

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5688006号  
(P5688006)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年1月30日(2015.1.30)

(51) Int.Cl.

H01G 9/20 (2006.01)

F 1

H01G 9/20 115A

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-290443 (P2011-290443)  
 (22) 出願日 平成23年12月29日 (2011.12.29)  
 (65) 公開番号 特開2013-140701 (P2013-140701A)  
 (43) 公開日 平成25年7月18日 (2013.7.18)  
 審査請求日 平成26年6月6日 (2014.6.6)

(73) 特許権者 000005186  
 株式会社フジクラ  
 東京都江東区木場1丁目5番1号  
 (74) 代理人 100129296  
 弁理士 青木 博昭  
 (74) 代理人 100143764  
 弁理士 森村 靖男  
 (72) 発明者 トポン オンゴン  
 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社  
 フジクラ 佐倉事業所内

審査官 井原 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カーボン対極及びこのカーボン対極を備えた色素増感太陽電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性基板と、  
 カーボンを含むポーラス層と、  
 カーボン及び樹脂を含み前記導電性基板と前記ポーラス層とを結合させるコネクション層と、  
前記ポーラス層の上に設けられ、カーボン及び樹脂を含むカバー層とを備え、  
前記ポーラス層、前記コネクション層及び前記カバー層の各々において空隙が形成され、  
前記コネクション層の空隙率が前記ポーラス層の空隙率よりも小さく、 10  
前記カバー層の空隙率が、前記ポーラス層の空隙率よりも小さいカーボン対極。

## 【請求項 2】

前記カバー層の空隙率が前記コネクション層の空隙率よりも大きい請求項1に記載のカーボン対極。

## 【請求項 3】

前記ポーラス層、前記コネクション層、および前記カバー層に含まれるカーボンが、カーボンブラックである請求項1又は2に記載のカーボン対極。

## 【請求項 4】

前記ポーラス層の比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である請求項1～3のいずれか一項に記載のカーボン対極。

**【請求項 5】**

前記ポーラス層中の樹脂の含有率が 10 質量 % 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のカーボン対極。

**【請求項 6】**

作用極と、

前記作用極に対向するカーボン対極と、

前記作用極と前記カーボン対極とを連結する封止部と、

前記作用極、前記カーボン対極及び前記封止部によって包囲される電解質とを備え、

前記カーボン対極が、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のカーボン対極である色素増感太陽電池。 10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、カーボン対極及びこのカーボン対極を備えた色素増感太陽電池に関する。

**【背景技術】****【0002】**

色素増感太陽電池は光電変換特性に優れ、製造コストが安いなどの利点を持ち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。 20

**【0003】**

色素増感太陽電池の概略構成は、光増感色素を吸着した金属酸化物半導体からなる作用極と、この作用極に対向して設けられた対極とを備え、作用極と対極との間に酸化還元対(例えは  $I^- / I_3^-$ )を含有する電解質が充填されたものである。

**【0004】**

従来の色素増感太陽電池の対極には、通常、白金が用いられていたため、製造コストが高いという問題があった。そこで、低価格で高い導電性を示すカーボン系材料が、白金の代替材料として有望視してきた。

**【0005】**

このようなカーボン系材料を用いた対極として、例えば下記特許文献 1 では、基板と、基板上に設けられ、カーボン粒子及び導電性バインダを含み、空隙が形成された導電層とを備えた電極が開示され、この電極により、色素増感太陽電池に対して優れた光電変換特性を付与することが提案されている。 30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】特開 2006 - 147411 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかしながら、特許文献 1 記載の電極を対極として備えた色素増感太陽電池は、耐久性に関して更なる改善の余地があった。 40

**【0008】**

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、色素増感太陽電池に対して優れた光電変換特性及び耐久性を付与することができるカーボン対極、及びこのカーボン対極を備えた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】****【0009】**

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、上記特許文献 1 記載の電極において、電解質中で導電層が基板から剥離することを十分に抑制できれば、上記課題を解決できるのではないかと考えた。そこで、本発明者は、更に鋭意検討を重ねた結果、 50

基板に対して導電層よりも高い密着性を有する層を導電層と基板との間に介在させることによって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

すなわち本発明は、導電性基板と、カーボンを含むポーラス層と、カーボン及び樹脂を含み前記導電性基板と前記ポーラス層とを結合させるコネクション層と、前記ポーラス層の上に設けられ、カーボン及び樹脂を含むカバー層とを備え、前記ポーラス層、前記コネクション層及びカバー層の各々において空隙が形成され、前記コネクション層の空隙率が前記ポーラス層の空隙率よりも小さく、前記カバー層の空隙率が、前記ポーラス層の空隙率よりも小さいカーボン対極である。

10

#### 【0011】

本発明のカーボン対極は、空隙が形成されたポーラス層を備えるため、大きい比表面積を有する。それゆえ、本発明のカーボン対極を、電解質を備えた色素増感太陽電池の対極として用いた場合、電解質と対極との間で電子移動が効率よく行われる。

