

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5248770号

(P5248770)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(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 34 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2006-507509 (P2006-507509)	(73) 特許権者	308014846
(86) (22) 出願日	平成16年3月24日(2004.3.24)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2006-523369 (P2006-523369A)		ドイツ国 6 4 2 9 3 ダルムシュタット
(43) 公表日	平成18年10月12日(2006.10.12)		, フランクフルター シュトラッセ 2 5
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/008925		O
(87) 国際公開番号	W02004/086464	(74) 代理人	100068755
(87) 国際公開日	平成16年10月7日(2004.10.7)		弁理士 恩田 博宣
審査請求日	平成19年2月7日(2007.2.7)	(74) 代理人	100105957
(31) 優先権主張番号	10/395,823		弁理士 恩田 誠
(32) 優先日	平成15年3月24日(2003.3.24)	(74) 代理人	100142907
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 本田 淳
前置審査		(72) 発明者	ゴードリアナ、ラッセル
			アメリカ合衆国 0 3 0 5 4 ニューハン
			プシャー州 メリマック ペンローズ レ
			ーン 2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メッシュ電極を利用した光電セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 基板と、

第 2 基板と、

第 2 基板に部分的に埋込まれた光透過性の金属メッシュ電極と、

光透過性の金属メッシュ電極と第 1 基板との間に配設された第 1 電極と、

第 1 電極と光透過性の金属メッシュ電極との間に配設された光増感ナノ・マトリックス層であって、光透過性の金属メッシュ電極と直接接触している光増感ナノ・マトリックス層と、

第 1 電極と光透過性の金属メッシュ電極との間に配設された電荷キャリア媒体とから成る光電セル。

【請求項 2】

第 1 電極は光透過性を有する材料から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 3】

第 1 電極はインジウム・スズ酸化物から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 4】

第 1 電極は金属メッシュ電極から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 5】

第 1 電極は金属箔から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 6】

10

20

メッシュ電極は 60% ~ 95% の透過率を有する請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 7】

メッシュ電極は金属材料から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 8】

金属材料は、パラジウム、白金、チタン、ステンレス鋼、およびそれらの合金のうちの 1 つ以上から成る請求項 7 に記載の光電セル。

【請求項 9】

メッシュ電極は 5 μm ~ 200 μm の直径を有する金属線材から成り、かつ 50% ~ 95% のメッシュ開口部を有する請求項 7 に記載の光電セル。

【請求項 10】

メッシュ電極は 25 μm ~ 75 μm の直径を有する金属線材から成り、かつ 80% ~ 90% のメッシュ開口部を有する請求項 7 に記載の光電セル。

【請求項 11】

メッシュ電極は 3 オーム (Ω) / $\square$ 未満の抵抗率を有する請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 12】

光増感ナノ・マトリックス層は、セレン化物、硫化物、テルル化物、酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、およびそれらの 1 つ以上の組合せから選択される材料のナノ粒子から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 13】

光増感ナノ・マトリックス層は、色素増感され、かつ相互接続されたナノ粒子から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 14】

光増感ナノ・マトリックス層は、色素増感され、かつ相互接続された二酸化チタン・ナノ粒子から成る請求項 13 に記載の光電セル。

【請求項 15】

光増感ナノ・マトリックス層は平均寸法が 5 nm ~ 300 nm の粒子から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 16】

光増感ナノ・マトリックス層は平均寸法が 10 nm ~ 40 nm の粒子から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 17】

光増感ナノ・マトリックス層は光増感剤を含む請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 18】

光増感剤は色素を含む請求項 17 に記載の光電セル。

【請求項 19】

光増感剤は、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、ピロール、およびキサントチンから選択される有機分子を含む請求項 17 に記載の光電セル。

【請求項 20】

光増感剤は 2 価の金属および 3 価の金属から選択される金属イオンを含む請求項 17 に記載の光電セル。

【請求項 21】

光増感剤は、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、および鉄遷移金属錯体のうちの 1 つ以上を含む請求項 20 に記載の光電セル。

【請求項 22】

電荷キャリア媒体は電解質レドックス系から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 23】

電荷キャリア媒体はポリマー電解質から成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 24】

電荷キャリア媒体は伝導性ポリマーから成る請求項 1 に記載の光電セル。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

電荷キャリア媒体は入射可視光のうちの60%以上を透過させる請求項1に記載の光電セル。

【請求項26】

第1電極とメッシュ電極との間に配設された触媒媒体をさらに含む請求項1に記載の光電セル。

【請求項27】

触媒媒体は白金を含む請求項26に記載の光電セル。

【請求項28】

触媒媒体は伝導性ポリマーを含む請求項26に記載の光電セル。

【請求項29】

第1基板および第2基板は1,500MPa~5,000MPaの曲げ弾性率を有する請求項1または28に記載の光電セル。

【請求項30】

第1基板および第2基板は可撓性かつ光透過性を備える請求項1または28に記載の光電セル。

【請求項31】

第1基板および第2基板のうちの少なくとも一方はポリエチレンナフタレート材料から成る請求項1または28に記載の光電セル。

【請求項32】

第1基板および第2基板は350未満のガラス転移温度を有する請求項1または28に記載の光電セル。

【請求項33】

第1基板および第2基板は10~150のガラス転移温度を有する請求項1または28に記載の光電セル。

【請求項34】

直列および並列のうちの少なくともいずれかにて電氣的に接続された複数の請求項1に記載の光電セルから成る光電モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

メッシュ電極を利用した光電セルに関する。

【背景技術】

【0002】

我々の化石燃料の消費および依存を低減したいという願望から、多くの光電材料およびデバイスが開発されてきた。光電材料およびデバイスがエネルギー源として広く採用されるには、主として光電セルの製造に伴うコストおよび技術的な困難が制約となっている。光電セルが商業的に使用可能なエネルギー源であるためには、ある妥当な時間枠内でセルによって生成される電気エネルギーで、それらのセルのエネルギーのコストおよび材料のコストが回収可能でなければならない。

【0003】

2つの電極の間に配設された光電材料を含む典型的な光電セル(サンドイッチ型)を製造するとき、入射光に対する電極の一方または両方の透明性は、経済的および技術的な重要要件になり得る。サンドイッチ型のセルにおいて、セルの少なくとも一方の側は露光側、すなわち入射光がそれを通して光電材料に到達するセルの側である。光電材料の最大出力エネルギーは、それが受取る入射光の量に依存するので、サンドイッチ型光電セルは露光側電極としてほとんど常に半導体酸化膜(例えばインジウム・スズ酸化物など)を使用する。それらの半導体酸化膜は比較的成本を要し、製造が困難であるが、有用な光電セルを製造するには伝導性と共に透明性が必要であると一般に考えられ、かつ教示されているため、従来技術の光電セルでは、これらの膜に半導体のみが用いられている。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 4 】

本発明は、光電セルの少なくとも1つの露光側にメッシュ電極を使用する光電セルの様々な実施形態を提供する。適切なメッシュ電極材料は、金属線材、伝導性ポリマー繊維、金属被覆すなわち金属化された合成ポリマー繊維（例えばナイロンなど）、および金属被覆すなわち金属化された天然繊維（例えば亜麻、綿、羊毛、絹など）を含むが、それらに限定されない。メッシュ電極は、好適には、例えば金属線材・メッシュ、金属被覆すなわち金属化された繊維、またはその両方など、金属メッシュを含む。本明細書で用いられる「線材（wire）」の語は、断面が実質的に円形または楕円形のメッシュ・ストランドだけではなく、断面が、例えば半円形、正方形、および矩形などの非円形および非楕円形のストランドも指す。

10

【 0 0 0 5 】

金属メッシュの線材または繊維は不透明（すなわち光を遮断する）であるが、本発明の光電セルは、露光側電極として半導体酸化膜を使用する先行技術のセルを超える幾つかの利点を提供することが可能である。例えば、高伝導性の金属（例えばステンレス鋼またはチタンなど）からなる金属メッシュ電極の伝導性は、現在入手可能な最良の透明半導体酸化膜の伝導性を凌駕する。また、様々な実施形態において、メッシュ電極を用いて光電セルを形成することにより、それらのセルに半導体酸化膜電極を用いることに伴うコストおよび技術的な問題が低減または除去される。さらに、可撓性メッシュ電極を用いることによって、剛性基板上に光電セルを製造するために典型的に用いられるパッチ法とは対照的に、連続製造法（例えばロール・ツー・ロール、ウェブなど）による本発明の光電セルの製造が容易となる。

20

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明のメッシュ電極の不透明な部分は本質的に電極全体の透過率（transmissivity）を低下させるが、線材（または繊維）直径とメッシュの単位面積当たりの線材（または繊維）数とを適切に選択することによって、様々な実施形態において、本発明は80%を超える透過率のメッシュ電極を提供する。様々な実施形態において、本発明の光電セルは約60%～約95%の範囲の透過率を有する露光側メッシュ電極を含む。露光側メッシュ電極は好適には約80%を超える透過率を有し、さらに好適には透過率は約90%を超える。

【 0 0 0 7 】

一態様によれば、本発明は、2つの電極の間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層と電荷キャリア媒体とからなる光電セルを提供する。少なくとも1つの露光側電極はメッシュの形の不透明材料から作られる。また好適には、光電セルは、電極と電荷キャリア媒体との間の電荷移動、電流の流れ、またはその両方を容易にするために、電極のうちの少なくとも1つに隣接して配設された触媒媒体も含む。

30

【 0 0 0 8 】

本明細書で用いられる「光増感ナノ・マトリックス層（photosensitized nanomatrix layer）」の語は、ナノ粒子、ヘテロ接合複合材料、またはその組合せからなる光増感層を含む。一実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は1つ以上の種類の相互接続されたナノ粒子を含み、光増感剤を含むことも可能である。適切なナノ粒子の例は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、およびそれらの組合せからなるナノ粒子を含むが、それらに限定されない。光増感剤は、例えば、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン（phthalocyanine）、またはピロールなど、色素または有機分子であることが可能である。別の実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は、例えば、ポリチオフェン中のフラーレン複合材など、ヘテロ接合複合材料からなる。様々な実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層には長距離秩序は必要でないことが理解される。例えば、光増感ナノ・マトリックス層が結晶である必要はなく、粒子領域または相領域が、規則的に、反復的に、または周期的に配列されている必要はない。

40

50

【0009】

一実施形態において、少なくとも1つの露光側電極は金属材料からなるメッシュ電極である。金属材料は、好適には、白金、ステンレス鋼、またはそれらの合金、もしくはそれらのうちの1つ以上からなる。他の適切な金属材料は、パラジウム、チタン、およびそれらの合金を含むが、それらに限定されない。さらに、好適には、メッシュ電極は可撓性メッシュ材料からなる。可撓性メッシュ材料によって、例えばロール-ツー-ロール法またはウェブ法など、連続製造法で本発明の光電セルを製造することが容易となる。

【0010】

別の実施形態において、少なくとも1つの露光側電極は、メッシュの開口部に堆積された半導体酸化膜を備えるメッシュ電極からなる。それらの実施形態においては半導体酸化物が使用されるが、半導体酸化膜の製造仕様は先行技術の光電セルで必要とされ得るよりも厳密でないことが可能である。例えば、メッシュ電極であるから、セルから外部負荷へ電流を伝達するために、セルが半導体酸化膜のみに依存する必要がない。したがって、例えば、先行技術の光電セルで必要とされ得るよりも低い品質の半導体酸化膜（例えば、より低い伝導性のもの）を使用することが可能であり得る。

【0011】

別の実施形態において、本発明の光電セルはさらに第1の基板と第2の基板とを含む。第1の基板と第2の基板との間には、2つの電極と、光増感ナノ・マトリックス層と、電荷キャリア媒体とが配設されている。1つの場合には、メッシュ電極は、例えば露光側基板である第1基板中に、部分的に埋込まれる。好適には、メッシュ電極のうちの少なくとも一部は、第1基板への部分的埋込みの前、部分的埋込みの後、または部分的埋込みの前および後の両方に、触媒媒体で被覆される。別の場合には、部分的に埋込まれたメッシュ電極は、さらに、第1基板上とメッシュの開口部中とに堆積された半導体酸化膜を含む。

【0012】

別の態様において、本発明は第1の可撓性基板と、可撓性メッシュ電極と、第1の可撓性電極とからなる可撓性光電材料を提供する。光増感ナノ・マトリックス層および電荷キャリア媒体の両方は、第1の可撓性電極と可撓性メッシュ電極との間に配設される。適切な第1の可撓性電極は、メッシュ電極、伝導性箔、および伝導性膜を含むが、それらに限定されない。一実施形態において、第1の可撓性電極は第1の可撓性基板に隣接して配設される。他の実施形態において、第1の可撓性電極は第1の可撓性基板上に堆積された金属層からなる。

【0013】

別の態様において、本発明は2つの電極の間に配設された光活性材料からなる光電セルを提供する。少なくとも1つの露光側電極はメッシュの形の不透明な材料から作られる。光活性材料はケイ素の形（例えば結晶、多結晶、非晶質など）、薄膜型の光導体（photoconductor）、または光増感ナノ・マトリックス材料であることが可能である。

【0014】

別の態様において、本発明は、直列、並列、またはその両方の組合せで相互接続された、本発明の2つ以上の光電セルを有する光電モジュールを提供する。好適には、光電モジュールは第1基板と第2基板との間に配設された光電セルから形成される。光電セルは各々、第1電極とメッシュ電極との間に配設された光増感ナノ・マトリックス層および電荷キャリア媒体からなる。一実施形態において、電気絶縁性材料が光電セルの間に配設され、2つ以上の光電セルは、電気絶縁性材料の中に埋込まれ、かつ1つの光電セルのメッシュ電極と別の光電セルの第1電極とに電氣的に接触している線材によって、電氣的に直列に接続される。好適には、電氣的な絶縁材料は接着特性も有し、例えば、2つの基板または基板部分を結合し、本発明による光電モジュールの形成を容易にすることが可能である。

【0015】

別の態様において、本発明は本発明の複数の光電セルからなる光電モジュールの製造方

10

20

30

40

50

法を提供する。この方法は、ロール - ツー - ロール法またはウェブ法などの連続製造法を用いて、そうした光電モジュールの製造を容易にする。一実施形態では、方法には、第 1 の基板上に一群の光電セル部分を形成し、第 1 の基板上の 2 つ以上の光電セル部分の間に電氣的絶縁材料を配設し、第 2 の基板上に一群の光電セル部分を形成し、第 1 の基板上の 2 つ以上の光電セル部分の間の電氣的絶縁材料に線材を埋込み、それぞれの基板と光電セル部分とを組合わせて複数の光電セルを形成することからなり、2 つ以上の光電セルは線材によって電氣的に直列に接続される。

【0016】

本発明の前述のおよび他の目的、特徴、利点は、以下の本発明の様々な実施形態の説明および添付の図面からさらに完全に理解されるであろう。図面において、一般に同様の参照記号は異なる図面を通じて同じ構成要素を指す。図面は必ずしも一定の縮尺ではなく、その代りに、本発明の原理を示すために強調されている。

【0017】

A. メッシュ電極を用いた光電セル

本発明は、光電セルの少なくとも 1 つの露光側にメッシュ電極を用いた光電セルの様々な実施形態を提供する。好適には、メッシュ電極は、例えば金属線材・メッシュ、金属被覆すなわち金属化された繊維、またはその両方など、金属メッシュからなる。

【0018】

一実施形態において、本発明は線材・メッシュの露光側電極を有する色素増感太陽電池 (DSSC) を提供する。太陽電池の光増感ナノ・マトリックス層は、光増感され、かつ相互接続されたナノ粒子材料からなる。一実施形態において、線材・メッシュ電極は DSSC の透明なカソードとして機能することが可能である。好適には、メッシュは少なくとも部分的に触媒媒体で被覆されている。例えばメッシュは、例えば、電気化学セル中で塩化白金酸を用いることによる電気化学的析出によって、真空蒸着によって、または例えば塩化白金酸などの白金化合物を含む被膜の熱分解によって、白金化 (platinized) が可能である。別の実施形態において、線材・メッシュ電極は、例えば、光増感相互接続ナノ粒子材料が線材・メッシュに被覆され、DSSC のアノードとして機能することが可能である。さらに、線材・メッシュ電極は DSSC のアノードおよびカソードの両方として用いることが可能であり、例えば、DSSC の両方の側からの光透過は有利であると考えられる。

【0019】

図 1 A および図 1 B には、第 1 電極 108、109 と、光電セル 100、101 の露光側 114、115 のメッシュ電極 112、113 との間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層 102、103 と、電荷キャリア媒体 106、107 とを含む、本発明の様々な実施形態による光電セル 100、101 を描く。図 1 A に描いたように、メッシュ電極 112 は光電セル 100 のカソードとして働き、図 1 B に描いたように、メッシュ電極 113 は光電セル 101 のアノードとして働く。好適には、光電セルはさらに、触媒媒体 118、119 を含む。一実施形態において、触媒媒体 118 は電荷キャリア媒体 106 とメッシュ電極 112 とに電氣的に接触して配設される。他の実施形態において、触媒媒体 119 は電荷キャリア媒体 107 と第 1 電極 109 とに電氣的に接触して配設される。さらに、光電セルを外部負荷に電氣的に接続するために、線材またはリード線 (図示せず) を第 1 電極、メッシュ電極、またはその両方に接続することが可能である。

【0020】

好適には、光電セルは 2 つの基板を含み、それら 2 つの基板の間には、電極と、光増感ナノ・マトリックス層と、電荷キャリア媒体とが配設されている。再び図 1 A と図 1 B を参照すると、様々な実施形態において、光電セルは第 1 の光透過性の基板 120、121 と、第 2 基板 124、125 とを含む。また、好適には、例えば連続製造法による光電セルの形成を容易にするために、基板は可撓性である。

【0021】

様々な実施形態において、保護被膜を 1 つ以上の基板に代用してもよく、1 つ以上の基

10

20

30

40

50

板に加えて用いてもよい。保護被膜は、例えば汚染物質（例えば塵埃（d i r t）、水または酸素）をセルの中に入れない能力、セル中の化学種または組成物を保持する能力、およびセルを保護するすなわち耐久性を高める能力に基づいて選択可能である。適切な保護被膜はフッ素化炭化水素ポリマーを含むが、それに限定されない。

【0022】

本明細書で用いられる「光透過性の基板（s i g n i f i c a n t l y l i g h t t r a n s m i t t i n g s u b s t r a t e）」の語は、動作波長範囲で基板に入射する可視光の約60%以上を透過する基板を指す。適切な基板は、可撓性、半剛性、および剛性の基板を含む。好適には、基板の厚さは、約6マイクロメートル（ μm すなわちミクロン）～約200 μm の範囲である。適切な可撓性基板の例は、光電セルに使用される基板材料の厚さにおいて約5,000メガパスカル（MPa）未満の曲げ弾性率を有する基板を含むが、それに限定されない。以下でさらに詳細に説明するように、可撓性で光透過性の基板に適した温度および加熱時間で本発明による可撓性光電セルの作製を可能にする、ナノ粒子相互接続の方法が本明細書では提供される。好適には、可撓性で光透過性の基板はポリマー材料を含む。適切な基板材料は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド（polyimide）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリマー性炭化水素、セルロース誘導体、またはそれらの組合せを含むが、それらに限定されない。

10

【0023】

本発明の光電セルに使用する基板は有色であってもよく、無色であってもよい。好適には、基板は非散乱性かつ透明である。基板は1つ以上の実質的に平坦な表面を有してもよく、実質的に非平坦であってもよい。例えば、非平坦な基板は湾曲した表面または階段状の表面（例えば、フレネル・レンズを形成する）を有してもよく、パターン形成されていてもよい。

20

【0024】

光電セルのメッシュ電極は伝導性メッシュ材料からなる。適切なメッシュ材料は、金属（例えばパラジウム、白金、チタン、ステンレス鋼、およびそれらの合金など）ならびに例えばポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）、ポリチオフエン（polythiophene）誘導体およびポリアニリンなどの伝導性ポリマーを含むが、それらに限定されない。好適には、メッシュ材料は金属線材からなる。伝導性メッシュ材料は、例えば金属被覆すなわち金属化によって伝導性を付与された電気絶縁性材料からなることも可能である。電気絶縁性材料は、例えば製織繊維または光学繊維など、繊維からなることが可能である。適切な繊維の例は、合成ポリマー繊維（例えばナイロンなど）および天然繊維（例えば亜麻、綿、羊毛、絹など）を含む。好適には、メッシュ電極は可撓性であり、例えば、連続製造法による光電セルの形成を容易にする。

30

【0025】

本発明のメッシュ電極は、例えば線材（または繊維）直径およびメッシュ密度（すなわち、メッシュの単位面積当たりの線材（または繊維）の数）に関して広範囲の形態を取り得る。メッシュは、例えば、任意の数の開口部形状を有して、規則的または不規則であることが可能である。メッシュの形状の因子が本発明に不可欠でないことは理解される。適切なメッシュ形状因子（例えば線材直径、メッシュ密度など）は、例えば、メッシュの線材（または繊維）の伝導性、所望の透過率、可撓性、機械的強度、またはそれらのうちの1つ以上に基づいて選択可能である。

40

【0026】

一実施形態において、メッシュ電極は、約1 μm ～約400 μm の範囲の平均線材直径と、約60%～約95%の範囲の線材間平均開口面積とを有する金属線材・メッシュからなる。1つの場合には、金属線材メッシュは約10 μm ～約200 μm の平均線材直径と、約75%～約90%の範囲の線材間平均開口面積とを有する。1つの場合には、メッシュ電極は、約25 μm ～約35 μm の範囲の平均線材直径と、約80%～約85%の範囲の線材間平均開口面積とを有するステンレス鋼の織り（woven）線材メッシュからな

50

る。好適には、ステンレス鋼は、332ステンレス鋼からなるか、例えば、電荷キャリア材料またはナノ・マトリックス層の任意の腐食特性に対する適切な耐性を有する幾つかの他のステンレス鋼からなる。例えば、一部の実施形態において、316ステンレス鋼は十分な腐食耐性を有する。

【0027】

別の実施形態において、メッシュ電極は、約10 μ m～約400 μ mの範囲の平均繊維直径と、約60%～約95%の範囲の繊維間平均開口面積とを有する、金属被覆された繊維メッシュからなる。1つの場合には、繊維メッシュは、約10 μ m～約200 μ mの範囲の平均繊維直径と、約75%～約90%の範囲の繊維間平均開口面積とを有する。1つの場合には、メッシュ電極は、約1 μ m～約50 μ mの範囲の厚さを有するチタンで被覆されたナイロン繊維からなり、得られるメッシュは、約10 μ m～約250 μ mの範囲の平均繊維直径と、約60%～約95%の範囲の繊維間の平均開口面積とを有する。

10

【0028】

様々な実施形態において、メッシュ電極はさらに、メッシュの開口部に堆積させた透明な半導体酸化膜を含む。メッシュ電極であるから、セルから外部負荷へ電流を伝達するために、セルが透明な半導体酸化膜のみに依存する必要がない。このことによって、例えば、先行技術の光電セルに必要とされ得るよりも、低い品質の半導体酸化膜（例えば、より低い伝導性のもの）、薄い半導体酸化膜、またはその両方を使用することが可能となる。

