



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0098129
(43) 공개일자 2013년09월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/04 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7003634</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년06월10일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년02월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/063863</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/158922
국제공개일자 2011년12월22일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2010-139179 2010년06월18일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1</p> <p>(72) 발명자
즈다 료헤이
일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
주식회사 내
오리하시 마사끼
일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
주식회사 내</p> <p>(74) 대리인
박충범, 장수길, 이중희</p> |
|--|---|

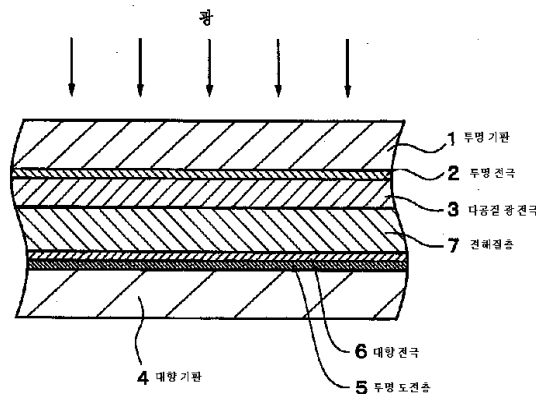
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 광전 변환 소자 및 그 제조 방법 및 전자 기기

(57) 요약

전해질층의 첨가제의 선택의 폭이 크고, 게다가 첨가제로서 4-tert-부틸피리딘을 사용한 경우보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 색소 증감 태양 전지 등의 광전 변환 소자를 제공한다. 투명 기관(1) 상에 형성된 다공질 광 전극(3)과 대향 전극(6) 사이에 전해질층(7)이 충전된 구조를 갖는 광전 변환 소자에 있어서, 전해질층(7)에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 첨가하고/하거나 다공질 광 전극(3) 및 대향 전극(6) 중 적어도 한쪽의 전해질층(7)에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 흡착시킨다. 첨가제로서는 피리딘계 첨가제 또는 복소환을 갖는 첨가제를 사용한다. 전해질층(7)이 전해액으로 이루어지는 경우, 그 용매로서는, 분자량이 47.36 이상인 것을 사용한다. 색소 증감 광전 변환 소자에 있어서는, 다공질 광 전극(3)의 표면에 광 증감 색소를 결합시킨다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 전해질층이 충전된 구조를 갖고,
상기 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 첨가되고/되거나 상기 다공질 광 전극 및 상기 대향 전극 중 적어도 한쪽의 상기 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 흡착되어 있는, 광전 변환 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 피리딘계 첨가제 또는 복소환을 갖는 첨가제인, 광전 변환 소자.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 첨가제는 2-아미노피리딘, 4-메톡시피리딘, 4-에틸피리딘, N-메틸이미다졸, 2,4-루티딘, 2,5-루티딘, 2,6-루티딘, 3,4-루티딘 및 3,5-루티딘으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어지는, 광전 변환 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전해질층이 전해액으로 이루어지고, 이 전해액의 용매의 분자량이 47.36 이상인, 광전 변환 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 용매는 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴 또는 아세토니트릴과 발레로니트릴의 혼합액인, 광전 변환 소자.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 광전 변환 소자는 상기 다공질 광 전극에 광 증감 색소가 결합된 색소 증감 광전 변환 소자인, 광전 변환 소자.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 색소는, 탄소수 6 이상의 포화 탄화수소기를 갖는 폴리피리딘 착체인, 광전 변환 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 다공질 광 전극은 반도체로 이루어지는 미립자에 의해 구성되어 있는, 광전 변환 소자.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전해질층이 전해액으로 이루어지고, 이 전해액의 용매가, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매를 포함하는, 광전 변환 소자.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 다공질 광 전극은, 금속으로 이루어지는 코어와 이 코어를 둘러싸는 금속 산화물로 이루어지는 셸로 이루어지는 미립자에 의해 구성되어 있는, 광전 변환 소자.

청구항 11

다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 충전되는 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 첨가하고/하거나 상기 다공질 광 전극 및 상기 대향 전극 중 적어도 한쪽의 상기 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 흡착시키는 공정을 갖는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 첨가제는 피리딘계 첨가제 또는 복소환을 갖는 첨가제인, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 첨가제는 2-아미노피리딘, 4-메톡시피리딘, 4-에틸피리딘, N-메틸이미다졸, 2,4-루티딘, 2,5-루티딘, 2,6-루티딘, 3,4-루티딘 및 3,5-루티딘으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어지는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 다공질 광 전극과 상기 대향 전극 사이에 전해액으로 이루어지는 상기 전해질층이 충전된 구조를 형성할 때, 상기 전해액에 분자량이 47.36 이상인 용매를 포함시키는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 용매는 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴 또는 아세토니트릴과 발레로니트릴의 혼합액인, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 다공질 광 전극에 광 증감 색소를 결합시키는 공정을 더 갖는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 다공질 광 전극은 반도체로 이루어지는 미립자에 의해 구성되어 있는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 다공질 광 전극과 상기 대향 전극 사이에 전해액으로 이루어지는 상기 전해질층이 충전된 구조를 형성할 때, 상기 전해액에, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매를 포함시키는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 19

제11항에 있어서, 상기 다공질 광 전극은, 금속으로 이루어지는 코어와 이 코어를 둘러싸는 금속 산화물로 이루어지는 셸로 이루어지는 미립자에 의해 구성되어 있는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 20

적어도 1개의 광전 변환 소자를 갖고,

상기 광전 변환 소자가,

다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 전해질층이 충전된 구조를 갖고,

상기 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 첨가되고/되거나 상기 다공질 광 전극 및 상기 대향 전극 중 적어도 한쪽의 상기 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 흡착되어 있는, 광전 변환 소자인 전자 기기.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 광전 변환 소자 및 그 제조 방법 및 전자 기기에 관한 것이며, 예를 들어 색소 증감 태양 전지에 사용하기에 적합한 광전 변환 소자 및 그 제조 방법 및 이 광전 변환 소자를 사용하는 전자 기기에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 태양광을 전기 에너지로 변환하는 광전 변환 소자인 태양 전지는 태양광을 에너지원으로 하고 있기 때문에, 지구 환경에 대한 영향이 지극히 적어, 더 많은 보급이 기대되고 있다.
- [0003] 종래부터 태양 전지로서는, 단결정 또는 다결정의 실리콘을 사용한 결정 실리콘계 태양 전지 및 비정질(아몰퍼스) 실리콘계 태양 전지가 주로 사용되고 있다.
- [0004] 한편, 1991년에 그레첼 등이 제안한 색소 증감 태양 전지는, 높은 광전 변환 효율을 얻을 수 있고, 게다가 종래의 실리콘계 태양 전지와는 달리, 제조 시에 대규모의 장치를 필요로 하지 않아, 저비용으로 제조할 수 있는 것 등에 의해 주목받고 있다(예를 들어, 비특허문헌 1 참조).
- [0005] 이 색소 증감 태양 전지는, 일반적으로 광 증감 색소를 결합시킨 산화티타늄 등으로 이루어지는 다공질 광 전극과 백금 등으로 이루어지는 대향 전극을 대향시키고, 그들 사이에 전해액으로 이루어지는 전해질층이 충전된 구조를 갖는다. 전해액으로서, 요오드나 요오드화물 이온 등의 산화·환원종을 포함하는 전해질을 용매에 용해한 것이 많이 사용된다. 이 전해액에는, 다공질 광 전극으로부터 전해액으로의 역전자 이동을 방지하기 위하여 첨가제를 첨가하는 것이 일반적이며, 이 첨가제로서는 4-tert-부틸피리딘(TBP)이 가장 잘 알려져 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Nature, 353, p.737-740, 1991
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Inorg.Chem. 1996, 35, 1168-1178
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: J.Chem.Phys. 124, 184902(2006)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 색소 증감 태양 전지의 전해액의 첨가제의 종류는 한정되어 있고, 첨가제의 선택의 폭이 지극히 좁아, 전해액 설계의 자유도가 낮았다.
- [0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 첨가제 선택의 폭이 크고, 게다가 첨가제로서 4-tert-부틸피리딘을 사용한 경우보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 색소 증감 태양 전지 등의 광전 변환 소자를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기와 같은 우수한 광전 변환 소자를 제조할 수 있는 광전 변환 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 상기와 같은 우수한 광전 변환 소자를 사용한 고성능의 전자 기기를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명자들은, 상기한 과제를 해결하기 위하여, 실험적 및 이론적으로 예의 연구를 행했다. 그 결과, 전해질층에 첨가하는 첨가제로서는, 종래보다 일반적으로 사용되고 있는 4-tert-부틸피리딘보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 첨가제가 많이 존재하는 것이 판명되었다. 구체적으로는, pK_a 가 6.04 이상 7.03 이하, 즉 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 인 첨가제이면, 4-tert-부틸피리딘보다 우수한 특성을 얻을 수 있다고 하는 결론에 도달하여, 본 발명을 안출하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0012] 즉, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은,
- [0013] 다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 전해질층이 충전된 구조를 갖고,
- [0014] 상기 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 첨가되고/되거나 상기 다공질 광 전극 및 상기 대향 전극 중 적어도 한쪽의 상기 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 흡착되어 있는 광전 변환 소자다.

- [0015] 또한, 본 발명은,
- [0016] 다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 충전되는 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 첨가하고/하거나 상기 다공질 광 전극 및 상기 대향 전극 중 적어도 한쪽의 상기 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 흡착시키는 공정을 갖는 광전 변환 소자의 제조 방법이다.
- [0017] 또한, 본 발명은,
- [0018] 적어도 1개의 광전 변환 소자를 갖고,
- [0019] 상기 광전 변환 소자가,
- [0020] 다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 전해질층이 충전된 구조를 갖고,
- [0021] 상기 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 첨가되고/되거나 상기 다공질 광 전극 및 상기 대향 전극 중 적어도 한쪽의 상기 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 흡착되어 있는 광전 변환 소자인 전자 기
- [0022] 본 발명에 있어서, 전해질층에 첨가하거나, 혹은, 다공질 광 전극 및 대향 전극 중 적어도 한쪽의 표면에 흡착시키는 첨가제는, $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 인 한, 기본적으로는 어떤 것을 사용해도 좋다. 여기서, K_a 는, 수중에서의 공액산의 해리 평형의 평형 상수다. 이 첨가제는, 전형적으로는, 피리딘계 첨가제나 복소환을 갖는 첨가제 등이다. 피리딘계 첨가제의 구체적인 예를 들면, 2-아미노피리딘(2-NH₂-Py), 4-메톡시피리딘(4-MeO-Py), 4-에틸피리딘(4-Et-Py) 등이지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 복소환을 갖는 첨가제의 구체적인 예를 들면, N-메틸이미다졸(MIm), 2,4-루티딘(24-Lu), 2,5-루티딘(25-Lu), 2,6-루티딘(26-Lu), 3,4-루티딘(34-Lu), 3,5-루티딘(35-Lu) 등이지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 첨가제는, 예를 들어 이들 2-아미노피리딘, 4-메톡시피리딘, 4-에틸피리딘, N-메틸이미다졸, 2,4-루티딘, 2,5-루티딘, 2,6-루티딘, 3,4-루티딘 및 3,5-루티딘으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어진다. 또한, $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 을 갖는 피리딘류 또는 복소환 화합물의 구조를 분자 내에 갖는 화합물도, 상기한 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제와 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있는 것이 기대된다.
- [0023] 첨가제를 다공질 광 전극 및 대향 전극 중 적어도 한쪽의 표면(전해질층의 충전 후에는 다공질 광 전극 또는 대향 전극과 전해질층의 계면)에 흡착시키기 위해서는, 전해질층을 충전하기 전에, 다공질 광 전극 또는 대향 전극의 표면에, 첨가제 그 자체, 첨가제를 포함하는 유기 용매, 첨가제를 포함하는 전해액 등을 사용하여 첨가제를 접촉시키면 된다. 구체적으로는, 예를 들어 다공질 광 전극 또는 대향 전극을 첨가제를 포함하는 유기 용매에 침지시키거나, 첨가제를 포함하는 유기 용매를 다공질 광 전극 혹은 대향 전극의 표면에 스프레이 도포하거나 하면 된다.
- [0024] 전해질층은 전형적으로는 전해액으로 이루어지지만, 전해액에 실리카 미립자, 클레이, 카본 나노튜브 등의 나노구조체를 첨가함으로써 응고체화된 것이어도 좋다. 혹은, 전해질층은, 적절한 산화환원 전위를 갖고, 정공 수송이 가능한 고체 물질로 이루어지는 것이어도 좋다.
- [0025] 전해질층이 전해액으로 이루어지는 경우, 전해액의 용매의 분자량은 적합하게는 47.36 이상이다. 이러한 용매로서는, 예를 들어 3-메톡시프로피오니트릴(MPN), 메톡시아세토니트릴(MAN), 아세토니트릴(AN)과 발레로니트릴(VN) 등의 니트릴계 용매, 에틸렌카르보네이트나 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매, 술포란 등의 술포계 용매, γ -부티로락톤 등의 락톤계 용매 등 중 어느 1개, 혹은 이들 용매 중 어느 2개 이상의 혼합액 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 광전 변환 소자는, 전형적으로는, 다공질 광 전극에 광 증감 색소가 결합(혹은 흡착)된 색소 증감 광전 변환 소자다. 이 경우, 광전 변환 소자의 제조 방법은, 전형적으로는 다공질 광 전극에 광 증감 색소를 결합시키는 공정을 더 갖는다. 이 다공질 광 전극은, 반도체로 이루어지는 미립자에 의해 구성된다. 반도체는, 적합하게는, 산화티타늄(TiO₂), 특히 아나타제형의 TiO₂를 포함한다.
- [0027] 다공질 광 전극으로서, 소위 코어-셸 구조의 미립자에 의해 구성된 것을 사용해도 좋은데, 이 경우에는 광 증감 색소를 결합시키지 않아도 좋다. 이 다공질 광 전극으로서, 적합하게는 금속으로 이루어지는 코어와 이 코어를 둘러싸는 금속 산화물로 이루어지는 셸로 이루어지는 미립자에 의해 구성된 것이 사용된다. 이러한 다

광전 광 전극을 사용하면, 이 다공질 광 전극과 대향 전극 사이에 전해질층을 충전한 경우, 전해질층의 전해질이 금속/금속 산화물 미립자의 금속으로 이루어지는 코어와 접촉하는 일이 없는 점에서, 전해질에 의한 다공질 광 전극의 용해를 방지할 수 있다. 이로 인해, 금속/금속 산화물 미립자의 코어를 구성하는 금속으로서, 종래 사용이 곤란한, 표면 플라스몬 공명의 효과가 큰 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등을 사용할 수 있어, 광전 변환에 있어서 표면 플라스몬 공명의 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한, 전해질층의 전해질로서 요오드계의 전해질을 사용할 수 있다. 금속/금속 산화물 미립자의 코어를 구성하는 금속으로서, 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등을 사용할 수도 있다. 금속/금속 산화물 미립자의 셸을 구성하는 금속 산화물로서는 사용하는 전해질에 용해하지 않는 금속 산화물이 사용되며, 필요에 따라 선택된다. 이러한 금속 산화물로서는, 적합하게는 산화티타늄(TiO_2), 산화주석(SnO_2), 산화니오븀(Nb_2O_5) 및 산화아연(ZnO)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 금속 산화물이 사용되지만, 이들에 한정되지 않는다. 예를 들어, 산화텅스텐(WO_3), 티타늄산스트론튬(SrTiO_3) 등의 금속 산화물을 사용할 수도 있다. 미립자의 입경은 적절히 선택되지만, 적합하게는 1 내지 500nm이다. 또한, 미립자의 코어의 입경도 적절히 선택되지만, 적합하게는 1 내지 200nm이다.

[0028] 광전 변환 소자는, 가장 전형적으로는 태양 전지로서 구성된다. 단, 광전 변환 소자는, 태양 전지 이외의 다른, 예를 들어 광센서 등이어도 좋다.

