

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105578 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052180
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-019049 2011 年 1 月 31 日(31.01.2011) JP
特願 2011-111109 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木 崇 (AOKI, Soh) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 岩佐 貴文 (IWASA, Takafumi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 角田 剛久 (KAKUTA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒1058449 東京都港区芝浦 1-2-1 宇部興産株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外 (ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 0 番 9 号 ティーエスビル 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOCHEMICAL CELL COMPRISING SEMICONDUCTOR MICROPARTICLES SENSITIZED BY BINUCLEAR RUTHENIUM COMPLEX DYE, AND COMPRISING ELECTROLYTE SOLUTION THAT CONTAINS TETRAARYL BORATE COMPOUND OR ELECTROLYTE SOLUTION THAT CONTAINS MULTIPLE TYPES OF ONIUM SALT

(54) 発明の名称: 二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、テトラアリールボレート化合物を含有する電解質溶液、又はオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える光化学電池

(57) Abstract: The present invention relates to a photochemical cell comprising: a photoelectric conversion element that includes semiconductor microparticles sensitized by a binuclear ruthenium complex dye; and an electrolyte solution containing a tetraaryl borate compound, or an electrolyte solution containing multiple types of onium salt.

(57) 要約: 本発明は、二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を含む光電変換素子と、テトラアリールボレート化合物を含有する電解質溶液、又はオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える光化学電池に関する。



WO 2012/105578 A1

明 細 書

発明の名称：

二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、テトラアリアルボレート化合物を含有する電解質溶液、又はオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える光化学電池

技術分野

[0001] 本発明は、高い吸光係数を有する、電子移動に優れた二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を含む光電変換素子と、テトラアリアルボレート化合物を含有する電解質溶液、又はオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える光化学電池に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池はクリーンな再生型エネルギー源として大きく期待されており、単結晶シリコン系、多結晶シリコン系、アモルファスシリコン系の太陽電池や、テルル化カドミウム、セレン化インジウム銅などの化合物からなる太陽電池の実用化をめざした研究がなされている。しかし、家庭用電源として普及させるためには、いずれの電池も、製造コストが高いこと、原材料の確保が困難なこと、リサイクルの問題、また大面積化が困難であるなど克服しなければならない多くの問題を抱えている。そこで、大面積化や低価格化を目指し有機材料を用いた太陽電池が提案されてきたが、いずれも変換効率が1%程度と実用化にはほど遠いものであった。

[0003] こうした状況の中、1991年にグレッツェルらにより、Natureに、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および太陽電池、ならびにこの太陽電池の作製に必要な材料および製造技術が開示された（例えば、Nature、第353巻、737頁、1991年（非特許文献1）、特開平1-220380号公報（特許文献1）など）。この電池は、ルテニウム色素によって増感された多孔質チタニア薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この太陽電池の利点は、安価な材料を高純度に精製する

必要がなく用いられるため、安価な光電変換素子として提供できること、さらに、用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることである。しかしながら、実用化のためにはさらなる変換効率の向上が必要であり、より高い吸光係数を有し、より高波長域まで光を吸収する色素の開発が望まれている。

[0004] 本出願人による特開2003-261536号公報（特許文献2）には、光電変換素子として有用な金属錯体色素であるジピリジル配位子含有金属単核錯体が開示されている。

[0005] また、色素増感太陽電池の最新技術（株式会社シーエムシー、2001年5月25日発行、117頁）（非特許文献2）には、多核 β -ジケトナート錯体色素が開示されている。

[0006] また、特開2004-359677号公報（特許文献3）には、光などの活性光線のエネルギーを受けて電子を取り出す光電変換機能の優れた新規な複核錯体として、複数の金属と複数の配位子を有し、その複数の金属に配位する橋かけ配位子（BL）が複素共役環を有する配位構造と複素共役環を有しない配位構造を有する複核錯体が開示されている。

[0007] さらに、WO2006/038587（特許文献4）には、高い光電変換効率を有する光電変換素子が得られる金属錯体色素として、複素共役環を有する配位構造を有する二核金属錯体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平1-220380号公報

特許文献2：特開2003-261536号公報

特許文献3：特開2004-359677号公報

特許文献4：国際公開第2006/038587号パンフレット

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Nature、第353巻、737頁、1991年

非特許文献2：色素増感太陽電池の最新技術（株式会社シーエムシー、200

1 年 5 月 2 5 日 発 行、 1 1 7 頁)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

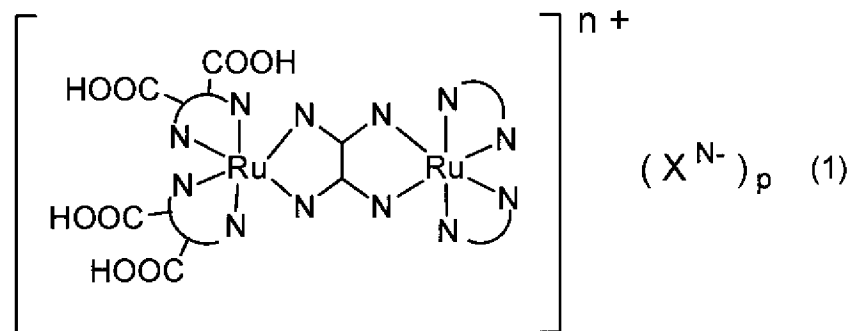
[0010] 本発明の課題は、光電変換効率が高く、しかも耐久性が高い光化学電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は以下の事項に関する。

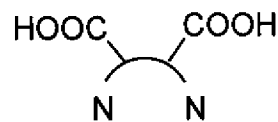
[0012] 1. 一般式 (1) :

[0013] [化1]



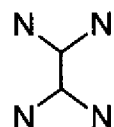
[0014] (式中、 X^{N-} は、対イオンであるN価のアニオン(但し、Nは1又は2である。))、

[0015] [化2]



[0016] は、カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子、

[0017] [化3]



[0018] は、含窒素四座配位子、

[0019]

[化4]

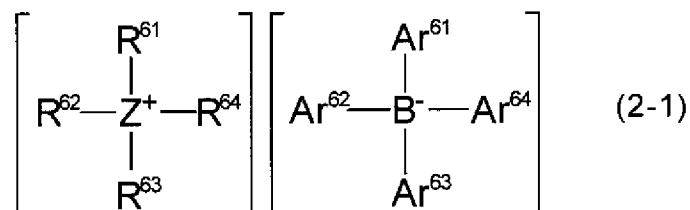


[0020] は、含窒素二座配位子を示す。nは、0～2の整数を示す。pは、錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。なお、カルボキシル基（COOH）は、脱プロトン（H⁺）化されてカルボキシイオン（COO⁻）となっても良い。）

で示される二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、

一般式（2-1）：

[0021] [化5]



[0022] （式中、Z⁺はN⁺又はP⁺を示し、R⁶¹、R⁶²、R⁶³及びR⁶⁴は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。Ar⁶¹、Ar⁶²、Ar⁶³及びAr⁶⁴は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、フェニル基又は置換フェニル基を示す。）

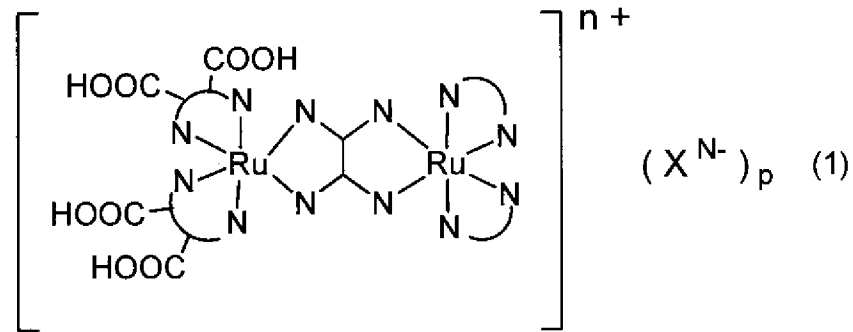
で示されるテトラアリールボレート化合物を含有する電解質溶液とを備える光化学電池。

[0023] 2. 前記一般式（2-1）で示されるテトラアリールボレート化合物のカチオンが、4級アンモニウムイオン、又は4級ホスホニウムイオンであることを特徴とする上記1記載の光化学電池。

[0024] 3. 一般式（1）：

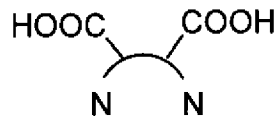
[0025]

[化6]



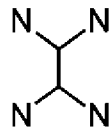
[0026] (式中、 $\text{X}^{\text{N-}}$ は、対イオンであるN価のアニオン(但し、Nは1又は2である。)、

[0027] [化7]



[0028] は、カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子、

[0029] [化8]



[0030] は、含窒素四座配位子、

[0031] [化9]



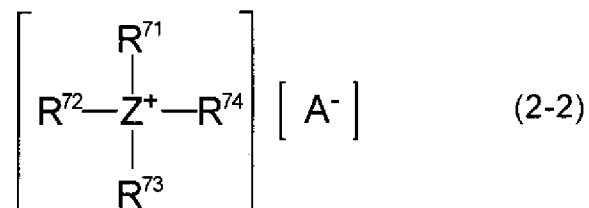
[0032] は、含窒素二座配位子を示す。nは、0～2の整数を示す。pは、錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。なお、カルボキシル基(COOH)は、脱プロトン(H^+)化されてカルボキシイオン(COO^-)となっても良い。)

で示される二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、

一般式(2-2)：

[0033]

[化10]



[0034] (式中、 Z^{+} は N^{+} 又は P^{+} を示し、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 及び R^{74} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。 A^{-} はアニオンを示す。)

で示されるオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える光化学電池。

[0035] 4. 前記一般式(2-2)で示されるオニウム塩のアニオンが、テトラシアノボレートイオン、又はテトラアリールボレートイオンであることを特徴とする上記3記載の光化学電池。

