

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5127329号  
(P5127329)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

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

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-183327 (P2007-183327)	(73) 特許権者	000005119 日立造船株式会社
(22) 出願日	平成19年7月12日(2007.7.12)		大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
(65) 公開番号	特開2009-21122 (P2009-21122A)	(74) 代理人	100083149 弁理士 日比 紀彦
(43) 公開日	平成21年1月29日(2009.1.29)	(74) 代理人	100060874 弁理士 岸本 瑛之助
審査請求日	平成22年7月7日(2010.7.7)	(74) 代理人	100079038 弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100106091 弁理士 松村 直都
		(72) 発明者	井上 鉄也 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板の片面上に透明導電膜を介して、光増感色素で染色された光触媒膜を形成することで構成した2枚の電極を対向状に配置し、これらの電極間に対極を配置し、前記対極は、複数の開口部を有する対極用基板の非開口部全体を覆う導電性接着剤層を介して、別途形成のブラシ状カーボンナノチューブを同基板表面に対して実質上垂直に配向するように転写することで構成したものであることを特徴とする、光電変換素子。

【請求項2】

前記電極は、透明基板上の透明導電膜に基板面に対して実質上垂直に設けられたブラシ状カーボンナノチューブに光触媒粒子を担持させ、同粒子を光増感色素で染色することで構成したものであることを特徴とする、請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】

前記電極は、透明基板上の透明導電膜にカーボンナノチューブ粒子と光触媒粒子の混合物からなる光触媒膜を形成し、同触媒膜を光増感色素で染色することで構成したものであることを特徴とする、請求項1記載の光電変換素子。

【請求項4】

前記電極は、前記対極のブラシ状カーボンナノチューブと接触していることを特徴とする、請求項3記載の光電変換素子。

【請求項5】

透明基板の片面上に透明導電膜を形成し、同導電膜に別途形成のブラシ状カーボンナノチ

チューブを基板面に対して実質上垂直に配向するように転写し、同カーボンナノチューブに光触媒粒子を担持させ、同粒子を光増感色素で染色することで電極を構成し、得られた2枚の電極を対向状に配置し、これらの電極間に、複数の開口部を有する対極用基板の非開口部全体を覆う導電性接着剤層を介して、同基板表面に対して実質上垂直に配向したブラシ状カーボンナノチューブを設けることで構成した対極を配置することを特徴とする、光電変換素子の製造方法。

【請求項6】

透明基板上に透明導電膜を形成し、同導電膜にカーボンナノチューブ粒子と光触媒粒子の混合物からなる光触媒膜を形成し、同触媒膜を光増感色素で染色することで、前記電極を構成することを特徴とする、請求項5記載の光電変換素子の製造方法。

10

【請求項7】

前記透明導電膜にカーボンナノチューブ粒子と光触媒粒子の混合物からなる光触媒膜を形成するに当たり、前記混合物を含むペーストを透明導電膜上に塗布し、乾燥させることを特徴とする、請求項6記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項8】

前記ペーストを透明導電膜上に塗布するに当たり、透明導電膜とこれに対向する電極との間に静電場を形成した状態で塗布を行うことを特徴とする、請求項7記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池のような光電変換素子に関し、さらにその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、色素増感型太陽電池等の光電変換素子は、ガラス板などの透明基板上に透明導電膜を形成し、これを光増感色素で染色してなる電極と、対極用基板の上に透明導電膜を形成してなる対極と、両電極間に介在された電解質液とからなる。

【0003】

30

色素増感型太陽電池は、太陽光などの光エネルギーにより、電極上の光増感色素から電子を励起するものであるが、すべての光増感色素が光エネルギーを受けるとはならず、そのまま電極を透過する光エネルギーも存在する。

【0004】

そこで、電極層、光増感色素を吸着した金属酸化物からなる半導体層、電解質層、電極層の順に積層されてなる光電変換層を、光透過性の絶縁基板を挟んで、少なくとも2層交互に積層させることで、電極を透過した光エネルギーも発電に寄与させ、単位面積あたりの発電量を増大させた色素増感型太陽電池が提案されている(特許文献1参照)。

【特許文献1】特開平11-273753号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、前記の色素増感型太陽電池では、光電変換層間の絶縁部材側の電極(正極)は、後段の光電変換層へ光エネルギーを伝えるため、透過性を有する導電層からなることが不可欠である。これら導電層は、透明ガラス板の片面にフッ素をドーブした酸化スズ層を形成して構成されているが、これら導電層は、ヨウ素などの腐食性物質を含む電解質液に晒されることにより、腐食するという問題があった。

