



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I488909 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：099122447

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 08 日

(51) Int. Cl. : C08L33/14 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

C08L25/18 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

H01B1/24 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(30) 優先權：2009/07/08 日本

2009-162182

(71) 申請人：綜研化學股份有限公司 (日本) SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.

(JP)

日本

(72) 發明人：岡本秀二 OKAMOTO, SYUJI (JP)；小林文明 KOBAYASHI, FUMIAKI (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

CN 101070420A

US 2006/0047030A1

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 79 頁

(54) 名稱

固體電解質用組成物及使用該組成物之太陽能電池

SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION AND SOLAR CELL USING THE SAME

(57) 摘要

本發明之固體電解質用組成物係含有高分子化合物(A)與電荷移動性材料，前述高分子化合物(A)為使含有具有螯合能力之單體(a-2)之單體(a)聚合而得之高分子化合物。前述電荷移動性材料以碳材料及/或是 π 共軛系高分子(β)為佳。

根據本發明之固體電解質用組成物，形成色素敏化太陽能電池的聚合物電解質層時，可以兼具有效率的電荷移動與充分之電荷壽命。

Provided is a solid electrolyte composition including a high-polymer compound (A) and an electrical-charge mobile material, the high-polymer compound (A) being obtained by polymerizing a monomer (a) containing a monomer (a-2) having chelating ability. The electrical-charge mobile material is preferably a carbon material and/or a π conjugate high polymer (β).

By the solid electrolyte composition of the present invention, it is possible to form a polymer electrolyte layer for pigment-sensitized solar cell, and obtain both of efficient charge mobility and sufficient charge life.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99/22447 (H) (2006.01)

※申請日：99.7.8 ※IPC 分類：(H) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) (H) (2006.01)

固體電解質用組成物及使用該組成物之太陽能電池

SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION AND SOLAR CELL USING THE
SAME (H) (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明之固體電解質用組成物係含有高分子化合物(A)與電荷移動性材料，前述高分子化合物(A)為使含有具有螯合能力之單體(a-2)之單體(a)聚合而得之高分子化合物。前述電荷移動性材料以碳材料及／或是 π 共軛系高分子(β)為佳。

根據本發明之固體電解質用組成物，形成色素敏化太陽能電池的聚合物電解質層時，可以兼具有效率的電荷移動與充分之電荷壽命。

三、英文發明摘要：

Provided is a solid electrolyte composition including a high-polymer compound (A) and an electrical-charge mobile material, the high-polymer compound (A) being obtained by polymerizing a monomer (a) containing a monomer (a-2) having chelating ability. The electrical-charge mobile material is preferably a carbon material and/or a π conjugate high polymer (β).

By the solid electrolyte composition of the present invention, it is possible to form a polymer electrolyte layer for pigment-sensitized solar cell, and obtain both of efficient charge mobility and sufficient charge life.

四、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種固體電解質用組成物及使用該組成物之太陽能電池。

【先前技術】

色素敏化太陽能電池中電解質層之任務很重要，通常是利用由碘及碘化鋰等之碘離子組合所得的 I^-/I_3^- 的氧化還原能力。因此，在以高效率之色素敏化太陽能電池為目標的情形，為了充分引出碘的氧化還原效率，電解質層必須使用離子解離度大的溶劑，且以碘離子可以充分之速度擴散的條件。然而，當考慮太陽能電池之用途時，將電解質層做成液狀物，在防止液體之洩漏、氣體擴散等觀點上，電池必須嚴密地密封。又為了使碘氧化還原產生機能，則必需導入碘離子與碘分子，此等也會造成材料之腐蝕、劣化等問題。

作為解決此等問題之手段，有提議在使用溶劑使用高沸點、難揮發性溶液之方法，但並未達到本質上的解決。又，也有在電解基質使用非揮發性的離子性液體的方法（例如，專利文獻 2 等）。然而，實際上，只使用離子性液體基質是得不到充分之氧化還原機能，而必需導入碘分子，然而在此情況，電解質黏度會提高而得不到充分之離子擴散能力。又此等方法實質上是使用液狀物，因而本質上無法解決有關密封之問題。因此，雖有提議在電解質溶液中混入凝膠化劑等而做成凝膠狀之方法、使作為電解基質之碘

氧化還原對固溶化(解離溶解於可在固體物中離子解離之聚偏氟乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇、或聚乙烯吡咯啉酮等高分子材料中)而近似個體化之方法等，但在此情況，離子擴散能力會劣化，在轉換效率之下降與電池壽命之劣化方面會有問題。

總之，色素敏化太陽能電池中電解質係要求有充分的離子擴散速度，進一步必須有用以使轉移電子之陰離子安定化之氧化還原對。然而，此等電化學的電子循環，係與以矽為代表之半導體接合型太陽能電池不同，有助於電荷高壽命化，而可謂為色素敏化太陽能電池的最大特徵。

於是，考慮到近似個體化狀態中離子分子之擴散在物理上有困難之點，正在檢討在電荷移動材料中直接導入離子對之方法(專利文獻 3 等)，作為新的提案，但其是在電子移動之不安定陰離子中，藉由使導電性聚合物之氧化還原能力產生機能而進行陰離子之安定化，進一步，藉由具有電荷移動能力之導電性聚合物進行電荷之通行來補足離子擴散不充分之點。因此得到成為固體狀態之電解質層，即使不使用必需成分的碘，也顯現氧化還原能力。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻 1：日本專利第 4035353 號公報

專利文獻 2：日本特開平 11-86632 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2009/013942 號小冊

專利文獻 4：日本特開 2008-210696 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

然而，在專利文獻 3 中，由於離子對與導電性聚合物是在未充分相互溶解之狀態下，故在效率之點上尚有改善之餘地。原本 π 共軛發達之高分子，高分子鏈的平面性高， π 鍵之親和力造成高分子鏈間的結晶性(堆疊(stacking)性)高。當在如此之 π 共軛系高分子中摻雜摻雜劑時，上述平面性及結晶性會變得更高。因此，摻雜有摻雜劑之 π 共軛系高分子的溶解性(藉由熱或溶劑之溶解性)通常會降低。因此，經高程度摻雜之導電性聚合物與離子對會得不到分子等級之混合狀態，因離子對之局部化使離子解離變得不完全而得不到充分之發電效率。

為了解決此等問題，必須藉由不溶性導電性聚合物之可溶化，與更接近分子等級之離子對混合，進一步，必須有能使離子對可充分離子解離之固溶層。關於可溶性導電性聚合物，在專利文獻 1 中曾試著製造經改善溶解性之導電性聚苯胺。具體上，在水溶液中，使聚苯胺之單體、與由分子結構中具有伸烷基醚之重複結構的磺酸金屬鹽、磺酸銨鹽或磷酸酯所構成之界面活性劑反應，製作兩親媒性結構之苯胺—界面活性劑鹽，將此作為單體使氧化聚合。其次，在所得導電性聚苯胺之水溶液中，加入酮系溶劑或芳香族系溶劑後分離出上層澄清液，在上層澄清液中使導電性聚苯胺與上述溶劑相溶，製作形成導電性塗膜用之導電性聚苯胺溶液。

然而，在專利文獻 1 中製作之導電性聚苯胺溶液中，導電性聚苯胺以粒狀殘留著，而有未均勻地溶解之問題，又，在此導電性聚苯胺溶液中加入離子對時，藉由摻雜劑成分與離子對之相互作用而發生嚴重之凝集。又，因為離子對也不能固溶化，故得不到充分之發電效率。

同時，在專利文獻 4 中提議電解質之固溶化聚合物。其特徵為聚合物的結構為液晶性聚合物。但是，此等載體只是離子，並且並未調整所添加之離子對的解離常數。

有鑑於此等現狀技術，而要求兼具有效率地電荷移動與充分之電荷壽命。

(解決課題之手段)

因此，必須使離子性化合物可以均勻地固溶化，並且將離子性化合物之擴散不充分之點之電荷移動性材料以高程度混合。

因此可以藉由下述方式解決：使用可在固體狀態下使離子對固溶化的高分子材料作為基材(matrix)層，為了在此基材層設置充分之電荷移動通路而混合電荷移動性材料。但，在此使用之電荷移動性材料，需要對離子性物質之耐腐蝕性。

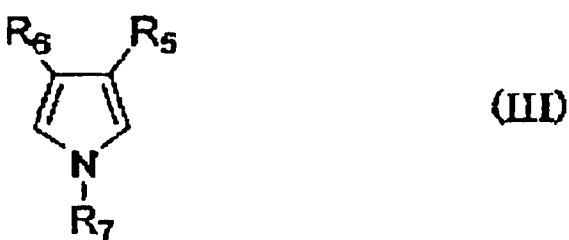
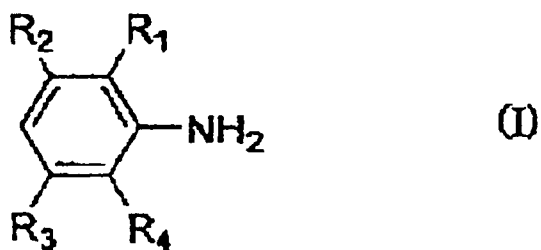
可使此等離子對固溶化之材料與電荷移動性物質應藉由單純的混合而產生機能，但進一步，摻雜在如導電性聚合物之電荷移動性材料中之摻雜劑材料具有可使離子對可固溶化之機能，可望進行更接近分子等級之均勻化。又，在色素經固定化之陽極電極，一般雖是使用奈米多孔性之

氧化鈦層等，但並須充分填充在此等之空隙，為此也更宜使固溶化材料、電荷移動性材料、或是兩者溶解在溶劑等中。同時，其原因為可提高流動性，當使用經溶劑稀釋者時，通常是在填充後使溶劑氣化而使電解質固體化。

即，本發明係有關下述者。

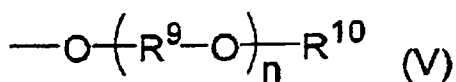
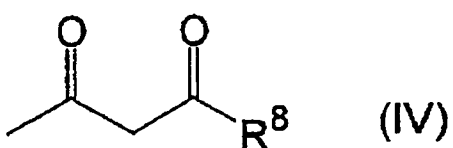
- [1] 一種固體電解質用組成物，係含有高分子化合物(A)與電荷移動性材料，上述高分子化合物(A)為使含有具有螯合能力之單體(a-2)之單體(a)聚合而得之高分子化合物。
- [2] 如[1]所述之固體電解質用組成物，其中，上述電荷移動性材料為碳材料及／或 π 共軛系高分子(β)。
- [3] 如[2]所述之固體電解質用組成物，其中，上述單體(a)中，以 30 mol%以上之量含有上述具有螯合能力之單體(a-2)。
- [4] 如[2]或[3]所述之固體電解質用組成物，其中，上述單體(a)係含有具有螯合能力之單體(a-2)與具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)，
上述單體(a)中，4 mol%以下之量含有上述具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)。
- [5] 如[2]至[4]中任一項所述之固體電解質用組成物，其中，上述碳材料為選自石墨、碳黑、富勒烯(Fullerene)、及奈米碳管(Carbon Nanotube)中至少一種者。
- [6] 如[2]至[5]中任一項所述之固體電解質用組成物，其

中，上述 π 共軛系高分子(β)為使選自下述式(I)至(III)所示單體中至少一種單體聚合而得之 π 共軛系高分子：



(上述式中， R_1 至 R_6 各自獨立地表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基， R_7 表示氫原子、碳數1至12之烷基或芳香族基， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基(alkylenedioxy基))。

[7] 如[2]至[6]中任一項所述之固體電解質用組成物，其中，上述具有螯合能力之單體(a-2)為具有吡啶基或啡啉(phenanthroline)結構之單體、或者具有下述式(IV)所示基或是下述式(V)所示基之單體：



(上述式(IV)中， R^8 表示碳數1至4之烷基，上述式(V)中， R^9 表示伸乙基， R^{10} 表示碳數1至4之烷基， n 表示1至5之整數)。

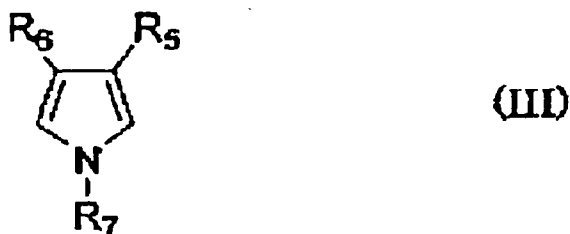
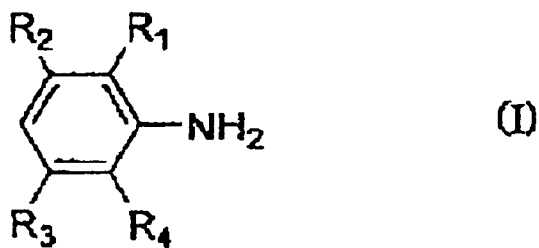
[8] 如[2]所述之固體電解質用組成物，其中，上述高分子化合物(A)為使上述具有螯合能力之單體(a-2)與具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)聚合而得之高分子化合物，

上述電荷移動性材料為 π 共軛系高分子(β)，

上述固體電解質用組成物係在上述高分子化合物(A)及氧化劑存在下在電解性基質溶劑中使單體聚合生成上述 π 共軛系高分子(β)並且使上述高分子化合物(A)摻雜在上述 π 共軛系高分子(β)中而得。

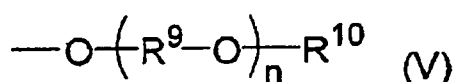
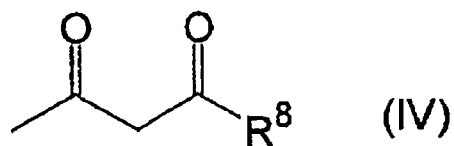
[9] 如[8]所述之固體電解質用組成物，其中，上述高分子化合物(A)為使上述具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)10至50 mol%、上述具有螯合能力之單體(a-2)10至90 mol%、與其他單體(a-3)0至70 mol%聚合而得之高分子化合物(在此，將單體(a-1)至(a-3)之合計量設成100 mol%)。

[10] 如[8]或[9]所述之固體電解質用組成物，其中，上述 π 共軛系高分子(β)為使選自下述式(1)至(III)所示單體中至少一種之單體聚合而得之 π 共軛系高分子：



(上述式中， R_1 至 R_6 各自獨立地表示氫原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 10 之烷氧基， R_7 表示氫原子、碳數 1 至 12 之烷基或芳香族基， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數 1 至 8 之伸烷二氧基)。