[0029] 전자 기기는, 기본적으로는 어떠한 것이어도 좋고, 휴대형의 것과 거치형의 것의 양쪽을 포함하지만, 구체적인 예를 들면, 휴대 전화, 모바일 기기, 로봇, 퍼스널 컴퓨터, 차량 탑재 기기, 각종 가정 전기 제품 등이다. 이 경우, 광전 변환 소자는, 예를 들어 이들 전자 기기의 전원으로서 사용되는 태양 전지다.

[0030] 그런데, 종래, 색소 증감 태양 전지의 전해액의 용매로서는 아세토니트릴 등의 휘발성의 유기 용매가 사용되어 왔다. 그러나, 이 색소 증감 태양 전지에서는, 파손 등에 의해 전해액이 대기에 노출되면, 전해액의 증산이 일어나, 고장을 초래한다는 문제가 있었다. 이 문제를 해소하기 위해서, 최근, 전해액의 용매로서, 휘발성의 유기 용매 대신에 이온 액체라고 불리는 난휘발성의 용융염이 사용되게 되었다(예를 들어, 비특허문헌 2, 3 참조). 이 결과, 색소 증감 태양 전지에 있어서의 전해액의 휘발의 문제는 개선되고 있다. 그러나, 이온 액체는 종래 사용되고 있는 유기 용매보다 매우 높은 점성률을 갖기 때문에, 이 이온 액체를 사용한 색소 증감 태양 전지의 광전 변환 특성은, 종래의 색소 증감 태양 전지의 광전 변환 특성보다 떨어지는 것이 실정이다. 이로 인해, 전해액의 휘발을 억제할 수 있고, 게다가 우수한 광전 변환 특성을 얻을 수 있는 색소 증감 태양 전지가 요망된다. 따라서, 본 발명자들은, 이와 같은 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 행했다. 그 연구의 과정에 있어서, 본 발명자들은, 전해액의 용매로서 이온 액체를 사용한 경우에 광전 변환 특성이 열화되는 문제의 개선책을 모색하던 중에, 개선 효과는 얻지 못할 것이라는 예상 하에, 이온 액체를 휘발성의 유기 용매로 희석하는 시도를 행했다. 결과는 예상대로였다. 즉, 이온 액체를 휘발성의 유기 용매로 희석한 용매를 전해액에 사용한 경우에는, 전해액의 점성률이 저하함으로써 광전 변환 특성은 향상하지만, 유기 용매가 휘발해 버리는 문제는 여전히 남는다. 그러나, 상기한 검증을 진행시키기 위해, 다양한 유기 용매를 사용하여 이온 액체를 희석하는 시도를 거듭 행한 결과, 이온 액체와 유기 용매의 특정한 조합에서는, 광전 변환 특성을 열화시키지 않고 전해액의 휘발을 유효하게 억제할 수 있는 것을 발견했다. 이것은 예상 밖의 놀라운 결과이었다. 그리고, 이렇게 하여 예기치 않게 얻어진 지식에 기초하여 실험적 및 이론적 검토를 진행시킨 결과, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매를 전해액의 용매에 포함시키는 것이 유효하다는 결론에 이르렀다.

[0031] 여기서, 상기한 「이온 액체」는, 100℃에서 액체 상태를 나타내는 염(융점 혹은 유리 전이 온도가 100℃ 이상에서도, 과냉각에 의해 실온에서 액체 상태로 되는 것도 포함한다) 이외에, 이외의 염에서도, 용매를 첨가함으로써 1개 이상의 상을 형성하고, 액체 상태로 되는 염도 포함한다. 이온 액체는, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체인 한, 기본적으로는 어떠한 것이어도 좋고, 유기 용매는, 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 한, 기본적으로는 어떠한 것이어도 좋다. 이온 액체는, 전형적으로는 그 양이온이 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 것이다. 이 이온 액체는, 적합하게는 4급 질소 원자를 갖는 방향족 아민 양이온으로 이루어지고, 방향족 중에 수소 원자를 갖는 유기 양이온과, $76\text{\AA}^3$ 이상의 반데발스(van der Waals) 체적을 갖는 음이온(유기 음이온뿐만 아니라, 예를 들어 AlCl_4^- 나 FeCl_4^- 등의 무기 음이온도 포함한다)으로 이루어지지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 용매 중의 이온 액체의 함유량은 필요에 따라 선택되지만, 적합하게는 이온 액체와 유기 용매로 이루어지는 용매에 이온 액체가 15중량% 이상 100중량% 미만 포함된다. 유기 용매의 전자쌍 공여성의 관능기는, 적합하게는 에테르기 또는 아미노기이지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 상술한 바와 같이, 전해액의 용매가, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매를 포함함으로써, 다음과 같은 효과가 얻어진다. 즉, 전해액의 용매 중에 있어서, 이온 액체의 전자쌍 수용성의 관능기와 유기 용매의 전자쌍 공여성의 관능기 사이에 수소 결합이 형성된다. 이 수소 결합을 통하여 이온 액체의 분자와 유기 용매의 분자가 결합되기 때문에, 유기 용매 단체를 사용한 경우에 비하여, 유기 용매, 따라서 전해액의 휘발을 억제할 수 있다. 또한, 전해액의 용매는 이온 액체 외에 유기 용매를 포함하기 때문에, 용매로서 이온 액체만을 사용한 경우에 비하여 전해액의 점성률을 낮게 할 수 있어, 광전 변환 특성의 열화를 방지할 수 있다. 이로 인해, 전해액의 휘발을 억제할 수 있고, 게다가 우수한 광전 변환 특성을 얻을 수 있는 광전 변환 소자를 실현할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 의하면, 전해질층에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 첨가하고/하거나 다공질 광 전극 및 대향 전극 중 적어도 한쪽의 전해질층에 면하는 표면에 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 흡착시킴으로써, 전해질층의 첨가제의 선택의 폭이 크고, 게다가 첨가제로서 4-tert-부틸피리딘을 사용한 경우보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 광전 변환 소자를 얻을 수 있다. 그리고, 이 우수한 광전 변환 소자를 사용함으로써, 고성능의 전자 기기 등을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은, 본 발명의 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자를 도시하는 단면도다.
 도 2는, 본 발명의 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자의 동작 원리를 설명하기 위한 개략선도다.
 도 3은, Z907의 화학식을 표시하는 개략선도다.
 도 4는, Z907을 단독으로 다공질 광 전극에 결합시킨 색소 증감 광전 변환 소자의 IPCE 스펙트럼의 측정 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 5는, 색소 A의 화학식을 표시하는 개략선도다.
 도 6은, 색소 A를 단독으로 다공질 광 전극에 결합시킨 색소 증감 광전 변환 소자의 IPCE 스펙트럼의 측정 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 7은, 다양한 첨가제의 pK_a 와 이 첨가제를 전해액에 첨가한 색소 증감 광전 변환 소자의 광전 변환 효율의 관계를 도시하는 개략선도다.
 도 8은, 전해액에 첨가되는 다양한 첨가제의 pK_a 와 그 첨가제를 전해액에 첨가한 색소 증감 광전 변환 소자의 내부 저항의 관계를 도시하는 개략선도다.
 도 9는, 첨가제 효과의 전해액의 용매종 의존성을 도시하는 개략선도다.
 도 10은, 다양한 용매의 TG-DTA 측정의 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 11은, 다양한 용매의 TG-DTA 측정의 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 12는, 다양한 용매의 TG-DTA 측정의 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 13은, 다양한 용매의 TG-DTA 측정의 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 14는, EMImTCB와 triglyme의 혼합 용매 중의 EMImTCB의 함유량과 증발 속도 저하율의 관계를 측정한 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 15는, 다양한 이온 액체의 음이온의 반데발스 체적과 증발 속도 저하율의 관계를 측정한 결과를 도시하는 개략선도다.
 도 16은, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매 사이에 수소 결합이 형성되는 모습을 도시하는 개략선도다.
 도 17은, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 복수 갖는 유기 용매 사이에 복수의 수소 결합이 형성되는 모습을 도시하는 개략선도다.

도 18은, 본 발명의 제3 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자를 도시하는 단면도다.

도 19는, 본 발명의 제3 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자에 있어서 다공질 광 전극을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자의 구성을 도시하는 단면도다.

도 20은, 본 발명의 제4 실시 형태에 의한 광전 변환 소자를 도시하는 단면도다.

도 21은, Z991의 화학식을 표시하는 개략선도다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 발명을 실시하기 위한 형태(이하 「실시 형태」로 한다)에 대하여 설명한다. 또한, 설명은 이하의 순서로 행한다.

[0036] 1. 제1 실시 형태(색소 증감 광전 변환 소자 및 그 제조 방법)

[0037] 2. 제2 실시 형태(색소 증감 광전 변환 소자 및 그 제조 방법)

[0038] 3. 제3 실시 형태(색소 증감 광전 변환 소자 및 그 제조 방법)

[0039] 4. 제4 실시 형태(광전 변환 소자 및 그 제조 방법)

[0040] 5. 제5 실시 형태(색소 증감 광전 변환 소자 및 그 제조 방법)

[0041] <1. 제1 실시 형태>

[0042] [색소 증감 광전 변환 소자]

[0043] 도 1은 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자를 도시하는 주요부 단면도다.

[0044] 도 1에 도시한 바와 같이, 이 색소 증감 광전 변환 소자에 있어서는, 투명 기관(1)의 일주면에 투명 전극(2)이 형성되고, 이 투명 전극(2) 상에 다공질 광 전극(3)이 형성되어 있다. 이 다공질 광 전극(3)에는 1종 또는 복수종의 광 증감 색소(도시하지 않음)가 결합되어 있다. 한편, 대향 기관(4)의 일주면에 투명 도전층(5)이 형성되고, 이 투명 도전층(5) 상에 대향 전극(6)이 형성되어 있다. 그리고, 투명 기관(1) 상의 다공질 광 전극(3)과 대향 기관(4) 상의 대향 전극(6) 사이에 전해액으로 이루어지는 전해질층(7)이 충전되고, 이들 투명 기관(1) 및 대향 기관(4)의 외주부가 밀봉재(도시하지 않음)로 밀봉되어 있다.

[0045] 다공질 광 전극(3)으로서는, 전형적으로는, 반도체 미립자를 소결시킨 다공질 반도체층이 사용된다. 광 증감 색소는 이 반도체 미립자의 표면에 흡착되어 있다. 반도체 미립자의 재료로서는, 실리콘으로 대표되는 원소 반도체, 화합물 반도체, 페로브스카이트 구조를 갖는 반도체 등을 사용할 수 있다. 이들 반도체는, 광 여기 하에서 전도대 전자가 캐리어가 되고, 애노드 전류를 발생하는 n형 반도체인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화니오븀(Nb_2O_5), 티타늄산스트론튬(SrTiO_3), 산화주석(SnO_2) 등의 반도체가 사용된다. 이들 반도체 중에서도, TiO_2 , 특히 아나타제형의 TiO_2 를 사용하는 것이 바람직하다. 단, 반도체의 종류는 이들에 한정되는 것은 아니고, 필요에 따라, 2종류 이상의 반도체를 혼합 또는 복합화하여 사용할 수 있다. 또한, 반도체 미립자의 형태는 입상, 튜브 형상, 막대 형상 등 중 어느 것이어도 좋다.

[0046] 상기한 반도체 미립자의 입경에 특별히 제한은 없지만, 1차 입자의 평균 입경으로 1 내지 200nm가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 100nm이다. 또한, 반도체 미립자보다 큰 크기의 입자를 혼합하고, 이 입자에 의해 입사광을 산란시켜, 양자 수율을 향상시키는 것도 가능하다. 이 경우, 별도 혼합하는 입자의 평균 크기는 20 내지 500nm인 것이 바람직하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 다공질 광 전극(3)은, 가능한 한 많은 광 증감 색소를 결합시킬 수 있도록, 반도체 미립자로 이루어지는 다공질 반도체층의 내부의 구멍에 면하는 미립자 표면도 포함한 실제 표면적이 큰 것이 바람직하다. 이로 인해, 다공질 광 전극(3)을 투명 전극(2) 상에 형성한 상태에서의 실제 표면적은, 다공질 광 전극(3)의 외측 표면의 면적(투영 면적)에 대하여 10배 이상인 것이 바람직하고, 100배 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 비에 특별히 상한은 없지만, 통상 1000배 정도다.

[0048] 일반적으로, 다공질 광 전극(3)의 두께가 증가하고, 단위 투영 면적당 포함되는 반도체 미립자의 수가 증가할수록, 실제 표면적이 증가하고, 단위 투영 면적에 유지할 수 있는 광 증감 색소의 양이 증가하기 때문에, 광흡수

율이 높아진다. 한편, 다공질 광 전극(3)의 두께가 증가하면, 광 증감 색소로부터 다공질 광 전극(3)으로 이행한 전자가 투명 전극(2)에 도달할 때까지에 확산되는 거리가 증가하기 때문에, 다공질 광 전극(3) 내에서의 전하 재결합에 의한 전자의 손실도 커진다. 따라서, 다공질 광 전극(3)에는 바람직한 두께가 존재하지만, 이 두께는 일반적으로는 0.1 내지 100 μm 이며, 1 내지 50 μm 인 것이 보다 바람직하고, 3 내지 30 μm 인 것이 특히 바람직하다.

[0049] 전해질층(7)을 구성하는 전해액으로서, 산화환원계(산화환원쌍)를 포함하는 용액을 들 수 있다. 산화환원계로서는, 적절한 산화환원 전위를 갖는 물질이면, 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 산화환원계로서는, 예를 들어 요오드(I_2)와 금속 또는 유기물의 요오드화물염의 조합이나, 브롬(Br_2)과 금속 또는 유기물의 브롬화물염의 조합 등이 사용된다. 금속염을 구성하는 양이온은, 예를 들어 리튬(Li^+), 나트륨(Na^+), 칼륨(K^+), 세슘(Cs^+), 마그네슘(Mg^{2+}), 칼슘(Ca^{2+}) 등이다. 또한, 유기물염을 구성하는 양이온으로서, 테트라알킬암모늄 이온류, 피리디늄 이온류, 이미다졸륨 이온류 등의 4급 암모늄 이온이 적합한 것이며, 이들을 단독, 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0050] 전해질층(7)을 구성하는 전해액으로서, 상기 외에, 코발트, 철, 구리, 니켈, 백금 등의 전이 금속으로 이루어지는 유기 금속 착체의 산화체·환원체의 조합, 폴리황화나트륨, 알킬티올과 알킬디설파이드의 조합 등의 황 화합물, 비올로젠 색소, 히드로퀴논과 퀴논의 조합 등을 사용할 수도 있다.

[0051] 전해질층(7)의 전해질로서는, 상기한 것 중에서도 특히, 요오드(I_2)와, 요오드화리튬(LiI), 요오드화나트륨(NaI), 이미다졸륨요오드화물 등의 4급 암모늄화합물을 조합한 전해질이 바람직하다. 전해질염의 농도는 용매에 대하여 0.05M 내지 10M이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.2M 내지 3M이다. 요오드(I_2) 또는 브롬(Br_2)의 농도는 0.0005M 내지 1M이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.001 내지 0.5M이다.

[0052] 이 경우, 전해질층(7)을 구성하는 전해액에는 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 의 첨가제가 첨가된다. 이러한 첨가제는, 피리딘계 첨가제나 복소환을 갖는 첨가제 등이다. 피리딘계 첨가제의 구체적인 예를 들면, 2-NH₂-Py, 4-MeO-Py, 4-Et-Py 등이다. 복소환을 갖는 첨가제의 구체적인 예를 들면, MIm, 24-Lu, 25-Lu, 26-Lu, 34-Lu, 35-Lu 등이다.

[0053] 또한, 전해질층(7)을 구성하는 전해액의 용매로서는, 분자량이 47.36 이상인 용매가 사용된다. 이러한 용매는, 예를 들어 3-메톡시프로피오니트릴(MPN), 메톡시아세토니트릴(MAN), 아세토니트릴(AN)과 발레로니트릴(VN)의 혼합액 등이다.

