

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5288429号  
(P5288429)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B O 1 J 35/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/02 J
<b>B O 1 J 21/06 (2006.01)</b>	B O 1 J 21/06 M
<b>B O 1 J 37/04 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/04 1 O 2
<b>B O 1 J 37/08 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/08
<b>C O 1 G 23/053 (2006.01)</b>	C O 1 G 23/053

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-233699 (P2005-233699)	(73) 特許権者	594156880
(22) 出願日	平成17年8月11日 (2005.8.11)		三重県
(65) 公開番号	特開2007-44657 (P2007-44657A)		三重県津市広明町 1 3 番地
(43) 公開日	平成19年2月22日 (2007.2.22)	(74) 代理人	100094190
審査請求日	平成20年6月17日 (2008.6.17)		弁理士 小島 清路
		(74) 代理人	100122127
			弁理士 早川 大刀夫
		(74) 代理人	100117134
			弁理士 萩野 義昇
		(72) 発明者	村山 正樹
			三重県津市高茶屋五丁目5番45号 三重 県科学技術振興センター 工業研究部内
		(72) 発明者	山崎 栄次
			三重県津市高茶屋五丁目5番45号 三重 県科学技術振興センター 工業研究部内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタニア多孔質層の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタニアペーストを基材に塗布し、その後、120～280 で熱処理するチタニア多孔質層の製造方法において、

上記チタニアペーストは、チタニア粉末及び媒体を含有する分散体と、チタンアルコキシド及び有機溶媒を含有する溶液に水を添加してなるゾルとを混合する方法により製造され、

上記チタンアルコキシドに含有されるチタン元素のモル数 ( a ) と、上記チタニア粉末に含有されるチタン元素のモル数 ( b ) との比 ( a / b ) が 0 . 2 5 ~ 0 . 4 0 であり、

上記チタニア多孔質層が有する細孔の容積は、細孔径 1 0 0 近傍において下限値となり、且つ該下限値から 1 0 0 0 の間で徐々に大きくなっており、

細孔分布測定装置を用いて吸着ガスとして窒素ガスを使用し、B J H 吸着法により細孔分布を測定した場合に、細孔径 1 0 0 の細孔の容積が  $( 0 . 1 \sim 0 . 3 ) \times 1 0 ^ { - 3 } \text{ c c } / \text{ g}$ 、且つ細孔径 1 0 0 0 の細孔の容積が  $( 0 . 6 \sim 1 . 0 ) \times 1 0 ^ { - 3 } \text{ c c } / \text{ g}$  であることを特徴とするチタニア多孔質層の製造方法。

【請求項 2】

上記媒体は、メタノール、エタノール、ブタノール、2 - プロパノール及びブチルカルビトールのうちの少なくとも 1 種であり、上記有機溶媒は、メタノール、エタノール、ブタノール及びプロパノールのうちの少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のチタニア多孔質層の製造方法。

## 【請求項 3】

上記分散体に、有機分散剤であるアセチルアセトンが含有されている請求項 1 又は 2 に記載のチタニア多孔質層の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、チタニア多孔質層の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、チタンアルコキシドを用いたゾルゲル法と、チタニア粉末を用いてボールミル等によりペーストを調製する方法とを組み合わせたチタニアペーストをチタニア粉末を用いて調製された従来のペーストより低温で熱処理してなるチタニア多孔質層の製造方法に関する。

10

本発明は、色素増感型太陽電池の光電極、光センサ、並びに水質浄化及び大気浄化等の環境の浄化などに用いられる光触媒の技術分野において利用することができる。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境に調和し、安価でクリーンな自然エネルギーを用いた環境浄化システムが要求され、地球上の自然エネルギーの 1 種である太陽エネルギーを利用した光触媒技術が注目されている。この光触媒は、光を吸収して高いエネルギー状態になり、その後、エネルギーを対象物質に与えて、化学反応を生じさせる物質であり、その原理は半導体理論に基づくものである。現在、各種の光触媒が提案されているが、強い酸化力を有し、且つ化学的に安定であり、無毒であるチタニア触媒が有望視されている。1980年代には、この光触媒は環境浄化に応用されるようになり、汚染水の無害化及び清浄化、並びに大気中の NOx ガスの分解、除去などに用いられている。

20

## 【0003】

また、太陽光発電では、現在、単結晶シリコン、多結晶シリコン及びアモルファスシリコン等を用いた太陽電池が実用化され、主力技術となっている。このシリコン系太陽電池は、優れた光電変換効率を有しているが、素材製造にかかるエネルギーコストが高く、価格及び材料供給等における制限もある。一方、Gratzel 等により提案された色素増感型太陽電池が安価な太陽電池として注目されている（例えば、特許文献 1 及び非特許文献 1 参照。）。この太陽電池は、増感色素を担持させたチタニアからなる光電極と対極との間に電解液を介在させた構造を有し、現行のシリコン系太陽電池に比べて変換効率は低いものの、材料、製法等の面でコストダウンが可能である。