【0006】

そこで、本発明では、上記のような腐食の問題がなく、単位面積あたりの発電量を増大させた能な色素増感型太陽電池およびその製造方法を提供する。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明による光電変換素子は、透明基板の片面上に透明導電膜を介して、光増感色素で染色された光触媒膜を形成することで構成した2枚の電極を対向状に配置し、これらの電極間に対極を配置し、前記対極は、複数の開口部を有する対極用基板の非開口部全体を覆う導電性接着剤層を介して、別途形成のブラシ状カーボンナノチューブを同基板表面に対して実質上垂直に配向するように転写することで構成したものであることを特徴とするものである。

## 【0008】

本発明による光電変換素子において、前記電極は、透明基板上の透明導電膜に基板面に対して実質上垂直に設けられたブラシ状カーボンナノチューブに光触媒粒子を担持させ、同粒子を光増感色素で染色したものであることが好ましい。

10

## 【0009】

前記電極はまた、透明基板上の透明導電膜にカーボンナノチューブ粒子と光触媒粒子の混合物からなる光触媒膜を形成し、同触媒膜を光増感色素で染色したものであることが好ましい。

## 【0010】

前記電極は、前記対極のブラシ状カーボンナノチューブと接触していてもよい。

## 【0011】

本発明による光電変換素子の製造方法は、透明基板の片面上に透明導電膜を介して、光増感色素で染色された光触媒膜を形成することで電極を構成し、得られた2枚の電極を対向状に配置し、これらの電極間に、複数の開口部を有する対極用基板の非開口部全体を覆う導電性接着剤層を介して、同基板表面に対して実質上垂直に配向したブラシ状カーボンナノチューブを設けることで構成した対極を配置することを特徴とする方法である。

20

## 【0012】

本発明による光電変換素子の製造方法において、透明基板の片面上に透明導電膜を形成し、同導電膜に別途形成のブラシ状カーボンナノチューブを基板面に対して実質上垂直に配向するように転写し、同カーボンナノチューブに光触媒粒子を担持させ、同粒子を光増感色素で染色することで、前記電極を構成することが好ましい。

30

## 【0013】

また、透明基板上に透明導電膜を形成し、同導電膜にカーボンナノチューブ粒子と光触媒粒子の混合物からなる光触媒膜を形成し、同触媒膜を光増感色素で染色することで、前記電極を構成することも好ましい。

## 【0014】

前記透明導電膜にカーボンナノチューブ粒子と光触媒粒子の混合物からなる光触媒膜を形成するに当たり、前記混合物を含むペーストを透明導電膜上に塗布し、乾燥させることも好ましい。この場合、前記ペーストを透明導電膜上に塗布するに当たり、透明導電膜とこれに対向する電極との間に静電場を形成した状態で塗布を行うことが好ましい。

40

## 【0015】

本発明において、前記電極の透明基板は、ガラス板、プラスチック板などであってよい。前記電極の透明導電膜は、例えば、スズ添加酸化インジウム [Indium Tin Oxide (ITO)]、フッ素添加酸化スズ [Fluorine doped Tin Oxide (FTO)]、酸化スズ [SnO<sub>2</sub>] などの導電性金属酸化物を含む薄膜であることが好ましい。

## 【0016】

光増感色素は、例えばピペリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体、さらにはエオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などであってよい。

50

## 【0017】

光触媒は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) などの金属酸化物であってよい。

## 【0018】

対極用基板は、アルミニウム、銅、スズなどの金属のシートからなる。

## 【0019】

対極の導電性接着剤層は、カーボン系導電性接着剤からなるものであってよいが、これに限定されない。

## 【0020】

必要に応じて、負極となる電極と、正極となる対極の間に電解質液を介在させることもある。電解質液は、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジンなどの電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解されるものであってよい。

## 【0021】

ブラシ状カーボンナノチューブの形成および転写は公知の方法に従って行う。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明によれば、2枚の電極の間に配置された対極は複数の開口部を有するので、前段の電極で発電に寄与しなかった光エネルギーを複数の開口部を経て後段の電極へ導いてここで発電に利用することが出来る。

## 【0023】

また、複数の開口部を有する対極用基板の非開口部全体が導電性接着剤層で覆われているので、両電極間に腐食性物質含有電解質液を介在させる場合でも、同電解質液は前記基板に接することがなく、したがって、同電解質液によって対極基板が腐食されることはない。

