

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-247104

(P2004-247104A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 14/00

H O 1 L 31/04

F I

H O 1 M 14/00

H O 1 L 31/04

P

Z

テーマコード (参考)

5 F O 5 1

5 H O 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2003-34255 (P2003-34255)

(22) 出願日 平成15年2月12日 (2003.2.12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

(72) 発明者 吉川 将

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 岡田 久

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

Fターム(参考) 5F051 AA07 AA14 CB13 CB30 FA03

FA06

5H032 AA06 AS06 AS16 BB07 EE02

EE16 HH01

(54) 【発明の名称】 酸化チタン微粒子、光電変換素子の作製方法及び光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】光電変換素子に好ましく用いることができる酸化チタン微粒子、優れた変換効率を示す色素増感光電変換素子の作製方法、その方法で作製した光電変換素子、及びその光電変換素子を用いた光電池を提供する。

【解決手段】少なくとも1種の色素が吸着した半導体微粒子の層と導電性支持体とを有する本発明の光電変換素子は、色素を吸着させる前に半導体微粒子を酸化処理することにより作製する。半導体微粒子として硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料とした酸化チタン微粒子を用いることにより光電変換効率を向上させることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の色素が吸着した半導体微粒子の層と導電性支持体とを有する光電変換素子の作製方法において、色素を吸着させる前に半導体微粒子を酸化処理することを特徴とする光電変換素子の作製方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の光電変換素子の作製方法において、前記酸化処理が、過酸化水素処理、UV-オゾン処理及び酸素プラズマ処理の少なくとも 1 つであることを特徴とする光電変換素子の作製方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子の作製方法において、前記半導体微粒子に過酸化水素処理を施し、次いで UV-オゾン処理及び酸素プラズマ処理の少なくとも 1 つの処理を施すことを特徴とする光電変換素子の作製方法。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光電変換素子の作製方法において、前記半導体微粒子として酸化チタンを用いることを特徴とする光電変換素子の作製方法。

【請求項 5】

硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料として用い、前記原料に含まれる硫酸根のうち、0.01 ～ 0.99 当量の硫酸根を塩基で中和した後、酸性条件下でゾルーゲル法により作製したことを特徴とする酸化チタン微粒子。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の酸化チタン微粒子において、前記硫酸根を中和する前記塩基がアンモニア水であることを特徴とする酸化チタン微粒子。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の酸化チタン微粒子において、硫黄元素の含量が、蛍光 X 線のチタンに対する硫黄の強度比 ($S-K\alpha/Ti-K\alpha$) で 0.03 以下であることを特徴とする酸化チタン微粒子。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の光電変換素子の作製方法において、前記半導体微粒子として請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子の作製方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 4 及び請求項 8 のいずれかに記載の方法により作製された光電変換素子。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の光電変換素子を用いた光電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸化チタン微粒子、それを用いた光電変換素子の作製方法、光電変換素子及び光電池に関し、特に光電変換素子に用いる高純度酸化チタン微粒子、色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子の作製方法、その方法により作製した光電変換素子、及びその光電変換素子を用いた光電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

光電変換素子は各種の光センサー、複写機、光発電装置等に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、これらを組み合わせたもの等の様々な方式が実用化されている。

【0003】

例えば、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（以下「色素増感光電変換素子」という。）、並びにこれを作製するための材料及び製造技術が開示されてい

10

20

30

40

50

る（例えば、特許文献1～9参照。）。色素増感光電変換素子の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物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、比較的安価な光電変換素子を提供できる点にある。しかしながらこのような光電変換素子は変換効率が必ずしも十分に高いとは限らず、なお一層の変換効率向上が望まれていた。

【0004】

また、二酸化チタンについては光電変換素子用の用途に限らず、その光触媒作用によって、大気、土壌、河川中等に含まれる汚染物質の分解することを目的に多くの検討がされている。これらの酸化チタンの製造方法としては、ゾルーゲル法（例えば、非特許文献1～2参照。）、ゲルーゾル法（例えば、非特許文献3参照。）、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や塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法、及び硫酸法又は塩素法（例えば、非特許文献4参照。）等が知られている。また、ゾルーゲル法により酸化チタンの微粒子を作製する方法が良く知られている（例えば、非特許文献5～6参照。）。さらに、硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料とし、過剰のアンモニアを添加したアルカリ性の条件による簡易的な製造法も知られている（例えば、特許文献10参照。）。しかしながら、より簡便で、二酸化チタンのアナターゼ型の純度が高く、さらには光電変換素子性能や光触媒活性の高い二酸化チタンの製造方法がより望まれていた。

10

【0005】

米国特許第4927721号明細書

【特許文献2】

20

米国特許第4684537号明細書

【特許文献3】

米国特許第5084365号明細書

【特許文献4】

米国特許第5350644号明細書

【特許文献5】

米国特許第5463057号明細書

【特許文献6】

米国特許第5525440号明細書

【特許文献7】

30

国際公開第98／50393号パンフレット

【特許文献8】

特開平7-249790号公報

【特許文献9】

特表平10-504521号公報

【特許文献10】

特開2002-47012号公報

【非特許文献1】

作花済夫著，「ゾルーゲル法の科学」，アグネ承風社，1998年

【非特許文献2】

40

「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」，技術情報協会，1995年

【非特許文献3】

杉本忠夫著，「新合成法ゲルー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，1996年，第35巻，第9号，p. 1012～1018

【非特許文献4】

清野学著，「酸化チタン 物性と応用技術」，技報堂出版，1997年

【非特許文献5】

バルベ（Barbe）著，「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ（Journal of the American Ceramic Society）」，1997年，第80巻，第12号，p. 3157～3171

50

【非特許文献6】

S. D. バーンサイド (S. D. Burnside) 等著, 「ケミストリー・オブ・マテリアルズ (Chemistry of Materials)」, 1998年, 第10巻, 第9号, p. 2419-2425

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、光電変換素子に好ましく用いることができる酸化チタン微粒子、優れた変換効率を示す色素増感光電変換素子の作製方法、その方法で作製した光電変換素子、及びその光電変換素子を用いた光電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

10

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は下記の構成により本発明の目的が達成できることを見出した。

(1) 少なくとも1種の色素が吸着した半導体微粒子の層と導電性支持体とを有する光電変換素子の作製方法において、色素を吸着させる前に半導体微粒子を酸化処理することを特徴とする光電変換素子の作製方法。

(2) 前記酸化処理が、過酸化水素処理、UV-オゾン処理及び酸素プラズマ処理の少なくとも1つであることを特徴とする(1)に記載の光電変換素子の作製方法。

(3) 前記半導体微粒子に過酸化水素処理を施し、次いでUV-オゾン処理及び酸素プラズマ処理の少なくとも1つの処理を施すことを特徴とする(1)又は(2)に記載の光電変換素子の作製方法。

20

(4) 前記半導体微粒子として酸化チタンを用いることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の光電変換素子の作製方法。

(5) 硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料として用い、前記原料に含まれる硫酸根のうち、0.01～0.99当量の硫酸根を塩基で中和した後、酸性条件下でゾルーゲル法により作製したことを特徴とする酸化チタン微粒子。

(6) 前記硫酸根を中和する前記塩基がアンモニア水であることを特徴とする(5)に記載の酸化チタン微粒子。

(7) 硫黄元素の含量が、蛍光X線のチタンに対する硫黄の強度比($S-K\alpha/Ti-K\alpha$)で0.03以下であることを特徴とする(5)又は(6)に記載の酸化チタン微粒子。

