

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93120775

※申請日期：93.7.12

※IPC 分類：H01L 31/04

一、發明名稱：(中文/英文)

電解質組成物、使用該電解質組成物之光電轉換元件及染料增感太陽電池

ELECTROLYTIC COMPOSITION, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

AND DYE SENSITIZING SOLAR BATTERY EMPLOYING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

藤倉股份有限公司 / FUJIKURA LTD.

代表人：(中文/英文)

大橋一彥 / OHASHI, KAZUHIKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都江東區木場 1 丁目 5 番 1 號

5-1, KIBA 1-CHOME, KOHTOH-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 白井弘紀 / USUI, HIROKI

2. 田邊信夫 / TANABE, NOBUO

3. 松井浩志 / MATSUI, HIROSHI

4. 江連哲也 / EZURE, TETSUYA

5. 柳田祥三 / YANAGIDA, SHOZO

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本； 2003.07.14； 特願 2003-196561
2. 日本； 2003.07.23； 特願 2003-200626
3. 日本； 2003.07.23； 特願 2003-200629
4. 日本； 2003.10.06； 特願 2003-347193
5. 日本； 2004.03.22； 特願 2004-082586
6. 日本； 2004.03.22； 特願 2004-082934

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本案係對於下述者主張優先權，並於此援用其內容：

- 5 2003年7月23日提出申請之特願第2003-200626號、2003年
10月6日提出申請之特願第2003-347193號、2004年3月22日
提出申請之特願第2004-82934號、2003年7月14日提出申請
之特願第2003-196561號、2003年7月23日提出申請之特願
第2003-200629號以及2004年3月22日提出申請之特願第
10 2004-82586號。

本案發明係關於一種用於色素增感太陽電池等光電轉換
元件之電解質組成物及採用其之光電轉換元件。

【先前技術】

背景技術

- 15 色素增感太陽電池係由瑞士之葛雷傑爾氏等人開發出
者，具有轉換效率高及製造成本低廉等優點，而作為新形
態之太陽電池備受矚目(如，可參照日本特許第2664194號
公報；日本特許2001-164027號；米凱爾·葛雷傑爾氏(M.
Graetzel)等，自然(Nature)雜誌(英國)1991年第737號p.353)。

- 20 色素增感太陽電池之概略結構係於透明之導電性電極
基板上設置有由二氧化鈦等氧化物半導體微粒子(奈米粒
子)所構成且具有已載持光增感色素之多孔質膜的作用極
以及對向於該作用極而設之對極，並於該等作用極與對極
間填充有含氧化還原對之電解質者。此種色素增感太陽電

池係藉著吸收有太陽光等入射光之光增感色素使氧化物半導體粒子增感，而於作用極與對極間產生起電力，進而作為可將光能轉換為電力之光電轉換元件發揮其機能。

5 一般而言，電解質係採用使 I^-/I_3^- 等氧化還原對溶解於乙腈等有機溶劑而成之電解液。其他亦已知有採用不揮發性離子性液體之結構、以適當之凝膠化劑將液狀電解質凝膠化使其擬固體化之結構以及採用p型半導體等固體半導體之結構。

10 離子性液體亦被稱作常溫熔融性鹽，於包含室溫左右之廣泛溫度範圍下以液體狀存在，係由陽離子及陰離子所構成之鹽。離子性液體因其蒸發壓極低，實質上在室溫中幾乎不蒸發，不像一般有機溶劑般有揮發及起火之虞，而被提出以作為解決因揮發而起之電池特性降低之方法(舉例言之，可參照耶奴·帕帕傑歐爾裘(N. Papageorgious)氏
15 等人於電化學協會雜誌(J. Electrochem. Soc.)(美國)1996年第143(10)號第3099頁之發表內容)。

此外，採用電解液(液狀)作電解質時，於製造程序及電池破損時恐有電解液暴露而漏出(漏液)之虞。作為防止漏液之對策，業已嘗試添加適當之凝膠化劑(如日本特開
20 2002-184478號公報)。

然而，離子性液體與溶解於乙腈等有機溶劑之電解液相較下具有電阻較高之問題。

此外，用於習知凝膠狀電解質之凝膠化劑可列舉如：
聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氧乙烯衍

生物、聚丙烯睛衍生物及胺基酸衍生物等。但，該等凝膠化劑為電阻極高之電絕緣體，因此與未添加凝膠化劑石相較下，具有光電轉換元件之轉換效率顯著降低之問題。

【發明內容】

5 發明之揭示

因此，本發明之課題在於提供一種光電轉換元件之轉換效率與液狀電解質(電解液)相較下並不遜色之電解質組成物、使用其之光電轉換元件以及色素增感太陽電池。

為解決前述課題，本發明之第1樣態係提供一種含有離
10 子性液體及導電性粒子作為主成分之電解質組成物。該電解質宜呈凝膠狀。

於該電解質組成物中，該導電性粒子之含量宜相對於電解質組成總量係0.05質量%以上且10質量%以下。且該導電性粒子之含量相對於離子性液體更宜於0.05質量%以上
15 且10質量%以下。

舉例言之，該導電性粒子可採用以碳為主體之物質。此種導電性粒子可列舉如選自於由碳奈米管、碳纖及碳黑所構成群組之一種或多種之混合物者。且碳奈米管可列舉如單層碳奈米管及多層碳奈米管中之任一者，或是該等之
20 混合物。

此外，本發明之第1樣態提供一種含有前述電解質組成物作為電解質之光電轉換元件。

再者，本發明之第1樣態提供一種光電轉換元件，其具備：作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半

導體多孔質膜；及，對極，係與該作用極相對配置者；且該作用極與對極之間設有由前述電解質組成物構成之電解質層。

另外，本發明之第1樣態提供一種色素增感太陽電池，
5 其具備：作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及，對極，係與該作用極相對配置者；且該作用極與對極之間設有由前述電解質組成物構成之電解質層。

為達成前述目的，本發明之第2樣態係提供一種電解質
10 組成物，其含有離子性液體(A)及氧化物半導體粒子(B)者。該電解質組成物，其亦可含有導電性粒子(C)。

本發明之第2樣態之電解質組成物，宜呈凝膠狀。

於本發明第2樣態之電解質組成物中，該氧化物半導體
15 粒子(B)係選自於由TiO₂、SnO₂、WO₃、ZnO、ITO、BaTiO₃、Nb₂O₃、In₂O₃、ZrO₂、Ta₂O₅、La₂O₃、SrTiO₃、Y₂O₃、Ho₂O₃、Bi₂O₃、CeO₂及Al₂O₃所構成群組中之1種或2種以上之混合物。且該TiO₂宜為氧化鈦奈米管及氧化鈦奈米粒子中之一種或該等之混合物。

此外，該導電性粒子宜係由以碳為主體之物質所構
20 成。且該以碳為主體之物質宜選自於由碳奈米管、碳纖及碳黑所構成群組之1種或2種以上之混合物。該碳奈米管係單層碳奈米管及多層碳奈米管中之任一者或該等之混合物。

於本發明第2樣態之電解質組成物中，於未含該導電性

粒子(C)之情況下，該氧化物半導體粒子(B)之配合量相對於電解質組成物總量宜為0.05質量%以上且70質量%以下。

此外，於含有該導電性粒子(C)之情況下，該氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之總配合量相對於電解質組成物總量宜為0.05質量%以上且70質量%以下。

於本發明第2樣態之電解質組成物中，於未含該導電性粒子(C)之情況下，該氧化物半導體粒子(B)之配合量相對於離子性液體(A)宜為0.05質量%以上且70質量%以下。

此外，於含有該導電性粒子(C)之情況下，該氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之總配合量相對於離子性液體(A)宜為0.05質量%以上且70質量%以下。

另，本發明之第2樣態提供一種光電轉換元件，其含有前述電解質組成物作為電解質。

本發明之第2樣態更可提供一種光電轉換元件，其具備：作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及，對極，係與該作用極相對配置者；且該作用極與對極之間設有由前述電解質組成物構成之電解質層。

此外，本發明之第2樣態另提供一種色素增感太陽電池，其具備：作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及，對極，係與該作用極相對配置者；且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第11項之電解質組成物構成之電解質層。

若依據本發明之第2樣態，則可使離子性液體凝膠化，

進而製得一種導電性甚高之凝膠狀電解質。藉由採用此種電解質組成物作為光電轉換元件之電解質，可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，因電解質組成物係呈凝膠狀而欠缺流動性，與採用液態電解質之情況相較下，

5 於安全性、耐久性及使用性上均甚優異。

為解決上述課題，本發明之第3樣態提供一種電解質組成物，其含有離子性液體(A)及絕緣體粒子(C)。

該電解質組成物宜呈凝膠狀。

本發明第3樣態之電解質組成物中，該絕緣體粒子(C)
10 宜選自於由鑽石及氮化硼所構成群組中之1種或2種以上之混合物者。

本發明第3樣態之電解質組成物中，該絕緣體粒子(C)之配合量相對於電解質組成物總量宜0.05質量%以上且70質量%以下。

15 此外，本發明之第3樣態提供一種光電轉換元件，其含有前述電解質組成物作為電解質。

本發明之第3樣態更提供一種之光電轉換元件，其具備：作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及，對極，係與該作用極相對配置者；且
20 該作用極與對極之間設有由前述電解質組成物構成之電解質層。

此外，本發明之第3樣態另提供一種色素增感太陽電池，其具備：作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及，對極，係與該作用極相對配

置者；且該作用極與對極之間設有由前述電解質組成物構成之電解質層。

若依據本發明之第3樣態，則可使離子性液體凝膠化，進而製得一種導電性甚高之凝膠狀電解質。藉由採用此種電解質組成物作為光電轉換元件之電解質，可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，因電解質組成物係呈凝膠狀而欠缺流動性，與採用液態電解質之情況相較下，於安全性、耐久性及使用性上均甚優異。

圖式簡單說明

第1圖為一概略結構圖，係用以顯示本發明之光電轉換元件之一例者。

【實施方式】

實施本發明之最佳形態

茲參照圖式針對本發明之較佳實施形態說明如下。但本發明並未受到以下各實施形態限制，舉例言之，亦可適當地將該等實施形態之構成要件加以組合。

(第1實施形態)

以下，基於本發明之第1實施形態而詳細地說明本發明。

本發明之第1實施形態之電解質組成物係含有離子性液體與導電性粒子作為主成分。

本發明之第1實施形態之電解質組成物係含有離子性液體以作為第1必須成分。

離子性液體並非特別受到限定者，但可例示如常溫溶

融性鹽，其於室溫下為液體，且係以四級化之具有氮原子之化合物作為陽離子者。常溫溶融性之陽離子可列舉如四級化咪唑鎊衍生物、四級化吡啶鎊衍生物及四級化鎳衍生物等。常溫溶融性鹽之陰離子可列舉如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、

5 雙三氟甲基硫醯基醯亞胺 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-]$ 及碘化物離子等。

離子性液體之具體例可列舉如四級化咪唑鎊系陽離子與碘化物離子或雙三氟甲基硫醯基醯亞胺離子所構成之鹽類。

本發明第1實施形態之電解質組成物係含有導電性粒子以作為第2必須成分。

10

導電性粒子可採用良導體及半導體等具有導電性之粒子。導電性粒子之比抵抗範圍宜於 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更宜為 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

導電性粒子之物質種類及粒子尺寸等並未受到特殊限制，但可採用與以離子性液體為主體之電解液混合性佳且可使該電解液凝膠化者。於此，作定義如下：將10cc之電解液放入內徑15mm且深10cm之圓筒狀玻璃管中再於室溫(23°C)下將該玻璃管倒置時，若15分鐘後若所有之電解質並未掉落至下方，則該電解質為凝膠。此外，必須不於電解

