

(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2013-16369

(P2013-16369A)

(43) 公開日 平成25年1月24日(2013.1.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 14/00 (2006.01)</b>	HO 1 M 14/00 P	5 F 1 5 1
<b>HO 1 L 31/04 (2006.01)</b>	HO 1 L 31/04 Z	5 HO 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-148847 (P2011-148847)	(71) 出願人	504174135 国立大学法人九州工業大学 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
(22) 出願日	平成23年7月5日(2011.7.5)	(71) 出願人	591209280 株式会社フジコー 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18番12号
		(74) 代理人	100112771 弁理士 内田 勝
		(72) 発明者	早瀬 修二 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内
		(72) 発明者	永吉 英昭 福岡県北九州市戸畑区牧山新町4-31 株式会社フジコー技術開発センター内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池用アノードの製造方法および色素増感太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】バックコンタクト電極を容易かつ安価に製造することができるとともに、高い変換効率を有する色素増感太陽電池として実用性に優れる、アノードおよびこれを用いた色素増感太陽電池を提供する。

【解決手段】溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成し、多孔質半導体層上に物理的気相成長法を用いてバックコンタクト電極を形成し、多孔質半導体層に色素を吸着して、色素増感太陽電池用アノードを得る。アノードにカソードを積層し、電解質を充填して色素増感太陽電池を得る。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成する多孔質半導体層形成工程と、  
該多孔質半導体層上に物理的気相成長法を用いてバックコンタクト電極を形成するバックコンタクト電極形成工程と、

該多孔質半導体層に色素を吸着する色素吸着工程と、  
を有することを特徴とする色素増感太陽電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 2】

前記多孔質半導体層形成工程において、多孔質半導体層の表面粗さを 50 nm 以上に形成することを特徴とする請求項 1 記載の色素増感太陽電池用アノードの製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記多孔質半導体層形成工程において、多孔質半導体層の材料として酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする請求項 1 記載の色素増感太陽電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 4】

前記バックコンタクト電極形成工程において、バックコンタクト電極の厚みを 0.3 ~ 1 μm に形成することを特徴とする請求項 1 記載の色素増感太陽電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 5】

前記バックコンタクト電極形成工程において、物理的気相成長法としてスパッタを用い、スパッタ粒子としてチタン、タングステンまたはニッケルを用いることを特徴とする請求項 1 記載の色素増感太陽電池用アノードの製造方法。

20

## 【請求項 6】

スパッタ粒子としてチタンを用いることを特徴とする請求項 5 記載の色素増感太陽電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の色素増感太陽電池用アノードの製造方法により形成されるアノードにカソードを積層し、電解質を充填することを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、製造コストが安価でかつ色素増感太陽電池に用いるときに高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池用アノードの製造方法およびこのアノードを備える色素増感太陽電池の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

色素増感太陽電池は、湿式太陽電池あるいはグレッツェル電池等と呼ばれ、シリコン半導体を用いることなくヨウ素溶液に代表される電気化学的なセル構造を持つ点に特徴がある。具体的には、透明な導電性ガラス板（透明導電膜を積層した透明基板：アノード基板）に二酸化チタン粉末等を焼付け、これに色素を吸着させて形成したチタニア層等の多孔質半導体層（多孔質酸化物半導体層）と導電性ガラス板（導電性基板：カソード基板）からなる対極の間に電解液としてヨウ素溶液等を配置した、簡易な構造を有する。透明な導電性ガラス板の側から色素増感太陽電池セル内に導入される太陽光が色素に吸収されることで電子が発生する。

40

色素増感太陽電池は、材料が安価であり、作製に大掛かりな設備を必要としないことから、低コストの太陽電池として注目されている。一方、色素増感太陽電池は、シリコン太陽電池等と比べると光電変換効率（以下、単に変換効率ということがある。）が低いという問題を抱えている。

## 【0003】

色素増感太陽電池のより一層の低コスト化及び変換効率の向上に向けて、種々の観点か

50

ら検討がなされている。

【0004】

色素増感太陽電池の低コスト化の観点から、高価な透明導電膜を省略することが検討されている。

透明導電膜を省略する方法の一つとして、ガラス表面にある透明導電膜の代わりに導電性金属からなる配線を施すことが挙げられる。しかし、この場合、入射光の一部は金属配線部分に遮られることとなり、効率の低下を伴う。

【0005】

この点を改善するものとして、例えば、光照射側となる透明導電膜を持たない透明基板に色素担持半導体層を形成し、色素担持半導体層のうえに有孔集電電極を配置する変換素子が開示されている（特許文献1参照）。有孔集電電極（バックコンタクト電極ともいう。）は網目状または格子状の構造であり、基板への多孔質半導体の塗布膜上にこの集電電極を載置して500℃で30分焼成するものとされている。この技術によれば、入射光が透明導電膜や上記の金属配線部分等で遮られることがない。

