

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4643792号
(P4643792)

(45) 発行日 平成23年3月2日 (2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 14/00 (2006.01)

HO 1 L 31/04 (2006.01)

HO 1 M 14/00 P

HO 1 L 31/04 Z

請求項の数 11 (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2000-97563 (P2000-97563)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成12年3月31日 (2000.3.31)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-283943 (P2001-283943A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成13年10月12日 (2001.10.12)	(74) 代理人	100080012
審査請求日	平成19年3月9日 (2007.3.9)		弁理士 高石 橋馬
		(72) 発明者	割石 幸司
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	井上 雅博
		(56) 参考文献	特表平09-507334 (JP, A)
			特開平08-088030 (JP, A)
			特開2001-230435 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び光電気化学電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体、半導体を含有する感光層、電解質組成物を含有する電荷移動層及び対極を有する光電変換素子であって、前記電解質組成物が0.01～2.5質量%のアルカリ金属のカチオン又はアルカリ土類金属のカチオン、1～30質量%の下記一般式(1)：

【化 1】



(ただし、 R_f は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。)により表されるアニオン、及び下記一般式(Y-a)：



(ただし、 Q_{y1} は窒素原子と共にイミダゾール環を表し、 R_{y1} は置換又は無置換のアルキル基、又は置換又は無置換のアルケニル基を表し、 Q_{y1} 及び R_{y1} は置換基を有していてもよく、 Q_{y1} 及び R_{y1} の少なくとも1つの置換基はアルキレンオキシ基を有する。)で表される溶解塩を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の光電変換素子において、前記金属カチオンがリチウムイオン、ナトリウムイオン又はマグネシウムイオンであることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子において、前記電解質組成物中の金属カチオンの質量比が 0.02 ~ 2 質量 % であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記一般式 (1) 中の R_f が炭素原子数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記電解質組成物の溶媒含量が 10 質量 % 以下であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記電解質組成物がヨウ素塩及びヨウ素を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記感光層が色素によって増感された微粒子半導体を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記半導体が金属カルコゲニドから構成されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の光電変換素子において、前記金属カルコゲニドが酸化チタンを含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の光電変換素子において、前記色素が金属錯体色素及び / 又はポリメチン色素であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の光電変換素子を用いることを特徴とする光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は優れた耐久性及び光電変換特性を示す光電変換素子、及びかかる光電変換素子を用いた光電気化学電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

太陽光発電に使用する太陽電池として、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、テルル化カドミウム、セレン化インジウム銅等の化合物からなる太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、家庭用電源等に広く普及させる上では、製造コストが高いこと、原材料の確保が困難であること、エネルギーペイバックタイムが長いこと等の問題点があり、これらを克服する必要がある。

【0003】

近年、大面積化や低価格化を目的として、有機材料を用いた太陽電池が多く提案されている。Nature, 第353巻, 第737 ~ 740頁, 1991年、米国特許4927721号等は色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子及び太陽電池、並びにこれを作成するための材料及び製造技術を開示している。ここで提案された電池はルテニウム錯体色素によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とし、対極との電氣的接続を電解質溶液によって行う湿式太陽電池である。この方式の利点は、二酸化チタン等の安価な酸化物質半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供で

10

20

30

40

50

きる点である。しかしながら、この光電変換素子は一般に耐久性及び変換効率が低いという問題がある。

【 0 0 0 4 】

電解液の漏洩及び枯渇を防止し光電変換素子の耐久性を向上させるために、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等を電解質とする方法が開示されている（W095/18456号、特開平8-259543号、電気化学，第65巻，11号，923頁（1997年）等）。これらの塩は室温において熔融状態にあり、室温熔融塩と呼ばれる。この方法では水や有機溶媒等の、電解質を溶解させる溶媒が不要或いは少量で済むため電池の耐久性が向上する。しかしながら、これらの室温熔融塩を用いた光電変換素子は光電変換効率に劣る。

【 0 0 0 5 】

10

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、優れた耐久性及び光電変換特性を示す光電変換素子、及びかかる光電変換素子を用いた光電気化学電池を提供することである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、金属カチオン及び特定のアニオンを所定の質量比で含む電解質組成物を含有する光電変換素子は、優れた光電変換特性を示すことを発見し、本発明に想到した。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明の光電変換素子は導電性支持体、半導体を含有する感光層、電解質組成物を含有する電荷移動層及び対極を有し、電解質組成物が0.01～2.5質量%の金属カチオン、並びに1～30質量%の下記一般式(1)：

20

【化2】



(ただし、 R_f は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。)により表されるアニオン及び/又は SCN^- を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の光電気化学電池は上記光電変換素子を用いることを特徴とする。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の光電変換素子及び光電気化学電池においては、下記好ましい条件を満たすことにより一層優れた耐久性及び光電変換特性が得られる。

【 0 0 1 0 】

(1) 金属カチオンはアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンであるのが好ましく、リチウムイオン、ナトリウムイオン又はマグネシウムイオンであるのがより好ましい。

【 0 0 1 1 】

(2) 電解質組成物中の金属カチオンの質量比は0.02～2質量%であるのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

40

(3) 一般式(1)中の R_f は炭素原子数1～10のパーフルオロアルキル基であるのが好ましい。

【 0 0 1 3 】

(4) 電解質組成物は熔融塩を含むのが好ましい。

【 0 0 1 4 】

(5) 電解質組成物の溶媒含量は10質量%以下であるのが好ましい。

【 0 0 1 5 】

(6) 電解質組成物はヨウ素塩及びヨウ素を含むのが好ましい。

【 0 0 1 6 】

(7) 感光層は色素によって増感された微粒子半導体を含有するのが好ましく、色素は金

50

属錯体色素及び／又はポリメチン色素であるのが好ましい。

【 0 0 1 7 】

(8) 半導体は金属カルコゲニドから構成されるのが好ましく、金属カルコゲニドは酸化チタンを含むのが好ましい。

【 0 0 1 8 】

【 発明の実施の形態 】

〔 1 〕 光電変換素子

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

【 0 0 1 9 】

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

【 0 0 2 0 】

(A) 電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本発明の光電変換素子においては、電荷移動層が金属カチオン及び特定のアニオンを所定の質量比で含む電解質組成物を含有する。

【 0 0 2 1 】

本発明で用いる電解質組成物は金属カチオン、並びに下記一般式(1)：

【 化 3 】



(ただし、 R_f は少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。) により表されるアニオン及び／又は SCN^- を含む。これらのカチオンとアニオンが共存することにより、光電変換素子の開放電圧と短絡電流密度を共に改善することができる。金属カチオンの質量比は電解質組成物全体に対して0.01～2.5質量％であり、0.02～2質量％であるのが好ましい。0.01質量％未満であると短絡電流の上昇効果がみられず、2.5質量％を超えると電解質の電荷輸送能の低下による光電変換効率の低下が顕著になる。また、上記一般式(1)により表されるアニオン及び／又は SCN^- の質量比は電解質組成物全体に対して1～30質量％であり、2～25質量％であるのが好ましい。1質量％未満であると開放電圧の上昇効果がみられず、30質量％を超えると電解質の電荷輸送能の低下による光電変換効率の低下が顕著になる。

【 0 0 2 2 】

上記金属カチオンは典型金属カチオンであっても遷移金属カチオンであってもよいが、典型金属カチオンであるのが好ましく、アルカリ金属イオン（例えばリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン等）又はアルカリ土類金属イオン（例えばマグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン等）であるのがより好ましく、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン又はマグネシウムカチオンであるのが特に好ましい。金属カチオンは上記一般式(1)により表されるアニオン又は SCN^- との塩、或いはヨウ化物として添加するのが好ましい。

【0023】

一般式(1)中、 R_f は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。アルキル基の炭素原子数は1~20であるのが好ましく、1~10であるのがより好ましい。 R_f は炭素原子数1~10のパーフルオロアルキル基であるのが特に好ましい。

10

【0024】

一般式(1)により表されるアニオンの例としては、ダイキン化成製品販売株式会社発行の「Fluoro Organic Compounds & Fluorinating Agents」及び和光純薬工業株式会社発行の「ふっ素化合物」に記載のカルボン酸 R_fCOOH から誘導されるもの等が挙げられる。具体的には CHF_2COO^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}^-$ 等が挙げられる。このアニオンは R_f を介して多量体を形成してもよく、その場合は2量体を形成するのが好ましい。一般式(1)により表されるアニオン及び SCN^- は上記金属カチオンとの塩として電解質組成物中に添加してよい。また、後述する溶融塩（ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等）等の有機カチオンとの塩として添加してもよい。

20

【0025】

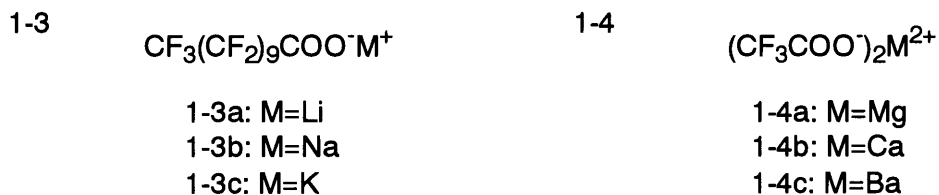
以下、本発明で好ましく使用できる上記金属カチオンと上記一般式(1)により表されるアニオン又は SCN^- との塩、及び金属ヨウ化物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

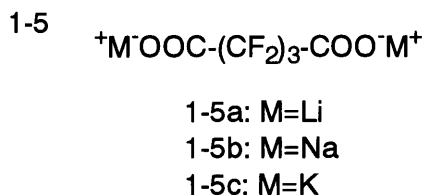
【化4】



10



20



【 0 0 2 7 】

【 化 5 】

2-1 : LiSCN

30

2-2 : NaSCN

2-3 : KSCN

2-4 : Ba(SCN)₂

2-5 : CuSCN

2-6 : AgSCN

2-7 : LiI

40

2-8 : NaI

2-9 : MgI₂

【 0 0 2 8 】

以下、本発明で用いる電解質組成物が含む他の成分及び電荷移動層の形成方法について詳述する。

【 0 0 2 9 】

(1) 電荷輸送材料

電解質組成物は電荷輸送材料を含む。本発明で利用できる電荷輸送材料の例としては、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲル

50

に含浸したいわゆるゲル電解質、固体電解質、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）等が挙げられる。中でも、耐久性と光電変換効率の両立という観点から熔融塩電解質が好ましい。固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料を用いてもよい。

【 0 0 3 0 】

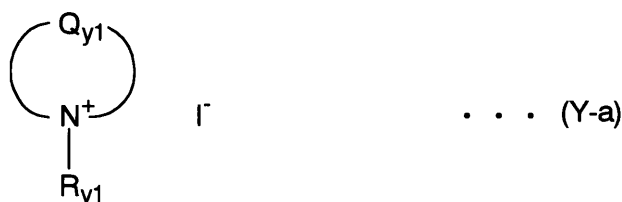
本発明の光電変換素子において使用可能な熔融塩としては、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学，第65巻，11号，923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

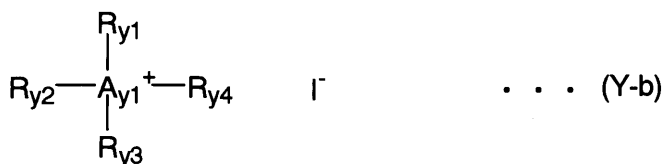
本発明で好ましく用いられる熔融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)：

10

【 化 6 】



20



30

のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

40

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

【 0 0 3 4 】

一般式(Y-b)中、 A_{y1} は窒素原子又はリン原子を表す。

【 0 0 3 5 】

一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y6}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル

50

基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、或いは置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等）を表し、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 18のアルキル基又は炭素原子数 2 ~ 18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数 2 ~ 6 のアルキル基である。

【 0 0 3 6 】

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

10

【 0 0 3 7 】

一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の Q_{y1} 及び $R_{y1} \sim R_{y6}$ は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としてはハロゲン原子（F、Cl、Br、I等）、シアノ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、アリーロキシ基（フェノキシ基等）、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（エトキシカルボニル基等）、炭酸エステル基（エトキシカルボニルオキシ基等）、アシル基（アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等）、アシルオキシ基（アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、スルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等）、ホスホニル基（ジエチルホスホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、カルバモイル基（ N,N -ジメチルカルバモイル基等）、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、複素環基（ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等）、アルケニル基（ビニル基、1-プロペニル基等）、シリル基（トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等）、シリルオキシ基（トリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基等）等が挙げられ、好ましくはアルコキシ基、アルキル基、シリル基又はシリルオキシ基である。