#### 【0012】

また、本発明のカーボン対極において、ポーラス層と導電性基板とは、コネクション層によって結合され、コネクション層は樹脂を含み、ポーラス層より小さい空隙率を有する。即ちコネクション層はポーラス層よりも導電性基板に対して高い密着性を有する。このため、カーボン対極においては、ポーラス層と導電性基板との剥離が十分に抑制される。また、ポーラス層もコネクション層もカーボンを含有しているため、ポーラス層及びコネクション層同士間の密着力が高く、これらの層間も高い密着性を有する。従って、本発明のカーボン対極によれば、色素増感太陽電池に対し、優れた光電変換特性及び耐久性を付与することができる。

20

#### 【0014】

さらに、カバー層によってポーラス層の剥離を十分に抑制でき、ポーラス層の形態を十分に保持することができる。従って、本発明のカーボン対極は、カバー層を有しないカーボン対極に比べて、色素増感太陽電池に対し、更に優れた耐久性を付与することができる。

#### 【0015】

上記カーボン対極においては、前記カバー層の空隙率が前記コネクション層の空隙率よりも大きいことが好ましい。

30

#### 【0016】

この場合、カーボン対極を、電解質を含む色素増感太陽電池の対極として用いた場合、カバー層とポーラス層との密着性を十分に確保しながら、電解質がカバー層の空隙を通過してポーラス層に浸透しやすくなる。従って、カバー層を備えたカーボン対極は、カバー層の空隙率がコネクション層の空隙率以下である場合に比べて、色素増感太陽電池に対して、より優れた耐久性及びより優れた光電変換特性を付与することができる。

#### 【0017】

上記カーボン対極においては、前記ポーラス層、前記コネクション層、及び前記カバー層に含まれるカーボンがカーボンブラックであることが好ましい。

40

#### 【0018】

カーボンブラックは他のカーボン材料と比べて、特に比表面積が大きい。このため、カーボンとしてカーボンブラックを使用する場合、カーボン対極は、色素増感太陽電池に対し、更に優れた光電変換特性を付与することができる。

#### 【0019】

上記カーボン対極においては、前記ポーラス層の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0020】

この場合、ポーラス層の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合に比べて、色素増感太陽電池に対し、更に優れた光電変換特性を付与することができる。

50

**【0021】**

上記カーボン対極においては、前記ポーラス層中の樹脂の含有率が10質量%以下であることが好ましい。

**【0022】**

ポーラス層に含まれる樹脂は、カーボンを結着するものであり、ポーラス層中の樹脂の含有率が低いと、空隙率が大きくなる。このため、ポーラス層中の樹脂の含有率が10質量%以下である場合、ポーラス層中の樹脂の含有率が10質量%を超える場合に比べ、ポーラス層はより大きい空隙率を有することが可能となり、より大きい比表面積を有することが可能となる。従って、カーボン対極は、色素増感太陽電池に対し、更に優れた光電変換特性を付与することができる。

10

**【0023】**

また、本発明は、作用極と、前記作用極に対向するカーボン対極と、前記作用極と前記カーボン対極とを連結する封止部と、前記作用極、前記カーボン対極及び前記封止部によって包囲される電解質とを備え、前記カーボン対極が、上述したカーボン対極である色素増感太陽電池である。

**【0024】**

この色素増感太陽電池において、上述したカーボン対極は、空隙が形成されたポーラス層を備えるため、大きい比表面積を有する。それゆえ、本発明の色素増感太陽電池において、電解質と対極との間で電子移動が効率よく行われる。

20

**【0025】**

またカーボン対極において、ポーラス層と導電性基板とは、コネクション層によって結合され、コネクション層は樹脂を含み、ポーラス層より小さい空隙率を有する。即ちコネクション層はポーラス層よりも導電性基板に対して高い密着性を有する。このため、カーボン対極においては、ポーラス層と導電性基板との剥離が十分に抑制される。また、ポーラス層もコネクション層もカーボンを含有しているため、ポーラス層及びコネクション層同士間の密着力が高く、これらの層間も高い密着性を有する。このため、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及び耐久性を有することが可能となる。

**【発明の効果】****【0026】**

本発明によれば、色素増感太陽電池に対して優れた光電変換特性及び耐久性を付与することができるカーボン対極及びこのカーボン対極を備えた色素増感太陽電池が提供される。

30

**【図面の簡単な説明】****【0027】**

【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のカーボン対極を示す断面図である。

【図3】図1のカーボン対極の変形例を示す断面図である。

**【発明を実施するための形態】****【0028】**

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。

40

**【0029】**

図1は、本発明の色素増感太陽電池の一実施形態を示す断面図、図2は、図1のカーボン対極を示す断面図である。

**【0030】**

図1に示すように、色素増感太陽電池100は、作用極10と、作用極10に対向するカーボン対極20と、作用極10及びカーボン対極20を連結する環状の封止部30と、作用極10、カーボン対極20及び封止部30によって包囲されるセル空間に充填される電解質40とを備えている。

