

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5057642号  
(P5057642)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(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 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-270695 (P2004-270695)	(73) 特許権者	000174862
(22) 出願日	平成16年9月17日(2004.9.17)		三井・デュボンポリケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2006-32308 (P2006-32308A)		東京都港区東新橋1丁目5番2号
(43) 公開日	平成18年2月2日(2006.2.2)	(74) 代理人	100075524
審査請求日	平成19年7月13日(2007.7.13)		弁理士 中嶋 重光
(31) 優先権主張番号	特願2003-338162 (P2003-338162)	(74) 代理人	100070493
(32) 優先日	平成15年9月29日(2003.9.29)		弁理士 山口 和
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	新家 洋一
(31) 優先権主張番号	特願2004-176473 (P2004-176473)		千葉県市原市有秋台東1-1
(32) 優先日	平成16年6月15日(2004.6.15)	(72) 発明者	館野 均
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		千葉県市原市椎の木台2-9-6
		審査官	佐武 紀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池スペーサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィンと不飽和カルボン酸の共重合体又はその金属塩(アイオノマー)である酸基含有ポリマー、  
 - オレフィン、不飽和珪素化合物、任意に他の極性単量体から構成されるランダムまたはグラフト共重合体、上記酸含有ポリマーにシランカップリング剤をブレンドしたものであるシラン変性ポリマー及び炭素数2~8の  
 - オレフィンとグリシジルモノマーからなる共重合体であるエポキシ基含有オレフィン重合体から選ばれる、融点が85~150の範囲にある重合体(A)50~100重量部及び密度が940kg/m<sup>3</sup>以下の直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンから選ばれるオレフィン重合体(B)50~0重量部からなる色素増感型太陽電池用スペーサー。

10

【請求項2】

オレフィン・不飽和カルボン酸共重合体が、エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体及び不飽和カルボン酸グラフトオレフィン重合体から選ばれるものである請求項1に記載の色素増感型太陽電池用スペーサー。

【請求項3】

シラン変性ポリマーが、シラングラフトエチレン共重合体である請求項1に記載の色素増感型太陽電池用スペーサー。

【請求項4】

シラン変性ポリマーが、酸基含有ポリマーのアミノ基又はエポキシ基を有するシランカップリング剤による変性物である請求項1に記載の色素増感型太陽電池用スペーサー。

20

## 【請求項 5】

エポキシ基含有オレフィン重合体が、エチレン・グリシジル（メタ）アクリレート共重合体である請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池用スペーサー。

## 【請求項 6】

酸基含有ポリマー、シラン変性ポリマー及びエポキシ基含有オレフィン重合体から選ばれる重合体（A）及びオレフィン重合体（B）の少なくとも一部が架橋されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池用スペーサー。

## 【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載のスペーサーを有する色素増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、色素増感型太陽電池において、対向する正電極と負電極の間に配して密封領域を形成するように両者をシールするためのスペーサーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

1991年、グレッツェルらによって発表された色素増感型の太陽電池は、エネルギー変換効率の向上と低コスト化の可能性を秘めているところから、従来の p - n 型太陽電池に代わるものとして注目されている。一般にこのタイプの太陽電池は、酸化錫やITO（インジウム・錫酸化物）などがコーティングされたガラス又はプラスチックからなる導電性透明基板上に半導体として酸化チタン層を設け、この酸化チタン層にRu錯体などの色素を吸着させてなる酸化チタン負電極と、酸化錫又はITOなどがコーティングされたガラス又はプラスチックからなる導電性透明基板上に白金や黒鉛などをコーティングしてなる正電極からなっており、正負両電極を隔離し両極間に密封領域を形成するように、両電極間にスペーサーを配して両電極間をシールし、その密封領域に電解質溶液を注入することによって形成されている。このような色素増感型太陽電池については従来種々報告されている（例えば特許文献1、非特許文献1などを参照）。

20

## 【0003】

ところがこのような目的に使用されるスペーサーは、太陽電池の品質や耐久性に関わる重要な部材であるにもかかわらず、従来詳細な検討はなされていなかった。

30

## 【0004】

【特許文献1】特開2002-324590号公報

【非特許文献1】ブライアン オレガン、ミカエル グレッツェル（Brian O'Regan & Michael Gratzel）著、「ネイチャー（NATURE）」、353巻、1991年10月24日、p.737～740

