

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4514251号
(P4514251)

(45) 発行日 平成22年7月28日 (2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月21日 (2010.5.21)

(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 4 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-206299 (22) 出願日 平成11年7月21日 (1999.7.21) (65) 公開番号 特開2001-35551 (P2001-35551A) (43) 公開日 平成13年2月9日 (2001.2.9) 審査請求日 平成15年3月11日 (2003.3.11) 審判番号 不服2008-9101 (P2008-9101/J1) 審判請求日 平成20年4月10日 (2008.4.10)</p>	<p>(73) 特許権者 000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号 (74) 代理人 100108877 弁理士 鴨田 哲彰 (72) 発明者 大麻 正弘 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属 鉱山株式会社 中央研究所内 合議体 審判長 吉水 純子 審判官 植前 充司 審判官 大橋 賢一</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一方の透明基板の内側に透明導電膜が形成され、該透明導電膜の表面に白金若しくは炭素がコーティングされているカソード電極と、他方の透明基板の内側に透明導電膜及び金属酸化物膜が順次形成され、この金属酸化物膜を構成する金属酸化物微粒子の表面に色素が担持されているアノード電極とが、酸化還元電解質を介して対向し、光の吸収によりこれら電極間に電圧が発生するように構成されている色素増感型太陽電池であって、前記色素の光吸収を増強させるための金属微粒子が、前記金属酸化物微粒子に担持されている前記色素の表面に、又は、前記色素を表面に担持している前記金属酸化物微粒子の表面であって、該色素の近傍に担持されており、前記金属微粒子が、白金(Pt)、白金合金、パラジウム(Pd)、または、パラジウム合金の微粒子であり、かつ、前記酸化還元電解質が、ヨウ素、臭素、または、塩素のハロゲンを含む電解液もしくは該電解液を有する酸化還元電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項2】

一方の透明基板の内側に透明導電膜を形成し、その表面に白金若しくは炭素をコーティングすることにより得られたカソード電極と、

他方の透明基板の内側に透明導電膜及び金属酸化物膜を順次形成し、この金属酸化物膜を構成する金属酸化物微粒子の表面に色素を担持させ、該色素を担持した金属酸化物微粒子からなる金属酸化物膜を、金属微粒子が単分散した溶液に浸漬し、洗浄乾燥させることにより、該色素の表面に該金属微粒子を吸着させるか、あるいは、前記色素を担持した金

属酸化物微粒子からなる金属酸化物膜を、前記金属微粒子の原料となる金属溶解溶液に浸漬し、還元することにより、該色素の近傍に該金属微粒子を析出させることにより得られ、前記色素の表面又は近傍に該金属微粒子が配されているアノード電極とを、

酸化還元電解質を介して対向させることにより、光の吸収によりこれら電極間に電圧が発生するようにしてあり、

前記金属微粒子が、白金(Pt)、白金合金、パラジウム(Pd)、または、パラジウム合金の微粒子であり、かつ、前記酸化還元電解質が、ヨウ素、臭素、または、塩素のハロゲンを含む電解液もしくは該電解液を有する酸化還元電解質である、
色素増感型太陽電池。

【請求項3】

前記金属酸化物微粒子が、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化錫(SnO_2)、または、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)で形成される請求項1または2に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項4】

前記色素が、ルテニウム錯体、または、キサンテン系色素である請求項1～3のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は色素増感型太陽電池に関し、特に白金、白金合金、パラジウム、または、パラジウム合金の金属微粒子のプラズモン増強効果を利用した色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

可視光領域の利用が可能で理論変換効率が高く、人体に無害とされる酸化チタンを用いる新しい太陽電池として、色素増感型太陽電池が知られている(特開平1-220380号公報、特開平5-504023号公報等)。

【0003】

図4はこの色素増感型太陽電池の構成を示す概念図である。例えば板ガラスなどの2枚の透明基板1の各内側に、それぞれ透明導電膜2を形成して電極とする。透明導電膜2には、例えば、フッ素ドーパ酸化錫、酸化インジウム、ITO、ATOなどが用いられる。

【0004】

一方の基板表面に触媒となる白金若しくは炭素をコーティングして(図示せず)カソード電極とする。他方の基板には、例えば酸化チタンなどの金属酸化物膜4を形成して、その表面に色素(図示せず)を吸着、担持してアノード電極とする。この金属酸化物膜4は、表面積を大きくするために、例えば焼結した多孔質(図示せず)で形成される。これら電極間には、電解液や固体伝導体からなる酸化還元電解質3を挟み込むことで、酸化還元電解質中の酸化還元対が、両電極間の電子の移動に寄与する。