30

(8) 前記半導体微粒子として上記(5)～(7)のいずれかに記載の酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする(4)に記載の光電変換素子の作製方法。

(9) (1)～(4)及び(8)のいずれかに記載の方法により作製された光電変換素子。

(10) (9)に記載の光電変換素子を用いた光電池。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の光電変換素子は、導電性支持体上に感光層を有し、感光層は色素が吸着した半導体微粒子からなる。以下、半導体微粒子として用いる酸化チタン微粒子、半導体微粒子の酸化処理、光電変換素子及び該光電変換素子を用いた光電池について詳細に説明する。

40

【0008】

[I] 酸化チタン微粒子

本発明の酸化チタン微粒子は、硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料とし、ゾルーゲル法によって得られる二酸化チタン微粒子である。硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料に用いて作製した二酸化チタン微粒子は、塩化物、アルコキサイド等を用いて作製した微粒子よりもアナターゼ以外の結晶型(ルチル型及びブルッカイト型)が生成しにくいという利点を有する。また、原料である硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンはそれぞれ容易に入手可能な市販の薬品を用いることができる。硫酸チタンの場合は、30%の希硫酸溶液が特に好ましい。

【0009】

50

本発明の酸化チタン微粒子は、硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料とするとともに、原料に含まれる硫酸根のうち、1～99%（好ましくは、50～95%、より好ましくは、80～90%）の硫酸根を塩基で中和し、 $\text{pH}=7$ 未満（好ましくは $\text{pH}=3$ 以下）の条件で作製した微粒子である。硫酸根を中和する塩基としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコキサイド、アンモニア、アミン、その他の有機塩基（例えば、ピリジン類、アニリン類等）等を用いることができる。中でもアンモニア水を用いるのが最も好ましい。

【0010】

上記のチタン原料と塩基を混合すると発熱とともに瞬時に水酸化チタンが沈殿するが、そのまま70～100℃に昇温し20分～3時間（好ましくは40分～90分）攪拌すると、平均粒径4～6nmの二酸化チタンのゾルを得ることができる。得られたゾルを熱時ろ過後、ろ液を150～280℃（好ましくは180～250℃）で6～50時間（好ましくは8～20時間）オートクレーピングを行うことにより、平均粒径9～15nmの純アナターゼ結晶の二酸化チタン微粒子を得ることができる。このような方法で作製した二酸化チタン微粒子には微量の硫化物等が含まれるが、後述の酸化処理を施すと、ほとんど不純物のないアナターゼ型の微粒子を作製することができ、光電変換素子に用いる半導体のみならず、汚染物質分解等に用いる光触媒の材料としても効果の高い二酸化チタンを得ることができる。

【0011】

また、本発明の酸化チタン微粒子及びこれを用いた半導体微粒子膜には、原料の硫酸に由来する不純物が含まれる。この含硫黄不純物の含まれる量は、蛍光X線の測定によって評価することができ、通常はチタンの $\text{K}\alpha$ 線（ $\text{Ti}-\text{K}\alpha$ ）による強度に対する硫黄の $\text{K}\alpha$ 線（ $\text{S}-\text{K}\alpha$ ）による強度の比で評価できる。本発明の粒子に含まれる含硫黄不純物の量は、 $\text{S}-\text{K}\alpha/\text{Ti}-\text{K}\alpha$ の強度比で0.1以下であるのが好ましい。また、光電変換素子に用いる場合、酸化チタン微粒子及び導電性支持体に形成された酸化チタン微粒子膜に含まれる硫黄不純物の量は更に少ない方が好ましく、 $\text{S}-\text{K}\alpha/\text{Ti}-\text{K}\alpha$ の強度比で $1 \times 10^{-4} \sim 0.03$ であるのが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.01$ であるのがより好ましい。

【0012】

〔I〕 半導体微粒子の酸化処理

本発明の光電変換素子の作製方法は、色素を吸着させる前に半導体微粒子に酸化処理を施す。これにより光電変換素子の変換効率を改善することができる。光電変換素子に用いる半導体微粒子は二酸化チタンが好ましく、特に上述の硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料として用いた二酸化チタンが好ましい。

【0013】

（A） 半導体微粒子

半導体微粒子としては種々の半導体を用いることが可能であるが、特に後述する酸化処理の効果の高い二酸化チタンが好ましい。半導体微粒子の作製方法としては、上記非特許文献1～3等に記載のゲル-ゾル法を好ましく適用できる。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く使用できる。

【0014】

半導体微粒子が酸化チタンの場合、非特許文献1～2に記載のゾル-ゲル法、非特許文献3に記載のゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法、及び非特許文献4に記載の硫酸法又は塩素法等の方法を好ましく用いることができる。さらにゾル-ゲル法としては、非特許文献5～6に記載の二酸化チタン微粒子を得る方法も好ましく用いることができる。本発明の方法に最も好適な半導体微粒子は、〔I〕に記載の硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンを原料とし、ゾル-ゲル法によって得られる二酸化チタン微粒子である。

【0015】

（B） 半導体微粒子の酸化処理

半導体微粒子の酸化処理方法としては、酸化剤を含む溶液中での湿式酸化処理（例えば、過酸化水素処理等）、酸化性気体雰囲気中での乾式酸化処理（例えば、UVーオゾン処理、酸素プラズマ処理等）、電解酸化処理等の方法が挙げられるが、過酸化水素処理、UVーオゾン処理及び酸素プラズマ処理の少なくとも一つの方法を用いるのが好ましい。また、酸化処理は導電性支持体上に半導体微粒子層を形成した後に行うのが好ましいが、予め半導体微粒子を酸化処理した後、導電性支持体上に酸化処理した半導体微粒子の層を形成しても良い。本発明では、上記の処理方法から選ばれる幾つかの方法を好ましい順序で連続的に施すことにより、より一層の効果を引き出すことができる。以下、好ましい処理方法と処理手順について説明する。

【0016】

10

（１） 過酸化水素処理

過酸化水素処理は、半導体微粒子を過酸化水素水に浸漬することによって行う。処理条件としては、過酸化水素水の濃度を1～50質量%、処理温度を20～50℃とするのが好ましく、効果と安全性の点から過酸化水素水の濃度を5～35質量%、処理温度を25～40℃とするのがより好ましい。また、浸漬中は振とうするのが好ましく、処理時間は濃度と温度によって異なるが概ね1分～12時間とし、好ましくは5分～1時間とする。また、過酸化水素水に浸漬した半導体微粒子は水で軽く洗浄した後、80℃以上で加熱し、水分をできる限り除去するのが好ましい。

【0017】

20

（２） UVーオゾン処理

UVーオゾン処理は、半導体微粒子へのUV照射とオゾンによる酸化処理を同時に行う。通常、半導体微粒子又は半導体微粒子層を形成した導電性支持体を18～50%の酸素濃度（好ましくは20～30%の酸素濃度）を有する密閉された雰囲気中に設置し、半導体微粒子層にUVを照射することにより酸素の一部をオゾンに変換しながら半導体微粒子にUV照射とオゾンを同時に作用させる。処理温度は室温が好ましく、処理時間は1分～2時間、好ましくは5分～30分である。また、処理後の半導体微粒子層に対し特に洗浄、加熱等を行わず、できる限り早く色素吸着工程を施し感光層とするのが好ましい。