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

そこで本発明の目的は、色素増感型太陽電池において使用される高性能のスペーサーを提供することにある。より詳細には、正負両電極基板に対する接着性、太陽電池使用条件を考慮しての耐熱性、電解質又は電解質溶液に対する耐薬品性、その他耐透湿性、耐久性等に優れた色素増感型太陽電池用スペーサーを提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

すなわち本発明は、オレフィンと不飽和カルボン酸の共重合体又はその金属塩（アイオノマー）である酸基含有ポリマー、 $\alpha$ -オレフィン、不飽和珪素化合物、任意に他の極性単量体から構成されるランダムまたはグラフト共重合体、上記酸含有ポリマーにシランカップリング剤をブレンドしたものであるシラン変性ポリマー及び炭素数2～8の $\alpha$ -オレフィンとグリシジルモノマーからなる共重合体であるエポキシ基含有オレフィン重合体から選ばれる、融点が85～150℃の範囲にある重合体（A）50～100重量部及び密

50

度が  $940 \text{ kg/m}^3$  以下の直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンから選ばれるオレフィン重合体 (B) 50 ~ 0 重量部からなる色素増感型太陽電池用スペーサーに関する。本発明はまた、このようなスペーサーを備えた色素増感型太陽電池に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、基板接着性、耐熱性、耐薬品性、耐透湿性、耐久性等に優れる色素増感型太陽電池用スペーサー及び該スペーサーを用いた色素増感型太陽電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明において色素増感型太陽電池用スペーサーは、融点が  $85 \sim 150$  の範囲にある酸基含有ポリマー、シラン変性ポリマー及びエポキシ基含有オレフィン重合体から選ばれる重合体 (A) 5 ~ 100 重量部及び重合体 (A) 以外のオレフィン重合体 (B) 0 ~ 95 重量部から形成される。

【0009】

重合体 (A) として使用可能な上記酸基含有ポリマーは、示差走査熱量計 (DSC) による融点が  $85 \sim 150$ 、好ましくは  $90 \sim 125$  の範囲にあるものであって、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基などの酸性官能基あるいはこれらの金属塩を有する重合体である。これらは、例えば酸性官能基を有する単量体と他の単量体を共重合する方法、ベースとなる幹ポリマーに酸性官能基を有する単量体をグラフト共重合する方法、酸性官能基の誘導基を有するポリマーの該誘導基を酸性官能基に変換する方法、これら方法によって得られる酸性官能基含有ポリマーを金属化合物と反応させて酸性官能基の少なくとも一部を金属塩化する方法などによって得ることができる。酸基含有ポリマーにおける酸基としては、とくにカルボン酸基又はその金属塩が好適である。

【0010】

上記酸性官能基を有する単量体として、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸及びその無水物などを好適例として例示することができる。またその金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムのようなアルカリ土類金属、亜鉛などの塩を好適例として例示することができる。

【0011】

上記酸基含有ポリマーを形成する他の単量体単位としては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、4 - メチル - 1 - ペンテンなどの炭素数 2 ~ 20 の - オレフィン、ブタジエン、イソプレンなどのジオレフィン、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエンなどのスチレン系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニルなどの含ハロゲン不飽和単量体、その他ビニルエーテル、マレイミド、ビニルシラン化合物などを例示することができる。

【0012】

酸基含有ポリマーとしてより具体的には、オレフィンと不飽和カルボン酸の共重合体又はその金属塩 (アイオノマー) を好適例としてあげることができる。これらオレフィンと不飽和カルボン酸共重合体の例としては、エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体

10

20

30

40

50

及びその金属塩又はオレフィン重合体の不飽和カルボン酸グラフト共重合体を好適例として挙げるができる。

【0013】

上記エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体は、エチレンと不飽和カルボン酸のみの2元共重合体であってもよく、また任意に他の単量体が共重合された多元共重合体であってもよい。このエチレン・不飽和カルボン酸共重合体における不飽和カルボン酸含有量は、接着性、耐熱性、耐薬品性のバランスより、1～25重量%、とくに5～20重量%の範囲にあることが好ましく、また上記多元共重合体の場合においては、他の単量体は、例えば20重量%以下、好ましくは10重量%以下の割合で共重合されていてもよい。また上記エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体の金属塩としては、中和度が90%以下、とくに80%以下のものを使用するのが好ましい。