**【0031】**

図2に示すように、カーボン対極20は、導電性基板21と、導電性基板21の上に設

50

けられるコネクション層22と、コネクション層22の上に設けられるポーラス層23と、ポーラス層23の上に設けられ、ポーラス層23を覆うカバー層24とを有している。ここで、コネクション層22は、ポーラス層23と導電性基板21とを結合させている。

#### 【0032】

コネクション層22、ポーラス層23及びカバー層24はカーボン及び樹脂を含む。またコネクション層22、ポーラス層23及びカバー層24には空隙が形成されている。ここで、コネクション層22及びカバー層24の空隙率はポーラス層23の空隙率よりも小さく、カバー層24の空隙率はコネクション層22の空隙率よりも大きい。

#### 【0033】

色素増感太陽電池100において、カーボン対極20は、空隙が形成されたポーラス層22を備えるため、大きい比表面積を有する。それゆえ、色素増感太陽電池100において、電解質40とカーボン対極20との間で電子移動が効率よく行われる。

#### 【0034】

またポーラス層23と導電性基板21とは、コネクション層22によって結合され、コネクション層22は樹脂を含み、ポーラス層23より小さい空隙率を有する。即ちコネクション層22は導電性基板21およびポーラス層23に対して高い密着性を有する。また、ポーラス層23もコネクション層22もカーボンを含有しているため、ポーラス層23及びコネクション層22同士間の密着力が高く、これらの層間も高い密着性を有する。このため、カーボン対極20においては、ポーラス層23と導電性基板21との剥離が十分に抑制される。

10

20

#### 【0035】

従って、色素増感太陽電池100によれば、優れた光電変換特性及び耐久性を実現することが可能となる。

#### 【0036】

また色素増感太陽電池100においては、カーボン対極20が、ポーラス層23の上に、カーボン及び樹脂を含み、空隙が形成されたカバー層24を有し、カバー層24の空隙率が、ポーラス層23の空隙率よりも小さくなっている。このため、カバー層24によってポーラス層23の剥離を十分に抑制でき、ポーラス層23の形態を保持することができる。従って、色素増感太陽電池100は、カバー層24を有しないカバー対極20を有する場合に比べて、更に優れた耐久性を有することが可能となる。

30

#### 【0037】

さらに、カーボン対極20においては、カバー層24の空隙率がコネクション層22の空隙率よりも大きい。このため、色素増感太陽電池100において、カバー層24とポーラス層23との密着性を十分に確保しながら、電解質40がカバー層24の空隙を通してポーラス層23に浸透しやすくなる。従って、色素増感太陽電池100は、カバー層24の空隙率がコネクション層22の空隙率以下である場合に比べて、より優れた耐久性及びより優れた光電変換特性を有することが可能となる。

#### 【0038】

次に、作用極10、カーボン対極20、封止部30、および電解質40について詳細に説明する。

40

#### 【0039】

##### (作用極)

作用極10は、図1に示すように、透明基板11及び透明基板11の上に設けられる透明導電膜12からなる透明導電性基板15と、透明導電性基板15の透明導電膜12の上に設けられる多孔質酸化物半導体層13とを有している。多孔質酸化物半導体層13は、封止部30の内側に配置されている。また多孔質酸化物半導体層13には、光増感色素が担持されている。

#### 【0040】

透明基板11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

50

どのガラス、ポリエチレンテレフタレート( P E T )、ポリエチレンナフタレート( P E N )、ポリカーボネート( P C )、ポリエーテルスルфон( P E S )などが挙げられる。透明基板 1 1 の厚さは、色素増感太陽電池 1 0 0 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 5 0 ~ 1 0 0 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲にすればよい。

#### 【 0 0 4 1 】

透明導電膜 1 2 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( I T O )、酸化スズ( S n O<sub>2</sub> )、フッ素添加酸化スズ( F T O )などの導電性金属酸化物が挙げられる。透明導電膜 1 2 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 1 2 の厚さは例えば 0 . 0 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  の範囲にすればよい。

10

#### 【 0 0 4 2 】

多孔質酸化物半導体層 1 3 は、酸化物半導体粒子で構成されている。酸化物半導体粒子は、例えば酸化チタン( T i O<sub>2</sub> )、酸化亜鉛( Z n O )、酸化タンゲステン( W O<sub>5</sub> )、酸化ニオブ( N b<sub>2</sub> O<sub>5</sub> )、チタン酸ストロンチウム( S r T i O<sub>5</sub> )、酸化スズ( S n O<sub>2</sub> )、酸化インジウム( I n<sub>3</sub> O<sub>3</sub> )、酸化ジルコニウム( Z r O<sub>2</sub> )、酸化タリウム( T a<sub>2</sub> O<sub>5</sub> )、酸化ランタン( L a<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )、酸化イットリウム( Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )、酸化ホルミウム( H o<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )、酸化ビスマス( B i<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )、酸化セリウム( C e O<sub>2</sub> )、酸化アルミニウム( A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )又はこれらの 2 種以上で構成される。多孔質酸化物半導体層 1 3 の厚さは例えば 0 . 5 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  であればよい。

