

(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2月9日(09.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/017870 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 47/20 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067007
- (22) 国際出願日: 2011年7月26日(26.07.2011)
- (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 2010-174873 2010年8月3日(03.08.2010) JP
特願 2010-231990 2010年10月14日(14.10.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 寛敬 (SATO, Hirotaka) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 克 (KOBAYASHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 薄 達也(SUSU-

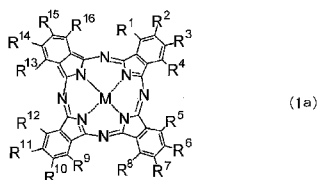
KI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 木村 桂三(KIMURA, Keizo) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 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, RO, RS, RU, 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.
- (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, 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

[続葉有]

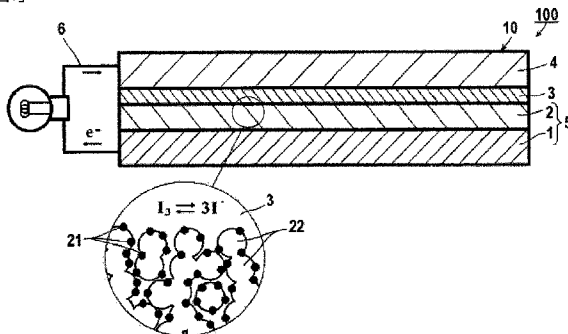
(54) Title: DYE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 色素、光電変換素子及び光電気化学電池



(1a)

[図1]



(57) Abstract: A dye with a structure of general formula (1a). [In the general formula (1a), 1 or 2 COOH groups are contained in each molecule, R¹ to R¹⁶ each independently represents a hydrogen atom or a substituent and may form a ring with adjacent substituents. M represents two hydrogen atoms, two lithium atoms, or one metal atom of Group 3 to 14 with an atomic radius of 135 pm or more. In the general formula (1a), at least a specific substituent is contained in each molecule.]

(57) 要約: 下記一般式(1a)の構造の色素。[一般式(1a)において、分子内に1つ又は2つのCOOH基を有し、R¹~R¹⁶は各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。Mは2個の水素原子、2個のリチウム原子又は3~14族の原子半径135 pm以上の1個の金属原子を表す。一般式(1a)において、分子内に少なくとも特定の置換基を有する。]



(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：色素、光電変換素子及び光電気化学電池

技術分野

[0001] 本発明は、変換効率が高く、耐久性に優れた色素、光電変換素子及び光電気化学電池に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。この光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。中でも、非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵なクリーンエネルギーを利用したものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。この中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められてきた。各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループット及び分子修飾には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感型太陽電池の研究が精力的に行われている。とくに、スイスのローザンヌ工科大学の G r a e t z e l 等がポーラス酸化チタン薄膜の表面にルテニウム錯体からなる色素を固定した色素増感型太陽電池を開発し、アモルファスシリコン並の変換効率を実現した。これにより、色素増感型太陽電池が一躍世界の研究者から注目を集めるようになった。

[0004] 特許文献 1 には、この技術を応用し、ルテニウム錯体色素によって増感された半導体微粒子を用いた色素増感光電変換素子が記載されている。しかしながら従来のルテニウム錯体色素は、可視光線を用いて光電変換できるものの、700nmより長波長の赤外光をほとんど吸収することができないため、赤外域での光電変換能が低い。

そこで特定の構造を有するポリメチン色素を用いることにより、700nmより高波長の赤外域で、変換効率の高い光電変換素子を提供する提案がさ

れている（例えば、特許文献2参照）。また、特定の構造のフタロシアニン色素を用いた光電気化学電池も提案されている（例えば、特許文献3参照）。

ところで、光電変換素子には、広い波長域で初期の変換効率が高く、使用後も変換効率の低下が少なく耐久性に優れることが必要とされる。しかし耐久性という点では、特許文献2記載の光電変換素子や、特許文献3の光電気化学電池では十分とはいえない。

そこで、変換効率が高く、耐久性に優れた光電変換素子及び光電気化学電池が必要とされている。さらに光電変換素子用色素及び光電変換素子用色素溶液が必要とされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第5 4 6 3 0 5 7号明細書

特許文献2：特許第4 2 1 7 3 2 0号公報

特許文献3：WO 2 0 1 0 / 0 5 0 5 7 4号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、変換効率が高く、さらに耐久性に優れた色素、光電変換素子及び光電気化学電池を提供することにある。

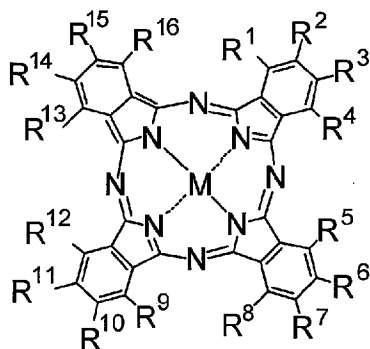
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、導電性支持体上に特定の構造を有するフタロシアニン色素（色素化合物）を吸着させた多孔質半導体微粒子層を有する感光体、電荷移動体、及び対極を含む積層構造よりなる光電変換素子とこれを用いた光電気化学電池が、広い波長域で変換効率が高く、耐久性に優れることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

本発明によれば、以下の手段が提供される。

[0008] <1>下記一般式（1 a）の構造の色素、

[化1]

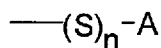


一般式(1a)

[一般式(1a)において、分子内に1つ又は2つのCOOH基を有し、 $R^1 \sim R^{16}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。Mは2個の水素原子、2個のリチウム原子、又は3～14族の原子半径135 pm以上の1個の金属原子もしくはその金属酸化物を表す。

一般式(1a)において、分子内に少なくとも1つ以上の下記一般式(2a)で表される構造を有している。一般式(2a)において、 n は0又は1の整数を表す。Aは芳香族基又は複素環基を表す。ただし、Aは酸性基を有することはない。]

[化2]

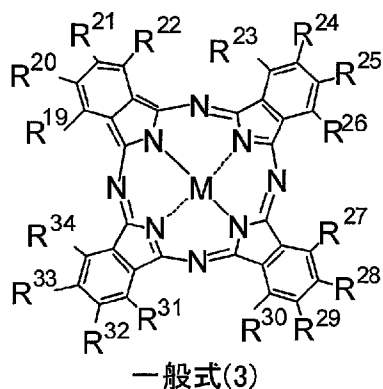


一般式(2a)

<2>分子内に前記一般式(2a)で表される構造を6つ以上有する<1>項記載の色素、

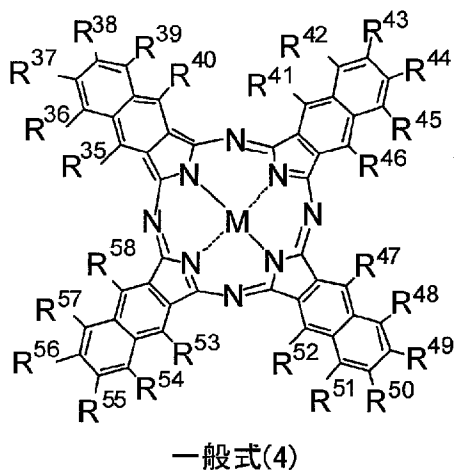
<3>前記一般式(1a)の構造を有する色素が、下記一般式(3)又は一般式(4)で表される<1>又は<2>項記載の色素、

[化3]



[一般式(3)において、 $R^{19} \sim R^{34}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 R^{19} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{34} のうち、6つ以上が少なくとも前記一般式(2a)で表される構造を有する。Mは、一般式(1a)と同義である。]

[化4]



[一般式(4)において、 $R^{35} \sim R^{58}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。少なくとも、 R^{35} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{58} のうち6つ以上が一般式(2a)の構造を有するか、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{42} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{54} 及び R^{57} のうち6つ以上が一般式(2a)の構造を有する。Mは一般式(1a)と同義である。]

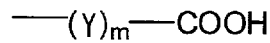
<4>前記一般式(2a)におけるAが、複素環を表す<1>~<3>のい

いずれか 1 項記載の色素、

<5>前記一般式 (3) 又は一般式 (4) において、 $R^{19} \sim R^{58}$ のうち 1 つ又は 2 つが COOH 基を有する <3> 又は <4> 記載の色素、

<6>前記一般式 (1 a)、(3) 又は (4) において、下記一般式 (5) で表される置換基を含む <1> ~ <5> のいずれか 1 項記載の色素、

[化5]

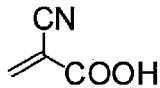


一般式(5)

[一般式 (5) 中、Y はアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレンを表す。m は 1 以上の整数を表す。]

<7>前記一般式 (1 a)、(3) 又は (4) において、下記一般式 (6) を含む <1> ~ <6> のいずれか 1 項記載の色素、

[化6]



一般式(6)

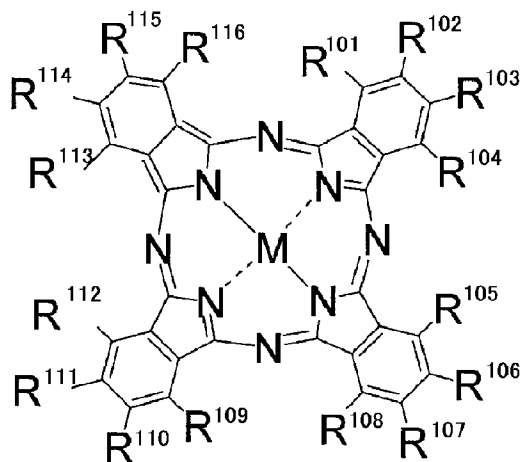
<8><1> ~ <7> のいずれか 1 項記載の光電変換素子用又は光電気化学電池用色素、

<9><1> ~ <8> のいずれか 1 項記載の色素と半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子、

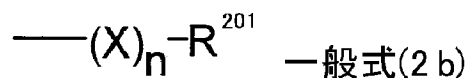
<10><1> ~ <8> のいずれか 1 項記載の色素と、該色素と異なる色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子、

<11>前記異なる色素が、下記一般式 (1 b) で表される <10> 記載の光電変換素子、

[化7]



一般式(1b)



[一般式(1b)において、分子内に少なくとも1つ以上のCOOH基を有し、 $R^{101} \sim R^{116}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。Mは2個の水素原子又は1個若しくは2個の金属原子を表し、該金属原子には金属酸化物も含まれる。

一般式(1b)において、分子内に少なくとも1つ以上の下記一般式(2b)で表される構造を有している。一般式(2b)において、nは0又は1の整数を表す。XはNR²¹¹、酸素原子、硫黄原子を表し、R²¹¹は水素原子又は置換基を表す。R²⁰¹は、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。]

<12>前記<9>~<11>のいずれか1項記載の光電変換素子を備える光電気化学電池。

発明の効果

[0009] 本発明により、変換効率が高く、耐久性に優れた色素、光電変換素子及び光電気化学電池を提供することができる。

[0010] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の光電変換素子の一実施態様について模式的に示した断面図であ

る。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、導電性支持体上に特定の構造を有するフタロシアニン色素（色素化合物）を吸着させた半導体微粒子層を有する感光体、電荷移動体、及び対極を含む積層構造よりなる光電変換素子とこれを用いた光電気化学電池が、変換効率が高く、耐久性、特に変換効率の低下が少ないことを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

[0013] 本発明の光電変換素子の好ましい実施態様を、図面を参照して説明する。図1に示すように、光電変換素子10は、導電性支持体1、導電性支持体1上にその順序で配された、感光体層2、電荷移動体層3、及び対極4からなる。前記導電性支持体1と感光体2とにより受光電極5を構成している。その感光体2は導電性微粒子22と増感色素21とを有しており、色素21はその少なくとも一部において導電性微粒子22に吸着している（色素は吸着平衡状態になっており、一部電荷移動体層に存在していてもよい。）。感光体2が形成された導電性支持体1は光電変換素子10において作用電極として機能する。この光電変換素子10を外部回路6で仕事をさせるようにして、光電気化学電池100として作動させることができる。

なお、光電変換素子の上下は特に定めなくてもよいが、本明細書において、図示したものに基づいて言えば、受光側となる対極4の側を上部（天部）の方向とし、支持体1の側を下部（底部）の方向とする。

[0014] 受光電極5は、導電性支持体1および導電性支持体上に塗設される色素21の吸着した半導体微粒子22の感光層（半導体膜）2よりなる電極である。感光体（半導体膜）2に入射した光は色素を励起する。励起色素はエネルギーの高い電子を有している。そこでこの電子が色素21から半導体微粒子22の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体1に到達する。このとき色素21の分子は酸化体となっている。電極上の電子が外部回路で仕事をしながら色素酸化体に戻ることににより、光電気化学電池として作用する

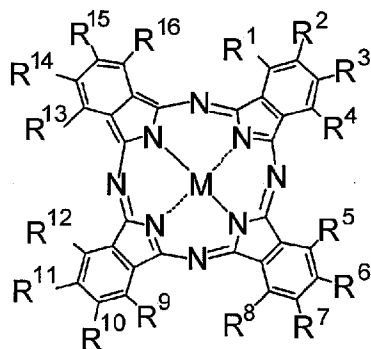
。この際、受光電極 5 はこの電池の負極として働く。

[0015] 本実施形態の光電変換素子は、導電性支持体上に後述の増感色素が吸着された多孔質半導体微粒子の層を有する感光体を有する。このとき色素において一部電解質中に解離したもの等があってもよいことは上述のとおりである。感光体は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。本実施形態の光電変換素子の感光体には、特定の増感色素が吸着した半導体微粒子を含み、感度が高く、光電気化学電池として使用する場合に、高い変換効率を得ることができ、さらに高い耐久性を有する。

[0016] (A) 色素

本発明の光電変換素子においては、下記一般式 (1 a) で表される構造を有する色素が使用される。この色素は光電変換素子用又は光電気化学電池用として特に好適に使用することができる。

[化8]



一般式(1a)

一般式 (1 a) において、分子内に 1 つ又は 2 つの COOH 基を有し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。置換基の例としては、アルキル基ないしアルケニル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、2-メチルブチル、1-メチルブチル、ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、t-ヘキシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、n-ドデシル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、ベンジル等）、アリール基（例えばフェニル

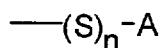
、トリル、キシリル、ビフェニル、ナフチル等)、複素環残基(例えばピリジル、イミダゾリル、フリル、チエニル、ピロニル、オキサゾリル、チアゾリル、ベンズイミダゾリル、キノリル等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ等)、ヒドロキシ基および酸素陰イオン、ニトロ基、シアノ基、アミド基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、ウレイド基(例えば、3-フェニルウレイド等)、ウレタン基(例えばイソブトキシカルボニルアミノ、カルバモイルオキシ等)、エステル基(例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル、N,N-ジフェニルカルバモイル等)、スルファモイル基(例えばN-フェニルスルファモイル等)、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル等)、アミノ基(例えばアミノ、メチルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ等)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル等)、ホスホニル基及びそのエステル、ホスホニルオキシ基及びそのエステル、カルボキシル基(例えばカルボキシル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチル等)、スルホ基等が挙げられる。置換基の炭素原子上にはさらに上記の置換基があってもよい。

Mは2個の水素原子、2個のリチウム原子、又は3~14族の原子半径135 pm(ピコメートル)以上の1個の金属原子を表す。ここで、金属原子とは、酸化状態のものも含み、酸化状態における金属原子の原子半径は、酸化状態にない場合の金属原子半径をいう。本明細書において、金属原子の原子半径は、Chem. Eur. J. 2009, 15, 186-197の表2に記載された値をいうものとする。

一般式(1a)において、分子内に少なくとも1つ以上の下記一般式(2

a) で表される構造を有している。一般式 (2 a) において、n は 0 又は 1 の整数を表す。A は芳香族基又は複素環基を表し、A は置換されていても無置換でもよい。ただし、A は酸性基を有することはない。置換基を有する場合の例としては $R^1 \sim R^{16}$ と同様のものが挙げられる。

[化9]



一般式 (2a)

上記一般式 (2 a) の構造を有する置換基は、非効率な会合状態を制御し、波長域を拡大することにより、変換効率を向上させることができる。A で表される芳香族基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどが挙げられ、複素環としては、アントラキノン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサントゲン、チアントレンなどが挙げられる。好ましい例としては複素環が挙げられる。これらが硫黄原子を介し又は直接結合することで、 ϵ 向上効果および一電子酸化状態の安定化によって変換効率向上、耐久性向上の効果を得ることができる。n は 1 以上の整数、すなわち、一般式 (2 a) の構造を有する置換基は、硫黄原子を介して、A が結合していることが好ましい。また一般式 (2 a) の構造を有する置換基は、 $R^1 \sim R^{16}$ のいずれかであることが好ましい。

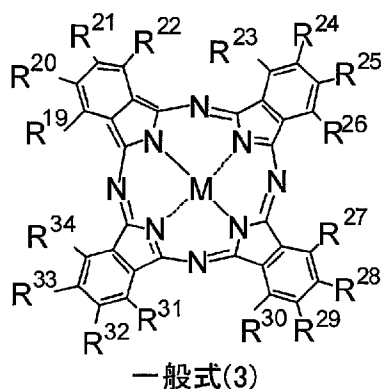
一般式 (1 a) において、M は 2 個の水素原子、2 個のリチウム原子、又は 3 ~ 14 族の原子半径 130 pm 以上の 1 個の金属原子を表す。M は、好ましくは、135 pm 以上の金属原子、さらに好ましくは 140 pm 以上の金属原子である。原子半径の大きな中心金属を有する色素を用いることで、色素を構成する環全体のひずみが大きくなり、非効率な会合状態を制御することができ、波長域を拡大することにより、変換効率を向上させることができる。M の原子半径は 165 pm 以下であることが好ましい。M の原子半径が大きすぎると、色素が不安定化し耐久性低下の原因となる。M としては、Sc (原子半径 148 pm)、Ti (原子半径 136 pm)、Y (原子半径

163 pm)、Zr (原子半径154 pm)、Nb (原子半径147 pm)、Mo (原子半径138 pm)、Cd (原子半径136 pm)、In (原子半径142 pm)、Sn (原子半径140 pm)、Hf (原子半径152 pm)、Ta (原子半径146 pm)、W (原子半径137 pm) 又はPb (原子半径144 pm) であり、好ましくは、Sc、Zr、Sn、In、Hf 又はPbである。

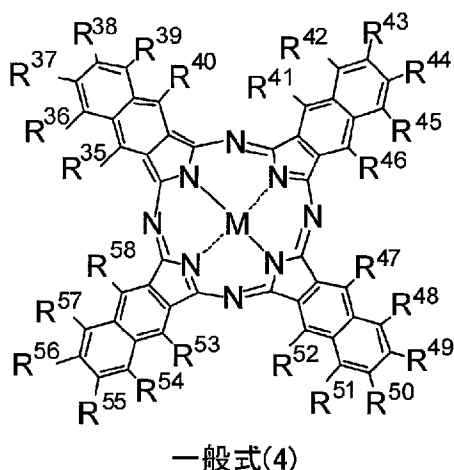
[0017] 一般式(1a)において、分子内に前記一般式(2a)で表される構造を6つ以上有することが好ましい。これにより、非効率会合抑制の効果を最大限発揮することができる。

前記一般式(1)の構造を有する色素が、下記一般式(3)又は一般式(4)で表されることが好ましい。

[化10]



[化11]



[0018] 上記一般式(3)において、 $R^{19} \sim R^{34}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。置換基の例としては $R^1 \sim R^{16}$ と同様のものが挙げられる。

R^{19} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{34} のうち、6つ以上が少なくとも前記一般式(2a)で表される。一般式(2a)は、前記一般式(1a)におけるのと同義である。

Mは、前記一般式(1a)におけるのと同義である。

[0019] 前記一般式(4)において、 $R^{35} \sim R^{58}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。少なくとも、 R^{35} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{58} のうち6つ以上が一般式(2a)の構造を有するか、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{42} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{54} 及び R^{57} のうち6つ以上が一般式(2a)の構造を有する。したがって、一般式(2a)の構造を有するのが、 R^{35} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{58} のうち6つ以上のみでも、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{42} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{54} 及び R^{57} のうち6つ以上のみでもよい。さらに、 R^{35} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{58} のうち6つ以上に一般式(2a)の構造を有し、かつ R^{36} 、 R^{39} 、 R^{42} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{54} 及び R^{57} のうち6つ以上に一般式(2a)の構造を有していてもよい。

一般式(3)又は(4)において、一般式(2a)は、前記一般式(1a)におけるのと同義である。

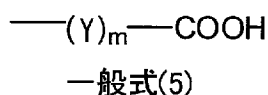
Mは、前記一般式(1a)におけるのと同義である。

[0020] 前記一般式(3)及び(4)において、 $R^{19} \sim R^{58}$ のうち1つ又は2つがCOOH基を有することが好ましい。これにより、COOH基を有する部分が選択的に半導体微粒子、好ましくは酸化チタン微粒子へ吸着することができる。光電変換効率を向上させることができる。

前記一般式(1a)、(3)又は(4)において、下記一般式(5)を含むことが好ましい。Yは、アルキレン(例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン)、アルケニレン(例えばビニレン、プロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン)、アルキニレン(例えばエチニレン、プロピ

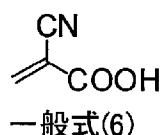
ニレン、ブチニレン、ペンチニレン)、アリーレン(例えば、フェニレン、ナフチレン)を表し、 m は1以上の整数を表す。 Y は、好ましくは、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、さらに好ましくは、アリーレンである。一般式(5)のカルボン酸は、共役のカルボン酸であることが好ましい。これにより、電子注入効率向上の効果を得ることができ、光電変換効率が向上する。 m は好ましくは、1以上の整数、さらに好ましくは、1～3の整数である。

[化12]



[0021] 前記一般式(1a)、(3)又は(4)において、下記一般式(6)を含むことが好ましい。電子吸引性の高いシアノ酢酸基を分子内に有する色素を用いることで、電子注入効率をさらに向上させることができる。

[化13]



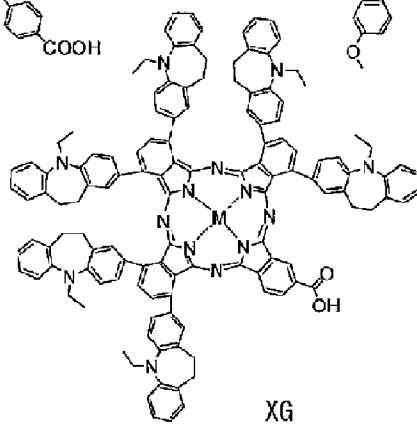
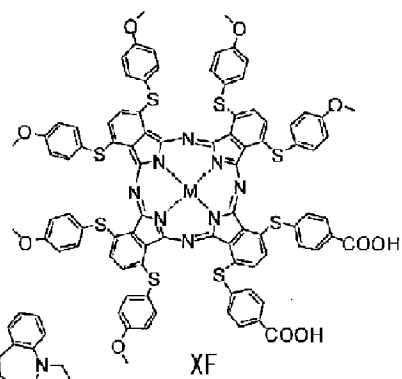
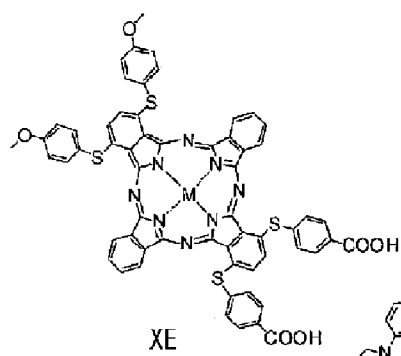
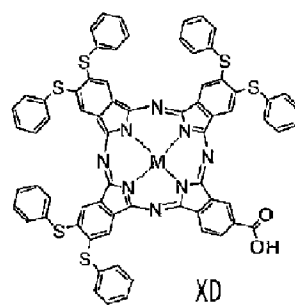
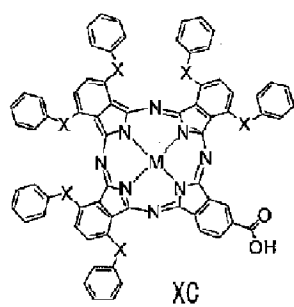
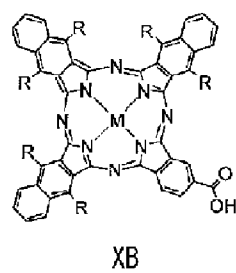
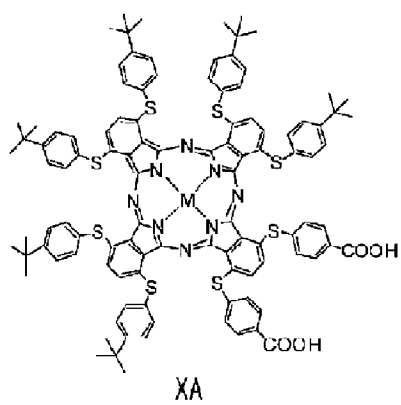
[0022] 以下に本発明の一般式(1a)で表される色素化合物の好ましい具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。ただし、下記色素XA～XOにおいて、 M は2個の水素原子、2個のリチウム原子、又は3～14族の原子半径135 pm以上の1個の金属原子を表し、色素XCにおいて、 X は硫黄原子を表す。

