

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4392773号
(P4392773)

(45) 発行日 平成22年1月6日 (2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日 (2009.10.23)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 14/00 (2006.01)

HO 1 L 31/04 (2006.01)

CO 7 D 233/58 (2006.01)

CO 7 D 233/60 (2006.01)

CO 7 F 7/10 (2006.01)

HO 1 M 14/00 P

HO 1 L 31/04 Z

CO 7 D 233/58

CO 7 D 233/60 1 O 3

CO 7 F 7/10 S

請求項の数 13 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-74855 (P2000-74855)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成12年3月16日 (2000.3.16)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-266962 (P2001-266962A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成13年9月28日 (2001.9.28)	(74) 代理人	100080012
審査請求日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		弁理士 高石 橋馬
		(72) 発明者	割石 幸司
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	千 昌一
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		審査官	井上 雅博

最終頁に続く

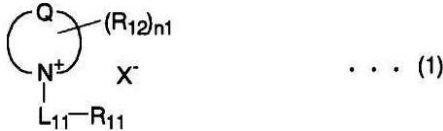
(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び光電気化学電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電層、感光層、電荷移動層及び対極を有する光電変換素子であって、前記電荷移動層が下記一般式(1)：

【化1】



(ただし、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表し、L11は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表し、R₁₁は水素原子又は置換基を表し、R₁₂は置換基を表し、n1は0、又は1以上Q上に置換可能なR₁₂の数の最大値以下の整数を表し、X⁻はアニオンを表す。n1が2以上のときR₁₂は同じでも異なっていてもよく、n1が0のときR₁₁はケイ素原子を含有し、n1が1以上のときR₁₁及びR₁₂のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。)により表される化合物を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

請求項1に記載の光電変換素子において、前記Qが炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素

原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる 1 種以上の原子により構成されることを特徴とする光電変換素子。

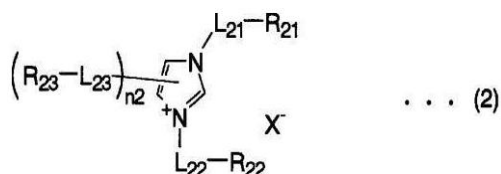
【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子において、前記 Q が形成する 5 又は 6 員環の芳香族カチオンがイミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンであることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記一般式 (1) により表される化合物が下記一般式 (2) :

【化 2】

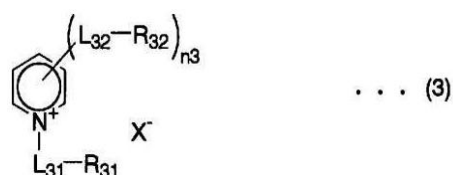


(ただし、 L_{21} 、 L_{22} 及び L_{23} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる 2 価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる 2 価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる 2 価連結基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 n_2 は 0 ～ 3 の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 n_2 が 2 又は 3 のとき $L_{23} - R_{23}$ は同じでも異なってもよく、 n_2 が 0 のとき R_{21} 及び R_{22} のうち少なくとも 1 つはケイ素原子を含有し、 n_2 が 1 以上のとき R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} のうち少なくとも 1 つはケイ素原子を含有する。) により表されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記一般式 (1) により表される化合物が下記一般式 (3) :

【化 3】



(ただし、 L_{31} 及び L_{32} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる 2 価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる 2 価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる 2 価連結基を表し、 R_{31} 及び R_{32} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 n_3 は 0 ～ 5 の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 n_3 が 2 以上のとき $L_{32} - R_{32}$ は同じでも異なってもよく、 n_3 が 0 のとき R_{31} はケイ素原子を含有し、 n_3 が 1 以上のとき R_{31} 及び R_{32} のうち少なくとも 1 つはケイ素原子を含有する。) により表されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記 X^- がヨウ化物イオンであることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の光電変換素子において、溶媒含有量が電解質組成物全体の 10 質量 % 以下であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記一般式 (1) により表される化合物以外にヨウ素塩及び / 又はヨウ素を含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記感光層が色素によって増感された微粒子半導体を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の光電変換素子において、前記微粒子半導体が金属カルコゲニド微粒子から構成されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の光電変換素子において、前記金属カルコゲニド微粒子が酸化チタン微粒子を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 12】

請求項 9～11 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記色素は金属錯体色素及び／又はポリメチン色素であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載の光電変換素子からなることを特徴とする光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は耐久性及び電荷輸送能に優れた電解質組成物、かかる電解質組成物を用いた光電変換素子、並びにそれからなる光電気化学電池に関する。さらに本発明は前記電解質組成物に用いることができる新規なイミダゾリウム化合物及びピリジニウム化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から電池、キャパシター、センサー、表示素子、記録素子等の電気化学的素子の電解質として、電解質塩を溶媒に溶解した液状電解質が用いられてきた。しかしながら、このような液状電解質を用いた電気化学的素子においては、長期間の使用又は保存の間に液漏れが発生することがあり信頼性に欠ける。

【0003】

Nature, 第353巻, 第737～740頁, 1991年、米国特許4927721号等は色素により増感された微粒子半導体を用いた光電変換素子及びそれを用いた光電気化学電池を開示しているが、これらにおいても電荷移動層に液状電解質を用いているため、長期間の使用又は保存の間に電解液が漏洩又は枯渇し、光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなったりすることが懸念されている。

【0004】

このような状況下、国際特許93/20565号は固体電解質を用いた光電変換素子を開示した。また日本化学会誌, 7, 484頁(1997)、特開平7-2881142号、Solid State Ionics, 89, 263(1986)及び特開平9-27352号は、架橋ポリエチレンオキサイド系高分子化合物を用いた固体電解質を含む光電変換素子を提案した。しかしながら、これらの固体電解質を用いた光電変換素子は光電変換特性、特に短絡電流密度が不十分であり、加えて耐久性も十分ではない。

【0005】

また、電解液の漏洩及び枯渇を防止し光電変換素子の耐久性を向上させるために、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等を電解質とする方法が開示されている(WO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学, 第65巻, 11号, 923頁(1997年)等)。これらの塩は室温において熔融状態にあり、室温熔融塩と呼ばれる。この方法では水や有機溶媒等の、電解質を溶解させる溶媒が不要或いは少量で済むため電池の耐久性が向上する。しかしながら、これらの室温熔融塩を用いた光電変換素子は光電変換効率が良くない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

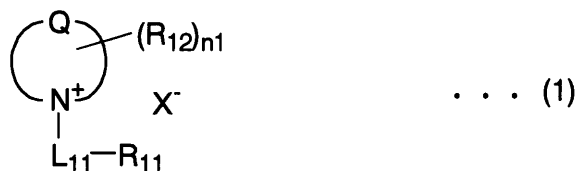
従って本発明の目的は、耐久性及び電荷輸送能に優れた電解質組成物、この電解質組成物を用いたために優れた耐久性及び光電変換特性を示す光電変換素子、並びにかかる光電変換素子からなる光電気化学電池を提供することである。本発明のもう1つの目的は電解質組成物に用いることができる新規なイミダゾリウム化合物及びピリジニウム化合物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは下記一般式(1)：

【化6】



10

(ただし、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表し、 L_{11} は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表し、 R_{11} は水素原子又は置換基を表し、 R_{12} は置換基を表し、 $n1$ は0、又は1以上Q上に置換可能な R_{12} の数の最大値以下の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 $n1$ が2以上のとき R_{12} は同じでも異なっていてもよく、 R_{11} 及び R_{12} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 R_{11} 及び R_{12} のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。)により表される化合物を含む電解質組成物は優れた耐久性及び電荷輸送能を示すことを発見し、本発明に想到した。

20

【0008】

また、本発明の光電変換素子は導電層、感光層、電荷移動層及び対極を有し、電荷移動層が上記電解質組成物を含有することを特徴とする。本発明の光電気化学電池は上記光電変換素子からなる。

【0009】

本発明の電解質組成物、光電変換素子及び光電気化学電池においては、下記条件を満たすことにより一層優れた電荷輸送能、光電変換特性及び耐久性が得られる。

30

【0010】

(1) Qは炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0011】

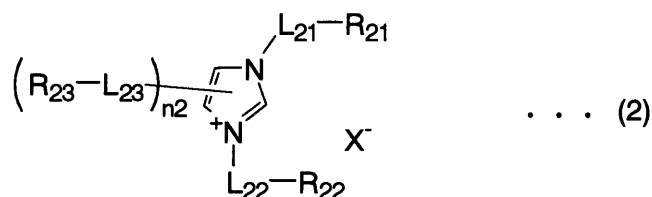
(2) Qが窒素原子と共に形成する5又は6員環の芳香族カチオンは、イミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンであるのが好ましい。

【0012】

(3) 一般式(1)により表される化合物は、更に下記一般式(2)：

40

【化7】

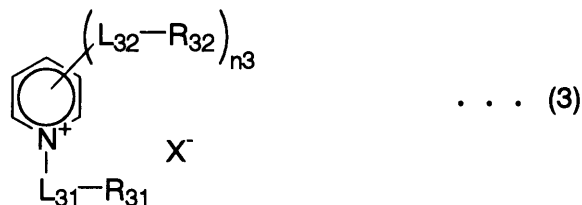


(ただし、 L_{21} 、 L_{22} 及び L_{23} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰

50

り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 n_2 は0～3の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 n_2 が2又は3のとき L_{23} - R_{23} は同じでも異なっていてもよく、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。)、又は下記一般式(3)：

【化8】



10

(ただし、 L_{31} 及び L_{32} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表し、 R_{31} 及び R_{32} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 n_3 は0～5の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 n_3 が2以上のとき L_{32} - R_{32} は同じでも異なっていてもよく、 R_{31} 及び R_{32} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 R_{31} 及び R_{32} のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。))により表されるのが好ましい。

20

【0013】

(4) X^- はヨウ化物イオンであるのが好ましい。

【0014】

(5) 電解質組成物の溶媒含有量は全体の10質量%以下であるのが好ましい。

【0015】

(6) 電解質組成物は上記一般式(1)により表される化合物以外にヨウ素塩及び/又はヨウ素を含有するのが好ましい。

【0016】

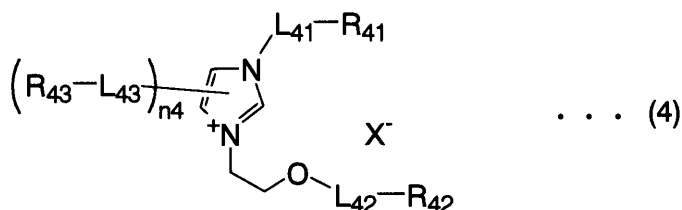
(7) 光電変換素子の感光層は色素によって増感された微粒子半導体を含有するのが好ましい。その微粒子半導体は金属カルコゲニド微粒子から構成されるのが好ましく、該金属カルコゲニド微粒子は酸化チタン微粒子を含むのが好ましい。また、色素は金属錯体色素及び/又はポリメチン色素であるのが好ましい。

30

【0017】

また、本発明の電解質組成物においては下記一般式(4)：

【化9】



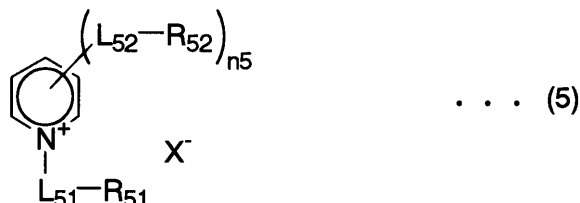
40

(ただし、 L_{41} 、 L_{42} 及び L_{43} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表し、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基、アルケニル基、

50

アリール基、シリル基、シリルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、グアニジノ基、シアノ基及び複素環基からなる群から選ばれる置換基を表し、該置換基はさらに置換基を有していてもよく、 n_4 は0～3の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 n_4 が2又は3のとき $L_{43}-R_{43}$ は同じでも異なってもよく、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。)により表される新規なイミダゾリウム化合物、及び下記一般式(5)：

【化10】



10

(ただし、 L_{51} 及び L_{52} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表し、 R_{51} 及び R_{52} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基、アルケニル基、アリール基、シリル基、シリルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、グアニジノ基、シアノ基及び複素環基からなる群から選ばれる置換基を表し、該置換基はさらに置換基を有していてもよく、 n_5 は0～5の整数を表し、 X^- はアニオンを表す。 n_5 が2以上のとき $L_{52}-R_{52}$ は同じでも異なってもよく、 R_{51} 及び R_{52} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 R_{51} 及び R_{52} のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。)により表される新規なピリジニウム化合物を好適に用いることができる。

20

【0018】

【発明の実施の形態】

〔1〕電解質組成物

30

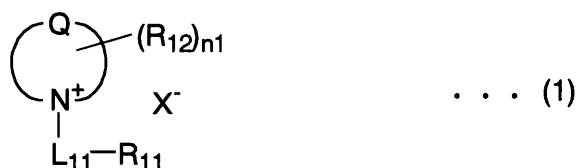
本発明の電解質組成物は化学反応、金属メッキ等の反応溶媒、CCD(電荷結合素子)カメラ、種々の光電変換素子、電池等に用いることができ、リチウム二次電池又は光電気化学電池に用いるのが好ましく、半導体を用いた光電気化学電池に用いるのがより好ましい。以下、本発明の電解質組成物の各構成成分及びこの電解質組成物を含有する電荷移動層の形成方法等について詳述する。

【0019】

(A) 一般式(1)により表される化合物

本発明の電解質組成物は下記一般式(1)：

【化11】



40

により表される化合物を含む。この化合物は低融点の塩、いわゆる熔融塩であるのが好ましく、常温(25 付近)で液体である化合物、いわゆる室温熔融塩であるのがより好ましい。一般式(1)により表される化合物の融点は100 以下であるのが好ましく、80 以下であるのがより好ましく、60 以下であるのが特に好ましい。

50

【 0 0 2 0 】

一般式(1)により表される化合物は溶媒をほとんど用いずに電解質として使用できることが多く、単独で電解質として使用できる場合も多い。常温(25 付近)で固体であっても少量の溶媒、その他の添加剤等を添加することで液体状態とし電解質として使用できる。また何も添加しなくても、加熱溶解して電極上に浸透させる方法、低沸点溶媒(メタノール、アセトニトリル、塩化メチレン等)等を用いて電極上に浸透させ、その後溶媒を加熱により除去する方法等により光電変換素子に組み込むことが可能である。

【 0 0 2 1 】

一般式(1)中、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。Qは炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。Qにより形成される5員環はオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、チアゾール環、イミダゾール環又はトリアゾール環であるのがより好ましく、イミダゾール環であるのが特に好ましい。Qにより形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

10

【 0 0 2 2 】

一般式(1)中、 L_{11} は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、置換もしくは無置換のアルケニレンオキシ基又はその繰り返しからなる2価連結基、或いはこれらを複数組み合わせる2価連結基を表す。 L_{11} の例としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ビニレン基、プロペニレン基、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-CH_2-$ 、これらの組み合わせ等が挙げられる。なおnはそれぞれ1~20の整数を表す。 L_{11} はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 又は $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-CH_2-$ であるのが好ましい。

20

【 0 0 2 3 】

一般式(1)中、 R_{11} は水素原子又は置換基を表し、 R_{12} は置換基を表す。 R_{11} 及び R_{12} が表す置換基の例としては、

30

アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、オクチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、

アルケニル基(例えばビニル基、アリル基、プロペニル基等)、

アリール基(例えばフェニル基、メトキシフェニル基等)、

シリル基(好ましくは炭素原子数3~30、置換されていても無置換でもよく、例えばトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、 $-(Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_3$ 等)、

