(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085680 A1

(51) 国際特許分類7: H01B 1/06, H01M 14/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04562

(22) 国際出願日: 2003年4月10日 (10.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-109427 2002年4月11日 (11.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 諸岡 正浩 (MOROOKA,Masahiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 祐輔 (SUZUKI,Yusuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 野田 和宏 (NODA,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

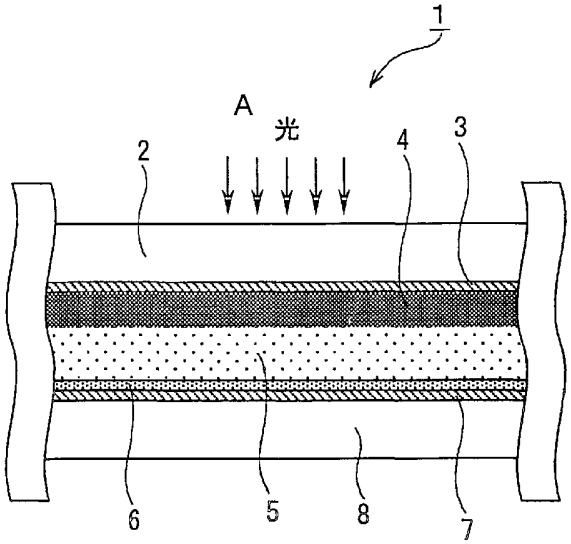
(74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA,Tomoyuki); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, PHOTOELECTRIC CONVERTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質および光電変換素子ならびにその製造方法



A...LIGHT

(57) Abstract: A highly reliable solid electrolyte having excellent conductivity characteristics; a photoelectric converter including the same; and a process for producing the same. The solid electrolyte is one comprising an electrolyte composition and a matrix polymer characterized in that the matrix polymer is formed by polymerization through polyaddition reaction between a first compound having two or more isocyanate groups and a second compound having two or more nucleophilic groups possessing an active hydrogen, the matrix polymer in pre-polymerization condition brought into contact with a surface for solid electrolyte formation and thereafter undergoing polymerization.

(57) 要約: 本発明は、良好な導電特性を備え信頼性に優れた固体電解質、およびこれを用いた光電変換素子、ならびにその製法方法である。本発明に係る固体電解質は、電解質組成物とマトリクスポリマーとを有する固体電解質であって、上記マトリクスポリマーが、イ

[続葉有]

WO 03/085680 A1

DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 *(広域)*: ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなることを特徴とする。

明　細　書

固体電解質および光電変換素子ならびにその製造方法

技術分野

本発明は、固体電解質に関し、特に良好な導電特性を備え信頼性に優れた固体電解質、およびこれを用いた光電変換素子、ならびにその製造方法に関する。

背景技術

エネルギー源として石炭や石油などの化石燃料を使用する場合、その結果発生する二酸化炭素が原因となり、地球の温暖化をもたらすと言われている。また、原子力エネルギーを使用する場合には、放射線による汚染の危険性が伴う。環境問題が取り沙汰される現在、これらのエネルギーに依存していくことは大変問題が多い。

一方、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。

太陽電池の材質としては様々なものがあるが、シリコンを用いたものが多数市販されており、これらは大別して単結晶シリコンまたは多結晶シリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。従来、太陽電池は、単結晶または多結晶のシリコンが多く用いられてきた。しかし、これらの結晶シリコン系太陽電池では、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す変換効率がアモルファスシリコンに比べて高いが、結晶の成

長に多くのエネルギーと時間を要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

一方、アモルファスシリコン系太陽電池は、変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低いが、結晶シリコン系太陽電池と比べ光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易である等の特徴がある。また、アモルファスシリコン系太陽電池は、生産性においては結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、真空プロセスが必要であり、設備面での負担は未だに大きい。

そこで、より一層の低コスト化に向けて、シリコン系に代わる有機材料を用いた太陽電池が多く研究されてきた。しかし、このような有機材料を用いた場合、変換効率が１％以下と非常に低く、耐久性にも問題があった。こうした中で、Ｎａｔｕｒｅ（３５３，ｐ．７３７－７４０，１９９１）に、色素によって増感された多孔質半導体微粒子を用いた安価な太陽電池が報告された。この太陽電池は、増感色素にルテニウム錯体を用いて分光増感した酸化チタン多孔質薄膜を光電極とする湿式太陽電池、すなわち電気化学光電池である。この太陽電池の利点は、安価な酸化チタン等の酸化物半導体を用いることができ、増感色素の光吸収が８００ｎｍまでの幅広い可視光波長域にわたっていること、光電変換の量子効率が高く、高いエネルギー変換効率を実現できることである。また、真空プロセスが無いため、その生産に際して大型の設備等も必要ない。

しかしながら、このような電気化学光電池は、湿式であるが故に電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等、信頼性に欠ける点もある。これを改善するため、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）等のポリマーに電解液を染み込ませたゲル状電解質も提案されているが、電解質の粘度が高く、電極にナノサイズの酸化物半導体微粒子を用いているため、

電極細孔内部への電解質の含侵が困難であり、導電特性の低さによる光電変換効率の低下が問題となる。また、上記ゲル状電解質の架橋点はポリマー間の分子間力など２次的な弱い相互作用によりゲルを形成しているため、加熱によって容易に液状化するという問題もある。また、製膜時に塗布工程と低沸点、低粘度溶媒の除去工程が必要になるため、生産性が劣るという問題がある。

そこで、電解液に多官能モノマーを溶かし、このモノマーを熱や活性光線などの外部エネルギーにより重合させた化学架橋型のゲル状電解質の研究が注目を浴びている。このゲル状電解質の特徴としては、重合前のモノマーと可塑剤溶液の粘度が低く、電極細孔内部へ電解液が含侵し易いことがある。また、電解液に多官能モノマーを溶かしたモノマー溶液を、予め作製した素子内へ注液し、ｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化することで、電極界面の化学接合が良好で導電特性の良好な光電変換素子を得ることができる。さらに、溶媒を用いた電解液の代わりにイオン性液体、すなわち溶融塩を用いることによって、蒸気圧を持たないゲル状電解質を実現することも可能である。

しかし、一般的なラジカル重合法ではヨウ素が重合禁止剤として働くため、電荷移動の担体としてヨウ素レドックスを含有する電解液の場合、ｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化することができないという問題がある。

また、電荷移動の担体としてヨウ素レドックスを含有しない場合においても、重合させる際の熱や活性光線による増感色素および電解質層の劣化が避けられないため、光電変換特性の低下が問題となる。

そこで、本発明は、上述した従来の実情に鑑みて創案されたものであり、良好な導電特性を備え信頼性に優れた固体電解質、およびこれを用いた光電変換素子、ならびにその製法方法を提供することを目的とする。

発明の開示

そこで、本発明ではラジカル重合法を用いない新たな重合法により上述した問題を解決するものである。

すなわち、上記の目的を達成する本発明に係る固体電解質は、電解質組成物とマトリクスポリマーとを有する固体電解質であって、マトリクスポリマーが、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなることを特徴とするものである。

また、上記の目的を達成する本発明に係る他の固体電解質は、電解質組成物とマトリクスポリマーとを有する固体電解質であって、マトリクスポリマーが、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とがマイケル付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなることを特徴とするものである。

そして、上述した本発明に係る固体電解質が光電変換素子用の固体電解質である場合、レドックス対がハロゲンイオンとハロゲン化物イオンとの組み合わせである光電変換素子に用いて好適であり、その場合でも、特にハロゲン元素がヨウ素である光電変換素子に用いて好適である。

以上の目的を達成する本発明に係る光電変換素子は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変換素子であって、電解質層が、レドックス対と電解質組成物とマトリクスポリマーとを有し、該マトリクスポリマーが、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態

で接触し、その後重合してなることを特徴とするものである。

また、以上の目的を達成する本発明に係る他の光電変換素子は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変換素子であって、電解質層が、レドックス対と電解質組成物とマトリクスポリマーとを有し、該マトリクスポリマーが、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とがマイケル付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなることを特徴とするものである。

そして、上述した本発明に係る光電変換素子は、上記のレドックス対がハロゲンイオンとハロゲン化物イオンとの組み合わせである場合に好適であり、その場合でも、特にハロゲン元素がヨウ素である場合に好適である。

上述した目的を達成する本発明に係る光電変換素子の製造方法は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変換素子の製造方法であって、光電変換素子を組み立てた後に、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物と、レドックス対を含む電解質組成物とを含有する混合溶液を該光電変換素子に導入し、光電変換素子内において第一の化合物と第二の化合物とを重付加反応により重合させて固体化し、上記電解質層を形成することを特徴とするものである。

また、上述した目的を達成する本発明に係る他の光電変換素子の製造方法は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変

換素子の製造方法であって、光電変換素子を組み立てた後に、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物と、レドックス対を含む電解質組成物とを含有する混合溶液を該光電変換素子に導入し、光電変換素子内において第一の化合物と上記第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させて固体化し、上記電解質層を形成することを特徴とするものである。

以上のような本発明に係る光電変換素子の製造方法によれば、上述した光電変換素子を効率良く且つ確実に形成することができる。

図面の簡単な説明

図１は本発明を適用して構成した色素増感太陽電池の一構成例を示す断面図である。

図２は本発明を適用して構成した色素増感太陽電池の他の構成例を示す断面図である。

図３は本発明を適用して構成した色素増感太陽電池の他の構成例を示す断面図である。

図４は本発明を適用して構成した色素増感太陽電池の他の構成例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る固体電解質及びこれを用いた光電変換素子、ならびにその製造法について詳細に説明する。なお、本発明は以下の記述に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

本発明に係る固体電解質は、電解質組成物とマトリクスポリマーとを有する固体電解質であって、マトリクスポリマーが、イソシアネート基

を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなることを特徴とするものである。

図１は、上述した本発明を適用して構成した光電変換素子である色素増感太陽電池の構成を示す断面図である。図１において色素増感太陽電池１は、透明基板２と、透明電極３と、半導体層４と、固体電解質５と、塩化白金処理した白金層６と、透明電極７と、透明基板８とを備えて構成される。

透明基板２及び透明基板８としては、透明性を有しているものであれば特に限定されるものではなく、例えばガラス基板を用いることができる。

透明電極３及び透明電極７は、透明基板２の下面に透明な材料により形成された電極である。電極の材料としては、導電性及び透明性を有しているものであればどのようなものでも採用することができるが、導電性、透明性、さらに耐熱性を高いレベルで併せ持つ点から、スズ系酸化物などが好適であり、またコストの面ではＩＴＯが好ましい。なお、透明電極７は必ずしも設ける必要はなく、必要に応じて形成すればよい。

半導体層４は、色素を担持した半導体粒子が透明電極３上に焼結されてなるものであり、色素が透明基板２及び透明電極３を透過して半導体層４に入射した光を吸収する。ここで、半導体粒子は色素を吸着した半導体微粒子であり、半導体微粒子としてはシリコンに代表される単体半導体の他に、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等を使用することができる。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与えるｎ型半導体であることが好ましい。具体的に例示するとTiO_2（チタニア）、SnO_2、ＺｎＯ、WO_3、

Nb_2O_5、$TiSrO_3$などが挙げられ、特に好ましくはアナターゼ型のTiO_2である。また、半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、また、これらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。

半導体層４の製膜方法に特に制限はないが、物性、利便性、製造コスト等を考慮した場合、半導体微粒子の湿式による製膜法が好ましく、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分散したペーストを調製し、透明導電膜を形成した基板上に塗布する方法が好ましい。塗布方法は特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、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、また、湿式印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等など様々な方法により行うことができる。

結晶酸化チタンの結晶型はアナターゼ型が光触媒活性の点から好ましい。アナターゼ型酸化チタンは市販の粉末、ゾル、スラリーでも良いし、あるいは酸化チタンアルコキシドを加水分解する等の公知の方法によって所定の粒径のものを作っても良い。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、塗布液調製時に乳鉢やボールミル等を使用して粒子の粉砕を行うことが好ましい。このとき二次凝集が解かれた粒子が再度凝集するのを防ぐため、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などを添加することができる。また、増粘の目的で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、セルロース系の増粘剤など、各種増粘剤を添加することもできる。

これら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１～２００ｎｍが好ましく、特に好ましくは５～１００ｎｍである。また、この上記半導体微粒子よりも大きいサイズの粒子を２種類以上混

合し、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２０～５００ｎｍであることが好ましい。

半導体層は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため、半導体微粒子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、さらに１００倍以上であることが好ましい。この上限に特に制限はないが、通常１０００倍程度である。一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大す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、注入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。したがって、半導体層には好ましい厚さが存在するが、一般的には０．１μｍ～１００μｍであり、１μｍ～５０μｍであることがより好ましく、３μｍ～３０μｍであることが特に好ましい。

半導体微粒子は支持体に塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、膜強度の向上や基板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基板の抵抗が高くなってしまい、溶融することもあるため、通常は４０℃～７００℃であり、より好ましくは４０℃～６５０℃である。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。焼成後、半導体粒子の表面積の増大や、半導体層の不純物を除去し、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ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良い。

半導体微粒子に吸着させる色素としては、例えばルテニウム色素が好適である。しかしながら、半導体微粒子に吸着させる色素は、電荷分離機能を有し増感作用を示すものであれば特に限定されるものではなく、

ルテニウム色素の他にも、例えばローダミンＢ、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等のキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素、フェノサフラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料、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等のポルフィリン系化合物、その他アゾ色素、フタロシアニン化合物、Ｒｕトリスビピリジル等の錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素等が挙げられ、これらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。