XBのRは直接、又は硫黄原子を介して結合する芳香族基、複素環基を表す。

XKのYは(例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン)、アルケニレン(例えばビニレン、プロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン)、アルキニレン(例えばエチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン)、アリーレン(例えば、フェニレン、ナフチレン)を表す

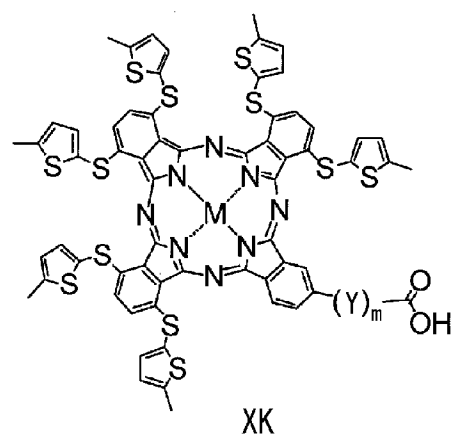
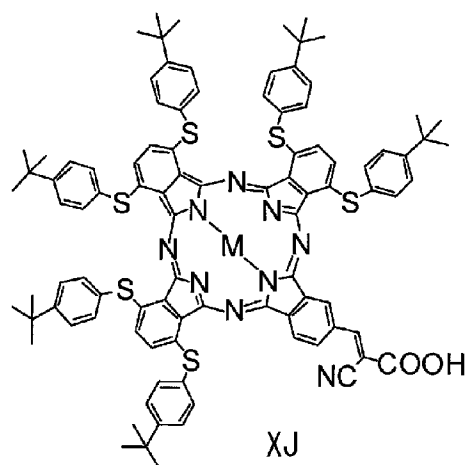
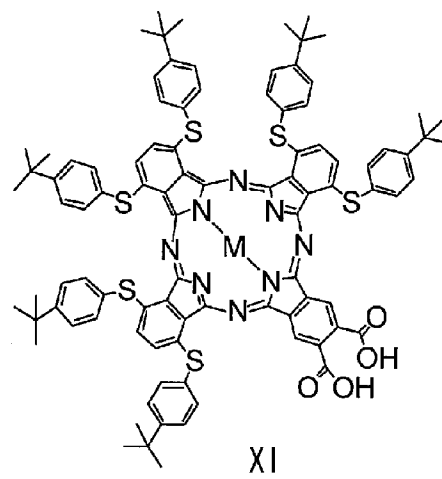
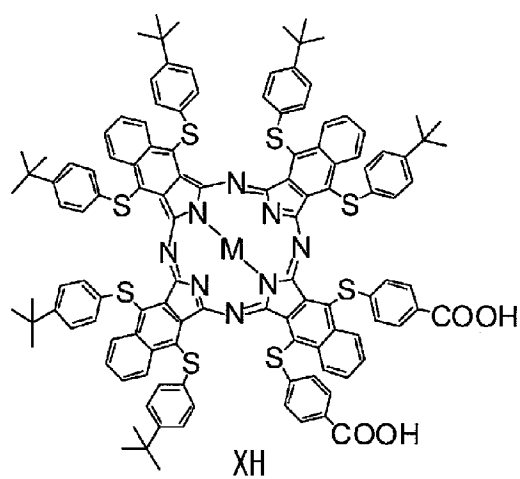
o

[0023] [化14]



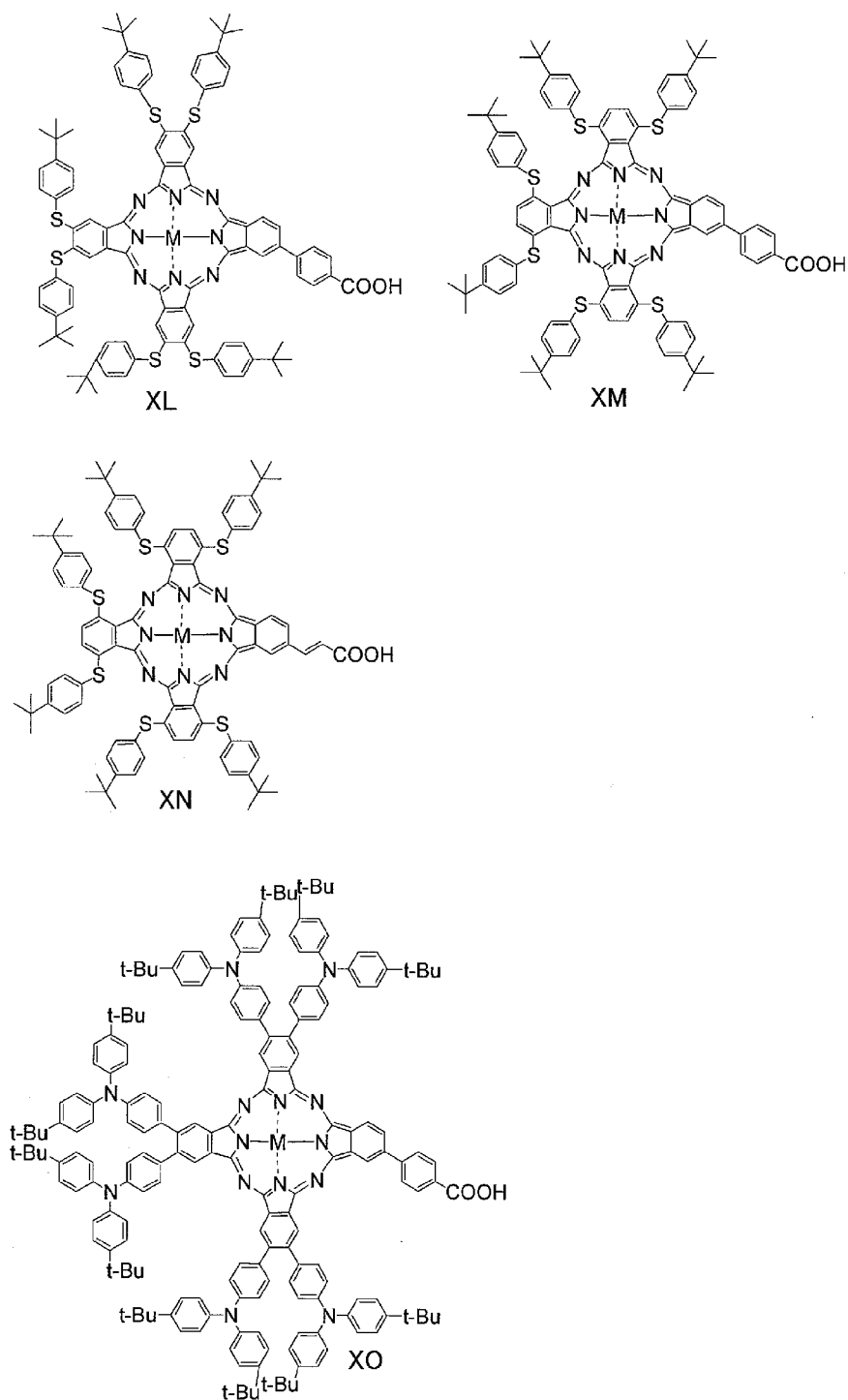
[0024]

[化15]



[0025]

[化16]

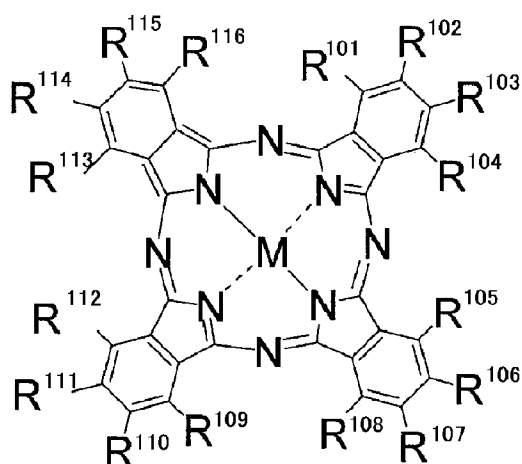


[0026] 一般式(1a)の構造の色素は、後述の実施例記載の調製例に示すのと同様の方法で、各色素に対応する置換基を有するフタロニトリルを用いて、調製することができる。

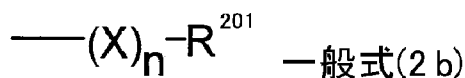
なお、本明細書において化合物（錯体、色素を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、錯体（錯体以外るとき）、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の形態で修飾された化合物を含む意味である。また、本明細書において置換・無置換を明記していない置換基については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。

[0027] 本発明の光電変換素子及び光電気化学電池において、前記の一般式（1 a）で表される色素と、該色素と異なる色素を併用することができる。併用する色素は、前記の一般式（1 a）で表される色素と、類似骨格の色素のものが好ましい。これにより、色素が半導体微粒子に吸着する際の配向状態や耐久性に悪影響を及ぼすことなく、吸収域拡大効果による変換効率向上の効果を得ることができる。併用できる色素としては、特に制限されないが、下記一般式（1 b）で表されることが好ましい。

[0028] [化17]



一般式(1b)



[0029] 上記一般式（1 b）において、分子内に少なくとも1つ以上のCOOH基を有する。R¹⁰¹～R¹¹⁶は、各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。R¹⁰¹～R¹¹⁶は、前記一般式（1 a）

における $R^1 \sim R^{16}$ と同義のものが好ましい。ただし、一般式(2a)で表される置換基を有さなくてよい。

Mは2個の水素原子又は1個若しくは2個の金属原子を表し、該金属原子には金属酸化物も含まれる。金属原子の原子半径は特に制限されないが、好ましくは第一色素の溶液中における極大吸収に対し20nm以上の差があることが好ましく、さらに好ましくは40nm以上の差があることが好ましい。これにより第一色素の吸収の弱い部位を補い、広い波長域での発電が可能となる。Mが金属原子の場合、金属酸化物も含まれる。好ましい金属原子は、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pbである。さらに好ましくは、Zn、Ru、VO、Sn、In、Pb、Osである。

[0030] 一般式(1b)において、分子内に少なくとも1つ以上の上記一般式(2b)で表される構造を有している。一般式(2b)において、nは0又は1の整数を表す。Xは NR^{211} 、酸素原子、硫黄原子を表し、 R^{211} は水素原子又は置換基を表す。 R^{201} は、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 R^{201} は置換されていても無置換でもよい。置換基を有する場合の例としては $R^{101} \sim R^{116}$ と同様のものが挙げられる。

上記一般式(2b)の構造を有する置換基は、非効率な会合状態を制御し、波長域を拡大することにより、変換効率を向上させることができる。 R^{201} で表される芳香族基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどが挙げられ、複素環としては、アントラキノン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサントゲン、チアントレンなどが挙げられる。好ましい例としては複素環が挙げられる。これらが酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を介して又は直接に結合することで、 ϵ 向上効果および一電子酸化状態の安定化によって変換効率向上、耐久性向上の効果を得ることができる。nは1以上の整数、すなわち、一般式(2b)の構造を有する置換基は、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を介して結合している

ことが好ましい。また一般式（2 b）の構造を有する置換基は、 $R^{101} \sim R^{116}$ のいずれかであることが好ましい。

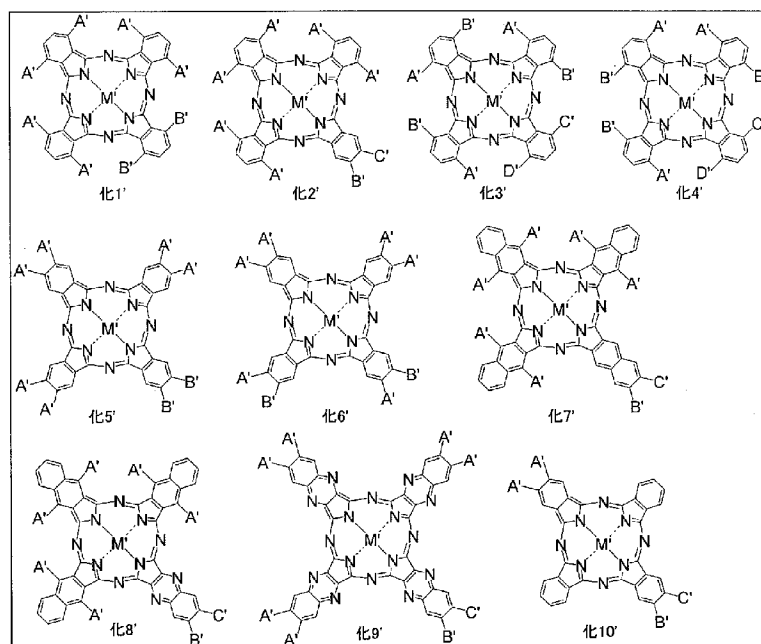
一般式（1 b）の構造の色素は、一般式（1 a）の構造の色素と同様、後述の実施例記載の調製例に示すのと同様の方法で、各色素に対応する置換基を有するフタロニトリルを用いて、調製することができる。

[0031] 一般式（1 a）で表される色素の量（ T_{1a} ）は、併用される色素、好ましくは、一般式（1 b）で表される色素の量（ T_{1b} ）との関係で添加量を調節することが好ましい。具体的にモル比において T_{1a}/T_{1b} が $10/1 \sim 1/2$ であることが好ましく、 $10/1 \sim 1/1$ であることがより好ましく、 $5/1 \sim 2/1$ であることが特に好ましい。このような範囲で用いることにより、両色素の効果が十分に発揮され、高い変換効率の光電変換素子や光電気化学電池を得ることができる。

[0032] 以下に本発明の一般式（1 b）で表される色素化合物の好ましい具体例 Q1～Q32 を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。ただし、下記色素の A'、B'、C' のうち、C-1～C-13、D-1～D-10 は、下記の置換基を表す。＊はベンゼン環との結合位置を表す。

[0033]

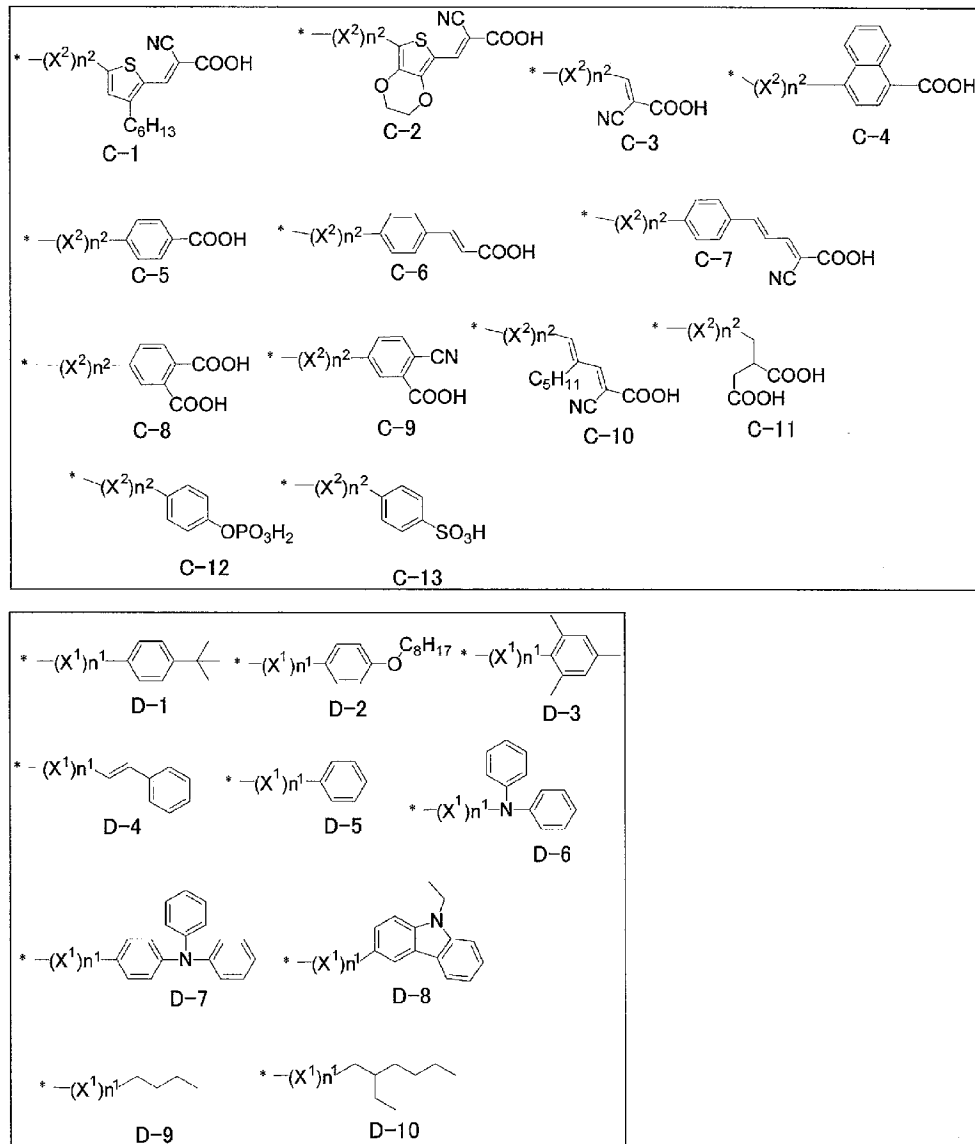
[化18]



色素番号	色素の構造	M'	A'	B'	C'	D'	X ¹	n ¹	X ²	n ²
Q1	化1'	Zn	D-1	C-5	-	-	S	1	S	1
Q2	化1'	VO	D-1	C-5	-	-	S	1	S	1
Q3	化1'	Cu	D-1	C-5	-	-	S	1	S	1
Q4	化2'	VO	D-1	C-5	C-5	-	S	1	S	1
Q5	化2'	Zn	D-1	C-5	C-5	-	S	1	S	1
Q6	化2'	Zn	D-1	C-5	H	-	S	1	S	1
Q7	化2'	Zn	D-1	C-5	H	-	NH	1	NH	1
Q8	化2'	Zn	D-1	C-5	H	-	O	1	O	1
Q9	化2'	Zn	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q10	化2'	TiO	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q11	化2'	VO	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q12	化2'	Mn	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q13	化2'	Fe	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q14	化2'	Co	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q15	化2'	Ni	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q16	化2'	Cu	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q17	化2'	Mo	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q18	化2'	Ru	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q19	化2'	Os	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q20	化2'	Rh	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q21	化2'	Pd	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q22	化2'	In	D-1	C-5	H	-	S	1	-	0
Q23	化3'	Zn	D-10	H	C-1	C-1	O	1	-	0
Q24	化3'	Zn	D-10	D-10	C-1	H	O	1	-	0
Q25	化4'	Zn	D-10	H	C-1	H	O	1	-	0
Q26	化5'	Cu	D-2	COOH	-	-	S	1	-	0
Q27	化5'	Cu	D-2	C-3	-	-	S	1	-	0
Q28	化6'	VO	D-5	C-13	-	-	NH	1	O	1
Q29	化7'	Ni	D-10	C-9	H	-	O	1	-	0
Q30	化8'	Pd	D-9	COOH	CN	-	S	1	-	-
Q31	化9'	TiO	D-8	Cl	COOH	-	-	0	-	-
Q32	化10'	Zn	D-6	C-6	H	-	-	0	-	0

[0034]

[化19]



[0035] (B) 導電性支持体

図1に示すように、本発明の光電変換素子には、導電性支持体1上には多孔質の半導体微粒子22に色素21が吸着された感光体2が形成されている。後述する通り、例えば、半導体微粒子の分散液を導電性支持体に塗布・乾燥後、本発明の色素溶液に浸漬することにより、感光体を製造することができる。

導電性支持体としては、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスや高分子材料を使用することがで

きる。導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上が特に好ましい。導電性支持体としては、ガラスや高分子材料に導電性の金属酸化物を塗設したものを使用することができる。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスや高分子材料の支持体1m²当たり、0.1~100gが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。好ましく使用される高分子材料の一例として、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルフォン（PSF）、ポリエステルスルフォン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等を挙げることができる。

[0036] 本発明においては、好ましい導電性支持体として、金属支持体を用いることができる。導電性金属支持体としては、導電性支持体として4族~13族に属するいずれかの元素で構成された導電性金属支持体が使用される。ここで4族~13族とは、長周期型周期表におけるものをいう。

本発明における導電性金属支持体の厚さは10μm以上2000μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは10μm以上1000μm以下であり、特に好ましくは50μm以上500μm以下である。この厚さが厚すぎると可撓性に欠けるため、光電変換素子として使用する場合に支障が生じることがある。また薄すぎると光電変換素子を使用中に破損することがあり好ましくない。

本発明に用いられる導電性金属支持体の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては10Ω/m²以下であり、さらに好ましくは1Ω/m²以下であり、特に好ましくは0.1Ω/m²以下である。この値が高すぎると、通電しにくくなり光電変換素子としての機能を発揮することができない

。

[0037] 導電性金属支持体としては、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、ステンレス、亜鉛、モリブデン、タンタル、ニオブ、及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を好ましく使用できる。これらの金属は合金であってもよい。これらのうち、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、ステンレス、および亜鉛がより好ましく、チタン、アルミニウム、および銅がさらに好ましく、チタンおよびアルミニウムがもっとも好ましい。アルミニウムの場合は、アルミニウム合金展伸材、1000系～7000系(軽金属協会：アルミニウムハンドブック、軽金属協会、(1978)、26)などを好ましく使用することができる。

[0038] 導電性金属支持体は、表面抵抗が小さく光電気化学電池の内部抵抗を下げられるため高出力の電池を得ることができる。また導電性金属支持体を用いた場合には、後述の半導体微粒子分散液が塗布された導電性金属支持体を加熱乾燥させる温度を高くして焼成しても、支持体が軟化することがない。したがって加熱条件を適宜選択することにより、比表面積の大きな多孔質半導体微粒子層を形成することができる。これにより色素吸着量を増加させ、高出力で変換効率の高い光電変換素子を提供することができる。

また巻回された金属シートを連続的に送り出しながら半導体微粒子分散液を該金属シートに塗工し、その後加熱することで、多孔質の導電性支持体を得ることができる。その後本発明の色素を連続塗布することで、導電性支持体上に感光層を形成することができる。この工程を経ることにより、廉価で光電変換素子や光電気化学電池を製造することが可能になる。

[0039] 本発明の導電性金属支持体としては、高分子材料層の上に導電層を設けたものを好ましく使用することができる。高分子材料層としては、特に制限されないが、導電層上に半導体微粒子分散液を塗布後加熱した場合に熔融して形状を保持することがない材料を選択する。導電層は高分子材料層に従来の方法、例えば押出被覆等により積層して製造することができる。

使用することが可能な高分子材料層としては、テトラアセチルセルロース

(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(PS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等を例示することができる。

本発明の導電性金属支持体として、高分子材料層の上に導電層を設けたものを使用することにより、該高分子材料層は光電変換素子や光電気化学電池の保護層として機能することが可能となる。高分子材料として電気絶縁性の材料を使用すれば、該高分子材料層は保護層としてだけでなく、絶縁層として機能することができる。これにより、光電変換素子自体の絶縁性を確保することができる。該高分子材料層を絶縁層として使用する場合は、この体積固有抵抗は $10^{10} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用することが好ましい。さらに好ましくは、体積固有抵抗は $10^{11} \sim 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ である。前記の材料を使用して、特に導電性の材料を配合しなければ、この範囲内の体積固有抵抗を有する絶縁層のものを得ることができる。

導電性金属支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上が特に好ましい。

[0040] 導電性金属支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよい。例えば、高屈折膜及び低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜や、ライトガイド機能を設けてもよい。

導電性支持体上には、紫外光を遮断する機能を持たせることが好ましい。例えば、紫外光を可視光に変えることが出来る蛍光材料を前記高分子材料層の内部または表面に存在させる方法が挙げられる。また、別の好ましい方法として、紫外線吸収剤を用いる方法も挙げられる。導電性支持体上には、特開平11-250944号公報などに記載の機能を付与してもよい。

導電膜の抵抗値はセル面積が大きくなると大きくなる為、集電電極を配置

してもよい。好ましい集電電極の形状及び材質としては、特開平 1 1 - 2 6 6 0 2 8 号公報などに記載のものを使用することができる。高分子材料層と導電層の間にガスバリア膜及び／又はイオン拡散防止膜を配置しても良い。ガスバリア層としては、樹脂膜や無機膜のどちらでもよい。

[0041] (C) 半導体微粒子

図 1 に示すように、本発明の光電変換素子には、導電性支持体 1 上には半導体微粒子 2 2 に色素 2 1 が吸着された感光体 2 が形成されている。後述する通り、例えば、半導体微粒子の分散液を前記の導電性支持体に塗布・乾燥後、本発明の色素溶液に浸漬することにより、感光体を製造することができる。

半導体微粒子としては、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの微粒子が用いられる。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。