[0036] 5. 前記一般式(2-2)で示されるオニウム塩のカチオンが、4級アンモニウムイオン、又は4級ホスホニウムイオンであることを特徴とする上記3記載の光化学電池。

[0037] 6. X^{N-} が、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン又はヨウ化物イオンである上記1または3記載の光化学電池。

[0038] 7. 含窒素二座配位子が、2, 2'-ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジメチル)ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジ-*t*-ブチル)ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジ-*n*-ノニル)ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジ-*n*-ドデシル)ビピリジン又は1, 10-フェナントロリンである上記1または3記載の光化学電池。

[0039] 8. カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子が、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸である上記1または3記載の光化学電池。

- [0040] 9. 含窒素四座配位子が、2, 2'-ビイミダゾール又は2, 2'-ビベンズイミダゾールである上記1または3記載の光化学電池。
- [0041] 10. 半導体微粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、又はそれらの混合物である上記1または3記載の光化学電池。
- [0042] 11. 電解質溶液が、レドックス対を含む上記1または3記載の光化学電池。
- [0043] 12. 前記二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を電極上に固定したものである光電変換素子と対極とを有し、その間に前記一般式(2-1)で示されるテトラアリアルボレート化合物を含有する電解質溶液の層を有する上記1記載の光化学電池。
- [0044] 13. 前記二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を電極上に固定したものである光電変換素子と対極とを有し、その間に前記一般式(2-2)で示されるオニウム塩を複数種含有する電解質溶液の層を有する上記3記載の光化学電池。

発明の効果

- [0045] 本発明の第1の光化学電池は、高い吸光係数を有する、電子移動に優れた二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、テトラアリアルボレート化合物を含有する電解質溶液とを備える。電解質溶液はテトラアリアルボレート化合物を複数種含有してもよく、他の化合物、特に他のオニウム塩を含有してもよい。この光化学電池は、光電変換効率が高く、しかもテトラアリアルボレート化合物を含まないものと比べて、高い耐久性が得られる。
- [0046] 本発明の第2の光化学電池は、高い吸光係数を有する、電子移動に優れた二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、オニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える。この光化学電池は、光電変換効率が高く、しかもオニウム塩を複数種含まないもの（但し、1種のテトラアリアルボレート化合物を含むものを除く。）と比べて、高い耐久性が得られる。

発明を実施するための形態

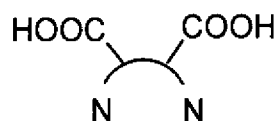
[0047] 本発明の二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子は、前記の二核ルテニウム錯体と半導体微粒子を接触させることによって得られる。

[0048] 本発明において使用する二核ルテニウム錯体は、前記一般式（１）で示されるものである。

[0049] その一般式（１）において、 X^{N-} は、対イオンである N 価のアニオン（但し、 N は１又は２である。）を示す。 X^- としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオン等が挙げられるが、好ましくはヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、ハロゲン化物イオンであり、更に好ましくはヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、ヨウ化物イオンである。又、 X^{2-} としては、硫酸イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、炭酸イオン、リン酸一水素イオン等が挙げられ、好ましくは硫酸イオンが挙げられる。

[0050] 又、一般式（１）において、

[0051] [化11]

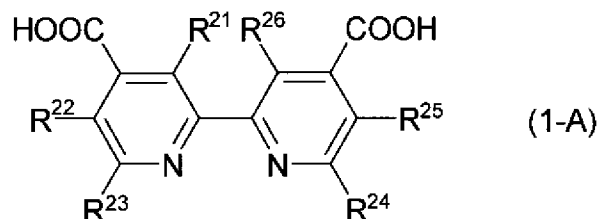


[0052] は、カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子を示す。カルボキシル基（ COOH ）は、脱プロトン（ H^+ ）化されてカルボキシイオン（ COO^- ）となっても良い。このカルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子は、錯体内にふたつ含まれているが、それらは同一でも異なってもよい。

[0053] このカルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子としては、下式（１－Ａ）で表される配位子が挙げられる。

[0054]

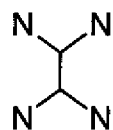
[化12]



- [0055] 式中、 —COOH のHは脱離していてもよく、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を形成している。
- [0056] アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。
- [0057] また、 R^{22} と R^{23} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{21} と R^{26} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環（置換基を有していてもよい）を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基など）などが挙げられる。
- [0058] $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ は全て水素原子であるか、 R^{21} と R^{26} が水素原子であり、 R^{22} と R^{23} 、 R^{24} と R^{25} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環を形成していることが好ましく、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ が全て水素原子であることが特に好ましい。
- [0059] カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子としては、例えば、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 10-フェナントロリン-4, 7-ジカルボン酸、2-(2-(4-カルボキシピリジル))-4-カルボキシキノリン、2, 2'-ビキノリン-4, 4'-ジカルボン酸等が挙げられるが、好ましくは2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸である。なお、これらの配位子中のカルボキシル基(COOH)は、脱プロトン(H^+)化されてカルボキシイオン(COO^-)となっても良い。

[0060] 更に、一般式（１）において、

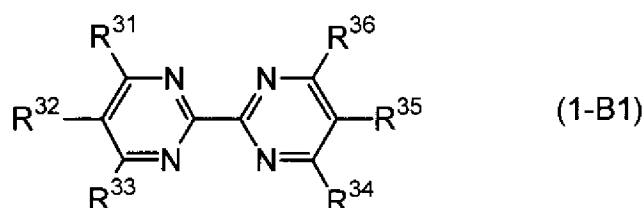
[0061] [化13]



[0062] は、含窒素四座配位子を示す。

[0063] この含窒素四座配位子としては、下式（１－Ｂ１）で表される配位子が挙げられる。

[0064] [化14]



[0065] 式中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を形成しており、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を形成している。

[0066] アルキル基としては、炭素数６以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

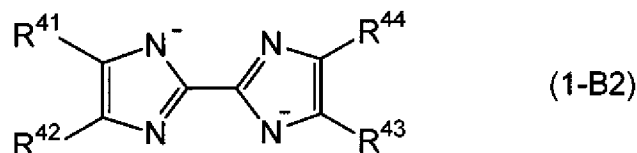
[0067] また、 $R^{31} \sim R^{36}$ の隣接する二つが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に６員の芳香族炭化水素環（置換基を有していてもよい）を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基など）などが挙げられる。

[0068] $R^{31} \sim R^{36}$ は水素原子またはメチル基であることが好ましく、 $R^{31} \sim R^{36}$

が全て水素原子であることが特に好ましい。

[0069] また、含窒素四座配位子としては、下式（1-B2）で表される配位子も挙げられる。

[0070] [化15]



[0071] 式中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表すか、または、これらが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を形成しており、 R^{43} 及び R^{44} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表すか、または、これらが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を形成している。

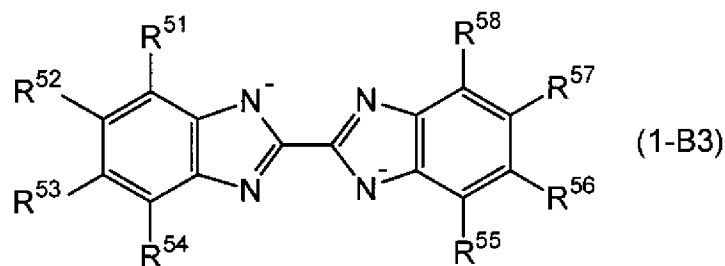
[0072] アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0073] また、 R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環（置換基を有していてもよい）を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基など）などが挙げられる。

[0074] $R^{41} \sim R^{44}$ は水素原子またはメチル基であることが好ましく、 $R^{41} \sim R^{44}$ が全て水素原子であることが特に好ましい。また、 R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環（メチル基などの置換基を有していてもよい）を形成していることも特に好ましく、例えば下式（1-B3）で表される配位子であることが好ましい。

[0075]

[化16]



[0076] 式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表し、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。

[0077] アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0078] $R^{51} \sim R^{58}$ は水素原子またはメチル基であることが好ましく、 $R^{51} \sim R^{58}$ が全て水素原子であるか、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{56} 及び R^{57} がメチル基であり、 R^{51} 、 R^{54} 、 R^{55} 及び R^{58} が水素原子であることが特に好ましく、 $R^{51} \sim R^{58}$ が全て水素原子であることがさらに好ましい。

[0079] 含窒素四座配位子としては、例えば、2, 2'-ビピリミジン、2, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビベンズイミダゾール等が挙げられるが、好ましくは2, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビベンズイミダゾールであり、更に好ましくは2, 2'-ビベンズイミダゾールである。

[0080] 一般式(1)において、

[0081] [化17]

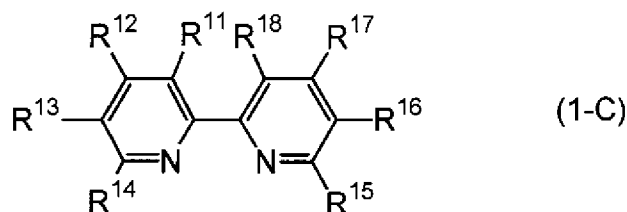


[0082] は、含窒素二座配位子を示す。この含窒素二座配位子は、錯体内にふたつ含まれているが、それらは同一でも異なってもよい。

[0083] この含窒素二座配位子としては、下式(1-C)で表される配位子が挙げられる。

[0084]

[化18]



[0085] 式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の直鎖もしくは分岐アルキル基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を形成している。

[0086] アルキル基としては、炭素数30以下のもの、更に好ましくは炭素数18以下のものが好ましく、メチル基、*t*-ブチル基、ノニル基、ドデシル基がより好ましい。

[0087] また、 $R^{11} \sim R^{18}$ の隣接する二つ、または R^{11} と R^{18} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環（置換基を有していてもよい）を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基（メチル基、*t*-ブチル基、ドデシル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基など）などが挙げられる。