【0029】

一実施形態において、半導体酸化膜はメッシュ電極の線材（または繊維）を実質的に被覆しない。別の実施形態において、メッシュ電極は透明な半導体酸化膜で被覆される。透明な半導体酸化膜は、メッシュ電極の線材の間に透明で均一な半導体表面を提供することが可能である。好適には、透明な半導体酸化膜およびメッシュ電極は電氣的に接触しており、結果として、メッシュ電極が電子をセルから外部負荷へ伝導することを容易にする。例えば、DSSCにてアノードとして働くメッシュ電極については、透明な半導体酸化膜は相互接続ナノ粒子材料に半導体表面を提供し、光で発生された（photogenerated）電子を相互接続ナノ粒子材料から取出すことを補助することが可能である。さらに、例えば、DSSCにてカソードとして働くメッシュ電極については、透明な半導体酸化膜は、触媒媒体、電荷キャリア媒体、またはその両方に半導体表面を提供し、メッシュ電極からそれらの媒体への電子移動を補助することが可能である。

20

30

【0030】

図2Aおよび図2Bを参照すると、様々な実施形態において、光電セル200、201は、第1電極208、209と、光電セル200、201の露光側214、215のメッシュ電極212、213と、メッシュ電極の少なくとも開口部に配設された透明な半導体酸化膜216、217との間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層202、203と、電荷キャリア媒体206、207とを含む。好適には、光電セルはさらに、触媒媒体218、219を含む。一実施形態において、触媒媒体218は電荷キャリア媒体206とメッシュ電極212とに電氣的に接触して配設されるが、好適には、触媒媒体も透明な半導体酸化膜216の少なくとも一部に電氣的に接触して配設される。別の実施形態において、触媒媒体219は電荷キャリア媒体207と第1電極209とに電氣的に接触して配設されるが、好適には、触媒媒体も透明な半導体酸化膜217の少なくとも一部に電氣的に接触して配設される。さらに、光電セルを外部負荷に電氣的に接続するために、線材またはリード線（図示せず）を第1電極、メッシュ電極、またはその両方に接続してもよい。好適には、光電セルはさらに、第1の光透過性の基板220、221と、第2基板224、225とを含む。好適には、例えば、連続製造法による光電セルの形成を容易にするために、基板は可撓性である。様々な実施形態において、保護被膜を1つ以上の基板に代用してもよく、1つ以上の基板に加えて用いてもよい。

40

【0031】

適切な透明半導体酸化膜材料は、インジウム・スズ酸化物（「ITO」）、フッ素ドーブした酸化スズ、酸化スズなどを含むが、それらに限定されない。一実施形態において、

50

透明な半導体酸化膜は厚さ約100nm～約500nmの層として堆積される。他の実施形態において、透明な半導体酸化膜は厚さ約150nm～約300nmである。

【0032】

様々な実施形態において、メッシュ電極は光電セルの基板の中に部分的に埋込まれる。一実施形態において、メッシュ電極をセルの基板に部分的に埋込むことによって、連続製造法による製造およびより高い耐久性のセルの製造が容易となる。一実施形態において、メッシュ電極は、例えば露光側基板である第1基板中に、部分的に埋込まれる。好適には、メッシュ電極のうちの少なくとも一部は、第1基板への部分的埋込みの前、部分的埋込みの後、または部分的埋込みの前および後の両方に、触媒媒体で被覆される。

【0033】

好適には、メッシュ電極の全体が、メッシュの線材（または繊維）の平均直径の約70%程度の深さまで基板中に埋込まれる。メッシュを基板に十分に定着させることが可能な最小程度までメッシュが基板に埋込まれることによって、例えば、電荷キャリアまたはナノ・マトリックス層とメッシュとの電気的な接触面積を最大にすることが好適である。例えば、織り線材・メッシュを有する一実施形態において、線材の交差の下に位置する線材は基板に完全に埋込まれ、交差の上に位置する線材は埋込まれず、線材の交差の間の線材の部分は部分的に埋込まれる。

【0034】

基板に埋込まれたメッシュ電極を含む様々な実施形態において、メッシュ電極の線材は、メッシュの線材（または繊維）の平均直径の約30%を超える距離、基板の上に出る。一実施形態において、メッシュ電極の線材が、メッシュの線材（または繊維）の平均直径の約25%～約50%の距離、基板の上に出るように、メッシュ電極が基板に埋込まれる。

【0035】

基板に埋込まれたメッシュ電極を含む様々な他の実施形態において、メッシュ電極の線材（または繊維）は、好適には、メッシュの線材（または繊維）の平均直径の約70%程度の深さまで基板中に埋込まれる。一実施形態において、線材（または繊維）は、メッシュの線材（または繊維）の平均直径の約50%～約75%の範囲の深さまで基板に埋込まれる。

【0036】

図3Aおよび図3Bを参照すると、様々な実施形態において、光電セル300、301は、第1電極308、309と、光電セル300、301の露光側314、315のメッシュ電極312、313との間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層302、303と、電荷キャリア媒体306、307とを含む。メッシュ電極312、313は、第1の光透過性の基板320、321に部分的に埋込まれている。好適には、光電セルはさらに、第2基板324、325を含む。例えば、連続製造法による光電セルの形成を容易にするために、好適には、基板は可撓性である。様々な実施形態において、保護被膜を1つ以上の基板に代用してもよく、1つ以上の基板に加えて用いてもよい。

【0037】

また、光電セルがさらに触媒媒体318、319を含むことも好適である。一実施形態において、触媒媒体318は電荷キャリア媒体306とメッシュ電極312とに電気的に接触して配設される。別の実施形態において、触媒媒体319は電荷キャリア媒体307と第1電極309とに電気的に接触して配設される。さらに、光電セルを外部負荷に電気的に接続するために、線材またはリード線（図示せず）を第1電極、メッシュ電極、またはその両方に接続してもよい。

【0038】

様々な実施形態において、部分的に埋込まれたメッシュ電極を有する本発明の光電セルはさらに、メッシュの開口部に配設された半導体酸化膜を含む。図3Cおよび図3Dを参照すると、様々な実施形態において、光電セル350、351は、第1電極358、359と、光電セル350、351の露光側364、365のメッシュ電極362、363と

10

20

30

40

50

、メッシュ電極の少なくとも開口部に配設された透明な半導体酸化膜 366、367 との間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層 352、353 と、電荷キャリア媒体 356、357 とを含む。メッシュ電極 362、363 は、第 1 の光透過性の基板 370、371 中に部分的に埋込まれている。例えば連続製造法による光電セルの形成を容易にするために、基板は可撓性であることが好ましい。好適には、光電セルはさらに、第 2 基板 374、375 を含む。例えば、連続製造法による光電セルの形成を容易にするために、好適には、基板は可撓性である。様々な実施形態において、保護被膜を 1 つ以上の基板に代用してもよく、1 つ以上の基板に加えて用いてもよい。

【0039】

また、光電セルがさらに触媒媒体 368、369 を含むことも好適である。一実施形態において、触媒媒体 368 は電荷キャリア媒体 356 とメッシュ電極 362 とに電氣的に接触して配設されるが、好適には、透明な半導体酸化膜 366 の少なくとも一部にも電氣的に接触する。別の実施形態において、触媒媒体 369 は電荷キャリア媒体 357 と第 1 電極 359 とに電氣的に接触して配設されるが、好適には、透明な半導体酸化膜 367 の少なくとも一部にも電氣的に接触する。さらに、光電セルを外部負荷に電氣的に接続するために、線材またはリード線（図示せず）を第 1 電極、メッシュ電極、またはその両方に接続してもよい。

【0040】

本発明の第 1 電極（例えば図 1A ~ 1B、2A ~ 2B、3A ~ 3B、4 ~ 6 に示したものなど）は、メッシュ、金属箔、堆積金属層、伝導性ポリマー膜、半導体酸化膜、またはそれらのうちの 1 つ以上の組合せを含む、広範囲の形態を取り得るが、それらに限定されない。光電セルの第 1 電極の側が露光側でもある場合、第 1 電極は、触媒媒体で被覆されたメッシュ電極と、メッシュ開口部に透明な半導体酸化膜を有するメッシュ電極とを含む、本明細書に説明するメッシュ電極からなることが好適である。他の実施形態において、第 1 電極は金属箔からなることが好適である。第 1 電極用の適切な金属箔材料の例は、パラジウム、白金、チタン、ステンレス鋼、およびそれらの合金を含むが、それらに限定されない。様々な実施形態において、第 1 電極は約 10 μm ~ 約 100 μm の範囲の平均厚さを有する金属箔からなる。好適には、金属箔は約 25 μm ~ 約 50 μm の範囲の平均厚さを有する。

【0041】

一実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層が、色素増感相互接続二酸化チタン・ナノ粒子材料からなる場合、第 1 電極は厚さ約 25 μm のチタン金属箔からなる。1 つの場合には、光増感ナノ・マトリックス層はチタン金属箔、または適切なプライマー層（以下でさらに説明する）の上に直接形成される。

【0042】

別の実施形態において、第 1 電極は基板上に堆積された金属層からなる。適切な金属は、パラジウム、白金、チタン、ステンレス鋼、およびそれらの合金を含むが、それらに限定されない。様々な実施形態において、堆積金属層は約 0.1 μm ~ 約 3 μm の範囲の平均厚さを有する。好適には、堆積金属層は約 0.5 μm ~ 約 1 μm の範囲の平均厚さを有する。

【0043】

別の実施形態において、第 1 電極は、例えば、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）、ポリアニリン、およびポリチオフェン誘導体など、伝導性ポリマーからなる。

さらに別の実施形態において、第 1 電極は、例えば ITO、フッ素ドーパした酸化スズ、酸化スズなど、透明な半導体酸化膜を含む光透過性の材料からなる。1 つの場合には、第 1 電極は厚さ約 100 nm ~ 約 500 nm の層として基板上に堆積される。他の場合には、第 1 電極は厚さ約 150 nm ~ 約 300 nm である。

【0044】

別の態様において、本発明は、第 1 の可撓性基板と、可撓性メッシュ電極と、第 1 の可撓性電極とからなる可撓性光電材料を提供する。光増感ナノ・マトリックス層および電荷

10

20

30

40

50

キャリア媒体の両方は、第1の可撓性電極と可撓性メッシュ電極との間に配設される。好適には、光電材料は、電荷キャリア媒体に電氣的に接触する触媒媒体を含む。また、様々な実施形態において、可撓性光電材料はさらに、可撓性メッシュ電極と、第1の可撓性電極と、光増感ナノ・マトリックス層と、電荷キャリア媒体とが、第1の可撓性基板と第2基板との間に配設されるように、第2基板を含む。さらに、光電セルを外部負荷に電氣的に接続するために、線材またはリード線（図示せず）を第1の可撓性電極、可撓性メッシュ電極、またはその両方に接続してもよい。

【0045】

可撓性光電材料は、図1A～1B、2A～2B、3A～3B、4～6に示したものを含む広範囲の形態を取り得るが、それらに限定されない。例えば、様々な実施形態において、光電材料の第1の可撓性基板は第1の光透過性の基板であってよい。好適には、可撓性の光透過性の基板はポリマー材料からなる。適切な基板材料は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリマー性炭化水素、セルロース誘導体、またはそれらの組合せを含むが、それらに限定されない。

【0046】

他の実施形態において、第1の可撓性基板は露光側基板ではない。これらの実施形態において、1つの場合には、第1の可撓性基板は不透明である。別の場合には、可撓性光電材料はさらに、材料の露光側に透明な保護被膜を含む。第1の可撓性基板が露光側基板でない場合、広範囲の材料が可撓性基板としての使用に適切であることは理解される。好適な基板材料は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート（PEN）、およびポリカーボネートを含む。他の適切な基板材料は、セルロース誘導体（cellulose）（充填および非充填）、ポリアミド、およびそれらのコポリマー、ポリエーテル、ならびにポリエーテルケトンを含むが、それらに限定されない。

【0047】

適切な保護被膜はフッ素化炭化水素ポリマーおよびジシロキサンを含むが、それらに限定されない。例えば、可撓性光電材料が可撓性メッシュ電極として線材・メッシュ露光側電極を有するDSSCからなり、セルの光増感ナノ・マトリックス層が、光増感相互接続ナノ粒子材料からなる場合、好ましい保護被膜はTefzel（登録商標）（デュポン（DuPont））を含むが、それに限定されない。

【0048】

適切な第1の可撓性電極は、メッシュ電極、伝導性箔、伝導性膜、および本明細書に説明される他の第1電極を含むが、それらに限定されない。一実施形態において、第1の可撓性電極は第1の可撓性基板に隣接して配設される。別の実施形態において、第1の可撓性電極は第1の可撓性基板上に堆積された金属層からなる。また、可撓性光電材料の第1の可撓性電極の側が露光側でもある場合、第1の可撓性電極は、可撓性であると本明細書で説明したようなメッシュ電極からなることが好適である。

【0049】

本発明の光電セルの光増感ナノ・マトリックス層は、光増感ナノ粒子材料、ヘテロ接合複合材料、またはそれらの組合せを含むことが可能である。上で説明したように、長距離秩序が光増感ナノ・マトリックス層に存在することは可能であるが、光増感ナノ・マトリックス層には長距離秩序は必要でないことが理解される。例えば、光増感ナノ・マトリックス層が結晶である必要はなく、粒子領域または相領域が、規則的に、反復的に、または周期的に配列されている必要はない。一実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は厚さ約1ミクロン（ μm ）～約5 μm である。別の実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は厚さ約5 μm ～約20 μm である。光増感ナノ・マトリックス層は厚さ約8 μm ～約15 μm であり、光増感相互接続ナノ粒子からなることが好適である。

【0050】

一実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層はヘテロ接合複合材料を含む。適切なヘテロ接合複合材料は、フラーレン（例えば C_{60} ）、フラーレン粒子、またはカーボ

10

20

30

40

50

ンナノチューブを含む。ヘテロ接合複合材料は、ポリチオフェンまたは一部の他の正孔輸送材料中に分散されてもよい。様々な実施形態において、ヘテロ接合複合材料は、平均寸法が約14 nm～約500 nmのフラーレン粒子、フラーレン粒子集合体、またはその両方を含む。適切なヘテロ接合複合材料の他の例は、ポリフェニレンビニレンなどの共役ポリマーを非ポリマー材料と共に含む複合材である。様々な実施形態において、ヘテロ接合複合材料は厚さ約0.1 μm～約20 μmである。好適には、ヘテロ接合複合材料は厚さ約0.1 μmである。

【0051】

別の実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は1つ以上の種類の相互接続ナノ粒子を含む。適切なナノ粒子は、式 M_xO_y のナノ粒子を含むが、それらに限定されない。ここでMは、例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、タングステン(W)、ニオブ(Nb)、ランタン(La)、タンタル(Ta)、テルビウム(Tb)、またはスズ(Sn)であってよく、xおよびyは零より大きな整数である。他の適切なナノ粒子材料は、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニオブ、スズ、タンタル、テルビウム、およびタングステンの、硫化物、セレン化物、テルル化物、および酸化物、ならびにそれらの組合せを含むが、それらに限定されない。例えば、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 ZrO_2 、 WO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、チタン酸ナトリウム、セレン化カドミウム(CdSe)、硫化カドミウム、およびニオブ酸カリウムは、適切なナノ粒子材料である。様々な実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は、平均寸法が約2 nm～約100 nmのナノ粒子を含む。他の実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層は、平均寸法が約10 nm～約40 nmのナノ粒子を含む。好適には、ナノ粒子は平均寸法が約20 nmの二酸化チタン粒子である。

【0052】

ナノ粒子は、例えば高温で焼結することによって、または好適には、例えばポリ(n-ブチルチタネート)などの反応性のポリマー性連結剤によって、相互接続することが可能である。以下にさらに詳細に説明するように、ポリマー性連結剤(以降「ポリリンカー(polylinker)」)は、相互接続ナノ粒子層の製造を比較的低温(約300 未満)で、および様々な実施形態においては室温で可能にする。比較的低温の相互接続法は、可撓性ポリマー基板上に本発明の光電セルを製造することを可能にする。可撓性基板を使用することによって、本発明はセルを製造するための連続製造法の使用をさらに容易にする。

【0053】

様々な実施形態において、相互接続ナノ粒子材料は光増感(photosensitizing)剤によって光増感される。光増感剤は入射可視光の電気への変換を促進して所望の光電効果を生じる。光増感剤は入射光を吸収し、光増感剤中の電子を励起すると考えられている。次いで、励起された電子のエネルギーは、光増感剤の励起レベルから相互接続ナノ粒子の伝導帯に移動する。この電子移動によって、有効な電荷分離と所望の光電効果が生じる。したがって、相互接続ナノ粒子の伝導帯中の電子は、光電セルに電氣的に接続された外部負荷を駆動するために利用可能となる。

【0054】

光増感剤は相互接続ナノ粒子上に吸着(例えば、化学吸着、物理吸着、またはその両方)される。光増感剤は、相互接続ナノ粒子の表面に吸着されてもよく、相互接続ナノ粒子の全体603に吸着されてもよく、またはその両方に吸着されてもよい。光増感剤は、例えば、動作波長範囲で光子を吸収する能力、相互接続ナノ粒子の伝導帯において自由電子(または正孔)を生成する能力、および相互接続ナノ粒子と錯形成する能力または相互接続ナノ粒子を吸着する能力に基づいて選択される。適切な光増感剤は、ナノ粒子に対して、例えば、 TiO_2 表面のTi(IV)部位に対してキレート可能な、カルボキシル基、ヒドロキシル基、またはその両方などの官能基を有する色素を含んでよい。適切な色素の例は、アントシアニン、プルフィリン、フタロシアニン、メロシアニン、シアニン、スクアラート、エオシン、および金属含有色素を含むが、それらに限定されない。金属含有色素

は、例えば、シス - ビス (イソチオシアナト) ビス (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' - 2 5 ジカルボキシラト) - ルテニウム (II) (「 N 3 色素 (N 3 d y e) 」) 、 トリス (イソチオシアナト) - ルテニウム (II) - 2 , 2 ' : 6 ' , 2 " - ターピリジン - 4 , 4 ' , 4 " - トリカルボン酸、シス - ビス (イソチオシアナト) ビス (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' - ジカルボキシラト) - ルテニウム (II) ビス - テトラブチルアンモニウム、シス - ビス (イソシアナト) (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' ジカルボキシラト) ルテニウム (II) 、 および トリス (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' ジカルボキシラト) ルテニウム (II) ジクロリドなどであり、これら全てはソラロニクス (S o l a r o n i x) から入手可能である。

【 0 0 5 5 】

10

本発明の光電セルの電荷キャリア媒体部分は、光電セル中に層を形成してもよく、光増感ナノ・マトリックス層を形成する材料に分散されてもよく、またはその両方の組合せであってもよい。電荷キャリア媒体は、接地電位または電流源から光増感ナノ・マトリックス層 (またはそれに関連する光増感剤、もしくはその両方) へ電荷が移動するのを容易にする材料である。適切な電荷キャリア材料の一般的な分類は、溶媒系液体電解質と、多価電解質と、ポリマー電解質と、固体電解質と、n型およびp型輸送材料 (例えば伝導性ポリマー) と、ゲル電解質とを含むが、それらに限定されない。これらを以下でさらに詳細に説明する。

【 0 0 5 6 】

電荷キャリア媒体において、他の選択も可能である。例えば、電解質組成物は、式 LiX のリチウム塩を含んでもよい。ここで、Xはヨウ化物、臭化物、塩化物、過塩素酸塩、チオシアネート、トリフルオロメチルスルホネート、またはヘキサフルオロホスフェートである。一実施形態において、電荷キャリア媒体はレドックス (r e d o x) 系を含む。適切なレドックス系は有機レドックス系、無機レドックス系、またはその両方を含んでもよい。それらのレドックス系の例は、硫酸セリウム (III) / セリウム (IV) 、臭化ナトリウム / 臭素、ヨウ化リチウム / ヨウ素、 Fe^{2+} / Fe^{3+} 、 Co^{2+} / Co^{3+} 、およびピオロゲンを含むが、それらに限定されない。さらに、電解質溶液は式 M_iX_j を有してもよい。ここで、iおよびjは1以上であり、Xはアニオンであり、Mはリチウム (L i) 、銅 (C u) 、バリウム (B a) 、亜鉛 (Z n) 、ニッケル (N i) 、ランタニド、コバルト (C o) 、カルシウム (C a) 、アルミニウム (A l) 、およびマグネシウム (M g) からなる群から選択される。適切なアニオンは、塩化物、過塩素酸塩、チオシアネート、トリフルオロメチルスルホネート、およびヘキサフルオロホスフェートを含むが、それらに限定されない。

20

【 0 0 5 7 】

電荷キャリア媒体は、複数の部位で金属イオンと錯化可能な有機化合物と、リチウムなどの金属イオンと、電解質溶液とを有する電解質組成物を含むことが可能である。これらの材料を組み合わせ、電荷キャリア媒体中で使用するのに適切なゲル化電解質組成物を生成することが可能である。一実施形態において、電荷キャリア媒体はレドックス系を含む。適切なレドックス系は有機レドックス系、無機レドックス系、またはその両方を含んでもよい。それらのレドックス系の例は、硫酸セリウム (III) / セリウム (IV) 、臭化ナトリウム / 臭素、ヨウ化リチウム / ヨウ素、 Fe^{2+} / Fe^{3+} 、 Co^{2+} / Co^{3+} 、およびピオロゲンを含むが、それらに限定されない。

30

40

【 0 0 5 8 】

幾つかの実施形態において、電荷キャリア媒体はポリマー電解質を含む。1つの場合には、ポリマー電解質はポリ (ハロゲン化ビニルイミダゾリウム) と、ヨウ化リチウムとを含む。別の場合には、ポリマー電解質はポリビニルピリジニウム塩を含む。さらに別の実施形態において、電荷キャリア媒体は固体電解質を含む。1つの場合には、固体電解質はヨウ化リチウムと、ヨウ化ピリジニウム (p y r i d i m u m) とを含む。別の場合には、固体電解質はヨウ化イミダゾリウム置換体を含む。

【 0 0 5 9 】

50

幾つかの実施形態において、電荷キャリア媒体は様々な種類のポリマー多価電解質を含む。1つの場合には、多価電解質は、約5重量%～約100重量%(例えば5～60%、5～40%、または5～20%)のポリマー、例えばイオン伝導性ポリマーと、約5重量%～約95重量%(例えば35～95%、60～95%、または80～95%)の可塑剤と、約0.05M(mol/L)～約10Mの有機ヨウ化物または無機ヨウ化物のレドックス電解質(例えば約0.05M～約10M、例えば0.05～2M、0.05～1M、または0.05～0.5M)と、約0.01M～約1M(例えば0.05～5M、0.05～2M、または0.05～1M)のヨウ素とを含む。イオン伝導性ポリマーは、例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(アクリル)(PMMA)、ポリエーテル、およびポリフェノールを含んでよい。適切な可塑剤の例は、エチルカーボネート、プロピレンカーボネート、カーボネートの混合物、有機ホスフェート、ブチロラクトン、およびジアルキルフタレートを含むが、それらに限定されない。