上記色素の半導体層への吸着方法に特に制限はないが、上記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、水等の溶媒に溶解させ、半導体層を有する電極を浸漬、もしくは色素溶液を半導体層に塗布することができる。また、色素同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸等を添加しても良い。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

また、過剰に吸着した色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。アミン類の例としてピリジン、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、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。

固体電解質５は、キャリア移動層となるゲル状電解質または完全固体電解質からなるものであり、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させ、その重合体を架橋マトリクスとすることを

特徴としている。したがって、この色素増感太陽電池においては、このような電解質層にゲル状電解質または完全固体電解質からなる固体電解質５を用いることにより、電解液を用いた場合に生じる液漏れや揮発による電解質層の減少が防止され、電池特性、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現されている。

第一の化合物または第二の化合物のどちらか一方はエーテル、エステル、カーボネート、アルキル、パーフルオロカーボン、ニトリル、３級アミンなどを主鎖および側鎖に有することが好ましい。第一の化合物におけるイソシアネート基の数は２個以上が好ましいが、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数が２個である場合は、第一の化合物においてイソシアネート基は３個以上必要である。同様に、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数は２個以上が好ましいが、第一の化合物におけるイソシアネート基の数が２個である場合は、第二の化合物における活性水素を有する求核基は３個以上必要である。

また、それぞれ異なる骨格の化合物を単独、または２種類以上混合して用いることもできる。第一の化合物を具体的に例示すると、２，４－ジイソシアン酸トリレン、４，４'－ジフェニルメタンジイソシアン酸、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸イソホロン、水添４，４'－ジフェニルメタンジイソシアン酸、ジイソシアン酸ヘキサメチレンの三量体、イソシアネートエチルメタクリレートの重合体等が挙げられる。耐光性を向上させるためには、第一の化合物として脂肪族イソシアネート化合物を選択することが好ましく、これらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。

また、第二の化合物を具体的に例示すると、ジオール、トリオール、テトラオールなどのポリオール化合物、同様にジアミン、トリアミン、テトラアミンなどのポリアミン化合物、ジカルボン酸、トリカルボン酸、

テトラカルボン酸等のポリカルボン酸等が挙げられ、これらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。

また、重付加反応を効率よく進行させるために触媒を用いても構わない。触媒としては、一般的にはジブチル錫ジラウリン酸等の錫系触媒、アミン系触媒等、ポリウレタン合成用に知られている公知のものを使用することができるが、これらに限定される物ではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。また、触媒を使用する場合の触媒の添加量は１ｗｔ％以下であり、好ましくは０．１ｗｔ％以下である。

上記固体電解質５がゲル状電解質の場合、該ゲル状電解質は溶媒を含有する電解質組成物と、上記架橋マトリクスから構成され、該架橋マトリクスのゲル状電解質に占める割合は３ｗｔ％～５０ｗｔ％である。電解質組成物を構成する溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、エステル類、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、炭化水素等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。また、この中でも非プロトン性非水溶媒がより好ましい。

ここで、ゲル状電解質における電解質組成物の占める比率が高くなるにしたがってイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下する。また、逆にゲル状電解質５における電解質組成物の占める比率が少なくなるにしたがって機械的強度は大きくなるがイオン導電率は低下する。このため、ゲル状電解質における電解質組成物の比率は、５０ｗｔ％～９７ｗ

ｔ％が好ましく、８０ｗｔ％～９５ｗｔ％がより好ましい。

ゲル状電解質に用いる電解質は、I_2と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物の組み合わせ、Br_2と金属臭化物あるいは有機臭化物の組み合わせの他、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キノンなどを用いることができる。

上記金属化合物のカチオンとしてはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｓ等が、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の４級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。この中でも、I_2とＬｉＩやイミダゾリウムヨーダイド等の４級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は、溶媒に対して０．０５Ｍ～５Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．２Ｍ～１Ｍである。I_2やBr_2の濃度は０．０００５Ｍ～１Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．００１Ｍ～０．１Ｍである。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目的で４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンやカルボン酸など各種添加剤を加えることもできる。

また、上記固体電解質５が完全固体電解質である場合、該完全固体電解質は例えばヨウ素レドックスを含有する上記架橋マトリクスから構成される。電解質は、I_2と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物の組み合わせ、Br_2と金属臭化物あるいは有機臭化物の組み合わせのほか、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キ

ノンなどを用いることができる。

上記金属化合物のカチオンとしてはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｓ等が、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の４級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。この中でも、I_2とＬｉＩやイミダゾリウムヨーダイド等の４級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は、モノマーに対して０．０５Ｍ～５Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．２Ｍ～１Ｍである。また、I_2やBr_2の濃度は、０．０００５Ｍ～１Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．００１Ｍ～０．１Ｍである。

以上のように構成された固体電解質５は、ゲル状電解質もしくは完全固体電解質からなるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性の高い電解質である。

また、この固体電解質５のマトリクスポリマーは、上述した第一の化合物と第二の化合物とが重付加反応した重合体であり化学架橋しているため熱によって液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れている。

また、この固体電解質５は、流動性がある重合前の状態で固体電解質形成面、すなわち電極面に接触し、その後重合してなることより、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされるため、良好な導電特性を有する。

また、この固体電解質５は、上述した第一の化合物と第二の化合物とが重付加反応により重合して形成されることより、重合に際して熱や活性光線を用いる必要がない。このため、形成時の熱や活性光線により電

解質組成物が劣化することがなく良好な導電特性を備えた電解質が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

そして、この固体電解質は、重付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に作製することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで形成することができるため、ヨウ素レドックス対を利用する光電変換素子等に好適である。

白金層６は対向電極であり、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、絶縁性の物質でも半導体電極に面している側に導電層が設置されていれば、これも使用可能である。ただし、電気化学的に安定である材料を電極として用いることが好ましく、具体的には、白金、金、およびカーボン等を用いることが好ましい。また、酸化還元の触媒効果を向上させる目的で、半導体電極に面している側は微細構造で表面積が増大していることが好ましく、例えば、白金であれば白金黒状態に、カーボンであれば多孔質状態になっていることが好ましい。白金黒状態は白金の陽極酸化法、塩化白金酸処理などによって、また多孔質状態のカーボンは、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り形成することができる。

以上のように構成された色素増感型太陽電池１は次のように動作する。透明電極３側の透明電極２より入射した光が半導体層４表面に担時された色素を励起し、色素は半導体層４の半導体微粒子へ電子を速やかに渡す。一方、電子を失った色素はゲル状電解質５のイオンから電子を受け取る。電子を渡した分子は、再び対向電極である白金層６で電子を受け取る。

また、以上のような色素増感太陽電池１は、次にようにして作製することができる。以下では、固体電解質５としてゲル状電解質を用いた場

合を例に説明する。

まず、透明基板２の一主面に透明電極３を形成し、該透明電極３上に色素を担持させた半導体層４を形成して半導体電極を構成する。また、透明基板８の一主面に透明電極７を形成し、該透明電極７上に塩化白金処理した白金層６を形成する。そして、色素を担持させた半導体層４と白金層６とを向かい合わせ、半導体電極と対向電極とが接しないように、透明基板２及び透明基板７の側面を封止する。このとき、半導体電極と対向電極との距離に特に制限はないが、通常は１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは１μｍ～３０μｍである。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。

また、封止方法も特に制限はないが、耐光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、例えばエポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、エチレンビニルアセテート（ＥＶＡ）、セラミック、熱融着フィルム等を用いることができる。また、本発明の光電変換素子にはゲル化前の溶液を注液する注入口が必要であるが、色素を担持した半導体層４およびそれに対向する部分の対向電極上でなければ注入口の場所は特に限定されるものではなく、任意の場所に設けることができる。

次に、ゲル状電解質５の前駆体となる混合溶液を調製する。まず、電解質組成物である電解液に、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物を溶解させる。次いで、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物を溶解させてゲル化前の混合溶液を調製する。この際、溶解させる順番に特に制限はないが、イソシアネート基が電解質組成物中のヨウ素と付加反応を起こすため、上記の順番で溶解させることが好ましい。

次に混合溶液を上記において組み立てた色素増感太陽電池１に注液する。混合溶液の注液方法に特に制限はないが、これらの化合物を完全

に溶解した後、予め封止され混合溶液の注入口が開けられた色素増感太陽電池１の内部に注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に混合溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧下で混合溶液の注入を行うこともできる。完全に混合溶液が注入された後、注入口に残ったゲル化前の混合溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限は無く、必要であればガラス板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。

ゲル化前の混合溶液を色素増感太陽電池１へ導入した後は、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物との重付加反応による重合が完了するまで静置することが好ましい。静置する時間に特に制限はないが、通常、色素増感太陽電池１内へ導入した混合溶液の流動性が完全に無くなり、ゲル化が完了するまでの時間は１分～４８時間程度である。なお、この時間は第一の化合物、第二の化合物の選択、電解質の選択、溶媒の選択等の諸条件によって変化することもある。また、静置する雰囲気温度に特に制限はないが、通常は０℃～１２０℃であり、色素や電解質への影響を抑えるためには０℃～８０℃とすることが好ましい。

また、色素増感太陽電池１においては、発電効率を上げるために、光の取り込み側である透明基板２の表面に反射防止（ＡＲ）処理を施しても良い。また、色素増感太陽電池１の表面をグルービング、テクスチャリング等の方法で処理することにより、入射した光の利用効率を向上させても良い。また、色素増感太陽電池１を透過した光を有効利用するため、対向電極の最下層にＡｌやＡｇ等の反射率の高い金属、合金をスパッタまたは蒸着等により設けることも可能である。

以上のようにして色素増感太陽電池１を作製することができる。

以上のように構成された色素増感太陽電池１においては、上述した固

体電解質５を備えるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池１においては、固体電解質５のマトリクスポリマーが、上述したように第一の化合物と第二の化合物とが重付加反応した重合体からなり化学架橋してなるため、熱によって固体電解質５が液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、色素増感太陽電池において固体電解質を用いる場合、予め固体電解質を形成し、該固体電解質を半導体層に密着させて色素増感太陽電池を構成すると、半導体層及び固体電解質はすでに形状、すなわち表面形状が固化したもの同士が当接されることとなるため、半導体層と固体電解質との密着性は良くなく、したがって、半導体層と固体電解質との接触が不十分となるため光電変換効率が低下するという問題が生じる。

しかし、この色素増感太陽電池１においては、固体電解質５が、流動性がある重合前の状態で該色素増感太陽電池内に導入され、その後重合して形成されるため、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、半導体層４の半導体微粒子や対向電極である白金層６と固体電解質５との密着性を高くすることができ、半導体層４と固体電解質５との接触を十分に確保することが可能となるため固体電解質５と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池１においては、固体電解質５が、上述したように重付加反応により重合させて形成されることより、熱や活性光線の使用が不要である。したがって、固体電解質形成時の熱や活性光線の使用による電解質組成物の劣化がないため、良好な光電変換特性を備えた光電変換素子が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産

性に優れる。

また、この色素増感太陽電池１においては、固体電解質５が重付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に固体電解質５を形成することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで固体電解質５を形成することができる。したがって、この色素増感太陽電池１によれば、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池を簡便、且つ確実に構成することができる。

上述した固体電解質５においては、溶媒を含有する電解質組成物の代わりにイオン性液体、すなわち溶融塩を用いることによって、蒸気圧を持たないゲル状電解質を構成することもできる。

次に、本発明に係る他の固体電解質および光電変換素子、ならびにその製造法について詳細に説明する。図２は、本発明を適用して構成した他の色素増感太陽電池の構成を示す断面図である。図２において色素増感太陽電池１１は、透明基板２と、透明電極３と、半導体層４と、固体電解質１５と、塩化白金処理した白金層６と、透明電極７と、透明基板８とを備えて構成される。なお、色素増感太陽電池１１において上述した色素増感太陽電池１と同じ部材に関しては、図１と同じ符号を付すことで詳細な説明は省略し、色素増感太陽電池１１が色素増感太陽電池１と異なる部分、具体的には、固体電解質１５についてのみ説明する。

固体電解質１５は、キャリア移動層となるゲル状電解質からなるものであり、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させ、その重合体を架橋マトリクスとすることを特徴としている。そして、固体電解質１５は、レドックス対を含有するイオン性液体と３ｗｔ％～５０ｗｔ％の上記架橋マトリクスから構成されている。したがっ

て、この色素増感太陽電池においては、電解質層にゲル状電解質からなる固体電解質１５を用いることにより、電解液を用いた場合に生じる液漏れや揮発による電解質層の減少が防止され、電池特性、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現されている。

ここで、第一の化合物または第二の化合物のどちらか一方はエーテル、エステル、カーボネート、アルキル、パーフルオロカーボン、ニトリル、３級アミンなどを主鎖および側鎖に有することが好ましい。第一の化合物におけるイソシアネート基の数は２個以上が好ましいが、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数が２個である場合は、第一の化合物においてイソシアネート基は３個以上必要である。同様に、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数は２個以上が好ましいが、第一の化合物におけるイソシアネート基の数が２個である場合は、第二の化合物における活性水素を有する求核基は３個以上必要である。

また、それぞれ異なる骨格の化合物を単独、または２種類以上混合して用いることもできる。第一の化合物を具体的に例示すると、２，４－ジイソシアン酸トリレン、４，４'－ジフェニルメタンジイソシアン酸、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸イソホロン、水添４，４'－ジフェニルメタンジイソシアン酸、ジイソシアン酸ヘキサメチレンの三量体、イソシアネートエチルメタクリレートの重合体等が挙げられる。耐光性を向上させるためには、第一の化合物として脂肪族イソシアネート化合物を選択することが好ましく、これらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。

