

(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2012-4010

(P2012-4010A)

(43) 公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 1 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 HO 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2010-139179 (P2010-139179)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成22年6月18日 (2010.6.18)		ソニー株式会社
			東京都港区港南1丁目7番1号
		(74) 代理人	100120640
			弁理士 森 幸一
		(74) 代理人	100118290
			弁理士 吉井 正明
		(74) 代理人	100094363
			弁理士 山本 孝久
		(72) 発明者	津田 遼平
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	折橋 正樹
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内

最終頁に続く

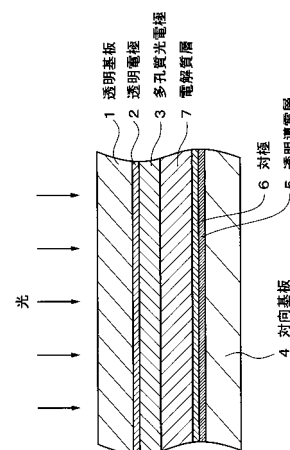
(54) 【発明の名称】 光電変換素子およびその製造方法ならびに電子機器

(57) 【要約】

【課題】電解質層の添加剤の選択の幅が大きく、しかも添加剤として4-tert-ブチルピリジンを用いた場合より優れた特性を得ることができる色素増感太陽電池などの光電変換素子を提供する。

【解決手段】透明基板1上に形成された多孔質光電極3と対極4との間に電解質層6が充填された構造を有する光電変換素子において、電解質層6に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を添加し、および／または、多孔質光電極3および対極4のうちの少なくとも一方の電解質層6に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を吸着させる。添加剤としてはピリジン系添加剤または複素環を有する添加剤を用いる。電解質層6が電解液からなる場合、その溶媒としては、分子量が47.36以上のものを用いる。色素増感光電変換素子においては、多孔質光電極3の表面に光増感色素を結合させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質光電極と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、

上記電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤が添加され、および／または、上記多孔質光電極および上記対極のうちの少なくとも一方の前記電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤が吸着している光電変換素子。

【請求項 2】

上記添加剤はピリジン系添加剤または複素環を有する添加剤である請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 3】

上記添加剤は 2-アミノピリジン、4-メトキシピリジン、4-エチルピリジン、N-メチルイミダゾール、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジンおよび 3,5-ルチジンからなる群より選ばれた少なくとも一種からなる請求項 2 記載の光電変換素子。

【請求項 4】

上記電解質層が電解液からなり、この電解液の溶媒の分子量が 47.36 以上である請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 5】

上記溶媒は 3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリルまたはアセトニトリルとバレロニトリルとの混合液である請求項 4 記載の光電変換素子。

【請求項 6】

上記光電変換素子は上記多孔質光電極に光増感色素が結合した色素増感光電変換素子である請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 7】

上記多孔質光電極は半導体からなる微粒子により構成されている請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 8】

上記電解質層が電解液からなり、この電解液の溶媒が、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含む請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 9】

上記多孔質光電極は、金属からなるコアとこのコアを取り巻く金属酸化物からなるシェルとからなる微粒子により構成されている請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 10】

多孔質光電極と対極との間に充填される電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を添加し、および／または、上記多孔質光電極および上記対極のうちの少なくとも一方の上記電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を吸着させる工程を有する光電変換素子の製造方法。

【請求項 11】

上記添加剤はピリジン系添加剤または複素環を有する添加剤である請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 12】

上記添加剤は 2-アミノピリジン、4-メトキシピリジン、4-エチルピリジン、N-メチルイミダゾール、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジンおよび 3,5-ルチジンからなる群より選ばれた少なくとも一種からなる請求項 11 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 13】

上記多孔質光電極と上記対極との間に電解液からなる上記電解質層が充填された構造を形成する際、上記電解液に分子量が 47.36 以上の溶媒を含ませる請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

上記溶媒は 3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリルまたはアセトニトリルとバレロニトリルとの混合液である請求項 13 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 15】

上記多孔質光電極に光増感色素を結合させる工程をさらに有する請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 16】

上記多孔質光電極は半導体からなる微粒子により構成されている請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 17】

上記多孔質光電極と上記対極との間に電解液からなる上記電解質層が充填された構造を形成する際、上記電解液に、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含ませる請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 18】

上記多孔質光電極は、金属からなるコアとこのコアを取り巻く金属酸化物からなるシェルとからなる微粒子により構成されている請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 19】

少なくとも一つの光電変換素子を有し、

上記光電変換素子が、

多孔質光電極と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、

上記電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤が添加され、および／または、上記多孔質光電極および上記対極のうちの少なくとも一方の前記電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤が吸着している光電変換素子である電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、光電変換素子およびその製造方法ならびに電子機器に関し、例えば色素増感太陽電池に用いて好適な光電変換素子およびその製造方法ならびにこの光電変換素子を用いる電子機器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である太陽電池は太陽光をエネルギー源としているため、地球環境に対する影響が極めて少なく、より一層の普及が期待されている。

【0003】

従来より、太陽電池としては、単結晶または多結晶のシリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池および非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池が主に用いられている。

【0004】

一方、1991年にグレッツェルらが提案した色素増感太陽電池は、高い光電変換効率を得ることができ、しかも従来のシリコン系太陽電池とは異なり製造の際に大掛かりな装置を必要とせず、低コストで製造することができることなどにより注目されている（例えば、非特許文献 1 参照。）。

【0005】

この色素増感太陽電池は、一般的に、光増感色素を結合させた酸化チタンなどからなる多孔質光電極と白金などからなる対極とを対向させ、それらの間に電解液からなる電解質層が充填された構造を有する。電解液としては、ヨウ素やヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む電解質を溶媒に溶解したものが多く用いられる。この電解液には、多孔質光電極から電解液への逆電子移動を防ぐために添加剤を添加するのが一般的であり、この添加剤としては 4-tert-butylpyridine (TBP) が最も良く知られている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Nature, 353, p.737-740, 1991

【非特許文献2】Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178

【非特許文献3】J. Chem. Phys. 124, 184902 (2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、色素増感太陽電池の電解液の添加剤の種類は限られており、添加剤の選択の幅が極めて狭く、電解液の設計の自由度が低かった。

10

【0008】

そこで、この発明が解決しようとする課題は、添加剤の選択の幅が大きく、しかも添加剤として4-tert-ブチルピリジンを用いた場合よりも優れた特性を得ることができる色素増感太陽電池などの光電変換素子を提供することである。

【0009】

この発明が解決しようとする他の課題は、上記のような優れた光電変換素子を製造することができる光電変換素子の製造方法を提供することである。

【0010】

この発明が解決しようとするさらに他の課題は、上記のような優れた光電変換素子を用いた高性能の電子機器を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、実験的および理論的に鋭意研究を行った。その結果、電解質層に添加する添加剤としては、従来より一般的に用いられている4-tert-ブチルピリジンよりも優れた特性を得ることができる添加剤が多く存在することが判明した。具体的には、 pK_a が6.04以上7.03以下、すなわち $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤であれば、4-tert-ブチルピリジンよりも優れた特性を得ることができるという結論に到達し、この発明を案出するに至った。

【0012】

すなわち、上記課題を解決するために、この発明は、

30

多孔質光電極と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、

上記電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤が添加され、および／または、上記多孔質光電極および上記対極のうちの少なくとも一方の上記電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤が吸着している光電変換素子である。

【0013】

また、この発明は、

多孔質光電極と対極との間に充填される電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤を添加し、および／または、上記多孔質光電極および上記対極のうちの少なくとも一方の上記電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤を吸着させる工程を有する光電変換素子の製造方法である。

40

【0014】

また、この発明は、

少なくとも一つの光電変換素子を有し、

上記光電変換素子が、

多孔質光電極と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、

上記電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤が添加され、および／または、上記多孔質光電極および上記対極のうちの少なくとも一方の上記電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.03$ の添加剤が吸着している光電変換素子である電子機器である。

【0015】

この発明において、電解質層に添加し、あるいは、多孔質光電極および対極のうちの少

50

なくとも一方の表面に吸着させる添加剤は、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ である限り、基本的にはどのようなものを用いてもよい。ここで、 K_a は、水中における共役酸の解離平衡の平衡定数である。この添加剤は、典型的には、ピリジン系添加剤や複素環を有する添加剤などである。ピリジン系添加剤の具体例を挙げると、2-アミノピリジン（2-NH2-Py）、4-メトキシピリジン（4-MeO-Py）、4-エチルピリジン（4-Et-Py）などであるが、これに限定されるものではない。また、複素環を有する添加剤の具体例を挙げると、N-メチルイミダゾール（MIm）、2,4-ルチジン（2,4-Lu）、2,5-ルチジン（2,5-Lu）、2,6-ルチジン（2,6-Lu）、3,4-ルチジン（3,4-Lu）、3,5-ルチジン（3,5-Lu）などであるが、これに限定されるものではない。添加剤は、例えば、これらの2-アミノピリジン、4-メトキシピリジン、4-エチルピリジン、N-メチルイミダゾール、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジンおよび3,5-ルチジンからなる群より選ばれた少なくとも一種からなる。なお、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ を有するピリジン類または複素環化合物の構造を分子内に有する化合物も、上記の $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤と同様な効果を得ることができることが期待される。

10

【0016】

添加剤を多孔質光電極および対極のうちの少なくとも一方の表面（電解質層の充填後には多孔質光電極または対極と電解質層との界面）に吸着させるためには、電解質層を充填する前に、多孔質光電極または対極の表面に、添加剤そのもの、添加剤を含む有機溶媒、添加剤を含む電解液などを用いて添加剤を接触させればよい。具体的には、例えば、多孔質光電極または対極を添加剤を含む有機溶媒に浸漬させたり、添加剤を含む有機溶媒を多孔質光電極あるいは対極の表面にスプレー塗布したりすればよい。

20

【0017】

電解質層は典型的には電解液からなるが、電解液にシリカ微粒子、クレイ、カーボンナノチューブなどのナノ構造体を添加することにより擬固体化されたものであってもよい。あるいは、電解質層は、適切な酸化還元電位を有し、正孔輸送が可能な固体物質からなるものであってもよい。

【0018】

電解質層が電解液からなる場合、電解液の溶媒の分子量は好適には47.36以上である。このような溶媒としては、例えば、3-メトキシプロピオニトリル（MPN）、メトキシアセトニトリル（MAN）、アセトニトリル（AN）とバレロニトリル（VN）などのニトリル系溶媒、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、スルホランなどのスルホン系溶媒、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶媒などのいずれか、あるいはこれらの溶媒のいずれか二つ以上の混合液などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

30

【0019】

光電変換素子は、典型的には、多孔質光電極に光増感色素が結合（あるいは吸着）した色素増感光電変換素子である。この場合、光電変換素子の製造方法は、典型的には、多孔質光電極に光増感色素を結合させる工程をさらに有する。この多孔質光電極は、半導体からなる微粒子により構成される。半導体は、好適には、酸化チタン（ TiO_2 ）、取り分けアナターゼ型の TiO_2 を含む。

40

【0020】

多孔質光電極としては、いわゆるコア-シェル構造の微粒子により構成されたものを用いてもよく、この場合には光増感色素を結合させないでもよい。この多孔質光電極としては、好適には、金属からなるコアとこのコアを取り巻く金属酸化物からなるシェルとからなる微粒子により構成されたものが用いられる。このような多孔質光電極を用いると、この多孔質光電極と対極との間に電解質層を充填した場合、電解質層の電解質が金属/金属酸化物微粒子の金属からなるコアと接触することがないことから、電解質による多孔質光電極の溶解を防止することができる。このため、金属/金属酸化物微粒子のコアを構成する金属として、従来使用が困難であった、表面プラズモン共鳴の効果が大きい金（Au）