【0018】

30

（３） 酸素プラズマ処理

酸素プラズマ処理は、常温、減圧下で発生させた酸素プラズマ中に半導体微粒子を一定時間作用させる低温酸素プラズマ処理方法であり、市販の高周波プラズマ発生装置を利用できる。減圧度は1 Torr以下であり、好ましくは0.5 Torr以下である。酸素プラズマの強さの指標となるRF強度は、好ましくは10～500 W、より好ましくは20～100 Wであり、処理時間はRF強度によって異なるが概ね30秒～1時間であり、好ましくは5～20分である。また、酸素プラズマ処理後は200℃以上（好ましくは450℃以上）で加熱するのが好ましい。

【0019】

40

（４） 処理手順

本発明では、上記3つの処理を連続的に行うことが好ましい。まず、2つの処理を連続的に行う場合は、最初に過酸化水素処理を行い、水洗及び乾燥後、UVーオゾン処理又は酸素プラズマ処理を行う。このような手順で処理することにより、それぞれ単独で処理するよりも好ましい効果が得られる。また、3つの処理を施す場合も同様に、過酸化水素処理を最初に施すのが好ましい。

【0020】

〔III〕 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、上記の作製方法により作製され、好ましくは図1に示すように導電層10、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順に積層してなり、感光層20を色素22によって増感した半導体微粒子21とこの半導体微粒子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。感光層20中の電荷輸送材料23は通常、電荷輸送層30に用いる材料と同じものである。導電層10と感光層20の間には下

50

塗り層 60 を設けてもよい。また、光電変換素子に強度を付与するために、導電層 10 及び／又は対極導電層 40 の下地として基板 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。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。このような光電変換素子のうち、電気的工作（発電）をさせるために外部負荷に接続したものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池の中で、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなるものを光電気化学電池と呼び、また太陽光による発電を主目的とするものを太陽電池と呼ぶ。

【0021】

10

図 1 に示す光電変換素子において、色素 22 により増感した半導体微粒子 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は半導体微粒子 21 の伝導帯に渡され、更に拡散して導電層 10 に到達する。このとき色素 22 は酸化体となっている。光電池においては、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 及び電荷輸送層 30 を経て色素 22 の酸化体に戻り、色素 22 が再生する。感光層 20 は負極として働き、対極導電層 40 は正極として働く。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 と電荷輸送層 30 との境界、電荷輸送層 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。以下各層および構成について詳細に説明する。

【0022】

20

（A） 導電性支持体

導電性支持体は（1）導電層の単層又は（2）導電層及び基板の 2 層からなる。（1）の場合、導電層の材料としては、導電層の強度や密封性を十分に保つことができ、且つ導電性を有するもの（例えば白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、これらを含む合金のような金属材料等）を用いることができる。（2）の場合、感光層側に導電剤からなる導電層を有する基板を導電性支持体として使用することができる。好ましい導電剤の例としては金属（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ピングしたもの）が挙げられる。導電層の厚さは好ましくは 0.02～10 μm 程度である。

【0023】

30

導電性支持体の表面抵抗は低い程好ましい。この表面抵抗は好ましくは 100 $\Omega/\square$ 以下であり、より好ましくは 40 $\Omega/\square$ 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 $\Omega/\square$ 程度である。

【0024】

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する。導電性支持体の光透過率は好ましくは 50% 以上、特に好ましくは 70% 以上である。

【0025】

透明導電性支持体としては、ガラス、プラスチック等からなる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、蒸着等により形成したものが好ましく使用できる。透明導電層をなす好ましい材料の例としてはフッ素をドーピングした二酸化スズ等が挙げられる。透明基板としては、コストと強度の点で有利なソーダ石灰フロートガラスからなるガラス基板、低コストでフレキシブルな光電変換素子を得るために有用な透明ポリマーフィルム等が使用できる。透明ポリマーフィルムをなす材料の例としては、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）、シンジオタク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ROM化フェノキシ樹脂等が挙げられる。十分な透明性を確保するためには、上記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基板 1 m^2 当たり 0

40

50

． 0.1～100 gとするのが好ましい。

【0026】

透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを集電体として用いることができる。金属リードは白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀等の金属からなるのが好ましく、アルミニウム又は銀からなるのが特に好ましい。透明基板上に金属リードを蒸着、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、ITO膜等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ことも好ましい。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。

【0027】

(B) 感光層

感光層において半導体微粒子は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。色素増感し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又は正孔を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

【0028】

(1) 半導体

本発明で用いる半導体は、単体半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、III-V族系化合物半導体、金属カルコゲナイド（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（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）等であってよい。

【0029】

金属カルコゲナイドの例としては、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。他の化合物半導体の例としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0030】

本発明で用いる半導体は、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、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂又はCuInSe₂およびこれらの組み合わせであり、特に好ましくはZnO、SnO₂、WO₃、TiO₂又はNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。TiO₂の結晶形系として、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型等が知られている。本発明で用いるTiO₂はこれらのいずれの結晶形を有していてもよい。

【0031】

本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよいが、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く有利であり、多結晶の形態で用いられる場合には、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。また、本発明の半導体は一部アモルファス部分を含んでいてもよい。

【0032】

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

10

20

30

40

50

【0033】

粒径分布の異なる2種類以上の半導体微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均粒径は好ましくは5～50 nmであり、大きい粒子の平均サイズは好ましくは100～600 nmである。小さい粒子は色素が吸着する表面の面積を増やす効果を有し、大きい粒子は入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる効果を有する。混合比率（質量比）は小さい粒子が50～99%且つ大きい粒子が1～50%であるのが好ましく、小さい粒子が70～95%且つ大きい粒子が5～30%であるのがより好ましい。

【0034】

(2) 半導体微粒子層

導電性支持体上に上記半導体微粒子からなる半導体微粒子層を形成する際には、半導体微粒子を含有する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を用いるのが一般的である。光電変換素子の量産化、半導体微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮すると、湿式の製膜方法を用いるのが比較的望ましい。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。

【0035】

半導体微粒子の分散液を作製する方法の例としては、前述のゾルゲル法等で調製した分散液又はコロイド溶液をそのまま用いる方法、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等が挙げられる。

【0036】

半導体微粒子の分散液に用いる分散媒は、水又は各種有機溶媒（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）であってよい。分散する際に必要に応じてポリエチレングリコールのようなポリマー、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。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節でき、また剥がれにくい半導体微粒子層を形成することができるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0037】

好ましい塗布方法の例としては、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号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許第2681294号明細書、同第2761419号明細書、同第2761791号明細書等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が挙げられる。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三大印刷法をはじめ、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製膜方法を選択してよい。

【0038】

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。分散液が高粘度（例えば0.01～500 Poise）である場合はエクストルージョン法、キャスト法又はスクリーン印刷法を用いるのが好ましい。また低粘度（例えば0.1 Poise以下）である場合は、均一な膜を形成するためにはスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法を用いるのが好ましい。なお、塗布量がある程度多い場合は低粘度であってもエクストルージョン法による塗布が可能である。このように分散液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて適宜製膜方法を選択すればよい。

【0039】

半導体微粒子層は単層に限定されず、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、添加剤等）を含有する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足りない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及びスライドホッパー法が適している。多層塗布する場合は同時に多層を塗布してもよいし、数回～十数回、順次重ね塗りしてもよい。順次重ね塗りする際にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0040】