また、第二の化合物を具体的に例示すると、ジオール、トリオール、テトラオールなどのポリオール化合物、同様にジアミン、トリアミン、テトラアミンなどのポリアミン化合物、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸等のポリカルボン酸等が挙げられ、これらを単独もし

くは２種類以上混合して用いることができる。

また、重付加反応を効率よく進行させるために触媒を用いても構わない。触媒としては、一般的にはジブチル錫ジラウリン酸等の錫系触媒、アミン系触媒等、ポリウレタン合成用に知られている公知のものを使用することができるが、これらに限定される物ではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。また、触媒を使用する場合の触媒の添加量は１ｗｔ％以下であり、好ましくは０．１ｗｔ％以下である。

イオン性液体としては、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が、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。イオン性液体の融点は１００℃以下であることが好ましく、より好ましくは８０℃以下であり、特に好ましくは６０℃以下である。

ここで、ゲル状電解質におけるイオン性液体の占める比率が高くなるにしたがってイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下する。また、逆にゲル状電解質におけるイオン性液体の占める比率が少なくなるにしたがって機械的強度は大きくなるがイオン導電率は低下する。このため、ゲル状電解質におけるイオン性液体の比率は、５０ｗｔ％～９７ｗｔ％が好ましく、８０ｗｔ％～９５ｗｔ％がより好ましい。

本発明のゲル状電解質に用いるレドックス対は、I_2とイオン性液体のヨウ化物の組み合わせ、Br_2とイオン性液体の臭化物の組み合わせ等が好適であり、特にI_2とイオン性液体との組み合わせが好ましい。レドックス種の濃度は、電解質全体に対して０．１ｗｔ％～２０ｗｔ％であることが好ましく、より好ましくは０．２ｗｔ％～５ｗｔ％である。

また、イオン性液体の対アニオンは上記以外の物も使用可能であり、この場合は、Ｃｌ－、Ｂｒ－等のハロゲンイオン、ＮＳＣ－、BF_4－、

PF_6－、ClO_4－、$(CF_3SO_2)_2N$－、$(CF_3CF_2SO_2)_2N$－、CF_3SO_3－、CF_3COO－、Ph_4B－、$(CF_3SO_2)_3C$－、$F(HF)_n$等が挙げられ、この中でも$(CF_3SO_2)_2N$－、またはBF_4－が好ましい。

また、この場合のレドックス対は、金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物の組み合わせ、Br_2と金属臭化物あるいは有機臭化物の組み合わせのほか、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キノンなどを用いることができる。

上記金属化合物のカチオンとしてはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｓ等が、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の４級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。この中でも、I_2とイミダゾリウムヨーダイド等の４級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。

また、電解質塩の濃度はイオン性液体に対して０．０５Ｍ～５Ｍが好ましく、より好ましくは０．２Ｍ～１Ｍである。I_2やBr_2の濃度は０．０００５Ｍ～１Ｍが好ましく、より好ましくは０．００１Ｍ～０．１Ｍである。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目的で４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンやカルボン酸など各種添加剤を加えることもできる。

以上のように構成された固体電解質１５は、ゲル状電解質からなるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性の高い電解質である。

また、この固体電解質１５のマトリクスポリマーは、上述した第一の

化合物と第二の化合物とが重付加反応した重合体であり化学架橋しているため熱によって液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れている。

また、この固体電解質１５は、流動性がある重合前の状態で固体電解質形成面、すなわち電極面に接触し、その後重合してなることより、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされるため、良好な導電特性を有する。

また、この固体電解質１５は、上述した第一の化合物と第二の化合物とが重付加反応により重合して形成されることより、重合に際して熱や活性光線を用いる必要がない。このため、形成時の熱や活性光線により電解質組成物が劣化することがなく良好な導電特性を備えた電解質が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

また、この固体電解質１５は、重付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に作製することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで形成することができるため、ヨウ素レドックス対を利用する光電変換素子等に好適である。

また、以上のような色素増感太陽電池１１は、次にようにして作製することができる。

まず、透明基板２の一主面に透明電極３を形成し、該透明電極３上に色素を担持させた半導体層４を形成して半導体電極を構成する。また、透明基板８の一主面に透明電極７を形成し、該透明電極７上に塩化白金処理した白金層６を形成する。そして、色素を担持させた半導体層４と白金層６とを向かい合わせ、半導体電極と対向電極とが接しないように、透明基板２及び透明基板７の側面を封止する。このとき、半導体電極と

対向電極との距離に特に制限はないが、通常は１μm～１００μmであり、より好ましくは１μm～３０μmである。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。

また、封止方法も特に制限はないが、耐光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、例えばエポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、エチレンビニルアセテート（ＥＶＡ）、セラミック、熱融着フィルム等を用いることができる。また、本発明の光電変換素子にはゲル化前の溶液を注液する注入口が必要であるが、色素を担持した半導体層４およびそれに対向する部分の対向電極上でなければ注入口の場所は特に限定されるものではなく、任意の場所に設けることができる。

次に、ゲル状電解質１５の前駆体となる混合溶液を調製する。まず、レドックス対を含むイオン性液体にイソシアネート基を２個以上有する第一の化合物を溶解させる。次いで、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物を溶解させてゲル化前の混合溶液を調製する。このとき、溶解させる順番に特に制限はないが、第一の化合物と第二の化合物を直接混合すると、急激に反応が起こり、そのまま固体化してしまう虞があるため好ましくない。

次に混合溶液を上記において組み立てた色素増感太陽電池１１に注液する。混合溶液の注液方法に特に制限はないが、これらの化合物を完全に溶解した後、予め封止され混合溶液の注入口が開けられた色素増感太陽電池１１の内部に注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に混合溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧下で混合溶液の注入を行うこともできる。完全に混合溶液が注入された後、注入口に残ったゲル化前の混合溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はなく、必要であればガラス板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。

ゲル化前の混合溶液を色素増感太陽電池１１へ導入した後は、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物との重付加反応による重合が完了するまで静置することが好ましい。静置する時間に特に制限はないが、通常、色素増感太陽電池１１内へ導入した混合溶液の流動性が完全に無くなり、ゲル化が完了するまでの時間は１分～４８時間程度である。なお、この時間は第一の化合物、第二の化合物の選択、イオン性液体の選択等の諸条件によって変化することもある。また、静置する雰囲気温度に特に制限はないが、通常は０℃～１００℃であり、色素や電解質への影響を抑えるためには０℃～６０℃とすることが好ましい。

以上のようにして色素増感太陽電池１１を作製することができる。

以上のように構成された色素増感太陽電池１１においては、上述した固体電解質１５を備えるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池１１においては、固体電解質１５のマトリクスポリマーが、上述したように第一の化合物と第二の化合物とが重付加反応した重合体からなり化学架橋してなるため、熱によって固体電解質１５が液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、色素増感太陽電池において固体電解質を用いる場合、予め固体電解質を形成し、該固体電解質を半導体層に密着させて色素増感太陽電池を構成すると、半導体層及び固体電解質はすでに形状、すなわち表面形状が固化したもの同士が当接されることとなるため、半導体層と固体電解質との密着性は良くなく、したがって、半導体層と固体電解質との接触が不十分となるため光電変換効率が低下するという問題が生じる。

しかし、この色素増感太陽電池１１においては、固体電解質１５が、

流動性がある重合前の状態で該色素増感太陽電池内に導入され、その後重合して形成されるため、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、半導体層４の半導体微粒子や対向電極である白金層６と固体電解質１５との密着性を高くすることができ、半導体層４と固体電解質１５との接触を十分に確保することが可能となるため固体電解質１５と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池１１においては、固体電解質１５が、上述したように重付加反応により重合させて形成されることより、熱や活性光線の使用が不要である。したがって、固体電解質形成時の熱や活性光線の使用による電解質組成物の劣化がないため、良好な光電変換特性を備えた光電変換素子が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

また、この色素増感太陽電池１１においては、固体電解質１５が重付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に固体電解質１５を形成することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで固体電解質１５を形成することができる。したがって、この色素増感太陽電池１１によれば、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池を簡便、且つ確実に構成することができる。

次に、本発明に係る他の固体電解質および光電変換素子、ならびにその製造法について詳細に説明する。図３は、本発明を適用して構成した他の色素増感太陽電池の構成を示す断面図である。図３において色素増感太陽電池２１は、透明基板２と、透明電極３と、半導体層４と、固体電解質２５と、塩化白金処理した白金層６と、透明電極７と、透明基板８とを備えて構成される。なお、色素増感太陽電池２１において上述し

た色素増感太陽電池１と同じ部材に関しては、図１と同じ符号を付すことで詳細な説明は省略し、色素増感太陽電池２１が色素増感太陽電池１と異なる部分、具体的には、固体電解質２５についてのみ説明する。

固体電解質２５は、キャリア移動層となるゲル状電解質または完全固体電解質からなるものであり、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させ、その重合体を架橋マトリクスとすることを特徴としている。したがって、この色素増感太陽電池においては、このような電解質層にゲル状電解質または完全固体電解質からなる固体電解質２５を用いることにより、電解液を用いた場合に生じる液漏れや揮発による電解質層の減少が防止され、電池特性、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現されている。

ここで、第一の化合物の不飽和二重結合は、α，β－不飽和カルボニル基、α，β－不飽和スルホニル基、α，β－不飽和ニトリル基が好ましく、その中でもα，β－不飽和カルボニル基がより好適である。また、第一の化合物、第二の化合物ともにエーテル、エステル、カーボネート、アルキル、パーフルオロカーボン、ニトリル、３級アミンなどを主鎖および側鎖に有することが好ましい。第一の化合物における不飽和二重結合の数は２個以上が好ましいが、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数が２個である場合は、第一の化合物における不飽和二重結合は３個以上必要である。同様に、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数は２個以上が好ましいが、第一の化合物における不飽和二重結合の数が２個である場合は、第二の化合物における活性水素を有する求核基の３個以上必要である。

また、それぞれ異なる骨格の化合物を単独、または２種類以上混合して用いることもできる。

上記固体電解質２５がゲル状電解質の場合、該ゲル状電解質は溶媒を含有する電解質組成物と、上記架橋マトリクスから構成され、該架橋マトリクスのゲル状電解質に占める割合は３ｗｔ％～５０ｗｔ％である。電解質組成物を構成する溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、エステル類、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、炭化水素等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。また、この中でも非プロトン性非水溶媒がより好ましい。

ここで、ゲル状電解質における電解質組成物の占める比率が高くなるにしたがってイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下する。また、逆にゲル状電解質における電解質組成物の占める比率が少なくなるにしたがって機械的強度は大きくなるがイオン導電率は低下する。このため、ゲル状電解質における電解質組成物の比率は、５０ｗｔ％～９７ｗｔ％が好ましく、８０ｗｔ％～９５ｗｔ％がより好ましい。

ゲル状電解質に用いる電解質は、I_2と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物の組み合わせ、Br_2と金属臭化物あるいは有機臭化物の組み合わせの他、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キノンなどを用いることができる。

上記金属化合物のカチオンとしてはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｓ等が、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウ

ム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の４級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。

この中でも、I_2とＬｉＩやイミダゾリウムヨーダイド等の４級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は、溶媒に対して０．０５Ｍ～５Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．２Ｍ～１Ｍである。I_2やBr_2の濃度は０．０００５Ｍ～１Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．００１Ｍ～０．１Ｍである。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目的で４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンやカルボン酸など各種添加剤を加えることもできる。

また、上記固体電解質２５が完全固体電解質である場合、該完全固体電解質はヨウ素レドックスを含有する上記架橋マトリクスから構成される。電解質は、I_2と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物の組み合わせ、Br_2と金属臭化物あるいは有機臭化物の組み合わせのほか、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キノンなどを用いることができる。

上記金属化合物のカチオンとしてはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｓ等が、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の４級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。この中でも、I_2とＬｉＩやイミダゾリウムヨーダイド等の４級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は、モノマーに対して０．０５Ｍ～５Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．２Ｍ～１Ｍである。ま

た、I_2やBr_2の濃度は、０．０００５Ｍ～１Ｍが好ましく、さらに好ましくは０．００１Ｍ～０．１Ｍである。

以上のように構成された固体電解質２５は、ゲル状電解質もしくは完全固体電解質からなるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性の高い電解質である。

また、この固体電解質２５のマトリクスポリマーは、上述した第一の化合物と第二の化合物とがマイケル付加反応した重合体であり化学架橋しているため熱によって液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れている。

また、この固体電解質２５は、流動性がある重合前の状態で固体電解質形成面、すなわち電極面に接触し、その後重合してなることより、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、固体電解質２５と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされるため、良好な導電特性を有する。

また、この固体電解質２５は、上述した第一の化合物と第二の化合物とがマイケル付加反応により重合して形成されることより、重合に際して熱や活性光線を用いる必要がない。このため、形成時の熱や活性光線により電解質組成物が劣化することがなく良好な導電特性を備えた電解質が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

また、この固体電解質２５は、マイケル付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に作製することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで形成することができるため、ヨウ素レドックス対を利用する光電変換素子等に好適である。