[0088] $R^{11} \sim R^{18}$ は水素原子またはメチル基、*t*-ブチル基、ノニル基、ドデシル基であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{18}$ が全て水素原子であるか、 R^{12} 及び R^{17} がメチル基、*t*-ブチル基、ノニル基、ドデシル基であり、 R^{11} 、 $R^{13} \sim R^{16}$ 及び R^{18} が水素原子であることが特に好ましい。また、 R^{11} と R^{18} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環（メチル基などの置換基を有していてもよい）を形成しており、 $R^{12} \sim R^{17}$ は水素原子またはメチル基、*t*-ブチル基、ノニル基、ドデシル基、より好ましくは水素原子であることも特に好ましい。さらに、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環（メチル基などの置換基を有していてもよい）を形成しており、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{17} 及び R^{18} は水素原子またはメチル基、*t*-ブチル基、ノニル基、ドデシル

ル基、より好ましくは水素原子であることも特に好ましい。

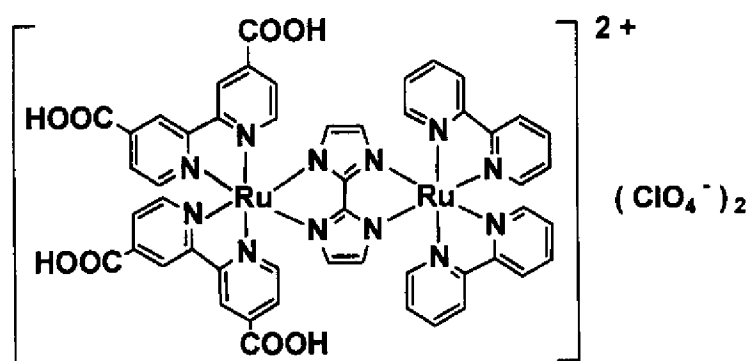
[0089] 含窒素二座配位子としては、例えば、2, 2'-ビピリジン、2, 2'-4, 4'-ジメチルービピリジン、2, 2'-4, 4'-ジー t-ブチルービピリジン、2, 2'-4, 4'-ジノニルービピリジン、2, 2'-4, 4'-ジドデシルービピリジン、1, 10-フェナントロリン、2-(2-ピリジニル)キノリン、2, 2'-ビキノリン等が挙げられるが、好ましくは2, 2'-ビピリジン、2, 2'-4, 4'-ジメチルービピリジン、2, 2'-4, 4'-ジー t-ブチルービピリジン、2, 2'-4, 4'-ジノニルービピリジン、2, 2'-4, 4'-ジドデシルービピリジン、1, 10-フェナントロリンである。

[0090] なお、nはカチオンの価数を表し、通常0～2の整数であり、好ましくは1又は2、更に好ましくは1である。又、pは錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。

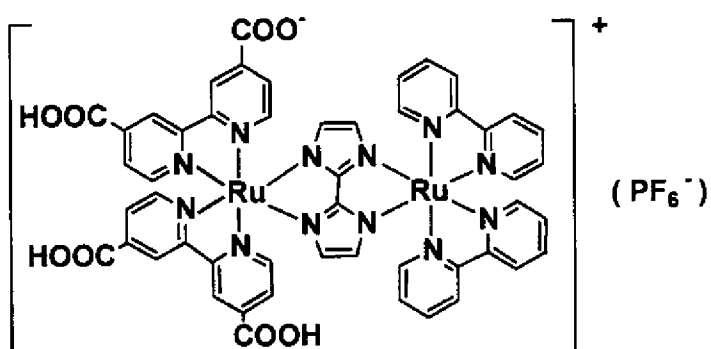
[0091] 上記のような本発明において使用する二核ルテニウム錯体の具体的な化合物としては、例えば、以下の(D-1)から(D-18)の化合物が挙げられるが、好ましくは(D-4)、(D-5)、(D-9)、(D-10)、(D-11)、(D-13)、(D-16)、(D-17)及び(D-18)が使用される。なお、式(D-1)～(D-18)中の-COOHのHは脱離していてもよい。

[0092]

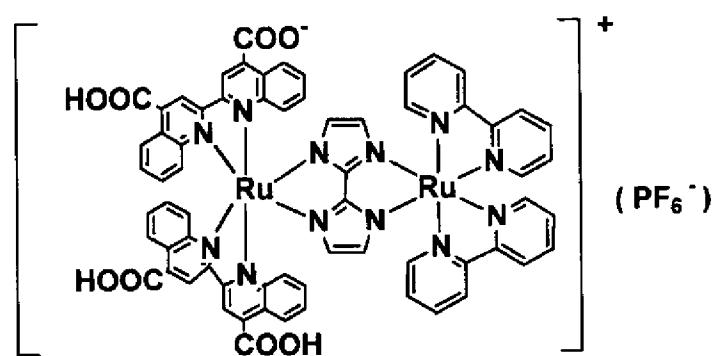
[化19]



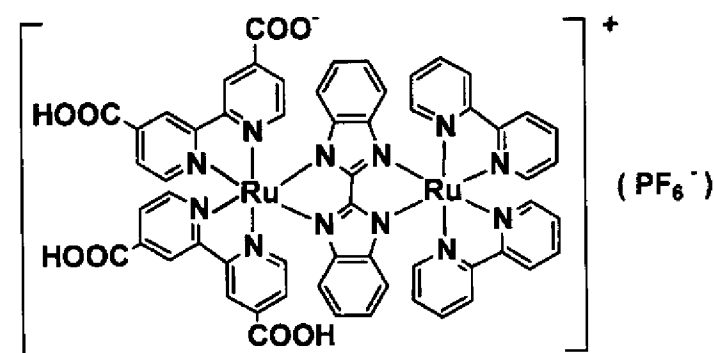
(D-1)



(D-2)

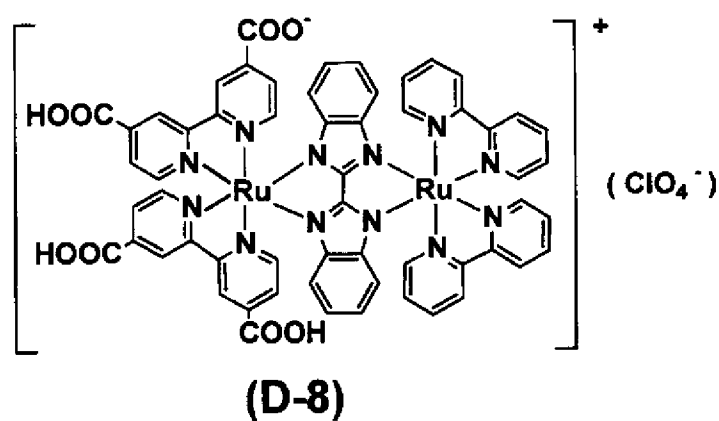
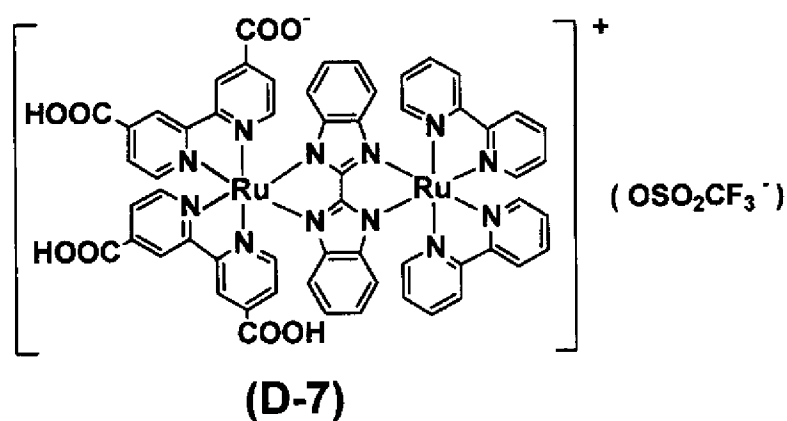
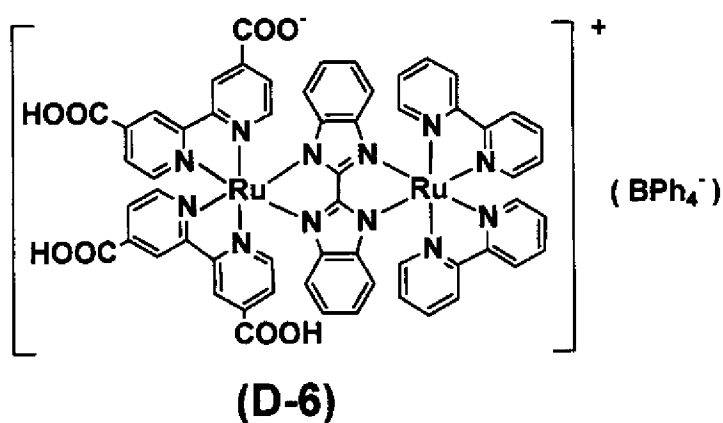
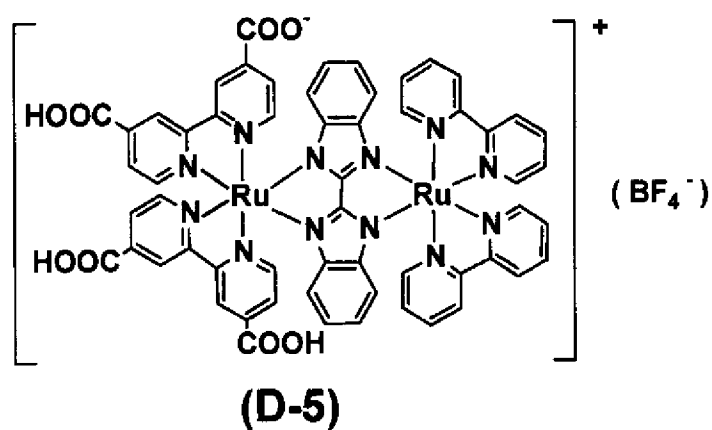