20

【 0 0 3 8 】

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

30

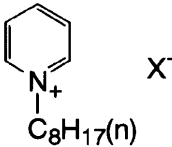
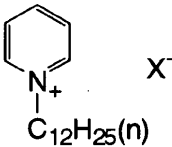
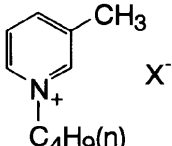
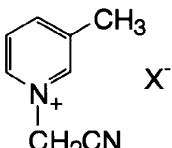
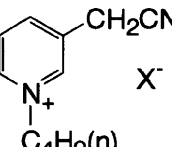
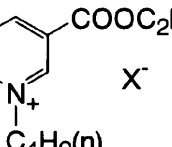
【 0 0 3 9 】

本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 4 0 】

40

【 化 7 】

(Y1)		Y1-1 X=I	Y1-4 X=PF ₆
		Y1-2 X=BF ₄	Y1-5 X=CF ₃ COO
		Y1-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	Y1-6 X=SCN
(Y2)		Y2-1 X=I	Y2-4 X=PF ₆
		Y2-2 X=BF ₄	Y2-5 X=CF ₃ COO
		Y2-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	Y2-6 X=SCN
(Y3)		Y3-1 X=I	Y3-4 X=CF ₃ COO
		Y3-2 X=BF ₄	Y3-5 X=SCN
		Y3-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	
(Y4)		Y4-1 X=I	Y4-4 X=CF ₃ COO
		Y4-2 X=BF ₄	Y4-5 X=SCN
		Y4-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	
(Y5)		Y5-1 X=I	Y5-4 X=CF ₃ COO
		Y5-2 X=BF ₄	Y5-5 X=SCN
		Y5-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	
(Y6)		Y6-1 X=I	Y6-4 X=CF ₃ COO
		Y6-2 X=BF ₄	Y6-5 X=SCN
		Y6-3 X=N(SO ₂ CF ₃) ₂	

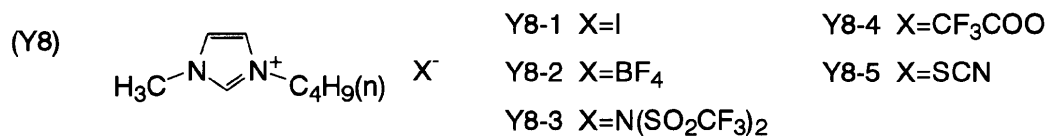
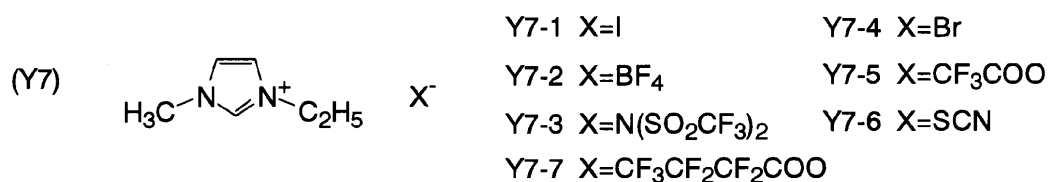
10

20

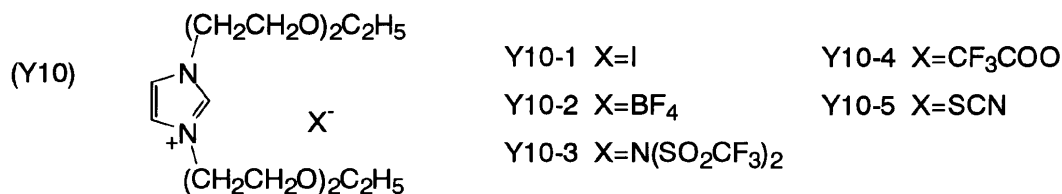
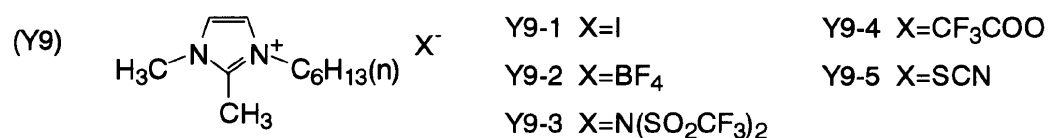
30

【 0 0 4 1 】

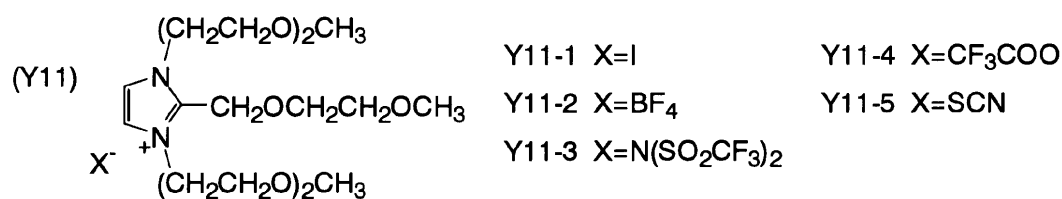
【 化 8 】



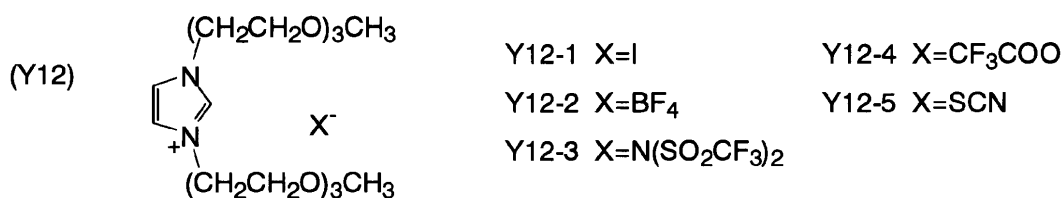
10



20



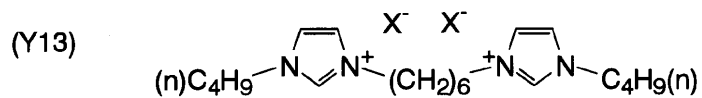
30



40

【 0 0 4 2 】

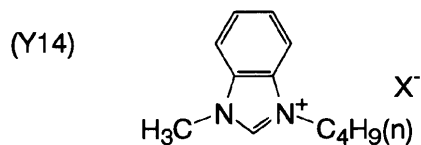
【 化 9 】



Y13-1 X=I

Y13-4 X=CF₃COOY13-2 X=BF₄

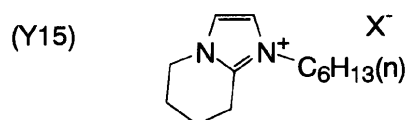
Y13-5 X=SCN

Y13-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y14-1 X=I

Y14-4 X=CF₃COOY14-2 X=BF₄

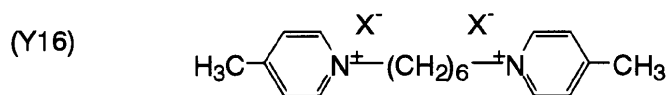
Y14-5 X=SCN

Y14-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y15-1 X=I

Y15-4 X=CF₃COOY15-2 X=BF₄

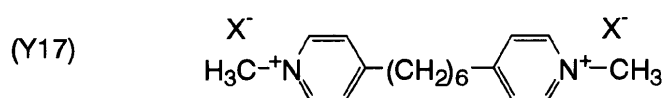
Y15-5 X=SCN

Y15-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y16-1 X=I

Y16-4 X=CF₃COOY16-2 X=BF₄

Y16-5 X=SCN

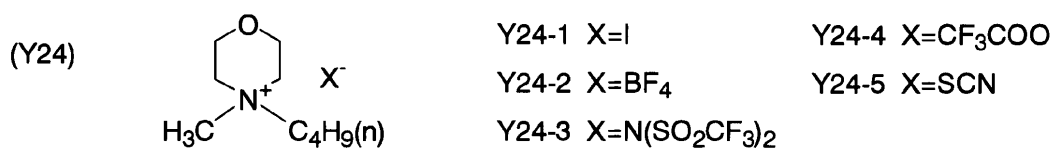
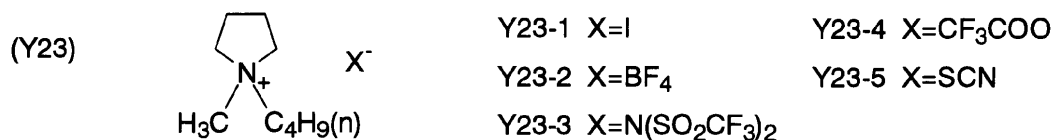
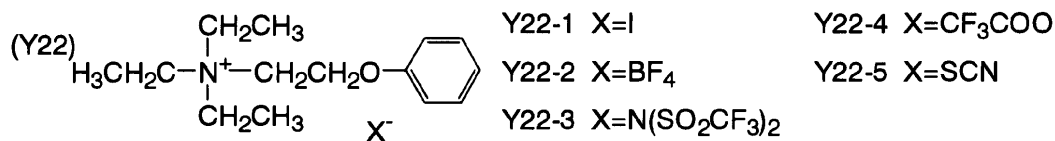
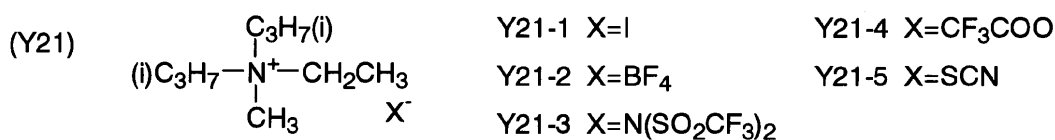
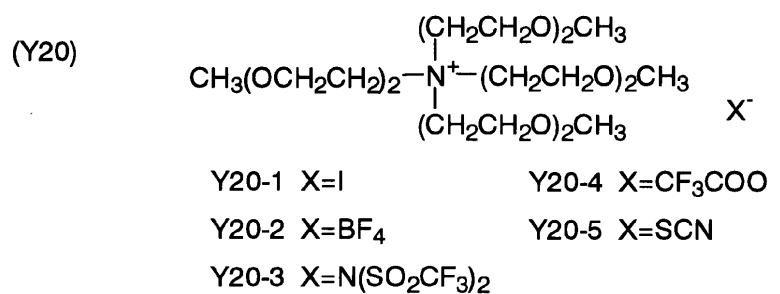
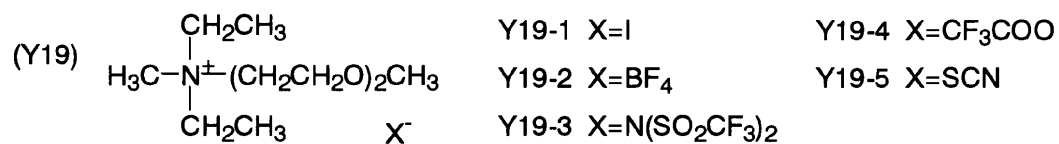
Y16-3 X=N(SO₂CF₃)₂

