

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6776665号
(P6776665)

(45) 発行日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月12日(2020.10.12)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 G	9/20	(2006.01)	HO 1 G	9/20	1 0 3
HO 1 L	51/46	(2006.01)	HO 1 L	31/04	1 6 8
			HO 1 G	9/20	1 1 3 A

請求項の数 13 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-133557 (P2016-133557)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成28年7月5日(2016.7.5)	(74) 代理人	100090527 弁理士 館野 千恵子
(65) 公開番号	特開2018-6622 (P2018-6622A)	(72) 発明者	兼為 直道 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(43) 公開日	平成30年1月11日(2018.1.11)	(72) 発明者	田中 裕二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	平成31年4月17日(2019.4.17)	(72) 発明者	井出 陵宏 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

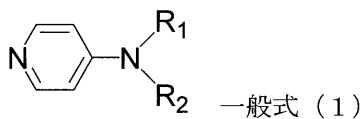
(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

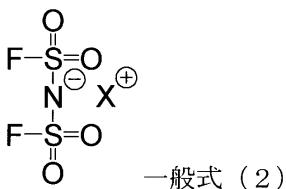
第一の電極と、電子輸送層と、ホール輸送層と、第二の電極とを有し、前記ホール輸送層は、下記一般式(1)で表される塩基性化合物Aと、下記一般式(2)で表されるイオン性化合物Bとを含むことを特徴とする光電変換素子。

【化1】



(式中、R₁、R₂は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一または異なる基を表すか、若しくは、R₁、R₂は互いに結合し、窒素原子を含む複素環基を表す。)

【化2】



(式中、 X^+ は対カチオンを表す。)

【請求項 2】

前記一般式(2)の前記対カチオンが、窒素を含む複素環化合物、又はアルカリ金属であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記アルカリ金属は、Na又はKであることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記イオン性化合物Bがリチウムビス(フルオロメタンスルホニル)イミドであることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子。

10

【請求項 5】

前記一般式(1)の R_1 、 R_2 は、互いに結合し、窒素原子を含む複素環基であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記塩基性化合物Aと前記イオン性化合物Bのモル比が、 $A : B = 1 : 0.1 \sim 1 : 1$ であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 7】

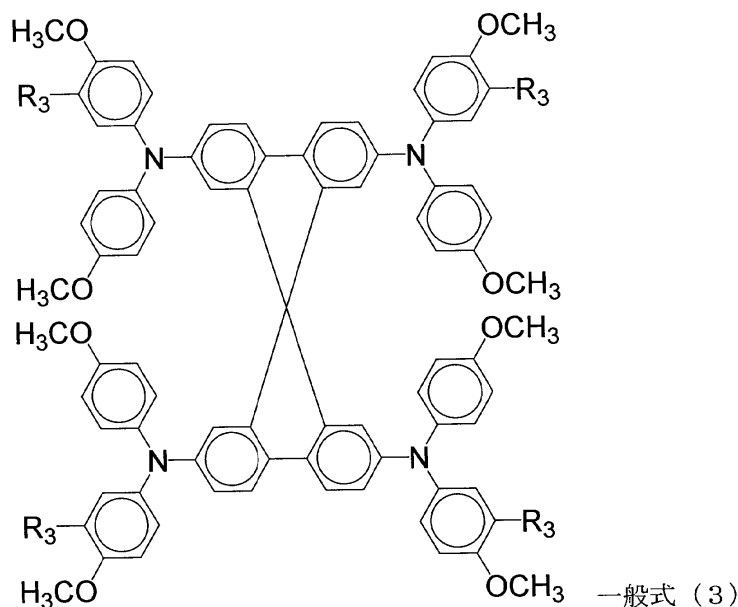
前記塩基性化合物Aと前記イオン性化合物Bのモル比が、 $A : B = 1 : 0.1 \sim 1 : 0.5$ であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記ホール輸送層が、下記一般式(3)で表される有機ホール輸送材料を含むことを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

20

【化 3】



30

(式中、 R_3 は、水素原子もしくはメチル基を表す。)

【請求項 9】

前記電子輸送層の表面に吸着した光増感化合物と、を有する請求項1~8のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項 10】

前記第一の電極と前記電子輸送層との間にホールブロッキング層を含む請求項1~9のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項 11】

前記一般式(1)で表される前記塩基性化合物Aは、前記一般式(1)中の R_1 及びR

50

2のうちの少なくとも1つがアルキル基であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子を具備するものであることを特徴とする太陽電池。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子と、前記光電変換素子から出力を電源として動作する回路と、を有する回路装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は光電変換素子及び太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子回路における駆動電力が非常に少なくなり、微弱な電力でもセンサ等の様々な電子部品を駆動することができるようになった。さらに、センサの活用の際に、その場で発電し消費できる自立電源（環境発電素子）への応用が期待されており、その中でも太陽電池は光があればどこでも発電できる素子として注目を集めている。

太陽電池の中でも、固体型色素増感型太陽電池は高温環境下においてホール輸送層が結晶化するなどにより著しく発電力が低下することが知られている。そこで、例えば、ホール輸送材料の分子骨格中にアルキル基を導入するなどにより、立体障害を大きくすることで結晶化を抑制することが提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

20

電子部品を駆動させるためには、発電素子がある一定以上の電圧を示す必要があり、発電力の低下（特に電圧の低下）は電子部品の駆動不良を引き起こす要因となりうる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、高温環境下であっても電圧低下を抑制し、温度環境に依存しない良好な二次電池への充電を可能とする光電変換素子及び太陽電池を提供することを目的とする。なお、前記高温環境とは、例えば温度が40以上90以下を意味する。

30

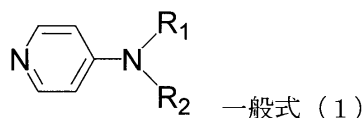
【課題を解決するための手段】

【0004】

前記課題を解決するための手段としての本発明の光電変換素子は、第一の電極と、電子輸送層と、ホール輸送層と、第二の電極とを有し、前記ホール輸送層は、下記一般式（1）で表される塩基性化合物Aと、下記一般式（2）で表されるイオン性化合物Bとを含む。

【0005】

【化1】



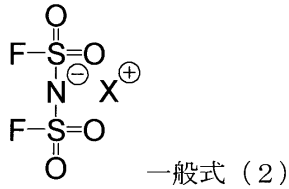
40

【0006】

（式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一または異なる基を表すか、若しくは、 R_1 、 R_2 は互いに結合し、窒素原子を含む複素環基を表す。）

【0007】

【化 2】



【0008】

(式中、 X^+ は対カチオンを表す。)

【発明の効果】

10

【0009】

本発明によれば、高温環境下であっても電圧低下を抑制し、温度環境に依存しない良好な二次電池への充電を可能とする光電変換素子及び太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係る光電変換素子の構造の一例を表わす概略断面図である。

【図2】実施例で使用した二次電池充電回路を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明に係る光電変換素子及び太陽電池について図面を参照しながら説明する。なお、本発明は以下に示す実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態、追加、修正、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更することができ、いずれの態様においても本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

20

【0012】

図1は本発明に係る光電変換素子の構造の一例を表わす概略断面図である。

図1に示す態様においては、基板1上に第一の電極2が形成され、第一の電極2上にホールブロッキング層3が形成され、ホールブロッキング層3上に電子輸送層4が形成され、電子輸送層4に光増感化合物5が吸着し、第一の電極2と対向する第二の電極7との間にホール輸送層6が挟み込まれた構成の例が図示されている。また、図1では、第一の電極2と第二の電極7が導通するようにリードライン8、9が設けられている。以下、詳細

