層 6 に戻す。このため、多孔質酸化物半導体層 6 の対極 2 側に、高屈折率材料粒子を堆積させて形成され且つ多孔質酸化物半導体層 6 を透過した光を反射して多孔質酸化物半導体層 6 に戻す光反射粒子層を設ける必要がない。従って、作用極 1 と対極 2 との間の距離を縮めることが可能となる。よって、色素増感太陽電池 100 は、優れた光電変換特性を有することが可能となる。また電解質 4 が無機粒子 4 a によってゲル化されているため、電解質 4 の流動性が十分に低下される。このため、色素増感太陽電池 100 を導電性基板 5 が水平面に対して傾くように設置した場合でも、電解質 4 が液状である場合と異なり、電解質 4 中において無機粒子 4 a が偏在することを十分に抑制することが可能となり、多孔質酸化物半導体層 6 を透過する光を電解質 4 に

よって満遍なく反射することができる。

[0052] 次に、作用極 1、光増感色素 11、対極 2、封止部 3 および電解質 4 について詳細に説明する。

[0053] (作用極)

作用極 1 は、上述したように、光を透過させることが可能な導電性基板 5 と、導電性基板 5 の上に設けられる多孔質酸化物半導体層 6 とを備えている。導電性基板 5 は、透明基板 7 と、透明基板 7 の対極 2 側に設けられる透明導電膜 8 とを有する (図 1 参照)。

[0054] 透明基板 7 を構成する材料は、例えば透明な材料であればよく、このような透明な材料としては、例えばホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、白板ガラス、石英ガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルスルホン (PES) などが挙げられる。透明基板 7 の厚さは、色素増感太陽電池 100 のサイズに応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、例えば 50 ~ 10000 μm の範囲にすればよい。

[0055] 透明導電膜 8 を構成する材料としては、例えばスズ添加酸化インジウム (Indium-Tin-Oxide: ITO)、酸化スズ (SnO_2)、フッ素添加酸化スズ (Fluorine-doped-Tin-Oxide: FTO) などの導電性金属酸化物が挙げられる。透明導電膜 8 は、単層でも、異なる導電性金属酸化物で構成される複数の層の積層体で構成されてもよい。透明導電膜 8 が単層で構成される場合、透明導電膜 8 は、高い耐熱性及び耐薬品性を有することから、FTO で構成されることが好ましい。また透明導電膜 8 として、複数の層で構成される積層体を用いると、各層の特性を反映させることが可能となることから好ましい。中でも、ITO で構成される層と、FTO で構成される層との積層体を用いることが好ましい。この場合、高い導電性、耐熱性及び耐薬品性を持つ透明導電膜 8 が実現できる。透明導電膜 8 の厚さは例えば 0.01 ~ 2 μm の範囲にすればよい。

[0056] 多孔質酸化物半導体層 6 は酸化物半導体粒子 6a で構成される。酸化物半

導体粒子 6 a は、例えば酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化スズ (SnO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タリウム (Ta_2O_5)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 又はこれらの 2 種以上で構成される。

[0057] 多孔質酸化物半導体層 6 を構成する酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径は 100 nm 以下である。多孔質酸化物半導体層 6 を構成する酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径が 100 nm を超えると、光増感色素 11 で覆われた酸化物半導体の表面積が小さくなり、即ち光電変換を行う場が少なくなり、生成される電子の数が減少する。また、多孔質酸化物半導体層 6 を構成する酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径が 100 nm を超えると、酸化物半導体粒子 6 a 自体が光を反射してしまう。特に、色素増感太陽電池 100 で必要な 400 ~ 1000 nm の波長の光を反射してしまう。このため、光吸収効率が低下する。酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径は、好ましくは 70 nm 以下であり、より好ましくは 50 nm 以下であり、特に好ましくは 40 nm 以下である。但し、酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径は、15 nm 以上であることが好ましい。この場合、酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径が 15 nm 未満である場合に比べて、結晶性が損なわれにくくなり、それにより電子の流れが阻害されにくくなる。

[0058] 多孔質酸化物半導体層 6 の厚さは、例えば 0.5 ~ 50 μm とすればよい。

[0059] 多孔質酸化物半導体層 6 は、粒度分布の異なる酸化物半導体粒子 6 a を積層させてなる積層体で構成されることが好ましい。ここで、各層において、酸化物半導体粒子 6 a 全体の平均粒径は 100 nm 以下となっている。この場合、積層体の各層における最大吸収波長を異ならせることが可能となり、多孔質酸化物半導体層 6 において満遍なく光を吸収させることができる。な

お、多孔質酸化物半導体層 6 は、異なる材料からなる複数の半導体層の積層体で構成することもできる。

また多孔質酸化物半導体層 6 を構成する酸化物半導体粒子 6 a は、平均粒径の異なる酸化物半導体粒子の混合物で構成されてもよい。

[0060] (光増感色素)

光増感色素 1 1 としては、例えばビピリジン構造、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、ポルフィリン、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素が挙げられる。

[0061] (対極)

対極 2 は、上述したように、対極基板 9 と、対極基板 9 のうち作用極 1 側に設けられて対極 2 の表面における還元反応を促進する導電性の触媒膜（導電層）10 とを備えている。

[0062] 対極基板 9 は、例えばチタン、ニッケル、白金、モリブデン、タングステン、SUS 等の耐食性の金属材料や、上述した透明基板 7 にITO、FTO 等の導電性酸化物からなる膜を形成したもので構成される。対極基板 9 の厚さは、色素増感型太陽電池 100 のサイズに応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、例えば 0.005 ~ 0.1 mm とすればよい。

[0063] 触媒層 10 は、白金、炭素系材料又は導電性高分子などから構成される。ここで、炭素系材料としては、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が挙げられ、その中でも特にカーボンナノチューブが好適に用いられる。

[0064] 対極 2 の反射率は、電解質 4 の反射率以上でもよく、電解質 4 の反射率より低くてもよいが、色素増感太陽電池 100 は、対極 2 の反射率が電解質 4 の反射率より低い場合に特に有用である。即ち、対極 2 の反射率が電解質 4 の反射率より低い場合、多孔質酸化物半導体層 6 から電解質 4 を経て対極 2 に入射された光は、対極 2 で十分に反射されなくなる。このため、電解質 4 中に無機粒子 4 a が含有されていなかった場合には、対極 2 で反射された光が再び多孔質酸化物半導体層 6 に戻されることはほとんどなく、対極 2 は、

多孔質酸化物半導体層 6 から漏れた光を多孔質酸化物半導体層 6 に戻す機能をほとんど有しない。その点、対極 2 の反射率が電解質 4 の反射率より低くても、色素増感太陽電池 100 のように電解質 4 中に無機粒子 4 a が含まれていれば、多孔質酸化物半導体層 6 から電解質 4 に入射された光が電解質 4 にて効果的に反射される。このため、色素増感太陽電池 100 は、対極 2 の反射率が電解質 4 の反射率よりも低い場合に有用である。