(D-3)

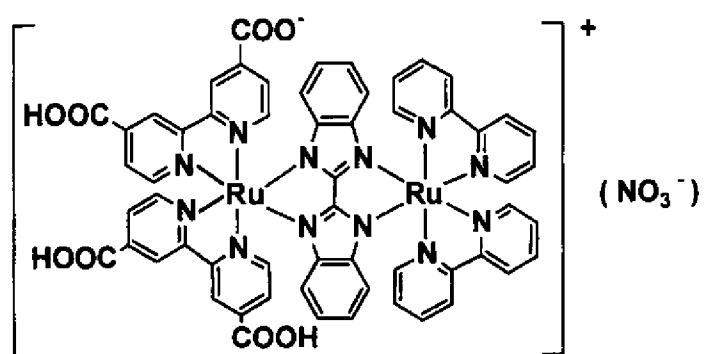


(D-4)

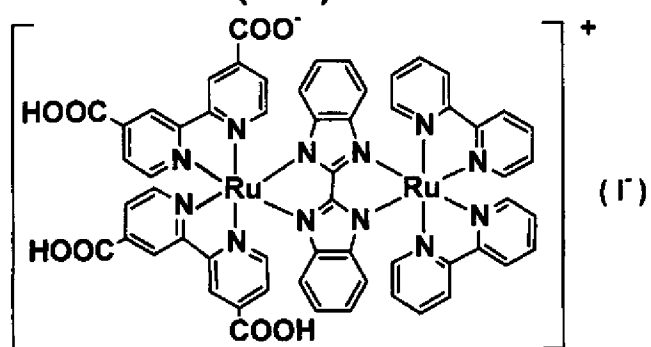
[0093] [化20]



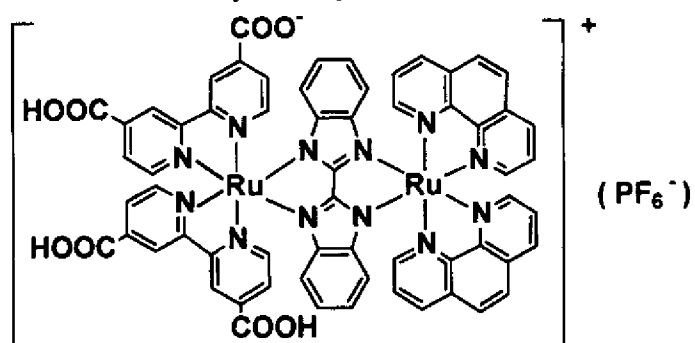
[0094] [化21]



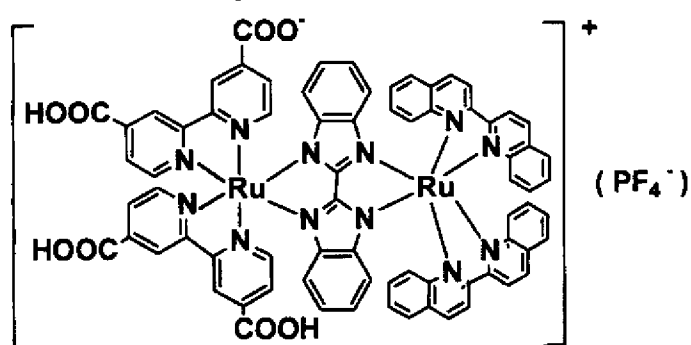
(D-9)



(D-10)



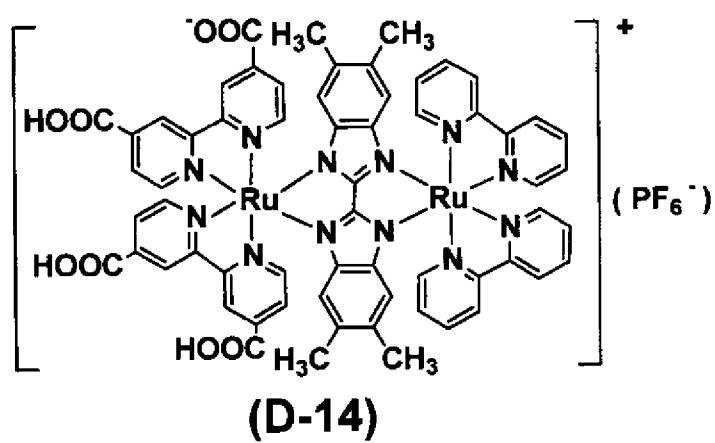
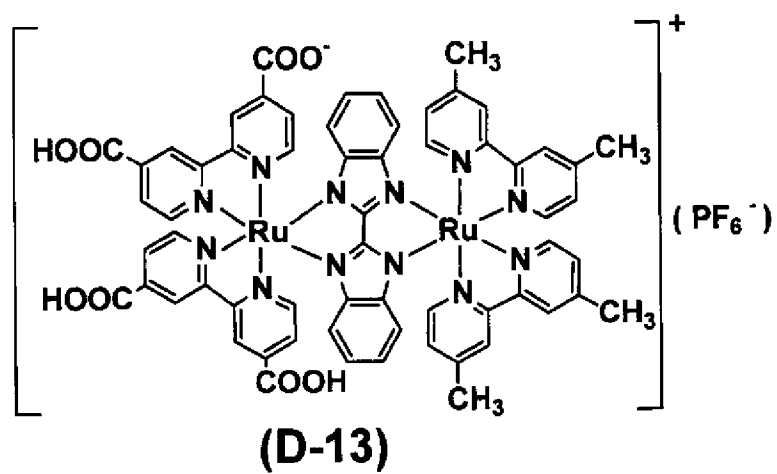
(D-11)



(D-12)

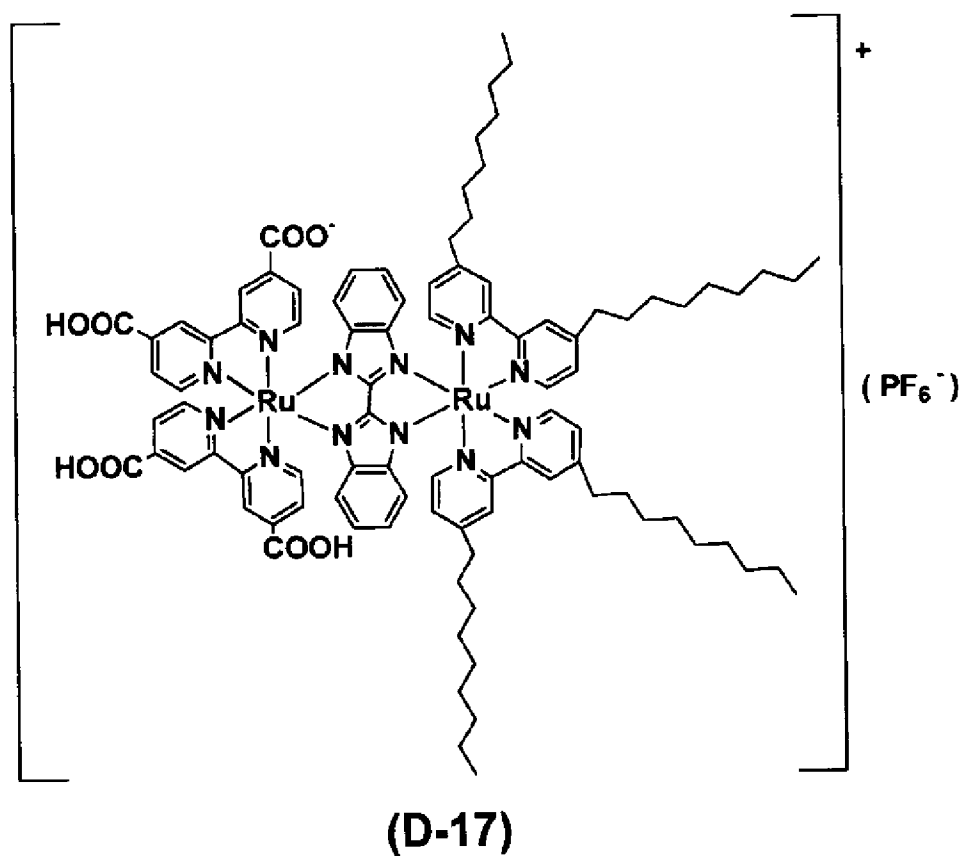
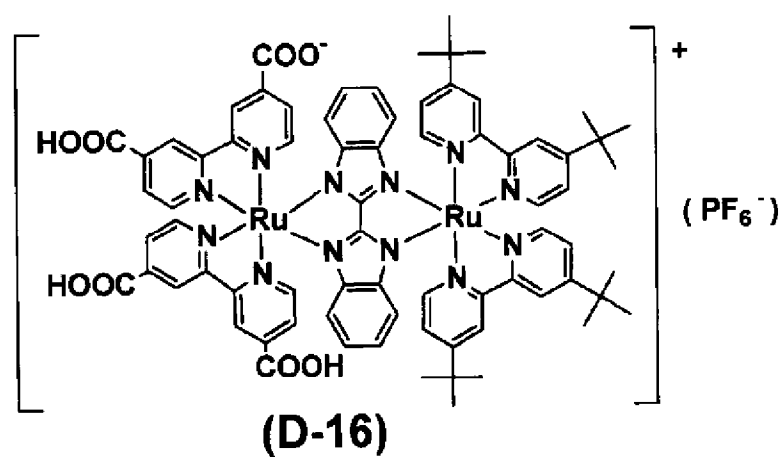
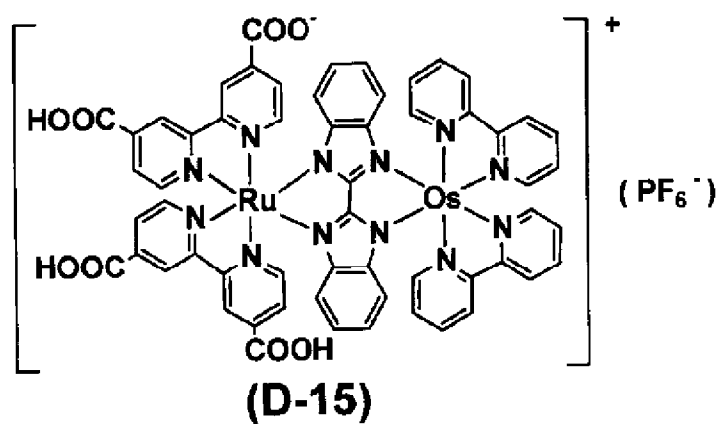
[0095]

