(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/136721 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055206

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 23 日(23.02.2016)

(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 2015-035674 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 生駒 篤(IKOMA Atsushi); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 片桐 友章(KATAGIRI Tomoaki); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 功刀 俊介(KUNUGI Shunsuke); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 鈴木 壮一郎(SUZUKI Soichiro); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 佐伯 義文, 外(SAEKI Yoshifumi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/136721 A1

(54) **Title**: SENSITIZING-DYE DYEING SOLUTION AND METHOD FOR PRODUCING PHOTOELECTRODE

(54) 発明の名称 : 増感色素染色液及び光電極の製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a sensitizing-dye dyeing solution comprising a mixed solvent and a sensitizing dye, wherein: the mixed solvent includes (A) a nitrogen-containing solvent, (B) an alcohol-based solvent, and (C) a sulfur-containing solvent; and said sensitizing dye is dissolved therein at a concentration of 1 mM or higher. Also disclosed is a method for producing a photoelectrode, the method comprising a step wherein, by bringing said sensitizing-dye dyeing solution into contact with a semiconductor film formed on a base material, said semiconductor film is dyed with said sensitizing dye.

(57) 要約: 混合溶媒と増感色素を有する増感色素染色液であって、前記混合溶媒は、（Ａ）窒素含有溶媒、（Ｂ）アルコール系溶媒及び（Ｃ）硫黄含有溶媒を含み、前記増感色素が１ｍＭ以上の濃度で溶解されている増感色素染色液。基材上に形成された半導体膜に対して前記増感色素染色液を接触させることにより、前記半導体膜を前記増感色素で染色する工程を有する、光電極の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： 増感色素染色液及び光電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体層を増感色素で染色するための増感色素染色液、及びその増感色素染色液を用いた光電極の製造方法に関する。

本願は、２０１５年２月２５日に、日本に出願された特願特願２０１５－０３５６７４号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] グレッツェル型の色素増感太陽電池における酸化物半導体層の表面には増感色素が物理的又は化学的に吸着している。

[0003] 光電極の製造において半導体層に増感色素を吸着させる方法としては、増感色素染色液中に半導体層が製膜された基板を浸漬する方法が一般的である（例えば特許文献１）。

この染色方法によれば、多孔質の半導体層の内部にまで充分に増感色素染色液を浸透させることができる反面、染色時間に８時間以上を要することが通常である。

[0004] 特許文献２には、染色時間を短縮する方法として、２５℃で気体又は液体であって、沸点が２００℃以下である含窒素化合物を染色液中に添加することにより、増感色素を、高濃度で含有する色素溶液が開示されている。

[0005] 特許文献３には、色素溶液と、前記多孔質の半導体層とを接触させて、色素溶液を多孔質の半導体層に浸入させる工程を備える色素増感型光電変換素子の製造方法が開示されている。色素溶液は、非プロトン性極性溶媒並びに低級アルコール及び界面活性剤の両方又はいずれか一方を用いた混合溶媒に色素を溶解させて、色素の重量パーセント濃度が０．５ｗｔ％以上とすることとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００６－１９６４３９号公報

特許文献2：特開２０１３－６５４３４号公報

特許文献3：特開２０１０－１８２４６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 後述する比較例２で示す様に、特許文献２に開示された含窒素化合物の一つであるＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を染色液中に添加することによって、ルテニウム系増感色素の濃度を１０ｍＭにまで高めることが可能であった。このため、染色時間を大幅に短縮して、約８分で色素吸着が頭打ちになる程に高速で染色を完了することができた。

しかしながら、ＤＭＦを添加せずに低い色素濃度の染色液で８時間を掛けて染色した場合（後述する比較例１）に比べて、ＤＭＦを添加した高い色素濃度の染色液を用いて短時間で染色した場合（後述する比較例２）の光電変換効率が優れない、という問題があった。

