

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5322017号  
(P5322017)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B05D 1/12 (2006.01)</b>	B05D 1/12
<b>H01L 31/04 (2006.01)</b>	H01L 31/04 Z
<b>H01M 14/00 (2006.01)</b>	H01M 14/00 P

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-513447 (P2013-513447)	(73) 特許権者	301021533
(86) (22) 出願日	平成24年5月21日 (2012. 5. 21)		独立行政法人産業技術総合研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/062936		東京都千代田区霞が関1-3-1
(87) 国際公開番号	W02012/161161	(73) 特許権者	000002174
(87) 国際公開日	平成24年11月29日 (2012. 11. 29)		積水化学工業株式会社
審査請求日	平成25年3月22日 (2013. 3. 22)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(31) 優先権主張番号	特願2011-113623 (P2011-113623)	(74) 代理人	100146835
(32) 優先日	平成23年5月20日 (2011. 5. 20)		弁理士 佐伯 義文
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100134544
早期審査対象出願			弁理士 森 隆一郎
		(74) 代理人	100147267
			弁理士 大概 真紀子
		(74) 代理人	100119091
			弁理士 豊山 おぎ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製膜方法、製膜体、及び色素増感太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機物質の微粒子を基材に吹き付けて、前記基材と前記微粒子とを接合させると共に、前記微粒子同士を接合させることによって、前記基材上に無機物質の多孔質膜を製膜する方法であって、

前記基材に吹き付ける際に使用する微粒子は、電子顕微鏡で測定した複数の粒子径の平均値である平均粒子径が異なる、少なくとも2種の微粒子である小径粒子と大径粒子とからなり、

前記多孔質膜中の前記小径粒子と大径粒子との割合（小径粒子／大径粒子）が、前記基材に吹き付ける際に使用した微粒子中の前記小径粒子と前記大径粒子の割合（小径粒子／大径粒子）よりも増加している、前記無機物質の多孔質膜を製膜する方法。

【請求項 2】

前記小径粒子の平均粒子径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 200 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $0.2 \text{ }\mu\text{m} < R < 100 \text{ }\mu\text{m}$  である請求項 1 に記載の製膜方法。

【請求項 3】

前記小径粒子の平均粒子径  $r$  と、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  の相対比（ $r / R$ ）が、 $(1 / 1000) < (r / R) < (1 / 5)$  の関係を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の製膜方法。

【請求項 4】

前記基材に吹き付ける際に使用した微粒子中の前記小径粒子：前記大径粒子の混合比が

、0.1:99.9~99.9:0.1(重量部)である請求項1~3のいずれか一項に記載の製膜方法。

【請求項5】

前記無機物質の微粒子を基材に吹き付ける処理が、前記小径粒子と前記大径粒子とを含む混合粒子の前記基材への吹き付けによって行われ、かつ、前記基材に吹き付けられた前記小径粒子に対して、前記大径粒子を衝突させることによって、前記小径粒子同士を接合して製膜する請求項1~4のいずれか一項に記載の製膜方法。

【請求項6】

前記無機物質が、酸化物半導体である請求項1~5のいずれか一項に記載の製膜方法。

【請求項7】

前記吹き付けを常温で行うことを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の製膜方法。

【請求項8】

前記基材が樹脂からなることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の製膜方法。

【請求項9】

前記樹脂からなる基材のガラス転移温度(Tg)が200未満である請求項8に記載の製膜方法。

【請求項10】

前記多孔質膜が、色素増感太陽電池の光電極用の多孔質膜であることを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載の製膜方法。

【請求項11】

前記1~10のいずれか一項に記載の製膜方法によって得られたことを特徴とする製膜体。

【請求項12】

前記多孔質膜中の前記大径粒子の含有率が、30体積%以下であることを特徴とする請求項11に記載の製膜体。

【請求項13】

請求項11又は12に記載の製膜体を備えたことを特徴とする光電極。

【請求項14】

請求項11又は12に記載の製膜体を備えたことを特徴とする色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機物質からなる多孔質膜を基材上に形成する製膜方法、該製膜方法によって得られる製膜体、該製膜体を備えた色素増感太陽電池に関する。本願は、2011年5月20日に、日本に出願された特願2011-113623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(DSSC)の光電極には、ルテニウム金属錯体等の光増感色素を吸着させた、酸化チタン等の酸化物半導体からなる多孔質膜が用いられる(特許文献1)。多孔質膜を形成する従来方法として、酸化物半導体の粒子を含むスラリー又はペーストを基材上に塗布して、これを酸化物半導体の融点以下の温度で焼成することによって、酸化物半導体の粒子同士が弱く接触した状態で製膜される。塗布前のスラリー又はペーストに、エチルセルロース等のバインダーを配合することによって、スラリー又はペーストの粘度を調整すると共に、製膜される膜の多孔度を高めて、光増感色素の吸着面積を増やした多孔質膜とすることが通常行われる。

【0003】

色素増感太陽電池の光電変換効率(発電効率ともいう)を向上させるために、多孔質膜

10

20

30

40

50

を構成する微粒子を表面処理する方法が知られている。代表例として、上記のように製膜した酸化チタンからなる多孔質膜を四塩化チタン水溶液に浸漬させて引き上げ、これを加熱処理することによって、多孔質膜に新たな酸化チタン膜を形成する方法が知られている（非特許文献1）。この酸化チタン膜が、多孔質膜に清浄な表面を与えると共に、多孔質膜を構成する酸化チタン粒子同士の接着力を高める役割を果たすと考えられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第3435459号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】技術教育出版社発行 色素増感太陽電池のモジュール化・材料開発・評価技術 P. 89~93

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の多孔質膜を支持する基材は、焼成に耐える材料である必要があるため、プラスチックや樹脂フィルム等を基材として使用することが困難である。また、焼成工程に要する時間が、多孔質膜の製造工程全体の所要時間を押し上げてしまう問題がある。

【0007】

また、プラスチックや樹脂フィルム等を基材として用いる場合、基材の熱変性を防ぎつつ、多孔質膜を形成するために、120 程度で焼成する必要がある。しかしこの方法によって製膜された多孔質膜では、焼成温度が低いために酸化物半導体の粒子同士の接着力が弱くなり、電子伝導性が低く留まるといった問題がある。また、粒子を含むスラリー又はペースト中にバインダーを配合した場合、焼成温度が低いためにバインダーがすべて除去しきれず、製膜される多孔質膜の電子伝導を阻害してしまうという問題がある。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、焼成工程が不要な、無機物質からなる多孔質膜の製膜方法、該製膜方法で製造された製膜体、及びその製膜体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】

【0009】

本発明は、以下の態様を有する。

本発明の第1の態様は、無機物質の微粒子を基材に吹き付けて、前記基材と前記微粒子とを接合させると共に、前記微粒子同士を接合させることによって、前記基材上に無機物質の多孔質膜を製膜する方法であって、前記基材に吹き付ける際に使用する微粒子は、電子顕微鏡で測定した複数の粒子径の平均値である平均粒子径が異なる、少なくとも2種の微粒子である小径粒子と大径粒子とからなり、前記多孔質膜中の前記小径粒子と大径粒子との割合（小径粒子／大径粒子）が、前記基材に吹き付ける際に使用した微粒子中の前記小径粒子と前記大径粒子の割合（小径粒子／大径粒子）よりも増加している、前記無機物質の多孔質膜を製膜する方法である。

本発明の第2の態様は、前記第1の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第3の態様は、前記小径粒子の平均粒子径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 200 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $0.2 \text{ }\mu\text{m} < R < 200 \text{ }\mu\text{m}$  である、前記第1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第4の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 200 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \text{ }\mu\text{m} < R < 200 \text{ }\mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第5の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 200 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \text{ }\mu\text{m} < R < 100 \text{ }\mu\text{m}$  である、前記1又は2