30

【0013】

< 基板 >

本発明に用いられる基板1としては、特に制限されるものではなく、公知のものを用いることができる。基板1は透明な材質のものが好ましく、例えばガラス、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体等が挙げられる。

【0014】

< 第一の電極 >

本発明に用いられる第一の電極2としては、可視光に対して透明な導電性物質であれば特に限定されるものではなく、通常の光電変換素子、あるいは液晶パネル等に用いられる公知のものを使用できる。

40

前記第一の電極2の材料としては、例えば、スズをドーピングした酸化インジウム(以下、「ITO」と称すこともある)、フッ素をドーピングした酸化スズ(以下、「FTO」と称すこともある)、アンチモンをドーピングした酸化スズ(以下、「ATO」と称すこともある)、インジウム・亜鉛酸化物、ニオブ・チタン酸化物、グラフェンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して積層してもよい。

前記第一の電極2の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5nm以上100µm以下が好ましく、50nm以上10µm以下がより好ましい。

また、第一の電極2は一定の硬性を維持するため、可視光に透明な材質からなる基板1

50

上に設けることが好ましく、基板1としては、例えば上記のように、ガラス、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などが用いられる。

第一の電極2と基板1とが一体となっている公知のものを用いることもでき、例えば、FTOコートガラス、ITOコートガラス、酸化亜鉛：アルミニウムコートガラス、FTOコート透明プラスチック膜、ITOコート透明プラスチック膜等が挙げられる。

また、酸化スズや酸化インジウムに原子価の異なる陽イオン若しくは陰イオンをドーピングした透明電極、メッシュ状、ストライプ状等、光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板の上に設けたものでもよい。

これらは単独あるいは2種以上の混合、または積層したものでも構わない。また抵抗を下げる目的で、金属リード線等を併用してもよい。

前記金属リード線の材質は、アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が挙げられる。金属リード線は、基板に蒸着、スパッタリング、圧着等で設置し、その上にITOやFTOを設ける方法により形成できる。

【0015】

<ホールブロッキング層>

本発明で用いられるホールブロッキング層3は、一般的に、電解質が電極と接して、電解質中のホールと電極表面の電子が再結合（いわゆる逆電子移動）することによる電力低下を抑制するために設けられる。前記ホールブロッキング層3の効果は、固体型色素増感型太陽電池において特に顕著である。これは、電解液を用いた湿式色素増感型太陽電池と比較し、有機ホール輸送材料等を用いた固体型色素増感型太陽電池は、ホール輸送材料中のホールと電極表面の電子の再結合（逆電子移動）速度が速いことに起因している。

前記ホールブロッキング層3の材料としては、可視光に対して透明であり、かつ電子輸送性材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化スズなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して積層、あるいは混合してもよいが、特に酸化チタンが好ましい。

前記ホールブロッキング層3のの製膜方法は特に制限はなく、適宜選択することができるが、室内光における損失電流を抑制するためには、高い内部抵抗が必要であり、製膜方法も重要である。一般的には、湿式製膜となるゾルゲル法が挙げられるが、膜密度が低く十分に損失電流を抑制できない。そのため、より好ましくは、スパッタリング法などの乾式製膜であり、膜密度が十分に高く損失電流を抑制できる点で有利である。

前記ホールブロッキング層3の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5nm以上1μm以下が好ましく、湿式製膜では500nm以上700nm以下がより好ましく、乾式製膜では10nm以上30nm以下がより好ましい。

【0016】

<電子輸送層>

電子輸送層4は、前記ホールブロッキング層3上に配置され、一般的に多孔質状の層として構成され、半導体粒子などの電子輸送性材料を含む。

また、前記電子輸送層は、単層であっても多層であってもよい。多層の場合、粒径の異なる半導体粒子の分散液を多層塗布してもよく、種類の異なる半導体や、樹脂、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布してもよい。一度の塗布で平均厚みが不足する場合には、多層塗布は有効な手段である。

前記電子輸送層4の膜厚が増大するほど単位投影面積当たりの担持光増感材料量も増えるため光の捕獲率が高くなるが、注入された電子の拡散距離も増えるため電荷の再結合によるロスも大きくなってしまふ。そのため、前記電子輸送層4の平均厚みとしては、100nm以上100μm以下が好ましく、100nm以上50μm以下がより好ましく、100nm以上10μm以下が更に好ましい。

【0017】

前記半導体粒子としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができ、例えば、

10

20

30

40

50

シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、あるいは金属のカルコゲニドに代表される化合物半導体、またはペロブスカイト構造を有する化合物等を挙げることができる。

金属のカルコゲニドとしてはチタン、スズ、亜鉛、鉄、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、あるいはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。

他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム、等のリン化物、ガリウム砒素、銅 - インジウム - セレン化物、銅 - インジウム - 硫化物等が好ましい。

また、ペロブスカイト構造を有する化合物としては、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等が好ましい。

これらの中でも酸化物半導体が好ましく、特に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブが好ましい。これらは、単独、あるいは2種以上の混合で使用しても構わない。これらの半導体の結晶型は特に限定されるものではなく、単結晶でも多結晶でも、あるいは非晶質でも構わない。

前記半導体粒子の一次粒子の平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1 ~ 100 nmが好ましく、5 ~ 50 nmがより好ましい。

また、前記平均粒径よりも大きい平均粒径の半導体粒子を混合あるいは積層して入射光を散乱させることにより、効率を向上させてもよい。この場合の平均粒径は50 ~ 500 nmが好ましい。

【0018】

前記電子輸送層4の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、スパッタリング等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。

これらの中でも、製造コストの観点から、湿式製膜法が好ましく、前記半導体粒子の粉末あるいはゾルを分散したペーストを調製し、電子集電電極基板としての前記第一の電極2上、あるいは前記ホールブロッキング層3上に塗布する方法がより好ましい。

前記湿式製膜法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。更に、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などの様々な方法を用いることができる。

【0019】

前記半導体粒子の分散液を、ミルなどを用いて機械的粉碎して作製する場合、少なくとも前記半導体粒子単独、又は前記半導体粒子と樹脂の混合物を溶媒に分散して形成される。

前記樹脂としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等によるビニル化合物の重合体や共重合体、シリコン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、
- テルピネオール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、あるいはN - メチル - 2 - ピロリドン等のアミド系溶

10

20

30

40

50

媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記半導体粒子の分散液、あるいはゾル-ゲル法等によって得られた前記半導体粒子のペーストは、粒子の再凝集を防ぐため、塩酸、硝酸、酢酸等の酸、ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル等の界面活性剤、アセチルアセトン、2-アミノエタノール、エチレンジアミン等のキレート化剤等を添加してもよい。

また、製膜性を向上させる目的で増粘剤を添加することも有効な手段である。

前記増粘剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の高分子、エチルセルロース等が挙げられる。

【0020】

前記半導体粒子は、塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために焼成、マイクロ波照射、電子線照射、あるいはレーザー光照射を行なうことが好ましい。これらの処理は、1種単独で行ってもよく、2種類以上組み合わせで行ってもよい。

前記半導体粒子を焼成する場合、焼成温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、温度を上げ過ぎると基板の抵抗が高くなったり、溶融したりすることがある点で、30以上700以下が好ましく、100以上600以下がより好ましい。また、焼成時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10分間以上10時間以下が好ましい。

前記半導体粒子をマイクロ波照射する場合、前記電子輸送層4が形成されている面側から照射してもよく、前記電子輸送層が形成されていない面側から照射してもよい。照射時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1時間以下が好ましい。