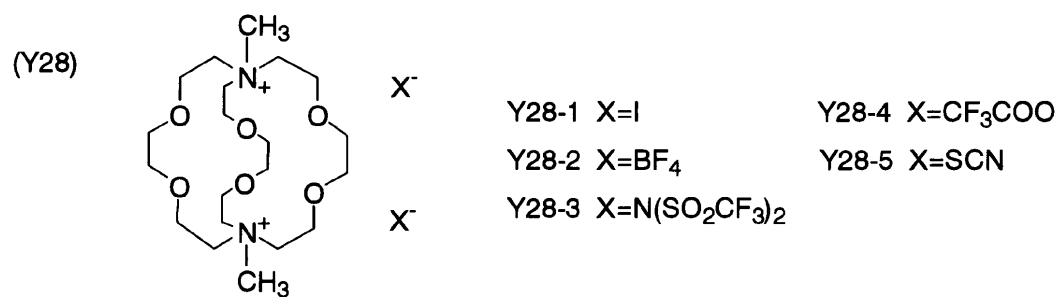
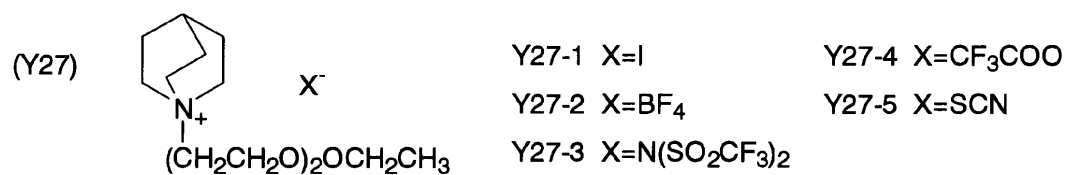
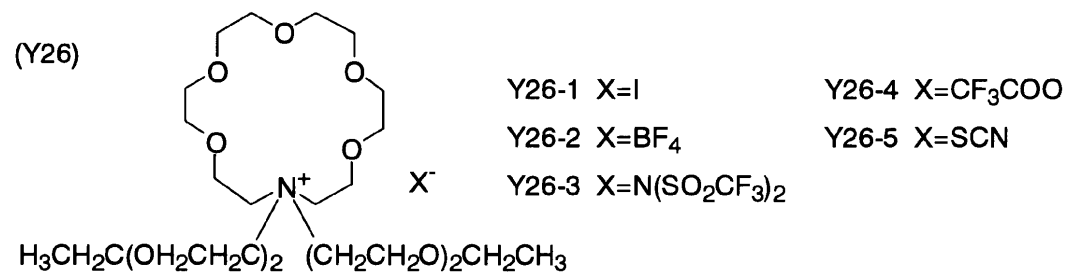
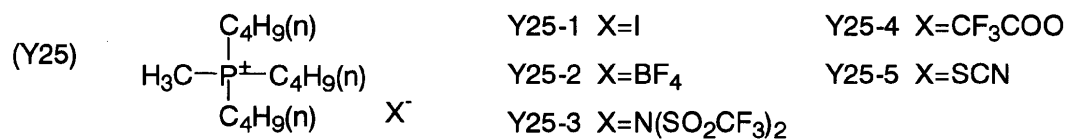
Y17-1 X=I

Y17-4 X=CF₃COOY17-2 X=BF₄

Y17-5 X=SCN

Y17-3 X=N(SO₂CF₃)₂





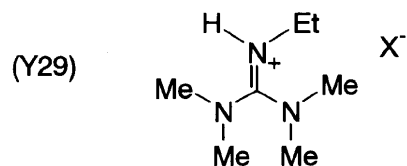
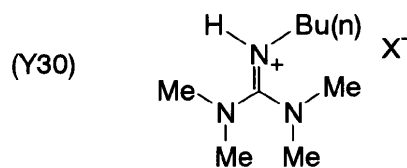
【 0 0 4 5 】

【 化 1 2 】

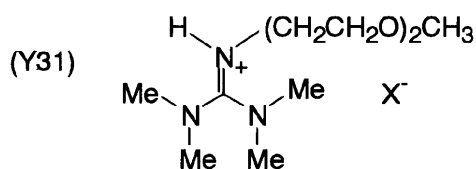
10

20

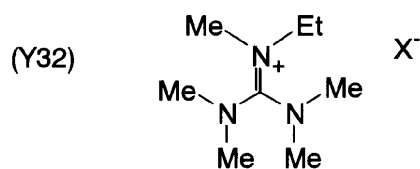
30

Y29-1 $X=I$ Y29-4 $X=PF_6$ Y29-2 $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y29-5 $X=CF_3COO$ Y29-3 $X=BF_4$ Y29-6 $X=SCN$ Y30-1 $X=I$ Y30-4 $X=CF_3SO_3$ Y30-2 $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y30-5 $X=CF_3COO$ Y30-3 $X=BF_4$ Y30-6 $X=SCN$

10

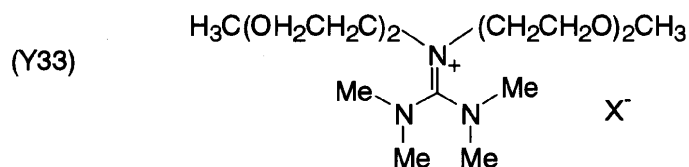
Y31-1 $X=I$ Y31-4 $X=CF_3COO$ Y31-2 $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y31-5 $X=SCN$ Y31-3 $X=BF_4$

20

Y32-1 $X=I$ Y32-4 $X=CF_3COO$ Y32-2 $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y32-5 $X=SCN$ Y32-3 $X=BF_4$

【 0 0 4 6 】

【 化 1 3 】



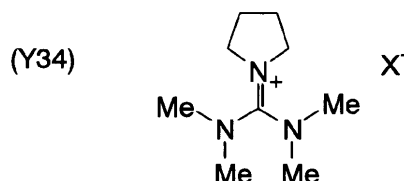
Y33-1 X=I

Y33-4 X=CF₃COOY33-2 X=N(SO₂CF₃)₂

Y33-5 X=SCN

Y33-3 X=BF₄

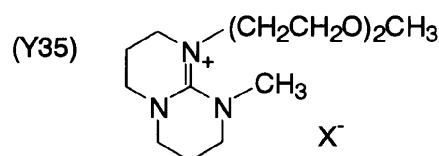
10



Y34-1 X=I

Y34-4 X=CF₃COOY34-2 X=N(SO₂CF₃)₂

Y34-5 X=SCN

Y34-3 X=BF₄

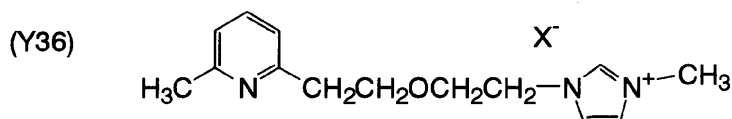
Y35-1 X=I

Y35-4 X=CF₃COOY35-2 X=N(SO₂CF₃)₂

Y35-5 X=SCN

Y35-3 X=BF₄

20



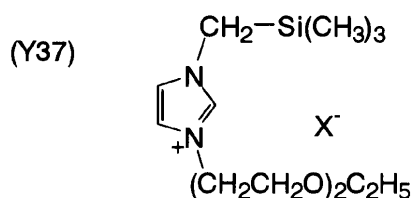
Y36-1 X=I

Y36-4 X=CF₃COOY36-2 X=N(SO₂CF₃)₂

Y36-5 X=SCN

Y36-3 X=BF₄

30



Y37-1 X=I

Y37-4 X=CF₃COOY37-2 X=N(SO₂CF₃)₂

Y37-5 X=SCN

Y37-3 X=BF₄

40

【 0 0 4 7 】

本発明の電解質組成物は後述する溶媒を含んでいてもよい。溶融塩を用いる場合、電解質組成物の溶媒含量は20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましく、溶媒を加えないのが最も好ましい。

【 0 0 4 8 】

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

【 0 0 4 9 】

ポリマー添加によりゲル化させる場合は、Polymer Electrolyte Reviews-1及び2 (J. R.

50

MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができ、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンを使用するのが好ましい。

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

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

10

20

30

40

50

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

【0053】

モノマー総量に占める多官能モノマーの重量組成は0.5~70質量%であるのが好ましく、1.0~50質量%であるのがより好ましい。

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

上記の電解質以外に、本発明では I_2 とヨウ化物(LiI、NaI、KI、CsI、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨダイド、ピリジニウムヨダイド、イミダゾリウムヨダイド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩等)の組み合わせ、 Br_2 と臭化物(LiBr、NaBr、KBr、CsBr、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物の臭素塩等)の組み合わせ、金属錯体(フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等)、イオウ化合物(ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等)、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等の電解質を用いることができる。電解質は複数混合して用いてもよい。

【0057】

本発明では有機正孔輸送材料、無機正孔輸送材料又はこれらの組み合わせを電解質組成物と共に使用することができる。有機正孔輸送材料としては芳香族3級アミン類、オリゴ又はポリチオフェン化合物、ポリピロール化合物、ポリアセチレン誘導体、ポリ-p-フェニレン誘導体、2,2',7,7'-テトラキス(N,N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン)-9,9'-スピロビフルオレン及びその類似化合物等を好ましく用いることができる。無機正孔輸送材料としてはP型無機半導体(例えばCuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In,Ga)Se₂、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₃、Cr₂O₃等)等を用いる

10

20

30

40

50

ことができる。

【0058】

(2) 溶媒及び添加剤

本発明で用いる電解質組成物は溶媒を含んでいてもよい。電解質組成物の溶媒含量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明で用いる溶媒としては、低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリアー濃度を高めるか、或いはその両方であるために優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。

【0059】

このような溶媒として、カーボネート化合物(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、複素環化合物(3-メチル-2-オキサゾリジノン等)、エーテル化合物(ジオキサン、ジエチルエーテル等)、鎖状エーテル類(エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等)、アルコール類(メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等)、多価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等)、ニトリル化合物(アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ビスシアノエチルエーテル等)、エステル類(カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等)、非プロトン性極性溶媒(ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルフォラン等)、水等が挙げられる。溶媒は二種以上を混合して用いてもよい。

【0060】

また、本発明ではJ. Am. Ceram. Soc., 80, (12), 3157-3171 (1997)に記載されているような、t-ブチルピリジン、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を電解質組成物に添加してもよい。該塩基性化合物の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。

【0061】

(3) ヨウ素塩及びヨウ素

本発明で用いる電解質組成物は酸化還元対としてヨウ素塩及びヨウ素を含有するのが好ましい。ヨウ素塩としては、先に述べた熔融塩のほか、既知のヨウ素塩が使用できる。ヨウ素塩の含有量は電解質組成物全体に対して10~99質量%であるのが好ましく、50~95質量%であるのがより好ましい。ヨウ素の含有量は電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0062】

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

【0063】

(4) 電荷移動層の形成方法

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

【0064】

塗布法の場合、熔融塩等からなる塗布液に塗布性改良剤(レベリング剤等)等の添加剤を添加して均一な電解質溶液を調整し、これをスピンコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法、米国特許第2761418号、同3508947号及び同2761791号記載の多層同時塗布方法等の方法により塗布し、その後必要に応じて加熱して電荷移動層を形成することができる。

【0065】

好ましい態様によれば、感光層20中の空隙を完全に埋める量より多い電解質を含有する溶液を塗布するので、図1に示すように得られる電解質層は実質的に導電性支持体の導電層10との境界から対極導電層40との境界までの間に存在する。

ここで色素増感半導体を含む感光層20との境界から対極40との境界までの間に存在する電解質層を電荷移動層30とすると、その厚さは0.001~200 μm であるのが好ましく、0.1~100 μm であるのがより好ましく、0.1~50 μm であるのが特に好ましい。電荷移動層30が0.001 μm より薄いと感光層中の半導体微粒子21が対極導電層40に接触するおそれがあり、また200 μm より厚いと電荷の移動距離が大きくなりすぎ、素子の抵抗が大きくなる。なお感光層20+電荷移動層30の厚さ(実質的に電解質組成物の厚さに等しい)については、0.1~300 μm が好ましく、1~130 μm がより好ましく、2~75 μm が特に好ましい。

10

【0066】

感光層の上に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電解質組成物を挟み込んでもよく、この場合浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、及び常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0067】

感光層上に直接電荷移動層を設置する方法では、電解質組成物を未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施せばよい。またゲル電解質とする場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法も使用可能であり、乾燥及び固定化した後に対極を付与することができる。

20

【0068】

上記溶融塩が常温(25 $^{\circ}\text{C}$ 付近)で固体である場合、少量の溶媒、他の添加剤等を添加することで液体状態として電荷移動層を形成してもよい。また何も添加しなくても加熱溶解して電極上に浸透させる方法、低沸点溶媒(メタノール、アセトニトリル、塩化メチレン等)等を用いて電極上に浸透させ、その後溶媒を加熱により除去する方法等により光電変換素子に組み込むことが可能である。

【0069】

固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することができる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合もキャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

30

【0070】

量産化の観点からは、固体化できない電解液や湿式の正孔輸送材料は塗設後速やかにエッジ部分を封止するのが好ましい。固体化が可能な場合は湿式付与により電荷輸送層を形成した後、例えば光重合や熱ラジカル重合等の方法により固体化するのが好ましい。なお、電荷移動層中の水分は10,000ppm以下であるのが好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0071】

(B) 導電性支持体

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

40

【0072】

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

【0073】

(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、導電性金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素を