#### 【 0 0 4 3 】

20

光増感色素としては、例えばブラックダイなどのルテニウム錯体、オスミウム錯体、鉄錯体、銅錯体、白金錯体、ポルフィリン金属錯体、フタロシアニン金属錯体等の金属錯体色素、あるいは、シアニン、メロシアニン、マーキュロクロム、キサンテン系色素、アゾ系色素、クマリン系色素などの有機色素などが用いられる。

#### 【 0 0 4 4 】

##### ( カー ボン 対 極 )

カー ボン 対 極 2 0 は、上述したように、導電性基板 2 1 と、コネクション層 2 2 と、ポーラス層 2 3 と、カバー層 2 4 とを有している。

#### 【 0 0 4 5 】

導電性基板 2 1 は例えばチタン、ステンレス、アルミニウム、ニッケル、白金、モリブデン、タンゲステン等の耐食性の金属材料や、ガラスあるいは合成樹脂からなる透明基板上にスズ添加酸化インジウム( I T O )、酸化スズ( S n O<sub>2</sub> )、フッ素添加酸化スズ( F T O )などの導電性金属酸化物からなる膜を形成したもので構成される。導電性基板 2 1 の厚さは、色素増感太陽電池 1 0 0 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 . 0 0 5 ~ 0 . 1 m m とすればよい。

30

#### 【 0 0 4 6 】

コネクション層 2 2 は、上述したようにカー ボン および樹脂を含む。カー ボンとしては、例えばカー ボン ブラック、グラファイト、グラッシャー カー ボン、カー ボン ナノチューブ等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 7 】

40

カー ボン は通常、粒子状であり、粒子状のカー ボン の平均粒径は好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 n m であり、より好ましくは 1 ~ 5 0 n m である。カー ボン の平均粒径が 1 ~ 1 0 0 0 n m の範囲内にあると、1 ~ 1 0 0 0 n m の範囲を外れる場合に比べて、比表面積がより大きくなる。

#### 【 0 0 4 8 】

コネクション層 2 2 に含まれる樹脂は、カー ボン を結着することができるものであれば、特に限定されるものではない。このような樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル及びエチルセルロースなどの絶縁性樹脂、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、これらの誘導体等の導電性樹脂が挙げられる。上記樹脂は一種類を単

50

独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0049】

コネクション層22の空隙率は好ましくは1～20%であり、より好ましくは1～15%である。

【0050】

コネクション層22の厚さは、特に制限されるものではなく、通常は1～5μmとすればよい。但し、コネクション層22の厚さは、導電性基板21に対する密着性を高める観点からは、1～3μmであることが好ましい。

【0051】

ポーラス層23は、上述したようにカーボンおよび樹脂を含む。ここで、カーボン及び樹脂としては、コネクション層22で用いられるものと同様のものを用いることができる。

【0052】

ポーラス層23の比表面積は通常50m<sup>2</sup>/g以上である。ポーラス層23の比表面積は100m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。この場合、ポーラス層23の比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満である場合に比べて、色素増感太陽電池100は、更に優れた光電変換特性を有することが可能となる。ポーラス層23の比表面積は1000m<sup>2</sup>/g以上であることがより好ましい。但し、ポーラス層23の比表面積は10000m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。

【0053】

またポーラス層23中の樹脂の含有率は通常は、10質量%以下であり、好ましくは5質量%以下である。ポーラス層23に含まれる樹脂は、カーボンを結着するものであり、ポーラス層23中の樹脂の含有率が低いと、空隙率が大きくなる。このため、ポーラス層23中の樹脂の含有率が5質量%以下である場合、ポーラス層23中の樹脂の含有率が5質量%を超える場合に比べて、ポーラス層23はより大きい空隙率を有することが可能となり、より大きい比表面積を有することが可能となる。その結果、色素増感太陽電池100は、より優れた光電変換特性を有することが可能となる。

【0054】

ポーラス層23の空隙率は好ましくは5～50%であり、より好ましくは15～45%である。

【0055】

ポーラス層23の厚さは、特に制限されるものではなく、通常は1～10μmとすればよい。但し、ポーラス層23の厚さは、コネクション層22に対する密着性を高める観点からは、1～5μmであることが好ましい。

【0056】

カバー層24も、上述したようにカーボンおよび樹脂を含む。ここで、カーボン及び樹脂としては、コネクション層22で用いられるものと同様のものを用いることができる。但し、空隙率を高めるという観点からは、カバー層24中の樹脂の含有率は10質量%以下であることが好ましい。

【0057】

カバー層24の空隙率は好ましくは1～30%であり、より好ましくは10～30%である。

【0058】

カバー層24の厚さは、特に制限されるものではなく、通常は1～10μmとすればよい。但し、カバー層24の厚さは、電極間距離を短くする観点からは、1～3μmであることが好ましい。

【0059】

ポーラス層23、コネクション層22、およびカバー層24に含まれるカーボンとしてはカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックは比表面積が大きく導電性が良好である。このため、カーボンとしてカーボンブラックを用いた場合、電解質40とカーボン対

10

20

30

40

50

極 20との間で電子移動が効率よく行われる。このため、色素増感太陽電池 100は、カーボンとしてカーボンブラック以外のカーボンが用いられる場合に比べて、優れた光電変換特性を有することが可能となる。

