



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104584162 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201380043843. 3

(22) 申请日 2013. 09. 26

(30) 优先权数据

2012-273719 2012. 12. 14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/075997 2013. 09. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/091809 JA 2014. 06. 19

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 时田大辅 安西纯一郎

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张涛

(51) Int. Cl.

H01G 9/20(2006. 01)

权利要求书2页 说明书23页 附图6页

(54) 发明名称

电极基板及色素敏化太阳能电池

(57) 摘要

本发明提供一种电极基板,其具有导电性基板、所述导电性基板上所成膜的多孔膜和涂布于所述多孔膜的催化剤层。

1. 一种电极基板, 其具有导电性基板、成膜于所述导电性基板上的多孔膜、涂布于所述多孔膜上的催化剂层。

2. 如权利要求 1 所述的电极基板, 其中, 沿所述多孔膜的三维结构涂布有所述催化剂层。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的电极基板, 其中, 涂布有所述催化剂层的多孔膜中含有多个单独孔连结而成的连孔结构。

4. 如权利要求 3 所述的电极基板, 其中, 在涂布有所述催化剂层的多孔膜中, 所述连孔结构的个数大于所述单独孔的个数。

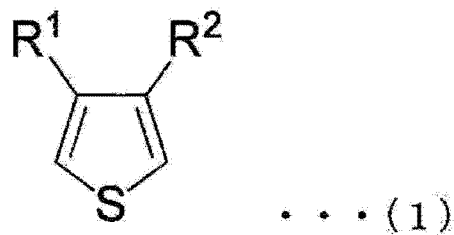
5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的电极基板, 其中, 所述多孔膜由金属或金属化合物构成。

6. 如权利要求 1~4 中任一项所述的电极基板, 其中, 所述多孔膜由碳材料构成。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的电极基板, 其中, 所述催化剂层由导电性高分子构成。

8. 如权利要求 7 所述的电极基板, 其中, 所述导电性高分子是下述通式 (1) 表示的噻吩化合物形成的聚合物:

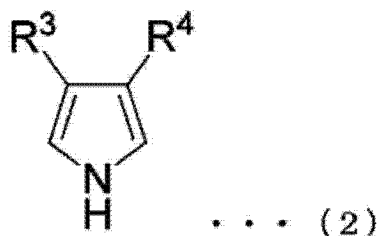
[化学式 1]



式中, R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 6 或 8 的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基、或磺酰基, 当 R^1 和 R^2 为所述烷基或烷氧基时, 所述烷基或烷氧基的末端碳原子可以彼此键合而形成环。

9. 如权利要求 7 所述的电极基板, 其中, 所述导电性高分子是下述通式 (2) 表示的吡咯化合物形成的聚合物:

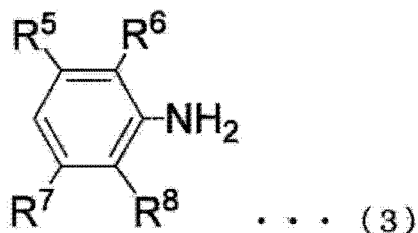
[化学式 2]



式中, R^3 和 R^4 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 6 或 8 的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基、或磺酰基, 当 R^3 和 R^4 为所述烷基或烷氧基时, 所述烷基或烷氧基的末端碳原子可以彼此键合而形成环。

10. 如权利要求 7 所述的电极基板, 其中, 所述导电性高分子是下述通式 (3) 表示的苯胺化合物形成的聚合物:

[化学式 3]



式中, R⁵~R⁸分别独立地表示氢原子、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 6 或 8 的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基或磺酰基, 当 R⁵和 R⁶、或者 R⁷和 R⁸为所述烷基或烷氧基时, 所述烷基或烷氧基的末端碳原子可以彼此键合而形成环。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的电极基板, 其中, 所述导电性基板的表面和所述多孔膜相连接。

12. 如权利要求 7~11 中任一项所述的电极基板, 其中, 所述导电性高分子通过使用了所述多孔膜作为工作电极的电解聚合法涂布于所述多孔膜。

13. 一种色素敏化太阳能电池, 其具备由权利要求 1~12 中任一项所述的电极基板构成的对向电极、吸附有色素的光电极、以及电解液。

电极基板及色素敏化太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用作色素敏化太阳能电池的对置电极的电极基板及使用了该电极基板的色素敏化太阳能电池。

[0002] 本申请基于 2012 年 12 月 14 日在日本提出申请的日本特愿 2012-273719 号而主张优先权,且在此引用其内容。

背景技术

[0003] 作为色素敏化太阳能电池,已知有所谓 Graetzel 型的系统(非专利文献 1)。若对吸附于构成光电极的多孔氧化物半导体层的敏化色素照射光,则产生电子。该电子依次向色素、多孔氧化物半导体层、透明导电膜、外部电路流动,从而以电流的形式导出。另一方面,释放出电子的色素通过电解质中的氧化还原对而被还原,并且被氧化的氧化还原对通过构成对置电极的催化剂层而再生为还原体。

[0004] 作为现有的构成色素敏化太阳能电池的对置电极的催化剂层,广泛使用形成在基板上的铂电极(铂薄膜)。作为铂电极的形成方法,已知在基板上涂布氯铂酸溶液并进行加热处理方法、真空蒸镀、溅射等方法。然而,由于铂为昂贵的贵金属,因此,使用铂电极存在增加色素敏化太阳能电池的制造成本的问题。另外还存在如下问题:在水分存在下铂对 I⁻离子(碘化物离子)的耐久性不充分。

[0005] 为了解决该问题,研究了代替铂电极的新催化剂层的材料,例如公开了将使用聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯等导电性高分子作为催化剂层的对置电极应用于色素敏化太阳能电池的例子(非专利文献 2、专利文献 1~2)。

[0006] 然而,使用具有这些导电性高分子的催化剂层时的发电效率与使用由铂电极构成的催化剂层时的发电效率相比显著较低。其原因在于,导电性高分子的导电性及作为催化剂的还原能力(I₃⁻→I⁻的还原能力)比铂的导电性及还原能力低。

[0007] 催化剂层的还原能力根据“催化剂活性”×“催化剂层的比表面积”确定,导电性高分子的催化剂活性比铂低。因此,在由导电性高分子构成的催化剂层具有与铂电极相同程度的比表面积的情况下,与铂电极相比,由导电性高分子构成的催化剂层的还原能力差。因此,还公开了一种在由导电性高分子构成的催化剂层中混合碳纳米管或碳粒子等碳材料来提高催化剂层的比表面积和导电性,从而提高催化剂层的还原能力的方法(专利文献 3~4)。例如,现有的催化剂层的构成如图 1 的示意图所示。图 1 的催化剂层具有在导电性基板 21 上形成有包埋碳材料 22 的导电性高分子 23 的膜的结构。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本特开 2003-313317 号公报

[0011] 专利文献 2:日本特开 2003-317814 号公报

[0012] 专利文献 3:日本特开 2006-147411 号公报

[0013] 专利文献 4:日本特开 2011-14411 号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1 :Nature、第 353 卷、第 737 页、1991 年

[0016] 非专利文献 2 :Electrochemistry71、No. 11 (2003) 944-946

发明内容

[0017] 发明所要解决的技术问题

[0018] 然而,即使在使用以专利文献 3~4 的方法制造的催化剂层的情况下,由于催化剂层的比表面积不充分,因此,催化剂层的还原能力未达到铂电极的同等以上。另外,在专利文献 3~4 的催化剂层中,导电性高分子和所述碳材料以杂乱的状态混合,因此,催化剂层的结构(多孔度)控制性低,因此,担心每批次的催化剂层的还原能力不均或膜强度不均。另外,在所述催化剂层中,碳材料彼此不直接接触而经由导电性高分子粘结,还存在多个碳材料不与导电性基板直接接触的区域,因此,电阻增加,关于导电性,也不及铂电极。因此,寻求使用了具有导电性高分子的催化剂层的电极基板的性能提高及使用所述电极基板作为对置电极的色素敏化太阳能电池的发电效率的提高。

[0019] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其课题在于,提供一种可实现现有的用作色素敏化太阳能电池的对置电极的铂电极的同等以上的发电效率的电极基板及色素敏化太阳能电池。

[0020] 用于解决课题的技术方案

[0021] (1) 一种电极基板,其具有导电性基板、成膜于所述导电性基板上的多孔膜、涂布于所述多孔膜上的催化剂层。

[0022] (2) 根据上述(1)所述的电极基板,其中,沿所述多孔膜的三维结构涂布有所述催化剂层。

[0023] (3) 根据上述(1)或(2)所述的电极基板,其中,在涂布有所述催化剂层的多孔膜中含有多个单独孔连结而成的连孔结构。

[0024] (4) 根据上述(3)所述的电极基板,其中,在涂布有所述催化剂层的多孔膜中,所述连孔结构的个数大于所述单独孔的个数。

[0025] (5) 根据上述(1)~(4)中任一项所述的电极基板,其中,所述多孔膜由金属或金属化合物构成。

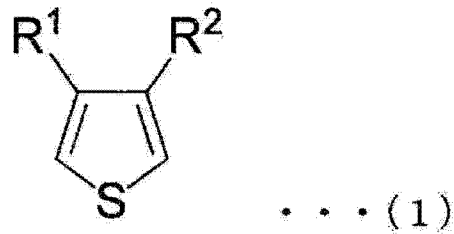
[0026] (6) 根据上述(1)~(4)中任一项所述的电极基板,其中,所述多孔膜由碳材料构成。

[0027] (7) 根据上述(1)~(6)中任一项所述的电极基板,其中,所述催化剂层由导电性高分子构成。

[0028] (8) 根据上述(7)所述的电极基板,其中,所述导电性高分子为下述通式(1)所示的噻吩化合物的聚合物。

[0029] [化学式 1]

[0030]

