

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5153215号
(P5153215)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(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 6 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-153020 (P2007-153020)</p> <p>(22) 出願日 平成19年6月8日 (2007. 6. 8)</p> <p>(65) 公開番号 特開2008-305716 (P2008-305716A)</p> <p>(43) 公開日 平成20年12月18日 (2008. 12. 18)</p> <p>審査請求日 平成21年12月15日 (2009. 12. 15)</p> <p>(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電システム未来技術研究開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願)</p>	<p>(73) 特許権者 000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地</p> <p>(72) 発明者 笹森 理一 滋賀県東近江市蛇溝町1166番地の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内</p> <p>審査官 小川 知宏</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性基板と、
前記導電性基板の上に形成された酸化物半導体と、
前記酸化物半導体の表面に付着した、カルボキシル基を含有する光励起体と、
前記酸化物半導体と間隔をあけて対向するように配置された透明導電層と、
前記酸化物半導体と前記透明導電層との間に設けられた、HCl, HNO₃ および H₂SO₄ からなる群から選ばれる1種以上の無機酸を含む pH が 2.4 ~ 6 の電解質と、
を具備する光電変換装置。

【請求項2】

前記電解質の pH が 3 ~ 5.5 である請求項1記載の光電変換装置。

【請求項3】

前記電解質は、ヨウ化物を含む請求項1または2記載の光電変換装置。

【請求項4】

前記ヨウ化物は、アルカリ金属ヨウ化物、アルカリ土類金属ヨウ化物、アルキルアンモニウムヨウ化物およびイミダゾリウムヨウ化物からなる群から選ばれる1種以上である請求項3記載の光電変換装置。

【請求項5】

前記透明導電層は、その表面に凹凸を有する請求項1乃至4のいずれか記載の光電変換装置。

【請求項 6】

前記酸化物半導体と前記透明導電層との間に、透光性を示す非晶質半導体層をさらに含む請求項 1 乃至 5 のいずれか記載の光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換効率に優れた光電変換装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、光電変換装置の一種である色素増感型太陽電池は、その製造に際して真空装置を必要としないことから、低コストで低環境負荷型の太陽電池であると考えられ、活発に研究開発が行われている。

10

【0003】

図 4 に示すように、通常の色素増感型太陽電池を示す光電変換装置 31 は、導電性ガラスなどの透明導電層 27 と、透明導電層 27 上に形成された、多孔質の酸化チタンなどの酸化物半導体 22 と、酸化物半導体 22 の表面に付着した色素などの光励起体 23 と、酸化物半導体 22 と間隔をあけて対向するように配置された導電性基板 21 と、透明導電層 27 と導電性基板 21 との間に注入された電解質 24 (例えば、ヨウ素レドックス (I⁻/I₃⁻レドックス対)。と、から形成されている。そして、光電変換装置 31 は、酸化物半導体 22 に吸着した光励起体 23 が光を吸収し、光吸収により生成された電子は酸化物半導体 22 へ移動し、外部の負荷回路を經由して、透明導電層 27 の対極層である導電性基板 21 よりイオンとして電解質を移動し、色素に戻ることににより、電気エネルギーを取り出すことができるというものである。

20

【0004】

上述した通常の色素増感型太陽電池 31 は、酸化物半導体 22 が形成された透明導電層 27 と、導電性基板 21 と、を有するとともに、透明導電層 27 から酸化物半導体 22 へ光が照射される構成 (以下、順入射型) をとっている。

【0005】

また、光電変換装置 51 としては、図 5 に示すように、透明導電層 47 と、酸化物半導体 42 が形成された導電性基板 41 と、を有するとともに、透明導電層 47 から酸化物半導体 42 へ光が照射される構成 (以下、逆入射型) のものが検討されている (例えば、特許文献 1 参照)。逆入射型の光電変換装置 51 は、光が、酸化物半導体 42 が形成されていない透明導電層 47 から入射されているため、酸化物半導体 42 が形成される基板には透明性が要求されないことから、基板として、例えば、金属基板などの低抵抗のものを用いることができる。そのため、基板の大面积化、ひいては光電変換装置の大面积化が可能となり、光の受光面を大きく維持することができる。

30

【特許文献 1】特開 2005 - 285472 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、逆入射型の光電変換装置 1 の場合、光が酸化物半導体 12 の光励起体 13 に到達するまでに、電解質 14 を通過する必要がある。電解質 14 には、ヨウ素など、短波長の光を吸収するものが含まれているため、光励起体 13 には光の短波長成分 (約 400 nm) が到達しにくい傾向があった。

40

【0007】

したがって、本発明は上記従来の技術における課題に鑑みて完成されたものであり、その目的は長波長感度を増大させ、さらに、光電変換効率をも高めることのできる優れた光電変換装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

本発明の光電変換装置は、導電性基板と、前記導電性基板上に形成された酸化物半導体と、前記酸化物半導体の表面に付着した、カルボキシル基を含有する光励起体と、前記酸化物半導体と間隔をあけて対向するように配置された透明導電層と、酸化物半導体と前記透明導電層との間に設けられた、HCl, HNO₃ および H₂SO₄ からなる群から選ばれる 1 種以上の無機酸を含む pH が 2.4 ~ 6 の電解質と、を具備する。

【0009】

前記電解質の pH は 3 ~ 5.5 であることが好ましい。

【0010】

前記電解質は、ヨウ化物を含むことが好ましい。

【0011】

前記ヨウ化物は、前記ヨウ化物は、アルカリ金属ヨウ化物、アルカリ土類金属ヨウ化物、アルキルアンモニウムヨウ化物およびイミダゾリウムヨウ化物からなる群から選ばれる 1 種以上であることが好ましい。

【0014】

前記透明導電層は、その表面に凹凸を有することが好ましい。

【0015】

前記透光性基板と前記透明導電層との間に、透光性の非晶質半導体層をさらに含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明の光電変換装置においては、導電性基板と、前記導電性基板上に形成された酸化物半導体と、前記酸化物半導体の表面に付着した光励起体と、前記酸化物半導体と間隔をあけて対向するように配置された透明導電層と、酸化物半導体と前記透明導電層との間に設けられ、pH が 2.4 ~ 6 の電解質と、を具備していることにより、以下に示す効果が見られる。