#### 【0060】

コネクション層 22 の空隙率とポーラス層 23 の空隙率との差は好ましくは 4~40%であるが、より好ましくは 10~30%である。コネクション層 22 の空隙率とポーラス層 23 の空隙率との差が 4~40%であると、この範囲を外れる場合に比べて、コネクション層 22 とポーラス層 23 との間の密着性をより高めることができる。

#### 【0061】

カバー層 24 の空隙率とポーラス層 23 の空隙率との差は好ましくは 4~20%であるが、5~15%であることがより好ましい。カバー層 24 の空隙率とポーラス層 23 の空隙率との差が 4~20%の範囲内にあると、この範囲を外れる場合に比べて電解質 40 とポーラス層 23 との間の電荷移動がより速くなる。

#### 【0062】

カバー層 24 の空隙率とコネクション層 22 の空隙率との差は通常は 0%より大きく 20%以下である。この範囲を外れる場合に比べて、導電性基板 21 に対するコネクション層 22 の密着性を維持しつつ、カバー層 24 でポーラス層 23 の剥離をより十分に抑制できる。

#### 【0063】

##### (封止部)

封止部 30 としては、例えばアイオノマー、エチレン - ビニル酢酸無水物共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - 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。

#### 【0064】

##### (電解質)

電解質 40 は通常、電解液で構成され、この電解液は例えば I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup> 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、3-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、ブロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、-ブチロラクトン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<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup> のほか、臭素 / 臭化物イオンなどの対が挙げられる。電解質 40 は、有機溶媒に変えて、イオン液体を用いて良い。また、イオン液体と有機溶媒との混合物からなる電解質でもよい。イオン液体としては、例えば 1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨーダイド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨーダイド等が好適に用いられる。上記電解質には添加剤を加えてもよい。添加剤としては、ヨウ化リチウム、4-ターシャリー-ブチルピリジン、N-メチルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。さらに電解質 40 としては、上記電解質に SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、カーボンナノチューブなどのナノ粒子を混練してゲル様となった擬固体電解質であるナノコンポジットゲル電解質を用いてもよく、また、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド誘導体、アミノ酸誘導体などの有機系ゲル化剤を用いてゲル化した電解質を用いてもよい。

#### 【0065】

次に、上記色素増感太陽電池 100 の製造方法について説明する。

#### 【0066】

まず以下のようにして作用極 10 を作製する。はじめに、1つの透明基板 11 の上に、透明導電膜 12 を形成してなる透明導電性基板を用意する。

#### 【0067】

透明導電膜 12 の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解 (SPD) 法及び CVD 法などが用いられる。

#### 【0068】

次に、透明導電膜 12 の上に、多孔質酸化物半導体層 13 を形成する。多孔質酸化物半

10

20

30

40

50

導体層 13 は、酸化物半導体粒子を含む多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを印刷した後、焼成して形成する。

【0069】

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。

【0070】

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、バーコート法などを用いることができる。

【0071】

焼成温度は酸化物半導体粒子の材質により異なるが、通常は 350 ~ 600 であり、  
焼成時間も、酸化物半導体粒子の材質により異なるが、通常は 1 ~ 5 時間である。

【0072】

こうして作用極 10 が得られる。

【0073】

次に、作用極 10 の多孔質酸化物半導体層 13 の表面に、上述した光増感色素を吸着させる。このためには、作用極 10 を、光増感色素を含有する溶液の中に浸漬させ、その色素を多孔質酸化物半導体層 13 に吸着させた後に上記溶液の溶媒成分で余分な色素を洗い流し、乾燥させることで、光増感色素を多孔質酸化物半導体層 13 に吸着させればよい。但し、光増感色素を含有する溶液を多孔質酸化物半導体層 13 に塗布した後、乾燥させることによって光増感色素を多孔質酸化物半導体層 13 に吸着させててもよい。

【0074】

次に、多孔質酸化物半導体層 13 の上に電解質 40 を配置する。電解質 40 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。

【0075】

次に、封止部 30 を準備する。封止部 30 は、例えば封止用樹脂フィルムを用意し、その封止用樹脂フィルムに四角形状の開口を形成することによって得ることができる。

【0076】

そして、この封止部 30 を、作用極 10 の上に接着させる。このとき、封止用樹脂フィルムの開口の内側に多孔質酸化物半導体層 13 が配置されるようとする。封止部 30 の作用極 10 への接着は、例えば封止部 30 を加熱溶融させることによって行うことができる。

【0077】

一方、以下のようにしてカーボン対極 20 を作製する。

【0078】

先ず、導電性基板 21 の上に、コネクション層 22 の前駆体となる層（以下、「第 1 前駆体層」と呼ぶ）を形成する。第 1 前駆体層は、カーボン及び樹脂を含む第 1 前駆体層形成用カーボンペーストを導電性基板 21 上に印刷した後、乾燥させることによって形成することができる。