【0006】

また、例えば、集電電極をライン状、メッシュ状または多孔状とする変換装置が開示されている（特許文献2参照）。なお、特許文献2には、集電電極を多孔状とすることについて、具体的な多孔構造およびその多孔構造の作り方等については記載がない。

【0007】

また、本発明者等は、集電電極を、貫通孔を有する金属多孔体からなり、金属多孔体の多数の孔が等方的に連通している導電性金属層で形成する技術を提案している（特許文献3参照）。多孔質の導電性金属膜は、例えば、市販のTi金属微細分焼結体からなる多孔質Tiシートを好適に用いることができる。この技術によれば、電解質が導電性金属層を介して均一かつ良好に多孔質半導体層に通液され、高い変換効率を得られる。

【0008】

また、本発明者等は、加熱等により除去可能な形状異方性を有する微粒子（犠牲粒子）と多孔質半導体粒子の混合層を多孔質半導体層上に形成した後、混合層の表面に導電性金属膜を例えばスパッタ法により形成し、加熱等により微粒子を消失させることで、多孔質の導電性金属膜（集電電極）を得る技術を提案している（特許文献4参照）。この技術によれば、電解質の通液性をより確実に確保することができる多孔質の導電性金属膜を容易に得ることができる。

【0009】

また、本発明者等は、色素が担持された酸化チタンからなる光起電層（上記の多孔質半導体層に相当）の内部にポーラスチタン層を集電電極として配置する技術を提案している（特許文献5参照）。ポーラスチタン層は、高速フレイム溶射法やコールドスプレー法を用いて形成することで、面積に制約を受けずに容易かつ安価に作製することができる。このとき、ポーラスチタン層は、高速フレイム溶射で形成された酸化チタン層の上に設ける。これにより、容易かつ安価にポーラスチタン層を得ることができ、電池構造がより簡易で製造コストを大幅に削減することができる色素増感太陽電池を得ることができる。

【0010】

なお、色素増感太陽電池の作製に上記の高速フレイム溶射法を用いる技術について、本発明者等は、高速フレイム溶射法を用いて透明導電膜層の上面に引っかき強度が鉛筆硬度3H以上を有する金属酸化物の微粒子群からなる層（上記の多孔質半導体層に相当）を形成する技術を提案している（特許文献6参照）。この技術によれば、金属酸化物の微粒子群からなる層と透明導電膜が設けられた基板の高い密着強度を得ることができ、高い変換効率を有する色素増感太陽電池を得ることができる。

この場合、金属酸化物の微粒子群からなる層の研磨または研磨と積層を繰り返すことにより、変換効率のより優れた色素増感太陽電池用の電極部材を得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 1 】

【特許文献1】特開2001-283941号公報

【特許文献2】特開2007-200559号公報

【特許文献3】国際公開2010/150461パンフレット

【特許文献4】国際公開2010/109785パンフレット

【特許文献5】特開2010-33902号公報

【特許文献6】特開2007-265648号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 2 】

10

解決しようとする問題点は、バックコンタクト電極を容易かつ安価に製造することができるとともに、高い変換効率を有する色素増感太陽電池として未だ実用性に優れるものが得られていない点である。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 3 】

本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、  
溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成する多孔質半導体層形成工程と、  
該多孔質半導体層上に物理的気相成長法を用いてバックコンタクト電極を形成するバックコンタクト電極形成工程と、  
該多孔質半導体層に色素を吸着する色素吸着工程と、  
を有することを特徴とする。

20

## 【 0 0 1 4 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、好ましくは、前記多孔質半導体層形成工程において、多孔質半導体層の表面粗さを50nm以上に形成することを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、好ましくは、前記多孔質半導体層形成工程において、多孔質半導体層の材料として酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

30

また、本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、好ましくは、前記バックコンタクト電極形成工程において、バックコンタクト電極の厚みを0.3 - 1μmに形成することを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、好ましくは、前記バックコンタクト電極形成工程において、物理的気相成長法としてスパッタを用い、スパッタ粒子としてチタン、タングステンまたはニッケルを用いることを特徴とする。

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、好ましくは、スパッタ粒子としてチタンを用いることを特徴とする。

40

## 【 0 0 1 9 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池の製造方法は、上記の色素増感太陽電池用アノードの製造方法により形成されるアノードにカソードを積層し、電解質を充填することを特徴とする。

【発明の効果】

## 【 0 0 2 0 】

本発明に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成し、多孔質半導体層上に物理的気相成長法を用いてバックコンタクト電極を形成するため、アノードのバックコンタクト電極を容易かつ安価に製造することができ、また、このアノードを用いて、バックコンタクト電極の電解質通液性と導電性に