[化22]

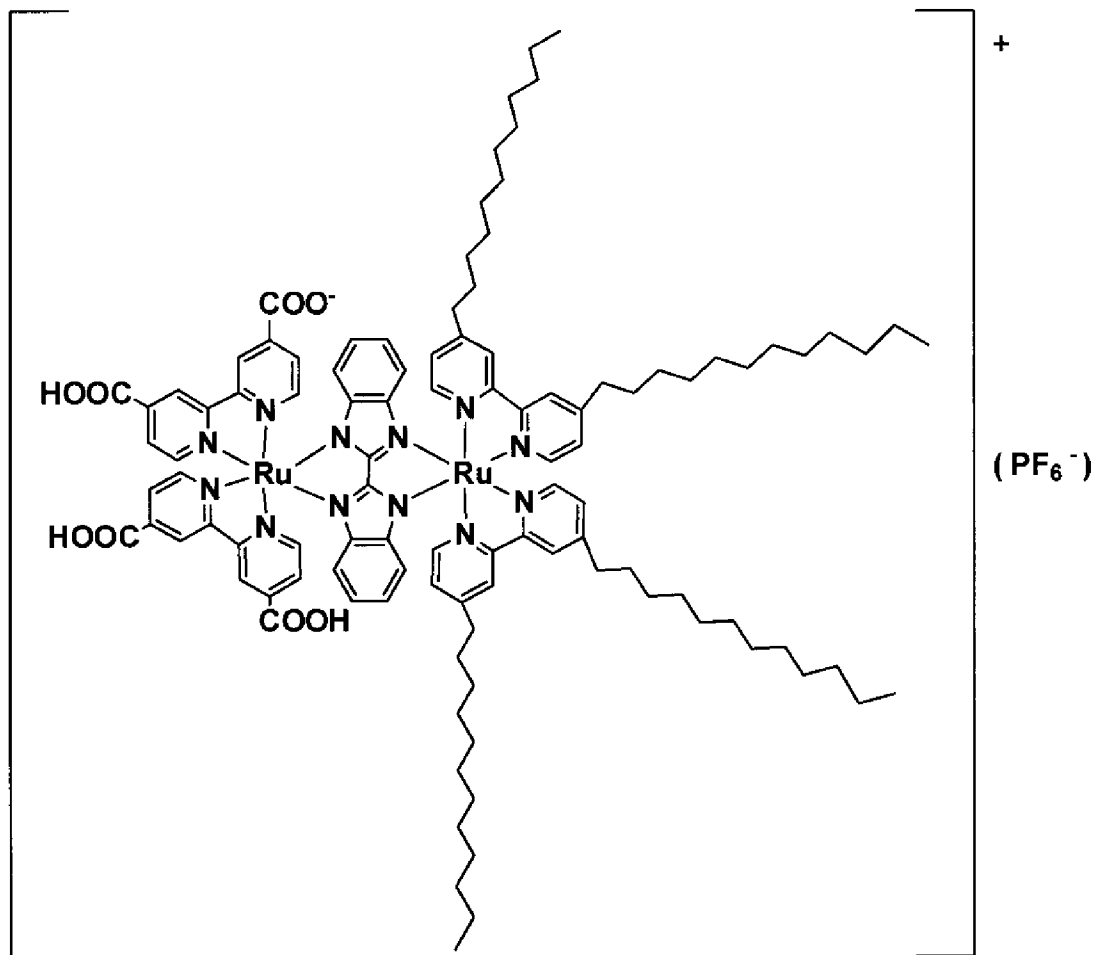


[0096]

[化23]



[0097] [化24]



(D-18)

[0098] なお、これらの二核ルテニウム錯体は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0099] これらの二核ルテニウム錯体は、公知の方法によって合成することができる（例えば、国際公開第2006/038587号参照）。

[0100] 本発明において使用する半導体微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化バナジウム等の金属酸化物類；チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等の複合酸化物類；硫化カドミウム、硫化ビスマス等の金属硫化物；セレン化カドミウム等の金属セレン化物

；テルル化カドミウム等の金属テルル化物；リン化ガリウム等の金属リン化物；ヒ素化ガリウム等の金属ヒ素化物が挙げられるが、好ましくは金属酸化物、更に好ましくは酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズが使用される。なお、半導体微粒子の一次粒子径は特に制限されないが、好ましくは1～5000 nm、更に好ましくは2～500 nm、特に好ましくは3～300 nmのものが使用される。これらの半導体微粒子は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0101] 半導体微粒子に二核金属錯体色素を吸着させる方法としては、導電性支持体上に半導体微粒子を含む半導体層（半導体微粒子膜）を形成した後、これを二核金属錯体色素を含む溶液に浸漬する方法が挙げられる（例えば、国際公開第2006/038587号参照）。半導体層は、導電性支持体上に半導体微粒子のペーストを塗布し、加熱焼成して形成することができる。そして、色素溶液に浸漬後、この半導体層が形成された導電性支持体を洗浄、乾燥する。

[0102] 色素溶液の溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；N-メチルピロリドン等の尿素類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられるが、好ましくはイソプロピルアルコールや*t*-ブタノール、アセトニトリルが用いられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0103] 溶液中の色素の濃度は適宜決めることができるが、短時間で色素を吸着させることができるので高濃度の方が好ましく、飽和溶液であることが好ましい。

[0104] 色素を吸着させる際の温度は、通常、0～80℃とすればよく、好ましくは20～40℃である。色素を吸着させる時間（色素溶液に浸漬する時間）は適宜決めることができ、例えば1～40時間、好ましくは5～20時間程

度である。吸着時間がこれより長くなってくると、色素の吸着量は余り変わらなくなる一方で、光電変換効率が低下してくることがある。

[0105] 本発明の光電変換素子は、二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を含むものであり、具体的には、例えば、当該ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を電極上に固定したものである。

[0106] 前記電極は、導電性電極であり、好ましくは透明基板上に形成された透明電極である。導電剤としては、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム等の金属、スズをドーピングした酸化インジウム（ITO）に代表される酸化インジウム系化合物、フッ素をドーピングした酸化スズ（FTO）に代表される酸化スズ系化合物、酸化亜鉛系化合物などが挙げられる。

[0107] 本発明の光化学電池は、先述した二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を用いて製造することができる。

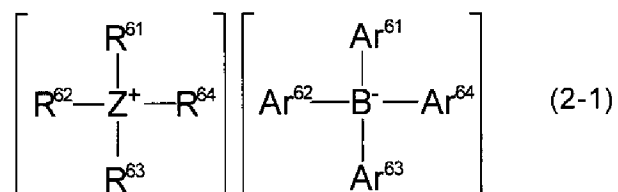
[0108] 本発明の光化学電池は、具体的には、電極として上記の本発明の光電変換素子と対極とを有し、その間に電解質溶液層を有するものである。なお、本発明の光電変換素子に用いた電極と対極の少なくとも片方は透明電極である。

[0109] 対極は、光電変換素子と組み合わせて光化学電池としたときに正極として作用するものである。対極としては、上記導電性電極と同様に導電層を有する基板を用いることもできるが、金属板そのものを使用すれば、基板は必ずしも必要ではない。対極に用いる導電剤としては、例えば、白金等の金属、炭素、フッ素をドーピングした酸化スズ等の導電性金属酸化物が好適に使用される。

[0110] 第1の本発明では、光化学電池の電解質として、テトラアリールボレート化合物を含有する電解質溶液を使用する。この電解質溶液は、テトラアリールボレート化合物とレドックス対（酸化還元対）を含むものである。テトラアリールボレート化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、電解質溶液は他の化合物、特に他のオニウム塩1種以上を含有していてもよい。

[0111] 本発明において用いるテトラアリールボレート化合物は、一般式（2-1）

[0112] [化25]



（式中、 Z^{+} は N^{+} 又は P^{+} を示し、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。 Ar^{61} 、 Ar^{62} 、 Ar^{63} 及び Ar^{64} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、フェニル基又は置換フェニル基を示す。）

で示されるが、好ましくは R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} が全てアルキル基（ R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} は、同一でも異なってもよい。）である4級アンモニウムイオン、又は4級ホスホニウムイオンをカチオンとした塩である。

[0113] R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} としては、水素原子、又は炭素数30以下、更に好ましくは炭素数18以下、特に好ましくは炭素数1～8のアルキル基が好ましい。また、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} の隣接する二つが一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環、更に好ましくは5～6員の飽和または不飽和のヘテロ環、特に好ましくはピロリジン環を形成していることも好ましい。形成される環としては、ピロリジン環の他に、例えば、ピペリジン環、ピリジン環などが挙げられる。なお、形成される環は置換基を有していてもよい。

[0114] Z^{+} が N^{+} であるアンモニウム塩化合物のアンモニウムカチオンとしては、アンモニウムイオン、及びテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルア

