

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/052482

発行日 平成29年7月13日 (2017. 7. 13)

(43) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016. 4. 7)

| | | |
|------------------------------|-------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| HO 1 G 9/20 (2006.01) | HO 1 G 9/20 | 1 1 1 C |
| | HO 1 G 9/20 | 1 1 3 B |
| | HO 1 G 9/20 | 1 0 9 |
| | HO 1 G 9/20 | 3 0 7 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

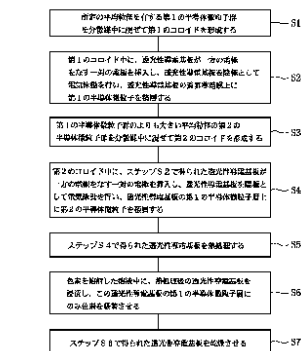
| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| 出願番号 | 特願2016-552048 (P2016-552048) | (71) 出願人 | 503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地 |
| (21) 国際出願番号 | PCT/JP2015/077460 | (74) 代理人 | 110000475 特許業務法人みのり特許事務所 |
| (22) 国際出願日 | 平成27年9月29日 (2015. 9. 29) | (72) 発明者 | 吉門 進三 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-203872 (P2014-203872) | (72) 発明者 | 佐藤 祐喜 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内 |
| (32) 優先日 | 平成26年10月2日 (2014. 10. 2) | (72) 発明者 | 川上 亮 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法

(57) 【要約】

所定の平均粒径を有する第1の半導体粒子群のコロイド中に、一方が透光性導電基板からなる一対の電極を挿入し、透光性導電基板を陰極として電気泳動を行い、透光性導電基板の透明導電膜上に第1の半導体微粒子を積層する。第1の半導体粒子群よりも平均粒径が大きい第2の半導体粒子群のコロイド中に、一方が第1の半導体微粒子を積層した透光性導電基板からなる一対の電極を挿入し、透光性導電基板を陽極として電気泳動を行い、透光性導電基板の第1の半導体微粒子層上に第2の半導体微粒子を積層する。得られた透光性導電基板を熱処理した後、色素を溶解した溶液中に浸漬し、透光性導電基板の第1の半導体微粒子層のみに色素を吸着させる。



- 51 Form first colloid by mixing first semiconductor fine particles having predetermined average particle diameter into dispersion medium
- 52 Laminate first semiconductor fine particles on transparent conductive film of light-transmitting conductive substrate by setting pair of electrodes, one of which is composed of light-transmitting conductive substrate, into first colloid and by performing electrochromic using light-transmitting conductive substrate as negative electrode
- 53 Form second colloid by mixing second semiconductor fine particles having larger average particle diameter than first semiconductor fine particles into dispersion medium
- 54 Laminate second semiconductor fine particles on first semiconductor fine particle layer of light-transmitting conductive substrate by setting pair of electrodes, one of which is composed of light-transmitting conductive substrate obtained in step 52, into second colloid and by performing electrochromic using light-transmitting conductive substrate as positive electrode
- 55 Subject light-transmitting conductive substrate obtained in step 54 to heat treatment
- 56 Immerse light-transmitting conductive substrate after heat treatment in solution, into which dye is dissolved, so that dye is adsorbed only on first semiconductor fine particle layer of light-transmitting conductive substrate
- 57 Dry light-transmitting conductive substrate obtained in step 56

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法であって、

(1) 容器中において、所定の平均粒径を有する第1の半導体微粒子群を分散媒中に混ぜることで第1のコロイドを形成するステップと、

(2) 前記第1のコロイド中に、透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、前記透光性導電基板が陰極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の透明導電膜上に前記第1の半導体微粒子を積層するステップと、

(3) 容器中において、前記第1の半導体微粒子群の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する第2の半導体微粒子群を分散媒中に混ぜることで第2のコロイドを形成するステップと、

(4) 前記第2のコロイド中に、ステップ(2)で得られた前記透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、前記透光性導電基板が陽極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の第1の半導体微粒子層の上に前記第2の半導体微粒子を積層するステップと、

(5) ステップ(4)で得られた前記透光性導電基板を熱処理するステップと、

(6) 容器中において色素を分散媒中に溶解させ、この溶液中に、前記熱処理後の透光性導電基板を浸漬することによって、この透光性導電基板の前記第1の半導体微粒子層にのみ前記色素を吸着させるステップと、

(7) ステップ(6)で得られた前記透光性導電基板を乾燥させるステップと、を含んでいることを特徴とする製造法。

【請求項 2】

色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法であって、

(1) 容器中において、所定の平均粒径を有する第1の半導体粒子群と、第1の半導体粒子群の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する第2の半導体粒子群を分散媒中に混ぜることでコロイドを形成するステップと、

(2) 前記コロイド中に、透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、前記透光性導電基板が陰極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の透明導電膜上に前記第1の半導体微粒子を積層するステップと、

(3) 前記一对の電極間に、前記透光性導電基板が陽極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の第1の半導体微粒子層の上に第2の半導体微粒子を積層するステップと、

(4) ステップ(3)で得られた前記透光性導電基板を熱処理するステップと、

(5) 容器中において色素を分散媒中に溶解させ、この溶液中に、前記熱処理後の透光性導電基板を浸漬することによって、この透光性導電基板の前記第1の半導体微粒子層のみに前記色素を吸着させるステップと、

(6) ステップ(5)で得られた前記透光性導電基板を乾燥させるステップと、を含んでいることを特徴とする製造法。

【請求項 3】

前記第2の半導体微粒子群の平均粒径が前記第1の半導体微粒子群の平均粒径の5～40倍であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の製造法。