[0054] 투명 기관(1)은, 광이 투과하기 쉬운 재질과 형상의 것이면 특별히 한정되는 것이 아니라, 다양한 기관 재료를 사용할 수 있지만, 특히 가시광의 투과율이 높은 기관 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 색소 증감 광전 변환 소자에 외부로부터 침입하고자 하는 수분이나 가스를 저지하는 차단 성능이 높고, 또한, 내용제성이나 내후성이 우수한 재료가 바람직하다. 구체적으로는, 투명 기관(1)의 재료로서는, 석영이나 유리 등의 투명 무기 재료나, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리불화비닐리덴, 아세틸셀룰로오스, 브롬화페녹시, 아라미드류, 폴리이미드류, 폴리스티렌류, 폴리아릴레이트류, 폴리술폰류, 폴리올레핀류 등의 투명 플라스틱을 들 수 있다. 투명 기관(1)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 광의 투과율이나, 광전 변환 소자 내외를 차단하는 성능을 감안하여, 적절히 선택할 수 있다.

[0055] 투명 기관(1) 상에 형성되는 투명 전극(2)은, 시트 저항이 작을수록 바람직하고, 구체적으로는 500 $\Omega/\square$ 이하인 것이 바람직하고, 100 $\Omega/\square$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 투명 전극(2)을 형성하는 재료로서는 공지의 재료를 사용할 수 있고, 필요에 따라 선택된다. 이 투명 전극(2)을 형성하는 재료는, 구체적으로는 인듐-주석 복합 산화물(ITO), 불소가 도핑된 산화주석(IV)SnO₂(FTO), 산화주석(IV)SnO₂, 산화아연(II)ZnO, 인듐-아연 복합 산화물(IZO) 등을 들 수 있다. 단, 투명 전극(2)을 형성하는 재료는, 이들에 한정되는 것은 아니고, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0056] 다공질 광 전극(3)에 결합시키는 광 증감 색소는, 증감 작용을 나타내는 것이면 특별히 제한은 없고, 유기 금속 착체, 유기 색소, 금속·반도체 나노 입자 등을 사용할 수 있지만, 이 다공질 광 전극(3)의 표면에 흡착되는 산관능기를 갖는 것이 바람직하다. 광 증감 색소는, 일반적으로는 카르복시기, 인산기 등을 갖는 것이 바람직하고, 이 중에서도 특히 카르복시기를 갖는 것이 바람직하다. 광 증감 색소의 구체적인 예를 들면, 예를 들어 로

다민 B, 로즈 벤갈, 예오신, 에리트로신 등의 크산텐계 색소, 멜로시아닌, 퀴노시아닌, 크립토시아닌 등의 시아닌계 색소, 페노사프라닌, 카프리블루, 치오신, 메틸렌 블루 등의 염기성 염료, 클로로필, 아연포르피린, 마그네슘포르피린 등의 포르피린계 화합물을 들 수 있고, 그 밖의 것으로서는 아조 색소, 프탈로시아닌 화합물, 쿠마린계 화합물, 피리딘 착화합물, 안트라퀴논계 색소, 다환 퀴논계 색소, 트리페닐메탄계 색소, 인돌린계 색소, 페틸렌계 색소, 폴리티오펜 등의 π 공액계 고분자나 그 단량체의 2 내지 20량체, CdS, CdSe 등의 양자 도트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 리간드(배위자)가 피리딘환 또는 이미다졸륨환을 포함하고, Ru, Os, Ir, Pt, Co, Fe 및 Cu로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 금속의 착체의 색소는 양자 수율이 높아 바람직하다. 특히, 시스-비스(이소티오시아네이트)-N,N-비스(2,2'-디피리딜-4,4'-디카르복실산)-루테늄(II) 또는 트리스(이소티오시아네이트)-루테늄(II)-2,2':6',2"-터-피리딘-4,4',4"-트리카르복실산을 기본 골격으로 하는 색소 분자는 흡수 파장 영역이 넓어 바람직하다. 단, 광 증감 색소는, 이들에 한정되는 것은 아니다. 광 증감 색소로서는, 전형적으로는 이들 중 1종류의 것을 사용하지만, 2종류 이상의 광 증감 색소를 혼합하여 사용해도 좋다. 2종류 이상의 광 증감 색소를 혼합하여 사용하는 경우, 광 증감 색소는, 적합하게는 다공질 광 전극에 유지된, MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)를 일으키는 성질을 갖는 무기 착체 색소와, 이 다공질 광 전극(3)에 유지된, 분자 내 CT(Charge Transfer)의 성질을 갖는 유기 분자 색소를 갖는다. 이 경우, 무기 착체 색소와 유기 분자 색소는, 다공질 광 전극에 서로 다른 입체 배좌로 흡착한다. 무기 착체 색소는, 적합하게는, 다공질 광 전극(3)에 결합하는 관능기로서 카르복실기 또는 포스포노기를 갖는다. 또한, 유기 분자 색소는, 적합하게는 동일 탄소에, 다공질 광 전극(3)에 결합하는 관능기로서 카르복실기 또는 포스포노기와 시아노기, 아미노기, 티올기 또는 티온기를 갖는다. 무기 착체 색소는, 예를 들어 폴리피리딘 착체, 유기 분자 색소는, 예를 들어 전자 공여성의 기와 전자 수용성의 기를 겸비하고, 분자 내 CT의 성질을 갖는 방향족 다환 공액계 분자다.

[0057] 광 증감 색소의 다공질 광 전극(3)으로의 흡착 방법에 특별히 제한은 없지만, 상기한 광 증감 색소를, 예를 들어 알코올류, 니트릴류, 니트로메탄, 할로젠화탄화수소, 에테르류, 디메틸술폭시드, 아미드류, N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸이미다졸리딘, 3-메틸옥사졸리딘, 에스테르류, 탄산에스테르류, 케톤류, 탄화수소, 물 등의 용매에 용해시켜, 이것에 다공질 광 전극(3)을 침지하거나, 광 증감 색소를 포함하는 용액을 다공질 광 전극(3) 상에 도포하거나 할 수 있다. 또한, 광 증감 색소의 분자끼리의 회합을 저감시킬 목적으로 테옥시콜산 등을 첨가해도 좋다. 필요에 따라 자외선 흡수제를 병용할 수도 있다.

[0058] 다공질 광 전극(3)에 광 증감 색소를 흡착시킨 후에, 과잉으로 흡착된 광 증감 색소의 제거를 촉진할 목적으로, 아민류를 사용하여 다공질 광 전극(3)의 표면을 처리해도 좋다. 아민류의 예로서는 피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 폴리비닐피리딘 등을 들 수 있고, 이들 액체의 경우에는 그대로 사용해도 좋고, 유기 용매에 용해하여 사용해도 좋다.

[0059] 대향 전극(6)의 재료로서는, 도전성 물질이면 임의의 것을 사용할 수 있지만, 절연성 재료의 전해질층(7)에 면하고 있는 측에 도전층이 형성되어 있으면, 이것도 사용하는 것이 가능하다. 대향 전극(6)의 재료로서는, 전기화학적으로 안정된 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 백금, 금, 카본, 도전성 중합체 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0060] 또한, 대향 전극(6)에서의 환원 반응에 대한 촉매 작용을 향상시키기 위해, 전해질층(7)에 접하고 있는 대향 전극(6)의 표면은, 미세 구조가 형성되고, 실제 표면적이 증대하도록 형성되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 대향 전극(6)의 표면은, 백금이면 백금흑의 상태로, 카본이면 다공질 카본의 상태로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 백금흑은, 백금의 양극 산화법이나 염화백금산 처리 등에 의해, 또한 다공질 카본은, 카본 미립자의 소결이나 유기 중합체의 소성 등의 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0061] 대향 전극(6)은 대향 기관(4)의 일주면에 형성된 투명 도전층(5) 상에 형성되어 있으나, 이것에 한정되는 것은 아니다. 대향 기관(4)의 재료로서는, 불투명한 유리, 플라스틱, 세라믹, 금속 등을 사용해도 좋고, 투명 재료, 예를 들어 투명한 유리나 플라스틱 등을 사용해도 좋다. 투명 도전층(5)으로서는, 투명 전극(2)과 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다.

[0062] 밀봉재의 재료로서는, 내광성, 절연성, 방습성 등을 구비한 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 밀봉재의 재료의 구체적인 예를 들면, 에폭시 수지, 자외선 경화 수지, 아크릴 수지, 폴리이소부틸렌 수지, EVA(에틸렌비닐아세테이트), 아이오노머 수지, 세라믹, 각종 열 융착 필름 등이다.

[0063] 또한, 전해액을 주입할 경우, 주입구가 필요하나, 다공질 광 전극(3) 및 이것에 대향하는 부분의 대향 전극(6) 상이 아니면 주입구의 장소는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 전해액의 주입 방법에 특별히 제한은 없지만, 외

주가 미리 밀봉되고, 용액의 주입구를 형성한 광전 변환 소자의 내부에 감압 하에서 주액을 행하는 방법이 바람직하다. 이 경우, 주입구에 용액을 몇방울 흘려, 모세관 현상에 의해 주액하는 방법이 간편하다. 또한, 필요에 따라 감압 혹은 가열 하에서 주액의 조작을 행할 수도 있다. 완전히 용액이 주입된 후, 주입구에 남은 용액을 제거하고, 주입구를 밀봉한다. 이 밀봉 방법에도 특별히 제한은 없지만, 필요하면 유리판이나 플라스틱 기판을 밀봉제로 부착하여 밀봉할 수도 있다. 또한, 이 방법 이외에도, 액정 패널의 액정 적하 주입(ODF; One Drop Filling) 공정과 같이, 전해액을 기판 상에 적하하고 감압 하에서 집합하여 밀봉할 수도 있다. 밀봉을 행한 후, 전해액을 다공질 광 전극(3)에 충분히 함침시키기 위해, 필요에 따라 가열, 가압의 조작을 행하는 것도 가능하다.

[0064] [색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법]

[0065] 이어서, 이 색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0066] 우선, 투명 기관(1)의 일주면에 스퍼터링법 등에 의해 투명 도전층을 형성하여 투명 전극(2)을 형성한다.

[0067] 이어서, 투명 전극(2) 상에 다공질 광 전극(3)을 형성한다. 이 다공질 광 전극(3)의 형성 방법에 특별히 제한은 없지만, 물성, 편리성, 제조 비용 등을 고려한 경우, 습식 제막법을 사용하는 것이 바람직하다. 습식 제막법에서는, 반도체 미립자의 분말 혹은 졸을 물 등의 용매에 균일하게 분산시킨 페이스트 상태의 분산액을 제조하고, 이 분산액을 투명 기관(1)의 투명 전극(2) 상에 도포 또는 인쇄하는 방법이 바람직하다. 분산액의 도포 방법 또는 인쇄 방법에 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 도포 방법으로서, 예를 들어, 침지법, 스프레이법, 와이어 바법, 스핀 코트법, 롤러 코트법, 블레이드 코트법, 그라비아 코트법 등을 사용할 수 있다. 또한, 인쇄 방법으로서, 철판 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 요판 인쇄법, 고무판 인쇄법, 스크린 인쇄법 등을 사용할 수 있다.

[0068] 반도체 미립자의 재료로서 아나타제형 TiO_2 를 사용하는 경우, 이 아나타제형 TiO_2 는, 분말 상태, 졸 상태 또는 슬러리 형상의 시판품을 사용해도 좋고, 산화티타늄알콕시드를 가수분해하는 등의 공지된 방법에 의해 소정의 입경의 것을 형성해도 좋다. 시판되고 있는 분말을 사용할 때에는 입자의 2차 응집을 해소하는 것이 바람직하고, 페이스트 상태 분산액의 제조 시에, 유발이나 볼 밀 등을 사용하여 입자의 분쇄를 행하는 것이 바람직하다. 이때, 2차 응집이 해소된 입자가 다시 응집하는 것을 방지하기 위해, 아세틸아세톤, 염산, 질산, 계면 활성제, 킬레이트제 등을 페이스트 상태 분산액에 첨가할 수 있다. 또한, 페이스트 상태 분산액의 점성을 증가하기 위해, 폴리에틸렌옥사이드나 폴리비닐알코올 등의 고분자, 혹은 셀룰로오스계의 증점제 등의 각종 증점제를 페이스트 상태 분산액에 첨가할 수도 있다.

[0069] 다공질 광 전극(3)은, 반도체 미립자를 투명 전극(2) 상에 도포 또는 인쇄한 후에, 반도체 미립자끼리를 전기적으로 접촉하고, 다공질 광 전극(3)의 기계적 강도를 향상시켜, 투명 전극(2)과의 밀착성을 향상시키기 때문에, 소성하는 것이 바람직하다. 소성 온도의 범위에 특별히 제한은 없지만, 온도를 지나치게 올리면, 투명 전극(2)의 전기 저항이 높아지고, 나아가 투명 전극(2)이 용융되기도 하기 때문에, 통상은 40 내지 700℃가 바람직하고, 40 내지 650℃가 보다 바람직하다. 또한, 소성 시간에도 특별히 제한은 없지만, 통상은 10분 내지 10시간 정도다.

[0070] 소성 후, 반도체 미립자의 표면적을 증가시키거나, 반도체 미립자간의 네킹을 높이거나 할 목적으로, 예를 들어 산화티타늄 수용액이나 직경 10nm 이하의 산화티타늄 초미립자 졸에 의한 딥 처리를 행해도 좋다. 투명 전극(2)을 지지하는 투명 기관(1)으로서 플라스틱 기판을 사용하는 경우에는 결합제를 포함하는 페이스트 상태 분산액을 사용하여 투명 전극(2) 상에 다공질 광 전극(3)을 제막하고, 가열 프레스에 의해 투명 전극(2)에 압착하는 것도 가능하다.

[0071] 이어서, 다공질 광 전극(3)이 형성된 투명 기관(1)을, 광 증감 색소를 소정의 용매에 용해한 용액 중에 침지시킴으로써, 다공질 광 전극(3)에 광 증감 색소를 결합시킨다.

[0072] 한편, 대향 기관(4) 상에 스퍼터링법 등에 의해 투명 도전층(5) 및 대향 전극(6)을 순차 형성한다.

[0073] 이어서, 투명 기관(1)과 대향 기관(4)을 다공질 광 전극(3)과 대향 전극(6)이 소정의 간격, 예를 들어 1 내지 100 μm , 바람직하게는 1 내지 50 μm 의 간격을 두고 서로 대향하도록 배치한다. 그리고, 투명 기관(1) 및 대향 기관(4)의 외주부에 밀봉재(도시하지 않음)를 형성하여 전해질층(7)이 봉입되는 공간을 만들고, 이 공간에, 예를 들어 투명 기관(1)에 미리 형성된 주액구(도시하지 않음)로부터 상기한 첨가제가 첨가된 전해액을 주입하고, 전해질층(7)을 형성한다. 그 후, 이 주액구를 막는다.

