(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/133488 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058064

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-070710 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安西　純一郎(ANZAI Junichiro) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地　積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 中嶋　節男(NAKAJIMA Setsuo) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地　積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 與口　聡 (YOGUCHI Satoshi) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地　積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 大村　貴宏(OHMURA Takahiro) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 山本　美希 (YAMAMOTO Miki) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 佐伯　義文, 外(SAEKI Yoshifumi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

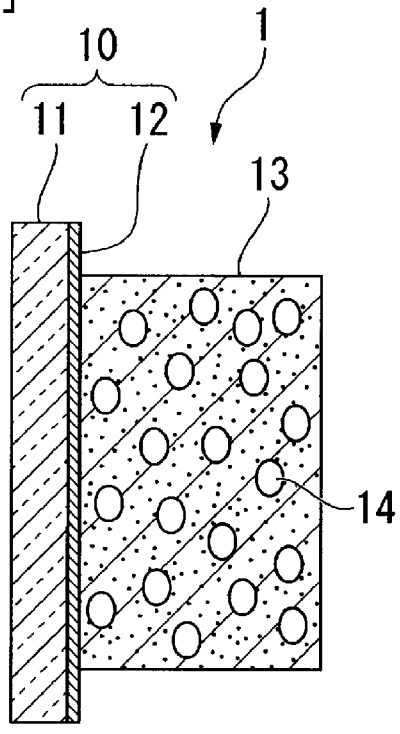
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: PHOTOELECTRODE, AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL PROVIDED WITH PHOTOELECTRODE

(54) 発明の名称 : 光電極、及び該光電極を備えた色素増感太陽電池

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention is a photoelectrode that is provided with at least a transparent electrode, and a porous semiconductor layer, which supports a dye, and is laminated on the transparent electrode. The porous semiconductor layer has fine particles bonded therein, said fine particles being composed of a semiconductor, a porous material is formed with gaps among the fine particles, and in the porous semiconductor layer, a plurality of holes are dispersively disposed, each of said holes having a long diameter larger than that of each of the gaps.

(57) 要約:　本発明は、透明電極と、色素が担持され、前記透明電極上に積層された多孔質半導体層とを少なくとも備えた光電極であって、前記多孔質半導体層は、半導体からなる微粒子が接合され、前記微粒子間の空隙によって多孔質を形成し、前記多孔質半導体層中には、前記空隙よりも長径が大きい複数の空孔が分散して配置されている光電極に関する。

WO 2012/133488 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 光電極、及び該光電極を備えた色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質半導体に色素を担持させた光電極、及びその光電極を備えた色素増感太陽電池に関する。より詳しくは、色素を担持させた多孔質半導体層に空孔を配置した光電極、及びその光電極を備えた色素増感太陽電池に関する。本願は、２０１１年３月２８日に、日本に出願された特願２０１１－０７０７１０号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 色素増感太陽電池の光電極を複数の半導体粒子層が重ね合わされた構造とすることによって、入射光の利用効率を高めることが試みられている。例えば特開２００６－３０２９０７（特許文献１）では、光電極において、透明導電層を備えたガラス基板上に、受光面側に粒子径の小さい多孔質半導体層（受光層）が配置され、対極側に粒子径の大きな多孔質半導体層（反射層）が配置された積層構造が開示されている。この積層構造は、受光層を透過して反射層に到達した光が、該反射層によって反射されて再び受光層側に戻って吸光されることを狙ったものである。つまり、粒子径の大きい半導体層に入射光の反射機能若しくは光散乱機能をもたせて、入射光の有効利用を図ったものである。

[0003] また、特開２００５－１１６３０２（特許文献２）では、粒子径の小さい半導体粒子からなる多孔質の半導体層中に、粒子径の大きい半導体粒子（光散乱材）を混合した構造が開示されている。この構造は、多孔質半導体層に入射した光が光散乱材に散乱されることによって、光が多孔質半導体層を通過するまでの光路長を長くすることを狙ったものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－３０２９０７号公報

特許文献2：特開２００５－１１６３０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に開示された光電極の積層構造では、受光層の他に反射層を別途設ける必要があるため、光電極の厚みが増大してしまう問題がある。また、受光層を形成する工程の他に、反射層を設ける工程が必要となるため、製造工程を複雑化させる問題がある。

[0006] 特許文献２に開示された光電極では、光散乱材によって散乱された光が、入射側へ反射して出ていく（反射ロスが増大する）ことによって、光の吸収率が低下するという問題がある。更に、光散乱材である半導体粒子は粒子径が大きいため、多孔質半導体層において、粘度の高い若しくは移動度の低い電解質の拡散抵抗を増大させる（拡散を妨げる）という問題が併存する。

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、製造が容易であり、反射ロスを低減でき、電解質の拡散抵抗を低減できる光電極、及びその光電極を備えた色素増感太陽電池の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[0009] 本発明の第１の態様は、透明電極と、色素が担持され、前記透明電極上に積層された多孔質半導体層とを少なくとも備えた光電極であって、前記多孔質半導体層は、半導体からなる微粒子が接合され、前記微粒子間の空隙によって多孔質が形成され、前記多孔質半導体層中には、前記空隙よりも長径が大きい複数の空孔が分散して配置されている光電極である。

本発明の第２の態様は、前記第１の態様において、前記透明電極は、基材と導電層とを含み、前記基材の表面に前記導電層が形成されている光電極である。

本発明の第３の態様は、前記多孔質半導体層が酸化チタン微粒子で構成されている、前記第１又は第２の態様に記載の光電極である。

本発明の第４の態様は、前記酸化チタン微粒子が、アナターゼ型酸化チタ

ン、ルチル型酸化チタン及びブルカイト型酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１種である、前記第３の態様に記載の光電極である。

本発明の第５の態様は、前記多孔質半導体層の単位体積において、前記空孔同士が重なって形成された連結孔の全体積が、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔が占有する全体積の１０％以下である、前記第１～４のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第６の態様は、前記空孔が重なって形成された連結孔の平均長径が、前記連結孔を形成していない前記空孔の平均長径の５倍以下である、前記第１～５のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第７の態様は、前記多孔質半導体層の単位体積において、前記空隙の占有率に対する、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔の占有率が２０～３００体積％である、前記第１～６のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第８の態様は、前記空隙の平均径が１ｎｍ以上１００ｎｍ未満である、前記第１～７のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第９の態様は、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔の平均長径又は平均直径が１００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下である、前記第１～８のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第１０の態様は、前記多孔質半導体層の単位体積に含まれる、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔について、空孔の長径又は直径を横軸に、空孔の体積を縦軸にとった、空孔の長径の分布曲線を作図したとき、前記分布曲線の示すピークの数が１～１０である、前記第１～９のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第１１の態様は、前記空孔が、造孔材によって形成されたものである、前記第１～１０のいずれか一つの態様に記載の光電極である。

本発明の第１２の態様は、前記第１～１１のいずれか一つの態様に記載の光電極、電荷輸送可能な化学種（電解質）、及び対極を少なくとも備えている色素増感太陽電池である。

本発明の第１３の態様は、前記電荷輸送可能な化学種（電解質）が、

レドックス電解質を含む電解液、

前記レドックス電解質を含む電解液中にゲル化剤を含み、ゲル化した擬固体化電解液、

ｐ型無機半導体、

ｐ型高分子有機半導体、及び

ｐ型低分子有機半導体からなる群より選択される、前記第１２の態様に記載の色素増感太陽電池である。

本発明の第１４の態様は、前記電荷輸送可能な化学種（電解質）が、ヨウ素レドックス（I^-/I_3^-）、臭素レドックス（Br^-/Br_2）、硫化物イオンレドックス（S^{2-}/S_2^{2-}）及びコバルト錯体レドックス（Co^{+2}/Co^{+3}）からなる群より選択されるレドックス電解質を含む電解液である、前記第１２の態様に記載の色素増感太陽電池である。

本発明の第１５の態様は、前記レドックス電解質を含む電解液を備え、前記電解液の粘度が０．１ｍＰａ・ｓ以上である、前記第１４の態様に記載の色素増感太陽電池である。

本発明の第１６の態様は、透明電極上に、溶解性無機粒子、炭素粒子及び加熱消滅性樹脂粒子からなる群より選択される造孔材が分散している酸化チタン含有ペーストを塗布する工程と、

酸化チタン粒子を２００～５００℃で焼成する工程と、を含み、

更に、前記造孔材を除去する工程を含んでいてもよい、色素増感太陽電池用の光電極の製造方法であって、

前記光電極が、前記第１～１１のいずれか一つの態様に記載の光電極である、色素増感太陽電池用の光電極の製造方法である。

発明の効果

［0010］ 本発明の光電極によれば、反射ロスが低減されているため優れた光電変換効率が得られる。また、電解質の拡散抵抗が低減されるため優れた光電変換効率が得られる。更に、反射用の半導体層を設けず、単一の多孔質半導体層

の構成とした場合でも、優れた光電変換効率が得られる。このため、薄くてコンパクトな光電極とすることができる。

本発明の色素増感太陽電池によれば、光電極の反射ロスが低減されており、且つ光電極を構成する多孔質半導体層における電解質の拡散抵抗が低いため、優れた光電変換効率が得られる。また、光電極の構成として反射用の半導体層を設けなくとも良いので、薄くてコンパクトな色素増感太陽電池とすることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る光電極を例示する模式的な断面図である。

[図2]本発明に係る光電極を例示する模式的な断面図である。

[図3]本発明に係る光電極を例示する模式的な断面図である。

[図4]本発明に係る光電極の断面をＳＥＭで撮影した写真の一例である。

[図5]本発明に係る色素増感太陽電池を例示する模式的な断面図である。

[図6A]実施例の光電極の模式的な断面図である。

[図6B]比較例の光電極の模式的な断面図である。

[図6C]比較例の光電極の模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を参照しながら本発明について詳しく説明する。

＜＜光電極＞＞

本発明に係る光電極の第一態様は、図１に示すように、透明電極１０と、色素が担持され、透明電極１０上に積層された多孔質半導体層１３とを少なくとも備えた光電極１である。多孔質半導体層１３は、半導体からなる微粒子が接合され、前記微粒子間の空隙によって多孔質を形成している。多孔質半導体層１３中には、前記空隙よりも長径の大きい複数の空孔１４が分散して配置されている。

[0013] ここで、空孔１４の長径とは、空孔１４が球形である場合はその直径を意味し、空孔１４が球形と異なる形状である場合は、空孔１４の表面上の任意の二点を結ぶ線分のうち、最も長い線分の長さを意味する。つまり、長径は

直径を含む概念である。

[0014] 多孔質半導体層１３を構成する微粒子間の空間が前記空隙を形成する。よって、前記空隙の大きさを示す指標の一つとして、前記空隙における任意の空間を形成する微粒子間の表面同士の離間距離が挙げられる。また、前記空隙の大きさを示す別の指標として、後述する「空隙の平均径」が挙げられる。前記離間距離を求める方法としては、例えば多孔質半導体層１３のＳＥＭ写真において、前記空隙における任意の空間を形成する２つの微粒子の表面の離間距離を測る方法が挙げられる。この場合、例えば、前記離間距離を、単位体積中の任意の微粒子について１０個測定した値を平均することによって、多孔質半導体層１３の空隙を形成する微粒子間の表面同士の離間距離の平均値とすることができる。

本明細書および請求の範囲において、「前記空隙よりも長径の大きい空孔１４」とは、「前記離間距離の平均値よりも大きい長径を有する空孔１４」又は「前記平均径の長さよりも大きい長径を有する空孔１４」を意味する。

[0015] 透明電極１０の構成は、基材１１の表面に導電層１２が形成されてなる。

[0016] 基材１１は、少なくとも可視光を透過させるもの（透明基材）であれば良く、その材質はガラス又はプラスチックであることが好ましい。その可視光透過率は、光電変換効率を高める観点から、高いほど好ましい。具体的には、可視光透過率は、７０％以上であることが好ましく、７５％以上であることがより好ましく、８０％以上であることが更に好ましく、８５％以上であることが特に好ましい。基材１１の表面は、光透過率及び光電変換効率を高める観点から平滑であることが好ましい。

[0017] ここで、本発明において「可視光」とは、波長３６０～８３０ｎｍの光を意味する。可視光透過率は、例えば、積分球付き透過率光度計で測定できる。

[0018] 前記ガラスは、可視光を透過するものであれば特に限定されず、ソーダライムガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、バイコールガラス、無アルカリガラス、青板ガラス、白板ガラス等が例示できる。

[0019] 前記プラスチックは、可視光を透過するものであれば特に限定されず、ポリアクリル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド等が例示できる。これらの中でも、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）が好ましい。ＰＥＴは透明耐熱フィルムとして大量に生産されているため容易に入手できる。

薄く、軽く、かつフレキシブルな色素増感太陽電池を製造する場合には、基材１１はＰＥＴフィルムであることが好ましい。

[0020] 導電層１２は、少なくとも可視光を透過させるもの（透明導電層）であれば良く、その材質としては、金属酸化物、導電性高分子等が例示できる。

前記金属酸化物としては、酸化インジウム／酸化スズ（ＩＴＯ）、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）、酸化亜鉛、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ）、酸化インジウム／酸化亜鉛（ＩＺＯ）、酸化ガリウム／酸化亜鉛（ＧＺＯ）、酸化チタン等が例示できる。これらの中でも、比抵抗が小さく電気伝導度が高いＩＴＯ、並びに耐熱性及び耐候性に優れたＦＴＯが特に好ましい。

導電層１２は、単層及び複数層のいずれであっても良く、複数層の場合、すべての層が同じ材質でも異なる材質でも良く、一部の層が異なる材質でも良い。

[0021] 多孔質半導体層１３を構成する微粒子としては、一般の色素増感太陽電池に使用される半導体および酸化金属からなる微粒子が使用できる。微粒子の好ましい材料としては、酸化チタン（TiO_2）が例示できる。

[0022] 多孔質半導体層１３を構成する微粒子の形状としては、球状、略球状、多面体状、針状、板状、繊維状等が例示できる。これらの中でも球状、略球状又は多面体状の微粒子が好ましい。球体若しくは球体に近い形状の微粒子を用いることによって、多孔質半導体層１３の空隙率（多孔度）を制御することが容易となる。