10

【0014】

上記エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体を構成する不飽和カルボン酸としては、すでに例示したものを挙げるができるが、アクリル酸、メタクリル酸又は無水マレイン酸が好ましく、とくにアクリル酸又はメタクリル酸が最も好ましい。また上記エチレン多元共重合体における他の単量体としては、上記したようなビニルエステルや不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などを例示することができるが、とくに不飽和カルボン酸エステルが好ましい。同様にエチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体の金属塩としては、不飽和カルボン酸成分がアクリル酸又はメタクリル酸であることが好ましく、多元共重合体の金属塩の場合においては、他の単量体として不飽和カルボン酸エステルが好ましい。加工性、スペーサーの機械的強度などを考慮すると、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はその金属塩としては、JIS K7210-1999(190、2160g荷重)で測定したメルトフローレートが、0.01～500g/10分、とくに0.1～100g/10分のものが好ましい。

20

【0015】

重合体(A)として使用可能な上記オレフィン重合体の不飽和カルボン酸グラフト共重合体としては、高圧法ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、中・高密度ポリエチレンなどのポリエチレン、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンのランダム共重合体やブロック共重合体などのポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体などのエチレン・極性モノマー共重合体等のオレフィン重合体に、上記したような不飽和カルボン酸、好ましくは無水マレイン酸を0.01～8重量%程度グラフトした共重合体を例示することができる。

30

【0016】

これら酸基含有ポリマーの中では、とくにエチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体を使用することが好ましく、とくにエチレン・アクリル酸ランダム共重合体又はエチレン・メタクリル酸ランダム共重合体の使用が最も好ましい。

【0017】

重合体(A)として使用可能なシラン変性ポリマーとしては、 $\alpha$ -オレフィン、不飽和珪素化合物、任意に他の極性単量体から構成される共重合体(ランダム共重合体であってもグラフト共重合体であってもよい)や、上記酸含有ポリマーにシランカップリング剤をブレンドしたものを挙げるができる。前者の共重合体としては、示差走査熱量計(DSC)による融点が85～150、好ましくは90～125の範囲にあるものが好適である。具体的には、高圧法ポリエチレン、中・高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、とくに密度が940kg/m<sup>3</sup>以下の直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンのようなエチレンの単独重合体又はエチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンのようなオレフィンの単独重合体又は2種以上のオレフィン同士の共重合体、 $\alpha$ -オレフィンと極性モノマーとの共重合体、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンと不飽和カルボン酸アルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アク

40

50

リル酸イソブチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチルとの共重合体、エチレンとアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、2 - メチルアリルグリシジリエーテルなどのグリシジルモノマーと、さらに任意に酢酸ビニルや上記のような不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体、エチレンと一酸化炭素と任意に上記のような不飽和カルボン酸エステルや酢酸ビニルとの共重合体などから選ばれる幹ポリマーに不飽和珪素化合物をグラフト重合したものを挙げるができる。

【 0 0 1 8 】

上記幹ポリマーの中ではエチレンと - オレフィンの共重合体やエチレンと極性モノマーの共重合体などのエチレン共重合体を使用することが好ましく、とりわけエチレンと極性モノマーの共重合体を使用するのが好ましい。例えば幹ポリマーとしてエチレン・酢酸ビニル共重合体やエチレン・不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体を使用する場合には、接着性、耐熱性、耐薬品性のバランスから、酢酸ビニルや不飽和カルボン酸アルキルエステルなどの極性モノマー含量が 3 ~ 20 重量%、とくに 5 ~ 15 重量%のものを使用するのが好ましい。またエチレンとグリシジルモノマーの共重合体を使用する場合には、グリシジルモノマー含量が 0 . 1 ~ 20 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%、任意共重合成分の酢酸ビニルや不飽和カルボン酸アルキルエステルなどの他の極性モノマーの含量が 0 ~ 20 重量%、好ましくは 0 ~ 10 重量%の共重合体を使用するのが好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

上記シラン変性ポリマーを構成する不飽和珪素化合物は、ビニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基のような不飽和基とアルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシ置換アルコキシ基、アシロキシ基置換アルコキシ基のような加水分解可能な基を有する珪素化合物である。具体的にはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルトリ( - メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルシラン類、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン等のアクリル系シラン類を挙げる

20

30

【 0 0 2 0 】

上記シラン変性ポリマー中の不飽和珪素化合物の含量は、経済性や基板との接着性を考慮すると、0 . 0 1 ~ 8 重量%、とくに 0 . 0 2 ~ 3 重量%の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