- [11] 如 [7] 至 [10] 中任一項所述之固體電解質用組成物，其中，上述具有螯合能力之單體 (a-2) 為具有吡啶基或啡啉結構之單體、或者具有下述式 (IV) 所示基或是下述式 (V) 所示基之單體：



(上述式 (IV) 中， R^8 表示碳數 1 至 4 之烷基，上述式 (V) 中， R^9 表示伸乙基， R^{10} 表示碳數 1 至 4 之烷基， n 表示 1 至 5 之整數)。

- [12] 一種太陽能電池用電荷輸送材，係使用 [1] 至 [11] 中

任一項所述之固體電解質用組成物。

(發明之效果)

依據本發明之固體電解質用組成物，形成色素敏化太陽電池之聚合物電解質層時，可兼具有效率的電荷移動與充分之電荷壽命。

同時，本發明之固體電解質用組成物，可均勻的溶解或分散在溶劑中，而可形成平滑的皮膜。並且，即使對於溶劑同時調配上述固體電解質用組成物與離子性化合物，也可形成平滑的皮膜。換句話說，本發明之固體電解質用組成物可以形成安定性高之溶液。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

以下，更具體說明本發明之固體電解質用組成物(導電性高分子組成物)。同時，本說明書中，(甲基)丙烯酸是指丙烯酸或甲基丙烯酸，(甲基)丙烯醯基是指丙烯醯基或甲基丙烯醯基，(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之意。

本發明之固體電解質用組成物係含有高分子化合物(A)與電荷移動性材料，高分子化合物(A)為使含有具有螯合能力之單體(a-2)之單體(a)聚合而得之高分子化合物。上述固體電解質用組成物，更具體而言為含有高分子化合物(A)與碳材料或 π 共軛系高分子(β)之組成物(態樣 1、2)、或是使高分子化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)中而得之組成物(態樣 3)。同時，本說明書中，也將「使高分子

化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)中而得之組成物」僅稱為「摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)」或是「經摻雜之 π 共軛系高分子(β)」。

< 態樣 1 之固體電解質用組成物 >

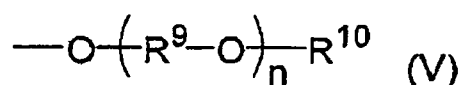
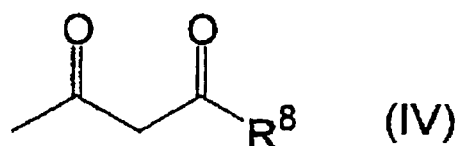
態樣 1 之固體電解質用組成物係含有高分子化合物(A)與碳材料。同時，本說明書中，也將「態樣 1 之固體電解質用組成物」僅稱為「態樣 1 之組成物」。高分子化合物(A)係使含有具有螯合能力之單體(a-2)之單體(a)聚合而得。在溶劑中調配如此的態樣 1 之組成物時，通常形成組成物均勻地分散之溶液。進一步，在溶劑中同時調配該組成物與離子性化合物之情形，因為與離子對之相互作用比較弱，故難以凝集。即，由態樣 1 之固體電解質用組成物所得之溶液具有高安定性。

作為用以調製高分子化合物(A)之單體(a)者，雖也可以只使用具有螯合能力之單體(a-2)，但也可以使用具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)和其他單體(a-3)。同時，本說明書中，也將「具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)」、「具有螯合能力之單體(a-2)」及「其他單體(a-3)」分別僅稱為「單體(a-1)」、「單體(a-2)」及「單體(a-3)」。

具有螯合能力之單體(a-2)為具有具有螯合能力之基(可與離子進行配位之基，例如在溶劑中同時調配態樣 1 之組成物與離子性化合物時，可與源自離子性化合物之離子進行配位之基)的單體。具體上，如後述般，作為源自離子性化合物之離子(陽離子物種)者，可以適用鋰離子或銨離

子(咪唑鎊鹽離子等)，但在溶液中，具有螯合能力之基可以與此等陽離子物種配位。藉此，由態樣 1 之組成物所得之皮膜可以發揮高導電度。單體(a-2)可以單獨使用也可以混合 2 種以上使用。

單體(a-2)以具有具有螯合能力之基與聚合性乙烯基為佳。作為具有螯合能力之基者，例如，係以吡啶基或 1,10-啡啉結構、或是下述式(IV)所示基或下述式(V)所示基為佳。在下述式(IV)所示基或下述式(V)所示基中所含之氧原子，可以容易地與源自離子性化合物之離子(陽離子物種)進行配位。



上述式(IV)中， R^8 表示碳數 1 至 4 之烷基。上述烷基可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中，以甲基較佳。

上述式(V)中， R^9 表示伸乙基。 R^{10} 表示碳數 1 至 4 之烷基。上述烷基可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中，以甲基較佳。 n 表示 1 至 5 之整數。

作為如此之單體(a-2)者，更具體的，可以列舉如：(甲基)丙烯酸 2-乙醯乙醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲

基)丙烯酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基啡啉。

具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)較佳為具有磺酸基或磺酸鹽基與聚合性乙烯基之單體。單體(a-1)可以單獨使用也可以混合2種以上使用。又，單體(a-1)也可以具有磺酸基與磺酸鹽基。

作為如此之單體(a-1)者，可以列舉如：苯乙烯磺酸；苯乙烯磺酸鈉、苯乙烯磺酸鉀、苯乙烯磺酸鈣等苯乙烯磺酸鹽；(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯；(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈉、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鉀、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈣等(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鹽等。其中，由於與其他共聚合單體之共聚合容易進行，因此以苯乙烯磺酸鈉及(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈉為佳。

其他單體(a-3)為單體(a-1)及單體(a-2)以外之單體。作為單體(a-3)者，適合使用如：具有親水性基與聚合性乙烯基之單體(a-3-1)、具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體(a-3-2)、或是具有烷基與聚合性乙烯基之單體(a-3-3)。同時，具有親水性基與聚合性乙烯基之單體，對於在室溫之 pH 7.0 之蒸餾水，以 0.1 mmol/l 溶解時顯示 pH 為超過 5.5 未達 8.0 ($5.5 < \text{pH} < 8.0$)。單體(a-3)可以單獨使用也可以混合2種以上來使用。

在此等單體(a-3-1)至(a-3-3)中，更適合使用(甲基)丙烯酸系單體。

作為(甲基)丙烯酸系單體之單體(a-3-1)者，具體上，可以列舉如：丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基丙烯醯氧基乙

基琥珀酸、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、 β -(甲基)丙烯醯氧基乙基氫琥珀酸酯等。

作為(甲基)丙烯酸系單體之單體(a-3-2)者，具體上，可以列舉如：(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、酞酸甲酯 2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、酞酸乙酯 2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸酯嗎啉、甲基丙烯酸五甲基哌啶酯、甲基丙烯酸四甲基哌啶酯、(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、萘(甲基)丙烯酸酯等。

作為(甲基)丙烯酸系單體之單體(a-3-3)者，具體上，可以列舉如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

同時，為上述(甲基)丙烯酸系單體以外之單體且具有親水性基與聚合性乙烯基之單體(a-3-1)者，列舉如馬來酸

(酞)。為上述(甲基)丙烯酸系單體以外之單體且具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體(a-3-2)者，具體上可列舉如：苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙烯基萘、N-乙烯基吡啶、乙烯基 N-乙基吡啶、乙烯基芴。

本發明中使用之高分子化合物(A)，雖是使單體(a)聚合而得，但單體(a)100 mol%中，單體(a-2)以含有 30 mol% 以上之量為佳。即，作為單體(a)者也可以只使用單體(a-2)。

作為單體(a)者同時使用單體(a-2)與單體(a-3)時，單體(a)100 mol%中，以單體(a-2)之含量為 30 mol%以上未達 100 mol%，單體(a-3)之含量為超過 0 mol% 70 mol%以下為佳。又，作為單體(a)者同時使用單體(a-2)與單體(a-1)時，單體(a)100 mol%中，以單體(a-2)之含量為 96 mol%以上未達 100 mol%，單體(a-1)之含量為超過 0 mol% 4 mol%以下為佳。進一步，作為單體(a)者同時使用單體(a-2)與單體(a-1)及單體(a-3)時，單體(a)100 mol%中，以單體(a-2)之含量為 30 mol%以上未達 100 mol%，單體(a-1)之含量為超過 0 mol% 4 mol%以下，單體(a-3)之含量為超過 0 mol% 66 mol%以下為佳。又，使用 2 種以上單體(a-1)時，上述單體(a-1)之含量是 2 種以上之單體的合計量。同樣的單體(a-2)及單體(a-3)也是如此。因應需要而使親水性之單體(a-1)及其他單體(a-3)以上述之量聚合時，可以調整疏水性與親水性之平衡。因此，可以提高態樣 1 之組成物的分散性。再者，使單體(a-2)以上述之量聚合時，由

態樣 1 之組成物所得的皮膜之導電性會提高。同時，在色素敏化太陽能電池中使用態樣 1 之組成物之時，若使用單體(a-3)製造高分子化合物(A)時，太陽能電池之轉換效率會有下降之情形。因此，為了製造高分子化合物(A)也以儘可能少用單體(a-3)、或是不用單體(a-3)為佳。

上述單體(a-1)至(a-3)之聚合反應，可以用習知的方法進行。例如，可以混合此等單體後，在其中添加聚合起始劑，藉由加熱、光照射等開始聚合，而製造高分子化合物(A)。

用以製造上述高分子化合物(A)之聚合方法，只要可以不會成為特定的單體從單體混合物中分離出之狀態之方式實施即可，而無特別限制，例如可列舉，溶液聚合法、塊狀(bulk)聚合法、析出聚合法。

又，在聚合反應使用的聚合起始劑，只要在上述成分、或反應時使用之溶劑中可溶解的話即可，而無特別限制。作為該聚合起始劑者，可列舉如：過氧化苯甲醯(BPO)等油性過氧化物系熱聚合起始劑、偶氮雙異丁腈(AIBN)等油性偶氮系熱聚合起始劑、偶氮雙氰基吉草酸(ACVA)等水性偶氮系熱聚合起始劑。又，溶液聚合之情形，溶劑中之水之比率較多時，也可以使用過硫酸銨或過硫酸鉀等水性過氧化物系熱聚合起始劑、過氧化氫水。又，也可以是二茂鐵(Ferrocene)或胺類等氧化還原劑之組合。

此等聚合起始劑，例如，相對於上述單體之總量 1 莫耳，可以使用 0.001 至 0.1 莫耳之範圍，也可以利用一次

投入、滴入投入、逐次投入之任一種方法。又，塊狀聚合或使用少量(相對於單體之總量在 50wt%以下)溶劑之溶液聚合時，也可以藉由硫醇(mercaptan)與二茂金屬(metallocene)之組合的聚合方法(例如，參照日本特開 2000-344823 號公報)。

又，在上述聚合反應中使用之溶劑，可列舉如：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丙二醇甲基醚、丙二醇乙基醚等二醇系溶劑；乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑。

又，聚合時除了聚合起始劑以外也可以併用鏈轉移劑。在期望調整分子量時適當使用。作為可以使用之鏈轉移劑者，只要在上述單體或溶劑中可以溶解即可，而無特別限制，例如可列舉：十二烷基硫醇、或庚基硫醇等烷基硫醇；巰基丙酸(BMPA)等具有極性基之水溶性硫醇； α 苯乙烯二聚物(ASD)等油性自由基抑制劑。

又，聚合反應較佳是在所使用之溶劑(除了塊狀聚合之情形)之沸點以下進行，例如，在 65°C 至 80°C 左右進行。惟，塊狀聚合或是藉由組合硫醇與二茂金屬的聚合(例如，參照日本特開 2000-344823 號公報)時，係以在 25°C 至 80°C 進行為佳。

如上述所得之聚合物，可以依需要而精製，製成高分子化合物(A)。在上述精製方法中，例如，藉由己烷等油性貧溶劑，除去油性低分子雜質或殘留單體等低分子雜質，

之後，以乙腈或甲醇等水性貧溶劑析出聚合物，除去水性雜質及殘留物。

較佳為如此精製之理由是如以下所述。即，因為在聚合後聚合起始劑殘留物、單體、寡聚物、或不均勻組成物等殘留時，會使態樣 1 之組成物的機能下降之故。而且，藉由如此的精製，不會混合存在有不均勻的自由基聚合物，而得到態樣 1 之組成物，又，在溶劑中可以均勻地分散。

如以上所得之高分子化合物(A)，GPC 換算重量平均分子量以 3,000 至 100,000 為佳。重量平均分子量未達到 3,000 時，作為高分子化合物之機能有不足的情形。相反的超過 100,000 時，高分子化合物本身對於溶劑之溶解性有劣化的情形。

作為碳材料者，可列舉如：石墨、碳黑、富勒烯、及奈米碳管。碳材料最好為選自石墨、碳黑、富勒烯、及奈米碳管中至少一種。石墨可以單獨使用也可以混合 2 種以上來使用。碳黑、富勒烯、及奈米碳管也是一樣。調配碳材料時，使用態樣 1 之組成物形成色素敏化太陽能電池之聚合電解質層之際，可以顯現優良之電荷移動性及導電性。因此，無須使聚合物電解質層與溶劑共存，可以抑制色素敏化太陽能電池之劣化。

碳材料，相對高分子化合物(A)100 重量份，係以加入 0.1 至 600 重量份左右為佳。

又，在態樣 1 之組成物中，也可以加入其他化合物。

其他化合物，相對於高分子化合物(A)100 重量份，以加入 0.1 至 600 重量份左右為佳。

在溶劑中調配如此之態樣 1 之組成物時，在溶劑中均勻分散，而得到溶液。

作為用以調製上述溶液之溶劑者，可以列舉如：苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶劑；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、甲基溶纖劑、丙二醇單甲基醚乙酸酯等醇系溶劑。上述溶劑，可以單獨使用也可以混合 2 種以上來使用。

態樣 1 之組成物，在溶液 100 質量%中，以 0.1 至 10 質量%左右分散來使用為佳。

又，上述溶液中，在以提高溶液之安定性及提高塗膜狀態之導電性的目的下，也可以加入苯甲醇、苯酚、間甲酚、鄰甲酚、2-萘酚、1-萘酚、愈創木酚(guaiacol)、2,6-二甲基苯酚等具有羥基之芳香族化合物。