[0065] (封止部)

封止部 3 を構成する材料としては、例えば非鉛系の透明な低融点ガラスフリットなどの無機絶縁材料や、アイオノマー、エチレンービニル酢酸無水物共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、紫外線硬化樹脂、及び、ビニルアルコール重合体などの樹脂が挙げられる。なお、封止部 3 は樹脂のみで構成されてもよいし、樹脂と無機フィラーとで構成されていてもよい。

[0066] (電解質)

電解質 4 は、電解質成分 4 b と無機粒子 4 a とを含有しており、無機粒子 4 a によってゲル化されている。

[0067] 電解質成分 4 b は例えば I^- / I_3^- などの酸化還元対と有機溶媒とを含んでいる。有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、バレロニトリル、ピバロニトリル、グルタロニトリル、メタクリロニトリル、イソブチロニトリル、フェニルアセトニトリル、アクリロニトリル、スクシノニトリル、オキサロニトリル、ペンタニトリル、アジポニトリルなどを用いることができる。酸化還元対としては、例えば I^- / I_3^- のほか、臭素／臭化物イオンなどの対が挙げられる。ここで、酸化還元対の濃度は、 0.2 mol/L 以上であることが好ましい。酸化還元対の濃度が 0.2 mol/L 以上であると、太陽光に対する耐久性が向上するため好ましいが、その反面、電解質 4 の色が濃くなってしまい、電解質 4 において光が吸収されてしまう。電

解質 4 で反射が行われず対極 2 において反射が行われる場合、対極 2 に光が届くまでの間に光が電解質 4 で吸収されてしまうため、反射する光の量が少なくなり、変換効率が減少する、しかし、本発明では、電解質 4 で光が反射される。このため、電解質 4 で光が吸収されることを極力防止することができる。従って、上述した通り、酸化還元対の濃度は 0.2 mol/L 以上であることが好ましい。また電解質成分 4 b は、イオン液体を含む電解質成分で構成されてもよい。イオン液体としては、例えばピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩であって、室温付近で熔融状態にある常温熔融塩が用いられる。このような常温熔融塩としては、例えば、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨーダイド、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウムヨーダイド、ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、エチルメチルイミダゾリウムアイオダイド、ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイド、ブチルメチルイミダゾリウムアイオダイド、又は、メチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドが好適に用いられる。

[0068] また、電解質成分 4 b は上記イオン液体と上記有機溶媒との混合物からなる電解質成分で構成されてもよい。

[0069] また電解質成分 4 b には添加剤を加えることができる。添加剤としては、 LiI 、 I_2 、4-tert-ブチルピリジン、グアニジウムチオシアネート、1-ベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

[0070] 無機粒子 4 a としては、例えば SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ITO 、 BaTiO_3 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 SrTiO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、および、 Al_2O_3 等の酸化物半導体粒子や、カーボンナノチューブ、金属などの導電性粒子などを使用することが可能である。中でも、 SiO_2 、 TiO_2 等の酸化物半導体粒子が好ましい。この場合、無機粒子 4 a が導電性粒子からなる場合と異なり、作用極 1 と対極 2 との短絡を十分に防止することができる。また無機粒子 4 a が絶縁粒子からなる場合と異なり、酸化物半導体粒子自体が電子を流すことができる。即ち酸化物半導体粒子自体が導電パスになることが

できる。そのため、光電変換効率がより向上する。

[0071] なお、酸化物半導体粒子は不純物がドーピングされたものや複合酸化物などであってもよい。

[0072] また、酸化物半導体粒子が TiO_2 である場合、その結晶形態は、ルチル型であってもアナターゼ型でも良いが、屈折率が高いことから、ルチル型であることが好ましい。

[0073] さらに、無機粒子4aは、多孔質酸化物半導体層6で用いられる酸化物半導体粒子6aと異なる材料、又は、異なる結晶形態で構成されることが好ましい。例えば多孔質酸化物半導体層6を構成する酸化物半導体粒子6aとして TiO_2 を用いた場合、無機粒子4aは SiO_2 であることが好ましい。この場合、無機粒子4aが多孔質酸化物半導体層6で用いられる酸化物半導体粒子6aと同一の酸化物半導体粒子であって同一の結晶形態で構成される場合に比べて、光電変換特性をより向上させることができる。この理由については定かではないが、多孔質酸化物半導体層6で用いられる酸化物半導体粒子6aとは異なる酸化物半導体粒子を用いると、多孔質酸化物半導体層6で用いられる酸化物半導体粒子6aに吸着された光増感色素11が無機粒子4aに移動しなくなり、多孔質酸化物半導体層6における光増感色素11の量の低下が十分に抑制されるためではないかと本発明者は推測する。

[0074] また、例えば、多孔質酸化物半導体層6を構成する酸化物半導体粒子6aとしてアナターゼ型の TiO_2 を主成分とする TiO_2 を用いた場合、無機粒子4aはルチル型の TiO_2 であることが好ましい。この場合、無機粒子4aが多孔質酸化物半導体層6で用いられる酸化物半導体粒子6aと同一の酸化物半導体粒子であって同一の結晶形態で構成される場合に比べて、光電変換特性をより向上させることができる。この理由については定かではないが、材料又は結晶形態が異なることで、多孔質酸化物半導体層6で用いられる酸化物半導体粒子6aに吸着された光増感色素11が無機粒子4aに移動しなくなり、多孔質酸化物半導体層6における光増感色素11の量の低下が十分に抑制されるためではないかと本発明者は推測する。

[0075] 無機粒子 4 a の平均粒径は、多孔質酸化物半導体層 6 を透過した光を反射することができる範囲である限り特に限定されるものではない。無機粒子 4 a の平均粒径は、好ましくは 5 ~ 1 0 0 0 nm であり、より好ましくは 1 0 ~ 4 0 0 nm であり、さらに好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 nm である。無機粒子 4 a の平均粒径が上記範囲内にあると、可視光及び近赤外光の反射効率がより向上する。

[0076] 無機粒子 4 a は、異なる平均粒径を有する 2 種以上の無機粒子 4 a で構成されることが好ましい。この場合、平均粒径の小さい無機粒子 4 a が、平均粒径の大きい無機粒子 4 a 間の隙間を十分に埋めるため、多孔質酸化物半導体層 6 から電解質 4 に入射した光が漏れなく反射されて多孔質酸化物半導体層 6 に戻される。また、電解質 4 中には、異なる平均粒径を有する無機粒子 4 a が含まれているため、無機粒子 4 a の平均粒径の各々に対応した波長の光を十分に反射することができる。

[0077] 電解質 4 の反射率は、上述したように、多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも大きくなっている。ここで、電解質 4 の反射率は、多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも大きければよいが、電解質 4 の反射率と多孔質酸化物半導体層 6 の反射率との差は、好ましくは 1 0 ~ 7 0 % であり、より好ましくは 2 0 ~ 7 0 % であり、さらに好ましくは 3 0 ~ 5 0 % である。電解質 4 の反射率と多孔質酸化物半導体層 6 の反射率との差が上記各範囲内にあると、各範囲を外れる場合に比べて、より優れた光電変換特性が得られる。

