

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5139054号
(P5139054)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 14/00 (2006.01)

HO 1 L 31/04 (2006.01)

HO 1 M 14/00 P

HO 1 L 31/04 Z

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-341221 (P2007-341221)	(73) 特許権者	304039548
(22) 出願日	平成19年12月28日 (2007.12.28)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ
(65) 公開番号	特開2008-166288 (P2008-166288A)		エンス・アンド・テクノロジー
(43) 公開日	平成20年7月17日 (2008.7.17)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン
審査請求日	平成19年12月28日 (2007.12.28)		ブクーク, ファランノ 14-ギル 5
(31) 優先権主張番号	10-2007-0000967	(74) 代理人	100088683
(32) 優先日	平成19年1月4日 (2007.1.4)		弁理士 中村 誠
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メゾ多孔性金属酸化物薄膜を含む色素増感太陽電池用の光電極及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

伝導性基板と、
前記基板の一面に形成された金属酸化物を含む、金属酸化物前駆体、界面活性剤、及び塩酸を含むアルコールゾルゲル溶液を用いて形成されたメゾ多孔性金属酸化物薄膜と、
前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜上に形成された、平均厚さ1～5,000nmの遮断層と、
前記遮断層上に金属酸化物ナノ粒子、バインダー用高分子及び溶媒を含む金属酸化物ナノ粒子ペーストを用いて形成され、平均粒径が1～500nmである金属酸化物ナノ粒子を含み表面に感光性色素が吸着された多孔質膜と

10

を含み、
前記遮断層は、前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜上に形成された金属酸化物を含む、金属酸化物前駆体及び溶媒を含む金属酸化物前駆体溶液を用いて形成され、かつ電解質溶液と前記基板の直接接触を防ぐ機能を有する、色素増感太陽電池用の光電極。

【請求項 2】

前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜及び前記多孔質膜に含まれる金属酸化物が、チタン(Ti)酸化物、ジルコニウム(Zr)酸化物、ストロンチウム(Sr)酸化物、亜鉛(Zn)酸化物、インジウム(In)酸化物、ランタン(La)酸化物、バナジウム(V)酸化物、モリブデン(Mo)酸化物、タングステン(W)酸化物、スズ(Sn)酸化物、ニオブ(Nb)酸化物、マグネシウム(Mg)酸化物、アルミニウム(Al)酸化物、イット

20

リウム (Y) 酸化物、スカンジウム (S c) 酸化物、サマリウム (S m) 酸化物、ガリウム (G a) 酸化物、及びストロンチウムチタン (S r T i) 酸化物からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用の光電極。

【請求項 3】

前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜の平均厚さが 1 ~ 5 , 0 0 0 n m であることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用の光電極。

【請求項 4】

光電極と、前記光電極と互いに対向するように配置された対極と、前記二つの電極間に充填された電解質溶液とを含む色素増感太陽電池であって、

前記光電極が請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の光電極であることを特徴とする、色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を用いた色素増感太陽電池 (dye-sensitized solar cell) 用の光電極及びその製造方法に関するものであって、より詳しくは、透明伝導性第 1 基板上にメゾ多孔性金属酸化物薄膜を塗布して基板への透光度を高め、基板と金属酸化物厚膜との接着力を増加させて開放電圧を増大でき、伝達の効率性を高めて結果的に色素増感太陽電池の光電変換効率を著しく増加させ得る色素増感太陽電池用の光電極及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池は可視光線を吸収する感光性色素分子と、前記色素分子で生成する電子を伝達する遷移金属酸化物を主な構成材料とする。従来の色素増感太陽電池の代表的な例としてはスイスのグレッツェル (G r a t z e l) 社などによって発表されたものがある。前記色素増感太陽電池は、ナノ大きさの二酸化チタン (T i O ₂) とこれに吸着された色素分子、半導体電極、プラチナ電極、及びその間に充填された電解質溶液からなる。これは、公知のシリコン太陽電池に比べて製造原価が安いので、注目されてきた。

【0003】

従来の一般的な色素増感太陽電池は、伝導性第 1 基板上にナノ粒子酸化物のコロイド溶液を直接コートして 4 0 0 ~ 5 0 0 温度範囲で焼成して製造し、この焼成を通じてコロイド溶液に添加された高分子を除去し、またナノ粒子酸化物と基板との電気的接着力も向上させる。しかし、このナノ粒子酸化物層は軽い物理的刺激にも容易に損傷を受けて伝導性第 1 基板から分離するという問題点がある。

【0004】

また、従来の色素増感太陽電池は基板とナノ粒子酸化物厚膜との接着力が弱く、伝導性第 1 基板の透明度が低い上、色素分子で生成した電子を基板に伝達する能力が不十分であり、電子密度が高い結晶境界を通過しなければならないので、電子伝達の効率が低だけでなく、透光度も低いという問題点がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、前記のような従来技術の問題点を解消するために、伝導性第 1 基板上にメゾ多孔性金属酸化物薄膜を設けることによって透光度を高めると共に、基板と金属酸化物厚膜との接着力を増加させて電子伝達速度を高めることによって、色素増感太陽電池の光電変換効率を増加させ得る色素増感太陽電池用の光電極及びその製造方法を提供することである。