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。従って半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100 μmである。本発明の光電変換素子を太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは好ましくは1～30 μm、より好ましくは2～25 μmである。導電性支持体1 m²当たりの半導体微粒子の塗布量は、好ましくは0.5～400 g、より好ましくは5～100 gである。

【0041】

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後、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や導電性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。加熱処理における加熱温度は好ましくは40～700℃であり、より好ましくは100～600℃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基板を用いる場合、高温処理は基板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加熱処理を行うのが好ましい。5 nm以下の小さい半導体微粒子や鉍酸等の存在下で加熱処理を行うと、加熱温度の低温化が可能となる。

10

【0042】

上記加熱処理に代えて加圧処理を行っても良い。加圧処理の方法についてはリンドストロームらによる著書、「ジャーナル・オブ・フォトケミストリー・アンド・フォトバイオロジー (Journal of photochemistry and photobiology)」, 2001年(エルゼビア), 第145巻, p. 107～112に詳しく記載されている。加圧処理を行う場合、半導体微粒子塗布液にはポリマー等のバインダーを用いない。

20

【0043】

加熱処理、または加圧処理の後、例えば米国特許第5084365号明細書に記載されているような四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理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。

【0044】

半導体微粒子層は、多くの色素を吸着することができるように大きい表面積を有することが好ましい。半導体微粒子層を導電性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、100倍以上であるのがより好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

30

【0045】

(3) 処理

本発明では、感光層に用いる半導体微粒子を金属化合物の溶液で処理してもよい。金属化合物としては、例えばスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム及びスズからなる群から選ばれる金属のアルコキシド又はハロゲン化物等が使用できる。金属化合物の溶液（処理液）は通常、水溶液又はアルコール溶液である。なお、「処理」とは、半導体微粒子に色素を吸着させる前に、該半導体微粒子と上記処理液をある時間接触させる操作を意味する。接触後に半導体微粒子に上記金属化合物が吸着していても吸着していなくてもよい。処理は上記半導体微粒子層を形成した後に行うのが好ましい。

40

【0046】

処理の具体的方法としては、半導体微粒子を該処理液に浸漬する方法（浸漬法）が好ましい例として挙げられる。また、処理液をスプレー状に一定時間吹き付ける方法（スプレー法）も適用できる。浸漬法を行う際の処理液の温度（浸漬温度）は特に限定されないが、典型的には-10～70℃であり、好ましくは0℃～40℃である。処理時間も特に限定されず、典型的には1分～24時間であり、好ましくは30分～15時間である。浸漬の後、半導体微粒子を蒸留水等の溶媒で洗浄してもよい。また、浸漬処理によって半導体微

50

粒子に付着した物質の結合を強めるために焼成してもよい。焼成の条件は、上述した加熱処理の条件と同様に設定すればよい。

【0047】

(4) 色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収特性を有し半導体を増感し得るものであれば特に限定されないが、金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素及びフタロシアニン系色素が好ましく使用でき、中でも金属錯体色素が特に好ましい。フタロシアニン、ナフタロシアニン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、テトラフェニルポルフィリンやテトラアザポルフィリン等のポルフィリン類、金属ポルフィリン、それらの誘導体等も用いることができる。色素レーザー用に用いられる色素類も本発明において使用できる。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、且つ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を併用することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように併用する色素とその割合を選ぶことができる。

【0048】

色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基 (interlocking group) を有するのが好ましい。好ましい結合基の例としては、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基、 $-SO_2H$ 基、 $-P(O)(OH)_2$ 基及び $-OP(O)(OH)_2$ 基のような酸性基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。中でも $-COOH$ 基、 $-P(O)(OH)_2$ 基及び $-OP(O)(OH)_2$ 基が特に好ましい。これらの結合基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、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。以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

【0049】

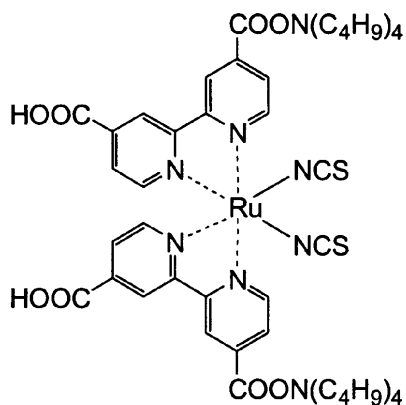
(a) 金属錯体色素

本発明で用いる金属錯体色素の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の例としては、米国特許第 4927721 号明細書、同第 4684537 号明細書、同第 5084365 号明細書、同第 5350644 号明細書、同第 5463057 号明細書、同第 5525440 号明細書、特開平 7-249790 号公報、特表平 10-504512 号公報、国際公開 98/50393 号パンフレット、特開 2000-26487 号公報等に記載のものが挙げられる。また、好ましい金属錯体色素の具体例としては、特開 2001-320068 号公報の段落番号 0051~0057 に記載のものが挙げられる。最も典型的な金属錯体色素としては、下記 D-1 及び D-2 が挙げられる。

【0050】

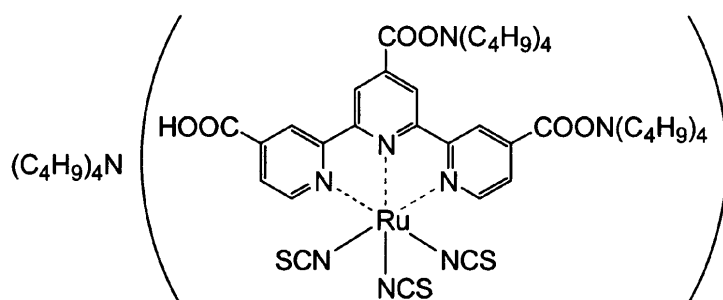
【化 1】

D-1



10

D-2



20

【0051】

(b) メチン色素

好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素等のポリメチン色素である。好ましいポリメチン色素の例としては、特開平11-35836号公報、同11-158395号公報、同11-163378号公報、同11-214730号公報、同11-214731号公報、欧州特許第892411号明細書及び同第911841号明細書に記載の色素が挙げられる。これらのポリメチン色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー (F. M. Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズーシアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds — Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1964年、デー・エム・スターマー (D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズースペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds — Special topics in Heterocyclic Chemistry)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1977年, 第18章, 第14節, p. 82~515、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」, 第2版, エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社, ニューヨーク, 1977年, 第IV巻, part B, 第15章, p. 369-422、英国特許第1,077,611号明細書、「Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal」, 第40巻, 第3号, p. 253-258、「ダイズ・アンド・ピグメンツ (Dyes and Pigments)」, 第21巻, p. 227-234、これらの引用文献等に記載されている。

30

40

50

【0052】

(5) 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際には、色素の溶液中によ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方法、又は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。前者の方法の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が利用可能である。浸漬法を用いる場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。後者の方法の場合、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、スプレー法等が利用できる。また、インクジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像そのものを光電変換素子とすることもできる。

10

【0053】

色素の溶液（吸着液）に用いる溶媒は、好ましくはアルコール類（メタノール、エタノール、n-ブチルアルコール、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）又はこれらの混合溶媒である。

20

【0054】

色素の吸着量は、半導体微粒子層の単位面積（ 1 m^2 ）当たり $0.01\sim 100\text{ mmol}$ とするのが好ましい。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 1 g 当たり $0.01\sim 1\text{ mmol}$ 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微粒子の増感効果が十分に得られる。色素の吸着量が少なすぎると増感効果が不十分となり、色素の吸着量が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果が低減する。色素の吸着量を増やすためには、吸着前に半導体微粒子を加熱処理するのが好ましい。半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるために、加熱処理後には常温に戻さずに半導体微粒子層の温度が $60\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ の間で素早く色素の吸着を行うのが好ましい。