シリルオキシ基(好ましくは炭素原子数3~20、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基等)、

アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_n-OC$

40

H_2CH_3 等)、

アミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、

アミド基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、

グアニジノ基、

カルバモイル基(例えばN,N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、

シアノ基、

アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、

複素環基(例えばピリジル基、イミダゾリル基等)、

ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)等が挙げられる。中でも、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シリル基、シリルオキシ基、アルコキシ基、アミ

50

ノ基、グアニジノ基、シアノ基、複素環基及びハロゲン原子が好ましい。これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。なお上記nはそれぞれ1～20の整数を表す。

【0024】

一般式(1)中、 R_{12} の数を表す n_1 は0、又は1以上Q上に置換可能な R_{12} の数の最大値以下の整数を表し、0～2の整数であるのが好ましい。 n_1 が2以上のとき R_{12} は同じでも異なっているてもよい。また、 R_{11} 及び R_{12} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造は5～7員環であるのが好ましく、5～6員環であるのがより好ましい。 R_{11} 及び R_{12} のうち少なくとも1つはケイ素原子を含有する。

【0025】

一般式(1)により表される化合物は R_{11} 及びノ又は R_{12} を介して多量体を形成していてもよい。形成する多量体は2～4量体が好ましく、2量体がより好ましい。

10

【0026】

一般式(1)中、 X^- はアニオンを表す。 X^- の好ましい例としては、ハロゲン化物イオン(I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 $N^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $N^-(SO_2CF_2CF_3)_2$ 、 $C^-(SO_2CF_3)_3$ 、 BF_4^- 、 BPh_4^- 、 SCN^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、下記一般式(6)又は(7)：

【化12】



20

により表されるアニオン等が挙げられる。中でも I^- 、 $N^-(SO_2CF_3)_2$ 、 BF_4^- 、 SCN^- 、一般式(6)又は(7)により表されるアニオンがより好ましく、 I^- が特に好ましい。

【0027】

一般式(6)中、 R_{01} は水素原子、パーフルオロアルキル基(好ましくは炭素原子数1～10、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等)、置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1～10、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチルプロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアリール基(好ましくは炭素原子数6～12、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数1～10のパーフルオロアルキル基又は炭素原子数1～10のアルキル基であり、特に好ましくは炭素原子数1～10のパーフルオロアルキル基である。

30

【0028】

R_{01} が置換基を有するアルキル基又はアリール基である場合、該置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、炭酸エステル基、シリル基、シリルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ホスホニル基、複素環基、アルキルチオ基、アシル基、スルホニル基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アルキル基等が挙げられる。

40

【0029】

R_{02} はパーフルオロアルキル基、置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアリール基を表し(以上好ましい例は上記 R_{01} と同様)、より好ましくは炭素原子数1～7のアルキル基であり、特に好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基である。 R_{02} が置換基を有するアルキル基又はアリール基である場合、該置換基の好ましい例としては上記 R_{01} の場合と同様のものが挙げられる。

【0030】

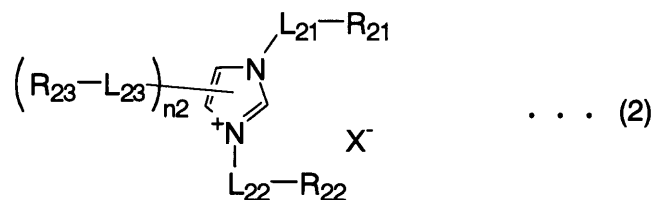
一般式(6)又は(7)により表されるアニオンは R_{01} 又は R_{02} を介して多量体を形成していてもよい。形成する多量体は2～4量体が好ましく、2量体がより好ましい。

50

【 0 0 3 1 】

一般式(1)により表される化合物は、更に下記一般式(2)：

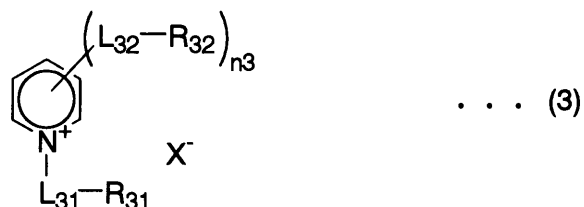
【 化 1 3 】



10

又は下記一般式(3)：

【 化 1 4 】



20

により表されるのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

一般式(2)及び(3)中、 L_{21} 、 L_{22} 、 L_{23} 、 L_{31} 及び L_{32} はそれぞれ上記 L_{11} と同義であり、好ましい態様も L_{11} と同様である。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{31} 及び R_{32} はそれぞれ上記 R_{11} と同義であり、好ましい態様も R_{11} と同様である。 $n2$ は0～3の整数を表し、 $n2$ が2又は3のとき $\text{L}_{23}-\text{R}_{23}$ は同じでも異なってもよい。 $n3$ は0～5の整数を表し、 $n3$ が2以上のとき $\text{L}_{32}-\text{R}_{32}$ は同じでも異なってもよい。一般式(2)及び(3)中の X^- はそれぞれ上記一般式(1)中の X^- と同義であり、好ましい態様も同様である。

【 0 0 3 3 】

一般式(2)においては R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} のうち2つ以上、一般式(3)においては R_{31} 及び R_{32} のうち2つ以上がそれぞれ互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造は5～7員環であるのが好ましく、5～6員環であるのがより好ましい。また、一般式(2)中の R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} のうち少なくとも1つ、一般式(3)中の R_{31} 及び R_{32} のうち少なくとも1つがそれぞれケイ素原子を含有する。

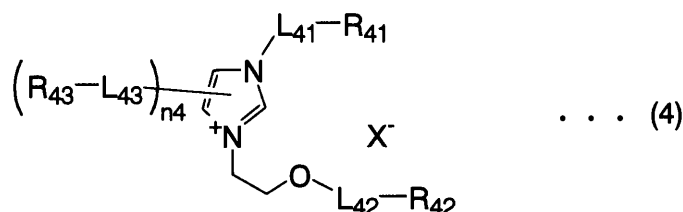
【 0 0 3 4 】

一般式(2)により表される化合物は R_{21} 、 R_{22} 及び/又は R_{23} を介して多量体を形成していてもよく、同様に一般式(3)により表される化合物は R_{31} 及び/又は R_{32} を介して多量体を形成していてもよい。形成する多量体は2～4量体が好ましく、2量体がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、本発明の電解質組成物においては、下記一般式(4)：

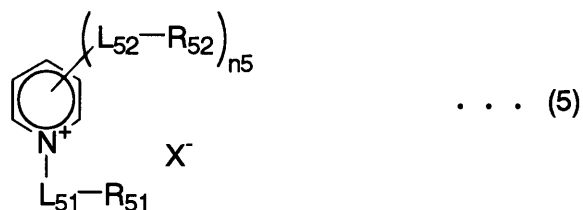
【 化 1 5 】



50

により表される新規なイミダゾリウム化合物、及び下記一般式(5)：

【化16】



10

により表される新規なピリジニウム化合物を好適に用いることができる。

【0036】

一般式(4)及び(5)中、 L_{41} 、 L_{42} 、 L_{43} 、 L_{51} 及び L_{52} はそれぞれ上記 L_{11} と同義であり、好ましい態様も L_{11} と同様である。 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{51} 及び R_{52} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基、アルケニル基、アリール基、シリル基、シリルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、グアニジノ基、シアノ基及び複素環基からなる群から選ばれる置換基を表す。該置換基は更に置換基を有していてもよい。 n_4 は0～3の整数を表し、0又は1であるのが好ましく、0であるのが特に好ましい。 n_4 が2又は3のとき L_{43} - R_{43} は同じでも異なってもよい。 n_5 は0～5の整数を表し、0～2の整数であるのが好ましく、1であるのが特に好ましい。 n_5 が2以上のとき L_{52} - R_{52} は同じでも異なってもよい。一般式(4)及び(5)中の X^- はそれぞれ上記一般式(1)中の X^- と同義であり、好ましい態様も同様である。

20

【0037】

一般式(4)においては R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のうち2つ以上、一般式(5)においては R_{51} 及び R_{52} のうち2つ以上がそれぞれ互いに連結して環構造を形成してもよい。また、一般式(4)中の R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} のうち少なくとも1つ、一般式(5)中の R_{51} 及び R_{52} のうち少なくとも1つがそれぞれケイ素原子を含有する。一般式(4)により表される化合物は R_{41} 、 R_{42} 及び/又は R_{43} を介して多量体を形成していてもよく、同様に一般式(5)により表される化合物は R_{51} 及び/又は R_{52} を介して多量体を形成していてもよい。

【0038】

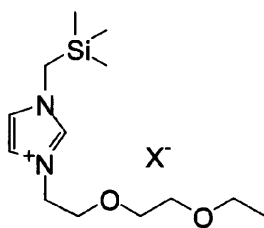
以下、本発明の一般式(1)により表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

【化17】

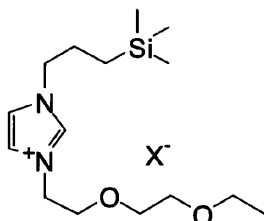
30

1



- 1-a : $X^- = I^-$
 1-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 1-c : $X^- = BF_4^-$
 1-d : $X^- = SCN^-$
 1-e : $X^- = CF_3COO^-$
 1-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

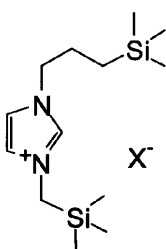
2



- 2-a : $X^- = I^-$
 2-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 2-c : $X^- = BF_4^-$
 2-d : $X^- = SCN^-$
 2-e : $X^- = CF_3COO^-$
 2-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

10

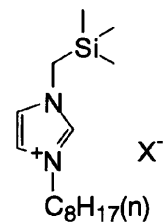
3



- 3-a : $X^- = I^-$
 3-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 3-c : $X^- = BF_4^-$
 3-d : $X^- = SCN^-$
 3-e : $X^- = CF_3COO^-$
 3-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

20

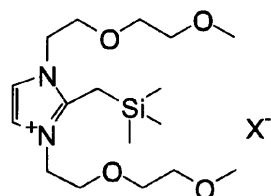
4



- 4-a : $X^- = I^-$
 4-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 4-c : $X^- = BF_4^-$
 4-d : $X^- = SCN^-$
 4-e : $X^- = CF_3COO^-$
 4-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

30

5

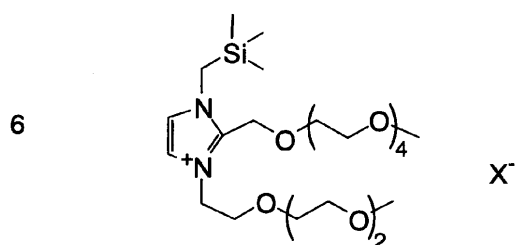


- 5-a : $X^- = I^-$
 5-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 5-c : $X^- = BF_4^-$
 5-d : $X^- = SCN^-$
 5-e : $X^- = CF_3COO^-$
 5-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

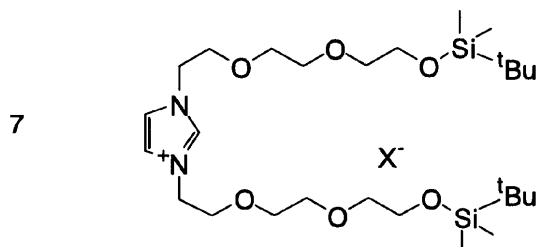
40

【 0 0 4 0 】

【 化 1 8 】

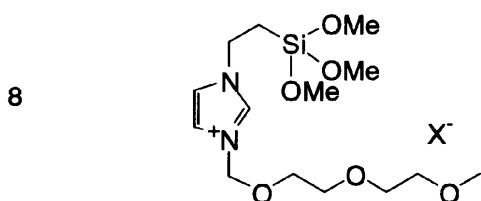


6-a : $X^- = I^-$
 6-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 6-c : $X^- = BF_4^-$
 6-d : $X^- = SCN^-$
 6-e : $X^- = CF_3COO^-$
 6-f : $X^- = CH_3SO_3^-$



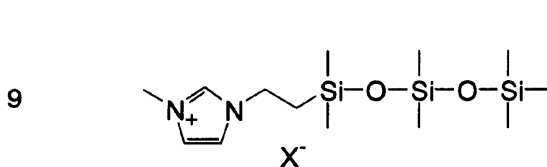
7-a : $X^- = I^-$
 7-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 7-c : $X^- = BF_4^-$
 7-d : $X^- = SCN^-$
 7-e : $X^- = CF_3COO^-$
 7-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

10



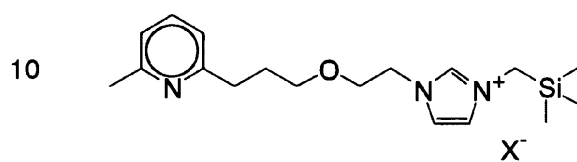
8-a : $X^- = I^-$
 8-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 8-c : $X^- = BF_4^-$
 8-d : $X^- = SCN^-$
 8-e : $X^- = CF_3COO^-$
 8-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

20



9-a : $X^- = I^-$
 9-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 9-c : $X^- = BF_4^-$
 9-d : $X^- = SCN^-$
 9-e : $X^- = CF_3COO^-$
 9-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

30

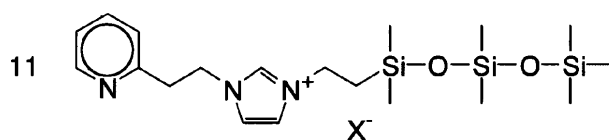


10-a : $X^- = I^-$
 10-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 10-c : $X^- = BF_4^-$
 10-d : $X^- = SCN^-$
 10-e : $X^- = CF_3COO^-$
 10-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

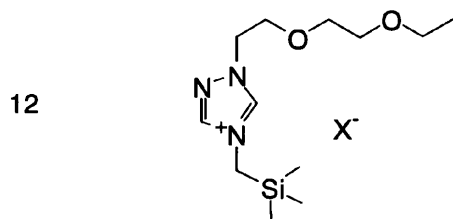
40

【 0 0 4 1 】

【 化 1 9 】

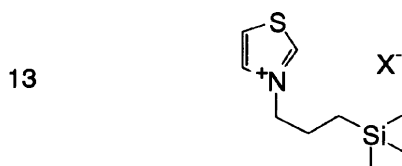


11-a : $X^- = I^-$
 11-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 11-c : $X^- = BF_4^-$
 11-d : $X^- = SCN^-$
 11-e : $X^- = CF_3COO^-$
 11-f : $X^- = CH_3SO_3^-$



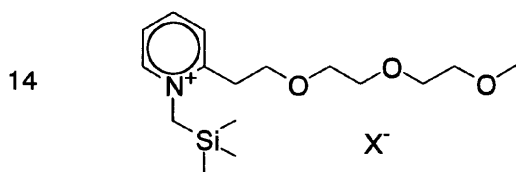
12-a : $X^- = I^-$
 12-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 12-c : $X^- = BF_4^-$
 12-d : $X^- = SCN^-$
 12-e : $X^- = CF_3COO^-$
 12-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

10



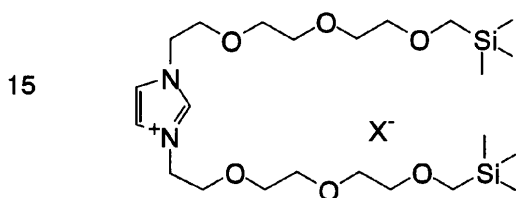
13-a : $X^- = I^-$
 13-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 13-c : $X^- = BF_4^-$
 13-d : $X^- = SCN^-$
 13-e : $X^- = CF_3COO^-$
 13-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