30

## 【0004】

チタニアを光触媒として用いる場合、各種の基材にチタニアを含有する薄膜を形成し、これを触媒層として用いることが多い。この薄膜を形成する方法としては、チタンアルコキシドと有機溶媒とを含有する溶液に水を添加してなるゾルを基材に塗布し、この塗膜を熱処理して脱水縮合させてゲルとし、これを焼成する方法が知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。また、チタニア粉末と水等の媒体などをボールミル等により混合してペーストを調製し、このペーストを基材に塗布し、これを焼成する方法も知られている。

## 【0005】

【特許文献 1】特開平 1 - 220380 号公報

40

【非特許文献 1】Nature 誌（第 353 巻、pp. 737 - 740、1991 年）

【特許文献 2】特開 2003 - 252626 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

チタンアルコキシドを用いる方法はゾルゲル法ともいわれ、低温で成膜することができる、基材との密着性に優れた薄膜とすることができる、及び多孔質膜の形成が容易である等の長所を有する。しかし、厚膜とすることが容易ではなく、所定の厚さとするためには、基材へのゾルの塗布と、ゲル化及び焼成の工程とを繰り返す必要があり、必ずしも成膜効率が高いとはいえない。また、チタニア粉末を用いてペーストを調製する方法では、短

50

時間で分散性に優れ、安定したペーストが得られ、厚膜に成膜することができるという長所を有する。しかし、ゾルゲル法に比べて高温で焼成する必要がある、より多くの熱エネルギーを必要とするという問題がある。

【0007】

本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、チタンアルコキシドを用いるゾルゲル法と、チタニア粉末を用いる混合法とを組み合わせ、特に、ゾルゲル法が有する低温で成膜することができるという長所と、混合法が有する容易に厚膜に成膜することができるという長所とを併せて有するチタニアペーストを用いて低温で熱処理して成膜するチタニア多孔質層の製造方法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】

【0008】

本発明は以下のとおりである。

1. チタニアペーストを基材に塗布し、その後、120～280 で熱処理するチタニア多孔質層の製造方法において、

上記チタニアペーストは、チタニア粉末及び媒体を含有する分散体と、チタンアルコキシド及び有機溶媒を含有する溶液に水を添加してなるゾルとを混合する方法により製造され、

上記チタンアルコキシドに含有されるチタン元素のモル数(a)と、上記チタニア粉末に含有されるチタン元素のモル数(b)との比(a/b)が0.25～0.40であり、

上記チタニア多孔質層が有する細孔の容積は、細孔径100 近傍において下限値となり、且つ該下限値から1000 の間で徐々に大きくなっており、

細孔分布測定装置を用いて吸着ガスとして窒素ガスを使用し、B J H吸着法により細孔分布を測定した場合に、細孔径100 の細孔の容積が $(0.1 \sim 0.3) \times 10^{-3} \text{ c c / g}$ 、且つ細孔径1000 の細孔の容積が $(0.6 \sim 1.0) \times 10^{-3} \text{ c c / g}$ であることを特徴とするチタニア多孔質層の製造方法。

2. 上記媒体は、メタノール、エタノール、ブタノール、2-プロパノール及びブチルカルビトールのうちの少なくとも1種であり、上記有機溶媒は、メタノール、エタノール、ブタノール及びプロパノールのうちの少なくとも1種である上記1.に記載のチタニア多孔質層の製造方法。

3. 上記分散体に、有機分散剤であるアセチルアセトンが含有されている上記1.又は2.に記載のチタニア多孔質層の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

分散体とゾルとを混合するチタニアペーストの製造方法によれば、ペーストを短時間で調製することができ、得られたペーストを用いれば塗膜を容易に厚膜とすることができ、低温で成膜することができるため、熱エネルギーの消費を低減することもできる。

また、媒体が有機溶媒である場合は、チタンアルコキシドの加水分解を容易に制御することができる。

分散体と、チタンアルコキシドと、水とを混合する参考例のチタニアペーストの製造方法、及びチタニア粉末と、チタンアルコキシドと、有機溶媒と、水とを混合する他の参考例のチタニアペーストの製造方法によれば、ペーストを短時間で調製することができ、得られたペーストを用いれば塗膜を容易に厚膜とすることができ、低温で成膜することができるため、熱エネルギーの消費を低減することもできる。

更に、混合の時間が10～20分である場合は、ゾルの凝集等の好ましくない現象を抑えることができる。

本発明のチタニア多孔質層の製造方法によれば、所定の厚さを有し、且つ基材との密着性に優れた多孔質層を、低温で熱処理して形成することができ、熱エネルギーを低減することもできる。

更に、熱処理の温度が120～280 であるため、多孔質層の形成に要する熱エネルギーをより低減することができる。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