重合体 ( A ) として使用可能なシラン変性ポリマーの他の例は、酸基含有ポリマーにアミノ基又はエポキシ基を含有するシランカップリング剤をブレンドすることによって得られる変性物であって、示差走査熱量計 ( D S C ) による融点が 8 5 ~ 1 5 0 、好ましくは 9 0 ~ 1 2 5 の範囲にあるものである。

【 0 0 2 2 】

上記変性物の原料となる酸基含有ポリマーとしては、重合体 ( A ) として使用可能なものとして例示した上記酸基含有ポリマーを使用することができる。また上記変性物の原料となるアミノ基又はエポキシ基を含有するシランカップリング剤としては、アミノ基又はエポキシ基とともに、アルコキシ基のような加水分解可能な基を有するものが好ましい。このようなシランカップリング剤として具体的には、N - ( - アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ( - アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシランなどを挙げるができる。上記変性物においては、酸基含有ポリマー

40

50

100重量部当たり、アミノ基又はエポキシ基を含有するシランカップリング剤を0.01~8重量部、好ましくは0.02~3重量部の割合で反応させて得られるものが好ましい。

#### 【0023】

上述したそれぞれのシラン変性ポリマーがエチレン系重合体である場合には、加工性、接着性、機械的強度等を考慮すると、JIS K7210-1999(190、2160g荷重)で測定したメルトフローレートが、0.01~500g/10分、とくに0.1~100g/10分程度のものを使用するのが好ましい。

#### 【0024】

本発明においては、スペーサーとしての耐水接着性の面からは、重合体(A)として、上記いずれかのタイプのシラン変性ポリマーを用いることが好ましい。

10

#### 【0025】

重合体(A)として使用可能なエポキシ基含有オレフィン重合体は、示差走査熱量計(DSC)による融点が85~150、好ましくは90~125の範囲にあるものであり、例えば炭素数2~8の-オレフィンとグリシジルモノマーからなる共重合体を挙げることができる。このような共重合体は、炭素数2~8の-オレフィンとグリシジルモノマーの二元共重合体のみならず、さらに任意に酢酸ビニルや不飽和カルボン酸アルキルエステルなどが共重合された多元共重合体であってもよい。不飽和カルボン酸アルキルエステルの具体例としては、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体における他の単量体としてすでに例示したものを挙げることができる。炭素数2~8の-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどを例示することができるが、とくにエチレンが好ましい。またグリシジルモノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの不飽和グリシジルエステル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテルを例示することができる。

20

#### 【0026】

-オレフィンとグリシジルモノマーの共重合体としては、-オレフィンが60~99重量%、とくに70~98重量%、グリシジルモノマーが0.1~20重量%、とくに1~10重量%、上記酢酸ビニルや不飽和カルボン酸アルキルエステルのような他の単量体が0~20重量%、好ましくは0~10重量%の範囲で共重合されているものが好ましい。このような共重合体は、ランダム共重合体であってもグラフト共重合体であってもよいが、一般にはランダム共重合体を使用するのが好ましい。このようなランダム共重合体は、例えば、高温、高圧下のラジカル共重合によって得ることができる。

30

#### 【0027】

上記共重合体としてエチレン共重合体を使用する場合には、JIS K7210-1999(190、2160g荷重)で測定したメルトフローレートが、0.01~500g/10分、とくに0.1~100g/10分のものを使用するのが好ましい。

#### 【0028】

重合体(A)としてエポキシ基含有オレフィン重合体を使用する場合には、接着性向上や耐熱性向上のために、アミノ基含有のシランカップリング剤を配合するのが有効である。シランカップリング剤は、エポキシ基含有オレフィン重合体100重量部に対し、例えば、0.01~8重量部、好ましくは0.02~3重量部の割合で配合するのが効果的である。

40

#### 【0029】

本発明における色素増感型太陽電池用スペーサーとしては、上記した酸基含有ポリマー、シラン変性ポリマー、エポキシ基含有オレフィン重合体、及びこれらの任意割合の混合物が使用できるが、これらとともに、これらと等重量以下の重合体(A)以外のオレフィン重合体(B)との混合物を使用することができる。このような他のオレフィン重合体(B)の例としては、高圧法ポリエチレン、中・高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、とくに密度が940kg/m<sup>3</sup>以下の直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリ

50

エチレンのようなエチレンの単独重合体又はエチレンと炭素数3以上の - オレフィンとの共重合体、ポリプロピレン、ポリ - 1 - ブテン、ポリ - 4 - メチル - 1 - ペンテンのようなオレフィンの単独重合体又は2種以上のオレフィン同士の共重合体、 - オレフィンと極性モノマーとの共重合体、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンと不飽和カルボン酸アルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチルとの共重合体、エチレンと一酸化炭素と任意に上記のような不飽和カルボン酸エステルや酢酸ビニルとの共重合体などを例示することができる。

