(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4100863号
(P4100863)
(45)発行日　平成20年6月11日(2008.6.11)　(24)登録日　平成20年3月28日(2008.3.28)

(51)Int.Cl.　　F I
H01M 14/00 (2006.01)　　H01M 14/00　P
H01L 31/04 (2006.01)　　H01L 31/04　Z

請求項の数 5　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2000-323129(P2000-323129)
(22)出願日　平成12年10月23日(2000.10.23)
(65)公開番号　特開2002-134178(P2002-134178A)
(43)公開日　平成14年5月10日(2002.5.10)
審査請求日　平成16年4月21日(2004.4.21)

(73)特許権者　000190024
触媒化成工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地
(74)代理人　100081994
弁理士　鈴木　俊一郎
(74)代理人　100103218
弁理士　牧村　浩次
(74)代理人　100107043
弁理士　高畑　ちより
(74)代理人　100110917
弁理士　鈴木　亨
(72)発明者　小　柳　　嗣　雄
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号
触媒化成工業株式会社　若松工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電気セル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板(P-1)と、
表面に電極層(3)を有する基板(P-2)とが、
前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置してなり、
少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有し、
金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、
少なくとも一方の透明性を有する基板（P-1）および／または基板（P-2）の外表面上に、Ce、Fe、Ti、Sb、Zr、Znからなる群から選ばれる１種以上の金属の酸化物粒子、または、Ce、Fe、Ti、Sb、Zr、Znからなる群から選ばれる２種以上の金属の複合酸化物粒子を含んでなる紫外線遮蔽膜が形成されていることを特徴とする光電気セル。
【請求項２】
紫外線遮蔽膜が透明性を有する基板(P-1)外表面に形成され、可視光反射防止膜が前記紫外線遮蔽膜上に形成されてなり、かつ
可視光反射防止膜の屈折率が紫外線遮蔽膜の屈折率よりも低いことを特徴とする請求項１に記載の光電気セル。
【請求項３】
前記可視光反射防止膜が、可視光反射防止膜形成用塗布液を塗布・乾燥し、加熱処理し

て得られたものであり、
前記紫外線遮蔽膜が、紫外線遮蔽膜形成用塗布液を塗布・乾燥し、加熱処理して得られたものであることを特徴とする請求項１または２に記載の光電気セル。
【請求項４】
紫外線遮蔽膜と可視光反射防止膜との屈折率差を0.3以上であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の光電気セル。
【請求項５】
前記可視光反射防止膜が、シリカとシリカ以外の無機酸化物からなり、多孔質の核粒子または空洞と、厚さが１～５０ｎｍの範囲にあるシリカ被覆層からなり、シリカをSiO_2で表し、シリカ以外の無機酸化物をMO_xで表したときのモル比MO_x／SiO_2が０．０００１～０．３の範囲にあり、平均粒子径が５～３００ｎｍの範囲にあるような複合酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の光電気セル。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の技術分野】
本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出す光電気セルに関し、さらに詳しくは可視光の利用率が高く、また長期間にわたって安定的に高い光電変換効率等を維持することが可能な光電気セルに関する。
【０００２】
【発明の技術的背景】
光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。このような光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動し、対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極に戻る。この光電エネルギーの変換は連続的に起きているので、たとえば、太陽電池などに利用されている。
【０００３】
一般的な太陽電池は、先ず透明性導電膜を形成したガラス板などの支持体上に光電変換材料用半導体の膜を形成して電極とし、次に、対電極として別の透明性導電膜を形成したガラス板などの支持体を備え、これらの電極間に電解質を封入して構成されている。
光電変換材料用半導体に吸着した光増感材に太陽光を照射すると、光増感材は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性ガラス電極に移動し、２つの電極を接続する導線を通って対電極に移動し、対電極に移動した電子は電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた光増感材は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして電子が連続的に流れ、光電変換材料は太陽電池として機能する。
【０００４】
この光電変換材料としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。たとえば、特開平1-220380号公報には、金属酸化物半導体層の表面に、ルテニウム錯体などの遷移金属錯体からなる分光増感色素層を有する太陽電池が記載されている。また、特表平5-504023号公報には、金属イオンでドープした酸化チタン半導体層の表面に、ルテニウム錯体などの遷移金属錯体からなる分光増感色素層を有する太陽電池が記載されている。
【０００５】
このような太陽電池では、電解質は溶媒に溶解して電解液として用いられる場合があり、このときの溶媒としてアルコール等の有機溶媒が用いられることがあり、さらに電解質として有機系の電解質が用いられることがある。
しかしながら、このような太陽電池では、長期間使用すると、電解質あるいは溶媒が劣化・変質したり、電解液自体が漏出することがあり、さらに光増感材が脱離したり分解する

ことがあり、このため光電変換効率が低下するなどの問題があった。また、用途によっては性能が必ずしも充分でないことからさらに太陽光の利用率や変換効率を高めることが求められている。

【０００６】

このような情況のもと、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、基板外表面上に可視光反射防止膜および／または紫外線遮蔽膜を形成することによって、上記問題点を何れも解消した光電気セルが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００７】

【発明の目的】

本発明は、可視光の利用率が高く、光増感材、有機系電解質および電解質溶解用有機溶媒等が劣化することがなく、このため長期にわたって安定的に高い光電変換効率等を維持できる光電気セルを提供することを目的としている。

【０００８】

【発明の概要】

本発明に係る光電気セルは、

表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板(P-1)と、

表面に電極層(3)を有する基板(P-2)とが、

前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置してなり、

少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有し、

金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、

少なくとも一方の透明性を有する基板(P-1)および／または基板(P-2)の外表面上に可視光反射防止膜および／または紫外線遮蔽膜が形成されていることを特徴としている。

【０００９】

前記紫紫外線遮蔽膜が透明性を有する基板(P-1)外表面に形成され、可視光反射防止膜が前記紫外線遮蔽膜上に形成されてなり、かつ

可視光反射防止膜の屈折率が紫外線遮蔽膜の屈折率よりも低いことが好ましい。

前記紫外線遮蔽膜は、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｂ、Ｚｒ、Znからなる群から選ばれる１種以上の金属の酸化物粒子、または、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｂ、Ｚｒ、Znからなる群から選ばれる２種以上の金属の複合酸化物粒子を含んでなることが好ましい。

【００１０】

前記可視光反射防止膜が、可視光反射防止膜形成用塗布液を塗布・乾燥し、加熱処理して得られたものであり、

前記紫外線遮蔽膜が、紫外線遮蔽膜形成用塗布液を塗布・乾燥し、加熱処理して得られたものであることが好ましい。

【００１１】

【発明の具体的な説明】

以下、本発明に係る光電気セルについて具体的に説明する。

［光電気セル］

本発明に係る光電気セルは、

表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板(P-1)と、

表面に電極層(3)を有する基板(P-2)とが、

前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置してなり、

少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有し、

金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、

少なくとも一方の透明性を有する基板(P-1)および／または基板(P-2)の外表面上に可視光反射防止膜および／または紫外線遮蔽膜が形成されていることを特徴としている。