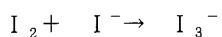
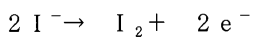
- [0074] 이상에 의해, 목적으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자가 제조된다.
- [0075] [색소 증감 광전 변환 소자의 동작]
- [0076] 이어서, 이 색소 증감 광전 변환 소자의 동작에 대하여 설명한다.
- [0077] 이 색소 증감 광전 변환 소자는, 광이 입사하면, 대향 전극(6)을 정극, 투명 전극(2)을 부극으로 하는 전지로서 동작한다. 그 원리는 다음과 같다. 또한, 여기에서는, 투명 전극(2)의 재료로서 FTO를 사용하고, 다공질 광 전극(3)의 재료로서 TiO_2 를 사용하고, 산화환원쌍으로서 I^-/I_3^- 의 산화환원종을 사용하는 것을 상정하고 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 다공질 광 전극(3)에 1종류의 광 증감 색소가 결합되어 있는 것을 상정한다.
- [0078] 투명 기판(1) 및 투명 전극(2)을 투과하여, 다공질 광 전극(3)에 입사한 광자를 다공질 광 전극(3)에 결합된 광 증감 색소가 흡수하면, 이 광 증감 색소 중의 전자가 기저 상태(HOMO)로부터 여기 상태(LUMO)로 여기된다. 이렇게 하여 여기된 전자는, 광 증감 색소와 다공질 광 전극(3) 사이의 전기적 결합을 통하여, 다공질 광 전극(3)을 구성하는 TiO_2 의 전도대에 인출되어, 다공질 광 전극(3)을 통하여 투명 전극(2)에 도달한다.
- [0079] 한편, 전자를 상실한 광 증감 색소는, 전해질층(7) 중의 환원제, 예를 들어 I^- 로부터 하기의 반응에 의해 전자를 수취하여, 전해질층(7) 중에 산화제, 예를 들어 I_3^- (I_2 과 I^- 의 결합체)를 생성한다.
- $$2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$$
- $$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$$
- [0080]
- [0081] 이렇게 하여 생성된 산화제는 확산에 의해 대향 전극(6)에 도달하고, 상기한 반응의 역반응에 의해 대향 전극(6)으로부터 전자를 수취하여, 원래의 환원제로 환원된다.
- $$\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$$
- $$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$$
- [0082]
- [0083] 투명 전극(2)으로부터 외부 회로에 송출된 전자는, 외부 회로에서 전기적 작업을 한 후, 대향 전극(6)으로 복귀된다. 이와 같이 하여, 광 증감 색소에도 전해질층(7)에도 아무 변화도 남기지 않고, 광 에너지가 전기 에너지로 변환된다.
- [0084] 이어서, 다공질 광 전극(3)에 2종류의 광 증감 색소를 결합시킨 색소 증감 광전 변환 소자의 동작에 대하여 설명한다. 여기에서는, 일례로서 다공질 광 전극(3)에 Z907 및 색소 A를 결합시키는 것을 상정하고 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 색소 A는 2-시아노-3-[4-[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]-1,2,3,3a,4,8b-헥사히드로시클로헥트[b]인돌-7-일]-2-프로페논산이다. 도 2는 이 색소 증감 광전 변환 소자의 동작 원리를 설명하기 위한 에너지도다. 이 색소 증감 광전 변환 소자는, 광이 입사하면, 대향 전극(6)을 정극, 투명 전극(2)을 부극으로 하는 전지로서 동작한다. 그 원리는 다음과 같다. 또한, 여기에서는, 투명 전극(2)의 재료로서 FTO를 사용하고, 다공질 광 전극(3)의 재료로서 TiO_2 를 사용하고, 산화환원쌍으로서 I^-/I_3^- 의 산화환원종을 사용하는 것을 상정하고 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한,
- [0085] 도 3에 Z907의 화학식을 나타내고, 도 4에 Z907을 단독으로 다공질 광 전극(3)의 표면에 흡착시켰을 때의 IPCE(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) 스펙트럼의 측정 결과를 나타낸다. 또한, 도 5에 색소 A의 화학식을 나타내고, 도 6에 색소 A를 단독으로 다공질 광 전극(3)의 표면에 흡착시켰을 때의 IPCE 스펙트럼의 측정 결과를 나타낸다. 도 4 및 도 6에 도시한 바와 같이, Z907은 광범위한 파장의 광을 흡수할 수 있지만, 단파장 영역에 흡광도가 부족한 영역이 있어, 이 단파장 영역에서는, 이 단파장 영역에서 큰 흡광도를 갖는 색소 A가 광흡수를 보조하는 관계에 있다. 즉, 색소 A는, 단파장 영역에서는 큰 흡광도를 갖는 광 증감 색소로서 작용하고 있다.
- [0086] 도 3에 도시한 바와 같이, Z907은, 다공질 광 전극(3)과 강하게 결합되는 관능기로서 카르복시기($-\text{COOH}$)를 갖고, 이 카르복시기가 다공질 광 전극(3)과 결합되어 있다. 이에 반하여, 도 5에 도시한 바와 같이, 색소 A는, 다공질 광 전극(3)과 강하게 결합되는 관능기인 카르복시기($-\text{COOH}$)와 다공질 광 전극(3)과 약하게 결합되

는 관능기인 시아노기(-CN)가 동일 탄소에 결합되어 있다. 그리고, 색소 A는, 동일 탄소에 결합된 이들 카르복시기 및 시아노기가 다공질 광 전극(3)과 결합되어 있다. 즉, 색소 A는, 동일 탄소에 결합되어 있는 카르복시기와 시아노기에 의해 다공질 광 전극(3)에 흡착되고, 카르복시기에 의해서만 다공질 광 전극(3)에 흡착되는 Z907과는 다른 입체 배치로 다공질 광 전극(3)에 흡착된다. 여기서, 만약 가령, 색소 A의 동일 탄소에 결합된 복수개의 관능기가, 모두 다공질 광 전극(3)에 강하게 결합되는 관능기이면, 다공질 광 전극(3)에 흡착된 이 색소 A의 입체 배치는 자유도가 적어져, 동일 탄소에 결합된 복수개의 관능기가 존재하는 효과가 발현하기 어려워진다. 이에 대해, 색소 A에서는, 다공질 광 전극(3)에 약하게 결합되는 시아노기가 보조적으로 기능하고, 게다가, 강하게 결합되는 카르복시기의, 다공질 광 전극(3)에 대한 결합을 방해하는 일이 없다. 이 결과, 색소 A에서는, 카르복시기 및 시아노기가 동일 탄소에 결합되어 있는 효과가 효과적으로 발현한다. 즉, 색소 A와 Z907은, 다공질 광 전극(3)의 표면 상에서 서로 인접하고 있어도, 강한 상호 작용을 서로 미치게 하지 않아 공존할 수 있기 때문에, 서로의 광전 변환 성능을 손상시키는 일이 없다. 한편, 색소 A는, 동일한 다공질 광 전극(3)의 표면에 결합된 Z907 사이에 효과적으로 개재하여, Z907의 회합을 억제하여, Z907 사이에서의 불필요한 전자 이동을 방지한다. 이로 인해, 광을 흡수한 Z907으로부터는, 여기된 전자가 불필요하게 Z907 사이에서 이동하지 않고, 효율적으로 다공질 광 전극(3)에 추출되기 때문에, Z907의 광전 변환 효율이 향상된다. 또한, 광을 흡수한 색소 A의 여기 전자는, 강하게 결합되는 카르복시기로부터 다공질 광 전극(3)에 추출되기 때문에, 다공질 광 전극(3)으로의 전하 이동이 효율적으로 행해진다.

[0087] 투명 기관(1), 투명 전극(2) 및 다공질 광 전극(3)을 투과해 온 광자를 다공질 광 전극(3)에 결합된 광 증감 색소, 즉 Z907 및 색소 A가 흡수하면, 이들 Z907 및 색소 A 중의 전자가 기저 상태(HOMO)로부터 여기 상태(LUMO)로 여기된다. 이때, 광 증감 색소가 Z907 및 색소 A로 이루어지기 때문에, 광 증감 색소가 단일 색소로 이루어지는 색소 증감 광전 변환 소자에 비하여, 보다 넓은 파장 영역의 광을 보다 높은 광흡수율로 흡수할 수 있다.

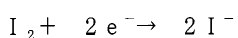
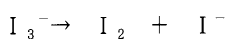
[0088] 여기 상태의 전자는, 광 증감 색소, 즉 Z907 및 색소 A와 다공질 광 전극(3) 사이의 전기적 결합을 통하여, 다공질 광 전극(3)의 전도대에 인출되어, 다공질 광 전극(3)을 통하여 투명 전극(2)에 도달한다. 이때, Z907 및 색소 A의 최소 여기 에너지, 바꾸어 말하면 HOMO-LUMO 갭이 서로 충분히 상이하고, 게다가 이들 Z907 및 색소 A는 다공질 광 전극(3)에 다른 입체 배치로 결합되기 때문에, 이들 Z907 및 색소 A의 사이에서 불필요한 전자 이동이 일어나기 어렵다. 이로 인해, 이들 Z907 및 색소 A는 서로의 양자 수율을 저하시키는 일이 없어, 이들 Z907 및 색소 A에 의한 광전 변환 기능이 발현하여, 전류의 발생량이 크게 향상된다. 또한, 이 계에서는, 색소 A의 여기 상태의 전자가 다공질 광 전극(3)의 전도대에 인출되는 경로가 2종류 존재한다. 하나는, 색소 A의 여기 상태에서부터 직접 다공질 광 전극(3)의 전도대에 인출되는 직접 경로 P₁이다. 또 하나는, 색소 A의 여기 상태의 전자가, 우선, 에너지 준위가 낮은 Z907의 여기 상태로 인출되고, 그 후, Z907의 여기 상태에서부터 다공질 광 전극(3)의 전도대에 인출되는 간접 경로 P₂이다. 이 간접 경로 P₂의 기여에 의해, 색소 A 외에 Z907이 공존하는 계에서는 색소 A의 광전 변환 효율이 향상된다.

[0089] 한편, 전자를 상실한 Z907 및 색소 A는, 전해질층(7) 중의 환원제, 예를 들어 I⁻로부터 하기의 반응에 의해 전자를 수취하여, 전해질층(7) 중에 산화제, 예를 들어 I₃⁻(I₂과 I⁻의 결합체)를 생성한다.



[0090]

[0091] 이렇게 하여 생성된 산화제는 확산에 의해 대향 전극(6)에 도달하고, 상기한 반응의 역반응에 의해 대향 전극(6)으로부터 전자를 수취하여, 원래의 환원제로 환원된다.



[0092]

[0093] 투명 전극(2)으로부터 외부 회로에 송출된 전자는, 외부 회로에서 전기적 작업을 한 후, 대향 전극(6)으로 복귀된다. 이와 같이 하여, 광 증감 색소, 즉 Z907 및 색소 A에도 전해질층(7)에도 아무 변화도 남기지 않고, 광 에너지가 전기 에너지로 변환된다.

[0094] <실시예 1>

- [0095] 색소 증감 광전 변환 소자를 이하와 같이 하여 제조했다.
- [0096] 다공질 광 전극(3)을 형성할 때의 원료인 TiO_2 의 페이스트 상태 분산액은, 「색소 증감 태양 전지의 최신 기술」(아라카와 히로노리 감수, 2001년, (주)CMC)을 참고로 하여 제작했다. 즉, 우선, 실온에서 교반하면서 티타늄이소프로폭시드 125ml을 0.1M의 질산 수용액 750ml에 서서히 적하했다. 적하 후, 80℃의 항온조로 옮겨, 8시간 교반을 계속한 결과, 백탁된 반투명의 졸 용액이 얻어졌다. 이 졸 용액을 실온이 될 때까지 방냉하고, 유리 필터로 여과한 후, 용매를 첨가하여 용액의 체적을 700ml로 했다. 얻어진 졸 용액을 오토클레이브로 옮겨, 220℃에서 12시간 수열 반응을 행하게 한 후, 1시간 초음파 처리하여 분산화 처리를 행했다. 이어서, 이 용액을 증발기를 사용하여 40℃에서 농축하고, TiO_2 의 함유량이 20wt%로 되도록 제조했다. 이 농축 졸 용액에, TiO_2 질량의 20%분의 폴리에틸렌글리콜(분자량 50만)과, TiO_2 질량의 30%분의 입자 직경 200nm의 아나타제형 TiO_2 를 첨가하고, 교반 탈포기로 균일하게 혼합하여, 점성을 증가시킨 TiO_2 의 페이스트 상태 분산액을 얻었다.
- [0097] 상기한 TiO_2 의 페이스트 상태 분산액을, 투명 전극(2)인 FTO층 상에 블레이드 코팅법에 의해 도포하여, 크기 5mm×5mm, 두께 200 μm 의 미립자층을 형성했다. 그 후, 500℃로 30분간 유지하다가, TiO_2 미립자를 FTO층 상에 소결했다. 소결된 TiO_2 막에 0.1M의 염화티타늄(IV) TiCl_4 수용액을 적하하고, 실온 하에서 15시간 유지한 후, 세정하고, 다시 500℃에서 30분간 소성을 행했다. 이 후, 자외광 조사 장치를 사용하여 TiO_2 소결체에 자외광을 30분간 조사하여, 이 TiO_2 소결체에 포함되는 유기물 등의 불순물을 TiO_2 의 광촉매 작용에 의해 산화 분해하여 제거하고, TiO_2 소결체의 활성을 높이는 처리를 행하여, 다공질 광 전극(3)을 얻었다.
- [0098] 광 증감 색소로서, 충분히 정제한 Z907 23.8mg을, 아세토니트릴과 tert-부탄올을 1:1의 체적비로 혼합한 혼합 용매 50ml에 용해시켜, 광 증감 색소 용액을 제조했다.
- [0099] 또한, 광 증감 색소로서 Z907과 색소 A를 사용하는 경우에는, 충분히 정제한 Z907 23.8mg과, 색소 A 2.5mg을, 아세토니트릴과 tert-부탄올을 1:1의 체적비로 혼합한 혼합 용매 50ml에 용해시켜, 광 증감 색소 용액을 제조한다.
- [0100] 이어서, 다공질 광 전극(3)을 이 광 증감 색소 용액에 실온 하에서 24시간 침지하고, TiO_2 미립자 표면에 광 증감 색소를 유지시켰다. 이어서, 4-tert-부틸피리딘의 아세토니트릴 용액 및 아세토니트릴을 순서대로 사용하여 다공질 광 전극(3)을 세정한 후, 암소에서 용매를 증발시켜, 건조시켰다.
- [0101] 대향 전극(6)은, 미리 직경 0.5mm의 주액구가 형성된 FTO층 상에 두께 50nm의 크롬층 및 두께 100nm의 백금층을 순차 스퍼터링법에 의해 적층하고, 그 위에 염화백금산의 이소프로필알코올(2-프로판올) 용액을 스프레이 코트하고, 385℃, 15분간 가열함으로써 형성했다.
- [0102] 이어서, 투명 기관(1)과 대향 기관(4)을 그들의 다공질 광 전극(3)과 대향 전극(6)이 대향하도록 배치하고, 외주를 두께 30 μm 의 아이오노머 수지 필름과 아크릴계 자외선 경화 수지에 의해 밀봉했다.
- [0103] 한편, 3-메톡시프로피오니트릴(MPN) 2.0g에 1-프로필-3-메틸이미다졸륨요오드화물 1.0g, 요오드(I_2) 0.10g, 그리고 첨가제로서 2-NH₂-Py 0.054g을 용해시켜, 전해액을 제조했다.
- [0104] 또한, 광 증감 색소로서 Z907과 색소 A를 사용하는 경우에는, 예를 들어 3-메톡시프로피오니트릴(MPN) 2.0g에, 요오드화나트륨(NaI) 0.030g, 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨요오드화물 1.0g, 요오드(I_2) 0.10g, 그리고 첨가제로서 2-NH₂-Py 0.054g을 용해시켜, 전해액을 제조한다.
- [0105] 이 전해액을 미리 준비한 색소 증감 광전 변환 소자의 주액구로부터 송액 펌프를 사용하여 주입하고, 감압함으로써 소자 내부의 기포를 내보냈다. 이렇게 하여 전해질층(7)이 형성된다. 이어서, 주액구를 아이오노머 수지 필름, 아크릴 수지 및 유리 기관에 의해 밀봉하여, 색소 증감 광전 변환 소자를 완성했다.
- [0106] <실시예 2>
- [0107] 첨가제로서 4-MeO-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0108] <실시예 3>

- [0109] 첨가제로서 4-Et-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0110] <실시예 4>
- [0111] 첨가제로서 MIm을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0112] <실시예 5>
- [0113] 첨가제로서 24-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0114] <실시예 6>
- [0115] 첨가제로서 25-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0116] <실시예 7>
- [0117] 첨가제로서 26-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0118] <실시예 8>
- [0119] 첨가제로서 34-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0120] <실시예 9>
- [0121] 첨가제로서 35-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0122] <비교예 1>
- [0123] 첨가제를 사용하지 않고 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0124] <비교예 2>
- [0125] 첨가제로서 TBP를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0126] <비교예 3>
- [0127] 첨가제로서 4-pic를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0128] <비교예 4>
- [0129] 첨가제로서 4-COOMe-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0130] <비교예 5>
- [0131] 첨가제로서 4-CN-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0132] <비교예 6>
- [0133] 첨가제로서 4-NH₂-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0134] <비교예 7>
- [0135] 첨가제로서 4-MeNH-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전

변환 소자를 제조했다.

