

(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 2012/017868 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 47/08 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067005
- (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 2010-174315 2010年8月3日(03.08.2010) 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26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): 薄 達也 (SUSUKI, 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). 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). 木村 桂三

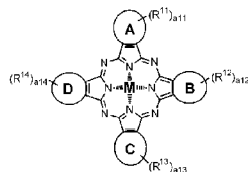
(KIMURA, Keizo) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, 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 (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,

[続葉有]

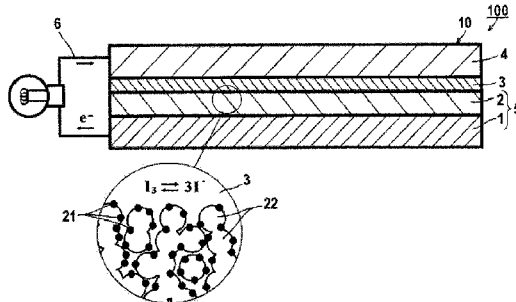
(54) Title: METAL COMPLEX DYE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 金属錯体色素、光電変換素子及び光電気化学電池



(1)

[図1]



(57) Abstract: A metal complex dye represented by general formula (1). (In the general formula (1), R^{11} to R^{14} each represents a substituent, wherein at least one is an acidic group. $a11$ to $a14$ each represents a positive integer of 1 or more. M represents a metal, a metal oxide, or a metal chloride. A to D each represents an aromatic ring. Of the aromatic rings A to D , the aromatic ring having an acidic group represents a diphenylbenzene ring, a naphthalene ring, a phenyl naphthalene ring, an anthracene ring, a phenanthrene ring, a naphthacene ring, a pentacene ring, a thiazolyl benzene ring, an imidazolyl benzene ring, a 1,3,4-thiadiazolyl benzene ring, a 3-thiazolyl naphthalene ring, a benzothiazole ring, a π electron-deficient heteroaromatic ring, or a benzene ring or a naphthalene ring to which a π -electron deficient heteroaromatic ring is bonded.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される金属錯体色素。(一般式(1)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は置換基を表し、そのうち少なくとも1つは酸性基を表す。 $a11 \sim a14$ は1以上の正の整数を表す。 M は、金属、金属酸化物、又は金属塩化物を表す。 $A \sim D$ は芳香環を表す。前記 $A \sim D$ の芳香環のうち、酸性基を有する芳香環は、ジフェニルベンゼン環、ナフタレン環、フェニルナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、チアゾリルベンゼン環、イミダゾリルベンゼン環、1,3,4-チアジアゾリルベンゼン環、

3-チアゾリルナフタレン環、ベンゾチアゾール環、 π 電子不足系ヘテロ芳香環、又は π 電子不足系ヘテロ芳香環が結合したベンゼン環もしくはナフタレン環を表す。)

WO 2012/017868 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：金属錯体色素、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、金属錯体色素、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、又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、ルテニウム錯体色素は、単独で増感剤として用いるには、極めて高価であり、ルテニウムは供給性に懸念があるといった問題点がある。

特許文献 2 には、ポルフィリン若しくはポルフィラジン骨格の金属錯体色素が記載されている。しかしながら、この金属錯体色素には、ランタノイド、イットリウム等の入手困難な金属が用いられている。また、これらの金属

は、安全面に不安がある。

特許文献3には、カルボキシル基を有する芳香環がピラジン環若しくはキノキサリン環であるポルフィリン骨格の金属錯体色素が記載されている。しかしながら、ポルフィリン骨格色素のソーレー帯（S o r e t 帯）吸収はそもそも可視域にあるため、S o r e t 帯を長波長化することにより、その性能向上に対する効果は大きくない。

さらに、光電変換素子には、初期の変換効率が高く、長期使用において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及び特許文献3記載の光電変換素子では十分とはいえない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第5463057号明細書

特許文献2：特開2000-357543号公報

特許文献3：特開2009-132657号公報

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、光吸収波長域が広く、光電変換素子及び光電気化学電池に用いたときに変換効率及び耐久性に優れた光電変換素子及び光電気化学電池とすることが可能な金属錯体色素を提供することにある。さらに、本発明の別の課題は、変換効率及び耐久性に優れた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、上記課題に鑑み鋭意検討を行った。その結果、フタロシアニン骨格の金属錯体色素は、酸性基を有する芳香環を少なくとも1つ有することにより、紫外域にあるS o r e t 帯が長波長化し、光電変換可能な光吸収波長域が拡大することを見出した。さらに、酸性基を有する芳香環及び酸

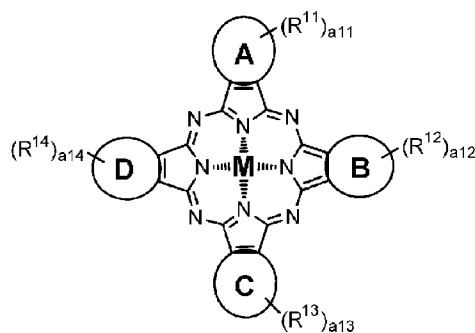
性基を有さない芳香環が比較的嵩高いことにより、この金属錯体色素を用いた光電変換素子及び光電気化学電池の耐久性が向上することを見出した。本発明はこれらの知見に基づきなされたものである。

フタロシアニン化合物において、いずれか一つの、酸性基を有する芳香環部位に最低空軌道（LUMO、Lowest Unoccupied Molecular Orbital）が位置するように分子設計すると電子注入効率が向上し、変換効率が高くなる。このように設計されたフタロシアニン化合物において、LUMOがある芳香環部位の共役を伸長したり、芳香環部位が電子求引性ヘテロ環を有することにより、LUMOのエネルギー準位が下がり、光吸収波長域が拡大すると推定される。

[0008] 本発明によれば、以下の手段が提供される。

<1>下記一般式（1）で表される金属錯体色素。

[0009] [化1]



一般式(1)

（一般式（1）において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は置換基を表し、そのうち少なくとも1つは酸性基を表す。 $a_{11} \sim a_{14}$ は1以上の正の整数を表す。Mは、金属、金属酸化物、又は金属塩化物を表す。A～Dは芳香環を表す。前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環は、ジフェニルベンゼン環、ナフタレン環、フェニルナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、チアゾリルベンゼン環、イミダゾリルベンゼン環、1, 3, 4-チアジアゾリルベンゼン環、3-チアゾリルナフタレン環、ベンゾチアゾール環、 π 電子不足系ヘテロ芳香環、又は π 電子不足系ヘテ

ロ芳香環が結合したベンゼン環もしくはナフタレン環を表す。)

<2>一般式(1)において、前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環が、 π 電子不足系ヘテロ芳香環、又は π 電子不足系ヘテロ芳香環が結合したベンゼン環若しくはナフタレン環である、前記<1>項記載の金属錯体色素。

<3>一般式(1)において、前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環の数が、1つ又は2つであることを特徴とする、前記<1>又は<2>項記載の金属錯体色素。

<4>一般式(1)において、前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有さない芳香環が、それぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、チオフェン環、又はベンゾチオフェン環である、前記<1>～<3>のいずれか1項記載の金属錯体色素。

<5>一般式(1)において、前記酸性基がカルボキシル基であることを特徴とする前記<1>～<4>のいずれか1項記載の金属錯体色素。

<6>一般式(1)において、前記酸性基以外の $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基が、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基又はアリールシリル基、ヘテロアリールシリル基である、前記<1>～<5>のいずれか1項記載の金属錯体色素。

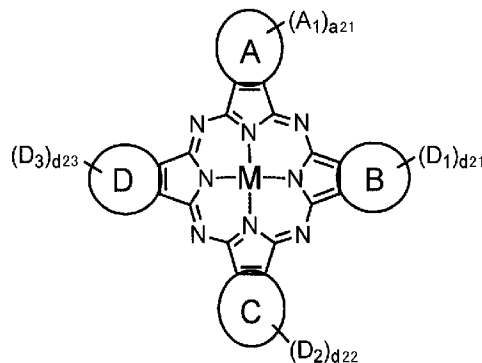
<7>一般式(1)において、 $a_{11} \sim a_{14}$ がそれぞれ独立に1～4の整数であることを特徴とする前記<1>～<6>のいずれか1項記載の金属錯体色素。

<8>一般式(1)において、Mが、銅、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄、コバルト、ケイ素、パラジウム、クロロアルミニウム、マグネシウム、ガリウム、チタニルオキシ、又はバナジルオキシである、前記<1>～<7>のいずれか1項記載の金属錯体色素。

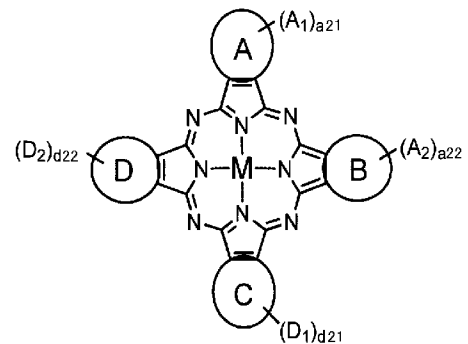
<9>一般式(1)で表される金属錯体色素が下記一般式(8)又は(9)

で表される金属錯体色素である、前記＜1＞～＜8＞のいずれか1項記載の金属錯体色素。

[0010] [化2]



一般式（8）



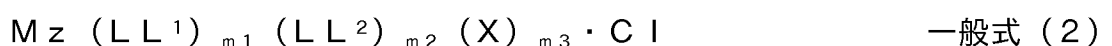
一般式（9）

（一般式（8）及び（9）において、A～Dは芳香環を表す。A₁及びA₂は、それぞれ独立に酸性基を表す。D₁～D₃はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基又はアリールシリル基、ヘテロアリールシリル基を表す。a₂₁～a₂₂は1以上の整数を表す。d₂₁～d₂₃は1以上の正の整数を表す。Mは金属、金属酸化物又は金属塩化物を表す。）

＜10＞前記＜1＞～＜9＞のいずれか1項記載の金属錯体色素からなる光電変換素子用色素。

＜11＞前記＜1＞～＜9＞のいずれか1項記載の金属錯体色素と半導体微粒子とを有する感光体層を具備した、光電変換素子。

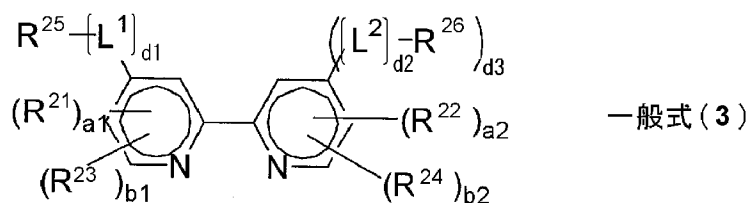
＜12＞前記感光体層が、下記一般式（2）で表される金属錯体色素をさらに含む、前記＜11＞項記載の光電変換素子。



[一般式（2）において、M_zは金属原子を表し、LL¹は下記一般式（3）

で表される2座又は3座の配位子を表し、 $L L^2$ は下記一般式(4)で表される2座又は3座の配位子を表す。 X はアシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する1座又は2座の配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン、1,3-ジケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミド及びチオ尿素からなる群より選ばれる1座又は2座の配位子を表す。 m_1 は0~3の整数を表し、 m_1 が2以上のとき、 $L L^1$ は同じでも異なってもよい。 m_2 は1~3の整数を表し、 m_2 が2以上のとき、 $L L^2$ は同じでも異なってもよい。 m_3 は0~3の整数を表し、 m_3 が2以上のとき、 X は同じでも異なってもよく、 X 同士が連結していてもよい。 C_1 は一般式(2)において、電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

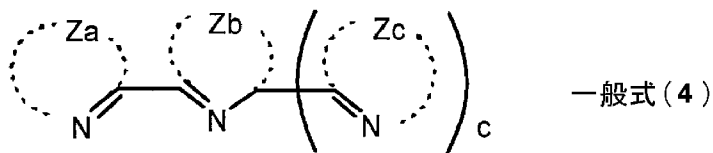
[0011] [化3]



一般式(3)において、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に酸性基を表す。 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に置換基を表し、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。 d_1 及び d_2 はそれぞれ0~5の整数を表す。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、エチニレン基、エチニレン基及び2価のヘテロ環基からなる群から選ばれる少なくとも1つからなる共役鎖を表す。 a_1 及び a_2 はそれぞれ独立に0~3の整数を表し、 a_1 が2以上のとき R^{21} は同じでも異なってもよく、 a_2 が2以上のとき R^{22} は

同じでも異なってもよい。b 1 及び b 2 はそれぞれ独立に 0～3 の整数を表し、b 1 が 2 以上のとき R^{23} は同じでも異なってもよく、 R^{23} は互いに連結して環を形成してもよい。b 2 が 2 以上のとき R^{24} は同じでも異なってもよく、 R^{24} は互いに連結して環を形成してもよい。b 1 及び b 2 が共に 1 以上のとき、 R^{23} と R^{24} が連結して環を形成してもよい。d 3 は 0 又は 1 を表す。

[0012] [化4]



一般式 (4) において、Z a、Z b 及び Z c はそれぞれ独立に、5 又は 6 員環を形成しうる非金属原子群を表し、c は 0 又は 1 を表す。ただし、Z a、Z b 及び Z c が形成する環のうち少なくとも 1 つは酸性基を有する。]

< 1 3 > 導電性支持体上に、前記感光体層、電荷移動体及び対極をこの順序で積層した構造を有する、前記< 1 1 >又は< 1 2 >項記載の光電変換素子。

< 1 4 > 前記金属錯体色素が前記半導体微粒子に吸着したことを特徴とする前記< 1 1 >～< 1 3 >のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

< 1 5 > 前記< 1 1 >～< 1 4 >のいずれか 1 項記載の光電変換素子を備えることを特徴とする光電気化学電池。

発明の効果

[0013] 本発明の金属錯体色素を用いることにより、変換効率が高く、耐久性に優れた光電変換素子および光電気化学電池を提供することができる。

[0014] 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

[0015] [図1] 本発明の光電変換素子の好ましい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

[0016] 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、並びに、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と感光体層2とにより受光電極5を構成している。その感光体層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）。感光体層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で仕事をさせる電池用途に使用できるようにして、光電気化学電池100として作動させることができる。

[0017] 受光電極5は、導電性支持体1及び導電性支持体1上に配置される色素21の吸着した半導体微粒子22の感光体層（半導体層）2よりなる電極である。感光体層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6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。

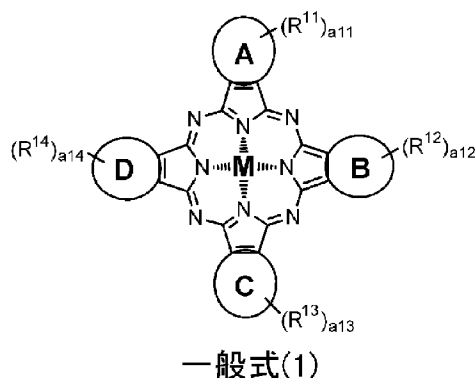
なお、光電変換素子の上下は特に定めなくてもよいが、本明細書において、図示したものに基づいて言えば、受光側となる対極4の側を上部（天部）の方向とし、導電性支持体1の側を下部（底部）の方向とする。

[0018] 本発明の光電変換素子は、導電性支持体上に後述の色素が吸着された多孔質半導体微粒子層を有する感光体層を有する。感光体層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。感光体層中の色素は一種類でも多種類の色素が混合されたものでもよいが、このうちの少なくとも1種は、後述の金属錯体色素を用いる。本発明の光電変換素子の感光体には、この色素が

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る。

[0019] 以下、本発明の光電変換素子に用いられる、下記一般式（１）で表される金属錯体色素について説明する。

[0020] [化5]



一般式（１）中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は置換基を表し、そのうち少なくとも１つは酸性基を表す。 $a_{11} \sim a_{14}$ は１以上の正の整数を表す。Mは、金属、金属酸化物、又は金属塩化物を表す。A～Dは芳香環を表す。ここで、「Mが金属塩化物を表す」とは、中心金属に塩化物イオンが配位していることを意味する。また、酸性基とは、カルボキシ基等の酸性基そのもののほか、所望の効果を奏する範囲で連結基を介して置換したもののでもよく、この連結基を含めて酸性基と称する。

[0021] 一般式（１）において、A～Dは芳香環を表す。前記芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族ヘテロ環であってもよい。

[0022] 一般式（１）のA、B、C及びDの芳香族炭化水素環としては、炭素数６～３０の単環又は二環の芳香族炭化水素環が好ましく、炭素数６～２０の単環又は二環の芳香族炭化水素環がより好ましく、炭素数６～１２の単環又は二環の芳香族炭化水素環がさらに好ましい。芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン環、ビフェニル環、１，３－ジフェニルベンゼン環、アントラセン環、ナフタレン環、１－フェニルナフタレン環、２－フェニルナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環

、トリフェニレン環、テトラフェン環、ピレン環、ペントセン環、ピセン環、ペリレン環等が挙げられる。本発明において、一般式（１）のA、B、C及びDの芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環及びナフタレン環が特に好ましい。前記芳香族炭化水素環は置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

[0023] ヘテロ環構造としては、ヘテロ原子として酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び／又はセレン原子を含む芳香族ヘテロ環が好ましい。芳香族ヘテロ環の具体例としては、フラン環、ピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、プリン環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、ビチオフェン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、フタラジン環、ナフチリジン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントロリン環、テトラゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラザインデン環、 π 電子不足系芳香族ヘテロ環、 π 電子不足系芳香族ヘテロ環が結合したベンゼン環若しくはナフタレン環などが挙げられる。 π 電子不足系芳香族ヘテロ環とは、ヘテロ原子を含み、 π 電子が不足した箇所のある完全不飽和ヘテロ環であり、ヘテロ原子としては窒素原子が好ましい。具体的には、その母核構造としては窒素原子１個を含むピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、インドリジン、フェナントリジン、窒素原子を２個含むピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キナゾリン、キノキサリン、１，５－ナフチリジン、フェナジン、窒素原子を３個含むsym-トリアジン、asym-トリアジン、窒素原子を４個含むプテリン等を挙げる事が出来る。本発明において、５又は６員環の芳香族ヘテロ環が好ましく、さらに別の環と縮環してもよい。芳香族ヘテロ環として、キノキサリン環、チオフェン環、ピリジン環、ピラジン環、チアゾール環、チエノチオフェン環、ベンズチアゾール環がより好ましい。

[0024] 置換基Tとしては、例えばアルキル基（好ましくは炭素原子数１～２０、

より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8のものであり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは6～20、特に好ましくは6～12であり、例えばフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素原子数0～20、より好ましくは0～10、特に好ましくは0～6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）、

[0025] アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～20、より好ましくは6～16、特に好ましくは6～12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数7～20、より好ましくは7～16、特に好ましくは7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～10であり、例えばアセ

トキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。）、

[0026] アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素原子数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素原子数7～20、より好ましくは7～16、特に好ましくは7～12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数0～20、より好ましくは0～16、特に好ましくは0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。）、

[0027] アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数6～20、より好ましくは6～16、特に好ましくは6～12であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばメシル基、トシル基などが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特

に好ましくは1～12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素原子数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。）、シリル基（好ましくは、炭素原子数3～40、より好ましくは3～30、特に好ましくは3～24であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる）などが挙げられる。

[0028] 上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

[0029] 一般式(1)において、A～Dで表される芳香環のうち、酸性基を有する芳香環は、ジフェニルベンゼン環、ナフタレン環、フェニルナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナфтаセン環、ペンタセン環、チアゾリルベンゼン環、イミダゾリルベンゼン環、1,3,4-チアジアゾリルベ

ンゼン環、3-チアゾリルナフタレン環、ベンゾチアゾール環、 π 電子不足系ヘテロ芳香環（好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピラゾール環、イミダゾール環）、 π 電子不足系ヘテロ芳香環（好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピラゾール環、イミダゾール環）が結合したベンゼン環もしくはナフタレン環であり、好ましくは、 π 電子不足系ヘテロ芳香環、 π 電子不足系ヘテロ芳香環が結合したベンゼン環もしくはナフタレン環である。

[0030] 一般式(1)において、A～Dで表される芳香環のうち、酸性基を有する芳香環の数は、1又は2であることが好ましい。

[0031] 一般式(1)において、A～Dで表される芳香環のうち、酸性基を有さない芳香環が、それぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、チオフェン環又はベンゾチオフェン環であることが好ましい。

[0032] $R^{11} \sim R^{14}$ で表される酸性基（解離性のプロトンを有する置換基）としては特に制限はなく、カルボキシ基、ホスホン酸基、スルホ基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、ヒドロキサム酸基、ホスホリル基又はホスホニル基、スルフィノ基、スルフィニル基、ホスフィニル基、ホスホノ基、チオール基及びスルホニル基、並びにこれらの塩等が挙げられる。前記の塩としては特に制限はなく、有機塩、無機塩のいずれでもよい。代表的な例としてはアルカリ金属イオン（リチウム、ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属イオン（マグネシウム、カルシウム等）、アンモニウム、アルキルアンモニウム（例えばジエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等）、ピリジニウム、アルキルピリジニウム（例えばメチルピリジニウム）、グアニジニウム、テトラアルキルホスホニウム等の塩が挙げられる。一般式(1)において、酸性基が複数ある場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

本発明において、前記酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、

ホスホリル基又はホスホニル基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。
。

[0033] 一般式(1)において、前記酸性基以外の $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基として、好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数1～20の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基であり、置換基として好ましくは、 n -ヘキシル基、2-エチルーヘキシル基、 t -オクチル基、ノニル基等が挙げられる）、アリール基（好ましくは、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリール基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、ヘテロ環基（好ましくは、炭素数3～20の置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、アルキルオキシ基（好ましくは炭素数1～20の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキルチオ基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、アルキルシリル基（好ましくは炭素数1～20の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキルシリル基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、ヘテロアリールオキシ基（好ましくは、炭素数3～20の置換もしくは無置換のヘテロアリールオキシ基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリールチオ基であり、置換基

として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、ヘテロアリールチオ基（好ましくは、炭素数3～20の置換もしくは無置換のヘテロアリールチオ基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、又はアリールシリル基（好ましくは、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリールシリル基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、ヘテロアリールシリル基（好ましくは、炭素数3～20の置換もしくは無置換のヘテロアリールシリル基であり、置換基として好ましくは、アルキル基、アルキルアミノ基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる）、が挙げられる。

[0034] 一般式(1)において、 $a_{11} \sim a_{14}$ は1以上の整数を表す。 $a_{11} \sim a_{14}$ は、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1又は2を表す。

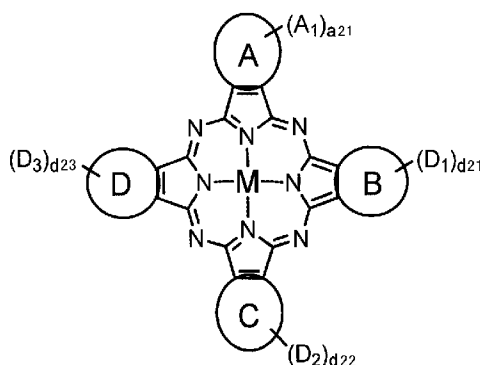
[0035] 一般式(1)において、Mは金属、金属酸化物又は金属塩化物を表す。金属及び金属酸化物の具体例としては、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、鉄(Fe)、ケイ素(Si)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、マグネシウム(Mg)、バナジウム(V)、バナジル($V=O$)、チタニル($Ti=O$)などが挙げられる。本発明において、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、及びバナジル($V=O$)が好ましい。金属塩化物の具体例としては、塩化アルミニウム($Al-Cl$)、塩化第二スズ($Sn-Cl_2$)、塩化マンガン($Mn-Cl$)、塩化チタン($Ti-Cl_2$)、塩化ガリウム($Ga-Cl$)、塩化インジウム($In-Cl$)などが挙げられる。本発明において、塩化第二スズ、塩化アルミニウムが好ましい。

[0036] 前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環において、前記芳香環が酸性基を1～4個有するのが好ましく、1～2個有することがより好まし

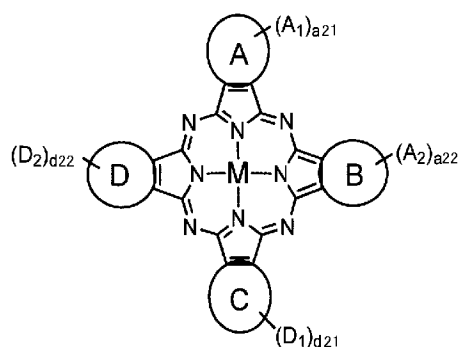
い。

[0037] 一般式(1)で表される金属錯体色素は、下記一般式(8)又は(9)で表される金属錯体色素が好ましい。これらの金属錯体色素うち、一般式(8)で表される金属錯体色素がより好ましい。

[0038] [化6]



一般式(8)



一般式(9)

[0039] 一般式(8)及び(9)において、A、B、C、D、及びMは、一般式(1)のものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(8)及び(9)において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に酸性基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。酸性基の具体例としては、一般式(1)における $R^{11} \sim R^{14}$ の酸性基として例示したものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0040] 一般式(8)及び(9)において、 $D_1 \sim D_3$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基又はアリールシリル基、ヘテロアリールシリル基を表す。

[0041] 一般式(8)及び(9)において、 $a_{21} \sim a_{22}$ は1以上の整数を表す。 $a_{21} \sim a_{22}$ は、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1又は2を表す。

[0042] 一般式(8)及び(9)において、 $d_{21} \sim d_{23}$ は1以上の整数を表す。

。 $d_{21} \sim d_{23}$ は、好ましくは 1～4 の整数、より好ましくは 1～3 を表す。

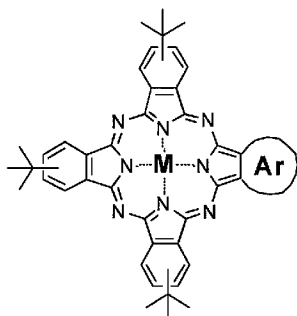
[0043] 一般式 (1) で表される金属錯体色素は、溶液中における極大吸収波長 (Q 帯のピーク) が、500～1500 nm の範囲にあることが好ましく、600～1200 nm の範囲にあることがより好ましい。また、Soret 帯のピークは、200～600 nm の範囲にあることが好ましく、300～500 nm の範囲にあることがより好ましい。

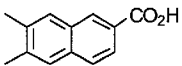
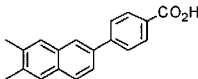
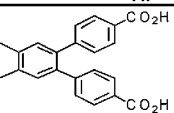
さらに、一般式 (1) で表される色素の 400 nm 以上の波長における光吸収波長域は、400～1500 nm の範囲にあることが好ましく、400～1200 nm の範囲にあることがより好ましい。また、Q 帯のピークと Soret 帯のピークとの波長差は、100～400 nm の範囲にあることが好ましく、150～350 nm の範囲にあることがより好ましい。

[0044] 以下に、一般式 (1) で表される金属錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明が以下の具体例に限定されるものではない。

[0045]

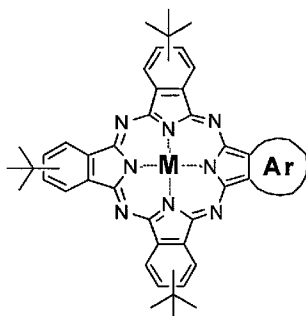
[化7]

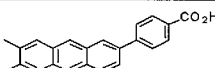
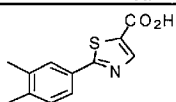
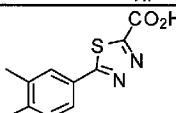