また、以上のような色素増感太陽電池２１は、次にようにして作製す

ることができる。

まず、透明基板２の一主面に透明電極３を形成し、該透明電極３上に色素を担持させた半導体層４を形成して半導体電極を構成する。また、透明基板８の一主面に透明電極７を形成し、該透明電極７上に塩化白金処理した白金層６を形成する。そして、色素を担持させた半導体層４と白金層６とを向かい合わせ、半導体電極と対向電極とが接しないように、透明基板２及び透明基板７の側面を封止する。このとき、半導体電極と対向電極との距離に特に制限はないが、通常は１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは１μｍ～３０μｍである。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。

また、封止方法も特に制限はないが、耐光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、例えばエポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、エチレンビニルアセテート（ＥＶＡ）、セラミック、熱融着フィルム等を用いることができる。また、本発明の光電変換素子にはゲル化前の溶液を注液する注入口が必要であるが、色素を担持した半導体層４およびそれに対向する部分の対向電極上でなければ注入口の場所は特に限定されるものではなく、任意の場所に設けることができる。

次に、ゲル状電解質２５の前駆体となる混合溶液を調製する。まず、電解質組成物である電解液に不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物を溶解させる。次いで、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物を溶解させる。この第二の化合物の持つ活性水素を有する求核基は炭酸エステル類、ラクトン類と反応し不活性化するため、電解液を構成する溶媒にエステル類、炭酸エステル類、ラクトン類を用いる場合には必ず第一の化合物を先に溶解させ、次に第二の化合物を溶解させる必要がある。

次に混合溶液を上記において組み立てた色素増感太陽電池２１に注

液する。混合溶液の注液方法に特に制限はないが、これらの化合物を完全に溶解した後、予め封止され混合溶液の注入口が開けられた色素増感太陽電池２１の内部に注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に混合溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧下で混合溶液の注入を行うこともできる。完全に混合溶液が注入された後、注入口に残ったゲル化前の混合溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はなく、必要であればガラス板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。

ゲル化前の混合溶液を色素増感太陽電池２１へ導入した後は、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とのマイケル付加反応による重合が完了するまで静置することが好ましい。静置する時間に特に制限はないが、通常、色素増感太陽電池２１内へ導入した前駆体溶液の流動性が完全に無くなり、ゲル化が完了するまでの時間は１分～４８時間程度である。なお、この時間は第一の化合物、第二の化合物の選択、電解質の選択、溶媒の選択等の諸条件によって変化することもある。また、静置する雰囲気温度に特に制限はないが、通常は０℃～１００℃であり、色素や電解質への影響を抑えるためには０℃～６０℃とすることが好ましい。

以上のように構成された色素増感太陽電池２１においては、上述した固体電解質２５を備えるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池２１においては、固体電解質２５のマトリクスポリマーが、上述したように第一の化合物と第二の化合物とがマイケル付加反応した重合体からなり化学架橋してなるため、熱によって固体電解質２５が液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、色素増感太陽電池において固体電解質を用いる場合、予め固体電解質を形成し、該固体電解質を半導体層に密着させて色素増感太陽電池を構成すると、半導体層及び固体電解質はすでに形状、すなわち表面形状が固化したもの同士が当接されることとなるため、半導体層と固体電解質との密着性は良くなく、したがって、半導体層と固体電解質との接触が不十分となるため光電変換効率が低下するという問題が生じる。

しかし、この色素増感太陽電池２１においては、固体電解質２５が、流動性がある重合前の状態で該色素増感太陽電池内に導入され、その後重合して形成されるため、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、半導体層４の半導体微粒子や対向電極である白金層６と固体電解質２５との密着性を高くすることができ、半導体層４と固体電解質２５との接触を十分に確保することが可能となるため固体電解質２５と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池２１においては、固体電解質２５が、上述したようにマイケル付加反応により重合させて形成されることより、熱や活性光線の使用が不要である。したがって、固体電解質形成時の熱や活性光線の使用による電解質組成物の劣化がないため、良好な光電変換特性を備えた光電変換素子が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

また、この色素増感太陽電池２１においては、固体電解質２５がマイケル付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に固体電解質２５を形成することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで固体電解質２５を形成することができる。したがって、この色素増感太陽電池２１によれば、良好な光電変

換特性を備えた色素増感太陽電池を簡便、且つ確実に構成することができる。

また、上述したマイケル付加反応を利用した固体電解質においては、溶媒を含有する電解質組成物の代わりにイオン性液体、すなわち溶融塩を用いることによって、蒸気圧を持たないゲル状電解質を構成することもできる。

次に、本発明に係る他の固体電解質および光電変換素子、ならびにその製造法について詳細に説明する。図４は、本発明を適用して構成した他の色素増感太陽電池の構成を示す断面図である。図４において色素増感太陽電池３１は、透明基板２と、透明電極３と、半導体層４と、固体電解質３５と、塩化白金処理した白金層６と、透明電極７と、透明基板８とを備えて構成される。なお、色素増感太陽電池３１において上述した色素増感太陽電池１と同じ部材に関しては、図１と同じ符号を付すことで詳細な説明は省略し、色素増感太陽電池３１が色素増感太陽電池１と異なる部分、具体的には、固体電解質３５についてのみ説明する。

固体電解質３５は、キャリア移動層となるゲル状電解質からなるものであり、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させ、その重合体を架橋マトリクスとすることを特徴としている。そして、固体電解質３５は、レドックス対を含有するイオン性液体と３ｗｔ％～５０ｗｔ％の上記架橋マトリクスから構成されている。したがって、この色素増感太陽電池においては、電解質層にゲル状電解質からなる固体電解質３５を用いることにより、電解液を用いた場合に生じる液漏れや揮発による電解質層の減少が防止され、電池特性、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現されている。

ここで、第一の化合物の不飽和二重結合は、α，β－不飽和カルボニ

ル基、α，β－不飽和スルホニル基、α，β－不飽和ニトリル基が好ましく、その中でもα，β－不飽和カルボニル基がより好適である。また、第一の化合物、第二の化合物ともにエーテル、エステル、カーボネート、アルキル、パーフルオロカーボン、ニトリル、３級アミンなどを主鎖および側鎖に有することが好ましい。第一の化合物における不飽和二重結合の数は２個以上が好ましいが、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数が２個である場合は、第一の化合物における不飽和二重結合は３個以上必要である。同様に、第二の化合物における活性水素を有する求核基の数は２個以上が好ましいが、第一の化合物における不飽和二重結合の数が２個である場合は、第二の化合物における活性水素を有する求核基の３個以上必要である。

また、それぞれ異なる骨格の化合物を単独、または２種類以上混合して用いることもできる。

イオン性液体としては、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が、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。イオン性液体の融点は１００℃以下であることが好ましく、より好ましくは８０℃以下であり、特に好ましくは６０℃以下である。

ここで、ゲル状電解質におけるイオン性液体の占める比率が高くなるにしたがってイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下する。また、逆にゲル状電解質におけるイオン性液体の占める比率が少なくなるにしたがって機械的強度は大きくなるがイオン導電率は低下する。このため、ゲル状電解質におけるイオン性液体の比率は、５０ｗｔ％～９７ｗｔ％が好ましく、８０ｗｔ％～９５ｗｔ％がより好ましい。

本発明のゲル状電解質に用いるレドックス対は、I_2とイオン性液体のヨウ化物の組み合わせ、Br_2とイオン性液体の臭化物の組み合わせ

等が好適であり、特にI_2とイオン性液体との組み合わせが好ましい。レドックス種の濃度は、電解質全体に対して０．１ｗｔ％～２０ｗｔ％であることが好ましく、より好ましくは０．２ｗｔ％～５ｗｔ％である。

また、イオン性液体の対アニオンが上記以外の物も使用可能であり、この場合は、Ｃｌ－、Ｂｒ－等のハロゲンイオン、ＮＳＣ－、BF_4－、PF_6－、ClO_4－、$(CF_3SO_2)_2N$－、$(CF_3CF_2SO_2)_2N$－、CF_3SO_3－、CF_3COO－、Ph_4B－、$(CF_3SO_2)_3C$－、Ｆ（ＨＦ）ｎ等が挙げられ、この中でも$(CF_3SO_2)_2N$－、またはBF_4－が好ましい。

また、この場合のレドックス対は、金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物の組み合わせ、Br_2と金属臭化物あるいは有機臭化物の組み合わせのほか、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キノンなどを用いることができる。

上記金属化合物のカチオンとしてはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｓ等が、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類等の４級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、またこれらを単独もしくは２種類以上混合して用いることができる。この中でも、I_2とイミダゾリウムヨーダイド等の４級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。

また、電解質塩の濃度はイオン性液体に対して０．０５Ｍ～５Ｍが好ましく、より好ましくは０．２Ｍ～１Ｍである。I_2やBr_2の濃度は０．０００５Ｍ～１Ｍが好ましく、より好ましくは０．００１Ｍ～０．１Ｍである。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目的で４－ｔｅｒｔ－

ブチルピリジンやカルボン酸など各種添加剤を加えることもできる。

以上のように構成された固体電解質３５は、ゲル状電解質からなるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性の高い電解質である。

また、この固体電解質３５のマトリクスポリマーは、上述した第一の化合物と第二の化合物とがマイケル付加反応した重合体であり化学架橋しているため熱によって液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れている。

また、この固体電解質３５は、流動性がある重合前の状態で固体電解質形成面、例えば電極面に接触し、その後重合してなることより、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされるため、良好な導電特性を有する。

また、この固体電解質３５は、上述した第一の化合物と第二の化合物とがマイケル付加反応により重合して形成されることより、重合に際して熱や活性光線を用いる必要がない。このため、形成時の熱や活性光線により電解質組成物が劣化することがなく良好な導電特性を備えた電解質が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

また、この固体電解質３５は、マイケル付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に作製することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで形成することができるため、ヨウ素レドックス対を利用する光電変換素子等に好適である。

また、以上のような色素増感太陽電池３１は、次にようにして作製することができる。

まず、透明基板２の一主面に透明電極３を形成し、該透明電極３上に色素を担持させた半導体層４を形成して半導体電極を構成する。また、透明基板８の一主面に透明電極７を形成し、該透明電極７上に塩化白金処理した白金層６を形成する。そして、色素を担持させた半導体層４と白金層６とを向かい合わせ、半導体電極と対向電極とが接しないように、透明基板２及び透明基板７の側面を封止する。このとき、半導体電極と対向電極との距離に特に制限はないが、通常は１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは１μｍ～３０μｍである。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。

また、封止方法も特に制限はないが、耐光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、例えばエポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、エチレンビニルアセテート（ＥＶＡ）、セラミック、熱融着フィルム等を用いることができる。また、本発明の光電変換素子にはゲル化前の溶液を注液する注入口が必要であるが、色素を担持した半導体層４およびそれに対向する部分の対向電極上でなければ注入口の場所は特に限定されるものではなく、任意の場所に設けることができる。

次に、ゲル状電解質の前駆体となる混合溶液を調製する。まず、レドックス対を含むイオン性液体に不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物を溶解させる。次いで、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物を溶解させてゲル化前の混合溶液を調製する。このとき、溶解させる順番に特に制限はないが、第一の化合物と第二の化合物を直接混合すると、急激に反応が起こり、そのまま固体化してしまう虞があるため好ましくない。

次に混合溶液を上記において組み立てた色素増感太陽電池３１に注液する。混合溶液の注液方法に特に制限はないが、これらの化合物を完全に溶解した後、予め封止され混合溶液の注入口が開けられた色素増感太

陽電池３１の内部に注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に混合溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧下で混合溶液の注入を行うこともできる。完全に混合溶液が注入された後、注入口に残ったゲル化前の混合溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はなく、必要であればガラス板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。

ゲル化前の混合溶液を色素増感太陽電池３１へ導入した後は、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とのマイケル付加反応による重合が完了するまで静置することが好ましい。静置する時間に特に制限はないが、通常、色素増感太陽電池３１内へ導入した混合溶液の流動性が完全に無くなり、ゲル化が完了するまでの時間は１分～４８時間程度である。なお、この時間は第一の化合物、第二の化合物の選択、イオン性液体の選択等の諸条件によって変化することもある。また、静置する雰囲気温度に特に制限はないが、通常は０℃～１００℃であり、色素や電解質への影響を抑えるためには０℃～６０℃とすることが好ましい。

以上のようにして色素増感太陽電池３１を作製することができる。

以上のように構成された色素増感太陽電池３１においては、上述した固体電解質３５を備えるため、電解液の液漏れ、電解液の揮発による特性の低下等がなく、信頼性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池３１においては、固体電解質３５のマトリクスポリマーが、上述したように第一の化合物と第二の化合物とがマイケル付加反応した重合体からなり化学架橋してなるため、熱によって固体電解質３５が液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れた色素増感太陽電池が実現される。

また、色素増感太陽電池において固体電解質を用いる場合、予め固体

電解質を形成し、該固体電解質を半導体層に密着させて色素増感太陽電池を構成すると、半導体層及び固体電解質はすでに形状、すなわち表面形状が固化したもの同士が当接されることとなるため、半導体層と固体電解質との密着性は良くなく、したがって、半導体層と固体電解質との接触が不十分となるため光電変換効率が低下するという問題が生じる。

しかし、この色素増感太陽電池３１においては、固体電解質３５が、流動性がある重合前の状態で該色素増感太陽電池内に導入され、その後重合して形成されるため、電極面細孔内部への電解質の含侵が十分になされ、また、半導体層４の半導体微粒子や対向電極である白金層６と固体電解質３５との密着性を高くすることができ、半導体層４と固体電解質３５との接触を十分に確保することが可能となるため固体電解質３５と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池が実現される。

