



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102792515 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201180007780. 7

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22) 申请日 2011. 02. 04

代理人 金世煜 苗莹

(30) 优先权数据

2010-024413 2010. 02. 05 JP

(51) Int. Cl.

H01M 14/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 30

H01L 31/04(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/052339 2011. 02. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02011/096508 JA 2011. 08. 11

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

申请人 学校法人早稻田大学

(72) 发明人 神户伸吾(已逝) 关口隆史

山木健之 矢口充雄 西出宏之

小柳津研一 加藤文昭 铃鹿理生

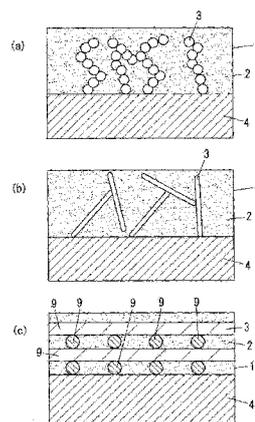
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 3 页

(54) 发明名称

光电元件

(57) 摘要

本发明提供具备具有优异的电子输送特性和足够宽的反应界面的电子输送层、且转换效率优异的光电元件。在本发明中,光电元件具有第一电极(4)、第二电极(6)、夹持于所述第一电极(4)与所述第二电极(6)之间的电子输送层(1)和空穴输送层(5)、电解质溶液、和导电助材(3)。所述电子输送层(1)具备具有能够重复氧化还原的氧化还原部的有机化合物。所述电解质溶液具有使所述氧化还原部的还原状态稳定化的功能。所述有机化合物和所述电解质溶液形成凝胶层(2)。所述导电助材(3)存在于所述凝胶层(2)内并且所述导电助材(3)的至少一部分与所述第一电极(4)相接。



1. 一种光电元件,其特征在于,具有第一电极、第二电极、夹持于所述第一电极与所述第二电极之间的电子输送层和空穴输送层、电解质溶液、以及导电助材,
所述电子输送层具有有机化合物,所述有机化合物具有能够重复氧化还原的氧化还原部,
所述电解质溶液具有使所述氧化还原部的还原状态稳定化的功能,
所述有机化合物与所述电解质溶液形成凝胶层,
所述导电助材存在于所述凝胶层内,并且所述导电助材的至少一部分与所述第一电极相接。
2. 如权利要求 1 所述的光电元件,其特征在于,所述导电助材的粗糙度系数为 5 ~ 2000。
3. 如权利要求 1 和 2 所述的光电元件,其特征在于,所述导电助材由粒子状导电性材料的连结体构成。
4. 如权利要求 1 和 2 所述的光电元件,其特征在于,所述导电助材由纤维状导电性材料构成。
5. 如权利要求 4 所述的光电元件,其特征在于,所述纤维状导电性材料的平均外径为 50nm ~ 1000nm。
6. 如权利要求 4 或 5 所述的光电元件,其特征在于,所述由纤维状导电性材料构成的导电助材的空隙率为 50% ~ 95%。
7. 如权利要求 4 ~ 6 中任一项所述的光电元件,其特征在于,所述纤维状导电性材料的平均纤维长度 / 平均纤维直径比为 1000 以上。

光电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及将光转换成电、或者将电转换成光的光电元件。

背景技术

[0002] 近年来,在光电池、太阳能电池等利用光电转换的发电元件、有机 EL 等发光元件、电致发光显示元件和电子纸等光学显示元件、感知温度或光等的传感器元件等中使用光电元件。

[0003] 光电元件中的电子输送层需要高的电子输送特性。而且对于电子输送层而言,利用从外部赋予的能量生成电子而且从外部注入电子而起作用的反应界面的面积大小是重要的。这种电子输送层以往由金属、有机半导体、无机半导体、导电性高分子、导电性碳等形成。

[0004] 例如,在光电转换元件中,用于输送电子的电子输送层由富勒烯、茈萘生物、聚苯亚乙烯衍生物、戊省等以电子为载流子的有机物形成。由此,电子输送层的电子输送能力提高而光电转换元件的转换效率不断提高(对于富勒烯,参照非专利文献 1;对于茈萘生物,参照非专利文献 2;对于聚苯亚乙烯衍生物,参照非专利文献 3;对于戊省,参照非专利文献 4)。

[0005] 进而,作为分子元件型太阳能电池,也报道了将使电子供给性分子(供体)和电子接受性分子(受体)化学键合而构成的结构体在基板上形成薄膜(参照非专利文献 5)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本国专利公开公报特开平 10 - 290018 号

[0009] 专利文献 2:日本国专利公开公报特开平 10 - 112337 号

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献 1:P. Peumans, Appl. Phys. Lett., 79 号,2001 年,126 页

[0012] 非专利文献 2:C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 号,1986 年,183 页

[0013] 非专利文献 3:S. E. Shaheen, Appl. Phys. Lett., 78 号,2001 年,841 页

[0014] 非专利文献 4:J. H. Schon, Nature (London), 403 号,2000 年,408 页

[0015] 非专利文献 5:今堀博,福住俊一,“分子太阳能电池的展望”,化学工业 2001 年 7 月号,41 页

发明内容

[0016] 然而,上述各非专利文献中报道的电子输送层无法兼顾充分的电子输送特性和用于作为电子输送层起作用的足够的界面面积。因此,现状是盼望具有更优异的电子输送特性和足够宽的界面的、用于电子输送的电子输送层。

[0017] 例如,为由富勒烯等形成的有机系的电子输送层时,容易引起电子的电荷复合,有效扩散距离不够,因此进一步的转换效率提高是困难的。有效扩散距离是指形成电荷分离

后到达电极为止的距离,有效扩散距离越大,元件的转换效率越大。为氧化钛等无机系的电子输送层时,由于电荷分离的界面面积不够,影响开放电压的电子传导电位由构成元素唯一地决定等原因,转换效率不够。

[0018] 作为提高光电元件的效率的其它方法,例如在专利文献 1 中记载了如下方法:如图 4 所示,在构成在基板 7 上的电极 4 上形成的半导体层 11 的色素增感半导体粒子 12 之间混合球形的导电性粒子 13,由此,确保半导体层 11 的导电性。然而,在该方法中,利用入射光而激发的电子在色素增感半导体粒子 12 与导电性粒子 13 的混合膜中移动时,被导电率高的导电性粒子 13 捕获,认为会妨碍电子移动,无法期待转换效率的提高。

[0019] 在专利文献 2 中记载了如下方法,即,通过用使金属表面阳极氧化并将其表面多孔化的金属氧化物进行被覆,形成导电基板和氧化膜的一体化结构,由此,降低反应界面的电阻。但是,该方法有必须使用金属钛作为基材的限制,此外,由于此原因而担心成本上升。

[0020] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种具备具有优异的电子输送特性和足够宽的反应界面的电子输送层、具有低电阻损失、光与电的转换效率优异的光电元件。

[0021] 本发明的光电元件的特征在于,具有一对电极、夹持于所述一对电极之间的电子输送层和空穴输送层、以及电解质溶液,所述电子输送层具备具有能够重复氧化还原的氧化还原部的有机化合物,所述电解质溶液具有使所述氧化还原部的还原状态稳定化的功能,所述有机化合物与所述电解质溶液形成凝胶层,导电助材存在于所述凝胶层内并且所述导电助材的至少一部分与所述电极相接。

[0022] 在本发明中,优选所述导电助材的粗糙度系数为 5 ~ 2000。

[0023] 在本发明中,优选所述导电助材由粒子状导电性材料的连结体构成。

[0024] 在本发明中,还优选所述导电助材由纤维状导电性材料构成。

[0025] 在本发明中,优选所述纤维状导电性材料的平均外径为 50nm ~ 1000nm。

[0026] 在本发明中,优选所述由纤维状导电性材料构成的导电助材的空隙率为 50% ~ 95%。

[0027] 在本发明中,优选所述纤维状导电性材料的平均纤维长度 / 平均纤维直径比为 1000 以上。

[0028] 根据本发明,可以获得具备具有优异的电子输送特性和足够宽的反应界面的电子输送层、具有低电阻损失、光与电的转换效率优异的光电元件。

附图说明

[0029] 图 1 表示本发明的实施方式的一例,(a)、(b) 和 (c) 是将一部分放大而得的剖面示意图。

[0030] 图 2 是实施例 5 的多孔导电膜的电子显微镜照片。

[0031] 图 3 是表示本发明的实施方式的一例的剖面示意图。

[0032] 图 4 是将以往例的一部分放大而得的剖面示意图。

具体实施方式

[0033] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0034] 在光电元件中,在一对电极 4、6 (第一电极 4 和第二电极 6) 之间夹持电子输送层 1 和空穴输送层 5。电子输送层 1 具备具有能够重复氧化还原的氧化还原部的有机化合物。该有机化合物通过含有使氧化还原部的还原状态稳定化的电解质溶液而发生溶胀,从而形成凝胶层 2。导电助材 3 存在于凝胶层 2 内并且该导电助材 3 的至少一部分与第一电极 4 相接。由此,电子输送层 1 的有机化合物和电解质溶液构成凝胶层 2,因此反应界面增大。进而,通过导电助材 3 存在于凝胶层 2 内并且该导电助材 3 的至少一部分与电极 4 相接,由此电子输送层 1 的电子输送特性提高。由此,光电元件中的光与电的转换效率提高。

[0035] 如此,通过电子输送层 1 的有机化合物和电解质溶液构成凝胶层 2,反应界面增大,而且通过导电助材 3 存在于凝胶层 2 内,电子输送层 1 的电子输送特性提高,因此利用光电元件进行的光-电之间的转换效率提高。

[0036] 优选导电助材 3 的粗糙度系数为 5 ~ 2000。此时,凝胶层 2 的集电效果提高而且导电助材 3 的表面的副反应被抑制,转换效率进一步提高。所谓粗糙度系数,是指实际表面积与投影面积的比。该投影面积与凝胶层 2 的投影面积一致。对于实际表面积,例如,如果导电助材 3 由直径为 r 的 n 个球状导电材料构成,则导电助材 3 的实际表面积是 $n \times 4 \times \pi \times r^2$ 。该导电助材 3 的实际表面积无法由导电助材 3 的形状求出时,可以采用氮吸附法来求出。

[0037] 导电助材 3 可以由粒子状导电性材料连结而构成的连结体构成。此时,仅通过在用电子输送层 1 的有机化合物和电解质溶液形成的凝胶中混合导电性材料的粒子,电子输送层 1 的电子输送特性就提高,转换效率进一步提高。

[0038] 在其它方式中,导电助材 3 可以由纤维状导电性材料构成。此时,由于导电性材料为纤维状,所以由该导电性材料构成的导电助材 3 的强度增强,因此容易形成空隙率高的导电助材 3。因此在导电助材 3 的空隙内容易形成电子输送层 1、凝胶层 2。

[0039] 纤维状导电性材料的平均外径优选为 50nm ~ 1000nm。该导电性材料的平均外径是由 SEM 等电子显微镜的观察结果测定的导电性材料的外径的平均值(测定个数为 30 个)。此时,导电助材 3 的强度进一步提高而形成空隙率高的导电助材 3,并且,导电助材 3 的比表面积充分增大而使光电元件的输出功率进一步提高。