化合物番号	Ar	M
A-1a	 (Ar ¹)	Cu
A-1b	Ar ¹	Zn
A-1c	Ar ¹	Pb
A-1d	Ar ¹	Ni
A-1e	Ar ¹	Sn
A-1f	Ar ¹	Si
A-1g	Ar ¹	Co
A-1h	Ar ¹	Ru
A-1i	Ar ¹	Pd
A-1j	Ar ¹	V=O
A-1k	Ar ¹	Al-Cl
A-2a	 (Ar ²)	Cu
A-2b	Ar ²	Zn
A-2c	Ar ²	Pb
A-2d	Ar ²	Ni
A-2e	Ar ²	Sn
A-2f	Ar ²	Si
A-2g	Ar ²	Co
A-2h	Ar ²	Ru
A-2i	Ar ²	Pd
A-2j	Ar ²	V=O
A-2k	Ar ²	Al-Cl
A-3a	 (Ar ³)	Cu
A-3b	Ar ³	Zn
A-3c	Ar ³	Pb
A-3d	Ar ³	Ni
A-3e	Ar ³	Sn
A-3f	Ar ³	Si
A-3g	Ar ³	Co
A-3h	Ar ³	Ru
A-3i	Ar ³	Pd
A-3j	Ar ³	V=O
A-3k	Ar ³	Al-Cl

[0046]

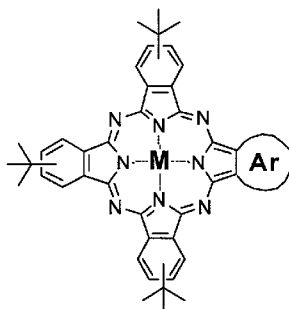
[化8]



化合物番号	Ar	M
A-4a	 (Ar ⁴)	Cu
A-4b	Ar ⁴	Zn
A-4c	Ar ⁴	Pb
A-4d	Ar ⁴	Ni
A-4e	Ar ⁴	Sn
A-4f	Ar ⁴	Si
A-4g	Ar ⁴	Co
A-4h	Ar ⁴	Ru
A-4i	Ar ⁴	Pd
A-4j	Ar ⁴	V=O
A-4k	Ar ⁴	Al-Cl
A-5a	 (Ar ⁵)	Cu
A-5b	Ar ⁵	Zn
A-5c	Ar ⁵	Pb
A-5d	Ar ⁵	Ni
A-5e	Ar ⁵	Sn
A-5f	Ar ⁵	Si
A-5g	Ar ⁵	Co
A-5h	Ar ⁵	Ru
A-5i	Ar ⁵	Pd
A-5j	Ar ⁵	V=O
A-5k	Ar ⁵	Al-Cl
A-6a	 (Ar ⁶)	Cu
A-6b	Ar ⁶	Zn
A-6c	Ar ⁶	Pb
A-6d	Ar ⁶	Ni
A-6e	Ar ⁶	Sn
A-6f	Ar ⁶	Si
A-6g	Ar ⁶	Co
A-6h	Ar ⁶	Ru
A-6i	Ar ⁶	Pd
A-6j	Ar ⁶	V=O
A-6k	Ar ⁶	Al-Cl

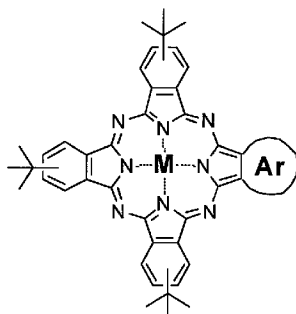
[0047]

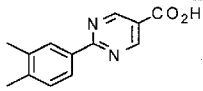
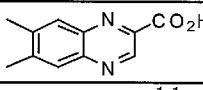
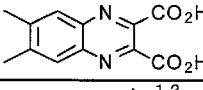
[化9]



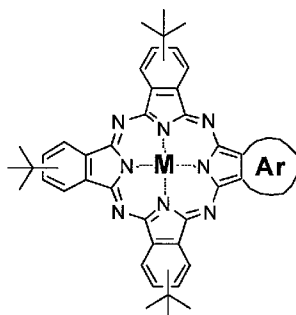
化合物番号	Ar	M
A-7a	 (Ar ⁷)	Cu
A-7b	Ar ⁷	Zn
A-7c	Ar ⁷	Pb
A-7d	Ar ⁷	Ni
A-7e	Ar ⁷	Sn
A-7f	Ar ⁷	Si
A-7g	Ar ⁷	Co
A-7h	Ar ⁷	Ru
A-7i	Ar ⁷	Pd
A-7j	Ar ⁷	V=O
A-7k	Ar ⁷	Al-Cl
A-8a	 (Ar ⁸)	Cu
A-8b	Ar ⁸	Zn
A-8c	Ar ⁸	Pb
A-8d	Ar ⁸	Ni
A-8e	Ar ⁸	Sn
A-8f	Ar ⁸	Si
A-8g	Ar ⁸	Co
A-8h	Ar ⁸	Ru
A-8i	Ar ⁸	Pd
A-8j	Ar ⁸	V=O
A-8k	Ar ⁸	Al-Cl
A-9a	 (Ar ⁹)	Cu
A-9b	Ar ⁹	Zn
A-9c	Ar ⁹	Pb
A-9d	Ar ⁹	Ni
A-9e	Ar ⁹	Sn
A-9f	Ar ⁹	Si
A-9g	Ar ⁹	Co
A-9h	Ar ⁹	Ru
A-9i	Ar ⁹	Pd
A-9j	Ar ⁹	V=O
A-9k	Ar ⁹	Al-Cl

[0048] [化10]



化合物番号	Ar	M
A-10a	 (Ar ¹⁰)	Cu
A-10b	Ar ¹⁰	Zn
A-10c	Ar ¹⁰	Pb
A-10d	Ar ¹⁰	Ni
A-10e	Ar ¹⁰	Sn
A-10f	Ar ¹⁰	Si
A-10g	Ar ¹⁰	Co
A-10h	Ar ¹⁰	Ru
A-10i	Ar ¹⁰	Pd
A-10j	Ar ¹⁰	V=O
A-10k	Ar ¹⁰	Al-Cl
A-11a	 (Ar ¹¹)	Cu
A-11b	Ar ¹¹	Zn
A-11c	Ar ¹¹	Pb
A-11d	Ar ¹¹	Ni
A-11e	Ar ¹¹	Sn
A-11f	Ar ¹¹	Si
A-11g	Ar ¹¹	Co
A-11h	Ar ¹¹	Ru
A-11i	Ar ¹¹	Pd
A-11j	Ar ¹¹	V=O
A-11k	Ar ¹¹	Al-Cl
A-12a	 (Ar ¹²)	Cu
A-12b	Ar ¹²	Zn
A-12c	Ar ¹²	Pb
A-12d	Ar ¹²	Ni
A-12e	Ar ¹²	Sn
A-12f	Ar ¹²	Si
A-12g	Ar ¹²	Co
A-12h	Ar ¹²	Ru
A-12i	Ar ¹²	Pd
A-12j	Ar ¹²	V=O
A-12k	Ar ¹²	Al-Cl

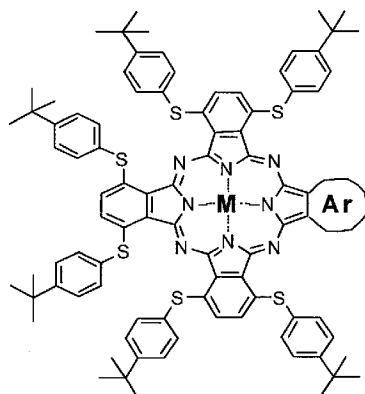
[0049] [化11]

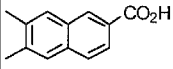
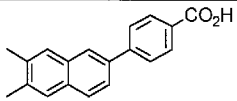
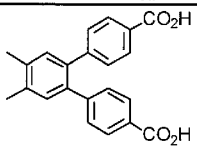


化合物番号	Ar	M
A-13a	 (Ar ¹³)	Cu
A-13b	Ar ¹³	Zn
A-13c	Ar ¹³	Pb
A-13d	Ar ¹³	Ni
A-13e	Ar ¹³	Sn
A-13f	Ar ¹³	Si
A-13g	Ar ¹³	Co
A-13h	Ar ¹³	Ru
A-13i	Ar ¹³	Pd
A-13j	Ar ¹³	V=O
A-13k	Ar ¹³	Al-Cl
A-14a	 (Ar ¹⁴)	Cu
A-14b	Ar ¹⁴	Zn
A-14c	Ar ¹⁴	Pb
A-14d	Ar ¹⁴	Ni
A-14e	Ar ¹⁴	Sn
A-14f	Ar ¹⁴	Si
A-14g	Ar ¹⁴	Co
A-14h	Ar ¹⁴	Ru
A-14i	Ar ¹⁴	Pd
A-14j	Ar ¹⁴	V=O
A-14k	Ar ¹⁴	Al-Cl
A-15a	 (Ar ¹⁵)	Cu
A-15b	Ar ¹⁵	Zn
A-15c	Ar ¹⁵	Pb
A-15d	Ar ¹⁵	Ni
A-15e	Ar ¹⁵	Sn
A-15f	Ar ¹⁵	Si
A-15g	Ar ¹⁵	Co
A-15h	Ar ¹⁵	Ru
A-15i	Ar ¹⁵	Pd
A-15j	Ar ¹⁵	V=O
A-15k	Ar ¹⁵	Al-Cl

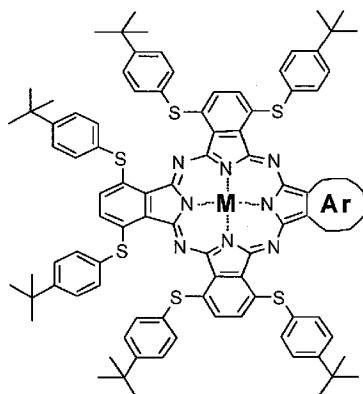
[0050]

[化12]



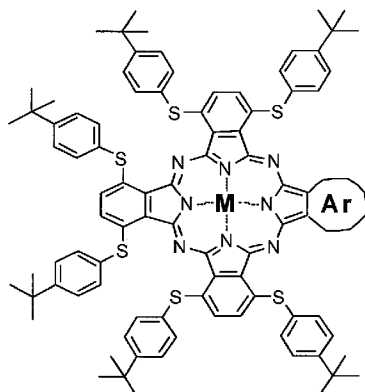
化合物番号	Ar	M
B-1a	 (Ar ¹)	Cu
B-1b	Ar ¹	Zn
B-1c	Ar ¹	Pb
B-1d	Ar ¹	Ni
B-1e	Ar ¹	Sn
B-1f	Ar ¹	Si
B-1g	Ar ¹	Co
B-1h	Ar ¹	Ru
B-1i	Ar ¹	Pd
B-1j	Ar ¹	V=O
B-1k	Ar ¹	Al-Cl
B-2a	 (Ar ²)	Cu
B-2b	Ar ²	Zn
B-2c	Ar ²	Pb
B-2d	Ar ²	Ni
B-2e	Ar ²	Sn
B-2f	Ar ²	Si
B-2g	Ar ²	Co
B-2h	Ar ²	Ru
B-2i	Ar ²	Pd
B-2j	Ar ²	V=O
B-2k	Ar ²	Al-Cl
B-3a	 (Ar ³)	Cu
B-3b	Ar ³	Zn
B-3c	Ar ³	Pb
B-3d	Ar ³	Ni
B-3e	Ar ³	Sn
B-3f	Ar ³	Si
B-3g	Ar ³	Co
B-3h	Ar ³	Ru
B-3i	Ar ³	Pd
B-3j	Ar ³	V=O
B-3k	Ar ³	Al-Cl

[0051] [化13]



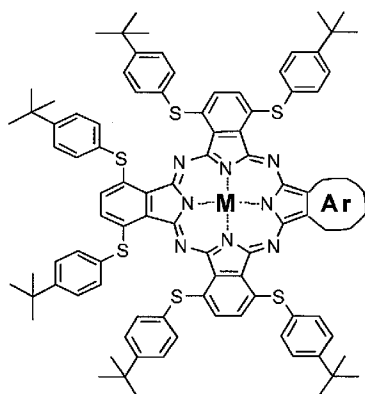
化合物番号	Ar	M
B-4a	 (Ar ⁴)	Cu
B-4b	Ar ⁴	Zn
B-4c	Ar ⁴	Pb
B-4d	Ar ⁴	Ni
B-4e	Ar ⁴	Sn
B-4f	Ar ⁴	Si
B-4g	Ar ⁴	Co
B-4h	Ar ⁴	Ru
B-4i	Ar ⁴	Pd
B-4j	Ar ⁴	V=O
B-4k	Ar ⁴	Al-Cl
B-5a	 (Ar ⁵)	Cu
B-5b	Ar ⁵	Zn
B-5c	Ar ⁵	Pb
B-5d	Ar ⁵	Ni
B-5e	Ar ⁵	Sn
B-5f	Ar ⁵	Si
B-5g	Ar ⁵	Co
B-5h	Ar ⁵	Ru
B-5i	Ar ⁵	Pd
B-5j	Ar ⁵	V=O
B-5k	Ar ⁵	Al-Cl
B-6a	 (Ar ⁶)	Cu
B-6b	Ar ⁶	Zn
B-6c	Ar ⁶	Pb
B-6d	Ar ⁶	Ni
B-6e	Ar ⁶	Sn
B-6f	Ar ⁶	Si
B-6g	Ar ⁶	Co
B-6h	Ar ⁶	Ru
B-6i	Ar ⁶	Pd
B-6j	Ar ⁶	V=O
B-6k	Ar ⁶	Al-Cl

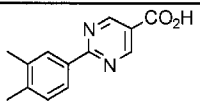
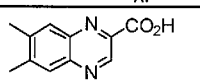
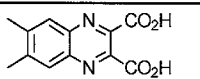
[0052] [化14]



化合物番号	Ar	M
B-7a	 (Ar ⁷)	Cu
B-7b	Ar ⁷	Zn
B-7c	Ar ⁷	Pb
B-7d	Ar ⁷	Ni
B-7e	Ar ⁷	Sn
B-7f	Ar ⁷	Si
B-7g	Ar ⁷	Co
B-7h	Ar ⁷	Ru
B-7i	Ar ⁷	Pd
B-7j	Ar ⁷	V=O
B-7k	Ar ⁷	Al-Cl
B-8a	 (Ar ⁸)	Cu
B-8b	Ar ⁸	Zn
B-8c	Ar ⁸	Pb
B-8d	Ar ⁸	Ni
B-8e	Ar ⁸	Sn
B-8f	Ar ⁸	Si
B-8g	Ar ⁸	Co
B-8h	Ar ⁸	Ru
B-8i	Ar ⁸	Pd
B-8j	Ar ⁸	V=O
B-8k	Ar ⁸	Al-Cl
B-9a	 (Ar ⁹)	Cu
B-9b	Ar ⁹	Zn
B-9c	Ar ⁹	Pb
B-9d	Ar ⁹	Ni
B-9e	Ar ⁹	Sn
B-9f	Ar ⁹	Si
B-9g	Ar ⁹	Co
B-9h	Ar ⁹	Ru
B-9i	Ar ⁹	Pd
B-9j	Ar ⁹	V=O
B-9k	Ar ⁹	Al-Cl

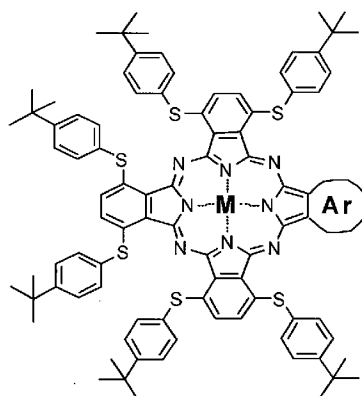
[0053] [化15]



化合物番号	Ar	M
B-10a	 (Ar ¹⁰)	Cu
B-10b	Ar ¹⁰	Zn
B-10c	Ar ¹⁰	Pb
B-10d	Ar ¹⁰	Ni
B-10e	Ar ¹⁰	Sn
B-10f	Ar ¹⁰	Si
B-10g	Ar ¹⁰	Co
B-10h	Ar ¹⁰	Ru
B-10i	Ar ¹⁰	Pd
B-10j	Ar ¹⁰	V=O
B-10k	Ar ¹⁰	Al-Cl
B-11a	 (Ar ¹¹)	Cu
B-11b	Ar ¹¹	Zn
B-11c	Ar ¹¹	Pb
B-11d	Ar ¹¹	Ni
B-11e	Ar ¹¹	Sn
B-11f	Ar ¹¹	Si
B-11g	Ar ¹¹	Co
B-11h	Ar ¹¹	Ru
B-11i	Ar ¹¹	Pd
B-11j	Ar ¹¹	V=O
B-11k	Ar ¹¹	Al-Cl
B-12a	 (Ar ¹²)	Cu
B-12b	Ar ¹²	Zn
B-12c	Ar ¹²	Pb
B-12d	Ar ¹²	Ni
B-12e	Ar ¹²	Sn
B-12f	Ar ¹²	Si
B-12g	Ar ¹²	Co
B-12h	Ar ¹²	Ru
B-12i	Ar ¹²	Pd
B-12j	Ar ¹²	V=O
B-12k	Ar ¹²	Al-Cl

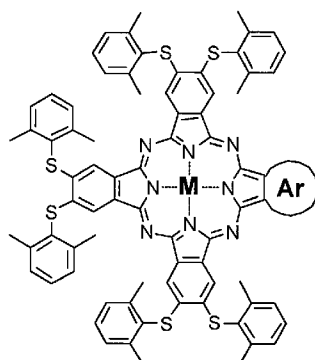
[0054]

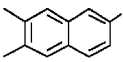
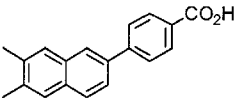
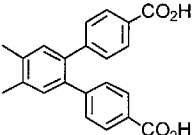
[化16]



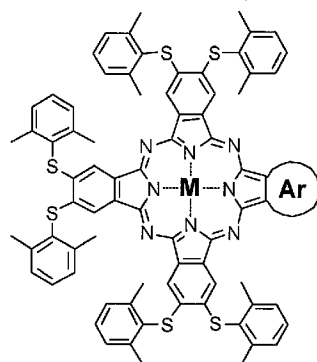
化合物番号	Ar	M
B-13a	 (Ar ¹³)	Cu
B-13b	Ar ¹³	Zn
B-13c	Ar ¹³	Pb
B-13d	Ar ¹³	Ni
B-13e	Ar ¹³	Sn
B-13f	Ar ¹³	Si
B-13g	Ar ¹³	Co
B-13h	Ar ¹³	Ru
B-13i	Ar ¹³	Pd
B-13j	Ar ¹³	V=O
B-13k	Ar ¹³	Al-Cl
B-14a	 (Ar ¹⁴)	Cu
B-14b	Ar ¹⁴	Zn
B-14c	Ar ¹⁴	Pb
B-14d	Ar ¹⁴	Ni
B-14e	Ar ¹⁴	Sn
B-14f	Ar ¹⁴	Si
B-14g	Ar ¹⁴	Co
B-14h	Ar ¹⁴	Ru
B-14i	Ar ¹⁴	Pd
B-14j	Ar ¹⁴	V=O
B-14k	Ar ¹⁴	Al-Cl
B-15a	 (Ar ¹⁵)	Cu
B-15b	Ar ¹⁵	Zn
B-15c	Ar ¹⁵	Pb
B-15d	Ar ¹⁵	Ni
B-15e	Ar ¹⁵	Sn
B-15f	Ar ¹⁵	Si
B-15g	Ar ¹⁵	Co
B-15h	Ar ¹⁵	Ru
B-15i	Ar ¹⁵	Pd
B-15j	Ar ¹⁵	V=O
B-15k	Ar ¹⁵	Al-Cl

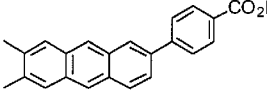
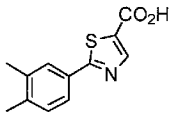
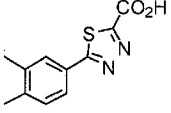
[0055] [化17]



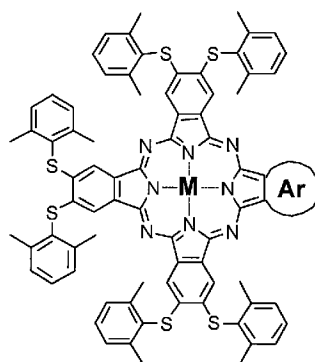
化合物番号	Ar	M
C-1a	 (Ar ¹)	Cu
C-1b	Ar ¹	Zn
C-1c	Ar ¹	Pb
C-1d	Ar ¹	Ni
C-1e	Ar ¹	Sn
C-1f	Ar ¹	Si
C-1g	Ar ¹	Co
C-1h	Ar ¹	Ru
C-1i	Ar ¹	Pd
C-1j	Ar ¹	V=O
C-1k	Ar ¹	Al-Cl
C-2a	 (Ar ²)	Cu
C-2b	Ar ²	Zn
C-2c	Ar ²	Pb
C-2d	Ar ²	Ni
C-2e	Ar ²	Sn
C-2f	Ar ²	Si
C-2g	Ar ²	Co
C-2h	Ar ²	Ru
C-2i	Ar ²	Pd
C-2j	Ar ²	V=O
C-2k	Ar ²	Al-Cl
C-3a	 (Ar ³)	Cu
C-3b	Ar ³	Zn
C-3c	Ar ³	Pb
C-3d	Ar ³	Ni
C-3e	Ar ³	Sn
C-3f	Ar ³	Si
C-3g	Ar ³	Co
C-3h	Ar ³	Ru
C-3i	Ar ³	Pd
C-3j	Ar ³	V=O
C-3k	Ar ³	Al-Cl

[0056] [化18]



化合物番号	Ar	M
C-4a	 (Ar ⁴)	Cu
C-4b	Ar ⁴	Zn
C-4c	Ar ⁴	Pb
C-4d	Ar ⁴	Ni
C-4e	Ar ⁴	Sn
C-4f	Ar ⁴	Si
C-4g	Ar ⁴	Co
C-4h	Ar ⁴	Ru
C-4i	Ar ⁴	Pd
C-4j	Ar ⁴	V=O
C-4k	Ar ⁴	Al-Cl
C-5a	 (Ar ⁵)	Cu
C-5b	Ar ⁵	Zn
C-5c	Ar ⁵	Pb
C-5d	Ar ⁵	Ni
C-5e	Ar ⁵	Sn
C-5f	Ar ⁵	Si
C-5g	Ar ⁵	Co
C-5h	Ar ⁵	Ru
C-5i	Ar ⁵	Pd
C-5j	Ar ⁵	V=O
C-5k	Ar ⁵	Al-Cl
C-6a	 (Ar ⁶)	Cu
C-6b	Ar ⁶	Zn
C-6c	Ar ⁶	Pb
C-6d	Ar ⁶	Ni
C-6e	Ar ⁶	Sn
C-6f	Ar ⁶	Si
C-6g	Ar ⁶	Co
C-6h	Ar ⁶	Ru
C-6i	Ar ⁶	Pd
C-6j	Ar ⁶	V=O
C-6k	Ar ⁶	Al-Cl

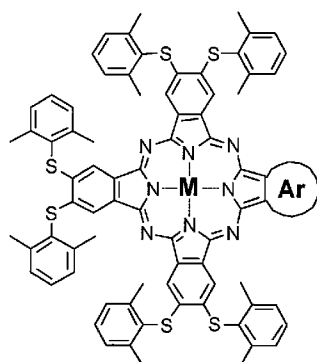
[0057] [化19]

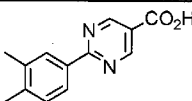
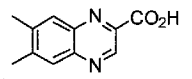
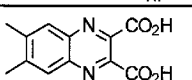


化合物番号	Ar	M
C-7a	 (Ar ⁷)	Cu
C-7b	Ar ⁷	Zn
C-7c	Ar ⁷	Pb
C-7d	Ar ⁷	Ni
C-7e	Ar ⁷	Sn
C-7f	Ar ⁷	Si
C-7g	Ar ⁷	Co
C-7h	Ar ⁷	Ru
C-7i	Ar ⁷	Pd
C-7j	Ar ⁷	V=O
C-7k	Ar ⁷	Al-Cl
C-8a	 (Ar ⁸)	Cu
C-8b	Ar ⁸	Zn
C-8c	Ar ⁸	Pb
C-8d	Ar ⁸	Ni
C-8e	Ar ⁸	Sn
C-8f	Ar ⁸	Si
C-8g	Ar ⁸	Co
C-8h	Ar ⁸	Ru
C-8i	Ar ⁸	Pd
C-8j	Ar ⁸	V=O
C-8k	Ar ⁸	Al-Cl
C-9a	 (Ar ⁹)	Cu
C-9b	Ar ⁹	Zn
C-9c	Ar ⁹	Pb
C-9d	Ar ⁹	Ni
C-9e	Ar ⁹	Sn
C-9f	Ar ⁹	Si
C-9g	Ar ⁹	Co
C-9h	Ar ⁹	Ru
C-9i	Ar ⁹	Pd
C-9j	Ar ⁹	V=O
C-9k	Ar ⁹	Al-Cl

[0058]

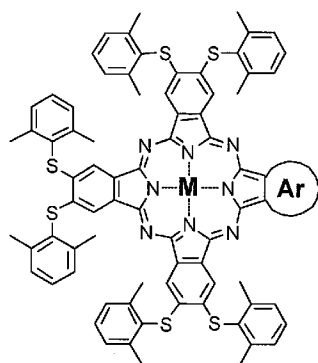
[化20]



化合物番号	Ar	M
C-10a	 (Ar ¹⁰)	Cu
C-10b	Ar ¹⁰	Zn
C-10c	Ar ¹⁰	Pb
C-10d	Ar ¹⁰	Ni
C-10e	Ar ¹⁰	Sn
C-10f	Ar ¹⁰	Si
C-10g	Ar ¹⁰	Co
C-10h	Ar ¹⁰	Ru
C-10i	Ar ¹⁰	Pd
C-10j	Ar ¹⁰	V=O
C-10k	Ar ¹⁰	Al-Cl
C-11a	 (Ar ¹¹)	Cu
C-11b	Ar ¹¹	Zn
C-11c	Ar ¹¹	Pb
C-11d	Ar ¹¹	Ni
C-11e	Ar ¹¹	Sn
C-11f	Ar ¹¹	Si
C-11g	Ar ¹¹	Co
C-11h	Ar ¹¹	Ru
C-11i	Ar ¹¹	Pd
C-11j	Ar ¹¹	V=O
C-11k	Ar ¹¹	Al-Cl
C-12a	 (Ar ¹²)	Cu
C-12b	Ar ¹²	Zn
C-12c	Ar ¹²	Pb
C-12d	Ar ¹²	Ni
C-12e	Ar ¹²	Sn
C-12f	Ar ¹²	Si
C-12g	Ar ¹²	Co
C-12h	Ar ¹²	Ru
C-12i	Ar ¹²	Pd
C-12j	Ar ¹²	V=O
C-12k	Ar ¹²	Al-Cl

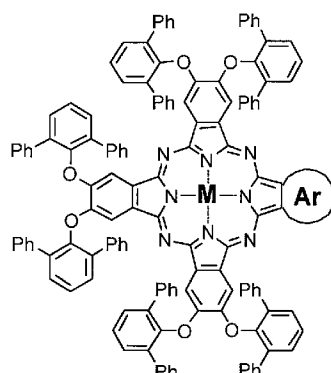
[0059]

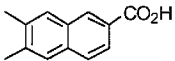
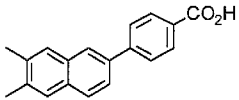
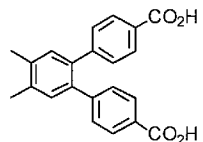
[化21]