15

20 質組成物中形成氧化膜(絕緣膜)以致導電性降低，且須對於該電解質組成物所含其他共存物具有優異化學安定性。特別是，即使於電解質組成物含有碘/碘化物離子或溴/溴化物離子等氧化還原對時，以不產生氧化反應所引起之劣化為佳。

此種導電性粒子可列舉如以碳為主體之物質所構成者，具體例則可例示如碳奈米管、碳纖及碳黑等粒子。此等物質之製造方法均為習知者，亦可採用市售品。

5 碳奈米管具有六角網層(Graphene sheet)係形成為圓筒狀或圓錐台狀之筒狀結構。詳而言之，有六角網層為單層之單層碳奈米管(SWCNT: single-wall carbon nanotubes)及六角網層為多層(2層以上)之多層碳奈米管(MWCNT: multi-wall carbon nanotubes)等。

10 該等物質對於可用於氧化還原對之碘及溴等氧化劑之安定性甚佳，故可適宜用為本發明電解質組成物中之導電性粒子。

前述導電性粒子可單獨使用1種，亦可將多種類複合使用。

15 上述粒子之較佳尺寸於係單層碳奈米管時，直徑宜為約0.5nm~10nm，長度宜為約10nm~1 μ m。而於多層碳奈米管時，直徑宜為約1nm~100nm，長度宜為約50nm~50 μ m。為碳纖時，直徑宜為約50nm~1 μ m且長度宜約為1 μ m~100 μ m。碳黑時，粒徑宜為約1nm~500nm。

20 前述導電性粒子之含量相對於離子性液體宜為約0.05質量%以上且10質量%以下。導電性粒子之含量相對於電解質組成物總量更宜於0.05質量%以上且10質量%以下之範圍內。藉此，可使含離子性液體之電解液凝膠化，而可於製造程序及電池破損時即使電解質組成物露出亦無漏液之虞。

若導電性粒子之含量相對於電解質組成物總量係未滿0.05質量%，則含離子性液體之電解液無法凝膠化，而於破損等時有漏液之虞。一旦導電性粒子之含量相對於電解質組成物總量係超過10質量%，則含離子性液體之電解液將全部被導電性粒子吸收，而有無法作為電解質發揮機能之虞。該導電性粒子之更佳含量係相對於電解質組成物總量為1質量%程度。

本發明之第1實施形態之電解質組成物中亦可添加非必須成分之氧化還原對(redox對)。氧化還原對宜於電解質組成物係應用於色素增感太陽電池等時添加之。

氧化還原對雖未受到特殊限制，但可添加碘/碘化物離子、溴/溴化物離子等之對(pair)而獲得。碘化物離子或溴化物離子之供應源係可單獨使用鋰鹽、四級化咪唑鎊鹽、四丁基鎂鹽等或將其等複合使用。

用以溶解氧化還原對之有機溶劑可列舉如乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯及 γ -丁內酯等。

本發明之第1實施形態之電解質組成物中可依需要而於不損及電解質組成物之狀態及特性之範圍內添加第三丁基吡啶等各種添加物。

由上述成分製造本發明電解質組成物之方法並未受到特殊限制，但可列舉如先將氧化還原對等添加物添加至離子性液體製得電解液後直接將前述導電性粒子平均混合於該電解液中之方法。電解液與導電性粒子之混合可採用習

知且適當之攪拌裝置、混合裝置及離心分離機等。欲製得凝膠狀之電解質組成物時，亦可使導電性粒子以適於電解液凝膠化之前述含量進行混合。

舉例言之，本發明之第1實施形態之電解質組成物可適用於色素增感太陽電池等光電轉換元件。

本發明之第1實施形態之電解質組成物中，因導電性粒子亦可擔負電荷移動之工作，故與離子性液體相較下電阻較低，所得電解質組成物之導電性良好。因此，與採用離子性液體作為電解質時相較下，可使光電轉換元件之轉換效率提高。

本發明之電解質組成物呈凝膠狀時更可發揮下述之優異效果。

於習知之凝膠狀電解質採用聚合物等凝膠化劑時，因電阻甚高，一旦凝膠化則電解質之導電性降低，而具有使光電轉換元件之光電轉換特性惡化之問題。相對於此，本發明之電解質組成物因導電性粒子亦可擔負電荷移動之工作，且電解液因導電性粒子而凝膠化，故凝膠化而製得之凝膠狀電解質組成物之導電性良好，而可獲得與採用液狀電解質時相較下並不遜色之光電轉換特性。此外，因其係成凝膠狀，故而於製造程序及電池破損等時即使電解質組成物暴露亦無漏出(漏液)之虞，生產性及使用性均甚優異。

其次，針對採用本發明第1實施形態之電解質組成物之光電轉換元件進行說明。第1圖係一截面圖，用以顯示作為本發明光電轉換元件之一實施形態之色素增感太陽電池的

概略結構例。

該色素增感太陽電池1係於透明電極基板2上設有作用極6及與該作用極對向設置之對極8，而該作用極6具有由氧化鈦等氧化物半導體微粒子所構成且載持有光增感色素之
5 氧化物半導體多孔質膜5。該等作用極6與對極8之間則形成有由前述電解質組成物所構成之電解質層7。

透明電極基板2係一於玻璃板或塑膠片等透明基材4上形成有由導電材料構成之導電層3者。

透明基板4之材料就用途上宜為光穿透性高者，除玻璃
10 外亦可使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)及聚醚砜(PES)等透明塑膠片以及氧化鈦、氧化鋁等陶瓷之研磨板。

由透明電極基板2之光穿透率之觀點看來，導電層3宜單獨使用銦錫氧化物(ITO)、氧化錫(SnO_2)、氟錫氧化物
15 (FTO)等透明之氧化物半導體，或將其等之多種類複合化使用。然而，並非特別受到其等之限制，就光穿透率及導電性之觀點上選擇適合使用目的之適當材料即可。此外，為提高氧化物半導體多孔質膜5及電解質7之集電效率，亦可以不致明顯損及透明電極基板2之光穿透率範圍內之面積
20 比例來併用由金、銀、白金、鋁、鎳及鈦等構成之金屬配線層。使用金屬配線層之情況下，可配設成如格狀、條紋狀及梳狀等圖案，以使光平均穿過透明電極基板2。

形成導電層3之方法採用因應導電層3材料之習知適當方法即可，但舉例言之，於自ITO等氧化物半導體形成導電

層3時，可列舉如濺鍍法、CVD法、SPD法(噴霧熱分解堆積法)及蒸鍍法等薄膜形成法。且考慮光穿透性及導電性，通常係形成 $0.05\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度之膜厚。

5 氧化物半導體多孔質膜5通常係以氧化鈦(TiO_2)、氧化錫(SnO_2)、氧化鎢(WO_3)、氧化鋅(ZnO)及氧化鈮(Nb_2O_5)等中之1種或複合2種以上之平均粒徑 $1\sim 1000\text{nm}$ 的氧化物半導體微粒子為主成分，且該氧化物半導體多孔質膜5為厚度 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 程度之多孔質薄膜。

形成氧化物半導體多孔質膜5之方法可應用下列者，
10 如；將分散有市售氧化物半導體微粒子之分散液或可藉溶膠凝膠法調整之膠體溶液依需要添加所需添加劑後，再以網版印刷法、噴墨印刷法、輥子塗佈法、刮刀法、旋轉塗佈法及噴霧塗佈法等習知塗佈方式進行塗佈外，尚有將電極基板2浸漬於膠體溶液中使氧化物半導體微粒子藉電泳
15 附著於電極基板2上之泳動電著法、將發泡劑混至膠體溶液與分散液並塗佈後進行焙燒而多孔質化之方法、以及將聚合物微球(polymer-microbeads)混合並塗佈後以加熱處理及化學處理去除該等聚合物微球以形成空隙之多孔質化方法。

20 載持於氧化物半導體多孔質膜5上之增感色素並未特別受到限制，舉例言之，可依用途及氧化物半導體多孔質膜之材料而由具雙吡啶結構及三聯吡啶(terpyridine)結構等且具有配位子之鈦錯體及鐵錯體、紫質(porphyrin)系及酞花青系之金屬錯體、曙紅(eosin)、若丹明(rhodamine)、部花

青(merocyanine)及香豆素等有機色素中挑出適當者。

舉例言之，對極8可採用下述者，如：於由玻璃等非導電性基板上形成有由ITO或FTO等導電性氧化物半導體構成之薄膜者；或將金、鉑及碳系材料等導電性材料以蒸鍍或塗佈等方式於基板上形成電極者。此外，亦可為於ITO或FTO等導電性氧化物半導體之薄膜上形成有碳等之層者。

此種對極8之製作方法可列舉如：於氯化鉑酸塗佈後進行熱處理以形成鉑層之方法。此外，亦可採用以蒸鍍法或濺鍍法將電極形成於基板上之方法。

使由該電解質組成物構成之電解質層7形成於作用極6上之方法雖未受到特殊限制，但可列舉如使該電解質組成物以少量且緩緩地滴定到作用極6上之方法。藉此，當電解質組成物撒到作用極6上時，可使電解質組成物良好地浸透於氧化物半導體多孔質膜5之空隙中而充填之。

如前述般製得之本發明之光電轉換元件因電解質組成物呈凝膠狀，欠缺揮發性及流動性，故用於色素增感太陽電池等光電轉換元件時，不致因溶劑揮發導致電解質變質及缺損，而可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，亦可抑制電解質從容器之間隙露出及光電轉換元件破損時發生散亂，而與採用液狀電解質相較下，安全性及耐久性等均甚優異。

茲針對本發明之第1實施形態說明於下。

<電解質組成物之調製>

離子性液體係使用1-乙基-3-甲基咪唑鎘-雙(三氟甲基磺醯基)鎘亞胺，並使適量之碘及碘化鋰與4-第三-丁基吡啶溶解於該離子性液體中，藉此調製出含碘/碘化物離子之電解液。

- 5 使作導電性粒子用之碳奈米管、碳纖及碳黑中之任一者以相對於電解質組成物總量為1質量%之比混合至前述電解液中，再進行離心分離，藉此製得含離子性液體之電解質組成物呈凝膠化之實施例A-1~10之電解質組成物。另，此時，相對於離子性液體之導電性粒子配合量為約1.25
- 10 質量%。

<製作實施例A1-1~5、A2、A3之光電轉換元件>

- 採用100mm×100mm之附有FTO膜之玻璃基板作透明電極基板，並於該透明電極基板2之FTO膜(導電層)側表面上塗佈平均粒徑為20nm之氧化鈦的漿狀分散水溶液，乾燥
- 15 後以450°C進行1小時加熱處理，以形成厚度7μm之氧化物半導體多孔質膜。更於鈦二吡啶錯體(N3色素)之乙醇溶液中浸漬一夜使其載持色素，製作出作用極。此外，準備以濺鍍法設有由鉑構成之電極層的FTO玻璃基板以作為對極。

- 20 為使電極層形成於作用極上，而使已凝膠化之電解質組成物少量地緩緩滴定至作用極之氧化物半導體多孔質膜後，更將前述對極用力押上使其重合而使對極與電解質層接合。依前述順序，製出將成為實施例A1-1~5、A2、A3之試驗電池的色素增感太陽電池。

<製作比較例A1之試驗電池>

作用極與對極係使用與前述實施例A1-1~5、A2、A3之試驗電池相同者。即將成為電解質之電解液則係調製含碘/碘化物離子作為氧化還原對之離子性液體[1-乙基-3-甲基咪唑鎊-雙(三氟乙基磺醯基)醯亞胺]再使用之。該電解液除未添加導電性粒子外係與用來調製前述實施例A1-1~5、A2、A3之試驗電池之電解液相同者。