[0042] 半導体には伝導に関わるキャリアが電子である n 型とキャリアが正孔である p 型が存在するが、本発明の素子では n 型を用いることが変換効率の点で好ましい。n 型半導体には、不純物準位をもたず伝導帯電子と価電子帯正孔によるキャリアの濃度が等しい固有半導体（あるいは真性半導体）の他に、不純物に由来する構造欠陥により電子キャリア濃度の高い n 型半導体が存在する。本発明で好ましく用いられる n 型の無機半導体は、 TiO_2 、 TiSrO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_3 、 SnO_2 、 WO_3 、 Si 、 CdS 、 CdSe 、 V_2O_5 、 ZnS 、 ZnSe 、 SnSe 、 KTaO_3 、 FeS_2 、 PbS 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 などである。これらのうち最

も好ましい n 型半導体は TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、ならびに Nb_2O_3 である。また、これらの半導体の複数を複合させた半導体材料も好ましく用いられる。

[0043] 半導体微粒子の粒径は、半導体微粒子分散液の粘度を高く保つ目的で、一次粒子の平均粒径が 2 nm 以上 50 nm 以下であることが好ましく、また一次粒子の平均粒径が 2 nm 以上 30 nm 以下の超微粒子であることがより好ましい。粒径分布の異なる 2 種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは 5 nm 以下であるのが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、上記の超微粒子に対して平均粒径が 50 nm を越える大きな粒子を、低含率で添加することもできる。この場合、大粒子の含率は、平均粒径が 50 nm 以下の粒子の質量の 50% 以下であることが好ましく、 20% 以下であることがより好ましい。上記の目的で添加混合する大粒子の平均粒径は、 100 nm 以上が好ましく、 250 nm 以上がより好ましい。

[0044] 半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾル・ゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）等に記載のゲル・ゾル法が好ましい。また Degussa 社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾル・ゲル法、ゲル・ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾル・ゲル法として、バルベ等のジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

[0045] この他に、半導体微粒子の製造方法として、例えば、チタニアナノ粒子の製造方法として好ましくは、四塩化チタンの火炎加水分解による方法、四塩化チタンの燃焼法、安定なカルコゲナイド錯体の加水分解、オルトチタン酸

の加水分解、可溶部と不溶部から半導体微粒子を形成後可溶部を溶解除去する方法、過酸化水素水溶液の水熱合成、またはゾル・ゲル法によるコア／シェル構造の酸化チタン微粒子の製造方法が挙げられる。

[0046] チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、または、ルチル型があげられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。

チタニアナノチューブ・ナノワイヤー・ナノロッドをチタニア微粒子に混合してもよい。

[0047] チタニアは、非金属元素などによりドーピングされていても良い。チタニアへの添加剤としてドーパント以外に、ネッキングを改善する為のバインダーや逆電子移動防止の為に表面へ添加剤を用いても良い。好ましい添加剤の例としては、ITO、SnO₂粒子、ウイスキー、繊維状グラファイト・カーボンナノチューブ、酸化亜鉛ネッキング結合子、セルロース等の繊維状物質、金属、有機シリコン、ドデシルベンゼンスルホン酸、シラン化合物等の電荷移動結合分子、及び電位傾斜型デンドリマーなどが挙げられる。

[0048] チタニア上の表面欠陥を除去するなどの目的で、色素吸着前にチタニアを酸塩基又は酸化還元処理しても良い。エッチング、酸化処理、過酸化水素処理、脱水素処理、UV-オゾン、酸素プラズマなどで処理してもよい。

[0049] (D) 半導体微粒子分散液

本発明においては、半導体微粒子分散液を前記の導電性支持体に塗布し、適度に加熱することにより、多孔質半導体微粒子塗布層を得ることができる。

半導体微粒子分散液を作製する方法としては、前述のゾル・ゲル法の他に、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用方法、微粒子に超音波などを照射して超微粒子に粉砕する方法、あるいはミルや乳鉢などを使って機械的に粉砕しすり潰す方法、等が挙げられる。分散溶媒としては、水および／または各種の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シトロネロール、ターピネオールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、

酢酸エチルなどのエステル類、ジクロロメタン、アセトニトリル等が挙げられる。

分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として少量用いてもよい。しかし、これらの分散助剤は、導電性支持体上へ製膜する工程の前に、ろ過法や分離膜を用いる方法、あるいは遠心分離法などによって大部分を除去しておくことが好ましい。

半導体微粒子分散液の粘度が高すぎると分散液が凝集してしまい製膜することができず、逆に半導体微粒子分散液の粘度が低すぎると液が流れてしまい製膜することができないことがある。したがって分散液の粘度は、25℃で10～300 N・s/m²が好ましい。さらに好ましくは、25℃で50～200 N・s/m²である。

[0050] 半導体微粒子分散液の塗布方法としては、アプリケーション系の方法としてローラ法、ディップ法等を使用することができる。またメータリング系の方法としてエアーナイフ法、ブレード法等を使用することができる。またアプリケーション系の方法とメータリング系の方法を同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号明細書等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機を使用してスピン法やスプレー法で塗布するのも好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。また本発明の半導体微粒子分散液は粘度が高く、粘稠性を有するため、凝集力が強いことがあり、塗布時に支持体とうまく馴染まない場合がある。このような場合に、UVオゾン処理で表面のクリーニングと親水化を行うことにより、塗布した半導体微粒子分散液と導電性支持体表面の結着力が増し、半導体微粒子分散液の塗布が行い易くなる。

半導体微粒子層全体の好ましい厚さは0.1～100 μm である。半導体微粒子層の厚さはさらに1～30 μm が好ましく、2～25 μm がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 m^2 当りの担持量は0.5 g ～400 g が好ましく、5～100 g がより好ましい。

[0051] 塗布した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のため、また塗布した半導体微粒子分散液を乾燥させるために、加熱処理が施される。この加熱処理により多孔質半導体微粒子層を形成することができる。

また、加熱処理に加えて光のエネルギーを用いることもできる。例えば、半導体微粒子として酸化チタンを用いた場合に、紫外光のような半導体微粒子が吸収する光を与えることで表面を活性化してもよいし、レーザー光などで半導体微粒子表面のみを活性化することができる。半導体微粒子に対して該微粒子が吸収する光を照射することで、粒子表面に吸着した不純物が粒子表面の活性化によって分解され、上記の目的のために好ましい状態とすることができる。加熱処理と紫外光を組み合わせる場合は、半導体微粒子に対して該微粒子が吸収する光を照射しながら、100℃以上250℃以下あるいは好ましくは100℃以上150℃以下で加熱することが好ましい。このように、半導体微粒子を光励起することによって、微粒子層内に混入した不純物を光分解により洗浄するとともに、微粒子の間の物理的接合を強めることができる。

[0052] また、半導体微粒子分散液を前記の導電性支持体に塗布し、加熱や光を照射する以外に他の処理を行ってもよい。好ましい方法として例えば、通電、化学的処理などが挙げられる。

塗布後に圧力をかけても良く、圧力をかける方法としては、特表2003-500857号公報等が挙げられる。光照射の例としては、特開2001-357896号公報等が挙げられる。プラズマ・マイクロ波・通電の例としては、特開2002-353453号公報等が挙げられる。化学的処理としては、例えば特開2001-357896号公報が挙げられる。

[0053] 上述の半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法は、上述の半導体微粒子分散液を導電性支持体上に塗布する方法のほか、特許第2664194号公報に記載の半導体微粒子の前駆体を導電性支持体上に塗布し空気中の水分によって加水分解して半導体微粒子膜を得る方法などの方法を使用することができる。

前駆体として例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、過酸化チタン、金属アルコキシド・金属錯体・金属有機酸塩等が挙げられる。

また、金属有機酸化物（アルコキシドなど）を共存させたスラリーを塗布し加熱処理、光処理などで半導体膜を形成する方法、無機系前駆体を共存させたスラリー、スラリーのpHと分散させたチタニア粒子の性状を特定した方法が挙げられる。これらスラリーには、少量であればバインダーを添加しても良く、バインダーとしては、セルロース、フッ素ポリマー、架橋ゴム、ポリブチルチタネート、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

半導体微粒子又はその前駆体層の形成に関する技術としては、コロナ放電、プラズマ、UVなどの物理的な方法で親水化する方法、アルカリやポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸などによる化学処理、ポリアニリンなどの接合用中間膜の形成などが挙げられる。

[0054] 半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、上述の（１）湿式法とともに、（２）乾式法、（３）その他の方法を併用しても良い。（２）乾式法として好ましくは、特開2000-231943号公報等が挙げられる。（３）その他の方法として、好ましくは、特開2002-134435号公報等が挙げられる。

[0055] 乾式法としては、蒸着やスパッタリング、エアロゾルデポジション法などが挙げられる。また、電気泳動法・電析法を用いても良い。

また、耐熱基板上でいったん塗膜を作製した後、プラスチック等のフィルムに転写する方法を用いても良い。好ましくは、特開2002-184475号公報記載のEVAを介して転写する方法、特開2003-98977号公報記載の紫外線、水系溶媒で除去可能な無機塩を含む犠牲基板上に半導体

層・導電層を形成後、有機基板に転写後、犠牲基板を除去する方法などが挙げられる。

[0056] 半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常5000倍程度である。好ましい半導体微粒子の構造としては、特開2001-93591号公報等が挙げられる。

[0057] 一般に、半導体微粒子の層の厚みが大きいほど単位面積あたりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体微粒子層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には0.1~100 μm である。光電気化学電池として用いる場合は1~50 μm であることが好ましく、3~30 μm であることがより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、100~800℃の温度で10分~10時間加熱してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は400~600℃が好ましい。

支持体として高分子材料を用いる場合、250℃以下で製膜後加熱することが好ましい。その場合の製膜方法としては、(1)湿式法、(2)乾式法、(3)電気泳動法(電析法を含む)の何れでも良く、好ましくは、(1)湿式法、又は(2)乾式法であり、更に好ましくは、(1)湿式法である。

なお、半導体微粒子の支持体1 m^2 あたりの塗布量は0.5~500 g、さらには5~100 gが好ましい。

[0058] 半導体微粒子に色素を吸着させるには、溶液と本発明の色素よりなる色素吸着用色素溶液の中に、製膜後の半導体電極を浸漬するのが好ましい。色素吸着用色素溶液に使用される溶液は、本発明の光電変換素子用色素が溶解できる溶液なら特に制限なく使用することができる。例えば、エタノール、メタノール、イソプロパノール、トルエン、t-ブタノール、アセトニトリル

、アセトン、*n*-ブタノールなどの有機溶媒を使用することができる。その中でも、エタノール、トルエンを好ましく使用することができる。有機溶媒は単独でも、複数のものを混合したものも使用することができる。上記色素の濃度は、半導体微粒子へ均一に吸着するように、0.01ミリモル/L～1.0ミリモル/Lとすることが好ましい。さらに好ましくは、0.1ミリモル/L～1.0ミリモル/Lである。

溶液と本発明の色素よりなる色素吸着用色素溶液は必要に応じて50℃ないし100℃に加熱してもよい。色素の吸着は半導体微粒子の塗布前に行っても塗布後に行ってもよい。また、半導体微粒子と色素を同時に塗布して吸着させてもよい。未吸着の色素は洗浄によって除去する。塗布膜の焼成を行う場合は色素の吸着は焼成後に行うことが好ましい。焼成後、塗布膜表面に水が吸着する前にすばやく色素を吸着させるのが特に好ましい。本発明の趣旨を損なわない範囲内で、他の構造を有する色素を混合してもよい。色素を混合する場合は、すべての色素が溶解するようにして、色素吸着用色素溶液とすることが必要である。

[0059] 色素の使用量は、全体で、支持体1m²当たり0.01～100ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1～50ミリモル、特に好ましくは0.1～10ミリモルである。この場合、本発明の色素の使用量は5モル%以上とすることが好ましい。

また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.001～1ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1～0.5ミリモルである。

このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

[0060] また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有す

るステロイド化合物（例えばコール酸、ピバル酸（pivalic acid））等が挙げられる。

色素を吸着した後に、アミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としては4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

[0061] 対向電極は、光電気化学電池の正極として働くものである。対向電極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。ただし、支持体を有する方が密閉性の点で有利である。対向電極の材料としては、白金、カーボン、導電性ポリマー、などがあげられる。好ましい例としては、白金、カーボン、導電性ポリマーが挙げられる。

[0062] 対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。好ましい例としては、特開平10-505192号公報などが挙げられる。

受光電極は酸化チタンと酸化スズ（ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ）などの複合電極を用いても良く、チタニアの混合電極として例えば、特開2000-113913号公報等に記載のものが挙げられる。チタニア以外の混合電極として例えば、特開2001-185243号公報、特開2003-282164号公報等に記載のものが挙げられる。

[0063] 受光電極は、入射光の利用率を高めるなどのためにタンデム型にしても良い。好ましいタンデム型の構成例としては、特開2002-90989号公報等に記載の例が挙げられる。

受光電極層内部で光散乱、反射を効率的に行う光マネジメント機能を設けてもよい。好ましくは、特開2002-93476号公報に記載のものが挙げられる。

[0064] 導電性支持体と多孔質半導体微粒子層の間には、電解液と電極が直接接触することによる逆電流を防止する為、短絡防止層を形成することが好ましい。好ましい例としては、特開平06-507999号公報等に記載のものが

挙げられる。

受光電極と対極の接触を防ぐ為に、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。好ましい例としては、特開2001-283941号公報に記載のものが挙げられる。

[0065] (E) 電解質

代表的な酸化還元対としては、例えばヨウ素とヨウ化物（例えばヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム等）との組み合わせ、アルキルビオローゲン（例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン、ナフトハイドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、2価と3価の鉄錯体（例えば赤血塩と黄血塩）の組み合わせ等が挙げられる。これらのうちヨウ素とヨウ化物との組み合わせが好ましい。これらを溶かす有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒（例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチルイミダゾリノン、3-メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマーとしては、例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド等が挙げられる。溶融塩としては、例えばヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。この場合のポリマーの添加量は1～50質量%である。また、γ-ブチロラク톤を電解液に含んでもよく、これによりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり変換効率が向上する。

[0066] 電解質への添加物として、前述の4-tert-ブチルピリジンのほか、アミノピリジン系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物及びアミノチアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、アミノトリアジン系化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン系化合物及び

窒素を含まない複素環を加えることができる。

[0067] また、効率を向上する為に、電解液の水分を制御する方法をとってもよい。水分を制御する好ましい方法としては、濃度を制御する方法や脱水剤を共存させる方法を挙げることができる。ヨウ素の毒性軽減のために、ヨウ素とシクロデキストリンの包摂化合物の使用をしてもよく、逆に水分を常時補給する方法を用いてもよい。また環状アミジンを用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0068] 電解質として溶融塩を用いてもよく、好ましい溶融塩としては、イミダゾリウム又はトリアゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、オキサゾリウム系、ピリジニウム系、グアニジウム系およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらカチオン系に対して特定のアニオンと組み合わせてもよい。これらの溶融塩に対しては添加物を加えてもよい。液晶性の置換基を持ってもよい。また、四級アンモニウム塩系の溶融塩を用いてもよい。

[0069] これら以外の溶融塩としては、例えば、ヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。

[0070] 電解質と溶媒からなる電解液にゲル化剤を添加してゲル化させることにより、電解質を擬固体化してもよい。ゲル化剤としては、分子量1000以下の有機化合物、分子量500-5000の範囲のSi含有化合物、特定の酸性化合物と塩基性化合物から出来る有機塩、ソルビトール誘導体、ポリビニルピリジンが挙げられる。

[0071] また、マトリックス高分子、架橋型高分子化合物又はモノマー、架橋剤、電解質及び溶媒を高分子中に閉じ込める方法を用いても良い。

マトリックス高分子として好ましくは、含窒素複素環を主鎖あるいは側鎖の繰り返し単位中に持つ高分子及びこれらを求電子性化合物と反応させた架橋体、トリアジン構造を持つ高分子、ウレイド構造をもつ高分子、液晶性化合物を含むもの、エーテル結合を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン系、メ

タクリレート・アクリレート系、熱硬化性樹脂、架橋ポリシロキサン、PVA、ポリアルキレングリールとデキストリンなどの包摂化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子などが挙げられる。これらにアルカリ膨潤型高分子、一つの高分子内にカチオン部位とヨウ素との電荷移動錯体を形成できる化合物を持った高分子などを添加しても良い。

[0072] マトリックスポリマーとして2官能以上のイソシアネートを一方の成分として、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基などの官能基と反応させた架橋ポリマーを含む系を用いても良い。また、ヒドロシル基と二重結合性化合物による架橋高分子、ポリスルホン酸又はポリカルボン酸などを2価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法などを用いても良い。

[0073] 上記擬固体の電解質との組み合わせで好ましく用いることが出来る溶媒としては、特定のりん酸エステル、エチレンカーボネートを含む混合溶媒、特定の比誘電率を持つ溶媒などが挙げられる。固体電解質膜あるいは細孔に液体電解質溶液を保持させても良く、その方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタなどの布状固体が挙げられる。

[0074] 以上の液体電解質及び擬固体電解質の代わりにp型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送層を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いても良い。ホール輸送層として好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、及びポリシランなどの導電性高分子、及び2個の環がC、Siなど四面体構造をとる中心元素を共有するスピロ化合物、トリアリールアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリフェニレン誘導体、含窒素複素環誘導体、液晶性シアノ誘導体が挙げられる。

[0075] 酸化還元対は、電子のキャリアになるので、ある程度の濃度が必要である。好ましい濃度としては合計で0.01モル/L以上であり、より好ましくは0.1モル/Lであり、特に好ましくは0.3モル/L以上である。この場合の上限には特に制限はないが、通常5モル/L程度である。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに

限定されるものではない。

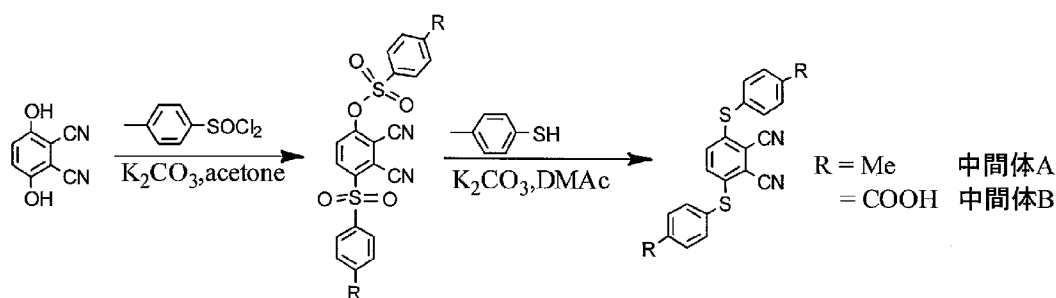
[0077] (色素の調製)

[中心金属がS_nの色素XAの調製]

1. 中間体A、Bの合成

下記スキームに従って中間体Aを合成した。

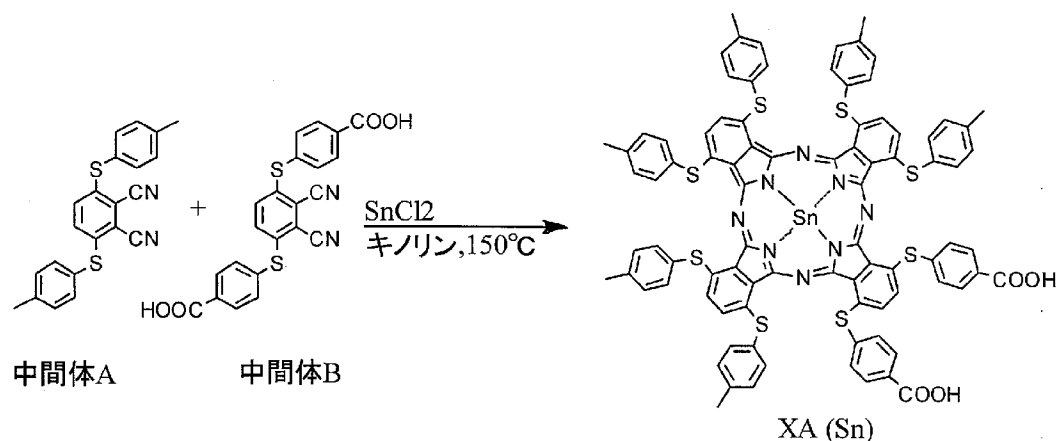
[化20]



中間体A及びBを用いて、以下のスキームに従って中心金属がS_nの本発明の色素XAを調製した。

[0078] 2. 中心金属がS_nの色素XAの調製

[化21]



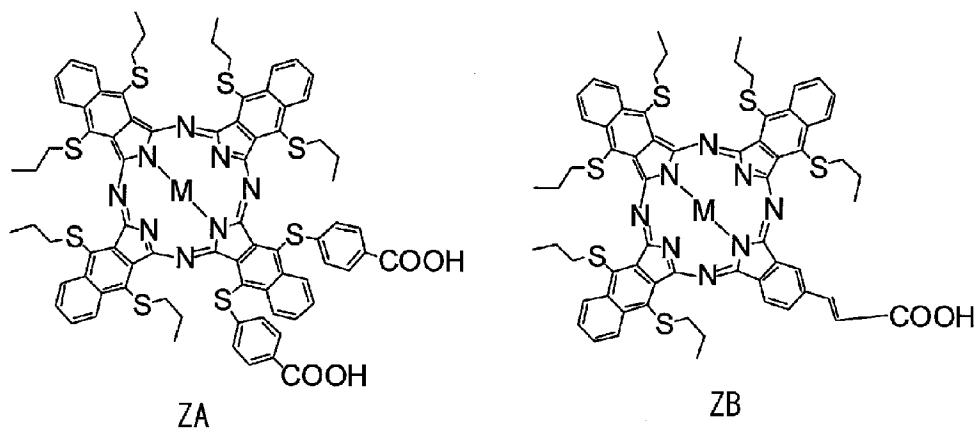
[0079] 中間体A (3.7 g) 及び中間体B (1.5 g) をキノリンに溶解させ、SnCl₂ (3.6 g) を加えて、150℃で10時間攪拌した。冷却後、水を加えろ過を行った後にカラムクロマトグラフィーで精製し、中心金属がS_nの色素XA (1.0 g) を得た。

同様の方法で、各色素に対応する置換基を有するフタロニトリルを用いる

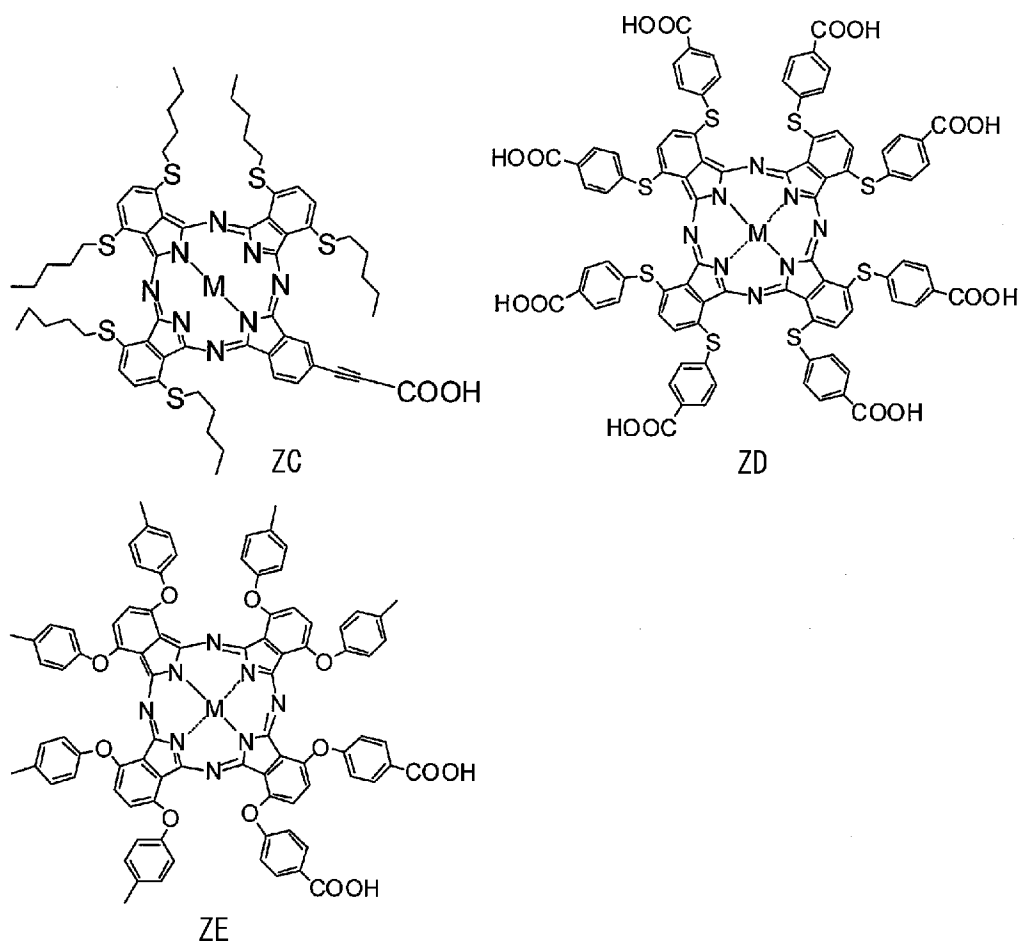
ことにより、他の色素を調製した。

[0080] 以下の実施例においては、前記の色素X A～X Oを用いた。また、色素X A～X Oにおいて、各表に記載のM、RおよびXを有する比較色素を用いた。さらに比較色素としては、以下のZ A～Z Eを用いた。これらの比較色素も、本発明の上記の色素（中心金属がS nの色素X A）と同様の方法で調製した。