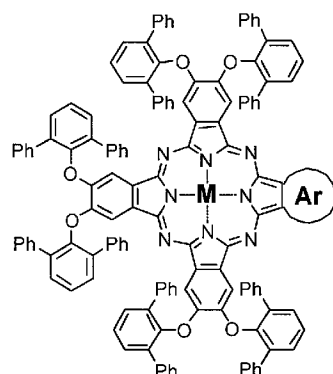
化合物番号	Ar	M
C-13a	 (Ar ¹³)	Cu
C-13b	Ar ¹³	Zn
C-13c	Ar ¹³	Pb
C-13d	Ar ¹³	Ni
C-13e	Ar ¹³	Sn
C-13f	Ar ¹³	Si
C-13g	Ar ¹³	Co
C-13h	Ar ¹³	Ru
C-13i	Ar ¹³	Pd
C-13j	Ar ¹³	V=O
C-13k	Ar ¹³	Al-Cl
C-14a	 (Ar ¹⁴)	Cu
C-14b	Ar ¹⁴	Zn
C-14c	Ar ¹⁴	Pb
C-14d	Ar ¹⁴	Ni
C-14e	Ar ¹⁴	Sn
C-14f	Ar ¹⁴	Si
C-14g	Ar ¹⁴	Co
C-14h	Ar ¹⁴	Ru
C-14i	Ar ¹⁴	Pd
C-14j	Ar ¹⁴	V=O
C-14k	Ar ¹⁴	Al-Cl
C-15a	 (Ar ¹⁵)	Cu
C-15b	Ar ¹⁵	Zn
C-15c	Ar ¹⁵	Pb
C-15d	Ar ¹⁵	Ni
C-15e	Ar ¹⁵	Sn
C-15f	Ar ¹⁵	Si
C-15g	Ar ¹⁵	Co
C-15h	Ar ¹⁵	Ru
C-15i	Ar ¹⁵	Pd
C-15j	Ar ¹⁵	V=O
C-15k	Ar ¹⁵	Al-Cl

[0060] [化22]



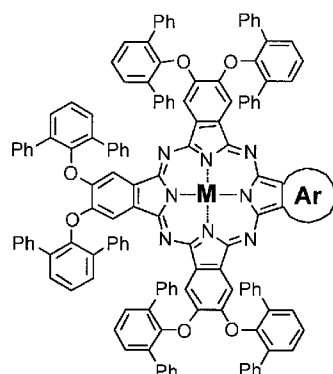
化合物番号	Ar	M
D-1a	 (Ar ¹)	Cu
D-1b	Ar ¹	Zn
D-1c	Ar ¹	Pb
D-1d	Ar ¹	Ni
D-1e	Ar ¹	Sn
D-1f	Ar ¹	Si
D-1g	Ar ¹	Co
D-1h	Ar ¹	Ru
D-1i	Ar ¹	Pd
D-1j	Ar ¹	V=O
D-1k	Ar ¹	Al-Cl
D-2a	 (Ar ²)	Cu
D-2b	Ar ²	Zn
D-2c	Ar ²	Pb
D-2d	Ar ²	Ni
D-2e	Ar ²	Sn
D-2f	Ar ²	Si
D-2g	Ar ²	Co
D-2h	Ar ²	Ru
D-2i	Ar ²	Pd
D-2j	Ar ²	V=O
D-2k	Ar ²	Al-Cl
D-3a	 (Ar ³)	Cu
D-3b	Ar ³	Zn
D-3c	Ar ³	Pb
D-3d	Ar ³	Ni
D-3e	Ar ³	Sn
D-3f	Ar ³	Si
D-3g	Ar ³	Co
D-3h	Ar ³	Ru
D-3i	Ar ³	Pd
D-3j	Ar ³	V=O
D-3k	Ar ³	Al-Cl

[0061] [化23]



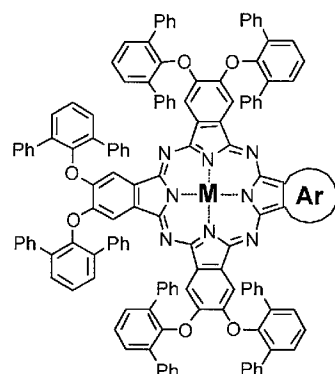
化合物番号	Ar	M
D-4a	 (Ar ⁴)	Cu
D-4b	Ar ⁴	Zn
D-4c	Ar ⁴	Pb
D-4d	Ar ⁴	Ni
D-4e	Ar ⁴	Sn
D-4f	Ar ⁴	Si
D-4g	Ar ⁴	Co
D-4h	Ar ⁴	Ru
D-4i	Ar ⁴	Pd
D-4j	Ar ⁴	V=O
D-4k	Ar ⁴	Al-Cl
D-5a	 (Ar ⁵)	Cu
D-5b	Ar ⁵	Zn
D-5c	Ar ⁵	Pb
D-5d	Ar ⁵	Ni
D-5e	Ar ⁵	Sn
D-5f	Ar ⁵	Si
D-5g	Ar ⁵	Co
D-5h	Ar ⁵	Ru
D-5i	Ar ⁵	Pd
D-5j	Ar ⁵	V=O
D-5k	Ar ⁵	Al-Cl
D-6a	 (Ar ⁶)	Cu
D-6b	Ar ⁶	Zn
D-6c	Ar ⁶	Pb
D-6d	Ar ⁶	Ni
D-6e	Ar ⁶	Sn
D-6f	Ar ⁶	Si
D-6g	Ar ⁶	Co
D-6h	Ar ⁶	Ru
D-6i	Ar ⁶	Pd
D-6j	Ar ⁶	V=O
D-6k	Ar ⁶	Al-Cl

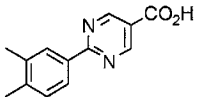
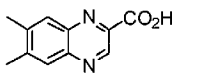
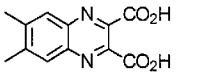
[0062] [化24]



化合物番号	Ar	M
D-7a	 (Ar ⁷)	Cu
D-7b	Ar ⁷	Zn
D-7c	Ar ⁷	Pb
D-7d	Ar ⁷	Ni
D-7e	Ar ⁷	Sn
D-7f	Ar ⁷	Si
D-7g	Ar ⁷	Co
D-7h	Ar ⁷	Ru
D-7i	Ar ⁷	Pd
D-7j	Ar ⁷	V=O
D-7k	Ar ⁷	Al-Cl
D-8a	 (Ar ⁸)	Cu
D-8b	Ar ⁸	Zn
D-8c	Ar ⁸	Pb
D-8d	Ar ⁸	Ni
D-8e	Ar ⁸	Sn
D-8f	Ar ⁸	Si
D-8g	Ar ⁸	Co
D-8h	Ar ⁸	Ru
D-8i	Ar ⁸	Pd
D-8j	Ar ⁸	V=O
D-8k	Ar ⁸	Al-Cl
D-9a	 (Ar ⁹)	Cu
D-9b	Ar ⁹	Zn
D-9c	Ar ⁹	Pb
D-9d	Ar ⁹	Ni
D-9e	Ar ⁹	Sn
D-9f	Ar ⁹	Si
D-9g	Ar ⁹	Co
D-9h	Ar ⁹	Ru
D-9i	Ar ⁹	Pd
D-9j	Ar ⁹	V=O
D-9k	Ar ⁹	Al-Cl

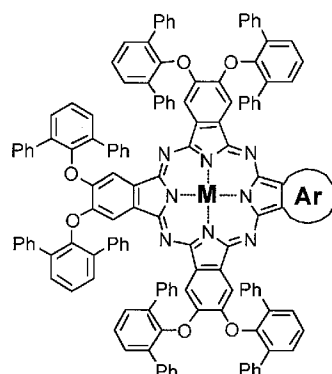
[0063] [化25]

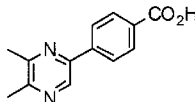
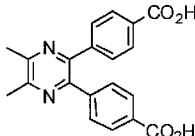
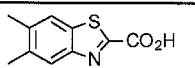


化合物番号	Ar	M
D-10a	 (Ar ¹⁰)	Cu
D-10b	Ar ¹⁰	Zn
D-10c	Ar ¹⁰	Pb
D-10d	Ar ¹⁰	Ni
D-10e	Ar ¹⁰	Sn
D-10f	Ar ¹⁰	Si
D-10g	Ar ¹⁰	Co
D-10h	Ar ¹⁰	Ru
D-10i	Ar ¹⁰	Pd
D-10j	Ar ¹⁰	V=O
D-10k	Ar ¹⁰	Al-Cl
D-11a	 (Ar ¹¹)	Cu
D-11b	Ar ¹¹	Zn
D-11c	Ar ¹¹	Pb
D-11d	Ar ¹¹	Ni
D-11e	Ar ¹¹	Sn
D-11f	Ar ¹¹	Si
D-11g	Ar ¹¹	Co
D-11h	Ar ¹¹	Ru
D-11i	Ar ¹¹	Pd
D-11j	Ar ¹¹	V=O
D-11k	Ar ¹¹	Al-Cl
D-12a	 (Ar ¹²)	Cu
D-12b	Ar ¹²	Zn
D-12c	Ar ¹²	Pb
D-12d	Ar ¹²	Ni
D-12e	Ar ¹²	Sn
D-12f	Ar ¹²	Si
D-12g	Ar ¹²	Co
D-12h	Ar ¹²	Ru
D-12i	Ar ¹²	Pd
D-12j	Ar ¹²	V=O
D-12k	Ar ¹²	Al-Cl

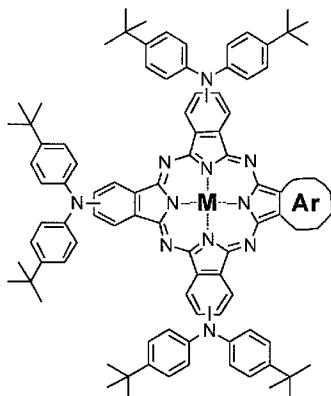
[0064]

[化26]



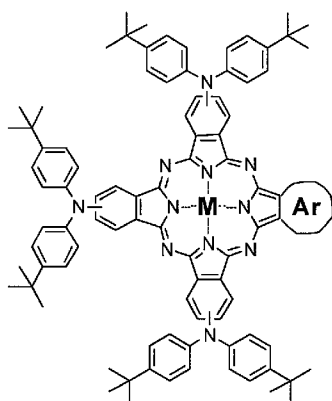
化合物番号	Ar	M
D-13a	 (Ar ¹³)	Cu
D-13b	Ar ¹³	Zn
D-13c	Ar ¹³	Pb
D-13d	Ar ¹³	Ni
D-13e	Ar ¹³	Sn
D-13f	Ar ¹³	Si
D-13g	Ar ¹³	Co
D-13h	Ar ¹³	Ru
D-13i	Ar ¹³	Pd
D-13j	Ar ¹³	V=O
D-13k	Ar ¹³	Al-Cl
D-14a	 (Ar ¹⁴)	Cu
D-14b	Ar ¹⁴	Zn
D-14c	Ar ¹⁴	Pb
D-14d	Ar ¹⁴	Ni
D-14e	Ar ¹⁴	Sn
D-14f	Ar ¹⁴	Si
D-14g	Ar ¹⁴	Co
D-14h	Ar ¹⁴	Ru
D-14i	Ar ¹⁴	Pd
D-14j	Ar ¹⁴	V=O
D-14k	Ar ¹⁴	Al-Cl
D-15a	 (Ar ¹⁵)	Cu
D-15b	Ar ¹⁵	Zn
D-15c	Ar ¹⁵	Pb
D-15d	Ar ¹⁵	Ni
D-15e	Ar ¹⁵	Sn
D-15f	Ar ¹⁵	Si
D-15g	Ar ¹⁵	Co
D-15h	Ar ¹⁵	Ru
D-15i	Ar ¹⁵	Pd
D-15j	Ar ¹⁵	V=O
D-15k	Ar ¹⁵	Al-Cl

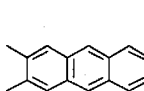
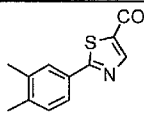
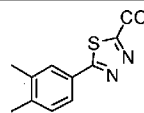
[0065] [化27]



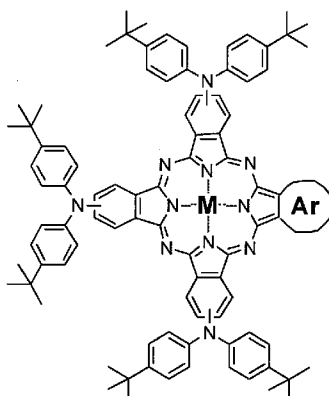
化合物番号	Ar	M
E-1a	 (Ar ¹)	Cu
E-1b	Ar ¹	Zn
E-1c	Ar ¹	Pb
E-1d	Ar ¹	Ni
E-1e	Ar ¹	Sn
E-1f	Ar ¹	Si
E-1g	Ar ¹	Co
E-1h	Ar ¹	Ru
E-1i	Ar ¹	Pd
E-1j	Ar ¹	V=O
E-1k	Ar ¹	Al-Cl
E-2a	 (Ar ²)	Cu
E-2b	Ar ²	Zn
E-2c	Ar ²	Pb
E-2d	Ar ²	Ni
E-2e	Ar ²	Sn
E-2f	Ar ²	Si
E-2g	Ar ²	Co
E-2h	Ar ²	Ru
E-2i	Ar ²	Pd
E-2j	Ar ²	V=O
E-2k	Ar ²	Al-Cl
E-3a	 (Ar ³)	Cu
E-3b	Ar ³	Zn
E-3c	Ar ³	Pb
E-3d	Ar ³	Ni
E-3e	Ar ³	Sn
E-3f	Ar ³	Si
E-3g	Ar ³	Co
E-3h	Ar ³	Ru
E-3i	Ar ³	Pd
E-3j	Ar ³	V=O
E-3k	Ar ³	Al-Cl

[0066] [化28]



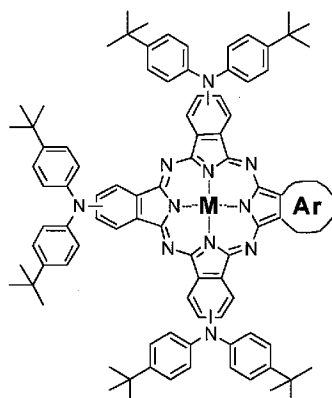
化合物番号	Ar	M
E-4a	 (Ar ⁴)	Cu
E-4b	Ar ⁴	Zn
E-4c	Ar ⁴	Pb
E-4d	Ar ⁴	Ni
E-4e	Ar ⁴	Sn
E-4f	Ar ⁴	Si
E-4g	Ar ⁴	Co
E-4h	Ar ⁴	Ru
E-4i	Ar ⁴	Pd
E-4j	Ar ⁴	V=O
E-4k	Ar ⁴	Al-Cl
E-5a	 (Ar ⁵)	Cu
E-5b	Ar ⁵	Zn
E-5c	Ar ⁵	Pb
E-5d	Ar ⁵	Ni
E-5e	Ar ⁵	Sn
E-5f	Ar ⁵	Si
E-5g	Ar ⁵	Co
E-5h	Ar ⁵	Ru
E-5i	Ar ⁵	Pd
E-5j	Ar ⁵	V=O
E-5k	Ar ⁵	Al-Cl
E-6a	 (Ar ⁶)	Cu
E-6b	Ar ⁶	Zn
E-6c	Ar ⁶	Pb
E-6d	Ar ⁶	Ni
E-6e	Ar ⁶	Sn
E-6f	Ar ⁶	Si
E-6g	Ar ⁶	Co
E-6h	Ar ⁶	Ru
E-6i	Ar ⁶	Pd
E-6j	Ar ⁶	V=O
E-6k	Ar ⁶	Al-Cl

[0067] [化29]



化合物番号	Ar	M
E-7a	 (Ar ⁷)	Cu
E-7b	Ar ⁷	Zn
E-7c	Ar ⁷	Pb
E-7d	Ar ⁷	Ni
E-7e	Ar ⁷	Sn
E-7f	Ar ⁷	Si
E-7g	Ar ⁷	Co
E-7h	Ar ⁷	Ru
E-7i	Ar ⁷	Pd
E-7j	Ar ⁷	V=O
E-7k	Ar ⁷	Al-Cl
E-8a	 (Ar ⁸)	Cu
E-8b	Ar ⁸	Zn
E-8c	Ar ⁸	Pb
E-8d	Ar ⁸	Ni
E-8e	Ar ⁸	Sn
E-8f	Ar ⁸	Si
E-8g	Ar ⁸	Co
E-8h	Ar ⁸	Ru
E-8i	Ar ⁸	Pd
E-8j	Ar ⁸	V=O
E-8k	Ar ⁸	Al-Cl
E-9a	 (Ar ⁹)	Cu
E-9b	Ar ⁹	Zn
E-9c	Ar ⁹	Pb
E-9d	Ar ⁹	Ni
E-9e	Ar ⁹	Sn
E-9f	Ar ⁹	Si
E-9g	Ar ⁹	Co
E-9h	Ar ⁹	Ru
E-9i	Ar ⁹	Pd
E-9j	Ar ⁹	V=O
E-9k	Ar ⁹	Al-Cl

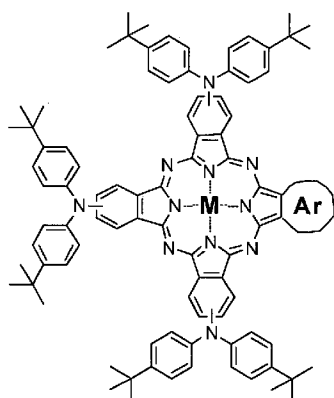
[0068] [化30]



化合物番号	Ar	M
E-10a	 (Ar ¹⁰)	Cu
E-10b	Ar ¹⁰	Zn
E-10c	Ar ¹⁰	Pb
E-10d	Ar ¹⁰	Ni
E-10e	Ar ¹⁰	Sn
E-10f	Ar ¹⁰	Si
E-10g	Ar ¹⁰	Co
E-10h	Ar ¹⁰	Ru
E-10i	Ar ¹⁰	Pd
E-10j	Ar ¹⁰	V=O
E-10k	Ar ¹⁰	Al-GI
E-11a	 (Ar ¹¹)	Cu
E-11b	Ar ¹¹	Zn
E-11c	Ar ¹¹	Pb
E-11d	Ar ¹¹	Ni
E-11e	Ar ¹¹	Sn
E-11f	Ar ¹¹	Si
E-11g	Ar ¹¹	Co
E-11h	Ar ¹¹	Ru
E-11i	Ar ¹¹	Pd
E-11j	Ar ¹¹	V=O
E-11k	Ar ¹¹	Al-GI
E-12a	 (Ar ¹²)	Cu
E-12b	Ar ¹²	Zn
E-12c	Ar ¹²	Pb
E-12d	Ar ¹²	Ni
E-12e	Ar ¹²	Sn
E-12f	Ar ¹²	Si
E-12g	Ar ¹²	Co
E-12h	Ar ¹²	Ru
E-12i	Ar ¹²	Pd
E-12j	Ar ¹²	V=O
E-12k	Ar ¹²	Al-GI

[0069]

[化31]



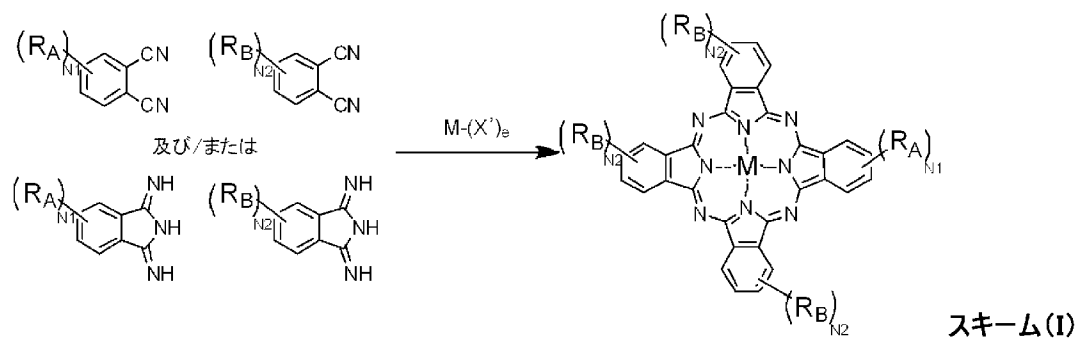
化合物番号	Ar	M
E-13a	 (Ar ¹³)	Cu
E-13b	Ar ¹³	Zn
E-13c	Ar ¹³	Pb
E-13d	Ar ¹³	Ni
E-13e	Ar ¹³	Sn
E-13f	Ar ¹³	Si
E-13g	Ar ¹³	Co
E-13h	Ar ¹³	Ru
E-13i	Ar ¹³	Pd
E-13j	Ar ¹³	V=O
E-13k	Ar ¹³	Al-Cl
E-14a	 (Ar ¹⁴)	Cu
E-14b	Ar ¹⁴	Zn
E-14c	Ar ¹⁴	Pb
E-14d	Ar ¹⁴	Ni
E-14e	Ar ¹⁴	Sn
E-14f	Ar ¹⁴	Si
E-14g	Ar ¹⁴	Co
E-14h	Ar ¹⁴	Ru
E-14i	Ar ¹⁴	Pd
E-14j	Ar ¹⁴	V=O
E-14k	Ar ¹⁴	Al-Cl
E-15a	 (Ar ¹⁵)	Cu
E-15b	Ar ¹⁵	Zn
E-15c	Ar ¹⁵	Pb
E-15d	Ar ¹⁵	Ni
E-15e	Ar ¹⁵	Sn
E-15f	Ar ¹⁵	Si
E-15g	Ar ¹⁵	Co
E-15h	Ar ¹⁵	Ru
E-15i	Ar ¹⁵	Pd
E-15j	Ar ¹⁵	V=O
E-15k	Ar ¹⁵	Al-Cl

[0070] 下記に、本発明の一般式（１）で表される金属錯体色素の合成方法について

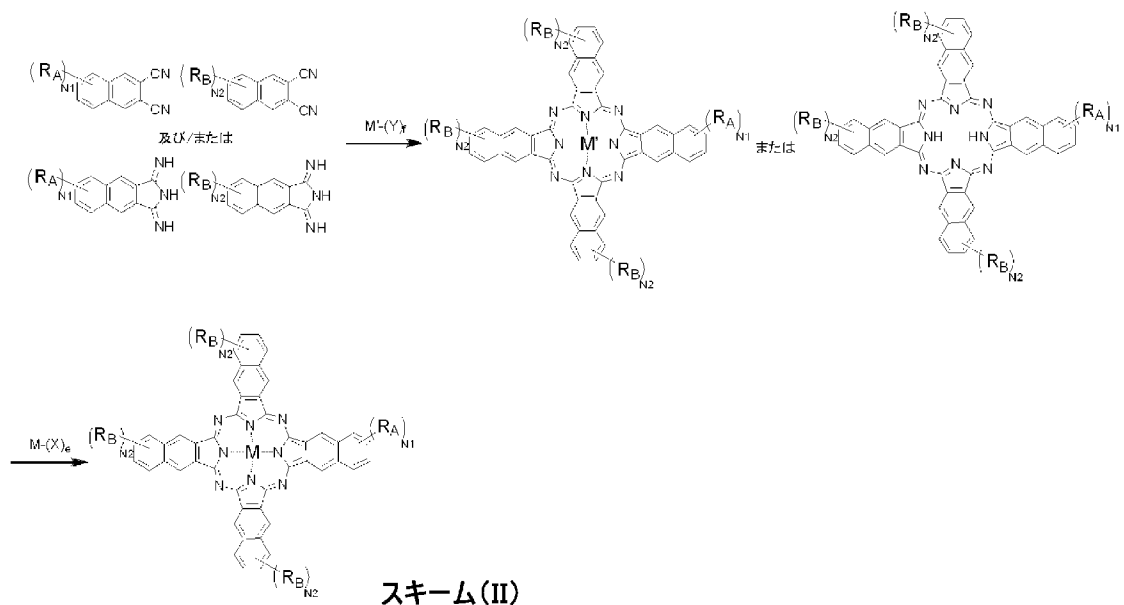
て説明する。しかし、本発明は、これらに制限されるものではない。

[0071] 本発明の一般式（１）で表される金属錯体色素は、例えば下記スキーム（１）に示すように、２種以上の芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物を下記一般式（５）で表される金属誘導体と反応させて合成することができる。あるいは、下記スキーム（１１）に示すように、２種以上の芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール誘導体を一般式（６）で表される金属誘導体と反応させた後に、一般式（５）で表される金属誘導体と反応させることによって合成することができる。しかし、本発明は、これらに制限されるものではない。

[0072] [化32]



[0073] [化33]



[0074] スキーム（１）及び（１１）中、 R_A は置換基を表し、 R_B はスキーム（１

）においては酸性基の付いた π 電子不足系ヘテロ芳香環を表し、スキーム（
 ⅠⅠ）においては酸性基もしくは酸性基の付いた π 電子不足系ヘテロ芳香環
 を表す。N 1 及びN 2 は1以上の整数を表す。Mは一般式（1）のものと同
 義である。

[0075] 一般式（5）で表される金属誘導体について説明する。



一般式（5）中、Mは一般式（1）のMと同義である。X' はハロゲン原
 子、酢酸イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子
 を表し、eは1～4の整数を表す。

[0076] 一般式（6）で表される金属誘導体について説明する。



一般式（6）中、M' はアルカリ金属を表し、Yはハロゲン原子、酢酸イ
 オン、アセチルアセトネート、アルコラート、酸素などの1価又は2価の配
 位子を表し、fは1～4の整数を表す。

[0077] 2種の芳香族ジニトリル及び／又はジイミノピロール化合物を反応させて
 本発明の金属錯体色素を合成する場合、その混合比に特に制限はないが、モ
 ル比で1：4～4：1が好ましい。

[0078] スキーム（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）で示す反応において、金属誘導体と芳香族ジ
 ニトリルの使用量に特に制限はないが、モル比で1：3～1：6が好ましい
 。

[0079] スキーム（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）で示す反応は通常、溶媒の存在下で行われる
 。溶媒としては特に制限はないが、沸点80℃以上、好ましくは95℃以上
 の有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、n-ブタノール、n-アミルア
 ルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペン

タノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等が挙げられる。

溶媒の使用量に特に制限はないが、芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物の1～100質量倍が好ましく、好ましくは3～20質量倍がより好ましい。

[0080] スキーム(1)及び(11)で示す反応において、触媒を用いてもよい。触媒としては特に制限はないが、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、モリブデン酸アンモニウム等が挙げられる。触媒の添加量に特に制限はないが、芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物1モルに対して、0.1～10倍モルが好ましく、0.5～2倍モルであるがより好ましい。

[0081] スキーム(1)及び(11)で示す反応の反応温度に特に制限はないが、80～300℃が好ましく、90～250℃がより好ましく、110～230℃が特に好ましい。反応温度が低すぎると反応速度が極端に遅くなり、高すぎると芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物の分解が起こる可能性がある。

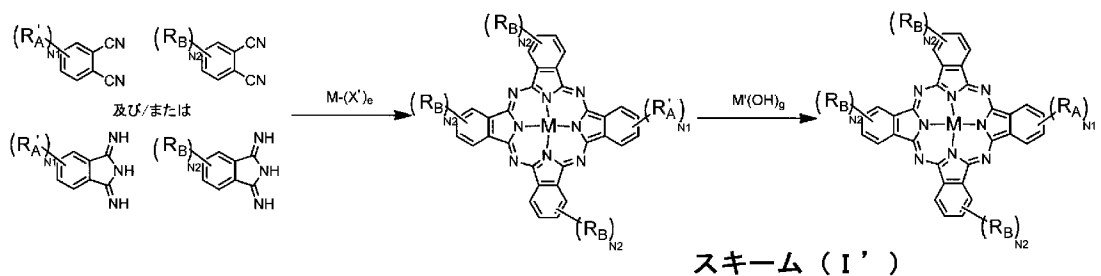
[0082] スキーム(1)及び(11)で示す反応の反応時間に特に制限はないが、2～20時間が好ましく、5～15時間がより好ましく、5～10時間が特に好ましい。反応時間が短すぎると未反応原料が増加し、長すぎると芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物の分解が起こる可能性がある。