## 【0024】

さらに、対極のブラシ状カーボンナノチューブや、光触媒内に含まれるカーボンナノチューブにより、電子の移動が良くなるため、従来に比べて少量の電解質液でも高効率の色素増感太陽電池が構成できる。

## 【0025】

これにより、電力変換効率が高く、耐食性に優れる対極を備えた太陽電池セルが構成できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

つぎに、本発明を具体的に説明するために、本発明の実施例をいくつか挙げる。

## 【0027】

## 実施例1

図1において、ガラスまたはプラスチック製の電極用の透明基板(1)の片面に透明導電膜(2)を形成し、同導電膜(2)上に酸化チタン粒子(3)からなる光触媒膜(8)を厚さ10~15 $\mu\text{m}$ で形成した。光触媒膜(8)は、平均粒径20~30nmの酸化チタン粒子を含むペーストを透明基板(1)に塗布し、焼結して形成したものである。

## 【0028】

光触媒膜(8)を「N3」または「N719」と称されるルテニウム系色素で染色した後、光触媒膜(8)の表面にヨウ素系電解質液を塗布した。こうして、光触媒電極(負極)(10)を構成した。この光触媒電極(10)を2枚用意した。

## 【0029】

図4において、厚さ30~50 $\mu\text{m}$ の金属シート(4)(例えばアルミニウムシート)にエッチングで複数の開口部(9)を設けた。同シートの両面にカーボン系導電性接着剤を塗布し、金属シートの両面全体を覆う導電性接着剤層(7)を形成した。別途、熱化学蒸着、プラズ

10

20

30

40

50

マ化学蒸着などの方法で基材に実質上垂直に形成したカーボンナノチューブを有孔金属シート(4)に導電性接着剤層(7)を介して実質上垂直に配向するように転写し、対極(正極)(11)を形成し、カーボンナノチューブ膜(5)の表面(対極表面)にヨウ素系電解質液を塗布した。

【0030】

2枚の光触媒電極(負極)(10)を対向状に配置し、これらの負極間に複数の開口部(9)を有する対極(正極)(11)を配置し、前者の光触媒膜(8)が後者のカーボンナノチューブ膜(5)に対向するようにした。3枚の電極の周縁部間に熱硬化樹脂または光硬化樹脂からなる封止片(6)を介在させ、これら電極を封止片(6)で一体化して色素増感太陽電池セルを構成した。

10

【0031】

このセル構成について、AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の標準光源照射により電力変換効率を計測した結果、変換効率は7.0%であった。(従来の色素増感太陽電池セルでは電力変換効率は4~5%程度であった。)

発生電圧は0.44V程度であるが、光電流密度は通常セルの約1.4倍となる16mA/cm<sup>2</sup>を得ることができ、結果として電力変換効率が向上した。

【0032】

また、対極の表面に塗布したヨウ素系電解質液による腐食性を検討した。その結果、対極表面は初期状態と変化なく、耐久性に優れていることが確認された。

20

【0033】

実施例2

図2において、表面をITO等の透明導電膜(18)で覆われているガラスまたはプラスチック製の透明基板(1)に対し、この透明導電膜上にPEDOTまたはPEDOT/PSS等の導電性高分子の透明導電膜(2)を形成した。別途、熱化学蒸着、プラズマ化学蒸着などの方法で基材に実質上垂直に形成したカーボンナノチューブを同透明導電膜(2)に実質上垂直に配向するように転写した。カーボンナノチューブ膜(15)は約8μm厚であった。

【0034】

次に、図5に示すように、このカーボンナノチューブ膜(15)付き基板(1)を、酸化チタン粒子(平均粒径20nm)が分散している分散液(好ましくはアルコール分散液)(17)に浸し、基板(1)に対向するように同液(17)中に設けた電極(13)と前記基板(1)の導電膜(2)との間に、高電圧電源(14)により約-1kV/cmの電界を形成し、電気泳動法によりカーボンナノチューブ膜(15)内へ酸化チタン粒子(3)を移動させ担持させた。なお、基板(1)の導電膜(2)側が負高圧、電極(13)側が接地となるように両者が接続されている。

30

【0035】

カーボンナノチューブ膜(15)とこれに担持された酸化チタン粒子(3)とからなる光触媒膜(8)を、「N3」または「N719」と称されるルテニウム系色素で染色した後、光触媒膜(8)の表面にヨウ素系電解質液を塗布した。こうして、光触媒電極(10)を構成した。