【0006】

本発明の他の目的は、前記光電極を含む光転換効率に優れた色素増感太陽電池を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成するために、本発明は、
伝導性基板と、
前記基板の一面に形成された金属酸化物を含むメゾ多孔性金属酸化物薄膜と、
前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜上に形成された属酸化物ナノ粒子を含み表面に感光性色素が吸着された多孔質膜とを含む、
色素増感太陽電池用の光電極を提供する。

【0008】

本発明によれば、前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜及び多孔質膜に含まれる金属酸化物はチタン(Ti)酸化物、ジルコニウム(Zr)酸化物、ストロンチウム(Sr)酸化物、亜鉛(Zn)酸化物、インジウム(In)酸化物、ランタン(La)酸化物、バナジウム(V)酸化物、モリブデン(Mo)酸化物、タングステン(W)酸化物、スズ(Sn)酸化物、ニオブ(Nb)酸化物、マグネシウム(Mg)酸化物、アルミニウム(Al)酸化物、イットリウム(Y)酸化物、スカンジウム(Sc)酸化物、サマリウム(Sm)酸化物、ガリウム(Ga)酸化物、及びストロンチウムチタン(SrTi)酸化物からなる群から選ばれる1種以上であることが望ましい。

10

【0009】

本発明によれば、前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜の平均厚さは1～5,000nmであることが望ましい。また、前記多孔質膜の金属酸化物ナノ粒子の平均粒径は1～500nm、好ましくは5～50nmである。

20

【0010】

また、本発明は、色素増感太陽電池用の光電極(photoelectrode)の製造方法において、
(a)光電極用伝導性基板を用意する段階；
(b)前記基板の一面に金属酸化物を含むメゾ多孔性薄膜を形成する段階；
(c)前記メゾ多孔性薄膜層上に金属酸化物ナノ粒子を含む多孔質膜を形成する段階；及び
(d)前記多孔質膜の表面に感光性色素を吸着させる段階
を含む、色素増感太陽電池用の光電極の製造方法を提供する。

30

【0011】

本発明によれば、前記段階(b)が、金属酸化物の前駆体、界面活性剤、及び塩酸を含むアルコールゾルゲル溶液を合成し、前記アルコールゾルゲル溶液を前記伝導性基板にスピコート(spin coating)、ディップコート(dip coating)、ドロップキャスト(drop casting)からなる群から選ばれる方法によってコートした後、300～550の温度で熱処理して行われることが望ましい。

【0012】

本発明によれば、前記金属酸化物の前駆体がチタンアルコキシドであり、このチタンアルコキシドはチタンエトキシド、チタンブトキシド及びチタンイソプロポキシドからなる群から選ばれるいずれか一つであることが望ましい。

40

【0013】

本発明によれば、前記段階(c)が、金属酸化物ナノ粒子、結合剤としての高分子、及び溶媒を含む金属酸化物ナノ粒子ペースト(paste)を前記メゾ多孔性薄膜上にコートした後、400～550の温度範囲で10～120分間熱処理して行われることが望ましい。

【0014】

本発明によれば、前記段階(d)を、メゾ多孔性金属酸化物薄膜及び多孔質膜が形成された基板を、感光性色素を含む溶液に1～48時間含浸し、多孔質膜の表面に感光性色素が吸着されるように行うことが望ましい。

【0015】

前記段階(b)と段階(c)との間に、前記金属酸化物の前駆体溶液を前記メゾ多孔性

50

金属酸化物薄膜上に塗布し、熱処理して遮断層を形成する段階をさらに含むことが望ましい。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の光電極 (p h o t o e l e c t r o d e) と、前記光電極と互いに対向するように配置された対極 (c o u n t e r e l e c t r o d e) と、前記二つの電極間に充填された電解質とを含む色素増感太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明は、遮断層の役割をし、透光度増加の効果をもたらすメゾ多孔性酸化チタン薄膜を緩衝物質として用いる光電極を提供し、別途の外部装置を用いなくても色素増感太陽電池内の物質によって伝導性基板をより透明にし、基板と厚膜との接着力を高めて色素増感太陽電池の光電変換効率を高めることができる。また、本発明によって製造されたメゾ多孔性酸化チタン薄膜は、より鮮明な色を具現することができる電子紙の開発にも応用できると期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

本発明では、金属酸化物の前駆体、界面活性剤及び塩酸を含むアルコールゾルゲル溶液を伝導性第 1 基板上に 1 次コートして整列されたメゾ構造を誘導し、これを熱処理することによって整列されたメゾ多孔性金属酸化物薄膜を形成させることによって、透明伝導性基板と多孔性ナノ粒子酸化物厚膜間の接着力を増加させて色素増感太陽電池の光電変換効率を著しく増加させ得る。前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜はメゾ多孔性酸化チタン薄膜であることが望ましい。