以下、本発明を詳しく説明する。

上記「分散体」には、チタニア粉末と媒体とが含有される。

上記「チタニア粉末」は、 $TiO_2$ の粉末であり、粉末を構成するチタニア粒子の粒径は特に限定されない。粒子は微粒であることが好ましく、その粒径は、5～100nm、特に7～70nm、更に10～50nmであることが好ましい。チタニア粒子の粒径が5～100nmであれば、粒子の凝集が抑えられ、且つ適度な空隙率を有するチタニア多孔質層を形成することができる。また、チタニア粒子の形状も特に限定されない。この形状は、球状、楕円体状並びに三角形、四角形等の多角形状などのいずれの形状であってもよく、各種の形状の粒子が混在していてもよい。

10

## 【0011】

上記「媒体」としては、水及び有機溶媒を用いることができる。これらのうちでは、チタンアルコキシドの加水分解を制御することができる有機溶媒が好ましい。有機溶媒は特に限定されず、メタノール、エタノール、ブタノール、2-プロパノール、ブチルカルビトール等のアルコール類、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類などが挙げられる。これらの溶剤のうちでは、後記のゾルの調製時に一般に用いられるアルコール類が好ましく、エタノールが特に好ましい。水を用いる場合、この水は純水等の特定の処理が施された水であってもよく、施されていない水であってもよい。この水としては純水等の特定の処理が施された水が好ましい。更に、媒体は、水と、メタノール及びエタノールの少なくとも一方との混合媒体であってもよい。媒体は1種のみ含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

20

## 【0012】

チタニア粉末と媒体との質量割合は特に限定されず、チタニア粉末と媒体との合計を100質量%とした場合に、チタニア粉末は15～45質量%、特に20～40質量%、更に20～35質量%とすることが好ましい。チタニア粉末が15～45質量%であれば、チタニア粉末を媒体に容易に、且つより均一に分散させることができる。

## 【0013】

分散体には、更に他の成分が含有されていてもよい。この他の成分としては、チタニア粉末の分散性を向上させるための分散剤及びチタニア多孔質層の空隙形成を容易にするための界面活性剤等が挙げられる。

30

分散剤としては、有機分散剤であるアセチルアセトン及び無機分散剤である硝酸等を用いることができる。分散剤としては、チタニア粉末を媒体により均一に分散させることができ、チタニア粉末と媒体との分離等を生ずることのないアセチルアセトンが好ましい。また、界面活性剤は特に限定されず、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤等のいずれも用いることができる。

## 【0014】

分散体は各種の混合装置を用いて調製することができる。この混合装置としては、セラミック粉末と媒体との混合において一般的な、ボールミル、振動ミル及びアトリションミル等を用いることができる。この混合装置としては、特に遊星ボールミル等のボールミルが好ましい。

40

## 【0015】

上記「ゾル」は、チタンアルコキシドと、有機溶媒とを含有する溶液に水を添加してなる。チタンアルコキシドは水によって加水分解され、水酸化チタンを含有するゾルが形成される。

上記「チタンアルコキシド」を構成するアルコキシル基は特に限定されないが、短鎖のアルキル基、例えば、炭素数1～4のアルキル基を有するアルコキシル基であることが好ましい。このアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基及び*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

このチタンアルコキシドとしては、例えば、チタンテトラ*i*-プロポキシド、チタンテ

50

トラン - プロキシド、テトラキス(2 - エチルヘキシルオキシ)チタン、チタンテトラステアリルオキシド、ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン、ジイソプロポキシビスアセテ - ト酢酸エチルチタン等が挙げられる。これらのうちでは、チタンテトラ i - プロポキシドが好ましい。

【0016】

上記「有機溶媒」は、チタンアルコキシドを溶解することができればよく、その種類は特に限定されないが、通常、アルコール類が用いられる。このアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール及びプロパノール等が挙げられる。これらのうち、エタノール及び2 - プロパノールが好ましい。

【0017】

ゾルは、上記「溶液」に水を添加してなる。この水によりチタンアルコキシドが加水分解され、水酸化チタンを含有するゾルが形成される。上記「水」は、純水等の特定の処理が施された水であってもよく、施されていない水であってもよい。この水としては純水等の特定の処理が施された水が好ましい。

ゾルを調製する際、溶液には、安定化剤等の助剤を添加することができる。この安定化剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アセチルアセトン等を用いることができる。

【0018】

このチタニアペーストは、本発明では(1)分散体とゾルとを混合することで製造することができる。また、参考例ではあるが(2)分散体と、チタンアルコキシドと、水とを混合することで製造することもできる。この(2)の方法では、分散体は(1)の方法と同様にして調製することができ、チタンアルコキシドとしては、(1)の方法で用いるものと同様のものを用いることができる。(2)の方法では、分散体の調製時に用いられる媒体量によって、必要に応じて更に有機溶媒を混合することもできる。この有機溶媒としては、分散体の調製時に用いられるものと同様の有機溶媒を用いることができる。このように、予め生成させたゾルを用いるのではなく、分散体との混合時にゾルを生成させつつ同時に分散体と混合する方法であっても、チタニア多孔質層の製造において同様に用いることができるチタニアペーストとすることができる。

