

(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2004-238213

(P2004-238213A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 G 23/053

H O 1 L 31/04

H O 1 M 14/00

F I

C O 1 G 23/053

H O 1 M 14/00

H O 1 L 31/04

テーマコード (参考)

4 G O 4 7

5 F O 5 1

5 H O 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-26337 (P2003-26337)

(22) 出願日 平成15年2月3日(2003.2.3)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

(72) 発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC02 CD03

5F051 AA14 AA20 FA06 GA02 GA03

GA05 GA06

5H032 AA06 AS06 AS16 BB02 BB10

EE02 EE04 EE16 HH01 HH02

HH06

(54) 【発明の名称】 酸化チタン粒子の製造方法、及びそれを用いた光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】光電変換素子に好適な酸化チタンゾルの製造方法、及び光電変換効率の優れた色素増感光電変換素子を提供する。

【解決手段】オルトチタン酸エステルの加水分解による酸化チタン粒子の製造方法であって、加水分解により生成した酸化チタンゾルを圧力容器中、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下、200℃以上で10時間以上加熱する工程を含むことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オルトチタン酸エステルの加水分解による酸化チタン粒子の製造方法であって、前記加水分解により生成した酸化チタンゾルを圧力容器中、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下、200℃以上で10時間以上加熱する工程を含むことを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の酸化チタン粒子の製造方法において、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの濃度が 0.1～1 モル／リットルであることを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の酸化チタン粒子の製造方法において、加熱温度が 240℃以上であることを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の酸化チタン粒子の製造方法において、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドとしてテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを用いることを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の方法で作製された酸化チタン粒子を含むことを特徴とする色素増感光電変換素子。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の色素増感光電変換素子において、全酸化チタン粒子中に占める前記酸化チタン粒子の割合が 5～40 質量%であることを特徴とする色素増感光電変換素子。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の色素増感光電変換素子を用いた太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸化チタン粒子の製造方法、及びそれを用いた光電変換素子に関し、特に色素増感された酸化チタン粒子を含む光電変換素子に好適な酸化チタン粒子の製造方法、及びそれを用いた光電変換素子に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

光電変換素子は各種の光センサー、複写機、光発電装置に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、これらを組み合わせたもの等の様々な方式が実用化されている。

【0003】

例えば、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子（以下「色素増感光電変換素子」という。）、並びにこれを作製するための材料及び製造技術が開示されている（例えば、特許文献 1～9 参照。）。色素増感光電変換素子の利点は酸化チタン粒子を用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点にある。

40

【0004】

酸化チタン粒子の作製には通常ゾルーゲル法が好ましく用いられる。ゾルーゲル法は当該分野において広く知られた微粒子合成法であり、酸化チタンゾル生成工程、粒子成長工程、及び後処理工程からなる。これらの各工程については詳しく報告されており（例えば、非特許文献 1 参照。）、ゾルーゲル法で作製された酸化チタン粒子を色素増感光電変換素子に応用した例についても報告されている（例えば、非特許文献 2 参照。）。

【0005】

通常、色素増感光電変換素子には粒径分布の異なる 2 種の酸化チタンが用いられる。一方は色素の担持を目的とする粒径 10～20 nm の酸化チタン粒子である。もう一方は光

50

散乱の高い粒径100～500 nmの酸化チタン粒子である。光散乱性の高い酸化チタン粒子は光電変換素子の赤色光に対する吸光度を高め、光電変換素子の変換効率を高める効果を有する。当該分野においては光電変換素子の変換効率を高めることが最重要課題であって、この課題達成のために光散乱性が高い酸化チタン粒子が常に求められている。上記の非特許文献1には、光錯乱性の高い酸化チタン粒子を得るために、ゾルーゲル法の加水分解工程においてテトラアンモニウムヒドロキシドを添加することが記載されているが、性能は不十分であった。

【0006】

【特許文献1】

米国特許第4927721号明細書

10

【特許文献2】

米国特許第4684537号明細書

【特許文献3】

米国特許第5084365号明細書

【特許文献4】

米国特許第5350644号明細書

【特許文献5】

米国特許第5463057号明細書

【特許文献6】

米国特許第5525440号明細書

20

【特許文献7】

国際公開第98/50393号パンフレット

【特許文献8】

特開平7-249790号公報

【特許文献9】

特表平10-504521号公報

【非特許文献1】

S. D. バーンサイド (S. D. Burnside) 等著, 「ケミストリー・オブ・マテリアルズ (Chemistry of Materials)」, 1998年, 第10巻, 第9号, p. 2419-2425

30

【非特許文献2】

「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ (Journal of the American Ceramic Society)」, 1997年, 第80巻, p. 3157-3171

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、光散乱性に優れた酸化チタン粒子の製造方法、及び該粒子を用いた赤色光吸光度が高く変換効率が向上した色素増感光電変換素子を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

40

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、下記の(1)～(7)の手段により光散乱の良好な粒径100～500 nmの酸化チタン粒子、赤色光吸光度が高く変換効率が向上した色素増感光電変換素子及び太陽電池が得られることを発見し、本発明に想到した。

(1) オルトチタン酸エステルの加水分解による酸化チタン粒子の製造方法であって、前記加水分解により生成した酸化チタンゾルを圧力容器中、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下、200℃以上で10時間以上加熱する工程を含むことを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法。

(2) テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの濃度が0.1モル/リットル以上1モル/リットル以下であることを特徴とする(1)に記載の酸化チタン粒子の製造方法。

(3) 加熱温度が240℃以上であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の酸化

50

チタン粒子の製造方法。

(4) テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドとしてテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを用いることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の酸化チタン粒子の製造方法。

(5) (1)～(4)に記載の方法で作製された酸化チタン粒子を含むことを特徴とする色素増感光電変換素子。

(6) 全酸化チタン粒子中に占める(1)～(4)に記載の方法で作製された酸化チタン粒子の割合が5～40質量%であることを特徴とする(5)に記載の色素増感光電変換素子。

(7) (5)及び(6)に記載の色素増感光電変換素子を用いた太陽電池。

10

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の酸化チタン粒子の製造方法は、基本的にゾルーゲル法に従う。本発明の製造方法は酸化チタンゾル生成工程(ペプタイゼーション工程)、粒子成長工程、及び後処理工程を含む。以下酸化チタン粒子の製造方法の各工程を説明する。