前記微粒子の好適な材料としては、電解質の拡散効率、色素の担持率、電気伝導率、及び可視光の透過率を高める観点から、酸化チタン粒子が好まし

い。

[0023] 前記微粒子の径（一次粒子径）としては、通常１ｎｍ～１０００ｎｍであり、１ｎｍ～５００ｎｍが好ましく、１ｎｍ～２００ｎｍがより好ましく、５ｎｍ～１００ｎｍが更に好ましく、５ｎｍ～５０ｎｍがより更に好ましく、１０ｎｍ～５０ｎｍが特に好ましい。

[0024] 前記「微粒子の径」は、微粒子の体積平均径、長径又は直径である。前記長径は、当該微粒子の表面上の任意の二点を結ぶ線分のうち、最も長い線分の長さを意味する。

前記「微粒子の径」を求める方法としては、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置の測定により得られた体積平均径の分布のピーク値として決定する方法、及びＳＥＭ観察によって複数の微粒子の長径を測定して平均する方法が挙げられる。

[0025] 前記微粒子の径が上記範囲の下限値以上であると、焼成後に多孔質半導体層１３となる微粒子同士が接合されて、該微粒子同士の間に空隙を容易に形成できる。前記微粒子の径が上記範囲の上限値以下であると、空隙率が色素を担持させるのに適したものになると共に、焼成後に空孔１４となる造孔材を、焼成後に多孔質半導体層１３となる材料中に均一に分散することが容易になる。この結果、多孔質半導体層１３中に空孔１４を均一に分散することが容易となる。

[0026] 前記微粒子同士の間に形成される空隙の大きさは、空孔１４の長径より小さいものであれば特に制限されない。前記空隙によって多孔質半導体層１３がスポンジ状の多孔質を形成している。後述する色素増感太陽電池においては、この空隙及び空孔１４を通して電解質若しくは電解質を含む電解液が拡散し、多孔質半導体層１３に担持された色素に電子を供与することができる。

[0027] 多孔質半導体層１３の単位体積において、前記空隙が占有する体積の百分率（空隙率）は、通常１０～９９体積％であり、２０～９０体積％が好ましく、６０～９０体積％がより好ましく、３０～８０体積％が更に好ましく、

７０～８０体積％が特に好ましい。

[0028] ここで、「単位体積」は、１ｃｍ×１ｃｍ×１ｃｍ＝１ｃｍ^{3}を意味する。本明細書及び請求の範囲において、「単位体積」は「基準体積」と読み換えてもよい。ここで、「基準体積」としては、当該光電極を構成する多孔質半導体層１３の全体又は全体の半分程度を含む体積が好ましい。具体的には、例えば１ｃｍ×１ｃｍ×０．００１ｃｍ（１０μｍ）＝０．００１ｃｍ^{3}を基準体積とすることができる。なお、「体積」は「容積」と読み換えてもよい。また、「空隙率」は「多孔度」と呼ばれることがある。

[0029] 前記空隙率は、微細構造特性の分析法として周知の方法によって測定できる。例えば水銀圧入試験や気体吸着試験等が挙げられる。

水銀圧入試験によって空隙径分布を求める際に、空隙を円筒形に近似してモデル化する（フィッティングする）方法が、Ｗａｓｈｂｕｒｎ式に基づいて、一般に用いられる。

[0030] 多孔質半導体層１３の単位体積における、前記空隙の平均径（平均長径又は平均直径）は、１ｎｍ以上１００ｎｍ未満であることが好ましく、１０ｎｍ以上７０ｎｍ以下であることがより好ましく、２０ｎｍ以上６０ｎｍ以下であることが更に好ましい。

上記範囲の下限値以上であると、多孔質半導体層１３内における電解質の拡散抵抗を過度に増大させることがない。

上記範囲の上限値以下であると、多孔質半導体層１３の表面積を増大できる。この結果、多孔質半導体層１３に担持できる色素をより多く吸着することができるので、光電変換効率をより向上させられる。

[0031] 多孔質半導体層１３の厚さは、通常１μｍ～２００μｍであり、１μｍ～１００μｍであることが好ましく、５μｍ～１００μｍであることがより好ましく、５μｍ～５０μｍであることが更に好ましく、５μｍ～３０μｍであることが特に好ましい。

上記範囲の下限値以上であると、担持された色素が光エネルギーを吸収する確率を一層高めることができ、色素増感太陽電池における光電変換効率を

一層向上できる。また、上記範囲の上限値以下であると、バルクの電解質（太陽電池セル内の電解質）と多孔質半導体層１３内の電解質との交換が、拡散によって一層効率よく行われ得る。つまり、電解質の拡散抵抗が小さくなって、電池自体の抵抗が小さくなるため、色素増感太陽電池における光電変換効率が一層向上する。

[0032] 本発明に係る光電極１の多孔質半導体層１３中には、前記空隙よりも長径の大きい複数の空孔１４が分散して配置されている。

前述したように、空孔１４の長径とは、空孔１４が球形である場合はその直径を意味し、空孔１４が球形と異なる形状である場合は、空孔１４の表面上の任意の二点を結ぶ線分のうち、最も長い線分の長さを意味する。つまり、長径は直径を含む概念である。

[0033] 空孔１４の形状は特に限定されず、例えば略球状（図１）、球状（図２）、多面体状、円筒状等が例示できる。これらの中でも、空孔１４の断面形状が円、略円若しくは楕円になる球状又は略球状の形状であるものが好ましい。

また、複数の空孔１４の断面形状の円形度の平均（平均円形度）が、０．７～１．０であることが好ましく、０．８～１．０であることがより好ましく、０．９～１．０であることがより更に好ましく、０．９５～１．０であることが特に好ましい。

ここで、前記円形度は、（断面の面積に等しい円の周長）／（断面の周長）で求められる。前記断面は、空孔１４の中心若しくは重心を含む面であることが好ましい。例えば多孔質半導体層１３の単位面積に含まれる複数の空孔１４のうち任意の１０個を選び、上記円形度を求めて平均したものを前記平均円形度とすることができる。

これらの好ましい形状の空孔１４であると、効率的な光散乱効果が得られること、及び／又は電解質の拡散抵抗を低減することができる。この結果、本発明に係る光電極を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率を一層向上できる。

[0034] 多孔質半導体層１３の単位体積に含まれる複数の空孔１４の長径の平均値（平均長径）又は直径の平均値（平均直径）は、１００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましく、３００ｎｍ以上９００ｎｍ以下であることがより好ましく、４００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であることが更に好ましい、５００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であることが特に好ましい。

上記範囲の平均径とすることによって、反射ロスを一層低減しながら効率的な光散乱効果が得ることができる。これは平均径が可視光の波長域にあるためであると考えられる。また、上記範囲の平均径とすることによって、電解質の拡散抵抗を一層低減できる。この結果、電流値を増大させることができるので、光電変換効率をより向上させられる。

[0035] 反射ロスを低減できる理由として、上記範囲の平均径とすることによって、電解質を満たした際の空孔１４の界面において、入射した波長３６０～８３０ｎｍの可視光を反射ロスすることなく、光の進行方向、すなわち多孔質半導体層１３の内部に向かって複雑な光屈折（散乱）をするのに一層適したものとなることが一因として考えられる。よって、従来の散乱粒子を用いた場合のような反射ロスを低減することが可能となり、光路を増大させることによる入射光の利用効率が高まると考えられる。

[0036] 通常、多孔質半導体層１３には電荷輸送可能な化学種（電解質）１６が浸み込んだ状態で使用される。この際、多孔質半導体層１３の微粒子同士の間に形成される空隙と空孔１４内にも電解質が浸透している。当該電解質中を電荷が拡散する場合、多孔質半導体層１３を構成する前記空隙のみを拡散するよりも、空孔１４内を拡散する方が拡散抵抗は小さい。このため、空孔１４を含む多孔質半導体層１３における電荷の拡散抵抗は、空孔１４を含まない従来の多孔質半導体層における電解質の拡散抵抗よりも低いものとなる。

[0037] 電荷輸送可能な化学種、すなわち、電解液に含まれる電解質としては、本発明の光電極に用いられるものであれば、特に限定されず、公知のものを用いることができ、例えばヨウ素レドックス（I^-/I_3^-）、臭素レドックス（Br^-/Br_2）、硫化物イオンレドックス（S^{2-}/S_2^{2-}）、コバルト錯体レ

ドックス（Co^{+2}／Co^{+3}）等のレドックス電解質が挙げられるが、好ましくはヨウ素レドックスとコバルト錯体レドックスが挙げられる。

ヨウ素レドックスの場合は、ヨウ素イオンを含むイミダゾリウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、アンモニウムなどのヨウ化物塩とヨウ素（I_2）の混合物が挙げられる。

コバルト錯体レドックスの場合は、コバルトトリスビピリジン錯体、コバルトトリスジメチルビピリジン錯体、コバルトトリスフェナントリンビピリジン錯体などによる+２価と+３価のコバルト錯体塩の混合物が挙げられる。

前記レドックス電解質を溶解する電解液溶媒は、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ガンマブチロラクトンなどの有機溶媒、あるいはそれらの混合溶媒などが挙げられるが、アセトニトリルやプロピレンカーボネートなどの有機溶媒が好ましい。

また、前記有機溶媒の代わりに、イミダゾリウム塩、ピロリジニウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩などのイオン性液体を用いてもよい。

また、前記レドックス電解液中にゲル化剤を含み、ゲル化した擬固体化電解液を用いてもよい。

更に、レドックス電解液の代わりに、ヨウ化銅（ＣｕＩ）、臭化銅（ＣｕＢｒ）、チオシアン酸銅（ＣｕＳＣＮ）などのp型無機半導体あるいは、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等のｐ型高分子有機半導体やアセン誘導体、芳香族アミン誘導体、オリゴチオフェン誘導体等のｐ型低分子有機半導体などの正孔輸送材料を用いることで、固体電解質とすることもできる。

[0038] 空孔１４の平均長径又は平均直径は、当該多孔質半導体層１３の断面の電子顕微鏡写真（ＳＥＭ写真）における空孔１４の断面図から見積もることができる。つまり、空孔１４の平均長径又は平均直径は、電子顕微鏡写真を用いて複数の空孔１４の長径又は直径を測定し、これらを平均することにより

求めることができる。

[0039] 多孔質半導体層１３中には空孔１４が均一に分散していることが好ましい。ここで「均一に分散する」とは、多孔質半導体層１３の一領域若しくはいくつかの領域に、複数の空孔１４が集中して分布していることの反対の状態を意味する。必ずしも、各空孔１４が幾何学的に完全な等距離で配置されていることのみを意味するわけではない。多孔質半導体層１３の単位体積の全体を俯瞰して、空孔１４が局所に集中したものとなっていなければ、本発明の効果は充分に奏される。

[0040] また、複数の空孔１４は、多孔質半導体層１３内において、連結孔を形成していない独立の状態であることが好ましい。空孔１４が独立していることによって、前述のように、反射ロスが低減される効果が一層充分に奏される。

[0041] ここで、図３を参照する。本明細書及び請求の範囲において、多孔質半導体層１３内に含まれる複数の空孔１４のうち、空孔１４同士が連結したものを連結孔１５と呼び、独立して存在する（連結していない）空孔１４とは区別する。

[0042] 本発明に係る多孔質半導体層１３の単位体積において、空孔１４同士が重なって若しくは接して形成された連結孔１５の全体積（以下、連結孔１５の占有率ということがある。）が、前記連結孔を形成していない複数の空孔１４が占有する全体積（以下、空孔１４の占有率ということがある。）の１０％以下であることが好ましく、７．５％以下であることがより好ましく、５％以下であることが更に好ましく、３％以下であることが特に好ましく、０％であることが最も好ましい。

連結孔１５は、その形状や大きさの制御が困難である。連結孔１５は空孔１４と異なり、反射ロスの低減にはほとんど寄与せず、逆に反射ロスを増大させる場合が多い。このため、多孔質半導体層１３中の連結孔１５の占有率は小さいほど好ましい。

[0043] 連結孔１５は、多孔質半導体層１３の製造時に、後述する造孔材が凝集す

ることによって形成されると考えられる。凝集することを防ぐためには、造孔材に表面処理を施す方法が挙げられる。また、造孔材の添加量を適切に制御することも重要である。

連結孔１５の長径は、可視光の波長域よりも大きくなることが多い。このため、可視光が多孔質半導体層１３内の連結孔１５によって反射されてしまう確率が高くなる。よって、連結孔１５が多孔質半導体層１３内に多く配置されていると反射ロスの問題が生じ易い。

つまり、入射光の反射ロスを低減することが困難となる。入射側（透明電極１０側）に反射された光を吸光するために、透明電極１０と多孔質半導体層１３との間に別途、光を吸収するための別の多孔質半導体層（第二の半導体層）を設けることも考えられる。しかし、第二の多孔質半導体層を設けるためには別の工程が必要となり、製造プロセスが複雑化する問題がある。

[0044] 空孔１４及び連結孔１５の体積は、当該多孔質半導体層１３の断面の電子顕微鏡写真（ＳＥＭ写真）から見積もることができる。例えば、図４に示す電子顕微鏡写真が例示できる。このような電子顕微鏡写真を用いて、複数の空孔１４又は連結孔１５の長径又は直径を測定し、当該空孔１４又は連結孔１５の形状を近似した多面体、円筒体、球体等の体積を計算すれば、個々の空孔１４又は連結孔１５の体積が求められる。多孔質半導体層１３における複数の空孔１４の体積又は連結孔１５の体積は、個々の空孔１４又は連結孔１５の体積を積算すれば求められる。