【0005】

酸化チタンなどは短波長の光しか吸収しないので、太陽光を効率よく電気エネルギーに変換するための増感材として色素が用いられる。この色素は光吸収剤として働き、太陽光を吸収して電子を金属酸化物膜に注入して発電が行われる。例えば色素のルテニウム錯体は、太陽光の可視領域の光を吸収し、ルテニウム金属・配位子軌道遷移により励起された電子が金属酸化物の伝導帯に移り、光電流となる。このようにして、光を吸収すると両電極間に電圧が発生する太陽電池が構成される。

【0006】

この型の太陽電池はこのように色素を増感剤として用いることから、「色素増感型太陽電池」とも呼ばれる。

【0007】

既に量産されているシリコン太陽電池では、シリコンのpn接合によってバンドの勾配が形成され、光照射によって生成した電子と正孔とが内部電界によって分離され、起電力が

10

20

30

40

50

発生する。これに対して、酸化チタンなどの金属酸化物膜 4 を利用した太陽電池では、太陽光で励起された色素（図示せず）の電子のみが酸化チタン微粒子に注入され、電子と正孔の再結合による損失がほとんどない。そして、電子注入により酸化された色素（図示せず）は、酸化還元電解質 3 中に存在するドナーによって速やかに還元され、初期状態へ戻る。従って、シリコン太陽電池では光エネルギーの吸収と電子の伝達が同じシリコン半導体の中で行われているのとは異なり、酸化チタンを用いた太陽電池では、光エネルギーの吸収と電子の伝達が別々のところで行われている。これは植物がクロロフィルで光エネルギーを吸収し、細胞膜中のメディエーターで電子を伝達しているのとはよく似た構造である。

【 0 0 0 8 】

グレッツェルらは、ナノスケールの酸化チタン微粒子を焼結した多孔質の酸化チタン膜を用いることにより表面積を投影面積の約 1 0 0 0 倍とし、色素に、酸化チタンなどの薄膜と相性が良く、太陽光を効率よく吸収する、ルテニウム錯体 ($RuL_2(NCS)_2$, $L = 4, 4' - \text{ジカルボキシ} - 2, 2' \text{ビピリジン}$) (以下、「Ru色素」という) を用い、酸化還元電解質に、アセトニトリル (90 vol%) と、3メチル2オキサゾリジノン (10 vol%) の混合溶媒にヨウ素とヨウ化リチウムを加えた電解液を用いて I^- / I_3^- を酸化還元対としたときに、AM 1.5 (エアマス 1.5 : 地球の中緯度における太陽スペクトルの太陽光) に対して 10% の変換効率が得られることを報告している (M.K. Nazheruddin et al., J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382)。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

この色素増感型太陽電池は構成元素が安価で安全性が高く、実用化が期待されている。しかし、既に広く用いられているシリコン太陽電池の光電変換効率は 20% を超えるものもある。そのため、色素増感型太陽電池は更なる光電変換効率の向上が望まれている。

【 0 0 1 0 】

そこで本発明は、色素増感型太陽電池の光電変換効率を従来より一層向上させることを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

色素増感型太陽電池において、金、銀、または銅の金属微粒子を用いれば、表面プラズモンによる増強効果が得られることが知られている (特開平 9 - 259943 号公報)。しかし、ハロゲン系の酸化還元電解質が、これら金属微粒子と反応して溶解してしまう。例えば金であっても、微粒子、薄膜の状態では室温で容易に溶解されてしまう。そこで本発明者は、白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金に注目し、研究を進めた。

【 0 0 1 2 】

図 2 は、PtAg 系合金微粒子による Ru 色素の吸光度の増強効果を示す。図 2 中、横軸の波長 (単位: nm) に対して縦軸は吸光度 (無次元数) を示し、「 」は、ガラス基板に Ru 色素のみを担持した場合、「 」は、ガラス基板に PtAg 系合金微粒子溶液を、塗布、乾燥して PtAg 系合金微粒子膜を形成し、Ru 色素を担持した場合である。Ru 色素のみの吸光度に比べ、PtAg 系微粒子膜上の Ru 色素の吸光度が、可視光から近赤外領域にかけて増強されていることが分かる。

【 0 0 1 3 】

図 3 は、図 2 の PtAg 系合金微粒子を Pt 微粒子に変えた以外は図 2 と同様の図である。ここにおいても PtAg 系合金微粒子同様の吸光度の増強がみられる。同様のことが、白金、白金合金の他、パラジウム、パラジウム合金でも確認された。

