

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4963165号
(P4963165)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(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 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-255533 (P2005-255533)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成17年9月2日(2005.9.2)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2006-310252 (P2006-310252A)		愛知県長久手市横道4 1 番地の1
(43) 公開日	平成18年11月9日(2006.11.9)	(73) 特許権者	000000011
審査請求日	平成20年7月25日(2008.7.25)		アイシン精機株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-92761 (P2005-92761)		愛知県刈谷市朝日町2 丁目1 番地
(32) 優先日	平成17年3月28日(2005.3.28)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100129296
			弁理士 青木 博昭
		(72) 発明者	竹田 康彦
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池及び色素増感型太陽電池モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板と、
 当該透明基板上に形成された透明導電膜と、
 当該透明導電膜上に形成され、増感色素及び酸化物半導体を含有し前記透明導電膜と電気的に接続されている受光電極、電解質を保持している絶縁性の多孔体を有するセパレータ、並びに前記透明導電膜と電気的に接続されている対極がこの順で積層された太陽電池セルと、
 を備え、

前記対極が、透明導電性金属酸化物粒子と、遷移金属を含んでいる触媒粒子と、を含有する透明電極を有する、色素増感型太陽電池。

【請求項 2】

前記透明導電性金属酸化物粒子が、 $In_2O_3 : Sn$ 、 $SnO_2 : F$ 、 $SnO_2 : Sb$ 、 $ZnO : Al$ 、 $ZnO : Ga$ 、 $In_2O_3 : Zn$ 、アナターゼ型 $TiO_2 : Nb$ 及びアナターゼ型 $TiO_2 : Ta$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の透明導電性金属酸化物を含んでいる、請求項 1 記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 3】

前記遷移金属は、 Pt 、 Co 、 Fe 、 Ni 及び Mn からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項 1 又は 2 記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 4】

10

20

前記透明導電膜は、アナターゼ型 $TiO_2 : Nb$ 及びアナターゼ型 $TiO_2 : Ta$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項5】

前記電解質に含まれる、1気圧における沸点が300以下の溶媒の含有量が当該電解質の全質量基準で50質量%以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項6】

透明基板と、

当該透明基板上に形成された透明導電膜と、

当該透明導電膜上に形成され、増感色素及び酸化物半導体を含有し前記透明導電膜と電氣的に接続されている受光電極、電解質を保持している絶縁性の多孔体を有するセパレータ、並びに前記透明導電膜と電氣的に接続されている対極がこの順で積層された複数の太陽電池セルと、

当該複数の太陽電池セルを封止しているシール層と、
を備え、

前記対極が、透明導電性金属酸化物粒子と、遷移金属を含んでいる触媒粒子と、を含有する透明電極を有し、

前記複数の太陽電池セルが、前記透明導電膜を介して互いに電氣的に接続されている、色素増感型太陽電池モジュール。

【請求項7】

前記透明導電性金属酸化物粒子が、 $In_2O_3 : Sn$ 、 $SnO_2 : F$ 、 $SnO_2 : Sb$ 、 $ZnO : Al$ 、 $ZnO : Ga$ 、 $In_2O_3 : Zn$ 、アナターゼ型 $TiO_2 : Nb$ 及びアナターゼ型 $TiO_2 : Ta$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の透明導電性金属酸化物を含んでいる、請求項6記載の色素増感型太陽電池モジュール。

【請求項8】

前記遷移金属は、 Pt 、 Co 、 Fe 、 Ni 及び Mn からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項6又は7記載の色素増感型太陽電池モジュール。

【請求項9】

前記シール層の前記透明基板と反対側の面上に積層された、透明な無機材料層及びこれの両面に積層された透明支持基板を有する積層シートを備える、請求項6記載の色素増感型太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明電極、並びにこれを備えた色素増感型太陽電池及び色素増感型太陽電池モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、いわゆる対向型と称される色素増感型太陽電池が知られている。そして、この対向型の色素増感型太陽電池として、透明導電膜が形成された透明基板を2枚使い、片方の透明基板の透明導電膜上にナノサイズの粒径を有し可視光を透過する酸化チタンを製膜した光電極を形成し、もう一方の透明基板の透明導電膜上には酸化還元対としてのヨウ素 (I^- / I_3^-) の還元触媒となる白金の微粒子若しくは薄膜を対極として形成し、これら2枚の透明基板を、光電極と対極とが向き合うように対向させるとともにその間にヨウ素 (I^- / I_3^-) を含有する電解液を封入したものとすることにより、全体として透光性を有するものとしたものが提案されている(例えば、非特許文献1)。このような太陽電池は、その透光性を利用して、窓や、サンルーム屋根などへ設置可能な太陽電池への応用が期待されている。

【0003】

10

20

30

40

50

一方、太陽電池セルを複数有する太陽電池モジュールを、より安価に製造することのできる太陽電池として、いわゆる3層型の色素増感型太陽電池が知られている(例えば、非特許文献2)。図5は、従来の3層型の色素増感型太陽電池モジュールを示す断面図である。図5に示す3層型の色素増感型太陽電池モジュール300においては、透明基板1の一面上に、レーザーによるスクライブ等により形成された溝20を介して互いに離間する複数の膜部分に分けられた透明導電膜2が形成されている。

【0004】

そして、透明基板1の一面上には、複数の太陽電池セル40が設けられている。太陽電池40は、透明導電膜2のうち一の膜部分と電氣的に接続されている受光電極3と、絶縁性の多孔体からなるセパレータ4と、透明導電膜2のうち他の膜部分と電氣的に接続されており炭素電極からなる対極8と、がこの順でそれぞれ塗布及び焼結により積層された3層構造を有する。受光電極3においては、酸化チタンからなる多孔体に増感色素が吸着されている。受光電極3、セパレータ4及び対極8の各層の多孔体には、電解液が含浸されている。

10

【0005】

これら複数の太陽電池セル40は、透明導電膜2を介して互いに電氣的に直列に接続されている。更に、色素増感型太陽電池モジュール300の透明基板1と反対側の面は、アルミ箔30の一方の面に加熱による接合が可能な樹脂からなる接着フィルム15をラミネートし、他方の面に樹脂フィルム16をラミネートした防湿フィルムでシールされており、接着フィルム15は熱融着によって太陽電池セル40の間を埋めるように流動して、太陽電池セル40を封止している。

20

【0006】

このような構成を有する3層型の色素増感型太陽電池モジュールは、1枚の透明基板を用いて得ることができ、また、太陽電池セルを印刷等による塗布及び焼結によって形成させることができるため、大型のモジュールであっても安価に製造できるという利点がある。