【0060】

好適には、本発明の光電セルは、電荷キャリア媒体に電氣的に接触して配設された触媒媒体も含む。適切な触媒媒体材料は、例えば、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、活性炭、パラジウム、白金、および正孔輸送ポリマー(例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)、ポリチオフエン誘導体、およびポリアニリン)を含む。好適には、触媒媒体は、電極、基板、基板被膜、電極被膜、またはそれらのうちの1つ以上に対する触媒媒体の接着を促進するために、さらにチタンまたは幾つかの他の適切な金属を含む。好適には、チタンは厚さ約0.5nm(5オングストローム())で、領域に、または層として、堆積される。

【0061】

一実施形態において、触媒媒体は厚さ約1.3nm～約3.5nm(約13～約35)の白金層からなる。別の実施形態において、触媒媒体は厚さ約1.5nm～約5.0nm(約15～約50)の白金層からなる。別の実施形態において、触媒媒体は厚さ約1.0nm～約80.0nm(約10～約800)の白金層からなる。好適には、触媒媒体は厚さ約0.5nm(約5)の白金層を含む。メッシュ電極が本発明の光電セルのカソードとして働く一実施形態において、触媒媒体は、好適には、少なくとも電荷キャリア媒体に面するメッシュの側を被覆する、厚さ約5.0nm(約50)の白金層からなる。

【0062】

一実施形態において、触媒媒体は伝導性ポリマーからなる。適切な伝導性ポリマーの例は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)、ポリチオフエン誘導体、およびポリアニリンを含むが、それらに限定されない。

【0063】

別の態様において、本発明は、直列、並列、またはその両方の組合せで相互接続された、2つ以上の本発明の光電セルを有する光電モジュールを提供する。好適には、光電モジュールは第1基板と第2基板との間に配設された光電セルから形成される。

【0064】

図4には、本発明の様々な実施形態による、単一の露光側402を備える光電モジュール400を描く。光電セルは各々、第1電極408とメッシュ電極410との間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層404と電荷キャリア媒体406とからなり、好適には、メッシュ電極410は少なくとも部分的に触媒媒体で被覆される。好適には、光電セルは第1の光透過性の基板412と第2基板414との間に配設される。様々な実施形態において、保護被膜を1つ以上の基板に代用してもよく、1つ以上の基板に加えて用いてもよい。

【0065】

電気絶縁性材料416は光電セルの間に配設され、2つ以上の光電セルは、電気絶縁性材料416の中に埋込まれ、かつ1つの光電セルの第1電極と別の光電セルのメッシュ電

10

20

30

40

50

極とに電氣的に接触している線材 4 1 8 によって、電氣的に直列に接続される。好適には、側部封止材 4 2 0（例えば、テープ、被膜など）を用いて、光電セルを封止して保護する。

【 0 0 6 6 】

一実施形態において、メッシュ電極 4 1 0 は、ラミネート接着剤 4 2 2 を用いて第 1 の光透過性の基板 4 1 2 に接着される。様々な実施形態において、メッシュ電極 4 1 0 は、例えば、上記および図 3 A ~ 3 D に関して本明細書で説明するように、第 1 の光透過性の基板 4 1 2 に部分的に埋込まれる。また、本明細書で説明するように、メッシュ電極 4 1 0 はさらに、少なくともメッシュ電極 4 1 0 の開口部に配設された透明な半導体酸化膜（図示せず）を含んでもよい。

10

【 0 0 6 7 】

図 4 に示したように、メッシュ電極 4 1 0 は、それぞれ関連する光電セルのカソードとして働く。例えば、入射光 4 2 5 が光増感ナノ・マトリックス層 4 0 4 と相互作用して光電子を発生する。示したように、光電子によってモジュールの 1 つ以上のセルを通じる電流路 4 2 7 が生じ、外部負荷 4 3 3 に出力を与えることが可能なように、セルは直列に接続されている。さらに、光電セルを外部負荷 4 3 3 に電氣的に接続するために、線材またはリード線を第 1 電極 4 0 8、メッシュ電極 4 1 0、またはその両方に接続してもよい。

【 0 0 6 8 】

図 5 には、入射光 4 5 3 に対する 2 つの露光側 4 5 1、4 5 2 を有する、本発明の様々な実施形態による光電モジュール 4 5 0 を描く。光電セルは各々、第 1 電極 4 5 8（これもメッシュ電極の形である）とメッシュ電極 4 6 0 との間に配設された、光増感ナノ・マトリックス層 4 5 4 と電荷キャリア媒体 4 5 6 とからなり、好適には、メッシュ電極 4 6 0 は少なくとも部分的に触媒媒体で被覆される。光電セルは、好適には、第 1 の光透過性の基板 4 6 2 と第 2 の光透過性の基板 4 6 4 との間に配設される。様々な実施形態において、保護被膜を 1 つ以上の基板に代用してもよく、1 つ以上の基板に加えて用いてもよい。

20

【 0 0 6 9 】

電気絶縁性材料 4 6 6 は光電セルの間に配設され、2 つ以上の光電セルは、電気絶縁性材料 4 6 6 に埋込まれ、かつ 1 つの光電セルの第 1 電極と別の光電セルのメッシュ電極とに電氣的に接触している線材 4 6 8 によって、電氣的に直列に接続される。好適には、側部封止材 4 7 0（例えば、テープ、被膜など）を用いて、光電セルを封止して保護する。

30

【 0 0 7 0 】

一実施形態において、電極 4 5 8、4 6 0 のうちの一方または両方は、隣接する基板 4 6 2、4 6 4 に、ラミネート接着剤 4 7 2 を用いて接着される。様々な実施形態において、電極 4 5 8、4 6 0 のうちの一方または両方は、例えば、上記および図 3 A ~ 3 D に関して本明細書で説明するように、隣接する基板 4 6 2、4 6 4 に部分的に埋込まれる。また、本明細書で説明するように、電極 4 5 8、4 6 0 のうちの一方または両方はさらに、少なくとも電極のメッシュの開口部に配設された透明な半導体酸化膜（図示せず）を含んでもよい。

【 0 0 7 1 】

好適には、光電モジュールの電気絶縁材料も接着特性を有し、例えば、2 つの基板または基板部分を結合して、本発明による光電モジュールの形成を容易にすることが可能である。適切な絶縁材料は、エポキシおよびアクリレートを含むが、それらに限定されない。

40

【 0 0 7 2 】

光電セルを相互接続する線材に適切な材料は、チタン、ステンレス鋼、銅（c o o p e r）、銀、金、白金、およびそれらの合金を含むが、それらに限定されない。好適には、光電セルを相互接続する線材は、ステンレス鋼からなる。理解されるように、光電セルを相互接続する線材の寸法は、例えば、光電セル間の距離に基づいて、および、セルの第 1 電極と、隣接するセルのメッシュ電極との間の距離に基づいて選択される。

【 0 0 7 3 】

50

本発明の光電モジュールはさらに、電極／対極の接触による短絡の防止を補助するために、メッシュ電極と第１電極との間に、電気絶縁性のビーズ、ロッド（rod）、または繊維（以降、集合的に「スペーサ」と呼ぶ）を含んでもよい。例えば、スペーサは、電荷キャリア媒体、絶縁材料、またはその両方に配設されてよい。スペーサの寸法（例えば、直径）および長さは、例えば、線材の太さと、光電セルを相互接続する線材の間の開口空間の寸法とに基づいて選択可能である。大面積のセルからなるモジュールにおいて、電極間の空間を維持し、それによって短絡接触を防止することは重要要件になり得る。

【００７４】

メッシュ電極、基板、光増感ナノ・マトリックス層、電荷キャリア媒体、触媒媒体、および本明細書に説明する任意の他の特徴（例えば、低温相互接続、プライマー層など）が、本発明の光電モジュールに使用されてよいことが理解される。さらに、本発明の光電モジュールは、可撓性光電モジュールであってよいことも理解される。本発明による可撓性光電モジュールは、例えば、可撓性電極および基板材料を使用することによって作製され得る。適切な可撓性材料および方法は、例えば、可撓性光電セル、連続製造法による製造、またはその両方に関して説明されたものなど、本明細書に説明されるものを含むが、それらに限定されない。

【００７５】

好適な実施形態において、光電モジュールは、例えば、メッシュ電極は白金被覆されたステンレス鋼からなり、光増感ナノ・マトリックス層は色素増感相互接続二酸化チタン・ナノ粒子からなり、かつ第１電極はチタン箔（または、モジュールの第１電極の側が露光側でもある場合にはステンレス鋼メッシュ電極）からなる、本発明による複数のＤＳＳＣからなる。光電セルを相互接続する線材は、ステンレス鋼、銅、銀、金、白金の線材からなり、絶縁材料は、炭化水素、ポリマーのポリプロピレン誘導体、エポキシ、ウレタン、シロキサン、およびフッ素化炭化水素からなり、第１の光透過性の基板はPENからなり、かつ第２基板はPENからなる。さらに、モジュールは、マレイン酸処理されたポリエチレンのテープ（例えば、デュボン（DuPont）から入手可能なBynel（商標）など）を側部封止材として封止される。

【００７６】

一実施形態において、様々な構成要素の寸法は以下の通りである。（１）線材間の平均開口面積が約８２％で、厚さ０．００１μmの白金被膜を有する平均直径３５μmの３１６ステンレス鋼線材のメッシュ電極、（２）第１電極は厚さ２５μmのチタン箔であり、（３）第１の光透過性の基板は厚さ約７５μmのPENであり、（４）第２基板は厚さ約７５μmのPENであり、（５）光増感ナノ・マトリックス層は厚さ約１０μm～約１５μmであり、シス・ビス（イソシアナト）ビス（２，２'-ビピリジル-４，４'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）ビス-テトラブチルアンモニウムと、シス・ビス（イソシアナト）（２，２'-ビピリジル-４，４'-ジカルボキシラト）ルテニウム（II）とを含む色素で増感された、平均直径２０～４０nmの二酸化チタン・ナノ粒子からなり、（６）電荷キャリア媒体は、厚さ約５μm～約３５μmで、ヨウ化カリウム／ヨウ素電解質からなり、（７）光電セルを接続する線材は平均直径５０μmのステンレス鋼線材からなり、（８）絶縁材料は接着剤（例えばデュボン（DuPont）から入手可能なBynel（商標）など）からなる。モジュールの第１電極の側が露光側でもある別の実施形態では、第１電極は、線材間の平均開口面積が約８２％で、かつ平均直径３５μmの３１６ステンレス鋼線材のメッシュ電極であり、第２基板は光透過性の基板で、かつ厚さ約７５μmのPENからなり、残りの構成要素は、この段落で直前に説明した寸法を実質的に有する。

【００７７】

広範囲のメッシュ構造を本発明のメッシュ電極として用いることが可能である。図５Ａおよび図５Ｂには各々、メッシュ電極の実施形態の例を示す。図５Ａには、フッ素ポリマー接着剤５０４に部分的に埋込まれたエキスパンディッド金属メッシュ（expanded metal mesh）電極５０２の、顕微鏡写真５００を示す。メッシュ５０２は１

10

20

30

40

50

つのチタン箔から作られたエキスパンディッド金属メッシュであり、メッシュ 502 を生じるように、一連のスリットが穿孔され、引き伸ばされている。図 5 A のメッシュのストランドは、幅が約 62 ミクロン～約 75 ミクロンであり、メッシュの開口面積は約 60 % である。別の実施形態において、メッシュ電極は約 80 %～約 85 % の範囲の開口面積を有する、幅約 25 ミクロンのストランドのエキスパンディッド金属メッシュからなる。好適な実施形態において、メッシュ電極は 90 % 以上の開口面積を有する、幅約 25 ミクロンのストランドのエキスパンディッド金属メッシュからなる。

【0078】

図 5 B には、フッ素ポリマー接着剤 514 に部分的に埋込まれた、織り線材・メッシュ電極 512 の顕微鏡写真 510 を示す。メッシュ 502 は、開口面積が約 82 % であり、かつ線材 516 間の間隔が約 330 μm であるメッシュに織られた、直径約 30 μm (0.0012 インチ) の 316 ステンレス鋼の線材からなる。なお、線材の交差にて、下に位置する線材部分 (紙面から最も奥の線材) は実質的に、または完全にフッ素ポリマー接着剤 514 に埋込まれており、上に位置する線材部分は、フッ素ポリマー接着剤 514 にわずかにのみ埋込まれているか、または埋込まれていない。メッシュの一部は完全に埋込まれ、他の部分は埋込まれていないが、メッシュ全体はフッ素ポリマー接着剤 514 に部分的に埋込まれていることが理解される。

【0079】

別の態様において、本発明は、光電セルと、複数の本発明の光電セルからなるモジュールとの製造方法を提供し、例えば、ロール - ツー - ロール法またはウェブ法など、連続製造法を用いて製造を容易にする。これらの方法は、例えば、DSSC の製造に用いられ得る。

【0080】

例えば、連続的かつコスト効率的な組立ライン法を用いて多数の DSSC を製造する現行法は、最良の場合でも、非常に困難である。半導体酸化膜を適切な電極として形成することにより、膜のクラッキングの防止方法および適切な膜の形成方法は制限される。そうした制限のために製造が遅延されることによって、コストが増大し得る。比較すると、メッシュ電極の使用またはメッシュ電極および箔電極の使用により、製造速度の増大は容易になる。例えば、メッシュおよび箔電極は、大きなシートまたはロールで提供されることが可能であり、それらの電極によって連続製造法の使用とコスト効率との向上が促進される。

【0081】

さらに、DSSC の連続組立法に伴う困難は、セルの支持体、すなわち一般に剛性でありかつ典型的にはガラスや金属などの耐熱性材料を含む基板から生じる。この主な理由は、熔融ナノ結晶を製造するための高温焼結法 (典型的には約 400～500) に関連する。剛性基板材料は、その真の性質により、一般に、製造のための連続法よりも、より高価なバッチ法に適している。

【0082】

図 6 には、本発明の光電セルおよびモジュールを形成するために用いられ得る連続製造法 600 の様々な実施形態を描く。一実施形態において、光電セルまたはモジュールは前進する第 1 の光透過性の基板 605 上に形成される。基板 605 は、ローラー 608 を用いる製造運転中に、連続的に前進されてもよく、周期的に前進されてもよく、不規則に前進されてもよい。一実施形態において、メッシュ電極はロール 610 に収容され、前進する基板 605 に付着される。

【0083】

光電モジュールを製造するための方法の様々な実施形態において、メッシュ電極はメッシュ部分の間隙に配設された絶縁材料を有する剥離シート上に支持された断続的なメッシュからなる。他の実施形態において、メッシュは所望の長さに切断されて、前進する基板 605 に付着され、絶縁材料はメッシュの部分間の空隙に配設される。さらなる実施形態において、絶縁材料は前進する基板 605 上に配設され、前進する基板に対して剥離

10

20

30

40

50

シートからメッシュ部分が適用される（または切断され適用される）。さらに様々な実施形態において、絶縁材料が、メッシュ電極を基板に付着させるため、メッシュ電極を基板または基板上の被膜に部分的に埋込むため、またはその両方に用いられる、接着剤、ポリマー材料、熱硬化性材料、またはそれらのうちの1つ以上として働くことも可能である。

【0084】

多くの方法で、前進する基板605にメッシュ電極を付着させることが可能である。例えば、様々な実施形態において、メッシュ電極ロール610の前、メッシュ電極ロール610の後、またはその両方で適用可能な接着剤を用いて、メッシュ電極を付着させる。様々な実施形態において、メッシュを基板または基板上の被膜に部分的に埋込むことによって、前進する基板605にメッシュ電極を付着させる。例えば、一実施形態では、メッシュ電極を部分的に埋込むため、メッシュ電極を加熱して、前進する基板605に押し込む。別の実施形態では、前進する基板を加熱して、前進する基板605の1つの側を軟化させ、軟化した基板中にメッシュ電極を押し込む。別の実施形態では、前進する基板605上にポリマー層を被覆し、メッシュ電極、ポリマー層、またはその両方を加熱して、部分的に電極を埋込むためにメッシュ電極をポリマー層に押し込む。さらに別の実施形態では、前進する基板605に熱硬化性材料を被覆し（メッシュ電極ロールの前、後、または前後の両方）、メッシュ電極を部分的に埋込むために熱硬化性材料を加熱する。

【0085】

さらに、一実施形態において、メッシュ電極は、前進する基板605への付着の前に、最初に少なくとも部分的に触媒媒体（例えば白金、伝導性ポリマー）で被覆される。別の実施形態において、触媒媒体615は、前進する基板605にメッシュ電極が付着された後にメッシュ電極上に堆積される。様々な実施形態において、触媒媒体は白金からなる。一実施形態において、メッシュ電極は最初に、電気化学セル中で例えば塩化白金酸を用いる電気化学的析出によって、真空蒸着によって、または白金化合物（例えば、塩化白金酸）を含む被膜の熱分解によって、白金化される。メッシュ電極は、次いで、例えば前進する基板605に付着され、白金が電気化学的に析出される。

【0086】

様々な実施形態において、次いで電荷キャリア媒体620が堆積される。電荷キャリア媒体620は、例えば噴霧コーティング、ローラー・コーティング、ナイフ・コーティング、またはブレード・コーティングによって適用されてよい。電荷キャリア媒体620は、イオン伝導性ポリマー、可塑剤、およびヨウ化物とヨウ素との混合物を有する溶液を形成することによって調製され得る。ポリマーは、機械的安定性、寸法的安定性、またはその両方を提供し、可塑剤はゲル相/液体相の転移温度を補い、ヨウ化物とヨウ素とはレドックス電解質として作用する。

【0087】

一実施形態において、次いで相互接続ナノ粒子材料625が堆積される。本明細書に説明するように、相互接続ナノ粒子材料625は、ポリリンカーおよび金属酸化物ナノ粒子を有する溶液を、前進するシート上に適用することによって形成され得る。ポリリンカー・ナノ粒子溶液は、浸漬タンク、押出しコーティング、噴霧コーティング、スクリーン印刷、およびグラビア印刷を含むが、それらに限定されない任意の適切な技術によって適用されてよい。様々な他の実施形態において、ポリリンカー溶液および金属酸化物ナノ粒子が別々に適用されて相互接続ナノ粒子材料625を形成する。一実施形態において、ポリリンカー溶液は、前進するシートに対して適用され、金属酸化物ナノ粒子（好適には溶媒中に分散）はポリリンカー上に配置される。他の実施形態において、金属酸化物ナノ粒子（好適には溶媒中に分散）が、前進するシートに適用され、ポリリンカー溶液はナノ粒子に適用されて、相互接続ナノ粒子材料625を形成する。

【0088】

本明細書に説明したように、光増感相互接続ナノ粒子材料を（および、それによって光増感ナノ・マトリックス層の様々な実施形態を）生成するために、広範囲の光増感剤630が、ナノ粒子に対して、ナノ粒子と共に、またはその両方で適用されてよい。光増感剤

630の堆積後、所望の最終製品に応じて、前進するシートをさらなる加工段階へと進めてもよい。

【0089】

光電モジュールを製造する方法の様々な実施形態において、光増感ナノ・マトリックス層および電荷キャリア媒体は、間隙に絶縁材料が配設された断続的な層として堆積される。様々な実施形態では、相互接続線材は間隙および適用された絶縁材料に配設される。様々な他の実施形態では、相互接続線材は予め適用された絶縁材料を含んだ間隙に配設される。さらに様々な実施形態では、絶縁材料が、相互接続線材の位置を保持するため、完成されたモジュールを一体に保持することを容易にするため、またはその両方のために用いられる、接着剤、ポリマー材料、熱硬化性材料、またはそれらのうちの1つ以上として働くことも可能である。

10

【0090】

様々な実施形態において、ロール635に収容される箔（またはメッシュ）を含む第1電極は、ロールに収容され、前進するシートに適用される。別の実施形態において、第1電極はロール635に収容され、最初に第2基板640に付着される。

【0091】

光電モジュールを製造する方法の様々な実施形態において、第1電極は、箔（またはメッシュ）の部分の間の間隙に絶縁材料が配設された剥離シート上に支持された断続的な箔（またはメッシュ）からなる。他の実施形態において、箔（またはメッシュ）は所望の長さに切断され、第2基板（または前進するシート）に付着されて、絶縁材料が箔（またはメッシュ）の部分の間の間隙に配設される。さらなる実施形態において、絶縁材料は第2基板（または前進するシート）上に配設され、箔（またはメッシュ）部分は剥離シートから第2基板（または前進するシート）へ適用される（または切断して適用される）。さらに、様々な実施形態において、絶縁材料が、第1電極を基板（または前進するシート）に付着させるため、第1電極を基板または基板の被膜に部分的に埋込むため、またはその両方のために用いられる、接着剤、ポリマー材料、熱硬化性材料、またはそれらのうちの1つ以上として働くことも可能である。

20

【0092】

多くの方法で、第2基板640に第1電極を付着させることが可能である。例えば、様々な実施形態において、第1電極ロール635の前、第1電極ロール635の後、またはその両方で適用可能な接着剤を用いて、第1電極を付着させる。様々な実施形態において、第1電極を基板または基板上の被膜に部分的に埋込むことによって、第2基板640に第1電極を付着させる。適切な埋込みの方法の例は、メッシュ電極に関して上で説明した。

30

【0093】

他の実施形態において、第1電極は、堆積させた金属層、半導体酸化膜、またはその両方からなり、例えば、熱蒸着、低温スパッタリング、真空蒸着、またはそれらのうちの1つ以上によって、第2基板640の目標領域に堆積される。他の実施形態において、第1電極は、タンク浸漬、押出しコーティング、噴霧コーティング、スクリーン印刷、およびグラビア印刷を含むが、それらに限定されない任意の適切な技術によって適用された伝導性ポリマーからなる。さらに、第1電極がメッシュからなる実施形態では、透明な半導体酸化膜が、例えば、少なくともメッシュの開口部に真空被覆されてもよい。

40

【0094】

さらに、光電モジュールを製造する方法の様々な実施形態では、製造法の任意の点で、前進するシート605にスペーサを適用してもよい。

様々な実施形態によれば、次いで、前進するシート605に第2基板640（第1電極を付着していてもよい）が適用され、連続製造法600を用いた光電セル（またはモジュール）が完成される。

【0095】

本発明の光電セルおよびモジュールを形成するために用いられ得る連続製造法の上記の

50

様々な実施形態は例示であり、順序が逆転されてもよいことは理解される。例えば、一実施形態では、第1電極が基板に付着され、光増感ナノ・マトリックス層が第1電極上に形成される。