【 0 0 1 9 】

また、伝導性第 1 基板上の多孔性半導体酸化物は平均粒径が 3 ~ 5 0 n m である粒子からなるため、多くの結晶境界を有するので、電子伝達の効率性が低くなる。しかし、本発明のメゾ多孔性金属酸化物薄膜を用いれば、結晶境界を経ないで、メゾ孔を介して伝導性第 1 基板へ電子が伝達されるので、電子を迅速に移動させ得るだけでなく、電子伝達の効率性を高めることができる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は伝導性第 1 基板上にメゾ多孔性金属酸化物薄膜を 1 次コートすることによって、既存の伝導性第 1 基板の透明度を高めることができる。即ち、金属酸化物の前駆体と界面活性剤、塩酸を含んだアルコールゾルゲル溶液をスピンコート法によってコートし、恒温高湿の湿度条件下で熟成過程を経てから焼成すれば、伝導性第 1 基板の透明度が明らかに高くなることが観察できる。伝導性第 1 基板は透光性ガラス基板の上面に F T O (F l u o r i n e d o p e d T i n O x i d e) のような伝導性フィルムがコートされたものである。これは透明電極であるが、純粋ガラス基板より透明度が低いという問題点がある。しかし、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を塗布した伝導性第 1 基板は、メゾ多孔性金属酸化物薄膜が塗布されていない伝導性第 1 基板に比べて透明度が高いので、透光度も向上させ得る。

【 0 0 2 1 】

以下、図面を参照して、本発明の望ましい一実施例によるメゾ多孔性薄膜を含む光電極の構成及びその製造方法について詳しく説明する。

【 0 0 2 2 】

本発明の色素増感太陽電池用の光電極は、伝導性基板、前記基板の F T O 層上に形成された金属酸化物を含むメゾ多孔性金属酸化物薄膜、及び前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜上に形成された属酸化物ナノ粒子を含み表面に感光性色素が吸着された多孔質膜を含む。

【 0 0 2 3 】

図 1 a 及び図 1 b は本発明の一実施例によるメゾ多孔性金属酸化物薄膜を含む光電極の構造の断面図を簡略に表わすものである。

【 0 0 2 4 】

図1aを見れば、本発明の光電極は伝導性第1基板(12)、前記第1基板上に順次形成されるメゾ多孔性金属酸化物薄膜(13)及び多孔性金属酸化物薄膜(14)を含んでなる。この際、前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜(13)と多孔性金属酸化物薄膜(14)の間に遮断層(blocking layer)(15)をさらに含み得る(図1b)。

【0025】

本発明による光電極に含まれる前記伝導性第1基板(12)は、本発明の属する技術分野における通常的なものを選択して用いることができる。好ましくは、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)、ポリプロピレン(PP)、ポリイミド(PI)、及びトリアセチルセルロース(TAC)からなる群から選ばれるいずれか一つを含む透明なプラスチック基板、またはガラス基板上に、インジウムチンオキシド(ITO)、フッ素チンオキシド(FTO)、 $ZnO - Ga_2O_3$ 、 $ZnO - Al_2O_3$ 、 $SnO_2 - Sb_2O_3$ のいずれか一つを含む伝導性フィルムがコートされたものを用いることができるが、これに限定されない。

【0026】

前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜(13)に含まれる金属酸化物は、チタン(Ti)酸化物、ジルコニウム(Zr)酸化物、ストロンチウム(Sr)酸化物、亜鉛(Zn)酸化物、インジウム(In)酸化物、ランタン(La)酸化物、バナジウム(V)酸化物、モリブデン(Mo)酸化物、タングステン(W)酸化物、スズ(Sn)酸化物、ニオブ(Nb)酸化物、マグネシウム(Mg)酸化物、アルミニウム(Al)酸化物、イットリウム(Y)酸化物、スカンジウム(Sc)酸化物、サマリウム(Sm)酸化物、ガリウム(Ga)酸化物、及びストロンチウムチタン(SrTi)酸化物からなる群から選ばれる1種以上であることが望ましい。前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜の平均厚さは1~5,000nm、最も好ましくは300nmの厚さで形成する。

【0027】

前記多孔性金属酸化物薄膜(14)はメゾ多孔性金属酸化物薄膜(13)上に形成されるナノ粒子を含む層であって、太陽光を吸収して触媒作用(酸化還元反応)及び電気伝導の役目をする。前記多孔質膜に含まれる金属酸化物ナノ粒子も、前記メゾ多孔性金属酸化物薄膜に含まれるものと同様なものを選択して用いることができる。また、前記多孔性ナノ粒子酸化物薄膜は10~20 μm の厚さで形成することが望ましい。また、前記多孔性金属酸化物薄膜に含まれる金属酸化物の粒子の大きさは、太陽光吸収能、触媒作用(酸化還元反応)及び電気伝導度などを考慮して決めることができ、好ましくは1nm~500nm、最も好ましくは5~50nmの平均粒径の大きさである。