【0036】

電気泳動法の代わりに、光触媒の前駆体となる塩化物または水酸化物の溶液をカーボンナノチューブ膜付き基板(1)に塗布した後、水蒸気などを用いて前駆体を酸化することでカーボンナノチューブ膜表面に所定の光触媒微粉体を担持させることもできる。または、平均粒径20~30nmの酸化チタン粒子などの光触媒を含むペーストをアルコールなどで希釈した希釈液を滴下、乾燥、焼成することでカーボンナノチューブ表面に光触媒粒子を担持させることもできる。

40

【0037】

実施例1と同様に、対極(正極)(11)を形成した。

【0038】

2枚の光触媒電極(負極)(10)を対向状に配置し、これらの負極間に複数の開口部(9)を有する対極(正極)(11)を配置し、前者の光触媒膜(8)が後者のカーボンナノチューブ膜(5)に対向するようにした。3枚の電極の周縁部間に熱硬化樹脂または光硬化樹脂から

50

なる封止片(6)を介在させ、これら電極を封止片(6)で一体化して色素増感太陽電池セルを構成した。同セル内部にはヨウ素系電解質液を含浸させた。

【0039】

このセル構成について、AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の標準光源照射により電力変換効率を計測した結果、変換効率は7.8%であった。

【0040】

実施例3

図3において、ガラスまたはプラスチック製の電極用の透明基板(1)の片面に透明導電膜(2)を形成した。

【0041】

別途、酸化チタン光触媒粒子(平均粒子径20nm)と、カーボンナノチューブ(マルチウォールナノチューブ(MWNT))の長さ1μmの粒子(MWNTをアルコールに分散し、超音波洗浄器で微粉化し、濾過器で1μm以下のMWNTを取り出したもの)とを混合し、この混合物にアルコールと水を加え、ペーストを作製した。この実施例ではカーボンナノチューブにMWNTを用いたが、シングルウォールナノチューブ(SWNT)やダブルウォールナノチューブ(DWNT)を用いても良い。

【0042】

このペーストを透明基板(1)上の透明導電膜(2)上にドクターブレードで塗布し製膜し、温度150の乾燥し、酸化チタン粒子(3)とカーボンナノチューブ粒子(25)を含む光触媒膜(8)を形成した後、光触媒膜(8)の表面にヨウ素系電解質液を塗布した。こうして、

【0043】

この実施例では酸化チタン粒子(3)とカーボンナノチューブ粒子(25)を含むペーストを用いて膜を形成したが、上記ペースト液を希釈し、この希釈液内に透明導電膜(2)付き基板(1)を浸し、基板側に約-1kV/cmの電界を形成して電気泳動法により膜生成を行うこともできる。すなわち、図6において、表面をITO等の透明導電膜(18)で覆われているガラスまたはプラスチック製の透明基板(1)に対し、この透明導電膜上にPEDOTまたはPEDOT/PSS等の導電性高分子の透明導電膜(2)を形成した。この透明基板(1)を、酸化チタン粒子(3)とカーボンナノチューブ粒子(25)が分散している分散液(好ましくはアルコール分散液)(17)に浸し、基板(1)に対向するように同液(17)中に設けた電極(13)と前記基板(1)の導電膜(2)との間に、高電圧電源(14)により約-1kV/cmの電界を形成し、電気泳動法により酸化チタン粒子(3)とカーボンナノチューブ粒子(25)を含む光触媒膜(8)を形成させる。なお、基板(1)の導電膜(2)側が負高圧、電極(13)側が接地となるように両者が接続されている。

【0044】

光触媒膜(8)「N3」または「N719」と称されるルテニウム系色素で染色した後、光触媒膜(8)の表面にヨウ素系電解質液を塗布した。こうして、光触媒電極(10)を構成した。

【0045】

実施例1と同様に、対極(正極)(11)を形成した。

【0046】

2枚の光触媒電極(負極)(10)を対向状に配置し、これらの負極間に複数の開口部(9)を有する対極(正極)(11)を配置し、前者の光触媒膜(8)が後者のカーボンナノチューブ膜(5)に対向するようにした。3枚の電極の周縁部間に熱硬化樹脂または光硬化樹脂からなる封止片(6)を介在させ、これら電極を封止片(6)で一体化して色素増感太陽電池セルを構成した。同セル内部にはヨウ素系電解質液を含浸させた。

【0047】

このセル構成について、AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の標準光源照射により電力変換効率を計測した結果、変換効率は7.2~7.4%であった。

