

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-144688

(P2012-144688A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 9 B 23/00 (2006.01)	C O 9 B 23/00 L	4 H O 5 6
H O 1 M 14/00 (2006.01)	C O 9 B 23/00 M	5 H O 3 2
	H O 1 M 14/00 P	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 69 頁)

(21) 出願番号	特願2011-59911 (P2011-59911)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成23年3月17日 (2011.3.17)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-124020 (P2010-124020)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成22年5月31日 (2010.5.31)	(74) 代理人	100076439
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2010-287040 (P2010-287040)	(74) 代理人	100156797
(32) 優先日	平成22年12月24日 (2010.12.24)		弁理士 梅山 謙介
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100131288
			弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	佐藤 寛敬
			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
		(72) 発明者	薄 達也
			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

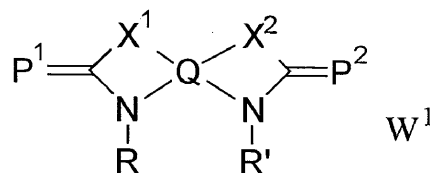
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子、光電気化学電池、光電変換素子用色素及び光電変換素子用色素溶液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】変換効率が高く、さらに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し、光電変換素子用色素及び光電変換素子用色素溶液を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表される色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子であって、前記色素が炭素数5～18の脂肪族基を有する下記一般式(1)で表される化合物の色素を含有する光電変換素子。



一般式(1)

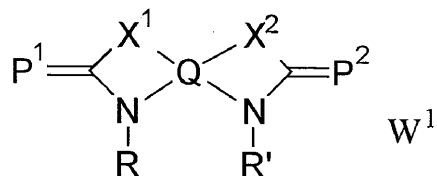
〔一般式(1)において、Qは4価の芳香族基を示し、X¹、X²はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又はCR¹R²を表す。ここでR¹、R²はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R、R'はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。P¹、P²はそれぞれ独立に色素残基を表す。W¹は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子であって、前記色素が炭素数 5 ～ 18 の脂肪族基を有する下記一般式（１）で表される化合物の色素を含有することを特徴とする光電変換素子。

【化 1】



10

一般式(1)

〔一般式（１）において、Qは４価の芳香族基を示し、X^１、X^２はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又はC R^１ R^２を表す。ここでR^１、R^２はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。R、R'はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。P^１、P^２はそれぞれ独立に色素残基を表す。W^１は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。〕

20

【請求項 2】

前記炭素数 5 ～ 18 の脂肪族基が分岐アルキル基であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子。

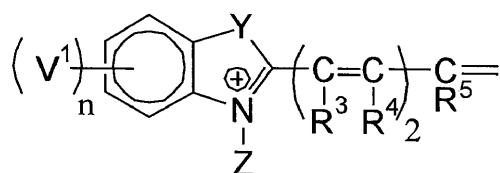
【請求項 3】

前記一般式（１）中のQが、ベンゼン環又はナフタレン環を表すことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記一般式（１）中のP^１及びP^２がそれぞれ独立に、下記一般式（２）又は（３）で表されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

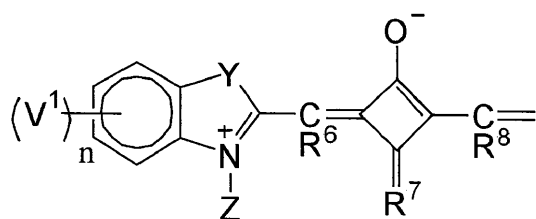
【化 2】



一般式 (2)

30

【化 3】



一般式(3)

40

〔一般式（２）及び（３）において、V^１は水素原子又は置換基を表す。nは０～４の整数を表し、nが２以上の場合は、V^１は同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

YはS、NR^９、またはC R^{１ ０} R^{１ １}を表す。R^９は水素原子、脂肪族基、芳香族基

50

、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

Zは脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。

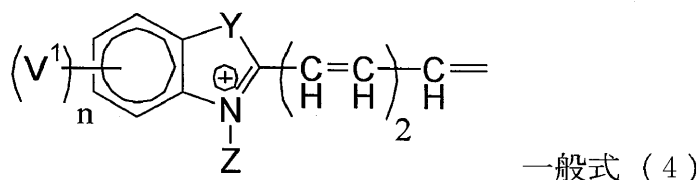
$R^3 \sim R^6$ 、及び R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。

R^7 は酸素原子、又は2つの置換基を有する炭素原子であって2つの置換基のHammett則における σ_p の和が正である。]

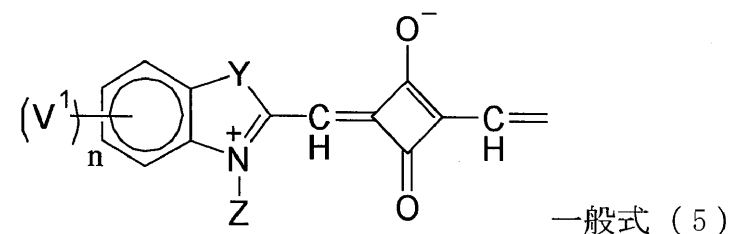
【請求項5】

前記一般式(1)における P^1 及び P^2 が、それぞれ独立に下記一般式(4)又は(5)で表されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【化4】



【化5】



[一般式(4)及び(5)において、 V^1 は水素原子又は置換基を表す。 n は0～4の整数を表し、 n が2以上の場合は、 V^1 は同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

YはS、 NR^9 、または $CR^{10}R^{11}$ を表す。 R^9 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

Zは脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。]

【請求項6】

前記 V^1 が酸性基を有することを特徴とする請求項4又は5に記載の光電変換素子。

【請求項7】

前記 V^1 が水素原子、5-カルボキシル基、5-スルホン酸基、5-メチル基、又は4,5-ベンゼン環縮合であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項記載の光電変換素子。

【請求項8】

前記Z及び V^1 が酸性基または酸性基を有する基を特徴とする請求項6又は7記載の光電変換素子。

【請求項9】

前記一般式(2)が下記一般式(6)で表され、前記一般式(3)が下記一般式(7)で表されることを特徴とする請求項4～8のいずれか1項記載の光電変換素子。

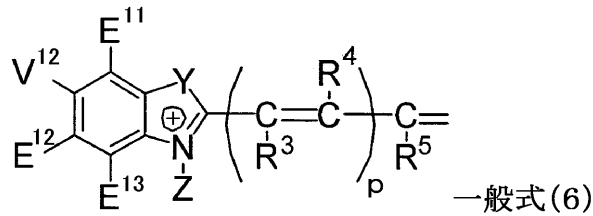
10

20

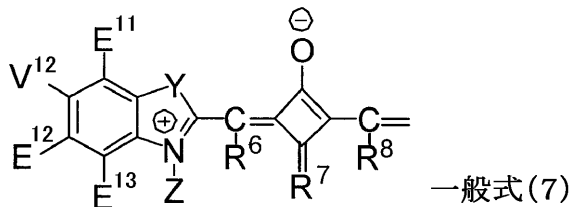
30

40

【化 6】



【化 7】



10

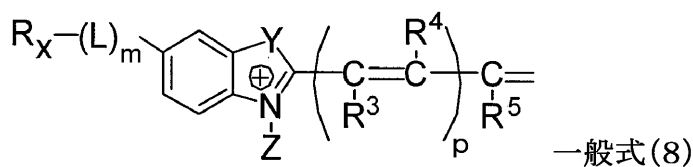
前記一般式(6)及び(7)において、Y、Z、R³～R⁸は、一般式(2)又は(3)のY、Z、R³～R⁸と同義である。V¹²は酸性基を表し、E¹¹～E¹³のうち少なくとも1つは電子吸引基を表す。pは2以上の整数である。

【請求項 10】

20

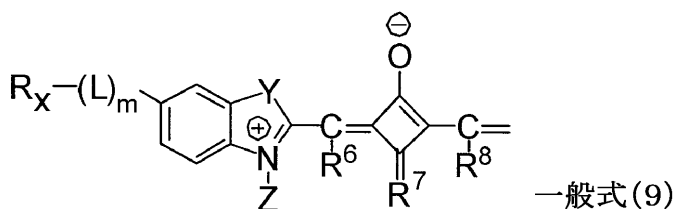
前記一般式(2)が下記一般式(8)で表され、前記一般式(3)が下記一般式(9)で表されることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項記載の光電変換素子。

【化 8】



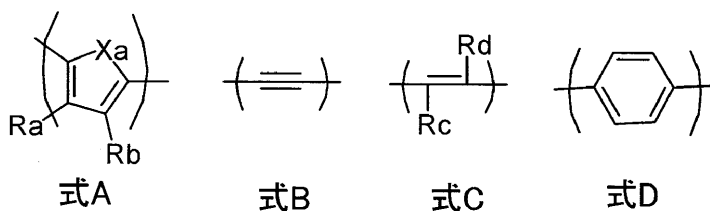
30

【化 9】



【化 10】

40



一般式(8)及び(9)において、Y、Z、R³～R⁸は、一般式(2)又は(3)のY、Z、R³～R⁸と同義である。Lは下記式A～Dで表され、mは0又は1以上の整数を表す。mが2以上のとき、それぞれ異なってもよい。式Aにおいて、Xaは、NR、e、O、Sを表す。Reは水素原子又は置換基を表す。式A及び式Cにおいて、R_a～R

50

d は酸性基を表す。一般式 (8) において、 p は 2 以上の整数を表す。 R_x は酸性基を表す。

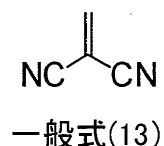
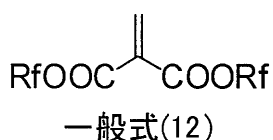
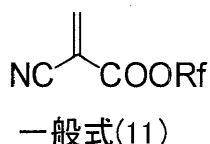
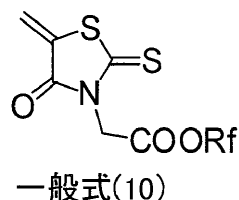
【請求項 11】

前記 Y が、 S 、 NCH_3 、又は $C(CH_3)_2$ を表し、 Z が炭素数 5～18 の脂肪族基を表すことを特徴とする請求項 4～10 のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

【請求項 12】

前記 R^7 が、下記一般式 (10)～(13) のいずれかで表されることを特徴とする請求項 4、6～11 のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

【化 10】



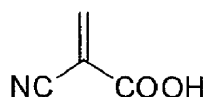
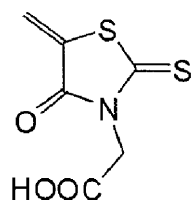
10

[一般式 (10)～(13) において、 R_f は水素原子又は置換基を表す。]

【請求項 13】

前記 R^7 が、下記一般式 (10) 又は (11) で表されることを特徴とする請求項 4、6～12 のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

【化 11】



20

【請求項 14】

一般式 (1) 中の Q がベンゼン環を表し、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又は $C(CH_3)_2$ を表し、 R 、 R' はそれぞれ独立に炭素数 5～18 の脂肪族基を表すことを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

【請求項 15】

前記半導体微粒子が酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれか 1 項に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。

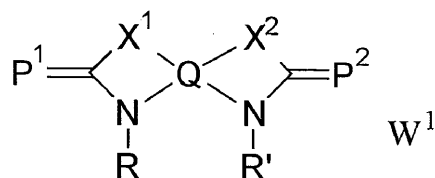
【請求項 17】

炭素数 5～18 の脂肪族基を有する下記一般式 (1) で表される化合物の光電変換素子用色素。

30

40

【化 1 2】



一般式(1)

〔一般式（１）において、Ｑは４価の芳香族基を示し、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又は CR^1R^2 を表す。ここで R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されているもよい。 R 、 R' はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されているもよい。 P^1 、 P^2 はそれぞれ独立に色素残基を表す。 W^1 は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。〕

10

【請求項 1 8】

有機溶媒中に、請求項 1 7 記載の光電変換素子用色素を含有し溶解したことを特徴とする光電変換素子用色素溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、変換効率が高く、耐久性に優れた光電変換素子及び光電気化学電池に関する。また、本発明は、光電変換素子用色素及び光電変換素子用色素溶液に関する。

【背景技術】

【0002】

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

30

【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 Gratzel 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】

40

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

そこで特定の構造を有するポリメチン色素を用いることにより、700nmより高波長の赤外域で、変換効率の高い光電変換素子を提供する提案がされている（例えば、特許文献 2 参照）。

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

50

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第5463057号明細書

【特許文献2】特許第4217320号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

本発明の課題は、変換効率が高く、さらに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にある。また本発明の課題は、光電変換素子用色素及び光電変換素子用色素溶液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

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

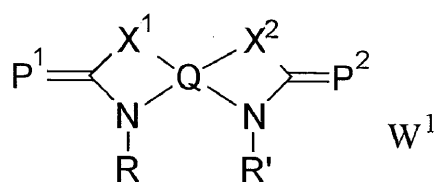
20

本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

【0008】

<1>下記一般式（1）で表される色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子であって、前記色素が炭素数5～18の脂肪族基を有する下記一般式（1）で表される化合物の色素を含有することを特徴とする光電変換素子。

【化1】



30

一般式(1)

〔一般式（1）において、Qは4価の芳香族基を示し、X¹、X²はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又はCR¹R²を表す。ここでR¹、R²はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。R、R'はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。P¹、P²はそれぞれ独立に色素残基を表す。W¹は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。〕

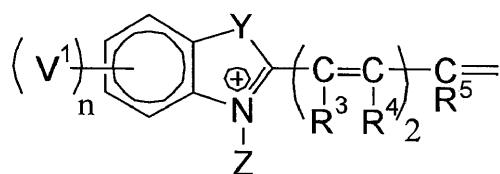
40

<2>前記炭素数5～18の脂肪族基が分岐アルキル基であることを特徴とする<1>記載の光電変換素子。

<3>前記一般式（1）中のQが、ベンゼン環又はナフタレン環を表すことを特徴とする<1>又は<2>記載の光電変換素子。

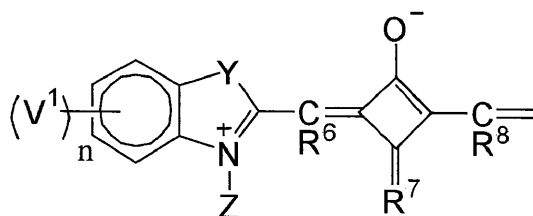
<4>前記一般式（1）中のP¹及びP²がそれぞれ独立に、下記一般式（2）又は（3）で表されることを特徴とする<1>～<3>のいずれか1項記載の光電変換素子。

【化 2】



一般式 (2)

【化 3】



一般式(3)

〔 一般式 (2) 及び (3) において、 V^1 は水素原子又は置換基を表す。 n は 0 ～ 4 の整数を表し、 n が 2 以上の場合は、 V^1 は同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

Y は S 、 NR^9 、または $CR^{10}R^{11}$ を表す。 R^9 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

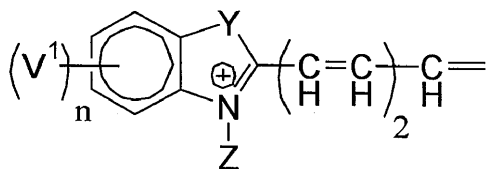
Z は脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。

$R^3 \sim R^6$ 、及び R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。

R^7 は酸素原子、又は 2 つの置換基を有する炭素原子であって 2 つの置換基の Hammett 則における σ_p の和が正である。〕

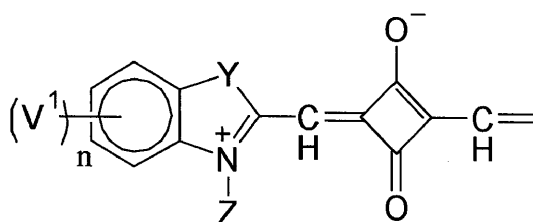
< 5 > 前記一般式 (1) における P^1 及び P^2 が、それぞれ独立に下記一般式 (4) 又は (5) で表されることを特徴とする < 1 > に記載の光電変換素子。

【化 4】



一般式 (4)

【化 5】



一般式 (5)

〔 一般式 (4) 及び (5) において、 V^1 は水素原子又は置換基を表す。 n は 0 ～ 4 の整数を表し、 n が 2 以上の場合は、 V^1 は同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

YはS、NR⁹、またはCR¹⁰R¹¹を表す。R⁹は水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R¹⁰、R¹¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

Zは脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。]

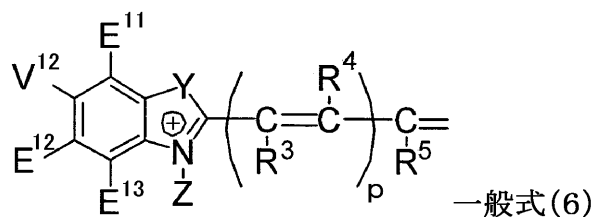
<6>前記V¹が酸性基を有することを特徴とする<4>又は<5>に記載の光電変換素子。

<7>前記V¹が水素原子、5-カルボキシル基、5-スルホン酸基、5-メチル基、又は4, 5-ベンゼン環縮合であることを特徴とする<4>~<6>のいずれか1項記載の光電変換素子。

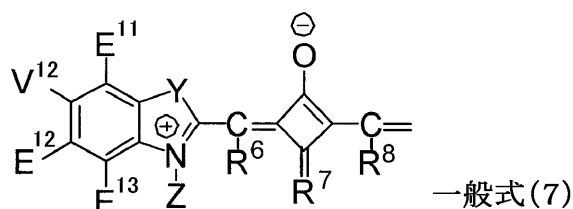
<8>前記Z及びV¹が酸性基または酸性基を有する基であることを特徴とする<6>又は<7>記載の光電変換素子。

<9>前記一般式(2)が下記一般式(6)で表され、前記一般式(3)が下記一般式(7)で表されることを特徴とする<4>~<8>のいずれか1項記載の光電変換素子。

【化6】



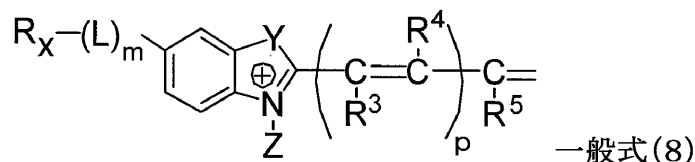
【化7】



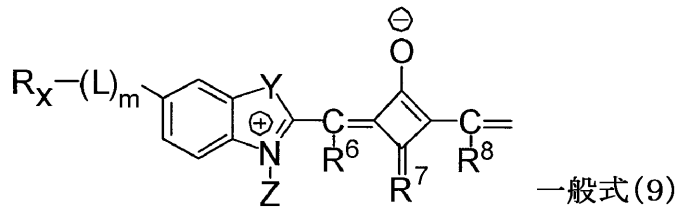
前記一般式(6)及び(7)において、Y、Z、R³~R⁸は、一般式(2)又は(3)のY、Z、R³~R⁸と同義である。V¹²は酸性基を表し、E¹¹~E¹³のうち少なくとも1つは電子吸引基を表す。pは2以上の整数である。

