

(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2012-201809

(P2012-201809A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9B 57/00 (2006.01)	CO9B 57/00 Q	4H056
HO1M 14/00 (2006.01)	HO1M 14/00 P	5H032
CO9B 23/00 (2006.01)	CO9B 23/00 M	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2011-68119 (P2011-68119)
 (22) 出願日 平成23年3月25日 (2011. 3. 25)

(71) 出願人 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都墨田区両国二丁目10番14号
 (72) 発明者 高田 昌和
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内
 Fターム(参考) 4H056 CA01 CB01 CC02 CC08 CD07
 CD08 CE03 DA01 DB05 DB07
 DC02 DD03 DE02 FA10
 5H032 AA06 AS19

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池用色素、半導体電極及び色素増感型太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた光電変換効率を有し、かつ、耐久性に優れた色素増感型太陽電池用色素、および該色素を用いた半導体電極、色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】その構造に置換インドール骨格を有す基、アセチレン基、置換1,3-チアゾジン-4-オン骨格を有す基または -シアノアクリル酸残基を有すスチルベン染料。

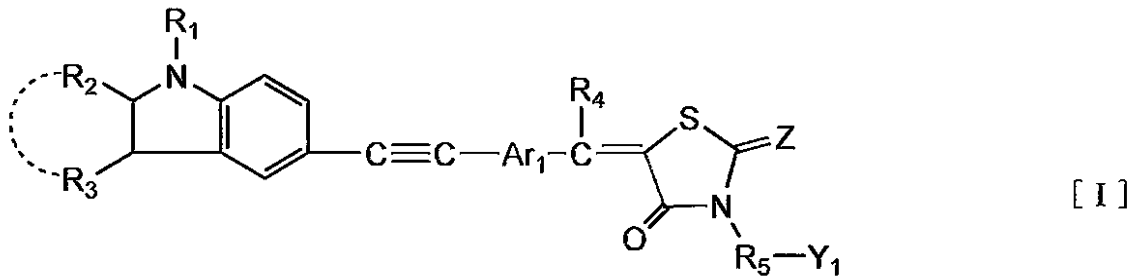
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

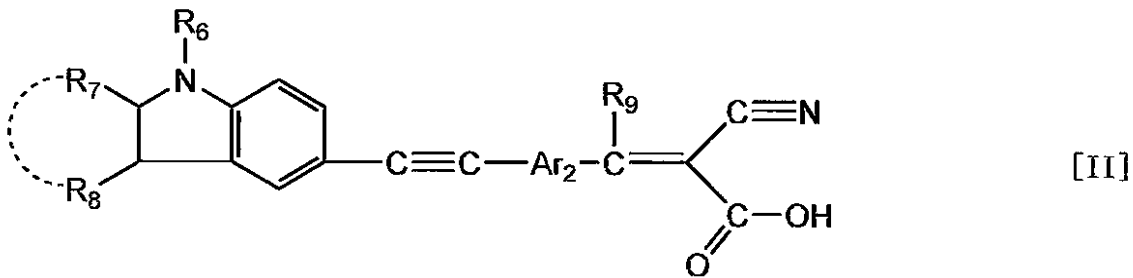
【請求項 1】

下記一般式 [I] または一般式 [II] で示される色素増感型太陽電池用色素。

【化 1】

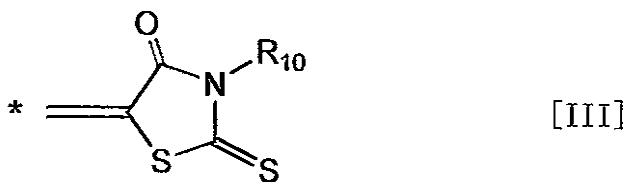


10



20

【化 2】



(一般式 [I] において、 R_1 は脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。 R_2 と R_3 は水素原子またはアルキル基を示し、両者が連結してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しても良い。 Ar_1 は二価の芳香族炭化水素残基または複素環残基を示し、 R_4 は水素原子またはアルキル基を示す。 R_5 は炭素数 1 から 3 のアルキレン基を示し、 Y_1 は、 pK_a が 6 未満の酸性基を示す。 Z は、イオウ原子または一般式 [III] で示される複素環残基を示す。 R_{10} はアルキル基またはアラルキル基を示す。 Z が一般式 [III] で示される複素環残基である場合のイオウ原子を含む二個の複素五員環の立体配置は、それぞれの複素五員環を連結する炭素 - 炭素二重結合に関して Z 型と E 型のどちらでも良い。)

30

(一般式 [II] において、 R_6 は脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。 R_7 と R_8 は水素原子またはアルキル基を示し、両者が連結してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しても良い。 Ar_2 は二価の芳香族炭化水素残基または複素環残基を示し、 R_9 は水素原子またはアルキル基を示す。)

40

【請求項 2】

請求項 1 記載の色素増感型太陽電池用色素により増感された半導体電極。

【請求項 3】

請求項 2 記載の半導体電極を用いてなる色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感型太陽電池用色素、半導体電極及び色素増感型太陽電池に関するものである。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

大量の化石燃料の使用で引き起こされる二酸化炭素濃度増加による地球温暖化、さらに、人口増加に伴うエネルギー需要の増大は、人類の存亡にまで関わる問題と認識されている。そのため、近年、無限で有害物質を発生しない太陽光の利用が精力的に検討されている。このクリーンエネルギー源である太陽光利用として現在実用化されているものは住宅用の単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びテルル化カドミウムやセレン化インジウム銅などの無機系太陽電池が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、これらの無機系太陽電池にも欠点がある。例えばシリコン系では、非常に純度の高いものが要求され、当然精製の工程は複雑でプロセス数が多く、製造コストが高い。それ以外にも軽量化などの要求もあり、特に、ユーザーへのペイバックが長い点でも不利であり、普及には問題があった。

10

【 0 0 0 4 】

その一方で、有機材料を使う太陽電池も多く提案されている。有機太陽電池としては、p型有機半導体と仕事関数の小さい金属を接合させるショットキー型光電変換素子、p型有機半導体とn型無機半導体、あるいはp型有機半導体と電子受容性有機化合物を接合させるヘテロ接合型光電変換素子などがあり、利用される有機半導体は、クロロフィル、ペリレンなどの合成色素や顔料、ポリアセチレンなどの導電性高分子材料、または、これらの複合材料などである。これらを真空蒸着法、キャスト法またはディッピング法などにより、薄膜化し電池材料が構成されている。有機材料は低コスト、大面積化が容易などの長所もあるが、光電変換効率は1%以下と低いものが多く、また、耐久性も悪いという問題もあった。

20

【 0 0 0 5 】

こうした状況の中で、良好な特性を示す太陽電池がスイスのグレッツェル博士らによって報告された（例えば、非特許文献1参照）。この文献には、電池作製に必要な材料及び製造技術も開示されている。この太陽電池は色素増感型太陽電池またはグレッツェル型太陽電池と呼ばれ、ルテニウム（Ru）錯体で分光増感された酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の利点は酸化チタンなどの安価な半導体を高純度まで精製する必要がないために、前述の無機系太陽電池と比較して製造コストが低減できること、また、利用できる光は可視光領域に幅広くいきわたっているため、可視光領域のエネルギー強度が高いとされる太陽光を有効に電気へ変換できることである。

30

【 0 0 0 6 】

しかしながら、資源的制約がある貴金属のRuが使われているため、色素増感型太陽電池が実用化された場合には、Ru錯体の安定供給に問題が生じる可能性がある。また、この資源的な制約から、Ru錯体自体が高価であり、大量製造の際にコスト面での問題も生じる可能性がある。このような問題を解決するため、Ru錯体の少なくとも一部をより安価な有機色素へ変更することを目的として、様々な提案がなされてきた。その例として、種々のメロシアニン色素、シアニン色素、9-フェニルキサンテン系色素、クマリン系色素などが開示されているが、これらは、光電変換効率において、Ru錯体よりもかなり劣っている。また、半導体に対する吸着安定性に問題があり、実用性に乏しいものがほとんどであった。（例えば、特許文献1～4参照）。

40

【 0 0 0 7 】

最近、色増感型太陽電池用色素として、Ru錯体に匹敵する光電変換効率を有する有機色素が開示されている（例えば、特許文献5、6及び7参照）。しかし、その性能は不十分であり、更なる光電変換効率改良が求められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 2 3 8 9 0 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 7 6 7 7 3 号 公 報

50

【特許文献3】特開平10-92477号公報

【特許文献4】国際公開第2002/045199号パンフレット

【特許文献5】特開2004-200068号公報

【特許文献6】特許第4326272号公報

【特許文献7】特開2007-115673号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Brian O'Regan & Michael Gratzel、
"A low-cost, high-efficiency solar cell
based on dye-sensitized colloidal TiO₂ f
ilms"、Nature、1991年、353、p.737-740

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、優れた光電変換効率及び耐久性を有する色素増感型太陽電池用色素、この色素増感型太陽電池用色素により増感された半導体電極、及びその半導体電極を用いてなる色素増感型太陽電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

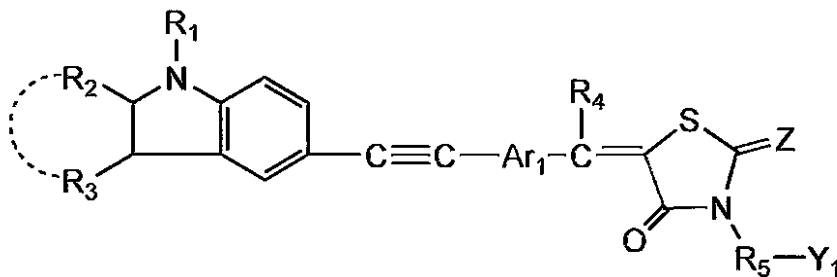
【0011】

上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、一般式[I]または一般式[II]で示される色素増感型太陽電池用色素(以下、「色素」と略す場合がある)、この色素により増感された半導体電極及び半導体電極を用いてなる色素増感型太陽電池によって、目標を達成することができた。

20

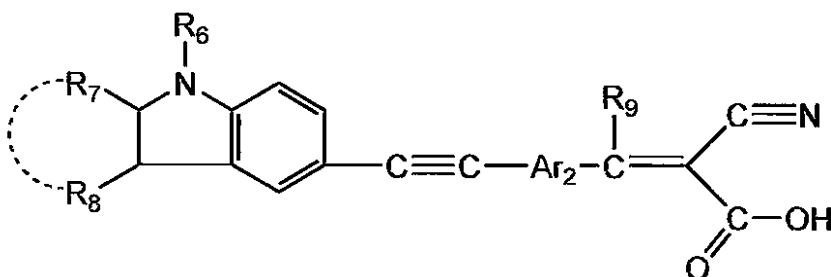
【0012】

【化1】



[I]

30

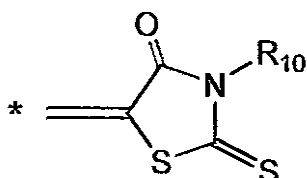


[II]