[0083] 本発明の一般式(1)で表される金属錯体色素は、下記スキーム(1')又は(11')に示すように合成することもできる。

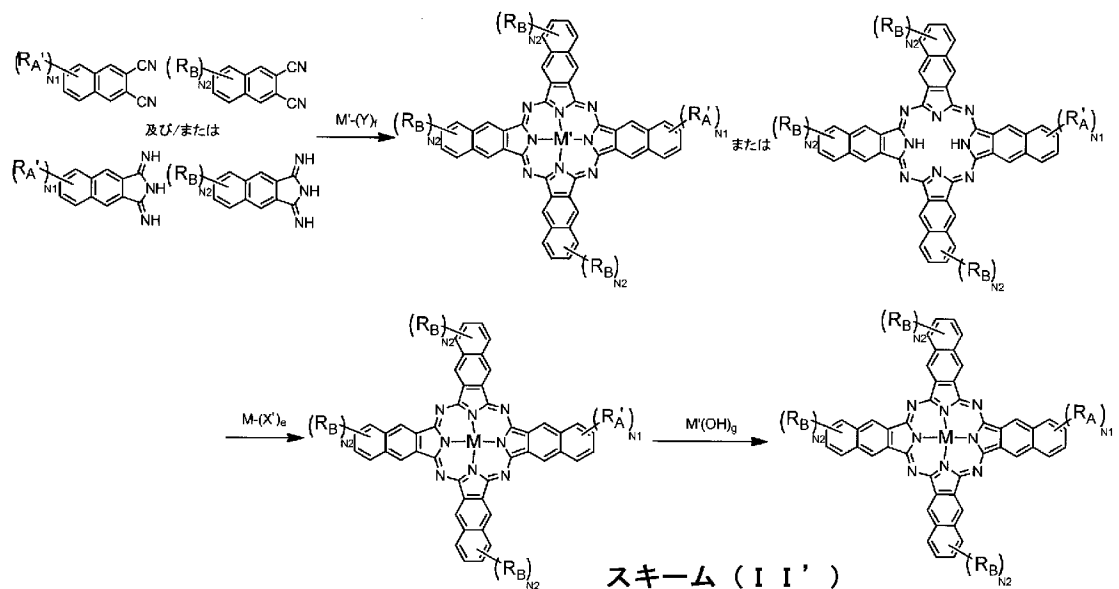
具体的には、保護基で保護された酸性基(エステル基)を有する芳香族ジ

ニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物を含む、２種以上の芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物を前記一般式（５）で表される金属誘導体と反応させ、生成した中間体を下記一般式（７）で表されるアルカリ金属の水酸化物塩を用いて加水分解することにより、合成することができる。あるいは、保護基で保護された酸性基（エステル基）を有する芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物を含む、２種以上の芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール誘導体を前記一般式（６）で表される金属誘導体と反応させた後に、前記一般式（５）で表される金属誘導体と反応させ、生成した中間体を下記一般式（７）で表されるアルカリ金属の水酸化物塩を用いて加水分解することによって合成することができる。

[0084] [化34]



[0085] [化35]



[0086] スキーム (1') 及び (11') 中、 R_A' は保護基で保護された酸性基を表し、 R_A 、 R_B 、 $N1$ 、 $N2$ 及び M はスキーム (1) 及び (11) のものと同義である。

[0087] 一般式 (7) で表される化合物について説明する。



一般式 (7) 中、 M' はアルカリ金属を表し、 g は 1 ~ 2 の整数を表す。

[0088] 保護基で保護された酸性基 (エステル基) を有する芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物を含む、2 種の芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物を反応させて本発明の金属錯体色素を合成する場合、その混合比に特に制限はないが、モル比で 1 : 4 ~ 4 : 1 が好ましい。

[0089] スキーム (1') 及び (11') で示す反応において、金属誘導体と、芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物の使用量に特に制限はないが、モル比で 1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。

[0090] スキーム (1') 及び (11') で示す反応において、アルカリ金属の水酸化物塩の使用量に特に制限はないが、中間体 t モルに対して、($t \times N1$) モル以上用いるのが好ましい。

[0091] スキーム (1') 及び (11') で示す反応は通常、溶媒の存在下で行われる。溶媒としては特に制限はないが、前記中間体が溶解するものが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 n -アミルアルコール等のアルコール系溶媒や、ジメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒やこれらの溶媒同士または水との混合溶媒が挙げられる。また、水やこれらの溶媒とトルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒との混合溶媒も用いることができる。

溶媒の使用量に特に制限はないが、芳香族ジニトリル化合物及び／又はジイミノピロール化合物の１～１００質量倍が好ましく、３～６０質量倍がより好ましい。

[0092] スキーム（１'）及び（１１'）で示す反応の反応温度に特に制限はないが、２０～３００℃が好ましく、４０～２００℃がより好ましく、６０～１５０℃が特に好ましい。反応温度が低すぎると反応速度が極端に遅くなり、高すぎると分解が起こる可能性がある。

[0093] スキーム（１'）及び（１１'）で示す反応の反応時間に特に制限はないが、０．５～１００時間が好ましく、２～５０時間がより好ましく、５～４０時間が特に好ましい。反応時間が短すぎると未反応原料が増加し、長すぎると分解が起こる可能性がある。

[0094] 前記反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに本発明の金属錯体色素として供することができる。例えば、反応系から遊離した生成物を精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー（例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（SEPHADEX TML H-20：Pharmacia製）、HPLC等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、本発明の金属錯体色素を提供することができる。

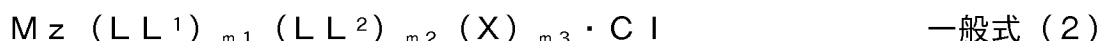
あるいは反応終了後、反応溶媒を留去してあるいは留去せずに、水又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに遊離した生成物を精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー、HPLC等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、本発明の金属錯体色素を提供することができる。

またあるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに、水又は氷にあげ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出した生成物を精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィー、HPLCにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、本発明の金属錯体色素を提供することができる。

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（錯体以外するとき）、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。好ましい置換基としては、上述の置換基 T が挙げられる。

[0095] 本発明の光電変換素子は、金属錯体色素と半導体微粒子とを有する感光体層を具備する。

[0096] 本発明の光電変換素子及びそれを用いた光電気化学電池について、前記光電変換素子の感光体層において、本発明の金属錯体色素に加えて他の色素を併用することができる。該他の色素としては特に制限はないが、下記一般式（2）で表される色素化合物を挙げることができる。



一般式（2）の構造を有する色素は、金属原子に、配位子 $L L^1$ 及び／又は配位子 $L L^2$ と、場合により特定の官能基 X が配位しており、必要な場合は $C I$ により電氣的に中性に保たれている。

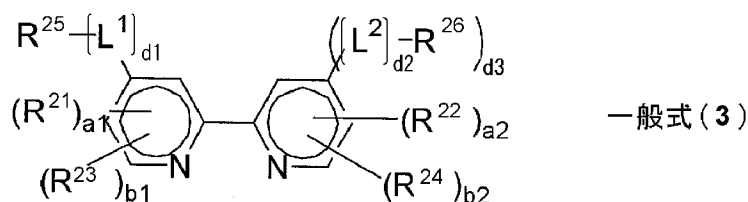
[0097] 一般式（2）において、 M_z は金属原子を表す。 M_z は好ましくは4配位又は6配位が可能な金属であり、より好ましくは Ru 、 Fe 、 Os 、 Cu 、 W 、 Cr 、 Mo 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Co 、 Ir 、 Rh 、 Re 、 Mn 又は Zn であり、特に好ましくは、 Ru 、 Os 、 Zn 又は Cu であり、最も好ましくは Ru である。 X はアシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基

、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する 1 座又は 2 座の配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン、1, 3-ジケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミド及びチオ尿素からなる群より選ばれる 1 座又は 2 座の配位子を表す。

[0098] 一般式 (2) において、配位子 $L L^1$ は、下記一般式 (3) で表される 2 座又は 3 座の配位子を表し、好ましくは 2 座配位子である。配位子 $L L^1$ の数を表す m_1 は 0~3 の整数であり、1~3 が好ましく、1 がより好ましい。 m_1 が 2 以上のとき、複数の $L L^1$ は同じでも異なってもよい。したがって、金属原子 M_z に、配位子 $L L^1$ 及び／又は配位子 $L L^2$ が配位している。

[0099] 下記一般式 (3) において、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に酸性基を表し、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、ヒドロキサム酸基（好ましくは炭素原子数 1~20 のヒドロキサム酸基、例えば、 $-CONHOH$ 、 $-CONCH_3OH$ 等）、ホスホリル基（例えば $-OP(O)(OH)_2$ 等）及びホスホニル基（例えば $-P(O)(OH)_2$ 等）、並びにこれらの塩が挙げられる。好ましくはカルボキシル基、ホスホニル基であり、より好ましくはカルボキシル基、並びにこれらの塩が挙げられる。 R^{21} 及び R^{22} で表される酸性基は、ピリジン環上のどの炭素原子に置換してもよい。

[0100] [化36]



[0101] 一般式 (3) において、 R^{23} 、 R^{24} はそれぞれ独立に置換基を表す。前記置換基の具体例としては、アルキル基（好ましくは炭素原子数 1~20 のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2~20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましく

は炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数0～20のスルホンアミド基、例えば、N、N-ジメチルスルホンアミド、N-フェニルスルホンアミド等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1～20のカルバモイル基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、シアノ基、又はハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。前記置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基及びハロゲン原子が好ましく、

アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基及びシアノ基がより好ましい。

[0102] 配位子 L^1 がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。また配位子 L^1 がアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0103] 一般式 (3) において、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立にアリール基又はヘテロ環基を表す。アリール基としては、炭素原子数 6 ~ 30 (好ましくは、6 ~ 24、より好ましくは、6 ~ 18) のアリール基が好ましく、例えば、フェニル、置換フェニル、ナフチル、置換ナフチル等が挙げられる。ヘテロ環基としては、炭素原子数 3 ~ 30 (好ましくは、3 ~ 24、より好ましくは、3 ~ 16) のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-チエニル、2-ピロリル、2-イミダゾリル、1-イミダゾリル、4-ピリジル、3-インドリル) が挙げられる。

R^{25} 及び R^{26} は、1 ~ 3 個の電子供与基を有するヘテロ環基が好ましく、チエニルがより好ましい。該電子供与基はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基 (以上好ましい例は R^{23} 及び R^{24} の場合と同様) 又はヒドロキシル基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基又はヒドロキシル基であるのがより好ましく、アルキル基であるのが特に好ましい。 R^{25} 及び R^{26} は、は同じであっても異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

[0104] 一般式 (3) において、 R^{25} と R^{26} は、直接ピリジン環に結合していてもよい。 R^{25} と R^{26} は、 L^1 及び / 又は L^2 を介してピリジン環に結合していてもよい。

ここで、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のエテニレン基、置換若しくは無置換のエチニレン基及び置換若しくは無置換の 2 価のヘテロ環基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つからなる共役鎖を表す。エ

テニレン基が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基であるのが好ましく、メチル基であるのがより好ましい。

L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数 2 ～ 6 個の共役鎖であるのが好ましく、エテニレン、ブタジエニレン、エチニレン、ブタジイニレン、メチルエテニレン又はジメチルエテニレンがより好ましく、エテニレン又はブタジエニレンが特に好ましく、エテニレンが最も好ましい。 L^1 と L^2 は同じであっても異なってもよいが、同じであるのが好ましい。なお、共役鎖が炭素-炭素二重結合を含む場合、各二重結合はトランス体であってもシス体であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0105] 一般式 (3) において、 d_1 及び d_2 はそれぞれ 0 ～ 5 の整数を表し、0 ～ 3 の整数が好ましく、0 ～ 2 の整数がより好ましい。

[0106] 一般式 (3) において、 d_3 は 0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。 a_1 及び a_2 はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表す。 a_1 が 2 以上のとき R^{2^1} は同じでも異なってもよく、 a_2 が 2 以上のとき R^{2^2} は同じでも異なってもよい。 a_1 は 0 又は 1 であるのが好ましく、 a_2 は 0 ～ 2 の整数であるのが好ましい。特に、 d_3 が 0 のとき a_2 は 1 又は 2 であるのが好ましく、 d_3 が 1 のとき a_2 は 0 又は 1 であるのが好ましい。 a_1 と a_2 の和は 0 ～ 2 の整数であるのが好ましい。

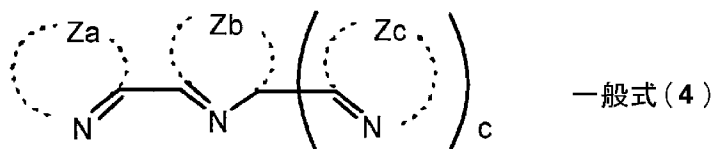
[0107] b_1 及び b_2 はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表し、0 ～ 2 の整数が好ましい。 b_1 が 2 以上のとき、 R^{2^3} は同じでも異なってもよく、互いに連結して環を形成していてもよい。 b_2 が 2 以上のとき、 R^{2^4} は同じでも異なってもよく、互いに連結して環を形成していてもよい。また b_1 及び b_2 がともに 1 以上のとき、 R^{2^3} と R^{2^4} が連結して環を形成していてもよい。形成する環の好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、チオフェン環、ピロール環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環等が挙げられる。

配位子 L L^1 が酸性基を少なくとも 1 個有するときは、一般式 (3) 中の m_1 は 2 または 3 であるのが好ましく、2 であるのがより好ましい。

[0108] 一般式 (2) において、 L L^2 は下記一般式 (4) で表される 2 座又は 3 座

の配位子を表す。L L²は2座配位子であるのが好ましい。配位子L L²の数を表すm²は1～3の整数であり、1又は2であるのが好ましい。m²が2以上のときL L²は同じでも異なってもよい。

[0109] [化37]



一般式(4)において、Z_a、Z_b及びZ_cはそれぞれ独立に、5員環又は6員環を形成しうる非金属原子群を表す。形成される5員環又は6員環は置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。Z_a、Z_b及びZ_cは炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子及び／又はハロゲン原子で構成されることが好ましく、芳香族環を形成するのが好ましい。5員環の具体例としては、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環又はトリアゾール環が挙げられる。6員環の具体例としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環又はピラジン環を形成するのが好ましい。なかでもイミダゾール環又はピリジン環がより好ましい。Z_a、Z_b及びZ_cが形成する環のうち少なくとも1つは酸性基を有する。酸性基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、ヒドロキサム酸基、ホスホリル基及びホスホニル基、スルフィノ基、スルフィニル基、ホスフィニル基、ホスホノ基、チオール基及びスルホニル基、並びにこれらの塩等が挙げられる。これらのうち、カルボキシル基、ホスホリル基又はホスホニル基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

前記酸性基は、Z_a、Z_b又はZ_cが形成する環に直接結合していてもよいし、連結基を介してZ_a、Z_b又はZ_cが形成する環に結合していてもよい。連結基としては特に制限はなく、メチレン基、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、またはこれらの連結基を組合せた連結基等が挙げられる。

一般式(4)中、cは0又は1を表す。cは0が好ましい。

- [0110] 一般式(4)で表される配位子 $L L^2$ がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、それらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。また、 $L L^2$ がアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。
- [0111] 一般式(2)において、 X は1座又は2座の配位子を表す。配位子 X の数を表す m_3 は0～2の整数を表し、 m_3 は好ましくは1又は2である。 X が1座配位子のとき m_3 は2であるのが好ましく、 X が2座配位子のとき m_3 は1であるのが好ましい。 m_3 が2のとき、 X は同じでも異なってもよく、互いに X 同士が連結していてもよい。
- [0112] 配位子 X は、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、サリチル酸、グリシルオキシ、 N, N -ジメチルグリシルオキシ、オキザリレン（ $-O-C(=O)-C(=O)-O-$ ）等）、アシルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルチオ基、例えば、アセチルチオ、ベンゾイルチオ等）、チオアシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のチオアシルオキシ基、例えば、チオアセチルオキシ基（ $CH_3-C(=S)-O-$ ）等）、チオアシルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のチオアシルチオ基、例えば、チオアセチルチオ（ $CH_3-C(=S)-S-$ ）、チオベンゾイルチオ（ $Ph-C(=S)-S-$ ）等）、アシルアミノオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノオキシ基、例えば、 N -メチルベンゾイルアミノオキシ（ $Ph-C(=O)-N(CH_3)-O-$ ）、アセチルアミノオキシ（ $CH_3-C(=O)-NH-O-$ ）等）、チオカルバメート基（好ましくは炭素原子数1～20のチオカルバメート基、例えば、 N, N -ジエチルチオカルバメート等）、ジチオカルバメート基（好ましくは炭素原子数1～20のジチオカルバメート基、例えば、 N -フェニルジチオカルバメート、 N, N -ジメチルジチオカルバメート、 N, N -ジエチルジチオカルバメート、 N, N -ジベンジルジチオカルバメート等）、チオカルボネート基（好ましくは炭素原子数1～20のチオカルボネート基、例えば、エチルチオカルボネート等）、ジチオカルボネート基（好ましくは炭素

原子数 1 ～ 20 のジチオカルボネート基、例えば、エチルジチオカルボネート ($C_2H_5OC(S)S-$) 等)、トリチオカルボネート基 (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のトリチオカルボネート基、例えば、エチルトリチオカルボネート ($C_2H_5SC(S)S-$) 等)、アシル基 (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアシル基、例えば、アセチル、ベンゾイル等)、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基 (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、例えばメタンチオ、エチレンジチオ等)、アリールチオ基 (好ましくは炭素原子数 6 ～ 20 のアリールチオ基、例えば、ベンゼンチオ、1, 2-フェレンジチオ等)、アルコキシ基 (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、例えばメトキシ等) 及びアリールオキシ基 (好ましくは炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、例えばフェノキシ、キノリン-8-ヒドロキシル等) からなる群から選ばれた基で配位する 1 座又は 2 座の配位子、又はハロゲン原子 (好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボニル ($\cdots CO$)、ジアルキルケトン (好ましくは炭素原子数 3 ～ 20 のジアルキルケトン、例えばアセトン ($(CH_3)_2CO\cdots$) 等)、1, 3-ジケトン (好ましくは炭素原子数 3 ～ 20 の 1, 3-ジケトン、例えば、アセチルアセトン ($CH_3C(O\cdots)CH=C(O-)CH_3$)、トリフルオロアセチルアセトン ($CF_3C(O\cdots)CH=C(O-)CH_3$)、ジピバロイルメタン ($tC_4H_9C(O\cdots)CH=C(O-)t-C_4H_9$)、ジベンゾイルメタン ($PhC(O\cdots)CH=C(O-)Ph$)、3-クロロアセチルアセトン ($CH_3C(O\cdots)CCl=C(O-)CH_3$) 等)、カルボンアミド (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のカルボンアミド、例えば、 $CH_3N=C(CH_3)O-$ 、 $-OC(=NH)-C(=NH)O-$ 等)、チオカルボンアミド (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のチオカルボンアミド、例えば、 $CH_3N=C(CH_3)S-$ 等)、及びチオ尿素 (好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のチオ尿素、例えば、 $NH(\cdots)=C(S-)NH_2$ 、 $CH_3N(\cdots)=C(S-)NHCH_3$ 、 $(CH_3)_2N-C(S\cdots)N(CH_3)_2$ 等) からなる群より選ばれる 1 座又は 2

座配位子を表す。なお、「…」は配位結合を示す。

[0113] 配位子Xは、好ましくはアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、ジチオカルバメート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、1, 3-ジケトン及びチオ尿素からなる群より選ばれる配位子であり、より好ましくはアシルオキシ基、アシルアミノオキシ基、ジチオカルバメート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基及びアリールチオ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子、1, 3-ジケトン及びチオ尿素からなる群より選ばれる配位子であり、特に好ましくはジチオカルバメート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる基で配位する配位子、又はハロゲン原子及び1, 3-ジケトンからなる群より選ばれる配位子であり、最も好ましくは、ジチオカルバメート基、チオシアネート基及びイソチオシアネート基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、又は1, 3-ジケトンからなる配位子である。

[0114] 配位子Xがアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基等を含む場合、それらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基、シクロアルキル基等を含む場合、それらは置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。

[0115] Xが2座配位子のとき、Xはアシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、又は1, 3-ジケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミド及びチオ尿

素からなる群より選ばれる配位子であるのが好ましい。

Xが1座配位子のとき、Xはチオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基及びアリアルチオ基からなる群から選ばれる基で配位する配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン及びチオ尿素からなる群より選ばれる配位子であるのが好ましい。

[0116] 一般式(2)において、のC Iは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。一般に、色素が陽イオン又は陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するかどうかは、色素中の金属、配位子及び置換基に依存する。

置換基が解離性基を有することなどにより、一般式(2)で表される色素は解離して負電荷を持ってもよい。この場合、一般式(2)で表される色素全体の電荷はC Iにより電氣的に中性とされる。

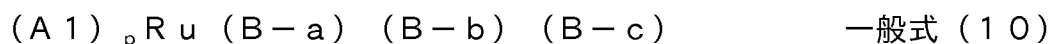
[0117] 対イオンC Iが正の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iとしては、無機又は有機のアンモニウムイオン(例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等)、アルカリ金属イオン及びプロトンが挙げられる。

対イオンC Iが負の対イオンの場合、対イオンC Iは、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。例えば、ハロゲン陰イオン(例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等)、置換アリアルスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等)、アリアルジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン等)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷

を有する他の色素を用いてもよく、金属錯イオン（例えばビスベンゼン-1,2-ジチオラトニッケル（I I I）等）も使用可能である。

[0118] 一般式（2）で表される構造を有する色素は、半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を少なくとも1つ以上有する。この結合基を色素中に1～6個有するのがより好ましく、1～4個有するのが特に好ましい。一般式（4）において、Z a、Z b及びZ cが形成する環のうち少なくとも1つは酸性基を有するが、この酸性基が結合基として機能する。一般式（2）で表される構造を有する色素は、前記酸性基とは別の結合基を有していてもよい。このような結合基としては特に制限はないが、酸性基、アミノ基、メルカプト基、アルキルシリル基等が挙げられる。このうち、酸性基が好ましい。

[0119] 一般式（2）で表される構造を有する色素化合物は、下記一般式（10）で表される化合物が好ましい。



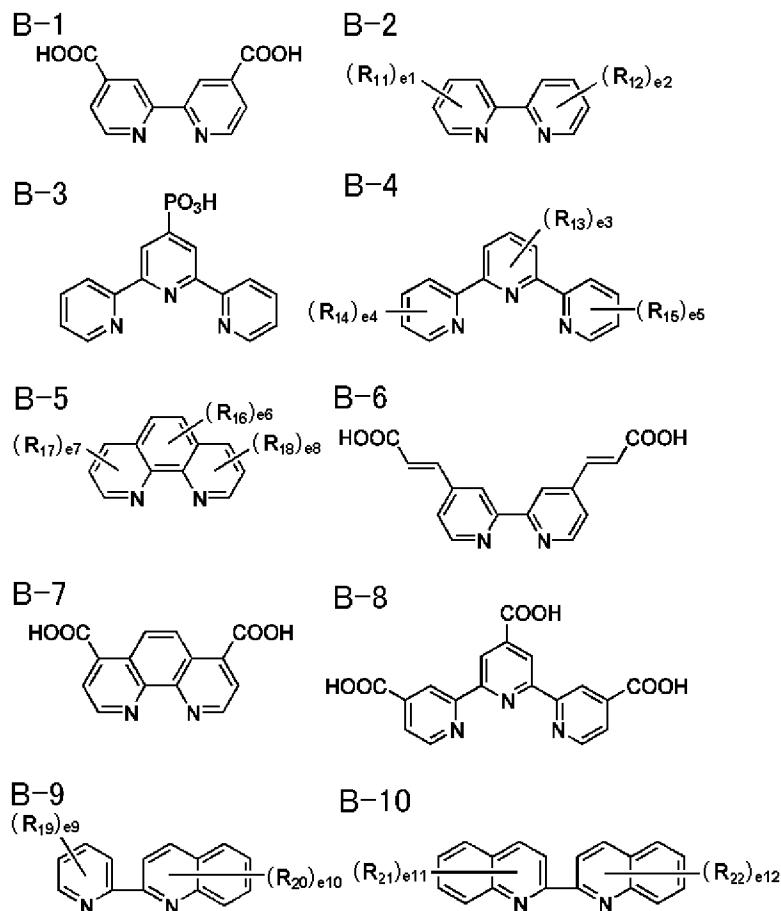
[0120] 一般式（10）中、A1は1又は2座の配位子を表す。A1の具体例としては、Cl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCO及びSeCN、並びにβ-ジケトン類、シュウ酸及びジチオカルバミン酸の誘導体からなる群から選ばれた配位子が挙げられる。A1として好ましくはSCN又はβ-ジケトン類である。

[0121] 一般式（10）中、pは0～3の整数である。pは1～3の整数であることが好ましい。

[0122] 一般式（10）中、B-a、B-b及びB-cは、それぞれ独立に下記一般式B-1～B-10のいずれかで表される有機配位子又は一般式B-1～B-10のいずれかで表される有機配位子が有する酸性基が塩のものを表す。

[0123]

[化38]



[0124] 一般式 B-1 ~ B-10 において、 $R_{11} \sim R_{22}$ は置換基を表す。

置換基としては、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 12 の置換又は無置換のアルキル基、アルキルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 20 の置換又は無置換のアルケニル基、炭素原子数 7 ~ 12 の置換又は無置換のアラルキル基、アルキルオキシアリール基、炭素原子数 6 ~ 12 の置換又は無置換のアリール基、あるいは前述の酸性基（これらの酸性基は塩を形成していてもよい）が挙げられる。アルキル基及びアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよい。また、アリール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。 $R_{11} \sim R_{22}$ で表される置換基はさらに置換されていてもよく、さらに置換する置換基としては $R_{11} \sim R_{22}$ として挙げた置換基であり、酸性基で置換されていることが好ましい。 $R_{11} \sim R_{22}$ で表される置換基は、それ自身が酸性基であるか、または酸性基を置換基として有

する基であることが好ましい。

$e_1 \sim e_{12}$ は 0 以上の整数を表す。具体的には、 e_1 および e_2 はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 e_3 は 0～3 の整数を表し、 e_4 および e_5 はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 e_6 は 0～2 の整数を表し、 e_7 および e_8 はそれぞれ独立に 0～3 の整数を表し、 e_9 は 0～4 の整数を表し、 $e_{10} \sim e_{12}$ はそれぞれ独立に 0～6 の整数を表す。 $e_1 \sim e_{12}$ が 2 以上のとき、 $R_{11} \sim R_{22}$ はそれぞれ同じでも異なってもよい。 $e_1 \sim e_{12}$ はそれぞれ独立に 1 である場合が好ましい。