[0040] 由纤维状导电性材料构成的导电助材 3 的空隙率可以为 50% ~ 95%。此时,凝胶层 2 内存在足够量的导电助材 3,因此电子输送层 1 的电子输送特性进一步提高。进而,导电助材 3 的空隙中存在足够量的有机化合物和电解质溶液,由此在凝胶层 2 内充分确保能够进行光电转换的区域,因此转换效率进一步提高。

[0041] 纤维状导电性材料的平均纤维长度 / 平均纤维直径比优选为 1000 以上。此时,纤维状导电性材料容易以在电极 4 的面方向排列的状态进行层积,因此由纤维状导电性材料构成的导电助材 3 的空隙率提高,由此转换效率进一步提高。平均纤维长度和平均纤维直径是由 SEM 等电子显微镜的观察结果测定的导电性材料的纤维长度和纤维直径的平均值(测定个数为 30 个)。纤维直径的测定处不包括纤维状导电性材料的结节部分。

[0042] 增感色素存在于上述凝胶层 2 内,并且,该增感色素可以通过与构成凝胶层 2 的有机化合物之间的物理或化学作用而被固定。此时,增感色素与有机化合物的距离接近,由此,增感色素与有机化合物之间的电子输送效率提高。

[0043] 图 3 表示光电元件的一例。一对基材 7、8 (第一基材 7 和第二基材 8) 相对地配

置。在第一基材 7 的内侧的表面上配置有第一电极 4, 在第二基材 8 的内侧的表面上配置有第二电极 6, 第一电极 4 与第二基材 8 相对。第一电极 4 的与第一基材 7 相反侧的表面上设有电子输送层 1。第二电极 6 的与第二基材 8 相反侧的表面上设有空穴输送层 5。电子输送层 1 由具有氧化还原部的有机化合物形成。电子输送层 1 中的有机化合物与电解质溶液形成凝胶层 2。该凝胶层 2 内存在导电助材 3。

[0044] 第一电极 4 通过在由例如玻璃或具有透光性的膜等形成的绝缘性第一基材 7 上层积导电性材料来形成。第一电极 4 可以由金属的单一膜形成。作为导电性材料的优选例, 可以举出铂、金、银、铜、铝、铍、铟等金属; 碳; 铟-锡复合氧化物、掺杂有铋的氧化锡、掺杂有氟的氧化锡等导电性金属氧化物; 上述金属、上述化合物的复合物; 在上述金属、化合物上涂布氧化硅、氧化锡、氧化钛、氧化锆、氧化铝等而得到的材料等。电极 4 的表面电阻越低越好, 优选表面电阻为 $200 \Omega / \square$ 以下, 更优选为 $50 \Omega / \square$ 以下。该表面电阻的下限没有特别限制, 通常为 $0.1 \Omega / \square$ 。

[0045] 在第一基材 7 上形成第一电极 4 的情况下, 当像光电元件为发电元件、发光元件、光传感器等的情况那样需要光通过基材 7 时, 优选基材 7 的透光率高。此时的基材 7 的优选透光率在波长 500nm 处为 50% 以上, 更优选为 80% 以上。第一电极 4 的厚度优选在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围内。只要在该范围内, 则第一电极 4 容易形成均匀的厚度, 进而第一电极 4 的透光性的降低受到抑制。由此, 介由第一电极 4, 足够的光能够射入到光电元件或者能够从光电元件射出。

[0046] 由设置于第一基材 7 上的透明导电性氧化物的层形成第一电极 4 时, 可以通过溅射法、蒸镀法等真空工艺在由例如玻璃或树脂等制成的透光性第一基材 7 上形成第一电极 4, 也可以通过旋涂法、喷雾法、丝网印刷等湿式法将由氧化铟或氧化锡、氧化锌等构成的透明导电性氧化物的层成膜来形成第一电极 4。

[0047] 第二电极 6 作为光电元件的正极起作用。第二电极 6 例如通过在第二基材 8 上层积导电性材料来形成。第二电极 6 可以由金属的单一膜形成。作为用于形成第二电极 6 的材料, 根据具备该第二电极 6 的光电元件的种类而不同, 例如可以举出铂、金、银、铜、铝、铍、铟等金属, 石墨、碳纳米管、担载有铂的碳等碳材料, 铟-锡复合氧化物、掺杂有铋的氧化锡、掺杂有氟的氧化锡等导电性金属氧化物, 聚乙烯二氧噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子等。作为用于在第二基材 8 上形成第二电极 6 的方法, 可使用与在第一基材 7 上形成第二电极 4 时相同的方法。

[0048] 第二基材 8 能够由与第一基材 7 相同的材料形成。在第二基材 8 上形成第二电极 6 时, 第二基材 8 可以具有透光性也可以不具有透光性。在能够从光电元件的空穴输送层 5 侧和电子输送层 1 侧这两侧射入光或射出光这一点上, 优选第二基材 8 是透明的。

[0049] 电子输送层 1 由有机化合物构成。该有机化合物的分子具有能够重复氧化还原的氧化还原部, 并且, 还具有通过含有电解质溶液而发生溶胀从而形成凝胶的部位(以下称为凝胶部位)。氧化还原部与凝胶部位发生化学键合。分子内的氧化还原部与凝胶部位的位置关系没有特别限定, 例如当凝胶部位构成分子的主链等骨架时, 氧化还原部作为侧链与主链键合。也可以形成凝胶部位的分子骨架与形成氧化还原部的分子骨架交替键合。如果氧化还原部和凝胶部位如此地存在于同一分子内, 则凝胶层 2 可以将氧化还原部保持在该氧化还原部容易输送电子的位置上。

[0050] 具有氧化还原部和凝胶部位的有机化合物可以是低分子量,也可以是高分子量。有机化合物为低分子量时,能够使用通过氢键等形成所谓的低分子凝胶的有机化合物。有机化合物为高分子量时,数均分子量为 1000 以上的有机化合物由于能够自动地呈现凝胶化的功能,因此优选。有机化合物为高分子量时,其分子量的上限没有特别限制,但优选为 100 万以下。凝胶层 2 的凝胶的状态例如优选为蒟蒻状、离子交换膜这样的外观形状,但不限于这些状态。

[0051] 氧化还原部是指在氧化还原反应中可逆地成为氧化体和还原体的部位。该氧化还原部只要是构成由氧化体和还原体形成的一对氧化还原系的部位即可,没有特别限定,氧化体和还原体优选具有同一电荷。

[0052] 作为与凝胶层 2 相关的、影响反应界面的大小的物理指标,有溶胀度。此处所说的溶胀度用下述式子表示。

[0053] $\text{溶胀度} = (\text{凝胶的重量}) / (\text{凝胶干燥体的重量}) \times 100$

[0054] 所谓凝胶干燥体,是指干燥凝胶层 2 而得的物体。干燥凝胶层 2 是指将凝胶层 2 内包的溶液除去,特别是指除去溶剂。作为干燥凝胶层 2 的方法,可以举出采用加热的方法、在真空环境中除去溶液或溶剂的方法、利用其它溶剂将凝胶层 2 内包的溶液或溶剂除去的方法等。

[0055] 应予说明,利用其它溶剂将凝胶层 2 内包的溶液或溶剂除去时,如果选择与凝胶层 2 内包的溶液或溶剂的亲合性高、而且可在加热、真空环境中除去的溶剂,则可有效地除去凝胶层 2 内包的溶液或溶剂。

[0056] 凝胶层 2 的溶胀度优选为 110 ~ 3000%,更优选 150 ~ 500%。溶胀度小于 110% 时,凝胶层 2 中的电解质成分变少,因此很可能无法将氧化还原部充分地稳定化。溶胀度超过 3000% 时,凝胶层 2 中的氧化还原部变少而有可能电子输送能力降低。任何一种情况都会使光电元件的特性降低。

[0057] 在一个分子中具有如上所述的氧化还原部与凝胶部位的有机化合物可以用下述的通式表示。

[0058] $(X_i)_n : Y_k$

[0059] $(X_i)_n$ 表示凝胶部位, X_i 表示构成凝胶部位的化合物的单体。凝胶部位能够由聚合物骨架形成。单体的聚合度 n 优选 $n = 1 \sim 10$ 万的范围。 Y 表示与 $(X_i)_n$ 键合的氧化还原部。 j, k 分别是表示在 1 分子中含有的 $(X_i)_n$ 、 Y 的数量的任意整数,均优选 1 ~ 10 万的范围。氧化还原部 Y 可以键合在形成凝胶部位 $(X_i)_n$ 的聚合物骨架的任何部位上。氧化还原部 Y 可以含有种类不同的部位,此时,从电子交换反应的观点出发,优选氧化还原电位接近的部位。

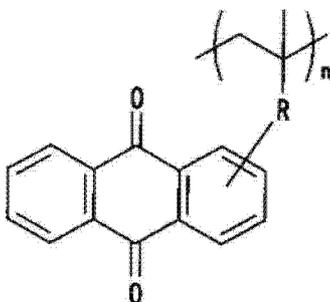
[0060] 作为在一分子中具有这样的氧化还原部 Y 和凝胶部位 $(X_i)_n$ 的有机化合物,可以举出醌类发生化学键合而构成的具有醌衍生物骨架的聚合物、具有含酰亚胺的酰亚胺衍生物骨架的聚合物、具有含苯氧基的苯氧基衍生物骨架的聚合物、具有含紫精的紫精衍生物骨架的聚合物等。这些有机化合物中,聚合物骨架成为凝胶部位,醌衍生物骨架、酰亚胺衍生物骨架、苯氧基衍生物骨架、紫精衍生物骨架分别成为氧化还原部。

[0061] 上述的有机化合物中,作为具有醌类发生化学键合而构成的醌衍生物骨架的聚合物的例子,可以举出具有下述 [化 1] ~ [化 4] 的化学结构的聚合物。在 [化 1] ~ [化 4]

中,R表示亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二烯基、乙叉基、丙烷-2,2-二基、链烷二基、亚苄基、亚丙基、亚乙烯基、丙烯-1,3-二基、1-丁烯-1,4-二基等饱和或不饱和烃类;环己烷二基、环己烯二基、环己二烯二基、亚苯基、亚萘基、亚联苯基等环状烃类;草酰基、丙二酰基、丁二酰基、戊二酰基、己二酰基、链烷二酰基、癸二酰基、富马酰基、马来酰基、邻苯二甲酰基、间苯二甲酰基、对苯二甲酰基等酮基、二元酰基;氧、氧亚甲基氧、氧羰基等醚、酯类;硫烷二基、对氨基苯磺酰基、磺酰基等含硫基团;亚氨基、次氨基、亚胍基、偶氮基、连氮基、重氮亚氨基、亚脲基、酰胺基等含氮基团;硅烷二基、乙硅烷-1,2-二基等含硅基团;或者将这些基团的末端取代而得的基团或复合而得的基团。[化1]是蒽醌与聚合物主链发生化学键合而构成的有机化合物的例子。[化2]是蒽醌作为重复单元组入聚合物主链而构成的有机化合物的例子。[化3]是蒽醌成为交联单元的有机化合物的例子。[化4]表示具有与氧原子形成分子内氢键的质子供给性基团的蒽醌的例子。