再將作用極與對極相對疊合，並於其間注入該電解液而形成電解質層，而製出成為比較例A1之試驗電池的色素增感太陽電池。

<製作比較例A2之試驗電池>

作用極與對極係使用與前述實施例A1-1~5、A2、A3之試驗電池相同者。成為電解質之電解液則係調製四級化咪唑鎊-碘化物、碘化鋰、碘及4-第三丁基吡啶之乙腈溶液後使用之。

再將作用極與對極相對疊合，並於其間注入該電解液而形成電解質層，而製出成為比較例A2之試驗電池的色素增感太陽電池。

<試驗電池之光電轉換特性>

測定出前述各試驗電池之光電轉換特性。茲針對各試驗電池將轉換效率示於表1。表1中，SWCNT/MWCNT係表示單層碳奈米管(SWCNT)與多層碳奈米管(MWCNT)之比。

表 1

	導電性粒子	SWCNT/MWCNT	性狀	轉換效率[%]
實施例A1-1	碳奈米管	100%/0%	凝膠狀	4.4
實施例A1-2	碳奈米管	80%/20%	凝膠狀	4.4
實施例A1-3	碳奈米管	50%/50%	凝膠狀	4.5
實施例A1-4	碳奈米管	20%/80%	凝膠狀	4.3
實施例A1-5	碳奈米管	0%/100%	凝膠狀	4.7
實施例A1-2	碳纖	—	凝膠狀	4.4
實施例A1-3	碳黑	—	凝膠狀	4.3
比較例A1	無	—	液狀	4.1
比較例A2	無(乙腈溶液)	—	液狀	5.5

如上述結果所示，若按實施例A1-1~5、A2、A3之試驗電池，則電解質之性狀雖為凝膠狀，卻可得與使用液狀電解質時相較下並不遜色之高轉換效率。如日本特開 2002-184478號公報中記載著使電解質凝膠化時之光電轉換元件初期之轉換效率為2.0%般，以往若採用凝膠化之電解質，則與使用電解液時相較下轉換效率明顯降低，但於本發明中則不致發生此種事態。因此，採用導電性粒子而將電解液(離子性液體等)凝膠化所帶來之效果甚為明顯。

若按照本發明之第1實施例，則可改善離子性液體之性質，製得導電性更佳之電解質。此外，使含離子性液體之電解質組成物凝膠化將可製得導電性高之凝膠狀電解質。

將此種電解質組成物用作光電轉換元件之電解質，可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，電解質組成物之性狀為凝膠狀時，因其欠缺流動性，與採用液狀電解質時相較下，安全性、耐久性及使用性均甚優異。

(第2實施形態)

以下，基於本發明之第2實施形態而詳細地說明本發明。

本發明之第2實施形態之電解質組成物係含有離子性液體(A)與氧化物半導體粒子(B)者，或係含有離子性液體(A)、氧化物半導體粒子(B)及導電性粒子(C)者。此外，於較佳實施形態中，本發明之電解質組成物呈凝膠狀。於此，

5 作定義如下：將10cc之電解液放入內徑15mm且深10cm之圓筒狀玻璃管中再於室溫(23°C)下將該玻璃管倒置時，若15分鐘後若所有之電解質未掉落至下方，則該電解質為凝膠。

本發明之第2實施形態之電解質組成物係含離子性液體(A)作為第1必須成分。

10 離子性液體(A)並非特別受到限定者，但可例示如常溫熔融性鹽，其於室溫下為液體，且係以四級化之具有氮原子之化合物作為陽離子者。常溫熔融性之陽離子可列舉如四級化咪唑鎊衍生物、四級化吡啶鎊衍生物及四級化銨衍生物等。

15 四級化咪唑鎊系陽離子可列舉如可例示如1-乙基-3-甲基咪唑鎊、1-乙基-3-丙基咪唑鎊、1-乙基-3-己基咪唑鎊及1-己基-3-甲基咪唑鎊等，3-二烷基咪唑鎊。四級化吡啶鎊系陽離子則可例示如N-丁基吡啶鎊等N-烷基吡啶鎊。四級化吡咯烷鎊系陽離子則可例示如N-甲基-N-丙基吡咯烷鎊

20 及N-甲基-N-丁基吡咯烷鎊等N, N-二烷基吡咯烷鎊。

常溫熔融性鹽之陰離子可列舉如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、雙三氟甲基磺基亞胺 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-]$ 、碘化物離子、溴化物離子及二氰基亞胺(dicyanamide)等。

離子性液體(A)之具體例可列舉如四級化咪唑鎊系陽

離子與碘化物離子或雙三氟甲基硫醯基醯亞胺離子、二氟基醯胺離子等所構成之鹽類。

本發明第2實施形態之電解質組成物係含有氧化物半導體粒子(B)以作為第2必須成分。

- 5 氧化物半導體粒子(B)之物質種類及粒子尺寸等並未受到特別限制，但可採用與以離子性液體為主體之電解液混合性佳，且可使該電解液凝膠化者。此外，需不致於電解質組成物中使導電性降低，且對該電解質組成物所含其他共存物具有優異化學安定性。特別是，即使於電解質組成物含有碘/碘化物離子或溴/溴化物離子等氧化還原對
- 10 時，以不產生氧化反應所引起之劣化者為佳。

- 此種氧化物半導體粒子(B)宜係選自於由TiO₂、SnO₂、WO₃、ZnO、ITO、BaTiO₃、Nb₂O₃、In₂O₃、ZrO₂、Ta₂O₅、La₂O₃、SrTiO₃、Y₂O₃、Ho₂O₃、Bi₂O₃、CeO₂及Al₂O₃所構成
- 15 群組中之1種或2種以上之混合物。於此，ITO係指加錫氧化銦。而應用於該氧化物半導體粒子(B)之氧化物半導體可為摻合有不純物者或複合氧化物。

氧化物半導體粒子(B)尤宜為二氧化鈦微粒子(奈米粒子或奈米管)。

- 20 氧化物半導體粒子(B)之平均粒徑宜為2nm~1000nm程度。二氧化鈦奈米粒子之平均粒徑宜為1nm~1μm程度。

二氧化鈦奈米管為直徑約5nm~20nm且長度約10nm~10μm之管狀氧化鈦。

本案發明之第2實施形態之電解質組成物可配合導電

性粒子(C)作為任意成分。

導電性粒子(C)可採用良導體及半導體等具有導電性之粒子。且導電性粒子(C)之比抵抗範圍宜於 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更宜為 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

- 5 導電性粒子(C)之物質種類及粒子尺寸等並未特別受到限制，但可採用與以離子性液體為主體之電解液混合性佳且可使該電解液凝膠化者。此外，必須不致於電解質組成物中形成氧化膜(絕緣膜)以致導電性降低，且須對於該電解質組成物所含其他共存物具有優異化學安定性。特別
- 10 是，即使於電解質組成物含有碘/碘化物離子或溴/溴化物離子等氧化還原對時，以不產生氧化反應所引起之劣化者為佳。

- 此種導電性粒子可列舉如以碳為主體之物質所構成者，具體例則可例示如碳奈米管、碳纖及碳黑等粒子。此
- 15 等物質之製造方法均為習知者，亦可採用市售品。

- 碳奈米管具有其六角網層(Graphene sheet)係形成為圓筒狀或圓錐台狀之筒狀結構。詳而言之，有六角網層為單層之單層碳奈米管(SWCNT: single-wall carbon nanotubes)及六角網層為多層(2層以上)之多層碳奈米管(MWCNT: multi-wall carbon nanotubes)等。
- 20

該等物質對於可用於氧化還原對之碘及溴等氧化劑之安定性甚佳，故可適宜用為本發明電解質組成物中之導電性粒子(C)。

前述導電性粒子(C)可單獨使用1種，亦可將多種類複

合使用。

上述粒子之較佳尺寸於係單層碳奈米管時，直徑宜為約0.5nm~10nm，長度宜為約10nm~1 μ m。而於多層碳奈米管時，直徑宜為約1nm~100nm，長度宜為約50nm~50 μ m。

- 5 為碳纖時，直徑宜為約50nm~1 μ m且長度宜約為1 μ m~100 μ m。碳黑時，粒徑宜為約1nm~500nm。

於不含前述導電性粒子(C)時，前述氧化物半導體粒子(B)之配合量相對於電解質組成物總量宜為0.05質量%以上70質量%以下。且更宜為0.05質量%以上50質量%以下。

- 10 於含有前述導電性粒子(C)時，前述氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之總配合量相對於電解質組成物總量宜為0.05質量%以上70質量%以下。且更宜為0.05質量%以上50質量%以下。

- 15 使氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之配合量於前述範圍內，藉此，可使含離子性液體(A)之電解液凝膠化，而可於製造程序及電池破損時即使電解質組成物露出亦無漏液之虞。

- 20 若氧化物半導體粒子(B)之配合量或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之總配合量相對於電解質組成物總量未滿0.05質量%，則含離子性液體之電解液無法凝膠化，而於破損等時有漏液之虞。另一方面，一旦氧化物半導體粒子(B)之配合量或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之總配合量相對於電解質組成物總量係超過70質量%，則粒子(B)或(B)與(C)將吸收全部之離子性液體，而有顯著損

及電解質機能之虞。

氧化物半導體粒子(B)為奈米粒子時，前述(B)或(B)+(C)之較佳配合量為0.05質量%以上且70質量%以下。此外，前述(B)或(B)+(C)之更佳配合量係相對於電解質組成物總量
5 為0.05質量%以上且50質量%以下。

氧化物半導體粒子(B)為奈米管時，前述(B)或(B)+(C)之較佳配合量為0.05質量%以上且50質量%以下。此外，前述(B)或(B)+(C)之更佳配合量係相對於電解質組成物總量
10 為10質量%程度。

本發明之第2實施形態之電解質組成物中，亦可添加非必須成分之氧化還原對(redox對)。氧化還原對係宜於電解質組成物應用於色素增感太陽電池等時添加之。

氧化還原對雖未受到特殊限制，但宜使用由碘化物離子(I⁻)、溴化物離子(Br⁻)及氯化物離子(Cl⁻)等鹵化物離子與
15 I₃⁻、I₅⁻、I₇⁻、Br₃⁻、Cl₂I⁻、Br₂I⁻及BrI₂⁻等聚鹵化物離子所構成之鹵系氧化還原對。

舉例言之，可添加碘/碘化物離子及溴/溴化物離子等對(pair)而製得氧化還原對。碘化物離子或溴化物離子之供應源係可單獨使用或複合使用鋰鹽、四級化咪唑鎗鹽及四丁
20 基銨鹽等。

本發明之第2實施形態之電解質組成物中可依需要而於不損及電解質組成物之性狀及特性之範圍內添加第三-丁基吡啶等各種添加物及溶劑。

本發明第2實施形態之電解質組成物中，於不致對電解

質組成物特性帶來不良影響之範圍內亦可含有絕緣體粒子。於此，絕緣體粒子可例示如鑽石及氮化硼(BN)等粒子。

採用上述各成分製造本發明電解質組成物之方法並未受到特殊限制，但可列舉如先將氧化還原對等添加物(可溶
5 於離子性液體之成分)添加至離子性液體(A)製得電解液後直接將氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)(即，不溶於離子性液體之粒子)混合於該電解液中使其凝膠化之方法。電解液與粒子(B)、(C)之混合可採用習知且適當之攪拌裝置、混合裝置及離心分離機等。

10 舉例言之，本發明之第2實施形態之電解質組成物可適用於色素增感太陽電池等光電轉換元件。

習知之凝膠狀電解質採用聚合物等凝膠化劑時，因電阻甚高，一旦凝膠化則電解質之導電性降低，而具有使光電轉換元件之光電轉換特性惡化之問題。相對於此，本發明之電解質組成物係如以下實施例所示般光電特性良好，
15 與由離子性液體及可溶於該液體之成分所構成液狀電解質相較下，可獲得高光電轉換特性。其理由雖仍未臻明確，但本案發明人係考量如下。