20



14-a : $X^- = I^-$
 14-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 14-c : $X^- = BF_4^-$
 14-d : $X^- = SCN^-$
 14-e : $X^- = CF_3COO^-$
 14-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

30



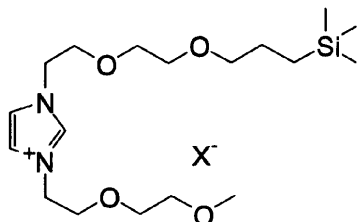
15-a : $X^- = I^-$
 15-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 15-c : $X^- = BF_4^-$
 15-d : $X^- = SCN^-$
 15-e : $X^- = CF_3COO^-$
 15-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

40

【 0 0 4 2 】

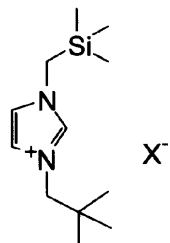
【 化 2 0 】

16



- 16-a : $X^- = I^-$
 16-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 16-c : $X^- = BF_4^-$
 16-d : $X^- = SCN^-$
 16-e : $X^- = CF_3COO^-$
 16-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

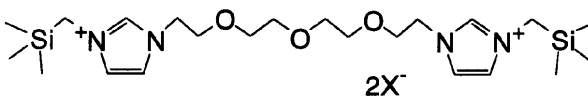
17



- 17-a : $X^- = I^-$
 17-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 17-c : $X^- = BF_4^-$
 17-d : $X^- = SCN^-$
 17-e : $X^- = CF_3COO^-$
 17-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

10

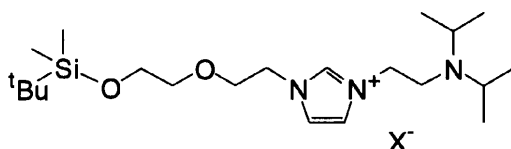
18



- 18-a : $X^- = I^-$
 18-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 18-c : $X^- = BF_4^-$
 18-d : $X^- = SCN^-$
 18-e : $X^- = CF_3COO^-$
 18-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

20

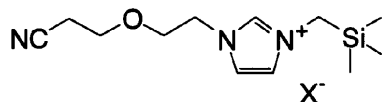
19



- 19-a : $X^- = I^-$
 19-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 19-c : $X^- = BF_4^-$
 19-d : $X^- = SCN^-$
 19-e : $X^- = CF_3COO^-$

30

20



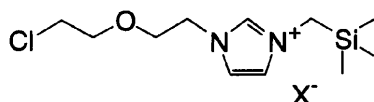
- 20-a : $X^- = I^-$
 20-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 20-c : $X^- = BF_4^-$
 20-d : $X^- = SCN^-$
 20-e : $X^- = CF_3COO^-$

40

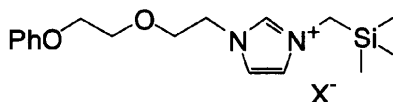
【 0 0 4 3 】

【 化 2 1 】

21

21-a : $X^- = I^-$ 21-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$ 21-c : $X^- = BF_4^-$ 21-d : $X^- = SCN^-$ 21-e : $X^- = CF_3COO^-$

22

22-a : $X^- = I^-$ 22-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$ 22-c : $X^- = BF_4^-$ 22-d : $X^- = SCN^-$ 22-e : $X^- = CF_3COO^-$

10

【 0 0 4 4 】

(B) ヨウ素塩及び / 又はヨウ素

本発明の電解質組成物を光電変換素子に用いる場合、電解質組成物はヨウ素塩及び / 又はヨウ素を含有するのが好ましい。一般式(1)により表される化合物がヨウ素塩でない場合は、WO 95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知ヨウ素塩を併用することが好ましい。一般式(1)により表される化合物がヨウ素塩である場合は、ヨウ素塩以外の塩を併用してもよい。

20

【 0 0 4 5 】

一般式(1)により表される化合物と他の塩とを混合する場合、一般式(1)により表される化合物の含有量は電解質組成物全体に対して10質量%以上であるのが好ましく、20~95質量%であるのがより好ましい。また、ヨウ素塩の含有量は電解質組成物全体に対して10質量%以上であるのが好ましく、50~95質量%であるのがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

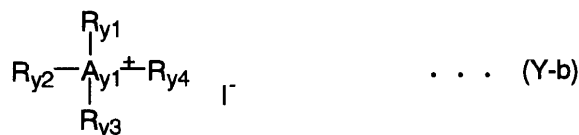
電解質組成物にヨウ素を添加する場合、ヨウ素の含有量は電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

30

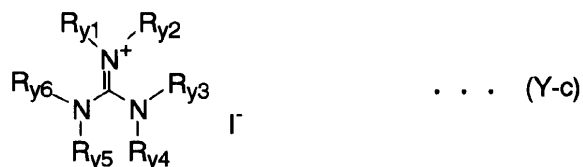
【 0 0 4 7 】

一般式(1)により表される化合物に併用して用いる好ましいヨウ素塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)：

【 化 2 2 】



10



のいずれかにより表されるもの等が挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

一般式(Y-a)中、 Q_{y1} は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 Q_{y1} は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

Q_{y1} により形成される5員環はオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 Q_{y1} により形成される6員環はピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

30

【 0 0 5 0 】

一般式(Y-b)中、 A_{y1} は窒素原子又はリン原子を表す。

【 0 0 5 1 】

一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y6}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。ただし、一般式(Y-b)中、 $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y4}$ のうち3つ以上が同時にアルケニル基であることはない。

40

【 0 0 5 2 】

また、一般式(Y-b)中の $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y4}$ のうち2つ以上が互いに連結して A_{y1} を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中の $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y6}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【 0 0 5 3 】

一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の Q_{y1} 及び $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y6}$ は置換基を有していてもよく、好まし

50

い置換基の例としてはハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基 (メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トルイル基等)、複素環基 (ピリジル基、イミダゾリル基、フランニル基等)、アルケニル基 (ビニル基、1-プロペニル基等) 等が挙げられる。

10

【0054】

一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 Q_{y1} 又は $R_{y1} \sim R_{y6}$ を介して多量体を形成してもよい。これらの塩は単独で使用しても 2 種以上混合して使用してもよい。また、ヨウ化物イオンを他のアニオンで置き換えた塩と併用してもよく、他のアニオンとしてはハロゲン化物イオン (Cl^- 、 Br^- 等)、 NSC^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 Ph_4B^- 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 等が好ましい例として挙げられ、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 又は BF_4^- であるのがより好ましい。また、LiI 等の他のヨウ素塩を添加してもよい。

20

【0055】

(C) 溶媒

本発明の電解質組成物は、溶媒を含んでいてもよい。溶媒の使用量は電解質組成物全体に対して 50 質量% 以下であるのが好ましく、30 質量% 以下であるのがより好ましく、10 質量% 以下であるのが特に好ましい。

【0056】

溶媒としては低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリアー濃度を高めるか、或いはその両方であるために優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。このような溶媒として、カーボネート化合物 (エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、複素環化合物 (3-メチル-2-オキサゾリジノン等)、エーテル化合物 (ジオキサン、ジエチルエーテル等)、鎖状エーテル類 (エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等)、アルコール類 (メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等)、多価アルコール類 (エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等)、ニトリル化合物 (アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ビスシアノエチルエーテル等)、エステル類 (カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等)、非プロトン性極性溶媒 (ジメチルスルフォキシド (DMSO)、スルフォラン等)、水等が挙げられる。これらの溶媒は二種以上を混合して用いてもよい。

30

40

【0057】

(D) その他

本発明の電解質組成物は、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化 (固体化) させて使用することもできる。

【0058】

ポリマー添加によりゲル化させる場合は、Polymer Electrolyte Reviews-1及び2 (J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE) に記載された化合物を使

50

用することができ、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンを使用するのが好ましい。

【0059】

オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 46779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 390 (1993)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 885, (1996)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 545, (1997)等に記載された化合物を使用することができ、アミド構造を有する化合物を用いるのが好ましい。

【0060】

ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質及び溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等の方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能モノマー類はエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が好ましい。

【0061】

ゲル電解質は上記多官能モノマー類の他に単官能モノマーを含む混合物の重合によって形成してもよい。単官能モノマーとしては、アクリル酸又は α -アルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等）、或いはそれらのエステル又はアミド（N-イソプロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ペンチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2-ジメチルブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-ペンチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル等）、マレイン酸又はフマル酸或いはそれらから誘導されるエステル類（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル等）、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル

10

20

30

40

50

、ジエン類（ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン等）、芳香族ビニル化合物（スチレン、p-クロロスチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等）、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタクリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等を使用することができる。

【0062】

モノマー総量に占める多官能モノマーの重量組成は0.5～70質量%であるのが好ましく、10
.0～50質量%であるのがより好ましい。

【0063】

上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著「高分子合成の実験法」（化学同人）や大津隆行「講座重合反応論1ラジカル重合（I）」（化学同人）に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用するゲル電解質用モノマーは加熱、光又は電子線によって、或いは電気化学的にラジカル重合させることができるが、特に加熱によってラジカル重合させるのが好ましい。この場合、好ましく使用される重合開始剤は2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオクトエート等の過氧化物系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01～20質量%であり、より好ましくは0.1～10質量%である。

【0064】

ゲル電解質に占めるモノマーの重量組成範囲は0.5～70質量%であることが好ましく、より好ましくは1.0～50質量%である。

【0065】

ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが好ましい。この場合、好ましい反応性基はピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ペリジン環、ピペラジン環等の含窒素複素環であり、好ましい架橋剤は窒素原子が求核攻撃できる官能基を2つ以上有する化合物（求電子剤）であり、例えば2官能以上のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート等である。

【0066】

本発明の電解質には、金属ヨウ化物（LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等）、金属臭化物（LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等）、4級アンモニウム臭素塩（テトラアルキルアンモニウムプロマイド、ピリジニウムプロマイド等）、金属錯体（フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等）、イオウ化合物（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等）、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等を添加することができる。これらは混合して用いてもよい。

【0067】

また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80, (12), 3157-3171 (1997)に記載されているようなt-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05～2Mである。

【0068】

なお、電荷移動層中の水分は10,000ppm以下であるのが好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0069】

〔2〕光電変換素子

10

20

30

40

50

本発明の光電変換素子は導電層、感光層、電荷移動層及び対極を有し、電荷移動層に上記電解質組成物を含有する。好ましくは図1に示すように、導電層10、感光層20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に充填された電解質23とから構成する。電解質23は電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するために、導電層10側及び／又は対極導電層40側に基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10及び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。この光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたものが光電気化学電池である。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであってもよい。

10

【0070】

図1に示す本発明の光電変換素子において、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40及び電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

20

【0071】

（A）導電性支持体

導電性支持体は、（1）導電層の単層、又は（2）導電層及び基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

【0072】

（1）の場合、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。

【0073】

（2）の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、導電性金属酸化物（インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）等が挙げられる。導電層の厚さは0.02～10μm程度が好ましい。

30

【0074】

導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。

【0075】

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

40

【0076】

透明導電性支持体としては、ガラス又はプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布又は蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子又は太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（

50

PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等が使用可能である。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの支持体 1 m² 当たり 0.01 ~ 100g とするのが好ましい。

【0077】

透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム及び銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーブした酸化スズ、又はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1 ~ 5%とする。

【0078】

(B) 感光層

本発明の光電変換素子において、感光層は色素によって増感された微粒子半導体を含有するのが好ましい。半導体はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子では、光吸収及びこれによる電子及び正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

【0079】

(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属カルコゲニド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)、又はペロブスカイト構造を有する化合物(例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用することができる。本発明では微粒子半導体は金属カルコゲニド微粒子から構成されるのが好ましい。

【0080】

好ましい金属カルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0081】

本発明に用いる半導体は、好ましくはSi、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂又はCuInSe₂であり、より好ましくはTiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂又はCuInSe₂であり、特に好ましくはTiO₂又はNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0082】

本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましい。

【0083】

半導体微粒子の粒径は一般にnm ~ μmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5 ~ 200nmであるのが好ましく、8 ~ 100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は0.01 ~ 100 μmが好ましい。

【0084】

粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイ

10

20

30

40

50

ズは5 nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0085】

半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾル-ゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾル-ゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾル-ゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）に記載のゲル-ゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0086】

半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾル-ゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましく、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法及び塩素法を用いることもできる。加えてゾル-ゲル法として、パープらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミカル・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0087】

（2）半導体微粒子層

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾル-ゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては塗布法及び印刷法が代表的である。

【0088】

半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾル-ゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0089】

分散媒としては、水又は各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用可能である。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。

【0090】

塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0091】

半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法、キャスト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて、適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0092】

半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布にはエクストルージョン法又はスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布してもよく、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りする場合にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0093】

一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1 ~ 100 μm である。光電気化学電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1 ~ 30 μm が好ましく、2 ~ 25 μm がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 m^2 当たり塗布量は0.5 ~ 400gが好ましく、5 ~ 100gがより好ましい。

10

【0094】

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40 以上700 未満であり、より好ましくは100 以上600 以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からでもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は先に述べた5 nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

20

【0095】

加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め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よい。

【0096】

半導体微粒子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の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

30

【0097】

(3) 色素

感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素及び/又はメチン色素であるのが好ましく、金属錯体色素及び/又はポリメチン色素であるのがより好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を混合してもよい。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0098】

こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては -COOH基、-OH基、-SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでも -COOH基、-P(O)(OH)₂基及び -OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素においては、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

40

【0099】

以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

【0100】

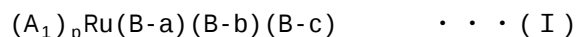
(a) 金属錯体色素

50

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載のもの等が使用可能である。

【 0 1 0 1 】

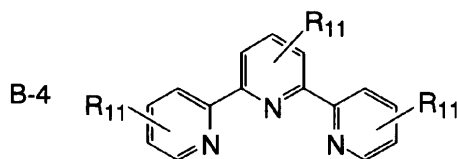
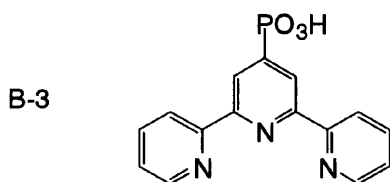
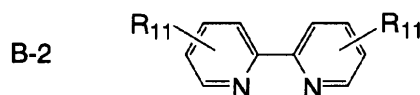
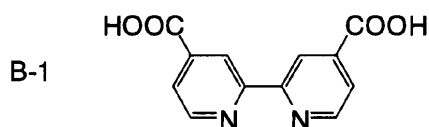
さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：



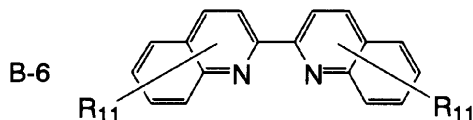
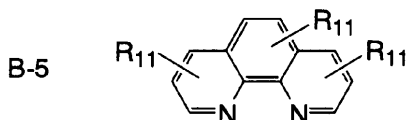
により表されるのが好ましい。一般式(I)中、 A_1 はCl、SCN、 H_2O 、Br、I、CN、NCO及びSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、 p は0～3の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-b及びB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-8：

10

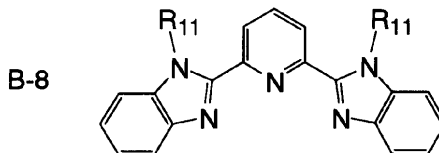
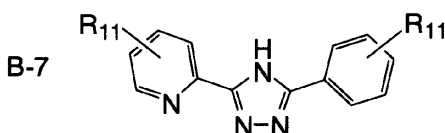
【 化 2 3 】