【００１２】

このような光電気セルとしては、たとえば、図１に示すものが挙げられる。
図１は、本発明に係る光電気セル１０の一実施例を示す概略断面図である。
表面に透明電極層１１を有し、かつ該透明電極層１１表面に光増感材を吸着した半導体膜１２が形成されてなる基板（P-1)と、表面に還元触媒能を有する電極層１３を有する基板（P-2)とが前記電極層１１および１３が対向するように配置されている。
【００１３】
この金属酸化物半導体膜１２と電極層１３との間に電解質１４が封入されており、
少なくとも一方の透明性を有する基板（P-1)の外表面上に紫外線遮蔽膜１６が形成され、
さらに紫外線遮蔽膜１６表面上に可視光反射防止膜１５が形成されている。
【００１４】
透明基板（P-1)としてはガラス基板、ＰＥＴ等の有機ポリマー基板等の透明でかつ絶縁性を有する基板を用いることができる。
基板（P-2)としては使用に耐える強度を有していれば特に制限はなく、ガラス基板、ＰＥＴ等の有機ポリマー基板等の透明絶縁性基板の他に、金属チタン、金属アルミニウム、金属銅、金属ニッケルなどの導電性基板を使用することができる。
【００１５】
さらに、金属酸化物半導体膜１２と電極層１３との間にスペーサを介在させることによって、透明基板（P-1)、基板（P-2)として、ＰＥＴフィルムなどの変形可能な基板を用いることができ、また平板状以外の形状例えば半円筒状などの形状の光電気セルとすることができる。この場合たとえば、透明であったり、薄型で任意の形状の加工であるといったフレキシブルな光電気セル等を得ることができる。
【００１６】
透明基板（P-1)表面に形成された透明電極層１１としては、酸化錫、Ｓｂ、ＦまたはＰがドーピングされた酸化錫、Ｓｎおよび／またはＦがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、貴金属等などの従来公知の電極を使用することができる。
このような透明電極層１１は、熱分解法、ＣＶＤ法などの従来公知の方法により形成することができる。
【００１７】
また、基板（P-2）表面に形成された電極層１３としては、還元触媒能を有するものであれば特に制限されるものでなく、白金、ロジウム、ルテニウム金属、ルテニウム酸化物等の電極材料、酸化錫、Ｓｂ、ＦまたはＰがドーピングされた酸化錫、Ｓｎおよび／またはＦがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモンなどの導電性材料の表面に前記電極材料をメッキあるいは蒸着した電極、カーボン電極など従来公知の電極を用いることができる。
【００１８】
このような電極層１３は、基板（P-2)上に前記電極を直接コーティング、メッキあるいは蒸着させて、導電性材料を熱分解法、ＣＤＶ法等の従来公知の方法により導電層を形成した後、該導電層上に前記電極材料をメッキあるいは蒸着するなど従来公知の方法により形成することができる。
なお、基板（P-2)は、透明基板（P-1)と同様に透明なものであってもよく、また電極層１３は、透明電極層１１と同様に透明電極であってもよい。
【００１９】
透明基板（P-1)と透明電極層１１の可視光透過率は高い方が好ましく、具体的には５０％以上、特に好ましくは９０％以上であることが望ましい。可視光透過率が５０％未満の場合は光電変換効率が低くなることがある。
これら透明電極層１１および電極層１３の抵抗値は、各々１００Ω／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。電極層の抵抗値が１００Ω／ｃｍ^{2}を超えて高くなると光電変換効率が低くなることがある。
【００２０】
金属酸化物半導体膜１２は、基板（P-1)上に形成された透明電極層１１上に形成されてい

る。また金属酸化物半導体膜１２は、基板（P-2)上に形成された電極層１３上に形成されていてもよい。このような金属酸化物半導体膜１２の膜厚は、０．１～５０μｍの範囲にあることが好ましい。
このような金属酸化物半導体膜としては、酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、酸化タングステン、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムから選ばれる少なくとも１種または２種以上の金属酸化物からなる金属酸化物半導体膜を挙げることができる。

【００２１】

このような金属酸化物半導体膜を構成する金属酸化物粒子は従来公知の方法によって製造することができる。上記金属の無機化合物塩あるいは有機金属化合物を用い、たとえばゾル・ゲル法によって得られる含水金属酸化物のゲルまたはゾルに、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、加熱・熟成するなどの従来公知の方法で製造することができる。

【００２２】

前記金属酸化物粒子の平均粒子径は５～６００ｎｍ、好ましくは１０～３００ｎｍの範囲にあることが望ましい。なお、金属酸化物粒子の粒子径はレーザードップラー式粒子径測定機（日機装（株）製：マイクロトラック）によって測定することができる。
金属酸化物粒子の平均粒子径が５ｎｍ未満であると、形成された金属酸化物半導体膜にクラックが発生しやすく、少ない回数でクラックのない厚膜を形成することが困難になることがあり、さらに金属酸化物半導体膜の細孔径、細孔容積が低下し光増感材の吸着量が低下することもある。また、金属酸化物粒子の平均粒子径が６００ｎｍを超えて大きい場合には、金属酸化物半導体膜の強度が不充分となることがある。

【００２３】

さらに、前記金属酸化物粒子は、アナタース型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンの１種または２種以上からなる結晶性酸化チタンであることが好ましい。このような結晶性酸化チタンはバンドギャップが高くかつ誘電率が高く、他の金属酸化物粒子に比較して光増感材の吸着量が高く、さらに安定性、安全性、膜形成が容易である等の優れた特性がある。

【００２４】

また、前記金属酸化物半導体膜１２は、前記金属酸化物粒子とともに酸化チタンバインダー成分を含んでいることが好ましい。
このような酸化チタンバインダー成分としては、ゾル・ゲル法などで得られた含水チタン酸ゲルまたはゾルからなる酸化チタン、含水チタン酸ゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解したペ ルオキソチタン酸の分解物などが挙げられる。

【００２５】

なお、「ペルオキソチタン酸」とは過酸化水和チタンのことをいい、このような過酸化チタンは可視光領域に吸収を有しており、チタン化合物の水溶液、または水和酸化チタンのゾルまたはゲルに過酸化水素を加え、加熱することによって調製される。水和酸化チタンのゾルまたはゲルは、チタン化合物の水溶液に酸またはアルカリを加えて加水分解し、必要に応じて洗浄、加熱、熟成することによって得られる。使用されるチタン化合物としては特に制限はないが、ハロゲン化チタン、硫酸チタニル等のチタン塩、テトラアルコキシチタン等のチタンアルコキシド、水素化チタン等のチタン化合物を用いることができる。

【００２６】

金属酸化物半導体膜１２中の酸化チタンバインダー成分と金属酸化物粒子の比率は、酸化物換算の重量比（酸化チタンバインダー成分／金属酸化物粒子）で０.０５～０.５０、好ましくは０.１～０.３の範囲にあることが望ましい。重量比が０.０５未満では、可視光領域の光の吸収が不充分であり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が０.５０を超えて高い場合は多孔質な金属酸化物半導体膜が得られない場合があり、さらに光増感材の吸着量を多くできないことがある。

【００２７】

金属酸化物半導体膜１２は、細孔容積が０．０５～０．８ｍｌ／ｇ、平均細孔径が２～２５０ｎｍの範囲にあることが好ましい。細孔容積が０．０５ｍｌ／ｇより小さい場合は光増感材吸着量が低くなり、また０．８ｍｌ／ｇを超えて高い場合には膜内の電子移動性が低下して光電変換効率を低下させることがある。また平均細孔径が２ｎｍ未満の場合は光増感材の吸着量が低下し、２５０ｎｍを超えて高い場合は電子移動性が低下し光電変換効率が低下することもある。