50

優れることで高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は各種の成膜法で形成した多孔質半導体層の表面粗さとこれらの多孔質半導体層を備える電池の変換効率の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、以下に説明する。

【0023】

まず、本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法について説明する。

本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法は、溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成する多孔質半導体層形成工程と、多孔質半導体層上に物理的気相成長法（Physical Vapor Deposition）を用いてバックコンタクト電極を形成するバックコンタクト電極形成工程と、多孔質半導体層に色素を吸着する色素吸着工程と、を有する。

ここで、バックコンタクト電極は、有孔集電電極と同義であり、多孔質半導体層の透明基板とは反対側、すなわち、アノードを備える電池セルを製作したときの多孔質半導体層のカソード側に設ける電極をいう。

【0024】

多孔質半導体層形成工程において、用いる透明基板の材料は透明なガラスであると、溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成する際に透明基板に加わりうる熱に対して高い耐熱性を有するため、好適である。但し、これに限らず、適度の耐熱性を有する透明樹脂であってもよい。透明樹脂を用いる場合、屈曲性を有する樹脂板を用いると、屈曲性を有するアノード、さらには屈曲性を有する色素増感太陽電池を得ることができて、好適である。

【0025】

多孔質半導体層形成工程において、用いる半導体の材料は、例えば、チタン、スズ、ジルコニウム、亜鉛、インジウム、タングステン、鉄、ニッケルあるいは銀等の金属の酸化物を挙げることができる。このうち、耐久性の観点からは、酸化チタンがより好適である。

半導体の材料は、これらの金属酸化物の微粒子を用いる。微粒子は、多孔質半導体層の緻密さと多孔性をバランスよく両立させる観点からは、平均径が例えば10～50nm程度であることが好適である。

【0026】

多孔質半導体層形成工程において、上記のように、溶射法を用いて透明基板上に多孔質半導体層を形成する。

溶射法は、高速フレイム溶射（HVOF）、コールドスプレー、フレイム溶射、爆発溶射（Dガン）、電気式溶射を用いることができる、その中でも高速フレイム溶射とコールドスプレーが好適であり、さらにまた高速フレイム溶射がより好適である。

透明基板上に、例えば酸化チタンからなる多孔質半導体層を高速フレイム溶射で形成する場合、白灯油等の燃料を、酸素と空気を混合した燃焼支援ガスと共に燃焼室で燃焼して高速フレイムを発生させ、燃焼室と直結した噴射ノズル内で霧化した酸化チタン粒子のスラリーと高速フレイムを混合し酸化チタン粒子の表層部を部分的に溶融させながら高速フレイムの流れで搬送して、高速フレイムの流れに対して垂直に配置された透明基板に堆積させる。

高速フレイム溶射法で形成した多孔質半導体層は、例えば400～600程度の温度で加熱、焼成することが、酸化チタン粒子同士の結合を高めて緻密に出来、良好な電子の移動性を得ることができて好適である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

高速フレイム溶射法の場合、噴射ノズルの先端から100mmの距離における高速フレイムの温度は1500以下、好ましくは1000以下とすることが好ましい。また、噴射ノズルから噴射される高速フレイムの速度は、噴射ノズルの先端で500m/s以上であることが好適である。これを下回る速度の場合には、堆積した酸化チタン粒子間に十分な密着強度を得ることができず、電池性能を低下させる原因となるおそれがある。噴射ノズルと透明基板との距離は、噴射ノズルの先端から100～500mmであることが好適であるが、温度条件等によって変動する。また、酸化チタン粒子のスラリーに用いる分散媒は、特に限定されるものではなく、例えば、水あるいは水と有機溶媒との混合液であってもよい。スラリー中の酸化チタンの含有率は特に限定されるものではないが、効率的な堆積速度が実現でき、かつ噴射ノズルに閉塞が生じないようにするためには、5～50質量%であることが好適である。

溶射条件が、例えば、酸素流量が1900立方フィート、灯油の流量が3ガロン/時、空気の混合比率が50%、噴射ノズルの先端と表側透明基板の距離が170mm、噴射ノズルの移動速度が1000mm/sであると、多孔質半導体層の表面粗さを50nm以上に好適に形成することができる。多孔質半導体層の表面粗さは、多孔質半導体層を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope 略称AFM) で測定して得る。

AFMは、JEOL社製 製品番号:JSPM-5200を用いる。測定方式はタッピングモード (Tapping Mode Veeco社の登録商標) を用い、振動させた探針が試料表面を跳ねるように上下に動き、上下方向への変位を計測することで表面状態を測定する。探針の走査幅は2.0μm×2.0μmとする。表面粗さは、JIS B0601-2001で規定される算術平均粗さRaである。