20



30



により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。式B-1～B-8中、 R_{11} は置換基を表し、具体例としてはハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換又は無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換又は無置換のアラルキル基、炭素原子数6～12の置換又は無置換のアリール基、カルボン酸基やリン酸基のような酸性基（塩を形成していてもよい）等が挙げられる。このアルキル基及びアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基及びアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。B-a、B-b及びB-cは同一でも異なってもよい。

40

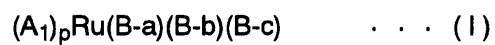
【 0 1 0 2 】

金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 0 3 】

【 化 2 4 】

50

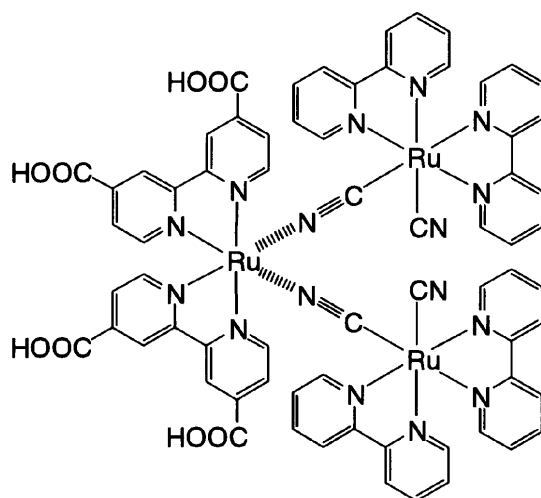


	A ₁	p	B-a	B-b	B-c	R ₁₁	
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—	10
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—	
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—	
R-4	Br	2	B-1	B-1	—	—	
R-5	I	2	B-1	B-1	—	—	
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H	20
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—	
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H	
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H	
R-10	SCN	2	B-1	B-6	—	H	
R-11	CN	2	B-1	B-7	—	H	
R-12	Cl	1	B-1	B-8	—	H	
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—	30

【 0 1 0 4 】

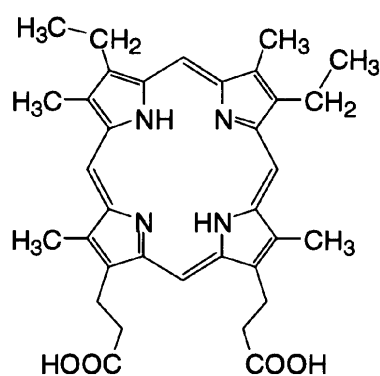
【 化 2 5 】

R-14



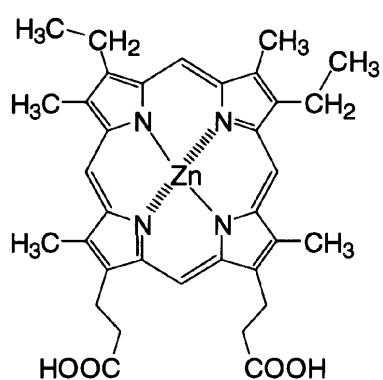
10

R-15

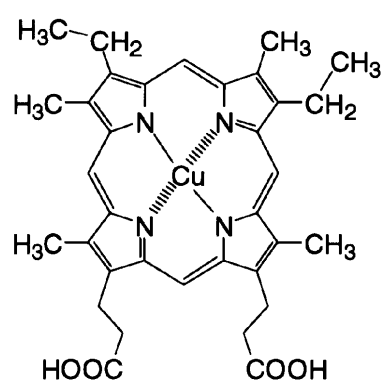


20

R-16



R-17



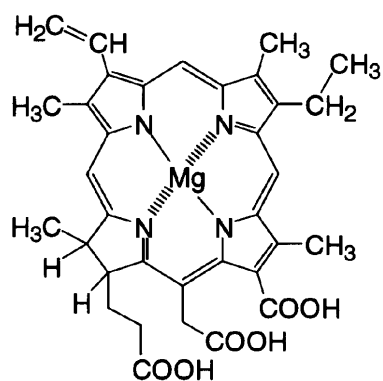
30

40

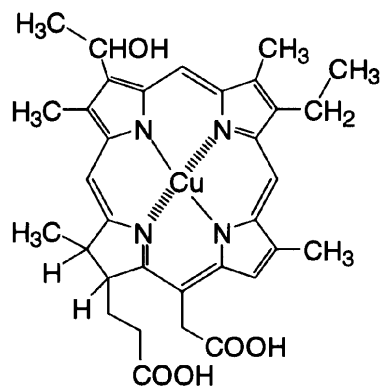
【 0 1 0 5 】

【 化 2 6 】

R-18

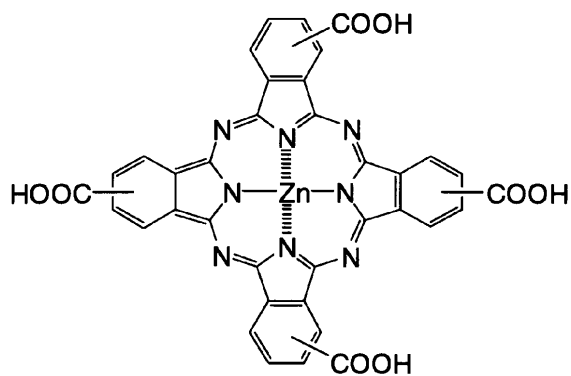


R-19



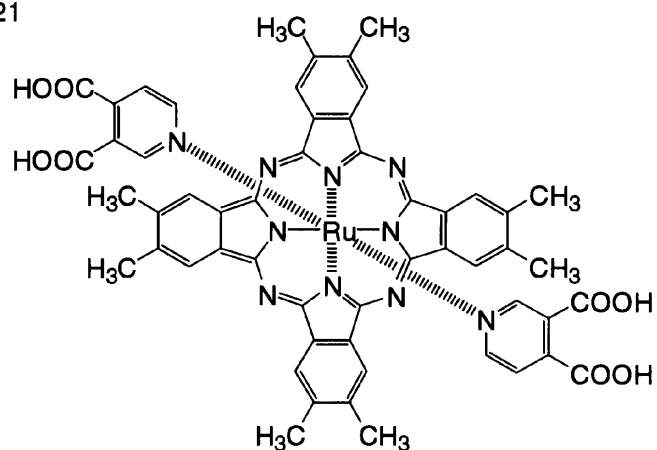
10

R-20



20

R-21



30

40

【 0 1 0 6 】

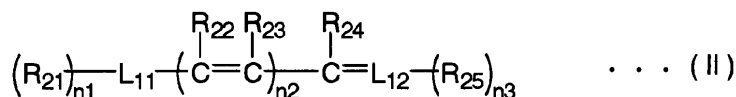
(b) メチン色素

本発明で感光層に使用するメチン色素としては、下記一般式(II)、(III)、(IV)又は(V)により表されるものが好ましい。

【 0 1 0 7 】

1. 一般式(II)により表される色素

【 化 2 7 】



一般式(II)中、 R_{21} 及び R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 $R_{22} \sim R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 $R_{21} \sim R_{25}$ は互いに結合して環を形成してもよく、 L_{11} 及び L_{12} はそれぞれ独立に窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表し、 $n1$ 及び $n3$ はそれぞれ独立に0～2の整数を表し、 $n2$ は1～6の整数を表す。この色素は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

10

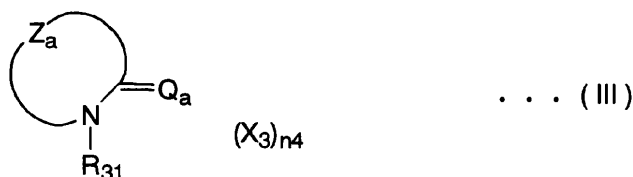
【0108】

上記アルキル基、アリール基及び複素環基は置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、またアリール基及び複素環基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。また $R_{21} \sim R_{25}$ により形成される環は置換基を有していてもよく、また単環でも縮合環でもよい。

【0109】

2. 一般式(III)により表される色素

【化28】



20

一般式(III)中、 Z_a は含窒素複素環を形成するために必要な非金属原子群を表し、 R_{31} はアルキル基又はアリール基を表す。 Q_a は一般式(III)で表される化合物がメチン色素として機能するために必要なメチン基又はポリメチン基を表す。この色素は Q_a を介して多量体を形成していてもよい。 X_3 は対イオンを表し、 $n4$ は0～10の整数である。

【0110】

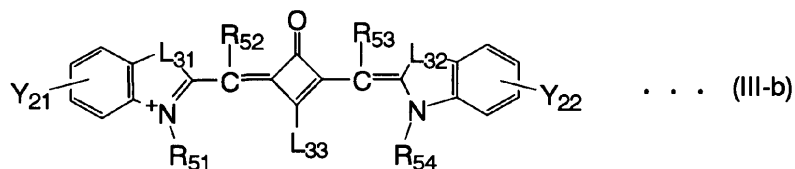
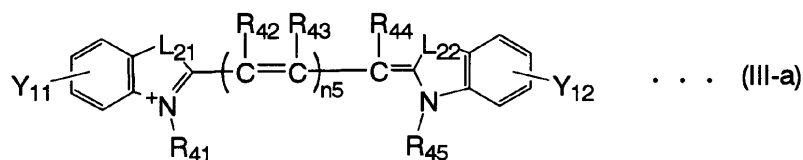
上記 Z_a により形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また R_{31} が表すアルキル基及びアリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、またアリール基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

30

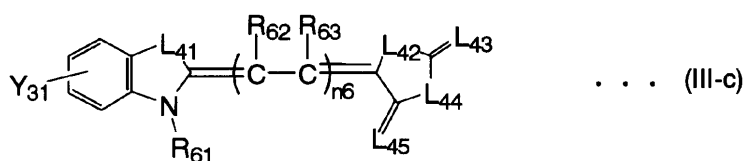
【0111】

一般式(III)により表される色素のうち、下記一般式(III-a)～(III-d)：

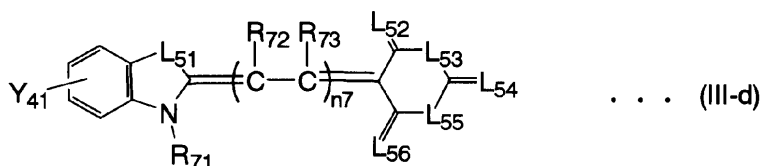
【化29】



10



20



(ただし、 $R_{41} \sim R_{45}$ 、 $R_{51} \sim R_{54}$ 、 $R_{61} \sim R_{63}$ 、及び $R_{71} \sim R_{73}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 L_{21} 、 L_{22} 、 L_{31} 、 L_{32} 、 $L_{41} \sim L_{45}$ 及び $L_{51} \sim L_{56}$ はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、 $-CRR'$ -又は $-NR-$ (R 及び R' は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、それぞれ同一でも異なっているいてもよい。)を表し、 L_{33} は O^- 、 S^- 、 Se^- 、 Te^- 又は N^-R を表す。 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{31} 及び Y_{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、 $n5$ 、 $n6$ 及び $n7$ はそれぞれ独立に1～6の整数を表す。)により表される色素がより好ましい。

30

【0112】

一般式(III-a)～(III-d)により表される化合物は、分子全体の電荷に応じて対イオンを有していてもよく、上記アルキル基、アリール基及び複素環基は置換基を有していてもよく、またアルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、さらにアリール基及び複素環基は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。

【0113】

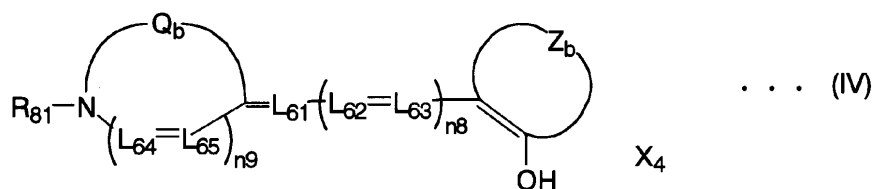
40

以上のようなポリメチン色素の具体例は、M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsumoto著のOrganic Colorants (Elsevier)等に詳しく記載されている。

【0114】

3. 一般式(IV)により表される色素

【化30】



一般式(IV)中、 Q_b は5又は6員の含窒素ヘテロ環を形成するために必要な原子団を表し、 Z_b は3～9員環を形成するために必要な原子団を表し、 L_{61} 、 L_{62} 、 L_{63} 、 L_{64} 及び L_{65} はそれぞれ独立に任意に置換基を有するメチン基を表し、 n_8 は0～4の整数であり、 n_9 は0又は1であり、 R_{81} は置換基を表し、 X_4 は電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

【0115】

Q_b により形成される環は縮環していてもよく、また置換基を有していてもよい。含窒素ヘテロ環は好ましくはベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾテルラゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、ベンゾイミダゾール環、チアゾリン環、インドレニン環、オキサジアゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であり、より好ましくはベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、ベンゾイミダゾール環又はインドレニン環であり、特に好ましくはベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環又はインドレニン環である。

【0116】

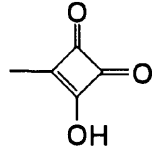
含窒素ヘテロ環上の置換基の例としては、カルボキシ基、ホスホニル基、スルホニル基、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、メトキシエチル基、アリル基、ベンジル等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)、アリール基、複素環基(フェニル基、チエニル基、トルイル基、クロロフェニル基等)等が挙げられる。

【0117】

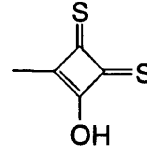
Z_b は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び水素原子から選ばれる原子により構成されるのが好ましい。 Z_b により形成される環は好ましくは4～6個の炭素により骨格が形成される環であり、より好ましくは下記(ア)～(オ)：

【化31】

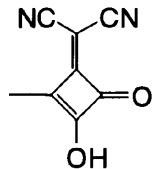
(ア)



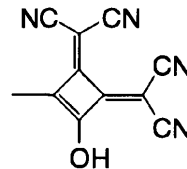
(イ)



(ウ)

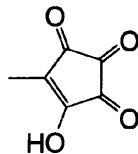


(エ)



10

(オ)



20

のいずれかであり、最も好ましくは(ア)である。

【0118】

L_{61} 、 L_{62} 、 L_{63} 、 L_{64} 及び L_{65} がそれぞれ独立に任意に有する置換基としては、置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数 1～12、より好ましくは炭素原子数 1～7 であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等）、置換又は無置換のアリール基（好ましくは炭素原子数 6、8 又は 10、より好ましくは炭素原子数 6 又は 8 であり、例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、*o*-カルボキシフェニル基等）、複素環基（ピリジル基、チエニル基、フラニル基、バルビツール酸等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数 1～12、より好ましくは炭素原子数 6～12 であり、例えばジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、4-アセチルピペラジン-1-イル基等）、オキシ基等が挙げられる。これらの置換基は互いに連結してシクロペンテン環、シクロヘキセン環、スクアリリウム環等の環を形成してもよく、助色団と環を形成してもよい。なお n_8 は 0～4 の整数であり、好ましくは 0～3 である。また n_9 は 0 又は 1 である。

30

【0119】

置換基 R_{81} は好ましくは芳香族基（置換基を有してもよい）又は脂肪族基（置換基を有してもよい）である。芳香族基の炭素原子数は好ましくは 1～16、より好ましくは 5～6 である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 である。無置換の脂肪族基及び芳香族基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