【0028】

また、前記多孔性金属酸化物薄膜(14)の表面には太陽光を吸収するための感光性色素が吸着されるが、前記色素としてはルテニウム(Ru)またはルテニウム複合体を含む可視光線を吸収できるものを用いることができ、本発明の属する技術分野における通常的な感光性色素を選択して使用できるので、特別に限定されない。好ましくは、前記色素は前記金属酸化物ナノ粒子または多孔質膜形成の際に用いられる導電性微粒子及び光散乱子を吸着することができ、可視光吸収により電子が励起される役割をする色素であれば、いずれも使用可能である。

【0029】

また、本願のメゾ多孔層は、遮断層の役割をし、透光度増加の効果をもたらすが、メゾ多孔層は多孔性物質であるため、電解質が多孔層に侵透して透明電極(FTO)と直接接触して再結合(recombination)を誘発し得る。このような再結合は効率を低減させるので、より好ましくは図1bの構造のように遮断層をメゾ多孔層上に導入することによって電解質と透明電極の直接接触を防ぐと、メゾ多孔層のみで製造された太陽電池より高い効率を示す。

【0030】

前記遮断層(15)はメゾ多孔性金属酸化物薄膜(13)上に形成され、第1基板(12)とメゾ多孔性金属酸化物薄膜(13)及び多孔質膜(14)の接合性を向上させると

共に、基板(12)と電解質(30)の直接的な接触を遮断して電子遷移を防いでエネルギー転換効率を向上させ、基板(12)の粗表面による光散乱を防止する役目をする。前記遮断層の成分としては、基板と電解質との間の電子遷移を遮断させるのに必要な十分な遮断力を有しながらも色素増感太陽電池の性能に影響を及ぼさない成分を選択して用いることが好ましい。より好ましくは、前記遮断層の成分としては、チタン(Ti)酸化物、ジルコニウム(Zr)酸化物、ストロンチウム(Sr)酸化物、亜鉛(Zn)酸化物、インジウム(In)酸化物、ランタン(La)酸化物、バナジウム(V)酸化物、モリブデン(Mo)酸化物、タングステン(W)酸化物、スズ(Sn)酸化物、ニオブ(Nb)酸化物、マグネシウム(Mg)酸化物、アルミニウム(Al)酸化物、イットリウム(Y)酸化物、スカンジウム(Sc)酸化物、サマリウム(Sm)酸化物、ガリウム(Ga)酸化物、及びストロンチウムチタン(SrTi)酸化物からなる群から選ばれる1種以上が挙げられるが、これらに限定されない。前記遮断層(15)の厚さは基板と電解質との間の電子遷移遮断性及び遮断効果の上昇率を考慮して決めることができ、遮断層の平均厚さは好ましくは1~5,000nmである。

10

【0031】

前記構造を含む本発明の色素増感太陽電池用の光電極の製造方法は、
(a)光電極用伝導性基板を用意する段階；(b)前記基板の一面に金属酸化物を含むメゾ多孔性薄膜を形成する段階；(c)前記メゾ多孔性薄膜層上に金属酸化物ナノ粒子を含む多孔質膜を形成する段階；及び(d)前記多孔質膜の表面に感光性色素を吸着させる段階を含むことが好ましく、各段階について説明すれば、次の通りであります。

20

【0032】

段階(a)

まず、本発明による光電極の製造方法は、光電極用伝導性基板を用意する段階を経る。

【0033】

前記光電極用伝導性基板(12)は前述したように本発明の属する技術分野における通常のものから選択して用いることができる。

【0034】

段階(b)

本発明は、前記伝導性基板の一面にメゾ多孔性金属酸化物薄膜を形成する段階を行う。

【0035】

このために、本発明はアルコール溶媒に界面活性剤を十分な時間溶解させた後、これをチタンアルコキシド、塩酸及びアルコールを含む溶液に交ぜて室温で3時間攪拌して、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を形成するためのチタンアルコキシドを含むアルコールゾルゲル溶液である金属酸化物の前駆体溶液を製造する。このように製造された金属酸化物の前駆体溶液を伝導性第1基板の一面に所望する20~60秒間1500~3000rpmの速度でコートする。この際、前記コート法はスピンコート(spin coating)、ディップコート(dip coating)及びドロップキャスト(drop casting)からなる群から選ばれる方法によって行うことができ、好ましくはスピンコート法を用いる。また、コート中でも湿度の変化があれば、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を制御し難いので、必ず窒素条件下でコートすることが望ましい。また、前記ゾルゲル溶液は湿度に敏感であるため、コート後の基板は直ちに25℃、相対湿度70%の恒温恒湿器に入れて5日間熟成することが望ましい。この際、熟成過程の温度と相対湿度が一定に維持されないか適当でない場合にはメゾ多孔性金属酸化物薄膜が伝導性第1基板に強力に密着しないので薄膜が透明でないだけでなく、基板との接着力も顕著に劣って、小さな物理的刺激にも容易に損傷を受けるなどの問題が発生する。