[0008] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、半導体膜を増感色素で染色する時間が短く、且つ、短時間で染色した半導体膜を備えた光電極の光電変換効率が優れる増感色素染色液、及びその染色液を使用した光電極の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] ［１］混合溶媒と増感色素を有する増感色素染色液であって、前記混合溶媒は、（Ａ）窒素含有溶媒、（Ｂ）アルコール系溶媒及び（Ｃ）硫黄含有溶媒を含み、前記増感色素が１ｍＭ以上の濃度で溶解されていることを特徴とする増感色素染色液。

［２］（Ａ）窒素含有溶媒が、アミド系溶媒及び／又はニトリル系溶媒であり、（Ｂ）アルコール系溶媒が炭素数１～１２のアルコールであり、（Ｃ）硫黄含有溶媒がスルホキシド系及び／又はスルホン系である、上記［１］に記載の増感色素染色液。

［３］（Ａ）窒素含有溶媒がアセトニトリルであり、（Ｂ）アルコール系溶

媒がｔ－ブタノールであり、（Ｃ）硫黄含有溶媒がジメチルスルホキシドである、上記［２］に記載の増感色素染色液。

［４］前記混合溶媒中、窒素含有溶媒の含有量が２０～７５体積%、アルコール系溶媒の含有量が２０～７５体積%、硫黄含有溶媒の含有量が１～６０体積%、である、上記［１］～［３］の何れか一項に記載の増感色素染色液。

［５］前記増感色素がルテニウムを含む、上記［１］～［４］の何れか一項に記載の増感色素染色液。

［６］基材上に形成された半導体膜に対して上記［１］～［５］の何れか一項に記載の増感色素染色液を接触させることにより、前記半導体膜を増感色素で染色する工程を有する、光電極の製造方法。

［７］前記半導体膜が表面に形成された基材を前記増感色素染色液に浸漬する、上記［６］に記載の光電極の製造方法。

［８］前記浸漬の時間が１時間未満である、上記［７］に記載の光電極の製造方法。

［９］前記基材がロールから巻き出された長尺の樹脂フィルムである、上記［６］～［８］の何れか一項に記載の光電極の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の増感色素染色液は、金属錯体系の増感色素を１ｍＭ以上の高濃度で溶解することができる。この増感色素染色液を使用する本発明の光電極の製造方法によれば、高濃度の増感色素で半導体膜を染色するため、染色時間を数分～数十分に短縮できるとともに、染色した半導体膜を備えた光電極の光電変換効率を従来と同等に維持することができる。したがって、従来と同等の光電変換効率を有する色素増感太陽電池を、従来よりも短時間で製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態に基づいて本発明を説明するが、本発明はかかる実施形態に限定されない。

《増感色素染色液》

本発明の第一実施形態の増感色素染色液は、混合溶媒と増感色素を有する増感色素染色液であって、前記混合溶媒は、（Ａ）窒素含有溶媒、（Ｂ）アルコール系溶媒及び（Ｃ）硫黄含有溶媒を含む。

本実施形態の増感色素染色液には、前記増感色素が１ｍＭ以上の濃度で溶解されている。

[0012] （Ａ）窒素含有溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系が挙げられる。これらの窒素含有溶媒の１種又は２種以上が使用される。

[0013] （Ｂ）アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ｔ－ブタノールなどの炭素数１～１２の飽和あるいは不飽和アルコールが挙げられる。これらのアルコールの１種又は２種以上が使用される。

[0014] （Ｃ）硫黄含有溶媒としては、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）などのスルホキシド系、スルホランなどのスルホン系が挙げられる。これらの硫黄含有溶媒の１種又は２種以上が使用される。（Ｃ）硫黄含有溶媒の沸点は３００℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましい。

[0015] 上記Ａ，Ｂ，Ｃの好ましい組合せとしては、例えば、アセトニトリルとｔ－ブタノールとＤＭＳＯ；アセトニトリルと２－プロパノールとＤＭＳＯ；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドとｔ－ブタノールとＤＭＳＯ；Ｎ－メチルピロリドンとｔ－ブタノールとＤＭＳＯ；などが挙げられる。