前記半導体粒子の焼成後、前記半導体粒子の表面積の増大や、後述する光増感化合物から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば、四塩化チタンの水溶液や有機溶剤との混合溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

直径が数十nmの前記半導体粒子を焼結等によって積層した膜は、多孔質状態を形成する。このナノ多孔構造は、非常に高い表面積を有し、その表面積はラフネスファクターを用いて表わすことができる。

前記ラフネスファクターは、基板に塗布した半導体粒子の面積に対する多孔質内部の実面積を表わす数値である。したがって、前記ラフネスファクターとしては、大きいほど好ましいが、前記電子輸送層4の平均厚みとの関係から、20以上が好ましい。

【0021】

<光増感化合物>

光電変換効率の更なる向上のため、光増感化合物5を前記電子輸送層4の表面に吸着させてもよい。

前記光増感化合物5は、使用される励起光により光励起される化合物であれば特に制限はなく、公知のものを用いることができ、具体的には以下の化合物が挙げられる。

特表平7-500630号公報、特開平10-233238号公報、特開2000-26487号公報、特開2000-323191号公報、特開2001-59062号公報等に記載の金属錯体化合物、特開平10-93118号公報、特開2002-164089号公報、特開2004-95450号公報、J. Phys. Chem. C, 7224, Vol. 111(2007)等に記載のクマリン化合物、特開2004-95450号公

10

20

30

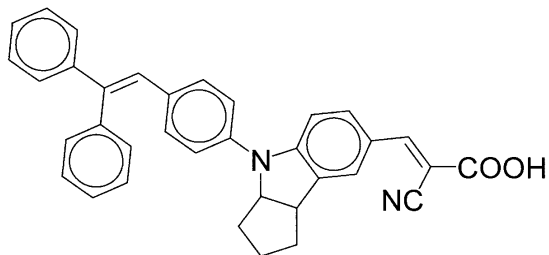
40

50

報、Chem. Commun., 4887 (2007)等に記載のポリエン化合物、特開2003-264010号公報、特開2004-63274号公報、特開2004-115636号公報、特開2004-200068号、特開2004-235052号公報、J. Am. Chem. Soc., 12218, Vol. 126 (2004)、Chem. Commun., 3036 (2003)、Angew. Chem. Int. Ed., 1923, Vol. 47 (2008)等に記載のインドリン化合物、J. Am. Chem. Soc., 16701, Vol. 128 (2006)、J. Am. Chem. Soc., 14256, Vol. 128 (2006)等に記載のチオフェン化合物、特開平11-86916号公報、特開平11-214730号公報、特開2000-106224号公報、特開2001-76773号公報、特開2003-7359号公報等に記載のシアニン色素、特開平11-214731号公報、特開平11-238905号公報、特開2001-52766号公報、特開2001-76775号公報、特開2003-7360号等に記載メロシアニン色素、特開平10-92477号公報、特開平11-273754号公報、特開平11-273755号公報、特開2003-31273号等に記載の9-アリールキサンテン化合物、特開平10-93118号公報、特開2003-31273号等に記載のトリアリールメタン化合物、特開平9-199744号公報、特開平10-233238号公報、特開平11-204821号公報、特開平11-265738号、J. Phys. Chem., 2342, Vol. 91 (1987)、J. Phys. Chem. B, 6272, Vol. 97 (1993)、Electroanal. Chem., 31, Vol. 537 (2002)、特開2006-032260号公報、J. Porphyrins Phthalocyanines, 230, Vol. 3 (1999)、Angew. Chem. Int. Ed., 373, Vol. 46 (2007)、Langmuir, 5436, Vol. 24 (2008)等に記載のフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物等を挙げることができる。これらの中でも、金属錯体化合物、クマリン化合物、ポリエン化合物、インドリン化合物、チオフェン化合物を用いることが好ましく、三菱製紙株式会社製の下記構造式(1)で表されるD131、下記構造式(2)で表されるD102、下記構造式(3)で表されるD358がより好ましい。

【0022】

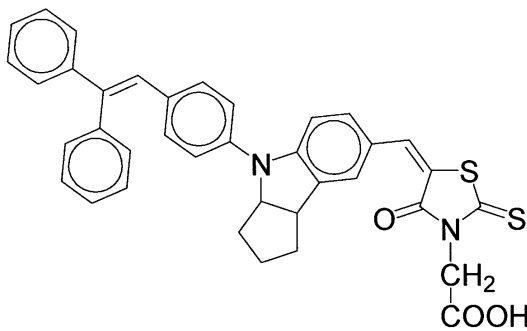
【化3】



(D131) 構造式(1)

【0023】

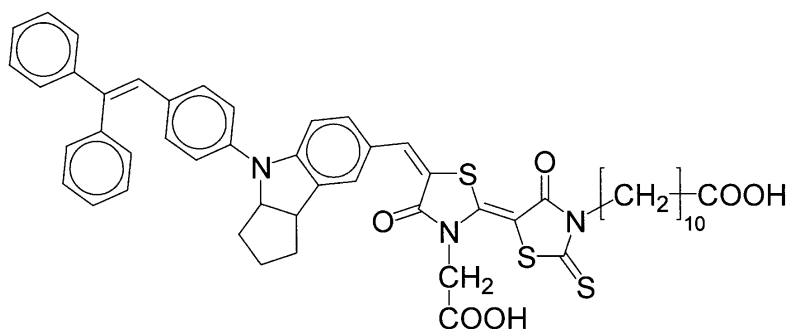
【化4】



(D102) 構造式(2)

【0024】

【化5】



(D 3 5 8) 構造式 (3)

10

【0025】

前記電子輸送層4に光増感化合物5を吸着させる方法としては、光増感化合物溶液中あるいは分散液中に前記電子輸送層4を有する電子集電電極を浸漬する方法、光増感化合物溶液中あるいは分散液を前記電子輸送層4に塗布して吸着させる方法などを用いることができる。

光増感化合物溶液中あるいは分散液中に前記電子輸送層4を有する電子集電電極を浸漬する方法の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法などを用いることができる。

光増感化合物溶液中あるいは分散液を前記電子輸送層4に塗布して吸着させる方法の場合は、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等を用いることができる。

20

また、二酸化炭素などを用いた超臨界流体中で吸着させてもよい。

前記光増感化合物5を前記電子輸送層4に吸着させる際に、縮合剤を併用してもよい。

前記縮合剤としては、前記電子輸送層表面に物理的あるいは化学的に前記光増感化合物を結合させるような触媒的作用をするもの、または化学量論的に作用し、化学平衡を有利に移動させるものの何れであってもよい。

更に、縮合助剤としてチオールやヒドロキシ化合物を添加してもよい。

【0026】

前記光増感化合物を溶解、又は分散する溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、あるいはイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

40

前記光増感化合物は、その種類によっては化合物間の凝集を抑制した方がより効果的に働くものが存在するため、凝集解離剤を併用してもよい。

前記凝集解離剤としては、特に制限はなく、用いる光増感化合物に対して適宜選択することができるが、コール酸、ケノデオキシコール酸などのステロイド化合物、長鎖アルキルカルボン酸または長鎖アルキルホスホン酸が好ましい。

前記凝集解離剤の添加量は、光増感化合物1質量部に対して0.01質量部以上500質量部以下が好ましく、0.1質量部以上100質量部以下がより好ましい。

前記電子輸送層4に、前記光増感化合物、又は、前記光増感化合物及び前記凝集解離剤

50

を吸着させる際の温度としては、- 5 0 以上 2 0 0 以下が好ましい。

吸着時間としては、5 秒間以上 1 , 0 0 0 時間以下が好ましく、1 0 秒間以上 5 0 0 時間以下がより好ましく、1 分間以上 1 5 0 時間が更に好ましい。

