

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3975277号

(P3975277)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(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
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B	1/06	A

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-531334 (P2006-531334)	(73) 特許権者	504174135
(86) (22) 出願日	平成17年7月7日(2005.7.7)		国立大学法人九州工業大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/012540		福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
(87) 国際公開番号	W02006/018938	(74) 代理人	100112771
(87) 国際公開日	平成18年2月23日(2006.2.23)		弁理士 内田 勝
審査請求日	平成18年12月8日(2006.12.8)	(72) 発明者	早瀬 修二
(31) 優先権主張番号	特願2004-236901 (P2004-236901)		福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国
(32) 優先日	平成16年8月17日(2004.8.17)		立大学法人九州工業大学内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願		審査官	植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体および色素増感太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヨウ素レドックス電解質とともに、常温において相分離状態にあり、加熱により反応して架橋する2種類以上の化合物を含み、該反応によりゲル化することを特徴とする色素増感太陽電池用ゲル電解質前駆体。

【請求項2】

前記2種類以上の化合物のうちのひとつが無機粒子であ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ゲル電解質前駆体。

【請求項3】

前記前記2種類以上の化合物のうちのひとつがカルボン酸類であ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ゲル電解質前駆体。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の色素増感太陽電池用ゲル電解質前駆体を用いて調製した電解質層を備えることを特徴とする色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体および色素増感太陽電池に関し、より詳細には色素増感太陽電池に使用される電解液のゲル化技術に関する。

【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に二酸化チタン粉末等を焼付け色素を吸着させた電極（チタニア層）と導電性ガラス板の対極の間に電解液（電解質層）としてヨウ素溶液等を配置した、簡易な構造を有する。

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。

【0003】

このような色素増感太陽電池を実用化するうえで、電解液（以下、電解質層ということがある。）の液漏れや揮発等を原因とする光電変換効率の低下が課題となっている。 10

【0004】

この課題を改善するために、電解質層の固体化が検討されている。

例えば、電極間にヒドロシリル基を有するポリシロキサン誘導体の前駆体と電解液との混合物を注入、加熱してゲル状電解質層とする方法が提案されている（特許文献1参照。）。

また、上記方法に関連して、電解液にシリカ系粒子を配合することで、電解液のイオン拡散性が高くなり、光電変換効率が向上するとの報告もある（特許文献2参照。）。

【0005】

しかしながら、上記の各方法は、前者（特許文献1）についてはゲル状電解質の初期粘度が高いため、また、後者（特許文献2）については電極間に注入する際に既に実質的にゲル状であるため、それぞれ、チタニア層にゲル電解質をしみこませにくいという問題点がある。 20

【0006】

これに対して、架橋性物質、溶媒および酸化還元系構成物質ならびにこれらの物質を溶解させるための溶媒からなる電解液を一对の電極間に注入して重合させることにより生成された架橋ゲル状ポリマーを電解質層として用いる方法が提案されている（特許文献3参照。）。

この方法によれば、固体電解質を用いたときに電極と電解質間の界面抵抗が上昇して光電変換効率が低下する不具合を改善することができるとされている。 30

【0007】

しかしながら、上記の架橋ゲル状ポリマーを電解質層として用いる方法は、電解質として広く用いられるヨウ素がラジカル重合を阻害するため、実際には、電解質を含まない溶媒中でゲルを作製後電解液を入れ替えなければならないというプロセス上の問題があるものと思われる。

【0008】

また、上記の方法（特許文献3）と同様に、電解液を電極間に注入した状態で電解液を実質的にゲル化する方法として、言い換えれば、ゲル状電解質層前駆体を用いる方法として、さらに以下のものが提案されている。

【0009】

まず、網目構造をとりうる、例えば珪素原子に結合された水酸基を有する有機珪素化合物を含有させた原料とヨウ素を含有する電解質からなる原料とを別々に準備し、必要に応じて架橋材を配合して電極間に注入する直前に混合して電解液となし、電解液を電極間に注入した状態で必要に応じて加熱して実質的にゲル化する方法が提案されている（特許文献4参照。）。