<10>前記一般式(2)が下記一般式(8)で表され、前記一般式(3)が下記一般式(9)で表されることを特徴とする<4>~<6>のいずれか1項記載の光電変換素子。

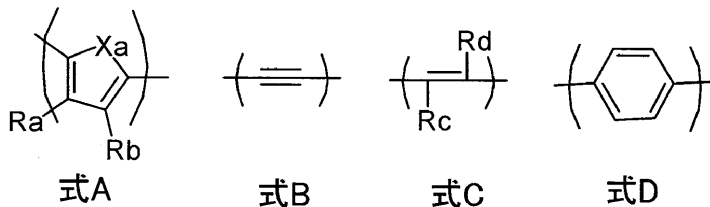
【化8】



【化 9】



【化 10】

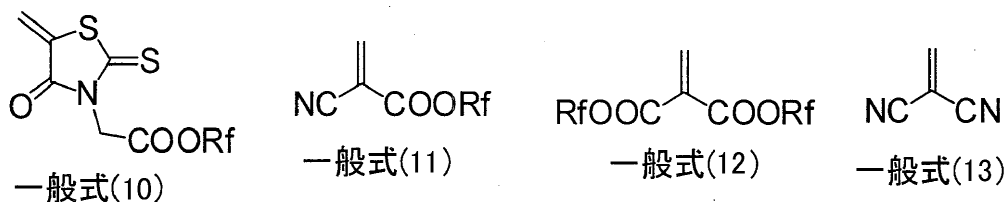


一般式(8)及び(9)において、Y、Z、 $R^3 \sim R^8$ は、一般式(2)又は(3)のY、Z、 $R^3 \sim R^8$ と同義である。Lは下記式A～Dで表され、mは0又は1以上の整数を表す。mが2以上のとき、それぞれ異なってもよい。式Aにおいて、Xaは、NR_e、O、Sを表す。R_eは水素原子又は置換基を表す。式A及び式Cにおいて、 $R_a \sim R_d$ は酸性基を表す。一般式(8)において、pは2以上の整数を表す。R_xは酸性基を表す。

<11>前記Yが、S、NCH₃、又はC(CH₃)₂を表し、Zが炭素数5～18の脂肪族基を表すことを特徴とする<4>～<10>のいずれか1項記載の光電変換素子。

<12>前記 R^7 が、下記一般式(10)～(13)のいずれかで表されることを特徴とする<4>、<6>～<11>のいずれか1項記載の光電変換素子。

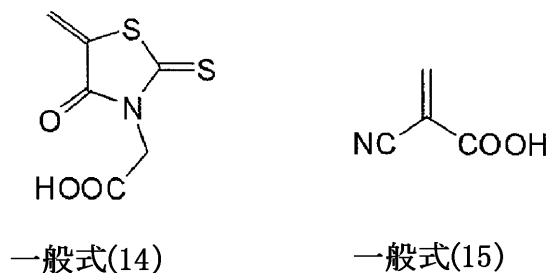
【化 11】



[一般式(10)～(13)において、R_fは水素原子又は置換基を表す。]

<13>前記 R^7 が、下記一般式(10)又は(11)で表されることを特徴とする<4>、<6>～<12>のいずれか1項記載の光電変換素子。

【化 12】



<14>一般式(1)中のQがベンゼン環を表し、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又はC(CH₃)₂を表し、R、R'はそれぞれ独立に炭素数5～18の脂肪族基を表すことを特徴とする<1>～<13>のいずれか1項記載の光電変換素子。

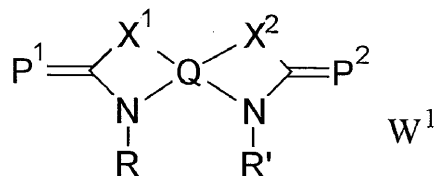
<15>前記半導体微粒子が酸化チタン微粒子であることを特徴とする<1>～<14>

のいずれか 1 項記載の光電変換素子。

< 1 6 > < 1 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 項に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。

< 1 7 > 炭素数 5 ~ 1 8 の脂肪族基を有する下記一般式 (1) で表される化合物の光電変換素子用色素。

【化 1 3】



10

一般式(1)

〔一般式 (1) において、Q は 4 価の芳香族基を示し、X¹、X² はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、又は C R¹ R² を表す。ここで R¹、R² はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。R、R' はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。P¹、P² はそれぞれ独立に色素残基を表す。W¹ は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。〕

20

< 1 8 > 有機溶媒中に、< 1 7 > 記載の光電変換素子用色素を含有し溶解したことを特徴とする光電変換素子用色素溶液。

【発明の効果】

【0 0 0 9】

本発明により、変換効率がよく、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ができる。また本発明は、光電変換素子用色素及び光電変換素子用色素溶液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 0】

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

30

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 1】

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、特定の色素と半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子と、これを用いた光電気化学電池が、光電変換効率がよく、耐久性、特に光電変換効率の低下が少ないことを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

【0 0 1 2】

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 1 0 は、導電性支持体 1、導電性支持体 1 上にその順序で配された、感光体層 2、電荷移動体層 3、及び対極 4 からなる。前記導電性支持体 1 と感光体 2 とにより受光電極 5 を構成している。その感光体 2 は半導体微粒子 2 2 と増感色素 2 1 とを有しており、色素 2 1 はその少なくとも一部において半導体微粒子 2 2 に吸着している（色素は吸着平衡状態になっており、一部電荷移動体層に存在していてもよい。）。感光体 2 が形成された導電性支持体 1 は光電変換素子 1 0 において作用電極として機能する。この光電変換素子 1 0 を外部回路 6 で仕事をさせるようにして、光電気化学電池 1 0 0 として作動させることができる。

40

【0 0 1 3】

受光電極 5 は、導電性支持体 1 および導電性支持体上に塗設される色素 2 1 の吸着した半導体微粒子 2 2 を含む感光体層（半導体膜）2 よりなる電極である。感光体層（半導体膜）2 に入射した光は色素を励起する。励起色素はエネルギーの高い電子を有している。

50

そこでこの電子が色素 2 1 から半導体微粒子 2 2 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 2 1 の分子は酸化体となっている。電極上の電子が外部回路で仕事をしながら色素酸化体に戻ることににより、光電気化学電池として作用する。この際、受光電極 5 はこの電池の負極として働く。

【0014】

本発明の光電変換素子は、導電性支持体上に、後述の特定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を有する。感光体は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。感光体中の色素は多種類の色素が混合されたものでもよいが、少なくとも後述の色素を用いる。本発明の光電変換素子の感光体として、この色素が吸着された半導体微粒子を含んだものを用いた場合に、広波長域の光に対して感度が高い光電変換素子を得ることができる。この光電変換素子を用いて光電気化学電池とした場合、高い変換効率を得ることができ、変換効率の低下が少なく耐久性に優れている光電変換素子を得ることができる。

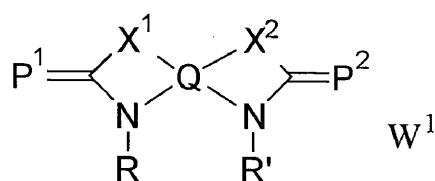
【0015】

(A) 色素

(A1) 一般式(1)の構造を有する色素

本発明の光電変換素子においては、下記一般式(1)で表される構造を有する色素が使用される。この色素は光電変換素子用として使用することができ、炭素数 5～18 の脂肪族基を有している。脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。最も好ましいのはアルキル基であり、例えば、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。アルキル基のなかでも分岐アルキル基が好ましく、例えば、2-エチルヘキシル、2-メチルヘキシル、2-メチルペンチル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、2-シクロペンタンエチル、2-シクロヘキサノエチルなどを挙げることができる。炭素数 5～18 のアルキル基を有することにより、水、求核種による色素の分解、吸着点に水が接近して半導体微粒子から色素が剥離することによる耐久性の低下を抑制する。さらに、色素同士の会合や過剰吸着を抑制することができるため、非効率な電子移動を抑制し光電変換効率を向上させることができる。また、アルキル基が分岐していることで、これらの効果、特に耐久性向上の効果がより顕著に得られる。

【化14】



一般式(1)

式(1)中、Qは少なくとも四官能以上の芳香族基を示す。芳香族基の例としては、芳香族炭化水素として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどが挙げられ、芳香族ヘテロ環として、アントラキノン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサンテン、チアントレンなどが挙げられ、これらは連結部分以外に置換基を有していてもよい。Qで表される芳香族基として、好ましくは芳香族炭化水素であり、さらに好ましくはベンゼン又はナフタレンである。ここで、QへのX²とN(R')の結合は、図示した式中で、N(R')の位置にX²が、X²の位置にN(R')が結合するものも含むものである。

【0016】

また、X¹、X²は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又はCR¹R²を表す。X¹、X²は好ましくは、硫黄原子またはCR¹R²であり、最も好ましくはCR¹R²

である。ここで R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。炭素原子で結合するヘテロ環基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピランが挙げられる。 R^1 、 R^2 は、好ましくは、脂肪族基、芳香族基である。脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。アルキル基としては、直鎖又は分岐のアルキル基を挙げることができる。好ましくは、炭素数 5～18 のアルキル基（例えば、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等）である。アルキル基のなかでも分岐アルキル基がより好ましく、例えば、2-エチルヘキシル、2-メチルヘキシル、2-メチルペンチル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、2-シクロペンタンエチル、2-シクロヘキサンエチルなどを挙げることができる。炭素数 5～18 のアルキル基を有することにより、水、求核種による色素の分解、吸着点に水が接近して半導体微粒子から色素が剥離することによる耐久性の低下を抑制する。さらに、色素同士の会合や過剰吸着を抑制することができるため、非効率な電子移動を抑制し光電変換効率を向上させることができる。また、アルキル基が分岐していることで、これらの効果、特に耐久性向上の効果がより顕著に得られる。芳香族基としては、好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。

10

20

【0017】

R 、 R' は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。炭素原子で結合するヘテロ環基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピランが挙げられる。 R 、 R' は、好ましくは、脂肪族基又は芳香族基である。芳香族基の炭素原子数は、好ましくは 5～16、さらに好ましくは 5 又は 6 である。無置換の芳香族基としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。より好ましくは炭素数 5～18 のアルキル基（例えばペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等）である。アルキル基のなかでも分岐アルキル基が好ましく、例えば、2-エチルヘキシル、2-メチルヘキシル、2-メチルペンチル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、2-シクロペンタンエチル、2-シクロヘキサンエチルなどを挙げることができる。炭素数 5～18 のアルキル基を有することにより、水、求核種による色素の分解、吸着点に水が接近して半導体微粒子から色素が剥離することによる耐久性の低下を抑制する。さらに、色素同士の会合や過剰吸着を抑制することができるため、非効率な電子移動を抑制し光電変換効率を向上させることができる。また、アルキル基が分岐していることで、これらの効果、特に耐久性向上の効果がより顕著に得られる。

30

【0018】

P^1 、 P^2 は色素残基を表す。色素残基とは、一般式 (1) の P^1 、 P^2 以外の構造とともに、全体として色素化合物を構成するのに必要な原子群を示す。 P^1 及び P^2 は、直接又は連結基を介して結合し、一般式 (1) の色素を構成する。 P^1 及び P^2 によって形成される色素（色素化合物）としては、例えば、シアニン、メロシアニン、ロダシアニン、3核メロシアニン、アロポーラー、ヘミシアニン、スチリル、オキソノール、シアニンなどのポリメチン色素、アクリジン、キサンテン、チオキサンテンなどを含むジアリールメチン、トリアリールメチン、クマリン、インドアニリン、インドフェノール、ジアジン、オキサジン、チアジン、ジケトピロロピロール、インジゴ、アントラキノン、ペリレン、キナクリドン、ナフトキノン、ビピリジル、ターピリジル、テトラピリジル、フェナントロリンなどが挙げられる。

40

好ましくはシアニン、メロシアニン、ロダシアニン、3核メロシアニン、アロポーラー

50

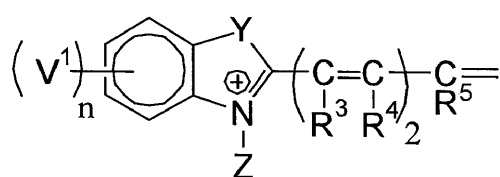
、ヘミシアニン、スチリルなどが挙げられる。この際、シアニンには色素を形成するメチン鎖上の置換基がスクアリウム環やクロコニウム環を形成したものも含む。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー（F. M. Harmer）著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ（Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds）」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊などに記載されている。シアニン、メロシアニン、ロダシアニンの一般式は、米国特許第5,340,694号第21、22頁の（X I）、（X I I）、（X I I I）に示されているものが好ましい。また、 P^1 及び P^2 によって形成される色素残基の少なくともいずれか一方のメチン鎖部分にスクアリリウム環を有するものが好ましく、両方に有するものがさらに好ましい。

10

【0019】

前記一般式（1）の構造を有する色素における P^1 及び P^2 は、それぞれ独立に、下記一般式（2）又は（3）で表されることが好ましい。

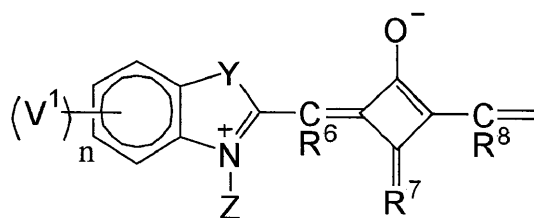
【化15】



一般式 (2)

20

【化16】



一般式(3)

30

一般式（2）、（3）において、 V^1 は水素原子又は置換基を表す。 n は0～4の整数を表し、 n が2以上の場合は、 V^1 は同じでも異なってもよく、又は互いに結合して環を形成していてもよい。 n は好ましくは、0～3であり、より好ましくは0～2である。

【0020】

Y は硫黄原子、 NR^9 、又は $CR^{10}R^{11}$ を表す。 R^9 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。炭素原子で結合するヘテロ環基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピランが挙げられる。 R^9 の好ましい例としては、脂肪族基として、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。より好ましくは炭素数5～18のアルキル基（例えばペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等）である。芳香族基としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。

40

R^{10} 、 R^{11} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、 R^{10} と R^{11} とは、同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。炭素原子で結合するヘテロ環基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イ

50

ソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピランが挙げられる。 R^{10} 、 R^{11} の好ましい例は、脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。より好ましくは炭素数5～18のアルキル基（例えばペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等）である。芳香族基としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。

【0021】

Zは脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。置換基の好ましい例として酸性基が挙げられ、より好ましくはカルボキシル基を有する基が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ 、及び R^8 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。炭素原子で結合するヘテロ環基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピランが挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ 及び R^8 は、好ましくは水素原子または脂肪族基である。脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。より好ましくは炭素数5～18のアルキル基（例えばペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等）である。 $R^3 \sim R^6$ 及び R^8 は、より好ましくは水素原子である。 R^7 は酸素原子又は結合する二つの置換基のHammett則における σ_p の和が正となる二価の炭素原子を表す。

10

20

【0022】

一般式(1)は、 R 、 R' 、 P^1 、及び P^2 の少なくともひとつに酸性基を有することが好ましい。ここで酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、例えば、カルボキシル基、ホスホニル基、スルホニル基、ホウ酸基などまたはこれらの基を有する基が挙げられ、好ましくはカルボキシル基を有する基である。また酸性基はプロトンを放出して解離した形を採っていてもよい。

【0023】

一般式(1)において、 W^1 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、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、色素中の助色団及び置換基に依存する。一般式(1)の構造を有する色素が解離性の置換基を有する場合、解離して負電荷を有していてもよい。この場合、分子全体の電荷は W^1 によって中和される。

30

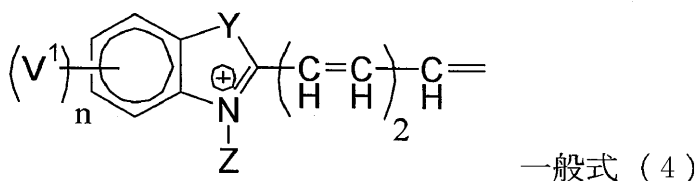
W^1 が陽イオンの場合、例えば、無機若しくは有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）又はアルカリ金属イオンである。 W^1 が陰イオンの場合、無機陰イオン又は有機陰イオンのいずれであってもよい。例えば、ハロゲン陰イオン、（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば、1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、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、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などが挙げられる。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いし、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(II)）でもよい。

40

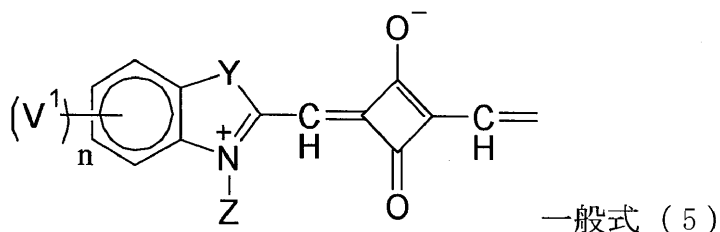
【0024】

前記一般式(1)における P^1 及び P^2 が、それぞれ独立に下記一般式(4)又は(5)で表されることが好ましい。これにより、高いモル吸光係数を有する色素となる。

【化 17】



【化 18】



V^1 、 n 、 Z 及び Y は、前記一般式 (2) 及び (3) におけるものと同義である。

一般式 (4) 及び (5) において、 V^1 は水素原子又は置換基を表す。 n は 0 ～ 4 の整数を表し、 n が 2 以上の場合は、 V^1 は同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

Y は S 、 NR^9 、または $CR^{10}R^{11}$ を表す。 R^9 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

Z は脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置換基を有していてもよい。

【0025】

前記一般式 (4) 又は (5) において、 Y は硫黄原子、 NCH_3 、又は $C(CH_3)_2$ を表すことが好ましい。また Z は炭素数 5 ～ 18 の脂肪族基を表すことが好ましい。脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。より好ましくは炭素数 5 ～ 18 のアルキル基（例えばペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等）である。 Z を炭素数 5 ～ 18 の脂肪族基とすることにより、単位面積あたりの吸着量を向上させることができる。脂肪族基は置換されていてもよい。