[0136] <비교예 8>

[0137] 첨가제로서 3-MeO-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0138] <비교예 9>

[0139] 첨가제로서 2-MeO-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0140] <비교예 10>

[0141] 첨가제로서 3-COOMe-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0142] <비교예 11>

[0143] 첨가제로서 Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0144] <비교예 12>

[0145] 첨가제로서 3-Br-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0146] <비교예 13>

[0147] 첨가제로서 NMB를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0148] <비교예 14>

[0149] 첨가제로서 피라진을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0150] <비교예 15>

[0151] 첨가제로서 티아졸을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0152] <비교예 16>

[0153] 첨가제로서 Me-피라졸을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0154] <비교예 17>

[0155] 첨가제로서 퀴놀린을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0156] <비교예 18>

[0157] 첨가제로서 이소퀴놀린을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0158] <비교예 19>

[0159] 첨가제로서 bpy를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0160] <비교예 20>

[0161] 첨가제로서 피리다진을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0162] <비교예 21>

[0163] 첨가제로서 피리미딘을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0164] <비교예 22>

[0165] 첨가제로서 아크리딘을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0166] <비교예 23>

[0167] 첨가제로서 56-벤조퀴놀린을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0168] 표 1은, 피리딘계 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 12의 pK_a (물), 광전 변환 효율(Eff.) 및 내부 저항(R_s)을 나타낸다. 표 2는, 복소환을 갖는 첨가제를 사용한 실시예 4 내지 9 및 비교예 13 내지 23의 pK_a (물), 광전 변환 효율(Eff.) 및 내부 저항(R_s)을 나타낸다. 표 1 및 표 2로부터, $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 9 모두, 4-tert-부틸피리딘을 사용한 비교예 2에 비하여, 광전 변환 효율(Eff.)은 동등 이상이며, 내부 저항(R_s)은 낮은 것을 알았다. 도 7은 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 23의 광전 변환 효율(Eff.)을 pK_a 에 대하여 플롯한 것이다. 또한, 도 8은 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 23의 내부 저항(R_s)을 pK_a 에 대하여 플롯한 것이다.

표 1

	첨가제	pK_a (물)	Eff [%]	R_s [Ω]
실시예 1	2-NH ₂ -Py	6.86	8.3	29.5
실시예 2	4-MeO-Py	6.62	8.4	31.0
실시예 3	4-Et-Py	6.04	8.2	32.1
비교예 1	첨가제 없음		7.1	35.5
비교예 2	TBP	5.99	7.9	33.8
비교예 3	4-pic	6.03	7.9	34.3
비교예 4	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
비교예 5	4-CN-Py	1.9	6.7	41.3
비교예 6	4-NH ₂ -Py	9.17	7.1	41.7
비교예 7	4-MeNH-Py	12.5	6.2	45.6
비교예 8	3-MeO-Py	4.88	7.8	34.0
비교예 9	2-MeO-Py	3.28	7.4	34.3
비교예10	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
비교예11	Py	5.23	7.9	33.6
비교예12	3-Br-Py	2.84	7.3	36.9

[0169]

표 2

	첨가제	pK _a (물)	Eff [%]	R _s [Ω]
실시에 4	MIm	7.3	8.0	33.0
실시에 5	24-Lu	6.72	8.3	29.9
실시에 6	25-Lu	6.47	8.3	30.5
실시에 7	26-Lu	6.77	8.3	30.6
실시에 8	34-Lu	6.52	8.0	31.9
실시에 9	35-Lu	6.14	7.9	32.0
비교예 13	NMB	5.6	7.9	35.8
비교예 14	피라진	0.6	6.8	40.4
비교예 15	티아졸	2.5	7.5	32.5
비교예 16	Me-피라졸	2.1	7.5	32.7
비교예 17	퀴놀린	4.97	7.6	32.9
비교예 18	이소퀴놀린	5.38	7.7	36.1
비교예 19	bpy	4.42	7.4	37.2
비교예 20	피리다진	2.1	6.5	32.0
비교예 21	피리미딘	1.1	7.2	35.5
비교예 22	아크리딘	5.8	7.3	31.3
비교예 23	5,6-벤조퀴놀린	5.15	7.6	33.3

[0170]

[0171] 이어서, 전해액에 첨가하는 첨가제의 효과의 전해액의 용매종 의존성에 대하여 설명한다.

[0172] 분자량이 상이한 용매마다 첨가제의 효과를 확인했다. 여기에서는, pK_a가 비교적 가까운 4-tert-부틸피리딘 (TBP)과 4-Et-Py(4-에틸피리딘)을 비교 대상으로 했다. 평가 방법은 다음과 같다. 각 용매마다, 전해액의 첨가제로서 4-Et-Py를 사용한 색소 증감 광전 변환 소자의 광전 변환 효율(Eff(4-Et-Py))과 전해액의 첨가제로서 TBP를 사용한 색소 증감 광전 변환 소자의 광전 변환 효율(Eff(TBP))을 측정한다. 그리고, 이들 광전 변환 효율의 차 ΔEff=Eff(4-Et-Py)-Eff(TBP)를 효과의 지표로 한다. 용매로서는, 아세토니트릴(AN), 아세토니트릴(AN)과 발레로니트릴(VN)의 혼합액, 메톡시아세토니트릴(MAN) 및 3-메톡시프로피오니트릴(MPN)의 4종류를 사용했다. 표 3에, 각 용매에 대하여 분자량, Eff(4-Et-Py), Eff(TBP) 및 ΔEff를 나타낸다. 단, 아세토니트릴(AN)에 대한 Eff(4-Et-Py), Eff(TBP) 및 ΔEff의 값은 문헌 [Solar Energy Materials&Solar Cells, 2003,80,167]에서 보고된 것을 참조했다. 도 9는 각 용매의 분자량에 대하여 광전 변환 효율의 차 ΔEff를 플롯한 것이다.

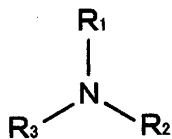
표 3

용매	분자량	Eff(4-Et-Py)	Eff(TBP)	ΔEff
AN	41.05	3.4	7.4	-4
AN/VN	47.36	8.72	8.69	0.03
MAN	71.08	8.05	7.96	0.09
MPN	85.1	8.22	7.86	0.36

[0173]

- [0174] 표 3 및 도 9로부터, $\Delta \text{Eff} > 0$, 바꿔 말하면 $\text{Eff}(\text{TBP})$ 보다 $\text{Eff}(4\text{-Et-Py})$ 가 더 큰 분자량의 범위는 47.36 이상인 것을 알았다. 단, 47.36이라는 값은, 아세토니트릴(AN)과 발레로니트릴(VN)의 혼합액의 혼합 체적분율을 사용하여 산출한 겉보기의 분자량이다.
- [0175] 이상으로부터, 47.36 이상의 분자량을 갖는 용매에서는, 전해액의 첨가제로서 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 사용하는 것은 효과가 있다고 할 수 있는 것을 알았다.
- [0176] 이상과 같이, 이 제1 실시 형태에 의하면, 전해질층(7)을 구성하는 전해액의 첨가제로서 $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 사용하고 있다. 이로 인해, 전해액의 첨가제로서 4-tert-부틸피리딘을 사용한 종래의 색소 증감 광전 변환 소자와 비하여, 동등 이상의 광전 변환 효율 및 동등 이하의 내부 저항을 얻을 수 있어, 우수한 광전 변환 특성을 갖는 색소 증감 광전 변환 소자를 얻을 수 있다. 또한, $6.04 \leq \text{pK}_a \leq 7.3$ 의 첨가제는 다양한 것이 있기 때문에, 첨가제의 선택의 폭이 지극히 넓다.
- [0177] <2. 제2 실시 형태>
- [0178] [색소 증감 광전 변환 소자]
- [0179] 이 색소 증감 광전 변환 소자에 있어서는, 전해질층(7)을 구성하는 전해액의 용매로서, 적어도, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매를 포함하는 것이 사용되는 점에서 제1 실시 형태와 상이하다.
- [0180] 전형적으로는, 전자쌍 수용성의 관능기는 이온 액체를 구성하는 양이온이 갖는다. 이온 액체의 양이온은, 적합하게는 4급 질소 원자를 갖는 방향족 아민 양이온으로 이루어지고, 방향족 중에 수소 원자를 갖는 유기 양이온이다. 이 유기 양이온은, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 티아졸륨 양이온, 피라졸늄 양이온 등이지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 이온 액체의 음이온은, 적합하게는 76Å^3 이상, 보다 적합하게는 100Å^3 이상 크기의 반데발스 체적을 갖는 음이온이 사용된다.
- [0181] 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체의 구체적인 예를 들면 이하와 같다.
- [0182] · EMImTCB: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate)
- [0183] · EMImTFSI: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄술포)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfone)imide)
- [0184] · EMImFAP: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)
- [0185] · EMImBF₄: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)
- [0186] 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매의 구체적인 예를 들면 이하와 같다.
- [0187] MPN: 3-메톡시프로피오니트릴(3-methoxypropionitrile)
- [0188] GBL: γ -부티로락톤(γ -butyrolactone)
- [0189] DMF: N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)
- [0190] diglyme: 디에틸렌글리콜디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether)
- [0191] triglyme: 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(triethylene glycol dimethylether)
- [0192] tetraglyme: 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether)
- [0193] PhOAN: 페녹시아세토니트릴(phenoxy acetonitrile)
- [0194] PC: 프로필렌카르보네이트(propylene carbonate)
- [0195] aniline: 아닐린(aniline)
- [0196] DManiline: N,N-디메틸아닐린(N,N-dimethylaniline)
- [0197] NBB: N-부틸벤즈이미다졸(N-butylbenzimidazole)

- [0198] TBP:tert-부틸피리딘(tert-butylpyridine)
- [0199] 3급 질소 원자를 갖는 유기 용매의 구체예를 다섯 종류로 나누어 예시하면 이하와 같다.
- [0200] (1) 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 에틸메틸아민, n-프로필아민, iso-프로필, 디프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민
- [0201] (2) 에틸렌디아민
- [0202] (3) 아닐린, N,N-디메틸아닐린
- [0203] (4) 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드
- [0204] (5) N-메틸피롤리돈
- [0205] (1) 내지 (4)를 화학식으로 나타내면, 분자량 1000 이하의 유기 분자에 있어서, 이하의 분자 골격을 갖는 분자다.



- [0206]
- [0207] 단, 식 중, R_1 , R_2 , R_3 은, H, C_nH_m ($n=1$ 내지 20, $m=3$ 내지 41), 페닐기, 알데히드기 및 아세틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개의 치환기.
- [0208] [색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법]
- [0209] 이 색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법은, 전해질층(7)을 구성하는 전해액의 용매로서, 적어도, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매를 포함하는 것을 사용하는 점을 제외하고, 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법과 마찬가지로 한다.
- [0210] <실시예 10>
- [0211] 색소 증감 광전 변환 소자를 이하와 같이 하여 제조했다.
- [0212] 실시예 1과 마찬가지로 하여 투명 기판(1) 상에 광 증감 색소를 담지한 다공질 광 전극(3)을 제작하고, 대향 기판(4) 상에 대향 전극(6)을 형성했다.
- [0213] 이어서, 투명 기판(1)과 대향 기판(4)을 그들의 다공질 광 전극(3)과 대향 전극(6)이 대향하도록 배치하고, 외주를 두께 $30\mu m$ 의 아이오노머 수지 필름과 아크릴계 자외선 경화 수지에 의해 밀봉했다.
- [0214] 한편, EMImTCB와 diglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매 2.0g에 1-프로필-3-메틸이미다졸륨요오드화물 1.0g, 요오드(I_2) 0.10g, 그리고 첨가제로서 2-NH₂-Py 0.054g을 용해시켜, 전해액을 제조했다.
- [0215] 또한, 광 증감 색소로서 Z907과 색소 A를 사용하는 경우에는, 예를 들어EMImTCB와 diglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매 2.0g에, 요오드화나트륨(NaI) 0.030g, 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨요오드화물 1.0g, 요오드(I_2) 0.10g, 그리고 첨가제로서 2-NH₂-Py 0.054g을 용해시켜, 전해액을 제조한다.
- [0216] 이 전해액을 미리 준비한 색소 증감 광전 변환 소자의 주액구로부터 송액 펌프를 사용하여 주입하고, 감압함으로써 소자 내부의 기포를 내보냈다. 이렇게 하여 전해질층(7)이 형성된다. 이어서, 주액구를 아이오노머 수지 필름, 아크릴 수지 및 유리 기판에 의해 밀봉하여, 색소 증감 광전 변환 소자를 완성했다.
- [0217] <실시예 11>
- [0218] 용매로서 EMImTCB와 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0219] <실시예 12>

- [0220] 용매로서 EMImTCB와 tetraglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0221] <실시예 13>
- [0222] 용매로서 EMImTCB와 MPN을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0223] <실시예 14>
- [0224] 용매로서 EMImTCB와 PhOAN을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0225] <실시예 15>
- [0226] 용매로서 EMImTCB와 GBL을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0227] <실시예 16>
- [0228] 용매로서 EMImTCB와 PC를 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0229] <실시예 17>
- [0230] 용매로서 EMImTCB와 아닐린을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0231] <실시예 18>
- [0232] 용매로서 EMImTCB와 DMF를 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0233] <실시예 19>
- [0234] 용매로서 EMImTCB와 DManiline을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0235] <실시예 20>
- [0236] 용매로서 EMImTCB와 NBB를 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0237] <실시예 21>
- [0238] 용매로서 EMImTCB와 TBP를 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0239] <실시예 22>
- [0240] 용매로서 EMImTFSI와 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0241] <실시예 23>
- [0242] 용매로서 EMImFAP과 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0243] <비교예 24>
- [0244] 용매로서 diglyme을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0245] <비교예 25>
- [0246] 용매로서 EMImTCB를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변

환 소자를 제조했다.

- [0247] <비교예 26>
- [0248] 용매로서 MPN을 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0249] <비교예 27>
- [0250] 용매로서 EMIImTCB와 PhAN(페닐아세토니트릴(phenylacetonitrile))을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0251] <비교예 28>
- [0252] 매로서 EMIImBF₄(1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate))와 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0253] <비교예 29>
- [0254] 용매로서 EMIImOTf(1-에틸-3-메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluorometanesulfonate))와 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0255] <비교예 30>
- [0256] 용매로서 P₂₂₂MOMTFSI(트리에틸(메톡시메틸)포스포늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(triethyl(methoxymethyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)와 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0257] <비교예 31>
- [0258] 용매로서 EMIImBF₄와 triglyme을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0259] 표 4는, 실시예 10 내지 23 및 비교예 27 내지 30의 이온 액체와 유기 용매의 혼합 용매의 증발 속도 저하율 Z_{vapor} 를 구한 결과를 나타낸다. 단, 혼합 용매에 있어서의 유기 용매의 중량비는 50중량%이다. $Z_{\text{vapor}}(\%) = [1 - (\text{혼합 용매에 있어서의 유기 용매의 증발비}) \times (k_{\text{mixture}}/k_{\text{neat}})] \times 100$ 으로 정의된다. k_{neat} 는 유기 용매 단체의 증발 속도, k_{mixture} 는 이온 액체와 유기 용매의 혼합 용매의 증발 속도이며, 모두 TG(Thermo Gravimetry)-DTA(Differential Thermal Analysis) 측정(시차열-열 중량 동시 측정)으로 구해진다. Z_{vapor} 의 값이 클수록 혼합 용매에 있어서의 유기 용매 성분의 휘발성이 유기 용매 단체를 사용한 경우와 비교하여 저하하고 있는 것을 나타낸다.