この場合、ヨウ素を含有する電解質と混合することにより、脱水縮合反応でシロキサン結合を形成し、電解液を電極間に注入した状態でゲル化させることができるとされている。

【0010】

また、混合することによりゲル化するポリマー等の電解質組成物を電極間に注入する 50

直前にあるいは注入直後に混合する方法も提案されている（特許文献5および特許文献6参照。）。

【特許文献1】特開2002-216861号公報

【特許文献2】特開2004-178885号公報

【特許文献3】特開2001-85075号公報

【特許文献4】特開2003-17147号公報

【特許文献5】特開2003-86258号公報

【特許文献6】特開2003-203520号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

しかしながら、上記した従来のゲル状電解液前駆体を用いる方法は、いずれも、混合することでゲル化する2種の原料を別々に保存、管理し、電極間へ注入する際に混合するものであるため、保存管理が煩雑である。

また、上記した従来のゲル状電解液前駆体を用いる方法は、いずれも、程度の差はあるにしても、混合状態において既にゲル化しやすい性質を有するものであるため、例えば混合から電極間への注入までの間の不可避的な段取り時間の中にゲル化がある程度進行することを避けられないものと思われる。そして、これにより、ゲル状電解液前駆体を電極間に注入する際の操作が煩雑となり、また、チタニア層にゲル電解質をしみこませにくいという問題点が残るものと思われる。

20

【0012】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、電池作製時の取り扱いが容易であるとともに、電池の光電変換効率に優れる色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体および色素増感太陽電池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】

【0013】

上記目的を達成するために、本発明に係る色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体は、ヨウ素レドックス電解質とともに、常温において相分離状態にあり、加熱により反応して架橋する2種類以上の化合物を含み、該反応によりゲル化することを特徴とする。

【0014】

30

また、本発明に係る色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体は、前記2種類以上の化合物のうちの一つが無機粒子であることを特徴とする。

また、本発明に係る色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体は、前記前記2種類以上の化合物のうちの一つがカルボン酸類であることを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、上記の色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体を用いて調製した電解質層を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る色素増感太陽電池用ゲル電解質層前駆体は、ヨウ素レドックス電解質とともに、常温において相分離状態にあり、加熱により反応して架橋する2種類以上の化合物を含み、該反応によりゲル化するものであるため、電解質層前駆体の保存、管理が容易であり、また、低粘度の電解液を一对の電極間に容易に注入させることができ、電池作製時の電解質層前駆体の取り扱いが容易である。

40

また、電極のポアに電解液を十分に浸透させることができ、上記ゲル電解質層前駆体を用いて調製した電解質層を備える色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の色素増感太陽電池の概略断面図である。

50

【符号の説明】

【0018】

- 10 色素増感太陽電池
- 12 a、12 b 透明基板
- 14 a、14 b 透明導電膜
- 16 金属酸化物半導体層
- 18 増感色素層
- 20 セパレータ
- 22 電解質層

【0019】

本発明の実施の形態について、以下に説明する。

10

【0020】

本発明の色素増感太陽電池（以下、単に電池ということがある。）の構成の一例を図1に示す。

図1は、電池の概略断面図であり、電池10は、対向する一对の透明基板12 a、12 bを有する。透明基板12 aには、透明導電膜14 aが被着され、さらに、金属酸化物半導体層16が被着される。金属酸化物半導体層16には、増感色素層18が担持され、これにより1つの電極を構成する。透明ガラス板12 bには、透明導電膜14 bが被着される。透明導電膜14 bには、さらに、良導電性金属がスパッタ蒸着され（図示せず。）、これにより他の1つの電極（対電極）を構成する。

20

【0021】

2つの電極の間、より厳密には、金属酸化物半導体層16と透明導電膜12 bとの間にセパレータ20が間挿され、密閉空間が画成される。密閉空間内に電解液がゲル化された電解質層22が配置される。

【0022】

電池10の電解質層22を除く他の構成要素については、それらの種類を特に限定するものではなく、通常使用されるもののなかから適宜選定して用いることができる。また、膜厚等も適宜選択することができる。

【0023】

透明基板12 a、12 bは、例えば、ガラス板であってもよくあるいはプラスチック板

30

であってもよい。透明導電膜14 a、14 bは、例えば、ITOであってもよくあるいはSnO₂等であってもよい。

【0024】

金属酸化物半導体層16は、金属として、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を用いることができる。