[0045] 連結孔１５の「長径」は、連結孔１５の表面の任意の二点を結ぶ線分のうち、最も長い線分の長さを意味する。

[0046] 連結孔１５は、空孔１４が二つ連結したものの他、空孔１４が三つ以上連結したものも含む。多くの空孔１４が連結して形成された巨大な連結孔１５は、反射ロスを増大させる要因となりうる。このため、多孔質半導体層１３中に連結孔１５を形成する場合、連結孔１５の長径は小さいほど好ましい。例えば、連結孔１５の長径が空孔１４の長径に対して５倍以下であることが好ましく、３倍以下であることがより好ましく、２倍以下であることが更に

好ましい。より具体的には、多孔質半導体層１３の単位体積中において、連結孔１５の平均長径が、空孔１４の平均長径の５倍以下であることが好ましく、３倍以下であることがより好ましく、２倍以下であることが更に好ましい。

[0047] 空孔１４の長径と連結孔１５の長径が同一である場合、これらが、反射ロス及び電解質の拡散抵抗の低減に寄与する程度は異なる。すなわち、空孔１４の寄与する程度の方が格別に大きい。例えば長径が１０００ｎｍの空孔１４と、長径が３００ｎｍの空孔１４が四つ以上連結して長径１０００ｎｍとなった連結孔１５とを比べた場合、本発明によって奏される効果に寄与する程度は、空孔１４の寄与する程度の方が格別に大きい。この理由として、連結孔１５は空孔１４に比べてその形状が不定形であるため、光の散乱や屈折又は電解質の拡散が制御不能であることが一因として考えられる。

[0048] 本発明に係る多孔質半導体層１３の単位体積において、前記空隙の占有率（空隙率）に対する、複数の空孔１４の占有率が１～５００体積％であることが好ましく、２０～３００体積％であることがより好ましく、３０～２００体積％であることが更に好ましい。

言い換えると、（前記複数の空孔１４の占有率）／（前記空隙率）の比は、０．０１～５であることが好ましく、０．２～３であることがより好ましく、０．３～２であることが更に好ましい。

[0049] 上記範囲の下限値以上であると、反射ロス及び電解質の拡散抵抗の低減の効果をより確実に得ることができる。上記範囲の上限値以下であると、色素の担持に必要な多孔質の表面積をより確実に確保することができる。この結果、本発明に係る光電極を備えた色素増感太陽電池の光電変換効率を一層向上させることができる。

[0050] 多孔質半導体層１３の単位体積に含まれる、複数の空孔１４について、空孔１４の径である長径又は直径（ｎｍ）を横軸に、空孔１４の体積（ｍｌ／ｇ）を縦軸にとった空孔径（空孔の長径又は直径）の分布曲線を作図したとき、前記分布曲線の示すピークの数は、１～１０であることが好ましく、１

～５であることがより好ましく、１～３であることが更に好ましく、１又は２であることが特に好ましい。

ピークの数が上記範囲であると、反射ロスの低減及び電解質の拡散抵抗の低減という効果をより確実に得ることができる。

[0051] 前記ピークの数が２～１０である場合、多孔質半導体層１３中に、少なくとも異なる２種類の長径を有する空孔１４が存在することになる。この多孔質半導体層１３中の複数種類の空孔１４を、その平均長径が短いものから順に第一の空孔、第二の空孔、第三の空孔、・・・、第十の空孔と呼ぶことにする。

この場合、多孔質半導体層１３の単位体積において、第一～第十の空孔同士が重なって形成された連結孔の全体積が、連結孔を形成していない第一～第十の複数の空孔が占有する全体積の１０％以下であることが好ましい。また、多孔質半導体層１３の単位体積において、第一～第十の空孔が重なって形成された連結孔の平均長径が、前記連結孔を形成していない第一～第十の空孔の平均長径の５倍以下であることが好ましい。また、多孔質半導体層１３の単位体積において、前記空隙の占有率に対する、前記連結孔を形成していない第一～第十の複数の空孔の占有率が１～５００体積％であることが好ましい。また、多孔質半導体層１３において、前記空隙の平均径が１ｎｍ以上１００ｎｍ未満であることが好ましい。また、多孔質半導体層１３において、前記連結孔を形成していない第一～第十の複数の空孔の平均長径又は平均直径が１００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましい。

このように複数種類の長径を有する空孔１４を多孔質半導体層１３中に配置する方法としては、例えば各長径に対応する複数種類の造孔材を多孔質半導体層１３の原料ペースト中に混合する方法が挙げられる。前記造孔材および原料ペーストについては、後述する。

[0052] 本発明の光電極１では、多孔質半導体層１３を単層で配置した構成であってもよいし、複数の多孔質半導体層１３を積層した構成であってもよい。製造プロセスを簡易にする観点から、多孔質半導体層１３を単層で配置した構

成とすることが好ましい。

多孔質半導体層１３には空孔１４が分散して配置されているため、前述のように反射ロス及び電解質の拡散抵抗が低減されている。よって、この多孔質半導体層１３を単層で配置した光電極１を備えた色素増感太陽電池の光電変換効率は優れたものとなる。

ここで、単層の多孔質半導体層１３とは、同一の成分によって構成されている層をいう。該成分には、空孔１４も一成分として含まれるが、長径が異なる複数の空孔１４は同一の成分とみなす。通常、単層の多孔質半導体層１３の断面をＳＥＭ写真で観察した場合、製造時に複数の種類の半導体ペーストを塗布したことに由来する境界線は観察されないことが多い。

[0053] 複数の多孔質半導体層１３を形成する場合、各多孔質半導体層１３は同一の特性を持っていてもよいし、異なる特性を持っていてもよい。前記特性としては、例えば、空隙率、空孔の占有率、連結孔の占有率、層の厚さ、及び下記性質Ａ～Ｇが挙げられる。

（性質Ａ）；多孔質半導体層の単位体積において、「連結孔が占有する全体積」／「空孔が占有する全体積」の百分率

（性質Ｂ）；連結孔の長径／空孔の長径

（性質Ｃ）；観察された連結孔の長径

（性質Ｄ）；多孔質半導体層の単位体積において、空隙率に対する複数の空孔の占有率

（性質Ｅ）；空隙の平均径

（性質Ｆ）；複数の空孔の平均径

（性質Ｇ）；空孔径の分布曲線が示すピークの数

[0054] ＜＜光電極の製造方法＞＞

本発明にかかる光電極を製造する方法を説明する。

透明電極１０はガラス基板の表面にＩＴＯ若しくはＦＴＯを成膜した市販のものを使用できる。この透明電極１０上に造孔材を分散させた酸化チタン等の半導体微粒子を含有するペーストを塗布して、加熱処理することによっ

て、前述の多孔質半導体層１３を形成できる。前記加熱処理としては、例えば４００～６００℃で１時間程度の焼成を行う方法が挙げられる。

[0055] 以下では、半導体微粒子を含有するペーストの一例として、酸化チタン含有ペーストを例にとって説明するが、本発明の半導体微粒子は、酸化チタンに限定されず、色素増感太陽電池の光電極に用いられる種々の半導体が使用できる。

[0056] 前記造孔材としては、例えば溶解性無機粒子、炭素粒子、加熱消滅性樹脂粒子などが用いられる。

[0057] 前記溶解性無機粒子とは、前記酸化チタン含有ペーストに分散させることができ、当該酸化チタン含有ペーストを焼成して得られた多孔質半導体層を、当該溶解性無機粒子を優先的又は選択的に溶解可能な溶剤で処理することによって、多孔質半導体層から当該溶解性無機粒子を溶解して除去できるものである。多孔質半導体層から溶解性無機粒子が除かれた領域に、空孔が形成される。前記溶解性無機粒子としては、例えば酸化亜鉛（ＺｎＯ）からなる粒子が挙げられる。酸化亜鉛を除去する前記溶剤としては、希塩酸、希硫酸、ＫＯＨ水溶液等が挙げられる。酸化亜鉛粒子の粒子径を調整することによって、形成される空孔の長径を制御できる。

[0058] 前記炭素粒子を造孔材として用いる場合、前記炭素粒子の大きさや形状が、多孔質半導体層内に形成される空孔の大きさや形状に反映される。前記空孔を形成するメカニズムは、前記酸化チタン含有ペーストに前記炭素粒子を分散させて、当該酸化チタン含有ペーストを焼成して得られた多孔質半導体層を、低圧酸素プラズマ処理（アッシング処理）することによって、多孔質半導体層から当該炭素粒子を除去できる、というものである。

前記炭素粒子としては、グラファイトやカーボンナノファイバー等の公知の炭素材料を粒子状に成形したものが好適である。

[0059] 前記造孔材を前記酸化チタン含有ペーストに均一に分散させることによって、多孔質半導体層１３中に、空孔１４を均一に分散させることができる。

例えば加熱消滅性樹脂粒子としてポリスチレンのような疎水性の樹脂粒子

を使用した場合、これらが前記酸化チタン含有ペースト中で凝集してしまうことがある。凝集した加熱消滅性樹脂粒子は連結孔１５を形成することが多いので、連結孔１５の占有率を下げるためには、加熱消滅性樹脂粒子等の造孔材の凝集を少なくすればよい。例えば疎水性の樹脂粒子を造孔材として用いる場合、その樹脂粒子の表面に親水性の官能基を付与して親水化する表面処理を施すことによって、凝集を防ぐ若しくは低減することができる。

[0060] 透明電極上に塗布した酸化チタンペーストを加熱処理した後に形成される多孔質半導体層１３中の空孔１４の数は、使用した造孔材の酸化チタンペースト中での含有量に対応する。多孔質半導体層１３中の単位体積あたりの空孔１４の数は、当該酸化チタンペーストの単位体積あたりの造孔材の数と基本的には同数である。空孔１４が連結孔１５を形成した場合、その分だけ空孔１４の数が減ることは、言うまでもない。

[0061] 透明電極上に塗布した酸化チタンペーストを焼成した後に形成される多孔質半導体層１３中の空孔１４の長径は、使用した造孔材の長径に対応する。使用する造孔材の種類によって、造孔材の大きさと空孔１４の大きさとが同じとなる場合もあるし、造孔材の大きさよりも空孔１４の大きさの方が大きくなる場合もある。造孔材が焼成中に膨張する材質であると、空孔１４は造孔材の膨張の程度に応じて、造孔材よりも大きくなる。造孔材が焼成中に縮小する材質であると、空孔１４は造孔材の縮小の程度に応じて、造孔材よりも小さくなる。

[0062] 前記酸化チタン含有ペーストとしては、例えば酸化チタン粒子と、加熱消滅性樹脂粒子と、有機バインダ樹脂と、溶剤とを含むものが挙げられる。

前記加熱消滅性樹脂粒子は、例えば粒子径１００～１０００ｎｍの樹脂粒子を使用し、前記酸化チタン粒子は、例えば平均粒子径（平均径）が１０ｎｍ以上であるものを用いればよい。ここで、前記平均粒子径とは、調製したペースト中に存在する酸化チタン粒子の平均粒子径である。

前記酸化チタン含有ペーストは、透明電極１０上に塗布された後に加熱処理することにより、透明電極１０上に多孔質半導体層１３を形成するために

好適に用いられる。

ここで、粒子径とは、粒子の長径又は直径を意味する。また、平均粒子径とは、複数の粒子の粒子径の平均をいう。

[0063] 以下、前記酸化チタン含有ペーストの構成材料について更に説明するが、「酸化チタン含有ペースト」に限らず、「酸化チタン等の半導体微粒子を含有するペースト」の構成材料の説明として読み換えることができる。

[0064] [酸化チタン粒子]

前記酸化チタン含有ペーストに用いられる酸化チタン粒子は、酸化チタン含有ペーストの加熱処理により、酸化チタン粒子同士が接合して多孔質の酸化チタンとなる原料である。前記酸化チタン粒子としては、調製したペースト中に存在する酸化チタン粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以上であるものが好ましく、それ以外の性状、例えば、結晶型や粒子形状などは特に限定されず、前述した好適な形状のものを使用できる。

[0065] 前記酸化チタン粒子の平均粒子径は、１０ｎｍ以上であることが好ましい。前記酸化チタン粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以上であると、酸化チタン含有ペースト中の酸化チタン粒子の凝集が少なくなり、酸化チタン含有ペーストを加熱後に得られた多孔質酸化チタン層１３が、疎の状態になり、加熱消滅性樹脂粒子に起因して形成される空孔１４が潰れ難くなり、球形に近い空孔１４を得ることができる。前記酸化チタン粒子の平均粒子径が１０ｎｍよりも小さいと、酸化チタン含有ペーストを加熱後に得られた多孔質酸化チタン層１３が密になり、加熱消滅性樹脂粒子に起因して形成される空孔１４が潰れやすくなり、球形の空孔１４を得ることが難しくなる。

この酸化チタン粒子の平均粒子径は、調製後の酸化チタン含有ペースト（０．００４ｇ）をエタノールなどのアルコール（１０ｇ）に溶解させ、従来周知の粒度分布測定機により測定することができる。

[0066] 前記酸化チタンとしては、前記酸化チタン含有ペーストの加熱処理後にアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルカイト型酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１つの結晶型酸化チタンとなるものであ

ることが好ましい。

前記酸化チタンは、前記酸化チタン含有ペーストの加熱処理後にアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルカイト型酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１つの結晶型酸化チタンとなるものであれば、前記酸化チタン含有ペーストの加熱処理前においては、いかなる形態の酸化チタンを用いてもよい。

前記酸化チタンとしては、これら酸化チタンのうち、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合又は複合化して用いてもよい。

酸化チタン粒子の結晶型として、アナターゼ、ルチル及びブルカイトの３種類が知られている。酸化チタン粒子の結晶型は、アナターゼ型であることが好ましい。アナターゼ型酸化チタンはルチル型酸化チタンよりも反応活性が高く、増感色素からの電子注入が効率的に起こる。このため、色素増感型太陽電池用途において、アナターゼ型酸化チタンは好適に用いられる。なお、酸化チタン粒子の結晶構造は、例えば、Ｘ線回折法、ラマン分光分析等により測定することができる。

[0067] 酸化チタン粒子の形状としては、特に限定されず、球状又はその類似形、正八面体状又はその類似形、星状又はその類似形、針状、板状、並びに繊維状等が挙げられる。特に、球形又は正八面体状の類似形の酸化チタン粒子は、入手が容易である。