此等化合物，相對於上述溶液(使用之態樣 1 之組成物及溶劑之合計)100 重量份，以加入 50 至 500 重量份左右為佳。

上述態樣 1 之組成物之溶液適合用於形成導電性皮膜。具體的，在必需賦予導電性之部位塗布上述溶液，使溶劑揮發、乾燥即可，可以簡單地形成導電性皮膜。上述溶液因為態樣 1 之組成物均勻地分散，故可以形成平滑之

皮膜，該皮膜具有高導電性。又，因為在態樣 1 之組成物中含有碳材料，故所得之皮膜顯現優良之電荷移動性及導電性。因此，因為不使溶劑在皮膜中共存，可使皮膜形成為固態(solid-state)膜，故可以抑制皮膜之劣化。

又，上述態樣 1 之組成物之溶液，也適合使用於形成色素敏化太陽能電池的電解質聚合物層。換句話說，本發明之態樣 1 之組成物，係在太陽能電池用電荷輸送材中使用。此時，通常在上述溶液中復調配離子性化合物。

作為離子性化合物者，具體上，可列舉鹵化鋰、路易斯(lewis)酸的鋰鹽、路易斯酸的銨鹽等。作為離子性化合物者，更具體的，係適合使用： LiI 、 NaI 、 KI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 AlI_3 、 NiI_2 、 CuI 、 CoI_2 、1-甲基-3-丙基咪唑鎘鹽碘化物。作為陽離子物種者，尤以分子量小且移動度大的鋰為特佳。另一方面，因為有比此等鋰鹽化合物溶解性更優良的情形，故也適合使用路易斯酸的銨鹽等。

相對於上述溶液(使用之態樣 1 之組成物及溶劑之合計)100 重量份，離子性化合物以加入 0.1 至 500 重量份左右為佳。

如上述，色素敏化太陽能電池單元，通常具有依序積層有透明基板、光穿透性電極、載持色素之金屬氧化物層、電解質聚合物層、對向電極及對向電極基板之積層結構(例如參照國際公開第 2009-013942 號小冊)。將上述溶液塗布在載持色素之金屬氧化物層上，使溶劑揮發、乾燥即可，可以簡單地形成電解質聚合物層。上述溶液因為態樣 1 之

組成物均勻地微分散，故可以形成平滑之電解質聚合物層，該電解質聚合物層具有高導電性。再者，因為在態樣 1 之組成物中含有碳材料，故所得電解質聚合物層顯現優良之電荷移動性及導電性。如此，因為不使溶劑在電解質聚合物層中共存，可以使電解質聚合物層形成為固態層，故可以抑制太陽能電池之劣化。

同時，在如上述之電解質聚合物層之表面配置對向電極，但作為此對向電極者，也可以使白金基板等直接接合。又，也可以使用與光穿透性電極相同在將氧化錫、FTO、ITO、導電性金屬形成網眼狀之導電性金屬電極等之表面蒸鍍白金而成之電極，也可以使用將氧化錫、FTO、ITO、導電性金屬形成為網眼狀之導電性金屬電極等。即，並不是特別需要阻隔層等。

再附帶一提，在日本特表 2004-514753 號公報中，關於具有聚噻吩(polythiophene)及聚苯胺之水分散性粉末，係記載有含有該水分散性粉末與無機鹼金屬鹽的水分散品。使用如此之水分散品製造上述電解質聚合物層時，在色素敏化太陽能電池單元中殘留有水分，而有引起 TiO_2 與色素之結合分解之問題。又，水分散品雖外表上是均勻的，但實際上，聚噻吩及聚苯胺與無機鹼金屬鹽之相互作用小，而有使用該水分散品之色素敏化太陽能電池單元就得不到高轉換效率之問題。相對於此，若藉由態樣 1 之組成物，則如上述般，所得之電解質聚合物層顯現更優良的電荷移動性及導電性，太陽能電池的轉換效率也優異。

< 態樣 2 之固體電解質用組成物 >

態樣 2 之固體電解質用組成物係含有高分子化合物(A)與 π 共軛系高分子(β)。同時，在本說明書中，也將「態樣 2 之固體電解質用組成物」僅稱為「態樣 2 之組成物」。高分子化合物(A)係使含有具有螯合能力之單體(a-2)的單體(a)聚合而得。在溶劑中調配如此之態樣 2 之組成物時，通常形成組成物均勻的溶解或分散之溶液。再者，在溶劑中同時調配該組成物與離子性化合物時，因為與離子對之相互作用比較弱，而難以凝集。即，由態樣 2 之固體電解質用組成物所得之溶液具有高安定性。

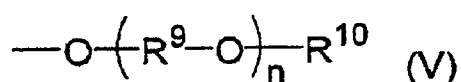
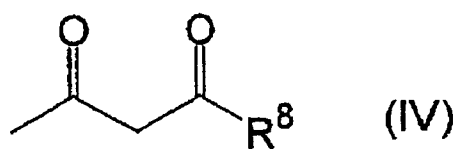
同時，在溶劑中同時調配態樣 2 之組成物與離子性化合物時抑制凝集之理由，也可以列舉使用單體(a-2)作為高分子化合物(A)之原料之情形。該機構應為因為單體(a-2)具有螯合能力，故可以與離子性化合物之離子物種(陽離子物種)進行配位而補足。

用以調製高分子化合物(A)之單體(a)，也可以只使用具有螯合能力之單體(a-2)，又也可以使用具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)和其他單體(a-3)。同時，在本明書中，也將「具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)」、「具有螯合能力之單體(a-2)」及「其他單體(a-3)」分別僅稱為「單體(a-1)」、「單體(a-2)」及「單體(a-3)」。

具有螯合能力之單體(a-2)為具有具有螯合能力之基(可與離子進行配位之基，例如在溶劑中同時調配態樣 2 之組成物與離子性化合物時，可與源自離子性化合物之離子

進行配位之基)的單體。具體上，如後述般，作為源自離子性化合物之離子(陽離子物種)者，可以適合使用鋰離子或銨離子(咪唑鎊鹽離子等)，但在溶液中，具有螯合能力之基可以與此等陽離子物種配位。藉此，由態樣 2 之組成物所得之皮膜可以發揮高導電度。單體(a-2)可以單獨使用也可以混合 2 種以上使用。

單體(a-2)以具有具有螯合能力之基與聚合性乙烯基為佳。作為具有螯合能力之基者，例如，係以吡啶基或 1,10-啡啉結構、或是下述式(IV)所示基或下述式(V)所示基為佳。在下述式(IV)所示基或下述式(V)所示基中所含的氧原子，可以容易地與源自離子性化合物之離子(陽離子物種)進行配位。



上述式(IV)中， R^8 表示碳數 1 至 4 之烷基。上述烷基可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中，以甲基較佳。

上述式(V)中， R^9 表示伸乙基。 R^{10} 表示碳數 1 至 4 之烷基。上述烷基可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中，以甲基較佳。 n 表示 1 至 5 之整數。

作為如此之單體(a-2)者，更具體的，可以列舉如：(甲基)丙烯酸 2-乙醯乙醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、

甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基啡啉。

具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)較佳為具有磺酸基或磺酸鹽基與聚合性乙烯基之單體。單體(a-1)可以單獨使用也可以混合2種以上使用。又，單體(a-1)也可以具有磺酸基與磺酸鹽基。

作為如此之單體(a-1)者，可以列舉如：苯乙烯磺酸；苯乙烯磺酸鈉、苯乙烯磺酸鉀、苯乙烯磺酸鈣等苯乙烯磺酸鹽；(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯；(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈉、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鉀、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈣等(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鹽等。同時，在本說明書中，(甲基)丙烯酸是指甲基丙烯酸或丙烯酸之意。其中，由於容易與其他共聚合單體共聚合，因此以苯乙烯磺酸鈉及(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈉為佳。

其他單體(a-3)為單體(a-1)及單體(a-2)以外之單體。作為單體(a-3)者，適合使用如：具有親水性基與聚合性乙烯基之單體(a-3-1)、具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體(a-3-2)、或是具有烷基與聚合性乙烯基之單體(a-3-3)。同時，具有親水性基與聚合性乙烯基之單體，對於在室溫之 pH 7.0 之蒸餾水，以 0.1 mmol/l 溶解時顯示 pH 為超過 5.5 未達 8.0 ($5.5 < \text{pH} < 8.0$)。單體(a-3)可以單獨使用，也可以混合2種以上來使用。

在此等單體(a-3-1)至(a-3-3)中，更適合使用(甲基)

丙烯酸系單體。

作為(甲基)丙烯酸系單體之單體(a-3-1)者，具體上，可以列舉如：丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、 β -(甲基)丙烯醯氧基乙基氫琥珀酸酯等。

作為(甲基)丙烯酸系單體之單體(a-3-2)者，具體上，可以列舉如：(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、酞酸甲酯 2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、酞酸乙酯 2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸酯嗎啉、甲基丙烯酸五甲基哌啶酯、甲基丙烯酸四甲基哌啶酯、(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、萘(甲基)丙烯酸酯等等。

作為(甲基)丙烯酸系單體之單體(a-3-3)者，具體上，可以列舉如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、

(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

P. 17-28

同時，為上述(甲基)丙烯酸系單體以外之單體且具有親水性基與聚合性乙烯基之單體(a-3-1)者，列舉如馬來酸(酐)。為上述(甲基)丙烯酸系單體以外之單體且具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體(a-3-2)者，具體上可列舉如：苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙烯基萘、N-乙烯基吡啶、乙烯基 N-乙基吡啶、乙烯基芴。

本發明中使用之高分子化合物(A)，雖是使單體(a)聚合而得，但單體(a)100 mol%中，單體(a-2)以含有 30 mol% 以上之量為佳。即，作為單體(a)者也可以只使用單體(a-2)。

作為單體(a)者是同時使用單體(a-2)與單體(a-3)時，單體(a)100 mol%中，以含有單體(a-2)為 30 mol% 以上未達 100 mol%之量，含有單體(a-3)為超過 0 mol% 70 mol%以下之量為佳。又，作為單體(a)者是同時使用單體(a-2)與單體(a-1)時，單體(a)100 mol%中，以含有單體(a-2)為 96 mol%以上未達 100 mol%之量，含有單體(a-1)為超過 0 mol% 4 mol%以下之量為佳。進一步，作為單體(a)者是同時使用單體(a-2)與單體(a-1)及單體(a-3)時，單體(a)100 mol%中，以含有單體(a-2)為 30 mol%以上未達 100 mol%之量，含有單體(a-1)為超過 0 mol% 4 mol%以下之量，含有單體(a-3)為超過 0 mol% 66 mol%以下之量為佳。又，使用 2 種以上單體(a-1)時，上述單體(a-1)之量是 2 種以上之單體的合計量。關於單體(a-2)及單體

(a-3)也是同樣。因應需要而使親水性之單體(a-1)及其他單體(a-3)以上述之量聚合時，可以調整疏水性與親水性之平衡。因此，可以提高態樣 2 之組成物的分散性。再者，使單體(a-2)以上述之量聚合時，由態樣 2 之組成物所得的皮膜之導電性會提高。

上述單體(a-1)至(a-3)之聚合反應，可以用習知的方法進行。例如，可以混合此等單體後，在其中添加聚合起始劑，藉由加熱、光照射等開始聚合，而製造高分子化合物(A)。

用以製造上述高分子化合物(A)之聚合方法，只要可以不會成為特定的單體從單體混合物中分離出之狀態之方式實施即可，而無特別限制，例如可列舉，溶液聚合法、塊狀(bulk)聚合法、析出聚合法。

又，在聚合反應中使用的聚合起始劑，只要在上述成分、或在反應時使用之溶劑中可溶解的話即可，而無特別限制。作為該聚合起始劑者，可列舉如：過氧化苯甲醯(BPO)等油溶性過氧化物系熱聚合起始劑、偶氮雙異丁腈(AIBN)等油溶性偶氮系熱聚合起始劑、偶氮雙氰基吉草酸(ACVA)等水溶性偶氮系熱聚合起始劑。又，溶液聚合之情形，溶劑中之水之比率較多時，也可以使用過硫酸銨或過硫酸鉀等水溶性過氧化物系熱聚合起始劑、過氧化氫水。又，也可以是二茂鐵或胺類等氧化還原劑之組合。

此等聚合起始劑，例如，相對於上述單體之總量 1 莫耳，可以使用 0.001 至 0.1 莫耳之範圍，也可以利用一次

投入、滴入投入、逐次投入之任一種方法。又，塊狀聚合或使用少量(相對於單體之總量在 50wt%以下)溶劑之溶液聚合時，也可以藉由硫醇與二茂金屬之組合的聚合方法(例如，參照日本特開 2000-344823 號公報)。

又，在上述聚合反應中使用之溶劑，可列舉如：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丙二醇甲基醚、丙二醇乙基醚等二醇系溶劑；乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑。

又，聚合時除了聚合起始劑以外，也可以併用鏈轉移劑。在期望調整分子量時適當使用。作為可以使用之鏈轉移劑者，只要在上述單體或溶劑中可以溶解即可，而無特別限制，例如可列舉：十二烷基硫醇、或庚基硫醇等烷基硫醇；巰基丙酸(BMPA)等具有極性基之水溶性硫醇； α 苯乙烯二聚物(ASD)等油性自由基抑制劑。

又，聚合反應較佳是在所使用之溶劑(除了塊狀聚合之情形)之沸點以下進行，例如，在 65°C 至 80°C 左右進行。惟，塊狀聚合或是藉由組合硫醇與二茂金屬的聚合(例如，參照日本特開 2000-344823 號公報)時，係以在 25°C 至 80°C 進行為佳。

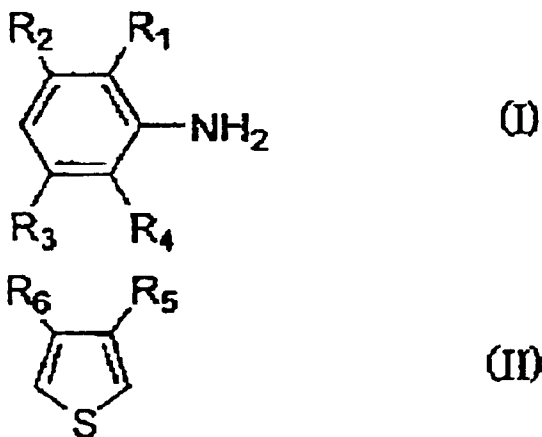
如上述所得之聚合物，可以依需要而精製，製成高分子化合物(A)。在上述精製方法中，例如，藉由己烷等油性貧溶劑，除去油性低分子雜質或殘留單體等低分子雜質，之後，以乙腈或甲醇等水性貧溶劑析出聚合物，除去水性