10

20

30

40

50

の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第6の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 200 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \mu\text{m} < R < 50 \mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第7の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 100 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $0.2 \mu\text{m} < R < 200 \mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第8の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 100 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \mu\text{m} < R < 200 \mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第9の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 100 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \mu\text{m} < R < 100 \mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第10の態様は、前記小径粒子の平均粒径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 100 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \mu\text{m} < R < 50 \mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第11の態様は、前記小径粒子の平均粒子径  $r$  が、 $1 \text{ nm} < r < 100 \text{ nm}$  であり、かつ、前記大径粒子の平均粒子径  $R$  が、 $1 \mu\text{m} < R < 10 \mu\text{m}$  である、前記1又は2の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第12の態様は、前記小径粒子の平均粒子径  $r$  と前記大径粒子の平均粒子径  $R$  の相対比 ( $r/R$ ) が、 $(1/1000) < (r/R) < (1/5)$  の関係を満たす、前記第1～11のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第13の態様は、前記基材に吹き付ける際に使用した微粒子中の前記小径粒子：前記大径粒子の混合比が、 $0.1 : 99.9 \sim 99.9 : 0.1$  (重量部) である前記第1～12のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第14の態様は、前記無機物質の微粒子を基材に吹き付ける処理(操作)が、前記小径粒子と前記大径粒子とを含む混合粒子の前記基材への吹き付けによって行われ、かつ、前記基材に吹き付けられた前記小径粒子に対して、前記大径粒子を衝突させることによって、前記小径粒子同士を接合して製膜する前記第1～13のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第15の態様は、前記第1～14のいずれか1つの態様において、前記無機物質が、酸化物半導体である製膜方法である。

本発明の第16の態様は、前記吹き付けを常温で行う、前記第1～15のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第17の態様は、前記基材が樹脂からなる前記第1～16のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第18の態様は、前記基材が樹脂からなるフィルムである前記第1～17のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第19の態様は、前記樹脂からなる基材のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が、 $200$  未満である前記第17又は18の態様に記載の製膜方法である。

本発明の第20の態様は、前記多孔質膜が色素増感太陽電池の光電極用の多孔質膜である前記第1～19のいずれか1つの態様に記載の製膜方法である。

本発明の第21の態様は、前記第1～20のいずれか1つの態様に記載の製膜方法によって得られた製膜体である。

本発明の第22の態様は、前記多孔質膜中の前記大径粒子の含有率が、 $30$  体積%以下である前記第21の態様に記載の製膜体である。

本発明の第23の態様は、前記多孔質膜の空隙率が  $50 \sim 80\%$  である前記第21又は22の態様に記載の製膜体である。

本発明の第24の態様は、前記第21～23のいずれか1つの態様に記載の製膜体を備えた光電極である。

10

20

30

40

50

本発明の第25の態様は、前記第21～23のいずれか1つの態様に記載の製膜体を備えた色素増感太陽電池である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製膜方法によれば、従来行われていた焼成工程を必要としない。このため、比較的耐熱性の低いプラスチックや樹脂フィルム等を基材の材料として使用できる。その結果、比較的耐熱性の低いプラスチックや樹脂フィルム等の基材上に、多孔質膜を製膜できる。更に、製造時に焼成工程が不要であり、製膜の所要時間を短縮できるため、製造特性に優れる。

また、本発明の製膜方法では小径粒子及び大径粒子からなる混合粒子を基材に吹き付けることによって、基材表面に積もった小径粒子の上に大径粒子が衝突して該小径粒子を基材表面又は隣接する別の小径粒子に確実に接合させることができる。すなわち、小径粒子がまず基材上に堆積し、その上から大径粒子を打ち付けることができ、大きなエネルギー（機械的衝撃力）を小径粒子に与えることによって、小径粒子をより一層充分に接合させることができる。

この結果、従来よりも容易に多孔質膜を製膜できる。すなわち、従来よりも低速で微粒子の吹き付けを行った場合でも、確実に多孔質膜を製膜できる。

本発明の製膜体によれば、無機物質の粒子同士が互いに確実に接合し、多孔質膜を形成しているため、いわゆる圧粉体とは異なり、強度が高く、電子伝導性に優れる。この接合によって、多孔質膜内に色素吸着サイトとなる空隙が形成されるため、色素吸着性に優れる。その空隙は電解液が拡散することにも適しているため、電解液の拡散性に優れる。

本発明の製膜体は、優れた特性を有する多孔質膜を基材の表面に配しているため、光電極の構成部品として有用である。

本発明の色素増感太陽電池は、前記製膜体を備えているため、光電変換効率に優れる。

また、樹脂フィルム等の柔軟な基材を使用した製膜体を用いれば、変形可能な色素増感太陽電池とすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明に使用できる製膜装置を示す模式図である。

【図2】製膜過程の一例を示す模式的な断面図である。

【図3】製膜過程の一例を示す模式的な断面図である。

【図4】製膜過程の一例を示す模式的な断面図である。

【図5】本発明にかかる製膜体の電子顕微鏡写真（SEM写真）の一例である。

【図6】本発明にかかる製膜体の電子顕微鏡写真（SEM写真）の一例である。

【図7】発明にかかる製膜体の電子顕微鏡写真（SEM写真）の一例である。

【図8】発明にかかる製膜体の電子顕微鏡写真（SEM写真）の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳しく説明する。

<< 製膜方法 >>

本発明の製膜方法は、無機物質の微粒子を基材に吹き付けて、前記基材と前記微粒子とを接合させると共に、前記微粒子同士を接合させることによって、前記基材上に無機物質の多孔質膜を製膜する方法である。

【0013】

前記無機物質としては、例えばPt、Ag、Auなどの金属粒子、Si、CdS、CdSe、CdTe、PbS、PbSe、ZnO、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>などの半導体粒子、及び公知の複合無機粒子等が挙げられる。

前記無機物質としては、電子伝導性及び色素の担持性により優れた酸化物半導体が好ましい。前記酸化物半導体としては、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、酸化亜鉛（ZnO）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO<sub>3</sub>）等が挙げられる。これらの中でも、多孔質膜を形成

10

20

30

40

50

した時に電子伝導性に優れる酸化チタンが好ましい。

【0014】

一般に、産業上利用される酸化チタンはアナターゼ型とルチル型とに大別され、その他にブルッカイト型や非晶質（アモルファス）の酸化チタンが知られている。

前記無機物質として酸化チタンを用いる場合、上記いずれの酸化チタンを用いてもよい。

混合された混合粒子を使用して形成した多孔質膜は、色素増感太陽電池の光電極に適した強度を有するものとなりやすい。

【0015】

前記小径粒子として、アナターゼ型酸化チタンの他に、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン又は非晶質の酸化チタンを用いても良い。また、前記大径粒子として、ルチル型酸化チタンの他に、アナターゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン又は非晶質の酸化チタンを用いても良い。

10

【0016】

前記微粒子は、平均粒子径  $r < 0.2 \mu\text{m}$  の小径粒子、及び平均粒子径  $R = 0.2 \mu\text{m}$  の大径粒子からなる混合粒子である。

【0017】

前記小径粒子の平均粒子径  $r$  と前記大径粒子の平均粒子径  $R$  との相対比  $(r/R)$  が、 $(1/1000) < (r/R) < (1/5)$  の関係を満たす。

【0018】

20

前記小径粒子の平均粒子径  $r$  としては、 $1 \text{ nm} < r < 200 \text{ nm}$  が好ましく、 $1 \text{ nm} < r < 100 \text{ nm}$  が更に好ましい。

上記範囲の下限値以上であることにより、色素（増感色素）をより多く担持でき、電解液がより拡散しやすい空隙が前記多孔質膜に形成されやすい。

上記範囲の上限が好ましくは  $200 \text{ nm}$  未満、より好ましくは  $100 \text{ nm}$  以下であることにより、前記小径粒子同士で接合した状態となりやすい。

この結果、当該多孔質膜の電子伝導性及び強度が一層向上しうる。

【0019】

前記大径粒子の平均粒子径  $R$  としては、 $200 \text{ nm} < R < 200 \mu\text{m}$  であり、 $200 \text{ nm} < R < 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $1 \mu\text{m} < R < 100 \mu\text{m}$  がより好ましく、 $1 \mu\text{m} < R < 50 \mu\text{m}$  が更に好ましく、 $1 \mu\text{m} < R < 10 \mu\text{m}$  がより更に好ましく、 $1 \mu\text{m} < R < 5 \mu\text{m}$  が特に好ましい。

30

上記範囲の下限値以上であることにより、前記混合粒子を基材に吹き付ける際の、大径粒子が小径粒子に衝突するエネルギーをより大きくすることができる。

この結果、前記吹き付けによる製膜において、小径粒子同士の接合、小径粒子と基材との接合、又は小径粒子と大径粒子との接合をより確実に行える。この結果、当該多孔質膜の電子伝導性及び強度が一層向上しうる。

上記範囲の上限値以下であることにより、製膜時に前記基材上に形成されつつある多孔質膜を、大径粒子が削り取ってしまうことを防止できる。これにより、前記吹き付けによって着実に製膜を進行させられるので、製膜スピードを速めることができる。また、前記小径粒子同士で接合した状態となりやすい。

