

(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2009-272296

(P2009-272296A)

(43) 公開日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(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 4H056
HO 1 L	31/04	(2006.01)	HO 1 L 31/04 Z 5F051
CO 9 B	23/00	(2006.01)	CO 9 B 23/00 J 5H032
CO 9 B	57/00	(2006.01)	CO 9 B 23/00 M
			CO 9 B 57/00 S

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 83 頁)

(21) 出願番号 特願2009-91923 (P2009-91923)
 (22) 出願日 平成21年4月6日(2009.4.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-99453 (P2008-99453)
 (32) 優先日 平成20年4月7日(2008.4.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 303000372
 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 三輪 英也
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
 (72) 発明者 川▲崎▼ 秀和
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び太陽電池

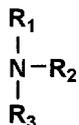
(57) 【要約】

【課題】新規で、光電変換効率が高く、高耐久性の増感色素を用いた新規の色素増感型光電変換素子及びそれを用いた太陽電池を提供する。

【解決手段】対向する一对の対向電極間に少なくとも増感色素を担持してなる半導体が設けられている色素増感型の光電変換素子であり、前記増感色素が少なくとも下記一般式(1)の構造を有する化合物を含有する。

【化1】

一般式(1)



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

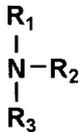
【請求項 1】

対向する一对の対向電極間に、少なくとも増感色素を担持してなる半導体が設けられている色素増感型の光電変換素子において、

前記増感色素が、少なくとも下記一般式(1)の構造を有する化合物を含有するものであることを特徴とする光電変換素子。

【化 1】

一般式(1)



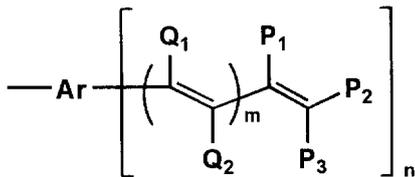
10

〔式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも2つは、下記一般式(2)で表わされる。〕

20

【化 2】

一般式(2)



30

〔式中、 Ar は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基を表わす。 n は1以上5以下の整数、 m は0または1の整数を示す。 Q_1 及び Q_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、置換されてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基、アリーレン基、複素環基を表す。また、 P_1 、 P_2 及び P_3 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、または置換されてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基、アリール基、複素環基を表す。また、 P_1 、 P_2 及び P_3 のうち少なくとも一つは酸性基を有する有機残基で置換された芳香族炭化水素基または複素環基を表す。さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 P_1 、 P_2 、 P_3 、 Q_1 、および Q_2 は互いに直接あるいは他の結合原子を介して環状構造を形成してもよい。炭素-炭素二重結合はシス体、トランス体のいずれであってもよい〕

40

【請求項 2】

前記一般式(2)において、 Ar がフェニレン基であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記一般式(2)において、 m が0であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

50

【請求項 4】

前記一般式(2)において、 n が2であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

前記一般式(2)において、 P_1 が水素、 P_2 及び P_3 の少なくとも一方が酸性基を有する有機残基で置換された芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記酸性基を有する有機残基が、カルボン酸基およびシアノ基で置換されたエチレン基であることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。

10

【請求項 7】

前記一般式(1)で表される化合物を構成する R_1 、 R_2 がそれぞれ一般式(2)で表わされるものであって、 A_r がアリーレン基、 m が0、 n が2、 P_1 が水素、 P_2 または P_3 が酸性基を有する有機残基で置換されたフェニル基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

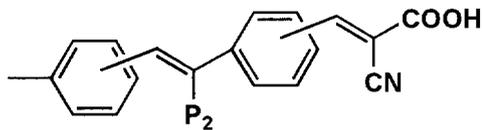
【請求項 8】

前記一般式(2)が下記一般式(3)で表わされるものであって、 P_2 が水素または置換基を有してもよいフェニル基であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【化 3】

20

一般式(3)



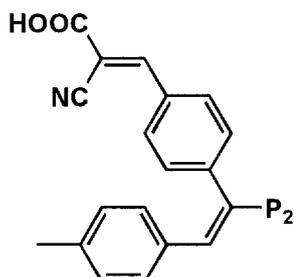
30

【請求項 9】

前記一般式(2)が下記一般式(4)で表わされるものであって、 P_2 が水素または置換基を有してもよいフェニル基であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【化 4】

一般式(4)



40

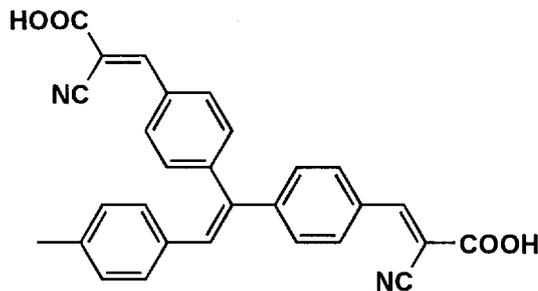
【請求項 10】

前記一般式(2)が下記一般式(5)で表わされるものであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

50

【化 5】

一般式(5)



10

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を有することを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、光電変換素子に関し、特に、色素増感型の光電変換素子及び当該光電変換素子を用いた太陽電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、無限で有害物質を発生しない太陽光の利用が精力的に検討されている。このクリーンエネルギー源である太陽光利用として現在実用化されているものは、住宅用の単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びテルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の無機系太陽電池が挙げられる。

30

【0 0 0 3】

しかしながら、これらの無機系太陽電池の欠点としては、例えば、シリコン系では非常に純度の高いものが要求され、当然精製の工程は複雑でプロセス数が多く、製造コストが高いことが挙げられる。

【0 0 0 4】

その一方で、有機材料を使う太陽電池も多く提案されている。有機太陽電池としては、p型有機半導体と仕事関数の小さい金属を接合させるショットキー型光電変換素子、p型有機半導体とn型無機半導体、あるいはp型有機半導体と電子受容性有機化合物を接合させるヘテロ接合型光電変換素子等があり、利用される有機半導体はクロロフィル、ペリレン等の合成色素や顔料、ポリアセチレン等の導電性高分子材料、またはそれらの複合材料等である。これらを真空蒸着法、キャスト法またはディッピング法等により薄膜化し、電池材料が構成されている。有機材料は低コスト、大面積化が容易等の長所もあるが、変換効率は1%以下と低いものが多く、また耐久性も悪いという問題もあった。

40

【0 0 0 5】

こうした状況の中で、良好な特性を示す太陽電池がスイスのグレッツェル博士らによって報告された(例えば、非特許文献1参照)。提案された電池は色素増感型太陽電池であり、ルテニウム錯体で分光増感された酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の利点は酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度まで精製する必要がないこと、従って安価で、更に利用できる光は広い可視光領域にまで亘っており、可視光成分の多い太陽光を有効に電気へ変換できることである。

50

【0006】

反面、資源的制約があるルテニウム錯体が使われているため、この太陽電池が実用化された場合に、ルテニウム錯体の供給が危ぶまれている。また、このルテニウム錯体は高価であることと、経時での安定性に問題があり、安価で安定な有機色素へ変更することが出来ればこの問題は解決できる。

【0007】

電子供与能を有する電子共役系及び電子吸引力を有する酸性吸着基を併せ持つ色素分子が光電変換効率の高い素子を与えることが知られている。電子供与性の電子系としてはトリアリールアミン誘導体が広く用いられている（例えば、特許文献1～4参照）。しかし、これらの色素の溶液吸収ピークは500nm以下であり、可視光線の長波側の吸収が弱いという問題が残っている。色素の光吸収領域の長波化を行えばより有効に太陽光エネルギーを利用できる光電変換素子を与えることができる。光吸収領域の長波化手段の一つとして、J凝集体形成による吸収の長波化をあげることができる（例えば、特許文献5参照）。

10

【0008】

しかしながら、耐久性は満足できるレベルになく、更なる改善が必要であることが解った。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

20

【特許文献1】特開2005-123033号公報

【特許文献2】特開2006-079898号公報

【特許文献3】特開2006-134649号公報

【特許文献4】特開2006-156212号公報

【特許文献5】特開2005-019253号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Nature, 353, 737 (1991), B. O'Regan, M. Gratzel

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、色素増感型光電変換素子に用いられる、新規で、光電変換効率が高く、高耐久性の増感色素からなる光電変換素子及びそれを用いた太陽電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は上記課題が以下に記載のいずれかの構成により解消されることを見出した。

【0013】

40

請求項1に記載の発明は、

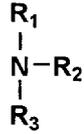
『対向する一对の対向電極間に、少なくとも増感色素を担持してなる半導体が設けられている色素増感型の光電変換素子において、

前記増感色素が、少なくとも下記一般式(1)の構造を有する化合物を含有するものであることを特徴とする光電変換素子。

【0014】

【化 1】

一般式(1)



10

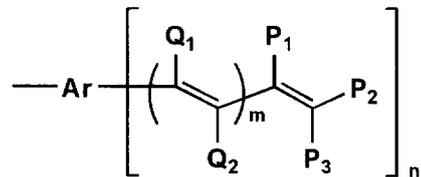
【0015】

〔式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも2つは、下記一般式(2)で表わされる。〕

【0016】

【化 2】

一般式(2)



20

【0017】

〔式中、 Ar は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基を表わす。 n は1以上5以下の整数、 m は0または1の整数を示す。 Q_1 及び Q_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、置換されてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基、アリーレン基、複素環基を表す。また、 P_1 、 P_2 及び P_3 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、または置換されてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基、アリール基、複素環基を表す。また、 P_1 、 P_2 及び P_3 のうち少なくとも一つは酸性基を有する有機残基で置換された芳香族炭化水素基または複素環基を表す。さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 P_1 、 P_2 、 P_3 、 Q_1 、および Q_2 は互いに直接あるいは他の結合原子を介して環状構造を形成してもよい。炭素-炭素二重結合はシス体、トランス体のいずれであってもよい。〕』というものである。

30

【0018】

請求項2に記載の発明は、

『前記一般式(2)において、 Ar がフェニレン基であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。』というものである。

40

【0019】

請求項3に記載の発明は、

『前記一般式(2)において、 m が0であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。』というものである。

【0020】

請求項4に記載の発明は、

『前記一般式(2)において、 n が2であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1

50

項に記載の光電変換素子。』というものである。

【0021】

請求項5に記載の発明は、

『前記一般式(2)において、 P_1 が水素、 P_2 及び P_3 の少なくとも一方が酸性基を有する有機残基で置換された芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の光電変換素子。』というものである。

【0022】

請求項6に記載の発明は、

『前記酸性基を有する有機残基が、カルボン酸基およびシアノ基で置換されたエチレン基であることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。』というものである。

10

【0023】

請求項7に記載の発明は、

『前記一般式(1)で表される化合物を構成する R_1 、 R_2 がそれぞれ一般式(2)で表わされるものであって、 A_r がアリーレン基、 m が0、 n が2、 P_1 が水素、 P_2 または P_3 が酸性基を有する有機残基で置換されたフェニル基であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の光電変換素子。』というものである。

【0024】

請求項8に記載の発明は、

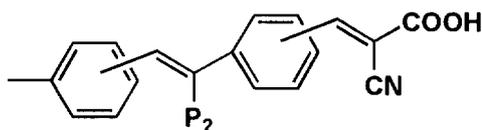
『前記一般式(2)が下記一般式(3)で表わされるものであって、 P_2 が水素または置換基を有してもよいフェニル基であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の光電変換素子。』

20

【0025】

【化3】

一般式(3)



30

【0026】

』というものである。

【0027】

請求項9に記載の発明は、

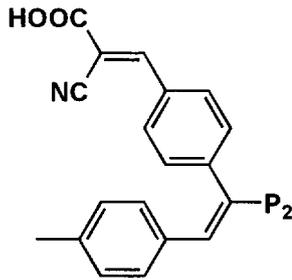
『前記一般式(2)が下記一般式(4)で表わされるものであって、 P_2 が水素または置換基を有してもよいフェニル基であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の光電変換素子。』

40

【0028】

【化 4】

一般式(4)



10

【0029】

』というものである。

【0030】

請求項10に記載の発明は、

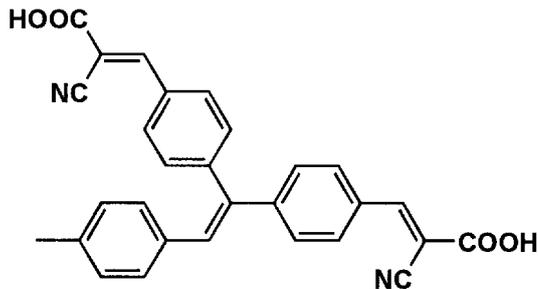
『前記一般式(2)が下記一般式(5)で表わされるものであることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の光電変換素子。』

20

【0031】

【化5】

一般式(5)



30

【0032】

』というものである。

【0033】

請求項11に記載の発明は、

『請求項1~10のいずれか1項に記載の光電変換素子を有することを特徴とする太陽電池。』というものである。

40

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、一般式(1)で表される化合物を増感色素として用いることにより、光電変換効率が高く、高耐久性に優れた色素増感型の光電変換素子及び当該光電変換素子を備えた太陽電池を提供することを可能にした。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明に用いられる光電変換素子の一例を示す構成断面図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 3 6 】

最初に、本発明に係る光電変換素子について図 1 に基いて説明する。

【 0 0 3 7 】

図 1 は、本発明に係る光電変換素子の一例を示す構成断面図である。

【 0 0 3 8 】

図 1 に示すように、基板 1、1'、透明導電膜 2、7、酸化物半導体 3、増感色素 4、電荷輸送層 5、対極 6、隔壁 9 等から構成されている。ここで、本発明でいう対向電極とは、対向した一对の導電性電極組を意味するものであって、図 1 においては透明導電膜 2 と対極 6 の組である。

【 0 0 3 9 】

光を吸収して電荷を発生する電極である光電極として、透明導電膜 2 を付けた基板 1 (導電性支持体ともいう。) 上に、半導体粒子を焼結して形成した空孔を有する半導体を有し、その空孔表面に増感色素 4 を吸着させたものが用いられる。前記透明導電膜 2 が、本発明でいう対向電極の一方の電極である。

【 0 0 4 0 】

対極 6 は、透明導電膜 7 の上に白金 (Pt) 8 を蒸着したものが用いられ、両極間には電荷輸送物質が充填されて電荷輸送層 (電荷移動層) 5 を形成している。前述した様に、本発明でいう対向電極は、図 1 中で、透明導電膜 2 と、白金 (Pt) 8 を蒸着した透明導電膜 7 で構成される対極 6 の組である。

【 0 0 4 1 】

本発明に係る光電変換素子は、たとえば、上記図 1 に示す構成の光電変換素子に前述の一般式 (1) で表される新規の増感色素を用いることにより実現することが可能である。

【 0 0 4 2 】

増感色素を用いた光電変換素子は、発電時に増感色素が光酸化反応を繰り返すことにより電流を発生させるものであり、光酸化反応を繰り返してもみだりに劣化することのない光安定性に優れた高耐久性の増感色素が求められていた。

【 0 0 4 3 】

本発明者は、光電変換効率が高いとされるトリフェニルアミン等のトリアリールアミンを増感色素の母核にするとともに、光励起された電子が電極へ効率よく移動できる様にするため、増感色素構造上に酸性基を付加することを考えた。すなわち、酸性基の存在により増感色素が酸化チタン等の電極を構成する化合物に吸着可能な構造にすることを考えたのである。この様な考えに基づき、本発明者は、前述した一般式 (1) の構造を有する化合物を含有する光電変換素子を見出すことにより、上記課題が解消されることを見出したのである。

【 0 0 4 4 】

さらに、本発明者は、光酸化反応を繰り返し行ってもみだりに劣化することのない十分な耐久性を付与するには増感色素にオゾン安定性と光安定性を向上させることがよいと考え、前述の一般式 (1) で表される化合物を構成するスチリルユニットに対してエチレン構造を導入するとともに、アリール基や複素環基等の官能基を導入することを試みた。

【 0 0 4 5 】

前記一般式 (1) で表される化合物中のスチリルユニットに対してアリール基や複素環基等を導入することにより、オゾン安定性と光安定性が向上するようになった理由は定かではないが、以下の様に考えられる。すなわち、通電劣化により最も酸化劣化し易いとされるエチレン部にアリール基や複素環基等のバルキーな (かさ高い) 置換基が存在することにより劣化反応物からの攻撃が防御されて酸化による劣化を抑えることができるようになったためと推定される。

【 0 0 4 6 】

この様な構成により、本発明では、高い光電変換効率を有するとともに、耐久性に優れた新規の増感色素を含有してなる光電変換素子を実現することを可能にしたのである。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

さらに、前記一般式(1)で表される化合物と電極を構成する酸化物の間では以下の様な状態が形成されるものと考えられる。たとえば、前記一般式(1)で表される化合物がトリアリールアミンの場合、トリアリールアミン分子中の窒素原子に結合する3つのアリール基のうち2つのアリール基末端と電極を構成する酸化物との間に強固な吸着が形成されるものと考えられる。一方、残りのアリール基は構造的に酸化物の外側にくる様に配置され、酸化物表面はトリアリールアミン分子で覆われた状態になるものと考えられる。この様な状態が形成されることにより、電荷移動層と電極を構成する酸化物との接触が回避される様になり、その結果、電子の逆方向への移動が抑止されるものと考えられる。

【0048】

以下、本発明に係る光電変換素子に使用される前記一般式(1)で表される化合物(以下、本発明に用いられる増感色素ともいう。)について詳細に説明する。

10

【0049】

前記一般式(1)で表される化合物は、前述した構造を有するものである。前記一般式(1)で表される化合物中の R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基を表すもので、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも2つは、前記一般式(2)で表わされるものである。これら、すなわち、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに連結して環状構造を形成するものであってもよい。

【0050】

また、前述した一般式(2)で表される基は、 A_r 、 Q_1 、 Q_2 、 P_1 、 P_2 、 P_3 で表される部位を有するものである。このうち、 A_r で示される部位は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基を表すものである。また、 Q_1 及び Q_2 で示される部位はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、置換されてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基、アリーレン基、複素環基を表すものである。

20

【0051】

また、 P_1 、 P_2 及び P_3 で示される部位は、 Q_1 及び Q_2 で示される部位と同様、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、置換されてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基、アリーレン基、複素環基を表すものである。

【0052】

ここで、 P_1 、 P_2 及び P_3 がアルキル基、アリーレン基、複素環基の場合には、置換基を有してもよく、このうち少なくとも1つは酸性基を有する有機残基で置換された芳香族炭化水素基または複素環基を表す。これらのアルキル基、アリーレン基、複素環基が置換基を有する場合、置換基としては、たとえば、以下のものが挙げられる。すなわち、

30

- (1) ハロゲン基；例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等
- (2) 各々置換もしくは未置換のアルキル基；例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、ドデシル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基等
- (3) アルコキシ基；例えば、メトキシ基等
- (4) アリーレン基；例えば、フェニル基、トリル基等
- (5) アルケニル基；例えば、アリーレン基等
- (6) アミノ基；例えば、ジメチルアミノ基
- (7) 複素環基；例えば、モルホニル基、フラニル基等。

40

【0053】

また、酸性基としてはカルボキシル基、ホスホニル基、スルホニル基等が挙げられ、有機残基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロ環基等あるいはそれらの組合せが挙げられる。酸性基を有する有機残基の好ましい形態としては、例えば、-アルキレン-COOH、-アリーレン-COOH、-アルキレン-PO(OH)₂、-CH=C(CN)COOH、-複素環-アルキレン-COOH、-CH=複素環-アルキレン-COOH等がある。

【0054】

50

この中でも、電子吸引基とカルボキシル基が隣接して、増感色素と電極の吸着部付近で電子が局在化し易くなる様な構造のものが好ましく、電子吸引基としてはシアノ基が好ましく、例えば、 $-CH=C(CN)COOH$ が挙げられる。

【0055】

また、一般式(1)で表される化合物を構成する R_1 、 R_2 、 R_3 と一般式(2)で表される基を構成する Q_1 、 Q_2 、 P_1 、 P_2 、 P_3 で表される部位は互いに直接あるいは他の結合原子を介して環状構造を形成してもよいものである。

【0056】

一般式(1)で表される化合物に含有される芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ヘナンスリル基等がある。また、複素環基としては、例えば、チエニル基、フリル基、インドリル基等がある。

10

【0057】

また、一般式(1)で表される化合物を構成する一般式(2)で表される基は、構造中の n が1以上5以下のものであるが2のものが好ましい。また、一般式(2)で表される基の構造中の m は0または1のものであるが0のものが好ましい。そして、特に好ましくは n が2で m が0のものである。

【0058】

n が2で m が0を満たす一般式(1)で表される化合物の具体的な一例としては、たとえば、トリアリールアミンが代表的なものとして挙げられる。トリアリールアミンの場合、トリアリールアミン分子中の窒素原子Nを中心に2つのアリールの末端側で強固に酸化チタン等の半導体を構成する化合物に吸着し、一方、残りの1つのアリールは酸化チタンから外側に配置されることで、酸化チタン表面を密に色素が覆い、電荷移動層と酸化チタンとの接触を抑止し、逆電子移動を抑止することで、良好な光電変換特性が得られるため好ましいと推測される。

20

【0059】

また、一般式(1)で表される化合物は、化合物全体で一つの共役系を形成することが可能な構造であると、吸収波長の長波化を図れるとともに耐活性ガス性の向上を実現できるものと考えられ、より好ましいものになる。

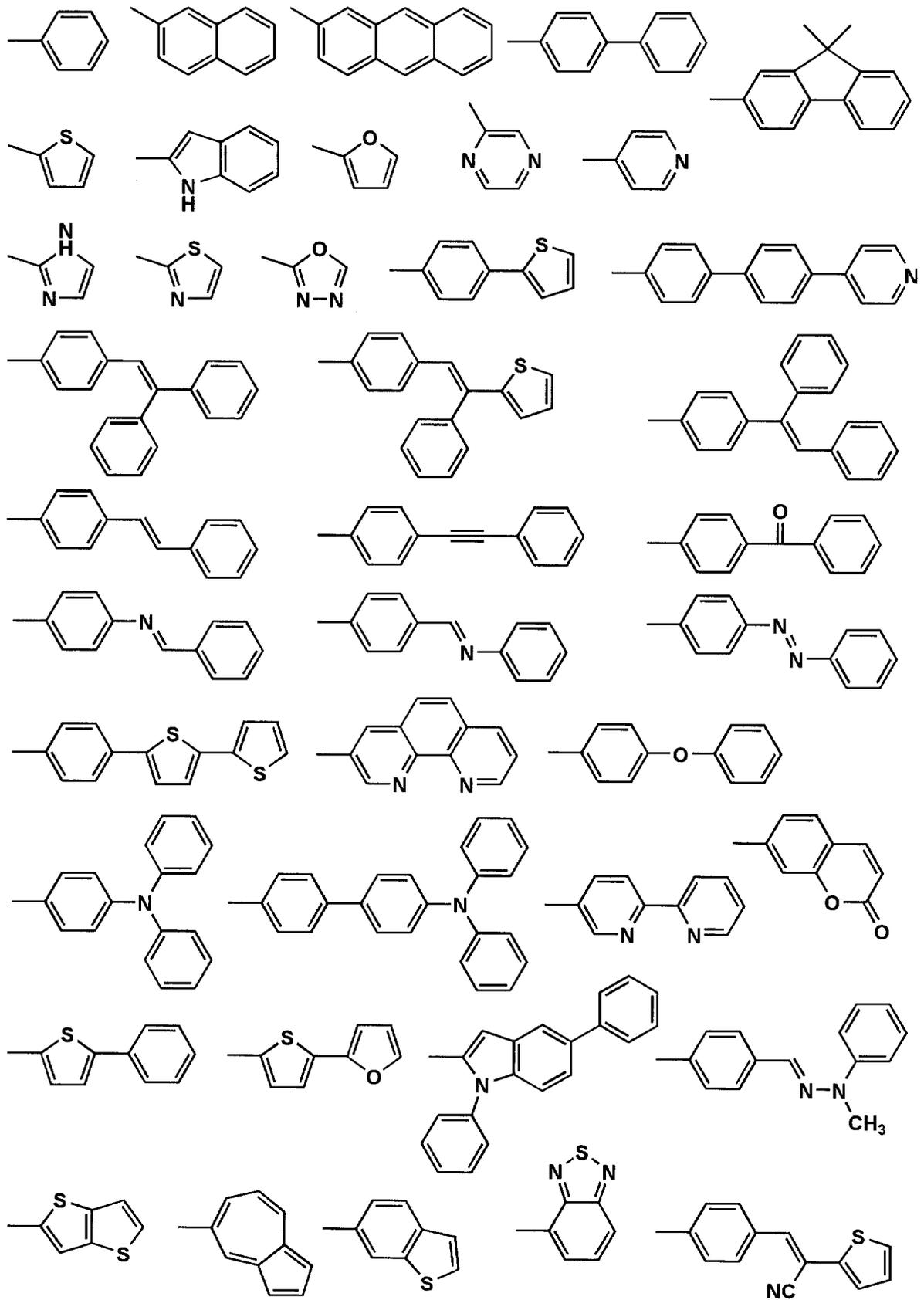
【0060】

以下に、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 P_1 、 P_2 、 P_3 、 Q_1 、 Q_2 で表される基の具体例を示す。なお、 P_1 、 P_2 、 P_3 のうち少なくとも1つは酸性基を有する有機残基で置換された芳香族炭化水素基または複素環基であるが、下記では、酸性基を有する有機残基は省略して示した。