표 4

	이온 액체	유기 용매	Z_{vapor}
실시예 10	EMImTCB	diglyme	50
실시예 11	EMImTCB	triglyme	59
실시예 12	EMImTCB	tetraglyme	78
실시예 13	EMImTCB	MPN	12
실시예 14	EMImTCB	PhOAN	11
실시예 15	EMImTCB	GBL	14
실시예 16	EMImTCB	PC	9
실시예 17	EMImTCB	aniline	31
실시예 18	EMImTCB	DMF	39
실시예 19	EMImTCB	DManiline	8
실시예 20	EMImTCB	NBB	6
실시예 21	EMImTCB	TBP	7
실시예 22	EMImTFSI	triglyme	37
실시예 23	EMImFAP	triglyme	25
비교예 27	EMImTCB	PhAN	0
비교예 28	EMImBF ₄	triglyme	-12
비교예 29	EMImOTf	triglyme	-2
비교예 30	P ₂₂₂ MOMTFSI	triglyme	-9

[0260]

[0261] 표 4로부터, 실시예 10 내지 31에서는 Z_{vapor} 는 큰 양의 값을 나타내고, 이온 액체와 유기 용매의 혼합에 의한 유기 용매 성분의 휘발성의 저하가 보인다. 이에 대해, 비교예 27 내지 30에서는 Z_{vapor} 는 0 또는 음의 값을 나타내고, 이온 액체와 유기 용매의 혼합에 의한 유기 용매 성분의 휘발성의 저하는 보이지 않는다.

[0262] 도 10은 다양한 용매의 TG-DTA 곡선을 나타낸다. 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, EMImTCB와 MPN의 혼합 용매(EMImTCB의 중량비는 50wt%)를 사용한 경우(실시예 13, 곡선(4))에는, MPN 단체를 사용한 경우(곡선(5))에 비하여 중량 감소는 훨씬 작다. 또한, EMImTCB와 GBL의 혼합 용매(EMImTCB의 중량비는 50wt%)를 사용한 경우(실시예 15, 곡선(2))에는 GBL 단체를 사용한 경우(곡선(3))에 비하여 중량 감소는 작다.

[0263] 도 11은, EMImTCB와 diglyme의 혼합 용매(EMImTCB의 중량비는 50wt%)를 사용한 경우, EMImTCB 단체를 사용한 경우 및 diglyme 단체를 사용한 경우의 TG-DTA 곡선을 나타낸다. 도 11로부터, EMImTCB와 diglyme의 혼합 용매를 사용한 경우에는, diglyme 단체를 사용한 경우에 비하여 중량 감소는 지극히 적어, EMImTCB 단체를 사용한 경우에 가까운 중량 감소로 억제되고 있는 것을 알았다.

[0264] 도 12는, EMImTCB와 triglyme의 혼합 용매(EMImTCB의 중량비는 50wt%)를 사용한 경우(실시예 11), EMImTCB 단체를 사용한 경우 및 triglyme 단체를 사용한 경우의 TG-DTA 곡선을 나타낸다. 도 12로부터, EMImTCB와 triglyme의 혼합 용매를 사용한 경우에는, triglyme 단체를 사용한 경우에 비하여 중량 감소는 지극히 적어, EMImTCB 단체를 사용한 경우에 가까운 중량 감소로 억제되고 있는 것을 알았다.

[0265] 도 13은, EMImTCB와 tetraglyme의 혼합 용매(EMImTCB의 중량비는 50wt%)를 사용한 경우(실시예 12), EMImTCB 단체를 사용한 경우 및 tetraglyme 단체를 사용한 경우의 TG-DTA 곡선을 나타낸다. 도 13으로부터, EMImTCB와 tetraglyme의 혼합 용매를 사용한 경우에는, tetraglyme 단체를 사용한 경우에 비하여 중량 감소는 지극히 적어, EMImTCB 단체를 사용한 경우와 마찬가지로 거의 중량 감소가 보이지 않는 것을 알았다.

[0266] 도 14는, 전해액의 용매로서 EMImTCB와 diglyme의 혼합 용매를 사용한 경우의 혼합 용매 중의 EMImTCB의 함유량과 증발 속도 저하율의 관계를 조사한 결과를 나타낸다. 도 14로부터, EMImTCB의 함유량이 15중량% 이상이면, 증발 속도의 저하가 보인다.

[0267] 이어서, 이온 액체의 적합한 양이온 및 음이온의 구조에 대하여 설명한다. 우선, 양이온에 대해서는, 4급 질소 원자를 갖는 방향족 아민 양이온으로 이루어지고, 방향환 중에 수소 원자를 갖는 유기 양이온이 바람직하다.

이러한 유기 양이온으로서는, 예를 들어 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 티아졸륨 양이온, 피라졸늄 양이온 등이 있다. 음이온에 대해서는, 계산 과학적으로 산출된 음이온의 반데발스(van der Waals) 체적(전자 구름의 크기)에 의해 규정할 수 있다. 도 15는 몇 개의 음이온(TCB^- , TFSI^- , OTf^- , BF_4^-)의 반데발스 체적에 대하여 증발 속도 저하율을 플롯한 도면이다. 각 음이온의 반데발스 체적의 값은 문헌 [Journal of The Electrochemical Society 002,149(10), A1385-A1388(2002)]을 참조했다. TCB 음이온의 반데발스 체적으로서는, TCB 음이온과 유사한 구조를 갖는 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{B}^-$ 음이온의 반데발스 체적을 사용했다. 이들 데이터를 1차 함수로 피팅했다. 반데발스 체적을 x , 증발 속도 저하율을 y 로 표현하면, 피팅식은 $y=0.5898x-44.675$ 이다. 도 15로부터, 반데발스 체적이 $76\text{\AA}^3$ 이상, 적합하게는 $100\text{\AA}^3$ 이상의 음이온에서는 증발 속도의 저하가 일어난다고 생각할 수 있다.

[0268] 이어서, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매로 이루어지는 혼합 용매에 있어서 증발 속도가 저하하는 원리를 고찰한 결과에 대하여 설명한다.

[0269] 이 혼합 용매에 있어서는, 이온 액체가 갖는 전자쌍 수용성의 관능기와 유기 용매가 갖는 전자쌍 공여성의 관능기(에테르기나 아미노기 등) 사이에 수소 결합이 형성되어, 열적으로 안정화된다. 도 16에 일례를 나타낸다. 도 16에 도시한 바와 같이, 이 예에서는, 이온 액체의 이미다졸륨 양이온의 전자쌍 수용성의 관능기(산성 프로톤)와 diglyme 분자의 에테르기($-\text{O}-$) 사이에 수소 결합(파선으로 나타낸다)이 형성되어 있다. 이와 같이, 이 혼합 용매에 있어서는, 이온 액체와 유기 용매 사이에 수소 결합이 형성됨으로써 열적으로 안정화되기 때문에, 증발 속도가 저하된다고 생각할 수 있다.

[0270] 특히, 유기 용매의 1분자 중의 전자쌍 공여성의 관능기의 수가 많아지면, 증발 속도 저하율이 커진다. 예를 들어, 도 17은, 유기 용매가 triglyme인 예를 나타내지만, 이 예에서는, 이온 액체의 이미다졸륨 양이온의 2개의 전자쌍 수용성의 관능기(산성 프로톤)와 triglyme의 2개의 에테르기 사이에 각각 수소 결합이 형성되어, 열적으로 더 안정화된다. 또한, 이 경우, 이온 액체의 이미다졸륨 양이온의 1개의 전자쌍 수용성의 관능기와 triglyme의 1개의 에테르기 사이에 수소 결합이 형성되면, 이온 액체의 이미다졸륨 양이온의 다른 전자쌍 수용성의 관능기에 triglyme의 다른 에테르기가 근접한다. 바꾸어 말하면, triglyme이 이미다졸륨 양이온을 혼입시킨다. 이로 인해, 이온 액체의 이미다졸륨 양이온의 다른 전자쌍 수용성의 관능기와 triglyme의 다른 에테르기가 상호 작용하기 쉬워져, 그들 사이에 수소 결합이 용이하게 형성된다.

[0271] 이 제2 실시 형태에 의하면, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 이점 외에, 다음과 마찬가지로의 이점을 얻을 수 있다. 즉, 이 제2 실시 형태에 있어서는, 전해질층(7)을 구성하는 전해액의 용매로서, 전자쌍 수용성의 관능기를 갖는 이온 액체와 전자쌍 공여성의 관능기를 갖는 유기 용매로 이루어지는 혼합 용매를 사용하고 있다. 이로 인해, 전해액의 휘발을 유효하게 억제할 수 있다. 게다가, 이 혼합 용매의 점성률은 낮고, 따라서 전해액의 점성률을 낮게 할 수 있는 점에서, 우수한 광전 변환 특성을 갖는 색소 증감 광전 변환 소자를 얻을 수 있다.

[0272] <3. 제3 실시 형태>

[0273] [색소 증감 광전 변환 소자]

[0274] 도 18은 제3 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자를 도시하는 주요부 단면도다.

[0275] 도 18에 도시한 바와 같이, 이 색소 증감 광전 변환 소자에 있어서는, 투명 기판(11)의 일주면에 투명 전극(12)이 형성되고, 이 투명 전극(12) 상에 1종 또는 복수종의 광 증감 색소가 결합(혹은 흡착)된 다공질 광 전극(13)이 형성되어 있다. 한편, 투명 기판(11)과 대향하도록 대향 전극(14)이 형성되어 있다. 그리고, 이들 투명 기판(11) 및 대향 전극(14)의 외주부가 밀봉재(15)로 밀봉되고, 투명 기판(11) 상의 다공질 광 전극(13)과 대향 전극(14) 사이에 전해액으로 이루어지는 전해질층(16)이 충전되어 있다.

[0276] 다공질 광 전극(13)은 금속/금속 산화물 미립자(17)에 의해 구성되고, 전형적으로는, 이들 금속/금속 산화물 미립자(17)가 소결된 것으로 이루어진다. 이 금속/금속 산화물 미립자(17)의 구조의 상세를 도 19에 도시한다. 도 19에 도시한 바와 같이, 금속/금속 산화물 미립자(17)는, 금속으로 이루어지는 볼 형상의 코어(17a)와 이 코어(17a)의 둘레를 둘러싸는 금속 산화물로 이루어지는 셸(17b)로 이루어지는 코어/셸 구조를 갖는다. 이 금속/금속 산화물 미립자(17)의 금속 산화물로 이루어지는 셸(17b)의 표면에 1종 또는 복수종의 광 증감 색소(18)가 결합(혹은 흡착)된다.

[0277] 금속/금속 산화물 미립자(17)의 셸(17b)을 구성하는 금속 산화물은, 예를 들어 산화티타늄(TiO_2), 산화주석

(SnO₂), 산화니오븀(Nb₂O₅), 산화아연(ZnO) 등이 사용된다. 이들 금속 산화물 중에서도, TiO₂, 특히 아나타제형의 TiO₂를 사용하는 것이 바람직하다. 단, 금속 산화물의 종류는 이들에 한정되는 것은 아니고, 필요에 따라 2종류 이상의 금속 산화물을 혼합 또는 복합화하여 사용할 수 있다. 또한, 금속/금속 산화물 미립자(17)의 형태는 입상, 튜브 형상, 막대 형상 등 어느 것이든 좋다.

[0278] 상기한 금속/금속 산화물 미립자(17)의 입경에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 1차 입자의 평균 입경으로 1 내지 500nm이며, 특히 1 내지 200nm가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 100nm이다. 또한, 금속/금속 산화물 미립자(17)의 코어(17a)의 입경은 일반적으로는 1 내지 200nm이다.

[0279] 투명 기관(11), 투명 전극(12), 대향 전극(14) 및 전해질층(16)은, 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 기관(1), 투명 전극(2), 대향 전극(6) 및 전해질층(7)과 마찬가지로 것을 사용할 수 있다.

[0280] [색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법]

[0281] 이어서, 이 색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0282] 우선, 투명 기관(11)의 일주면에 스퍼터링법 등에 의해 투명 전극(12)을 형성한다.

[0283] 이어서, 투명 전극(12) 상에 금속/금속 산화물 미립자(17)로 이루어지는 다공질 광 전극(13)을 형성한다.

[0284] 다공질 광 전극(13)은, 금속/금속 산화물 미립자(17)를 투명 전극(12) 상에 도포 또는 인쇄한 후에, 금속/금속 산화물 미립자(17)끼리 전기적으로 접촉하고, 다공질 광 전극(13)의 기계적 강도를 향상시켜, 투명 전극(12)과의 밀착성을 향상시키기 때문에, 소성하는 것이 바람직하다.

[0285] 이어서, 다공질 광 전극(13)이 형성된 투명 기관(11)을, 광 증감 색소(18)를 소정의 용매에 용해한 용액 중에 침지시킴으로써, 다공질 광 전극(13)에 광 증감 색소(18)를 흡착시킨다.

[0286] 한편, 예를 들어 대향 기관 상에 스퍼터링법 등에 의해 대향 전극(14)을 형성한다.

[0287] 이어서, 다공질 광 전극(13)이 형성된 투명 기관(11)과 대향 전극(14)을 다공질 광 전극(13)과 대향 전극(14)이 소정의 간격, 예를 들어 1 내지 100 μ m, 바람직하게는 1 내지 50 μ m의 간격을 두고 서로 대향하도록 배치한다. 그리고, 투명 기관(11) 및 대향 전극(14)의 외주부에 밀봉재(15)를 형성하여 전해질층이 봉입되는 공간을 만들고, 이 공간에 예를 들어 투명 기관(11)에 미리 형성된 주액구(도시하지 않음)로부터 전해질층(16)을 주입한다. 그 후, 이 주액구를 막는다.

[0288] 상기 이외는, 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법과 마찬가지로 한다.

[0289] 이상에 의해, 목적으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자가 제조된다.

[0290] 다공질 광 전극(13)을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자(17)는 종래 공지 방법에 의해 제조할 수 있다(예를 들어, 문헌 [Jpn.J.Appl.Phys.Vol.46, No.4B, 2007, pp.2567-2570] 참조). 일례로서, 코어(17a)가 Au, 셸(17b)이 TiO₂로 이루어지는 금속/금속 산화물 미립자(17)의 제조 방법의 개요를 설명하면 다음과 같다. 즉, 우선, 5 $\times$ 10⁻⁴ MHAuCl₄ 500mL의 가열한 용액에 탈수 시트르산삼나트륨을 혼합·교반한다. 이어서, 머캅토운데칸산을 암모니아수 용액에 2.5중량% 첨가·교반한 후, Au 나노 입자 분산 용액에 첨가하고, 2시간 보존한다. 이어서, 1MHC1을 첨가하여 용액의 pH를 3으로 한다. 이어서, 티타늄이소프로폭시드 및 트리에탄올아민을 질소 분위기 하에서 Au 콜로이드 용액에 첨가한다. 이렇게 하여, 코어(17a)가 Au, 셸(17b)이 TiO₂로 이루어지는 금속/금속 산화물 미립자(17)가 제조된다.

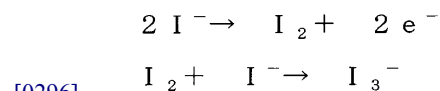
[0291] [색소 증감 광전 변환 소자의 동작]

[0292] 이어서, 이 색소 증감 광전 변환 소자의 동작에 대하여 설명한다.

[0293] 이 색소 증감 광전 변환 소자는, 광이 입사하면, 대향 전극(14)을 정극, 투명 전극(12)을 부극으로 하는 전지로서 동작한다. 그 원리는 다음과 같다. 또한, 여기에서는, 투명 전극(12)의 재료로서 FT0를 사용하고, 다공질 광 전극(13)을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자(17)의 코어(17a)의 재료로서 Au, 셸(17b)의 재료로서 TiO₂를 사용하고, 산화환원쌍으로서 I⁻/I₃⁻의 산화환원종을 사용하는 것을 상정하고 있다. 단, 이것에 한정되는 것은 아니다.