40

【0020】

前記小径粒子の平均粒子径  $r$  は、複数の小径粒子を電子顕微鏡で観察して測定した粒子径の平均値として求められる。この場合、測定する小径粒子の個数は多いほど好ましいが、例えば  $10 \sim 50$  個を測定して、その平均を求めれば良い。或いは、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粒子径（体積平均径）分布のピーク値として決定する方法も挙げられる。

前記大径粒子の平均粒子径  $R$  は、前記小径粒子の平均粒子径  $r$  と同じ測定方法で求められる。

なお、本発明に用いられる微粒子の平均粒子径の測定方法は、前記2つの方法（電子顕

50

微鏡又はレーザー回折式粒度分布測定装置)には限られず、これらとは異なる測定方法によって測定してもよい。前記2つの方法以外の方法によって測定した粒子径が、上述の範囲外であっても、前記2つの方法によって測定すれば、上述の粒子径の範囲に入ってくるのであれば、本発明に用いられる無機物質の微粒子に含まれる。

#### 【0021】

前記混合粒子を構成する小径粒子の平均粒子径 $r$ を求める場合、大径粒子と混合する前に測定を行う方が容易であるため、好ましい。粒度分布測定装置によって求められる、小径粒子の粒径分布曲線を描く場合、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の範囲におけるピークの数 $1$ つであるとして、フィッティングすることが、好ましい。

一方、当該ピークの数 $n$ を複数(例えば $2\sim 5$ つ)であるとしてフィッティングした方が、数学的若しくは論理的に妥当である場合は、当該ピークの数 $n$ を複数として、フィッティングした粒径分布曲線を描いてもよい。この場合、当該ピーク数 $n$ に応じて複数の平均粒子径 $r_1, r_2, r_3, \dots$ をもった第一小径粒子、第二小径粒子、第三小径粒子 $\dots$ が存在することになる。これらの複数の小径粒子をまとめて小径粒子群と呼ぶ。小径粒子群に属する各小径粒子の平均粒子径について、各小径粒子の存在比によって重み付けをして平均して得られた平均粒子径が、本発明の「小径粒子の平均粒子径 $r$ 」に相当する。

10

#### 【0022】

小径粒子の前記粒径分布曲線におけるピークの半値幅(半値全幅)としては、 $1\text{nm}$ 以上 $200\text{nm}$ 未満が好ましく、 $1\text{nm}$ 以上 $100\text{nm}$ 以下がより好ましく、 $1\text{nm}$ 以上 $50\text{nm}$ 以下が更に好ましい。半値幅が狭いピークを示す小径粒子を用いると、前記吹き付け時の速度と、該速度に関連する前記衝突のエネルギーを見積もることが容易となり、吹き付け条件の制御がより容易となるため好ましい。

20

#### 【0023】

前記小径粒子の粒径分布曲線におけるピークの半値幅は、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の範囲において当該ピークの数 $1$ つであるとして、フィッティングした分布曲線に基づいて決定することが好ましい。一方、当該ピークの数 $n$ を複数(例えば $2\sim 5$ つ)であるとしてフィッティングした方が、数学的若しくは論理的に妥当である場合は、当該ピークの数 $n$ を複数にして、各ピークについて前記半値幅を求めてもよい。この場合も、各ピークの半値幅は、上記範囲であることが好ましい。

#### 【0024】

前記混合粒子を構成する大径粒子の平均粒子径 $R$ を求める場合、小径粒子と混合する前に測定を行う方が容易であるため、好ましい。粒度分布測定装置によって求められる、大径粒子の粒径分布曲線を描く場合、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上の範囲におけるピークの数 $1$ つであるとして、フィッティングすることが、好ましい。

30

一方、当該ピークの数 $n$ を複数(例えば $2\sim 5$ つ)であるとしてフィッティングした方が、数学的若しくは論理的に妥当である場合は、当該ピークの数 $n$ を複数として、フィッティングした粒径分布曲線を描いてもよい。この場合、当該ピーク数 $n$ に応じて複数の平均粒子径 $R_1, R_2, R_3, \dots$ をもった第一大径粒子、第二大径粒子、第三大径粒子 $\dots$ が存在することになる。これらの複数の大径粒子をまとめて大径粒子群と呼ぶ。大径粒子群に属する各大径粒子の平均粒子径について、各大径粒子の存在比によって重み付けをして平均して得られた平均粒子径が、本発明の「大径粒子の平均粒子径 $R$ 」に相当する。

40

#### 【0025】

大径粒子の前記粒径分布曲線におけるピークの半値幅(半値全幅)としては、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。半値幅が狭いピークを示す大径粒子を用いると、前記吹き付け時の速度と、該速度に関連する前記衝突のエネルギーを見積もることが容易となり、吹き付け条件の制御がより容易となるため好ましい。

#### 【0026】

大径粒子の前記粒径分布曲線におけるピークの半値幅は、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上の範囲において当該ピークの数 $1$ つであるとして、フィッティングした分布曲線に基づいて決

50

定することが好ましい。一方、当該ピークの数複数（例えば2つ～5つ）であるとしてフィッティングした方が、数学的若しくは論理的に妥当である場合は、当該ピークの数複数にして、各ピークについて前記半値幅を求めてもよい。この場合も、各ピークの半値幅は、上記範囲であることが好ましい。

【0027】

前記混合粒子をなす前記小径粒子の平均粒子径  $r$  と前記大径粒子の平均粒子径  $R$  との対比 ( $r/R$ ) は、 $(1/1000)$  ( $r/R$ ) ( $1/5$ ) の関係を満たす。前記対比は、 $(1/750)$  ( $r/R$ ) ( $1/10$ ) の関係を満たすことが好ましく、 $(1/500)$  ( $r/R$ ) ( $1/20$ ) の関係を満たすことがより好ましく、 $(1/250)$  ( $r/R$ ) ( $1/30$ ) の関係を満たすことが更に好ましい。

10

【0028】

前記対比が前記関係を満たすことによって、小径粒子の平均粒子径  $r$  と大径粒子の平均粒子径  $R$  との差がより明確となる。小径粒子と大径粒子とが同じ無機物質（例えば酸化チタン）からなる場合、平均粒子径の差がより明確になることは、小径粒子の個々の粒子と大径粒子の個々の粒子との重量の差がより明確になることを意味する。

本発明において、前記重量の差をより明確にすることによって、前記重量の差を考慮した吹き付け条件の設定をより容易に行えるので好ましい。例えば、前記重量の差が比較的大きい場合であると、前記混合粒子を基材に吹き付けて製膜する際、小径粒子同士の衝突エネルギーよりも、大径粒子が小径粒子へ与える衝突エネルギーを格段に大きくすることができる。すなわち、製膜過程において、前記基材又は隣接する別の粒子の上に到達した小径粒子に対して、吹き付けられた大径粒子が衝突することによって、衝突された前記小径粒子が前記基材又は前記隣接する別の粒子に押し付けられて若しくは擦り付けられて、前記小径粒子と前記基材、又は前記小径粒子と前記隣接する別の粒子へ、より確実に接合できる。

20

【0029】

しかし、前記重量の差が極端に大きいと、衝突された小径粒子が粉々に砕けてしまい、多孔質膜を形成することが困難になる場合がある。また、前記重量の差が極端に小さいと、小径粒子が前記基材又は前記隣接する別の粒子に接合する際の、大径粒子が前記小径粒子に衝突して与えるエネルギーが寄与する程度は、相対的に小さくなってしまう。この場合、吹き付けられた小径粒子が本来有する運動エネルギーによって、前記基材又は隣接する別の粒子に衝突して接合するメカニズムが優勢に働く。

30

前記対比 ( $r/R$ ) が前記関係を満たすものとすることによって、前記重量の差を適切な範囲とすることができ、強度及び電子伝導性が一層優れた多孔質膜を前記基材上に製膜できる。

【0030】

前記混合粒子において、小径粒子：大径粒子の混合比が、0.1重量部：99.9重量部～99.9重量部：0.1重量部であることが好ましく、0.5重量部：99.5重量部～50重量部：50重量部であることがより好ましく、1重量部：99重量部～20重量部：80重量部であることが更に好ましい。

上記範囲であると、基材上において、小径粒子に対して大径粒子をより確実に衝突させることができる。この結果、基材上に製膜される多孔質膜の強度及び電子伝導性を一層高められる。