【0026】

前記一般式 (2) ～ (5) において、 V^1 は酸性基を有することが好ましい。酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基である。 V^1 は酸性基を有していればよく、連結基を介して酸性基が結合していてもよい。酸性基としては特に制限はなく、カルボキシル基、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、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、カルボキシル基、ホスホリル基、又はホスホニル酸基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

V^1 は水素原子、5-カルボキシル基、5-スルホニル基、5-メチル基又は 4, 5-

ベンゼン環縮合を有することが好ましい。ここで位置番号は、 N^+ を1とし、反時計回りに付けるものである。

これにより、モル吸光係数向上または電子注入効率向上の効果が得られる。

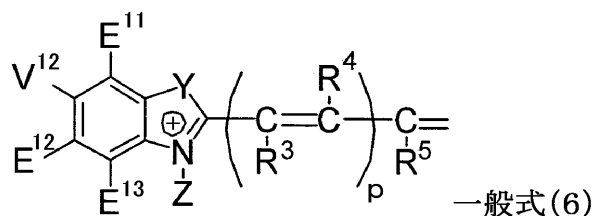
【0027】

さらに、一般式(2)～(5)において、 V^1 のほかに、Zも酸性基を有する基であることが好ましい。Zは、 V^1 と同様の酸性基とすることができる。酸性基は本発明の色素において半導体微粒子に吸着するという作用を有する。色素中の酸性基の数は1個以上が好ましく、1～2個がより好ましい。また、 V^1 とZの両方を酸性基とすることにより、吸着力向上による耐久性向上を奏することができる。

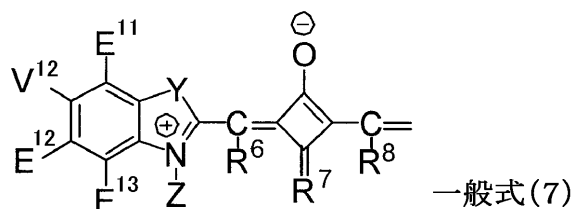
【0028】

前記一般式(2)が下記一般式(6)で表され、前記一般式(3)が下記一般式(7)で表されることができ。

【化19】



【化20】



【0029】

前記一般式(6)及び(7)において、 V^{12} は酸性基を表し、 $E^{11} \sim E^{13}$ のうち少なくとも1つは電子吸引基を表す。pは2以上の整数である。酸性基としては、前記 V^1 で挙げたものと同様のものを挙げることができる。

電子吸引基としては、例えば、好ましくはシアノ基、ニトロ基、スルフォニル基、スルフォキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基であり、さらに好ましくはシアノ基、ニトロ基、スルフォニル基、特に好ましくはシアノ基である。

一般式(6)において、pは2以上の整数である。pは2～5が好ましく、さらに好ましくは、2～3である。前記一般式(6)及び(7)において、 V^{12} が酸性基を表し、 $E^{11} \sim E^{13}$ のうち少なくとも1つが電子吸引基を表すことにより、励起された電子が半導体粒子層との吸着点の近くに強く引き寄せられることで半導体粒子層への電子の受け渡しが効率的に行われ、光電変換効率向上の効果を奏することができる。 $E^{11} \sim E^{13}$ のうち、 E^{11} 、 E^{12} が電子吸引基であることがさらに好ましい。

【0030】

前記一般式(2)が下記一般式(8)で表され、前記一般式(3)が下記一般式(9)で表されることが好ましい。

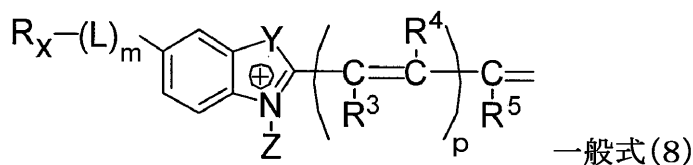
10

20

30

40

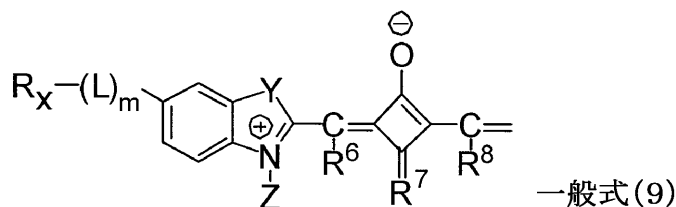
【化 2 1】



【0031】

【化 2 2】

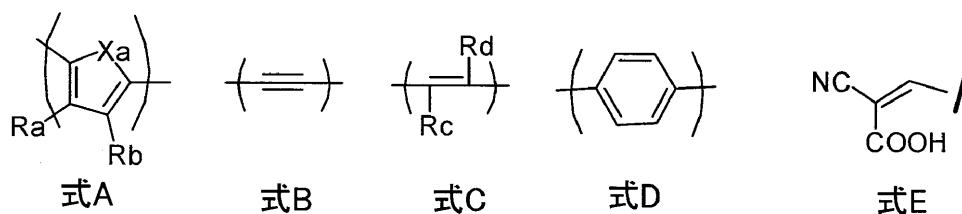
10



【0032】

【化 2 3】

20



【0033】

一般式(8)及び(9)において、Y、Z、 $R^3 \sim R^8$ は、一般式(2)又は(3)のY、Z、 $R^3 \sim R^8$ と同義である。Lは前記式A～Dで表され、mは0又は1以上の整数を表す。mが2以上のとき、それぞれ異なってもよい。式Aにおいて、 X_a は、NR_e、O、Sを表す。 R_e は、水素原子又は置換基を表す。式A及び式Cにおいて、 $R_a \sim R_d$ は置換基を表す。 $R_a \sim R_e$ における置換基としては、具体例としては下記置換基で表されるものが挙げられる。

30

【0034】

置換基としては、例えば、脂肪族基、芳香族基、又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。炭素原子で結合するヘテロ環基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピランが挙げられる。 R 、 R' は、好ましくは、脂肪族基又は芳香族基である。芳香族基の炭素原子数は、好ましくは5～16、さらに好ましくは5又は6である。無置換の芳香族基としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。脂肪族基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。さらに好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。より好ましくは炭素数5～18のアルキル基(例えばペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル等)である。アルキル基のなかでも分岐アルキル基が好ましく、例えば、2-エチルヘキシル、2-メチルヘキシル、2-メチルペンチル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、2-シクロペンタンエチル、2-シクロヘキサンエチルなどを挙げることができる。炭素数5～18のアルキル基を有することにより、水、求核種による色素の分解、吸着点に水が接近して半導体微粒子から色素が剥離することによる耐久性の低下を抑制する。さらに、色素同士の会合や過剰吸着を抑制することができるため、非

40

50

効率な電子移動を抑制し光電変換効率を向上させることができる。また、アルキル基が分岐していることで、これらの効果、特に耐久性向上の効果がより顕著に得られる。

【0035】

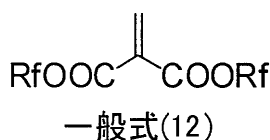
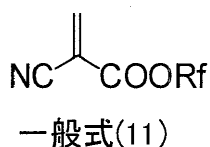
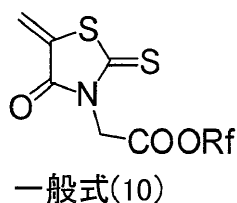
一般式(8)において、 p は2以上の整数を表す。 R_x は酸性基を表す。酸性基としては、前記 V^1 で挙げたものと同様のものを挙げるができる。 R_x は式Eで表される基であることが好ましい。

前記一般式(2)が前記一般式(8)で表され、前記一般式(3)が前記一般式(9)で表されることにより、吸収域の拡大や吸光係数向上の効果が得られ、光電変換効率向上の効果を奏することができる。

【0036】

前記一般式(3)、(5)及び(9)において、 R^7 は下記一般式(10)～(13)のいずれかで表されることが好ましい。

【化24】

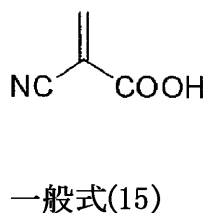
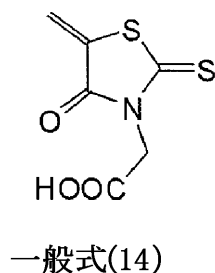


ここで、 R_f は、水素原子又は置換基である。置換基としては、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を挙げることができこれらは置換されていてもよい。好ましい置換基は、脂肪族基、芳香族基である。これにより、短波長側の吸収が強化される。

【0037】

前記一般式(3)、(5)及び(9)において、 R^7 は下記一般式(14)又は(15)で表されることが好ましい。

【化25】



これにより、電子注入効率向上の効果が得られる。

【0038】

一般式(1)で表される本発明の色素は、テトラヒドロフラン：エタノール＝1：1溶液における極大吸収波長が、好ましくは670～1100nmの範囲であり、より好ましくは700～900nmの範囲である。

以下に本発明の一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0039】

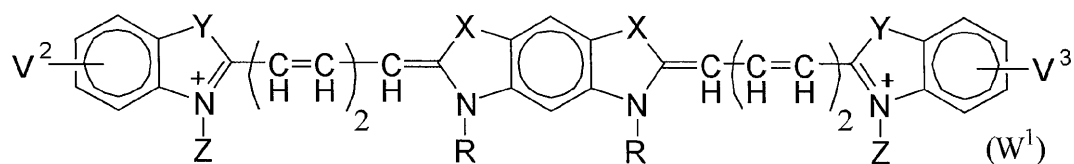
10

20

30

40

【化 2 6】

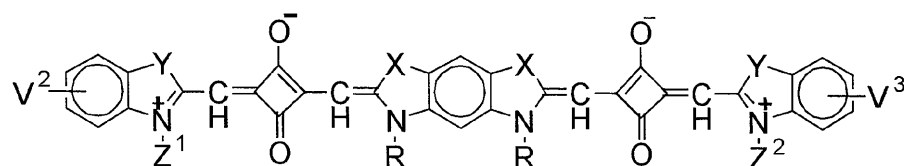


化合物	X	Y	Z	R	V ²	V ³	W ¹
S-1	S	S	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	H	H	I ⁻
S-2	S	S	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	5-COOH	5-COOH	I ⁻
S-3	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₈ H ₃₇	C ₁₈ H ₃₇	5-COOH	5-COOH	I ⁻
S-4	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ COOH	C ₈ H ₁₇	H	5-COOH	Cl ⁻
S-5	O	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	H	4,5-benzo	I ⁻

10

【 0 0 4 0】

【化 2 7】



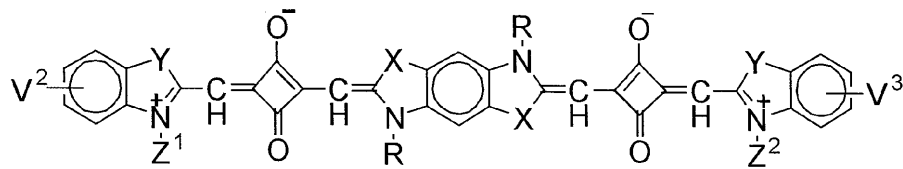
20

化合物	X	Y	Z ¹	Z ²	R	V ²	V ³
S-6	S	C(CH ₃) ₂	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	H	H
S-7	S	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	4,5-benzo	5-COOH
S-8	C(CH ₃) ₂	S	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	H	5-COOH
S-9	C(C ₅ H ₁₁) ₂	C(C ₅ H ₁₁) ₂	CH ₃	C ₅ H ₁₁	CH ₃	4,5-benzo	5-COOH
S-10	C(CH ₃) ₂	NCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	5-CH ₃	5-COOH

30

【 0 0 4 1】

【化 2 8】



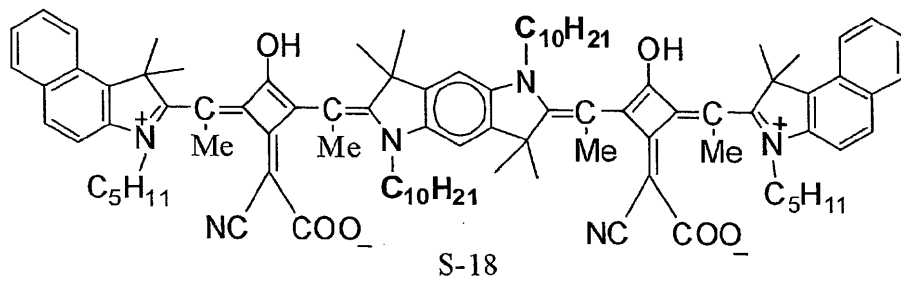
化合物	X	Y	Z ¹	Z ²	R	V ²	V ³
S-11	S	C(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁	H	H
S-12	S	C(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	H	5-SO ₃ H
S-13	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	5-COOH
S-14	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	4,5-benzo	5-COOH
S-15	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	4,5-benzo	5-COOH
S-16	C(C ₅ H ₁₁) ₂	C(C ₅ H ₁₁) ₂	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	4,5-benzo	5-COOH
S-17	C(CH ₃) ₂	NC ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	CH ₃	C ₂ H ₅	5-CH ₃	5-COOH

10

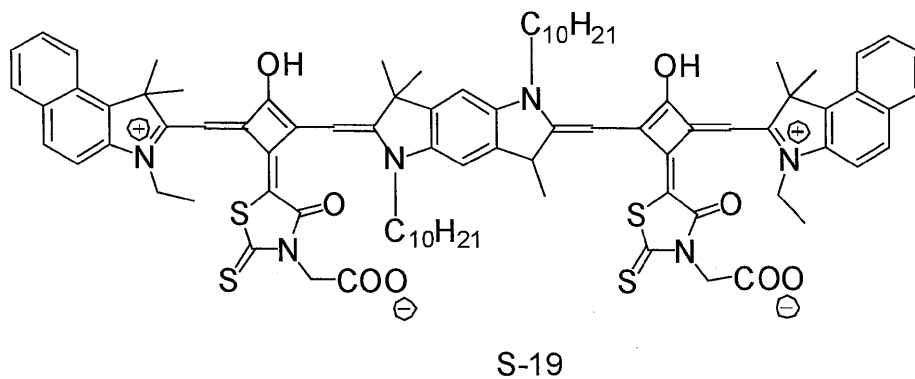
【 0 0 4 2】

【化 2 9】

20



30



40

【 0 0 4 3】

さらに、以下に本発明の一般式（６）～（９）の構造を有する色素の好ましい具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【化 3 0】

(具体例1)

色素.	基本骨格			$R^3 \sim R^5$ 、 R^6, R^8	R^7	Y	Z	V^{12}
	A部分	B部分	C部分					
T-1	A-1	B-3	C-2	すべてMe	-	S	Z-3	COOH
T-2	A-6	B-1	C-3	すべてH	O	S	Z-1	COOH
T-3	A-7	B-2	C-1	すべてH	NC $\searrow$ COOH	C(CH ₃) ₂	Z-3	COOH
T-4	A-8	B-5	C-1	すべてH	NC $\searrow$ COOH	C(CH ₃) ₂	Z-4	H

10

【0 0 4 4】

【化 3 1】

(具体例2)

色素	基本骨格			R^6, R^8	R^7	Y	Z	V^{12}	L	m	Rx	E^{11}	E^{12}	E^{13}
	A部分	B部分	C部分											
T-5	A-2	B-3	C-1	すべてEt	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	H	CN	H
T-6	A-2	B-3	C-3	すべてEt	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	-	-	-
T-7	A-2	B-3	C-4	すべてEt	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-12	1	COOH	-	-	-
T-8	A-2	B-3	C-4	すべてEt	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-3	1	COOH	-	-	-
T-9	A-2	B-6	C-4	すべてEt	O	C(CH ₃) ₂	Z-5	-	L-2	2	COOH	-	-	-
T-10	A-2	B-3	C-3	すべてEt	NC $\searrow$ COOH	C(CH ₃) ₂	Z-3	-	-	-	-	-	-	-

20

【0 0 4 5】

【化 3 2】

(具体例3)

色素	基本骨格			R^6, R^8	R^7	Y	Z	V^{12}	L	m	Rx	E^{11}	E^{12}	E^{13}
	A部分	B部分	C部分											
T-11	A-3	B-3	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	F	H	H
T-12	A-3	B-3	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	H	F	H
T-13	A-3	B-3	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	SO ₃ H	-	-	-	F	F	H
T-14	A-3	B-3	C-1	すべてH	O	C(C ₅ H ₁₁) ₂	Z-2	PO ₃ H	-	-	-	H	CN	H
T-15	A-3	B-3	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	-	-	-
T-16	A-3	B-3	C-3	すべてH	O	C(C ₅ H ₁₁)(CH ₃)	Z-2	COOH	-	-	-	-	-	-
T-17	A-3	B-3	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	-	-	-
T-18	A-3	B-3	C-3	すべてH	NC $\searrow$ COOH	C(CH ₃) ₂	Me	H	-	-	-	-	-	-
T-19	A-3	B-3	C-4	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-2	2	COOH	-	-	-
T-20	A-3	B-3	C-4	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-3	3	COOH	-	-	-
T-21	A-3	B-3	C-4	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-10	1	COOH	-	-	-
T-22	A-3	B-4	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	F	H	H
T-23	A-3	B-4	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	H	F	H
T-24	A-3	B-4	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	-	-	-
T-25	A-3	B-4	C-3	すべてH	O	C(C ₅ H ₁₁)(CH ₃)	Z-2	COOH	-	-	-	-	-	-
T-26	A-3	B-4	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	-	-	-
T-27	A-3	B-4	C-3	すべてH	NC $\searrow$ COOH	C(CH ₃) ₂	Me	H	-	-	-	-	-	-
T-28	A-3	B-4	C-4	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-2	2	COOH	-	-	-
T-29	A-3	B-4	C-4	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-3	3	COOH	-	-	-
T-30	A-3	B-4	C-4	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-10	1	COOH	-	-	-
T-31	A-3	B-6	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	-	-	-

30

40

【0 0 4 6】

【化 3 3】

(具体例4)

