

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-197169

(P2005-197169A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00	HO 1 M 14/00	P	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04	HO 1 M 2/16	P	5 H 0 2 1
HO 1 M 2/16	HO 1 L 31/04	Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁)

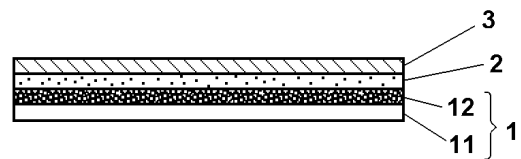
(21) 出願番号	特願2004-4310 (P2004-4310)	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22) 出願日	平成16年1月9日(2004.1.9)	(74) 代理人	100092484 弁理士 渡部 剛
		(72) 発明者	戸塚 博己 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		Fターム(参考)	5F051 AA14 AA20 BA15 CB30 DA20 FA04 FA06 GA03 5H021 CC02 EE04 EE06 EE07 EE08 EE10 EE18 5H032 AA06 AS06 AS16 BB05 CC06 CC16 EE02 EE04 EE05 EE10 EE16

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 大面積を有し、また、変換効率が高く、極めて簡便かつ安価に作製することができる太陽電池などに使用される光電変換素子を提供する。

【解決手段】 光電変換素子は、光透過性導電性基材(11)上に、少なくとも溶媒可溶性樹脂が溶解した溶液中に光半導体粒子が分散した塗料を塗布することによって形成された光半導体層(12)を有する光電変換電極(1)と、その光電変換電極に対向する対向電極(3)と、光電変換電極および対向電極の間に介在する電解質とを有し、そして、上記光電変換電極の光半導体層と対向電極の間にセパレータ(2)を設けたことを特徴とする。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光透過性導電性基材上に少なくとも溶媒可溶型樹脂が溶解した溶液中に光半導体粒子が分散した塗料を塗布することによって形成された高分子材料および光半導体粒子よりなる光半導体層を設けた光電変換電極と、該光電変換電極に対向する対向電極と、光電変換電極および対向電極の間に介在する電解質とを有する光電変換素子であって、該光電変換電極の光半導体層と該対向電極の間にセパレータを設けたことを特徴とする光電変換素子。

## 【請求項 2】

前記セパレータが、電解液に対して実質上不溶の高分子物質よりなる不織布または多孔質膜である請求項 1 記載の光電変換素子。

10

## 【請求項 3】

多孔質膜が、電解液により膨潤する高分子電解質または電解液に対して親和性が高い高分子電解質から形成されることを特徴とする請求項 2 記載の光電変換素子。

## 【請求項 4】

前記電解液に対して実質上不溶の高分子物質が、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂の少なくとも一つよりなることを特徴とする請求項 2 記載の光電変換素子。

## 【請求項 5】

前記フッ素系樹脂が、ポリフッ化ビニリデン樹脂またはフッ化ビニリデン共重合体樹脂またはこれらの混合物からなることを特徴とする請求項 4 の光電変換素子。

20

## 【請求項 6】

前記高分子材料が、溶媒非可溶型樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子。

## 【請求項 7】

前記高分子材料の少なくとも一部が電解液に対して不溶であり、固形またはゲル性状を保持することを特徴とする請求項 1 または 6 記載の光電変換素子。

## 【請求項 8】

前記光半導体粒子が、少なくとも金属化合物粒子と染料とよりなることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子。

30

## 【請求項 9】

前記金属化合物粒子が、酸化亜鉛および酸化チタンから選択された少なくとも 1 種類の金属酸化物よりなることを特徴とする請求項 8 記載の光電変換素子。

## 【請求項 10】

前記染料が、分子構造中にカルボキシル基、スルホン基、水酸基およびニトロ基から選択された少なくとも 1 種類の極性基を有することを特徴とする請求項 8 の記載の光電変換素子。

## 【請求項 11】

前記光透過性導電性基材が、高分子基材よりなるか、または高分子基材の積層体からなることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子。

40

## 【請求項 12】

前記光透過性導電性基材が可とう性を有することを特徴とする請求項 1 または 11 記載の光電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明は環境にやさしく、低コストの次世代太陽電池への応用が期待できる光電変換素子に関するものである。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