【非特許文献1】日経エレクトロニクス、2003、9-12、p.37-74

【非特許文献2】アンドレアス・ケイ(Andreas Kay)、マイケル・グレッツェル(Michael Gratzel)、「ロウ・コスト・フォトヴォルタイック・モジュール・ベースド・オン・ダイ・センシタイズド・ナノクリスタライン・チタニウム・ダイオキsid・アンド・カーボン・パウダー(Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder)」,ソーラー・エナジー・マテリアルズ・アンド・ソーラー・セルズ(Solar Energy Materials and Solar Cells),4巻,エルゼビア・サイエンス(Elsevier Science),1996,p.99-117

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のような対向型の色素増感型太陽電池の場合、受光電極及び対極を有する構成単位としての太陽電池セルから得られる電圧は、セル1個当たり0.8V程度と比較的低い。そのため、大型の太陽電池モジュールとして利用するためには、この構成単位の複数を、外部回路を介して直列に接続する必要がある。また、透明導電膜が形成された透明基板は高価であり、これに係るコストが太陽電池モジュール全体に占める割合が大きいが、対向型の場合、透明基板を最低2枚用いる必要があり、製造コストが高くなる傾向にある。したがって、対向型の色素増感型太陽電池を採用した透光性の太陽電池モジュールは、実用上十分なエネルギー変換効率を確保しつつ、製造コストを抑制することは困難であった。

40

【0008】

一方、3層型の色素増感型太陽電池の場合、その対極として、塗布及び焼結による形成が可能で、比較的良好な還元特性を有する炭素電極が広く用いられている。しかし、この炭素電極が透明性を有しないために、3層型の色素増感型太陽電池は、上記のように大型の太陽電池モジュールを安価に製造することができるものの、十分なエネルギー変換効率

50

を維持しつつ、全体として透光性のものとするができなかった。

【0009】

そこで、本発明は、色素増感型太陽電池の対極に用いられたときに、大きなエネルギー変換効率を得られる透明電極を提供することを目的とする。また、本発明は、全体として透光性を有し、且つ、エネルギー変換効率の大きい色素増感型太陽電池及び色素増感型太陽電池モジュールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するため、本発明の透明電極は、透明導電性金属酸化物粒子と、遷移金属を含んでいる触媒粒子と、を含有する。

10

【0011】

透明導電性金属酸化物粒子と上記触媒粒子とを組み合わせ、全体として透明になるように電極を形成させたことによって、本発明の透明電極が、色素増感型太陽電池の対極に用いられたときに、大きなエネルギー変換効率を得ることが可能となった。エネルギー変換効率向上の効果は、電解液中に存在する酸化還元対の酸化体の透明電極の表面における還元反応の反応速度が、触媒粒子の存在により大きく向上したことによって発現したと考えられる。透明電極中の触媒粒子の割合が大きくなると、電極全体として透明性を保つことが困難となることが予想される。ところが、全体として透明性を維持できる程度の割合又は形態で触媒粒子を含有している透明電極であっても、対極として用いたときに大きなエネルギー変換効率を得られることを、本発明者らは見出した。

20

【0012】

上記の透明導電性金属酸化物粒子は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の透明導電性金属酸化物を含んでいることが好ましい。これらの透明導電性金属酸化物を用いることにより、エネルギー変換効率を特に高いレベルのものとするができる。さらに、これらの中でも、化学的耐久性及び導電性を向上させる観点から、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び/又は $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ がより好ましい。なお、以下の説明において、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ は、いずれもアナターゼ型の結晶型を有するものを指すものとする。

【0013】

30

本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板と、当該透明基板上に形成された透明導電膜と、当該透明導電膜上に形成され、増感色素及び酸化物半導体を含有し透明導電膜と電気的に接続されている受光電極、電解質を保持している絶縁性の多孔体を有するセパレータ、並びに透明導電膜と電気的に接続されている対極がこの順で積層された太陽電池セルと、を備え、対極が上記本発明の透明電極を有するものである。

【0014】

この本発明の色素増感型太陽電池は、上記本発明の透明電極を対極に用いていることにより、全体として透光性を有し、且つ、エネルギー変換効率も大きいものとなった。

【0015】

上記色素増感型太陽電池においては、透明導電膜が、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び/又は $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ を含むことが好ましい。 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ は高い化学的耐久性及び優れた導電性を有するため、透明導電膜が $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び/又は $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ を含むと、全体として高い透光性を確保しながら、エネルギー変換効率がいずれも大きく、且つ、長期にわたり高いエネルギー変換効率を高水準に維持できる色素増感型太陽電池を実現することができる。なお、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ の結晶型は、いずれもアナターゼ型である。

40

【0016】

さらに、透明導電膜が $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び/又は $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ を含むとエネルギー変換効率がいずれも大きくなるのは、このような透明導電膜を光電極側に備える色素増感型太陽電池においてはリーク電流の発生を抑制できることが一因であるとも考えられる。なお、

50

リーク電流が発生するメカニズムは、必ずしも明らかではないが、電解質と接触している透明導電膜の結晶面と電解質との相性に依存するものと考えられ、透明導電膜に含まれる元素の種類を選択することによってもリーク電流が小さくなる。TiO₂:Nb及び/又はTiO₂:Taは、このようにリーク電流を抑制し、高いエネルギー変換効率を得る点で優れた材料であると考えられる。

【0017】

また、上記色素増感型太陽電池において使用する電解質は、1気圧における沸点が300以下である溶媒（以下、「低沸点溶媒」という。）の含有量を当該電解質の全質量基準で50質量%以下とすることができる。低沸点溶媒の含有量が50質量%以下の電解質を用いた色素増感型太陽電池は、低沸点溶媒の含有量が50質量%を超える電解質を用いた色素増感型太陽電池よりも高温での耐久性が向上するため、高温状態にて使用してもエネルギー変換効率の低下を十分に抑制できる。低沸点溶媒の含有率が50質量%以下であると、電解質から溶媒成分が揮発することを十分に抑制でき、電解質の変質が十分に防止されるためである。なお、本発明において、電解質とは電子を通さずイオンのみを通す物質をいい、電解質としては液状のもの（電解液）やゲル状のものなどがある。

10

【0018】

本発明の色素増感型太陽電池モジュールは、透明基板と、当該透明基板上に形成された透明導電膜と、当該透明導電膜上に形成され、増感色素及び酸化物半導体を含む透明導電膜と電気的に接続されている受光電極、電解質を保持している絶縁性の多孔体を有するセパレータ、並びに透明導電膜と電気的に接続されている対極がこの順で積層された複数の太陽電池セルと、当該複数の太陽電池セルを封止しているシール層と、を備え、対極が上記本発明の透明電極を有し、複数の太陽電池セルが、透明導電膜を介して互いに電気的に接続されているものである。