50

、銀（A g）、銅（C u）などを用いることができ、光電変換において表面プラズモン共鳴の効果を十分に得ることができる。また、電解質層の電解質としてヨウ素系の電解質を用いることができる。金属／金属酸化物微粒子のコアを構成する金属としては、白金（P t）、パラジウム（P d）などを用いることもできる。金属／金属酸化物微粒子のシェルを構成する金属酸化物としては使用する電解質に溶解しない金属酸化物が用いられ、必要に応じて選ばれる。このような金属酸化物としては、好適には、酸化チタン（T i O₂）、酸化スズ（S n O₂）、酸化ニオブ（N b₂ O₅）および酸化亜鉛（Z n O）からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物が用いられるが、これらに限定されない。例えば、酸化タングステン（W O₃）、チタン酸ストロンチウム（S r T i O₃）などの金属酸化物を用いることもできる。微粒子の粒径は適宜選ばれるが、好適には1～500nmである。また、微粒子のコアの粒径も適宜選ばれるが、好適には1～200nmである。

10

【0021】

光電変換素子は、最も典型的には、太陽電池として構成される。ただし、光電変換素子は、太陽電池以外のもの、例えば光センサーなどであってもよい。

【0022】

電子機器は、基本的にはどのようなものであってもよく、携帯型のものと据え置き型のものとの双方を含むが、具体例を挙げると、携帯電話、モバイル機器、ロボット、パーソナルコンピュータ、車載機器、各種家庭電気製品などである。この場合、光電変換素子は、例えばこれらの電子機器の電源として用いられる太陽電池である。

20

【0023】

ところで、従来、色素増感太陽電池の電解液の溶媒としてはアセトニトリルなどの揮発性の有機溶媒が用いられてきた。しかしながら、この色素増感太陽電池では、破損などにより電解液が大気に露出すると、電解液の蒸散が起き、故障を招くという問題があった。この問題を解消するために、近年、電解液の溶媒として、揮発性の有機溶媒の代わりに、イオン液体と呼ばれる難揮発性の溶融塩が用いられるようになった（例えば、非特許文献2、3参照。）。この結果、色素増感太陽電池における電解液の揮発の問題は改善されつつある。しかしながら、イオン液体は従来用いられている有機溶媒よりも非常に高い粘性率を有するため、このイオン液体を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性は、従来の色素増感太陽電池の光電変換特性よりも劣るのが実情である。このため、電解液の揮発を抑制することができ、しかも優れた光電変換特性を得ることができる色素増感太陽電池が望まれる。そこで、本発明者らは、このような課題を解決すべく鋭意研究を行った。その研究の過程において、本発明者らは、電解液の溶媒としてイオン液体を用いた場合に光電変換特性が劣化する問題の改善策を模索する中で、改善効果は得られないであろうという予想の下に、イオン液体を揮発性の有機溶媒で希釈する試みを行った。結果は予想通りであった。すなわち、イオン液体を揮発性の有機溶媒で希釈した溶媒を電解液に用いた場合には、電解液の粘性率が低下することにより光電変換特性は向上するが、有機溶媒が揮発してしまう問題は依然として残ってしまう。しかしながら、上記の検証を進めるために、種々の有機溶媒を用いてイオン液体を希釈する試みをさらに行った結果、イオン液体と有機溶媒との特定の組み合わせでは、光電変換特性を劣化させずに電解液の揮発を有効に抑えることができることを見出した。これは予想外の驚くべき結果であった。そして、こうして予期せず得られた知見に基づいて実験的および理論的検討を進めた結果、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを電解液の溶媒に含ませることが有効であるという結論に至った。

30

40

【0024】

ここで、上記の「イオン液体」は、100℃で液体状態を示す塩（融点もしくはガラス転移温度が100℃以上でも、過冷却により室温で液体状態となるものも含む）のほか、これ以外の塩でも、溶媒を添加することによって一つ以上の相を形成し、液体状態となる塩も含む。イオン液体は、電子対受容性の官能基を有するイオン液体である限り基本的にはどのようなものであってもよく、有機溶媒は、電子対供与性の官能基を有する限り基本

50

的にはどのようなものであってもよい。イオン液体は、典型的には、そのカチオンが電子対受容性の官能基を有するものである。このイオン液体は、好適には、第四級窒素原子を有する芳香族アミンカチオンからなり、芳香環中に水素原子を有する有機カチオンと、 $76 \text{ \AA}^3$ 以上のファンデルワールス (van der Waals) 体積を有するアニオン (有機アニオンだけでなく、例えば AlCl_4^- や FeCl_4^- などの無機アニオンも含む) とからなるが、これに限定されるものではない。溶媒中のイオン液体の含有量は必要に応じて選ばれるが、好適には、イオン液体と有機溶媒とからなる溶媒にイオン液体が15重量%以上100重量%未満含まれる。有機溶媒の電子対供与性の官能基は、好適にはエーテル基またはアミノ基であるが、これに限定されるものではない。

【0025】

上述のように、電解液の溶媒が、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含むことにより、次のような効果が得られる。すなわち、電解液の溶媒中において、イオン液体の電子対受容性の官能基と有機溶媒の電子対供与性の官能基との間に水素結合が形成される。この水素結合を介してイオン液体の分子と有機溶媒の分子とが結合するため、有機溶媒単体を用いた場合に比べて、有機溶媒、したがって電解液の揮発を抑制することができる。また、電解液の溶媒はイオン液体に加えて有機溶媒を含むため、溶媒としてイオン液体だけを用いた場合に比べて電解液の粘性率を低くすることができ、光電変換特性の劣化を防止することができる。このため、電解液の揮発を抑制することができ、しかも優れた光電変換特性を得ることができる光電変換素子を実現することができる。

【発明の効果】

【0026】

この発明によれば、電解質層に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を添加し、および／または、多孔質光電極および対極のうちの少なくとも一方の電解質層に面する表面に $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を吸着させることにより、電解質層の添加剤の選択の幅が大きく、しかも添加剤として 4-tert-butylpyridine を用いた場合よりも優れた特性を得ることができる光電変換素子を得ることができる。そして、この優れた光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器などを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す断面図である。

【図2】この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子の動作原理を説明するための略線図である。

【図3】Z907の構造式を示す略線図である。

【図4】Z907を単独で多孔質光電極に結合させた色素増感光電変換素子のIPCEスペクトルの測定結果を示す略線図である。

【図5】色素Aの構造式を示す略線図である。

【図6】色素Aを単独で多孔質光電極に結合させた色素増感光電変換素子のIPCEスペクトルの測定結果を示す略線図である。

【図7】種々の添加剤の pK_a とこの添加剤を電解液に添加した色素増感光電変換素子の光電変換効率との関係を示す略線図である。

【図8】電解液に添加される種々の添加剤の pK_a とその添加剤を電解液に添加した色素増感光電変換素子の内部抵抗との関係を示す略線図である。

【図9】添加剤の効果の電解液の溶媒種依存性を示す略線図である。

【図10】種々の溶媒のTG-DTA測定の結果を示す略線図である。

【図11】種々の溶媒のTG-DTA測定の結果を示す略線図である。

【図12】種々の溶媒のTG-DTA測定の結果を示す略線図である。

【図13】種々の溶媒のTG-DTA測定の結果を示す略線図である。

【図14】EMI-mTCBとtriglymeとの混合溶媒中のEMI-mTCBの含有量と蒸発速度低下率との関係を測定した結果を示す略線図である。

10

20

30

40

50

【図 1 5】種々のイオン液体のアニオンのファンデルワールス体積と蒸発速度低下率との関係を測定した結果を示す略線図である。

【図 1 6】電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒との間に水素結合が形成される様子を示す略線図である。

【図 1 7】電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を複数有する有機溶媒との間に複数の水素結合が形成される様子を示す略線図である。

【図 1 8】この発明の第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す断面図である。

【図 1 9】この発明の第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子において多孔質光電極を構成する金属／金属酸化物微粒子の構成を示す断面図である。

【図 2 0】この発明の第 4 の実施の形態による光電変換素子を示す断面図である。

【図 2 1】Z 9 9 1 の構造式を示す略線図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 8】

以下、発明を実施するための形態（以下「実施の形態」とする）について説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第 1 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
2. 第 2 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
3. 第 3 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
4. 第 4 の実施の形態（光電変換素子およびその製造方法）
5. 第 5 の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）

【0 0 2 9】

〈1. 第 1 の実施の形態〉

〔色素増感光電変換素子〕

図 1 は第 1 の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す要部断面図である。

図 1 に示すように、この色素増感光電変換素子においては、透明基板 1 の一主面に透明電極 2 が設けられ、この透明電極 2 上に多孔質光電極 3 が設けられている。この多孔質光電極 3 には一種または複数種の光増感色素（図示せず）が結合している。一方、対向基板 4 の一主面に透明導電層 5 が設けられ、この透明導電層 5 上に対極 6 が設けられている。そして、透明基板 1 上の多孔質光電極 3 と対向基板 4 上の対極 6 との間に電解液からなる電解質層 7 が充填され、これらの透明基板 1 および対向基板 4 の外周部が封止材（図示せず）で封止されている。

【0 0 3 0】

多孔質光電極 3 としては、典型的には、半導体微粒子を焼結させた多孔質半導体層が用いられる。光増感色素はこの半導体微粒子の表面に吸着している。半導体微粒子の材料としては、シリコンに代表される元素半導体、化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する半導体などを用いることができる。これらの半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアとなり、アノード電流を生じる n 型半導体であることが好ましい。具体的には、例えば、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）などの半導体を用いられる。これらの半導体の中でも、 TiO_2 、取り分けアナターゼ型の TiO_2 を用いることが好ましい。ただし、半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、必要に応じて、二種類以上の半導体を混合または複合化して用いることができる。また、半導体微粒子の形態は粒状、チューブ状、棒状などのいずれであってもよい。

【0 0 3 1】

上記の半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で $1 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、特に好ましくは $5 \sim 100 \text{ nm}$ である。また、半導体微粒子よりも大きいサイズの粒子を混合し、この粒子で入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、別途混合する粒子の平均サイズは $20 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましいが、これに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0032】

多孔質光電極3は、できるだけ多くの光増感色素を結合させることができるように、半導体微粒子からなる多孔質半導体層の内部の空孔に面する微粒子表面も含めた実表面積の大きいものが好ましい。このため、多孔質光電極3を透明電極2の上に形成した状態での実表面積は、多孔質光電極3の外側表面の面積（投影面積）に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがさらに好ましい。この比に特に上限はないが、通常1000倍程度である。

【0033】

一般に、多孔質光電極3の厚さが増し、単位投影面積あたりに含まれる半導体微粒子の数が增加するほど、実表面積が増加し、単位投影面積に保持することができる光増感色素の量が増加するため、光吸収率が高くなる。一方、多孔質光電極3の厚さが増加すると、光増感色素から多孔質光電極3に移行した電子が透明電極2に達するまでに拡散する距離が増加するため、多孔質光電極3内での電荷再結合による電子の損失も大きくなる。従って、多孔質光電極3には好ましい厚さが存在するが、この厚さは一般的には0.1～100μmであり、1～50μmであることがより好ましく、3～30μmであることが特に好ましい。

【0034】

電解質層7を構成する電解液としては、酸化還元系（レドックス対）を含む溶液が挙げられる。酸化還元系としては、適切な酸化還元電位を有する物質であれば、特に制限はない。具体的には、酸化還元系としては、例えば、ヨウ素（ I_2 ）と金属または有機物のヨウ化物塩との組み合わせや、臭素（ Br_2 ）と金属または有機物の臭化物塩との組み合わせなどが用いられる。金属塩を構成するカチオンは、例えば、リチウム（ Li^+ ）、ナトリウム（ Na^+ ）、カリウム（ K^+ ）、セシウム（ Cs^+ ）、マグネシウム（ Mg^{2+} ）、カルシウム（ Ca^{2+} ）などである。また、有機物塩を構成するカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオン類、ピリジニウムイオン類、イミダゾリウムイオン類などの第四級アンモニウムイオンが好適なものであり、これらを単独に、あるいは二種類以上を混合して用いることができる。

【0035】

電解質層7を構成する電解液としては、上記のほかに、コバルト、鉄、銅、ニッケル、白金などの遷移金属からなる有機金属錯体の酸化体・還元体の組み合わせ、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオールとアルキルジスルフィドとの組み合わせなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノンとキノンとの組み合わせなどを用いることもできる。