【0019】

チタニアペーストは、参考例ではあるが(3)チタニア粉末と、チタンアルコキシドと、有機溶媒と、水とを混合することで製造することもできる。この場合の各々の成分としては、(1)の方法で用いるものと同様のものを用いることができる。このように、予め生成させた分散体及びゾルを用いるのではなく、チタニア粉末を有機溶媒に分散させながら、且つゾルを生成させつつ、これらを同時に混合する方法であっても、チタニア多孔質層の製造において同様に用いることができるチタニアペーストとすることができる。

【0020】

上記(1)の方法で、チタンアルコキシドを有機溶媒に溶解させるための工程、及び溶液に水を添加してチタンアルコキシドを加水分解させ、ゾルを生成させるための工程は、ともに攪拌しながら低温下、例えば、 $-5 \sim 5$ 、通常、 $0$  前後の低温で実施される。また、上記(2)及び上記(3)の方法では、混合開始から2分以上、特に5分以上(通常、10分以下)は、低温、例えば、 $-5 \sim 5$ 、通常、 $0$  前後の低温に保持することが好ましい。

この混合の際、上記(1)、(2)及び(3)のいずれの方法の場合も、各々の成分の質量割合は特に限定されないが、チタンアルコキシド1モルに対して、有機溶媒は3~15モル、特に5~10モル、安定化剤は0.5~1モル、特に0.7~0.9モルとすることが好ましい。また、水は、チタンアルコキシド1モルに対して0.5~2.0モル、特に0.8~1.2モル、更に等モル量を添加することが好ましく、これによりゾルの凝集等の好ましくない現象を抑えることができる。

【0021】

上記「混合」には、各種の混合装置を用いることができる。この混合装置としては、セ

10

20

30

40

50

ラミック粉末と媒体との混合において一般的な、ボールミル、振動ミル及びアトリションミル等を用いることができる。この混合装置としては、特に遊星ボールミル等のボールミルが好ましい。混合の時間は特に限定されないが、上記(1)、(2)及び(3)のいずれの方法の場合も、10～30分とすることができ、10～20分とすることが好ましい。このように短時間の混合であっても、分散性に優れ、成分が分離することのない安定なチタニアペーストとすることができる。また、このように混合時間を短時間とすることで、特に上記(2)及び(3)の方法の場合に、ゾルの凝集等を防止する、又は少なくとも抑えることができる。

#### 【0022】

このチタニアペーストでは、上記(1)、(2)及び(3)のいずれの方法の場合も、得られるチタニアペーストにおけるチタンアルコキッドに含有されるチタン元素のモル数(a)と、上記チタニア粉末に含有されるチタン元素のモル数(b)との比(a/b)は熱処理温度が120以上であるときは、特に比(a/b)が特定の範囲内にあるときに光触媒機能がより向上するため、比(a/b)は0.25～0.40である。比(a/b)が0.25～0.40であれば、チタニア粒子がゾルから生成する適量のゲルにより覆われ、適度な空隙率を有するチタニア多孔質層とすることができ、例えば、色素増感型太陽電池の光電極として用いた場合に、光電変換効率を向上させることができる。

10

#### 【0023】

更に、上記(2)の方法におけるチタニア粉末と媒体との質量割合は、前記の(1)の方法における質量割合と同様とすることができる。また、上記(3)の方法では、チタニア粉末と有機溶媒との質量割合を、前記の(1)の方法におけるチタニア粉末と媒体(有機媒体)との質量割合と同様とすることができる。

20

#### 【0024】

上記「チタニア多孔質層」は、チタニアペーストを基材に塗布し、これを120～280で熱処理することで製造することができる。

上記「基材」の材質は特に限定されず、各種の基材を用いることができる。この基材としては、例えば、ガラス板及び樹脂シート等が挙げられる。樹脂シートである場合、樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスルホン等が挙げられる。

チタニアペーストを基材に塗布する方法は特に限定されず、スクリーン印刷法、ドクターブレード法及びスピンコーティング法等が挙げられる。

30

#### 【0025】

上記「熱処理」の温度は、120～280である。120～280で熱処理することで、ゾルがゲル化され、このゲルによりチタニア粒子が連結され、且つ適度な空隙を有する形態のチタニア多孔質層が形成される。また、熱処理の時間は、チタニア多孔質層の形状、用途及び所望の空隙率等に応じて適宜調整することができる。この熱処理時間は特に限定されないが、15～45分とすることができ、20～40分、特に25～35分とすることが好ましい。