[0016] 本発明の効果を阻害しない範囲で添加してもよい溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタンなどの炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、ジエチルエーテル、メチル－ｔ－ブチルエーテルなどのエーテル系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン系、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸系、塩化メチレン、ク

ロロホルムなどのハロゲン系、テトラヒドロフラン、ピリジンなどのヘテロ環系などが挙げられる。これらの添加溶媒のうち１種又は２種以上が使用されてもよい。これらの添加溶媒の添加量の合計は、混合溶媒１００体積％中、１０体積％未満が好ましい。

[0017] 本発明の実施形態の好適な増感色素染色液の一例としては、アミド系溶媒及びニトリル系溶媒の少なくとも一方と、炭素数１～１２のアルコールと、スルホキシド系溶媒及びスルホン系溶媒の少なくとも一方と、によって構成された混合溶媒、並びに、１ｍＭ以上の濃度で溶解された金属錯体系の増感色素、を有するものが挙げられる。

[0018] 本発明の第一実施形態の好適な増感色素染色液としては、アセトニトリル、ｔ－ブタノール及びＤＭＳＯによって構成された混合溶媒と、１ｍＭ以上の濃度で溶解された金属錯体系の増感色素と、を有するものが挙げられる。

[0019] 本実施形態の増感色素染色液において、前記混合溶媒を構成するアセトニトリル、ｔ－ブタノール及びＤＭＳＯの含有量の合計は１００体積％であり、当該混合溶媒は上記３種の溶媒のみで構成されていることが好ましい。ただし、本発明の趣旨を損ねない限り、本実施形態の増感色素染色液には前記混合溶媒以外の溶媒を補助的な任意成分として含有していても構わない。

[0020] 前記混合溶媒１００体積％中、（Ａ）窒素含有溶媒の含有量が２０～７５体積％であり、（Ｂ）アルコール系溶媒の含有量が２０～７５体積％、（Ｃ）硫黄含有溶媒の含有量が１～６０体積％であることが好ましい。

前記混合溶媒１００体積％中、（Ａ）窒素含有溶媒の含有量が３０～６５体積％であり、（Ｂ）アルコール系溶媒の含有量が３０～６５体積％、（Ｃ）硫黄含有溶媒の含有量が５～３０体積％であることがより好ましい。

前記混合溶媒１００体積％中、（Ａ）窒素含有溶媒の含有量が４０～５５体積％であり、（Ｂ）アルコール系溶媒の含有量が４０～５５体積％、（Ｃ）硫黄含有溶媒の含有量が５～２０体積％であることがさらに好ましい。

各溶媒の含有量が上記の好適な範囲であると、１ｍＭ以上の濃度で増感色素を確実に溶解し、染色工程において増感色素が染色液中に析出したり沈殿

したりすることを抑制することができる。

[0021] 前記混合溶媒を構成する（Ａ）窒素含有溶媒と（Ｂ）アルコール系溶媒の混合比（体積基準）は、６：１～１：６が好ましく、４：１～１：４がより好ましく、２：１～１：２がさらに好ましい。

上記の好適な混合比であると、１ｍＭ以上の濃度で増感色素を確実に溶解し、染色工程において増感色素が染色液中に析出したり沈殿したりすることを抑制することができる。

[0022] 前記混合溶媒を構成する（Ａ）窒素含有溶媒と（Ｃ）硫黄含有溶媒の混合比（体積基準）は、１０：１～１：１が好ましく、８：１～２：１がより好ましく、６：１～３：１がさらに好ましい。

上記の好適な混合比であると、１ｍＭ以上の濃度で増感色素を確実に溶解し、染色工程において増感色素が染色液中に析出したり沈殿したりすることを抑制することができる。

[0023] 前記混合溶媒を構成する（Ｂ）アルコール系溶媒と（Ｃ）硫黄含有溶媒の混合比（体積基準）は、１０：１～１：１が好ましく、８：１～２：１がより好ましく、６：１～３：１がさらに好ましい。