色素	基本骨格			R ⁶ , R ⁸	R ⁷	Y	Z	V ¹²	L	m	Rx	E ¹¹	E ¹²	E ¹³
	A部分	B部分	C部分											
T-32	A-4	B-2	C-1	すべてMe	O	C(CH ₃) ₂	Z-5	COOH	-	-	-	H	CN	H
T-33	A-4	B-5	C-3	すべてMe	O	C(CH ₃) ₂	Z-3	COOH	-	-	-	-	-	-
T-34	A-4	B-4	C-3	すべてMe	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	COOH	-	-	-	-	-	-
T-35	A-5	B-8	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-2	SO ₃ H	-	-	-	-	-	-
T-36	A-6	B-7	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-1	COOH	-	-	-	-	-	-
T-37	A-7	B-4	C-4	すべてH	NC-CH ₂ -COOC ₅ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	Z-2	-	L-2	1		-	-	-
T-38	A-8	B-4	C-3	すべてH	NC-CH ₂ -COOH	C(CH ₃) ₂	Z-2	H	-	-	-	-	-	-
T-39	A-9	B-9	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	-	-	-
T-40	A-9	B-9	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₃	COOH	-	-	-	H	H	F
T-41	A-9	B-10	C-3	すべてH	NC-CH ₂ -COOMe	C(CH ₃) ₂	CH ₃	COOH	-	-	-	-	-	-
T-42	A-9	B-10	C-3	すべてH	NC-CH ₂ -CN	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	COOH	-	-	-	-	-	-
T-43	A-10	B-10	C-3	すべてH	C ₅ H ₁₁ OOC-CH ₂ -COOC ₅ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	CH ₃	COOH	-	-	-	-	-	-
T-44	A-11	B-10	C-3	すべてH	NC-CH ₂ -COOC ₅ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	CH ₃	COOH	-	-	-	-	-	-
T-45	A-9	B-1	C-3	すべてH	MeOOC-CH ₂ -CN	C(CH ₃) ₂	CH ₃	COOH	-	-	-	-	-	-
T-46	A-9	B-9	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	-	-	-
T-47	A-9	B-9	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	H	COOH	H
T-48	A-9	B-9	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	COOH	H	H
T-49	A-12	B-11	C-3	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	CH ₃	COOH	-	-	-	-	-	-
T-50	A-12	B-11	C-1	すべてH	O	C(CH ₃) ₂	Z-4	COOH	-	-	-	H	COOH	H

10

20

【0047】

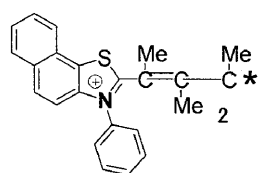
上記具体例1～4において、基本骨格Aは下記のA-1～A-12のいずれかを示し、基本骨格Bは下記のB-1～B-11のいずれかを示し、基本骨格Cは下記のC-1～C-4のいずれかを示す。また、Zは下記のZ-1～Z-5を示し、連結基Lは、下記のL-1～L-12のいずれかを示す。

具体例1～4において、基本骨格Aと基本骨格Bは、*同士の炭素原子で炭素-炭素二重結合で結合し、基本骨格Bと基本骨格Cは、**同士の炭素原子で炭素-炭素二重結合で結合している。

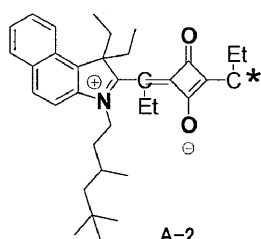
30

【0048】

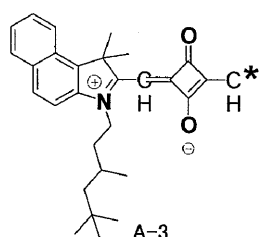
【化 3 4】



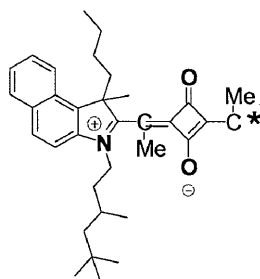
A-1



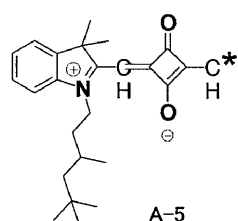
A-2



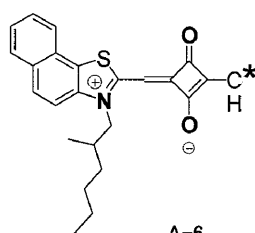
A-3



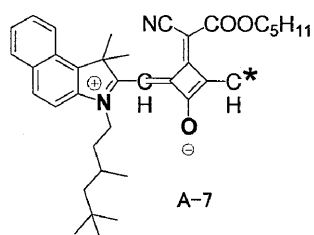
A-4



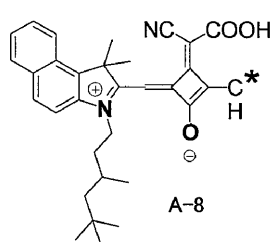
A-5



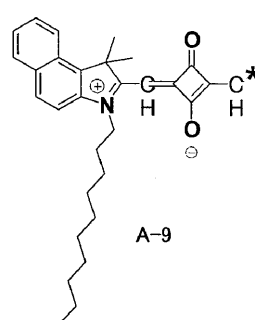
A-6



A-7



A-8



A-9

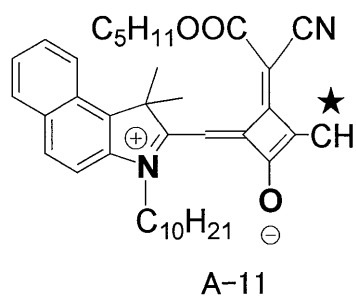
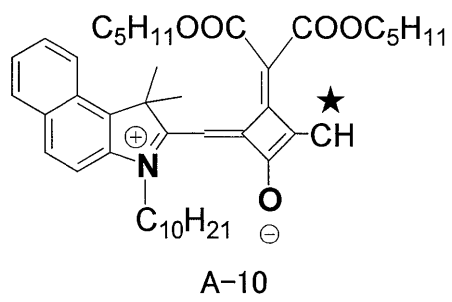
10

20

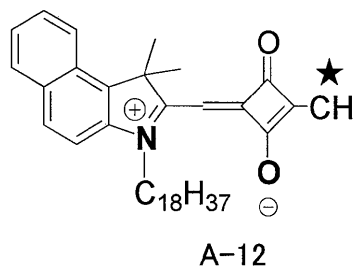
30

【 0 0 4 9】

【化 3 5】



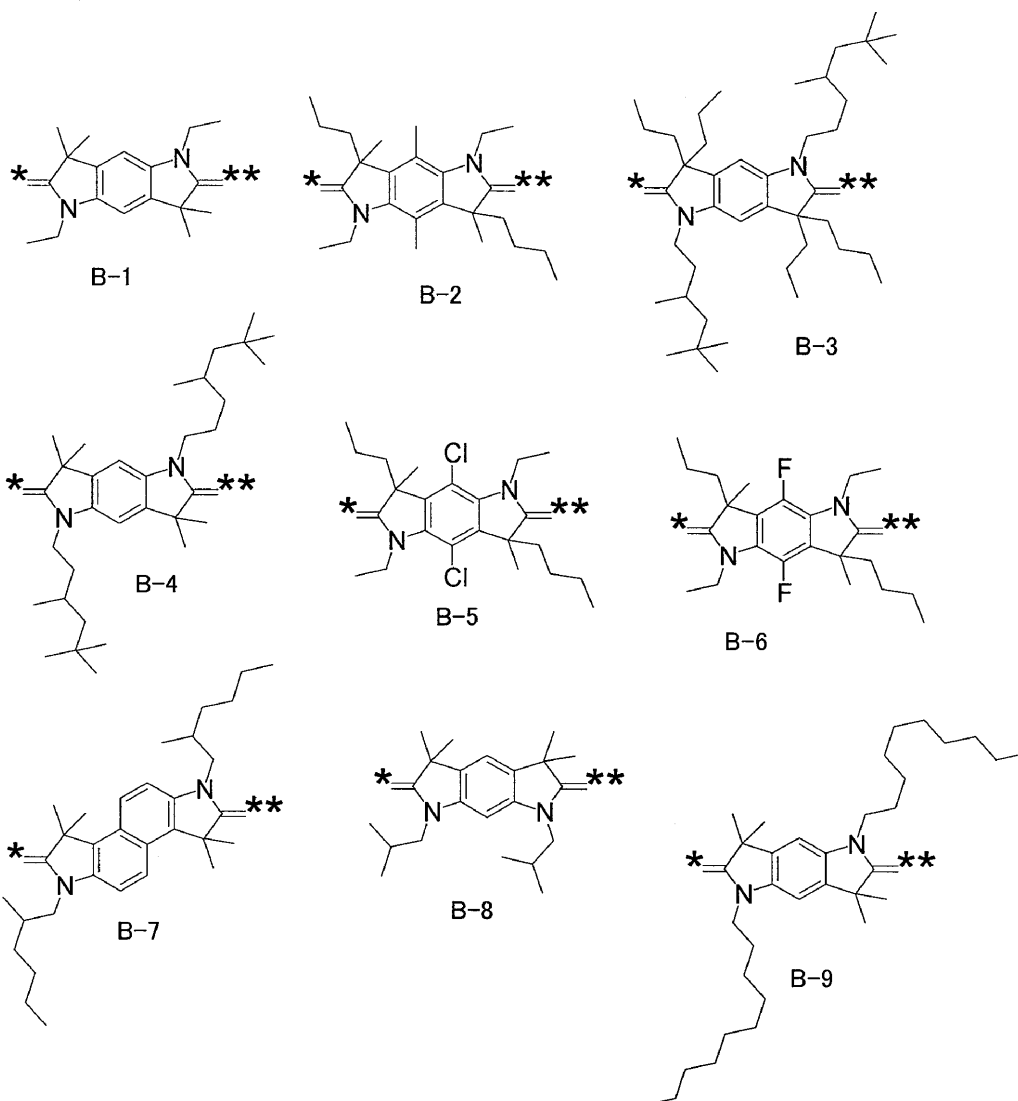
10



20

【 0 0 5 0 】

【化 3 6】



10

20

30

【 0 0 5 1】

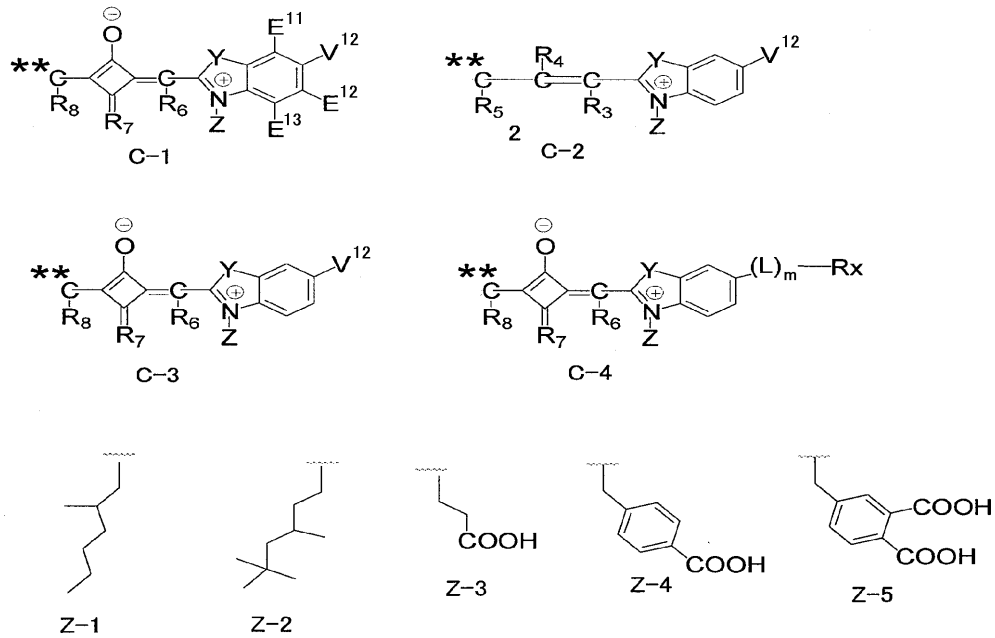
【化 3 7】



40

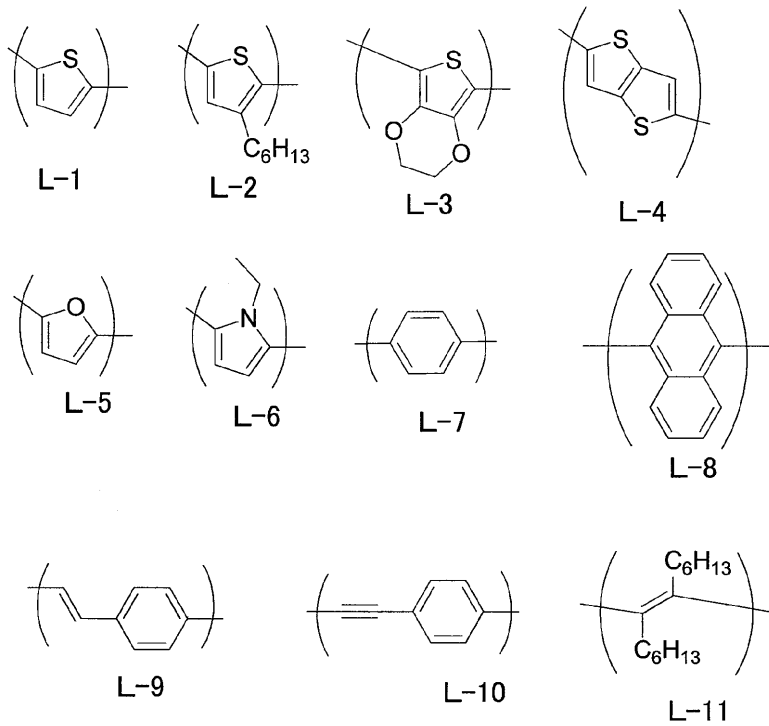
【 0 0 5 2】

【化 3 8】



10

20



30

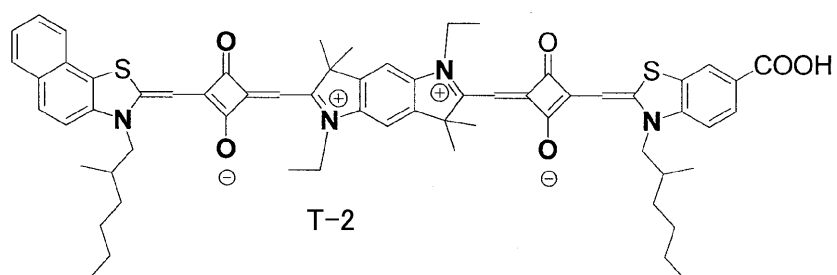
40

【0053】

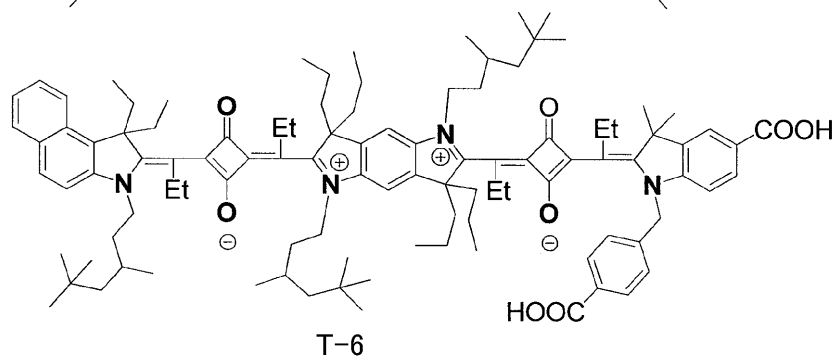
例えば、上記具体例のうち、T-2、T-6、T-9、T-10、T-12、T-16、T-17、T-18、T-24、T-30、T-37、T-40～T-50の構造式を示すと以下のとおりとなる。