酸化チタン (アエロジル社製 品番P25) を材料として多孔質半導体層を高速フレイム溶射法で形成したもの (本実施の形態例 図1中、グループ1)、同じく酸化チタン (アエロジル社製 品番P25) を材料として多孔質半導体層を塗布法で形成したもの (図1中、グループ2)、同じく酸化チタン (アエロジル社製 品番P25) を材料として多孔質半導体層をスプレー法で形成したもの (図1中、グループ3) および酸化チタン (Dペースト ソーラロニクス社製 商品名Ti-Nanoxide D) を材料として多孔質半導体層を塗布法で形成したもの (図1中、グループ4) について、多孔質半導体層の表面粗さ (図1ではroughnessと表示) と多孔質半導体層を備える電池の変換効率 (図1ではEfficiencyと表示) の関係を図1に示し、また、各数値をまとめて表1に示す。表1中、電池の変換効率は各グループのn=2～3のセル (電池) の平均値を示す。なお、酸化チタンの平均粒径はいずれも約20nmであり、多孔質半導体層の厚みはいずれも約8μmである。電池に用いるアノードは、各成膜法で形成した多孔質半導体層にスパッタでいずれも約0.35μmの厚みのバックコンタクト電極を形成した。

本実施の形態例のもの (グループ1) は、他の例 (グループ2～4) に比べて多孔質半導体層の表面粗さが50nm以上と大きく、これを用いて調製した色素増感太陽電池用アノードを組み込んだ電池 (電池セル) の変換効率が5%以上と非常に大きいことが分かる。なお、グループ4の電池で発電できなかった理由は、Dペースト表面の粗さが著しく小さいためにバックコンタクト電極に適切な開口を形成することができず、バックコンタクト電極を介しての電解質の流通が阻害されたことによるものと思われる。

## 【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

【表 1】

グループ	成膜法	酸化チタンの種類	多孔質半導体層の表面粗さ (平均粗さ Ra $\mu\text{m}$ )	同左 (自乗平均粗さ Rq $\mu\text{m}$ )	同左 (10点粗さ Rzjis $\mu\text{m}$ )	多孔質半導体層の表面の最大高低差 Rz $\mu\text{m}$ )	電池の変換効率 (%)
1 (セル No.1)	溶射	P 25	0.073	0.098	1.19	1.41	5.12
1 (セル No.2)	同上	同上	0.17	0.22	2.69	2.96	
2 (セル No.1)	塗布	P 25	0.043	0.053	0.29	0.33	3.85
2 (セル No.2)	塗布	同上	0.045	0.058	0.36	0.38	
2 (セル No.3)	塗布	同上	0.037	0.046	0.29	0.33	
3 (セル No.1)	スプレー	P 25	0.026	0.034	0.20	0.22	3.56
3 (セル No.2)	同上	同上	0.032	0.042	0.32	0.38	
3 (セル No.3)	同上	同上	0.023	0.031	0.25	0.28	
4 (セル No.1)	塗布	Dペースト	0.023	0.031	0.18	0.19	0.00
4 (セル No.2)	同上	同上	0.028	0.037	0.30	0.26	

10

20

30

40

## 【0029】

形成する多孔質半導体層の厚みは、特に限定するものではないが、高い変換効率を得る観点からは、例えば10～40  $\mu\text{m}$ 程度であることが好適である。バックコンタクト電極

50

を介して多孔質半導体層内を電子が容易に移動し、また、バックコンタクト電極から電解質への電荷移動抵抗が大きく、逆電子移動が起こりにくいため、多孔質半導体層の厚みを通常よりも大きくすることができる。多孔質半導体層の厚みが10 μmよりも極端に小さくすると、多孔質半導体層の機能が十分発揮できず、変換効率が低下するおそれがある。一方、多孔質半導体層の厚みを40 μmよりも極端に大きくすると、電子拡散長が多孔質半導体層の厚み寸法を超えてしまい、それ以上多孔質半導体層の厚みを厚くしても効果がなく、逆に開放電圧が低下し、変換効率が低下するおそれがある。

#### 【0030】

バックコンタクト電極形成工程において、バックコンタクト電極(集電電極)の材料は、適度の導電性を有するものである限り、適宜の金属を選定して用いることができる。ここで、金属とは、金属単体のみでなく、金属酸化物等の金属化合物や合金を含む。バックコンタクト電極は、金属の表面を緻密な酸化物半導体、例えばチタニアにより被覆したものであってもよい。

10

但し、ヨウ素等の酸化還元体を含む電解質によるバックコンタクト電極の腐食を確実に防ぐ観点からは、耐食性金属を用いることが好適である。

耐食性金属としては、タンゲステン、チタンもしくはニッケルまたはこれらの混合物、あるいはこれらの金属化合物を好適に用いることができる。このうち、耐食性および変換効率の観点からはチタンがより好適である。

