

(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2012-195280

(P2012-195280A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M 14/00	(2006.01)	H O 1 M	14/00	P	5 F 1 5 1
H O 1 L 31/04	(2006.01)	H O 1 L	31/04	Z	5 H O 3 2
C O 9 B 57/10	(2006.01)	C O 9 B	57/10		

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2011-260403 (P2011-260403)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成23年11月29日 (2011.11.29)		ソニー株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-44911 (P2011-44911)		東京都港区港南1丁目7番1号
(32) 優先日	平成23年3月2日 (2011.3.2)	(74) 代理人	100120640
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 森 幸一
		(74) 代理人	100118290
			弁理士 吉井 正明
		(74) 代理人	100094363
			弁理士 山本 孝久
		(72) 発明者	津田 遼平
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	長谷川 雄大
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内

最終頁に続く

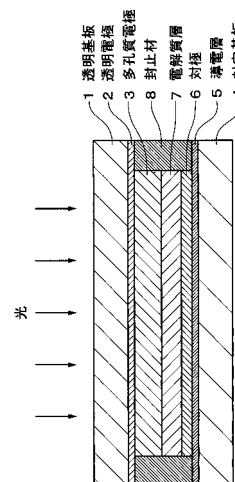
(54) 【発明の名称】 光電変換素子、光電変換素子の製造方法、電子機器および建築物

(57) 【要約】

【課題】 耐久性の向上を図ることができる色素増感太陽電池などの光電変換素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 光電変換素子は、多孔質電極3と対極6との間に、電解液からなる電解質層7が設けられた構造を有する。電解液に、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有させる。あるいは、電解液に、GuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、EMImTfAc、EMImDINHOP、EMImMeSO₃、EMImDCA、EMImBF₄、EMImPF₆、EMImFAP、EMImEt₂PO₄ およびEMImCB₁₁H₁₂からなる群より選ばれた少なくとも一種の添加剤を添加する。色素増感光電変換素子においては、多孔質電極3の表面に光増感色素を結合させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質電極と、
対極と、
上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、
上記電解質層が、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する光電変換素子。

【請求項 2】

上記アニオンは、 $[\text{OTf}]$ 、 $[\text{TFSI}]$ 、 $[\text{TfAc}]$ 、 $[\text{DINHOP}]$ 、 $[\text{DCA}]$ 、 BF_4 、 PF_6 、 $[\text{FAP}]$ 、 $[\text{MeSO}_3]$ 、 $[\text{Et}_2\text{PO}_4]$ 、 $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ 、 $[\text{DfAc}]$ 、 $[\text{2F}]$ 、 $[\text{3F}]$ 、 $[\text{Ph}]$ および $[\text{OAc}]$ からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載の光電変換素子。 10

【請求項 3】

上記電解質層が電解液からなり、この電解液に $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の添加剤が添加され、および／または、上記多孔質電極および上記対極のうちの少なくとも一方の上記電解質層に面する表面に $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の添加剤が吸着している請求項 2 記載の光電変換素子。

【請求項 4】

上記添加剤はピリジン系添加剤または複素環を有する添加剤である請求項 3 記載の光電変換素子。 20

【請求項 5】

上記電解液の溶媒の分子量が 47.36 以上である請求項 4 記載の光電変換素子。

【請求項 6】

上記電解質層は電解液を含み、上記電解液の溶媒が、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含む請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 7】

上記電解質層が電解液を含む多孔質膜からなる請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 8】

上記多孔質膜が不織布からなる請求項 7 記載の光電変換素子。 30

【請求項 9】

上記光電変換素子は上記多孔質電極に光増感色素が結合した色素増感光電変換素子である請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 10】

上記多孔質電極は半導体からなる微粒子により構成されている請求項 9 記載の光電変換素子。

【請求項 11】

多孔質電極と対極との間に、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する電解質層が設けられた構造を形成する工程を有する光電変換素子の製造方法。 40

【請求項 12】

少なくとも一つの光電変換素子を有し、
上記光電変換素子が、
多孔質電極と、
対極と、
上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、
上記電解質層が、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する光電変換素子である電子機器。

【請求項 13】

少なくとも一つの光電変換素子および／または複数の光電変換素子が電氣的に接続され 50

ている光電変換素子モジュールを有し、

上記光電変換素子が、

多孔質電極と、

対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層が、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する光電変換素子である建築物。

【請求項14】

上記光電変換素子および／または上記光電変換素子モジュールは2枚の透明板の間に挟持されている請求項13記載の建築物。

10

【請求項15】

多孔質電極と、

対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層に、GuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、EMImTfAc、EMImDINHOP、EMImMeSO₃、EMImDCA、EMImBF₄、EMImPF₆、EMImFAP、EMImEt₂PO₄ およびEMImCB₁₁H₁₂からなる群より選ばれた少なくとも一種の添加剤が添加されている光電変換素子。

【請求項16】

20

多孔質電極と、

対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層に、下記の一般式(1)、(2)または(3)で表されるカチオンと下記のアニオンのうちのいずれか一つとからなる添加剤(GuSCNを除く)が少なくとも一種添加されている光電変換素子。

(A) カチオン

【化15】



30

R₁~R₆=H, 炭素数1~20の炭化水素基

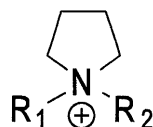
【化16】



40

R₁~R₅=H, 炭素数1~20の炭化水素基

【化 17】



(3)

 $R_1 \sim R_2 = H$, 炭素数1~20の炭化水素基

(B) アニオン

SCN、[DCA]、 BF_4 、 PF_6 、[TfAc]、[OTf]、[TFSI]、[MeSO₃]、[MeOSO₃]、[HSO₄]、[FAP]、[DA]、[DPA]、[DINHOP]、[FSI]、[DEPA]、[cheno]、[Et₂PO₄]、C₁₁H₁₂、[COSAN]、[cyclicTFSI]、C₂F₅SO₃、C₃F₇SO₃、C₄F₉SO₃、N(C₃F₇SO₂)₂、N(C₄F₉SO₂)₂、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、光電変換素子、光電変換素子の製造方法、電子機器および建築物に関し、例えば色素増感太陽電池に用いて好適な光電変換素子およびその製造方法ならびにこの光電変換素子を用いる電子機器または建築物に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である太陽電池は太陽光をエネルギー源としているため、地球環境に対する影響が極めて少なく、より一層の普及が期待されている。

【0003】

従来より、太陽電池としては、単結晶または多結晶のシリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池および非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池が主に用いられている。

【0004】

30

一方、1991年にグレッツェルらが提案した色素増感太陽電池は、高い光電変換効率を得ることができ、しかも従来のシリコン系太陽電池とは異なり製造の際に大掛かりな装置を必要とせず、低コストで製造することができることなどにより注目されている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0005】

この色素増感太陽電池は、一般的に、光増感色素を結合させた酸化チタンなどからなる多孔質電極と白金などからなる対極とを対向させ、それらの間に電解液からなる電解質層が充填された構造を有する。電解液としては、ヨウ素やヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む電解質を溶媒に溶解させたものが多く用いられる。

【0006】

40

従来、色素増感太陽電池の初期光電変換効率を向上させる電解液用添加剤として、グアニジニウムチオシアネート（guanidinium thiocyanate, GuSCN）が知られている（非特許文献2参照。）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Nature, 353, p.737-740, 1991

【非特許文献2】Journal of Physical Chemistry B 2008, 112, 13775-13781

【非特許文献3】Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178

【非特許文献4】J. Chem. Phys. 124, 184902 (2006)

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者の検討によれば、電解液にGuSCNを添加した色素増感太陽電池は、暗所で85℃の耐久試験を行った結果、耐久性が大幅に低下する問題があることが分かった。

【0009】

そこで、本開示が解決しようとする課題は、耐久性の向上を図ることができる色素増感太陽電池などの光電変換素子を提供することである。

【0010】

本開示が解決しようとする他の課題は、耐久性が高い光電変換素子を製造することができる光電変換素子の製造方法を提供することである。

【0011】

本開示が解決しようとするさらに他の課題は、上記のような優れた光電変換素子を用いた高性能の電子機器および建築物を提供することである。

【0012】

上記課題および他の課題は、添付図面を参照した以下の明細書の記述より明らかとなるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、本開示は、
多孔質電極と、
対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層に、GuOTf（グアニジニウム トリフルオロスルホネート（guanidinium trifluorosulfonate））、EMImSCN（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム チオシアネート（1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate））、EMImOTf（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロスルホネート（1-ethyl-3-methylimidazolium trifluorosulfonate））、EMImTFSI（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide））、EMImTFAc（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロアセテート（1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate））、EMImDINHO（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ジネオヘキシルホスフィネート（1-ethyl-3-methylimidazolium dineohexylphosphinate））、EMImMeSO₃（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム メチルスルホネート（1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfonate））、EMImDCA（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ジシアノアミド（1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanoamide））、EMImBF₄（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート（1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate））、EMImPF₆（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスフェート（1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate））、EMImFAP（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート（1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate））、EMImEt₂PO₄（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ジエチルホスフェート（1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate））およびEMImCB₁₁H₁₂（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム 1-カルバ-closododecaborate（1-ethyl-3-methylimidazolium 1-carba-closododecaborate））からなる群より選ばれた少なくとも一種の第1の添加剤が添加されている光電変換素子である。

【0014】

ここで、上記のGuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、E

10

20

30

40

50

10

20

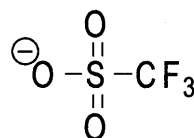
30

40

50

[NH2+]=C(N)NCN1C=NC2=C1C(=[N+]2)C

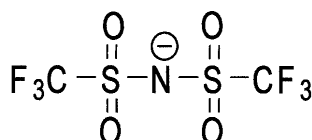
【化 3】



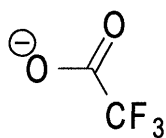
【化 4】



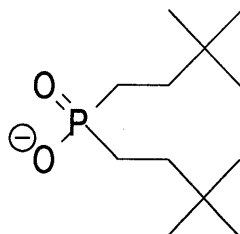
【化 5】



• [T f A c]
【化 6】

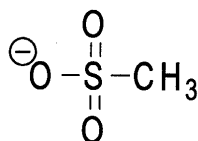


• [D I N H O P]
【化 7】



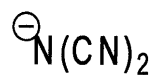
10

• [M e S O₃]
【化 8】



20

• [D C A]
【化 9】



• B F₄
【化 1 0】

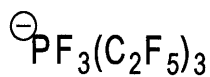


30

• P F₆
【化 1 1】

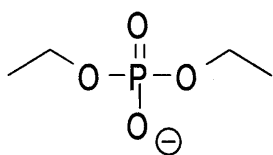


• [F A P]
【化 1 2】



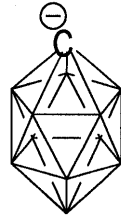
40

• [E t₂ P O₄]
【化 1 3】



• C B₁₁H₁₂

【化 1 4】



【0018】

また、本開示は、

10

多孔質電極と対極との間に、GuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、EMImTfAc、EMImDINHOP、EMImMeSO₃、EMImDCA、EMImBF₄、EMImPF₆、EMImFAP、EMImEt₂PO₄ および EMImCB₁₁H₁₂ からなる群より選ばれた少なくとも一種の第1の添加剤が添加された電解質層が設けられた構造を形成する工程を有する光電変換素子の製造方法である。

【0019】

また、本開示は、

少なくとも一つの光電変換素子を有し、

上記光電変換素子が、

多孔質電極と、

20

対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層に、GuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、EMImTfAc、EMImDINHOP、EMImMeSO₃、EMImDCA、EMImBF₄、EMImPF₆、EMImFAP、EMImEt₂PO₄ および EMImCB₁₁H₁₂ からなる群より選ばれた少なくとも一種の第1の添加剤が添加されている光電変換素子である電子機器である。

【0020】

また、本開示は、

少なくとも一つの光電変換素子および／または複数の光電変換素子が電気的に接続されている光電変換素子モジュールを有し、

30

上記光電変換素子が、

多孔質電極と、

対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層に、GuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、EMImTfAc、EMImDINHOP、EMImMeSO₃、EMImDCA、EMImBF₄、EMImPF₆、EMImFAP、EMImEt₂PO₄ および EMImCB₁₁H₁₂ からなる群より選ばれた少なくとも一種の第1の添加剤が添加されている光電変換素子である建築物である。

40

【0021】

建築物は、光電変換素子および／または光電変換素子モジュールを設置可能な外壁面を有する建築物であれば、基本的にはどのようなものであってもよいが、具体的には、例えば、ビルディング、マンション、戸建住宅、アパート、駅舎、校舎、庁舎、競技場、球場、病院、教会、工場、倉庫、小屋、橋などが挙げられる。建築物は、好適には、少なくとも一つの窓部（例えば、ガラス窓）あるいは採光部を有する。建築物に設置される光電変換素子および／または光電変換素子モジュールのうちの窓部あるいは採光部に設けられるものは、好適には2枚の透明板の間、典型的には2枚のガラス板の間に挟持され、必要に応じて固定される。

【0022】

50

さらに、本開示は、
多孔質電極と、
対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層に、下記の一般式（１）、（２）または（３）で表されるカチオンと下記のアニオンのうちのいずれか一つとからなる第１の添加剤（GuSCNを除く）が少なくとも一種添加されている光電変換素子である。

（１）カチオン

【化１５】



10

$\text{R}_1 \sim \text{R}_6 = \text{H}$, 炭素数1～20の炭化水素基

【化１６】



20

$\text{R}_1 \sim \text{R}_5 = \text{H}$, 炭素数1～20の炭化水素基

【化１７】



30

$\text{R}_1 \sim \text{R}_2 = \text{H}$, 炭素数1～20の炭化水素基

（２）アニオン

SCN、[DCA]、 BF_4 、 PF_6 、[TfAc]、[OTf]、[TFSI]、[MeSO₃]、[MeOSO₃]、[HSO₄]、[FAP]、[DA]、[DPA]、[DINHOP]、[FSI]、[DEPA]、[cheno]、[Et₂PO₄]、C₁₁H₁₂B₁₁、[COSAN]、[cyclicTFSI]、C₂F₅SO₃、C₃F₇SO₃、C₄F₉SO₃、N(C₃F₇SO₂)₂、N(C₄F₉SO₂)₂、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素

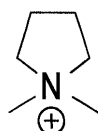
40

【００２３】

上記の一般式（３）で表されるカチオンの一例を挙げると下記の通りである。

・ [Py₁₁]

【化１８】



【００２４】

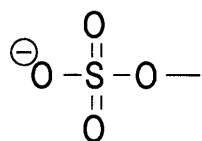
50

上記の第1の添加剤を構成するアニオンのうちの[OTf]、SCN、[TFSI]、[TfAc]、[DINHOP]、[MeOSO₃]、[DCA]、BF₄、PF₆、[FAP]、[Et₂PO₄]およびCB₁₁H₁₂以外のアニオンの化学構造は下記の通りである。

【0025】

・[MeOSO₃]