40

【0013】

【化2】



[III]

【0014】

50

一般式 [I] において、 R_1 は脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。 R_2 と R_3 は水素原子またはアルキル基を示し、両者が連結してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しても良い。 Ar_1 は二価の芳香族炭化水素残基または複素環残基を示し、 R_4 は水素原子またはアルキル基を示す。 R_5 は炭素数 1 から 3 のアルキレン基を示し、 Y_1 は、 pK_a が 6 未満の酸性基を示す。 Z は、イオウ原子または一般式 [III] で示される複素環残基を示す。 R_{10} は、アルキル基またはアラルキル基を示す。 Z が一般式 [III] で示される複素環残基である場合のイオウ原子を含む二個の複素五員環の立体配置は、それぞれの複素五員環を連結する炭素 - 炭素二重結合に関して Z 型と E 型のどちらでも良い。

【 0 0 1 5 】

一般式 [II] において、 R_6 は脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。 R_7 と R_8 は水素原子またはアルキル基を示し、両者が連結してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しても良い。 Ar_2 は二価の芳香族炭化水素残基または複素環残基を示し、 R_9 は水素原子またはアルキル基を示す。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

一般式 [I] または [II] で示される色素は、メロシアニン色素に分類される化合物であり、通常、電子ドナーユニットと電子アクセプターユニットとを共役二重結合で連結した構造を有する。[I] または [II] で示される色素は、電子ドナーユニットと電子アクセプターユニットとが共役三重結合で連結しており、色素分子は剛直な構造を有している。そのために、本発明の色素は半導体上に吸着する際に安定な色素凝集体を形成し、優れた光電変換効率と耐久性を有している。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

一般式 [I] で示される色素について説明する。

【 0 0 1 8 】

一般式 [I] において、 R_1 は脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。脂肪族炭化水素残基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基などのアルキル基、アリル基、ブテニル基などのアルケニル基、プロパギル基などのアルキニル基、ベンジル基、フェニチル基などのアラルキル基を挙げることができる。芳香族炭化水素残基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。複素環残基の具体例としては、インドリル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基などが挙げられる。この中で、特に好ましいものは芳香族炭化水素残基である。これらの脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基は、さらに種々の置換基によって置換されても良い。置換基の好ましい例としては、上述の脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基、複素環残基に加えて、アミノ基、ビニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、 pK_a が 6 未満の酸性基などが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

R_1 が芳香族炭化水素残基である場合における具体例の中でも特に好ましい例としては、以下のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 0 】

10

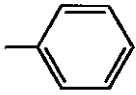
20

30

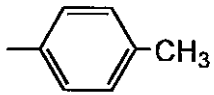
40

【化 3】

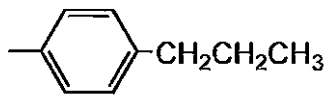
AS-1



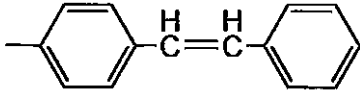
AS-2



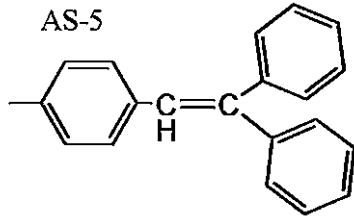
AS-3



AS-4

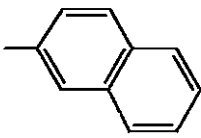


AS-5

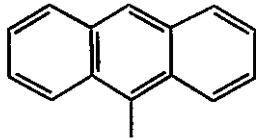


10

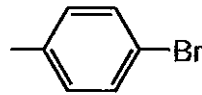
AS-6



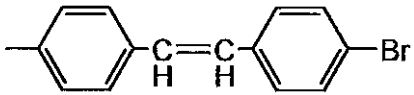
AS-7



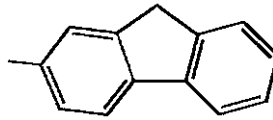
AS-8



AS-9

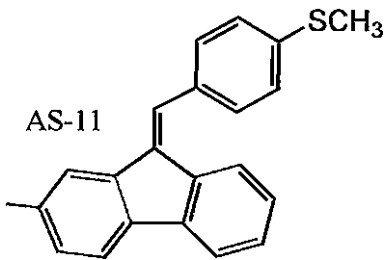


AS-10

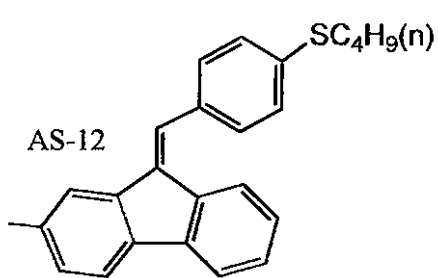


20

AS-11



AS-12

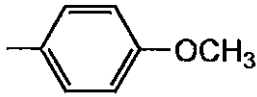


30

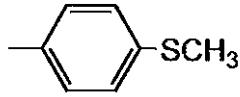
【 0 0 2 1 】

【化4】

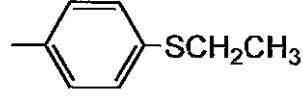
AS-13



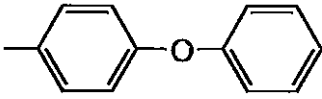
AS-14



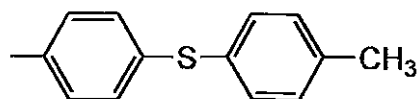
AS-15



SR-16

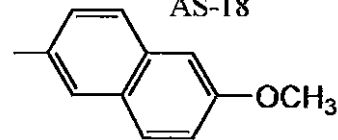


AS-17

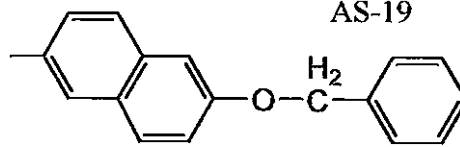


10

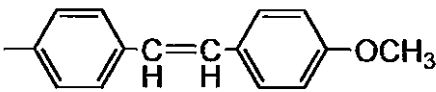
AS-18



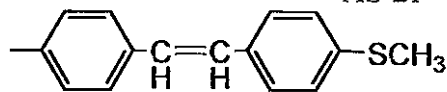
AS-19



AS-20

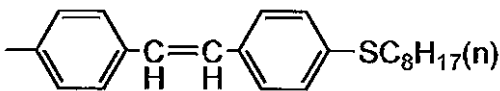


AS-21

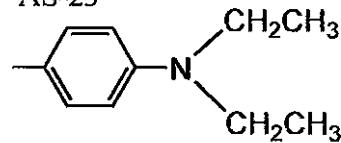


20

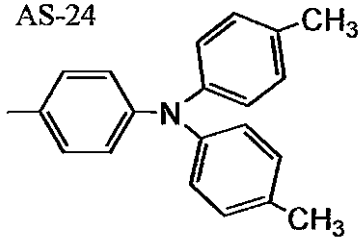
AS-22



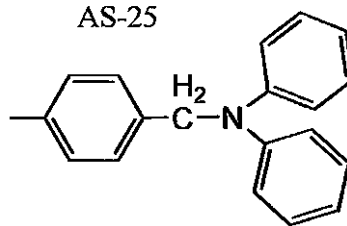
AS-23



AS-24

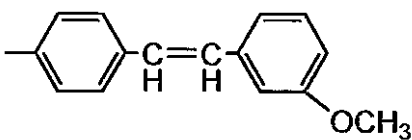


AS-25

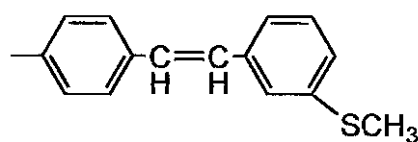


30

AS-26

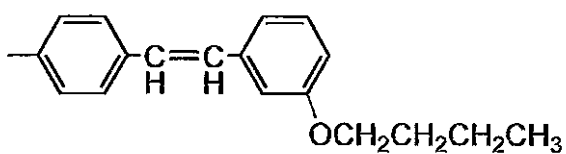


AS-27

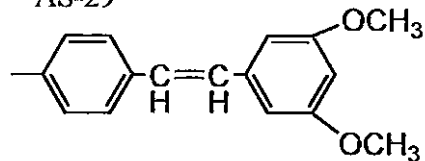


40

AS-28



AS-29



【0022】

さらに、この中でも光電変換効率が極めて好ましい特性を示すものは、AS-5、AS-10~AS-15、AS-20~AS-22などである。

【0023】

50

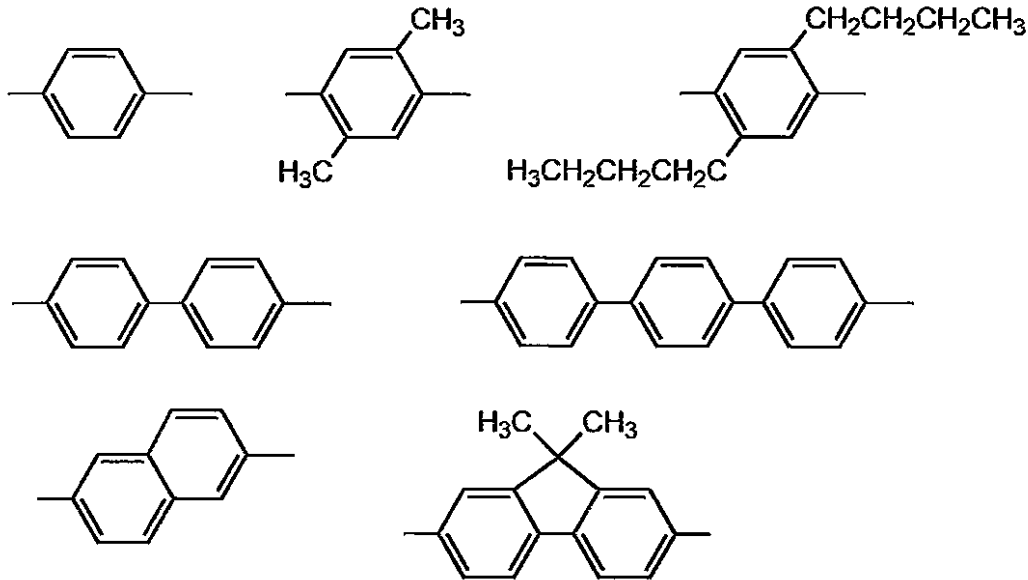
一般式 [I] において、 R_2 と R_3 は、水素原子の他に、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基等のアルキル基を示し、同一炭素数であっても異なる炭素数であっても良い。また、 R_1 と R_2 は両者で結合してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しても良い。特に好ましいのは、両者で結合してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しているものである。

【 0 0 2 4 】

Ar_1 は、二価の芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。芳香族炭化水素残基または複素環残基の具体例としては以下のようなものが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】