#### 【0031】

バックコンタクト電極形成工程において、上記のように、多孔質半導体層上に物理的気相成長法を用いてバックコンタクト電極を形成する。

20

物理的気相成長法は、スパッタ、イオンプレーティング、真空蒸着としての抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着及び分子線エピタキシーを用いることができる、その中でもスパッタが好適である。

スパッタは、2極・3極・4極・RF・マグネトロン・対向ターゲット・ミラートロン・ECR・PEMS・イオンビーム・デュアルイオンビーム等の適宜の方法を用いることができる。この中でも、RFマグネトロンスパッタが好適である。

#### 【0032】

RFマグネトロンスパッタを用いる場合、例えばアルゴン等の不活性ガスを導入し、 $2 \times 10^{-2}$  Pa以下程度の圧力下、バックコンタクト電極を形成するスパッタ電力密度を $5.97 \text{ W/cm}^2 \pm 10\%$ で行うことが好適である。

30

#### 【0033】

形成したバックコンタクト電極には外部引き出し電極となる導体が接続される。

なお、バックコンタクト電極にグリッド状等の形状の集電体を併設してもよく、これにより、より好適な集電効率を得ることができる。

#### 【0034】

ここで、スパッタによるバックコンタクト電極の形成を、溶射法により形成した多孔質半導体層の上ではなく、通常用いられる塗布法により形成した多孔質半導体層の上に行うと、バックコンタクト電極の多孔性が不十分となり、色素増感電池を作製した際に、バックコンタクト電極を介した電解質の多孔質半導体層への通液性が阻害されることを確認している。

40

これは、塗布法により形成した多孔質半導体層の表面粗さが小さく、いわば平坦であるために、バックコンタクト電極の材料が多孔質半導体層の表面に均一に堆積してバックコンタクト電極が緻密に形成され、多孔性が損なわれることによるものと考えられる。これに対して、溶射法により形成した多孔質半導体層は多孔質半導体層の表面粗さが大きいため、バックコンタクト電極の材料が多孔質半導体層の表面に不均一に堆積し、良好な多孔質性を有するバックコンタクト電極が得られるものと考えられる。したがって、多孔質半導体層の表面粗さは50 nm以上であることが好適である。多孔質半導体層の表面粗さの上限は特にないが、例えば数百nm以上に粗くすることは製法上煩雑であり、また、上記の効果がさらに増すものでもない。

50



また、バックコンタクト電極をスパッタに代えて溶射法で形成した場合、多孔質半導体層が削れて消失するおそれがある。溶射法の場合、スパッタに比べてバックコンタクト電極の材料の粒子が多孔質半導体層上に堆積する際の衝突エネルギーが著しく大きいため、衝突エネルギーを軽減させるためチタン粉末の粒子径のコントロールが重要なファクターの一つとなってくる。しかし、チタン粉末の凝集や高温フレーム中でのチタン粒子の結合などによりチタン粒子径のコントロールが困難となり適切な条件を外れるおそれがあることが多孔質半導体層が削れて消失する原因と考えられる。また、多孔質半導体層が削れることがない場合であっても、変換効率の安定性あるいは再現性に欠ける。

#### 【0035】

形成するバックコンタクト電極の厚みは、特に限定するものではないが、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であることが好適である。バックコンタクト電極の厚みが $0.3 \mu\text{m}$ を大きく下回ると、電極の抵抗が過大となるおそれがあり、一方、 $1 \mu\text{m}$ を大きく上回ると、電子キャリアであるヨウ素イオンの移動抵抗が過大となってFFが低下するおそれがあり、いずれの場合も変換効率の低下をきたすおそれがある。

バックコンタクト電極の厚みは、DEKTAK 6M (ULVAC社製) によって測定して得る。

DEKTAK 6Mは接触針 (stylus) を測定対象物表面にスキャンし、接触針の変位を差動トランスを用いて電気信号として得る。具体的には、ガラス基板上の一部にアノードの製造条件と同一の成膜条件でバックコンタクト電極を形成し、ガラス基板表面からバックコンタクト電極表面へ、さらにガラス基板表面へと接触針が移動することでガラス基板表面 (基準面 0点) からバックコンタクト電極表面の凹凸曲線の中心線までの距離をバックコンタクト電極の厚みとする。スキャン条件は、1本のスキャン長さ $3000 \mu\text{m}$ 、スキャン速度 $15 \mu\text{m}/\text{sec}$ 及び接触針の応力 $1\text{mg}$ であり、これをスキャン線間隔 $0.050 \mu\text{m}/\text{sample}$ で4回繰り返す。