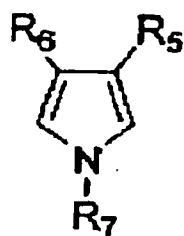
雜質及殘留物。

較佳為如此精製之理由是如以下所述。即，因為在聚合後聚合起始劑殘留物、單體、寡聚物、或不均勻組成物等殘留時，使態樣 2 之組成物的機能會下降之故。而且，藉由如此的精製，不會混合存在有不均勻的自由基聚合物，而得到態樣 2 之組成物，又，在溶劑中可以均勻分散。

如以上所得之高分子化合物(A)，GPC 換算重量平均分子量以 3,000 至 100,000 為佳。重量平均分子量未達 3,000 時，作為高分子化合物之機能有不足的情形。相反的超過 100,000 時，高分子化合物本身對於溶劑之溶解性有劣化的情形。

π 共軛系高分子(β)，通常係在電解性基質溶劑中，添加至少一種選自下述式(I)至(III)所示單體之單體，進一步，藉由氧化劑將其氧化而製得。同時，在本發明說明書中，也將「式(I)至(III)所示單體」分別簡稱「單體(I)至(III)」。





上述式(I)中， R_1 至 R_4 各自獨立地表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基。作為上述烷基者，可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。從溶劑可溶性之觀點而言，烷基長者對疏水性溶劑的溶解性良好，但從導電性聚合物之導電性之觀點而言，以氫原子為佳。作為上述烷氧基者，可列舉如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。其中，烷氧基長者對極性溶劑的溶解性良好，但與上述同樣之理由以氫原子為佳。

作為上述(I)所示之單體者，具體上，可列舉如： R_1 至 R_4 中至少一個為碳數1至10之烷氧基，且該烷氧基以外之 R_1 至 R_4 為氫原子或碳數1至10之烷基之單體(I-1)；或是 R_1 至 R_4 為氫原子或碳數1至12之烷基之單體(I-2)。

作為單體(I-1)者，更具體上，可列舉如：鄰甲氧基苯胺、對甲氧基苯胺、間甲氧基苯胺、甲氧基苯胺、丁氧基苯胺。又，作為單體(I-2)者，更具體上，可列舉如：苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、2-異丙基苯胺、3-異丙基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺、2-正丙基苯胺、2-甲基-5-異丙基苯胺、2-丁基苯胺、3-丁基苯胺、5,6,7,8-四氫-1-萘胺、2,6-二乙基苯胺。

上述式(II)中， R_5 至 R_6 分別獨立地表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基。上述烷基、上述烷氧基之例示、較佳範圍及其理由係與上述式(I)之 R_1 相同。 R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基。作為上述伸烷二氧基者，可列舉伸乙二氧基、伸丙二氧基。其中以伸乙二氧基為佳。

作為上述(II)所示單體者，具體上，可列舉如： R_5 至 R_6 中至少一個為碳數1至10之烷氧基，且該烷氧基以外之 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數1至10之烷基之單體(II-1)(在此， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基)；或是 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數1至12之烷基之單體(II-2)。

作為單體(II-1)者，更具體上，可列舉如：3-甲氧基噻吩、3,4-伸乙二氧基噻吩、3,4-伸丙二氧基噻吩、3,4-二甲氧基噻吩、3,4-(2,2'-二甲基伸丙)二氧基噻吩、3,4-(2,2'-二乙基伸丙)二氧基噻吩。又，作為單體(II-2)者，更具體上，可列舉如：噻吩、3-甲基噻吩、3-乙基噻吩、3-丙基噻吩、3-丁基噻吩、3-戊基噻吩、3-己基噻吩、3-庚基噻吩、3-正辛基噻吩。

上述(III)中， R_5 至 R_6 分別獨立地表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基。上述烷基、上述烷氧基之例示、較佳範圍及其理由係與上述式(I)之 R_1 相同。又， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基。作為上述伸烷二氧基之例示、較佳範圍，係與上述式(II)

之 R_5 相同。又， R_7 表示氫原子、碳數 1 至 12 之烷基或芳香族基。作為上述烷基者，可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中以氫原子為佳。

作為上述(III)所示單體者，具體上，可列舉如： R_5 至 R_6 中至少一個為碳數 1 至 10 之烷氧基，且該烷氧基以外之 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數 1 至 10 之烷基，並且 R_7 表示氫原子、碳數 1 至 6 之烷基或芳香族基之單體(III-1)(在此， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數 1 至 8 之伸烷二氧基)；或是 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數 1 至 12 之烷基，並且 R_7 表示氫原子、碳數 1 至 12 之烷基的單體(III-2)。

作為單體(III-1)者，更具體上，可列舉如：3,4-伸乙二氧基吡咯、3,4-伸丙二氧基吡咯。又，作為單體(III-2)者，更具體上，可列舉如：吡咯、3-甲基吡咯、3-庚基吡咯、3-正辛基吡咯。

單體(I)至(III)可以混合使用，又，單體(I)至(III)可以分別單獨使用也可以混合 2 種以上來使用。

為了使 π 共軛系高分子(β)溶解在溶劑中，只要適當調整單體(I)至(III)即可。

在製造 π 共軛系高分子(β)時，例如，首先，依需要而使離子交換水等電解性基質溶劑成為酸性，在其中添加對甲苯磺酸等乳化劑。其次，在其中加入單體(I)至(III)，再加入氧化劑使氧化聚合。

在上述反應中，為了使電解性基質溶劑成為酸性而使用之酸性成分，可列舉如：鹽酸、硫酸、過氯酸(Perchloric

acid)、過碘酸、氯化鐵、硫酸鐵等。相對於使用之單體(I)至(III)之總量 1 mol, 酸性成分之量只要是 0.5 至 4.0 mol 左右即可。

又, 作為在反應中使用之氧化劑者, 雖必須藉由形成 π 共軛系高分子(β)之芳香族化合物(單體)之氧化還原電位而適當調整, 但可以列舉如: 過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸鈉、氯化鐵、硫酸鐵、四氟硼酸鐵、六氟磷酸鐵、硫酸銅、氯化銅、四氟硼酸銅、六氟磷酸銅。

又, 相對於單體(I)至(III)之總量 1 mol, 通常氧化劑是使用 1.0 至 3.0 mol(1 價換算)左右之量, 但依系內之氧化度(酸性度), 即使相對於單體(I)至(III)之總量 1 mol 為 1 mol 以下之量也可以充分聚合。

又, 用以得到 π 共軛系高分子(β)之聚合反應之溫度, 因為依單體(I)至(III)之種類, 而有不同之氧化反應後的放熱量或脫氫容易度, 故係依單體(I)至(III)之種類而適當決定。一般, 利用單體(I)時以在 40°C 以下為佳, 單體(II)時以在 90°C 以下為佳, 單體(III)時以在 20°C 以下為佳。

又, 期望使 π 共軛系高分子(β)高分子量化之情形, 只要使反應溫度設在相對低, 使反應時間相對拉長就可以, 低分子量化之情形, 則相反即可。

如此所得之聚合物, 可以依需要而進一步進行洗淨後, 製成目的物的 π 共軛系高分子(β)。

又, π 共軛系高分子(β)中, 以 GPC 測定之數平均分

子量通常是 1,000 至 300,000。

π 共軛系高分子(β)，相對於高分子化合物(A)100 重量份，以加入 0.1 至 600 重量份左右為佳。

又，態樣 2 之組成物中也可以加入其他化合物。

其他化合物，相對於高分子化合物(A)100 重量份，以加入 0.1 至 600 重量份左右為佳。

在溶劑中調配如此之態樣 2 之組成物時，在溶劑中可均勻地溶解或分散而得溶液。

作為用以調製上述溶液的溶劑者，可列舉如：苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶劑；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、甲基溶纖劑、丙二醇單甲基醚乙酸酯等醇系溶劑。上述溶劑，可以單獨使用也可以混合 2 種以上來使用。

態樣 2 之組成物，在溶液 100 質量%中，以 0.1 至 10 質量%左右溶解或分散來使用為佳。

又，上述溶液中，在以提高溶液之安定性及提高塗膜狀態之導電性的目的下，也可以加入苯甲醇、苯酚、間甲酚、鄰甲酚、2-萘酚、1-萘酚、愈創木酚、2,6-二甲基苯酚等具有羥基之芳香族化合物。

此等化合物，相對於上述溶液(使用之態樣 2 之組成物及溶劑之合計)100 重量份，以加入 50 至 500 重量份左右為佳。

上述態樣 2 之組成物之溶液適合用在形成導電性皮

膜。具體的，在必需賦予導電性之部位塗布上述溶液，使溶劑揮發、乾燥即可，可以簡單地形成導電性皮膜。上述溶液，因為態樣 2 之組成物為均勻地溶解或分散，故可以形成平滑之皮膜，該皮膜具有高導電性。又，因為在態樣 2 之組成物中含有 π 共軛系高分子，故所得之皮膜顯現優良之電荷移動性及導電性。因此，因為不使溶劑在皮膜中共存，可使皮膜是形成為固態膜，故可以抑制皮膜之劣化。

又，上述態樣 2 之組成物的溶液也適合使用於形成色素敏化太陽能電池的電解質聚合物層。換句話說，本發明之態樣 2 之組成物，係在太陽能電池用電荷輸送材中使用。此時，通常在上述溶液中復調配離子性化合物。

作為離子性化合物者，具體上，可列舉：鹵化鋰、路易斯酸的鋰鹽、路易斯酸的銨鹽等。作為離子性化合物者，更具體的，係適合使用： LiI 、 NaI 、 KI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 AlI_3 、 NiI_2 、 CuI 、 CoI_2 、1-甲基-3-丙基咪唑鎊鹽碘化物、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎊鹽碘化物等。作為陽離子物種者以分子量小且移動度大的鋰為特佳。另一方面，因為有比此等鋰鹽化合物溶解性更優良的情形，故也適合使用路易斯酸的銨鹽等。

離子性化合物，相對於上述溶液(使用之態樣 2 之組成物及溶劑之合計)100 重量份，以加入 0.1 至 500 重量份左右為佳。

如上述，由於高分子化合物(A)為使單體(a-2) 聚合而得者，故即使在溶劑中同時調配態樣 2 之組成物與離子性

化合物，也可以抑制該 π 共軛系高分子 (β) 之凝集。如此，依據態樣 2 之組成物，可以形成安定性高的溶液。同時，調配離子性化合物時，態樣 2 之組成物不僅有均勻地溶解之情形，也有均勻地微分散之情形。即使有微分散之情形，也不會對後述之電解質聚合物層的製造造成問題。

如上述，色素敏化太陽能電池單元，通常具有依序積層有透明基板、光穿透性電極、載持色素之金屬氧化物層、電解質聚合物層、對向電極及對向電極基板之積層結構(例如參照國際公開第 2009-013942 號小冊)。將上述溶液塗布在載持色素之金屬氧化物層上，使溶劑揮發、乾燥即可，可以簡單形成電解質聚合物層。上述溶液，因為態樣 2 之組成物均勻地溶解、或均勻地微分散，故可以形成平滑之電解質聚合物層，該電解質聚合物層具有高導電性。又，因為在態樣 2 之組成物中含有 π 共軛系高分子，故所得電解質聚合物層顯現優良之電荷移動性及導電性。如此，因為不使溶劑在電解質聚合物層中共存，可以使電解質聚合物層形成為固態層，故可以抑制太陽能電池之劣化。

同時，在如上述之電解質聚合物層的表面配置對向電極，但作為此對向電極者，也可以使白金基板等直接接合。又，也可以使用與光穿透性電極相同在將氧化錫、FTO、ITO、導電性金屬形成網眼狀之導電性金屬電極等之表面蒸鍍白金而成之電極，也可以直接使用將氧化錫、FTO、ITO、導電性金屬形成為網眼狀之導電性金屬電極等。即，並不是特別需要阻隔層等。

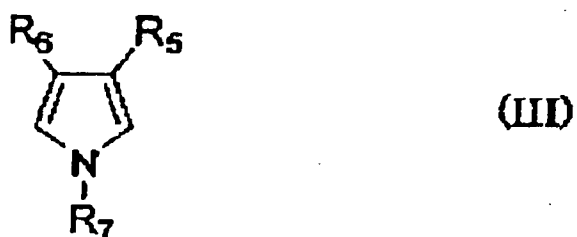
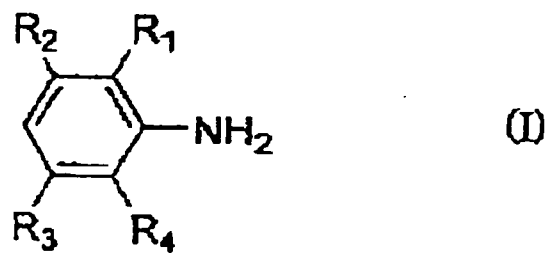
再附帶一提，在日本特表 2004-514753 號公報中，關於具有聚噻吩及聚苯胺之水分散性粉末，係記載有含有該水分散性粉末與無機鹼金屬鹽的水分散品。使用如此之水分散品製造上述電解質聚合物層時，在色素敏化太陽能電池單元中殘留有水分，而有引起 TiO_2 與色素之結合分解的問題。又，水分散品雖外表上是均勻的，但實際上，聚噻吩及聚苯胺與無機鹼金屬鹽之相互作用小，而有使用該水分散品之色素敏化太陽能電池單元就得不到高轉換效率之問題。相對於此，若藉由態樣 2 之組成物，則如上述般，所得之電解質聚合物層顯現更優良的電荷移動性及導電性，太陽能電池的轉換效率也優異。

<態樣 3 之固體電解質用組成物>

態樣 3 之組成物係含有高分子化合物(A)與 π 共軛系高分子(β)。換句話說，態樣 3 之組成物係使高分子化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)中而得之組成物。同時，在本說明書中，也將「使高分子化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)中而得之組成物」僅稱為「摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)」或是「經摻雜之 π 共軛系高分子(β)」。

作為摻雜劑的摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)，如後述，通常，係在電解性基質溶劑中於高分子化合物(A)及氧化劑之存在下使至少一種選自下述式(I)至(III)所示單體中之單體聚合生成 π 共軛系高分子(β)並且使高分子化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)中而