30

40

【0036】

5日間熟成されたメゾ多孔性金属酸化物薄膜は300~550nm、より好ましくは300~500nm、最も好ましくは350nmで熱処理段階を行う。この際、長時間の熱処理はよく整列されたメゾ多孔性酸化チタン薄膜を製造することができるが、伝導性第1基板を損傷させて抵抗を大きく増加させるため、10分~2時間、好ましくは1~2時間の熱処

50

理過程を行う。また、前記熱処理温度に上昇されたメゾ多孔性金属酸化物薄膜の温度を急激に落とせば伝導性第1基板との接着力に問題が生じるため、熱処理温度から室温まで4～5時間徐々に温度を下げるのが重要である。

【0037】

段階(c)

前記メゾ多孔性薄膜層上に金属酸化物ナノ粒子を含む多孔質膜を形成する段階を行う。

【0038】

このために、金属酸化物ナノ粒子、結合剤としての高分子、及び溶媒を含む金属酸化物ナノ粒子ペースト(paste)を製造した後、このペーストをメゾ多孔性薄膜上に塗布して熱処理する方法を行うことができる。前記金属酸化物ナノ粒子は上述した物質のうちから選択して用いることができる。また、前記結合剤としての高分子及び溶媒は、本発明の属する技術分野における通常的なものを選択して用いることができるので、特別に限定されない。前記熱処理は400～550で10～120分間行うことが望ましい。

【0039】

この際、前記ナノ粒子酸化物はポリエチレングリコール(Polyethylene Glycol: PEG)を含んでおり、ドクターブレード法またはスクリーンプリント法によってコートすることができる。結果的に、メゾ多孔性金属酸化物薄膜が塗布された伝導性第1基板にはナノ粒子酸化物フィルムが形成される。

【0040】

段階(d)

最後に、前記多孔質膜の表面に感光性色素を吸着させる段階を経て光電極を製造する。

【0041】

前記感光性色素としては、ルテニウム(Ru)またはルテニウム複合体を含んで可視光線を吸収できるものを用いることができ、本発明の属する技術分野における通常的な感光性色素を選択して用いることができるので、特別に限定されない。また、色素の吸着方法は、一般的な色素増感太陽電池で用いられる方法を用いることができる。好ましくは、本発明は、前記メゾ多孔性薄膜及び多孔質膜が形成された基板を感光性色素が含まれた溶液に1～48時間、好ましくは12時間含浸して多孔質膜の表面に感光性色素が吸着されるようにする。前記色素を分散させる溶媒は特別に限定されないが、好ましくはアセトニトリル、ジクロロメタン、またはアルコール系溶媒などを用いることができる。前記色素吸着後には、溶媒洗浄などの方法によって吸着されない色素を洗浄する過程を含むこともできる。

【0042】

また、本発明では段階(b)と段階(c)との間に遮断層を形成する段階をさらに含む得る。このために、本発明は伝導性基板に形成されたメゾ多孔性金属酸化物薄膜の一面に所望の電極面積ほどマスキング(masking)した後、その上に遮断層成分を含む組成物をコートし、熱処理する方法を行い得る。前記遮断層成分を含む組成物は金属酸化物の前駆体(metal oxide precursor)及び溶媒を含む金属酸化物の前駆体溶液であってもよい。

【0043】

前記遮断層形成に用いる金属酸化物の前駆体としては、チタン(Ti)酸化物、ジルコニウム(Zr)酸化物、ストロンチウム(Sr)酸化物、亜鉛(Zn)酸化物、インジウム(In)酸化物、ランタン(La)酸化物、バナジウム(V)酸化物、モリブデン(Mo)酸化物、タングステン(W)酸化物、スズ(Sn)酸化物、ニオブ(Nb)酸化物、マグネシウム(Mg)酸化物、アルミニウム(Al)酸化物、イットリウム(Y)酸化物、スカンジウム(Sc)酸化物、サマリウム(Sm)酸化物、ガリウム(Ga)酸化物、及びストロンチウムチタン(SrTi)酸化物からなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物を熱処理によって形成し得るものを用いることができ、好ましくは塩化チタン(Titanium(IV)chloride)、チタンイソプロポキシド(Titanium(IV)isopropoxide)及びチタンビスエチルアセトアセタトジイソプロポ

10

20

30

40

50

キシド (Titanium (IV) bis (ethyl acetoacetato) diisopropoxide) からなる群から選ばれる 1 種以上の化合物を用いることができる。また、前記金属酸化物の前駆体溶液に含まれる溶媒はメチルアルコール、エチルアルコール、テトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran, THF) 及び蒸留水からなる群から選ばれる 1 種以上のものを用いることができる。前記金属酸化物の前駆体溶液は前記有機溶媒 100 重量部に対して金属酸化物の前駆体 0.5 ~ 25 重量部を含むことが好ましく、特に金属酸化物の前駆体溶液の濃度は 0.01 ~ 0.5 モルであることが望ましい。即ち、金属酸化物の前駆体の濃度は最小限の光電流密度の向上効果を達成するために 0.01 モル以上で含まれることが好ましく、光電流密度の上昇度を考慮して 0.5 モル以下で含まれることが望ましい。前記金属酸化物の前駆体溶液はスピンコート (spin coating)、ディップコート (dip coating)、及びドロップキャスト (drop casting) などの方法によって前記伝導性基板に塗布することができ、このうち、スピンコート法によって塗布することが最も好ましい。また、前記のように金属酸化物の前駆体溶液を基板に塗布した後、400 ~ 550 で 10 ~ 120 分間熱処理して遮断層を形成することが好ましく、この際、前記遮断層は 1 ~ 5,000 nm の厚さで形成することが望ましい。