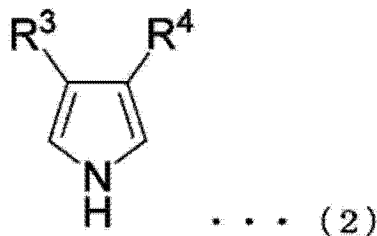


[0031] [式中, R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数6或8的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基、或磺酰基,当 R^1 和 R^2 为所述烷基或烷氧基时,所述烷基或烷氧基的末端碳原子可以彼此键合而形成环。]

[0032] (9) 根据上述(7)所述的电极基板,其中,所述导电性高分子为下述通式(2)所示的吡咯化合物的聚合物。

[0033] [化学式2]

[0034]

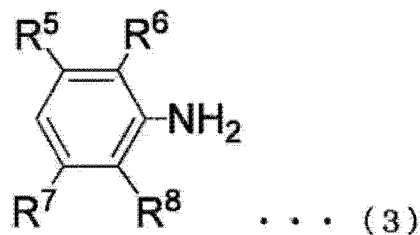


[0035] [式中, R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数6或8的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基或磺酰基。 R^3 及 R^4 为所述烷基或烷氧基时,所述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此可以键合而形成环。]

[0036] (10) 根据上述(7)所述的电极基板,其中,所述导电性高分子为下述通式(3)所示的苯胺化合物的聚合物。

[0037] [化学式3]

[0038]



[0039] [式中, R^5 ~ R^8 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数6或8的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基或磺酰基。 R^5 及 R^6 或者 R^7 及 R^8 为所述烷基或烷氧基时,所述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此可以键合而形成环。]

[0040] (11) 根据上述(1)~(10)中任一项所述的电极基板,其中,所述导电性基板的表面与所述多孔膜相接。

[0041] (12) 根据上述(7)~(11)中任一项所述的电极基板,其中,所述导电性高分子通

过使用所述多孔膜作为工作电极的电解聚合法涂布于所述多孔膜。

[0042] (13) 一种色素敏化太阳能电池,其具备由上述(1)~(12)中任一项所述的电极基板构成的对置电极、吸附色素的光电极和电解液。

[0043] 发明效果

[0044] 本发明的电极基板在具有较大的比表面积的多孔膜上涂布有导电性高分子等催化层,因此,具有发挥出催化剂作用的较大的比表面积。另外,在本发明的电极基板具有如下结构即沿具有较大比表面积的多孔膜的三维结构涂布有导电性高分子等催化层的结构时,具有发挥出催化剂作用的更大的比表面积。其结果,可提高根据“催化剂活性”×“催化层的比表面积”确定的催化剂的还原能力,并且可提高使用本发明的电极基板的色素敏化太阳能电池的发电效率。

[0045] 另外,本发明的电极基板由于分别均匀且可靠地形成了导电性基板与多孔膜的电接触部分、以及多孔膜与导电性高分子等催化层涂层的电接触部分,因此,导电性优异。其结果,可提高使用本发明的电极基板的色素敏化太阳能电池的发电效率。

[0046] 另外,对本发明的电极基板而言,成膜于导电性基板上的多孔膜的三维结构发挥导电性高分子等催化层涂层的支承部件的作用,因此,与以往相比(与仅由导电性高分子(催化层)形成的膜相比),结构性强度提高。其结果,可提高使用本发明的电极基板制造色素敏化太阳能电池时的制造成品率,并且即使在所述色素敏化太阳能电池的使用环境为对对置电极施加外力的环境的情况下,也可对所述色素敏化太阳能电池赋予优异的耐久性。

[0047] 本发明的色素敏化太阳能电池由于使用本发明的电极基板,因此,发电效率优异,并且即使在对对置电极施加外力的使用环境下也发挥优异的耐久性。

附图说明

[0048] 图1为现有的对置电极的剖面示意图。

[0049] 图2为第一实施方式的电极基板(对置电极)的剖面示意图。

[0050] 图3为第二实施方式的色素敏化太阳能电池的剖面示意图。

[0051] 图4A为观察实施例9的对置电极的表面的SEM图像。

[0052] 图4B为观察在实施例9的对置电极的表面涂布PEDOT前的多孔膜的表面的SEM图像。

[0053] 图4C为观察实施例9的对置电极的剖面的SEM图像。

[0054] 图4D为图4C的剖面的放大图像。

[0055] 图5A为观察实施例10的对置电极的表面的SEM图像。

[0056] 图5B为观察在实施例10的对置电极的表面涂布PEDOT前的多孔膜的表面的SEM图像。

[0057] 图6A为观察实施例7的对置电极的表面的SEM图像。

[0058] 图6B为观察在实施例7的对置电极的表面涂布PEDOT之前的多孔膜的表面的SEM图像。

[0059] 图7A为观察实施例8的对置电极的表面的SEM图像。

[0060] 图7B为观察在实施例8的对置电极的表面涂布PEDOT之前的多孔膜的表面的SEM

图像。

[0061] 图 8 为观察比较例 6 的对置电极的表面的 SEM 图像。

[0062] 图 9 为观察比较例 7 的对置电极的表面的 SEM 图像。

[0063] 图 10 为观察比较例 11 的对置电极的表面的 SEM 图像。

具体实施方式

[0064] 下面,基于优选的实施方式,参照附图对本发明进行说明,但本发明并不限定于这种实施方式。

[0065] 《电极基板》

[0066] 本发明的第一实施方式的电极基板如图 2 所示,具备导电性基板和成膜于导电性基板 1 上的多孔膜 2。多孔膜 2 具有孔,该孔不仅只存在于面向外部的表面,而且从膜内部三维地连通于外部。多孔膜 2 优选含有多个单一独立的孔(单独孔)连结而成的连孔结构。在多孔膜 2 中,优选连孔结构的个数(存在比例)大于单独孔的个数(存在比例)。

[0067] 对具有连孔结构的多孔膜 2 而言,电解液中所含的氧化还原对可从表面充分渗透至内部,故优选。另外,在具有连孔结构的多孔膜 2 中,多孔膜的表面和电解液接触的面积(发生电化学反应的表面积)变多,因而,存在还原反应高效进行的优点。

[0068] 在多孔膜 2 的表面涂布(被覆)有导电性高分子等催化剂层 3。在此,在多孔膜 2 的表面也包括与外部连通的内部多孔结构的表面。另外,优选沿着由多孔膜 2 的上述连孔结构形成的三维多孔膜结构涂布催化剂层 3。通过如上所述在三维多孔质结构的表面(内壁面)涂布催化剂层 3,与以往相比,有助于提高催化剂层 3 催化剂活性的比表面积显著变大。

[0069] 在第一实施方式的电极基板中,多孔膜 2 采用三维连通的结构,因此,可降低多孔膜内部的电阻,导电性优异。另外,由于多孔膜 2 的下表面整体直接与构成导电性基板 1 的导电性膜 1a 相接,因此,可均匀且可靠地形成导电性基板 1 与多孔膜 2 的电接触部分。另外,在多孔膜 2 未与导电性基板 1 相接的区域的绝大部分中,由于多孔膜 2 与导电性高分子 3(催化剂层 3)的涂层相接,因此,可均匀且可靠地形成多孔膜 2 和导电性高分子 3(催化剂层 3)的电接触部分。如上所述,由于可均匀且可靠地形成电接触部分,因此,第一实施方式的电极基板的导电性优异。

[0070] (导电性基板)

[0071] 导电性基板 1 由赋予导电性的导电性膜 1a 及基板 1b 构成。

[0072] 上述导电性膜的种类没有特别限制,例如可应用透明导电膜或金属膜。

[0073] 上述透明导电膜的种类没有特别限制,可应用现有公知的色素敏化太阳能电池中所使用的透明导电膜,例如可以举出由金属氧化物构成的薄膜。

[0074] 作为上述金属氧化物,可以举出:锡掺杂氧化铟(ITO)、氟掺杂氧化锡(FTO)、铟掺杂氧化锡(ATO)、铟掺杂氧化锌(IZO)、镓掺杂氧化锌(GZO)、铝掺杂氧化锌(AZO)、氧化锌、氧化锡等。其中,特别优选电阻率小且导电率高的 ITO、以及耐热性及耐气候性优异的 FTO。

[0075] 作为上述金属膜,可以举出:金(Au)、铂(Pt)、银(Ag)、铜(Cu)、铬(Cr)、钨(W)、铝(Al)、镁(Mg)、钛(Ti)、镍(Ni)、锰(Mn)、锌(Zn)、铁(Fe)及其合金等,特别优选导电率、耐气候性优异的 Au、Pt、Cr、Ti、Ni。

[0076] 基板 1b 的种类只要可在表面形成上述导电性膜或金属膜就没有特别限制。例如可以举出：玻璃基板、金属基板、树脂基板等。

[0077] 对于第一实施方式的导电性基板 1 而言，只要其基板表面具有导电性即可，因此，未必需要具备上述导电性膜。作为导电性基板 1，例如可以举出：金属制成的基板、导电性树脂制成的基板。另外，构成第一实施方式的电极基板的导电性基板 1 中包括具有挠性的导电性膜或导电性片。在将导电性膜或导电性片用作导电性基板 1 的情况下，可将导电性基板 1 改称为导电性基材。

[0078] （多孔膜）

[0079] 第一实施方式的多孔膜 2 为具有三维多孔质结构的膜（层），其结构可以举出：微粒 2a 接合而成的结构、利用相分离结构形成的单一结构及将纳米网格层叠而成的结构等。

[0080] 构成微粒 2a 的材料只要具有导电性或半导体特性即可，没有特别限制，从得到结构强度高的多孔膜的观点考虑，优选钛或铂、金、银、铜、铝、钴、铁、镁、镍、锌等金属、氧化钛或氧化锡、氧化锌、氧化镓、氧化钪、氧化铝、氧化铬、氧化钴、氧化铜、氧化铁、碳化钛、碳化钒、碳化钨、氮化钛、氮化钒等金属化合物、炭黑或碳纳米管、碳纤维、活性炭、石墨等碳材料等。