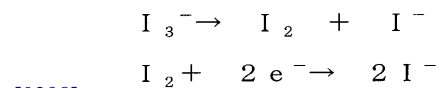
[0294] 투명 기관(11) 및 투명 전극(12)을 투과하여, 다공질 광 전극(13)에 입사한 광자를 다공질 광 전극(13)에 결합된 광 증감 색소(18)가 흡수하면, 이 광 증감 색소(18) 중의 전자가 기저 상태(HOMO)로부터 여기 상태(LUMO)로 여기된다. 이렇게 하여 여기된 전자는, 광 증감 색소(18)와 다공질 광 전극(13) 사이의 전기적 결합을 통하여, 다공질 광 전극(13)을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자(17)의 셸(17b)을 구성하는 TiO_2 의 전도대에 인출되어, 다공질 광 전극(13)을 통하여 투명 전극(12)에 도달한다. 그 외에, 금속/금속 산화물 미립자(17)의 Au로 이루어지는 코어(17a)의 표면에 광이 입사함으로써 국제 표면 플라즈몬이 여기되어, 전기장 증강 효과가 얻어진다. 그리고, 이 증강 전기장에 의해 셸(17b)을 구성하는 TiO_2 의 전도대에 전자가 대량으로 여기되어, 다공질 광 전극(13)을 통하여 투명 전극(12)에 도달한다. 이와 같이, 다공질 광 전극(13)에 광이 입사했을 때, 투명 전극(12)에는, 광 증감 색소(18)의 여기에 의해 발생한 전자가 도달하는 것 외에, 금속/금속 산화물 미립자(17)의 코어(17a)의 표면에 있어서의 국제 표면 플라즈몬의 여기에 의해 셸(17b)을 구성하는 TiO_2 의 전도대에 여기되는 전자도 도달한다. 이로 인해, 높은 광전 변환 효율을 얻을 수 있다.

[0295] 한편, 전자를 상실한 광 증감 색소(18)는, 전해질층(16) 중의 환원제, 예를 들어 I^- 로부터 하기의 반응에 의해 전자를 수취하여, 전해질층(16) 중에 산화제, 예를 들어 I_3^- (I_2 과 I^- 의 결합체)를 생성한다.



[0296]

[0297] 이렇게 하여 생성된 산화제는 확산에 의해 대향 전극(14)에 도달하고, 상기한 반응의 역반응에 의해 대향 전극(14)으로부터 전자를 수취하여, 원래의 환원제로 환원된다.



[0298]

[0299] 투명 전극(12)으로부터 외부 회로에 송출된 전자는, 외부 회로에서 전기적 작업을 한 후, 대향 전극(14)으로 복귀된다. 이와 같이 하여, 광 증감 색소(18)에도 전해질층(16)에도 아무 변화도 남기지 않고, 광 에너지가 전기 에너지로 변환된다.

[0300] 이 제3 실시 형태에 의하면, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 이점 외에, 다음과 마찬가지로의 이점을 얻을 수 있다. 즉, 다공질 광 전극(13)은, 금속으로 이루어지는 볼 형상의 코어(17a)와 이 코어(17a)의 둘레를 둘러싸는 금속 산화물로 이루어지는 셸(17b)로 이루어지는 코어/셸 구조를 갖는 금속/금속 산화물 미립자(17)에 의해 구성되어 있다. 이로 인해, 이 다공질 광 전극(13)과 대향 전극(14) 사이에 전해질층(16)을 충전한 경우, 전해질층(16)의 전해질이 금속/금속 산화물 미립자(17)의 금속으로 이루어지는 코어(17a)와 접촉하는 일이 없어, 전해질에 의한 다공질 광 전극(13)의 용해를 방지할 수 있다. 따라서, 금속/금속 산화물 미립자(17)의 코어(17a)를 구성하는 금속으로서 표면 플라즈몬 공명의 효과가 큰 금, 은, 구리 등을 사용할 수 있어, 표면 플라즈몬 공명의 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한, 전해질층(16)의 전해질로서 요오드계의 전해질을 사용할 수 있다. 이상에 의해, 광전 변환 효율이 높은 색소 증감 광전 변환 소자를 얻을 수 있다. 그리고, 이 우수한 색소 증감 광전 변환 소자를 사용함으로써, 고성능의 전자 기기를 실현할 수 있다.

[0301] <4. 제4 실시 형태>

[0302] [광전 변환 소자]

[0303] 도 20에 도시한 바와 같이, 제4 실시 형태에 의한 광전 변환 소자는, 다공질 광 전극(13)을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자(17)에 광 증감 색소(18)가 결합되어 있지 않은 것을 제외하고, 제3 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자와 마찬가지로의 구성을 갖는다.

[0304] [광전 변환 소자의 제조 방법]

[0305] 이 광전 변환 소자의 제조 방법은, 다공질 광 전극(13)에 광 증감 색소(18)를 흡착시키지 않는 것을 제외하고, 제3 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자와 마찬가지로이다.

[0306] [광전 변환 소자의 동작]

- [0307] 이어서, 이 광전 변환 소자의 동작에 대하여 설명한다.
- [0308] 이 광전 변환 소자는, 광이 입사하면, 대향 전극(14)을 정극, 투명 전극(12)을 부극으로 하는 전지로서 동작한다. 그 원리는 다음과 같다. 또한, 여기에서는, 투명 전극(12)의 재료로서 FT0를 사용하고, 다공질 광 전극(13)을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자(17)의 코어(17a)의 재료로서 Au, 셸(17b)의 재료로서 TiO_2 를 사용하고, 산화환원쌍으로서 I^-/I_3^- 의 산화환원종을 사용하는 것을 상정하고 있다. 단, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0309] 투명 기판(11) 및 투명 전극(12)을 투과하고, 다공질 광 전극(13)을 구성하는 금속/금속 산화물 미립자(17)의 Au로 이루어지는 코어(17a)의 표면에 광이 입사함으로써 국제 표면 플라즈몬이 여기되어, 전기장 증강 효과가 얻어진다. 그리고, 이 증강 전기장에 의해 셸(17b)을 구성하는 TiO_2 의 전도대에 전자가 대량으로 여기되어, 다공질 광 전극(13)을 통하여 투명 전극(12)에 도달한다.
- [0310] 한편, 전자를 상실한 다공질 광 전극(13)은, 전해질층(16) 중의 환원제, 예를 들어 I^- 로부터 하기의 반응에 의해 전자를 수취하여, 전해질층(16) 중에 산화제, 예를 들어 I_3^- (I_2 와 I^- 의 결합체)를 생성한다.
- $$2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$$
- $$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$$
- [0311]
- [0312] 이렇게 하여 생성된 산화제는 확산에 의해 대향 전극(14)에 도달하여, 상기한 반응의 역반응에 의해 대향 전극(14)으로부터 전자를 수취하여, 원래의 환원제로 환원된다.
- $$\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$$
- $$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$$
- [0313]
- [0314] 투명 전극(12)으로부터 외부 회로에 송출된 전자는, 외부 회로에서 전기적 작업을 한 후, 대향 전극(14)으로 복귀된다. 이와 같이 하여, 광 증감 색소(18)에도 전해질층(16)에도 아무 변화도 남기지 않고, 광 에너지가 전기 에너지로 변환된다.
- [0315] 제4 실시 형태에 의하면, 제2 실시 형태와 마찬가지로의 이점을 얻을 수 있다.
- [0316] <5. 제5 실시 형태>
- [0317] [색소 증감 광전 변환 소자]
- [0318] 이 색소 증감 광전 변환 소자에 있어서는, 다공질 광 전극(3)에 흡착시키는 광 증감 색소(18)로서 Z991을 사용한다. 이 색소 증감 광전 변환 소자의 그 밖의 것은 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자와 마찬가지로 지이다. 도 21에 Z991의 화학식을 나타낸다.
- [0319] [색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법]
- [0320] 이 색소 증감 광전 변환 소자의 제조 방법은, 다공질 광 전극(13)에 흡착시키는 광 증감 색소(18)로서 Z991을 사용하는 것을 제외하고, 제1 실시 형태에 의한 색소 증감 광전 변환 소자와 마찬가지로 지이다.
- [0321] <실시예 24>
- [0322] 첨가제로서 4-MeO-Py를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0323] <실시예 25>
- [0324] 첨가제로서 25-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.
- [0325] <실시예 26>
- [0326] 첨가제로서 26-Lu를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0327] <비교예 32>

[0328] 첨가제로서 TBP를 사용하여 전해액을 제조했다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 색소 증감 광전 변환 소자를 제조했다.

[0329] 표 5는, 실시예 24 내지 26 및 비교예 32의 pK_a (물), 광전 변환 효율(Eff.) 및 내부 저항(R_s)을 나타낸다. 표 5로부터, $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ 의 첨가제를 사용한 실시예 24 내지 26 모두 4-tert-부틸피리딘을 사용한 비교예 32에 비하여, 광전 변환 효율(Eff.)은 높고, 내부 저항(R_s)은 낮은 것을 알았다.

표 5

	첨가제	pK_a (물)	Eff [%]	R_s [Ω]
실시예 24	4-MeO-Py	6.62	9.2	26.1
실시예 25	25-Lu	6.47	9.2	27.1
실시예 26	26-Lu	6.77	9.4	24.8
비교예 32	TBP	5.99	8.6	34.2

[0330]

[0331] 이 제5 실시 형태에 의하면, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 이점을 얻을 수 있다.

[0332] 이상, 본 발명의 실시 형태 및 실시예에 대하여 구체적으로 설명했지만, 본 발명은, 상술한 실시 형태 및 실시예에 한정되는 것은 아니라, 본 발명의 기술적 사상에 기초하는 각종 변형이 가능하다.

[0333] 예를 들어, 상술한 실시 형태 및 실시예에 있어서 든 수치, 구조, 구성, 형상, 재료 등은 어디까지나 예에 지나지 않으며, 필요에 따라서 이들과 다른 수치, 구조, 구성, 형상, 재료 등을 사용해도 좋다.

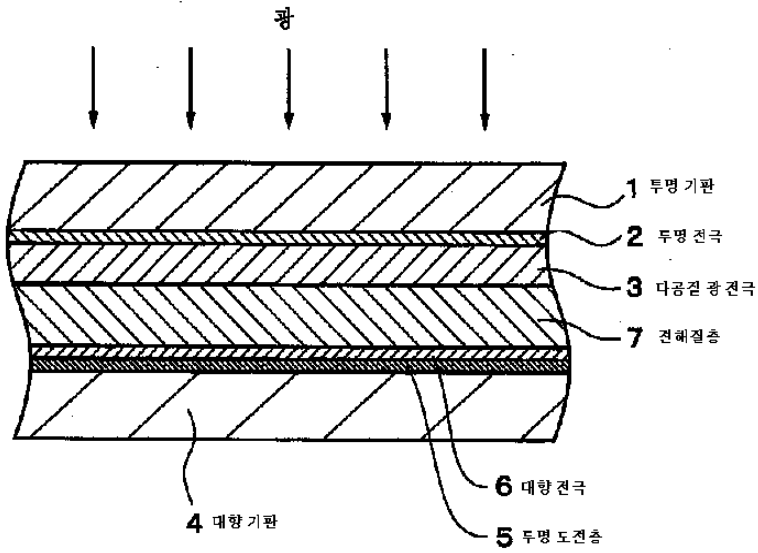
부호의 설명

[0334]

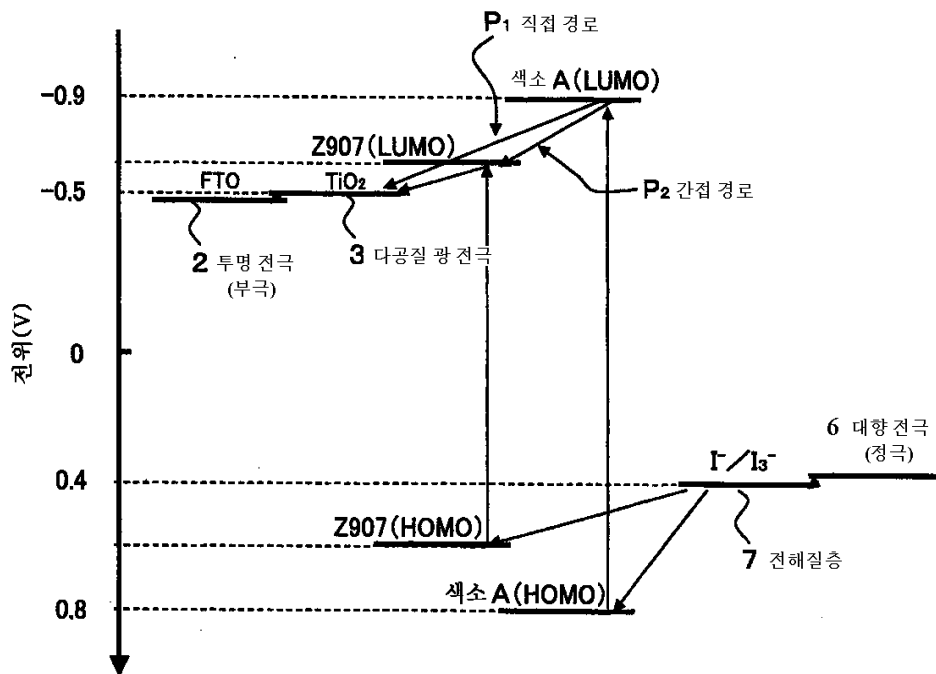
- 1: 투명 기관
- 2: 투명 전극
- 3: 다공질 광 전극
- 4: 대향 기관
- 5: 투명 도전층
- 6: 대향 전극
- 7: 전해질층
- 11: 투명 기관
- 12: 투명 전극
- 13: 다공질 광 전극
- 14: 대향 전극
- 15: 밀봉재
- 16: 전해질층
- 17: 금속/금속 산화물 미립자
- 17a: 코어
- 17b: 셸
- 18: 광 증감 색소