色素増感型太陽電池は、代表的な光化学電池のシリコン型太陽電池と比較して、環境に対する影響が少なく、また低コストであること等から、次世代の太陽電池として大きな期待が寄せられており、更には広く光電変換素子としての種々の用途展開も期待されることである。色素増感型電池は、グレッツェルらの研究により、酸化チタンと光増感剤との組み合わせによる光電変換電極を用いて高い変換効率を実現したことで、大きな注目を集めるに至った。これ以来、多くの研究者により変換効率の向上が試みられてきた。このグレッツェルらによる色素増感型電池は、透明ガラス基板上に透明導電膜を形成した透明電極の上に、アナターゼ型の酸化チタンからなる多孔質層を形成し、更にルテニウム錯体からなる光増感剤を付着させた光電変換電極を用いている。このようにして形成した光電変換電極を用いた色素増感型太陽電池は、上記のように変換効率は高いものの、ガラス基板を用いているため剛直であり、形状の自由度が低いため、今後の用途展開において、例えば屈曲面への効率的な配置に難があり、また、セル自体の重量が大きいことから、ハンドリング性が悪い等の問題点がある。

10

## 【0003】

これらの問題点を解決するために、ポリエチレンテレフタレート（PET）よりなる高分子フィルムを基板として用いる提案もなされている。しかしながら、PETを用いる場合は、酸化チタンの焼成工程における昇温温度は150程度が上限となる。そのため、酸化チタンの粒界面における接触が悪く、接触抵抗が高くなることから高変換効率が得られない。また、上記のように酸化チタン粒子同士の密着性が悪いことから、酸化チタン層を厚くした場合には、酸化チタン粒子同士の固着強度が低くなり、安定した層が得られないのみならず、酸化チタン同士の接触抵抗を低減することができない。また、この方法で焼成された酸化チタン層は粒子界面の接着性が悪いために、高分子フィルムの屈曲が過大になると、酸化チタン層が破壊されやすいという問題を有している。つまり、PETを用いる方法では、酸化チタンの焼成温度が低いことから、安定した電極層が得られず、また、高い変換効率が得られないなど、種々の問題が生ずる。

20

## 【0004】

これらの問題点を解決するために、例えば、特開平2002-175843号公報には、ポリテトラフルオロエチレンの延伸多孔質高分子フィルムを用いて、光半導体粒子を透明電極上に固定化する提案がなされている。

30

【特許文献1】特開平2002-175843号公報。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記提案の方法によれば、焼成温度を前記方法よりも高い300程度の高温にまで上げることができるため、光半導体粒子同士の密着性が向上し、上記の問題点が緩和される。しかしながら、ガラス基板を用いた場合と比べて焼成温度がまだ低く、変換効率の飛躍的な向上が望めないばかりでなく、焼成工程自体が存在することにより、製造工程が簡略化できず、低コストで大面積の光電変換電極を得ることが不可能である。また、この方法では、光増感剤は、酸化チタンの焼成温度である300には耐えられないために、酸化チタンの焼成時に同時に存在させることが不可能である。そのため、光増感剤は、焼成による光電変換電極の形成後に、酸化チタン層に浸透する方法を取らざるを得ない。しかしながら、この方法では工程数が増えるばかりでなく、酸化チタン層が厚い場合や、密に積層されている場合、あるいは、光増感剤を溶解した溶媒とポリテトラフルオロエチレン製の延伸多孔質膜との濡れ性が悪い場合には、光増感剤の酸化チタン層への浸透が不十分になり、変換効率が十分に上がらない等の問題を生ずる。

40

## 【0006】

また、上記提案の方法においては、多孔質膜を作製した後に、酸化チタン粒子を多孔質膜中に含浸させる方法を用いているが、含浸工程が必要なことから、工程数が増えて低コスト化できないばかりでなく、酸化チタン粒子の粒子径や凝集性に依存して含浸性が悪化

50

する場合があるために、各種の酸化チタン粒子を使用することができない。一方、その他の光半導体粒子の使用も考慮されるが、光半導体粒子の粒子形状や大きさ、あるいはそれらの因子に起因する凝集性等によっては、必ずしも使用できるとは限らない等の問題がある。更には、光半導体粒子に固有の焼成温度が高い場合には、焼成温度を十分に上げることができず、粒子界面の密着性が上げられない等の問題も有している。これらの問題点は、従来の製法において、焼成工程が存在すること、及び、多孔質膜に光半導体粒子を含浸し保持させる方法を用いていることに起因すると考えられる。

#### 【0007】

一方、既存の電気化学素子ではゲル電解質を電解液の代わりに使うことが知られているが、従来の光電変換素子においては、光半導体粒子は焼結により固着する必要があり、変換効率の向上からは、ゲル電解質を用いたり、高分子化合物を電極の結着剤として用いることができなかった。