[0078] 電解質 4 の反射率は、例えば、無機粒子 4 a の材料、および電解質 4 中の無機粒子 4 a の含有率を変えることにより調整することが可能である。例えば無機粒子 4 a として、 SiO_2 を用いると、電解質 4 の反射率を高めることができる。また、電解質 4 中の無機粒子 4 a の含有率を増加させることによっても電解質 4 の反射率を高めることが可能である。ここで、多孔質酸化物半導体層 6 として TiO_2 を用い、無機粒子 4 a として SiO_2 を用いる場合、電解質 4 中の無機粒子 4 a の含有率を 1 0 質量%以上とすれば、電解質 4 の反射率を、多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも高くすることが可能で

ある。電解質 4 中の無機粒子 4 a の含有率は、好ましくは 10～90 質量%であり、より好ましくは 20～70 質量%であり、さらに好ましくは 30～70 質量%である。電解質 4 中の無機粒子 4 a の含有率が上記範囲内にあると、上記範囲を外れた場合に比べて、より優れた光電変換特性が得られる。

[0079] 次に、色素増感太陽電池 100 の製造方法について説明する。

[0080] <作用極形成工程>

まず作用極 1 を以下のようにして準備する。

[0081] はじめに透明基板 7 の上に透明導電膜 8 を形成し、透明性を有する導電性基板 5 を準備する。透明導電膜 8 の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解法 (SPD : Spray Pyrolysis Deposition) 及び CVD 法などが用いられる。

[0082] (多孔質酸化物半導体層形成工程)

次に、透明導電膜 8 上に、多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを印刷する。多孔質酸化物半導体層形成用ペーストは、上述した酸化物半導体粒子 6 a のほか、ポリエチレングリコールなどの樹脂及び、テレピネオールなどの溶媒を含む。多孔質酸化物半導体層形成用ペーストの印刷方法としては、例えばスクリーン印刷法、ドクターブレード法、又は、バーコート法などを用いることができる。このとき、酸化物半導体粒子 6 a としては、100 nm 以下の平均粒径を有するものが用いられる。

[0083] 次に、多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを焼成して透明導電膜 8 上に多孔質酸化物半導体層 6 を形成する。焼成温度は酸化物半導体粒子 6 a の材質により異なるが、通常は 350～600℃であり、焼成時間も、酸化物半導体粒子 6 a の材質により異なるが、通常は 1～5 時間である。

[0084] こうして作用極 1 が得られる。

[0085] <色素担持工程>

次に、作用極 1 の多孔質酸化物半導体層 6 に光増感色素 11 を担持させる。このためには、作用極 1 を、光増感色素 11 を含有する溶液の中に浸漬さ

せ、その光増感色素 11 を多孔質酸化物半導体層 6 に吸着させた後に上記溶液の溶媒成分で余分な光増感色素 11 を洗い流し、乾燥させることで、光増感色素 11 を多孔質酸化物半導体層 6 に吸着させればよい。但し、光増感色素 11 を含有する溶液を多孔質酸化物半導体層 6 に塗布した後、乾燥させることによって光増感色素 11 を多孔質酸化物半導体層 6 に吸着させても、光増感色素 11 を多孔質酸化物半導体層 6 に担持させることが可能である。

[0086] <対極準備工程>

一方、以下のようにして対極 2 を準備する。

[0087] まず対極基板 9 を準備する。そして、対極基板 9 の上に触媒層 10 を形成する。触媒層 10 の形成方法としては、スパッタ法、スクリーン印刷法、又は、蒸着法などが用いられる。これらのうちスパッタ法が膜の均一性の点から好ましい。

[0088] <封止部固定工程>

次に、例えば熱可塑性樹脂からなる環状のシートを準備する。そして、このシートを、光増感色素 11 を担持した多孔質酸化物半導体層 6 を有する作用極 1 上に載せ、加熱溶融させる。このとき、環状のシートの内側に多孔質酸化物半導体層 6 が配置されるようにする。こうして作用極 1 の表面に環状の樹脂シートを固定する。

[0089] <電解質配置工程>

そして、電解質 4 を用意する。まず電解質成分 4 b 及び無機粒子 4 a を用意する。ここで、無機粒子 4 a としては、上述した無機粒子 4 a の材料が用いられる。そして、電解質成分 4 b に無機粒子 4 a を添加し、例えば遠心分離処理及び混練処理を順次行うことによってゲル化された電解質 4 を得ることができる。

[0090] そして、電解質 4 を、作用極 1 上に設けた封止部 3 の内側に配置する。このとき、電解質 4 の反射率が多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも大きくなるようにする。電解質 4 の反射率を多孔質酸化物半導体層 6 の反射率よりも大きくするには、例えば、電解質 4 中の無機粒子 4 a の含有率を増加させ

ればよい。電解質 4 は、例えばスクリーン印刷等の印刷法によって配置することが可能である。このとき、多孔質酸化物半導体層 6 の対極 2 側には、高屈折率材料を堆積させてなる光反射粒子層が設けられていない。このため、電解質 4 が多孔質酸化物半導体層 6 に浸透しやすくなる。

[0091] <封止工程>

電解質 4 を作用極 1 の上に配置した後は、作用極 1 に対し、作用極 1 との間に電解質 4 を挟むように対極 2 を重ね合わせ、環状の樹脂シートを加熱溶融させることによって作用極 1 と対極 2 とを接着させる。こうして、色素増感太陽電池 100 が得られ、色素増感太陽電池 100 の製造が完了する。

[0092] 本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば上記実施形態では、封止部 3 における導電性基板 5 と対極 2 との距離 L_1 が、多孔質酸化物半導体層 6 における導電性基板 5 と対極 2 との距離 L_2 と同一となっているが、封止部 3 における導電性基板 5 と対極 2 との距離 L_1 が、必ずしも多孔質酸化物半導体層 6 における導電性基板 5 と対極 2 との距離 L_2 と同一である必要はない。例えば、図 4 及び図 5 に示す色素増感太陽電池 200 のように、封止部 3 における導電性基板 5 と対極 2 との距離 L_1 よりも、多孔質酸化物半導体層 6 における導電性基板 5 と対極 2 との距離 L_2 の方が短くてもよい。このような色素増感太陽電池 200 は、例えば対極 2 が可撓性を有する場合に得ることができる。対極 2 が可撓性を有するようにするためには、例えば対極基板 9 の厚さを 0.005 ~ 0.1 mm とすればよい。そして、色素増感太陽電池 200 を得るためには、環状の樹脂シートによって作用極 1 と対極 2 とを接着させて電解質 4 を封止する封止工程を減圧下で行った後、色素増感太陽電池 200 の外部の圧力を大気圧に戻せばよい。この場合、セル空間が外気に対して陰圧状態となるため、対極 2 が作用極 1 側に向かって凸となるように撓み、色素増感太陽電池 200 を得ることが可能となる。なお、封止工程は、例えば以下のように行えばよい。