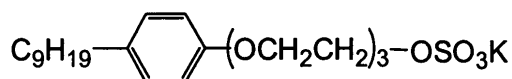
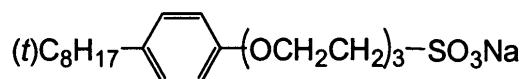
30

【0055】

色素間の凝集等の相互作用を低減するために、界面活性剤としての性質を持つ無色の化合物を色素吸着液に添加し、半導体微粒子に共吸着させてよい。このような無色の化合物の例としては、カルボキシル基やスルホ基を有するステロイド化合物（コール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、タウロデオキシコール酸等）や、下記のようなスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0056】

【化2】



40

【0057】

未吸着の色素は、吸着工程後、速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗

50

浄槽中でアセトニトリル、アルコール系溶剤のような有機溶媒等を用いて行うのが好ましい。

【0058】

色素を吸着した後、アミン類、4級アンモニウム塩、少なくとも1つのウレイド基を有するウレイド化合物、少なくとも1つのシリル基を有するシリル化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類の例としてはピリジン、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。好ましい4級アンモニウム塩の例としてはテトラブチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシルアンモニウムヨージド等が挙げられる。これらは有機溶媒に溶解して用いてもよく、液体の場合はそのまま用いてもよい。

10

【0059】

(C) 電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する。本発明で用いる電荷輸送材料は、(i) イオンが関わる電荷輸送材料であっても、(ii) 固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料であってもよい。(i) イオンが関わる電荷輸送材料としては、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質組成物、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質組成物、固体電解質組成物等が挙げられ、(ii) 固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料としては、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は複数併用してもよい。本発明では、電荷輸送層に熔融塩電解質組成物又はゲル電解質組成物を用いるのが好ましい。

20

【0060】

(1) 熔融塩電解質組成物

熔融塩電解質組成物は熔融塩を含む。熔融塩電解質組成物は常温で液体であるのが好ましい。主成分である熔融塩は室温において液状であるか、又は低融点の電解質であり、その一般的な例としては国際公開第95/18456号パンフレット、特開平8-259543号公報、「電気化学」、1997年、第65巻、第11号、p. 923等に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等が挙げられる。熔融塩の融点は50℃以下であるのが好ましく、25℃以下であるのが特に好ましい。熔融塩の具体例は特開2001-320068号公報の段落番号0066~0082に詳しく記載されている。

30

【0061】

熔融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、LiI、NaI、KI、LiBF₄、CF₃COOLi、CF₃COONa、LiSCN、NaSCN等のアルカリ金属塩を併用することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、組成物全体に対して2質量%以下であるのが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、熔融塩電解質組成物に含まれるアニオンの50モル%以上がヨウ化物イオンであることが好ましい。

【0062】

通常、熔融塩電解質組成物はヨウ素を含有する。ヨウ素の含有量は、熔融塩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。

40

【0063】

熔融塩電解質組成物の揮発性は低いことが好ましく、溶媒を含まないことが好ましい。溶媒を添加する場合でも、溶媒の添加量は熔融塩電解質組成物全体に対して30質量%以下に留めることが好ましい。熔融塩電解質組成物は後述のようにゲル化して使用してもよい。

【0064】

(2) 電解液

電解液は電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液に用いる電解質の例としては、I₂とヨウ化物(LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等の金属ヨウ

50

化物、テトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨード等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等)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プロマイド、ピリジニウムプロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等)の組み合わせ、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセニ-フェリシニウムイオン等の金属錯体、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のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等が挙げられる。中でも、 I_2 と LiI 又はピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨード等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。電解質は混合して用いてもよい。

【0065】

電解液中の電解質濃度は好ましくは0.1~10 Mであり、より好ましくは0.2~4 Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5 Mである。

【0066】

電解液に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、若しくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、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の鎖状エーテル類、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等のアルコール類、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、グリセリン等の多価アルコール類、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、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。これらの溶媒は混合して用いることもできる。

【0067】

また、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ(Journal of the American Ceramic Society)」, 1997年, 第80巻, 第12号, p. 3157-3171に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を前述の熔融塩電解質組成物や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を電解液に添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2 Mである。熔融塩電解質組成物に添加する場合、塩基性化合物はイオン性基を有することが好ましい。熔融塩電解質組成物全体に対する塩基性化合物の質量比は好ましくは1~40質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。

【0068】

(3) ゲル電解質組成物

本発明では、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、前述の熔融塩電解質組成物や電解液をゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化する場合は、「ポリマー・エレクトロライト・レビューズ(Polymer Electrolyte Reviews)-1及び2」(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンが好ましく使用できる。オイルゲル化剤添加によりゲル化する場合は「工業科学雑誌(Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Sections)」, 1943年, 第46巻, p. 779、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(Journal

10

20

30

40

50

l of the American Chemical Society)」、1989年、第111巻、p. 5542、「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーションズ (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)」、1993年、p. 390、「Angewandte Chemie International Edition in English」、1996年、第35巻、p. 1949、「ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters)」、1996年、p. 885、及び「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーションズ (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)」、1997年、p. 545に記載されている化合物を使用することができるが、アミド構造を有する化合物を使用するのが好ましい。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号公報に、溶融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号公報にも記載されており、これらも本発明に適用できる。

【0069】

また、ポリマーの架橋反応によりゲル化させる場合、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望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環（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）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、スルホン酸エステル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 α 、 β -不飽和スルホニル化合物、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物等）である。特開2000-17076号公報及び同2000-86724号公報に記載されている架橋技術も適用できる。

【0070】

（4）正孔輸送材料

本発明では、溶融塩等のイオン伝導性電解質のかわりに、有機固体正孔輸送材料、無機固体正孔輸送材料、或いはこの両者を組み合わせた材料を使用することができる。

【0071】

（a）有機正孔輸送材料

本発明において好ましく使用できる有機正孔輸送材料の例としては、ジェイ・ハーゲン（J. Hagen）等著、「シンセティック・メタル (Synthetic Metal)」、1997年、第89巻、p. 215-220、「ネイチャー (Nature)」、1998年、第395巻、第8号 Oct., p. 583-585、国際公開第97/10617号パンフレット、特開昭59-194393号公報、特開平5-234681号公報、米国特許第4,923,774号明細書、特開平4-308688号公報、米国特許第4,764,625号明細書、特開平3-269084号公報、同4-129271号公報、同4-175395号公報、同4-264189号公報、同4-290851号公報、同4-364153号公報、同5-25473号公報、同5-239455号公報、同5-320634号公報、同6-1972号公報、同7-138562号公報、同7-252474号公報、同11-144773号公報等に記載の芳香族アミン類、特開平11-149821号公報、同11-148067号公報、同11-176489号公報等に記載のトリフェニレン誘導体類等が挙げられる。また、「アドバンスド・マテリアルズ (Advanced Materials)」、1997年、第9巻、第7号、p. 557、「Angewandte Chemie International Edition in English」、1995年、第34巻、第3号、p. 303-307、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)」、1998年、第120巻、第4号、p. 664-672等に記載のオリゴチオフエン化合物、K. Murakoshi, et al., 「ケミ