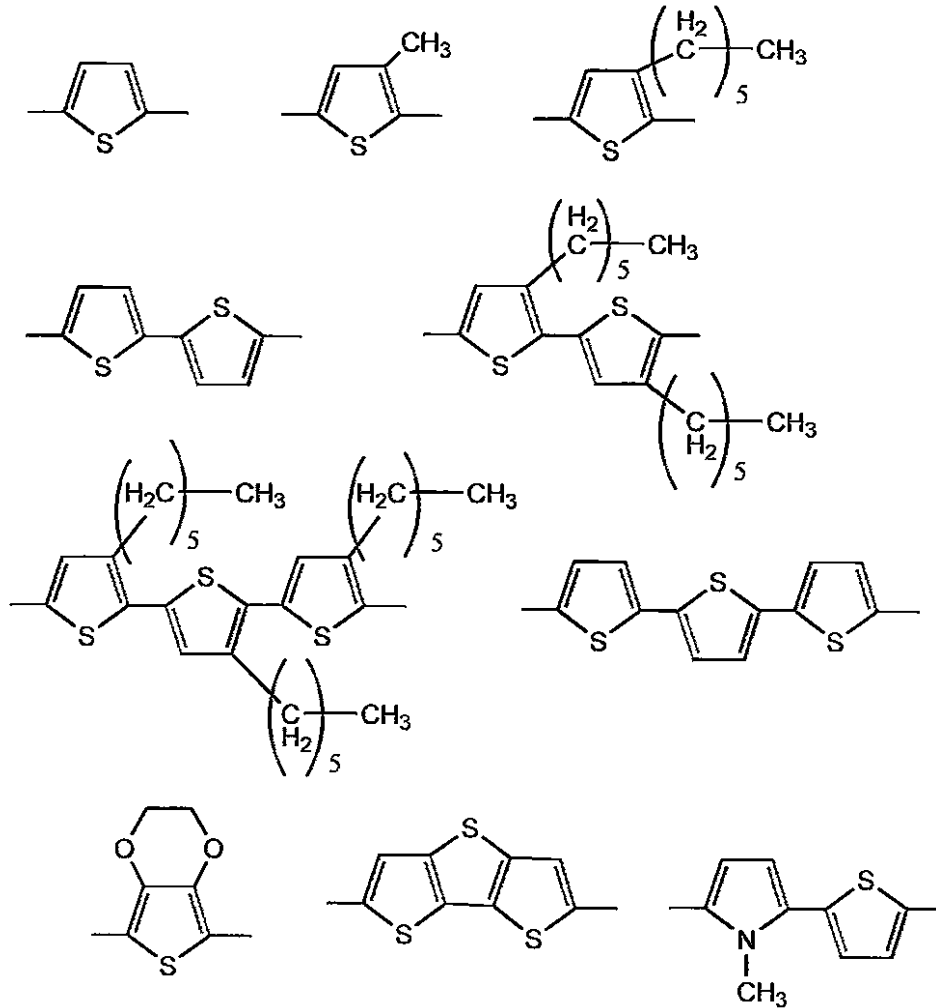


10

20

【 0 0 2 6 】

【化6】



10

20

【0027】

R₄ は水素原子の他に、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等のアルキル基を示す。

30

【0028】

R₅ は、炭素数1~3のアルキレン基を示す。中でも特に好ましいものは、炭素数1~2のアルキレン基である。Y₁ は、pKaが6未満の酸性基を示す。pKaが6未満の酸性基の例は、カルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基、フォスフォノ基、フォスフィニコ基などが挙げられる。中でも、カルボキシ基が特に好ましい。

【0029】

Zは、イオウ原子または一般式[III]で示される複素環残基である。R₁₀ は、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-オクチル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基、4-フェニルブチル基等のアラルキル基が挙げられ、これらは、さらにpKaが6

40

【0030】

一般式[II]で示される色素について説明する。

【0031】

一般式[II]において、R₆ は脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。脂肪族炭化水素残基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基などのアルキル基、アリル基、ブテニル基などのアルケニル基、プロパギル基などのアルキニル基、ベンジル基、フェニチル基などのアラルキル基を挙げることができ

50

る。芳香族炭化水素残基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。複素環残基の具体例としては、インドリル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基などが挙げられる。この中で、特に好ましいものは芳香族炭化水素残基である。これらの脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基は、さらに種々の置換基によって置換されても良い。置換基の好ましい例としては、上述の脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基、複素環残基に加えて、アミノ基、ビニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、 pK_a が6未満の酸性基などが挙げられる。

【0032】

R_6 が芳香族炭化水素残基である場合における具体例の中でも特に好ましい例としては、 R_1 と同様なものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0033】

一般式[II]において、 R_7 と R_8 は、水素原子の他に、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基等のアルキル基を示し、同一炭素数であっても異なる炭素数であっても良い。また、 R_7 と R_8 は両者で結合してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しても良い。特に好ましいのは、両者で結合してシクロペンタン環またはシクロヘキサン環を形成しているものである。

【0034】

Ar_2 は、二価の芳香族炭化水素残基または複素環残基を示す。芳香族炭化水素残基または複素環残基の具体例としては、 Ar_1 と同様なものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0035】

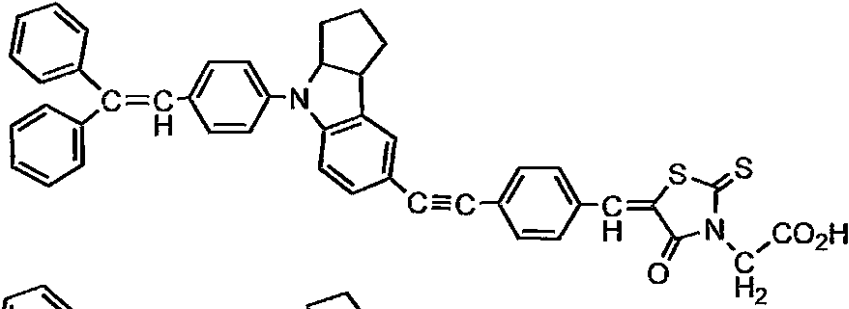
R_9 は水素原子の他に、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基等のアルキル基を示す。

【0036】

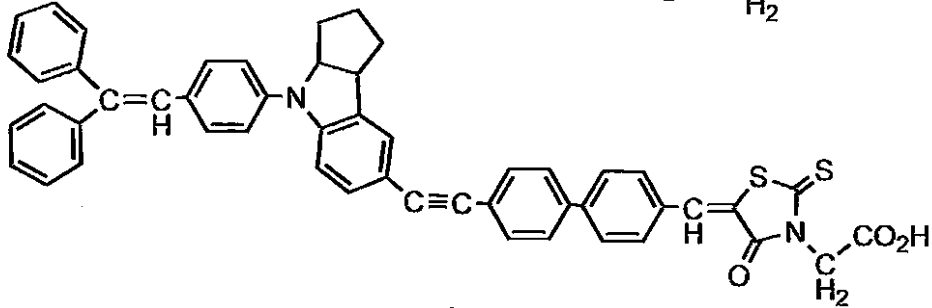
次に、本発明の一般式[I]の化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