#### 【0030】

本発明のスペーサーは、上述したように融点が85～150 の範囲にある酸基含有ポリマー、シラン変性ポリマー及びエポキシ基含有オレフィン重合体から選ばれる重合体(A)又はそれと等重量以下の他のオレフィン重合体(B)との混合物、すなわち重合体(A)5～100重量部とオレフィン重合体(B)95～0重量部、好ましくは重合体(A)50～100重量部とオレフィン重合体(B)50～0重量部、特に好ましくは重合体(A)80～100重量部とオレフィン重合体(B)20～0重量部からなるポリマー成分により形成される。スペーサーの耐熱性向上のために、これらポリマー成分を架橋させることができる。これらポリマー成分の架橋においては、ポリマー成分に架橋剤や架橋助剤を配合しておき、スペーサーに成形し、正負両電極への接着時に、架橋させる方法を採用するのがよい。そのためにはスペーサーの製造時には分解せず、接着時に分解するような分解温度が適当な範囲にある有機過酸化物を配合するのがよい。また架橋を効率的に行なうために、ポリアリル化合物やポリ(メタ)アクリロキシ化合物のような多不飽和化合物からなる架橋助剤を配合するのがよい。より具体的には、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルマレエートのようなポリアリル化合物、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートのようなポリ(メタ)アクリロキシ化合物などの配合が効果的である。このような架橋剤や架橋助剤を配合するのに代えて、あるいはこのような配合とともに、電子線照射のような方法により後架橋することも可能である。

#### 【0031】

本発明の上記スペーサー材料には、必要に応じ、その他の種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては具体的には、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、光拡散剤、難燃剤、変色防止剤、無機充填剤などを例示することができる。とくに耐久性を確保するために、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などから選ばれる少なくとも一種の添加剤を配合することが好ましい。

#### 【0032】

本発明の色素増感型太陽電池用スペーサーは、必ずしも単層である必要はなく、基板材料の種類に応じて、とくに接着性に優れる層を表面層とする積層構造にしてもよい。例えば基板材料がポリエステルである場合に、スペーサーとしてエチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体の金属塩を表面層とし、エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体又は無水マレイン酸グラフトオレフィン重合体を中間接着層とするような3層構造を採用することもできる。この場合各層の厚みにとくに制限はないが、表面層及び中間接着層の厚みを各々、10～100 μm、3～100 μm程度とするのが好ましい。

#### 【0033】

図1は、色素増感型太陽電池用スペーサーの一例を示す図面であり、図2は、色素増感型太陽電池の一例を示す断面模式図である。図1においてスペーサー1は、上述したように重合体(A)又は重合体(A)とオレフィン系重合体(B)の混合物で構成されている。スペーサーの形状及び大きさは任意であるが、例えば1辺の長さが1～200 mm、とくに1～10 mm程度、厚みが1～100 μm、とくに10～50 μm程度、また各辺の幅は十分な密封性を備えたシールが可能となる幅であって、例えば1～10 mm、とくに1～4 mm程度であることが好ましい。このような形状のスペーサーは、種々の方法で製

10

20

30

40

50

造することができるが、例えばプレス成形、押出成形など任意の成形法によりシート又はフィルムを作成し、そのシート又はフィルムを用いて製造することができる。また上述のポリマーを水又は任意の有機溶剤に分散させ、分散液を金属板などの上に流延し、水又は有機溶剤を蒸発除去して得られるシート又はフィルムを用いて製造することもできる。

#### 【0034】

図2において、負極を構成する導電性透明基板4と正極を構成する導電性透明基板2がスペーサー1により封止されている。これら導電性透明基板は、ガラスや透明性高分子化合物、例えばポリエステルなどの透明基材上に酸化錫( $\text{SnO}_2$ )やインジウム・錫酸化物(ITO)などの導電層がコーティングされることによって形成されている。負極を構成する導電性透明基板4上には、さらに酸化チタンからなる半導電層5がコーティングされ、さらにその上にルテニウム錯体色素のような色素が吸着、コーティングされている。一方、正極の導電性透明基板2上には、白金、黒鉛などのコーティング層3が設けられている。正極、負極、スペーサーに囲まれた密封領域には電解質溶液6が充填されて太陽電池を形成している。電解質溶液としては種々考えられるが、例えば1,2-ジメチル-3-オクチルイミダゾリウム沃素と沃素( $\text{I}_2$ )を、3-メトキシプロピオニトリルに溶解させた溶液を使用することができる。