20

【0019】

この本発明の色素増感型太陽電池モジュールは、上記本発明の透明電極を対極に用いていることにより、全体として透光性を有し、且つ、エネルギー変換効率も大きいものとなった。また、大型のモジュールであっても、安価に製造することが可能となった。

【0020】

本発明の色素増感型太陽電池モジュールは、シール層の透明基板と反対側の面上に積層された、透明な無機材料層及びこれの両面に積層された透明支持基板を有する積層シートを備えることが好ましい。これにより、全体としての透明性を維持しつつ、太陽電池セルの吸湿等による劣化を十分に防止することができる。

30

【発明の効果】

【0021】

本発明の透明電極は、特に3層型の色素増感型太陽電池の対極において好適に用いることができ、大きなエネルギー変換効率を得られる。また、本発明の色素増感型太陽電池及び色素増感型太陽電池モジュールは、全体として透光性を有し、且つ、エネルギー変換率が大きい。また、本発明の色素増感型太陽電池及び色素増感型太陽電池モジュールの場合、透明基板側（受光電極側）ばかりでなく、その反対側の面からの受光によっても発電することが可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、場合により図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0023】

図1は、本発明による色素増感型太陽電池の一実施形態を示す断面図である。図1に示す色素増感型太陽電池100は、透明基板1と、透明基板1の一方面側（図中下側）において透明基板1と隣接するとともに、溝9を介して互いに離間する第1の膜部分2a及び第2の膜部分2bを有する透明導電膜と、第1の膜部分2aの透明基板1と反対側の面上

50

に設けられた受光電極 3 と、受光電極 3 と対向配置され、第 2 の膜部分 2 b と接するように透明基板 1 と略垂直な方向に延出した延出部 8 a を有する対極 8 と、受光電極 3 及び対極 8 の間に挟まれるとともに第 1 の膜部分 2 a 及び第 2 の膜部分 2 b の間にも挟まれるように形成されたセパレータ 4 とを備えている。そして、受光電極 3、セパレータ 4 及び対極 8 からなる太陽電池セル 4 0 は、その外周面を覆うように設けられたシール層 5 によって封止されている。さらに、対極 8 のセパレータ 4 と反対側の面上には、透明基板 6 が設けられている。

【 0 0 2 4 】

この色素増感型太陽電池 1 0 0 においては、透明基板 1 の太陽電池セル 4 0 と反対側（
 10 図中上側）の面 F 1 から入射した光が受光電極 3 に達したときに、受光電極 3 中の酸化物半導体に吸着されている増感色素が励起され、この増感色素から酸化物半導体へ電子が注入される。そして、酸化物半導体に注入された電子は、第 1 の膜部分 2 a に集められて外部に取り出される。取り出された電子は、外部に接続された負荷を経由した後、第 2 の膜部分 2 b を経て対極 8 に達し、更に、セパレータ 4 に保持された電解液中の酸化還元対によって受光電極 3 まで運ばれて、増感色素を還元する。このように電子を循環させることで、色素増感型太陽電池 1 0 0 は太陽電池として機能する。

【 0 0 2 5 】

対極 8 は、透明導電性金属酸化物粒子と、遷移金属を含んでいる触媒粒子とを含有し、全体が透明になるように形成された透明電極からなる。対極 8 は、これを透かして反対側
 20 が視認できる程度の透明性であって、色素増感型太陽電池 1 0 0 が用いられる用途において必要とされる程度の透明性を有していればよい。

【 0 0 2 6 】

上記の透明導電性金属酸化物粒子としては、透明導電膜を形成可能な透明導電性金属酸化物を含んでいる粒子であって、単独で製膜されたときに、透明電極を形成することが可能な程度の透明性及び導電性を有するものが用いられる。この透明導電性金属酸化物粒子は、 $In_2O_3 : Sn$ (ITO)、 $SnO_2 : F$ (FTO)、 $SnO_2 : Sb$ (ATO)、 $ZnO : Al$ (AZO)、 $ZnO : Ga$ (GZO)、 $In_2O_3 : Zn$ (IZO)、アナターゼ型 $TiO_2 : Nb$ 及びアナターゼ型 $TiO_2 : Ta$ からなる群より選択される少なくとも 1 種の透明導電性金属酸化物を含んでいることが好ましい。ここで、 $In_2O_3 : Sn$
 30 は、インジウムを酸化スズに置換固溶したもので、スズドープ酸化インジウムとも称されるものである。同様に、 $SnO_2 : F$ はフッ素ドープ酸化スズ、 $SnO_2 : Sb$ はアンチモンドープ酸化スズ、 $ZnO : Al$ はアルミニウムドープ酸化亜鉛、 $ZnO : Ga$ はガリウムドープ酸化亜鉛、 $In_2O_3 : Zn$ は亜鉛ドープ酸化インジウム、 $TiO_2 : Nb$ はニオブドープ酸化チタン、 $TiO_2 : Ta$ はタンタルドープ酸化チタンとも称されるものである。

【 0 0 2 7 】

これらの中でも、透明導電性金属酸化物が $TiO_2 : Nb$ 及び / 又は $TiO_2 : Ta$ を含むことが好ましい。対極 8 が、透明導電性金属酸化物として $TiO_2 : Nb$ 及び / 又は $TiO_2 : Ta$ を含んでいると、 $TiO_2 : Nb$ 及び $TiO_2 : Ta$ は、 $In_2O_3 : Sn$ や $ZnO : Al$ などよりも化学的耐久性に優れるため、対極 8 の耐久性、ひいてはこれ
 40 を備える色素増感型太陽電池 1 0 0 の耐久性が向上する。また $TiO_2 : Nb$ 及び $TiO_2 : Ta$ は、 $SnO_2 : Sb$ などと比較して優れた導電性を有しているため、色素増感型太陽電池 1 0 0 の変換効率も向上する。即ち透明導電性金属酸化物が $TiO_2 : Nb$ 及び / 又は $TiO_2 : Ta$ を含むと、高い耐久性と高いエネルギー変換効率を両立させることができる。

【 0 0 2 8 】

なお、本明細書においては、「置換固溶される側の金属酸化物の金属原子の数に対する置換固溶する原子の数の割合 (%)」を、置換固溶する原子のドープ率と定義すると、 $In_2O_3 : Sn$ の場合は In_2O_3 に含まれる In 原子の数に対する Sn 原子の数の割合が Sn のドープ率である。