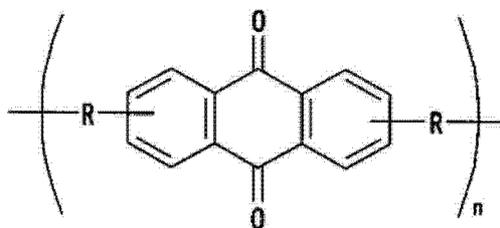
[0062] 【化1】

[0063]



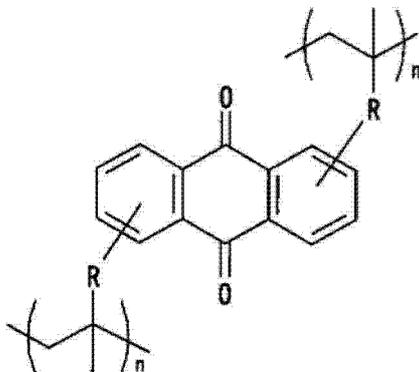
[0064] 【化2】

[0065]



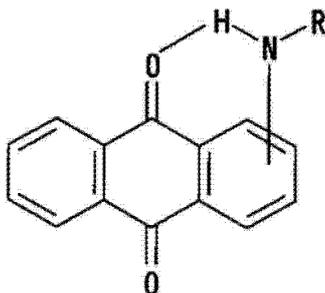
[0066] 【化3】

[0067]



[0068] 【化4】

[0069]

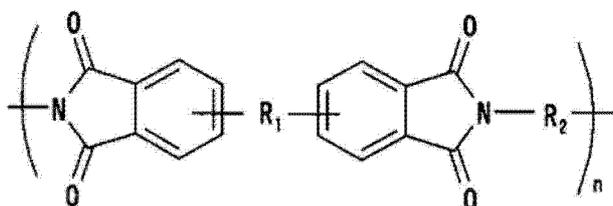


[0070] 上述的醌聚合物能够进行不被质子移动限速的高速氧化还原反应,作为氧化还原位点(氧化还原部)的醌基之间不存在电子的相互作用,具有能够耐受长期使用的化学稳定性。而且,该醌聚合物由于在电解质溶液中不溶出而被保持在第一电极4中,由此能够形成电子输送层1,在这一点上是有用的。

[0071] 作为具有含酰亚胺的酰亚胺衍生物骨架的聚合物,可以举出[化5]和[化6]所示的聚酰亚胺。在[化5]和[化6]中, $R_1 \sim R_3$ 是亚苯基等芳香族基团、亚烷基、烷基醚等脂肪族链、或醚基。聚酰亚胺聚合物骨架可以用 $R_1 \sim R_3$ 的部分进行交联,但如果聚酰亚胺聚合物骨架在溶剂中仅发生溶胀而不溶出,则也可以没有交联结构。发生交联时,其发生交联的部分相当于凝胶部位 $(X_1)_n$ 。在聚酰亚胺聚合物骨架中导入交联结构时,交联单元可以含有酰亚胺基。作为酰亚胺基,若显示电化学可逆的氧化还原特性,则优选使用邻苯二甲酰亚胺、均苯四甲酰亚胺等。

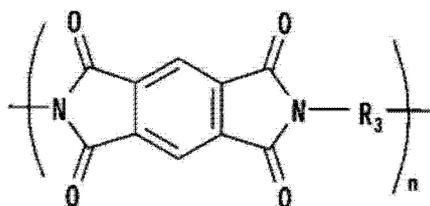
[0072] 【化5】

[0073]



[0074] 【化6】

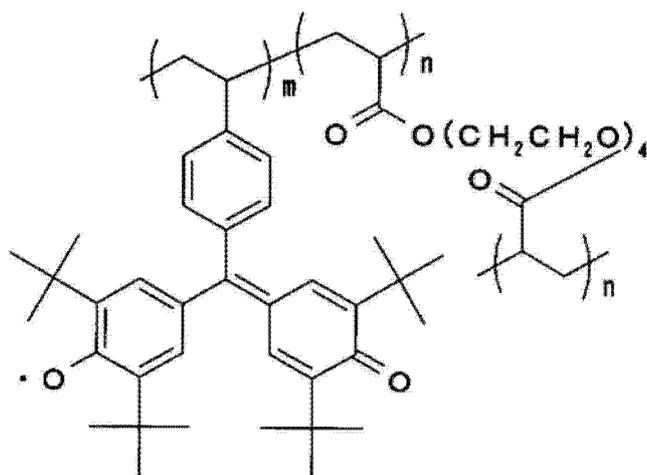
[0075]



[0076] 作为具有含苯氧基的苯氧基衍生物骨架的聚合物,例如可以举出如[化7]所示的加尔万化合物(ガルビ化合物)(加尔万聚合物)。该加尔万化合物中,加尔万氧基(参照[化8])相当于氧化还原部位Y,聚合物骨架相当于凝胶部位 $(X_1)_n$ 。

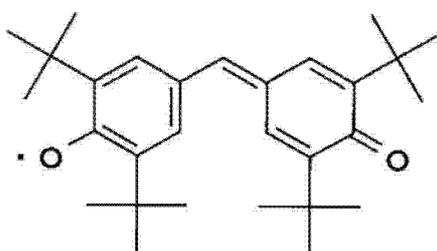
[0077] 【化7】

[0078]



[0079] 【化 8】

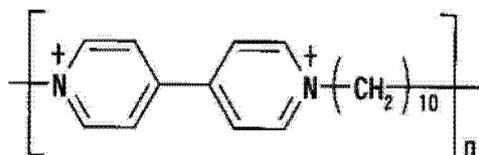
[0080]



[0081] 作为具有含紫精的紫精衍生物骨架的聚合物,例如,可以举出如[化 9]和[化 10]所示的聚紫精聚合物。在该聚紫精聚合物中,[化 11]所示的部位相当于氧化还原部 Y,聚合物骨架相当于凝胶部位 $(X_1)_n$ 。

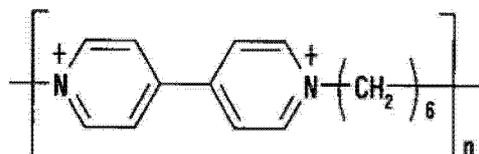
[0082] 【化 9】

[0083]



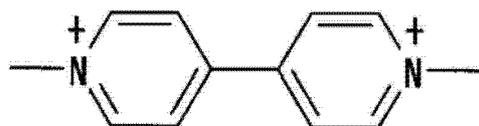
[0084] 【化 10】

[0085]



[0086] 【化 11】

[0087]



[0088] 在上述的[化 1]~[化 3]、[化 5]~[化 7]、[化 9]和[化 10]中,m、n表示单体的聚合度,它的值优选1~10万的范围。

[0089] 如前所述,具有上述的氧化还原部和由聚合物骨架形成的凝胶部位的有机化合物

的聚合物骨架之间含有电解质溶液而发生溶胀,从而形成凝胶层 2。如此由有机化合物形成的电子输送层 1 中含有电解质溶液,由此通过氧化还原部的氧化还原反应形成的离子状态被电解质溶液中的平衡离子补偿,氧化还原部被稳定化。

[0090] 电解质溶液只要含有电解质和溶剂即可。电解质是支持电解质、和由氧化体和还原体构成的一对氧化还原系构成物质中的任一方或双方。作为支持电解质,可以举出例如四丁基高氯酸铵、四乙基六氟磷酸铵、咪唑鎓盐或吡啶鎓盐等铵盐、高氯酸锂或四氟硼酸钾等碱金属盐等。所谓氧化还原系构成物质,是指在氧化还原反应中可逆地以氧化体和还原体的形式存在的一对物质。作为这样的氧化还原系构成物质,例如,可以举出氯化物—氯、碘化物—碘、溴化物—溴、铊离子(III)—铊离子(I)、汞离子(II)—汞离子(I)、钪离子(III)—钪离子(II)、铜离子(II)—铜离子(I)、铁离子(III)—铁离子(II)、镍离子(II)—镍离子(III)、钒离子(III)—钒离子(II)、锰酸根离子—高锰酸根离子等,但并不限于这些。这些氧化还原系构成物质与电子输送层 1 内的氧化还原部相区别而起作用。电解质溶液可以如前所述地凝胶化或固体化。

[0091] 构成电解质溶液的溶剂含有水、有机溶剂、离子液体中的至少任一种。

[0092] 通过使用水、有机溶剂作为电解质溶液的溶剂,使有机化合物的氧化还原部的还原状态稳定化,因此更稳定地输送电子。水和有机溶剂均能使用,但为了使氧化还原部更稳定,优选离子传导性优异的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,例如,可举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物;乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁内酯等酯化合物;二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基-四氢呋喃等醚化合物;3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯烷酮等杂环化合物;乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物;环丁砜、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等非质子性极性化合物等。这些溶剂可以分别单独使用,也可以混合 2 种以上来合用。其中,从将光电元件用于光电转换元件而使太阳能电池输出功率特性提高的观点出发,优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物; γ -丁内酯、3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯烷酮等杂环化合物;乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物。

[0093] 若使用离子液体作为电解质溶液的溶剂,则氧化还原部稳定化,而且离子液体无挥发性,由于阻燃性高而稳定性优异。作为离子液体,可以使用公知的所有离子性液体,例如可以举出 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐等咪唑鎓系、吡啶系、脂环式胺系、脂肪族胺系、偶氮鎓胺系的离子性液体,欧州专利第 718288 号说明书、国际公开 W095 / 18456 号小册子、电气化学第 65 卷 11 号 923 页(1997 年), J. Electrochem. Soc. 143 卷, 10 号, 3099 页(1996 年), Inorg. Chem. 35 卷, 1168 页(1996 年)记载的离子性液体。

[0094] 通过将如上所述的、由具有氧化还原部的有机化合物和电解质溶液形成的凝胶层 2 设置在电极 4 的表面上,由此形成电子输送层 1。如此形成的电子输送层 1 中,电子作为掺杂剂起作用,例如该电子输送层 1 具有氧化还原电位比银 / 氯化银参比电极 4 还要高 +100mV 这样的氧化还原部。

[0095] 从维持良好的电子输送性的观点出发,电子输送层 1 的厚度优选 10nm ~ 10mm 的范围。特别优选为 100nm ~ 100 μ m,只要是该厚度,则能够以更高的水平同时获得电子输送层 1 的良好电子输送特性和界面面积的大面积化。

[0096] 在电极 4 的表面上形成电子输送层 1 时,由于通过涂布溶液等而形成电子输送层 1

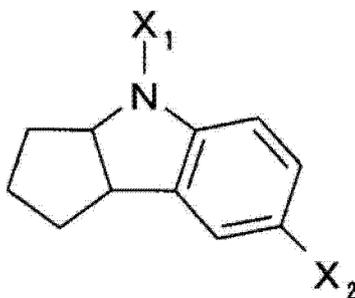
的湿式形成方法为更简便且低成本的制造方法,因此优选。特别是电子输送层 1 由数均分子量为 1000 以上的所谓的高分子的有机化合物形成时,从成形性的观点出发,优选湿式形成方法。作为湿式工艺,可以举出旋涂法、滴落液滴后进行干燥的滴涂(drop-cast)法、丝网印刷或凹版印刷等印刷法等。此外,还可以采用溅射法或蒸镀法等真空工艺。