【0054】

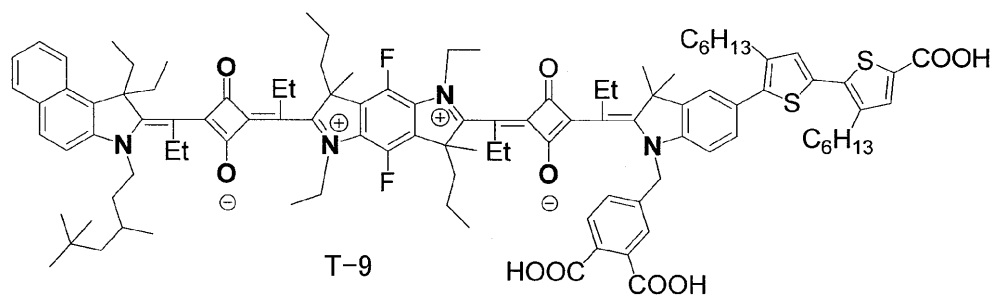
【化 3 9】



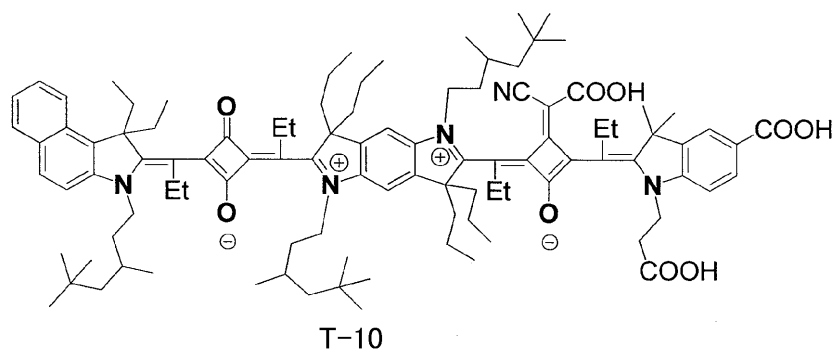
10



20

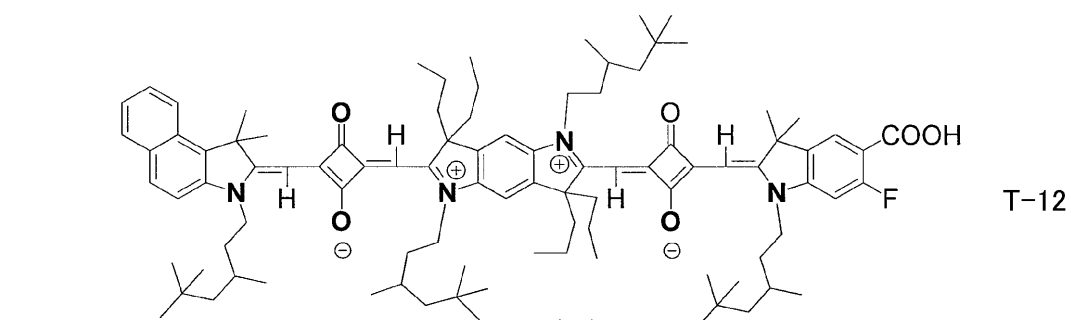


30

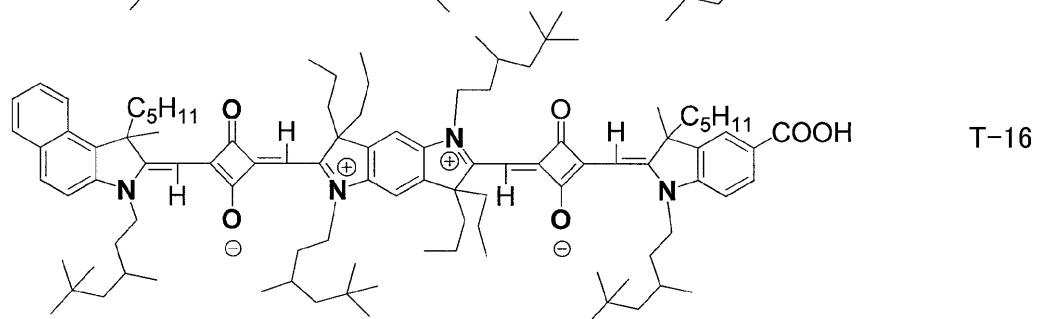


【 0 0 5 5 】

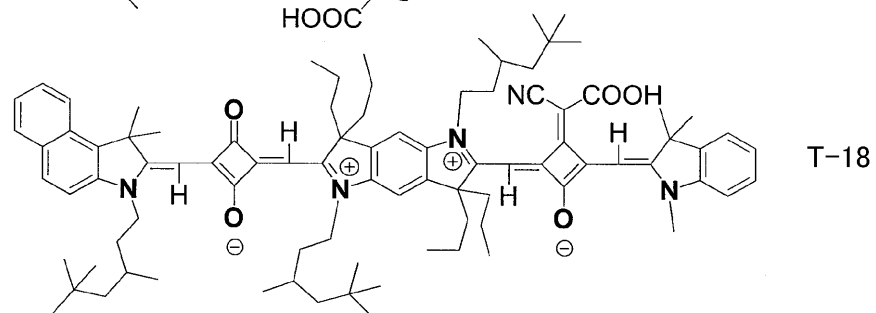
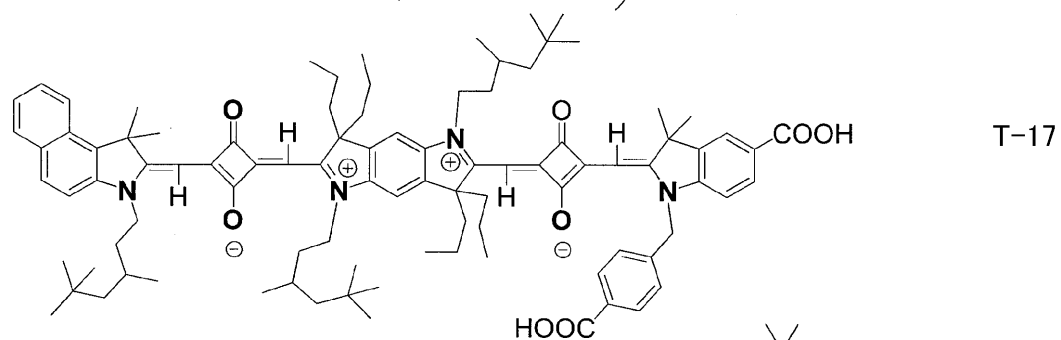
【化 4 0】



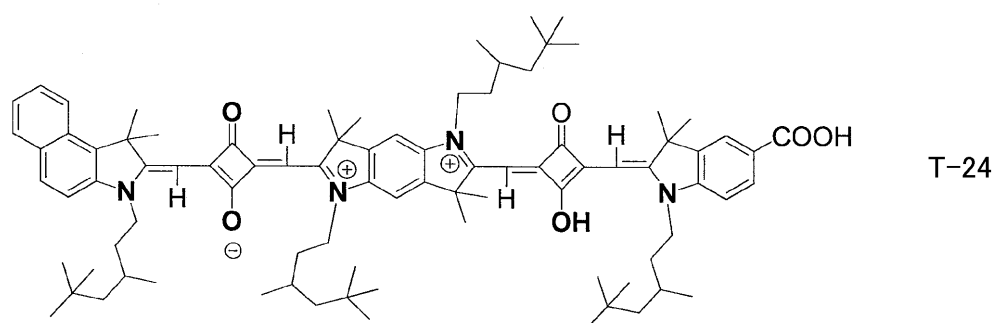
10



20



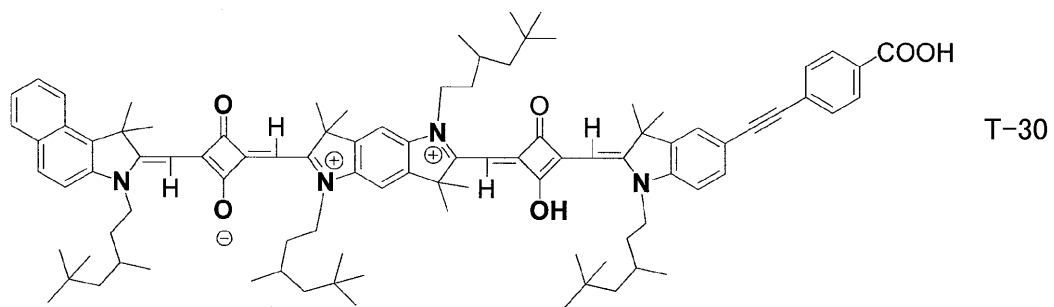
30



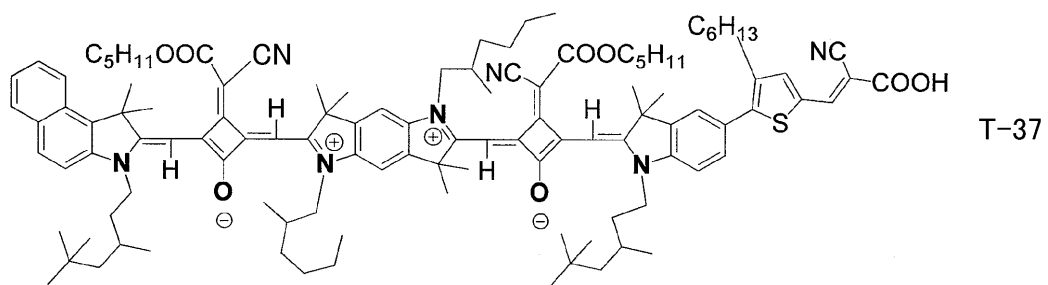
40

【 0 0 5 6】

【化 4 1】



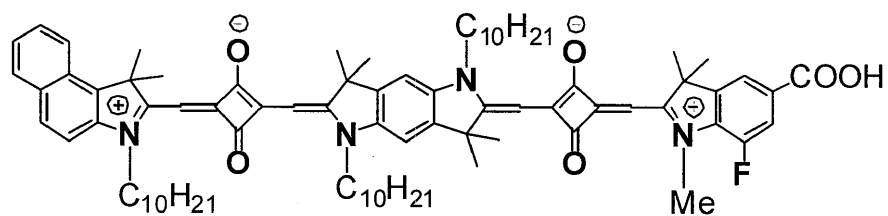
10



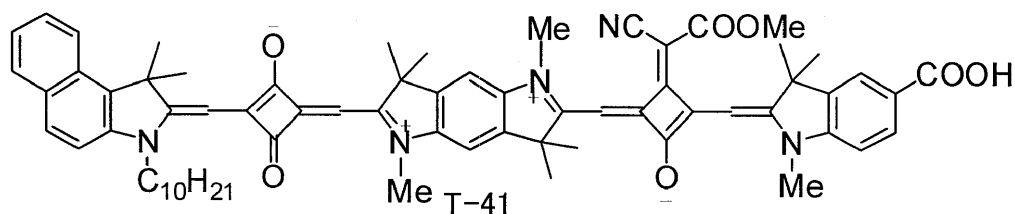
20

【 0 0 5 7】

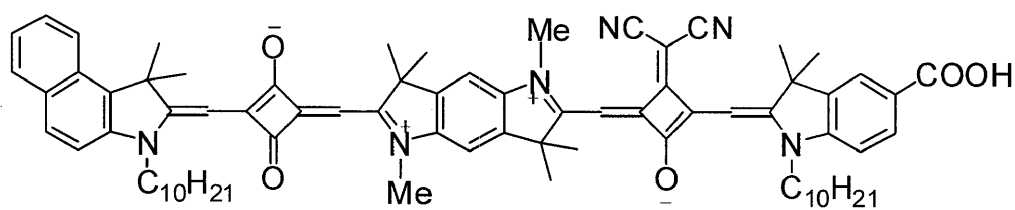
【化 4 2】



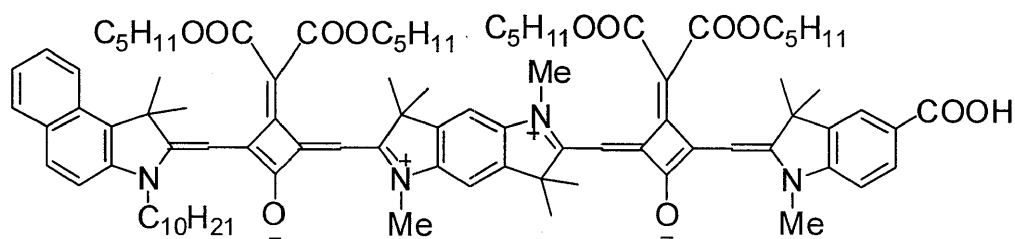
T-40



T-41



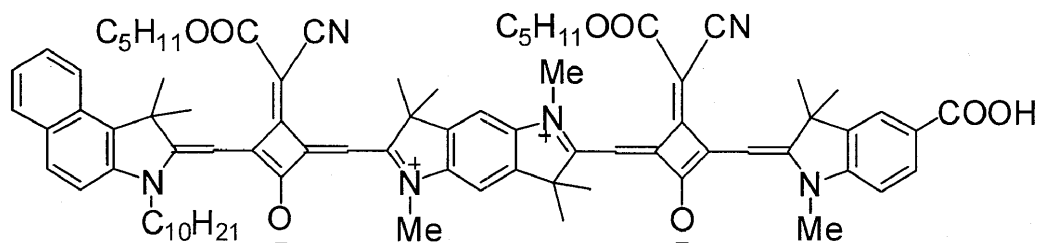
T-42



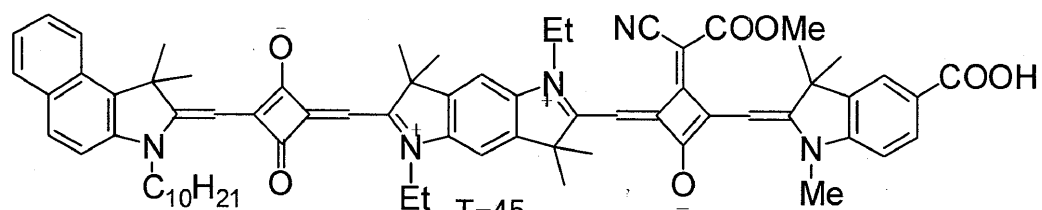
T-43

【 0 0 5 8 】

【化 4 3】



T-44



T-45

【 0 0 5 9 】

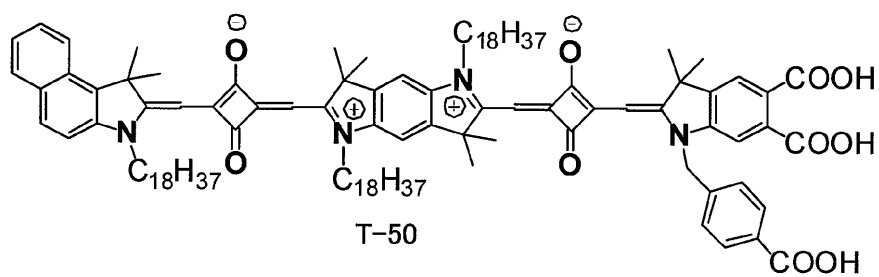
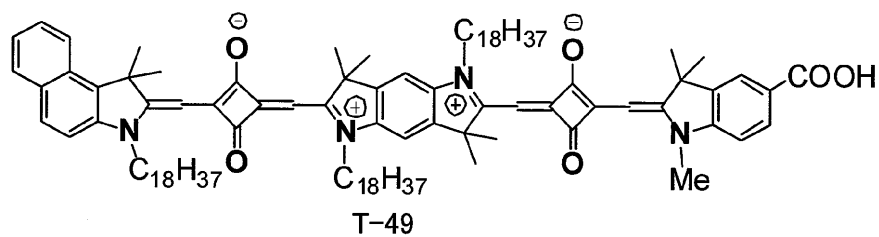
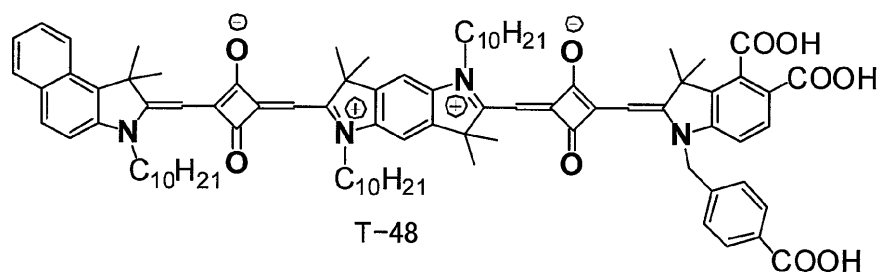
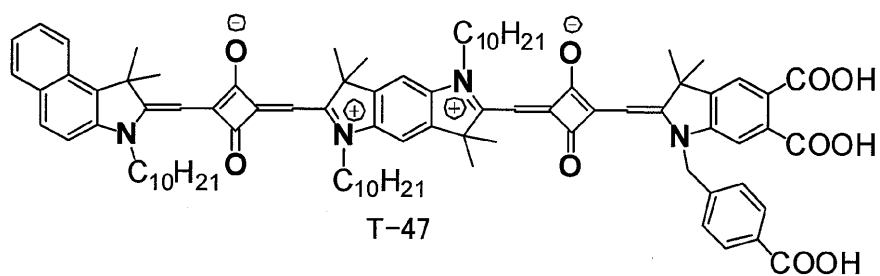
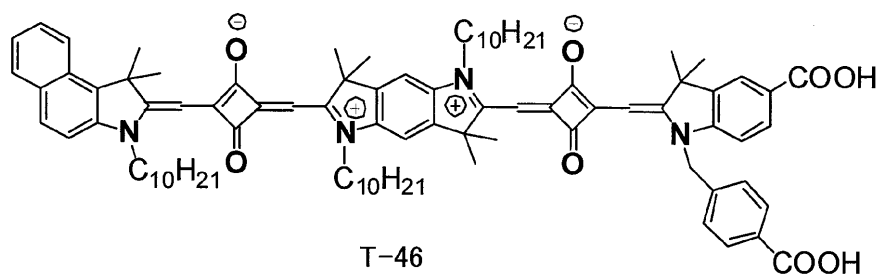
10

20

30

40

【化 4 4】



【 0 0 6 0 】

また、以下の色素も挙げることができる。

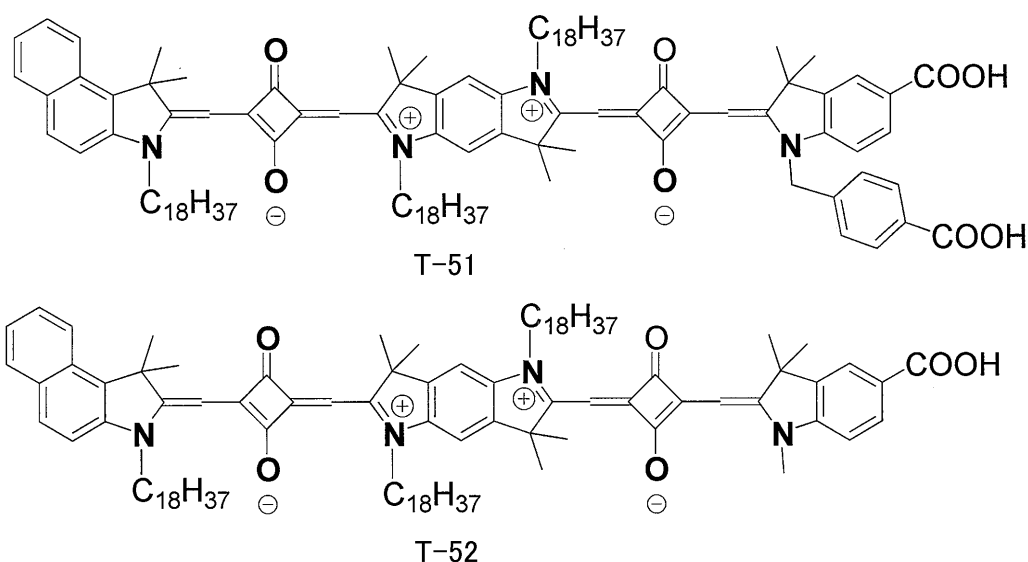
10

20

30

40

【化 4 5】



10

【0061】

上記の構造を有する色素の合成は、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal 第40巻3号253～258頁、Dyes and Pigments 第21巻227～234頁及びこれらの文献中に引用された文献の記載等を参考にして行うことができる。

20

【0062】

(B) 導電性支持体

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

導電性支持体としては、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスや高分子材料を使用することができる。導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上が特に好ましい。導電性支持体としては、ガラスや高分子材料に導電性の金属酸化物を塗設したものを使用することができる。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスや高分子材料の支持体1m²当たり、0.1～100gが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。好ましく使用される高分子材料の一例として、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(PPS)、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。

30

40

【0063】

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

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

50

に破損することがあり好ましくない。

本発明に用いられる導電性金属支持体の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $10\ \Omega/\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $1\ \Omega/\text{m}^2$ 以下であり、特に好ましくは $0.1\ \Omega/\text{m}^2$ 以下である。この値が高すぎると、通電しにくくなり光電変換素子としての機能を発揮することができない。

【0064】

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

【0065】

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

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

【0066】

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

使用することが可能な高分子材料層としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(PPS)、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ROM化フェノキシ等を例示することができる。

本発明の導電性金属支持体として、高分子材料層の上に導電層を設けたものを使用することにより、該高分子材料層は光電変換素子や光電気化学電池の保護層として機能することが可能となる。高分子材料として電気絶縁性の材料を使用すれば、該高分子材料層は保護層としてだけでなく、絶縁層として機能することができる。これにより、光電変換素子自体の絶縁性を確保することができる。該高分子材料層を絶縁層として使用する場合は、この体積固有抵抗は $10^{10} \sim 10^{20}\ \Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用することが好ましい。さらに好ましくは、体積固有抵抗は $10^{11} \sim 10^{19}\ \Omega \cdot \text{cm}$ である。前記の材料を使用して、特に導電性の材料を配合しなければ、この範囲内の体積固有抵抗を有する絶縁層のものを得ることができる。導電性金属支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは、波長400～1200nmの光の透過率が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。