前記吸着は、暗所で行うことが好ましい。また、前記吸着は、静置して行ってもよく、攪拌しながら行ってもよい。

前記攪拌は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スターラー、ボールミル、ペイントコンディショナー、サンドミル、アトライター、ディスペンザー、超音波分散などを用いた方法が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

< ホール輸送層 >

ホール輸送層 6 の材料としては、例えば、酸化還元対を有機溶媒に溶解した電解液、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリックスに含浸したゲル電解質、酸化還元対を含有する熔融塩、固体電解質、無機ホール輸送材料、有機ホール輸送材料などが挙げられる。これらの中でも、有機ホール輸送材料が好ましい。

なお、以下、有機ホール輸送材料を例として説明する箇所があるが、これに限られるものではない。

前記ホール輸送層 6 は、単一材料からなる単層構造でもよく、複数の化合物からなる積層構造でもよい。前記ホール輸送層が積層構造の場合、前記第二の電極 7 に近い前記ホール輸送層に高分子材料を用いることが好ましい。製膜性に優れた高分子材料を用いることで多孔質状の電子輸送層 4 の表面をより平滑化することができ、光電変換特性を向上することができる。

また、前記高分子材料は、多孔質状の前記電子輸送層内部へ浸透しにくいことから、多孔質状の前記電子輸送層表面の被覆に優れ、電極を設ける際の短絡防止にも効果を発揮するため、より高い性能を得ることが可能となる。

【 0 0 2 8 】

前記ホール輸送層を単層構造としたときに用いられる有機ホール輸送材料としては、公知の有機ホール輸送性化合物が用いられる。

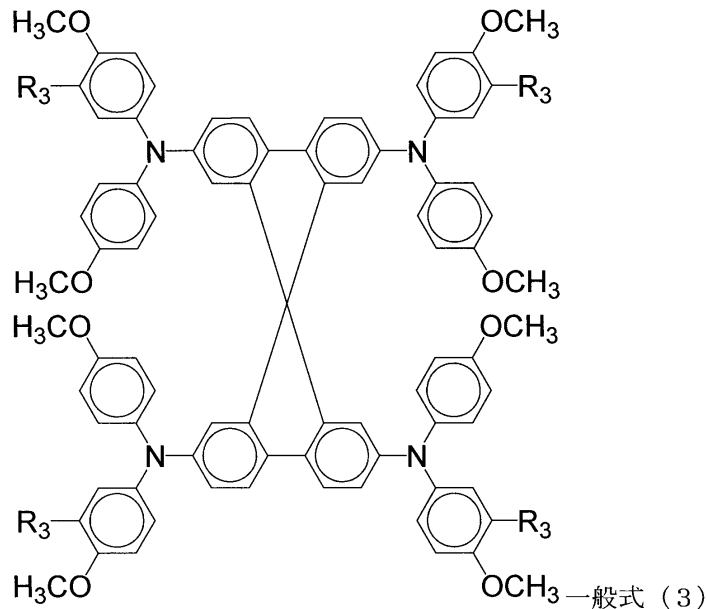
その具体例としては、特公昭 3 4 - 5 4 6 6 号公報等に示されているオキサジアゾール化合物、特公昭 4 5 - 5 5 5 号公報等に示されているトリフェニルメタン化合物、特公昭 5 2 - 4 1 8 8 号公報等に示されているピラゾリン化合物、特公昭 5 5 - 4 2 3 8 0 号公報等に示されているヒドラゾン化合物、特開昭 5 6 - 1 2 3 5 4 4 号公報等に示されているオキサジアゾール化合物、特開昭 5 4 - 5 8 4 4 5 号公報に示されているテトラアリアルベンジジン化合物、特開昭 5 8 - 6 5 4 4 0 号公報あるいは特開昭 6 0 - 9 8 4 3 7 号公報に示されているスチルベン化合物等を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

有機ホール輸送材料としては、下記一般式 (3) で表される有機ホール輸送材料が好ましい。下記一般式 (3) で表される有機ホール輸送材料は、ホール輸送層 6 全体に対し、3 2 ~ 9 9 質量%含まれるのが好ましく、7 1 ~ 9 2 質量%含まれるのがさらに好ましい。

【 0 0 3 0 】

【化6】



10

【0031】

(式中、 R_3 は、水素原子もしくはメチル基を表す。)

20

【0032】

中でも、 R_3 が水素原子である、Adv. Mater., 813, vol. 17, (2005)に記載のホール輸送材料(2, 2', 7, 7'-tetrakis(N, N-dimethoxyphenylamino)-9, 9'-spirobifluorene: spiro-OMeTAD)が好ましく、 R_3 がメチル基である非特許文献1に記載のホール輸送材料(HTM1)がより好ましい。

前記spiro-OMeTADは、高いホール移動度を有している他に、2つのベンジジン骨格分子が捻れて結合している。このため、球状に近い電子雲を形成しており、分子間におけるホッピング伝導性が良好であることにより優れた光電変換特性を示す。また可溶性も高く各種有機溶媒に溶解し、アモルファス(結晶構造をもたない無定形物質)であるため、多孔質状の前記電子輸送層に密に充填されやすく、固体型色素増感型太陽電池にとって有用な特性を有している。更に、450nm以上の光吸収特性を有さないために、前記光増感化合物に効率的に光吸収をさせることができ、固体型色素増感型太陽電池にとって有用な特性を有している。

30

また、前記HTM1は、分子骨格中にアルキル基を導入することにより、立体障害を大きくすることで高温環境下での結晶化を抑制できるなど有用な特性を有している。

ホール輸送層6の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、多孔質状の電子輸送層の細孔に入り込んだ構造を有することが好ましく、前記電子輸送層上に0.01 μ m以上が好ましく、0.1 μ m以上10 μ m以下がより好ましい。

40

【0033】

前記ホール輸送層6を積層構造としたときに用いられ、前記第二の電極7に近い位置に配置される高分子材料としては、公知のホール輸送性高分子材料が用いられる。

その具体例としては、例えば、ポリ(3-n-ヘキシルチオフェン)、ポリ(3-n-オクチルオキシチオフェン)、ポリ(9, 9'-ジオクチル-フルオレン-コ-ピチオフェン)、ポリ(3, 3'''-ジドデシル-クォーターチオフェン)、ポリ(3, 6-ジオクチルチエノ[3, 2-b]チオフェン)、ポリ(2, 5-ビス(3-デシルチオフェン-2-イル)チエノ[3, 2-b]チオフェン)、ポリ(3, 4-ジデシルチオフェン-コ-チエノ[3, 2-b]チオフェン)、ポリ(3, 6-ジオクチルチエノ[3, 2-b]チオフェン-コ-チエノ[3, 2-b]チオフェン)、ポリ(3, 6-ジオクチルチ

50

エノ[3, 2-b]チオフェン-コ-チオフェン)、ポリ(3, 6-ジオクチルチエノ[3, 2-b]チオフェン-コ-ピチオフェン)等のポリチオフェン化合物、

ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン]、ポリ[2-メトキシ-5-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン]、ポリ[(2-メトキシ-5-(2-エチルフェキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン)-コ-(4, 4'-ビフェニレン-ビニレン)]等のポリフェニレンビニレン化合物、

ポリ(9, 9'-ジドデシルフルオレニル-2, 7-ジイル)、ポリ[(9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレン)-alt-コ-(9, 10-アントラセン)]、ポリ[(9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレン)-alt-コ-(4, 4'-ビフェニレン)]、ポリ[(9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレン)-alt-コ-(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレン)]、ポリ[(9, 9-ジオクチル-2, 7-ジイル)-コ-(1, 4-(2, 5-ジヘキシルオキシ)ベンゼン)]等のポリフルオレン化合物、