30

【0061】

【化6】



10

20

30

40

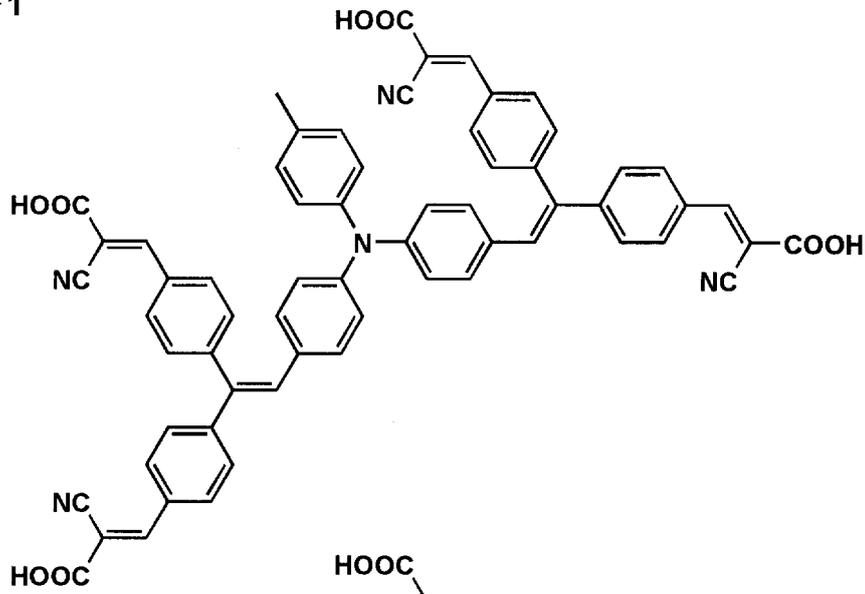
【0062】

次に、本発明で増感色素として使用可能な一般式(1)で表される化合物の具体例を下記に示すが、本発明で使用可能な一般式(1)で表される化合物はこれらに限定されるも

50

のではない。
【 0 0 6 3 】
【 化 7 】

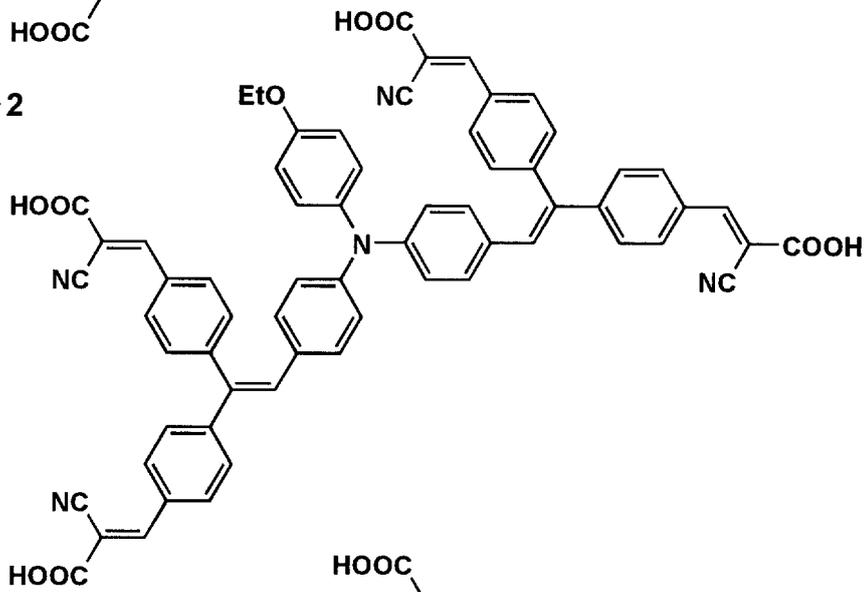
A-1



10

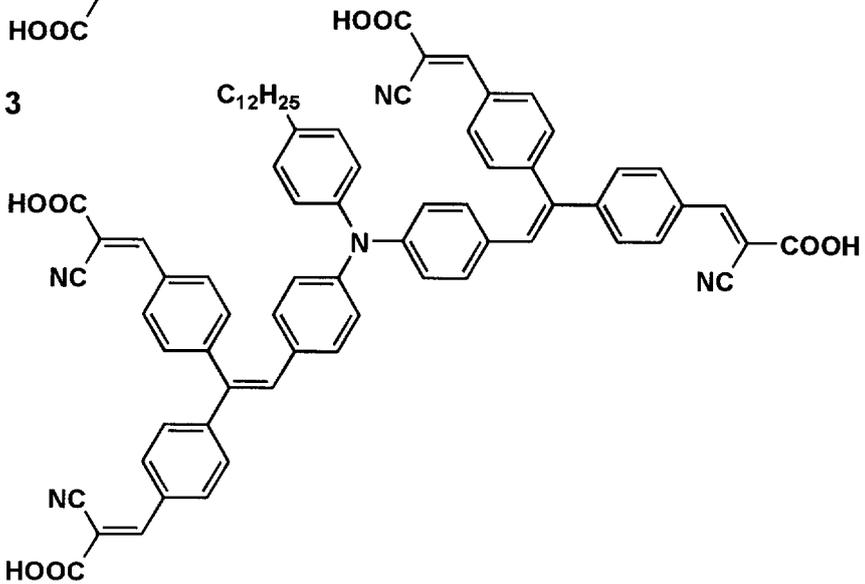
20

A-2



30

A-3



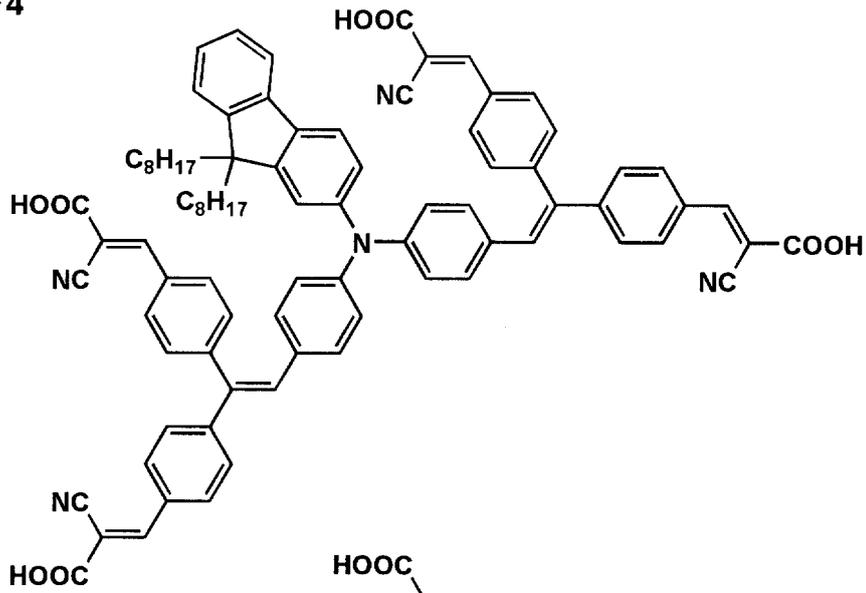
40

50

【 0 0 6 4 】

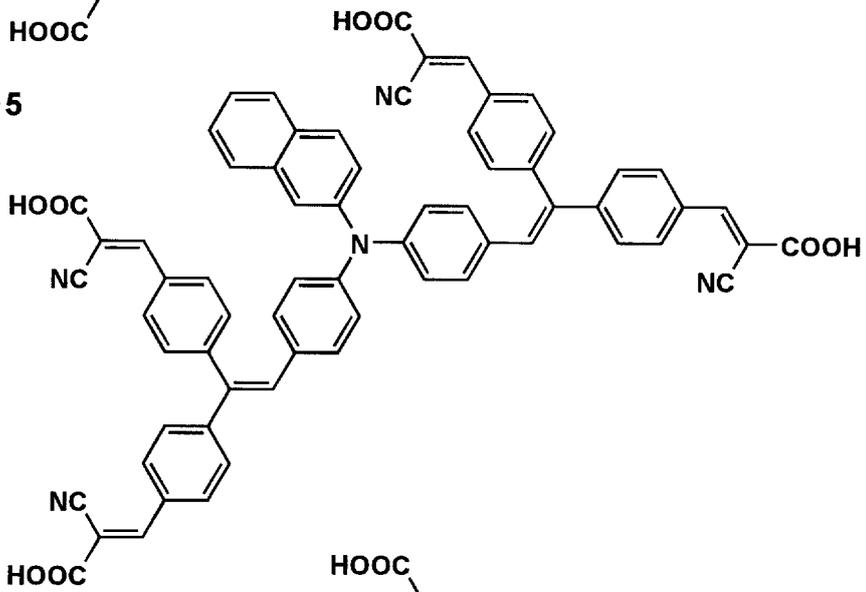
【化 8】

A-4



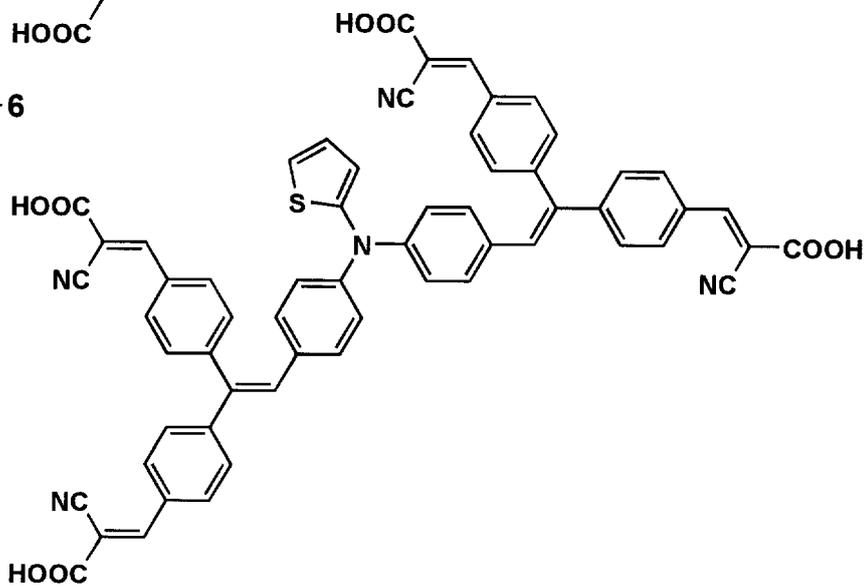
10

A-5



20

A-6



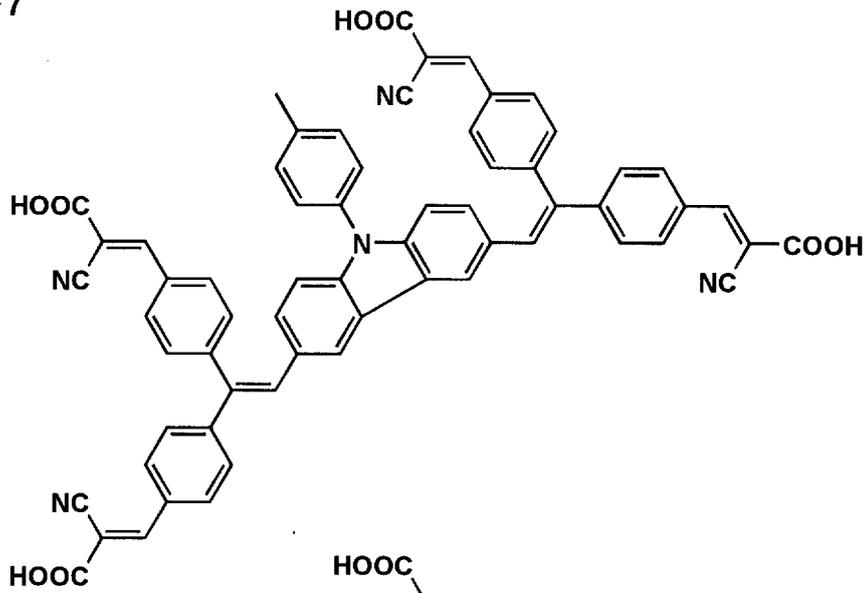
30

40

【 0 0 6 5 】

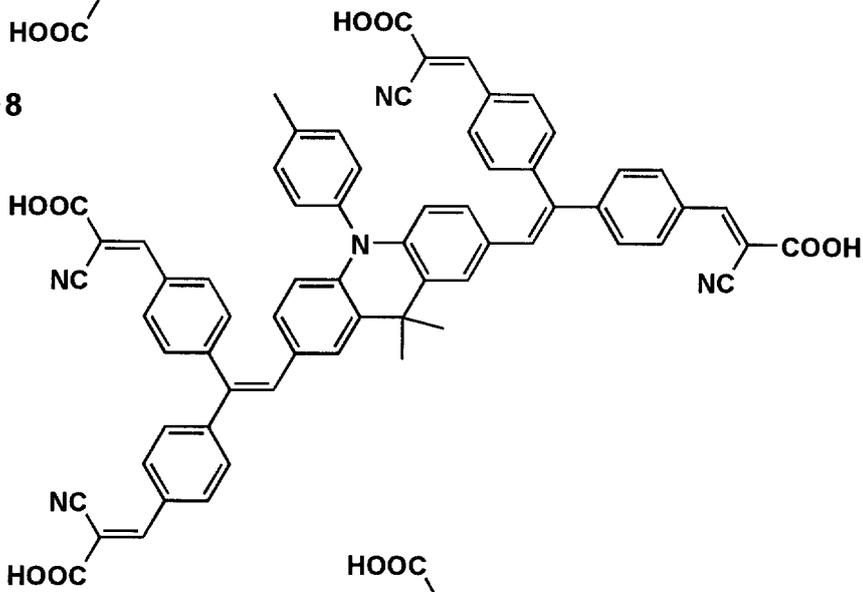
【化 9】

A-7



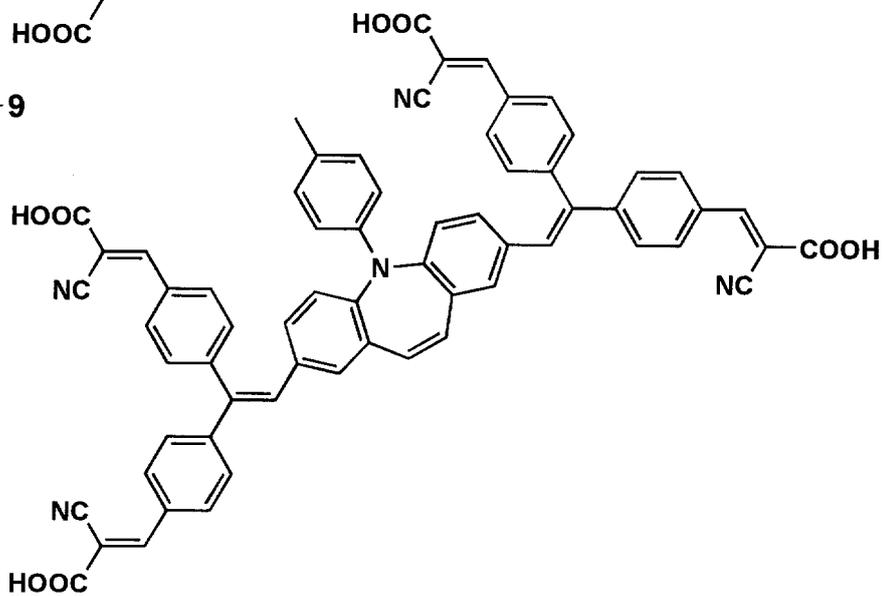
10

A-8



20

A-9

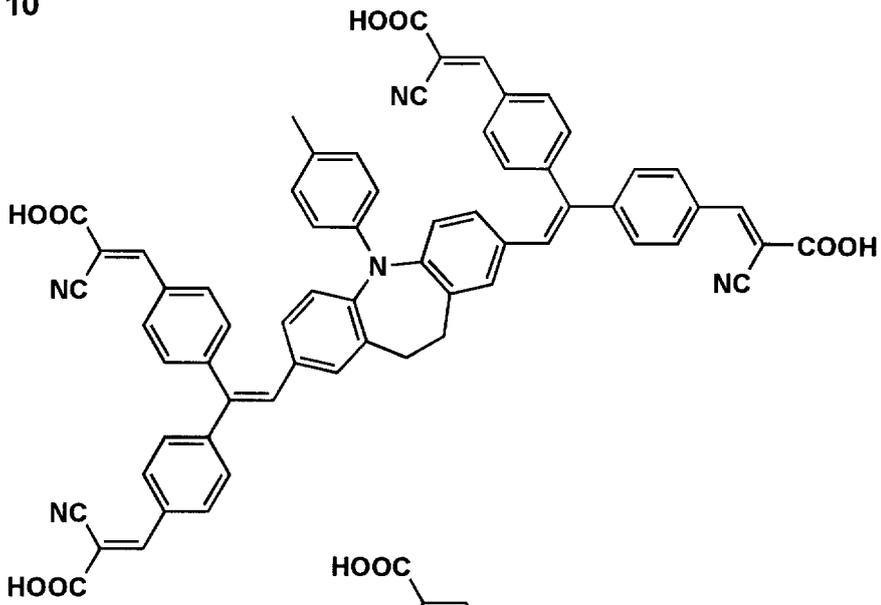


40

【 0 0 6 6 】

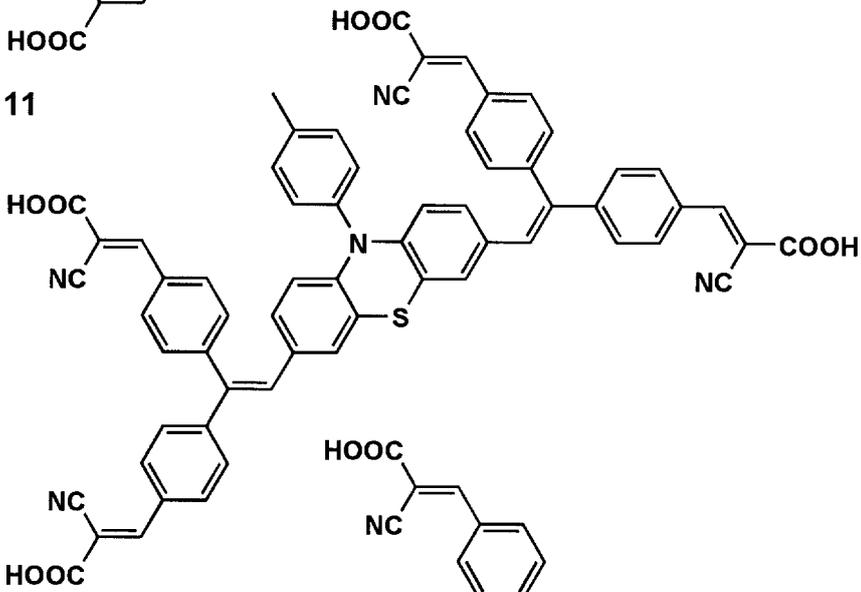
【化 1 0】

A-10



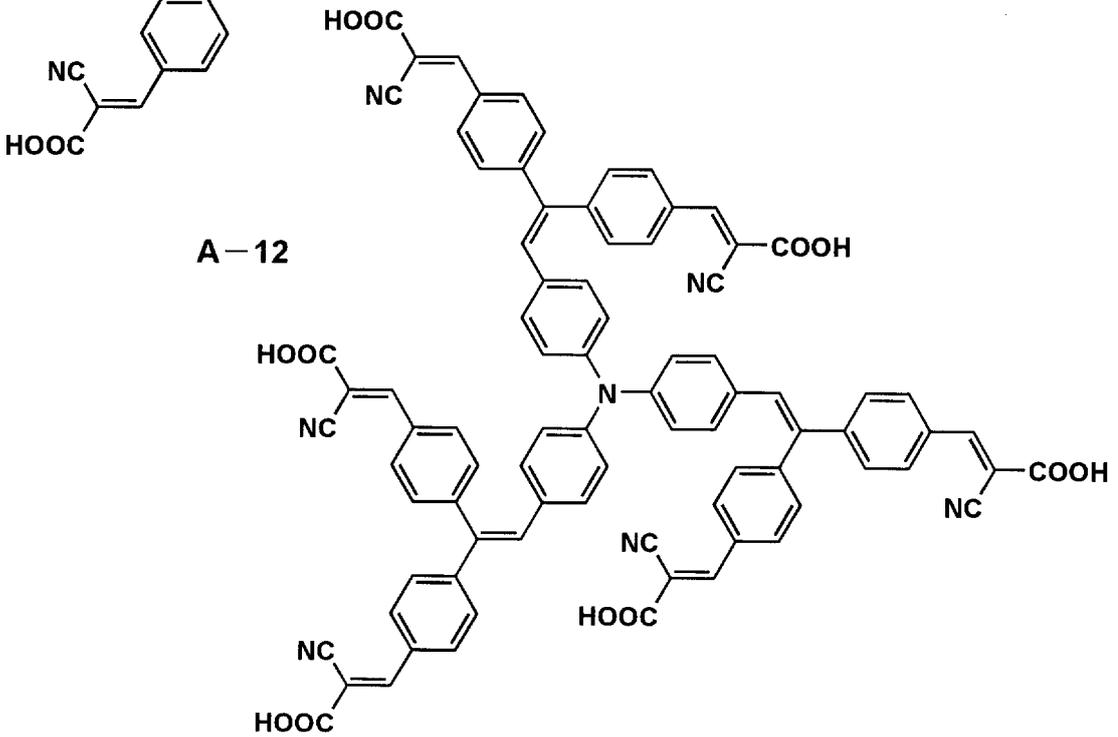
10

A-11



20

A-12



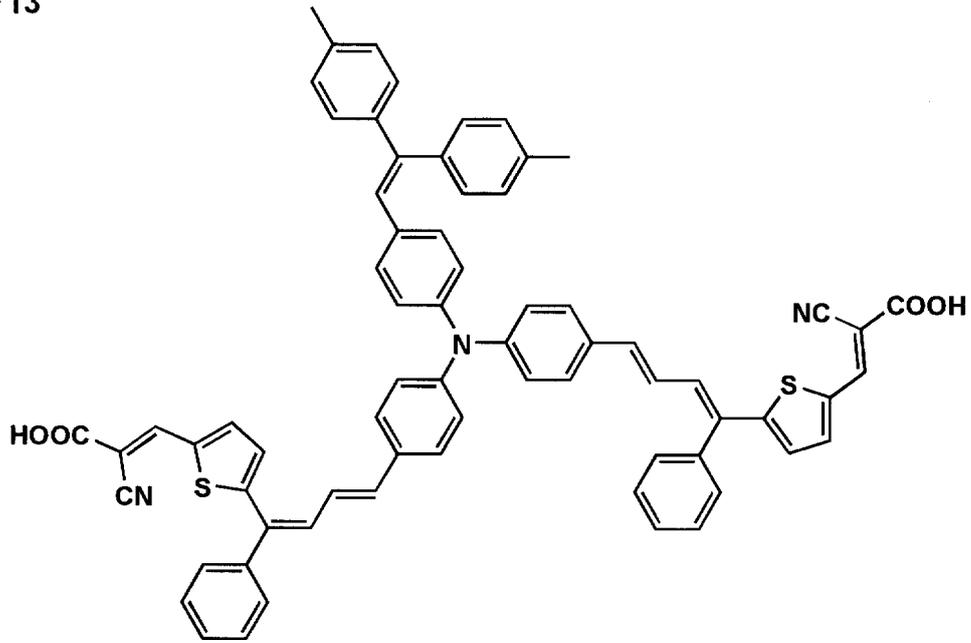
30

40

【 0 0 6 7 】

【化 1 1】

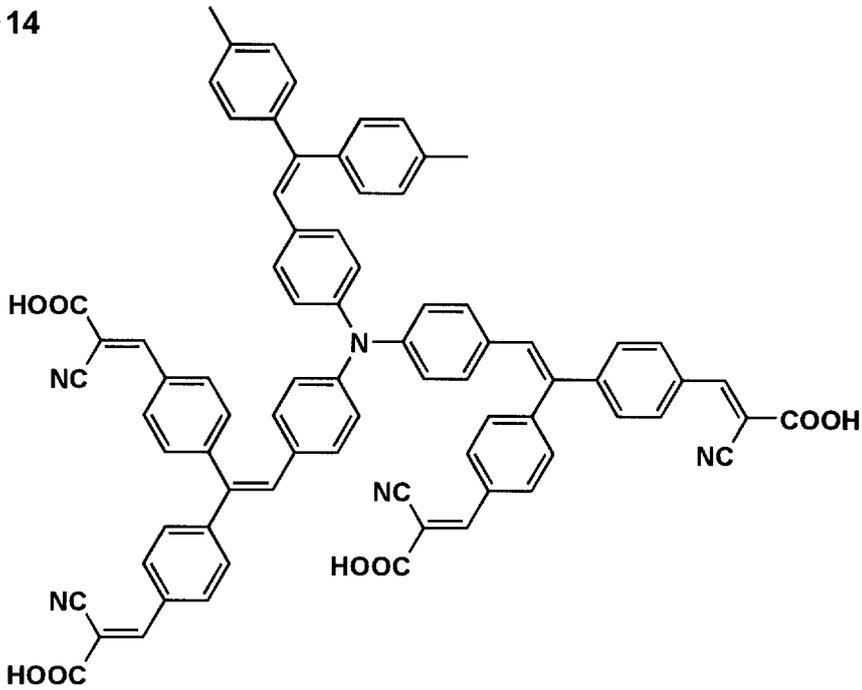
A-13



10

20

A-14



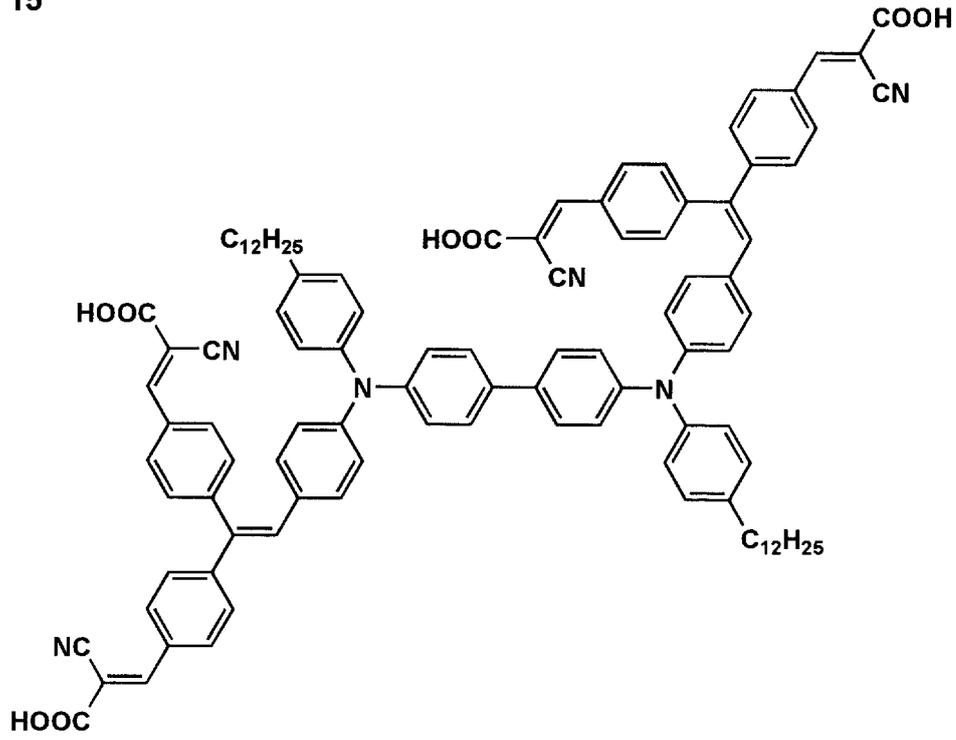
30

40

【 0 0 6 8 】

【化 1 2】

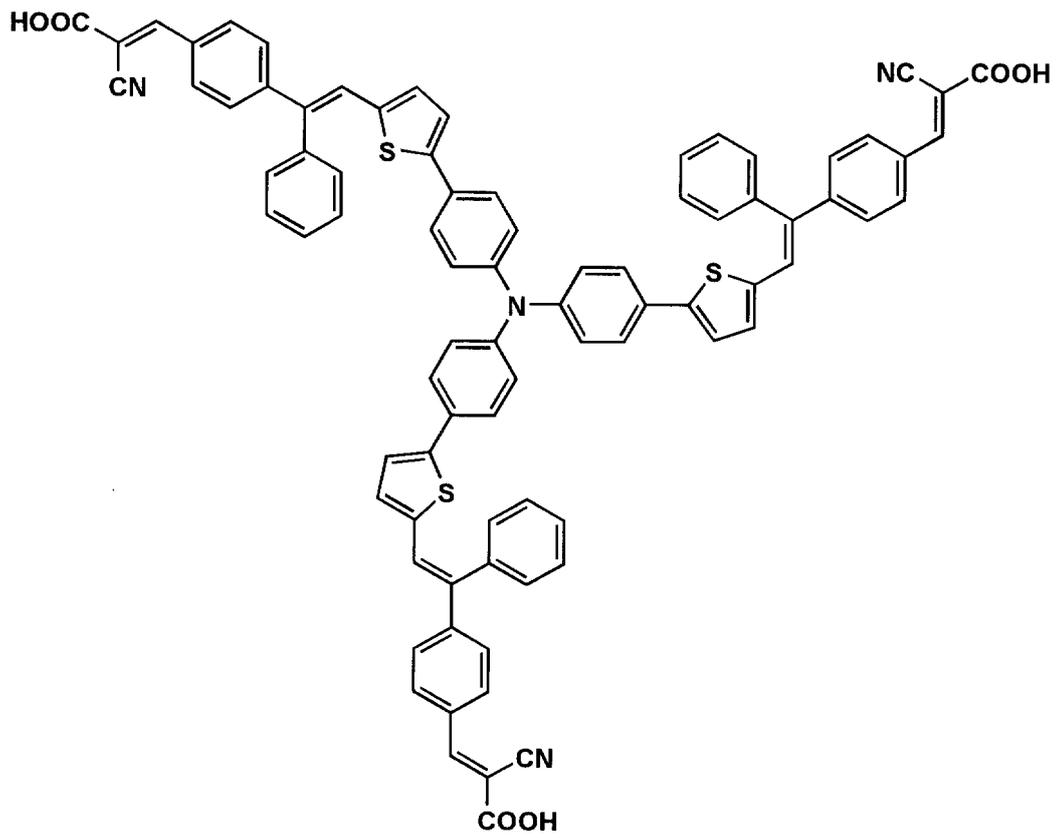
A-15



10

20

A-16



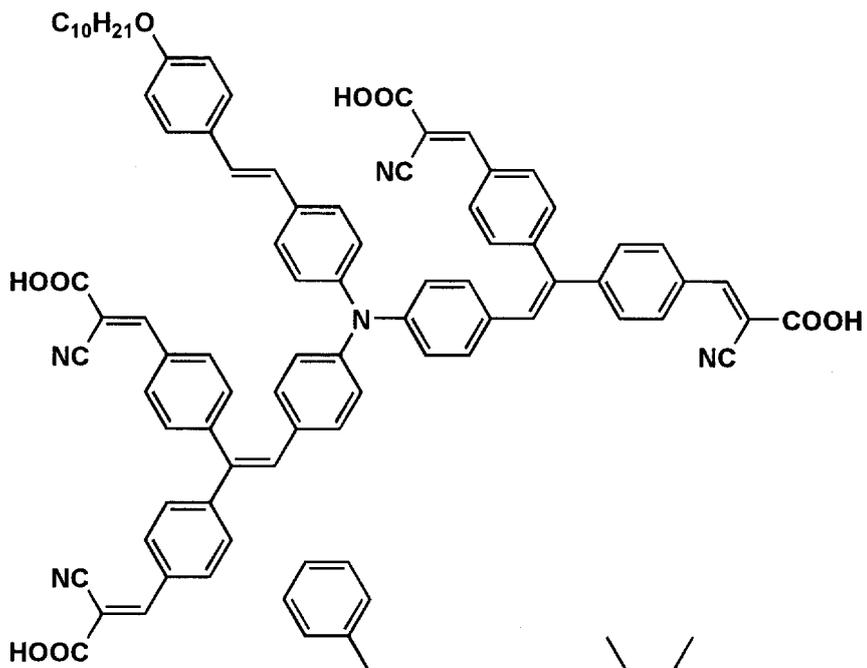
30

40

【 0 0 6 9 】

【化 1 3】

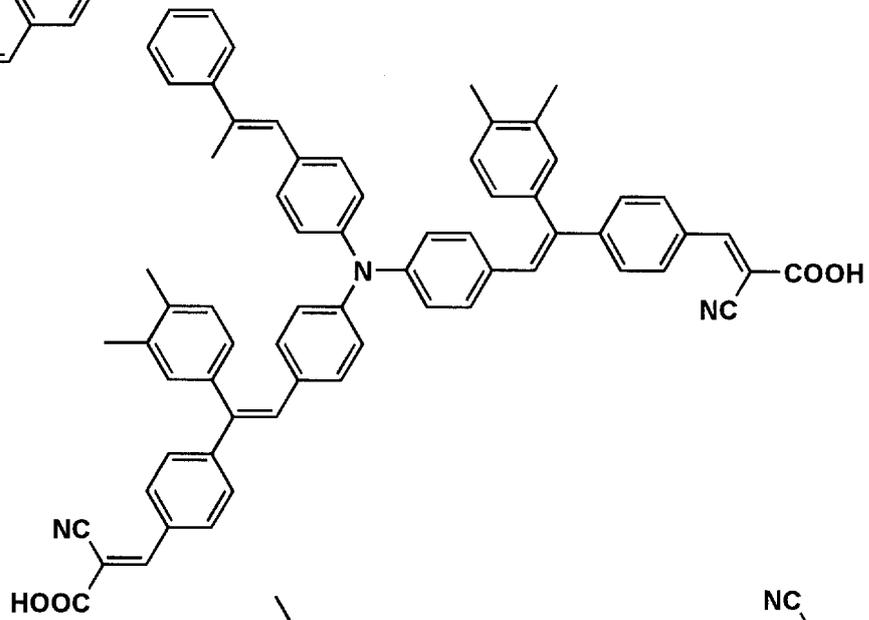
A-17



10

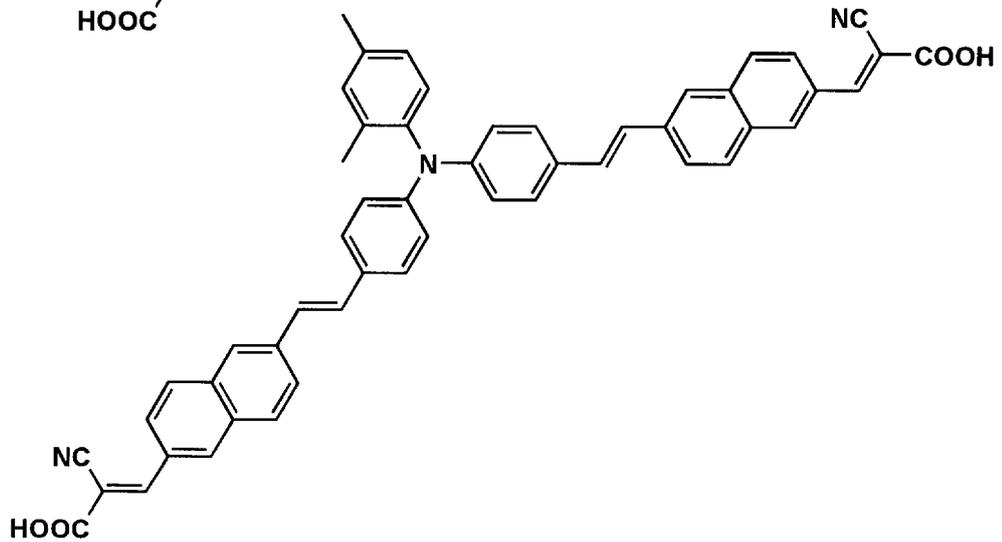
20

A-18



30

A-19

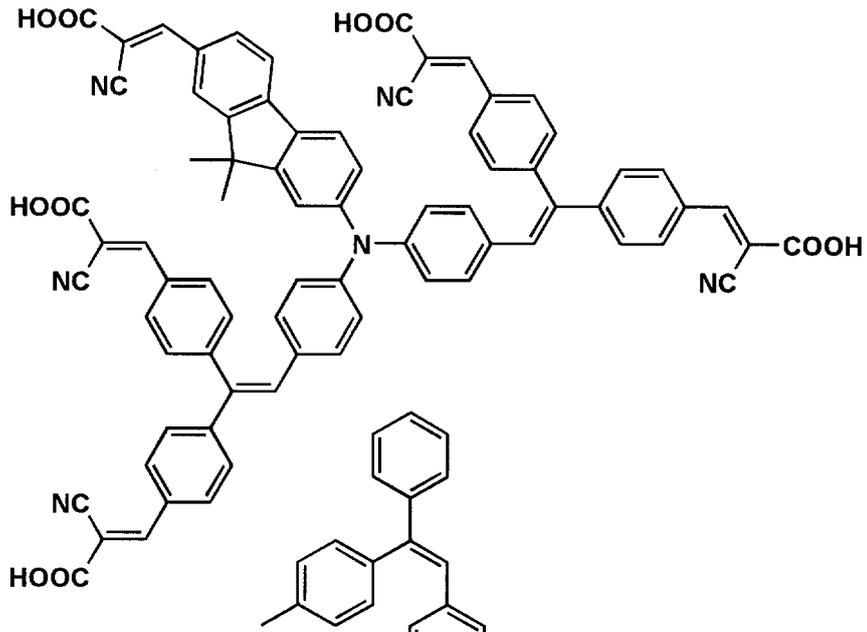


40

【 0 0 7 0 】

【化 1 4】

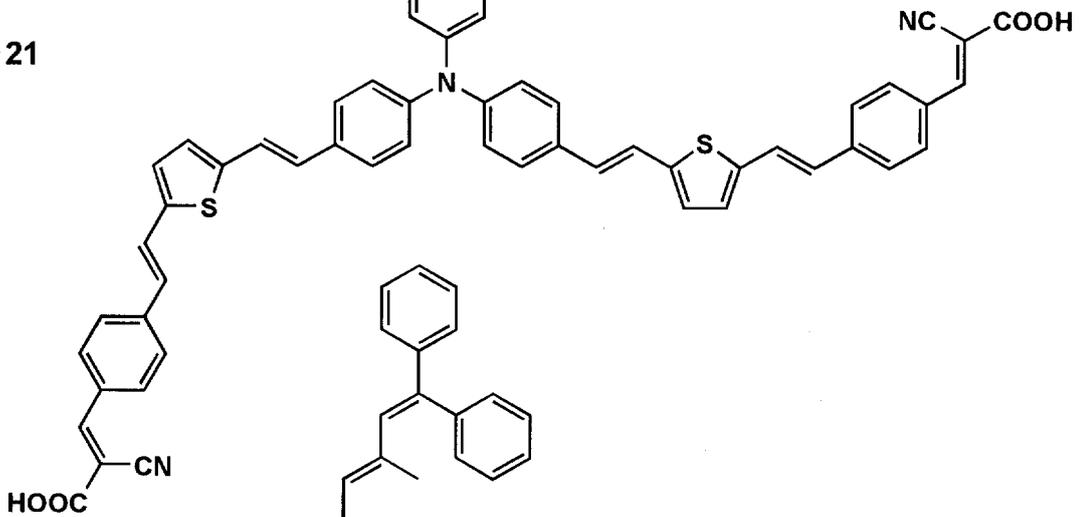
A-20



10

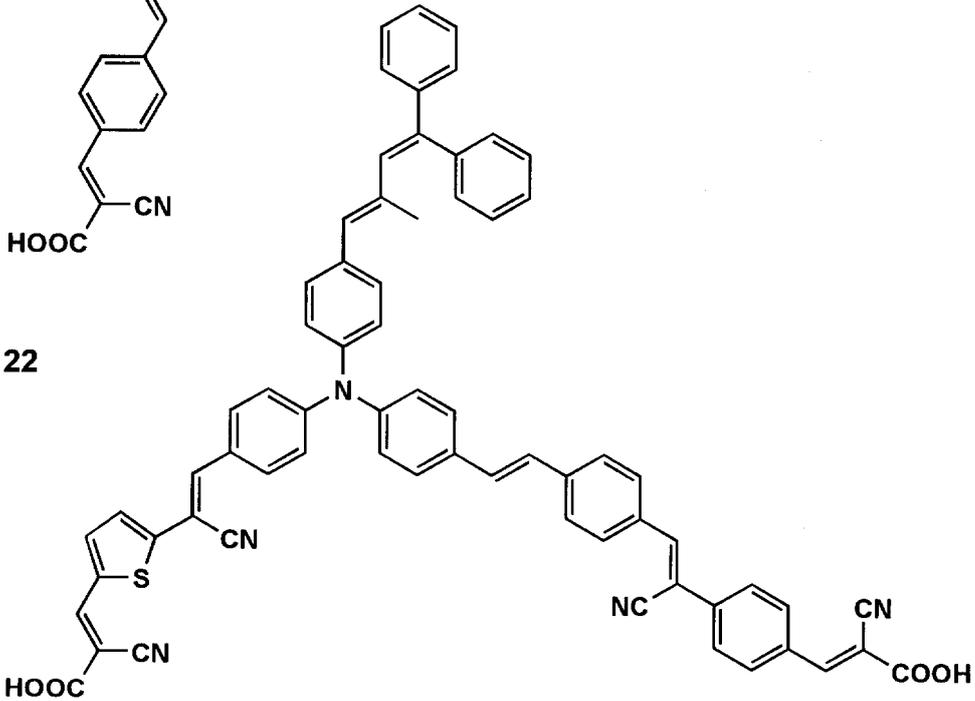
20

A-21



30

A-22