40

【0031】

本発明の製膜方法は、異なる平均粒子径を有する少なくとも2種の無機物質の微粒子である小径粒子と大径粒子とを基材に吹き付けることによって、微粒子同士が接合した多孔質膜を基材上に製膜する方法である。前記小径微粒子と前記大径微粒子とを基材に吹き付ける方法としては、例えば、小径粒子及び大径粒子からなる混合粒子を基材に吹き付ける方法が挙げられる。

前記微粒子は、小径粒子及び小径粒子が砕けた粒子、並びに大径粒子及び大径粒子が砕けた粒子が含まれ得る。

50

## 【 0 0 3 2 】

本発明の製膜方法によれば、前記相対比が  $(1/1000)$   $(r/R)$   $(1/5)$  の関係を満たすことによって、前記多孔質膜を構成する微粒子のうち、小径粒子及び/又は小径粒子が砕けた粒子の占める割合を、50体積%以上にすることができる。前記相対比の範囲を好適な範囲に設定し、又は前記混合粒子の混合比を好適な範囲に調整することによって、前記割合をさらに高められる。言い換えると、基材上に製膜する多孔質膜中の大径粒子及び/又は大径粒子が砕けた粒子の含有率を、50体積%以下にすることができ、好ましくは40体積%以下にすることができ、更に好ましくは30体積%以下にすることができる。これは、製膜時に基材へ吹き付けられた大径粒子の一部が、小径粒子の打ち付けにのみ用いられるため、多孔質膜を形成せずに、大径粒子との衝突後に外へ弾かれるためだと考えられる。

10

前記多孔質膜中の大径粒子及び大径粒子が砕けた粒子の含有率を少なくするほど、当該多孔質膜を構成する微粒子の粒径を揃えることができ、当該多孔質膜の強度及び電子伝導性を高められるので、好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

前記多孔質膜中の大径粒子又は大径粒子が砕けた粒子の含有率は、当該多孔質膜の断面を電子顕微鏡で観察することによって、吹き付け前の小径粒子よりも大きい微粒子が大径粒子又は大径粒子が砕けた粒子であると判断して、含有率を求めればよい。前記含有率を求める場合、前記断面の単位面積中に含まれる大径粒子又は大径粒子が砕けた粒子が占める面積の百分率として求められる。前記単位体積は、広いほど当該多孔質膜の前記含有率を正確に反映したものとなり、例えば  $100 \mu\text{m}^2$  とすればよい。

20

## 【 0 0 3 4 】

小径粒子と大径粒子の基材への吹き付けにおいて、光電変換効率の点からは、大径粒子の割合が多いと、粒子を打ち付けるエネルギーが大きくなるため、粒子同士の接合がより一層強固になり、その結果光電変換効率が高くなる。従って、吹き付ける前の混合粒子における大径粒子の割合が小径粒子の割合に比べて多い方が好ましい。

また、多孔質膜の製膜効率の点からは、多孔質膜の形成には小径粒子の方がより多く寄与しているため、小径粒子の割合が大径粒子の割合に比べて多い方が好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の製膜体によれば、接合後の小径粒子と大径粒子との割合が、基材に吹き付ける際に使用した微粒子中の小径粒子と大径粒子の割合よりも増加する場合が多い。すなわち、基材に吹き付ける際（接合前）に使用した小径粒子/大径粒子の割合よりも、接合後の小径粒子/大径粒子の割合の方が大きいことを意味する。これは上述のように、薄膜の製膜時に基材に吹き付けられた大径粒子の一部は、小径粒子の打ち付けにのみ用いられるため、多孔質膜を形成せずに、衝突後に外に弾かれるためであると考えられる。

30

## 【 0 0 3 6 】

前記基材は特に制限されず、例えば色素増感太陽電池の光電極に使用される透明基材が挙げられる。

前記透明基材としては、例えばガラス若しくはプラスチックからなる基板及び樹脂製フィルム等が挙げられる。

40

## 【 0 0 3 7 】

前記基材の材料であるガラスとしては、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例示できる。

## 【 0 0 3 8 】

また、本発明の製膜方法によれば、高温での焼成工程を経ることなく、室温で製造することができるため、200未満のガラス転移温度(Tg)を有する基材、例えば、樹脂製の基板又は樹脂製のフィルム等を用いることができ、従来に比べてより多くの基材を使用することができ、目的・用途に応じた種々の色素増感太陽電池を製造することが可能となる。

50

## 【 0 0 3 9 】

前記基材の材料であるプラスチックとしては、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例示できる。これらの中でも、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。

## 【 0 0 4 0 】

前記基材の表面には、公知の色素増感太陽電池の透明導電性基板に用いられる金属酸化物がコーティングされていることが好ましい。例えば、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）等が、前記基材の表面に予め形成されていてもよい。これらの金属酸化物からなる層が基材表面に形成されている場合、前記多孔質膜は、この金属酸化物層の上に積層されて製膜されることが好ましい。前記金属酸化物からなる層は、1層であっても複数層であってもよい。

10

## 【 0 0 4 1 】

前記微粒子である混合粒子を基材に吹き付ける方法としては、搬送ガスを用いるエアロゾルデポジション法（AD法）、静電力により混合粒子を加速する静電微粒子コーティング法、コールドスプレー法等が挙げられる。これらの方法のうち、吹き付けの速度を調整することが容易であり、形成する多孔質膜の強度や膜厚を調整することが容易であることから、AD法が好ましい。

20

## 【 0 0 4 2 】

前記AD法は、ヘリウム等の搬送ガスによって微粒子を亜音速～超音速程度まで加速して、基材に吹き付ける方法である。

また、この衝突により、基材表面と微粒子表面に新生面が形成されて、主にこの新生面において、基材と微粒子とが接合する。

微粒子同士の衝突によって、互いの微粒子表面に新生面が形成されて、主にこの新生面において微粒子同士が接合する。この際、吹き付けの速度を適宜調整することによって、小径粒子及び大径粒子の碎ける程度を調整することができる。通常、高速で吹き付けるほど、小径粒子及び大径粒子の碎ける程度は大きくなる。

30

前記微粒子同士の衝突においては、微粒子が溶融するような温度上昇は発生し難いため、微粒子同士が接合した界面には、ガラス質からなる粒界層は実質的に存在しない。前記微粒子の吹き付けを継続することによって、次第に、基材表面に多数の微粒子が接合してなる多孔質膜が形成される。形成された多孔質膜は、色素増感太陽電池の光電極として十分な強度及び電子伝導性を有するので、焼成による焼き締めを必要としない。

前記吹き付けの速度を調整する方法としては、例えば吹き付けノズルの開口径（開口部の直径又は開口部の一辺の長さ）を調整することによって行うことができる。前記開口径を広げるほど、吹き付け速度を遅くすることができ、前記開口径を狭めるほど、吹き付け速度を速めることができる。例えば、ガス搬送された微粒子（小径微粒子又は大径微粒子）を1mm以下の開口径のノズル口を通して吹きつけることによって、数百m/s程度まで容易に加速できる。

40

## 【 0 0 4 3 】

大径粒子と小径粒子を基材に吹き付けることによって、多孔質膜を形成する際には、用いられる粒子の粒子径、用いられる粒子の割合、粒子の基材への吹き付け速度等によって、形成される多孔質膜の強度や膜厚を調整することができるが、本発明に係る製膜方法においては、以下の（i）及び（ii）を満たす場合が好ましい。

（i）大径粒子が、基材への吹き付け時に生じる衝撃で碎けないか、ほとんど碎けない

（ii）小径粒子が、大径粒子に打ち付けられることによって変形しないか、ほとんど変形しない

50

大径粒子が衝撃で砕けると、砕けた大径粒子が膜中に取り込まれ、形成される多孔質膜の強度及び電気伝導性が低くなる場合があるため、上記(i)の場合が好ましい。また、小径粒子が大径粒子に打ち付けられることによって変形すると、形成される薄膜は、多孔質膜とならず、緻密な膜となる場合があるため、上記(ii)の場合が好ましい。

#### 【0044】

本発明において、「微粒子同士が接合している」とは、隣り合う微粒子同士の表面に新生面が形成されて互いに密着している状態をいう。この密着状態は、互いに融合して接着している(融着している)状態とも表現できる。

多くの場合、粒子同士が接合した面においては、粒子表面が溶融してできるガラス質からなる粒界層は実質的には無い。

通常、電子顕微鏡で観察した場合に、「接合状態」と単に「接触している状態」とは明らかに異なることが見て取れる。微粒子全体が観察できる(観察視野に微粒子全体が入る)程度の倍率(例えば5万~20万倍)のSEM写真を撮った場合、接合状態にある微粒子同士の境界には、隙間が形成されておらず密着している様子が観察される。密着した周長が連続して繋がっている領域は、接合状態の一形態であると判断できる。