【 0 0 1 4 】

これら金属微粒子は、太陽光の照射により表面プラズモン吸収による光エネルギーの吸収が起こり、色素との共鳴や色素への電荷移動により、可視光から近赤外領域において色素の吸光度の増強効果がある。この色素の光吸収の増強効果により光電流の増加が引き起こされ、光電変換効率を向上させることができる。

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

更に、これらは微粒子状態でもハロゲン系の酸化還元電解質によって溶解されないことが確認された。

【0016】

本発明者は、これらの事実より、本発明を完成するに至った。すなわち、上記課題を解決するための本発明の色素増感型太陽電池は、一方の透明基板の内側に透明導電膜を形成し、表面に白金若しくは炭素をコーティングしたカソード電極と、他方の透明基板の内側に透明導電膜及び金属酸化物膜を順次形成し、この金属酸化物膜の表面に色素を担持したアノード電極とを、酸化還元電解質を介して対向させ、光の吸収によりこれら電極間に電圧が発生するようにした色素増感型太陽電池であって、前記色素の近傍に金属微粒子を配したことを特徴とする。

10

【0017】

この金属微粒子には、白金(Pt)、白金合金、パラジウム(Pd)、または、パラジウム合金の微粒子が適している。

【0018】

前記金属酸化物は、酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ニオブ(Nb₂O₅)、酸化錫(SnO₂)、または、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)を用いることができる。

【0019】

前記色素には、ルテニウム錯体、または、キサンテン系色素を用いることができる。

【0020】

前記酸化還元電解質には、ヨウ素、臭素、または、塩素のハロゲンを含む電解液または固体伝導体を用いることができる。

20

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の色素増感型太陽電池の構成を図1を用いて説明する。図1は図4における色素6及び金属微粒子7を含む金属酸化物膜4をより詳細に示した概念図である。色素増感型太陽電池は透明導電膜(例えば、フッ素ドーパ酸化錫)のついたガラス基板1の透明導電膜2に白金をコーティングした(図示せず)カソード電極と、透明導電膜(例えばフッ素ドーパ酸化錫)2のついたガラス基板1上に金属酸化物微粒子5と、該金属酸化物微粒子5の表面に色素6および金属微粒子7が担持された、多孔質の金属酸化物膜4を形成した光電極であるアノード電極と、酸化還元電解質3とから構成されている。

30

【0022】

酸化還元電解質3はヨウ素系酸化還元電解質でありアセトニトリル(90vol%)と3メチル2オキサゾリジノン(10vol%)の混合溶媒にヨウ素とヨウ化リチウムを加えたものであり、ヨウ素酸化還元対(I₃⁻/I⁻)として働き、カソード電極とアノード電極間の電子移動に寄与している。

【0023】

多孔質の金属酸化物膜4は、例えば酸化チタンで形成することができる。色素6は例えばルテニウム錯体からなる色素を用いると、太陽光の可視領域の光を吸収してルテニウム金属・配位子軌道遷移により励起された電子が酸化チタンの伝導帯に移り光電流となる。

40

【0024】

金属微粒子7は、例えば白金微粒子、白金がモル比で50%以上の白金合金微粒子、パラジウム微粒子、パラジウムがモル比で50%以上のパラジウム合金微粒子を用いると、ヨウ素系酸化還元電解質に溶解消失せず色素近傍に配することができる。これら微粒子は色素に化学結合や吸着により直接配してもよく、TiO₂に化学結合や吸着した結果としてTiO₂に担持された色素近傍に配してもよい。

【0025】

色素近傍に配した金属微粒子の粒径は1~100nmが好ましく、1~10nmがより好ましい。配置方法としてはこれら微粒子の分散液に色素を担持したTiO₂膜を浸漬する方法がある。微粒子分散液は、例えば貴金属溶解溶液に還元剤、高分子分散剤を添加して

50

作製することができる。また、真空容器内で気化させた貴金属の再凝固微粒子を溶媒中に捕獲して作製することもできる。

【0026】

また、市販の貴金属の溶解溶液に色素を担持したTiO₂膜を浸漬後、水素還元や光還元により貴金属微粒子を析出させてもよい。例えば、白金ではH₂PtCl₆・6H₂Oや、[Pt(NH₃)₄](NO₃)₂水溶液に浸漬後、還元してPtを色素近傍に析出させてもよい。