【0079】

第 1 前駆体層形成用カーボンペーストは、上述したカーボンおよび樹脂のほか、さらに溶剤を含む。

【0080】

上記溶剤は特に限定されるものではないが、上記溶剤としては、カーボン及び樹脂を均一に分散あるいは溶解させることができるもののが好ましい。このような溶剤としては、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メタノール、テルピネオール、ブチロラクトン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。上記溶剤は一種類を単独で用いても良く、2 種以上の溶剤を混合して用いても良い。

【0081】

10

20

30

40

50

第1前駆体層形成用カーボン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、バーコート法などを用いることができる。

【0082】

乾燥温度は、使用する溶剤の種類により異なるが、通常は80～120であり、乾燥時間は通常は5～30分である。

【0083】

次に、第1前駆体層の上に、ポーラス層の前駆体となる層（以下、「第2前駆体層」と呼ぶ）を形成する。第2前駆体層は、カーボン、樹脂および溶媒を含む第2前駆体層形成用ペーストを第1前駆体層上に印刷した後、乾燥することによって形成することができる。10

【0084】

第2前駆体層形成用カーボンペーストに用いられる樹脂としては、例えば第1前駆体層形成用カーボンペーストに含まれる樹脂よりも低い熱分解温度を有する樹脂を用いる。

【0085】

第2前駆体層形成用カーボンペーストに用いられる溶剤としては、第1前駆体層形成用カーボンペーストに含まれる溶剤と同様の溶媒を用いることができる。

【0086】

次に、第2前駆体層の上に、カバー層24の前駆体となる層（以下、「第3前駆体層」と呼ぶ）を形成する。第3前駆体層は、カーボン、樹脂および溶剤を含む第3前駆体層形成用ペーストを第2前駆体層上に印刷した後、乾燥することによって形成することができる。20

【0087】

第3前駆体層形成用カーボンペーストに用いられる樹脂としては、第1前駆体層形成用カーボンペーストに含まれる樹脂と同様のものを用いることができる。但し、第3前駆体層形成用カーボンペーストに用いられる樹脂としては、第2前駆体層形成用カーボンペーストに含まれる樹脂よりも高い熱分解温度を有する樹脂を用いることが好ましい。

【0088】

第3前駆体層形成用カーボンペーストに用いられる溶剤としては、第1前駆体層形成用カーボンペーストに含まれる溶剤と同様の溶媒を用いることができる。

【0089】

次に、導電性基板21上の第1前駆体層、第2前駆体層及び第3前駆体層を焼成する。焼成により第1前駆体層、第2前駆体層、第3前駆体層において樹脂の一部が分解されると共に、溶媒が揮発する。その結果、第1前駆体層、第2前駆体層および第3前駆体層の各々において空隙が形成される。こうして第1前駆体層がコネクション層22となり、第2前駆体層がポーラス層23となり、第3前駆体層がカバー層24となる。このとき、第2前駆体層形成用カーボンペーストに使用される樹脂として、第1前駆体層形成用カーボンペースト及び第3前駆体層形成用カーボンペースト中に含まれる樹脂よりも熱分解温度が低いものが使用される。このため、第2前駆体層においては、第1前駆体層及び第2前駆体層に比べて、熱分解される樹脂の割合が小さくなる。その結果、ポーラス層23における空隙率は、コネクション層22及びカバー層24における空隙率よりも大きくなる。40

【0090】

焼成温度はコネクション層22、ポーラス層23、カバー層24に含まれるカーボンおよび樹脂の種類により異なるが、通常は300～600であり、焼成時間は通常は0.5～2時間である。

【0091】

こうしてカーボン対極20が得られる。

【0092】

こうして得られたカーボン対極20を、封止部30の開口を塞ぐように貼り合わせる。カーボン対極20の封止部30への貼合せは、大気圧下で行っても減圧下で行ってもよいが、減圧下で行うことが好ましい。50

**【0093】**

以上のようにして色素増感太陽電池100が得られる。

**【0094】**

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、カーボン対極20が導電性基板21、コネクション層22、ポーラス層23およびカバー層24から構成されているが、対極は、図3に示す対極220のように、導電性基板21、コネクション層22およびポーラス層23のみで構成されていてもよく、必ずしもカバー層24を備えていなくてもよい。

**【0095】**

また上記実施形態では、ポーラス層23が樹脂を含んでいるが、ポーラス層23は必ずしも樹脂を含んでいなくてもよい。10

**【実施例】****【0096】**

以下、本発明の内容を、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

**【0097】****(実施例1)**

まず以下のようにしてカーボン対極を作製した。はじめに、厚さ40μmのチタン基板を用意し、その上に、第1前駆体層形成用カーボンペーストをスクリーン印刷法によって印刷した後、80℃で5分乾燥させた。ここで、第1前駆体層形成用カーボンペーストは、ポリイミド（以下、「PI」と呼ぶ）1gをN-メチルピロリドン15gに溶解させてPI溶液を調製し、このPI溶液に平均粒径30nmのケッテンブラック（以下、「KJB」と呼ぶ）1gを加えることにより作製した。こうしてチタン基板上に第1前駆体層を形成した。20