#### 【0045】

図2は、本発明にかかる製膜方法によって製膜する過程の一例を示した、模式的な断面図である。基材24の表面に、小径粒子21及び大径粒子26からなる混合粒子を吹き付けて、微粒子22同士が接合して多孔質膜23が製膜される様子を示している。ただし、図2における小径粒子21、大径粒子26、及び微粒子22の相対的な大きさは単なる一例であって、これに限定されるものではない。多孔質膜23は、小径粒子21よりも小さい微粒子22から構成されているように描いてあるが、必ずしも微粒子22が小径粒子21よりも小さいとは限らず、小径粒子22及び/又は大径粒子26が砕けずに原形を保った状態で多孔質膜23を形成する場合もあり得る。

#### 【0046】

図3は、吹き付ける微粒子が混合粒子ではなく、小径粒子31のみを吹き付けて製膜する過程の一例を示した、模式的な断面図である。基材34の表面に、小径粒子31を吹き付けて、小径粒子31及び小径粒子31が砕けた粒子からなる微粒子32が薄膜33を形成している。薄膜33は、多孔質膜又は緻密な薄膜である。小径粒子31だけを吹き付けて製膜するためには、吹き付け速度を高速にして、小径粒子31が砕けるための大きな運動エネルギーを付与する必要がある。しかし、通常は、小径粒子31の砕ける程度を調整することは容易でない。特に、平均粒子径の揃っていない小径粒子31を使用した場合には、吹き付けによる破碎の程度を制御することは困難である。このため、薄膜33が多孔質膜となったとしても、その空隙率を制御することは容易でない。小径粒子31が過度に砕けた場合には、薄膜33は緻密な膜となり、空隙率は極端に小さいものとなる。また、図4に示すように、小径粒子41が砕けないように弱く吹き付けると、小径粒子41が基材44に接合せずに、単に堆積するだけとなる場合が多い。基材44に堆積した小径粒子41は、いわゆる圧粉体45となる。圧粉体45は、基材44から簡単に剥離してしまう脆い堆積物である。

#### 【0047】

本発明において、前記搬送ガスによって加速する前記混合粒子の速度としては、10~650m/sが好ましく、10~250m/sがより好ましく、10~150m/sが更に好ましい。

上記範囲の上限値以下であることにより、前記吹き付ける混合粒子のうち、主に小径粒子が、基材又は既に接合している微粒子に衝突した際に、過度に砕けることなく、多孔質膜をより容易に形成できる。

上記範囲の下限値以上であることにより、前記吹き付ける混合粒子のうち、主に小径粒子が、基材又は既に接合している微粒子に確実に接合して、十分な強度及び電子伝導性の多孔質膜を形成することがより容易にできる。

前記搬送ガスによって加速する前記混合粒子の速度は、上記範囲内において、基材の種

10

20

30

40

50

類、小径粒子の平均粒子径  $r$ 、大径粒子の粒子径  $R$ 、並びに小径粒子及び大径粒子をなす無機物質の種類等に応じて適宜調整すればよい。

【 0 0 4 8 】

本発明の製膜方法は常温環境で製膜できる方法である。ここで常温とは、前記混合粒子の融点より十分低い温度のことを指し、実質的には 200 以下である。

前記常温環境の温度は、前記基材の融点以下であることが好ましい。前記基材が樹脂製である場合は、前記常温環境の温度はピカット軟化温度未満であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明の製膜方法において、例えば国際公開第 W O 0 1 / 2 7 3 4 8 A 1 号パンフレットに開示されている超微粒子ビーム堆積法及びその装置、又は特許第 3 2 6 5 4 8 1 号公報の脆性材料超微粒子低温成形法及びその装置を、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて適用してもよい。

10

【 0 0 5 0 】

これらの公知の A D 法では、吹き付ける微粒子をボールミル等で前処理することにより、クラックが入るか入らないか程度の内部歪を微粒子に予め加えておくことが重要であるとしている。この内部歪を加えておくことによって、吹き付けられた微粒子が、基材又は既に接合した微粒子に衝突する際に破砕や変形をおこし易くすることができ、この結果、緻密な膜を形成できる、としている。

【 0 0 5 1 】

本発明の製膜方法では、吹き付ける前記混合粒子に予め内部歪を加えておく必要は無い。前記混合粒子が適度な強度を有していることにより、吹き付け時に前記混合粒子が過度に粉砕されずに、内部において空隙が十分に形成された多孔質膜を形成できる。これにより、大きな比表面積を有する多孔質膜を製膜できる。

20

【 0 0 5 2 】

一方、予め内部歪を加えた混合粒子を吹き付けて製膜すると、空隙率の小さい、非常に緻密な薄膜となる。このような緻密な薄膜は、色素（増感色素）を吸着し難く、光電極として用いるのは不適當である。

【 0 0 5 3 】

本発明の製膜方法において、前記混合粒子が吹き付け前に凝集して二次粒子を形成してしまうことを防ぐために、前記超微粒子ビーム堆積法で使用されているエアロゾル発生器、分級器及び / 又は解砕器を使用してもよい。

30

【 0 0 5 4 】

本発明の製膜方法において、形成する多孔質膜の空隙率は、前記混合粒子の吹き付け速度や吹き付け角度によっても調整できるが、当該混合粒子の平均粒子径  $r$  及び平均粒子径  $R$  を前述のように好適な範囲に設定することによって、より効果的に調整することができる。

【 0 0 5 5 】

前記混合微粒子の調製方法は特に制限されない。例えば、基材に吹き付ける前に前記小径粒子及び前記大径粒子を、ボールミル等で均一に混合すればよい。

【 0 0 5 6 】

< < 製膜体 > >

本発明の製膜体は、前述した製膜方法によって形成した多孔質膜及び前記基材を少なくとも備えたものである。

40

【 0 0 5 7 】

前記多孔質膜は、色素増感太陽電池の色素を担持できる空隙（空孔又は細孔とも呼ばれる）を有する多孔質膜である。

前記多孔質膜の空隙率（空孔率、細孔率又は多孔度とも呼ばれる）は、50%以上が好ましく、50~85%がより好ましく、50~80%が更に好ましく、50~65%が特に好ましい。

上記範囲の下限値以上であると、色素をより多く担持することができる。上記範囲の上

50

限值以下であると多孔質膜の強度をより強固にすることができる。

【0058】

本明細書および特許請求の範囲において、空隙率とは「製膜した薄膜の単位体積あたりの空隙の体積が占める百分率」を意味する。この空隙率は、空隙率 = 嵩比重 / 真比重 × 100 (%) によって算出される。なお、嵩比重は、多孔質膜の単位体積あたりの質量を単位体積あたりの無機物質の粒子の質量 (理論値) で除したものであり、真比重は、無機物質の粒子の比重 (理論値) を意味する。また、前記空隙率は、微細構造特性の分析法として公知のガス吸着試験又は水銀圧入試験によって測定することができる。

【0059】

前記多孔質膜は前記基材の上に製膜されたものであり、前記多孔質膜の厚さは、1 μm ~ 200 μm であることが好ましく、2 μm ~ 100 μm であることがより好ましく、5 μm ~ 50 μm 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、前記多孔質膜に担持させ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) と多孔質膜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、光電変換効率を一層向上できる。

【0060】

また、本発明の製膜体を構成する多孔質膜の空隙率が、基材から離れる膜厚方向において、段階的に又は連続的に、高くなることが好ましい。

【0061】

なお、前記ペクセル社製の酸化チタンペーストは、110 5分の低温焼成によって多孔質酸化チタン層が形成可能であるとして市販されているものである。また、前記低温焼成によって多孔質半導体層が形成できることは公知である (Chemistry Letters Vol.36, No.6(2007)等を参照)。

このような低温焼成は、従来の500 の焼成温度に比べて穏やかな温度ではあるが、基材として樹脂製の基板又は樹脂製のフィルムを用いることは、やはり困難である。

【0062】

本発明の製膜体を構成する多孔質膜に対して前記色素を吸着させて、色素増感太陽電池用の光電極を得る方法としては、特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。

まず、後述する色素を溶剤に溶かし、さらにテトラブチルアンモニウムカチオン (以下、TBAということがある) を添加して色素溶液を調製する。この色素溶液に前記製膜体を浸漬して、前記多孔質膜に色素及びTBAを吸着させることによって、前記製膜体を光電極とすることができる。