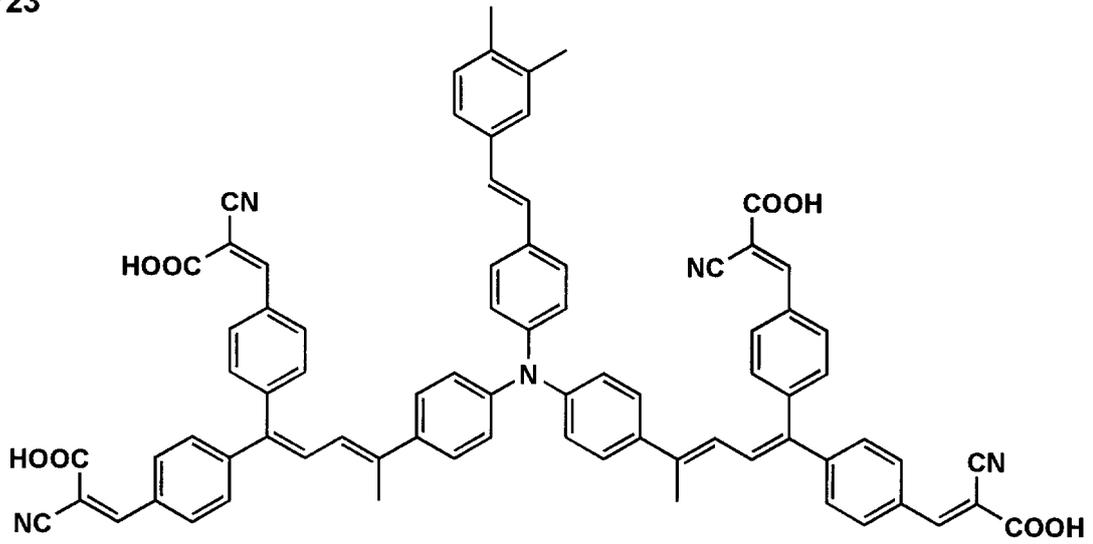


40

【 0 0 7 1 】

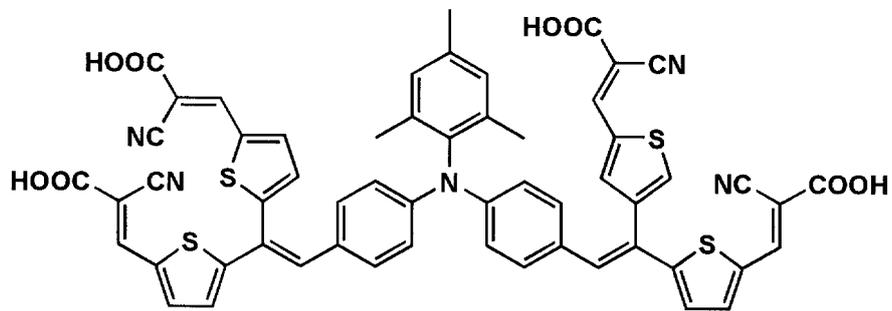
【化 1 5】

A-23



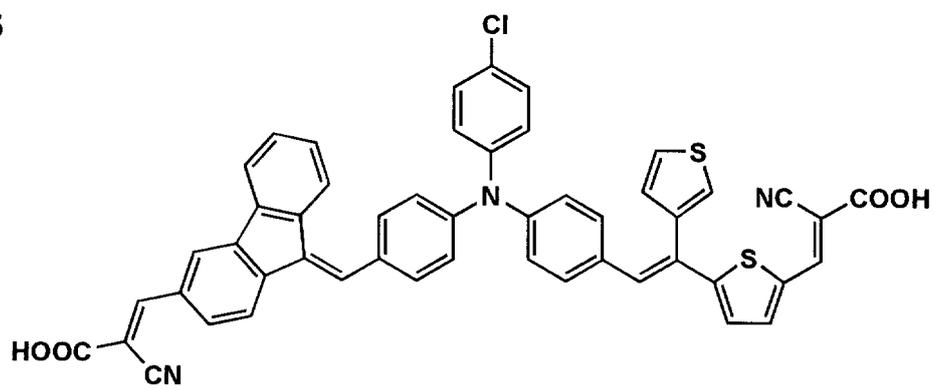
10

A-24



20

A-25



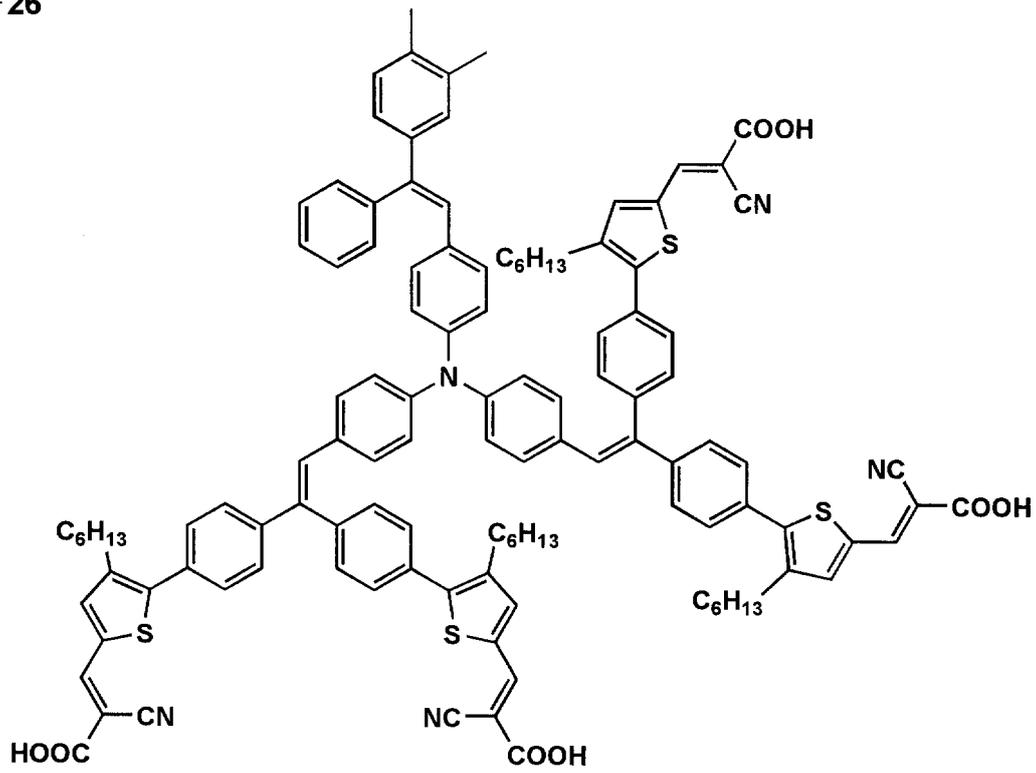
30

40

【 0 0 7 2 】

【化 1 6】

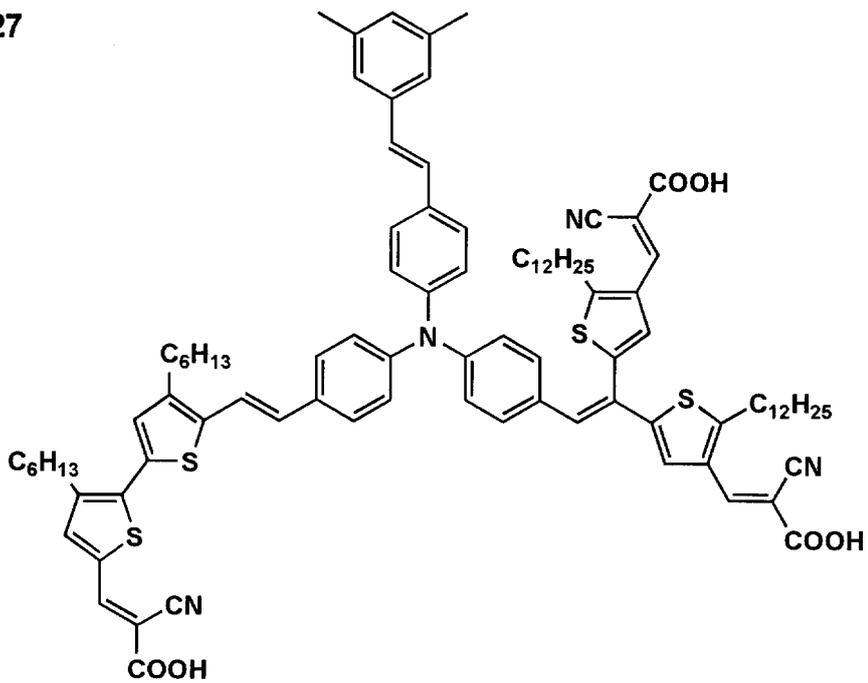
A-26



10

20

A-27



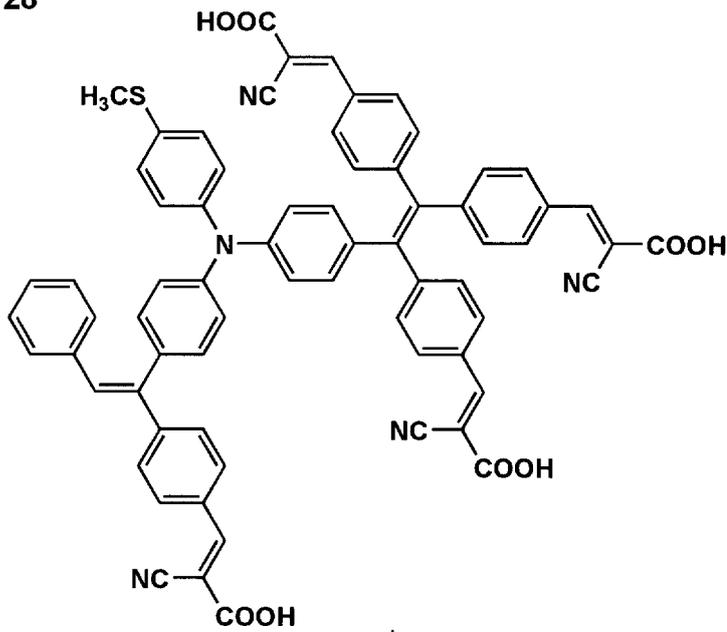
30

40

【 0 0 7 3 】

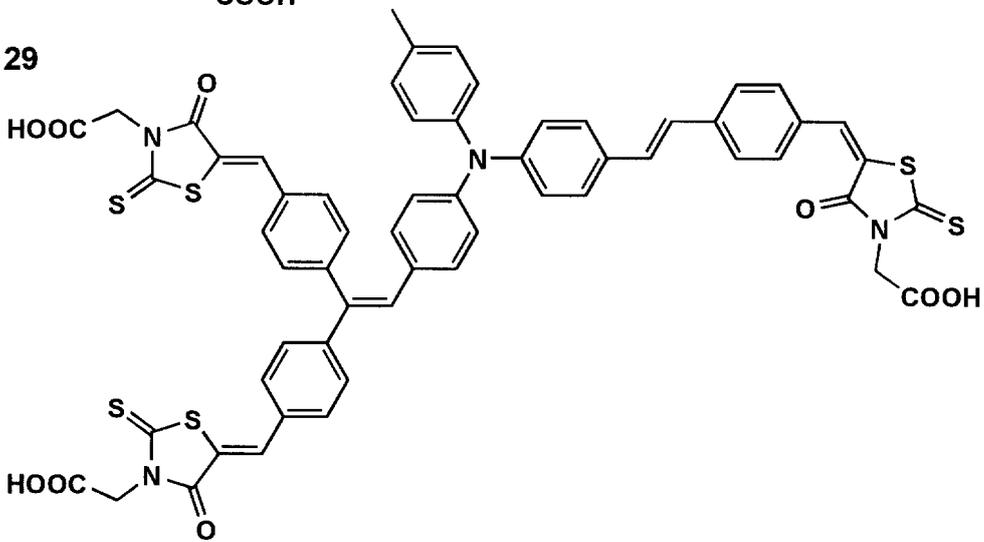
【化 17】

A-28



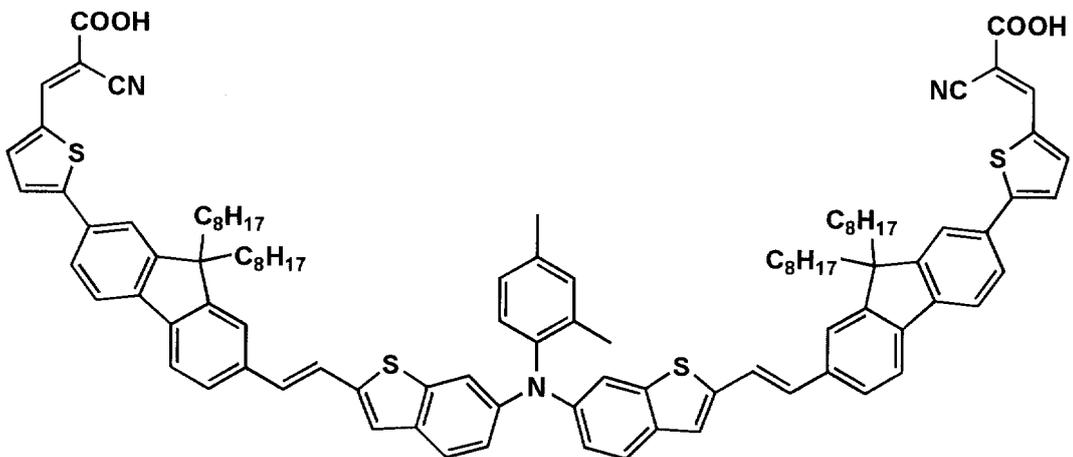
10

A-29



20

A-30

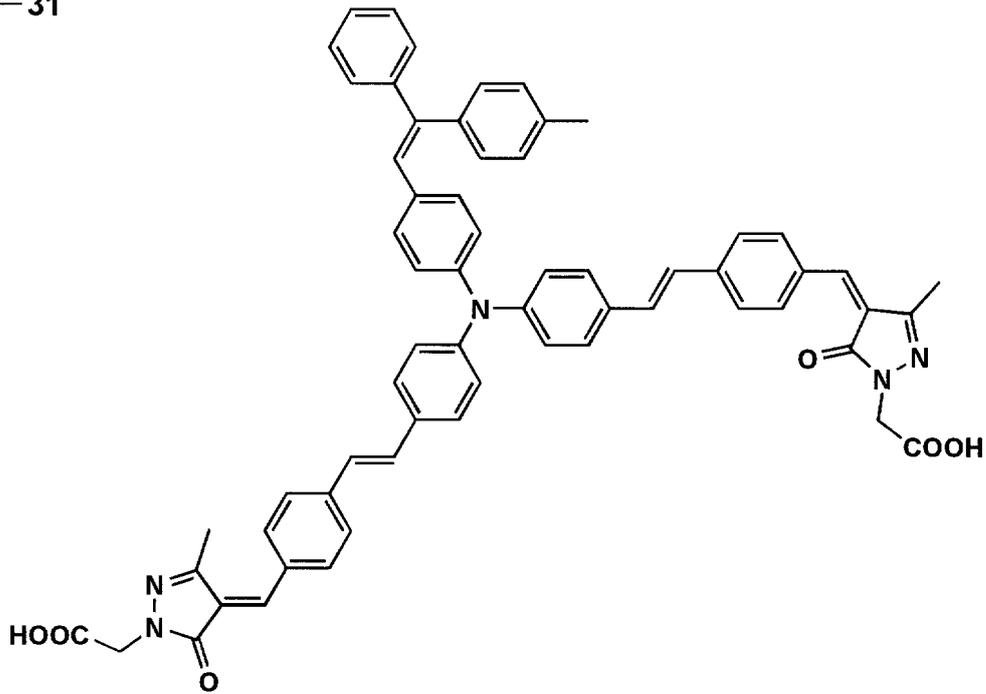


40

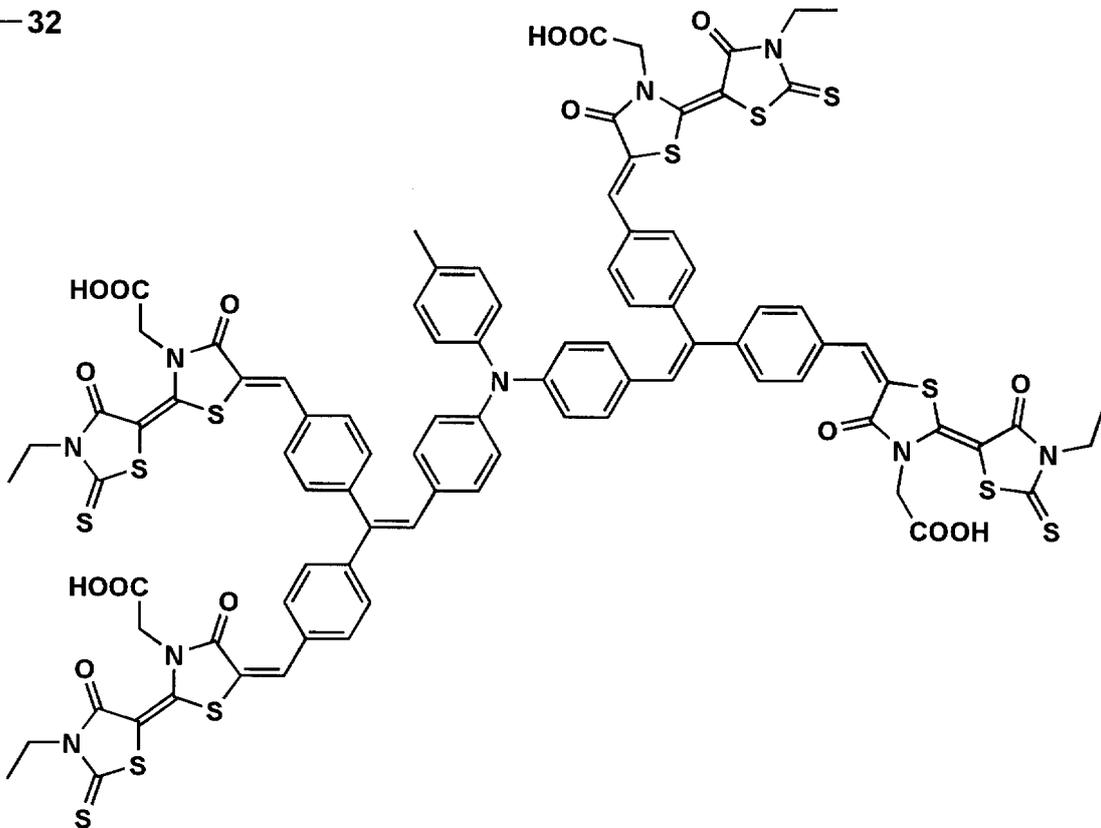
【 0 0 7 4 】

【化 1 8】

A-31



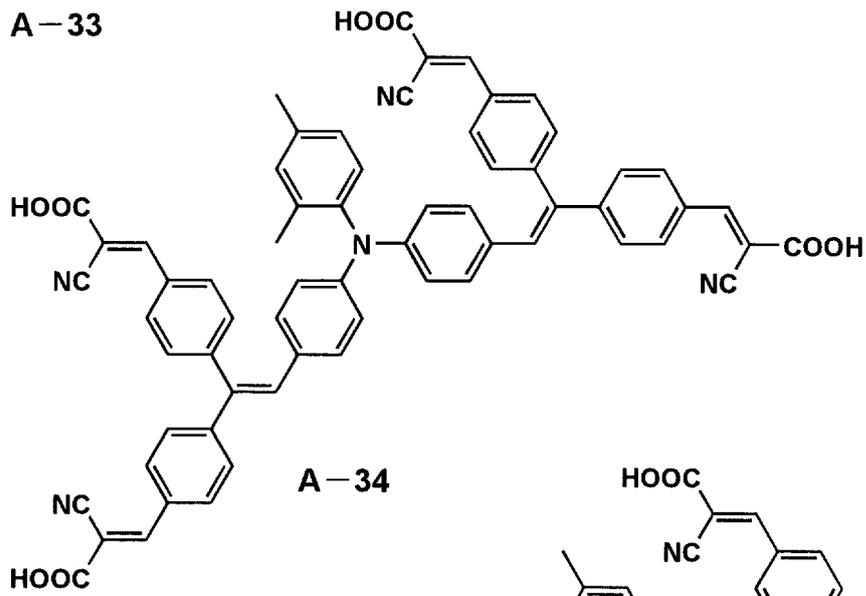
A-32



【 0 0 7 5 】

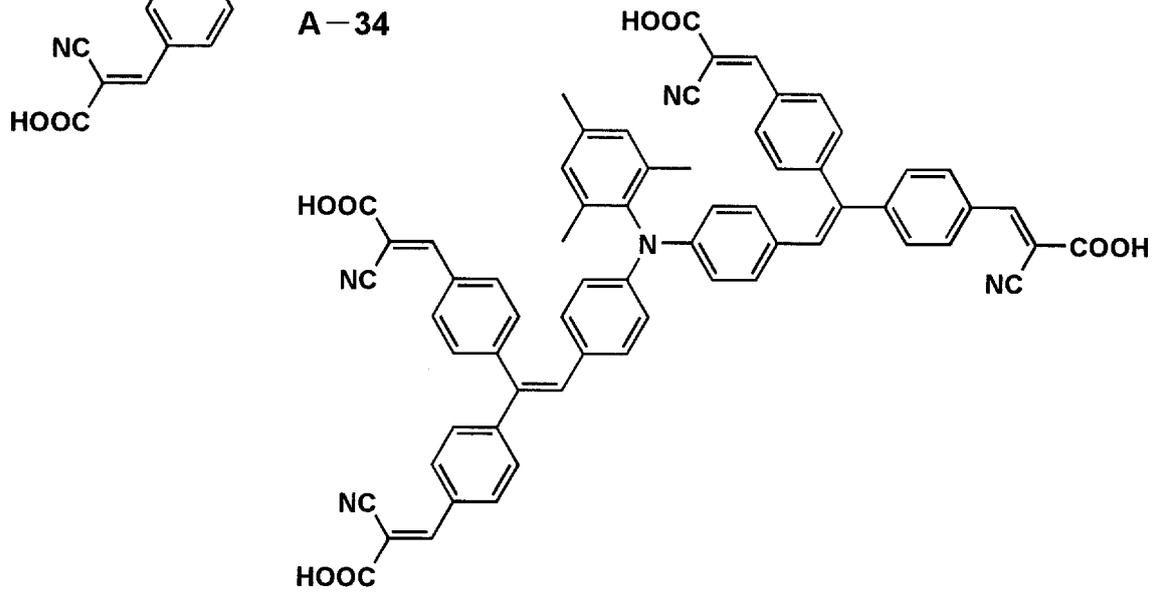
【化 1 9】

A-33



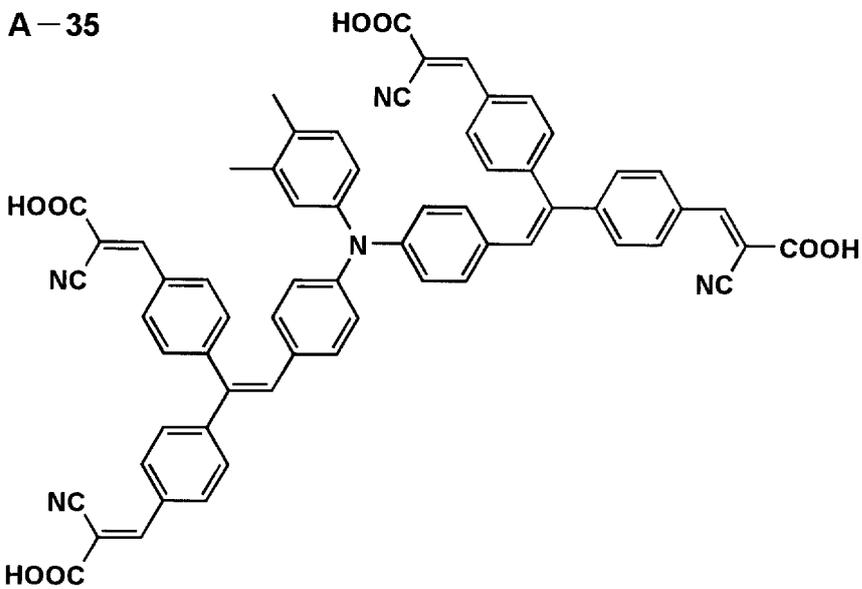
10

A-34



20

A-35

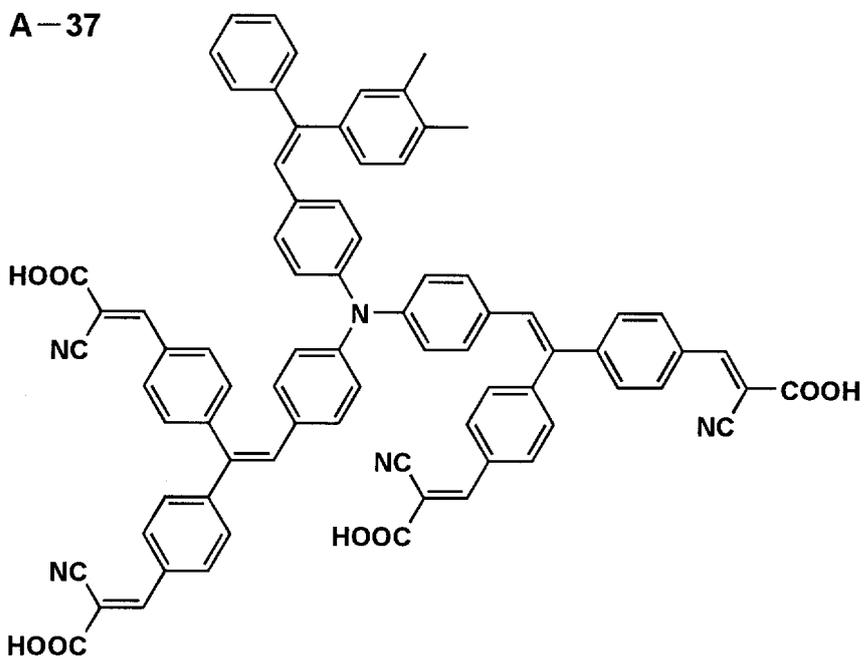
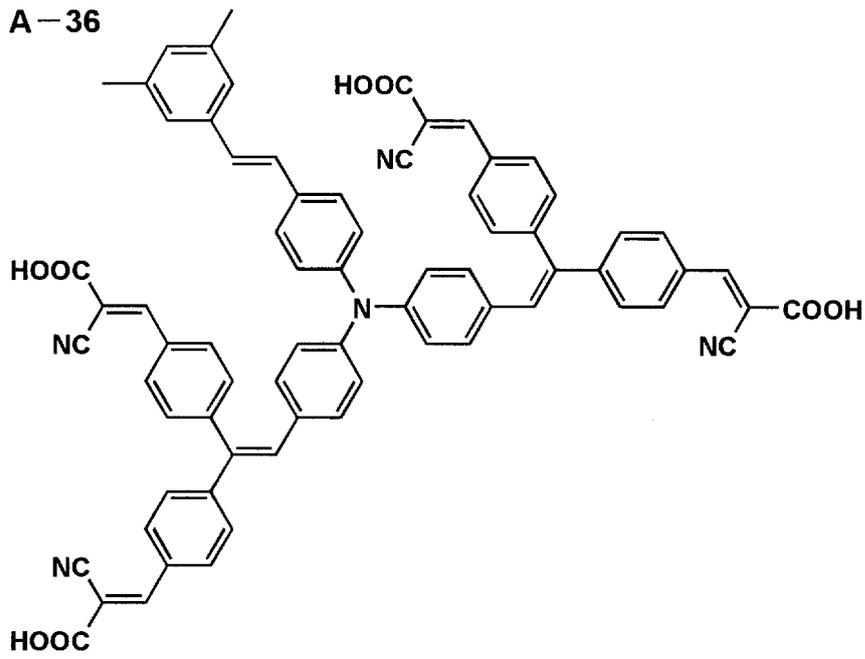


30

40

【 0 0 7 6 】

【化 2 0】

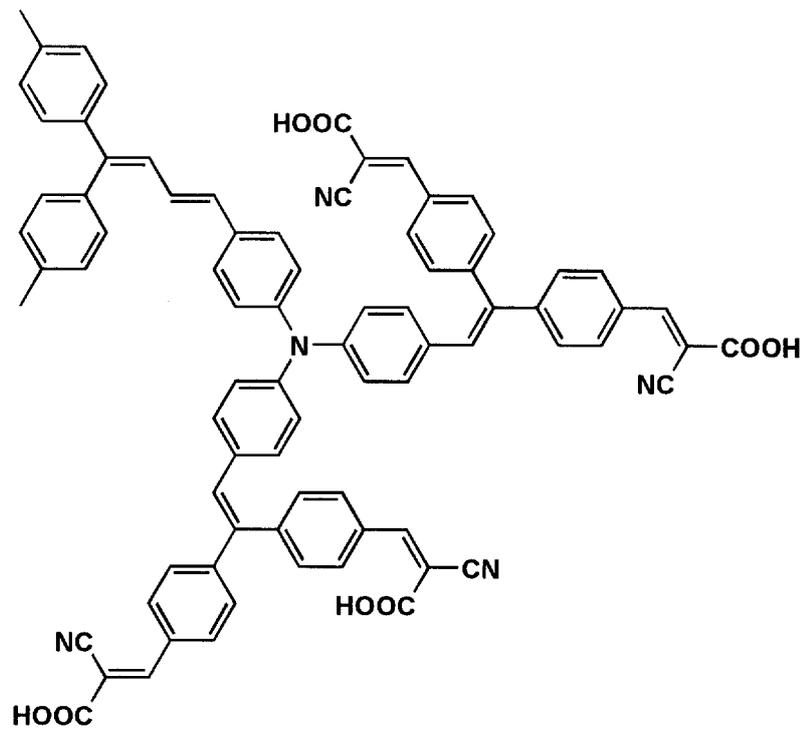


【 0 0 7 7 】

40

【化 2 1】

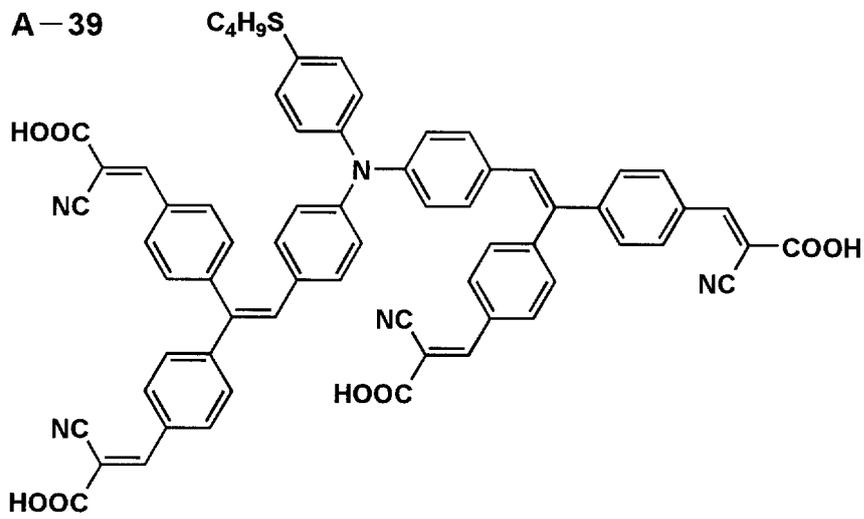
A-38



10

20

A-39

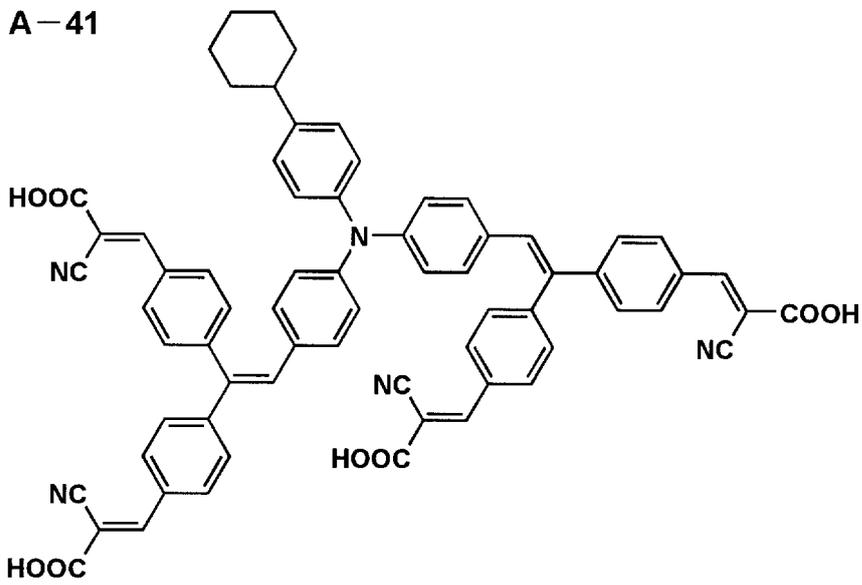
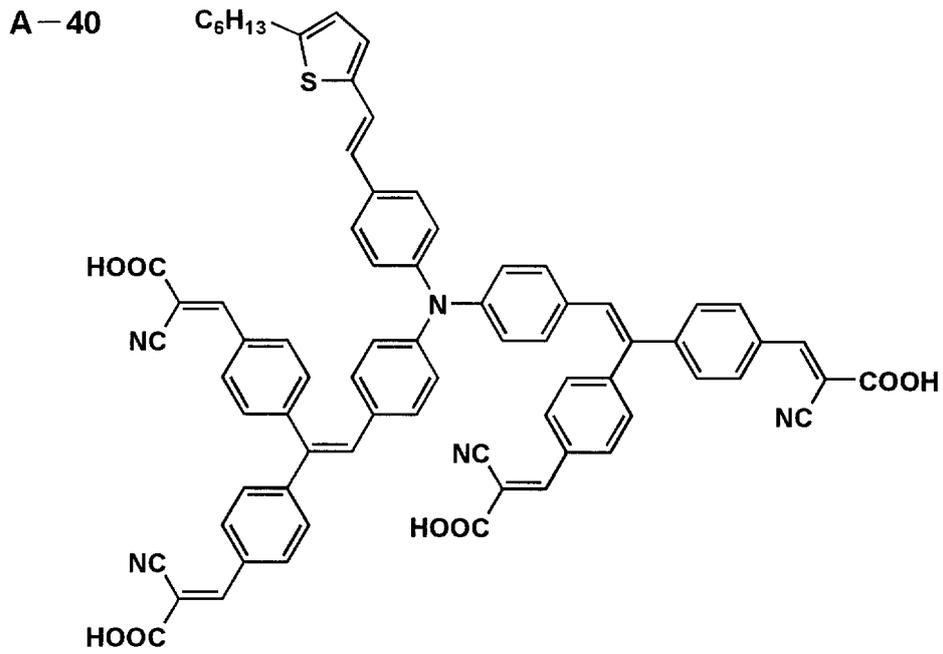


30

【 0 0 7 8 】

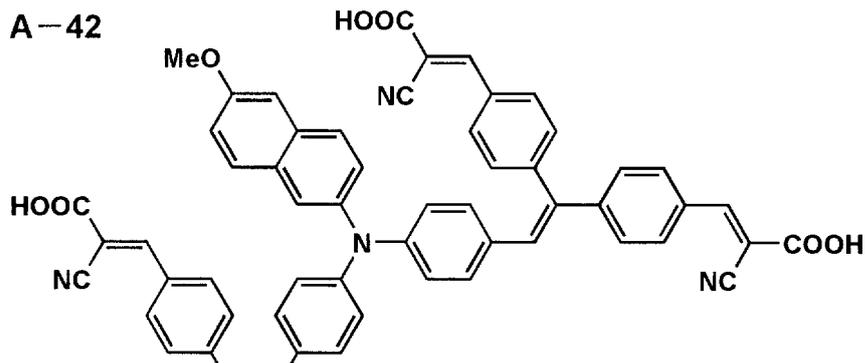
40

【化 2 2】

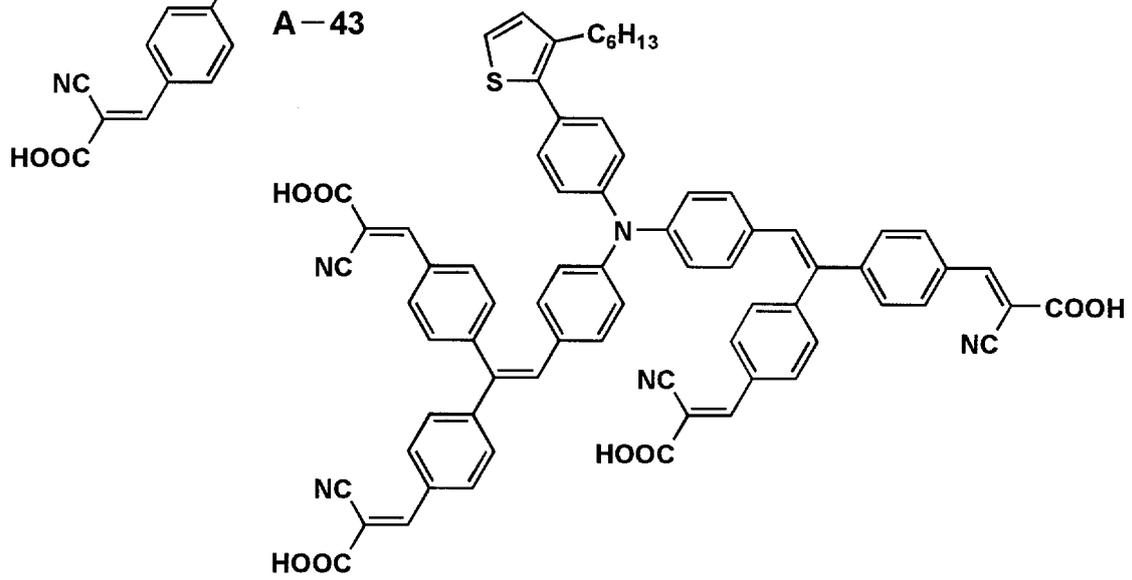


【 0 0 7 9 】

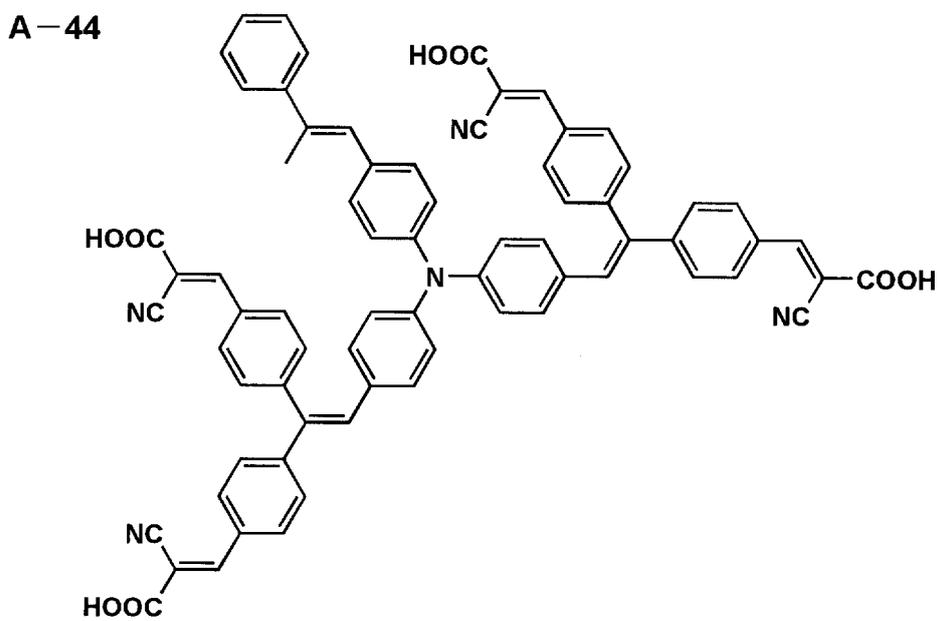
【化 2 3】



10



20



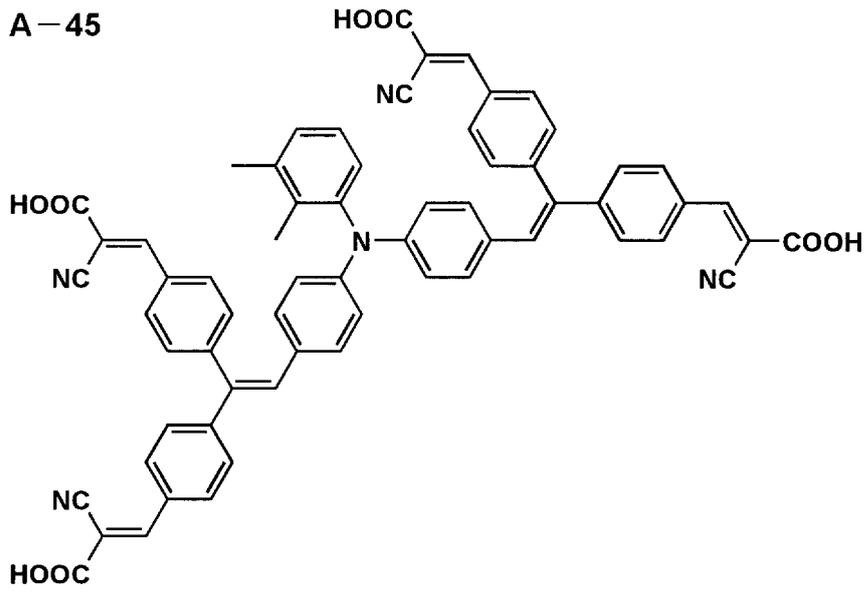
30

40

【 0 0 8 0 】

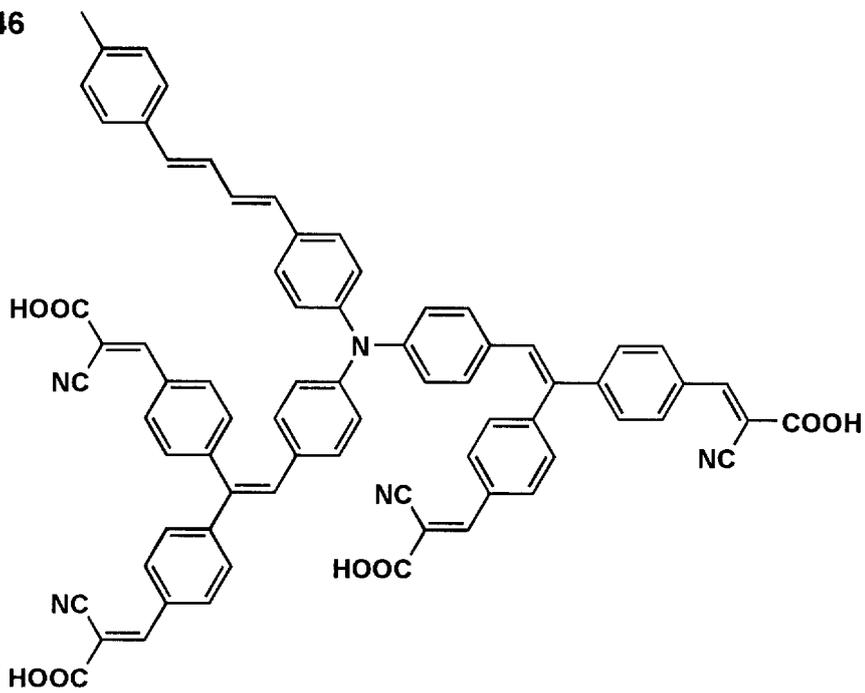
【化 2 4】

A-45



10

A-46

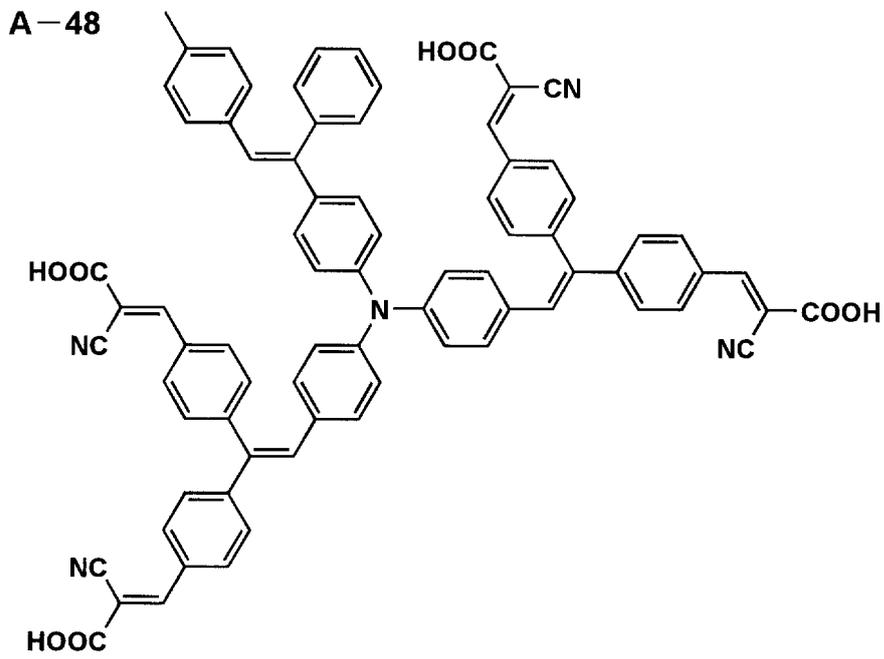
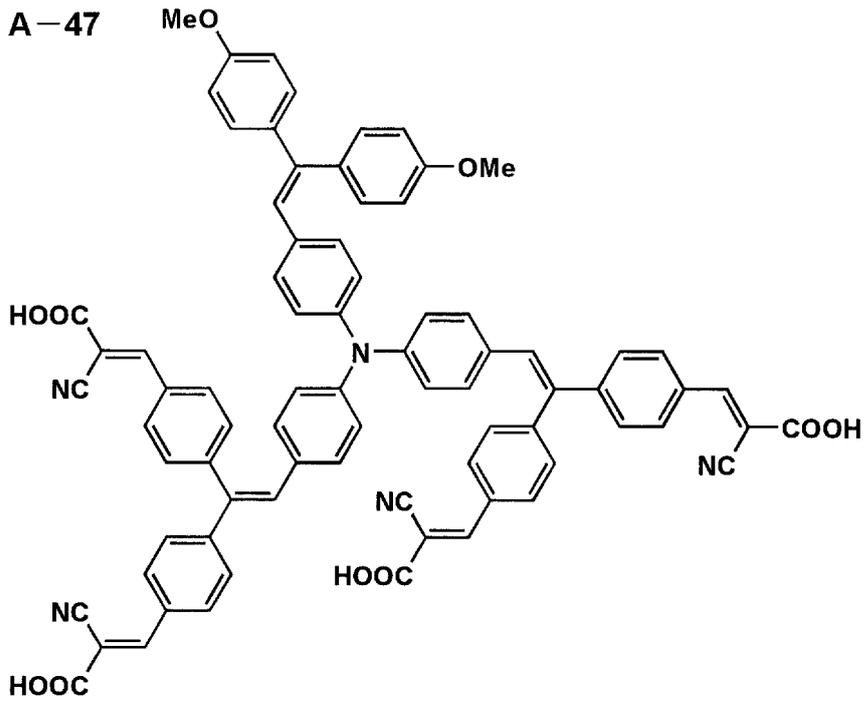