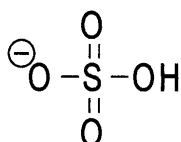
【化19】



10

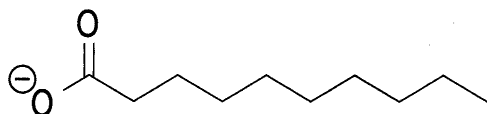
・[HSO₄]

【化20】



・[DA]

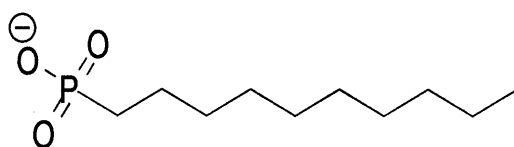
【化21】



20

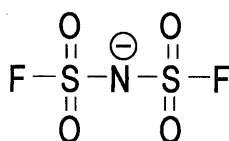
・[DPA]

【化22】



・[FSI]

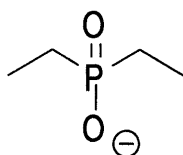
【化23】



30

・[DEPA]

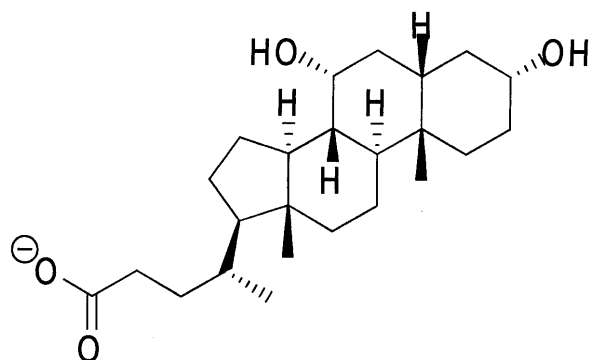
【化24】



40

・[cheno]

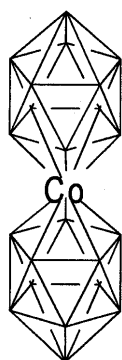
【化 2 5】



10

• [COSAN]

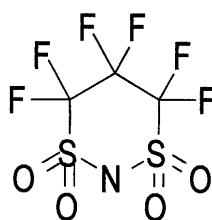
【化 2 6】



20

• [cyclicTFSI]

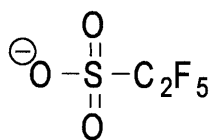
【化 2 7】



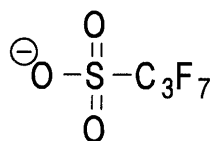
30

• $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3$

【化 2 8】

• $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3$

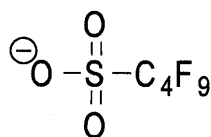
【化 2 9】



40

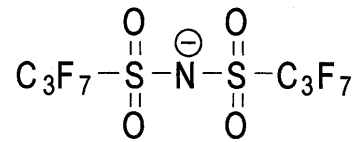
• $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$

【化 3 0】

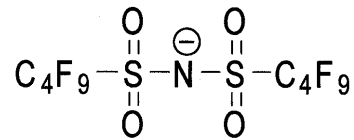


50

・ N (C₃ F₇ S O₂)₂
 【化 3 1】



・ N (C₄ F₉ S O₂)₂
 【化 3 2】



10

・ フッ素
 【化 3 3】



・ 塩素
 【化 3 4】



20

・ 臭素
 【化 3 5】



・ ヨウ素
 【化 3 6】



30

【0 0 2 6】

さらに、本開示は、
 多孔質電極と、
 対極と、
 上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、
 上記電解質層が、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する光電変換素子である。

【0 0 2 7】

また、本開示は、
 多孔質電極と対極との間に、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する電解質層が設けられた構造を形成する工程を有する光電変換素子の製造方法である。

40

【0 0 2 8】

また、本開示は、
 少なくとも一つの光電変換素子を有し、
 上記光電変換素子が、
 多孔質電極と、
 対極と、
 上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、
 上記電解質層が、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有

50

する光電変換素子である電子機器である。

【0029】

また、本開示は、

少なくとも一つの光電変換素子および／または複数の光電変換素子が電気的に接続されている光電変換素子モジュールを有し、

上記光電変換素子が、

多孔質電極と、

対極と、

上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、

上記電解質層が、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する光電変換素子である建築物である。 10

【0030】

ここで、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンの具体例を挙げると次の通りであるが、これに限定されるものではない。

【0031】

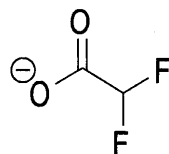
アニオン	分子量 [g/mol]	
[OTf]	149.07	
[TFSI]	280.15	
[TfAc]	113.02	
[DINHOP]	233.31	20
[DCA]	66.04	
BF ₄	86.81	
PF ₆	144.96	
[FAP]	445.01	
[MeSO ₃]	95.1	
[Et ₂ PO ₄]	153.09	
CB ₁₁ H ₁₂	143.03	
[DfAc]	95.03	
[2F]	139.1	
[3F]	139.1	30
[Ph]	121.11	
[OAc]	59.04	

【0032】

ここで、[DfAc]、[2F]、[3F]、[Ph] および [OAc] の化学構造は次の通りである。

・ [DfAc]

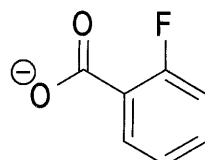
【化37】



40

・ [2F]

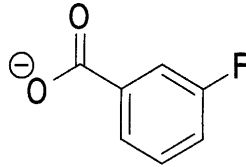
【化38】



・ [3F]

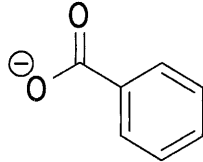
50

【化 3 9】



・ [P h]

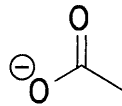
【化 4 0】



10

・ [O A c]

【化 4 1】



【 0 0 3 3 】

分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩のカチオンとしては、既に挙げたカチオンが挙げられるが、これに限定されるものではない。 20

【 0 0 3 4 】

ここで、上記の各種の第 1 の添加剤あるいは分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩は、下記の通り、典型的には、共役酸の水中の pK_a が $0.23 \leq pK_a$ (水中) ≤ 4.76 の範囲内にあるカルボン酸系アニオンを有する塩である。あるいは、上記の各種の第 1 の添加剤あるいは分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩は、下記の通り、典型的には、O-H 酸または N-H 酸のアニオンまたは錯アニオンを有し、共役酸のアセトニトリル (AN) 中の pK_a が $0.3 \leq pK_a$ (AN 中) ≤ 23.51 となる塩である。本発明者の知見によれば、 pK_a (水中) と pK_a (AN 中) との間には、概ね、 pK_a (AN 中) = $1.801 \times pK_a$ (水中) + 10.27 の関係が成立する。 30

【 0 0 3 5 】

アニオン	酸のタイプ	pK_a (水中)	pK_a (AN 中)
[S C N]	無機	0.85	
[O T f]	OH		0.7
[T F S I]	NH		0.3
[T f A c]	OH	0.23	
[D C A]	NH	2.6	
B F ₄	錯体		1.8
[D f A c]	OH	1.24	
[2 F]	OH	3.27	
[3 F]	OH	3.87	
[P h]	OH	4.25	21.51
[O A c]	OH	4.76	23.51

40

【 0 0 3 6 】

光電変換素子は、典型的には、多孔質電極に光増感色素が結合（あるいは吸着）した色素増感光電変換素子である。この場合、光電変換素子の製造方法は、典型的には、多孔質電極に光増感色素を結合させる工程をさらに有する。この多孔質電極は、半導体からなる微粒子により構成される。半導体は、好適には、酸化チタン (TiO₂)、取り分けアナターゼ型の TiO₂ を含む。 50

【0037】

多孔質電極としては、いわゆるコアシェル構造の微粒子により構成されたものを用いてもよく、この場合には光増感色素を結合させないでもよい。この多孔質電極としては、好適には、金属からなるコアとこのコアを取り巻く金属酸化物からなるシェルとからなる微粒子により構成されたものが用いられる。このような多孔質電極を用いると、この多孔質電極と対極との間に、電解液からなる電解質層を設けた場合、電解液の電解質が金属／金属酸化物微粒子の金属からなるコアと接触することがないことから、電解質による多孔質電極の溶解を防止することができる。このため、金属／金属酸化物微粒子のコアを構成する金属として、従来使用が困難であった、表面プラズモン共鳴の効果が大きい金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）などを用いることができ、光電変換において表面プラズモン共鳴の効果を十分に得ることができる。また、電解液の電解質としてヨウ素系の電解質を用いることができる。金属／金属酸化物微粒子のコアを構成する金属としては、白金（Pt）、パラジウム（Pd）などを用いることもできる。金属／金属酸化物微粒子のシェルを構成する金属酸化物としては使用する電解質に溶解しない金属酸化物が用いられ、必要に応じて選ばれる。このような金属酸化物としては、好適には、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）および酸化亜鉛（ ZnO ）からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物が用いられるが、これらに限定されない。例えば、酸化タングステン（ WO_3 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）などの金属酸化物を用いることもできる。微粒子の粒径は適宜選ばれるが、好適には1～500 nmである。また、微粒子のコアの粒径も適宜選ばれるが、好適には1～200 nmである。

10

20

【0038】

光電変換素子は、最も典型的には、太陽電池として構成される。ただし、光電変換素子は、太陽電池以外のもの、例えば光センサーなどであってもよい。

【0039】

電子機器は、基本的にはどのようなものであってもよく、携帯型のものと据え置き型のものの双方を含むが、具体例を挙げると、携帯電話、モバイル機器、ロボット、パーソナルコンピュータ、車載機器、各種家庭電気製品などである。この場合、光電変換素子は、例えばこれらの電子機器の電源として用いられる太陽電池である。

【0040】

ところで、電解質層は典型的には電解液からなるが、電解液には、多孔質電極から電解液への逆電子移動を防ぐために添加剤を添加するのが一般的である。この添加剤としては、4-tert-ブチルピリジン（TBP）が最も良く知られているが、電解液の添加剤の種類は限られており、添加剤の選択の幅が極めて狭く、電解液の設計の自由度が低かった。そこで、本発明者らは、上記の添加剤の選択の幅を広げるべく、実験的および理論的に鋭意研究を行った。その結果、電解液に添加する添加剤としては、従来より一般的に用いられている4-tert-ブチルピリジンよりも優れた特性を得ることができる添加剤が多く存在することが判明した。具体的には、 pK_a が6.04以上7.03以下、すなわち $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の添加剤であれば、4-tert-ブチルピリジンよりも優れた特性を得ることができるという結論に到達した。このためには、電解液に6.04 $\leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の第2の添加剤が添加され、および／または、多孔質電極および対極のうちの少なくとも一方の電解質層に面する表面に、6.04 $\leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の第2の添加剤を吸着させる。これによって、電解液の添加剤の選択の幅が大きく、しかも添加剤として4-tert-ブチルピリジンを用いた場合よりも優れた特性を得ることができる光電変換素子を得ることができる。

30

40

【0041】

電解液に添加し、あるいは、多孔質電極および対極のうちの少なくとも一方の表面に吸着させる第2の添加剤は、6.04 $\leq \text{pK}_a \leq 7.3$ である限り、基本的にはどのようなものを用いてもよい。ここで、 K_a は、水中における共役酸の解離平衡の平衡定数である。この第2の添加剤は、典型的には、ピリジン系添加剤や複素環を有する添加剤などであ

50

る。ピリジン系添加剤の具体例を挙げると、2-アミノピリジン（2-NH₂-Py）、4-メトキシピリジン（4-MeO-Py）、4-エチルピリジン（4-Et-Py）などであるが、これに限定されるものではない。また、複素環を有する添加剤の具体例を挙げると、N-メチルイミダゾール（MIm）、2, 4-ルチジン（2,4-Lu）、2, 5-ルチジン（2,5-Lu）、2, 6-ルチジン（2,6-Lu）、3, 4-ルチジン（3,4-Lu）、3, 5-ルチジン（3,5-Lu）などであるが、これに限定されるものではない。添加剤は、例えば、これらの2-アミノピリジン、4-メトキシピリジン、4-エチルピリジン、N-メチルイミダゾール、2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、3, 4-ルチジンおよび3, 5-ルチジンからなる群より選ばれた少なくとも一種からなる。なお、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ を有するピリジン類または複素環化合物の構造を分子内に有する化合物も、上記の $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤と同様な効果を得ることができることが期待される。

10

【0042】

第2の添加剤を多孔質電極および対極のうちの少なくとも一方の表面（多孔質電極と対極との間に電解質層を設けた後には多孔質電極または対極と電解質層との界面）に吸着させるためには、多孔質電極と対極との間に電解質層を設ける前に、多孔質電極または対極の表面に、第2の添加剤そのもの、第2の添加剤を含む有機溶媒、第2の添加剤を含む電解液などを用いて第2の添加剤を接触させればよい。具体的には、例えば、多孔質電極または対極を第2の添加剤を含む有機溶媒に浸漬させたり、第2の添加剤を含む有機溶媒を多孔質電極あるいは対極の表面にスプレー塗布したりすればよい。

20

【0043】

上記のような第2の添加剤を用いる場合、電解液の溶媒の分子量は好適には47.36以上である。このような溶媒としては、例えば、3-メトキシプロピオニトリル（MPN）、メトキシアセトニトリル（MAN）、アセトニトリル（AN）とバレロニトリル（VN）などのニトリル系溶媒、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、スルホランなどのスルホン系溶媒、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶媒などのいずれか、あるいはこれらの溶媒のいずれか二つ以上の混合液などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0044】

ところで、従来、色素増感太陽電池の電解液の溶媒としてはアセトニトリルなどの揮発性の有機溶媒が用いられてきた。しかしながら、この色素増感太陽電池では、破損などにより電解液が大気に露出すると、電解液の蒸散が起き、故障を招くという問題があった。この問題を解消するために、近年、電解液の溶媒として、揮発性の有機溶媒の代わりに、イオン液体と呼ばれる難揮発性の溶融塩が用いられるようになった（例えば、非特許文献3、4参照。）。この結果、色素増感太陽電池における電解液の揮発の問題は改善されつつある。しかしながら、イオン液体は従来用いられている有機溶媒よりも非常に高い粘性率を有するため、このイオン液体を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性は、従来の色素増感太陽電池の光電変換特性よりも劣るのが実情である。このため、電解液の揮発を抑制することができ、しかも優れた光電変換特性を得ることができる色素増感太陽電池が望まれる。そこで、本発明者らは、このような課題を解決すべく鋭意研究を行った。その研究の過程において、本発明者らは、電解液の溶媒としてイオン液体を用いた場合に光電変換特性が劣化する問題の改善策を模索する中で、改善効果は得られないであろうという予想の下に、イオン液体を揮発性の有機溶媒で希釈する試みを行った。結果は予想通りであった。すなわち、イオン液体を揮発性の有機溶媒で希釈した溶媒を電解液に用いた場合には、電解液の粘性率が低下することにより光電変換特性は向上するが、有機溶媒が揮発してしまう問題は依然として残ってしまう。しかしながら、上記の検証を進めるために、種々の有機溶媒を用いてイオン液体を希釈する試みをさらに行った結果、イオン液体と有機溶媒との特定の組み合わせでは、光電変換特性を劣化させずに電解液の揮発を有効に抑えることができることを見出した。これは予想外の驚くべき結果であった。そして、こうして予期せず得られた知見に基づいて実験的および理論的検討を進めた結果、電子対受容性