【請求項 4】

前記第1の半導体微粒子群の平均粒径が5～20nmであり、前記第2の半導体微粒子群の平均粒径が100～200nmであることを特徴とする請求項3に記載の製造法。

【請求項 5】

前記分散媒が、アルコールまたは水であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の製造法。

【請求項 6】

前記半導体微粒子が、酸化チタンの微粒子または酸化アルミニウムの微粒子または酸化

10

20

30

40

50

亜鉛の微粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載の製造法によって製造された色素増感型光電変換素子の光入射側電極であって、

前記透光性導電基板と、

前記透光性導電基板の透明導電膜上に形成された前記第 1 の半導体微粒子層と、

前記第 1 の半導体微粒子層上に形成された前記第 2 の半導体微粒子層と、

前記第 1 の半導体微粒子層に選択的に吸着された前記色素と、からなり、

前記第 2 の半導体微粒子層を形成する前記第 1 の半導体微粒子群の平均粒径が、前記第 1 の半導体微粒子層を形成する前記第 2 の半導体微粒子群の平均粒径よりも大きいものであることを特徴とする光入射側電極。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感型光電変換素子、特に色素増感型太陽電池の光入射側電極の製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、シリコン系太陽電池に代わる新たな太陽電池として、色素増感型太陽電池が注目されている。

20

従来、色素増感型太陽電池として、例えば、透光性導電基板（透明導電膜を有する透明基板）と、透光性導電基板の透明導電膜上に形成され、色素を吸着した多孔質半導体層と、多孔質絶縁層と（以下では、透光性導電基板、多孔質半導体層および多孔質絶縁層を纏めて「光入射側電極」という。）、光入射側電極に対向して配置された対極とを含み、多孔質絶縁層に電解質が含浸された構成を備えたものがある（例えば、特許文献 1、2 参照）。

【0003】

そして、この色素増感型太陽電池の光入射側電極の製造は、次のようにしてなされる。

(1) 多孔質半導体層形成用の半導体微粒子のコロイド溶液またはペーストを作製し、このコロイド溶液またはペーストを透光性導電基板の透明導電膜上に塗布した後、透光性導電基板を乾燥および焼成する。

30

(2) 多孔質絶縁層形成用の半導体微粒子のコロイド溶液またはペーストを作製し、このコロイド溶液またはペーストを透光性導電基板の多孔質半導体層上に塗布した後、透光性導電基板を乾燥および焼成する。

(3) 多孔質半導体層および多孔質絶縁層を積層した透光性導電基板を、色素を溶解した溶液中に浸漬させる。

(4) 色素を吸着させた透光性導電基板を酸性溶液中に浸漬させることにより、多孔質絶縁層から色素を除去し、色素除去後の透光性導電基板を乾燥させる。

【0004】

しかしながら、この従来、色素増感型太陽電池の光入射側電極の製造法によれば、多孔質半導体層および多孔質絶縁層の形成時に、それぞれ、塗布、乾燥および焼成の工程を実行しなければならず、さらには、多孔質半導体層への色素の吸着に際しても、一旦多孔質絶縁層に吸着した色素を除去しなければならない。そのため、光入射側電極の製造に手間と時間がかかり、製造コストが高つくという問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2007 - 18809 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 21102 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明の課題は、色素増感型光電変換素子の光入射側電極を低コストで製造できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、第1発明は、色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法であって、(1)容器中において、所定の平均粒径を有する第1の半導体微粒子群を分散媒中に混ぜることで第1のコロイドを形成するステップと、(2)前記第1のコロイド中に、透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、前記透光性導電基板が陰極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の透明導電膜上に前記第1の半導体微粒子を積層するステップと、(3)容器中において、前記第1の半導体微粒子群の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する第2の半導体微粒子群を分散媒中に混ぜることで第2のコロイドを形成するステップと、(4)前記第2のコロイド中に、ステップ(2)で得られた前記透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、前記透光性導電基板が陽極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の第1の半導体微粒子層の上に前記第2の半導体微粒子を積層するステップと、(5)ステップ(4)で得られた前記透光性導電基板を熱処理するステップと、(6)容器中において色素を分散媒中に溶解させ、この溶液中に、前記熱処理後の透光性導電基板を浸漬することによって、この透光性導電基板の前記第1の半導体微粒子層にのみ前記色素を吸着させるステップと、(7)ステップ(6)で得られた前記透光性導電基板を乾燥させるステップと、を含んでいることを特徴とする製造法としたものである。

10

20

【0008】

上記課題を解決するため、また、第2発明は、色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法であって、(1)容器中において、所定の平均粒径を有する第1の半導体粒子群と、第1の半導体粒子群の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する第2の半導体粒子群を分散媒中に混ぜることでコロイドを形成するステップと、(2)前記コロイド中に、透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、前記透光性導電基板が陰極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の透明導電膜上に前記第1の半導体微粒子を積層するステップと、(3)前記一对の電極間に、前記透光性導電基板が陽極となるように電流を流して電気泳動を行い、前記透光性導電基板の第1の半導体微粒子層の上に第2の半導体微粒子を積層するステップと、(4)ステップ(3)で得られた前記透光性導電基板を熱処理するステップと、(5)容器中において色素を分散媒中に溶解させ、この溶液中に、前記熱処理後の透光性導電基板を浸漬することによって、この透光性導電基板の前記第1の半導体微粒子層のみに前記色素を吸着させるステップと、(6)ステップ(5)で得られた前記透光性導電基板を乾燥させるステップと、を含んでいることを特徴とする製造法としたものである。

30

【0009】

第1および第2発明において、好ましくは、前記第2の半導体微粒子群の平均粒径が前記第1の半導体微粒子群の平均粒径の5~40倍であり、さらに好ましくは、前記第1の半導体微粒子群の平均粒径が5~20nmであり、前記第2の半導体微粒子群の平均粒径が100~200nmである。