[0068] 酸化チタン粒子の市販品としては、例えば、日本アエロジル社製Ｐ２５等が挙げられる。ただし、本発明で用いられる酸化チタン粒子は、これらの市販品に限定されない。

[0069] ［加熱消滅性樹脂粒子］

本発明に係る酸化チタン含有ペーストに用いる加熱消滅性樹脂粒子は、例えば粒子径１００ｎｍ～１０００ｎｍの樹脂粒子が使用できる。

この加熱消滅性樹脂粒子の粒子径が１００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲内であると、酸化チタン含有ペースト中の加熱消滅性樹脂粒子が凝集しづらく、均一に分散させることができる。また、当該ペーストを透明電極１０の表面

に塗布し、加熱して焼結させた際に、球形に近い、独立した空孔１４が均一に分散した多孔質構造を有する多孔質酸化チタン層を容易に形成できる。

[0070] 前記加熱消滅性樹脂粒子は、ポリスチレン及びスチレンと他の公知の樹脂のモノマー成分との共重合体などの各種のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート及び（メタ）アクリル酸エステルと他の公知の樹脂のモノマー成分との共重合体などの各種のアクリル系樹脂、公知のポリエステル系樹脂、公知のポリウレタン系樹脂、並びにポリプロピレン等の中から適宜選択される樹脂で作製することができる。

[0071] 更に、前記加熱消滅性樹脂粒子は、空気下において４００℃以上で１時間加熱処理されると粒子の９９質量％以上が消滅する加熱消滅性樹脂粒子であることが好ましい。前記加熱消滅性樹脂粒子を空気下において４００℃以上で１時間加熱処理すると、前記加熱消滅性樹脂粒子１００質量％中、前記加熱消滅性樹脂粒子の９９質量％～１００質量％が消滅することが好ましい。

[0072] 色素増感型太陽電池の光電極１を構成する酸化チタン層１３に関しては、該酸化チタン層１３を多孔質にすることにより、表面積を増加させて、酸化チタン層１３における色素吸着量及び電子移動反応機会を増加させたり、光散乱による光の効率的利用を高めたりすることが必要である。酸化チタン層１３を多孔質にするためには、酸化チタン電極（酸化チタン層）の原料である酸化チタン含有ペーストに、有機物質を添加して、焼結の際、有機物質を消失させる方法がある。

[0073] 本発明では、多孔質構造を有する多孔質酸化チタン層１３を形成するために、また多孔質酸化チタン層１３に必要な空孔構造を形成するためには、不定形の有機バインダの代わりに、特定の形状を有する造孔材、例えば前記加熱消滅性樹脂粒子を用いることが好ましい。前記加熱消滅性樹脂粒子等の特有の形状を有する造孔材を用いることによって、空孔の大きさと占有率を調整して入射光を屈折（散乱）させることが可能となり、色素増感型太陽電池用電極における多孔質酸化チタン層１３として好適な多孔質構造を形成できる。

[0074] 酸化チタン含有ペーストを得る際に、前記加熱消滅性樹脂粒子は、有機バインダ樹脂又は溶剤と混合され、撹拌され、分散される。分散の際に、前記加熱消滅性樹脂粒子は酸化チタン粒子等とともに、激しく撹拌される可能性がある。このような撹拌等によって、前記加熱消滅性樹脂粒子が膨潤したり、溶解したり、あるいは破砕されたりすると、多孔質酸化チタン層１３に適度な空孔構造を形成することが困難になる傾向がある。また、焼結時に比較的低温で多孔質酸化チタン層１３の形状が崩れたり、多孔質酸化チタン層１３が溶融したりしても、多孔質酸化チタン層１３に適度な空孔構造を形成することが困難になる傾向がある。このため、前記加熱消滅性樹脂粒子は、分散の際の撹拌の剪断応力によっても形状が崩れず、更に焼結時に比較的低温の段階で形状が崩れないことが重要である。

[0075] 前記加熱消滅性樹脂粒子を構成する樹脂を重合させる際に、架橋剤を添加してもよい。

前記架橋剤は、重合性不飽和基を２以上有することが好ましい。また、この架橋剤は、焼結により前記加熱消滅性樹脂粒子が効率的に消失するようになるものが好ましい。

[0076] 多孔質酸化チタン層１３を形成するために、前記加熱消滅性樹脂粒子は、焼結温度領域において残渣として残り難く、焼結後に十分に消失する必要がある。前記加熱消滅性樹脂粒子が残渣として、多孔質酸化チタン層１３の内部に残留すると、色素の吸着面積が低下したり、残渣が光及び電子のトラップサイトとなったり、電解質溶液又はゲル及び固体電解質との電子授受の妨げとなる可能性があるためである。

[0077] 従って、前記加熱消滅性樹脂粒子は、例えば空気下において４００℃以上で１時間加熱処理されると９９質量％以上が消滅する加熱消滅性樹脂粒子であることが好ましい。

本明細書および請求の範囲において、前記加熱消滅性樹脂粒子における「加熱消滅性」とは、空気下において好ましくは２００℃以上、より好ましくは３００℃以上、更に好ましくは４００℃以上で、０．５～１時間加熱処理

されると、その粒子の一部又は全部が消滅することであると説明できる。上限の温度は、５００℃が例示できる。この場合、例えば、前記加熱消滅性樹脂粒子の９９質量％以上が消滅するものが好ましい。

[0078] 前記加熱消滅性樹脂粒子は、例えば空気下において４００℃で０．５時間～１時間加熱処理されると９９．５質量％以上が消滅することが好ましく、９９．９質量％以上が消滅することがより好ましい。これに対応して、酸化チタン含有ペーストを４００℃で１時間加熱処理して、多孔質酸化チタン層１３を形成したときに、該多孔質酸化チタン層１３中に含まれる残炭素量は１０００ｐｐｍ未満であることが好ましい。

[0079] 前記残炭素量は、Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）にて多孔質酸化チタン層１３の測定を行い、該多孔質酸化チタン層１３の原子％から質量換算して求められる。前記残炭素量を求める別の方法として、熱質量分析にて、更に高温（例えば１０００℃）まで測定して、質量減少分から残炭素量を算出する方法も知られているが、この方法では、多孔質酸化チタン層１３の表面の吸着水の影響などを受ける可能性がある。従って、前記残炭素量の測定方法として、ＸＰＳによる方法が用いられる。この方法では、基本的に、多孔質酸化チタン層１３の表面の残炭素の測定のみ可能であるが、測定対象が多孔質構造を有する多孔質酸化チタン層１３であり、該多孔質酸化チタン層１３は十分な空孔１４を有することから、表面と内部とにおける差はほとんど無いと考えられる。

[0080] 前記加熱消滅性樹脂粒子は、高温でも流動が抑制され、分解に至るまで粒子の形状が大きく変化し難いものが好ましい。更に、前記加熱消滅性樹脂粒子を溶剤と混合した場合でも、前記加熱消滅性樹脂粒子は膨潤し難いものが好ましい。これらの好適な加熱消滅性樹脂粒子を用いることによって、多孔質酸化チタン層１３に意図した空孔１４を形成することがより確実にできる。

[0081] 架橋構造を有する前記加熱消滅性樹脂粒子の使用による効果の一つとして、ペースト中における膨潤の低減がある。酸化チタン含有ペーストに含まれ

る溶剤は特に限定されないが、最も一般的な溶剤はテルピネオールである。前記加熱消滅性樹脂粒子のテルピネオール膨潤における粒子径の変化率が２０％以下であることが好ましい。

[0082] 前記テルピネオール膨潤における粒子径の変化率は、前記加熱消滅性樹脂粒子をテルピネオールに２３℃で２４時間浸漬して、浸漬前の前記加熱消滅性樹脂粒子の粒子径と浸漬後の前記加熱消滅性樹脂粒子の粒子径とから求めることができる。

前記粒子径の変化率を求める際に、粒子径の評価に関しては、膨潤前後に粒子径を、顕微鏡などで直接観察して測定できる。前記粒子径の変化率は、簡易的には、テルピネオールに前記加熱消滅性樹脂粒子を浸漬させて、浸漬直後と浸漬から２４時間後との体積変化から求めることができる。

[0083] 前記加熱消滅性樹脂粒子の合成方法の好ましい一例として、前記架橋剤と前記樹脂を構成するモノマーとを混合し、水などの溶剤中にて懸濁重合する方法が挙げられる。

ここで、前記モノマーとは、公知のスチレン系樹脂、公知のアクリル系樹脂、公知のポリエステル系樹脂、公知のポリウレタン系樹脂、及びポリプロピレン等を構成するモノマーをいう。

以下に懸濁重合の一般的な方法を例示するが、前記加熱消滅性樹脂粒子の合成方法はこれに限定されない。

[0084] 前記架橋剤と前記樹脂の単量体とを混合し、重合開始剤を更に添加し、混合する。前記架橋剤と前記単量体とを重合させるために、ラジカル重合が好ましく用いられる。ラジカル重合に代えて、イオン重合等を用いてもよい。

[0085] 前記重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）及び過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）等が挙げられる。これらの重合開始剤は、一般的なラジカル発生源である。

[0086] 重合の際には、前記架橋剤と、前記単量体と、前記重合開始剤と、必要に応じて、有機溶剤の混合物とを、水中に分散させて、懸濁し、分散液を得る。重合の際に、界面活性剤及び分散安定化剤等を用いてもよい。前記分散液

を得るために、公知の装置を用いることができる。前記装置として、例えばディスパー、ホモジナイザー及び超音波ホモジナイザー等を用いることができる。前記分散液を必要に応じて脱酸素し、加熱することにより、前記加熱消滅性樹脂粒子を合成できる。前記加熱消滅性樹脂粒子を取り出すために、必要に応じて洗浄工程及び乾燥工程を行ってもよい。

[0087] 前記加熱消滅性樹脂粒子の粒子径は、合成時の前記架橋剤と前記単量体とを含む有機相の粘度、界面活性剤及び分散剤等の配合量、超音波処理の強度及び時間、並びに撹拌分散装置の種類及び回転数等により制御可能である。

[0088] [有機バインダ樹脂]

前記酸化チタン含有ペーストは、有機バインダ樹脂を含むものが好ましい。該有機バインダ樹脂は、溶剤に溶解して、酸化チタン含有ペーストの粘度を調整する役割を有する。

更に、前記有機バインダ樹脂は、酸化チタン層の電極基板との密着性を高めるとともに、焼成処理によって分解除去されることによって酸化チタン層の空隙を形成する役割を有する。前記有機バインダ樹脂は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0089] 前記有機バインダ樹脂は、前記加熱消滅性樹脂粒子と同様に、酸化チタン含有ペーストの加熱処理時に、消失する性能を有することが好ましい。前記有機バインダ樹脂は、酸化チタン粒子等の半導体微粒子が良好に分散する性能、及び極性溶剤に溶けやすい性能を有することも好ましい。このような観点から、前記有機バインダ樹脂は適宜選択して用いられる。

[0090] 前記有機バインダ樹脂としては、特に限定されず、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコールアセタール変性物、ゼラチン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド及びデキストリン等が挙げられる。これらの中でも、色素増感型太陽電池の酸化チタン電極を形成するためのペーストの原料として、エチルセルロースが好ましい。エチ

ルセルロースは、入手が容易である。エチルセルロースの市販品としては、米国ダウケミカルカンパニーから種々のグレートで販売されている「エトセル（登録商標）」等がある。

[0091] エチルセルロースのグレードは、トルエン：エタノール＝８０：２０の溶剤に５％濃度で溶解した際の粘度にて表される。エチルセルロースを用いる場合、該エチルセルロースのグレードは、酸化チタン粒子の粒子径又は配合量、前記加熱消滅性樹脂粒子の粒子径又は配合量、溶剤の種類、及び界面活性剤の配合の有無などにより適宜選択される。前記グレード（粘度）で７～１００ｃＰのエチルセルロースが好適に用いられ、１０～４５ｃＰのエチルセルロースがより好適に用いられる。

[0092] ［溶剤］

前記酸化チタン含有ペーストに含まれている溶剤は、特に限定されない。前記溶剤は１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0093] 前記溶剤は、適度な極性と、適度な沸点及び蒸気圧とを有することが好ましい。このような観点から、前記溶剤は適宜選択して用いられる。

[0094] 前記溶剤の極性は、酸化チタン粒子の分散性に影響する。酸化チタン粒子の表面には酸素原子が配置しているため、前記溶剤は、水素結合可能な水酸基を有するアルコール類又はアミド類であることが好ましい。酸化チタン含有ペーストの保存時に各成分の濃度が大きく変化しないように、溶剤はある程度沸点が高く、飽和蒸気圧が低いことが好ましい。

また、焼成時に、揮発するように、酸化チタン含有ペーストの焼成温度（例えば４００℃）以下の沸点を有し、かつ、揮発前に分解等により残渣を形成しない溶剤が好ましい。

[0095] 前記溶剤としては、例えば、アルコール類、アミド類、スルホキシド類、アミン類、環状エーテル類、エステル類、天然アルコール類及び水等が挙げられる。

前記アルコール類としては、ブチルアルコール、ベンジルアルコール及びブチルカルビトール等が挙げられる。前記アミド類としては、ジメチルホル

ムアミド及びジメチルアセトアミド等が挙げられる。前記スルホキシド類としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。前記アミン類としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等が挙げられる。前記環状エーテル類としては、ジオキサン等が挙げられる。前記グリコールエーテル類としては、エチルセロソルブ及びメチルセロソルブ等が挙げられる。前記エステル類としては、ジブチルフタレート等が挙げられる。前記天然アルコール類としては、テルピネオール等が挙げられる。これらの中でも、ペーストの溶剤として実績があり、本発明の目的に合致したものとして、テルピネオールが挙げられる。テルピネオールは市販されており、安価であり、かつ大量に容易に入手できる。