[0081] 其中，从低成本及大量生产的观点考虑，优选使用由含有金属氧化物的金属化合物、或碳材料构成的微粒。作为构成上述微粒的材料，特别优选氧化钛、氧化锡、氧化锌、炭黑。

[0082] 微粒 2a 的形状没有特别限定，可以举出：球状、针状、纤维状、袋状、海胆状的微粒。

[0083] 球状微粒的一次粒径的优选范围有时根据将上述微粒在导电性基板 1 上成膜的方法的不同而有所不同，通常优选 $1\text{nm} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，更优选 $1\text{nm} \sim 250\ \mu\text{m}$ ，进一步优选 $5\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，特别优选 $10\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ ，最优选 $10\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。另外，作为求出上述微粒的一次粒径的方法，例如可以举出：根据通过激光衍射式粒度分布测定装置的测定得到的体积平均径的分布的峰值的形式来确定的方法、或通过 SEM 观察而测定多个微粒的长径并进行平均的方法。上述微粒的一次粒径优选通过上述 SEM 观察来测定。

[0084] 针状、纤维状、袋状微粒的一次粒径的优选范围有时根据将上述粒子在导电性基板 1 上成膜的方法的不同而不同，通常在长轴方向上，优选 $1\text{nm} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，更优选 $1\text{nm} \sim 250\ \mu\text{m}$ ，进一步优选 $5\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，特别优选 $10\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ ，最优选 $10\text{nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ 。在短轴方向上，优选 $1\text{nm} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，更优选 $1\text{nm} \sim 250\ \mu\text{m}$ ，进一步优选 $5\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，特别优选 $10\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ ，最优选 $10\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。

[0085] 构成多孔膜 2 的微粒可单独使用 1 种，也可组合使用 2 种以上。

[0086] 多孔膜 2 的厚度没有特别限制，例如可在 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的范围内考虑结构强度同时适宜调整。虽然与微粒材料也有关系，但从提高导电性的观点考虑，多孔膜 2 的厚度优选 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

[0087] 为了提高比表面积，多孔膜 2 的空孔率（空隙率）越大越优选，若空孔率过大，则多孔膜 2 的结构强度有可能变弱。考虑该情况，多孔膜 2 的空孔率优选 $50 \sim 80\%$ 。上述空孔率（空隙率）可通过例如气体吸附法或水银压入法等公知的方法来测定。

[0088] 在此，通过气体吸附法测定涂布有催化剂层 3 的状态的多孔膜 2 的比表面积时，优

选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。如果为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则所涂布的催化剂层 3 和电解质的接触效率提高,可高效地还原电解质。即,可进一步提高催化效率。另外,上述比表面积的上限值没有特别限制,例如可将 $300\text{m}^2/\text{g}$ 设为上限值的标准。

[0089] 将第一实施方式中构成电极基板的多孔膜 2 成膜在导电性基板 1 上的方法只要是可形成具有适当空隙率的多孔膜的方法即可,没有特别限制,可采用现有公知的成膜方法。例如可将含有具有导电性或半导体特性的微粒 2a 及公知的粘合剂树脂的浆料涂布于导电性基板 1 上并进一步进行烧成来成膜。在此,作为微粒 2a,例如可以举出:导电性微粒或金属氧化物微粒。

[0090] 另外,通过利用输送气体将具有导电性或半导体特性的微粒 2a 喷吹到导电性基板 1 上,具有导电性或半导体特性的微粒 2a 和导电性基板 1 接合,得到具有导电性或半导体特性的微粒 2a 彼此接合的多孔膜。作为喷吹具有导电性或半导体特性的微粒 2a 而形成多孔膜 2 的方法,例如可以举出:气溶胶沉积法(AD 法)。

[0091] (催化剂层)

[0092] 在第一实施方式的电极基板中,作为构成沿多孔膜 2 的三维结构涂布的催化剂层 3 的材料,只要为可将公知的构成电解质的氧化还原对还原的导电性物质即可,没有特别限制。具体而言,例如除后述的导电性高分子以外,可以举出:铂;导电性碳材料;碳化钛 TiC、氮化钛 TiN 等钛化合物;氧化钒 V_2O_5 、氮化钒 VN 等钒化合物等。

[0093] 构成催化剂层 3 的材料可仅使用 1 种,也可以使用 2 种以上。

[0094] 通过铂等具有催化剂活性的金属形成催化剂层 3 的方法只要是可沿多孔膜 2 的三维结构的表面形成铂的层的方法则没有特别限定。作为具体例,可以举出:利用多孔膜 2 及导电性基板 1 的导电性的电解镀敷法、无电解镀敷法等。

[0095] 多孔膜 2 上所涂布的催化剂层 3 的厚度的下限值可根据催化剂层 3 的材料而改变,通常优选为 0.01nm 以上,更优选为 0.1nm 以上,进一步优选为 1nm 以上。通过为 0.01nm 以上,可充分地得到催化剂活性。催化剂层 3 的厚度的上限值没有特别限制,优选低于将多孔膜 2 的多孔质结构完全填满的程度的厚度,具体而言,更优选为 1000nm 以下。

[0096] 在此例示的催化剂层 3 的厚度是指形成于多孔膜 2 面对外部的表面(外表面)(即,从上方观察多孔膜 2 时所见到的表面)上所形成的催化剂层 3 的厚度。作为测量该外表面上所形成的催化剂层 3 的厚度的方法,优选用显微镜观察形成有催化剂层 3 的多孔膜 2 的剖面的方法。

[0097] 以下,对使用导电性高分子作为构成催化剂层 3 的材料的情况进行说明。

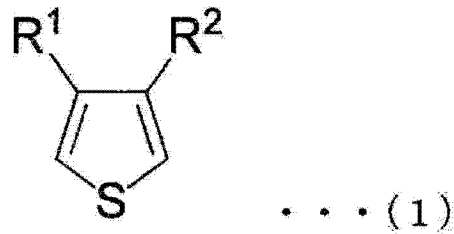
[0098] (导电性高分子)

[0099] 在第一实施方式的电极基板中,通过用导电性高分子 3(催化剂层 3)涂布在多孔膜 2 上而构成催化剂层。通过上述涂布,在多孔膜 2 的表面形成导电性高分子 3 的层。

[0100] 上述导电性高分子的种类没有特别限制,可应用现有公知的导电性高分子,例如可以举出:下述通式(1)所示的噻吩化合物聚合而成的导电性高分子。

[0101] [化学式 4]

[0102]



[0103] [式中, R^1 及 R^2 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 6 或 8 的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基或磺酰基中的任一者。 R^1 及 R^2 为所述烷基或烷氧基时, 所述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此可以键合而形成环。]

[0104] 上述烷基优选为直链状或支链状烷基, 更优选为直链状烷基。

[0105] 上述烷基的碳原子数优选 1~8, 更优选 1~5, 进一步优选 1~3。

[0106] 作为上述烷氧基, 优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基, 更优选甲氧基或乙氧基。

[0107] 作为上述芳基, 可以举出: 苯基、苄基、甲苯基、萘基等。

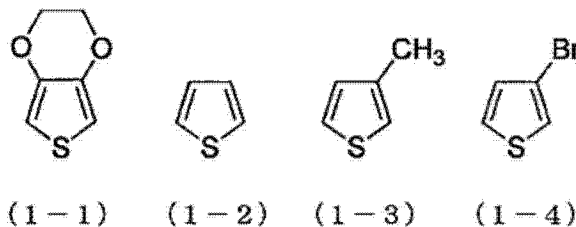
[0108] 作为上述卤原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0109] 在 R^1 及 R^2 为上述烷基或烷氧基时, 可以除键合于上述烷基或烷氧基末端的碳原子的 1 个氢原子以外, 上述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此键合而形成环。

[0110] 作为上述通式 (1) 所示的噻吩化合物的具体例, 可以举出下述式 (1-1) ~ (1-4) 所示的化合物。

[0111] [化学式 5]

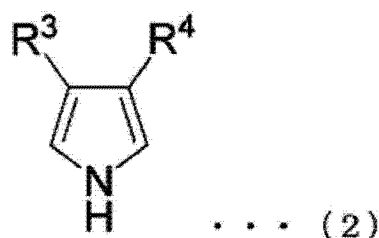
[0112]



[0113] 另外, 作为上述导电性高分子, 例如可以举出: 下述通式 (2) 所示的吡咯化合物聚合而成的导电性高分子。

[0114] [化学式 6]

[0115]



[0116] [式中, R^3 ~ R^4 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 6 或 8 的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基或磺酰基中的任一者。 R^3 及 R^4 为所述烷基或烷氧基时, 所述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此可以键合而形成环。]

[0117] 上述烷基优选为直链状或支链状烷基,更优选为直链状烷基。

[0118] 上述烷基的碳原子数优选 1~8,更优选 1~5,进一步优选 1~3。

[0119] 作为上述烷氧基,优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基,更优选甲氧基或乙氧基。

[0120] 作为上述芳基,可以举出:苯基、苄基、甲苯基、萘基等。

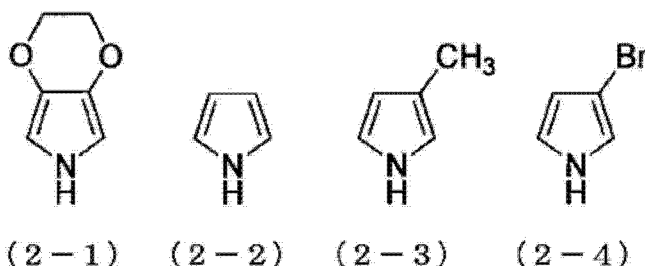
[0121] 作为上述卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0122] 在 R^3 及 R^4 为上述烷基或烷氧基时,可以除了键合于上述烷基或烷氧基末端的碳原子的 1 个氢原子以外,上述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此键合而形成环。

[0123] 作为上述通式 (2) 所示的吡咯化合物的具体例,可以举出下述式 (2-1)~(2-4) 所示的化合物。

[0124] [化学式 7]