#### 【0026】

このチタニア多孔質層では、特定の細孔径分布を有する多孔質層とすることができる。即ち、細孔径70～500の細孔が比較的少なく、細孔径70未満、特に50未満の微細孔範囲、及び細孔径500を越え、特に1000を越える細孔範囲の細孔の割合が高いチタニア多孔質層とすることができる。より具体的には、後記の実施例に記載の方法により細孔分布を評価した場合に、細孔径100の細孔の容積が(0.1～0.3)×10<sup>-3</sup>cc/g、且つ細孔径1000の細孔の容積が0.6～1.0×10<sup>-3</sup>cc/gの細孔を有するチタニア多孔質層とすることができる。

40

#### 【0027】

チタニア多孔質層は、紫外光により作動する光触媒として用いることができる。この場合、チタニア多孔質層の厚さは特に限定されないが、0.3～100μmとすることができ、1～80μmとすることが好ましい。このチタニア多孔質層は、紫外光により作動す

50

る光触媒として種々の用途に用いることができる。例えば、水質浄化及び大気浄化等の環境浄化などの用途に用いることができる。また、基材が吸着性を有するときは、光触媒機能と吸着機能とを併せて有する複合体とすることができ、この複合体は、水質浄化及び大気浄化等の用途においてより有用である。

#### 【0028】

チタニア多孔質層は、増感色素を付着させた上記「光触媒層」とすることができる。この増感色素は、チタニア多孔質層が本来有している光電変換の効率を向上させる作用を有する。このように光電変換効率が向上したチタニア多孔質層は、特に、色素増感型太陽電池の光電極として有用であり、その他、各種の光センサ等として用いることもできる。

上記「増感色素」としては、ルテニウム錯体色素及びオスミウム錯体色素等の金属錯体色素、並びにポリメチン色素、メロシアニン色素等の有機色素を用いることができる。増感色素としては、ルテニウム錯体色素が用いられることが多い。チタニア多孔質層に増感色素を付着させる方法は特に限定されず、例えば、増感色素を含有する有機溶媒にチタニア多孔質層を浸漬し、その後、有機溶媒を除去する方法等が挙げられる。

#### 【0029】

増感色素の付着量も特に限定されないが、チタニア多孔質層1gに対して0.01~0.2ミリモル、特に0.02~0.1ミリモルとすることができる。増感色素の付着量が0.01~0.2ミリモルであれば、チタニア多孔質層における光電変換が効率よくされる。また、チタニア多孔質層の厚さは特に限定されないが、5~30 $\mu\text{m}$ とすることができ、10~25 $\mu\text{m}$ 、特に10~20 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0030】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

#### (1)ゾルの調製

出発原料であるチタンテトラ*i*-プロポキシド0.05モル(14.2g)を、攪拌機を備える容量100ミリリットルのガラス容器に投入し、これを氷浴に浸漬し、攪拌しながら、エタノール0.25モル(11.5g)及びアセチルアセトン0.04モル(4.0g)を1分間で添加し、更に攪拌しながら、エタノール0.25モル(11.5g)と水0.05モル(0.9g)との混合溶液を120分間で滴下し、その後、30分間攪拌を継続し、ゾルを生成させた。

#### 【0031】

#### (2)チタニアペーストの製造

遊星ボールミルに、チタニア微粉末[日本アエロジル(degussa)社製、商品名「P25」]6.0g、エタノール16ミリリットル及びアセチルアセトン0.2ミリリットルを投入し、15分間混合して分散体を調製した。ここで一旦ボールミルを停止させ、上記(1)で調製したゾルを、分散体とゾルとの容量比が2:1となるように投入し、更に2分間混合を継続し、チタニアペーストを製造した。尚、このチタニアペーストにおける前記比a/bは0.35となる。

#### 【0032】

#### (3)チタニア多孔質層の製造

上記(2)で製造したチタニアペーストを、透明導電性基板(一面にフッ素ドーパ酸化スズ層が形成されたガラス基板、旭硝子社製、商品名「U-TCO」)のフッ素ドーパ酸化スズ層が形成された面に塗布し、その後、5分間室温(20 $^{\circ}\text{C}$ )で乾燥させた。尚、チタニアペーストは、ガラス基板のフッ素ドーパ酸化スズ層が形成された面に、厚さ60 $\mu\text{m}$ の粘着テープ(住友スリーエム社製)を、間隔10mmで平行に貼着し、このテープ間に投入し、ガラス棒により展延させる方法により塗布した。

このようにしてチタニアペーストからなる塗膜を形成したガラス基板を5枚作製し、これらを電気炉により各々140 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 及び250 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した。この熱処理は、室温(20 $^{\circ}\text{C}$ )からそれぞれの熱処理温度まで15 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温さ