【0017】

従来は、電解質を酸性にすると変換効率が低下すると考えられていたが、電解質の pH を 2.4 ~ 6 の範囲内とすることにより、電子輸送層である酸化物半導体のフラットバンド電位を正側にシフトさせて、光励起体から電子を注入しやすくし、電流値を増大させることができる。また、光励起体が、酸化物半導体との吸着基であるカルボキシル基等を有する場合には、電解質の酸性度により、カルボキシレート基 (COO⁻) がプロトン化されカルボキシル基 (COOH) になる。これにより、配位子への電子供与性が低下し、LUMO のエネルギーレベルが下がり、吸収ピークは長波長側にシフトする。そのため、長波長感度が増大し、光励起体から電子を注入しやすくするために電流値を増大させることができる。

【0018】

本発明の光電変換装置において好ましくは、電解質の pH を 3 ~ 5.5 に調整することにより、その pH の範囲内においてとくに変換効率が向上するため十分な高効率化が可能となる。

【0019】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記透明導電層の表面に凹凸を有することにより、入射した光の閉じ込め作用が得られるため、光を十分に光励起体内に照射させることができ、十分な高効率化が可能となる。

【0020】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記透光性基板と前記透明導電層との間に、透光性の非晶質半導体層をさらに含むことにより、酸化物半導体が光の長波長成分を吸収し、透光性の非晶質半導体層が光の短波長成分を吸収するため、互いに相補的な光の吸収が可能となる。また、この場合、前記非晶質半導体層と酸化物半導体とが直列接続されているために必要となる電流のマッチングをも可能とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

以下、本発明に係る実施の形態について図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの図面に記載の光電変換装置に限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

本発明の光電変換装置の断面図を図 1 および図 2 に示す。なお、図中の矢印は光電変換装置に入射する光を示す。

【 0 0 2 3 】

図 1 における本発明の光電変換装置 1 は、導電性基板 1 1 と、導電性基板 1 1 上に形成された酸化物半導体 1 2 と、酸化物半導体 1 2 の表面に付着した光励起体 1 3 と、酸化物半導体 1 2 と間隔をあけて対向するように配置された透明導電層 1 7 と、電解質 1 4 と、
10
を具備する構成である。そして、電解質 1 4 の pH は 2 . 4 ~ 6 の範囲内である。そして、透明導電層 1 7 側から、本発明の光電変換装置 1 内に光が入射され、電解質 1 4 内を通過した光が、光励起体 1 3 から吸収されて酸化物半導体 1 2 に伝達する構成（以下、逆導電型）をとる。

【 0 0 2 4 】

また、図 2 における本発明の光電変換装置 1 は、導電性基板 1 1 の主面に、ボトムセルとして、電解質 1 4 を含む色素増感型光電変換体 3 と、過電圧を下げる触媒層 1 5 と、トップセルとして非晶質半導体層 1 6 を含み、さらに光透過性を有する薄膜光電変換体 2 と、
20
が順次積層されている構成である。なお、薄膜光電変換体 2 は、非晶質半導体層 1 6 と透明導電層 1 7 と透光性被覆体 1 8 とから構成される。また、色素増感型光電変換体 3 は、導電性基板 1 1 と酸化物半導体 1 2 と光励起体 1 3 と電解質 1 4 とから構成される。図 1 の場合と同様に、電解質 1 4 の pH は 2 . 4 ~ 6 の範囲内である。

【 0 0 2 5 】

ここで、色素増感型光電変換体 3 は好ましくは、薄膜光電変換体 2 より長波長側にピーク感度を有したうえで、薄膜光電変換体 2 を透過した光を吸収するはたらきを示す。

【 0 0 2 6 】

色素増感型光電変換体 3 は、例えば、導電性基板 1 1 上に形成された多孔質の酸化物半導体 1 2、多孔質の酸化物半導体 1 2 の孔を埋めるように形成した浸透性の電解質 1 4 から成るとともに、酸化物半導体 1 2 と電解質 1 4 との界面に光励起体 1 3 を配した構成である。
30

【 0 0 2 7 】

図 2 における本発明の光電変換装置 1 は、薄膜光電変換体 2 の第 1 の出力の電流と、色素増感型光電変換体 3 の第 2 の出力の電流とが同じになるように（電流マッチングさせるように）、両光電変換体の性能を合わせるのがよい。この場合、薄膜光電変換体 2 と色素増感型光電変換体 3 との界面から外部に出力を取り出す必要がなく、集積化などの電極配線構造が簡易化される。両光電変換体の出力の電流を合わせるには、それぞれの膜厚や感度などを調整すればよい。

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の光電変換装置を構成毎に説明する。

【 0 0 2 9 】

< 導電性基板 >

導電性基板 1 1 は、チタン、ステンレス、アルミニウム、銀、銅、ニッケルなどの金属シート、カーボン、金属微粒子、金属などから成る微細線を含浸させた樹脂シート、導電性樹脂、ITO、 $\text{SnO}_2 : \text{F}$ （フッ素ドープ SnO_2 ）、 $\text{ZnO} : \text{Al}$ （Alドープ ZnO ）等からなる酸化物導電膜、などが挙げられる。とくに抵抗が低いため、優れていることから導電性基板 1 1 としては金属シートが好ましい。

【 0 0 3 0 】

銀やアルミニウム等の光反射性を有する金属から導電性基板 1 1 が構成される場合、導電性基板 1 1 は、優れた光反射性を付与されるため、透過光を反射させて光を再利用させることができる。
40
50

【0031】

また、導電性基板11が、透光性のもの(SnO_2 :F(Fドープ SnO_2))膜付き青板ガラス等)の場合であっても、導電性基板11の裏面に光反射性のアルミニウムや銀等から成るシートや膜等を形成して、光反射性を付与しても構わない。

【0032】

導電性基板11の厚みは0.01mm~5mmが好ましく、0.02mm~3.0mmがより好ましい。

【0033】

また、導電性基板11は、絶縁基板11aと導電膜11bから構成されてもよい。

【0034】

絶縁基板11aとしては、例えば、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)、ポリイミド、ポリカーボネート等の樹脂材料、または青板ガラス、ソーダガラス、硼珪酸ガラス、セラミックス等の無機材料、または導電性樹脂材料、有機無機ハイブリッド材料等が挙げられる。