【００２８】

なお、本発明では半導体膜として、金属酸化物の代わりに、他の無機半導体材料から形成された無機半導体膜、有機半導体材料から形成された有機半導体膜、有機無機ハイブリッド半導体膜などを用いることができる。

たとえば、有機半導体材料としては、フタロシアニン、フタロシアニン－ビスナフトハロシアニン、ポリフェノール、ポリアントラセン、ポリシラン、ポリピロール、ポリアニリンなど従来公知の化合物を挙げることができる。

【００２９】

次ぎに、本発明では、金属酸化物半導体膜１２は光増感材を吸着している。

光増感材としては、可視光領域および／または赤外光領域の光を吸収して励起するものであれば特に制限はなく、たとえば有機色素、金属錯体などを用いることができる。

有機色素としては、分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を有する従来公知の有機色素が使用できる。具体的には、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素およびウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンＢ、ジブロムフルオレセイン等のキサンテン系色素等が挙げられる。これらの有機色素は金属酸化物半導体膜への吸着速度が早いという特性を有している。

【００３０】

また、金属錯体としては、特開平1-220380号公報、特表平5-504023号公報などに記載された銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、ルテニウム-トリス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)、シス-(ＳＣＮ⁻)-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)などのルテニウム-シス-ジアクア-ビピリジル錯体、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィンなどのポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体等のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛などの錯体を挙げることができる。これらの金属錯体は分光増感の効果や耐久性に優れている。

【００３１】

上記の光増感材としての有機色素または金属錯体は単独で用いてもよく、有機色素または金属錯体の２種以上を混合して用いてもよく、さらに有機色素と金属錯体とを併用してもよい。

このような光増感材の吸着方法は、特に制限はなく、光増感材を溶媒に溶解した溶液を、ディッピング法、スピナー法、スプレー法等の方法により金属酸化物半導体膜に吸収させ、次いで乾燥する等の一般的な方法が採用できる。さらに必要に応じて前記吸収工程を繰り返してもよい。また、光増感材溶液を加熱環流しながら前記基板と接触させて光増感材を金属酸化物半導体膜に 吸着させることもできる。

【００３２】

光増感材を溶解させる溶媒としては、光増感材を溶解しうるものであればよく、具体的には、水、アルコール類、トルエン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、エチルセルソルブ、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

金属酸化物半導体膜に吸着させる光増感材の量は、金属酸化物半導体膜の比表面積１ｃｍ^{2}あたり５０μｇ以上であることが好ましい。光増感材の量が５０μｇ未満の場合、光電変換効率が不充分となることがある。

【００３３】

本発明に係る光電気セルは、半導体膜１２と透明電極層１３（透明電極層表面に半導体膜

が形成されている場合は、半導体膜と電極層）とを対向して配置し、側面を樹脂などでシールし、電極間に電解質と液晶からなる電解質層１４を封入して形成される。
電解質としては、電気化学的に活性な塩とともに酸化還元系を形成する少なくとも１種の化合物との混合物が使用される。
【００３４】
電気化学的に活性な塩としては、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドなどの４級アンモニウム塩が挙げられる。
酸化還元系を形成する化合物としては、キノン、ヒドロキノン、ヨウ素（I^-／I^-_3）、沃化カリウム、臭素（Br^-／Br^-_3）、臭化カリウムなどが挙げられる。
【００３５】
また本発明では、電解質とともに、必要に応じて液晶が使用される。
液晶としては、半導体膜に吸着した光増感材が脱着して溶解することのない程度に光増感材の溶解度の低いものであれば特に制限はなく、従来公知の液晶を用いることができる。このような液晶としては、温度転移型液晶として従来公知のスメクティック液晶、ネマティック液晶、コレステリック液晶などを用いることができる。
【００３６】
さらに、濃度転移型液晶、高分子液晶、高分子分散液晶、円盤状液晶などを用いることができる。なかでも、フッ素原子を含む液晶化合物を用いると、疎水性が高く長期安定性に優れている。
また、液晶とともに溶媒が含まれていてもよい。溶媒としては金属酸化物半導体膜に吸着した光増感材が脱着して溶解することのない程度に光増感材の溶解度の低いものが望ましい。このような溶媒として、具体的には、水、アルコール類、オリゴエーテル類、プロピオンカーボネート等のカーボネート類、燐酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン６６の硫黄化合物、炭酸エチレン、アセトニトリル、γ－ブチロラクトン等が挙げられる。
【００３７】
さらに、溶媒として、たとえばビニルモノマーとジビニルモノマーとの混合物、N-メチロール化合物、ジカルボン酸などの反応性モノマーのような有機高分子化（ゲル化）剤を用いることができる。このような反応性モノマーを溶媒として、前記電解質を溶解し、セルを形成した後に、モノマーを硬化させれば電解質を固体化またはゲル化とすることができるので、光電気セルからの液漏れなどを抑制することができる。
【００３８】
このような電解質層における電気化学的に活性な塩の濃度は、特に制限されるものではなく、通常、液晶化合物（溶媒が含まれる場合、液晶化合物と溶媒との合計）１リットルに対して、０．０１～５モル／リットル、好ましくは０．１～２モル／リットルの範囲にあることが望ましい。なお、電気化学的に活性な塩の濃度が０．０１モル／リットル未満では、濃度が低すぎるため、光増感材または電極との電子の授受能が低下して、光電変換効率が低下することがある。また、濃度が５モル／リットルを越えると、電気化学的に活性な塩が、液晶化合物および溶媒に溶解しないことがある。
【００３９】
また酸化還元系を形成する化合物の濃度は、特に制限されるものではなく、通常、液晶化合物（溶媒が含まれる場合、液晶化合物と溶媒との合計）１リットルに対して、０．０１～５モル／リットル、好ましくは０．１～２モル／リットルの範囲にあることが望ましい。なお、酸化還元系を形成する化合物の濃度が０．０１モル／リットル未満では、濃度が低すぎるため、光増感材または電極との電子の授受能が低下して、光電変換効率が低下することがある。また、濃度が５モル／リットルを越えても、電子の授受能がさらに高くなることがなく、したがって光電変換効率が向上することもない。さらに濃度が５モル／リットルを越えると、長期安定性が低下することもある。
【００４０】
電解質中における酸化還元系を形成する化合物と電気化学的に活性な塩とのモル比（酸化

還元系を形成する化合物／電気化学的に活性な塩）は、１／２０～３／１０の範囲にあることが好ましい。
溶媒が含まれている場合、溶媒の容積（V_S）と液晶の容積（V_{LC}）との容積（V_S/V_{LC}）比は、１．０以下、好ましく０．７５以下の範囲であることが望ましい。容積比が１．０を越えると液晶の割合が少ないために、前述した光散乱効果による光エネルギー利用率の効果が不充分となり、また長期安定性が向上しないことがある。

【００４１】

本発明に係る光電気セルは、表面に透明電極層１１を有し、かつ該電極層１１表面に光増感材を吸着した半導体膜１２が形成された基板５と、表面に還元触媒能を有する電極層１３を有する基板６とを、前記金属酸化物半導体膜１２および電極層１３が対向するように配置して、側面を樹脂にてシールし、金属酸化物半導体膜１２と電極層１３との間に電解質、液晶、および必要に応じて液晶や溶媒を封入し、さらに電極間をリード線で接続することによって作製される。