【0036】

電解質層7の電解質としては、上記の中でも特に、ヨウ素（ I_2 ）と、ヨウ化リチウム（ LiI ）、ヨウ化ナトリウム（ NaI ）、イミダゾリウムヨーダイドなどの第四級アンモニウム化合物とを組み合わせた電解質が好ましい。電解質塩の濃度は溶媒に対して0.05M～10Mが好ましく、さらに好ましくは0.2M～3Mである。ヨウ素（ I_2 ）または臭素（ Br_2 ）の濃度は0.0005M～1Mが好ましく、さらに好ましくは0.001～0.5Mである。

【0037】

この場合、電解質層7を構成する電解液には $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤が添加される。このような添加剤は、ピリジン系添加剤や複素環を有する添加剤などである。ピリジン系添加剤の具体例を挙げると、2-NH2-Py、4-MeO-Py、4-Et-Pyなどである。複素環を有する添加剤の具体例を挙げると、MI_m、24-Lu、25-Lu、26-Lu、34-Lu、35-Luなどである。

【0038】

また、電解質層7を構成する電解液の溶媒としては、分子量が47.36以上の溶媒が用いられる。このような溶媒は、例えば、3-メトキシプロピオニトリル（MPN）、メトキシアセトニトリル（MAN）、アセトニトリル（AN）とバレロニトリル（VN）との混合液などである。

10

20

30

40

50

【0039】

透明基板1は、光が透過しやすい材質と形状のものであれば特に限定されるものではなく、種々の基板材料を用いることができるが、特に可視光の透過率が高い基板材料を用いることが好ましい。また、色素増感光電変換素子に外部から侵入しようとする水分やガスを阻止する遮断性能が高く、また、耐溶剤性や耐候性に優れている材料が好ましい。具体的には、透明基板1の材料としては、石英やガラスなどの透明無機材料や、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、アセチルセルロース、ブROM化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類などの透明プラスチックが挙げられる。透明基板1の厚さは特に制限されず、光の透過率や、光電変換素子内外を遮断する性能を勘案して、適宜選択することができる。

10

【0040】

透明基板1上に設けられる透明電極2は、シート抵抗が小さいほど好ましく、具体的には $500\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $100\Omega/\square$ 以下であることがさらに好ましい。透明電極2を形成する材料としては公知の材料を用いることができ、必要に応じて選択される。この透明電極2を形成する材料は、具体的には、インジウムスズ複合酸化物(ITO)、フッ素がドーパされた酸化スズ(IV) SnO_2 (FTO)、酸化スズ(IV) SnO_2 、酸化亜鉛(II) ZnO 、インジウム-亜鉛複合酸化物(IZO)などが挙げられる。ただし、透明電極2を形成する材料は、これらに限定されるものではなく、二種類以上を組み合わせることもできる。

20

【0041】

多孔質光電極3に結合させる光増感色素は、増感作用を示すものであれば特に制限はなく、有機金属錯体、有機色素、金属・半導体ナノ粒子などを用いることができるが、この多孔質光電極3の表面に吸着する酸官能基を有するものが好ましい。光増感色素は、一般的には、カルボキシ基、リン酸基などを有するものが好ましく、この中でも特にカルボキシ基を有するものが好ましい。光増感色素の具体例を挙げると、例えば、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンテン系色素、メロシアニン、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系色素、フェノサフラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物が挙げられ、その他のものとしてはアゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、ピリジン錯化合物、アントラキノ系色素、多環キノ系色素、トリフェニルメタン系色素、インドリン系色素、ペリレン系色素、ポリチオフェンなどの π 共役系高分子やそのモノマーの2~20量体、CdS、CdSeなどの量子ドットなどが挙げられる。これらの中でも、リガンド(配位子)がピリジン環またはイミダゾリウム環を含み、Ru、Os、Ir、Pt、Co、FeおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の錯体の色素は量子収率が高く好ましい。特に、シス-ビス(イソチオシアナート)-N, N'-ビス(2, 2'-ジピリジル-4, 4'-ジカルボン酸)-ルテニウム(II)またはトリス(イソチオシアナート)-ルテニウム(II)-2, 2':6', 2"-ターピリジン-4, 4', 4"-トリカルボン酸を基本骨格とする色素分子は吸収波長域が広く好ましい。ただし、光増感色素は、これらに限定されるものではない。光増感色素としては、典型的には、これらのうちの一種のものを用いるが、二種類以上の光増感色素を混合して用いてもよい。二種類以上の光増感色素を混合して用いる場合、光増感色素は、好適には、多孔質光電極に保持された、MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)を引き起こす性質を有する無機錯体色素と、この多孔質光電極3に保持された、分子内CT (Charge Transfer)の性質を有する有機分子色素とを有する。この場合、無機錯体色素と有機分子色素とは、多孔質光電極に互いに異なる立体配座で吸着する。無機錯体色素は、好適には、多孔質光電極3に結合する官能基としてカルボキシル基またはホスホノ基を有する。また、有機分子色素は、好適には、同一炭素に、多孔質光電極3に結合する官能基としてカルボキシル基またはホスホノ基とシア

30

40

50

ノ基、アミノ基、チオール基またはチオン基とを有する。無機錯体色素は例えばポリピリジン錯体、有機分子色素は例えば、電子供与性の基と電子受容性の基とを併せ持ち、分子内CTの性質を有する芳香族多環共役系分子である。

【0042】

光増感色素の多孔質光電極3への吸着方法に特に制限はないが、上記の光増感色素を例えばアルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、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、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、水などの溶媒に溶解させ、これに多孔質光電極3を浸漬したり、光増感色素を含む溶液を多孔質光電極3上に塗布したりすることができる。また、光増感色素の分子同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸などを添加してもよい。必要に応じて紫外線吸収剤を併用することもできる。

10

【0043】

多孔質光電極3に光増感色素を吸着させた後に、過剰に吸着した光増感色素の除去を促進する目的で、アミン類を用いて多孔質光電極3の表面を処理してもよい。アミン類の例としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、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。

【0044】

対極6の材料としては、導電性物質であれば任意のものを用いることができるが、絶縁性材料の電解質層7に面している側に導電層が形成されていれば、これも用いることが可能である。対極6の材料としては、電気化学的に安定な材料を用いることが好ましく、具体的には、白金、金、カーボン、導電性ポリマーなどを用いることが望ましい。

20

【0045】

また、対極6での還元反応に対する触媒作用を向上させるために、電解質層7に接している対極6の表面は、微細構造が形成され、実表面積が増大するように形成されていることが好ましい。例えば、対極6の表面は、白金であれば白金黒の状態に、カーボンであれば多孔質カーボンの状態に形成されていることが好ましい。白金黒は、白金の陽極酸化法や塩化白金酸処理などによって、また多孔質カーボンは、カーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成などの方法によって形成することができる。

【0046】

30

対極6は対向基板4の一主面に形成された透明導電層5上に形成されているが、これに限定されるものではない。対向基板4の材料としては、不透明なガラス、プラスチック、セラミック、金属などを用いてもよいし、透明材料、例えば透明なガラスやプラスチックなどを用いてもよい。透明導電層5としては、透明電極2と同様なものを用いることができる。

【0047】

封止材の材料としては、耐光性、絶縁性、防湿性などを備えた材料を用いることが好ましい。封止材の材料の具体例を挙げると、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル樹脂、ポリイソブチレン樹脂、EVA（エチレンビニルアセテート）、アイオノマー樹脂、セラミック、各種熱融着フィルムなどである。

40

【0048】

また、電解液を注入する場合、注入口が必要であるが、多孔質光電極3およびこれに対向する部分の対極6上でなければ注入口の場所は特に限定されない。また、電解液の注入方法に特に制限はないが、外周が予め封止され、溶液の注入口を開けられた光電変換素子の内部に減圧下で注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧もしくは加熱下で注液の操作を行うこともできる。完全に溶液が注入された後、注入口に残った溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はないが、必要であればガラス板やプラスチック基板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。また、この方法以外にも、液晶パネルの液晶滴下注入（ODF；One Drop Filling）工程のように、電解液を基板上に

50

滴下して減圧下で貼り合わせて封止することもできる。封止を行った後、電解液を多孔質光電極 3 へ十分に含漬させるため、必要に応じて加熱、加圧の操作を行うことも可能である。

【0049】

[色素増感光電変換素子の製造方法]

次に、この色素増感光電変換素子の製造方法について説明する。

まず、透明基板 1 の一主面にスパッタリング法などにより透明導電層を形成して透明電極 2 を形成する。

【0050】

次に、透明電極 2 上に多孔質光電極 3 を形成する。この多孔質光電極 3 の形成方法に特に制限はないが、物性、利便性、製造コストなどを考慮した場合、湿式製膜法を用いるのが好ましい。湿式製膜法では、半導体微粒子の粉末あるいはゾルを水などの溶媒に均一に分散させたペースト状の分散液を調製し、この分散液を透明基板 1 の透明電極 2 上に塗布または印刷する方法が好ましい。分散液の塗布方法または印刷方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などを用いることができる。また、印刷方法としては、凸版印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、凹版印刷法、ゴム版印刷法、スクリーン印刷法などを用いることができる。

【0051】

半導体微粒子の材料としてアナターゼ型 TiO_2 を用いる場合、このアナターゼ型 TiO_2 は、粉末状、ゾル状、またはスラリー状の市販品を用いてもよいし、酸化チタンアルコキシドを加水分解するなどの公知の方法によって所定の粒径のものを形成してもよい。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、ペースト状分散液の調製時に、乳鉢やボールミルなどを使用して粒子の粉碎を行うことが好ましい。このとき、二次凝集が解消された粒子が再度凝集するのを防ぐために、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などをペースト状分散液に添加することができる。また、ペースト状分散液の粘性を増すために、ポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、あるいはセルロース系の増粘剤などの各種増粘剤をペースト状分散液に添加することもできる。

【0052】

多孔質光電極 3 は、半導体微粒子を透明電極 2 上に塗布または印刷した後に、半導体微粒子同士を電氣的に接続し、多孔質光電極 3 の機械的強度を向上させ、透明電極 2 との密着性を向上させるために、焼成することが好ましい。焼成温度の範囲に特に制限はないが、温度を上げ過ぎると、透明電極 2 の電気抵抗が高くなり、さらには透明電極 2 が熔融することもあるため、通常は $40 \sim 700^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 650^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、焼成時間にも特に制限はないが、通常は 10 分～10 時間程度である。

【0053】

焼成後、半導体微粒子の表面積を増加させたり、半導体微粒子間のネッキングを高めたりする目的で、例えば、四塩化チタン水溶液や直径 10nm 以下の酸化チタン超微粒子ゾルによるディップ処理を行ってもよい。透明電極 2 を支持する透明基板 1 としてプラスチック基板を用いる場合には、結着剤を含むペースト状分散液を用いて透明電極 2 上に多孔質光電極 3 を製膜し、加熱プレスによって透明電極 2 に圧着することも可能である。

【0054】

次に、多孔質光電極 3 が形成された透明基板 1 を、光増感色素を所定の溶媒に溶解した溶液中に浸漬することにより、多孔質光電極 3 に光増感色素を結合させる。

【0055】

一方、対向基板 4 上にスパッタリング法などにより透明導電層 5 および対極 6 を順次形成する。

【0056】

次に、透明基板 1 と対向基板 4 とを多孔質光電極 3 と対極 6 とが所定の間隔、例えば 1 ～ 100 μm、好ましくは 1 ～ 50 μm の間隔をおいて互いに対向するように配置する。そして、透明基板 1 および対向基板 4 の外周部に封止材（図示せず）を形成して電解質層 7 が封入される空間を作り、この空間に例えば透明基板 1 に予め形成された注液口（図示せず）から上記の添加剤が添加された電解液を注入し、電解質層 7 を形成する。その後、この注液口を塞ぐ。

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

【0057】

[色素増感光電変換素子の動作]

次に、この色素増感光電変換素子の動作について説明する。

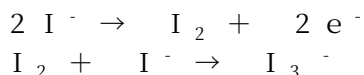
この色素増感光電変換素子は、光が入射すると、対極 1 を正極、透明電極 2 を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極 2 の材料として FTO を用い、多孔質光電極 3 の材料として TiO_2 を用い、レドックス対として $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ の酸化還元種を用いることを想定しているが、これに限定されるものではない。また、多孔質光電極 3 に一種類の光増感色素が結合していることを想定する。