上記の好適な混合比であると、１ｍＭ以上の濃度で増感色素を確実に溶解し、染色工程において増感色素が染色液中に析出したり沈殿したりすることを抑制することができる。

[0024] 本実施形態の増感色素染色液に溶解される金属錯体系の増感色素の濃度は、１ｍＭ以上であり、２～２０ｍＭが好ましく、３～１６ｍＭがより好ましく、４～１２ｍＭがさらに好ましく、５～１０ｍＭが特に好ましく、６～１０ｍＭが最も好ましい。

１ｍＭ以上若しくは上記好適な濃度範囲であると、従来の一般的な染色時間（例えば８時間以上）よりも短時間で染色することができる。増感色素濃度が高くなる程、染色効率が向上し、より短時間で染色を完了できる傾向がある。ただし、２０ｍＭを超える濃度であると染色液の粘度が高くなるので、染色時間を短縮する効果が頭打ちになったり、逆に染色効率が落ちたりす

る場合もある。

[0025] 色素増感太陽電池で使用される増感色素としての金属錯体は、太陽光の特定の波長帯を吸収し励起状態となる化合物である。その金属錯体を構成する金属として、例えば、ルテニウム、オスミウム、鉄、白金、コバルト、亜鉛、マグネシウム、銅、レニウム、又はクロム等の遷移金属が挙げられる。前記化合物の金属錯体構造が金属に配位する含窒素芳香環を有する場合、当該環として、例えば、ピリジン、フェナントロリン、キノリンなどの含窒素芳香環が挙げられる。

[0026] 本実施形態の増感色素染色液に溶解される増感色素の種類は特に限定されず、公知の増感色素を適用することができる。前記増感色素の種類は１種でもあってもよいし２種以上であってもよい。２種以上の増感色素を溶解する場合は、合計の濃度が１ｍＭ以上であればよい。前記増感色素としては、例えば、前記金属を配位した金属錯体系増感色素が好ましく、前記金属に配位する前記含窒素芳香環のうち何れか１つ以上を有する金属錯体系増感色素がより好ましい。また、前記増感色素は、半導体膜の表面に結合する官能基として、カルボキシル基、スルホニル基、又はホスホニル基を１つ以上有することが好ましい。

[0027] 好適な金属錯体系の増感色素の一例を以下に列挙する。

＜ルテニウム－ピリジン系錯体＞

ｃｉｓ－ｄｉｔｈｉｏｃｙａｎｏ ｂｉｓ（４，４’－ｄｉｃａｒｂｏｘｙ－２，２’－ｂｉｐｙｒｉｄｉｎｅ）ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ；Ｒｕ（ｄｃｂｐｙ）２（ＮＣＳ）２；通称：Ｎ３、