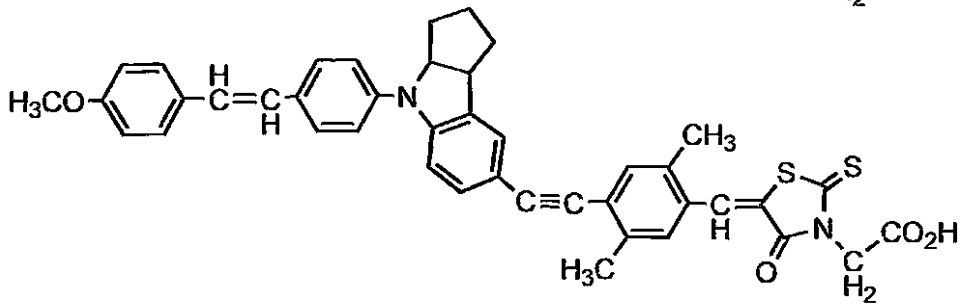
【化7】



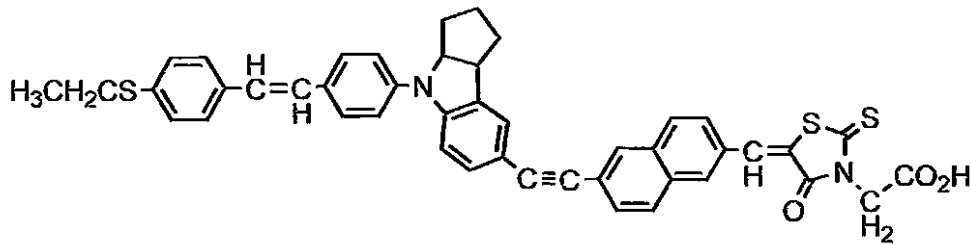
A-1



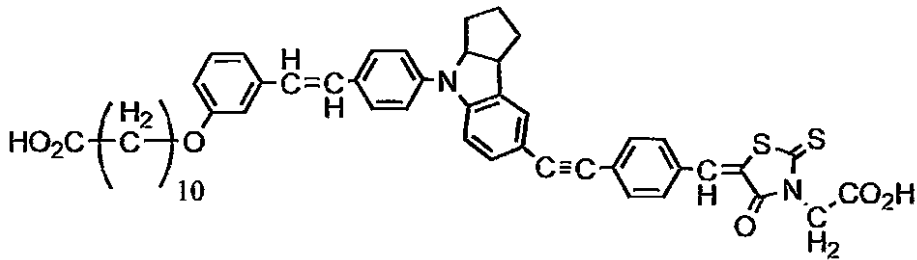
A-2



A-3



A-4



A-5

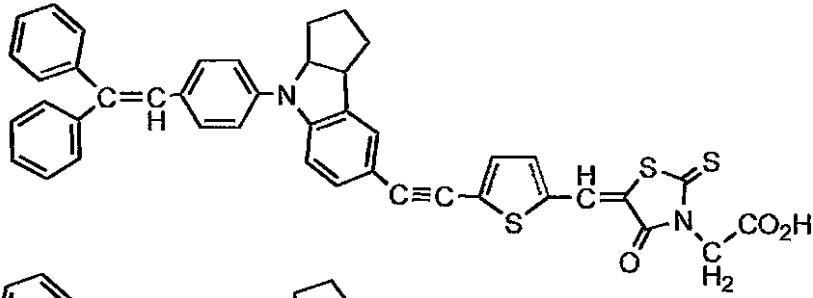
【0038】

10

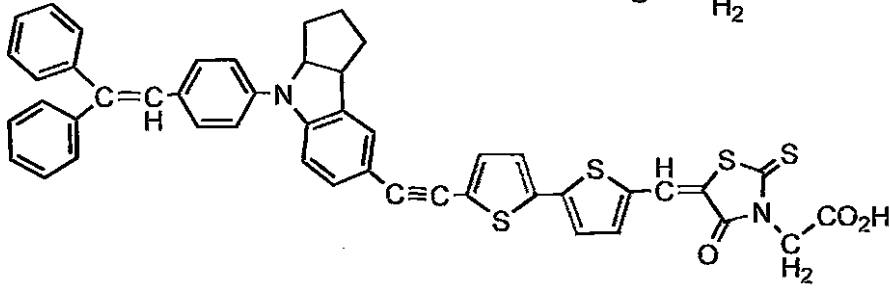
20

30

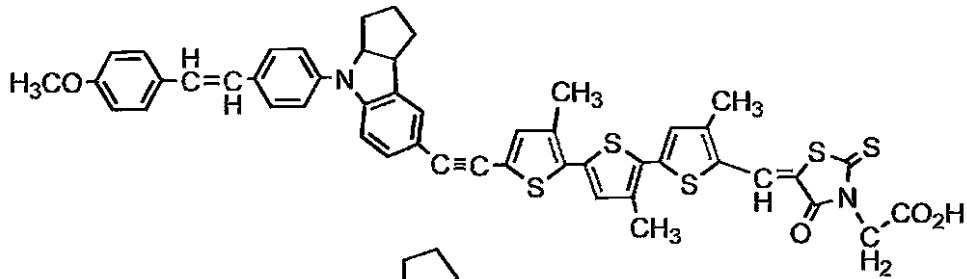
【化 8】



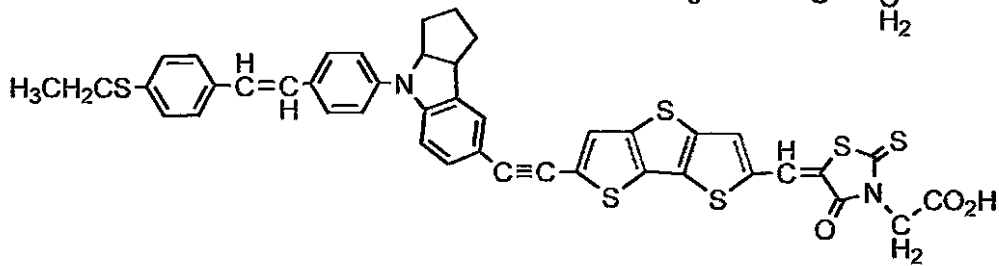
A-6



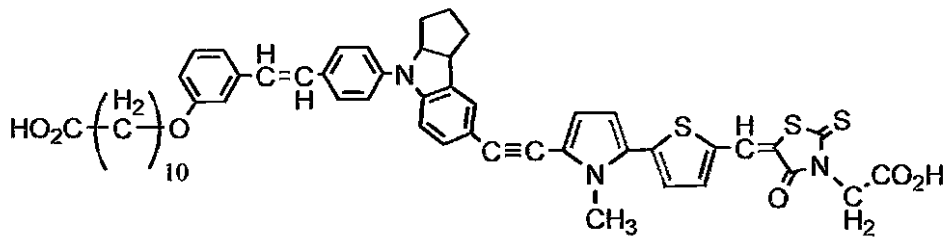
A-7



A-8



A-9



A-10

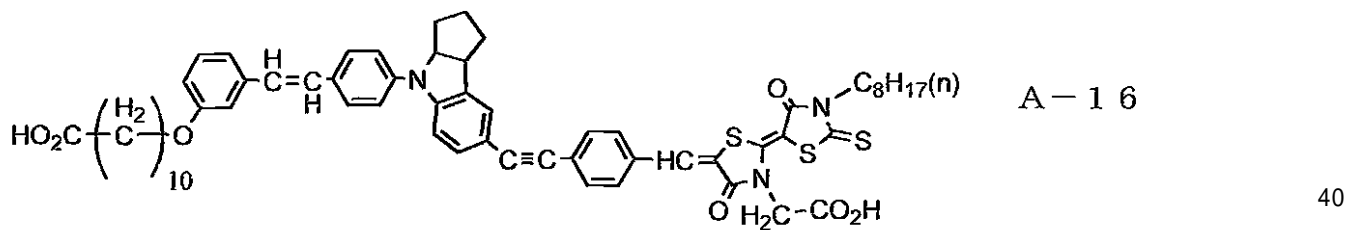
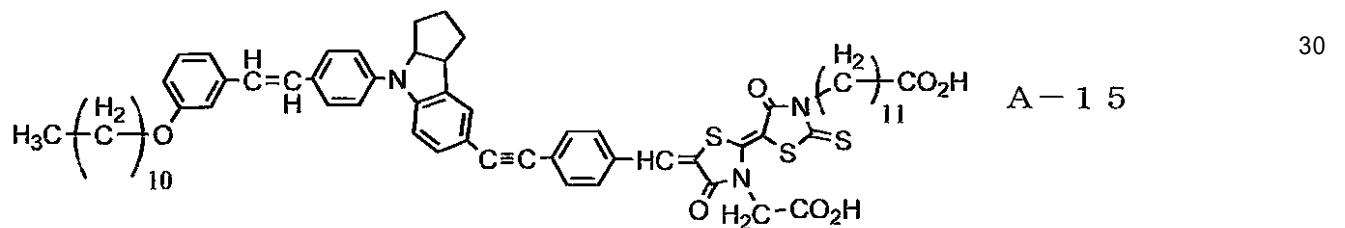
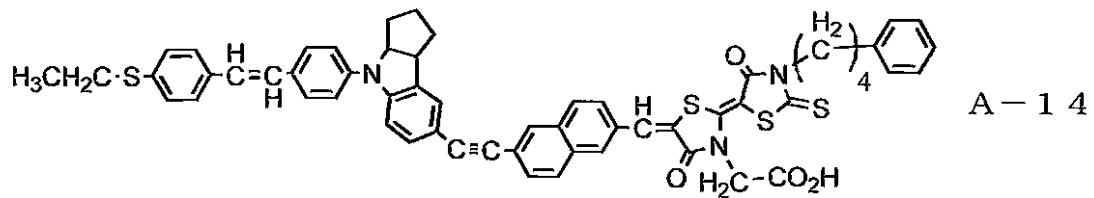
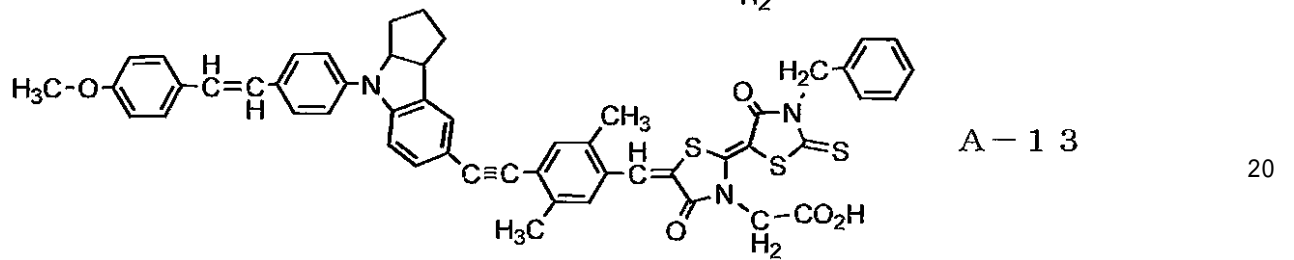
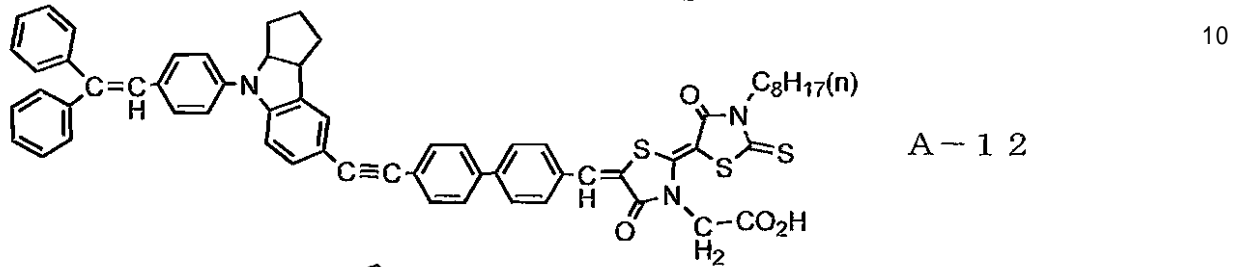
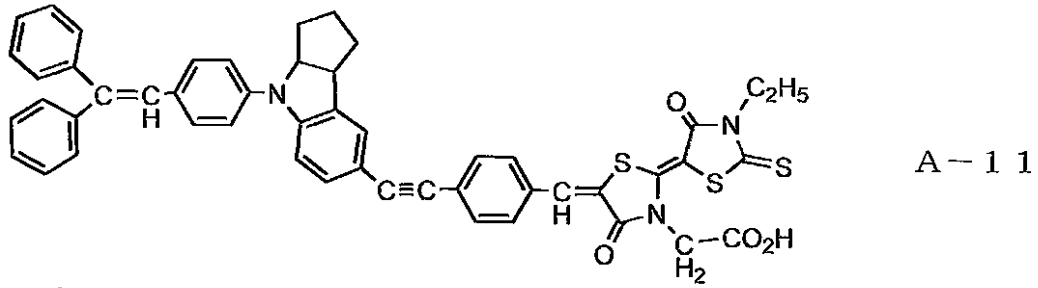
【 0 0 3 9 】