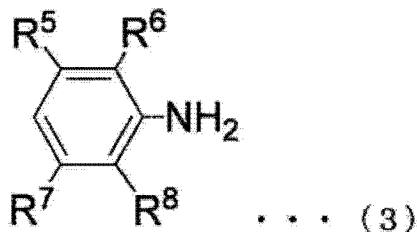
[0125]



[0126] 另外,作为上述导电性高分子,例如可以举出:下述通式 (3) 所示的苯胺化合物聚合而成的导电性高分子。

[0127] [化学式 8]

[0128]



[0129] [式中, R^5 ~ R^8 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 6 或 8 的芳基、羧基、酯基、醛基、羟基、卤原子、氰基、氨基、硝基、偶氮基、磺基或磺酰基中的任一者。 R^5 及 R^6 或者 R^7 及 R^8 为所述烷基或烷氧基时,所述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此也可以键合而形成环。]

[0130] 上述烷基优选为直链状或支链状烷基,更优选为直链状烷基。

[0131] 上述烷基的碳原子数优选 1~8,更优选 1~5,进一步优选 1~3。

[0132] 作为上述烷氧基,优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基,更优选甲氧基或乙氧基。

[0133] 作为上述芳基,可以举出:苯基、苄基、甲苯基、萘基等。

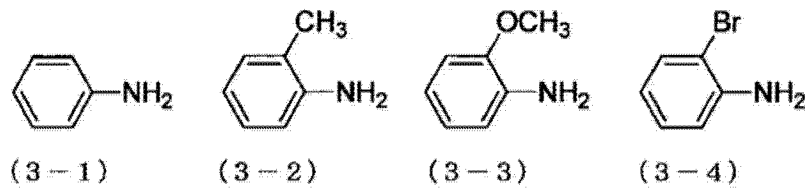
[0134] 作为上述卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0135] 在 R^5 ~ R^8 为上述烷基或烷氧基时,可以除键合于上述烷基或烷氧基末端的碳原子的 1 个氢原子以外,上述烷基或烷氧基末端的碳原子彼此键合而形成环。

[0136] 作为上述通式 (3) 所示的苯胺化合物的具体例,可以举出下述式 (3-1)~(3-4) 所示的化合物。

[0137] [化学式 9]

[0138]



[0139] 在构成第一实施方式的电极基板的多孔膜 2 上涂布导电性高分子的方法没有特别限制,例如可以举出下述 (a) ~ (d) 的方法。

[0140] (a) 将多孔膜浸渍于含有构成导电性高分子的未聚合单体的溶液中,将上述多孔膜作为工作电极,进行上述单体的电解聚合,在上述多孔膜上合成导电性高分子,由此进行涂布。

[0141] (b) 将含有预先聚合的导电性高分子的溶液涂布于多孔膜并使溶剂挥发,由此进行涂布。

[0142] (c) 将含有预先聚合的导电性高分子和其它公知的粘合剂树脂的混合物涂布于多孔膜并使上述混合物固化,由此进行涂布。

[0143] (d) 将多孔膜浸渍于含有构成导电性高分子的未聚合单体的溶液中,在上述溶液中添加公知的氧化剂(例如氯化铁等),由此在多孔膜上合成导电性高分子,由此进行涂布。

[0144] 上述 (a) ~ (c) 的方法中,优选 (a) 或 (b) 的方法,更优选 (a) 的方法。(c) 的方法由于粘合剂树脂会残留在多孔膜上,因此,导电性高分子和多孔膜的电接触有可能变弱。(d) 的方法有可能将导电性高分子过度聚合,其结果,有可能填埋多孔膜的内部的空孔。另一方面,(a) 及 (b) 的方法由于多孔膜和导电性高分子直接相接,因此,可充分得到两者的电接触。另外,根据 (a) 的方法,在多孔膜的内部的空孔(多孔质结构)(即,多孔膜的三维结构的内部)中也发生聚合反应,因此,对于构成空孔的内壁面,也可充分地涂布导电性高分子。因此,更优选 (a) 的方法。

[0145] 从提高作为催化剂的还原能力的观点考虑,涂布多孔膜 2 的导电性高分子的摩尔浓度优选 $0.00001 \sim 1 \text{ mol/cm}^3$,更优选 $0.0001 \sim 0.1 \text{ mol/cm}^3$,进一步优选 $0.001 \sim 0.01 \text{ mol/cm}^3$ 。

[0146] 在第一实施方式的电极基板中,发挥催化剂的作用的区域(催化剂层)的比表面积增大,导电性及结构强度提高,因此,在将上述电极基板用作色素敏化太阳能电池的对置电极的情况下,可大大有助于发电效率的提高。

[0147] 以下,对使用有第一实施方式的电极的色素敏化太阳能电池进行说明。

[0148] 《色素敏化太阳能电池》

[0149] 本发明的第二实施方式的色素敏化太阳能电池具备第一实施方式的电极基板作为对置电极(对置电极基板),还具备吸附有色素的光电极(光电极基板)、以及电解液。作为这样的色素敏化太阳能电池的例子,可以举出:图 3 所示的色素敏化太阳能电池 10。

[0150] 色素敏化太阳能电池 10 具有由叠层在透明基板 6 上的透明导电膜 7 及多孔氧化物半导体层 8 构成的光电极 11、对置电极 12 和电解液 5。电解液 5 通过密封材料 4 密封于光电极 11 和对置电极 12 之间。

[0151] (光电极)

[0152] 光电极 11 由作为透明基板 6 的玻璃基板、透明导电膜 7 及多孔氧化物半导体层 8 构成。在电解液 5 接触的多孔氧化物半导体层 8 的表面(也包含多孔膜(多孔质体)的内部表面)上吸附有公知的增感色素。

[0153] 构成光电极 11 的基板(基材)不限于玻璃制,只要是具有可见光的透过性的基板就没有特别限制。例如除玻璃基板以外,还可以举出:透明树脂制成的基板或膜或者片材。

[0154] 作为上述玻璃,优选具有可见光的透过性的玻璃,可以举出:钠钙玻璃、石英玻璃、硼硅酸玻璃、维克玻璃(vycor glass,高硼硅酸耐热玻璃)、无碱玻璃、蓝板玻璃、白板玻璃等。

[0155] 作为上述树脂(塑料),优选具有可见光透过性的树脂,例如可以举出:聚丙烯酸类、聚碳酸酯、聚酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺等。其中,聚酯、特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)作为透明耐热膜而被大量地生产及使用。从制造薄且轻的挠性色素敏化太阳能电池的观点考虑,上述基材优选为塑料制的透明基材,更优选为 PET 或 PEN 膜。

[0156] 作为构成多孔氧化物半导体层 8 的氧化物半导体,可采用现有公知的材料,只要为可吸附敏化色素的材料即可。例如可以举出:氧化钛、氧化锌、钛酸锶等。

[0157] 在多孔氧化物半导体层 8(多孔质层)由氧化物半导体的微粒构成的情况下,上述多孔质层可以为通过在上述基板上烧成含有上述微粒的公知的糊料而形成的多孔质层。另外,还采用以下的多孔质层:通过搬运气体将上述微粒喷吹至上述基板上,以上述微粒同样上述基板结合、且上述微粒彼此结合的状态形成的多孔质层。作为喷吹微粒而形成多孔质层的方法,例如可以举出:气溶胶沉积法(AD 法)。

[0158] 上述微粒的一次粒径的优选范围有时根据将上述微粒在上述基板上成膜的方法不同而不同,通常优选 1nm ~ 500 μm,更优选 1nm ~ 250 μm,进一步优选 5nm ~ 100 μm,特别优选 10nm ~ 10 μm。另外,作为求出上述微粒的一次粒径的方法,例如可以举出:采用激光衍射式粒度分布测定装置进行测定,得到体积平均径的分布的峰值,由此来确定一次粒径的方法、或通过 SEM 观察而测定多个微粒的长径并进行平均的方法。上述微粒的一次粒径优选通过上述 SEM 观察来测定。

[0159] [电解液]

[0160] 电解液 5 可应用现有公知的色素敏化太阳能电池中所使用的电解液。

[0161] 电解液 5 中溶解有氧化还原对(电解质)。氧化还原对可采用现有公知的氧化还原对。另外,在不脱离本发明的主旨的范围内,在电解液 5 中还可以含有填料或增粘剂等其它添加剂。

[0162] 作为上述氧化还原对,例如可以举出:碘分子和碘化物的组合、或溴分子和溴化物的组合。

[0163] 作为上述碘化物,例如可以举出:碘化钠(NaI)、碘化钾(KI)等金属碘化物、或四烷基碘化铵、碘化吡啶鎓、碘化咪唑鎓等碘盐,这些是优选的碘化物。

[0164] 作为上述溴化合物,例如可以举出:溴化钠(NaBr)、溴化钾(KBr)等金属溴化物、或四烷基溴化铵、溴化吡啶鎓、溴化咪唑鎓等溴盐,这些是优选的溴化物。

[0165] 电解液 5 中的上述氧化还原对的浓度没有特别限制,优选为 0.1 ~ 10 摩尔/L,更

优选为 0.2 ~ 2 摩尔 /L。另外,电解液 5 的溶剂中添加碘时的优选的碘浓度为 0.01 ~ 1 摩尔 /L。

[0166] 可以采用电解质层(固体电解质层)代替电解液 5。上述电解质层具有与电解液 5 同样的功能,为凝胶状或固体状的任一状态。作为上述电解质层,例如可采用如下的电解质层:在电解液 5 中加入凝胶化剂或增粘剂,根据需要除去溶剂,由此使电解液 5 凝胶化或固体化而得到电解质层。在使用凝胶状或固体状的电解质层的情况下,电解液不会从色素敏化太阳能电池 10 中漏出。

[0167] 在电解液 5 或上述电解质层中还可以含有现有公知的导电性高分子。

[0168] 作为上述密封材料,优选可将电解液保持于电池单元内部的部件。作为这样的密封材料,例如可应用现有公知的热塑性树脂、热固性树脂等合成树脂。

[0169] (对置电极)