【0063】

前記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。前記色素としては、シス-ジ (チオシアナト) -ピス (2, 2' -ピピリジル - 4, 4' -ジカルボン酸) ルテニウム (II) (以下、N3ということがある)、N3のピス-TBA塩 (以下、N719ということがある)、トリ (チオシアナト) - (4, 4', 4'' -トリカルボキシ - 2, 2' : 6', 2'' -ターピリジン) ルテニウムのトリス-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、チオフエン系、インドリン系、キサントン系、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。さらに、これらの色素を組み合わせさせたドナー-アクセプター複合色素等も前記色素として用いられる。

【0064】

前記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。

10

20

30

40

50

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、t-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。

#### 【0065】

前記色素としてN3又はN719を用いる場合、色素溶液を調製するための溶剤としては、例えば、t-ブチルアルコール(t-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。

#### 【0066】

前記色素溶液に添加されるTBAカチオンは、水酸化TBA又はTBA塩を、適当な溶剤に溶解又は分散させた状態で、前記色素溶液に添加することが好ましい。

前記TBA塩としては、臭化TBA(TBAB)、ヨウ化TBA(TBAI)などが挙げられる。

#### 【0067】

前記色素溶液に添加されるTBAカチオンの量は、色素溶液に含まれる色素のモル当たり、0.1~3.0当量の範囲が好ましく、0.3~2.5当量の範囲がより好ましく、0.5~1.5当量の範囲がさらに好ましい。TBAカチオンの添加量が0.1当量未満であると、TBAカチオンの添加効果が不十分であり、光電変換効率がTBAカチオン無添加の場合と同様になってしまう。TBAカチオンの添加量が3.0当量を超えると、TBAカチオンの添加効果が頭打ちになり好ましくない。

#### 【0068】

前記色素溶液において、前記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。

#### 【0069】

前記色素溶液に前記製膜体を浸漬する方法は、特に限定されず、容器に入れた色素溶液中に製膜体を浸漬し、一定温度で一定時間保持し、その後、製膜体を引き上げる方法が挙げられる。また、色素溶液中に製膜体を移動させながら連続的に投入、浸漬及び引き上げを行う方法なども挙げられる。

#### 【0070】

浸漬時の色素溶液の温度は特に限定されない。該温度は10~90°C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、用いる色素と多孔質膜を構成する無機物質の種類に応じて設定すればよい。

#### 【0071】

浸漬後に製膜体を前記色素溶液から引き上げて、必要に応じてアルコールで余分な色素を洗浄し、乾燥させる。

以上の操作によって、本発明にかかる製膜体を構成する多孔質膜に、前記色素及びTBAを吸着させた、色素増感太陽電池用の光電極が得られる。

#### 【0072】

本発明の色素増感太陽電池は、前記製膜体又は前記製膜体からなる光電極を備えたものである。前記光電極以外の部材は、公知の色素増感太陽電池に使用される、対極、セパレータ、及び電解質(電解液)等を使用できる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0073】

次に、実施例により本発明をさら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。

## 【0074】

(実施例1～3、比較例1、2)

小径粒子(平均粒子径:30nm)と大径粒子(平均粒子径:2.31 $\mu$ m)を混合して、吹き付け用の微粒子を調製した。各吹き付け用の微粒子を150m/sの速度で吹き付けて、透明導電膜(FTO)が形成されたガラス基板上に、AD法によって酸化チタンからなる多孔質膜(厚さ10 $\mu$ m)を製膜した。

各実施例及び比較例における小径粒子と混合粒子との混合比(重量比)を表1に示す。

## 【0075】

## 【表1】

	小径粒子含有比率(%)	大径粒子含有比率(%)
実施例1	10	90
実施例2	50	50
実施例3	80	20
比較例1	0	100
比較例2	100	0

## 【0076】

また、製膜して得られた膜の特性を表2に示す。

## 【0077】

## 【表2】

	製膜状況	膜厚( $\mu$ m)	空隙率(%)	発電効率(%)
実施例1	多孔質膜	10	55	7.06
実施例2	多孔質膜	11	61	3.48
実施例3	多孔質膜	16	53	2.01
比較例1	膜にならず	—	—	—
比較例2	圧粉体	38	—	1.92

## 【0078】

比較例1の結果の通り、大径粒子(平均粒子径:2.31 $\mu$ m)のみを用いた場合には、膜は形成されなかった。

比較例2の結果の通り、小径粒子(平均粒子径:30nm)のみを用いた場合には、大径粒子による打ち付けがないため、圧粉体となった。そして、粒子同士の密着性が低く、良好な電子伝導性が得られないために発電効率が低くなった。

また、発電効率は、大径粒子の混合比率が高い方が良い結果となった。このことから、大径粒子を多く混合することによって、小径粒子に対して大径粒子をより確実に衝突させることができ、良好な多孔質膜が得られることがわかる。

小径粒子:大径粒子=10:90の実施例2で発電効率は7.06%となった。

実施例1～3では、良好な多孔質膜が得られた。このことから、小径粒子と大径粒子を混合すると、大径粒子による打付けによって小径粒子同士が接合された多孔質膜が得られることがわかる。

さらに、実施例1～3の多孔質膜では、いずれも良好な発電効率が得られた。

## 【0079】

## [多孔質膜の製造]

表1の大径粒子としてルチル型酸化チタン粒子(ルチル化率95%、平均粒子径2.3

1  $\mu\text{m}$ 、純度 99.9%、三津和化学社製)を使用した。

表 1 の小径粒子としてアナターゼ型酸化チタン粒子(型番 = P 2 5、ルチル化率 30%、平均粒子約 30 nm、日本アエロジル社製)を使用した。

#### 【0080】

ここで使用した A D 法の条件は以下の通りである。

図 1 に記載の製膜装置 10 を使用して製膜した。製膜室 1 内において、5 mm  $\times$  0.5 mm の長方形の開口部を持つノズル 2 からガラス基板 3 に対して、150 m/s の噴射速度で混合粒子 4 を吹き付けた。

搬送ガスであるヘリウムをポンプ 5 から搬送管 6 へ供給し、その流速をマスフロー制御器 7 で調整した。吹き付け用の混合粒子をエアロゾル発生器 8 に装填し、搬送ガスに分散させて、解砕器 9 および分級器 11 へ搬送し、ノズル 2 から基板 3 へ噴射した。製膜室 1 にはポンプ 12 が接続されており、製膜室内を陰圧にした。

二次粒子(凝集粒子)の形成を防ぐために真空乾燥によって、混合粒子から水分を予め除去した微粒子を使用した。約 10 分間の噴射中、ステージ 13 を水平に動かして、ガラス基板 3 上に、均一な厚さの多孔質膜が形成されるようにした。

#### 【0081】

[色素増感太陽電池の簡易セルの製造]

次に、実施例 1 ~ 3、及び比較例 2 で製膜したガラス基板を、0.3 mM に調製した色素(N719、ソラロニクス社製)のアルコール溶液に、室温で 24 時間浸漬した。

次に、色素を担持した多孔質膜およびガラス基板からなる光電極をアルコールで軽く洗浄した後、薄膜の周りに 30  $\mu\text{m}$  厚みのシリコンゴムのスペーサーを配し、電解液(Iodolyte 50、ソラロニクス社製)を注いだ。続いて、空気が入らないように、白金コーティング付きガラスからなる対極を被せて、ダブルクリップで光電極と対極とを挟んで圧着し、色素増感太陽電池の簡易セルを得た。有効面積は 4 mm 角とした。

#### 【0082】

[光電変換効率(発電効率)の評価]

I-V 特性測定装置を備えたソーラーシミュレーター(AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>)を用いて、作製した各簡易セルの電池性能として、光電変換効率(発電効率)を指標として評価した。

その結果、実施例 1 ~ 3、及び比較例 2 の光電変換効率は順に 7.06%、3.48%、2.01%、1.92%であった。この結果から、実施例 1 ~ 3 の多孔質膜を備えた製膜体が光電極として優れていることが明らかである。

#### 【0083】

このように実施例 1 にかかる色素増感太陽電池の光電変換効率が優れている理由は、これを構成する製膜体の多孔質膜が、強度、電子伝導性、色素吸着性及び電解液の拡散性に優れているからである。

#### 【0084】

[空隙率の測定]