[0097] 用于有效地吸收可见光、近红外光的增感色素可以与电子输送层 1 相接地设置在电子输送层 1 与空穴输送层 5 之间的界面。电子输送层 1 中的具有氧化还原部的有机化合物在电解质溶液中发生溶胀而形成凝胶层 2,而且空穴输送层 5 用同样的电解质溶液形成,所以凝胶层 2 内含有的电解质溶液也形成空穴输送层 5 的一部分。因此,增感色素附着或者吸附或者键合在形成电子输送层 1 的有机化合物的表面上从而增感色素存在于凝胶层 2 内,由此增感色素被设于电子输送层 1 与空穴输送层 5 的界面。若如此设置增感色素,则可制成色素增感性光电转换元件。

[0098] 作为增感色素,可以使用公知的材料,例如,可以举出 9-苯基咕吨系色素、香豆素系色素、吡啶系色素、三苯基甲烷系色素、四苯基甲烷系色素、醌系色素、偶氮系色素、靛蓝系色素、花青系色素、部花青系色素、咕吨系色素等。作为增感色素,还可以举出 $RuL_2(H_2O)_2$ 类型的钌-顺式-二水-联吡啶配合物(其中,L 表示 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶),钌-三(RuL_3)、钌-双(RuL_2)、锇-三(OsL_3)、锇-双(OsL_2)等类型的过渡金属配合物,锌-四(4-羧基苯基)卟啉,铁-六氰配合物,酞菁等。作为增感色素,例如,还能够应用《FPD·DSSC·光存储和功能色素的最新技术和材料开发》(株式会社 NTS)的 DSSC 章中所示的色素。其中,从促进光电转换时的电荷分离的观点出发,优选具有缔合性的色素。作为形成缔合体而具有效果的色素,例如优选 [化 12] 的结构表示的色素。

[0099] 【化 12】

[0100]



[0101] 上述结构式中, X_1 、 X_2 是具有烷基、烯基、芳烷基、芳基、杂环中的至少一种以上的有机基团,各自可以具有取代基。上述的 [化 12] 这样的色素为缔合性是已知的。此时,存在于电子输送层 1 和空穴输送层 5 的电子与空穴的复合急剧减少,由此得到的光电转换元件的转换效率提高。

[0102] 电子输送层 1 所含有的增感色素存在于凝胶层 2 内。特别优选增感色素通过与构成凝胶层 2 的有机化合物之间的物理或化学作用等而被固定在凝胶层 2 内。进而,优选增感色素存在于整个凝胶层 2 内。

[0103] 所谓“增感色素存在于凝胶层 2 内”,不是增感色素仅存在于凝胶层 2 的表层,而是意味着还存在于其内部。由此,存在于凝胶层 2 内的增感色素的量被持续保持在一定值以上的状态,由此获得了光电元件的输出功率提高效果。

[0104] “增感色素存在于凝胶层 2 内的状态”包括“增感色素存在于构成凝胶层 2 的电解

质溶液中的状态”和“增感色素通过与构成凝胶层 2 的有机化合物发生物理或化学的相互作用而被保持在凝胶层 2 中的状态”。

[0105] 所谓“增感色素通过与构成凝胶层 2 的有机化合物发生物理的相互作用而被保持在凝胶层 2 中的状态”，例如，是通过使用具有妨碍增感色素在凝胶层 2 中的分子移动的结构有机化合物作为构成凝胶层 2 的有机化合物，形成在凝胶层 2 中妨碍增感色素的分子移动的状态。作为妨碍增感色素的分子移动的结构，可以举出有机化合物的烷基链等各种分子链表现立体障碍的结构，存在于有机化合物的分子链之间的空隙大小小到能够抑制增感色素的分子移动的程度的结构等。

[0106] 使增感色素侧带有呈现物理的相互作用的主要因素也是有效的。具体而言，对增感色素赋予烷基链等各种分子链所产生的表现立体障碍的结构、联结二个以上的增感色素分子等也是有效的。为了增感色素的分子之间进行键合，应用如下基团是有效的，所述基团是亚甲基、亚乙基、丙烷 -1,3- 二烯基、乙叉基、丙烷 -2,2- 二基、链烷二基、亚苄基、亚丙基等饱和烃类；亚乙烯基、丙烯 -1,3- 二基、1- 丁烯 -1,4- 二基等不饱和烃类；环己烷二基、环己烯二基、环己二烯二基、亚苯基、亚萘基、亚联苯基等环状烃类；草酰基、丙二酰基、丁二酰基、戊二酰基、己二酰基、链烷二酰基、癸二酰基、富马酰基、马来酰基、邻苯二甲酰基、间苯二甲酰基、对苯二甲酰基等酮基、二元酰基；氧、氧亚甲基氧、氧羰基等醚、酯类；硫烷二基、对氨基苯磺酰基、磺酰基等含硫基团；亚氨基、次氨基、亚胍基、偶氮基、连氮基、重氮亚氨基、亚脲基、酰胺基等含氮基团；硅烷二基、乙硅烷 -1,2- 二基等含硅基团；或者将这些基团的末端取代而得的基团或复合而得的基团。上述的部位优选通过如下基团与增感色素键合，所述基团是：可以被取代的直链状或支链状的烷基，例如甲基、乙基、异丙基、丁基、叔丁基、辛基、2- 乙基己基、2- 甲氧基乙基、苄基、三氟甲基、氰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基乙基、3- (1- 辛基吡啶鎓 -4- 基) 丙基、3- (1- 丁基 -3- 甲基吡啶鎓 -4- 基) 丙基等，可以被取代的直链状或支链状的烯基、例如乙烯基、烯丙基等。

[0107] 此外，所谓“增感色素通过与构成凝胶层 2 的有机化合物发生化学的相互作用而被保持在凝胶层 2 中的状态”，例如，是通过基于增感色素与有机化合物之间的共价键、配位键、离子键、氢键、范德华键等、疏水性相互作用、亲水性相互作用、静电相互作用的力等化学的相互作用而在凝胶层 2 内保持增感色素这样的状态。如此，通过增感色素与构成凝胶层 2 的有机化合物之间的化学的相互作用，增感色素被固定在凝胶层 2 时，增感色素与有机化合物的距离接近，因此电子更高效地移动。

[0108] 通过有机化合物与增感色素之间的化学的相互作用在凝胶层 2 内固定增感色素时，优选在有机化合物和增感色素中适当地导入官能团，通过介由该官能团的化学反应等在有机化合物中固定增感色素。作为这样的官能团，可以举出羟基、羧基、磷酸基、磺基、硝基、烷基、碳酸基、醛基、硫醇基等。作为介由官能团的化学反应的反应形式，可以举出缩合反应、加成反应、开环反应等。

[0109] 增感色素与构成凝胶层 2 的有机化合物发生化学键合时，优选增感色素中的官能团被导入到在该增感色素发生光激发的状态下电子密度增高的部位附近，且凝胶层 2 中的有机化合物中的官能团被导入到该有机化合物中的与电子输送相关的部位附近。此时，实现了从增感色素向有机化合物的电子移动效率和有机化合物中的电子输送效率的提高。特别是若增感色素与构成凝胶层 2 的有机化合物之间是用将增感色素的电子云和有机化合

物的电子云联结的电子输送性高的键合基团来键合,则电子能够更高效地从增感色素向有机化合物移动。具体而言,作为将增感色素的 π 电子云和有机化合物的 π 电子云联结的化学键,可以举出利用具有 π 电子系的酯键等的例子。

[0110] 增感色素与有机化合物键合的时机,可以是有机化合物处于单体状态时、有机化合物形成聚合物时、有机化合物形成聚合物后有机化合物凝胶化时、有机化合物凝胶化后的任意时刻。作为具体方法的例子,可以举出将由有机化合物形成的电子输送层 1 浸渍在含有增感色素的溶液中的方法、通过将含有有机化合物和增感色素的涂布液在电极 4 上涂布成膜而形成电子输送层 1 的方法等,还可以组合多种方法。

[0111] 如上所述,增感色素通过与构成凝胶层 2 的有机化合物之间的物理或化学作用而被固定时,增感色素与有机化合物的距离接近,由此增感色素与有机化合物之间的电子输送效率提高。

[0112] 凝胶层 2 内的增感色素的含量可适当设定,但特别是增感色素的含量相对于有机化合物 100 质量份为 0.1 质量份以上时,凝胶层 2 的单位膜厚的增感色素的量变得足够高,由此增感色素的光吸收能力提高,可获得高的电流值。特别是增感色素的含量相对于有机化合物 100 质量份为 1000 质量份以下时,有机化合物之间存在过量的增感色素的情况受到抑制,有机化合物内的电子移动被增感色素阻碍的情况受到抑制,可确保高的导电性。

[0113] 本实施方式的特征在于,在如上所述的凝胶层 2 内存在导电助材 3。导电助材 3 用于提高电子输送层 1 与第一电极 4 之间的电子输送特性。例如,优选是电子输送层 1 内混有大量导电助材 3 且它们相互接触连接,并且一部分导电助材 3 与电极 4 接触的状态。此时,从电子输送层 1 向第一电极 4、或者从第一电极 4 向电子输送层 1 的电子移动通过导电助材 3 进行,因此,该电子的移动变得极快,由此电子输送层 1 与电极 4 之间的电子输送特性进一步提高。例如,光电元件为色素增感性光电转换元件等光电转换元件时,导电助材 3 可以从电子输送层 1 将电子高效地集电而向第一电极 4 快速地输送。

[0114] 存在于电子输送层 1 的凝胶层 2 内的导电助材 3 优选由兼具透光性和导电性的材料构成。具体而言,优选在电子输送层 1 内存在导电性材料。作为这样的导电性材料,优选 ITO (铟-锡氧化物)、氧化锡、氧化锌、银、金、铜、碳纳米管、石墨等。作为导电性材料,还可以举出以硫酸钡或硼酸铝为芯材并用氧化锡、经掺杂剂处理的氧化锡、ITO 等将该芯材涂敷而成的三井金属矿业社制的 Passtran。进而,只要是电子输送层 1 不丧失透光性的范围,则也可以使用金属微粒。

[0115] 导电助材 3 的体积电阻率优选为 $10^7 \Omega / \text{cm}$ 以下,更优选为 $10^5 \Omega / \text{cm}$ 以下,特别优选为 $10 \Omega / \text{cm}$ 以下。该体积电阻率的下限值没有特别限制,通常为 $10^{-9} \Omega / \text{cm}$ 左右。导电助材 3 的电阻率没有特别规定,但优选是与第一电极 4 同等的电阻率。

[0116] 导电助材 3 如图 1 (a)所示可以由通过多个粒子状导电性材料接触地连接而构成的连结体形成,此外,如图 1 (b)所示也可以由棒状的导电性材料形成。导电助材 3 由粒子状导电性材料的连结体构成时,该导电性材料的平均粒径优选为 $1 \text{nm} \sim 1 \mu \text{m}$ 。上述平均粒径是由采用 SEM 等电子显微镜的观察结果测定的导电性材料的粒径的平均值(测定个数为 30 个)。

[0117] 此时,通过使平均粒径为 1nm 以上,导电性材料在电子输送层 1 中难以孤立,通过使平均粒径为 $1 \mu \text{m}$ 以下,充分确保导电性材料与电子输送层 1 的接触面积。因此,导电助