20

30

【 0 0 8 1 】

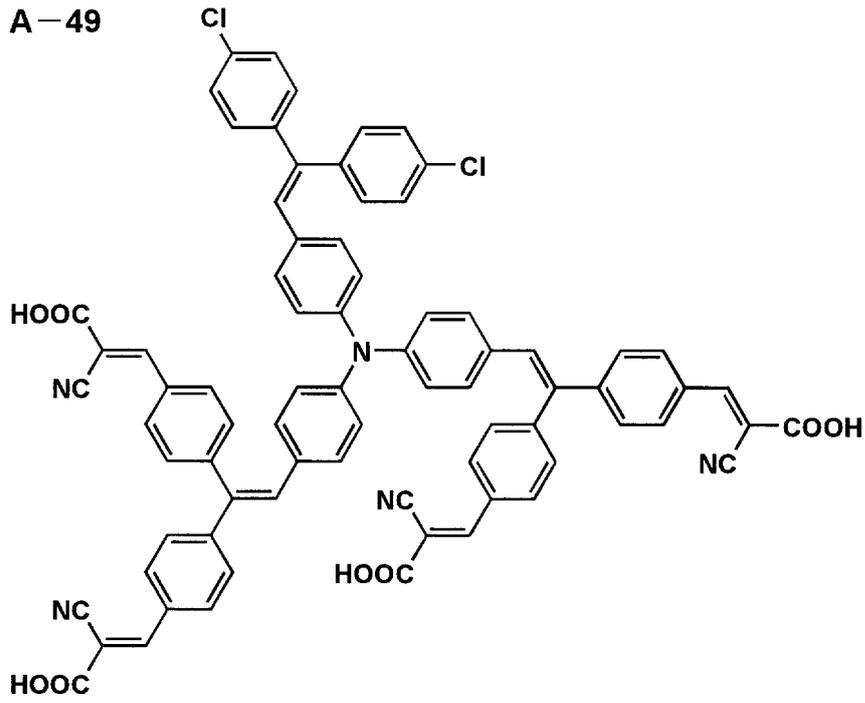
【化 2 5】



【 0 0 8 2 】

【化 2 6】

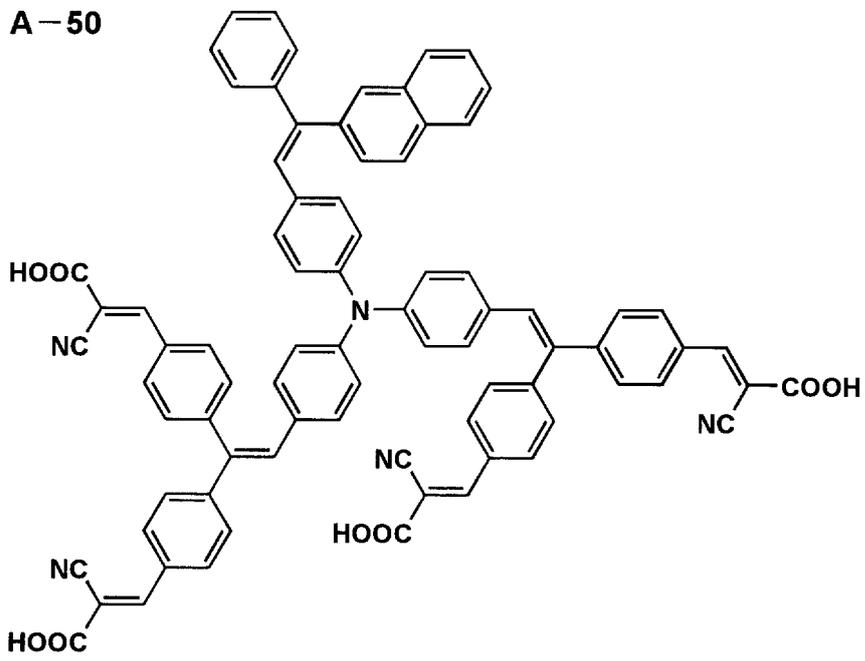
A-49



10

20

A-50

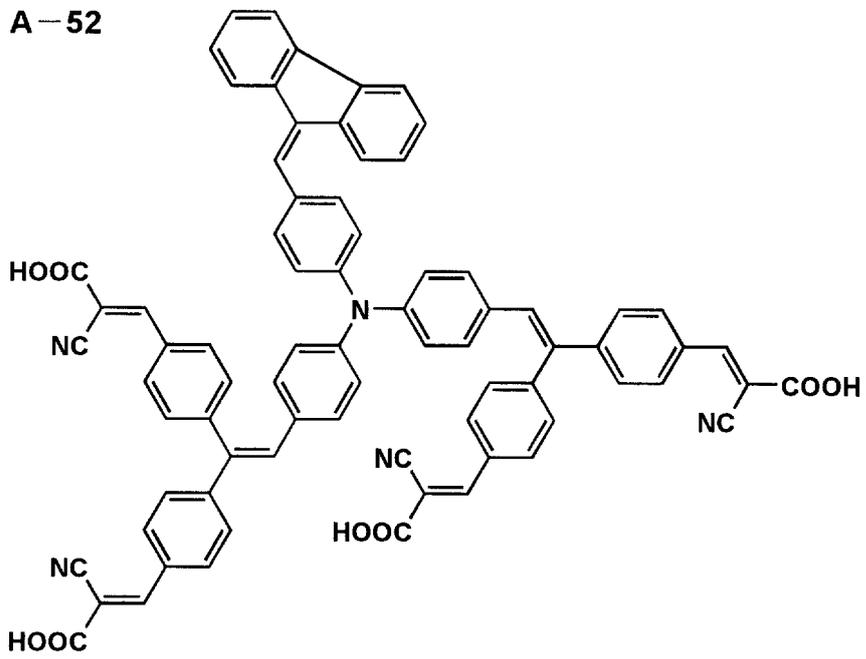
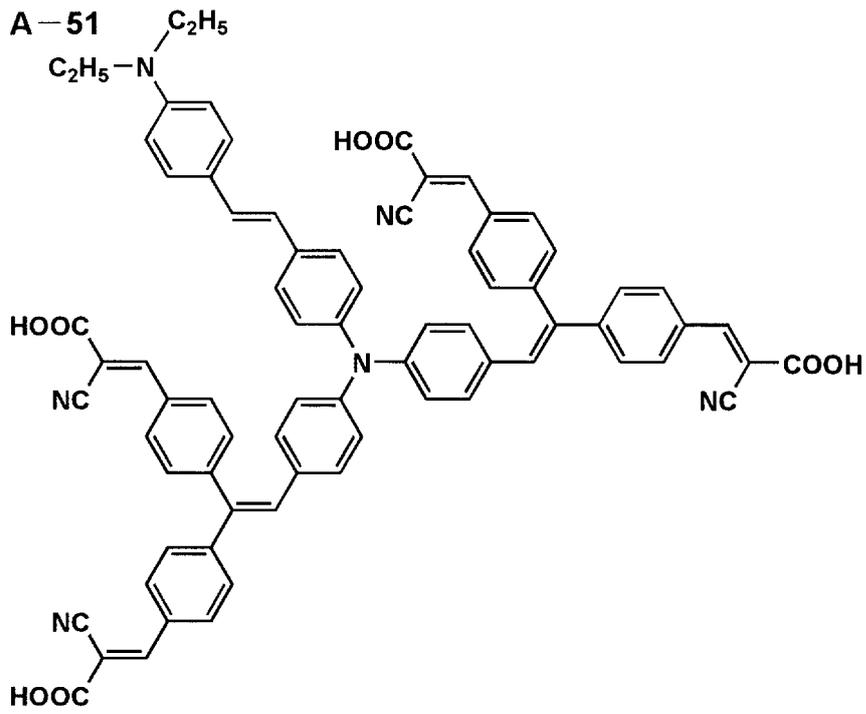