[化22]



[化23]



[0081] [実験 1 A]

(光電変換素子の作製)

図 1 に示す光電変換素子を以下のようにして作製した。

ガラス基板上に、透明導電膜としてフッ素をドーピングした酸化スズをスパッタリングにより形成し、これをレーザーでスクライブして、透明導電膜を 2 つの部分に分割した。このうち一方の導電膜上にアナターゼ型酸化チタン粒子を焼結して受光電極を作製した。その後、受光電極上にシリカ粒子とルチル型酸化チタンとを 40 : 60 (質量比) で含有する分散液を塗布及び焼結して絶縁性多孔体を形成した。半導体微粒子の塗布量を 20 g/m^2 とし、次いで対極として炭素電極を形成させた。

次に、下記の表 1 A に記載された色素のエタノール溶液 (各 3×10^{-4} モ

ル/L)に48時間浸漬した。増感色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンの10%エタノール溶液に30分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。得られた感光体の厚さは10 μ mであった。色素量は、色素の種類に応じ、適宜0.1~10ミリモル/m²の範囲から選択した。

電解液としては、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム(0.5モル/L)、ヨウ素(0.1モル/L)のメトキシプロピオニトリル溶液を用いた。

色素中のMの原子半径を、表Aおよび表1に示す。この値は、前記のように、金属原子の原子半径は、Chem. Eur. J. 2009, 15, 186-197の表2に記載された値である。また、金属原子とは、酸化状態のものも含み、酸化状態における金属原子の原子半径は、酸化状態にない場合の金属原子半径である。

[0082] (色素の極大吸収波長の測定)

本発明及び比較色素の極大吸収波長を測定した。その結果を表Aに示す。測定は分光光度計(U-4100(商品名)、日立ハイテック社製)によって行い、溶液はTHF:エタノール=1:1を用い、濃度が2 μ Mになるように調整したものをを用いた。

[表A]

試料番号	色素番号	M又はM'	Mの原子半径(pm)	R	X又はY	m	極大吸収波長(nm)	備考
A-1	XA	Nb	146	-	-	-	800	本発明
A-2	XB	Sn	140	Ph	-	-	855	本発明
A-3	XC	In	142	-	S	-	835	本発明
A-4	XD	Mo	138	-	-	-	770	本発明
A-5	XE	Mo	138	-	-	-	745	本発明
A-6	XF	Mo	138	-	-	-	823	本発明
A-7	XG	Mo	138	-	-	-	858	本発明
A-8	XH	Sn	140	-	-	-	850	本発明
A-9	XJ	Sn	140	-	-	-	825	本発明
A-10	XK	Nb	146	-	CH=CH	1	833	本発明
A-11	XL	Mo	138	-	-	-	775	本発明
A-12	XM	Mo	138	-	-	-	822	本発明
A-13	XN	Mo	138	-	-	-	825	本発明
A-14	XO	Mo	138	-	-	-	789	本発明
A-15	ZA	Sn	140	-	-	-	808	比較例
A-16	ZB	Nb	146	-	-	-	765	比較例
A-17	ZC	Pb	144	-	-	-	812	比較例
A-18	ZD	In	142	-	-	-	845	比較例
A-19	ZE	Nb	146	-	-	-	760	比較例

[0083] (光電変換効率の測定)

500Wのキセノンランプ（ウシオ電機社製）の光をAM1.5Gフィルター（Oriental社製）およびシャープカットフィルター（Kenkoレー42、商品名）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は 89 mW/cm^2 であった。作製した光電変換素子にこの光を照射し、電流電圧測定装置（ケースレー238型、商品名）で、光電変換特性を測定した。

光電変換素子の変換効率の初期値を測定した結果を、下記の表1Aにおいて、変換効率として示した。変換効率が5%以上のものを◎、4%以上5%未満のものを○○、3%以上4%未満のものを○、2%以上3%未満のものを△、2%未満のものを×として表示し、変換効率が3%以上のものを合格とし、3%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率の低下を耐久性として評価した。その結果が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価し、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

[0084]

[表1A]

表 1A

試料番号	色素番号	M	Mの原子半径(pm)(注1)	R(注2)	X	変換効率	耐久性	備考
1A-1	XA	TiO	136(Ti)	-	-	○	○	本発明
1A-2	XA	Sn	140	-	-	○○	○	本発明
1A-3	XA	Hf	152	-	-	◎	◎	本発明
1A-4	XA	Pb	144	-	-	◎	◎	本発明
1A-5	XA	2Li	133×2	-	-	○	○	本発明
1A-6	XA	2H	-	-	-	○	○	本発明
1A-7	XA	VO	134(V)	-	-	△	△	比較例
1A-8	XA	Zn	118	-	-	△	△	比較例
1A-9	XA	Ni	110	-	-	△	△	比較例
1A-10	XA	Cu	112	-	-	△	△	比較例
1A-11	XB	Sn	140	Ph	-	○	◎	本発明
1A-12	XB	Sn	140	 *	-	○○	○	本発明
1A-13	XB	Sn	140	 *	-	○○	○	本発明
1A-14	XB	Sn	140	 *	-	◎	◎	本発明
1A-15	XB	Sn	140	 *	-	◎	◎	本発明
1A-16	XB	Sn	140	C6H13	-	△	△	比較例
1A-17	XC	In	142	-	S	◎	◎	本発明
1A-18	XC	In	142	-	O	△	△	比較例
1A-19	XC	In	142	-	NR	△	△	比較例
1A-20	XC	In	142	-	CH2	x	△	比較例
1A-21	XC	VO	134(V)	-	S	△	△	比較例
1A-22	XC	VO	134(V)	-	O	△	△	比較例
1A-23	XC	VO	134(V)	-	NR	x	△	比較例
1A-24	XC	VO	134(V)	-	CH2	x	x	比較例
1A-25	XD	Mo	138	-	-	○○	◎	本発明
1A-26	XE	Mo	138	-	-	○	○	本発明
1A-27	XF	Mo	138	-	-	○○	○	本発明
1A-28	XL	VO	134(V)	-	-	△	△	比較例
1A-29	XL	Zn	118	-	-	△	△	比較例
1A-30	XL	Cu	112	-	-	△	△	比較例
1A-31	XL	Sn	140	-	-	◎	○	本発明
1A-32	XG	VO	134(V)	-	-	△	△	比較例
1A-33	XG	Zn	118	-	-	△	△	比較例
1A-34	XG	Cu	112	-	-	△	△	比較例
1A-35	XG	Sn	140	-	-	◎	◎	本発明

(注1)

・酸化状態の金属の原子半径は()内の原子半径を示す。

・リチウムについては、原子半径×2として示す。

(注2)

・Rは*で、ベンゼン環と結合している

表 1 A からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、変換効率の初期値が合格レベルであり、さらに 500 時間経過後の変換効率が初期値の 60% 以上と、優れた耐久性を示した。

これに対して、色素中の M が 3 ～ 14 族であっても原子半径が 135 pm 未満の金属原子の場合には、変換効率の初期値および耐久性はともに不合格であった（試料番号 1A-7 ～ 1A-10、1A-21 ～ 1A-24、1A-28 ～ 1A-30、1A-32 ～ 1A-34）。また、色素 XB において、置換基 R がすべてヘキシルの場合も、変換効率の初期値および耐久性はと

もに不合格であった（試料番号 1 A - 1 6）。さらに、一般式（2 a）の構造を有しない色素を用いた場合も、変換効率の初期値および耐久性はともに不合格であった（試料番号 1 A - 1 8 ~ 1 A - 2 0、1 A - 2 2 ~ 1 A - 2 4、1 A - 3 2）。

[0085] [実験 1 B]

（光電変換素子の作製）

下記の表 1 B に記載された色素（X A、X B、X D、X E 又は X F）と併用する色素を含むエタノール溶液を作製した。色素（X A、X B、X D、X E 又は X F）の濃度は、0.2 モル/L とし、併用する色素の濃度は、0.1 モル/L とした。それ以外は、実験 1 A と同様の方法で、光電変換素子を作製した。

[0086] （色素の極大吸収波長の測定）

併用する色素の極大吸収波長を測定した。その結果を表 B に示す。測定は分光光度計（U-4100（商品名）、日立ハイテック社製）によって行い、溶液は T H F : エタノール = 1 : 1 を用い、濃度が 2 μ M になるように調整したものをを用いた。

[表 B]

表 B

試料番号	色素番号	極大吸収波長(nm)
B-1	Q1	770
B-2	Q5	760
B-3	Q26	750
B-4	Q29	775
B-5	Q32	710

[0087] （光電変換効率の測定）

上記の方法で作製した光電変換素子について、実験 1 A と同様の方法で光電変換特性を測定し、実験 1 A と同様の方法でその性能について評価した。その結果を表 1 B に示す。

[0088]

[表1B]

表1B

試料番号	色素番号	M	R	併用する色素	変換効率	耐久性	備考
1B-1	XA	TiO	-	Q1	◎	○	本発明
1B-2	XA	Sn		Q5	◎	○	本発明
1B-3	XB	Sn	Ph	Q26	○○	◎	本発明
1B-4	XD	Mo	-	Q29	◎	◎	本発明
1B-5	XE	Mo	-	Q32	○○	○	本発明
1B-6	XF	Mo	-	Q1	◎	○	本発明
1B-7	XA	VO	-	Q1	△	△	比較例

表1Bからわかるように、一般式(1b)で表される色素を併用すると、さらに変換効率が向上することがわかった(試料番号1A-1と1B-1の比較、1A-2と1B-2の比較など)。

[0089] [実験2A]

ガラス基板上にITO膜を作製し、その上にFTO膜を積層することにより、透明導電膜を作製した。その後透明導電膜上に酸化物半導体多孔質膜を形成することにより、透明電極板を得た。そしてその透明電極板を使用して光電気化学電池を作製し、変換効率を測定した。その方法は以下の(1)～(5)の通りである。

[0090] (1) ITO(インジウム・スズ・オキサイド)膜用原料化合物溶液の調製

塩化インジウム(III)四水和物5.58gと塩化スズ(II)二水和物0.23gとをエタノール100mLに溶解して、ITO膜用原料化合物溶液とした。

[0091] (2) FTO(フッ素ドープ酸化スズ)膜用原料化合物溶液の調製

塩化スズ(IV)五水和物0.701gをエタノール10mLに溶解し、これにフッ化アンモニウム0.592gの飽和水溶液を加え、この混合物を超音波洗浄機に約20分間かけ、完全に溶解して、FTO膜用原料化合物溶液とした。

[0092] (3) ITO/FTO透明導電膜の作製

厚さ2mmの耐熱ガラス板の表面を化学洗浄し、乾燥した後、このガラス板を反応器内に置き、ヒータで加熱した。ヒータの加熱温度が450℃にな

ったところで、(1) で得られたITO膜用原料化合物溶液を、口径0.3 mmのノズルから圧力0.06 MPaで、ガラス板までの距離を400 mmとして、25分間噴霧した。

このITO膜用原料化合物溶液の噴霧後、2分間（この間ガラス基板表面にエタノールを噴霧し続け、基板表面温度の上昇を抑えるようにした。）経過し、ヒータの加熱温度が530℃になった時に、(2) で得られたFTO膜用原料化合物溶液を同様の条件で2分30秒間噴霧した。これにより、耐熱ガラス板上に厚さ530 nmのITO膜、厚さ170 nmのFTO膜が順次形成された透明電極板が得られた。

比較のために、厚さ2 mmの耐熱ガラス板上に同様に、厚さ530 nmのITO膜のみを成膜した透明電極板と、同じく厚さ180 nmのFTO膜のみを成膜した透明電極板とをそれぞれ作製した。

これら3種の透明電極板を加熱炉にて、450℃で2時間加熱した。

[0093] (4) 光電気化学電池の作製

次に、上記3種の透明電極板を用いて、特許第4260494号公報の図2に示した構造の光電気化学電池を作製した。酸化物半導体多孔質膜の形成は、平均粒径約230 nmの酸化チタン微粒子をアセトニトリルに分散してペーストとし、これを透明電極11上にバーコート法により厚さ15 μmに塗布し、乾燥後450℃で1時間焼成して行った。その後、この酸化物半導体多孔質膜に表2記載の色素を担持した。

さらに、対極には、ガラス板上にITO膜とFTO膜とを積層した導電性基板を使用し、電解質層には、ヨウ素／ヨウ化物の非水溶液からなる電解液を用いた。光電気化学電池の平面寸法は縦25 mmで横25 mmとした。

[0094] (5) 光電気化学電池の評価

(4) で得られた光電気化学電池について、擬似太陽光(AM1.5)を照射し、実験1と同様の方法で光電変換特性を測定し、変換効率を求めた。その結果を表2Aに示す。変換効率が5%以上のものを◎、4%以上5%未満のものを○○、3%以上4%未満のものを○、2%以上3%未満のものを○

△、２％未満のものを×として表示し、変換効率が３％以上のものを合格とし、３％未満のものを不合格とした。耐久性については、変換効率の初期値に対し５００時間経過後の変換効率が９０％以上のものを◎、６０％以上９０％未満のものを○、４０％以上６０％未満のものを△、４０％未満のものを×とした。変換効率の初期値に対し５００時間後の変換効率が６０％以上のものを合格とし、６０％未満のものを不合格とした。

[表2A]

表2A

試料番号	導電膜	色素番号	M	変換効率	耐久性	備考
2A-1	ITOのみ	XH	Sn	○	○	本発明
2A-2	FTOのみ	XH	Sn	○	○	本発明
2A-3	ITO+FTO	XH	Sn	◎	○	本発明
2A-4	ITOのみ	XJ	Sn	○	○	本発明
2A-5	FTOのみ	XJ	Sn	○	○	本発明
2A-6	ITO+FTO	XJ	Sn	◎	○	本発明
2A-7	ITOのみ	XJ	VO	△	△	比較例
2A-8	FTOのみ	XJ	VO	△	△	比較例
2A-9	ITO+FTO	XJ	VO	△	△	比較例
2A-10	ITOのみ	ZA	Sn	×	×	比較例
2A-11	FTOのみ	ZA	Sn	×	×	比較例
2A-12	ITO+FTO	ZA	Sn	×	×	比較例

表２Ａからわかるように、導電層がＩＴＯ膜のみの場合やＦＴＯ膜のみの場合は、本発明の光電気化学電池でも、変換効率が低くなり、導電層がＩＴＯ膜上にＦＴＯ膜が形成された場合は、変換効率が高くなる傾向を示した。その傾向は比較例の光電気化学電池の場合も同様であった。

それにもかかわらず、本発明の光電気化学電池は、いずれも５００時間経過後の変換効率が６０％以上と、優れた耐久性を示すのに対し、比較例の光電気化学電池の５００時間経過後の変換効率は４０％未満で、耐久性に問題があることがわかった。

[0095] [実験２Ｂ]

(光電気化学電池の作製)

下記の表２Ｂに記載された色素（ＸＨ又はＸＪ）と併用する色素を含むエタノール溶液を作製した。色素（ＸＨ又はＸＪ）の濃度は、０．２モル／Ｌ

とし、併用する色素の濃度は、0.1モル/Lとした。それ以外は、実験2 Aと同様の方法で、光電気化学電池を作製した。

[0096] (光電変換効率の測定)

上記の方法で作製した光電気化学電池について、実験2 Aと同様の方法で光電変換特性を測定し、実験2 Aと同様の方法でその性能について評価した。その結果を表2 Bに示す。

[0097] [表2B]

表2B

試料番号	導電膜	色素番号	M	併用する色素	変換効率	耐久性	備考
2B-1	ITOのみ	XH	Sn	Q1	◎	○	本発明
2B-2	FTOのみ	XH	Sn	Q1	◎	○	本発明
2B-3	ITO+FTO	XH	Sn	Q1	◎	○	本発明
2B-4	ITOのみ	XJ	Sn	Q26	◎	○	本発明
2B-5	FTOのみ	XJ	Sn	Q26	◎	○	本発明
2B-6	ITO+FTO	XJ	Sn	Q26	◎	○	本発明

表2 Bからわかるように、色素を併用することにより、導電層がITO膜のみの場合やFTO膜のみの場合でも、光電変換効率の初期値を向上させることができることがわかった。

[0098] [実験3]

FTO膜上に集電電極を配し、光電気化学電池を作製し、変換効率を評価した。評価は以下の通り、試験セル(i)と試験セル(iv)の2種類とした。

[0099] (試験セル(i))

縦100mm、横100mm、厚さ2mmの耐熱ガラス板の表面を化学洗浄し、乾燥した後、このガラス板を反応器内に置き、ヒータで加熱した後、上記の実験2で使用したFTO(フッ素ドープ酸化スズ)膜用原料化合物溶液を、口径0.3mmのノズルから圧力0.06MPaで、ガラス板までの距離を400mmとして、25分間噴霧し、FTO膜付きガラス基板を用意した。

その表面に、エッチング法により深さ5μmの溝を格子回路パターン状に形成した。フォトリソグラフでパターン形成した後に、フッ酸を用いてエツ

チングを行った。これに、めっき形成を可能とするためにスパッタ法により金属導電層（シード層）を形成し、更にアディティブめっきにより金属配線層を形成した。金属配線層は、透明基板表面から凸レンズ状に $3\mu\text{m}$ 高さまで形成した。回路幅は $60\mu\text{m}$ とした。この上から、遮蔽層5としてFTO膜を 400nm の厚さでSPD法により形成して、電極基板（i）とした。なお、電極基板（i）の断面形状は、特開2004-146425中の図2に示すものとなっていた。

[0100] 電極基板（i）上に平均粒径 25nm の酸化チタン分散液を塗布・乾燥し、 450°C で1時間加熱・焼結した。これを表3に示す色素のエタノール溶液中に40分間浸漬して色素担持した。また本発明に用いられる色素の各種有機溶剤への溶解性について予備検討した。その結果、トルエンに溶解できることがわかったので、表4に記載の通り、トルエン溶液中に40分間浸透させ担持させたものも用意した。

$50\mu\text{m}$ 厚の熱可塑性ポリオレフィン樹脂シートを介して、白金スパッタFTO基板と上記基板を対向して配置し、樹脂シート部を熱熔融させて両極板を固定した。

なおあらかじめ白金スパッタ極側に開けておいた電解液の注液口から、 0.5M のヨウ化塩と 0.05M のヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注液し、電極間に満たした。さらに周辺部及び電解液注液口をエポキシ系封止樹脂で封止し、集電端子部に銀ペーストを塗布して、試験セル（i）とした。実験1と同様の方法で、AM1.5の疑似太陽光を試験セル（i）に照射し、変換効率を測定した。その結果を表3に示す。

[0101] （試験セル（iv））

試験セル（i）と同様の方法で、 $100\times 100\text{mm}$ のFTO膜付きガラス基板を用意した。そのFTOガラス基板上に、アディティブめっき法により金属配線層（金回路）を形成した。この金属配線層（金回路）は基板表面に格子状に形成し、回路幅 $50\mu\text{m}$ 、回路厚 $5\mu\text{m}$ とした。この表面に、厚さ 300nm のFTO膜を遮蔽層として、SPD法により形成して電極基板

(iv)とした。電極基板(iv)の断面をSEM-EDXを用いて確認したところ、配線底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われる潜り込みがあり、影部分にはFTOが被覆されていなかった。

電極基板(iv)を用い、試験セル(i)と同様に、試験セル(iv)を作製した。実験1と同様の方法でAM1.5の疑似太陽光を照射し、変換効率を測定した。その変換効率の初期値の結果を表3に、変換効率として示す。

変換効率が5.0%以上のものを◎、4.0%以上5.0%未満のものを○○、3.0%以上4.0%未満のものを○、2.0%以上3.0%未満のものを△、2.0%未満のものを×として表示し、変換効率が3.0%以上のものを合格とし、3.0%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、80%以上90%未満のものを○○、60%以上80%未満のものを△、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価し、耐久性として表3に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

[表3]

表3

試料番号	試験セル	色素番号	M	Y	n	色素溶液 の溶媒	変換効率	耐久性	備考
3-1	(i)	XK	TiO	CH=CH	2	エタノール	◎	○	本発明
3-2	(iv)	XK	TiO	CH=CH	2	エタノール	◎	◎	本発明
3-3	(i)	XK	TiO	CH ₂ CH ₂	1	エタノール	○	○	本発明
3-4	(iv)	XK	TiO	CH ₂ CH ₂	1	エタノール	○	○	本発明
3-5	(i)	XK	TiO	CH ₂ CH ₂	1	トルエン	◎	○	本発明
3-6	(iv)	XK	TiO	CH ₂ CH ₂	1	トルエン	◎	○	本発明
3-7	(i)	XK	VO	CH=CH	2	エタノール	△	△	比較例
3-8	(iv)	XK	VO	CH=CH	2	エタノール	△	△	比較例
3-9	(i)	XK	Cu	CH=CH	2	エタノール	△	△	比較例
3-10	(iv)	XK	Cu	CH=CH	2	エタノール	△	△	比較例
3-11	(i)	XK	Zn	CH=CH	1	エタノール	×	×	比較例
3-12	(iv)	XK	Zn	CH=CH	1	エタノール	×	×	比較例
3-13	(i)	ZB	Ti	-	-	エタノール	×	×	比較例
3-14	(iv)	ZB	Ti	-	-	エタノール	×	×	比較例

表3より、本発明の色素を用いた試験セルの変換効率は1%以上と、高い値を示した。また色素溶液に用いられる溶媒を適宜選択することにより、変換効率を高くでき、耐久性も合格レベルであった。色素溶液に用いられる溶

媒として同じものを用いた場合でも、共役のカルボキシル基を有する場合は、さらに変換効率を高くすることができた。

これに対して、比較色素を用いた場合は、変換効率の初期値および耐久性が著しく低くなった。

[0102] [実験4]

ペルオキシチタン酸及び酸化チタン微粒子を作製し、これを用いて酸化物半導体膜を作製した。これを用いて光電気化学電池を作製し、評価した。

(光電気化学電池 (A) の作製)

(1) 酸化物半導体膜形成用塗布液 (A 1) の調製

5 g の水素化チタンを 1 リットルの純水に懸濁し、5 質量%の過酸化水素液 400 g を 30 分かけて添加し、ついで 80 °C に加熱して溶解してペルオキシチタン酸の溶液を調製した。この溶液の全量から 90 容積%を分取し、濃アンモニア水を添加して pH 9 に調整し、オートクレーブに入れ、250 °C 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 2) を調製した。得られたチタニアコロイド粒子は、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。

[0103] 次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子 (A 2) を 10 質量%まで濃縮し、前記ペルオキシチタン酸溶液を混合し、この混合液中のチタンを TiO_2 換算し、 TiO_2 質量の 30 質量%となるように膜形成助剤として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 (A 1) を調製した。

[0104] (2) 酸化物半導体膜 (A 3) の作製

次いで、フッ素ドーブした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に前記塗布液 (A 1) を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて 6000 mJ / cm² の紫外線を照射してペルオキシ酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜を 300 °C 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物半導体膜 (A 3) をガラス基板に形成した。

[0105] (3) 酸化物半導体膜 (A3) への色素の吸着

次に、分光増感色素として本発明の色素の濃度 3×10^{-4} モル/L のエタノール溶液を調製した。この色素溶液を 100 rpm スピナーで、金属酸化物半導体膜 (A3) 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。

[0106] (4) 電解質溶液の調製

アセトニトリルと炭酸エチレンとの体積比が 1 : 5 の混合溶媒に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドを 0.46 モル/L、ヨウ素を 0.07 モル/リットルの濃度となるように溶解して電解質溶液を調製した。

[0107] (5) 光電気化学電池 (A) の作製

(2) で作製した、色素を吸着させた酸化物半導体膜 (A3) が形成されたガラス基板を一方の電極とし、他方の電極として、フッ素ドーピングした酸化スズを電極として形成した。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 (4) の電解質溶液を封入した。さらに電極間をリード線で接続して光電気化学電池 (A) を作製した。

[0108] (光電気化学電池 (B) の作製)

紫外線を照射してペルオキシ酸を分解させ、膜を硬化させた後、Ar ガスのイオン照射 (日新電気製：イオン注入装置、200 eV で 10 時間照射) を行った以外は、酸化物半導体膜 (A3) と同様にして酸化物半導体膜 (B3) を形成した。

酸化物半導体膜 (A3) と同様に、酸化物半導体膜 (B3) に色素の吸着を行った。その後、光電気化学電池 (A) と同様の方法で、光電気化学電池 (B) を作製した。

[0109] (光電気化学電池 (C) の作製)

18.3 g の 4 塩化チタンを純水で希釈して、 TiO_2 換算で 1.0 質量% 含有する水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、15 質量% のアンモニア水を添加し、pH 9.5 の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄

し、 TiO_2 換算で、10.2質量%の水和酸化チタングルのケーキを得た。このケーキと5質量%過酸化水素液400gを混合し、ついで80℃に加熱して溶解してペルオキシチタン酸の溶液を調製した。この溶液全量から90体積%を分取し、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(C2)を調製した。