材 3 能够发挥充分的集电效果。

[0118] 从增大与电子输送层 1 的接触面积、且确保导电性材料彼此的接点的观点出发，也优选导电助材 3 为棒状。所谓棒状，不仅是指直线形状，还是指例如包括纤维状、针状、或者弯曲的细长形状的形状。导电助材 3 由棒状的导电性材料构成时，其长轴与短轴的平均轴比优选为 5 ~ 50。若平均轴比为 5 以上，则电子输送层 1 内混合存在的导电性材料彼此和导电性材料与第一电极 4 相互接触，电导通极好。由此电子输送层 1 与第一电极 4 的界面的电阻减少。另外，通过使平均轴比为 50 以下，从而在导电助材 3 和有机化合物等被均匀地混合而制成糊料时，导电助材 3 被机械性破坏的情况受到抑制。

[0119] 导电助材 3 由棒状的导电性材料构成时，该导电性材料的短轴的平均外径优选为 1nm ~ 20 μm。若导电性材料的短轴的平均外径为 1nm 以上，则导电性材料和有机化合物被均匀地混合而制成糊料时，导电性材料不易被机械性破坏。因此，由上述糊料形成电子输送层 1 时，能减少电子输送层 1 与第一电极 4 的界面的电阻。另外，通过使导电性材料的短轴的平均外径为 20 μm 以下，可抑制伴随着添加导电性材料而电子输送层 1 的单位体积的有机化合物的减少。

[0120] 特别优选导电助材 3 由纤维状导电性材料构成。此时，纤维状导电性材料以在第一电极 4 的面方向排列的状态进行层积，因此，作为纤维方向的第一电极 4 的面方向自不必说，即使是第一电极 4 的膜厚方向也形成在第一电极 4 的面方向排列的纤维进行层积的结构，由此能够实现导电助材 3 所产生的高的集电效果。进而，如果导电性材料为纤维状，则由该导电性材料构成的导电助材 3 的强度增强，因此能容易地提高导电助材 3 的空隙率，因此容易在导电助材 3 的空隙形成电子输送层 1、凝胶层 2。

[0121] 导电助材 3 由纤维状导电性材料构成时，优选纤维状导电性材料的短轴的平均外径为 50nm ~ 1000nm。如果平均外径为 50nm 以上，则导电助材 3 的强度进一步提高，能够形成空隙率高的导电助材 3。进而，第一电极 4 上设有导电助材 3 时，首先在第一电极 4 上仅形成由纤维状导电性材料制成的强度高的多孔导电膜，将该多孔导电膜作为导电助材 3，然后在该导电助材 3 的空隙能够容易地形成电子输送层 1、凝胶层 3。进而，如果平均外径为 1000nm 以下，则由纤维状导电性材料构成的导电助材 3 的空隙率变大并且其比表面积充分增大，由此光电元件的输出功率能提高。

[0122] 由纤维状导电性材料构成的导电助材 3 的空隙率优选为 50% ~ 95%。所谓由纤维状导电性材料构成的导电助材 3 的空隙率，是仅由从凝胶层 2 中除去有机化合物、电解质溶液等而得的导电助材 3 形成的层(多孔导电膜)的空隙率。如果空隙率为 50% 以上，则多孔导电膜内部能存在构成电子输送层 1、凝胶层 2 的足够量的有机化合物和电解质溶液，能够充分地确保在凝胶层 2 内能够进行光电转换的区域。如果空隙率为 95% 以下，则从第一电极 4 到纤维状导电性材料为止的距离过长的情况受到抑制，电阻损失降低效果变小的情况受到抑制。

[0123] 进而，上述纤维状导电性材料的平均纤维长度 / 平均纤维直径比(平均轴比)优选为 1000 以上。此时，纤维状的导电材料容易以在第一电极 4 的面方向排列的状态进行层积。图 1 (c)示意地示出纤维状的导电材料 9 以在面方向排列的状态进行层积而构成导电助材 3 的样子，图 2 表示由纤维状的导电材料 9 构成的导电助材 3 的俯视图的电子显微镜照片。因此，由纤维状的导电材料构成的导电助材 3 的空隙率变高，能够实现更高的光-电

之间的转换效率。

[0124] 优选凝胶层 2 中的导电助材 3 的粗糙度系数为 5 ~ 2000。该粗糙度系数小于 5 时,凝胶层 2 中的电子的移动距离延长,有可能无法充分获得集电效果。导电助材 3 的粗糙度系数大于 2000 时,在导电助材 3 的表面容易发生副反应,有可能这成为转换效率降低的原因。应予说明,一般而言,如果第一电极 4 是由 ITO 等形成的透明电极膜,则该第一电极 4 形成非多孔的致密膜,其粗糙度系数通常为 1.5 以下的值。

[0125] 使如上所述的导电助材 3 存在于凝胶层 2 内时,例如将用于形成电子输送层 1 的有机化合物和导电助材 3 混合来制备糊料等混合物,采用与已经说明的在第一电极 4 表面上形成电子输送层 1 的方法同样的方法将该混合物形成涂膜。还可以将预先分散有导电性材料的溶液涂布到第一电极 4 表面上,使该溶液干燥,由此在第一电极 4 上形成由多孔导电膜制成的导电助材 3 后,在该多孔导电膜上涂布用于形成电子输送层 1 的含有有机化合物的溶液。此时,在含有上述有机化合物的溶液中可以进一步混合导电性材料。

[0126] 作为用于形成上述电子输送层 1 的有机化合物和导电性材料的混合方法,能够采用公知惯用的混合装置(例如,轮形混炼机、球形混炼机、刮刀形混炼机、辊形混炼机、乳钵、擂溃机、胶体磨、混合均质仪(OmniMixer)、摇滚式混合机、电磁混合机等)。由此,能够得到有机化合物与导电性材料的混合糊料或浆料。

[0127] 作为用于形成空穴输送层 5 的材料,可以举出使氧化还原对等电解质溶解于溶剂中而成的电解质溶液、熔融盐这样的固体电解质、碘化铜等 p 型半导体、三苯基胺等胺衍生物、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等导电性高分子等。

[0128] 用电解质溶液形成空穴输送层 5 时,也可以用构成凝胶层 2 的电解质溶液形成空穴输送层 5。此时,构成凝胶层 2 的电解质溶液构成空穴输送层 5 的一部分。

[0129] 电解质溶液可以被保持在高分子基质中。作为用作高分子基质的聚偏氟乙烯系高分子化合物,可以举出偏氟乙烯的均聚物、或者偏氟乙烯与其它聚合性单体(优选自由基聚合性单体)的共聚物。作为与偏氟乙烯共聚的其它聚合性单体(以下,称为共聚性单体),具体而言,可以例示六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、乙烯、丙烯、丙烯腈、偏氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。

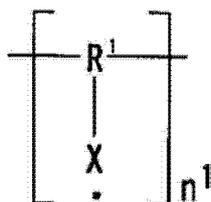
[0130] 在空穴输送层 5 中可以含有稳定自由基化合物。此时,特别是光电元件作为光电转换元件而构成时,反应界面通过电荷分离而生成的空穴通过稳定自由基化合物的非常快速的电子移动反应而被高效地从空穴输送层 5 输送到第二电极 6。由此,光电元件的光电转换效率能提高。

[0131] 作为上述稳定自由基化合物,只要是具有不成对电子的化学种、即具有自由基的化合物则能够没有特别限定地使用,其中优选在分子中具有硝基氧($\text{NO}\cdot$)的自由基化合物。稳定自由基化合物的分子量(数均分子量)优选为 1000 以上。如果分子量为 1000 以上,则稳定自由基化合物在常温下成为固体或者接近固体而难以挥发,因此从元件的稳定性的观点出发是优选的。

[0132] 对该稳定自由基化合物进一步进行说明。稳定自由基化合物是在电化学的氧化反应或电化学的还原反应的至少一方的过程中生成自由基化合物的化合物。自由基化合物的种类没有特别限定,优选为稳定的自由基化合物。特别优选含有下述[化 13]和[化 14]中的任何一方或双方的结构单元的有机化合物。

[0133] 【化 13】

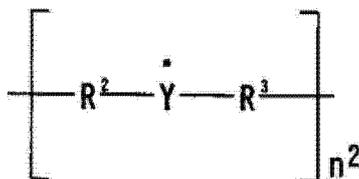
[0134]



[0135] 上述[化 13]中,取代基 R^1 是取代或非取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{30}$ 的亚链烯基或 $C_4 \sim C_{30}$ 的亚芳基, X 是氧自由基、氮氧自由基、硫自由基、肼基自由基、碳自由基或硼自由基, n^1 是 2 以上的整数。

[0136] 【化 14】

[0137]



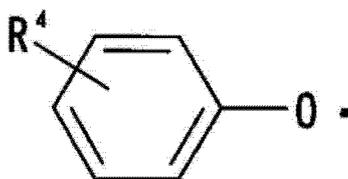
[0138] 上述[化 14]中,取代基 R^2 和 R^3 相互独立地为取代或非取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{30}$ 的亚链烯基或 $C_4 \sim C_{30}$ 的亚芳基, Y 是氮氧自由基、硫自由基、肼基自由基或碳自由基, n^2 是 2 以上的整数。

[0139] 作为含有[化 13]和[化 14]所示的结构单元中的至少一方的稳定自由基化合物,例如,可以举出氧自由基化合物、氮氧自由基化合物、碳自由基化合物、氮自由基化合物、硼自由基化合物、硫自由基化合物等。生成该自由基化合物的有机化合物的数均分子量优选为 103 ~ 107,更优选为 103 ~ 105。

[0140] 作为上述氧自由基化合物的具体例,可以举出例如[化 15]和[化 16]所示的芳基氧自由基化合物、[化 17]所示的半醌自由基化合物等。

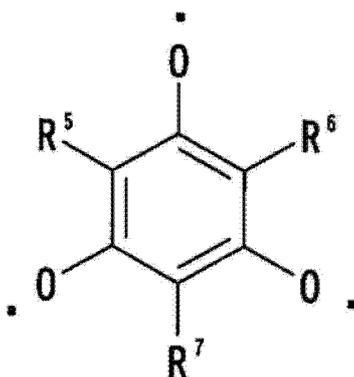
[0141] 【化 15】

[0142]



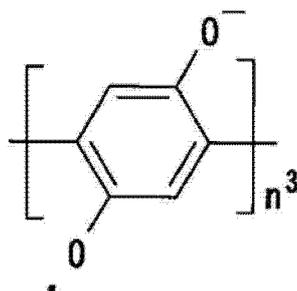
[0143] 【化 16】

[0144]



[0145] 【化 17】

[0146]

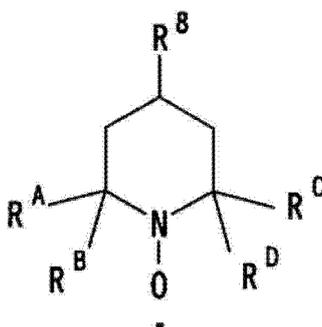


[0147] 在[化 15]~[化 17]的化学式中,取代基 $R^4 \sim R^7$ 相互独立,是氢原子、取代或非取代的脂肪族或芳香族的 C1 ~ C30 的烃基、卤素基团、羟基、硝基、亚硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或酰基。在[化 17]的化学式中, n^3 是 2 以上的整数。此时,生成[化 15]~[化 17]中的任一个自由基化合物的有机化合物的数均分子量优选为 $10^3 \sim 10^7$ 。