【００４２】

以上のような本発明に係る光電気セルは、電解質層に液晶が含まれている場合は、液晶の光散乱効果により、光の入射角が大きくなっても受光量が大きく低下することがなく、安定的に光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すことができる。また、入射光のうち光増感材の励起に関与せずに半導体膜によって反射された光が、液晶の光散乱効果により再度半導体膜中の光増感材に照射されて電気エネルギーに変換されるため、光エネルギーの変換効率を高めることができる。さらにまた、液晶として疎水性を有する液晶を用いると、吸湿性を有する電解質のみを用いた場合に比較して吸湿作用が低下するため、吸湿による電解質や光増感材、あるいは溶媒の分解による劣化抑制され、この結果、長期安定性が向上する効果が得られる。

【００４３】

本発明に係る光電気セルは、必要に応じて、金属酸化物半導体膜と電極層との間に、スペーサ粒子を介在させてもよい。また、半導体膜にスペーサ粒子が埋設され、かつ該スペーサ粒子の少なくとも一部が電極層と接触するように半導体膜より露出していたものであってもよい。
なお、電極層表面に金属酸化物半導体膜が形成されている場合は、対向する透明電極層と金属半導体膜との間にスペーサ粒子を介在させればよい。

【００４４】

このとき、スペーサ粒子としては金属酸化物半導体膜と電極層を損傷することがなくまた互いに接触することがないようにできれば特に制限はなく、球状スペーサ粒子、棒状スペーサ粒子等が使用でき、樹脂（プラスチック）、有機無機複合体、金属酸化物あるいはセラミックス等からなる従来公知の絶縁性粒子を用いることができる。スペーサ粒子７を介在させると、特に金属酸化物半導体膜１２と電極層１３の間隔が約１～５０μｍと小さな範囲にある光電気セルを好適に得ることができる。

【００４５】

樹脂製のスペーサ粒子としては、特公平７－９５１６５号公報等に開示された樹脂粒子などが挙げられる。
有機無機複合体のスペーサ粒子としては、特開平７－１４０４７２号公報、特公平８－２５７３９号公報などに開示された金属アルコキシドを加水分解して得られる粒子は好適に用いることができる。

【００４６】

金属酸化物あるいはセラミックス製のスペーサ粒子としては、特開平３－２１８９１５号公報、特公平７－６４５４８号公報等に開示された真球状の粒子は好適に用いることができる。
さらに、前記した各粒子の表面に合成樹脂を融着した粒子も好適に用いることができる。このような粒子としては、たとえば特開昭６３－９４２２４号公報に開示された樹脂被覆粒子は好適に用いることができる。特に接着性の樹脂を被覆した粒子は金属酸化物半導体

膜および／または電極層と接着することにより固定され移動することがなく有効に均一なギャップ調整あるいは応力吸収効果を発揮することができる。

【００４７】

透明基板(P-1)の外表面上に紫外線遮蔽膜１６が形成され、該紫外線遮蔽膜１６の表面に可視光反射防止膜１５が形成されている。

本発明では、図１に示す光電気セルに限らず、反射防止膜および紫外線遮蔽膜のいずれか一方が透明基板(P-1)または基板(P-2)の外表面に形成されていればよい。また反射防止膜自体が２層以上の反射防止膜からなる積層膜であってもよく、紫外線遮蔽膜自体が２層以上の反射防止膜からなる積層膜であってもよく、反射防止膜と紫外線遮蔽膜とが複数層積層した積層膜であってもよい。

【００４８】

より好ましくは、透明基板(P-1)の外表面に紫外線遮蔽膜が形成され、該紫外線遮蔽膜表面に反射防止膜が形成されていることが望ましい。

なお、紫外線遮蔽膜と反射防止膜とでは、反射防止膜の方が屈折率が高く、紫外線遮蔽膜と反射防止膜の屈折率の差は概ね０．３以上、さらに好ましくは０．６以上あることが望ましい。屈折率の差が０．３未満の場合は反射防止性能が不充分となる。

【００４９】

より好ましくは、透明基板(P-1)の外表面に紫外線遮蔽膜が形成され、該紫外線遮蔽膜表面に反射防止膜が形成されていることが望ましい。

なお、紫外線遮蔽膜と反射防止膜とでは、反射防止膜の方が屈折率が低く、紫外線遮蔽膜と反射防止膜の屈折率の差は概ね０．３以上、さらに好ましくは０．６以上あることが望ましい。屈折率の差が０．３未満の場合は反射防止性能が不充分となる。

【００５０】

マトリックス

本発明に用いる反射防止膜用マトリックスとしては、得られる反射防止膜が透明性を有し、下層の基板あるいは紫外線遮蔽膜より屈折率が低く、反射防止性能を有していれば特に制限はないが、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物あるいはポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂等、これら樹脂の共重合体や変成体等の塗料用樹脂等が挙げられる。これらは基材等の種類、密着性、硬度、塗工性等を考慮して選択して用いることができる。

【００５１】

これらのうちでも、シリカからなるマトリックスが好ましく、とくに加水分解性有機ケイ素化合物の部分加水分解物、加水分解重縮合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸液の部分加水分解物、加水分解重縮合物からなるシリカマトリックスが好ましく、特に下記一般式［１］で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物に由来するシリカマトリックスが好ましい。

【００５２】

$R_aSi(OR')_{4-a}$ ［１］

（式中、Ｒはビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数１～８のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、Ｒ'はビニル基、アリール基、アクリル基、炭系数１～８のアルキル基、$-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$（ｎ＝１～４）または水素原子であり、ａは０～３の整数である。）

このようなアルコキシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

無機化合物粒子

反射防止膜には、必要に応じて無機化合物粒子が含まれていてもよく、このようなものとしては、屈折率が１．６０以下、好ましくは１．５０以下で、平均粒子径が５～３００ｎｍの範囲にある酸化物微粒子または複合酸化物微粒子を好適に用いることができる。

【００５３】

このような粒子として、本願出願人による特開平５－１３２３０９号公報、特開平７－１３３１０５号公報、特開平１０－１９４７２１号公報、特開平１０－４５４０３号公報等に開示したシリカ系コロイド粒子を好適に用いることができる。

特に、複合酸化物微粒子の中でも、シリカとシリカ以外の無機酸化物からなり、多孔質の核粒子または空洞と、厚さが１～５０ｎｍの範囲にあるシリカ被覆層からなり、シリカをSiO_2で表し、シリカ以外の無機酸化物をMO_xで表したときのモル比MO_x／SiO_2が０．０００１～０．３の範囲にあり、平均粒子径が５～３００ｎｍの範囲にあるような複合酸化物微粒子は、屈折率が通常１．４０以下と低く、このような複合酸化物微粒子を含んでなる反射防止膜は屈折率が１．４３以下となり、優れた反射防止性能を有している。

【００５４】

本発明で使用される無機化合物粒子の平均粒子径が５ｎｍ未満の場合は、基材あるいは後述する紫外線防止膜との密着性を向上する効果が充分得られず、平均粒子径が３００ｎｍを越えると、反射防止膜の透明性が低下したり、膜にクラックが発生することがある。すなわち無機化合物粒子の平均粒子径が上記範囲にあると基材等との密着性に優れ、膜の強度にも優れた反射防止膜が得られる。