【0096】

実施例1：メッシュ電極の光電セル

この実施例では、PENからなる厚さ75 μ mの可撓性基板に積層された厚さ25 μ mのチタン箔と、高温焼結された二酸化チタン・ナノ粒子層(0.5mMのシス-ビス(イソチオシアナト)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト)-ルテニウム(II)ビス-テトラブチルアンモニウム、およびシス-ビス(イソシアナト)(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト)ルテニウム(II)色素を用いて色素増感された)と、ヨウ化カリウム/ヨウ素電解質と、ステンレス鋼メッシュ電極とから、3種の光電セルを組み立てた。メッシュ電極は、直径が30 μ m、かつ線材間の開口面積が約82%のメッシュであり、316ステンレス鋼の織り線材から作成した。セルへの組み込みの前に、ステンレス鋼メッシュ電極を、電気化学的に白金化(厚さ約0.001 μ mの白金被膜で)するとともに、PENからなる厚さ75 μ mの可撓性基板に接合した。メッシュ電極をセルのカソードとしてセルに組み込んだ。

【0097】

完成された太陽電池は、表1にリストしたエアマス(AM)1.5ソーラシミュレータ条件(すなわち、1000W/m²の強度の光の照射)にて、以下の光電(PV)特性を示した。測定した特性は以下の通りである。平均の太陽変換効率(「 η 」)、フィル・ファクタ(FF)、平均開放電圧(「 V_{oc} 」)、短絡電流(「 I_{sc} 」)、最大出力時電圧(「 V_m 」)。なお、フィル・ファクタ(「FF」)は、開放電圧と短絡電流との積に対する、太陽および最大出力ピットプット(pitput)時電流(「 I_m 」)変換効率の比から計算可能である。すなわち、 $FF = \eta / [V_{oc} \times I_{sc}]$ である。

【0098】

【表1】

光電特性	A	B	C	
セル面積(cm ²)	0.873	0.900	1.17	
η (%)	2.86	3.86	3.12	
I_{sc} (mA/cm)	5.62	7.75	8.72	
V_{oc} (V)	0.643	0.659	0.669	
V_m (V)	0.507	0.507	0.487	
I_m (mA/cm ²)	5.65	7.60	6.40	
FF	0.693	0.680	0.625	

【0099】

図7を参照すると、別の態様において、本発明は、露光側701を有する光電セル700を提供する。光電セル700は、第1電極704と露光側メッシュ電極706との間に配設された光活性材料702からなる。光活性材料は、ケイ素(例えば結晶、多結晶、非晶質など)、薄膜型光導体、または光増感ナノ・マトリックス材料の形態であることが可能である。好適には、「光電セル(photo voltaic cell)」はさらに、第1の光透過性の基板708と第2基板710とを含む。

【0100】

B. ナノ粒子の低温相互接続

上で説明したように、一実施形態において、本発明は、比較的低い「焼結」温度(約300未満)で薄膜太陽電池の製造を可能にする、ポリマー性連結剤(以降「ポリリンカー」)を提供する。「焼結」の語は従来では高温(約400を超える)の方法を指すが、本明細書で用いられる「焼結」の語は温度を特定せず、代わりに、一般に任意の適切な温度でナノ粒子を相互接続する方法を指す。1つの例示的な実施形態において、本発明は

ポリリンカーを用いて薄膜太陽電池中のナノ粒子を相互接続する方法を提供する。別の例示的な実施形態によれば、比較的低温の焼結法によって、そうした光電セルを可撓性ポリマー基板を用いて製造することが可能となる。可撓性基板を利用することによって、本発明では、連続的なロール - ツー - ロールまたはウェブ製造法を用いることも可能である。

【0101】

図8および図9には、本発明による例示的なポリリンカーの化学構造を概略的に描く。描かれた特定のポリリンカー構造は、式 M_xO_y のナノ粒子に対して用いられる。ここで、Mは例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、タングステン(W)、ニオブ(Nb)、ランタン(La)、タンタル(Ta)、テルビウム(Tb)、またはスズ(Sn)であってよく、xおよびyは零より大きな整数である。図8の例示的な実施形態によれば、ポリリンカー800は金属酸化物ナノ粒子と構造が類似している主鎖構造102と、反応基(OR)_iとを含む。ここで、Rは例えば、アセテート、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、またはアシル基、もしくは水素原子であってよく、iは零より大きな整数である。適切なアルキル基は、エチル、プロピル、ブチル、およびペンチル基を含むが、それらに限定されない。適切なアルケンは、エテン、プロペン、ブテン、およびペンテンを含むが、それらに限定されない。適切なアルキンは、エチン、プロピン、ブチン、およびペンチンを含むが、それらに限定されない。適切な芳香族基は、フェニル、ベンジル、およびフェノールを含むが、それらに限定されない。適切なアシル基は、アセチル、およびベンゾイルを含むが、それらに限定されない。さらに例えば、塩素、臭素、およびヨウ素を含むハロゲン反応基(OR)_iに置き換えてもよい。

【0102】

図9を参照すると、ポリリンカー910は、反応基(OR)_iと反応基(OR)_{i+1}とを含む、2つの-M-O-M-O-M-O-主鎖構造を含む分岐した主鎖構造を有する。ここで、Rは例えば、上述で挙げた原子、分子、または化合物のうちの1つであってよく、iは零より大きな整数である。2つの主鎖構造は金属酸化物ナノ粒子に類似した構造を有する。集合的に、図9に描いた構造は、-M(OR)_i-O-(M(OR)_i-O)_n-M(OR)_{i+1}で表され、iおよびnは零より大きな整数である。

【0103】

図10Aには、 M_xO_y ナノ粒子1002をポリリンカー1004と相互接続して得られる化学構造1000を概略的に描く。様々な実施形態において、ポリリンカー1004は、それぞれ図8および図9に描いたポリリンカー800および910の化学構造を有する。例示的な実施形態によれば、ナノ粒子1002は、室温以下の温度または約300未満の高温で、ナノ粒子1002をポリリンカー1004と接触させることによって相互接続される。好適には、ナノ粒子1002との接触を促進するため、ポリリンカー1004は溶媒中に分散される。適切な溶媒は、特に、様々なアルコール、塩素化炭化水素(例えばクロロホルム)、ケトン、環状および直鎖状のいずれかの誘導体、および芳香族溶媒を含むが、それらに限定されない。ナノ粒子1002の表面水酸基とポリリンカー1004のポリマー鎖のアルコキシ基との反応によって、非常に安定な共有結合を通じて多くのナノ粒子1002が互いに架橋(すなわち、リンク)される結果、ナノ粒子1002が相互接続されると考えられる。また、ポリリンカー1004はナノ粒子1002に類似の化学構造を有するポリマー材料であるので、ナノ粒子1002とポリリンカー1004との結合(すなわち、リンク)部位がわずかであっても、非焼結または非相互接続ナノ粒子膜よりも優れた電気特性および機械特性の組合せを有する、高度に相互接続されたナノ粒子膜が生じると考えられる。例えば電気特性は、例えばπ共役による1つのナノ粒子から別のナノ粒子への電子または正孔の移動を促進する、電子、正孔、またはその両方を伝導する特性を含む。機械特性は、例えば、改良された可撓性を含む。

【0104】

やはり図10Aを参照すると、低濃度ではポリリンカー1004は、単一のポリリンカー1004ポリマーが多くのナノ粒子1002を連結して、架橋結合したナノ粒子ネットワークを形成することが可能である。しかしながら、ポリリンカー1004ポリマーの濃

度を増加させることによって、さらに多くのポリリンカー 1004 分子がナノ粒子 1002 の表面に結合し、ポリマー被覆されたナノ粒子 1000 し得る。そうしたポリマー被覆ナノ粒子 1000 は、ポリマーの可撓性のため、薄膜として加工され得る。ポリリンカーのポリマーとナノ粒子との電気特性および構造特性の類似のため、ポリマー被覆ナノ粒子の電気特性は、有意には影響を受けないと考えられる。

【0105】

図 10B には、電気伝導体である酸化物層被膜 1010 を含む可撓性基板 1008 上に形成された、図 10A の相互接続ナノ粒子膜 1000 の例示的な実施形態の化学構造 1006 を描く。詳細には、可撓性の光透過性の基板 1008 上にそうしたナノ粒子膜 1000 を形成するために、ポリリンカーが用いられ得る。可撓性基板 1008 の例は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリマー炭化水素、セルロース誘導体、それらの組合せなどを含む。PET および PEN 基板は、1 つ以上の電気伝導性の酸化物層被膜 1010、例えば、インジウム・スズ酸化物 (ITO)、フッ素ドーブした酸化スズ、酸化スズ、酸化亜鉛などの酸化物層被膜で被覆されてよい。

10

【0106】

好適な一実施形態によれば、例示的ポリリンカーを用いることによって、本発明の方法は、400 よりも有意に低い温度、および好適には約 300 未満で、ナノ粒子 1002 を相互接続する。そのような温度範囲での作業によって、従来の高温焼結方法では破壊的に変形し得るような、可撓性基板 1008 の使用が可能となる。1 つの例示的な実施形態において、例示的な構造 1006 は、基板 1008 上のポリリンカー 1004 を用いて、約 300 未満の温度でナノ粒子 1002 を相互接続することによって形成される。別の実施形態において、ナノ粒子 1002 は、ポリリンカー 1004 を用いて約 100 未満の温度で相互接続される。さらに別の実施形態において、ナノ粒子 1002 は、ほぼ室温および室内圧力 (room pressure)、それぞれ約 18 ~ 約 22 および約 1 atm (約 760 mmHg)、にて、ポリリンカー 1004 を用いて相互接続される。

20

【0107】

ナノ粒子が基板上に堆積される実施形態において、ポリリンカーの反応基は、基板、基板被膜、基板の酸化物層、またはそれらのうちの 1 つ以上と結合する。反応基は、例えば、共有結合、イオン結合、水素結合、またはそれらのうちの 1 つ以上によって、基板、基板被膜、基板の酸化物層、またはそれらのうちの 1 つ以上と結合してよい。ポリリンカーの反応基と基板上の酸化物層との反応によって、ポリリンカーを介するナノ粒子の基板への接続が生じると考えられる。

30

【0108】

本発明の様々な実施形態によれば、室温以下の温度または約 300 未満の高温で、適切な溶媒に分散した適切なポリリンカーにナノ粒子を接触させることによって、金属酸化物ナノ粒子が相互接続される。ナノ粒子は多くの方法でポリリンカー溶液と接触されてよく、例えば、ナノ粒子膜を基板上に形成してから、ポリリンカー溶液中に浸漬してもよい。ナノ粒子膜を基板上に形成し、ポリリンカー溶液を膜上に噴霧してもよい。ポリリンカーおよびナノ粒子を共に溶液中に分散し、次いで溶液を基板上に堆積させてもよい。ナノ粒子分散液を調製するために、例えば、マイクロ流動化 (microfluidizing)、摩砕 (attritting)、およびボール・ミリングなどの技術を用いてもよい。さらに、基板と、ポリリンカーが堆積されたナノ粒子膜との上に、ポリリンカー溶液が堆積されてもよい。

40

【0109】

ポリリンカーおよびナノ粒子が共に溶液中に分散される実施形態において、得られたポリリンカー - ナノ粒子溶液を用いて、単一の工程にて、相互接続ナノ粒子膜を基板上に形成してもよい。この実施形態の様々な場合では、例えば、スクリーン印刷およびグラビア印刷技術など、印刷技術を用いる膜の堆積を容易にするために、ポリリンカー - ナノ粒子

50

溶液の粘度を選択してよい。基板と、ポリリンカーが堆積されたナノ粒子膜との上に、ポリリンカー溶液が堆積される実施形態において、所望の接着厚さを達成するためにポリリンカーの濃度を調節してもよい。さらに、ナノ粒子膜の堆積の前に、堆積されたポリリンカー溶液から過剰の溶媒を除去してもよい。

【0110】

本発明は式 M_xO_y の材料のナノ粒子の相互接続に限定されない。適切なナノ粒子材料は、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニオブ、スズ、タンタル、テルビウム、およびタングステンの、硫化物、セレン化物、テルル化物、および酸化物、ならびにそれらの組合せを含むが、それらに限定されない。例えば、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 ZrO_2 、 WO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、チタン酸ナトリウム、ニオブ酸カリウムは適切なナノ粒子材料である。

10

【0111】

ポリリンカーは1つ以上の種類の反応基を含んでよい。例えば、図8～10Bの例示的な実施形態には、1つの種類の反応基ORを描いた。しかしながら、ポリリンカーは幾つかの種類の反応基、例えばOR、OR'、OR''などを含んでもよい。ここで、R、R'、およびR''は、水素、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、またはアシル基のうちの1つ以上であり、もしくはOR、OR'、およびOR''のうちの1つ以上はハロゲン化物である。例えば、ポリリンカーは、 $-[O-M(OR)_i(OR')_j]-$ 、および $[O-M(OR)_i(OR')_j(OR'')_k]-$ などの式のポリマー単位を含んでよい。ここで、i、j、およびkは、零より大きな整数である。

20

【0112】

図11には、二酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子と共に使用するための代表的なポリリンカー、ポリ(n-ブチルチタネート)1100の化学構造を描く。ポリ(n-ブチルチタネート)1100のための適切な溶媒は、特に、様々なアルコール、塩素化炭化水素、(例えばクロロホルム)、ケトン、環状および直鎖状のいずれかの誘導体、および芳香族溶媒を含むが、それらに限定されない。好適には、溶媒はn-ブタノールである。ポリ(n-ブチルチタネート)ポリリンカー400は、ブトキシ(Obu)反応基を有する分岐した-Ti-O-Ti-O-Ti-O-主鎖構造を含む。

【0113】

図12Aには、ポリ(n-ブチルチタネート)ポリリンカー分子1204によって相互接続された二酸化チタン・ナノ粒子1202からなる、ナノ粒子膜1200の化学構造を描く。 TiO_2 ナノ粒子1202の表面水酸基とポリリンカー1204のブトキシ基1206(または他のアルコキシ基)との反応によって、非常に安定な共有結合を通じて多くのナノ粒子1202が互いに架橋(または結合)される結果、ナノ粒子1202が相互接続されると考えられる。また、ポリリンカー1204は TiO_2 に類似の化学構造を有するポリマー材料であるので、ナノ粒子1202とポリリンカー1204間との結合(すなわち、リンク)部位がわずかであっても、非焼結または非相互接続ナノ粒子膜よりも優れた電気特性および機械的特性の組合せを有する高度に相互接続されたナノ粒子膜1200をもたらすと考えられる。

30

【0114】

図12Bには、ポリリンカー溶液を基板1210に適用し、次いでポリリンカー1204上にナノ粒子1202を堆積させることによって、電気伝導性酸化物層被膜1212を含む基板1210上に形成された、図12Aのナノ粒子膜1200の化学構造1208を描く。二酸化チタン・ナノ粒子1202を用いる例示的な例において、ポリ(n-ブチルチタネート)1204を含むポリリンカー溶液は、n-ブタノール中に溶解され、基板1210に適用される。ポリリンカー1204の濃度を調整して、ポリリンカー溶液の所望の接着厚さを得ることが可能である。次いで、二酸化チタン・ナノ粒子膜1200は、ポリリンカーで被覆された基板1210上に堆積される。 TiO_2 ナノ粒子の表面水酸基とポリ(n-ブチルチタネート)1204の反応性ブトキシ基1206(または他のアルコキシ基)との反応は、ナノ粒子1202を相互接続させると共に、ナノ粒子1202を基

40

50

板 1 2 1 0 上の酸化物層 1 2 1 2 と接続させる。

【 0 1 1 5 】

図 1 2 C には、ポリリンカー溶液をメッシュ電極 1 2 1 4 に適用し、次いでポリリンカー 1 2 0 4 上にナノ粒子 1 2 0 2 を堆積させることによって、金属線材・メッシュ電極 1 2 1 4 上に形成された、図 1 2 A のナノ粒子膜 1 2 0 0 の化学構造 1 2 0 8 を描く。一実施形態において、メッシュ電極 1 2 1 4 はさらに、少なくともメッシュ電極 1 2 1 4 の開口部の間に配設された透明な半導体酸化膜 1 2 1 6 を含む。二酸化チタン・ナノ粒子 1 2 0 2 を用いる例示的な例において、ポリ(n - ブチルチタネート) 1 2 0 4 を含むポリリンカー溶液は、 n - ブタノール中に溶解され、メッシュ電極 1 2 1 4 と、存在する場合には、透明な半導体酸化膜 1 2 1 6 とに適用される。ポリリンカー 1 2 0 4 の濃度を調整して、ポリリンカー溶液の所望の接着厚さを得ることが可能である。次いで、二酸化チタン・ナノ粒子膜 1 2 0 0 は、ポリリンカーで被覆されたメッシュ電極 1 2 1 4 上と、存在する場合には、透明な半導体酸化膜 1 2 1 6 とに堆積される。TiO₂ ナノ粒子の表面水酸基とポリ(n - ブチルチタネート) 1 2 0 4 の反応性プトキシ基 1 2 0 6 (または他のアルコキシ基) との反応は、ナノ粒子 1 2 0 2 を相互接続させると共に、ナノ粒子 1 2 0 2 をメッシュ電極 1 2 1 4 上の酸化物層と、存在する場合には、透明な半導体酸化膜 1 2 1 6 とに接続させる。

10

【 0 1 1 6 】

別の態様において、本発明は、例えば、ロール - ツー - ロール法またはウェブ法など連続製造法を用いる、基板上に相互接続金属酸化物ナノ粒子の層を形成する方法も提供する。これらの方法は、例えば、DSSCの製造に用いられ得る。例えば、連続的かつコスト効率的な組立ライン法を用いて多数のDSSCを製造する現行法は、最良の場合でも、非常に困難である。DSSCの連続組立法に伴う困難は、セルの支持体、すなわち一般に剛性でありかつ典型的にはガラスや金属などの耐熱性材料を含む基板から生じる。この主な理由は、熔融ナノ結晶を製造するための高温焼結法(典型的には約400~500)に関連する。剛性基板材料は、その真の性質により、一般に、製造のための連続法よりも、より高価なバッチ法に適している。

20

【 0 1 1 7 】

図 1 3 には、例えば、図 1 A ~ 1 B、2 A ~ 2 B、3 A ~ 3 D、および 4 ~ 6 に示した光電セルの全体または部分を形成するのに用いられ得る、連続製造法 1 3 0 0 の例示的な実施形態を描く。例示的な実施形態によれば、相互接続ナノ粒子膜は前進する基板シート 1 3 0 5 上に形成される。基板シート 1 3 0 5 は、ローラー 1 3 0 8 を用いる製造運転中に、連続的に前進されてもよく、周期的に前進されてもよく、不規則に前進されてもよい。この例示的な実施形態において、光電セルの 1 電極の基礎として働く導体材料 1 3 1 0 は、前進する基板 1 3 0 5 上に堆積される。様々な実施形態において、導体材料 1 3 1 0 は熱蒸着または低温スパッタリングによって基板 1 3 0 5 の目標領域に堆積されてよい。さらに、導体材料 1 3 1 0 は、例えば、真空蒸着によって堆積されてもよい。

30

【 0 1 1 8 】

図 1 3 に示した例示的な実施形態によれば、次いで光増感ナノ粒子材料 1 3 1 5 が堆積される。本明細書に説明するように、光増感ナノ粒子材料 1 3 1 5 はポリリンカーおよび金属酸化物ナノ粒子を有する溶液を、前進する基板シート 1 3 0 5 上に適用することによって形成され得る。ポリリンカー・ナノ粒子溶液は、浸漬タンク、押出しコーティング、噴霧コーティング、スクリーン印刷、およびグラビア印刷を含むが、それらに限定されない任意の適切な技術によって適用されてよい。他の例示的な実施形態において、前進する基板シート 1 3 0 5 にポリリンカー溶液および金属酸化物ナノ粒子が別々に適用されて、光増感ナノ粒子材料 1 3 1 5 を形成する。1つの例示的な実施形態において、ポリリンカー溶液は、前進する基板 1 3 0 5 に対して適用され、金属酸化物ナノ粒子(好適には溶媒中に分散)はポリリンカー上に配置される。他の例示的な実施形態において、金属酸化物ナノ粒子(好適には溶媒中に分散)が、前進する基板 1 3 0 5 に適用され、ポリリンカー溶液はナノ粒子に適用されて、光増感ナノ粒子材料 1 3 1 5 を形成する。本明細書に説明

40

50

するように、光増感ナノ粒子材料 1315 を製造するために、広範囲の光増感剤が、ナノ粒子に対して、ナノ粒子と共に、またはその両方で適用されてよい。

【0119】

光増感ナノ・マトリックス材料 1315 の堆積後、所望の最終製品に応じて、基板シート 1305 をさらなる加工段階へと進めてもよい。この例示的な実施形態によれば、接地電位または電流源から光増感ナノ粒子材料 1315 へ電荷が移動するのを容易にする、電荷キャリア材料 1320 が堆積される。電荷キャリア材料 1320 は、例えば噴霧コーティング、ローラー・コーティング、ナイフ・コーティング、またはブレード・コーティングによって適用されてよい。イオン伝導性ポリマー、可塑剤、およびヨウ化物とヨウ素との混合物を有する溶液を形成することによって調製され得る。ポリマーは、機械的安定性、寸法的安定性、またはその両方を提供し、可塑剤はゲル相 / 液体相の転移温度を補い、ヨウ化物とヨウ素とはレドックス電解質として作用する。

10

【0120】

さらに図 13 を参照すると、次いで、光電セル内の光励起された分子によって排出された電子の移動を促進する、触媒媒体層 1325 が堆積される。続いて、第 2 導体層 1330 が堆積される。第 2 導体層 1330 は光電セルの第 2 電極の基礎として働く。次いで、第 2 の可撓性基板 1335 が巻き出され (unwound)、前進するシート 1305 に適用されて、連続製造法 1300 を用いた光電セルが完成される。

【0121】

二酸化チタン・ナノ粒子を含む DSSC に関する、本発明のさらなる例示的な実施例を以下に提供する。以下の実施例は例示であり、限定することを意図していない。したがって、本発明は、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 ZrO_2 、 WO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、チタン酸ナトリウム、およびニオブ酸カリウムのナノ粒子を含むがそれらに限定されない、広範囲のナノ粒子に適用されてよいことが理解される。さらに、本発明は、DSSC に加えて、例えば金属酸化物および半導体被膜など、広範囲の用途の相互接続ナノ粒子の形成に一般に適用可能であることが理解される。

20

【0122】

実施例 2：ポリリンカーの浸漬コーティング塗布

この例示的な実施例では、DSSC を以下のように形成した。二酸化チタン・ナノ粒子膜を SnO_2 : F 被覆スライドガラスに被覆した。ポリリンカー溶液は、1% (重量で) のポリ (n-ブチルチタネート) の n-ブタノール溶液であった。この実施形態では、好適には、溶媒中のポリリンカーの濃度は 5 重量%未満であった。粒子を相互接続するために、ナノ粒子膜で被覆したスライドをポリリンカー溶液に 15 分間浸漬し、次いで 150