製造。



此高分子化合物(A)，如後所述，係使具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)、具有螯合能力之單體(a-2)與因應需要之其他單體(a-3)聚合而得之高分子化合物。同時，在本說明書中，也將「具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)」、「具有螯合能力之單體(a-2)」及「其他單體(a-3)」分別僅稱為「單體(a-1)」、「單體(a-2)」及「單體(a-3)」。

在 π 共軛系高分子(β)之聚合時使高分子化合物(A)共存時，由於高分子化合物(A)係作為摻雜劑摻雜在 π 共軛系高分子(β)中，故所得經摻雜之 π 共軛系高分子(β)具有高導電性。

又，由於因高分子化合物(A)之立體障礙，生成之 π 共軛系高分子(β)之堆疊性下降，故最終得到之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)具有高溶解性(藉由熱或溶劑之溶解性)。又，因高分子化合物(A)為使單體(a-1)與因應需要之

單體(a-3)聚合而得者，故經調整疏水性、親水性之性質。此事實也有助於經摻雜之 π 共軛系高分子(β)之優良溶解性。

又，由於高分子化合物(A)為使單體(a-2)聚合而得者，故即使在溶劑中同時調配最終得到之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)與離子性化合物，也可以抑制該 π 共軛系高分子(β)之凝集。此機構應為由於單體(a-2)具有螯合能力，故可以與離子性化合物之離子物種(陽離子物種)進行配位而補足。

如此，經摻雜之 π 共軛系高分子(β)係兼具高導電度與高溶解性(藉由熱或溶劑之溶解性)。又，由經摻雜之 π 共軛系高分子(β)所得之溶液具有高安定性。

又，使 π 共軛系高分子(β)聚合之際共存之高分子化合物(A)，也發揮作為乳化劑之形成均勻的聚合環境的機能。

本發明中使用之高分子化合物(A)為以特定之比率使用具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)與具有螯合能力之單體(a-2)進行聚合而得之高分子化合物；或是以特定之比率使用具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)、具有螯合能力之單體(a-2)與其他單體(a-3)進行聚合而得之高分子化合物。

具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)較佳為具有磺酸基或磺酸鹽基與聚合性乙烯基之單體。單體(a-1)可以單獨使用也可以混合2種以上使用。又，單體(a-1)也可以具有

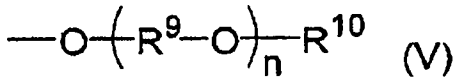
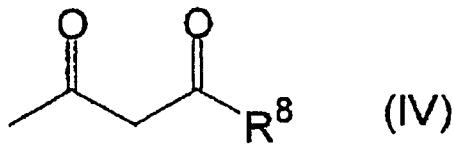
磺酸基與磺酸鹽基。

作為如此之單體(a-1)者，可以列舉如：苯乙烯磺酸；苯乙烯磺酸鈉、苯乙烯磺酸鉀、苯乙烯磺酸鈣等苯乙烯磺酸鹽；(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯；(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈉、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鉀、(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈣等(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鹽等。本說明書中，(甲基)丙烯酸是指甲基丙烯酸或丙烯酸。其中，由於容易與其他共聚合單體共聚合之事實與導電性聚合物聚合後容易洗淨，故以苯乙烯磺酸鈉及(甲基)丙烯酸 2-磺乙酯鈉為佳。

具有螯合能力之單體(a-2)為具有螯合能力之基(可與離子進行配位之基，例如在溶劑中同時調配最終得到之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)與離子性化合物之時，可與源自離子性化合物之離子進行配位之基)的單體。具體上，如後所述，作為源自離子性化合物之離子(陽離子物種)者，可以適合使用鋰離子或銨離子(咪唑鎊鹽離子等)，但在溶液中，具有螯合能力之基可以與此等陽離子物種配位。藉此，可藉由含有經摻雜之 π 共軛系高分子(β)及離子性化合物之溶液，抑制因 π 共軛系高分子之凝集而產生之沉澱。單體(a-2)可以單獨使用也可以混合 2 種以上使用。

單體(a-2)以具有具有螯合能力之基與聚合性乙烯基為佳。作為具有螯合能力之基者，例如，係以吡啶基或 1,10-啡啉結構、或是下述式(IV)所示基或下述式(V)所示基為佳。在下述式(IV)所示基或下述式(V)所示基中所含之氧原子，可以容易地與源自離子性化合物之離子(陽離子物種)

進行配位。



上述式(IV)中， R^8 表示碳數1至4之烷基。上述烷基可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中，從作為乳化劑的水溶性賦予的觀點而言，以甲基較佳。

上述式(V)中， R^9 表示伸乙基。 R^{10} 表示碳數1至4之烷基。上述烷基可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中，從作為乳化劑的水溶性賦予的觀點而言，以甲基較佳。 n 表示1至5之整數。

作為如此之單體(a-2)者，更具體的，可以列舉如：(甲基)丙烯酸 2-乙醯乙醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基啡啉。

其他單體(a-3)為單體(a-1)及單體(a-2)以外之單體。作為單體(a-3)者，適合使用如：具有親水性基與聚合性乙烯基之單體(a-3-1)、具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體(a-3-2)、或是具有烷基與聚合性乙烯基之單體(a-3-3)。同時，具有親水性基與聚合性乙烯基之單體，對於在室溫之 pH 7.0 之蒸餾水，以 0.1 mmol/l 溶解

時顯示 pH 為超過 5.5 未達 8.0 ($5.5 < \text{pH} < 8.0$)。單體 (a-3) 可以單獨使用也可以混合 2 種以上來使用。

在此等單體 (a-3-1) 至 (a-3-3) 中，更適合使用 (甲基) 丙烯酸系單體。

作為 (甲基) 丙烯酸系單體之單體 (a-3-1) 者，具體上，可以列舉如：丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基丙烯酸 醯氧基乙基琥珀酸、(甲基) 丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基) 丙烯酸 4-羥基丁酯、 β -(甲基) 丙烯酸 醯氧基乙基氫琥珀酸酯等。

作為 (甲基) 丙烯酸系單體之單體 (a-3-2) 者，具體上，可以列舉如：(甲基) 丙烯酸 苜酯、(甲基) 丙烯酸 苯氧基乙酯、酞酸甲酯 2-(甲基) 丙烯酸 醯氧基乙酯、酞酸乙酯 2-(甲基) 丙烯酸 醯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 環己酯、(甲基) 丙烯酸 二環戊酯、(甲基) 丙烯酸 二環戊氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 二環戊烯酯、(甲基) 丙烯酸 二環戊烯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 異冰片酯、(甲基) 丙烯酸 三級丁基環己酯、(甲基) 丙烯酸 環己酯、(甲基) 丙烯酸 酯嗎啉、甲基丙烯酸 五甲基哌啶酯、甲基丙烯酸 四甲基哌啶酯、(甲基) 丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 酯等等。

作為 (甲基) 丙烯酸系單體之單體 (a-3-3) 者，具體上，可以列舉如：(甲基) 丙烯酸 甲酯、(甲基) 丙烯酸 乙酯、(甲基) 丙烯酸 正丙酯、(甲基) 丙烯酸 異丙酯、(甲基) 丙烯酸 正

丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

同時，為上述(甲基)丙烯酸系單體以外之單體且具有親水性基與聚合性乙烯基之單體(a-3-1)者，列舉如馬來酸(酐)。為上述(甲基)丙烯酸系單體以外之單體且具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體(a-3-2)者，具體上可列舉如：苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙烯基萘、N-乙烯基吡啶、乙烯基 N-乙基吡啶、乙烯基芴。

本發明中使用之高分子化合物(A)，是使單體(a-1)10至 50 mol%(較佳是 10 至 40 mol%，更佳是 15 至 35 mol%)，與單體(a-2)10 至 90 mol%(較佳是 10 至 80 mol%，更佳是 15 至 70 mol%)，與單體(a-3)0 至 70 mol%(較佳是 0 至 70 mol%，更佳是 15 至 70 mol%)聚合而得。在此，將單體(a-1)至(a-3)之合計量設成 100 mol%。同時，使用 2 種以上之單體(a-1)時，上述單體(a-1)之量是 2 種以上之單體的合計量。有關單體(a-2)與單體(a-3)也是同樣。使親水性之單體(a-1)及因應需要之其他單體(a-3)以上述之量聚合時，可以調整疏水性與親水性之平衡。因此，可以更有助於最終得到之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)之溶解性的提高。又，使單體(a-2)以上述之量聚合時，即使在溶劑中同時調配最終得到之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)與離子性化合物，也可以抑制該 π 共軛系高分子(β)之凝集。即，

可以調製高安定性之溶液。

上述單體(a-1)至(a-3)之聚合反應，可以用習知的方法進行。例如，可以混合此等單體後，在其中添加聚合起始劑，藉由加熱、光照射等開始聚合，而製造高分子化合物(A)。

用以製造上述高分子化合物(A)之聚合方法，只要可以不會成為特定的單體從單體混合物中分離出之狀態之方式實施即可，而無特別限制，例如可列舉，溶液聚合法、塊狀(bulk)聚合法、析出聚合法。

又，在聚合反應中使用的聚合起始劑，只要在上述成分、或在反應時使用之溶劑中可溶解的話即可，而無特別限制。作為該聚合起始劑者，可列舉如：過氧化苯甲醯(BPO)等油溶性過氧化物系熱聚合起始劑、偶氮雙異丁腈(AIBN)等油溶性偶氮系熱聚合起始劑、偶氮雙氰基吉草酸(ACVA)等水溶性偶氮系熱聚合起始劑。又，溶液聚合之情形，溶劑中之水之比率多時，也可以使用過硫酸銨或過硫酸鉀等水溶性過氧化物系熱聚合起始劑、過氧化氫水。又，也可以是二茂鐵或胺類等氧化還原劑之組合。

此等聚合起始劑，例如，相對於上述單體之總量 1 莫耳，可以使用 0.001 至 0.1 莫耳之範圍，也可以利用一次投入、滴入投入、逐次投入之任一種方法。又，塊狀聚合或使用少量(相對於單體之總量在 50wt%以下)溶劑之溶液聚合時，也可以藉由硫醇與二茂金屬之組合的聚合方法(例如，參照日本特開 2000-344823 號公報)。

又，在上述聚合反應中使用之溶劑，可列舉如：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丙二醇甲基醚、丙二醇乙基醚等二醇系溶劑；乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑。

又，聚合時除了聚合起始劑以外也可以併用鏈轉移劑。在期望調整分子量時適當使用。作為可以使用之鏈轉移劑者，只要在上述單體或溶劑中可以溶解即可，而無特別限制，例如可列舉：十二烷基硫醇、或庚基硫醇等烷硫醇；巰基丙酸(BMPA)等具有極性基之水溶性硫醇； α 苯乙烯二聚物(ASD)等油性自由基抑制劑。

又，聚合反應較佳是在所使用之溶劑(除了塊狀聚合之情形)的沸點以下進行，例如，在 65°C 至 80°C 左右進行。惟，塊狀聚合或是藉由組合硫醇與二茂金屬的聚合(例如，參照日本特開 2000-344823 號公報)時，係以在 25°C 至 80°C 進行為佳。

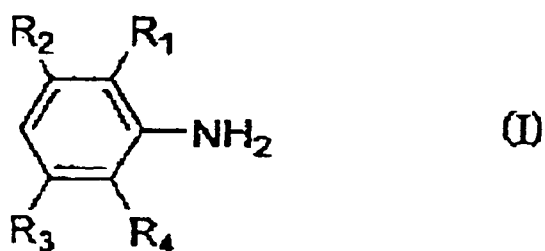
如上述所得之聚合物，可以依需要而精製，製成高分子化合物(A)。在上述精製方法中，例如藉由己烷等油性貧溶劑，除去油性低分子雜質或殘留單體等低分子雜質，之後，以乙腈或甲醇等水性貧溶劑析出聚合物，除去水性雜質及殘留物。

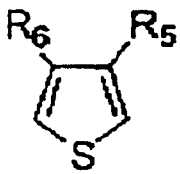
較佳為如此精製之理由是如以下所述。即，高分子化合物(A)是作為摻雜劑導入 π 共軛系高分子(β)中，有作為堆疊抑制劑、及溶劑可溶劑之作用。然而，因為在聚合後

聚合起始劑殘留物、單體、寡聚物、或不均勻組成物等殘留時，使最後所得到之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)的機能下降。因此，藉由如此的精製，不會混合存在有不均勻的自由基聚合物，而得到均勻的經摻雜之 π 共軛系高分子(β)，又，可以對溶。

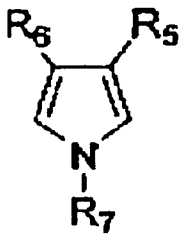
如以上所得之高分子化合物(A)，GPC換算重量平均分子量以3,000至100,000為佳。重量平均分子量未達3,000時，作為高分子化合物之機能有不足的情形。相反的超過100,000時，在 π 共軛系高分子(β)聚合時，對聚合環境(酸性水溶液)之溶解性會有不足之情形。又，由於高分子化合物本身對於溶劑之溶解性會劣化，故經摻雜之 π 共軛系高分子(β)有不易溶解在溶劑中之情形。

本發明之經摻雜之 π 共軛系高分子(β)使用上述高分子化合物(A)，以如下製造。即，使上述高分子化合物(A)溶解在電解性基質溶劑中，其次，在此溶液中，添加至少一種選自下述式(I)至(III)所示單體之單體，進一步，藉由氧化劑氧化而製得。藉此，生成 π 共軛系高分子(β)，並且使高分子化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)。高分子化合物(A)可以單獨使用也可以混合2種以上來使用。同時，在本發明說明書中，也將「式(I)至(III)所示單體」分別簡稱「單體(I)至(III)」。





(II)



(III)

上述式(I)中， R_1 至 R_4 是各自獨立，表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基。作為上述烷基者，可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。從溶劑可溶性之觀點而言，烷基長者對疏水性溶劑的溶解性良好，但從導電性聚合物之導電性之觀點而言，以氫原子為佳。作為上述烷氧基者，可列舉如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。其中，烷氧基長者對極性溶劑的溶解性良好，但與上述同樣之理由以氫原子為佳。