【0067】

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

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

導電膜の抵抗値はセル面積が大きくなると大きくなる為、集電電極を配置してもよい。好ましい集電電極の形状及び材質としては、特開平11-266028号公報などに記載のものを使用することができる。高分子材料層と導電層の間にガスバリア膜及び／又はイオン拡散防止膜を配置しても良い。ガスバリア層としては、樹脂膜や無機膜のどちらでもよい。

【0068】

(C) 半導体微粒子

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

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

【0069】

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。

【0070】

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2nm以上50nm以下であることが好ましく、また一次粒子の平均粒径が2nm以上30nm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5nm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50nmを越える大きな粒子を、低含率で添加することもできる。この場合、大粒子の含率は、平均粒径が50nm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、100nm以上が好ましく、250nm以上がより好ましい。

【0071】

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

10

20

30

40

50

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

【００７２】

この他に、半導体微粒子の製造方法として、例えば、チタニアナノ粒子の製造方法として好ましくは、四塩化チタンの火炎加水分解による方法、四塩化チタンの燃焼法、安定なカルコゲナイド錯体の加水分解、オルトチタン酸の加水分解、可溶部と不溶部から半導体微粒子を形成後可溶部を溶解除去する方法、過酸化水素水溶液の水熱合成、またはゾル・ゲル法によるコア／シェル構造の酸化チタン微粒子の製造方法が挙げられる。

【００７３】

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

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

【００７４】

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、ウィスカー、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。

【００７５】

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。

【００７６】

(D) 半導体微粒子分散液

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

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

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

半導体微粒子分散液の粘度が高すぎると分散液が凝集してしまい製膜することができず、逆に半導体微粒子分散液の粘度が低すぎると液が流れてしまい製膜することができないことがある。したがって分散液の粘度は、 25°C で $10\sim300\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ が好ましい。さらに好ましくは、 25°C で $50\sim200\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ である。

【0077】

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

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

【0078】

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

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

【0079】

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

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

【0080】

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

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

また、金属有機酸化物（アルコキシドなど）を共存させたスラリーを塗布し加熱処理、光処理などで半導体膜を形成する方法、無機系前駆体を共存させたスラリー、スラリーのpHと分散させたチタニア粒子の性状を特定した方法が挙げられる。これらスラリーには

、少量であればバインダーを添加しても良く、バインダーとしては、セルロース、フッ素ポリマー、架橋ゴム、ポリブチルチタネート、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

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

【0081】

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。

10

【0082】

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盤上に半導体層・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。

20

【0083】

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。

【0084】

一般に、半導体微粒子の層の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体微粒子層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には0.1~100 μm である。光電気化学電池として用いる場合は1~50 μm であることが好ましく、3~30 μm であることがより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、100~800 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

30

支持体として高分子材料を用いる場合、250 $^{\circ}\text{C}$ 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)乾式であり、更に好ましくは、(1)湿式法である。

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

40

【0085】

半導体微粒子に色素を吸着させるには、溶液と本発明の色素よりなる色素吸着用色素溶液の中に、製膜後の半導体電極を浸漬するのが好ましい。色素吸着用色素溶液に使用される溶液は、本発明の光電変換素子用色素が溶解できる溶液なら特に制限なく使用することができる。例えば、エタノール、メタノール、イソプロパノール、トルエン、 n -ブタノール、アセトニトリル、アセトン、 n -ブタノールなどの有機溶媒を使用することができる。その中でも、エタノール、トルエンを好ましく使用することができる。有機溶媒は単独でも、複数のものを混合したものも使用することができる。上記色素の濃度は、半導体微粒子へ均一に吸着するように、0.01ミリモル/L~1.0ミリモル/Lとすること

50

が好ましい。さらに好ましくは、 0.1 ミリモル/L ~ 1.0 ミリモル/Lである。

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

【0086】

色素の使用量は、全体で、支持体 1m^2 当たり $0.01\sim 100$ ミリモルが好ましく、より好ましくは $0.1\sim 50$ ミリモル、特に好ましくは $0.1\sim 10$ ミリモルである。この場合、本発明の色素の使用量は 5% 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 $0.001\sim 1$ ミリモルが好ましく、より好ましくは $0.1\sim 0.5$ 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。

【0087】

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、ピバロイル酸）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。

【0088】

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

【0089】

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

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

【0090】

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

受光電極層内部で光散乱、反射を効率的に行う光マネ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。

【0091】

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

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

10

20

30

40

50

【0092】

(E) 電解質

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

10

【0093】

電解質への添加物として、前述の4-tert-ブチルピリジンのほか、アミノピリジン系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物及びアミノチアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、アミノトリアジン系化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン系化合物及び窒素を含まない複素環を加えることができる。

20

【0094】

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

【0095】

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

30

【0096】

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

【0097】

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

40

【0098】

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

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

50

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

【0099】

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

10

【0100】

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

【0101】

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

20

【0102】

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

【実施例】

30

【0103】

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

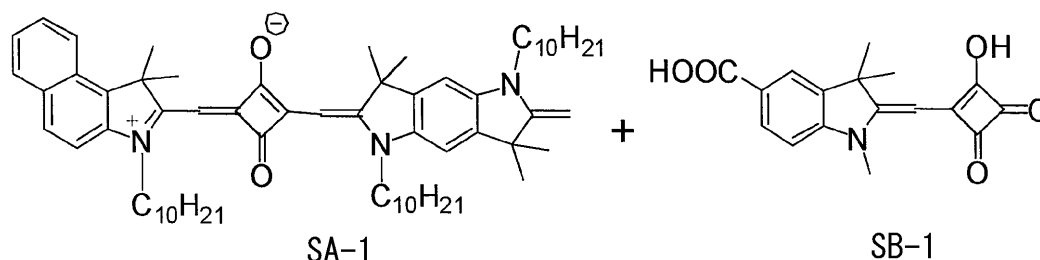
【0104】

[色素の調製]

下記の(SA-1)0.45gと下記の(SB-1)0.26gを、1-ブタノール10mLとトルエン10mLの混合溶媒中で混合し、100℃で4時間加熱しながら攪拌した。得られた結晶を吸引ろ過によりろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、前述の色素S-14 0.26gを調製した。

【化46】

40



【0105】

[実験1]

(光電変換素子の作製)

50

図 1 に示す光電変換素子を以下のようにして作製した。

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

次に、下記の表 1 に記載された色素のエタノール溶液 (各 3×10^{-4} モル/L) に 48 時間浸漬した。増感色素の染着したガラスを 4-tert-ブチルピリジンの 10 % エタノール溶液に 30 分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。得られた感光体の厚さは $10 \mu\text{m}$ であった。色素量は、色素の種類に応じ、適宜 0.1 ~ 10 ミリモル/ m^2 の範囲から選択した。

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

【0106】

(色素の極大吸収波長の測定)

用いた色素の最大吸収波長を測定した。その結果を表 1 に示す。最大吸収波長の測定は分光光度計 (U-4100 (商品名)、日立ハイテック社製) によって行い、溶液は THF : エタノール = 1 : 1 を用い、濃度が $2 \mu\text{M}$ になるように調整した。

(光電変換効率の測定)

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

光電気化学電池の変換効率の初期値を測定した結果を、下記の表 1 において、変換効率として示した。変換効率が 2.5 % 以上のものを◎、1 % 以上 2.5 % 未満のものを○、0.3 % 以上 1 % 未満のものを△、0.3 % 未満のものを×として表示し、変換効率が 0.3 % 以上のものを合格とし、0.3 % 未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し 500 時間後の変換効率の低下を耐久性として評価した。その結果が 90 % 以上のものを◎、60 % 以上 90 % 未満のものを○、40 % 以上 60 % 未満のものを△、40 % 未満のものを×として評価し、変換効率の初期値に対し 500 時間後の変換効率が 60 % 以上のものを合格とし、60 % 未満のものを不合格とした。

【0107】

10

20

30

【表 1】

表 1

試料番号	色素	色素の極大吸収波長 (nm)	変換効率	耐久性	備考
1-1	S-1	741	△	○	本発明
1-2	S-2	739	○	○	本発明
1-3	S-3	735	○	○	本発明
1-4	S-4	727	○	○	本発明
1-5	S-5	727	○	○	本発明
1-6	S-6	746	○	○	本発明
1-7	S-7	782	◎	◎	本発明
1-8	S-8	769	○	○	本発明
1-9	S-9	752	◎	○	本発明
1-10	S-10	745	○	○	本発明
1-11	S-11	788	△	○	本発明
1-12	S-12	786	○	○	本発明
1-13	S-13	765	○	○	本発明
1-14	S-14	772	◎	◎	本発明
1-15	S-15	772	◎	◎	本発明
1-16	S-16	773	◎	◎	本発明
1-17	S-17	761	○	○	本発明
1-18	S-18	791	◎	◎	本発明
1-19	T-2	790	○	◎	本発明
1-20	T-6	785	◎	◎	本発明
1-21	T-9	800	◎	◎	本発明
1-22	T-10	810	◎	◎	本発明
1-23	T-12	800	◎	◎	本発明
1-24	T-16	770	◎	◎	本発明
1-25	T-17	770	◎	◎	本発明
1-26	T-18	770	◎	◎	本発明
1-27	T-24	770	◎	◎	本発明
1-28	T-30	800	◎	◎	本発明
1-29	T-37	820	◎	◎	本発明
1-30	T-41	795	○	◎	本発明
1-31	T-42	810	◎	◎	本発明
1-32	T-43	810	◎	◎	本発明
1-33	A-1	731	○	×	比較例
1-34	A-2	770	○	×	比較例

【0108】

実験1～10において、比較色素として、以下のA-1及びA-2を用いた。

10

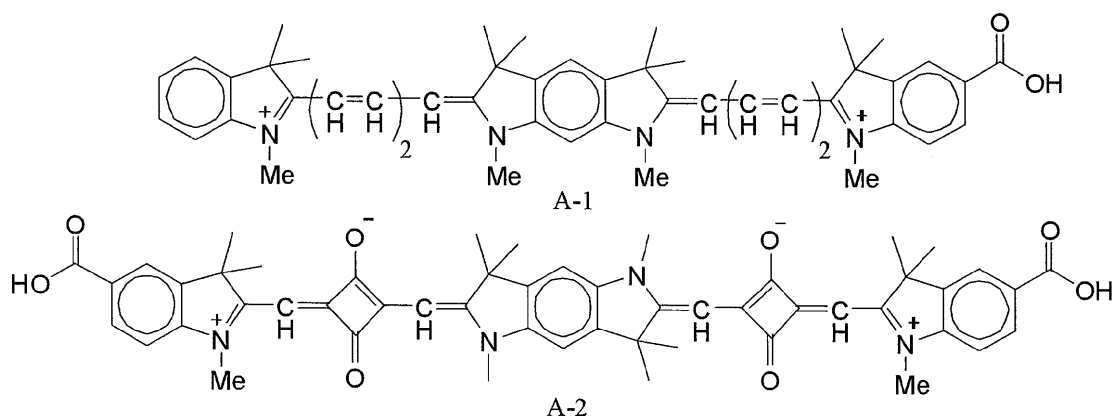
20

30

40

【化 4 7】

比較用化合物



10

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

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

20

【0109】

【実験 2】

ガラス基板上に ITO 膜を作製し、その上に FTO 膜を積層することにより、透明導電膜を作製した。その後透明導電膜上に酸化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。

【0110】

(1) ITO (インジウム・スズ・オキシド) 膜用原料化合物溶液の調製

塩化インジウム (III) 四水和物 5.58 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。

【0111】

(2) FTO (フッ素ドーパ酸化スズ) 膜用原料化合物溶液の調製

塩化スズ (IV) 五水和物 0.701 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。

30

【0112】

(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 °C 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。

40

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 °C 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 °C で 2 時間加熱した。

【0113】

50

(4) 光電気化学電池の作製

次に、上記3種の透明電極板を用いて、特許第4260494号公報の図2に示した構造の光電気化学電池を作製した。酸化物質半導体多孔質膜の形成は、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時間焼成して行った。その後、この酸化物質半導体多孔質膜に表2記載の色素を担持した。

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

【0114】

10

(5) 光電気化学電池の評価

(4)で得られた光電気化学電池について、擬似太陽光(AM1.5)を照射し、実験1と同様の方法で光電変換特性を測定し、変換効率を求めた。その結果を表2に示す。変換効率については、試料番号2-9を1としたときの相対値を示した。耐久性については、変換効率の初期値に対し500時間経過後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×とした。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

【0115】

【表2】

20

表2

試料番号	導電膜	色素	変換効率	耐久性	備考
2-1	ITOのみ	S-2	0.55	○	本発明
2-2	FTOのみ	S-2	0.59	○	本発明
2-3	ITO+FTO	S-2	0.89	○	本発明
2-4	ITOのみ	S-8	0.61	○	本発明
2-5	FTOのみ	S-8	0.63	○	本発明
2-6	ITO+FTO	S-8	0.91	○	本発明
2-7	ITOのみ	S-13	0.65	○	本発明
2-8	FTOのみ	S-13	0.76	○	本発明
2-9	ITO+FTO	S-13	1.00	○	本発明
2-10	ITOのみ	T-16	0.99	◎	本発明
2-11	FTOのみ	T-16	0.97	◎	本発明
2-12	ITO+FTO	T-16	1.10	◎	本発明
2-13	ITOのみ	T-24	0.97	◎	本発明
2-14	FTOのみ	T-24	0.93	◎	本発明
2-15	ITO+FTO	T-24	1.07	◎	本発明
2-16	ITOのみ	T-12	1.00	◎	本発明
2-17	FTOのみ	T-12	1.05	◎	本発明
2-18	ITO+FTO	T-12	1.30	◎	本発明
2-19	ITOのみ	A-2	0.62	×	比較例
2-20	FTOのみ	A-2	0.68	×	比較例
2-21	ITO+FTO	A-2	0.82	×	比較例

30

40

【0116】

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

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

50

【0117】

[実験3]

F T O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(i v)の2種類とした。

【0118】

(試験セル(i))

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

その表面に、エッチング法により深さ5μmの溝を格子回路パターン状に形成した。フォトリソグラフでパターン形成した後に、フッ酸を用いてエッチングを行った。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3μm高さまで形成した。回路幅は60μmとした。この上から、遮蔽層5としてF T O膜を400nmの厚さでSPD法により形成して、電極基板(i)とした。なお、電極基板(i)の断面形状は、特開2004-146425中の図2に示すものとなっていた。

【0119】

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

50μm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F T O基板と上記基板を対向して配置し、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、0.5Mのヨウ化塩と0.05Mのヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注液し、電極間に満たした。さらに周辺部及び電解液注液口をエポキシ系封止樹脂で封止し、集電端子部に銀ペーストを塗布して、試験セル(i)とした。実験1と同様の方法で、AM1.5の擬似太陽光を試験セル(i)に照射し、変換効率を測定した。その結果を表3に示す。

【0120】

(試験セル(i v))

試験セル(i)と同様の方法で、100×100mmのF T O膜付きガラス基板を用意した。そのF T Oガラス基板上に、アディティブめっき法により金属配線層(金回路)を形成した。この金属配線層(金回路)は基板表面に格子状に形成し、回路幅50μm、回路厚5μmとした。この表面に、厚さ300nmのF T O膜を遮蔽層として、SPD法により形成して電極基板(i v)とした。電極基板(i v)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F T Oが被覆されていなかった。

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

変換効率が2.5%以上のものを◎、1%以上2.5%未満のものを○、0.3%以上1%未満のものを△、0.3%未満のものを×として表示し、変換効率が0.3%以上のものを合格とし、0.3%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価し、耐久性として表3に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、

60%未満のものを不合格とした。

【0121】

【表3】

表3

試料番号	試験セル	色素	色素溶液の溶媒	変換効率	耐久性	備考
3-1	(i)	S-3	エタノール	○	○	本発明
3-2	(iv)	S-3	エタノール	○	○	本発明
3-3	(i)	S-3	トルエン	◎	○	本発明
3-4	(iv)	S-3	トルエン	◎	○	本発明
3-5	(i)	S-9	エタノール	◎	◎	本発明
3-6	(iv)	S-9	エタノール	○	◎	本発明
3-7	(i)	S-9	トルエン	◎	◎	本発明
3-8	(iv)	S-9	トルエン	◎	◎	本発明
3-9	(i)	T-17	エタノール	○	○	本発明
3-10	(iv)	T-17	エタノール	○	○	本発明
3-11	(i)	T-17	トルエン	◎	◎	本発明
3-12	(iv)	T-17	トルエン	◎	◎	本発明
3-13	(i)	T-18	エタノール	○	○	本発明
3-14	(iv)	T-18	エタノール	○	○	本発明
3-15	(i)	T-18	トルエン	◎	○	本発明
3-16	(iv)	T-18	トルエン	◎	◎	本発明
3-17	(i)	A-1	エタノール	○	×	比較例
3-18	(iv)	A-1	エタノール	◎	×	比較例
3-19	(i)	A-2	エタノール	○	△	比較例
3-20	(iv)	A-2	エタノール	○	△	比較例

【0122】

表3より、本発明の色素を用いた試験セルの変換効率は1%以上と、高い値を示した。また色素溶液に用いられる溶媒を適宜選択することにより、変換効率を高くできることがわかった（試料3-1、3-2と試料3-3、3-4の対比）。比較色素を用いた場合は、変換効率の初期値が本発明と同様に高い場合があるが、500時間経過後の変換効率は大きく低下するのに対し、本発明の色素を用いた場合は、耐久性の低下が著しく少なく、優れた特性を示した。

【0123】

〔実験4〕

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

（光電気化学電池（A）の作製）

（1）酸化物半導体膜形成用塗布液（A1）の調製

5gの水素化チタンを1リットルの純水に懸濁し、5質量%の過酸化水素液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（A2）を調製した。得られたチタニアコロイド粒子は、X線回折により結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンであった。

【0124】

次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子（A2）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TiO₂換算し、TiO₂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（A1）を調製した。

【0125】

(2) 酸化物半導体膜 (A3) の作製

次いで、フッ素ドーブした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に前記塗布液 (A1) 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およびアニーリングを行って酸化物半導体膜 (A3) をガラス基板に形成した。