また、この色素増感太陽電池３１においては、固体電解質３５が、上述したようにマイケル付加反応により重合させて形成されることより、熱や活性光線の使用が不要である。したがって、固体電解質形成時の熱や活性光線の使用による電解質組成物の劣化がないため、良好な光電変換特性を備えた光電変換素子が実現されており、また、製造工程が簡単であり生産性に優れる。

また、この色素増感太陽電池３１においては、固体電解質３５がマイケル付加反応により形成されラジカル重合法によらないため、ラジカル重合法においてはヨウ素が重合禁止剤として働くヨウ素を電解質組成物に含む場合においても容易に固体電解質３５を形成することができ、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで固体電解質３５を形成することができる。したがって、この色素増感太陽電池３１によれば、良好な光電変換特性を備えた色素増感太陽電池を簡便、且つ確実に構成することがで

きる。

なお、本発明に係る光電変換素子は上記の構成に限定されるものではなく、用途に応じて様々な形状で作製することが可能である。

＜実施例＞

以下、具体的な実験結果に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

＜実験１＞

実験１では、本発明に係るゲル状電解質を備える光電変換素子について検討した。

［実施例１］

実施例１では、本発明に係る光電変換素子として色素増感太陽電池素子を以下のようにして作製した。まず、TiO_2ペーストを作製した。TiO_2ペーストの作製は「色素増感太陽電池の最新技術」（シーエムシー）を参考に行った。まず、１２５ｍｌのチタンイソプロポキシドを、７５０ｍｌの０．１Ｍ硝酸水溶液に室温で撹拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了した後、８０℃の恒温槽に移し、８時間撹拌することにより白濁した半透明のゾル溶液を得た。

次に、このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルターでろ過した後、７００ｍｌにメスアップした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、２２０℃で１２時間水熱処理を行った後、１時間超音波処理による分散処理を施した。

次いで、この溶液をエバポレーターにより４０℃で濃縮し、TiO_2の含有量が１１ｗｔ％になるように調製した。そして、この濃縮ゾル溶液に分子量が５０万のポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）を添加し、遊星ボールミルで均一に混合することにより、増粘したTiO_2ペーストを得た。

次に、得られたTiO_2ペーストを、透明電極としてのシート抵抗が

１０Ω／□であるフッ素ドープ導電性ガラス基板に、１ｃｍ×１ｃｍの大きさでスクリーン印刷法により塗布した後、４５０℃に３０分間保持してTiO_2を導電性ガラス上に焼結して半導体層を形成した。

次いで、０．５ｍＭのシスービス（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）二水和物および２０ｍＭのデオキシコール酸を溶解した脱水エタノール溶液に１２時間浸漬させ、半導体層に色素を吸着させた。そして４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンのエタノール溶液、脱水エタノールの順で洗浄し、暗所で乾燥させることにより半導体電極を得た。

次に、予め直径１ｍｍの注液口が開けられたシート抵抗が１０Ω／□のフッ素ドープ導電性ガラス基板に白金を１００ｎｍスパッタし、その上に塩化白金酸のエタノール溶液を数滴垂らし、４５０℃に加熱して対向電極を作製した。

そして、上記のように作製した半導体電極の半導体層と対向電極の白金面とを対向させ、該二電極が接触しないように２０μｍ厚の熱融着フィルムによって封止することにより色素増感太陽電池素子を構成した。

また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを重量比で１：１に混合した溶媒３ｇにヨウ化リチウム（ＬｉＩ）０．２ｇ、１－プロピル－２．３－ジメチルイミダゾリウムヨーダイド０．４７９ｇ、ヨウ素（I_2）０．０３８１ｇ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン０．２ｇを溶解させて電解質組成物である電解液を調製した。

次いで、上記電解液に触媒のジブチル錫ジラウリン酸を１００ｐｐｍ添加した後、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物としてポリオキシエチレングリセリン（分子量１２００）を混合し、次いでイソシアネート基を２個以上有する第一の化合物としてトリレンジイソシアネートを混合して混合容液を調製した。混合比はイソシアネート

基と活性水素を有する求核基とのモル比で１：１であり、ポリオキシエチレングリセリンとトリレンジイソシアネートとの合計量が電解液に対して６ｗｔ％になるように混合した。

そして、上記混合溶液を、予め準備した色素増感太陽電池素子の注液口に数滴垂らし、減圧することで色素増感太陽電池素子内部に注液し、注液口を熱融着フィルムおよびガラス板で封止した。注液後、この色素増感太陽電池素子を８０℃の温度で３０分間静置することにより、電解質組成物がゲル化されてなるゲル状電解質を備えた色素増感太陽電池素子を得た。

［実施例２］

第二の化合物としてポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量１６００）を用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例３］

第一の化合物としてジイソシアン酸ヘキサメチレンを用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例４］

第一の化合物としてジイソシアン酸イソホロンを用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５］

第二の化合物としてグリセリンを用い、触媒を添加しないこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１］

電解質組成物である電解液に第一の化合物、第二の化合物及び触媒を混合せず、電解質層として電解液を用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２］

ポリエチレングリコールトリアクリレートを電解液に対して６ｗｔ％になるように混合し、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３］

ポリエチレングリコールジアクリレートを電解液に対して６ｗｔ％になるように混合し、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４］

実施例１と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５］

実施例２と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６］

実施例３と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例３と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例７］

実施例４と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例８］

実施例５と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

上記において作製した各実施例及び比較例における混合溶液の調製条件を表１に示す。

表 1

	第一の化合物	第二の化合物	触媒
実施例1	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例2	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量 1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例3	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例4	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例5	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし
比較例1	添加なし	添加なし	添加なし
比較例2	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例3	ポリエチレングリコールジアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例4	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例5	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量 1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例6	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例7	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例8	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし

以上のようにして作製した実施例１～実施例５、及び比較例１～比較８の色素増感太陽電池について光電変換効率の評価を行った。光電変換効率は、以下のようにして測定した。

光電変換効率の測定　光電変換効率の測定は、各色素増感太陽電池における半導体電極側のフッ素ドープ導電性ガラス基板と対向電極側のフッ素ドープ導電性ガラス基板とにそれぞれワニロクリップを接続し、色

素増感太陽電池に疑似太陽光（ＡＭ１．５、１００ｍＷ／ｃｍ^2）を照射して発生した電流を電流電圧測定装置にて測定することにより行った。その結果を表２に示す。

表２

	ゲル化	光電変換効率（％）
実施例１	○	７．９
実施例２	○	７．７
実施例３	○	７．９
実施例４	○	７．８
実施例５	○	７．５
比較例１	―	８．２
比較例２	×	４．５＊１
比較例３	×	４．７＊１
比較例４	○	５．６
比較例５	○	５．６
比較例６	○	５．５
比較例７	○	５．４
比較例８	○	５．３

＊１　ゲル化していないため、参考値

また、光電変換効率測定後の各色素増感太陽電池を分解し、内部の電解質部分を取り出して電解質のゲル化の有無を目視によって確認した。その結果を表２に合わせて示す。なお、表２において○はゲル化していることを示し、×はゲル化していないことを示す。

表２より、従来のラジカル重合法を用いた比較例２および比較例３に

おいては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されていないことが判る。一方、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させた実施例１～実施例５においては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されており、ゲル状電解質が得られていることが判る。

このことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させることにより、電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化させることが可能であり、ゲル状電解質が得られることが判る。

また、実施例１～実施例５と比較例１とを比較することにより、本発明を適用したゲル状電解質を備える色素増感太陽電池は、電解液を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率を示しており、優れた色素増感太陽電池が実現されているといえる。

また、表２より、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させることにより予め半導体層上にゲル状電解質を形成し、該ゲル状電解質に対向電極を重ね合わせて色素増感太陽電池を構成した比較例４～比較例８は、ゲル状電解質が得られているものの、電解液を用いて構成した色素増感太陽電池と比べて光電変換効率が大幅に低下していることが判る。これは、予めゲル化させて形成したゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が悪く、抵抗が大きくなっているためと考えられる。

一方、本発明を適用してイソシアネート基を２個以上有する第一の化

合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内において重付加反応により重合させてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化している実施例１～実施例５においては、電解液を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率が得られていることが判る。これは、混合溶液が電極表面に接触した状態でゲル化されることにより、ゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、抵抗が小さくなるためと考えられる。

これらのことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内において重付加反応により重合させることで色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで電解質組成物をゲル化してゲル状電解質を作製することが可能であり、該ゲル状電解質を用いることにより良好な光電変換効率を備えた色素増感太陽電池が実現可能であるといえる。

＜実験２＞

実験２では、本発明に係る完全固体電解質を備える光電変換素子について検討した。

［実施例６］

実施例６では、混合溶液を以下のようにして調製したこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

<u>混合溶液の調製</u>　活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物としてポリオキシエチレングリセリン（分子量１２００）３ｇにヨウ化リチウム（ＬｉＩ）０．２ｇ、１－プロピル－２．３－ジメチルイミダゾリウムヨーダイド０．４７９ｇ、ヨウ素（I_2）０．０３８１ｇ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン０．２ｇを溶解させた後、触媒のジブチ

ル錫ジラウリン酸を１００ｐｐｍ添加した。

次いで、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物としてトリレンジイソシアネートを混合した。混合比はイソシアネート基と活性水素を有する求核基のモル比で１：１とした。以上により混合溶液を調製した。

［実施例７］

第二の化合物としてポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量１６００）を用いたこと以外は実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例８］

第一の化合物としてジイソシアン酸ヘキサメチレンを用いたこと以外は実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例９］

第一の化合物としてジイソシアン酸イソホロンを用いたこと以外は実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例１０］

第二の化合物としてグリセリンを用い、触媒を添加しないこと以外は実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例９］

ポリエチレングリコールトリアクリレートを用い、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合し、注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１０］

ポリエチレングリコールジアクリレートを用い、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０.１５ｗｔ％混合し、

注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１１］

実施例６と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１２］

実施例７と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例７と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１３］

実施例８と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例８と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１４］

実施例９と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート

（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例９と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例１５］

実施例１０と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例１０と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

上記において作製した各実施例及び比較例における混合溶液の調製条件を表３に示す。

表 3

	第一の化合物	第二の化合物	触媒
実施例 6	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 7	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量 1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 8	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 9	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 10	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし
比較例 9	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例 10	ポリエチレングリコールジアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例 11	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例 12	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量 1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例 13	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例 14	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例 15	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし

以上のようにして作製した実施例６～実施例１０、及び比較例９～比較例１５の色素増感太陽電池について上記と同様にして光電変換効率の評価を行った。その結果を表４に示す。

表４

	ゲル化	光電変換効率（％）
実施例６	○	１．５
実施例７	○	１．４
実施例８	○	１．５
実施例９	○	１．３
実施例１０	○	１．０
比較例９	×	０．５ *2
比較例１０	×	０．５ *2
比較例１１	○	０．７
比較例１２	○	０．７
比較例１３	○	０．７
比較例１４	○	０．６
比較例１５	○	０．５

＊２　固体化していないため参考値

また、光電変換効率測定後の各色素増感太陽電池を分解し、内部の電解質部分を取り出して電解質の完全固体化の有無を目視によって確認した。その結果を表４に合わせて示す。なお、表４において○は完全固体化していることを示し、×は完全固体化していないことを示す。

表４より、従来のラジカル重合法を用いた比較例９および比較例１０においては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化されていないことが判る。一方、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させた実施例６～実施例１０は、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化されており、完全固体電解質が得られていることが判る。

このことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させることにより、電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化させることが可能であり、完全固体電解質が得られることが判る。

そして、表４より、本発明を適用してイソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内において重付加反応により重合させてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化している実施例６～実施例１０は、予め半導体層上に完全固体電解質を形成して、該完全固体電解質に対向電極を重ね合わせて色素増感太陽電池を構成した比較例１１～比較例１５と比較して高い光電変換効率が得られていることが判る。

これは、実施例６～実施例１０では、混合溶液が電極表面に接触した状態で完全固体化されることにより、完全固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、抵抗が小さくなるため高い光電変

換効率が得られていると考えられる。一方、比較例１１～比較例１５では、予め完全固体化させて形成した完全固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が悪く、抵抗が大きくなっているため光電変換効率が低くなっていると考えられる。

これらのことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内において重付加反応により重合させることで電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化して完全固体電解質を作製することが可能であり、該完全固体電解質を用いることにより良好な光電変換効率を備えた色素増感太陽電池が実現可能であるといえる。

＜実験３＞

実験３では、本発明に係る他のゲル状電解質を備える光電変換素子について検討した。

［実施例２１］

実施例２１では、以下のようにして混合溶液を調製してゲル状電解質を作製したこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

まず、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム（以下、ＥＭＩと呼ぶことがある。）－ビス（トリフルオロメタンスルホン酸）イミド（ＴＦＳＩ）に１－プロピル－２．３－ジメチルイミダゾリウムヨーダイドを０．９Ｍ、ヨウ素（I_2）を３０ｍＭ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンを０．５Ｍ溶解させて、レドックス対を含むイオン性液体を調製した。

次いで、イオン性液体に触媒のジブチル錫ジラウリン酸を１００ｐｐｍ添加した後、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物としてポリオキシエチレングリセリン（分子量１２００）を混合し、さらにイソシアネート基を２個以上有する第一の化合物としてトリレンジイソシア

ネートを混合して混合溶液を調製した。混合比はイソシアネート基と活性水素を有する求核基のモル比で１：１であり、ポリオキシエチレングリセリンとトリレンジイソシアネートの合計量がイオン性液体に対して６ｗｔ％になるように混合した。