10

20

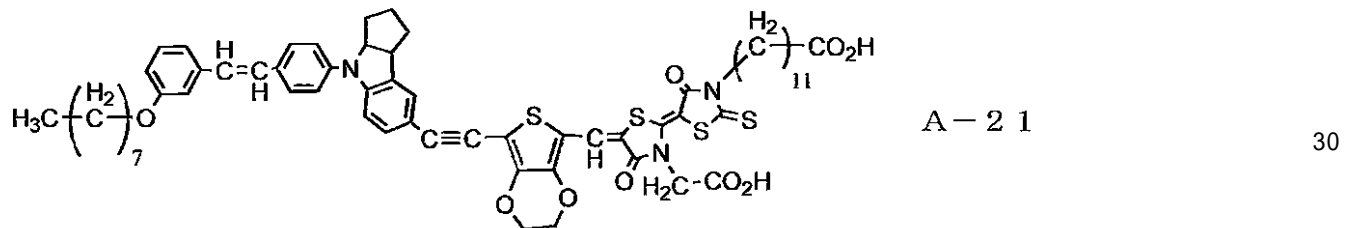
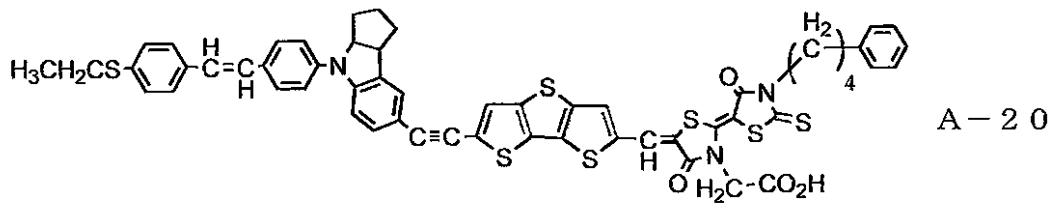
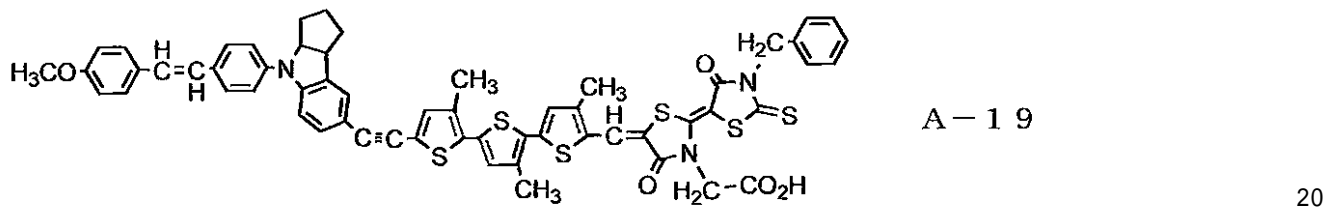
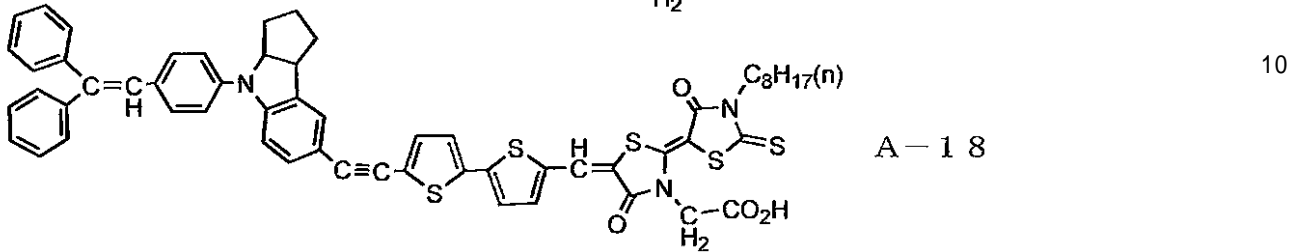
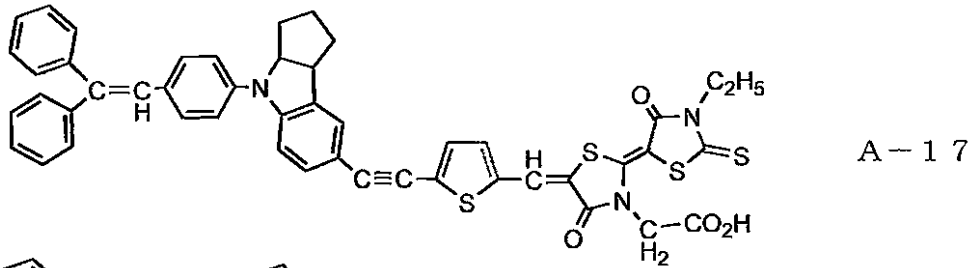
30

【化 9】



【 0 0 4 0 】

【化 1 0】

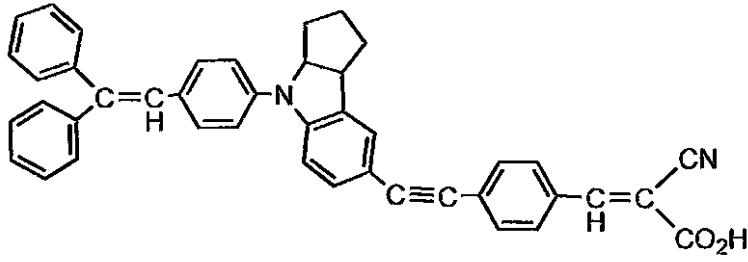


【 0 0 4 1】

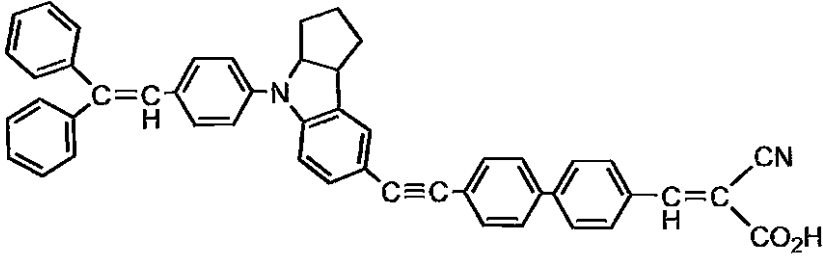
次に、本発明の一般式 [11] の化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2】

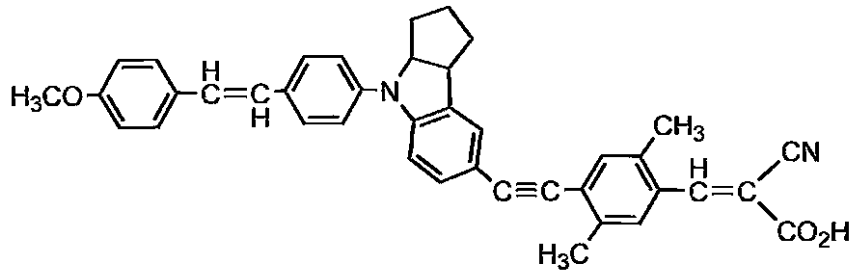
【化 1 1】



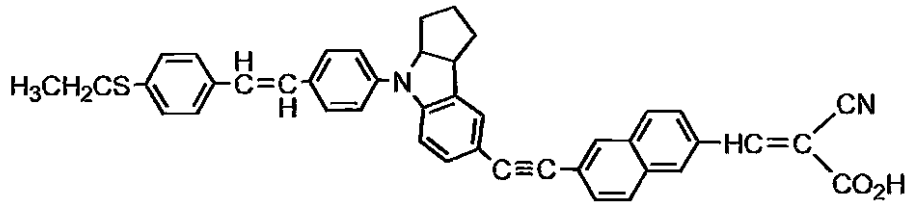
B-1



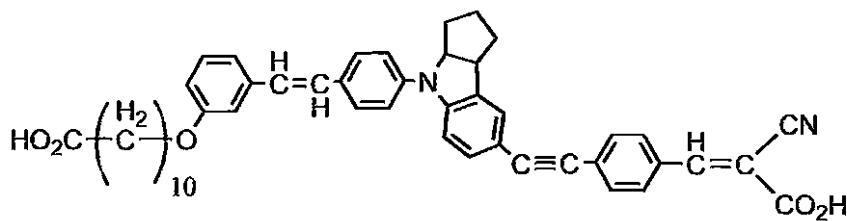
B-2



B-3



B-4



B-5

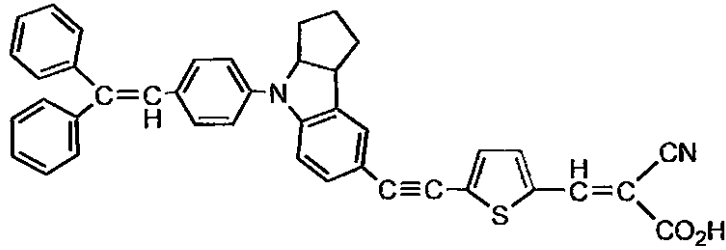
【 0 0 4 3 】

10

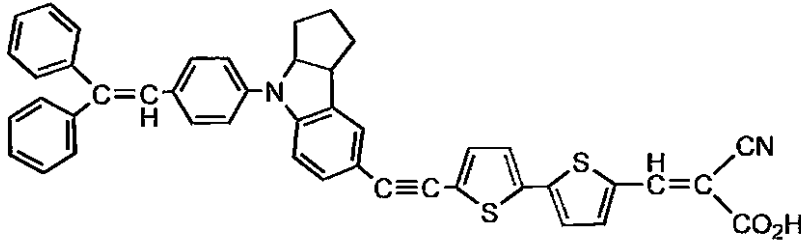
20

30

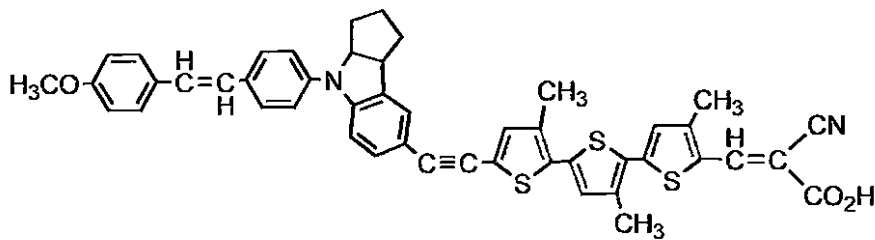
【化 1 2】



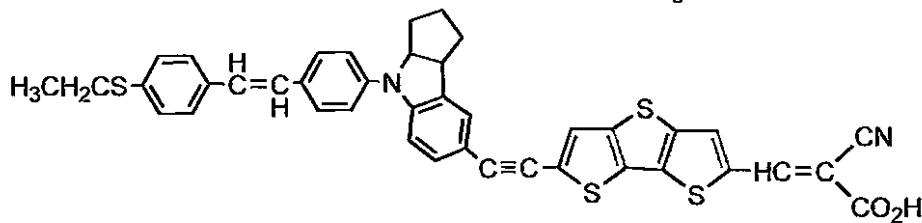
B-6



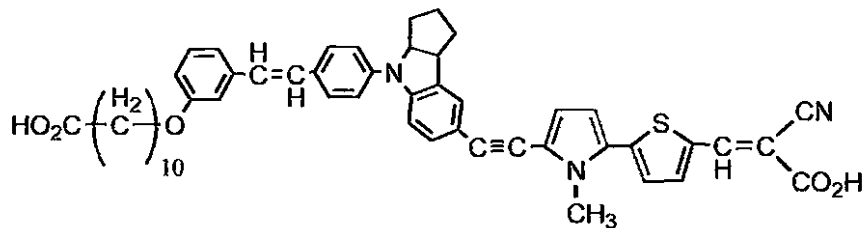
B-7



B-8



B-9



B-10

10

20

30

40

50

【0044】

色素増感型太陽電池は、導電性支持体、導電性支持体表面上に設けられた色素によって増感された半導体層（半導体電極）、電荷移動層及び対極からなる。半導体層は単層構成でも積層構成でもよく、目的に応じて設計される。また、導電性支持体の導電層と半導体層の境界、半導体層と移動層の境界など、この素子における境界においては、各層の構成成分は相互に拡散または混合してもよい。