【0035】

導電膜11bとしては、例えば、チタン層/IITO層/チタン層等の積層構造、密着層付きのTi層/Ag層/Ti層等の積層構造、銀膜等が挙げられる。導電膜11bは、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、電解析出法等で形成される。

【0036】

導電膜11bの厚みは0.001 μm ~10 μm が好ましく、0.05 μm ~2.0 μm がより好ましい。

【0037】

<酸化物半導体>

本発明における酸化物半導体12は、導電性基板11上に形成されたものである。

【0038】

酸化物半導体12としては、二酸化チタン等からなる多孔質のn型酸化物半導体等が好適に使用される。

【0039】

酸化物半導体(例えば、電子輸送体)12は、通常、二酸化チタン等(n型金属酸化物半導体)から成るものが用いられ、好適には粒状体または線状体(針状体、チューブ状体、柱状体等)の複数が集合して成るものがよい。このとき、平均粒径または平均線径は5~500nmであることが好ましく、10~200nmであることがより好ましい。平均粒径または平均線径が5nm未満とするだけの材料の微細化は困難な傾向があり、また、500nmをこえると、接合面積が小さくなり光電流が著しく小さくなる傾向がある。

【0040】

酸化物半導体12としては、酸化チタン(TiO_2)が最適であり、他の材料としては、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ニオブ(Nb)、インジウム(In)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、ジルコニウム(Zr)、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、バナジウム(V)、タングステン(W)等の金属元素の少なくとも1種以上の金属酸化物半導体がよく、また窒素(N)、炭素(C)、弗素(F)、硫黄(S)、塩素(Cl)、リン(P)等の非金属元素の1種以上を含有してもよい。酸化チタン等はいずれも電子エネルギーバンドギャップが可視光のエネルギーより大きい2~5eVの範囲にあり、好ましい。また、酸化物半導体12は、電子エネルギー準位においてその伝導帯が色素の伝導帯よりも低いn型半導体がよい。

【0041】

酸化物半導体12の空孔率は、20~80%であることが好ましく、40~60%であることがより好ましい。酸化物半導体12がこのような空孔率を有することにより、光作用極の表面積を1000倍以上に高めることができ、光吸収と発電と電子伝導を効率よく行なうことができる。

10

20

30

40

50

【0042】

酸化物半導体12の厚みは0.1~50 μm が好ましく、1~20 μm がより好ましい。厚みが0.1 μm 未満では、光電変換作用が著しく小さくなって実用に適さず、また、厚みが50 μm をこえると、光の透過が困難となる。

【0043】

酸化物半導体12が二酸化チタンから成る場合、その製造方法は以下ようになる。

【0044】

まず、 TiO_2 のアナターゼ粉末にアセチルアセトンを添加した後、脱イオン水とともに混練し、界面活性剤で安定化させた二酸化チタンのペーストを作製する。次に、作製したペーストをドクターブレード法で導電性基板11の導電膜11b上に一定の速度で塗布し、大気中において300~600、好適には400~500で、10分~60分、好適には20分~40分処理することにより、多孔質の酸化物半導体12を形成する。

10

【0045】

<光励起体>

本発明において光励起体13は、酸化物半導体12の表面に付着されたものであり、カルボキシル基を含有している。

【0046】

光励起体13としては、入射光に対する光電流効率(Incident Photon to Current Efficiency; IPCE)、いわゆる感度が、図1および図2における電解質14の吸収波長や、図2における非晶質半導体層16の吸収波長よりも長波長側へ伸びている特性を有しているものが好ましい。とくに、電解質14などにより吸収されることが少ないため、吸収ピークが約700nmより長波長側にピーク感度を有するものがとくに有効である。

20

【0047】

そのような光励起体13として、ビス型スクアリリウムシアニン色素がIPCEのピーク波長が800nm近くにあり有効である。他に、波長700nm以上に高い感度(IPCE)をもつアズレニウム塩化合物、スクワリン酸誘導体、トリアリルピラゾリン、ヒドラゾン誘導体、ピフェニルジアミン誘導体、トリ-p-トリルアミン(TPTA)、トリアゾ顔料、型無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、スクアリリウムシアニン、ブラックダイ、クマリン、ジケトナート、Re錯体、Os錯体、Ni錯体、Pd錯体、Pt錯体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体等の光励起体13が好ましい。

30

【0048】

上記光励起体13のなかでも、後述するpHが2.4~6の電解質14とともに使用されることで、光の吸収ピークが、大きく長波長側にシフトされ、光の長波長成分を十分に吸収できるという効果が得られることから、ブラックダイが光励起体として好適に使用される。

【0049】

多孔質の酸化物半導体12に光励起体13を吸着させる方法としては、酸化物半導体12を形成した導電性基板11を、光励起体13を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。この場合、溶液及び雰囲気温度は特に限定されるものではなく、例えば、大気圧下、室温であってもよい。また、浸漬時間は光励起体13、溶媒の種類、溶液の濃度等により適宜調整することができる。これにより、光励起体13を多孔質の酸化物半導体12に吸着させることができる。

40

【0050】

光励起体13を溶解させるために用いる溶媒は、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル等の窒素化合物等を1種または2種以上混合したものが挙げられる。この場合、溶液中の光励起体13の濃度は $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1:リットル(1000 cm^3))程度が好ましい。

50

【0052】

<透明導電層>

本発明における透明導電層17は、酸化物半導体12と間隔をあけて対向するように配置され、導電性基板11の対極の電極として使用されたものである。透明導電層17と酸化物半導体12との間隔は、光電変換装置中において、後述する電解質14が十分に作用する量の設けられるように設定される。

【0053】

透明導電層17としては、低温成長のスputタリング法や低温スプレー熱分解法で形成したスズドーパ酸化インジウム層(I₂O₃層)や不純物ドーパの酸化インジウム層(In₂O₃層)等がよい。他には、溶液成長法で形成した不純物ドーパの酸化亜鉛層(ZnO層)等がよく、また、ITO層、In₂O₃層、ZnO層を積層して用いてもよい。