【0126】

(3) 酸化物半導体膜 (A3) への色素の吸着

次に、分光増感色素として本発明の色素の濃度 $3 \times 10^{-4} \text{ モル/L}$ のエタノール溶液を調製した。この色素溶液を 100 rpm スピナーで、金属酸化物半導体膜 (A3) 上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を5回行った。

【0127】

(4) 電解質溶液の調製

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

【0128】

(5) 光電気化学電池 (A) の作製

(2) で作製した、色素を吸着させた酸化物半導体膜 (A3) が形成されたガラス基板を一方の電極とし、他方の電極として、フッ素ドーブした酸化スズを電極として形成した。その上に白金を担持した透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に(4)の電解質溶液を封入した。さらに電極間をリード線で接続して光電気化学電池 (A) を作製した。

【0129】

(光電気化学電池 (B) の作製)

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

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

【0130】

(光電気化学電池 (C) の作製)

18.3 g の4塩化チタンを純水で希釈して、 TiO_2 換算で $1.0 \text{ 質量\%}$ 含有する水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、 $15 \text{ 質量\%}$ のアンモニア水を添加し、 $\text{pH} 9.5$ 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、 $10.2 \text{ 質量\%}$ の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと $5 \text{ 質量\%}$ 過酸化水素液 400 g 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 $90 \text{ 体積\%}$ を分取し、これに濃アンモニア水を添加して $\text{pH} 9$ 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 (C2) を調製した。

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

【0131】

(光電気化学電池 (D) の作製)

18.3 g の4塩化チタンを純水で希釈して TiO_2 換算で $1.0 \text{ 質量\%}$ 含有する水溶液を得た。これを攪拌しながら、 $15 \text{ 質量\%}$ のアンモニア水を添加し、 $\text{pH} 9.5$ の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄した後、純水に懸濁して TiO_2 として $0.6 \text{ 質量\%}$ 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 $\text{pH} 2$ とした後、オー

トクレープに入れ、180℃で5時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子(D2)を調製した。

【0132】

次に、チタニアコロイド粒子(D2)を10質量%まで濃縮し、これに、 TiO_2 に換算して、30質量%となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して、半導体膜形成用塗布液を調製した。次いで、フッ素ドープ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 6000 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、膜を硬化させた。さらに、300℃で30分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行い、酸化物半導体膜(D3)を形成した。

10

【0133】

次に、酸化物半導体膜(A3)と同様にして分光増感色素として、本発明の色素の吸着を行った。その後、光電気化学電池(A)と同様の方法で、光電気化学電池(D)を作製した。

【0134】

光電気化学電池(A)～(D)について、擬似太陽光(AM1.5)を照射し、実験1と同様の方法で光電変換特性を測定し、変換効率を求めた。その変換効率の初期値の結果を表4に、変換効率として示す。変換効率が2.5%以上のものを◎、1%以上2.5%未満のものを○、0.3%以上1%未満のものを△、0.3%未満のものを×として表示し、変換効率が0.3%以上のものを合格とし、0.3%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価し、その値を耐久性として表4に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

20

【0135】

【表 4】

表 4

試料番号	光電気化学電池	色素	変換効率	耐久性	備考
4-1	(A)	S-12	○	○	本発明
4-2	(B)	S-12	○	○	本発明
4-3	(C)	S-12	○	○	本発明
4-4	(D)	S-12	△	○	本発明
4-5	(A)	S-14	◎	◎	本発明
4-6	(B)	S-14	◎	◎	本発明
4-7	(C)	S-14	◎	◎	本発明
4-8	(D)	S-14	○	◎	本発明
4-9	(A)	T-2	○	◎	本発明
4-10	(B)	T-2	○	◎	本発明
4-11	(C)	T-2	○	◎	本発明
4-12	(D)	T-2	△	◎	本発明
4-13	(A)	T-9	◎	◎	本発明
4-14	(B)	T-9	◎	◎	本発明
4-15	(C)	T-9	◎	◎	本発明
4-16	(D)	T-9	○	◎	本発明
4-17	(A)	A-1	○	×	比較例
4-18	(B)	A-1	○	×	比較例
4-19	(C)	A-1	○	×	比較例
4-20	(D)	A-1	○	×	比較例
4-21	(A)	A-2	◎	△	比較例
4-22	(B)	A-2	◎	△	比較例
4-23	(C)	A-2	◎	△	比較例
4-24	(D)	A-2	○	△	比較例

【0136】

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

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

【0137】

[実験 5]

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

【0138】

(1) 熱処理法による酸化チタンの調製

(酸化チタン 1 (ブルーカイト型) 等)

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

【0139】

(2) 湿式法による酸化チタンの合成

(酸化チタン 2 (ブルーカイト型))

蒸留水 954 ml 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 200 rpm 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 46 ml を約 5.0 ml/min の速度で反応槽に滴下した。このとき、反応液の温度が下がらないように注意した。その結果、四塩化

チタン濃度が0.25mol/リットル（酸化チタン換算2質量%）であった。反応槽中では反応液が滴下直後から、白濁し始めたがそのままの温度で保持を続け、滴下終了後さらに昇温し沸点付近（104℃）まで加熱し、この状態で60分間保持して完全に反応を終了した。

【0140】

反応により、得られたゾルを濾過し、次いで60℃の真空乾燥器を用いて粉末とした。この粉末をX線回折法により定量分析した結果、（ブルーカイト型121面のピーク強度）／（三本が重なる位置でのピーク強度）比は0.38、（ルチル型のメインピーク強度）／（三本が重なる位置でのピーク強度）比は0.05であった。これらから求めると酸化チタンは、ブルーカイト型が約70.0質量%、ルチル型が約1.2質量%、アナターゼ型が約28.8質量%の結晶性であった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒径は0.015μmであった。

10

【0141】

（酸化チタン3（ブルーカイト型））

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

20

【0142】

（光電気化学電池の作製および評価）

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

30

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50μmに塗布した後、500℃で焼成して膜厚約20μmの薄層を形成した。

【0143】

実験1で検討したように、本発明に用いられる色素は各種有機溶剤への溶解性が高いことがわかったので、溶媒としてエタノールを用いて、色素溶液の濃度を変えたものについて、評価した。本発明に用いられる色素の場合は、 3×10^{-4} Mと、 6×10^{-4} Mの2水準の色素溶液を用いた。比較色素の場合は、溶媒に対する溶解性が低く、 6×10^{-4} M溶液を調製することができなかったので、 3×10^{-4} Mの色素溶液のみを用いて評価した。

40

表5に示す色素の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。その結果、酸化チタンの薄層上にこれらの色素を吸着させた。

【0144】

電解液としてテトラプロピルアンモニウムのヨウ素塩とヨウ化リチウムのアセトニトリル溶液を用い、白金を対極として特開2000-340269号公報の図1に示す構成を有する光電変換素子を作製した。光電変換は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、実験1と同様の方法で変換効率の初期値を測定した。その結果を変換効率として表5に示す。

50

変換効率が2.5%以上のものを◎、1%以上2.5%未満のものを○、0.3%以上1%未満のものを△、0.3%未満のものを×として表示し、変換効率が0.3%以上のものを合格とし、0.3%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価した。その結果を耐久性として表5に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

【0145】

【表5】

表5

試料番号	酸化チタン	色素	色素溶液濃度 ($\times 10^{-4}\text{M}$)	変換効率	耐久性	備考
5-1	酸化チタン1	S-2	3	○	○	本発明
5-2	酸化チタン2	S-2	3	○	○	本発明
5-3	酸化チタン3	S-2	3	◎	○	本発明
5-4	酸化チタン1	S-2	6	◎	○	本発明
5-5	酸化チタン2	S-2	6	◎	○	本発明
5-6	酸化チタン3	S-2	6	◎	○	本発明
5-7	酸化チタン1	S-8	3	○	◎	本発明
5-8	酸化チタン2	S-8	3	◎	◎	本発明
5-9	酸化チタン3	S-8	3	◎	◎	本発明
5-10	酸化チタン1	S-8	6	◎	◎	本発明
5-11	酸化チタン2	S-8	6	◎	◎	本発明
5-12	酸化チタン3	S-8	6	◎	◎	本発明
5-13	酸化チタン1	T-10	3	○	◎	本発明
5-14	酸化チタン2	T-10	3	○	◎	本発明
5-15	酸化チタン3	T-10	3	◎	◎	本発明
5-16	酸化チタン1	T-10	6	◎	◎	本発明
5-17	酸化チタン2	T-10	6	◎	◎	本発明
5-18	酸化チタン3	T-10	6	◎	◎	本発明
5-19	酸化チタン1	A-1	3	○	×	比較例
5-20	酸化チタン2	A-1	3	○	×	比較例
5-21	酸化チタン3	A-1	3	◎	×	比較例
5-22	酸化チタン1	A-2	3	○	△	比較例
5-23	酸化チタン2	A-2	3	◎	△	比較例
5-24	酸化チタン3	A-2	3	◎	△	比較例

【0146】

表5からわかるように、本発明の色素を用いた場合、色素溶液の濃度を高くすることにより、変換効率の初期値が高くなることがわかった。これは色素溶液の濃度を高くすることにより、酸化チタンへの色素の吸着を多くすることができるためと思われる。比較色素を用いた場合も、変換効率の初期値は合格レベルであった。

しかし、耐久性に関しては、比較色素を用いた場合は、いずれも不合格なのに対し、本発明の色素を用いた場合は、優れた特性を示した。

【0147】

[実験6]

粒径の異なる酸化チタンを用いて、半導体微粒子が分散したペーストを作製した。これを用いて光電気化学電池を作製し、その特性を評価した。

【0148】

[ペーストの調製]

(ペースト1)

球形の TiO_2 粒子（アナターゼ型、平均粒径；25nm、以下、球形 TiO_2 粒子1という）とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、

チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストを調製した。

【0149】

(ペースト2)

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

【0150】

10

(ペースト3)

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

【0151】

(ペースト4)

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

【0152】

20

(ペースト5)

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

【0153】

(ペースト6)

ペースト1に、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）を混合し、板状マイカ粒子1の質量：ペースト1の質量＝20：80のペーストを調製した。

【0154】

(ペースト7)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；30nm、アスペクト比；6、3、以下、棒状 TiO_2 粒子2という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子2の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

30

【0155】

(ペースト8)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；50nm、アスペクト比；6、1、以下、棒状 TiO_2 粒子3という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子3の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0156】

(ペースト9)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；75nm、アスペクト比；5、8、以下、棒状 TiO_2 粒子4という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子4の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

40

【0157】

(ペースト10)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；130nm、アスペクト比；5、2、以下、棒状 TiO_2 粒子5という）を混合し、棒状 TiO_2 粒子5の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0158】

(ペースト11)

ペースト1に、棒状の TiO_2 粒子（アナターゼ、直径；180nm、アスペクト比；

50

5、以下、棒状 TiO_2 粒子6という)を混合し、棒状 TiO_2 粒子6の質量：ペースト1の質量＝30：70のペーストを調製した。

【0159】

(ペースト12)

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

【0160】

(ペースト13)

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

【0161】

(ペースト14)

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

【0162】

(光電気化学電池1)

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

【0163】

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

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

【0164】

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

【0165】

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；100nm)、電解質Eとして、ヨウ素及びヨウ化リチウムを含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュボン社製のスペーサS(商品名：「サーリン」)を準備し、特開2002-289274号公報の図3に示すように、光電極10と対極CEとスペーサSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して光電気化学電池1を完成させた。

【0166】

(光電気化学電池2)

半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、光電気化学電池1と同様の手順により特開2002-289274号公報記載の図1に示した光電極10を作製し、特

10

20

30

40

50

開 2 0 0 2 - 2 8 9 2 7 4 号公報記載の図 3 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 を作製した。

【0 1 6 7】

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

【0 1 6 8】

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

10

【0 1 6 9】

そして、 SnO_2 導電膜上に、特開 2 0 0 2 - 2 8 9 2 7 4 号公報記載の図 1 に示す半導体電極 2 と同様の構成の半導体電極（受光面の面積； $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、層厚； $10\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚； $3\mu\text{m}$ 、最内部の層の層厚； $4\mu\text{m}$ 、最内部の層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率； 10% 、最外部の層の層厚； $3\mu\text{m}$ 、最内部の層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率； 50% ）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 C E とスペーサ S を介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して光電気化学電池 2 を完成させた。

【0 1 7 0】

（光電気化学電池 3）

20

半導体電極の製造に際して、ペースト 1 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 4 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により、特開 2 0 0 2 - 2 8 9 2 7 4 号公報の図 5 に示した光電極 1 0 を作製し、特開 2 0 0 2 - 2 8 9 2 7 4 号公報記載の図 3 に示した光電気化学電池 2 0 と同様の構成を有する光電気化学電池 3 を作製した。

なお、半導体電極は、受光面の面積； $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、層厚； $10\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚； $5\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚； $5\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 1 の含有率； 30% であった。

【0 1 7 1】

（光電気化学電池 4）

30

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 6 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により図 5 に示した光電極 1 0 及び特開 2 0 0 2 - 2 8 9 2 7 4 記載の図 3 に示した光電気化学電池 2 0 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； $10\mu\text{m}$ 、半導体層の層厚； $6.5\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚； $3.5\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される板状マイカ粒子 1 の含有率； 20% であった。

【0 1 7 2】

（光電気化学電池 5）

40

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 8 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 5 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 3 の含有率； 30% であった。

【0 1 7 3】

（光電気化学電池 6）

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 9 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 6 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 4 の含有率； 30% であった。

【0 1 7 4】

50

(光電気化学電池 7)

半導体電極の製造に際して、ペースト 2 を半導体層形成用ペーストとして使用し、ペースト 10 を光散乱層形成用ペーストとして使用したこと以外は、光電気化学電池 1 と同様の手順により光電気化学電池 7 を作製した。なお、半導体電極の光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 5 の含有率；30 質量%であった。

【0175】

(光電気化学電池 8)

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

【0176】

(光電気化学電池 9)

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

【0177】

(光電気化学電池 10)

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

【0178】

(光電気化学電池 11)

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

【0179】

(電気化学電池 12)

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

【0180】

[特性の試験及び評価]

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

変換効率が 2.5% 以上のものを◎、1% 以上 2.5% 未満のものを○、0.3% 以上 1% 未満のものを△、0.3% 未満のものを×として表示し、変換効率が 0.3% 以上のものを合格とし、0.3% 未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し 500 時間後の変換効率が 90% 以上のものを◎、60% 以上 90% 未満のものを○、40% 以上 60% 未満のものを△、40% 未満のものを×として評価し、その結果を表 6 に示す。変換効率の初期値に対し 500 時間後の変換効率が 60% 以上のものを合格とし、60% 未満のものを不合格とした。

【0181】

10

20

30

40

【表 6】

表 6

試料番号	光電気化学電池	色素	変換効率	耐久性	備考
6-1	光電気化学電池1	S-15	○	○	本発明
6-2	光電気化学電池2	S-15	◎	○	本発明
6-3	光電気化学電池3	S-15	◎	○	本発明
6-4	光電気化学電池4	S-15	◎	◎	本発明
6-5	光電気化学電池5	S-15	○	◎	本発明
6-6	光電気化学電池6	S-15	○	○	本発明
6-7	光電気化学電池7	S-15	◎	○	本発明
6-8	光電気化学電池8	S-15	◎	◎	本発明
6-9	光電気化学電池9	S-15	◎	○	本発明
6-10	光電気化学電池10	S-15	◎	◎	本発明
6-11	光電気化学電池1	T-6	○	◎	本発明
6-12	光電気化学電池2	T-6	◎	◎	本発明
6-13	光電気化学電池3	T-6	◎	◎	本発明
6-14	光電気化学電池4	T-6	◎	◎	本発明
6-15	光電気化学電池5	T-6	○	◎	本発明
6-16	光電気化学電池6	T-6	○	◎	本発明
6-17	光電気化学電池7	T-6	◎	◎	本発明
6-18	光電気化学電池8	T-6	◎	◎	本発明
6-19	光電気化学電池9	T-6	◎	◎	本発明
6-20	光電気化学電池10	T-6	◎	◎	本発明
6-21	光電気化学電池1	A-1	○	△	比較例
6-22	光電気化学電池2	A-1	○	△	比較例
6-23	光電気化学電池3	A-1	◎	△	比較例
6-24	光電気化学電池4	A-1	◎	△	比較例
6-25	光電気化学電池5	A-1	○	△	比較例
6-26	光電気化学電池6	A-1	○	△	比較例
6-27	光電気化学電池7	A-1	◎	×	比較例
6-28	光電気化学電池8	A-1	◎	△	比較例
6-29	光電気化学電池9	A-1	◎	△	比較例
6-30	光電気化学電池10	A-1	◎	△	比較例
6-31	光電気化学電池11	A-1	△	×	比較例
6-32	光電気化学電池12	A-1	△	×	比較例

【0182】

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

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

【0183】

〔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。

【0184】

(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。

【0185】

(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。

【0186】

(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ルフィッシャー滴定により定量した。

【0187】

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ルフィッシャー滴定によって定量したところ、0.1033gの酸化チタン微粉末中に0.253mgの水が含まれていた。すなわち、酸化チタン微粉末は約2.5質量%の水分を含んでいた。30分間熱処理し、冷却後デシケーター中に保存して用いた。

【0188】

(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。

【0189】

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。

【0190】

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。

【0191】

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。

【0192】

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

【0193】

(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(20Ω/cm²)又はフッ素ドープ酸化スズ(FTO)導電膜付きガラ

10

20

30

40

50

ス基板 ($10 \Omega / \text{cm}^2$) に、スペーサとして粘着テープ 2 枚を一定間隔で平行に貼り付け、上記の方法に従って調製した各ペーストを、ガラス棒を用いて均一に塗布した。

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

【0194】

(乾燥処理)

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

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

【0195】

(UV オゾン処理)

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

【0196】

(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。

【0197】

(色素吸着)

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

【0198】

(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/PE T 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。