作為上述(I)所示之單體者，具體上，可列舉如： R_1 至 R_4 中至少一個為碳數1至10之烷氧基，且該烷氧基以外之 R_1 至 R_4 為氫原子或碳數1至10之烷基之單體(I-1)；或是 R_1 至 R_4 為氫原子或碳數1至12之烷基之單體(I-2)。

作為單體(I-1)者，更具體上，可列舉如：鄰甲氧基苯胺、對甲氧基苯胺、間甲氧基苯胺、甲氧基苯胺、丁氧基苯胺。又，作為單體(I-2)者，更具體上，可列舉如：苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、2-異丙基苯胺、3-異丙基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺、

2-正丙基苯胺、2-甲基-5-異丙基苯胺、2-丁基苯胺、3-丁基苯胺、5,6,7,8-四氫-1-萘胺、2,6-二乙基苯胺。

上述式(II)中， R_5 至 R_6 是分別獨立，表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基。上述烷基、上述烷氧基之例示、較佳範圍及其理由係與上述式(I)之 R_1 相同。 R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基。作為上述伸烷二氧基者可列舉伸乙二氧基、伸丙二氧基。其中以伸乙二氧基為佳。

作為上述(II)所示單體者，具體上，可列舉如： R_5 至 R_6 中至少一個為碳數1至10之烷氧基，且該烷氧基以外之 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數1至10之烷基之單體(II-1)(在此， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基)；或是 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數1至12之烷基之單體(II-2)。

作為單體(II-1)者，更具體上，可列舉如：3-甲氧基噻吩、3,4-伸乙二氧基噻吩、3,4-伸丙二氧基噻吩、3,4-二甲氧基噻吩、3,4-(2,2'-二甲基伸丙)二氧基噻吩、3,4-(2,2'-二乙基伸丙)二氧基噻吩。又，作為單體(II-2)者，更具體上，可列舉如：噻吩、3-甲基噻吩、3-乙基噻吩、3-丙基噻吩、3-丁基噻吩、3-戊基噻吩、3-己基噻吩、3-庚基噻吩、3-正辛基噻吩。

上述(III)中， R_5 至 R_6 是分別獨立，表示氫原子、碳數1至12之烷基或碳數1至10之烷氧基。上述烷基、上述烷氧基之例示、較佳範圍及其理由係與上述式(I)之 R_1 相

同。又， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基。作為上述伸烷二氧基之例示、較佳範圍，係與上述式(II)之 R_5 相同。又， R_7 表示氫原子、碳數1至12之烷基或芳香族基。作為上述烷基者，可列舉如：甲基、乙基、丙基、丁基。其中以氫原子為佳。

作為上述(III)所示單體者，具體上，可列舉如： R_5 至 R_6 中至少一個為碳數1至10之烷氧基，且該烷氧基以外之 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數1至10之烷基，並且 R_7 表示氫原子、碳數1至6之烷基或芳香族基之單體(III-1)(在此， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數1至8之伸烷二氧基)；或是 R_5 至 R_6 為氫原子或碳數1至12之烷基，並且， R_7 表示氫原子、碳數1至12之烷基的單體(III-2)。

作為單體(III-1)者，更具體上，可列舉如：3,4-伸乙二氧基吡咯、3,4-伸丙二氧基吡咯。又，作為單體(III-2)者，更具體上，可列舉如：吡咯、3-甲基吡咯、3-庚基吡咯、3-正辛基吡咯。

單體(I)至(III)可以混合使用，又，單體(I)至(III)可以分別單獨使用也可以混合2種以上來使用。

為了使經摻雜之 π 共軛系高分子(β)溶解在溶劑中，只要適當調整單體(I)至(III)與製造高分子化合物(A)時之單體(a-1)至(a-3)的組合即可。例如，使用單體(I-1)、單體(II-1)及單體(III-1)時，以在製造高分子化合物(A)時預先使用單體(a-3-1)為宜。此時，變得容易溶解在甲醇、乙醇、丙二醇單甲基醚等醇系溶劑、丙酮、甲基乙基

酮等酮系溶劑中。又，使用單體(I-2)、單體(II-2)及單體(III-2)時，以在製造高分子化合物(A)時預先使用單體(a-3-2)或是單體(a-3-3)為宜。此時，變得容易溶解在甲苯、乙酸乙酯等疏水性溶劑中。

在製造摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)時，例如，首先，依需要而使離子交換水等電解性基質溶劑成為酸性，在其中，添加高分子化合物(A)。其次，在其中加入單體(I)至(III)，再加入氧化劑使氧化聚合。同時，依高分子化合物(A)對離子交換水之溶解性，也可以併用親水性高之有機溶劑。作為親水性高之有機溶劑者，可列舉如：丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇等醇系溶劑。

依上述製造方法，具有下述優點：(1)可以均勻安定地提供進行氧化之陰離子環境、(2)可以控制在聚合成長環境之 π 共軛系高分子的堆疊並且安定地提供單體、(3)促進在聚合成長環境之高分子化合物(A)對 π 共軛系高分子(β)的摻雜、(4)經摻雜之 π 共軛系高分子可以自電解性基質溶劑析出等。

在上述反應中，為了使電解性基質溶劑成為酸性而使用之酸性成分，可列舉如：鹽酸、硫酸、過氧酸、過碘酸、氯化鐵、硫酸鐵等。相對於使用之單體(I)至(III)之總量 1 mol，酸性成分之量只要 0.5 至 4.0 mol 左右即可。

又，作為在反應中使用之氧化劑者，雖必須藉由形成 π 共軛系高分子(β)之芳香族化合物(單體)之氧化還原電

位而適當調整，但可以列舉如：過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸鈉、氯化鐵、硫酸鐵、四氟硼酸鐵、六氟磷酸鐵、硫酸銅、氯化銅、四氟硼酸銅、六氟磷酸銅。

又，反應中之高分子化合物(A)與使用之單體(I)至(III)之使用量比率，也隨著經摻雜之 π 共軛系高分子的期望性質而異，例如，高分子化合物(A)具有磺酸基時，可藉由高分子化合物(A)中之磺酸基的莫耳數與使用之單體(I)至(III)的合計莫耳數，如下述所示。即，相對於單體(I)至(III)之總量 1 mol，使高分子化合物(A)以該化合物中之磺酸基成為 0.3 至 1.5 mol 之量共存。又，高分子化合物(A)具有磺酸鹽基時，上述之說明中，只要將磺酸基換成磺酸鹽基即可。高分子化合物(A)具有磺酸基及磺酸鹽基時，上述之說明中，只要將磺酸基換成磺酸基及磺酸鹽基即可。又，相對於單體(I)至(III)之總量 100 重量份，也可以使高分子化合物(A)以 10 至 600 重量份，較佳以 300 至 600 重量份的量共存。

又，相對於單體(I)至(III)之總量 1 mol，通常氧化劑是使用 1.0 至 3.0 mol(1 價換算)左右之量，但依系內之氧化度(酸性度)，即使相對於單體(I)至(III)之總量 1 mol 為 1 mol 以下之量也可以充分聚合。

又，用以得到經摻雜之 π 共軛系高分子(β)之聚合反應之溫度，因為依單體(I)至(III)之種類，而有不同之氧化反應後的放熱量或脫氫容易度，故係依單體(I)至(III)之種類而適當決定。一般，利用單體(I)時以在 40°C 以下

為佳，單體(II)時以在 90°C 以下為佳，單體(III)時以在 20°C 以下為佳。 P53-54

又，期望使經摻雜之 π 共軛系高分子(β)高分子量化之情形，只要使反應溫度設在相對低，使反應時間相對拉長就可以，低分子量化之情形，則相反即可。

如此所得之聚合物，可以依需要而進一步進行洗淨後，製成目的物的經摻雜之 π 共軛系高分子(β)。

如上述使所得之高分子化合物(A)摻雜在 π 共軛系高分子(β)中而得之組成物，不僅是在 π 共軛系高分子(β)的全部分子中摻雜有高分子化合物(A)之情形，也有在 π 共軛系高分子(β)之全部分子中未摻雜高分子化合物(A)之情形。即，也可以混合存在有摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)與未摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)。

又，摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)中， π 共軛系高分子(β)之數平均分子量通常是 1,000 至 300,000。然而，由於通常所摻雜之導電高分子之平面性提高，故引起堆疊(結晶化)，而對於溶劑變成不溶。該數平均分子量，係使用在使摻雜成分脫離後 π 共軛系高分子骨架變成可溶的溶劑中以 GPC 測定之值，且為也包括在摻雜脫離步驟(鹼性處理或電性分解等)之時間點的 π 共軛系高分子分解等之參考值。

在溶劑中調配如此的經摻雜之 π 共軛系高分子(β)時，在溶劑中可均勻地溶解，而得到經摻雜之 π 共軛系高

分子(β)之溶液。如上述般，此是由於高分子化合物(A)的立體障礙，生成之 π 共軛系高分子(β)之堆疊性會下降，而結晶性下降之故。又，因是使單體(a-1)與因應需要之單體(a-3)聚合而成者，故經調整疏水性、親水性之性質。此事實亦有助於經摻雜之 π 共軛系高分子(β)之優異之溶解性。

作為用以調製上述溶液的溶劑者，可列舉如：苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶劑；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、甲基溶纖劑、丙二醇單甲基醚乙酸酯等醇系溶劑。上述溶劑，可以單獨使用也可以混合 2 種以上來使用。

摻雜有高分子化合物(A)之 π 共軛系高分子(β)，以在溶液 100 質量%中以 0.1 至 10 質量%左右溶解為佳。

又，上述溶液中，在以溶液之安定性提高及塗膜狀態之導電性提高為目的下，也可以加入苯甲醇、苯酚、間甲酚、鄰甲酚、2-萘酚、1-萘酚、癒創木酚、2,6-二甲基苯酚等有具羥基之芳香族化合物。

此等化合物，相對於上述溶液(經摻雜之 π 共軛系高分子(β)及溶劑之合計)100 重量份，以加入 50 至 500 重量份左右為佳。

進一步，在上述溶液中也可以加入其他化合物。

該其他化合物，相對於上述溶液(經摻雜之 π 共軛系高分子(β)及溶劑之合計)100 重量份，以加入 0.1 至 500 重

量份左右為佳。

上述經摻雜之 π 共軛系高分子(β)溶液適合用在形成導電性皮膜。具體的，在必需賦予導電性之部位塗布上述溶液，使溶劑揮發、乾燥即可，可以簡單地形成導電性皮膜。上述溶液，因為經摻雜之 π 共軛系高分子(β)為均勻地溶解，故可以形成平滑之皮膜，該皮膜具有高導電性。

又，上述經摻雜之 π 共軛系高分子(β)的溶液，也適合使用於形成色素敏化太陽能電池的電解質聚合物層。此時，通常在上述溶液中復調配離子性化合物。

作為離子性化合物者，具體上，可列舉：鹵化鋰、路易斯酸的鋰鹽、路易斯酸的銨鹽等。作為離子性化合物者，更具體的，係適合使用： LiI 、 NaI 、 KI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 AlI_3 、 NiI_2 、 CuI 、 CoI_2 、1-甲基-3-丙基咪唑鎘鹽碘化物、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎘鹽碘化物等。作為陽離子物種者以分子量小且移動度大的鋰為特佳。另一方面，因為有比此等鋰鹽化合物溶解性更優良的情形，故也適合使用路易斯酸的銨鹽等。

離子性化合物，相對於上述溶液(經摻雜之 π 共軛系高分子(β)及溶劑之合計)100重量份，以加入0.1至500重量份左右為佳。

如上述，由於高分子化合物(A)為使單體(a-2)聚合而得者，故即使在溶劑中同時調配最後所得經摻雜之 π 共軛系高分子(β)與離子性化合物，也可以抑制該 π 共軛系高分子(β)之凝集。如此，依據最後所得經摻雜之 π 共軛系

高分子(β)，就可以形成安定性高的溶液。同時，調配離子性化合物時，經摻雜之 π 共軛系高分子(β)不僅有均勻地溶解之情形，也有均勻地微分散之情形。即使有微分散之情形，也不會對後述之電解質聚合物層的製造造成問題。

如上述，色素敏化太陽能電池單元，通常具有依序積層有透明基板、光穿透性電極、載持色素之金屬氧化物層、電解質聚合物層、對向電極及對向電極基板之積層結構(例如參照國際公開第 2009-013942 號小冊)。將上述溶液塗布在載持色素之金屬氧化物層上，使溶劑揮發、乾燥即可，可以簡單形成電解質聚合物層。上述溶液，因為經摻雜之 π 共軛系高分子(β)均勻地溶解、或均勻地微分散，故可以形成平滑之電解質聚合物層，該電解質聚合物層具有高導電性。如此，因為不使溶劑在電解質聚合物層中共存，可以使電解質聚合物層形成為固態層，故可以抑制太陽能電池之劣化。

同時，在如上述之電解質聚合物層的表面配置對向電極，但作為此對向電極者，也可以使白金基板等直接接合。又，也可以使用與光穿透性電極相同在氧化錫、FTO、ITO、導電性金屬形成網眼狀之導電性金屬電極等之表面蒸鍍白金而成之電極，也可以直接使用將氧化錫、FTO、ITO、導電性金屬形成網眼狀之導電性金屬電極等。即，並不是特別需要阻隔層等。

又，以下說明載持形成在光穿透性電極之表面之色素的金屬氧化物層(在態樣 1、2 也相同)。在此作為使用之金

屬氧化物者，為可以形成 n 型半導體電極之金屬氧化物，可以列舉如：氧化鈦、氧化鋅、氧化錫、氧化鐵、氧化鎢、氧化銻、氧化鉛、氧化鉍等。此等可以單獨使用也可以組合使用。

尤其以使用具有光觸媒性之奈米氧化鈦及奈米氧化鋅為佳。如此之金屬氧化物的平均一次粒徑，通常在 3 至 200 nm 之範圍，而以在 7 至 30 nm 之範圍為佳。金屬氧化物也可以為具有如上所述平均一次粒徑的金屬氧化物之凝集體。

在如此之金屬氧化物中，對該金屬氧化物加入惰性溶劑而形成金屬氧化物之糊膏(paste)。作為金屬氧化物者使用具有光觸媒性之奈米氧化鈦時，作為調製糊膏之際的溶劑，可以使用水、醇類、水-醇混合溶劑等。又，為了容易分散也可以少量添加如對甲苯磺酸之分散劑，為了提高凝集性也可以添加微量之過氧化氫等氧化劑。又，為了提高金屬氧化物之凝集性也可以添加微量之四氯化鈦或四烷氧基鈦等結合劑。