【0010】

[1] 酸化チタン粒子の製造方法

(A) 酸化チタンゾル生成工程

オルトチタン酸エステル(例えばオルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸イソプロピル、オルトチタン酸ブチル等)をテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド(例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等)の水溶液中に添加し加水分解する。添加の方法は一気に混合しても良いし、滴下法を用いても良い。添加の後、10分～3時間加熱攪拌し、透明な酸化チタンゾルを得る。加熱温度は特に制限はないが通常50～100℃である。

20

【0011】

テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドは酸化チタン合成の触媒作用を有する。本発明者らの検討で、後述する粒子成長工程で一部分解してトリアルキルアミンを生成することが判明した。すなわち、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドは悪臭の強いトリメチルアミンを生成し、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドやテトラブチルアンモニウムヒドロキシドは水に不溶性のトリプロピルアミンやトリブチルアミンを生成するためいずれも製造適性上問題となる。このような理由から本発明に用いるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドとしてはテトラエチルアンモニウムヒドロキシドが特に好ましい。

30

【0012】

テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの濃度は透明なゾルを得るまでの加熱時間に関係し、濃度が高いほど加熱時間が短くて済む。テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの濃度は0.1～1モル/リットルが好ましく、0.2～0.5モル/リットルがより好ましい。

【0013】

上記の方法で得られた酸化チタンゾル液中にはオルトチタン酸エステルの加水分解で生じたアルコールを含有する。このゾルは次の粒子成長工程にそのまま用いることができるが、必要に応じて透析法、蒸留法等でアルコールを除去してもよい。

40

【0014】

(B) 粒子成長工程

前記工程で得られた酸化チタンゾルを圧力容器に移し、加熱することにより粒子サイズ100～500nmの酸化チタン粒子に成長させる。圧力容器の例としてはステンレス製オートクレーブ、チタン製オートクレーブ、内のりがチタン又はテフロン(登録商標)のステンレス製オートクレーブ等が挙げられる。オートクレーブには攪拌装置が付属しているのが好ましい。

【0015】

50

本発明の方法により得られる酸化チタン粒子を色素増感光電変換素子に応用する場合、光散乱粒子として用いるのが特に有効である。光散乱粒子として用いる場合、平均粒子サイズとして100～500 nmが好ましく、200～400 nmがより好ましい。粒子サイズは本工程における加熱温度に依存し、加熱温度が高いほど粒子サイズが大きくなる。加熱条件としては、上記のように压力容器を用い、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下、200℃以上で10時間以上加熱する。色素増感光電変換素子用の酸化チタン粒子を得るためには、200～300℃で10時間以上加熱するのが好ましく、240～300℃で10時間以上加熱するのがより好ましく、240～300℃で20時間以上加熱するのが特に好ましい。加熱時間の上限は特にはないが、100時間以下の加熱で本発明の効果は発揮される。また、本工程におけるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの濃度は、酸化チタンゾル生成工程における濃度と同じでよく、0.1～1モル／リットルが好ましく、0.2～0.5モル／リットルがより好ましい。

10

【0016】

(C) 後処理

粒子成長工程により得られた酸化チタン分散物を後処理によって濃縮又は溶媒置換する。使用目的に応じて最終的には乾燥粉末、水分散液、水分散ペースト、有機溶媒分散液、有機溶媒分散ペースト等を調製する。濃縮の方法としては、静置又は遠心分離後デカンテーションによる方法、水の減圧留去法等を用いることができる。溶媒置換の方法としては、遠心分離、デカンテーション及び溶媒添加を繰り返す方法が一般的である。ペーストを得るための増粘剤としては各種のポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸及びその塩、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリルアミド等）、多糖類、ゼラチン、各種の低分子増粘剤（シトロネロール、ネロール、テルピネオール等）等が好ましい。水分散液、水分散ペースト、有機溶媒分散液、有機溶媒分散ペースト等における酸化チタンの含量は1～80質量％であり、10～30質量％が好ましい。

20

【0017】

[2] 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように導電層10、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順に積層してなり、感光層20を色素22によって増感した半導体微粒子21とこの半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層20中の電荷輸送材料23は通常、電荷輸送層30に用いる材料と同じものである。導電層10と感光層20の間には下塗り層60を設けてもよい。また、光電変換素子に強度を付与するために、導電層10及び／又は対極導電層40の下地として基板50を設けてもよい。本発明では、導電層10及び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50はそれぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであってもよい。このような光電変換素子のうち、電気的工作（発電）をさせるために外部負荷に接続したものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池の中で、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなるものを光電気化学電池と呼び、また太陽光による発電を主目的とするものを太陽電池と呼ぶ。

30

40

【0018】

図1に示す光電変換素子において、色素22により増感した半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子は半導体微粒子21の伝導帯に渡され、更に拡散して導電層10に到達する。このとき色素22は酸化体になっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40及び電荷輸送層30を経て色素22の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極として働き、対極導電層40は正極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷輸送層30との境界、電荷輸送層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に

50

拡散混合していてもよい。以下各層および構成について詳細に説明する。

【0019】

(A) 導電性支持体

導電性支持体は(1)導電層の単層又は(2)導電層及び基板の2層からなる。(1)の場合、導電層の材料としては、導電層の強度や密封性を十分に保つことができ、且つ導電性を有するもの(例えば白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、これらを含む合金のような金属材料等)を用いることができる。(2)の場合、感光層側に導電剤からなる導電層を有する基板を導電性支持体として使用することができる。好ましい導電剤の例としては金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素及び導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。導電層の厚さは好ましくは0.02~10 μ m程度である。 10

【0020】

導電性支持体の表面抵抗は低い程好ましい。この表面抵抗は好ましくは100 Ω /□以下であり、より好ましくは40 Ω /□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1 Ω /□程度である。

【0021】

導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味する。導電性支持体の光透過率は好ましくは50%以上、特に好ましくは70%以上である。