**【0098】**

次に、第1前駆体層の上に、第2前駆体層形成用ペーストをスクリーン印刷法によって印刷した後、80℃で5分乾燥させた。ここで、第2前駆体層形成用カーボンペーストは、エチルセルロース（以下、「EC」と呼ぶ）1gをメタノール20gに溶解させてエチルセルロース溶液を調製し、このエチルセルロース溶液に平均粒径30nmのKJB1gを加えることにより作製した。こうして第1前駆体層上に第2前駆体層を形成した。30

**【0099】**

次に、第2前駆体層の上に、第3前駆体層形成用ペーストをスクリーン印刷法によって印刷した後、80℃で5分乾燥させた。ここで、第3前駆体層形成用カーボンペーストは、PI1gをN-メチルピロリドン20gに溶解させてPI溶液を調製し、このPI溶液に平均粒径30nmのKJB1gを加えることにより作製した。こうして第2前駆体層上に第3前駆体層を形成した。

**【0100】**

次に、チタン基板上の第1前駆体層、第2前駆体層及び第3前駆体層を350℃で1時間焼成した。その結果、第1前駆体層、第2前駆体層および第3前駆体層の各々において空隙が形成された。こうして、第1前駆体層からコネクション層が形成され、第2前駆体層からポーラス層が形成され、第3前駆体層からカバー層が形成された。こうしてカーボン対極を得た。40

**【0101】**

なお、コネクション層、ポーラス層及びカバー層についてBET法に従って空隙率を測定したところ、空隙率は表1に示す通りであった。

**【0102】**

またコネクション層、ポーラス層及びカバー層中の樹脂の含有率について以下のようにして測定した。すなわちまず、コネクション層、ポーラス層及びカバー層の一部を採取し、この採取物を溶媒で希釈してペーストを作製し、このペーストを遠心分離機にかけて樹脂を分離することにより測定した。その結果、樹脂の含有率は、表1に示す通りであった50

。

### 【0103】

さらにポーラス層の比表面積をBET法に従って測定したところ、比表面積は表1に示す通りであった。

### 【0104】

一方、ガラスからなる厚さ1mmの透明基板の上に、厚さ1μmのFTOからなる透明導電膜を形成してなる透明導電性基板を準備した。

### 【0105】

次に、透明導電膜上に、チタニアを含む酸化物半導体層形成用ペーストを塗布し乾燥した後、500で1時間焼成した。こうして厚さ24μmの多孔質酸化物半導体層を有する作用極を得た。10

### 【0106】

次に、作用極を、色素溶液中に24時間浸漬させた後、取り出して乾燥させて、多孔質酸化物半導体層に光増感色素を担持させた。色素溶液は、1-プロパノール溶媒中に、ブラックダイをその濃度が2mol/Lとなるように溶解させることで作製した。

### 【0107】

次に、多孔質酸化物半導体層の上に、3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素を0.05mol/L、ヨウ化リチウムを0.1mol/L、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨーダイドを0.6mol/L、4-ターシャリー-ブチルピリジンを3mol/Lの濃度で溶解させて調製した電解質溶液を塗布して電解質を配置した。20

### 【0108】

次に、封止部を形成するための封止部形成体を準備した。封止部形成体は、12cm×5cm×50μmのエチレン-メタクリル酸共重合体（商品名：ニュクレル、三井・デュポンポリケミカル社製）からなる1枚の封止用樹脂フィルムを用意し、その封止用樹脂フィルムに、四角形状の開口を形成することによって得た。このとき、開口は、2.8cm×4.8cm×50μmの大きさとなるようにした。

### 【0109】

そして、この封止部形成体を、作用極の上に載せた後、封止部形成体を加熱溶融させることによって作用極に接着させた。

### 【0110】

次に、上記封止部形成体をもう1つ準備し、この封止部形成体を、上記のようにして得られたカーボン対極のうち作用極と対向する面に、上記と同様にして接着させた。30

### 【0111】

そして、作用極に接着させた封止部形成体と、カーボン対極に接着させた封止部形成体とを対向させ、封止部形成体同士を重ね合わせた。そして、この状態で封止部形成体を加圧しながら封止部形成体を加熱溶融させた。こうして作用極とカーボン対極との間に封止部を形成し、こうして色素増感太陽電池を得た。

### 【0112】

#### （実施例2）

カーボン対極を作製する際、第2前駆体層上に第3前駆体層を形成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。40

### 【0113】

#### （実施例3）

第2前駆体層形成用カーボンペースト中の樹脂を、ECからポリフッ化ビニリデン(PVDF)に変更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】

#### （実施例4）

カーボン対極を作製する際、第2前駆体層上に第3前駆体層を形成し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。

### 【0115】

50

**(比較例 1 )**

コネクション層とカバー層との間にポーラス層を形成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。

**【 0 1 1 6 】****( 比較例 2 )**

カーボン対極を作製する際、チタン基板とポーラス層との間にコネクション層を形成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。

**【 0 1 1 7 】****( 比較例 3 )**

カーボン対極を作製する際、チタン基板とポーラス層との間にコネクション層を形成し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。 10