進一步，在該金屬氧化物中，也可以載持貴金屬。例如，使用在調製具有光觸媒性之奈米氧化鈦之糊膏時的珠磨機(Bead Mill)等研磨並浸漬時，藉由添加做為貴金屬之例如白金膠體並進行超音波分散，可以使白金載持在金屬氧化物。又，也可以使用作為上述貴金屬之銀奈米膠體粒子。如此之貴金屬之載持量，相對於金屬氧化物 100 重量份，通常是 0.1 至 10 重量份，以 0.5 至 5 重量份為佳。又

所載持之貴金屬的平均一次粒徑，通常在 4 至 100 nm 之範圍。

將如上述所調製的金屬氧化物的糊膏塗布在形成在透明基板的表面的光穿透性電極上，此時之金屬氧化物糊膏的塗布厚度，以乾燥厚度計，通常在 0.5 至 100 μm 之範圍，而以在 1 至 30 μm 之範圍為佳。

藉由加熱如此所塗布之金屬氧化物糊膏並除去溶劑，可以得到金屬氧化物層。此時之溫度，以設在接近使用之溶劑之沸點之溫度為宜。例如，在使用水—乙醇混合溶劑時，以在接近乙醇之沸點之 80°C 暫時加熱，之後，在接近水之沸點以上之溫度的 120°C 之溫度加熱為佳。

又，因為只靠乾燥無法充分固著，在使用透明基板之玻璃基板等時，進一步在 400 至 500°C 使乾燥後之基板燒結 30 分鐘至 1 小時左右。

使色素載持在如此形成之金屬氧化物層上。在此作為使用之色素者，可以列舉如：鈎系 (N3、N719 等)、吡啶系 (MK-2 等)、卟啉系 (WMC217、WMC273 等)、香豆素系 (NKX-2311、NKX-2510 等)、吡啶系 (D102、D131 等)、酞菁系、部花青 (merocyanine) 系、曙紅 (eosin) 系、方酸 (Squaric acid) 系等。組合態樣 3 之組成物與上述色素製作太陽能電池時，轉換效率特別優。

首先，使色素溶解在可溶解此色素之溶劑，例如乙腈中而調製溶液。此時之色素溶液之濃度，通常在色素 0.01 至 0.1 莫耳 / 溶劑 1000 ml 之範圍。在該色素溶液中將如

7

上述形成金屬氧化物層的透明基板浸漬預定時間後，拉起該基板。其次以經形成色素溶液之溶劑洗淨除去剩餘之色素，藉由進一步乾燥除去溶劑，可以使色素載持在金屬氧化物上。

在色素溶液中浸漬透明基板之溫度，通常是 20 至 50 °C，以如此之溫度通常浸漬 30 分鐘至 24 小時。此時之色素載持量，係將所形成之金屬氧化物的全表面以色素 1 分子份之等級被覆即很充分，因此，通常使用具有可與金屬氧化物表面之羥基化學結合之羧基的色素。因此，只要在表面形成有充分的化學結合，則於進行色素載持處理後，藉由進行充分洗淨，則可以將多餘之色素成分自表面除去。相反的，若未充分進行此洗淨步驟，則色素分子在金屬氧化物表面多重載持，在該色素分子間發生電荷轉送，原本應轉送至 n 型半導體之電荷於色素分子間消耗，而有顯著劣化效率之情形。

又，路易斯酸或鹵素陰離子可摻雜在 π 共軛系高分子 (β)，又，該作為相對離子(counter ion)之陽離子物種之鋰或銨，係可作為自 π 共軛系高分子 (β) 脫摻雜而成之陰離子性摻雜劑離子物種(源自高分子化合物(A)之摻雜劑離子物種)之相對離子。因此，在上述色素敏化太陽能電池產生電動勢之過程，於電解質聚合物層，摻雜劑離子物種及離子性化合物(B)之路易斯酸或鹵素陰離子互相取代而轉送電荷。

再附帶一提，在日本特表 2004-514753 號公報中，關

於具有聚噻吩及聚苯胺之水分散性粉末，係記載有含有該水分散性粉末與無機鹼金屬鹽的水分散品。使用如此之水分散品製造上述電解質聚合物層時，在色素敏化太陽能電池單元中殘留有水分，而有造成 TiO_2 與色素之結合分解之問題。又，水分散品雖外表上是均勻的，但實際上，聚噻吩及聚苯胺與無機鹼金屬鹽之相互作用小，而有使用該水分散品之色素敏化太陽能電池單元就得不到高轉換效率之問題。相對於此，若藉由態樣 3 之組成物，則如上述般，所得之電解質聚合物層顯現更優良的電荷移動性及導電性，太陽能電池的轉換效率也優異。

<其他態樣之組成物>

態樣 1 之中，也可以進一步調配 π 共軛系高分子 (β)。此時， π 共軛系高分子 (β) 相對於高分子化合物 (A) 100 重量份，以加入 0.1 至 600 重量份左右為佳。

態樣 3 之組成物中，使高分子化合物 (A) 聚合時，也可以不使用單體 (a-2)。即，在其他態樣之組成物中，高分子化合物 (A) 為使具有磺酸基或磺酸鹽基之單體 (a-1) 聚合而得之高分子化合物，固體電解質用組成物也可以為在分子化合物 (A) 及氧化劑之存在下在電解性基質溶劑中使單體聚合生成 π 共軛系高分子 (β) 並且使高分子化合物 (A) 摻雜在 π 共軛系高分子 (β) 而得之固體電解質用組成物。

同時，本發明之態樣 1 至 3 之組成物在太陽能電池用電荷輸送材中使用時，也可以不調配離子化合物。又，也不妨礙在本發明之態樣 1 至 3 之組成物中添加碘分子。

(實施例)

列舉實施例具體說明本發明之導電性高分子組成物，但本發明並不侷限於此等實施例。

實施例中，分子量是藉由如下述方法測定。

<分子量>

以下述條件藉由 GPC 測定。

裝置名：HLC-8120(Tosoh (股)製)

管柱：GF-1G7B+GF-510HQ(Asahipak：註冊商標，昭和電工(股)製)

基準物質：聚苯乙烯及聚苯乙烯磺酸鈉

樣品濃度：1.0 mg/ml

溶離液：50mmol 氯化鋰水溶液 / CH₃CN = 60 / 40 wt

流量：0.6 ml/min

管柱溫度：30°C

偵測器：UV 254 nm

[製造例 1]

在具備有攪拌機、氮氣導入管、回流冷凝器、投入口及溫度計之容量 1000 cm³ 的四口燒瓶中，投入 24.3g(25 莫耳%)之甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉(MS-2N)、25.7g(15 莫耳%)之甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯(AAEM)、42.8g(30 莫耳%)之甲基丙烯酸苄酯(BzMA)、48.2g(30 莫耳%)之甲基丙烯酸 2-乙基己酯(2EHMA)、離子交換水 150g、異丙醇(IPA) 300g。一面在燒瓶內導入氮氣，一面使燒瓶內之混合物昇溫到 70°C。其次，將 0.7g 之偶氮雙異丁腈(AIBN)投入燒

瓶內，保持在 70°C，進行 18 小時聚合反應，而得到含有高分子化合物(A)之聚合物溶液(A-1)。

將所得之聚合物溶液(A-1)全量移到 2000cm³ 之燒杯中，一面以攪拌子攪拌一面添加 500g 之己烷，之後靜置 1 小時，除去含雜質的油層。將水層側之溶液藉由乾燥機在 100°C 乾燥 24 小時。將所得固形物在減壓下，於 100°C 乾燥 24 小時後，以研鉢粉碎，而得高分子化合物(AP-1)。

以凝膠滲透層析法(GPC)測定所得高分子化合物(AP-1)時，重量平均分子量(Mw)=61,000。

[製造例 1-2 至 1-14]

除了單體以表 1-1 所示單體取代，聚合條件以表 2 所示條件取代之外，其餘與製造例 1-1 同樣，得到高分子化合物(AP-2)到(AP-14)。又，高分子化合物(AP-2)到(AP-14)之 Mw 以表 1-1 表示。同時，在表 1-1、表 1-2 也表示製造例 1-1。

同時，上述 AP-7、8、14 之聚合條件，係以下之點也變更為製造例 1-1 之情形。在 AP-7、8，係將 MEK 300g、單體 100g 饋入燒瓶中，一面導入氮氣，一面添加 0.7g 之 AIBN 進行 18 小時聚合。AP-14 是將水 100g、IPA200g、單體 100g 饋入燒瓶中，一面導入氮氣，一面添加 AIBN0.5g 進行 18 小時聚合。又，上述 AP-7、8、14 係不進行洗淨。

表 1-1]

	高分子化合物(A)	單體(a-1)(mol%)	單體(a-2)(mol%)	單體(a-3)(mol%)	Mw
製造例 1	AP-1	MS-2N = 25	AAEM = 15	BzMA/2EHMA = 30/30	61,000
製造例 2	AP-2	MS-2N = 25	AAEM = 70	BzMA = 5	58,000
製造例 3	AP-3	NaSS = 25	AAEM = 30	HEMA = 45	34,000
製造例 4	AP-4	MS-2N = 25	PME-100 = 75	—	71,000
製造例 5	AP-5	MS-2N = 20	AAEM/PME-100 = 15/35	BzMA = 30	64,000
製造例 6	AP-6	NaSS = 40	AAEM = 10	BzMA/2EHMA = 25/25	31,000
製造例 7	AP-7	—	AAEM = 100	—	—
製造例 8	AP-8	—	AAEM = 35	BzMA = 65	—
製造例 9	AP-9	NaSS = 5	AAEM = 20	CHMA = 75	46,000
製造例 10	AP-10	NaSS = 60	PME-100 = 10	2-EHMA = 30	32,000
製造例 11	AP-11	MS-2N = 30	AAEM = 5	BzMA/2EHMA = 30/35	63,000
製造例 12	AP-12	MS-2N = 85	AAEM = 5	CHMA = 10	69,000
製造例 13	AP-13	MS-2N = 20	—	BzMA = 80	49,000
製造例 14	AP-14	—	—	HEMA = 100	—

表 1-1 中之縮寫是如下。

MS-2N：甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉

NaSS：苯乙烯磺酸鈉

AAEM：甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯

PME-100：甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯

BzMA：甲基丙烯酸苄酯

2EHMA：甲基丙烯酸 2-乙基己酯

CHMA：甲基丙烯酸環己酯

HEMA：甲基丙烯酸 2-羥基乙酯

[表 1-2]

	高分子化合物(A)	起始劑(g)	聚合溫度(°C)	聚合時間(h)
製造例 1	AP-1	AIBN(0.7)	70	18
製造例 2	AP-2	AIBN(0.7)	70	18
製造例 3	AP-3	AIBN(0.7)	70	18
製造例 4	AP-4	AIBN(0.7)	70	18
製造例 5	AP-5	AIBN(0.7)	70	18
製造例 6	AP-6	AIBN(0.7)	70	18
製造例 7	AP-7	AIBN(0.8)	80	18
製造例 8	AP-8	AIBN(0.7)	80	18
製造例 9	AP-9	AIBN(0.7)	70	18
製造例 10	AP-10	AIBN(0.7)	70	18
製造例 11	AP-11	AIBN(0.7)	70	18
製造例 12	AP-12	AIBN(0.7)	70	18
製造例 13	AP-13	AIBN(0.7)	70	18
製造例 14	AP-14	AIBN(0.5)	70	18

表 1-2 中之縮寫是如下。

AIBN：偶氮雙異丁腈

同時，表 1-2、起始劑之欄中括弧內之數值是表示起始劑之量。

(實施例 1)

在具備有攪拌機、氮氣導入管、回流冷凝器、投入口及溫度計之容量 1000 cm^3 的四口燒瓶中，投入在製造例 1 中所得之高分子化合物(AP-1)27.8g、離子交換水 500g、35%鹽酸水溶液 6g，加熱至 60°C 並進行攪拌 3 小時後，冷卻到 25°C 。燒瓶內的溶液變成均勻透明液。

其次，在燒瓶內的溶液中投入苯胺 4.65g，攪拌成均勻之乳化液後，冷卻到 0°C 。接著，將過氧二硫酸銨 10g 在 2 小時中滴入燒瓶內，一面保持 0°C ，一面持續進行 48 小時聚合反應。

將聚合反應結束後的反應液之全量減壓過濾，將殘渣移到 500 cm^3 燒杯中，投入 100g 之甲醇與 100g 之離子交換水，以攪拌子攪拌 30 分鐘後，進行減壓過濾，將殘渣在減壓下，於 20°C 中乾燥 24 小時，而得組成物(E-1)(態樣 3 之組成物)。

(實施例 2 至 7)

除了取代為表 1-3 的條件之外，其餘藉由實施例 1 所示方法調製組成物(E-2)至(E-7)(態樣 3 之組成物)。在表 1-3 中，也連同實施例 1 一併表示組成物之單體組成、使用高分子化合物(A)種類及其量、使用鹽酸量、使用氧化劑

及其量以及反應條件(反應溫度及反應時間)。

(參考例 4、5、7)

除了取代為表 1-3 的條件之外，其餘藉由實施例 1 所示方法調製組成物(EC-4)、(EC-5)、(EC-7)。

(實施例 9'、10'、及製造例 3')

除了取代為表 1-4 的條件之外，其餘藉由實施例 1 所示方法調製高分子(β -9)、(β -10)、(β C-3)。

[表 1-3]

	組成物	主骨架及量				35%鹽酸量	氧化劑種類及量	反應溫度	反應時間
		苯胺	吡咯	PEDOT	甲氧基苯胺				
實施例 1	(E-1)	4.65				6g	AP-1 27.8g	0°C	48小時
實施例 2	(E-2)			4.2		6g	AP-2 17g	80°C	48小時
實施例 3	(E-3)			4.2		6g	AP-3 13.9g	80°C	50小時
實施例 4	(E-4)				6.16	6g	AP-4 27.3g	0°C	60小時
實施例 5	(E-5)	4.65				6g	AP-5 24.7g	0°C	48小時
實施例 6	(E-6)			4.2		6g	AP-6 18.4g	80°C	50小時
實施例 7	(E-7)	4.65				6g	AP-6 17.3g	0°C	48小時
參考例 4	(EC-4)				6.16	6g	AP-11 23g	0°C	48小時
參考例 5	(EC-5)			4.2		6g	AP-12 4.8g	0°C	48小時
參考例 7	(EC-7)	4.65				6g	AP-13 32.2	0°C	48小時