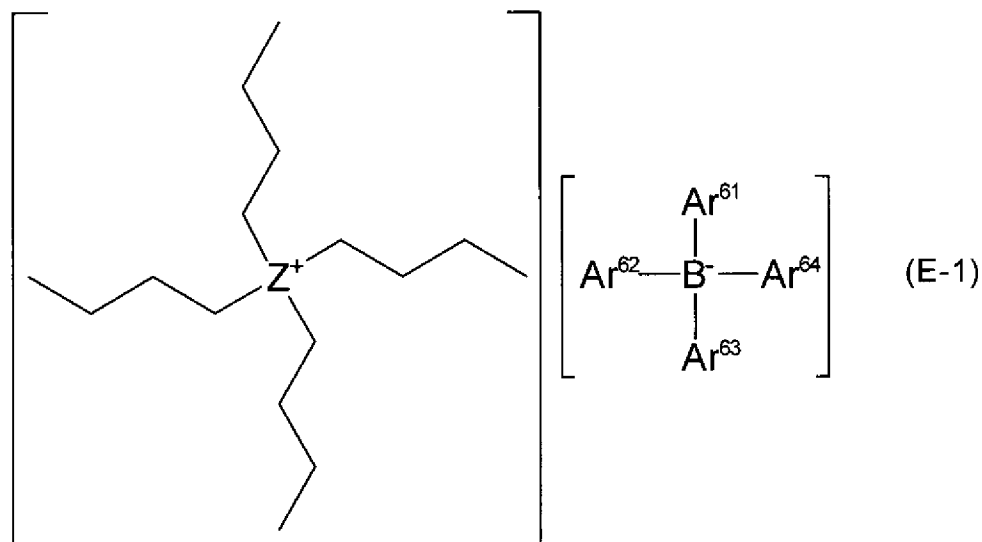
ンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、テトラオクチルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウムイオンなどの4級アンモニウムイオン、及びジメチルピロリジニウムイオン、ジブチルピロリジニウムイオン、ブチルメチルピロリジニウムイオンなどのピロリジニウムイオンが好ましく、4級アンモニウムイオンがさらに好ましく、テトラブチルアンモニウムイオンが特に好ましい。

[0115] Z^+ が P^+ であるホスホニウム塩化合物のホスホニウムカチオンとしては、ホスホニウムイオン、及びテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、テトラペンチルホスホニウムイオン、テトラヘキシルホスホニウムイオン、テトラヘプチルホスホニウムイオン、テトラオクチルホスホニウムイオン、トリメチルヘキシルホスホニウムイオン、トリメチルオクチルホスホニウムイオンなどの4級ホスホニウムイオンが好ましく、4級ホスホニウムイオンがさらに好ましく、テトラブチルホスホニウムイオンが特に好ましい。

[0116] 前記一般式(2-1)で示されるテトラアリールボレート化合物としては、一般式(E-1)

[0117]

[化26]



[0118] (式(E-1)中、 Z^+ は N^+ 又は P^+ を示す。 Ar^{61} 、 Ar^{62} 、 Ar^{63} 及び Ar^{64} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、フェニル基又は置換フェニル基を示す。)

で示されるテトラブチルアンモニウムイオン、又はテトラブチルホスホニウムイオンをカチオンとした塩が特に好ましい。

[0119] テトラアリアルボレート化合物のアニオンとしては、テトラフェニルボレートイオン、及びテトラキス(4-メチルフェニル)ボレートイオン、テトラキス(4-tert-ブチルフェニル)ボレートイオン、テトラキス(4-ビフェニル)ボレートイオン、テトラキス(4-フルオロフェニル)ボレートイオン、テトラキス(4-クロロフェニル)ボレートイオン、テトラキス(4-ヨードフェニル)ボレートイオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートイオン、テトラキス(ペンタクロロフェニル)ボレートイオン、テトラキス(ペンタヨードフェニル)ボレートイオン、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートイオン、テトラキス[3,5-ビス(トリクロロメチル)フェニル]ボレートイオン、テトラキス[3,5-ビス(トリヨードメチル)フェニル]ボレートイオンなどの置換フェニル基を有するボレートイオンが好ましく、 Ar^{61} 、 Ar^{62} 、 Ar^{63} 及び Ar^{64} が全て無置換のフェニル基であるテトラフェニルボレートイオンが特

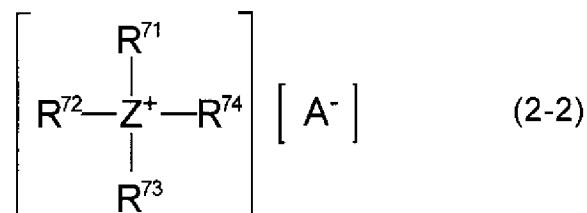
に好ましい。なお、 Ar^{61} 、 Ar^{62} 、 Ar^{63} 及び Ar^{64} の置換フェニル基は特に限定されず、上記以外の置換フェニル基を有するボレートイオンを使用することもできる。

[0120] 本発明において用いるテトラアリールボレート化合物の電解質溶液中の濃度は、 0.001 mol/l から飽和濃度の範囲が好ましく、 0.001 mol/l から 1 mol/l がより好ましく、 0.01 mol/l から 0.5 mol/l が特に好ましい。

[0121] 第2の本発明では、光化学電池の電解質として、オニウム塩を複数種含有する電解質溶液を使用する。この電解質溶液は、複数種のオニウム塩とレドックス対（酸化還元対）を含むものである。

[0122] 本発明においては、好ましくは一般式（2-2）

[0123] [化27]



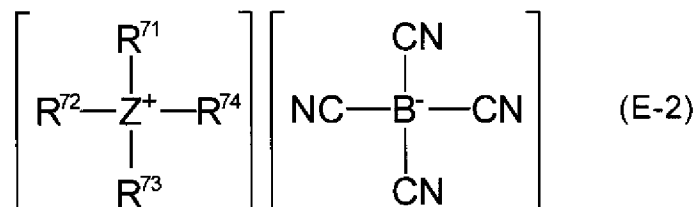
（式中、 Z^{+} は N^{+} 又は P^{+} を示し、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 及び R^{74} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。 A^{-} はアニオンを示す。）

で示される複数種のオニウム塩を使用するが、好ましくはテトラシアノボレートイオン、又はテトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩を複数種使用する。テトラシアノボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩を複数種使用してもよく、テトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩を複数種使用してもよく、1種以上のテトラシアノボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩と1種以上のテトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩とを組み合わせ使用してもよい。

[0124] テトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩としては、テトラフェニルボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩（但し、フェニル基は置換基を有していてもよい。）がより好ましい。

[0125] 本発明においては、更に好ましくは一般式（E-2）

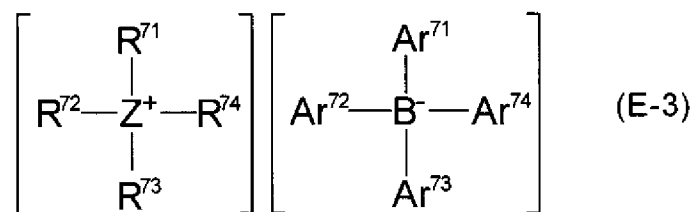
[0126] [化28]



[0127] （式中、 Z^{+} は N^{+} 又は P^{+} を示し、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 及び R^{74} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。）

で示されるテトラシアノボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩と、一般式（E-3）

[0128] [化29]



[0129] （式中、 Z^{+} は N^{+} 又は P^{+} を示し、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 及び R^{74} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。 Ar^{71} 、 Ar^{72} 、 Ar^{73} 及び Ar^{74} は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、フェニル基又は置換フェニル基を示す。）

で示されるテトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩とを

組み合わせて使用することが特に好ましい。

[0130] オニウム塩を構成する R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 及び R^{74} としては、水素原子、又は炭素数 30 以下、更に好ましくは炭素数 18 以下、特に好ましくは炭素数 1～8 のアルキル基が好ましい。また、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 及び R^{74} の隣接する二つが一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環、更に好ましくは 5～6 員の飽和または不飽和のヘテロ環、特に好ましくはピロリジン環を形成していることも好ましい。形成される環としては、ピロリジン環の他に、例えば、ピペリジン環、ピリジン環などが挙げられる。なお、形成される環は置換基を有していてもよい。

[0131] Z^+ が N^+ であるアンモニウム塩化合物のアンモニウムカチオンとしては、アンモニウムイオン、及びテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、テトラオクチルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウムイオンなどの 4 級アンモニウムイオン、及びジメチルピロリジニウムイオン、ジブチルピロリジニウムイオン、ブチルメチルピロリジニウムイオンなどのピロリジニウムイオンが好ましく、4 級アンモニウムイオンがさらに好ましく、テトラブチルアンモニウムイオンが特に好ましい。

[0132] Z^+ が P^+ であるホスホニウム塩化合物のホスホニウムカチオンとしては、ホスホニウムイオン、及びテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、テトラペンチルホスホニウムイオン、テトラヘキシルホスホニウムイオン、テトラヘプチルホスホニウムイオン、テトラオクチルホスホニウムイオン、トリメチルヘキシルホスホニウムイオン、トリメチルオクチルホスホニウムイオンなどの 4 級ホスホニウムイオンが好ましく、4 級ホスホニウムイオンがさらに好ましく、テトラブチルホスホニウムイオンが

特に好ましい。

[0133] テトラアリールボレート化合物（テトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩）のアニオンとしては、テトラフェニルボレートイオン、及びテトラキス（４－メチルフェニル）ボレートイオン、テトラキス（４－ｔ－ブチルフェニル）ボレートイオン、テトラキス（４－ビフェニル）ボレートイオン、テトラキス（４－フルオロフェニル）ボレートイオン、テトラキス（４－クロロフェニル）ボレートイオン、テトラキス（４－ヨードフェニル）ボレートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン、テトラキス（ペンタクロロフェニル）ボレートイオン、テトラキス（ペンタヨードフェニル）ボレートイオン、テトラキス〔３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレートイオン、テトラキス〔３，５－ビス（トリクロロメチル）フェニル〕ボレートイオン、テトラキス〔３，５－ビス（トリヨードメチル）フェニル〕ボレートイオンなどの置換フェニル基を有するボレートイオンが好ましく、テトラフェニルボレートイオンが特に好ましい。なお、置換フェニル基は特に限定されず、上記以外の置換フェニル基を有するボレートイオンを使用することもできる。