【0199】

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

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

のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

【0200】

【表7】

表7

試料番号	基板	酸化チタン前処理	色素	UVオゾン	UV	乾燥	変換効率	耐久性	備考
7-1	FTO/ガラス	あり	S-16	○	×	○	◎	◎	本発明
7-2	FTO/ガラス	あり	S-16	×	○	○	◎	○	本発明
7-3	FTO/ガラス	あり	S-16	×	×	○	○	○	本発明
7-4	FTO/ガラス	あり	S-16	×	×	×	○	○	本発明
7-5	FTO/ガラス	なし	S-16	×	×	○	○	○	本発明
7-6	FTO/ガラス	あり	S-16	○	×	○	○	○	本発明
7-7	ITO/PET	あり	S-16	○	×	○	◎	○	本発明
7-8	ITO/PET	あり	S-16	×	×	○	○	○	本発明
7-9	FTO/ガラス	あり	T-24	○	×	○	◎	◎	本発明
7-10	FTO/ガラス	あり	T-24	×	○	○	◎	◎	本発明
7-11	FTO/ガラス	あり	T-24	×	×	○	○	◎	本発明
7-12	FTO/ガラス	あり	T-24	×	×	×	○	○	本発明
7-13	FTO/ガラス	なし	T-24	×	×	○	○	○	本発明
7-14	FTO/ガラス	あり	T-24	○	×	○	○	○	本発明
7-15	ITO/PET	あり	T-24	○	×	○	◎	○	本発明
7-16	ITO/PET	あり	T-24	×	×	○	○	○	本発明
7-17	FTO/ガラス	あり	A-2	○	×	○	◎	△	比較例
7-18	FTO/ガラス	あり	A-2	×	○	○	○	×	比較例
7-19	FTO/ガラス	あり	A-2	×	×	○	○	×	比較例
7-20	FTO/ガラス	あり	A-2	×	×	×	○	×	比較例
7-21	FTO/ガラス	なし	A-2	×	×	○	○	×	比較例
7-22	FTO/ガラス	あり	A-2	○	×	○	○	×	比較例
7-23	ITO/PET	あり	A-2	○	×	○	◎	△	比較例
7-24	ITO/PET	あり	A-2	×	×	○	○	×	比較例

【0201】

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

【0202】

表7の「TiO₂の前処理」の欄は、酸化チタン微粒子の前処理（450℃のオープンで30分間熱処理）の有無を示す。試料6、14、22は、高TTIP濃度（酸化チタン：TTIPのモル比が1：0.356）のペーストを用いた試料を表す。他の試料（試料1～5，7～13，23，24）は全て酸化チタン：TTIP=1：0.0356のペーストを用いた。

【0203】

表7からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、多孔質膜の形成後、増感色素吸着前における、UVオゾン処理、UV照射処理、乾燥処理の有無にかかわらず、当該色素を単独使用した場合よりも、常に光電気化学電池の変換効率が高く、合格レベルの変換効率を得られることがわかった。さらに500時間経過後の変換効率が初期値の60%以上と、優れた耐久性を示した。

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

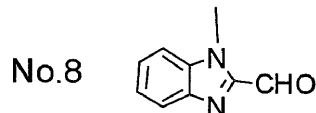
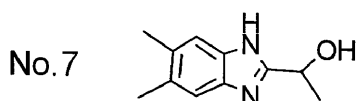
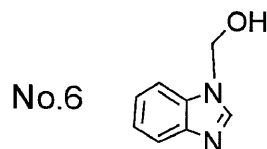
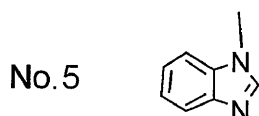
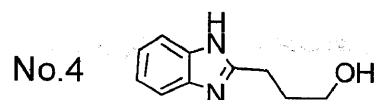
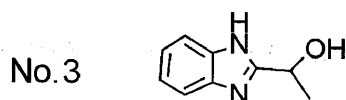
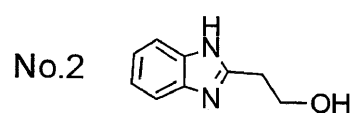
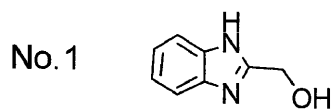
【0204】

【実験8】

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

【0205】

【化 4 8】



10

【0206】

No. 1～No. 8のベンズイミダゾール系化合物電解液を、導電性ガラスに表8記載の色素を担持した多孔質酸化チタン半導体薄膜（厚さ15 μ m）に滴下した。ここにポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー（厚さ25 μ m）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。

20

得られた光電変換素子に、Xeランプを光源として強度100mW/cm²の光を照射した。表8に得られた開放電圧と光電変換効率を示した。

【0207】

（結果の評価）

（i）開放電圧は、7.0V以上のものを◎、6.5V以上7.0V未満のものを○、6.0V以上6.5V未満のものを△、6.0V未満のものを×として表示し、6.5V以上を合格とした。

（ii）変換効率が2.0%以上のものを◎、0.8%以上2.0%未満のものを○、0.3%以上0.8%未満のものを△、0.3%未満のものを×として表示し、変換効率が0.3%以上のものを合格とし、0.3%未満のものを不合格とした。また、変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が90%以上のものを◎、60%以上90%未満のものを○、40%以上60%未満のものを△、40%未満のものを×として評価し、その結果を耐久性として表8に示す。変換効率の初期値に対し500時間後の変換効率が60%以上のものを合格とし、60%未満のものを不合格とした。

30

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

【0208】

【表 8】

表 8

試料番号	ペンシタゾール系化合物	色素	開放電圧/V	変換効率	耐久性	備考
8-1	No. 1	S-9	◎	◎	◎	本発明
8-2	No. 2	S-9	◎	◎	○	本発明
8-3	No. 3	S-9	◎	◎	○	本発明
8-4	No. 4	S-9	◎	◎	○	本発明
8-5	No. 5	S-9	◎	◎	○	本発明
8-6	No. 6	S-9	◎	◎	◎	本発明
8-7	No. 7	S-9	○	◎	○	本発明
8-8	No. 8	S-9	○	○	○	本発明
8-9	なし	S-9	○	○	○	本発明
8-10	No. 1	T-24	◎	◎	◎	本発明
8-11	No. 2	T-24	◎	◎	◎	本発明
8-12	No. 3	T-24	◎	◎	◎	本発明
8-13	No. 4	T-24	◎	◎	◎	本発明
8-14	No. 5	T-24	◎	◎	◎	本発明
8-15	No. 6	T-24	◎	◎	◎	本発明
8-16	No. 7	T-24	○	◎	◎	本発明
8-17	No. 8	T-24	○	○	◎	本発明
8-18	なし	T-24	○	○	◎	本発明
8-19	No. 1	T-9	◎	◎	◎	本発明
8-20	No. 2	T-9	◎	◎	◎	本発明
8-21	No. 3	T-9	◎	◎	◎	本発明
8-22	No. 4	T-9	◎	◎	◎	本発明
8-23	No. 5	T-9	◎	◎	◎	本発明
8-24	No. 6	T-9	◎	◎	◎	本発明
8-25	No. 7	T-9	○	◎	◎	本発明
8-26	No. 8	T-9	○	◎	◎	本発明
8-27	なし	T-9	○	◎	◎	本発明
8-28	No. 1	A-1	◎	◎	△	比較例
8-29	No. 2	A-1	◎	◎	×	比較例
8-30	No. 3	A-1	◎	◎	×	比較例
8-31	No. 4	A-1	◎	◎	×	比較例
8-32	No. 5	A-1	◎	◎	×	比較例
8-33	No. 6	A-1	◎	◎	△	比較例
8-34	No. 7	A-1	○	◎	△	比較例
8-35	No. 8	A-1	○	○	×	比較例
8-36	なし	A-1	○	○	×	比較例

【0209】

表 8 からわかるように、本発明の色素を用いた光電気化学電池は、開放電圧及び変換効率の初期値がともに合格レベルであり、さらに 500 時間経過後の変換効率が初期値の 60 % 以上と、優れた耐久性を示した。

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

【0210】

[実験 9]

(光電気化学電池 1)

以下に示す手順により、特開 2004-152613 号公報の図 1 に示した光電極 10 と同様の構成を有する光電極（ただし、半導体電極 2 を 2 層構造とした。）を作製し、更に、この光電極を用いた以外は特開 2004-152613 号公報の図 1 に示した色素増感型太陽電池 20 と同様の構成を有する光電気化学電池（半導体電極 2 の受光面 F 2 の面

積： 1 cm^2 ）を作製した。なお、当該2層構造を有する半導体電極2の各層について、透明電極1に近い側に配置される層を「第1の層」、多孔体層PSに近い側に配置される層を「第2の層」という。

【0211】

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

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

【0212】

一方、ガラス基板（透明導電性ガラス）上に、フッ素ドーブされた 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をバーコーダで塗布し、次いで乾燥させた。その後、大気中、450℃で30分間焼成した。このようにして、透明電極上に、半導体電極2の第1の層を形成した。

【0213】

更に、スラリー1を用いて、上述と同様の塗布と焼成とを繰り返すことにより、第1の層上に、第2の層を形成した。このようにして、 SnO_2 導電膜上に半導体電極2（受光面の面積； 1.0 cm^2 、第1層と第2層の合計厚さ：10 μm （第1の層の厚さ：3 μm 、第2の層の厚さ：7 μm ））を形成し、増感色素を含有していない状態の光電極10を作製した。

【0214】

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

【0215】

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1mm）を設けておいた。

【0216】

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：10mmol/L、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウムの濃度：0.6mol/L、ヨウ素の濃度：0.05mol/L、4-tert-ブチルピリジン濃度：1mol/L）を調製した。

【0217】

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

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

10

20

30

40

50

【0218】

(光電気化学電池2)

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

【0219】

(光電気化学電池3)

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

【0220】

(比較電気化学電池4)

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

【0221】

(試験と評価)

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

電池特性評価試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム製、商品名；「WXS-85-H型」）を用い、AMフィルター（AM1.5）を通したキセノンランプ光源からの疑似太陽光の照射条件を、100 mW/cm²とする（いわゆる「1 Sun」の照射条件）測定条件の下で行った。

【0222】

各光電気化学電池について、I-Vテスターを用いて室温にて電流-電圧特性を測定し、これらから変換効率を求めた。得られた結果を表9A（1 Sunの照射条件）の「初期値」として示す。また、60℃、1 Sun照射で、10 Ω負荷での作動条件で、変換効率の300時間経過後の変換効率の結果も表9Aに示す。変換効率の初期値が2.4%以上を合格、2.4%未満を不合格とした。また300時間経過後の変換効率の低下率が初期値に対し20%以下のものを合格、20%を越えるものを不合格とした。

また、変換効率の500時間経過後の変換効率の結果を測定した以外は同様にして評価した。その結果を表9Bに示す

【0223】

【表9A】

表9A

試料番号	光電気化学電池	色素	変換効率		備考
			初期値	300時間後	
9-1A	光電気化学電池1	S-18	3.1	2.9	本発明
9-2A	光電気化学電池2	S-18	3.0	2.7	本発明
9-3A	光電気化学電池3	S-18	2.9	2.5	本発明
9-4A	光電気化学電池4	S-18	2.9	2.4	本発明
9-5A	光電気化学電池1	A-2	2.9	1.3	比較例
9-6A	光電気化学電池2	A-2	3.0	1.1	比較例
9-7A	光電気化学電池3	A-2	2.8	1.2	比較例
9-8A	光電気化学電池4	A-2	2.8	0.9	比較例

【0224】

【表 9 B】

表 9 B

試料番号	光電気化学電池	色素	変換効率		備考
			初期値	500時間後	
9-1B	光電気化学電池 2	T-6	3.2	3.1	本発明
9-2B	光電気化学電池 3	T-6	3.2	3	本発明
9-3B	光電気化学電池 4	T-6	3.1	2.9	本発明
9-4B	光電気化学電池 1	T-12	3.8	3.7	本発明
9-5B	光電気化学電池 2	T-12	3.7	3.6	本発明
9-6B	光電気化学電池 3	T-12	3.7	3.5	本発明
9-7B	光電気化学電池 4	T-12	3.7	3.3	本発明
9-8B	光電気化学電池 1	T-30	3.8	3.7	本発明
9-9B	光電気化学電池 2	T-30	3.6	3.4	本発明
9-10B	光電気化学電池 3	T-30	3.6	3.4	本発明
9-11B	光電気化学電池 4	T-30	3.5	3.2	本発明
9-12B	光電気化学電池 1	T-37	4.0	3.8	本発明
9-13B	光電気化学電池 2	T-37	3.8	3.5	本発明
9-14B	光電気化学電池 3	T-37	3.7	3.4	本発明
9-15B	光電気化学電池 4	T-37	3.7	3.3	本発明

10

【0225】

20

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

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

【0226】

〔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、Degussa P-25）15 g、水 45 g、分散剤（アルドリッチ社製、Tirion 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 μm 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。

30

【0227】

2. 色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極 A）の作製

フッ素をドーブした酸化スズを被覆した 20 mm $\times$ 20 mm の導電性ガラス板（旭ガラス（株）製、TCO ガラス-U、表面抵抗：約 30 Ω/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 マップル炉 FP-32 型）に入れ、450 $^{\circ}\text{C}$ 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 10 に示す色素のエタノール溶液（濃度：3 $\times 10^{-4}$ mol/L）に 3 時間浸漬した。色素が吸着した半導体塗布ガラス板を 4-tert-butylpyridine に 15 分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥させて、色素を吸着した酸化チタン微粒子層（電極 A）を得た。電極 A の色素増感酸化チタン微粒子層の厚さは 10 μm であり、酸化チタン微粒子の塗布量は 20 g/ m^2 であった。また色素の吸着量は、その種類に応じて 0.1 ~ 10 mmol/ m^2 の範囲内であった。

40

【0228】

50

3. 光電気化学電池 a の作製

溶媒としては、アセトニトリルと 3-メチル-2-オキサゾリジノンとの体積比 90/10 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 mol/L の電解質塩および 0.05 mol/L のヨウ素を含んだ溶液を調製した。この溶液に、(溶媒+窒素含有高分子化合物+塩) 100 質量部に対し、窒素含有高分子化合物 (α) を 10 質量部加えた。さらに窒素含有高分子化合物の反応性窒素原子に対する求電子剤 (β) を 0.1 モル混合し、均一な反応溶液とした。

【0229】

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 80℃ で 30 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光電気化学電池 a-1 (試料番号 10-1) を得た。

また色素と電解質組成物の組成の組み合わせを表 10 に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、異なる感光体および/または電荷移動体を有する光電気化学電池 a-2 (試料番号 10-4) を得た。

【0230】

4. 光電気化学電池 b、c の作製

(1) 光電気化学電池 b

前述のようにして本発明の色素により色素増感された酸化チタン微粒子層からなる電極 A (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、光電気化学電池 b-1 を作製した。また色素を表 10 に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、光電気化学電池 b-2 (試料番号 10-5) を得た。

【0231】

(2) 光電気化学電池 c (特開平 9-27352 号に記載の電解質)

前述のようにして本発明の色素により色素増感された酸化チタン微粒子層からなる電極 A (20 mm×20 mm) 上に、電解液を塗布し、含浸させた。なお電解液は、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル (日本油脂化学 (株) 製、ブレンマー PE-350) 1 g と、エチレングリコール 1 g と、重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (日本チバガイギー (株) 製、ダロキュア 1173) 20 mg を含有した混合液に、ヨウ化リチウム 500 mg を溶解し 10 分間真空脱気することにより得た。次に前記混合溶液を含浸させた多孔性酸化チタン層を減圧下に置くことにより、多孔性酸化チタン層中の気泡を除き、モノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性酸化チタン層の微細空孔内に充填した。このようにして得られたものをヨウ素雰囲気 30 分間曝して、高分子化合物中にヨウ素を拡散させた後、白金蒸着ガラス板を重ね合わせ、光電気化学電池 c-1 を得た。また色素を表 10 に示すように変更した以外上記工程を繰り返すことにより、光電気化学電池 c-2 (試料番号 10-6) を得た。

【0232】

5. 光電変換効率の測定

500 W のキセノンランプ (ウシオ電機 (株) 製) の光を AM1.5 フィルター (Oriental 社製) およびシャープカットフィルター (Kenko LP-42) を通すことによ

り、紫外線を含まない模擬太陽光とした。光強度は $89 \text{ mW} / \text{cm}^2$ とした。

【0233】

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

【0234】

【表10】

表10

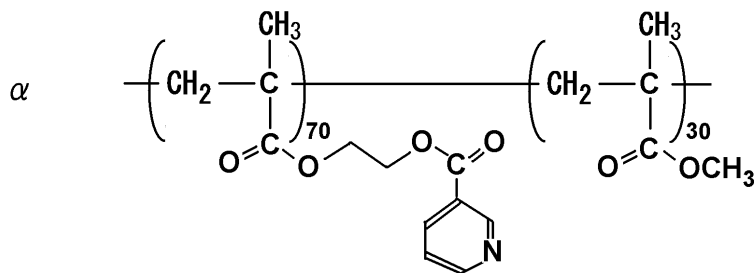
試料番号	光電気化学電池	窒素含有高分子	求電子剤	色素	変換効率		備考
					初期値	300h後の低下率 (%)	
10-1	光電気化学電池a-1	α	β	S-13	3.1	7	本発明
10-2	光電気化学電池b-1	なし	なし	S-13	2.9	10	本発明
10-3	光電気化学電池c-1	なし	なし	S-13	3.0	15	本発明
10-4	光電気化学電池a-2	α	β	A-1	2.9	55	比較例
10-5	光電気化学電池b-2	なし	なし	A-1	2.9	77	比較例
10-6	光電気化学電池c-2	なし	なし	A-1	3.0	63	比較例

（備考）

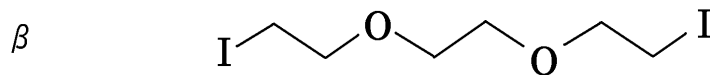
（1）色素の記号は本文中に記載の通りである。

（2）窒素含有高分子 α 、求電子剤 β は以下の化合物を示す。

【化49】



【化50】



【0235】

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

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

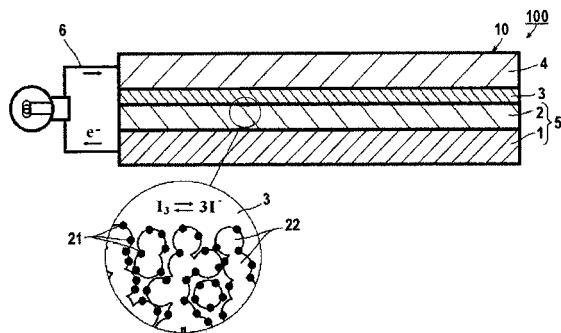
【符号の説明】

【0236】

- 1 導電性支持体
- 2 感光体層
 - 21 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

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 克

神奈川県小田原市扇町2丁目1番1号 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 木村 桂三

神奈川県小田原市扇町2丁目1番1号 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4H056 CA02 CB01 CB06 CC02 CC08 CE03 DD03 DD19 FA05 FA06
5H032 AA06 AS19

【要約の続き】

【選択図】 なし