[0170] 第二实施方式的色素敏化太阳能电池中的对置电极 12 为第一实施方式的电极基板。

[0171] (色素敏化太阳能电池的制造方法)

[0172] 第二实施方式的色素敏化太阳能电池除使用第一实施方式的电极基板(对置电极 12)以外,还可通过常用方法制造。

[0173] 由于作为对置电极 12 的第一实施方式的电极基板的导电性高分子(催化剂层)涂层由多孔膜支承,因此,具有较高的结构强度。因此,制造时在夹具等接触上述涂层时,也可降低上述涂层受损的危险。因此,通过将第一实施方式的电极基板用作对置电极,可提高第二实施方式的色素敏化太阳能电池的制造成品率。

[0174] 实施例

[0175] 接着,通过实施例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明并不受这些例子限定。

[0176] [实施例 1]

[0177] (形成多孔氧化物半导体层)

[0178] 使用由氧化钛粒子(粒径 Φ 19nm)19 质量%、乙基纤维素 9 质量%、萘品醇 72 质量%构成的浆料,形成多孔氧化物半导体层(厚度 8 μ m)。作为透明导电基板,使用配有 FTO 膜的表面电阻 10 欧姆(Ω)的玻璃基板,通过丝网印刷法以 4mm \times 4mm 的面积将上述浆料涂布在 FTO 膜上,然后,在空气气氛下以 500 $^{\circ}$ C 烧成 30 分钟,在透明导电膜上形成多孔氧化物半导体层(透明层)。

[0179] (色素吸附)

[0180] 在将敏化色素 N719 以 0.3mM 的浓度溶解于乙腈和叔丁醇的 1:1 混合液而得到的色素溶液中,对形成有上述多孔氧化物半导体层的基板浸渍 20 小时,由此使敏化色素吸附于光电极的多孔氧化物半导体层。

[0181] (制作对置电极)

[0182] 使用由氧化钛粒子(粒径 Φ 19nm)19 质量%、乙基纤维素 9 质量%、萘品醇 72 质量%构成的糊剂形成多孔氧化物。作为透明导电基板,使用配备有 FTO 膜且表面电阻 10 欧姆(Ω)的玻璃基板,通过丝网印刷法以 4mm \times 4mm 的面积将上述浆料涂布在 FTO 膜上后,在空气气氛下以 500 $^{\circ}$ C 烧成 30 分钟,在透明导电膜上形成氧化钛的多孔膜(厚度 1.5 μ m)。由

于构成如上形成的多孔膜的氧化钛粒子和FTO膜直接接触,因此,多孔膜和FTO膜之间的导电性优异。

[0183] 接着,通过电解聚合法将导电性高分子涂布于多孔膜。使用上述多孔膜及FTO膜作为工作电极,使用铂线作为对电极,使用Ag/Ag⁺电极作为参比电极,进行导电性高分子的电解聚合。电解聚合中,在含有10⁻²M的EDOT(3,4-亚乙基二氧噻吩;上述式(1-1)所示的化合物)、10⁻¹M的LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)的乙腈溶液中浸渍上述的工作电极、对电极、参比电极,使用恒电位仪(IVIUM公司制)施加40秒1.2V电压,在多孔膜表面上形成导电性高分子(PEDOT:TFSI)。即,可形成如图2中示意性示出的沿多孔膜三维结构的催化剂层3(上述导电性高分子层)。

[0184] (膜强度的评价)

[0185] 将制作的对置电极浸渍于乙醇,以超声波(振荡频率42kHz)赋予5分钟刺激后,观察上述对置电极的用导电性高分子涂布的多孔膜的表面,由此评价膜强度。评价以下述量个阶段进行。将其结果一并记于表1。

[0186] 良好(A):几乎未看到剥离或损伤。

[0187] 不良(B):看到不可忽视程度的剥离或损伤。

[0188] (电池的装配和发电性能评价)

[0189] 将上述方法制作的对置电极和光电极隔着厚度30μm的树脂性垫片(隔膜)叠合在一起并用夹具夹住,在两电极间注入电解液,由此组装色素敏化太阳能电池(电池)。作为电解液,使用将碘0.03M、碘化1,3-二甲基-2-丙基咪唑鎓0.6M、碘化锂0.10M、叔丁基吡啶0.5M溶解于作为溶剂的乙腈中而得到的电解液。

[0190] 作为所制作的电池的发电性能,利用太阳模拟器(AM1.5)评价光电转换效率η、短路电流I_{sc}、开路电压V_{oc}、曲线因子FF。将其结果示于表1。

[0191] [实施例2]

[0192] 将构成对置电极的微粒变更为氧化锌粒子(粒径Φ23nm),除此以外,与实施例1同样地制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表1。

[0193] [实施例3]

[0194] 将构成对置电极的微粒变更为炭黑(粒径Φ23nm),除此以外,与实施例1同样地制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表1。

[0195] [比较例1]

[0196] 使用通过溅射法在玻璃基板上形成铂薄膜而得到的铂电极基板作为对置电极,除此以外,与实施例1同样地制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表1。

[0197] [比较例2]

[0198] 使用配备有与实施例1相同的FTO膜的玻璃基板作为工作电极,与实施例1同样地进行电解聚合,在FTO膜上形成导电性高分子,制作对置电极。

[0199] 除对置电极以外,与实施例1同样地制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表1。

[0200] [比较例3]

[0201] 不在构成对置电极的多孔膜上涂布导电性高分子,除此以外,与实施例1同样地

制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表 1。

[0202] [比较例 4]

[0203] 不在构成对置电极的多孔膜上涂布导电性高分子,除此以外,与实施例 2 同样地制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表 1。

[0204] [比较例 5]

[0205] 不在构成对置电极的多孔膜上涂布导电性高分子,除此以外,与实施例 3 同样地制作色素敏化太阳能电池,进行发电性能的评价。将其结果示于表 1。

[0206]

表 1

	光电极膜厚	催化剂层	基底多孔膜	比表面积 (m^2/g)	短路电流 (mA)	开路电压 (V)	曲线因子 (-)	发电效率 (%)	膜强度
实施例 1	透明层 8 μm	PEDOT(1-1 的聚合物)	TiO ₂ (Φ 19nm)	47	2.00	0.79	0.70	6.92	A
实施例 2		PEDOT(1-1 的聚合物)	ZnO(23nm)	35	2.06	0.77	0.69	6.88	A
实施例 3		PEDOT(1-1 的聚合物)	炭黑(Φ 23nm)	65	2.08	0.78	0.67	6.80	A
比较例 1	透明层 8 μm	铂	无	无法测定	2.06	0.77	0.69	6.76	A
比较例 2		PEDOT(1-1 的聚合物)	无	0.01~0.1	1.69	0.80	0.72	6.05	B
比较例 3		无	TiO ₂ (Φ 19nm)	81	-	-	-	无法发电	A
比较例 4		无	ZnO(23nm)	65	-	-	-	无法发电	A
比较例 5		无	炭黑(Φ 23nm)	89	1.95	0.78	0.56	5.31	A

[0207] 由表 1 的结果可以明确,本发明的实施例 1 ~ 3 的光电转变效率(发电效率) η 具有与比较例 1 ~ 5 同等或者其以上的性能。

[0208] [实施例 4]

[0209] 在光电极的制作中,在与实施例 1 同样地形成的多孔氧化物半导体层(透明层)(膜厚 8 μm)上叠层由粒径 400nm 的氧化钛粒子构成的反射层(膜厚 4 μm),然后,使色素吸附于上述透明层及反射层,除此以外,与实施例 1 同样地制作电池(色素敏化太阳能电池)。

[0210] 上述反射层通过如下操作形成:与形成上述透明层的情况同样地,将由氧化钛(粒径 Φ 400nm)19 质量%、乙基纤维素 9 质量%、及萘品醇 72 质量%构成的糊剂印刷在上述透明层上,然后在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行烧成。

[0211] 在此,上述透明层和上述反射层中所含的氧化钛的粒径不同。可以将上述透明层改称第一层,将上述反射层改称第二层。

[0212] 另外,色素的吸附在对上述第一层及第二层层叠、烧成后,与实施例 1 同样地进行。

[0213] [实施例 5]

[0214] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为粒径 30nm 的氧化钛粒子,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0215] [实施例 6]

[0216] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为粒径 200nm 的氧化钛粒子,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0217] [实施例 7]

[0218] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为粒径 10 ~ 30nm 的 ATO(锑掺杂氧化锡)粒子,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0219] [实施例 8]

[0220] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为长轴粒径 200 ~ 2000nm、短轴粒径 10 ~ 20nm 的 ATO 针状粒子,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0221] [实施例 9]

[0222] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为包覆有粒径 200 ~ 500nm 的 ATO 的氧化钛粒子,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0223] [实施例 10]

[0224] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为粒径 23nm 的炭黑粒子,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0225] [实施例 11]

[0226] 在对置电极的制作中,将由粒径 19nm 的氧化钛粒子形成的多孔膜变更为网眼 8 μm 、线径 8 μm 、厚度 3 μm 的镍网格,除此以外,与实施例 4 同样地制作电极。

[0227] [实施例 12]

[0228] 在对置电极的制作中,作为催化剂层的涂布材料,将上述式 (1-1) 的 EDOT 聚合而成的 PEDOT 变更为上述式 (2-2) 的吡咯聚合而成的聚吡咯,除此以外,与实施例 10 同样地制作电池。

[0229] [实施例 13]

[0230] 在对置电极的制作中,作为催化剂层的涂布材料,将上述式 (1-1) 的 EDOT 聚合而成的 PEDOT 变更为上述式 (3-1) 的苯胺聚合而成的聚苯胺,除此以外,与实施例 10 同样地

制作电池。

[0231] [实施例 14]