10

#### 【0008】

本発明は従来の技術における上記の問題点を解決することを目的とする。すなわち、本発明の目的は、色素増感太陽電池に代表される光電変換素子に使用される、大面積を有し、また、変換効率が高く、極めて簡便かつ安価に作製することができる光電変換素子を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明者等は、光半導体粒子の焼成工程や、光半導体粒子や光増感剤を光電変換電極に組み込む工程を根底から見直し、溶媒可溶型樹脂の溶液中に光半導体粒子が分散した塗料を塗布することによって形成された光半導体層を有する光電変換電極を用い、そして光電変換電極と対向電極の間にセパレータを介在させることによって、上記の焼成過程を経ることなく、光電変換効率、信頼性が高く、安価な光電変換素子を実現できることを見出し、本発明の完成に至った。

20

本発明の光電変換素子は、光透過性導電性基材上に少なくとも溶媒可溶型樹脂が溶解した溶液中に光半導体粒子が分散した塗料を塗布することによって形成された高分子材料および光半導体粒子よりなる光半導体層を設けた光電変換電極と、その光電変換電極に対向する対向電極と、光電変換電極および対向電極の間に介在する電解質とを有するものであって、上記光電変換電極の光半導体層と該対向電極の間にセパレータを設けたことを特徴とする。

30

#### 【0010】

本発明において、上記セパレータは、電解液に対して実質上不溶の高分子物質よりなる不織布または多孔質膜であることが好ましく、また、多孔質膜は、電解液により膨潤する高分子電解質または電解液に対して親和性の高い高分子電解質よりなることが好ましい。上記電解液に対して実質上不溶の高分子物質は、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂の少なくとも一つより構成されるのが好ましい。さらに、前記フッ素系樹脂は、ポリフッ化ビニリデン樹脂またはフッ化ビニリデン共重合体樹脂またはこれらの混合物からなるのが好ましい。なお、「電解液に対して実質上不溶」とは、電解液により膨潤するものも意味する。

40

#### 【0011】

本発明において、上記高分子材料は、さらに溶媒非可溶型樹脂を含有してもよい。また、高分子材料の少なくとも一部は電解液に対して不溶であり、固形またはゲル性状を保持するものであってもよい。

#### 【0012】

また、上記光半導体粒子は、少なくとも金属化合物粒子と染料とよりなることが好ましく、この金属化合物粒子は、酸化亜鉛および酸化チタンから選択された少なくとも1種類の金属酸化物よりなることが好ましい。

#### 【0013】

50

さらに、前記染料としては、水またはアルコール系溶媒に対して少なくともその一部が可溶である染料を用いることが好ましく、その染料の分子構造中にカルボキシル基、スルホン基、水酸基およびニトロ基から選択された少なくとも1種類の極性基を含有するものが好ましい。また、染料は分子構造中に金属を含まないものでもよく、また金属錯体または金属錯塩構造を有するものであってもよい。

#### 【0014】

さらにまた、前記の光透過性導電性基材は、高分子基材よりなるか、または高分子基材の積層体からなるものであってもよく、また、可とう性を有するものであるのが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明の光電変換素子は、光半導体粒子を高分子化材料を用いて光透過性導電性基材上に塗工・乾燥するだけで、変換効率のよい光電変換電極を形成することが可能であり、また、従来は必ず用いられていた焼成工程がなく、塗工、乾燥工程だけで光電変換電極が製造されるために、大面積の光電変換電極を極めて安価かつ大量に製造することが可能である。作製に際して、焼成工程がないことによる本発明の他の利点としては、光透過性導電性基材として可とう性に富んだ高分子フィルムであれば、必ずしも耐熱性が高くない材質であっても使用できるため、殆ど的高分子フィルムが適用可能である。更に、本発明においては、セパレータを光電変換素子に組み込んでいるから、光電変換素子が可とう性のある場合でも液漏れがなく、また屈曲によっても電解液の偏りなどの不具合が生じないという利点がある。また、本発明においては、セパレータに用いる樹脂の電解液に対する膨潤性や溶解性を最適化することにより、各構成層間の密着性や接着性を向上することができるとともに、導電性の高い金属化合物粒子を併用することにより、内部抵抗の低減が図れ、変換効率の良い光電変換素子を提供することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