ストリー・レターズ (Chemistry Letters)」、1997年、p. 471に記載のポリピロール、NALWA著「ハンドブック・オブ・オーガニック・コンダクティブ・モレキュールズ・アンド・ポリマーズ (Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers)」、第1, 2, 3, 4巻、WILEY出版に記載のポリアセチレン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレン)及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリトルイジン及びその誘導体等の導電性高分子も好ましく使用することができる。

【0072】

10

「ネイチャー (Nature)」、1998年、第395巻、第8号 Oct., p. 583-585に記載されているように、ドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を正孔輸送材料に添加してもよい。また、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加してもよい。

【0073】

(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としてはp型無機化合物半導体を用いることができ、そのバンドギャップは好ましくは2 eV以上、より好ましくは2.5 eV以上である。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは、色素の正孔を還元するためには色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なるが、一般に好ましくは4.5~5.5 eV、より好ましくは4.7~5.3 eVである。好ましいp型無機化合物半導体は1価の銅を含む化合物半導体であり、その例としてはCuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In, Ga)Se₂、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂等が挙げられる。中でも、CuI及びCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。他のp型無機化合物半導体の例としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等が挙げられる。

20

【0074】

30

(5) 電荷輸送層の形成

電荷輸送層は2通りの方法のいずれかにより形成できる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0075】

前者の方法の場合、電荷輸送層を挟み込む際には、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0076】

後者の方法において、湿式の電荷輸送層を用いる場合は、通常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す。またゲル電解質組成物を用いる場合には、これを湿式で塗布した後で重合等の方法により固体化してよい。固体化は対極を付与する前に行っても後に行ってもよい。電解液、湿式有機正孔輸送材料、ゲル電解質組成物等からなる電荷輸送層を形成する場合は、前述の半導体微粒子層の形成方法と同様の方法を利用できる。

40

【0077】

固体電解質組成物や固体正孔輸送材料を用いる場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等により電極内部に導入することができる。無機固体化合物はキャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等により電極内部に導入すること

50

ができる。

【0078】

(D) 対極

対極は前述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剤の例としては、金属（白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、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、フッ素ドーパ酸化スズ等）等が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましい。対極に用いる基板は、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ことができる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、好ましくは3 nm～10 μmである。対極導電層の表面抵抗は低い程よく、好ましくは50 Ω/□以下、より好ましくは20 Ω/□以下である。

【0079】

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少なくとも一方が実質的に透明であればよい。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。このような性質を得るためには、対極として金属又は導電性酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用してよい。

【0080】

対極は電荷輸送層上に直接導電剤を塗布、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て設置すればよい。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。金属リードの好ましい態様は導電性支持体の場合と同じである。

【0081】

(E) その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、導電性支持体と感光層の間には緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として予め塗設しておくことが好ましい。この下塗り層により短絡を防止する方法は、電荷輸送層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は特に有効である。下塗り層は好ましくはTiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO又はNb₂O₅からなり、さらに好ましくはTiO₂からなる。下塗り層は、例えば「Electrochim. Acta」, 1995年, 第40巻, p. 643-652に記載のスプレーパイロリシス法や、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の膜厚は好ましくは5～1000 nmであり、より好ましくは10～500 nmである。

【0082】

また、導電性支持体と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。これらの機能性層の形成方法は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等から適宜選択できる。

【0083】

(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。本発明の光電変換素子の好ましい内部構造の例を、前述の図1及び図2～図9に示す。

【0084】

図2に示す構造は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と電荷輸送層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に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、その上に透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順で設け、更に支持基板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に示す構造は、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、更に電荷輸送層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に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、更に透明導電層10a（又は40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60、感光層20及び電荷輸送層30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に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層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に示す構造は、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、更に電荷輸送層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に示す構造は、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、更に電荷輸送層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に示す構造は、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、更に固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40又は金属リード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

20

30

40

50

【0085】

〔I V〕光電池

本発明の光電池は、上記本発明の光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0086】

光電池の側面は、構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために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する外部回路自体は公知のものでよい。

【0087】

本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合も、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。また、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、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等で用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜モジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号、特開2000-268892号公報等に記載の構造や態様とすることが好ましい。

【0088】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0089】

実施例1

二酸化チタン微粒子の作製

30%硫酸チタン溶液（和光純薬工業（株）製）32 gと水20 mlの混合液中に25%アンモニア水（和光純薬工業（株）製）16 mlを添加すると、約50℃まで発熱し、瞬時に白色の水酸化チタンが沈殿した。そのまま70℃に昇温し1時間攪拌すると、反応液が淡青白に変化し、二酸化チタンのゾル分散液を得た。このゾル分散液を熱時ろ過

し、ろ液をオートクレーブの容器に移し、225℃で12時間オートクレービングを行った。容器を冷却後、得られた二酸化チタンの微粒子を遠心分離機により分離した。硫酸アンモニウム等の不純物を取り除くことを目的に、再度水を加え遠心分離する操作を4回繰り返し、二酸化チタン微粒子の分散物（T-1）を得た。得られた二酸化チタンの粒子は蛍光X線（XRD）の測定から、平均粒径が約11 nmの純アナターゼ結晶であり、二酸化チタンの濃度は25質量%であった。また、非特許文献5に記載の方法において、オートクレーブ温度を225℃にした以外は非特許文献5と同様の方法によって二酸化チタン濃度17質量%の二酸化チタン分散物（T-2）を得た。得られた粒子の蛍光X線（XRD）の測定から平均粒径はT-1と同様に約11 nmであったが、結晶型はアナターゼの他にブルッカイト型及びルチル型の存在が認められた。

10

【0090】

実施例2

1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製

実施例1で得られた二酸化チタンの分散物（T-1）に二酸化チタンに対して40質量%のポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬工業（株））を添加し、混合して塗布液（B-1）を得た。T-2の二酸化チタンについても同様にして塗布液（B-2）を得た。

【0091】

2. 二酸化チタン電極の作製

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子（株）製、表面抵抗：約 $10\Omega/\text{cm}^2$ ）の導電面側に、上記塗布液（B-1）をドクターブレードにより $120\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、25℃で30分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）を用いて450℃で30分間焼成した。冷却後の二酸化チタンの塗布量は $18\text{ g}/\text{m}^2$ であり、塗布層の膜厚は $12\mu\text{m}$ であった。この二酸化チタン電極を電極（E-1）とした。同様にB-2の塗布液を用いて二酸化チタンの塗布量が $18\text{ g}/\text{m}^2$ 、塗布層の膜厚が $12\mu\text{m}$ の二酸化チタン電極（E-2）を作製した。

20

【0092】

3. 酸化処理法および酸化処理電極の作製

上記二種の半導体微粒子電極に対し、以下の酸化処理を表1に示す手順で施し、酸化処理電極（S-1）～（S-18）を得た。

30

【0093】

（1）過酸化水素処理

30%過酸化水素水（精密分析用、和光純薬工業（株）製）中に電極を完全に浸漬し、25℃で20分間振とうした。電極を注意深く取り出した後、純水で洗浄し、450℃で15分焼成した。

【0094】

（2）UV-オゾン処理

UV-オゾン洗浄装置（東京三容真空（株）製）に半導体電極を設置し、酸素ガスを供給しながら酸素濃度25%の雰囲気中、室温、大気圧下でUV照射を20分間行った。装置から電極を取り出した後、焼成等の処理を行わず、直ちに次の色素吸着工程に進めた。