[0232] 在对置电极的制作中,通过将多孔膜浸渍于 10mM 的氯铂酸的 2-丙醇溶液,然后在 450℃ 下烧成,由此在多孔膜的表面形成由铂构成的催化剂层代替通过电解聚合法形成 PEDOT 的催化剂层,除此以外,与实施例 4 同样地制作电池。

[0233] [实施例 15]

[0234] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为粒径 10 ~ 30nm 的 ATO(铋掺杂氧化锡) 粒子,除此以外,与实施例 14 同样地制作电极。

[0235] [实施例 16]

[0236] 在对置电极的制作中,将粒径 19nm 的氧化钛粒子变更为粒径 23nm 的炭黑粒子,除此以外,与实施例 14 同样地制作电极。

[0237] [比较例 6]

[0238] 在光电极的制作中,在跟比较例 1 同样地形成的多孔氧化物半导体层(透明层)(膜厚 8 μm) 上叠层由粒径 400nm 的氧化钛粒子构成的反射层(膜厚 4 μm) 后,使色素吸附于上述透明层及反射层,除此以外,与比较例 1 同样地制作电池。上述反射层通过与实施例 4 相同的方法形成。

[0239] [比较例 7]

[0240] 在光电极的制作中,在跟比较例 2 同样地形成的多孔氧化物半导体层(透明层)(膜厚 8 μm) 上叠层由粒径 400nm 的氧化钛粒子构成的反射层(膜厚 4 μm) 后,使色素吸附于上述透明层及反射层,除此以外,与比较例 2 同样地制作电池。上述反射层通过与实施例 4 相同的方法形成。

[0241] [比较例 8]

[0242] 在对置电极的制作中,作为催化剂层的涂布材料,将上述式(1-1)的 EDOT 聚合而成的 PEDOT 变更为上述式(2-2)的吡咯聚合而成的聚吡咯,除此以外,与比较例 7 同样地制作电池。

[0243] [比较例 9]

[0244] 在对置电极的制作中,作为催化剂层的涂布材料,将上述式(1-1)的 EDOT 聚合而成的 PEDOT 变更为上述式(3-1)的苯胺聚合而成的聚苯胺,除此以外,与比较例 7 同样地制作电池。

[0245] [比较例 10]

[0246] 在对置电极的制作中,将使 PEDOT、炭黑粒子(粒径 23nm) 及乙醇以重量比 2:1:16 混合而成的分散液涂布于在表面配备有 FTO 膜的玻璃基板,在 120℃ 下干燥 60 分钟,由此在导电性玻璃基板的表面形成由 PEDOT 及炭黑构成的催化剂层,以此代替通过电解聚合法形成 PEDOT 的催化剂层,除此以外,与实施例 4 同样地制作电池。

[0247] [比较例 11]

[0248] 在对置电极的制作中,使用 ATO 被覆的氧化钛粒子(粒径 200 ~ 500nm) 代替炭黑粒子,除此以外,与比较例 10 同样地制作电极。

[0249] [比较例 12]

[0250] 在对置电极的制作中,不在多孔膜上包覆导电性高分子,除此以外,与实施例 4 同

样地制作电池。

[0251] [比较例 13]

[0252] 在对置电极的制作中,不在多孔膜上包覆导电性高分子,除此以外,与实施例 7 同样地制作电池。

[0253] [比较例 14]

[0254] 在对置电极的制作中,不在多孔膜上包覆导电性高分子,除此以外,与实施例 10 同样地制作电池。

[0255] 与实施例 1 同样地对以上的实施例 4 ~ 16 及比较例 6 ~ 14 中制作的各电池进行评价。将其结果示于表 2。

[0256]

表 2

	光电极膜厚	催化剂层	基底多孔膜	比表面积(m ² /g)	发电效率 (%)	膜强度
实施例 4	透明层 8μm 反射层 4μm	PEDOT(1-1 的聚合物)	TiO ₂ (Φ19nm)	47	7.30	A
实施例 5		PEDOT(1-1 的聚合物)	TiO ₂ (Φ30nm)	31	7.28	A
实施例 6		PEDOT(1-1 的聚合物)	TiO ₂ (Φ200nm)	10	7.24	A
实施例 7		PEDOT(1-1 的聚合物)	ATO (Φ10~30nm)	34	7.40	A
实施例 8		PEDOT(1-1 的聚合物)	ATO(针状结构)	20	7.29	A
实施例 9		PEDOT(1-1 的聚合物)	包覆 ATO 的 TiO ₂ (Φ200~500nm)	4	7.27	A
实施例 10		PEDOT(1-1 的聚合物)	炭黑(Φ23nm)	65	7.38	A
实施例 11		PEDOT(1-1 的聚合物)	镍网格	3	7.21	A
实施例 12	透明层 8μm 反射层 4μm	聚吡咯(2-2 的聚合物)	炭黑(Φ23nm)	58	6.93	A
实施例 13		聚苯胺(3-1 的聚合物)	炭黑(Φ23nm)	61	7.23	A
实施例 14		铂	TiO ₂ (Φ19nm)	51	7.44	A
实施例 15		铂	ATO (Φ10~30nm)	37	7.41	A
实施例 16		铂	炭黑(Φ23nm)	69	7.53	A
比较例 6		铂	无	无法测定	7.21	A
比较例 7		PEDOT(1-1 的聚合物)	无	0.01~0.1	6.88	B
比较例 8		聚吡咯(2-2 的聚合物)	无	0.01~0.1	6.01	B
比较例 9	聚苯胺(3-1 的聚合物)	无	0.01~0.1	6.88	B	
比较例 10	透明层 8μm 反射层 4μm	PEDOT+炭黑(Φ23nm)的混合物	无	0.5~0.8	6.25	B
比较例 11		PEDOT+包覆 ATO 的 TiO ₂ (Φ200~500nm)的混合物	无	0.1~0.4	6.87	B
比较例 12		无	TiO ₂ (Φ19nm)	81	无法发电	A
比较例 13		无	ATO (Φ10~30nm)	70	无法发电	A
比较例 14		无	炭黑(Φ23nm)	89	5.90	A

[0257] 由以上的结果可知,在多孔膜上涂布了催化剂层的实施例的电极基板不论催化剂层的种类、多孔膜的种类,均可得到优异的发电效率。

[0258] 另外,可知在实施例 4 ~ 6 中比表面积较大的电极基板的发电效率提高。

[0259] 比较例 10 ~ 11 的电极基板虽然在导电性玻璃的表面涂布有导电性高分子,但涂布面并不是多孔质结构,因此,发电效率比实施例 4 差。

[0260] 将观察实施例 9 的对置电极表面得到的 SEM 图像示于图 4A。另外,图 4B 中示出了对在实施例 9 的对置电极的表面涂布 PEDOT 之前的多孔膜表面进行观察而得到的 SEM 图像。对比图 4A 及图 4B,可知在图 4A 的多孔膜的表面沿三维多孔质结构涂布了 PEDOT 的情况。

[0261] 将观察实施例 9 的对置电极的剖面而得到的 SEM 图像示于图 4C。另外,将该剖面的放大图像示于图 4D。在图 4C 及图 4D 中,可知在多孔膜内存在单独孔连结而成的连孔结构。另外,在图 4D 的放大图像中,黑虚线所示的范围表示被覆有 ATO 的氧化钛的表面(边界),白虚线所示的范围表示由 PEDOT 构成的催化剂层的表面(边界)。黑虚线和白虚线的距离表示催化剂层的厚度。

[0262] 将观察实施例 10 的对置电极的表面而得到的 SEM 图像示于图 5A。另外,图 5B 示出对在实施例 10 的对置电极表面涂布 PEDOT 之前的多孔膜的表面进行观察而得到的 SEM 图像。对比图 5A 及图 5B,可知在图 5A 的多孔膜的表面沿三维多孔质结构涂布了 PEDOT 的情况。

[0263] 将观察实施例 7 的对置电极表面而得到的 SEM 图像示于图 6A。另外,图 6B 示出了对在实施例 7 的对置电极表面涂布 PEDOT 之前的多孔膜表面进行观察而得到的 SEM 图像。对比图 6A 及图 6B,可知在图 6A 的多孔膜的表面,沿三维多孔质结构涂布了 PEDOT 的情况。

[0264] 将观察实施例 8 的对置电极表面而得到的 SEM 图像示于图 7A。另外,图 7B 示出了对在实施例 8 的对置电极表面涂布 PEDOT 之前的多孔膜表面的进行观察而得到的 SEM 图像。对比图 7A 及图 7B,可知在图 7A 的多孔膜的表面,沿三维多孔质结构涂布 PEDOT 的情况。

[0265] 将观察比较例 6 的对置电极表面得到的 SEM 图像示于图 8。可知平坦地形成了由铂构成的膜的状态。另外,将观察比较例 7 的对置电极表面而得到的 SEM 图像示于图 9。可知平坦地形成了包含 PEDOT 的膜的状态。另外,将观察比较例 11 的对置电极表面而得到的 SEM 图像示于图 10。可知虽然在包含 PEDOT 的膜的粗糙度,但大致平坦地成膜的情况。可知在这些任一比较例的对置电极中,未形成具有三维深度的膜结构。

[0266] [实施例 17]

[0267] 与实施例 9 同样地制作电池。在该电池的对置电极中,由被覆有 ATO 的氧化钛粒子构成的多孔膜的膜厚为 $2.2 \mu\text{m}$ 。另外,膜厚通过以触针式表面形状测定器测定膜厚差异的方法测定。

[0268] [实施例 18]

[0269] 在对置电极的制作中,通过增加丝网印刷的次数将所形成的多孔膜的膜厚变更为 $5.6 \mu\text{m}$,除此以外,与实施例 17(实施例 9) 同样地制作电池。

[0270] [实施例 19]

[0271] 在对置电极的制作中,通过增加丝网印刷的次数将所形成的多孔膜的膜厚变更为 $10.1 \mu\text{m}$,除此以外,与实施例 17(实施例 9) 同样地制作电池。

[0272] [比较例 15]