30

40

【 0 0 8 3 】

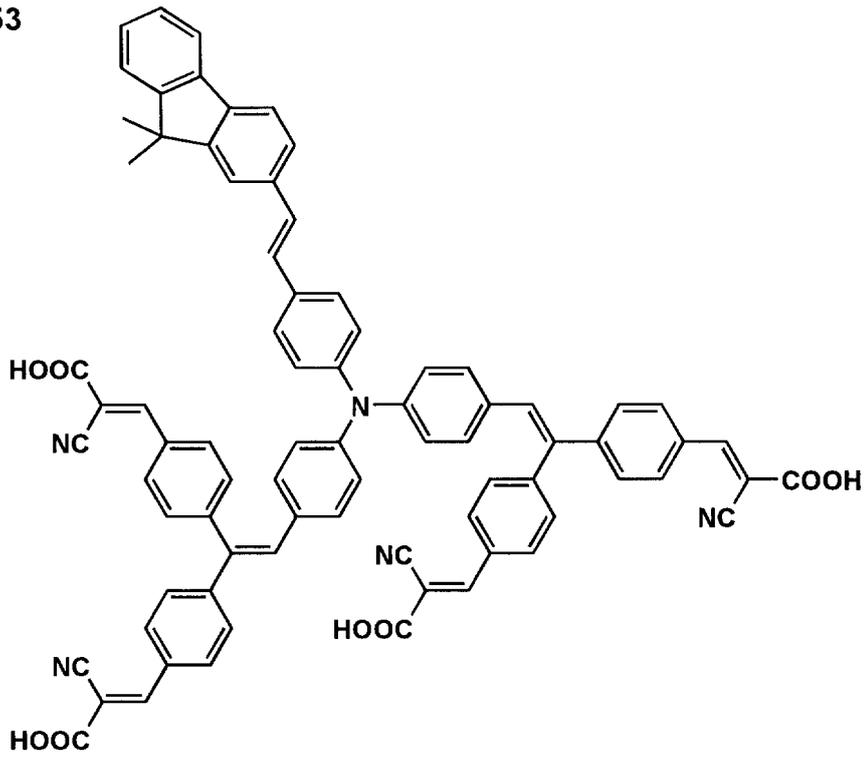
【化 2 7】



【 0 0 8 4 】

【化 2 8】

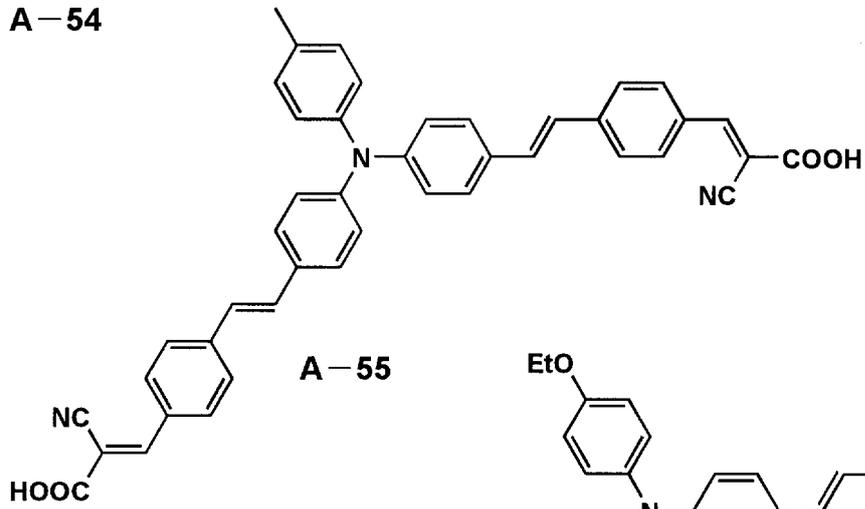
A-53



10

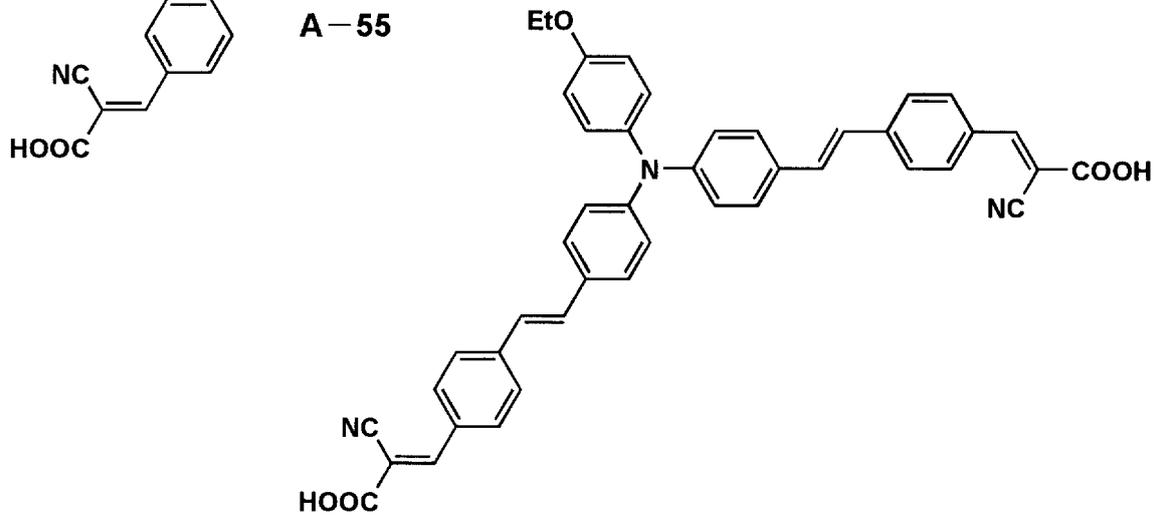
20

A-54



30

A-55



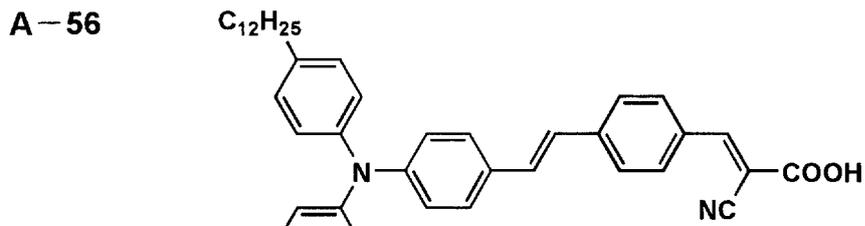
40

【 0 0 8 5】

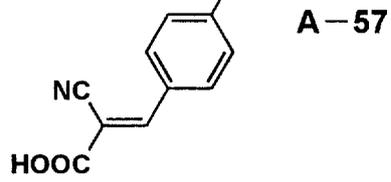
【化 2 9】

A-56

C₁₂H₂₅

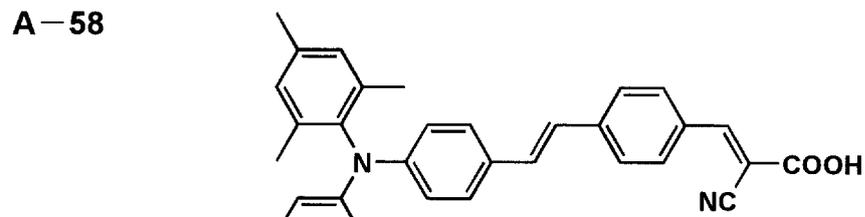


10

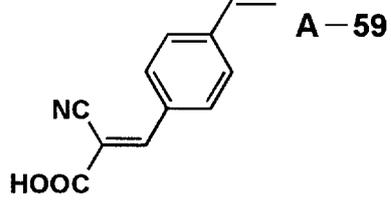


20

A-58



30

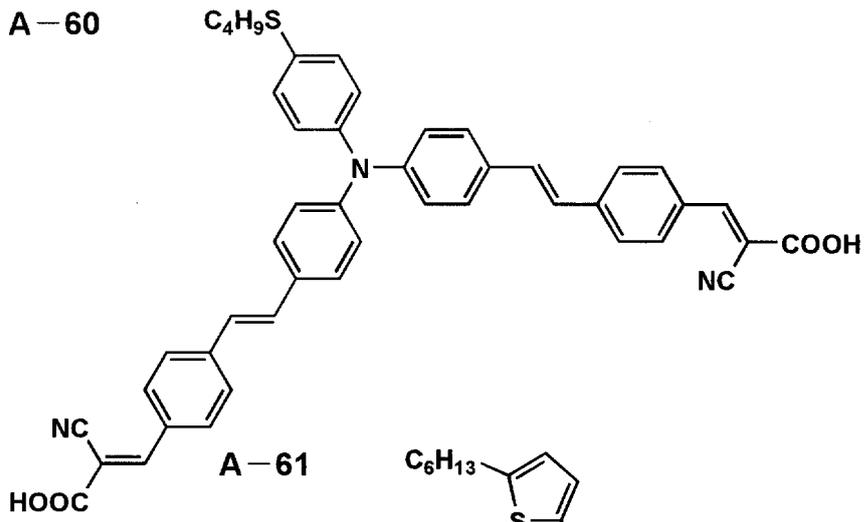


40

【 0 0 8 6 】

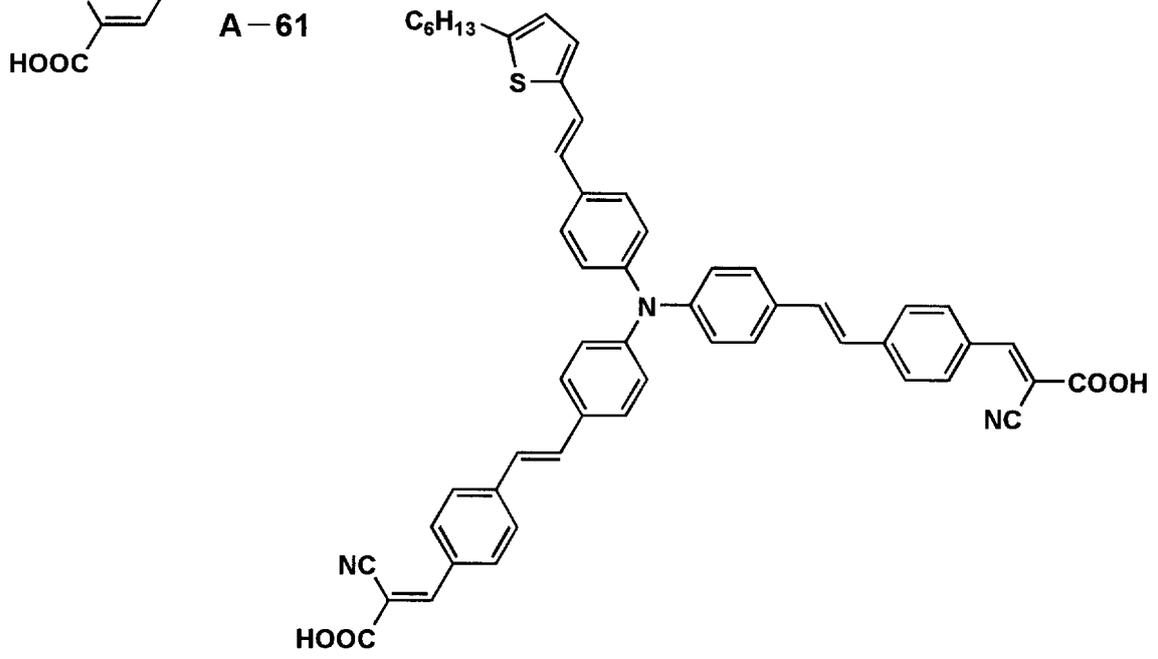
【化 3 0】

A-60



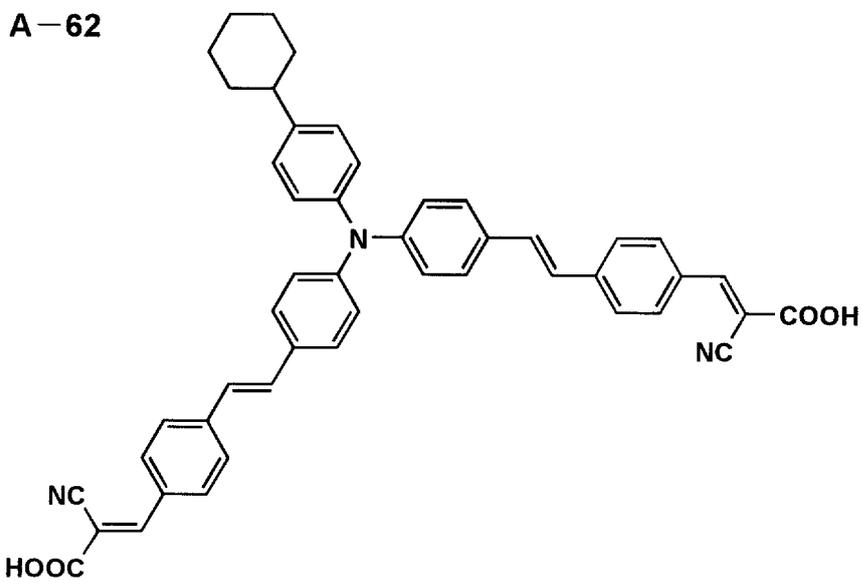
10

A-61



20

A-62

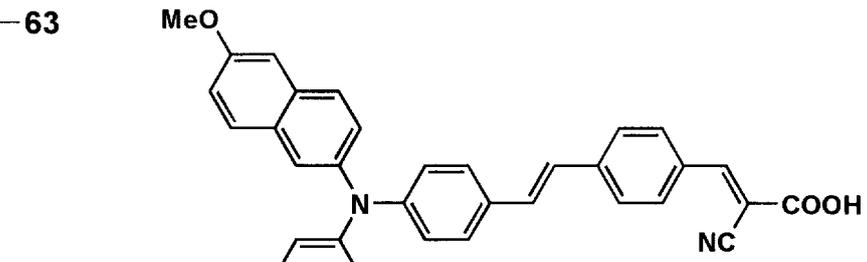


40

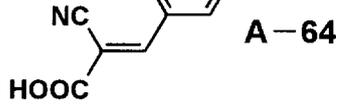
【 0 0 8 7 】

【化 3 1】

A-63

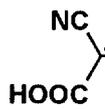


10



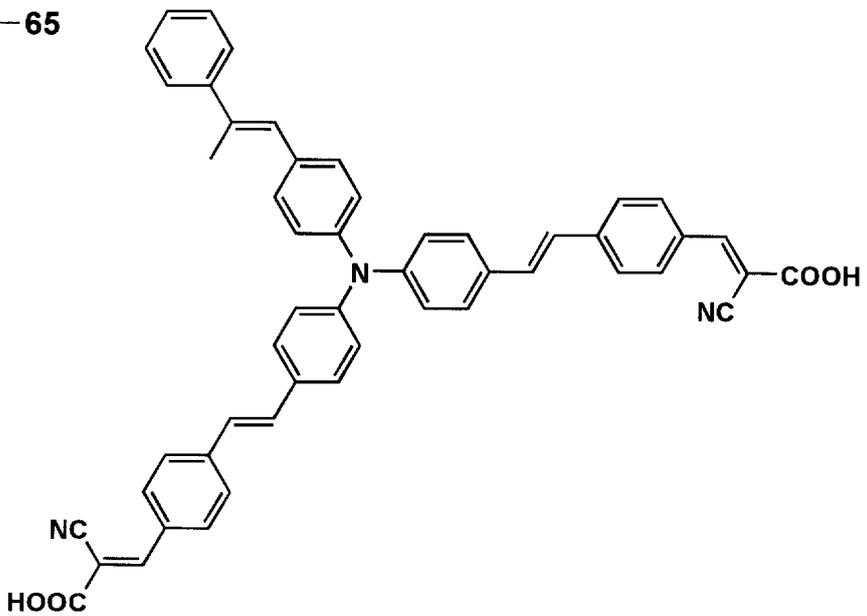
A-64

20



30

A-65

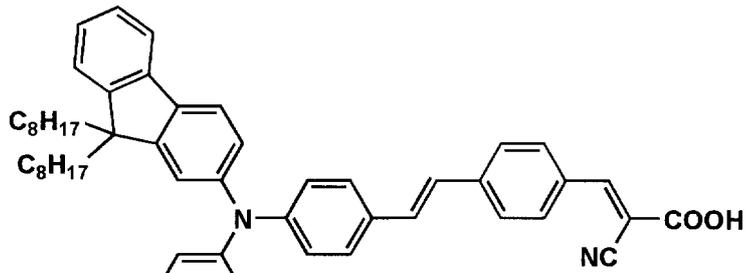


40

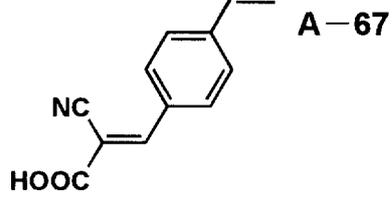
【 0 0 8 8 】

【化 3 2】

A-66

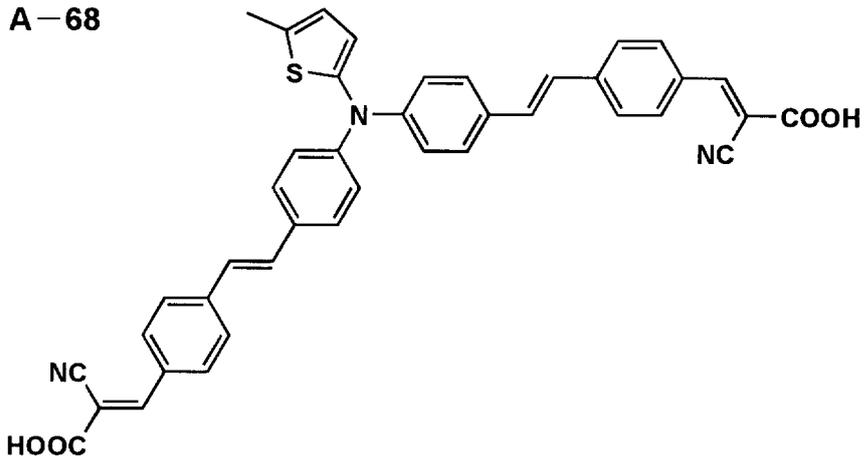


10



20

A-68

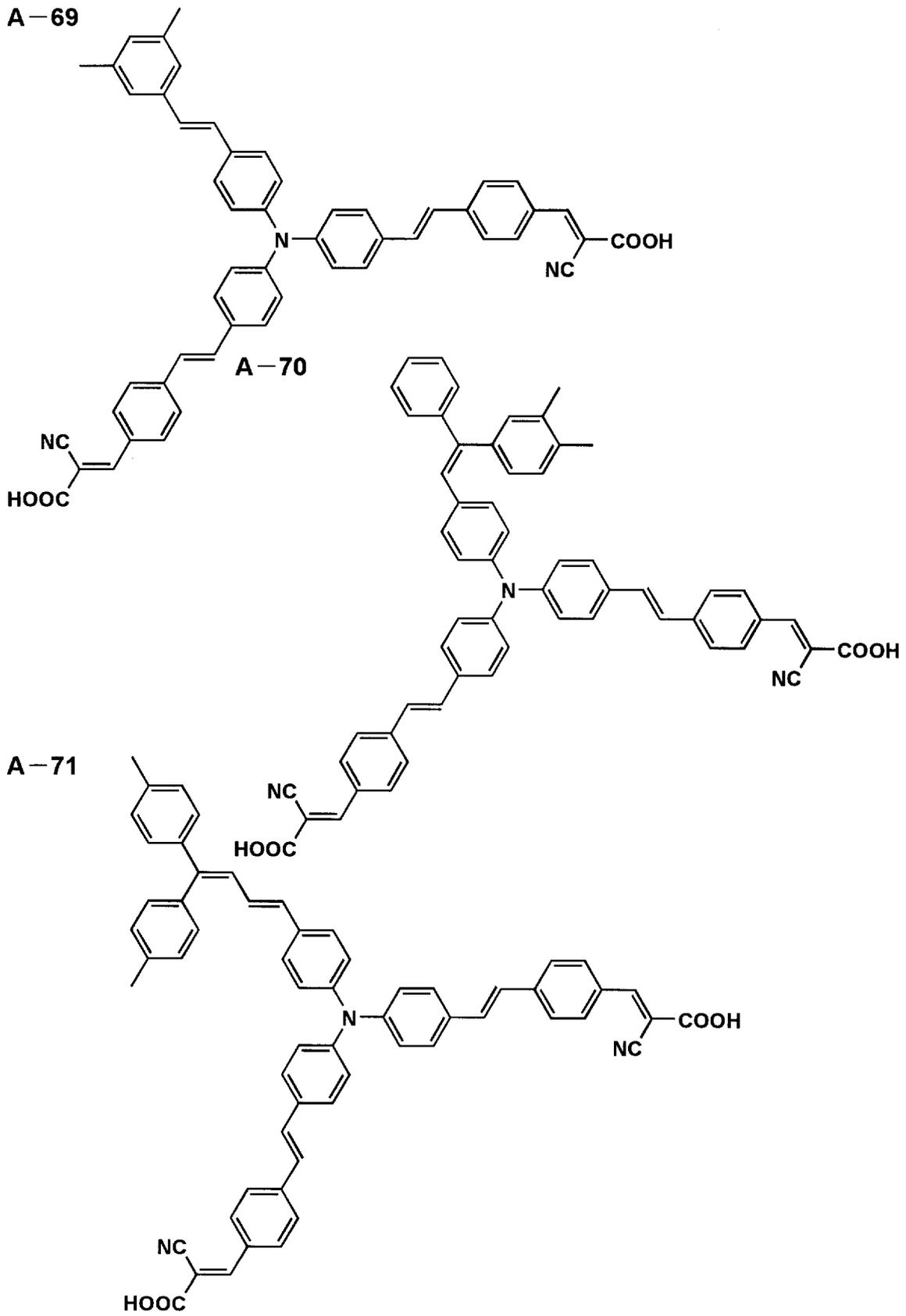


30

【 0 0 8 9 】

40

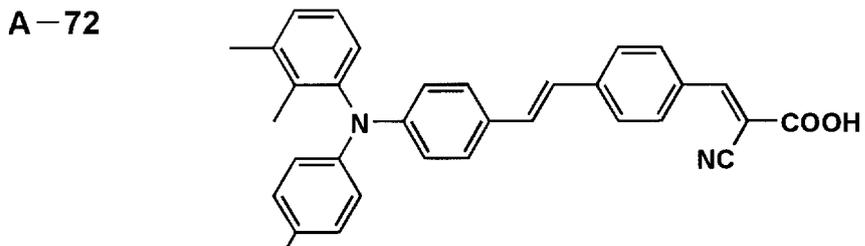
【化 3 3】



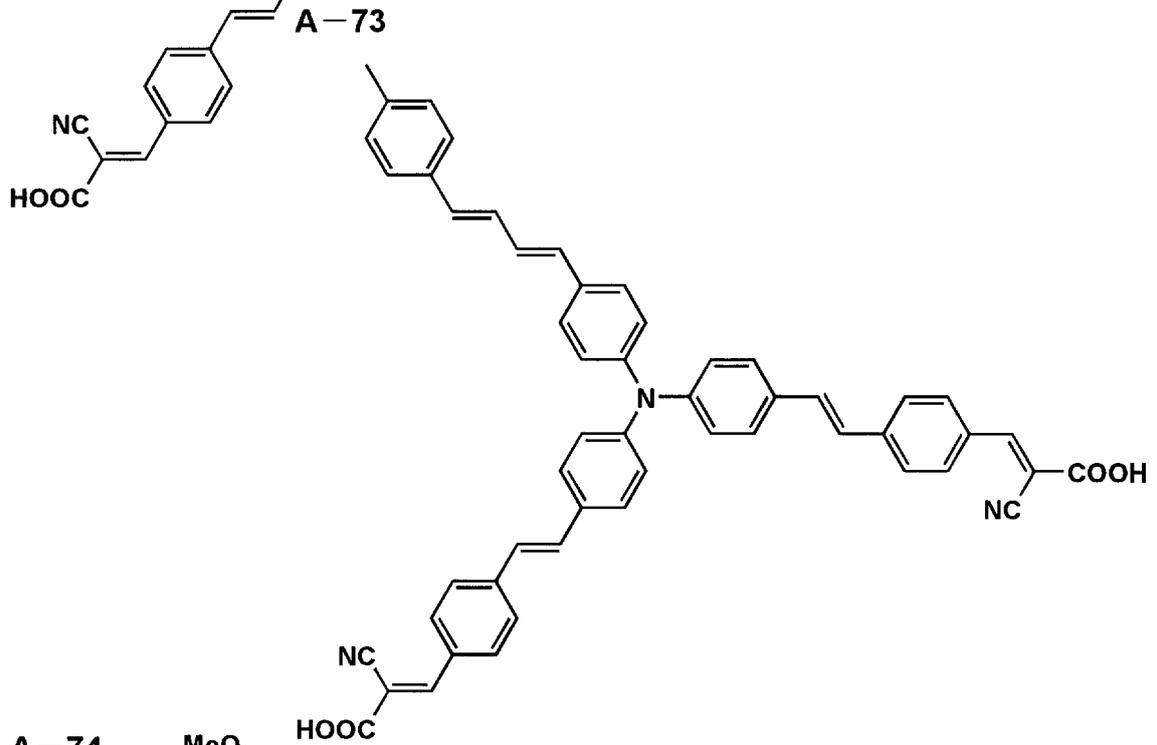
【 0 0 9 0 】

【化 3 4】

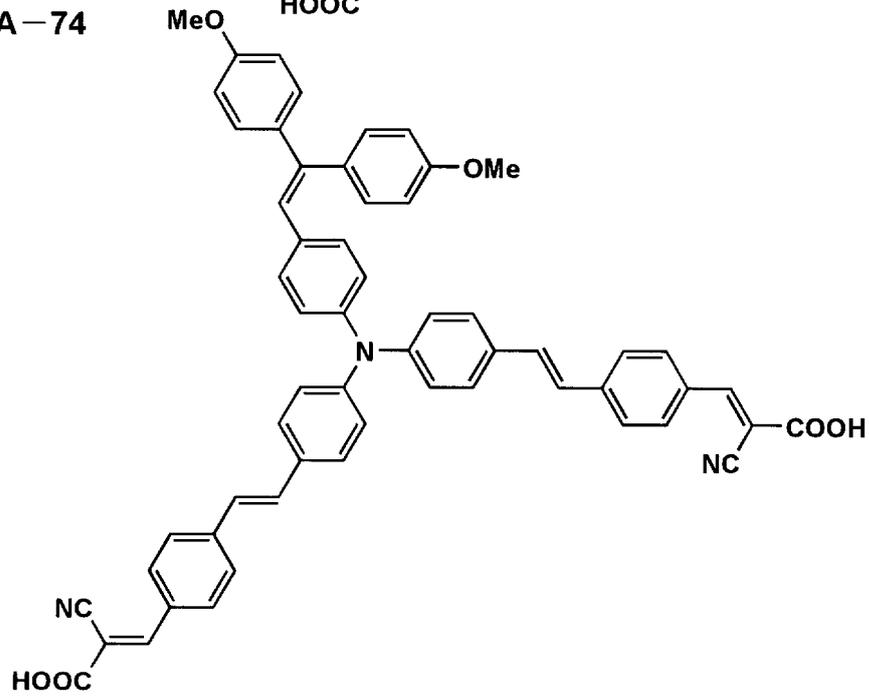
A-72



A-73



A-74



10

20

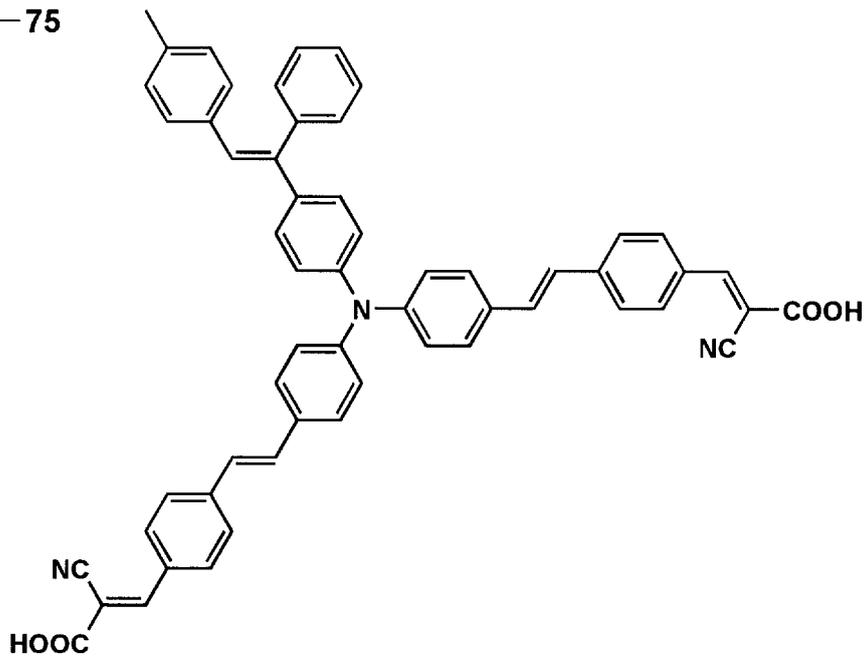
30

40

【 0 0 9 1 】

【化 3 5】

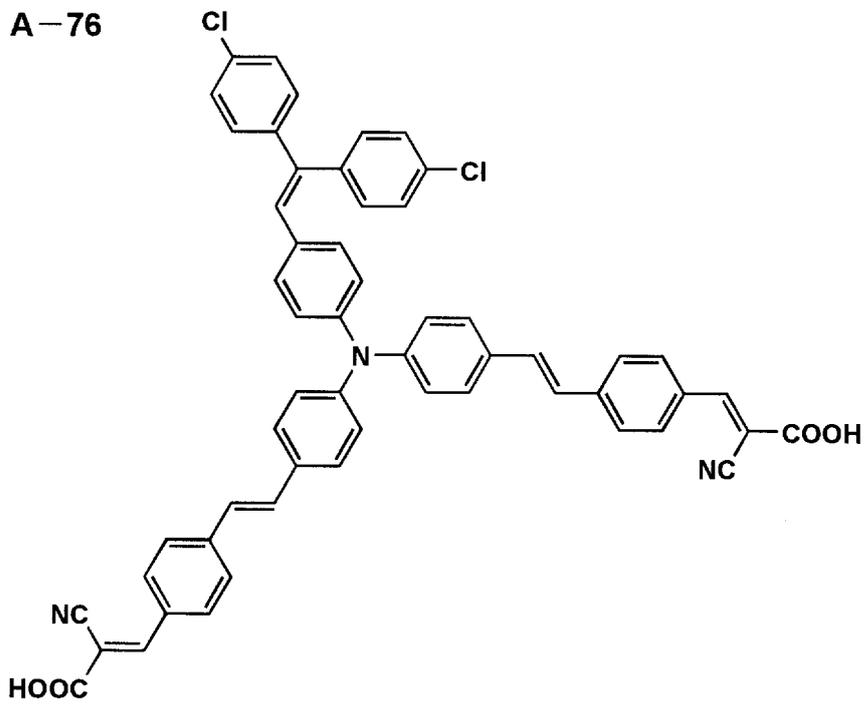
A-75



10

20

A-76



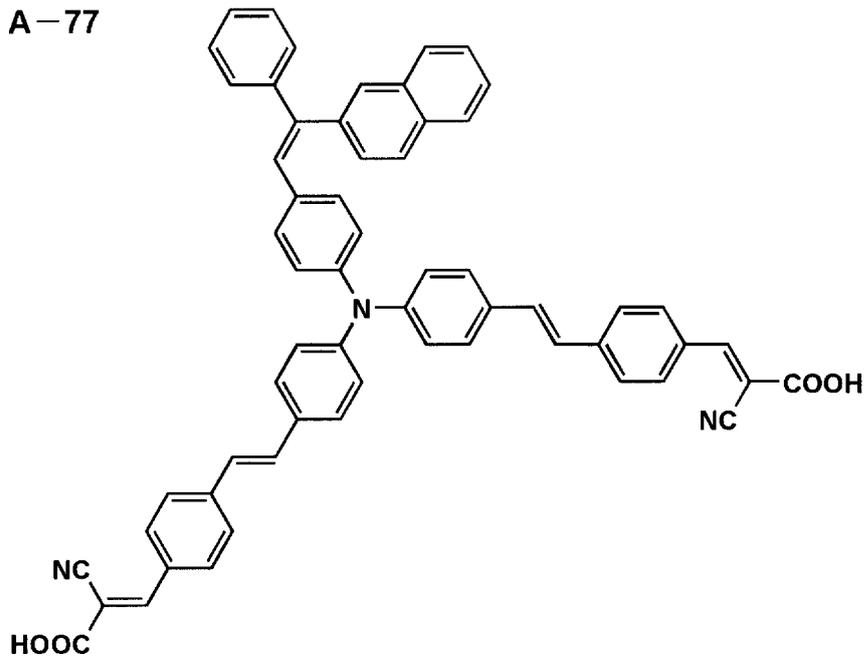
30

40

【 0 0 9 2 】

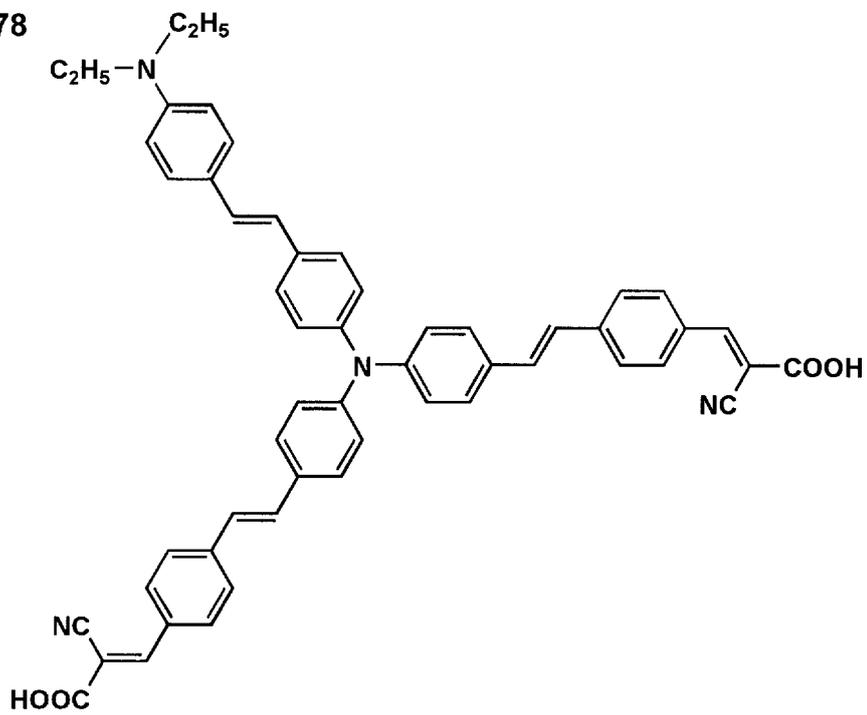
【化 3 6】

A-77



10

A-78



20

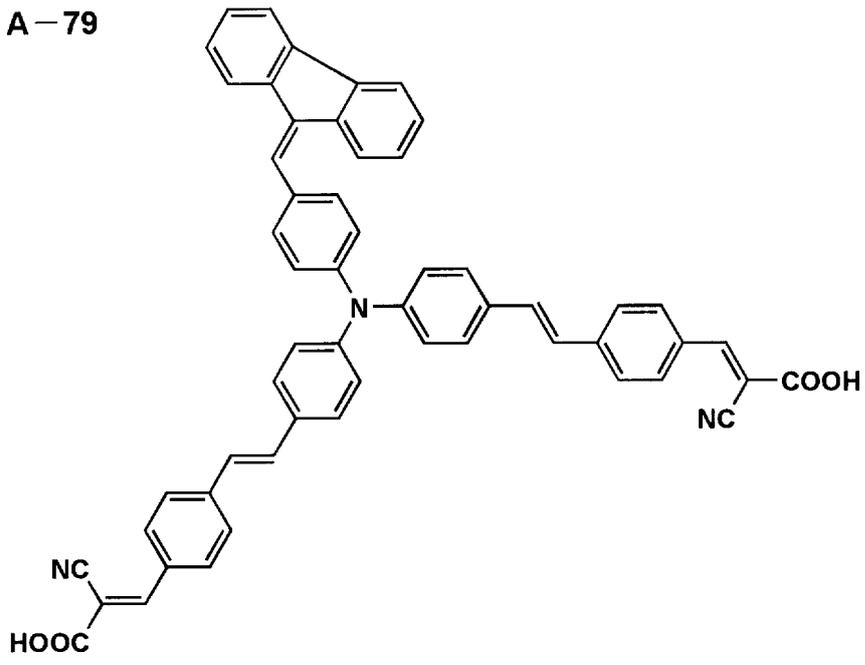
30

40

【 0 0 9 3 】

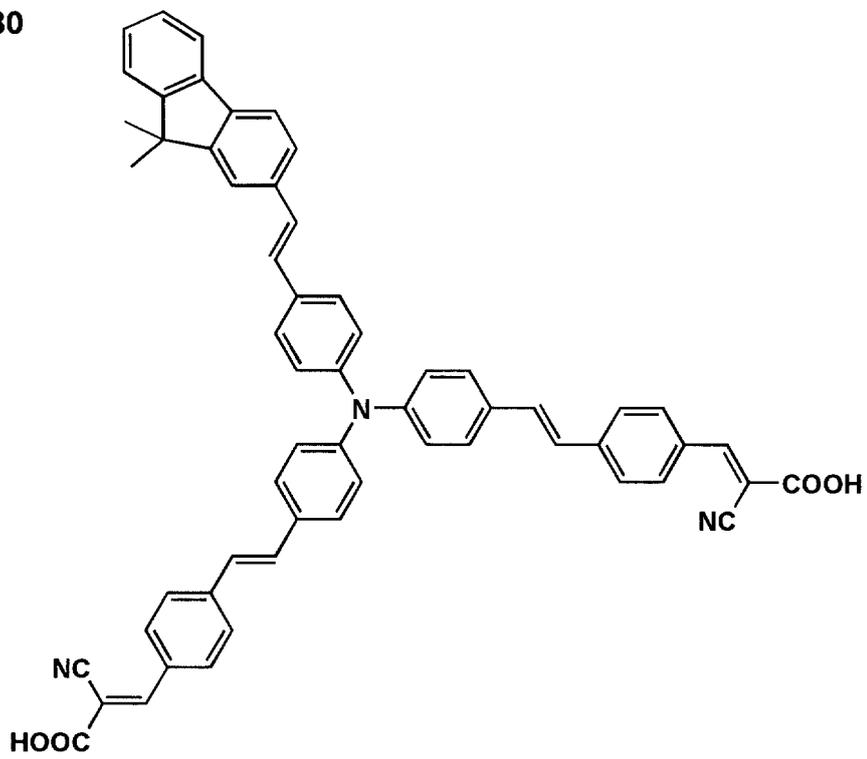
【化 3 7】

A-79



10

A-80



20

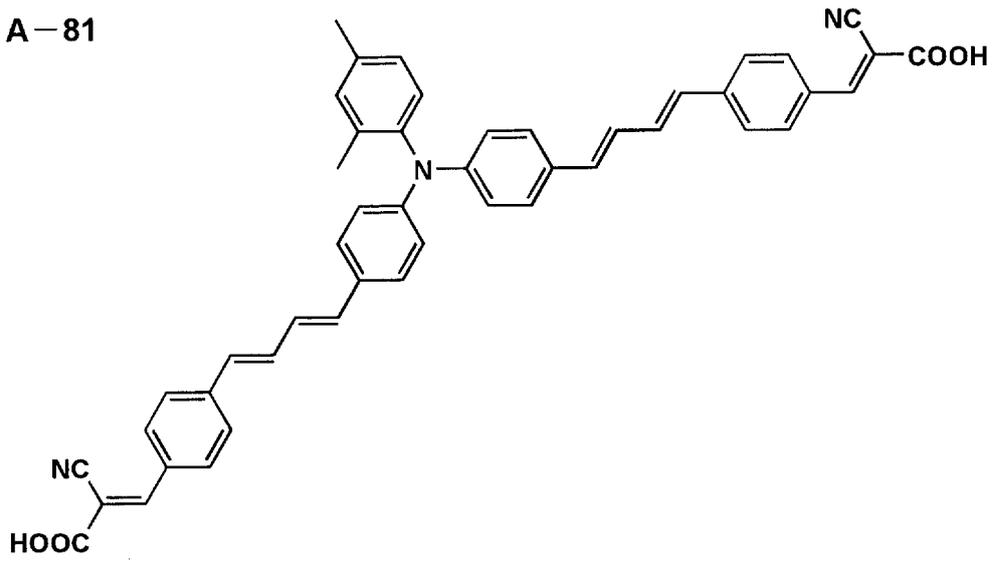
30

40

【 0 0 9 4 】

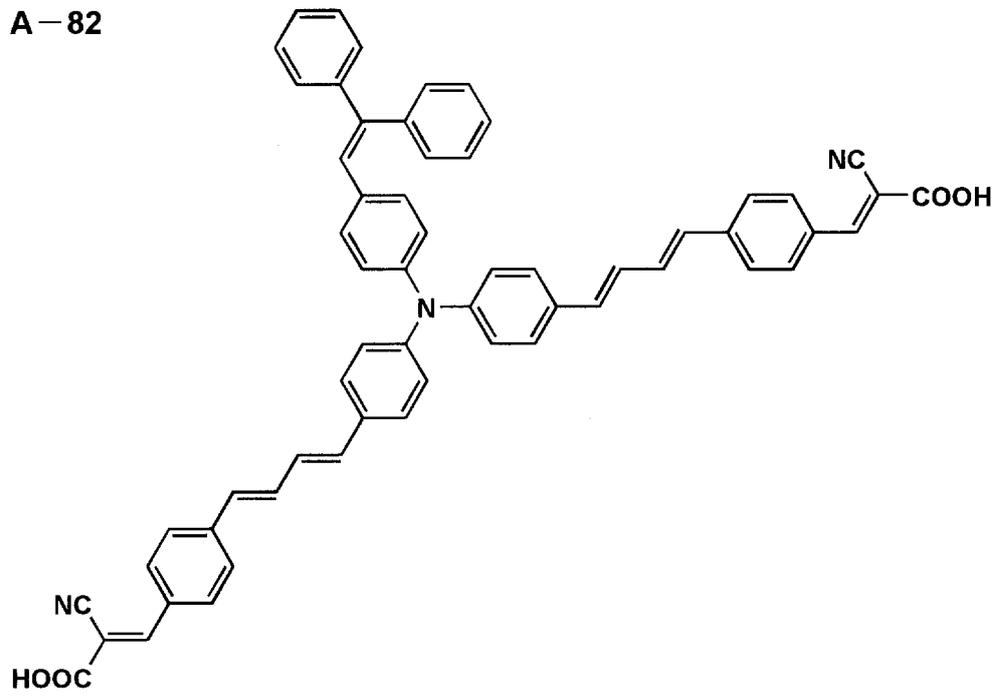
【化 3 8】

A-81



10

A-82



20

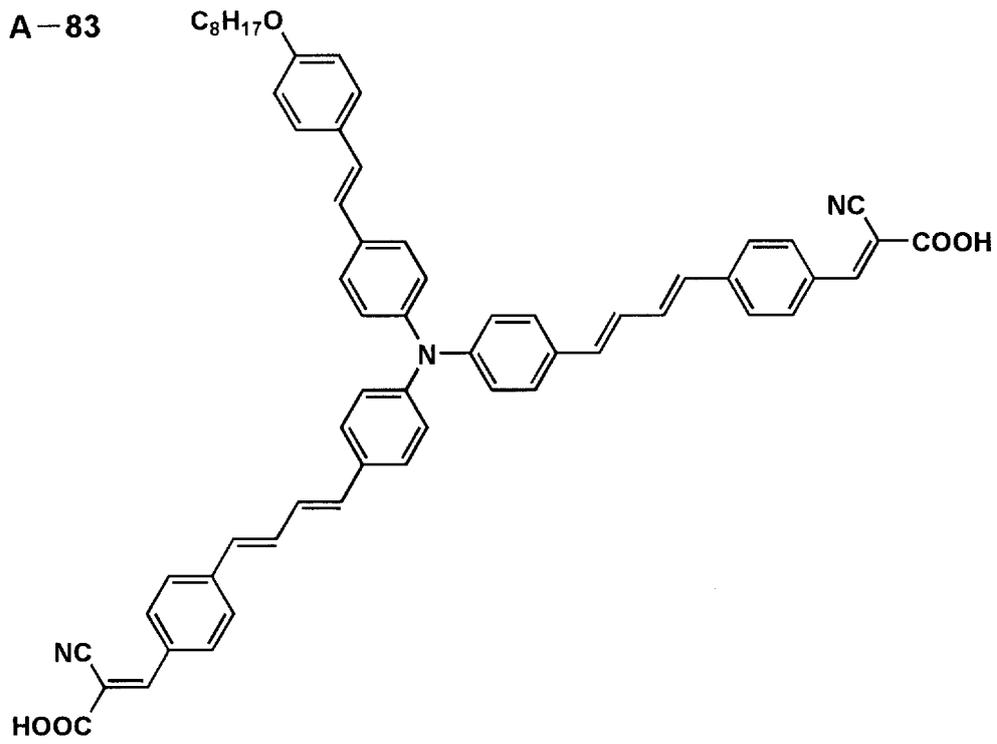
30

40

【 0 0 9 5 】

【化 3 9】

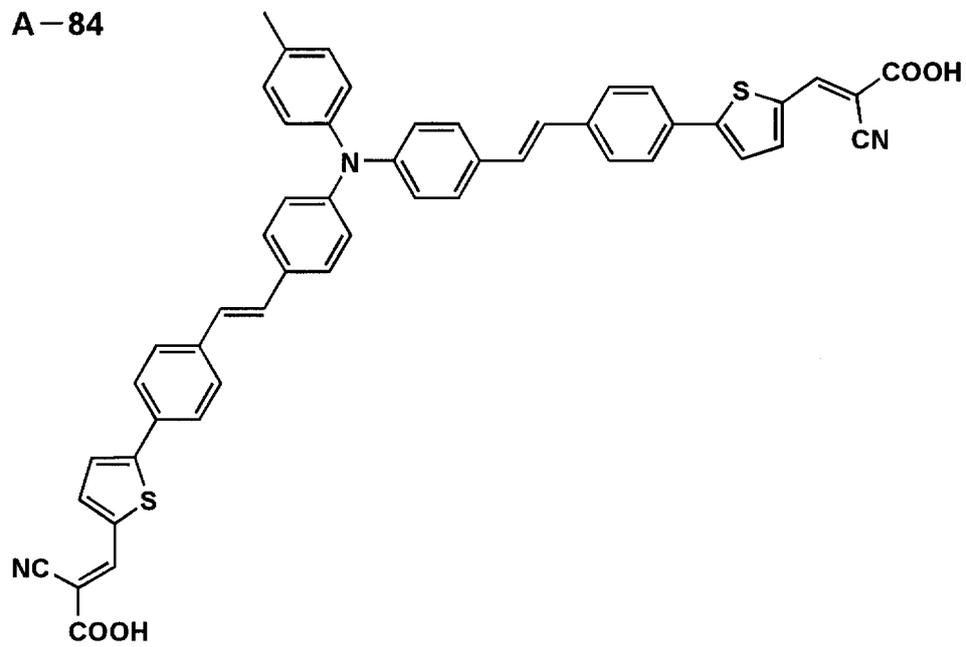
A-83



10

20

A-84



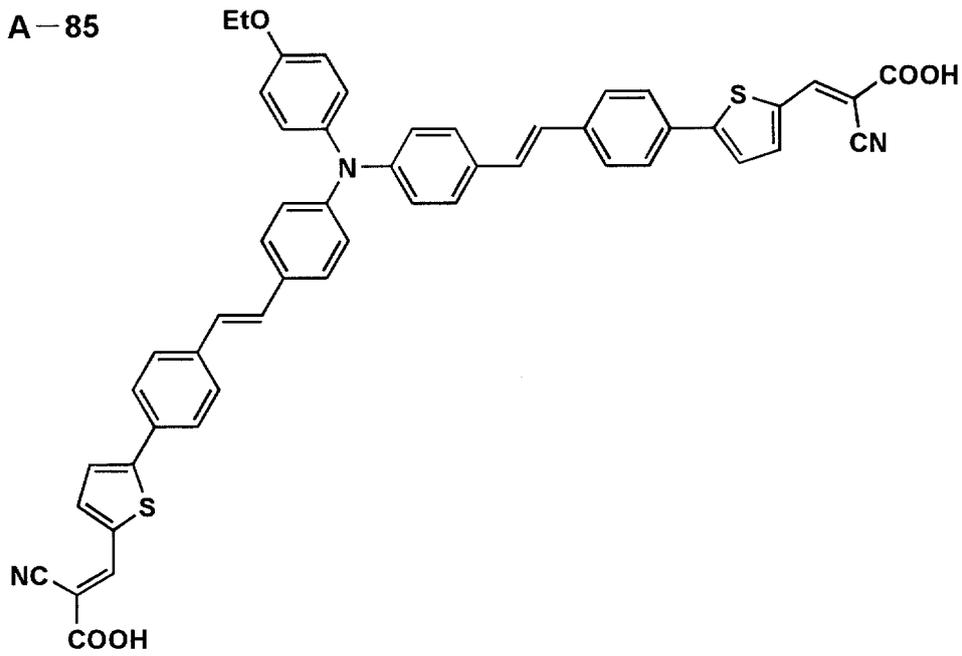
30

40

【 0 0 9 6 】

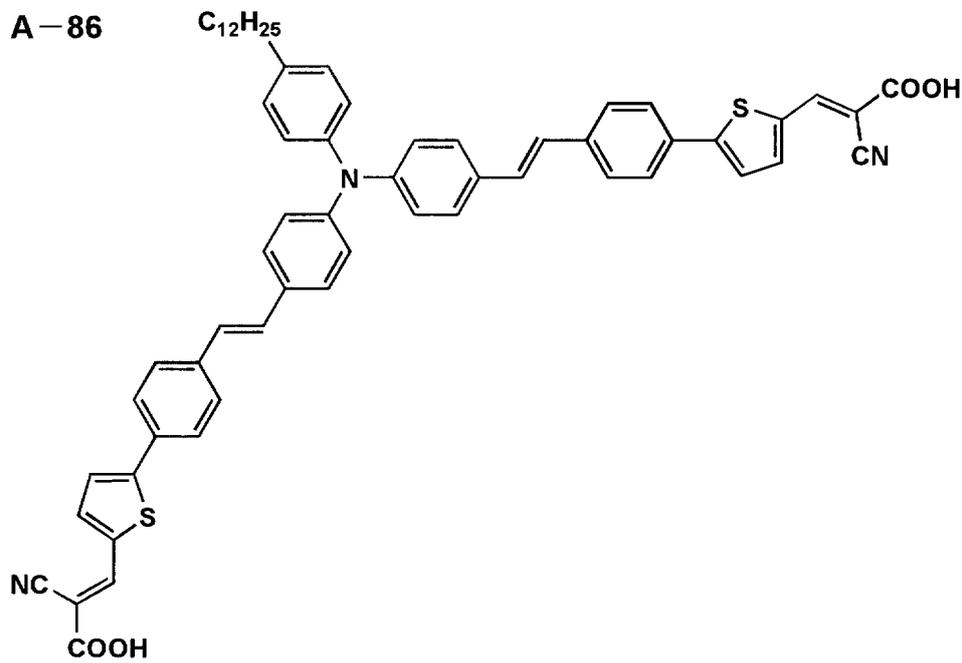
【化 4 0】

A-85



10

A-86



20

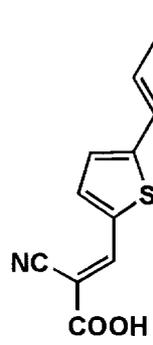
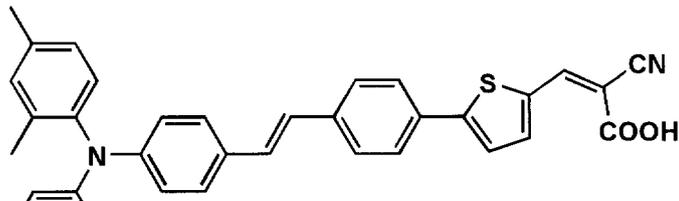
30