なお、バックコンタクト電極に代えて多孔質半導体層をガラス基板に形成することで、DEKTAK 6Mを用いて多孔質半導体層の厚みを測定することができる。

#### 【0036】

色素吸着工程において、多孔質半導体層に色素を吸着する。色素吸着工程は多孔質半導体層形成工程の直後に行ってもよく、また、バックコンタクト電極形成工程の後に行ってもよい。

#### 【0037】

用いる色素は、 $400\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ の波長に吸収を持つものであり、例えば、ルテニウム色素、フタロシアニン色素などの金属錯体、シアニン色素などの有機色素を挙げることができる。通常用いられる含浸法等の適宜の方法で、色素を多孔質半導体層に吸着する。

#### 【0038】

以上説明した本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法により得られる透明基板、色素を吸着した多孔質半導体層およびバックコンタクト電極で構成されるアノードは、簡易な方法で安価に得られ、また色素増感太陽電池のアノードに用いたときに高い変換効率を得ることができる。

#### 【0039】

つぎに、本実施の形態の第二の例に係る色素増感太陽電池の製造方法について説明する。

本実施の形態の第二の例に係る色素増感太陽電池の製造方法は、上記の色素増感太陽電池用アノードの製造方法により形成されるアノードにカソードを積層し、電解質を充填することにより色素増感太陽電池を得る。

#### 【0040】

カソードは、透明基板と対向して設けられる、導電膜を備えた基板 (導電性基板) である。

基板は、透明基板と同様に、ガラス板であってもよく、また、樹脂板であってもよい。導電膜は、例えば、ITO (スズをドーブしたインジウム膜)、FTO (フッ素をドーブした酸化スズ膜)、 $\text{SnO}_2$ 膜等にさらに白金膜を設けたものを適宜の成膜法により基板

10

20

30

40

50

上に形成する。

【0041】

アノードにカソードを積層し、電解質をアノードとカソードの間に充填した後、封止することで、色素増感太陽電池を得る。

電解質は、ヨウ素、リチウムイオン、イオン液体、*t*-ブチルピリジン等を含むものであり、例えばヨウ素の場合、ヨウ化物イオンおよびヨウ素の組み合わせからなる酸化還元体を用いることができる。酸化還元体は、これを溶解可能な適宜の溶媒を含む。

【0042】

以上説明した本実施の形態の第二の例に係る色素増感太陽電池の製造方法により得られる色素増感太陽電池は、本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池用アノードの製造方法により得られるアノードの効果を好適に得ることができる。

【実施例】

【0043】

実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【0044】

(実施例1  $n = 3$ )

厚み3mmのガラス基板(ソーダガラス、セントラル硝子株式会社製)に酸化チタン層(多孔質半導体層 以下同じ)を酸化チタンの高速フレイム溶射で形成した。使用した酸化チタンは、アエロジル社製、品番P25であり、アナターゼが約80%、ルチルが約20%の混合結晶構造を有し、純度99.5%、平均粒子径は20nmであり、搬送段階での凝集を抑制し、供給を安定化させるため、水と混合して濃度が10重量%のスラリーとしており、霧化器を介して霧状として溶射装置の噴射ノズルへ送給した。高速フレイム溶射装置は株式会社フジコー自製品を用いた。

溶射条件は、高速フレイム溶射の燃料として用いた白灯油の流量が3ガロン/時、酸素の流量が1900立方フィート/時、空気混合比率が50%である。また、噴射ノズルの先端と表側透明基板との距離は、噴射ノズルの先端から170mmである。また、噴射ノズルの移動速度は1000mm/秒である。溶射フレイムの温度は噴射ノズルの先端から100mmの距離で测温し、フレイムの速度は、噴出ノズルの先端での速度を、燃焼温度から計算により求めた。その結果、噴射ノズルの先端から100mmにおける溶射フレイムの温度は600、溶射フレイムの速度は600m/秒であった。DEKTAK 6Mで測定した、形成した酸化チタン層の厚みは8.4 $\mu$ mであった。

450で30分焼成した酸化チタン層の上に、スパッタによりポーラスチタン層(バックコンタクト電極 以下同じ)を形成した。使用したチタンは高純度化学社製を用いた。スパッタ装置は芝浦メカトロニクス社製RFマグネトロンスパッタ装置(型番CFS-4EP-LL)を用いた。

DEKTAK 6Mで測定した、形成したポーラスチタン層の厚みは0.345 $\mu$ mであった。また、低抵抗率計(三菱化学社製 型番MCP-T610)で測定したポーラスチタン層のシート抵抗値は3.11 / 、であった。

ついで、0.05 wt %の色素溶液(N719、ソラロニクス社製 0.3mM in *t*-BuOH/acetonitrile)に上記の酸化チタン層およびポーラスチタン層を形成したガラス基板を浸漬した(約30時間)。