【0027】

これら白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金の各金属微粒子は、太陽光の照射により表面プラズモン吸収による光エネルギーの吸収が起こり、色素との共鳴や色素への電荷移動により可視光から近赤外領域において色素の吸光度の増強効果がある。この色素の光吸収の増強効果により光電流の増加が引き起こされ光電変換効率を向上させることができる。

10

【0028】

【実施例】

本発明を以下の実施例により説明する。しかし、本発明はこれに限定されるものではない。

【0029】

実施例1・・・以下の条件で、本発明の色素増感型太陽電池を構成し、その特性を評価した。透明導電膜を形成した透明基板には市販のフッ素ドープSnO₂ガラス(日本板硝子製、導電層膜厚450nm)を用いた。金属酸化物膜には、多孔質酸化チタンとして平均粒径15nmのTiO₂ペースト(Solaronix社製)を用いた。

20

【0030】

フッ素ドープSnO₂ガラス上にTiO₂ペーストを塗布し、自然乾燥後、500℃で30分間電気炉で焼成を行った。一回の塗布で約2μm厚のTiO₂多孔質膜が形成された。TiO₂多孔質膜をRu色素溶液に浸漬し、80℃で2時間還流を行い、TiO₂多孔質表面にRu色素を担持した。Ru色素溶液はエタノールに3×10⁻⁴mol/L(L:リットル)のRu色素(Solaronix社製Ruthenium535)を溶解させることにより作製した。

【0031】

Ru色素を担持したTiO₂多孔質膜をPtAg系微粒子が単分散した溶液に浸漬し、エタノールで洗浄後自然乾燥させることによりRu色素表面にPtAg系微粒子を吸着させた。単分散PtAg系微粒子溶液は白金と銀のモル比を4:1にし、酸化還元電解質に溶解するのを防いだ。以上のようにして光電極であるアノード電極を形成した。

30

【0032】

一方、カソード電極はフッ素ドープSnO₂ガラス表面にスパッタリング法で白金をコーティングして形成した。カソード電極とアノード電極とを対向させて電池構造を形成し、隙間に酸化還元電解質を注入した。酸化還元電解質はヨウ素系電解液であり、アセトニトリル(90vol%)と3メチル2オキサゾリジノン(10vol%)の混合溶媒にヨウ素とヨウ化リチウムを加えたものである。

【0033】

参照用に同一プロセスでPtAg系微粒子を吸着させない従来型の太陽電池も形成した。それらの、太陽電池に対してAM1.5のソーラーシミュレータで1000W/m²の疑似太陽光を照射して電流電圧特性を測定した。その結果、従来型太陽電池の変換効率が3%であったのに対し、PtAg系微粒子を色素近傍に配した太陽電池では変換効率が6%と、2倍に向上した。

40

【0034】

実施例2・・・PtAg系微粒子をPt微粒子とした他は、実施例1と同様にして本発明の色素増感型太陽電池を構成し、その特性を評価した。

【0035】

また、参照用に同一プロセスでPt微粒子を吸着させない従来型の太陽電池も形成した。

50

【0036】

これら作成した太陽電池に対して、実施例1と同様に特性を測定した。その結果、従来型太陽電池の変換効率が3%であったのに対し、Pt微粒子を色素近傍に配した太陽電池では変換効率が5%と、約1.7倍に向上した。

【0037】

実施例3・・・PtAg系微粒子をPd微粒子とした他は、実施例1と同様にして本発明の色素増感型太陽電池を構成し、その特性を評価した。

【0038】

また、参照用に同一プロセスでPd微粒子を吸着させない従来型の太陽電池も形成した。

【0039】

これら作成した太陽電池に対して、実施例1と同様に特性を測定した。その結果、従来型太陽電池の変換効率が3%であったのに対し、Pd微粒子を色素近傍に配した太陽電池では変換効率が4.5%と、1.5倍に向上した。

【0040】

実施例4・・・PtAg系微粒子をPdAg系微粒子とした他は、実施例1と同様にして本発明の色素増感型太陽電池を構成し、その特性を評価した。

【0041】

また、参照用に同一プロセスでPdAg系微粒子を吸着させない従来型の太陽電池も形成した。

【0042】

これら作成した太陽電池に対して、実施例1と同様に特性を測定した。その結果、従来型太陽電池の変換効率が3%であるのに対し、PdAg系微粒子を色素近傍に配した太陽電池では、変換効率が4.8%と、1.6倍に向上した。