10

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例に用いた試料及び物性の評価方法は以下の通りである。

20

#### 【0036】

##### 1. 使用材料

(1) IO-1: エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量15重量%)の亜鉛アイオノマー(MFR\*: 16g/10分、中和度21%、融点90)

(2) IO-S11: エチレン・メタクリル酸共重合体の亜鉛アイオノマー(IO-1)のシランカップリング剤ブレンド変性物(シランカップリング剤-1\*\* (全体の0.1重量%となる割合)を配合、融点90)

(3) IO-S12: エチレン・メタクリル酸共重合体の亜鉛アイオノマー(IO-1)のシランカップリング剤ブレンド変性物(シランカップリング剤-2\*\*\* (全体の0.1重量%となる割合)を配合、融点90)

30

(4) IO-2: エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量15重量%)の亜鉛アイオノマー(MFR\*: 5.0g/10分、中和度23%、融点91)

(5) IO-S21: エチレン・メタクリル酸共重合体の亜鉛アイオノマー(IO-2)のシランカップリング剤ブレンド変性物(シランカップリング剤-1\*\* (全体の0.1重量%となる割合)を配合、融点91)

(6) IO-S22: エチレン・メタクリル酸共重合体の亜鉛アイオノマー(IO-2)のシランカップリング剤ブレンド変性物(シランカップリング剤-2\*\*\* (全体の0.1重量%となる割合)を配合、融点91)

(7) IO-3: エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量15重量%)のナトリウムアイオノマー(MFR\*: 0.9g/10分、中和度54%、融点89)

40

(8) IO-S31: エチレン・メタクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマー(IO-3)のシランカップリング剤ブレンド変性物(シランカップリング剤-1\*\* (全体の0.1重量%となる割合)を配合、融点89)

(9) IO-S32: エチレン・メタクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマー(IO-3)のシランカップリング剤ブレンド変性物(シランカップリング剤-2\*\*\* (全体の0.1重量%となる割合)を配合、融点89)

(10) IO-4: エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量9重量%)の亜鉛アイオノマー(MFR\*: 5.5g/10分、中和度17%、融点98)

(11) IO-5: エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体(メタクリ

50



ル酸含量 10 重量%、アクリル酸イソブチル含量 10 重量%) の亜鉛アイオノマー (MFR\* : 1.1 g / 10 分、中和度 70 %、融点 86 )

(12) E M A A - 1 : エチレン・メタクリル酸共重合体 (メタクリル酸含量 15 重量%、MFR\* : 2.5 g / 10 分、融点 93 )

(13) E M A A - S 1 : エチレン・メタクリル酸共重合体 (E M A A - 1) のシランカップリング剤ブレンド変性物 (シランカップリング剤 - 1 \* \* (全体の 0.1 重量%となる割合) を配合、融点 93 )

(14) E M A A - S 2 : エチレン・メタクリル酸共重合体 (E M A A - 1) のシランシランカップリング剤ブレンド変性物 (シランカップリング剤 - 2 \* \* \* (全体の 0.1 重量%となる割合) を配合、融点 93 )

(15) O L - 1 : 直鎖低密度ポリエチレン (密度 930 kg / m<sup>3</sup>) の無水マレイン酸グラフト変性物 (無水マレイン酸含量 : 0.1 重量%、MFR\* : 1.2 g / 10 分、融点 129 )

(16) O L - 2 : エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体 (グリシジルメタクリレート含量 : 12 重量%、MFR\* : 3 g / 10 分、融点 103 、商品名 : Bondfast E、住友化学工業 (株) 製)

(17) B L - 1 : I O - 2 と O L - 9 のブレンド物 (ブレンドの割合は、重量比で、I O - 2 / O L - 9 = 50 / 50 )

(18) B L - 2 : I O - S 2 1 と O L - 9 のブレンド物 (ブレンドの割合は、重量比で、I O - S 2 1 / O L - 9 = 50 / 50 )

(19) B L - 3 : I O - S 2 2 と O L - 9 のブレンド物 (ブレンドの割合は、重量比で、I O - S 2 2 / O L - 9 = 50 / 50 )