Ｒｕ（ｔｃｔｐｙ）２（ＮＣＳ）３；通称：Ｎ７１４、

Ｒｕ（ｄｍｉｐｙ）（ｄｃｂｐｙＨ）Ｉ、

Ｒｕ（ｄｃｐｈｅｎＴＢＡ（Ｈ））２（ＮＣＳ）２、

ｃｉｓ－Ｒｕ（ｄｃｂｉｑＨ）２（ＮＣＳ）２（ＴＢＡ）２

＜オスミウム－ピリジン系錯体＞

ｃｉｓ－ｄｉｔｈｉｏｃｙａｎｏ ｂｉｓ（４，４’－ｄｉｃａｒｂｏｘｙ

－２，２’－ｂｉｐｙｒｉｄｉｎｅ）ｏｓｍｉｕｍ；Ｏｓ（ｄｃｂｐｙ）２（ＮＣＳ）２

＜鉄－ピリジン系錯体＞

ｃｉｓ－ｄｉｔｈｉｏｃｙａｎｏ　ｂｉｓ（４，４’－ｄｉｃａｒｂｏｘｙ－２，２’－ｂｉｐｙｒｉｄｉｎｅ）ｉｒｏｎ；Ｆｅ（ｄｃｂｐｙ）２（ＮＣＳ）２

＜銅－フェナントロリン系錯体＞

ｂｉｓ（２，９－ｄｉ（４－ｃａｒｂｏｘｙ）ｄｉｐｈｅｎｙｌ－１，１０－ｐｈｅｎａｎｔｈｒｏｌｉｎｅ）ｃｏｐｐｅｒ

＜白金－キノキサリン系錯体＞

Ｐｔ（ｄｃｂｐｙ）２（Ｌ）２［Ｌ：ｑｕｉｎｏｘａｌｉｎｅ－２，３－ｄｉｔｈｉｏｌａｔｅ］

＜レニウム－ピリジン系錯体＞

Ｒｅ（ｂｐｙ）（ＣＯ）３（ｉｎａ）

[0028] 本実施形態の増感色素染色液は、本発明の趣旨を損なわない限り、前述の混合溶媒及び増感色素以外の任意成分を含んでいてもよい。

[0029] 《光電極の製造方法》

本発明の第二実施形態の光電極の製造方法は、基材上に形成された半導体膜に対して、前述した第一実施形態の増感色素染色液を接触させることにより、前記半導体膜を増感色素で染色する工程を有する。本実施形態の製造方法は、この染色工程以外の工程を有していてもよい。また、本明細書及び特許請求の範囲において「半導体膜」と「半導体層」の用語は同義であり、区別しない。

[0030] 前記増感色素染色液を使用して染色する半導体膜としては、従来の色素増感太陽電池に使用される半導体膜が適用可能である。例えば、平均粒径が１ｍｍ以下で、バンドギャップ間の遷移が生じる半導体粒子が、互いに接合した多孔質の半導体膜が挙げられる。前記半導体膜を構成する半導体の種類としては、例えば、TiO_2，$TiSrO_3$，$BaTiO_3$，Nb_2O_5，ＭｇＯ，

ＺｎＯ，WO_3，Bi_2O_3，ＣｄＳ，ＣｄＳｅ，ＣｄＴｅ，In_2O_3，SnO_2などが挙げられる。これらの半導体は、色素吸着が良好であり、増感色素を担持した光電極として良好に機能するため好ましい。増感色素を不可逆的に結合させる観点から、表面に水酸基（－OH）を有する酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化第二錫などの金属酸化物半導体が好適である。

[0031] 本実施形態における半導体膜は多孔質膜であってもよいし、緻密膜（非多孔質膜）であってもよいが、色素結合量を増加させる観点から、通常は多孔質膜であることが好ましい。

前記半導体膜が多孔質膜である場合、その空隙率（空孔率、細孔率又は多孔度と呼ばれることもある。）は、５０％以上が好ましく、５０～８５％がより好ましく、５０～７５％が更に好ましく、５０～６５％が特に好ましい。

上記範囲の下限値以上であると、増感色素をより多く担持することができる。上記範囲の上限値以下であると多孔質膜の強度をより強固にすることができる。

[0032] 本実施形態における半導体膜の厚みは特に制限されず、例えば０．１μｍ～１００μｍ程度の厚みが挙げられる。

[0033] 半導体膜に増感色素染色液を接触させる方法は特に制限されず、例えば、半導体膜が表面に形成された基材を増感色素染色液に浸漬する方法や、半導体膜に増感色素染色液を噴霧する方法、等が挙げられる。染色効率を高める観点から上記の浸漬する方法が好ましい。前記接触の時間（染色時間）は、半導体膜の厚みにもよるが、従来よりも短い時間で充分に染色することが可能であり、例えば、１時間未満の接触時間で半導体膜の内部まで充分に染色することができる。前記染色時間は数分（例えば５分程度）～数十分（例えば２０分程度）にまで短縮できる場合がある。

