(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3681748号

(P3681748)

(45)発行日　平成17年8月10日(2005.8.10)　(24)登録日　平成17年5月27日(2005.5.27)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | |
|---|---|---|---|
| H01M 14/00 | H01M | 14/00 | P |
| H01G 9/00 | H01G | 9/20 | |
| H01G 9/20 | H01L | 31/04 | Z |
| H01L 31/04 | | | |

請求項の数 13　(全 6 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願平5-515218 |
| (86)(22)出願日 | 平成5年3月9日(1993.3.9) |
| (65)公表番号 | 特表平6-511113 |
| (43)公表日 | 平成6年12月8日(1994.12.8) |
| (86)国際出願番号 | PCT/CH1993/000060 |
| (87)国際公開番号 | WO1993/018532 |
| (87)国際公開日 | 平成5年9月16日(1993.9.16) |
| 審査請求日 | 平成12年3月7日(2000.3.7) |
| (31)優先権主張番号 | P4207659.5 |
| (32)優先日 | 平成4年3月11日(1992.3.11) |
| (33)優先権主張国 | ドイツ(DE) |

(73)特許権者
エコール　ポリテクニーク　フェデラル　ドゥ　ローザンヌ　(エーペーエフエル)
スイス国，ツェーハー－１０１５　ローザンヌ，アキュブレン　(番地なし)
(74)代理人
弁理士　宇井　正一
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　岩出　昌利
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電気化学セルの製造方法及び得られた光電気化学セル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１つの電極（４）、電解質（６）、電極（４）と電解質（６）の間に位置する染料層（５）、及び電極（４）と電解質（６）の外側境界のために設けられた透明な導電性層（２Ａ，２Ｂ）、を備え、かつ電極（４）の表面効率を向上させるために電極を多孔質とした光電気化学セルの製造方法であって、

透明な導電性層（２Ａ）と電極（４）の間に拡散バリヤ（３）を配置する、光電気化学セルの製造方法。

【請求項２】

二酸化チタン粉末と溶媒の分散系を電極（４）の形成のために調製する請求の範囲第１項に記載の方法。

【請求項３】

四塩化チタンの火炎加水分解によって製造した15nmの粒子径を有する二酸化チタン粉末を電極（４）の形成のために使用する請求の範囲第１項又は第２項に記載の方法。

【請求項４】

分散系の調製のための溶媒として水、アルコール、ポリアルコール、エーテル、カルボン酸、又はアミンを使用する請求の範囲第２項又は第３項に記載の方法。

【請求項５】

溶媒としてメタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセロール、メトキシエタノール、乳酸、又はトリエタノールアミンを使用する請求の範囲第４項に記載の方法。