10

20

30

40

50

【0029】

ここで、 In_2O_3 : Snにおいては、Snのドーブ率は1～25%であることが好ましい。同様に、 In_2O_3 : Znにおいては、Znのドーブ率は1～25%、 SnO_2 : Fにおいては、Fのドーブ率は5～50%、 SnO_2 : Sbにおいては、Snのドーブ率は5～55%、 ZnO : Alにおいては、Alのドーブ率は1～25%、 ZnO : GaにおいてはGaのドーブ率は1～25%、 In_2O_3 : ZnにおいてはZnのドーブ率は1～25%、 TiO_2 : Nbにおいては、Nbのドーブ率は0.5～20%、 TiO_2 : Taにおいては、Taのドーブ率は0.5～20%であることが好ましい。

【0030】

上記透明導電性金属酸化物において、ドーブ率が下限未満では、下限以上である場合に比べて電気伝導性が小さくなるので、これを対極8に用い色素増感型太陽電池の形状因子及び変換効率が低下する傾向がある。一方、ドーブ率が上限を超えると、ドーブ率が上限以下である場合に比べて、光透過率が小さくなる傾向がある。

10

【0031】

透明電極中の透明導電性金属酸化物粒子は、平均粒径が5～150nmであることが好ましい。この平均粒径が5nm未満であると、粒子間の間隙が狭くなるために透明電極中を酸化還元対が拡散しにくくなって、エネルギー変換効率が低下する傾向にある。また、平均粒径が150nmを超えると光散乱のため透明性が低下する傾向にある。ここで、透明導電性金属酸化物粒子の平均粒径は、透明電極の薄片を透過型電子顕微鏡で観察し、観察視野中の透明導電性金属酸化物粒子の粒径（内径の最大値）の平均値として求められる

20

【0032】

触媒粒子は、遷移金属を、単独の金属として、又は遷移金属を有する金属化合物として含んでいる粒子である。この触媒粒子は、上記の透明導電性金属酸化物粒子とともに、全体として透明となるような混合比率、形態等で透明電極中に存在している。触媒粒子は、Pt、Co、Fe、Ni及びMnからなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含んでいることが好ましい。

【0033】

触媒粒子の好適な具体例としては、Pt金属を含んでいる（又はPtからなる）Pt粒子や、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ のようなCo、Fe、Ni、Mn等の遷移金属を有する複合酸化物を含んでいる複合酸化物粒子が挙げられる。触媒粒子としてPt粒子又は複合酸化物粒子を用いることにより、透明性を維持しつつ、特に大きなエネルギー変換効率が得られる。

30

【0034】

触媒粒子の平均粒径は、150nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。触媒粒子の平均粒径が150nmを超えると、酸化還元対の還元反応速度が低下する傾向にあるため、大きなエネルギー変換効率を得るためには触媒粒子の比率を高める必要があるが、触媒粒子の比率を高めると、電極の透明性が低下する傾向にある。また、触媒粒子の平均粒径が大きくなると、その混合比率が低かったとしても電極の透明性が低下する傾向にある。触媒粒子の平均粒径は、2nm以上であることが好ましい。なお、触媒粒子の平均粒径は、透明導電性金属酸化物粒子の平均粒径について上述したのと同様に、透過型電子顕微鏡を用いた方法で求められる値である。

40

【0035】

対極8を形成している透明電極は、触媒粒子を、上記の透明導電性金属酸化物粒子の量に対して0.01～10質量%の割合で含有することが好ましく、0.01～2質量%の割合で含有することがより好ましい。触媒粒子の割合が0.01質量%未満であるとエネルギー変換効率が低下する傾向にあり、10質量%を超えると透明性が低下する傾向にある。

【0036】

以上のような透明導電性金属酸化物粒子及び触媒粒子を含有している透明電極は、例え

50

ば、透明導電性金属酸化物粒子及び触媒粒子それぞれをメタノール等の溶剤に分散させた分散液を混合した混合液から、加熱により溶剤を除去して、透明導電性金属粒子に触媒粒子が担持された粒子混合物を得、これにエチルセルロース等の増粘剤を加えて調製した透明電極形成用のペーストをセパレータ等に塗布し、加熱して溶剤を除去することにより、形成させることができる。ペーストの塗布は、スクリーン印刷法等の通常の方法で行うことができる。透明導電性金属酸化物粒子及び触媒粒子をそれぞれ分散させた分散液は、公知の方法で調製することができる。

【0037】

透明基板1は、ガラス、透明プラスチック、無機物透明結晶体等の光を透過する材料で形成された透光性の基板であればよい。ガラス基板としては、その表面を適当に荒らすなどして光の反射を低減した、すりガラス状の半透明のものを用いることもできる。

10

【0038】

透明基板1の一方面上には、透明導電膜の第1の膜部分2a及び第2の膜部分2bが、底面に透明基板1が露出している溝9を介して互いに離間した位置に形成されている。第1の膜部分2aは、受光電極3とともにいわゆる光電極を構成しており、第2の膜部分2bは対極8と外部回路との電気的な接続を媒介する。この透明導電膜は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ 等の透明導電性金属酸化物により好適に形成される。これらの中でも、高いエネルギー変換効率と耐久性を兼ね備えるという点から、 $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 及び $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ が好ましい。

20

【0039】

受光電極3は、酸化物半導体粒子で形成された多孔体及びこれに吸着した増感色素を含有している。受光電極3を構成する酸化物半導体は、半導体として機能する金属酸化物であれば特に限定されるものではないが、好適な具体例としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 等が挙げられる。これらの酸化物半導体の中でも、アナターゼ型の TiO_2 が好ましい。

【0040】

また、受光電極3中の増感色素は、可視光領域または赤外光領域の光により励起されて電子を放出する色素であれば特に限定されるものではないが、特に、200~1000nmの波長の光により励起されて電子を放出するものが好ましい。このような増感色素としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体(例えば、シス-ジシアネート-N, N'-ビス(2, 2'-ピピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II))等が挙げられる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサントン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。なお、通常、色素増感型太陽電池100を透過する光は、この増感色素に由来する色に着色されたものとなる。

30

【0041】

受光電極3は、増感色素の電子の放出に寄与する可視光領域または赤外光領域の光の透過性を有していれば透明性について特に限定されるものではないが、受光電極3を透かして反対側が視認できる程度の透明性であって、色素増感型太陽電池100が用いられる用途において必要とされる程度の透明性を有していることが好ましい。

40

【0042】

セパレータ4は、受光電極3及び対極8の対向面間を充填するとともに、受光電極3の側面と対極8の延出部8aとの間、並びに溝9も充填するように設けられている。

【0043】

セパレータ4においては、絶縁性材料からなる透明な絶縁性の多孔体に、液状またはゲル状の電解質が保持されている。電解質は、溶媒に溶解した酸化還元対を含んでおり、こ

50

の酸化還元対によって、受光電極 3 と対極 8 との間の電子の受け渡しが媒介される。なお、この電解質は、通常、その一部が受光電極 3 内や対極 8 内にも浸透している。