10

【0054】

また、熱CVD法で形成したフッ素ドーパの二酸化スズ層(SnO₂:F層)等を用いてもよい。他には、不純物ドーパの酸化インジウム層(In₂O₃層)等が使える。

【0055】

他の成膜法として、真空蒸着法、イオンプレーティング法、ディップコート法、ゾル・ゲル法等がある。

【0056】

透光性導電層17は、表面に凹凸を有することが好ましい。凹凸は、入射光の波長オーダーの大きさであることが好ましく、それにより、十分な光の閉じ込め効果が得られる。

20

【0057】

また、透明導電層17として、真空蒸着法やスputタリング法等で形成したAu, Pd, Al等から成る、光が透過可能な薄い金属層でもよい。

【0058】

<電解質>

本発明における電解質14は、酸化物半導体12と透明導電層17との間に設けられ、pHが2.4~6のものをいう。pHが6をこえると、光の吸収ピークが短波長側にシフトし、長波長感度が減少するため、高効率化が困難となる。pHが2.4未満では、光励起体13の色素骨格が壊れてしまう傾向がある。電解質14は特に、pHが3~5.5であることが好ましく、pHがこの範囲内であることにより、長波長感度を十分に増加させたうえで、光電変換装置の高効率化が可能となる。なお、本発明において、電解質14のpHは、JIS Z 8802に規定されたガラス電極法を適用するpHメーター(例えば、株式会社佐藤計量器製作所製のハンディ型pH計:SK-620PHなど)を用いて25で測定されたpH値をいう。また、pHメーターでは、電極間の電位差を測定することによりpH値を算出しているため、測定したpH値は電位で表すことができる。例えば、pHが6は39mVに、また、pHが3~5は88~187mVに換算することができる。

30

【0059】

従来の色素増感型太陽電池に使用されていた電解質は、電解質を酸性にすることで変換効率が低下すると考えられていたため、ほぼ中性のものが用いられていたが、本発明では、電解質14のpHを2.4~6と弱酸性の範囲内に制御することにより、電解質が中性のものよりも大きく変換効率を向上させたものである。

40

【0060】

電解質14としては、最もよいキャリア移動を示すことから電解液が、また、液漏れ等を防止できることからゲル化剤を添加したゲル電解質が好ましい。

【0061】

pHが2.4~6の酸性度の電解質中に含まれるものとしては、ヨウ化物、酸(無機酸)が好適に用いられる。これらは、電解質中に含まれることにより、酸性度を調整させる酸性度調整材として使用される。

【0062】

50

ヨウ化物としては、Li, Na, K等のアルカリ金属のヨウ化物、Mg, Ca等のアルカリ土類金属のヨウ化物およびアルキルアンモニウム塩やイミダゾリウム塩のヨウ化物とI₂との組み合わせでpHを調整することが可能である。これらのなかでもLiI, イミダゾリウム塩のヨウ化物とI₂の組み合わせが、開放電圧の改善が可能であるという点が好ましい。上記の電解質14は2種類以上を混合して用いてもよい。

【0063】

ヨウ化物の他に、レドックス反応を起こさせるものとして臭化物やコバルト錯体なども使用することが可能であるが、本発明では、そのレドックス準位(酸化還元準位)が酸化チタンや光励起体と適合しており、高い電圧(Voc)が期待されることから、ヨウ化物が好ましい。

10

【0064】

酸として用いる無機酸は、HCl, HNO₃またはH₂SO₄のうち少なくとも1種から成る。

【0066】

電解質14に用いられる溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物; 3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物; ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物; エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのエーテル類; メタノール、エタノールなどのアルコール類; エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類; アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物; ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などが挙げられる。なかでも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。これらの溶媒は単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

20

【0067】

また、上記溶媒等の代わりに、不揮発性であり常温において塩である常温溶融塩(イオン性液体)を用いることができる。例えば、溶融塩としては、イミダゾリウム塩, 第4級アンモニウム塩, イソオキサゾリジニウム塩, イソチアゾリジニウム塩, ピラゾリジニウム塩, ピロリジニウム塩, ピリジニウム塩等のヨウ化物を用いることができる。

30

【0068】

上述の溶融塩のヨウ化物としては、例えば、1, 1-ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、1, 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ベンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールアイオダイド、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-n-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド、ピロリジニウムアイオダイド等を挙げることができる。

40

【0069】

ゲル状の電解質14は、大別して化学ゲルと物理ゲルに分けられる。化学ゲルは、架橋反応等により化学結合でゲルを形成するものであり、物理ゲルは、物理的な相互作用により室温付近でゲル化するものである。なお、酸化物半導体12に十分に浸透させるために、常温で低粘度である化学ゲルからなる電解質14が好ましい。

【0070】

化学ゲルからなる電解質を構成するゲル化剤としては、一般的に報告されているゲル化剤を使用することができる。例えば、二つ以上の含窒素複素環を有する化合物と、これと

50

オニウム塩を形成可能なハロゲン含有基を二つ以上含む化合物とを用いることができる。

【0071】

上述の二つ以上の含窒素複素環を有する化合物としては、例えば、ポリビニルイミダゾール、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリベンズイミダゾール、ピピリジル、ターピリジル、ポリビニルピロール、1,4-ジ(4-ピリジル)ブタン、2-(4-ピリジル)エチルエーテル等を挙げることができる。