40

【0120】

色素が陽イオン又は陰イオンであるか、或いは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その助色団及び置換基に依存し、分子全体の電荷は対イオン X_4 により中和される。対イオン X_4 として典型的な陽イオンは無機又は有機のアンモニウムイオン（テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）及びアルカリ金属イオンである。一方、陰イオンは無機又は有機の陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物イオン（フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換アリールスルホン酸イオン（

50

p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等)、アリールジスルホン酸イオン(1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等)、アルキル硫酸イオン(メチル硫酸イオン等)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等である。

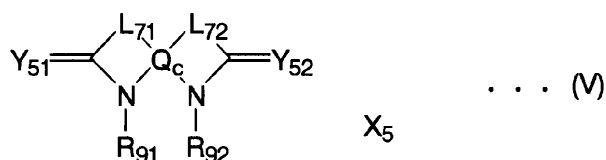
【0121】

さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマー、或いは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、例えばビスベンゼン-1,2-ジチオラトニックル(III)のような金属錯イオンを使用してもよい。

【0122】

4. 一般式(V)により表される色素

【化32】



一般式(V)中、 Q_c は少なくとも4官能以上の芳香族基を表し、 L_{71} 及び L_{72} はそれぞれ独立に硫黄原子、セレン原子又は-CRR'- (ただし、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であり、同じでも異なってもよい。)を表し、同一でも異なってもよく、好ましくは硫黄原子又は-CRR'-であり、より好ましくは-CRR'-である。また R_{91} 及び R_{92} はそれぞれ独立にアルキル基又は芳香族基を表し、 Y_{51} 及び Y_{52} はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 X_5 は対イオンを表す。

【0123】

芳香族基 Q_c の例としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素から誘導されるものや、アントラキノン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサントゲン、チアントレン等の芳香族ヘテロ環から誘導されるものが挙げられる。これらは連結部分以外に置換基を有していてもよい。 Q_c は好ましくは芳香族炭化水素の誘導基であり、より好ましくはベンゼン又はナフタレンの誘導基である。

【0124】

Y_{51} 及び Y_{52} によりいかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等が挙げられる。シアニン色素には色素を形成するメチン鎖上の置換基がスクアリウム環やクロコニウム環を形成したものも含まれる。これらの色素の詳細については、F. M. Harmer著「Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、D. M. Sturmer著「Heterocyclic Compounds - Special Topics in Heterocyclic Chemistry」、第18章、第14節、482~515頁等に記載されている。またシアニン色素、メロシアニン色素及びロダシアニン色素としては、米国特許第5,340,694号、第21~22頁の(XI)、(XII)及び(XIII)に示されているものが好ましい。 Y_{51} 及び Y_{52} により形成されるポリメチン色素の少なくともいずれか一方のメチン鎖部分にスクアリリウム環を有するのが好ましく、両方に有するのがより好ましい。

【0125】

R_{91} 及び R_{92} は芳香族基又は脂肪族基であり、これらは置換基を有していてもよい。芳香族基の炭素原子数は好ましくは5~16、より好ましくは5~6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。無置換の脂肪族基、芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0126】

10

20

30

40

50

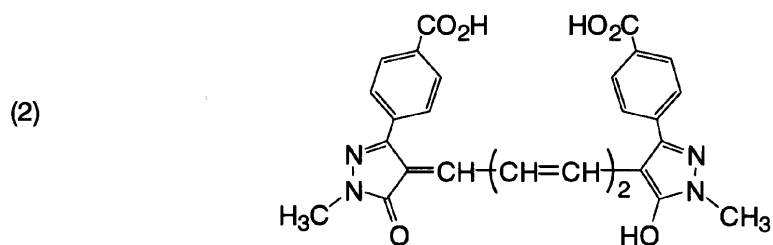
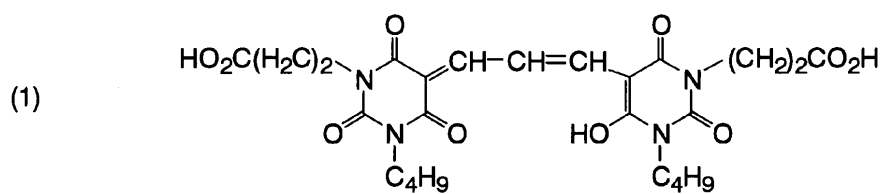
R_{91} 、 R_{92} 、 Y_{51} 及び Y_{52} のうち少なくとも一つは酸性基を有するのが好ましい。ここで酸性基とは解離性のプロトンを有する置換基であり、例としてはカルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ホウ酸基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基である。またこのような酸性基上のプロトンは解離していてもよい。

【 0 1 2 7 】

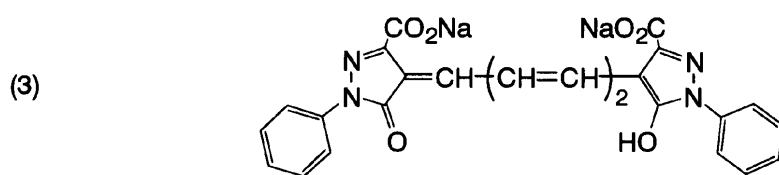
一般式(II)～(V)により表されるポリメチン色素の具体例(1)～(43)及びS-1～S-42を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 8 】

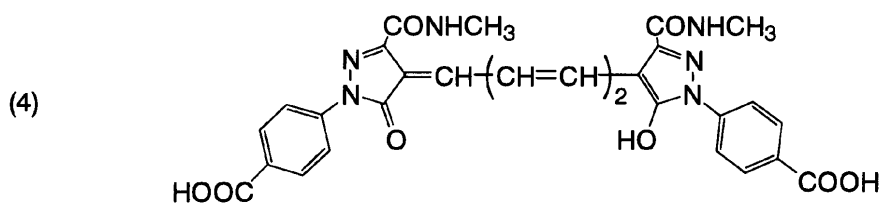
【 化 3 3 】



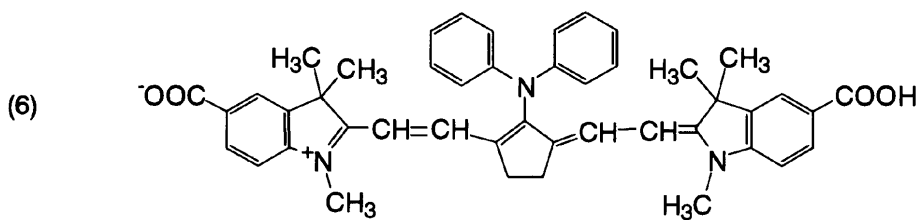
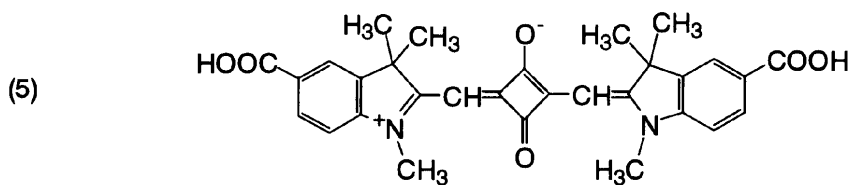
10



20



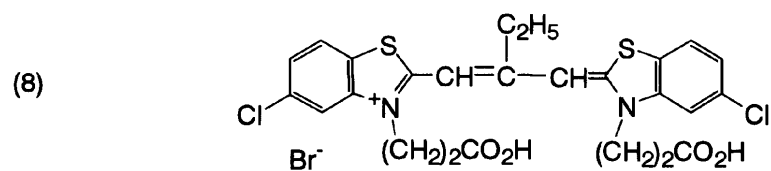
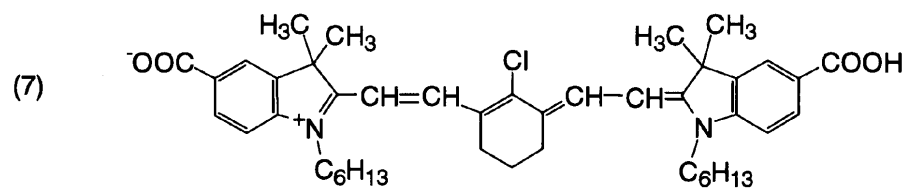
30



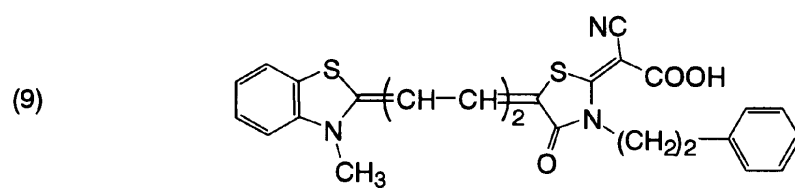
40

【 0 1 2 9 】

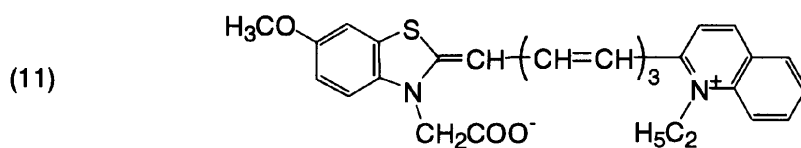
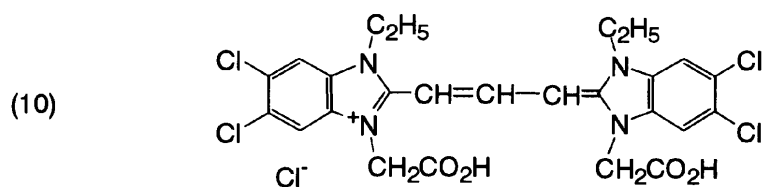
【 化 3 4 】



10



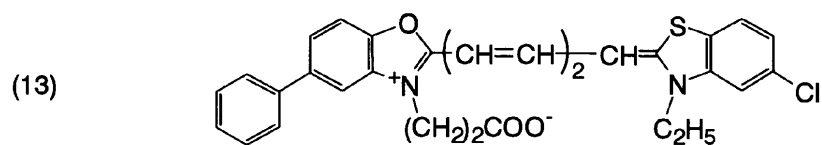
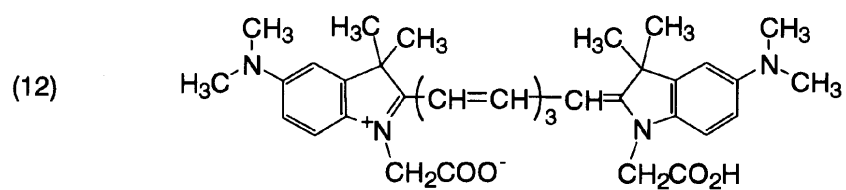
20



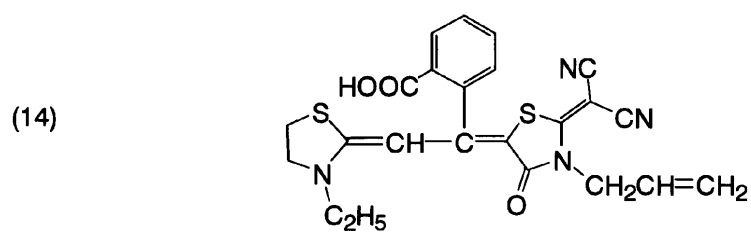
30

【 0 1 3 0 】

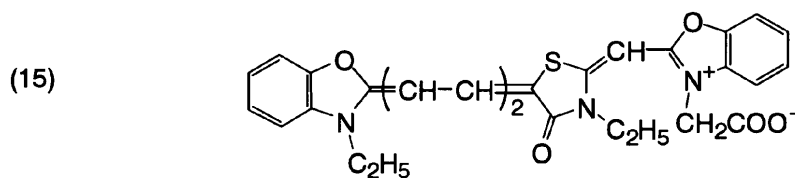
【 化 3 5 】



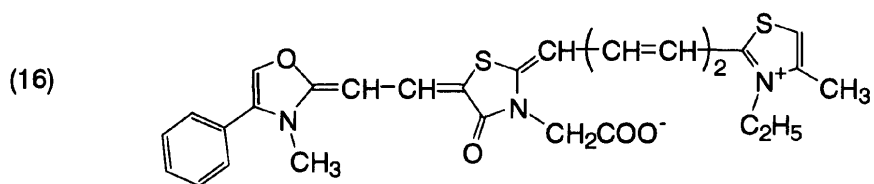
10



20

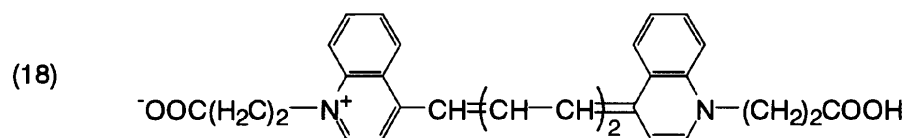
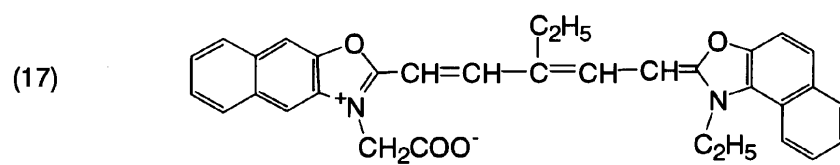


30

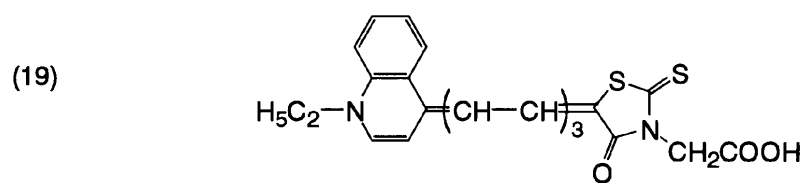


【 0 1 3 1 】

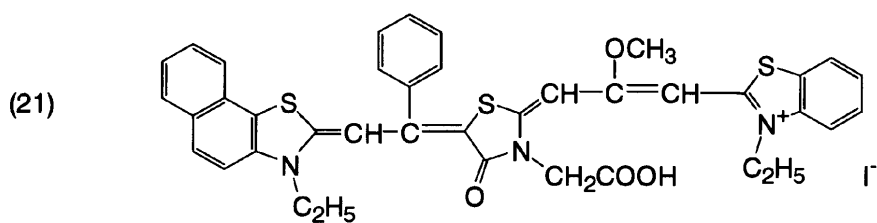
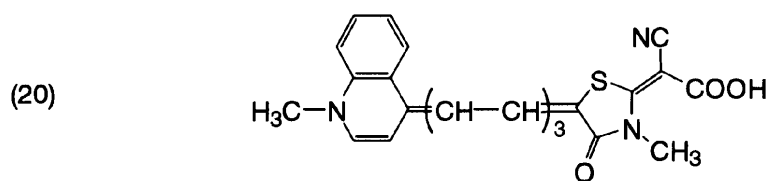
【 化 3 6 】



10



20

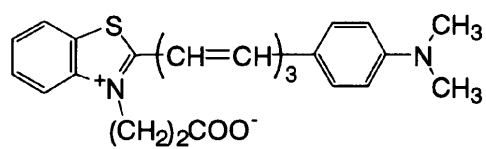


30

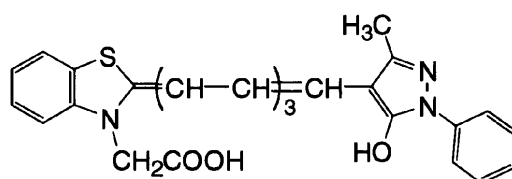
【 0 1 3 2 】

【 化 3 7 】

(22)

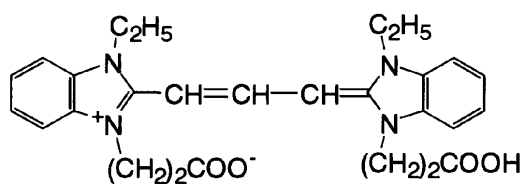


(23)