【0022】

透明導電性支持体としては、ガラス、プラスチック等からなる透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布、蒸着等により形成したものが好ましく使用できる。透明導電層をなす好ましい材料の例としてはフッ素をドーピングした二酸化スズ等が挙げられる。透明基板としては、コストと強度の点で有利なソーダ石灰フロートガラスからなるガラス基板、低コストでフレキシブルな光電変換素子を得るために有用な透明ポリマーフィルム等が使用できる。透明ポリマーフィルムをなす材料の例としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ樹脂等が挙げられる。十分な透明性を確保するためには、上記導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの基板1m²当たり0.01~100gとするのが好ましい。 20 30

【0023】

透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを集電体として用いることができる。金属リードは白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀等の金属からなるのが好ましく、アルミニウム又は銀からなるのが特に好ましい。透明基板上に金属リードを蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、ITO膜等からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また、透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置することも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。 40

【0024】

(B) 感光層

感光層において半導体微粒子は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる。色素増感した半導体微粒子では光吸収及びこれによる電子及び正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子又は正孔を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

【0025】

(1) 半導体

本発明の光電変換素子は、半導体として上述の酸化チタン微粒子を用いる。光電変換素子を構成する酸化チタンは、好ましくは下記▲1▼及び▲2▼の2種の混合である。

▲1▼ 色素担持を目的とする微粒子酸化チタン

▲2▼ 光の錯乱を目的とする微粒子酸化チタン

▲1▼には本発明の方法による酸化チタン微粒子を用いてもそれ以外の酸化チタン微粒子を用いてもよいが、アナターゼが好ましい。▲1▼の酸化チタン微粒子のCu-K α 線における $2\theta = 25.2^\circ$ (hkl = 101)の回折ピークの半値幅をもとに算出される結晶子サイズとしては、8~16 nmが好ましく、10~13 nmがより好ましい。▲2▼には本発明の方法による酸化チタン微粒子を用いる。

【0026】

上記▲1▼及び▲2▼の混合比率（質量比）は、全酸化チタン粒子に対し小さい粒子（▲1▼）が50~99質量%で、大きい粒子（▲2▼）が1~50質量%であるのが好ましく、小さい粒子が60~95質量%で、大きい粒子が5~40質量%であるのがより好ましく、小さい粒子が70~95質量%で、大きい粒子が5~30質量%であるのがさらに好ましい。本発明の光電変換素子に用いる酸化チタン微粒子の作製法は、上述の通りである。

【0027】

(2) 半導体微粒子層

導電性支持体上に上記半導体微粒子からなる半導体微粒子層を形成する際には、半導体微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法を用いるのが一般的である。光電変換素子の量産化、半導体微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮すると、湿式の製膜方法を用いるのが比較的望ましい。湿式の製膜方法としては塗布法及び印刷法が代表的である。

【0028】

半導体微粒子の分散液を作製する方法の例としては、前述のゾルーゲル法等で調製した分散液又はコロイド溶液をそのまま用いる方法、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法等が挙げられる。

【0029】

半導体微粒子の分散液に用いる分散媒は、水又は各種有機溶媒（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）であってよい。分散する際に必要に応じてポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節でき、また剥がれにくい半導体微粒子層を形成することができるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0030】

好ましい塗布方法の例としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許第2681294号明細書、同第2761419号明細書、同第2761791号明細書等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が挙げられる。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては凸版、オフセット及びグラビアの三大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から液粘度やウェット厚さに応じて製膜方法を選択してよい。

【0031】

半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤、バインダー等の添加剤により大きく左右される。分散液が高粘度（例えば0.01~500 Poise）である場合はエクストルージョン法、キャスト法又はスクリーン印刷法を用いるのが好ましい。また低粘度（例えば0.1 Poise以下）である場合は、均一な膜を形成するためにスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法を用いるのが好ましい。なお、塗布量がある程度多い場合は低粘度であってもエクストルージョン法によ

10

20

30

40

50

る塗布が可能である。このように分散液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて適宜製膜方法を選択すればよい。

【0032】

半導体微粒子層は単層に限定されず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤等）を含有する層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が足りない場合にも多層塗布は有効である。多層塗布にはエクストルージョン法及びスライドホッパー法が適している。多層塗布する場合は同時に多層を塗布してもよいし、数回から十数回、順次重ね塗りしてもよい。順次重ね塗りする際にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0033】

一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど、単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。従って半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100 μmである。本発明の光電変換素子を太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは好ましくは1～30 μm、より好ましくは2～25 μmである。導電性支持体1 m²当たりの半導体微粒子の塗布量は、好ましくは0.5～400 g、より好ましくは5～100 gである。

【0034】

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後、半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに塗膜強度や導電性支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。加熱処理における加熱温度は好ましくは40～700℃であり、より好ましくは100～600℃である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い基板を用いる場合、高温処理は基板の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からでもできる限り低温で加熱処理を行うのが好ましい。5 nm以下の小さい半導体微粒子や鉍酸等の存在下で加熱処理を行うと、加熱温度の低温化が可能となる。

【0035】

上記加熱処理に代えて加圧処理を行っても良い。加圧処理の方法についてはリンドストロームらによる著書、「ジャーナル・オブ・フォトケミストリー・アンド・フォトバイオロジー (Journal of photochemistry and photobiology)」, 2001年(エルゼビア), 第145巻, p. 107～112に詳しく記載されている。加圧処理を行う場合、半導体微粒子塗布液にはポリマーなどのバインダーを用いない。

【0036】

加熱処理、又は加圧処理の後、例えば米国特許第5084365号明細書に記載されているような四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0037】

半導体微粒子層は、多くの色素を吸着することができるように大きい表面積を有することが好ましい。半導体微粒子層を導電性支持体上に塗布した状態での表面積は投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、100倍以上であるのがより好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0038】

(3) 処理

本発明では、感光層に用いる半導体微粒子を金属化合物の溶液で処理してもよい。金属化合物としては、例えばスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム及びスズからなる群から選ばれる金属のアルコキシド又はハロゲン化物等が使用できる。金属化合物の溶液（処理液）は通常、水溶液又はアルコール溶液である。なお、「処理」とは、半導体微粒子に色素を吸着させる前に、該半導体微粒子と上記処理液をある時間接触させる操作を意味す