[0273] 与比较例 6 同样地制作电池。在该电池的对置电极中,通过溅射法形成的铂薄膜(铂电极)的膜厚为 20nm。另外,膜厚利用 SEM 观察铂电极的剖面图像并进行估算。

[0274] [比较例 16]

[0275] 将铂薄膜的膜厚变更为 50nm,除此以外,与比较例 15(比较例 6)同样地制作电池。

[0276] [比较例 17]

[0277] 将铂薄膜的膜厚变更为 100nm,除此以外,与比较例 15(比较例 6)同样地制作电池。

[0278] [比较例 18]

[0279] 与比较例 7 同样地制作电池。在该电池的对置电极中,通过电解聚合法形成的由 PEDOT 构成的膜的膜厚为 20nm。另外,膜厚利用 SEM 观察 PEDOT 电极的剖面图像并进行估算。

[0280] [比较例 19]

[0281] 在对置电极的制作中,通过延长电解聚合法的聚合时间将所形成的由 PEDOT 构成的膜的膜厚变更为 40nm,除此以外,与比较例 18(比较例 7)同样地制作电池。

[0282] [比较例 20]

[0283] 在对置电极的制作中,通过延长电解聚合法的聚合时间将所形成的由 PEDOT 构成的膜的膜厚变更为 100nm,除此以外,与比较例 18(比较例 7)同样地制作电池。

[0284] [比较例 21]

[0285] 在对置电极的制作中,通过延长电解聚合法的聚合时间将所形成的由 PEDOT 构成的膜的膜厚变更为 200nm,除此以外,与比较例 18(比较例 7)同样地制作电池。

[0286] 对以上的实施例 17 ~ 19 及比较例 15 ~ 21 中制作的各电池进行与实施例 1 同样的评价。将其结果示于表 3。

[0287]

表 3

	光电极膜厚	催化剂层	基底多孔膜	膜厚 (μm)	比表面积 (m^2/g)	发电效率 (%)	膜强度
实施例 17	透明层 8 μm 反射层 4 μm	PEDOT(1-1) 的聚合物)	包覆 ATO 的 TiO_2 ($\Phi 200\sim 500\text{nm}$)	2.2	4	7.27	A
实施例 18		PEDOT(1-1) 的聚合物)	包覆 ATO 的 TiO_2 ($\Phi 200\sim 500\text{nm}$)	5.6	4	7.37	A
实施例 19		PEDOT(1-1) 的聚合物)	包覆 ATO 的 TiO_2 ($\Phi 200\sim 500\text{nm}$)	10.1	4	7.43	A
比较例 15	透明层 8 μm 反射层 4 μm	铂	无	0.02	无法测定	7.21	A
比较例 16		铂	无	0.05	无法测定	7.22	A
比较例 17		铂	无	0.10	无法测定	7.20	A
比较例 18		PEDOT(1-1) 的聚合物)	无	0.02	0.01~0.1	6.88	B
比较例 19		PEDOT(1-1) 的聚合物)	无	0.04	0.01~0.1	6.92	B
比较例 20		PEDOT(1-1) 的聚合物)	无	0.10	0.01~0.1	6.91	B
比较例 21		PEDOT(1-1) 的聚合物)	无	0.20	0.01~0.1	由于催化剂层剥离 而无法测定	B

[0288] 由上述表的实施例 17 ~ 19 的结果可知,对置电极的催化剂层的厚度(膜厚)越增加,电池的发电效率提高。作为该原因,认为实施例的催化剂层由于具有沿多孔质结构三

维连结而成的结构,因此,随着膜厚的增加,催化剂反应面积增加。

[0289] 另一方面,在使用铂薄膜作为对置电极的比较例 15 ~ 17 的电池的情况下,即使增加铂电极的膜厚,发电效率也几乎没有变化。在该方面,将在导电性玻璃基板的表面直接形成的由 PEDOT 构成的膜设为对置电极的比较例 18 ~ 21 的电池的情况也相同。该发电效率未变化的原因在于,即使增加比较例的对置电极的膜厚,催化剂反应面积也不增加。另外,在使 PEDOT 为 200nm 左右的膜厚的比较例 21 的电池中,因膜的强度不足而使膜剥离。

[0290] 以上说明的各实施方式中的各技术方案及它们的组合等是本发明的一个例子,可在不脱离本发明的主旨的范围内进行技术方案的附加、省略、置换及其它变更。另外,本发明并不受各实施方式限定,仅受权利要求 (claim) 书限定。

[0291] 工业实用性

[0292] 本发明的电极基板及使用有该电极基板的色素敏化太阳能电池可广泛应用于太阳能电池的领域。

[0293] 符号说明

[0294] 1...导电性基板、1a...导电性膜、1b...基板、2...多孔膜、2a...具有导电性或半导体特性的微粒、3...导电性高分子(催化剂层)、4...密封材料、5...电解液、6...透明基板、7...透明导电膜、8...多孔氧化物半导体层、10...色素敏化太阳能电池、11...光电极(光电极基板)、12...对置电极(对置电极基板)、21...导电性基板、21a...透明导电膜、21b...玻璃基板、22...碳材料、23...导电性高分子