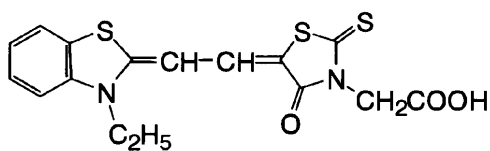
10

(24)

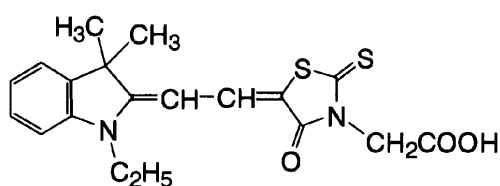


20

(25)



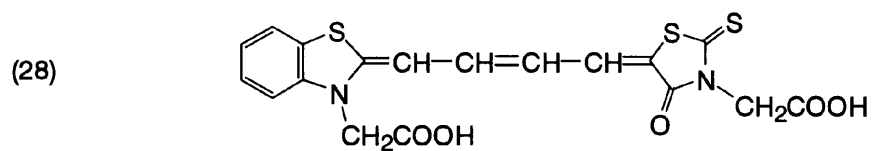
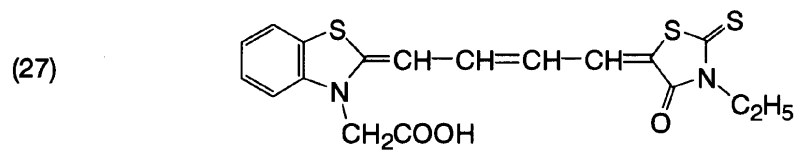
(26)



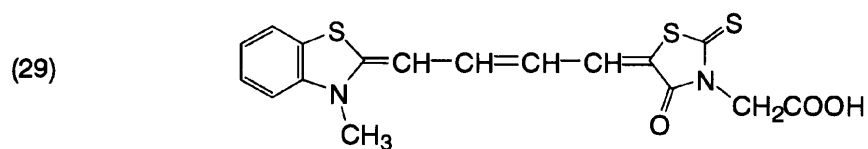
30

【 0 1 3 3 】

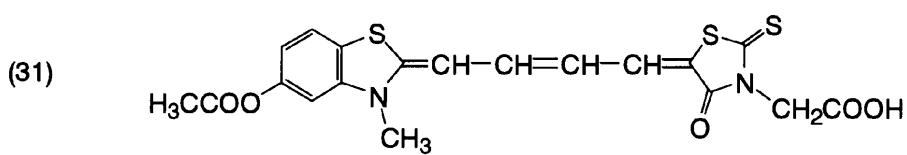
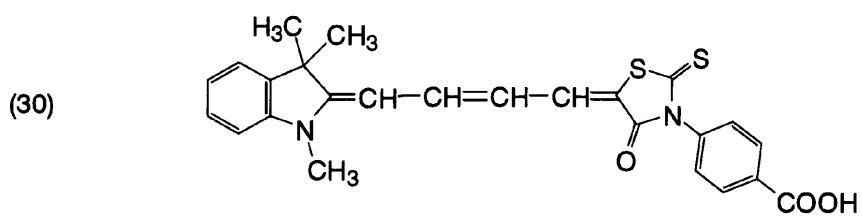
【 化 3 8 】



10



20

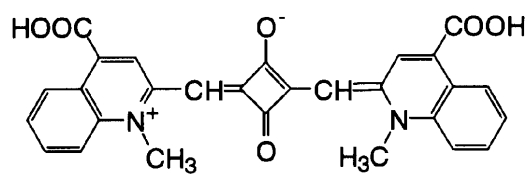


30

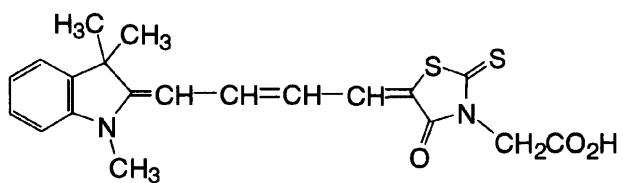
【 0 1 3 4 】

【 化 3 9 】

(32)

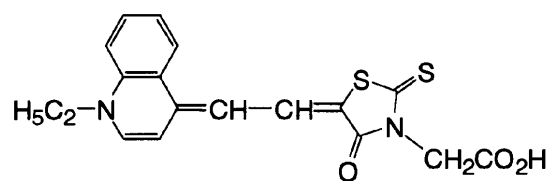


(33)



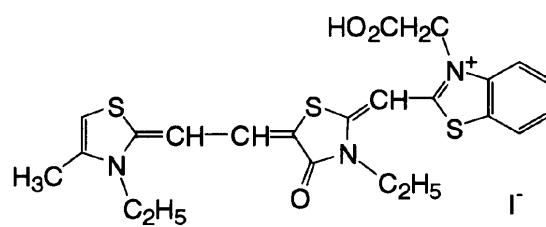
10

(34)



20

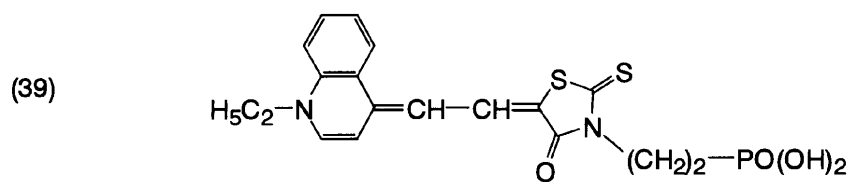
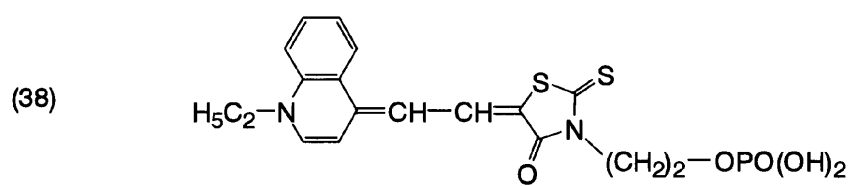
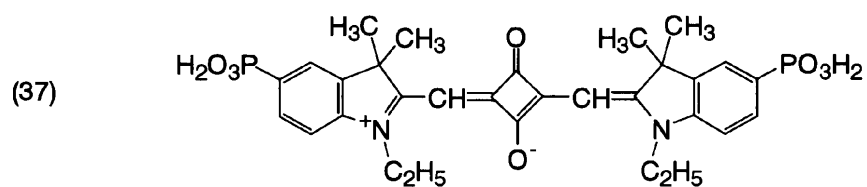
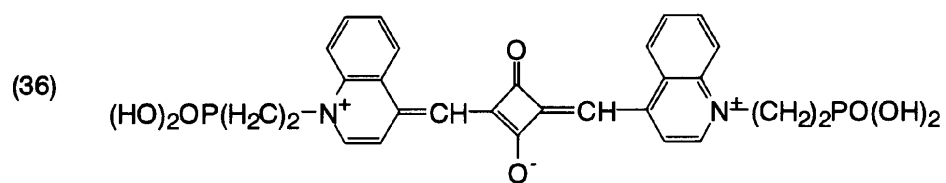
(35)



【 0 1 3 5 】

【 化 4 0 】

30



【 0 1 3 6 】

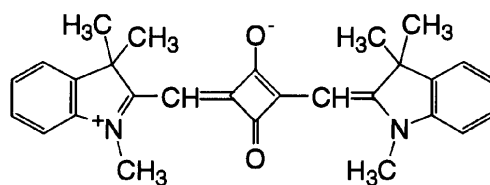
【 化 4 1 】

10

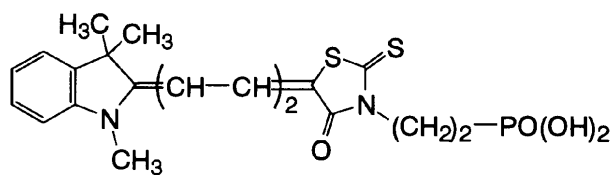
20

30

(40)

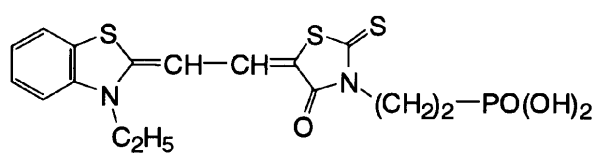


(41)



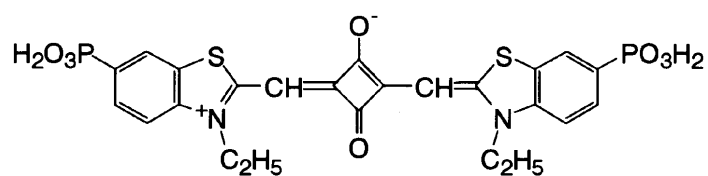
10

(42)



20

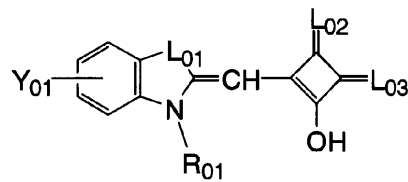
(43)



【 0 1 3 7 】

【 化 4 2 】

30



色素	Y ₀₁	R ₀₁	L ₀₁	L ₀₂	L ₀₃
S-1	4,5-ベンゾ	C ₃ H ₇	C(CH ₃) ₂	O	O
S-2	H	(CH ₂) ₃ COOH	C(CH ₃) ₂	O	O
S-3	4,5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	S	S
S-4	4,5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	C(CN) ₂	O
S-5	4,5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
S-6	H	C ₂ H ₅	S	O	O
S-7	5,6-ベンゾ	CH ₃	S	O	O
S-8	H	CH ₃	O	O	O
S-9	H	CH ₃	Se	O	O
S-10	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅)	O	O
S-11	H	C ₂ H ₅	-CH=CH-	O	O

10

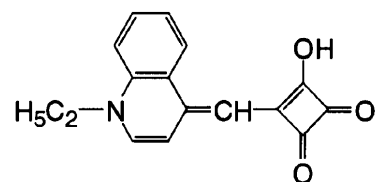
20

30

【 0 1 3 8 】

【 化 4 3 】

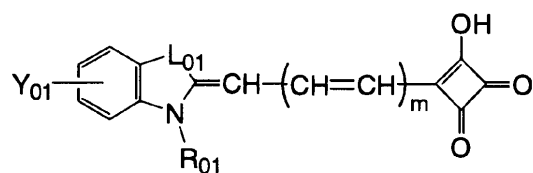
S-12



40

【 0 1 3 9 】

【 化 4 4 】



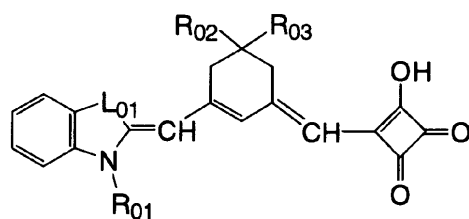
色素	Y ₀₁	R ₀₁	L ₀₁	m
S-13	H	CH ₃	C(CH ₃) ₂	1
S-14	4,5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	1
S-15	H	CH ₃	S	2
S-16	5,6-ベンゾ	C ₂ H ₅	S	3
S-17	5,6-ベンゾ	C ₂ H ₅	S	4
S-18	H	CH ₃	O	1

10

20

【 0 1 4 0 】

【 化 4 5 】



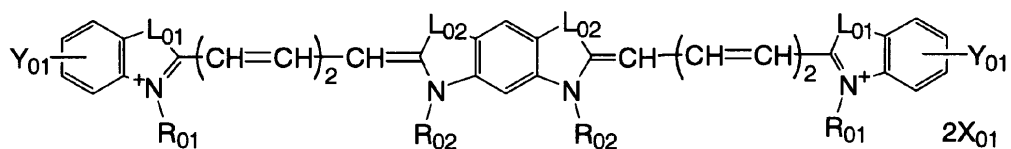
30

色素	R ₀₁	R ₀₂	R ₀₃	L ₀₁
S-19	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂
S-20	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	S
S-21	(CH ₂) ₃ COOH	CH ₃	CH ₃	O
S-22	C ₂ H ₅	Ph	H	O

40

【 0 1 4 1 】

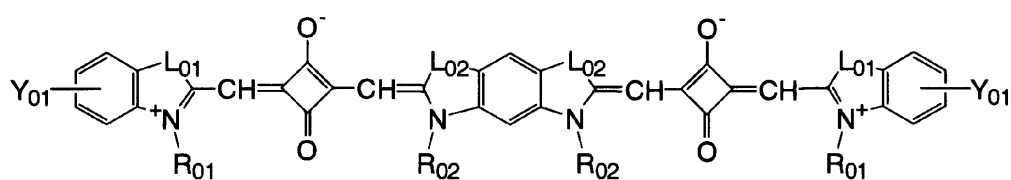
【 化 4 6 】



色素	Y ₀₁	R ₀₁	R ₀₂	L ₀₁	L ₀₂	X ₀₁
S-23	H	CH ₃	CH ₃	S	S	I ⁻
S-24	5-COOH	C ₂ H ₅	CH ₃	S	S	I ⁻
S-25	5-COOH	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	I ⁻
S-26	H	(CH ₂) ₂ COOH	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	Cl ⁻
S-27	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	O	I ⁻

【 0 1 4 2 】

【 化 4 7 】



色素	Y ₀₁	R ₀₁	R ₀₂	L ₀₁	L ₀₂
S-28	H	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-29	4,5-ベンゾ	C ₃ H ₇	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-30	5-COOH	CH ₃	CH ₃	S	C(CH ₃) ₂
S-31	5-COOH	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-32	5-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	N(CH ₃)	C(CH ₃) ₂

【 0 1 4 3 】

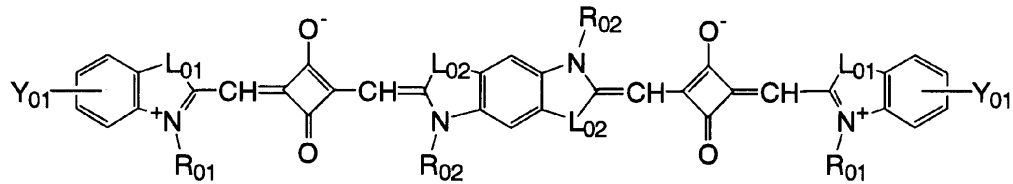
【 化 4 8 】

10

20

30

40



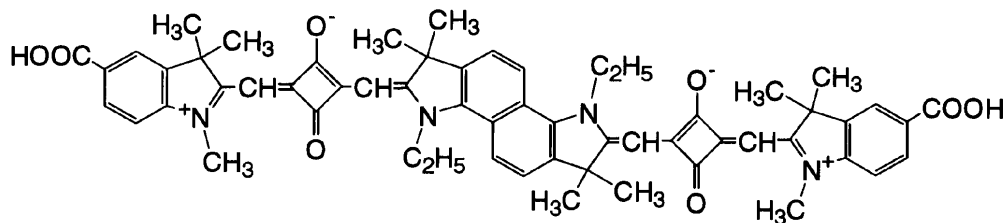
色素	Y ₀₁	R ₀₁	R ₀₂	L ₀₁	L ₀₂
S-33	H	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-34	5-SO ₃ H	C ₂ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-35	5-COOH	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-36	4,5-ベンゾ	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-37	5-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	NCH ₃	C(CH ₃) ₂