10

20

30

40

50

せ、各々の熱処理温度で30分間保持して行った。その後、自然放冷させ、チタニア多孔質層を製造した。

#### 【0033】

##### 比較例1

乳鉢にチタニア微粉末〔日本アエロジル (degussa) 社製、商品名「P25」〕4.0gを投入し、これにチタニア粒子の凝集を防止するため濃硝酸0.45ミリリットルを添加した。その後、水を0.5ミリリットル添加して10分間チタニア微粉末を分散させる操作を20回繰り返す、次いで、界面活性剤を添加して粘性を調節するとともに、更に分散させた。その後、得られたペーストを実施例1の(3)と同様にしてガラス基板のフッ素ドーパ酸化スズ層が形成された面に塗布し、温度が450である他は実施例1の(3)と同様にして熱処理し、チタニア多孔質層を製造した。

この比較例1の方法では、上記の分散操作を20回繰り返すため、分散操作に合計200分もの長時間を要し、これは実施例1の約12倍であり、この方法は量産には不適である。また、この比較例1の方法では、分散の再現性が不良であり、安定した品質のチタニア多孔質層を製造することができない。

#### 【0034】

##### [1] チタニア多孔質層の評価

###### (1) 表面形態

実施例1及び比較例1で製造したチタニア多孔質層の表面形態を電界放射型走査電子顕微鏡(株式会社日立製、型式「S4100」)により観察し、写真を撮影した。実施例1における熱処理温度が150の場合、及び比較例1の各々のチタニア多孔質層の表面形態を、それぞれ図1及び図2に示す。これら図1及び図2によれば、実施例1のチタニア多孔質層は、比較例1のチタニア多孔質層と同様にチタニアのナノ微粒子が集積した構造を有していることが分かる。

尚、実施例1における熱処理温度が上記150の場合を除く他のチタニア多孔質層についても同様にして表面形態を観察したところ、いずれも熱処理温度が上記150のときと大きな差異はないことが確認された。

#### 【0035】

###### (2) 細孔分布の評価

細孔分布測定装置(QUANTA CHROME社製、型式「AUTOSURB-1」)を用いてBJH吸着法により細孔分布を測定した。吸着ガスとしては窒素ガスを用いた。また、実施例1の(1)で調製したゾルを用いて実施例1の(3)と同様にして(熱処理温度は200である。)製造したチタニア多孔質層、及び実施例1の(2)で調製した分散体を用いて比較例1と同様にして製造したチタニア多孔質層についても同様にして細孔分布を測定した。結果を図3に示す。この図3の結果によれば、分散体を用いたチタニア多孔質層の細孔分布は比較例1のチタニア多孔質層と類似である。また、ゾルを用いたチタニア多孔質層は、やや径の小さい側にピークを有している。一方、実施例1のチタニア多孔質層は、更に径の小さい側と、より径の大きい側とに細孔径が分布していることが分かる。

#### 【0036】

##### [2] 色素増感型太陽電池

###### (1) 電池の作製

実施例1の(3)において200で熱処理して製造したチタニア多孔質層を有するガラス基板を、300マイクロモルの色素を溶解させたエタノール溶液に含浸させ、チタニア多孔質層に色素を吸着させた。色素としてはRu(II)錯体である、Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(通称、N3色素、小島化学薬品社製)を用いた。また、対極として、透明導電性基板(一面にインジウム-スズ酸化物層が形成されたガラス基板)のインジウム-スズ酸化物層が形成された面に白金が蒸着されたガラス基板を用いた。これら2枚のガラス基板を、スペーサーとして厚さ50μmの高分子フィルムを介在させ、チタニア多孔質層と白金層とが対向するよう

10

20

30

40

50



にして一体に組み立てた。その後、チタニア多孔質層と白金層との間の空間に電解液を注入して色素増感型太陽電池を作製した。電解液としては、0.1モルのヨウ化リチウム、0.05モルのヨウ素、0.5モルの4-t-ブチルピリジン及び0.5モルのテトラブチルアンモニウムヨウダイトを、アセトニトリルに溶解させた電解液を用いた。尚、電解液は、太陽電池の出力特性を測定する直前に注入した。また、多孔質層の有効面積（チタニア多孔質層の面積）は $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} = 0.25\text{ cm}^2$ である。

#### 【0037】

##### (2) 出力及び光電変換効率の測定

上記(1)で作製した色素増感型太陽電池の出力を、JIS C 8913（結晶系太陽電池セル出力測定方法）に準拠して測定した。即ち、ソーラーシミュレーター（ウシオ電機社製、型式「Module X」）によりAM1.5に補正した太陽光強度（ $0.1\text{ W/cm}^2$ ）の模擬太陽光を照射し、4端子接続された電池の電流-電圧特性を太陽電池性能評価装置（ケースレー社製、型式「Model 2400」）により測定した。バイアス電圧の掃引は50点以上とし、掃引時間は点毎に1秒とした。このようにして図4の電流-電圧曲線を作図し、太陽電池の短絡電流、開放電圧、曲線因子及び光電変換効率を算出した。その結果、短絡電流は1.52mA、開放電圧は0.678V、曲線因子は0.669、光電変換効率は2.75%であった。