#### 【0037】

(20) O L - 3 : エチレン・アクリル酸エステル系 3 元共重合体 (MFR\* : 8 g / 10 分、融点 55 、商品名 : エルパロイ H P 4 4 3、三井・デュポンポリケミカル (株) 製)

(21) O L - 4 : エチレン・酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含量 : 28 重量%、MFR\* : 1.5 g / 10 分、融点 71 、商品名 : エバフレックス E V 2 5 0、三井・デュポンポリケミカル (株) 製)

(22) O L - 5 : エチレン・アクリル酸エチル共重合体 (アクリル酸エチル含量 : 25 重量%、MFR\* : 5 g / 10 分、融点 75 、商品名 : エバフレックス E E A A 7 0 3、三井・デュポンポリケミカル (株) 製)

(23) O L - 6 : エチレン・アクリル酸エチル共重合体 (アクリル酸エチル含量 : 25 重量%、MFR\* : 2.0 g / 10 分、融点 73 、商品名 : エバフレックス E E A A 7 1 3、三井・デュポンポリケミカル (株) 製)

(24) O L - 7 : ポリプロピレン (MFR\* : 5.5 g / 10 分、融点 163 、商品名 : J 7 0 9 W、三井・住友ポリオレフィン (株) 製)

(25) O L - 8 : 高圧法ポリエチレン (MFR\* : 3.7 g / 10 分、融点 111 、商品名 : スミカセン M 1 6、三井・住友ポリオレフィン (株) 製)

(26) O L - 9 : メタロセン触媒を用いた直鎖低密度ポリエチレン (MFR\* : 3.8 g / 10 分、融点 120 、商品名 : エボリュース P 2 5 4 0、三井・住友ポリオレフィン (株) 製)

MFR\* : J I S K 7 2 1 0 - 1 9 9 9 (190 、2160 g 荷重) で測定したメルトフローレート、但し、O L - 7 の場合のみ、J I S K 7 2 1 0 - 1 9 9 9 (230 、2160 g 荷重) で測定したメルトフローレート

シランカップリング剤 - 1 \* \* : N - ( - アミノエチル ) - - アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名 : K B M 6 0 3、信越化学工業 (株) 製)

シランカップリング剤 - 2 \* \* \* : - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 : K B M 4 0 3、信越化学 (株) 製)

#### 【0038】

10

20

30

40

50

## 2. 試験方法

### (1) 接着性評価

酸化錫をコーティングした導電性ガラスを基材として用い、導電性ガラスの酸化錫コート面に、後記する方法で作成した50 $\mu$ m厚みのフィルムを載せ、真空ラミネーター内に仕込み、160 $^{\circ}$ Cに温度調節したホットプレート上に載せて15分間加熱し、樹脂フィルム/導電性ガラスの積層体を作成した。この積層体について、以下の条件でエージングし、エージング後に手で導電性ガラスから樹脂フィルムを剥がし、剥がれ方を観察した。

エージング条件 - 1 : 接着後、23 $\times$ 50%RH $\times$ 24時間静置

エージング条件 - 2 : 接着後、23 $\times$ 50%RH $\times$ 72時間静置

#### 評価方法

剥がれ方により、次の4段階で評価した。

○ : ガラスに接着し、全く手で剥がすことができないレベル

△ : ガラスに接着しているが、何とか手で剥がすことができるレベル

□ : ガラスに接着しているが、簡単に手で剥がすことができるレベル

× : ガラスに全く接着しないレベル

### 【0039】

#### (2) 耐薬品性評価

上記材料から後記する方法で作成した1mm厚みのプレスシートを用い、アクリロニトリルと炭酸エチレンを2/8の割合で調合した溶液中に、以下の条件で浸漬し、重量変化並びに外観変化を観察した。

条件 - 1 : 24 $\times$ 24時間静置

条件 - 2 : 24 $\times$ 100時間静置

### 【0040】

#### (3) 耐熱性評価

0.5mm厚みのアルミ製の板上に、後記する方法で作成した0.5mm厚みの押出シートを載せ、さらにシート上に、酸化錫をコーティングした導電性ガラス(1mm厚み、単位面積当りの重さ0.29g/cm<sup>2</sup>)の酸化錫コート面を載せ、真空ラミネーター内に仕込み、160 $^{\circ}$ Cに温度調節したホットプレート上に載せて15分間加熱し、アルミ板/樹脂シート/導電性ガラスの積層体を作成した。この積層体について、以下の条件で保管し、保管後の導電性ガラスのずれを観察した。