30

で 30 分間加熱した。ポリリンカーで処理した TiO_2 膜を、次いで $3 \times 10^{-4} \text{ N}$ 3 色素溶液で 1 時間、光増感した。次いで、デュボンから入手可能な約 0.05 mm (2 ミル) の SURLYN (登録商標) 1702 ホット・メルト接着剤を用いて、三ヨウ化物系の液体レドックス電解質を TiO_2 膜被覆スライドガラス、白金被覆 SnO_2 : F スライドガラス間に挟むことによって、ポリリンカーで処理した TiO_2 膜で被覆したスライドガラスから 0.6 cm^2 の光電セルを作成した。白金被膜は厚さ約 60 nm であった。セルは AM1.5 ソーラシミュレータ条件 (すなわち、 1000 W/m^2 の強度の光の照射) で 3.33% 程度の太陽変換効率を示した。完成した太陽電池は、平均太陽変換効率 (「 η 」) が 3.02%、平均開放電圧 (「 V_{oc} 」) が 0.66 V、平均短絡電流 (「 I_{sc} 」) が 8.71 mA/cm^2 、平均フィル・ファクタ (FF) が 0.49 (0.48 ~ 0.52) であった。図 8 には、浸漬コーティングされた光電セルの電流電圧曲線 802 を示すグラフ 800 を描く。

40

【0123】

実施例 3：ポリリンカー・ナノ粒子溶液塗布

この例示的な実施例では、二酸化チタン (約 80% のアナターゼと 20% のルチル結晶 TiO_2 ナノ粒子とを含むチタニアであり、デグサ・ヒュルス (Degussa-Huls) から入手可能である P25) の n-ブタノール懸濁液 5.0 mL を、1 mL の n-ブ

50

タノール中の 0.25 g のポリ(n-ブチルチタネート)に添加した。この実施形態では、好適には、ポリリンカー-ナノ粒子溶液中のポリリンカーの濃度は約 50 重量%未満であった。懸濁液の粘度は、明らかな粒子分離のないまま、ミルク状から歯磨きペースト状まで変化した。ウェット膜の厚さを決定する厚さ 60 μm のテープとガードナーナイフとを用いて、パターン形成した SnO_2 : F 被覆スライドガラスにペーストを展延した。被膜を室温で乾燥して膜を形成した。続いて、風乾した膜を 150 で 30 分間加熱処理して溶媒を除去し、 3×10^{-4} M の N3 色素のエタノール溶液で一晩増感させた。増感させた光電極を所望の寸法に切断し、白金被覆(厚さ 60 nm)した SnO_2 : F 被覆スライドガラスと三ヨウ化物系液体電解質との間に挟んだ。完成した太陽電池は、6 つのセルの平均で、AM 1.5 条件にて 2.9% (2.57% ~ 3.38%) の η を示した。平均 V_{oc} は 0.68 V (0.66 ~ 0.71 V)、平均 I_{sc} は 8.55 mA/cm² (7.45 ~ 10.4 mA/cm²)、平均フィル・ファクタは 0.49 (0.48 ~ 0.52) であった。図 15 には、ポリリンカー-ナノ粒子溶液から形成された光電セルの電流-電圧曲線 1502 を示すグラフ 1500 を描く。

【0124】

実施例 4：ポリリンカーなしで形成した DSSC セル

この例示的な実施例では、約 37.5% の固形分を含有する二酸化チタン懸濁水溶液 (P25) を、マイクロフルイダイザー (microfluidizer) を用いて調製し、被覆スライドガラス上に被覆されているフッ素化 SnO_2 伝導性電極 (15 Ω/cm^2) 上にスピン・コートした。二酸化チタンで被覆したスライドを約 15 分間、風乾し、150 で 15 分間、熱処理した。スライドをオープンから取り出し、約 80 まで冷却し、 3×10^{-4} M の N3 色素のエタノール溶液に約 1 時間浸漬した。増感させた二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールで洗い、40 のスライドガラス加熱器で乾燥した。増感させた光電極を小片 (0.7 cm $\times$ 0.5 ~ 1 cm の活性面積) に切断し、白金被覆 SnO_2 : F の透明な伝導性スライドガラスの間に挟んだ。1 M の LiI と、0.05 M のヨウ素と、1 M の t-ブチルピリジンとを含む 3-メトキシブチロニトリル (3-methoxybutyronitrile) の液体電解質を、毛細管作用によって、光電極と白金化伝導性電極の間に適用した。このようにして作製した光電セルは、AM 1.5 条件にて約 3.83% の平均太陽変換効率を示した。これらのセルの、AM 1.5 条件での η と、光電特性 I_{sc} 、 V_{oc} 、最大出力時電圧 (「 V_m 」)、および最大出力時電流 (「 I_m 」) とを、表 1 の列 A に挙げる。図 16 には、ポリリンカーなしで形成した光電セルの電流-電圧曲線 1602 を示すグラフ 1600 を描く。

【0125】

【表 2】

	A	B	C	D	E
	未処理	0.1% ポリマー溶液	0.4% ポリマー溶液	1% ポリマー溶液	2% ポリマー溶液
$\eta(\%)$	平均 = 3.83 (3.37-4.15)	平均 = 4.30 (4.15-4.55)	平均 = 4.55 (4.4-4.82)	平均 = 4.15 (3.48-4.46)	平均 = 4.15 (3.7-4.58)
I_{sc} (mA/cm ²)	平均 = 10.08 (8.88-10.86)	平均 = 10.96 (10.44-11.5)	平均 = 10.60 (9.79-11.12)	平均 = 11.00 (10.7-11.28)	平均 = 11.24 (10.82-11.51)
V_{oc} (V)	平均 = 0.65 (0.65-0.66)	平均 = 0.66 (0.6-0.7)	平均 = 0.71 (0.69-0.74)	平均 = 0.7 (0.69-0.71)	平均 = 0.69 (0.68-0.71)
V_m (V)	平均 = 0.454 (0.43-0.49)	平均 = 0.46 (0.43-0.477)	平均 = 0.50 (0.47-0.53)	平均 = 0.45 (0.4-0.47)	平均 = 0.44 (0.42-0.46)
I_m (mA/cm ²)	平均 = 8.4(7.5-8.96)	平均 = 9.36 (8.75-9.71)	平均 = 9.0 (8.31-9.57)8	平均 = 9.14 (8.70-9.55)	平均 = 9.28 (8.66-9.97)

【0126】

実施例 5：様々な濃度のポリリンカー溶液を用いて形成した DSSC セル

この例示的な実施例では、約 37.5% の固形分を含有する P25 懸濁液を、マイクロ
 ライダーを用いて調製し、フッ素化 SnO_2 伝導性電極 ($15 \Omega / \text{cm}^2$) で被覆さ
 れているスライドガラス上にスピン・コートした。二酸化チタンで被覆したスライドを約
 15 分間、風乾し、150 で 15 分間、熱処理した。ナノ粒子の相互接続 (ポリ連結)
 を行うため、二酸化チタン被覆伝導性スライドガラスを、ポリ (n - ブチルチタネート)
 を含む n - ブタノールのポリリンカー溶液に、5 分間浸漬した。使用したポリリンカー溶
 液は、0.1 重量% のポリ (n - ブチルチタネート)、0.4 重量% のポリ (n - ブチル
 チタネート)、1 重量% のポリ (n - ブチルチタネート)、2 重量% のポリ (n - ブチル
 チタネート) であった。5 分後に、スライドガラスをポリリンカー溶液から取り出し、約
 15 分間風乾し、オーブン中 150 で 15 分間熱処理して溶媒を除去した。スライドを
 オーブンから取り出し、約 80 まで冷却し、 $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ の N3 色素のエタノール溶
 液に約 1 時間浸漬した。増感させた二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノ
 ールで洗い、40 のスライドガラス加温器で乾燥した。増感させた光電極を小片 (0.7
 $\text{cm} \times 0.5 \sim 1 \text{ cm}$ の活性面積) に切断し、白金被覆 $\text{SnO}_2 : \text{F}$ の透明な伝導性ス
 ライドガラスの間に挟んだ。1 M の LiI と、0.05 M のヨウ素と、1 M の t - ブチル
 ピリジンとを含む 3 - メトキシブチロニトリルの液体電解質を、毛細管作用によって、光
 電極と白金化伝導性電極の間に適用した。作製したセルの、AM1.5 条件での η と、光
 電特性 I_{sc} 、 V_{oc} 、 V_m 、 I_m とを、表 2 に挙げる。0.1 重量% 溶液は列 B に、0
 .4 重量% 溶液は列 C に、1 重量% 溶液は列 D に、2 重量% 溶液は列 E に挙げる。図 16
 には、ポリリンカーを用いて形成した光電セルの電流 - 電圧曲線 1608 を描く。

【0127】

実施例 6 : 改質剤溶液

この例示的な実施例では、二酸化チタンで被覆された透明な伝導性酸化物被覆スライド
 ガラスを、実施例 5 に説明したようにスピン・コーティング法によって調製した。酸化チ
 タン被覆伝導性スライドガラスを、0.01 M のポリ (n - ブチルチタネート) の n - ブ
 タノール溶液を含むポリリンカー溶液で 5 分間処理し、ナノ粒子を相互接続させた。スラ
 イドをポリリンカー溶液から取り出した後、約 5 分間風乾した。スライドを後に改質剤溶
 液に約 1 分間浸漬した。使用した改質剤溶液は、水 / エタノールの 1 : 1 混合物、1 M の
 t - ブチルピリジンの水 / エタノール 1 : 1 混合物溶液、0.05 M の HCl の水 / エタ
 ノール 1 : 1 混合物溶液であった。スライドガラスのうちの 1 つを、加湿器からの蒸気で
 15 秒間処理した。スライドを 15 分間風乾し、150 で 15 分間熱処理して溶媒を除
 去し、次いで $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ の N3 色素溶液で約 1 時間、増感させた。増感させた光電極
 を白金被覆 $\text{SnO}_2 : \text{F}$ で被覆したスライドガラスに挟み、1 M の LiI と、0.05 M
 のヨウ素と、1 M の t - ブチルピリジンとを含む 3 - メトキシブチロニトリルの液体電
 解質を用いて、光電特性を調べた。酸はこれらの光電セルの光伝導性と効率との増大を補助
 すると思われる。この実施例のセルの、AM1.5 条件での η および光電特性を、表 3 に
 以下の通りに挙げる。改質剤溶液に浸漬しておらず、ポリリンカー溶液で処理していない
 スライドガラス (列 A)、改質剤溶液に浸漬していないが、ポリリンカー溶液で処理した
 スライドガラス (列 B)、スライドを最初にポリリンカー溶液で処理し、次いで水 / エタ
 ノール 1 : 1 混合物に浸漬したもの (列 C)、スライドガラスを最初にポリリンカー溶液
 で処理し、次いで 1 M の t - ブチルピリジンの水 / エタノール 1 : 1 混合物溶液に浸漬し
 たもの (列 D)、スライドガラスを最初にポリリンカー溶液で処理し、次いで 0.05 M
 の HCl の水 / エタノール 1 : 1 混合物溶液に浸漬したもの (列 E)、スライドガラスを
 最初にポリリンカー溶液で処理し、次いで加湿器からの蒸気で処理したもの (列 F)。

【0128】

【表 3】

	A	B	C	D	E	F
	未処理	0.01 M TiBut で処理	1:1 EtOH/H ₂ O で処理	1 M t- BuPy/1:1 EtOH/H ₂ O で処理	0.5M HCl/1:1 EtOH/H ₂ O で処理	加湿器 からの蒸気 に15秒間
η (%)	平均 = 3.92 (3.75-4.15)	平均 = 4.41 (4.12-4.74)	平均 = 4.11 (4.06-4.15)	平均 = 4.34 (4.27-4.38)	平均 = 4.67 (4.61-4.73)	平均 = 4.41 (4.38-4.45)
V_{oc} (V)	平均 = 0.66 (0.66-0.67)	平均 = 0.66 (0.65-0.66)	平均 = 0.65 (0.64-0.65)	平均 = 0.65 (0.64-0.66)	平均 = 0.66 (0.65-0.66)	平均 = 0.66 (0.66-0.67)
I_{sc} (mA/cm ²)	平均 = 9.97 (9.48-10.56)	平均 = 12.57 (11.7-13.22)	平均 = 11.85 (11.21- 12.49)	平均 = 11.85 (11.21- 12.49)	平均 = 12.51 (12.15-12.87)	平均 = 11.63 (11.25-12.01)
V_m (V)	平均 = 0.46 (0.46-0.48)	平均 = 0.434 (0.4-0.457)	平均 = 0.44 (0.43-0.45)	平均 = 0.45 (0.44-0.456)	平均 = 0.457- 0.453-0.46	平均 = 0.45 (0.44-0.46)
I_m (mA/cm ²)	平均 = 8.36 (7.85-8.89)	平均 = 10.08 (9.57-10.37)	平均 = 9.27 (9.01-9.53)	平均 = 9.52 (9.22-9.75)	平均 = 10.23 (10.17-10.29)	平均 = 9.67 (9.38-9.96)

10

【0129】

実施例 7：相互接続後に 150℃ まで加熱

この例示的な実施例では、二酸化チタンで被覆された透明な伝導性酸化物被覆スライドガラスを、実施例 5 に説明したようにスピン・コーティング法によって調製した。スライドガラスを、0.01 M のポリ(n-ブチルチタネート)の n-ブタノール溶液に 30 秒間浸漬し、15 分間風乾した。スライドを後に 150℃ で 10 分間、オープン中で熱処理した。熱処理した酸化チタン層を N3 色素溶液で 1 時間、増感させ、エタノールで洗い、40℃ のスライドガラス加温器で 10 分間加温した。増感させた光電極を 0.7 × 0.8 cm の活性面積の光セルに切断し、白金化伝導性電極の間に挟んだ。1 M の LiI と、0.05 M のヨウ素と、1 M の t-ブチルピリジンとを含む 3-メトキシブチロニトリルの液体電解質を、毛細管作用によって、光電極と白金化伝導性電極の間に適用した。光電セルは、全て AM1.5 条件にて、平均 η が 3.88% (3.83、3.9、3.92)、平均 V_{oc} が 0.73 V (0.73、0.74、0.73 V)、平均 I_{sc} が 9.6 mA/cm² (9.88、9.65、9.26) であった。

20

【0130】

実施例 8：相互接続後に 70℃ まで加熱

この例示的な実施例では、二酸化チタンで被覆された透明な伝導性酸化物被覆スライドガラスを、実施例 5 に説明したようにスピン・コーティング法によって調製した。スライドガラスを、0.01 M のポリ(n-ブチルチタネート)の n-ブタノール溶液に 30 秒間浸漬し、15 分間風乾した。スライドを後に 70℃ で 10 分間、オープン中で熱処理した。熱処理した酸化チタン層を N3 色素溶液で 1 時間、増感させ、エタノールで洗い、40℃ のスライドガラスで 10 分間加温した。増感させた光電極を 0.7 × 0.7 cm の活性面積の光セルに切断し、白金化伝導性電極の間に挟んだ。1 M の LiI と、0.05 M のヨウ素と、1 M の t-ブチルピリジンとを含む 3-メトキシブチロニトリルの液体電解質を、毛細管作用によって、光電極と白金化伝導性電極の間に適用した。光電セルは、全て AM1.5 条件にて、平均 η が 3.62% (3.55、3.73、3.57)、平均 V_{oc} が 0.75 V (0.74、0.74、0.76 V)、平均 I_{sc} が 7.96 mA/cm² (7.69、8.22、7.97) であった。

30

40

【0131】

実施例 9：可撓性透明基板上に形成

この例示的な実施例では、厚さ約 200 μ m、約 12.7 cm (5 インチ) × 約 2.4 m (8 フィート) 平方の PET 基板を ITO で被覆して、ループ・コーター(loop coater)に装填した。二酸化チタンの n-ブタノール懸濁液(固形分 25% の P25) 18.0 mL を、n-ブタノール 10 mL 中の 0.5 g のポリ(n-ブチルチタネート)をインライン混合(in-line blended)し、ITO 被覆 PET シート

50

上に被覆した。堆積の後、被膜を約 50 で約 1 分間加熱した。次いで、相互接続ナノ粒子層を 3×10^{-4} M の N3 色素のエタノール溶液を用いてコーティングすることによって色素増感させた。

【0132】

C. 半導体酸化物配合物

さらなる例示的な実施形態において、本発明は、本明細書に説明するように、低温ナノ粒子相互接続を用いて形成された、本発明の DSSC と共に使用するための半導体酸化物配合物を提供する。半導体酸化物配合物は、室温で被覆され、約 50 ~ 約 150 で乾燥されて、例えば、電極（メッシュ電極および触媒媒体で被覆されたメッシュ電極を含む）と、透明伝導性酸化物（TCO）で被覆されたプラスチック基板とに対する良好な接着性を有する、機械的に安定な半導体ナノ粒子膜を生成する。一実施形態において、光増感相互接続ナノ粒子材料のナノ粒子半導体は、市場で入手可能な TiO_2 ナノ粒子の懸濁水溶液から、ポリマー・バインダから、および酢酸を用いて、並びに酢酸を用いずに形成される。適切なポリマー・バインダは、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ヒドロキシエチルセルロース（HDEC）、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニル（PVA）、および他の水溶性ポリマーを含むが、それらに限定されない。ポリマーに対する半導体酸化物粒子（例えば TiO_2 ）の比率は、重量で約 100 : 0.1 ~ 100 : 20、好適には重量で 100 : 1 ~ 100 : 10 であることが可能である。配合物中の酢酸の存在は、例えば、TCO 被覆基板への被膜の接着向上を改良する。しかしながら、本発明のこの態様において酢酸は不可欠ではなく、酢酸を用いない半導体酸化物分散液は充分機能する。別の実施形態において、 TiO_2 ナノ粒子は、例えばイソプロピルアルコールなどの有機溶媒中に例えば PVP、ビュツバル（butvar（登録商標））、エチルセルロースなどのポリマー・バインダと共に分散される。

【0133】

別の例示的な実施形態において、半導体酸化物被膜の機械的完全性と、それらの被膜に基づく色素増感セルの光電性能とは、半導体ナノ粒子を相互接続させるために架橋剤を用いることによって、さらに改良可能である。この目的のために、本明細書に述べるポリリンカーを用いてもよい。これらの架橋剤は、例えば、チタニア・コーティング配合物中に直接的に適用されてもよく、チタニア被膜を乾燥する工程に続いて、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどの有機溶媒の溶液として適用されてもよい。例えば、約 70 ~ 約 140 の範囲の温度まで続いて膜を加熱することによって、 TiO_2 ナノ粒子間に TiO_2 架橋を形成する。好適には、この実施例のポリリンカーの濃度は、チタニアを基準にして約 0.01 ~ 約 20 重量%である。

【0134】

D. 半導体プライマー層被膜

別の例示的な実施形態において、本発明は、半導体酸化物材料と、および DSSC を形成するための素地材料上への半導体酸化物ナノ粒子層の被覆方法とを提供する。図 17 には、本発明の様々な実施形態によるコーティング法の例示的な実施形態 1700 を描く。例示的な一実施形態において、素地材料 1710 は半導体酸化物の第 1 のプライマー層 1720 で被覆され、次いで半導体酸化物のナノ粒子 1730 懸濁液がプライマー層 1720 の上に被覆される。特に、 SnO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZnO を含む、半導体金属酸化物は、薄膜、微粒子、または前駆体溶液の形で、真空コーティング、スピン・コーティング、ブレード・コーティング、または他の被覆方法を用いて、プライマー層被膜として用いられてよい。

【0135】

一実施形態において、プライマー層 1720 は真空被覆した半導体酸化膜（例えば TiO_2 膜）を含む。別の実施形態において、プライマー層 1720 は半導体酸化物（例えば TiO_2 、 SnO_2 ）の微粒子の薄い被膜を含む。プライマー層 1720 はポリリンカーまたは前駆体溶液の薄い層を含んでもよく、その 1 つの例は図 4 に示した Ti(IV) ブトキシド・ポリマー 400 である。本発明の例示的な一実施形態によれば、素地材料 171

0 は、例えば図 1 A ~ 1 B、2 A ~ 2 B、3 A ~ 3 D および 4 ~ 6 の光電セルの幾つかの実施形態に見られるような、可撓性の光透過性の基板である。また、素地材料 1710 は、透明な伝導性プラスチック基板であってもよい。例示的な一実施形態によれば、ナノ粒子 1730 の懸濁液は光増感相互接続ナノ粒子材料である。

【0136】

プライマー層 1720 は、ナノ構造半導体酸化膜（例えば層 1730 など）の素地材料 1710 に対する接着を改良する。それらのプライマー層による DSSC の性能向上が観察されており、これを以下に説明する。この向上は、半導体酸化ナノ粒子（または光電極）と透明伝導性酸化物で被覆したプラスチック基板との間の接着の増大や、より高い並列抵抗（shunt resistance）によるものである。

10

【0137】

二酸化チタン・ナノ粒子層を含む DSSC に関する、本発明のこの態様の様々な例示的な実施形態の実施例は以下の通りである。

実施例 10：ナノ粒子 TiO_2 光電極に対するプライマー層として真空被覆された TiO_2

この例示的な実施例では、ポリエステル（ここでは PET）基板上に被覆された ITO 層の上に厚さ 2.5 nm ~ 100 nm の薄い TiO_2 膜を真空下でスパッタ被覆した。スパッタ被覆された薄い TiO_2 を有する ITO/PET と、無地の ITO/PET（すなわちスパッタ被覆された薄い TiO_2 のない部分）との両方に、 TiO_2 （平均粒子寸法 210 nm の P25）の水系スラリーをスピン被覆した。被覆した膜をポリ[$\text{Ti}(\text{OBU})_4$] のブタノール溶液に浸漬し、次いで 120 °C で 2 分間、熱処理した。低温反応で相互接続した膜を N3 色素の非プロトン性極性溶媒系溶液（8 mM）に 2 分間浸漬した。光電セルは白金（PT）の対極と、I/I₃ 液体電解質、0.05 mm（2 ミル）の SURLYN（登録商標）と、銅伝導性テープとで作製した。I-V 特性の測定をソーラシミュレータで行った。

20

【0138】

無地 ITO/PET の接着と比較したナノ構造 TiO_2 の接着。フィル・ファクタの向上が同様に達成された。薄い TiO_2 がスパッタ被覆された ITO/PET 上に作製した光電セルでは、0.67 程度の FF が測定された。無地の ITO/PET 上に作製した光電セルでは、0.60 を超える FF は観察されなかった。薄い TiO_2 がスパッタ被覆された ITO/PET 上に調製した光電極では、より高い光電変換効率（無地の ITO/PET から作製した光電極よりも約 17% 高い）が測定された。このスパッタ被覆された TiO_2 を有する ITO/PET 上に作製した光電セルでは、並列抵抗の向上も観察された。