【0025】

増感色素層18の色素は、例えば、ルテニウム等の遷移金属錯体やフタロシアニン、ポルフィン等の金属あるいは非金属を用いることができる。

【0026】

スパッタ蒸着される良導電性金属として、例えば、白金、導電性高分子、カーボン等のヨウ素で腐食されない物質や金を用いることができる。

40

【0027】

電解質層22は、架橋物前駆体を配合した電解液、言い換えれば、ゲル電解質層前駆体を電極間に、注入、配置した後、架橋物前駆体を反応させて架橋して、電解液をゲル化したものである。

【0028】

架橋物前駆体は、酸化還元体を含む電解質液（電解液）に配合した状態において、常温下で反応せず、加温することで反応し、架橋する成分（化合物）である。常温での安定性を付与するために、お互いに反応する架橋剤の一方は電解液から相分離または分散されて

50

いる。

ゲル化後、架橋剤の一方を電解液から相分離を行う場合、分子構造の相変化にともなう溶解性の変化を用いる。この場合、ゲル化した電解質層 22 が電池使用時に可逆的に相分離すると、電池の性能に影響するおそれがあるが、本発明によれば、相分離により、そのようなおそれは少ない。

また、架橋剤の一方を電解液中に分散させる場合、常温において電解液と反応しない粒子形状の架橋剤を用いてもよい。

電極間に注入した架橋物前駆体を加熱することにより、均一に溶解し、速やかなゲル化が起こる。加温するときの反応温度は、使用する成分の架橋温度によって異なるが、少なくとも常温等の電池を作製する際の雰囲気温度よりも十分に高く、かつ、電池の他の構造物に熱による損傷を与えることがない程度に低い温度であり、例えば、80 前後である。

10

これにより、電解液は、低粘度で流動性に富む状態を取り扱うことができ、電池 10 を作製する際に、電極間の密閉空間に容易にかつ適正に注入することができる。また、このとき、金属酸化物半導体層 16 のポアに電解液を十分に浸透させることができる。

【0029】

このような架橋物前駆体として、(1) 無機粒子および加熱により無機粒子表面と反応する有機物質からなるもの、または、(2) 加熱により反応する少なくとも2種類以上の有機物質からなるものを用いることができる。

【0030】

上記(1)の場合、無機粒子は、特に限定するものではないが、例えばナノサイズのシリカを好適に用いることができる。また、シリカに限らず、チタニア、酸化亜鉛、酸化錫、アルミナ等の無機粒子を用いることもできる。また、これらの無機粒子の表面を、例えばピリジンのような塩基等の、カルボン酸と反応する有機基が覆ったものを用いることもできる。

20

加熱により無機粒子表面と反応する有機物質は、特に限定するものではないが、好適には、分子量の大きなジカルボン酸 ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 10 \sim 50$))、モノカルボン酸のポリマー、その他のカルボン酸類を用いることができ、例えば、ヘキサデカンジオイックアシッド (DDA: hexadecanedioic acid)、ドデカンジオイックアシッド (DDA: dodecanedioic acid)、ドコサンジオイックアシッド、ドデカンジカルボキシリックアシッド、ウンデカンジカルボオキシリックアシッド、ウンデカンジオイックアシッド、セバシックアシッド、アゼライックアシッド、ピメリックアシッド、オキサリクアシッド、ポリ(オリゴ)アクリル酸およびその共重合体、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノントリカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸等を例示することができる。

30

なお、分子量の大きなジカルボン酸は、炭素数が10~20個のものを用いると、相分離の理由により、より好適である。

【0031】

上記(2)の場合、加熱により反応する少なくとも2種類以上の有機物質は、一方の有機物質として、上記(1)の場合で示したカルボン酸類を好適に用いることができる。反応の相手側の有機物質は、特に限定するものではないが、例えば、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ピリジン、イミダゾールを分子内に2個以上含む化合物等の、カルボン酸と反応しうる含窒素化合物を好適に用いることができる。

40

【0032】

電解質層 22 の電解質である酸化還元体は、特に限定するものではないが、例えばヨウ化物イオンおよびヨウ素の組み合わせからなるものを好適に用いることができる。具体的には、LiI、NaI、CaI₂等の金属ヨウ化物とヨウ素を組み合わせる用いることができる。また、他の組み合わせの例として、臭化物イオン-臭素、タリウムイオン (II) - タリウムイオン (I)、水銀イオン (II) - 水銀イオン (I) 等を挙げることができる。