以下に本発明の光電変換素子を図面を参酌して詳細に説明する。図1は本発明の光電変換素子の一例の概略の構成図である。本発明の光電変換素子は、光透過性導電性基材11上に、少なくとも溶媒可溶型樹脂が溶解した溶液中に光半導体粒子が分散した塗料を塗布することによって形成された光半導体層12を有する光電変換電極1と、その光電変換電極12

#### 【0017】

本発明において、光透過性導電性基材としては、従来用いられているガラス板等の剛直な光透過性導電性基材の他、可とう性を有する高分子基材を用いることができる。高分子基材は単独で使用してもよく、あるいは積層した形態のものを用いてもよい。また、ガラス基材上に高分子基材を積層したものを用いることも可能である。これら光透過性導電性基材は、少なくとも表・裏のいずれか一面に光透過性の導電面を有することが必要である。

#### 【0018】

前述のように、本発明の利点の一つとして、光半導体粒子を焼結する工程が必要でないことがあげられ、製造工程時に被塗工物に加えられる温度は、せいぜい百数十度が上限であるため、本発明においては各種の高分子基材を用いることができる。すなわち、高分子基材としては、光半導体層を形成するための光半導体粒子及び高分子材料を含有する塗料に用いる溶媒の乾燥条件に対して耐熱性を有するものであれば、如何なるものでも使用可能であり、具体的には、例えば、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の合成樹脂フィルムがあげられる。本発明においては、これらの高分子基材の表面に酸化錫、アンチモンドープ酸化錫、ITO等で少なくとも片面に導電処理を施したものが光透過性導電性基材として例示され

10

20

30

40

50

るが、これらに限定されるものではない。

【0019】

本発明において、光透過性導電性基材としては、上記のように剛直なものでも使用可能であるが、可とう性を有することが望ましい。したがって、上記の可とう性に富む高分子基材を用いるのが好ましい。つまり、前記の如く、従来の少なくとも焼結工程により結着された光半導体層を設けた電極は、たとえ高分子基材を用いて一見屈曲性に富むものとして設計しても、焼結した光半導体粒子の接着界面、および光半導体層と光透過性導電性基材との接着界面は、剛直な無機粒子である半導体粒子同士の焼結に依存するため、外部からの曲げ応力に対して非常に脆く、発電性能に悪影響を及ぼすものであった。しかしながら、本発明においては、上記のように光半導体粒子同士、及び光半導体粒子と光透過性導電性基材とが、可とう性を有する高分子材料により結着されているために、光透過性導電性基材を可とう性に富む高分子基材とした場合には、発電性能に悪影響を与えることなく格段の屈曲性を付与することが可能となり、光電変換素子自体の形状自由度を非常に高くすることが可能となる。したがって、従来にない用途への展開が可能となる。

10

20

30

40

50

【0020】

上記の光透過性導電性基材の導電面には、少なくとも溶媒可溶型樹脂を含む高分子材料と光半導体粒子とよりなる光半導体層が形成される。本発明において、高分子材料には少なくとも溶媒可溶型樹脂が含まれることが必要であるが、用いる溶媒可溶型樹脂としては、その一部または全部が使用する溶媒に可溶であり、光半導体粒子を含む塗料の光透過性導電性基材への塗工あるいは印刷等が可能であって、光半導体粒子を光透過性導電性基材に結着することが可能なものであれば、如何なるものでも用いることができる。しかしながら、イオン移動性があるもの、またはイオンを電極から解離しやすいものを単独使用あるいは併用することが望ましい。その様な溶媒可溶型樹脂としては、例えば、アクリロニトリル系樹脂、メチルメタアクリレート系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、エポキシ系樹脂、カルボキシメチルセルロース系樹脂等があげられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0021】

また、本発明では、高分子材料の少なくとも一部または全部が電解液に対して不溶であり、固形またはゲル性状を保持するものであってもよい。電解液により高分子材料が全く膨潤または溶解しない場合は、光電変換素子内部における電解液粘度が上がらず、より好適なイオン移動が可能であるので好ましい。一方、溶媒可溶型樹脂のうち、電解液に対して一部が膨潤し、溶媒可溶型樹脂の内部においてイオン移動が期待できる従来のポリマー電池等で利用されているゲル電解質も、本発明において好適に用いることができる。何故ならば、そのようなゲル電解質は、電解液を保持しやすいために、必ずしも電解質を固化しなくても液漏れ等の従来の問題点を抑制することが可能であるからである。