【0058】

透明基板 1 および透明電極 2 を透過し、多孔質光電極 3 に入射した光子を多孔質光電極 3 に結合した光増感色素が吸収すると、この光増感色素中の電子が基底状態 (HOMO) から励起状態 (LUMO) へ励起される。こうして励起された電子は、光増感色素と多孔質光電極 3 との間の電氣的結合を介して、多孔質光電極 3 を構成する TiO_2 の伝導帯に引き出され、多孔質光電極 3 を通って透明電極 2 に到達する。

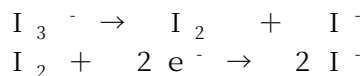
【0059】

一方、電子を失った光増感色素は、電解質層 7 中の還元剤、例えば I^- から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層 7 中に酸化剤、例えば I_3^- (I_2 と I^- との結合体) を生成する。



【0060】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極 6 に到達し、上記の反応の逆反応によって対極 6 から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



【0061】

透明電極 2 から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電氣的仕事をした後、対極 6 に戻る。このようにして、光増感色素にも電解質層 7 にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0062】

次に、多孔質光電極 3 に二種類の光増感色素を結合させた色素増感光電変換素子の動作について説明する。ここでは、一例として多孔質光電極 3 に Z907 および色素 A を結合させることを想定しているが、これに限定されるものではない。色素 A は 2-Cyano-3-[4-[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]-2-propenoic acid である。図 2 はこの色素増感光電変換素子の動作原理を説明するためのエネルギー図である。この色素増感光電変換素子は、光が入射すると、対極 6 を正極、透明電極 2 を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極 2 の材料として FTO を用い、多孔質光電極 3 の材料として TiO_2 を用い、レドックス対として $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ の酸化還元種を用いることを想定しているが、これに限定されるものではない。また、

【0063】

図 3 に Z907 の構造式を示し、図 4 に Z907 を単独で多孔質光電極 3 の表面に吸着させたときの IPCE (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) スペクト

ルの測定結果を示す。また、図5に色素Aの構造式を示し、図6に色素Aを単独で多孔質光電極3の表面に吸着させたときのI P C Eスペクトルの測定結果を示す。図4および図6に示すように、Z907は広範囲の波長の光を吸収することができるが、短波長領域に吸光度が不足する領域があり、この短波長領域では、この短波長領域で大きな吸光度を有する色素Aが光吸収を補助する関係にある。すなわち、色素Aは、短波長領域では大きな吸光度を有する光増感色素として働いている。

【0064】

図3に示すように、Z907は、多孔質光電極3と強く結合する官能基としてカルボキシ基($-COOH$)を有し、このカルボキシ基が多孔質光電極3と結合している。これに対し、図5に示すように、色素Aは、多孔質光電極3と強く結合する官能基であるカルボキシ基($-COOH$)と多孔質光電極3と弱く結合する官能基であるシアノ基($-CN$)とが同一炭素に結合している。そして、色素Aは、同一炭素に結合したこれらのカルボキシ基およびシアノ基が多孔質光電極3と結合している。すなわち、色素Aは、同一炭素に結合しているカルボキシ基とシアノ基とによって多孔質光電極3に吸着し、カルボキシ基のみによって多孔質光電極3に吸着するZ907とは異なる立体配置で多孔質光電極3に吸着する。ここで、もし仮に、色素Aの同一炭素に結合した複数の官能基が、いずれも多孔質光電極3に強く結合する官能基であると、多孔質光電極3に吸着されたこの色素Aの立体配置は自由度が少なくなり、同一炭素に結合した複数の官能基が存在する効果が発現しにくくなる。これに対し、色素Aでは、多孔質光電極3に弱く結合するシアノ基が補助的に機能し、しかも、強く結合するカルボキシ基の、多孔質光電極3への結合を妨げることがない。この結果、色素Aでは、カルボキシ基およびシアノ基が同一炭素に結合している効果が効果的に発現する。すなわち、色素AとZ907とは、多孔質光電極3の表面上で互いに隣接していても、強い相互作用を及ぼし合うことなく共存することができるため、互いの光電変換性能を損なうことがない。一方、色素Aは、同じ多孔質光電極3の表面に結合したZ907間に効果的に介在し、Z907の会合を抑制して、Z907間での無駄な電子移動を防止する。このため、光を吸収したZ907からは、励起された電子が無駄にZ907間で移動することなく、効率よく多孔質光電極3に取り出されるため、Z907の光電変換効率が向上する。また、光を吸収した色素Aの励起電子は、強く結合するカルボキシ基から多孔質光電極3へ取り出されるため、多孔質光電極3への電荷移動が効率よく行われる。

【0065】

透明基板1、透明電極2および多孔質光電極3を透過してきた光子を多孔質光電極3に結合した光増感色素、すなわちZ907および色素Aが吸収すると、これらのZ907および色素A中の電子が基底状態(HOMO)から励起状態(LUMO)へ励起される。この際、光増感色素がZ907および色素Aからなるため、光増感色素が単一の色素からなる色素増感光電変換素子に比べて、より広い波長領域の光をより高い光吸収率で吸収することができる。

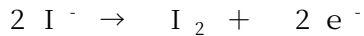
【0066】

励起状態の電子は、光増感色素、すなわちZ907および色素Aと多孔質光電極3との間の電氣的結合を介して、多孔質光電極3の伝導帯に引き出され、多孔質光電極3を通過して透明電極2に到達する。この際、Z907および色素Aの最小励起エネルギー、言い換えるとHOMO-LUMOギャップが互いに十分異なり、しかもこれらのZ907および色素Aは多孔質光電極3に異なる立体配置で結合するため、これらのZ907および色素Aの間で無駄な電子移動が起こりにくい。このため、これらのZ907および色素Aは互いの量子収率を低下させることがなく、これらのZ907および色素Aによる光電変換機能が発現し、電流の発生量が大きく向上する。また、この系では、色素Aの励起状態の電子が多孔質光電極3の伝導帯に引き出される経路が二種類存在する。一つは、色素Aの励起状態から直接、多孔質光電極3の伝導帯に引き出される直接経路P₁である。もう一つは、色素Aの励起状態の電子が、まず、エネルギー準位の低いZ907の励起状態へ引き出され、その後、Z907の励起状態から多孔質光電極3の伝導帯に引き出される間接経

路 P_2 である。この間接経路 P_2 の寄与によって、色素 A に加えて Z 907 が共存する系では色素 A の光電変換効率が向上する。

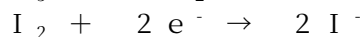
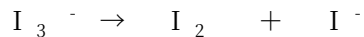
【0067】

一方、電子を失った Z 907 および色素 A は、電解質層 7 中の還元剤、例えば I^- から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層 7 中に酸化剤、例えば I_3^- (I_2 と I^- との結合体) を生成する。



【0068】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極 6 に到達し、上記の反応の逆反応によって対極 6 から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



【0069】

透明電極 2 から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電気的工作をした後、対極 6 に戻る。このようにして、光増感色素、すなわち Z 907 および色素 A にも電解質層 7 にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0070】

〈実施例 1〉

色素増感光電変換素子を以下のようにして製造した。

多孔質光電極 3 を形成する際の原料である TiO_2 のペースト状分散液は、「色素増感太陽電池の最新技術」(荒川裕則監修、2001 年、(株)シーエムシー)を参考にして作製した。すなわち、まず、室温で攪拌しながらチタニイソプロポキシド 125 ml を 0.1 M の硝酸水溶液 750 ml に徐々に滴下した。滴下後、80℃の恒温槽に移し、8 時間攪拌を続けたところ、白濁した半透明のゾル溶液が得られた。このゾル溶液を室温になるまで放冷し、ガラスフィルタでろ過した後、溶媒を加えて溶液の体積を 700 ml にした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で 12 時間水熱反応を行わせた後、1 時間超音波処理して分散化処理を行った。次に、この溶液をエバポレータを用いて 40℃で濃縮し、 TiO_2 の含有量が 20 wt % になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に、 TiO_2 の質量の 20 % 分のポリエチレングリコール (分子量 50 万) と、 TiO_2 の質量の 30 % 分の粒子直径 200 nm のアナターゼ型 TiO_2 とを添加し、攪拌脱泡機で均一に混合し、粘性を増加させた TiO_2 のペースト状分散液を得た。

【0071】

上記の TiO_2 のペースト状分散液を、透明電極 2 である FTO 層の上にブレードコーティング法によって塗布し、大きさ 5 mm × 5 mm、厚さ 200 μm の微粒子層を形成した。その後、500℃に 30 分間保持して、 TiO_2 微粒子を FTO 層上に焼結した。焼結された TiO_2 膜へ 0.1 M の塩化チタン (IV) $TiCl_4$ 水溶液を滴下し、室温下で 15 時間保持した後、洗浄し、再び 500℃で 30 分間焼成を行った。この後、紫外光照射装置を用いて TiO_2 焼結体に紫外光を 30 分間照射し、この TiO_2 焼結体に含まれる有機物などの不純物を TiO_2 の光触媒作用によって酸化分解して除去し、 TiO_2 焼結体の活性を高める処理を行い、多孔質光電極 3 を得た。

【0072】

光増感色素として、十分に精製した Z 907 23.8 mg を、アセトニトリルと tert-ブタノールとを 1 : 1 の体積比で混合した混合溶媒 50 ml に溶解させ、光増感色素溶液を調製した。

【0073】

なお、光増感色素として Z 907 と色素 A とを用いる場合には、十分に精製した Z 907 23.8 mg と、色素 A 2.5 mg とを、アセトニトリルと tert-ブタノールとを 1 : 1 の体積比で混合した混合溶媒 50 ml に溶解させ、光増感色素溶液を調製する。

。

10

20

30

40

50

【0074】

次に、多孔質光電極3をこの光増感色素溶液に室温下で24時間浸漬し、 TiO_2 微粒子表面に光増感色素を保持させた。次に、4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液およびアセトニトリルを順に用いて多孔質光電極3を洗浄した後、暗所で溶媒を蒸発させ、乾燥させた。

【0075】

対極6は、予め直径0.5mmの注液口が形成されたFTO層の上に厚さ50nmのクロム層および厚さ100nmの白金層を順次スパッタリング法によって積層し、その上に塩化白金酸のイソプロピルアルコール(2-プロパノール)溶液をスプレーコートし、385℃、15分間加熱することにより形成した。

10

【0076】

次に、透明基板1と対極基板4とをそれらの多孔質光電極3と対極6とが対向するように配置し、外周を厚さ30μmのアイオノマー樹脂フィルムとアクリル系紫外線硬化樹脂とによって封止した。

【0077】

一方、3-メトキシプロピオニトリル(MPN) 2.0gに1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨウダイド 1.0g、ヨウ素 I_2 0.10g、そして添加剤として2-NH2-Py 0.054gを溶解させ、電解液を調製した。

【0078】

なお、光増感色素としてZ907と色素Aとを用いる場合には、例えば、3-メトキシプロピオニトリル(MPN) 2.0gに、ヨウ化ナトリウムNaI 0.030g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウダイド 1.0g、ヨウ素 I_2 0.10g、そして添加剤として2-NH2-Py 0.054gを溶解させ、電解液を調製する。

20

【0079】

この電解液を予め準備した色素増感光電変換素子の注液口から送液ポンプを用いて注入し、減圧することで素子内部の気泡を追い出した。こうして電解質層7が形成される。次に、注液口をアイオノマー樹脂フィルム、アクリル樹脂およびガラス基板で封止し、色素増感光電変換素子を完成した。