ポリ[2, 5-ジオクチルオキシ-1, 4-フェニレン]、ポリ[2, 5-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレン]等のポリフェニレン化合物、

ポリ[(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-alt-コ-(N, N'-ジフェニル)-N, N'-ジ(p-ヘキシルフェニル)-1, 4-ジアミノベンゼン]、ポリ[(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-alt-コ-(N, N'-ビス(4-オクチルオキシフェニル)ベンジジン-N, N'-(1, 4-ジフェニレン)]、ポリ[(N, N'-ビス(4-オクチルオキシフェニル)ベンジジン-N, N'-(1, 4-ジフェニレン)]、ポリ[(N, N'-ビス(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)ベンジジン-N, N'-(1, 4-ジフェニレン)]、ポリ[フェニルイミノ-1, 4-フェニレンビニレン-2, 5-ジオクチルオキシ-1, 4-フェニレンビニレン-1, 4-フェニレン]、ポリ[p-トリルイミノ-1, 4-フェニレンビニレン-2, 5-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン-1, 4-フェニレン]、ポリ[4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルイミノ-1, 4-ビフェニレン]等のポリアリールアミン化合物、

ポリ[(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-alt-コ-(1, 4-ベンゾ(2, 1', 3)チアジアゾール]、ポリ(3, 4-ジドシルチオフェン-コ-(1, 4-ベンゾ(2, 1', 3)チアジアゾール)等のポリチアジアゾール化合物を挙げることができる。

これらの中でも、キャリア移動度やイオン化ポテンシャルの観点から、ポリチオフェン化合物及びポリアリールアミン化合物が特に好ましい。

【0034】

また、前記有機ホール輸送材料に各種添加剤を加えてもよい。

前記添加剤としては、ヨウ素、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化銅、ヨウ化鉄、ヨウ化銀等の金属ヨウ化物、ヨウ化テトラアルキルアンモニウム、ヨウ化ピリジニウム等の4級アンモニウム塩、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化セシウム、臭化カルシウム等の金属臭化物、

臭化テトラアルキルアンモニウム、臭化ピリジニウム等の4級アンモニウム化合物の臭素塩、

塩化銅、塩化銀等の金属塩化物、酢酸銅、酢酸銀、酢酸パラジウム等の酢酸金属塩、硫酸銅、硫酸亜鉛等の金属硫酸塩、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、

ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン等、ヨウ化1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリニウム塩、ヨウ化1-メチル-3-n-ヘキシルイミダゾリニウム塩、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムトリフロオロメタンスルホン酸塩、1-メチル-3-ブ

10

20

30

40

50

チルイミダゾリウムノナフルオロブチルスルホン酸塩、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチル)スルホニルイミド等のInorg. Chem. 35(1996)1168に記載のイオン液体、ピリジン、4-t-ブチルピリジン、ベンズイミダゾール等の塩基性化合物、

リチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムジイソプロピルイミド等のイオン性化合物を挙げることができる。

前記塩基性化合物は主に電子輸送層近傍の界面に存在すると考えられ、電子輸送層からの逆電子移動(電子輸送層からホール輸送層への電子移動)を抑制していると考えられる。また、前記イオン性化合物のカチオンは主に電子輸送層近傍の界面に存在すると考えられ、アニオンはホール輸送層中にドーブされていると考えられる。高温環境下においては、ホール輸送層自体の結晶化の制御とともに、ホール輸送層と電子輸送層(及び光増感化合物)の接触界面の制御も重要である。接触界面での短絡や抵抗の増加、結晶化によるホール伝導経路の欠陥などにより、電圧の低下が引き起こさせると考えられる。

10

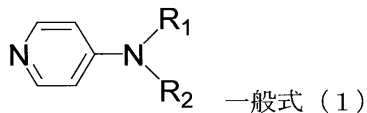
【0035】

本発明においては、前記ホール輸送層6に、添加剤として下記一般式(1)で表される塩基性化合物Aと下記一般式(2)で表されるイオン性化合物Bを添加することが好ましい。これにより、光電変換素子における内部抵抗が高くなるため、室内光等の微弱光における損失電流を低減することができ、より高い開放電圧を得られると共に、高温環境下においては前記ホール輸送層の結晶化が抑制され、前記電子輸送層とホール輸送層の接触界面も良好に保たれるため電圧の低下が抑えられる点で有利である。

20

【0036】

【化7】



【0037】

式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一または異なる基を表すか、若しくは、 R_1 、 R_2 は互いに結合し、窒素原子を含む複素環基を表す。なお前記アルキル基、芳香族炭化水素基、複素環基は、置換基を有していてもよい。 R_1 、 R_2 は窒素原子を含む複素環基が好ましく、特に窒素原子を含む5員環が好ましい。

30

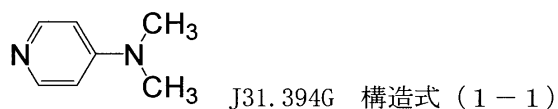
【0038】

前記一般式(1)で表される塩基性化合物Aとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記構造式(1-1)から(1-9)で表される化合物などが挙げられる。

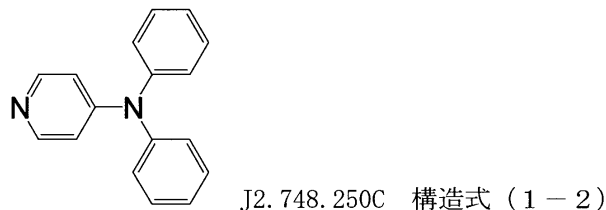
【0039】

【化 8】

化合物No. 1-1

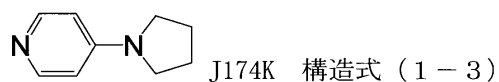


化合物No. 1-2

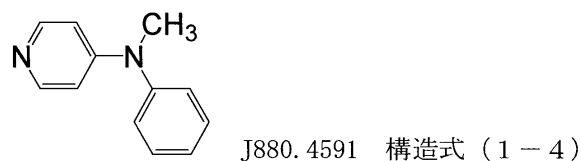


10

化合物No. 1-3

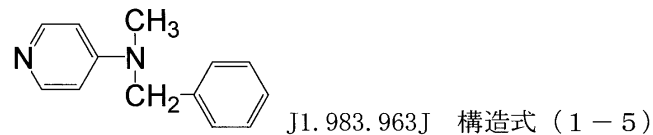


化合物No. 1-4



20

化合物No. 1-5

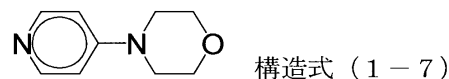


化合物No. 1-6

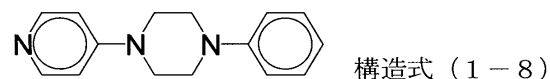


30

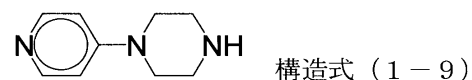
化合物No. 1-7



化合物No. 1-8



化合物No. 1-9



40

【0040】

なお、上記構造式の横に番号がある場合、該番号は独立行政法人科学技術振興機構が公開している化学物質データベース「日本化学物質辞書」中の化合物番号を意味する。

【0041】

従来から、前記一般式(1)で表される塩基性化合物Aである前記構造式(1-1)で表される化合物自体は知られている。また、その一部の化合物は、ヨウ素電解液を用いた液体型色素増感型太陽電池においては、塩基性化合物として用いることが知られている。