50

ドーピングしたもの等)等が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10 μ m程度が好ましい。

【0074】

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

【0075】

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

【0076】

透明導電性支持体としては、ガラス又はプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布又は蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板の上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子又は太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオクタチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等が使用可能である。十分な透明性を確保するために導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの支持体1m²当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0077】

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

【0078】

(C) 感光層

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

【0079】

(1) 半導体微粒子

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

【0080】

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

10

20

30

40

50

ガリウム - ヒ素又は銅 - インジウムのセレン化物、銅 - インジウムの硫化物等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

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

10

【 0 0 8 3 】

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

【 0 0 8 4 】

粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5 nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

20

【 0 0 8 5 】

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

【 0 0 8 6 】

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

30

【 0 0 8 7 】

（2）半導体微粒子層

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

40

【 0 0 8 8 】

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

【 0 0 8 9 】

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

50

【0090】

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

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0096】

半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0097】

(3) 色素

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

【0098】

こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては -COOH基、-OH基、-SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられ
10
る。なかでも -COOH基、-P(O)(OH)₂基及び -OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素においては、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0099】

以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

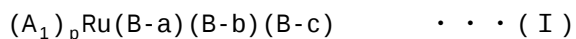
【0100】

(a) 金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644
20
号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載のもの等が使用可能である。

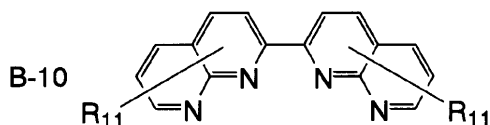
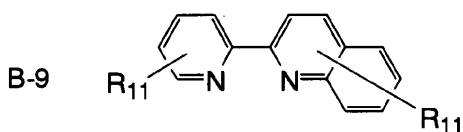
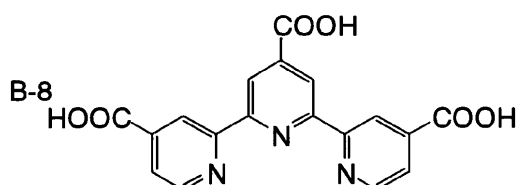
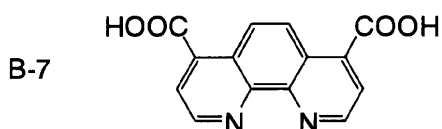
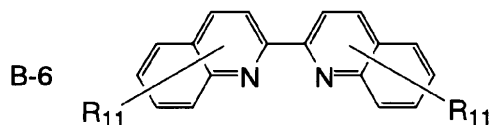
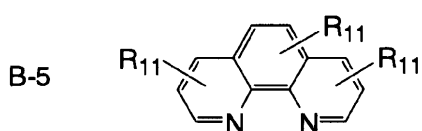
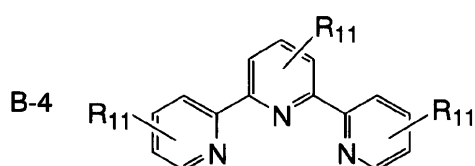
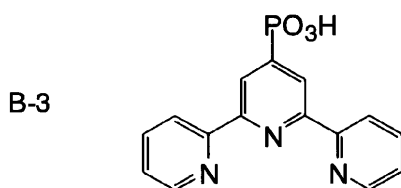
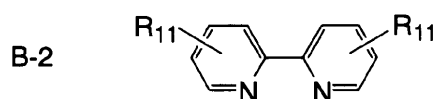
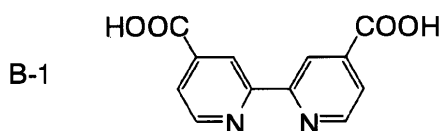
【0101】

さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：



により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A₁はCl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCO及びSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0～3の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-b及びB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10：

【化14】



により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。式B-1～B-10中、 R_{11} は置換基を表し、具体例としてはハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換又は無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換又は無置換のアラルキル基、炭素原子数6～12の置換又は無置換のアリール基、カルボン酸基やリン酸基のような酸性基（塩を形成していてもよい）等が挙げられる。このアルキル基及びアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基及びアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。B-a、B-b及びB-cは同一でも異なっても良い。

【0102】

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

【0103】

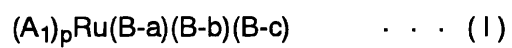
【化15】

10

20

30

40

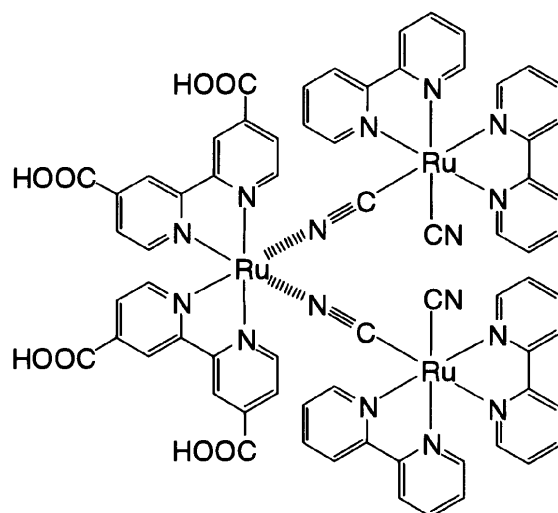


	A ₁	p	B-a	B-b	B-c	R ₁₁	
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—	10
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—	
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—	
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—	
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—	
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H	20
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—	
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H	
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H	
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—	
R-11	CN	3	B-8	—	—	—	30
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H	
R-13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

【 0 1 0 4 】

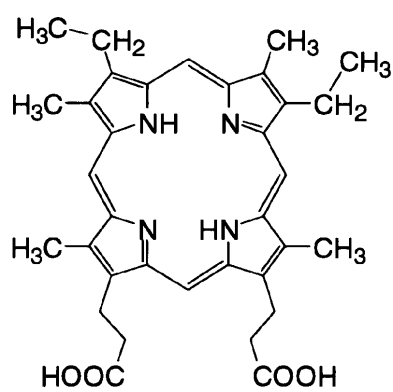
【 化 1 6 】

R-14



10

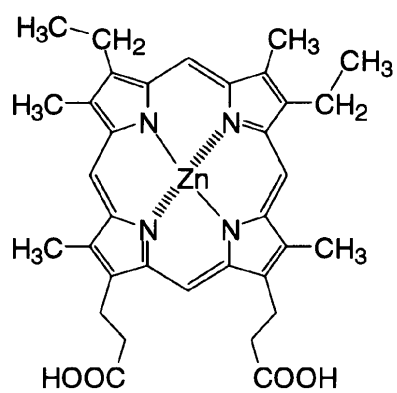
R-15



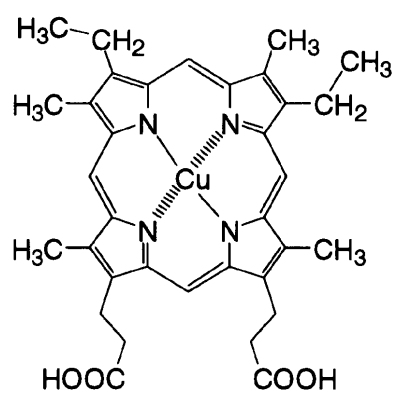
20

30

R-16



R-17

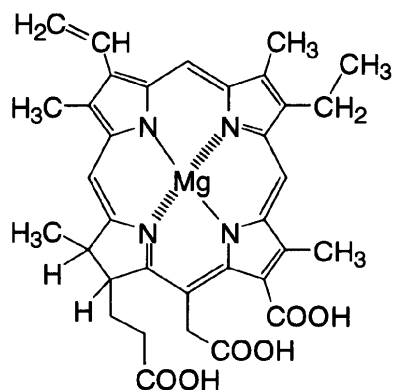


40

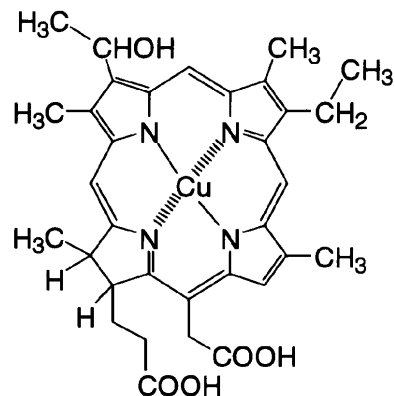
【 0 1 0 5 】

【 化 1 7 】

R-18

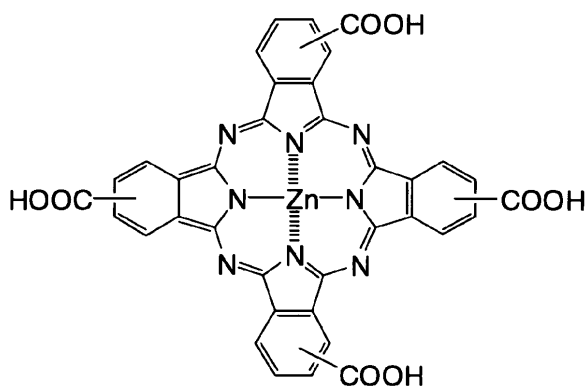


R-19



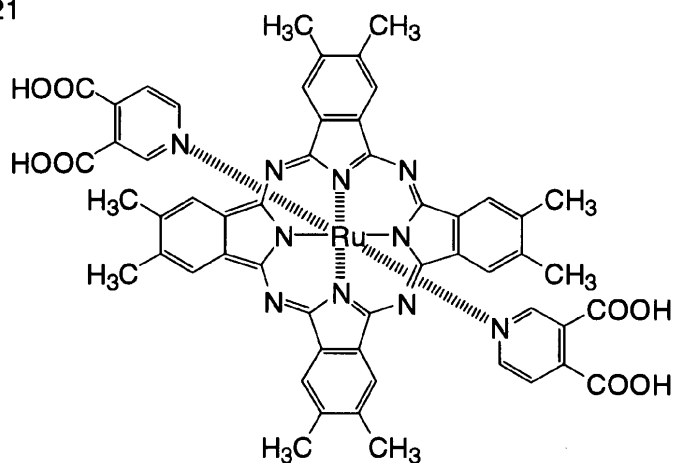
10

R-20



20

R-21



30

40

【 0 1 0 6 】

(b) メチン色素

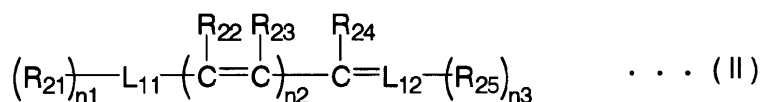
本発明で感光層に使用するメチン色素としては、下記一般式(II)、(III)、(IV)又は(V)により表されるものが好ましい。

【 0 1 0 7 】

1. 一般式(II)により表される色素

【 化 1 8 】

50



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

10

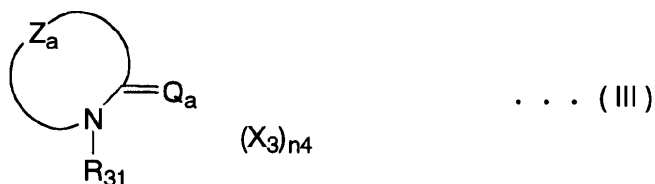
【0108】

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

【0109】

2. 一般式(III)により表される色素

【化19】



20

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

【0110】

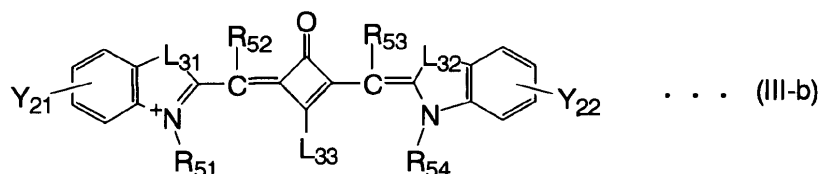
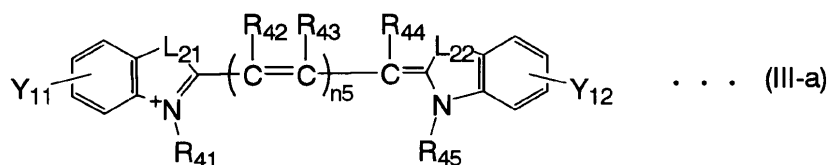
上記 Z_a により形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また R_{31} が表すアルキル基及びアリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、またアリール基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