【0080】

30

〈実施例2〉

添加剤として4-MeO-Pyを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0081】

〈実施例3〉

添加剤として4-Et-Pyを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0082】

〈実施例4〉

添加剤としてMI mを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

40

【0083】

〈実施例5〉

添加剤として24-Luを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0084】

〈実施例6〉

添加剤として25-Luを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0085】

50

〈実施例 7〉

添加剤として 2,6-Lu を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0086】

〈実施例 8〉

添加剤として 3,4-Lu を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0087】

〈実施例 9〉

添加剤として 3,5-Lu を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0088】

〈比較例 1〉

添加剤を用いないで電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0089】

〈比較例 2〉

添加剤として TBP を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0090】

〈比較例 3〉

添加剤として 4-pic を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0091】

〈比較例 4〉

添加剤として 4-COOMe-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0092】

〈比較例 5〉

添加剤として 4-CN-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0093】

〈比較例 6〉

添加剤として 4-NH₂-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0094】

〈比較例 7〉

添加剤として 4-MeNH-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0095】

〈比較例 8〉

添加剤として 3-MeO-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0096】

〈比較例 9〉

添加剤として 2-MeO-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0097】

〈比較例 10〉

添加剤として 3-COOMe-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同

10

20

30

40

50

様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0098】

〈比較例11〉

添加剤としてPyを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0099】

〈比較例12〉

添加剤として3-Br-Pyを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0100】

〈比較例13〉

添加剤としてNMBを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0101】

〈比較例14〉

添加剤としてpirazineを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0102】

〈比較例15〉

添加剤としてthiazoleを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0103】

〈比較例16〉

添加剤としてMe-pyrazoleを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0104】

〈比較例17〉

添加剤としてquinolineを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0105】

〈比較例18〉

添加剤としてisoquinolineを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0106】

〈比較例19〉

添加剤としてbpyを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0107】

〈比較例20〉

添加剤としてpyridazineを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0108】

〈比較例21〉

添加剤としてpyrimidineを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0109】

〈比較例22〉

添加剤としてacridineを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0110】

10

20

30

40

50

〈比較例 2 3〉

添加剤として 5 6 - b e n z o q u i n o l i n e を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0 1 1 1】

表 1 は、ピリジン系添加剤を用いた実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 1 2 の pK_a (水)、光電変換効率 (E f f .) および内部抵抗 (R_s) を示す。表 2 は、複素環を有する添加剤を用いた実施例 4 ～ 9 および比較例 1 3 ～ 2 3 の pK_a (水)、光電変換効率 (E f f .) および内部抵抗 (R_s) を示す。表 1 および表 2 より、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を用いた実施例 1 ～ 9 のいずれも、4 - t e r t - ブチルピリジンを用いた比較例 2 に比べて、光電変換効率 (E f f .) は同等以上であり、内部抵抗 (R_s) は低いことが分かる。図 7 は実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 2 3 の光電変換効率 (E f f .) を pK_a に対してプロットしたものである。また、図 8 は実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 2 3 の内部抵抗 (R_s) を pK_a に対してプロットしたものである。

【0 1 1 2】

【表 1】

	添加剤	pK_a (水)	Eff [%]	R_s [Ω]
実施例 1	2-NH ₂ -Py	6.86	8.3	29.5
実施例 2	4-MeO-Py	6.62	8.4	31.0
実施例 3	4-Et-Py	6.04	8.2	32.1
比較例 1	添加剤なし		7.1	35.5
比較例 2	TBP	5.99	7.9	33.8
比較例 3	4-pic	6.03	7.9	34.3
比較例 4	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
比較例 5	4-CN-Py	1.9	6.7	41.3
比較例 6	4-NH ₂ -Py	9.17	7.1	41.7
比較例 7	4-MeNH-Py	12.5	6.2	45.6
比較例 8	3-MeO-Py	4.88	7.8	34.0
比較例 9	2-MeO-Py	3.28	7.4	34.3
比較例 10	3-COOMe-Py	3.13	7.2	39.5
比較例 11	Py	5.23	7.9	33.6
比較例 12	3-Br-Py	2.84	7.3	36.9

【0 1 1 3】

【表 2】

	添加剤	pK _a (水)	Eff [%]	R _s [Ω]
実施例4	MIm	7.3	8.0	33.0
実施例5	24-Lu	6.72	8.3	29.9
実施例6	25-Lu	6.47	8.3	30.5
実施例7	26-Lu	6.77	8.3	30.6
実施例8	34-Lu	6.52	8.0	31.9
実施例9	35-Lu	6.14	7.9	32.0
比較例13	NMB	5.6	7.9	35.8
比較例14	pyrazine	0.6	6.8	40.4
比較例15	thiazole	2.5	7.5	32.5
比較例16	Me-pyrazole	2.1	7.5	32.7
比較例17	quinoline	4.97	7.6	32.9
比較例18	isoquinoline	5.38	7.7	36.1
比較例19	bpy	4.42	7.4	37.2
比較例20	pyridazine	2.1	6.5	32.0
比較例21	pyrimidine	1.1	7.2	35.5
比較例22	acridine	5.6	7.3	31.3
比較例23	56-benzoquinoline	5.15	7.6	33.3

【0114】

次に、電解液に添加する添加剤の効果の電解液の溶媒種依存性について説明する。

分子量が異なる溶媒ごとに添加剤の効果を確認した。ここでは、pK_a が比較的近い 4-tert-butylpyridine (TBP) と 4-ethylpyridine (4-ethylpyridine) とを比較対象とした。評価方法は次の通りである。各溶媒ごとに、電解液の添加剤として 4-ethylpyridine を用いた色素増感光電変換素子の光電変換効率 (Eff (4-ethylpyridine)) と電解液の添加剤として TBP を用いた色素増感光電変換素子の光電変換効率 (Eff (TBP)) とを測定する。そして、これらの光電変換効率の差 $\Delta \text{Eff} = \text{Eff} (4\text{-ethylpyridine}) - \text{Eff} (TBP)$ を効果の指標とする。溶媒としては、アセトニトリル (AN)、アセトニトリル (AN) とバレロニトリル (VN) との混合液、メトキシアセトニトリル (MAN) および 3-メトキシプロピオニトリル (MPN) の四種類を用いた。表 3 に、各溶媒に対して分子量、Eff (4-ethylpyridine)、Eff (TBP) および ΔEff を示す。ただし、アセトニトリル (AN) に対する Eff (4-ethylpyridine)、Eff (

TBP) および ΔE_{ff} の値はSolar Energy Materials&Solar Cells,2003,80,167 で報告されたものを参照した。図9は各溶媒の分子量に対して光電変換効率の差 ΔE_{ff} をプロットしたものである。

【0115】

【表3】

溶媒	分子量	Eff(4-Et-Py)	Eff(TBP)	ΔE_{ff}
AN	41.05	3.4	7.4	-4
AN/VN	47.36	8.72	8.69	0.03
MAN	71.08	8.05	7.96	0.09
MPN	85.1	8.22	7.86	0.36

10

【0116】

表3および図9より、 $\Delta E_{ff} > 0$ 、言い換えれば $E_{ff}(TBP)$ より $E_{ff}(4-Et-Py)$ の方が大きい分子量の範囲は47.36以上であることが分かる。ただし、47.36という値は、アセトニトリル(AN)とバレロニトリル(VN)との混合液の混合体積分率を用いて算出した見掛けの分子量である。

20

【0117】

以上のことから、47.36以上の分子量を有する溶媒では、電解液の添加剤として $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を用いることは効果があると言えることが分かる。

【0118】

以上のように、この第1の実施の形態によれば、電解質層7を構成する電解液の添加剤として $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を用いている。このため、電解液の添加剤として4-tert-ブチルピリジンを用いた従来の色素増感光電変換素子と比べて、同等以上の光電変換効率および同等以下の内部抵抗を得ることができ、優れた光電変換特性を有する色素増感光電変換素子を得ることができる。また、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤は種々のものがあるため、添加剤の選択の幅が極めて広い。

30

【0119】

<2. 第2の実施の形態>

[色素増感光電変換素子]

この色素増感光電変換素子においては、電解質層7を構成する電解液の溶媒として、少なくとも、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含むものが用いられる点で第1の実施の形態と異なる。

【0120】

典型的には、電子対受容性の官能基はイオン液体を構成するカチオンが有する。イオン液体のカチオンは、好適には、第四級窒素原子を有する芳香族アミンカチオンからなり、芳香環中に水素原子を有する有機カチオンである。この有機カチオンは、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、チアゾリウムカチオン、ピラゾニウムカチオンなどであるが、これに限定されるものではない。イオン液体のアニオンは、好適には $76 \text{ \AA}^3$ 以上、より好適には $100 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさのファンデルワールス体積を有するアニオンが用いられる。

40

【0121】

電子対受容性の官能基を有するイオン液体の具体例を挙げると以下の通りである。

・EMI mTCB: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラシアノボレート (1-

50

ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate)

・ E M I m T F S I : 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタン
スルホン) アミド (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfone)imid
e)

・ E M I m F A P : 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリス(ペンタフルオロエ
チル) トリフルオロホスヘート (1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)
trifluorophosphate)

・ E M I m B F₄ : 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)

【0122】

電子対供与性の官能基を有する有機溶媒の具体例を挙げると以下の通りである。

M P N : 3-メトキシプロピオニトリル (3-methoxypropionitrile)

G B L : γ-ブチロラクトン (γ-butyrolactone)

D M F : N, N-ジメチルホルムアミド (N,N-dimethylformamide)

diglyme : ジエチレングリコールジメチルエーテル (diethylene glycol dimethyl eth
er)

triglyme : トリエチレングリコールジメチルエーテル (triethylene glycol dimethyl
ether)

tetraglyme : テトラエチレングリコールジメチルエーテル (tetraethylene glycol dim
ethyl ether)

P h O A N : フェノキシアセトニトリル (phenoxy acetonitrile)

P C : プロピレンカーボネート (propylene carbonate)

aniline : アニリン (aniline)

D Maniline : N, N-ジメチルアニリン (N,N-dimethylaniline)

N B B : N-ブチルベンズイミダゾール (N-butylbenzimidazole)

T B P : t e r t-ブチルピリジン (tert-butylpyridine)

【0123】

第三級窒素原子を有する有機溶媒の具体例を五つの種類に分けて挙げると以下の通りで
ある。

(1) メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミ
ン、トリエチルアミン、エチルメチルアミン、n-プロピルアミン、i s o-プロピル、
ジプロピルアミン、n-ブチルアミン、s e c-ブチルアミン、t e r t-ブチルアミン

(2) エチレンジアミン

(3) アニリン、N, N-ジメチルアニリン

(4) ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセト
アミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド

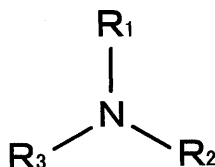
(5) N-メチルピロリドン

【0124】

(1) ~ (4) を一般式で書くと、分子量1000以下の有機分子において、以下の分
子骨格を有する分子である。

【0125】

【化1】



10

20

30

40

50

ただし、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、 H 、 $C_n H_m$ ($n = 1 \sim 20$ 、 $m = 3 \sim 41$)、フェニル基、アルデヒド基およびアセチル基からなる群より選ばれた一つの置換基。

【0126】

[色素増感光電変換素子の製造方法]

この色素増感光電変換素子の製造方法は、電解質層7を構成する電解液の溶媒として、少なくとも、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とを含むものを用いる点を除いて、第1の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法と同様である。

【0127】

〈実施例10〉

色素増感光電変換素子を以下のようにして製造した。

実施例1と同様にして透明基板1上に光増感色素を担持した多孔質光電極3を作製し、対極基板4上に対極6を形成した。

【0128】

次に、透明基板1と対極基板4とをそれらの多孔質光電極3と対極6とが対向するように配置し、外周を厚さ30 μm のアイオノマー樹脂フィルムとアクリル系紫外線硬化樹脂とによって封止した。

【0129】

一方、EMImTCBとdiglymeとを1:1の重量比で混合した混合溶媒 2.0 gに1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨード 1.0 g、ヨウ素 I_2 0.10 g、そして添加剤として2-NH₂-Py 0.054 gを溶解させ、電解液を調製した。

【0130】

なお、光増感色素としてZ907と色素Aとを用いる場合には、例えば、EMImTCBとdiglymeとを1:1の重量比で混合した混合溶媒 2.0 gに、ヨウ化ナトリウムNaI 0.030 g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨード 1.0 g、ヨウ素 I_2 0.10 g、そして添加剤として2-NH₂-Py 0.054 gを溶解させ、電解液を調製する。