実施例 1 ~ 3 で作成した製膜体の多孔質膜の空隙率は、窒素吸着測定の方法で測定したところ、それぞれ 55%、61%、53%であった。得られた膜の空隙率を表 1 に示す。同様の方法で、比較例 1 及び 2 で得られた製膜体の多孔質膜の空隙率を測定したところ、比較例 1 は膜が形成されなかったため、また、比較例 2 は圧粉体であったため、いずれも空隙率の測定は不可能であった。

#### 【0085】

[粒子比率の測定]

小径粒子:大径粒子 = 10:90 の比率を有する混合粒子を用いて作製した実施例 1 の製膜体の多孔質膜の断面を電子顕微鏡で観察し、SEM 写真を撮ったところ(図 5 参照)、当該多孔質膜を構成する微粒子同士が接合していることを確認できた。図 5 は、多孔質膜の破断面をイオンミリングによって平滑に削りだした面を約 10 万倍の倍率で撮像したものである。微粒子の新生面同士が接着している様子がわかる。この断面を約 2 万倍の倍

率で撮像したSEM写真を図6に示す。このSEM写真を解析した結果を図7、8に示す。図7、8より、当該多孔質膜は、主に小径粒子及び小径粒子が砕けた微粒子からなるものであり、当該多孔質膜に含まれる大径粒子の割合は、20.7%であると見積もられ、多孔質膜中の小径粒子と大径粒子との割合が、基材に吹き付ける際に使用した微粒子中の小径粒子と大径粒子の割合よりも増加していることがわかった。

【0086】

(実施例4)

次に、小径粒子の平均粒子径を30nmから200nm(0.2μm)に変更し、小径粒子サイズの影響を確認した。混合粒子における混合比率は小径粒子：大径粒子=10：90とした。

製膜して得られた膜の特性を表3に示す。

【0087】

【表3】

	製膜状況	膜厚(μm)	空隙率(%)	発電効率(%)
実施例4	多孔質膜	2	7	0.2

【0088】

0.2μm以上の平均粒子径を有する粒子を、小径粒子として用いた場合、小径粒子が変形しながら製膜されるため、空隙率が低い多孔質膜となった。そのため、膜厚も薄くなった。そして、空隙率が低い多孔質膜になっているために色素を担持するための表面積が少なくなり、平均粒子径が0.2μm未満の小径粒子を用いた場合に比べて、発電効率が低くなった。このことから、大径粒子と小径粒子の異なる平均粒子径を有する微粒子を基材に吹き付けることにより、基材上に無機物質の多孔質膜が製膜され、その製膜体から製造した色素増感太陽電池の簡易セルは、電池として機能し得る発電効率を有するが、平均粒子径が0.2μm未満の小径粒子を用いることにより、その製膜体から得られた色素増感太陽電池の簡易セルは、より高い発電効率を有することがわかった。

なお、実施例4における製膜方法は、小径粒子の平均粒子径を200nm(0.2μm)に変更した以外は、実施例1と同様の製膜方法により行った。また、色素増感太陽電池の簡易セルの製造、光電変換効率(発電効率)の評価、空隙率の測定及び粒子比率の測定は、実施例1と同様の方法により行った。

【0089】

(実施例5)

[PENフィルムを用いた製膜、簡易セルの製造]

基材をガラス基板に代えて、PENフィルム(ガラス転移温度(Tg):126、ITOコーティング付)に変更した以外は、実施例2と同様の方法により製膜した。さらに、この製膜体を用いて作製した色素増感太陽電池の簡易セルを作製し、太陽電池特性を比較した。

得られた膜の特性、及び色素増感太陽電池の簡易セルの特性を実施例2と共に表4に示す。

なお、実施例5における色素増感太陽電池の簡易セルの製造、光電変換効率(発電効率)の評価、空隙率の測定及び粒子比率の測定は、実施例1と同様の方法により行った。

【0090】

【表4】

	製膜状況	膜厚(μm)	空隙率(%)	発電効率(%)
実施例2	多孔質膜	11	61	3.48
実施例5	多孔質膜	9	66	3.57

【0091】

Tgが126であるPENフィルム上にも製膜が可能であるが示された。フィルムに

10

20

30

40

50

特にダメージは見られなかった。

また、空隙率や発電効率についてもガラス基板の場合（実施例2）と比べて大きな差は見られなかった。このことから、高熱をかけることができない樹脂フィルム上にも、ガラス上と変わらない多孔質膜を製膜できていることがわかる。

【0092】

以上から、本発明の製膜方法は、焼成工程を必要としないため、製膜の所要時間を短縮できることは明らかである。また、常温で製膜できるため、プラスチックや樹脂フィルム等の基材上に多孔質膜を形成できることは明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0093】

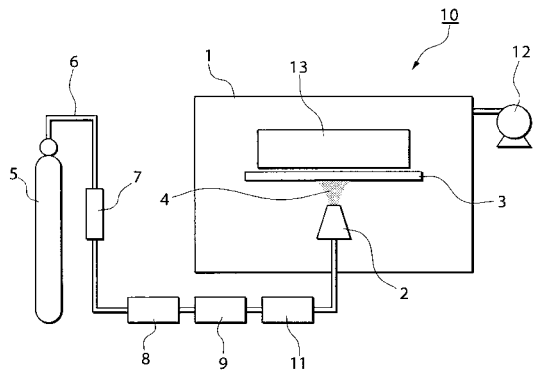
本発明の製膜方法は、色素増感太陽電池の製造に広く利用することが可能である。

【符号の説明】

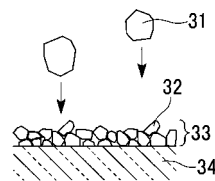
【0094】

1...製膜室、2...ノズル、3...基材、4...混合粒子、5...ガスポンベ、6...搬送管、7...マスフロー制御器、8...エアロゾル発生器、9...解砕器、10...製膜装置、11...分級器、12...ポンプ、13...ステージ、21...小径粒子、22...微粒子、23...多孔質膜、24...基材、26...大径粒子、31...小径粒子、32...微粒子、33...薄膜、34...基材、41...小径粒子、44...基材、45...圧粉体。