【 0 0 4 4 】

セパレータ 4 における絶縁性の多孔体は、例えば、ガラスビーズ、二酸化ケイ素（シリカ）等の粒子で形成される。この絶縁性の多孔体は、塗布及び焼結によって形成することが可能なものが好ましく、具体的には、シリカ粒子を焼結した絶縁性の多孔体が好ましい。シリカ粒子を焼結した多孔体が好ましい理由は、当該多孔体は屈折率が低く光散乱が小さいため、良好な透明性を有するためである。また、当該多孔体は、良好な透明性を確保するため、平均粒径が 5 ~ 1 5 0 n m であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

電解質の溶質としては、酸化還元対 I_3^- / I^- を生じるヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化 1 - メチル 3 - プロピルイミダゾリウム、酸化還元対 Br_3^- / Br^- を生じる臭化リチウム、酸化還元対ハイドロキノン/キノンを生じるキノン等が挙げられ、これらの中でも、特に酸化還元対として I_3^- / I^- を生じる溶質を好適に用いることができる。電解質には、更に、受光電極 3 から電解質中の酸化体への電子の移動を抑制するための添加剤として、例えば、4 - t e r t - プチルピリジン等を含有させてもよい。

【 0 0 4 6 】

電解質中の溶媒としては、有機溶剤や水を使用できるが、電気的に不活性で、比誘電率が高くかつ粘度の低いものが好ましい。例えば、メトキシプロピオニトリル、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、 γ - ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶媒、エチレンカーボネート、プロペンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

ここで、電解質中の低沸点溶媒の含有量は、当該電解質の全質量基準で 5 0 質量% 以下とすることができる。電解質中に含まれる低沸点溶媒の含有量が 5 0 質量% 以下である電解質を用いると、高温での耐久性が向上するため、高温状態にて使用してもエネルギー変換効率の低下を十分に抑制できる。低沸点溶媒の含有率が 5 0 質量% 以下であると、電解質から溶媒成分が揮発することを十分に抑制でき、電解質の変質が十分に防止されるためである。なお、1 気圧における沸点が 3 0 0 を超える溶媒としては、室温付近で液体状態をとるイオン液体を用いることができ、具体的には、ヨウ化 1 - メチル 3 - プロピルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム塩類を使用できる。

【 0 0 4 8 】

シール層 5 は、太陽電池セル 4 0 の内部に保持されている電解質が外部へ漏れ出すことを防止することを主な目的として設けられている。シール層 5 は、例えば、熱可塑性樹脂、熱架橋型樹脂、エポキシ系接着剤等で形成させることができる。必要に応じて、対極 8 と透明基板 6 との間にも同様のシール層を配置してもよい。

【 0 0 4 9 】

透明基板 6 は、先に述べた透明基板 1 と同様の透明基板である。

【 0 0 5 0 】

以上のような構成を有する色素増感型太陽電池 1 0 0 は、例えば、以下のような方法により製造することができる。

【 0 0 5 1 】

まず、透明基板 1 の一方面上に、透明導電膜を形成させる。透明導電膜は、スプレーコート法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法及びゾルゲル法等の薄膜製造技術を用いて形成することが好ましい。そして、この透明導電膜の一部を、レーザスクライブ法等の方法で除去して溝 9 を形成し、互いに離間する第 1 及び第 2 の膜部分 2 a , 2 b を形成する。

【 0 0 5 2 】

続いて、所定の粒径（好ましくは平均粒径 5 ~ 1 5 0 n m 程度）の酸化物半導体粒子を分散溶媒に分散させた分散液を、バーコーター法、印刷法などで第 1 の膜部分 2 a 上に塗

10

20

30

40

50

布してから分散溶媒を除去し、さらに加熱して酸化物半導体粒子を焼結して、酸化物半導体粒子からなる多孔体を形成させる。このとき用いる分散溶媒としては、水、有機溶媒、または両者の混合溶媒等、酸化物半導体粒子を分散できるものであればよい。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤等を加えてもよい。

【0053】

酸化物半導体粒子からなる多孔体を形成させる他の方法として、第1の膜部分2a上にTiO₂等の酸化物半導体を膜状に蒸着させる方法を採用してもよい。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着のような物理蒸着法を用いてもよく、酸素等の反応性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明導電膜上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。あるいは、反応ガスの流れを制御したCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

10

【0054】

次に、この酸化物半導体粒子からなる多孔体の第1の膜部分2aと反対側の面及び一側面を覆うとともに、溝9を充填する絶縁性の多孔体をセパレータ4の絶縁性の多孔体として形成させる。この絶縁性の多孔体は、例えば、シリカ粒子が分散した分散液（スラリー）を塗布し、これを乾燥及び焼結して形成させることができる。

【0055】

続いて、上記絶縁性の多孔体の、酸化物半導体粒子からなる多孔体と反対側の面上に、上記本発明の透明電極からなる対極8を、第2の膜部分2bと電気的に接続される延出部8aが形成されるように形成させる。透明電極は、上述した透明電極形成用のペーストを、セパレータ4の多孔体上に塗布し、これを乾燥及び焼結して形成させることができる。この場合の乾燥及び焼結の条件としては、例えば、通常のITO透明導電膜を形成させる際に一般に行われているのと同様の条件を採用することができる。

20

【0056】

形成された酸化物半導体粒子からなる多孔体に、増感色素を付着（化学吸着、物理吸着または堆積など）させて、受光電極3を形成させる。付着は、例えば色素を含む溶液中に多孔体を浸漬する方法により行うことができる。この際、溶液を加熱し還流させるなどして増感色素の吸着、堆積を促進してもよい。なお、受光電極3内に混入している、光電変換反応を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、受光電極3に対して適宜施してもよい。

30

【0057】

そして、受光電極3、セパレータ4及び対極8で構成された太陽電池セル40に、対極8側から電解質を充填し、シール層5を形成させて、色素増感型太陽電池100が得られる。あるいは、シール層5を形成させた後に電解質を含浸させてもよい。

【0058】

図2は、本発明による色素増感型太陽電池モジュールを示す断面図である。図2に示す色素増感型太陽電池モジュール200においては、透明基板1の一面上に透明導電膜2が形成されている。透明導電膜2にはレーザによるスクライブ等により溝20が形成されており、透明導電膜2は、この溝20を介して互いに離間している複数の膜部分を有している。透明導電膜2上には、色素増感型太陽電池100と同様の太陽電池セル40が複数設けられており、この複数の太陽電池セル40は、透明導電膜2を介して直列に電気的に接続されている。なお、太陽電池セルは、透明導電膜を介して並列に電気的に接続されていてもよい。