[0093] 即ちまず開口を有する減圧用容器内に、その開口から、環状の樹脂シートを固定した作用極 1 を収容する。続いて、環状の樹脂シートの内側に電解質

4を注入する。その後、減圧用容器内に、対極2をさらに収容し、減圧用容器内で作用極1と対極2とを対向させる。次に、減圧用容器の開口を例えばPETなどの樹脂からなる可撓性シートで塞ぎ、減圧用容器内に密閉空間を形成する。そして、密閉空間を、減圧用容器に形成された排気孔（図示せず）を通して、例えば真空ポンプにより減圧する。

[0094] このとき、上記可撓性シートによって対極2が押圧される。これに伴って、作用極1と対極2とによって環状の樹脂シートが挟まれて加圧される。このとき、減圧用容器を加熱し、環状のシートを加圧しながら溶融させると、作用極1と対極2との間にこれらを連結する封止部3が得られる。

[0095] また封止工程における減圧容器内の気圧は、25℃において、101325Paより小さいことが好ましい。

[0096] 封止工程における減圧容器内の気圧が25℃において101325Paより小さい場合、通常、得られる色素増感太陽電池200において、通常、セル空間12の内圧が25℃において101325Paより小さくなり、外気に対して陰圧状態となる。このとき、対極2が可撓性を有すると、対極2が作用極1側に向かって凸となるように撓み、対極2と作用極1との距離L2をより縮めることが可能となる。このため、光電変換効率をより向上させることが可能となる。

[0097] 25℃における封止工程における減圧容器内の気圧、すなわち25℃におけるセル空間12の内圧は、1000Pa以下であることがより好ましく、600Pa以下であることがより好ましい。この場合、セル空間12の内圧が上記範囲を外れる場合に比べて光電変換効率をより向上させることが可能となる。

[0098] 色素増感太陽電池200においては、発電に寄与する多孔質酸化物半導体層6における導電性基板5と対極2との距離L2が、封止部3における導電性基板5と対極2との距離L1より短くなるため、より優れた光電変換特性が得られる。なお、この場合でも、電解質4中の無機粒子4aの含有率を高くすれば、電解質4の反射率を、多孔質酸化物半導体層6の反射率よりも高

くすることが可能である。

[0099] また図4及び図5に示す色素増感太陽電池200、すなわち対極2のうち多孔質酸化物層6に対向する部分2aが多孔質酸化物半導体層6側に向かって凸となるように突出する色素増感太陽電池200は、必ずしも対極2が可撓性を有する場合に限って実現されるものではない。すなわち、対極2が可撓性を有していなくても、対極基板9を機械加工し、その上に触媒層10を形成すれば、図4及び図5に示す色素増感太陽電池200を実現することができる。

実施例

[0100] 以下、本発明の内容を、実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0101] (実施例1)

(作用極の作製)

はじめに、ガラス基板上にFTO膜が形成されたFTO／ガラス基板を準備した。そして、このFTO／ガラス基板を洗浄し、この基板にUV-O₃処理を行い、その基板上にスクリーン印刷により、20nmの平均粒径を有する酸化チタンを含有する酸化チタンナノ粒子ペースト（日揮触媒化成社製PST-21NR）を塗布し50mm×50mm×0.01mm(10μm)の膜を作製し、膜付き基板を得た。その後、この膜付き基板をオーブンに入れて膜を500℃で1時間焼成し、FTO膜上に、50mm×50mm×10μmの多孔質酸化物半導体層を形成し、作用極を得た。

[0102] (光増感色素の担持)

次に、光増感色素であるN719色素を、アセトニトリルとt-ブチルアルコールとを1：1（体積比）で混合した混合溶媒中に溶かして色素溶液を作製した。そして、この色素溶液中に上記作用極を24時間浸漬させ、多孔質酸化物半導体層に光増感色素を担持させた。

[0103] (対極の作製)

一方、厚さ40μmのチタン基板を用意し、この基板上にスパッタリング

法によってPtを堆積させた。こうして対極を得た。なお、こうして得られた対極と同一の厚さを有し、50mm×200mmの寸法を有するシート状対極を別途用意し、20℃の環境下で最大変形率を測定したところ、最大変形率は70%であった。従って、得られた対極は可撓性を有するものであることが分かった。

[0104] (封止部の作製)

次に、作用極の上に、アイオノマーであるハイミラン（商品名、三井・デュポンポリケミカル社製）からなる環状の熱可塑性樹脂シートを配置した。このとき、環状の熱可塑性樹脂シートの内側に、多孔質酸化物半導体層が配置されるようにした。そして、熱可塑性樹脂シートを180℃で5分間加熱し溶融させて作用極に接着させた。

[0105] (電解質の配置)

他方、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨードに、 I_2 、グアニジウムチオシアネート、及び、1-ベンゾイミダゾールを加え電解質前駆体を用意した。そして、この電解質前駆体に、70nmの平均粒径を有する酸化チタン(TiO_2)からなるナノ粒子を添加した。このとき、 TiO_2 のナノ粒子は、電解質前駆体と TiO_2 ナノ粒子との合計重量割合を100質量%とした場合に、5質量%の割合となるように添加した。そして、遠心分離処理及び混練処理を順次行うことにより、ゲル化を行い、電解質を得た。遠心分離処理及び混練処理を順次行った結果、 TiO_2 のナノ粒子は、電解質全体の重量割合を100質量%とした場合に、60質量%の割合となった。こうして得られた電解質をスクリーン印刷法によって、光増感色素を担持した作用極に、多孔質酸化物半導体層を覆うように塗布した。

[0106] (封止)

作用極に対し、作用極との間に電解質を挟むように対極を重ね合わせ、封止部を減圧下(1000Pa)で加熱溶融することによって対極と封止部とを接着させた。このとき、電解質の厚さ、すなわち、多孔質酸化物半導体層と対極との間隔は20μmであった。また多孔質酸化物半導体層におけるF

ＴＯ／ガラス基板と対極との距離（間隔） L_2 は $30\mu\text{m}$ であった。また封止部におけるＦＴＯ／ガラス基板と対極との距離 L_1 は $60\mu\text{m}$ であり、 L_1-L_2 は $30\mu\text{m}$ であった。こうして色素増感太陽電池を得た。

[0107] なお、厚さ $10\mu\text{m}$ の多孔質酸化物半導体層及び厚さ $20\mu\text{m}$ の電解質の反射率をＵＶ－Ｖｉｓ装置を用いて測定した。具体的には、多孔質半導体層の反射率測定はＦＴＯ／ガラス基板上に成膜した多孔質半導体層について行い、ゲル化された電解質の反射率測定は、ＦＴＯ／ガラス基板上に厚さが $20\mu\text{m}$ となるように形成された電解質について行った。結果を表１に示す。表１に示すように、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくなっていた。また対極の反射率を測定したところ、対極の反射率は表１に示す通りであり、電解質の反射率よりも高いことが分かった。