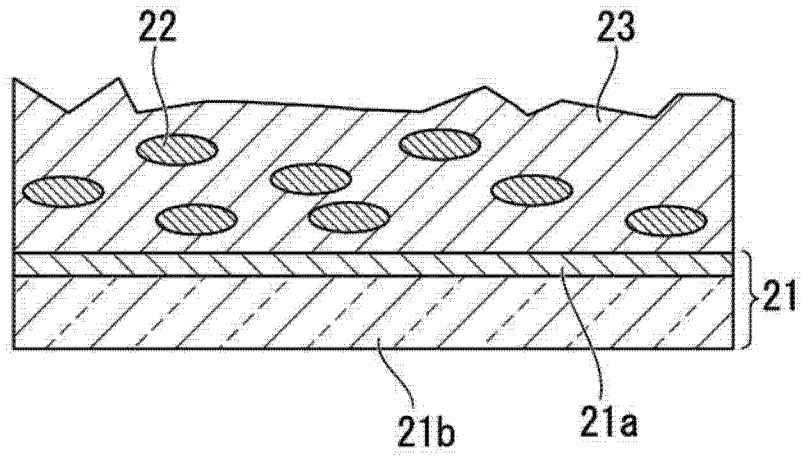


图 1

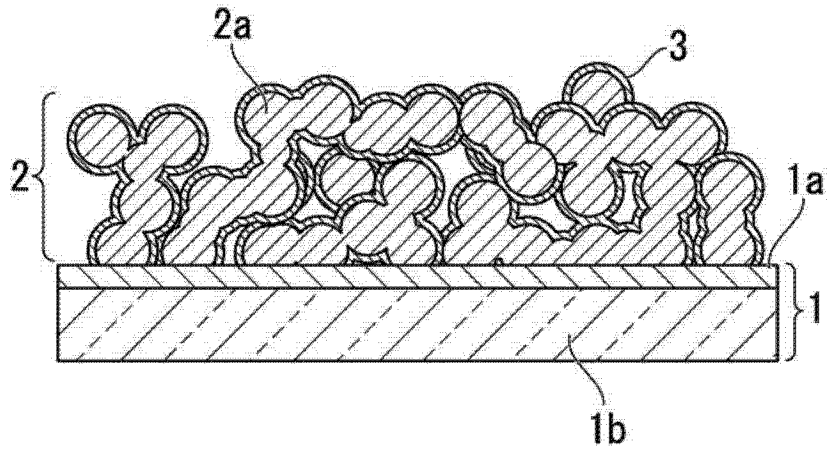


图 2

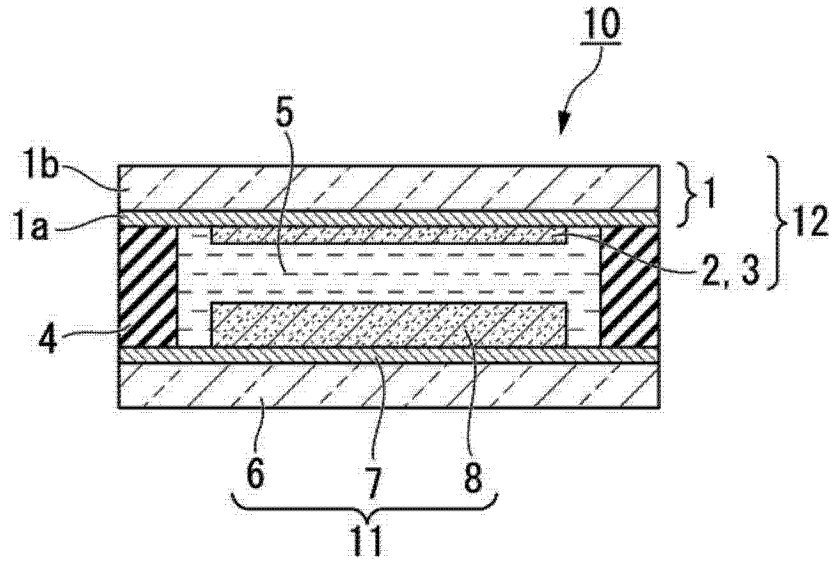


图 3

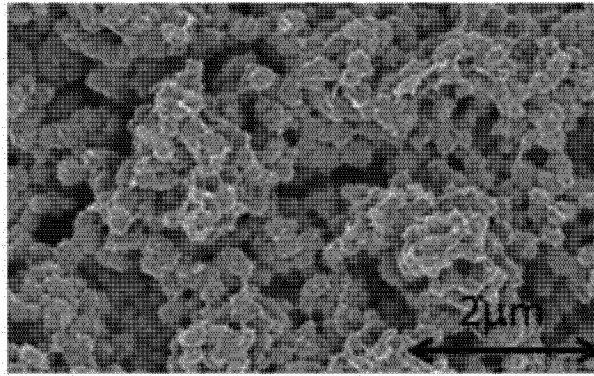


图 4A

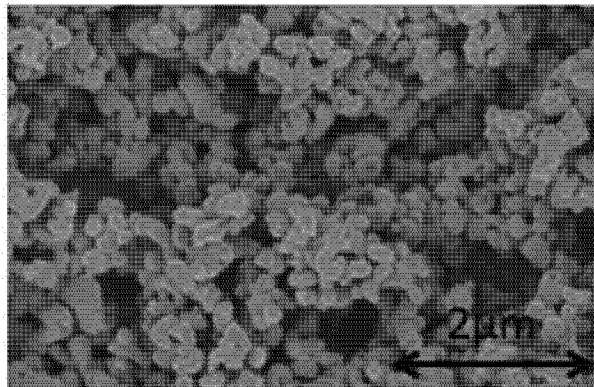


图 4B

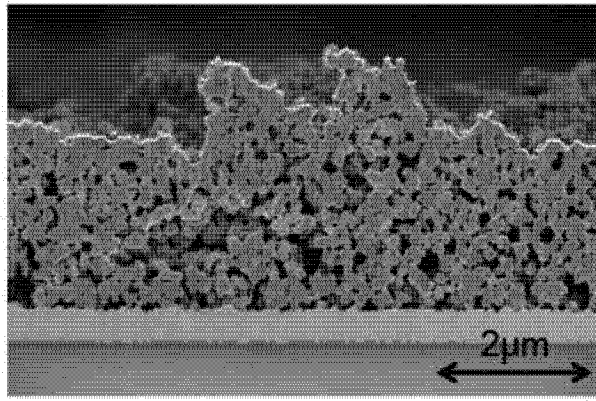


图 4C

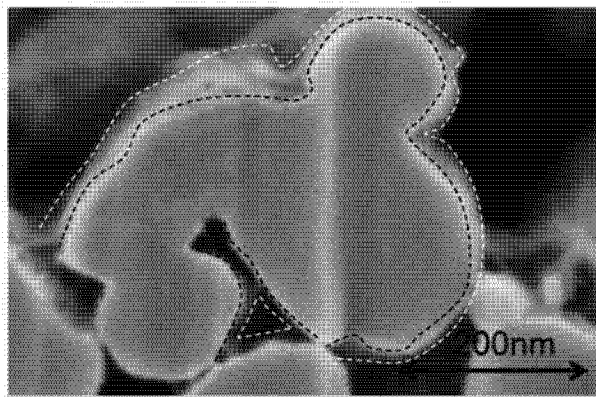


图 4D

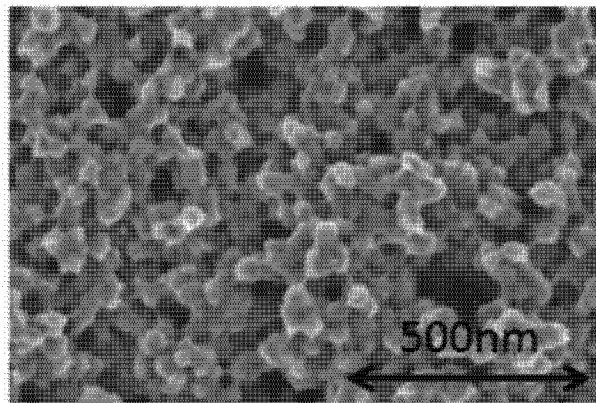


图 5A

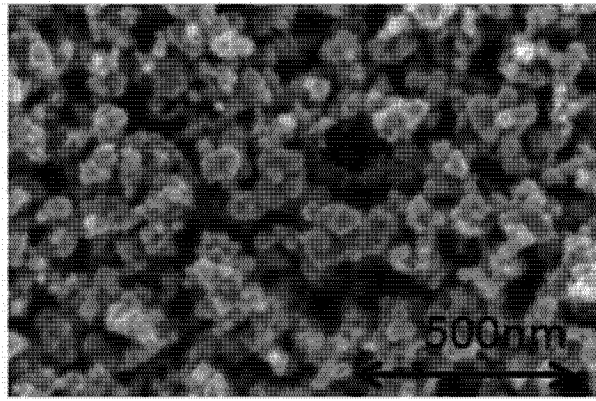


图 5B

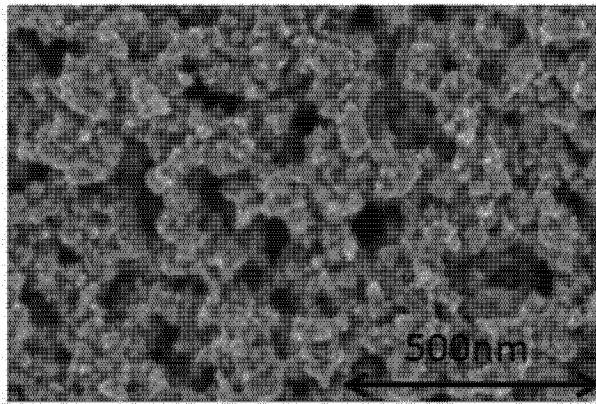


图 6A

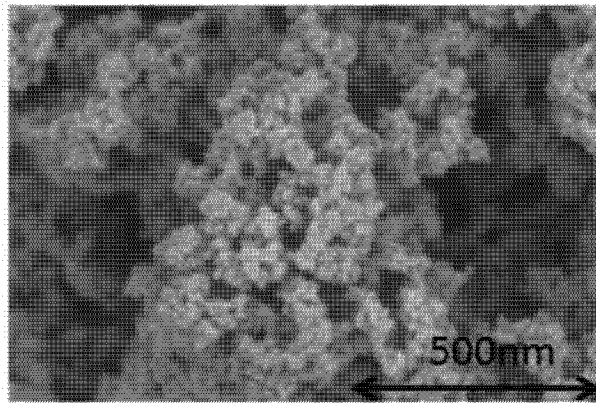


图 6B

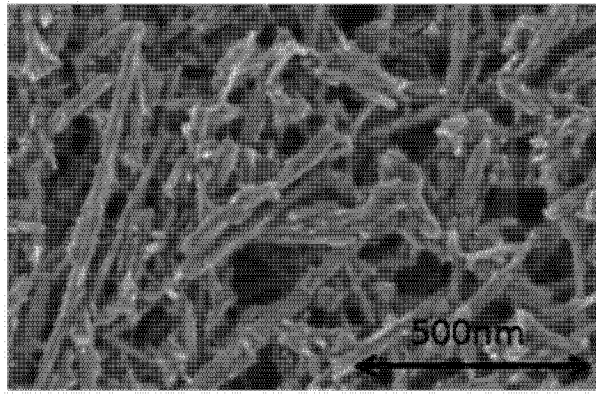


图 7A

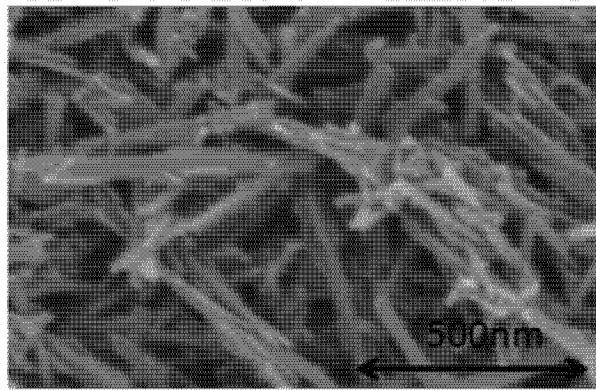


图 7B

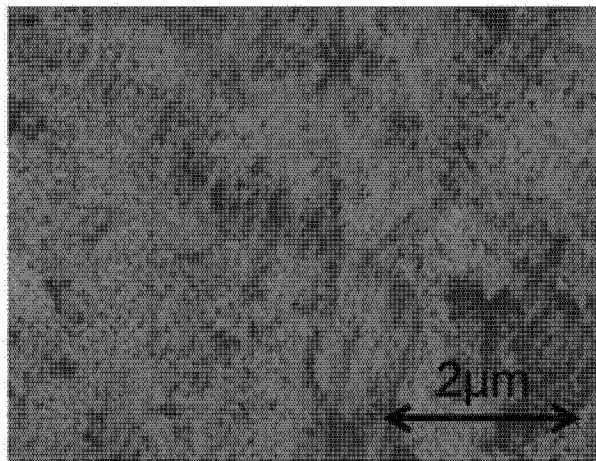


图 8

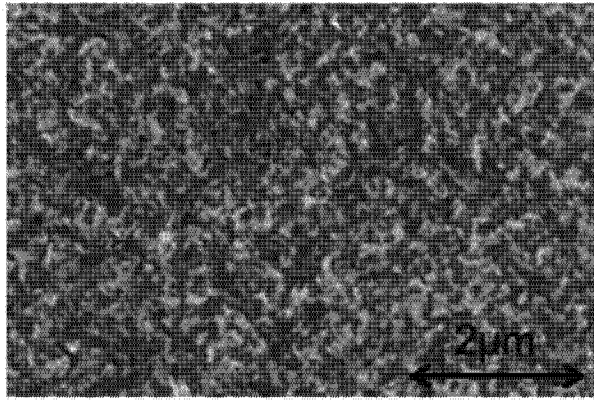


图 9

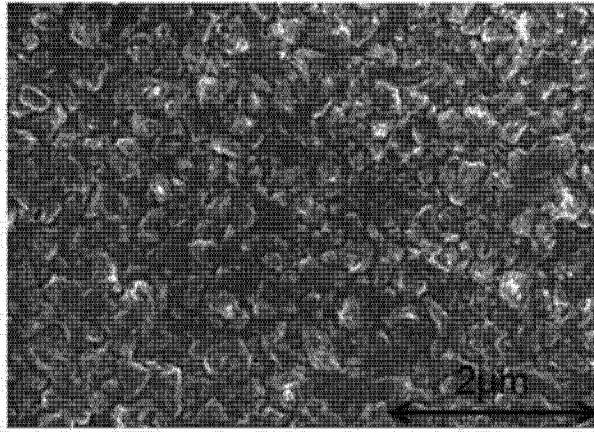


图 10