10

20

30

40

50

る。接触後に半導体微粒子に上記金属化合物が吸着していても吸着していなくてもよい。処理は上記半導体微粒子層を形成した後に行うのが好ましい。

【0039】

処理の具体的方法としては、半導体微粒子を該処理液に浸漬する方法（浸漬法）が好ましい例として挙げられる。また、処理液をスプレー状に一定時間吹き付ける方法（スプレー法）も適用できる。浸漬法を行う際の処理液の温度（浸漬温度）は特に限定されないが、典型的には $-10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である。処理時間も特に限定されず、典型的には1分～24時間であり、好ましくは30分～15時間である。浸漬の後、半導体微粒子を蒸留水等の溶媒で洗浄してもよい。また、浸漬処理によって半導体微粒子に付着した物質の結合を強めるために焼成してもよい。焼成の条件は、上述した加熱処理の条件と同様に設定すればよい。 10

【0040】

（4）色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収特性を有し半導体を増感し得るものであれば特に限定されないが、金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素及びフタロシアニン系色素が好ましく使用でき、中でも金属錯体色素が特に好ましい。フタロシアニン、ナフタロシアニン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、テトラフェニルポルフィリンやテトラアザポルフィリン等のポルフィリン類、金属ポルフィリン、それらの誘導体等も用いることができる。色素レーザー用に用いられる色素類も本発明において使用できる。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、且つ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を併用することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように併用する色素とその割合を選ぶことができる。 20

【0041】

色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基（interlocking group）を有するのが好ましい。好ましい結合基の例としては、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基及び $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基のような酸性基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。中でも $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基及び $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基が特に好ましい。これらの結合基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。 30

【0042】

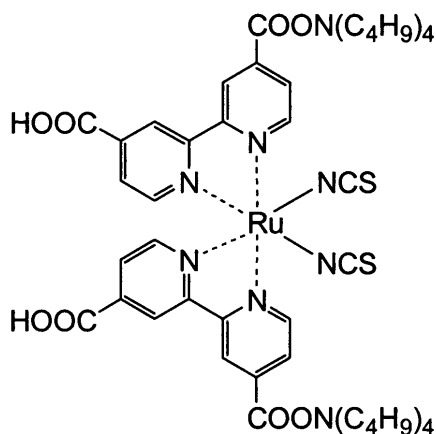
（a）金属錯体色素

本発明で用いる金属錯体色素の金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素の例としては、米国特許第4927721号明細書、同第4684537号明細書、同第5084365号明細書、同第5350644号明細書、同第5463057号明細書、同第5525440号明細書、特開平7-249790号公報、特表平10-504512号公報、国際公開98/50393号パンフレット、特開2000-26487号公報等に記載のものが挙げられる。また、好ましい金属錯体色素の具体例としては、特開2001-320068号公報の段落番号0051～0057に記載のものが挙げられる。最も典型的な金属錯体色素としては、下記D-1及びD-2が挙げられる。 40

【0043】

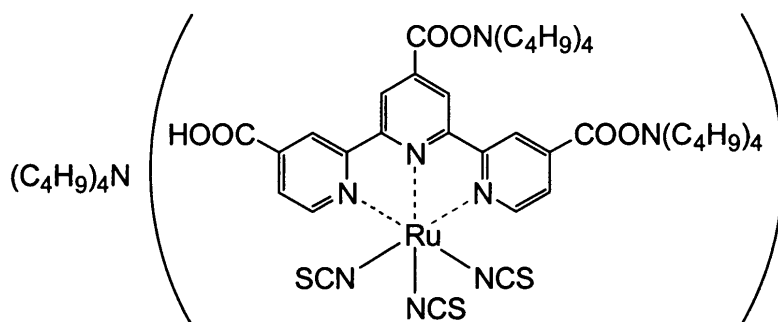
【化1】

D-1



10

D-2



20

【0044】

(b) メチン色素

好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素等のポリ
 メチン色素である。好ましいポリメチン色素の例としては、特開平11-35836号公
 報、同11-158395号公報、同11-163378号公報、同11-214730
 号公報、同11-214731号公報、欧州特許第892411号明細書及び同第911
 841号明細書に記載の色素が挙げられる。これらのポリメチン色素の合成法については
 、エフ・エム・ハーマー (F. M. Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウ
 ンズーシアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ (Heterocycli
 c Compounds - Cyanine Dyes and Related C
 ompounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley
 & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1964年、デー・エム・スターマ
 ー (D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズースペシャル
 ・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic
 Compounds - Special topics in Heterocycli
 c Chemistry)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wil
 ey & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1977年, 第18章, 第
 14節, p. 82~515、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ
 (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」,
 第2版, エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevi
 er Science Publishing Company Inc.) 社, ニュ
 ーヨーク, 1977年, 第IV巻, part B, 第15章, p. 369-4
 22、英国特許第1,077,611号明細書、「Ukrainskii Khimic
 heskii Zhurnal」, 第40巻, 第3号, p. 253-258、「ダ

30

40

50

イズ・アンド・ピグメント (Dyes and Pigments)」, 第21巻,
p. 227-234、これらの引用文献等に記載されている。

【0045】

(5) 半導体微粒子への色素の吸着

半導体微粒子に色素を吸着させる際には、色素の溶液中によく乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬する方法、又は色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の方法の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が利用可能である。浸漬法を用いる場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。後者の方法の場合、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等が利用できる。また、インクジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像そのものを光電変換素子とすることもできる。

10

【0046】

色素の溶液(吸着液)に用いる溶媒は、好ましくはアルコール類(メタノール、エタノール、n-ブチルアルコール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセタミド等)、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(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)又はこれらの混合溶媒である。

20

【0047】

色素の吸着量は、半導体微粒子層の単位面積(1 m²)当たり0.01~100 mmolとするのが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1 g当たり0.01~1 mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体微粒子の増感効果が十分に得られる。色素の吸着量が少なすぎると増感効果が不十分となり、色素の吸着量が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果が低減する。色素の吸着量を増やすためには、吸着前に半導体微粒子を加熱処理するのが好ましい。半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるために、加熱処理後には常温に戻さずに半導体微粒子層の温度が60~150℃の間で素早く色素の吸着を行うのが好ましい。

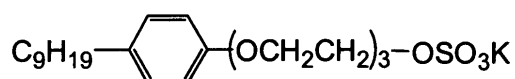
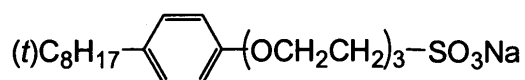
30