[0108] （実施例２）

電解質に含有させる無機粒子として、 TiO_2 ナノ粒子に代えて平均粒径が 12nm のシリカ（ SiO_2 ）からなるナノ粒子を用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0109] なお、厚さ $10\mu\text{m}$ の多孔質酸化物半導体層及び厚さ $20\mu\text{m}$ の電解質の反射率を実施例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。表１に示すように、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくなっていた。

[0110] （実施例３）

対極として、カーボンナノチューブ電極を用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0111] 上記カーボンナノチューブ電極は、厚さ $40\mu\text{m}$ のチタンからなる基板上に、ＣＶＤ法により、厚さ $10\mu\text{m}$ のカーボンナノチューブ膜を形成することにより得た。ここで、カーボンナノチューブ膜は、上記基板を、プラズマを発生させる真空チャンバを備えた装置内に設置し、水素からなる原料ガスを導入しながら、 580°C 、 2600Pa で 0.16 （ 10 分間）時間基板を処理することにより得た。

[0112] なお、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の多孔質酸化物半導体層及び厚さ $20\ \mu\text{m}$ の電解質の反射率は、表 1 に示すように実施例 1 と同様である。即ち、表 1 に示すように、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくなっていた。またカーボンナノチューブ電極の反射率を実施例 1 と同様にして測定したところ、カーボンナノチューブ電極の反射率は、電解質の反射率よりも小さくなっていることが確認された。

[0113] (実施例 4 ～ 19)

多孔質酸化物半導体層を構成する半導体粒子全体の平均粒径、多孔質酸化物半導体層の反射率 R_1 、電解質の反射率 R_2 、 $R_2 - R_1$ 、電解質中の無機粒子の材質、平均粒径、電解質中の反射率、対極の反射率、構成、可撓性の有無、 $L_1 - L_2$ を表 1 ～ 3 に示す通りとしたこと以外は実施例 1 と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0114] (比較例 1)

電解質に、無機粒子である酸化チタンを含有させなかったこと以外は実施例 1 と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0115] なお、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の多孔質酸化物半導体層及び厚さ $20\ \mu\text{m}$ の電解質の反射率を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。表 3 に示すように、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率以下となっていた。

[0116] (比較例 2)

電解質に、無機粒子である酸化チタンを含有させなかったこと以外は実施例 3 と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0117] なお、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の多孔質酸化物半導体層及び厚さ $20\ \mu\text{m}$ の電解質の反射率を実施例 1 と同様にして測定した。そして、 $400 \sim 1000\ \text{nm}$ における反射率の平均値を算出した。その結果、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率以下となっていた。

[0118] (比較例 3)

電解質中に無機粒子を含有させる代わりに、多孔質酸化物半導体層に対し

て対極側に、平均粒径400nmの酸化チタン粒子からなる厚さ8 μ mの光反射粒子層を設けたこと以外は実施例3と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0119] なお、厚さ10 μ mの多孔質酸化物半導体層、厚さ20 μ mの電解質及び厚さ8 μ mの光反射粒子層の反射率を実施例1と同様にして測定した。結果を表3に示す。表3に示すように、電解質の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率以下となっていた。また光反射粒子層の反射率は、多孔質酸化物半導体層の反射率よりも高くなっていた。

[0120] (比較例4)

電解質中の無機粒子の含有率を表3に示す通りとすることで、電解質をゲル化しなかったこと以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

[0121] 上記のようにして得られた実施例1～19及び比較例1～4の色素増感太陽電池について、光電変換効率 η (%)を測定した。結果を表1～3に示す。

[表1]

	半導体粒子全体 の平均粒径 (nm)	酸化物 半導体層 の反射率 R1 (%)	電解質 の反射率 R2 (%)	R2-R1 (%)	電解質中の無機粒子			対極				光反射層 の反射率 (%)	η (%)
					材質	平均 粒径 (nm)	電解質中 の含有率 (質量%)	反射率 (%)	構成	可撓性 の有無	L1-L2 (μm)		
実施例1	20	8.62	57.2	48.58	TiO ₂	70	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.45
実施例2	20	8.62	41.6	32.98	SiO ₂	12	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.45
実施例3	20	8.62	57.2	48.58	TiO ₂	70	60	3	チタン/CNT	有り	30	—	6.44
実施例4	50	17.23	41.6	24.37	SiO ₂	70	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.01
実施例5	90	40.11	41.6	1.49	SiO ₂	70	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.03
実施例6	20	8.62	23.62	15	TiO ₂	70	20	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.05
実施例7	20	8.62	38.62	30	TiO ₂	70	50	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.31
実施例8	20	8.62	68.62	60	TiO ₂	70	80	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.11

[表2]

	半導体粒子全体 の平均粒径 (nm)	酸化物 半導体層 の反射率 R1 (%)	電解質 の反射率 R2 (%)	R2-R1 (%)	電解質中の無機粒子			対極				光反射層 の反射率 (%)	η (%)
					材質	平均粒径 (nm)	電解質中 の含有率 (質量%)	反射率 (%)	構成	可撓性 の有無	L1-L2 (μ m)		
実施例9	20	8.62	32	23.38	SiO ₂	7	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.12
実施例10	20	8.62	48	39.38	SiO ₂	50	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.21
実施例11	20	8.62	56	47.38	SiO ₂	100	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.33
実施例12	20	8.62	57	48.38	TiO ₂	300	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.13
実施例13	20	8.62	57	48.38	TiO ₂	600	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.07
実施例14	20	8.62	57	48.38	TiO ₂	900	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.00
実施例15	20	8.62	57.1	48.48	TiO ₂	20 60	60	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.09
実施例16	20	8.62	56.5	47.88	SiO ₂ TiO ₂	12 70	30 30	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.23

[表3]

	半導体粒子全体の平均粒径 (nm)	酸化物 半導体層 の反射率 R1 (%)	電解質 の反射率 R2 (%)	R2-R1 (%)	電解質中の無機粒子			対極				光反射層 の反射率 (%)	η (%)
					材質	平均粒径 (nm)	電解質中 の含有率 (質量%)	反射率 (%)	構成	可撓性 の有無	L1-L2 (μm)		
実施例17	20	8.62	55.8	47.18	SiO ₂ TiO ₂	70 12	30 30	96	チタン/Pt	有り	30	—	6.19
実施例18	20	8.62	57.2	48.58	TiO ₂	70	60	96	チタン/Pt	無し	0	—	6.01
実施例19	20	8.62	57.2	48.58	TiO ₂	70	60	96	SUS/Pt	有り	30	—	6.41
比較例1	20	8.62	8.62以下	0以下	—	—	0	96	チタン/Pt	有り	30	—	5.05
比較例2	20	8.62	8.62以下	0以下	—	—	0	3	チタン/CNT	有り	30	—	5.01
比較例3	20	8.62	8.62以下	0以下	—	—	0	3	チタン/CNT	有り	22	52.5	5.61
比較例4	20	8.62	8.62以下	0以下	TiO ₂	70	0.5	96	チタン/Pt	有り	30	—	5.15