(一) 氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與
20 導電性粒子(C)可擔負電荷移動之工作，且電解液因氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)而凝膠化，故凝膠化而製得之凝膠狀電解質組成物之導電性良好，而可獲得與採用液狀電解質時相較下並不遜色之光電轉換特性。

(二)可想定凝膠電解質中之奈米粒子表面吸附有陽離子(如咪唑鎊離子)，而對陰離子(I⁻及I₃⁻)更以將其包圍之形態配列。結果，於奈米粒子表面上，氧化還原對之濃度局部性增大。特別於係採用離子性液體之色素增感太陽電池之情況下，因物理性擴散與電子交換反應之共軛，電解質中顯示出電荷移動之情形，而電荷移動過程更迅速之後者係於氧化還原對濃度較高之組成中受到促進。即，預想以前述之氧化還原濃度局部性較濃之領域作為通道，電子交換反應過程受到促進，因此不致使絕對性之氧化還原對濃度增大(I₃⁻之絕對量增大將使電解質之光穿透性降低，有阻礙光電轉換之可能性)，而可進行迅速之電荷移動，發電特性因此提高。

此外，本發明之第2實施形態之電解質組成物呈凝膠狀，故而於製造程序及電池破損等時即使電解質組成物暴露亦無漏出(漏液)之虞，生產性及使用性均甚優異。

其次，針對採用本發明第2實施形態之電解質組成物之光電轉換元件進行說明。第1圖係一截面圖，用以顯示作為本發明光電轉換元件之一實施形態之色素增感太陽電池的概略結構例。

該色素增感太陽電池1係於透明電極基板2上設有作用極6及與該作用極對向設置之對極8，而該作用極6係具有由氧化鈦等氧化物半導體微粒子所構成且載持有光增感色素之氧化物半導體多孔質膜5；於該等作用極6與對極8之間，則充填前述電解質組成物而形成電解質層7。

透明電極基板2係一於玻璃板或塑膠片等透明基材4上形成有由導電材料構成之導電層3者。

透明基板4之材料就用途上言宜為光穿透性高者，除玻璃外亦可使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)及聚醚砜(PES)等透明塑膠片以及氧化鈦、氧化鋁等陶瓷之研磨板。

由透明電極基板2之光穿透率之觀點看來，導電層3係宜將銦錫氧化物(ITO)、氧化錫(SnO_2)、氟錫氧化物(FTO)等透明之氧化物半導體單獨使用或將其等之多種類複合使用。然而，並非特別受到其等之限制，就光穿透率及導電性之觀點上，選擇適合使用目的之適當材料即可。此外，為提高氧化物半導體多孔質膜5及電解質7之集電效率，亦可以不致明顯損及透明電極基板2之光穿透率範圍內之面積比例來併用由金、銀、白金、鋁、鎳及鈦等構成之金屬配線層。使用金屬配線層時，係使光平均穿過透明電極基板2即可，可配設成如格狀、條紋狀及梳狀等圖案。

形成導電層3之方法採用係因應導電層3材料之習知適當方法即可，但舉例言之，於自ITO等氧化物半導體形成導電層3時，可列舉如濺鍍法、CVD法、SPD法(噴霧熱分解堆積法)及蒸鍍法等薄膜形成法。且考慮光穿透性及導電性，通常係形成 $0.05\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度之膜厚。

氧化物半導體多孔質膜5通常係以氧化鈦(TiO_2)、氧化錫(SnO_2)、氧化鎢(WO_3)、氧化鋅(ZnO)及氧化鈮(Nb_2O_5)等中之1種或複合2種以上之平均粒徑 $1\sim 1000\text{nm}$ 的氧化物半

導體微粒子為主成分，且該氧化物半導體多孔質膜5為厚度0.5~50 μm 程度之多孔質薄膜。

形成氧化物半導體多孔質膜5之方法可應用下列者，如：使已將市售氧化物半導體微粒子分散至所需分散劑之分散液或藉溶膠凝膠法調整之膠體溶液依需要添加所需添加劑後，再以網版印刷法、噴墨印刷法、輥子塗佈法、刮刀法、旋轉塗佈法及噴霧塗佈法等習知塗佈方式進行塗佈外，尚有將電極基板2浸漬於膠體溶液中使氧化物半導體微粒子藉電泳附著於電極基板2上之泳動電著法、將發泡劑混至膠體溶液與分散液並塗佈後進行焙燒而多孔質化之方法、以及混合聚合物微球(polymer-microbeads)並塗佈後以加熱處理及化學處理去除該等聚合物微球以形成空隙之多孔質化方法。

載持於氧化物半導體多孔質膜5上之增感色素並未特別受到限制，舉例言之，可依用途及氧化物半導體多孔質膜之材料而由具雙吡啶結構及三聯吡啶結構等且具有配位子之鈦錯體及鐵錯體、紫質系及酞花青系之金屬錯體、曙紅、若丹明、部花青及香豆素等有機色素中挑出適當者。

舉例言之，對極8可採用下述者，如：於由玻璃等非導電性基板上形成有由ITO或FTO等導電性氧化物半導體構成之薄膜者；或將金、鉑及碳系材料等導電性材料以蒸鍍或塗佈等方式於基板上形成電極者。此外，亦可為於ITO或FTO等導電性氧化物半導體薄膜上形成有碳等之層者。

此種對極8之製作方法可列舉如：於氯化鉑酸塗佈後進

行熱處理以形成鉑層之方法。此外，亦可採用以蒸鍍法或濺鍍法將電極形成於基板上之方法。

使由該電解質組成物構成之電解質層7形成於作用極6上之方法雖未受到特殊限制，但可列舉如使該電解質組成物少量緩緩地滴定到作用極6上之方法。此外，亦可於作用極6或對極8等上塗佈電解質等，以形成電解質層。藉此，當電解質組成物撒到作用極6上時，可使電解質組成物良好地浸透於氧化物半導體多孔質膜5之空隙中而充填之。

如前述般製得之本發明第2實施形態之光電轉換元件因電解質組成物呈凝膠狀，欠缺揮發性及流動性，故用於色素增感太陽電池等光電轉換元件時，不致因溶劑揮發導致電解質變質及缺損，而可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，亦可抑制電解質從容器之間隙露出及光電轉換元件破損時發生散亂等，而與採用液狀電解質相較下，安全性及耐久性等均甚優異。

此外，本發明第2實施形態之色素增感太陽電池因具有前述光電轉換元件，故不致因溶劑揮發導致電解質變質及缺損，而可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，亦可抑制電解質從容器之間隙露出及光電轉換元件破損時發生散亂等，而與採用液狀電解質相較下，安全性及耐久性等均甚優異。

茲針對本發明之第2實施形態說明於下。

<電解質組成物之調製(1)>

離子性液體(A)係使用1-乙基-3-甲基咪唑鎗-雙(三氟甲

基磺醯基)醯亞胺(有時將其略記為EMIm-TFSI)，並使適量之碘及碘化鋰與4-第三-丁基吡啶溶解於該離子性液體中，藉此調製出含碘/碘化物離子作為氧化還原對之電解液。

對於前述電解液(含EMIm-TFSI作為離子性液體者)，以
5 相對於電解液總量為10質量%之量添加作氧化物半導體粒子(B)用之平均粒徑2nm~1000nm之二氧化鈦(表2中記為TiO₂)奈米粒子(實施例B-1)，或以表2所載之配合比(以粒子之總配合量為100%之比)混合二氧化鈦之奈米粒子與作導電性粒子(C)用之碳奈米管(表2中記為CNT)，並以該等之總
10 配合量相對於電解液總量為1質量%之量進行添加(實施例B-2~10)，再進行離心分離而製得離子性液體呈凝膠化之實施例B-1~10之電解質組成物。

此外，使用單層碳奈米管(表2中記為SWCNT)與多層碳奈米管(表2中記為MWCNT)作為碳奈米管，並以表2所載配合量使用該等。表2中，TiO₂、SWCNT及MWCNT各欄之數
15 值係以質量%表示該等粒子於離心分離前之總配合量(相對於電解液總量為1質量%)中之各粒子配合比。

表2之「離心分離後之粒子比例」欄中，係令電解質組成物全體為100%，以表示不溶於離子性液體之粒子(於此為
20 TiO奈米粒子與CNT之總計)於離心分離後之比例。

對於前述電解液(含EMIm-TFSI作為離子性液體者)，以相對於電解液總量為10質量%之量添加作氧化物半導體粒子(B)用之氧化鈦奈米管(實施例B-11)，或以表3所載之配合比(以粒子之總配合量為100%之比)混合氧化鈦之奈米管與

氧化鈦奈米粒子，並以該等之總配合量相對於電解液總量為10質量%之量進行添加(實施例B-12~14)，再進行離心分離而製得離子性液體呈凝膠化之實施例B-11~14之電解質組成物。

- 5 表3之「離心分離後之粒子比例」欄中，係令電解質組成物全體為100%，以表示不溶於離子性液體之粒子(於此為TiO₂之奈米管與奈米粒子之總計)於離心分離後之比例。

對於前述電解液(含EMIm-TFSI作為離子性液體者)，以表4所載之配合比(以粒子之總配合量為100%之比)混合作
10 氧化物半導體粒子(B)用之氧化鈦奈米管與作導電性粒子(C)用之碳奈米管(CNT)，並以該等之總配合量相對於電解液總量為1質量%之量進行添加(實施例B-15~17)，再進行離心分離而製得離子性液體呈凝膠化之實施例B-15~17之電解質組成物。實施例B-15~17係採用MWCNT作為碳奈米管。

- 15 表4之「離心分離後之粒子比例」欄中，係令電解質組成物全體為100%，以表示不溶於離子性液體之粒子(於此為氧化鈦奈米管與碳奈米管之總計)於離心分離後之比例。

對於前述電解液(含EMIm-TFSI作為離子性液體者)，將表5之「氧化物半導體」欄中所示各種物質之奈米粒子以相
20 對於電解液總量為10質量%之量進行添加，再進行離心分離而製得離子性液體呈凝膠化之實施例B-18~25之電解質組成物。

表5之「離心分離後之粒子比例」欄中，係令電解質組成物全體為100%，以表示不溶於離子性液體之粒子(於此為

氧化物半導體粒子之總計)於離心分離後之比例。

<電解質組成物之調製(2)>

作為離子性液體(A)，使用1-己基-3-甲基咪唑鎊-碘化物(有時將其略記為HMIm-I)或1-乙基-3-甲基咪唑鎊-二氯
5 基醯亞胺(有時將其略記為EMIm-DCA)，並使適量EMIm-I之碘及碘化鋰與4-第三-丁基吡啶溶解於該離子性液體中，藉此調製出含碘/碘化物離子作為氧化還原對之電解液。

對於前述電解液，將作為氧化物半導體粒子(B)之平均粒徑為2nm~10nm之二氧化鈦(表6中記為TiO₂)奈米粒子以
10 相對於電解液總量為10質量%之量添加之，再進行離心分離而製得離子性液體呈凝膠化之實施例B-26~27之電解質組成物。

表6之「離心分離後之粒子比例」欄中，係令電解質組成物全體為100%，以表示不溶於離子性液體之粒子(於此為
15 TiO₂奈米粒子之總計)於離心分離後之比例。

<製作實施例B-1~27之光電轉換元件>

採用100mm×100mm之附有FTO膜之玻璃基板作透明電極基板，並於該透明電極基板2之FTO膜(導電層)側表面上塗佈平均粒徑為20nm之氧化鈦的漿狀分散水溶液，乾燥
20 後以450°C進行1小時加熱處理，以形成厚度7μm之氧化物半導體多孔質膜。更於鈦二吡啶錯體(N3色素)之乙醇溶液中浸漬一夜使其載持色素，製作出作用極。此外，準備以濺鍍法設有由鉑構成之電極層的FTO玻璃基板以作為對極。