10

【 0 1 4 4 】

【 化 4 9 】

S-38

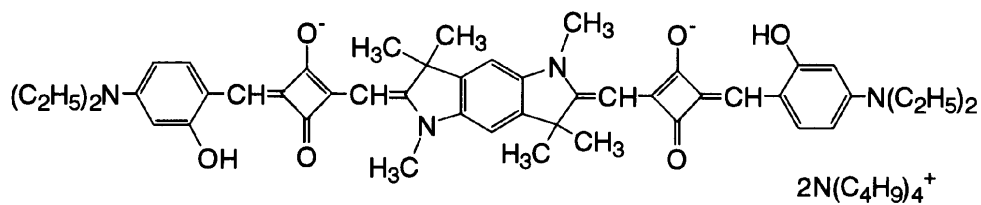


30

【 0 1 4 5 】

【 化 5 0 】

S-39

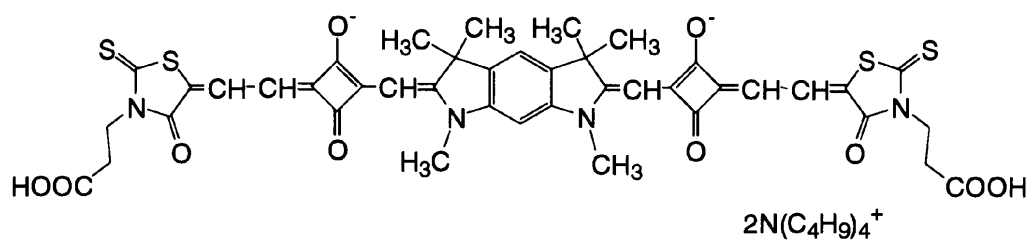
2N(C₄H₉)₄⁺

40

【 0 1 4 6 】

【 化 5 1 】

S-40

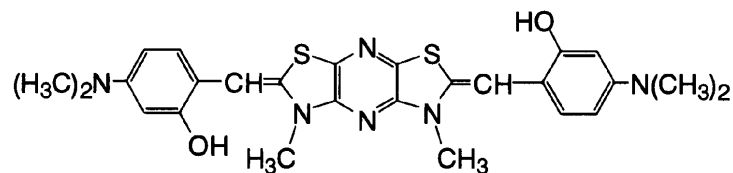
2N(C₄H₉)₄⁺

50

【 0 1 4 7 】

【 化 5 2 】

S-41

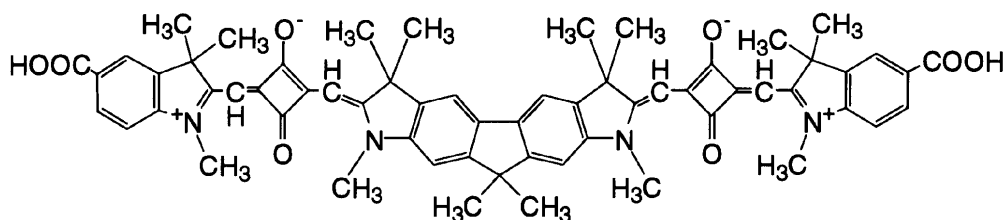


10

【 0 1 4 8 】

【 化 5 3 】

S-42



20

【 0 1 4 9 】

一般式(II)又は(III)により表される化合物は、F. M. Harmer 著「Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds」, John Wiley & Sons社, ニューヨーク, ロンドン, 1964年刊、D. M. Sturmer 著「Heterocyclic Compounds - Special Topics in Heterocyclic Chemistry」, 第18章, 第14節, 第482～515頁, John Wiley & Sons社, ニューヨーク, ロンドン, 1977年刊、「Rodd's Chemistry of Carbon Compounds」, 2nd. Ed., vol. IV, part B, 第15章, 第369～422頁, Elsevier Science Publishing Company Inc.社, ニューヨーク, 1977年刊、英国特許第1,077,611号等に記載の方法により合成することができる。

【 0 1 5 0 】

30

式(IV)により表される化合物は、Dyes and Pigments, 第21巻, 227～234頁等の記載を参考にして合成することができる。また式(V)により表される化合物は、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻, 第3号, 第253～258頁、Dyes and Pigments, 第21巻, 第227～234頁及びこれらの文献中に引用された文献の記載を参考にして合成することができる。

【 0 1 5 1 】

(4) 半導体微粒子への色素の吸着

半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択でき、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミ

40

50

ダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0152】

色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法、各種印刷法等が適当であり、また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法が適当であり、いずれも均一な膜にすることが可能である。

【0153】

このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合なるべく短い方がよい。

【0154】

未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40～80 の間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0155】

色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積（ 1 m^2 ）当たり0.01～100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01～1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0156】

光電変換の波長域をできるだけ広くするとともに変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合してもよい。この場合、光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する色素及びその割合を選ぶのが好ましい。

【0157】

会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0158】

余分な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。好ましいアミン類としてはピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。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。

【0159】

（C）電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。電荷移動層に本発明の電解質組成物を用いるが、さらに固体電解質や正孔（ホール）輸送材料を併用することもできる。

【0160】

本発明の電解質組成物からなる電荷移動層を形成するにはキャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等により感光層上に電解質溶液を塗布し、次いで必要に応じて加熱反応により架橋するのが好ましい。

【0161】

塗布法によって電解質層を形成する場合、溶融塩等からなる塗布液に塗布性改良剤（レベ

10

20

30

40

50

リング剤等)等の添加剤を添加して均一な電解質溶液を調整し、これをスピンコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法、米国特許第2761418号、同3508947号及び同2761791号記載の多層同時塗布方法等の方法により塗布し、その後必要に応じて加熱して本発明の電荷移動層を形成することができる。加熱温度は色素の耐熱温度等により適当に選択されるが、好ましくは10～150 であり、より好ましくは10～100 である。加熱時間は加熱温度等にもよるが、5分～72時間程度である。

【0162】

好ましい態様によれば、感光層20中の空隙を完全に埋める量より多い電解質を含有する溶液を塗布するので、図1に示すように得られる電解質層は実質的に導電性支持体の導電層10との境界から対極導電層40との境界までの間に存在する。ここで色素増感半導体を含む感光層20との境界から対極40との境界までの間に存在する電解質層を電荷移動層30とすると、その厚さは0.001～200 μm であるのが好ましく、0.1～100 μm であるのがより好ましく、0.1～50 μm であるのが特に好ましい。電荷移動層30が0.001 μm より薄いと感光層中の半導体微粒子21が対極導電層40に接触するおそれがあり、また200 μm より厚いと電荷の移動距離が大きくなりすぎ、素子の抵抗が大きくなる。なお感光層20+電荷移動層30の厚さ(実質的に電解質組成物の厚さに等しい)については、0.1～300 μm が好ましく、1～130 μm がより好ましく、2～75 μm が特に好ましい。

【0163】

酸化還元対を生成させるために電解質にヨウ素等を導入する場合、前述の電解質溶液に添加する方法、電荷移動層の形成後、これをヨウ素等と共に密閉容器内に置き電解質中に拡散させる手法等により導入することができる。また、後述の対極にヨウ素等を塗布或いは蒸着し、光電変換素子を組み立てたときに電荷移動層中に導入することも可能である。

【0164】

(D) 対極

対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたときに正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素及び導電性金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等)が挙げられる。対極に用いる支持基板は、好ましくはガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電剤を塗布又は蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが3 nm～10 μm が好ましい。対極導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは5 μm 以下であり、さらに好ましくは5 nm～3 μm の範囲である。

【0165】

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

【0166】

対極を設ける手順としては、(イ)電荷移動層を形成した後でその上に設ける場合と、(ロ)色素増感半導体微粒子の層の上にスペーサーを介して対極を配置した後でその空隙に電解質溶液を充填する場合の2通りある。(イ)の場合、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキ又は蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ける。また(ロ)の場合、色素増感半導体微粒子層の上にスペーサーを介して対極を組み立てて固定し、得られた組立体の開放端を電解質溶液に浸漬し、毛細管現象又は減圧を利用して色素増感半導体微粒子層と対極との空隙に電解質溶液を浸透させる。また、導電性支持体の場合

と同様に、特に対極が透明の場合には対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質及び設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0167】

(E) その他の層

電極として作用する導電性支持体及び対極の一方又は両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性及び塗膜の均一性の観点からスライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。また、対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくこともできる。下塗り層の材料は好ましくは TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 及び/又は Nb_2O_5 であり、さらに好ましくは TiO_2 である。下塗り層はElectrochim. Acta, 40, 643-652 (1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5~1000nm以下であり、10~500nmがさらに好ましい。

【0168】

(F) 光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2~図8に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0169】

図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30及び対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、一部金属リード11を設けた2つの透明基板50a上に、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40aを設け、それらの間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。

【0170】

(3) 光電気化学電池

本発明の光電気化学電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電気化学電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体及び対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のものでよい。

【0171】

(4) 色素増感型太陽電池

本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。以下、本発明の光電変換素子を用いた太陽

10

20

30

40

50

電池のモジュール構造について説明する。

【0172】

本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的にはスーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ及びポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られている。本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

10

【0173】

代表的なスーパーストレートタイプ或いはサブストレートタイプのモジュールは、片側又は両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル同士が金属リード又はフレキシブル配線等によって接続され、外縁部に集電電極が配置されており、発生した電力を外部に取り出される構造となっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率向上のため、目的に応じエチレンビニルアセテート（EVA）等様々な種類のプラスチック材料をフィルム又は充填樹脂の形で用いてもよい。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所において使用する場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成し、又は上記充填樹脂を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすることが可能である。支持基板の周囲は、内部の密封及びモジュールの剛性を確保するため金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材料で密封シールする。また、セルそのものや支持基板、充填材料及び封止材料に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。

20

【0174】

スーパーストレートタイプの太陽電池モジュールは、例えば基板供給装置から送り出されたフロント基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルを封止材料・セル間接続用リード線、背面封止材料等と共に順次積層した後、背面基板又は背面カバーを乗せ、外縁部にフレームをセットして作製することができる。

30

【0175】

一方、サブストレートタイプの場合、基板供給装置から送り出された支持基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルをセル間接続用リード線、封止材料等と共に順次積層した後、フロントカバーを乗せ、周縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0176】

本発明の光電変換素子を基板一体型モジュール化した構造の一例を図9に示す。図9は、透明な基板50aの一方の面上に透明な導電層10aを有し、この上にさらに色素吸着 TiO_2 を含有した感光層20、電荷移動層30及び金属対極導電層40を設けたセルがモジュール化されており、基板50aの他方の面には反射防止層70が設けられている構造を表す。このような構造とする場合、入射光の利用効率を高めるために、感光層20の面積比率（光の入射面である基板50a側から見たときの面積比率）を大きくするのが好ましい。

40

【0177】

図9に示した構造のモジュールの場合、基板上に透明導電層、感光層、電荷移動層、対極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ、選択エッチング、CVD、PVD等の半導体プロセス技術、或いはパターン塗布又は広幅塗布後のレーザースクラビング、プラズマCVM（Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載）、研削等の機械的手法等によりパターンニングすることで所望のモジュール構造を得ることができる。

【0178】

50

以下にその他の部材や工程について詳述する。

【0179】

封止材料としては、耐候性付与、電気絶縁性付与、集光効率向上、セル保護性（耐衝撃性）向上等の目的に応じ液状EVA（エチレンビニルアセテート）、フィルム状EVA、フッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂の混合物等、様々な材料が使用可能である。モジュール外縁と周縁を囲むフレームとの間は、耐候性及び防湿性が高い封止材料を用いるのが好ましい。また、透明フィラーを封止材料に混入して強度や光透過率を上げることができる。

【0180】

封止材料をセル上に固定するときは、材料の物性に合った方法を用いる。フィルム状の材料の場合はロール加圧後加熱密着、真空加圧後加熱密着等、液又はペースト状の材料の場合はロールコート、バーコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の様々な方法が使用可能である。

10

【0181】

支持基板としてPET、PEN等の可撓性素材を用いる場合は、ロール状の支持体を繰り出してその上にセルを構成した後、上記の方法で連続して封止層を積層することができ、高い生産性が得られる。

【0182】

発電効率を上げるために、モジュールの光取り込み側の基板（一般的には強化ガラス）の表面には反射防止処理が施される。反射防止処理方法としては、反射防止膜をラミネートする方法及び反射防止層をコーティングする方法がある。

20

【0183】

また、セルの表面をグルーピング又はテクスチャリング等の方法で処理することによって、入射した光の利用効率を高めることが可能である。

【0184】

発電効率を上げるためには、光を損失なくモジュール内に取り込むことが最重要であるが、光電変換層を透過してその内側まで到達した光を反射させて光電変換層側に効率良く戻すことも重要である。光の反射率を高める方法としては、支持基板面を鏡面研磨した後、AgやAl等を蒸着又はメッキする方法、セルの最下層にAl-Mg又はAl-Tiなどの合金層を反射層として設ける方法、アニール処理によって最下層にテクスチャー構造を作る方法等がある。

30

【0185】

また、発電効率を上げるためにはセル間接続抵抗を小さくすることが、内部電圧降下を抑える意味で重要である。セル同士を接続する方法としてはワイヤーボンディング、導電性フレキシブルシートによる接続が一般的であるが、導電性粘着テープや導電性接着剤を用いてセルを固定すると同時に電氣的に接続する方法、導電性ホットメルトを所望の位置にパターン塗布する方法等もある。

【0186】

ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら前述の方法によって順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391に記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

40

【0187】

以上詳述したように、使用目的や使用環境に合わせて様々な形状・機能を持つ太陽電池を製作することができる。

【0188】

【実施例】

以下、具体例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

50

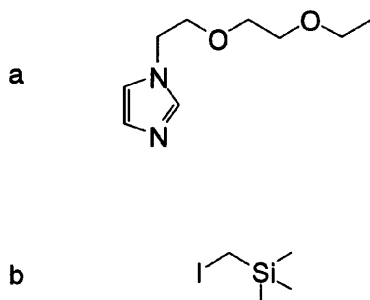
【 0 1 8 9 】

1. 一般式(1)により表される化合物の合成

下記化合物a及びbを用いて、本発明の一般式(1)により表される化合物を合成した。合成した化合物の構造は¹H-NMRにより確認した。

【 0 1 9 0 】

【 化 5 4 】



10

【 0 1 9 1 】

(A) (1-a)の合成

3.68g (0.02mol)の化合物aと4.71g (0.022mol)の化合物bを混合し110 で3時間反応させ、減圧加熱下、過剰の化合物bを留去しほぼ定量的に(1-a)を得た。

20

【 0 1 9 2 】

(B) (1-b)の合成

3.98g (0.01mol)の(1-a)と2.87g (0.01mol)のN-リチオトリフルオロメタンスルホンイミドを30mlの水に加え、室温で30分間撹拌した。次に反応液を塩化メチレンにより抽出し、得られた溶液を濃縮し、80 、1 mmHgの条件下で5時間乾燥して、4.1gの(1-b)を油状物として得た。

【 0 1 9 3 】

(C) (1-c)の合成

3.98g (0.01mol)の(1-a)と1.95g (0.01mol)のテトラフルオロホウ酸銀を25mlの水中で混合した。次にセライトを用いて沈殿物をろ過し、水を濃縮し、80 、1 mmHgの条件下で5時間乾燥して、2.86gの(1-c)を油状物として得た。