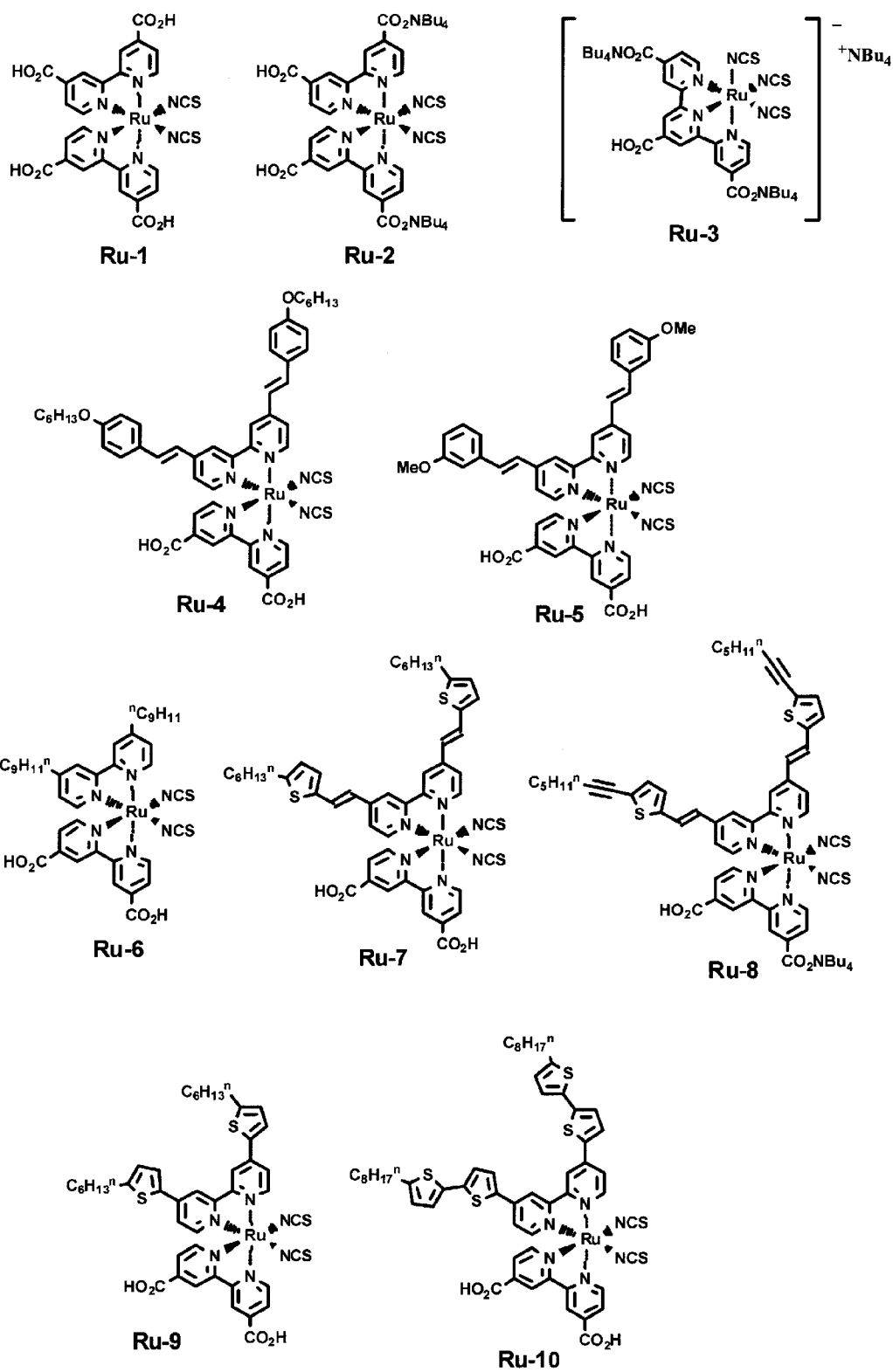
R_{11} と R_{12} は同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。 $R_{13} \sim R_{15}$ は同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。 $R_{16} \sim R_{18}$ は同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。 R_{19} と R_{20} は同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。 R_{21} と R_{22} は同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

$B-a$ 、 $B-b$ および $B-c$ は同一でも異なってもよい。ただし、一般式 (10) で表される化合物において、少なくとも 1 つの酸性基を有する。

[0125] 本発明で用いる一般式 (2) で表される構造を有する色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記具体例における色素がプロトン解離性基を有する配位子を含む場合、該配位子は必要に応じて解離しプロトンを放出してもよい。

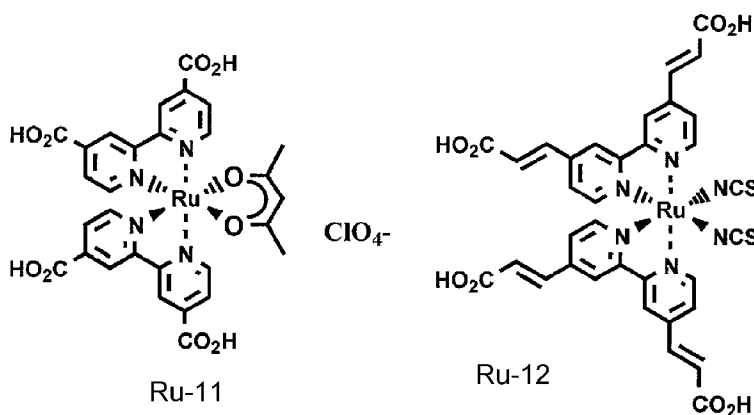
[0126]

[化39]



[0127]

[化40]



[0128] 本発明の一般式(2)により表される色素は、特開2001-291534号公報や当該公報に引用された方法を参考にして合成することができる。

一般式(2)の構造を有する色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは300～700nmの範囲であり、より好ましくは400～650nmの範囲であり、特に好ましくは500～600nmの範囲である。

さらに、一般式(2)で表される色素の光吸収波長域は、300～900nmの範囲にあることが好ましく、350～850nmの範囲にあることがより好ましい。

[0129] 本発明の光電変換素子及び光電気化学電池においては、一般式(1)で表される金属錯体色素を用いるが、前記一般式(2)の構造を有する色素を併用してもよい。これらの色素を光電変換素子及び光電気化学電池において併用することにより、光電変換素子及び光電気化学電池において広範囲の波長の光を利用することが可能となり、高い変換効率を確保することができる。

さらに、変換効率の低下率を低減することもできる。

[0130] 一般式(2)で示される構造を有する金属錯体色素と、一般式(1)で表わされる構造を有する色素の配合割合は、前者をR、後者をSとすると、モル%の比で、 $R/S = 90/10 \sim 10/90$ 、好ましくは $R/S = 80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは $R/S = 70/30 \sim 30/70$ 、特に好ましくは $R/S = 60/40 \sim 40/60$ 、最も好ましくは $R/S = 55/45 \sim 45/55$ であり、通常は両者を等モル使用する。

[0131] (電荷移動体)

図1に示すような本発明の光電変換素子の好ましい実施態様において、光電変換素子に用いられる電荷移動体層3には、電解質組成物からなる層が適用できる。その酸化還元対として、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。

ヨウ素塩のカチオンは5員環又は6員環の含窒素芳香族カチオンであるのが好ましい。特に、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物のいずれも又は一方がヨウ素塩でない場合は、WO 95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等のヨウ素塩を併用するのが好ましい。

本発明の光電変換素子に使用される電解質組成物中には、ヘテロ環4級塩化合物と共にヨウ素を含有するのが好ましい。ヨウ素の含有量は電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

[0132] 本発明の光電変換素子に用いられる電解質組成物は溶媒を含んでいてもよい。電解質組成物中の溶媒含有量は組成物全体の50質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下であるのがより好ましく、10質量%以下であるのが特に好ましい。

溶媒としては低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリア濃度を高めることができるか、あるいはその両方であるために優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。このような溶媒としてカーボネート化

合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチル-2-オキサゾリジノン等）、エーテル化合物（ジオキサン、ジエチルエーテル等）、鎖状エーテル類（エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ビスシアノエチルエーテル等）、エステル類（カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等）、非プロトン性極性溶媒（ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルフォラン等）、水、特開2002-110262記載の含水電解液、特開2000-36332号公報、特開2000-243134号公報、及び再公表WO/00-54361号公報記載の電解質溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は二種以上を混合して用いてもよい。

[0133] また、電解質溶媒として、室温において液体状態であり、及び／又は室温よりも低い融点を有する電気化学的に不活性な塩を用いても良い。例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート等にイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩などの含窒素ヘテロ環四級塩化合物、又はテトラアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

[0134] 本発明の光電変換素子に用いることができる電解質組成物には、ポリマーやオイルゲル化剤を添加したり、多官能モノマー類の重合やポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化（固体化）してもよい。

[0135] ポリマーを添加することにより電解質組成物をゲル化させる場合、P o l

ymers Electrolyte Reviews-1及び2 (J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物等を添加することができる。この場合、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンを用いるのが好ましい。

[0136] オイルゲル化剤を添加することにより電解質組成物をゲル化させる場合は、オイルゲル化剤としてJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 46779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 390 (1993)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 885, (1996)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 545, (1997)等に記載された化合物を使用することができ、アミド構造を有する化合物を用いるのが好ましい。

[0137] 多官能モノマー類の重合によって電解質組成物をゲル化する場合は、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質及び溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等の方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後多官能モノマーのラジカル重合によってゲル化させる方法が好ましい。多官能モノマー類はエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が好ましい。

[0138] ゲル電解質は上記多官能モノマー類の他に単官能モノマーを含む混合物の重合によって形成してもよい。単官能モノマーとしては、アクリル酸又は α -アルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等）或いは

それらのエステル又はアミド（メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、*t*-ペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2, 2-ジメチルブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、セチルアクリレート、*n*-オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、ベンジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*t*-ペンチルメタクリレート、*n*-オクタデシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、アクリルアミド、*N*-*i*-プロピルアクリルアミド、*N*-*n*-ブチルアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリル

アミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル等）、マレイン酸又はフマル酸或いはそれらから誘導されるエステル類（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル等）、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類（ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン等）、芳香族ビニル化合物（スチレン、p-クロロスチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等）、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタクリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオライド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等が使用可能である。

- [0139] 多官能モノマーの配合量は、モノマー全体に対して0.5～70質量%とすることが好ましく、1.0～50質量%であるのがより好ましい。上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著「高分子合成の実験法」（化学同人）や大津隆行「講座重合反応論1ラジカル重合（1）」（化学同人）に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用するゲル電解質用モノマーは加熱、光又は電子線によって、或いは電気化学的にラジカル重合させることができるが、特に加熱によってラジカル重合させるのが好ましい。この場合、好ましく使用できる重合開始剤は2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパー

オクトエート等の過酸化物系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01～20質量%であり、より好ましくは0.1～10質量%である。

ゲル電解質に占めるモノマーの重量組成範囲は0.5～70質量%であるのが好ましい。より好ましくは1.0～50質量%である。ポリマーの架橋反応により電解質組成物をゲル化させる場合は、組成物に架橋可能な反応性基を有するポリマー及び架橋剤を添加するのが好ましい。好ましい反応性基はピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の含窒素複素環であり、好ましい架橋剤は窒素原子が求核攻撃できる官能基を2つ以上有する化合物（求電子剤）であり、例えば2官能以上のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート等である。

[0140] 本発明に用いることができる電解質組成物には、金属ヨウ化物（LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等）、金属臭化物（LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等）、4級アンモニウム臭素塩（テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等）、金属錯体（フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩、フェロセナーフェリシニウムイオン等）、イオウ化合物（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）、ビオロゲン色素、ヒドロキノン－キノン等を添加してよい。これらは混合して用いてもよい。

[0141] また、本発明に用いることができる電解質組成物にはJ. Am. Ceram. Soc., 80, (12), 3157-3171 (1997)に記載のt-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加してもよい。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05～2Mである。

[0142] また、本発明の光電変換素子における電荷移動体層3としては、正孔導体物質を含む電荷輸送層を用いても良い。正孔導体物質として、9,9'-ス

ピロビフルオレン誘導体などを用いることができる。

[0143] また、電気化学素子の構成として、導電性支持体（電極層）、光電変換層（感光体層及び電荷移動体層）、ホール輸送層、伝導層、対極層を順次に積層することができる。

[0144] p型半導体として機能するホール輸送材料をホール輸送層として用いることができる。好ましいホール輸送層としては、例えば無機系又は有機系のホール輸送材料を用いることができる。無機系ホール輸送材料としては、CuI、CuO、NiO等が挙げられる。また、有機系ホール輸送材料としては、高分子系と低分子系のものが挙げられ、高分子系のものとしては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリアミン、有機ポリシラン等が挙げられる。また、低分子系のものとしては、例えばトリフェニルアミン誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体、フェナミン誘導体等が挙げられる。この中でも有機ポリシランは、従来の炭素系高分子と異なり、主鎖Si連鎖を有する高分子である。そして主鎖Siに沿って非局化された σ 電子が光伝導に寄与するため、高いホール移動度を有する（Phys. Rev. B, 35, 2818（1987）等参照）ので好ましい。

本発明の光電変換素子に設けることができる伝導層は、導電性のよいものであれば特に限定されないが、例えば無機導電性材料、有機導電性材料、導電性ポリマー、分子間電荷移動錯体等が挙げられる。中でも分子間電荷移動錯体が好ましい。ここで、分子間電荷移動錯体は、ドナー材料とアクセプター材料とから形成されるものである。また、有機ドナーと有機アクセプターを好ましく用いることができる。

[0145] ドナー材料は、分子構造内で電子がリッチなものが好ましい。例えば、有機ドナー材料としては、分子の π 電子系に、置換若しくは無置換アミン基、水酸基、エーテル基、セレン又は硫黄原子を有するものが挙げられ、具体的には、フェニルアミン系、トリフェニルメタン系、カルバゾール系、フェノール系、テトラチアフルバレン系材料が挙げられる。アクセプター材料としては、分子構造内で電子不足なものが好ましい。例えば、有機アクセプター

材料としては、フラーレン、分子の π 電子系にニトロ基、シアノ基、カルボキシル基又はハロゲン基等の置換基を有するものが挙げられ、具体的にはPCBM、ベンゾキノン系、ナフトキノン系等のキノン系、フロオレノン系、クロラニル系、ブロマニル系、テトラシアノキノジメタン系、テトラシアノンエチレン系等が挙げられる。

なお、伝導層の厚みは、特に限定されないが、多孔質を完全に埋めることができる程度が好ましい。

[0146] (導電性支持体)

図1に示すような本発明の光電変換素子の好ましい実施態様において、導電性支持体1上には多孔質の半導体微粒子22に増感色素21が吸着された感光体層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、感光体層2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、又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(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挙げることができる。

導電性支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開2003-123859記載の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、特開2002-260746記載のライトガイド機能が挙げられる。

この他にも、金属支持体も好ましく使用することができる。その一例としては、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、ステンレスを挙げることができる。これらの金属は合金であってもよい。さらに好ましくは、チタン、アルミニウム、銅が好ましく、特に好ましくは、チタンやアルミニウムである。

[0147] 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透明支持体中又は、透明支持体表面に存在させる方法や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、さらに特開平11-250944号公報等に記載の機能を付与してもよい。

[0148] 好ましい導電膜としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、若しくは導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。

導電膜層の厚さは0.01～30 μm であることが好ましく、0.03～25 μm であることが更に好ましく、特に好ましくは0.05～20 μm である。

[0149] 導電性支持体1は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50 Ω/cm^2 以下であり、さらに好ましくは10 Ω/cm^2 以下である。この下限に特に制限はないが、通常0.1 Ω/cm^2 程度である。

[0150] 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。導電性支持体と透明導電膜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、樹脂膜や無機膜を

使用することができる。

また、透明電極と多孔質半導体電極光触媒含有層を設けてもよい。透明導電層は積層構造でも良く、好ましい方法としてたとえば、ITO上にFTOを積層することができる。

[0151] (半導体微粒子)

図1に示すように、本発明の光電変換素子の好ましい実施態様において、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層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、感光体層2を製造することができる。

[0152] 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）又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、若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。

[0153] 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。

[0154] 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、又は別層塗布することもできる。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。

[0155] 光散乱用の大粒子を用いることで、ヘイズ率 60% 以上となることが好ましい。ヘイズ率とは $(\text{拡散透過率}) \div (\text{全光透過率})$ で表される。

[0156] 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）に記載の硫酸法及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。

[0157] 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、又はゾル・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。

[0158] 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、又は、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。

[0159] 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、SnO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。

[0160] 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。

[0161] (半導体微粒子分散液)

本発明においては、半導体微粒子以外の固形分の含量が、半導体微粒子分散液全体の10質量%以下よりなる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（感光体層）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、水及び／又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。

[0162] 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、又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は、半導体微粒子以外の固形分の含量が分散液全体の10質量%以下とすることができる。この濃度は好ましくは5%以下であり、さらに好ましくは3%以下であり、特に好ましくは1%以下である。さらに好ましくは0.5%以下であり、特に好ましくは0.2%である。すなわち、半導体微粒子分散液中に、溶媒と半導体微粒子以外の固形分を半導体微粒子分散液全体の10質量%以下とすることができる。実質的に半導体微粒子と分散溶媒のみからなることが好ましい。

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。

[0163] 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、オフセット及びグラビアの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。また前記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。

[0164] 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。

[0165] 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。その他、部材の特性や用途に応じて適宜公知の方法により半導体微粒子層を形成してもよい。例えば、特開2001-291534号公報に記載の材料や調製方法、作製方法を参照することができ、本明細書に引用する。

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、加熱が100℃以上250℃以下

あるいは好ましくは100℃以上150℃以下で行われることが好ましい。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。

[0166] 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号公報に記載の方法等が挙げられる。光照射の例としては、特開2001-357896号公報に記載の方法等が挙げられる。プラズマ・マイクロ波・通電の例としては、特開2002-353453号公報に記載の方法等が挙げられる。化学的処理としては、例えば特開2001-357896号公報に記載の方法が挙げられる。

[0167] 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エ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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 一般に、半導体微粒子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０．１～１００μmである。光電気化学電池として用いる場合は１～５０μmであることが好ましく、３～３０μm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1m²当たりの塗布量は0.5～500g、さらには5～100gが好ましい。

[0172] 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、よく乾燥した半導体微粒子を長時間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。

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。吸着する色素は1種類でもよいし、数種混合して用いてもよい。混合する場合、本発明の色素を2種以上混合してもよいし、本発明の趣旨を損なわない範囲内で錯体色素と本発明の色素を混合してもよい。光電変換の波長域をできるだけ広くするように、混合する色素が選ばれる。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。

[0173] 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、本発明の一般式(1)で表される金属錯体色素の使用量は5モル%以上とすることが好ましい。さらに、一般式(2)で表される色素を併用する場合、一般式(2)で表される色素の使用量は80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。

[0174] 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)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。

[0175] (対極)

対極(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。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対極は必ずしも必要でない。ただし、対極支持体を有する方が密閉性の点で有利である。

[0176] 対極の材料としては、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。

[0177] 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よい。チタニアの混合電極として例えば、特開 2000-113913 号公報記載のもの等が挙げられる。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 号公報記載のもの等が挙げられる。

[0178] (受光電極)

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 2000-90989、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ー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。

[0179] 素子の構成としては、第 1 電極層、第 1 光電変換層、導電層、第 2 光電変換層、第 2 電極層を順次積層した構造を有していてもよい。この場合、第 1 光電変換層と第 2 光電変換層に用いる色素は同一又は異なってもよく、異なっている場合には、吸収スペクトルが異なっていることが好ましい。その他、適宜この種の電気化学素子に適用される構造や部材を適用することができる。

[0180] 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 号公報が挙げられる。

[0181] セル、モジュールの封止法としては、ポリイソブチレン系熱硬化樹脂、ノボラック樹脂、光硬化性 (メタ) アクリレート樹脂、エポキシ樹脂、アイオノマー樹脂、ガラスフリット、アルミナにアルミニウムアルコキシドを用いる方法、低融点ガラスペーストをレーザー溶融する方法などが好ましい。ガ

ラスフリットを用いる場合、粉末ガラスをバインダーとなるアクリル樹脂に混合したものでもよい。

実施例

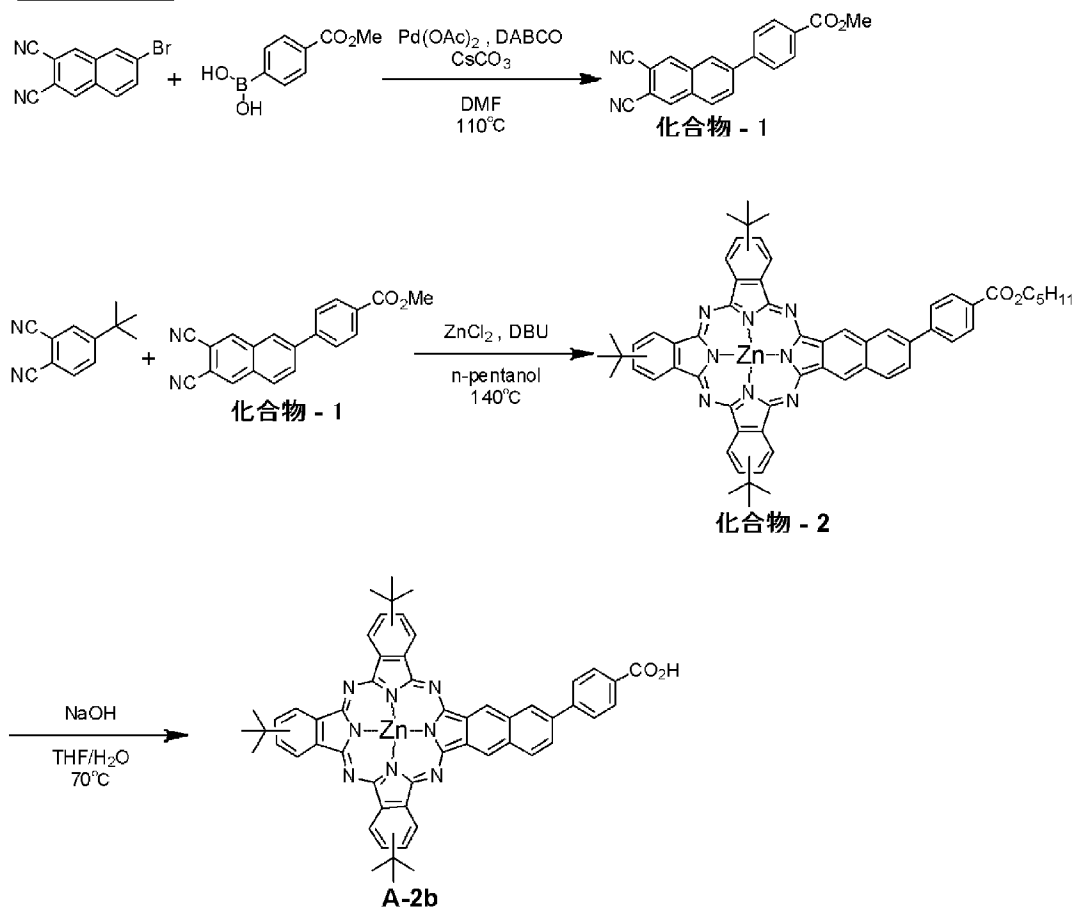
[0182] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0183] (合成例 1) 例示化合物 A-2b の合成

下記に示す合成ルートにより、例示化合物 A-2b を合成した。

[0184] [化41]

A-2b の合成



[0185] (1) 化合物 - 1 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ジメチルホルムアミド 10 mL、6-ブロモ-2,3-ジシアノナフタレン 0.13 g、4-(メトキシカルボニル)フェニルボロン酸 0.18 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]

オクタン 0.5 mL、炭酸セシウム 0.54 g、及び酢酸パラジウム (I) 0.03 g を加え、窒素気流下 110℃ まで加熱し 4 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液へジエチルエーテルおよび水を加えて抽出を行った。ジエチルエーテル層に水を加えて再度抽出を行った後、ジエチルエーテル層を硫酸マグネシウムで予備乾燥し、濃縮した。濃縮残渣をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製する事により、化合物-1 0.08 g を得た。

[0186] (2) 化合物-2 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ペンタノール 6 mL、化合物-1 0.16 g、4-tert-ブチルフタロニトリル 0.38 g、塩化亜鉛 0.14 g、及び 1,8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン 0.5 mL を加え、窒素気流下 140℃ まで加熱し 25 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒を濃縮し、残渣をメタノールで懸濁洗浄して固体を濾取した。その後、濾取した固体をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製し、さらに HPLC で分取精製を行う事によって、化合物-2 0.17 g を得た。

[0187] (3) 例示化合物 A-2 b の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 5 mL、化合物-2 0.1 g、及び 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加え、70℃ まで加熱し 25 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒を濃縮し、残渣に水 10 mL を加え、100℃ で 1 時間懸濁洗浄を行った。室温まで冷却後、不溶物を濾別し、濾液に酢酸を加えた。pH を 7 以下として析出した結晶を濾別する事により A-2 b 0.08 g を得た。

ミリマスの測定により同定を行った。

Mass 実測値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 915.3111

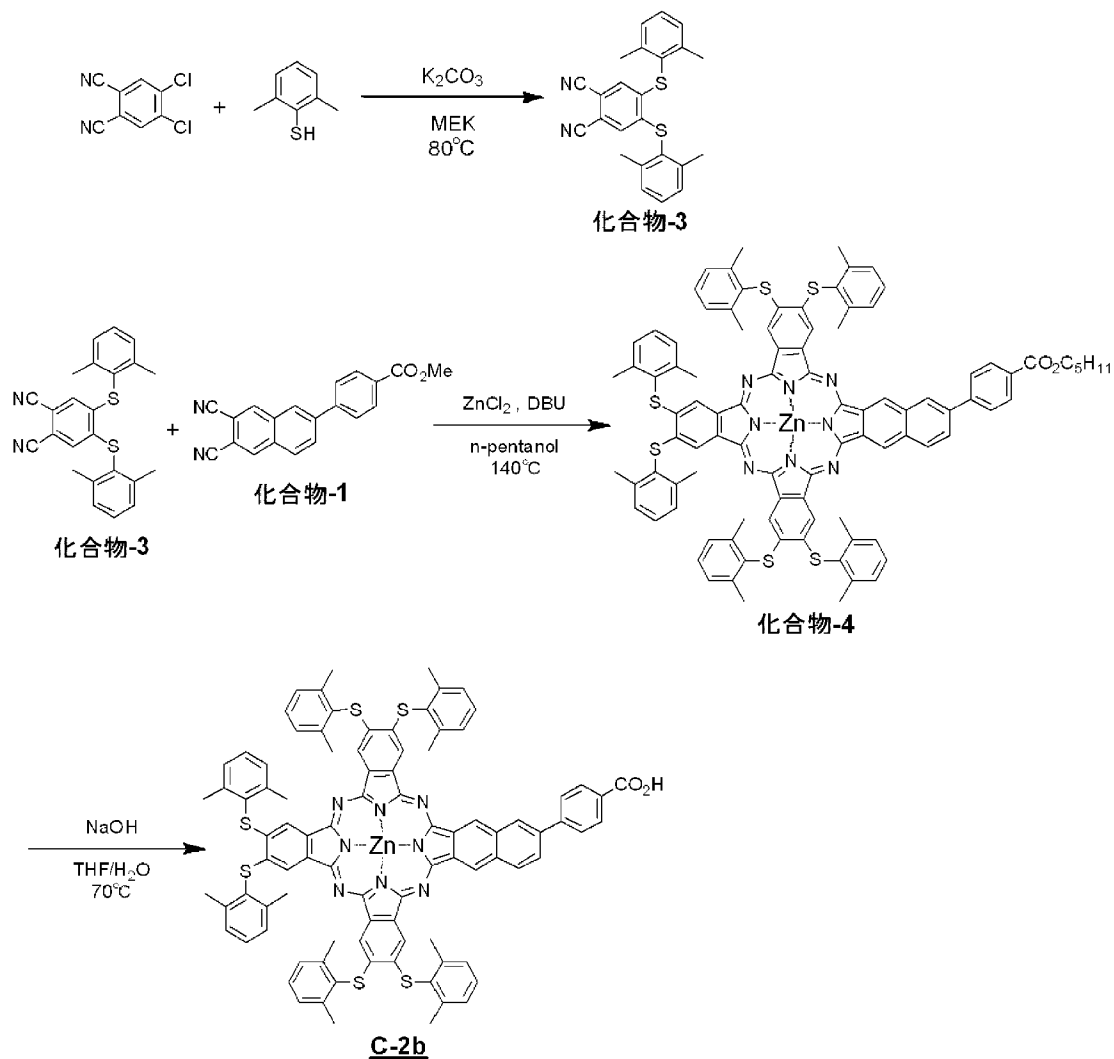
Mass 計算値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 915.3113 (C₅₅H₄₇N₈O₂Zn)

[0188] (合成例 2) 例示化合物 C-2 b の合成

下記に示す合成ルートにより、例示化合物 C-2 b を合成した。

[0189]