為使電極層形成於作用極上，而使已凝膠化之電解質組成物少量地緩緩滴定至作用極之氧化物半導體多孔質膜上，更將前述對極用力押上使其重合而使對極與電解質層接合。依前述順序，製出將成為實施例B-1~27之試驗電池的色素增感太陽電池。

<製作比較例B-1之試驗電池>

作用極與對極係使用與前述實施例B-1~27之試驗電池相同者。成為電解質之電解液則係調製含碘/碘化物離子作為氧化還原對之離子性液體[1-乙基-3-甲基咪唑鎗-雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺(EMIm-TFSI)]而使用之。該電解液除未添加氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)外，係與用來調製前述實施例B-1~27之試驗電池之電解液相同者。

再將作用極與對極相對疊合，並於其間注入該電解液而形成電解質層，製出成為比較例B-1之試驗電池的色素增感太陽電池。

<製作比較例B-2之試驗電池>

作用極與對極係使用與前述實施例B-1~27之試驗電池相同者。成為電解質之電解液則係調製四級化咪唑鎗-碘化物、碘化鋰、碘及4-第三丁基吡啶之乙腈溶液後使用之。

再將作用極與對極相對疊合，並於其間注入該電解液而形成電解質層，製出成為比較例B-2之試驗電池的色素增感太陽電池。

<製作比較例B-3、4之試驗電池>

作用極與對極係使用與前述實施例B-1~27之試驗電池相同者。成為電解質之電解液則係使用含碘/碘化物離子作為氧化還原對之離子性液體。如表6所示般，除比較例B-3係採用HMIIm-I、比較例B-4係採用EMIm-DCA作為離子性液體外，係與用來調製前述實施例B-1~27之試驗電池之電解液相同者。

再將作用極與對極相對疊合，並於其間注入該電解液而形成電解質層，製出成為比較例B-3、4之試驗電池的色素增感太陽電池。

10 <試驗電池之光電轉換特性>

測定出前述各試驗電池之光電轉換特性。茲針對各試驗電池將轉換效率示於表2~7。此外，實施例B-11之結果係重複載於表3及表4。另，比較例B-1之結果係重複載於表2、表3、表4及表5。

15

表2

	TiO ₂	CNT		遠心分離後之 粒子比例	性狀	轉換效率 (%)
		SWCNT	MWCNT			
實施例B-1	100	—	—	15.3%	凝膠狀	5.0
實施例B-2	80	20	—	11.2%	凝膠狀	4.7
實施例B-3	50	50	—	5.2%	凝膠狀	4.5
實施例B-4	20	60	—	4.3%	凝膠狀	4.3
實施例B-5	80	—	20	5.2%	凝膠狀	4.7
實施例B-6	50	—	50	3.2%	凝膠狀	4.8
實施例B-7	20	—	80	2.3%	凝膠狀	4.3
實施例B-8	80	10	10	7.6%	凝膠狀	4.9
實施例B-9	60	20	20	4.1%	凝膠狀	4.9
實施例B-10	20	40	40	1.5%	凝膠狀	4.7
比較例B-1	僅有離子性液體				液狀	4.1
比較例B-2	氧化還原對之乙腈溶液				液狀	5.5

表 3

	氧化鈦奈米管	氧化鈦奈米粒子	遠心分離後之 粒子比例	性狀	轉換效率 (%)
實施例B-11	100%	0%	10.2%	凝膠狀	5.1
實施例B-12	80%	20%	11.2%	凝膠狀	5.2
實施例B-13	50%	50%	15.2%	凝膠狀	5.0
實施例B-14	20%	80%	15.8%	凝膠狀	5.5
比較例B-1	僅有離子性液體			液狀	4.1

表 4

	氧化鈦奈米管	碳奈米管	遠心分離後之 粒子比例	性狀	轉換效率 (%)
實施例B-11	100%	0%	10.2%	凝膠狀	5.1
實施例B-15	80%	20%	5.2%	凝膠狀	5.5
實施例B-16	50%	50%	4.2%	凝膠狀	5.3
實施例B-17	20%	80%	2.3%	凝膠狀	5.5
比較例B-1	僅有離子性液體			液狀	4.1

表 5

	氧化物半導體 粒子	離心分離後之 粒子比例	性狀	轉換效率(%)
實施例B-18	TiO ₂ (銳鈦礦相)	15.2%	凝膠狀	5.1
實施例B-19	TiO ₂ (金紅石相)	14.6%	凝膠狀	5.2
實施例B-20	TiO ₂ (板鈦礦相)	29.3%	凝膠狀	5.0
實施例B-21	ZnO	36.5%	凝膠狀	4.9
實施例B-22	SnO ₂	30.2%	凝膠狀	4.8
實施例B-23	ITO	36.1%	凝膠狀	4.9
實施例B-24	BaTiO ₂	60.2%	凝膠狀	4.9
實施例B-25	Al ₂ O ₃	21.8%	凝膠狀	4.6
比較例B-1	僅有離子性液體		液狀	4.1

表 6

	離子性液體	氧化物半導體粒子	離心分離後之 粒子比例	性狀	轉換效率 (%)
實施例B-26	HMIIm-I	TiO ₂	21.3	凝膠狀	6.0
實施例B-27	EMIIm-DCA	TiO ₂	19.2	凝膠狀	6.1
比較例B-3	HMIIm-I	無		液狀	4.5
比較例B-4	EMIIm-DCA	無		液狀	5.9

- 5 如上述結果所示，若按本發明第2實施形態之各實施例A-1~27之試驗電池，則電解質之性狀雖為凝膠狀，卻可得與使用液狀電解質(電解液)時相較下並不遜色之高轉換效

率。如日本特開2002-184478號公報中記載著使電解質凝膠化時之光電轉換元件初期之轉換效率為2.0%般，以往若採用凝膠化之電解質，則與使用電解液時相較下轉換效率明顯降低，但於本發明中則不致發生此種事態。因此，採用
5 氧化物半導體粒子(B)或導電性粒子(C)使電解液(離子性液體等)凝膠化所帶來之效果甚為明顯。

此外，作為氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)之效果，若將藉添加該等粒子而呈凝膠狀(擬固體狀)之狀態與未添加該等粒子而呈液狀之離子性
10 液體溶液相較下，則無論離子性液體為EMIm-TFSI(實施例B-1~25與比較例B-1)、為HMIm-I(實施例B-26與比較例B-3)或為EMIm-DCA(實施例B-27與比較例B-4)，均獲得一於添加氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與導電性
15 粒子(C)之情況下轉換效率提高的驚異效果。意即，可對離子性液體溶液(電解液)添加氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)，藉此調製出較未添加時更優良之電解質組成物。

<液狀電解質與膠狀電解質之對比>

其次，針對液狀電解質與含不溶於該電解質之成分的
20 凝膠狀電解質進行特性比對(參照表7及表8)，驗證出前述不溶成分之性質。

液狀電解質(電解液)係使用以離子性液體為主成分並於其中添加碘、碘化鋰、二烷基咪唑鎊碘化物及4-第三-丁基吡啶而調製出者。

於此，離子性液體(參照表7、表8)係使用1-乙基-3-甲基咪唑鎊-雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺(EMIm-TFSI)、1-己基-3-甲基咪唑鎊-碘化物(HMIm-I)及1-乙基-3-甲基咪唑鎊-二氟磺醯亞胺(EMIm-DCA)。

5 實施例B-28~35之凝膠狀電解質係使用以與前述「電解質組成物之調製」項目所載方法同樣順序而將前述液狀電解質與表7所載之氧化物半導體粒子(B)混合而製出之本發明電解質組成物。另，表7中，TiO₂[1]表示銳鈦礦(ϕ 28nm)，TiO₂[2]表示銳鈦礦(ϕ 80nm)，TiO₂[3]表示金紅石(ϕ 70nm)。

10 比較例B-5、6之凝膠狀電解質係採用使前述液狀電解質以表8所載凝膠化劑而凝膠化(擬固體化)製得者。表8中，PVdF-HFP表示氟系樹脂凝膠化劑(聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚合物)。此外，低分子系凝膠化劑則使用市售之凝膠化劑。

意即，於該對比實驗中，凝膠狀電解質具有一於液狀
15 電解質中添加氧化物半導體粒子(B)或凝膠化劑之組成者。此外，與凝膠狀電解質對應之液狀電解質則係指：對應於由該凝膠化電解質之組成中去除氧化物半導體粒子(B)或凝膠化劑之組成的液狀電解質。

表 7

	氧化物半導體粒子	離子性液體	擴散常數之變化率(%)	平衡電位之轉移幅度(mV)	轉換效率(%)	
					液系	凝膠系
實施例B-28	TiO ₂ [1]	EMIm-TFSI	62	36	4.1	5.3
實施例B-29	TiO ₂ [1]	HMIm-I	125	53	4.5	6.0
實施例B-30	TiO ₂ [1]	EMIm-DCA	110	55	5.7	6.2
實施例B-31	TiO ₂ [2]	EMIm-TFSI	60	20	4.1	5.5
實施例B-32	TiO ₂ [3]	EMIm-TFSI	25	18	4.1	5.2
實施例B-33	SnO ₂	EMIm-TFSI	48	18	4.1	4.8
實施例B-34	ITO	EMIm-TFSI	53	24	4.1	4.9
實施例B-35	BaTiO ₂	EMIm-TFSI	44	20	4.1	4.9

TiO₂[1]: 銳鈦礦(ϕ 28nm)

TiO₂[2]: 銳鈦礦(ϕ 80nm)

5 TiO₂[3]: 金紅石(ϕ 70nm)

表 8

	凝膠化劑	離子性液體	擴散常數之變化率(%)	平衡電位之轉移幅度(mV)	轉換效率(%)	
					液系	凝膠系
比較例B-5	PVdF-HFP	EMIm-TFSI	變化微小	變化微小	4.1	3.8
實施例B-6	低分子系凝膠化劑	EMIm-TFSI	-20	變化微小	4.1	3.9

<液狀電解質及膠狀電解質之循環伏安法(Cyclic voltammetry)測定>

對表 7 及表 8 記載之前述凝膠狀電解質及液狀電解質使用白金微電極(直徑 10 μ m)並以 25 $^{\circ}$ C、氬氛圍下之條件進行
 10 循環伏安法(掃集速度 2mV/s)。由所得界限電流值依下式(1)算出 I/I_3 之擴散常數(常見之擴散常數)。

$$I_{lim}=4nFCD_{app}r \dots \dots \text{式(1)}$$

於此， I_{lim} 為界限電流， n 為反應電子數， F 為法拉第常數， C 為載體濃度， D_{app} 為該擴散常數， r 為電極半徑。

15 此外，求出平衡電位(E_{eq})以作為循環伏安圖(cyclic voltammogram)中對應電流 0 之電極電位。

另，舉例言之，關於使用微電極而以循環伏安法測定擴散常數 D_{app} 及平衡電位(E_{eq})則載於川野龍司及渡邊正義所提出之報告[化學溝通雜誌(Chem. Commum.)，(英國)，

2003年，300~331頁]。

將使用液狀電解質測得之擴散常數稱為「液系之擴散常數」、使用凝膠狀電解質測得之擴散常數則稱為「凝膠系之擴散常數」，而將「擴散常數之變化率」定義為(「凝膠系之擴散常數」-「液系之擴散常數」/「液系之擴散常數」)。

此外，將使用液狀電解質測得之平衡電位稱為「液系之平衡電位」、使用凝膠狀電解質測得之平衡電位稱為「凝膠系之平衡電位」，而將「平衡電位之轉移幅度」定義為(「凝膠系之平衡電位」-「液系之平衡電位」)。

10 針對實施例B-28~35及比較例B-5、6之各凝膠狀電解質及與其對應之液狀電解質算出「擴散常數之變化率」及「平衡電位之轉移幅度」，並將其結果整理於前述表7及表8。另，表8中，「擴散常數之變化率」之絕對值未滿5%時或「平衡電位之轉移幅度」未滿10mV時，則記為「變化微小」。