【請求項６】
酸、塩基及び分散系のキレート化剤からなる群から選ばれた添加剤を、電極（４）の形成に使用される静電気的及び／又は立体的に安定化した分散系を調製するために添加する請求の範囲第１項～第５項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
静電気的安定性を得るために分散系に塩酸、硝酸、カルボン酸、水酸化ナトリウム溶液、アンモニア、又はテトラアルキル水酸化アンモニウムを添加し、分散系の立体的安定化をアセチルアセトン、トリエタノールアミン、乳酸、ポリアルコール、又はポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、及びポリビニルアルコールから選択されたポリマーの吸着によって達成する請求の範囲第６項に記載の方法。
【請求項８】
拡散バリヤ（３）上の均一な拡がりを達成するために、オレイン酸ナトリウム、セチルトリメチル塩化アンモニウム、又はアルキルフェノールポリエチレングリコールエーテルの形態のアニオン系、カチオン系、又はノニオン系界面活性剤を分散系に添加する請求の範囲第２項～第７項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
分散系から堆積した電極（４）を500℃の温度でアニールして、溶媒を蒸発し、かつ二酸化チタンのコロイド粒子を焼結して強い層を形成する請求の範囲第２項～第８項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
電極（４）を構成する二酸化チタンのコロイド粒子の上に追加の二酸化チタンを堆積し、有効な表面を増加させる請求の範囲第２項～第９項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
コロイド粒子の上に追加の二酸化チタンを堆積するために、電極（４）を四塩化チタンの水溶液に浸すか、或いは四塩化チタンを含む500℃の乾燥空気の流れに曝す請求の範囲第１０項に記載の方法。
【請求項１２】
0.75％の$TiCl_3$と0.5％のHClから溶液を調製し、$NH_4OH$の添加によって2.1のpH値に設定し、多孔質の二酸化チタン層を白金電極と一緒に該溶液中に配置し、30μＡ／$cm^2$の電流密度が二酸化チタン電極に適用されるように白金電極と共に電源に接続し、二酸化チタン層のコロイド粒子の上の二酸化チタンの堆積を２時間継続し、次いで二酸化チタン層をpH値1.5のHClで洗浄し、次に水で洗浄し、最終的に400～420℃の温度で熱処理に供する請求の範囲第１０項に記載の方法。
【請求項１３】
少なくとも１つの電極（４）、電解質（６）、電極（４）と電解質（６）の間に位置する染料層（５）、及び電極（４）と電解質（６）の外側境界のために設けられた透明な導電性層（２Ａ，２Ｂ）、を備えた光電気化学セルであって、電極（４）の表面効率を向上させるために電極（４）を多孔質とし、電極（４）と透明な導電性層（２Ａ）との間に拡散バリヤ（３）を提供し、電極（４）と電解質（６）を層状に形成した光電気化学セル。
【発明の詳細な説明】
本発明は光電気化学セルの製造方法及びその方法によって得られたセルに関係する。
EP0333641特許出願公開明細書より、半導体と電解質の界面は、ショットキーバリヤーの金属と半導体との界面と同様な光電気化学的性質を示すことが知られる。エネルギー帯と価電子帯との間の幅が小さく、例えば、シリコン、砒化ガリウム、硫化カドミウムのように半導体の電荷担体そのものが光によって励起される半導体は、電解質を用いたときに光を照射すると光腐食的（photocorrosively）に分解する。感度、即ち可視光線、即ち日光に対する光化学収率は、いわゆる発色団（増感剤又は染料とも称される）が半導体の表面に化学的に添加又はインサートされると増加することがある。光の吸収と電荷担体の分離の２つの作用がこの光電気化学系では独立する。光の吸収が発色団によって表面領域に生じ、電荷担体の分離が半導体と発色団との界面で生じる。例えばヨウ化物、臭化物、ヒド

ロキノン、又は他のレドックス系はこのような光電気化学セルの電解質として適切である。電極としては金属酸化物半導体が使用される。この目的のためには、遷移金属の酸化物、及び周期律表の第３主族、第４亜族、第５亜族、第６亜族の元素、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、及び亜鉛、鉄、ニッケル、銀の酸化物、ペロブスカイト、第２又は第３主族以外の金属の酸化物、それらの金属の混合酸化物が特に適切である。電極としての二酸化チタンの使用は特に有益であることが示されている。しかし、二酸化チタンの電極を用いたセルの効率は経済的操作の限界を下回る。