30

【0139】

実施例 11： TiO_2 懸濁液用のプライマー層としての TiO_2 微粒子

この例示的な実施例では、PET 基板上的 ITO の突起間の谷間に固着するのに充分細かい TiO_2 の微粒子を、チタン（IV）イソプロポキシドの加水分解によって調製した。次いで、この微粒子を 800 回転/分（rpm）で ITO 層上にスピン被覆した。次いで、平均粒子寸法約 21 nm の 37% TiO_2 （P25）懸濁液を 800 回転/分で微粒子層の上にスピン被覆した。被覆した TiO_2 を $\text{Ti}(\text{IV})$ ブトキシド・ポリマーの 0.01 mol/L ブタノール溶液に 15 分間浸漬することによって低温相互接続し、続いてスライドガラス加温器にて 50 °C で乾燥した後、120 °C で 2 分間、加熱した。相互接続した被膜を 8 mM の非プロトン性極性溶媒溶液に 2 分間浸漬することによって N3 色素で染色し、次いでエタノールで洗い、スライドガラス加温器にて 50 °C で 2 分間、乾燥した。対照の被膜は、微粒子プライマーのコートを行わないことを除き、同じように調製した。セルの性能特性をソーラシミュレータを用いて測定した。試験および対照での結果を下の表 4 に示す。 TiO_2 懸濁液用のプライマー被膜として酸化スズ微粒子では、類似の改良が生じた。

40

【0140】

50

【表 4】

	Voc	Isc	η	FF
対照	0.64	4.86	1.67%	0.54
本発明	0.66	6.27	2.36%	0.57

【0141】

実施例 12: TiO_2 用プライマー層としてのチタン (IV) ブトキシド・ポリマーのブタノール溶液 (前駆体溶液)

別の試験では、 Ti (IV) ブトキシド・ポリマーの 0.01 mol/L ブタノール溶液を ITO/PE T プラスチックの素地の上に 800 回転/分でスピン被覆した。平均粒子寸法約 21 nm の 43% TiO_2 (P25) 懸濁液を 800 回転/分でスピン被覆した。被覆した TiO_2 をブタノール中の Ti (IV) ブトキシド・ポリマーの 0.01 mol/L ブタノール溶液に 15 分間浸漬することによって低温相互接続し、続いてスライドガラス加温器にて 50°C で乾燥した後、 120°C で 2 分間、加熱した。被膜を 8 mM の非プロトン性極性溶媒溶液に 2 分間浸漬することによって N3 色素で染色し、次いでエタノールで洗い、スライドガラス加温器にて 50°C で 2 分間、乾燥した。対照の被膜は、微粒子プライマーのコーティングを行わないことを除き、同じように調製した。セルの $\text{I}-\text{V}$ 特性をソーラシミュレータで測定した。試験および対照での結果を下の表 5 に示す。

【0142】

【表 5】

	Voc	Isc	η	FF
対照	0.66	7.17	2.62%	0.56
本発明	0.70	8.11	3.38%	0.59

【0143】

E. 光増感剤: 共増感剤 (co-sensitizer)

例示的な実施形態によれば、上述の光増感剤は、第 1 に増感色素と、第 2 に電子供与体である「共増感剤」とを含む。光増感相互接続ナノ粒子材料を形成するために、第 1 の増感色素と共増感剤とが一緒に添加されてもよく、別に添加されてもよい。増感色素は入射可視光を電気に変換して所望の光電効果を生じるのを促進する。例示的な実施形態において、共増感剤は電子を受容体に供与して安定なカチオン・ラジカルを生成し、増感色素から半導体酸化物ナノ粒子材料への電荷移動の効率を改良し、増感色素または共増感剤への逆電子移動を低減させる。好適には、共増感剤は、(1) 窒素原子上の孤立電子対 (free electron-pair) と窒素原子が結合している芳香環の混成軌道との共役による、電子移動に続く、それらの混成軌道によるカチオン・ラジカルの共鳴安定化、および (2) カルボキシやホスフェートなど、共増感剤を半導体酸化物に定着させる機能を有する配位基を含む。適切な共増感剤の例は、芳香族アミン (例えばトリフェニルアミンおよびその誘導体など)、カルバゾール、他の縮合環類を含むが、それらに限定されない。

【0144】

共増感剤は光増感相互接続ナノ粒子材料の伝導帯に電子的に結合する。適切な配位基は、カルボキシル基、ホスフェート基、もしくは、例えば、オキシムまたはアルファケトエノレートなどのキレート基を含むが、それらに限定されない。

【 0 1 4 5 】

以下の表 6 ~ 1 2 には、高温焼結または低温相互接続されたチタニアの表面に、共増感剤が増感色素と共に吸収されたとき、光電セルの効率が上がることを示す結果を示す。表 6 ~ 1 2 において、特性測定は A M 1 . 5 ソーラシミュレータ条件（すなわち 1000 W/m^2 の強度の光の照射）を用いて行った。1 m の L i I、1 M の t - ブチルピリジン、および 0 . 5 M の I_2 を含む 3 - メトキシプロパニトリル（3 - m e t h x y p r o p a n i t r i l e）の液体電解質を使用した。表に示したデータは、低温相互接続（表 9 , 1 1 , 1 2）と高温焼結（表 6 , 7 , 8 , 1 0）のチタニア・ナノ粒子の両方で、1 つ以上のセルの動作パラメーターが向上することを示している。記載の太陽電池特性は、 η 、 V_{oc} 、 I_{sc} 、FF、 V_m 、 I_m を含む。共増感剤に対する増感剤の比率は増感化溶液中の光増感剤の濃度に基づく。

10

【 0 1 4 6 】

特に、共増感剤の濃度が色素濃度の約 5 0 m o l % 未満であれば、芳香族アミンが増感チタニア太陽電池の電池性能を高めることが見出された。好適な芳香族アミンの一般的な分子構造の 1 例を、図 1 8 および図 1 9 に示す。共増感剤の濃度は、好適には約 1 m o l % ~ 約 2 0 m o l % の範囲であり、さらに好適には約 1 m o l % ~ 約 5 m o l % の範囲である。

【 0 1 4 7 】

図 1 8 A には、共増感剤として働き得る化学構造 1 8 0 0 を描く。分子 1 8 0 0 は配位基またはキレート基 A によって、ナノ粒子層の表面を吸着する。上述のように、A はカルボン酸基またはその誘導体、ホスフェート基、オキシムまたはアルファケトエノレートであってよい。図 1 8 B には構造 1 8 0 0 の特定の実施形態 1 8 1 0、すなわち D P A B A（ジフェニルアミノ安息香酸）を描いており、 $A = \text{COON}$ である。図 1 3 C には D E A P A（N', N - ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸）と呼ばれる他の特定のアミン 1 8 2 0 を描いており、A はカルボン酸誘導体 COON である。

20

【 0 1 4 8 】

図 1 9 A には、共増感剤または増感色素として働き得る化学構造 1 9 3 0 を示す。この分子は 5 0 0 n m を超える放射を吸収せず、その配位基またはキレート基 A によってナノ粒子層の表面に吸着される。A はカルボン酸基またはその誘導体、ホスフェート基、オキシムまたはアルファケトエノレートであってよい。R₁ および R₂ は各々フェニル、アルキル、置換フェニル、またはベンジル基であってよい。好適には、アルキル基は 1 ~ 1 0 の炭素を含む。図 1 9 B には、構造 1 9 3 0 の特定の実施形態 1 9 4 0、すなわち、D P A C A（2, 6 ビス（4 - 安息香酸（b e z o i c a c i d））- 4 -（4 - N, N - ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸）を描いており、R₁ および R₂ はフェニルであり A は COOH である。

30

【 0 1 4 9 】

D P A C A は以下のように合成され得る。1 . 4 9 g（9 . 0 8 m m o l）の 4 - アセチル安息香酸、1 . 6 9 g（6 . 1 8 m m o l）の 4 - N, N - ジフェニルベンズアルデヒド、5 . 8 g（7 5 . 2 m m o l）の酢酸アンモニウムを凝縮器と攪拌棒を備える 1 0 0 m l の丸底フラスコ中の 6 0 m l の酢酸に添加した。溶液を窒素下で 5 時間攪拌しながら還流加熱した。反応物を室温まで冷却し、1 5 0 m l の水に注ぎ、それを 1 5 0 m l のジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンを分離し、回転式エバポレータで留去し、黄色油分を得た。次いで、油分を 4 % のメタノール/ジクロロメタンを用いてシリカゲル・カラムで溶離して、橙色固体の生成物を得た。この固体をメタノールで洗い、真空乾燥して 0 . 9 2 0 g の 2, 6 ビス（4 - 安息香酸（v e n z o i c a c i d））- 4 -（4 - N, N - ジフェニルアミノ）フェニルピリジン（D P A C A）を得た。融点は 1 9 9 ~ 2 0 0 °C であり、 λ_{max} は 4 2 1 n m、モル消光係数（m o l a r e x t i n c t i o n c o e f f i c i e n t）E は 3 9 , 2 0 0 L m o l⁻¹ c m⁻¹ であった。構造は N M R 分光器によって確認した。

40

【 0 1 5 0 】

50

表 6 には、1 mM の N 3 色素と 3 つの濃度の DPABA との溶液に終夜浸漬することによって光増感した、高温焼結チタニアの結果を示す。表 6 には、好適な 20 / 1 (色素 / 共増感剤) の比率において、平均 η が最大であることも示す。

【 0 1 5 1 】

【 表 6 】

一般条件	I-V特性								
	条件	セル面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 室温	1 mM N3/EtOH, 終夜 対照	0.44	0.62	6.69	0.44	8.38	0.56	2.91	
		0.52	0.64	6.81	0.43	8.59	0.54	2.94	
色素の溶媒 EtOH	平均	0.54	0.63	6.95	0.41	8.72	0.52	2.84	
		0.50	6.63	6.82	0.43	8.56	0.54	2.90	0.05
色素濃度 N3, DPABA	1 mM N3, 0.05 mM DPABA EtOH	0.50	0.64	7.70	0.45	9.31	0.54	3.43	
		0.53	0.64	7.40	0.45	9.30	0.56	3.31	
焼結温度 450°C, 30 分	終夜; 20/1	0.50	0.64	7.70	0.45	9.38	0.57	3.44	
		0.51	0.64	7.60	0.45	9.33	0.57	3.39	0.07
膜厚 TiO ₂ ~10 μ m	1 mM N3, 1 mM DPABA EtOH	0.53	0.63	7.21	0.41	8.58	0.55	2.96	
		0.50	0.63	6.75	0.44	8.23	0.57	2.97	
	終夜; 1/1	0.42	0.63	7.11	0.44	8.67	0.57	3.13	
		0.48	0.63	7.02	0.43	8.49	0.56	3.02	0.10
電解質	1 mM N3, 10 mM DPABA EtOH	0.33	0.58	4.95	0.42	6.02	0.60	2.08	
		0.52	0.60	5.51	0.42	6.67	0.58	2.31	
AM 1.5D, 1 太陽	終夜; 1/1	0.49	0.60	5.53	0.42	6.72	0.58	2.32	
膜前処理	平均	0.45	0.59	5.33	0.42	6.47	0.58	2.24	0.14

【 0 1 5 2 】

表 7 には、セルへの照射中、カットオフ・フィルターを用いて I - V 特性を試験した結果を示す (第 3 および第 4 のエントリ)。表 7 には、DPABA の存在時、セルの効率がさらに向上することも示されており、このことは、フィルターの非存在時の効果が、単に DPABA による UV 光の吸収と、それに続く電荷の注入によるものではないことを示している。図 20 には、本発明の例示的な実施形態による光電セルの特性測定に用いたカットオフ・フィルターの吸収対波長のプロット 2000 を示す。図 21 には、400 nm 未満を吸収する DPABA の吸収対波長のプロット 2100 を示す。カットオフ・フィルターの吸収が大きいので、DPABA の吸収帯域には光はほとんど到達しない。

【 0 1 5 3 】

【表 7】

条件	I-V特性							
	セル面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
1 mM N3 EtOH, 終夜 対照	0.49	0.70	8.62	0.46	11.02	0.51	3.97	
	0.49	0.70	8.13	0.45	10.20	0.51	3.66	
	0.49	0.73	7.93	0.51	9.69	0.57	4.04	
平均	0.49	0.71	8.23	0.47	10.30	0.53	3.89	0.20
1 mM N3 0.05 mM DPABA EtOH, 20/1 終夜	0.49	0.71	9.05	0.46	11.53	0.51	4.16	
	0.49	0.71	9.24	0.46	11.56	0.52	4.25	
	0.49	0.71	9.39	0.46	11.50	0.53	4.32	
平均	0.49	0.71	9.23	0.46	11.53	0.52	4.24	0.08
1 mM N3 EtOH 終夜 対照	0.49	0.69	6.35	0.47	7.83	0.55	4.26	455nm カットオフ・ フィルター 使用, 70 mW/cm ²
	0.49	0.69	6.05	0.46	7.44	0.54	3.98	
	0.49	0.72	5.74	0.52	6.94	0.60	4.27	
平均	0.49	0.70	6.05	0.48	7.40	0.56	4.17	0.17
1 mM N3 0.05mM DPABA EtOH, 20/1 終夜	0.49	0.70	6.73	0.47	8.21	0.55	4.52	455nm カットオフ・ フィルター 使用, 70 mW/cm ²
	0.49	0.70	6.74	0.47	8.19	0.55	4.53	
	0.49	0.70	6.74	0.49	8.25	0.57	4.72	
平均	0.49	0.70	6.74	0.48	8.22	0.56	4.59	0.11

【 0 1 5 4 】

表 8 には、トリフェニルアミン自体（すなわち、カルボキシ基など、チタニアを錯化する基がない）の添加は、記載条件下で有意に効率を向上させないことを示す。

【 0 1 5 5 】

【表 8】

条件	I-V特性							
	セル 面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3 EtOH, 終夜	0.49	0.70	7.96	0.45	9.82	0.52	3.58	
	0.49	0.71	8.09	0.48	9.58	0.57	3.88	
	0.49	0.70	7.47	0.48	8.83	0.58	3.59	
平均	0.49	0.70	7.84	0.47	9.41	0.56	3.68	0.17
0.5 mM N3, 0.025 mM TPA EtOH 終夜 20/1	0.49	0.69	7.44	0.45	9.21	0.53	3.35	
	0.49	0.69	7.61	0.47	9.75	0.53	3.58	
	0.49	0.69	6.98	0.45	8.56	0.53	3.14	
平均	0.49	0.69	7.34	0.46	9.17	0.53	3.36	0.22
0.5 mM N3, 2.0 mM TPA EtOH 終夜 1/4	0.49	0.68	4.62	0.44	5.66	0.53	2.03	
	0.49	0.66	4.18	0.45	5.38	0.53	1.88	
	0.49	0.66	4.51	0.45	5.82	0.53	2.03	
平均	0.49	0.67	4.44	0.45	5.62	0.53	1.98	0.09

10

20

【0156】

表 9 には、低温相互接続チタニアを用いた効果と、20/1（色素/共増感剤）の比率が好適であることを示す。

【0157】

【表 9】

条件	I-V特性							
	セル面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 終夜 対照	0.49	0.73	8.32	0.50	10.56	0.54	4.16	
	0.51	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.56	0.57	10.65	0.52	4.02	
平均	0.50	0.72	8.34	0.49	10.50	0.53	4.06	0.09
0.5 mM N3, 0.0125 mM DPABA EtOH, 40/1, 終夜	0.49	0.73	8.55	0.51	10.48	0.57	4.36	
	0.53	0.72	8.53	0.50	11.00	0.54	4.27	
	0.49	0.74	8.08	0.54	10.96	0.54	4.36	
平均	0.50	0.73	8.39	0.52	10.81	0.55	4.33	0.06
0.5 mM N3, 0.017mM DPABA EtOH, 30/1, 終夜	0.49	0.73	9.07	0.49	11.31	0.54	4.44	
	0.49	0.75	8.64	0.52	10.97	0.55	4.49	
	0.52	0.73	8.19	0.52	10.88	0.54	4.26	
平均	0.50	0.74	8.63	0.51	11.05	0.54	4.40	0.12
0.5 mM N3, 0.025 mM DPABA EtOH, 20/1, 終夜	0.50	0.75	8.57	0.52	11.56	0.51	4.46	
	0.49	0.74	8.88	0.52	11.45	0.54	4.62	
	0.53	0.74	9.01	0.51	12.08	0.51	4.60	
平均	0.51	0.74	8.82	0.52	11.70	0.52	4.56	0.09
0.5 mM N3, 0.5 mM DPABA EtOH, 1/1, 終夜	0.49	0.72	8.85	0.48	10.78	0.55	4.25	
	0.51	0.74	8.62	0.47	10.37	0.53	4.05	
	0.50	0.75	8.38	0.49	10.02	0.55	4.11	
平均	0.50	0.74	8.62	0.48	10.39	0.54	4.14	0.10
0.5 mM N3, 0.5 mM DPABA EtOH, 1/10, 終夜	0.49	0.68	7.56	0.44	9.09	0.54	3.33	
	0.51	0.69	7.62	0.46	9.34	0.54	3.51	
	0.49	0.67	7.25	0.45	8.84	0.55	3.26	
平均	0.50	0.68	7.48	0.45	9.09	0.54	3.36	0.13

【0158】

表10には、増感剤に対する色素の比率を20/1に維持したまま、高濃度のN3色素を用いて増感させた高温焼結チタニアの結果を示す。エントリ1とエントリ2には、増感剤による電池性能の増大を示す。エントリ3には、DPABA単独での増感剤としての効果を示しており、低強度のUV照射を含む全太陽スペクトルの照射時に、この材料自体が増感剤として働くことを示している。

【0159】

10

20

30

40

【表 10】

一般条件	I-V特性								
	条件	セル面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 室温	8mM N3/ 非プロトン 性極性 溶媒	0.49	0.68	8.51	0.44	10.07	0.55	3.74	
		0.49	0.67	8028	0.44	9.75	0.56	3.64	
色素の溶媒	1時間 対照	0.49	0.68	9.16	0.42	10.80	0.52	3.85	
非プロトン性極性 溶媒	平均	0.49	0.68	8.65	0.43	10.21	0.54	3.74	0.10
	8mM N3, 0.4 mM DPABA 非プロトン 性極性溶媒 20/1 1時間	0.49	0.68	9.52	0.44	11.18	0.55	4.19	
		0.49	0.68	9.96	0.44	11.59	0.56	4.38	
		0.49	0.65	9.81	0.42	12.13	0.52	4.12	
		平均	0.49	0.67	9.76	0.43	11.63	4.23	0.14
	5mM DPABA 非プロトン 性極性 終夜	0.49	0.55	1.02	0.42	1.22	0.64	0.43	
		0.49	0.55	0.94	0.471	1.13	0.62	0.39	
		0.49	0.58	0.89	0.44	1.07	0.63	0.39	
		0.49	0.56	0.95	0.42	1.14	0.63	0.40	0.02

10

20

【0160】

表 11 には、低温相互接続チタニアの結果を示す。エントリ 5 には、DPACA 単独での増感剤としての効果を示しており、低強度の UV 照射を含む全太陽スペクトルの照射時に、この材料自体が増感剤として働くことを示している。

【0161】

【表 1 1】

I-V特性								
条件	セル面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 終夜 対照	0.51	0.73	8.40	0.50	10.84	0.53	4.20	
	0.53	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.77	0.47	10.87	0.53	4.12	
平均	0.51	0.72	8.43	0.49	10.67	0.53	4.10	0.11
0.5 mM N3, 0.01 mM DPACBA EtOH, 50/1, 終夜	0.49	0.73	8.10	0.51	10.39	0.54	4.13	
	0.50	0.74	7.94	0.50	10.01	0.54	3.98	
	0.49	0.72	8.10	0.50	9.85	0.57	4.05	
平均	0.49	0.73	8.05	0.50	10.08	0.55	4.05	0.08
0.5 mM N3, 0.02 mM DPACA EtOH, 25/1, 終夜	0.49	0.74	8.38	0.50	10.48	0.54	4.19	
	0.52	0.73	8.18	0.48	9.74	0.55	3.93	
	0.49	0.76	8.08	0.54	9.45	0.61	4.36	
平均	0.50	0.74	8.21	0.51	9.89	0.57	4.16	0.22
0.5 mM N3, 0.5 mM DPACA EtOH, 1/1, 終夜	0.49	0.73	9.07	0.46	11.31	0.51	4.17	
	0.49	0.75	7.41	0.53	9.24	0.57	3.93	
	0.52	0.76	7.93	0.52	9.12	0.59	4.12	
平均	0.50	0.75	8.14	0.50	9.89	0.56	4.07	0.13
0.5 mM N3, 5.0 mM DPACA EtOH, 1/10, 終夜	0.56	0.73	6.36	0.49	7.59	0.56	3.12	
	0.52	0.73	6.63	0.49	7.84	0.57	3.25	
	0.50	0.72	6.53	0.49	7.59	0.59	3.20	
平均	0.53	0.73	6.51	0.49	7.67	0.57	3.19	0.07
5.0 mM DPACA EtOH, 終夜	0.43	0.65	3.12	0.49	3.77	0.62	1.53	
	0.45	0.65	2.93	0.49	3.51	0.63	1.44	
	0.49	0.66	2.83	0.49	3.40	0.62	1.39	
平均	0.46	0.65	2.96	0.49	3.56	0.62	1.45	0.07

【0 1 6 2】

表 1 2 には、低温相互接続チタニアの結果を示す。エントリ 6 には、DEAPA 単独での増感剤としての効果を示しており、低強度の UV 照射を含む全太陽スペクトルの照射時に、この材料自体が増感剤として働くことを示している。

【0 1 6 3】

10

20

30

40

【表 1 2】

一般条件	I-V特性								
	条件	セル面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 室温	0.5 mM N3/EtOH, 終夜 対照	0.51	0.72	8.67	0.49	10.60	0.56	4.25	
		0.49	0.75	8.15	0.47	10.50	0.49	3.83	
色素の溶媒		0.49	0.74	8.74	0.44	10.63	0.49	3.85	
EtOH	平均	0.50	0.74	8.52	0.47	10.58	0.51	3.97	0.24
色素濃度 N3, DEAPA	0.5 mM N3, 0.01 mM DEAPA EtOH, 50/1 終夜	0.49	0.70	8.68	0.44	11.00	0.50	3.82	
		0.52	0.71	8.57	0.45	11.11	0.49	3.86	
焼結温度 120°C, 10 分		0.50	0.72	8.40	0.45	10.61	0.49	3.78	
	平均	0.50	0.71	8.55	0.45	10.91	0.49	3.82	0.04
膜厚 TiO ₂ ~7μm	0.5 mM N3, 0.02 mM DEAPA EtOH, 25/1, 終夜	0.51	0.74	8.90	0.44	10.92	0.48	3.92	
		0.53	0.73	8.76	0.44	10.51	0.50	3.85	
		0.49	0.73	8.40	0.45	10.21	0.51	3.78	
	平均	0.51	0.73	8.69	0.44	10.55	0.50	3.85	0.07
液体	0.5 mM N3, 0.5 mM DEAPA EtOH 1/1 終夜	0.49	0.71	8.94	0.43	10.78	0.50	3.84	
電解質		0.51	0.71	8.83	0.44	10.37	0.53	3.89	
AM 1.5D, 1 太陽		0.50	0.70	8.18	0.42	9.71	0.51	3.44	
膜前処理	平均	0.50	0.71	8.65	0.43	10.29	0.51	3.72	0.25
	0.5 mM N3, 5.0 mM DEAPA EtOH, 1/10 終夜	0.52	0.60	0.88	0.45	1.08	0.61	0.40	
		0.49	0.59	0.71	0.44	0.85	0.62	0.31	
		0.49	0.59	0.75	0.44	0.91	0.61	0.33	
	平均	0.50	0.59	0.78	0.44	0.95	0.62	0.35	0.04
	5.0 mM DEAPA CHCl ₃ , 終夜	0.49	0.54	0.41	0.42	0.49	0.65	0.17	
		0.49	0.54	0.35	0.39	0.46	0.55	0.14	
		0.51	0.52	0.45	0.40	0.52	0.67	0.18	
	平均	0.50	0.53	0.40	0.40	0.49	0.62	0.16	0.02