[0148] 作为上述氮氧自由基化合物的具体例,可以举出如以下[化 18]所示的具有哌啶氧环的自由基化合物、如[化 19]所示的具有吡咯烷氧环的自由基化合物、如[化 20]所示的具有吡咯啉氧环的自由基化合物、和如[化 21]所示的具有氮氧双自由基(Nitronyl Nitroxide)结构的自由基化合物。

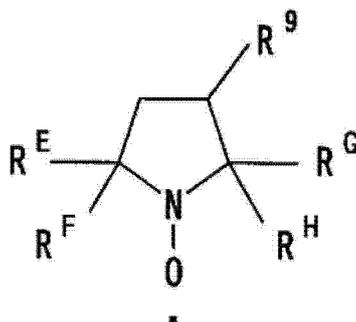
[0149] 【化 18】

[0150]



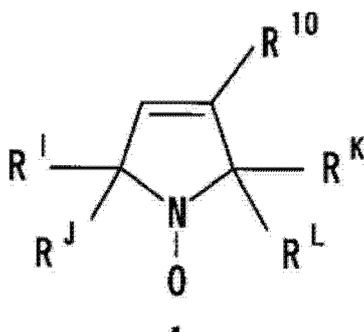
[0151] 【化 19】

[0152]



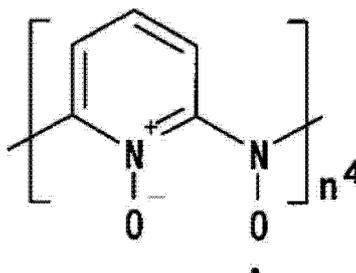
[0153] 【化 20】

[0154]



[0155] 【化 21】

[0156]

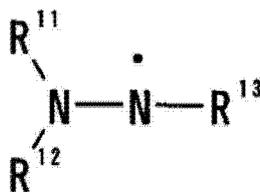


[0157] 在[化 18]～[化 20]的化学式中, $R^8 \sim R^{10}$ 和 $R^A \sim R^L$ 各自独立地为氢原子、取代或非取代的脂肪族或芳香族的 C1～C30 的烃基、卤素基团、羟基、硝基、亚硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或酰基。在[化 21]的化学式中, n^4 是 2 以上的整数。生成上述[化 18]～[化 21]的化学式中的任一自由基化合物的有机化合物的数均分子量优选为 $10^3 \sim 10^7$ 。

[0158] 作为上述氮自由基化合物的具体例,可以举出如下[化 22]所示的具有三价胍基的自由基化合物、如[化 23]所示的具有三价四联氨基(verdazy1)的自由基化合物、和如[化 24]所示的具有氨基三嗪结构的自由基化合物。

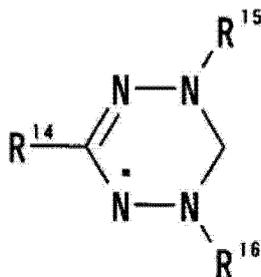
[0159] 【化 22】

[0160]



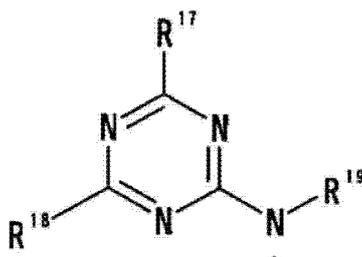
[0161] 【化 23】

[0162]



[0163] 【化 24】

[0164]



[0165] 在[化 22]~[化 24]的化学式中, $R^{11} \sim R^{19}$ 各自独立地是氢原子、取代或非取代的脂肪族或芳香族的 C1 ~ C30 的烃基、卤素基团、羟基、硝基、亚硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或酰基。生成[化 22]~[化 24]的化学式中的任一自由基化合物的有机化合物的数均分子量优选为 $10^3 \sim 10^7$ 。

[0166] 特别优选以上的[化 13]~[化 24]中的任一自由基化合物的数均分子量在 $10^3 \sim 10^7$ 的范围内。具有该范围的数均分子量的有机高分子化合物的稳定性优异,其结果,光电元件能够作为光电转换元件或能量蓄积元件稳定地使用,能够容易地获得稳定性优异而且响应速度优异的光电元件。

[0167] 作为稳定自由基化合物,在上述的有机化合物中,更优选选择使用在室温为固体状态的有机化合物。此时,自由基化合物与电子输送层 1 的接触被稳定地保持,因与其它化学物质的副反应、熔融、扩散导致的变性、劣化能够得到抑制。其结果,可得到稳定性优异的光电元件。

[0168] 制作光电元件时,例如通过在设于第一基材 7 上的第一电极 4 上利用湿式法等层积有机化合物而在第一电极 4 上固定并形成电子输送层 1,在该电子输送层 1 上层积空穴输送层 5、第二电极 6。由电解质溶液形成空穴输送层 5 时,例如在用封装材料将电子输送层 1 与第二电极 6 之间封装的状态下,在该电子输送层 1 与第二电极 6 之间的间隙填充电解质溶液,由此能够形成空穴输送层 5。此时,电解质溶液的一部分渗透到电子输送层 1 中,从而构成电子输送层 1 的有机化合物发生溶胀,由此能够形成凝胶层 2。

[0169] 如以上所述地构成的光电元件,通过电子输送层 1 的有机化合物和电解质溶液形成凝胶层 2,反应界面增大,而且通过导电助材 3 存在于凝胶层 2 内,电子输送层 1 的电子输送特性提高,因此光电元件的光与电的转换效率提高。

[0170] 例如,像上述的光电元件作为色素增感性光电转换元件而构成的情况一样光电元件作为光电转换元件起作用时,从第一基材 7 侧通过第一电极 4 对光电元件照射光时,则增感色素吸收光而激发,生成的激发电子流入电子输送层 1 中,经过第一电极 4 被取出到外部,并且,增感色素的空穴从空穴输送层 5 经过第二电极 6 被取出到外部。

[0171] 此时,通过电子输送层 1 的有机化合物和电解质溶液形成凝胶层 2,反应界面充分

增大,并且,通过导电助材 3 存在于凝胶层 2 内,在电子输送层 1 内产生的电子快速地经过导电助材 3 向电极 4 移动,因此,电子与空穴的复合受到抑制,由此电子输送层 1 的电子输送特性提高,光电元件的光与电的转换效率提高。特别是电子输送层 1 的厚度厚时,导电助材 3 的存在所带来的复合抑制效果更有效地呈现,因此伴随着光吸收量的增加而电流值提高,并且光电元件的转换效率进一步提高。

[0172] 【实施例】

[0173] 通过实施例具体地说明本发明。

[0174] 应予说明,在下述的实施例中,导电助材 3 的粗糙度系数是通过如下方式求出的,即将采用氮吸附法求出的导电材料的表面积作为导电助材 3 的实际表面积,将由该导电材料构成的多孔导电膜的投影面积作为导电助材 3 的投影面积,按照(实际表面积 / 投影面积) × 100 = 粗糙度系数的式子求出。

[0175] 空隙率是通过如下方式求出的,即,采用细孔分布测定法求出多孔导电膜中的空隙体积,按照(空隙体积 / 多孔导电膜的表观体积) × 100 = 空隙率的式子求出。

[0176] [实施例 1]

[0177] (加尔万单体的合成)

[0178] 在反应容器内中,加入 4-溴-2,6-二叔丁基苯酚(135.8g;0.476mol)和乙腈(270ml),进而,在非活性环境下,添加 N,0-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺(BSA)(106.3g;129.6ml),在 70℃ 搅拌一夜,由此使其反应至结晶完全析出。将析出的白色结晶过滤,进行真空干燥后,用乙醇重结晶来精制,由此得到[化 25]中用符号“1”表示的(4-溴-2,6-二叔丁基苯氧基)三甲基硅烷(150.0g;0.420mol)的白色板状结晶。

[0179] 接着,在非活性环境下,在反应容器内将上述(4-溴-2,6-二叔丁基苯氧基)三甲基硅烷(9.83g;0.0275mol)溶解在四氢呋喃(200ml)中,将如此制备得到的溶液用干冰 / 甲醇冷却到 -78℃。在该反应容器内的溶液中加入 1.58M 的正丁基锂 / 己烷溶液(15.8ml;0.025mol),在 78℃ 的温度搅拌 30 分钟进行锂化。然后,在该溶液中添加 4-溴苯甲酸甲酯(1.08g;0.005mol, Mw :215.0, TCI)的四氢呋喃(75ml)溶液后,在 -78℃ ~ 室温搅拌一夜。由此,溶液从黄色向淡黄色、显示阴离子产生的深蓝色变化。反应后,向反应容器内的溶液中加入饱和氯化铵水溶液至溶液的颜色完全变成黄色后,通过将该溶液用醚 / 水分液萃取,得到黄色粘稠液体状的产物。

[0180] 接着在反应容器内加入上述产物、THF (10ml)、甲醇(7.5ml)、搅拌子,溶解后,缓慢加入 10N-HCl (1 ~ 2ml)至反应容器内的溶液变成橙红色,在室温搅拌 30 分钟。接着经过溶剂除去、采用醚 / 水的分液萃取、溶剂除去、采用柱色谱(己烷 / 氯仿 = 1 / 1)的分离、采用己烷的重结晶的各操作进行精制,得到[化 25]中用符号“2”表示的(对溴苯基)氢加尔万氧自由基(2.86g;0.0049mol)的橙色结晶。

[0181] 接着,在非活性环境下,在反应容器内将上述(对溴苯基)氢加尔万氧自由基(2.50g;4.33mmol)溶解在甲苯(21.6ml;0.2M)中,在该溶液中快速加入 2,6-二叔丁基对甲酚(4.76mg;0.0216mmol),四(三苯基膦)钨(0)(0.150g;0.130mmol)、三正丁基乙烯基锡(1.65g;5.20mmol, Mw :317.1, TCI),在 100℃ 加热搅拌 17 小时。

[0182] 将由此得到的反应产物用醚 / 水分液萃取,除去溶剂后,用快速柱色谱(己烷 / 氯仿 = 1 / 3)进行分离,进一步用己烷重结晶来精制,由此得到[化 25]中用符号“3”表示的

对氢加尔万氧自由基苯乙烯(1.54g ;2.93mmol)的橙色微晶。

[0183] (加尔万单体的聚合)

[0184] 将在上述加尔万单体的合成中得到的加尔万单体(对氢加尔万氧自由基苯乙烯)1g、四乙二醇二丙烯酸酯 57.7mg 和偶氮二异丁腈 15.1mg 溶解于四氢呋喃 2ml 后,进行氮置换,回流一夜,由此使加尔万单体聚合,得到[化 25]中用符号“4”表示的加尔万聚合物。

[0185] (导电助材和电子输送层的形成)