[0134] 第２の本発明で使用するテトラアリールボレートイオンをアニオンとしたオニウム塩としては、第１の本発明で使用する一般式（２－１）で示されるテトラアリールボレート化合物が特に好ましい。

[0135] 本発明において用いるオニウム塩の電解質溶液中の濃度は、合計で、 0.001 mol/l から飽和濃度の範囲が好ましく、 0.001 mol/l から 5 mol/l がより好ましく、 0.01 mol/l から 1 mol/l が特に好ましい。

[0136] 第１の本発明でも、第２の本発明でも、本発明の電解質溶液は、レドックス対（酸化還元対）を含んでいることが望ましい。使用するレドックス対は特に限定されないが、例えば、

（１）ヨウ素とヨウ化物（例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物；ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアン

モニウム、ヨウ化ピリジニウム、ヨウ化イミダゾリウム等の4級アンモニウム化合物のヨウ化物)の組み合わせ、

(2) 臭素と臭化物(例えば、臭化リチウム、臭化カリウム等の金属臭化物; 臭化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、臭化ピリジニウム、臭化イミダゾリウム等の4級アンモニウム化合物の臭化物)の組み合わせ、

(3) 塩素と塩化物(例えば、塩化リチウム、塩化カリウム等の金属塩化物; 塩化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、塩化ピリジニウム、塩化イミダゾリウム等の4級アンモニウム化合物の塩化物)の組み合わせ、

(4) アルキルビオローゲンとその還元体の組み合わせ、

(5) キノン/ハイドロキノン、鉄(II)イオン/鉄(III)イオン、銅(I)イオン/銅(II)イオン、マンガン(II)イオン/マンガン(III)イオン、コバルトイオン(II)/コバルトイオン(III))等の遷移金属イオン対、

(6) フェロシアン/フェリシアン、四塩化コバルト(II)/四塩化コバルト(III)、四臭化コバルト(II)/四臭化コバルト(III)、六塩化イリジウム(II)/六塩化イリジウム(III)、六シアノ化ルテニウム(II)/六シアノ化ルテニウム(III)、六塩化ロジウム(II)/六塩化ロジウム(III)、六塩化レニウム(III)/六塩化レニウム(IV)、六塩化レニウム(IV)/六塩化レニウム(V)、六塩化オスミウム(III)/六塩化オスミウム(IV)、六塩化オスミウム(IV)/六塩化オスミウム(V)等の錯イオンの組み合わせ、

(7) コバルト、鉄、ルテニウム、マンガン、ニッケル、レニウム等の遷移金属と、ビピリジンやその誘導体、ターピリジンやその誘導体、フェナントロリンやその誘導体等の複素共役環及びその誘導体で形成されている錯体類、

(8) フェロセン/フェロセニウムイオン、コバルトセン/コバルトセニウ

ムイオン、ルテノセン／ルテノセウムイオン等のシクロペンタジエン及びその誘導体と金属の錯体類、

(9) ポルフィリン系化合物類

が挙げられるが、好ましくは前記(1)で挙げたレドックス対が使用される。なお、これらのレドックス対は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。これらのレドックス対の使用量は、適宜決めることができる。

[0137] 電解質溶液の溶媒としては、例えば、水、アルコール類、ニトリル類、鎖状エーテル類、環状エーテル類、鎖状エステル類、環状エステル類、鎖状アミド類、環状アミド類、鎖状スルホン類、環状スルホン類、鎖状尿素類、環状尿素類、アミン類等が使用される。なお、電解質溶液の溶媒は、これらに限定されるものではなく、単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0138] 本発明の光化学電池は、従来から適用されている方法によって製造することができ、例えば、

(1) 透明電極上に酸化物等の半導体微粒子のペーストを塗布し、加熱焼成して半導体微粒子の薄膜を作製する。

(2) 次いで、半導体微粒子の薄膜がチタニアの場合、温度400～550℃で0.5～1時間焼成する。

(3) 得られた薄膜の付いた透明電極を色素溶液に浸漬し、二核ルテニウム錯体色素を担持して光電変換素子を作製する。

(4) 得られた光電変換素子と対極として白金又は炭素を蒸着した透明電極を合わせ、その間に電解質溶液を入れる。

という操作を行うことにより、本発明の光化学電池を製造することが出来る。

実施例

[0139] 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、光化学電池の光電変換効率は、ソーラーシミュレーター（英弘精機株式会社製）の擬似太陽光を照射して測定した

。また、二核ルテニウム錯体色素は、国際公開第2006/038587号を参照して合成した。

[0140] 実施例 A 1

(多孔質チタニア電極の作製)

チタニアペースト PST-18NR (日揮触媒化成株式会社製) を透明層に、PST-400C (日揮触媒化成株式会社製) を拡散層に用い、透明導電性ガラス電極 (旭硝子株式会社製) の上に、スクリーン印刷機を用いて塗布した。得られた膜を 25℃、相対湿度 60% の雰囲気下で 5 分間エージングし、このエージングした膜を 440~460℃ で 30 分間焼成した。この操作を繰り返すことで、16mm² の多孔質チタニア電極を作製した。

[0141] (色素を吸着した多孔質チタニア電極の作製)

イソプロピルアルコールに、二核ルテニウム錯体色素 (D-18) を加えて当該ルテニウム錯体色素の色素溶液 (0.3mmol/l) を調製した。次いで、多孔質チタニア電極を、前記色素溶液に、内温 30℃ の恒温器中で 5 時間浸漬し、色素を吸着した多孔質チタニア電極を作製した。

[0142] (光化学電池の作製)

以上のようにして得られた色素吸着多孔質チタニア電極と白金板 (対極) を重ね合わせた。次に、表 1 に示す組成からなる電解質溶液を両電極の隙間に毛細管現象を利用して染み込ませることにより光化学電池を作製した。なお、表 1 の MP1-1、I₂、TBP、TBA-BPh₄、及び GBL は、それぞれ 1-メチルー 3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素、t-ブチルピリジン、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、及び γ-ブチロラクトンを示す。

[0143] (光電変換効率の測定)

得られた光化学電池の光電変換効率を英弘精機株式会社製のソーラーシミュレーターを用い、100mW/cm² の擬似太陽光を照射し測定した。

[0144] (耐久性評価)

得られた光化学電池を 60℃ 暗所で所定の時間静置した後、室温に戻し、

光電変換効率（ η ）を英弘精機株式会社製のソーラーシミュレーターを用い、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を照射し測定した。表1に 60°C 暗所放置1日後の光電変換効率を 100% とした場合の30日後の光電変換効率の維持率を示す。

[0145] 比較例A1～A2

電解質溶液中の添加物の種類や濃度を表1に示す通りに変えたこと以外は実施例A1と同様に光化学電池を作製し、光電変換効率を測定した。その結果を表1に合わせて示す。なお、4-tert-ブチルピリジン（TBP）は最も良好な結果を与える添加物として知られている化合物である。

[0146] [表1]

	色素	MPI-I	I ₂	TBP	TBA-BPh ₄	溶媒	耐久性評価 30日後の維持率(%)
		mol/L	mol/L	mol/L	mol/L		
実施例A1	D-18	0.6	0.1	—	0.1	GBL	100
比較例A1	D-18	0.6	0.1	0.5	—	GBL	62
比較例A2	D-18	0.6	0.1	—	—	GBL	78

[0147] 以上の結果より、電解質溶液の添加物としてテトラアリールボレート化合物を使用することにより、テトラアリールボレート化合物を添加しない場合に比べ、高い光電変換効率を維持しつつ、耐久性が向上することが判明した。

[0148] 実施例B1

（多孔質チタニア電極の作製）

チタニアペーストPST-18NR（日揮触媒化成株式会社製）を透明層に、PST-400C（日揮触媒化成株式会社製）を拡散層に用い、透明導電性ガラス電極（旭硝子株式会社製）の上に、スクリーン印刷機を用いて塗布した。得られた膜を 25°C 、相対湿度 60% の雰囲気下で5分間エージングし、このエージングした膜を $440\sim 460^\circ\text{C}$ で30分間焼成した。この操作を繰り返すことで、 16 mm^2 の多孔質チタニア電極を作製した。

[0149] （色素を吸着した多孔質チタニア電極の作製）

イソプロピルアルコールに、二核ルテニウム錯体色素（D-18）を加えて当該ルテニウム錯体色素の色素溶液（0.3 mmol/l）を調製した。次いで、多孔質チタニア電極を、前記色素溶液に、内温30℃の恒温器中で5時間浸漬し、色素を吸着した多孔質チタニア電極を作製した。

[0150]（光化学電池の作製）

以上のようにして得られた色素吸着多孔質チタニア電極と白金板（対極）を重ね合わせた。次に、表2に示す組成からなる電解質溶液を両電極の隙間に毛細管現象を利用して染み込ませることにより光化学電池を作製した。なお、表2のMP1-1、I₂、TBP、TBA-B(CN)₄、TBA-BPh₄、及びGBLは、それぞれ1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジン、テトラブチルアンモニウムテトラシアノボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、及びγ-ブチロラクトンを示す。

[0151]（光電変換効率の測定）

得られた光化学電池の光電変換効率を英弘精機株式会社製のソーラーシュミレーターを用い、100 mW/cm²の擬似太陽光を照射し測定した。

[0152]（耐久性評価）

得られた光化学電池を60℃暗所で所定の時間静置した後、室温に戻し、光電変換効率（η）を英弘精機株式会社製のソーラーシュミレーターを用い、100 mW/cm²の擬似太陽光を照射し測定した。表2に60℃暗所放置1日後の光電変換効率を100%とした場合の30日後の光電変換効率の維持率を示す。