対極(カソード 以下同じ)には白金スパッタ処理を行ったフッ素ドーパ酸化錫ガラス(日本板硝子社製)を使った。酸化チタン層に色素を含浸したガラス基板と対極をPTFE(polytetrafluoroethylene)フィルムで絶縁して接合した。得られたセルの中に、ヨウ素50mM, LiI 500mM, *t*-Butylpyridine 580mM 1-propyl-3-methylimidazolium dicyanamide 600mMのアセトニトリル溶液からなる電解液(電解質 以下同じ)を注入して、電池(電池セル)を作製した。なお、電池面積は、以下の他の実施例および比較例においても全て面積0.25cm<sup>2</sup>とした。

作製した太陽電池特性を、ソーラーシミュレータを用いAM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の擬似太

10

20

30

40

50

陽光を色素増感太陽電池に照射し、測定して評価したところ、4.85%の変換効率を得た。

実施例1の変換効率の結果を、FF(フィルファクタ)、Voc(開放電圧)、Jsc(短絡電流密度)とともに表1に示した(表1中、実施例1-1で示す)。なお、IV特性を評価する際の遅延時間は、以下の他の実施例および比較例を含めて全て100msとした。

上記の条件でさらに2回実験を繰り返し、電池(電池セル)を作製した。

2回目に作製した電池(表1中、実施例1-2で示す)の酸化チタン層およびポーラスチタン層の厚みは、それぞれ8.4μmおよび0.346μmであった。また、ポーラスチタン層のシート抵抗値は3.11 / 、変換効率は5.12%であった。

3回目に作製した電池(表1中、実施例1-3で示す)の酸化チタン層およびポーラスチタン層の厚みは、それぞれ8.6μmおよび0.346μmであった。また、ポーラスチタン層のシート抵抗値は3.11 / 、変換効率は5.17%であった。

【0045】

(比較例1 n=3)

実施例1のガラス基板に代えて透明導電膜基板(日本板ガラス社製 lowEガラス)を用い、また、実施例1の酸化チタン層に代えて8.9μmの厚みに塗布したチタニアペースト(自製P25)を用い、また、ポーラスチタン層を省いたほかは、実施例1と同様の方法で電池を作製し、評価した。酸化チタン(チタニアペースト)層の厚みは8.6μmであった。また、変換効率は4.53%であった。結果をまとめて表1に示す(表1中、比較例1-1で示す)。

上記の条件でさらに2回実験を繰り返し、電池(電池セル)を作製した。

2回目に作製した電池(表1中、比較例1-2で示す)の酸化チタン層の厚みは8.8μmであった。また、変換効率は4.59%であった。

3回目に作製した電池(表1中、比較例1-3で示す)の酸化チタン層の厚みは8.9μmであった。また、変換効率は4.73%であった。

【0046】

(比較例2 n=2)

実施例1の酸化チタン層に代えて比較例1のチタニアペースト塗布層を用いたほかは、実施例1と同様の方法で電池を作製し、評価した。酸化チタン層(チタニアペースト塗布層)およびポーラスチタン層の厚みは、それぞれ9.0μmおよび0.346μmであった。また、ポーラスチタン層のシート抵抗値は3.11 / であった。変換効率は3.85%であった。結果をまとめて表1に示す(表1中、比較例2-1で示す)。

上記の条件でさらに実験を繰り返し、電池(電池セル)を作製した。

2回目に作製した電池(表1中、比較例2-2で示す)の酸化チタン層およびポーラスチタン層の厚みは、それぞれ9.0μmおよび0.346μmであった。また、ポーラスチタン層のシート抵抗値は3.11 / であった。変換効率は4.42%であった。

【0047】

(比較例3 n=3)

実施例1の高速フレーム溶射で形成した酸化チタン層に代えてスプレーで形成した酸化チタン層を用いたほかは、実施例1と同様の方法で電池を作製し、評価した。酸化チタン層およびポーラスチタン層の厚みは、それぞれ8.5μmおよび0.346μmであった。ポーラスチタン層のシート抵抗値は3.11 / であった。

スプレーは、スプレー塗布装置(ワイディーメカトロソリューションズ社製、型番STS-200)を用い、圧縮ガスとして窒素を用い、15l/minの流量のスプレー条件で行った。

作製した電池の変換効率は3.76%であった。結果をまとめて表1に示す(表1中、比較例3-1で示す)。

上記の条件でさらに2回実験を繰り返し、電池(電池セル)を作製した。

2回目に作製した電池(表1中、比較例3-2で示す)の酸化チタン層およびポーラス

10

20

30

40

50

チタン層の厚みは、それぞれ  $8.6 \mu\text{m}$  および  $0.346 \mu\text{m}$  であった。ポーラスチタン層のシート抵抗値は  $3.11 /$  であった。変換効率は  $3.56\%$  であった。