上記混合溶液を予め準備した素子の注液口に数滴垂らし、５０℃環境下で減圧することで素子内部に注液し、注液口を熱融着フィルムおよびガラス板で封止した。注液後、この素子を室温下で１２時間静置することにより、レドックス対を含有するイオン性液体がゲル化されてなるゲル状電解質を備えた色素増感太陽電池を得た。

［実施例２２］

第二の化合物としてポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量１６００）を用いたこと以外は実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２３］

第一の化合物としてジイソシアン酸ヘキサメチレンを用いたこと以外は実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２４］

第一の化合物としてジイソシアン酸イソホロンを用いたこと以外は実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２５］

第二の化合物としてグリセリンを用い、触媒を添加しないこと以外は実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２６］

イオン性液体にＥＭＩ－ヨーダイドを用い、レドックス種としてヨウ素（I_2）を３０ｍＭ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンを０．５Ｍ溶解させてレドックス対を含むイオン性液体を調製した以外は実施例２１と同様に

して色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２７］

第二の化合物としてポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量１６００）を用いたこと以外は実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２８］

第一の化合物としてジイソシアン酸ヘキサメチレンを用いたこと以外は実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例２９］

第一の化合物としてジイソシアン酸イソホロンを用いたこと以外は実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例３０］

第二の化合物としてグリセリンを用い、触媒を添加しないこと以外は実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２１］

イオン性液体に第一の化合物、第二の化合物及び触媒を混合しないこと以外は、実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２２］

イオン性液体に第一の化合物、第二の化合物及び触媒を混合しないこと以外は、実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２３］

実施例２１のイオン性液体に対してポリエチレングリコールトリアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２４］

実施例２１のイオン性液体に対してポリエチレングリコールジアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２５］

実施例２６のイオン性液体に対してポリエチレングリコールトリアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２６］

実施例２６のイオン性液体に対してポリエチレングリコールジアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２７］

実施例２１と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２８］

実施例２２と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２２と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例２９］

実施例２３と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２３と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３０］

実施例２４と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２４と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３１］

実施例２５と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は

実施例２５と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３２］

実施例２６と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３３］

実施例２７と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２７と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３４］

実施例２８と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２８と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３５］

実施例２９と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解

層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例２９と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例３６］

実施例３０と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例３０と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

上記において作製した各実施例及び比較例における混合溶液の調製条件を表５に示す。

表 5

	第一の化合物	第二の化合物	触媒
実施例 21	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 22	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 23	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 24	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 25	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし
実施例 26	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 27	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 28	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 29	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 30	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし
比較例 21	添加なし	添加なし	添加なし
比較例 22	添加なし	添加なし	添加なし
比較例 23	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例 24	ポリエチレングリコールジアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例 25	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
比較例 26	ポリエチレングリコールジアクリレート	——	tert-ブチルパーオキシピバレート
実施例 27	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 28	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 29	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 30	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
比較例 31	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし
比較例 32	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 33	2,4-ジイソシアン酸トリレン	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール（分子量1600）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 34	ジイソシアン酸ヘキサメチレン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 35	ジイソシアン酸イソホロン	ポリオキシエチレングリセリン（分子量 1200）	ジブチル錫ジラウリン酸
実施例 36	2,4-ジイソシアン酸トリレン	グリセリン	添加なし

以上のようにして作製した実施例２１～実施例３０、及び比較例２１～比較例３６の色素増感太陽電池について上記と同様にして光電変換効率の評価を行った。その結果を表６に示す。

表6

	ゲル化	光電変換効率(%)
実施例２１	○	１．３
実施例２２	○	１．４
実施例２３	○	１．３
実施例２４	○	１．２
実施例２５	○	１．０
実施例２６	○	１．３
実施例２７	○	１．３
実施例２８	○	１．２
実施例２９	○	１．２
実施例３０	○	０．９
比較例２１	×	１．５*3
比較例２２	×	１．３*3
比較例２３	×	０．７*3
比較例２４	×	０．６*3
比較例２５	×	０．４*3
比較例２６	×	０．４*3
比較例２７	○	０．８
比較例２８	○	０．８
比較例２９	○	０．７
比較例３０	○	０．７
比較例３１	○	０．５
比較例３２	○	０．７
比較例３３	○	０．７
比較例３４	○	０．６
比較例３５	○	０．６
比較例３６	○	０．５

＊3　ゲル化していないため参考値

また、光電変換効率測定後の各色素増感太陽電池を分解し、内部の電解質部分を取り出して電解質のゲル化の有無を目視によって確認した。その結果を表６に合わせて示す。なお、表６において○はゲル化していることを示し、×はゲル化していないことを示す。

表６より、従来のラジカル重合法を用いた比較例２３～比較例２６においては、レドックス対を含むイオン性液体が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されていないことが判る。一方、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させた実施例２１～実施例３０は、レドックス対を含むイオン性液体が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されており、ゲル状電解質が得られていることが判る。

このことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させることにより、レドックス対を含むイオン性液体を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化させることが可能であり、ゲル状電解質が得られることが判る。

また、実施例２１～実施例３０と、比較例２１および比較例２２とを比較することにより、本発明を適用したゲル状電解質を備える色素増感太陽電池は、レドックス対を含むイオン性液体を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率を示しており、優れた色素増感太陽電池が実現されているといえる。

また、表６より、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを重付加反応により重合させることにより予め半導体層上にゲル状電解質を形成し、

該ゲル状電解質に対向電極を重ね合わせて色素増感太陽電池を構成した比較例２７～比較例３６は、ゲル状電解質が得られているものの、レドックス対を含むイオン性液体を用いて構成した色素増感太陽電池と比べて光電変換効率が大幅に低下していることが判る。これは、予めゲル化させて形成したゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が悪く、抵抗が大きくなっているためと考えられる。

一方、本発明を適用してイソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内において重付加反応により重合させてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化している実施例２１～実施例３０においては、レドックス対を含むイオン性液体を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率が得られていることが判る。これは、混合溶液が電極表面に接触した状態でゲル化されることにより、ゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、抵抗が小さくなるためと考えられる。

これらのことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内において重付加反応により重合させることで、レドックス対を含むイオン性液体を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化させてゲル状電解質を作製することが可能であり、該ゲル状電解質を用いることにより良好な光電変換効率を備えた色素増感太陽電池が実現可能であるといえる。

＜実験４＞

実験４では、本発明に係る他のゲル状電解質を備える光電変換素子について検討した。

［実施例４１］

実施例４１では、混合溶液を以下のようにして調製したこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを重量比で１：１に混合した溶媒３ｇにヨウ化リチウム（ＬｉＩ）０．２ｇ、１－プロピル－２．３－ジメチルイミダゾリウムヨーダイド０．４７９ｇ、ヨウ素（I_2）０．０３８１ｇ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン０．２ｇを溶解させて電解質組成物である電解液を調製した。

そして、電解液に不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物としてポリエチレングリコールトリアクリレート（分子量３０００）を混合し、次いで活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物として４，４’－トリメチレンジピペリジンを混合して混合溶液を調製した。混合比は不飽和二重結合と活性水素を有する求核基のモル比で１：１であり、ポリエチレングリコールトリアクリレートと４，４’－トリメチレンジピピリジンの合計量が電解液に対して６ｗｔ％になるように混合した。

そして、上記混合溶液を予め準備した素子の注液口に数滴垂らし、減圧することで素子内部に注液し、注液口を熱融着フィルムおよびガラス板で封止した。注液後、この素子を室温下で１２時間静置することにより、電解質組成物がゲル化されてなるゲル状電解質を備えた色素増感太陽電池を得た。

［実施例４２］

第一の化合物としてポリエチレングリコールジアクリレートを用い、第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例４３］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いた

こと以外は実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例４４］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリアミンを用いたこと以外は実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例４５］

第二の化合物としてポリエチレンイミン（分子量６００）を用いたこと以外は実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４１］

電解質組成物である電解液に第一の化合物、第二の化合物を混合せず、電解質層として液状の電解質組成物を用いたこと以外は実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４２］

第一の化合物としてポリエチレングリコールトリアクリレートを電解液に対して６ｗｔ％になるように混合し、第二の化合物を混合せずにラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４３］

第一の化合物としてポリエチレングリコールジアクリレートを電解液に対して６ｗｔ％になるように混合し、第二の化合物を混合せずにラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４４］

実施例４１と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４５］

実施例４２と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４２と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４６］

実施例４３と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４３と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４７］

実施例４４と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと

以外は実施例４４と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４８］

実施例４５と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４５と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

上記において作製した各実施例及び比較例における混合溶液の調製条件を表７に示す。

表 7

	第一の化合物	第二の化合物
実施例 41	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'-トリメチレンジピペリジン
実施例 42	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 43	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 44	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
実施例 45	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）
比較例 41	添加なし	添加なし
比較例 42	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——
比較例 43	ポリエチレングリコールジアクリレート	——
比較例 44	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'-トリメチレンジピペリジン
比較例 45	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 46	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 47	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
比較例 48	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）

以上のようにして作製した実施例４１～実施例４５、及び比較例４１～比較例４８の色素増感太陽電池について上記と同様にして光電変換効率の評価を行った。その結果を表８に示す。

表８

	ゲル化	光電変換効率(%)
実施例４１	○	７．８
実施例４２	○	７．９
実施例４３	○	８．０
実施例４４	○	８．０
実施例４５	○	７．８
比較例４１	－	８．２
比較例４２	×	４．５*4
比較例４３	×	４．７*4
比較例４４	○	５．８
比較例４５	○	５．７
比較例４６	○	５．９
比較例４７	○	５．９
比較例４８	○	５．６

＊4　ゲル化していないため参考値

また、光電変換効率測定後の各色素増感太陽電池を分解し、内部の電解質部分を取り出して電解質のゲル化の有無を目視によって確認した。その結果を表８に合わせて示す。なお、表８において○はゲル化していることを示し、×はゲル化していないことを示す。

表８より、従来のラジカル重合法を用いた比較例４２および比較例４３においては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されていないことが判る。一方、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応によ

り重合させた実施例４１～実施例４５においては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されており、ゲル状電解質が得られていることが判る。

このことより、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させることにより、電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化させることが可能であり、ゲル状電解質が得られることが判る。

また、実施例４１～実施例４５と比較例４１とを比較することにより、本発明を適用したゲル状電解質を備える色素増感太陽電池は、液状の電解質組成物、すなわち電解液を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率を示しており、優れた色素増感太陽電池が実現されているといえる。

また、表８より、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させることにより予め半導体層上にゲル状電解質を形成し、該ゲル状電解質に対向電極を重ね合わせて色素増感太陽電池を構成した比較例４４～比較例４８は、ゲル状電解質が得られているものの、液状の電解質組成物、すなわち電解液を用いて構成した色素増感太陽電池と比べて光電変換効率が大幅に低下していることが判る。これは、予めゲル化させて形成したゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が悪く、抵抗が大きくなっているためと考えられる。

一方、本発明を適用して不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内においてマイケル付加反応により重合させてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化している実施例４１～実施例４５においては、液状の電解質組成物、すなわち電解液を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率が得られていることが判る。これは、混合溶液が電極表面に接触した状態で

ゲル化されることにより、ゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、抵抗が小さくなるためと考えられる。

これらのことより、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内においてマイケル付加反応により重合させることにより、電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化してゲル状電解質を作製することが可能であり、該ゲル状電解質を用いることにより良好な光電変換効率を備えた色素増感太陽電池が実現可能であるといえる。

＜実験５＞

実験５では、本発明に係る他の完全固体電解質を備える光電変換素子について検討した。

［実施例４６］

実施例４６では、混合溶液を以下のようにして調製したこと以外は、実施例４１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物としてポリエチレングリコールトリアクリレート（分子量３０００）３ｇにヨウ化リチウム（ＬｉＩ）０．２ｇ、１－プロピル－２．３－ジメチルイミダゾリウムヨーダイド０．４７９ｇ、ヨウ素（I_2）０．０３８１ｇ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン０．２ｇを溶解させた。

次いで分子中に活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物として４，４’－トリメチレンジピピリジンを混合した。混合比は不飽和二重結合と活性水素を有する求核基のモル比で１：１とした。以上により混合溶液を調製した。

［実施例４７］

第一の化合物としてポリエチレングリコールジアクリレートを用い、第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例４８］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例４９］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリアミンを用いたこと以外は実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５０］

第二の化合物としてポリエチレンイミン（分子量６００）を用いたこと以外は実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例４９］

第一の化合物としてポリエチレングリコールトリアクリレートを電解質組成物に対して６ｗｔ％になるように混合し、第二の化合物を混合せずにラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５０］

第一の化合物としてポリエチレングリコールジアクリレートを電解質組成物に対して６ｗｔ％になるように混合し、第二の化合物を混合せずにラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５１］

実施例４６と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるTiO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４６と同様にして色素増感太陽電池を

作製した。

［比較例５２］

実施例４７と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４７と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５３］

実施例４８と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４８と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５４］

実施例４９と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例４９と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５５］

実施例５０と同様に混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状の完全固体電解質を形成した。そして、固体

化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極を完全固体電解質に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５０と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

上記において作製した各実施例及び比較例における混合溶液の調製条件を表９に示す。

表９

	第一の化合物	第二の化合物
実施例 46	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'－トリメチレンジピペリジン
実施例 47	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 48	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 49	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
実施例 50	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）
比較例 49	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——
比較例 50	ポリエチレングリコールジアクリレート	——
比較例 51	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'－トリメチレンジピペリジン
比較例 52	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 53	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 54	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
比較例 55	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）