30

40

50

の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを電解液の溶媒に含ませることが有効であるという結論に至った。この場合、電解液の溶媒中において、イオン液体の電子対受容性の官能基と有機溶媒の電子対供与性の官能基との間に水素結合が形成される。この水素結合を介してイオン液体の分子と有機溶媒の分子とが結合するため、有機溶媒単体を用いた場合に比べて、有機溶媒、したがって電解液の揮発を抑制することができる。また、電解液の溶媒はイオン液体に加えて有機溶媒を含むため、溶媒としてイオン液体だけを用いた場合に比べて電解液の粘性率を低くすることができ、光電変換特性の劣化を防止することができる。これによって、電解液の揮発を抑制することができ、しかも優れた光電変換特性を得ることができる。

【0045】

ここで、上記の「イオン液体」は、100℃で液体状態を示す塩（融点もしくはガラス転移温度が100℃以上でも、過冷却により室温で液体状態となるものも含む）のほか、これ以外の塩でも、溶媒を添加することによって一つ以上の相を形成し、液体状態となる塩も含む。イオン液体は、電子対受容性の官能基を有するイオン液体である限り基本的にはどのようなものであってもよく、有機溶媒は、電子対供与性の官能基を有する限り基本的にはどのようなものであってもよい。イオン液体は、典型的には、そのカチオンが電子対受容性の官能基を有するものである。このイオン液体は、好適には、第四級窒素原子を有する芳香族アミンカチオンからなり、芳香環中に水素原子を有する有機カチオンと、 $76 \text{ \AA}^3$ 以上のファンデルワールス (van der Waals) 体積を有するアニオン（有機アニオンだけでなく、例えば AlCl_4^- や FeCl_4^- などの無機アニオンも含む）とからなるが、これに限定されるものではない。溶媒中のイオン液体の含有量は必要に応じて選ばれるが、好適には、イオン液体と有機溶媒とからなる溶媒にイオン液体が15重量%以上100重量%未満含まれる。有機溶媒の電子対供与性の官能基は、好適にはエーテル基またはアミノ基であるが、これに限定されるものではない。

【0046】

上述のように、電解液の溶媒が、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含むことにより、次のような効果が得られる。すなわち、電解液の溶媒中において、イオン液体の電子対受容性の官能基と有機溶媒の電子対供与性の官能基との間に水素結合が形成される。この水素結合を介してイオン液体の分子と有機溶媒の分子とが結合するため、有機溶媒単体を用いた場合に比べて、有機溶媒、したがって電解液の揮発を抑制することができる。また、電解液の溶媒はイオン液体に加えて有機溶媒を含むため、溶媒としてイオン液体だけを用いた場合に比べて電解液の粘性率を低くすることができ、光電変換特性の劣化を防止することができる。このため、電解液の揮発を抑制することができ、しかも優れた光電変換特性を得ることができる光電変換素子を実現することができる。

【0047】

ところで、従来の色素増感太陽電池は一般的に、次のような方法により製造される。まず、透明導電性基板上に多孔質電極を形成する。次に、対極を用意し、透明導電性基板上の多孔質電極と対極とを互いに対向するように配置する。そして、透明導電性基板および対極の外周部に封止材を形成して電解質層が封入される空間を作る。次に、対極に予め形成された注液穴から電解液を注入し、電解質層を形成する。次に、対極の注液穴から外側にはみ出た電解液を拭き取る。その後、注液穴を塞ぐように対極上に封止板を貼り付ける。以上のようにして、目的とする色素増感太陽電池が製造される。しかしながら、この従来の色素増感太陽電池においては、色素増感太陽電池が何らかの原因で破損したりした際には、多孔質電極と対極との間に封入された電解質層から外部に電解液が漏れてしまうおそれがあった。本発明者らは、この問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、色素増感太陽電池、より一般的には光電変換素子を、多孔質電極と対極との間に、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層を設けた構造とすることが有効であることを見出した。このような光電変換素子の製造方法は、例えば、多孔質電極および対極のうちの一方の上に多孔質膜を設置する工程と、上記多孔質膜上に上記多孔質電極および上記対極のうちの他方を設置

10

20

30

40

50

する工程とを有する。この光電変換素子の製造方法においては、多孔質電極および対極のうちの一方の上に設置する時点の多孔質膜は、電解液を含んでいても、含んでいなくてもよい。電解液を含む多孔質膜を用いる場合には、この電解液を含む多孔質膜が電解質層を構成する。電解液を含まない多孔質膜を用いる場合には、後の工程でこの多孔質膜に電解液を注入することができる。例えば、この多孔質膜を多孔質電極と対極との間に挟んだ状態でこの多孔質膜に電解液を注入することができる。典型的には、多孔質電極上に多孔質膜を設置した後、この多孔質膜上に対極を設置するが、これに限定されるものではない。この光電変換素子の製造方法は、必要に応じて、多孔質電極上に電解液を含む多孔質膜を設置した後、この多孔質膜上に対極を設置する前に、この多孔質膜を圧縮、典型的には多孔質膜を膜面に垂直な方向から押圧することにより圧縮する工程をさらに有する。こうすることで、多孔質膜が圧縮されて体積が減少したときに、多孔質膜の空隙部に含まれる電解液が押し出されて多孔質電極に浸透する。このため、電解液が多孔質膜から多孔質電極に行き渡った状態を容易に実現することができる。電解質層を構成する多孔質膜としては種々のものを用いることができ、構造や材質などは必要に応じて選ばれる。この多孔質膜としては、絶縁性のものが用いられるが、この絶縁性の多孔質膜は、絶縁材料からなるものであっても、例えば、導電性材料からなる多孔質膜の空隙部の表面を絶縁体化したり、空隙部の表面に絶縁膜をコーティングしたものであってもよい。この多孔質膜は、有機材料からなるものでも、無機材料からなるものでもよい。この多孔質膜としては、好適には各種の不織布が用いられ、その材料としては、例えばポリオレフィン、ポリエステル、セルロースなどの各種の有機高分子化合物を用いることができるが、これに限定されるものではない。この多孔質膜の空隙率は必要に応じて選ばれるが、多孔質電極と対極との間に設けられた状態における空隙率（実空隙率）は、好適には50%以上である。この実空隙率は、高い光電変換効率を得る観点からは、好適には、80%以上100%未満に選ばれる。電解質層を構成する多孔質膜に含まれる電解液は、その揮発を防止する観点からは、好適には、低揮発性の電解液、例えばイオン液体を溶媒に用いたイオン液体系電解液が用いられる。イオン液体としては、従来公知のものを用いることができ、必要に応じて選ばれる。

【発明の効果】

【0048】

本開示によれば、電解質層に第1の添加剤が添加され、あるいは、電解質層が分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有することにより、例えば暗所で85℃の耐久試験でも光電変換効率の維持率の大幅な向上を図ることができ、耐久性の大幅な向上を図ることができる。そして、この優れた光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器などを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】第1の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す断面図である。

【図2】第2の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法を示す断面図である。

【図3】参考例1～5の色素増感光電変換素子の光電変換特性の測定結果を示す略線図である。

【図4】参考例6、7の色素増感光電変換素子の光電変換特性の測定結果を示す略線図である。

【図5】参考例1～7の色素増感光電変換素子の電解質層を構成する多孔質膜の実空隙率と規格化光電変換効率との関係を示す略線図である。

【図6】参考例7の色素増感光電変換素子のIPCEスペクトルの測定結果を示す略線図である。

【図7】第2の実施の形態による色素増感光電変換素子において電解質層により光が散乱される様子を電解液のみからなる電解質層を用いた従来の色素増感光電変換素子と比較して示す略線図である。

【図8】第3の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法を示す断面図である。

【図 9】第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法を示す断面図である。

【図 10】種々の添加剤の pK_a とこの添加剤を電解液に添加した色素増感光電変換素子の光電変換効率との関係を示す略線図である。

【図 11】電解液に添加される種々の添加剤の pK_a とその添加剤を電解液に添加した色素増感光電変換素子の内部抵抗との関係を示す略線図である。

【図 12】添加剤の効果の電解液の溶媒種依存性を示す略線図である。

【図 13】第 5 の実施の形態による色素増感光電変換素子において多孔質電極を構成する金属／金属酸化物微粒子の構成を示す断面図である。

【図 14】実施例 35～41 および比較例 27 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率の測定結果を示す略線図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0050】

以下、発明を実施するための形態（以下「実施の形態」とする）について説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第 1 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
2. 第 2 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
3. 第 3 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
4. 第 4 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
5. 第 5 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
6. 第 6 の実施の形態（光電変換素子およびその製造方法）
7. 第 7 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）

20

【0051】

＜1. 第 1 の実施の形態＞

〔色素増感光電変換素子〕

図 1 は第 1 の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す要部断面図である。

図 1 に示すように、この色素増感光電変換素子においては、透明基板 1 の一主面に透明電極 2 が設けられ、この透明電極 2 上にこの透明電極 2 より小さい所定の平面形状を有する多孔質電極 3 が設けられている。この多孔質電極 3 には一種または複数種の光増感色素（図示せず）が結合している。一方、対向基板 4 の一主面に導電層 5 が設けられ、この導電層 5 上に対極 6 が設けられている。この対極 6 は多孔質電極 3 と同一の平面形状を有する。透明基板 1 上の多孔質電極 3 と対向基板 4 上の対極 6 との間に、電解液からなる電解質層 7 が設けられている。そして、これらの透明基板 1 および対向基板 4 の外周部が封止材 8 で封止されている。この封止材 8 は透明電極 2 および導電層 5 に接しているが、透明電極 2 を多孔質電極 3 と同一の平面形状に形成することにより透明基板 1 に接するようにしてもよいし、対極 6 を導電層 5 の全面に形成することによりこの導電層 5 に接するようにしてもよい。

30

【0052】

多孔質電極 3 としては、典型的には、半導体微粒子を焼結させた多孔質半導体層が用いられる。光増感色素はこの半導体微粒子の表面に吸着している。半導体微粒子の材料としては、シリコンに代表される元素半導体、化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する半導体などを用いることができる。これらの半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアとなり、アノード電流を生じる n 型半導体であることが好ましい。具体的には、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)、酸化スズ (SnO_2) などの半導体を用いられる。これらの半導体の中でも、 TiO_2 、取り分けアナターゼ型の TiO_2 を用いることが好ましい。ただし、半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、必要に応じて、二種類以上の半導体を混合または複合化して用いることができる。また、半導体微粒子の形態は粒状、チューブ状、棒状などのいずれであってもよい。

40

【0053】

上記の半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で $1 \sim 200 \text{ nm}$

50

が好ましく、特に好ましくは $5 \sim 100 \text{ nm}$ である。また、半導体微粒子よりも大きいサイズの粒子を混合し、この粒子で入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、別途混合する粒子の平均サイズは $20 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0054】

多孔質電極3は、できるだけ多くの光増感色素を結合させることができるように、半導体微粒子からなる多孔質半導体層の内部の空孔に面する微粒子表面も含めた実表面積の大きいものが好ましい。このため、多孔質電極3を透明電極2の上に形成した状態での実表面積は、多孔質電極3の外側表面の面積（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さらに好ましい。この比に特に上限はないが、通常1000倍程度である。

10

【0055】

一般に、多孔質電極3の厚さが増し、単位投影面積あたりに含まれる半導体微粒子の数が増加するほど、実表面積が増加し、単位投影面積に保持することができる光増感色素の量が増加するため、光吸収率が高くなる。一方、多孔質電極3の厚さが増加すると、光増感色素から多孔質電極3に移行した電子が透明電極2に達するまでに拡散する距離が増加するため、多孔質電極3内での電荷再結合による電子の損失も大きくなる。従って、多孔質電極3には好ましい厚さが存在するが、この厚さは一般的には $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

【0056】

20

電解質層7を構成する電解液には、上述の種々の第1の添加剤のうちの少なくとも一種が添加されている。第1の添加剤の組成は必要に応じて選ばれるが、例えば 0.01 M 以上 1 M 以下、典型的には 0.05 M 以上 0.5 M 以下である。

【0057】

電解質層7を構成する電解液としては、酸化還元系（レドックス対）を含む溶液が挙げられる。酸化還元系としては、適切な酸化還元電位を有する物質であれば、特に制限はない。具体的には、酸化還元系としては、例えば、ヨウ素（ I_2 ）と金属または有機物のヨウ化物塩との組み合わせや、臭素（ Br_2 ）と金属または有機物の臭化物塩との組み合わせなどが用いられる。金属塩を構成するカチオンは、例えば、リチウム（ Li^+ ）、ナトリウム（ Na^+ ）、カリウム（ K^+ ）、セシウム（ Cs^+ ）、マグネシウム（ Mg^{2+} ）、カルシウム（ Ca^{2+} ）などである。また、有機物塩を構成するカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオン類、ピリジニウムイオン類、イミダゾリウムイオン類などの第四級アンモニウムイオンが好適なものであり、これらを単独に、あるいは二種類以上を混合して用いることができる。

30

【0058】

電解質層7を構成する電解液としては、上記のほかに、コバルト、鉄、銅、ニッケル、白金などの遷移金属からなる有機金属錯体の酸化体・還元体の組み合わせ、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオールとアルキルジスルフィドとの組み合わせなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノンとキノンとの組み合わせなどを用いることもできる。

【0059】

40

電解質層7を構成する電解液の電解質としては、上記の中でも特に、ヨウ素（ I_2 ）と、ヨウ化リチウム（ LiI ）、ヨウ化ナトリウム（ NaI ）、イミダゾリウムヨーダイドなどの第四級アンモニウム化合物とを組み合わせた電解質が好適なものである。電解質塩の濃度は溶媒に対して $0.05 \text{ M} \sim 10 \text{ M}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.2 \text{ M} \sim 3 \text{ M}$ である。ヨウ素 I_2 または臭素 Br_2 の濃度は $0.0005 \text{ M} \sim 1 \text{ M}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.001 \sim 0.5 \text{ M}$ である。また、開放電圧や短絡電流を向上させる目的で4-tert-ブチルピリジンやベンズイミダゾリウム類などの各種添加剤を加えることもできる。

【0060】

電解液を構成する溶媒としては、一般的には、水、アルコール類、エーテル類、エステ

50

ル類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸トリエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、炭化水素などが用いられる。

【0061】

電解液を構成する溶媒としてはイオン液体を用いてもよく、こうすることで電解液の揮発の問題を改善することができる。イオン液体としては従来公知のものを用いることができ、必要に応じて選ばれるが、具体例を挙げると次の通りである。

【0062】

・EMIMTCB：1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラシアノボレート (1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate) 10

・EMIMTFSI：1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)