【0131】

この電解液を予め準備した色素増感光電変換素子の注液口から送液ポンプを用いて注入し、減圧することで素子内部の気泡を追い出した。こうして電解質層7が形成される。次に、注液口をアイオノマー樹脂フィルム、アクリル樹脂およびガラス基板で封止し、色素増感光電変換素子を完成した。

【0132】

〈実施例11〉

溶媒としてEMImTCBとtriglymeとを1:1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0133】

〈実施例12〉

溶媒としてEMImTCBとtetraglymeとを1:1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0134】

〈実施例13〉

溶媒としてEMImTCBとMPNとを1:1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0135】

〈実施例14〉

溶媒としてEMImTCBとPhOANとを1:1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

10

20

30

40

50

。

【0136】

〈実施例15〉

溶媒としてEMImTCBとGBLとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0137】

〈実施例16〉

溶媒としてEMImTCBとPCとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0138】

〈実施例17〉

溶媒としてEMImTCBとアニリンとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0139】

〈実施例18〉

溶媒としてEMImTCBとDMFとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0140】

〈実施例19〉

溶媒としてEMImTCBとDManiline とを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0141】

〈実施例20〉

溶媒としてEMImTCBとNBBとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0142】

〈実施例21〉

溶媒としてEMImTCBとTBPとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0143】

〈実施例22〉

溶媒としてEMImTFSIとtriglymeとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

。

【0144】

〈実施例23〉

溶媒としてEMImFAPとtriglymeとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0145】

〈比較例24〉

溶媒としてdiglyme を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0146】

〈比較例25〉

溶媒としてEMImTCBを用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0147】

〈比較例26〉

溶媒としてMPNを用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増

10

20

30

40

50

感光電変換素子を製造した。

【0148】

〈比較例27〉

溶媒としてEMImTCBとPhAN（フェニルアセトニトリル（phenyl acetonitrile））とを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0149】

〈比較例28〉

溶媒としてEMImBF₄（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート（1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate））とtriglymeとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0150】

〈比較例29〉

溶媒としてEMImOTf（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート（1-ethyl-3-methylimidazolium trifluorometanesulfonate））とtriglymeとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0151】

〈比較例30〉

溶媒としてP₂₂₂MOMTFSI（トリエチル（メトキシメチル）ホスホニウム ビス（トリフルオロメチルスホニル）アミド（triethyl(methoxymethyl)phosphonium bis(trifluoromethylsufonyl)imide））とtriglymeとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0152】

〈比較例31〉

溶媒としてEMImBF₄とtriglymeとを1：1の重量比で混合した混合溶媒を用いて電解液を調製した。その他は実施例10と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0153】

表4は、実施例10～23および比較例27～30のイオン液体と有機溶媒との混合溶媒の蒸発速度低下率 Z_{vapor} を求めた結果を示す。ただし、混合溶媒における有機溶媒の重量比は50重量%である。 $Z_{\text{vapor}}(\%) = [1 - (\text{混合溶媒における有機溶媒の重量比}) \times (k_{\text{mixture}} / k_{\text{neat}})] \times 100$ と定義される。 k_{neat} は有機溶媒単体の蒸発速度、 k_{mixture} はイオン液体と有機溶媒との混合溶媒の蒸発速度であり、いずれもTG（Thermo Gravimetry）-DTA（Differential Thermal Analysis）測定（示差熱-熱重量同時測定）で求められる。 Z_{vapor} の値が大きいほど混合溶媒における有機溶媒成分の揮発性が有機溶媒単体を用いた場合と比較して低下していることを示す。

【0154】

10

20

30

【表 4】

	イオン液体	有機溶媒	Z _{vapor}
実施例10	EMImTCB	diglyme	50
実施例11	EMImTCB	triglyme	59
実施例12	EMImTCB	tetraglyme	78
実施例13	EMImTCB	MPN	12
実施例14	EMImTCB	PhOAN	11
実施例15	EMImTCB	GBL	14
実施例16	EMImTCB	PC	9
実施例17	EMImTCB	aniline	31
実施例18	EMImTCB	DMF	39
実施例19	EMImTCB	DManiline	8
実施例20	EMImTCB	NBB	6
実施例21	EMImTCB	TBP	7
実施例22	EMImTFSI	triglyme	37
実施例23	EMImFAP	triglyme	25
比較例27	EMImTCB	PhAN	0
比較例28	EMImBF ₄	triglyme	-12
比較例29	EMImOTf	triglyme	-2
比較例30	P ₂₂₂ MOMTFSI	triglyme	-9

【0155】

表4より、実施例10～31ではZ_{vapor}は大きな正の値を示し、イオン液体と有機溶媒との混合による有機溶媒成分の揮発性の低下が見られる。これに対し、比較例27～30ではZ_{vapor}は0または負の値を示し、イオン液体と有機溶媒との混合による有機溶媒成分の揮発性の低下は見られない。

【0156】

図10は種々の溶媒のTG-DTA曲線を示す。図10から分かるように、EMImTCBとMPNとの混合溶媒（EMImTCBの重量比は50wt%）を用いた場合（実施例13、曲線（4））には、MPN単体を用いた場合（曲線（5））に比べて重量減少はずっと小さい。また、EMImTCBとGBLとの混合溶媒（EMImTCBの重量比は50wt%）を用いた場合（実施例15、曲線（2））には、GBL単体を用いた場合（曲線（3））に比べて重量減少は小さい。

【0157】

図11は、EMImTCBとdiglymeとの混合溶媒（EMImTCBの重量比は50wt%）を用いた場合、EMImTCB単体を用いた場合およびdiglyme単体を用いた場合のTG-DTA曲線を示す。図11より、EMImTCBとdiglymeとの混合溶媒を用い

た場合には、diglyme 単体を用いた場合に比べて重量減少は極めて少なく、E M I m T C B 単体を用いた場合に近い重量減少に抑えられていることが分かる。

【0158】

図12は、E M I m T C B と triglyme との混合溶媒（E M I m T C B の重量比は 50 wt %）を用いた場合（実施例11）、E M I m T C B 単体を用いた場合および triglyme 単体を用いた場合の T G - D T A 曲線を示す。図12より、E M I m T C B と triglyme との混合溶媒を用いた場合には、triglyme 単体を用いた場合に比べて重量減少は極めて少なく、E M I m T C B 単体を用いた場合に近い重量減少に抑えられていることが分かる。

【0159】

図13は、E M I m T C B と tetraglyme との混合溶媒（E M I m T C B の重量比は 50 wt %）を用いた場合（実施例12）、E M I m T C B 単体を用いた場合および tetraglyme 単体を用いた場合の T G - D T A 曲線を示す。図13より、E M I m T C B と tetraglyme との混合溶媒を用いた場合には、tetraglyme 単体を用いた場合に比べて重量減少は極めて少なく、E M I m T C B 単体を用いた場合と同様にほとんど重量減少が見られないことが分かる。

【0160】

図14は、電解液の溶媒として E M I m T C B と diglyme との混合溶媒を用いた場合の混合溶媒中の E M I m T C B の含有量と蒸発速度低下率との関係性を調べた結果を示す。図14より、E M I m T C B の含有量が 15 重量%以上であれば、蒸発速度の低下が見られる。

【0161】

次に、イオン液体の好適なカチオンおよびアニオンの構造について説明する。まず、カチオンについては、第四級窒素原子を有する芳香族アミンカチオンからなり、芳香環中に水素原子を有する有機カチオンが好ましい。このような有機カチオンとしては、例えば、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、チアゾリウムカチオン、ピラゾニウムカチオンなどがある。アニオンについては、計算科学的に算出されたアニオンのファンデルワールス (van der Waals) 体積 (電子雲の大きさ) により規定することができる。図15はいくつかのアニオン (TCB^- 、 TFSI^- 、 OTf^- 、 BF_4^-) のファンデルワールス体積に対して蒸発速度低下率をプロットした図である。各アニオンのファンデルワールス体積の値は Journal of The Electrochemical Society 002,149(10),A1385-A1388(2002) を参照した。 TCB アニオンのファンデルワールス体積としては、 TCB アニオンと類似の構造を持つ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{B}^-$ アニオンのファンデルワールス体積を用いた。これらのデータを一次関数でフィッティングした。ファンデルワールス体積を x 、蒸発速度低下率を y で表すと、フィッティング式は $y = 0.5898x - 44.675$ である。図15より、ファンデルワールス体積が $76 \text{ \AA}^3$ 以上、好適には $100 \text{ \AA}^3$ 以上のアニオンでは蒸発速度の低下が起こればと考えられる。

【0162】

次に、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とからなる混合溶媒において蒸発速度が低下する原理を考察した結果について説明する。

【0163】

この混合溶媒においては、イオン液体が有する電子対受容性の官能基と有機溶媒が有する電子対供与性の官能基（エーテル基やアミノ基など）との間に水素結合が形成され、熱的に安定化する。図16に一例を示す。図16に示すように、この例では、イオン液体のイミダゾリウムカチオンの電子対受容性の官能基（酸性プロトン）と diglyme 分子のエーテル基 ($-\text{O}-$) との間に水素結合（破線で示す）が形成されている。このように、この混合溶媒においては、イオン液体と有機溶媒との間に水素結合が形成されることにより熱的に安定化するため、蒸発速度が低下すると考えることができる。

【0164】

特に、有機溶媒の1分子中の電子対供与性の官能基の数が増えると、蒸発速度低下率

10

20

30

40

50

が大きくなる。例えば、図 17 は、有機溶媒が triglyme である例を示すが、この例では、イオン液体のイミダゾリウムカチオンの二つの電子対受容性の官能基（酸性プロトン）と triglyme の二つのエーテル基との間にそれぞれ水素結合が形成され、熱的により安定化する。また、この場合、イオン液体のイミダゾリウムカチオンの一つの電子対受容性の官能基と triglyme の一つのエーテル基との間に水素結合が形成されると、イオン液体のイミダゾリウムカチオンの他の電子対受容性の官能基に triglyme の他のエーテル基が近接する。言い換えると、triglyme がイミダゾリウムカチオンを巻き込む。このため、イオン液体のイミダゾリウムカチオンの他の電子対受容性の官能基と triglyme の他のエーテル基とが相互作用しやすくなり、それらの間に水素結合が容易に形成される。

【0165】

この第 2 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、次のような利点を得ることができる。すなわち、この第 2 の実施の形態においては、電解質層 7 を構成する電解液の溶媒として、電子対受容性の官能基を有するイオン液体と電子対供与性の官能基を有する有機溶媒とからなる混合溶媒を用いている。このため、電解液の揮発を有効に抑制することができる。しかも、この混合溶媒の粘性率は低く、したがって電解液の粘性率を低くすることができることから、優れた光電変換特性を有する色素増感光電変換素子を得ることができる。

【0166】

〈3. 第 3 の実施の形態〉

〔色素増感光電変換素子〕

図 18 は第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す要部断面図である。

図 18 に示すように、この色素増感光電変換素子においては、透明基板 11 の一主面に透明電極 12 が設けられ、この透明電極 12 上に一種または複数種の光増感色素が結合（あるいは吸着）した多孔質光電極 13 が設けられている。一方、透明基板 11 と対向するように対極 14 が設けられている。そして、これらの透明基板 11 および対極 14 の外周部が封止材 15 で封止され、透明基板 11 上の多孔質光電極 13 と対極 14 との間に電解液からなる電解質層 16 が充填されている。

【0167】

多孔質光電極 13 は金属／金属酸化物微粒子 17 により構成され、典型的には、これらの金属／金属酸化物微粒子 17 が焼結されたものからなる。この金属／金属酸化物微粒子 17 の構造の詳細を図 19 に示す。図 19 に示すように、金属／金属酸化物微粒子 17 は、金属からなる球状のコア 17a とこのコア 17a の周りを取り囲む金属酸化物からなるシェル 17b とからなるコア／シェル構造を有する。この金属／金属酸化物微粒子 17 の金属酸化物からなるシェル 17b の表面に一種または複数種の光増感色素 18 が結合（あるいは吸着）する。