次に、上記で得られたペルオキシチタン酸溶液とチタニアコロイド粒子(C2)を使用して酸化物半導体膜(A3)と同様にして酸化物半導体膜(C3)を形成し、金属酸化物半導体膜(A3)と同様にして、分光増感色素として本発明の色素の吸着を行った。その後、光電気化学電池(A)と同様の方法で、光電気化学電池(C)を作製した。

[0110] (光電気化学電池(D)の作製)

18.3gの4塩化チタンを純水で希釈して TiO_2 換算で1.0質量%含有する水溶液を得た。これを攪拌しながら、15質量%のアンモニア水を添加し、pH9.5の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄した後、純水に懸濁して TiO_2 として0.6質量%の水和酸化チタングルのスラリーとし、これに塩酸を加えてpH2とした後、オートクレーブに入れ、180℃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(D2)を調製した。

[0111] 次に、チタニアコロイド粒子(D2)を10質量%まで濃縮し、これに、 TiO_2 に換算して、30質量%となるように膜形成助剤として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。次いで、フッ素ドーパした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に、前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて6000mJ/cm²の紫外線を照射し、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い、酸化物半導体膜(D3)を形成した。

[0112] 次に、酸化物半導体膜(A3)と同様にして分光増感色素として、本発明

の色素の吸着を行った。その後、光電気化学電池（A）と同様の方法で、光電気化学電池（D）を作製した。

[0113] 光電気化学電池（A）～（D）について、擬似太陽光（AM1.5）を照射し、実験1と同様の方法で光電変換特性を測定し、変換効率を求めた。その変換効率の初期値の結果を表4に、変換効率として示す。変換効率が5.0%以上のものを◎、4.0%以上5.0%未満のものを○○、3.0%以上4.0%未満のものを○、2.0%以上3.0%未満のものを△、2.0%未満のものを×として表示し、変換効率が3.0%以上のものを合格とし、3.0%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価した。その値を耐久性として表5に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

[0114] [表4]

表4

試料番号	光電気化学電池	色素番号	M	変換効率	耐久性	備考
4-1	(A)	XE	Pb	○	○	本発明
4-2	(B)	XE	Pb	○	○	本発明
4-3	(C)	XE	Pb	○	○	本発明
4-4	(D)	XE	Pb	○	○	本発明
4-5	(A)	XF	Pb	◎	◎	本発明
4-6	(B)	XF	Pb	◎	◎	本発明
4-7	(C)	XF	Pb	◎	◎	本発明
4-8	(D)	XF	Pb	○	◎	本発明
4-9	(A)	ZC	Pb	○	×	比較例
4-10	(B)	ZC	Pb	○	×	比較例
4-11	(C)	ZC	Pb	○	×	比較例
4-12	(D)	ZC	Pb	○	×	比較例

表4からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、変換効率の初期値が合格レベルであり、さらに500時間経過後の変換効率が初期値の60%以上と、優れた耐久性を示した。

これに対して、比較色素を用いた場合には、変換効率の初期値が合格レベルであるが、耐久性に問題があることがわかった。

[0115] [実験5]

方法を変えて酸化チタンの調製を行い、得られた酸化チタンから酸化物半導体膜を作製し、光電気化学電池とし、その評価を行った。

[0116] (1) 熱処理法による酸化チタンの調製

(酸化チタン1 (ブルーカイト型) 等)

市販のアナターゼ型酸化チタン (石原産業社製、商品名ST-01) を用い、これを約900℃に加熱してブルーカイト型の酸化チタンに変換し、さらに約1,200℃に加熱してルチル型の酸化チタンとした。それぞれ順に、比較酸化チタン1 (アナターゼ型)、酸化チタン1 (ブルーカイト型)、比較酸化チタン2 (ルチル型) とする。

[0117] (2) 湿式法による酸化チタンの合成

(酸化チタン2 (ブルーカイト型))

蒸留水954mlを還流冷却器付きの反応槽に装入し、95℃に加温する。攪拌速度を約200rpmに保ちながら、この蒸留水に四塩化チタン (Ti含有量: 16.3質量%、比重1.59、純度99.9%) 水溶液46mlを約5.0ml/minの速度で反応槽に滴下した。このとき、反応液の温度が下がらないように注意した。その結果、四塩化チタン濃度が0.25mol/リットル (酸化チタン換算2質量%) であった。反応槽中では反応液が滴下直後から、白濁し始めたがそのままの温度で保持を続け、滴下終了後さらに昇温し沸点付近 (104℃) まで加熱し、この状態で60分間保持して完全に反応を終了した。

[0118] 反応により、得られたゾルを濾過し、次いで60℃の真空乾燥器を用いて粉末とした。この粉末をX線回折法により定量分析した結果、(ブルーカイト型121面のピーク強度) / (三本が重なる位置でのピーク強度) 比は0.38、(ルチル型のメインピーク強度) / (三本が重なる位置でのピーク強度) 比は0.05であった。これらから求めると酸化チタンは、ブルーカイト型が約70.0質量%、ルチル型が約1.2質量%、アナターゼ型が約28.8質量%の結晶性であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を

観察したところ、1次粒子の平均粒径は $0.015\mu\text{m}$ であった。

[0119] (酸化チタン3 (ブルーカイト型))

三塩化チタン水溶液 (Ti含有量: 28質量%、比重1.5、純度99.9%) を蒸留水で希釈し、チタン濃度換算で 0.25mol/L の溶液とした。このとき、液温が上昇しないよう氷冷して、 50°C 以下に保った。次に、この溶液を還流冷却器付きの反応槽に 500ml 投入し、 85°C に加温しながらオゾンガス発生装置から純度80%のオゾンガスを 1L/min でバブリングし、酸化反応を行なった。この状態で2時間保持し、完全に反応を終了した。得られたゾルをろ過、真空乾燥し、粉末とした。この粉末をX線回折法により定量分析した結果、(ブルーカイト型121面のピーク強度) / (三本が重なる位置でのピーク強度) 比は0.85、(ルチル型のメインピーク強度) / (三本が重なる位置でのピーク強度) 比は0であった。これらから求めると二酸化チタンは、ブルーカイト型が約98質量%、ルチル型が0質量%、アナターゼ型が0質量%であり、約2%は無定形であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒径は $0.05\mu\text{m}$ であった。

[0120] (光電気化学電池の作製および評価)

上記の方法で調製した酸化チタン1~3を半導体として特開2000-340269号公報記載の図1に示す構成の光電変換素子を用いた光電気化学電池を以下の方法で作製した。

ガラス基板上にフッ素ドープの酸化スズをコートし、導電性透明電極とした。電極面上にそれぞれの酸化チタン粒子を原料としたペーストを作成し、バーコート法で厚さ $50\mu\text{m}$ に塗布した後、 500°C で焼成して膜厚約 $20\mu\text{m}$ の薄層を形成した。

[0121] 溶媒としてエタノールを用いて、 $3 \times 10^{-4}\text{M}$ の色素溶液を調製して、これに上記の酸化チタンの薄層を形成したガラス基板を浸漬し、12時間室温で保持した。その結果、酸化チタンの薄層上にこれらの色素を吸着させた。

[0122] 電解液としてテトラプロピルアンモニウムのヨウ素塩とヨウ化リチウムの

アセトニトリル溶液を用い、白金を対極として特開 2000-340269 号公報の図 1 に示す構成を有する光電変換素子を作製した。光電変換は 160 W の高圧水銀ランプの光（フィルターで赤外線部をカット）を上記の素子に照射し、実験 1 と同様の方法で変換効率の初期値を測定した。その結果を変換効率として表 5 に示す。

変換効率が 5.0 % 以上のものを◎、4.0 % 以上 5.0 % 未満のものを○○、3.0 % 以上 4.0 % 未満のものを○、2.0 % 以上 3.0 % 未満のものを△、2.0 % 未満のものを×として表示し、変換効率が 3.0 % 以上のものを合格とし、3.0 % 未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し 500 時間後の変換効率が 90 % 以上のものを◎、60 % 以上 90 % 未満のものを○、40 % 以上 60 % 未満のものを△、40 % 未満のものを×として評価した。その結果を耐久性として表 5 に示す。変換効率の初期値に対し 500 時間後の変換効率が 60 % 以上のものを合格とし、60 % 未満のものを不合格とした。

[表5]

表5

試料番号	酸化チタン	色素番号	M	変換効率	耐久性	備考
5-1	酸化チタン1	XD	In	○	○	本発明
5-2	酸化チタン2	XD	In	○	○	本発明
5-3	酸化チタン3	XD	In	◎	○	本発明
5-4	酸化チタン1	XC	In	◎	○	本発明
5-5	酸化チタン2	XC	In	◎	○	本発明
5-6	酸化チタン3	XC	In	◎	○	本発明
5-7	酸化チタン1	ZD	In	×	△	比較例
5-8	酸化チタン2	ZD	In	×	△	比較例
5-9	酸化チタン3	ZD	In	×	△	比較例

表 5 からわかるように、本発明の色素を用いた場合、異なる酸化チタンを用いた場合でも、変換効率の初期値が高くなり、耐久性も合格レベルであることがわかった。これに対して、比較色素を用いた場合は、変換効率の初期値および耐久性がいずれも不合格であった。

[0123] [実験 6]

粒径の異なる酸化チタンを用いて、半導体微粒子が分散したペーストを作

製した。これを用いて光電気化学電池を作製し、その特性を評価した。

[0124] [ペーストの調製]

(ペースト1)

球形の TiO_2 粒子（アナターゼ型、平均粒径；25 nm、以下、球形 TiO_2 粒子1という）とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストを調製した。

[0125] (ペースト2)

球形 TiO_2 粒子1と、球形の TiO_2 粒子（アナターゼ型、平均粒径；200 nm、以下、球形 TiO_2 粒子2という）とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペースト（ TiO_2 粒子1の質量： TiO_2 粒子2の質量＝30：70）を調製した。

[0126] (ペースト3)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ型、直径；100 nm、アスペクト比；5、以下、棒状 TiO_2 粒子1という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子1の質量：ペースト1の質量＝10：90のペーストを調製した。

[0127] (ペースト4)

ペースト1に、棒状 TiO_2 粒子1を混合し、棒状 TiO_2 粒子1の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0128] (ペースト5)

ペースト1に、棒状 TiO_2 粒子1を混合し、棒状 TiO_2 粒子1の質量：ペースト1の質量＝50：50のペーストを調製した。

[0129] (ペースト6)

ペースト1に、板状のマイカ粒子（直径；100 nm、アスペクト比；6、以下、板状マイカ粒子1という）を混合し、板状マイカ粒子1の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

[0130] (ペースト7)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；30 nm、アスペクト比；6.3、以下、棒状 TiO_2 粒子2という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子2の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0131]（ペースト8）

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；50 nm、アスペクト比；6.1、以下、棒状 TiO_2 粒子3という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子3の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0132]（ペースト9）

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；75 nm、アスペクト比；5.8、以下、棒状 TiO_2 粒子4という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子4の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0133]（ペースト10）

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；130 nm、アスペクト比；5.2、以下、棒状 TiO_2 粒子5という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子5の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0134]（ペースト11）

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；180 nm、アスペクト比；5、以下、棒状 TiO_2 粒子6という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子6の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0135]（ペースト12）

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；240 nm、アスペクト比；5、以下、棒状 TiO_2 粒子7という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子7の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0136]（ペースト13）

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；110 nm、アスペクト比；4.1、以下、棒状 TiO_2 粒子8という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子8の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

[0137]（ペースト14）

ペースト 1 に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；105 nm、アスペクト比；3.4、以下、棒状 TiO_2 粒子 9 という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子 9 の質量：ペースト 1 の質量 = 30：70 のペーストを調製した。

[0138]（光電気化学電池 1）

以下に示す手順により、特開 2002-289274 号公報の図 5 に記載の光電極 12 と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、光電極を用いて、当該光電極以外は色素増感型太陽電池 20 と同様の構成を有する 10×10 mm のスケールの光電気化学電池 1 を作製した。

[0139] ガラス基板上にフッ素ドーパされた SnO_2 導電膜（膜厚；500 nm）を形成した透明電極を準備した。

この SnO_2 導電膜上に、上記のペースト 2 をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、450℃の条件のもとで焼成した。更に、ペースト 4 を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 SnO_2 導電膜上に上記特許文献の図 5 に示す半導体電極 2 と同様の構成の半導体電極（受光面の面積； $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 、層厚； $10 \mu\text{m}$ 、半導体層の層厚； $6 \mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚； $4 \mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率；30 質量％）を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

[0140] 次に、半導体電極に色素を以下のようにして吸着させた。まずマグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールを溶媒として、これに表 6 記載の色素のそれぞれの濃度が $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ となるように溶解し、色素溶液を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、これにより、半導体電極に色素が全量で約 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 吸着し、光電極 10 を完成させた。

[0141] 次に、対極として上記の光電極と同様の形状と大きさを有する白金電極（Pt 薄膜の厚さ；100 nm）、電解質 E として、ヨウ素及びヨウ化リチウムを含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュボン社製のスペーサ S（商品名：「サーリン」）

を準備し、特開 2002-289274 号公報の図 3 に示すように、光電極 10 と対極 CE とスペーサ S を介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して光電気化学電池 1 を完成させた。

[0142] (光電気化学電池 2)

半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により特開 2002-289274 号公報記載の図 1 に示した光電極 10 を作製し、特開 2002-289274 号公報記載の図 3 に示した色素増感型太陽電池 20 と同様の構成を有する光電気化学電池 2 を作製した。

[0143] ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用した。そして、 SnO_2 導電膜上に、ペースト 2 をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、 450°C の条件のもとで焼成し、半導体層を形成した。

[0144] ペースト 3 を光散乱層の最内部の層形成用ペーストとして使用した。また、ペースト 5 を光散乱層の最外部の層形成用ペーストとして使用した。そして、光電気化学電池 1 と同様にして半導体層上に光散乱層を形成した。

[0145] そして、 SnO_2 導電膜上に、特開 2002-289274 号公報記載の図 1 に示す半導体電極 2 と同様の構成の半導体電極（受光面の面積； $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 、層厚； $10\text{ }\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚； $3\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率；10 質量%、最外部の層の層厚； $3\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率；50 質量%）を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。光電気化学電池 1 と同様に、光電極と対極 CE とスペーサ S を介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して光電気化学電池 2 を完成させた。

[0146] (光電気化学電池 3)

半導体電極の製造に際して、ペースト 1 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 4 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により、特開 2002-289274 号公報の図 5 に示した光電極 10 を作製し、特開 2002-289274 号公報記

載の図3に示した光電気化学電池20と同様の構成を有する光電気化学電池3を作製した。

なお、半導体電極は、受光面の面積；10mm×10mm、層厚；10μm、半導体層の層厚；5μm、光散乱層の層厚；5μm、光散乱層に含有される棒状TiO₂粒子1の含有率；30質量%であった。

[0147]（光電気化学電池4）

半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト6を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池1と同様の手順により図5に示した光電極10及び特開2002-289274記載の図3に示した光電気化学電池20と同様の構成を有する光電極及び光電気化学電池4を作製した。なお、半導体電極は、受光面の面積；10mm×10mm、層厚；10μm、半導体層の層厚；6.5μm、光散乱層の層厚；3.5μm、光散乱層に含有される板状マイカ粒子1の含有率；20質量%であった。

[0148]（光電気化学電池5）

半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト8を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池1と同様の手順により光電気化学電池5を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状TiO₂粒子3の含有率；30質量%であった。

[0149]（光電気化学電池6）

半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト9を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池1と同様の手順により光電気化学電池6を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状TiO₂粒子4の含有率；30質量%であった。

[0150]（光電気化学電池7）

半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして

使用し、ペースト 10 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 7 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 5 の含有率；30 質量％であった。

[0151] (光電気化学電池 8)

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 11 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 8 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 6 の含有率；30 質量％であった。

[0152] (光電気化学電池 9)

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 13 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 9 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 8 の含有率；30 質量％であった。

[0153] (光電気化学電池 10)

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 14 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 10 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 9 の含有率；30 質量％であった。

[0154] (光電気化学電池 11)

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 のみを用いて半導体層のみからなる半導体電極（受光面の面積；10 mm×10 mm、層厚；10 μm 、）を作製したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 11 を作製した。

[0155] (電気化学電池 12)

半導体電極の製造に際して、ペースト2を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト7を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池1と同様の手順により光電極及び比較光電気化学電池12を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子2の含有率；30質量％であった。

[0156] [特性の試験及び評価]

光電気化学電池1～12について、ソーラーシミュレータ（WACOM製、WXS-85H（商品名））を用いて、AM1.5フィルターを通したキセノンランプから $1000\text{W}/\text{m}^2$ の疑似太陽光を照射した。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、変換効率の初期値を求めた。その結果を表6に示す。

変換効率が5.0％以上のものを◎、4.0％以上5.0％未満のものを○○、3.0％以上4.0％未満のものを○、2.0％以上3.0％未満のものを△、2.0％未満のものを×として表示し、変換効率が3.0％以上のものを合格とし、3.0％未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90％以上のものを◎、60％以上90％未満のものを○、40％以上60％未満のものを△、40％未満のものを×として評価し、その結果を表6に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60％以上のものを合格とし、60％未満のものを不合格とした。

[0157]

[表6]

表6

試料番号	光電気化学電池	色素番号	M	変換効率	耐久性	備考
6-1	光電気化学電池1	XA	Ti	○	○	本発明
6-2	光電気化学電池2	XA	Ti	◎	○	本発明
6-3	光電気化学電池3	XA	Ti	◎	○	本発明
6-4	光電気化学電池4	XA	Ti	◎	◎	本発明
6-5	光電気化学電池5	XA	Ti	○	◎	本発明
6-6	光電気化学電池6	XA	Ti	○	○	本発明
6-7	光電気化学電池7	XA	Ti	◎	○	本発明
6-8	光電気化学電池8	XA	Ti	◎	◎	本発明
6-9	光電気化学電池9	XA	Ti	◎	○	本発明
6-10	光電気化学電池10	XA	Ti	◎	◎	本発明
6-11	光電気化学電池1	XA	Fe	×	○	比較例
6-12	光電気化学電池2	XA	Fe	△	○	比較例
6-13	光電気化学電池3	XA	Fe	△	○	比較例
6-14	光電気化学電池4	XA	Fe	△	○	比較例
6-15	光電気化学電池5	XA	Fe	△	◎	比較例
6-16	光電気化学電池6	XA	Fe	△	△	比較例
6-17	光電気化学電池7	XA	Fe	△	○	比較例
6-18	光電気化学電池8	XA	Fe	△	◎	比較例
6-19	光電気化学電池9	XA	Fe	△	○	比較例
6-20	光電気化学電池10	XA	Fe	△	○	比較例

表6からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、変換効率の初期値が1%以上であり、さらに500時間経過後の変換効率が初期値の60%以上と、優れた耐久性を示した。

これに対して、比較色素を用いた場合には、ほとんどの光電気化学電池で変換効率の初期値で合格レベルに到達しなかった。なお、Feの原子半径は116 pmである。

[0158] [実験7A]

金属酸化物微粒子に金属アルコキシドを加えスラリー状としたものを導電性基板に塗布し、その後、UVオゾン照射、UV照射又は乾燥を行い、電極を作製した。その後、光電気化学電池を作製し、変換効率を測定した。

[0159] (金属酸化物微粒子)

金属酸化物微粒子としては、酸化チタンを用いた。酸化チタンは、質量比で、30%ルチル型及び70%アナターゼ型、平均粒径25 nmのP25粉末(Degussa社製、商品名)を用いた。

[0160] (金属酸化物微粒子粉末の前処理)

金属酸化物微粒子をあらかじめ熱処理することで表面の有機物と水分を除

去した。酸化チタン微粒子の場合は450℃のオーブンで大気下、30分間加熱した。

[0161] (金属酸化物微粒子に含まれる水分量の測定)

温度26℃、湿度72%の環境に保存しておいた酸化チタン、P25粉末(Degussa社製、商品名)に含まれる水分量を、熱重量測定における重量減少、及び300℃に加熱したときに脱着した水分量のカールフischer滴定により定量した。

[0162] 酸化チタン、P25粉末(Degussa社製、商品名)を300℃で加熱したときに脱着する水分量をカールフischer滴定によって定量したところ、0.1033gの酸化チタン微粉末中に0.253mgの水が含まれていた。すなわち、酸化チタン微粉末は約2.5質量%の水分を含んでいた。30分間熱処理し、冷却後デシケーター中に保存して用いた。

[0163] (金属アルコキシドペーストの調製)

金属酸化物微粒子を結合する役割をする金属アルコキシドとしては、チタン原料としてはチタン(IV)テトライソプロポキシド(TTIP)、ジルコニウム原料としてはジルコニウム(IV)テトラn-プロポキシド、ニオブ原料としてはニオブ(V)ペンタエトキシド(全てAldrich社製)をそれぞれ用いた。

[0164] 金属酸化物微粒子と金属アルコキシドのモル濃度比は、金属アルコキシドの加水分解によって生じるアモルファス層が過度に厚くならず、かつ粒子同士の結合が十分行えるように、金属酸化物微粒子径に応じて適宜調節した。なお、金属アルコキシドはすべて、0.1Mのエタノール溶液とした。酸化チタン微粒子とチタン(IV)テトライソプロポキシド(TTIP)とを混合する場合には、酸化チタン微粒子1gに対し、3.55gの0.1M TTIP溶液を混合した。このとき、得られたペースト中の酸化チタン濃度は約22質量%となり、塗布に適当な粘度となった。また、このときの酸化チタンとTTIPとエタノールは、質量比で1:0.127:3.42、モル比で1:0.036:5.92であった。

[0165] 同様に、酸化チタン微粒子とT T I P以外のアルコキシドの混合ペーストについても微粒子濃度が22質量%となるように調製した。酸化亜鉛及び酸化スズ微粒子を用いたペーストでは16質量%とした。酸化亜鉛及び酸化スズの場合は、金属酸化物微粒子1gに対して、金属アルコキシド溶液5.25gの比で混合した。

[0166] 金属酸化物微粒子と金属アルコキシド溶液は、密閉容器中においてマグネチックスターラーによって2時間攪拌して均一なペーストを得た。導電性基板へのペーストの塗布方法は、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法などを用いることが可能であり、適当なペースト粘度は塗布方法によって適宜選択した。ここでは簡便にガラス棒で塗布する方法（ドクターブレード法に類似）を用いた。この場合、適当なペースト粘度を与える金属酸化物微粒子の濃度は概ね5～30質量%の範囲となった。

[0167] 金属アルコキシドの分解によって生成するアモルファス金属酸化物の厚さは本実験では0.1～0.6nm程度の範囲にあり、適切な範囲の厚さとすることができた。

[0168] （導電性基板上へのペーストの塗布と風乾処理）

スズドープ酸化インジウム（ITO）導電膜付きポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム基板（ $20\Omega/\text{cm}^2$ ）又はフッ素ドープ酸化スズ（FTO）導電膜付きガラス基板（ $10\Omega/\text{cm}^2$ ）に、スペーサとして粘着テープ2枚を一定間隔で平行に貼り付け、上記の方法に従って調製した各ペーストを、ガラス棒を用いて均一に塗布した。

ペーストを塗布後、色素吸着前に、UVオゾン処理、UV照射処理、又は乾燥処理の有無について条件を変えて多孔質膜を作製した。

[0169] （乾燥処理）

導電性基板へ塗布した後の膜を大気中室温において2分程度で風乾した。この過程でペースト中の金属アルコキシドが大気中の水分によって加水分解を受け、Tiアルコキシド、Zrアルコキシド、Nbアルコキシドからそれぞれアモルファスの酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブが形成され

た。

生成したアモルファス金属酸化物が、金属酸化物微粒子同士及び膜と導電性基板を接着する役割を果たすため、風乾するのみで機械的強度と付着性に優れた多孔質膜が得られた。

[0170] (UVオゾン処理)

UVオゾン処理には日本レーザー電子社製のNL-UV253 UVオゾンクリーナーを用いた。UV光源には185 nmと254 nmに輝線を持つ4.5 W水銀ランプ3個を備えており、試料を光源から約6.5センチの距離に水平に配置した。チャンバー中に酸素気流を導入することでオゾンが発生する。本実施例においてはこのUVオゾン処理を2時間行なった。なお、このUVオゾン処理によるITO膜及びFTO膜の導電性の低下は全く見られなかった。

[0171] (UV処理)

チャンバー中を窒素置換して処理を行う以外は同様に、前記UVオゾン処理と同様に、2時間処理を行った。このUV処理によるITO膜及びFTO膜の導電性の低下はまったく見られなかった。

[0172] (色素吸着)

色素には表7記載の色素を用いて、各色素の0.5 mMのエタノール溶液を調製した。本実験では上記のプロセスで作製した多孔質膜を100℃のオーブンで1時間乾燥した後に増感色素の溶液に浸漬し、そのまま室温で50分間放置して酸化チタン表面に色素を吸着させた。色素吸着後の試料はエタノールで洗浄し、風乾した。