【0045】

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるもの、または表面に導電剤を含む導電層を有するガラスあるいはプラスチックの支持体を用いることができる。後者の場合、導電剤としては白金、金、銀、銅、アルミニウムなどの金属、炭素、あるいはインジウム・スズ複合酸化物（以降「ITO」と略記する）、フッ素をドーピングした酸化スズなどの金属酸化物（以降「FTO」と略記する）などが挙げられる。導電性支持体は、光を10%以上透過する透明性を有していることが好ましく、50%以上透過することがより好ましい。この中でも、ITOやFTOからなる導電層をガラス上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。

【0046】

透明導電性基板の抵抗を下げる目的で、金属リード線を用いてもよい。金属リード線の材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケルなどの金属が挙げられる。金属リード線は、透明導電性支持体に蒸着、スパッタリング、圧着などで設置し、その上にITOやFTOを設ける方法、あるいは表面に導電性を有する透明基板上に金属リード線を設置する方法がある。

【0047】

半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、あるいは金属のカルコゲニドに代表される化合物半導体、またはペロブスカイト構造を有する化合物などがある。金属のカルコゲニドとしては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブまたはタンタルの酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物；カドミウムまたは鉛のセレン化物；カドミウムのテルル化物などが好ましいものとして挙げられる。その他の化合物半導体としては、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウムなどのリン化物；ガリウム砒素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物などが好ましい。また、ペロブスカイト構造を有する化合物としては、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどが好ましい。

10

【0048】

本発明に用いられる半導体は、単結晶でも多結晶でもよい。光電変換効率から見ると、単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保などから見ると、多結晶が好ましい。半導体の粒径は、2 nm以上、1 μm以下であることが好ましい。粒径の測定に関しては、透過電子顕微鏡観察による方法が好ましい。

20

【0049】

導電性支持体上に半導体層を形成する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、ゾル-ゲル法などがある。分散液の作製方法としては、ゾル-ゲル法、乳鉢などで機械的に粉碎する方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、または、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させ、そのまま使用する方法などが挙げられる。

【0050】

機械的粉碎、または、ミルを使用して粉碎して作製する分散液の場合、少なくとも半導体微粒子単独または半導体微粒子と樹脂の混合物を、水または有機溶剤に分散して作製される。使用される樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどによるビニル化合物の重合体や共重合体、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。

30

【0051】

半導体微粒子を分散する媒体としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系媒体；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系媒体；ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系媒体；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサンなどのエーテル系媒体；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系媒体；ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、1-クロロナフタレンなどのハロゲン化炭化水素系媒体；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの炭化水素系媒体を挙げることができる。これらは

40

50

、単独または2種以上の混合媒体として用いることができる。

【0052】

分散液の塗布方法としては、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、ブレード法、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、スプレー法などを挙げることができる。

【0053】

半導体層は単層であっても多層であってもよい。多層の場合、粒径の異なる半導体微粒子の分散液を多層塗布することもできる。また、種類の異なる半導体や、樹脂、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもできる。一度の塗布で膜厚が不足する場合には、多層塗布は有効な手段である。

10

【0054】

一般的に、半導体層の膜厚が増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量も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も増えるために電荷の再結合も多くなってしまふ。従って、半導体層の膜厚は0.1~100 μm が好ましく、1~30 μm がより好ましい。

【0055】

半導体微粒子は導電性支持体上に塗布した後、加熱処理してもよいし、しなくともよい。しかし、微粒子同士の電子的コンタクト及び塗膜強度の向上や支持体との密着性向上の点から、加熱処理をした方が好ましい。さらに、マイクロ波照射、プレス処理あるいは電子線照射を行ってもよい。これらの処理は、単独で行っても構わないし、二種類以上行っても構わない。加熱処理の際、加熱温度は40~700が好ましく、80~600がより好ましい。また、加熱時間は5分~50時間が好ましく、10分~20時間がより好ましい。マイクロ波照射は、半導体電極の半導体層形成側から照射しても構わないし、裏側から照射しても構わない。照射時間には特に制限がないが、1時間以内で行うことが好ましい。プレス処理は、 $9.8 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 以上で行うことが好ましく、 $9.8 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 以上で行うことがさらに好ましい。プレスする時間は、特に制限がないが、1時間以内で行うことが好ましい。

20

【0056】

半導体微粒子は多くの色素を吸着できるように表面積の大きなものが好ましい。このため半導体層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましい。

30

【0057】

本発明の一般式[I]及び一般式[II]で示される色素増感型太陽電池用色素は、それぞれ一種類を単独で使用しても良く、両者合わせて2種以上を併用しても構わない。また、ルテニウム(Ru)錯体も用いた色素増感型太陽電池におけるRuの使用量を減少させる目的から、本発明の色素とRu錯体を併用しても構わない。他のメロシアニン色素、シアニン色素、9-フェニルキサテン系色素、クマリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素等と本発明の色素を併用しても構わない。

【0058】

半導体層に色素を吸着させる方法としては、色素溶液中あるいは色素分散液中に半導体微粒子を含有する作用電極を浸漬する方法、色素溶液あるいは分散液を半導体層に塗布して吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法などを用いることができ、後者の場合は、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、スプレー法などを用いることができる。

40

【0059】

色素を吸着する際に、縮合剤を併用してもよい。縮合剤は、無機物表面に物理的あるいは化学的に色素を結合すると思われる触媒的作用をするもの、または、化学量論的に作用し、化学平衡を有利に移動させるものの何れであってもよい。さらに、縮合助剤としてチオールまたはヒドロキシ化合物を添加してもよい。

50

【 0 0 6 0 】

色素を溶解あるいは分散する媒体は、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系媒体；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系媒体；ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチルなどのエステル系媒体；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサンなどのエーテル系媒体；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系媒体；N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどのアミド系媒体；ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、1 - クロロナフタレンなどのハロゲン化炭化水素系媒体；n - ペンタン、n - ヘキサン、n - オクタン、1 , 5 - ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの炭化水素系媒体を挙げることができる。これらは、単独または2種以上混合して用いることができる。

10

【 0 0 6 1 】

色素を吸着する際の温度としては、- 5 0 以上 2 0 0 以下が好ましい。また、吸着は攪拌しながら行っても構わない。攪拌する場合の方法としては、スターラー、ボールミル、ペイントコンディショナー、サンドミル、アトライター、ディスパーザーまたは超音波分散などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。吸着に要する時間は、5 秒以上 1 0 0 0 時間以下が好ましく、1 0 秒以上 5 0 0 時間以下がより好ましく、1 分以上 1 5 0 時間以下がさらに好ましい。

20

【 0 0 6 2 】

本発明では、色素を半導体層に吸着させる際に、ステロイド系化合物を併用して、共吸着させても構わない。

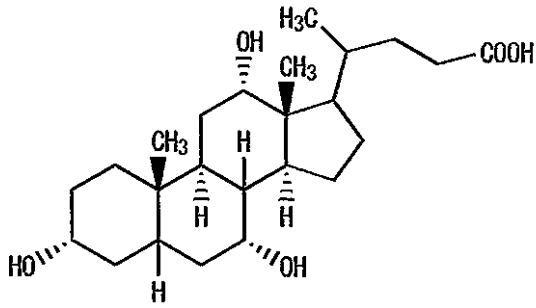
【 0 0 6 3 】

そのステロイド系化合物の具体例としては、C - 1 ~ C - 1 0 に示すものが挙げられる。ステロイド系化合物の量は、色素 1 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 0 0 質量部が好ましく、0 . 1 ~ 1 0 0 質量部がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