【0048】

色素間の凝集等の相互作用を低減するために、界面活性剤としての性質を持つ無色の化合物を色素吸着液に添加し、半導体微粒子に共吸着させてよい。このような無色の化合物の例としては、カルボキシ基やスルホ基を有するステロイド化合物(コール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、タウロデオキシコール酸等)や、下記のようなスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0049】

【化2】



40

50

【0050】

未吸着の色素は、吸着工程後、速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗浄槽中でアセトニトリル、アルコール系溶剤のような有機溶媒等を用いて行うのが好ましい。

【0051】

色素を吸着した後、アミン類、4級アンモニウム塩、少なくとも1つのウレイド基を有するウレイド化合物、少なくとも1つのシリル基を有するシリル化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類の例としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。好ましい4級アンモニウム塩の例としてはテトラブチルアンモニウムヨード、テトラヘキシルアンモニウムヨード等が挙げられる。これらは有機溶媒に溶解して用いてもよく、液体の場合はそのまま用いてもよい。

【0052】

(C) 電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する。本発明で用いる電荷輸送材料は、(i) イオンが関わる電荷輸送材料であっても、(ii) 固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料であってもよい。(i) イオンが関わる電荷輸送材料としては、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質組成物、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質組成物、固体電解質組成物等が挙げられ、(ii) 固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料としては、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は複数併用してもよい。本発明では、電荷輸送層に熔融塩電解質組成物又はゲル電解質組成物を用いるのが好ましい。

【0053】

(1) 熔融塩電解質組成物

熔融塩電解質組成物は熔融塩を含む。熔融塩電解質組成物は常温で液体であるのが好ましい。主成分である熔融塩は室温において液状であるか、又は低融点の電解質であり、その一般的な例としては国際公開第95/18456号パンフレット、特開平8-259543号公報、「電気化学」, 1997年, 第65巻, 第11号, p. 923等に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等が挙げられる。熔融塩の融点は50℃以下であるのが好ましく、25℃以下であるのが特に好ましい。熔融塩の具体例は特開2001-320068号公報の段落番号0066~0082に詳しく記載されている。

【0054】

熔融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。また、LiI、NaI、KI、LiBF₄、CF₃COOLi、CF₃COONa、LiSCN、NaSCN等のアルカリ金属塩を併用することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、組成物全体に対して2質量%以下であるのが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、熔融塩電解質組成物に含まれるアニオンの50モル%以上がヨウ化物イオンであることが好ましい。

【0055】

通常、熔融塩電解質組成物はヨウ素を含有する。ヨウ素の含有量は、熔融塩電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0056】

熔融塩電解質組成物の揮発性は低いことが好ましく、溶媒を含まないことが好ましい。溶媒を添加する場合でも、溶媒の添加量は熔融塩電解質組成物全体に対して30質量%以下に留めることが好ましい。熔融塩電解質組成物は後述のようにゲル化して使用してもよい。

【0057】

(2) 電解液

電解液は電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液に用いる電解質の例としては、 I_2 とヨウ化物 (LiI 、 NaI 、 KI 、 CSi 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等)の組み合わせ、 Br_2 と臭化物 ($LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 、 $CSBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等)の組み合わせ、フェロシアン酸塩ーフェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオールーアルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノンーキノン等が挙げられる。中でも、 I_2 と LiI 又はピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。電解質は混合して用いてもよい。

10

【0058】

電解液中の電解質濃度は好ましくは0.1~10 Mであり、より好ましくは0.2~4 Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5 Mである。

【0059】

電解液に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、若しくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチルー2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。これらの溶媒は混合して用いることもできる。

20

30

【0060】

また、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ (Journal of the American Ceramic Society)」, 1997年, 第80巻, 第12号, p. 3157-3171に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を前述の溶融塩電解質組成物や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を電解液に添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2 Mである。溶融塩電解質組成物に添加する場合、塩基性化合物はイオン性基を有することが好ましい。溶融塩電解質組成物全体に対する塩基性化合物の質量比は好ましくは1~40質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。

40

【0061】

(3) ゲル電解質組成物

本発明では、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の溶融塩電解質組成物や電解液をゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化する場合は、「ポリマー・エレクトロライト・レビューズ (Polymer Electrolyte Reviews) -1及び2」(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンが好ましく使用できる。オイルゲル化剤添加によりゲル化する場合は「工業科学雑誌 (Journal of the Chemical Society of Japan, Industria

50

l Chemistry Sections)」、1943年、第46巻、p. 779、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)」、1989年、第111巻、p. 5542、「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーションズ (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)」、1993年、p. 390、「Angewandte Chemie International Edition in English」、1996年、第35巻、p. 1949、「ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters)」、1996年、p. 885、及び「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーションズ (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)」、1997年、p. 545に記載されている化合物を使用することができるが、アミド構造を有する化合物を使用するのが好ましい。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号公報に、溶融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号公報にも記載されており、これらも本発明に適用できる。

【0062】

また、ポリマーの架橋反応によりゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環（ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、スルホン酸エステル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 α , β -不飽和スルホンル化合物、 α , β -不飽和カルボニル化合物、 α , β -不飽和ニトリル化合物等）である。特開2000-17076号公報及び同2000-86724号公報に記載されている架橋技術も適用できる。

【0063】

(4) 正孔輸送材料

本発明では、溶融塩等のイオン伝導性電解質のかわりに、有機固体正孔輸送材料、無機固体正孔輸送材料、或いはこの両者を組み合わせた材料を使用することができる。

【0064】

(a) 有機正孔輸送材料

本発明において好ましく使用できる有機正孔輸送材料の例としては、ジェイ・ハーゲン (J. Hagen) 等著、「シンセティック・メタル (Synthetic Metal)」、1997年、第89巻、p. 215-220、「ネイチャー (Nature)」、1998年、第395巻、第8号Oct., p. 583-585、国際公開第97/10617号パンフレット、特開昭59-194393号公報、特開平5-234681号公報、米国特許第4,923,774号明細書、特開平4-308688号公報、米国特許第4,764,625号明細書、特開平3-269084号公報、同4-129271号公報、同4-175395号公報、同4-264189号公報、同4-290851号公報、同4-364153号公報、同5-25473号公報、同5-239455号公報、同5-320634号公報、同6-1972号公報、同7-138562号公報、同7-252474号公報、同11-144773号公報等に記載の芳香族アミン類、特開平11-149821号公報、同11-148067号公報、同11-176489号公報等に記載のトリフェニレン誘導体類等が挙げられる。また、「アドバンスド・マテリアルズ (Advanced Materials)」、1997年、第9巻、第7号、p. 557、「Angewandte Chemie International Edition in English」、1995年、第34巻、第3号、p. 303-307、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Soc