[0096] ［添加剤］

前記酸化チタン含有ペーストは、必要に応じて、酸化チタン粒子、前記加熱消滅性樹脂粒子、前記有機バインダ樹脂、及び溶剤以外の添加剤を含んでいてもよい。

[0097] 前記添加剤としては、界面活性剤などの分散剤、分散安定剤、消泡剤、酸化防止剤、着色剤及び粘度調整剤等が挙げられる。

酸化チタン含有ペーストを安定化させるためには、前記酸化チタン含有ペーストは分散剤を更に含むことが好ましい。

[0098] 塩などの強イオン性の分散剤は、酸化チタンへのアルカリ金属等の付着による性能変化を引き起こす可能性が高い。このため、非アルカリ金属性の分散剤が好ましい。ノニオン性又はイオン性であっても、非アルカリ金属性の分散剤は好適に用いられる。

[0099] 前記分散剤としては、特に限定されず、例えば、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポ

リオキシエチレンアルキルエーテルリン酸類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸類、及びポリエチレングリコール脂肪酸エステル類等が挙げられる。

[0100] 酸化チタン粒子、加熱消滅性樹脂粒子及び添加剤の種類及び濃度により、分散性を高めるために、前記分散剤は適宜選択される。高い分散性を得る観点からは、前記分散剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸類であることが好ましい。

[0101] [酸化チタン含有ペーストの詳細]

前記酸化チタン含有ペーストは、酸化チタン粒子と、加熱消滅性樹脂粒子と、有機バインダ樹脂と、溶剤とを含むものが好ましい。前記酸化チタン含有ペーストは、分散剤を更に含むものが好ましい。

[0102] 酸化チタン含有ペースト１００質量%中、酸化チタン粒子の含有量は５～４０質量%であることが好ましい。酸化チタン含有ペースト１００質量%中、酸化チタン粒子の含有量のより好ましい下限は１０質量%、より好ましい上限は３０質量%である。酸化チタン粒子の含有量が前記下限を満たすと、適度な膜厚にペーストを塗布でき、また、粘度調整のために有機バインダ樹脂等を過剰に加える必要がなくなる。酸化チタン粒子の含有量が前記上限を満たすと、ペーストの粘度が適度になり、ペーストの塗布が容易になり、更にペーストの塗布後の膜厚が厚くなりすぎない。前記酸化チタン粒子の含有量が１０～３０質量%であると、全体の濃度調整が比較的容易になり、また、適度な厚みの多孔質酸化チタン層を形成できる。

[0103] 酸化チタン含有ペースト１００質量%中、前記加熱消滅性樹脂粒子の含有量は、 ０．１～２０質量%であることが好ましい。より好ましい下限は０．５質量%、より好ましい上限は１０質量%である。前記加熱消滅性樹脂粒子の含有量が前記下限を満たすと、多孔質酸化チタン層に適度な空孔構造を形成でき、多孔質酸化チタン層の表面積を十分に大きくすることができる。前記加熱消滅性樹脂粒子の含有量が前記上限を満たすと、焼成後に得られる多孔質酸化チタン層の密度が十分に高くなり、電極としての電導性が高くな

り、更に多孔質酸化チタン層の強度がより一層高くなる。前記加熱消滅性樹脂粒子の含有量が１～５質量％であると、前記加熱消滅性樹脂粒子の添加による効果が顕著に高くなり、焼成後に得られる多孔質酸化チタン層の表面積が大きくなり、より一層好ましい多孔質構造となり、光電変換効率がより一層高い色素増感型太陽電池を提供することが可能になる。

[0104] 酸化チタン含有ペースト１００質量％中、前記有機バインダ樹脂の含有量は３～３０質量％であることが好ましい。前記有機バインダ樹脂の含有量が前記下限を満たすと、ペーストの分散安定性がより一層高くなる。前記有機バインダ樹脂の含有量が前記上限を満たすと、ペーストの粘度が高くなりすぎず、ペーストを基材に容易に塗布できる。

[0105] 酸化チタン含有ペースト１００質量％中、溶剤の含有量は３０～８９質量％であることが好ましい。酸化チタン含有ペースト１００質量％中、溶剤の含有量のより好ましい上限は８５質量％である。溶剤の含有量が前記下限を満たすと、ペーストの流動性が適度になり、基材にペーストを塗布することが容易になる。前記溶剤の含有量が前記上限を満たすと、ペーストの粘度が適度になり、適度な膜厚にペーストを容易に塗布でき、更にペーストの粘度が適度になり、ペーストの分散安定性がより一層高くなる。

[0106] 本発明に係る酸化チタン含有ペーストが分散剤を含む場合に、該分散剤の含有量は、酸化チタン、加熱消滅性樹脂粒子、有機バインダ樹脂及び溶剤の濃度及び種類により、適宜選択される。酸化チタン粒子１００質量部に対して、前記分散剤の含有量は、好ましい範囲の一例を挙げると、１～３０質量部である。また、分散剤以外の他の添加剤の含有量も、添加の目的に応じて、適宜調整される。

[0107] 酸化チタン含有ペーストを調製する際に、ペースト成分の混合順は特に限定されない。

酸化チタン粒子及び加熱消滅性樹脂粒子が良好な分散状態となるように、適宜の混合順でペースト成分は混合される。

[0108] ペースト成分を混合する際に、分散機を用いることが好ましい。該分散機

として、公知の分散機を用いることができる。前記分散機としては、特に限定されず、ボールミル、ビーズミル、ブレンダーミル、超音波ミル、ペイントシェイカー、ホモジナイザー、ディスパー、撹拌羽根式ミキサー、３本ロール、ヘンシェルミキサー及び自転公転型ミキサー等が挙げられる。また、混合時に、加熱、冷却、加圧又は減圧を行ってもよい。

[0109] 酸化チタン含有ペーストは、例えば、以下のようにして得ることができる。ただし、酸化チタン含有ペーストの調製方法は、以下の方法に限定されない。

[0110] 酸化チタン粒子を、低粘度及び低沸点である溶剤（例えばエタノール）に添加し、混合し、自転公転型ミキサー又は撹拌羽根式ミキサーにて分散させ、分散液を得る。得られた分散液を、ボールミル又はビーズミルなどにて、より激しく更に撹拌し、酸化チタン粒子が好適な平均粒子径範囲に分散するまで分散を行う。分散の程度を、レーザー散乱又は回折方式等の粒度分布計等にて確認を行いながら撹拌条件、温度及び時間を決定する。次に、分散液に、有機バインダ樹脂（例えばエチルセルロース）を溶解させた溶剤（例えばテルピネオール）を添加し、分散機（例えば自転公転型ミキサー）にて混合する。その後、分散液を撹拌しながら減圧し、低沸点溶剤を除去し、分散安定性に優れた酸化チタン含有ペーストを得る。加熱消滅性樹脂粒子は、有機バインダ樹脂を溶解させた溶剤を添加する際もしくは酸化チタン含有ペーストを得た後に分散機にて混合する。

[0111] 酸化チタン含有ペースト中に分散剤を添加する場合は、該分散剤は、最初の低粘度及び低沸点である溶剤と酸化チタンとを混合する時に添加してもよいし、これらを混合後に添加してもよい。また、溶剤中に有機バインダ樹脂を予め溶解させてもよいし、後で有機バインダ樹脂を添加してもよい。

[0112] ＜光電極の製造方法の具体例＞

[0113] 前記酸化チタン含有ペーストは、透明電極１０とその表面に積層された多孔質酸化チタン層１３とを備える光電極１（例えば図１～図３）を得るために好適に用いられる。

[0114] 光電極１を作製する一例として、先ず、前記酸化チタン含有ペーストを透明電極１０上に塗布し、透明電極１０上に酸化チタン含有ペースト層を形成する。

[0115] 次に、前記酸化チタン含有ペースト層を５００℃以下で１時間以上加熱処理することにより、前記酸化チタン粒子を焼結させて、かつ前記加熱消滅性樹脂粒子の一部又は全部を消滅させて、透明電極１０上に多孔質酸化チタン層１３を形成する。このようにして、光電極１を作製できる。

前記加熱処理によって、前記加熱消滅性樹脂粒子の大部分は消失する。多孔質酸化チタン層１３を形成する工程において、前記加熱消滅性樹脂粒子を９９質量％以上消失させるように加熱処理することが好ましく、９９．５質量％以上消失させるように加熱処理することがより好ましく、９９．９質量％以上消失させるように加熱処理することが更に好ましい。

[0116] ・基材

光電極１を、色素増感型太陽電池用電極として用いる場合、多孔質酸化チタン層１３に可視光が入射する必要がある。このため、光電極１において用いられる基材１１は、可視光を透過する透明基材であることが好ましく、例えばプラスチック及びガラス等が挙げられる。基材１１の材料は、ガラスであることが好ましく、基材１１はガラス基板であることが好ましい。特に、色素増感型太陽電池の光電変換効率を高めるためには、基材１１の可視光透過率が高いほどよく、基材の可視光透過率は、７０％以上であることが好ましく、７５％以上であることがより好ましく、８０％以上であることが更に好ましく、８５％以上であることが特に好ましい。基材１１として、可視光を８５％以上透過する透明基材を用いることが好ましい。可視光は、波長３６０～８３０ｎｍの光を意味する。積分球付きの透過率光度計にて、前記可視光透過率を測定できる。紫外－可視分光光度計の透過光強度の平均値から、前記可視光透過率の概略値を求めることも可能である。

[0117] 基材１１の材料であるプラスチックとしては、特に限定されず、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポ

リスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリアミド樹脂等が挙げられる。中でも、ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）は、透明耐熱フィルムとして大量に生産及び使用されている。薄く、軽く、かつフレキシブルな色素増感型太陽電池を製造する観点からは、前記基材はＰＥＴフィルムであることが好ましい。

[0118] 基材１１の材料であるガラスとしては、特に限定されず、ソーダライムガラス、硼珪酸ガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、バイコールガラス、無アルカリガラス、青板ガラス及び白板ガラスなどの一般的なガラスが挙げられる。

[0119] 多孔質酸化チタン層１３を形成する際には、基材１１上に前記酸化チタン含有ペーストを塗布し、焼結させる方法が一般的である。酸化チタンの加熱処理温度（焼成温度）は後述するが、一般に３００℃以上の焼成温度が好ましいことから、耐熱性の劣るプラスチック基材よりもガラス基材の方が好ましい。低温焼成可能な酸化チタン含有ペーストを用いる場合には、プラスチック基材を用いてもよい。

[0120] 基材１１の上には、導電層１２が積層されていることが好ましい。光電極１を色素増感型太陽電池に用いる場合、多孔質酸化チタン層１３において光反応により生じた電子を外部に取り出すためには、多孔質酸化チタン層１３が導電材料と接しており、この導電材料を通じて電子が外部に取り出されることが必要である。

[0121] 導電性を有するように、基材１１は、表面に導電層１２を有することが好ましく、基材本体と、該基材本体の表面に積層された導電層とを有することが好ましい。多孔質酸化チタン層１３が接する基材１１の表面層全体が導電性を有すると、内部抵抗が減少し、この結果色素増感型太陽電池において、トータルとしての光電変換効率が向上する。

[0122] 導電層１２の材料としては、金属、金属酸化物及び導電性高分子等が挙げられる。光電極１を色素増感型太陽電池に用いる場合、導電層１２は透明であることが好ましい。従って、導電層１２の材料は、金属酸化物又は導電性

高分子等の透明導電材料であることが好ましい。多孔質酸化チタン層１３を形成する際に、前記酸化チタン含有ペーストを焼成させるため、導電層１２の材料は、金属酸化物であることが好ましい。金属酸化物は、導電性高分子よりも耐熱性が高い。

[0123] 金属酸化物である透明導電材料としてよく知られている材料としては、酸化インジウム／酸化スズ（ＩＴＯ）、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）、酸化亜鉛、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ）、酸化インジウム／酸化亜鉛（ＩＺＯ）、酸化ガリウム／酸化亜鉛（ＧＺＯ）及び酸化チタン等が挙げられ、これらが好適に用いられる。これらの中でも、伝導度が高いＩＴＯと耐熱性及び耐候性に優れたＦＴＯとが特に好適に用いられる。前記導電層の材料は、ＩＴＯ及びＦＴＯの内のいずれか１種を含むことが好ましい。

導電層１２は、単層であってもよく、複数層であってもよい。耐熱性の向上を目的として、ＩＴＯ導電層上にＦＴＯ導電層を積層した積層透明導電層等を使用することもできる。

[0124] ・多孔質酸化チタン層の形成方法

多孔質酸化チタン層１３を形成する際には、透明電極１０上に、酸化チタン含有ペーストを塗布する。塗布方法は特に限定されず、塗布方法として公知の方法が用いられる。塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷法、スピンコート法、スキージ法及びドクターブレード法等が挙げられる。

[0125] 多孔質酸化チタン層１３の厚みは、酸化チタンの多孔度により適宜選択される。光電極１を色素増感型太陽電池に用いることを考慮すると、焼結後の多孔質酸化チタン層１３の厚みは、通常１μｍ～２００μｍであり、１μｍ～１００μｍであることが好ましく、５μｍ～１００μｍであることがより好ましく、５μｍ～５０μｍであることがより更に好ましく、５μｍ～３０μｍであることが特に好ましい。多孔質酸化チタン層１３の厚みが１μｍ以上であると、担持された色素が光エネルギーを吸収する確率を一層高めることができ、色素増感太陽電池における光電変換効率を一層向上できる。また

、多孔質酸化チタン層１３の厚みが２００μｍ以下であると、バルクの電解質（太陽電池セル内の電解質）と多孔質酸化チタン層１３内の電解質との交換を、拡散によって一層効率よく行うことが可能となる。多孔質酸化チタン層１３の厚みが上記範囲内にあることで、電解質の拡散抵抗が小さくなり、電池自体の抵抗が小さくなるため、色素増感太陽電池における光電変換効率が一層向上する。

多孔質酸化チタン層１３の厚みは、焼結後における厚みである。焼結前の前記酸化チタン含有ペースト層の厚み、すなわち塗布厚みは、一般的に焼結後の多孔質酸化チタン層１３の厚みよりも厚くされる。焼結前の前記酸化チタン含有ペースト層の厚みと、焼結後の多孔質酸化チタン層１３の厚みとは、酸化チタン含有ペーストにおける各成分の濃度及び各成分の配合比により適宜選択される。実際に塗布及び焼結して、厚みを調整することが好ましい。