40

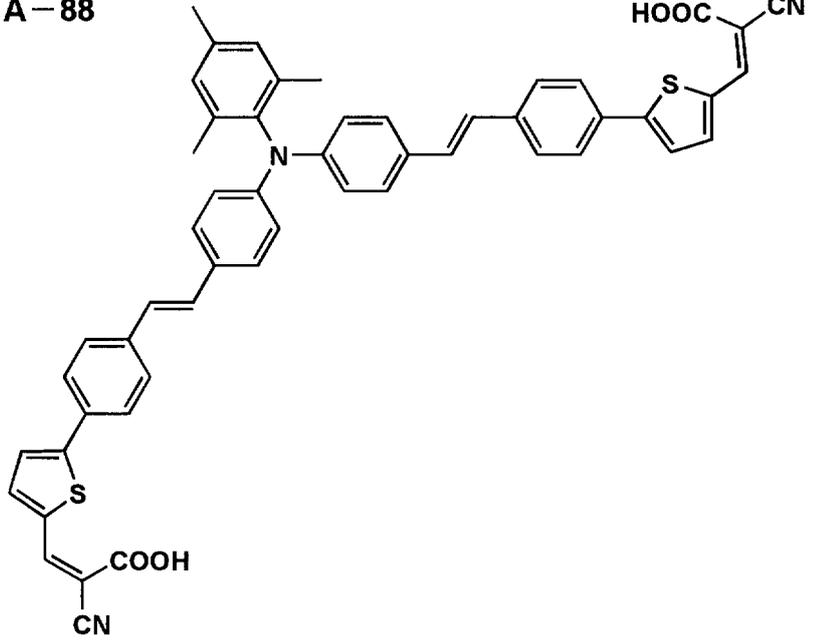
【 0 0 9 7 】

【化 4 1】

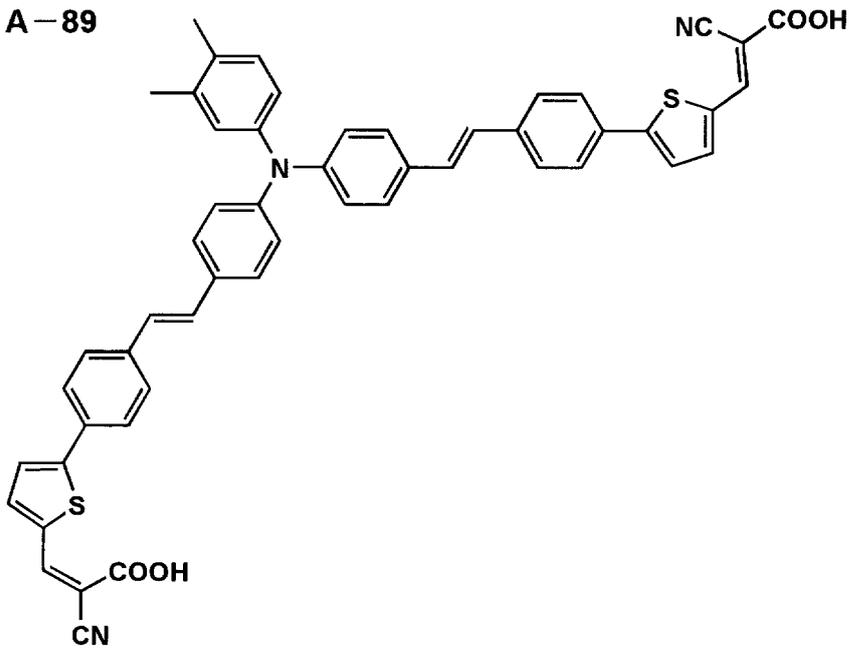
A-87



A-88



A-89



10

20

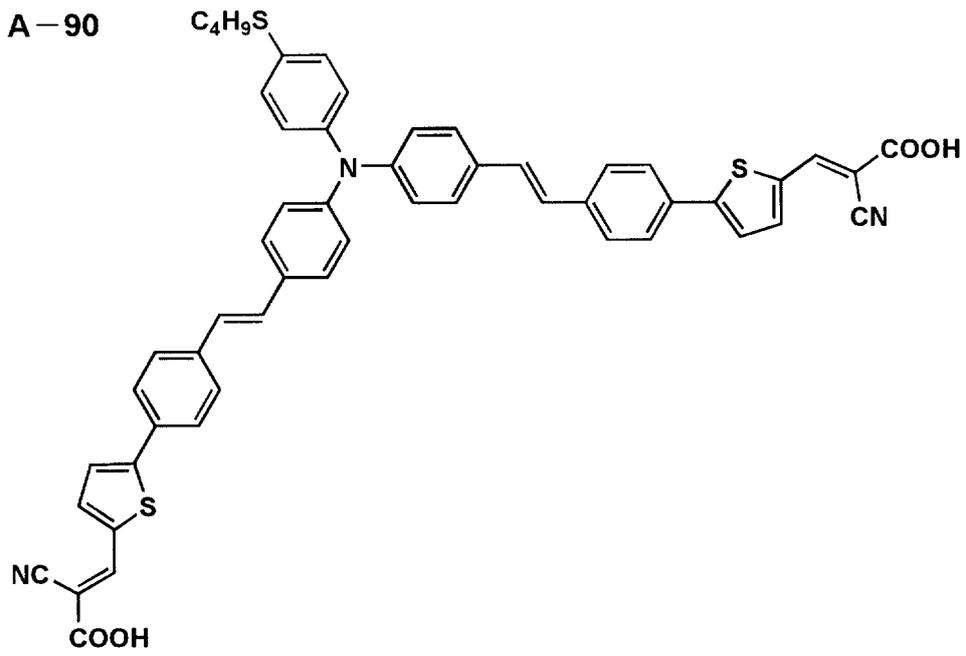
30

40

【 0 0 9 8 】

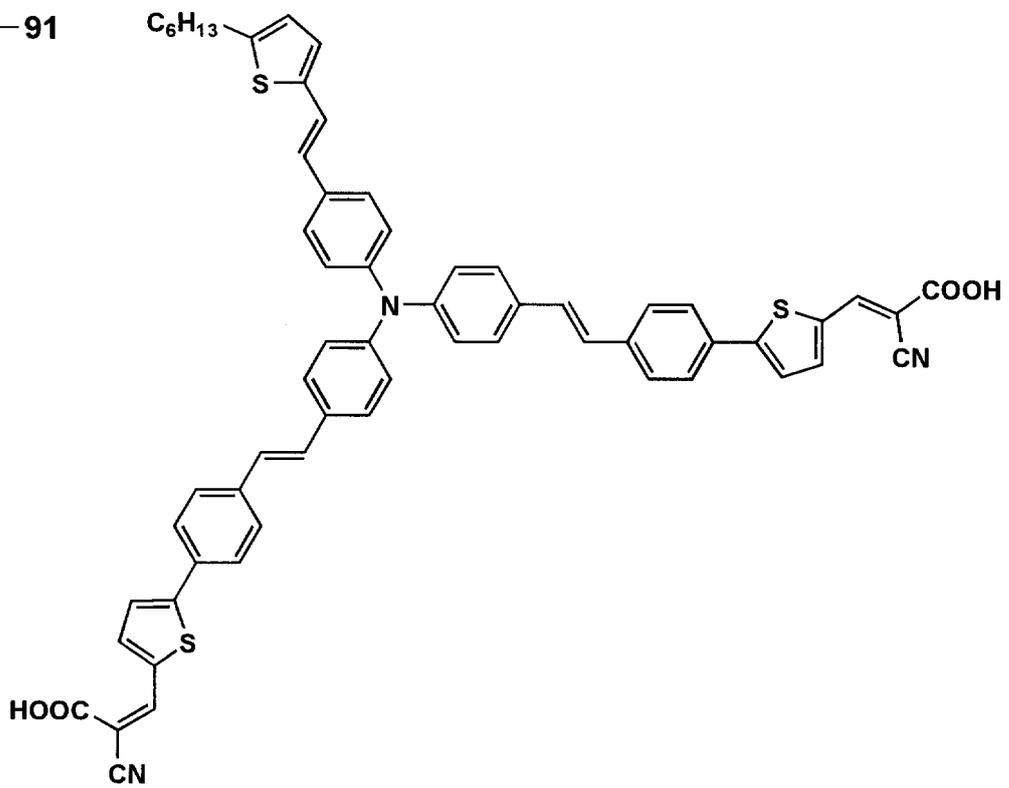
【化 4 2】

A-90



10

A-91



20

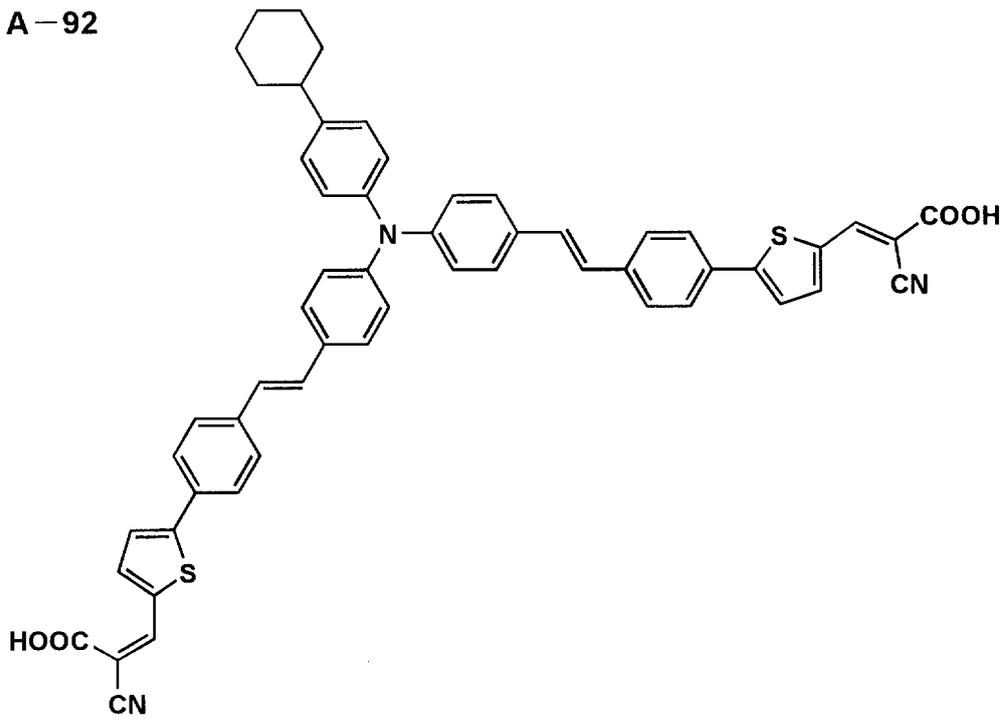
30

40

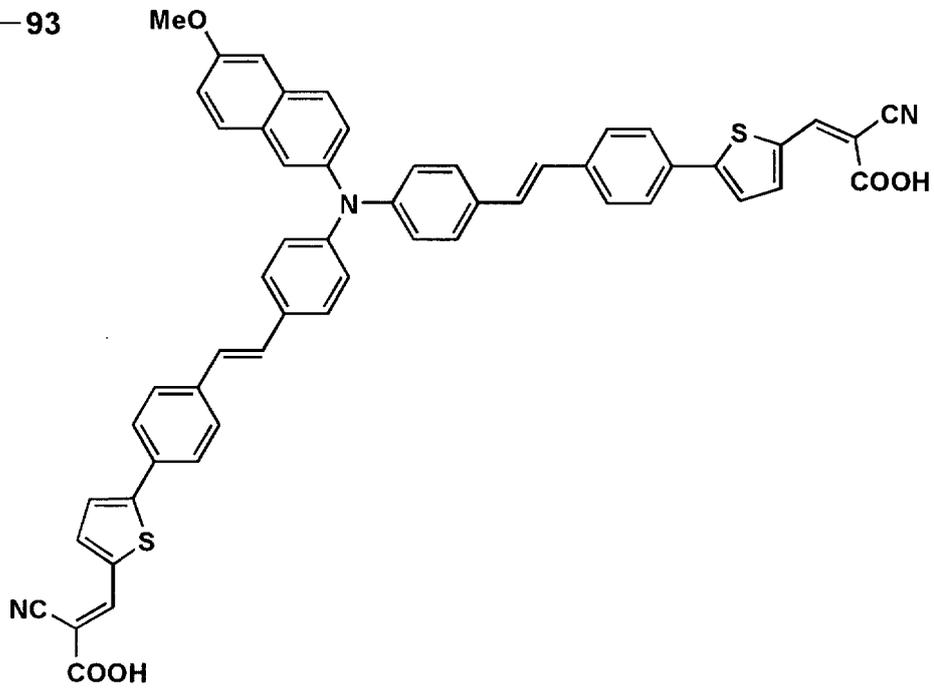
【 0 0 9 9 】

【化 4 3】

A-92



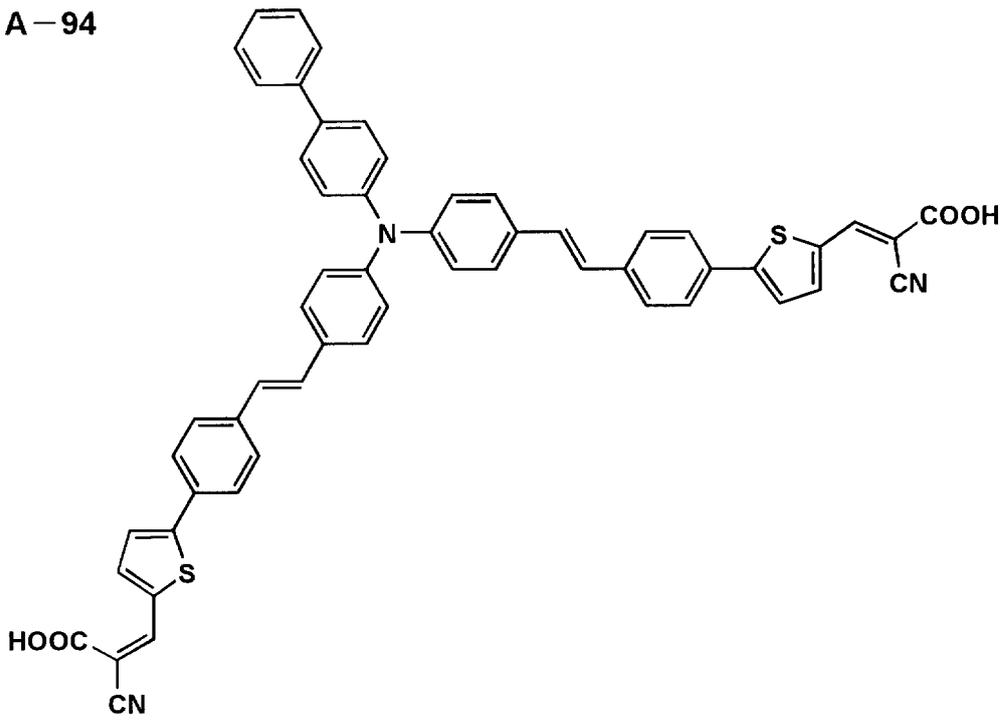
A-93



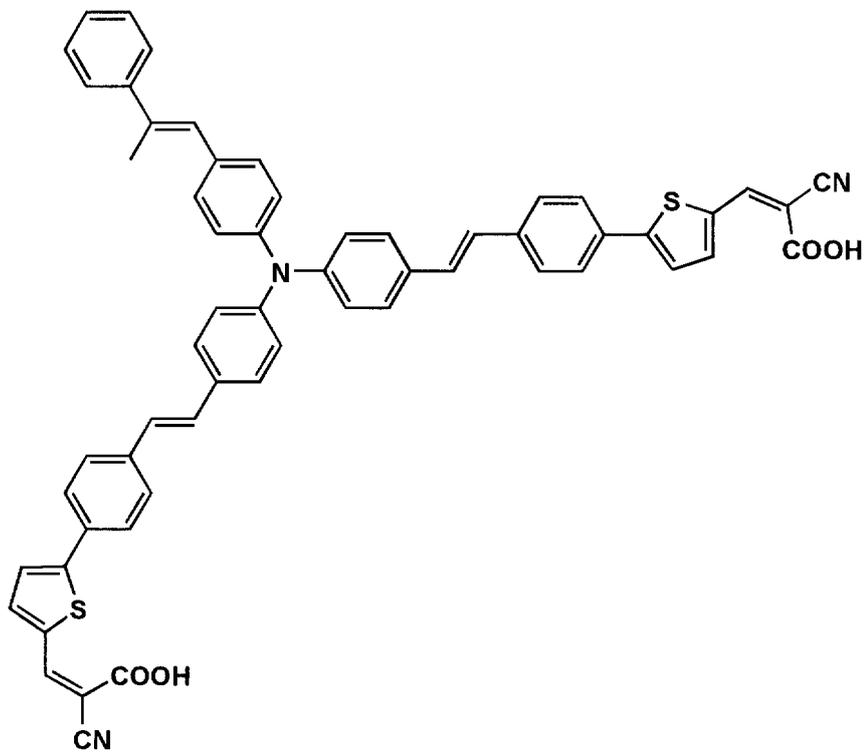
【 0 1 0 0 】

【化 4 4】

A-94



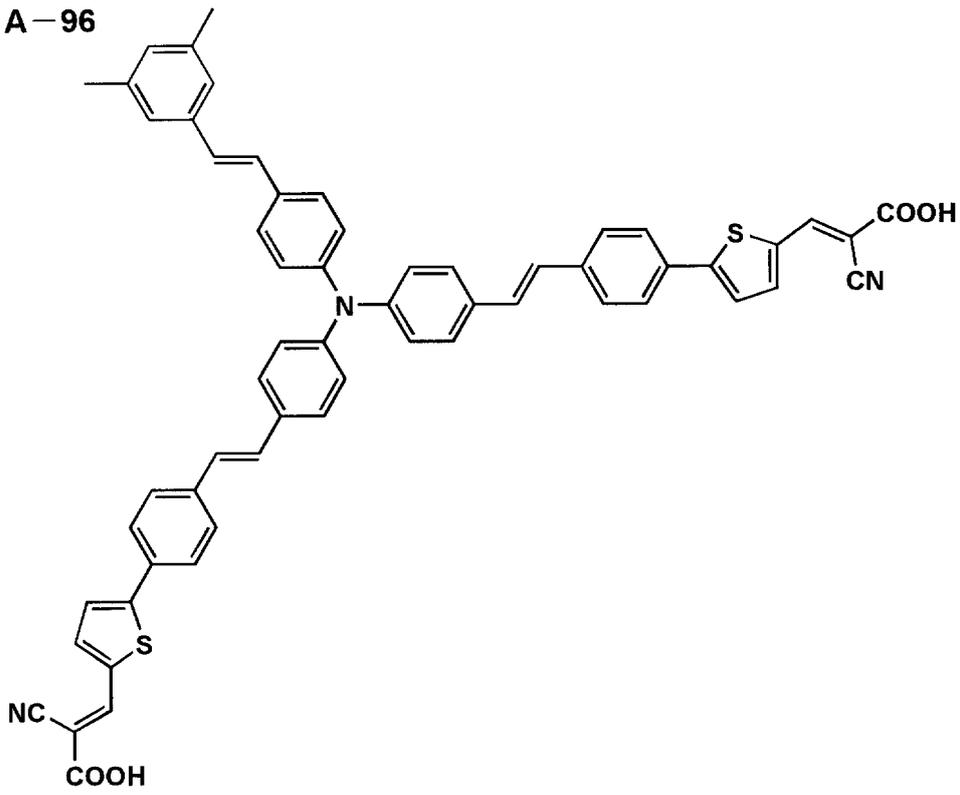
A-95



【 0 1 0 1 】

【化 4 5】

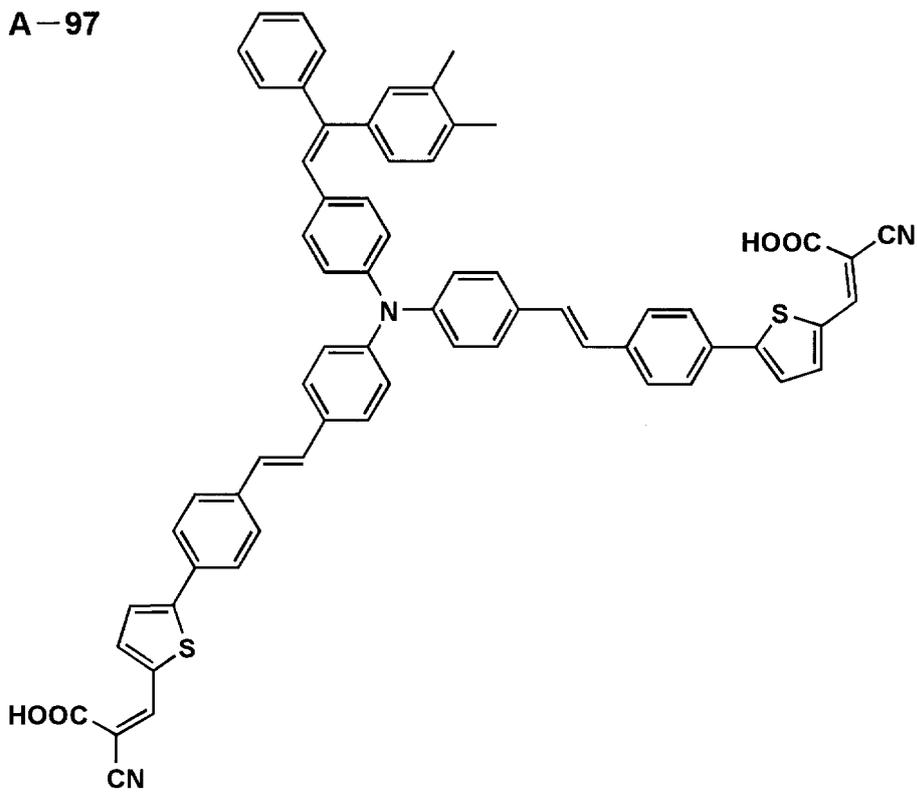
A-96



10

20

A-97



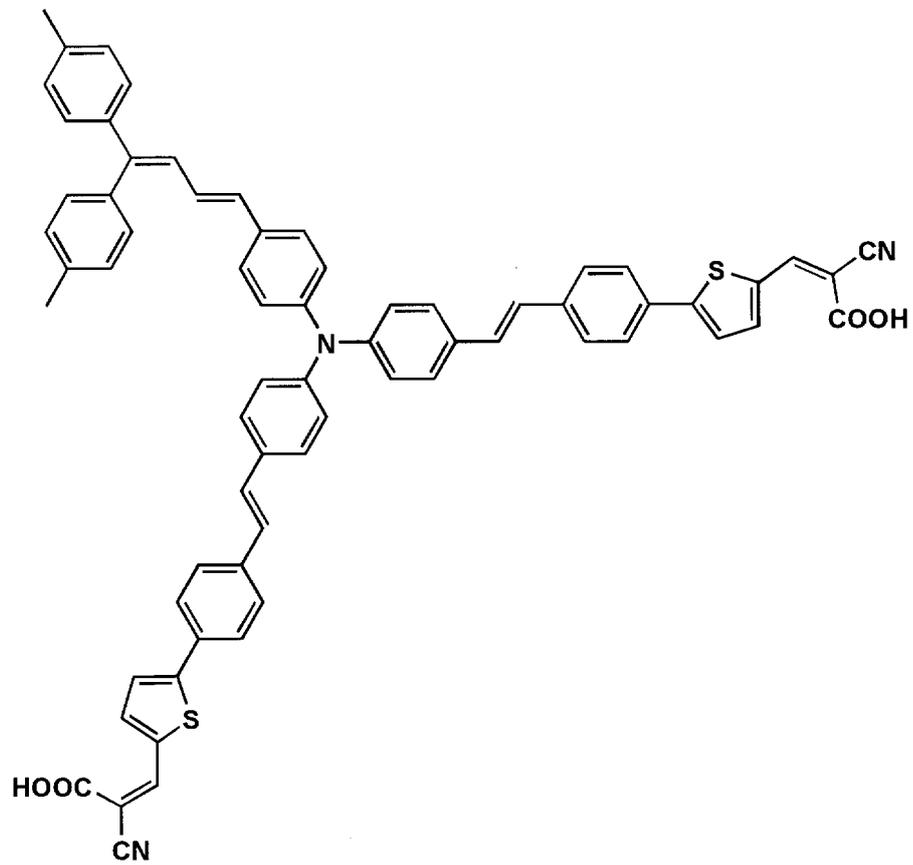
30

40

【 0 1 0 2 】

【化 4 6】

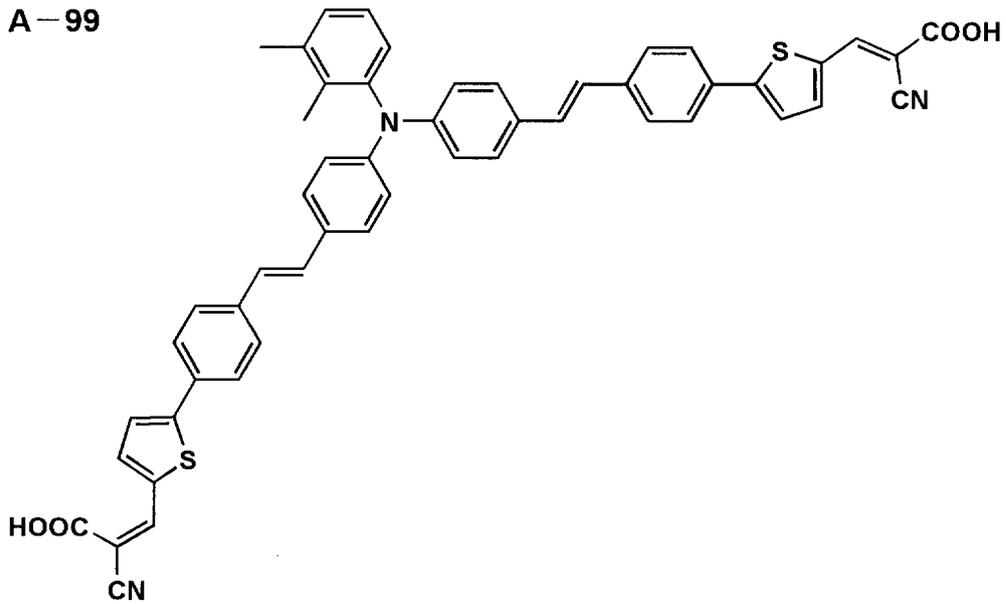
A-98



10

20

A-99



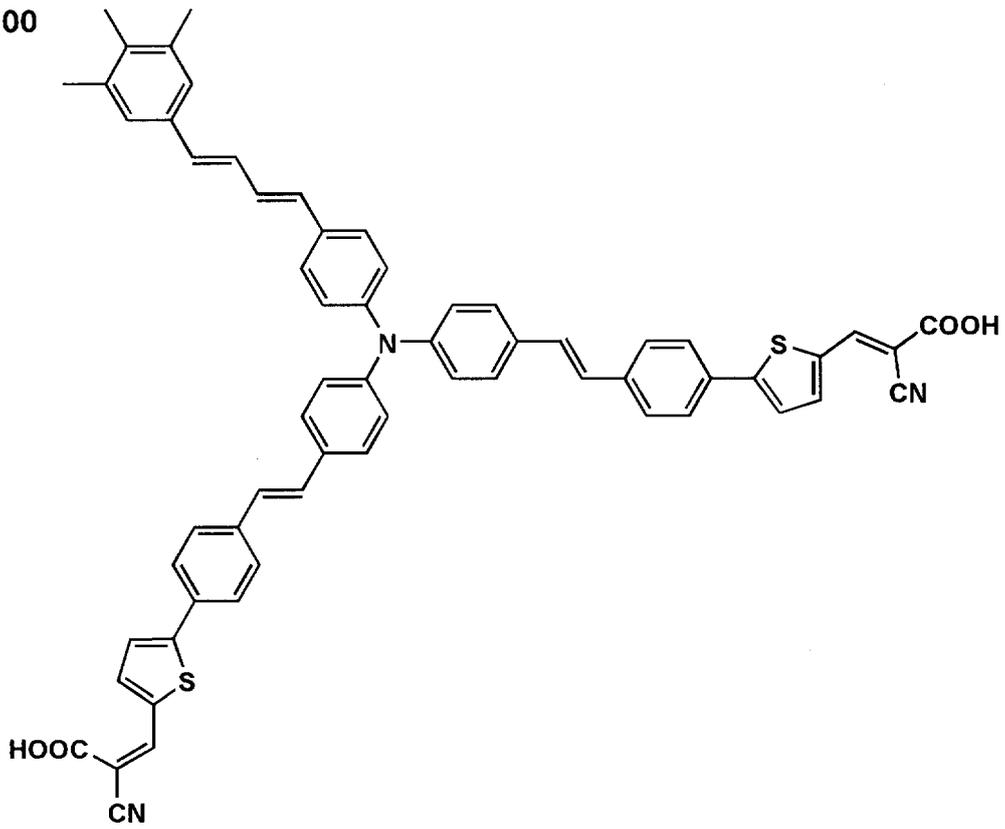
30

40

【 0 1 0 3 】

【化 4 7】

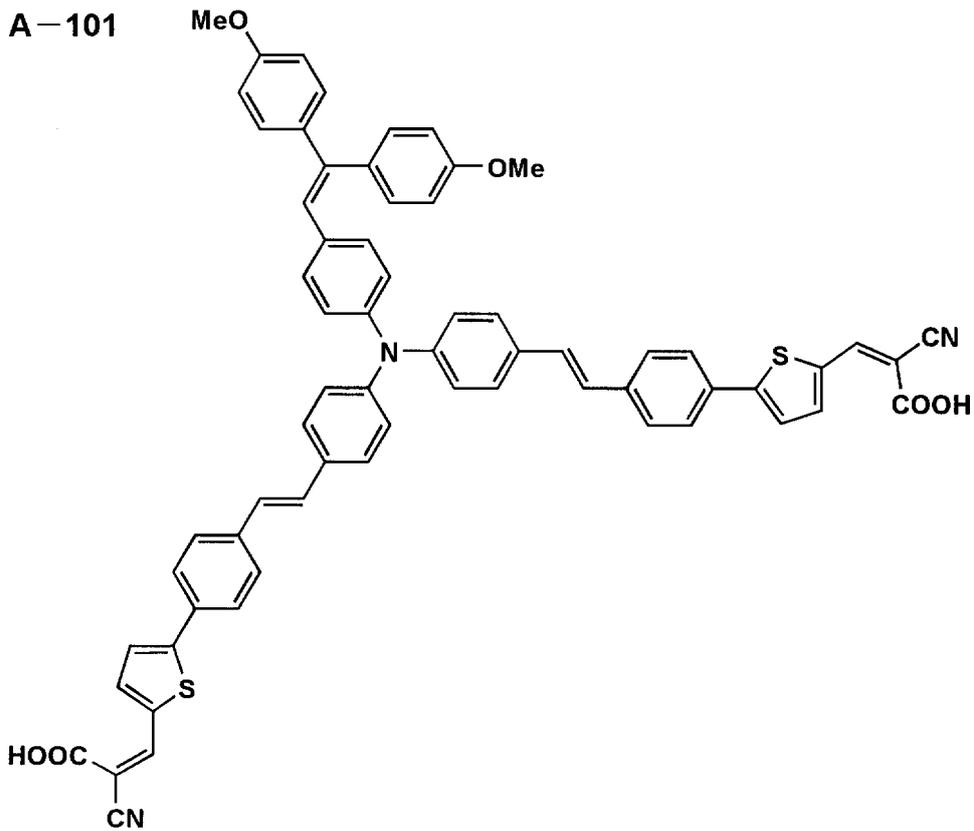
A-100



10

20

A-101



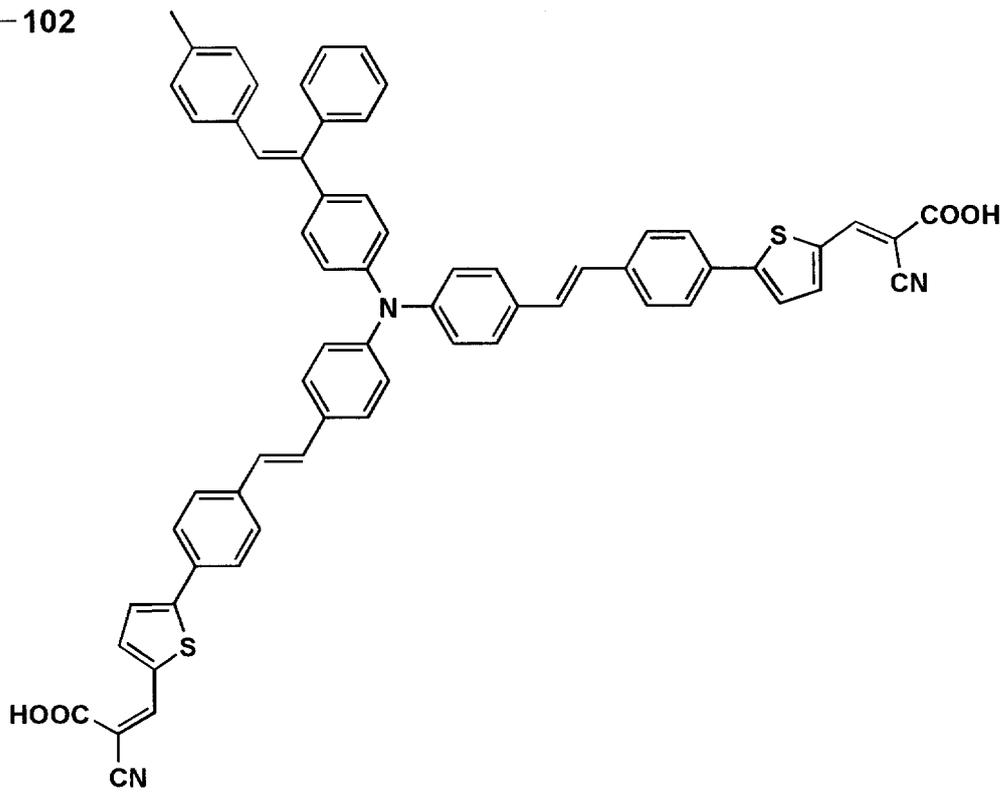
30

40

【 0 1 0 4 】

【化 4 8】

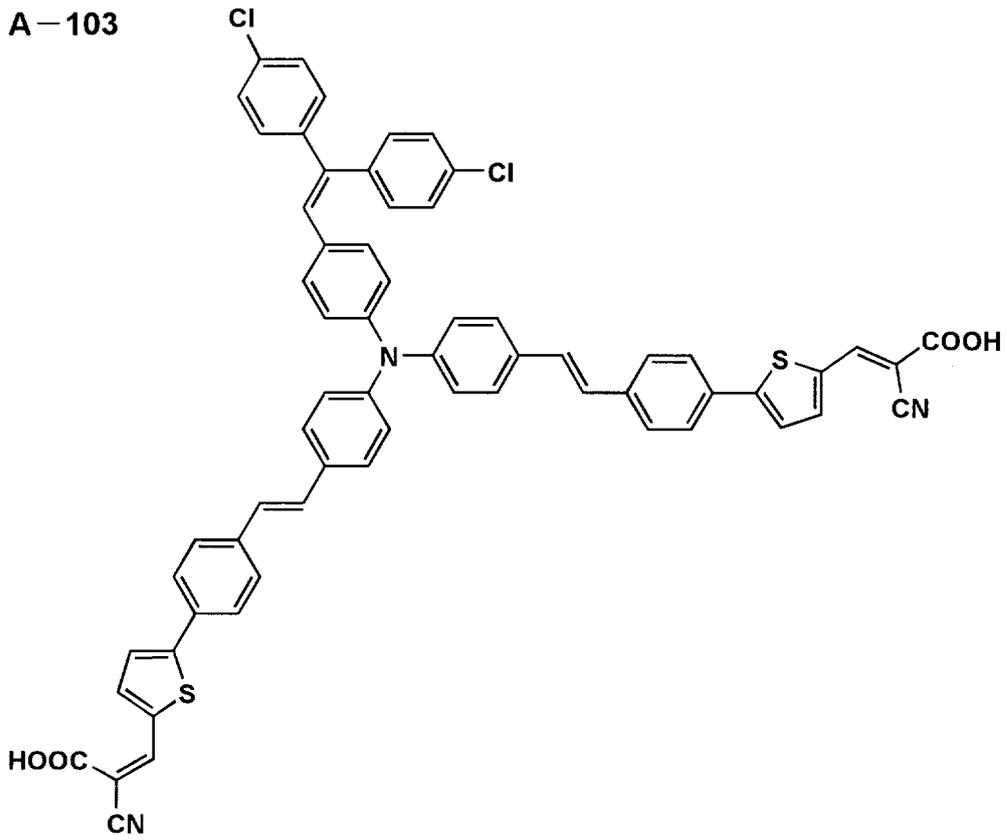
A-102



10

20

A-103



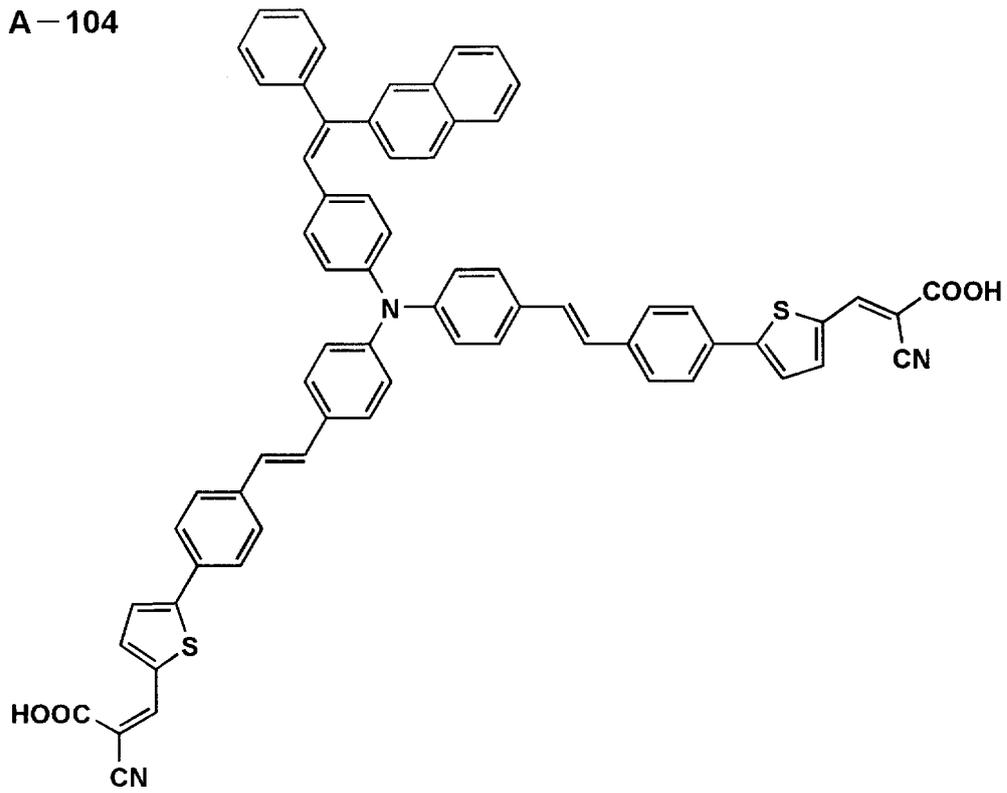
30

40

【 0 1 0 5 】

【化 4 9】

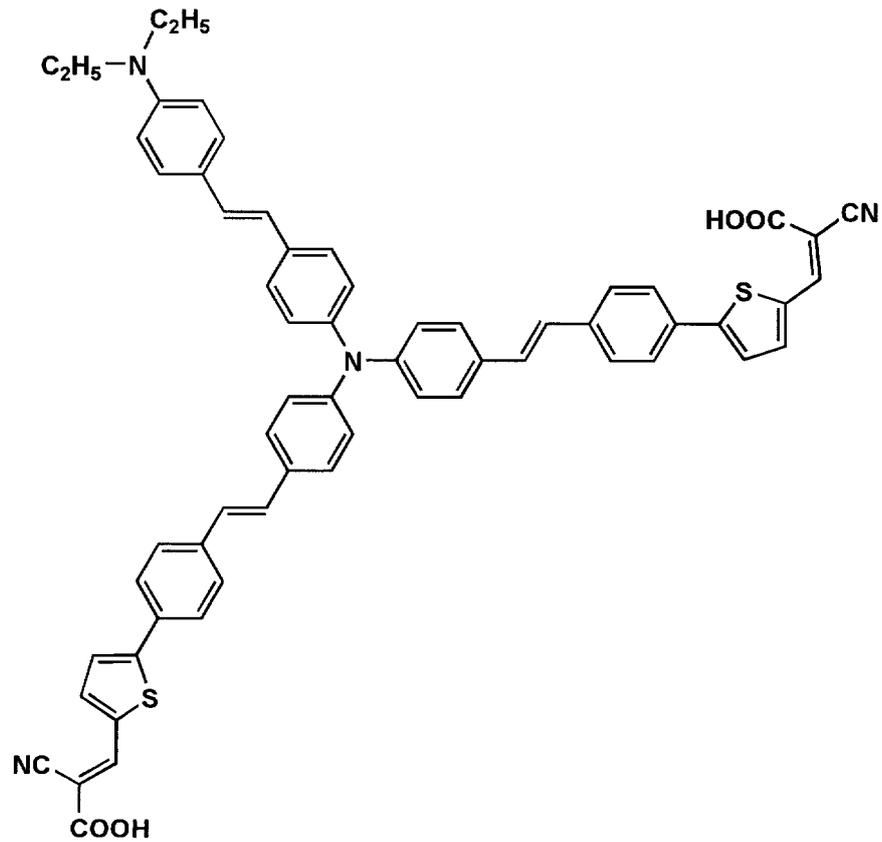
A-104



10

20

A-105



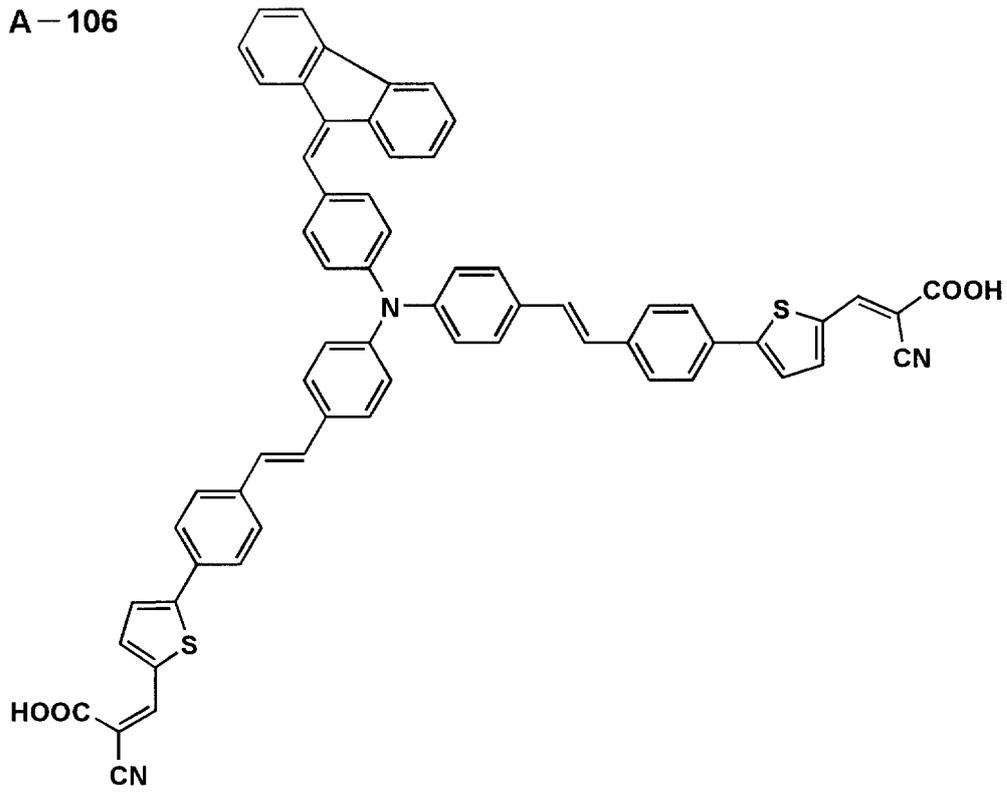
30

40

【 0 1 0 6 】

【化 5 0】

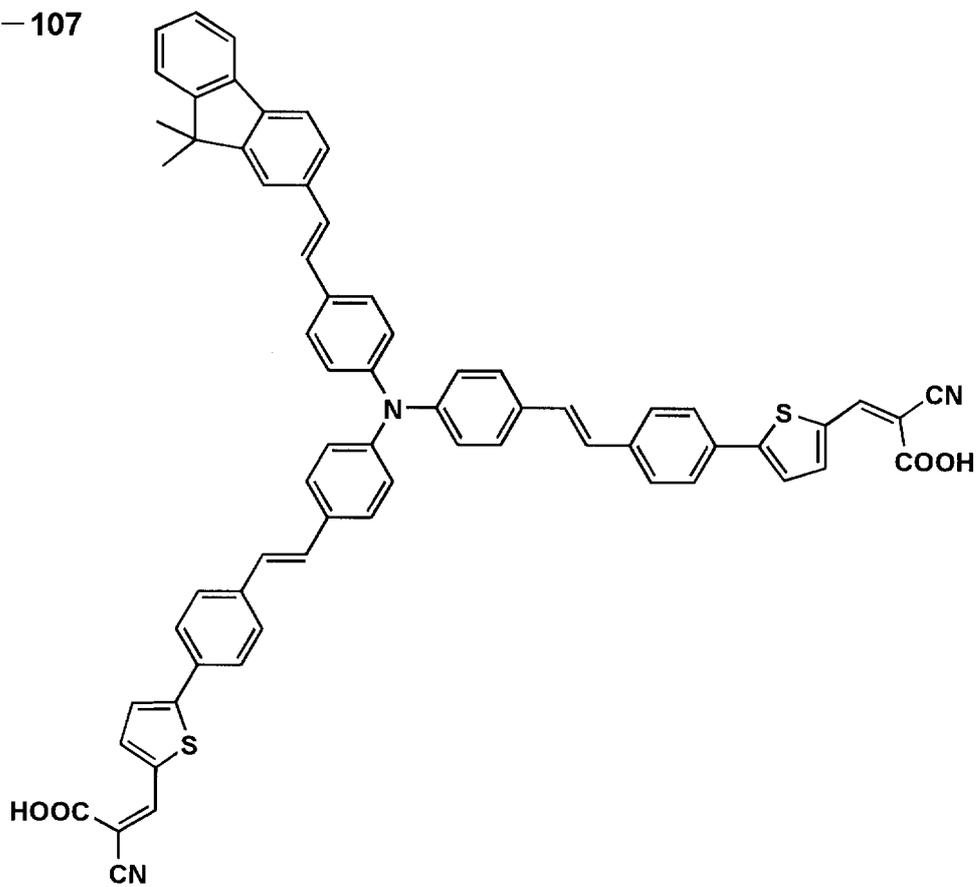
A-106



10

20

A-107



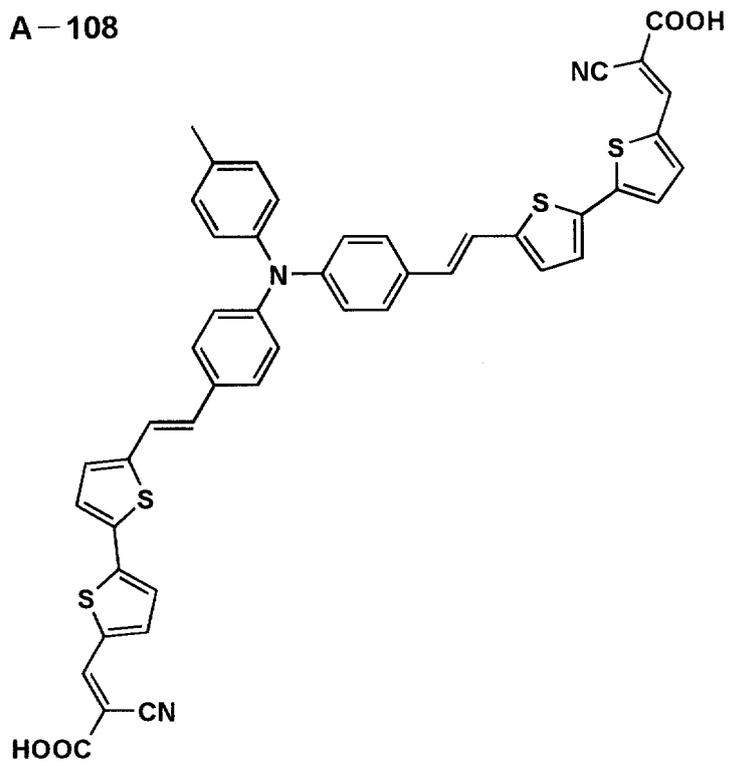
30

40

【 0 1 0 7】

【化 5 1】

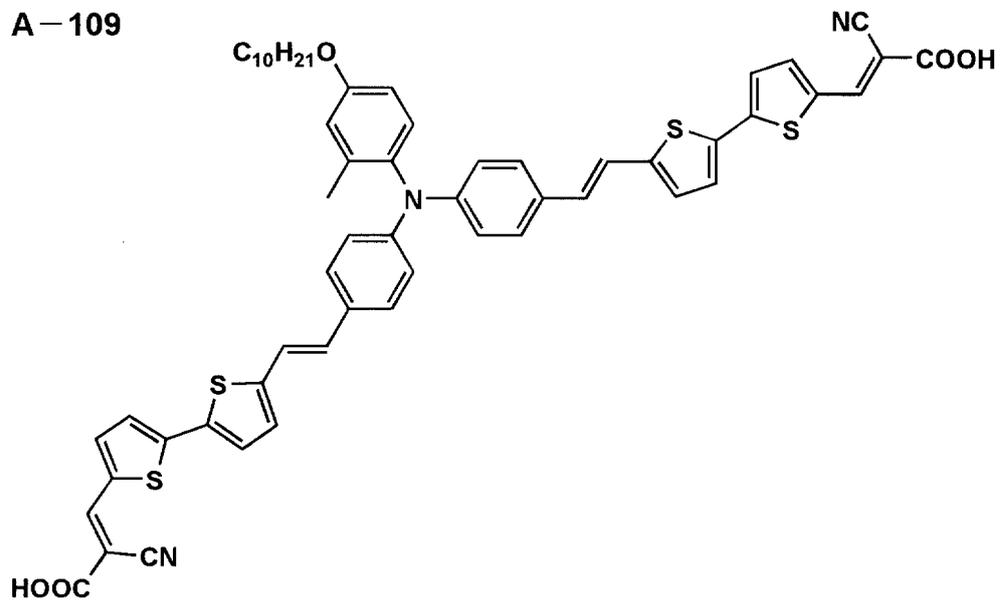
A-108



10

20

A-109



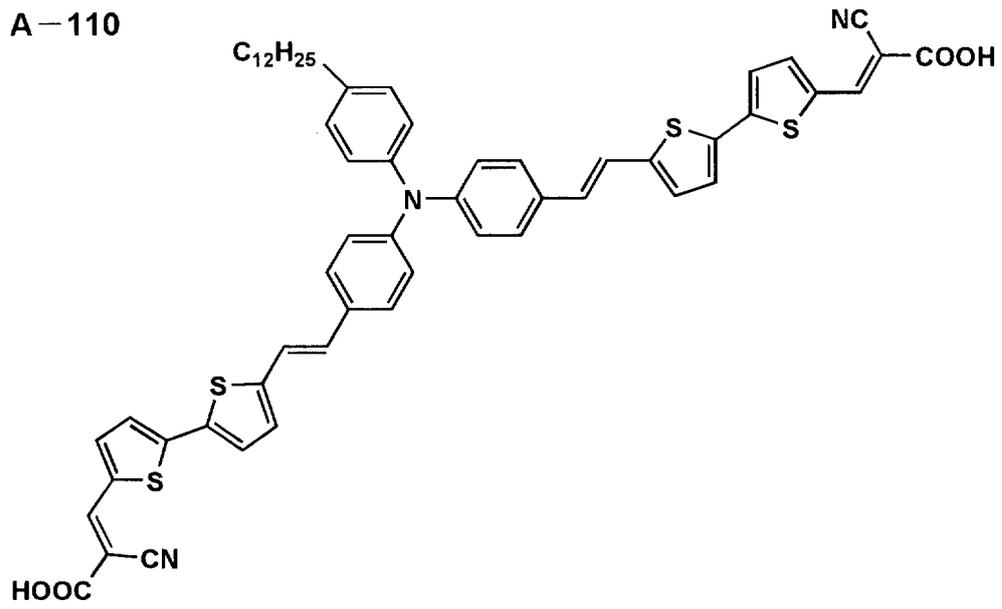
30

40

【 0 1 0 8 】

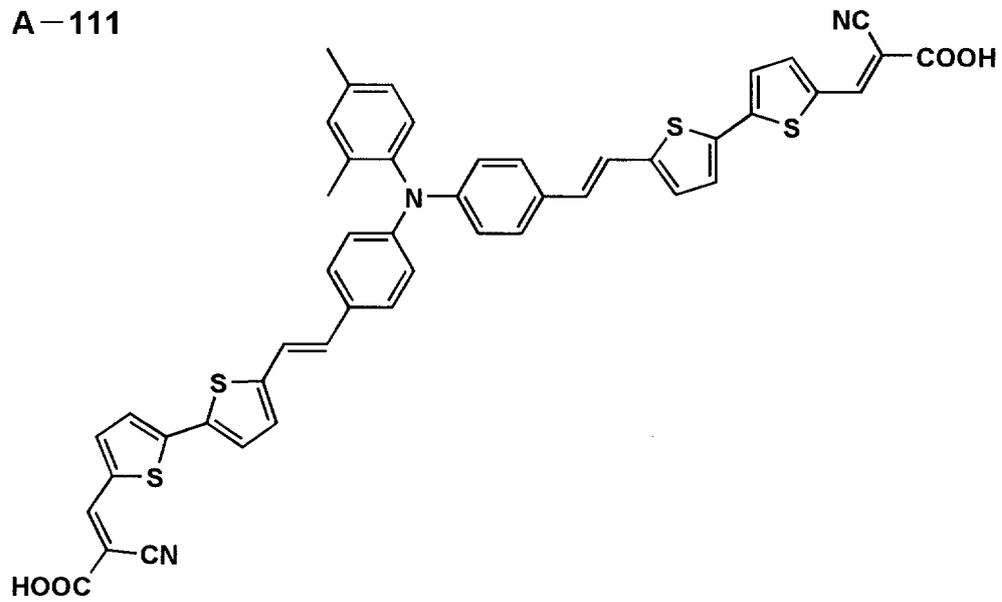
【化 5 2】

A-110



10

A-111



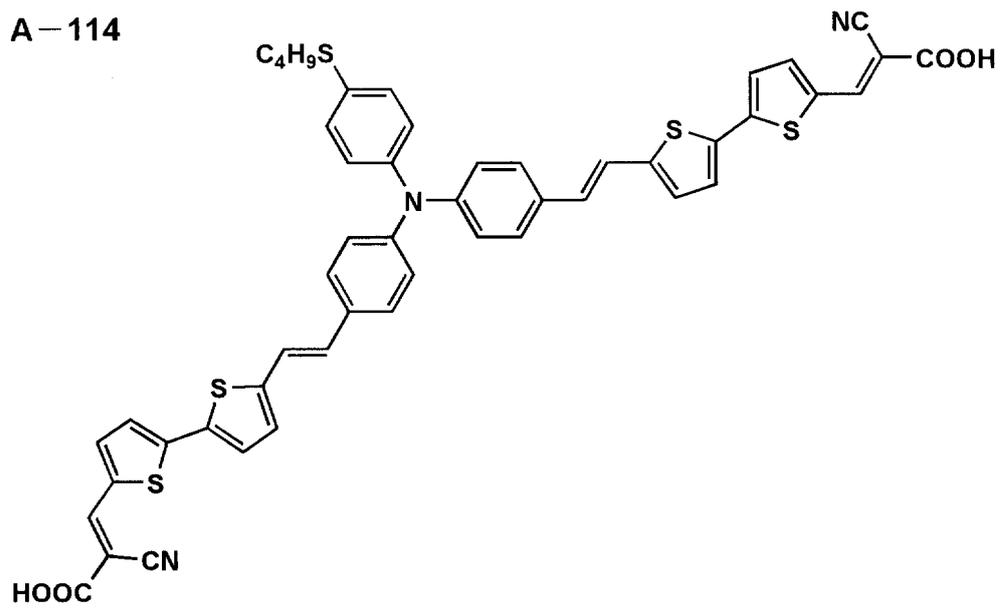
20

30

【 0 1 0 9 】

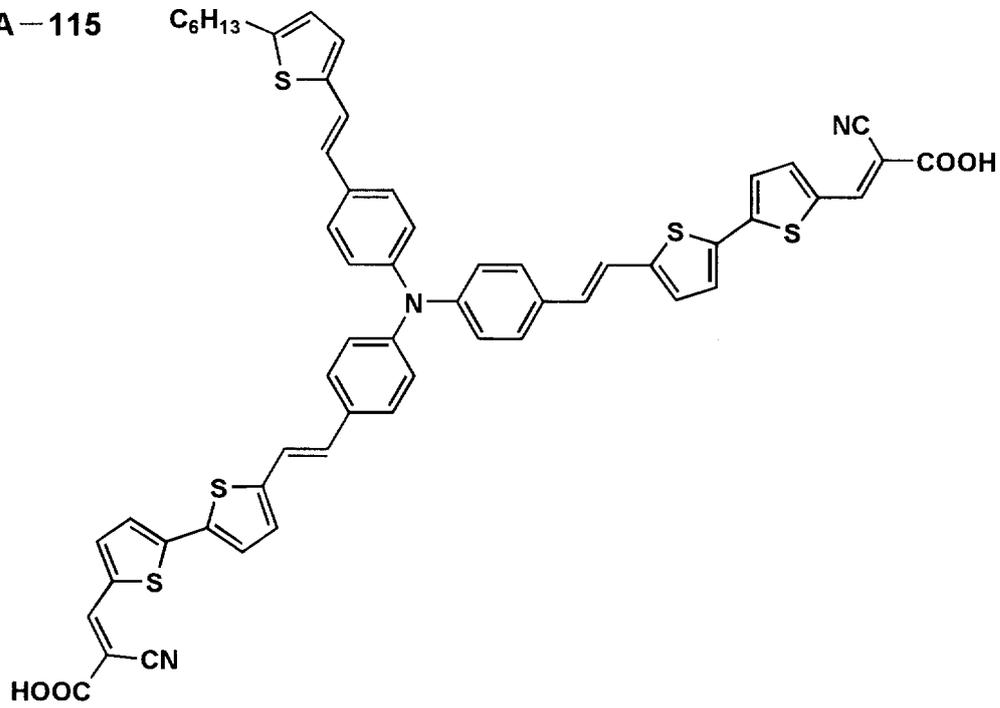