【0168】

金属／金属酸化物微粒子 17 のシェル 17b を構成する金属酸化物は、例えば、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）などが用いられる。これらの金属酸化物の中でも、 TiO_2 、取り分けアナターゼ型の TiO_2 を用いることが好ましい。ただし、金属酸化物の種類はこれらに限定されるものではなく、必要に応じて、二種類以上の金属酸化物を混合または複合化して用いることができる。また、金属／金属酸化物微粒子 17 の形態は粒状、チューブ状、棒状などのいずれであってもよい。

【0169】

上記の金属／金属酸化物微粒子 17 の粒径に特に制限はないが、一般的には一次粒子の平均粒径で $1 \sim 500 \text{ nm}$ であり、取り分け $1 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、特に好ましくは $5 \sim 100 \text{ nm}$ である。また、金属／金属酸化物微粒子 17 のコア 17a の粒径は一般的には $1 \sim 200 \text{ nm}$ である。

【0170】

透明基板 11、透明電極 12、対極 14 および電解質層 16 は、第 1 の実施の形態によ

10

20

30

40

50

る色素増感光電変換素子の透明基板 1、透明電極 2、対極 4 および電解質層 7 と同様なものを用いることができる。

【0171】

[色素増感光電変換素子の製造方法]

次に、この色素増感光電変換素子の製造方法について説明する。

まず、透明基板 11 の一主面にスパッタリング法などにより透明電極 12 を形成する。

次に、透明電極 12 上に金属／金属酸化物微粒子 17 からなる多孔質光電極 13 を形成する。

【0172】

多孔質光電極 13 は、金属／金属酸化物微粒子 7 を透明電極 12 上に塗布または印刷した後、金属／金属酸化物微粒子 17 同士を電氣的に接続し、多孔質光電極 13 の機械的強度を向上させ、透明電極 12 との密着性を向上させるために、焼成することが好ましい。

10

【0173】

次に、多孔質光電極 13 が形成された透明基板 11 を、光増感色素 18 を所定の溶媒に溶解した溶液中に浸漬することにより、多孔質光電極 13 に光増感色素 18 を吸着させる。

【0174】

一方、例えば対向基板上にスパッタリング法などにより対極 14 を形成する。

次に、多孔質光電極 13 が形成された透明基板 11 と対極 14 とを多孔質光電極 13 と対極 14 とが所定の間隔、例えば $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の間隔において互に対向するように配置する。そして、透明基板 11 および対極 14 の外周部に封止材 15 を形成して電解質層が封入される空間を作り、この空間に例えば透明基板 11 に予め形成された注液口（図示せず）から電解質層 16 を注入する。その後、この注液口を塞ぐ。

20

上記以外のことは、第 1 の実施の形態による色素増感光電変換素子の製造方法と同様である。

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

【0175】

多孔質光電極 13 を構成する金属／金属酸化物微粒子 17 は従来公知の方法により製造することができる（例えば、Jpn.J.Appl.Phys.Vol.46,No.4B,2007,pp.2567-2570 参照）。一例として、コア 17a が Au、シェル 17b が TiO_2 からなる金属／金属酸化物微粒子 17 の製造方法の概要を説明すると次の通りである。すなわち、まず、 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ HAuCl_4 500 mL の加熱した溶液に脱水クエン酸 3 ナトリウムを混合・攪拌する。次に、メルカプトウンデカン酸をアンモニア水溶液に 2.5 重量% 添加・攪拌した後、Au ナノ粒子分散溶液に添加し、2 時間保温する。次に、1 M HCl を添加して溶液の pH を 3 にする。次に、チタンイソプロポキシドおよびトリエタノールアミンを窒素雰囲気下で Au コロイド溶液に添加する。こうして、コア 17a が Au、シェル 17b が TiO_2 からなる金属／金属酸化物微粒子 17 が製造される。

30

【0176】

[色素増感光電変換素子の動作]

次に、この色素増感光電変換素子の動作について説明する。

この色素増感光電変換素子は、光が入射すると、対極 14 を正極、透明電極 12 を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極 12 の材料として FTO を用い、多孔質光電極 13 を構成する金属／金属酸化物微粒子 17 のコア 17a の材料として Au、シェル 17b の材料として TiO_2 を用い、レドックス対として $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ の酸化還元種を用いることを想定している。ただし、これに限定されるものではない。

40

【0177】

透明基板 11 および透明電極 12 を透過し、多孔質光電極 13 に入射した光子を多孔質

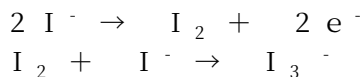
50

光電極 13 に結合した光増感色素 18 が吸収すると、この光増感色素 18 中の電子が基底状態 (HOMO) から励起状態 (LUMO) へ励起される。こうして励起された電子は、光増感色素 18 と多孔質光電極 13 との間の電氣的結合を介して、多孔質光電極 13 を構成する金属／金属酸化物微粒子 17 のシェル 17b を構成する TiO_2 の伝導帯に引き出され、多孔質光電極 13 を通って透明電極 12 に到達する。加えて、金属／金属酸化物微粒子 17 の Au からなるコア 17a の表面に光が入射することにより局在表面プラズモンが励起され、電場増強効果が得られる。そして、この増強電場によりシェル 17b を構成する TiO_2 の伝導帯に電子が大量に励起され、多孔質光電極 13 を通って透明電極 12 に到達する。このように、多孔質光電極 13 に光が入射したとき、透明電極 12 には、光増感色素 18 の励起により発生した電子が到達することに加えて、金属／金属酸化物微粒子 17 のコア 17a の表面における局在表面プラズモンの励起によりシェル 17b を構成する TiO_2 の伝導帯に励起される電子も到達する。このため、高い光電変換効率を得ることができる。

10

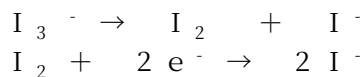
【0178】

一方、電子を失った光増感色素 18 は、電解質層 16 中の還元剤、例えば I^- から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層 16 中に酸化剤、例えば I_3^- (I_2 と I^- との結合体) を生成する。



【0179】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極 14 に到達し、上記の反応の逆反応によって対極 14 から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



20

【0180】

透明電極 12 から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電氣的仕事をした後、対極 14 に戻る。このようにして、光増感色素 18 にも電解質層 16 にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0181】

この第 3 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、次のような利点を得ることができる。すなわち、多孔質光電極 13 は、金属からなる球状のコア 17a とこのコア 17a の周りを取り囲む金属酸化物からなるシェル 17b とからなるコア／シェル構造を有する金属／金属酸化物微粒子 17 により構成されている。このため、この多孔質光電極 13 と対極 14 との間に電解質層 16 を充填した場合、電解質層 16 の電解質が金属／金属酸化物微粒子 17 の金属からなるコア 17a と接触することがなく、電解質による多孔質光電極 13 の溶解を防止することができる。従って、金属／金属酸化物微粒子 17 のコア 17a を構成する金属として表面プラズモン共鳴の効果が大きい金、銀、銅などを用いることができ、表面プラズモン共鳴の効果を十分に得ることができる。また、電解質層 16 の電解質としてヨウ素系の電解質を用いることができる。以上により、光電変換効率が高い色素増感光電変換素子を得ることができる。そして、この優れた色素増感光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器を実現することができる。

30

40

【0182】

<4. 第 4 の実施の形態>

[光電変換素子]

図 20 に示すように、第 4 の実施の形態による光電変換素子は、多孔質光電極 13 を構成する金属／金属酸化物微粒子 17 に光増感色素 18 が結合していないことを除いて、第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様な構成を有する。

【0183】

[光電変換素子の製造方法]

この光電変換素子の製造方法は、多孔質光電極 13 に光増感色素 18 を吸着させないこ

50

とを除いて、第 3 の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様である。

【0184】

〔光電変換素子の動作〕

次に、この光電変換素子の動作について説明する。

この光電変換素子は、光が入射すると、対極 14 を正極、透明電極 12 を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極 12 の材料として FTO を用い、多孔質光電極 13 を構成する金属／金属酸化物微粒子 17 のコア 17a の材料として Au、シェル 17b の材料として TiO_2 を用い、レドックス対として $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ の酸化還元種を用いることを想定している。ただし、これに限定されるものではない。

10

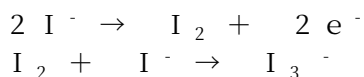
【0185】

透明基板 11 および透明電極 12 を透過し、多孔質光電極 13 を構成する金属／金属酸化物微粒子 17 の Au からなるコア 17a の表面に光が入射することにより局在表面プラズモンが励起され、電場増強効果が得られる。そして、この増強電場によりシェル 17b を構成する TiO_2 の伝導帯に電子が大量に励起され、多孔質光電極 13 を通って透明電極 12 に到達する。

【0186】

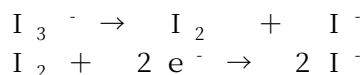
一方、電子を失った多孔質光電極 13 は、電解質層 16 中の還元剤、例えば I^- から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層 16 中に酸化剤、例えば I_3^- (I_2 と I^- との結合体) を生成する。

20



【0187】

こうして生成された酸化剤は拡散によって対極 14 に到達し、上記の反応の逆反応によって対極 14 から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



【0188】

透明電極 12 から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電気的工作をした後、対極 14 に戻る。このようにして、光増感色素 18 にも電解質層 16 にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

30

第 4 の実施の形態によれば、第 2 の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

【0189】

〈5. 第 5 の実施の形態〉

〔色素増感光電変換素子〕

この色素増感光電変換素子においては、多孔質光電極 3 に吸着させる光増感色素 18 として Z991 を用いる。この色素増感光電変換素子のその他のことは第 1 の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様である。図 21 に Z991 の構造式を示す。

【0190】

〔色素増感光電変換素子の製造方法〕

40

この色素増感光電変換素子の製造方法は、多孔質光電極 13 に吸着させる光増感色素 18 として Z991 を用いることを除いて、第 1 の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様である。

【0191】

〈実施例 24〉

添加剤として 4-MeO-Py を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0192】

〈実施例 25〉

添加剤として 25-Lu を用いて電解液を調製した。その他は実施例 1 と同様にして色

50

素増感光電変換素子を製造した。

【0193】

〈実施例26〉

添加剤として26-Luを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0194】

〈比較例32〉

添加剤としてTBPを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

【0195】

表5は、実施例24～26および比較例32の pK_a （水）、光電変換効率（Eff.）および内部抵抗（ R_s ）を示す。表5より、 $6.04 \leq pK_a \leq 7.3$ の添加剤を用いた実施例24～26のいずれも、4-tert-ブチルピリジンを用いた比較例32に比べて、光電変換効率（Eff.）は高く、内部抵抗（ R_s ）は低いことが分かる。

【0196】

【表5】

	添加剤	pK_a (水)	Eff [%]	R_s [Ω]
実施例24	4-MeO-Py	6.62	9.2	26.1
実施例25	25-Lu	6.47	9.2	27.1
実施例26	26-Lu	6.77	9.4	24.8
比較例32	TBP	5.99	8.6	34.2

【0197】

この第5の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

【0198】

以上、この発明の実施の形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

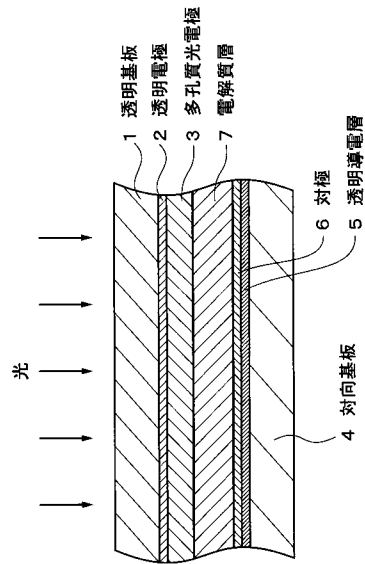
例えば、上述の実施の形態および実施例において挙げた数値、構造、構成、形状、材料などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、構成、形状、材料などを用いてもよい。