しかし、ヨウ素電解液を用いた従来の液体型色素増感型太陽電池において前記塩基性化

50

合物を用いると、開放電圧が高いが、短絡電流密度が大幅に減少し、光電変換特性は著しく悪化することが知られている。

【0042】

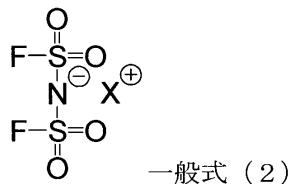
前記ホール輸送層の材料として前記有機ホール輸送材料を用いた固体型色素増感型太陽電池において前記一般式(1)で表される塩基性化合物Aを用いると、短絡電流密度の低下量が少なく、高い開放電圧が得られることで、優れた光電変換特性を得ることができる。更に、報告例が少ない室内光等の微弱光における光電変換において、特に際立って優位性が現れる。

【0043】

前記ホール輸送層における前記一般式(1)で表される塩基性化合物Aの含有量としては、前記有機ホール輸送材料100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、5質量部以上15質量部以下であることがより好ましい。

【0044】

【化9】



10

20

【0045】

(式中、X⁺は対カチオンを表す。)

【0046】

前記一般式(2)で表されるイオン性化合物BのXとしては、イミダゾリウムやピロリジニウムなどの窒素を含む複素環化合物やLi、Na、Kなどのアルカリ金属等が好ましく、Liがより好ましい。

【0047】

対カチオンとして複素環化合物を有するイオン性化合物Bとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミドなどが挙げられる。

30

【0048】

従来から、前記一般式(2)で表されるイオン性化合物B自体は知られており、中性の導電性有機物をイオン化させて導電性を向上させることを目的とし、添加剤として用いられることが報告されている(例えば、特開2014-229359号公報参照)。

しかし、前記一般式(1)で表される塩基性化合物Aと併用せずに前記一般式(2)で表されるイオン性化合物Bを用いても、高温環境下においては前記電子輸送層4と前記ホール輸送層6の接触界面の制御が不十分であり、短絡や抵抗の増加を十分に抑制できない。

前記一般式(1)で表される塩基性化合物Aと前記一般式(2)で表されるイオン性化合物Bとを共に用いることにより、高温環境下において、前記ホール輸送層6の結晶化が抑制され、前記電子輸送層4とホール輸送層6の接触界面も良好に保たれるため電圧の低下が抑えられる。

40

【0049】

前記ホール輸送層6における前記塩基性化合物Aと前記イオン性化合物Bのモル比は、A:B=1:0.1~1:1であることが好ましく、A:B=1:0.1~1:0.5であることがさらに好ましい。

【0050】

また導電性を向上させる目的で、有機ホール輸送材料の一部をラジカルカチオンにするための酸化剤を添加しても構わない。

その酸化剤としては、ヘキサクロロアンチモン酸トリス(4-プロモフェニル)アミニ

50

ウム、ヘキサフルオロアンチモネート銀、ニトロソニウムテトラフルオボラート、硝酸銀、コバルト錯体系化合物等が挙げられる。

この酸化剤の添加によって全ての有機ホール輸送材料が酸化される必要はなく、一部のみが酸化されていればよい。また添加した酸化剤は添加した後、系外に取り出しても、取り出さなくてもよい。

【0051】

ホール輸送層6は光増感化合物をその表面に吸着した電子輸送層4の上に、直接ホール輸送層を形成する。ホール輸送層6の作製方法には特に制限はなく、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法や湿式製膜法が挙げられる。製造コスト等を考慮した場合、特に湿式製膜法が好ましく、電子輸送層4上に塗布する方法が好ましい。

10

この湿式製膜法を用いた場合、塗布方法は特に制限はなく、公知の方法にしたがって行なうことができる。例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。また、超臨界流体あるいは臨界点より低い温度・圧力の亜臨界流体中で製膜してもよい。

【0052】

前記超臨界流体は、気体と液体が共存できる限界（臨界点）を超えた温度・圧力領域において非凝集性高密度流体として存在し、圧縮しても凝集せず、臨界温度以上、かつ臨界圧力以上の状態にある流体である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、臨界温度が低いものが好ましい。

20

超臨界流体としては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、窒素、水、メタノール、エタノール、n-ブタノールなどのエルコール系溶媒、エタン、プロパン、2,3-ジメチルブタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロトリフロロメタンなどのハロゲン系溶媒、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒が好適である。これらの中でも、二酸化炭素は、臨界圧力7.3MPa、臨界温度31であることから、容易に超臨界状態をつくり出せるとともに、不燃性で取扱いが容易であり、特に好ましい。

また、これらの流体は、単独であっても二種以上の混合であっても構わない。

前記亜臨界流体としては、臨界点近傍の温度及び圧力領域において、高圧液体として存在する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

30

上述した超臨界流体として挙げられる化合物は、亜臨界流体としても好適に使用することができる。

超臨界流体の臨界温度及び臨界圧力は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、臨界温度としては、-273以上300以下が好ましく、0以上200以下が特に好ましい。

さらに、上述の超臨界流体及び亜臨界流体に加え、有機溶媒やエントレーナーを併用することもできる。

有機溶媒及びエントレーナーの添加により、超臨界流体中での溶解度の調整をより容易に行なうことができる。

40

このような有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、

ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、

ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、

ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリ

50

クロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、

n-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒などが挙げられる。

【0053】

本発明では、光増感化合物を吸着した電子輸送層4を設けた第一の電極2上にホール輸送層6を設けた後、プレス処理工程を施しても構わない。

このプレス処理を施すことによって、有機ホール輸送材料がより多孔質電極と密着するため効率が改善すると考えている。

プレス処理方法に特に制限はないが、IR錠剤整形器に代表されるような平板を用いたプレス成型法、ローラーなどを用いたロールプレス法を挙げることができる。

圧力としては10kgf/cm²(0.98MPa)以上が好ましく、30kgf/cm²(2.94MPa)以上がより好ましい。プレス処理する時間に特に制限はないが、1時間以内で行なうことが好ましい。また、プレス処理時に熱を加えても構わない。

また、上述のプレス処理の際、プレス機と電極間に離型材を挟んでも構わない。

前記離型材としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリクロロ三フッ化エチレン、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体、ペルフルオロアルコキシフッ化樹脂、ポリフッ化ピニリデン、エチレン四フッ化エチレン共重合体、エチレンクロロ三フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニルなどのフッ素樹脂を挙げることができる。

【0054】

上記プレス処理工程を行った後、対極を設ける前に、ホール輸送層6と第二の電極7との間に金属酸化物を設けてもよい。設けてもよい金属酸化物としては、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化ニッケルを挙げることができ、特に酸化モリブデンが好ましい。

これら金属酸化物をホール輸送層6上に設ける方法としては特に制限はなく、スパッタリングや真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法や湿式成膜法が挙げることができる。

湿式製膜法においては、金属酸化物の粉末あるいはゾルを分散したペーストを調製し、ホール輸送層6上に塗布する方法が好ましい。

この湿式成膜法を用いた場合、塗布方法は特に制限はなく、公知の方法にしたがって行なうことができる。

例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。膜厚としては0.1~50nmが好ましく、1~10nmがより好ましい。

【0055】

<第二の電極>

第二の電極7は、前記ホール輸送層6上に、又は前記ホール輸送層6における前記金属酸化物上に形成することができる。また、前記第二の電極7は、通常前記第一の電極2と同様のものを用いることができ、強度や密封性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はない。

前記第二の電極7の材料としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム等の金属、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素系化合物、ITO、FTO、ATO等の導電性金属酸化物、ポリチオフェン、ポリアニリン等の導電性高分子が挙げられる。