40

【0059】

太陽電池セル40において、受光電極3は透明導電膜2のうち一の膜部分と接しており、対極8は透明導電膜2のうち他の膜部分と接しており、これにより、受光電極8及び対極8はそれぞれの膜部分に電気的に接続されている。

【0060】

更に、2枚の透明支持基板11a, 11bの間に透明な無機材料層12が挟まれた積層シート10が、加熱による接合が可能な樹脂からなるシール層5を挟んで、透明基板1と

50

反対側から積層されている。

【0061】

透明支持基板11a, 11bとしては、PETフィルム等が用いられる。無機材料層12は、透明性を有し、かつ防湿性のある無機材料で形成される。例えば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)等の酸化物を単独又は複数種用いて、透明支持基板上に蒸着、スパッタ等で薄膜状に製膜して、形成される。

【0062】

積層シート10は、例えば、加熱による接合が可能な樹脂フィルムを挟んで透明基板1と反対側から積層シート10を貼り合わせた状態で加熱することによって、積層される。またこのとき、樹脂フィルムが太陽電池セル40を覆うように流動してこれを封止するとともに透明導電膜2と密着して、シール層5となる。シール層5を形成するために用いる樹脂としては、例えば、ポリイソブチレン等が挙げられる。

10

【0063】

色素増感型太陽電池モジュール200は、太陽電池セル40を複数形成させる他は、色素増感型太陽電池100と同様にして製造することができる。各層の形成は、スクリーン印刷等の印刷法を利用して、一括して行うことができる。

【0064】

本発明の色素増感型太陽電池モジュールは、以上のような実施形態に限定されないことは言うまでもない。例えば、透明基板1の透明導電膜2と反対側の面上には反射防止層や紫外線カット層が設けられていてもよいし、各層間に所望の機能を有する層が設けられていてもよい。

20

【実施例】

【0065】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0066】

(実施例1)

図1に示す色素増感型太陽電池と同様の構成を有し、透光性を有する色素増感型太陽電池であって、 In_2O_3 :Sn粒子(Snドープ率:17%、平均粒径50nm)及びPt粒子(平均粒径10nm)が互いに均一に混合して形成された透明電極を対極として有するものを作製した。

30

【0067】

透明基板としてのガラス基板上に、 SnO_2 :Fの透明導電膜を形成させ、これをYAGレーザでスクライブして、第1の膜部分及び第2の膜部分に分割した。次いで、第1の膜部分上の所定の位置に、アナターゼ型の TiO_2 粒子(平均粒径20nm)を焼結して TiO_2 の多孔体(厚さ6 μm)を形成させた後、 TiO_2 の多孔体上に、シリカ粒子(平均粒径:40nm)の分散液を塗布及び焼結して絶縁性の多孔体を形成した。

【0068】

続いて、絶縁性の多孔体を覆うように、対極としての透明電極を形成させた。透明電極の形成においては、まず、 In_2O_3 :Sn粒子及びPt粒子をそれぞれメタノールに分散させた分散液を、Pt粒子の割合が In_2O_3 :Sn粒子に対して0.1質量%となるような割合で混合し、これにターピネオールを加えてからメタノールを蒸発させて、 In_2O_3 :Sn粒子にPt粒子が担持された粒子混合物を調製した。そして、これをエチルセルロールを加えて調製したペーストを、セパレータ上にスクリーン印刷によって塗布し、150で10分間加熱して乾燥後、500で15分の加熱により焼結して、透明電極からなる対極(厚さ8 μm)を形成させた。

40

【0069】

次に、増感色素であるRuthenium 535bis-TBA(商品名(旧名「N719」)、Solaronix社製)を、 TiO_2 の多孔体に吸着させた。増感色素の吸着は、全体を増感

50

色素の 0.3 M エタノール溶液に浸漬した状態で室温で 48 時間放置することによって行った。

【0070】

更に、各層の多孔体に、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム (0.6 M)、ヨウ素 (0.1 M)、及び 4-tert-ブチルピリジン (0.5 M) を γ -ブチロラクトンに溶解させた液状の電解質を充填し、シール層をポリイソブチレンで形成させて、色素増感型太陽電池を得た。溶媒として用いた γ -ブチロラクトンの含有量は、電解質の全質量基準で 82 質量%であった。

【0071】

(実施例 2)

触媒粒子として、Pt 粒子に代えて $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 粒子 (平均粒径: 15 nm) を用い、この粒子の割合が In_2O_3 : Sn 粒子に対して 1.5 質量%となるような割合でペーストを調製した他は、実施例 1 と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0072】

(比較例 1)

対極として、 In_2O_3 : Sn 粒子のみからなる透明電極 (厚さ 8 μm) を形成させた他は、実施例 1 と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0073】

(色素増感型太陽電池の電流 - 電圧特性)

【0074】

上記の実施例及び比較例で作製した色素増感型太陽電池について、ソーラーシミュレータ (ワコム製、商品名「WXS-85-H 型」) を用いて、AM フィルター (AM 1.5) を通したキセノンランプ光源からの疑似太陽光を照射 (100 mW/cm^2) しながら、I-V テスターを用いて室温にて電流 - 電圧特性を測定した。図 3 は、色素増感型太陽電池の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

【0075】

得られた電流 - 電圧特性から、短絡電流密度 J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、開放電圧 V_{oc} (V)、及び形状因子 $F.F.$ を求め、これらの値を用いて、下記式 (1) によりエネルギー変換効率 [%] を求めた (表 1)。ただし、式 (1) 中、 P_0 は入射光強度 (mW/cm^2) を示す。

$$= 100 \times (V_{oc} \times J_{sc} \times F.F.) / P_0 \quad \dots (1)$$

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
触媒	Pt	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	なし
金属酸化物材料	In_2O_3 : Sn	In_2O_3 : Sn	In_2O_3 : Sn
透明導電膜材料	SnO_2 : F	SnO_2 : F	SnO_2 : F
増感色素	N719	N719	N719
電解質の低沸点溶媒含有率 (質量%)	82%	82%	82%
J_{sc} (mA/cm^2)	7.57	7.30	7.12
V_{oc} (V)	0.79	0.79	0.77
F.F.	0.52	0.48	0.23
η (%)	3.12	2.77	1.29

【0076】

表 1 に示されるように、 In_2O_3 : Sn 粒子と Pt 粒子又は遷移金属の複合酸化物の粒子を含有する透明電極を対極とした実施例 1 及び 2 の色素増感型太陽電池は、触媒粒子を含有しない透明電極を対極とした比較例 1 よりも、エネルギー変換効率が大きく向上することが確認された。

【0077】

(実施例 3)