以上のようにして作製した実施例４６～実施例５０、及び比較例４９～比較例５５の色素増感太陽電池について上記と同様にして光電変換効率の評価を行った。その結果を表１０に示す。

表１０

	ゲル化	光電変換効率 (%)
実施例４６	○	１．５
実施例４７	○	１．６
実施例４８	○	１．７
実施例４９	○	１．７
実施例５０	○	１．６
比較例４９	×	０．５*5
比較例５０	×	０．５*5
比較例５１	○	０．８
比較例５２	○	０．８
比較例５３	○	０．７
比較例５４	○	０．７
比較例５５	○	０．５

＊５　固体化していないため参考値

また、光電変換効率測定後の各色素増感太陽電池を分解し、内部の電解質部分を取り出して電解質組成物の完全固体化の有無を目視によって確認した。その結果を表１０に合わせて示す。なお、表１０において○は完全固体化していることを示し、×は完全固体化していないことを示す。

表１０より、従来のラジカル重合法を用いた比較例４２および比較例４３においては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化されていないことが判る。一方、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応

により重合させた実施例４６～実施例５０においては、電解質組成物が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されており、完全固体電解質が得られていることが判る。

このことより、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させることにより、電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化させることが可能であり、完全固体電解質が得られることが判る。

そして、表１０より、本発明を適用して不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内においてマイケル付加反応により重合させてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化している実施例４６～実施例５０は、予め半導体層上に完全固体電解質を形成して、該完全固体電解質に対向電極を重ね合わせて色素増感太陽電池を構成した比較例５１～比較例５５と比較して高い光電変換効率が得られていることが判る。

これは、実施例４６～実施例５０では、電解質溶液が電極表面に接触した状態で完全固体化されることにより、完全固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、抵抗が小さくなるため高い光電変換効率が得られていると考えられる。一方、比較例５１～比較例５５では、予め完全固体化させて形成した完全固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が悪く、抵抗が大きくなっているため光電変換効率が低くなっていると考えられる。

これらのことより、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内においてマイケル付加反応により重合させることにより、電解質組成物を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで完全固体化して完全固体電解質を作製することが可能であり、該完全固体電解質を用いることにより良好な光電変換効率を備えた色素増感太陽電池が実現可能であるといえる。

＜実験６＞

実験６では、本発明に係る他のゲル状電解質を備える光電変換素子について検討した。

［実施例５１］

実施例５１では、以下のようにしてイオン性液体を調製してゲル状電解質を作製したこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

まず、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム（以下、ＥＭＩと呼ぶ。）－ビス（トリフルオロメタンスルホン酸）イミド（ＴＦＳＩ）に１－プロピル－２．３－ジメチルイミダゾリウムヨーダイドを０．９Ｍ、ヨウ素（I_2）を３０ｍＭ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンを０．５Ｍ溶解させて、レドックス対を含むイオン性液体を調製した。

次いで、イオン性液体に不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物としてポリエチレングリコールトリアクリレート（分子量３０００）を混合し、次いで活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物として４，４’－トリメチレンジピペリジンを混合して混合溶液を調製した。混合比は不飽和二重結合と活性水素を有する求核基のモル比で１：１であり、ポリエチレングリコールトリアクリレートと４，４’－トリメチレンジピピリジンの合計量がイオン性液体に対して６ｗｔ％になるように混合した。

そして、上記混合溶液を予め準備した素子の注液口に数滴垂らし、５０℃環境下で減圧することで素子内部に注液し、注液口を熱融着フィルムおよびガラス板で封止した。注液後、この素子を室温下で１２時間静置することにより、レドックス対を含有するイオン性液体がゲル化されてなるゲル状電解質を備えた色素増感太陽電池を得た。

［実施例５２］

第一の化合物としてポリエチレングリコールジアクリレートを用い、第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５３］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５４］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリアミンを用いたこと以外は実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５５］

第二の化合物としてポリエチレンイミン（分子量６００）を用いたこと以外は実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５６］

イオン性液体にＥＭＩ－ヨーダイドを用い、レドックス種としてヨウ素（I_2）を３０ｍＭ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンを０．５Ｍ溶解させてレドックス対を含むイオン性液体を調製した以外は実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５７］

第一の化合物としてポリエチレングリコールジアクリレートを用い、第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５８］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリピペリジンを用いたこと以外は実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例５９］

第二の化合物としてポリエチレングリコールトリアミンを用いたこと以外は実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［実施例６０］

第二の化合物としてポリエチレンイミン（分子量６００）を用いたこと以外は実

施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５１］

イオン性液体に第一の化合物および第二の化合物を混合しないこと以外は、実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５２］

イオン性液体に第一の化合物および第二の化合物を混合しないこと以外は、実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５３］

実施例５１のイオン性液体に対してポリエチレングリコールトリアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５４］

実施例５１のイオン性液体に対してポリエチレングリコールジアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５５］

実施例５６のイオン性液体に対してポリエチレングリコールトリアクリレートを６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５６］

実施例５６のイオン性液体に対してポリエチレングリコールジアクリレートを

６ｗｔ％、ラジカル重合開始剤としてｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．１５ｗｔ％混合して混合溶液を調製し、この混合溶液を注液後、６０℃において１時間放置したこと以外は、実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５７］

実施例５１と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５１と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５８］

実施例５２と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５２と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例５９］

実施例５３と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５３と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６０］

実施例５４と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴ

ｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５４と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６１］

実施例５５と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５５と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６２］

実施例５６と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５６と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６３］

実施例５７と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉＯ$_2$膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５７と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６４］

実施例５８と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５８と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６５］

実施例５９と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例５９と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

［比較例６６］

実施例６０と同様にして混合溶液を調製した後、該混合溶液を半導体層であるＴｉO_2膜上に数滴垂らし、その上部にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを被せ、１２時間放置してフィルム状のゲル状電解層を形成した。そして、ゲル化後にＰＥＴフィルムを除去し、対向電極をゲル状電解質層に重ね合わせ、熱融着フィルムで封止を行ったこと以外は実施例６０と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

上記において作製した各実施例及び比較例における混合溶液の調製条件を表１１に示す。

表１１

	第一の化合物	第二の化合物
実施例 51	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'－トリメチレンジピペリジン
実施例 52	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 53	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 54	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
実施例 55	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）
実施例 56	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'－トリメチレンジピペリジン
実施例 57	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 58	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
実施例 59	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
実施例 60	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）
比較例 51	添加なし	添加なし
比較例 52	添加なし	添加なし
比較例 53	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——
比較例 54	ポリエチレングリコールジアクリレート	——
比較例 55	ポリエチレングリコールトリアクリレート	——
比較例 56	ポリエチレングリコールジアクリレート	——
比較例 57	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'－トリメチレンジピペリジン
比較例 58	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 59	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 60	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
比較例 61	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）
比較例 62	ポリエチレングリコールトリアクリレート	4,4'－トリメチレンジピペリジン
比較例 63	ポリエチレングリコールジアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 64	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリピペリジン
比較例 65	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレングリコールトリアミン
比較例 66	ポリエチレングリコールトリアクリレート	ポリエチレンイミン（分子量 600）

以上のようにして作製した実施例５１～実施例６０、及び比較例５１～比較例６６の色素増感太陽電池について上記と同様にして光電変換効率の評価を行った。その結果を表１２に示す。

表１２

	ゲル化	光電変換効率(%)
実施例５１	○	１．２
実施例５２	○	１．３
実施例５３	○	１．３
実施例５４	○	１．２
実施例５５	○	１．１
実施例５６	○	１．１
実施例５７	○	１．２
実施例５８	○	１．２
実施例５９	○	１．１
実施例６０	○	１．０
比較例５１	×	１．５*6
比較例５２	×	１．３*6
比較例５３	×	０．７*6
比較例５４	×	０．６*6
比較例５５	×	０．４*6
比較例５６	×	０．４*6
比較例５７	○	０．８
比較例５８	○	０．８
比較例５９	○	０．８
比較例６０	○	０．７
比較例６１	○	０．６
比較例６２	○	０．８
比較例６３	○	０．８
比較例６４	○	０．７
比較例６５	○	０．７
比較例６６	○	０．５

＊6　ゲル化していないため参考値

また、光電変換効率測定後の各色素増感太陽電池を分解し、内部の電解質部分を取り出して電解質のゲル化の有無を目視によって確認した。その結果を表１２に合わせて示す。なお、表１２において○はゲル化していることを示し、×はゲル化していないことを示す。

表１２より、従来のラジカル重合法を用いた比較例５３～比較例５６においては、レドックス対を含むイオン性液体が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されていないことが判る。一方、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させた実施例５１～実施例６０においては、レドックス対を含むイオン性液体が色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化されており、ゲル状電解質が得られていることが判る。

このことより、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させることにより、レドックス対を含むイオン性液体を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化させることが可能であり、ゲル状電解質が得られることが判る。

また、実施例５１～実施例６０と、比較例５１および比較例５２とを比較することにより、本発明を適用したゲル状電解質を備える色素増感太陽電池は、レドックス対を含むイオン性液体を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率を示しており、優れた色素増感太陽電池が実現されているといえる。

また、表１２より、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させることにより予め半導体層上にゲル状電解質を形

成し、該ゲル状電解質に対向電極を重ね合わせて色素増感太陽電池を構成した比較例５７～比較例６６は、ゲル状電解質が得られているものの、レドックス対を含むイオン性液体を用いて構成した色素増感太陽電池と比べて光電変換効率が大幅に低下していることが判る。これは、予めゲル化させて形成したゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が悪く、抵抗が大きくなっているためと考えられる。

一方、本発明を適用して不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内においてマイケル付加反応により重合させてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化している実施例５１～実施例６０においては、レドックス対を含むイオン性液体を用いて構成した色素増感太陽電池と比べても光電変換効率の低下が少なく、良好な光電変換効率が得られていることが判る。これは、混合溶液が電極表面に接触した状態でゲル化されることにより、ゲル状電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされ、抵抗が小さくなるためと考えられる。

これらのことより、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とを色素増感太陽電池素子内においてマイケル付加反応により重合させることで、レドックス対を含むイオン性液体を色素増感太陽電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕでゲル化させてゲル状電解質を作製することが可能であり、該ゲル状電解質を用いることにより良好な光電変換効率を備えた色素増感太陽電池が実現可能であるといえる。

産業上の利用可能性

本発明に係る固体電解質は、電解質組成物とマトリクスポリマーとを有する固体電解質であって、上記マトリクスポリマーが、イソシアネー

ト基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなるものである。

また、本発明に係る他の固体電解質は、電解質組成物とマトリクスポリマーとを有する固体電解質であって、上記マトリクスポリマーが、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とがマイケル付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなるものである。

以上のように構成される本発明に係る固体電解質は、流動性がある重合前の状態で固体電解質形成面、例えば電極面に接触し、その後重合してなるため、例えば電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで固体電解質を形成することができ、固体電解質と電極表面との電気化学的界面の化学接合状態が良好とされる。また、重合に際して熱や活性光線が不要なため、形成時の熱や活性光線により電解質組成物が劣化することがない。

また、この固体電解質のマトリクスポリマーは、上述した第一の化合物と第二の化合物とが重付加反応した重合体であり化学架橋しているため熱によって液状化することがなく、機械的特性および耐久性に優れる。

したがって、本発明に係る固体電解質によれば、良好な導電特性を備えた電解質が実現される。

また、上記固体電解質を用いた本発明に係る光電変換素子は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変換素子であって、上記電解質層が、レドックス対と電解質組成物とマトリクスポリマーとを有し、上記マトリクスポリマーが、イソシアネート基を２個以上有す

る第一の化合物と活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなるものである。

そして、この光電変換素子の製造方法は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変換素子の製造方法であって、上記光電変換素子を組み立てた後に、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物と、レドックス対を含む電解質組成物とを含有する混合溶液を該光電変換素子に導入し、光電変換素子内において上記第一の化合物と上記第二の化合物とを重付加反応により重合させて固体化し、上記電解質層を形成するものである。

また、上記の本発明に係る他の光電変換素子は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と電解質層とを備えてなる光電変換素子であって、上記電解質層が、レドックス対と電解質組成物とマトリクスポリマーとを有し、上記マトリクスポリマーが、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とがマイケル付加反応により重合してなり、且つ固体電解質を形成する面に重合前の状態で接触し、その後重合してなるものである。

そして、この光電変換素子の製造方法は、透明基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と固体電解質層とを備えてなる光電変換素子の製造方法であって、上記光電変換素子を組み立てた後に、不飽和二重結合を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物と、レドックス対を含む電解質組成物とを含有する混合溶液を該光電変

換素子に導入し、光電変換素子内において上記第一の化合物と上記第二の化合物とをマイケル付加反応により重合させて固体化し、上記固体電解質層を形成するものである。

以上のような本発明に係る光電変換素子では、流動性がある混合溶液を重合前の状態で光電変換素子内に導入し、その後重合して上記の本発明に係る固体電解質を形成する。このため、電池素子内においてｉｎ－ｓｉｔｕで固体電解質を形成することができるため、良好な光電変換特性を備えた光電変換素子を簡便、且つ確実に実現することができる。