[0173] (光電気化学電池の作製と電池特性評価)

色素吸着後の多孔質膜が形成された導電性基板を光電極とし、これと白金微粒子をスパッタリングにより修飾したITO/PETフィルム又はFTO/ガラス対極を対向させて、光電気化学電池を試作した。上記光電極の実効面積は約0.2 cm²とした。電解質溶液には0.5 MのLiI, 0.05 MのI₂, 0.5 Mのt-ブチルピリジンを含む3-メトキシプロピオニトリル

を用い、毛管現象によって両電極間のギャップに導入した。

[0174] 電池性能の評価は、一定光子数 (1016 cm^{-2}) 照射下での光電流作用スペクトル測定及びAM1.5 擬似太陽光 (100 mW/cm^2) 照射下でのI-V測定により行なった。これらの測定には分光計器社製のCEP-2000型分光感度測定装置を用いた。得られた変換効率を表7Aに示す。

変換効率が2.0%以上のものを◎、0.8%以上2.0%未満のものを○、0.3%以上0.8%未満のものを△、0.3%未満のものを×として表示し、変換効率が0.8%以上のものを合格とし、0.3%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価し、この結果を表7に耐久性として示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

[0175] [表7A]

表7A

試料番号	基板	酸化チタン前処理	色素番号	M	UVオゾン	UV	乾燥	変換効率	耐久性	備考
7A-1	FTO/ガラス	あり	XF	In	○	×	○	◎	◎	本発明
7A-2	FTO/ガラス	あり	XF	In	×	○	○	◎	○	本発明
7A-3	FTO/ガラス	あり	XF	In	×	×	○	○	○	本発明
7A-4	FTO/ガラス	あり	XF	In	×	×	×	○	○	本発明
7A-5	FTO/ガラス	なし	XF	In	×	×	○	○	○	本発明
7A-6	FTO/ガラス	あり	XF	In	○	×	○	○	○	本発明
7A-7	ITO/PET	あり	XF	In	○	×	○	◎	○	本発明
7A-8	ITO/PET	あり	XF	In	×	×	○	○	○	本発明
7A-9	FTO/ガラス	あり	ZE	In	○	×	○	○	△	比較例
7A-10	FTO/ガラス	あり	ZE	In	×	○	○	○	×	比較例
7A-11	FTO/ガラス	あり	ZE	In	×	×	○	△	×	比較例
7A-12	FTO/ガラス	あり	ZE	In	×	×	×	△	×	比較例
7A-13	FTO/ガラス	なし	ZE	In	×	×	○	△	×	比較例
7A-14	FTO/ガラス	あり	ZE	In	○	×	○	△	×	比較例
7A-15	ITO/PET	あり	ZE	In	○	×	○	△	△	比較例
7A-16	ITO/PET	あり	ZE	In	×	×	○	△	×	比較例

[0176] 表7Aにおいて、「UVオゾン」、「UV」、「乾燥」の欄はそれぞれ、多孔質膜の形成後、増感色素吸着前における、UVオゾン処理、UV照射処理、乾燥処理の有無を表す。処理したものが「○」であり、処理なしのものが「×」である。

[0177] 表7Aの「酸化チタンの前処理」の欄は、酸化チタン微粒子の前処理（450℃のオーブンで30分間熱処理）の有無を示す。試料6、14、22は、

高 T T I P 濃度（酸化チタン：T T I P のモル比が 1 : 0. 3 5 6）のペーストを用いた試料を表す。他の試料（試料 1 ~ 5, 7 ~ 1 3, 2 3, 2 4）は全て酸化チタン：T T I P = 1 : 0. 0 3 5 6 のペーストを用いた。

[0178] 表 7 A からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、多孔質膜の形成後、増感色素吸着前における、U V オゾン処理、U V 照射処理、乾燥処理の有無にかかわらず、合格レベルの変換効率が得られることがわかった。さらに 5 0 0 時間経過後の変換効率が初期値の 6 0 % 以上と、優れた耐久性を示した。

これに対して、比較色素を用いた場合には、変換効率の初期値が合格レベルのものもあるが、耐久性に問題があることがわかった。

[0179] [実験 7 B]

（光電気化学電池の作製）

下記の表 7 B に記載された色素（X F）と併用する色素を含むエタノール溶液を作製した。色素（X F）の濃度は、0. 2 5 モル／L とし、併用する色素の濃度は、0. 2 5 モル／L とした。それ以外は、実験 7 A と同様の方法で、光電気化学電池を作製した。

[0180] （光電変換効率の測定）

上記の方法で作製した光電気化学電池について、実験 7 A と同様の方法で光電変換特性を測定し、実験 7 A と同様の方法でその性能について評価した。その結果を表 7 B に示す。

[0181] [表 7B]

表 7 B

試料番号	基板	酸化チタン前処理	色素番号	M	併用する色素	UVオゾン	UV	乾燥	変換効率	耐久性	備考
7B-1	FTO/ガラス	あり	X F	In	Q32	○	×	○	◎	◎	本発明
7B-2	FTO/ガラス	あり	X F	In	Q32	×	○	○	◎	○	本発明
7B-3	FTO/ガラス	あり	X F	In	Q32	×	×	○	◎	○	本発明
7B-4	FTO/ガラス	あり	X F	In	Q32	×	×	×	◎	○	本発明
7B-5	FTO/ガラス	なし	X F	In	Q32	×	×	○	◎	○	本発明
7B-6	FTO/ガラス	あり	X F	In	Q32	○	×	○	◎	○	本発明
7B-7	ITO/PET	あり	X F	In	Q32	○	×	○	◎	○	本発明
7B-8	ITO/PET	あり	X F	In	Q32	×	×	○	◎	○	本発明

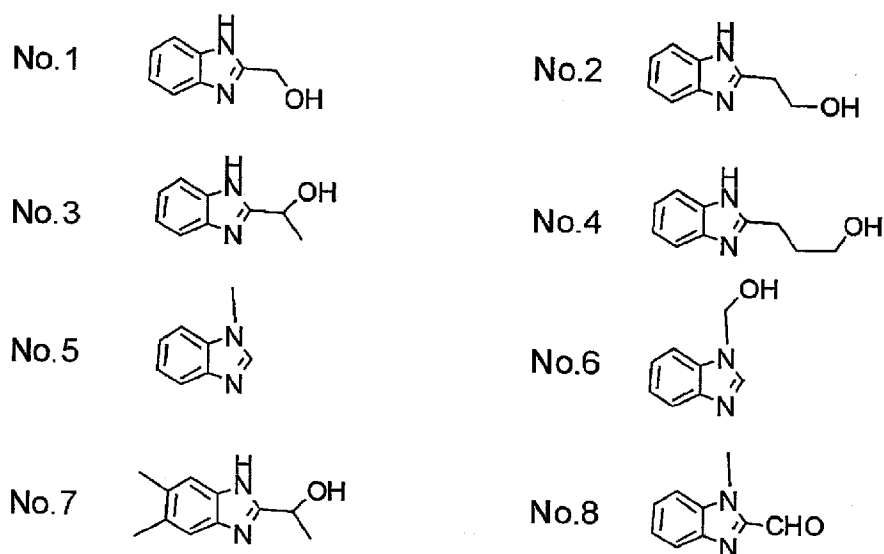
表 7 B からわかるように、色素を併用した光電気化学電池は、多孔質膜の形成後、増感色素吸着前における、U V オゾン処理、U V 照射処理、乾燥処

理の有無にかかわらず、高い光電変換効率を示し、500時間経過後の変換効率が初期値の60%以上と、優れた耐久性を示した。

[0182] [実験8]

溶媒としてアセトニトリルを用い、ヨウ化リチウム0.1mol/L、ヨウ素0.05mol/L、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム0.62mol/Lを溶解した電解質溶液を調製した。ここに下記に示すNo. 1～No. 8のベンズイミダゾール系化合物をそれぞれ濃度0.5mol/Lになるように別々に添加し、溶解した。

[0183] [化24]



[0184] No. 1～No. 8のベンズイミダゾール系化合物電解液を、導電性ガラスに表8記載の色素を担持した多孔質酸化チタン半導体薄膜（厚さ15μm）に滴下した。ここにポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー（厚さ25μm）をのせ、白金対電極でこれを覆い、光電変換素子を作製した。

得られた光電変換素子に、Xeランプを光源として強度100mW/cm²の光を照射した。表9に得られた開放電圧と光電変換効率を示す。

[0185] (結果の評価)

(i) 開放電圧は、7.0V以上のものを◎、6.5V以上7.0V未満のものを○、6.0V以上6.5V未満のものを△、6.0V未満のものを×

として表示し、6. 5 V以上を合格とした。

(i i) 変換効率が5. 0 %以上のものを◎、4. 0 %以上5. 0 %未満のものを○○、3. 0 %以上4. 0 %未満のものを○、2. 0 %以上3. 0 %未満のものを△、2. 0 %未満のものを×として表示し、変換効率が3. 0 %以上のものを合格とし、3. 0 %未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し5 0 0時間後の変換効率が9 0 %以上のものを◎、6 0 %以上9 0 %未満のものを○、4 0 %以上6 0 %未満のものを△、4 0 %未満のものを×として評価し、その結果を耐久性として表8に示す。変換効率の初期値に対し5 0 0時間後の変換効率が6 0 %以上のものを合格とし、6 0 %未満のものを不合格とした。

なお、表8には、ベンズイミダゾール系化合物を加えていない電解液を用いた光電変換素子の結果も示した。

[0186] [表8]

表8

試料番号	ベンズイミダゾール系化合物	色素番号	M	開放電圧 /V	変換効率	耐久性	備考
8-1	No.1	XH	Sn	◎	◎	◎	本発明
8-2	No.2	XH	Sn	◎	◎	○	本発明
8-3	No.3	XH	Sn	◎	◎	○	本発明
8-4	No.4	XH	Sn	◎	◎	○	本発明
8-5	No.5	XH	Sn	◎	◎	○	本発明
8-6	No.6	XH	Sn	◎	◎	◎	本発明
8-7	No.7	XH	Sn	○	◎	○	本発明
8-8	No.8	XH	Sn	○	○	○	本発明
8-9	なし	XH	Sn	○	○	○	本発明
8-10	No.1	ZA	Sn	◎	○	△	比較例
8-11	No.2	ZA	Sn	◎	○	×	比較例
8-12	No.3	ZA	Sn	◎	○	×	比較例
8-13	No.4	ZA	Sn	◎	○	×	比較例
8-14	No.5	ZA	Sn	◎	○	×	比較例
8-15	No.6	ZA	Sn	◎	○	△	比較例
8-16	No.7	ZA	Sn	○	○	△	比較例
8-17	No.8	ZA	Sn	○	○	×	比較例
8-18	なし	ZA	Sn	○	○	×	比較例

表8からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、開放電圧及び変換効率の初期値がともに合格レベルであり、さらに5 0 0時間経過後の変換効率が初期値の6 0 %以上と、優れた耐久性を示した。

これに対して、比較色素を用いた場合には、開放電圧と変換効率の初期値

は合格レベルであるが、耐久性に問題があることがわかった。

[0187] [実験9]

(光電気化学電池1)

以下に示す手順により、特開2004-152613号公報の図1に示した光電極10と同様の構成を有する光電極（ただし、半導体電極2を2層構造とした。）を作製し、更に、この光電極を用いた以外は特開2004-152613号公報の図1に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電気化学電池（半導体電極2の受光面F2の面積： 1 cm^2 ）を作製した。なお、当該2層構造を有する半導体電極2の各層について、透明電極1に近い側に配置される層を「第1の層」、多孔体層PSに近い側に配置される層を「第2の層」という。

[0188] まず、平均粒子径25 nmのP25粉末（Degussa社製、商品名）と、これと粒子径の異なる酸化チタン粒子、P200粉末（平均粒子径：200 nm、Degussa社製、商品名）とを用い、P25とP200の合計の含有量が15質量%で、P25とP200との質量比が、P25：P200=30：70となるように、これらにアセチルアセトン、イオン交換水、界面活性剤（東京化成社製、商品名；「Triton-X」）を加え、混練して第2の層形成用のスラリー、以下、「スラリー1」とする）を調製した。

次に、P200を使用せず、P25のみを使用したこと以外は、前述のスラリー1と同様の調製手順により第1の層形成用のスラリー（P1の含有量；15質量%、以下、「スラリー2」とする）を調製した。

[0189] 一方、ガラス基板（透明導電性ガラス）上に、フッ素ドーパされた SnO_2 導電膜（膜厚：700 nm）を形成した透明電極（厚さ：1.1 mm）を準備した。そして、この SnO_2 導電膜上に、上述のスラリー2をバーコーダで塗布し、次いで乾燥させた。その後、大気中、450℃で30分間焼成した。このようにして、透明電極上に、半導体電極2の第1の層を形成した。

[0190] 更に、スラリー1を用いて、上述と同様の塗布と焼成とを繰り返すことに

より、第1の層上に、第2の層を形成した。このようにして、 SnO_2 導電膜上に半導体電極2（受光面の面積； 1.0 cm^2 、第1層と第2層の合計厚さ； $10\text{ }\mu\text{m}$ （第1の層の厚さ； $3\text{ }\mu\text{m}$ 、第2の層の厚さ； $7\text{ }\mu\text{m}$ ））を形成し、増感色素を含有していない状態の光電極10を作製した。

[0191] 次に、色素として表9記載の色素のエタノール溶液（各増感色素の濃度； $3 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ ）を調製した。この溶液に前記光電極10を浸漬し、 80°C の温度条件のもとで20時間放置した。これにより、半導体電極の内部に増感色素を合計で約 $1.0 \times 10^{-7}\text{ mol/cm}^2$ 吸着させた。

[0192] 次に、上記の光電極と同様の形状と大きさを有する対極CEを作製した。まず、透明導電性ガラス上に、塩化白金酸六水和物のイソプロパノール溶液を滴下し、大気中で乾燥した後に 450°C で30分焼成処理することにより、白金焼結対極CEを得た。なお、この対極CEには予め電解質Eの注入用の孔（直径 1 mm ）を設けておいた。

[0193] 次に、溶媒となるメトキシアセトニトリルに、ヨウ化亜鉛と、ヨウ化-1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムと、ヨウ素と、4-tert-ブチルピリジンとを溶解させて液状電解質（ヨウ化亜鉛の濃度； 10 mmol/L 、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウムの濃度； 0.6 mol/L 、ヨウ素の濃度； 0.05 mol/L 、4-tert-ブチルピリジン濃度； 1 mol/L ）を調製した。

[0194] 次に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有する三井デュポンポリケミカル社製のスペーサS（商品名：「ハイミラン」、エチレン／メタクリル酸ランダム共重合体アイオノマーフィルム）を準備し、特開2004-152613号公報の図1に示すように、光電極と対極とをスペーサを介して対向させ、それぞれを熱溶着により張り合わせて電池の筐体（電解質未充填）を得た。

次に、液状電解質を対極の孔から筐体内に注入した後、孔をスペーサと同素材の部材で塞ぎ、更に対極の孔にこの部材を熱溶着させて孔を封止し、光電気化学電池1を完成させた。

[0195] (光電気化学電池 2)

液状電解質におけるヨウ化亜鉛の濃度を 50 mmol/L としたこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順及び条件で光電気化学電池 2 を作製した。

[0196] (光電気化学電池 3)

液状電解質におけるヨウ化亜鉛の代わりにヨウ化リチウムを添加し、液状電解質におけるヨウ化リチウムの濃度を 20 mmol/L としたこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順及び条件で比較光電気化学電池 1 を作製した。

[0197] (比較電気化学電池 4)

液状電解質におけるヨウ化亜鉛の代わりにヨウ化リチウムを添加し、液状電解質におけるヨウ化リチウムの濃度を 100 mmol/L としたこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順及び条件で比較光電気化学電池 4 を作製した。

[0198] (試験と評価)

以下の手順により、光電気化学電池 1～4 を用いた試料について、変換効率を測定した。

電池特性評価試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム製、商品名；「WXS-85-H型」）を用い、AM フィルター（AM1.5）を通したキセノンランプ光源からの疑似太陽光の照射条件を、 100 mW/cm^2 とする（いわゆる「1 Sun」の照射条件）測定条件の下で行った。

[0199] 各光電気化学電池について、I-V テスターを用いて室温にて電流-電圧特性を測定し、これらから変換効率を求めた。得られた結果を表 9（1 Sun の照射条件）の「初期値」として示す。また、 60°C 、1 Sun 照射で、 10Ω 負荷での作動条件で、変換効率の 300 時間経過後の変換効率の結果も表 10 に示す。変換効率の初期値が 2.5% 以上を合格、2.5% 未満を不合格とした。また 300 時間経過後の変換効率の低下率が初期値に対し 20% 以下のものを合格、20% を越えるものを不合格とした。

[0200] [表9]

表9

試料番号	光電気化学電池	色素番号	M	変換効率(%)		備考
				初期値	300時間後の低下率	
9-1	光電気化学電池1	XI	In	3.2	12.5	本発明
9-2	光電気化学電池2	XI	In	3.1	16.1	本発明
9-3	光電気化学電池3	XI	In	3.0	20.0	本発明
9-4	光電気化学電池4	XI	In	2.9	17.2	本発明
9-5	光電気化学電池1	ZB	In	2.1	42.9	比較例
9-6	光電気化学電池2	ZB	In	2.0	50.0	比較例
9-7	光電気化学電池3	ZB	In	2.0	45.0	比較例
9-8	光電気化学電池4	ZB	In	2.0	65.0	比較例

表9からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、変換効率の初期値がともに合格レベルであり、さらに300時間経過後の変換効率の低下率が20%以下と、優れた耐久性を示した。

これに対して、比較色素を用いた場合には、変換効率の初期値も、耐久性も合格レベルに到達しなかった。

[0201] [実験10]

1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をフッ素樹脂コーティングした内容積200mlのステンレス製容器に二酸化チタン微粒子（日本アエロジル（株）製、Degussa P-25）15g、水45g、分散剤（アルドリッチ社製、Triton X-100）1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ（ニッカトー社製）30gを入れ、サンドグライNDERミル（アイメックス社製）を用いて1500rpmで2時間分散処理した。得られた分散液からジルコニアビーズを濾別した。得られた分散液中の二酸化チタン微粒子の平均粒径は2.5 μ mであった。なお粒径はMALVERN社製のマスターサイザー（商品名）により測定した。

[0202] 2. 色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極A）の作製

フッ素をドーブした酸化スズを被覆した縦20mm、横20mmの導電性ガラス板（旭ガラス（株）製、TCOガラス-U，表面抵抗：約30 Ω /m²）を準備し、その導電層側の両端（端から3mmの幅の部分）にスペーサー

用粘着テープを張った後で、導電層上にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。分散液の塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこの半導体塗布ガラス板を電気炉（ヤマト科学（株）製マッフル炉F P - 3 2 型）に入れ、4 5 0 °Cで3 0 分間焼成した。半導体塗布ガラス板を取り出し冷却した後、表1 1 に示す色素のエタノール溶液（濃度： $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）に3時間浸漬した。色素が吸着した半導体塗布ガラス板を4 - t e r t - b u t y l p i r i d i n e に1 5 分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥させて、色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極A）を得た。電極Aの色素増感酸化チタン微粒子層の厚さは1 0 μm であり、酸化チタン微粒子の塗布量は2 0 g/m^2 であった。また色素の吸着量は、その種類に応じて0. 1 ~ 1 0 mmol/m^2 の範囲内であった。

[0203] 3. 光電気化学電池aの作製

溶媒としては、アセトニトリルと3 - メチルー2 - オキサゾリジノンとの体積比9 0 / 1 0 の混合物を用いた。この溶媒に、ヨウ素と電解質塩として、1 - メチルー3 - ヘキシルイミダゾリウムのヨウ素塩を加えて、0. 5 mol/L の電解質塩および0. 0 5 mol/L のヨウ素を含んだ溶液を調製した。この溶液に、（溶媒+窒素含有高分子化合物+塩）1 0 0 質量部に対し、窒素含有高分子化合物（ α ）を1 0 質量部加えた。さらに窒素含有高分子化合物の反応性窒素原子に対する求電子剤（ β ）を0. 1 モル混合し、均一な反応溶液とした。

[0204] 一方、前記電極Aの色素増感酸化チタン微粒子層の上にスペーサーを介して白金を蒸着したガラス板からなる対極の白金薄膜側を載置し、導電性ガラス板と白金蒸着ガラス板とを固定した。得られた組立体の開放端を上記電解質溶液に浸漬し、毛細管現象により色素増感酸化チタン微粒子層中に反応溶液を浸透させた。

次いで8 0 °Cで3 0 分間加熱して、架橋反応を行った。このようにして、特開2 0 0 0 - 3 2 3 1 9 0 号公報の図2 に示す通り、導電性ガラス板1 0 の導電層1 2 上に、色素増感酸化チタン微粒子層2 0、電解質層3 0、およ

び白金薄膜 42 およびガラス板 41 からなる対極 40 が順に積層された本発明の光電気化学電池 a-1 (試料番号 10-1) を得た。

また色素と電解質組成物の組成の組み合わせを表 10 に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、光電気化学電池 a-2 (試料番号 10-4) を得た。

[0205] 4. 光電気化学電池 b、c の作製

(1) 光電気化学電池 b

前述のようにして本発明の色素により色素増感された酸化チタン微粒子層からなる電極 A (縦 20 mm、横 20 mm) を同じ大きさの白金蒸着ガラス板にスペーサーを介して重ねあわせた。次に両ガラス板の隙間に毛細管現象を利用して電解液 (アセトニトリルと 3-メチル-2-オキサゾリジノンとの体積比 90/10 の混合物を溶媒としたヨウ素 0.05 mol/L、ヨウ化リチウム 0.5 mol/L の溶液) を浸透させて、光電気化学電池 b-1 を作製した。また色素を表 10 に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、光電気化学電池 b-2 (試料番号 10-5) を得た。

[0206] (2) 光電気化学電池 c (特開平 9-27352 号に記載の電解質)

前述のようにして本発明の色素により色素増感された酸化チタン微粒子層からなる電極 A (20 mm × 20 mm) 上に、電解液を塗布し、含浸させた。なお電解液は、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル (日本油脂化学 (株) 製, ブレンマー PE-350) 1 g と、エチレングリコール 1 g と、重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (日本チバガイギー (株) 製, ダロキュア 1173) 20 mg を含有した混合液に、ヨウ化リチウム 500 mg を溶解し 10 分間真空脱気することにより得た。次に前記混合溶液を含浸させた多孔性酸化チタン層を減圧下に置くことにより、多孔性酸化チタン層中の気泡を除き、モノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性酸化チタン層の微細空孔内に充填した。このようにして得られたものをヨウ素雰囲気 30 分間曝して、高分子化合物中にヨウ素を拡散させた後

、白金蒸着ガラス板を重ね合わせ、光電気化学電池 c-1（試料番号 10-3）を得た。また色素を表 10 に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、光電気化学電池 c-2（試料番号 10-6）を得た。

[0207] 5. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電機（株）製）の光を AM1.5 フィルター（Oriental社製）およびシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通すことにより、紫外線を含まない模擬太陽光とした。光強度は 89 mW/cm^2 とした。

[0208] 前述の光電気化学電池の導電性ガラス板 10 と白金蒸着ガラス板 40 にそれぞれワニ口クリップを接続し、各ワニ口クリップを電流電圧測定装置（ケースレー SMU238 型（商品名））に接続した。これに導電性ガラス板 10 側から模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置により測定した。これにより求められた光電気化学電池の変換効率の初期値と、300 時間連続照射時の変換効率の低下率を表 10 に示す。変換効率の初期値が 2.7% 以上を合格、2.7% 未満を不合格とした。また 300 時間経過後の変換効率の低下率が 20% 以下の場合を合格、20% を越える場合を不合格とした。

[0209] [表10]

表10

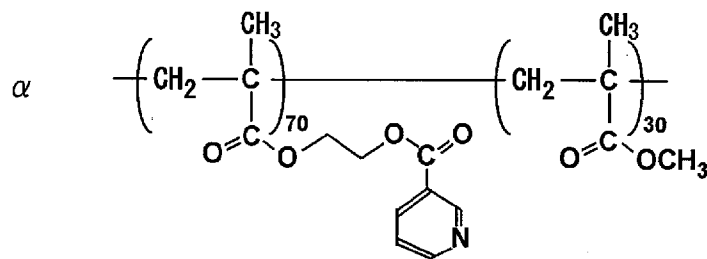
試料番号	光電気化学電池	窒素含有高分子	求電子剤	色素番号	M	変換効率		備考
						初期値 (%)	300h後の低下率 (%)	
10-1	光電気化学電池a-1	α	β	XF	Sn	3.4	7	本発明
10-2	光電気化学電池b-1	なし	なし	XF	Sn	3.2	10	本発明
10-3	光電気化学電池c-1	なし	なし	XF	Sn	3.1	15	本発明
10-4	光電気化学電池a-2	α	β	ZC	Sn	2.7	55	比較例
10-5	光電気化学電池b-2	なし	なし	ZC	Sn	2.8	77	比較例
10-6	光電気化学電池c-2	なし	なし	ZC	Sn	2.8	63	比較例