**【 0 1 1 8 】****< 特性評価 >**

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の色素増感太陽電池又はこれを構成するカーボン対極について以下の特性を評価した。

**( 1 )  $I^- / I_3^-$  の還元電位と酸化電位との差の測定**

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られたカーボン対極について、サイクリックボルタジメトリ法を用いて、 $I^- / I_3^-$  の還元電位と酸化電位との差（以下、「酸化還元電位差」と呼ぶ）の測定を行った。結果を表 1 に示す。この測定において、酸化還元電位差が 0 . 6 V 以下であるカーボン対極については合格とし、酸化還元電位差が 0 . 6 V を超えるカーボン対極については不合格とした。 20

**【 0 1 1 9 】****( 2 ) 光電変換特性**

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の色素増感太陽電池について、エアマス ( A M ) 1 . 5 、放射照度 1 0 0 m W / c m <sup>2</sup> の条件で光照射し、光照射開始時の光電変換効率（以下、「初期光電変換効率」と呼ぶ）を測定した。結果を表 1 に示す。この測定において、初期光電変換効率が 5 % 以上の色素増感太陽電池については合格とし、初期光電変換効率が 5 % 未満の色素増感太陽電池については不合格とした。

**【 0 1 2 0 】****( 3 ) 耐久性**

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の色素増感太陽電池について、エアマス ( A M ) 1 . 5 、放射照度 1 0 0 m W / c m <sup>2</sup> の条件で光照射を行い、光電変換効率の経時変化を測定した。そして、光電変換効率が初期光電変換効率の 8 0 % に低下するまでの時間（分）を「耐久時間」として測定した。結果を表 1 に示す。この測定において、耐久時間が 3 0 分以上である色素増感太陽電池については合格とし、3 0 分未満である色素増感太陽電池については不合格とした。 30

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
導電性基板	チタン	チタン	チタン	チタン	チタン	チタン	チタン
コネクション層	KJB+PI	KJB+PI	KJB+PI	KJB+PI	KJB+PI	-	-
ポーラス層	KJB+EC	KJB+EC	KJB+PVDF	KJB+PVDF	-	KJB+EC	KJB+PVDF
カバーレイ	KJB+PI	-	KJB+PI	-	KJB+PI	KJB+PI	KJB+PI
コネクション層の空隙率(%)	9	11	10	9	10	-	-
ポーラス層の空隙率(%)	39	40	35	34	-	39	35
カバーレイの空隙率(%)	24	-	25	-	26	24	25
ポーラス層の比表面積(cm <sup>2</sup> /g)	>3000	>3000	>3000	>3000	-	>3000	>3000
ポーラス層中の樹脂含有率(質量%)	3	3	5	5	-	3	5
光電変換特性	酸化還元電位差(V)	0.42	0.39	0.54	0.47	>1.0	0.41
	初期光電変換効率(%)	5.16	5.81	5.28	5.70	0.80	5.74
耐久性	耐久時間(分)	60	30	120	40	150	10
						15	15

## 【0121】

表1に示す結果より、実施例1～4の色素増感太陽電池は、光電変換特性及び耐久性の全ての点で合格基準を満足することがわかった。これに対し、比較例1～3の色素増感太陽電池は、光電変換特性及び耐久性のいずれかの点で合格基準を満足しないことがわかった。

## 【0122】

以上より、本発明のカーボン対極によれば、色素増感太陽電池に対し、優れた光電変換特性及び耐久性を付与できることが確認された。

【符号の説明】

【0 1 2 3】

1 0 ... 作用極

2 0 , 2 2 0 ... カーボン対極

2 1 ... 導電性基板

2 2 ... コネクション層

2 3 ... ポーラス層

2 4 ... カバー層

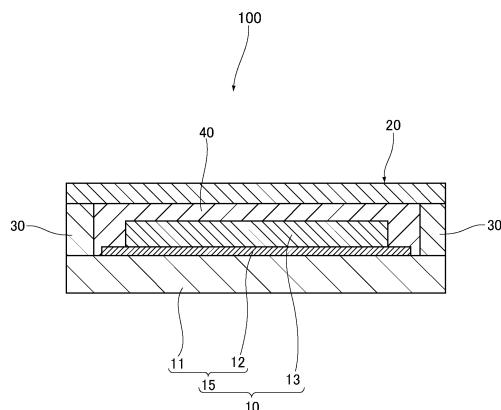
3 0 ... 封止部

4 0 ... 電解質

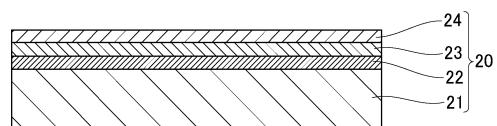
1 0 0 ... 色素増感太陽電池

10

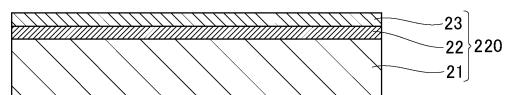
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-066788(JP,A)  
特開2010-177197(JP,A)  
特開2007-073414(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 G      9 / 2 0  
H 01 M      1 4 / 0 0  
H 01 L      3 1 / 0 4