【0022】

また、本発明では、高分子材料には、溶媒非可溶型樹脂を含有させてもよい。すなわち、上記溶媒可溶型樹脂が電解液に対して過度に膨潤するか、または溶解しやすく、その結果、電解液の粘度が上昇しすぎてイオン移動に悪影響を与える場合や、電解液への親和性を向上させる目的の場合、或いは周辺の電池要素とのマッチングを改善する目的の場合、溶媒非可溶型樹脂を溶媒可溶型樹脂と併用して用いることができる。本発明において用いることができる溶媒非可溶型樹脂としては、例えば、上記の溶媒可溶型樹脂を架橋した樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

本発明において、光半導体粒子は少なくとも金属化合物粒子と染料とよりなる。金属化合物粒子としては、例えば電子写真感光体に使用されるフタロシアニン系顔料や、硫化カドミウム等が挙げられるが、半導体領域にある金属化合物粒子ならば、いずれも本発明に使用することができる。本発明においては、金属化合物粒子は金属酸化物粒子であることが望ましい。金属酸化物粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛等の粒子が好適に用いられ

るが、これらに限定されるものではない。特に酸化亜鉛は、電解液中で亜鉛イオンが発生することにより、粒子間を焼結により結着しなくても良好な導電性を得ることができる点で最も好適に用いることができる。また内部抵抗を調整する目的で半導体領域の金属酸化物粒子と、導電性の高い酸化物粒子とを併用することもできる。また、金属化合物粒子の粒子間および金属化合物粒子と光透過性導電性基材の間の接触抵抗を低減する目的で、針状、繊維状、ウイスキー状、ナノチューブ状、テトラポット状、あるいは、方形状でアスペクト比が高いもの等は好適に使用できるが、これらの形状を有する金属化合物粒子を、粒状の金属化合物粒子と混合して、複数の粒子形状の金属化合物粒子の混合物として用いてもよい。このような金属化合物粒子として、針状あるいはテトラポット状の酸化亜鉛粒子が特に好適に用いることができる。

10

**【0024】**

また、本発明に用いる染料は、各種のものが好適に使用できるが、金属化合物粒子あるいは金属酸化物粒子に吸着しやすい染料が望ましい。本発明において「染料」とは、各種の染料をはじめとして、有機顔料及び無機顔料等の色材全般を含むものと定義する。本発明に用いられる染料としては、電荷を発生あるいは吸収するものであれば、如何なるものでも好適に用いることができる。本発明に用いる染料は、分子構造中にカルボキシル基、シアノ基、スルホン基、水酸基、ニトロ基のうちから選択される少なくとも1種類の極性基を含有することが望ましいが、これらに限定されるものではなく、金属化合物あるいは金属酸化物への吸着を向上させる働きがある基が存在すればよい。これら例示した基のうち、カルボキシル基を持つ染料は、金属酸化物が有する酸素の部分への吸着が良好であり、本発明においては特に好適に用いることができる。

20

**【0025】**

また、本発明においては、染料の化学構造から、金属錯体または金属錯塩構造を有する染料を好適に用いることができる。これら染料の例としては、クロム系錯体、ルテニウム錯体、鉄錯体等があげられる。これらの染料は、総じて比較的良好な光半導体特性を得られる他、光安定性も比較的良好であり、本発明において好適に用いられる。

**【0026】**

本発明において使用される染料の具体例としては、ルテニウム錯体、クマリン色素、エオシン、メロシアニン、ペリレン、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルー、クロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、ローダミン系染料または顔料、キナクリドン、アントラキノン系染料、モノアゾ及びジスアゾ系染料または顔料等があげられる。また、トナーの荷電制御剤として用いられるアゾ系クロム錯体、ニグロシン等も好適に使用することができが、これらに限定されるものではない。

30

**【0027】**

光半導体層は、一般的な塗布法によって、加熱焼結することなく形成することができる。すなわち、溶媒可溶型樹脂を適当な溶媒に溶解して、光半導体層形成用塗布液を調製し、それを光透過性導電性基材上に塗工し、乾燥すればよい。塗布の手段としては、エアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバーコートコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングや、フレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷があげられる。

40

**【0028】**

本発明において、形成される少なくとも溶媒可溶型樹脂を含む高分子材料と光半導体粒子とよりなる光半導体層の膜厚は、一般に0.5~100 $\mu\text{m}$ の範囲に設定すればよく、好ましくは1~70 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは2~50 $\mu\text{m}$ の範囲である。