・EMIMFAP：1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート (1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)

・EMIMBF₄：1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)

・EMIMOTf (1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロスルホネート (1-ethyl-3-methylimidazolium trifluorosulfonate)) 20

・P₂₂₂MOMTFSI (トリエチル(メトキシメチル)ホスホニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (triethyl(methoxymethyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide))

【0063】

透明基板1は、光が透過しやすい材質と形状のものであれば特に限定されるものではなく、種々の基板材料を用いることができるが、特に可視光の透過率が高い基板材料を用いることが好ましい。また、色素増感光電変換素子に外部から侵入しようとする水分やガスを阻止する遮断性能が高く、また、耐溶剤性や耐候性に優れている材料が好ましい。具体的には、透明基板1の材料としては、石英やガラスなどの透明無機材料や、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、アセチルセルロース、ブROM化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類などの透明プラスチックが挙げられる。透明基板1の厚さは特に制限されず、光の透過率や、光電変換素子内外を遮断する性能を勘案して、適宜選択することができる。

【0064】

透明基板1上に設けられる透明電極2は、シート抵抗が小さいほど好ましく、具体的には500Ω/□以下であることが好ましく、100Ω/□以下であることがさらに好ましい。透明電極2を形成する材料としては公知の材料を用いることができ、必要に応じて選択される。この透明電極2を形成する材料は、具体的には、インジウムスズ複合酸化物(ITO)、フッ素がドーパされた酸化スズ(IV)SnO₂(FTO)、酸化スズ(IV)SnO₂、酸化亜鉛(II)ZnO、インジウム-亜鉛複合酸化物(IZO)などが挙げられる。ただし、透明電極2を形成する材料は、これらに限定されるものではなく、二種類以上を組み合わせることもできる。

【0065】

多孔質電極3に結合させる光増感色素は、増感作用を示すものであれば特に制限はなく、有機金属錯体、有機色素、金属・半導体ナノ粒子などを用いることができるが、この多孔質電極3の表面に吸着する酸官能基を有するものが好ましい。光増感色素は、一般的には、カルボキシ基、リン酸基などを有するものが好ましく、この中でも特にカルボキシ基

を有するものが好ましい。光増感色素の具体例を挙げると、例えば、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンテン系色素、メロシアニン、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系色素、フェノサフラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物が挙げられ、その他のものとしてはアゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、ピリジン錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素、トリフェニルメタン系色素、インドリン系色素、ペリレン系色素、ポリチオフェンなどの π 共役系高分子やそのモノマーの2~20量体、CdS、CdSeなどの量子ドットなどが挙げられる。これらの中でも、リガンド（配位子）がピリジン環またはイミダゾリウム環を含み、Ru、Os、Ir、Pt、Co、FeおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の錯体の色素は量子収率が高く好ましい。特に、シスービス（イソチオシアナート）-N，N-ビス（2，2'-ジピリジル-4，4'-ジカルボン酸）-ルテニウム（II）またはトリス（イソチオシアナート）-ルテニウム（II）-2，2'：6'，2"-ターピリジン-4，4'，4"-トリカルボン酸を基本骨格とする色素分子は吸収波長域が広く好ましい。ただし、光増感色素は、これらに限定されるものではない。光増感色素としては、典型的には、これらのうちの一種のものをを用いるが、二種類以上の光増感色素を混合して用いてもよい。二種類以上の光増感色素を混合して用いる場合、光増感色素は、好適には、多孔質電極3に保持された、MLCT（Metal to Ligand Charge Transfer）を引き起こす性質を有する無機錯体色素と、この多孔質電極3に保持された、分子内CT（Charge Transfer）の性質を有する有機分子色素とを有する。この場合、無機錯体色素と有機分子色素とは、多孔質電極3に互いに異なる立体配座で吸着する。無機錯体色素は、好適には、多孔質電極3に結合する官能基としてカルボキシ基またはホスホノ基を有する。また、有機分子色素は、好適には、同一炭素に、多孔質電極3に結合する官能基としてカルボキシ基またはホスホノ基とシアノ基、アミノ基、チオール基またはチオン基とを有する。無機錯体色素は例えばポリピリジン錯体、有機分子色素は例えば、電子供与性の基と電子受容性の基とを併せ持ち、分子内CTの性質を有する芳香族多環共役系分子である。

10

20

30

40

【0066】

光増感色素の多孔質電極3への吸着方法に特に制限はないが、上記の光増感色素を例えばアルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、水などの溶媒に溶解させ、これに多孔質電極3を浸漬したり、光増感色素を含む溶液を多孔質電極3上に塗布したりすることができる。また、光増感色素の分子同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸などを添加してもよい。必要に応じて紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0067】

多孔質電極3に光増感色素を吸着させた後に、過剰に吸着した光増感色素の除去を促進する目的で、アミン類を用いて多孔質電極3の表面を処理してもよい。アミン類の例としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、これらが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。

【0068】

対極6の材料としては、導電性物質であれば任意のものを用いることができるが、絶縁性材料の電解質層7に面している側に導電層が形成されていれば、これも用いることが可能である。対極6の材料としては、電気化学的に安定な材料を用いることが好ましく、具体的には、白金、金、カーボン、導電性ポリマーなどを用いることが望ましい。

【0069】

また、対極6での還元反応に対する触媒作用を向上させるために、電解質層7に接している対極6の表面は、微細構造が形成され、実表面積が増大するように形成されていることが好ましい。例えば、対極6の表面は、白金であれば白金黒の状態に、カーボンであれ

50

ば多孔質カーボンの状態に形成されていることが好ましい。白金黒は、白金の陽極酸化法や塩化白金酸処理などによって、また多孔質カーボンは、カーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成などの方法によって形成することができる。

【0070】

対極6は対向基板4の一主面に形成された導電層5上に形成されているが、これに限定されるものではない。対向基板4の材料としては、不透明なガラス、プラスチック、セラミック、金属などを用いてもよいし、透明材料、例えば透明なガラスやプラスチックなどを用いてもよい。導電層5としては、透明電極2と同様なものを用いることができるほか、不透明な導電材料により形成されたものを用いることもできる。

【0071】

封止材8の材料としては、耐光性、絶縁性、防湿性などを備えた材料を用いることが好ましい。封止材8の材料の具体例を挙げると、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル樹脂、ポリイソブチレン樹脂、EVA（エチレンビニルアセテート）、アイオノマー樹脂、セラミック、各種熱融着フィルムなどである。

【0072】

また、電解液を注入する場合、注入口が必要であるが、多孔質電極3およびこれに対向する部分の対極6上でなければ注入口の場所は特に限定されない。また、電解液の注入方法に特に制限はないが、外周が予め封止され、溶液の注入口を開けられた光電変換素子の内部に減圧下で注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧もしくは加熱下で注液の操作を行うこともできる。完全に溶液が注入された後、注入口に残った溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はないが、必要であればガラス板やプラスチック基板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。また、この方法以外にも、液晶パネルの液晶滴下注入（ODF；One Drop Filling）工程のように、電解液を基板上に滴下して減圧下で貼り合わせて封止することもできる。封止を行った後、電解液を多孔質電極3へ十分に含漬させるため、必要に応じて加熱、加圧の操作を行うことも可能である。

【0073】

〔色素増感光電変換素子の製造方法〕

次に、この色素増感光電変換素子の製造方法について説明する。

まず、透明基板1の一主面にスパッタリング法などにより透明導電層を形成して透明電極2を形成する。

【0074】

次に、透明基板1の透明電極2上に多孔質電極3を形成する。この多孔質電極3の形成方法に特に制限はないが、物性、利便性、製造コストなどを考慮した場合、湿式製膜法を用いるのが好ましい。湿式製膜法では、半導体微粒子の粉末あるいはゾルを水などの溶媒に均一に分散させたペースト状の分散液を調製し、この分散液を透明基板1の透明電極2上に塗布または印刷する方法が好ましい。分散液の塗布方法または印刷方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などを用いることができる。また、印刷方法としては、凸版印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、凹版印刷法、ゴム版印刷法、スクリーン印刷法などを用いることができる。

【0075】

半導体微粒子の材料としてアナターゼ型 TiO_2 を用いる場合、このアナターゼ型 TiO_2 は、粉末状、ゾル状、またはスラリー状の市販品を用いてもよいし、酸化チタンアルコキシドを加水分解するなどの公知の方法によって所定の粒径のものを形成してもよい。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、ペースト状分散液の調製時に、乳鉢やボールミルなどを使用して粒子の粉碎を行うことが好ましい。このとき、二次凝集が解消された粒子が再度凝集するのを防ぐために、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などをペースト状分散液に添加することができる。ま

た、ペースト状分散液の粘性を増すために、ポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、あるいはセルロース系の増粘剤などの各種増粘剤をペースト状分散液に添加することもできる。

【0076】

多孔質電極3は、半導体微粒子を透明電極2上に塗布または印刷した後に、半導体微粒子同士を電氣的に接続し、多孔質電極3の機械的強度を向上させ、透明電極2との密着性を向上させるために、焼成することが好ましい。焼成温度の範囲に特に制限はないが、温度を上げ過ぎると、透明電極2の電気抵抗が高くなり、さらには透明電極2が溶融することもあるため、通常は40～700℃が好ましく、40～650℃がより好ましい。また、焼成時間にも特に制限はないが、通常は10分～10時間程度である。

10

【0077】

焼成後、半導体微粒子の表面積を増加させたり、半導体微粒子間のネッキングを高めたりする目的で、例えば、四塩化チタン水溶液や直径10nm以下の酸化チタン超微粒子ゾルによるディップ処理を行ってもよい。透明電極2を支持する透明基板1としてプラスチック基板を用いる場合には、結着剤を含むペースト状分散液を用いて透明電極2上に多孔質電極3を製膜し、加熱プレスによって透明電極2に圧着することも可能である。

【0078】

次に、多孔質電極3が形成された透明基板1を、光増感色素を所定の溶媒に溶解した溶液中に浸漬することにより、多孔質電極3に光増感色素を結合させる。

【0079】

一方、対向基板4の全面に例えばスパッタリング法などにより導電層5を形成した後、この導電層5上に所定の平面形状を有する対極6を形成する。この対極6は、例えば、導電層5の全面に例えばスパッタリング法などにより対極6の材料となる膜を形成した後、この膜をエッチングによりパターニングすることにより形成することができる。

20

【0080】

次に、透明基板1と対向基板4とを多孔質電極3と対極6とが所定の間隔、例えば1～100μm、好ましくは1～50μmの間隔をおいて互に対向するように配置する。そして、透明基板1および対向基板4の外周部に封止材8を形成して電解質層7が封入される空間を作り、この空間に例えば透明基板1に予め形成された注液口（図示せず）から上記の第1の添加剤が添加された電解液を注入し、電解質層7を形成する。その後、この注液口を塞ぐ。

30

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

【0081】

〔色素増感光電変換素子の動作〕

次に、この色素増感光電変換素子の動作について説明する。

この色素増感光電変換素子は、光が入射すると、対極6を正極、透明電極2を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極2の材料としてFTOを用い、多孔質電極3の材料としてTiO₂を用い、レドックス対としてI⁻/I₃⁻の酸化還元種を用いることを想定しているが、これに限定されるものではない。また、多孔質電極3に一種の光増感色素が結合していることを想定する。

40

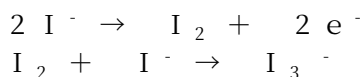
【0082】

透明基板1および透明電極2を透過し、多孔質電極3に入射した光子を多孔質電極3に結合した光増感色素が吸収すると、この光増感色素中の電子が基底状態(HOMO)から励起状態(LUMO)へ励起される。こうして励起された電子は、光増感色素と多孔質電極3との間の電氣的結合を介して、多孔質電極3を構成するTiO₂の伝導帯に引き出され、多孔質電極3を通して透明電極2に到達する。

【0083】

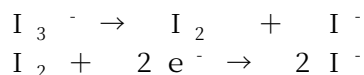
一方、電子を失った光増感色素は、電解質層7中の還元剤、例えばI⁻から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層7中に酸化剤、例えばI₃⁻(I₂とI⁻との結合体)を生成する。

50



【0084】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極6に到達し、上記の反応の逆反応によって対極6から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



【0085】

透明電極2から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電気的工作をした後、対極6に戻る。このようにして、光増感色素にも電解質層7にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0086】

〈実施例1〉

色素増感光電変換素子を以下のようにして製造した。

多孔質電極3を形成する際の原料である TiO_2 のペースト状分散液は、「色素増感太陽電池の最新技術」（荒川裕則監修、2001年、（株）シーエムシー）を参考にして作製した。すなわち、まず、室温で攪拌しながらチタンイソプロポキシド125mlを0.1Mの硝酸水溶液750mlに徐々に滴下した。滴下後、80℃の恒温槽に移し、8時間攪拌を続けたところ、白濁した半透明のゾル溶液が得られた。このゾル溶液を室温になるまで放冷し、ガラスフィルタでろ過した後、溶媒を加えて溶液の体積を700mlにした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で12時間水熱反応を行わせた後、1時間超音波処理して分散化処理を行った。次に、この溶液をエバポレータを用いて40℃で濃縮し、 TiO_2 の含有量が20wt%になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に、 TiO_2 の質量の20%分のポリエチレングリコール（分子量50万）と、 TiO_2 の質量の30%分の粒子直径200nmのアナターゼ型 TiO_2 とを添加し、攪拌脱泡機で均一に混合し、粘性を増加させた TiO_2 のペースト状分散液を得た。

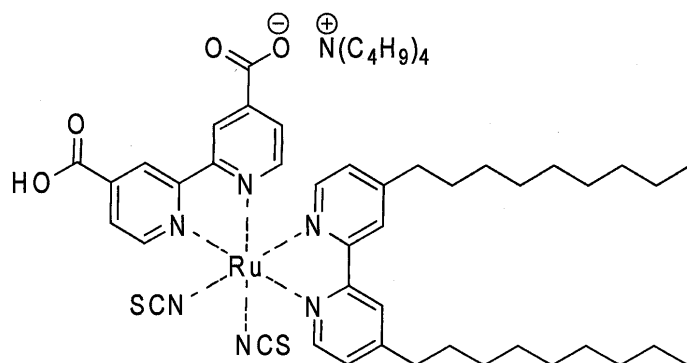
【0087】

上記の TiO_2 のペースト状分散液を、透明電極2であるFTO層の上にブレードコーティング法によって塗布し、大きさ5mm×5mm、厚さ200μmの微粒子層を形成した。その後、500℃に30分間保持して、 TiO_2 微粒子をFTO層上に焼結した。焼結された TiO_2 膜へ0.1Mの塩化チタン(IV) TiCl_4 水溶液を滴下し、室温下で15時間保持した後、洗浄し、再び500℃で30分間焼成を行った。この後、紫外光照射装置を用いて TiO_2 焼結体に紫外光を30分間照射し、この TiO_2 焼結体に含まれる有機物などの不純物を TiO_2 の光触媒作用によって酸化分解して除去し、 TiO_2 焼結体の活性を高める処理を行い、多孔質電極3を得た。