[0034] 染色温度、即ち増感色素染色液の温度は特に限定されず、例えば４℃～４０℃の範囲で行うことができる。上記範囲における低温であると、前記混合

溶媒の蒸発を抑制することができる。上記範囲における高温であると、増感色素の拡散効率が高まって、染色時間をより短縮できる場合がある。

[0035] 半導体膜の形成方法は特に限定されず、例えば、金属酸化物粒子及びバインダー樹脂を含むペーストを基材に塗布し、更に焼成することによって、金属酸化物粒子が焼結してなる多孔質の金属酸化物半導体膜が得られる。或いは、エアロゾルデポジション法（ＡＤ法）によって酸化物粒子を基材に吹き付けることによって、基材上で酸化物粒子同士が接合してなる多孔質の酸化物半導体膜が得られる。公知方法によって得られた半導体膜に対して本発明にかかる増感色素染色液を使用して染色することができる。

[0036] 半導体膜を支持する前記基材の種類は特に制限されず、従来の色素増感太陽電池で使用される透明な基材が好適であり、例えば、ガラス基板、透明樹脂基板、透明樹脂フィルム等が挙げられる。透明樹脂フィルムを使用する場合、長尺の透明樹脂フィルムをロールから巻き出して使用する、いわゆるロールトゥロール方式で色素増感太陽電池の光電極を製造することができる。具体的には、例えば、長尺のＰＥＴフィルムをロールから巻き出して、ＡＤ法によって所定厚みの酸化物半導体膜を形成し、更に当該ＰＥＴフィルムを本発明にかかる増感色素染色液に浸漬し、所定時間経過後、必要に応じて適当な洗浄液で一時的に付着した増感色素を洗浄し、更に当該ＰＥＴフィルムを乾燥させることにより、ＰＥＴフィルム上に増感色素が結合した酸化物半導体膜を有する光電極を得ることができる。

半導体膜を形成する基材表面には予め透明導電層が設けられていてもよい。光電極と別途用意した対極の間に電解質を配置し、電解質が漏出しないように封止することによってフィルム型の色素増感太陽電池が得られる。

[0037] 透明樹脂フィルムの厚みは特に制限されず、例えば、１０μｍ～１０００μｍが挙げられる。上記範囲の下限値以上であるとフィルム強度が優れ、上記範囲の上限値以下であると軽量性が優れる。なお、本明細書及び特許請求の範囲において「フィルム」と「シート」の用語は同義であり、区別しない。

[0038] 透明樹脂フィルム及び透明樹脂基板を構成する樹脂材料は特に制限されず、例えば、ポリアクリル、ポリカーボネート、ＰＥＴやＰＥＮ等のポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド等が挙げられる。

実施例

[0039] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。以下、必要に応じて窒素雰囲気下で操作した。

[0040] ［実施例１］

アセトニトリル：ｔ－ブタノール：ＤＭＳＯ＝４．５：４．５：１（体積比）で混合した混合溶媒に、増感色素Ｎ７１９（2,2’-bipyridyl-4,4’-dicarboxylic acid TBA）を６ｍＭ濃度で溶解した増感色素染色液を調製した。

次に、FTO膜が表面に成膜されたガラス基板の上に、チタニア粒子を含むペーストを塗工し、１５０℃の焼成によって９～１０μｍの厚みを有する多孔質の酸化チタン膜を形成した。酸化チタン膜を構成するチタニア粒子として、SOLARONIX社のTi-Nanoxide T/SPを用いた。

多孔質酸化チタン膜を備えた基板を上記で調製した増感色素染色液中に浸漬して、２５℃、窒素雰囲気下で染色した。酸化チタン膜に吸着した色素の量を吸光度計で確認し、吸着量が頭打ちになるまで染色した。その結果、６分の浸漬時間で吸着量が頭打ちになり、充分な量のＮ７１９が吸着した光電極が得られた。光電極の作用面積は０．１６ｃｍ^{2}であった。

[0041] ［比較例１］

アセトニトリル：ｔ－ブタノール＝１：１（体積比）で混合した混合溶媒に、増感色素Ｎ７１９を０．３ｍＭ濃度で溶解した染色液を調製した。

上記の染色液を使用した以外は、実施例１と同様に光電極を作製した。ただし、染色液に浸漬した多孔質酸化チタン膜に充分に色素を吸着させて、その吸着量が頭打ちになるために、８時間の染色時間を要した。