前記第二の電極7の膜厚としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記第二の電極7の形成については、用いられる材料の種類や前記ホール輸送層の種類

10

20

30

40

50

により、適宜ホール輸送層上に塗布、ラミネート、蒸着、CVD、貼り合わせ等の手法により形成可能である。

本発明の光電変換素子においては、前記第一の電極2と前記第二の電極7の少なくともいずれかは実質的に透明でなければならない。本発明においては、前記第一の電極2が透明であり、入射光を第一の電極2側から入射させる方法が好ましい。この場合、第二の電極7側には光を反射させる材料を使用することが好ましく、金属、導電性酸化物を蒸着したガラス、プラスチック、あるいは金属薄膜が好ましい。また、入射光の入射側に反射防止層を設けることも有効な手段である。

【0056】

<用途>

本発明において光電変換素子とは、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子あるいは電気エネルギーを光エネルギーに変換する素子を表し、具体的には、太陽電池あるいはフォトダイオードなどが挙げられ、とくに太陽電池が好ましい。

本発明の光電変換素子は、発生した電流を制御する回路基盤等と組み合わせることにより電源装置に応用できる。前記電源装置を利用している機器類として、例えば、電子卓上計算機や腕時計が挙げられる。その他、携帯電話、電子手帳、電子ペーパー等に本発明の光電変換素子を有する電源装置を適用することができる。また、充電式や乾電池式の電気器具の連続使用時間を長くするための補助電源として本発明の光電変換素子を有する電源装置を用いることもできる。更には、センサ用の自立型電源として、二次電池と組み合わせた一次電池代替としても用いることができる。

【実施例】

【0057】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】

実施例1

<酸化チタン半導体電極(電子輸送層)の作製>

金属チタンからなるターゲットを用いた酸素ガスによる反応性スパッタにより、前記第一の電極2としてのITO導電膜を基板1としてのガラス基板上に載せて一体としたITOコートガラス上に酸化チタンの緻密なホールブロッキング層3を形成した。

レーザー装置により、第一の電極2をレーザーエッチングし、10セル直列基板とした。

次に、酸化チタン(P90、日本アエロジル株式会社製)3g、アセチルアセトン0.2g、界面活性剤(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、和光純薬工業株式会社製)0.3gを水5.5g、エタノール1.0gとともにビーズミル処理を12時間施し、酸化チタン分散液を得た。得られた酸化チタン分散液にポリエチレングリコール(#20,000、和光純薬工業株式会社製)1.2gを加えてペーストを作製した。

得られたペーストを、前記ホールブロッキング層3上に平均厚みが1.5μmになるように塗布し、室温で乾燥後、空气中、500℃で30分間焼成し、多孔質状の電子輸送層4を形成した。以上により、酸化チタン半導体電極を作製した。

【0059】

<光電変換素子の作製>

前記酸化チタン半導体電極を、下記構造式(3)で表される三菱製紙株式会社製D358(0.5mM、アセトニトリル/t-ブタノール(体積比1:1)溶液)に浸漬した後、1時間暗所で静置して光増感化合物5を吸着させた。

【0060】

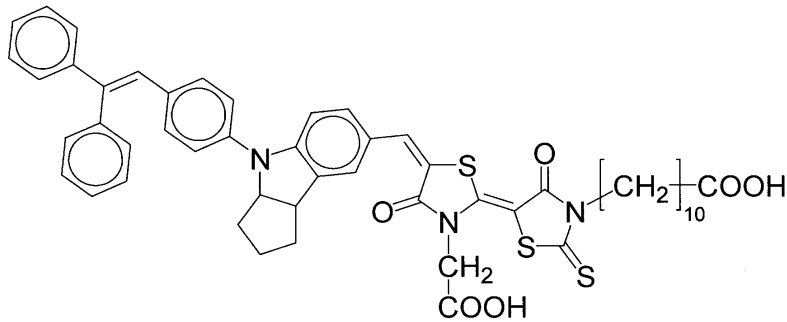
10

20

30

40

【化10】



10

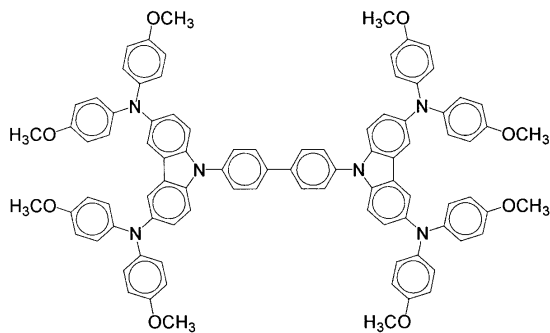
【0061】

次に、下記構造式(4)で表される有機ホール輸送材料(9,9'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N3,N3,N6,N6-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine): X51、Dyename): 183.8 mg のクロロベンゼン溶液: 1 mL に、下記構造式(1-3)で表される塩基性化合物A(4-Pyrrolidinopyridine: PyP、東京化成工業株式会社): 22.98 mg を加え、イオン性化合物B(1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド、キシダ化学株式会社): 22.70 mg を加えてホール輸送層塗布液を調製した(モル比A:B=1:0.52)。

【0062】

20

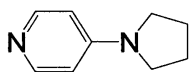
【化11】



30

【0063】

【化12】



構造式(1-3)

【0064】

次に、前記光増感化合物を担持した半導体電極上に、前記ホール輸送層塗布液をスピコートしてホール輸送層6を製膜した。以上により、光電変換層を形成した。

次に、前記光電変換層上に10セル直列となるようにパターニングされたマスクを用い、銀を100nm真空蒸着して第二の電極を形成した。

40

【0065】

<光電変換素子の評価>

得られた光電変換素子を、図2からなる二次電池充電回路へ接続した。

図2において、符号11は光電変換素子である。12は光電変換素子11から出力された電源から、外部回路で必要な安定化された電源を出力するデバイス:PMIC(Power Management Integrated Circuit)である。13はPMICから出力された電源にて動作する回路で、センサや通信回路で構成される。14は二次電池であり、PMICの安定化出力が規定の電圧を出力している間、環境電源によって二次電池が充電される。

【0066】

50

PMICとしてリニアテクノロジー社製LTC3331を用い、PMICの出力電圧は3.0V、PMICのロックアウト電圧設定は立上り時7V、立下り時6Vと設定する。PMICが3.0V±3%の電圧を出力し光電変換素子が6.0V以上出力しているときに二次電池は充電される。

二次電池への充電の確認は、二次電池の電圧をデータロガー(midi LOGGER GL900、グラフィック株式会社)で観測し、電圧の上昇を充電の確認とした。

【0067】

回路接続後、高温環境下(85℃)白色LED照射下(1,000Lux:0.24mW/cm²)に500時間放置し、白色LED照射下(1,000Lux:0.24mW/cm²)における二次電池への充電性を評価した(充電が出来る場合○、充電が出来かつ電圧が7V以上の場合△、充電が出来ない場合×と表記)。

10

また、太陽電池の光電変換特性(開放電圧Voc)も評価し、結果を表1に示した。

なお、光電変換特性の測定には、白色LEDとして高演色性LEDデスクランプ(CDS-90、株式会社コスモテクノ製デスクランプ;スタディーモード)、評価機器として太陽電池評価システム(As-510-PV03、株式会社エヌエフ回路設計ブロック製)を用いた。加熱前の結果も併せて表1に示した。

【0068】

実施例2

実施例1におけるイオン性化合物Bをリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI、キシダ化学株式会社)に変更した以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