【００５５】

このような反射防止膜の膜厚は、５０～５００ｎｍ、好ましくは８０～３００ｎｍの範囲にあることが好ましい。

反射防止膜の膜厚が５００ｎｍを越える場合は、反射防止膜が厚すぎて光透過率が低下して透明性が悪化したり外観も悪くなる。

このような反射防止膜は以下に示す（１）または（２）の反射防止膜形成用塗布液を用いて形成される。

【００５６】

(1)反射防止膜形成用塗布液

マトリックスとして、前記した樹脂を用いる場合は、反射防止膜形成用マトリックスと必要に応じて前記無機化合物粒子が水および／または有機溶媒に溶解あるいは分散された反射防止膜形成用塗布液(1)を用いる。

【００５７】

反射防止膜形成用塗布液(1)中の無機化合物粒子とマトリックスの重量割合は、無機化合物粒子／マトリックス＝１／９９～９／１の範囲が望ましい。重量比が９／１を越えると、形成される反射防止膜の強度が不足して実用性に欠ける一方、１／９９未満では密着性や強度に優れた反射防止膜の形成が困難である。

【００５８】

(2)反射防止膜形成用塗布液

マトリックスとして、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物を使用する場合、アルコキシシラン、ハロゲン化シラン、ケイ酸などのケイ素化合物、チタンアルコキシド、四塩化チタンなどのＴｉ化合物、ジルコニウムアルコキシドなどのＺｒ、Zn化合物の塩の１種または２種以上を、水および／または有機溶媒中で酸または塩基触媒の存在下、加水分解・重縮合してマトリックス前駆体分散液を調製し、マトリックス前駆体分散液に必要に応じて前記無機化合物粒子を混合して反射防止膜形成用塗布液を得る。

【００５９】

このようにして得られる塗布液中に含まれるマトリックス前駆体の濃度は、酸化物換算で０．０５～１０重量％の範囲にあることが好ましい。特に好ましくは０．２～５．０重量％の範囲である。

塗布液に含まれるマトリックス前駆体の濃度が０．０５重量％未満の場合は、得られる膜

の膜厚が薄いために耐薬品性や反射防止性能に劣ることがあり、また１回の塗布で充分な膜厚の膜を得られないことがあり、塗布を繰り返して行っても均一な膜厚の膜が得られないことがある。

【００６０】

マトリックス前駆体の濃度が１０重量％を越えると得られる膜にクラックが生じたり、膜の強度が低下することがある。また膜が厚すぎて反射防止性能が不充分となることがある。

このようなマトリックス前駆体の分子量はポリスチレン換算の分子量で５００～１０,０００の範囲にあることが好ましく、特に好ましい範囲は７００～２,５００である。

【００６１】

ポリスチレン換算の分子量で５００未満の場合は、塗布液中に未加水分解物が存在することがあり、均一に塗布できないことがある。また仮に塗布したとしても下層との密着性に劣ることがある。ポリスチレン換算の分子量で１０,０００を越えると被膜の強度が低下する傾向にある。

また、塗布液中の必要に応じて用いる無機化合物粒子の濃度は、酸化物換算で０.０５～３重量％の範囲にあることが好ましい。特に好ましくは０.２～２重量％の範囲である。

【００６２】

塗布液に含まれる無機化合物粒子の濃度が０.０５重量％未満の場合は、無機化合物粒子の量が少なすぎて得られる反射防止膜の屈折率が充分低くならず反射防止性能に劣ることがあり、無機化合物粒子の濃度が３重量％を越えると得られる膜にクラックが生じたり、膜の強度が低下することがある。

さらにまた、本発明で使用される反射防止膜形成用塗布液(1)および(2)には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、反射防止膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および／または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

【００６３】

反射防止膜の形成

反射防止膜の形成方法としては、特に制限はなく、真空蒸発法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜形成方法、あるいはディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの方法で塗布した後乾燥する湿式薄膜形成方法を採用することができる。

【００６４】

中でも湿式薄膜形成方法は安価に反射防止膜を形成できるので好ましい。

また、得られる反射防止膜の膜厚は、５０～５００ｎｍ、好ましくは８０～３００ｎｍの範囲であることが好ましい。

反射防止膜の膜厚が５０ｎｍ未満の場合は、膜の強度、耐薬品性、反射防止性能等が劣ることがある。

【００６５】

反射防止膜の膜厚が５００ｎｍを越えると、膜にクラックが発生したり膜の強度が低下することがあり、また膜が厚すぎて反射防止性能が不充分となることがある。

前記範囲の膜厚であると膜強度や耐擦傷性に優れるとともに優れた反射防止性能を発揮する。このため、光電気セルは太陽光の利用率が高く、高い光電変換効率を得ることができる。

【００６６】

本発明では、このような反射防止膜形成用塗布液を塗布して形成した膜を、乾燥時、または乾燥後に、１００℃以上で加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い紫外線、電子線、Ｘ線、γ線などの電磁波を照射する。このような加熱処理、紫外線照射、電磁波照射などの処理を行うと、マトリックス前駆体の硬化が促進され、得られる反射防止膜の硬度が高くなる。

【００６７】

[紫外線遮蔽膜]
紫外線遮蔽膜は、紫外線遮蔽膜形成用マトリックスとＣｅ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｂ、Ｚｒ、Ｚｎからなる群から選ばれる１種以上の金属の酸化物粒子、または、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｂ、Ｚｒ、Ｚｎからなる群から選ばれる２種以上の金属の複合酸化物粒子とからなっている。
【００６８】
紫外線遮蔽膜用マトリックス
本発明に用いる紫外線遮蔽膜用マトリックスとしては、得られる紫外線遮蔽膜が透明性を有し、塗布面との密着性がければ特に制限はなく、前記反射防止膜用のマトリックスと同様のものが挙げられる。
具体的には、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物あるいはポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂等、これら樹脂の共重合体や変成体等の塗料用樹脂等が挙げられる。これらは基材等の種類、密着性、硬度、塗工性等を考慮して、適宜選択して用いることができる。
【００６９】
紫外線遮蔽用粒子
紫外線遮蔽用粒子としてはＣｅ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｂ、Ｚｒ、Ｚｎからなる群から選ばれる１種以上の金属の酸化物粒子、または、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｂ、Ｚｒ、Ｚｎからなる群から選ばれる２種以上の金属の複合酸化物粒子が用いられる。これら粒子は紫外線遮蔽能力を有するとともに屈折率が１．８以上と高いために得られる紫外線遮蔽膜の屈折率も高ので、高い反射防止性能を有している。
【００７０】
このような紫外線遮蔽用粒子として、本願出願人による特開平１０－１８２１５２号公報、特開平２－１７８２１９号公報、特開昭６２－２８３８１７号公報等に開示したコロイド粒子を好適に用いることができる。
このような紫外線遮蔽用粒子は、平均粒子径が５～５００ｎｍの範囲にあることが好ましい。さらに好ましい範囲は５～２００ｎｍである。紫外線遮蔽用粒子の平均粒子径が５ｎｍ未満の場合は、基材との密着性を向上する効果が充分得られず、平均粒子径が５００ｎｍを越えると、紫外線遮蔽膜の透明性が低下したり、膜にクラックが発生することがある。紫外線遮蔽用粒子の平均粒子径が上記範囲にあると基材等との密着性に優れ、膜の強度にも優れた紫外線遮蔽膜が得られる。
【００７１】
紫外線遮蔽膜中の紫外線遮蔽用粒子の割合は１～９９重量％の範囲にあることが好ましい。さらに好ましい範囲は３０～８０重量％である。
紫外線遮蔽膜中の紫外線遮蔽用粒子の割合は１重量％未満の場合は紫外線遮蔽効果や基材との密着性を向上する効果が充分得られず、９９重量％を越えると膜の強度が不充分となることがある。
【００７２】
このような紫外線遮蔽膜は以下に示す（１）または（２）の紫外線遮蔽膜形成用塗布液を用いて形成される。
(1)紫外線遮蔽膜形成用塗布液
マトリックスとして、前記した樹脂を用いる場合は、マトリックスと前記紫外線遮蔽用粒子が水および／または有機溶媒に溶解あるいは分散された紫外線遮蔽膜形成用塗布液(1)を用いる。
【００７３】
紫外線遮蔽膜形成用塗布液(1)中の紫外線遮蔽用粒子とマトリックスの重量割合は、紫外線遮蔽用粒子／マトリックス＝１／９９～９／１の範囲が望ましい。重量比が９／１を越えると被膜の強度が不足して実用性に欠ける一方、１／９９未満では基材との密着性や強度に優れた紫外線遮蔽膜の形成が困難である。