【0072】

また、上述のハロゲン含有基を二つ以上含む化合物としては、例えば、ジブロモメタン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、ジブロモブタン、ジブロモペンタン、ジブロモヘキサン、ジブロモヘプタン、ジブロモオクタン、ジブロモノナン、ジブロモデカン、ジブ
10
ロモウンデカン、ジブロモドデカン、ジブロモトリデカン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ジクロロペンタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、ジクロロオクタン、ジクロロノナン、ジクロロデカン、ジクロロウンデカン、ジクロロドデカン、ジクロロトリデカン、ジヨードメタン、ジヨードエタン、ジヨードプロパン、ジヨードブタン、ジヨードペンタン、ジヨードヘキサン、ジヨードヘプタン、ジヨードオクタン、ジヨードノナン、ジヨードデカン、ジヨードウンデカン、ジヨード
20
ドデカン、ジヨードトリデカン、1,2,4,5-テトラキスブromoメチルベンゼン、エピクロロヒドリンオリゴマー、エピブromoヒドリンオリゴマー、ヘキサブromoシクロドデカン、トリス(3,3-ジブromo-2-ブromoプロピル)イソシアヌル酸、1,2,3-
トリブromoプロパン、ジヨードパーフルオロエタン、ジヨードパーフルオロプロパン、ジ
ヨードパーフルオロヘキサン、ポリエピクロロヒドリン、ポリエピクロロヒドリンとポリ
エチレンエーテルとの共重合体、ポリエピブromoヒドリン及びポリ塩化ビニルなどの多官
能ハロゲン化合物が挙げられる。こうしたハロゲン化合物は、単独でまたは2種以上を組み合
わせて用いることができる。

【0073】

ゲル状の電解質は、電解質の溶液にゲル化剤が混入した低粘度の前駆体(液相体)を多孔質酸化物半導体に含有させ、加熱、紫外線照射、電子線照射、自然放置等の手段で二次元、三次元の架橋反応を起こさせることによってゲル化できる。

【0074】

上記ゲル化における重合方法としては、光重合、熱重合、自然放置などが挙げられ、用
30
いる構成材料により適宜選択することができる。色素増感太陽電池の多孔質酸化物半導体としては、紫外線領域の光で触媒反応を起こす酸化チタンを用いる場合が多い。このような場合に光重合を行うと、多孔質酸化物半導体に吸着させた色素が分解するなどの問題が考えられるため、熱重合もしくは自然放置により重合を行うのが好ましい。

【0075】

上記熱重合による電解質の前駆体のゲル化の際には、光電変換装置1(電池ユニット)を加熱することが好ましい。加熱処理の温度は、50~200の範囲内にすることが好ましい。これは、次のような理由によるものである。即ち、加熱処理の温度が50未満
40
の場合には、ゲルの重合度が低下して、ゲル状とするのが困難になるおそれがある。一方、200を超える高温で熱処理を行った場合、色素の分解が起こりやすくなる。より好ましくは、加熱処理の温度は70~150である。

【0076】

<触媒層>

触媒層15は、過電圧を下げ、電解質14と薄膜光電変換体2とのオーミック接合を確保するための層である。なお、過電圧とは、光電変換装置1を動作させるために最初に印加する大きな電圧のことをいう。

【0077】

例えば、図2においては、電解質14と非晶質半導体層16との電荷の授受を容易にするというはたらきを示す。

【0078】

10

20

30

40

50

触媒層15としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、コートした錯体の熱分解法等で形成したPt、Pd、またはスピコート法等で成膜したポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT; ポリスチレンスルホナートなどをドーピングしてもよい)、電着法で成膜したポリビニルカルバゾール等の有機半導体材料、あるいはカーボン等が用いられる。また、これらを積層したものをを用いることもできる。

【0079】

<透光性被覆体>

透光性被覆体18の材料としては、フッ素樹脂、シリコンポリエステル樹脂、高耐候性ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等がよく、または金属屋根等に塗布して形成される、アクリル、ウレタン、シリコン、シランカップリング剤、あるいはこれらの混合物等の樹脂が耐候性に優れ、とくに好ましい。他の材料として、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)、ポリイミド、ポリカーボネート等の樹脂シートや白板ガラス、ソーダガラス、珪酸ガラス、セラミックス等の無機シート、有機無機ハイブリッドシート等がよい。

10

【0080】

透光性被覆体18の厚みは0.1 μ m~6mm、好ましくは1 μ m~4mmである。また、防眩性、遮熱性、耐熱性、低汚染性、抗菌性、防かび性、意匠性、高加工性、耐疵付き・耐摩耗性、滑雪性、帯電防止性、遠赤外線放射性、耐酸性、耐食性、環境対応性等を透光性被覆体18に付与することにより、信頼性や商品性をより高めることができる。

【0081】

また、図2の構成の場合、透光性被覆体18として、充分な機械的強度を有する厚みがあり、支持体として使用できれば、予め薄膜光電変換体2を形成しておいても構わない。この場合、透光性被覆体18の厚みは0.05mm~2mmが好ましく、0.1mm~1mmがより好ましい。

20

【0082】

また、透光性被覆体18の光入射側の表面は平坦なものでよいが、入射光の波長オーダーの凹凸を有する表面であることがよく、その場合光閉じ込め効果がある。

【0083】

<下地層>

下地層は図示していないが、図1および図2の構成では、導電性基板11と酸化物半導体12との間に、下地層としての酸化物半導体の薄い(厚み0.05 μ m~2 μ m)緻密層を挿入することができ、これにより、逆電流の発生を抑制が可能となる。

30

【0084】

<非晶質半導体層>

本発明の光電変換装置は、酸化物半導体12と透明導電層17との間に、非晶質半導体層16を含むことができる(図2参照)。非晶質半導体層16は、酸化物半導体12よりも光照射側に位置しており、光の短波長成分(約300~700nm)を吸収する。酸化物半導体12が光の長波長成分を吸収することから、非晶質半導体層16と酸化物半導体12とが設けられていることにより、互いに相補的な光の吸収が可能となる。

【0085】

本発明の光電変換装置が非晶質半導体層16を含む場合、非晶質半導体層16と酸化物半導体12とは直列接続されているために、互いの電流値が適合している必要がある。そのためには、非晶質半導体層16で発生する電流と同等の電流を酸化物半導体12から発生させなければならない。光の入射側に位置する非晶質半導体層16と同等の電流を酸化物半導体12から発生させるためには、非晶質半導体16で吸収されず透過される光の長波長成分を、酸化物半導体12における電流の発生に用いる必要がある。本発明では、光電解質のpHを2.4~6とすることで、その高い変換効率により、非晶質半導体層12と同等の電流を酸化物半導体16から発生させることが可能である。

40

【0086】

なお、非晶質半導体層16としては、非晶質シリコン系の薄膜pin接合層でもよく、

50

CIGS (CuInGaSe) などの化合物半導体系の薄膜接合層でもよい。また、これらの接合層は、pin接合型、pn接合型、ショットキー接合型、ヘテロ接合型などの内部電界を生じるものがよい。