【0088】

光増感色素として、十分に精製した、下記の構造式で表されるZ907 23.8mgを、アセトニトリルとtert-ブタノールとを1:1の体積比で混合した混合溶媒50mlに溶解させ、光増感色素溶液を調製した。

【化42】



【0089】

次に、多孔質電極3をこの光増感色素溶液に室温下で24時間浸漬し、 TiO_2 微粒子表面に光増感色素を保持させた。次に、4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液およびアセトニトリルを順に用いて多孔質電極3を洗浄した後、暗所で溶媒を蒸発させ、乾燥させた。

【0090】

対極6は、予め直径0.5mmの注液口が形成されたFTO層の上に厚さ50nmのクロム層および厚さ100nmの白金層を順次スパッタリング法によって積層し、その上に塩化白金酸のイソプロピルアルコール(2-プロパノール)溶液をスプレーコートし、385℃、15分間加熱することにより形成した。

10

【0091】

次に、透明基板1と対向基板4とをそれらの多孔質電極3と対極6とが対向するように配置し、外周を厚さ30μmのアイオノマー樹脂フィルムとアクリル系紫外線硬化樹脂とによって封止した。

【0092】

一方、溶媒としての1.0Mの1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨウダイド(MPImI)/EMImTCBに、ヨウ素 I_2 0.10g、第2の添加剤として0.3MのN-ブチルベンズミダゾール(NBB)、第1の添加剤として0.1MのGuOTfを溶解させ、電解液を調製した。

【0093】

20

この電解液を予め準備した色素増感光電変換素子の注液口から送液ポンプを用いて注入し、減圧することで素子内部の気泡を追い出した。こうして電解質層7が形成される。次に、注液口をアイオノマー樹脂フィルム、アクリル樹脂およびガラス基板で封止し、色素増感光電変換素子を完成した。

【0094】

〈実施例2〉

電解液に添加する第1の添加剤としてEMImSCNを用いたことを除いて、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0095】

〈実施例3〉

30

電解液に添加する第1の添加剤としてEMImOTfを用いたことを除いて、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0096】

〈実施例4〉

電解液に添加する第1の添加剤としてEMImTFSIを用いたことを除いて、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0097】

〈実施例5〉

電解液に添加する第1の添加剤としてEMImTfAcを用いたことを除いて、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

40

【0098】

〈実施例6〉

電解液に添加する第1の添加剤としてEMImDINHOPを用いたことを除いて、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0099】

〈実施例7〉

電解液に添加する第1の添加剤としてEMImMeSO₃を用いたことを除いて、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

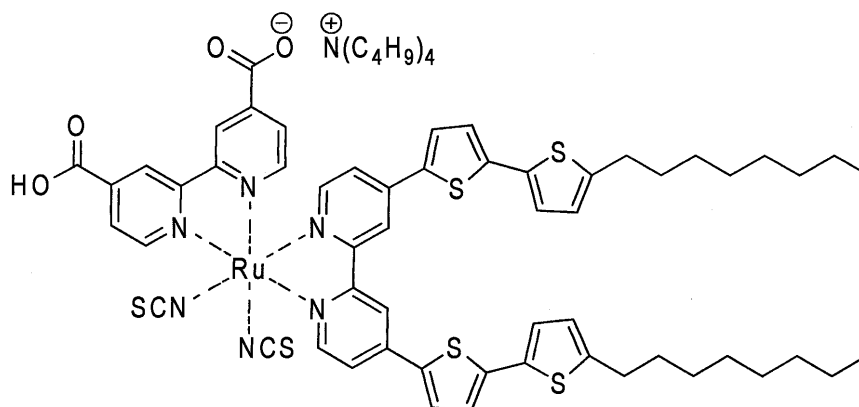
【0100】

〈実施例8〉

50

光増感色素として、下記の構造式で表される Z 9 9 1 を用いた。

【化 4 3】



10

光増感色素溶液は、十分に精製した Z 9 9 1 23.8 mg を、アセトニトリルと t e r t -ブタノールとを 1 : 1 の体積比で混合した混合溶媒 50 ml に溶解させることにより調製した。また、電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m S C N を用いた。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0101】

〈実施例 9〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m D C A を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

20

【0102】

〈実施例 10〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m B F₄ を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0103】

〈実施例 11〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m P F₆ を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0104】

〈実施例 12〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m F A P を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

30

【0105】

〈実施例 13〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m T F S I を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0106】

〈実施例 14〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m O T f を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

40

【0107】

〈実施例 15〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m T f A c を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0108】

〈実施例 16〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として E M I m M e S O₃ を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0109】

50

〈実施例 17〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として $\text{EMImEt}_2\text{PO}_4$ を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0110】

〈実施例 18〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として $\text{EMImCB}_{11}\text{H}_{12}$ を用いたことを除いて、実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0111】

〈比較例 1〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として GuSCN を用いたことを除いて、実施例 1 と同様に色素増感光電変換素子を製造した。

【0112】

〈比較例 2〉

電解液に添加する第 1 の添加剤として GuSCN を用いたことを除いて、実施例 8 と同様に色素増感光電変換素子を製造した。

【0113】

実施例 1～18 および比較例 1、2 の色素増感光電変換素子の耐久性試験を行った。耐久性試験は、色素増感光電変換素子を暗所で 85°C に保持し、光電変換効率の経時変化を測定することにより行った。実施例 1～7 および比較例 1 の色素増感光電変換素子の初期光電変換効率を 100 (%) としたときの 150 時間経過後および 1000 時間経過後の光電変換効率の維持率 (%) の測定結果を表 1 に示す。表 1 には、比較例 1 の色素増感光電変換素子の 150 時間経過後の光電変換効率により実施例 1～7 の色素増感光電変換素子の 150 時間経過後の光電変換効率を規格化した値 (比較例 1 の色素増感光電変換素子の 150 時間経過後の光電変換効率を 100 とした) も示す。また、実施例 8～18 および比較例 2 の色素増感光電変換素子の初期光電変換効率を 100 (%) としたときの 150 時間経過後の光電変換効率の維持率 (%) の測定結果を表 2 に示す。表 2 には、比較例 2 の色素増感光電変換素子の 150 時間経過後の光電変換効率により実施例 8～18 の色素増感光電変換素子の 150 時間経過後の光電変換効率を規格化した値 (比較例 2 の色素増感光電変換素子の 150 時間経過後の光電変換効率を 100 とした) も示す。

【0114】

10

20

30

【表 1】

	色素	カチオン	アニオン	δ 2H [ppm]	85°C, 150h維持率 [%]	85°C, 1000h維持率 [%]	GuSCN規格化 150h
実施例 1	Z907	[Gu]	[OTf]		99.2	91.5	106.5
実施例 2	Z907	[EMI _m]	SCN	8.498	94.4	89.0	101.3
実施例 3	Z907	[EMI _m]	[OTf]	8.201	100.2	93.4	107.5
実施例 4	Z907	[EMI _m]	[TFSI]	7.934	99.5	92.5	106.8
実施例 5	Z907	[EMI _m]	[TfAc]	9.135	99.6	95.5	106.9
実施例 6	Z907	[EMI _m]	[DINHOP]		102.0	83.9	109.4
実施例 7	Z907	[EMI _m]	[MeSO ₃]	8.836	97.9	91.4	105.1
比較例 1	Z907	[Gu]	SCN		93.2	85.2	100.0

10

20

30

40

【表 2】

	色素	カチオン	アニオン	$\delta 2H$ [ppm]	85°C, 150h維持率 [%]	GuSCN規格化 150h
実施例 8	Z991	[EMIm]	SCN	8.498	82.8	101.1
実施例 9	Z991	[EMIm]	[DCA]	8.545	89.5	109.2
実施例 10	Z991	[EMIm]	BF ₄		90.3	110.3
実施例 11	Z991	[EMIm]	PF ₆		93.7	114.3
実施例 12	Z991	[EMIm]	[FAP]		93.7	114.4
実施例 13	Z991	[EMIm]	[TFSI]	7.934	95.0	116.0
実施例 14	Z991	[EMIm]	[OTf]	8.201	92.3	112.6
実施例 15	Z991	[EMIm]	[TfAc]	9.135	94.3	115.1
実施例 16	Z991	[EMIm]	[MeSO ₃]		90.7	110.7
実施例 17	Z991	[EMIm]	[(EtO) ₂ PO ₄]		91.1	111.2
実施例 18	Z991	[EMIm]	CB ₁₁ H ₁₂		93.6	114.2
比較例 2	Z991	[Gu]	SCN		81.9	100.0

【0115】

表 1 より、実施例 1～7 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率は、比較例 1 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率に比べると高くなっている。また、表 2 より、実施例 8～18 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率は、比較例 2 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率に比べると高くなっている。これらの結果から、電解液に第 2 の添加剤として、GuOTf、EMImSCN、EMImOTf、EMImTFSI、EMImTfAc、EMImDINHOP、EMImMeSO₃、EMImDCA、EMImBF₄、EMImPF₆、EMImFAP、EMImEt₂PO₄ または EMImCB₁₁H₁₂ を添加することにより、光電変換効率の維持率の向上を図ること

ができることが分かる。

【0116】

以上のように、この第1の実施の形態によれば、色素増感光電変換素子の電解質層7を構成する電解液に上記のような第1の添加剤を添加しているため、電解液の添加剤としてGuSCNを用いた従来の色素増感光電変換素子に比べて、光電変換効率の維持率の向上を図ることができる。このため、色素増感光電変換素子の耐久性の向上を図ることができる。そして、この優れた色素増感光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器などを実現することができる。

【0117】

〈2. 第2の実施の形態〉

〔色素増感光電変換素子〕

第2の実施の形態による色素増感光電変換素子においては、電解質層7が、電解液を含む、あるいは電解液が含浸された多孔質膜からなることが、第1の実施の形態による色素増感光電変換素子と異なる。

【0118】

電解質層7を構成する多孔質膜としては、例えば、有機高分子化合物からなる各種の不織布が用いられる。表3に多孔質膜として用いられる不織布の具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

【0119】

【表3】

	不織布素材	空隙率(%)	膜厚(μm)	実空隙率(%)
実施例19	ポリオレフィン	71.4	31.2	50
実施例20	ポリオレフィン	70.7	30	51
実施例21	ポリオレフィン	70.5	44	28
実施例22	ポリエステル	79	28	67
実施例23	セルロース	72.8	29.8	55
実施例24	ポリエステル	78.3	32	61
実施例25	ポリエステル	82.7	22	79
比較例3	電解液のみ	100		100

【0120】

この色素増感光電変換素子の上記以外の構成は第1の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様である。

【0121】

〔色素増感光電変換素子の製造方法〕

次に、この色素増感光電変換素子の製造方法について説明する。

第1の実施の形態と同様に工程を進めて、図2Aに示すように、透明基板1上の透明電極2上に、光増感色素を結合させた多孔質電極3を形成する。

【0122】

次に、図2Bに示すように、透明基板1上の多孔質電極3上に、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層7を設置する。

【0123】

次に、図2Cに示すように、電解質層7上に対向基板4を対極6側を下にして設置した

10

20

30

40

50

後、透明基板 1 および対向基板 4 の外周部に封止材 8 を形成して電解質層 7 を封入する。必要に応じて、電解質層 7 上に対向基板 4 を設置した後、対向基板 4 を電解質層 7 に押し付けて電解質層 7 をその面に垂直な方向に圧縮してもよい。このようにすることにより、電解質層 7 を構成する多孔質膜の厚さが圧縮により減少する際に、この多孔質膜の空隙部に含まれる電解液が押し出されて電解液が多孔質電極 3 に浸透するため、電解液が多孔質電極 3 の全体に容易に行き渡るようにすることができる。最終的な電解質層 7 の厚さは、例えば 1 ～ 100 μm 、好適には 1 ～ 50 μm である。

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

【0124】

〈実施例 19〉

透明基板 1 上の多孔質電極 3 上に、予め電解液を含浸させたポリオレフィンからなる多孔質膜を設置する。そして、この多孔質膜をプレスにより膜面に垂直方向に圧縮して実空隙率を 50 % とすることにより電解質層 7 を形成した。次に、電解質層 7 の外周に封止材 8 としてアイオノマー樹脂フィルムとアクリル系紫外線硬化樹脂とを設けた。そして、対極 6 を電解質層 7 上に設置し、電解質層 7 の外周に設けられた封止材 8 と接着し、色素増感光電変換素子を完成した。その他は実施例 8 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0125】

〈実施例 20〉

電解液を含浸させる多孔質膜として、空隙率 70.7 %、膜厚 30 μm のポリオレフィンからなる多孔質膜を用いて電解質層 7 を形成した。その他は実施例 19 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0126】

〈実施例 21〉

電解液を含浸させる多孔質膜として、空隙率 70.5 %、膜厚 44 μm のポリオレフィンからなる多孔質膜を用いて電解質層 7 を形成した。その他は実施例 19 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0127】

〈実施例 22〉

電解液を含浸させる多孔質膜として、空隙率 79 %、膜厚 28 μm のポリエステルからなる多孔質膜を用いて電解質層 7 を形成した。その他は実施例 19 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0128】

〈実施例 23〉

電解液を含浸させる多孔質膜として、空隙率 72.8 %、膜厚 29.8 μm のセルロースからなる多孔質膜を用いて電解質層 7 を形成した。その他は実施例 19 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0129】

〈実施例 24〉

電解液を含浸させる多孔質膜として、空隙率 78.3 %、膜厚 32 μm のポリエステルからなる多孔質膜を用いて電解質層 7 を形成した。その他は実施例 19 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0130】

〈実施例 25〉

電解液を含浸させる多孔質膜として、空隙率 82.7 %、膜厚 22 μm のポリエステルからなる多孔質膜を用いて電解質層 7 を形成した。その他は実施例 19 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0131】

表 3 に、実施例 19 ～ 25 の色素増感光電変換素子において電解質層 7 の形成に用いた多孔質膜の素材、空隙率、膜厚および実空隙率をまとめて示す。ここで、多孔質膜の実空

10

20

30

40

50

隙率は次のように表される。

【0132】

実空隙率(%) = $100 - (100 - \text{膜の空隙率}(\%)) \times \text{膜の体積}(\text{m}^3) / (\text{電解質層7の体積}(\text{m}^3) - \text{多孔質電極3のかさ体積}(\text{m}^3))$

【0133】

電解質層7を、電解液を含む、あるいは電解液が含浸された多孔質膜により構成することによる効果をより明確に検証するために、実施例19～25の電解液の代わりに、溶媒としての3-メトキシプロピオニトリル(MPN)に、1.0Mの1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨウダイド(MPIMI)、0.1Mのヨウ素 I_2 、そして添加剤として0.3MのN-ブチルベンズミダゾール(NBB)を溶解させることにより調製された電解液を用いた色素増感光電変換素子を製造した。これらの色素増感光電変換素子を実施例19～25に対応させて参考例1～7とする。また、参考例1～7の、電解液を含む、あるいは電解液が含浸された多孔質膜からなる電解質層7の代わりに、電解液だけからなる電解質層7を用いた色素増感光電変換素子を比較例3とする。これらの参考例1～7および比較例3の色素増感光電変換素子の電流-電圧特性を測定した。測定は、色素増感光電変換素子に擬似太陽光(AM1.5、100mW/cm²)を照射して行った。図3および図4にこれらの色素増感光電変換素子の電流-電圧特性の測定結果を示す。また、表4、5にこれらの色素増感光電変換素子の開放端電圧 V_{oc} 、電流密度 J_{sc} 、フィルファクター(FF)、光電変換効率(Eff)および内部抵抗(R_s)を示す。