50

【0033】

本発明の色素増感太陽電池は、2種類あるいはそれ以上の反応性物質を電解質液に分散等して電解質液を保管し、電池作製時の電極間への電解質液の注入操作を容易かつ確実に行うことができ、注入後に加熱して反応性物質を反応させ、架橋させることで、短時間で電解質液をゲル化させることができる。

【0034】

また、本発明の色素増感太陽電池は、室温（常温）での反応を抑制した電解質液が金属酸化物半導体層のポアに十分浸透した後、固体化されるため、電解質と金属酸化物半導体層を十分に接触させることができ、光電変換効率を向上させることができる。

なお、本発明の電解質液をゲル化させる技術は、色素増感太陽電池のみでなく、例えば光センサや受光素子等の光電変換素子に広く適用することができる。

10

【実施例】

【0035】

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。

(実施例1)

SnO₂からなる透明導電膜が真空蒸着された透明基板（日本板ガラス社製、30オーム/）に、ソラロニクス社製Dペースト（商品名Ti-Nanoxide D）を、塗布し、450℃で30分バークすることによりチタニア極（二酸化チタン半導体層）を作製した。これとは別に、白金を含む透明導電膜が被着された透明基板を対極として作製した。2つの電極を用い、50ミクロンのハイミラン（登録商標：三井デュボンケミカル社製樹脂）をスペーサーおよび接着剤としてセルを作製した。

20

一方、表1に示す組成のヨウ素系電解液（電解質液）に表1に示す架橋剤A、架橋剤Bを室温で混合し、低粘度で均一に分散した電解液を作製した。なお、表1において、実施例1の架橋材Aは、シリカ微粒子であり、50（3wt%）とは、架橋材Aとして日本アエロジル社の製品（製品番号50）を電解液に対して3質量%配合したことを示し、架橋材Bが3%とは、架橋材Bを電解液に対して3質量%配合したことを示す。他の例についても同様であり、架橋剤Aの300、OX50、R805の各表示も、それぞれ日本アエロジル社の製品の製品番号を示す。

そして、スペーサーの隙間からセルに電解液を流し込んだ後、80℃で一分間加熱した。これにより電解液が固体化した色素増感太陽電池を作製することができた。

30

作製した色素増感太陽電池の太陽電池効率（光電変換効率）を、AM1.5、100mW/cm²の条件で評価した結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
架橋剤A	50(3wt%)	50(6wt%)	300(1wt%)	300(2wt%)	OX50(3wt%)	OX50(6wt%)	OX50(9%)	R805(1wt%)
架橋剤B	DDA(3%)	HDDA(4%)	DDA(3%)	HDDA(4%)	DDA(3%)	HDDA(4%)	HDDA(4%)	DDA(3%)
架橋剤C								
架橋剤Aの混合後の状態	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散
架橋剤Bの混合後の状態	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散
架橋剤Cの混合後の状態								
混合後の状態	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体
80°C1分加熱後の状態	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル
効率(%)	6.0	5.5	5.3	5.8	4.8	5.2	5.3	4.6
室温で粘度が二倍になる日数	5日以上	5日以上	5日以上	5日以上	5日以上	5日以上	5日以上	5日以上

使用電解液: Methylpropylimidazolium iodide ヨウ素 300mM, LiI, 500mM, t-butylpyridine 580mM

架橋剤A: 日本アエロジル社製ナノパーチクル(無機)

架橋剤B: HDDA:hexadecanedioic acid, DDA:dodecanedioic acid, AA:adipic acid(有機架橋剤)

架橋剤C: PVPポリビニルピリジン(有機架橋剤)

【0037】

(比較例1~比較例3)