40

また好ましくは、前記分散媒はアルコールまたは水であり、また、前記半導体微粒子は酸化チタンの微粒子または酸化アルミニウムの微粒子または酸化亜鉛の微粒子である。

【0010】

そして、本発明の製造法によれば、前記透光性導電基板と、前記透光性導電基板の透明導電膜上に形成された前記第1の半導体微粒子層と、前記第1の半導体微粒子層上に形成された前記第2の半導体微粒子層と、前記第1の半導体微粒子層に選択的に吸着された前記色素と、からなり、前記第2の半導体微粒子層を形成する前記第1の半導体微粒子群の

50

平均粒径が、前記第1の半導体微粒子層を形成する前記第2の半導体微粒子群の平均粒径よりも大きいものであることを特徴とする光入射側電極が製造される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、電気泳動法によって、透光性導電基板の透明導電膜上に粒径の小さい第1の半導体微粒子を積層し、続いて、この第1の半導体粒子層上に粒径の大きい第2の半導体微粒子を積層し、次いで、これらの半導体微粒子層を積層した透光性導電基板を熱処理した後、色素を分散媒中に溶解した溶液中に浸漬する。

【0012】

このとき、色素分散溶液中においては、ゼータ電位に基づき、粒径が小さい方の半導体微粒子は正に帯電する一方、粒径が大きい方の半導体微粒子は負に帯電する。また、色素は負に帯電している。そのため、色素は、クーロン力によって透光性導電基板の第1の半導体層に選択的に吸着され、第2の半導体微粒子層に吸着されることは殆どない。

色素の吸着が完了した後、透光性導電基板を乾燥させることによって、色素増感型光電変換素子の光入射側電極が出来上がる。

【0013】

この光入射側電極の第1の半導体微粒子層は、色素を保持する半導体多孔質層として機能する。また、第2の半導体微粒子層は、第1の半導体微粒子層の構成粒子よりも大きい粒径の粒子から構成され、多孔質半導体層(第1の半導体微粒子層)を透過した光を多重反射させて多孔質半導体層に返すとともに、色素増感型光電変換素子中の光入射側電極とその対向電極との短絡を防止する多孔質絶縁層として機能する。この場合、多孔質絶縁層は色素を吸着していないので、多孔質絶縁層における光吸収は殆ど生じない。

また、多孔質絶縁層中には十分大きな空隙が生じるので、色素増感型光電変換素子中において、電解液が多孔質絶縁層内に浸透し、電解液中のイオンおよび色素間の電子のやり取りが効率的に行われる。

そして、本発明によって製造された光入射側電極を組み込んだ光増感型光電変換素子においては、従来よりも高い光-電気エネルギー変換効率(PCE)が得られる。

【0014】

こうして、本発明によれば、多孔質半導体層と多孔質絶縁層の2層構造を、電気泳動工程を2回繰り返した後、1回の熱処理を行うだけで形成することができる。

さらには、熱処理後の多孔質半導体層および多孔質絶縁層が積層された透光性導電基板を色素分散溶液中に浸漬するだけで、多孔質半導体層に選択的に色素を吸着させることができ、従来法のように多孔質絶縁層に吸着された色素を除去する必要がない。

よって、塗布、乾燥および焼成の工程を繰り返す場合と比較して、光色素増感型光電変換素子の入射側電極の製造を効率的に低コストで行える。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の1実施例による色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法のフロー図である。

【図2】図1に示した製造法の電気泳動プロセスを説明する概略図である。

【図3】図1に示した製造法で作製した光入射側電極の1例の断面SEM画像である。

【図4】図1に示した製造法で作製した光入射側電極の別の例の断面SEM画像である。

【図5】(A)は図1に示した製造法で作製した光入射側電極を光入射面側から撮影した写真画像であり、(B)は同光入射側電極を第2の半導体微粒子層(多孔質絶縁層)側から撮影した写真画像である。

【図6】図1に示した製造法で作製した光入射側電極を用いた色素増感型太陽電池の構成を示す断面図である。

【図7】図6の色素増感型太陽電池と、第2の半導体微粒子層(多孔質絶縁層)を有しない色素増感型太陽電池の電流密度-電圧特性を比較したグラフである。

【図8】本発明の別の実施例による色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法のフ

10

20

30

40

50

口一図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施例を説明する。図1は、本発明の1実施例による色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法のフロー図である。

図1を参照して、本発明によれば、まず、容器中において、所定の平均粒径を有する第1の半導体微粒子群を分散媒中に混ぜることで第1のコロイドを形成する(図1のステップS1)。第1の半導体微粒子群としては、平均粒径が5~20nmの酸化チタンナノ粒子群または酸化アルミニウムナノ粒子群または酸化亜鉛ナノ粒子群を使用することが好ましい。また、分散媒としては、水またはアルコールを使用することが好ましい。

10

【0017】

次に、図2Aに示すように、容器1内の第1のコロイド2中に、透光性導電基板3が一方の電極をなす一对の電極3、4を挿入し、この一对の電極3、4間に、透光性導電基板3が陰極となるように電流を流して電気泳動を行い、図2Bに示すように、透光性導電基板3の透明導電膜3a上に第1の半導体微粒子層5を積層する(図1のステップS2)。

【0018】

その後、容器中において、第1の半導体微粒子群の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する第2の半導体微粒子群を分散媒中に混ぜることで第2のコロイドを形成する(図1のステップS3)。第2の半導体微粒子群としては、第1の半導体微粒子群の平均粒径の5~40倍の平均粒径の、より好ましくは平均粒径が100~200nmの酸化チタン微粒子群または酸化アルミニウム微粒子群または酸化亜鉛微粒子群を使用することが好ましい。なお、第1および第2の半導体微粒子は、同じ種類のものでもよいし、互いに異なる種類のものでもよい。