[0122] 表1に示す結果より、実施例1～19の色素増感太陽電池は、比較例1～

4の色素増感太陽電池よりも優れた光電変換特性を有することが分かった。

[0123] よって、本発明の色素増感太陽電池によれば、優れた光電変換特性を有することが可能となることが確認された。

符号の説明

[0124] 1…作用極

2…対極

4…電解質

4 a…無機粒子

4 b…電解質成分

5…導電性基板

6…多孔質酸化物半導体層

6 a…酸化物半導体粒子

1 1…光増感色素

1 2…セル空間

1 0 0, 2 0 0…色素増感太陽電池

L 1…封止部における導電性基板と対極との距離

L 2…多孔質酸化物半導体層における導電性基板と対極との距離

請求の範囲

- [請求項1] 光を透過させることが可能な導電性基板、及び、前記導電性基板上に設けられる多孔質酸化物半導体層を有する作用極と、
前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層に対向して設けられる対極と、
前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層に担持される光増感色素と、
前記作用極及び前記対極の間に配置される電解質とを備える色素増感太陽電池であって、
前記多孔質酸化物半導体層を構成する半導体粒子全体の平均粒径が100nm以下であり、
前記電解質は、無機粒子を含有し且つ前記無機粒子によってゲル化されており、
前記電解質の反射率が、前記多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きいことを特徴とする色素増感太陽電池。
- [請求項2] 前記対極の反射率が前記電解質の反射率よりも低い請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項3] 前記多孔質酸化物半導体層を構成する前記半導体粒子が酸化物半導体粒子であり、この酸化物半導体粒子が、前記無機粒子と異なる材料又は異なる結晶形態で構成される、請求項1又は2に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項4] 前記無機粒子が酸化物半導体粒子からなる請求項1～3のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項5] 前記無機粒子の平均粒径が5～1000nmである、請求項1～4のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項6] 前記無機粒子の平均粒径が10～400nmである、請求項5に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項7] 前記電解質中の前記無機粒子の含有率が10～90質量%である、

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

[請求項8] 前記電解質中の前記無機粒子の含有率が 30 ～ 70 質量%である、請求項 7 に記載の色素増感太陽電池。

[請求項9] 前記電解質中に、異なる平均粒径を持つ無機粒子が 2 種以上含まれている、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

[請求項10] 前記電解質の反射率と前記多孔質酸化物半導体層の反射率との差が 10 ～ 70 %である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

[請求項11] 前記多孔質酸化物半導体層を構成する前記半導体粒子が酸化チタンであり、前記無機粒子がシリカで構成されている、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

[請求項12] 前記電解質の周囲に前記作用極と前記対極とを連結する封止部を更に有し、

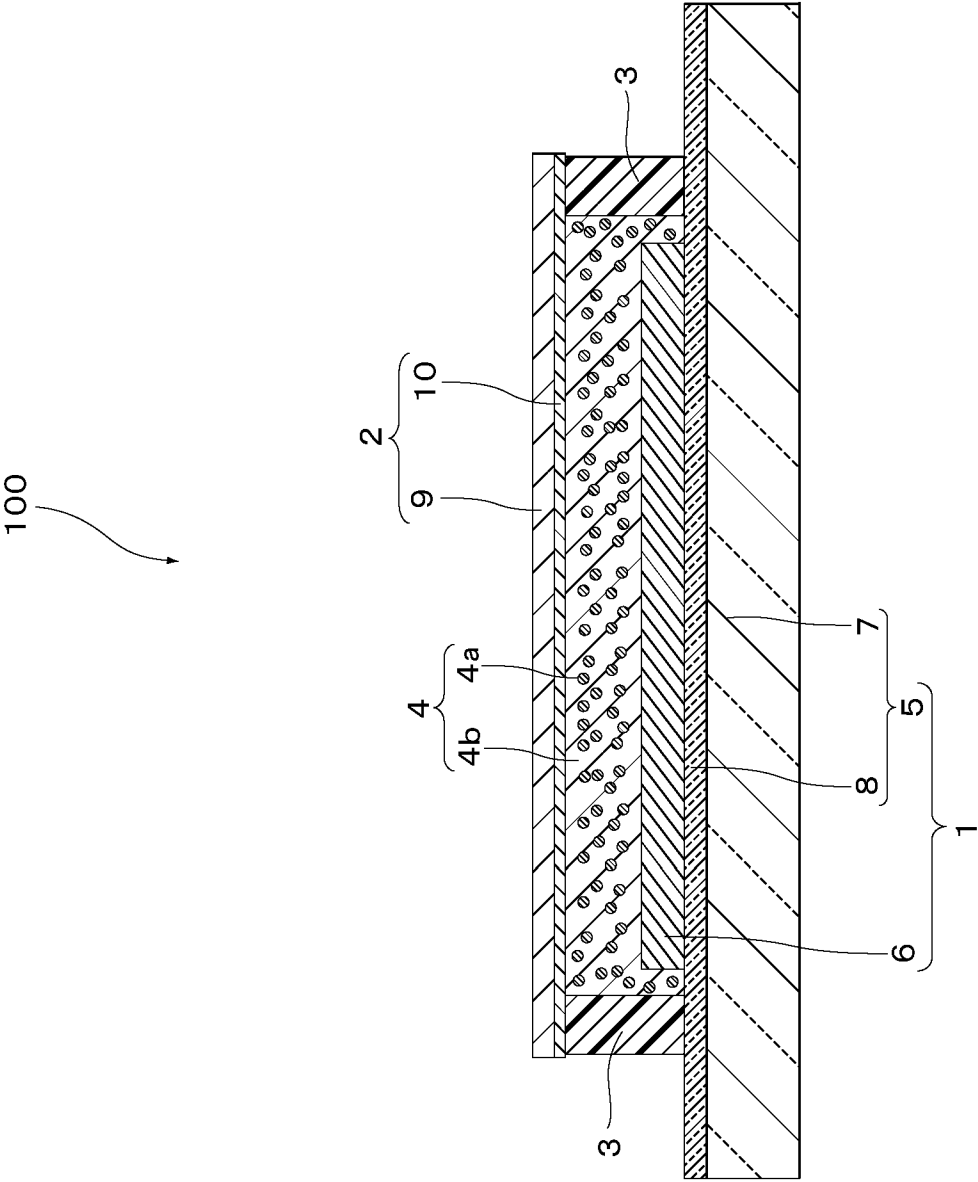
前記封止部における前記導電性基板と前記対極との距離よりも、前記多孔質酸化物半導体層における前記導電性基板と前記対極との距離の方が短い請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