【0164】

E. 電荷キャリア媒体：ゲル電解質

さらなる実施形態によれば、本発明は、リチウムイオンなどの金属イオンを用いてゲル化される、多重に錯化可能な分子（すなわち、錯化可能な2つ以上の配位子を含む分子）とレドックス電解質溶液とを含む電解質組成物からなる光電セルを提供する。多重に錯化可能な化合物は、典型的には複数の部位で金属イオンと錯化することが可能な有機化合物である。電解質組成物は可逆的なレドックス化学種とすることが可能である。この可逆的なレドックス化学種は、それ自体液体であってもよく、または、固体成分であって、還元-酸化反応サイクルに関与せずにレドックス化学種の溶媒として働く非レドックス活性の

溶媒に溶解されてもよい。例には、レドックス活性イオンを含まない通常の有機溶媒および溶融塩が含まれる。レドックス化学種の例は、特に、例えば、ヨウ化物／三ヨウ化物、 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ 、およびピオロゲンを含む。レドックス成分は、全ての溶融塩を含む、非水性溶媒に溶解される。ヨウ化物系の溶融塩、例えばメチルプロピルイミダゾリウムヨウ化物、エチルブチルイミダゾリウムヨウ化物、メチルヘキシルイミダゾリウムヨウ化物などは、それ自体レドックス活性であり、レドックス活性液体として使用可能でもあり、あるいは、酸化 - 還元反応サイクルを行わない通常の有機溶媒または溶融塩などの非レドックス活性材料で希釈され、使用することが可能である。多座無機配位子もゲル化合物の原料としてもよい。

【0165】

図22には、金属イオンを用いてゲル化させた電解質の例示的な実施形態を描く。ポリ(4-ビニルピリジン)と錯化したリチウムイオンを示す。リチウムイオンおよび有機化合物、この場合複数の部位でリチウムイオンと錯化可能なポリ(4-ビニルピリジン)分子は、適切な電解質溶液のゲル化に使用することが可能である。本発明によって調製された電解質組成物は、少量の水と、溶融ヨウ化物塩と、有機ポリマーと、リチウムなどの金属イオンの添加によってゲル化する他の適切な化合物とを含んでよい。ゲル化した電解質は、1つ以上のメッシュ電極を用いた光電セルと、個々の可撓性光電セルと、典型的な太陽電池と、光電繊維と、相互接続された光電モジュールと、他の適切な装置とに組み込まれてよい。図22に示した点線は、適切な金属イオンの導入後の、構成要素の電解質溶液と有機化合物とのゲル化時に、光電セルのゲル電解質中に生じる結合の種類を表す。

【0166】

複数の部位で金属イオンと錯化可能であるとともに、本発明での使用に適する有機化合物の非網羅的な一覧は、様々なポリマーと、星形／デンドリマー状分子と、例えば、ウレタン、エステル、エチレン／プロピレンオキシド／イミン部位、ピリジン、ピリミジン、N-オキシド、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール、ビピリジン、キノリン、ポリアミン、ポリアミド、尿素、 β -ジケトン、 β -ヒドロキシケトンなどの複数の官能基を含む他の分子とである。

【0167】

より一般的には、様々な実施形態に使用される多重に錯化可能な分子は、錯体形成可能な2つ以上の配位子または配位基を有する、ポリマー分子または小さな有機分子であってよい。配位基は、例えば、特に酸素、窒素、硫黄、またはリンなど、高電子密度の1つ以上の供与性原子を含むとともに、適切な金属イオンと単座または多座の錯体を形成する官能基である。配位基は非ポリマー材料またはポリマー材料中の側鎖または主鎖の一部、もしくはデンドリマーまたは星形分子の一部として存在してよい。単座配位子の例は、例えば、特に、エチレンオキシ、アルキル-オキシ基、ピリジン、およびアルキル-イミン化合物を含む。二座および多座配位子の例は、ビピリジン、ポリピリジン、ウレタン基、カルボキシル基、およびアミドを含む。

【0168】

本発明の様々な実施形態によれば、リチウムイオンを含むゲル電解質2200を有する色素増感光電セルは、室温以下の温度、または約300 未満の高温で作製される。温度は約100 未満であってよく、好適には、電解質溶液のゲル化は室温かつ標準的な圧力で行われる。様々な例示的な実施形態において、スクリーン印刷およびグラビア印刷技術などの印刷技術を用いるゲル電解質の堆積を容易にするために、電解質溶液の粘度を調整してよい。様々な配位子とリチウムイオンの錯化をより高い温度で破壊することによって、DSSC系の光電モジュール製造中のゲル電解質組成物の加工を容易にすることが可能となり得る。熱的に可逆または不可逆のゲルを形成するために、他の金属イオンを使用してもよい。適切な金属イオンは、 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ln^{3+} （または他のランタニド）、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、および配位子と錯化する任意の金属イオンを含む。

【0169】

図23は、有機ポリマー、ポリエチレンオキシド（PEO）のリチウムイオンによる錯化によって形成されたゲル電解質2300を描いている。PEOポリマー部はリチウムイオンの周りに錯化され、互いに架橋した形で示されている。他の実施形態において、様々なポリマー鎖と錯化した金属イオンは、可逆性レドックス電解質物質に組み込まれてゲル化を促進することが可能である。組合せから得られるゲル電解質組成物は、光電繊維、光電セル、および電氣的に相互接続された光電モジュールなどの様々な光電セルの実施形態に使用するのに適している。

【0170】

図1A～1B、2A～2B、3A～3D、4～6に戻って参照すれば、電荷キャリア媒体は複数の部位で金属イオンと錯化可能な有機化合物を有する電解質組成物と、リチウムなどの金属イオンと、電解質溶液とを含むことが可能である。これらの材料を組み合わせ、電荷キャリア媒体に使用するのに適したゲル化電解質組成物を製造することが可能である。一実施形態において、電荷キャリア媒体はレドックス系を含む。適切なレドックス系は、有機、無機レドックス系、またはその両方を含んでよい。それらの系の例は、硫酸セリウム（III）/セリウム（IV）、臭化ナトリウム/臭素、ヨウ化リチウム/ヨウ素、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、およびピオロゲンを含むが、それらに限定されない。

【0171】

電解質組成物を有するDSSCに関する本発明のさらなる例示的实施例を以下に提供する。以下の例示的实施例に使用される光電極は、以下の手順に従って調製した。チタニア懸濁水溶液（固形分30～37%の懸濁液調製技術を用いて調製したP25）を、 SnO_2 :F被覆スライドガラス（ $15\ \Omega/\text{cm}^2$ ）上にスピンのキャストした。酸化チタニウム被膜の典型的な厚さは約8 μm であった。被覆したスライドを室温で風乾し、450で30分間焼結した。スライドガラスを約80℃まで冷却した後、スライドガラスを $3 \times 10^{-4}\ \text{M}$ のN3色素のエタノール溶液に約1時間浸漬した。スライドガラスを取り出し、エタノールで洗い、40℃のスライドガラス加温器で約10分間乾燥した。スライドガラスを約0.7 $\text{cm} \times 0.7\ \text{cm}$ 平方の活性面積のセルに切断した。調製したゲルをガラス棒を用いて光電極上に適用し、白金被覆された SnO_2 :F被覆の伝導性スライドガラスの間に挟んだ。セルの性能をAM1.5ソーラシミュレータ条件（すなわち、 $1000\ \text{W}/\text{m}^2$ の強度の光の照射）で測定した。

【0172】

実施例13：標準的なイオン性液体系電解質組成物におけるヨウ化リチウムの効果

この例示的な実施例では、使用した標準的なイオン性液体系レドックス電解質組成物は、99%（重量で）のヨウ化イミダゾリウム系イオン性液体と、1%の水（重量で）とを含む混合物に、0.25 Mのヨウ素と0.3 Mのメチルベンズイミダゾールとを組み合わせたものであった。様々な実験的試みにおいて、0.10 M以上のヨウ素濃度を有する電解質溶液が最良の太陽変換効率を示した。標準的な組成物において、イオン性液体としてヨウ化ブチルメチルイミダゾリウム（MeBuImI）を用いた。ヨウ素濃度の増加と共に光電圧は低下したが、少なくともヨウ素濃度0.25 Mまでは、光伝導性および変換効率は増加した。標準的な組成物に対してヨウ化リチウムを添加すると、光電特性 V_{oc} 、 I_{sc} と、 η とが増大した。したがって、ゲル化剤としてのリチウムの使用に加え、光電効率全体を改良するように働く場合がある。表13に、光電特性に対するLiIの効果をまとめる。

【0173】

【表 1 3】

	標準	標準+ 1 重量% LiI	標準+ 2 重量% LiI	標準+ 3 重量% LiI	標準+ 5 重量% LiI
η (%)	2.9 %	3.57	3.75	3.70	3.93
V_{oc} (V)	0.59	0.61	0.6	0.6	0.61
I_{sc} (mA/cm ²)	10.08	11.4	11.75	11.79	12.62
V_m (V)	0.39	0.4	0.39	0.4	0.39
I_m (mA/cm ²)	7.44	19.02	9.64	9.0	10.23

【0 1 7 4】

10

ここで参照するフィル・ファクタ (「FF」) は、開放電圧と短絡電流との積に対する太陽変換効率の比から計算可能である。すなわち、 $FF = \eta / [V_{oc} \times I_{sc}]$ である。

【0 1 7 5】

実施例 1 4 : 光電特性向上におけるカチオンの効果

光電特性の向上がリチウムまたはヨウ化物の存在によるものか否かを確認するために、リチウム、カリウム、セシウムを含むカチオンと組み合わせたヨウ化物と、テトラプロピルアンモニウムヨウ化物とを用いて対照実験を行った。ヨウ化物濃度は標準電解質組成物の $376 \mu\text{mol} / \text{グラム}$ に固定した。使用した標準的な組成物は、99%の MeBuImI と、1%の水とを含む混合物に、0.25 M のヨウ素と 0.3 M のメチルベンズイミダゾールとを組み合わせたものであった。標準電解質組成物のグラム当たり $376 \mu\text{mol}$ の様々なヨウ化物塩を電解質に溶解した。LiI の完全な溶解を観察した。他の塩は溶解に長い時間を要し、実験中に完全には溶解しなかった。様々なカチオンを含む調製した電解質を用いて、DSSC 系の光電セルを作製した。表 1 4 には、光電特性に対する様々なカチオンの効果を示す。表 1 4 の第 2 列から明らかなように、Li⁺ イオンは標準の処方に比べて向上した光電特性を示し、他のカチオンは光電特性の向上に寄与しない。

20

【0 1 7 6】

【表 1 4】

	標準	標準+ LiI	標準+ NPr ₄ I	標準+ KI	標準+ CsI
η (%)	3.23	4.39	2.69	3.29	3.23
V_{oc} (V)	0.58	0.65	0.55	0.58	0.6
I_{sc} (mA/cm ²)	10.96	12.03	9.8	9.91	10.14
V_m (V)	0.36	0.44	0.36	0.4	0.4
I_m (mA/cm ²)	8.96	9.86	7.49	8.25	8.32

30

【0 1 7 7】

実施例 1 5 : イオン性液体の種類の効果

本発明の一態様において、MeBuImI 系の電解質組成物は、MePrImI 系の電解質よりもわずかに良好に機能することが見出された。さらに、表 1 5 に示すように、実験結果は MeBuImI と MePrImI の 1 / 1 混合物は、MeBuImI よりも良好な性能を示している。

40

【0 1 7 8】

【表 15】

	MeBuImI系標準電解質組成物 1グラム当たり376 μ molのLiI	MeBuImI/MePrImI系 標準電解質組成物 1グラム当たり376 μ molのLiI
η (%)	3.64	3.99
V_{oc} (V)	0.63	0.63
I_{sc} (mA/cm ²)	11.05	11.23
V_m (V)	0.42	0.42
I_m (mA/cm ²)	8.69	9.57

10

【0179】

実施例 16：二臭素化合物の代わりに組成物 A 中に Li 誘発ゲル化を用いること

この例示的な実施例では、組成物 A は、99.5 重量%のヨウ化 1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムと 0.5 重量%の水からなる混合溶媒中に 0.09 M のヨウ素を溶解することによって調製した。次いで、窒素含有化合物のポリ(4 - ビニルピリジン) (「P4VP」) 0.2 g を、10 g の組成物 A に溶解した。さらに、ゲル電解質の前駆体である電解質組成物を得るため、得られた組成物 A 溶液に、有機臭化物の 1, 6 - ジブロモヘキサン 0.2 g を溶解した。

20

【0180】

(i) 2 重量%の P4VP と、(ii) 99.5 %の MePrImI および 0.5 %の水を含む混合物とを含む電解質組成物に、ゲル化剤として 5 重量%のヨウ化リチウム (標準電解質組成物のグラム当たり 376 μ mol のリチウム塩) を用いたとき、急速にゲル化が起きた。ゲルは Li 誘発ゲルを含むバイアルを上下逆に傾けたとき流動しなかった。二臭素化合物を用いる 1 手段では、架橋領域が液体中に懸濁して相分離された電解質を生成し、これは (100 - 30 分間のゲル化後にも) 流動した。LiI の有無による組成物 A の光電特性の比較を、以下の表 16 および表 17 に示す。この結果では、リチウムイオンを用いると DSSC 系の光電セル製造に適した機能性ゲルが得られ、光電特性も改良されることを示している。

30

【0181】

【表 16】

	化合物 A とジブロモヘキサン	化合物 A と 2 重量%の P4VP	MeBuImI 系の電解質 + 2 重量%の P4VP + 5 重量%の LiI
η (%)	2.6	3.04	3.92
V_{oc} (V)	0.59	0.58	0.65
I_{sc} (mA/cm ²)	9.73	10.0	11.45
V_m (V)	0.38	0.38	0.42
I_m (mA/cm ²)	6.82	8.04	9.27

40

【0182】

【表 17】

	(a) 化合物A、MePrImI:水 =99.5:0.5、2%のP4VP、 0.09Mのヨウ素	(b) (a)と同様だが、5重量%のLiI
物理的特性	赤色流体、よく流動	非散乱性ゲル、流動せず、 ガラス棒を用いて荷重をかけると薄くなる
効率	2.53%	3.63%
V_{oc}	0.55 V	0.62 V
I_{sc}	9.82 mA/cm ²	12.29 mA/cm ²
V_m	0.343 V	0.378 V
FF	0.47	0.47

10

【0183】

実施例17：DSSCの効率および光電圧に対するリチウム塩のアニオンの効果

DSSCの全効率の向上に対するリチウムの役割を明らかにするために、リチウムの対イオンの効果を調べる実験を行った。セルの光電特性を調査するために、MePrImI、1%の水、0.25Mのヨウ素、0.3Mメチルベンズイミダゾールを含む電解質組成物のグラム当たり、376 μmol のLiI、LiBr、LiClを用いた。これらの電解質を含むセルの光電特性を表18に示す。

20

【0184】

【表 18】

	電解質組成物とLiI	電解質組成物とLiBr	電解質組成物とLiCl
効率	3.26%	3.64%	3.71%
V_{oc}	0.59 V	0.62 V	0.65 V
I_{sc}	10.98 mA/cm ²	11.96 mA/cm ²	11.55 mA/cm ²
V_m	0.385 V	0.4 V	0.40 V
FF	0.5	0.49	0.49

30

【0185】

実施例18：不活性化 (passivation) およびDSSCの効率と光電圧との改良

光電セルの分野において、不活性化の用語は、太陽電池の電解質内の化学種への電子移動を低減させる方法を指す。不活性化は、典型的には、t-ブチルピリジンメトキシプロピオニトリルまたは他の適切な化合物の溶液中にナノ粒子層を浸漬することによって処理することを含む。スポンジなどの光電セルのナノ・マトリックス層を色素で処理した後、ナノ・マトリックス層には色素を吸着していない領域が存在する場合がある。不活性化法は、典型的にはDSSC上で行われて、非染色領域に存在する薬品を減少させる結果として、可逆的な電子移動反応が停止することを防止する。典型的な不活性化法は、様々なリチウム塩、他のアルカリ金属塩、またはその両方を含むイオン性液体組成物がDSSCに使用される時、必要である。不活性化法なしに、リチウムの塩化物塩を用いて0.65Vを超える光電圧が達成された。

40

【0186】

この例示的な実施例では、10重量%のt-ブチルピリジンを含むメトキシプロピオニトリル溶液に浸漬することによって、DSSCを不活性化した。不活性化の後、40に保ったスライドガラス加温器上でDSSCを約10分間乾燥した。この調査では、使用した標準電解質組成物のグラム当たり376 μmol のLiI、LiBr、LiClを用いて、MePrImI、1%の水、0.3Mのメチルベンズイミダゾール、および0.25

50

Mのヨウ素を含む電解質組成物をゲル化した。t-ブチルピリジン系の不活性化試薬を電解質に添加すると、DSSCの光電圧は高くなったが、光伝導性の低下によってDSSCの効率は低下した。様々なハロゲン化リチウムを含む電解質の光電特性に対する不活性化の効果を表19にまとめる。

【0187】

【表19】

	ゲル化電解質とLiI	ゲル化電解質とLiBr	ゲル化電解質とLiCl
効率	3.5%	3.65%	3.85%
V_{oc}	0.61 V	0.63 V	0.65 V
I_{sc}	10.96 mA/cm ²	11.94 mA/cm ²	11.75 mA/cm ²
V_m	0.395 V	0.4 V	0.405 V
FF	0.52	0.49	0.5

10

【0188】

実施例19：ポリビニルピリジンを含む電解質組成物のゲル化におけるリチウムの役割とゲル化に対する他のアルカリ金属イオンの効果

リチウム・カチオンは、錯化可能なポリマー、例えばP4VPを2重量%程度含むイオン性液体組成物のゲル化に独特の効果を示すと思われる。ナトリウム、カリウムおよびセシウムなど、他のアルカリ金属イオンを使用してゲル化実験を行った。ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウムなどアルカリ金属塩を、ヨウ化プロピルメチルイミダゾリウム(propylmethylimidazolium iodide)(MePrImI)、1%の水、0.25Mのヨウ素、および0.3Mのチルベンズイミダゾール(thylbenzimidazole)を含む電解質組成物の部分に加えた。ヨウ化リチウムを含む組成物のみが、用いた実験条件下でゲル化した。ナトリウム、カリウム、セシウムを含む残り3つの組成物は、用いた実験条件下でゲル化しなかった。カルシウム、マグネシウム、亜鉛など2価の金属イオン、もしくはアルミニウムまたは他の遷移金属イオンなど3価の金属は、他の可ゲル化塩であり得る。

20

【0189】

実施例20：イオン性液体電解質ゲルに対するヨウ素とリチウム濃度との効果

この例示的な実施例では、MeBuImI、ヨウ素、2重量%のP4VPを含む電解質組成物にリチウム塩を添加することによってゲルを調製した。高温焼結しN3色素増感した酸化チタン光電極と白金化SnO₂:F被覆スライドガラスとを用いて、ゲルの光電特性を試験した。LiIとLiClの両方とも、P4VPなどの錯化可能なポリマーを少量(2%で充分であった)含むイオン性液体系組成物をゲル化した。メチルベンズイミダゾールを欠く組成物では、リチウムは光電圧に影響を与えなかった。5重量%は、イオン性液体のグラム当たり約376 μmolのリチウム塩を含む組成物と、99重量%のヨウ化ブチルメチルイミダゾリウム、1重量%の水、0.3Mのメチルベンズイミダゾール、および0.25Mのヨウ素の混合物とに相当する。したがって、1重量%はイオン性液体組成物のグラム当たり376/5 μmolのリチウム塩に相当する。光電特性を表20にまとめる。

30

40

【0190】

【表 2 0】

	5 % LiI	2.5 % LiI	5 % LiCl	2.5 % LiCl
0.05 M ヨウ素	$\eta = 1.6\%$ $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.89 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.445 \text{ V}$	$\eta = 1.23\%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.21 \text{ mA}$ $FF = 0.495$ $V_m = 0.415 \text{ V}$	$\eta = 0.64\%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 2.95 \text{ mA}$ $FF = 0.36$ $V_m = 0.4 \text{ V}$	$\eta = 1.19\%$ $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ $I_{sc} = 3.87 \text{ mA}$ $FF = 0.53$ $V_m = 0.426 \text{ V}$
0.1 M ヨウ素	$\eta = 1.22\%$ $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$ $I_{sc} = 6.46 \text{ mA}$ $FF = 0.45$ $V_m = 0.349 \text{ V}$	$\eta = 1.29\%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 5.12 \text{ mA}$ $FF = 0.45$ $V_m = 0.386 \text{ V}$	$\eta = 2.83\%$ $V_{oc} = 0.57$ $I_{sc} = 9.04 \text{ mA}$ $FF = 0.55$ $V_m = 0.422 \text{ V}$	$\eta = 2.06\%$ $V_{oc} = 0.58$ $I_{sc} = 7.14 \text{ mA}$ $FF = 0.5$ $V_m = 0.42 \text{ V}$
0.25 M ヨウ素	$\eta = 2.58\%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.49 \text{ mA}$ $FF = 0.41$ $V_m = 0.338 \text{ V}$	$\eta = 3.06\%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.78 \text{ mA}$ $FF = 0.52$ $V_m = 0.36 \text{ V}$	$\eta = 3.4\%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.32 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.369 \text{ V}$	$\eta = 2.6\%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.18 \text{ mA}$ $FF = 0.46$ $V_m = 0.364 \text{ V}$

10

【 0 1 9 1 】

実施例 2 1 : レドックス電解質ゲルのゲル化性および光電特性に対するポリマー濃度の効果

20

この例示的な実施例では、ポリマー濃度を变化させ、ゲル粘度および光電特性に対する効果を調査した。この調査に使用した電解質組成物は、99%のMeBuImI、1%の水、0.25Mのヨウ素、0.6MのLiI、および0.3Mのメチルベンズイミダゾールを含む混合物であった。ポリマーP4VPの濃度は1%から5%に変化させた。1%のP4VPでの電解質組成物は、ゲルを含むバイアルを下に傾けたとき、ゆっくりと流動した。2%、3%、および5%でのゲルは流動しなかった。5%のP4VPでのゲルは、2%のP4VPの調製と比較して十分に堅牢であった。表 2 1 に、調査した様々なP4VP含有量のゲルの光電特性をまとめる。