図2に示したものと同様の構成を有する色素増感型太陽電池モジュールを、以下の手順で作製した。

【0078】

まず、ガラス基板上に、 $\text{SnO}_2 : \text{F}$ 又は $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (Sn ドーパ率：17%)の透明導電膜を形成し、これをYAGレーザで所定の位置及び線幅でスクライブして、複数の膜部分に分割した。そして、アナターゼ型酸化チタンを溶剤に分散したペーストを、それぞれの膜部分上の所定の位置にスクリーン印刷により塗布後、乾燥させて、受光電極を形成するための酸化チタンの多孔体を形成させた。更に、この多孔体上に、ガラスビーズ又はシリカ粒子を分散したペーストをスクリーン印刷により塗布してから、100~150 で5~20分間の加熱により乾燥して、セパレータとしての絶縁性の多孔体を形成させた。

10

【0079】

続いて、セパレータの透明基板と反対側の面を覆うとともに、酸化チタンの多孔体及びセパレータの側面に沿って透明電極に対して略垂直に延出し、隣接する膜部分と接する延出部が形成されるように、対極としての透明電極を形成させた。この際、透明導電性金属酸化物粒子としての $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 粒子(平均粒径：70nm、粒径分布：20~150nm)と、触媒粒子としてのPt粒子を、触媒粒子の割合が透明導電性金属酸化物粒子に対して0.1質量%となるような比率で溶剤に分散したペーストをスクリーン印刷によって塗布してから、100~150 で5~20分間加熱して乾燥させた後、450~500 で10~30分間の加熱により全体を焼結して、透明電極を形成させた。

20

【0080】

次に、増感色素としてのN719と、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム(0.6M)、ヨウ化リチウム(0.1M)、及び4-tert-ブチルピリジンを-ブチロラクトンに溶解させた電解液とを混合した混合液を、対極の側から含浸させた。この含浸により、受光電極中に増感色素を吸着させた。また、このとき、電解液は、受光電極、セパレータ及び対極の各層の多孔体中の粒子間だけでなく、それぞれの粒子表面の微細な細孔にも捕捉された。

【0081】

更に、蒸着により形成された透明な無機材料層としてのシリカ(SiO_2)と、この両面に設けられた2枚の透明支持基板としてのPETとを有する積層シートを、熱可塑性樹脂シートを介した熱融着により対極側から積層して、複数の太陽電池セルが内部で直列に接続された数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。

30

【0082】

(実施例4)

$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 粒子(Sn ドーパ率：17%、平均粒径：70nm、粒径分布：20~150nm)及びPt粒子(平均粒径：10nm、粒径分布：5~50nm)をそれぞれメタノールに分散させた分散液を、Pt粒子の割合が $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 粒子に対して0.01~10質量%となるような割合で混合し、これにターピネオールを加えてからメタノールを蒸発させて、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 粒子にPt粒子が担持された粒子混合物を調製した。そして、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 粒子やPt粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを作製した。

40

【0083】

得られた各色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のもと同様に、太陽光により発電することが確認された。対極(透明電極)をTEMにより観察したところ、エネルギー変換効率等の点で性能の特に高かったものの対極におけるPt粒子の平均粒径は5~50nmであった。

【0084】

なお、Pt粒子の平均粒径が150nm以上である他は同様にして作製した色素増感型太陽電池モジュールは、エネルギー変換効率等の太陽電池性能がやや低下するだけでなく

50

、透光性も低下する傾向にあった。

【0085】

(実施例5)

触媒粒子としてのCo粒子(平均粒径:20nm、粒径分布:10~80nmをIn₂O₃:Sn粒子(平均粒径:70nm、粒径分布:20~150nm)に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、Co粒子及びIn₂O₃:Sn粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを作製した。

【0086】

得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。なお、対極において、Coの一部は酸化コバルト(CoO)に変化していたが、これによる太陽電池としての機能の低下は特に認められなかった。

10

【0087】

(実施例6)

触媒粒子としてのPt粒子(平均粒径:10nm、粒径分布:5~50nm)を透明導電性金属酸化物粒子としてのSnO₂:F粒子(平均粒径:70nm、粒径分布:20~150nm)に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、Pt粒子及びSnO₂:F粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。

20

【0088】

(実施例7)

触媒粒子としてのPt粒子(平均粒径:10nm、粒径分布:5~50nm)を、透明導電性金属酸化物粒子としてのSnO₂:Sb粒子(平均粒径:70nm、粒径分布:20~150nm)に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、Pt粒子及びSnO₂:Sb粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。

30

【0089】

(実施例8)

触媒粒子としてのPt粒子(平均粒径:10nm、粒径分布:5~50nm)を、透明導電性金属酸化物粒子としてのZnO:Al粒子(平均粒径:70nm、粒径分布:20~150nm)に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、Pt粒子及びZnO:Al粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。

40

【0090】

(実施例9)

触媒粒子としてのPt粒子(平均粒径:10nm、粒径分布:5~50nm)を、透明導電性金属酸化物粒子としてのZnO:Ga粒子(平均粒径:70nm、粒径分布:20~150nm)に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、Pt粒子及びZnO:Ga粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。

【0091】

50

(実施例10)

触媒粒子としてのPt粒子(平均粒径:10nm、粒径分布:5~50nm)を、透明導電性金属酸化物粒子としての $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 粒子(平均粒径:70nm、粒径分布:20~150nm)に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例3と同様にして、Pt粒子及び $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。

【0092】

(実施例11)

積層シートとして、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上にシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)又は酸化亜鉛(ZnO)を蒸着して、透明な無機材料層としての薄膜を形成し、この薄膜上にPETフィルムをラミネートした積層シートを用いた他は、実施例3と同様にして、積層シートにおける無機材料層の材料の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを作製した。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、何れも、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のものと同様に、太陽光により発電することが確認された。

【0093】

(実施例12)

対極としての透明電極を形成させるにあたり、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 粒子を使用する代わりに $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 粒子(平均粒径50nm)を使用し、Pt粒子の割合が $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 粒子に対して0.1質量%となるような割合でペーストを調製した他は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0094】

(実施例13)

対極としての透明電極を形成させるにあたり、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 粒子を使用する代わりにアナターゼ型の $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 粒子(平均粒径50nm、Nbドーパ率:5.3%)を使用し、Pt粒子の割合が $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ 粒子に対して0.1質量%となるような割合でペーストを調製した他は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0095】

(実施例14)

透明基板としてのガラス基板上に、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ の透明導電膜を形成する代わりに、アナターゼ型の $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ (Nbドーパ率:5.3%)の透明導電膜を形成したことの他は、実施例13と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0096】

(実施例15)