(2)紫外線遮蔽膜形成用塗布液
マトリックスとして、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物を使用する場合、アルコキシシラン、ハロゲン化シラン、ケイ酸などのケイ素化合物、チタンアルコキシド、四塩化チタンなどのＴｉ化合物、ジルコニウムアルコキシドなどのＺｒ、Zn化合物の塩の１種または２種以上を、水および／または有機溶媒中で酸または塩基触媒の存在下、加水分解するとマトリックス前駆体分散液を調製したのち、このマトリックス前駆体分散液に必要に応じて前記紫外線遮蔽用粒子を混合して紫外線遮蔽膜形成用塗布液を得る。
【００７４】
このようにして得られる塗布液中に含まれるマトリックス前駆体の濃度は、酸化物換算で０.０５～１０重量％の範囲にあることが好ましい。特に好ましくは０.２～５.０重量％の範囲である。
このようにして得られる塗布液中に含まれるマトリックス前駆体の濃度は、酸化物換算で０.０５～１０重量％の範囲にあることが好ましい。特に好ましくは０.２～５.０重量％の範囲である。
【００７５】
塗布液に含まれるマトリックス前駆体の濃度が０.０５重量％未満の場合は、１回の塗布で充分な膜厚の膜を得られないことがあり、塗布を繰り返して行っても均一な膜厚の膜が得られないことがある。
マトリックス前駆体の濃度が１０重量％を越えると得られる膜にクラックが生じたり、膜の強度が低下することがある。また得られる膜の膜厚が不均一になったり、表面の平坦性に欠ける傾向がある。
【００７６】
また、塗布液中の紫外線遮蔽用粒子の濃度は、酸化物換算で０.０５～３０重量％の範囲にあることが好ましい。特に好ましくは１～１０重量％の範囲である。
塗布液に含まれる紫外線遮蔽用粒子の濃度が１重量％未満の場合は、紫外線遮蔽用粒子の量が少なすぎて得られる紫外線遮蔽膜の紫外線遮蔽能に劣ることがあり、紫外線遮蔽用粒子の濃度が３０重量％を越えると得られる膜にクラックが生じたり、膜の強度が低下することがある。
【００７７】
さらにまた、本発明で使用される紫外線遮蔽膜形成用塗布液(1)および(2)には、紫外線遮蔽膜の透明度および紫外線遮蔽効果を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および／または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。
紫外線遮蔽膜の形成
紫外線遮蔽膜の形成方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの方法で塗布した後、乾燥する湿式薄膜形成方法を好適に採用することができる。
【００７８】
このとき、得られる紫外線遮蔽膜の膜厚は１０～５００ｎｍ、好ましくは５０～２００ｎｍの範囲であることが好ましい。
紫外線遮蔽膜の膜厚が１０ｎｍ未満の場合は、膜の強度、紫外線遮蔽能などのが低下したり、可視光低反射能が不充分となることがある。
紫外線遮蔽膜の膜厚が５００ｎｍを越えると、膜にクラックが発生したり膜の強度が低下することがあり、また膜が厚すぎて可視光低反射能が不充分となることがある。
【００７９】
前記範囲の膜厚であると膜強度に優れるとともに優れた紫外線遮蔽能を発揮する。このため、光電気セルは、長期間使用しても電解質あるいは溶媒が劣化・変質したり、変質して漏出することがなく、分光増感色素を脱離させたり劣化させることもなく、このため高い光電変換効率（性能）を長期間維持することができる。
【００８０】

本発明では、このような紫外線防止膜形成用塗布液を塗布して形成した膜を、乾燥時、または乾燥後に、１００℃以上で加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い紫外線、電子線、Ｘ線、γ線などの電磁波を照射することができる。このような処理によって、マトリックス前駆体の硬化が促進され、得られる紫外線防止膜の硬度が高くなる。

【００８１】

以上のような本発明に係る光電気セルは、基板の外表面上に可視光反射防止膜形成されている場合、照射可視光のうち入射光が多く可視光利用率の高い光電気セルを得ることができる。また紫外線遮蔽膜が形成されている場合、また長期間使用しても電解質あるいは溶媒が劣化・変質したり、変質して漏出することがなく、またし分光増感色素を脱離させたり劣化させることもない。このため、本発明によれば、高い光電変換効率（性能）を長期間維持できる光電気セルを得ることができる。

【００８２】

また、上記可視光反射防止膜および／または紫外線遮蔽膜は反射防止膜形成用塗布液および／または紫外線遮蔽膜形成用塗布液を用いることにより形成できる。このような被膜は、膜強度、基材との密着性、透明性等に優れるとともに安価に形成することができる。

【００８３】

【発明の効果】

本発明によれば、照射可視光のうち入射光が多くこのため可視光利用率の高い光電気セルを得ることができるとともに、また長期間使用しても電解質あるいは溶媒が劣化・変質したり、変質して漏出することがなく、分光増感色素を脱離させたり劣化させることもなく、高い光電変換効率（性能）を長期間維持できる光電気セルを得ることができる。

【００８４】

【実施例】

以下、実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【００８５】

【実施例１】

マトリックス前駆体分散液の調製

正珪酸エチル（ＴＥＯＳ）（SiO_2：２８重量％）５０ｇ、エタノール１９４.６ｇ、濃硝酸１.４ｇおよび純水３４ｇの混合溶液を室温で５時間撹拌してSiO_2濃度５重量％のマトリックス前駆体分散液を調製した。

【００８６】

紫外線遮蔽膜形成用塗布液の調製

上記マトリックス前駆体分散液１００ｇに紫外線遮蔽用粒子として酸化チタンコロイド（触媒化成工業（株）製：HPW-15R、平均粒子径１５ｎｍ、濃度３０重量％）１００ｇを混合して紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ａ）を調製した。

可視光反射防止膜形成用塗布液の調製

まず、以下のようにして粒子内部が空洞である無機化合物粒子を調製した。

【００８７】

平均粒径５ｎｍ、SiO_2濃度２０重量％のシリカゾル１０ｇと純水１９０ｇとを混合して反応母液を調製し、９５℃に加温した。この反応母液のｐＨは１０.５であった。この反応母液に、SiO_2に換算して１.５重量％の濃度のケイ酸ナトリウム水溶液２４,９００ｇと、Al_2O_3に換算して０.５重量％の濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液３６,８００ｇとを同時に添加した。その間、反応液の温度を９５℃に保持した。反応液のｐＨは、ケイ酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウムの添加直後、１２.５に上昇し、その後、ほとんど変化しなかった。