ity)」、1998年、第120巻、第4号、p. 664-672等に記載のオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi, et al., 「ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters)」、1997年、p. 471に記載のポリピロール、NALWA著「ハンドブック・オブ・オーガニック・コンダクティブ・モレキュールズ・アンド・ポリマーズ (Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers)」、第1, 2, 3, 4巻、WILEY出版に記載のポリアセチレン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレン)及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリトルイジン及びその誘導体等の導電性高分子も好ましく使用することができる。 10

【0065】

「ネイチャー (Nature)」、1998年、第395巻、第8号Oct., p. 583-585に記載されているように、ドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブromoフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を正孔輸送材料に添加してもよい。また、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加してもよい。

【0066】

(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としてはp型無機化合物半導体を用いることができ、そのバンドギャップは好ましくは2 eV以上、より好ましくは2.5 eV以上である。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは、色素の正孔を還元するためには色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なるが、一般に好ましくは4.5~5.5 eV、より好ましくは4.7~5.3 eVである。好ましいp型無機化合物半導体は1価の銅を含む化合物半導体であり、その例としてはCuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In, Ga)Se₂、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂等が挙げられる。中でも、CuI及びCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。他のp型無機化合物半導体の例としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等が挙げられる。 20 30

【0067】

(5) 電荷輸送層の形成

電荷輸送層は2通りの方法のいずれかにより形成できる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0068】

前者の方法の場合、電荷輸送層を挟み込む際には、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。 40

【0069】

後者の方法において、湿式の電荷輸送層を用いる場合は、通常未乾燥のまま対極を付与しエッジ部の液漏洩防止措置を施す。またゲル電解質組成物を用いる場合には、これを湿式で塗布した後で重合等の方法により固体化してよい。固体化は対極を付与する前に行っても後に行ってもよい。電解液、湿式有機正孔輸送材料、ゲル電解質組成物等からなる電荷輸送層を形成する場合は、前述の半導体微粒子層の形成方法と同様の方法を利用できる。

【0070】

固体電解質組成物や固体正孔輸送材料を用いる場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重 50

合法等により電極内部に導入することができる。無機固体化合物はキャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等により電極内部に導入することができる。

【0071】

(D) 対極

対極は前述の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電剤の例としては、金属（白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等）、炭素、導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドープ酸化スズ等）等が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましい。対極に用いる基板は、好ましくはガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電剤を塗布又は蒸着して用いることができる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、好ましくは3 nm～10 μmである。対極導電層の表面抵抗は低い程よく、好ましくは50 Ω/□以下、より好ましくは20 Ω/□以下である。

【0072】

導電性支持体と対極のいずれか一方又は両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であればよい。発電効率の向上の観点からは導電性支持体を透明にして光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような性質を得るためには、対極として金属又は導電性酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用してよい。

【0073】

対極は電荷輸送層上に直接導電剤を塗布、メッキ又は蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付けて設置すればよい。導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの好ましい態様は導電性支持体の場合と同じである。

【0074】

(E) その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、導電性支持体と感光層の間には緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として予め塗設しておくことが好ましい。この下塗り層により短絡を防止する方法は、電荷輸送層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は特に有効である。下塗り層は好ましくはTiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO又はNb₂O₅からなり、さらに好ましくはTiO₂からなる。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta, 40, 643-652 (1995)に記載のスプレーパイロリシス法や、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の膜厚は好ましくは5～1000 nmであり、より好ましくは10～500 nmである。

【0075】

また、導電性支持体と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。これらの機能性層の形成方法は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等から適宜選択できる。

【0076】

(F) 光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。本発明の光電変換素子の好ましい内部構造の例を、前述の図1及び図2～図9に示す。

【0077】

図2に示す構造は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、その上に透明導電層10

10

20

30

40

50

aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順で設け、更に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、更に透明導電層10a（又は40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60、感光層20及び電荷輸送層30を介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図7に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9に示す構造は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40又は金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

10

20

【0078】

[3] 光電池

本発明の光電池は、上記本発明の光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0079】

光電池の側面は、構成物の劣化や内容物の揮散を防止するためにポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体及び対極にリードを介して接続する外部回路自体は公知のものでよい。

【0080】

本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合も、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池等で用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜モジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号、特開2000-268892号等に記載の構造や態様とすることが好ましい。

30

40

【0081】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0082】

実施例1

酸化チタン粒子の調製

(1) 色素担持用酸化チタン粒子の調製

0.02モル／リットルの希硝酸440 mlに酢酸30 ml及びオルトチタン酸テト

50

ライソプロピル（和光純薬工業（株）製）79 mlを一気に添加して10分間攪拌し、白色の沈殿を得た。この沈殿を濾別した後、再び0.02モル／リットルの希硝酸440 ml及び酢酸30 mlを添加した。得られた懸濁液を70℃で5時間加熱攪拌し、半透明のゾル状液を得た。このゾルを内のがテフロン（登録商標）製のオートクレーブに移し、225℃で10時間加熱した。放冷後、得られた懸濁液を遠心分離し、酸化チタン粒子の分散物（TDD-1）を得た。この分散物は固形分含有率15質量％であった。また、X線回折法の結果から、結晶子サイズが12.2 nmのアナターゼであることがわかった。なお、結晶子サイズはCu-K α 線における $2\theta = 25.2^\circ$ （hkl = 101）のピークにおける半値幅をもとに算出した。