保管条件 - 1 : 接着後、積層体を60 $^{\circ}$ C傾斜させて100 $\times$ 1000時間静置

#### 評価方法

○ : ガラスとのずれなし

× : ガラスとのずれあり

### 【0041】

#### [実施例1~19]

表1記載の材料を用い、インフレーションフィルム成形により厚み50 $\mu$ mのフィルムを作成し、これを接着性評価に用いた。またプレス成形にて厚み1mmのシートを作成し、耐薬品性、耐熱自重変形性を評価した。さらに押出シート成形にて厚み0.5mmのシートを作成し、耐熱性を評価した。それぞれの結果を表1に示す。表1から本発明における材料は、接着性、耐薬品性、耐熱性に優れていることが判る。

### 【0042】

#### [比較例1~7]

表1記載の材料を用い、インフレーションフィルム成形により厚み50 $\mu$ mのフィルムを作成し、これを接着性評価に用いた。またプレス成形にて厚み1mmのシートを作成し、耐薬品性、耐熱自重変形性を評価した。さらに押出シート成形にて厚み0.5mmのシートを作成し、耐熱性を評価した。それぞれの結果を表1に示す。

### 【0043】

10

20

30

40

【表 1】

	材料	接着性		耐薬品性				耐熱性
		I-ジソグ条件		条件-1		条件-2		保管条件
		1	2	重量変化率(%)	外観	重量変化率(%)	外観	1
実施例								
1	I0-1	◎	◎	0.31	異常㊦	0.32	異常㊦	○
2	I0-S11	◎	◎	0.14	異常㊦	0.23	異常㊦	○
3	I0-S12	◎	◎	0.20	異常㊦	0.13	異常㊦	○
4	I0-2	◎	◎	0.20	異常㊦	0.20	異常㊦	○
5	I0-S21	◎	◎	0.06	異常㊦	0.12	異常㊦	○
6	I0-S22	◎	◎	0.14	異常㊦	0.23	異常㊦	○
7	I0-3	◎	◎	0.13	異常㊦	0.22	異常㊦	—
8	I0-S31	◎	◎	—	—	—	—	—
9	I0-S32	◎	◎	—	—	—	—	—
10	I0-4	◎	◎	—	—	—	—	—
11	I0-5	—	—	0.18	異常㊦	0.62	異常㊦	—
12	EMAA-1	◎	◎	0.43	異常㊦	0.55	異常㊦	○
13	EMAA-S1	◎	◎	—	—	—	—	○
14	EMAA-S2	◎	◎	—	—	—	—	○
15	OL-1	◎	◎	0.06	異常㊦	0.28	異常㊦	—
16	OL-2	○	○	0.57	異常㊦	0.80	異常㊦	—
17	BL-1	◎	◎	0.11	異常㊦	0.13	異常㊦	—
18	BL-2	◎	◎	0.16	異常㊦	0.11	異常㊦	—
19	BL-3	◎	◎	0.10	異常㊦	0.12	異常㊦	—
比較例								
1	OL-3	△	△	8.37	異常㊦	8.32	異常㊦	×
2	OL-4	△	△	2.78	異常㊦	2.87	異常㊦	×
3	OL-5	△	△	1.66	異常㊦	1.51	異常㊦	—
4	OL-6	△	△	1.53	異常㊦	1.41	異常㊦	—
5	OL-7	—	—	-0.07	異常㊦	0.19	異常㊦	—
6	OL-8	×	×	0.24	異常㊦	0.49	異常㊦	—
7	OL-9	×	×	0.21	異常㊦	0.30	異常㊦	—

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】スパーサーの一例を示す図面である。

【図2】色素増感型太陽電池の一例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0045】

- 1 スパーサー
- 2 導電性透明基板
- 3 正電極
- 4 導電性透明基板
- 5 酸化チタン負電極
- 6 電解質溶液

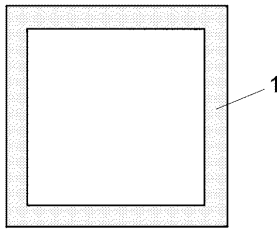
10

20

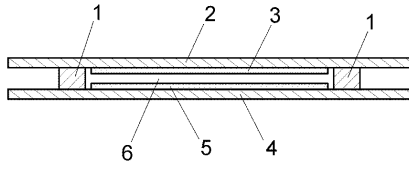
30

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-186114(JP,A)  
特開2001-307785(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00  
H01L 31/04  
C08F 10/00 - 301/00