【0134】

【表4】

試料	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Rs (Ω)
比較例3	0.695	16.27	67.1	7.58	38.71
参考例1	0.706	15.41	62.6	6.80	45.88
参考例2	0.704	14.33	61.1	6.17	51.59
参考例3	0.720	13.35	59.3	5.70	58.80
参考例4	0.701	16.74	60.8	7.13	45.44
参考例5	0.720	15.30	60.0	6.61	53.07

【0135】

【表5】

試料	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Rs (Ω)
参考例6	0.713	15.46	62.8	6.93	47.34
参考例7	0.701	16.60	64.7	7.53	40.66

【0136】

図5に、参考例1～7の色素増感光電変換素子において電解質層7の形成に用いた多孔質膜の実空隙率と、参考例1～7の色素増感光電変換素子の光電変換効率を比較例3の色素増感光電変換素子の光電変換効率で規格化した規格化光電変換効率との関係を示す。

【0137】

表4、表5および図3～図5より、参考例1～7の色素増感光電変換素子の光電変換効

率は、比較例 3 の色素増感光電変換素子の光電変換効率に比べると、総じて少し低い。しかしながら、実空隙率が 50 % 以上の多孔質膜を電解質層 7 の形成に用いた参考例 1、2、4～7 の色素増感光電変換素子の光電変換効率は、比較例 3 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の 80 % 以上である。そして、参考例 1、2、4～7 の色素増感光電変換素子の光電変換効率は、電解質層 7 の形成に用いた多孔質膜の実空隙率が大きくなるにつれて増加し、実空隙率が 80 % 以上 100 % 未満では、比較例 3 の色素増感光電変換素子の光電変換効率に匹敵する値となる。

【0138】

図 6 に、実空隙率が 79 % の多孔質膜を電解質層 7 の形成に用いた参考例 7 の色素増感光電変換素子および電解液のみから電解質層 7 を形成した比較例 3 の色素増感光電変換素子の I P C E (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) スペクトルの測定結果を示す。図 6 に示すように、参考例 7 の色素増感光電変換素子は、比較例 3 の色素増感光電変換素子に比べて、全波長領域において光電変換効率が増加していることが分かる。これは次のような理由によるものと考えられる。すなわち、図 7 A に示すように、比較例 3 の色素増感光電変換素子においては、多孔質電極 102 に入射した光のうち光増感色素で吸収し切れなかった光は電解液のみからなる電解質層 105 を透過してしまう。これに対し、参考例 7 の色素増感光電変換素子においては、多孔質電極 3 に入射した光のうち光増感色素で吸収し切れず、電解質層 7 に入射した光は、電解質層 7 を形成する多孔質膜が多く空隙部を有することにより、この多孔質膜により効果的に散乱される。こうして電解質層 7 で散乱された光が多孔質電極 3 に裏面側から再び入射し、光増感色素で吸収される。この場合、この多孔質膜による散乱光は多孔質電極 3 の面に対して斜めに入射する成分が多いため、この多孔質電極 3 内部での光路長が大幅に長くなり、多孔質電極 3 による入射光の捕集率が高くなる。この結果、参考例 7 の色素増感光電変換素子においては、比較例 3 の色素増感光電変換素子に比べて、全波長領域において光電変換効率が増加する。

【0139】

この第 2 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、次のような利点を得ることができる。すなわち、色素増感光電変換素子の電解質層 7 を電解液を含む多孔質膜により構成しているため、電解質層 7 が固体状であり、光電変換素子が破損した際に電解液が漏れるのを有効に防止することができる。また、多孔質電極 3 と対極 6 とが絶縁性の多孔質膜により分離されているため、色素増感光電変換素子が折れ曲がっても、多孔質電極 3 と対極 6 との電氣的絶縁性が低下するのを防止することができる。また、従来の色素増感光電変換素子のように、電解液を注入するための注液穴を設けたり、電解液注入後に電解液を拭き取ったり、注液穴を塞いだりする必要がなくなるため、色素増感光電変換素子を容易にしかも簡単に製造することができる。また、実質的に電解液を膜として扱うことができるため、電解液の扱いが極めて簡単となる。このため、例えば、ロール・ツー・ロール (roll-to-roll) プロセスにより透明フィルム上に色素増感光電変換素子を製造する場合において、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層 7 を膜として透明フィルム上に貼り付けることが可能となる。さらに、この色素増感光電変換素子においては、多孔質電極 3 に吸着した光増感色素で吸収し切れなかった入射光は、電解質層 7 で散乱されて多孔質電極 3 に再び入射する。この結果、この色素増感光電変換素子は、電解質層 7 を電解液だけで構成する従来の色素増感光電変換素子に匹敵する高い光電変換効率を得ることができる。そして、この優れた色素増感光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器などを実現することができる。

【0140】

＜3. 第 3 の実施の形態＞

[色素増感光電変換素子]

第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子は、第 2 の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様な構成を有する。

【0141】

[色素増感光電変換素子の製造方法]

図 8 A～C は第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法を示す。

図 8 A に示すように、この色素増感光電変換素子の製造方法においては、まず、第 2 の実施の形態と同様にして、多孔質電極 3 を形成する。

【0142】

一方、図 8 A に示すように、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層 7 の外周に例えば熱硬化性の封止材 8 を電解質層 7 と一体的に形成した一体型膜を用意する。この状態の電解質層 7 の厚さは最終的な電解質層 7 の厚さよりも大きい。封止材 8 の厚さはこの電解質層 7 の厚さよりも大きく、最終的にこの封止材 8 により十分な封止を行うことができる厚さになっている。

10

【0143】

次に、図 8 B に示すように、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層 7 の外周に封止材 8 を形成した一体型膜を多孔質電極 3 上に設置する。

【0144】

次に、図 8 C に示すように、電解質層 7 および封止材 8 の上に、対向基板 4 上に設けられた対極 6 を設置し、対向基板 4 を電解質層 7 に押し付けてこの電解質層 7 をその面に垂直な方向に圧縮するとともに、加熱により封止材 8 を硬化させ、封止を行う。この際、電解質層 7 を構成する多孔質膜の厚さは圧縮により減少するが、最終的な多孔質膜の実空隙率が所望の値になるようにする。

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

20

【0145】

一方、色素増感光電変換素子において、かさ（あるいは厚さ）のある、多孔質カーボンや多孔質金属などからなる対極 6 を用いる場合には、多孔質電極 3 のかさに加えて、この対極 6 のかさも考慮して、電解質層 7 と封止材 8 との一体型膜を形成する。図 9 A および B はそのような色素増感光電変換素子の製造方法を示す。

【0146】

図 9 A に示すように、この色素増感光電変換素子の製造方法においては、まず、第 2 の実施の形態と同様にして、多孔質電極 3 を形成する。

【0147】

一方、図 9 A に示すように、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層 7 の外周に例えば熱硬化性の封止材 8 を電解質層 7 と一体的に形成した一体型膜を用意する。この状態の電解質層 7 の厚さは最終的な電解質層 7 の厚さよりも大きい。封止材 8 の厚さはこの電解質層 7 の厚さよりも大きく、最終的にこの封止材 8 により十分な封止を行うことができる厚さになっている。加えて、対向基板 4 上に導電層 5 を介して対極 6 を設けたものを用意する。

30

【0148】

次に、図 9 B に示すように、電解液を含む多孔質膜からなる電解質層 7 の外周に封止材 8 を形成した一体型膜を多孔質電極 3 上に設置し、続いて電解質層 7 および封止材 8 の上に対向基板 4 上に設けられた対極 6 を設置し、対向基板 4 を電解質層 7 に押し付ける。こうして電解質層 7 をその面に垂直な方向に圧縮するとともに、加熱により封止材 8 を硬化させ、封止を行う。この際、電解質層 7 を構成する多孔質膜の厚さは圧縮により減少するが、最終的な多孔質膜の実空隙率が所望の値になるようにする。

40

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

【0149】

この第 3 の実施の形態によれば、第 2 の実施の形態と同様な利点に加えて、封止材 8 の形成プロセスを省略することができることにより、色素増感光電変換素子をより簡単に製造することができるという利点を得ることができる。

【0150】

< 4. 第 4 の実施の形態 >

[色素増感光電変換素子]

50

第4の実施の形態による色素増感光電変換素子においては、電解質層7を構成する多孔質膜に含まれる電解液に、第1の添加剤に加えてさらに、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の第2の添加剤が添加される点で第1の実施の形態と異なる。このような第2の添加剤は、ピリジン系添加剤や複素環を有する添加剤などである。ピリジン系添加剤の具体例を挙げると、 $2-NH_2-Py$ 、 $4-MeO-Py$ 、 $4-Et-Py$ などである。複素環を有する添加剤の具体例を挙げると、 MI_m 、 $24-Lu$ 、 $25-Lu$ 、 $26-Lu$ 、 $34-Lu$ 、 $35-Lu$ などである。

【0151】

また、電解質層7に含まれる電解液の溶媒としては、分子量が47.36以上の溶媒が用いられる。このような溶媒は、例えば、3-メトキシプロピオニトリル(MPN)、メトキシアセトニトリル(MAN)、アセトニトリル(AN)とバレロニトリル(VN)との混合液などである。

10

【0152】

[色素増感光電変換素子の製造方法]

この色素増感光電変換素子の製造方法は、電解質層7を構成する電解液に、第1の添加剤に加えてさらに、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の第2の添加剤を添加する点を除いて、第1の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法と同様である。

【0153】

<実施例26>

実施例1の電解液に、第1の添加剤としての $GuOTf$ に加えて、第2の添加剤として $2-NH_2-Py$ 0.054gを溶解させ、電解液を調製した。その他は実施例8と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

20

【0154】

<実施例27>

第2の添加剤として $4-MeO-Py$ を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0155】

<実施例28>

第2の添加剤として $4-Et-Py$ を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

30

【0156】

<実施例29>

第2の添加剤として MI_m を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0157】

<実施例30>

第2の添加剤として $24-Lu$ を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0158】

<実施例31>

第2の添加剤として $25-Lu$ を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

40

【0159】

<実施例32>

第2の添加剤として $26-Lu$ を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0160】

<実施例33>

第2の添加剤として $34-Lu$ を用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

50

【0161】

〈実施例34〉

添加剤として35-Luを用いて電解液を調製した。その他は実施例26と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0162】

〈比較例4〉

溶媒としての3-メトキシプロピオニトリル(MPN)に、1.0Mの1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨーダイド(MPImI)、0.1Mのヨウ素I₂、そして添加剤として0.3MのN-ブチルベンズミダゾール(NBB)を溶解させることにより調製された電解液に第1の添加剤および第2の添加剤を添加しないものを用いた。その他は実施例8と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

10

【0163】

〈比較例5〉

添加剤としてTBPを用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0164】

〈比較例6〉

添加剤として4-ピコリン(4-pic)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0165】

〈比較例7〉

添加剤としてメチルイソニコチネート(4-COOMe-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

20

【0166】

〈比較例8〉

添加剤として4-シアノピリジン(4-CN-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0167】

〈比較例9〉

添加剤として4-アミノピリジン(4-NH₂-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

30

【0168】

〈比較例10〉

添加剤として4-(メチルアミノ)ピリジン(4-MeNH-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0169】

〈比較例11〉

添加剤として3-メトキシピリジン(3-MeO-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0170】

〈比較例12〉

添加剤として2-メトキシピリジン(2-MeO-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

40

【0171】

〈比較例13〉

添加剤としてメチルニコチネート(3-COOMe-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0172】

〈比較例14〉

添加剤としてピリジン(Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様に

50

して色素増感光電変換素子を製造した。

【0173】

〈比較例15〉

添加剤として3-ブロモピリジン(3-Br-Py)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0174】

〈比較例16〉

添加剤としてN-メチルベンズイミダゾール(NMB)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0175】

〈比較例17〉

添加剤としてピラジン(pirazine)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0176】

〈比較例18〉

添加剤としてチアゾール(thiazole)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0177】

〈比較例19〉

添加剤としてN-メチルピラゾール(Me-pyrazole)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0178】

〈比較例20〉

添加剤としてキノリン(quinoline)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0179】

〈比較例21〉

添加剤としてイソキノリン(isoquinoline)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0180】

〈比較例22〉

添加剤として2,2'-ビピリジル(bpy)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0181】

〈比較例23〉

添加剤としてピリダジン(pyridazine)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0182】

〈比較例24〉

添加剤としてピリミジン(pyrimidine)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0183】

〈比較例25〉

添加剤としてアクリジン(acridine)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0184】

〈比較例26〉

添加剤として5,6-ベンゾキノリン(56-benzoquinoline)を用いて電解液を調製した。その他は比較例4と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0185】

10

20

30

40

50

電解質層 7 を構成する電解液に第 2 の添加剤を添加することによる効果をより明確に検証するために、実施例 26～34 の電解液の代わりに、溶媒としての 3-メトキシプロピオニトリル (MPN) に、1.0 M の 1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨウไดド (MPImI)、0.1 M のヨウ素 I_2 、そして添加剤として 0.3 M の N-ブチルベンズミダゾール (NBB) を溶解させることにより調製された電解液を用いた色素増感光電変換素子を製造した。これらの色素増感光電変換素子を実施例 26～34 に対応させて参考例 8～16 とする。

【0186】

表 6 は、ピリジン系添加剤を用いた参考例 8～10 および比較例 4～15 の pK_a (水)、光電変換効率 (Eff) および内部抵抗 (R_s) を示す。表 7 は、複素環を有する添加剤を用いた参考例 11～16 および比較例 16～26 の pK_a (水)、光電変換効率 (Eff) および内部抵抗 (R_s) を示す。表 6 および表 7 より、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を用いた参考例 8～16 のいずれも、4-tert-ブチルピリジンを用いた比較例 5 に比べて、光電変換効率 (Eff) は同等以上であり、内部抵抗 (R_s) は低いことが分かる。図 10 は参考例 8～16 および比較例 4～26 の光電変換効率 (Eff) を pK_a に対してプロットしたものである。また、図 11 は参考例 8～16 および比較例 4～26 の内部抵抗 (R_s) を pK_a に対してプロットしたものである。