10

【0044】

前記遮断層を形成した後には、前記した方法と同様な方法によって多孔質膜を形成して図 1 b の構造を有する光電極を製造することができる。

【0045】

20

また、本発明は前記光電極、前記光電極と互いに対向するように配置された対極 (counter electrode)、及び前記二つの電極間に充填された電解質を含む、色素増感太陽電池を提供する。

【0046】

図 2 は本発明の一実施例による色素増感太陽電池の構造を示す。

【0047】

本発明による色素増感太陽電池は光電極用伝導性基板 (12) の一面にメゾ多孔性金属酸化物電極 (13) 及び多孔質膜 (14) を順次積層させた光電極 (10) を含むことに特徴がある。従って、これを除いた前記対極 (20) 及び電解質 (30) などは本発明の属する技術分野における通常的な構成を含むことができ、その製造方法も通常的な方法を用いて製造することができるので、特別に制限されない。

30

【0048】

例えば、対極 (20) は伝導性第 2 基板 (22) の一面にプラチナ層または炭素層を含むか、前述した伝導性第 1 基板と同一な材質の物質を用いることができる。

【0049】

前記電解質 (30) は通常のヨウ素系酸化及び還元電解質を用いることができ、ヨウ素をアセトニトリルに溶解させた溶液などを用いることができるが、これに限定されなく、ホール伝導機能があるものであれば制限なく用いることができる。例えば、ヨージド (iodide) / トリヨージド (triiodide) を用いて酸化、還元によって対極から電子を受けて色素に伝達する役目を行うようにし、この際、開放回路電圧は色素のエネルギー準位と電解質の酸化還元準位の差によるものである。前記電解液は第 1 電極及び第 2 電極の間に均一に分散されており、金属酸化物ナノ粒子に浸潤され得る。

40

【0050】

また、前記構成を有する本発明の色素増感太陽電池の製造方法の一実施例を次に示す。

【0051】

本発明は、図 1 a ~ 図 2 に示されるように、FTO または ITO がコートされている透過率 80 % の透明な伝導性第 1 基板 (12) 上に前記方法によってメゾ多孔性金属酸化物薄膜 (13) を形成した後、その上に多孔性ナノ粒子酸化物 (14) 厚膜をコートして形成する。

【0052】

50

その後、メゾ多孔性金属酸化物薄膜とナノ粒子酸化物がコートされた前記伝導性第1基板(12)を感光性色素、例えばRu系色素溶液内に含浸して多孔質膜の表面に感光性色素が吸着されるようにして、陰極の半導体電極の光電極(10)を完成する。

【0053】

次いで、本発明は陽極の対極(20)と前記で製造された陰極の光電極とを組立てる。このために、本発明は、まず対極を光電極と互いに対向するように対向して配置させる。この際、対極と光電極との間には、S u r l y n (登録商標、デュボン社製)からなる約30~60 μ m厚さの高分子接着層(40)を位置づけ、高温、高圧下で前記二つの基板を密着させる。熱と圧着力によって前記高分子層(40)は前記二つの電極表面に強く付着される。

10

【0054】

最後に、前記対極に形成された微細孔を通じて前記二つの電極間に電解質溶液(30)を充填する。前記電解質溶液が全部充填されれば、伝導性透明テープを用いるなどの方法によって微細孔を塞ぐことによって、色素増感太陽電池を製造する。

【0055】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。但し、これらの実施例は本発明を具体的に説明するために例示するものであり、本発明の権利範囲はこれらによって制限されない。

【実施例】

【0056】

20

[実施例1]

第1電極の製造

エタノール11.6mLに界面活性剤としてのF127 1.174gを攪拌しながら溶解させた。これとは別途に、エタノール6mLに塩酸3mL及びチタンイソプロポキシド(TiP)6mLを溶かした溶液を前で得られた界面活性剤溶液に徐々に加えて混合した後、3時間ゆっくり攪拌してゾルゲル溶液を製造した。

【0057】

前記でゾルゲル溶液をFTO(Fluorine-doped tin oxide)がコートされたガラス基板に窒素条件下で2000rpm、20秒間スピンコートした後、温度20、相対湿度70%の恒温恒湿器内で5日間熟成させた。熟成されたメゾ多孔性層を、分当たり5ずつ350まで上昇させた後、300で15分間熱処理してメゾ多孔性酸化チタン薄膜を形成した。