20

また、分散媒としては、水またはアルコールを使用することが好ましい。

【0019】

そして、図2Cに示すように、容器1内の第2のコロイド6中に、ステップS2で得られた透光性導電基板3が一方の電極をなす一对の電極3、4を挿入し、この一对の電極3、4間に、透光性導電基板3が陽極となるように電流を流して電気泳動を行い、図2Dに示すように、透光性導電基板3の第1の半導体微粒子層5の上に第2の半導体微粒子層7を積層する(図1のステップS4)。

30

【0020】

そして、ステップS4で得られた透光性導電基板を熱処理(乾燥および焼成)し(図1のステップS5)、その後、容器中において色素を分散媒中に溶解させ、この溶液中に、熱処理後の透光性導電基板を浸漬することによって、この透光性導電基板の第1の半導体微粒子層に選択的に色素を吸着させる(図1のステップS6)。

このとき、色素分散溶液中においては、ゼータ電位に基づき、粒径が小さい方の半導体微粒子は正に帯電する一方、粒径が大きい方の半導体微粒子は負に帯電する。また、色素は負に帯電している。そのため、色素は、クーロン力によって透光性導電基板の第1の半導体層に選択的に吸着され、第2の半導体微粒子層に吸着されることは殆どない。

その後、ステップS6で得られた透光性導電基板を乾燥させ(図1のステップS7)、それによって、光増感型光電変換素子の光入射側電極を得る。

40

【0021】

この光入射側電極の第1の半導体微粒子層は、色素を保持する半導体多孔質層として機能する。また、第2の半導体微粒子層は、第1の半導体微粒子層の構成粒子よりも大きい粒径の粒子から構成され、多孔質半導体層(第1の半導体微粒子層)を透過した光を多孔質半導体層側に多重反射させるとともに、色素増感型光電変換素子中の光入射側電極とその対向電極との短絡を防止する多孔質絶縁層として機能する。この場合、多孔質絶縁層は色素を吸着していないので、多孔質絶縁層において光吸収は殆ど生じない。

また、多孔質絶縁層中には十分大きな空隙が生じるので、色素増感型光電変換素子中にあって、電解液が多孔質絶縁層内に浸透し、電解液中のイオンおよび色素間の電子のやり

50

取りが効率的に行われる。

そして、本発明の製造法によって製造された光入射側電極を組み込んだ光増感型光電変換素子においては、従来よりも高い光 - 電気エネルギー変換効率 (P C E) が得られる。

【 0 0 2 2 】

以上のように、本発明によれば、多孔質半導体層 (第 1 の半導体微粒子層) と多孔質絶縁層 (第 2 の半導体微粒子層) の 2 層構造を、電気泳動工程を 2 回繰り返した後、1 回の熱処理を行うだけで形成することができ、さらに、熱処理後の多孔質半導体層および多孔質絶縁層が積層された透光性導電基板を色素分散溶液中に浸漬するだけで、多孔質半導体微粒子層に選択的に色素を吸着させることができ、従来法のように多孔質絶縁層に吸着された色素を除去する必要がない。

こうして、本発明によれば、塗布、乾燥および焼成の工程を繰り返す従来法と比べて、色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造を短時間かつ低コストで行える。

【 0 0 2 3 】

次に、本発明による色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法を評価するために実験を行った。実験の内容は次のとおりである。

[実験 1]

(i) T i O ₂ ナノ粒子 (T N P) の合成

チタン酸テトライソプロピル (T T I P) と、水熱分解反応速度を遅延させるアセチルアセトン (A C A C) をモル比 1 : 1 で混合し、T T I P 溶液とした。次いで、この T T I P 溶液に、水溶性界面活性剤として 0 . 1 モルのラウリルアミン塩酸塩 (L A H C) 水溶液をモル比 4 : 1 で混合し、沈殿を生じさせた。

そして、この混合液を恒温槽中においてマグネットスターラによって 4 0 ° で 3 ~ 5 日間攪拌することで沈殿物をすべて溶かし、その後、8 0 ° で加水分解および重縮反応を進行させることで、アナターゼ型 T N P (平均粒径 5 n m) のゲル状の固形物を得た。

【 0 0 2 4 】

(ii) T i O ₂ 微粒子の分級

合成された T N P から界面活性剤を取り除くため、分散媒 (2 - プロパノール) 中に T N P を分散させて遠心管に封入し、1 0 0 0 0 r p m で遠心分離を行い、T N P を分離沈殿させ上澄み液を除去した。この洗浄操作を数回繰り返すことにより、粒子径の揃った T N P 粒子群 (平均粒径 5 n m) を得た。

また、市販の P 2 5 微粒子 (デグッサ製 : アナターゼ型とルチル型の混合比が 4 : 1 、平均粒径 2 0 n m) を水に分散させて遠心管に封入し、前と同様に遠心分離を行うことによって、粒子径の揃った P 2 5 微粒子群 (平均粒径 2 0 n m) を得た。

【 0 0 2 5 】

(iii) コロイドの形成

・ 第 1 のコロイド

分級によって得られた 2 種類の T i O ₂ 微粒子群 (T N P 、 P M 2 5) をそれぞれ 0 . 4 g ずつ 5 0 c c のエタノール中に加え、マグネットスターラにより 5 分間攪拌後、超音波を 5 分間照射し、再びマグネットスターラにより 5 分間攪拌し、第 1 のコロイドを作製した。

・ 第 2 のコロイド

市販の T i O ₂ 微粒子群 (高純度化学製 : アナターゼ型、平均粒径 1 μ m) を 0 . 8 g 、5 0 c c のエタノール中に加え、マグネットスターラによる 5 分間の拡散、および 5 分間の超音波照射し、再びマグネットスターラにより 5 分間攪拌し、第 2 のコロイドを作製した。

【 0 0 2 6 】

(iv) 電気泳動による半導体微粒子の積層

第 1 のコロイド中に、透光性導電基板としての F T O ガラス基板と、アルミニウム板とを 1 5 m m の間隔をあけて挿入した後、第 1 のコロイドの温度を 2 5 ° に維持しつつ、F T O ガラス基板を陰極とし、アルミニウム板を陽極として、泳動電流密度 0 . 1 m A / c