[0042] ［比較例２］

アセトニトリル：ｔ－ブタノール：ＤＭＦ（N,N-dimethylformamide)＝４．５：４．５：１（体積比）で混合した混合溶媒に、増感色素Ｎ７１９を１０ｍＭ濃度で溶解した染色液を調製した。

上記の染色液を使用した以外は、実施例１と同様に光電極を作製した。使用した染色液の色素濃度は１０ｍＭという比較的高濃度であったため、約８分という短時間の染色で、色素の吸着量が頭打ちになった。

[0043] ＜電解液の調製＞

アセトニトリル溶媒にヨウ素、塩基性添加剤、ヨウ化塩物をそれぞれ適当量配合して、常法により調製した。

[0044] ＜色素増感太陽電池の作製＞

各試験例で作製した光電極と、対極としてのＰｔ箔とを対向させて、両電極間に枠型のハイミラン（登録商標）製セパレータ（厚さ３０μｍ）を配置して封止されたセル内に、上記の電解液を注入して、色素増感太陽電池を作製した。この際、対極の基板に予め空けておいた注入孔から電解液を注入し、注入孔を封止した。

[0045] ＜色素増感太陽電池の評価＞

ソーラーシミュレーターを使用してＡＭ１．５の条件で疑似太陽光を照射し、上記で作製した各試験例の色素増感太陽電池の光電変換効率（発電性能）を測定した。その結果を表１に示す。

[0046] [表1]

	混合溶媒	色素濃度 mM	浸漬時間	DSC発電性能 %
実施例1	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ＋tBuOH+DMSO	6	6分	7.53
比較例1	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ＋t-BuOH	0.3	8時間	7.59
比較例2	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ＋t-BuOH+DMF	10	8分	6.50

[0047] 以上の結果から、本発明にかかる実施例１の増感色素染色液を構成する混合溶媒は、ルテニウム錯体系色素Ｎ７１９を６ｍＭという高濃度で溶解可能であること、実施例１の増感色素染色液で多孔質酸化チタン膜を短時間で染色できること、得られた光電極の光電変換効率が従来と同等に優れることが

確認された。

[0048] 一方、比較例１の染色液を構成する溶媒は、Ｎ７１９を高濃度で溶解することができないため、低濃度の染色液として使用せざるを得ず、その結果、長時間の染色工程を要した。

また、比較例２の染色液を構成する溶媒はＤＭＦを添加剤として含有しているため、Ｎ７１９を１０ｍＭという高濃度で溶解可能であり、比較例２の染色液で多孔質酸化チタン膜を短時間で染色できた。しかし、光電変換効率が低かった。

[0049] 以上で説明した各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはなく、請求項（クレーム）の範囲によってのみ限定される。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は、色素増感太陽電池の分野で広く利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 混合溶媒と増感色素を有する増感色素染色液であって、

前記混合溶媒は、（Ａ）窒素含有溶媒、（Ｂ）アルコール系溶媒及び（Ｃ）硫黄含有溶媒を含み、前記増感色素が１ｍＭ以上の濃度で溶解されていることを特徴とする増感色素染色液。

[請求項2] （Ａ）窒素含有溶媒が、アミド系溶媒及びニトリル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも一種の溶媒を含み、（Ｂ）アルコール系溶媒が炭素数１～１２のアルコールであり、（Ｃ）硫黄含有溶媒がスルホキシド系溶媒及びスルホン系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも一種の溶媒を含む、請求項１に記載の増感色素染色液。

[請求項3] （Ａ）窒素含有溶媒がアセトニトリルであり、（Ｂ）アルコール系溶媒がｔ－ブタノールであり、（Ｃ）硫黄含有溶媒がジメチルスルホキシドである、請求項２に記載の増感色素染色液。