30

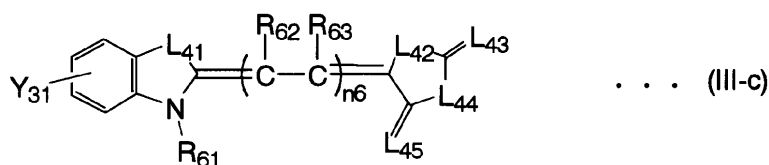
【0111】

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

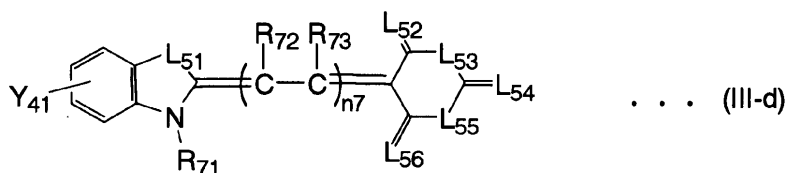
【化20】



10



20



(ただし、 $R_{41} \sim R_{45}$ 、 $R_{51} \sim R_{54}$ 、 $R_{61} \sim R_{63}$ 、及び $R_{71} \sim R_{73}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 L_{21} 、 L_{22} 、 L_{31} 、 L_{32} 、 $L_{41} \sim L_{45}$ 及び $L_{51} \sim L_{56}$ はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、 $-CRR'-$ 又は $-NR-$ (R 及び R' は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)を表し、 L_{33} は O^- 、 S^- 、 Se^- 、 Te^- 又は N^-R を表す。 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{31} 及び Y_{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、 n_5 、 n_6 及び n_7 はそれぞれ独立に1～6の整数を表す。)により表される色素がより好ましい。

30

【0112】

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

40

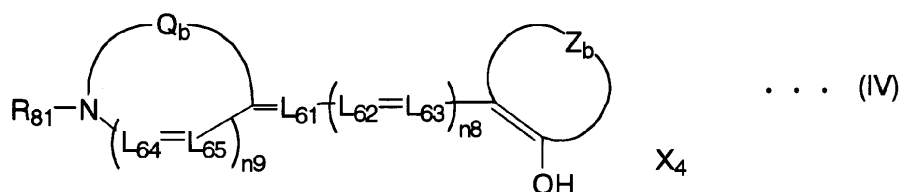
【0113】

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

【0114】

3. 一般式(IV)により表される色素

【化21】



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

10

【0115】

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

20

【0116】

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

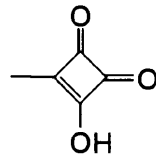
【0117】

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

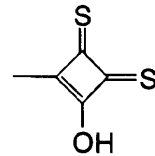
30

【化22】

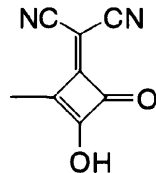
(ア)



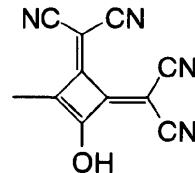
(イ)



(ウ)

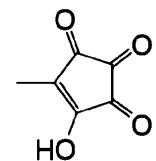


(エ)



10

(オ)



20

のいずれかであり、最も好ましくは(ア)である。

【0118】

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

30

【0119】

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

40

【0120】

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

50

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

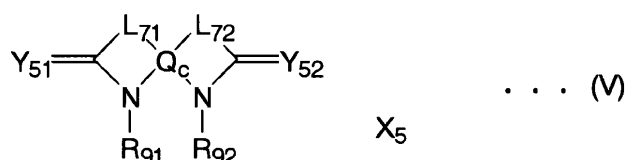
【0121】

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

【0122】

4. 一般式(V)により表される色素

【化23】



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

【0123】

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

【0124】

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

【0125】

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

【0126】

10

20

30

40

50

R_{91} 、 R_{92} 、 Y_{51} 及び Y_{52} のうち少なくとも一つは酸性基を有するのが好ましい。

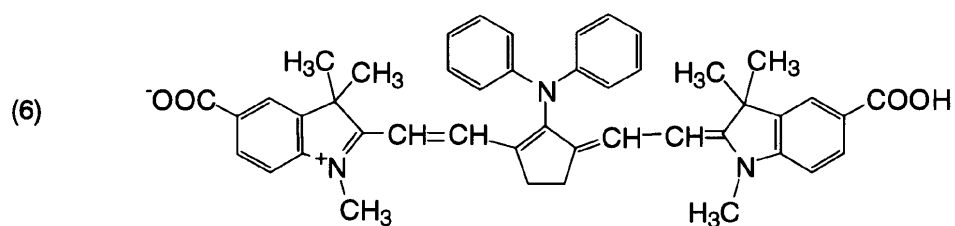
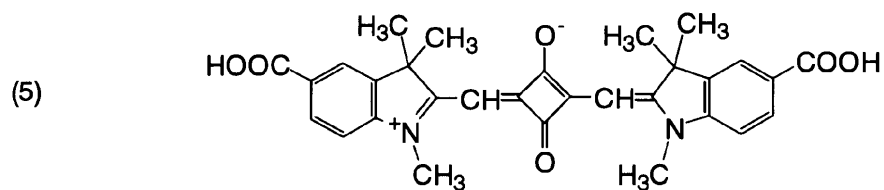
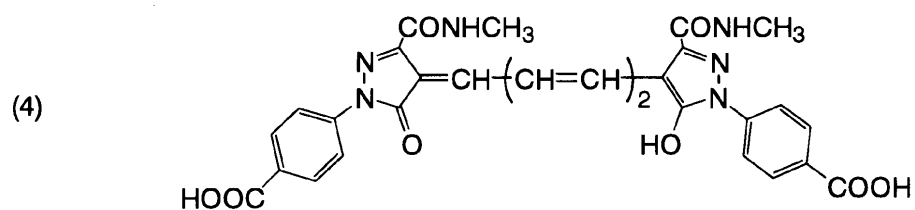
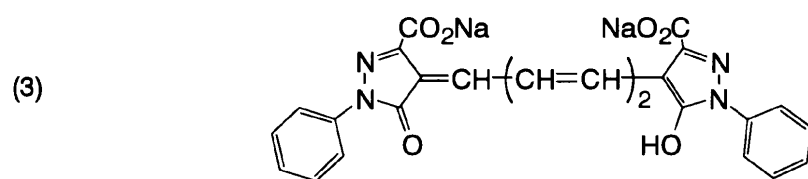
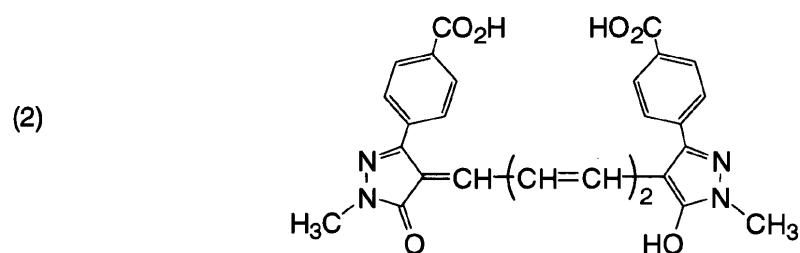
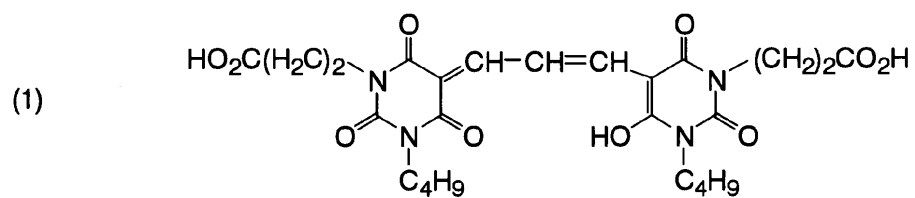
ここで酸性基とは解離性のプロトンを有する置換基であり、例としてはカルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ホウ酸基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基である。またこのような酸性基上のプロトンは解離していてもよい。

【 0 1 2 7 】

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

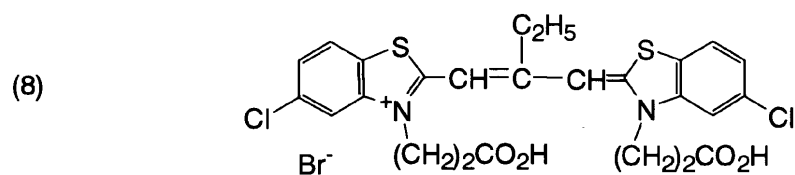
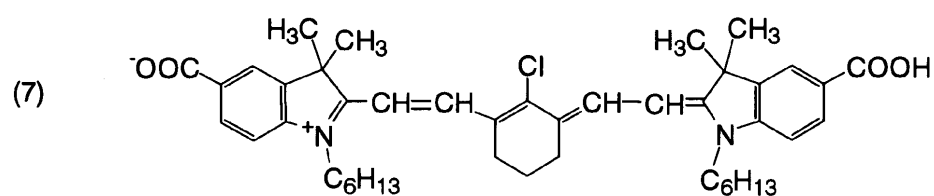
【 0 1 2 8 】

【 化 2 4 】

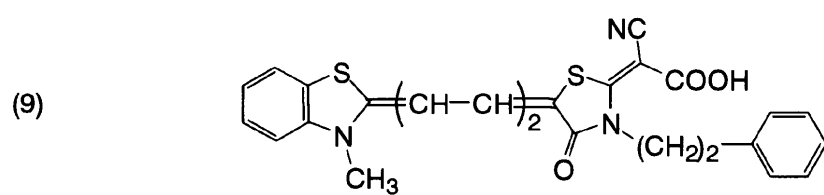


【 0 1 2 9 】

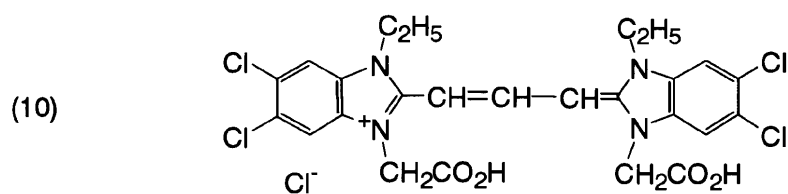
【 化 2 5 】



10



20

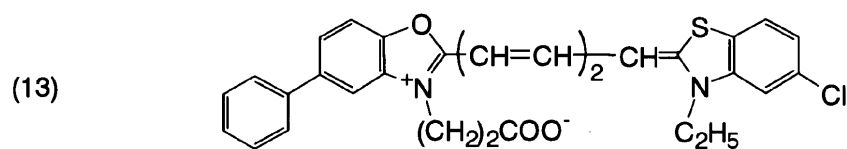
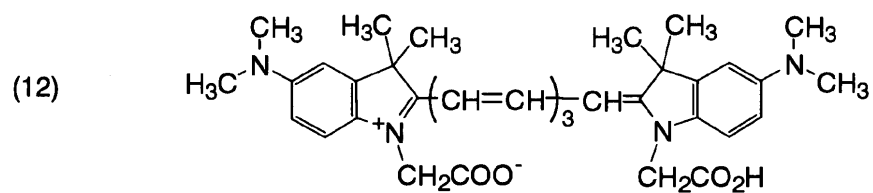