【0087】

非晶質半導体層16は、入射した光を非晶質半導体層16の下側に位置する酸化半導体12まで到達させるために、透光性を有するものである。

【0088】

非晶質半導体層16としては、プラズマCVD法によって連続堆積したpin接合の水素化アモルファスシリコン系半導体層がよい。触媒層15側にp型半導体層を設けたpin接合とするが、逆接合であるnip接合でも構わない。

10

【0089】

ここで、非晶質半導体層16を構成するi型半導体層が非晶質である場合、p型半導体層およびn型半導体層の少なくとも一方が、微結晶を有するもの、または水素化アモルファスシリコン合金系の層でも構わない。例えば、光入射側のp型半導体層は、水素化アモルファスシリコンカーバイドから成るものが、透光性を高めることができ、光の損失が少ないため、より好ましい。

【0090】

非晶質半導体層16を形成する他の堆積法としては、触媒CVD法等でもよい。プラズマCVD法と触媒CVD法を組み合わせると、水素含有量を増加させることができ、非晶質半導体層16の光劣化が抑制できて信頼性が高まる。

20

【0091】

また、非晶質半導体層16は、化学気相成長法によりそれぞれの製膜条件で連続堆積できるので好適である。より詳しく説明すると、例えば、p型a-Si:H(Hドープアモルファスシリコン)層であり、成膜する場合、原料ガスとしてSiH₄ガス、H₂ガス、B₂H₆ガス(H₂で500ppmに希釈したものを)を用い、これらのガスの流量をそれぞれ最適化する。また、p型a-Si:H層の厚みは50~200の範囲がよく、より好適には80~120がよい。50より薄いと、内部電界が形成できず、200より厚いと、光損失が増える。

【0092】

また、例えば、真性非晶質非晶質半導体層がi型a-Si:H層であり、成膜する場合、原料ガスとしてSiH₄ガス、H₂ガスを用い、これらのガスの流量を最適化する。i型a-Si:H層の厚みは500~5000(0.05μm~0.5μm)の範囲がよく、より好適には1500~2500(0.15μm~0.25μm)がよい。500より薄いと、十分な光電流が得られず、5000より厚いと、後側の色素増感型光電変換体3に光を透過させることができない。

30

【0093】

また、例えば、n型a-Si:H層を成膜する場合、原料ガスとして(H₂で1000ppmに希釈したものを)を用い、これらのガスの流量をそれぞれ最適化する。n型a-Si:H層の厚みは50~200の範囲がよく、より好適には80~120がよい。50より薄いと、内部電界が形成できず、200より厚いと、光損失が増える。

40

【0094】

シリコン系半導体層16を形成する際の導電性基板11の温度は、何れの層の場合にも150~300の範囲がよく、より好適には180~240がよい。150より低くても、また300よりも高くても、好適な光半導体は得られない。

【実施例】

【0095】

以下に、作製条件等のそれぞれ異なる光電変換装置の作製法および特性値について記載する。

【0096】

(実施例1)

50

導電性基板として、厚みが0.3mmのチタンシート(サイズ2cm×2cm)に、電子輸送体である多孔質の二酸化チタンを形成した。前記多孔質の二酸化チタンの製造方法を以下に示す。

【0097】

まず、TiO₂のアナターゼ粉末にアセチルアセトンを添加した後、それらを脱イオン水とともに混練し、界面活性剤により安定化させることで酸化チタンのペーストを作製した。そして、作製したペーストをドクターブレード法により、透明導電膜が形成されているチタン層の面上に、一定の速度で塗布し、大気中において450℃で30分間焼成することにより前記多孔質の二酸化チタンを製造した。

【0098】

色素としてブラックダイ(ソラロニクス社製)を用い、また、色素を溶解させるための溶媒としてアセトニトリルとt-ブタノール(容積比で1:1)とを用い、二酸化チタン層を形成したチタンシートを、色素を溶解させた溶液に浸漬させて、色素を二酸化チタン層に担持させた。浸漬した時間は24時間、そのときの導電性基板の温度は24℃であった。

【0099】

次に、ITO膜付きのPETフィルムにスパッタ装置で白金を被膜することで得られたシートと前記色素担持の二酸化チタン付きチタンシートを対面させて、この間に下記電解質を添加して軽く貼り合わせて、光電変換装置を作製し、特性評価に使用した。

【0100】

ここで電解質として、液体電解質であるI₂(0.05mol/l)とLiI(1.0mol/l)とHCl(0.06mol/l)とを、溶媒アセトニトリルと混合して、pH測定器によるpH値が4.0(138mV)になるように調整した。

【0101】

(比較例)

電解質中に、0.1mol/lのLiIが含まれ、HClは含まれておらず、さらに、pH測定器によるpH値が6.4(19mV)である以外は、実施例1と同様にして、比較例の光電変換装置を作製した。

【0102】

(実施例2)

電解質中に、HClは含まれておらず、pH測定器によるpH値が5.0(88mV)である以外は、実施例1と同様にして実施例2の光電変換装置を作製した。

【0103】

(実施例3)

電解質中に、HClに替えて0.13mol/lのHNO₃が含まれており、pH測定器によるpH値が3.1(182mV)である以外は、実施例1と同様にして実施例3の光電変換装置を作製した。

【0104】

(実施例4)

電解質中に0.2mol/lのHClが含まれており、pH測定器によるpH値が1.6(256mV)である以外は、実施例1と同様にして実施例4の光電変換装置を作製した。

【0105】

(実施例5)

電解質中に、0.1mol/lのLiIが含まれ、さらに、HClに替えてピリジン系添加剤(0.2mol/l)が含まれており、pH測定器によるpH値が5.6(59mV)である以外は、実施例1と同様にして実施例5の光電変換装置を作製した。

【0106】

(実施例6)

電解質中に、0.1mol/lのLiIが含まれ、さらに、HClに替えてピリジン系

10

20

30

40

50

添加剤 (0.3 mol/l) が含まれており、pH測定器によるpH値が6.0 (39 mV) である以外は、実施例1と同様にして実施例6の光電変換装置を作製した。