도면

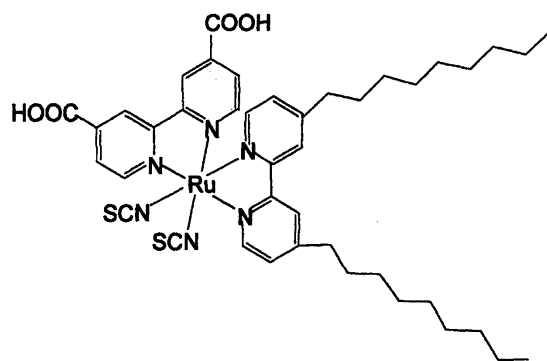
도면1



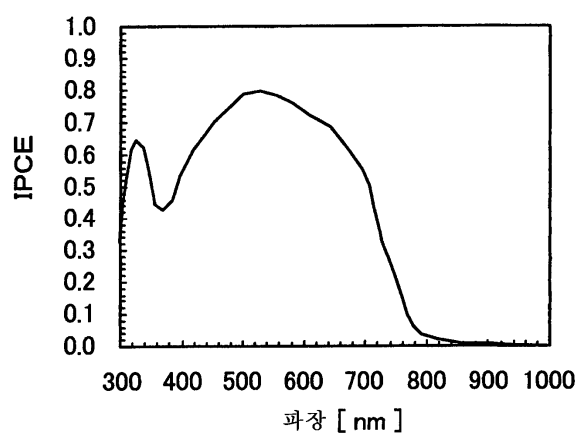
도면2



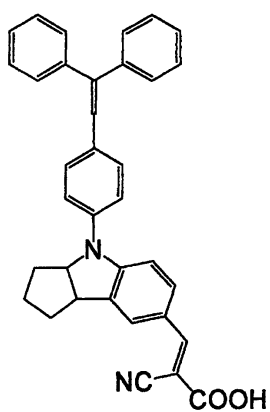
도면3



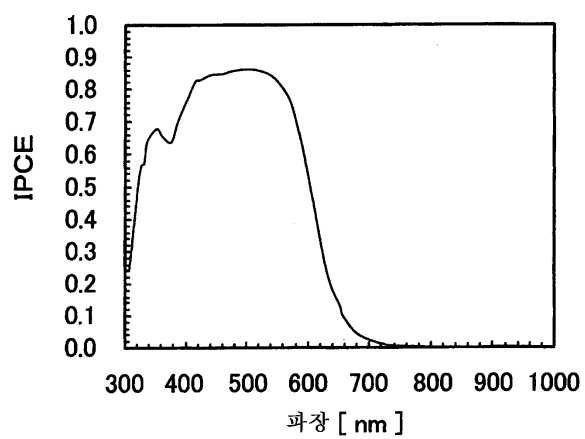
도면4



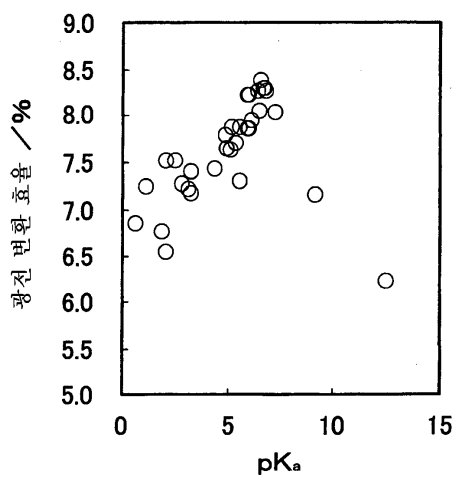
도면5



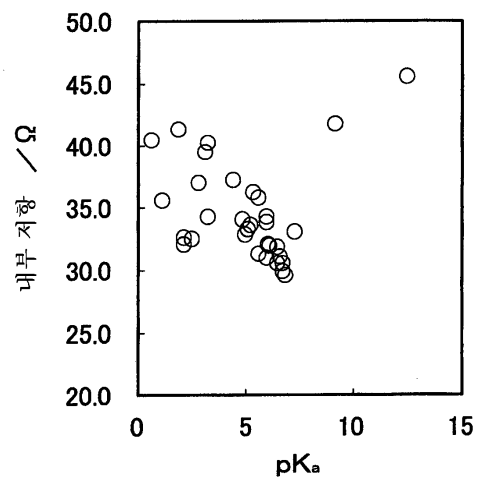
도면6



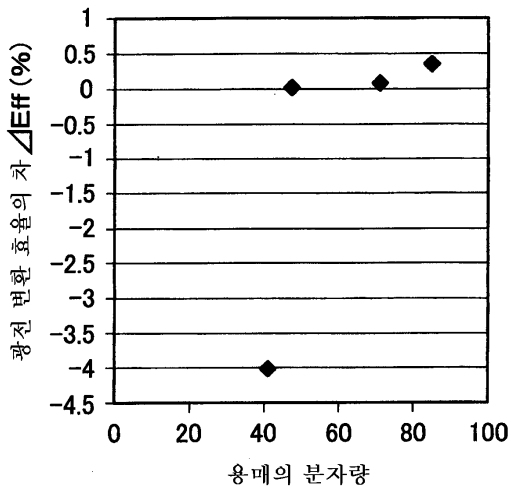
도면7



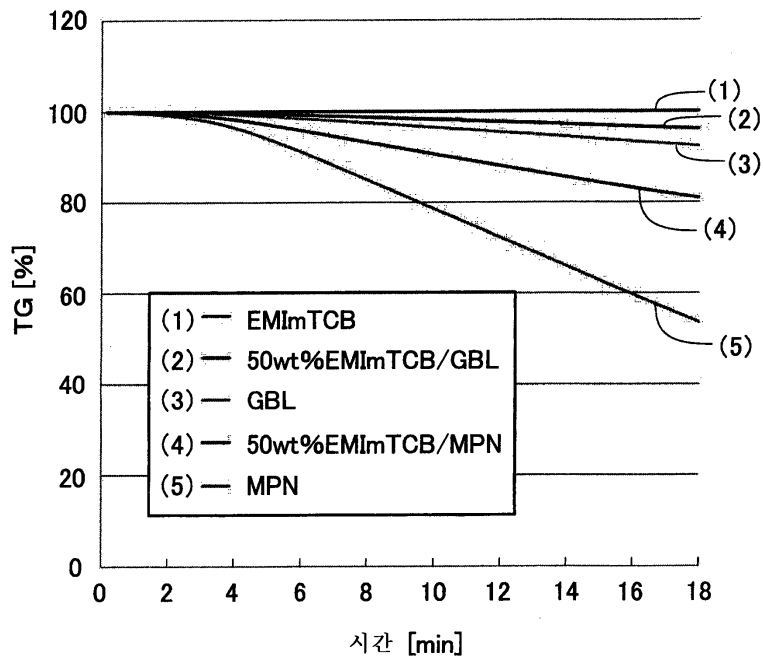
도면8



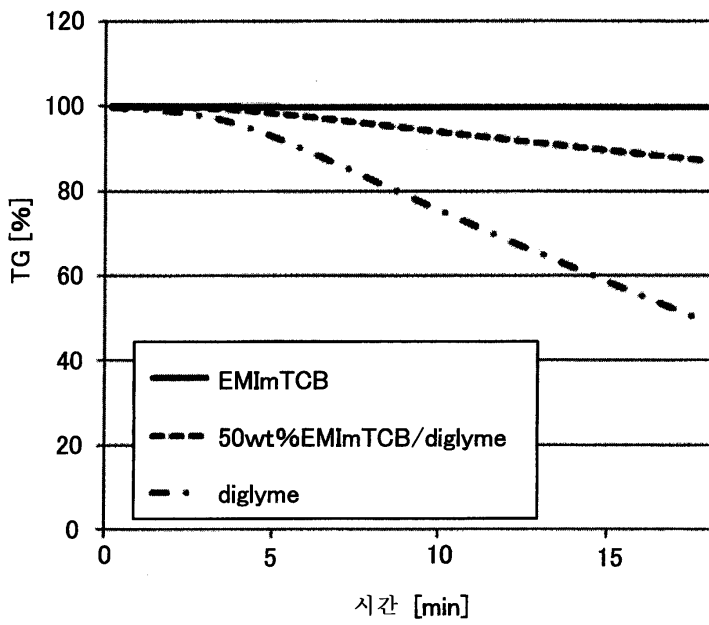
도면9



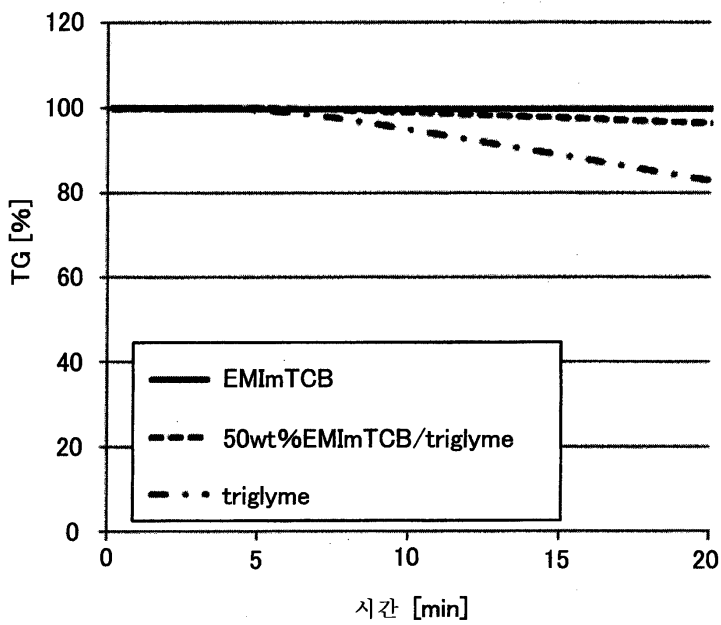
도면10



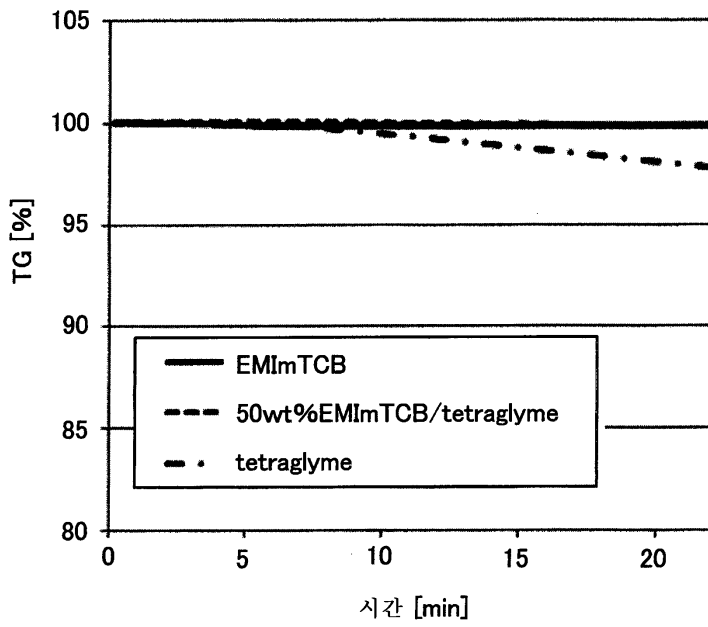
도면11



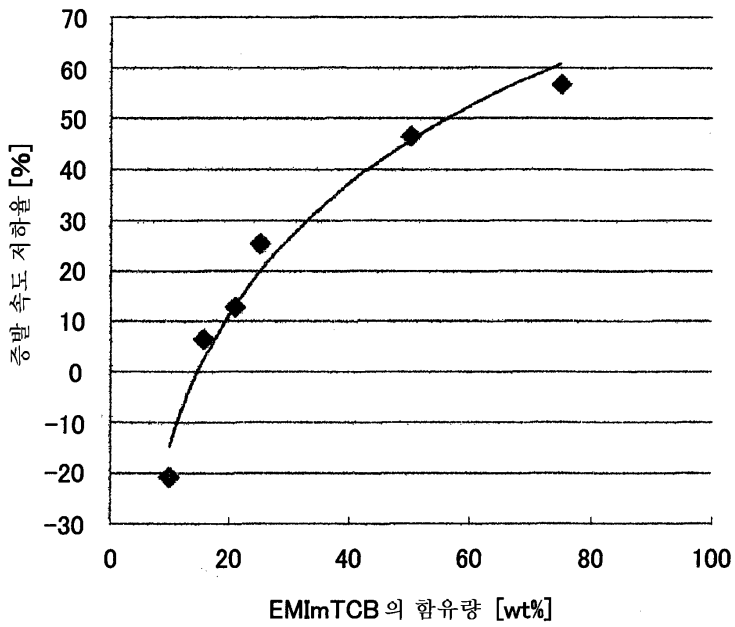
도면12



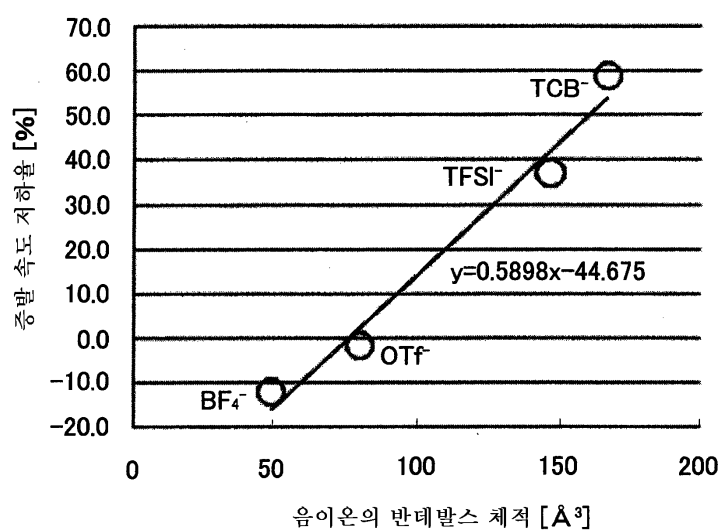
도면13



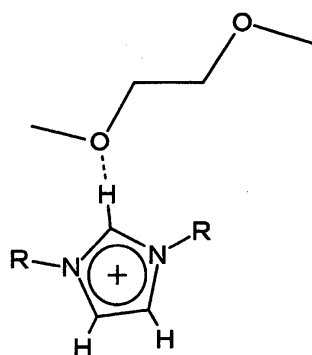
도면14



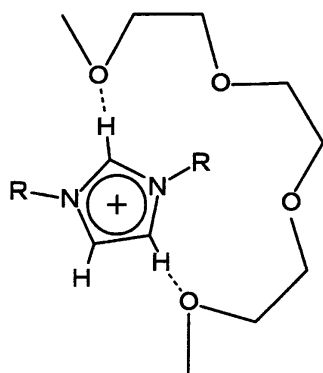
도면15



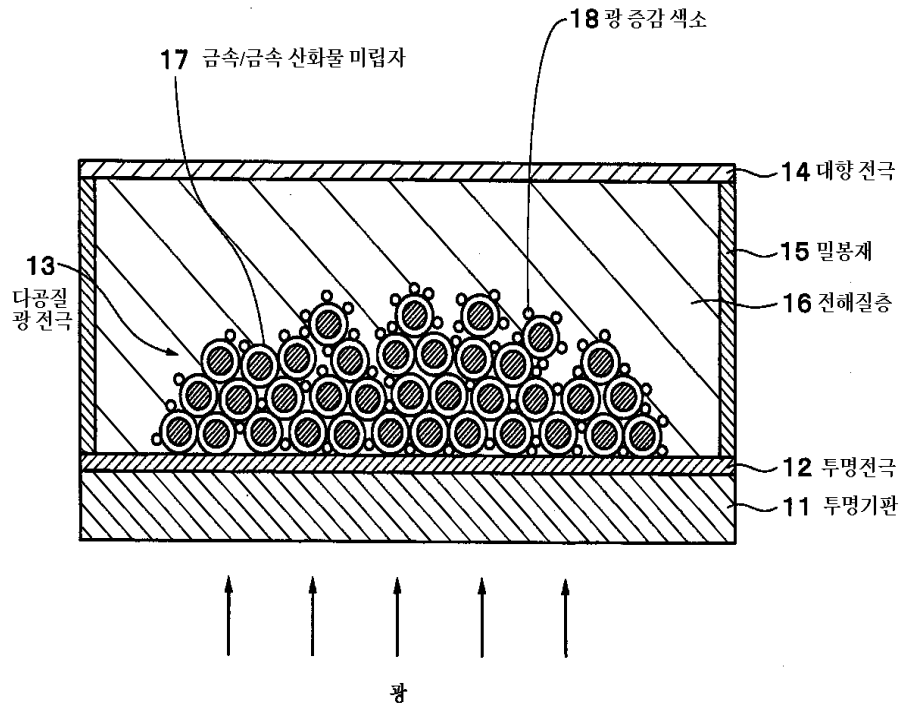
도면16



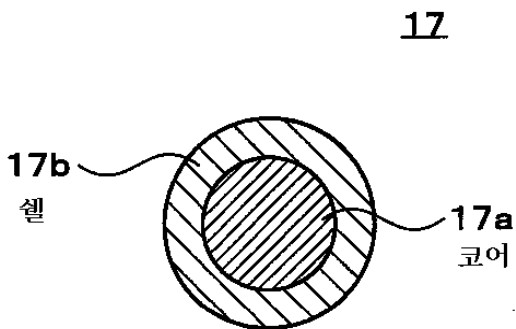
도면17



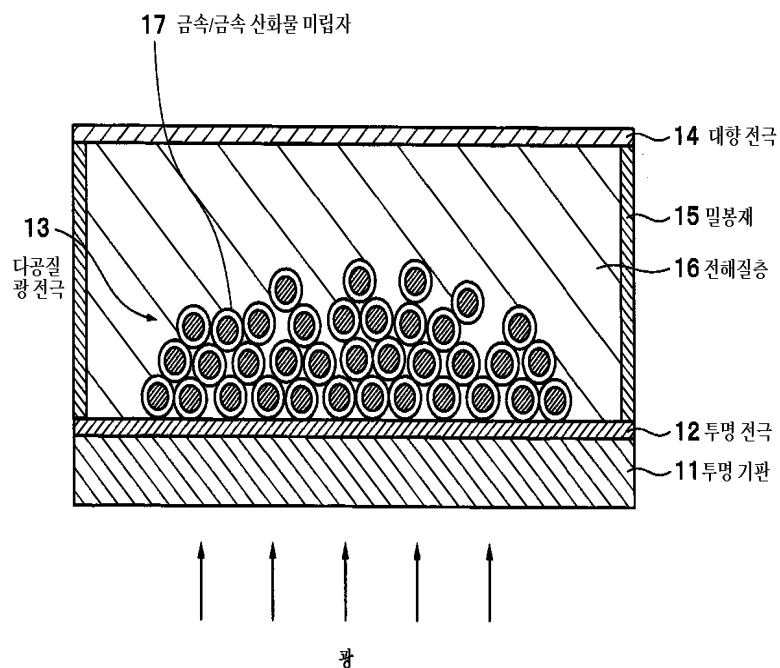
도면18



도면19



도면20



도면21