【0187】

【表 6】

	添加剤	pK_a (水)	Eff [%]	R_s [Ω]
参考例 8	2-NH ₂ -Py	6.86	8.3	29.5
参考例 9	4-MeO-Py	6.62	8.4	31.0
参考例 10	4-Et-Py	6.04	8.2	32.1
比較例 4	添加剤なし		7.1	35.5
比較例 5	TBP	5.99	7.9	33.8
比較例 6	4-pic	6.03	7.9	34.3
比較例 7	4-COOMe-Py	3.26	7.2	40.2
比較例 8	4-CN-Py	1.9	6.7	41.3
比較例 9	4-NH ₂ -Py	9.17	7.1	41.7
比較例 10	4-MeNH-Py	12.5	6.2	45.6
比較例 11	3-MeO-Py	4.88	7.8	34.0
比較例 12	2-MeO-Py	3.28	7.4	34.3
比較例 13	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
比較例 14	Py	5.23	7.9	33.6
比較例 15	3-Br-Py	2.84	7.3	36.9

【0188】

【表 7】

	添加剤	pK _a (水)	Eff [%]	R _s [Ω]
参考例11	MIm	7.3	8.0	33.0
参考例12	24-Lu	6.72	8.3	29.9
参考例13	25-Lu	6.47	8.3	30.5
参考例14	26-Lu	6.77	8.3	30.6
参考例15	34-Lu	6.52	8.0	31.9
参考例16	35-Lu	6.14	7.9	32.0
比較例16	NMB	5.6	7.9	35.8
比較例17	pyrazine	0.6	6.8	40.4
比較例18	thiazole	2.5	7.5	32.5
比較例19	Me-pyrazole	2.1	7.5	32.7
比較例20	quinoline	4.97	7.6	32.9
比較例21	isoquinoline	5.38	7.7	36.1
比較例22	bpy	4.42	7.4	37.2
比較例23	pyridazine	2.1	6.5	32.0
比較例24	pyrimidine	1.1	7.2	35.5
比較例25	acridine	5.6	7.3	31.3
比較例26	56-benzoquinoline	5.15	7.6	33.3

【0189】

次に、電解液に添加する第2の添加剤の効果の電解液の溶媒種依存性について説明する。

【0190】

分子量が異なる溶媒ごとに第2の添加剤の効果を確認した。ここでは、pK_aが比較的近い4-tert-ブチルピリジン(TBP)と4-Et-Py(4-ethylpyridine)とを比較対象とした。評価方法は次の通りである。各溶媒ごとに、電解液の第2の添加剤として4-Et-Pyを用いた色素増感光電変換素子の光電変換効率(Eff(4-Et-Py))と電解液の第2の添加剤としてTBPを用いた色素増感光電変換素子の光電変換効率(Eff(TBP))とを測定する。そして、これらの光電変換効率の差 $\Delta \text{Eff} = \text{Eff}(4\text{-Et-Py}) - \text{Eff}(\text{TBP})$ を効果の指標とする。溶媒としては、アセトニトリル(AN)、アセトニトリル(AN)とバレロニトリル(VN)との混合液、メトキシアセトニトリル(MAN)および3-メトキシプロピオニトリル(MPN)の四種類を用いた。表8に、各溶媒に対して分子量、Eff(4-Et-Py)、Eff(TBP)および ΔEff を示す。ただし、アセトニトリル(AN)に対するEff(4-Et-Py)、Eff(TBP)および ΔEff の値はSolar Energy Materials&Solar Ce

lls, 2003, 80, 167 で報告されたものを参照した。図 1 2 は各溶媒の分子量に対して光電変換効率の差 $\Delta E f f$ をプロットしたものである。

【0191】

【表 8】

溶媒	分子量	Eff(4-Et-Py)	Eff(TBP)	$\Delta E f f$
AN	41.05	3.4	7.4	-4
AN/VN	47.36	8.72	8.69	0.03
MAN	71.08	8.05	7.96	0.09
MPN	85.1	8.22	7.86	0.36

10

【0192】

表 8 および図 1 2 より、 $\Delta E f f > 0$ 、言い換えれば $E f f (T B P)$ より $E f f (4 - E t - P y)$ の方が大きい分子量の範囲は 47.36 以上であることが分かる。ただし、47.36 という値は、アセトニトリル (AN) とバレロニトリル (VN) との混合液の混合体積分率を用いて算出した見掛けの分子量である。

【0193】

以上のことから、47.36 以上の分子量を有する溶媒では、電解液の第 2 の添加剤として $6.04 \leq p K_a \leq 7.3$ の添加剤を用いることは、効果があると言えることが分かる。

20

【0194】

以上のように、この第 4 の実施の形態によれば、電解質層 7 を構成する電解液に第 2 の添加剤として $6.04 \leq p K_a \leq 7.3$ の添加剤を用いているため、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、次のような利点を得ることができる。すなわち、電解液の添加剤として 4-tert-ブチルピリジンを用いた従来の色素増感光電変換素子と比べて、同等以上の光電変換効率および同等以下の内部抵抗を得ることができ、優れた光電変換特性を有する色素増感光電変換素子を得ることができる。また、 $6.04 \leq p K_a \leq 7.3$ の第 2 の添加剤は種々のものがあるため、第 2 の添加剤の選択の幅が極めて広い。

30

【0195】

<5. 第 5 の実施の形態>

[色素増感光電変換素子]

第 5 の実施の形態による色素増感光電変換素子においては、多孔質電極 13 が金属/金属酸化物微粒子により構成され、典型的には、これらの金属/金属酸化物微粒子が焼結されたものからなる。図 1 3 にこの金属/金属酸化物微粒子 11 の構造の詳細を示す。図 1 3 に示すように、金属/金属酸化物微粒子 11 は、金属からなる球状のコア 11a とこのコア 11a の周りを取り囲む金属酸化物からなるシェル 11b とからなるコア/シェル構造を有する。この金属/金属酸化物微粒子 11 の金属酸化物からなるシェル 11b の表面に一種類または複数種類の光増感色素 (図示せず) が結合 (あるいは吸着) する。

40

【0196】

金属/金属酸化物微粒子 11 のシェル 11b を構成する金属酸化物は、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化亜鉛 (ZnO) などが用いられる。これらの金属酸化物の中でも、 TiO_2 、取り分けアナターゼ型の TiO_2 を用いることが好ましい。ただし、金属酸化物の種類はこれらに限定されるものではなく、必要に応じて、二種類以上の金属酸化物を混合または複合化して用いることができる。また、金属/金属酸化物微粒子 11 の形態は粒状、チューブ状、棒状などのいずれであってもよい。

【0197】

50

上記の金属／金属酸化物微粒子 11 の粒径に特に制限はないが、一般的には一次粒子の平均粒径で 1～500 nm であり、取り分け 1～200 nm が好ましく、特に好ましくは 5～100 nm である。また、金属／金属酸化物微粒子 11 のコア 11a の粒径は一般的には 1～200 nm である。

この色素増感光電変換素子の上記以外の構成は第 1 の実施の形態と同様である。

【0198】

[色素増感光電変換素子の製造方法]

この色素増感光電変換素子の製造方法は、多孔質電極 3 を金属／金属酸化物微粒子 11 により形成することを除いて、第 1 の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法と同様である。

【0199】

多孔質電極 3 を構成する金属／金属酸化物微粒子 11 は従来公知の方法により製造することができる（例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 46, No. 4B, 2007, pp. 2567-2570 参照）。一例として、コア 11a が Au、シェル 11b が TiO_2 からなる金属／金属酸化物微粒子 11 の製造方法の概要を説明すると次の通りである。すなわち、まず、 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ HAuCl_4 500 mL の加熱した溶液に脱水クエン酸 3 ナトリウムを混合・攪拌する。次に、メルカプトウンデカン酸をアンモニア水溶液に 2.5 重量% 添加・攪拌した後、Au ナノ粒子分散溶液に添加し、2 時間保温する。次に、1 M HCl を添加して溶液の pH を 3 にする。次に、チタンイソプロポキシドおよびトリエタノールアミンを窒素雰囲気下で Au コロイド溶液に添加する。こうして、コア 11a が Au、シェル 11b が TiO_2 からなる金属／金属酸化物微粒子 11 が製造される。

【0200】

[色素増感光電変換素子の動作]

次に、この色素増感光電変換素子の動作について説明する。

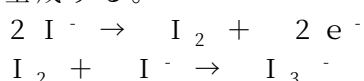
この色素増感光電変換素子は、光が入射すると、対極 6 を正極、透明電極 2 を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極 2 の材料として FTO を用い、多孔質電極 3 を構成する金属／金属酸化物微粒子 11 のコア 11a の材料として Au、シェル 11b の材料として TiO_2 を用い、レドックス対として $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ の酸化還元種を用いることを想定している。ただし、これに限定されるものではない。

【0201】

透明基板 1 および透明電極 2 を透過し、多孔質電極 3 に入射した光子を多孔質電極 3 に結合した光増感色素が吸収すると、この光増感色素中の電子が基底状態 (HOMO) から励起状態 (LUMO) へ励起される。こうして励起された電子は、光増感色素と多孔質電極 3 との間の電気的結合を介して、多孔質電極 3 を構成する金属／金属酸化物微粒子 11 のシェル 11b を構成する TiO_2 の伝導帯に引き出され、多孔質電極 3 を通って透明電極 2 に到達する。加えて、金属／金属酸化物微粒子 11 の Au からなるコア 11a の表面に光が入射することにより局在表面プラズモンが励起され、電場増強効果が得られる。そして、この増強電場によりシェル 11b を構成する TiO_2 の伝導帯に電子が大量に励起され、多孔質電極 3 を通って透明電極 2 に到達する。このように、多孔質電極 3 に光が入射したとき、透明電極 2 には、光増感色素の励起により発生した電子が到達することに加えて、金属／金属酸化物微粒子 11 のコア 11a の表面における局在表面プラズモンの励起によりシェル 11b を構成する TiO_2 の伝導帯に励起される電子も到達する。このため、高い光電変換効率を得ることができる。

【0202】

一方、電子を失った光増感色素は、電解質層 7 中の還元剤、例えば I^- から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層 7 中に酸化剤、例えば I_3^- (I_2 と I^- との結合体) を生成する。



10

20

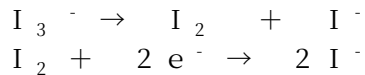
30

40

50

【0203】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極6に到達し、上記の反応の逆反応によって対極6から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



【0204】

透明電極2から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電気的工作をした後、対極6に戻る。このようにして、光増感色素にも電解質層7にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0205】

この第5の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点に加えて、次のような利点を得ることができる。すなわち、多孔質電極3は、金属からなる球状のコア11aとこのコア11aの周りを取り囲む金属酸化物からなるシェル11bとからなるコア／シェル構造を有する金属／金属酸化物微粒子11により構成されている。このため、この多孔質電極3と対極6との間に電解質層7を充填した場合、電解質層7の電解質が金属／金属酸化物微粒子11の金属からなるコア11aと接触することがなく、電解質による多孔質電極3の溶解を防止することができる。従って、金属／金属酸化物微粒子11のコア11aを構成する金属として表面プラズモン共鳴の効果が大きい金、銀、銅などを用いることができ、表面プラズモン共鳴の効果を十分に得ることができる。また、電解質層7の電解質としてヨウ素系の電解質を用いることができる。以上により、光電変換効率が高い色素増感光電変換素子を得ることができる。そして、この優れた色素増感光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器を実現することができる。

【0206】

〈6. 第6の実施の形態〉

〔光電変換素子〕

第6の実施の形態による光電変換素子は、多孔質電極3を構成する金属／金属酸化物微粒子11に光増感色素が結合していないことを除いて、第5の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様な構成を有する。

【0207】

〔光電変換素子の製造方法〕

この光電変換素子の製造方法は、多孔質電極3に光増感色素を吸着させないことを除いて、第5の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様である。

【0208】

〔光電変換素子の動作〕

次に、この光電変換素子の動作について説明する。

この光電変換素子は、光が入射すると、対極6を正極、透明電極2を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極2の材料としてFTOを用い、多孔質電極3を構成する金属／金属酸化物微粒子11のコア11aの材料としてAu、シェル11bの材料としてTiO₂を用い、レドックス対としてI⁻ / I₃⁻の酸化還元種を用いることを想定している。ただし、これに限定されるものではない。

【0209】

透明基板1および透明電極2を透過し、多孔質電極3を構成する金属／金属酸化物微粒子11のAuからなるコア11aの表面に光が入射することにより局在表面プラズモンが励起され、電場増強効果が得られる。そして、この増強電場によりシェル11bを構成するTiO₂の伝導帯に電子が大量に励起され、多孔質電極3を通して透明電極2に到達する。

【0210】

一方、電子を失った多孔質電極3は、電解質層7中の還元剤、例えばI⁻から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層7中に酸化剤、例えばI₃⁻（I₂とI⁻との結合体）を生成する。

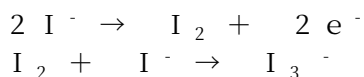
10

20

30

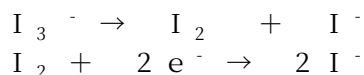
40

50



【0211】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極6に到達し、上記の反応の逆反応によって対極6から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



【0212】

透明電極2から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電気的工作をした後、対極6に戻る。このようにして、光増感色素にも電解質層7にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

10

第6の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

【0213】

〈7. 第7の実施の形態〉

〔色素増感光電変換素子〕

第7の実施の形態による色素増感光電変換素子は、電解質層7を構成する電解液が、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有することを除いて、第1の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様な構成を有する。分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩の組成は必要に応じて選ばれるが、例えば0.01 M以上1 M以下、典型的には0.05 M以上0.5 M以下である。

20

【0214】

〔色素増感光電変換素子の製造方法〕

この色素増感光電変換素子の製造方法は、電解質層7を構成する電解液に、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を添加する点を除いて、第1の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法と同様である。

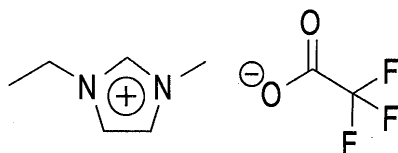
【0215】

〈実施例35〉

溶媒としてのメトキシプロピオニトリルに、1.0 Mの1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨウダイド (MPImI)、ヨウ素 I_2 0.10 g、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩としての0.1 MのEMImTfAc、0.3 MのN-ブチルベンズミダゾール (NBB) を溶解させ、電解液を調製した。また、光増感色素としてZ991を用いた。その他は、実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。EMImTfAcの化学構造は下記の通りである。

30

【化44】



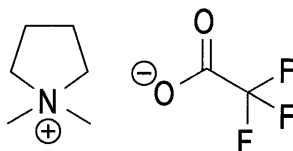
【0216】

〈実施例36〉

電解液に添加する、分子量が59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩としてPy₁₁TfAc (N, N'-ジメチルピロリジニウム トリフルオロアセテート (N, N'-dimethylpyrrolidinium trifluoroacetate)) を用いたことを除いて、実施例35と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。Py₁₁TfAcの化学構造は下記の通りである。

40

【化 4 5】



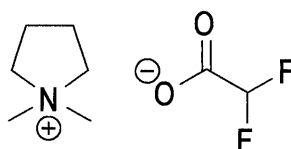
【0 2 1 7】

〈実施例 3 7〉

電解液に添加する、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩として P_{y11}DfAc (N, N'-ジメチルピロリジニウム ジフルオロアセテート (N, N'-dimethylpyrrolidinium difluoroacetate)) を用いたことを除いて、実施例 3 5 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。P_{y11}DfAc の化学構造は下記の通りである。