50

## 【0029】

少なくとも溶媒可溶型樹脂を含む高分子材料と光半導体粒子とよりなる半導体層における光半導体粒子と溶媒可溶型樹脂の比率は、任意に設定できるが、一般に、溶媒可溶型樹脂：光半導体粒子 = 1 : 99 ~ 90 : 10 の範囲が好ましく、より好ましくは 10 : 90 ~ 50 : 50 の範囲である。溶媒可溶型樹脂の比率が 1 未満の場合は、光半導体粒子の光透過性導電性基材への固着、或いは光半導体粒子同士の固着が不十分になる。一方、90 を越える場合は、内部抵抗が上がり過ぎる場合が生じるので好ましくない。また、この比率で規定される範囲とは別に、前記の溶媒非可溶型樹脂を混合することが可能である。何故ならば、溶媒非可溶型樹脂は光半導体粒子を被覆することがないために、電極の内部抵抗を上昇させることがないからである。溶媒非可溶型樹脂の混合割合は、一般には溶媒可溶型樹脂 100 重量部に対して 300 重量部以下、好ましくは 100 重量部以下、より好ましくは 50 重量部以下である。

10

## 【0030】

本発明において、上記光電変換電極および対向電極の間に介在する電解質としては、ヨウ素及びヨウ化物を用いた電解液を好適に用いることができるが、イオン伝導が可能であり、かつ酸化還元雰囲気で安定な媒介物質であれば、如何なるものでも好適に用いることができる。電解質が電解液の場合、使用する溶媒としてはアセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等が例示されるが、これらに限定されるものではない。また本発明においては、ヨウ化銅等の電解質を電極材料に付着させ固体化した固体型の電解質も好適に用

20

## 【0031】

電解質が液体の場合には、電解質はセパレータの孔の中か、セパレータを膨潤させるようにセパレータ中に一体になって存在するのが好ましい。また、セパレータと電解質とが別々の層として存在する場合、通常セパレータと光半導体層との間に設けられることになり、そして電解質が液体の場合には、通常スペーサが設けられる。

## 【0032】

本発明において、光電変換電極の光半導体粒子層と該対向電極の間に設けるセパレータは、光電変換素子に組み込んだ場合に、電解質に対して実質上不溶であり、少なくとも電極間の電気絶縁性があり、厚さ方向にイオン移動が可能なものであれば、如何なるものでも使用することができるが、電解液に対して親和性が高く、かつ、電解液の流通が良好でイオン移動がスムーズであり、かつ電気絶縁性の高いものが好ましい。また、セパレータは、不織布、膜状物等の形態で使用されるが、電解液に対して実質上不溶の高分子物質よりなる不織布または多孔質膜が好ましく使用される。また、多孔質膜としては、電解液により膨潤する高分子電解質、または電解液に対して親和性の高い高分子電解質よりなる多孔質膜が好ましい。また、本発明において、例えば前記の高分子電解質からなる多孔質膜を薄膜化する場合には、その機械的な強度を補う目的で、不織布または他の膜状物との複合膜としてもよい。

30

## 【0033】

本発明において、光電変換素子を可とう性に富むものとするためには、セパレータも柔軟性に富むものでなければならない。そのためには柔軟性に富む多孔性の高分子電解質が好ましく利用される。例えば、電解液により膨潤する高分子電解質からなる多孔質膜、従来のリチウムイオン二次電池に用いられるポリオレフィン樹脂からなる延伸セパレータの両面または片面に高分子電解質の多孔質層を設けた塗工膜、および不織布に高分子電解質の多孔質層を設けた複合膜等が好ましい。このようなセパレータは、前述のように屈曲しても電極同士の接触による短絡を完全に防ぐことが可能となるため、本発明の光電変換素子では有効に用いることができる。

40

## 【0034】

上記の高分子電解質としては、アクリロニトリル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、メチルメタクリレート系樹脂等のアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、

50



ポリエステル系樹脂等があげられるが、これらの樹脂は必ずしも電解液による膨潤の度合いが大きくななくてもよく、濡れ性が良好であれば膨潤しないものでも本発明において好適に用いることができる。このような、電解液に対して膨潤し、あるいは濡れ性が良好な高分子電解質を用いることにより、電解液の液漏れが防止できるのみならず、注液性を極めて良好にすることが可能となる。