[化42]



[0190] (1) 化合物-3の合成

冷却管の付いた三口フラスコに、2-ブタノン40 mL、2,6-ジメチルベンゼンチオール4.0 g、4,5-ジクロロフタロニトリル1.9 g、及び炭酸カリウム6.03 gを加え、窒素気流下80℃まで加熱し4時間攪拌した。室温まで冷却後、水150 mLを加え、そのまま1時間攪拌した。得られた結晶にトルエン50 mLを加え、60℃まで加熱し、30分攪拌した。その後、メタノール100 mLを加え、5℃まで徐冷した。析出した結晶を濾別する事により化合物-3 3.0 gを得た。

(2) 化合物-4の合成

前記化合物-2と同様の方法により化合物-4 0.3 gを得た。

(3) 例示化合物C-2bの合成

前記例示化合物A-2bと同様の方法により例示化合物C-2b 0.09 gを得た。ミリマスの測定により同定を行った。

Mass 実測値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1563.3311

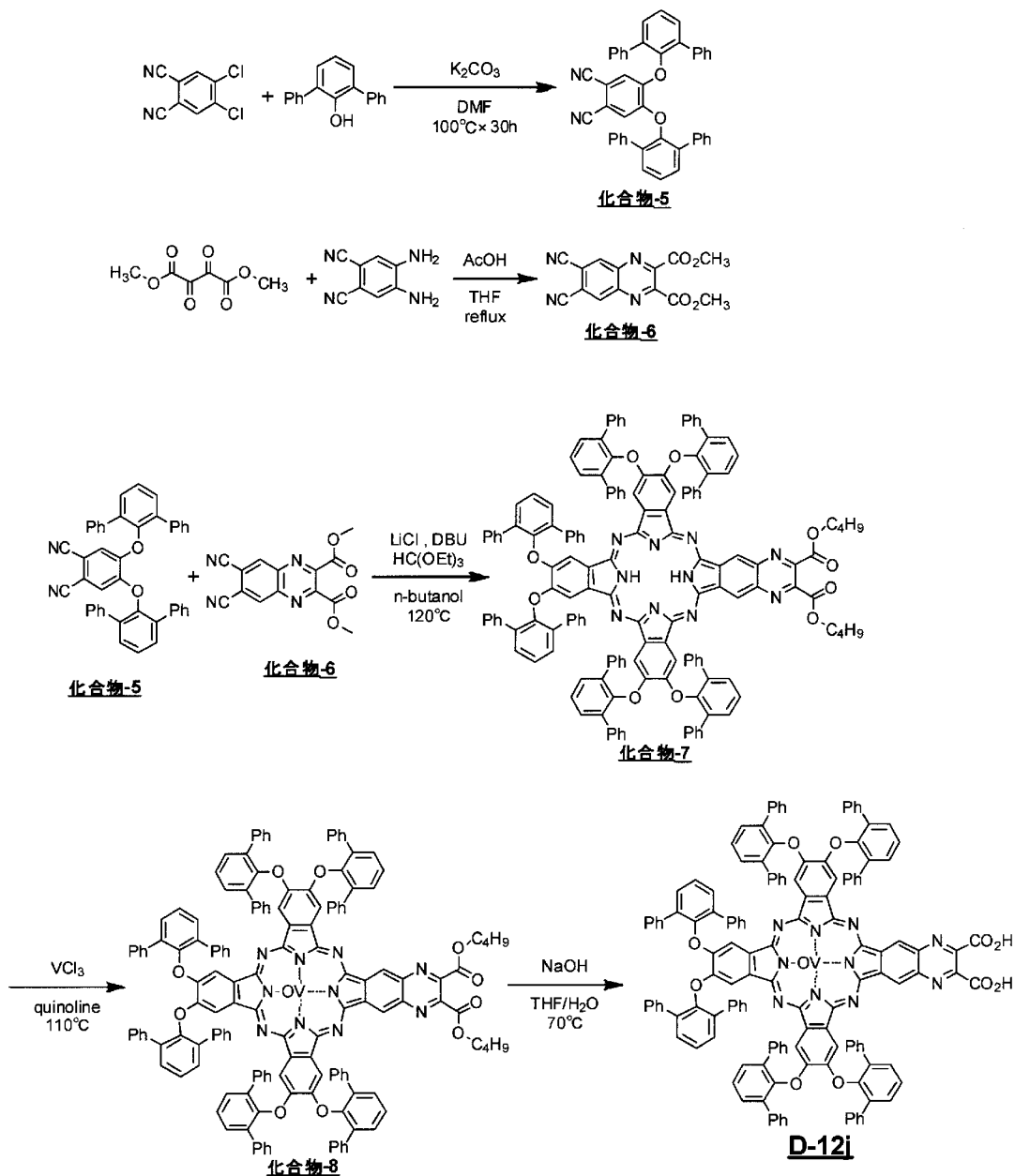
Mass 計算値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1563.3315 (C₉₁H₇₁N₈O₂S₆Zn)

[0191] (合成例3) 例示化合物D-12jの合成

下記に示す合成ルートにより、例示化合物D-12jを合成した。

[0192]

[化43]



[0193] (1) 化合物-5の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ジメチルホルムアミド 12.5 mL、2,6-ジフェニルフェノール 4.7 g、4,5-ジクロロフタロニトリル 1.25 g、及び炭酸カリウム 8.75 gを加え、窒素気流下 $100^\circ C$ まで加熱し 30 時間攪拌した。室温まで冷却後、水 150 mLを加え、ジクロロメタンで抽出を行った。その後、ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで予備乾燥を行い、濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラ

フィーで精製し、得られた粗結晶をメタノールで再結晶する事により化合物
ー 5 1.6 g を得た。

[0194] (2) 化合物ー 6 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 8 mL、4, 5-
ジアミノフタロニトリル 1.58 g、ジオキソコハク酸ジメチルエステル 1
.91 g、酢酸 1.0 mL、を加え、窒素気流下 80℃まで加熱し 4 時間攪
拌した。室温まで冷却後、反応液へ水を添加し、析出した結晶を濾別した。
得られた結晶をアルミナクロマトグラフィーで精製する事により、化合物ー
6 1.15 g を得た。

[0195] (3) 化合物ー 7 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、n-ブタノール 7 mL、化合物ー 6
0.49 g、化合物ー 7 0.06 g、塩化リチウム 0.16 g、及びオル
ト蟻酸エチル 0.13 mL を加え、窒素気流下 110℃まで加熱した。そこ
へ 1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン 0.3 mL を加
えてさらに加熱し、8 時間攪拌した。室温まで冷却後溶媒を濃縮し、残渣を
メタノールで懸濁洗浄して固体を濾取した。その後、濾取した固体をアルミ
ナカラムクロマトグラフィーで精製する事によって、化合物ー 7 粗体 0.2
0 g を得た。

[0196] (4) 化合物ー 8 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、キノリン 5 mL、化合物ー 7 粗体 0.
62 g バナジウム (III) 0.2 g を加え、110℃で 4 時間加熱した。
室温まで冷却後、水 20 mL および酢酸 30 mL を加えて攪拌し、析出した
固体を濾取した。その後、濾取した固体をアルミナカラムクロマトグラフィー
で精製した後、さらに HPLC で分取精製を行う事によって、化合物ー 8
を 0.06 g 得た。

[0197] (5) 例示化合物 D-12 j の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 5 mL、化合物ー
8 0.23 g、1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加え、70℃ま

で加熱し 33 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒を濃縮し、残渣に水 10 mL を加え、100℃で 1.2 時間懸濁洗浄を行った。室温まで冷却後、不溶物を濾別し、濾液に酢酸を加えた。pH を 7 以下として析出した結晶を濾別する事により例示化合物 D-12j 0.12 g を得た。ミリマスの測定により同定を行った。

Mass 実測値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 2183.5992

Mass 計算値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 2183.6074 ($C_{144}H_{88}N_{10}O_{11}V$)

[0198] (合成例 4) 例示化合物 B-2b の合成

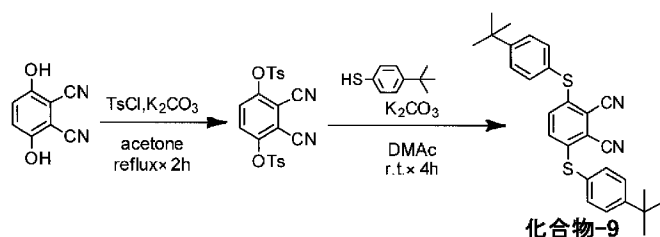
前記化合物-3 を、下記の合成ルートにより合成した化合物-9 に変えた以外は合成例 2 と同様にして、例示化合物 B-2b 0.07 g 得た。

ミリマスの測定により同定を行った。

Mass 実測値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 1730.5103

Mass 計算値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 1730.5115 ($C_{103}H_{94}N_8O_2S_6Zn$)

[0199] [化44]



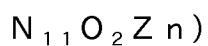
[0200] (合成例 5) 例示化合物 E-2b の合成

前記化合物-3 を、下記の合成ルートにより合成した化合物-10 に変えた以外は合成例 2 と同様にして、例示化合物 E-2b 0.05 g を得た。

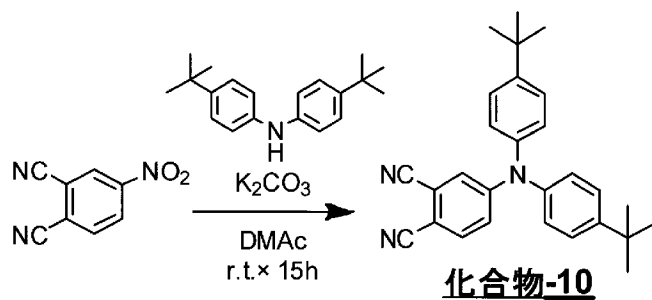
ミリマスの測定により同定を行った。

Mass 実測値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 1583.7072

Mass 計算値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 1583.7118 ($C_{103}H_{97}$)



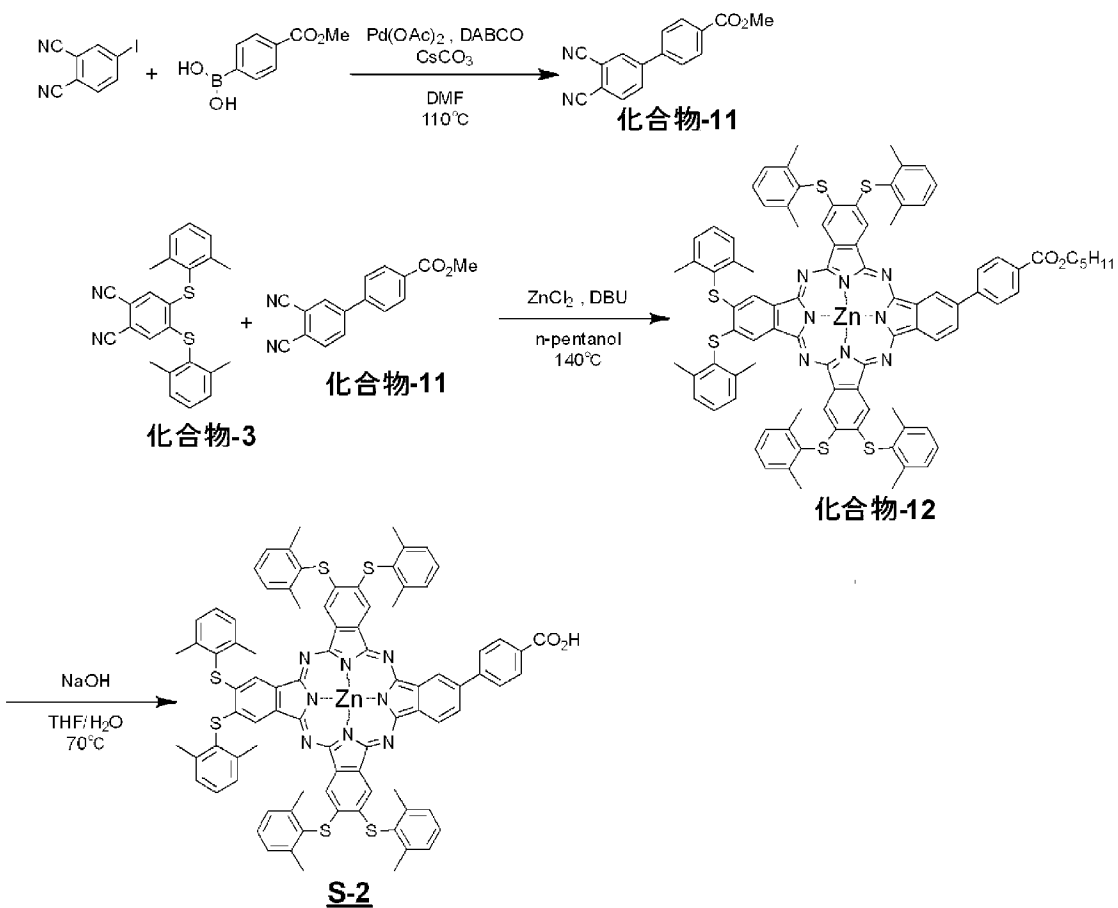
[0201] [化45]



[0202] (合成例 6) 比較化合物 S-2 の合成

下記に示す合成ルートにより、比較化合物 S-2 を合成した。

[0203] [化46]



[0204] (1) 化合物-11 の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ジメチルホルムアミド 10 mL、4-

ヨードフタロニトリル 0.13 g、4-(メトキシカルボニル)フェニル
 ボロン酸 0.18 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン 0.
 5 mL、炭酸セシウム 0.54 g、及び酢酸パラジウム(II) 0.03 g
 を加え、窒素気流下 110℃まで加熱し 4 時間攪拌した。室温まで冷却後、
 反応液へジエチルエーテルおよび水を加えて抽出を行った。ジエチルエーテ
 ル層に水を加えて再度抽出を行った後、ジエチルエーテル層を硫酸マグネシ
 ウムで予備乾燥し、濃縮した。濃縮残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー
 で精製する事により、化合物-11 0.08 gを得た。

(2) 化合物-12の合成

前記化合物-2と同様の方法により化合物-12 0.3 gを得た。

(3) 比較化合物S-2の合成

前記例示化合物A-2bと同様の方法により比較化合物S-2 0.08
 gを得た。

ミリマスの測定により同定を行った。

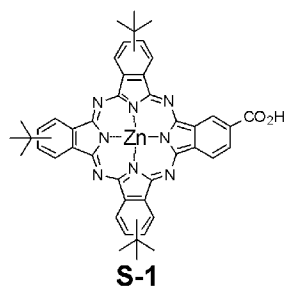
Mass 実測値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1513.3155

Mass 計算値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1513.3159 (C₈₇H₆₉N₈O₂S₆Zn)

[0205] (合成例7) 比較化合物S-1の合成

Angew. Chem. Int. Ed., 46, 8358 (2007) に
 従い、下記比較化合物S-1を合成した。

[0206] [化47]



[0207] (試験例) 色素の極大吸収波長の測定

前記合成例1～7で合成した金属錯体色素について、最大吸収波長を測定

した。その結果を表 1 に示す。測定は、分光光度計（U-4100（商品名）、日立ハイテク社製）によって行い、溶液は THF : エタノール = 1 : 1 を用い、濃度が $2 \mu\text{M}$ になるように調整した。

[0208] [表1]

表 1

色素番号	極大吸収波長(nm)	備考
A-2b	697	本発明
A-3b	719	本発明
B-2b	796	本発明
C-1i	720	本発明
C-2b	718	本発明
C-9f	735	本発明
D-2b	708	本発明
D-12j	753	本発明
E-2b	746	本発明
E-9h	764	本発明
S-1	680	比較例
S-2	672	比較例

[0209] さらに、前記金属錯体色素の吸収スペクトルにおいて、500 nm 未満の波長における最も長波長に位置する最大吸収波長と 500 nm 以上の波長における最大吸収波長の差を測定した。その結果を表 2 に示す。500 nm 未満の波長における最も長波長に位置する最大吸収波長は Q 帯由来、500 nm 以上の波長における最大吸収波長は Soret 帯由来であり、この差が小さいほど未吸収帯域が狭いことを示す。

[0210]

[表2]

表 2

色素番号	波長差(nm)	備考
A-2b	332	本発明
A-3b	300	本発明
B-2b	326	本発明
C-1i	311	本発明
C-2b	324	本発明
C-9f	287	本発明
D-2b	335	本発明
D-12j	297	本発明
E-2b	322	本発明
E-9h	276	本発明
S-1	361	比較例
S-2	356	比較例

[0211] 表2の結果から、本発明の金属錯体色素は比較例の色素と比べて未吸収帯域が狭く、紫外域にあるSoret帯が長波長化し、光吸収波長域が広いことがわかる。

[0212] [実験1]

(光電変換素子の作製)

図1に示す光電変換素子10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100ml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））32gを配合し、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。

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、500℃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、下記表 3 に記載された増感色素のエタノール溶液 ($3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) に、上記の絶縁性多孔体が形成されたガラス基板を 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。このようにして得られる感光体層の厚さは $10 \mu\text{m}$ であり、半導体微粒子の塗布量は 20 g/m^2 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 mol/L)、ヨウ素 (0.1 mol/L) のメトキシプロピオニトリル溶液を用いた。

[0213] (変換効率の測定)

500W のキセノンランプ (ウシオ製) の光を AM1.5G フィルター (商品名、Oriental 社製) 及びシャープカットフィルター (Kenko L-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、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。また、作製した光電変換素子の $400 \sim 800 \text{ nm}$ における光電変換効率をペクセル社製の IPCE 測定装置にて測定した。これら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、および 450 nm における光電変換効率 (IPCE) を下記表 3 に示した。変換効率の結果は、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×として評価した。

[0214]

[表3]

表 3

試料No.	増感色素	変換効率	IPCE (at 450nm, %)	備考
1-1	A-1 a	○	19	本発明
1-2	A-2 b	○	21	本発明
1-3	A-3 c	◎	27	本発明
1-4	A-5 f	○	24	本発明
1-5	A-11 e	○	26	本発明
1-6	A-11 i	○	28	本発明
1-7	A-12 b	◎	32	本発明
1-8	A-12 h	◎	35	本発明
1-9	A-13 b	◎	29	本発明
1-10	B-14 b	◎	28	本発明
1-11	C-2 b	○	25	本発明
1-12	C-13 b	○	34	本発明
1-13	C-14 j	○	42	本発明
1-14	D-2 b	◎	40	本発明
1-15	D-14 b	◎	46	本発明
1-16	E-14 b	◎	53	本発明
1-17	S-1	×	5	比較例
1-18	S-2	×	11	比較例

[0215] 表3に示されているように、本発明の金属錯体色素を用いて作製された電気化学電池は、特に色素としてA-3 c、A-12 b、A-12 h、A-13 b、B-14 b、D-2 b、D-14 b、E-14 bを使用した場合は、IPCEが高く、その結果として変換効率は3.5%以上と高い値を示した。その他の本発明の色素を使用した場合でも、変換効率は2.5%以上3.5%未満と比較的高いレベルであった。

それに対して、試料番号1-17及び1-18の比較例は、変換効率は2.0%未満と不十分であった。

[0216] [実験2]

ガラス基板上にITO（インジウム・スズ・オキサイド）膜を作製し、その上にFTO（フッ素ドーパ酸化スズ）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。

[0217] （１）ITO膜用原料化合物溶液の調製

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

[0218] （２）FTO膜用原料化合物溶液の調製

塩化スズ（IV）五水和物 0.701 g をエタノール 10 ml に溶解し、これにフッ化アンモニウム 0.592 g 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。

[0219] （３）ITO/FTO透明導電膜の作製

厚さ 2 mm 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。

[0220] (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号明細書中の図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１５の形成は、平均粒径約２３０ｎｍの酸化チタン微粒子をアセトニトリル１００ｍｌ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１５μｍに塗布し、乾燥後４５０℃で１時間焼成して行い、この酸化物半導体多孔質膜１５に表４記載の色素を担持した。色素溶液への浸漬条件は前記実験１と同じとした。

さらに、対極１６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１７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２５ｍｍ×２５ｍｍとした。

[0221] (5) 光電気化学電池の評価

この光電気化学電池について、人工太陽光（ＡＭ１．５）を照射し、その変換効率を求めた。その結果を表４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×として評価した。

[0222] [表４]

表４

試料Ｎｏ．	TCO	増感色素	変換効率	備考
２－１	ITOのみ	C－３b	○	本発明
２－２	FTOのみ	C－３b	○	本発明
２－３	ITO＋FTO	C－３b	◎	本発明
２－４	ITOのみ	D－２b	○	本発明
２－５	FTOのみ	D－２b	○	本発明
２－６	ITO＋FTO	D－２b	◎	本発明
２－７	ITOのみ	E－１４b	○	本発明
２－８	FTOのみ	E－１４b	○	本発明
２－９	ITO＋FTO	E－１４b	◎	本発明
２－１０	ITOのみ	S－１	×	比較例
２－１１	FTOのみ	S－１	×	比較例
２－１２	ITO＋FTO	S－１	×	比較例

[0223] 増感色素としてＳ－１を用いた試料Ｎｏ．２－１０～２－１２では変換効率が低いのに対し、本発明の金属錯体色素を使用した試料Ｎｏ．２－１～２

－ 9 では良好な結果を示すことがわかった。透明電極板として、ITO 膜と FTO 膜とを積層したものをを用いた光電気化学電池では、ITO 膜のみ又は FTO 膜のみを成膜したものをを用いた場合に比べ特に変換効率が高く、本発明の金属錯体色素でその効果が高いことがわかった。

[0224] [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 種類を用いた。

[0225] (試験セル (i))

長さ 100 mm × 幅 100 mm × 厚さ 2 mm 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、実験 2 で調製した FTO (フッ素ドープ酸化スズ) 膜用原料化合物溶液を、口径 0.3 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、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 5 μ m 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、フッ酸を用いてエッチングを行った。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 μ m 高さまで形成した。回路幅は 60 μ m とした。この上から、遮蔽層として FTO 膜を 400 nm 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。

電極基板 (i) 上に、平均粒径 25 nm の酸化チタンをアセトニトリル 100 ml に分散して得た分散液を塗布・乾燥し、450℃で 1 時間加熱・焼結した。これを表 5 に示す色素のエタノール溶液へ浸漬して色素を吸着させた。浸漬条件は実験 1 と同じとした。50 μ 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 基板と対向して配置し、樹脂シート

部を熱溶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、0.5 Mのヨウ化塩と0.05 M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を用いて本封止し、集電端子部に銀ペーストを塗布して試験セル(i)とした。

[0226] AM 1.5の疑似太陽光により、試験セル(i)の変換効率を評価した。その結果を表5に示した。

[0227] (試験セル(iv))

試験セル(i)と同様の方法で長さ100×幅100 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。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 μ m、回路厚5 μ mとした。この表面に厚さ300 nmのFTO膜を遮蔽層としてSPD法により形成して試験セル(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。

[0228] 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。AM 1.5の疑似太陽光により試験セル(iv)の変換効率を評価し、結果を表5に示した。

[0229] なお、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×として評価した。

[0230]

[表5]

表 5

試料No.	試験セル	増感色素	変換効率	備考
3-1	(i)	A-3 b	◎	本発明
3-2	(iv)	A-3 b	○	本発明
3-3	(i)	C-2 b	◎	本発明
3-4	(iv)	C-2 b	○	本発明
3-5	(i)	C-1 3 b	◎	本発明
3-6	(iv)	C-1 3 b	○	本発明
3-7	(i)	D-1 1 b	◎	本発明
3-8	(iv)	D-1 1 b	○	本発明
3-9	(i)	E-1 2 b	◎	本発明
3-10	(iv)	E-1 2 b	○	本発明
3-11	(i)	S-1	×	比較例
3-12	(iv)	S-1	×	比較例

[0231] 表5より、本発明の金属錯体色素を用いた場合は、試験セル(i)の場合の変換効率は3.5%以上と、高い値を示した。一方、試験セル(iv)を用いた場合についてみると、比較例の色素を用いた場合と比較して、本発明の金属錯体色素を用いた場合は、変換効率が高くなった。このため本発明の金属錯体色素を用いることにより、試験セル選択の自由度が上がるのがわかった(試料番号3-2、3-4、3-6、3-8及び3-10と、試料番号3-12との比較)。

[0232] [実験4]

下記に示す通りに光電気化学電池(光電池セル)(A)～(D)を作製し、作成した光電池セルの変換効率を評価した。

[0233] (光電池セル(A))

(1) 酸化物半導体膜形成用塗布液(A)の調製

5gの水素化チタンを1Lの純水に懸濁し、5質量%の過酸化水素液400gを30分かけて添加し、ついで80℃に加熱して溶解してペルオキ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pH9に調整し、オートクレーブに入れ、250℃で5時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子(A)を調製した。得られたチタニアコロイド粒子(A)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。

次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子（A）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）を調製した。

[0234] （2）酸化物半導体膜（A）の作製

次いで、フッ素ドーピング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）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/cm^2 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及びアニーリングを行って酸化物半導体膜（A）をガラス基板に形成した。

[0235] （3）酸化物半導体膜（A）への色素の吸着

次に、分光増感色素として表6に示す色素の濃度 $3 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ のエタノール溶液を調製した。この色素溶液を100rpmスピナーで、酸化物半導体膜（A）上へ塗布して乾燥した。この塗布及び乾燥工程を5回行った。

[0236] （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 mol/L 、ヨウ素を 0.07 mol/L の濃度となるように溶解して電解質溶液を調製した。

[0237] （5）光電気セル（A）の作製

前記（3）で作製した、色素を吸着させた酸化物半導体膜（A）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、電極間に前記（4）で調製したの電解質溶液を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル（A）を作製した。

[0238] （6）光電気セル（A）の評価

光電気セル（Ａ）は、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射して、 η （変換効率）を測定した。その結果を表６に示した。

[0239]（光電池セル（Ｂ））

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（Ａ）と同様にして酸化物半導体膜（Ｂ）を形成した。

酸化物半導体膜（Ａ）と同様に、酸化物半導体膜（Ｂ）に表６に示す色素の吸着を行った。

その後光電池セル（Ａ）と同様の方法で光電気セル（Ｂ）を作成し、変換効率を測定した。その結果を表６に示した。

[0240]（光電池セル（Ｃ））

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％の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと５質量％過酸化水素液４００ｇを混合し、ついで 80°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 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（Ｃ）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（Ｃ）を使用して酸化物半導体膜（Ａ）と同様にして酸化物半導体膜（Ｃ）を形成した。さらに、金属酸化物半導体膜（Ａ）と同様にして、分光増感色素として表６に示す色素の吸着を行った。

その後光電気セル（Ａ）と同様の方法で光電気セル（Ｃ）を作製し、変換効率を測定した。その結果を表６に示した。

[0241]（光電池セル（Ｄ））

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、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%の水和酸化チタンゲルのスラリーとし、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(D)を調製した。

次に、チタニアコロイド粒子(D)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及びアニーリングを行い、酸化物半導体膜(D)を形成した。

次に、酸化物半導体膜(A)と同様にして表6に示す色素の吸着を行った。

その後、光電気セル(A)と同様の方法で光電気セル(D)を作成し、変換効率を測定した。結果を表6に示した。

[0242] なお、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×として評価した。

[0243]

[表6]

表 6

試料No.	光電池セル	増感色素	変換効率(η)	備考
4-1	(A)	A-2 b	◎	本発明
4-2	(B)	A-2 b	◎	本発明
4-3	(C)	A-2 b	◎	本発明
4-4	(D)	A-2 b	○	本発明
4-5	(A)	A-1 2 b	◎	本発明
4-6	(B)	A-1 2 b	◎	本発明
4-7	(C)	A-1 2 b	◎	本発明
4-8	(D)	A-1 2 b	○	本発明
4-9	(A)	S-1	×	比較例
4-10	(B)	S-1	×	比較例
4-11	(C)	S-1	×	比較例
4-12	(D)	S-1	×	比較例