#### 【0038】

(3) 実施例1における分散体とゾルの容量比及び熱処理温度を変化させた太陽電池の光電変換効率

実施例1における分散体とゾルとの容量比（分散体の容量：ゾルの容量）を1：1とし（得られるチタニアペーストの前記比a/bは0.70である。）、熱処理温度を150、200及び250としたとき、容量比を2：1（実施例1）とし、熱処理温度を80、100、120、140、150、170、200及び250としたとき、容量比を4：1とし（得られるチタニアペーストの前記比a/bは0.17である。）、熱処理温度を80、100、120、140、150、170及び200としたとき、容量比を10：1とし（得られるチタニアペーストの前記比a/bは0.07である。）、熱処理温度を100及び150としたとき、容量比を20：1とし（得られるチタニアペーストの前記比a/bは0.035である。）、熱処理温度を100及び150としたとき、並びに分散体のみでゾルを用いず、熱処理温度を150、200及び250としたとき、の各々について、実施例1の(2)と同様にしてチタニアペーストを調製し、実施例1の(3)と同様にしてチタニア多孔質層を製造した。これらのチタニア多孔質層を有するガラス基板を用いて上記(1)と同様にして電池を作製し、上記(2)と同様にして光電変換効率を測定した。結果を図5に示す。

#### 【0039】

図5の結果によれば、分散体とゾルとを併用した場合は、150以上の温度域において、それらの容量比及び熱処理温度にかかわらず、いずれも分散体のみでゾルを用いながったときに比べて光電変換効率が高くなっている。特に、分散体とゾルとを容量比2：1で用いた場合は、140という低温で熱処理しても光電変換効率は2.5%と比較的高いことが分かる。更に、分散体とゾルを複合化することによって、従来のゾルのみのときと同様に140未満の低温域で熱処理しても成膜することができ、色素増感型太陽電池の光電極として機能する多孔質層を形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0040】

【図1】実施例1で製造したチタニア多孔質層の表面形態を電界放射型走査電子顕微鏡により観察し、撮影した写真を用いた説明図である。

【図2】比較例1で製造したチタニア多孔質層の表面形態を電界放射型走査電子顕微鏡により観察し、撮影した写真を用いた説明図である。

【図3】実施例1及び比較例1で製造したチタニア多孔質層の細孔分布を示すグラフである。

10

20

30

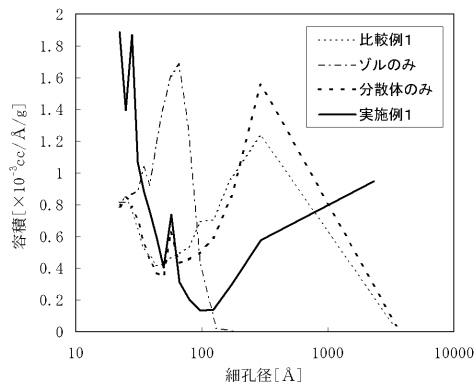
40

50

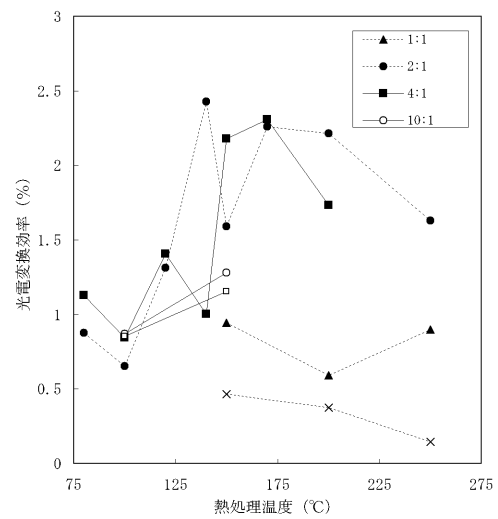
【図4】参考例として作製した色素増感型太陽電池の電流 - 電圧曲線の一例を示すグラフである。