#### 【0035】

上記の高分子電解質のうちでも、電解液への膨潤性を抑制し、電解液中でも多孔質形状を保持する高分子電解質は、電解液の流通を良好に保つことでイオン移動を良好に保ち発電性能を損ねない等の利点が高いので、より好適に用いることができる。その一例として、ポリフッ化ビニリデンの多孔質膜があげられる。ポリフッ化ビニリデンの多孔質膜は、溶媒として例えばアセトニトリルを用いた電解液と組み合わせた場合、ポリフッ化ビニリデンの電解液への親和性が比較的高いために、液漏れを防ぐという点と、多孔質構造が電解液によっても侵されずに光電変換素子中でそのまま形状を維持するために、電解液の光電変換素子中での流動が可能であり、イオン移動を損ねないという点とを同時に満たすことができる。したがって、本発明においてセパレータとして、非常に好適に用いることができる。また、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン樹脂等のフッ化ビニリデン共重合体樹脂またはそれとポリフッ化ビニリデン樹脂との混合物よりなる多孔質膜も、ポリフッ化ビニリデンの多孔質膜の場合と同様に好適に使用することができる。

10

#### 【0036】

以上述べたように、本発明に用いられるセパレータとしては、多孔性の高分子電解質からなり、電気絶縁性が良好であることや、電解液に含浸しても過度に膨潤せず多孔質を維持できるものが望ましい。しかしながら、これらの特性を有するものでなくても、電解液に不溶の他の高分子物質よりなる多孔質膜あるいは不織布も好適に用いることができる。また、高分子電解質からなる非多孔質膜であっても電解液でゲル化するか、あるいは完全固体型の電解質においてもイオン伝導性を示すものであれば、いずれも本発明で用いることが可能である。

20

#### 【0037】

これらの材料よりなるセパレータの具体例として、ポリオレフィン樹脂やフッ素系樹脂の延伸膜、ポリイミド樹脂またはポリスルホン樹脂の多孔質膜、絶縁性を有する不織布や紙等があげられる。絶縁性を有する不織布を構成する繊維としては、ポリエステル繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維、ガラス繊維、PBO繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、麻等があげられる。

30

#### 【0038】

セパレータの厚さは、1~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~100 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、7~50 $\mu\text{m}$ の範囲に設定される。セパレータの厚さが1 $\mu\text{m}$ 未満である場合は、光電変換電極の表面の凹凸によりセパレータが突き破られ、対向電極と光電変換電極が直接接することにより短絡を起こすため、望ましくなく、光電変換電極の厚さが200 $\mu\text{m}$ を超える場合は、インピーダンスが高くなり、変換効率が上がらない場合があり、好ましくない。

#### 【0039】

本発明に用いるセパレータが不織布や多孔質膜等の多孔性の場合、空隙率として5~95%、好ましくは、20~90%、より好ましくは35~85%の範囲のものが好ましく使用される。ここで空隙率とは、セパレータを形成する多孔性材料の空隙部分が占める体積の割合を意味する。空隙率が5%未満であるとインピーダンスが高くなり変換効率が上がらない場合がある。一方、空隙率が95%を超える場合は、膜強度が得られず膜の破断や組み立て時の破損が起き易くなり、その結果、光電変換電極と対向電極が短絡するなどの不具合を生じる場合があるので、好ましくない。

40

#### 【0040】

光電変換電極と対向する対向電極としては、公知の如何なるものでも使用することができる。例えば、白金板、白金スパッタ層を設けたガラス板、白金スパッタ層を設けたITO-ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、カーボン電極等が使用できる。

50

## 【0041】

以下、本発明を実施例および比較例を用いて詳記する。光電変換素子の性能は、J A S C O社製の太陽電池評価システムにて評価し、AM1.5、1000 mW/m<sup>2</sup>の擬似太陽光を照射した際に得られた変換効率を評価値とした。

## 【実施例1】

## 【0042】

## 1) 光半導体粒子の調整

染料としてAcid Red 87(東京化成社製)0.7g、エタノール200g、トリメチルアミン(試薬)0.1gをビーカーにて混合し、染料が完全に溶けたことを確認した後に、酸化亜鉛粒子(堺化学社製、Finex 50)40gを投入し、超音波分散機にて、酸化亜鉛の二次粒子の解離を行いつつ20分間染色を行った。染色した酸化亜鉛粒子をブフナー漏斗にて分離した。エタノールの脱離が終わった後で、再度エタノールで洗浄した後に、酸化亜鉛粒子を回収し、次に真空乾燥機で100℃に加熱して乾燥し、光半導体粒子を調製した。