15 <使用液狀電解質及凝膠狀電解質之試驗電池製作及評估>

對表7及表8所載之前述凝膠狀電解質及液狀電解質依與前述「試驗電池之製作」相同之順序製作色素增感太陽電池，並進行光電轉換特性之評估。

20 光電轉換特性之測定條件係令為大氣質量(AM)1.5、放射照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 之光照射條件。

茲將針對實施例B-28~35及比較例B-5、6之各凝膠狀電解質及與其對應之液狀電解質所測得之光電轉換效率(轉換效率)的結果統整於前述表7及表8。前述表7及表8中，使用液狀電解質測得之光電轉換效率係示於「轉換效率/液

系」之欄中，使用凝膠狀電解質測得之擴散效率則示於「轉換效率/凝膠系」一欄中。

由表7及表8之結果可知，於實施例B-28~35之凝膠狀電解質中，相對於與其對應之液狀電解質之「擴散常數之變化率」係取較大之正值。由此可推測，於實施例B-28~35之凝膠狀電解質中之電荷移動與於其相應之液狀電解質中者相較下變得快速，進而使轉換效率提高。此外，「平衡電位之轉移幅度」亦取得較大之正值而偏向正電位側(呈轉移)，而認為係可製出起電力更大之光電轉換電池。

相對於此，於比較例B-5、6之凝膠狀電解質中，「擴散常數之變化率」及「平衡電位之轉移幅度」不是變化微小就是取得負值，凝膠化引起之特性變化係不顯著或惡化。

另，若將轉換效率作一對比，則於實施例B-28~35之凝膠狀電解質中，凝膠系之轉換效率顯示出比液系之轉換效率更高的數值。相對於此，比較例B-5、6之凝膠狀電解質中，凝膠系之轉換效率顯示出較液系之轉換效率更低之數值。

由以上內容可知，若按照本發明之第2實施形態之電解質組成物，則可藉於離子性液體(A)中添加氧化物半導體粒子(B)或氧化物半導體粒子(B)與導電性粒子(C)，而獲得較原本之離子性液體特性更佳之電解質。

由前述及實施例可推導出如以下附記事項所示之發明。

(附記1) 一種電解質組成物，係由離子性液體、可溶於

該離子性液體之一或多種成分以及不溶於該離子性液體之一或多種成分所構成，該可溶性成分含有氧化還原對，且該不溶成分含有氧化物半導體粒子或氧化物半導體粒子與導電性粒子；而該電解質組成物中之前述氧化還原對之擴散係數係較由離子性液體及可溶於該離子性液體之一或多種成分所構成之組成物中之該氧化還原對的擴散係數更大。

(附記2) 一種電解質組成物，係由離子性液體、可溶於該離子性液體之一或多種成分以及不溶於該離子性液體之一或多種成分所構成，該可溶性成分含有氧化還原對，且該不溶成分含有氧化物半導體粒子或氧化物半導體粒子與導電性粒子；而該電解質組成物中之該氧化還原對之平衡電位係較由離子性液體及可溶於該離子性液體之一或多種成分所構成之組成物中之該氧化還原對的平衡電位更轉移至正電位側。

(附記3) 如附記1之電解質組成物，其係呈凝膠狀。

(附記4) 如附記1之電解質組成物，其中前述不溶成分為奈米粒子或奈米管。

(附記5) 如附記1之電解質組成物，其中該氧化還原對為鹵素系氧化還原對。

此外，前述不溶成分可於不對電解質組成物之特性帶來不良影響之範圍內含有絕緣體粒子。於此，絕緣體粒子可例示如鑽石及氮化硼(BN)等粒子。

本案發明係有鑑於前述事由而為者，其課題在於：提

供一種電解質組成物或凝膠狀電解質組成物，其作光電轉換元件之電解質使用時光電效率與液狀電解質相較下不遜色或更高，以及使用該電解質組成物之光電轉換元件及色素增感太陽電池。

5 (第3實施形態)

以下，基於本發明之第3實施形態而詳細地說明本發明。

本發明之第3實施形態之電解質組成物係含有離子性液體(A)與絕緣體粒子(C)者。此外，於較佳實施形態中，本發明之電解質組成物呈凝膠狀。於此，作定義如下：將10cc
10 之電解質放入內徑15mm且深10cm之圓筒狀玻璃管中再於室溫(23°C)下將該玻璃管倒置時，若15分鐘後若所有之電解質未掉落至下方，則該電解質為凝膠。

本發明之第3實施形態之電解質組成物係含離子性液體(A)作為第1必須成分。
15

離子性液體(A)並非特別受到限定者，但可例示如常溫熔融性鹽，其於室溫下為液體，且係以四級化之具有氮原子之化合物作為陽離子者。常溫熔融性之陽離子可列舉如四級化咪唑鎊衍生物、四級化吡啶鎊衍生物及四級化銨衍生物等。
20

四級化咪唑鎊系陽離子可列舉如可例示如1-乙基-3-甲基咪唑鎊、1-乙基-3-丙基咪唑鎊、1-乙基-3-己基咪唑鎊及1-己基-3-甲基咪唑鎊等1, 3-二烷基咪唑鎊。四級化吡啶鎊系陽離子則可例示如N-丁基吡啶鎊等N-烷基吡啶鎊。四級

化吡咯烷鎗系陽離子則可例示如N-甲基-N-丙基吡咯烷鎗及N-甲基-N-丁基吡咯烷鎗等N, N-二烷基吡咯烷鎗。

常溫熔融性鹽之陰離子可列舉如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、雙三氟甲基硫醯基醯亞胺 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 、碘化物離子、溴化物離子及二氰基醯胺(dicyanamide)等。

離子性液體(A)之具體例可列舉如四級化咪唑鎗系陽離子與碘化物離子或雙三氟甲基硫醯基醯亞胺離子、二氰基醯胺離子等所構成之鹽類。

本發明第3實施形態之電解質組成物係含有絕緣體粒子(C)以作為第2必須成分。

絕緣體粒子(C)之物質種類及粒子尺寸等並未受到特別限制，但可採用與以離子性液體為主體之電解液混合性佳，且可使該電解液凝膠化者。此外，需不致於電解質組成物中使導電性降低，且對該電解質組成物所含其他共存物具有優異化學安定性。特別是，即使於電解質組成物含有碘/碘化物離子或溴/溴化物離子等氧化還原對時，以不產生氧化反應所引起之劣化者為佳。

此種絕緣體粒子(C)可例示如選自於由鑽石及氮化硼(BN)所構成群組中之1種或2種以上之混合物。

絕緣體粒子(C)宜為奈米粒子。奈米粒子為粒徑nm階(未滿1000nm)之粒子。奈米粒子為管狀時，直徑(短徑)僅需為nm階即可，而長度(長徑)可為數 μm 或以上。

該絕緣體粒子(C)之配合量相對於電解質組成物總量宜為0.05質量%以上70質量%以下。且更宜為0.05質量%以

上50質量%以下。

藉使絕緣體粒子(C)之配合量於前述範圍內，可使含離子性液體(A)之電解液凝膠化，而可於製造程序及電池破損時即使電解質組成物露出亦無漏液之虞。

- 5 若絕緣體粒子(C)之配合量相對於電解質組成物總量未滿0.05質量%，則含離子性液體之電解液無法凝膠化，而於破損等時有漏液之虞。另一方面，一旦絕緣體粒子(C)之總配合量相對於電解質組成物總量係超過70質量%，則粒子(C)將吸收全部之離子性液體，而有顯著損及電解質機能
- 10 之虞。

本發明之第3實施形態之電解質組成物中，亦可添加非必須成分之氧化還原對(redox對)。氧化還原對宜於電解質組成物係應用於色素增感太陽電池等時添加之。

- 15 氧化還原對雖未受到特殊限制，但宜使用由碘化物離子(I⁻)、溴化物離子(Br⁻)及氯化物離子(Cl⁻)等鹵化物離子與I₃⁻、I₅⁻、I₇⁻、Br₃⁻、Cl₂I⁻、Br₂I⁻及BrI₂⁻等聚鹵化物離子所構成之鹵系氧化還原對。

- 舉例言之，可添加碘/碘化物離子及溴/溴化物離子等對(pair)而製得氧化還原對。碘化物離子或溴化物離子之供應
- 20 源係可單獨使用或複合使用鋰鹽、四級化咪唑鎊鹽及四丁基鎂鹽等。

本發明之第3實施形態之電解質組成物中可依需要而於不損及電解質組成物之性狀及特性之範圍內添加第三-丁基吡啶等各種添加物及溶劑。

本發明第3實施形態之電解質組成物中，可依需要而於不損及電解質組成物性狀及特性之範圍內添加如第三丁基吡啶等各種添加物及溶劑。

5 採用上述各成分製造本發明電解質組成物之方法並未受到特殊限制，但可列舉如先將氧化還原對等添加物(可溶於離子性液體之成分)添加至離子性液體(A)製得電解液後直接該絕緣體粒子(C)(即，不溶於離子性液體之粒子)混合於該電解液中使其凝膠化之方法。電解液與絕緣體粒子(C)之混合可採用習知且適當之攪拌裝置、混合裝置及離心分
10 離機等。

舉例言之，本發明之第3實施形態之電解質組成物可適用於色素增感太陽電池等光電轉換元件。

習知之凝膠狀電解質採用聚合物等凝膠化劑時，因電阻甚高，一旦凝膠化則電解質之導電性降低，而具有使光
15 電轉換元件之光電轉換特性惡化之問題。相對於此，本發明之電解質組成物係如以下實施例所示般光電特性良好，與由離子性液體及可溶於該液體之成分所構成液狀電解質相較下，可獲得高光電轉換特性。其理由雖仍未臻明確，但本案發明人係考量如下。

20 凝膠電解質中之奈米粒子表面吸附有陽離子(如咪唑鎓離子)，而對陰離子(I^- 及 I_3^-)更以將其包圍之形態配列。結果，於奈米粒子表面上，氧化還原對之濃度局部性增大。特別於係採用離子性液體之色素增感太陽電池之情況下，因物理性擴散與電子交換反應之共軛，電解質中顯示出電

荷移動之情形，而電荷移動過程更迅速之後者係於氧化還原對濃度較高之組成中受到促進。即，預想以前述之氧化還原濃度局部性較濃之領域作為通道，電子交換反應過程受到促進，因此不致使絕對性之氧化還原對濃度增大(I_3^- 之絕對量增大將使電解質之光穿透性降低，有阻礙光電轉換之可能性)，而可進行迅速之電荷移動，發電特性因此提高。

此外，本發明之第3實施形態之電解質組成物呈凝膠狀，故而於製造程序及電池破損等時即使電解質組成物暴露亦無漏出(漏液)之虞，生產性及使用性均甚優異。

其次，針對採用本發明第3實施形態之電解質組成物之光電轉換元件的實施形態進行說明。第1圖係一截面圖，用以顯示作為本發明光電轉換元件之一實施形態之色素增感太陽電池的概略結構例。

該色素增感太陽電池1係於透明電極基板2上設有作用極6及與該作用極對向設置之對極8，而該作用極6係具有由氧化鈦等氧化物半導體微粒子所構成且載持有光增感色素之氧化物半導體多孔質膜5；於該等作用極6與對極8之間，則充填前述電解質組成物而形成電解質層7。

透明電極基板2係一於玻璃板或塑膠片等透明基材4上形成有由導電材料構成之導電層3者。

透明基板4之材料就用途上言宜為光穿透性高者，除玻璃外亦可使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)及聚醚砜(PES)等透明塑膠片以及氧化鈦、氧化鋁等陶瓷之研磨板。