[0126] 透明電極１０上に酸化チタン含有ペーストを塗布した後、加熱処理して、酸化チタン粒子を焼結させる。加熱処理の温度は、通常２００～６００℃であり、好ましくは２００～５００℃であり、であり、より好ましくは４５０～５２０℃である。加熱温度が２００℃以上であると、酸化チタンを十分に焼結させることができ、多孔質酸化チタン層に有機バインダ樹脂の残渣等の不純物が残り難くなり、電極抵抗が低くなる。加熱温度が６００℃以下であると、導電層が劣化し難くなり、更に基材と多孔質酸化チタン層との熱線膨張係数の差が小さくなり、多孔質酸化チタン層が破断し難くなる。

[0127] 焼結に用いる熱源及び装置として、公知の熱源及び装置を使用できる。熱源として、電熱ヒーター、遠赤外線、誘導加熱又はマイクロ波等を用いた熱源が挙げられる。前記装置として、通常のオーブン等を用いることができる。前記装置は、ガス置換により酸素を低減できる機構、又は減圧できる機構を有することが好ましい。前記オーブンは、金属又は他の不純物のコンタミネーションを防止できるクリーンなオーブン等であることが好ましい。

[0128] 加熱処理時間（焼結時間）は、酸化チタン含有ペーストに含まれている各

成分、用いる装置等により、適宜選択される。加熱処理時間は、通常１０分から１０時間、好ましくは３０分から３時間である。加熱処理時間は、３０分以上であることが特に好ましい。加熱処理時間が１０分未満であると、多孔質酸化チタン層１３に有機バインダ樹脂等が残りやすくなる。更に、酸化チタン粒子同士の溶融接合等も起こりにくくなる可能性がある。

加熱処理時間が１０時間を超えると、光電極１の生産性が大きく低下し、製造コストが高くなりすぎる可能性がある。

[0129] 酸化チタン粒子を焼結させるために、特定の温度にて一定時間加熱処理（焼成）してもよいし、連続的又は段階的に温度を上げて加熱処理してもよい。酸化チタン含有ペーストの性状に応じて、好ましい加熱処理方法が適宜採用される。連続的又は段階的に温度を上げて加熱処理する方法が特に好ましい。この方法により、多孔質酸化チタン層１３と基材１１との線膨張係数の違いによる多孔質酸化チタン層１３の剥離及び割れなどを生じ難くすることができる。

[0130] 段階的に温度を上げて加熱処理する方法としては、例えば、１００℃～１８０℃程度の温度まで加熱する第一のステップの後、更に２０℃ずつ昇温する中間ステップを経て、２００℃～４５０℃程度の温度まで加熱する最終ステップを経る方法を例示できる。中間ステップの昇温の度合いは、例えば、２０～１００℃の範囲で適宜調整される。更に、連続的な温度上昇と段階的な温度上昇とを組み合わせて加熱処理してもよい。

[0131] 多孔質酸化チタン層１３を形成するために、透明電極１０上に、同一の酸化チタン含有ペーストを複数回重ねて塗布してもよいし、異なる酸化チタン含有ペーストを複数回重ねて塗布してもよい。異なる酸化チタン含有ペーストを重ねて塗布する際には、１回の塗布が終了した後に加熱処理して、加熱処理後に更に塗布が行われてもよいし、加熱処理前にまとめて塗布してもよい。また、１回の塗布が終了した後に加熱焼成する際にも、塗布された複数の酸化チタン含有ペースト層をそれぞれ、異なる温度で加熱処理してもよい。

このように複数回の塗布を行うと、数μｍ以上の厚みの多孔質酸化チタン層を形成する際に、剥離及び割れを抑制できる。更に、異なる酸化チタン含有ペーストを複数重ねて塗布する際には、例えば、多孔質酸化チタン層１３における空隙率（多孔度）、密度及び表面積等を傾斜構造にすることができる。たとえば、透明電極１０に近い多孔質酸化チタン層１３を緻密な層とし、透明電極１０から遠ざかるにつれて、徐々に粗い層とすることにより、光電変換効率が高い色素増感型太陽電池を得ることができる。

[0132] 前記酸化チタン粒子は、四塩化チタン及びチタンアルコキシド等で表面処理されていてもよい。また、透明電極１０上に塗布された酸化チタン含有ペースト層は、四塩化チタン及びチタンアルコキシド等で表面処理されていてもよい。これらの処理により、加熱処理時に、酸化チタン粒子同士の結合を促進でき、電子伝導性を向上せしめることができる。

[0133] 本発明に係る光電極１において、前記酸化チタン含有ペーストを用いて多孔質酸化チタン層１３を透明電極１０上に塗布し、加熱して焼結することによって、加熱消滅性樹脂粒子が十分に消失して空孔１４が形成されるとともに、酸化チタン粒子が疎の状態で焼結され、疎の酸化チタン焼結体中に、加熱消滅性樹脂粒子に起因した球形の独立した空孔１４が均一に分散した多孔質構造を有する多孔質酸化チタン層１３を形成できる。多孔質酸化チタン層１３が疎の状態であれば、加熱焼成時等に内部応力が加わったとしても、該応力が分散され、空孔１４が潰れ難くなる。これに対して多孔質酸化チタン層１３が密の状態であると、加熱焼成時に内部応力が加わった際に空孔１４が潰れ易くなることがある。

[0134] このように、球形に近い独立した空孔１４が均一に分散した多孔質酸化チタン層１３を有する光電極１は、色素増感型太陽電池用電極として使用する場合に、該電池の電解質が空孔１４の内部に入る。この際、電極が配置される上下方向（層厚み方向）が潰れた偏平な空孔１４を有する色素増感型太陽電池用電極と比べ、球形に近い独立した空孔１４を有する電極では、上下方向への電荷の移動が効率的に行われ、光電変換効率を向上させることができ

る。従って、本発明に係る光電極１を使用することによって、光電変換効率に優れた色素増感型太陽電池を提供できる。

[0135] ＜多孔質酸化チタン層への色素の担持方法＞

次に、光電極１の多孔質酸化チタン層１３に増感色素を吸着させる方法を説明する。その方法としては、増感色素を溶剤に溶かして調製した増感色素溶液に、多孔質半導体層１３を形成した光電極１を浸漬し、多孔質酸化チタン層１３に増感色素を吸着させる方法が挙げられる。

[0136] 前記増感色素は特に限定されるものではなく、一般に色素増感太陽電池に使用されている増感色素を用いることができる。前記増感色素としては、シスージ（チオシアナト）ービス（２，２’ービピリジルー４，４’ージカルボン酸）ルテニウム（ＩＩ）（以下、Ｎ３と記す）、Ｎ３のビスーＴＢＡ塩（以下、Ｎ７１９と記す）、トリ（チオシアナト）ー（４，４’，４’’ートリカルボキシー２，２’：６’，２’’ーターピリジン）ルテニウムのトリスーテトラブチルアンモニウム塩（ブラックダイと呼ばれる）などのルテニウム色素系等が挙げられる。また、前記色素としては、クマリン系、ポリエン系、シアニン系、ヘミシアニン系、チオフェン系、インドリン系、キサンテン系、カルバゾール系、ペリレン系、ポルフィリン系、フタロシアニン系、メロシアニン系、カテコール系及びスクアリリウム系等の各種有機色素等が挙げられる。更に、これらの色素を組み合わせたドナーーアクセプター複合色素等を、前記色素として用いることもできる。

[0137] 前記増感色素溶液を調製するために用いる溶剤としては、アルコール、ニトリル、エーテル、エステル、ケトン、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の各種溶剤の中から１種又は２種以上を混合して用いることができる。

前記アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔーブチルアルコール、エチレングリコールなどが挙げられる。

前記ニトリルとしては、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げら

れる。

前記エーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

前記エステルとしては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどが挙げられる。

前記ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

前記炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

前記ハロゲン化炭化水素としては、塩化メチレン、クロロホルムなどが挙げられる。

[0138] 本発明の好ましい実施形態において、前記増感色素としてＮ３又はＮ７１９を用いる場合、増感色素溶液を調製するための溶剤としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール（ｔｅｒｔ－ＢｕＯＨ）とアセトニトリル（ＭｅＣＮ）との混合溶剤を用いることが好ましい。

[0139] 前記増感色素溶液において、前記増感色素の濃度は特に限定されないが、通常は０．０５～１．０ｍＭの範囲が好ましく、０．１～０．５ｍＭの範囲がより好ましい。

[0140] 前記増感色素溶液に前記多孔質酸化チタン積層体を浸漬する方法は、特に限定されず、容器に入れた増感色素溶液中に多孔質酸化チタン積層体を浸漬し、一定温度で一定時間保持し、その後多孔質酸化チタン積層体を引き上げる方法、増感色素溶液中に多孔質酸化チタン積層体を移動させながら連続的に投入・浸漬・引き上げを行う方法などを採用し得る。

[0141] 浸漬時の溶液温度は特に限定されない。該溶液温度は１０～９０℃であることが好ましい。浸漬時間は、３０分～５０時間であることが好ましい。浸漬温度と浸漬時間との組み合わせは、用いる増感色素と酸化チタン層の組合せに応じて設定できる。

[0142] 浸漬後に多孔質酸化チタン積層体を前記溶液から取り出し、必要に応じて

アルコール洗浄し、乾燥させる。

以上の操作によって、前記多孔質酸化チタン積層体の多孔質酸化チタン層１３に増感色素が吸着された本発明に係る光電極１が得られる。

[0143] 本発明に係る光電極１は、球形に近い独立した空孔１４が均一に分散した多孔質酸化チタン層１３を有する前記多孔質酸化チタン積層体を備えたものなので、光電変換効率に優れた色素増感型太陽電池を提供できる。

[0144] ＜色素増感型太陽電池＞

図５に、光電極１を用いて構成された本発明に係る色素増感型太陽電池２の一例を模式的に断面図で示す。

[0145] 図５に示す色素増感型太陽電池２は、多孔質酸化チタン層１３に増感色素を吸着させて得られた光電極１を備えて構成されている。

[0146] 色素増感型太陽電池２は、光電極１の対向電極として、第二の基材１８と、該基材１８の一方の表面に積層されたＰｔ薄膜等の第二の導電層１７とを備える積層構造を有する。

多孔質酸化チタン層１３と、第二の導電層１７との間には、セパレーターやスペーサー（不図示）によって短絡しないよう空間が設けられ、レドックス電解液あるいは、擬固体電解液や固体電解質などの電荷輸送可能な化学種（電解質）１６が充填されている。第一の導電層１２と第二の導電層１７との間には、外部の回路に光電変換により生じた電力を供給するために電気的な接続がとられている（不図示）。前記電解質は、熱可塑性樹脂あるいはガラスフリットなどの適当な封止材料によって各電極間に封止されている。

[0147] 色素増感型太陽電池２により発電を行う際には、図５の矢印で示すように光電極１に光を入射させればよい。

[0148] 電荷輸送可能な化学種（電解質）１６としては、ヨウ素イオンを含むイミダゾリウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、アンモニウムなどのヨウ化物塩とヨウ素（I_2）の混合物からなるヨウ素レドックス電解質や、コバルトトリスビピリジン錯体、コバルトトリスジメチルビピリジン錯体、コバルトトリスフェナントリンビピリジン錯体などによる+２価と+３価のコバルト錯体

塩の混合物からなるコバルト錯体レドックス電解質などが挙げられる。レドックス電解質を溶解する電解液溶媒は、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンなどの有機溶媒の他に、イミダゾリウム塩、ピロリジニウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩などのイオン性液体を用いてもよい。また、これらのレドックス電解液には、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム等の支持電解質に加えて、逆電子移動反応を防止するために、ｔｅｒｔ－ブチルピリジン等の塩基性添加剤を含むことがある。

[0149] 本発明に係る色素増感太陽電池に使用する電解液の粘度は、０．１ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、１ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましい。前記電解液の粘度の上限は特に制限されないが、例えば１００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。

[0150] なお、本発明に係る電荷輸送可能な化学種（電解質）１６は、上述のレドックス電解質を溶解する電解液に限定されない。

色素増感型太陽電池の耐久性を向上させるため、前記レドックス電解質を溶解する電解液の他に、前記のレドックス電解質を溶解する電解液中にゲル化剤を含み、ゲル化した擬固体化電解液を用いてもよい。

また、レドックス電解液の代わりに、ヨウ化銅（ＣｕＩ）、臭化銅（ＣｕＢｒ）、チオシアン酸銅（ＣｕＳＣＮ）などのp型無機半導体、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等のｐ型高分子有機半導体やアセン誘導体、芳香族アミン誘導体、オリゴチオフェン誘導体等のｐ型低分子有機半導体などの正孔輸送材料を用いることで、固体電解質として用いることもできる。

前記イオン液体を用いた電解液、及び固体電解質は実質的に蒸気圧を持たないため、太陽電池の破損や封止材の劣化などによる電解質漏えいによる電池性能の低下が起こりにくくなり、耐久性の向上の観点から好ましい。

本発明に係る光電極１は、多孔質半導体層（多孔質酸化チタン層）１３に分散して配置された空孔１４を有することにより、光電極１を含む色素増感太陽電池２における空孔１４を有する多孔質半導体層での吸収した光の拡散

効率、電荷移動性、更には、電解質１６の空孔１４を有する多孔質半導体層１３への充填性を高めることができる。それにより、本発明に係る色素増感太陽電池２の光電変換効率を優れたものとすることができる。

更に、前記電解質１６は、多孔質半導体層１３と対極層との間に存在するだけでなく、多孔質半導体層１３の半導体粒子間の微粒子間の空隙及び空孔１４に存在しているが、空孔１４が電荷移動性において微粒子間の空隙よりも優位に働くため、本発明に係る色素増感太陽電池の光電変換効率をより優れたものとすることができる。つまり、電荷の拡散抵抗が低減されるので、本発明に係る色素増感太陽電池２の光電変換効率を優れたものとすることができる。