[表 1-4]

	高分子 (β)	主骨架及量			氧化劑種類及量	35%鹽酸量	氧化劑種類及量	反應溫度	反應時間
		苯胺	吡咯	PEDOT					
製造例 9'	(β -9)	4.65		4.2		6g	P-TS 3.4g FeCl ₃ 16.5g	80°C	50小時
製造例 10'	(β -10)					6g	P-TS 6g APS 10g	0°C	48小時
製造例 3'	(β C-3)		3.35			6g	P-TS 3.4g FeCl ₃ 16.5g	-5°C	48小時

表 1-3、表 1-4 中之縮寫是如下。

PEDOT：表示使用 3,4-伸乙二氧基噻吩作為單體之情形。

APS：過氧二硫酸銨

P-TS：對甲苯磺酸

(實施例 9)

實施例 9 是混合實施例 9' 中所得高分子(β -9)30 重量份與製造例 7 中所得之高分子化合物(AP-7)70 重量份，而得態樣 2 之組成物(表 2-1)。

(實施例 10、參考例 3)

除了取代為在表 2-1 記載之高分子(β)、高分子化合物(A)以外，其餘與實施例 9 同樣進行，得到態樣 2 之組成物。

即，在實施例 10 是混合實施例 10' 中所得高分子(β -10)30 重量份與製造例 8 中所得之高分子化合物(AP-8)70 重量份，在參考例 3 是混合實施例 3' 中所得高分子(β C-3)20 重量份與製造例 10 中所得之高分子化合物(AP-10)80 重量份。

(實施例 8)

在實施例 8 是混合奈米碳管(CNT)20 重量份與製造例 7 中所得之高分子化合物(AP-7)80 重量份，而得態樣 1 之組成物(表 2-1)。

(實施例 11、參考例 1、2、6、9、11、12)

除了取代為在表 2-1 記載之碳材料(β)、高分子化合

物(A)以外，其餘與實施例 10 同樣進行，得到態樣 1 之組成物。

(參考例 8)

在參考例 8 是混合鋁粉末 30 重量份與製造例 7 中所得之高分子化合物(AP-7)70 重量份，而得組成物(表 2-1)。

[表 2-1]

	電荷移動性材料			高分子化合物(A)及 調配量(重量比)	調配形態	敏化色素	對溶劑之 溶解性	離子對混合 後之凝集	塗膜均與性 (離子對添加後)
	碳材料	高分子(β)	其他						
實施例 1		苯胺		AP-1 86%以下	摻雜	MK-2	○	○	○
實施例 2		PEDOT		AP-2 80%以下	摻雜	↑	○	◎	◎
實施例 3		PEDOT		AP-3 77%以下	摻雜	↑	○	◎	◎
實施例 4		甲氧基苯胺		AP-4 82%以下	摻雜	↑	○	○	○
實施例 5		苯胺		AP-5 84%以下	摻雜	↑	○	◎	◎
實施例 6		PEDOT		AP-6 81%以下	摻雜	↑	x	○	○
實施例 7		苯胺		AP-6 79%以下	摻雜	↑	○	○	○
實施例 8	CNT(20)			AP-7 (80)	混合	↑	x	○	△
實施例 9		PEDOT 粉末(30)		AP-7 (70)	混合	↑	x	○	○
實施例 10		苯胺粉末(30)		AP-8 (70)	混合	↑	x	○	○
實施例 11	CB(30)			AP-8 (70)	混合	↑	x	○	△
實施例 1		苯胺		AP-1 86%以下	摻雜	N719	○	○	○
實施例 2		PEDOT		AP-2 80%以下	摻雜	D149	○	◎	◎
參考例 1	CB(30)			AP-1 (70)	混合	MK-2	x	○	△
參考例 2	富勒烯(30)			AP-9 (70)	混合	↑	x	○	○
參考例 3		吡咯粉末(20)		AP-10 (80)	混合	↑	x	○	○
參考例 4		甲氧基苯胺		AP-11 79%以下	摻雜	↑	○	x	x
參考例 5		PEDOT		AP-12 53%以下	摻雜	↑	○	◎	○
參考例 6	CNT(30)			AP-12 (70)	混合	↑	x	○	○
參考例 7		苯胺		AP-13 87%以下	摻雜	↑	○	xx	x
參考例 8			鋁粉末(30)	AP-7 70%	混合	↑	x	○	○
參考例 9	富勒烯(30)			AP-9 70%	混合	N719	x	○	○
參考例 3		吡咯粉末(20)		AP-10 (80)	混合	D149	x	○	○
參考例 11	CNT(30)			AP-14 70%	混合	MK-2	x	○	○
參考例 12	CB(30)			AP-13 70%	混合	↑	x	○	x
參考例 13			LiI/I ₂ 乙腈溶液		混合	N719	-	-	-

[表 2-2]

	轉換效率	
	初期	2日後
實施例 1	0.5	0.6
實施例 2	0.4	0.5
實施例 3	0.3	0.5
實施例 4	0.3	0.4
實施例 5	0.6	0.8
實施例 6	0.3	0.4
實施例 7	0.3	0.5
實施例 8	0.2	0.2
實施例 9	0.4	0.5
實施例 10	0.4	0.5
實施例 11	0.3	0.4
實施例 1	0.3	0.4
實施例 2	0.5	0.5
參考例 1	0.01	0.03
參考例 2	0.1	0.1
參考例 3	0.05	0.07
參考例 4	0.01	0.05
參考例 5	0.03	0.03
參考例 6	0.05	0.05
參考例 7	0.01	0.01
參考例 8	0.4	※0
參考例 9	0.05	0.04
參考例 3	0.07	0.07
參考例 11	0.005	0.006
參考例 12	0.003	0.002
參考例 13	1.5	1.2

表 2-1 中之縮寫是如下。

PEDOT：聚(伸乙二氧基噻吩)

CNT：奈米碳管

CB：碳黑 D149：(三菱製紙公司製)

MK-2：(綜研化學公司製)

N719：(Soralonix 公司製)

表 2-2 是表 2-1 的接續部分。

在電荷移動性材料之欄，括弧內之數值是表示使用之電荷移動性材料的量(重量份)。高分子化合物(A)及調配量之欄中，調配形態為「混合」之實施例、參考例時，括弧內之數值是表示使用之化合物(A)的量(重量份)。調配形態為「摻雜」之實施例、參考例時，所記載之數值是表示饋入量(%)。「~以下」之記載是因為實質上在洗淨步驟中減少。

<評估方法>

(對溶劑之溶解性)

以目視確認使實施例參考例中製作之乾燥導電性聚合物在溶劑(在使用苯胺、甲氧基苯胺時是甲苯，使用 PEDOT 時是丙二醇單甲基醚，使用其他時是 MEK)中溶解時之溶解狀態。更具體地說，調配形態為混合時，以目視確認將高分子化合物(A)及碳等分散之狀態，經摻雜之 π 共軛系高分子(β)時是使前述導電性高分子在溶劑中溶解後，以目視確認溶解(分散)狀態。

在表 2-1 表示結果。在此，將溶解而得到均勻的導電

性高分子溶液以○表示，不溶解而得不到導電性高分子溶液時以×表示。

(離子對混合之凝集)

- (1) 以在溶劑(MEK)中溶解之高分子化合物(A)中全固形成為 5%之方式，將碳等(CB、CNT、富勒烯、不溶性導電性聚合物)以表 2-1 之調配混合而製作溶液。
- (2) 準備固形分為 5%之經摻雜之 π 共軛系高分子(β) (溶劑是使用 MEK)。
- (3) 在 Polycup 中秤量 0.5g 之上述(1)或(2)，添加 LiI 之 10wt%MEK 溶液 0.2g。
- (4) 攪拌上述混合物，以目視確認凝集狀態。

在表 2-1 表示結果。在此，投入離子性化合物後，將不凝集而保有均勻之溶液狀態時記成◎，雖些許有凝集但成為均勻之微分散溶液時記成○，凝集而非均勻分散狀態時記成×，顯著凝集而難以混合時記成××。

(塗膜均勻性)

將上述離子對添加、混合後之溶液在玻璃基板上封膠(potting)並在 100°C×10 分鐘乾燥後，藉由目視進行均勻性之確認。

在表 2-1 中表示結果，在此，塗膜為均勻且有光澤之時以◎表示，塗膜為均勻且無光澤之時以○表示，塗膜為部分不均勻時以△表示，塗膜為不均勻且破裂時以×表示。

(轉換效率)

- (1) 在經進行 TiO₂ 濺鍍之 FTO 玻璃基板上將 Soralonix 公

司製 T/SP 塗布約 $5\mu\text{m dry}$ (面積 5 mm^2) 後，進行 500°C 煅燒 30 分鐘。

- (2) 將上述(1)之煅燒基板含浸在色素溶液中，在室溫中放置 24 小時。
- (3) 在上述(2)之經色素定著之基板 TiO_2 上，將混合上述離子對而成之溶液封膠，進行 100°C 10 分鐘乾燥而成膜約 $40\mu\text{m dry}$ 。
- (4) 將上述(3)之基板與濺鍍 Pt 玻璃基板貼合並固定，以太陽光模擬器 (AM1.5) 進行測定。
- (5) 比較例 13 是藉由濕式 DSC 單元之比較評估。關於此濕式，係在上述(2)之基板上將挖去 TiO_2 部分之 $100\mu\text{m}$ 厚之薄膜疊合，在 TiO_2 上將電解質溶液封膠後，貼合 Pt 玻璃基板並固定。

電解質： $\text{LiI}/\text{I}_2/\text{t-BP}=0.1\text{M}/0.05\text{M}/0.5\text{M}$ (乙腈溶液)
在表 2-2 顯示初期及 2 天後之結果。

同時，實施例 1 是對於使用 MK-2 作為敏化色素時及使用 N719 時，進行上述評估(表 2-1、2-2)。對於實施例 2 及參考例 3 也更換色素並評估。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種固體電解質用組成物，係含有高分子化合物(A)與電荷移動性材料；

前述高分子化合物(A)為使單體(a)聚合而得的高分子化合物，該單體(a)含有具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)、具有螯合能力之單體(a-2)及其他單體(a-3)；

前述電荷移動性材料為碳材料或 π 共軛系高分子(β)；

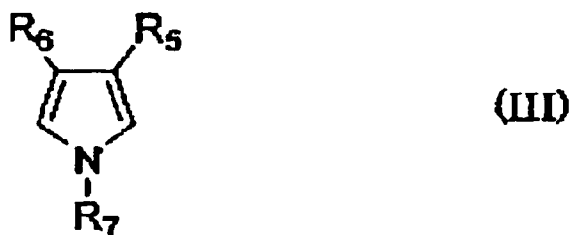
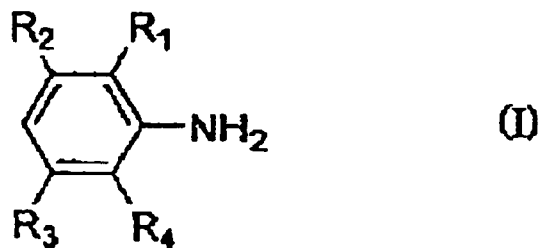
前述固體電解質用組成物係由前述高分子化合物(A)與前述碳材料或 π 共軛系高分子(β)混合而成者、或是由使前述高分子化合物(A)摻雜在前述 π 共軛系高分子(β)中而得者；

當前述固體電解質用組成物係由前述高分子化合物(A)與前述碳材料或 π 共軛系高分子(β)混合而成者時，前述單體(a)中，前述單體(a-1)之含量為 0 mol% 以上且 4 mol% 以下，前述單體(a-2)之含量為 30 mol% 以上且 100 mol% 以下，前述單體(a-3)之含量為 0 mol% 以上且 70 mol% 以下(在此，將單體(a-1)至(a-3)之合計量設成 100 mol%)；

當前述固體電解質用組成物係由使前述高分子化合物(A)摻雜在前述 π 共軛系高分子(β)中而得者時，前述單體(a)中，前述單體(a-1)之含量為 10 至 50 mol%，前述單體(a-2)之含量為 10 至 90 mol%，前述單

體(a-3)之含量為 0 至 70 mol%(在此，將單體(a-1)至(a-3)之合計量設成 100 mol%)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之固體電解質用組成物，其中，前述碳材料為選自石墨、碳黑、富勒烯、及奈米碳管中至少一種者。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之固體電解質用組成物，其中，前述 π 共軛系高分子(β)為使選自下述式(I)至(III)所示單體中至少一種單體聚合而得之 π 共軛系高分子：

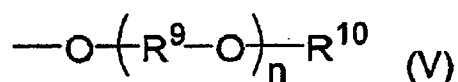
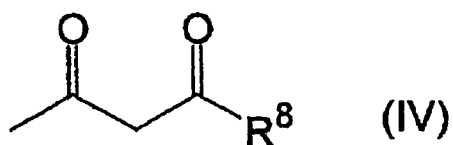


(上述式中， R_1 至 R_6 各自獨立地表示氫原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 10 之烷氧基， R_7 表示氫原子、碳數 1 至 12 之烷基或芳香族基， R_5 及 R_6 也可以互相結合形成碳數 1 至 8 之伸烷二氧基)。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之固體電解質用組成物，其中，前述具有螯合能力之單體(a-2)為具

有吡啶基或啡啉結構之單體。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之固體電解質用組成物，其中，前述具有螯合能力之單體(a-2)為具有下述式(IV)所示基或是下述式(V)所示基之單體：



(上述式(IV)中， R^8 表示碳數 1 至 4 之烷基，上述式(V)中， R^9 表示伸乙基， R^{10} 表示碳數 1 至 4 之烷基， n 表示 1 至 5 之整數)。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之固體電解質用組成物，其中，前述高分子化合物(A)為使前述具有螯合能力之單體(a-2)與具有磺酸基或磺酸鹽基之單體(a-1)聚合而得的高分子化合物，

前述電荷移動性材料為 π 共軛系高分子(β)，

前述固體電解質用組成物係在前述高分子化合物(A)及氧化劑之存在下在電解性基質溶劑中使單體聚合生成前述 π 共軛系高分子(β)並且使前述高分子化合物(A)摻雜在前述 π 共軛系高分子(β)中而得。

7. 一種太陽能電池用電荷輸送材，係使用申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之固體電解質用組成物。