10

## 2) 高分子材料の溶液の調製

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液85gに対してポリフッ化ビニリデン樹脂(アトフィナ社製、カイナー301F)15gを投入し、常温にて攪拌しながら徐々に溶解し高分子材料の溶液を得た。

## 3) 光半導体層形成用塗料の調製

上記1)で得られた光半導体粒子と2)で得られた高分子材料の溶液とを、重量比において、光半導体粒子：高分子材料=100：5となるように配合した後に、超音波分散機で30分間分散して、光半導体層形成用塗料を得た。

20

## 【0043】

## 4) 光電変換電極の作製

I T Oガラス基板(10×15×0.7<sup>t</sup>mm、10Ω/□)の導電面全面に、上記3)で得られた光半導体層形成用塗料をアプリケーションを用いて塗工した。その後、5mm×5mmの面積を残して該I T Oガラス基板の周囲4辺に残る塗料を拭き取った。次いで80℃にて60分間乾燥して光電変換電極を得た。

## 5) 光電変換素子の作製

上記4)で得られた光電変換電極面に、下記に述べるポリフッ化ビニリデン樹脂の多孔質膜からなるセパレータを配し、ついでそのセパレータの上に白金板を配して重ね、ついで、両電極間の間隙に電解液(ヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5mol/dm<sup>3</sup>とヨウ素0.05mol/dm<sup>3</sup>のアセトニトリル溶液からなる)を両電極間の間隙を満たす量だけ注入し、光電変換素子を作製した。この光電変換素子の変換効率を測定したところ、η=1.63%であった。

30

## 【0044】

なお、上記セパレータは、以下のようにして作製した。

1) ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVdF)(カイナー301F、アトフィナ社製)100gをNMP900g中に投入し、常温にて攪拌して上記樹脂の溶液を得た。

2) アプリケーションを用いて上記溶液をポリプロピレンシートに塗工した。塗工直後に水に5分間浸漬し、NMPと水を溶媒置換することによってポリフッ化ビニリデン樹脂を多孔質化した。

40

3) 得られたシートを80℃に設定した乾燥機中に静置し、十分に水を乾燥した後に、ポリプロピレンシートを剥離、除去してポリフッ化ビニリデンからなるセパレータを得た。セパレータの厚さをマイクロメーターで測定したところ32μmであった。電子顕微鏡でこのセパレータの断面を観察し、厚さを測定したところ、やはり32μmであった。また、膜重量及び膜厚からセパレータの空隙率を計算したところ、63%であった。

## 【実施例2】

## 【0045】

実施例1のI T Oガラス基板の代わりに、I T O-P E Tフィルムを用い、また、高分

50

子材料の溶液に、架橋メチルメタクリレート（MMA）粒子（綜研化学社製）を3g添加、分散した他は、実施例1と同様にして光電変換素子を得た。変換効率を測定したところ、 $\eta = 1.65\%$ であった。

【実施例3】

【0046】

実施例1のITOガラス基板の代わりにITO-PETフィルムを用い、また、実施例1のセパレータの作製手順1)に記載のPVdF100gに代えて、これと同じPVdF（カイナー301F）75g及びフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン樹脂（VdF-HFP）（ソルベイ社製、ソレフ20216）25gの混合樹脂を用いてセパレータを作製した以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を得た。変換効率を測定したところ、 $\eta = 1.55\%$ であった。

10

【実施例4】

【0047】

実施例1のITOガラス基板の代わりに、ITO-PETフィルムを用い、また、実施例1のセパレータに代えて、ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布（厚さ50 $\mu\text{m}$ ）をセパレータとして用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。上記不織布の重量及び膜厚測定からこのセパレータの空隙率を計算したところ、77%であった。変換効率を測定したところ、 $\eta = 1.57\%$ であった。

【実施例5】

【0048】

実施例1のITOガラス基板の代わりに、ITO-PETフィルムを用い、また、実施例1に記載の高分子材料の溶液調製において、PVdFに換えてポリアクリロニトリル樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。変換効率を測定したところ、 $\eta = 1.63\%$ であった。

20

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】本発明の光電変換素子の模式的断面図である。

【符号の説明】

【0050】

1...光電変換電極、2...セパレータ（電解質含有）、3...対向電極、11...光透過性導電性基材、12...光半導体層。

30

【 図 1 】