3 回目に作製した電池（表 1 中、比較例 3 - 3 で示す）の酸化チタン層およびポーラスチタン層の厚みは、それぞれ  $8.0 \mu\text{m}$  および  $0.346 \mu\text{m}$  であった。ポーラスチタン層のシート抵抗値は  $3.11 /$  であった。変換効率は  $3.34\%$  であった。

【0048】

（比較例 4  $n = 3$ ）

酸化チタン層を実施例 1 と異なる以下の条件で形成し、ポーラスチタン層を以下の条件で高速フレーム溶射で形成することを試みた。

酸化チタン層は、蒸留水に  $20 \text{wt}\%$  の平均粒径  $0.020 \mu\text{m}$  の二酸化チタン粉末を分散させた酸化チタンを、酸素流量が  $1800$  立方フィート、灯油の流量が  $3$  ガロン/時、空気の混合比率が  $50\%$ 、噴射ノズルの先端と表側透明基板の距離が  $170 \text{mm}$ 、噴射ノズルの移動速度が  $1000 \text{mm/s}$  の条件で溶射した。ポーラスチタン層は平均粒子径  $22 \mu\text{m}$  のチタン粉体を、酸素流量が  $1500$  立方フィート、灯油の流量が  $3$  ガロン/時、空気の混合比率が  $50\%$ 、噴射ノズルの先端と表側透明基板の距離が  $400 \text{mm}$ 、噴射ノズルの移動速度が  $1000 \text{mm/s}$  の条件で溶射した。このとき、チタンの溶射の際に、酸化チタン層が大きく削れてしまったため、その後の作業を中断し、電池は作製しなかった。結果を表 1 に示す（表 1 中、比較例 4 - 1 で示す）。

チタンの溶射の際に、酸化チタン層が大きく削れてしまった原因は、粒子径の大きなチタン粉体の酸化チタン層への衝突エネルギーが過大であったためではないかと考えられる。

上記の条件でさらに 2 回実験を繰り返して電池の作製を試みた。

2 回目の実験では、酸化チタン層が削れることなく電池を作製することができた。電池の変換効率は  $0.25\%$  であった（表 1 中、比較例 4 - 2 で示す）。

3 回目の実験では、酸化チタン層が削れることなく電池を作製することができた。なお、電池の変換効率の測定は省略した（表 1 中、比較例 4 - 3 で示す）。

【0049】

10

20

【表 2】

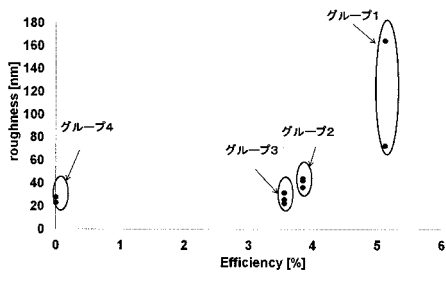
	酸化チタン 層形成法	チタン層形 成法	変換効率 (%)	FF	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/ cm <sup>2</sup> )
実施例 1-1	高速フレー ム溶射	スパッタ	4.85	0.71	0.75	9.19
実施例 1-2	同上	同上	5.12	0.72	0.76	9.38
実施例 1-3	同上	同上	5.17	0.72	0.76	9.52
比較例 1-1	塗布	— (透明導電 膜有)	4.53	0.71	0.81	7.95
比較例 1-2	同上	同上	4.59	0.69	0.80	8.32
比較例 1-3	同上	同上	4.73	0.69	0.80	8.60
比較例 2-1	塗布	スパッタ	3.85	0.75	0.80	6.38
比較例 2-2	同上	同上	4.42	0.74	0.80	7.47
比較例 3-1	スプレー	スパッタ	3.76	0.72	0.73	7.14
比較例 3-2	同上	同上	3.56	0.71	0.74	6.73
比較例 3-3	同上	同上	3.34	0.72	0.75	6.17
比較例 4-1	高速フレー ム溶射	高速フレー ム溶射	電池作製 できず	—	—	—
比較例 4-2	同上	同上	0.25	—	—	—
比較例 4-3	同上	同上	未測定	—	—	—

10

20

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 野村 大志郎

福岡県北九州市戸畑区牧山新町4 - 3 1 株式会社フジコー技術開発センター内

(72)発明者 坂口 昇平

福岡県北九州市戸畑区牧山新町4 - 3 1 株式会社フジコー技術開発センター内

Fターム(参考) 5F151 AA14 DA10 FA06 FA08 FA15 GA03

5H032 AA06 AS06 AS16 BB05 BB10 CC11 CC16 EE01 EE02 EE07

EE16 HH04