【0083】

10

（2） 光散乱用酸化チタン粒子の調製

テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの0.35モル／リットル水溶液320 mlに55℃でオルトチタン酸テトライソプロピル（和光純薬工業（株））50 mlを一気に添加した。次に温度を80℃に上げ、30分間攪拌し透明なゾルを得た。このゾルを内のがテフロン（登録商標）製のオートクレーブに移し、200℃で10時間加熱した。放冷後、得られた酸化チタン粒子は沈降していたので、上澄み液をデカンテーションで除いた。これに1モル／リットル硝酸水溶液を加え酸性とした後、遠心分離と加水を繰り返して洗浄し、酸化チタン粒子のウェットケーキを得た。このウェットケーキを純水で希釈し固形分含有率を15質量％に調整し、光散乱用酸化チタン粒子分散物（TDS-1）を得た。また、X線回折法の結果から、結晶子サイズが27.9 nmのアナターゼであることがわかった。一方、高分解能SEM（走査電子顕微鏡）写真から、1次粒径100～400 nmの粒度分布の広い粒子であることを確認した。次に、オートクレーブ中での加熱条件を表1に示す通りに変更した以外はTDS-1と同様の方法で、本発明の方法による酸化チタン粒子（表1のTDS-2～7）、及び比較用酸化チタン粒子（表1のTDS-8～9）を作製した。

20

【0084】

【表1】

酸化チタン 粒子分散物	加熱温度	加熱時間	備考
TDS-1	200℃	10 時間	本発明
TDS-2	225℃	10 時間	本発明
TDS-3	240℃	10 時間	本発明
TDS-4	200℃	20 時間	本発明
TDS-5	225℃	20 時間	本発明
TDS-6	240℃	20 時間	本発明
TDS-7	240℃	96 時間	本発明
TDS-8	180℃	10 時間	比較例
TDS-9	200℃	5 時間	比較例

30

40

【0085】

実施例 2

光電変換素子の作製と評価

（1） 酸化チタン塗布液の調製

50

色素担持用酸化チタン分散物 (TDD-1) 8.5 g、表2に示す光散乱用酸化チタン分散物 (TDS-1~9) 1.5 g、ポリエチレングリコール (分子量20000、和光純薬工業 (株) 製) 0.6 g、及び水2.5 gを加えてよく攪拌し、ポリエチレングリコールを完全に溶解した。これにエタノール1 ml 及び濃硝酸0.4 mlを加えて粘度を調節し、酸化チタン塗布液 (C-1~C-9) を作製した。

【0086】

(2) 色素増感酸化チタン電極の作製

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス (日本板硝子 (株) 製、表面抵抗は約 $10 \Omega / \text{cm}^2$) の導電面側に塗布液 (C-1~C-9) を、ドクターブレードを用いてそれぞれ塗布した。25℃で30分間乾燥した後、電気炉 (ヤマト科学 (株) 製マッフル炉FP-32型) により450℃で30分間焼成した。塗布、焼成前後の質量変化より単位面積あたりの塗布量を計算で求めた。

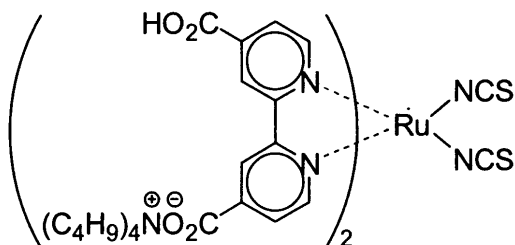
【0087】

焼成後、下記構造の色素 (A) 0.3ミリモル/リットルを含む吸着液に4時間浸漬した。吸着温度は40℃とし、吸着液の溶媒はエタノール: t-ブタノール: アセトニトリル = 1:1:2 (体積比) の混合溶媒を用いた。色素の染着した酸化チタン電極をエタノール、アセトニトリルで順次洗浄し、色素増感酸化チタン電極 (E-1~E-9) を作製した。

【0088】

(色素A)

【化3】



【0089】

(3) 赤色光吸光度の測定

酸化チタン粒子の光散乱性を評価するため、作製した色素増感酸化チタン電極 (E-1~E-9) の赤色光吸光度 (透過濃度) をX-RITE社製フォトグラフィックデンシトメーター301型を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0090】

【表2】

10

20

30

色素増感酸化チタン電極	酸化チタン粒子分散物	酸化チタン塗布量 (g/m ²)	赤色光透過濃度	備考
E-1	TDS-1	16.1	1.21	本発明
E-2	TDS-2	16.2	1.24	本発明
E-3	TDS-3	16.2	1.30	本発明
E-4	TDS-4	16.1	1.32	本発明
E-5	TDS-5	16.2	1.33	本発明
E-6	TDS-6	16.0	1.37	本発明
E-7	TDS-7	16.1	1.37	本発明
E-8	TDS-8	16.2	0.96	比較例
E-9	TDS-9	16.1	0.99	比較例

10

【0091】

20

表2から本発明の方法による酸化チタン粒子を用いた色素増感酸化チタン電極E-1～7は、比較用の酸化チタン粒子を用いた色素増感酸化チタン電極E-8、9に比べて赤色光吸光度が高いことがわかる。本発明の方法による酸化チタン粒子同士では、オートクレーブ中で10時間加熱成長させた粒子を用いたE-1～3よりも、20時間以上加熱成長させた粒子を用いたE-4～7の方が赤色光吸光度が高い。オートクレーブ中での熟成時間が同じ場合、加熱温度が高いものほど赤色光吸光度が高い。

【0092】

(4) 光電変換素子の作製

上述のようにして作製した色素増感酸化チタン電極基板(2cm×2cm)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた(図10参照)。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液(ヨウ化1,3-ジメチルイミダゾリウム0.65mol/リットル, ヨウ素0.05mol/リットル、及びt-ブチルピリジン0.1mol/リットルのアセトニトリル溶液)をしみこませてTiO₂電極中に導入することにより、表3に示す光電変換素子SC-1～SC-9を得た。これらの光電変換素子は図10に示すように、導電性ガラス1(ガラス2上に導電層3が設けられたもの)、色素吸着酸化チタン層4、電荷輸送層5、白金層6及びガラス7が順に積層された構造を有する。

30

【0093】

【表3】

光電変換素子	色素増感酸化チタン電極	備考
SC-1	E-1	本発明
SC-2	E-2	本発明
SC-3	E-3	本発明
SC-4	E-4	本発明
SC-5	E-5	本発明
SC-6	E-6	本発明
SC-7	E-7	本発明
SC-8	E-8	比較例
SC-9	E-9	比較例