[請求項13] 前記対極が可撓性を有する請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

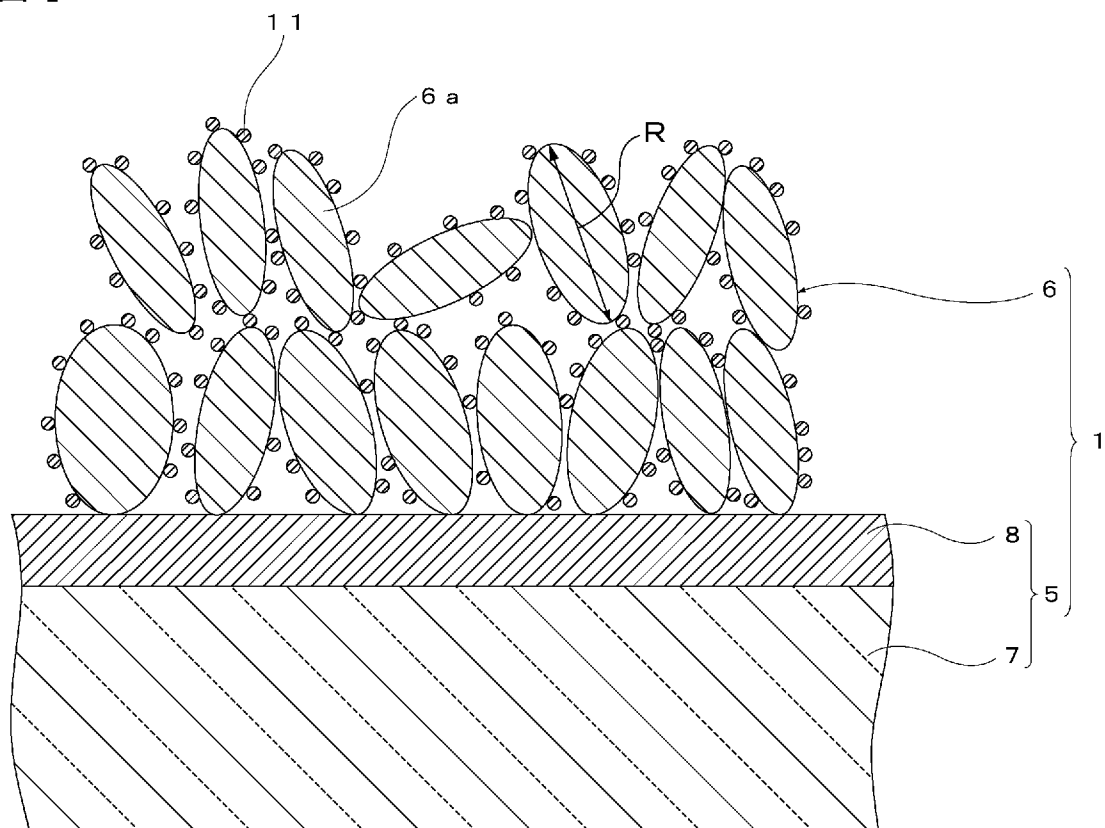
[請求項14] 前記電解質の周囲に前記作用極と前記対極とを連結する封止部を更に有し、

前記作用極、前記対極及び前記封止部によって形成されるセル空間の内圧が、25℃において 101325 Pa より小さい請求項 13 に記載の色素増感太陽電池。

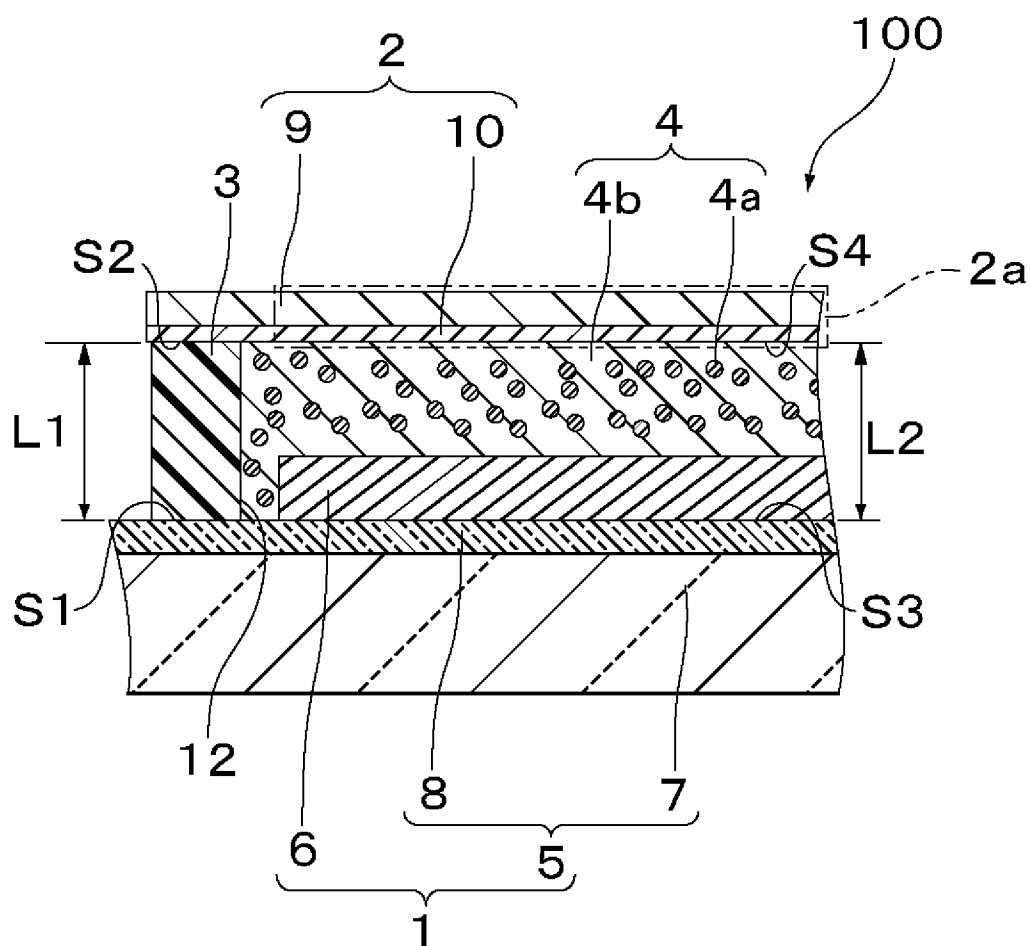
[図1]



[図2]