【符号の説明】

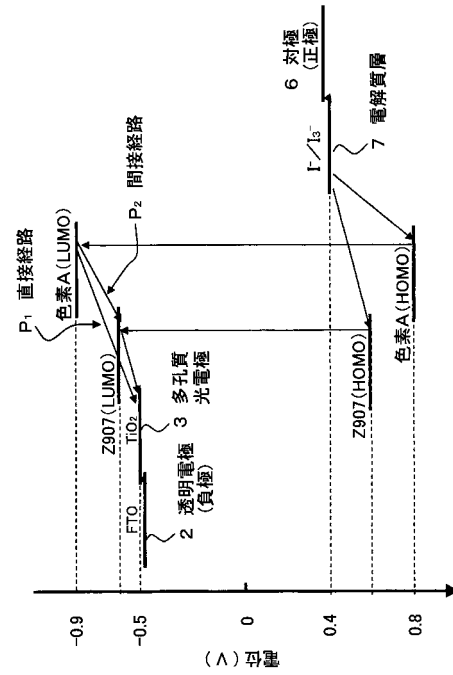
【0199】

1…透明基板、2…透明電極、3…多孔質光電極、4…対極基板、5…透明導電層、6…対極、7…電解質層、11…透明基板、12…透明電極、13…多孔質光電極、14…対極、15…封止材、16…電解質層、17…金属／金属酸化物微粒子、17a…コア、17b…シェル、18…光増感色素

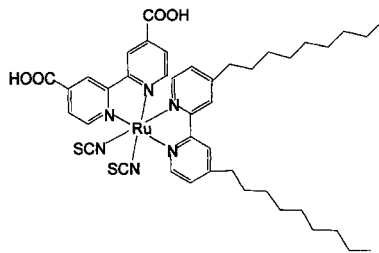
【図 1】



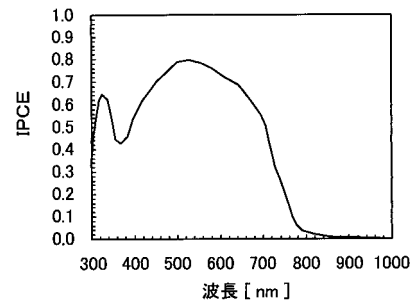
【図 2】



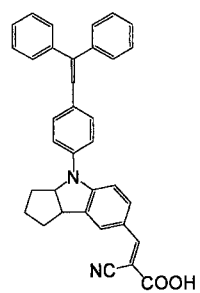
【図 3】



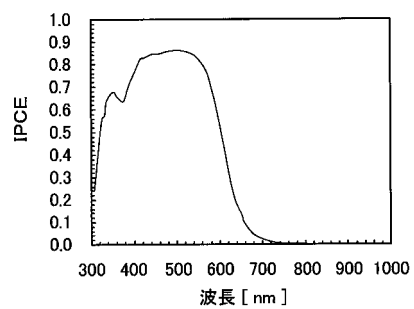
【図 4】



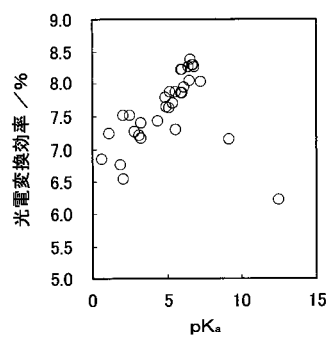
【図 5】



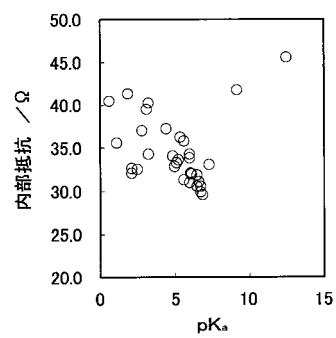
【図 6】



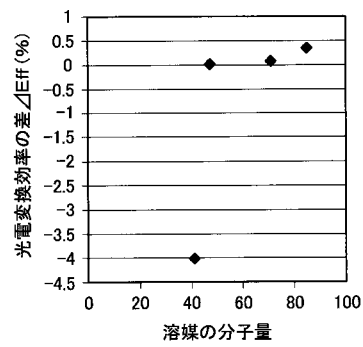
【図 7】



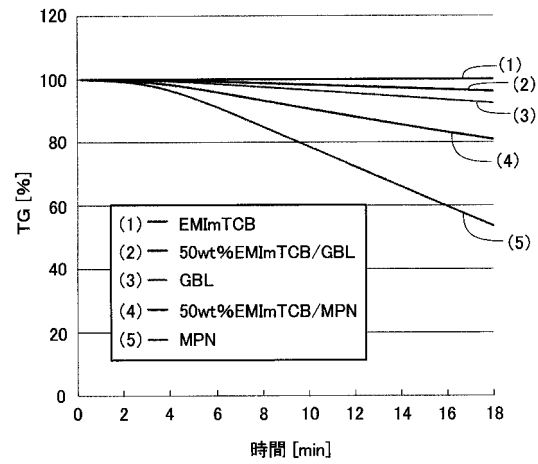
【図 8】



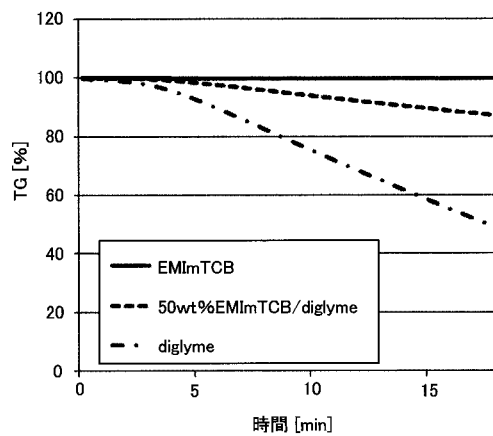
【図 9】



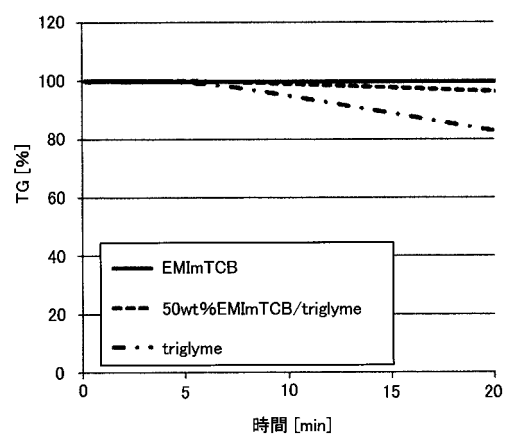
【図 10】



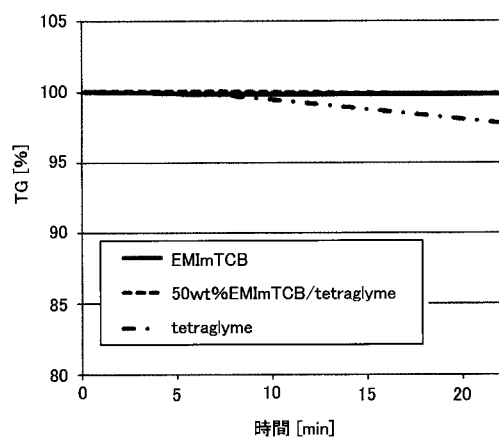
【図 11】



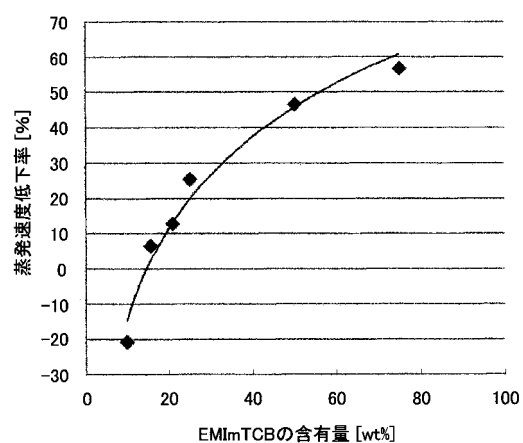
【図 12】



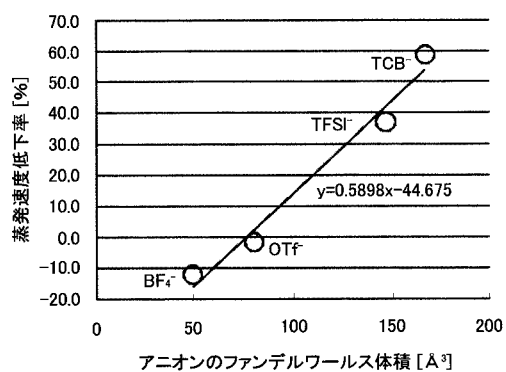
【図 1 3】



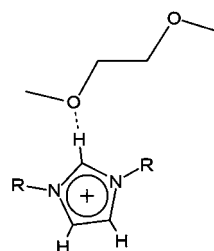
【図 1 4】



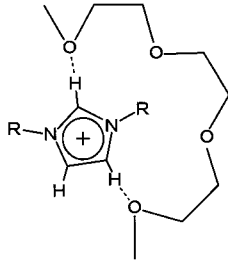
【図 1 5】



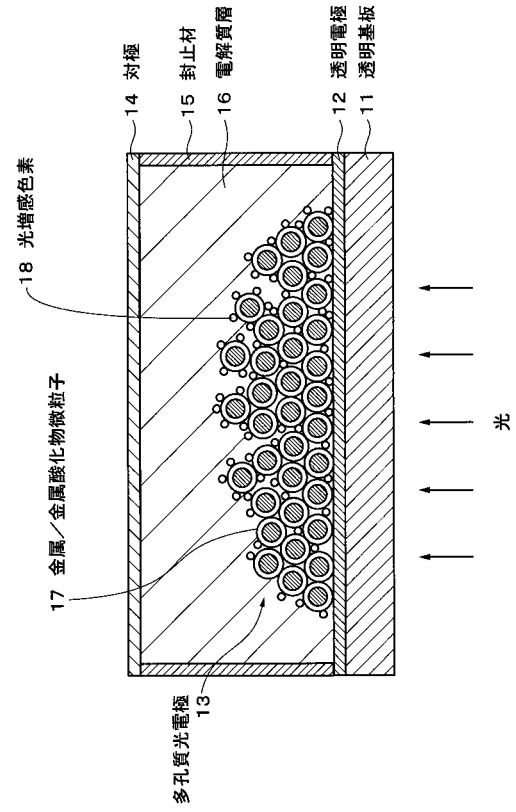
【図 1 6】



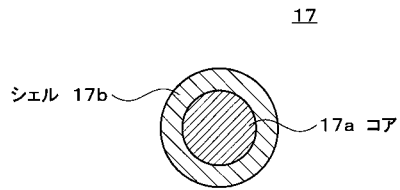
【図 17】



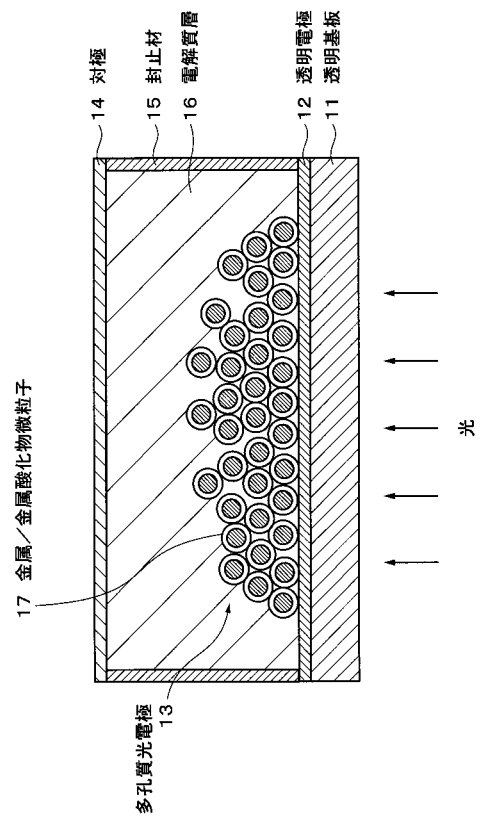
【図 18】



【図 19】



【図 20】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F151 AA14

5H032 BB06 BB10 CC17 EE04 EE06 EE11 EE16 HH00