10

20

30

40

50

m^2 で 60 s 電気泳動を行い、FTO ガラス基板の透明導電膜上に第 1 の半導体微粒子層を積層させた。

【0027】

次いで、第 2 のコロイド中に、陽極として、第 1 の半導体微粒子層を積層させた FTO ガラス基板と、陰極としてアルミニウム板を挿入し、電極板の間隔を 15 mm として、第 2 のコロイドの温度を 25 に維持しつつ、泳動電流密度 0.02 mA/cm^2 で電気泳動を行い、FTO ガラス基板の第 1 の半導体微粒子層上に第 2 の半導体微粒子層を積層させた。

【0028】

(v) 基板の熱処理

得られた基板の第 1 および第 2 の半導体微粒子層の粒子間のネッキングの強化および不純物の除去のため、アニーリング処理を行った。このアニーリング処理は、大気雰囲気中において、450 で 30 分間行った。

(vi) 色素の吸着

増感色素として N719 (Cis-di(thiocyanate)bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylic acid) - ruthenium (II) bis-tetra-butylammonium と呼ばれるルテニウム金属錯体色素を用い、これを濃度 0.6 mM となるようにエタノール中に溶解させて色素分散溶液を調製した。

そして、熱処理後の基板を、この色素分散溶液中に、溶液の温度を 40 に保った状態で 72 時間浸漬させることによって、第 1 の半導体微粒子層中に選択的に色素を吸着させ、色素増感型光電変換素子の光入射側電極を作製した。

【0029】

作製した光入射側電極の断面を SEM (走査型電子顕微鏡) によって観察した。図 3 はこの SEM 画像を示したものであり、(A) は断面の全体の画像であり、(B) および (C) は、それぞれ、(A) 中の領域 (II) および (III) の拡大画像である。

図 3 (A) において、(I) は FTO ガラス基板の透明導電膜であり、(II) は第 1 の半導体微粒子層であり、(III) は第 2 の半導体微粒子層である。

【0030】

[実験 2]

(i) TiO_2 ナノ粒子 (TNP) の合成

チタン酸テトライソプロピル (TTIP) と、水熱分解反応速度を遅延させるアセチルアセトン (ACAC) をモル比 1 : 1 で混合し、TTIP 溶液とした。次いで、この TTIP 溶液に、水溶性界面活性剤として 0.1 モルのラウリルアミン塩酸塩 (LAC) 水溶液をモル比 4 : 1 で混合し、沈殿を生じさせた。

そして、この混合液を恒温槽中においてマグネットスターラによって 40 で 3 ~ 5 日間攪拌することで沈殿物をすべて溶かし、その後、80 で加水分解および重縮反応を進行させることで、アナターゼ型 TNP (平均粒径 5 nm) のゲル状の固形物を得た。

【0031】

(ii) TiO_2 微粒子の分級

合成された TNP から界面活性剤を取り除くため、分散媒 (2-プロパノール) 中に TNP を分散させて遠心管に封入し、10000 rpm で遠心分離を行い、TNP を分離沈殿させ上澄み液を除去した。この洗浄操作を数回繰り返すことにより、粒子径の揃った TNP 粒子群 (平均粒径 5 nm) を得た。

また、市販の P25 微粒子 (デグッサ製: アナターゼ型とルチル型の混合比が 4 : 1、平均粒径 20 nm) を水に分散させて遠心管に封入し、前と同様に遠心分離を行うことによって、粒子径の揃った P25 微粒子群 (平均粒径 20 nm) を得た。

【0032】

(iii) コロイドの形成

・第 1 のコロイド

分級によって得られた 2 種類の TiO_2 微粒子群 (TNP、P25) をそれぞれ 0 .

10

20

30

40

50

4 g づつ 50 c c のエタノール中に加え、マグネットスターラにより 5 分間攪拌後、超音波を 5 分間照射し、再びマグネットスターラにより 5 分間攪拌し、第 1 のコロイドを作製した。

・第 2 のコロイド

市販の TiO_2 微粒子群（高純度化学製：アナターゼ型、平均粒径 $1 \mu m$ ）を 1.6 g、50 c c のエタノール中に加え、マグネットスターラによる 5 分間の拡散、および 5 分間の超音波照射し、再びマグネットスターラにより 5 分間攪拌し、第 2 のコロイドを作製した。

【0033】

(iv) 電気泳動による半導体微粒子の積層

10

第 1 のコロイド中に、透光性導電基板としての FTO ガラス基板と、アルミニウム板とを 15 mm の間隔をあけて挿入した後、第 1 のコロイドの温度を 25 に維持しつつ、FTO ガラス基板を陰極とし、アルミニウム板を陽極として、泳動電流密度 $0.1 mA/cm^2$ で電気泳動を行い、FTO ガラス基板の透明導電膜上に第 1 の半導体微粒子層を積層させた。

【0034】

次いで、第 2 のコロイド中に、陽極として、第 1 の半導体微粒子層を積層させた FTO ガラス基板と、陰極としてアルミニウム板を挿入し、電極板の間隔を 15 mm として、第 2 のコロイドの温度を 25 に維持しつつ、泳動電流密度 $0.04 mA/cm^2$ で 12 s 電気泳動を行い、FTO ガラス基板の第 1 の半導体微粒子層上に第 2 の半導体微粒子層を積層させた。

20

【0035】

(v) 基板の熱処理

得られた基板の第 1 および第 2 の半導体微粒子層の粒子間のネッキングの強化および不純物の除去のため、アニーリング処理を行った。このアニーリング処理は、大気雰囲気中において、450 で 30 分間行った。