30

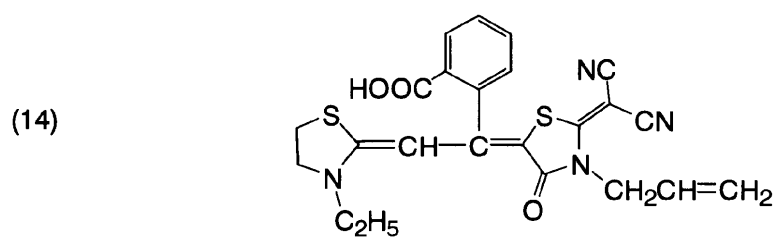


【 0 1 3 0 】

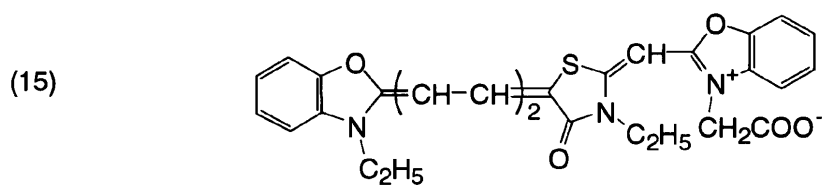
【 化 2 6 】



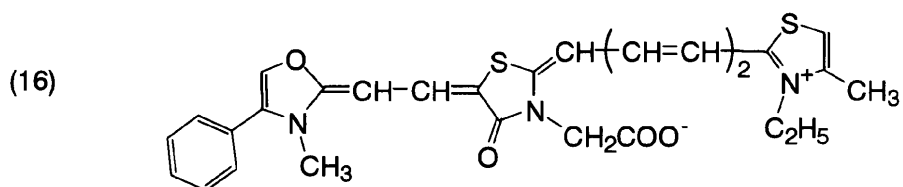
10



20

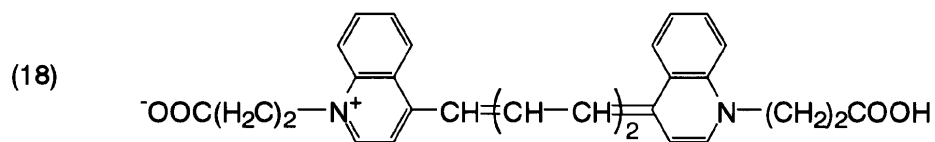
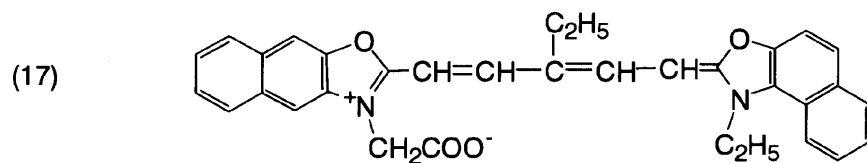


30

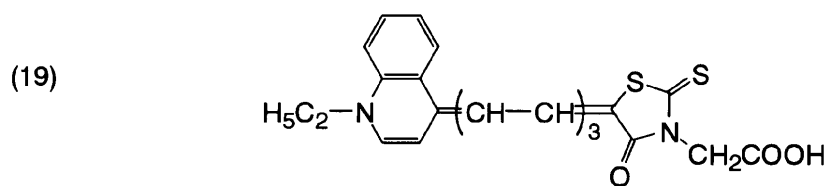


【 0 1 3 1 】

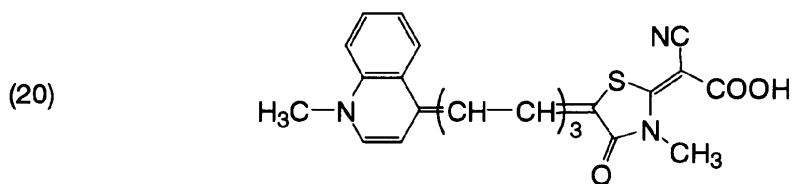
【 化 2 7 】



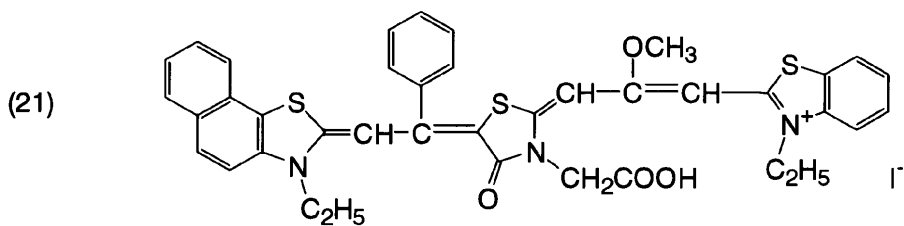
10



20

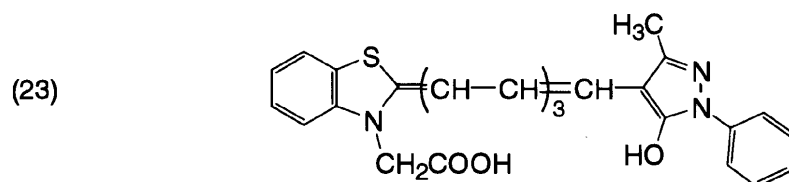
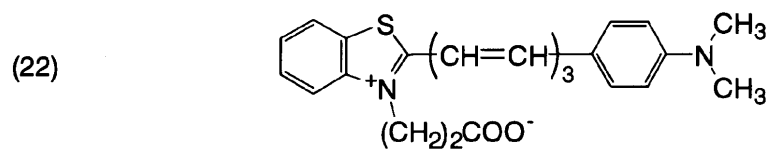


30

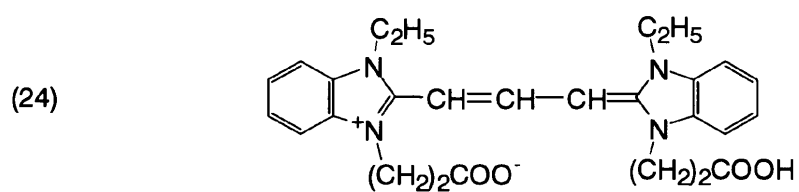


【 0 1 3 2 】

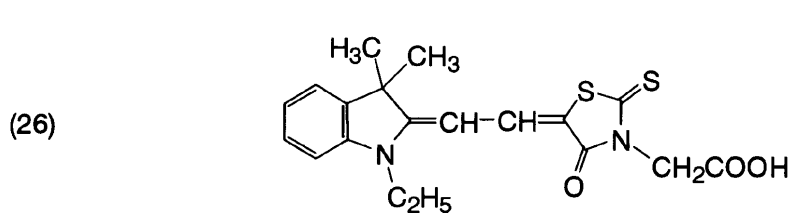
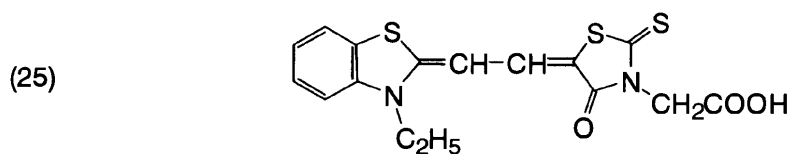
【 化 2 8 】



10



20

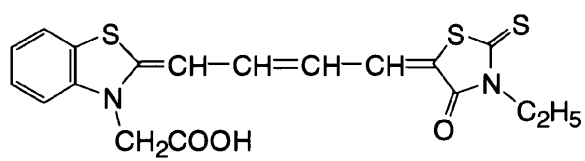


30

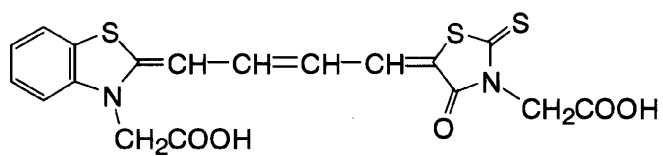
【 0 1 3 3 】

【 化 2 9 】

(27)

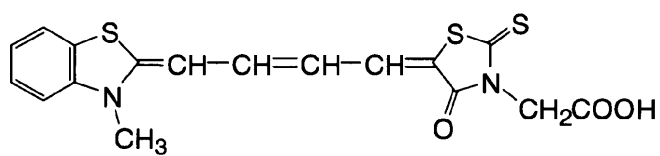


(28)



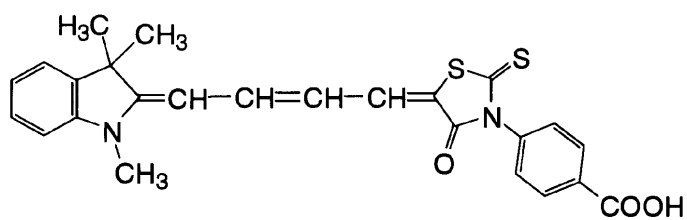
10

(29)



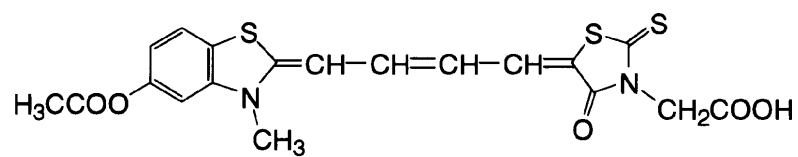
20

(30)



30

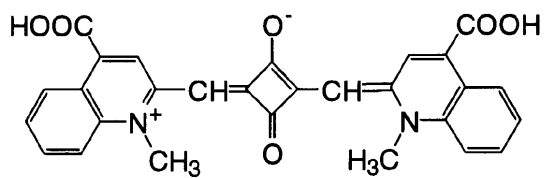
(31)



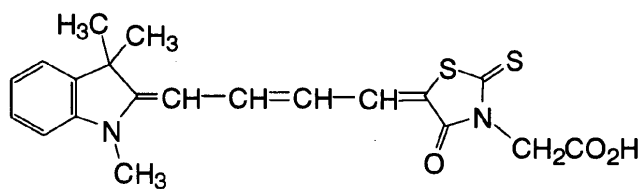
【 0 1 3 4 】

【 化 3 0 】

(32)

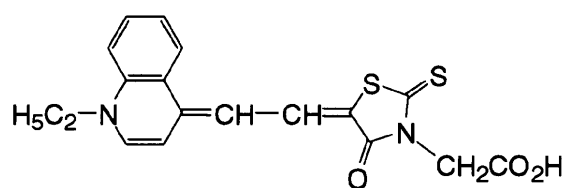


(33)



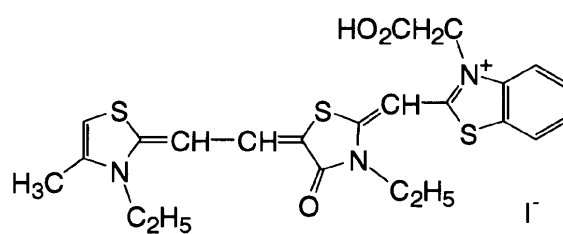
10

(34)



20

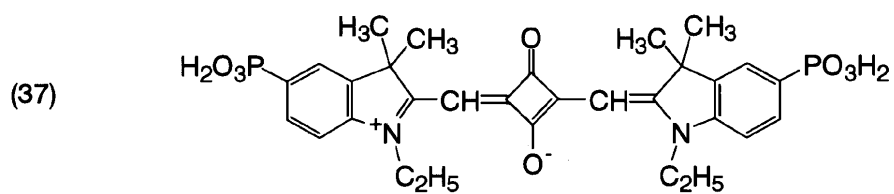
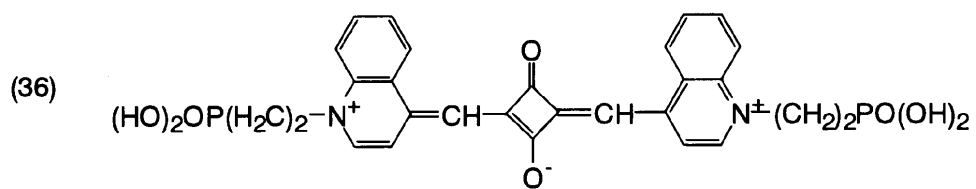
(35)



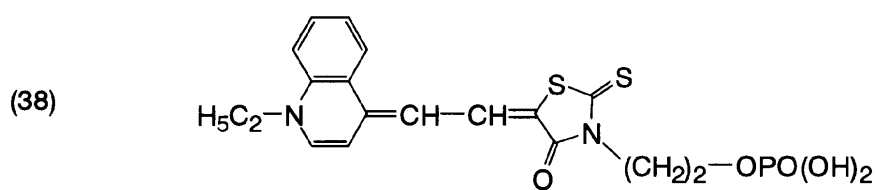
【 0 1 3 5 】

【 化 3 1 】

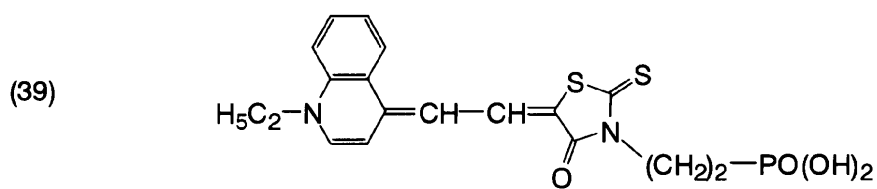
30



10



20

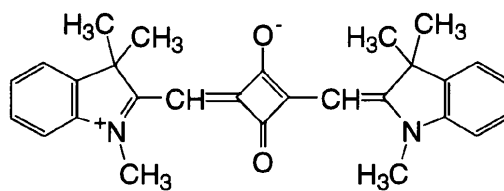


【 0 1 3 6 】

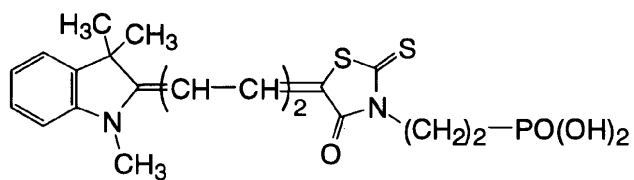
【 化 3 2 】

30

(40)