由透明電極基板2之光穿透率之觀點看來，導電層3係宜將銦錫氧化物(ITO)、氧化錫(SnO_2)、氟錫氧化物(FTO)等透明之氧化物半導體單獨使用或將其等之多種類複合化使用。然而，並非特別受到其等之限制，可就光穿透率及導電性之觀點上，選擇適合使用目的之適當材料即可。此外，為提高氧化物半導體多孔質膜5及電解質7之集電效率，亦可以不致明顯損及透明電極基板2之光穿透率範圍內之面積比例來併用由金、銀、白金、鋁、鎳及鈦等構成之金屬配線層。使用金屬配線層時，係使光平均穿過透明電極基板2即可，可配設成如格狀、條紋狀及梳狀等圖案。

形成導電層3之方法採用係因應導電層3材料之習知適當方法即可，但舉例言之，於自ITO等氧化物半導體形成導電層3時，可列舉如濺鍍法、CVD法、SPD法(噴霧熱分解堆積法)及蒸鍍法等薄膜形成法。且考慮光穿透性及導電性，通常係形成 $0.05\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度之膜厚。

氧化物半導體多孔質膜5通常係以氧化鈦(TiO_2)、氧化錫(SnO_2)、氧化鎢(WO_3)、氧化鋅(ZnO)及氧化鈮(Nb_2O_5)等中之1種或複合2種以上之平均粒徑 $1\sim 1000\text{nm}$ 的氧化物半導體微粒子為主成分，且該氧化物半導體多孔質膜5為厚度 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 程度之多孔質薄膜。

形成氧化物半導體多孔質膜5之方法可應用下列者，如：使已將市售氧化物半導體微粒子分散至所需分散劑之分散液或藉溶膠凝膠法調整之膠體溶液依需要添加所需添加劑後，再以網版印刷法、噴墨印刷法、輥子塗佈法、刮

刀法、旋轉塗佈法及噴霧塗佈法等習知塗佈方式進行塗佈外，尚有將電極基板2浸漬於膠體溶液中使氧化物半導體微粒子藉電泳附著於電極基板2上之泳動電著法、將發泡劑混至膠體溶液與分散液並塗佈後進行焙燒而多孔質化之方法、以及混合聚合物微球(polymer-microbeads)並塗佈後以加熱處理及化學處理去除該等聚合物微球以形成空隙之多孔質化方法。

載持於氧化物半導體多孔質膜5上之增感色素並未特別受到限制，舉例言之，可依用途及氧化物半導體多孔質膜之材料而由具雙吡啶結構及三聯吡啶結構等且具有配位子之鈦錯體及鐵錯體、紫質系及酞花青系之金屬錯體、曙紅、若丹明、部花青及香豆素等有機色素中挑出適當者。

舉例言之，對極8可採用下述者，如：於由玻璃等非導電性基板上形成有由ITO或FTO等導電性氧化物半導體構成之薄膜者；或將金、鉑及碳系材料等導電性材料以蒸鍍或塗佈等方式於基板上形成電極者。此外，亦可為於ITO或FTO等導電性氧化物半導體薄膜上形成有碳等之層者。

此種對極8之製作方法可列舉如：於氯化鉑酸塗佈後進行熱處理以形成鉑層之方法。此外，亦可採用以蒸鍍法或濺鍍法將電極形成於基板上之方法。

使由該電解質組成物構成之電解質層7形成於作用極6上之方法雖未受到特殊限制，但可列舉如使該電解質組成物少量緩緩地滴定到作用極6上之方法。此外，亦可於作用極6或對極8等上塗佈電解質等，以形成電解質層。藉此，

當電解質組成物撒到作用極6上時，可使電解質組成物良好地浸透於氧化物半導體多孔質膜5之空隙中而充填之。

如前述般製得之本發明之光電轉換元件因電解質組成物呈凝膠狀，欠缺揮發性及流動性，故用於色素增感太陽電池等光電轉換元件時，不致因溶劑揮發導致電解質變質及缺損，而可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，亦可抑制電解質從容器之間隙露出及光電轉換元件破損時發生散亂等，而與採用液狀電解質相較下，安全性及耐久性等均甚優異。

此外，本發明之色素增感太陽電池因具有前述光電轉換元件，故不致因溶劑揮發導致電解質變質及缺損，而可安定地達成高輸出特性及光電轉換特性。此外，亦可抑制電解質從容器之間隙露出及光電轉換元件破損時發生散亂等，而與採用液狀電解質相較下，安全性及耐久性等均甚優異。

茲針對本發明之第3實施形態之實施例說明於下。

<電解質組成物之調製>

離子性液體(A)係使用1-乙基-3-甲基咪唑鎗-雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺(有時將其略記為EMIm-TFSI)，並使適量之碘及碘化鋰與4-第三-丁基吡啶溶解於該離子性液體中，藉此調製出含碘/碘化物離子作為氧化還原對之電解液。

對於含EMIm-TFSI作為離子性液體之前述電解液，以相對於電解液總量為10質量%之量添加表9所示之絕緣體粒子以作為絕緣體粒子(C)，再進行離心分離而製得離子性

液體呈凝膠化之實施例C-1、2之電解質組成物。

於表9之「離心分離後之粒子比例」欄中，係令電解質組成物全體為100%，以表示絕緣體粒子(C)於離心分離後之比例。

5 <製作實施例C-1、2之光電轉換元件>

採用100mm×100mm之附有FTO膜之玻璃基板作透明電極基板，並於該透明電極基板2之FTO膜(導電層)側表面上塗佈平均粒徑為20nm之氧化鈦的漿狀分散水溶液，乾燥後以450°C進行1小時加熱處理，以形成厚度7μm之氧化物
10 半導體多孔質膜。更於鈦二吡啶錯體(N3色素)之乙醇溶液中浸漬一夜使其載持色素，製作出作用極。此外，準備以濺鍍法設有由鉑構成之電極層的FTO玻璃基板以作為對極。

為使電極層形成於作用極上，而使已凝膠化之電解質
15 組成物塗佈於作用極之氧化物半導體多孔質膜上，更將前述對極用力押上使其疊合而使對極與電解質層接合。依前述順序，製出將成為實施例C-1之試驗電池的色素增感太陽電池。

<製作比較例C-1之試驗電池>

20 作用極與對極係使用與前述實施例C-1之試驗電池相同者。成為電解質之電解液則係調製含碘/碘化物離子作為氧化還原對之離子性液體[1-乙基-3-甲基咪唑鎊-雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺]而使用之。該電解液除未添加絕緣體粒子(C)外，係與用來調製前述實施例C-1之試驗電池之電解液

相同者。

再將作用極與對極相對疊合，並於其間注入該電解液而形成電解質層，製出成為比較例C-1之試驗電池的色素增感太陽電池。

5 <試驗電池之光電轉換特性>

測定出前述各試驗電池之光電轉換特性。茲針對各試驗電池將轉換效率示於表9。

表9

	絕緣體粒子	離心分離後之粒子比例	性狀	轉換效率(%)
實施例B-26	BN	30.1%	凝膠狀	4.6
實施例B-27	鑽石	33.3%	凝膠狀	4.7
比較例B-3	僅有離子性液體		液狀	4.1

如上述結果所示，若按本發明各實施例之試驗電池，則電解質之性狀雖為凝膠狀，卻可得與使用液狀電解質(電解液)時相較下並不遜色之高轉換效率。如日本特開2002-184478號公報中記載著使電解質凝膠化時之光電轉換元件初期之轉換效率為2.0%般，以往若採用凝膠化之電解質，則與使用電解液時相較下轉換效率明顯降低，但於本發明中則不致發生此種事態。因此，採用絕緣體粒子(C)使電解液(離子性液體等)凝膠化所帶來之效果甚為明顯。

此外，作為絕緣體粒子(C)之效果，若將藉添加該等粒子而呈凝膠狀(擬固體狀)之狀態(實施例C-1)與未添加該等粒子而呈液狀之離子性液體溶液(比較例C-1、2)相較下，則獲得一於添加絕緣體粒子(C)之情況下轉換效率提高的驚異效果。意即，可對離子性液體溶液(電解液)添加絕緣體粒子(C)，藉此調製出較未添加時更優良之電解質組成物。

<液狀電解質與凝膠狀電解質之對比>

其次，針對液狀電解質與含不溶於該電解質之成分的凝膠狀電解質進行特性比對(參照表10及表11)，驗證出前述不溶成分之性質。

- 5 液狀電解質(電解液)係使用以離子性液體為主成分並於其中添加碘、碘化鋰、二烷基咪唑鎧碘化物及4-第三-丁基吡啶而調製出者。

於此，離子性液體(參照表10、表11)係使用1-乙基-3-甲基咪唑鎧-雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺(EMIm-TFSI)。

- 10 實施例C-3之凝膠狀電解質係使用以與前述「電解質組成物之調製」項目所載方法同樣順序而將前述液狀電解質與表10所載之絕緣體粒子(C)混合而製得之本發明電解質組成物。

- 15 比較例C-2、3之凝膠狀電解質係採用使前述液狀電解質以表11所載凝膠化劑而凝膠化(擬固體化)製得者。表11中，PVdF-HFP表示氟系樹脂凝膠化劑(聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚合物)。此外，低分子系凝膠化劑則使用市售之凝膠化劑。

- 20 意即，於該對比實驗中，凝膠狀電解質具有於液狀電解質中添加絕緣體粒子(C)或凝膠化劑組成。此外，與凝膠狀電解質對應之液狀電解質則係指：對應於由該凝膠化電解質之組成中去除絕緣體粒子(C)或凝膠化劑之組成的液狀電解質。

表 10

	絕緣體粒子	離子性液體	擴散常數之 變化率(%)	平衡電位之轉 移幅度(mV)	轉換效率(%)	
					液系	凝膠系
實施例C-3	BN	EMIm-TFSI	17	15	4.1	4.6

表 11

	凝膠化劑	離子性液體	擴散常數之 變化率(%)	平衡電位之轉 移幅度(mV)	轉換效率(%)	
					液系	凝膠系
比較例C-2	PVdF-HFP	EMIm-TFSI	變化微小	變化微小	4.1	3.8
比較例C-3	低分子系凝 膠化劑	EMIm-TFSI	變化微小	變化微小	4.1	3.9

<液狀電解質及膠狀電解質之循環伏安法測定>

對表 10 及表 11 記載之前述凝膠狀電解質及液狀電解質
5 使用白金微電極(直徑 10 μ m)並以 25 $^{\circ}$ C、氬氛圍下之條件進
行循環伏安法(掃集速度 2mV/s)。由所得界限電流值依下式
(1)算出 I/I_3^- 之擴散常數(常見之擴散常數)。

$$I_{lim}=4nFCD_{app}r \dots \dots \text{式(1)}$$

於此， I_{lim} 為界限電流， n 為反應電子數， F 為法拉第常
10 數， C 為載體濃度， D_{app} 為該擴散常數， r 為電極半徑。

此外，求出平衡電位(E_{eq})以作為循環伏安圖中對應電
流 0 之電極電位。

另，舉例言之，關於使用微電極而以循環伏安法測定
擴散常數 D_{app} 及平衡電位(E_{eq})則載於川野龍司及渡邊正義
15 所提出之報告[化學溝通雜誌(Chem. Commum.)，(英國)，
2003 年，300~331 頁]。

將使用液狀電解質測得之擴散常數稱為「液系之擴散
常數」、使用凝膠狀電解質測得之擴散常數則稱為「凝膠系
之擴散常數」，而將「擴散常數之變化率」定義為(「凝膠
20 系之擴散常數」-「液系之擴散常數」/「液系之擴散常數」)。

此外，將使用液狀電解質測得之平衡電位稱為「液系之平衡電位」、使用凝膠狀電解質測得之平衡電位稱為「凝膠系之平衡電位」，而將「平衡電位之轉移幅度」定義為(「凝膠系之平衡電位」－「液系之平衡電位」)。