(vi) 色素の吸着

増感色素としてルテニウム金属錯体色素 (N719) を用い、これを濃度 $0.6 mM$ となるようにエタノール中に溶解させて色素分散溶液を調製した。

そして、熱処理後の基板を、この色素分散溶液中に、溶液の温度を 40 に保った状態で 72 時間浸漬させることによって、第 1 の半導体微粒子層中に選択的に色素を吸着させ、色素増感型光電変換素子の光入射側電極を作製した。

30

【0036】

作製した光入射側電極の断面を SEM によって観察した。図 4 はこの SEM 画像を示したものであり、(A) は断面の全体の画像であり、(B) および (C) は、それぞれ、(A) 中の領域 (II) および (III) の拡大画像である。

図 4 (A) において、(I) は FTO ガラス基板の透明導電膜であり、(II) は第 1 の半導体微粒子層であり、(III) は第 2 の半導体微粒子層である。

【0037】

図 3 および図 4 から、FTO ガラス基板の透明導電膜 (I) 上に、第 1 の半導体微粒子層 (II) (粒径 $5 \sim 20 nm$) および第 2 の半導体微粒子層 (III) (粒径 $100 \sim 200 nm$) が順次積層されていることがわかる。

40

【0038】

また、作製した光入射側電極を、FTO ガラス基板側および第 2 の半導体微粒子層側のそれぞれから目視により観察し、層構造の透明性を調べた結果、第 2 の半導体微粒子層には殆ど色素吸着が見られないことが確認できた。

なお、実験 1 で作製した光入射側電極を光入射面側から撮影した写真画像を図 5 (A) に、また第 2 の半導体微粒子層側から撮影した写真画像を図 5 (B) にそれぞれ示した。

【0039】

次に、実験 1 で作製した光入射側電極を用いて色素増感型太陽電池を作製した。図 6 に

50

、作製した太陽電池の構成を概略的に示す。なお、図6中、図2に示したものと同一構成要素には同一番号を付した。

図6を参照して、透明導電膜8a上にPtの薄膜8bをスパッタしたFTO基板8を、光入射側電極3、5、7に対向させて配置するとともに、それらの間に、スペーサー9として、中央に開口部を有する厚さ25 μ mのハイミラン(登録商標)の板を挟み、熱圧着によってそれらを互いに接着した。

そして、FTO基板8に穴(直径1mm)を形成し、この穴から電解液10を注入し、その後、穴をカプトンテープによって封止することで、光入射側電極3、5、7を陰極、FTO基板8を陽極とする色素増感型太陽電池とした。

【0040】

この色素増感型太陽電池の光入射面に、標準光源として、校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)の光を照射し、太陽電池の電流密度-電圧特性を測定した。

また、比較例として、本発明の製造法中、第2の半導体微粒子層の積層プロセスを省略し、第2の半導体微粒子層(多孔質絶縁層)を有しない光入射側電極を作製した後、前と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、得られた色素増感型太陽電池の電流密度-電圧特性を同様にして測定した。

【0041】

これらの測定結果を図7のグラフに示した。図7中、XおよびYは、それぞれ、本発明の実施例、および比較例(多孔質絶縁層無し)のグラフを示している。

図7のグラフから、本発明の製造法によって製造した、多孔質絶縁層を有する光入射側電極を用いた色素増感型太陽電池によれば、大きな短絡電流密度が得られることがわかった。

なお、このグラフに基づいて算出した、光-電気エネルギー変換効率(PCE)は、本発明の実施例で8.0%、比較例で6.3%となった。

【0042】

図8は、本発明の別の実施例による色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法のフロー図である。この実施例は、図1の実施例では第1および第2の半導体微粒子群のコロイドを別々に準備して電気泳動を行うのに対し、第1および第2の半導体微粒子群を混合したコロイドを用いて電気泳動を行う点で、図1の実施例と異なるだけである。

よって、以下では、図1の実施例と重複する部分の説明は省略する。

【0043】

図8の実施例では、まず、容器中において、所定の平均粒径を有する第1の半導体粒子群と、第1の半導体粒子群の平均粒径よりも大きい平均粒径を有する第2の半導体粒子群を分散媒中に混ぜることでコロイドを形成する(図8のステップS1)。

【0044】

そして、コロイド中に、透光性導電基板が一方の電極をなす一对の電極を挿入し、この一对の電極間に、透光性導電基板が陰極となるように電流を流して電気泳動を行い、透光性導電基板の透明導電膜上に第1の半導体微粒子を積層する(図8のステップS2)。

【0045】

次いで、一对の電極間に、透光性導電基板が陽極となるように電流を流して電気泳動を行い、透光性導電基板の第1の半導体微粒子層の上に第2の半導体微粒子を積層する(図8のステップS3)。

【0046】

そして、ステップS3で得られた透光性導電基板を熱処理し(図8のステップS4)、その後、容器中において色素を分散媒中に溶解させ、この溶液中に、熱処理後の透光性導電基板を浸漬することによって、この透光性導電基板の第1の半導体微粒子層のみに色素を吸着させる(図8のステップS5)。そして、ステップS5で得られた透光性導電基板を乾燥させ(図8のステップS6)、色素増感型光電変換素子の光入射側電極を得る。