[0153] 実施例B2、比較例B1～B5

電解質溶液中の添加物の種類や濃度を表2に示す通りに変えたこと以外は実施例B1と同様に光化学電池を作製し、光電変換効率を測定した。その結果を表2に合わせて示す。なお、4-tert-ブチルピリジン（TBP）は最も良好な結果を与える添加物として知られている化合物である。

[0154]

[表2]

	色素	MPI-I	I ₂	TBP	TBA-B(CN) ₄	TBA-BPh ₄	溶媒	耐久性評価 30 日後の維持率(%)
		mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L		
実施例B1	D-18	0.6	0.1	—	0.5	0.02	GBL	100
実施例B2	D-18	0.6	0.1	—	0.5	0.1	GBL	99
比較例B1	D-18	0.6	0.1	—	0.5	—	GBL	90
比較例B2	D-18	0.6	0.1	—	0.52	—	GBL	88
比較例B3	D-18	0.6	0.1	—	0.6	—	GBL	90
比較例B4	D-18	0.6	0.1	0.5	—	—	GBL	62
比較例B5	D-18	0.6	0.1	—	—	—	GBL	78

[0155] 以上の結果より、電解質溶液の添加物としてオニウム塩を複数種含有させることにより、オニウム塩を1種含有させる場合に比べ、高い光電変換効率を維持しつつ、耐久性が向上することが判明した。

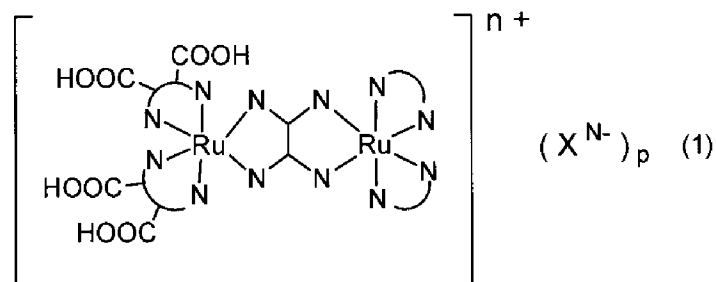
産業上の利用可能性

[0156] 本発明により、高い吸光係数を有する、電子移動に優れた二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、テトラアリールボレート化合物を含有する電解質溶液、又はオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備えた、耐久性が高い光化学電池を提供することができる。

請求の範囲

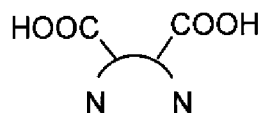
[請求項1] 一般式(1)：

[化1]



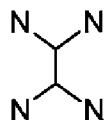
(式中、 X^{N-} は、対イオンであるN価のアニオン（但し、Nは1又は2である。）、

[化2]



は、カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子、

[化3]



は、含窒素四座配位子、

[化4]

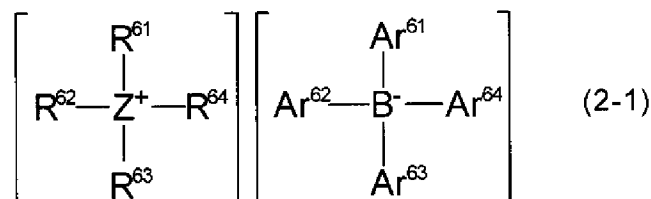


は、含窒素二座配位子を示す。nは、0～2の整数を示す。pは、錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。なお、カルボキシル基(COOH)は、脱プロトン(H⁺)化されてカルボキシイオン(COO⁻)となっても良い。)

で示される二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と

一般式 (2-1) :

[化5]



(式中、 Z^{+} は N^{+} 又は P^{+} を示し、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} は、同一でも異なっていてよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。 Ar^{61} 、 Ar^{62} 、 Ar^{63} 及び Ar^{64} は、同一でも異なっていてよく、それぞれ互いに独立に、フェニル基又は置換フェニル基を示す。)

で示されるテトラアリールボレート化合物を含有する電解質溶液とを備える光化学電池。

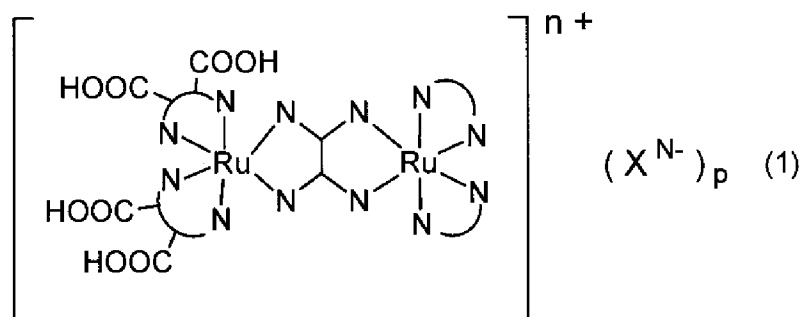
[請求項2]

前記一般式(2-1)で示されるテトラアリールボレート化合物のカチオンが、4級アンモニウムイオン、又は4級ホスホニウムイオンであることを特徴とする請求項1記載の光化学電池。

[請求項3]

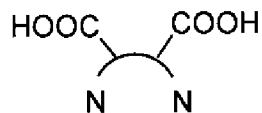
一般式(1)：

[化6]



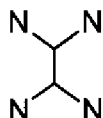
(式中、 X^{N-} は、対イオンであるN価のアニオン(但し、Nは1又は2である。))、

[化7]



は、カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子、

[化8]



は、含窒素四座配位子、

[化9]

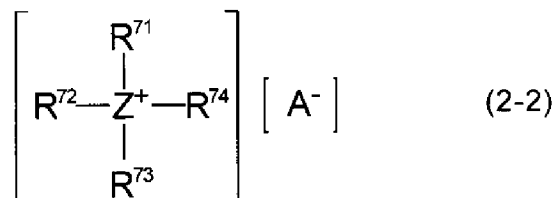


は、含窒素二座配位子を示す。nは、0～2の整数を示す。pは、錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。なお、カルボキシル基（COOH）は、脱プロトン（H⁺）化されてカルボキシイオン（COO⁻）となっても良い。）

で示される二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子と、

一般式（2-2）：

[化10]



（式中、Z⁺はN⁺又はP⁺を示し、R⁷¹、R⁷²、R⁷³及びR⁷⁴は、同一でも異なってもよく、それぞれ互いに独立に、水素原子又は直鎖もしくは分岐アルキル基を示すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する窒素原子又はリン原子と共に飽和または不飽和のヘテロ環を形成しても良い。A⁻はアニオンを示す。）

で示されるオニウム塩を複数種含有する電解質溶液とを備える光化学電池。

[請求項4] 前記一般式(2-2)で示されるオニウム塩のアニオンが、テトラシアノボレートイオン、又はテトラアリールボレートイオンであることを特徴とする請求項3記載の光化学電池。

[請求項5] 前記一般式(2-2)で示されるオニウム塩のカチオンが、4級アンモニウムイオン、又は4級ホスホニウムイオンであることを特徴とする請求項3記載の光化学電池。

[請求項6] X^{n-} が、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン又はヨウ化物イオンである請求項1または3記載の光化学電池。

[請求項7] 含窒素二座配位子が、2, 2'-ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジメチル)ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジ-*t*-ブチル)ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジ-*n*-ノニル)ビピリジン、2, 2'-(4, 4'-ジ-*n*-ドデシル)ビピリジン又は1, 10-フェナントロリンである請求項1または3記載の光化学電池。

[請求項8] カルボキシル基をふたつ有する含窒素二座配位子が、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸である請求項1または3記載の光化学電池。

[請求項9] 含窒素四座配位子が、2, 2'-ビイミダゾール又は2, 2'-ビベンズイミダゾールである請求項1または3記載の光化学電池。

[請求項10] 半導体微粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、又はそれらの混合物である請求項1または3記載の光化学電池。

[請求項11] 電解質溶液が、レドックス対を含む請求項1または3記載の光化学電池。

[請求項12] 前記二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を電極上に固定したものである光電変換素子と対極とを有し、その間に前記一般式(2-1)で示されるテトラアリールボレート化合物を含有す

る電解質溶液の層を有する請求項 1 記載の光化学電池。

[請求項13] 前記二核ルテニウム錯体色素により増感された半導体微粒子を電極上に固定したものである光電変換素子と対極とを有し、その間に前記一般式（2-2）で示されるオニウム塩を複数種含有する電解質溶液の層を有する請求項 3 記載の光化学電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/153184 A1 (Ube Industries, Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraph [0107] (Family: none)	3, 5-11, 13 4 1, 2, 12
Y	JP 2010-231956 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraph [0017] & CN 101847512 A & KR 10-2010-0108237 A	4
Y	WO 2009/069757 A1 (Fujikura Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraph [0014] & US 2010/0233531 A1 & EP 2219260 A1 & AU 2008330576 A & CN 101878559 A & KR 10-2010-0049680 A	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2012 (24.02.12)Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-184954 A (Sagami Chemical Research Center.), 20 August 2009 (20.08.2009), claims; paragraphs [0044], [0045] (Family: none)	1, 2, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2008/153184 A1（宇部興産株式会社）2008. 12. 18, 特許請求の範囲, [0107]（ファミリーなし）	3, 5-11, 13 4 1, 2, 12
Y	JP 2010-231956 A（日本化学工業株式会社）2010. 10. 14, 特許請求の範囲, 【0017】 & CN 101847512 A & KR 10-2010-0108237 A	4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

油 科 壮一

4 K

9 3 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/069757 A1 (株式会社フジクラ) 2009.06.04, 特許請求の範囲, [0014] & US 2010/0233531 A1 & EP 2219260 A1 & AU 2008330576 A & CN 101878559 A & KR 10-2010-0049680 A	4
A	JP 2009-184954 A (財団法人相模中央化学研究所) 2009.08.20, 特許請求の範囲, 【0044】, 【0045】 (ファミリーなし)	1, 2, 12