本発明の目的は、従来技術に比較して向上した効率を有する二酸化チタンの電極を備えた光電気化学セルの製造方法、及び向上した特性を有するセルの提供である。

この目的は請求の範囲第１項に記載の方法によって達成される。この方法によって得られた光電気化学セルは請求の範囲第14項に開示している。

本発明による方法を用いると、同じ寸法の既知のセルに比較して、700のファクターで電極の表面効率を増加させることが可能である。これは７％より高い効率の光電気化学セルを提供する。電極の形成のために、二酸化チタンの分散系を調製する。このために四塩化チタンの火炎加水分解によって製造された二酸化チタンの粉末を使用する。分散系は粉末より溶媒の添加によって製造する。粉末と溶媒を混合しながら、粘稠なペーストが得られるまで粉末を微粉砕する。更に、酸、塩基及び／又はキレート化剤を分散系に添加し、静電的及び立体的に安定化された粒子の分散系が得られることを確保する。二酸化チタンの分散系はセルを画定する導電性ガラスに直接適用してもよい。しかし、本発明によると、非多孔質の酸化チタン層の形態の拡散バリヤを最初に導電性ガラスの表面上に適用する。分散系の適用を簡単にするため、アニオン、カチオン、又はノニオンの界面活性剤を添加する。最終的に酸化チタン分散系を適用し、熱処理によって溶媒を除去する。電極層の有効な表面を更に増すため、多孔質層のコロイド状粒子の上に追加の酸化チタンを適用する。このコーティングは気孔の内側表面もコーティングされるように行う。このことは、多孔質二酸化チタン層を加水分解性チタン化合物を含む溶液で処理することによって達成することができる。チタンの堆積は電気的に行うことができる。多孔質の二酸化チタン層は、気体状チタン化合物の加水分解、酸素分解（oxygenolysis）、熱分解によっても付加的に被覆することができる。

次に本発明を添付の図面を用いて更に詳細に説明する。

図面は光電気化学セル１を貫く縦断面を示す。図から分かるように、セル１はいくつかの層２Ａ，２Ｂ，３，４，５、及び６を含んでなる。セル１のコアは電極として使える層４、染料層５、電解質層６より形成される。本発明によると電極層４は多孔質二酸化チタン層で形成される。非多孔質の二酸化チタン層の形態の拡散バリヤ３を介在させて、導電性ガラス製の層２Ａの上に多孔質二酸化チタンを適用する。このチタン層３は多孔質ではない。この層は、アニールの際にイオンが導電性ガラス層から拡散して多孔質の酸化チタン層４に影響を及ぼすことができないようにする。この拡散バリヤ３の形成には、アルコール中のチタンアルコキシドの溶液が役立つことができ、適用して湿り空気中で溶媒を蒸発させると、後に厚さ0.1μｍ未満の酸化チタン層が残る。また、拡散バリヤ３は四塩化チタン水溶液の加熱によって、又は四塩化チタン蒸気を含む約500℃の乾燥空気から堆積させることができる。層４に隣接して染料層５がある。染料層５は冒頭で記したような公知の物質とし、公知の方法で形成する。層５に隣接して層６があり、液体電解質で形成する。この層６は導電性ガラス層２Ｂで境界を画定される。ガラス層２Ａと２Ｂの各々の隣には透明な絶縁層10が位置する。セル１の側面の境界もまたこのような絶縁層で形成することができる。セル１を製造するために、二酸化チタン層３を最初に導電性ガラス層２の上に適用する。層４（これも二酸化チタン）を形成するために、分散系を最初に調製する。これには酸化チタン粉末を使用し、この粉末は四塩化チタンの火炎加水分解によって得る。使用する粉末の粒子径は15nmである。分散系は、粉末の二酸化チタンに溶媒を混合することによって作成する。溶媒は水、アルコール、ポリアルコール、エーテル、カルボン酸