30

【0058】

次いで、酸化チタンナノ粒子(平均粒径:20nm)、結合剤として的高分子(エチルセルロース)、及び溶媒(Terpineol)を含む金属酸化物ナノ粒子ペーストを製造した。前記ペーストを前記メゾ多孔性酸化チタン薄膜上にドクターブレード法を用いて塗布した後、500で15分間熱処理して金属酸化物ナノ粒子を含む多孔質膜を形成した。次いで、前記基板を感光性色素[Ru(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)₂(NCS)₂]の0.3mMエタノール溶液に12時間浸漬し、多孔質膜の表面に感光性色素を吸着させて光電極の第1電極を製造した。

40

【0059】

対極の製造

対極用基板としてFTOがコートされたガラス基板を用意し、この基板の伝導面側を接着テープで1.5cm²の面積にマスキングした後、H₂PtCl₆溶液をスピンコーターでコートし、接着テープを除去してから500で30分間熱処理して対極である第2電極を製造した。

【0060】

電解質注入及び縫合

前記で製造した光電極と対極との間にLiI(0.5M)及びI(0.05M)を含むアセトニトリル(acetonitrile)電解質を注入し、縫合して色素増感太陽電

50

池を製造した。

【 0 0 6 1 】

[実施例 2]

実施例 1 によって形成されたメゾ多孔性酸化チタン薄膜層上に、追加的に 0 . 0 5 モル濃度のチタンビス (エチルアセトアセタト) ジイソプロポキシド (T i t a n i u m (I V) b i s (e t h y l a c e t o a c e t a t o) d i i s o p r o p o x i d e) 溶液 (溶媒 : エチルアルコール) をスピコーター (2 0 0 0 r p m) を塗布した後、5 0 0 で 2 0 分間熱処理して遮断層を形成したことを除いては、実施例 1 と同様な方法によって色素増感太陽電池を製造した。

【 0 0 6 2 】

10

[比較例 1]

第 1 電極の製造過程において、メゾ多孔性酸化チタン薄膜層を形成しないことを除いては、実施例 1 と同様な方法によって色素増感太陽電池を製造した。

【 0 0 6 3 】

[比較例 2]

第 1 電極の製造過程において、メゾ多孔性酸化チタン薄膜層を形成しないことを除いては、実施例 2 と同様な方法によって色素増感太陽電池を製造した。

【 0 0 6 4 】

[実験例 1]

実施例 1 の方法によって得られたメゾ多孔性酸化チタン薄膜の表面と側面を各々透過電子顕微鏡 (T E M) と走査電子顕微鏡 (S E M) を用いて観察した (図 3 及び図 4) 。

20

【 0 0 6 5 】

[実験例 2]

メゾ多孔性酸化チタン薄膜形成が透光度を向上させることを確認するために、実施例 1 と 2 で得られた薄膜の透光度を、メゾ多孔性酸化チタン薄膜を有していない比較例 1 と 2 で得られた薄膜の透光度とともに測定した。その結果を図 5 に示す。

【 0 0 6 6 】

図 5 の透光度スペクトルから見られるように、メゾ多孔性酸化チタン薄膜を有するフィルム (実施例 1 と 2) が比較例 1 と 2 に比べて透光度が向上した。

【 0 0 6 7 】

30

[実験例 3]

実施例 1 と 2 及び比較例 1 と 2 で製造した色素増感太陽電池の各々に対して、下記の方法によって開放電圧、光電流密度、エネルギー変換効率 (e n e r g y c o n v e r s i o n e f f i c i e n c y) 、及び充填係数 (f i l l f a c t o r) を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

(1) 開放電圧 (V) 及び光電流密度 (m A / c m ²) :

開放電圧と光電流密度は K e i t h l e y S M U 2 4 0 0 を用いて測定した。

【 0 0 6 9 】

(2) エネルギー変換効率 (%) 及び充填係数 (%) :

40

エネルギー変換効率の測定には 1 . 5 A M 1 0 0 m W / c m ² のソーラーシミュレーター (X e ランプ [3 0 0 W 、 O r i e l] 、 A M 1 . 5 フィルター、及び K e i t h l e y S M U 2 4 0 0 からなる) を用い、充填係数は前記で得た変換効率及び下記数式を用いて計算した。

【 数 1 】

$$\text{充填係数}(\%) = \frac{(J \times V)_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100$$

【 0 0 7 0 】

前記式中、 J は変換効率曲線の Y 軸値、 V は変換効率曲線の X 軸値であり、 J_{sc} 及び V_{oc} は各軸の切片値である。

【 0 0 7 1 】

また、各々の色素増感太陽電池に対して $100\text{ mW} / \text{cm}^2$ のキセノンランプを光源として用いて電流 - 電圧特性を分析した。

【表 1】

区分		開放電圧(V)	光電流密度 (mA / cm^2)	充填係数(%)	変換効率(%)
実施例 1	メゾ多孔性 酸化チタン薄膜	0.758	15.2	69.9	8.05
実施例 2	メゾ多孔性薄膜＋ 酸化チタン薄膜	0.767	15.2	70.2	8.19
比較例 1	—	0.718	14.5	66.7	6.96
比較例 2	酸化チタン薄膜	0.753	14.5	69.3	7.59