10

【化 4 6】



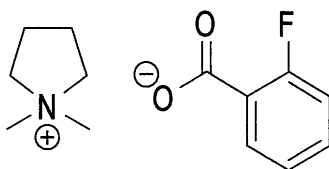
【0 2 1 8】

〈実施例 3 8〉

電解液に添加する、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩として P_{y11}2F (N, N'-ジメチルピロリジニウム 2-フルオロ安息香酸 (N, N'-dimethylpyrrolidinium 2-fluoro-benzoic acid)) を用いたことを除いて、実施例 3 5 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。P_{y11}2F の化学構造は下記の通りである。

20

【化 4 7】



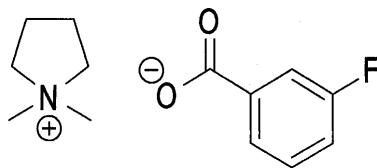
30

【0 2 1 9】

〈実施例 3 9〉

電解液に添加する、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩として P_{y11}3F (N, N'-ジメチルピロリジニウム 3-フルオロ安息香酸 (N, N'-dimethylpyrrolidinium 3-fluoro-benzoic acid)) を用いたことを除いて、実施例 3 5 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。P_{y11}3F の化学構造は下記の通りである。

【化 4 8】



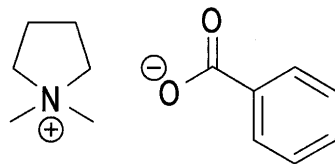
40

【0 2 2 0】

〈実施例 4 0〉

電解液に添加する、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩として P_{y11}Ph (N, N'-ジメチルピロリジニウム 安息香酸 (N, N'-dimethylpyrrolidinium benzoic acid)) を用いたことを除いて、実施例 3 5 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。P_{y11}Ph の化学構造は下記の通りである。

【化 4 9】



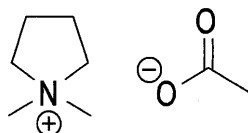
【0 2 2 1】

〈実施例 4 1〉

電解液に添加する、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩として Py₁₁OAc (N, N'-ジメチルピロリジニウム アセテート (N, N'-dimethyl pyrrolidinium acetate)) を用いたことを除いて、実施例 35 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。Py₁₁OAc の化学構造は下記の通りである。

10

【化 5 0】



【0 2 2 2】

〈比較例 27〉

電解液に EMImTfAc を添加しないことを除いて、実施例 35 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

20

【0 2 2 3】

実施例 35 ～ 41 および比較例 27 の色素増感光電変換素子の耐久性試験を行った。耐久性試験は、色素増感光電変換素子を暗所で 85℃ に保持し、光電変換効率の経時変化を測定することにより行った。実施例 35 ～ 41 および比較例 27 の色素増感光電変換素子の初期光電変換効率を 100 (%) としたときの光電変換効率の維持率 (%) の経時変化の測定結果を図 14 に示す。

【0 2 2 4】

図 14 より、実施例 35 ～ 41 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率は、比較例 27 の色素増感光電変換素子の光電変換効率の維持率に比べると高くなっている。この結果から、電解液に EMImTfAc、Py₁₁TfAc、Py₁₁DfAc、Py₁₁2F、Py₁₁3F、Py₁₁Ph または Py₁₁OAc を含有させることにより、光電変換効率の維持率の向上を図ることができることが分かる。

30

【0 2 2 5】

この第 7 の実施の形態によれば、色素増感光電変換素子の電解質層 7 を構成する電解液が、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有するため、第 1 の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

【0 2 2 6】

以上、実施の形態および実施例について具体的に説明したが、上述の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、各種の変形が可能である。

40

【0 2 2 7】

例えば、上述の実施の形態および実施例において挙げた数値、構造、構成、形状、材料などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、構成、形状、材料などを用いてもよい。

【0 2 2 8】

なお、本技術は以下のような構成も取ることができる。

(1) 多孔質電極と、対極と、上記多孔質電極と上記対極との間に設けられた電解質層とを有し、上記電解質層が、分子量が 59.04 [g/mol] 以上のアニオンを有する塩を含有する光電変換素子。

50

(2) 上記アニオンは、 $[\text{OTf}]$ 、 $[\text{TFSI}]$ 、 $[\text{TfAc}]$ 、 $[\text{DINHOP}]$ 、 $[\text{DCA}]$ 、 BF_4 、 PF_6 、 $[\text{FAP}]$ 、 $[\text{MeSO}_3]$ 、 $[\text{Et}_2\text{PO}_4]$ 、 $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ 、 $[\text{DfAc}]$ 、 $[\text{2F}]$ 、 $[\text{3F}]$ 、 $[\text{Ph}]$ および $[\text{OAc}]$ からなる群より選ばれた少なくとも一種である前記(1)に記載の光電変換素子。

(3) 上記電解質層が電解液からなり、この電解液に $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の添加剤が添加され、および／または、上記多孔質電極および上記対極のうちの少なくとも一方の上記電解質層に面する表面に $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ の添加剤が吸着している前記(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) 上記添加剤はピリジン系添加剤または複素環を有する添加剤である前記(1)から(3)のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 上記電解液の溶媒の分子量が 47.36 以上である前記(4)に記載の光電変換素子。

(6) 上記電解質層は電解液を含み、上記電解液の溶媒が、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含む前記(1)から(5)のいずれかに記載の光電変換素子。

(7) 上記電解質層が電解液を含む多孔質膜からなる前記(1)から(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

(8) 上記多孔質膜が不織布からなる前記(7)に記載の光電変換素子。

(9) 上記光電変換素子は上記多孔質電極に光増感色素が結合した色素増感光電変換素子である前記(1)から(8)のいずれかに記載の光電変換素子。

(10) 上記多孔質電極は半導体からなる微粒子により構成されている前記(1)から(9)のいずれかに記載の光電変換素子。

【符号の説明】

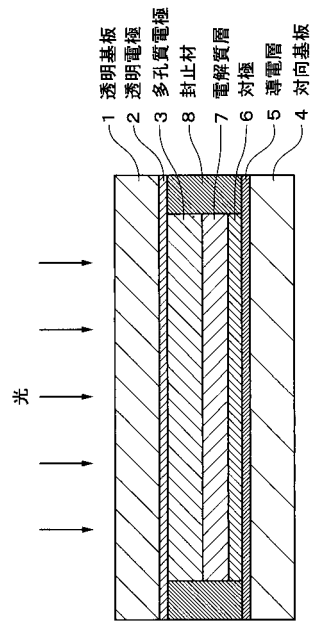
【0229】

1…透明基板、2…透明電極、3…多孔質電極、4…対向基板、5…導電層、6…対極、7…電解質層、8…封止材、11…金属／金属酸化物微粒子、11a…コア、11b…シェル

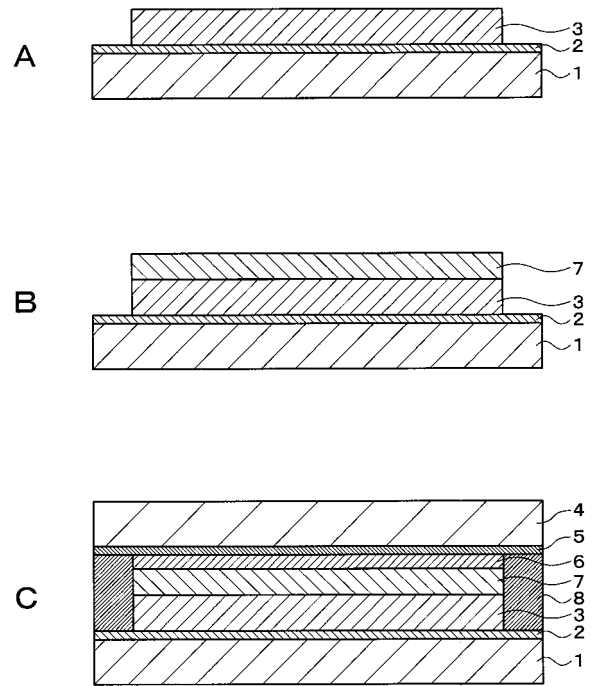
10

20

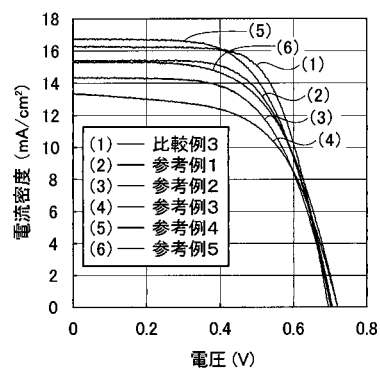
【図 1】



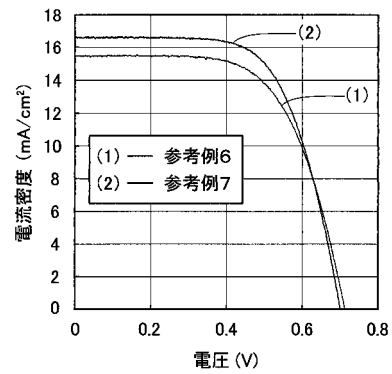
【図 2】



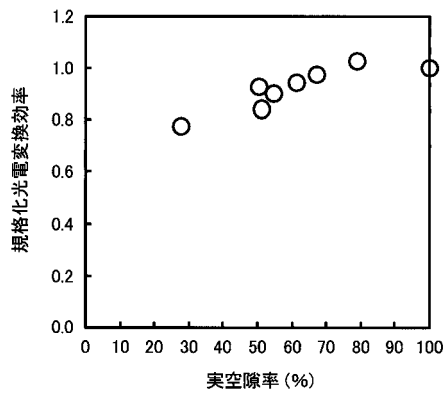
【図 3】



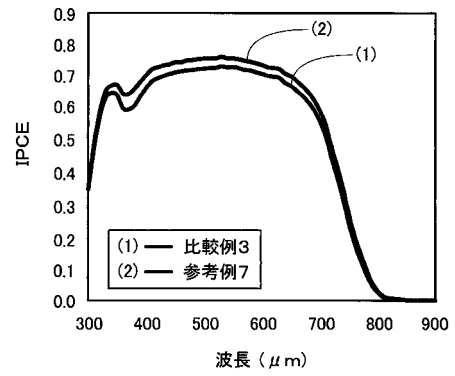
【図 4】



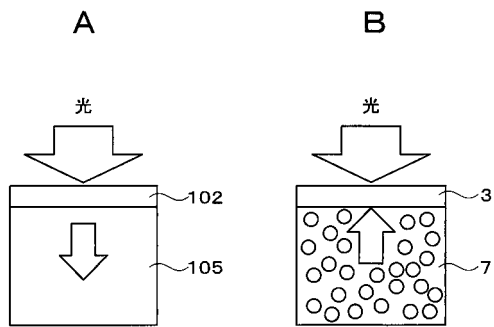
【図 5】



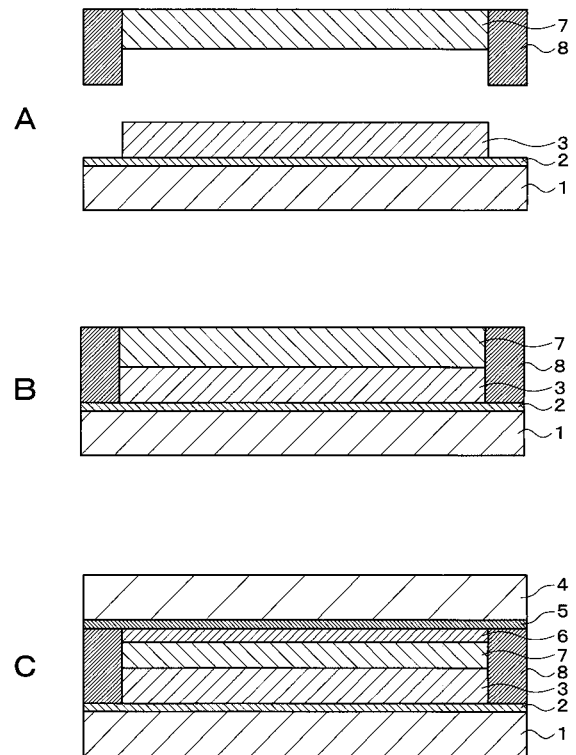
【図 6】



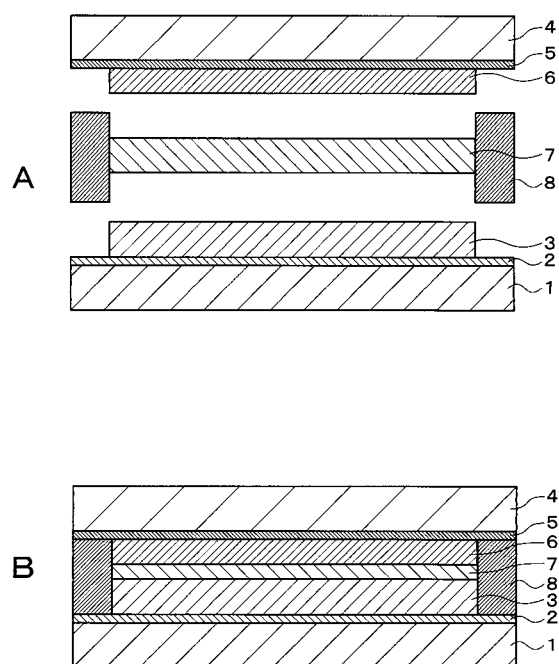
【図 7】



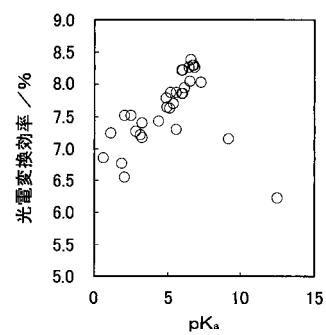
【図 8】



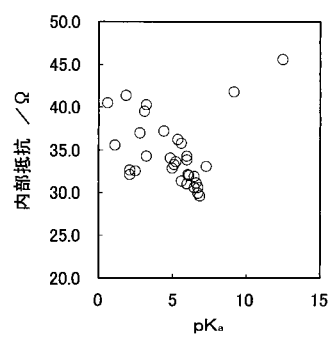
【図 9】



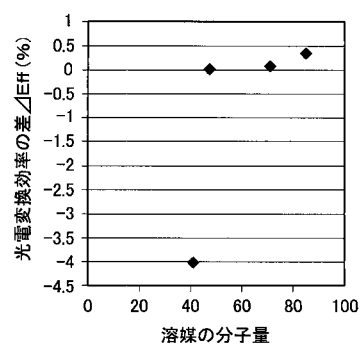
【図 10】

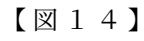


【図 11】



【図 12】





フロントページの続き

(72)発明者 諸岡 正浩

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5F151 AA14 BA03 BA18

5H032 AA06 AS19 CC17 EE11 EE20 HH00 HH02