【化 5 4】

A-114



10

A-115



20

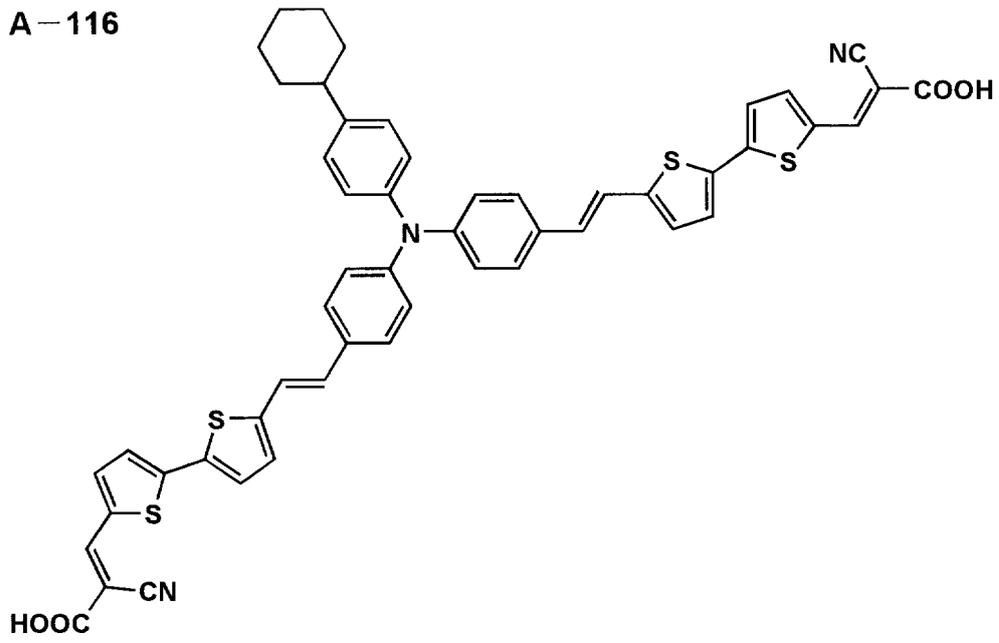
30

【 0 1 1 1 】

40

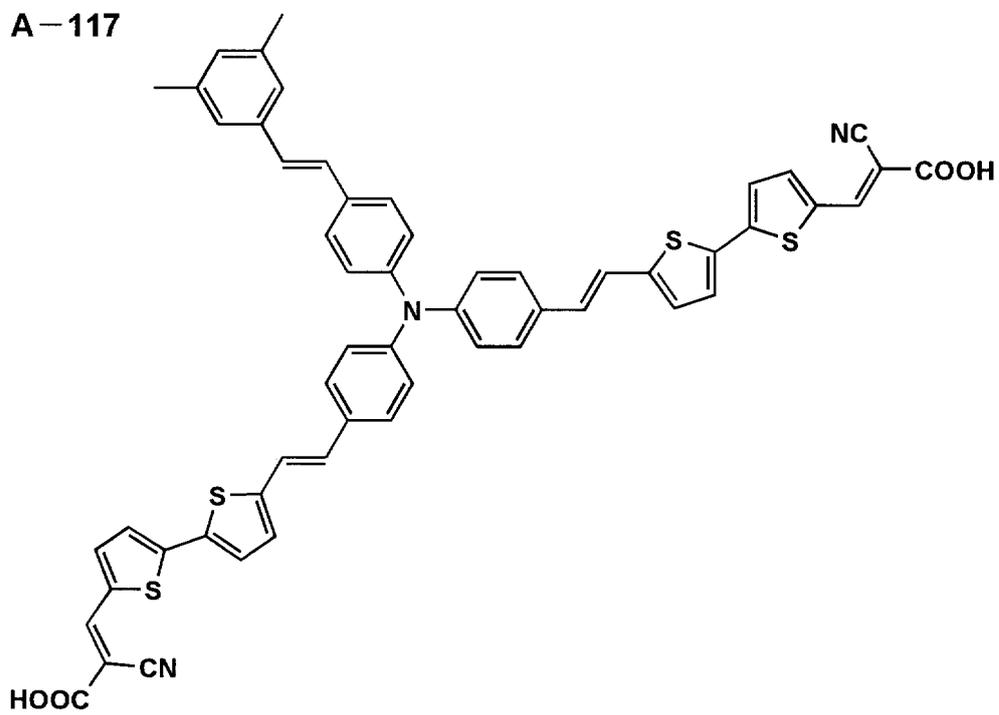
【化 5 5】

A-116



10

A-117



20

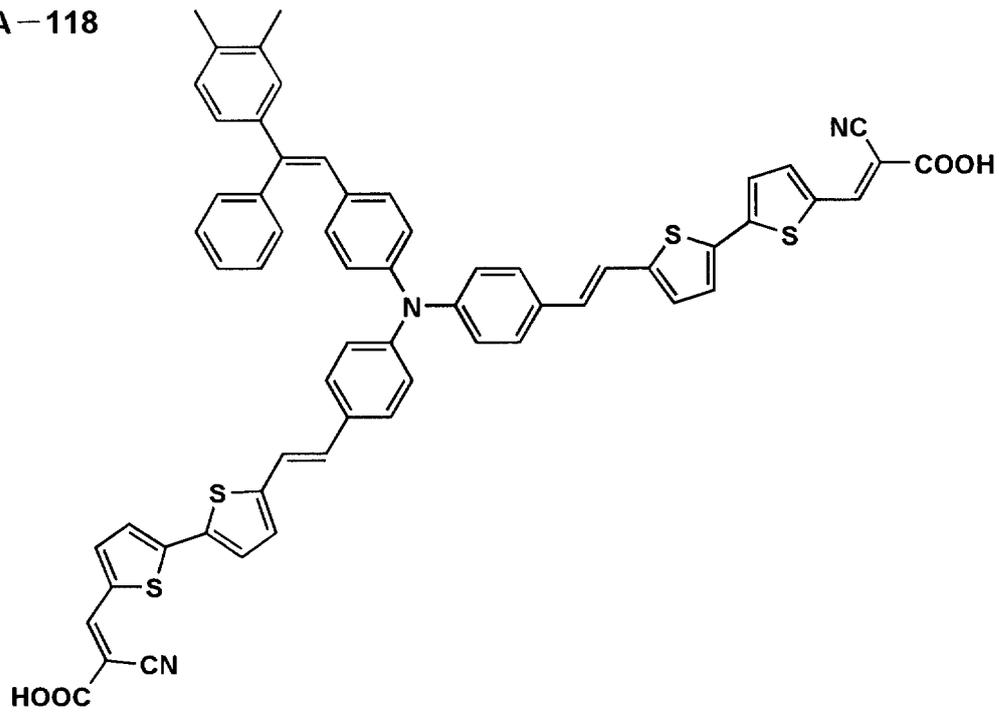
30

40

【 0 1 1 2 】

【化 5 6】

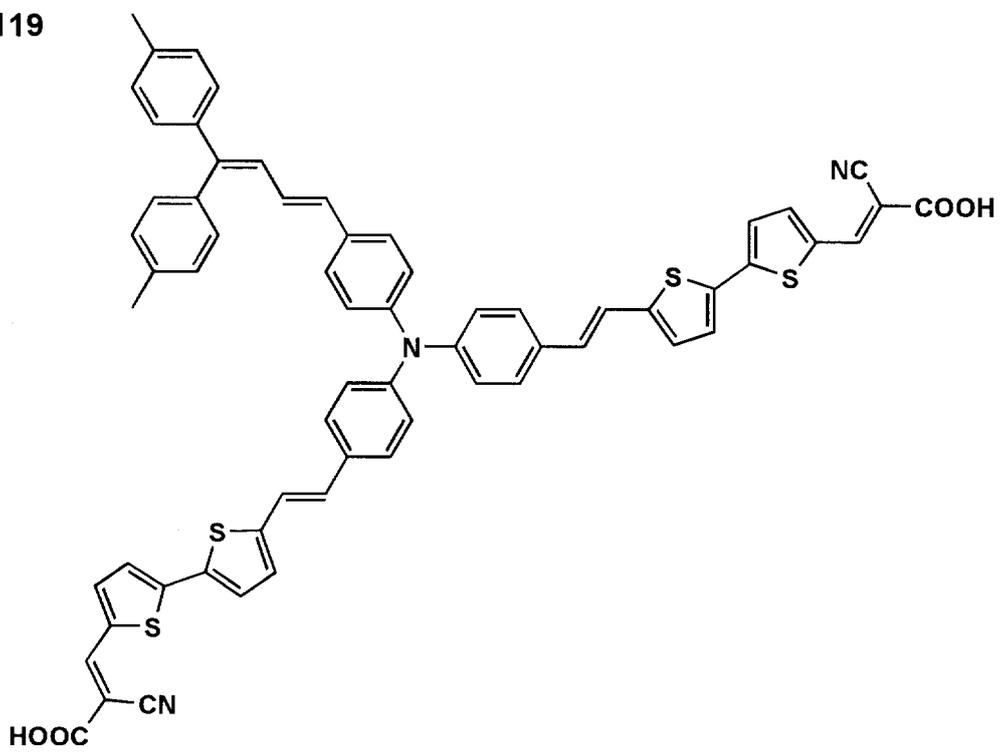
A-118



10

20

A-119



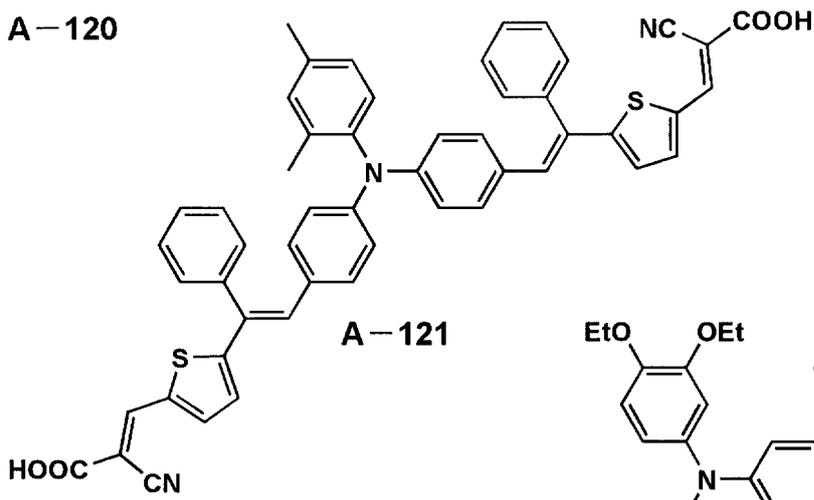
30

40

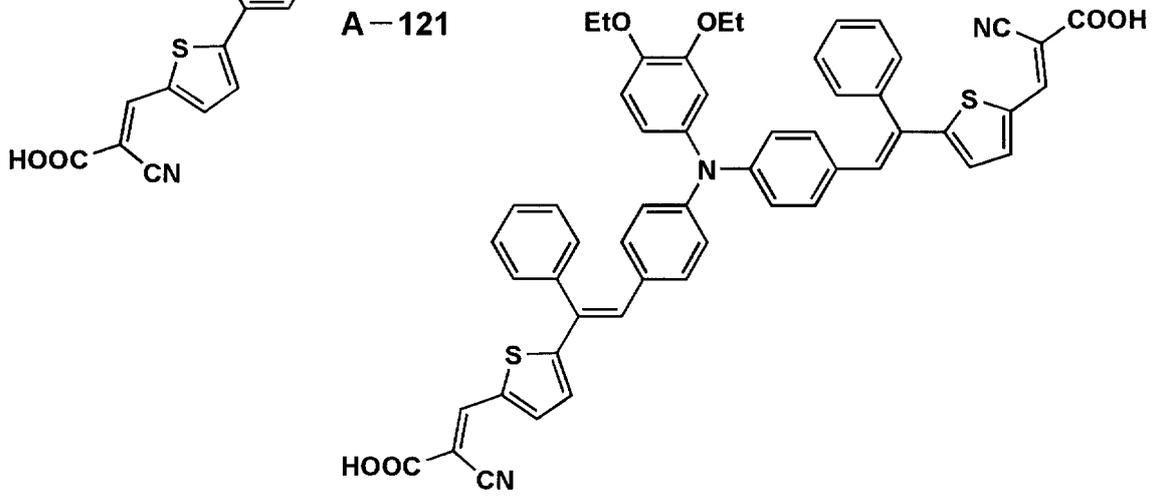
【 0 1 1 3 】

【化 5 7】

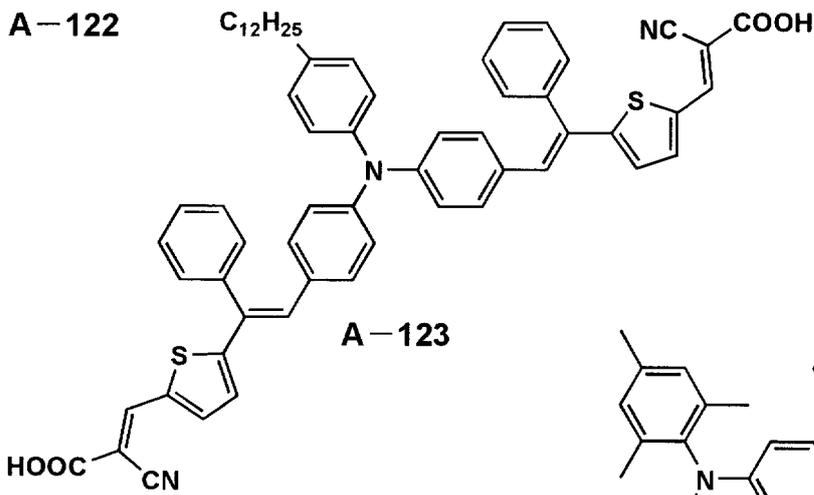
A-120



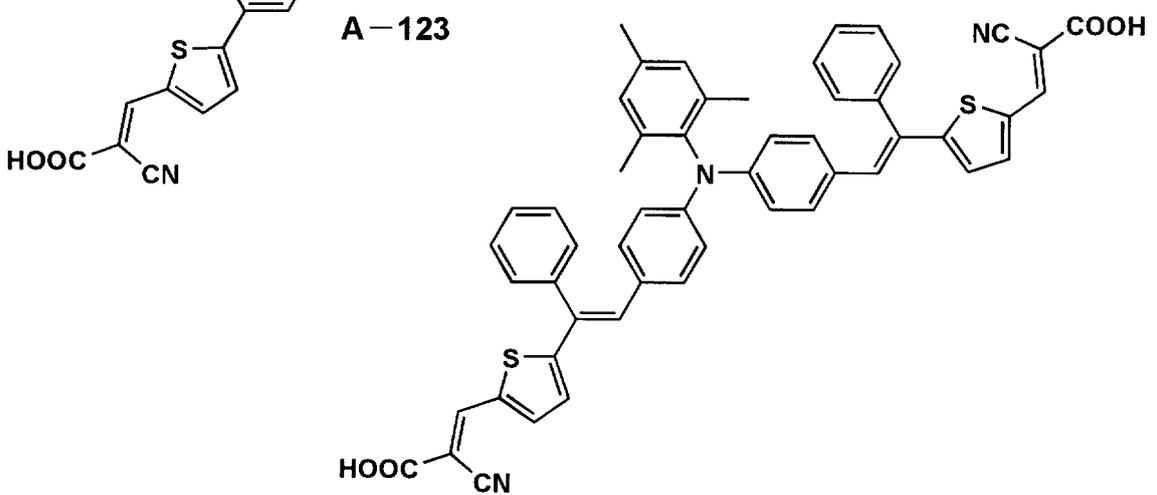
A-121



A-122



A-123



10

20

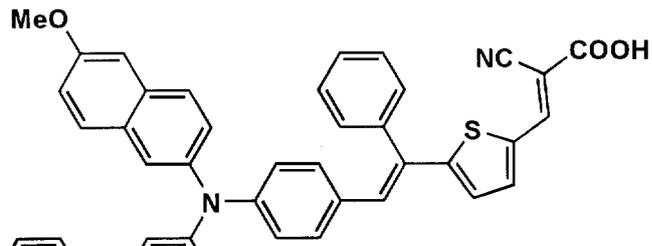
30

40

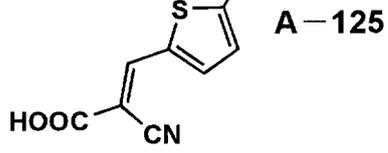
【 0 1 1 4 】

【化 5 8】

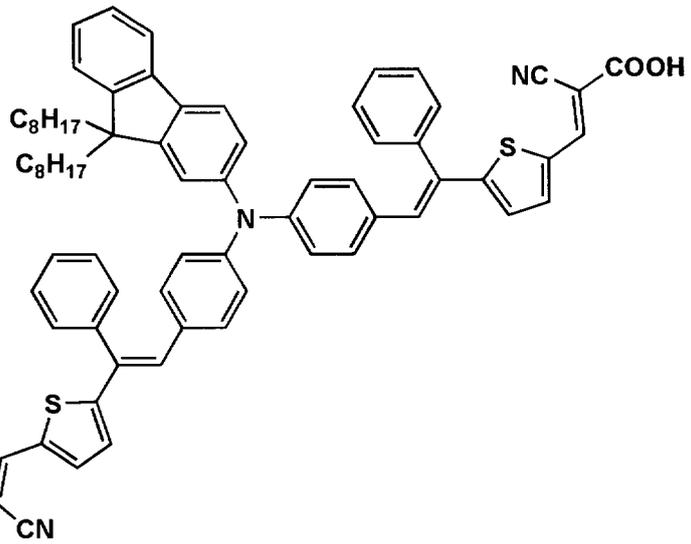
A-124



10

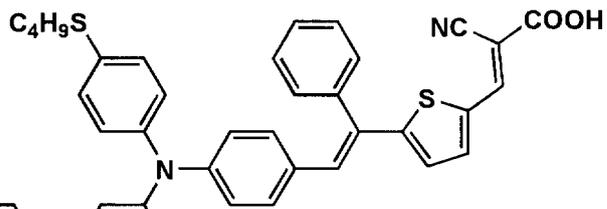


A-125

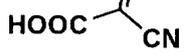


20

A-126



30

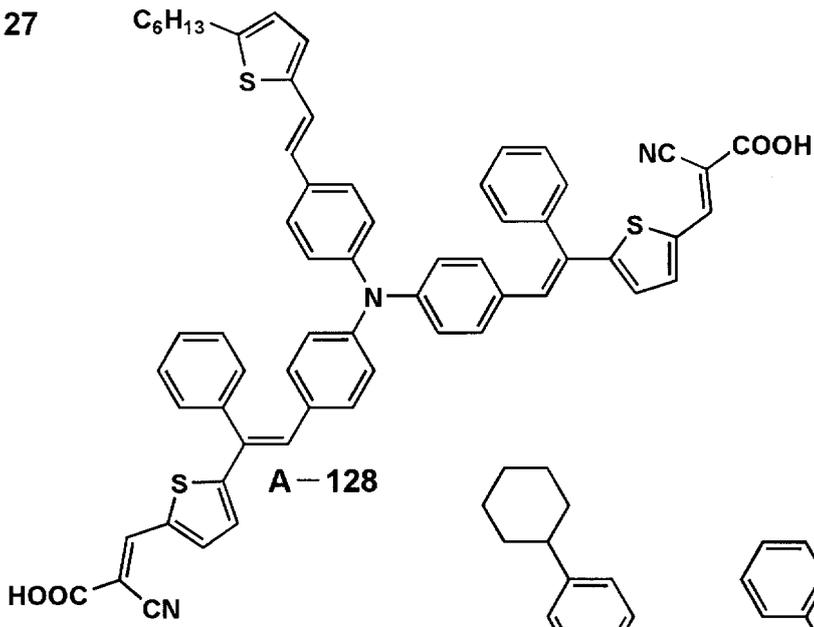


40

【 0 1 1 5 】

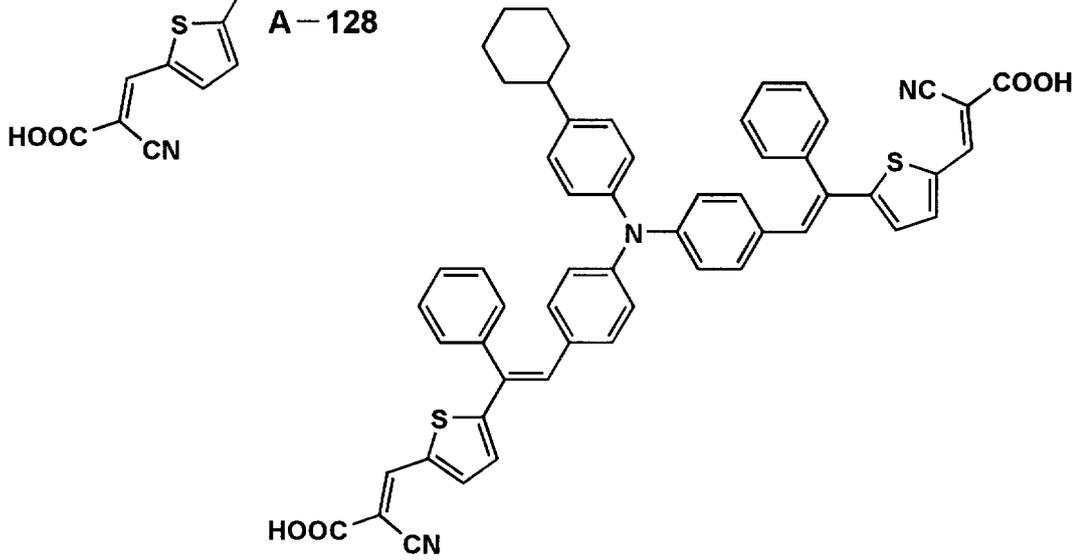
【化 5 9】

A-127



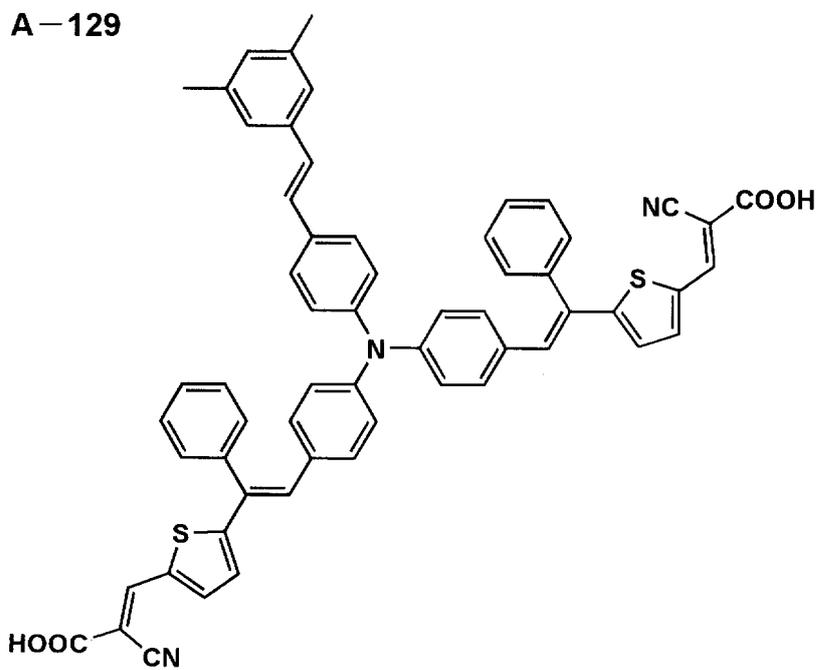
10

A-128



20

A-129



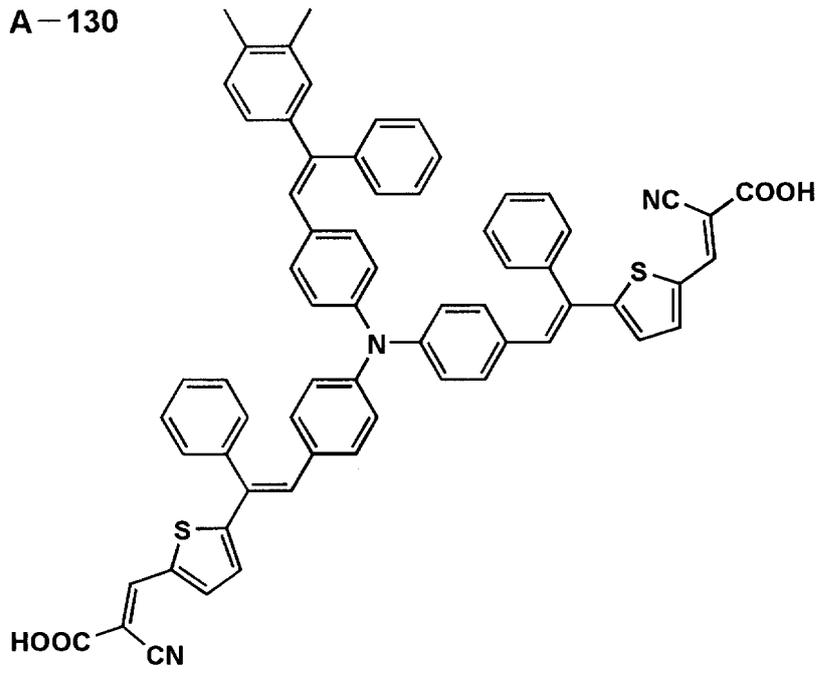
30

40

【 0 1 1 6 】

【化 6 0】

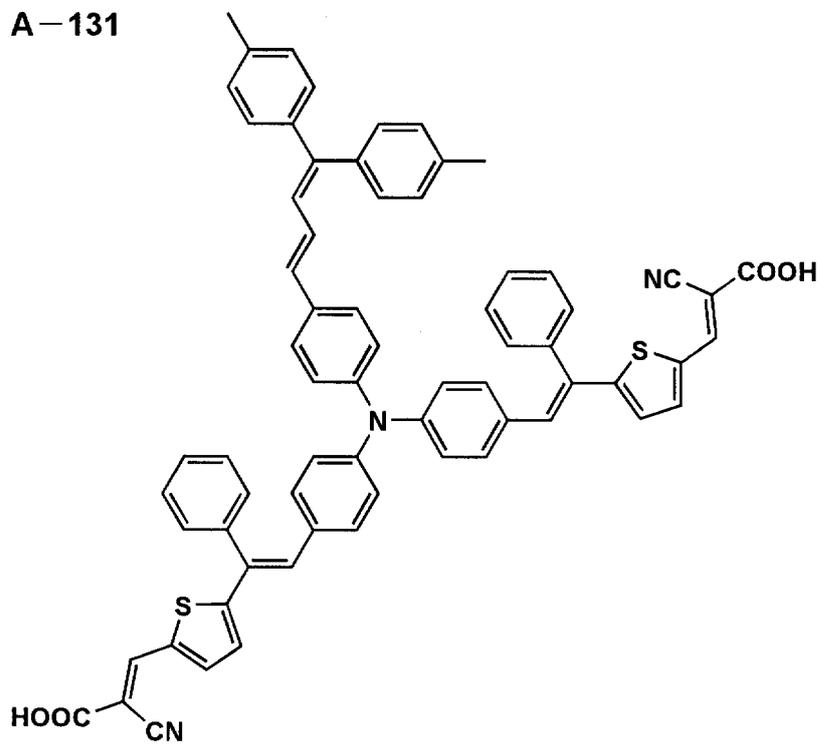
A-130



10

20

A-131



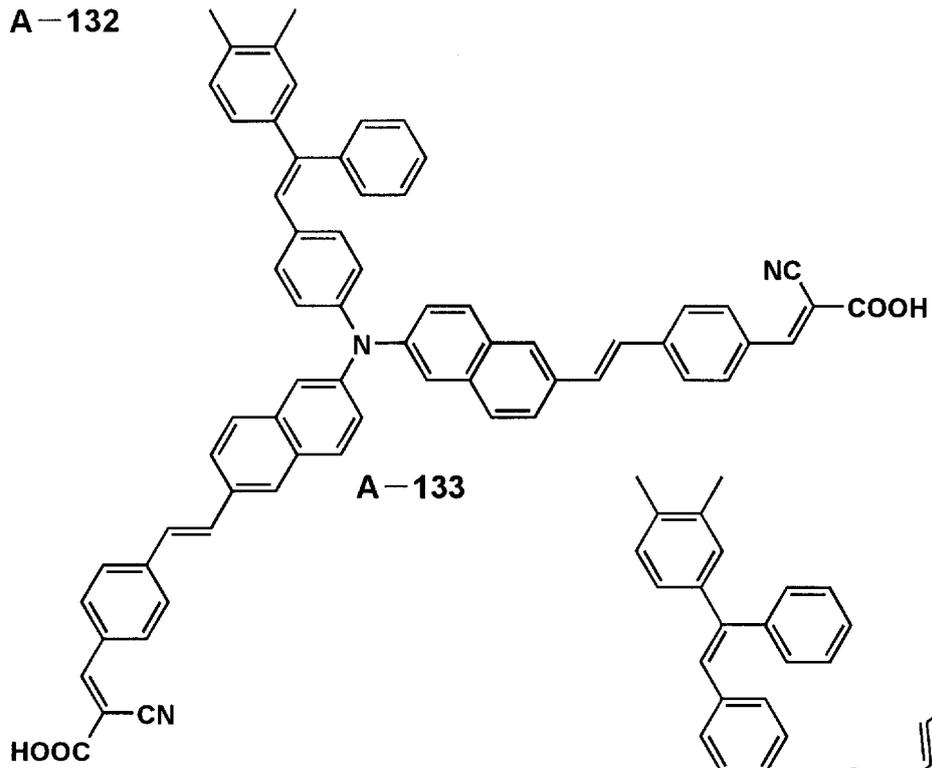
30

40

【 0 1 1 7 】

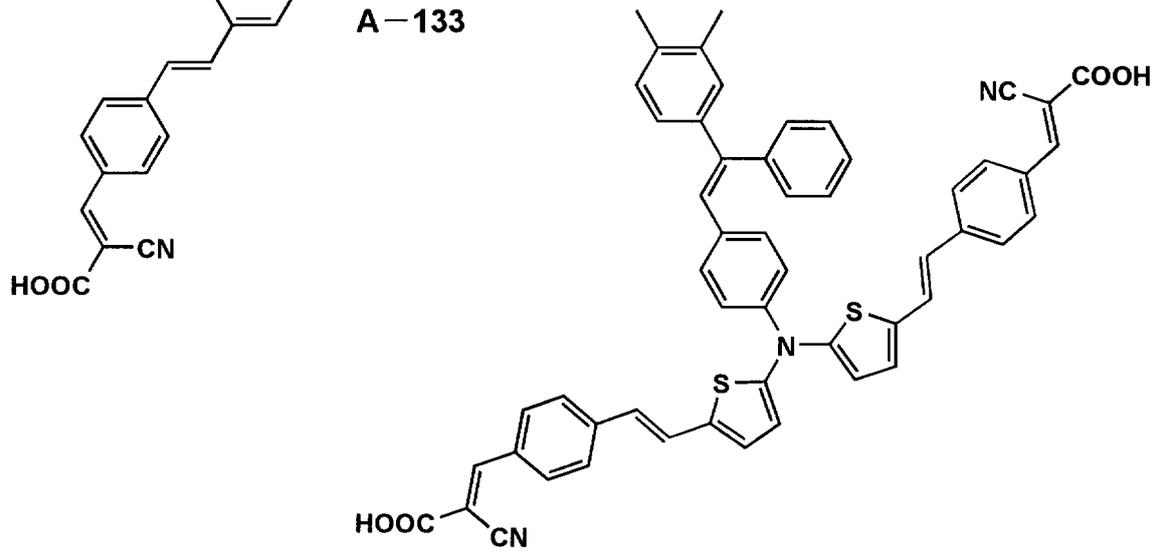
【化 6 1】

A-132



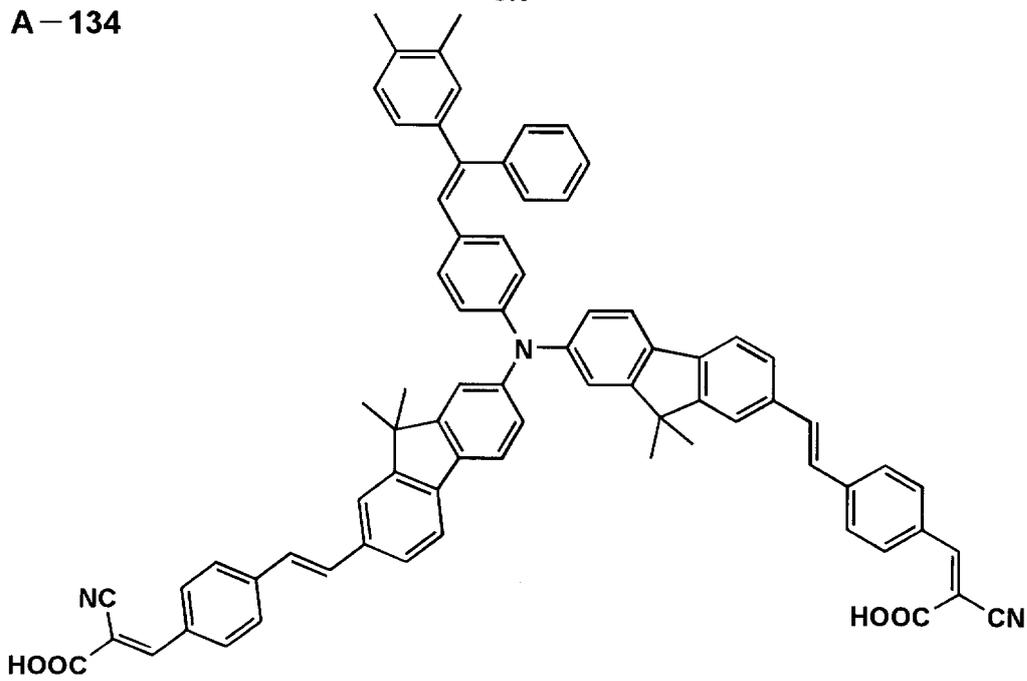
10

A-133



20

A-134



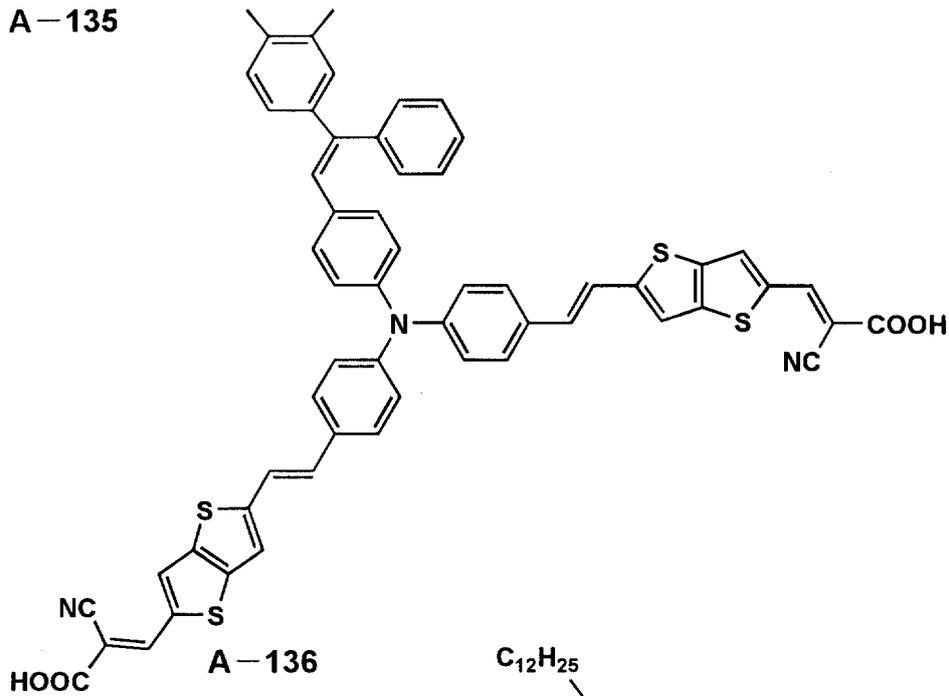
30

40

【 0 1 1 8 】

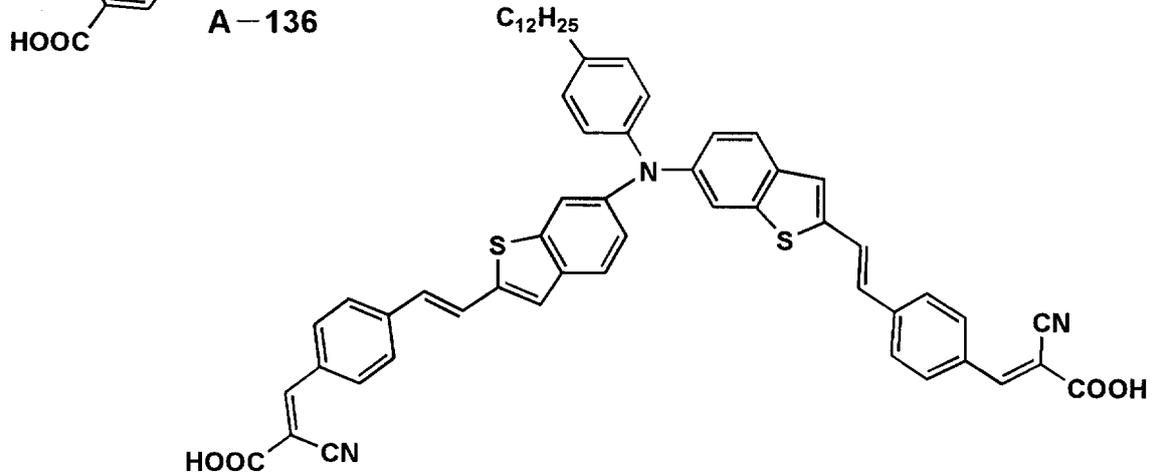
【化 6 2】

A-135



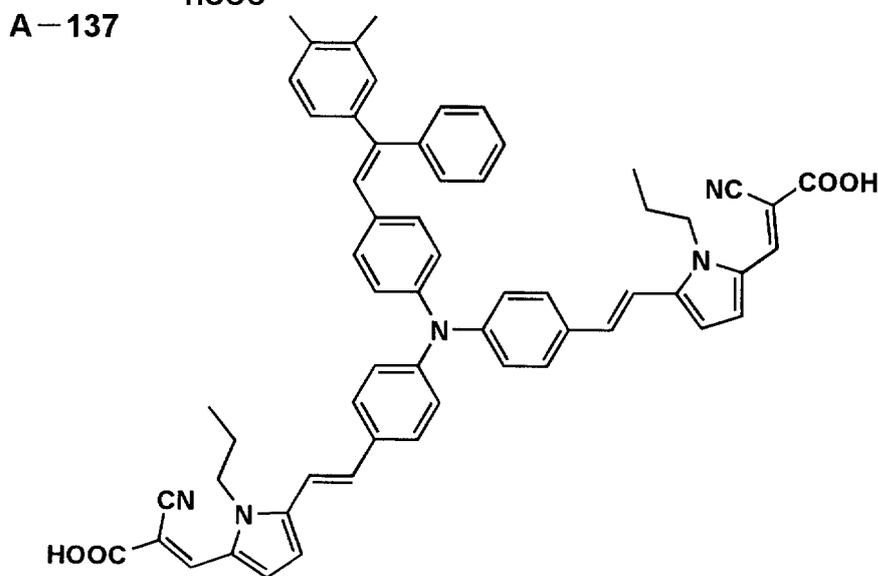
10

A-136



20

A-137



30

40

【 0 1 1 9】

また、本発明で増感色素として使用される一般式(1)で表される化合物は、一般的な

50

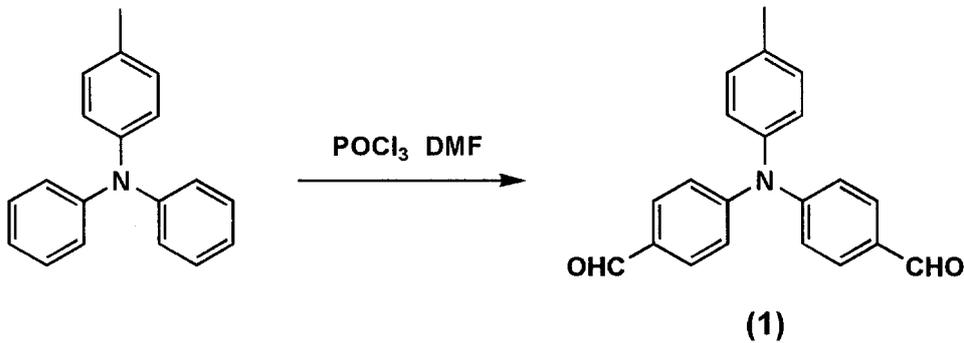
合成法により作製することが可能である。本発明で増感色素として使用される化合物の代表的なもの1つである例示化合物A-1の合成例を以下に示す。