（備考）

（1）色素の記号は本文中に記載の通りである。

（2）窒素含有高分子 α 、求電子剤 β は以下の化合物を示す。

[化25]



[化26]

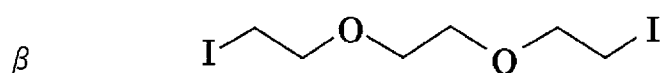


表10からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、変換効率の初期値が合格レベルであり、さらに300時間経過後の変換効率の低下率が15%以下と、優れた耐久性を示した。

これに対して、比較色素を用いた場合には、変換効率の初期値は合格レベルであるが、耐久性に問題があることがわかった。

[0210] [実験11]

ゾルゲル法によって調製した懸濁液を用いてスクリーン印刷によりTiO₂の多孔質層をFTOガラス上に塗布し450℃で焼成した。これを本発明の色素XA（中心金属はSn）及び下記色素ZB（中心金属はCu）の1.0×10⁻⁴mol/Lエタノール溶液中に浸漬することで、これらの色素をそれぞれ多孔質層に吸着させた。

[0211] 次に、100mgの2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレンを5mLのクロロホルムに溶解した。上記の、色素XA（中心金属はSn）と色素ZB（中心金属はCu）が吸着された多孔質層に、このクロロホルム溶液を軽く塗布して、多孔質層の細孔内にしみこませた。次に溶液の一滴を直接表面に置いて室温で乾燥した。ついで被覆支持体を蒸着装置に装着して、約10⁻⁵ミリバールの真空下の熱蒸着によってさらに厚さ100nmの2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレンの層を形成した。さらに蒸着

装置内でこの被覆支持体に対極として厚さ200nmの金の層を被覆した。

[0212] このように調製した試料を高圧ランプ、光学フィルター、レンズおよびマウンティングを含む光学装置に取り付けた。フィルターを使用するとともに、レンズを適切な場所に設置することにより、照射光の強度を変えることができた。金の層と SnO_2 層とに接点を付け、試料を照射している間、電流測定装置に示した装置に取り付けた。測定のために、適当な光学フィルターを用い波長が430nm未満の光を遮断した。さらに放射線の強度を約1000 W/m^2)にほぼ一致するように装置を調整した。

[0213] 金の層および SnO_2 層に接点を付け、また試料を照射している間は両接点をポテンシオスタットに接続した。外部電圧をかけずに色素(ZB(中心金属はCu))を用いた試料では約90nAの電流を生じたが、本発明の色素XA(中心金属はSn)を用いた試料では約190nAの電流を生じた。どちらの試料の場合も照射しないと電流は消失した。

[0214] [実験12]

特開2000-90989の実施例1と同様に作製したタンデムセルにおいて、本発明の色素XA(中心金属はIn)を用いた光電気化学電池と、比較色素ZB(中心金属はCu)を用いた光電気化学電池を作製した。これらの光電気化学電池の変換効率を測定したところ、本発明の光電気化学電池の変換効率は、比較光電気化学電池に対し、50%大きな値を示し、優れた特性を示すことがわかった。

[0215] [実験13]

(1) 多孔質半導体層のヘイズ率の測定

チタンイソプロポキシド125mlを0.1Mの硝酸水溶液(キシダ化学株式会社製)750mlに滴下し、80℃で8時間加熱して、加水分解反応をさせることにより、ゾル液を調製した。得られたゾル液をチタン製オートクレーブにて250℃で15時間保持し、粒子成長させ、その後、超音波分散を30分間行うことにより、平均一次粒径20nmの酸化チタン粒子を含むコロイド溶液を得た。

[0216] 得られた酸化チタン粒子を含むコロイド溶液を、エバポレーターにて、酸化チタンが10wt%の濃度になるまでゆっくりと濃縮した後、ポリエチレングリコール（キシダ化学株式会社製、重量平均分子量：200000）を酸化チタンに対する質量比で40%添加し、攪拌することにより、酸化チタン粒子が分散した懸濁液を得た。

[0217] 透明導電膜2として SnO_2 膜を形成したガラス基板1の透明導電膜2側に、調製した酸化チタン懸濁液をドクターブレード法で塗布し、縦10mm、横10mm程度の塗膜を得た。この塗膜を120℃で30分間予備乾燥し、さらに酸素雰囲気下、500℃で30分間焼成し、第1層多孔質光電変換層4の第1層多孔質半導体層となる、膜厚が10 μm 程度の酸化チタン膜を形成した。

[0218] 次に、市販の酸化チタン微粒子（テイカ社製、製品名：TITANIX JA-1、粒径約180nm）4.0gと酸化マグネシウム粉末（キシダ化学株式会社製）0.4gを蒸留水20mlに入れ、塩酸で $\text{pH}=1$ に調整した。さらに、ジルコニアビーズを加え、この混合溶液をペイントシェイカーで25℃で8時間分散処理した。その後、ジルコニアビーズを取り除き、ポリエチレングレコール（キシダ化学株式会社製、重量平均分子量：200000）を酸化チタンに対する質量比で40%添加し、攪拌することにより、酸化チタン粒子が分散した懸濁液を得た。

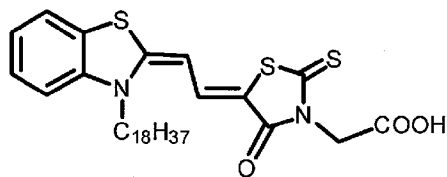
第1層多孔質半導体層の酸化チタン膜を形成したガラス基板1の第1層多孔質半導体層上に、上記の酸化チタン懸濁液をドクターブレード法で塗布し、塗膜を得た。この塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、さらに酸素雰囲気下、約50℃で60分間焼成し、第2層多孔質光電変換層5の第2層多孔質半導体層となる、膜厚が22 μm 程度の酸化チタン膜1を形成した。多孔質半導体層のヘイズ率を測定したところ、84%であった。

[0219] (2) 色素の半導体微粒子層への吸着

吸収スペクトルにおける最大感度吸収波長領域を短波長側に有する色素（第1色素）として、下記のメロシアニン系色素S-2又はQ5をエタノール

に溶解して、濃度 3×10^{-4} モル／リットルの第 1 色素の吸着用色素溶液を調製した。

[化27]



S - 2

[0220] 透明導電膜と多孔質半導体層を具備したガラス基板を、約 50°C に加温した上記の第 1 色素の吸着用色素溶液に 25°C で 10 分間浸漬させて、多孔質半導体層に第 1 色素を吸着させた。その後、ガラス基板 1 を無水エタノールで数回洗浄し、約 60°C で約 20 分間乾燥させた。次いで、ガラス基板を 0.5 N-塩酸に約 10 分間浸漬させ、その後エタノールで洗浄して、第 2 層多孔質半導体層に吸着された過剰の第 1 色素を除去した。さらに、ガラス基板を約 60°C で約 20 分間乾燥させた。

[0221] 次に、吸収スペクトルにおける最大感度吸収波長領域を長波長側に有する色素（第 2 色素）として、表 1 1 記載の色素をエタノールに溶解して、濃度 3×10^{-4} モル／リットルの第 2 色素の吸着用色素溶液を調製した。

上記の透明導電膜と第 1 色素が吸着された多孔質半導体層を具備したガラス基板を、室温、常圧で第 2 色素の吸着用色素溶液に 15 分間浸漬させて、多孔質半導体層に第 2 色素を吸着させた。その後、ガラス基板を無水エタノールで数回洗浄し、約 60°C で約 20 分間乾燥させた。ここで多孔質半導体層のヘイズ率を測定したところ、84%（S-2 を使用した場合）、85%（本発明の色素を使用した場合）であった。

[0222] 次に、3-メトキシプロピオニトリル溶媒に、ジメチルプロピルイミダゾリウムヨードが濃度 0.5 モル／リットル、ヨウ化リチウムが濃度 0.1 モル／リットル、ヨウ素が濃度 0.05 モル／リットルになるように溶解させて、酸化還元性電解液を調製した。第 1 色素と第 2 色素を吸着させた多孔質半導体層を具備したガラス基板の多孔質半導体層側と、対向電極層として

白金を具備したITOガラスからなる対極側支持体の白金側とが対向するように設置し、その間に調製した酸化還元性電解液を注入し、周囲をエポキシ系樹脂の封止材により封止して、光電気化学電池を完成した。

[0223] また、第2層多孔質半導体層と第1多孔質半導体層と同じ層とする、すなわち第1多孔質半導体層を形成する酸化チタン懸濁液を用いて第2層多孔質半導体層を形成すること以外は、酸化チタン膜1と同様に酸化チタン膜2を作成し、これを用いて同様に光電気化学電池を作製し、評価した。多孔質光電変換層のヘイズ率は15%（比較色素を使用した場合）、16%（本発明の色素XL（中心金属はIn）を使用した場合）であった。

[0224] 得られた光電気化学電池について、AM-1.5（100mW/cm²）で、変換効率を測定した。変換効率が5.0%以上のものを◎、4.0%以上5.0%未満のものを○○、3.0%以上4.0%未満のものを○、2.0%以上3.0%未満のものを△、2.0%未満のものを×として表示し、変換効率が3.0%以上のものを合格とし、3.0%未満のものを不合格とした。

[0225] [表11]

表11

試料番号	酸化チタン膜	第1色素	第2色素	中心金属M	変換効率	備考
13-1	1	S-2	XM	Sn	◎	本発明
13-2	1	S-2	ZB	Pb	△	比較例
13-3	2	S-2	XM	Sn	◎	本発明
13-4	2	S-2	ZB	Pb	×	比較例
13-5	1	S-2	XN	Pt	◎	本発明
13-6	2	S-2	XN	Pt	◎	本発明
13-7	1	S-2	XA	Hf	○	本発明
13-8	2	S-2	XA	Hf	○	本発明
13-9	1	Q5	XA	Hf	◎	本発明
13-10	2	Q5	XA	Hf	◎	本発明

表11からわかるように、第1色素が吸着された半導体微粒子層の上に、本発明の金属錯体色素が吸着された半導体微粒子層を設けた場合であっても、高い変換効率の光電気化学電池を提供することができた。

[0226] [実験14]

市販の酸化チタン粒子（テイカ株式会社製、平均粒径20nm）4.0g

とジエチレングリコールモノメチルエーテル 20 ml とを、硬質ガラスビーズを使用してペイントシェイカーにより 6 時間分散させて酸化チタン懸濁液を作成した。次いで、この酸化チタン懸濁液を、ドクターブレードを用いて、予め酸化スズ導電層を付着させたガラス板（電極層）に塗布し、100℃で 30 分予備乾燥した後、500℃の電気炉で 40 分間焼成し、ガラス板上に多孔質酸化チタン膜を形成した。これとは別に、本発明の色素をエタノールに溶解させた本発明の色素溶液と、同様に、比較色素をエタノールに溶解させた比較色素の色素溶液を得た。

[0227] 次に、本発明の色素をエタノールに溶解させた色素溶液と、同様に、比較色素をエタノールに溶解させた比較色素の色素溶液を調製した。

これらの色素溶液の濃度は、いずれも、 5×10^{-4} モル／リットルとした。次に、この溶液中に、膜状の酸化チタンが形成された前記のガラス板を入れ、60℃で 60 分間色素吸着を行った後、乾燥することにより、ガラス板上に色素が吸着された多孔質酸化チタン層が形成された光電変換層を形成した（試料 A）。前記試料 A の光電変換層上に、ホール輸送材料としてのポリビニルカルバゾール（重量平均分子量 3,000）のトルエン溶液（1%）を塗布して、減圧乾燥してホール輸送層を形成した（試料 B）。分子間電荷移動錯体としてのエチルカルバゾール 1.95 g 及び 5-ニトロナフトキン 2.03 g を 100 ml アセトンに溶解して、得られた溶液を試料 B のホール輸送層上に繰り返し塗布して伝導層を形成した。次いで、伝導層上に金電極（対電極）を蒸着して光電変換素子を得た（試料 C）。変換効率が 5.0% 以上のものを◎、4.0% 以上 5.0% 未満のものを○○、3.0% 以上 4.0% 未満のものを○、2.0% 以上 3.0% 未満のものを△、2.0% 未満のものを×として表示し、変換効率が 3.0% 以上のものを合格とし、3.0% 未満のものを不合格とした。

[0228]

[表12]

表12

試料番号	色素	中心金属M	変換効率	備考
14-1	XB	In	○	本発明
14-2	XD	In	○	本発明
14-3	XM	In	◎	本発明
14-4	XK	In	◎	本発明
14-5	ZE	In	△	比較例

本発明の色素は光電変換効率に優れ、この系でも合格レベルの変換効率を有する光電変換素子を得ることができた。

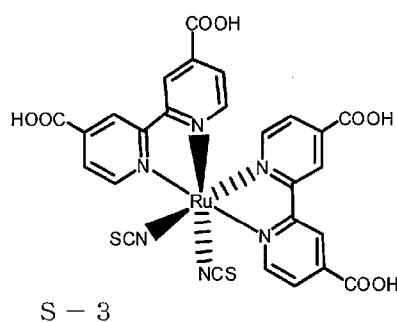
[0229] [実験15]

(1) 第1光電変換層の形成

市販の酸化チタン粒子（テイカ株式会社製、平均粒径30nm）4.0gとジエチレングリコールモノメチルエーテル20mlを硬質ガラスビーズを使用しペイントシェイカーにより6時間分散させ酸化チタン懸濁液を作成した。次いで、この酸化チタン懸濁液をドクターブレードを用いて、予め酸化スズ導電層が付着されたガラス板に塗布し、100℃で30分予備乾燥した後、電気炉で500℃で40分間焼成し、酸化チタン膜を得た。

[0230] これとは別に、下記S-3で表された色素〔cis-dithiocyanine-N-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium〕をエタノールに溶解した。

[0231] [化28]



[0232] この色素の濃度を 3×10^{-4} モル/Lとした。次に、この溶液中に膜状の酸化チタンを形成した前記のガラス板を入れ、60℃で720分間色素吸着

を行ってから乾燥し、表 1 3 記載の第 1 色素が吸着された第 1 光電変換層（試料 A）を得た。

[0233] （2）第 2 光電変換層の形成

市販の酸化ニッケル粒子（キシダ化学、平均粒径 100 nm）4.0 g とジエチレングリコールモノメチルエーテル 20 ml をガラスビーズを使用しペイントシェイカーで 8 時間分散させ酸化ニッケル懸濁液を作製し、その後ガラスビーズを取り除いた。次いで、この酸化チタン懸濁液をドクターブレードを用いて、酸化スズ導電層が付着されたガラス板に塗布し、100℃で 30 分予備乾燥した後、300℃で 30 分間焼成し、酸化ニッケル膜を得た。

[0234] これとは別に、本発明の色素をジメチルスルホキシドに溶解し、濃度が 1×10^{-4} モル/L の色素溶液を得た。次に、この溶液中に膜状の酸化チタンを形成した前記のガラス板を入れ、70℃で 60 分間色素吸着を行ってから乾燥し、表 1 3 記載の第 2 色素が吸着された第 2 光電変換層（試料 B）を得た。

[0235] （3）前記の試料 A 上に試料 B を重ね、これら 2 つの電極の間に液体電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の光電変換素子（素子構成 C）を作製した。なお、液体電解質は、アセトニトリル／炭酸エチレンの混合溶媒（体積比が 1 : 4）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たものをを用いた。

[0236] また、前記の試料 A を一方の電極として備え、対電極として白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。2 つの電極の間に液体電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の光電変換素子（素子構成 D）を作製した。

[0237] 得られた光電変換素子（試料 C、及び D）にソーラーシミュレーターで 1000 W/m^2 の強度の光を照射した。変換効率は、6.5%以上のものを◎、6.0%以上 6.5%未満のものを○、5.0%以上 6.0%未満のもの

を△、5.0%未満のものを×として表示し、変換効率が6.0%以上のものを合格とした。

[0238] [表13]

表13

試料番号	素子構成	第1色素	第2色素	中心金属M	変換効率	備考
15-1	C	S-3	XA	Pb	○	本発明
15-2	C	S-3	XB	Sn	◎	本発明
15-3	C	S-3	XI	Mo	◎	本発明
15-4	C	S-3	XJ	Pb	◎	本発明
15-5	C	S-3	ZA	Pb	×	比較例
15-6	D	S-3	—	Pb	×	比較例

本発明の色素は光電変換効率に優れ、この系でも合格レベルの変換効率を有する光電変換素子を得ることができる。

[0239] [実験16]

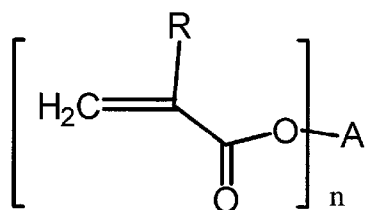
高分子電解質を用いた光電気化学電池を作製し、評価した。酸化チタン膜を作製する塗液は、市販の酸化チタン粒子（テイカ株式会社社製、商品名AMT-600、アナターゼ型結晶、平均粒径30nm、比表面積50m²/g）4.0gとジエチレングリコールモノメチルエーテル20mlとをガラスビーズを使用し、ペイントシェイカーで7時間分散させ、酸化チタン懸濁液を調製した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレードを用いて、11μm程度の膜厚、縦10mm、横10mm程度の面積で、SnO₂を透明導電膜としてガラス基板上に作製された基板上に、透明導電膜側に塗布し、100℃で30分間予備乾燥した後、460℃で40分間酸素下で焼成し、その結果、膜厚が8μm程度の酸化チタン膜Aを作製した。

[0240] 次に表14記載の色素を無水エタノールに濃度3×10⁻⁴モル/リットルで溶解させ吸着用色素溶液を作製した。この吸着用色素溶液中に、上記の通り、得られた酸化チタン膜と透明導電膜を具備した透明基板を容器にそれぞれ入れ、約4時間浸透させることにより色素を吸着させた。その後、無水エタノールで数回洗浄し約60℃で約20分間乾燥させた。

[0241] 次に、下記一般式で表される、単量体を用意した。下記一般式で示される単量体において、Rはメチル基、Aは8つのポリエチレンオキシド基と2

つのポリプロピレンオキシド基と中心核としてブタンテトライル基であり、 n は2～4である。

[化29]



この単量体をプロピレンカーボネート（以下、PCと記載する）に20質量%の濃度で溶解させ、また、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を、上記の単量体に対して1質量%の濃度で溶解させて、単量体溶液を作製した。この単量体溶液を以下の方法で、前記の酸化チタン膜に含浸させた。

真空容器内にビーカーを設置し、その中に、酸化チタン膜Aと透明導電膜を具備した透明基板を入れ、ロータリーポンプで約10分間真空引きした。真空容器内を真空状態に保ちながら上記の単量体溶液をビーカー内に注入し、約15分間含浸させて、酸化チタン中に単量体溶液を十分に染み込ませた。ポリエチレン製セパレーター、PETフィルムと押さえ板を設置し治具で固定した。その後、約85℃で30分間加熱することにより、熱重合させ、酸化チタン膜上に高分子化合物層を形成した。

[0242] 次に、高分子化合物に含浸させる酸化還元性電解液を作製した。酸化還元性電解液は、PCを溶媒として濃度0.5モル／リットルのヨウ化リチウムと濃度0.05モル／リットルのヨウ素を溶解させて作製した。この溶液中に上述の酸化チタン膜Aに作製した高分子化合物を約2時間浸すことにより、高分子化合物中に酸化還元性電解液を染み込ませて高分子電解質を作製した。

[0243] その後、白金膜を具備した導電性基板を設置し、エポキシ系の封止剤にて周囲を封止し素子Aを作成した。

[0244] また、酸化チタン膜Aを色素吸着後、単量体処理を行わずに、PCを溶媒

として濃度 0.5 モル／リットルのヨウ化リチウムと濃度 0.05 モル／リットルのヨウ素を溶解させて作製した酸化還元電解液をそのまま対極との間に注入して封止して素子 B を作成した。素子 A、B を用いて、ソーラーシミュレーターで 1000 W/m^2 の強度の光を照射し、変換効率を測定した。その結果を表 14 に示す。変換効率が 3.5 % 以上のものを◎、2.5 % 以上 3.5 % 未満のものを○、2.0 % 以上 2.5 % 未満のものを△、2.0 % 未満のものを×として表示した。

[0245] [表14]

表 14

試料番号	素子	第1色素	中心金属M	変換効率	備考
16-1	A	XA	Sn	○	本発明
16-2	B	XA	Sn	○	本発明
16-3	A	XG	Nb	◎	本発明
16-4	B	XG	Nb	◎	本発明
16-5	A	XJ	Pb	◎	本発明
16-6	B	XJ	Pb	◎	本発明
16-7	A	XK	Hf	◎	本発明
16-8	B	XK	Hf	◎	本発明
16-9	A	ZE	Sn	×	比較例
16-10	B	ZE	Sn	△	比較例

本発明の色素を用いた場合は、素子 A の場合も、素子 B の場合も、変換効率が合格レベルの光電気化学電池を得ることができた。

[0246] [実験 17]

(光電変換素子の作製)

図 1 に示す光電変換素子を以下のようにして作製した。

ガラス基板上に、透明導電膜としてフッ素をドーピングした酸化スズをスパッタリングにより形成し、これをレーザーでスクライブして、透明導電膜を 2 つの部分に分割した。次に、水とアセトニトリルの容量比 4 : 1 からなる混合溶媒 100 mL にアナターゼ型酸化チタン（日本アエロジル社製の P-25（商品名））を 32 g 配合し、自転／公転併用式のミキシングコンディショナーを使用して均一に分散、混合し、半導体微粒子分散液を得た。この分散液を透明導電膜に塗布し、500℃で加熱して受光電極を作製した。

[0247] その後、同様にシリカ粒子とルチル型酸化チタンとを 40 : 60（質量比

）で含有する分散液を作製し、この分散液を前記の受光電極に塗布し、50℃で加熱して絶縁性多孔体を形成した。次いで対極として炭素電極を形成した。

次に、下記の表15に記載された色素（色素1のみ又は色素1と色素2が混合されたもの）のエタノール溶液に、上記の絶縁性多孔体が形成されたガラス基板を5時間浸漬した。色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンの10%エタノール溶液に30分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られた感光層の厚さは10μmであり、半導体微粒子の塗布量は20g/m²であった。電解液は、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム（0.5モル/L）、ヨウ素（0.1モル/L）のメトキシプロピオニトリル溶液を用いた。

[0248]（光電変換効率の測定）

500Wのキセノンランプ（ウシオ電機社製）の光をAM1.5Gフィルター（Oriental社製）およびシャープカットフィルター（Kenkoレー42、商品名）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は89mW/cm²であった。作製した光電変換素子にこの光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレー238型、商品名）にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の変換効率を測定した結果を下記の表15に示した。結果は、変換効率が7.5%以上のものを◎、7.3%以上7.5%未満のものを○、7.1%以上7.3%未満のものを△、7.1%未満のものを×として評価し、7.1%以上のものを合格とした。

[0249]

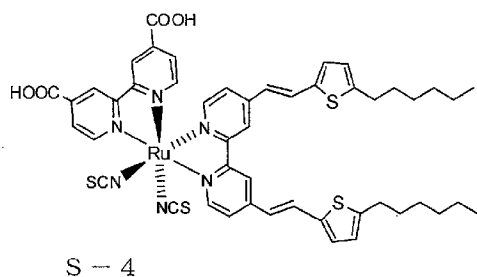
[表15]

表15

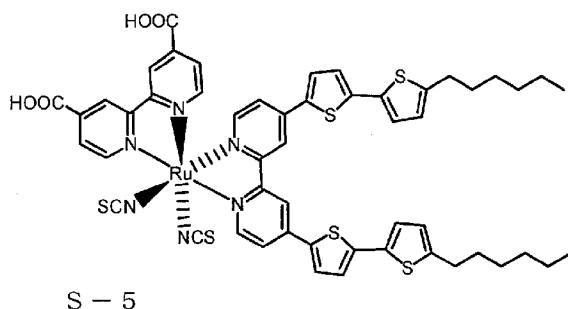
試料番号	増感色素1 吸着溶液濃度 (1×10^{-4} mol/L)	増感色素2 吸着溶液濃度 (1×10^{-4} mol/L)	中心金属 M	変換効率	備考
17-1	S-4 (1.0)	XG (0.1)	Pb	◎	本発明
17-2	S-4 (1.0)	XG (0.5)	Pb	◎	本発明
17-3	S-4 (1.0)	XG (0.1)	Pb	◎	本発明
17-4	S-5 (1.0)	XG (0.1)	Pb	◎	本発明
17-5	S-5 (1.0)	XB (0.5)	Pb	◎	本発明
17-6	S-5 (1.0)	XB (0.1)	Pb	◎	本発明
17-7	S-4 (1.0)	XD (0.1)	Pb	○	本発明
17-8	S-4 (1.0)	XI (0.5)	Pb	◎	本発明
17-9	S-4 (1.0)	XI (0.1)	Pb	◎	本発明
17-10	S-5 (1.0)	XD (0.1)	Pb	○	本発明
17-11	S-5 (1.0)	XI (0.5)	Pb	◎	本発明
17-12	S-5 (1.0)	XI (0.1)	Pb	◎	本発明
17-13	S-4 (1.0)	ZB (0.1)	Pb	×	比較例
17-14	S-5 (1.0)	ZB (0.1)	Pb	×	比較例
17-15	S-4 (1.0)	なし	—	×	比較例
17-16	S-5 (1.0)	なし	—	×	比較例