40

【0095】

（3）酸素プラズマ処理

高周波（RF）プラズマ発生装置（BP-1、SAMCO製）中のプレート上に被処理電極を設置し、酸素ガスを $20\text{ ml}/\text{分}$ の流量で流しながら 0.5 Torr まで減圧し、次いでRFパワーを50 Wまで上昇させることにより酸素プラズマを発生させ、そのまま15分間電極を酸素プラズマで処理した。装置を順次停止後電極を取り出し、更に450℃で15分間焼成した。

【0096】

【表1】

酸化処理電極	被処理電極	第 1 酸化処理	第 2 酸化処理	第 3 酸化処理
S-1	E-1	過酸化水素	なし	なし
S-2	E-1	UV-オゾン	なし	なし
S-3	E-1	酸素プラズマ	なし	なし
S-4	E-1	過酸化水素	UV-オゾン	なし
S-5	E-1	過酸化水素	酸素プラズマ	なし
S-6	E-1	UV-オゾン	過酸化水素	なし
S-7	E-1	酸素プラズマ	過酸化水素	なし
S-8	E-1	過酸化水素	酸素プラズマ	UV-オゾン
S-9	E-1	過酸化水素	UV-オゾン	酸素プラズマ
S-10	E-2	過酸化水素	なし	なし
S-11	E-2	UV-オゾン	なし	なし
S-12	E-2	酸素プラズマ	なし	なし
S-13	E-2	過酸化水素	UV-オゾン	なし
S-14	E-2	過酸化水素	酸素プラズマ	なし
S-15	E-2	UV-オゾン	過酸化水素	なし
S-16	E-2	酸素プラズマ	過酸化水素	なし
S-17	E-2	過酸化水素	酸素プラズマ	UV-オゾン
S-18	E-2	過酸化水素	UV-オゾン	酸素プラズマ

10

20

30

【0097】

4. 色素の吸着

作製した電極 E-1、E-2、及び酸化処理電極 S-1～S-18 を、それぞれルテニウム錯体色素シスー（ジチオシアネート）-N，N'-ビス（2，2'-ビピリジル-4，4'-ジカルボキシリクアシッド）ルテニウム（II）錯体（D-1）の吸着液に16時間浸漬した。吸着温度を25℃、吸着液の溶媒をエタノール：n-ブタノール：アセトニトリル＝1：1：2（体積比）の混合溶媒とし、色素の濃度を 3×10^{-4} モル／リットルとした。色素の染着した二酸化チタン電極をアセトニトリルで洗浄した。

40

【0098】

5. 光電変換素子の作製

（電荷輸送材料に電解液を用いた光電変換素子）

上述のようにして作製した色増感した電極（2 cm×2 cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた（図10参照）。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（0.65モル／リットルのヨウ化1，3-ジメチルイミダゾリウム、及び0.05モル／リットルのヨウ素を含むアセトニトリル溶液）をしみこませてTiO₂電極中に導入することにより、表2に示す光電変換素子CT-1，2およびCS-1～CS-18を得た。得られた光電変換素子は、図10に示すように導電性ガラス1（ガラス2上に導電層3を設置したもの）、色素を吸着させたTiO₂層4、電荷輸送層（電解液）5、

50

白金層 6 及びガラス 7 が順に積層された構造を有する。

【0099】

6. 光電変換効率の測定

500 Wのキセノンランプ（ウシオ（株）製）の光を分光フィルター（Oriental社製 AM1.5）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は垂直面において 100 mW/cm^2 であった。光電変換素子の導電性ガラスの端部に銀ペーストを塗布して負極とし、この負極と白金蒸着ガラス（正極）を電流電圧測定装置（ケースレー SMU238型）に接続した。模擬太陽光を垂直に照射しながら、電流電圧特性を測定し、変換効率を求めた。以下の表 2 に各光電変換素子の変換効率を示す。

【0100】

10

【表 2】

光電変換素子	電極	変換効率 (%)	未処理電極との差 (%)	備考
CT-1	E-1	7.4	0	未処理電極
CT-2	E-2	7.1	0	未処理電極
CS-1	S-1	7.7	+0.3	本発明
CS-2	S-2	7.8	+0.4	本発明
CS-3	S-3	7.7	+0.3	本発明
CS-4	S-4	8.0	+0.6	本発明
CS-5	S-5	8.1	+0.7	本発明
CS-6	S-6	7.7	+0.3	本発明
CS-7	S-7	7.7	+0.3	本発明
CS-8	S-8	8.3	+0.9	本発明
CS-9	S-9	8.4	+1.0	本発明
CS-10	S-10	7.3	+0.2	本発明
CS-11	S-11	7.3	+0.2	本発明
CS-12	S-12	7.4	+0.3	本発明
CS-13	S-13	7.5	+0.4	本発明
CS-14	S-14	7.6	+0.5	本発明
CS-15	S-15	7.3	+0.2	本発明
CS-16	S-16	7.3	+0.2	本発明
CS-17	S-17	7.8	+0.7	本発明
CS-18	S-18	7.8	+0.7	本発明

20

30

40

【0101】

表 2 より、硫酸チタンを原料とする酸化チタン微粒子を用いた光電変換素子（CS-1～

50

9) は、従来のゾルゲル法による酸化チタン微粒子を用いた光電変換素子 (CS-10~18) よりも、変換効率が高いことがわかる。酸化チタン電極に酸化処理を施すとどちらの光電変換素子も全て変換効率が向上するが、変換効率の差の比較から硫酸チタンを原料とする電極 (E-1) の方がより効果大きいことがわかる。また、酸化処理は、先に過酸化水素処理を行い、次いでUV-オゾン処理及び／又は酸素プラズマ処理を行う方が、効果が高いことがわかる (CS-4, 5, CS-8, 9, CS-13, 14 及び CS-17, 18)。

【0102】

実施例 3

1. 処理条件の異なる酸化処理電極の作製

実施例 2 と同様にして作製した二酸化チタン電極 (E-1) に対し、表 3 に示す処理条件で酸化処理を施し、酸化処理電極 (S-19~S-21) を得た。

【0103】

【表 3】

酸化処理電極	被処理電極	第 1 酸化処理	処理条件	処理回数
S-1	E-1	過酸化水素	25℃, 20分	1 回
S-19	E-1	過酸化水素	25℃, 20分	3 回
S-2	E-1	UV-オゾン	酸素濃度25%、20分	1 回
S-20	E-1	UV-オゾン	酸素濃度25%、20分	2 回
S-3	E-1	酸素プラズマ	RFパワー:50W、15分	1 回
S-21	E-1	酸素プラズマ	RFパワー:100W、15分	1 回

【0104】

2. チタン元素に対する硫黄元素の含有量の測定

硫酸チタンを原料として作製した二酸化チタン電極 E-1 に種々の異なる条件で酸化処理を施した酸化処理電極 (S-1~S-3, S-9 及び S-19~S-21) と、比較例として酸化処理を施さない二酸化チタン電極 E-1 及びチタンイソプロポキサイドを原料として作製した二酸化チタン電極 E-2 を用い、それぞれ 3 cm×3 cm の大きさにカットした後、蛍光 X 線測定装置 (島津製作所製、XRF-1700) を用い、チタン及び硫黄の含量を測定した。測定は、管球 Rh、40 KV 及び 95 mA の条件で行い、どちらの元素も K α 線で測定した。それぞれの電極の強度及び強度比を表 4 に示す。