【0120】

〔例示化合物A-1の合成〕

【0121】

【化63】



10

20

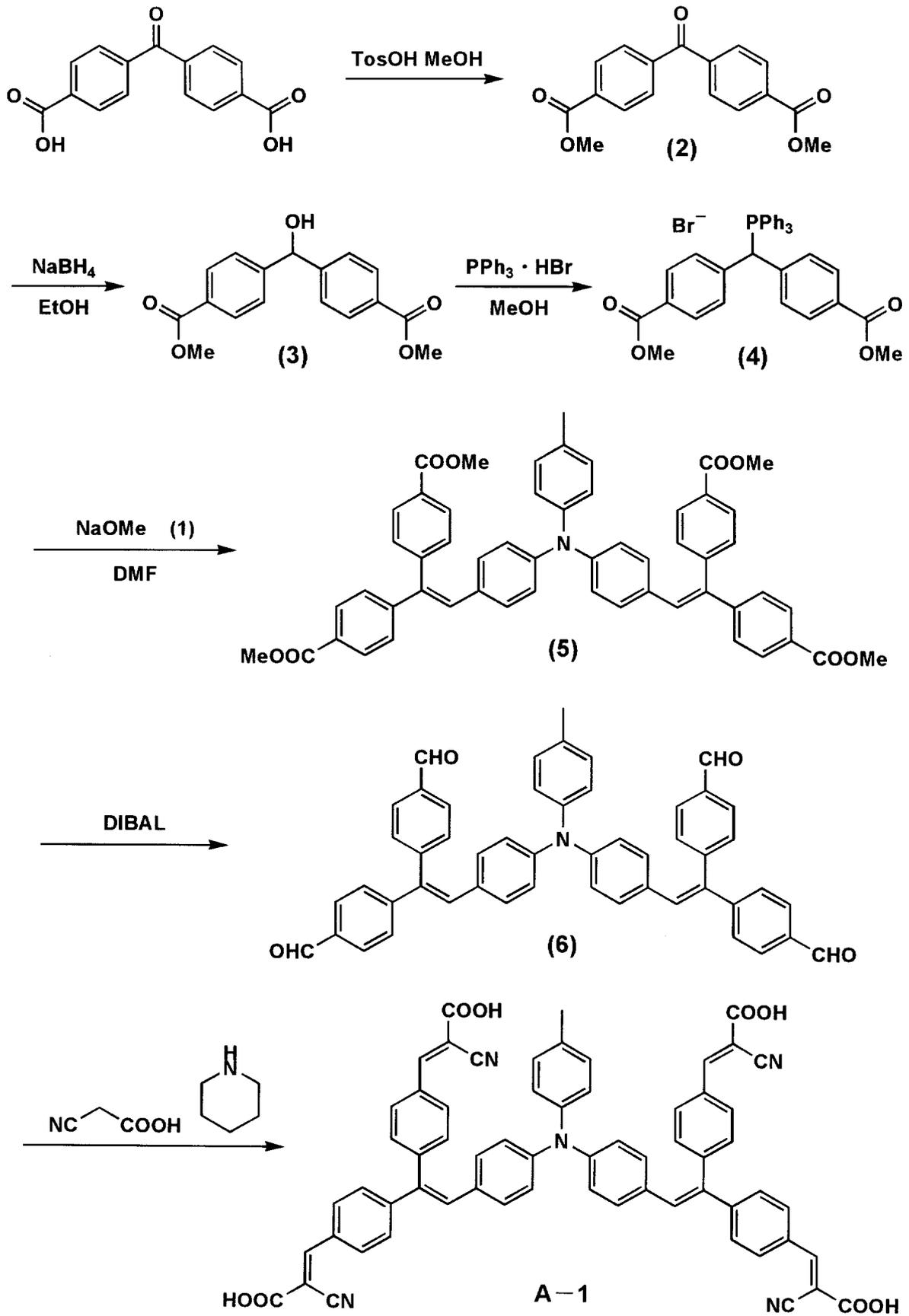
【0122】

4-メチルトリフェニルアミン25.9質量部(0.1モル)をトルエン250mlに溶解させ、N,N-ジメチルホルムアミド31mlを添加して、氷冷下5℃でオキシ塩化リン30mlを滴下する。次いで、室温で2時間攪拌した後、約60℃に加熱して放冷する。放冷後、塩化メチレン200mlで希釈して、炭酸カリウム水溶液で中和する。次に、中和液の有機相を分取して無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥した後、減圧濃縮を行い、得られた残渣をカラムクロマトグラフィにより精製する。以上の手順により、ホルミル化された化合物(1)(4,4'-ジホルミル-4''-メチルトリフェニルアミン)20質量部が得られる。

30

【0123】

【化 6 4】



10

20

30

40

【 0 1 2 4】

ベンゾフェノン - 4 , 4 ' - ジカルボン酸 27 質量部 (0 . 1 モル) をクロロホルム 2

50

00 ml に溶解し、メタノール 9.6 質量部 (0.3 モル)、パラトルエンスルホン酸 1 質量部を添加して 6 時間加熱還流する。放冷後、水、10% 炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄処理する。有機相を分取して無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥した後、減圧濃縮を行い、得られた残渣をカラムクロマトグラフィにより精製して、化合物 (2) 20 質量部が得られる。

【0125】

化合物 (2) 20 質量部をエタノール 60 ml に溶解し、攪拌下、 NaBH_4 1.26 質量部 (33 ミリモル) を添加して 5 時間室温で攪拌した。濃縮後、水で洗浄処理を行い、得られた残渣をカラムクロマトグラフィにより精製して、化合物 (3) 16 質量部が得られる。

10

【0126】

化合物 (3) 15 質量部をメタノール 100 ml に溶解し、トリフェニルホスフィン臭化水素酸塩 17.1 質量部のメタノール溶液 50 ml を室温で滴下、攪拌する。沈殿物を濾取、メタノールで洗浄、乾燥して化合物 (4) 14 質量部が得られる。

【0127】

化合物 (4) (10.0 質量部)、化合物 (1) (5.0 質量部) の DMF 溶液 100 ml、ナトリウムメトキシド 0.8 質量部を添加し、液温を 30 乃至 40 に保持して 2 時間攪拌を行う。その後、水 100 ml を添加して攪拌し、得られた結晶を絡むクロマトグラフィ処理することにより、化合物 (5) 6 質量部が得られる。

20

【0128】

化合物 (5) 4 質量部を塩化メチレン 50 ml に溶解させ、 -78 でジイソブチルアルミニウムヒドリドの 1 M ヘキサン溶液 4.7 ml を滴下した。次いで、30 分間攪拌した後、飽和 NH_4Cl 水溶液を滴下し、攪拌しながら室温に戻した。その後減圧濃縮を行って得られた残渣をカラムクロマトグラフィにより精製して、化合物 (6) 1.2 質量部が得られる。

【0129】

化合物 (6) 0.36 質量部、シアノ酢酸 0.15 質量部、ピペリジン 0.2 ml をクロロホルム 10 ml に溶解して 10 時間加熱還流処理を行う。その後、減圧濃縮を行って得られた残渣を水で洗浄し、次いで、トルエンで洗浄処理し、酢酸エチルとトルエンを用いて再沈することにより例示化合物 (A-1) 0.15 質量部が得られる。

30

【0130】

本発明に係る光電変換素子では、上記手順により作製される例示化合物 (A-1) に代表される前記一般式 (1) で表される化合物が少なくとも増感色素として用いられるものである。すなわち、前記一般式 (1) で表される化合物を光電変換素子を構成する半導体に担持させることにより増感が行われ、本発明で発現する効果が奏される。

【0131】

ここで、半導体に増感色素を担持させる方法には、半導体表面に吸着させる方法や、半導体が多孔質等のポーラス構造を有する場合は半導体の多孔質構造に前記増感色素を充填させる等、種々の態様がある。

40

【0132】

また、半導体 1 m^2 あたりの増感色素の総担持量は 0.01 ミリモル ~ 100 ミリモルの範囲が好ましく、さらに好ましくは 0.1 ミリモル ~ 50 ミリモルであり、特に好ましくは 0.5 ミリモル ~ 20 ミリモルである。

【0133】

また、本発明に係る光電変換素子は、半導体に増感色素を担持するにあたり、増感色素として前記一般式 (1) で表される化合物を単独で用いるものの他に、前記一般式 (1) で表される化合物と増感色素として公知の化合物を併用することも可能である。また、複数種の一般式 (1) で表される化合物を増感色素として併用したり、複数種の一般式 (1) で表される化合物と公知の化合物を併用することも可能である。

【0134】

50

この様に、複数種類の増感色素用化合物を併用するメリットとしては、たとえば、光電変換素子の光電変換波長域を拡大できることが挙げられる。特に、光電変換素子の用途の1つである太陽電池の分野では、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光の有効利用が求められるので、一般式(1)で表される化合物の吸収波長とは異なる吸収波長を有する化合物を併用することは好ましい態様といえる。

【0135】

前記一般式(1)で表される化合物とともに、増感色素として併用可能な公知の化合物としては、例えば、米国特許第4,684,537号明細書、同4,927,721号明細書、同5,084,365号明細書、同5,350,644号明細書、同5,463,057号明細書、同5,525,440号明細書、特開平7-249790号公報、特開2000-150007号公報等に記載の化合物が挙げられる。

10

【0136】

半導体に一般式(1)で表される化合物をはじめとする増感色素を担持させる方法としては、たとえば、増感色素用の化合物を適切な溶媒(エタノールなど)に溶解させ、その溶液中によく乾燥した半導体を長時間浸漬させる方法等が一般的である。

【0137】

一般式(1)で表される化合物を増感色素として複数種併用したり、その他の増感色素とを併用する等、複数種の化合物を用いて増感処理する場合、各々の増感色素からなる混合溶液を調製して用いてもよいし、それぞれの増感色素について別々の溶液を用意して、各溶液に順に浸漬して作製することもできる。各増感色素について別々の溶液を用意し、各溶液に順に浸漬して作製する場合は、半導体に増感色素等を含ませる順序がどのようなものであっても、一般式(1)で表される化合物を使用するので本発明の効果を発現させることが可能である。また、前記増感色素を単独で吸着させた半導体微粒子を混合する等により作製してもよい。

20

【0138】

また、空隙率の高い半導体の場合には、空隙に水分、水蒸気などにより水が半導体薄膜上、並びに半導体薄膜内部の空隙に吸着する前に、増感色素等の吸着処理を完了することが好ましい。

【0139】

なお、半導体の増感処理の詳細な説明は、次の光電変換素子の説明の項でより具体的に行う。

30

【0140】

次に、本発明に係る光電変換素子について説明する。

【0141】

〔光電変換素子〕

本発明に係る光電変換素子は、導電性支持体上の半導体に少なくとも前述した一般式(1)で表される化合物を含有させてなる光電極と対向電極を電解質層を介して対向配置してなる。以下、半導体、基板及びそれに設置される電極、光電極の作製、電荷輸送層、対向電極について順次説明する。

【0142】

《半導体》

本発明に使用可能な半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体、周期表(元素周期表ともいう)の第3族~第5族、第13族~第15族系の元素を有する化合物、金属のカルコゲニド(例えば、酸化物、硫化物、セレン化物等)、金属窒化物等を使用することができる。

40

【0143】

好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物

50

等が挙げられる。他の化合物半導体としては、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム - ヒ素または銅 - インジウムのセレン化物、銅 - インジウムの硫化物、チタンの窒化物等が挙げられる。

【0144】

具体例としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 ZnS 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 GaP 、 InP 、 $GaAs$ 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 Ti_3N_4 等が挙げられる。この中でも、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 PbS が好ましく用いられ、 TiO_2 または Nb_2O_5 がより好ましく、 TiO_2 が特に好ましいものである。

【0145】

光電極に用いる半導体は、上述した複数の半導体を併用してもよい。例えば、上述した金属酸化物もしくは金属硫化物の数種類を併用することもできるし、また酸化チタン半導体に20質量%の窒化チタン(Ti_3N_4)を混合して使用してもよい。また、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 15 (1999)記載の酸化亜鉛/酸化スズ複合としてもよい。このとき、半導体として金属酸化物もしくは金属硫化物以外に成分を加える場合、追加成分の金属酸化物もしくは金属硫化物半導体に対する質量比は30%以下であることが好ましい。

【0146】

また、光電極に用いられる半導体は、有機塩基を用いて表面処理してもよい。前記有機塩基としては、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン、キノリン、ペペリジン、アミジン等が挙げられるが、中でもピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンが好ましい。

【0147】

上記の有機塩基が液体の場合は、そのまま固体の場合は有機溶媒に溶解した溶液を準備し、本発明に係る半導体を液体アミンまたはアミン溶液に浸漬することで、表面処理を実施できる。

【0148】

《基板及びそれに設置される電極》

本発明に係る光電変換素子や当該光電変換素子を用いた太陽電池に使用される基板には、金属板のような導電性材料や、ガラス板やプラスチックフィルムのような非導電性材料に導電性物質を設けた構造のものを用いることができる。基板に設置される電極に用いられる材料の例としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム)あるいは導電性金属酸化物(例えばインジウム - スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの)や炭素を挙げることができる。導電性支持体の厚さは特に制約されないが、0.3~5mmが好ましい。

【0149】

また、基板及びそれに設置される電極は実質的に透明であることが好ましく、実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが更に好ましく、80%以上であることが最も好ましい。透明な導電性支持体を得るためには、ガラス板またはプラスチックフィルムの表面に、導電性金属酸化物からなる導電性層を設けることが好ましい。透明な電極を用いる場合、光は透明な電極側から入射させることが好ましい。

【0150】

導電性支持体の表面抵抗は、 $50 / cm^2$ 以下であることが好ましく、 $10 / cm^2$ 以下であることが更に好ましい。

【0151】

《光電極の作製》

本発明に係る光電変換素子を構成する光電極の作製方法について説明する。

【0152】

本発明に係る光電変換素子を構成する光電極の半導体が粒子状の場合には、半導体を導

10

20

30

40

50

電性支持体に塗布あるいは吹き付けて、光電極を作製するのがよい。また、本発明に係る光電変換素子を構成する光電極の半導体が膜状であって、導電性支持体上に保持されていない場合には、半導体を導電性支持体上に貼合して光電極を作製することが好ましい。また、光電極形成の好ましい態様の1つに、上記導電性支持体上に半導体の微粒子を用いて焼成により形成する方法が挙げられる。

【0153】

半導体が焼成により作製される場合には、増感色素を用いての該半導体の増感（吸着、多孔質層への充填等）処理は、焼成後に実施することが好ましい。焼成後、半導体に水が吸着する前に素早く化合物を増感処理を行うことが特に好ましい。

【0154】

以下、本発明に好ましく用いられる、光電極を半導体微粉末を用いて焼成により形成する方法について詳細に説明する。

【0155】

（半導体微粉末含有塗布液の調製）

まず、半導体の微粉末を含む塗布液を調製する。この半導体微粉末はその1次粒子径が微細な程好ましく、その1次粒子径は1～5000nmが好ましく、更に好ましくは2～50nmである。半導体微粉末を含む塗布液は、半導体微粉末を溶媒中に分散させることによって調製することができる。溶媒中に分散された半導体微粉末は、その1次粒子状で分散する。溶媒としては半導体微粉末を分散し得るものであればよく特に制約されない。

【0156】

前記溶媒としては、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が包含される。有機溶媒としては、メタノールやエタノール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素等が用いられる。塗布液中には、必要に応じ、界面活性剤や粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）を加えることができる。溶媒中の半導体微粉末濃度の範囲は0.1～70質量%が好ましく、更に好ましくは0.1～30質量%である。

【0157】

（半導体微粉末含有塗布液の塗布と形成された半導体の焼成処理）

上記のようにして得られた半導体微粉末含有塗布液を、導電性支持体上に塗布または吹き付け、乾燥等を行った後、空気中または不活性ガス中で焼成して、導電性支持体上に半導体（半導体膜ともいう）が形成される。

【0158】

導電性支持体上に半導体微粉末含有塗布液を塗布、乾燥して得られる皮膜は、半導体微粒子の集合体からなるもので、その微粒子の粒径は使用した半導体微粉末の1次粒子径に対応するものである。

【0159】

このようにして導電性支持体等の導電層上に形成された半導体微粒子層は、導電性支持体との結合力や微粒子相互の結合力が弱く、機械的強度の弱いものであることから、機械的強度を高め、基板に強く固着した半導体とするため前記半導体微粒子層の焼成処理が行われる。

【0160】

本発明においては、この半導体はどのような構造を有していてもよいが、多孔質構造膜（空隙を有する、ポーラスな層ともいう）であることが好ましい。

【0161】

ここで、半導体の空隙率は10体積%以下が好ましく、より好ましくは8体積%以下であり、特に好ましくは0.01体積%～5体積%である。なお、半導体の空隙率は誘電体の厚み方向に貫通性のある空隙率を意味し、水銀ポロシメーター（島津製作所（株）製の島津ポアサイザー9320型）等の市販の装置を用いて測定することができる。

【0162】

多孔質構造を有する焼成物膜になった半導体の膜厚は、少なくとも1μm以上が好まし

10

20

30

40

50

く、更に好ましくは1～25 μmである。

【0163】

焼成処理時、焼成膜の実表面積を適切に調製し、上記の空隙率を有する焼成膜を得る観点から、焼成温度は1000より低いことが好ましく、更に好ましくは200～800の範囲であり、特に好ましくは300～800の範囲である。

【0164】

また、見かけ表面積に対する実表面積の比は、半導体微粒子の粒径及び比表面積や焼成温度等によりコントロールすることができる。また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば、四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0165】

(半導体の増感処理)

半導体の増感処理は、前述のように本発明の増感色素を適切な溶媒に溶解し、その溶液に前記半導体を焼成した基板を浸漬することによって行われる。その際には半導体(半導体膜ともいう)を焼成により形成させた基板を、予め減圧処理したり加熱処理したりして膜中の気泡を除去しておくことが好ましい。このような処理により、本発明の増感色素が半導体(半導体膜)内部に深く進入できるようになり、半導体(半導体膜)が多孔質構造である場合には特に好ましい。

【0166】

本発明で前述した増感色素を溶解するのに用いる溶媒は、前記化合物を溶解することができ、且つ半導体を溶解したり半導体と反応したりすることのないものであれば格別の制限はない。しかしながら、溶媒に溶解している水分及び気体が半導体膜に進入して、前記化合物の吸着等の増感処理を妨げることを防ぐために、予め脱気及び蒸留精製しておくことが好ましい。

【0167】

前記化合物の溶解において、好ましく用いられる溶媒はメタノール、エタノール、n-プロパノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒であり、特に好ましくはメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレンである。

【0168】

(増感処理の温度、時間)

半導体を焼成した基板を一般式(1)で表される化合物等の増感色素を含む溶液に浸漬する時間は、半導体層(半導体膜)に深く進入して吸着等を十分に進行させ、半導体を十分に増感させることが好ましい。また、溶液中での増感色素の分解等により生成して分解物が増感色素の吸着を妨害することを抑制する観点から、25条件下では1～48時間が好ましく、更に好ましくは2～24時間である。この効果は、特に半導体膜が多孔質構造膜である場合において顕著である。但し、浸漬時間については25条件での値であり、温度条件を変化させた場合には、上記の限りではない。

【0169】

浸漬を行う際、一般式(1)で表される化合物等の増感色素を含む溶液は、前記増感色素が分解しない限り、沸騰しない温度まで加熱処理してもよい。好ましい温度範囲は10～100であり、更に好ましくは25～80であるが、前記の通り溶媒が前記温度範囲で沸騰する場合はこの限りでない。

【0170】

《電荷輸送層》

次に、光電変換素子を構成する電荷輸送層に使用される電荷輸送物質について説明する。

10

20

30

40

50

【0171】

光電変換素子では、対向電極間に電荷輸送物質が充填されて電荷輸送層が形成される。電荷輸送物質としてはレドックス電解質が好ましく用いられる。ここで、レドックス電解質としては、 I^- / I_3^- 系や、 Br^- / Br_3^- 系、キノン/ヒドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は従来公知の方法により得られ、例えば、 I^- / I_3^- 系のレドックス電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。電荷輸送層はこれらレドックス電解質の分散物で構成され、それら分散物は溶液である場合に液体電解質、常温において固体である高分子中に分散させた場合に固体高分子電解質、ゲル状物質に分散された場合にゲル電解質と呼ばれる。

【0172】

電荷輸送層として液体電解質が用いられる場合、その溶媒としては電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。固体高分子電解質の例としては特開2001-160427号公報記載の電解質が、ゲル電解質の例としては「表面科学」21巻、第5号288～293頁に記載の電解質が挙げられる。

【0173】

《対極》

次に、本発明に係る光電変換素子に用いられる対極について説明する。

【0174】

対極は、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料を用いることができるが、 I_3^- イオン等の酸化反応や他のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる様な触媒能を有するものも好ましいものに挙げられ、具体的には、白金電極、導電材料表面に白金メッキや白金蒸着を施したものの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0175】

〔太陽電池〕

次に、本発明に係る太陽電池について説明する。

【0176】

本発明に係る太陽電池は、本発明に係る光電変換素子の一態様として、太陽光に最適の設計並びに回路設計が行われ、太陽光を光源として用いたときに最適な光電変換が行われる様な構造を有するものである。すなわち、色素増感された半導体に太陽光が照射され得る構造を有するものである。

【0177】

本発明で太陽電池を構成する場合、前記光電極、電荷輸送層及び対極をケース内に収納して封止するか、あるいはこれら全体を樹脂で封止することが好ましい。

【0178】

本発明に係る太陽電池に太陽光または太陽光と同等の電磁波を照射すると、半導体に担持されている前述の増感色素が照射光もしくは照射電磁波を吸収して励起する。励起により電子が発生し、発生した電子は半導体に移動して、次いで導電性支持体を経由して対極に移動して電荷移動層のレドックス電解質を還元する。一方、半導体に電子を移動させた増感色素は酸化体となるが、対極から電荷輸送層のレドックス電解質を経由して電子が供給されることにより還元されて元の状態に戻る。同時に電荷移動層のレドックス電解質は酸化されて再び対極から供給される電子により還元され得る状態に戻る。この様なしくみで電子が移動できるので、本発明に係る光電変換素子を用いて太陽電池を構成することができる。

【実施例】

【0179】

(実施例A)

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0180】

1. 光電変換素子の作製

下記の手順にて光電変換素子を作製した。

【0181】

液体電荷輸送セルの作製

(光電変換素子SC-1の作製)

市販の酸化チタンペースト(アナターゼ型、1次平均粒径(顕微鏡観察)18nm ポリエチレングリコール分散)をフッ素ドーパ酸化スズ導電性ガラス基板(以下、FTOガラス基板ともいう)ヘドクターブレード法により塗布した。60℃で10分間加熱してペーストを乾燥させた後、500℃で30分間焼成を行い厚さ5μmの酸化チタン薄膜を得た。

10

【0182】

前記合成例で示した方法により作製した例示化合物A-1をエタノールに溶解させ、 3×10^{-4} Mの溶液を作製した。酸化チタンを塗布、焼結させたFTOガラス基板を、この溶液に室温で16時間浸漬させて、色素の吸着処理を行った後、クロロホルムで洗浄、真空乾燥し、光電極とした。

【0183】

電解液にはヨウ化リチウム0.4M、ヨウ素0.05M、4-(t-ブチル)ピリジン0.5Mを含有する3-メチルプロピオニトリル溶液を用いた。

【0184】

対極に白金板を用い、先に作製した光電極ならびに電解液とクランプセルで組み立てることにより光電変換素子(太陽電池)SC-1を作製した。

20

【0185】

(光電変換素子SC-2~SC-14の作製)

前記光電変換素子SC-1の作製において、例示化合物A-1を例示化合物A-14、A-16、A-21、A-23、A-32、A-24、A-43、A-57、A-71、A-83、A-109、A-127、A-136に変更した以外は同様の手順により、光電変換素子SC-2~SC-14を作製した。

【0186】

(比較用光電変換素子SC-R1の作製)

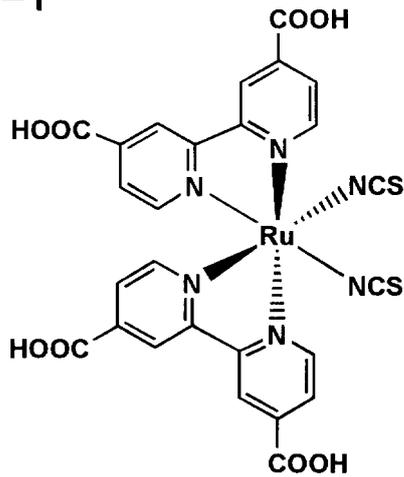
前記光電変換素子SC-1の作製において、例示化合物A-1を下記に示す化合物R-1に変更した以外は同様の手順により、光電変換素子SC-R1を作製した。

30

【0187】

【化 6 5】

R-1



10

20

【0188】

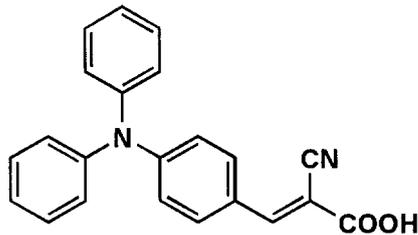
(比較用光電変換素子SC-R2の作製)

前記光電変換素子SC-1の作製において、例示化合物A-1を下記に示す化合物R-2に変更した以外は同様の手順により、光電変換素子SC-R2を作製した。

【0189】

【化 6 6】

R-2



30

40

【0190】

固体電荷輸送セルの作製

(比較用光電変換素子SE-R1の作製)

FTO電極に、アルコキシチタン溶液(松本交商:TA-25/IPA希釈)をスピコート法にて塗布した。室温で30分放置後、450で焼成を行って短絡防止層を形成した。続いて、前記市販の酸化チタンペースト(粒径18nm)を前記短絡防止層上へドクターブレード法により塗布した後、60で10分間加熱処理後、500で30分間焼成処理を行って厚さ5μmの酸化チタン薄膜を有する半導体電極基盤を作製した。

【0191】

前記化合物R-2をエタノールに溶解させ、 3×10^{-4} mol/Lの溶液を調製した

50

。上記半導体電極基盤をこの溶液に室温で16時間浸漬させて増感色素の吸着処理を行った後、クロロホルムで洗浄、真空乾燥することにより光電変換電極とした。

【0192】

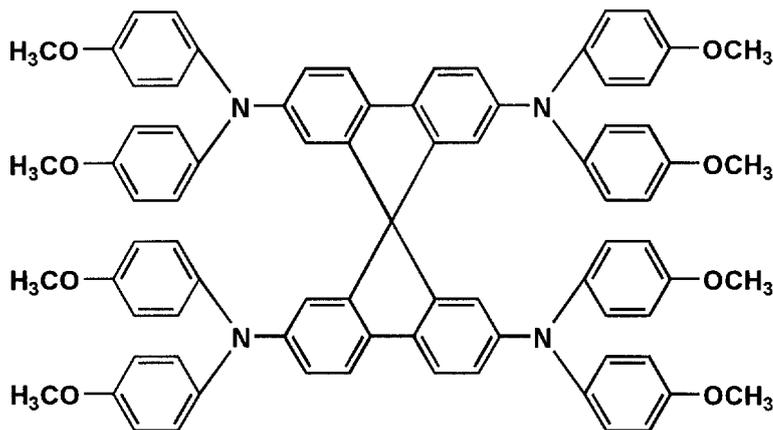
次に、トルエン溶媒中に、ホール輸送剤として、下記の spiro-MeO TAD 0.17 M、ホールドーピング剤として $N(PhBr)_3SbCl_6$ 0.33 mM、 $Li[(CF_3SO_2)_2N]$ 15 mM を溶解させ、色素吸着後の前記光電変換電極上にスピコートしてホール移動層を形成した。さらに、真空蒸着法により金を30 nm 蒸着させて対極を作製し、光電変換素子 SE-R1 を得た。

【0193】

【化67】

10

spiro-MeO TAD



20

【0194】

(光電変換素子 SE-1 の作製)

前記光電変換素子 SE-R1 の作製で用いた化合物 R-2 を、例示化合物 A-1 に変更した以外は同様の手順により、光電変換素子 SE-1 を作製した。

30

【0195】

2. 発電特性の評価

入射光強度が 100 mW/cm^2 のキセノンランプ照射下、酸化物半導体電極に $5 \times 5 \text{ mm}^2$ のマスクをかけた条件下で光電変換特性の測定を行った。

【0196】

すなわち、前記光電変換素子 SC-1 ~ 14、SE-1、比較用光電変換素子 SC-R1、SC-R2、SE-R1 について、I-V テスタを用いて室温における電流-電圧特性を測定することにより発電特性を評価した。ここで、光電変換素子 SC-1 ~ 14、SE-1 の評価を「本発明」、比較用光電変換素子 SC-R1、SC-R2、SE-R1 の評価を「比較」とした。

40

【0197】

I-V テスタによる電流-電圧特性測定では、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2)、開放電圧 V_{oc} (V)、形状因子 (F.F.) を求め、これらの値より下記式を用いて光電変換効率 (%) を求めた。なお、光電変換効率 (%) は下記式で表されるものである。すなわち、

$$\text{光電変換効率 (\%)} = 100 \times (V_{oc} \times J_{sc} \times (F.F.)) / P$$

式中、P は前述した入射光強度 (mW/cm^2) を示すものである。

50

【 0 1 9 8 】

さらに、酸化物半導体電極をオゾン濃度が 9 p p m の雰囲気下で 2 0 分間の曝露処理を実施した後における光電変換効率 を求め、曝露処理前後の変化を効率比として評価した。すなわち、前記効率比は下記式で表されるものである。

【 0 1 9 9 】

効率比 = (光照射又は / 且つオゾン曝露処理後の光電変換効率) / (光照射・オゾン曝露処理前の光電変換効率)

表 1 にこれらの結果を示す。

【 0 2 0 0 】

更に強度 $1 0 0 \text{ m W / c m }^2$ のキセノンランプで 3 0 分間、光照射し、その後、変化率 10 をさらに求めた。

【 0 2 0 1 】

結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 2 】

【表 1】

光電変換素子	化合物	短絡電流 (mA・cm ⁻²)	開放電圧 (mV)	形状因子	変換効率(%)						備考
					オゾン曝露前		オゾン曝露後		照射後		
					オゾン曝露前	オゾン曝露後	効率比	照射後	効率比		
SC-1	A-1	8.95	700	0.65	4.07	2.73	0.67	2.2	0.54	本発明	
SC-2	A-14	8.53	680	0.63	3.65	2.56	0.7	2.3	0.63	本発明	
SC-3	A-16	7.94	790	0.64	4.01	2.77	0.69	2.45	0.61	本発明	
SC-4	A-21	8.2	680	0.62	3.46	2.11	0.61	2	0.58	本発明	
SC-5	A-23	8.4	690	0.53	3.07	1.84	0.6	1.7	0.55	本発明	
SC-6	A-32	7.2	614	0.67	2.96	1.81	0.61	1.4	0.47	本発明	
SC-7	A-24	6.5	610	0.64	2.54	1.5	0.59	1.29	0.51	本発明	
SC-8	A-43	7.1	720	0.62	3.17	2.1	0.66	1.9	0.60	本発明	
SC-9	A-57	9.9	660	0.67	4.38	2.93	0.67	2.58	0.59	本発明	
SC-10	A-71	8.7	710	0.68	4.2	2.73	0.65	2.44	0.58	本発明	
SC-11	A-83	7.9	730	0.7	4.04	2.42	0.6	1.98	0.49	本発明	
SC-12	A-109	7.8	640	0.72	3.59	2.16	0.6	1.83	0.51	本発明	
SC-13	A-127	8.3	690	0.65	3.72	2.42	0.65	2.27	0.61	本発明	
SC-14	A-136	8.6	660	0.68	3.86	2.55	0.66	2.32	0.60	本発明	
SE-1	A-1	1.2	730	0.67	0.59	0.42	0.71	0.38	0.64	本発明	
SC-R1	R-1	13	767	0.65	6.48	2.46	0.38	2	0.31	比較	
SC-R2	R-2	6.1	588	0.6	2.15	0.9	0.42	0.84	0.39	比較	
SE-R1	R-2	1	700	0.65	0.46	0.18	0.39	0.14	0.30	比較	

【0203】

表 1 に示す様に、本発明に該当する SC - 1 ~ 14 , 及び SE - 1 は Ru 錯体の化合物 R - 1 やトリフェニルアミン系の化合物 R - 2 を用いた「比較」の SC - R 1 , SC - R

2, SE-R1に比べ、オゾン曝露前後での光電変換効率比が高く、大幅に上回る酸化耐性を有することが確認された。すなわち、高耐久性の増感色素が得られる指針とされるトリアリールアミン母核へのスチリル構造の導入が有効であることが本実施例の結果からも確認された。

【0204】

(実施例B)

実施例Aにおいて、光照射・オゾン曝露処理前の光電変換効率を測定した後、酸化物半導体電極をエタノールで洗い流すと、SC-1~5のサンプルは洗い流したエタノール液に色がつかず、色素の流出が無いのに対し、SC-6のサンプルは、うっすらとした色素の流出があり、SC-R1の色素の流出が大きく、本化合物の吸着性が良好であり、特に酸性基を有する有機残基が、カルボン酸基およびシアノ基で置換されたエチレン基である酸性基の吸着性向上が確認された。

10

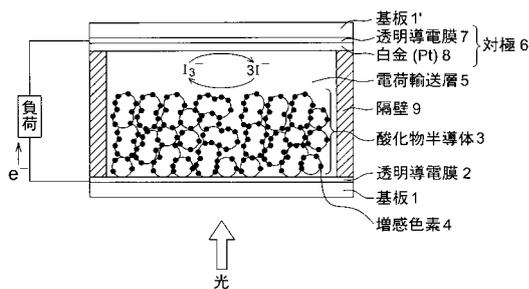
【符号の説明】

【0205】

- 1、1' 基板
- 2、7 透明導電膜
- 3 酸化物半導体
- 4 増感色素
- 5 電荷輸送層
- 6 対極
- 8 白金(Pt)

20

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 西村 一国
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社内
- (72)発明者 磯部 和也
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社内
- (72)発明者 鶴城 真優子
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社内
- (72)発明者 伊丹 明彦
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社内
- Fターム(参考) 4H056 CA01 CA02 CA04 CA05 CB05 CC04 CD07 CD08 CE03 CE07
DA03 DC02 DD12 DD19 FA05
5F051 AA14
5H032 AA06 AS16 EE02 EE07 EE16 EE18 EE20