[0244] 表6より、本発明の金属錯体色素を用いた光電池セルは、比較例の光電池セルと比べて、変換効率が高いことがわかる。特に、本発明の金属錯体色素を試験セル(A)～(C)に使用した場合には特に変換効率が高いことがわかった。

[0245] [実験5]

下記に示すように、酸化チタンの調製又は合成を行い、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。

[0246] (1) 熱処理法による酸化チタン1の調製

市販のアナターゼ型酸化チタン(石原産業(株)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1に変換した。

[0247] (2) 湿式法による酸化チタン2(ブルーカイト型)及び3(ブルーカイト型)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0.25

mol/L（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。

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、得られた酸化チタンは、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 μmであった。

[0248]（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0.25 mol/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℃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500 mL投入し、85℃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1 L/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、得られた酸化チタンは、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 μmであった。

[0249] (色素増感型光電変換素子の作製及び評価)

上記の酸化チタン 1 ～ 3 を半導体として、特開 2000-340269 の図 1 に示す構成を有する光電変換素子を次のように作製した。

ガラス基板上にフッ素ドーパ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。次に表 7 に示す色素の 3×10^{-4} モル濃度のエタノール溶液を調製し、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。

[0250] 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 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 160W 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、その際の変換効率を測定した。結果を表 7 に示す。

なお、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。

[0251] [表 7]

表 7

試料 No.	酸化チタン	増感色素	変換効率	備考
1	酸化チタン 1	A-8 j	○	本発明
2	酸化チタン 2	A-8 j	○	本発明
3	酸化チタン 3	A-8 j	○	本発明
4	酸化チタン 1	C-12 i	○	本発明
5	酸化チタン 2	C-12 i	○	本発明
6	酸化チタン 3	C-12 i	◎	本発明
7	酸化チタン 1	S-1	×	比較例
8	酸化チタン 2	S-1	×	比較例
9	酸化チタン 3	S-1	×	比較例

[0252] 表 7 より、本発明の金属錯体色素を用いた光電変換素子は、変換効率が高いことがわかった。

[0253] [実験 6]

下記に示すように、粒径の異なる酸化チタンを含有する半導体電極を用いて光電気化学電池を作製し、その特性を評価した。

[ペーストの調製]

まず光電気化学電池を構成する半導体電極の半導体層又は光散乱層を形成するためのペーストを以下の手順で調製した。

[0254] (ペースト1の調製)

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）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1を調製した。

[0255] (ペースト2の調製)

球形 TiO_2 粒子1と、別の球形の 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2（ TiO_2 粒子1の質量： TiO_2 粒子2の質量＝30：70）を調製した。

[0256] (ペースト3の調製)

前記ペースト1と、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）とを混合し、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3を調製した。

[0257] (ペースト4の調製)

前記ペースト1と、棒状 TiO_2 粒子1とを混合し、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4を調製した。

[0258] (ペースト5の調製)

前記ペースト1と、棒状 TiO_2 粒子1とを混合し、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5を調製した。

[0259] (ペースト6の調製)

前記ペースト1と、板状のマイカ粒子（直径；100nm、アスペクト比；6、以下、板状マイカ粒子1という）とを混合し、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6を調製した。

[0260]（ペースト7の調製）

前記ペースト1と、棒状のTiO₂粒子（アナターゼ、直径；30nm、アスペクト比；6.3、以下、棒状TiO₂粒子2という）とを混合し、棒状TiO₂粒子2の質量：ペースト1の質量＝30：70のペースト7を調製した。

[0261]（ペースト8の調製）

前記ペースト1と、棒状のTiO₂粒子（アナターゼ、直径；50nm、アスペクト比；6.1、以下、棒状TiO₂粒子3という）とを混合し、棒状TiO₂粒子3の質量：ペースト1の質量＝30：70のペースト8を調製した。

[0262]（ペースト9の調製）

前記ペースト1と、棒状のTiO₂粒子（アナターゼ、直径；75nm、アスペクト比；5.8、以下、棒状TiO₂粒子4という）とを混合し、棒状TiO₂粒子4の質量：ペースト1の質量＝30：70のペースト9を調製した。

[0263]（ペースト10の調製）

前記ペースト1と、棒状のTiO₂粒子（アナターゼ、直径；130nm、アスペクト比；5.2、以下、棒状TiO₂粒子5という）とを混合し、棒状TiO₂粒子5の質量：ペースト1の質量＝30：70のペースト10を調製した。

[0264]（ペースト11）

前記ペースト1と、棒状のTiO₂粒子（アナターゼ、直径；180nm、アスペクト比；5、以下、棒状TiO₂粒子6という）とを混合し、棒状TiO₂粒子6の質量：ペースト1の質量＝30：70のペースト11を調製した。

[0265] (ペースト 1 2 の調製)

前記ペースト 1 と、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）とを混合し、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 1 2 を調製した。

[0266] (ペースト 1 3 の調製)

前記ペースト 1 と、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）とを混合し、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 1 3 を調製した。

[0267] (ペースト 1 4 の調製)

前記ペースト 1 と、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）とを混合し、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 1 4 を調製した。

[0268] [光電気化学電池の作成]

(光電気化学電池 1)

以下に示す手順により、特開 2002-289274 記載の図 5 に示した光電極 1 2 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。

[0269] 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。そして、この SnO_2 導電膜上に、前記ペースト 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、前記ペースト 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。

[0270] 次に、半導体電極に表 8 に示す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 8 に示す色素を、その濃度が $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 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、半導体電極に色素を約 1.5 mmol/m^2 吸着し、光電極を完成させた。

[0271] 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ー S（商品名：「サーリン」）を準備し、特開 2002-289274 記載の図 3 に示すように、光電極 10 と対極 CE とスペーサー 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。

[0272] （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 記載の図 1 に示した光電極 10 及び特開 2002-289274 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極及び光電気化学電池 2 を作製した。

[0273] 前記ペースト 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、前記ペースト 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。

[0274] 前記ペースト 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、前記ペースト 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、色素増感太陽電池 1 と同様にして半導体層上に光散乱層を形成した。

[0275] そして、 SnO_2 導電膜上に、特開 2002-289274 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； $10\text{ 質量}\%$ 、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； $50\text{ 質量}\%$ ）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 とスペーサー 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。

[0276]（光電気化学電池 3）

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 1 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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 記載の図 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 3 を作製した。なお、半導体電極は、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； $5\text{ }\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚； $5\text{ }\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率； $30\text{ 質量}\%$ であった。

[0277]（光電気化学電池 4）

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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； $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 、層厚； $10\text{ }\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚； $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚； $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される板状マイカ粒子 1 の含有率； $20\text{ 質量}\%$ であった。

[0278]（光電気化学電池 5）

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストと

して使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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 TiO_2 粒子 3 の含有率；30 質量％であった。

[0279] (光電気化学電池 6)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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 TiO_2 粒子 4 の含有率；30 質量％であった。

[0280] (光電気化学電池 7)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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。

[0281] (光電気化学電池 8)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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。

[0282] (光電気化学電池 9)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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。

[0283] (光電気化学電池 10)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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。

[0284] (光電気化学電池 11)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 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極及び光電気化学電池 11 を作製した。

[0285] (電気化学電池 12)

半導体電極の製造に際して、前記ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、前記ペースト 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特開 2002-289274 記載の図 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 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。

[0286] [電池特性試験]

電池特性試験を行ない、光電気化学電池 1 ～ 12 について変換効率 η を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ（WACOM 製、商品名 WXS-85H）を用い、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することにより行った。I-V テスターを用いて電流-電圧特性を測定し、エネルギー変換効率（ $\eta/\%$ ）を求めた。その結果を表 8 に示す。

なお、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×として評価した。

[0287]

[表8]

表 8

試料N o .	光電気化学電池	増感色素	変換効率	備考
6-1	1	A-2 b	○	本発明
6-2	2	A-2 b	○	本発明
6-3	3	A-2 b	◎	本発明
6-4	4	A-2 b	◎	本発明
6-5	5	A-2 b	○	本発明
6-6	6	A-2 b	○	本発明
6-7	1	A-1 4 b	◎	本発明
6-8	2	A-1 4 b	◎	本発明
6-9	3	A-1 4 b	◎	本発明
6-10	4	A-1 4 b	◎	本発明
6-11	5	A-1 4 b	○	本発明
6-12	6	A-1 4 b	◎	本発明
6-13	7	A-1 4 b	◎	本発明
6-14	8	A-1 4 b	◎	本発明
6-15	9	A-1 4 b	◎	本発明
6-16	1 0	A-1 4 b	◎	本発明
6-17	1	S-1	×	比較例
6-18	2	S-1	×	比較例
6-19	3	S-1	×	比較例
6-20	4	S-1	×	比較例
6-21	5	S-1	×	比較例
6-22	6	S-1	×	比較例
6-23	7	S-1	×	比較例
6-24	8	S-1	×	比較例
6-25	9	S-1	×	比較例
6-26	1 0	S-1	×	比較例
6-27	1 1	S-1	×	比較例
6-28	1 2	S-1	×	比較例

[0288] 表 8 の通り、本発明の金属錯体色素を用いた電気化学電池は、変換効率が高いことがわかった。

[0289] [実験 7]

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。

[0290] (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。

[0291] (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。

[0292] (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。

[0293] 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2.5wt%の水分を含んでいたため、金属酸化物微粒子粉末は金属アルコキシドとの混合前に450℃のオーブンで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。

[0294] (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。

[0295] 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。

同様に、酸化チタン微粒子とTTIP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。

[0296] 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。

[0297] 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レイヤー厚さは本実施例では0.1~0.6nm程度の範囲にある。概ね0.05~1.3nm程度が本手法による室温製膜に適切な範囲となっていた。

[0298] （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、スペーサーとして粘着テープ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。

[0299] 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。

（乾燥処理）

導電性基板へ塗布した後の膜を大気中室温で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。

[0300] (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185nmと254nmに輝線を持つ4.5W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。

[0301] (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。

[0302] (色素吸着)

増感色素として表9に示す色素を用い、0.5mMのエタノール溶液を調製した。本実施例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増感色素を吸着した。増感色素吸着後の試料はエタノールで洗浄し、風乾した。

[0303] (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 cm^2 とした。電解質溶液には 0.5 M の LiI 、 0.05 M の I_2 、 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。

[0304] 電池性能（変換効率）の評価は、一定フォトン数（ 10^{16} 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。結果を表 9 に示す。

なお、変換効率が 2.5% 以上のものを◎、2.0% 以上 2.5% 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×として評価した。

[0305] [表9]

表 9

試料 No.	TCO基板	酸化チタンの 前処理	増感 色素	UV オゾン	UV	乾燥	変換 効率	備考
7-1	FTO/ガラス	あり	A-2b	○	×	○	◎	本発明
7-2	FTO/ガラス	あり	A-2b	×	○	○	◎	本発明
7-3	FTO/ガラス	あり	A-2b	×	×	○	◎	本発明
7-4	FTO/ガラス	あり	A-2b	×	×	×	○	本発明
7-5	FTO/ガラス	なし	A-2b	×	×	○	○	本発明
7-6	FTO/ガラス	あり	A-2b	○	×	○	◎	本発明
7-7	ITO/PET	あり	A-2b	○	×	○	◎	本発明
7-8	ITO/PET	あり	A-2b	×	×	○	○	本発明
7-9	FTO/ガラス	あり	A-13b	○	×	○	◎	本発明
7-10	FTO/ガラス	あり	A-13b	×	○	○	○	本発明
7-11	FTO/ガラス	あり	A-13b	×	×	○	◎	本発明
7-12	FTO/ガラス	あり	A-13b	×	×	×	○	本発明
7-13	FTO/ガラス	なし	A-13b	×	×	○	○	本発明
7-14	FTO/ガラス	あり	A-13b	○	×	○	○	本発明
7-15	ITO/PET	あり	A-13b	○	×	○	◎	本発明
7-16	ITO/PET	あり	A-13b	×	×	○	◎	本発明
7-17	FTO/ガラス	あり	S-1	○	×	○	×	比較例
7-18	FTO/ガラス	あり	S-1	×	○	○	△	比較例
7-19	FTO/ガラス	あり	S-1	×	×	○	×	比較例
7-20	FTO/ガラス	あり	S-1	×	×	×	×	比較例
7-21	FTO/ガラス	なし	S-1	×	×	○	×	比較例
7-22	FTO/ガラス	あり	S-1	○	×	○	×	比較例
7-23	ITO/PET	あり	S-1	○	×	○	×	比較例
7-24	ITO/PET	あり	S-1	×	×	○	×	比較例

[0306] 表 9 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°C のオープンで 30 分間熱処理）の有無を示す。なお、試料 7-6、7-14 及び 7-22 は、高 T T I P 濃度（酸化チタン：T T I P のモル比が 1 :

0.356) のペーストを用いて作成した試料である。他の試料 (試料 7-1 ~ 7-5, 7-7 ~ 7-13, 7-23 及び 7-24) は全て酸化チタン : TTIP = 1 : 0.0356 のペーストを用いて作成した試料である。

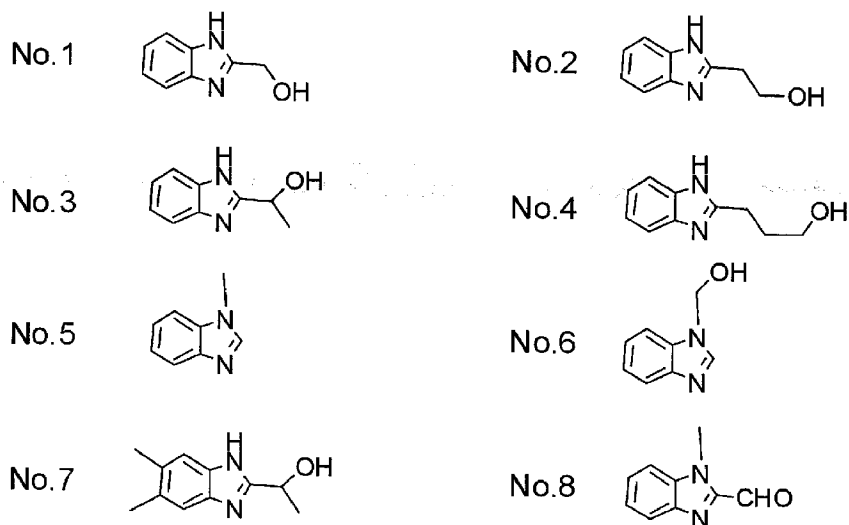
表 9 において、「UV オゾン」、「UV」、「乾燥」の欄はそれぞれ、多孔質膜の形成後、増感色素吸着前における、UV オゾン処理、UV 照射処理、乾燥処理の有無を表す。処理したものが「○」で示し、処理なしのものを「×」で示す。

[0307] 表 9 に示す結果から、本発明の金属錯体色素を使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、UV オゾン処理、UV 照射処理、乾燥処理の有無にかかわらず、変換効率が高いことがわかった。

[0308] [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 0.1 mol/L、ヨウ素 0.05 mol/L、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム 0.62 mol/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 0.5 mol/L になるように別々に添加し、溶解した。

[0309] [化 48]



[0310] 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、導電膜を形成した。この導電膜上にアナターゼ型酸化チタ

ン粒子を含有する分散液（水とアセトニトリルの容量比4：1からなる混合溶媒100ml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32g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、混合して得た、半導体微粒子分散液を塗布し、その後500℃で焼結して厚さ15μmの感光体層を形成した。この感光体層に、No. 1～No. 8のベンズイミダゾール系化合物電解液を、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。

[0311] 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。開放電圧と光電変換効率を測定した。その結果を表10に示した。

開放電圧は、6.3V以上のものを◎、6.0V以上6.3V未満のものを○、5.7V以上6.0V未満のものを△、5.7V未満のものを×として評価した。

変換効率は、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×として評価した。

なお、表10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。

[0312]

[表10]

表 1 0

試料No.	ベンズイミダゾール系化合物	増感色素	開放電圧/V	変換効率	備考
8-1	No. 1	A-3 b	◎	○	本発明
8-2	No. 2	A-3 b	◎	◎	本発明
8-3	No. 3	A-3 b	◎	○	本発明
8-4	No. 4	A-3 b	◎	◎	本発明
8-5	No. 5	A-3 b	◎	◎	本発明
8-6	No. 6	A-3 b	◎	◎	本発明
8-7	No. 7	A-3 b	◎	◎	本発明
8-8	No. 8	A-3 b	◎	○	本発明
8-9	なし	A-3 b	○	○	本発明
8-10	No. 1	S-1	×	×	比較例
8-11	No. 2	S-1	×	×	比較例
8-12	No. 3	S-1	×	×	比較例
8-13	No. 4	S-1	×	×	比較例
8-14	No. 5	S-1	×	×	比較例
8-15	No. 6	S-1	×	×	比較例
8-16	No. 7	S-1	×	×	比較例
8-17	No. 8	S-1	×	×	比較例
8-18	なし	S-1	×	×	比較例

[0313] 表 1 0 の結果から、本発明の金属錯体色素を用いた光電変換素子は、開放電圧及び変換効率のいずれもが高いことがわかる。

[0314] [実験 9]

(光電気化学電池 2 1)

以下に示す手順により、特開 2 0 0 4 - 1 5 2 6 1 3 記載の図 1 に示した光電極 1 0 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 2 0 0 4 - 1 5 2 6 1 3 記載の図 1 に示した色素増感型太陽電池 2 0 と同様の構成を有する光電気化学電池 2 1（半導体電極 2 の受光面 F 2 の面積：1 c m²）を作製した。なお、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」、対極 C E に近い側に配置される層を「第 2 の層」という。

[0315] まず、平均粒子径 2 5 n m の P 2 5 粉末（D e g u s s a 社製、商品名）と、これと粒子径の異なる酸化チタン粒子、P 2 0 0 粉末（平均粒子径：2 0 0 n m、D e g u s s a 社製、商品名）とを用い、P 2 5 と P 2 0 0 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。

[0316] さらに、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。

[0317] 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：700nm）を形成した透明電極（厚さ：1.1mm）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をバーコートで塗布し、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。

[0318] 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；1.0cm²、第1層と第2層の合計厚さ：10μm（第1の層の厚さ：3μm、第2の層の厚さ：7μm））を形成し、増感色素を含有していない状態の光電極を作製した。

[0319] 次に、増感色素として表11に示す増感色素のエタノール溶液（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を浸漬し、80℃の温度条件のもとで20時間放置し、増感色素を吸着させた。その後、開放電圧 V_{oc} を向上させるために、色素吸着後の半導体電極を4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液に15分浸漬した後、25℃に保持した窒素気流中において乾燥させ、上記光電極10を完成させた。

[0320] 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℃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。

[0321] 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。

[0322] 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 記載の図 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。

[0323] 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 21 を完成させた。

[0324] （光電気化学電池 22）

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 21 と同様の手順及び条件で光電気化学電池 22 を作製した。

[0325] （光電気化学電池 23）

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 21 と同様の手順及び条件で光電気化学電池 23 を作製した。

[0326] （電気化学電池 24）

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 2 1 と同様の手順及び条件で光電気化学電池 2 4 を作製した。

[0327] (電池特性評価試験)

以下の手順により、光電気化学電池 2 1 ～ 2 4 について、光電変換効率 (η (%)) を測定した。

[0328] 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 (AM 1.5) 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。

[0329] 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、これらから光電変換効率 η [%] を求めた。得られた結果を表 1 1 (1 Sun の照射条件) の「fresh」として示す。また、 60°C 、1 Sun 照射で、 10Ω 負荷での作動条件で光電気化学電池 2 1 ～ 2 4 の光電変換効率 η [%] の 80°C で 300 時間経過後に調べた耐久性評価試験の結果も表 1 1 に示した。

なお、Fresh の変換効率は、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×として評価した。

[0330] [表11]

表 1 1

試料 No.	光電気化学電池	増感色素	変換効率		備考
			fresh	300h 後 減少率、%	
9-1	2 1	A-2 b	◎	7	本発明
9-2	2 2	A-2 b	◎	6	本発明
9-3	2 3	A-2 b	◎	9	本発明
9-4	2 4	A-2 b	◎	8	本発明
9-5	2 1	S-1	×	44	比較例
9-6	2 2	S-1	×	55	比較例
9-7	2 3	S-1	×	43	比較例
9-8	2 4	S-1	×	56	比較例

[0331] 表 1 1 に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた光電気化学電池は、電解質にヨウ化亜鉛を添加した場合でも変換効率及び耐

久性に優れることがわかった。

[0332] [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 200 ml 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、商品名：Degussa P-25）15 g、水 45 g、分散剤（アルドリッチ社製、商品名：Triton X-100）1 g、直径 0.5 mm のジルコニアビーズ（ニッカトー社製）30 g 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 1500 rpm 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 $2.5 \mu\text{m}$ 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。

[0333] 2. 色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極 A）の作製

フッ素をドーピングした酸化スズを被覆した $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の導電性ガラス板（旭ガラス（株）製、商品名：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 F P-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 12 に示す増感色素のエタノール溶液（濃度： $3 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$ ）に 3 時間浸漬した。増感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、増感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 $0.1 \sim 10 \text{ mmol} / \text{m}^2$ の範囲内であった。

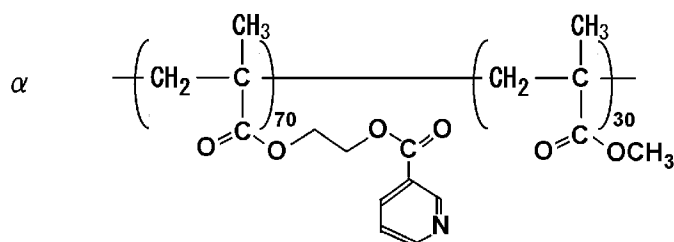
[0334] 3. 色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池 a～c の 3 タイプの色素増感太陽電池を以下の方法で作製した。これらの色素増感太陽電池において、表 1 2 に示す増感色素、下記窒素含有高分子 α 及び下記求電子剤 β を用いて、試料番号 1 0 - 1 ～ 1 0 - 1 5 を得た。

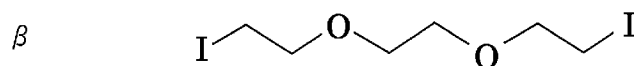
(a) 色素増感太陽電池 a の作製

溶媒としては、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 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 - 3 - ヘキシルイミダゾリウムのヨウ素塩を加えて、0. 5 m o l / L の電解質塩および 0. 0 5 m o l / 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、下記窒素含有高分子化合物 α を 1 0 質量部加えた。さらに下記窒素含有高分子化合物 α の反応性窒素原子に対する下記求電子剤 β を 0. 1 モル混合し、均一な反応溶液とした。

[0335] [化49]



[0336] [化50]



[0337] 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 2000-323190 号公報の図 2 に示す通り、導電性ガラス板 10 の導電層 12 上に、色素増感酸化チタン微粒子層 20、電解質層 30、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色素増感太陽電池 a-1（試料番号 10-1）を得た。

また色素を表 12 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、色素増感太陽電池 a-2～a-5 を得た。

[0338] (b) 色素増感太陽電池 b の作製

前述のようにして増感色素を吸着させた酸化チタン微粒子層からなる電極 A (20 mm×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、色素増感太陽電池 b-1（試料番号 10-2）を作製した。また、色素を表 12 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、色素増感太陽電池 b-2～b-5 を得た。

[0339] (c) 色素増感太陽電池 c の作製（特開平 9-27352 号公報に記載の電解質）

前述のようにして増感色素を吸着させ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

気に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、色素増感太陽電池c-1（試料番号10-3）を得た。また色素を表12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～c-5を得た。

[0340] 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）およびシャープカットフィルター（商品名：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89mW/cm²とした。

[0341] 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）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（ η ）の初期値（fresh）と、300時間連続照射時の変換効率の低下率をまとめて表12に示す。

なお、Freshの変換効率は、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×として評価した。

[0342]

[表12]

表 1 2

試料 No.	光電気 化学電池	窒素含有 高分子	求電 子剤	増感色素	変換効率		備考
					fresh	300h後 低下率(%)	
10-1	a-1	α	β	C-12b	○	10	本発明
10-2	b-1	なし	なし	C-12b	○	14	本発明
10-3	c-1	なし	なし	C-12b	○	17	本発明
10-4	a-2	α	β	D-9b	○	13	本発明
10-5	b-2	なし	なし	C-9b	○	16	本発明
10-6	c-2	なし	なし	D-9b	○	15	本発明
10-7	a-3	α	β	E-12j	○	11	本発明
10-8	b-3	なし	なし	E-12j	○	12	本発明
10-9	c-3	なし	なし	E-12j	○	17	本発明
10-10	a-4	α	β	S-1	×	51	比較例
10-11	b-4	なし	なし	S-1	×	54	比較例
10-12	c-4	なし	なし	S-1	×	69	比較例
10-13	a-5	α	β	S-2	×	59	比較例
10-14	b-5	なし	なし	S-2	×	61	比較例
10-15	c-5	なし	なし	S-2	×	64	比較例

[0343] 表 1 2 に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体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も低く、優れた耐久性を示した

[0344] [実験 1 1]

ゾルー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。これに本発明の金属錯体色素 A-2b、又は比較色素 S-1 の 10⁻⁴ mol/L エタノール溶液中に浸漬することで、色素を吸着させた。

100mg の 2, 2', 7, 7'-テトラキス(ジフェニルアミノ)-9, 9'-スプロピルフルオレンを 5ml のクロロホルムに溶解した。溶液を染料表面にそれを軽く塗ることによって、この溶液を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'-スプロピルフルオレンの層を適用した。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。

このように調製した試料を高圧ランプ、光学フィルター、レンズ及びマウンティングを含む光学装置に取り付けた。フィルターの使用及びレンズの移動によって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 430 nm 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。

金の層及び 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 $\text{S}-1$ を用いた試料では約 90 nA の電流を生じたが、本発明の金属錯体色素 $\text{A}-2\text{ b}$ を用いた試料では約 190 nA の電流を生じた。

この結果より、本発明の金属錯体色素を用いた光電気化学電池は、変換効率に優れることがわかる。

なお、どちらの試料の場合も照射しないと電流は消失した。

[0345] [実験 1 2]

特開 $2000-90989$ の実施例 1 と同様に作成したタンデムセルにおいても、比較色素 $\text{S}-1$ を用いた光電気化学電池に比べ、本発明の金属錯体色素 $\text{A}-2\text{ b}$ を用いた光電気化学電池では変換効率が高いことが確認できた。

[0346] [実験 1 3]

チタンイソプロポキシド 125 ml を 0.1 M -硝酸水溶液（キシダ化学株式会社製） 750 ml に滴下し、 80°C 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°C 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 20 nm の酸化チタン粒子を含むコロイド溶液を得た。

[0347] 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 $10\text{ wt}\%$ 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重量比で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。

[0348] 透明導電膜として SnO_2 膜を形成したガラス基板の透明導電膜側に、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、面積 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 程度の塗膜を得た。この塗膜を 120°C で30分間予備乾燥し、さらに酸素雰囲気下、 500°C で30分間焼成し、第1層多孔質光電変換層の第1層多孔質半導体層となる、膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の酸化チタン膜を形成した。

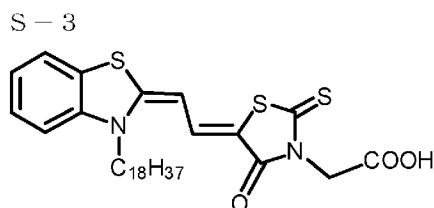
[0349] 次に、市販の酸化チタン微粒子（テイカ社製、製品名：TITANIX JA-1、粒径約 180 nm ） 4.0 g と酸化マグネシウム粉末（キシダ化学株式会社製） 0.4 g を蒸留水 20 ml に入れ、塩酸で $\text{pH}=1$ に調整した。さらに、ジルコニアビーズを加え、この混合溶液をペイントシェイカーで8時間分散処理した。その後、ポリエチレングレコール（キシダ化学株式会社製、重量平均分子量：200000）を酸化チタンに対する重量比で40%添加し、攪拌することにより、酸化チタン粒子が分散した懸濁液を得た。