【 0 1 9 2 】

この結果は、P4VP含有量の増加によって得た粘度の増加によって、光電特性が変化しないことを示す。したがって、光電特性の低下を生じることなく、ゲルの粘度を調整可能である。高い η を達成するにはメチルベンズイミダゾールが必要な場合がある。ヨウ素濃度を0.25Mまで増加させた場合にも、効率は増加した。0.25Mを超えると光電圧は劇的に低下し、全効率を低下させた。セシウム、ナトリウム、カリウム、またはテトラアルキルアンモニウムイオンなど他の金属イオンまたはカチオンは、効率の向上に寄与せず、電解質溶液のゲル化を生じないことが見出された。さらに、塩化物アニオンは、メチルベンズイミダゾールを含む組成物の光伝導性を低下させることなく光電圧を改良することによって、リチウムと共に効率を向上させることが見出された。

30

【 0 1 9 3 】

【表 2 1】

40

光電特性	1 % P4VP	2 % P4VP	3 % P4VP	5 % P4VP
η (%)	3.23	3.48	3.09	3.19
I_{sc} (mA/cm)	10.74	10.42	12.03	10.9
V_{oc} (V)	0.59	0.59	0.6	0.61
V_m (V)	0.39	0.4	0.38	0.40
I_m (mA/cm ²)	8.27	8.69	8.07	8.03
FF	0.51	0.57	0.43	0.48

50

【 0 1 9 4 】

請求項は、特にその効果の特記しない限り、記述された順序または要素を制限するものと理解されるものではない。特定の例示的な実施形態を参照して本発明を具体的に図示し説明したが、添付の特許請求の範囲に規定される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、形状および詳細における様々な変更を加えることが可能であることが理解される。例として、開示した任意の特徴を開示した他の任意の特徴と組み合わせて、本発明による光電セルまたはモジュールを形成してもよい。したがって、以下の特許請求の範囲および精神の範囲の内にいる全ての実施形態およびその均等物が本発明として請求される。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 9 5 】

10

【図 1 A】本発明によるメッシュ電極からなる光電セルの様々な実施形態の概略断面図。

【図 1 B】本発明によるメッシュ電極からなる光電セルの様々な実施形態の概略断面図。

【図 2 A】本発明によるメッシュ電極と半導体酸化膜とを含む光電セルの様々な実施形態の概略断面図。

【図 2 B】本発明によるメッシュ電極と半導体酸化膜とを含む光電セルの様々な実施形態を示す概略断面図。

【図 3 A】部分的に埋込まれたメッシュ電極を含む、本発明の様々な実施形態による光電セルの一部の概略断面図。

【図 3 B】部分的に埋込まれたメッシュ電極を含む、本発明の様々な実施形態による光電セルの一部の概略断面図。

20

【図 3 C】部分的に埋込まれたメッシュ電極を含む、本発明の様々な実施形態による光電セルの一部の概略断面図。

【図 3 D】部分的に埋込まれたメッシュ電極を含む、本発明の様々な実施形態による光電セルの一部の概略断面図。

【図 4 A】1つの露光側を有する本発明による光電セルおよび光電モジュールの一実施形態の概略断面図。

【図 4 B】2つの露光側を有する本発明による光電セルおよび光電モジュールの一実施形態の概略断面図。

【図 5 A】メッシュ電極の実施形態の顕微鏡写真。

【図 5 B】メッシュ電極の実施形態の顕微鏡写真。

30

【図 6】本発明の光電セルまたは光電モジュールを形成するために用いられ得る連続製造法の様々な実施形態を描く図。

【図 7】光活性材料からなる、本発明の一態様による光電セルの一実施形態の概略断面図。

【図 8】本発明による、金属Mの酸化物のナノ粒子用のポリリンカーの例示的な実施形態を描く例示的な化学構造図。

【図 9】本発明による、金属Mの酸化物のナノ粒子用のポリリンカーの例示的な実施形態を描く別の例示的な化学構造図。

【図 10 A】本発明による、ポリリンカーによって相互接続されたナノ粒子膜の例示的な化学構造図。

40

【図 10 B】本発明による、基板の酸化物層に付着された、図 3 A の相互接続されたナノ粒子膜を示す図。

【図 11】ポリ(n-ブチルチタネート)の化学構造図。

【図 12 A】本発明による、ポリ(n-ブチルチタネート)によって相互接続された二酸化チタン・ナノ粒子膜の化学構造図。

【図 12 B】本発明による、基板の酸化物層に付着された、図 12 A の相互接続された二酸化チタン・ナノ粒子膜を示す図。

【図 12 C】本発明による、メッシュ電極に付着された、図 12 A の相互接続された二酸化チタン・ナノ粒子膜を示す図。

【図 13】可撓性光電セルの全体または部分の形成に用いられ得る連続製造法の例示的な

50

実施形態を示す図。

【図 1 4】例示的な太陽電池の電流 - 電圧曲線を示す図。

【図 1 5】本発明による、例示的な太陽電池の電流 - 電圧曲線を示す図。

【図 1 6】2つの追加の例示的な太陽電池の電流 - 電圧曲線を示す図。

【図 1 7】本発明による、半導体プライマー層被膜のコーティングの例示的な実施形態を描く図。

【図 1 8 A】本発明による、例示的な共増感剤の化学構造図。

【図 1 8 B】本発明による、例示的な共増感剤の化学構造図。

【図 1 8 C】本発明による、例示的な共増感剤の化学構造図。

【図 1 9 A】本発明による、追加の例示的な共増感剤の化学構造図。

10

【図 1 9 B】本発明による、追加の例示的な共増感剤の化学構造図。

【図 2 0】光電セルを特徴付けるために用いた 4 5 5 n m のカットオフ・フィルタ (G C 4 5 5) の吸収を示すグラフ。

【図 2 1】ジフェニルアミノ安息香酸の吸収を示すグラフ。

【図 2 2】金属イオンを用いてゲル化した電解質の例示的な実施形態を描く図。

【図 2 3】リチウムイオンによる有機ポリマーの錯化によって形成されたゲル電解質を描く図。

【図 1 A - B】

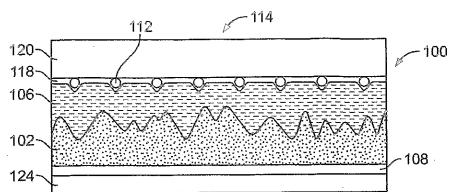


FIG. 1A

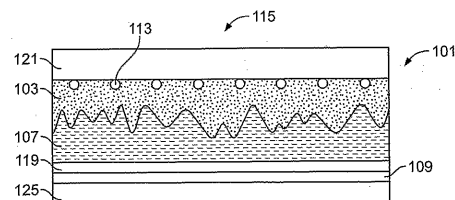


FIG. 1B

【図 2 A - B】

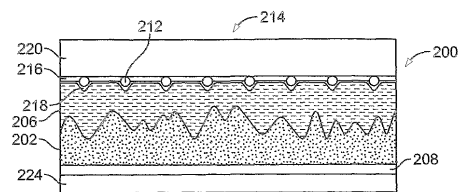


FIG. 2A

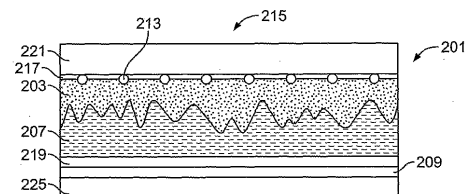


FIG. 2B

【図 3 A - B】

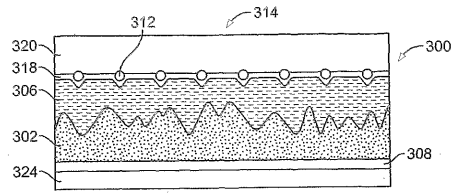


FIG. 3A

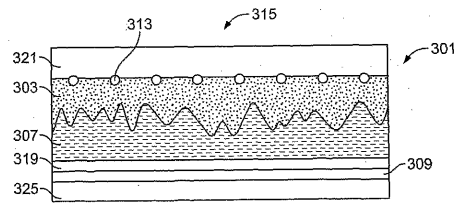


FIG. 3B

【図 3 C - D】

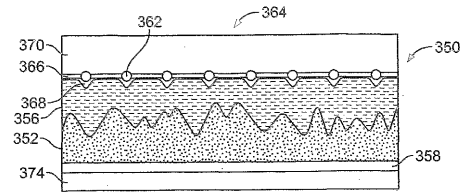


FIG. 3C

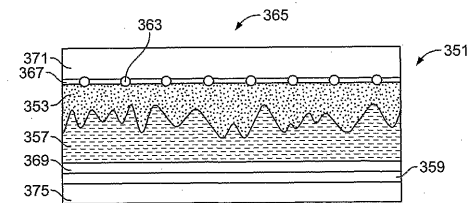


FIG. 3D

【図 4 A - B】

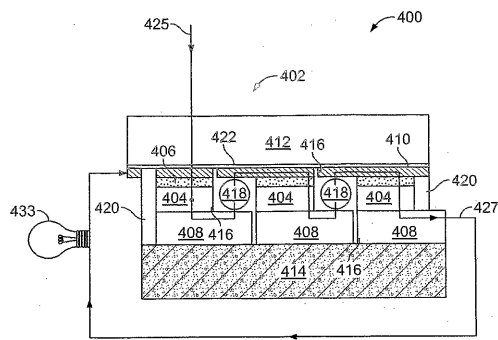


FIG. 4A

【図 4 B】

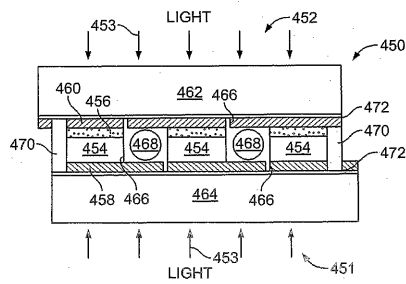
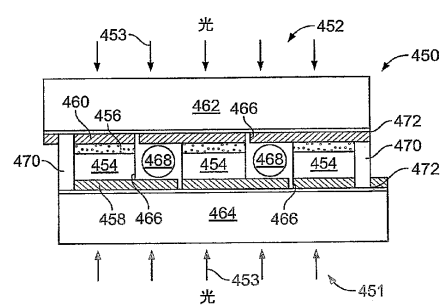
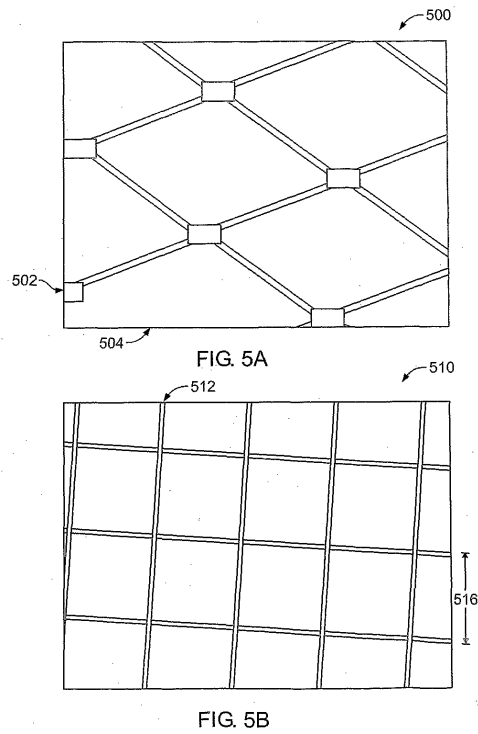
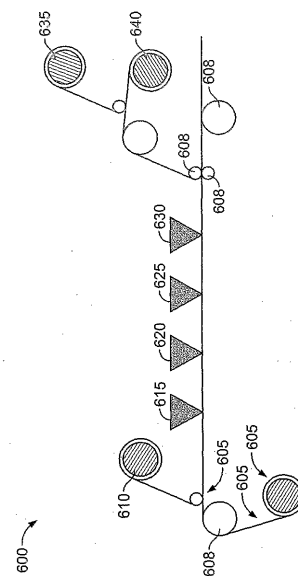


FIG. 4B

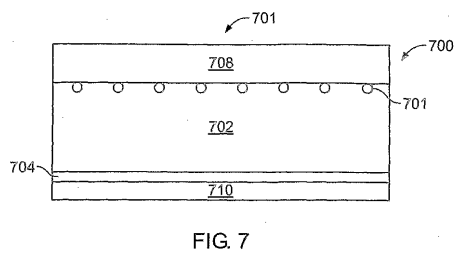
【図 5 A - B】



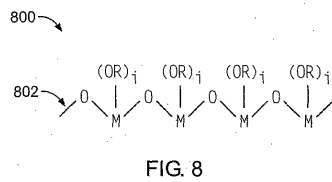
【図 6】



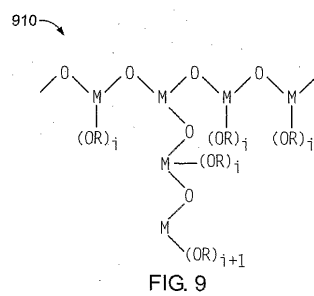
【図 7】



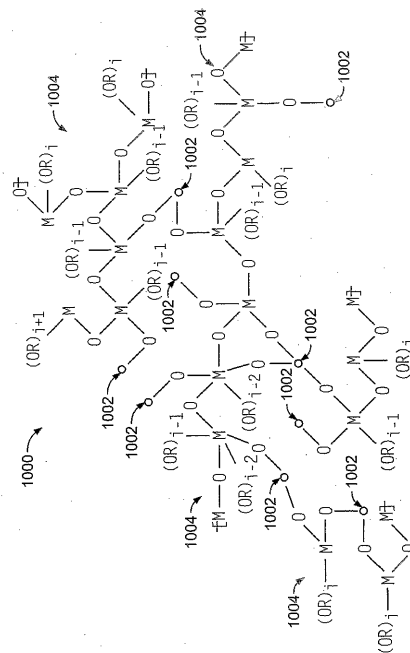
【図 8】



【図 9】



【図 10 A】



【 図 1 1 】

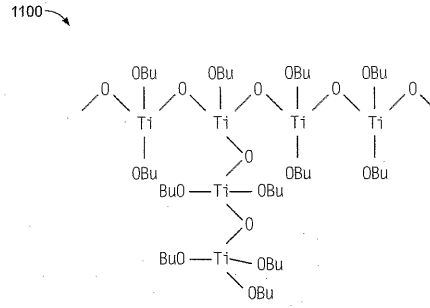


FIG. 10B

【 図 1 2 B 】

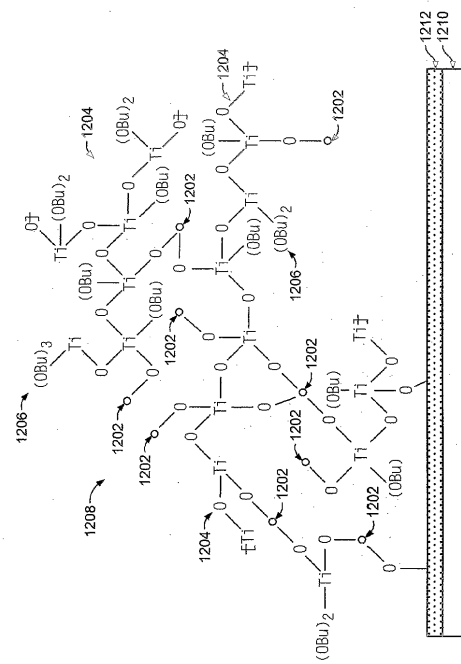
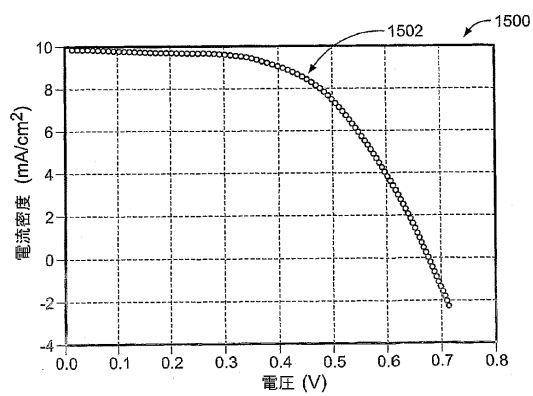
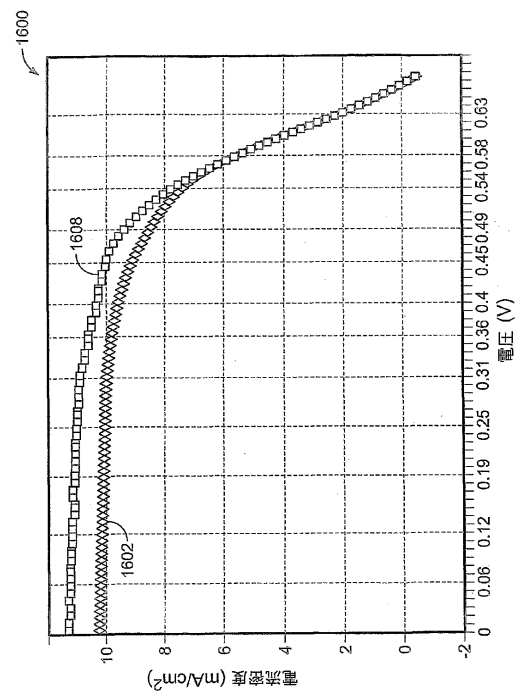


FIG. 12B

【 図 1 3 】



【 図 1 6 】



【図 17】

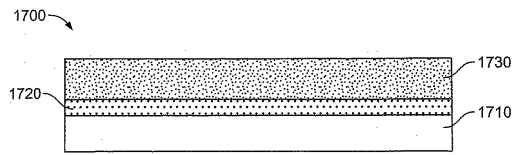
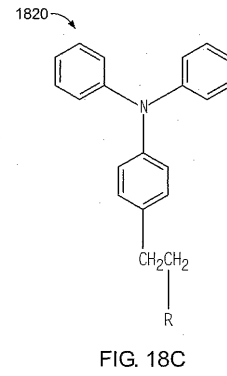
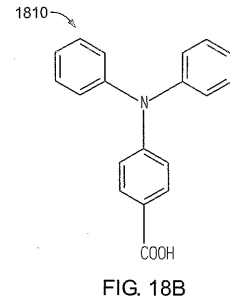
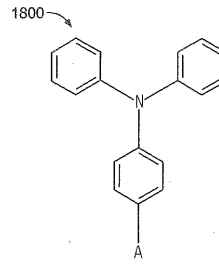
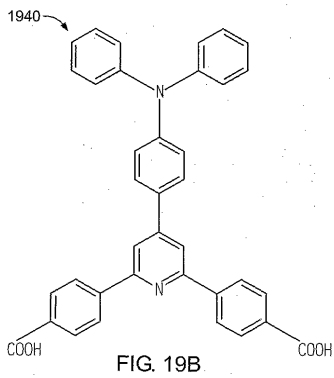
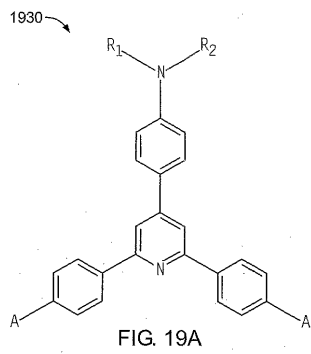


FIG. 17

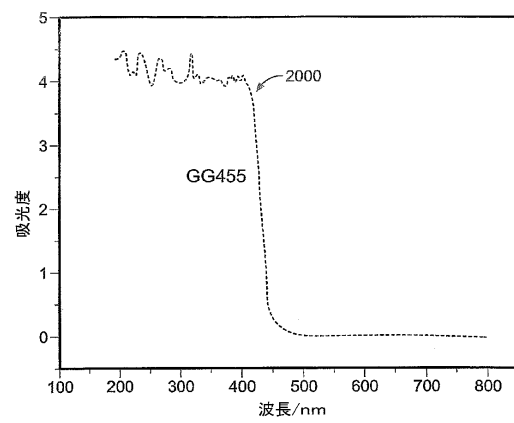
【図 18 A - C】



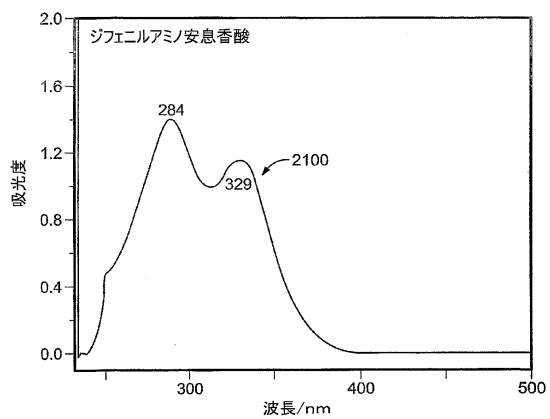
【図 19 A - B】



【図 20】



【図 2 1】



【図 2 2】

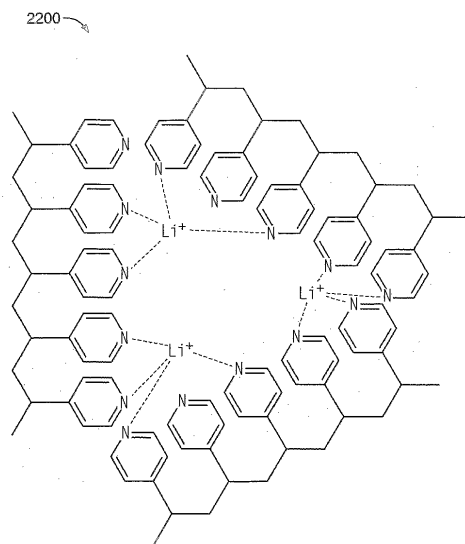


FIG. 22

【図 2 3】

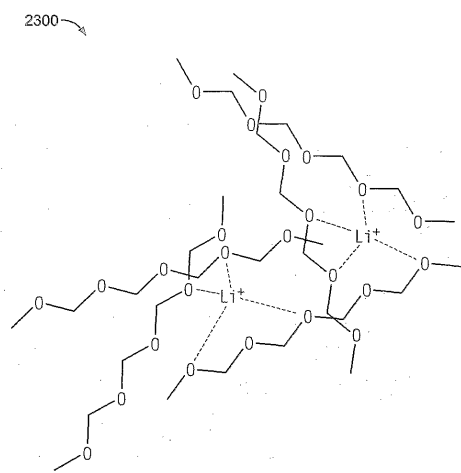


FIG. 23

フロントページの続き

- (72)発明者 エッカート、ロバート ディ .
アメリカ合衆国 0 2 4 2 0 マサチューセッツ州 レキシントン バーリントン ストリート
7 0
- (72)発明者 モンテロ、アラン
アメリカ合衆国 0 1 9 8 5 マサチューセッツ州 ウェスト ニューベリー アルビオン レー
ン 1 0
- (72)発明者 モンテロ、エドモンド
アメリカ合衆国 0 1 9 6 6 マサチューセッツ州 ロックポート バック ビーチ ウェイ 1

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開平08 - 073834 (JP, A)
特開平08 - 075543 (JP, A)
特開平08 - 287969 (JP, A)
特開2002 - 314108 (JP, A)
特開2001 - 243995 (JP, A)
特開2002 - 298936 (JP, A)
特開2002 - 050413 (JP, A)
特開2002 - 184475 (JP, A)

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