この実施例においても、図1の実施例と同様の効果が得られることは言うまでもない。

10

20

30

40

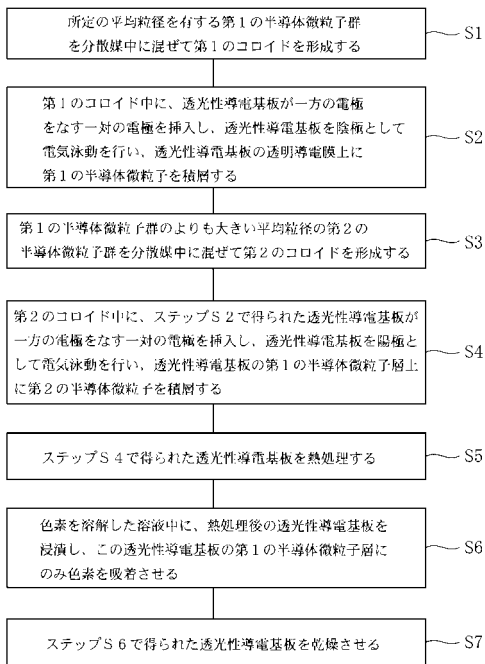
50

【符号の説明】

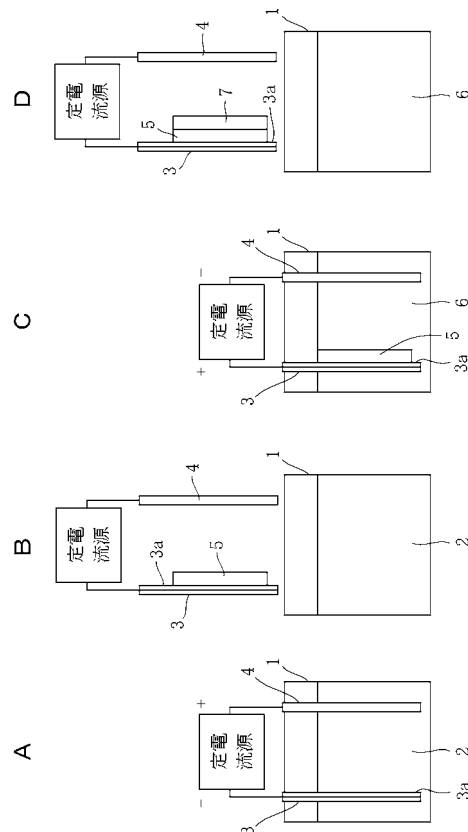
【0047】

- 1 容器
- 2 第1のコロイド
- 3 透光性導電基板
- 3 a 透明導電膜
- 4 電極
- 5 第1の半導体微粒子層
- 6 第2のコロイド
- 7 第2の半導体微粒子層
- 8 FTO基板
- 8 a 透明導電膜
- 8 b Ptの薄膜
- 9 スペース
- 10 電解液