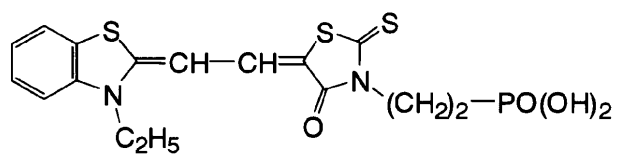


(41)



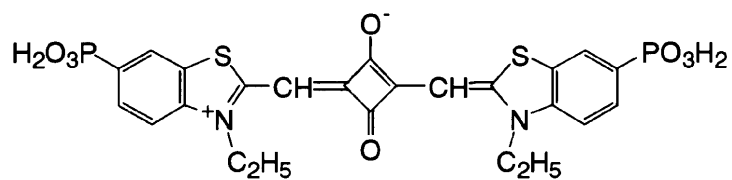
10

(42)



20

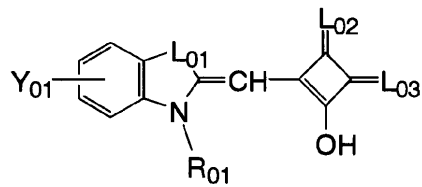
(43)



【 0 1 3 7 】

【 化 3 3 】

30



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

10

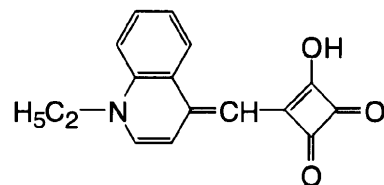
20

30

【 0 1 3 8 】

【 化 3 4 】

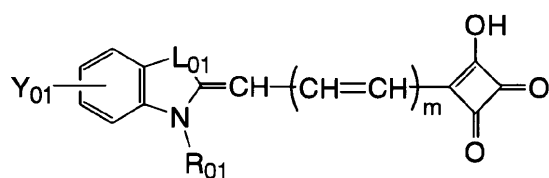
S-12



40

【 0 1 3 9 】

【 化 3 5 】



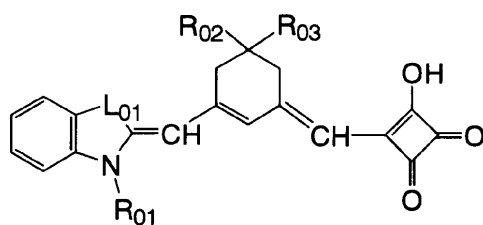
色素	Y ₀₁	R ₀₁	L ₀₁	m
S-13	H	CH ₃	C(CH ₃) ₂	1
S-14	4,5-ベンゾ	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	1
S-15	H	CH ₃	S	2
S-16	5,6-ベンゾ	C ₂ H ₅	S	3
S-17	5,6-ベンゾ	C ₂ H ₅	S	4
S-18	H	CH ₃	O	1

10

20

【 0 1 4 0 】

【 化 3 6 】



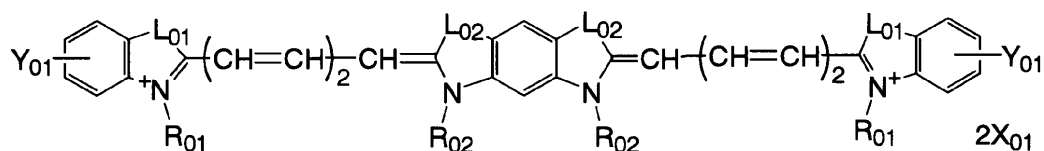
30

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

40

【 0 1 4 1 】

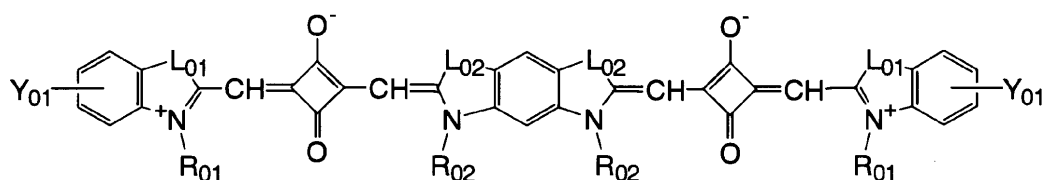
【 化 3 7 】



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

【 0 1 4 2 】

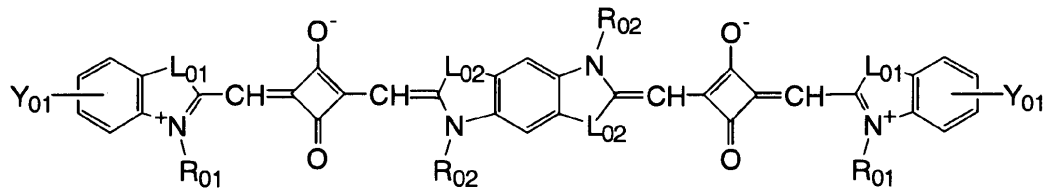
【 化 3 8 】



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

【 0 1 4 3 】

【 化 3 9 】



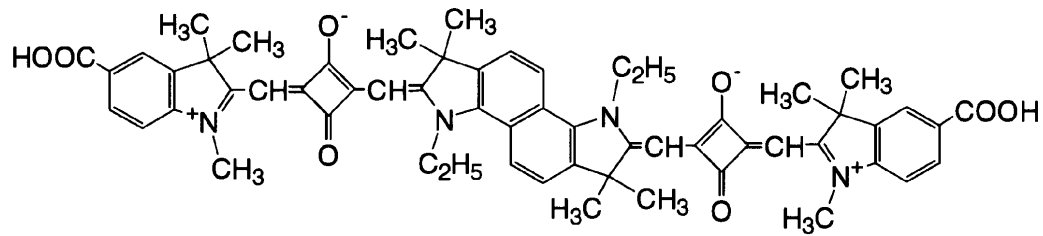
色素	Y ₀₁	R ₀₁	R ₀₂	L ₀₁	L ₀₂
S-33	H	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-34	5-SO ₃ H	C ₂ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-35	5-COOH	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-36	4,5-ベンゾ	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-37	5-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	NCH ₃	C(CH ₃) ₂

10

【 0 1 4 4 】

【 化 4 0 】

S-38

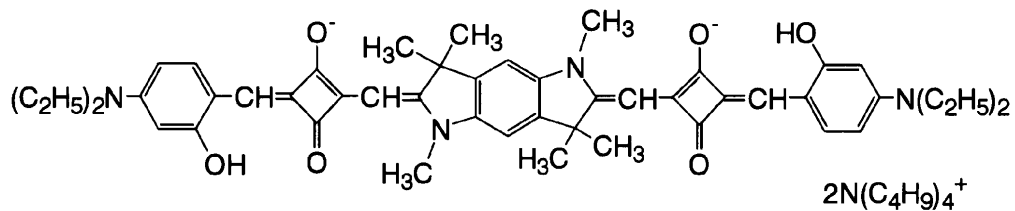


30

【 0 1 4 5 】

【 化 4 1 】

S-39

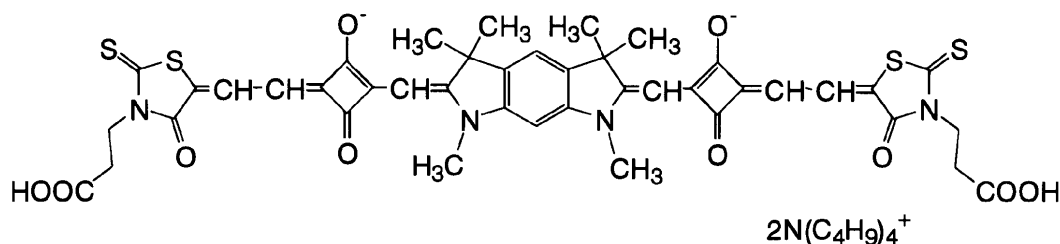


40

【 0 1 4 6 】

【 化 4 2 】

S-40

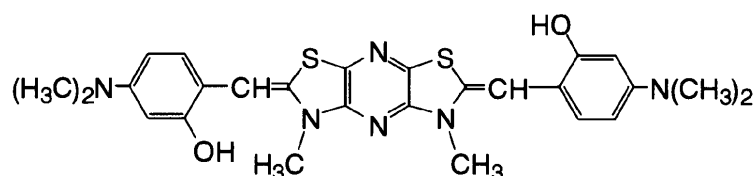


【 0 1 4 7 】

10

【 化 4 3 】

S-41

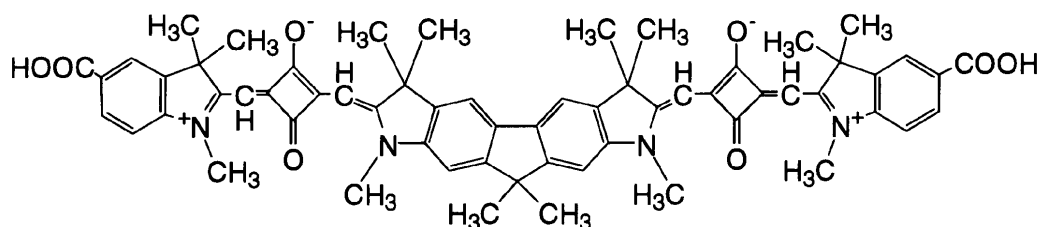


【 0 1 4 8 】

20

【 化 4 4 】

S-42



【 0 1 4 9 】

30

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

【 0 1 5 0 】

40

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

【 0 1 5 1 】

(4) 半導体微粒子への色素の吸着

半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記

50

載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択でき、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0152】

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

【0153】

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

【0154】

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

【0155】

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

【0156】

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

【0157】

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

【0158】

余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0159】

(D) 対極

10

20

30

40

50

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

【0160】

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

【0161】

対極を設ける手順としては、(イ)電荷移動層を形成した後でその上に設ける場合と、(ロ)感光層の上にスペーサーを介して対極を配置した後でその空隙に電解質溶液を充填する場合の2通りある。(イ)の場合、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキ又は蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ける。また(ロ)の場合、感光層の上にスペーサーを介して対極を組み立てて固定し、得られた組立体の開放端を電解質溶液に浸漬し、毛細管現象又は減圧を利用して感光層と対極との空隙に電解質溶液を浸透させる。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質及び設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0162】

(E) その他の層

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

【0163】

(F) 光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2 ~ 図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0164】

図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30及び対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有

し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、一部金属リード11を設けた2つの透明基板50a上に、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40aを設け、それらの間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷移動層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

10

【0165】

〔2〕光電気化学電池

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

20

【0166】

〔3〕太陽電池

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

【0167】

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

30

【0168】

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

40

50

電池を構成することもできる。

【0169】

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

【0170】

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

10

【0171】

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

【0172】

図10に示した構造のモジュールの場合、基板上に透明導電層、感光層、電荷移動層、対極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ、選択エッチング、CVD、PVD等の半導体プロセス技術、或いはパターン塗布又は広幅塗布後のレーザースクライビング、プラズマCVM（Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載）、研削等の機械的手法等によりパターンニングすることで所望のモジュール構造を得ることができる。

20

【0173】

以下にその他の部材や工程について詳述する。

【0174】

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

30

【0175】

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

【0176】

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

40

【0177】

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

【0178】

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

【0179】

50

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

【0180】

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

10

【0181】

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

20

【0182】

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

【0183】

【実施例】

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

【0184】

1. 二酸化チタン分散液の調製

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

30

【0185】

2. 色素を吸着したTiO₂電極の作製

フッ素をドーブした酸化スズ層を有する導電性ガラス（旭硝子（株）製TCOガラス-Uを20mm×20mmの大きさに切断加工したもの、表面抵抗約30 $\Omega/\square$ ）の導電面側にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。半導体微粒子の塗布量は20g/m²とした。その際、導電面側の一部（端から3mm）に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に8枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこのガラスを電気炉（ヤマト科学（株）製マッフル炉FP-32型）に入れ、450℃にて30分間焼成し、TiO₂電極を得た。この電極を取り出し冷却した後、色素R-1のエタノール溶液（ $3 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ ）に3時間浸漬した。色素の染着したTiO₂電極を4-t-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥した。得られた感光層の厚さは6.6 μm であった。