30

【 0 1 9 4 】

(D) (1-d)の合成

テトラフルオロホウ酸銀に換えて1.66gのチオシアン酸銀を用いたこと以外は上記(1-c)の合成と同様の手順により、2.5gの(1-d)を油状物として得た。

【 0 1 9 5 】

(E) (1-e)の合成

テトラフルオロホウ酸銀に換えて2.20gのトリフルオロ酢酸銀を用いたこと以外は上記(1-c)の合成と同様の手順により、3.0gの(1-e)を油状物として得た。

40

【 0 1 9 6 】

(F) (1-f)の合成

テトラフルオロホウ酸銀に換えて2.02gのメタンスルホン酸銀を用いたこと以外は上記(1-c)の合成と同様の手順により、2.83gの(1-f)を油状物として得た。

【 0 1 9 7 】

(G) その他の一般式(1)により表される化合物

上記以外の、一般式(1)により表される化合物も、対応するヘテロ環化合物を4級化することにより上記化合物と同様にして容易に合成できる。所望のアニオンを有する化合物の合成に関しても、上記に示した複分解反応を利用したアニオンの交換により容易に合成できる。

【 0 1 9 8 】

50

また、一般式(1)により表される化合物は必要に応じてシリカゲル(例えば和光純薬(株)製「ワコーゲルC-200」等)、修飾された多糖類(例えばファルマシア社製「セファデックスLH-20」、「セファデックスLH-60」等)等を用いて精製することができる。

【0199】

2. 光電気化学電池の作製

(A) 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロンコーティングした内容積200mlのステンレス製容器に二酸化チタン微粒子(日本アエロジル(株)製、Degussa P-25) 15g、水45g、分散剤(アルドリッチ社製、Triton X-100) 1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ(ニッカトー社製) 30gを入れ、サンドグラインダーミル(アイメックス社製)を用いて1500rpmで2時間分散処理した。得られた分散液からジルコニアビーズをろ過により除去した。得られた分散液中の二酸化チタン微粒子の平均粒径は $2.5\mu\text{m}$ であった。なお粒径はMALVERN社製のマスターサイザーにて測定した。

【0200】

(B) 色素を吸着した TiO_2 電極の作製

フッ素をドーピングした酸化スズ層を有する導電性ガラス(旭硝子(株)製TCOガラス-Uを $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の大きさに切断加工したもの、表面抵抗約 $30\Omega/\square$)の導電面側にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。半導体微粒子の塗布量は $20\text{g}/\text{m}^2$ とした。その際、導電面側の一部(端から3mm)に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に8枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこのガラスを電気炉(ヤマト科学(株)製マッフル炉FP-32型)に入れ、 450°C にて30分間焼成し、 TiO_2 電極を得た。この電極を取り出し冷却した後、表1に示す色素のエタノール溶液($3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{l}$)に3時間浸漬した。色素の染着した TiO_2 電極を4-t-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥した。得られた感光層の厚さは表1に示すとおりであった。色素の塗布量は、色素の種類に応じ、適宜 $0.1 \sim 10\text{mol}/\text{m}^2$ の範囲から選択した。

【0201】

(C) 光電気化学電池の作成

上述のように作製した色素増感 TiO_2 電極基板($20\text{mm} \times 20\text{mm}$)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませ、電解質を TiO_2 電極中に導入し、図1に示す、導電性ガラスからなる導電性支持体層(ガラスの透明基板50a上に導電層10aが設けられたもの)、色素増感 TiO_2 の感光層20、電荷移動層30、白金からなる対極導電層40及びガラスの透明基板50aを順に積層しエポキシ系封止剤で封止した光電気化学電池を作製した。ただし、電解質組成物の粘度が高く毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませることが困難な場合は、電解質組成物を50に加温し、これを TiO_2 電極に塗布した後、この電極を減圧下に置き電解質組成物が十分浸透し電極中の空気が抜けた後、白金蒸着ガラス(対極)を重ね合わせて同様に光電気化学電池を作製した。

【0202】

電解質組成物を変更して上述の工程を行い、実施例1~22及び比較例1~9の光電気化学電池を作製した。各光電気化学電池に用いた電解質組成物の組成、感光層の厚さ、及び用いた色素を併せて表1に示す。なお表1中のBCEはビスシアノエチルエーテルを表す。また実施例及び比較例に用いた、一般式(1)により表される化合物以外の化合物(Y-1)~(Y-7)の構造を以下に示す。

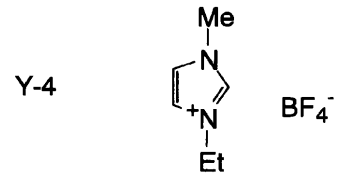
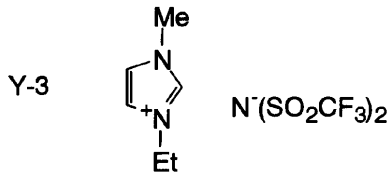
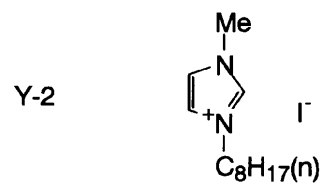
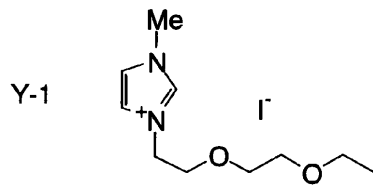
【0203】

【表1】

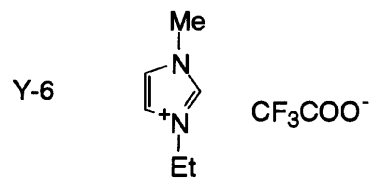
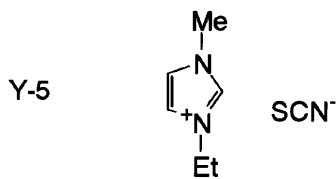
光電気化学 電池	電解質組成物（質量％） （下記組成にヨウ素 2 質量％を添加）		感光層厚み μm	色素（DMF 中での モル吸光係数）
比較例 1	Y-1(10)	BCE(88)	6.5	R-1(14000)
比較例 2	Y-2(10)	BCE(88)	6.5	R-1(14000)
比較例 3	Y-1(10)/Y-3(58)	BCE(30)	6.5	R-1(14000)
比較例 4	Y-1(10)/Y-3(78)	BCE(10)	6.5	R-1(14000)
実施例 1	1-a(10)	BCE(88)	6.5	R-1(14000)
実施例 2	4-a(10)	BCE(88)	6.5	R-1(14000)
実施例 3	1-a(10)/Y-3(58)	BCE(30)	6.5	R-1(14000)
実施例 4	1-a(10)/Y-3(78)	BCE(10)	6.5	R-1(14000)
比較例 5	Y-1(70)/Y-3(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 6	Y-1(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 7	Y-1(70)/Y-5(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 8	Y-1(70)/Y-6(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 9	Y-1(70)/Y-7(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 5	1-a(70)/Y-3(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 6	1-a(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 7	1-a(70)/Y-5(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 8	1-a(70)/Y-6(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 9	1-a(70)/Y-7(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 10	1-a(70)/1-b(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 11	1-a(70)/1-c(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 12	1-a(70)/1-d(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 13	1-a(70)/1-e(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 14	1-a(70)/1-f(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 15	2-a(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 16	2-a(70)/Y-5(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 17	2-a(70)/Y-6(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 18	6-a(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 19	10-a(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 20	12-a(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 21	14-a(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 22	1-a(50)/10-a(20)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)

【 0 2 0 4 】

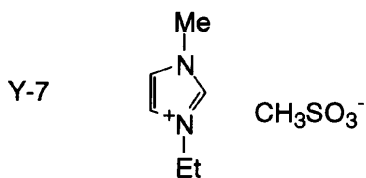
【 化 5 5 】



10



20



【 0 2 0 5 】

3 . 光電変換効率の測定

30

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気（株）製）の光をAM1.5フィルター（Oriel社製）及びシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。この模擬太陽光を、50 にて作製した各光電気化学電池に照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）にて測定した。これにより求められた各光電気化学電池の開放電圧（ V_{oc} ）、短絡電流密度（ J_{sc} ）、形状因子（FF）、変換効率（ η ）及び80時間暗所保存後の短絡電流密度の低下率を表2に示す。

【 0 2 0 6 】

【表2】

40

光電気化学電池	開放電圧 (Voc) V	短絡電流密度 (Jsc) mA/cm ²	形状因子 (FF)	変換効率 (η) %	Jsc 低下率 (80 時間暗所保存後) %
比較例 1	0.66	12.5	0.66	5.4	90
比較例 2	0.63	12.3	0.67	5.2	89
比較例 3	0.57	10.5	0.66	4.0	43
比較例 4	0.55	9.5	0.65	3.4	18
実施例 1	0.66	12.8	0.66	5.6	86
実施例 2	0.64	12.6	0.66	5.3	85
実施例 3	0.57	11.3	0.65	4.2	18
実施例 4	0.55	10.0	0.65	3.6	9
比較例 5	0.50	8.0	0.65	2.6	6
比較例 6	0.55	8.6	0.66	3.1	5
比較例 7	0.55	8.9	0.66	3.2	5
比較例 8	0.57	8.4	0.65	3.1	5
比較例 9	0.56	8.3	0.65	3.0	6
実施例 5	0.51	9.0	0.65	3.0	5
実施例 6	0.57	9.1	0.65	3.4	4
実施例 7	0.57	9.7	0.66	3.6	5
実施例 8	0.57	9.0	0.66	3.4	5
実施例 9	0.57	9.0	0.65	3.3	4
実施例 10	0.51	9.2	0.65	3.0	4
実施例 11	0.57	9.3	0.65	3.4	5
実施例 12	0.58	10.0	0.66	3.8	6
実施例 13	0.57	9.4	0.65	3.5	5
実施例 14	0.57	9.3	0.65	3.4	4
実施例 15	0.56	9.5	0.66	3.5	5
実施例 16	0.56	9.9	0.65	3.6	6
実施例 17	0.58	9.5	0.65	3.6	5
実施例 18	0.57	9.4	0.66	3.5	4
実施例 19	0.65	9.1	0.65	3.8	5
実施例 20	0.57	9.0	0.66	3.4	5
実施例 21	0.57	9.1	0.66	3.4	5
実施例 22	0.63	9.3	0.66	3.9	5

【 0 2 0 7 】

表 2 より、電解質に有機溶媒を多く含む光電気化学電池（比較例 1 ～ 4 及び実施例 1 ～ 4）では暗所保存後の劣化が著しいが、その中では本発明の実施例 1 ～ 4 の光電気化学電池は、従来のイミダゾリウム塩のみを用いた比較例 1 ～ 4 の光電気化学電池よりも変換効率及び保存劣化が改善されていることがわかる。また、短絡電流密度の低下率を 10% 以内に抑えるためには溶媒含有量は 10 質量% が限度であり、溶媒を使用しないことが更に好ましいことがわかる。溶媒含有量が 0 ～ 10 質量% の電解質組成物を用いた光電気化学電池においては、既存のイミダゾリウム塩を電解質として用いた光電気化学電池（比較例 4 ～ 9）

では短絡電流密度が低く、これが低い光電変換効率の原因となっている。一方、一般式(1)により表される化合物を含有する本発明の光電気化学電池(実施例4~22)では短絡電流密度が高く、それに伴い変換効率が向上していることがわかる。

【0208】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の電解質組成物は耐久性及び電荷輸送能に優れ、この電解質組成物を用いた光電変換素子は優れた光電変換特性を有し、経時での特性劣化が少ない。かかる光電変換素子からなる光電気化学電池は太陽電池として極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

10

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の光電変換素子を用いた基板一体型太陽電池モジュールの構造の一例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

20

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20・・・感光層

21・・・半導体微粒子

22・・・色素

23・・・電解質

30・・・電荷移動層

40・・・対極導電層

40a・・・透明対極導電層

30

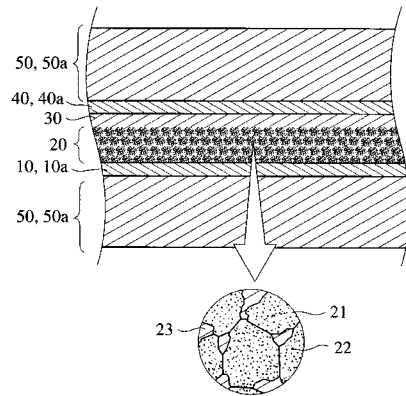
50・・・基板

50a・・・透明基板

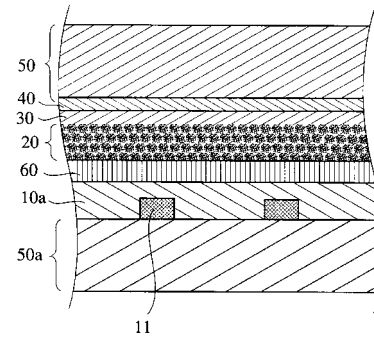
60・・・下塗り層

70・・・反射防止層

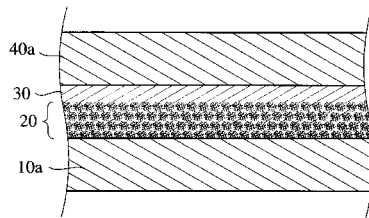
【図 1】



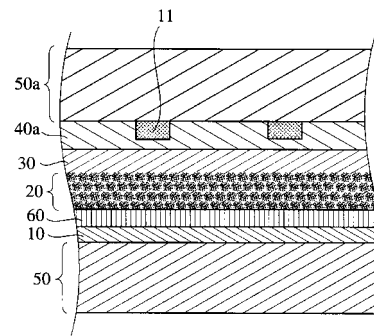
【図 3】



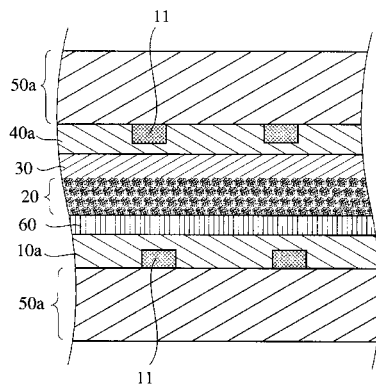
【図 2】



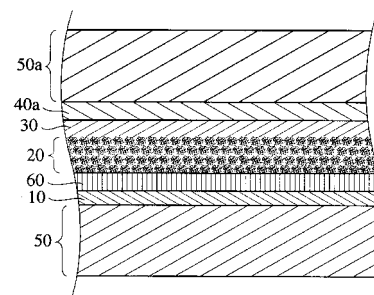
【図 4】



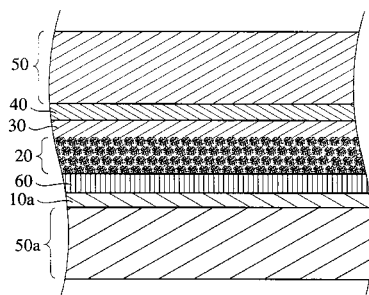
【図 5】



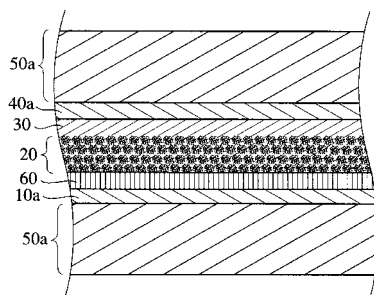
【図 7】



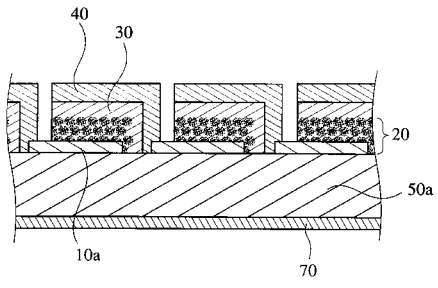
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 T

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 5 8 1 4 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 9 4 3 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 14/00

H01L 31/04