【００８８】

添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度２０重量％のSiO_2・Al_2O_3多孔質物質前駆体粒子の分散液を調製した。

次いで、この多孔質物質前駆体粒子の分散液５００ｇを採取し、純水１，７００ｇを加え

て９８℃に加温し、この温度を保持しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られたケイ酸液（SiO_2濃度３．５重量％）３，０００ｇを添加して多孔質物質前駆体粒子表面にシリカ保護膜を形成した。得られた多孔質物質前駆体粒子の分散液を、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度１３重量％に調整したのち、多孔質物質前駆体粒子の分散液５００ｇに純水１，１２５ｇを加え、さらに濃塩酸（３５．５％）を滴下してｐＨ１．０とし、脱アルミニウム処理を行ったのち、ｐＨ３の塩酸水溶液１０Ｌと純水５Ｌを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、粒子前駆体分散液を調製した。

【００８９】

上記粒子前駆体分散液１５００ｇと、純水５００ｇ、エタノール１，７５０ｇおよび２８％アンモニア水６２６ｇとの混合液を３５℃に加温した後、エチルシリケート（SiO_2：２８重量％）１０４ｇを添加し、粒子前駆体表面にエチルシリケートの加水分解重縮合物でシリカ外殻層を形成することによって、外殻層内部に空洞を有する粒子を作製した。次いで、エバポレーターで固形分濃度５重量％まで濃縮した後、濃度１５重量％のアンモニア水を加えてｐＨ１０とし、オートクレーブで１８０℃、２時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて分散媒をエタノールに置換した固形分濃度２０重量％の内部が空洞である無機化合物粒子の分散液を調製した。

【００９０】

得られた粒子の断面を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により観察した。その結果、外殻層内部に空洞が形成された粒子が得られた。またこの粒子のAl_2O_3／SiO_2モル比は０．００２２、平均粒子径は９６ｎｍ、屈折率は１．３１であった。次いで、先に調製したSiO_2濃度５重量％のマトリックス前駆体分散液に、エタノール／ブタノール／ジアセトンアルコール／イソプロピルアルコール（２：１：１：５重量混合比）の混合溶媒を加え、上記で調製した無機化合物粒子分散液を無機化合物粒子の濃度が０．２重量％、マトリックス前駆体SiO_2濃度１重量％の可視光反射防止膜形成用塗布液（Ａ）を調製した。

【００９１】

紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板の調製

フッ素ドープした酸化スズを電極として形成した透明ガラス基板を４０℃に保持しながら、電極の反対側の面に紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ａ）をスピナー法で１００ｒｐｍ、９０秒の条件で、紫外線遮蔽膜の膜厚が１２０ｎｍとなるように塗布し乾燥した。

【００９２】

ついで、紫外線遮蔽膜上に、同じように、スピナー法で１００ｒｐｍ、９０秒の条件で、可視光反射防止膜の膜厚が１００ｎｍとなるように塗布し乾燥し、１６０℃で３０分間加熱処理して紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板（Ａ）を調製した。

紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板（Ａ）について、反射率計（大塚電子(株)製：MCPD-2000）を用いて反射率を測定した。なお波長４００～７００ｎｍの範囲で反射率が最も低い波長での反射率をボトム反射率として、また波長４００～７００ｎｍの範囲における平均反射率を視感反射率とした。

【００９３】

結果を表１に示す。

半導体膜用金属酸化物粒子の調製

５ｇの水素化チタンを１Ｌの純水に懸濁し、濃度５％過酸化水素液４００ｇを３０分かけて添加し、ついで８０℃に加熱して溶解してペルオキソチタン酸の溶液を調製した。これに濃アンモニア水を添加してｐＨ９に調整し、オートクレーブに入れ、２５０℃で５時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子（Ａ）を調製した。Ｘ線回折により結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンであった。平均粒子径は表４０ｎｍであった。

【００９４】

半導体膜形成用塗布液の調製

次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子（Ａ）を濃度１０％まで濃縮し、これに前記ペルオキソチタン酸溶液を混合し、この混合物中のチタンをTiO_2に換算したときの重

量の３０重量％となるように、膜形成助剤であるヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。

【００９５】

半導体膜の形成

次いで、上記紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜を形成した電極付き透明ガラス基板の電極面上に塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射してペルオキソチタン酸を分解（加水分解・重縮合）させ、半導体膜を硬化させた。さらに、３００℃で３０分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って酸化チタン半導体膜（Ａ）を形成した。

【００９６】

得られた酸化チタン半導体膜（Ａ）の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表１に示す。

分光増感色素の吸着

分光増感色素としてシス-(ＳＣＮ$^-$)-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム（II）で表されるルテニウム錯体の濃度３×１０$^{-4}$モル／リットルのエタノール溶液を調製した。この分光増感色素溶液を、ｒｐｍ１００スピナーを用いて、酸化チタン半導体膜（Ａ）上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を５回行った。得られた酸化チタン半導体膜の分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜（Ａ）の比表面積１ｃｍ^{2}あたりの吸着量として表１に示す。なお、塗布乾燥後の半導体膜の重量増分を吸着量とした。

光電気セルの作成

先ず、溶媒としてアセトニトリルと炭酸エチレンの体積比が１：４の比でを混合した溶媒にテトラプロピルアンモニウムアイオダイドとヨウ素とを、それぞれの濃度が０.４６モル／Ｌ、０.０６モル／Ｌとなるように溶解して電解質溶液を調製した。

【００９７】

前記で調製した紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板（Ａ）電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持した透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル（Ａ）を作製した。

【００９８】

得られた光電気セルについて、以下の評価を行った。

性能評価(1)

光電気セル（Ａ）は、ソーラーシュミレーターで１００Ｗ／ｍ^{2}の強度の光を照射して、Ｖｏｃ（開回路状態の電圧）、Ｊｏｃ（回路を短絡したときに流れる電流の密度）、ＦＦ（曲線因子）およびη（変換効率）を測定し結果を表に示した。

【００９９】

性能評価(2)

光電気セル（Ａ）の可視光反射防止膜面上２０ｃｍの距離からアイスーパーＵＶテスター（岩崎電気(株)製：１００ｍＷ／ｃｍ^2）を１０時間照射し、性能評価(1)と同様にＶｏｃ、Ｊｏｃ、ＦＦおよびηを測定し結果を表に示した。

【０１００】

【実施例２】

紫外線遮蔽用粒子として酸化チタン・酸化鉄複合コロイド（触媒化成工業(株)製：サンベールＦ、平均粒子径２５ｎｍ、濃度３０重量％）１００ｇを混合して紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ｂ）を調製して用いた以外は実施例１と同様にして、光り電気セル（Ｂ）を作製し、性能評価(1)および性能評価(2)を行った。

【０１０１】

結果を表１に示す。

【０１０２】

【実施例３】

紫外線遮蔽用粒子として酸化セリウムコロイド（触媒化成工業(株)製：サンベールＡ、平均粒子径１８ｎｍ、濃度３０重量％）１００ｇを混合して紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ｃ）を調製して用いた以外は実施例１と同様にして光電気セル（Ｃ）を作製し、性能評価(1)および性能評価(2)を行った。

【０１０３】

結果を表１に示す。

【０１０４】

【実施例４】

紫外線遮蔽用粒子として酸化チタン・酸化ジルコニウム複合コロイド（触媒化成工業(株)製：サンベールＺ、平均粒子径２０ｎｍ、濃度３０重量％）１００ｇを混合して紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ｄ）を調製して用いた以外は実施例１と同様にして光電気セル（Ｄ）を作製し、性能評価(1)および性能評価(2)を行った。