- 5 針對實施例C-3及比較例C-2、3之各凝膠狀電解質及與其對應之液狀電解質算出「擴散常數之變化率」及「平衡電位之轉移幅度」，並將其結果整理於前述表10及表11。另，表11中，「擴散常數之變化率」之絕對值未滿5%時或「平衡電位之轉移幅度」未滿10mV時，則記為「變化微小」。

10 <使用液狀電解質及凝膠狀電解質之試驗電池製作及評估>

對表10及表11所載之前述凝膠狀電解質及液狀電解質依與前述「試驗電池之製作」相同之順序製作色素增感太陽電池，並進行光電轉換特性之評估。

- 15 光電轉換特性之測定條件係令為大氣質量(AM)1.5、放射照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 之光照射條件。

茲將針對實施例C-3及比較例C-2、3之各凝膠狀電解質及與其對應之液狀電解質所測得之光電轉換效率(轉換效率)的結果統整於前述表10及表11。前述表10及表11中，使用液狀電解質測得之光電轉換效率係示於「轉換效率/液系」之欄中，使用凝膠狀電解質測得之擴散常數則示於「轉換效率/凝膠系」一欄中。

由表10及表11之結果可知，於實施例C-3之凝膠狀電解質中，相對於與其對應之液狀電解質之「擴散常數之變化

率」係取較大之正值。由此可推測，於實施例C-3之凝膠狀電解質中之電荷移動與於其相應之液狀電解質中者相較下變得快速，進而使轉換效率提高。此外，「平衡電位之轉移幅度」亦取得較大之正值而偏向正電位側(呈轉移)，而認為
5 係可製出起電力更大之光電轉換電池。

相對於此，於比較例C-2、3之凝膠狀電解質中，「擴散常數之變化率」及「平衡電位之轉移幅度」不是變化微小就是取得負值，凝膠化引起之特性變化係不顯著或惡化。

另，若將轉換效率作一對比，則於實施例C-3之凝膠狀
10 電解質中，凝膠系之轉換效率顯示出比液系之轉換效率更高的數值。相對於此，比較例之凝膠狀電解質中，凝膠系之轉換效率顯示出較液系之轉換效率更低之數值。

由以上內容可知，若按照本發明之第3實施形態之電解質組成物，則可藉於離子性液體(A)中添加絕緣體粒子(C)，
15 而獲得較原本之離子性液體特性更佳之電解質。

由前述及實施例可推導出如以下附記事項所示之發明。

(附記6) 一種電解質組成物，係由離子性液體、可溶於該離子性液體之一或多種成分以及不溶於該離子性液體之一或多種成分所構成，該可溶性成分含有氧化還原對，且
20 該不溶成分含有絕緣體粒子；而該電解質組成物中之前述氧化還原對之擴散係數係較由離子性液體及可溶於該離子性液體之一或多種成分所構成之組成物中之該氧化還原對的擴散係數更大。

(附記7) 一種電解質組成物，係由離子性液體、可溶於該離子性液體之一或多種成分以及不溶於該離子性液體之一或多種成分所構成，該可溶性成分含有氧化還原對，且該不溶成分含有絕緣體粒子；而該電解質組成物中之該氧化還原對之平衡電位係較由離子性液體及可溶於該離子性液體之一或多種成分所構成之組成物中之該氧化還原對的平衡電位更轉移至正電位側。

(附記8) 如附記6之電解質組成物，其係呈凝膠狀。

(附記9) 如附記6之電解質組成物，其中前述不溶成分為奈米粒子或奈米管。

(附記10) 如附記6之電解質組成物，其中該氧化還原對為鹵素系氧化還原對。

產業上之可利用性

舉例言之，本發明之電解質組成物係適於作為色素增感太陽電池等光電轉換元件中採用之電解質。此外，亦可期待其作為具有電性或電化學作用之各種元件的電解質之有用性。

【圖式簡單說明】

第1圖為一概略結構圖，係用以顯示本發明之光電轉換元件之一例者。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1... 色素增感太陽電池 | 4... 透明基材 |
| 2... 透明電極基板 | 5... 氧化物半導體多孔質膜 |
| 3... 導電層 | 6... 作用極 |

7... 電解質層

8... 對極

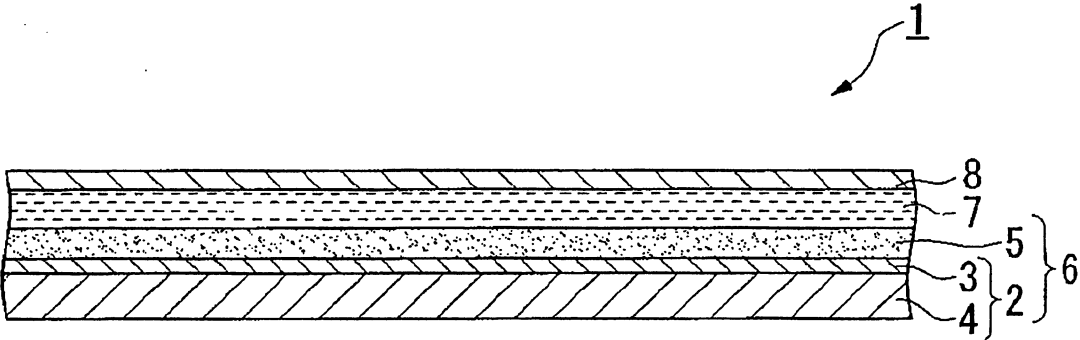
五、中文發明摘要：

本發明可提供一種含有離子性液體及導電性粒子作為主成分之電解質組成物、含有氧化物半導體粒子或氧化物半導體粒子與導電性粒子之電解質組成物、以及含有離子性液體與絕緣體粒子之電解質組成物。此外，並提供一種含有該等電解質組成物作為電解質之光電轉換元件；以及，一種具備於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜之作用極及係與該作用極相對配置之對極之光電轉換元件，其中作用極與對極之間設有由前述電解質組成物構成之電解質層。

六、英文發明摘要：

An electrolytic composition essentially containing ionic liquid and conductive particles; an electrolytic composition containing ionic liquid, and oxide semiconductor particles or oxide semiconductor particles, and conductive particles; and an electrolytic composition containing ionic liquid and non-conductive particles are provided. A photoelectric conversion element which contains one of the electrolytic compositions as an electrolyte is provided. Also provided is a photoelectric conversion element which includes a working electrode and a counter electrode which is provided opposite the working electrode, wherein the working electrode includes a dye-sensitized oxide semiconductor porous membrane provided on an electrode substrate, and wherein an electrolyte layer containing one of the electrolytic compositions is provided between the working electrode and the counter electrode.

第 1 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1... 色素增感太陽電池
- 2... 透明電極基板
- 3... 導電層
- 4... 透明基材
- 5... 氧化物半導體多孔質膜
- 6... 作用極
- 7... 電解質層
- 8... 對極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

96年9月4日修(更)正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種電解質組成物，含有離子性液體及導電性粒子作為主成分，且不添加凝膠化劑即呈現凝膠狀。
2. 如申請專利範圍第1項之電解質組成物，其中該導電性
5 粒子之含量相對於電解質組成總量係0.05質量%以上且10質量%以下。
3. 如申請專利範圍第1項之電解質組成物，其中該導電性
10 粒子之含量相對於離子性液體係0.05質量%以上且10質量%以下。
4. 如申請專利範圍第1項之電解質組成物，其中該導電性
15 粒子係由以碳為主體之物質所構成者。
5. 如申請專利範圍第4項之電解質組成物，其中該以碳為主體之物質係選自於由碳奈米管、碳纖及碳黑所構成群組之一種或多種之混合物者。
6. 如申請專利範圍第5項之電解質組成物，其中該碳奈米
20 管係單層碳奈米管及多層碳奈米管中之任一者或該等之混合物。
7. 一種光電轉換元件，係含有申請專利範圍第1項之電解質組成物作為電解質者。
8. 一種光電轉換元件，係具備：
作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及
對極，係與該作用極相對配置者；
且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第1項

96年7月14日修(更)正替換頁

之電解質組成物構成之電解質層。

9. 一種色素增感太陽電池，係具備：

作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及

5 對極，係與該作用極相對配置者；

且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第1項之電解質組成物構成之電解質層。

10. 一種電解質組成物，係含有離子性液體及氧化物半導體粒子者。

10 11. 如申請專利範圍第10項之電解質組成物，其更含有導電性粒子。

12. 如申請專利範圍第10項之電解質組成物，其係呈凝膠狀。

15 13. 如申請專利範圍第10項之電解質組成物，其中該氧化物半導體粒子係選自於由TiO₂、SnO₂、WO₃、ZnO、ITO、BaTiO₃、Nb₂O₃、In₂O₃、ZrO₂、Ta₂O₅、La₂O₃、SrTiO₃、Y₂O₃、Ho₂O₃、Bi₂O₃、CeO₂及Al₂O₃所構成群組中之1種或2種以上之混合物。

20 14. 如申請專利範圍第13項之電解質組成物，其中該TiO₂係氧化鈦奈米管及氧化鈦奈米粒子中之一種或該等之混合物。

15. 如申請專利範圍第11項之電解質組成物，其中該導電性粒子係由以碳為主體之物質所構成者。

16. 如申請專利範圍第15項之電解質組成物，其中該以碳為

主體之物質係選自於由碳奈米管、碳纖及碳黑所構成群組之1種或2種以上之混合物者。

17. 如申請專利範圍第16項之電解質組成物，其中該碳奈米管係單層碳奈米管及多層碳奈米管中之任一者或該等之混合物。
18. 如申請專利範圍第10項之電解質組成物，其中該氧化物半導體粒子之配合量相對於電解質組成物總量係0.05質量%以上且70質量%以下。
19. 如申請專利範圍第11項之電解質組成物，其中該氧化物半導體粒子與導電性粒子之總配合量相對於電解質組成物總量係0.05質量%以上且70質量%以下。
20. 如申請專利範圍第10項之電解質組成物，其中該氧化物半導體粒子之配合量相對於離子性液體係0.05質量%以上且70質量%以下。
21. 如申請專利範圍第11項之電解質組成物，其中該氧化物半導體粒子與導電性粒子之總配合量相對於離子性液體係0.05質量%以上且70質量%以下。
22. 一種光電轉換元件，係含有申請專利範圍第11項之電解質組成物作為電解質者。
23. 一種光電轉換元件，係具備：
- 作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物半導體多孔質膜；及
 - 對極，係與該作用極相對配置者；
 - 且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第11

項之電解質組成物構成之電解質層。

24. 一種色素增感太陽電池，係具備：

作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物
半導體多孔質膜；及

5 對極，係與該作用極相對配置者；

且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第11
項之電解質組成物構成之電解質層。

25. 一種電解質組成物，係含有離子性液體及絕緣體粒子
者。

10 26. 如申請專利範圍第25項之電解質組成物，其係呈凝膠
狀。

27. 如申請專利範圍第25項之電解質組成物，其中該絕緣體
粒子係選自於由鑽石及氮化硼所構成群組中之1種或2
種以上之混合物者。

15 28. 如申請專利範圍第25項之電解質組成物，其中該絕緣體
粒子之配合量相對於電解質組成物總量係0.05質量%以
上且70質量%以下。

29. 一種光電轉換元件，係含有申請專利範圍第25項之電解
質組成物作為電解質者。

20 30. 一種光電轉換元件，係具備：

作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物
半導體多孔質膜；及

對極，係與該作用極相對配置者；

且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第25

76年9月4日 已換頁

項之電解質組成物構成之電解質層。

31. 一種色素增感太陽電池，係具備：

作用極，係於電極基板上具有已載持色素之氧化物
半導體多孔質膜；及

5 對極，係與該作用極相對配置者；

且該作用極與對極之間設有由申請專利範圍第25
項之電解質組成物構成之電解質層。