【0107】

(実施例7)

電解質中に、0.05 mol/lのLiIが含まれ、さらに、HClに替えてピリジン系添加剤 (0.5 mol/l) が含まれており、pH測定器によるpH値が6.9 (-5 mV) である以外は、実施例1と同様にして実施例7の光電変換装置を作製した。

【0108】

(実施例8)

電解質中に0.03 mol/lのHClが含まれており、pH測定器によるpH値がpH = 4.6 (108 mV) である以外は、実施例1と同様にして実施例8の光電変換装置を作製した。

【0109】

(実施例9)

電解質中に、HClに替えて0.07 mol/lのHNO₃が含まれており、pH測定器によるpH値が3.6 (157 mV) である以外は、実施例1と同様にして実施例3の光電変換装置を作製した。

【0110】

(実施例10)

電解質中に、HClに替えて0.2 mol/lのCH₃COOHが含まれており、pH測定器によるpH値が2.4 (216 mV) である以外は、実施例1と同様にして実施例3の光電変換装置を作製した。

【0111】

以上のようにして得られた実施例1~10および比較例1の色素増感型太陽電池を、25、AM1.5下、100 mW/cm²の条件下にて、それぞれの光電変換効率を測定した。なお、pH測定としては、JIS Z 8802 に規定されたガラス電極法を適用している株式会社佐藤計量器製作所製のハンディ型pH計 SK-620PHを用いた。

【0112】

測定されたそれぞれの光電変換効率に対して、比較例の光電変換効率を基準 (100) とし、実施例1~10の光電変換効率をそれぞれ指数表示した (光電変換効率指数)。実施例1は130、実施例2は120、実施例3は115、実施例4は93、実施例5は110、実施例6は105、実施例7は90、実施例8は125、実施例9は127、実施例10は105となった。

【0113】

横軸にpHを、また、縦軸に上述の指数をとり、プロットしたデータを図3に示す。

【0114】

図3の結果より、とくにpH値が3および5.5において変曲点を有しており、3~5.5の範囲内において光電変換効率指数が大きく向上していることがわかる。

【0115】

次に、非晶質半導体層を含む光電変換装置 (積層型光電変換装置) についての作製法および特性値について記載する。

【0116】

(実施例11)

透明導電層 (SnO₂:F膜 (FTO膜)、シート抵抗10 /) 付きガラス基板 (サイズ1 cm x 2 cm) 上に、まずプラズマCVD装置を用いて、第2導電型シリコン系半導体層としてのp型a-Si:H層、真性非晶質シリコン系半導体層としてのi型a-Si:H層、第1導電型シリコン系半導体層としてのn型a-Si:H層を、順次連続して真空中で堆積させ、薄膜光電変換体を作製した。

【0117】

10

20

30

40

50

このとき、p型 a - Si : H 層を形成するための原料ガスとして、SiH₄ ガス、B₂H₆ ガス (H₂ で希釈したもの) を用い、これらのガスの流量をそれぞれ 2.7 sccm、9 sccm とし、100 (0.010 μm) の厚みで堆積させた。

【0118】

また、i 型 a - Si : H 層を形成するための原料ガスとして、SiH₄ ガス、H₂ ガスを用い、これらのガスの流量をそれぞれ 5 sccm、20 sccm とし、1500 の厚みで堆積させた。

【0119】

さらに、n 型 a - Si : H 層を形成するための原料ガスとして、SiH₄ ガス、H₂ ガス、PH₃ ガス (H₂ で希釈したもの) を用い、これらのガスの流量をそれぞれ 2.7 sccm、37 sccm、2.8 sccm とし、200 の厚みで堆積させた。

10

【0120】

なお、ガラス基板の温度は、p 型 a - Si : H 層、i 型 a - Si : H 層、n 型 a - Si : H 層のいずれの形成の場合にも 200 とした。

【0121】

次に、スパッタリング装置を用いて、n 型 a - Si : H 層上に、触媒層としての Pt 層を厚み 0.01 μm となるよう堆積した。このとき、Pt 層は薄いため高抵抗となっており、シート抵抗が測定できなかった。

【0122】

次に、導電膜として、透明導電膜 (SnO₂ : F (FTO 膜)、シート抵抗 10 /) 付きガラス基板 (サイズ 1 cm × 2 cm) 上に、多孔質の二酸化チタン層を形成した。

20

【0123】

酸化物半導体 (電子輸送体) である二酸化チタン層は以下のようにして形成した。

【0124】

まず、TiO₂ のアナターゼ粉末にアセチルアセトンを添加した後、脱イオン水とともに混練し、界面活性剤で安定化させた二酸化チタンのペーストを作製した。次に、作製したペーストをドクターブレード法によって、透明導電膜上に、一定の速度で塗布し、大気中において 450 で 20 分焼成し、多孔質の二酸化チタン層を形成した。

【0125】

次に、色素としてブラックダイ (ソラロニクス社製) を用い、色素を溶解させるために用いる溶媒としてアセトニトリルと t - ブタノール (容積比で 1 : 1) を用い、二酸化チタン層を形成した導電性基板を、色素を溶解した溶液に浸漬して、色素を二酸化チタン層に担持させた。浸漬した時間は 24 時間、そのときの導電性基板の温度は 24 であった。

30

【0126】

次に、触媒層を積層した薄膜光電変換体と、色素を担持させた多孔質の二酸化チタン層が形成された透明導電膜付ガラス基板とを、二酸化チタン層に下記の液体電解質を含有させて軽く貼り合わせることで、積層型光電変換装置を作製した。正孔輸送体 (電解質) としては、実施例 1 の場合と同様にして、液体電解質である I₂ と LiI と HCl を含むアセトニトリル溶液を調整して、pH 測定器による pH 値が 4 である電解質を用いた。

40

【0127】

得られた積層型光電変換装置は、AM 1.5 下、100 mW / cm² で比較的高い短絡電流密度 10.00 mA / cm²、高い開放端電圧 1.435 V を示した。

【0128】

以上のように、実施例 11 においては、本発明の積層型光電変換装置が容易に作製でき、しかも高い光電変換効率を実現することができた。また、積層型光電変換装置の電圧印加時のリーク電流特性は良好であり、暗所にて -1.6 V 時の電流密度は 0.075 mA / cm² であった。