[0350] 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の第1層多孔質半導体層上に、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、塗膜を得た。この塗膜を 80°C で20分間予備乾燥し、さらに酸素雰囲気下、約 500°C で60分間焼成し、第2層多孔質光電変換層の第2層多孔質半導体層となる、膜厚が $22\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0351] 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、下記式で表されるメロシアニン系色素S-3をエタノールに溶解して、濃度 $3 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ の第1色素の吸着用色素溶液を調製した。

[0352]

[化51]



[0353] 透明導電膜と多孔質半導体層とを具備したガラス基板を、約50℃に加温した第1色素の吸着用色素溶液に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、ガラス基板を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。次いで、ガラス基板を0.5N-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第1色素を脱着した。さらに、ガラス基板を約60℃で約20分間乾燥させた。

[0354] 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、前記比較色素S-1又は本発明の金属錯体色素A-12bをエタノールに溶解して、濃度 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の第2色素の吸着用色素溶液を調製した。

[0355] 透明導電膜と多孔質半導体層と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℃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%（比較色素S-1を使用した場合）、85%（本発明の金属錯体色素A-12bを使用した場合）であった。

[0356] 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 mol/L 、ヨウ化リチウムが濃度 0.1 mol/L 、ヨウ素が濃度 0.05 mol/L 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、色素増感型光電気化学電池を完成した。

[0357] また、第2層多孔質半導体層を第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、ヘイズ率を測定した。その結果、多孔質光電変換層のヘイズ率は15%（比較色素S-1を使用した場合）、16%（本発明の金属錯体色素A-12bを使用した場合）であった。

[0358] 得られた光電気化学電池を測定条件：AM-1.5（100mW/cm²）で評価した結果を表13に示した。

なお、変換効率は、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×として評価した。

[0359] [表13]

表13

試料番号	酸化チタン膜	第1色素	第2色素	変換効率	備考
11-1	1	S-3	A-12b	◎	本発明
11-2	1	S-3	S-1	△	比較例
11-3	2	S-3	A-12b	◎	本発明
11-4	2	S-3	S-1	×	比較例

[0360] 表13に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた光電気化学電池は、光電変換効率に優れることがわかる。

[0361] [実験14]

市販の酸化チタン粒子（テイカ社製、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20ml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°C で30分予備乾燥した後、電気炉で 500°C で40分間焼成し、ガラス板上に酸化チタン膜（半導体材料）を形成した。

これとは別に、表14に示す増感色素をエタノールに溶解して光増感色素溶液を得た。この光増感色素溶液の濃度は $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であった。

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°C で60分間色素吸着を行った後、乾燥することにより、ガラス板上に半導体材料及び増感色素からなる光電変換層を形成した。さらに、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。さらに、分子間電荷移動錯体としてのエチルカルバゾール1.95g及び5-ニトロナフトキノン2.03gを100mLアセトンに溶解して、得られた溶液を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（対極）を蒸着して光電変換素子を得た。

[0362] 得られた光電変換素子にソーラーシミュレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射した。結果を表14に示した。

なお、変換効率は、1.5%以上のものを◎、1.0%以上1.5%未満のものを○、0.5%以上1.0%未満のものを△、0.5%未満のものを×として評価した。

[0363] [表14]

表14

試料番号	増感色素	変換効率	備考
12-1	A-2b	◎	本発明
12-2	A-3c	○	本発明
12-3	C-12b	◎	本発明
12-4	S-1	×	比較例

[0364] 表14に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた

光電気化学電池は、変換効率に優れることがわかる。

[0365] [実験 15]

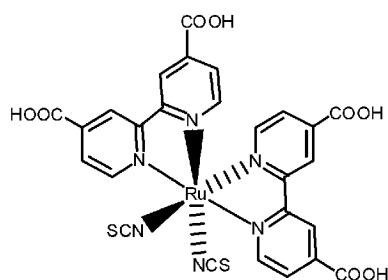
(1) 第 1 光電変換層の形成

市販の酸化チタン粒子（テイカ社製、平均粒径 30 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 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。

[0366] これとは別に、下記 S-4 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。

[0367] [化52]

S-4



[0368] この色素の濃度は 3×10^{-4} モルであった。

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、第 1 光電変換層を形成し、試料 A を得た。

[0369] (2) 第 2 光電変換層の形成

市販の酸化ニッケル粒子（キシダ化学社製、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 とを、ガラスビーズを使用して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成

した。次いで、この酸化ニッケル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°C で30分予備乾燥した後、電気炉で 300°C で30分間焼成し、酸化ニッケル膜を得た。

[0370] これとは別に、表15に示す増感色素をジメチルスルホキシドに溶解した。この色素の濃度は 1×10^{-4} モルであった。

次に、この溶液中に膜状の酸化ニッケルを形成した前記のガラス板を入れ、 70°C で60分間色素吸着を行ってから乾燥し、第2光電変換層を形成し、試料Bを得た。

[0371] (3) 光電変換素子の作成

前記の試料A上に試料Bを位置させる。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、光電変換素子（素子構成C）を作成した。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 mol/L 、 0.06 mol/L となるように溶解したものをを用いた。

[0372] また、前記の試料Aを一方の電極として備え、対極として白金を担持した透明導電性ガラス板と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、光電変換素子（素子構成D）を作成した。

[0373] 得られた光電変換素子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、変換効率を測定した。その結果を表15に示す。

なお、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×として評価した。

[0374]

[表15]

表 1 5

試料番号	素子構成	第 1 増感色素	第 2 増感色素	変換効率	備考
13-1	C	S-4	C-1 b	◎	本発明
13-2	C	S-4	D-1 3 b	◎	本発明
13-3	C	S-4	S-1	×	比較例
13-4	D	S-4	—	×	参考例

[0375] 表 1 5 に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた光電気化学電池は、変換効率に優れることがわかる。さらに、本発明の金属錯体色素の他に別の増感色素を併用することにより、変換効率がさらに向上することがわかる。

[0376] [実験 1 6]

高分子電解質を用いた色素増感型光電気化学電池の作製した例について説明する。

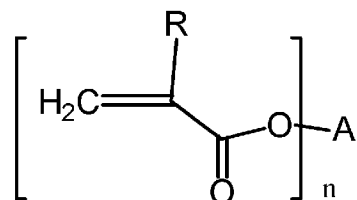
[0377] 酸化チタン膜を作製する塗液は、市販の酸化チタン粒子（テイカ社製、商品名 AMT-600、アナターゼ型結晶、平均粒径 30 nm、比表面積 50 m²/g）4.0 g とジエチレングリコールモノメチルエーテル 20 mL とをガラスビーズを使用し、ペイントシェイカーで 7 時間分散させ、酸化チタン懸濁液を調製した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレードを用いて、11 μm 程度の膜厚、10 mm × 10 mm 程度の面積で、SnO₂ を透明導電膜としてガラス基板上に作製された基板上に、透明導電膜側に塗布し、100 °C で 30 分間予備乾燥した後、460 °C で 40 分間酸素下で焼成し、その結果、膜厚が 8 μm 程度の酸化チタン膜を作製した。

[0378] 次に表 1 6 に示す増感色素を無水エタノールに濃度 3×10^{-4} mol/L 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を上述で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 °C で約 20 分間乾燥させた。

[0379] 次に、下記一般式（１０５）で表されるモノマー単位のうち、Rをメチル基、Aを８個のポリエチレンオキシド基と２個のポリプロピレンオキシド基であるモノマーを中心核とした、ブタンテトライル基により構成されるモノマー単位を使用し、モノマー溶液を調製した。

[0380] [化53]

一般式（１０５）



（式中、Rは水素原子又はメチル基であり、Aはエステル基と炭素原子で結合している残基であり、nは２～４の整数を表す。）

このモノマー単位をプロピレンカーボネート（以下、PCと記載する）に２０ｗｔ％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）をモノマー単位に対して１ｗｔ％の濃度で溶解させモノマー溶液を作製する。このモノマー溶液を以下に示す手順に従って、上述の酸化チタン膜に含浸させた。

真空容器内にビーカー等の容器を設置し、その中に透明導電膜を具備した透明基板上の酸化チタン膜Aを入れ、ロータリーポンプで約１０分間真空引きする。

真空容器内を真空状態に保ちながらモノマー溶液をビーカー内に注入し、約１５分間含浸させ酸化チタン中にモノマー溶液を十分に染み込ます。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にて固定する。その後、約８５℃で３０分間加熱することにより、熱重合させ高分子化合物を作製する。

[0381] 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する。酸化還元性電解液は、PCを溶媒として濃度０．５ｍｏｌ／Ｌのヨウ化リチウムと濃度０．０５ｍｏｌ／Ｌ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。

[0382] 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。

また、酸化チタン膜を色素吸着後、モノマー処理を行わずに、PCを溶媒として濃度0.5mol/Lのヨウ化リチウムと濃度0.05mol/L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。

[0383] 素子A、Bを用いて、ソーラーシミュレーターで1000W/m²の強度の光を照射し、変換効率を測定した。結果を表16に示した。

なお、変換効率は、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×として評価した。

[0384] [表16]

表16

試料番号	素子	増感色素	変換効率	備考
14-1	A	D-2b	◎	本発明
14-2	B	D-2b	◎	本発明
14-3	A	S-1	×	比較例
14-4	B	S-1	△	比較例

[0385] 表16に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた光電変換素子は、変換効率に優れることがわかる。

[0386] [実験17]

(光電変換素子の作製)

図1に示す光電変換素子10を以下のようにして作製した。

実施例1と同様にして、絶縁性多孔体を形成した受光電極、及び対極として炭素電極を形成した。

次に、下記表17に記載された増感色素（複数混合又は単独）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。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。このようにして得られる感光体層の厚さは10 μ m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(0.5mol/L)、ヨウ素(0.1mol/L)のメトキシプロピオニトリル溶液を用いた。

[0387] (変換効率の測定)

得られた光電気化学電池の変換効率を実験1と同様に測定した。その結果を表17に示す。

なお、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×として評価した。

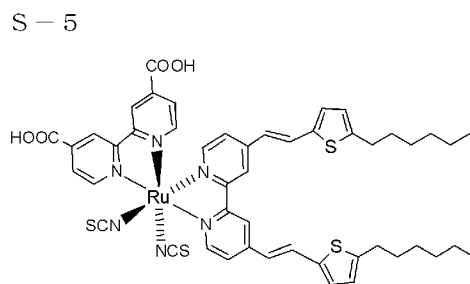
[0388] [表17]

表17

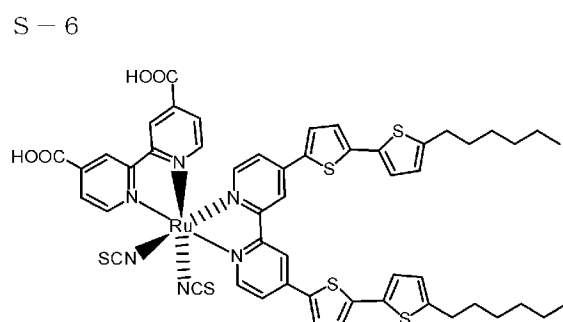
試料 No.	増感色素1 (吸着溶液濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L)	増感色素2 (吸着溶液濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L)	変換 効率	備考
1	S-5 (1)	A-12b (0.1)	◎	本発明
2	S-5 (1)	A-13a (0.5)	◎	本発明
3	S-5 (1)	C-14c (0.1)	◎	本発明
4	S-6 (1)	A-12b (0.1)	◎	本発明
5	S-6 (1)	A-13a (0.5)	◎	本発明
6	S-6 (1)	C-14c (0.1)	◎	本発明
7	S-5 (1)	S-1 (0.1)	×	比較例
8	S-6 (1)	S-1 (0.1)	×	比較例
9	S-5 (1)	なし	×	比較例
10	S-6 (1)	なし	×	比較例

[0389] 増感色素S-5、S-6の構造は以下に示した。

[0390] [化54]



[0391] [化55]



[0392] 表 1 7 に示した結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた光電気化学電池は、変換効率に優れることがわかる。さらに、本発明の金属錯体色素の他に別の増感色素を併用することにより、変換効率がさらに向上することがわかる。

[0393] [実験 1 8]

1. 電極 1 A の作製

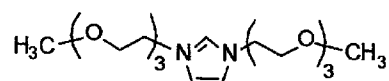
酸化チタン微粒子層に吸着させる増感色素を表 1 8 に示す増感色素に変えた以外は、実験 1 0 と同様にして電極 1 A を作製した。

[0394] 2. 色素増感太陽電池の作製

上述のようにして増感色素を吸着させた酸化チタン微粒子層からなる電極 1 A (20 mm × 20 mm) を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、下記ヘテロ環 4 級塩化合物を 98 質量%及びヨウ素を 2 質量%含有する電解質組成物を浸透させて、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 1 (ガラスの透明基板上に導電層が設層さ

れたもの)、感光体層 2、電荷移動体層 3、白金からなる対極 4 及びガラスの透明基板(図示せず)を順に積層し、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 μm のガラス球体がほぼ均一に分散された封止剤で封止した色素増感太陽電池を作製した。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浸透させることが困難な場合は、電解質組成物を 50℃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色素増感太陽電池を作製した。

[0395] [化56]



[0396] 3. 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(Oriel社製)及びシャープカットフィルター(商品名: Kennkoll-37)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70mW/cm²であった。この模擬太陽光を、50℃で上記のようにして作製した色素増感太陽電池16-1~16-10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18に示す。

[0397]

[表18]

表 1 8

試料 No.	増感 色素	変換 効率(%)	暗所保存後の変換 効率の低下率(%)	連続光照射後の変換 効率の低下率(%)	備考
1 6 - 1	A - 2 b	5 . 6	1 3	1 7	本発明
1 6 - 2	A - 1 2 j	5 . 4	1 5	1 2	本発明
1 6 - 3	B - 3 a	5 . 0	1 9	1 8	本発明
1 6 - 4	C - 2 b	5 . 5	1 4	1 8	本発明
1 6 - 5	D - 2 b	5 . 7	1 5	1 6	本発明
1 6 - 6	D - 3 b	5 . 9	1 3	1 2	本発明
1 6 - 7	E - 1 2 b	6 . 3	1 4	1 6	本発明
1 6 - 8	S - 1	2 . 8	5 6	5 3	比較例
1 6 - 9	S - 2	2 . 5	6 2	5 8	比較例

[0398] 表 1 8 より、本発明の金属錯体色素を用いて作製された色素増感太陽電池 1 6 - 1 ~ 1 6 - 7 は、変換効率の初期値が、色素増感太陽電池 1 6 - 8 ~ 1 6 - 9 と比べていずれも高い値を示した。さらに、暗所保存後及び連続光照射後の変換効率の低下率が、色素増感太陽電池 1 6 - 8 ~ 1 6 - 1 0 と比べて低く、耐久性が優れていることがわかった。

[0399] 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。

[0400] 本願は、2 0 1 0 年 8 月 3 日に日本国で特許出願された特願 2 0 1 0 - 1 7 4 3 1 5 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

- [0401] 1 導電性支持体
 2 感光体層
 2 1 色素
 2 2 半導体微粒子
 3 電荷移動体層
 4 対極
 5 受光電極

6 回路

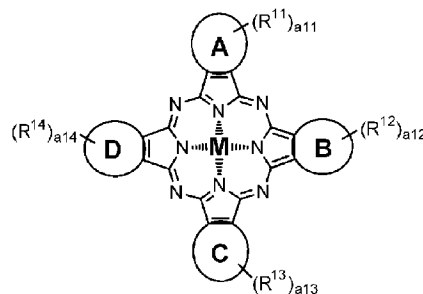
1 0 光電変換素子

1 0 0 光電気化学電池

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される金属錯体色素。

[化1]



一般式(1)

（一般式（１）において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は置換基を表し、そのうち少なくとも１つは酸性基を表す。 $a_{11} \sim a_{14}$ は１以上の正の整数を表す。Mは、金属、金属酸化物、又は金属塩化物を表す。A～Dは芳香環を表す。前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環は、ジフェニルベンゼン環、ナフタレン環、フェニルナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、チアゾリルベンゼン環、イミダゾリルベンゼン環、１，３，４－チアジアゾリルベンゼン環、３－チアゾリルナフタレン環、ベンゾチアゾール環、 π 電子不足系ヘテロ芳香環、又は π 電子不足系ヘテロ芳香環が結合したベンゼン環もしくはナフタレン環を表す。）

[請求項2] 一般式（１）において、前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環が、 π 電子不足系ヘテロ芳香環、又は π 電子不足系ヘテロ芳香環が結合したベンゼン環若しくはナフタレン環である、請求項１記載の金属錯体色素。

[請求項3] 一般式（１）において、前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有する芳香環の数が、１つ又は２つであることを特徴とする、請求項１又は２記載の金属錯体色素。

[請求項4] 一般式（１）において、前記A～Dの芳香環のうち、酸性基を有さない芳香環が、それぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環、アントラ

セン環、フェナントレン環、チオフェン環、又はベンゾチオフェン環である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の金属錯体色素。

[請求項5] 一般式 (1) において、前記酸性基がカルボキシル基であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の金属錯体色素。

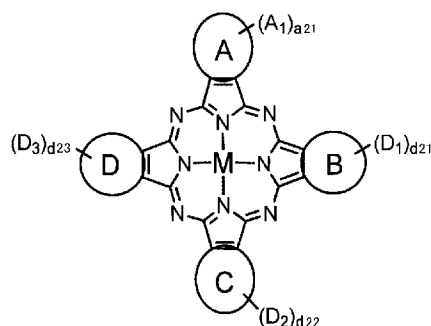
[請求項6] 一般式 (1) において、前記酸性基以外の $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基が、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基又はアリールシリル基、ヘテロアリールシリル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の金属錯体色素。

[請求項7] 一般式 (1) において、 $a_{11} \sim a_{14}$ がそれぞれ独立に 1～4 の整数であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の金属錯体色素。

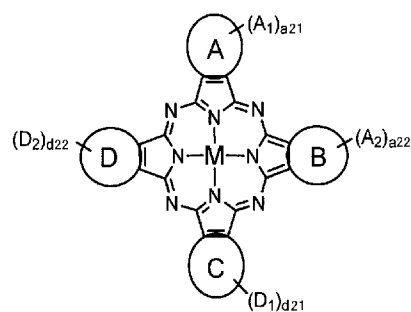
[請求項8] 一般式 (1) において、M が、銅、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄、コバルト、ケイ素、パラジウム、クロロアルミニウム、マグネシウム、ガリウム、チタニルオキシ、又はバナジルオキシである、請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の金属錯体色素。

[請求項9] 一般式 (1) で表される金属錯体色素が下記一般式 (8) 又は (9) で表される金属錯体色素である、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の金属錯体色素。

[化2]



一般式 (8)



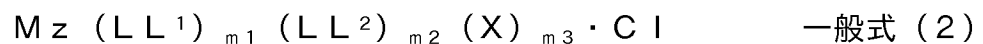
一般式 (9)

(一般式(8)及び(9)において、A～Dは芳香環を表す。A₁及びA₂は、それぞれ独立に酸性基を表す。D₁～D₃はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基又はアリールシリル基、ヘテロアリールシリル基を表す。a₂₁～a₂₂は1以上の整数を表す。d₂₁～d₂₃は1以上の正の整数を表す。Mは金属、金属酸化物又は金属塩化物を表す。)

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項記載の金属錯体色素からなる光電変換素子用色素。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項記載の金属錯体色素と半導体微粒子とを有する感光体層を具備した、光電変換素子。

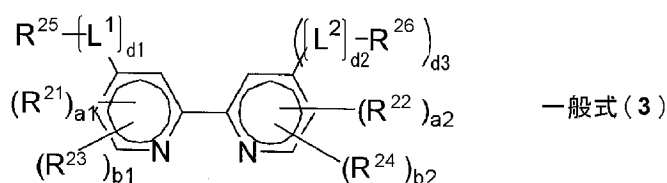
[請求項12] 前記感光体層が、下記一般式(2)で表される金属錯体色素をさらに含む、請求項11記載の光電変換素子。



[一般式(2)において、M_zは金属原子を表し、L L¹は下記一般式(3)で表される2座又は3座の配位子を表し、L L²は下記一般式(4)で表される2座又は3座の配位子を表す。Xはアシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する1座又は2座の配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン、1,3-ジケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミ

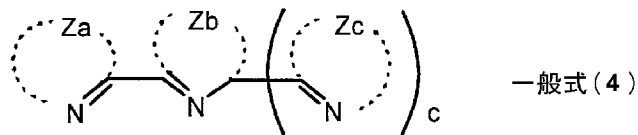
ド及びチオ尿素からなる群より選ばれる1座又は2座の配位子を表す。 m_1 は0～3の整数を表し、 m_1 が2以上のとき、 $L L^1$ は同じでも異なってもよい。 m_2 は1～3の整数を表し、 m_2 が2以上のとき、 $L L^2$ は同じでも異なってもよい。 m_3 は0～3の整数を表し、 m_3 が2以上のとき、 X は同じでも異なってもよく、 X 同士が連結していてもよい。 C_1 は一般式(2)において、電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

[化3]



一般式(3)において、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に酸性基を表す。 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に置換基を表し、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。 d_1 及び d_2 はそれぞれ0～5の整数を表す。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、エテニレン基、エチニレン基及び2価のヘテロ環基からなる群から選ばれる少なくとも1つからなる共役鎖を表す。 a_1 及び a_2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、 a_1 が2以上のとき R^{21} は同じでも異なってもよく、 a_2 が2以上のとき R^{22} は同じでも異なってもよい。 b_1 及び b_2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、 b_1 が2以上のとき R^{23} は同じでも異なってもよく、 R^{23} は互いに連結して環を形成してもよい。 b_2 が2以上のとき R^{24} は同じでも異なってもよく、 R^{24} は互いに連結して環を形成してもよい。 b_1 及び b_2 が共に1以上のとき、 R^{23} と R^{24} が連結して環を形成してもよい。 d_3 は0又は1を表す。

[化4]



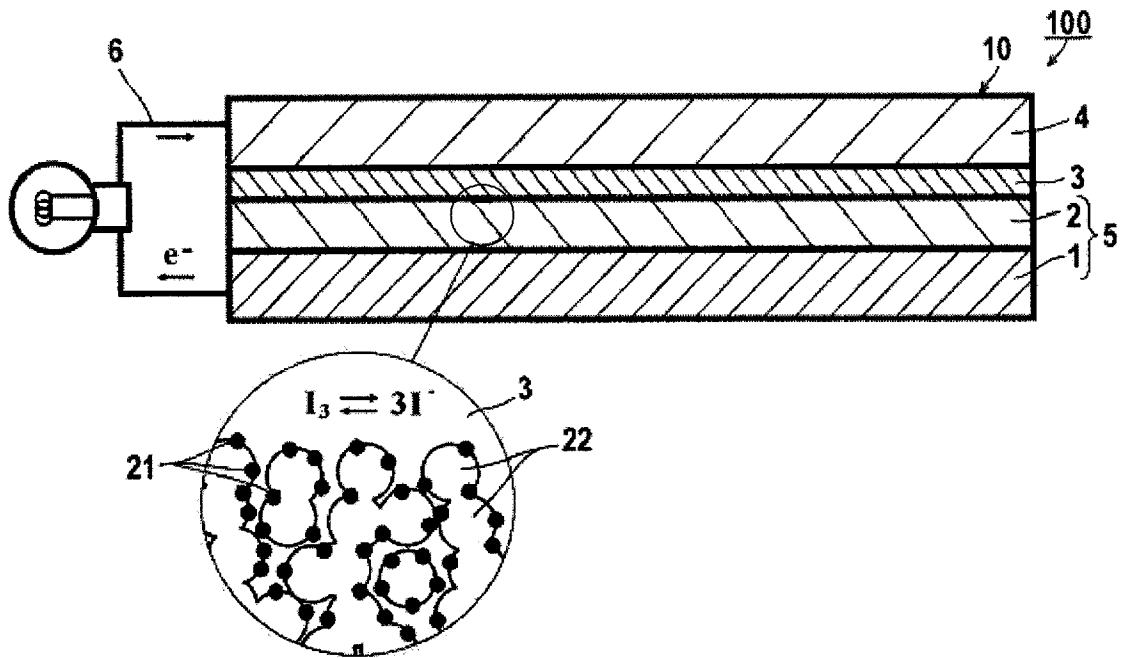
一般式(4)において、Z_a、Z_b及びZ_cはそれぞれ独立に、5又は6員環を形成しうる非金属原子群を表し、cは0又は1を表す。ただし、Z_a、Z_b及びZ_cが形成する環のうち少なくとも1つは酸性基を有する。]

[請求項13] 導電性支持体上に、前記感光体層、電荷移動体及び対極をこの順序で積層した構造を有する、請求項11又は12記載の光電変換素子。

[請求項14] 前記金属錯体色素が前記半導体微粒子に吸着したことを特徴とする請求項11～13のいずれか1項記載の光電変換素子。

[請求項15] 請求項11～14のいずれか1項記載の光電変換素子を備えることを特徴とする光電気化学電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B47/08(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)

C09B47/08, 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.
X 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, Fig.1	1,3-9 1,3-15
X Y	Robert P. Hammer et al., "Asymmetrical, Water-Soluble Phthalocyanine Dyes for Covalent Labeling of Oligonucleotides", Bioconjugate Chemistry, 2002, Vol.13, p.1244-1252, particularly, VIIa	1,3-5,7-8 1,3-15
X Y	Xiaobing Wang et al., "Synthesis, spectral and aggregation properties of a novel water-soluble tricarboxynaphthalocyaninatozinc", Dyes and Pigments, 1999, Vol.41, p.193-198, particularly, compound 7 (Scheme1)	1,3-5,7-8 1,3-15



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/JP2011/067005

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-074003 A (Sharp Corp.), 16 March 1999 (16.03.1999), claims; example 7 & EP 887817 A2 & DE 69839541 A & US 6043428 A	1, 3-5, 7-11, 13-15 1, 3-15
X Y	JP 64-032270 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 February 1989 (02.02.1989), compounds (s), (u) (Family: none)	1, 3-5, 7-8 1, 3-15
A	WO 2010/050574 A1 (Fujifilm Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims (Family: none)	1-15
P, X	WO 2010/136178 A1 (CORUS UK LTD.), 02 December 2010 (02.12.2010), fig. 8 (Family: none)	1, 3-5, 7-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09B47/08(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. C09B47/08, 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	
X 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 Fig.1	1,3-9 1,3-15	
X Y	Robert P. Hammer et al., "Asymmetrical, Water-Soluble Phthalocyanine Dyes for Covalent Labeling of Oligonucleotides", Bioconjugate Chemistry, 2002, Vol.13, p.1244-1252, 特に VIIa	1,3-5,7-8 1,3-15	
☒ 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	

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
X Y	Xiaobing Wang et al., "Synthesis, spectral and aggregation properties of a novel water-soluble tetracarboxynaphthalocyaninatozinc", Dyes and Pigments, 1999, Vol. 41, p. 193-198, 特に化合物 7 (Scheme1)	1, 3-5, 7-8 1, 3-15
X Y	JP 11-074003 A (シャープ株式会社) 1999. 03. 16, 特許請求の範囲, 実施例 7, & EP 887817 A2 & DE 69839541 A & US 6043428 A	1, 3-5, 7-11, 13-15 1, 3-15
X Y	JP 64-032270 A (東洋インキ製造株式会社) 1989. 02. 02, 化合物 (s), (u) , (ファミリーなし)	1, 3-5, 7-8 1, 3-15
A	WO 2010/050574 A1 (富士フイルム株式会社) 2010. 05. 06, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-15
P, X	WO 2010/136178 A1 (CORUS UK LIMITED) 2010. 12. 02, Fig8, (ファミリーなし)	1, 3-5, 7-9