10

20

【 0 0 7 2 】

前記表 1 から分かるように、メゾ多孔性酸化チタン薄膜を有する実施例 1 及び 2 の色素増感太陽電池の効率が、比較例 1 又は 2 に比べて優れていることが分かる。これは、本発明によって製造された色素増感太陽電池が薄い緩衝物質膜を有することによって、既存の電極より透光度が高く、かつナノ粒子半導体酸化物と基板との接着力を高めて安定であるためである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 3 】

【図 1 a】本発明の一実施例による、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を含む光電極の構造を簡略に示す断面図である。

30

【図 1 b】本発明の一実施例による、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を含む光電極の構造を簡略に示す断面図である。

【図 2】本発明の一実施例による、メゾ多孔性金属酸化物薄膜を用いた色素増感太陽電池の構成を概略的に示す図面である。

【図 3】本発明の実施例 1 のメゾ多孔性金属酸化物薄膜表面の透過電子顕微鏡写真である。

【図 4】本発明の実施例 1 のメゾ多孔性金属酸化物薄膜側面の走査電子顕微鏡写真である。

【図 5】本発明の実施例 1 と 2 及び比較例 1 と 2 で得られる色素増感太陽電池用の光電極の透光度スペクトルの測定結果を示すグラフである。

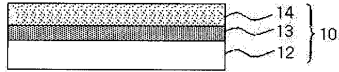
40

【符号の説明】

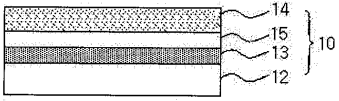
【 0 0 7 4 】

10 : 光電極、12 : 第 1 基板、13 : メゾ多孔性金属酸化物薄膜、
14 : 多孔性金属酸化物薄膜、15 : 遮断層、20 : 対極、22 : 第 2 基板、
26 : 電解質注入孔、30 : 電解質、40 : 高分子接着剤層。

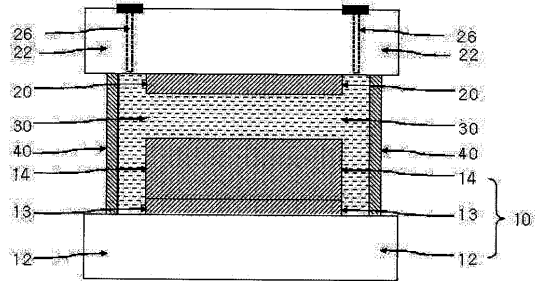
【図 1 a】



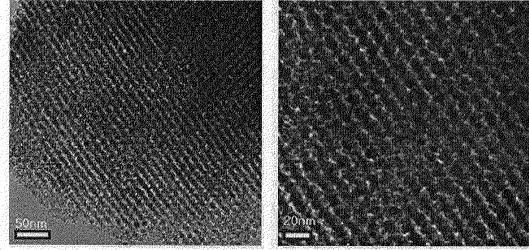
【図 1 b】



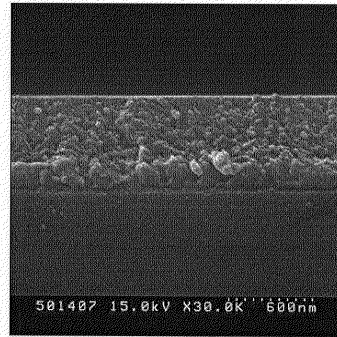
【図 2】



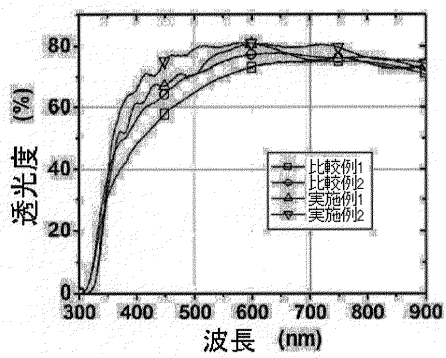
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (72)発明者 キュン・コン・キム
大韓民国、ソウル 136-130、ソンプク-グ、ハウォルゴク-ドン、ナンバー39-1、コ
リア・インスティテュート・オブ・サイエンス・アンド・テクノロジー、クワハクジャ・アパート
メント ビー-102
- (72)発明者 ナム・ギョ・パーク
大韓民国、ソウル 158-759、ヤンチョン-グ、モク 6-ドン、ハンシン・チョング・ア
partment 111-505
- (72)発明者 キ・チョン・ヨ
大韓民国、ソウル 121-821、マポ-グ、マンウォン 1-ドン、ナンバー406-17
- (72)発明者 ワン・イン・リー
大韓民国、ソウル 158-782、ヤンチョン-グ、モク-ドン、ナンバー934、クンホ 1
-チャ・apartment 101-2001
- (72)発明者 ユン・ヘ・リー
大韓民国、インチョン 402-866、ナム-グ、ハギク 2-ドン、ナンバー9-3、2/3

審査官 石井 徹

- (56)参考文献 特開2006-313668(JP,A)
特開2008-053165(JP,A)

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