【図面の簡単な説明】

【0129】

50

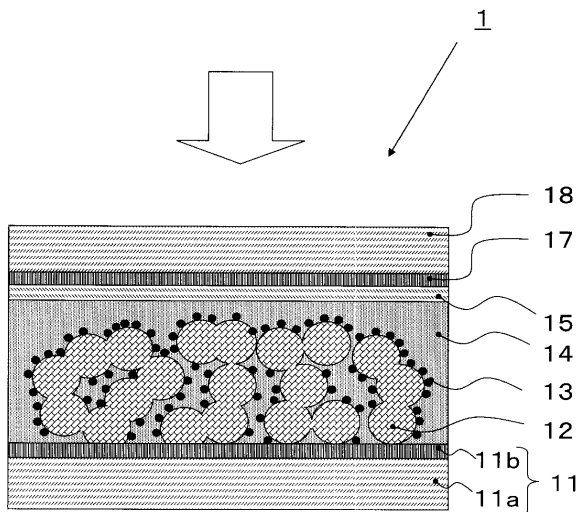
- 【図1】本発明の光電変換装置の一例を示す断面図である。
- 【図2】本発明の光電変換装置の一例を示す断面図である。
- 【図3】pHと光電変換効率指数との関係を示すグラフである。
- 【図4】従来の光電変換装置（順入射型）の一例を示す断面図である。
- 【図5】従来の光電変換装置（逆入射型）の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

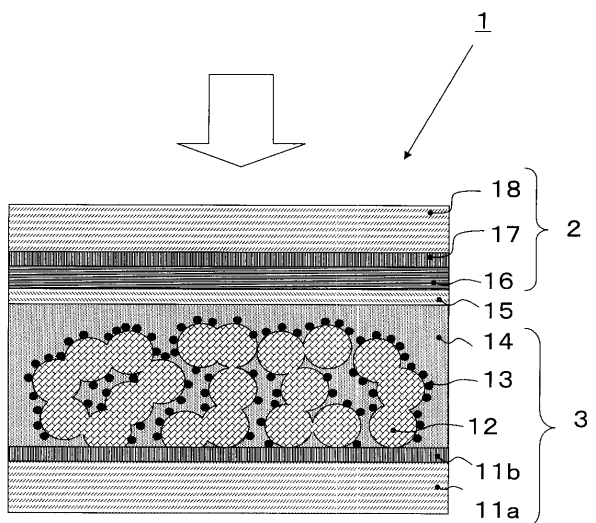
【0130】

- 1, 31, 51 : 光電変換装置
- 2 : 薄膜光電変換体 (トップセル)
- 3 : 色素増感型光電変換体 (ボトムセル)
- 11, 21, 41 : 導電性基板
- 12, 22, 42 : 酸化物半導体
- 13, 23, 43 : 光励起体
- 14, 24, 44 : 電解質
- 15, 25, 45 : 触媒層
- 16 : 非晶質半導体層
- 17, 27, 47 : 透明導電層
- 18, 28, 48 : 透光性被覆体

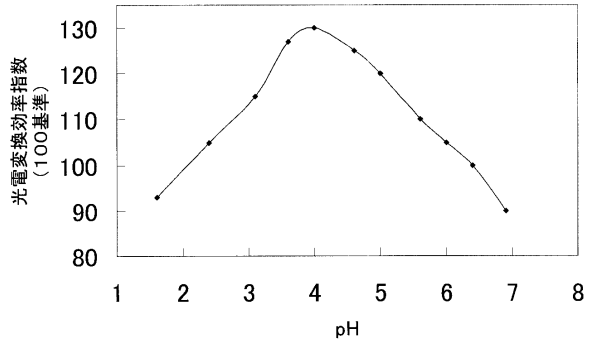
【図1】



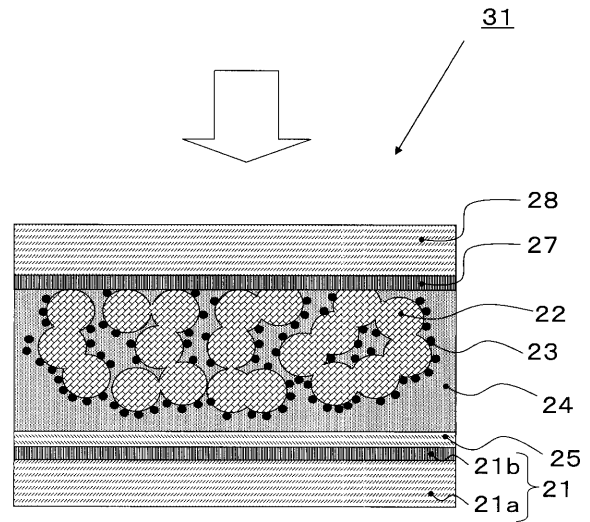
【図2】



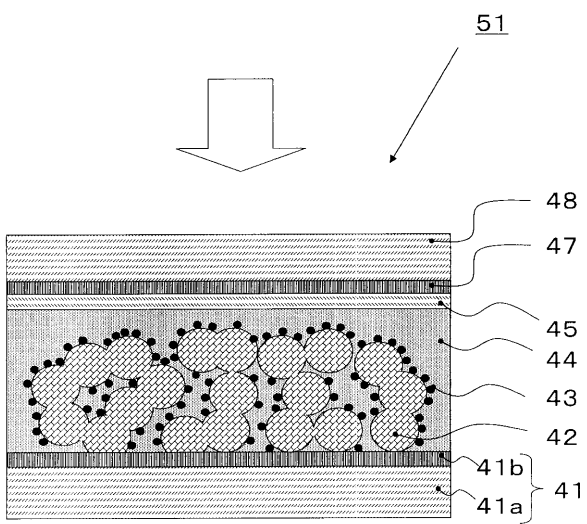
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-120504(JP,A)

Kang, et al, Enhanced stability of photocurrent-voltage curves in Ru(II)-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes with carboxylic acids, Journal of the Electrochemical Society, 2000年, 147(8), 3049-3053

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04