[0250] 色素S-4、S-5としては、以下のものを使用した。また、色素S-4、S-5の極大吸収波長を測定した。測定は、分光光度計（U-4100（商品名）、日立ハイテック社製）によって行い、溶液はTHF：エタノール＝1：1を用い、濃度が2 μ Mになるように調整した。色素S-4の極大吸収波長は550 nm、S-5の極大吸収波長は545 nmであった。

[化30]



[化31]



[0251] 表15に示されているように、本発明の色素とほかの色素を併用した場合、変換効率は7.5%以上と高い値を示した。これに対して、本発明の色素を含まない場合は、変換効率は7.1%未満と不十分であった。

[0252] [実験18]

1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をフッ素樹脂コーティングした内容積200mLのステンレス製容器に二酸化チタン微粒子（日本アエロジル（株）製、Degussa P-25）15g、水45g、分散剤（アルドリッチ社製、Triton X-100）1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ（ニカトー社製）30gを入れ、サンドグラインダーミル（アイメックス社製）を用いて1500rpmで2時間分散処理した。得られた分散液からジルコニアビーズを濾別した。得られた分散液中の二酸化チタン微粒子の平均粒径は2.5 μ mであった。なお粒径はMALVERN社製のマスターサイザー（商品名）により測定した。

[0253] 2. 色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極A）の作製

フッ素をドーブした酸化スズを被覆した縦20mm、横20mmの導電性

ガラス板（旭ガラス（株）製，TCOガラス－U，表面抵抗：約 $30\ \Omega/\text{m}^2$ ）を準備し、その導電層側の両端（端から3 mmの幅の部分）にスペーサー用粘着テープを張った後で、導電層上にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。分散液の塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこの半導体塗布ガラス板を電気炉（ヤマト科学（株）製マッフル炉FP－32型）に入れ、 450°C で30分間焼成した。半導体塗布ガラス板を取り出し冷却した後、表16に示す色素のエタノール溶液（濃度： $1 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ ）に3時間浸漬した。色素が吸着した半導体塗布ガラス板を4-tert-butylpyridineに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥させて、色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極A）を得た。電極Aの色素増感酸化チタン微粒子層の厚さは $10\ \mu\text{m}$ であり、酸化チタン微粒子の塗布量は $20\ \text{g}/\text{m}^2$ であった。また色素の吸着量は、その種類に応じて $0.1 \sim 10\ \text{mol}/\text{m}^2$ の範囲内であった。

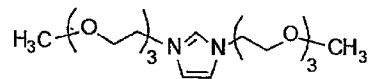
[0254] 3. 色素増感太陽電池の作製

上述のように作製した色素増感電極A（縦20 mm、横20 mm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませ、電解質を酸化チタン電極中に導入した。これにより、図1に示すように、導電性ガラスからなる導電性支持体（ガラスの透明基板上に導電層が設けられたもの）、感光体、電荷移動体、白金からなる対極及びガラスの透明基板を順に積層しエポキシ系封止剤で封止した光電気化学電池を作製した。ただし、電解質組成物の粘度が高く毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませることが困難な場合は、電解質組成物を 50°C に加熱し、これを酸化チタン電極に塗布した後、この電極を減圧下に置き電解質組成物が十分浸透し電極中の空気が抜けた後、白金蒸着ガラス（対極）を重ね合わせて同様に光電気化学電池を作製した。

[0255] 色素を変更して上述の工程を行い、表16に記載のように、光電気化学電池を作製した。各光電気化学電池に用いた電解質組成物としては、下記のヘテロ環4級塩化合物を98質量%及びヨウ素を2質量%含有したものとした

。

[化32]



[0256] 4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電機（株）製）の光をAM1.5フィルター（Oriental社製）及びシャープカットフィルター（Kenko L-37）ことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は70mW/cm²であった。この模擬太陽光を、50℃で色素増感太陽電池に照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）で測定した。また、85℃で1000時間暗所保存後の変換効率の低下率及び500時間連続光照射後の変換効率の低下率も測定した。これらの結果を表16に示す。変換効率の初期値は、3.5%以上のものを◎、2.5%以上3.5%未満のものを○、2.0%以上2.5%未満のものを△、2.0%未満のものを×として表示し、変換効率が2.5%以上のものを合格とした。暗所保存後の変換効率及び連続光照射後の変換効率については、低下率が20%以下のものを合格とした。

[0257] [表16]

表16

試料番号	色素	中心金属M	変換効率	暗所保存後 変換効率 低下率(%)	連続光照射後 変換効率 低下率(%)	備考
18-1	XA	In	○	6	7	本発明
18-2	XC	Pb	○	5	8	本発明
18-3	XG	Pb	◎	10	13	本発明
18-4	ZB	Zn	×	35	40	比較例

[0258] 表16より、本発明の光電気化学電池は、比較例に比べて耐久性が向上していることがわかった。

[0259] [実験19]

下記の方法に従って、光電気化学電池を作製し、評価した。その結果を表17に示す。

(1) 透明導電性支持体の作製

感光性電極用支持体として、表面がフッ素コートされた厚さ0.4 mmのシートの片面に、導電性の酸化スズの薄膜を厚さ200 nmで均一にコーティングして可撓性のある透明導電性支持体を使用した。

[0260] (2) 対極用の導電性シートの作製

厚さ0.4 mmのポリイミド製カプトン（登録商標）フィルムの片面に、真空スパッタリング法によって厚さ300 nmの白金膜で均一に被覆した。面抵抗は $5 \Omega / \text{cm}^2$ であった。

[0261] (3) 半導体微粒子分散液の調製

C. J. BarbeらのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻、p. 3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を 230°C に設定して、二酸化チタン濃度11質量%のアナターゼ型二酸化チタンの分散液を合成した。得られた二酸化チタン粒子の一次粒子のサイズは10~30 nmであった。得られた分散液を、超遠心分離機にかけて、粒子を分離し、凝集物を乾燥した後、メノウ乳鉢上で粉砕して白色粉末の半導体微粒子aを得た。水とアセトニトリルの容量比4:1からなる混合溶媒100 ccに、半導体微粒子aを溶媒100 ccあたり32 gの濃度で添加し、自転／公転併用式のミキシングコンディショナーを使って均一に分散、混合した。この結果、得られた白色の半導体微粒子分散液は、 $50 \sim 150 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ の高粘度のペースト状となり、このまま塗布に用いるのに適した液物性をもっていることがわかった。試料番号19-3は、平均分子量が50万のポリエチレングリコール（PEG）の粉末を、溶媒100 cc当たり7.7 g配合した。その他の半導体微粒子分散液には、半導体微粒子以外の固形分は加えなかった。

[0262] (4) 半導体微粒子分散液中の固形分の測定

厚さ1.9 mmの無アルカリガラスの基板に分散液をアプリケーションで塗布し、 $40 \sim 70 \mu\text{m}$ の厚さで塗布し、室温で1時間乾燥させた。その後、

空气中、350℃で0.5時間加熱し、加熱前後の重量変化を測定したところ、前記試料番号19-3の半導体微粒子以外の固形分含量は1%であった。それ以外試料の半導体微粒子以外の固形分含量は、0.3%であった。

[0263] (5) 半導体微粒子層の作製

(1) で用意した透明導電性支持体に、(3) で調製した分散液をアプリケーションで塗布し、室温下で1時間乾燥させることにより、40~70 μmの均一な厚さの塗布層を形成した。さらに、この塗布層を表17記載の条件で処理して、色素増感のための多孔質半導体微粒子層を作製した。多孔質半導体微粒子層の最終的な平均膜厚は、いずれも6~7 μmであった。

[0264] (6) 色素吸着溶液の調製

表17に示した色素を、乾燥したアセトニトリル:t-ブタノール:エタノールを体積比で2:1:1の混合溶媒に、色素濃度が 1×10^{-4} モル/リットルとなるように溶解した。この色素溶液に添加剤として、 $p-C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2-O)_3-(CH_2)_4-SO_3Na$ の構造の有機スルホン酸誘導体を0.025モル/リットルの濃度となるように溶解して、色素吸着用溶液を調製した。

[0265] (7) 色素の吸着

上記の多孔質半導体微粒子層を塗設した基板を、上記の吸着用色素溶液に浸漬して、攪拌下40℃で3時間放置した。

このようにして半導体微粒子層に色素を吸着させ、感光層に用いる色素増感電極(感光性電極)を作製した。

[0266] (8) 色素増感太陽電池の作製

色素吸着した多孔質半導体微粒子層をかき落として、受光面積 1.0 cm^2 (直径約1.1 cm)の円型の感光性電極を形成した。この電極に対して、対極の白金蒸着ガラス基板を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー(厚さ20 μm)を挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120℃に加熱し両基板を圧着した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。対極の基板のコーナー部にあらかじめ設けた電解液注

液用の小孔を通して、電解液として、表 17 記載のイミダゾリウムイオン E 1 ~ E 4 / ヨウ素 = 50 : 1 (質量比) の組成から成る室温溶融塩を基板の小孔から毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。E 1 ~ E 4 としては、以下のものを使用した。

E 1 : 1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムヨージド

E 2 : 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヨージド

E 3 : 1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムヨージド

E 4 : 1, 3 - ジ (2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) エチル) イミダゾリウムヨージド

以上のセル組立工程と、電解液注入の工程をすべて上記の (露点 - 60) °C の乾燥空气中で実施した。溶融塩の注入後、真空下でセルを数時間吸引し感光性電極および溶融塩を含めたセル内部の脱気を行い、最終的に小孔を低融点ガラスで封じた。これにより、導電性支持体、色素が吸着された多孔質半導体微粒子電極 (感光性電極)、電解液、対極および支持体が順に積層された光電気化学電池を作製した。

[0267] (9) 光電気化学電池の評価

500W のキセノンランプ (ウシオ電機社製) に太陽光シミュレーション用補正フィルター (Oriental社製 AM1.5 direct (商品名)) を装着し、上記色素増感太陽電池に対し、入射光強度が 100 mW/cm^2 の模擬太陽光を、多孔質半導体微粒子電極 (感光性電極) の側から照射した。素子は恒温装置のステージ上に密着して固定し、照射中の素子の温度を 50°C に制御した。電流電圧測定装置 (ケースレー社製ソースメジャーユニット 238 型 (商品名)) を用いて、素子に印加する DC 電圧を 10 mV/秒 の定速でスキャンし、素子の出力する光電流を計測することにより、光電流 - 電圧特性を測定した。これにより求められた上記の各種素子のエネルギー変換効率を、セルの構成要素 (半導体微粒子、増感色素) の内容とともに表 17 に記載した。24 時間連続光照射後の変換効率の低下率も測定した。これらの結果を表 17 に示す。変換効率の初期値は、3.0% 以上のものを◎、2

． 0 %以上 3． 0 %未満のものを○、 1． 5 %以上 2． 0 %未満のものを△、 1． 5 %未満のものを×として表示し、変換効率が 2． 0 %以上のものを合格とした。また変換効率の低下率については、 1 0 %以下のものを合格とした。

[0268] [表17]

表 17

試料番号	電池作製条件						電池性能		備考
	導電性支持体	色素	中心金属 M	電解液	塗布液の半導体以外の固形分含量 (%)	塗布後の熱処理／UV処理	変換効率 (%)	連続光照射後の変換効率の低下率 (%)	
19-1	PEN	XA	In	E3	0.3	120°CUV処理	◎	7	本発明
19-2	PC	XA	In	E3	0.3	120°CUV処理	◎	7	本発明
19-3	PEN	XA	In	E3	1	120°CUV処理	◎	8	本発明
19-4	PC	XA	In	E3	0.3	90°CUV処理	○	6	本発明
19-5	PEN	XA	In	E3	0.3	90°CUV処理	○	9	本発明
19-6	PEN	XA	In	E3	0.3	150°CUV処理	◎	4	本発明
19-7	PEN	XA	In	E3	0.3	200°CUV処理	○	5	本発明
19-8	PEN	ZD	Zn	E3	0.3	120°CUV処理	×	33	比較例
19-9	PC	ZD	Zn	E3	0.3	90°CUV処理	×	38	比較例
19-10	PEN	ZD	Zn	E3	0.3	150°CUV処理	△	38	比較例
19-11	PEN	ZD	Zn	E3	0.3	200°CUV処理	×	38	比較例
19-12	PEN	XA	In	E2	0.3	120°CUV処理	◎	5	本発明
19-13	PEN	XA	In	E1	0.3	120°CUV処理	◎	3	本発明
19-14	PEN	XA	In	E4	0.3	120°CUV処理	◎	4	本発明

表 1 7 に示すように、導電性高分子製の導電性支持体に本発明の色素を吸着させた多孔質半導体微粒子層を形成した場合に、実用レベルの光電変換効率を有する色素増感太陽電池が得られた。特に半導体微粒子以外の固形分含量が 0． 3 %の分散液を支持体に塗布し、熱処理を 1 2 0 °Cで行いその後紫外線照射し、その後本発明の色素を吸着させて多孔質半導体微粒子層を作製した場合は、光電変換効率が高くなった。

また、固形分の含量が 1． 0 質量%の分散液を導電性高分子製の支持体に塗布し加熱することにより多孔質半導体微粒子層を作製し、本発明の色素を吸着させた場合も、比較色素を吸着させた場合と比較して、高い変換効率の色素増感太陽電池が得られることがわかった。さらに比較色素を用いた色素

増感太陽電池の場合は、連続光照射後の変換効率の低下率が35%以上と高くなったのに対し、本発明の色素を用いた色素増感太陽電池の場合は、連続光照射後の変換効率の低下率が10%以下で、耐久性に優れることがわかった。

[0269] [実験20]

実験18のエポキシ系封止剤として、エピコート828（（商品名）、ジャパンエポキシレジン社製）、硬化剤及びプラスチックペーストからなる樹脂組成物中に直径25 μ mのガラス球体がほぼ均一に分散された封止剤ペーストを用いたこと以外は同様にして、光電気化学電池を作製し、光電変換効率の測定を行った。

これにより求めた各光電気化学電池の変換効率の初期値、85℃で1000時間暗所保存後の変換効率の低下率、及び500時間連続光照射後の変換効率の低下率を表18に示す。変換効率が3.0%以上のものを合格とした。85℃で1000時間暗所保存後の変換効率の低下率及び500時間連続光照射後の変換効率の低下率については、低下率が20%以下のものを合格とした。

[0270] [表18]

表18

試料番号	色素	中心金属M	変換効率(%)	暗所保存後 変換効率低下率(%)	連続光変換 効率低下率(%)	備考
20-1	XA	Sn	6.2	11	14	本発明
20-2	XH	Sn	7.3	4	8	本発明
20-3	XJ	Sn	7.5	8	8	本発明
20-4	ZB	Cu	3.1	52	32	比較例

表18より、本発明の光電気化学電池は、変換効率の初期値がいずれも6.0%以上と高い値を示した。また、暗所保存後及び連続光照射後において、いずれも低下率は20%以下と、比較例に比べて耐久性が優れていることがわかった。

[0271] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我

々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0272] 本願は、2010年8月3日に日本国で特許出願された特願2010-174873及び2010年10月14日に日本国で特許出願された特願2010-231990に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

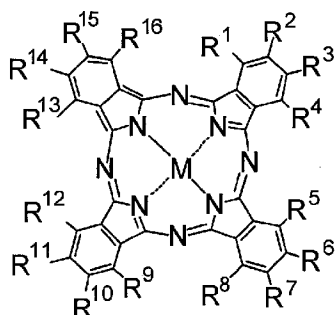
符号の説明

- [0273] 1 導電性支持体
2 感光体層
21 色素
22 半導体微粒子
3 電荷移動体層
4 対極
5 受光電極
6 回路
10 光電変換素子
100 光電気化学電池

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1 a）の構造の色素。

[化1]

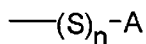


一般式(1a)

[一般式（1 a）において、分子内に1つ又は2つのCOOH基を有し、R¹～R¹⁶は各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。Mは2個の水素原子、2個のリチウム原子、又は3～14族の原子半径135 pm以上の1個の金属原子もしくはその金属酸化物を表す。

一般式（1 a）において、分子内に少なくとも1つ以上の下記一般式（2 a）で表される構造を有している。一般式（2 a）において、nは0又は1の整数を表す。Aは芳香族基又は複素環基を表す。ただし、Aは酸性基を有することはない。]

[化2]

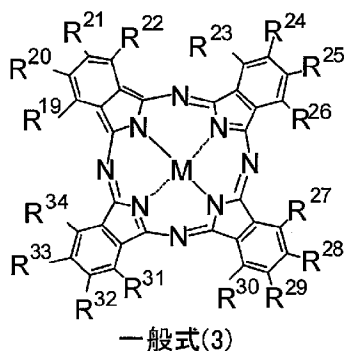


一般式(2a)

[請求項2] 分子内に前記一般式（2 a）で表される構造を6つ以上有する請求項1記載の色素。

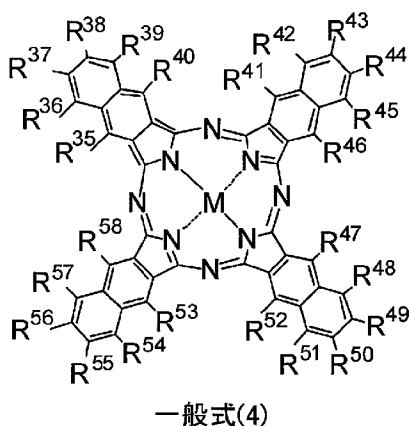
[請求項3] 前記一般式（1 a）の構造を有する色素が、下記一般式（3）又は一般式（4）で表される請求項1又は2記載の色素。

[化3]



[一般式(3)において、 $R^{19} \sim R^{34}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 R^{19} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{34} のうち、6つ以上が少なくとも前記一般式(2a)で表される構造を有する。Mは、一般式(1a)と同義である。]

[化4]



[一般式(4)において、 $R^{35} \sim R^{58}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。少なくとも、 R^{35} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{58} のうち6つ以上が一般式(2a)の構造を有するか、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{42} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{54} 及び R^{57} のうち6つ以上が一般式(2a)の構造を有する。Mは一般式(1a)と同義である。]

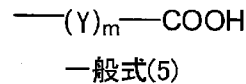
[請求項4]

前記一般式(2a)におけるAが、複素環を表す請求項1～3のいずれか1項記載の色素。

[請求項5] 前記一般式(3)又は一般式(4)において、 $R^{19} \sim R^{58}$ のうち1つ又は2つがCOOH基を有する請求項3又は4記載の色素。

[請求項6] 前記一般式(1a)、(3)又は(4)において、下記一般式(5)で表される置換基を含む請求項1～5のいずれか1項記載の色素。

[化5]



[一般式(5)中、Yはアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレンを表す。mは1以上の整数を表す。]

[請求項7] 前記一般式(1a)、(3)又は(4)において、下記一般式(6)を含む請求項1～6のいずれか1項記載の色素。

[化6]



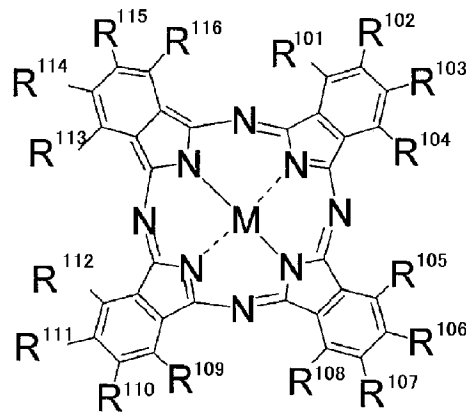
[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項記載の光電変換素子用又は光電気化学電池用色素。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項記載の色素と半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子。

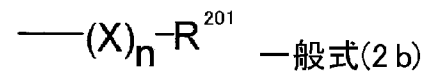
[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項記載の色素と、該色素と異なる色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子。

[請求項11] 前記異なる色素が、下記一般式(1b)で表される請求項10記載の光電変換素子。

[化7]



一般式(1b)



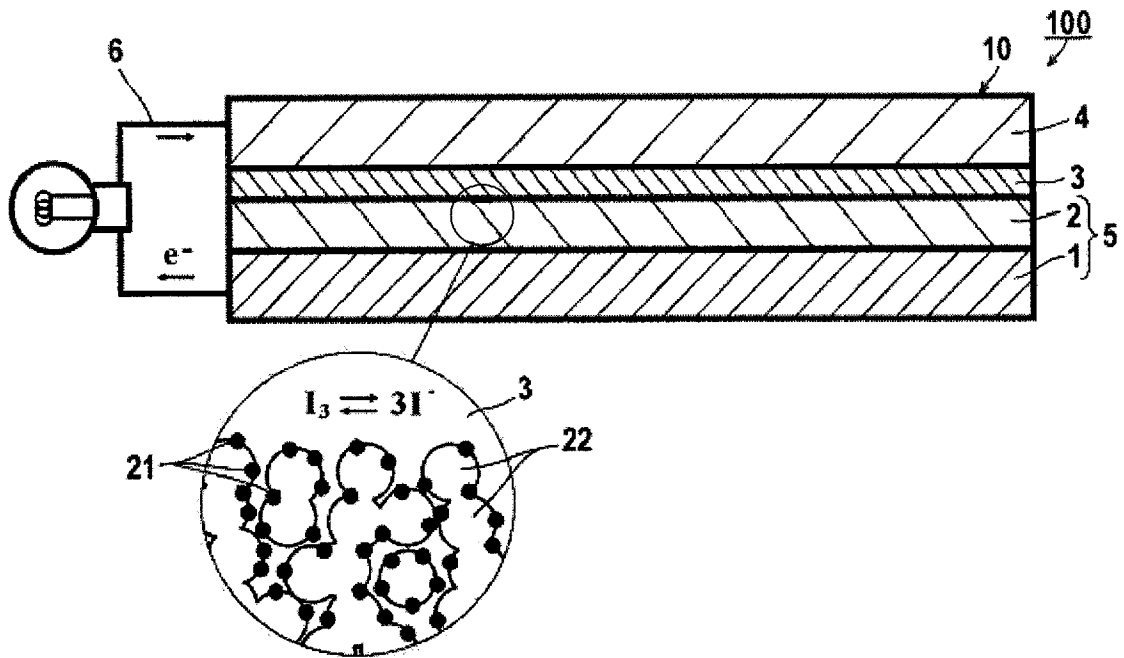
[一般式(1b)において、分子内に少なくとも1つ以上のCOOH基を有し、 $R^{101} \sim R^{116}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、隣り合う置換基と環を形成していてもよい。Mは2個の水素原子又は1個若しくは2個の金属原子を表し、該金属原子には金属酸化物も含まれる。

一般式(1b)において、分子内に少なくとも1つ以上の下記一般式(2b)で表される構造を有している。一般式(2b)において、 n は0又は1の整数を表す。XはNR²¹¹、酸素原子、硫黄原子を表し、 R^{211} は水素原子又は置換基を表す。 R^{201} は、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。]

[請求項12]

前記請求項9～11のいずれか1項記載の光電変換素子を備える光電気化学電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B47/20 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i, H01M14/00 (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)

C09B47/20, H01L31/04, H01M14/00

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Seunghun Eu et al., "Synthesis of sterically hindered phthalocyanines and their applications to dye-sensitized solar cells", Dalton Transactions, 2008, Vol.40, p.5476-5483 particularly, Abstract, Fig.1	1-2, 8-12
Y	WO 2009/028478 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; compounds (27), (29) & EP 2206749 A1 & US 2010/228021 A1	1-2, 8-12
Y	WO 2010/050574 A1 (Fujifilm Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), entire text; particularly, claims (Family: none)	9-12



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

20 October, 2011 (20.10.11)

Date of mailing of the international search report

01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2010-251241 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0056], [0058], [0071] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09B47/20(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(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（I P C）） Int.Cl. C09B47/20, H01L31/04, H01M14/00			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 1 年 1 9 9 6－2 0 1 1 年 1 9 9 4－2 0 1 1 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） CA/REGISTRY (STN)			
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
Y	Seunghun Eu et al., "Synthesis of sterically hindered phthalocyanines and their applications to dye-sensitized solar cells", Dalton Transactions, 2008, Vol.40, p.5476-5483 特に Abstract 及び Fig.1		1-2, 8-12
Y	W0 2009/028478 A1（日産化学工業株式会社）2009.03.05, 特許請求の範囲、化合物（27）及び（29）, & EP 2206749 A1 & US 2010/228021 A1		1-2, 8-12
☒ 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 2 0 . 1 0 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 0 1 . 1 1 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 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） 坂崎 恵美子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 9 4 5 1

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
Y	WO 2010/050574 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.05.06, 文献全体、特に、特許請求の範囲, (ファミリーなし)	9-12
P, A	JP 2010-251241 A (株式会社日本触媒) 2010.11.04, 特許請求の範囲, 【0056】, 【0058】, 【0071】, (ファミリーなし)	1-12