、又はアミンでよい。これらの群の中で特に適切な溶媒はメタノール、エタノール、エチレングリコール、メトキシエタノール、乳酸、トリエタノールアミンである。分散系は塩酸、硝酸、カルボン酸、水酸化ナトリウム溶液、アンモニア、テトラアルキル水酸化アンモニウムの添加によって静電気的に安定化することができる。分散系はアセチルアセトン、トリエタノールアミン、乳酸、ポリアルコールの形態のキレート化剤や、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコールの形態のポリマーの吸着によって立体的に安定化させることができ、長時間貯蔵しても凝固が生じない。調製する分散系の濃度とそれに関連する粘度は、上記の溶媒で単に希釈することによって調節することができ、選択のコーティングプロセスに適合させる。すでに調製した非多孔質二酸化チタン層３をコロイド状分散系で湿潤することを可能にするため、及び拡散バリヤ上でのその均一な分布を容易にするために分散系に界面活性剤を添加する。好ましくはアニオン系、カチオン系、又はノニオン系界面活性剤を添加する。この目的にオレイン酸ナトリウム、セチルトリメチル塩化アンモニウム、又はアルキルフェノールポリエチレングリコールエーテルを好適に使用する。この目的のために適切な全ての方法を二酸化チタン層４の適用のために使用することができる。二酸化チタン層４の適用の後、約500℃の温度でアニールする。この熱処理の間に溶媒を蒸発させ、コロイド粒子は焼結してしっかり接合した層になる。多孔質二酸化チタン層４のアニールの後、後処理に供し、表面効果を増すために気孔の少なくとも内面に二酸化チタンを再度堆積させる。コロイド粒子上に二酸化チタンを更に堆積させることにより、純度、触媒表面の活性、粗さが増し、有効表面のサイズが増す。この後処理のために多孔質酸化チタン層４を塩化チタンの水溶液に浸し、溶液から核として作用するコロイド粒子の上に酸化チタンが堆積する。本発明による堆積は、0.75%の$TiCl_3$と0.5%のHClの溶液を形成する点において電気的である。$NH_4OH$を添加することによってpHを2.1の値に設定する。多孔質の二酸化チタン層４と白金電極（図示せず）をこの溶液中に配置し、30μＡ／$cm^2$の電流密度が二酸化チタン層に適用されるように電源に接続する。層４のコロイド粒子上の追加の二酸化チタンの堆積を約２時間続ける。最後に層４をpH値1.5のHCl、及び次に水で洗浄し、その後400～420℃の温度で熱処理に供する。後処理は四塩化チタンを含む500℃の乾燥空気の流れの中でも行うことができる。

【図１】

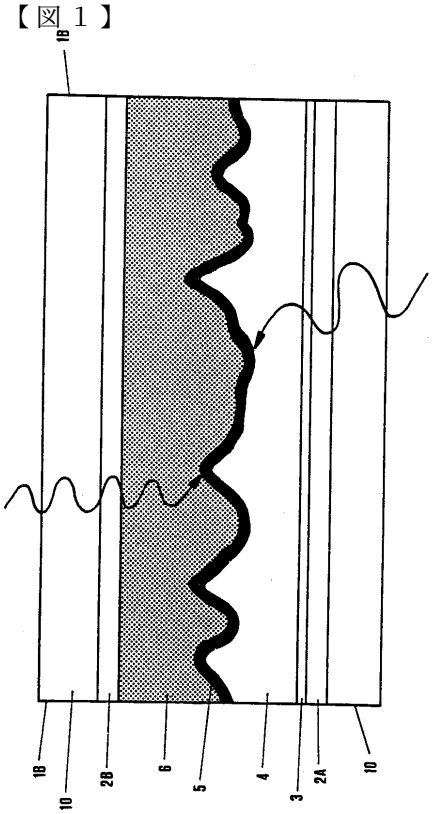



FIG.1

フロントページの続き

(72)発明者 カイ，アンドレアス ゲルハルト
ドイツ連邦共和国，デー－５０００ ケルン ８０，バルトハウスシュトラーセ ５０
(72)発明者 グラエゼル，ミッシェル
スイス国，ツェーハー－１０２５ サン サルピス，シェマン デュ マルキュイセ，７ア
(72)発明者 オレガン ブライアン
アメリカ合衆国，ワシントン ９８１０５，シアトル，バグレリィ ビルディング １０

審査官 植前 充司

(56)参考文献 国際公開第９１／０１６７１９（WO，Ａ１）
特開平０１－２２０３８０（ＪＰ，Ａ）
Brian O'Regan & Michael Gratzel, A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloudal TiO2 films, NATURE, 英国， １９９１年１０月, Vol.353・24,p737-740

(58)調査した分野(Int.Cl.$^{7}$，ＤＢ名)
H01M 14/00
H01G 9/00
H01G 9/20
H01L 31/04