10

【0094】

20

(5) 光電変換効率の測定

500 Wのキセノンランプ（ウシオ（株）製）の光を分光フィルター（Oriental社製AM1.5）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。光の強度は垂直面において100 mW/cm²であった。光電気化学電池の導電性ガラスの端部に銀ペーストを塗布して負極とし、この負極と白金蒸着ガラス（正極）を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）に接続した。模擬太陽光を垂直に照射しながら、電流電圧特性を測定し、変換効率を求めた。表4に作製した光電変換素子の光電変換特性を示す。

【0095】

【表4】

光電変換素子	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	形状因子	変換効率 (%)	備考
SC-1	12.5	0.67	0.63	5.3	本発明
SC-2	12.6	0.66	0.64	5.3	本発明
SC-3	12.9	0.67	0.64	5.5	本発明
SC-4	13.1	0.67	0.64	5.6	本発明
SC-5	13.3	0.67	0.64	5.7	本発明
SC-6	13.5	0.67	0.64	5.8	本発明
SC-7	13.5	0.67	0.64	5.8	本発明
SC-8	11.6	0.66	0.63	4.8	比較例
SC-9	11.7	0.65	0.63	4.8	比較例

30

40

【0096】

本発明の光電変換素子SC-1～7は比較用の光電変換素子SC-8、9に比べて変換効

50

率が高いことがわかる。この原因は主として短絡電流の増加による。また、本発明の方法による酸化チタン粒子同士の比較では、オートクレーブ中で10時間加熱成長させた粒子を用いたSC-1～3よりも、20時間以上加熱成長させた粒子を用いたSC-4～7の方が短絡電流および変換効率が低い。オートクレーブ中での熟成時間が同じ場合、加熱温度が高いものほど変換効率が低い光電変換素子が得られた。

【0097】

【発明の効果】

上記の通り、本発明の酸化チタン粒子の製造方法はテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下で行う酸化チタンゾル生成工程と、200℃以上で10時間以上加熱する粒子成長工程を含むので、光散乱性の高い酸化チタン粒子が得られる。そのため、変換効率に優れた色素増感光電変換素子を得ることが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい一実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】本発明の好ましい別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

。

【図3】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

20

【図6】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】実施例2で作製した光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

30

【符号の説明】

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20・・・感光層

21・・・半導体微粒子

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

30・・・電荷輸送層

40・・・対極導電層

40a・・・透明対極導電層

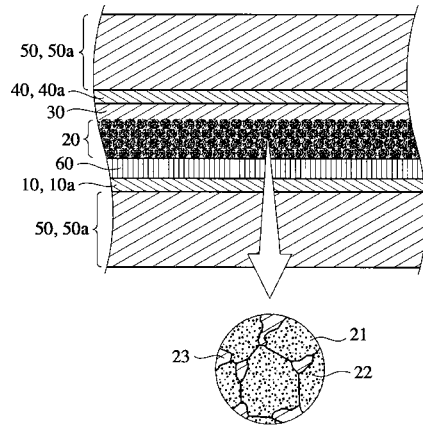
50・・・基板

50a・・・透明基板

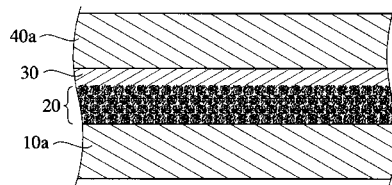
60・・・下塗り層

40

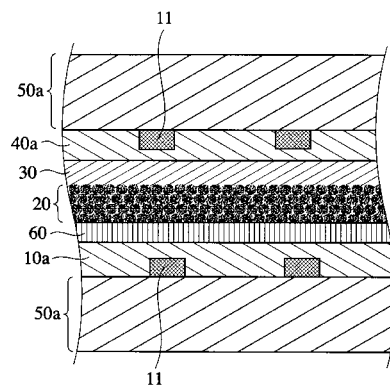
【図 1】



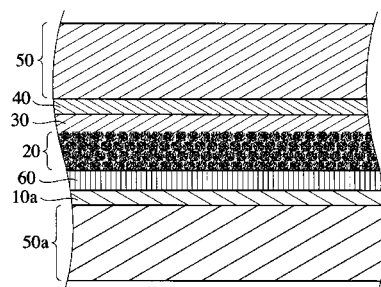
【図 2】



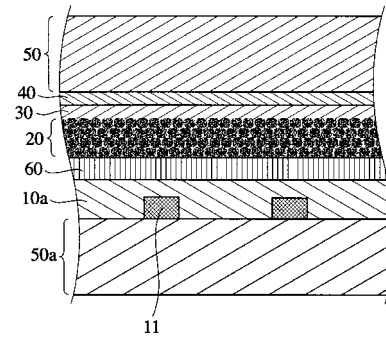
【図 5】



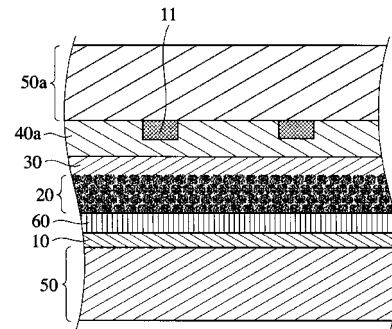
【図 6】



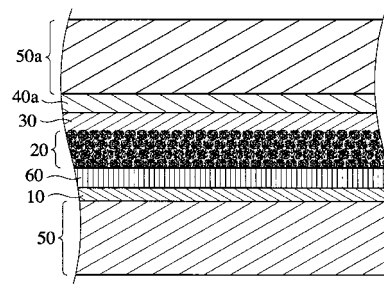
【図 3】



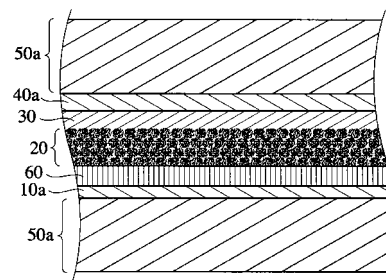
【図 4】



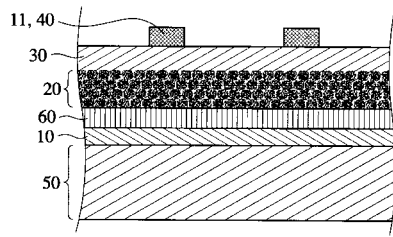
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