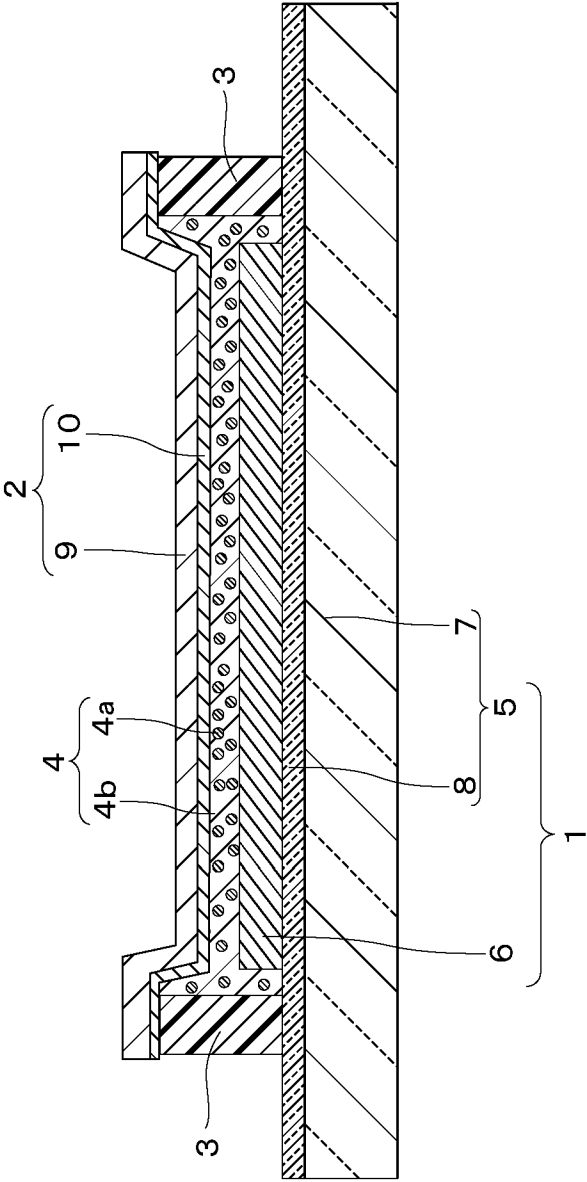


[図3]

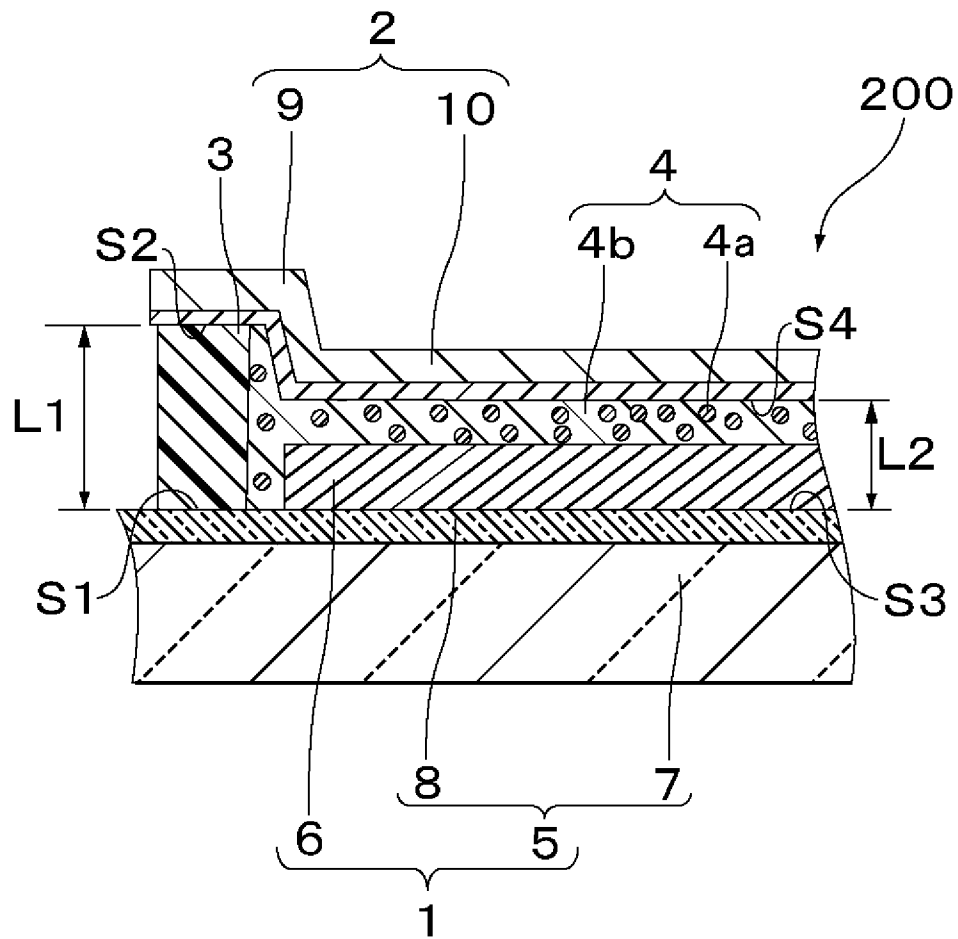


[図4]

200



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053026

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.
A	JP 2004-296373 A (Toshiba Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-14
A	JP 2004-311197 A (Hitachi Metals, Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-14
E, A	JP 2012-064485 A (Sony Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-14

☐ 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
29 March, 2012 (29.03.12)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<Subject of search>

Claims 1-14 include cases in which a substance that is different from inorganic particles capable of gelatinizing an electrolyte is used is used as a control means for increasing the reflectivity of an electrolyte compared with the reflectivity of a porous oxide semiconductor layer. However, with regard to the matter that the reflectivity of an electrolyte is increased compared with the reflectivity of a porous oxide semiconductor layer, only a case in which inorganic particles capable of gelatinizing an electrolyte is used is disclosed in the meaning within PCT Article 5, and other cases are not supported in the meaning within PCT Article 6.

Such being the case, the search was carried out on the scope which is supported by and disclosed in the description, i.e., a case in which inorganic particles capable of gelatinizing an electrolyte is inorganic particles that can increase the reflectivity of an electrolyte compared with the reflectivity of a porous oxide semiconductor layer.

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

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

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	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
A	JP 2004-296373 A（株式会社東芝）2004.10.21, 全文, 図1-2 （ファミリーなし）	1-14
A	JP 2004-311197 A（日立金属株式会社）2004.11.04, 全文, 図1 （ファミリーなし）	1-14
E, A	JP 2012-064485 A（ソニー株式会社）2012.03.29, 全文, 図1-7 （ファミリーなし）	1-14

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

29.03.2012

国際調査報告の発送日

10.04.2012

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）

市川 篤

4 X

9544

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

<調査の対象について>

請求項1-14は、電解質の反射率を多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくする調整手段として、電解質をゲル化する無機粒子とは別のものを用いる場合を包含しているが、電解質の反射率を多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくすることに関し、PCT第5条の意味において開示されているのは、電解質をゲル化する無機粒子を用いる場合のみであり、他の場合については、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、電解質をゲル化する無機粒子が、電解質の反射率を多孔質酸化物半導体層の反射率よりも大きくしているものについて行った。