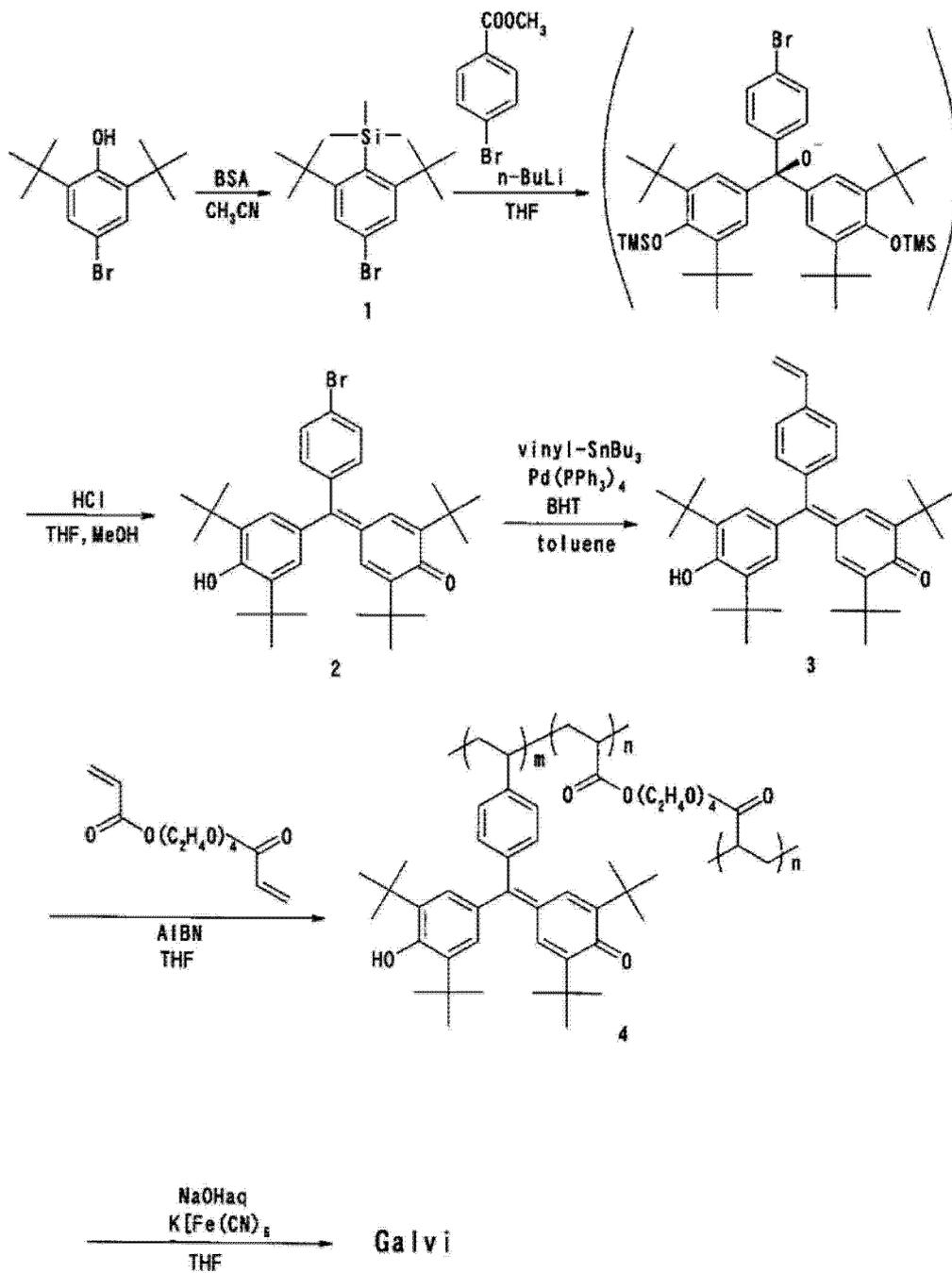
[0186] 作为设有第一电极 4 的第一基材 7,准备厚度 0.7mm、片电阻 $100 \Omega / \square$ 的导电性玻璃基板。该导电性玻璃基板由玻璃基板、和层积于该玻璃基板的一面的由掺杂有氟的 SnO_2 形成的涂膜构成,上述玻璃基板成为第一基板 7,涂膜成为第一电极 4。应予说明,上述涂膜的粗糙度系数为 1.5。

[0187] 将上述加尔万聚合物([化 25]中的符号“4”)2 质量%和 ITO 粒子(20nm ϕ)1 质量%溶解分散在氯苯中。将该溶液以 1000rpm 的速度旋涂在上述导电性玻璃基板的电极 2 上,进一步在 60°C、0.01MPa 下干燥 1 小时,由此同时形成由 ITO 粒子的连结体形成的导电助材 3 和电子输送层 1。该导电助材 3 和电子输送层 1 的厚度为 120nm。应予说明,上述导电助材 3 的粗糙度系数为 110,空隙率为 40%。

[0188] 将该电子输送层 1 在[化 26]表示的增感色素(D131)的乙腈饱和溶液中浸渍 1 小时。

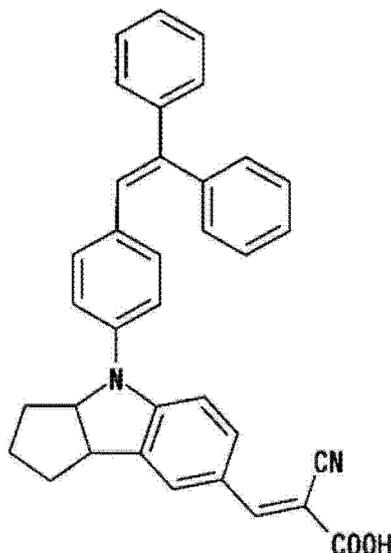
[0189] 【化 25】

[0190]



[0191] 【化 26】

[0192]



[0193] (元件的制作)

[0194] 准备与上述电子输送层 1 的形成中的导电性玻璃基板具有相同构成的导电性玻璃基板。

[0195] 在异丙醇中溶解氯铂酸并使其浓度为 5mM, 将得到的溶液旋涂于上述导电性玻璃基板的涂膜上之后, 在 400°C 煅烧 30 分钟, 形成第二电极 6。

[0196] 接着, 将设有电子输送层 1 的导电性玻璃基板、和设有第二电极 6 的导电性玻璃基板以电子输送层 1 与第二电极 6 对置的方式进行配置, 并且, 使宽 1mm、厚度 50 μm 的热熔融性粘接剂(杜邦公司制, バイネル)介入两者之间的外缘。一边加热该热熔融性粘接剂一边在厚度方向对上述二个导电性玻璃基板加压, 从而介由热熔融性粘接剂将二个导电性玻璃基板接合。热熔融性粘接剂中形成成为电解液的注入口的空隙。接着, 从上述注入口将电解液填充到电子输送层 1 与第二电极 6 之间。接着, 在上述注入口涂布 UV 固化性树脂后, 照射 UV 光使上述 UV 固化性树脂固化, 由此将上述注入口封孔。由此, 形成由电解液构成的空穴输送层 5 的同时使该电解液渗透到电子输送层 1 中从而使构成电子输送层 1 的有机化合物(加尔万聚合物)溶胀, 形成凝胶层 2。作为上述电解液, 使用以浓度计含有 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 1M、增感色素(D131) 2mM、LiTFSI 0.5M、N-甲基苯并咪唑 1.6M 的乙腈溶液。通过以上操作, 制成光电元件。

[0197] [实施例 2]

[0198] 在实施例 1 中, 形成导电助材 3 和电子输送层 1 时, 制备代替 ITO 粒子而使棒状(纤维状)的导电性材料(三井金属矿业制, TYPE-V, 平均轴比 8.0, 平均短轴径 1 μm)以浓度约 5 质量%分散而成的液体来使用。除此以外, 与实施例 1 同样地制作光电元件。上述由棒状(纤维状)的导电性材料制成的导电助材 3 的粗糙度系数为 150, 空隙率为 60%。

[0199] [实施例 3]

[0200] 形成电子输送层 1 时, 首先在含有乙基纤维素 20 质量%的萘品醇溶液中, 分散氧化锡(平均粒径 20nm φ)并使其浓度为 20 质量%, 制备氧化锡糊料。将该氧化锡糊料涂布到与实施例 1 具有相同构成的导电性玻璃基板上, 在 450°C 煅烧 30 分钟, 制成厚度 3 μm 的由多孔导电膜形成的导电助材 3。该导电助材 3 的粗糙度系数为 500, 空隙率为 40%。

[0201] 接着, 制备将实施例 1 中的加尔万聚合物([化 25]中的符号“4”)以 2 质量%的

浓度溶解到氯苯中而成的溶液。将该溶液以 500rpm 的速度旋涂在上述多孔导电膜上,在 60°C、0.01MPa 下干燥 1 小时,从而形成电子输送层 1。将该电子输送层 1 在[化 26]表示的增感色素(D131)的乙腈饱和溶液中浸渍 1 小时。

[0202] 除此以外,与实施例 1 同样地制作光电元件。

[0203] [实施例 4]

[0204] 形成导电助材 3 时,采用与实施例 3 的情况相同的方法,制成厚度 10 μm 的由多孔导电膜形成的导电助材 3。该导电助材 3 的粗糙度系数为 2000,空隙率为 40%。

[0205] 接着,使用在氯苯中溶解有加尔万聚合物([化 25]中的符号“4”)2 质量%的溶液,采用与实施例 3 的情况相同的方法形成电子输送层 1。

[0206] 除此以外,与实施例 3 同样地制作光电元件。

[0207] [实施例 5]

[0208] 形成电子输送层 1 时,首先制备聚乙酸乙烯酯(分子量 50 万)的浓度为 14 质量%的二甲基甲酰胺溶液,将其作为 A 液。此外,将 13.5g 的氯化锡水合物溶解到 100ml 的乙醇中,通过进行 3 小时回流而制备氧化锡溶胶,将其作为 B 液。接着,将 A 液与 B 液以质量比 0.8:1 混合,将搅拌 6 小时而得的液体作为 C 液。采用电纺丝法将该 C 液涂布到导电性玻璃基板的透明电极上,在 450°C 煅烧 30 分钟。由此,制成由平均外径(短轴径)100nm 的纤维状导电材料构成的、由厚度 1 μm 的多孔导电膜形成的导电助材 3。将该多孔导电膜的俯视图的电子显微镜照片示于图 2。该导电助材 3 的粗糙度系数为 200,空隙率为 80%。

[0209] 接着,制备使实施例 1 中的加尔万聚合物([化 25]中的符号“4”)以 2 质量%的浓度溶解于氯苯而成的溶液。将该溶液以 500rpm 的速度旋涂到多孔导电膜上,在 60°C、0.01MPa 下干燥 1 小时,从而形成电子输送层 1。

[0210] 将该电子输送层 1 在[化 24]所示的增感色素(D131)的乙腈饱和溶液中浸渍 1 小时。

[0211] 除此以外,与实施例 1 同样地制作光电元件。

[0212] [比较例 1]

[0213] 在实施例 1 中,除了不使用 ITO 粒子以外,与实施例 1 同样地制作光电元件。应予说明,由涂膜形成的第一电极 4 的粗糙度系数与实施例 1 同样,为 1.5。

[0214] [评价试验]

[0215] 对在各实施例和比较例中得到的光电元件的俯视图面积 1cm² 的区域照射 200 勒克司的光,同时通过使用了 Keithley 2400 source meter (Keithley 公司制的 2400 型通用源表)的 IV 测定,测定各光电元件的开放电压和短路电流值。光源使用荧光灯(快速启动型荧光灯 FLR20S • W / M,松下株式会社制),在 25°C 环境下进行测定。此外,在光电转换部 1cm² 受光的条件下进行光电元件的评价。将其结果示于下述表 1。