【0043】

【発明の効果】

本発明の色素増感型太陽電池により、白金、白金合金、パラジウム、または、パラジウム合金を金属酸化物表面に担持された色素近傍に配することにより、色素の吸光度が増強される。さらに、ヨウ素系酸化還元電解質を用いることにより大きな光電流が容易に取り出せるため、光電変換効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる色素増感型太陽電池の構成を示す概念図である。

【図2】金属微粒子として白金-銀を使った場合の吸光度の増強を示す、吸光度-波長曲線である。

【図3】金属微粒子として白金を使った場合の吸光度の増強を示す、吸光度-波長曲線である。

【図4】従来型の色素増感型太陽電池の構成を示す概念図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 酸化還元電解質
- 4 金属酸化物膜
- 5 金属酸化物微粒子
- 6 色素
- 7 金属微粒子

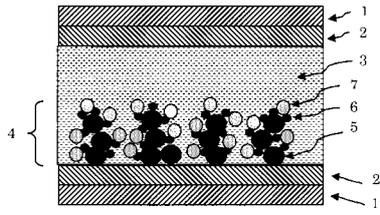
10

20

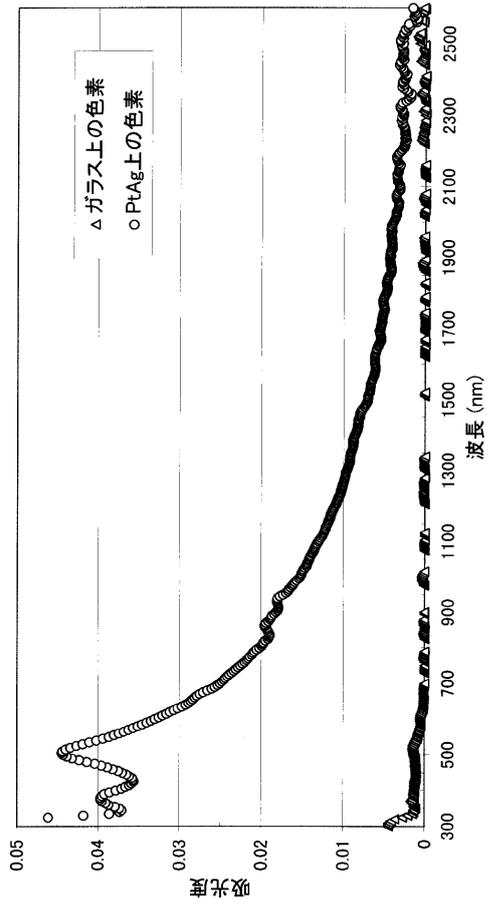
30

40

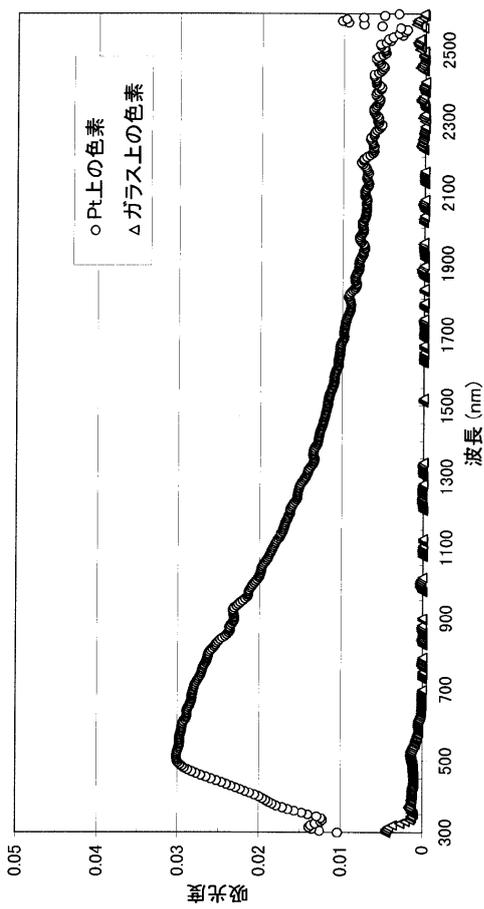
【図1】



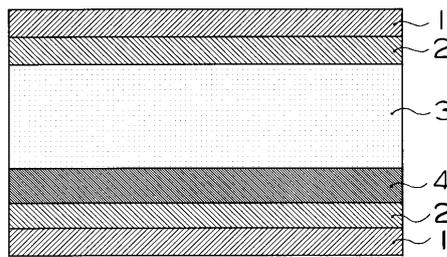
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 8 3 6 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 4 3 4 6 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 8 5 9 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M14/00

H01L31/04