[0151] また、本発明に係る色素増感型太陽電池２は、球形に近い独立した空孔１４が分散した多孔質半導体層（多孔質酸化チタン層）１３を有するので、入射光の反射ロスを低減でき、光電変換効率を優れたものとすることができる。

実施例

[0152] 次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0153] ［実施例１］

＜加熱消滅性樹脂粒子の調製＞

多孔質半導体層中に分散した空孔を形成する目的で、加熱消滅性樹脂粒子を用いる場合、ポリスチレンのような疎水性粒子では酸化チタンペースト中で凝集し、印刷、焼成後の多孔膜中へ空孔を均一に分散させ難いことがある。そこでポリスチレン粒子の合成の際に、粒子表面に親水基が組み込まれるような反応性界面活性剤を用いた。

まず、モノマー成分として、ジビニルベンゼン５重量部、スチレン９５重量部を混合したモノマー１００重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．３重量部を混合、攪拌し、反応性界面活性剤ＫＨ－１０（第一工業製薬社製）０．２重量％水溶液８００重量部に加え、超

音波乳化装置を用いて乳化し、乳化懸濁液を得た。樹脂粒子径の調整は、この超音波処理条件を適宜設定することで行った。

次に、攪拌機、ジャケット、還流冷却機及び温度計を備えた２リットルの重合器を用い、重合器内を減圧し、容器内の脱酸素を行った後、窒素ガスにより圧力を大気圧まで戻し、重合器内部を窒素雰囲気とした。その後、以下の樹脂粒子径となるように調整した乳化液を一括投入し、重合器を７０℃まで昇温して重合を開始させた。８時間重合させた後、重合器を室温まで冷却して、粒子径３１１ｎｍ、５７８ｎｍ、７９５ｎｍの親水性ポリスチレン粒子（親水化処理を施した加熱消滅性樹脂粒子）のスラリーをそれぞれ得た。

[0154] ＜加熱消滅性樹脂粒子を含有した酸化チタンペーストの調製＞

先ずアナターゼ型酸化チタン（一次粒子径１０ｎｍ～２０ｎｍ）をエタノールと混合し、０．１ｍｍビーズを用いたビーズミルにより分散処理を行うことで、酸化チタンを２０重量％含むTiO_2分散液とした。得られたTiO_2分散液１５ｇ、１００ｃｐグレードのエチルセルロースを２０重量％含むテルピネオール溶液を７ｇ、及びテルピネオール７ｇを混合した混合液を自転／公転併用のミキサーで均一に撹拌混合した後、エバポレーターでエタノールを除去し、酸化チタンペーストを得た。

得られた酸化チタンペーストに対し、粒子径３１１ｎｍの親水化処理を施した加熱消滅性樹脂粒子を含むエタノール分散液を加えたものを自転／公転併用のミキサーで均一に撹拌混合した後、エバポレーターを用いてエタノール除去することで、加熱消滅性樹脂粒子を均一に分散して含んだ酸化チタンペーストを調製した。このペースト中の酸化チタン含有量は１９重量％、エチルセルロース含有量は７重量％、加熱消滅性樹脂粒子の含有量は１重量％であった。

[0155] ＜加熱消滅性樹脂粒子を含有した酸化チタンペーストを用いた色素増感太陽電池の作製＞

透明導電基板として、フッ素添加酸化錫膜（ＦＴＯ膜）を成膜した表面抵抗１０オーム（Ω）のガラス基板を用いた。上記のように調製した加熱消滅

性樹脂粒子を含有した酸化チタンペーストをスクリーン印刷法で４ｍｍ×４ｍｍの大きさでＦＴＯ膜上に塗布した後、空気雰囲気下５００℃で３０分間焼成して、透明導電基板上に単一層のナノポーラス酸化チタン多孔膜（空孔が均一に分散された多孔質半導体層）を形成した。

次いで、Ｒｕビピリジル錯体色素として、ビスイソシアネートビスビピリジルＲｕ錯体のテトラブチルアンモニウム塩（Ｎ７１９）をアセトニトリル：ｔｅｒｔ－ブタノール（１：１）の混合溶媒に濃度３０ｍＭで溶解した色素溶液を調製した。この色素溶液へ上記多孔質半導体層を形成したガラス基板を浸漬し、室温で２４時間放置することによって、色素を多孔質半導体層に吸着させて、その後、乾燥させて光電極（図６Ａ）とした。

対極としてクロム、白金をこの順で積層して成膜したガラス基板を用いた。この対極と上記の光電極とを厚さ３０μｍの樹脂製ガスケット（セパレータ）を介して重ね合わせてクリップ止めし、両電極間にアセトニトリル、イミダゾリウムヨードニウム塩、ヨウ化リチウム、ｔｅｒｔ-ブチルピリジン、ヨウ素からなる電解液（粘度０．５ｍＰａ・ｓ）を注入して色素増感太陽電池を作成した。

[0156] ＜色素増感太陽電池の光電変換効率の評価＞

光電変換効率の測定は次のように行った。入射光１００ｍＷ／ｃｍ^2 のＡＭ１．５擬似太陽光の条件で、電流電圧測定装置を用いて、ＤＣ電圧を４０ｍＶ／ｓｅｃで走査しながら出力電流値を計測し、電流－電圧特性を得た。これに基づき、短絡電流密度（Ｊｓｃ）、開放電圧（Ｖｏｃ）、光電変換効率（η）、及び曲線因子（ｆｆ）を算出した。

算出した光電変換効率を表１に示す。

[0157] ［実施例２］

加熱消滅性樹脂粒子の粒子径を５７８ｎｍに変更し、その含有量を１重量％とした酸化チタンペーストを調製して用いた以外は、実施例１と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0158] ［実施例３］

加熱消滅性樹脂粒子の粒子径を７９５ｎｍに変更し、その含有量を１重量％とした酸化チタンペーストを調製して用いた以外は、実施例１と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0159] ［実施例４］

加熱消滅性樹脂粒子の粒子径を３１１ｎｍに変更し、その含有量を２重量％とした酸化チタンペーストを調製して用いた以外は、実施例１と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0160] ［実施例５］

加熱消滅性樹脂粒子の粒子径を５７８ｎｍに変更し、その含有量を２重量％とした酸化チタンペーストを調製して用いた以外は、実施例１と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0161] ［実施例６］

加熱消滅性樹脂粒子の粒子径を７９５ｎｍに変更し、その含有量を２重量％とした酸化チタンペーストを調製して用いた以外は、実施例１と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0162] ［比較例１］

加熱消滅性樹脂粒子を加えないこと以外は、実施例１と同様に酸化チタンペーストを調製した。これを用いて実施例１と同様に色素増感太陽電池を作製し、同様に評価を行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0163] ［比較例２］

加熱消滅性樹脂粒子を加えないこと以外は、実施例１と同様に酸化チタンペーストを調製した。これを用いて実施例１と同様にスクリーン印刷で塗布した後、その上に粒子径４００ｎｍの酸化チタン及びエチルセルロースを含むペーストをスクリーン印刷で積層した。この積層体を実施例１と同様に焼成することによって、空孔を含まない多孔質半導体層の上に、粒子径４００ｎｍの酸化チタンが積層した二層構造の多孔質積層体（図６Ｂ）を得た。これに実施例１と同様の方法で色素を担持させて、光電極として使用した。他は実施例１と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示

す。

[0164] [比較例３]

加熱消滅性樹脂粒子を加えず、その代わりに光散乱粒子として粒子径４００ｎｍの酸化チタン粒子を２重量％で混合した酸化チタンペーストを調製して用いた以外は、実施例１と同様に行った。作製した光電極の模式的な断面を図６Ｃに示す。また、その光電変換効率の測定結果を表１に示す。なお、得られた光電極（色素吸着前）の分光透過率（波長４００ｎｍの入射光のうち、当該光電極を透過した光の割合）は、約６３％であった。この分光透過率の値は、実施例２で得た光電極の分光透過率の値と同等であった。

[0165] [比較例４]

光散乱粒子である粒子径４００ｎｍの酸化チタン粒子の含有量を３重量％に変更した以外は、比較例３と同様の条件で行った。その光電変換効率の測定結果を表１に示す。

[0166] [表1]

	光電変換効率 η (%)	短絡電流密度 Jsc(mA/cm^2)	開放電圧 Voc(V)	曲線因子 ff
実施例 1	8.46	14.67	0.77	0.75
実施例 2	8.52	14.83	0.77	0.74
実施例 3	8.81	15.24	0.78	0.75
実施例 4	8.19	14.38	0.77	0.74
実施例 5	8.47	14.64	0.77	0.75
実施例 6	8.60	15.00	0.77	0.74
比較例 1	7.75	13.54	0.77	0.75
比較例 2	8.35	14.55	0.77	0.75
比較例 3	8.13	14.08	0.78	0.75
比較例 4	8.15	13.94	0.78	0.75

[0167] 以上の結果から、本発明に係る実施例１～６の色素増感太陽電池は、比較例１～４の色素増感太陽電池と同等以上の優れた光電変換効率を示していることが明らかである。

また、実施例１～６において、粒子径の大きい加熱消滅性粒子を用いて形成され、多孔質半導体層に配置された空孔が大きいほど、その色素増感太陽電池は高い光電変換効率を示していることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0168] 本発明の光電極は、反射ロスや電解質の拡散抵抗が低減されているため、優れた光電変換効率が得られる。そのため、本発明の光電極は、色素増感太陽電池に好適に利用される。

符号の説明

[0169] １…光電極、２…色素増感太陽電池、１０…電極（透明電極）、１１…基材（第一の基材）、１２…透明導電層（第一の導電層）、１３…多孔質半導体層（多孔質酸化チタン層）、１４…空孔、１５…連結孔、１６…電解質、１７…第二の導電層、１８…第二の基材、２３…多孔質半導体層、２４…酸化チタン粒子。

請求の範囲

[請求項1] 透明電極と、色素が担持され、前記透明電極上に積層された多孔質半導体層とを少なくとも備えた光電極であって、

前記多孔質半導体層は、半導体からなる微粒子が接合され、前記微粒子間の空隙によって多孔質が形成され、

前記多孔質半導体層中には、前記空隙よりも長径が大きい複数の空孔が分散して配置されている光電極。

[請求項2] 前記透明電極は、

基材と導電層とを含み、

前記基材の表面に前記導電層が形成されている、請求項１に記載の光電極。

[請求項3] 前記多孔質半導体層が酸化チタン微粒子で構成されている、請求項１又は２に記載の光電極。

[請求項4] 前記酸化チタン微粒子が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルカイト型酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項３に記載の光電極。

[請求項5] 前記多孔質半導体層の単位体積において、前記空孔同士が重なって形成された連結孔の全体積が、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔が占有する全体積の１０％以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項6] 前記空孔が重なって形成された連結孔の平均長径が、前記連結孔を形成していない前記空孔の平均長径の５倍以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項7] 前記多孔質半導体層の単位体積において、前記空隙の占有率に対する、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔の占有率が２０～３００体積％である、請求項１～６のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項8] 前記空隙の平均径が１ｎｍ以上１００ｎｍ未満である、請求項１～７のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項9] 前記連結孔を形成していない前記複数の空孔の平均長径又は平均直径が１００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下である、請求項１～８のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項10] 前記多孔質半導体層の単位体積に含まれる、前記連結孔を形成していない前記複数の空孔について、空孔の長径又は直径を横軸に、空孔の体積を縦軸にとった、空孔の長径の分布曲線を作図したとき、前記分布曲線の示すピークの数が１～１０である、請求項１～９のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項11] 前記空孔が、造孔材によって形成されたものである、請求項１～１０のいずれか一項に記載の光電極。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか一項に記載の光電極、電荷輸送可能な化学種（電解質）、及び対極を少なくとも備えている色素増感太陽電池。

[請求項13] 前記電荷輸送可能な電解質が、

レドックス電解質を含む電解液、

前記レドックス電解質を含む電解液中にゲル化剤を含み、ゲル化した擬固体化電解液、

ｐ型無機半導体、

ｐ型高分子有機半導体、及び

ｐ型低分子有機半導体からなる群より選択される、請求項１２に記載の色素増感太陽電池。

[請求項14] 前記電荷輸送可能な化学種（電解質）が、ヨウ素レドックス（I^-/I_3^-）、臭素レドックス（Br^-/Br_2）、硫化物イオンレドックス（S^{2-}/S_2^{2-}）及びコバルト錯体レドックス（Co^{+2}/Co^{+3}）からなる群より選択されるレドックス電解質を含む電解液である、請求項１２に記載の色素増感太陽電池。

[請求項15] 前記レドックス電解質を含む電解液を備え、前記電解液の粘度が０．１ｍＰａ・ｓ以上である、請求項１４に記載の色素増感太陽電池。

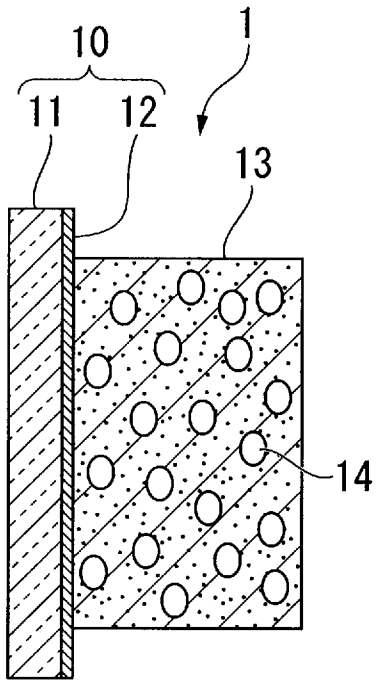
［請求項16］ 透明電極上に、溶解性無機粒子、炭素粒子及び加熱消滅性樹脂粒子からなる群より選択される造孔材が分散している酸化チタン含有ペーストを塗布する工程と、