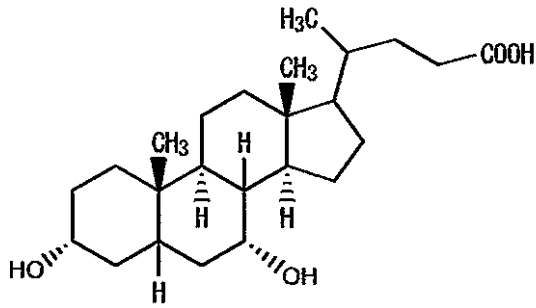
30

【化 1 3】



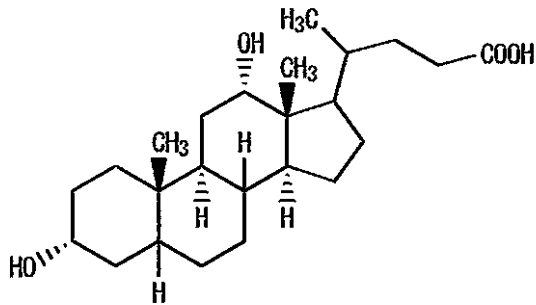
C-1

10



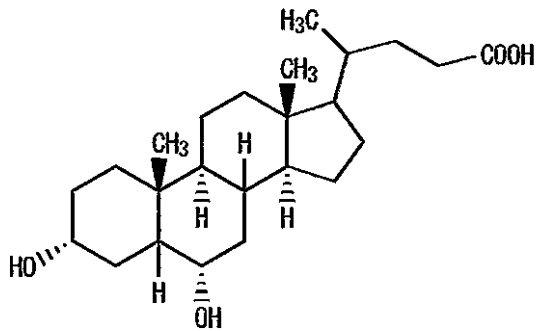
C-2

20



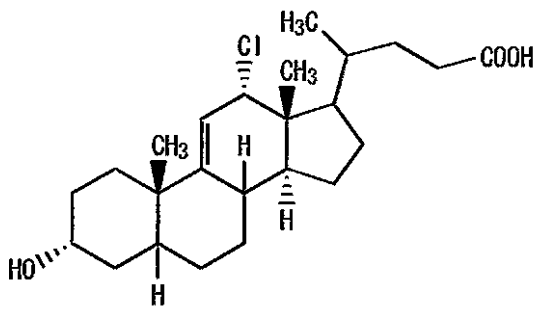
C-3

30



C-4

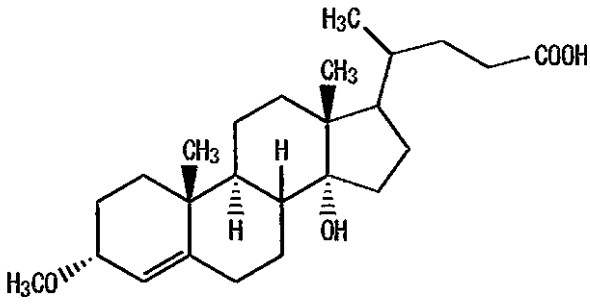
40



C-5

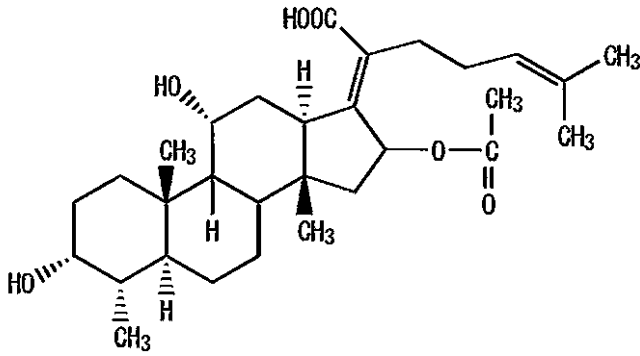
【 0 0 6 5 】

【化 1 4】



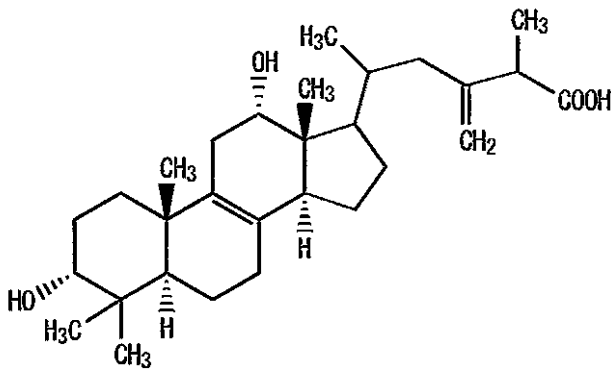
C-6

10



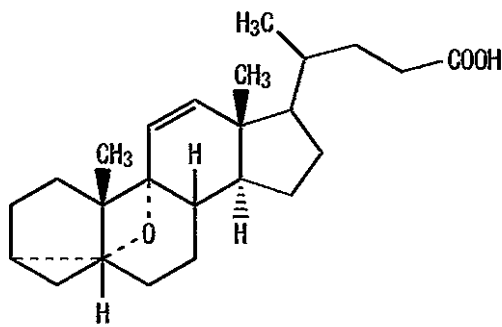
C-7

20



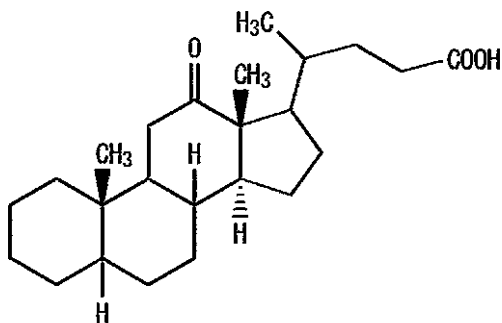
C-8

30



C-9

40



C-10

【0066】

色素を吸着した後、または、色素と上記ステロイド系化合物を共吸着した後、t-ブチ

50

ルピリジン、2 - ピコリン、2 , 6 - ルチジンなどの塩基性化合物、または、リン酸、リン酸エステル、アルキルリン酸、酢酸、プロピオン酸などの酸性化合物を含有する有機溶媒に浸漬処理しても構わない。

【0067】

電荷移動層としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した電解液、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリックスに含浸したゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩、固体電解質、無機正孔輸送物質、有機正孔輸送物質などを用いることができる。

【0068】

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。好ましい電解質はヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化カルシウムなどの金属ヨウ化物 - ヨウ素の組み合わせ；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などの4級アンモニウム化合物のヨウ素塩 - ヨウ素の組み合わせ；臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化セシウム、臭化カルシウムなどの金属臭化物 - 臭素の組み合わせ；テトラアルキルアンモニウムプロマイド、ピリジニウムプロマイドなどの4級アンモニウム化合物の臭素塩 - 臭素の組み合わせ；フェロシアン酸塩 - フェリシアン酸塩、フェロセン - フェリシニウムイオンなどの金属錯体；ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール - アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物；ピオロゲン色素、ヒドロキノ - キノンなどが挙げられる。上述の電解質は単独の組み合わせであっても混合であってもよい。また、電解質として、室温で溶融状態の溶融塩を用いることもできる。この溶融塩を用いた場合は、特に溶媒を用いなくても構わない。

10

20

【0069】

電解液における電解質濃度は0.05 ~ 20 Mが好ましく、0.1 ~ 15 Mがさらに好ましい。電解液に用いる溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒；3 - メチル - 2 - オキサゾリジノンなどの複素環化合物；ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテルなどのエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒などが好ましい。また、 ϵ - プチルピリジン、2 - ピコリン、2 , 6 - ルチジンなどの塩基性化合物を併用しても構わない。

30

【0070】

電解質は、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などの手法により、ゲル化させることもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合の好ましいポリマーとしては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどを挙げることができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合の好ましいゲル化剤としては、ジベンジリデン - D - ソルビトール、コレステロール誘導体、アミノ酸誘導体、トランス - (1R, 2R) - 1, 2 - シクロヘキサジアミンのアルキルアミド誘導体、アルキル尿素誘導体、N - オクチル - D - グルコンアミドベンゾエート、双頭型アミノ酸誘導体、4級アンモニウム誘導体などを挙げることができる。

40

【0071】

多官能モノマーによって重合する場合の好ましいモノマーとしては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどを挙げることができる。さらに、アクリルアミド、メチルアクリレートなどのアクリル酸や - アルキルアクリル酸から誘導されるエステル類やアミド類、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのマレイン酸やフマル酸から誘導されるエステル類、ブタジエン、シクロペンタジエンなどのジエン類、スチレン、p - クロロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなどの芳香族ビニル化合物、ビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、含窒素複素環を有するビニル化合物、4級アンモニウム塩を有するビニル化合物、N

50

- ビニルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニリデンフルオライド、ビニルアルキルエーテル類、N-フェニルマレイミドなどの単官能モノマーを含有してもよい。モノマー全量に占める多官能性モノマーは、0.5~70質量%が好ましく、1.0~50質量%がより好ましい。

【0072】

上述のモノマーは、ラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用できるゲル電解質用モノマーは、加熱、光、電子線あるいは電気化学的にラジカル重合することができる。架橋高分子が加熱によって形成される場合に使用される重合開始剤は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシドなどの過氧化物系開始剤などが好ましい。これらの重合開始剤の添加量は、モノマー総量に対して0.01~20質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましい。

10

【0073】

ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋反応に必要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。架橋反応に必要な反応性基の好ましい例としては、ピリジン、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、モルフォリン、ピペリジン、ピペラジンなどの含窒素複素環を挙げることができる。好ましい架橋剤は、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロリド、イソシアネートなどの窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬を挙げることができる。

20

【0074】

無機正孔輸送物質を電解質の代わりに用いる場合、ヨウ化銅、チオシアン化銅などをキャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキなどの手法により電極内部に導入することができる。

【0075】

また、電解質の代わりに有機電荷輸送物質を用いることも可能である。電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報などに示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報などに示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報などに示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報などに示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報などに示されているオキサジアゾール類、特開昭54-58445号公報に示されているテトラアリアルベンジジン類、特開昭58-65440号公報、あるいは特開昭60-98437号公報に示されているスチルベン類などを挙げることができる。その中でも、本発明に使用される電荷輸送物質としては、特開昭60-24553号公報、特開平2-96767号公報、特開平2-183260号公報、並びに特開平2-226160号公報に示されているヒドラゾン類、特開平2-51162号公報、並びに特開平3-75660号公報に示されているスチルベン類が特に好ましい。また、これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

30

【0076】

一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフエン、あるいは1,3,7-トリニトロジベンゾチオフエン-5,5-ジオキシドなどがある。これらの電子輸送物質は単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

40

【0077】

さらに、電荷移動層中の電荷移動効率を向上させる目的として、ある種の電子吸引性化合物を電荷移動層中に添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン、1-ニトロアントラキノン、1-クロロ-5-

50

ニトロアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、フェナントレンキノンなどのキノン類；4 - ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；9 - ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3, 5 - ジニトロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' - テトラニトロベンゾフェノンなどのケトン類；無水フタル酸、4 - クロロナフタル酸無水物などの酸無水物；テレフタルマロノニトリル、9 - アントリルメチリデンマロノニトリル、4 - ニトロベンザルマロノニトリル、4 - (p - ニトロベンゾイルオキシ) ベンザルマロノニトリルなどのシアノ化合物；3 - ベンザルフタリド、3 - (p - シアノ - p - ニトロベンザル) フタリド、3 - (m - シアノ - p - ニトロベンザル) - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリドなどのフタリド類などを挙げることができる。

【0078】

電荷輸送材料を用いて電荷移動層を形成する場合、樹脂を併用しても構わない。樹脂を併用する場合には、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂が好ましい。これらの樹脂は、単独あるいは共重合体として2種以上を混合しても構わない。

【0079】

電荷移動層の形成方法は大きく2通りの方法が挙げられる。1つは、色素を吸着した半導体層の上に、先に対極を貼り合わせ、その隙間に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう一つは、色素を吸着した半導体層の上に直接電荷移動層を付与する方法である。後者の場合、電荷移動層の上に対極を新たに付与することになる。

【0080】

前者の場合、電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬などによる毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが挙げられる。後者の場合、湿式の電荷移動層においては、未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止を施す必要がある。また、ゲル電解液の場合においては、湿式で塗布して重合などの方法により固体化する方法もある。その場合、乾燥、固定化した後に対極を付与してもよい。電解液の他、有機電荷輸送材料の溶解液やゲル電解質を付与する方法としては、半導体層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワイヤーバー法、スピニング法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法などが挙げられる。

【0081】

対極は、前述の表面に導電性を有する基板と同様に導電層を有する支持体上に用いることができるが、導電層自体が強度や密封性を十分有する場合は必ずしも支持体は必要ではない。対極に用いる材料の具体例としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウムなどの金属、炭素系化合物、ITO、FTOなどの導電性金属酸化物などが挙げられる。対極の厚さには特に制限はない。

【0082】

半導体層に光が到達するためには、半導体層を保持した表面に導電性を有する基板と対極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電変換素子においては、半導体層を保持した表面に導電性を有する基板が透明であり、半導体層を保持した導電性基板側から太陽光を入射させる方法が好ましい。この場合、対極には光を反射させる材料を使用することが好ましく、金属、導電性酸化物を蒸着したガラス、プラスチックまたは金属薄膜が好ましい。

【0083】

対極の塗設については、前述の通り、電荷移動層の上に付与する場合と半導体層上に付与する場合の2通りがある。何れの場合も対極材料の種類や電荷移動層の種類により、適宜、電荷移動層上または半導体層上に対極材料を塗布、ラミネート、蒸着、貼り合わせなどの手法により形成可能である。また、電荷移動層が固体の場合には、その上に直接、前

10

20

30

40

50

述の導電性材料を塗布、蒸着、化学気相蒸着（CVD）などの手法で対極を形成することができる。

【実施例】

【0084】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0085】

（実施例1）

<色素増感型太陽電池の作製>

酸化チタン（日本アエロジル社製、商品名：P-25）2g、アセチルアセトン0.2g、界面活性剤（アルドリッチ社製、商品名：Triton（登録商標）X-100）0.3gを水6.5gと共にペイントコンディショナー（レッドデビル社製）で6時間分散処理を施した。さらに、この分散液4.0gに対して濃硝酸0.2ml、エタノール0.4ml、ポリエチレングリコール（#20,000）1.2gを加えてペーストを作製した。このペーストをFTOガラス基板上に膜厚5μmになるように塗布し、室温で乾燥後、100℃で1時間、さらに、550℃で1時間焼成し、半導体電極を得た。