【図5】分散体とゾルの容量比及び熱処理温度を変化させた太陽電池の光電変換効率を示すグラフである。

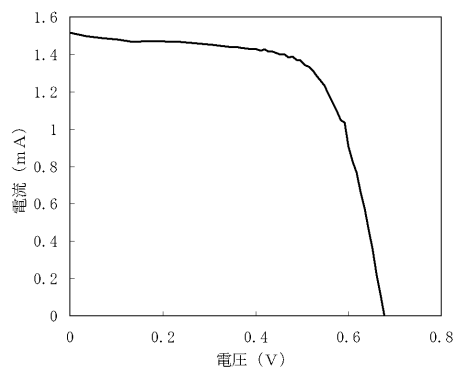
【図3】




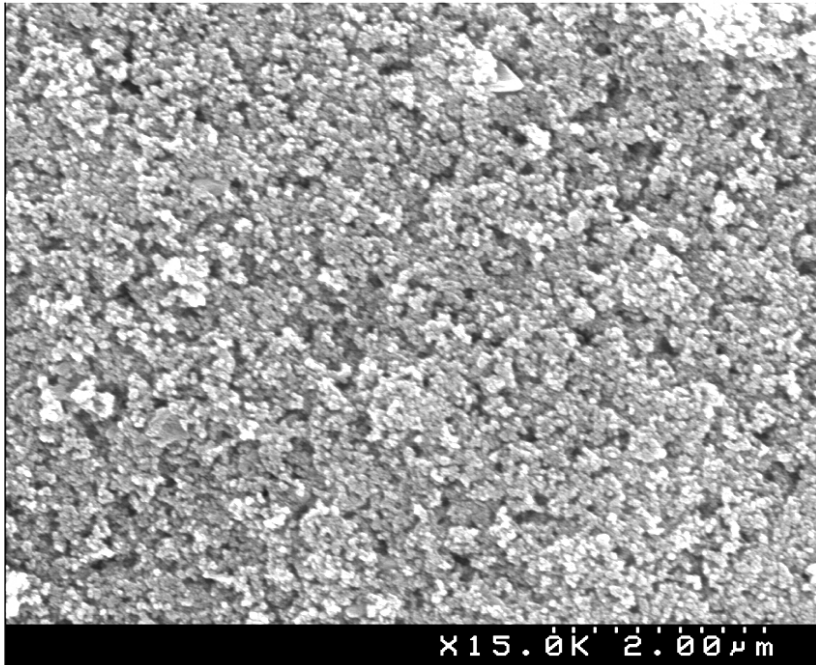
【図5】




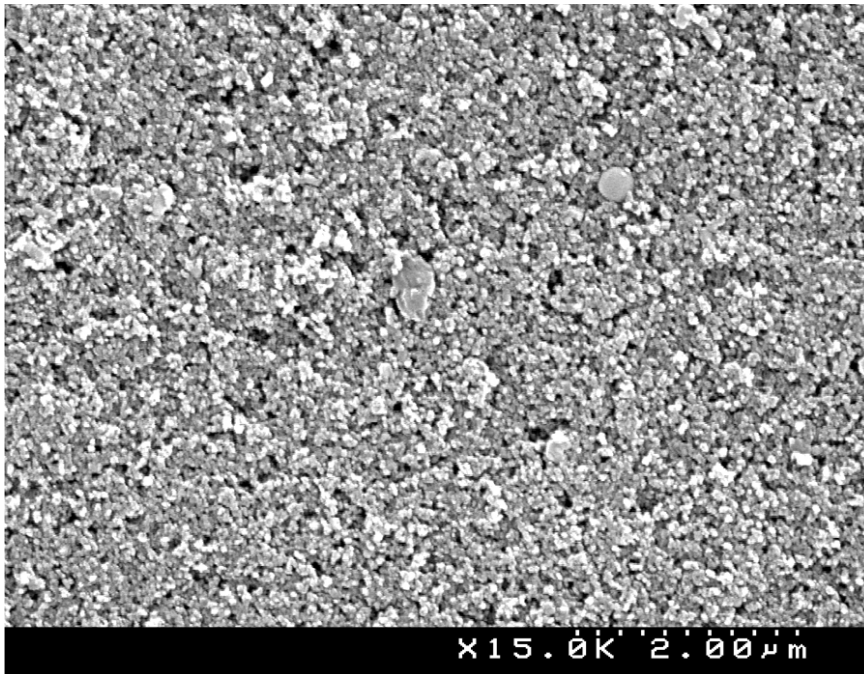
【図4】



【 1】



【 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>C 0 1 G</b>	<b>23/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 G	23/08	
H 0 1 L	31/04	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	Z
H 0 1 M	14/00	(2006.01)	H 0 1 M	14/00	P

(72)発明者 橋本 典嗣  
三重県津市高茶屋五丁目5番45号 三重県科学技術振興センター 工業研究部内

(72)発明者 西川 奈緒美  
三重県津市高茶屋五丁目5番45号 三重県科学技術振興センター 工業研究部内

(72)発明者 庄山 昌志  
三重県津市高茶屋五丁目5番45号 三重県科学技術振興センター 工業研究部内

(72)発明者 増山 和晃  
三重県津市高茶屋五丁目5番45号 三重県科学技術振興センター 工業研究部内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平11-262669(JP,A)  
特開平08-309203(JP,A)  
特許第2618287(JP,B2)  
特開平10-167727(JP,A)  
特開平10-085599(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
C 0 1 G 2 3 / 0 5 3  
C 0 1 G 2 3 / 0 8