40

【0186】

3. 光電気化学電池の作成

上述のように作製した色素増感TiO₂電極基板（20mm×20mm）をこれと同じ大きさの白金蒸

50

着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して表 1 に示す組成の電解質組成物をそれぞれ染み込ませて電解質を TiO_2 電極中に導入し、図 1 に示す、導電性ガラスからなる導電性支持体層（ガラスの透明基板50a上に導電層10aが設けられたもの）、色素増感 TiO_2 の感光層20、電荷移動層30、白金からなる対極導電層40及びガラスの透明基板50aを順に積層しエポキシ系封止剤で封止した、実施例 1～17及び比較例 1～11の光電気化学電池を作製した。ただし、電解質組成物の粘度が高く毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませることが困難な場合は、電解質組成物を50℃に加熱し、これを TiO_2 電極に塗布した後、この電極を減圧下に置き電解質組成物が十分浸透し電極中の空気が抜けた後、白金蒸着ガラス（対極）を重ね合わせて同様に光電気化学電池を作製した。なお表 1 中のBCEはビスシアノエチルエーテルを表す。また、各電解質組成物が含む、金属カチオンの質量比、並びに上記一般式(1)により表されるアニオン及び SCN^- （表中には「アニオン」と示す）の質量比を表 1 に併せて示す。

10

【 0 1 8 7 】

【表 1】

光電気化学電池	電解質組成物（質量％） （下記組成にヨウ素 2 質量％を添加）		金属カチオン 質量％	アニオン 質量％
比較例1	Y8-1(10)	BCE(88)	—	—
比較例2	Y8-1(10)/LiI(5)	BCE(83)	0.26	—
実施例1	Y8-1(10)/1-1a(5)	BCE(83)	0.29	4.7
実施例2	Y8-1(10)/1-1b(5)	BCE(83)	0.85	4.15
実施例3	Y8-1(10)/2-1(5)	BCE(83)	0.53	4.47
実施例4	Y8-1(10)/2-2(5)	BCE(83)	1.42	3.58
比較例3	Y8-1(30)/Y7-2(13)/LiI(5)	BCE(50)	0.26	—
比較例4	Y8-1(50)/Y7-2(23)/LiI(5)	BCE(20)	0.26	—
比較例5	Y8-1(50)/Y7-2(33)/LiI(5)	BCE(10)	0.26	—
実施例5	Y8-1(30)/Y7-2(13)/1-1a(5)	BCE(50)	0.29	4.7
実施例6	Y8-1(50)/Y7-2(23)/1-1a(5)	BCE(20)	0.29	4.7
実施例7	Y8-1(50)/Y7-2(33)/1-1a(5)	BCE(10)	0.29	4.7
比較例6	Y8-1(70)/Y7-2(28)	—	—	—
比較例7	Y8-1(70)/Y7-2(23)/LiI(5)	—	0.26	—
比較例8	Y10-1(70)/Y7-2(23)/LiI(5)	—	0.26	—
比較例9	Y10-1(70)/Y7-5(28)	—	—	14.1
実施例8	Y8-1(70)/Y7-2(23)/1-1a(5)	—	0.29	4.7
実施例9	Y10-1(70)/Y7-2(23)/1-1a(5)	—	0.29	4.7
実施例10	Y10-1(70)/Y7-5(23)/1-1a(5)	—	0.29	16.3
実施例11	Y10-1(70)/Y7-5(23)/1-1b(5)	—	0.85	15.8
実施例12	Y10-1(70)/Y7-5(24)/1-1a(2)/1-1b(2)	—	0.46	15.6
実施例13	Y10-1(70)/Y7-2(23)/2-1(5)	—	0.53	4.47
実施例14	Y10-1(70)/Y7-2(23)/2-2(5)	—	1.42	3.58
実施例15	Y10-1(70)/Y7-5(24)/1-1a(2)/2-1(2)	—	0.33	15.8
実施例16	Y10-1(70)/Y7-5(23)/1-4a(5)	—	0.48	4.5
実施例17	Y10-1(70)/Y37-2(23)/1-1a(5)	—	0.29	4.7
比較例10	Y8-1(25)/Y7-5(23)/2-7(50)	—	2.6	16.3
比較例11	Y8-1(25)/Y7-5(68)/1-1a(5)	—	0.29	39.0

【 0 1 8 8 】

4 . 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気（株）製）の光をAM1.5フィルター（Oriental社製）及びシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は100mW / cm²であった。この模擬太陽光を、50 にて作製した各光電気化学電池に照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）にて測定した。これにより求められた各光電気化学電池の開放電圧（Voc）、短絡電流密度（Jsc）、形状因子（FF）、変換効率（η）及び75時間暗所保存後の短絡電流密度の低下率を表2に示す。

【 0 1 8 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

光電気化学電池	開放電圧 (Voc) V	短絡電流密度 (Jsc) mA/cm ²	形状因子 (FF)	変換効率 (η) %	Jsc低下率(75時間暗所保存後) %
比較例1	0.61	13.1	0.66	5.3	88
比較例2	0.57	14.2	0.65	5.3	86
実施例1	0.62	13.7	0.67	5.7	87
実施例2	0.64	13.4	0.66	5.7	85
実施例3	0.56	15.0	0.66	5.5	84
実施例4	0.59	14.4	0.66	5.6	85
比較例3	0.56	13.5	0.65	4.9	54
比較例4	0.56	11.9	0.65	4.3	20
比較例5	0.55	10.5	0.65	3.8	13
実施例5	0.60	13.1	0.66	5.2	53
実施例6	0.59	12.1	0.65	4.6	19
実施例7	0.58	10.9	0.65	4.1	8
比較例6	0.53	8.5	0.65	2.9	4
比較例7	0.49	11.7	0.57	3.3	4
比較例8	0.51	12.5	0.60	3.8	4
比較例9	0.58	8.3	0.64	3.1	4
実施例8	0.55	12.6	0.65	4.5	3
実施例9	0.60	12.9	0.65	5.0	2
実施例10	0.62	12.5	0.66	5.1	3
実施例11	0.64	12.0	0.66	5.1	3
実施例12	0.64	12.5	0.66	5.3	3
実施例13	0.55	13.1	0.66	4.8	3
実施例14	0.58	12.8	0.65	4.8	3
実施例15	0.61	13.1	0.65	5.2	3
実施例16	0.62	12.4	0.66	5.1	3
実施例17	0.60	13.2	0.65	5.1	3
比較例10	0.40	5.6	0.38	0.85	4
比較例11	0.66	5.1	0.45	1.5	4

【0190】

表2に示すように、溶媒を含む系（実施例1～7及び比較例1～5）においても、溶媒を含まない系（実施例8～17及び比較例6～11）においても、本発明の電解質組成物の電池は比較用の電池よりも優れた変換効率を示した。電解質組成物に有機溶媒を多く含む光電気化学電池では暗所保存後の劣化が著しく、短絡電流密度の低下率を10%以内に抑えるためには溶媒含有量は10質量%が限度であり、溶媒を使用しないことが好ましいことがわかる。また、金属カチオン或いは上記一般式(1)により表されるアニオン及びSCN⁻の質量比が本発明の範囲外である、比較例10及び11の電池は著しく低い変換効率を示した。

【0191】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の光電変換素子は優れた光電変換特性を有し、経時での特性

劣化が少ない。かかる光電変換素子からなる光電気化学電池は太陽電池として極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図１】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図２】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図３】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図４】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図５】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図６】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図７】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

10

【図８】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図９】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図１０】 本発明の光電変換素子を用いた基板一体型太陽電池モジュールの構造の一例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20・・・感光層

21・・・半導体微粒子

20

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

30・・・電荷移動層

40・・・対極導電層

40a・・・透明対極導電層

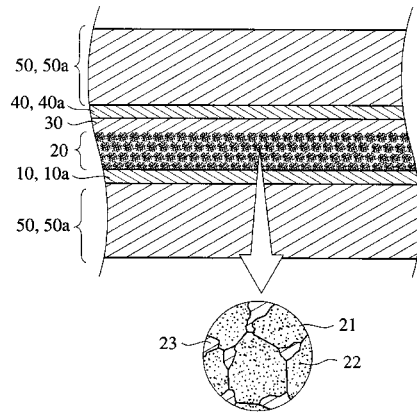
50・・・基板

50a・・・透明基板

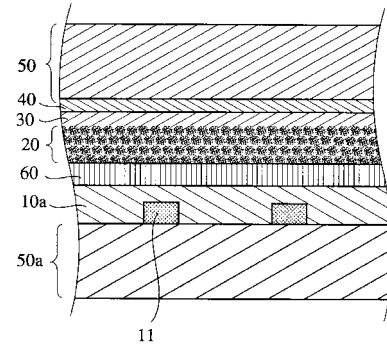
60・・・下塗り層

70・・・反射防止層

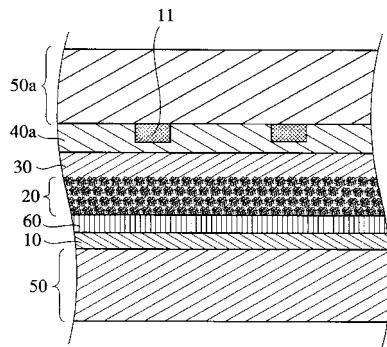
【図 1】



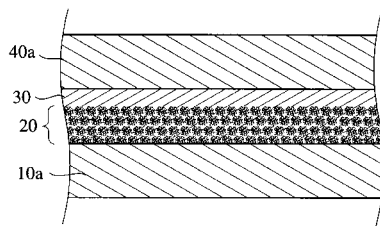
【図 3】



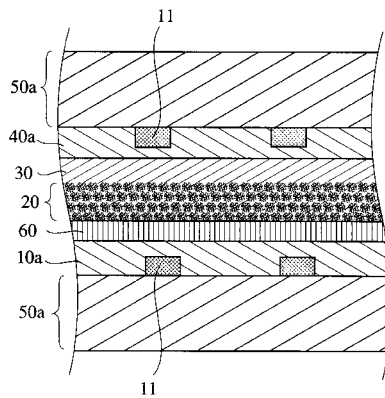
【図 4】



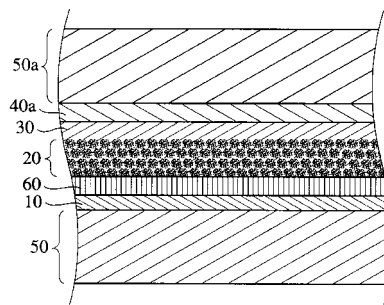
【図 2】



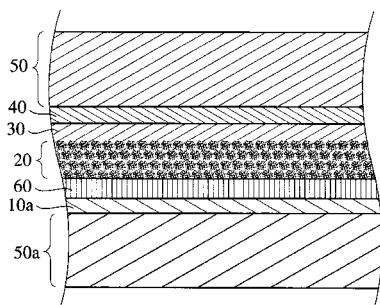
【図 5】



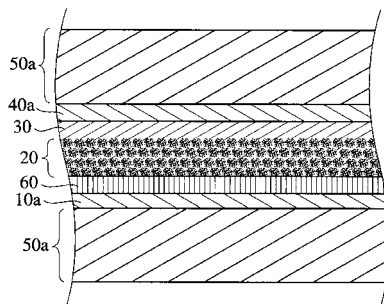
【図 7】



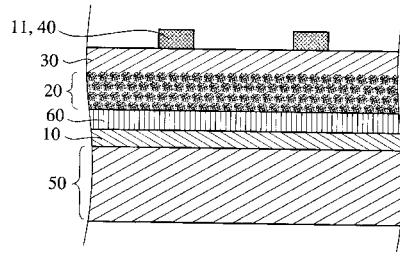
【図 6】



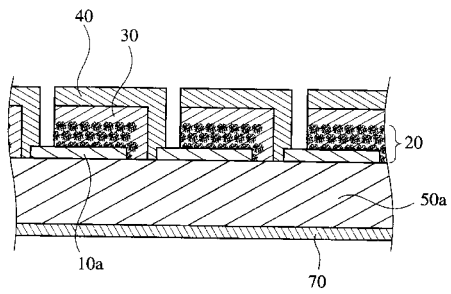
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 14/00

H01L 31/04