【０１０５】

結果を表１に示す。

【０１０６】

【実施例５】

紫外線遮蔽膜形成用塗布液の調製

紫外線遮蔽用粒子として酸化チタンコロイド（触媒化成工業(株)製：HPW-15R、平均粒子径１５ｎｍ、濃度３０重量％）１００ｇを用い、これを限外濾過膜に通し、分散媒をエタノールに置換した。このエタノールゾル（固形分濃度５重量％）５０ｇと、アクリル樹脂（日立化成(株)製：ヒタロイド１００７）３ｇおよびイソプロパノールとｎ－ブタノールの１／１（重量比）混合溶媒４７ｇとを充分に混合して紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ｅ）を調製した。

【０１０７】

可視光反射防止膜形成用塗布液の調製

実施例１で用いた、分散媒をエタノールに置換した固形分濃度２０重量％の内部が空洞である無機化合物粒子の分散液に、さらにエタノールを加えて固形分濃度を５重量％に調製し、これを５０ｇ採取し、アクリル樹脂（日立化成(株)製：ヒタロイド１００７）３ｇおよびイソプロパノールとｎ－ブタノールの１／１（重量比）混合溶媒４７ｇとを充分に混合して可視光反射防止膜形成用塗布液（Ｅ）を調製した。

【０１０８】

紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板の調製

フッ素ドープした酸化スズを電極層として形成した透明ポリイミドフィルム基板を４０℃に保持しながら、電極の反対側の面に紫外線遮蔽膜形成用塗布液（Ｅ）をバーコーター法（スピナー法で１００ｒｐｍ、９０秒の条件）で、紫外線遮蔽膜の膜厚が１００ｎｍとなるように塗布し乾燥した。

【０１０９】

ついで、紫外線遮蔽膜上に、同じように、バーコーター法（スピナー法で１００ｒｐｍ、９０秒の条件）で、可視光反射防止膜の膜厚が１００ｎｍとなるように塗布し乾燥し、１６０℃で３０分間加熱処理して紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板（Ｅ）を調製した。

紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ガラス基板（Ｅ）について、平均反射率を視感反射率を測定した。結果を表１に示す

半導体膜の形成

次いで、上記紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜を形成した電極付き透明ガラス基板の電極面上に、実施例１で用いたと同じ半導体膜形成用塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射してペルオキソ酸を分解させ、半導体膜を硬化させた。

【０１１０】

さらに、２５０℃で３０分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニー

リングを行って酸化チタン半導体膜（Ｅ）を形成した。
得られた酸化チタン半導体膜（Ｅ）の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表１に示す。
分光増感色素の吸着
次に、実施例１と同様に、分光増感色素（シス-(ＳＣＮ⁻)-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム（II）で表されるルテニウム錯体を吸着させた。吸着量を表１に示す。
光電気セルの作成
前記で調製した紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜付ポリイミドフィルム基板電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持した透明ポリイミドフィルム基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル（Ｅ）を作製し、実施例１と同様にして性能評価(1)および性能評価(2)を行った。
【０１１１】
結果を表１に示す。
【０１１２】
【比較例１】
光電気セルの作成
実施例１において、紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜を形成することなくフッ素ドープした酸化スズを電極として形成した透明ガラス基板を用いた以外は実施例１と同様にして光電気セル（Ｆ）を作製し、性能評価(1)および性能評価(2)を行い結果を表に示した。
【０１１３】
【比較例２】
光電気セルの作成
実施例５において、紫外線遮蔽膜・可視光反射防止膜を形成することなくフッ素ドープした酸化スズを電極として形成した透明ポリイミドフィルム基板を一方の電極として用いた以外は実施例５と同様にして光電気セル（Ｇ）を作製し、性能評価(1)および性能評価(2)を行った。
【０１１４】
結果を表１に示す。
【０１１５】
【表１】

表1

	紫外線遮蔽膜				反射防止膜						半導体膜				低反射膜		光電気セル						
	粒子	平均粒子径 nm	含有量 重量%	マトリックス	含有量 重量%	屈折率	粒子	平均粒子径 nm	含有量 重量%	マトリックス	含有量 重量%	屈折率	膜厚 nm	細孔容積 ml/g	細孔径 nm	分光増感色素吸着量 μg/cm²	おトム反射率 %	視感反射率 %	初期性能 Voc (V)	Jsc mA/cm²	FF	η (%)	長期安定性 Voc (V)	Jsc mA/cm²	FF	η (%)
実施例1	TiO_2	15	90	SiO_2	10	1.85	シリカ外殻空洞粒子	96	30	SiO_2	70	1.41	20	0.6	22	150	1.3	1.5	0.71	1.47	0.72	7.5	0.71	1.43	0.72	7.3
実施例2	TiO_2 Fe_2O_3	25	90	SiO_2	10	1.85	シリカ外殻空洞粒子	96	30	SiO_2	70	1.41	20	0.6	22	150	1.1	1.3	0.72	1.55	0.72	8.0	0.72	1.50	0.70	7.6
実施例3	CeO_2	18	95	SiO_2	5	1.9	シリカ外殻空洞粒子	96	50	SiO_2	50	1.40	20	0.6	22	150	0.9	1.0	0.71	1.6	0.75	8.5	0.71	1.56	0.72	8.0
実施例4	TiO_2 ZrO	20	90	SiO_2	10	1.85	シリカ外殻空洞粒子	96	30	SiO_2	70	1.41	20	0.6	22	150	1.2	1.4	0.70	1.52	0.72	7.7	0.70	1.50	0.71	7.5
実施例5	TiO_2 Fe_2O_3	25	95	アクリル樹脂	5	1.85	シリカ外殻空洞粒子	96	30	アクリル樹脂	70	1.45	20	0.6	22	150	1.3	1.6	0.70	1.49	0.72	7.5	0.70	1.47	0.72	7.4
比較例1	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	20	0.6	22	150	4	6	0.70	1.45	0.73	7.4	0.70	1.32	0.65	6.0
比較例2	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	20	0.6	22	150	4	6	0.60	0.72	0.65	2.8	0.60	0.40	0.50	1.2

比較例1および2は紫外線遮蔽膜および反射防止膜を形成せず

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の光電気セルの一実施例の模式断面図を示す。

【符号の説明】

１０……光電気セル

１１……透明電極層

１２……半導体膜

１３……表面に還元触媒能を有する電極層

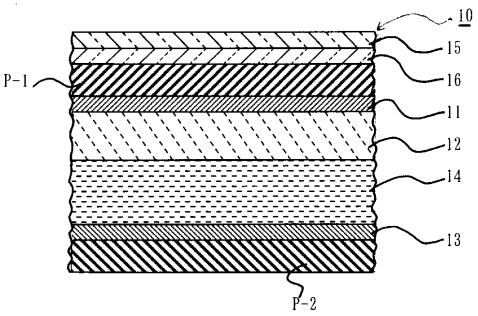
１４……電解質

１５……可視光反射防止膜

１６……紫外線遮蔽膜

P-1、P-2……基板

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　小　松　　通　郎
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号　触媒化成工業株式会社　若松工場内

審査官　前田　寛之

(56)参考文献　特開平１０－２５５８６３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２９４３０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２９４３０６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２８５９７９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０２５６３４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第００／０３６６１８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 14/00
H01L 31/04