【0048】

10

20

30

40

50

## 実施例 4

図7において、表面をITOなどの透明導電膜(2)で覆われたガラス基板またはプラスチック製の電極用の透明基板(1)を、高電圧電源(14)が接続された金属板製の電極(12)上に配置し、この基板(1)に対向するように金属板製の対向電極(13)を配置した。これらの電極(12)(13)間に負高電圧を印加し、静電場を形成した。なお、電極(12)側が負高圧、対向電極(13)側が接地となるように両者が接続されている。

【0049】

この実施例では、電極間に  $-1.5 \sim -2 \text{ kV/cm}$  の電界を形成した。

【0050】

この状態で透明電極膜上に酸化チタン粒子(3)などの光触媒と超音波洗浄器で微粉化されたカーボンナノチューブ粒子(25)との混合物を含むペーストを塗布するとともに、樹脂製ヘラで形成されたドクターブレード(16)でペースト表面が均一になるようにペーストを延ばし塗膜を形成した。

10

【0051】

この塗膜中に分散状に含まれるカーボンナノチューブ粒子は、電極間に形成される静電場により、基板(1)側に移動し、または光触媒層の中で基板(1)面に対して垂直方向に揃う。ここで、分散カーボンナノチューブ粒子は基板(1)面に対して完全に垂直方向に向かず少々斜めに傾いていても問題はない。

【0052】

この状態で、外部からの温風または熱風により湿潤塗膜を乾燥し、焼成して基板(1)上の透明導電膜(2)上に、酸化チタン粒子(3)とカーボンナノチューブ粒子(25)を含む光触媒膜(8)を形成した。

20

【0053】

光触媒膜(8)を「N3」または「N719」と称されるルテニウム系色素で染色した後、光触媒膜(8)の表面にヨウ素系電解質液を塗布した。こうして、光触媒電極を構成した。

【0054】

この実施例では、ペースト塗布時の膜厚は約  $100 \mu\text{m}$  程度であり、乾燥、焼結後の光触媒層(8)の膜厚は  $10 \mu\text{m}$  程度であった。

【0055】

実施例1と同様に、対極(正極)(11)を形成した。

30

【0056】

前記光触媒電極(負極)と前記対極(正極)から、実施例1と同様に、色素増感太陽電池セルを構成した。

【0057】

このセル構成について、 $\text{AM}1.5$ 、 $100 \text{ mW/cm}^2$  の標準光源照射により電力変換効率を計測した結果、変換効率は  $6.5 \sim 6.8\%$  であった。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】実施例1による太陽電池セルを示す断面図である。