20

【0069】

実施例3

実施例1における塩基性化合物Aを4-Dimethylaminopyridine(DMAP、東京化成工業株式会社)に変更した以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

【0070】

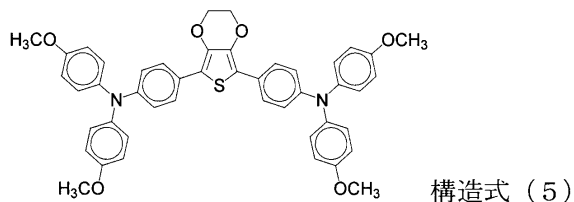
実施例4

実施例1におけるホール輸送材料を下記構造式(5)で表される有機ホール輸送材料(H101、Dyesol)に変更した以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

30

【0071】

【化13】



【0072】

実施例5~7

実施例1における塩基性化合物Aとイオン性化合物Bのモル比を表1に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

40

【0073】

実施例8

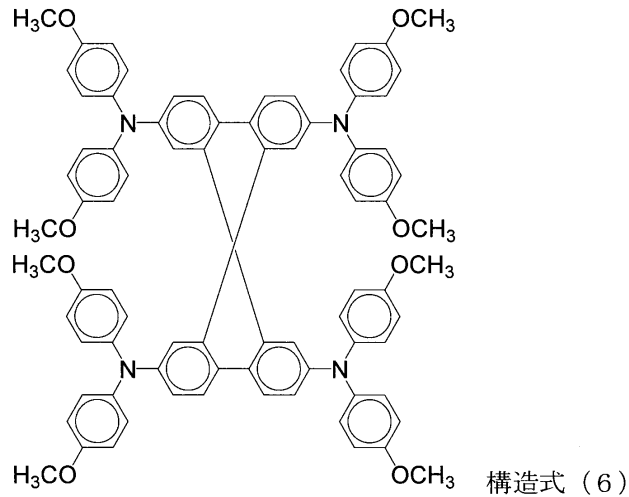
実施例6におけるホール輸送材料を下記構造式(6)で表される有機ホール輸送材料(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene: Spiro-OMeTAD、メルク株式会社)に変更した以外は実施例6と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その

50

結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 7 5 】

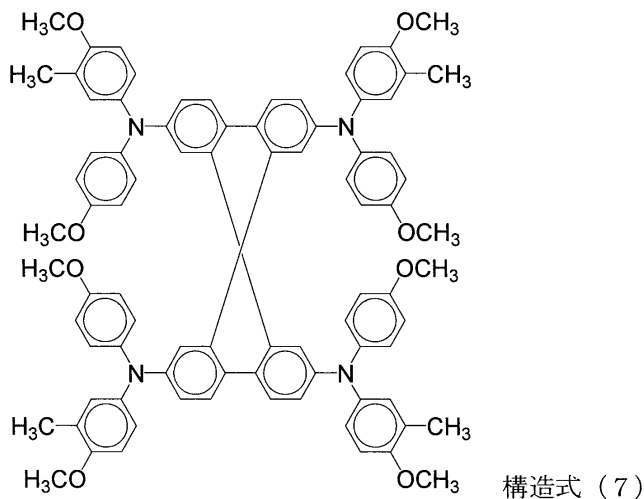
実施例 9

実施例 6 におけるホール輸送材料を下記構造式 (7) で表される有機ホール輸送材料 (LT-S9170 : HTM1、Luminescence Technology) に変更した以外は実施例 6 と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 6 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 7 7 】

比較例 1

実施例 8 における塩基性化合物 A を 4 - tert - ブチルピリジン (TBP、東京化成工業株式会社) に変更した以外は実施例 8 と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 7 8 】

比較例 2

実施例 8 におけるイオン性化合物 B をリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI、キシダ化学株式会社) に変更した以外は実施例 8 と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

50

比較例 3

実施例 8 における塩基性化合物 A を 4 - tert - ブチルピリジン (TBP、東京化成工業株式会社) に、イオン性化合物 B をリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI、キシダ化学株式会社) に変更した以外は実施例 8 と同様にして光電変換素子を作製し、評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

	塩基性化合物A	イオン性化合物B	ホール輸送性材料	モル比 A:B	85°C加熱前		85°C加熱後			
					Voc	充電性	Voc	低下率(%)	充電性	
実施例	1	PyP	X51	1:0.52	7.92	◎	6.87	13.2	○	
	2	PyP	X51	1:0.52	8.00	◎	6.98	12.7	○	
	3	DMAP	X51	1:0.52	7.98	◎	6.96	12.8	○	
	4	PyP	LiFSI	H101	1:0.52	7.81	◎	6.93	11.3	○
	5	PyP	LiFSI	X51	1:0.43	8.32	◎	7.47	10.2	◎
	6	PyP	LiFSI	X51	1:0.29	8.51	◎	7.68	9.8	◎
	7	PyP	LiFSI	X51	1:0.15	8.84	◎	7.95	10.1	◎
	8	PyP	LiFSI	Spiro-OMeTAD	1:0.29	9.01	◎	8.18	9.2	◎
	9	PyP	LiFSI	HTM1	1:0.29	8.92	◎	8.13	8.9	◎
比較例	1	TBP	Spiro-OMeTAD	1:0.29	8.33	◎	5.82	30.1	x	
	2	PyP	Spiro-OMeTAD	1:0.29	8.80	◎	5.96	32.3	x	
	3	TBP	Spiro-OMeTAD	1:0.29	8.44	◎	5.55	34.2	x	

10

20

30

40

【 0 0 8 1 】

表 1 の結果から、実施例 1 ~ 9 の光電変換素子は高温環境下においても電圧の低下が

50

抑制され、二次電池への充電性が保たれていることが分かる。そのため、PMICの設定を変更しなくとも使用可能である。これは、ホール輸送層の結晶化が抑制され、電子輸送層とホール輸送層の接触界面も良好に保たれているからであると考えられる。

これに対し、比較例1～3は、使用した塩基性化合物Aおよび/またはイオン性化合物Bが本発明の範囲外であるので、所望の特性が得られなかった。

以上明らかなように、本発明の光電変換素子は高温環境下であっても電圧低下が抑制され、温度環境に寄らず二次電池への充電が可能であることが分かる。

【符号の説明】

【0082】

- 1 基板
- 2 第一の電極
- 3 ホールプロッキング層
- 4 電子輸送層
- 5 光増感化合物
- 6 ホール輸送層
- 7 第二の電極
- 8、9 リードライン
- 11 光電変換素子
- 12 PMIC
- 13 センサ・通信回路
- 14 二次電池

10

20

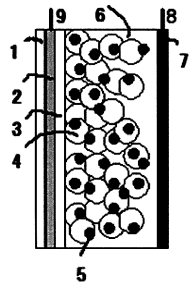
【先行技術文献】

【非特許文献】

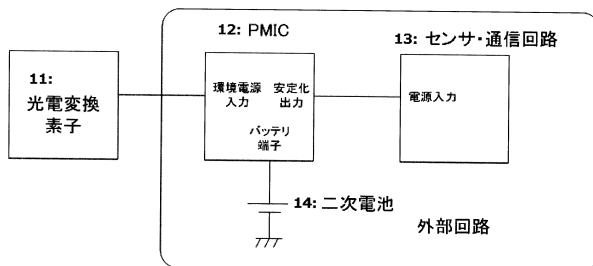
【0083】

【非特許文献1】ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7 (21), pp 111107-11116

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 松山 剛
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 新居 遼太
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 木野 徳重
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 国際公開第2015/125587(WO, A1)
特開2004-047229(JP, A)
特開2014-209606(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01G | 9/20 |
| H01L | 51/46 |