架橋剤を含まない電解液、架橋剤Aだけを含む電解液、架橋剤Bのみを含む電解液を用

いて、実施例 1 と同様にセルを作製した。

結果を表 2 に示す。比較例 1 ~ 比較例 3 の色素増感太陽電池は、いずれも、80 で 1 分間加熱した後においても、電解液がゲル化しなかった。

これにより、電解液をゲル化させるには架橋剤 A および B 架橋剤の双方が必須であることがわかり、この結果は本発明の有効性を支持している。

【0038】

【表 2】

実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
HDDA(3%)	HDDA(3%)	なし	50(3wt%)	DDA(3%)	50(3wt%)
PVP(3%)	PVP(3%)	なし			AA(3%)
		なし	分散		分散
分散	分散	なし		分散	均一
分散	均一				
低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体
ゲル	ゲル	低粘度液体	低粘度液体	低粘度液体	沈殿
4.3	4.3	4.0	4.1	4.2	6.0
5日以上	5日以上	5日以上	5日以上	5日以上	1分

【0039】

(実施例 2 ~ 実施例 8)

架橋剤 A および架橋剤 B を含む電解液を用いて、実施例 1 と同様にセルを作製した。

結果を表 1 に示す。実施例 2 ~ 実施例 8 の色素増感太陽電池は、いずれも、電解液がゲル化した。また、数値は示さないが、いずれもゲル化前よりも優れた太陽電池効率を発揮した。また、加熱前の電解液は、いずれも室温での保存安定性に優れ、5日間保存した状態でも粘度が初期粘度の 2 倍に達しなかった。これらの結果は、ゲル固体化、ゲル電解液前駆体の室温保存安定性、太陽電池特性を実証しており、本発明の有効性を支持している。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

(比較例 4)

架橋剤 B の A A を完全に溶解した後に製品番号 5 0 のパーチクルを分散させた電解液を用いて、実施例 1 と同様にセルを作製した。

結果を表 2 に示す。比較例 4 の色素増感太陽電池は、電解液を混合中に沈殿が生じ、ゲルを作製することができなかつた。これは架橋剤同士の反応が早すぎて、均一なゲルを作製することができなかつたためである。

【 0 0 4 1 】

(実施例 9)

表 2 に示す架橋剤 B および架橋剤 C の分散体を含む電解液を用いて、実施例 1 と同様にセルを作製した。 10

結果を表 2 に示す。実施例 9 の色素増感太陽電池は、電解液がゲル化した。また、数値は示さないが、ゲル化前よりも優れた太陽電池効率を発揮した。また、加熱前の電解液は、室温での保存安定性に優れ、5 日間保存した状態でも粘度が初期粘度の 2 倍に達しなかつた。この結果はゲル固体化、ゲル電解液前駆体の室温保存安定性、太陽電池特性を実証しており、本発明の有効性を支持している。

【 0 0 4 2 】

(実施例 1 0)

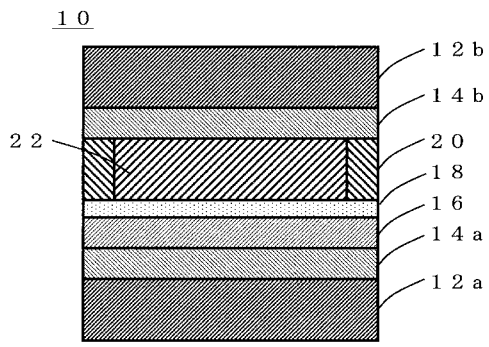
架橋剤 B および架橋剤 C の均一溶解物を含む電解液を用いて、実施例 1 と同様にセルを作製した。 20

結果を表 2 に示す。実施例 9 の色素増感太陽電池は、電解液がゲル化した。また、数値は示さないが、ゲル化前よりも優れた性能を発揮した。また、加熱前の電解液は、室温での保存安定性に優れ、5 日間保存した状態でも粘度が初期粘度の 2 倍に達しなかつた。この結果はゲル固体化、ゲル電解液前駆体の室温保存安定性、太陽電池特性を実証しており、本発明の有効性を支持している。

(比較例 5)

水酸基を有するケイ素樹脂 S H 6 0 1 8 (トーレシリコン社製) をメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドに溶解し、ヨウ素 3 0 0 m M、L i I 5 0 0 m M、t - ブチルピリジン 5 8 0 m M を加えた。一日室温放置したところ、ゲル化していた。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-187637(JP,A)
特開2002-289267(JP,A)
特開2002-289268(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00
H01B 1/06
H01L 31/04