40

【図2】実施例2による太陽電池セルを示す断面図である。

【図3】実施例3による太陽電池セルを示す断面図である。

【図4】複数の開口部を有する金属シートを示す斜視図である。

【図5】実施例2における電気泳動法を示す断面図である。

【図6】実施例3における電気泳動法による光触媒層の形成方法を示す断面図である。

【図7】実施例4における静電法による光触媒層の形成方法を示す断面図である。

【符号の説明】

【0059】

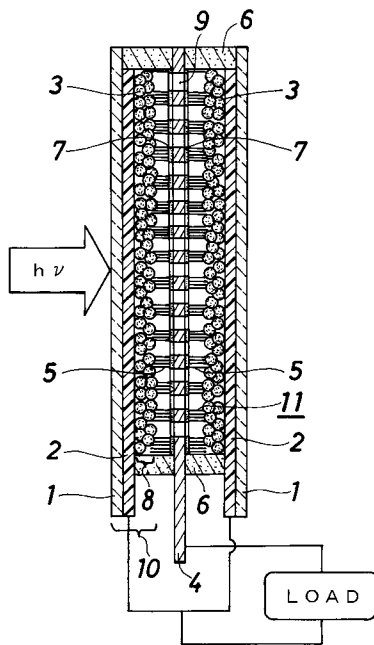
(1) 透明基板

(2)(18) 透明導電膜

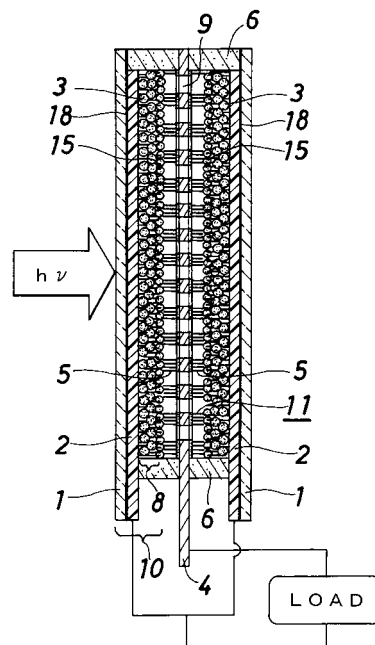
50

- (3) 酸化チタン粒子
- (4) 対極用基板
- (5)(15) カーボンナノチューブ膜
- (6) 封止片
- (7) 導電性接着剤層
- (8) 光触媒膜
- (9) 開口部
- (10) 光触媒電極(負極)
- (11) 対極(正極)
- (12)(13) 電極
- (14) 高電圧電源
- (16) ドクターブレード
- (17) 分散液
- (25) カーボンナノチューブ粒子

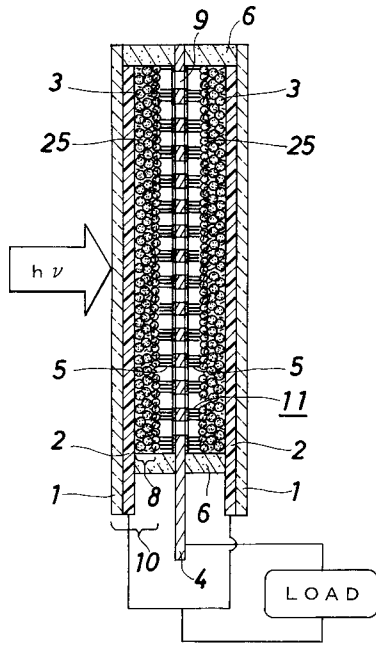
【図1】



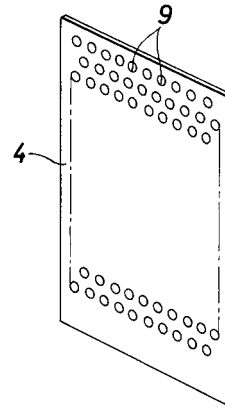
【図2】



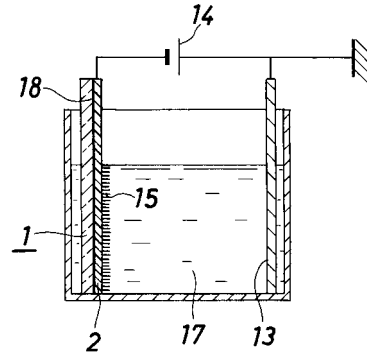
【図3】



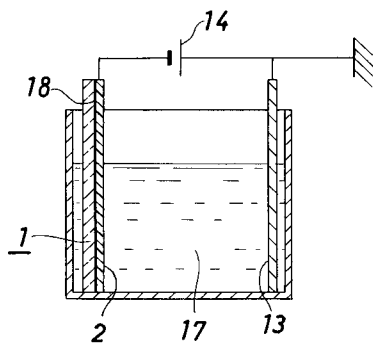
【図4】



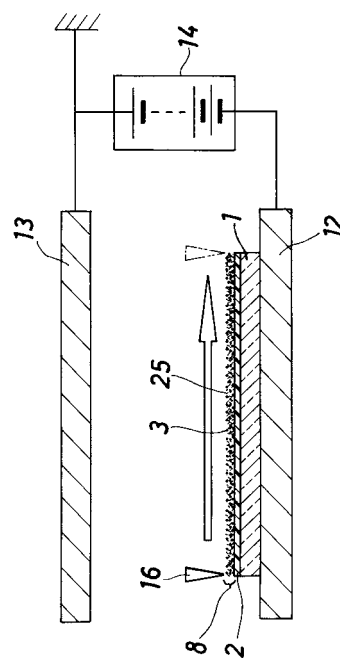
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 藤田 大祐  
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 杉生 剛  
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平11-273753(JP,A)  
特開2004-319661(JP,A)  
特開2006-202721(JP,A)  
特開2002-335004(JP,A)  
特開2004-165474(JP,A)  
特開2004-241228(JP,A)  
特開2004-111216(JP,A)  
Kazuharu Suzuki, et al, Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells, Chemistry Letters, 日本, 社団法人日本化学会, 2003年 1月 5日, Vol.32, No.1, p.28-29  
Won Jae Lee, et al, Dye-sensitized solar cells with spray-coated CNT counter electrode, PROCEEDINGS OF SPIE Photonics: Design, Technology, and Packaging II, The International Society for Optical Engineering, 2005年12月12日, Vol.6038, 60381T1 - 60381T8

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 14/00  
H01L 31/04