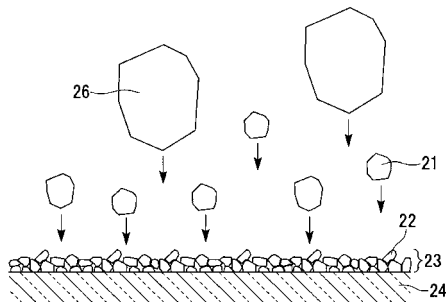
【図1】



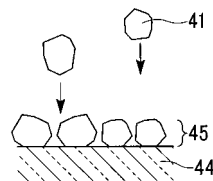
【図3】



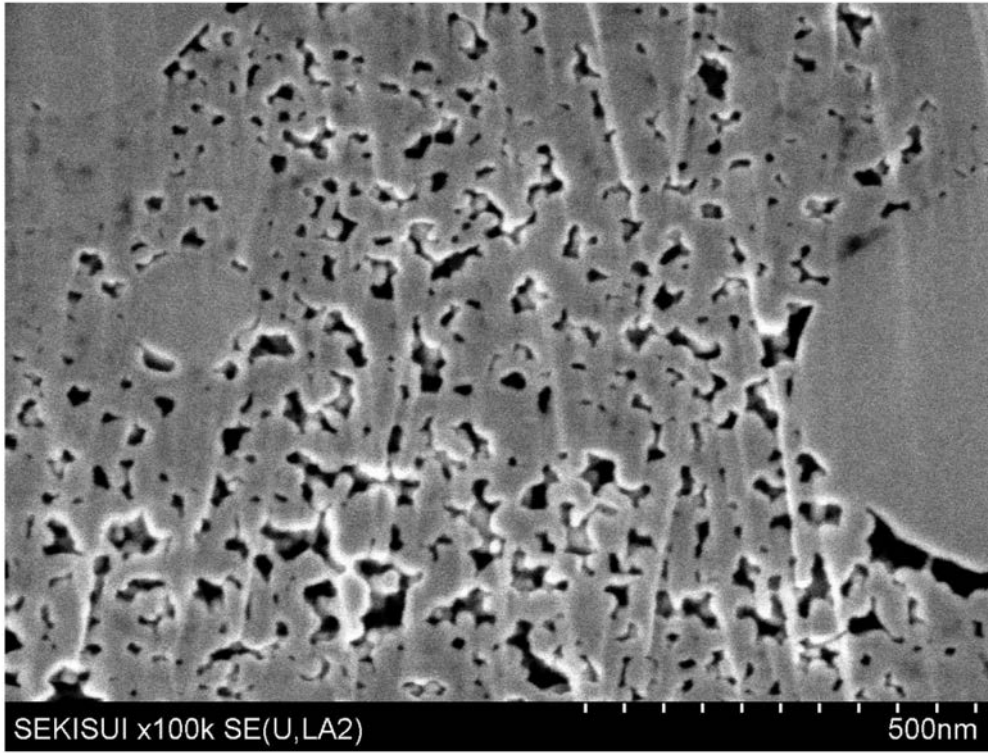
【図2】



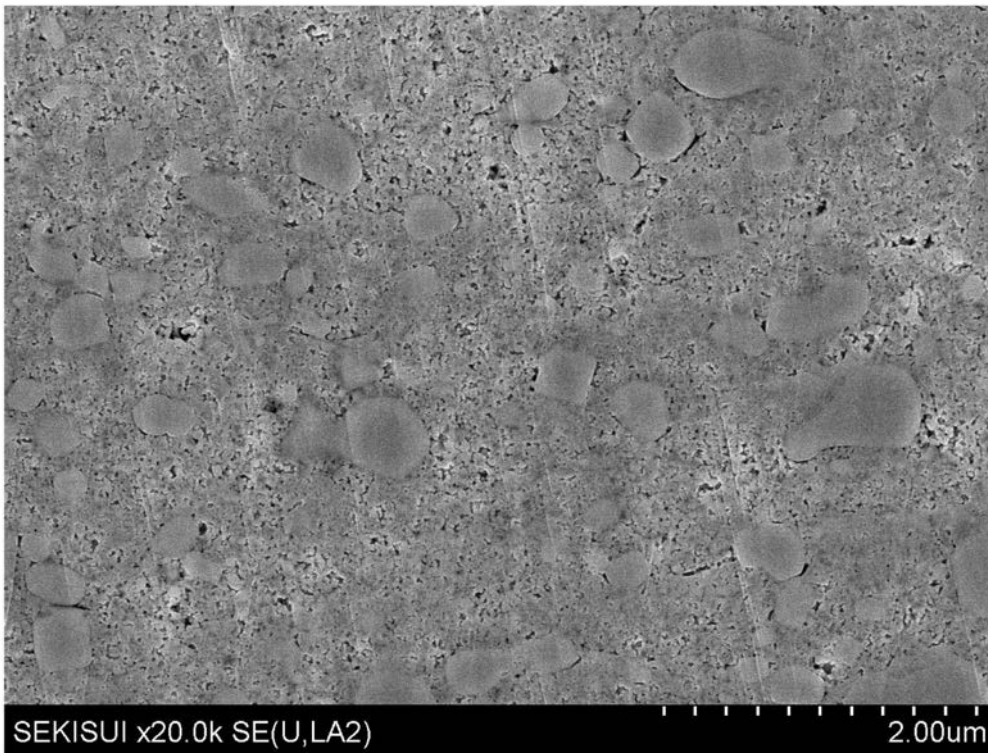
【図4】



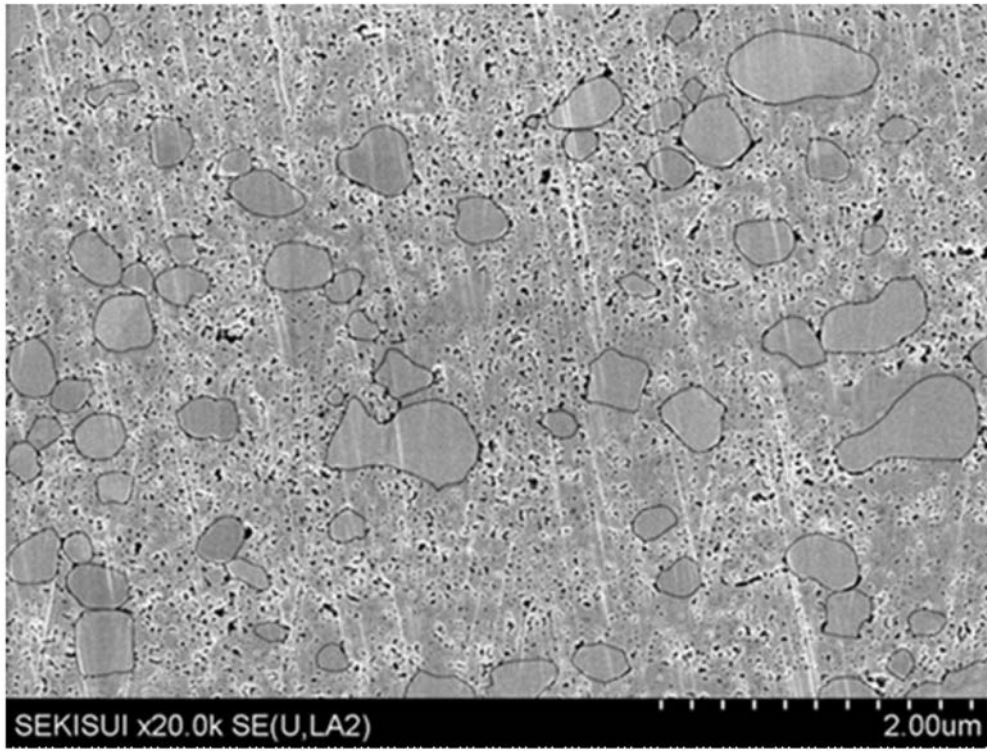
【 図 5 】



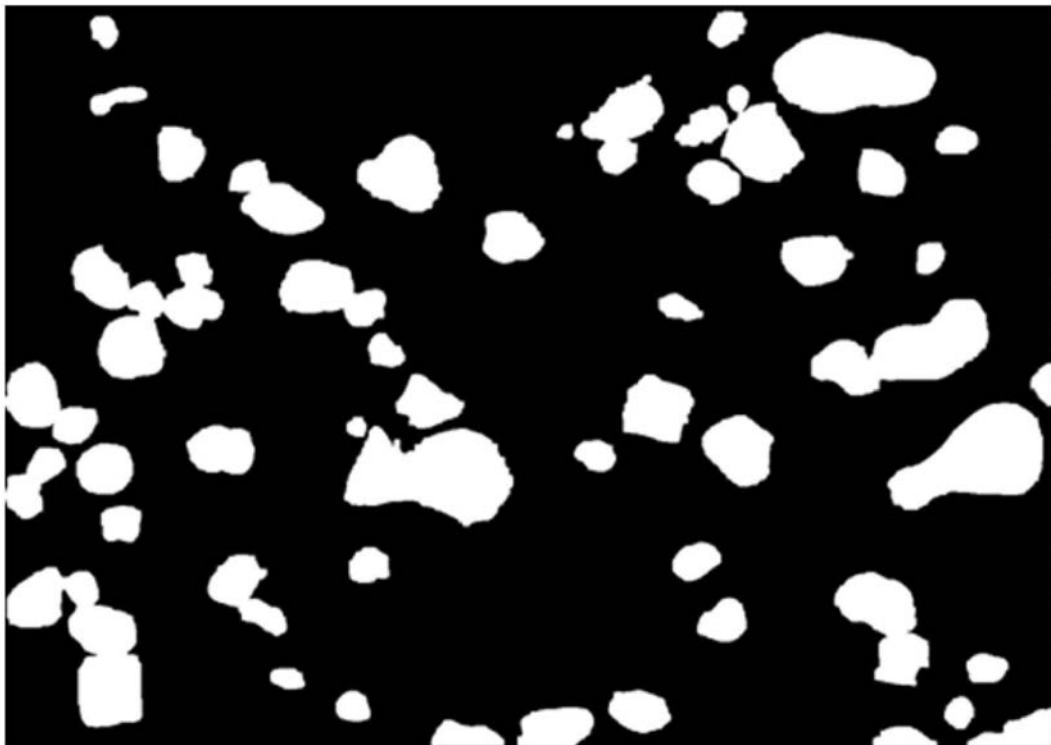
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 廣瀬 伸吾  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 江塚 幸敏  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 明渡 純  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 功刀 俊介  
茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 與口 聡  
茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 中嶋 節男  
茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内

審査官 宮崎 大輔

- (56)参考文献 特開2002-184477(JP, A)  
特開2001-003180(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D1/00-7/26  
C23C24/00-30/00  
C08J9/00-9/42  
H01M12/00-16/00  
H01L31/04-31/078,  
51/42-51/48