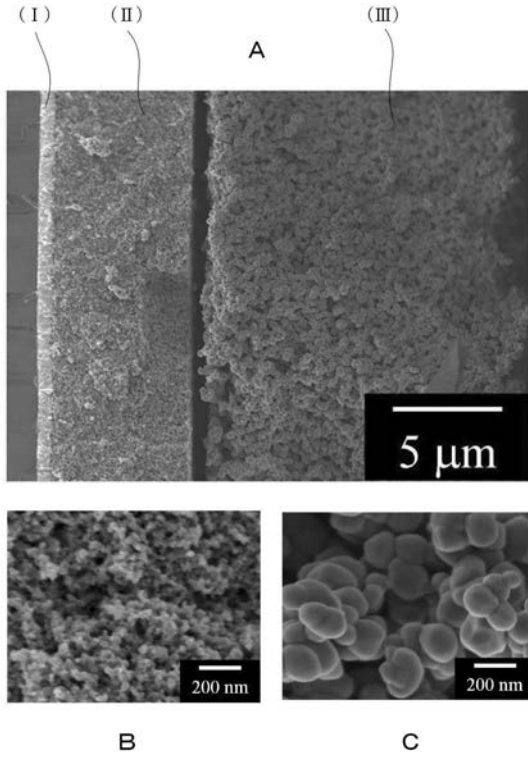
【図1】



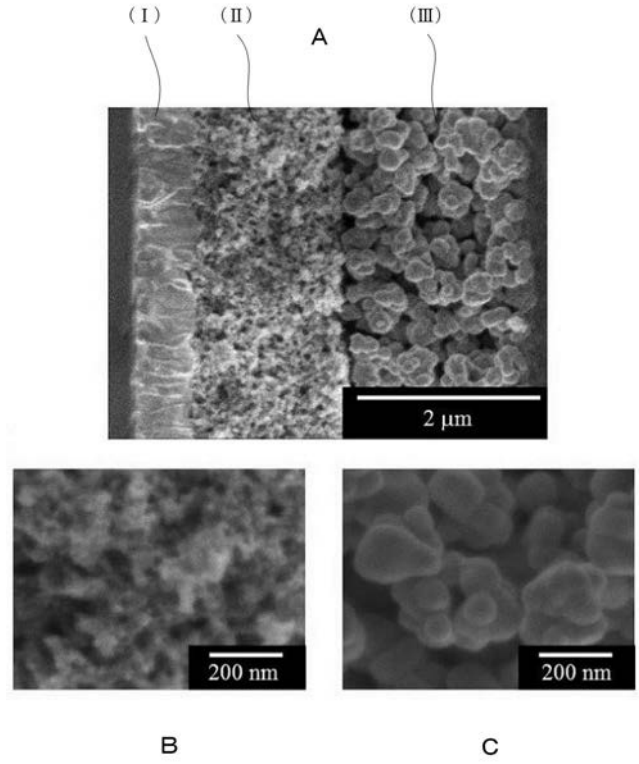
【図2】



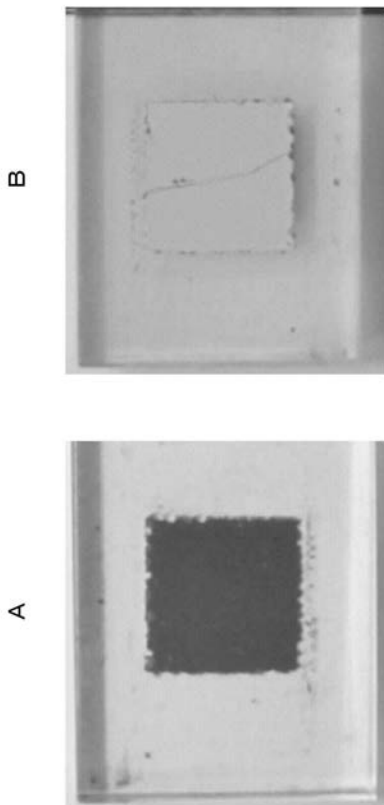
【 図 3 】



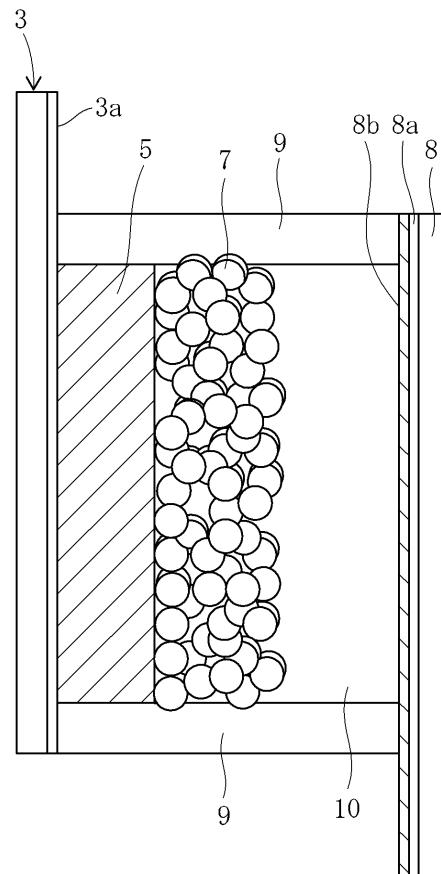
【 図 4 】



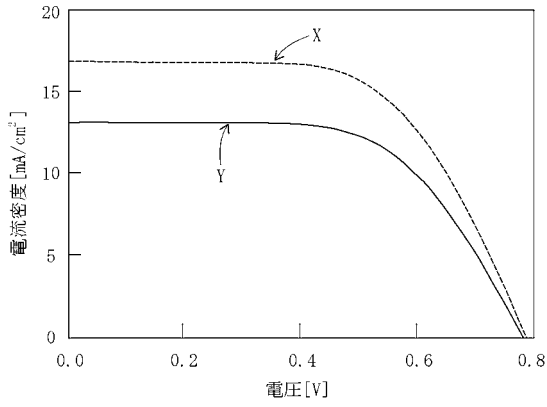
【 図 5 】



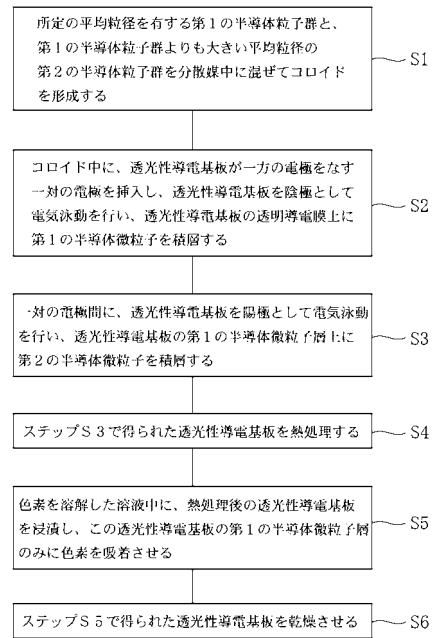
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2015/077460 |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G9/20(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G9/20 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X A | JP 2007-18809 A (Sharp Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0072] to [0083] (Family: none) | 7 1-6 |
| A | JP 2002-100416 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 April 2002 (05.04.2002), paragraphs [0022] to [0023], [0074] to [0081] (Family: none) | 1-7 |
| A | Tsutomu MIYASAKA et al., Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO ₂ Layers, Journal of The Electrochemical Society, 2004, Vol.151, No.11, A1767-A1773 | 1-7 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 08 December 2015 (08.12.15) | | Date of mailing of the international search report 22 December 2015 (22.12.15) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077460

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 2011/0100532 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE), 05 May 2011 (05.05.2011), paragraphs [0003], [0018] to [0024], [0032] to [0035]; fig. 1 to 2 & TW 201115809 A | 1-7 |
| P,X P,A | Ryo KAWAKAMI et al., "Denki Eidoho ni yoru Shikiso Zokan-gata Taiyo Denchi no Fudenkyoku-jo eno Zetsuen So no Keisei", 2015 Nen The 62nd JSAP Spring Meeting Koen Yokoshu, 26 February 2015 (26.02.2015), 14a-D15-10, pages 11 to 519 | 1-2,5-7 3-4 |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 7 4 6 0 | |
|--|---|--|----------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/20 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年 | | | |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | |
| X A | JP 2007-18809 A (シャープ株式会社) 2007.01.25, 【0072】 - 【0083】 (ファミリーなし) | 7 1-6 | |
| A | JP 2002-100416 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.04.05, 【0022】 - 【0023】、【0074】 - 【0081】 (ファミリーなし) | 1-7 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | | の日の後に公表された文献 | |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「&」同一パテントファミリー文献 | |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| 国際調査を完了した日 08.12.2015 | | 国際調査報告の発送日 22.12.2015 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 松嶋 秀忠 | 4 X 9836 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JP2015/077460 |
|-----------------------|---|--------------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | Tsutomu MIYASAKA et al., Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO ₂ Layers, Journal of The Electrochemical Society, 2004, Vol.151, No.11, A1767-A1773 | 1-7 |
| A | US 2011/0100532 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2011.05.05, [0003], [0018]-[0024], [0032]-[0035], Figs.1-2 & TW 201115809 A | 1-7 |
| P, X | 川上亮 他, 電気泳動法による色素増感型太陽電池の負電極上への絶縁層の形成, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2015.02.26, 14a-D15-10, p. 11-519 | 1-2, 5-7 |
| P, A | | 3-4 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。