【0105】

3. 光電変換素子の作製と変換効率の測定

実施例 2 と同様の方法で、表 4 に示す電極を用いて光電変換素子を作製し、各光電変換素子の変換効率を測定した。結果を表 4 に示す。

【0106】

【表 4】

光電変換素子	電極	蛍光X線(XRF)測定			変換効率 (%)	備考
		S強度	Ti強度	S/Ti		
CT-1	E-1	38.5	1197	0.0322	7.4	比較例
CT-2	E-2	1.44	1097	0.00131	7.1	比較例
CS-1	S-1	14.5	1147	0.0126	7.7	本発明
CS-19	S-19	8.92	1108	0.00778	8.0	本発明
CS-2	S-2	15.2	1189	0.0128	7.8	本発明
CS-20	S-20	8.15	1182	0.00690	8.1	本発明
CS-3	S-3	13.8	1052	0.0131	7.7	本発明
CS-21	S-21	7.34	1121	0.00655	8.2	本発明
CS-9	S-9	1.52	1168	0.00130	8.4	本発明

10

20

【0107】

表4から、硫酸チタンを原料とする酸化チタン微粒子を用いた電極(E-1)では、比較例のチタンアルコキシドを原料とする酸化チタン微粒子を用いた電極(E-2)よりも、半導体微粒子に含まれる硫黄元素の量が多いが、酸化処理によりその量が減少し、また同じ処理法であってもその条件を強くすることにより、又はその回数を増やすことにより更に硫黄の量が減少し、変換効率の向上に繋がることがわかる。また、異なる酸化処理を連続的に繰り返したS-9電極では、原料に硫黄を含まない比較電極(E-2)と同等の量まで不純物の量を低減でき、かつ純アナターゼ型の二酸化チタン電極が得られることがわかる。

【0108】

30

実施例4

ルテニウム錯体色素(D-1)の代わりに、長波のルテニウム色素(D-2)、メロシアニン色素、及びスクワリリウム色素を用いた以外実施例2と同様にして光電変換素子を作製した。得られた各光電変換素子の変換効率を実施例2と同様に測定したところ、ルテニウム錯体色素(D-1)を用いた場合と同様の優れた変換効率を示した。

【0109】

【発明の効果】

以上詳述したように、色素吸着前に酸化処理を施した半導体微粒子を半導体電極として用いることにより、従来よりも変換効率に優れた色素増感光電変換素子を得ることができる。特に、過酸化水素処理、UV-オゾン処理及び酸素プラズマ処理の少なくとも一つの酸化処理を施すことにより光電変換素子の変換効率を改善し、これらを好適な手順で連続的に処理することにより更に変換効率を改善することができる。硫酸チタンを用いた二酸化チタンにおいては、酸化処理を施すことにより、高純度の純アナターゼ型の二酸化チタン微粒子を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい一実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】本発明の好ましい別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

。

【図3】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

50

【図 4】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 5】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 6】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 7】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 8】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

10

【図 9】本発明の好ましいさらに別の実施例による光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 10】実施例 2 で作製した光電変換素子の構造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

22・・・色素

20

23・・・電荷輸送材料

30・・・電荷輸送層

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

1・・・導電性ガラス

2・・・ガラス

3・・・導電層

30

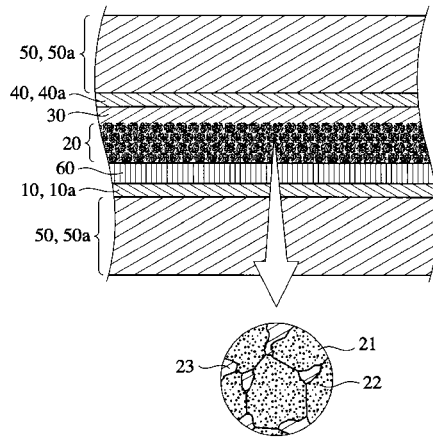
4・・・TiO₂層

5・・・電解液

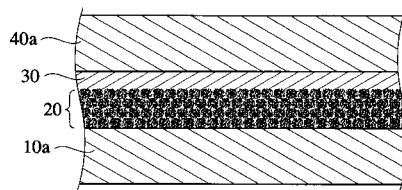
6・・・白金層

7・・・ガラス

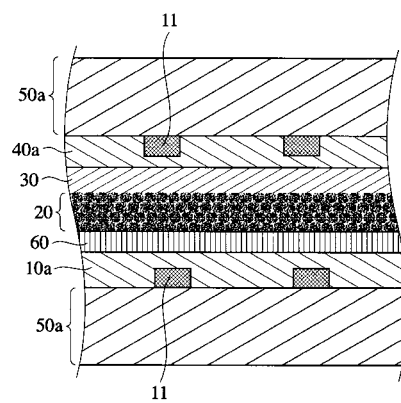
【図 1】



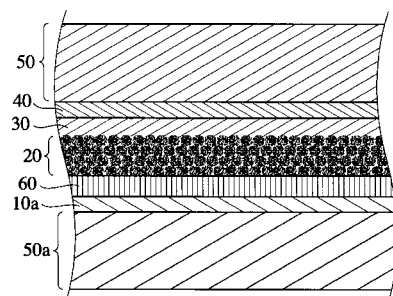
【図 2】



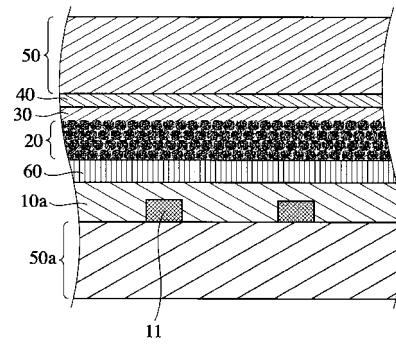
【図 5】



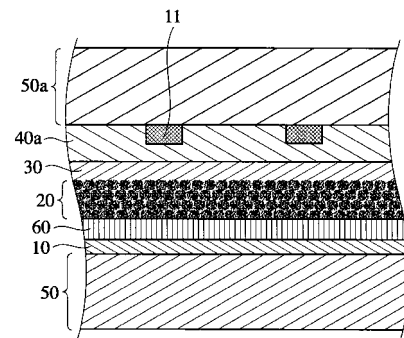
【図 6】



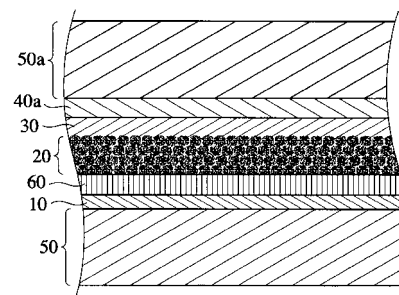
【図 3】



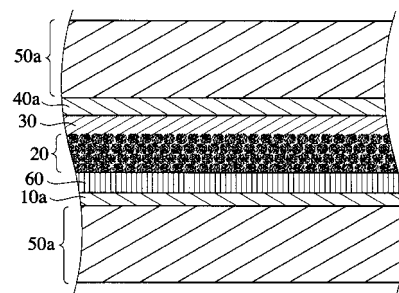
【図 4】



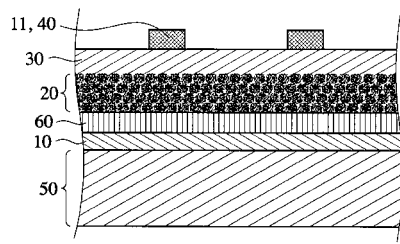
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