[請求項4] 前記混合溶媒中、

（Ａ）窒素含有溶媒の含有量が２０～７５体積％、

（Ｂ）アルコール系溶媒の含有量が２０～７５体積％、

（Ｃ）硫黄含有溶媒の含有量が１～６０体積％、

である、請求項１～３の何れか一項に記載の増感色素染色液。

[請求項5] 前記増感色素がルテニウムを含む、請求項１～４の何れか一項に記載の増感色素染色液。

[請求項6] 基材上に形成された半導体膜に対して請求項１～５の何れか一項に記載の増感色素染色液を接触させることにより、前記半導体膜を増感色素で染色する工程を有する、光電極の製造方法。

[請求項7] 前記半導体膜が表面に形成された基材を前記増感色素染色液に浸漬する、請求項６に記載の光電極の製造方法。

[請求項8] 前記浸漬の時間が１時間未満である、請求項７に記載の光電極の製造方法。

[請求項9] 前記基材がロールから巻き出された長尺の樹脂フィルムである、請

求項６～８の何れか一項に記載の光電極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/055206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/20(2006.01)i

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)
H01G9/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/077230 A1 (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 May 2014 (22.05.2014), paragraphs [0003], [0032], [0056] & US 2015/0299467 A1 paragraphs [0003], [0032], [0059] to [0062] & EP 2921529 A1 & AU 2013345925 A & TW 201434520 A & KR 10-2015-0085830 A	1-9

☒ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
13 May 2016 (13.05.16)	24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/055206

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-508227 A (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL)), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0002], [0074] to [0077] & US 2011/0265876 A1 paragraphs [0002], [0105] to [0110] & US 2011/0303267 A1 & WO 2010/055471 A1 & WO 2010/055470 A1 & KR 10-2011-0095306 A & KR 10-2011-0095307 A	1-9
Y	WO 2010/021378 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraph [0052] & JP 5306354 B2 & US 2011/0132452 A1 paragraph [0066] & EP 2315303 A1 & AU 2009283460 A & CN 102160233 A & KR 10-2011-0042326 A & TW 201026787 A	1-9
Y	WO 2010/098088 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0037], [0064]; fig. 10 & JP 5338897 B2 & US 2012/0017974 A1 paragraphs [0051], [0078] & EP 2403051 A1 & KR 10-2011-0104077 A & CN 102334229 A & TW 201101556 A	9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５５２０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/20(2006.01)i

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.Cl.　H01G9/20

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

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	関連する請求項の番号
Y	WO 2014/077230 A1 (田中貴金属工業株式会社) 2014.05.22, [0003],[0032],[0056] & US 2015/0299467 A1 [0003],[0032],[0059]-[0062] & EP 2921529 A1 & AU 2013345925 A & TW 201434520 A & KR 10-2015-0085830 A	1-9
Y	JP 2012-508227 A (エコール　ポリテクニーク　フェデラル　ドゥ　ローザンヌ（エーペーエフエル）) 2012.04.05, 【0002】,【0074】-【0077】 & US 2011/0265876 A1 [0002],[0105]-[0110] & US 2011/0303267 A1 & WO 2010/055471 A1 & WO 2010/055470	1-9

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．０５．２０１６	２４．０５．２０１６

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　９３５４
井原　純
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	関連する請求項の番号
	A1 & KR 10-2011-0095306 A & KR 10-2011-0095307 A	
Y	WO 2010/021378 A1（日本化薬株式会社）2010.02.25, [0052] & JP 5306354 B2 & US 2011/0132452 A1 [0066] & EP 2315303 A1 & AU 2009283460 A & CN 102160233 A & KR 10-2011-0042326 A & TW 201026787 A	1-9
Y	WO 2010/098088 A1（東京エレクトロン株式会社）2010.09.02, [0037],[0064],図10 & JP 5338897 B2 & US 2012/0017974 A1 [0051],[0078] & EP 2403051 A1 & KR 10-2011-0104077 A & CN 102334229 A & TW 201101556 A	9