[0216] 【表 1】

[0217]

	通电材料					开放电压	短路电流值
	种类	形成方法	厚度	粗糙度系数	空隙率		
实施例1	ITO粒子的 连结体	与电子输送层同时形成	120nm	110	40%	530mV	$2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
实施例2	棒状导电材料	与电子输送层同时形成	120nm	150	60%	540mV	$2.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
实施例3	SnO ₂ 粒子的 连结体	多孔导电膜的形成 (旋涂法)	3 μm	500	40%	550mV	$3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
实施例4	SnO ₂ 粒子的 连结体	多孔导电膜的形成 (旋涂法)	10 μm	2000	40%	550mV	$1.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
实施例5	SnO ₂ 纤维	多孔导电膜的形成 (电纺丝法)	1 μm	200	80%	550mV	$3.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
比较例1	—	—	—	(电极 1.5)	—	500mV	$0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

[0218] 由表1的结果可知,在凝胶层2内存在导电助材3的实施例1~5中,与比较例1相比,光电转换效率提高。

[0219] 【符号的说明】

[0220] 1 电子输送层

[0221] 2 凝胶层

[0222] 3 导电助材

[0223] 4 第一电极

[0224] 5 空穴输送层

[0225] 6 第二电极

[0226] 7 第一基板

[0227] 8 第二基板

[0228] 9 纤维状集电材

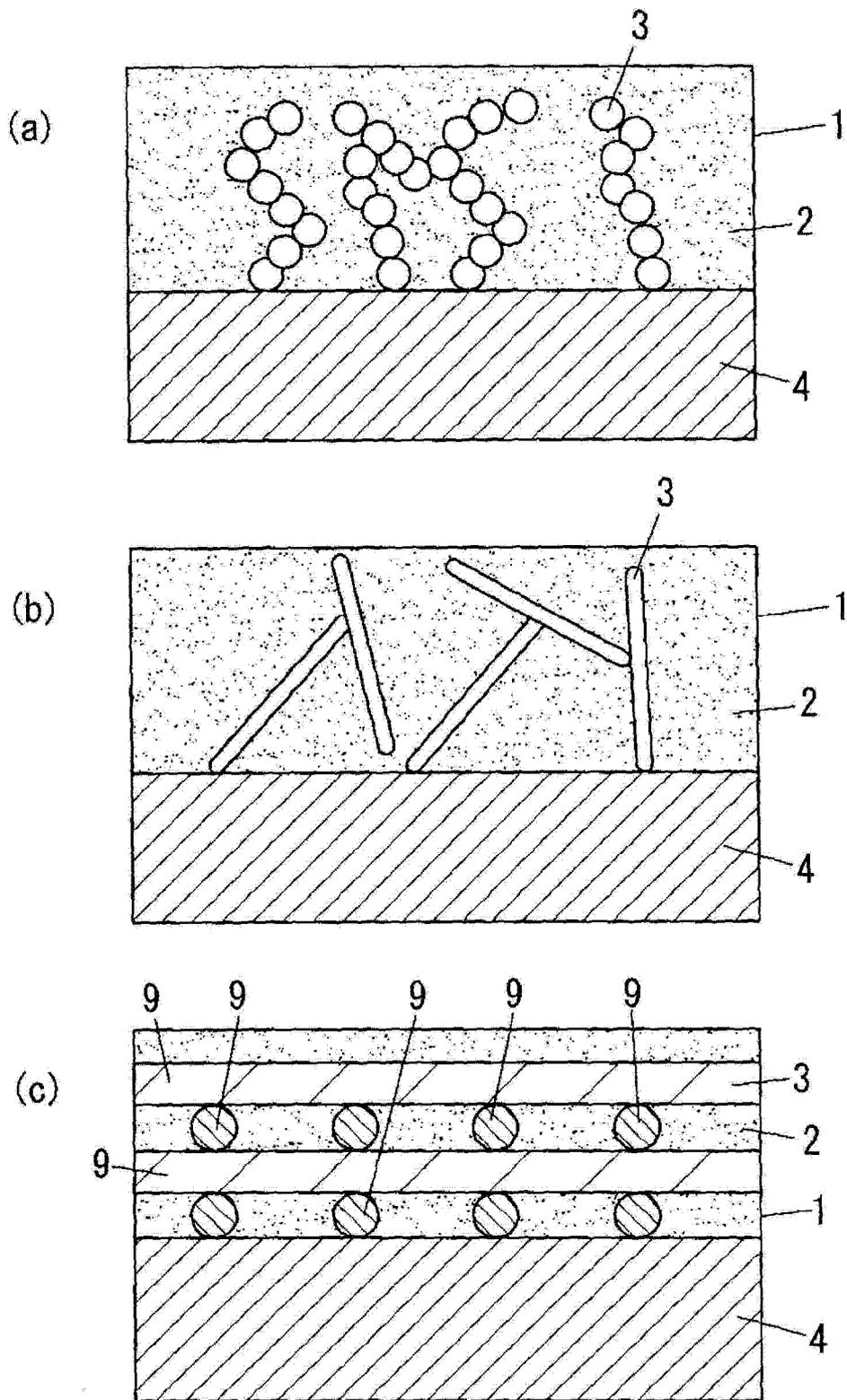


图 1

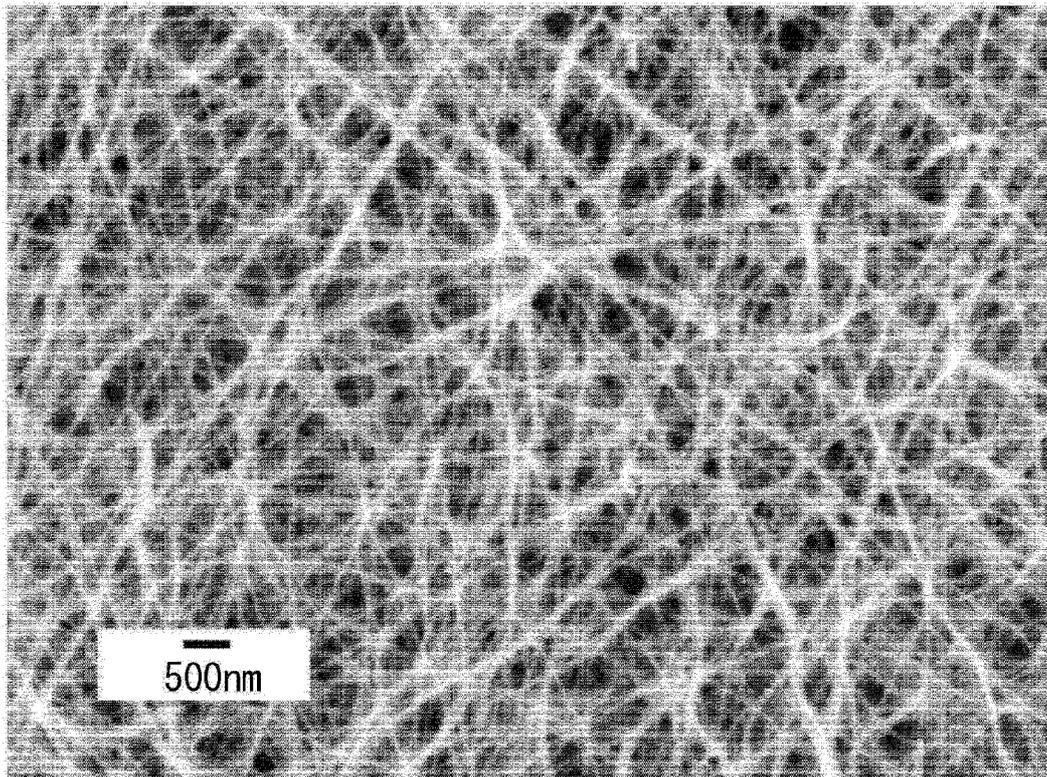


图 2

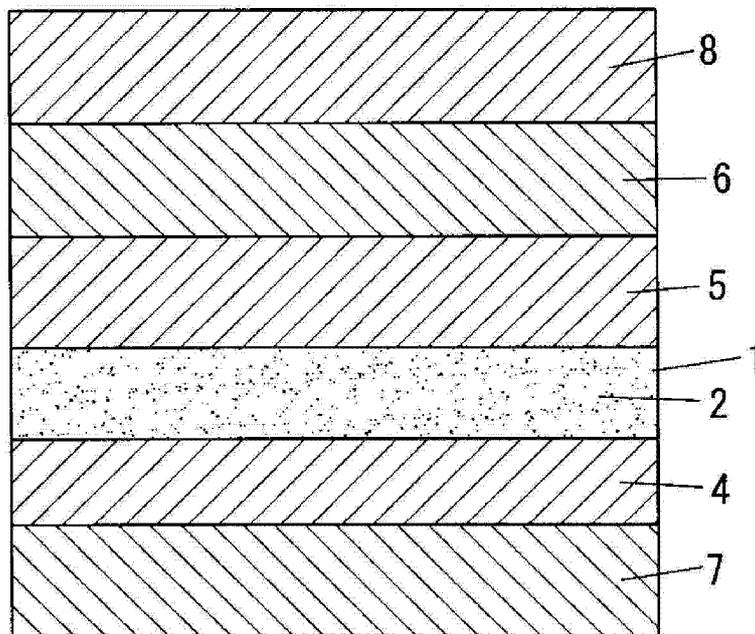


图 3

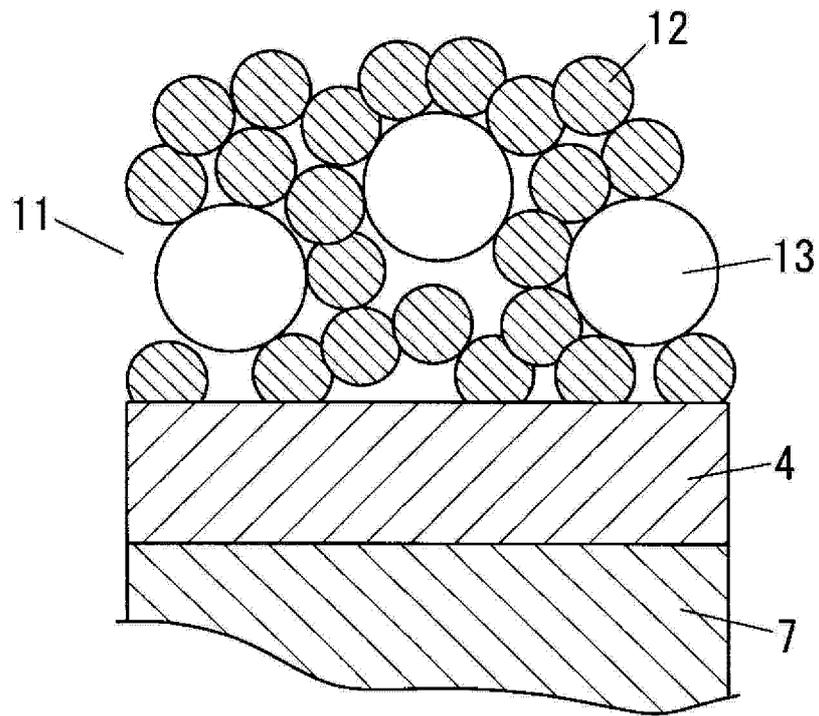


图 4