酸化チタン粒子を２００～５００℃で焼成する工程と、を含み、

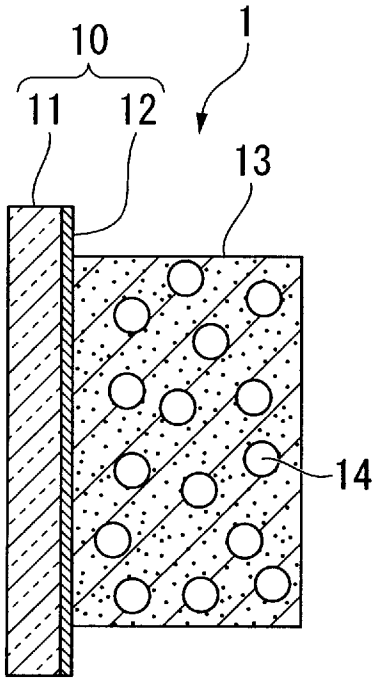
更に、前記造孔材を除去する工程を含んでいてもよい、色素増感太陽電池用の光電極の製造方法であって、

前記光電極が、請求項１～１１のいずれか一項に記載の光電極である、色素増感太陽電池用の光電極の製造方法。

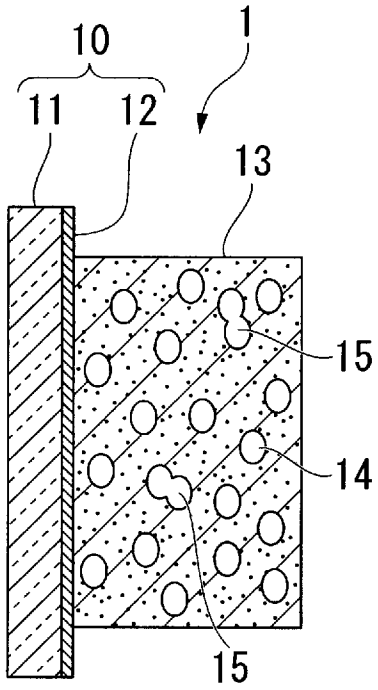
[図1]



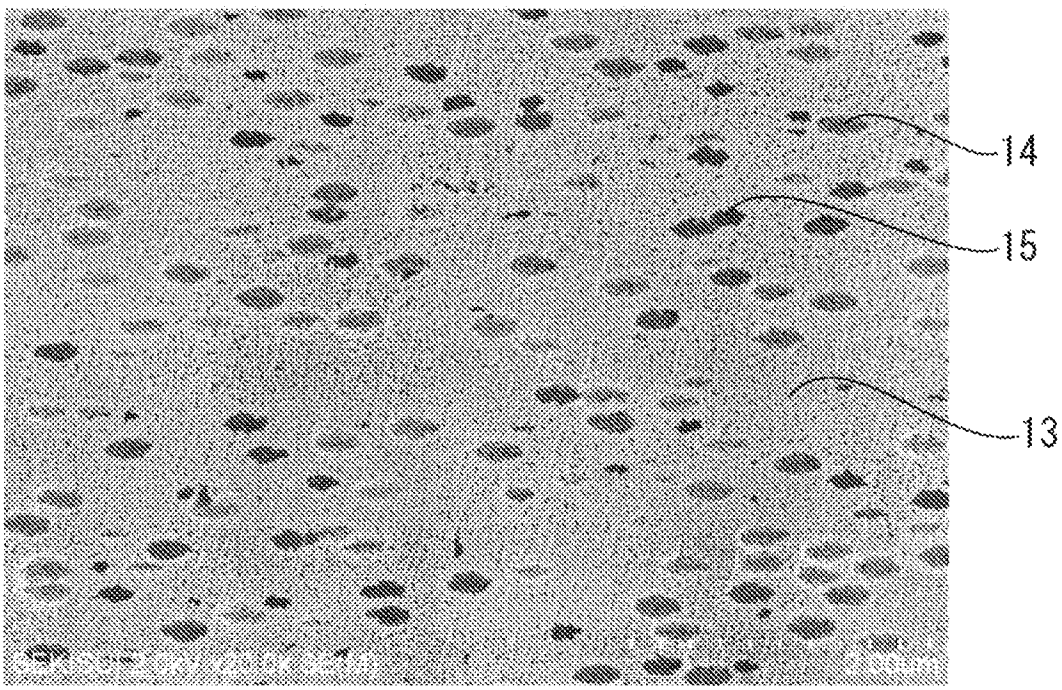
[図2]



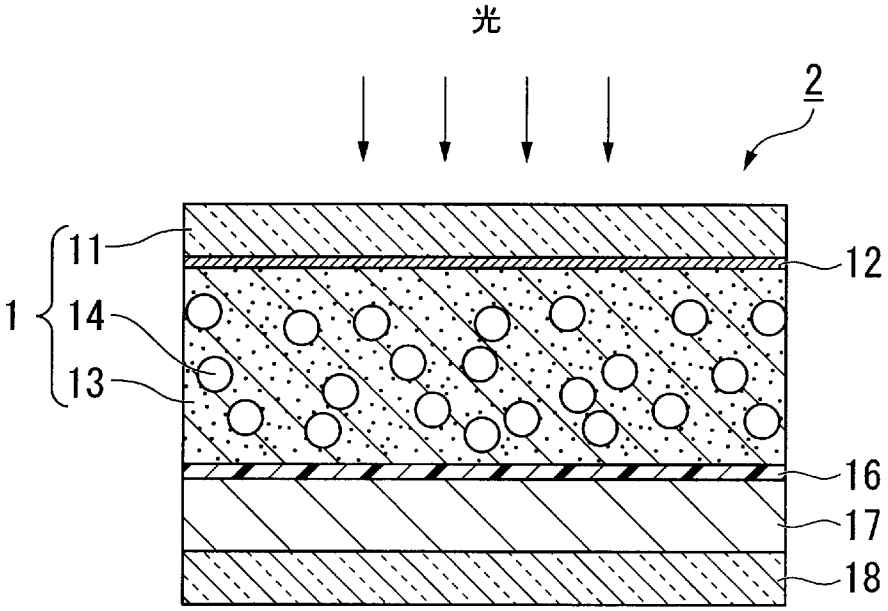
[図3]



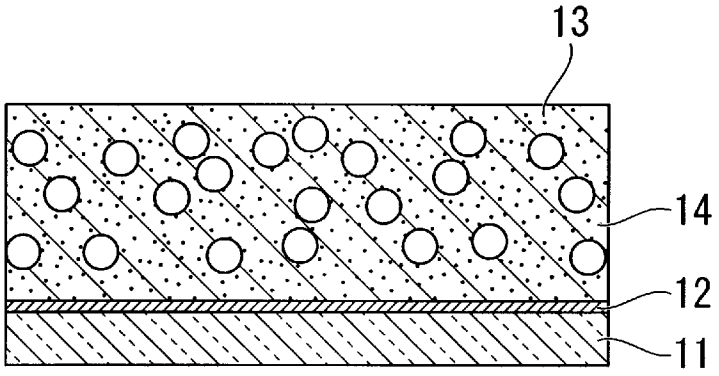
[図4]



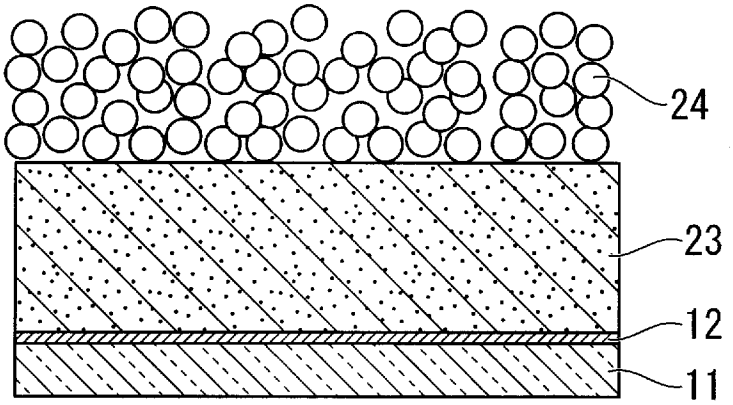
[図5]



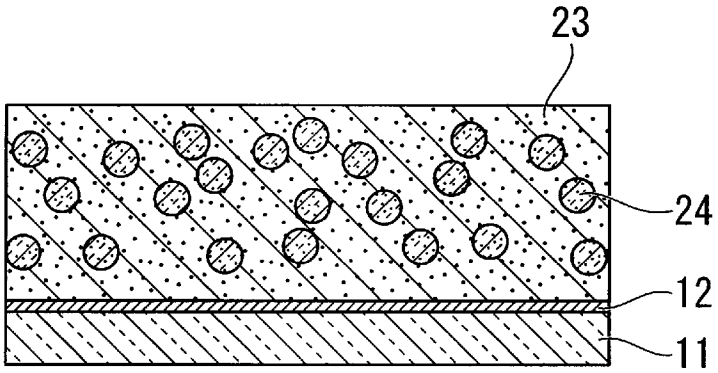
[図6A]



[図6B]



[図6C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M14/00(2006.01)i, *H01L31/04*(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)
H01M14/00, H01L31/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-246620 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 August 2002 (30.08.2002), claims 1 to 4, 9; paragraphs [0007], [0019], [0023], [0032], [0052] to [0084]; examples (Family: none)	1-3,5-14,16 4,15
X Y	JP 2006-324011 A (Sony Corp.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims 1, 18, 20, 23; paragraphs [0017], [0018], [0022], [0056] to [0060]; examples (Family: none)	1-3,5-14,16 4,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
18 June, 2012 (18.06.12)	26 June, 2012 (26.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-118158 A (Samsung Yokohama Research Institute), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 1, 7, 8; paragraphs [0001], [0025], [0031] to [0041], [0047], [0052], [0057], [0063], [0068]; examples (Family: none)	1-3,5-14,16 4,15
X Y	JP 2005-302321 A (Bridgestone Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims 1, 5, 7, 9; paragraphs [0024], [0033], [0043], [0054] (Family: none)	1-4,8,11-14, 16 4,15
Y	JP 2009-152179 A (TDK Corp.), 09 July 2009 (09.07.2009), claim 2 & US 2009/0139569 A1 & CN 101471187 A	15
A	JP 2009-32663 A (Korea Institute of Science and Technology), 12 February 2009 (12.02.2009), entire text & US 2009/0025793 A1 & EP 2019398 A2	1-16
E,A	JP 2012-104230 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), entire text (Family: none)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058064

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Although the inventions of claims 1-16 are linked with one another by only the matter set forth in claim 1, the afore-said matter is disclosed in the following prior art documents respectively, and therefore, it is obvious that there is no special technical feature among a group of inventions of claims 1-16 for so linking the inventions as to form a single general inventive concept.

[List of prior art documents]

Document 1: JP 2002-246620 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 August 2002 (30.08.2002), claims 1 to 4, 9; paragraphs [0007], [0019], [0023], [0032], [0052] to [0084]; examples (Family: none)

Document 2: JP 2006-324011 A (Sony Corp.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims 1, 18, 20, 23; paragraphs [0017], [0018], [0022], [0056] to [0060]; examples (Family: none)

Document 3: JP 2010-118158 A (Samsung Yokohama Research Institute), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 1, 7, 8; paragraphs [0001], [0025], [0031] to [0041], [0047], [0052], [0057], [0063], [0068]; examples (Family: none)

Document 4: JP 2005-302321 A (Bridgestone Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims 1, 5, 7, 9; paragraphs [0024], [0033], [0043], [0054] (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８０６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(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.　H01M14/00, H01L31/04

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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 Y	JP 2002-246620 A（富士写真フイルム株式会社）2002.08.30, 請求項１－４，９、【０００７】、【００１９】、【００２３】、【００３２】、【００５２】－【００８４】、実施例等（ファミリーなし）	1-3,5-14,16 4,15
X Y	JP 2006-324011 A（ソニー株式会社）2006.11.30, 請求項１，１８，２０，２３、【００１７】、【００１８】、【００２２】、【００５６】－【００６０】、実施例等（ファミリーなし）	1-3,5-14,16 4,15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １８．０６．２０１２	国際調査報告の発送日 ２６．０６．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　４４９３ 佐武　紀子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X Y	JP 2010-118158 A（株式会社サムスン横浜研究所）2010.05.27，請求項１，７，８、【０００１】、【００２５】、【００３１】－【００４１】、【００４７】、【００５２】、【００５７】、【００６３】、【００６８】、実施例等（ファミリーなし）	1-3,5-14,16 4,15
X Y	JP 2005-302321 A（株式会社ブリヂストン）2005.10.27，請求項１，５，７，９、【００２４】、【００３３】、【００４３】、【００５４】等（ファミリーなし）	1-4,8,11-14,16 4,15
Y	JP 2009-152179 A（ＴＤＫ株式会社）2009.07.09，請求項２等 & US 2009/0139569 A1 & CN 101471187 A	15
A	JP 2009-32663 A（コリア　インスティテュート　オブ　サイエンス　アンド　テクノロジー）2009.02.12，全文 & US 2009/0025793 A1 & EP 2019398 A2	1-16
Ｅ，Ａ	JP 2012-104230 A（積水化学工業株式会社）2012.05.31，全文（ファミリーなし）	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８０６４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１－１６に係る発明は、請求項１に記載された事項でのみ連関しているが、該事項は、下記の先行技術文献にそれぞれ記載されているから、請求項１－１６に係る一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴が存しないことは明らかである。

［先行技術文献一覧］

文献１：JP 2002-246620 A（富士写真フイルム株式会社）2002.08.30，請求項１－４，９、【０００７】、【００１９】、【００２３】、【００３２】、【００５２】－【００８４】、実施例等（ファミリーなし）

文献２：JP 2006-324011 A（ソニー株式会社）2006.11.30，請求項１，１８，２０，２３、【００１７】、【００１８】、【００２２】、【００５６】－【００６０】、実施例等（ファミリーなし）

文献３：JP 2010-118158 A（株式会社サムスン横浜研究所）2010.05.27，請求項１，７，８、【０００１】、【００２５】、【００３１】－【００４１】、【００４７】、【００５２】、【００５７】、【００６３】、【００６８】、実施例等（ファミリーなし）

文献４：JP 2005-302321 A（株式会社ブリヂストン）2005.10.27，請求項１，５，７，９、【００２４】、【００３３】、【００４３】、【００５４】等（ファミリーなし）