増感色素として「Ruthenium 535 bis-TBA」の代わりに「Ruthenium 520-DN」(商品名(旧名「Z907」)、Soloronix社製)を使用したこと、並びに、低沸点溶媒を使用せずに電解質を調製し、低沸点溶媒を含有しない電解質を使用したことの他は、実施例13と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。なお、低沸点溶媒を含有しない電解質は、ヨウ素(0.1M)、及び4-tert-ブチルピリジン(0.5M)をヨウ化1-メチル3-プロピルイミダゾリウムに溶解させることにより得た。

【0097】

(実施例16)

透明基板としてのガラス基板上に、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ の透明導電膜を形成する代わりに、アナターゼ型の $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ (Nbドーパ率:5.3%)の透明導電膜を形成したことの他は、実施例15と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0098】

(比較例2)

10

20

30

40

50

対極として、アナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ 粒子のみからなる透明電極（厚さ $8 \mu m$ ）を形成させた他は、実施例 16 と同様にして、色素増感型太陽電池を作製した。

【0099】

実施例 12 ~ 16 で作製した色素増感型太陽電池についても実施例 1、2 及び比較例 1 と同様に、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、形状因子 $F \cdot F$ 、及び、エネルギー変換効率 [%] を求めた（表 2）。

【表 2】

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 2
触媒	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	なし
金属酸化物材料	$SnO_2 : Sb$	$TiO_2 : Nb$				
透明導電膜材料	$SnO_2 : F$	$SnO_2 : F$	$TiO_2 : Nb$	$SnO_2 : F$	$TiO_2 : Nb$	$TiO_2 : Nb$
増感色素	N719	N719	N719	Z907	Z907	Z907
電解質の低沸点 溶媒含有率（質量%）	82	82	82	0	0	0
J_{sc} (mA/cm ²)	7.12	7.64	8.37	5.1	5.57	5.24
V_{oc} (V)	0.83	0.8	0.82	0.58	0.7	0.68
$F \cdot F$	0.49	0.52	0.56	0.52	0.55	0.21
η (%)	2.92	3.15	3.87	1.54	2.13	0.75

【0100】

表 2 に示されるように、対極の金属酸化物材料がアナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ である実施例 13 及び 14 の色素増感型太陽電池は、対極の金属酸化物材料が $SnO_2 : Sb$ である実施例 12 の色素増感型太陽電池よりも、エネルギー変換効率が向上することが確認された。また、実施例 13 と実施例 14 の結果を比較すると、アナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ からなる透明導電膜を備える実施例 14 の色素増感型太陽電池の方が、 $SnO_2 : F$ からなる透明導電膜を備える実施例 13 の色素増感型太陽電池よりも、エネルギー変換効率が向上することが確認された。

【0101】

また、実施例 15 と実施例 16 の結果を比較すると、アナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ からなる透明導電膜を備える実施例 16 の色素増感型太陽電池の方が、 $SnO_2 : F$ からなる透明導電膜を備える実施例 15 の色素増感型太陽電池よりも、エネルギー変換効率が向上することが確認された。これにより、低沸点溶媒を含有しない電解質を用いる場合、アナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ からなる透明導電膜を用いることにより、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率を大幅に向上できることが確認された。

【0102】

さらに、実施例 1、12 及び 13 の色素増感型太陽電池の耐久性を以下のように評価した。すなわち、色素増感型太陽電池を温度 $85^\circ C$ の暗所に放置し、所定時間後にそれぞれの色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率を測定した。結果を図 4 に示す。

【0103】

図 4 に示すように、対極の金属酸化物材料がアナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ である実施例 13 の色素増感型太陽電池は、対極の金属酸化物材料が $In_2O_3 : F$ である実施例 1 の色素増感型太陽電池と比較し、エネルギー変換効率の経時的な低下をより抑制できることが確認された。また、対極の金属酸化物材料が $SnO_2 : Sb$ である実施例 12 の色素増感型太陽電池は、対極の金属酸化物材料がアナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ である実施例 13 の色素増感型太陽電池と比較すると、初期の変換効率が低いものの、エネルギー変換効率の経時的な低下を実施例 13 と同程度に抑制できることが確認された。

【0104】

（実施例 17）

触媒粒子としての Pt 粒子（平均粒径： $5 \sim 150 nm$ ）を透明導電性金属酸化物粒子としてのアナターゼ型の $TiO_2 : Nb$ 粒子（Nb ドープ率： 5.3% 、平均粒径： $5 \sim 150 nm$ ）に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを

10

20

30

40

50

用いて対極を形成させた他は、実施例 3 と同様にして、Pt 粒子及びアナターゼ型の TiO₂ : Nb 粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のもと同様に、太陽光により発電することが確認された。

【0105】

(実施例 18)

触媒粒子としての Pt 粒子 (平均粒径: 5 ~ 150 nm) を透明導電性金属酸化物粒子としてのアナターゼ型の TiO₂ : Ta 粒子 (Ta ドープ率: 5.3%、平均粒径: 5 ~ 150 nm) に担持させたものを調製し、これをエチルセルロースに分散したペーストを用いて対極を形成させた他は、実施例 3 と同様にして、Pt 粒子及びアナターゼ型の TiO₂ : Ta 粒子の平均粒径の異なる数種類の色素増感型太陽電池モジュールを得た。得られた色素増感型太陽電池モジュールは、透光性を有するとともに、対極として炭素電極を用いた従来のもと同様に、太陽光により発電することが確認された。

10

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図 1】本発明による色素増感型太陽電池の一実施形態を示す断面図である。

【図 2】本発明による色素増感型太陽電池モジュールの一実施形態を示す断面図である。

【図 3】色素増感型太陽電池の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 4】実施例 1, 12, 及び 13 に係る色素増感型太陽電池における変換効率の経時変化を示すグラフである。

20

【図 5】従来の色素増感型太陽電池モジュールを示す断面図である。

【符号の説明】

【0107】

1 ... 透明基板、2 ... 透明導電膜、2 a ... 第 1 の膜部分、2 b ... 第 2 の膜部分、3 ... 受光電極、4 ... セパレータ、5 ... シール層、6 ... 透明基板、8 ... 対極 (透明電極)、8 a ... 延出部、10 ... 積層シート、11 a, 11 b ... 透明支持基板、12 ... 透明な無機材料層、40 ... 太陽電池セル、100 ... 色素増感型太陽電池、200 ... 色素増感型太陽電池モジュール。

フロントページの続き

- (72)発明者 樋口 和夫
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 加藤 直彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 元廣 友美
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 豊田 竜生
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
- (72)発明者 遠山 智之
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
- (72)発明者 伊藤 睦
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
- (72)発明者 福本 俊吾
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

審査官 油科 壮一

- (56)参考文献 特開2001-043741(JP,A)
特開2006-202741(JP,A)

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