10

【0086】

色素A-11を0.5mMの濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解して色素溶液を調製した。この色素溶液に、先に作製した半導体電極を室温で5時間浸漬して吸着処理を施し、色素吸着半導体電極（作用電極）を作製した。対極にはチタニウム板上に白金をスパッタリングしたものを使用した。両電極を互いに向かい合うように配置し、それらの間に電解液を注入して色素増感型太陽電池を作製した。電解液はヨウ化リチウム0.1M、ヨウ素0.05M、ヨウ化1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム0.5M、4-t-ブチルピリジン0.05Mの3-メトキシプロピオニトリル溶液を使用した。

20

【0087】

<評価1：光電変換効率>

色素増感型太陽電池の作用電極側から、光源としてソーラーシミュレーター（山下電装（株）製、装置名：YSS-40S）から発生した擬似太陽光（AM1.5G、照射強度100mW/cm²）を照射し、電気化学測定装置（ソーラートロン社製、装置名：SI-1280B）を用いて光電変換効率を評価した。結果を表1に示す。

30

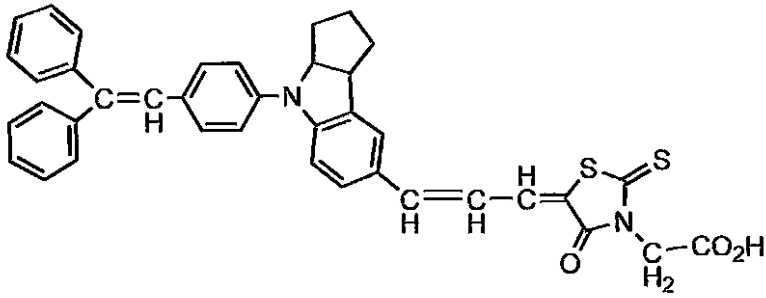
【0088】

（比較例1～2）

色素A-11を比較色素D-1またはD-2に変更した以外は実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池の作製及び評価を実施した。結果を表1に示す。

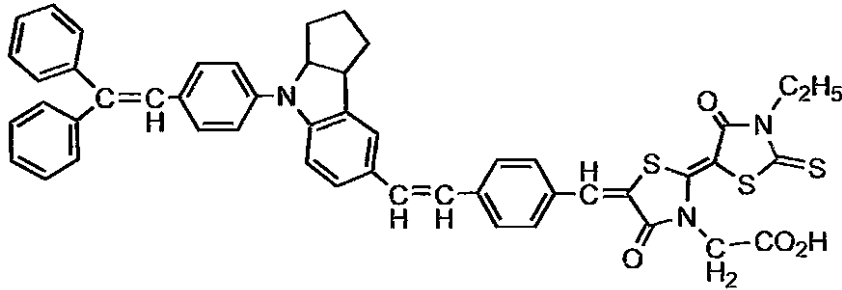
【0089】

【化 1 5】



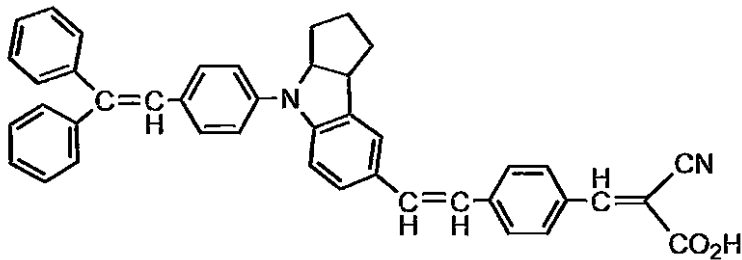
D-1

10



D-2

20



D-3

【 0 0 9 0】

(実 施 例 2 ~ 2 1)

色素 A - 1 1 を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 同様にして、色素増感型太陽電池の作製及び評価を実施した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 9 1】

【表 1】

	光電変換材料	開放電圧 (V)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	形状因子	光電変換率 (%)
実施例 1	A-11	0.74	10.64	0.65	5.12
実施例 2	A-1	0.71	8.72	0.67	4.15
実施例 3	A-2	0.72	8.77	0.67	4.23
実施例 4	A-3	0.74	8.66	0.65	4.17
実施例 5	A-4	0.75	7.98	0.67	4.01
実施例 6	A-5	0.74	7.99	0.67	3.96
実施例 7	A-6	0.73	7.89	0.67	3.86
実施例 8	A-7	0.74	7.92	0.68	3.99
実施例 9	A-8	0.74	8.00	0.68	4.02
実施例 10	A-9	0.74	7.94	0.67	3.94
実施例 11	A-10	0.74	7.90	0.67	3.92
実施例 12	A-12	0.74	10.72	0.67	5.31
実施例 13	A-13	0.75	10.65	0.67	5.35
実施例 14	A-14	0.75	10.57	0.67	5.31
実施例 15	A-15	0.75	10.44	0.67	5.25
実施例 16	A-16	0.75	10.49	0.67	5.27
実施例 17	A-17	0.73	9.26	0.67	4.53
実施例 18	A-18	0.73	9.54	0.67	4.67
実施例 19	A-19	0.74	9.55	0.68	4.81
実施例 20	A-20	0.74	9.54	0.68	4.80
実施例 21	A-21	0.73	9.51	0.68	4.72
比較例 1	D-1	0.65	5.55	0.66	2.38
比較例 2	D-2	0.63	5.27	0.63	2.09

10

20

30

40

50

【0092】

(実施例 22)

<色素増感型太陽電池の作製>

色素 B-6 を 0.5 mM の濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解して色素溶液を調製した。この色素溶液に、実施例 1 と同様にして作製した半導体電極を室温で 5 時間浸漬して吸着処理を施し、色素吸着半導体電極（作用電極）を作製した。対極にはチタニウム板上に白金をスパッタリングしたものを使用した。両電極を互いに向かい合うように配置し、それらの間に電解液を注入して色素増感型太陽電池を作製した。電解液はヨウ化リチウム 0.1 M、ヨウ素 0.05 M、ヨウ化 1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム 0.5 M、4-t-ブチルピリジン 0.05 M の 3-メトキシプロピオニトリル溶液を使用した。

【0093】

<評価：光電変換効率>

色素増感型太陽電池の作用電極側から、光源としてソーラーシミュレーター（山下電装（株）製、装置名：YSS-40S）から発生した擬似太陽光（AM1.5G、照射強度 100 mW/cm²）を照射し、電気化学測定装置（ソーラートロン社製、装置名：SI-1280B）を用いて光電変換効率を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

【 表 2 】

	光電変換材料	開放電圧 (V)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	形状因子	光電変換率 (%)
実施例 2 2	B-6	0.74	7.64	0.65	3.67
実施例 2 3	B-1	0.73	7.72	0.67	3.78
実施例 2 4	B-2	0.72	7.77	0.67	3.74
実施例 2 5	B-3	0.74	7.66	0.65	3.68
実施例 2 6	B-4	0.75	7.58	0.67	3.80
実施例 2 7	B-5	0.74	7.39	0.67	3.66
実施例 2 8	B-7	0.73	7.29	0.67	3.57
実施例 2 9	B-8	0.74	7.62	0.68	3.83
実施例 3 0	B-9	0.74	7.21	0.68	3.63
実施例 3 1	B-10	0.74	7.05	0.67	3.50
比較例 3	D-3	0.62	5.27	0.63	2.06

10

【 0 0 9 5 】

20

(比較例 3)

色素 B - 6 を比較色素 D - 3 に変更した以外は実施例 2 2 と同様にして、色素増感型太陽電池の作製及び評価を実施した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

(実施例 2 3 ~ 3 1)

色素 B - 6 を、表 2 に示す色素に変更した以外は、実施例 2 2 と同様にして、色素増感型太陽電池の作製及び評価を実施した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

(実施例 3 2 ~ 5 2)

< 評価 2 : 色素の吸着安定性 >

30

実施例 1 ~ 2 1 で使用した色素溶液を使用して、色素溶液に半導体電極を浸漬して吸着処理を施し、色素吸着半導体電極 (作用極) を作製した。この色素吸着半導体電極を電解質の溶媒である 3 - メトキシプロピオニトリル中に浸漬し、遮光、密栓かつ室温下で 3 0 日間保存した。保存した後の半導体電極上における色素の担持状態を目視で観察した。結果を表 3 に示す。

：色素の溶出見られず。

：色素の溶出が一部見られる。

【 0 0 9 8 】

(比較例 4 ~ 5)

比較例 1 ~ 2 で使用した色素溶液を使用して、色素溶液に半導体電極を浸漬して吸着処理を施し、色素吸着半導体電極 (作用極) を作製した。この色素吸着半導体電極を電解質の溶媒である 3 - メトキシプロピオニトリル中に浸漬し、遮光、密栓かつ室温下で 3 0 日間保存した。保存した後の半導体電極上における色素の担持状態を目視で観察した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 9 9 】

【表 3】

	光電変換材料	吸着安定性
実施例 3 2	A-1 1	○
実施例 3 3	A-1	○
実施例 3 4	A-2	○
実施例 3 5	A-3	○
実施例 3 6	A-4	○
実施例 3 7	A-5	○
実施例 3 8	A-6	○
実施例 3 9	A-7	○
実施例 4 0	A-8	○
実施例 4 1	A-9	○
実施例 4 2	A-1 0	○
実施例 4 3	A-1 2	○
実施例 4 4	A-1 3	○
実施例 4 5	A-1 4	○
実施例 4 6	A-1 5	○
実施例 4 7	A-1 6	○
実施例 4 8	A-1 7	○
実施例 4 9	A-1 8	○
実施例 5 0	A-1 9	○
実施例 5 1	A-2 0	○
実施例 5 2	A-2 1	○
比較例 4	D-1	△
比較例 5	D-2	△

10

20

30

【 0 1 0 0 】

(実施例 5 3 ~ 6 2)

実施例 2 2 ~ 3 1 で使用した色素溶液を使用して、実施例 3 2 ~ 5 2 と同様の方法で色素の吸着安定性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 1 】

(比較例 6)

比較例 3 で使用した色素溶液を使用して、比較例 4 ~ 5 と同様の方法で色素の吸着安定性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 2 】

40

【表 4】

	光電変換 材料	吸着安定性
実施例 5 3	B-6	○
実施例 5 4	B-1	○
実施例 5 5	B-2	○
実施例 5 6	B-3	○
実施例 5 7	B-4	○
実施例 5 8	B-5	○
実施例 5 9	B-7	○
実施例 6 0	B-8	○
実施例 6 1	B-9	○
実施例 6 2	B-10	○
比較例 6	D-3	△

10

【0103】

表 1 ~ 表 4 から明らかなように、本発明の色素が比較例の色素に比べて、光電変換効率 20
、色素の吸着安定性の両面において、優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0104】

本発明の色素増感型太陽電池用色素は、色素増感型太陽電池に加えて、特定波長の光に
感応する光センサーなどに活用することができる。