請 求 の 範 囲

1． 電解質組成物と、マトリクスポリマーと、を含み、

上記マトリクスポリマーが、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重合している電解質。

2． 上記電解質組成物に溶媒を含有してなるゲル状電解質であることを特徴とする請求項１記載の電解質。

3． 上記電解質組成物に溶媒を含有しない固体電解質である請求項１記載の電解質。

4． 上記電解質組成物がイオン性液体を含有してなるゲル状電解質である請求項１記載の電解質。

5． 上記電解質組成物がレドックス対を含有する請求項１記載の電解質。

6． 上記レドックス対が、ハロゲンイオンとハロゲン化物イオンとの組み合わせである請求項５記載の電解質。

7． 上記レドックス対のハロゲン元素がヨウ素である請求項６記載の電解質。

8． 基板の表面に形成された電極と対向電極との間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層と、電解質層と、を含み、

上記電解質層は、レドックス対と電解質組成物とマトリクスポリマーとを有し、

上記マトリクスポリマーが、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物とが重合している光電池。

9． 上記基板は、透明基板である請求項８記載の光電池。

１０．　基板の表面に形成された電極と対向電極との間にイソシアネート基を２個以上有する第一の化合物と、活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物と、レドックス対を含む電解質組成物と、を含有する混合溶液を注入する工程と、上記第一の化合物と上記第二の化合物とを重合する工程と、

を有する光電池の製造方法。

１１．　さらに上記電極と対向電極の間に、色素を担持した半導体粒子からなる半導体層を形成する工程を含む請求項１０記載の光電池の製造方法。

１２．　上記重合は、マイケル付加反応により重合する請求項１０記載の光電池の製造方法。

１３．　上記電解質組成物はレドックス対とを含む、請求項１０記載の光電池の製造方法。

１４．　基板の表面に形成された電極と対向電極との間に色素を担持した半導体粒子からなる半導体層を形成する工程と、イソシアネート基を２個以上有する第一の化合物及び活性水素を有する求核基を２個以上有する第二の化合物を塗布し、上記第一の化合物と上記第二の化合物を重合させる工程と、

を有する光電池の製造方法。

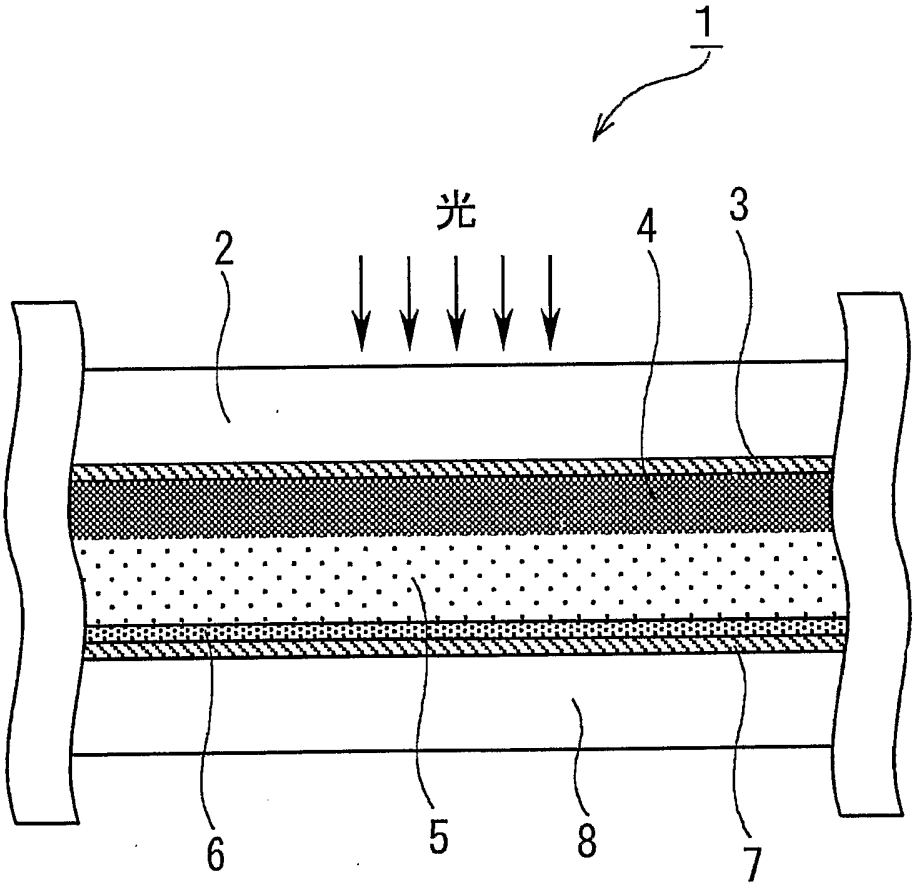


Fig.1

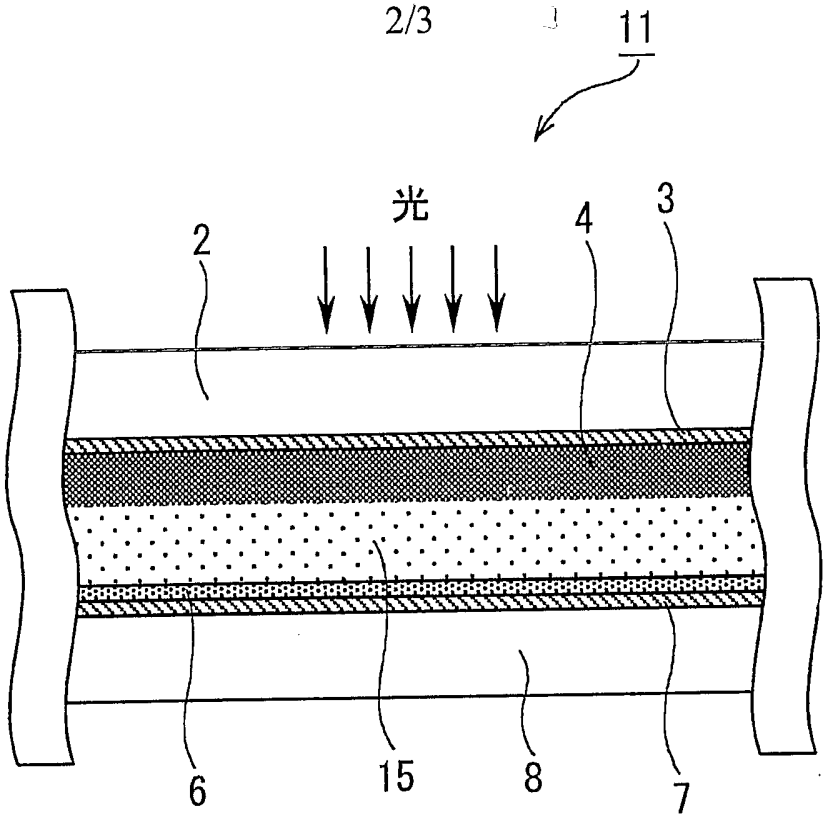


Fig.2

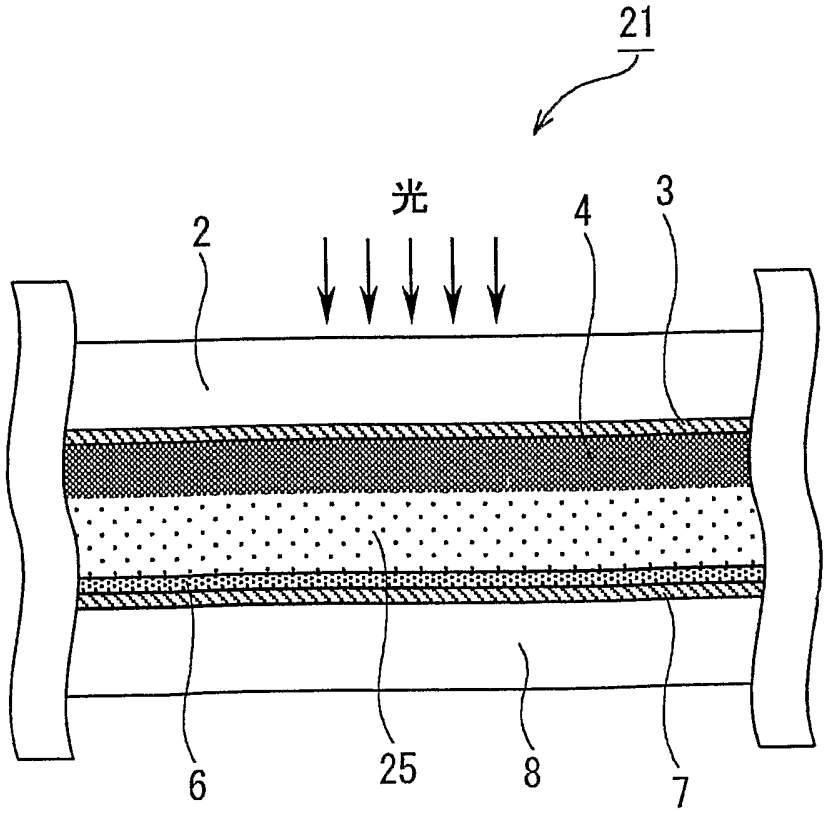


Fig.3

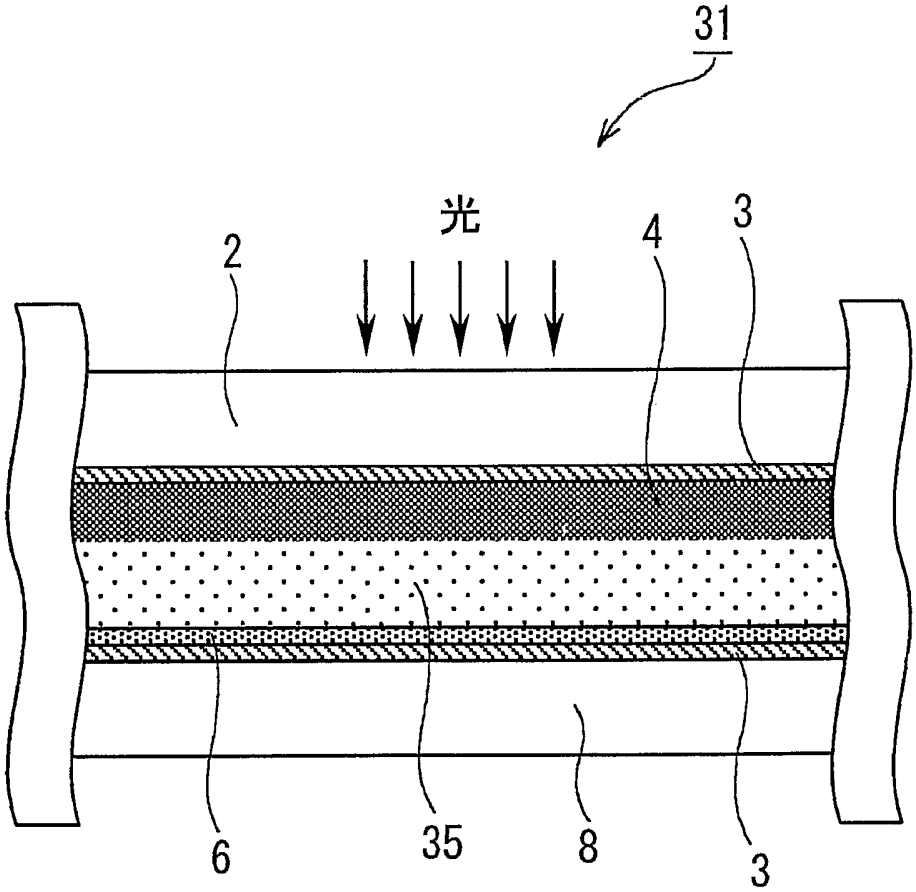


Fig.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^7 H01B1/06, H01M14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl^7 H01B1/06, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-88030 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 02 April, 1996 (02.04.96), Claims; Par. Nos. [0021] to [0036]; Fig. 1 (Family: none)	1-5,10,12-13 6-9,11,14
Y	JP 2001-110462 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 20 April, 2001 (20.04.01), Claims; Par. Nos. [0042] to [0047] (Family: none)	6-9,11,14
X	JP 2000-306605 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 November, 2000 (02.11.00), Claims; Par. Nos. [0058] to [0108] (Family: none)	1-4,8-14

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 07 May, 2003 (07.05.03)	Date of mailing of the international search report 20 May, 2003 (20.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-42879 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	1-4
X	JP 2001-313074 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims; Par. Nos. [0024] to [0030] (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０４５６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｂ１／０６、Ｈ０１Ｍ１４／００

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｂ１／０６、Ｈ０１Ｍ１４／００

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＷＰＩ／Ｌ

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　８－８８０３０　Ａ（昭和電工株式会社）１９９６．０４．０２【特許請求の範囲】、【００２１】－【００３６】、【図１】（ファミリーなし）	1-5, 10, 12-13
Ｙ		6-9, 11, 14
Ｙ	ＪＰ　２００１－１１０４６２　Ａ（日立マクセル株式会社）２００１．０４．２０【特許請求の範囲】、【００４２】－【００４７】（ファミリーなし）	6-9, 11, 14

☒　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　０７．０５．０３	国際調査報告の発送日　20.05.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　２９３０ 前田　寛之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　２０００－３０６６０５　Ａ（大日本インキ化学工業株式会社）２０００．１１．０２【特許請求の範囲】、【００５８】－【０１０８】（ファミリーなし）	1-4, 8-14
Ｘ	ＪＰ　２００２－４２８７９　Ａ（日立化成工業株式会社）２００２．０２．０８【特許請求の範囲】、【００３５】（ファミリーなし）	1-4
Ｘ	ＪＰ　２００１－３１３０７４　Ａ（日立化成工業株式会社）２００１．１１．０９【特許請求の範囲】、【００２４】－【００３０】（ファミリーなし）	1-4