

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5096700号  
(P5096700)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 14/00 (2006.01) HO 1 M 14/00 P  
 HO 1 L 31/04 (2006.01) HO 1 L 31/04 Z

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-176809 (P2006-176809)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成18年6月27日 (2006.6.27)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-10189 (P2008-10189A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年1月17日 (2008.1.17)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成21年2月10日 (2009.2.10)		弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100108707
			弁理士 中村 友之
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(72) 発明者	神戸 伸吾
			大阪府門真市大字門真1048番地 松下
			電工株式会社内
		(72) 発明者	関口 隆史
			大阪府門真市大字門真1048番地 松下
			電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

増感色素が担持された半導体を付着した第1の電極と、前記半導体に対向配置された第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極により挟持されたヨウ素を含む電荷輸送層とを有する光電変換素子であって、

前記電荷輸送層は、有機溶媒とイオン性液体の少なくとも一方を含み、且つ、水酸基末端の少なくとも一部がシアノエチル化され、液体可溶性に変性したアミロース及びアミロペクチンのうちの少なくとも一つを含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

請求項1に記載の光電変換素子であって、前記有機溶媒が、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、及びγ-ブチロラク톤のうちのいずれかを含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の光電変換素子であって、前記電荷輸送層中における前記変性したアミロース及びアミロペクチンの含有量が1[w t %]以上50[w t %]以下の範囲内にあることを特徴とする光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性透明基板上の光電極としての色素担持多孔質半導体層、電荷輸送層、

10

20

対電極，及び基板からなる光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池に代表される光電変換素子は、クリーンなエネルギー源として期待されており、シリコン系のpn接合型太陽電池が既に実用化されている。しかしながら、シリコン系の太陽電池は、高純度材料を原料としたり、製造の際に1000[ ]程度の高温プロセスや真空プロセス等の高エネルギープロセスを必要としたりすることから、製造コストを低減することが大きな課題となっている。

【0003】

このような背景から、近年、高純度材料や高エネルギープロセスを必要としない、固液界面に生じる電位勾配を利用して電荷分離を行う湿式太陽電池が注目を集めている。特に、半導体電極の表面に光を吸収する増感色素を吸着させ、半導体電極のバンドギャップ幅よりも長波長の可視光を増感色素で吸収させることにより変換効率の向上を狙った、いわゆる色素増感型の光電変換素子に関する研究が盛んに行われている（特許文献1，2及び非特許文献1参照）。

10

【特許文献1】特許2664194号公報

【特許文献2】特開2005-93313号公報

【非特許文献1】2002年電気化学学会秋期大会講演要旨集第141頁，2E27

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

しかしながら、従来色素増感型の光電変換素子の変換効率は1%程度とシリコン系の太陽電池と比較すると低いことから、変換効率の向上が急務となっている。

【0005】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、変換効率を向上可能な光電変換素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本願発明の発明者らは、精力的な研究を重ねてきた結果、ヨウ素イオンを含む電荷輸送層を有する光電変換素子において、電荷輸送層に、有機溶媒又はイオン性液体と、シアノエチル化された糖類とを共に含有させることにより、変換効率、特に開放電圧値，短絡電流値，形状因子が向上することを知見した。

30

【0007】

開放電圧値の向上に関しては、シアノエチル化アミロース等の糖類が電解液中に存在する場合、ヨウ素イオン $I_3^-$ が糖類の螺旋構造中に捕捉され、半導体中の電子の逆電子移動先である半導体電極近傍の電解液中のヨウ素イオン濃度が見かけ上低下することによって、開放電圧が向上することが考えられる。

【0008】

短絡電流値の向上に関しては、糖類の添加によって電解質の誘電率等の物性が変化し、光照射時の光電荷分離に有効に作用することによって、電流値が向上する可能性が考えられる。また、多糖類等の糖類高分子で電解質を増粘させる場合であっても、ゲル化させる程度の添加量であれば、電解質の電荷移動に影響しない程度の糖類のネットワーク構築にとどまるので、電荷輸送層の電荷輸送効率を低下させることはない。つまり、糖類のゲル化による増粘が短絡電流値の低下を引き起こすことはない。

40

【0009】

形状因子向上に関しては、電荷輸送層中で糖類がヨウ素イオン $I_3^-$ を捕捉している場合、糖類が螺旋構造をとって直線状にヨウ素イオン $I_3^-$ を並べることが考えられる。この作用により、ヨウ素イオン $I_3^-$ 間の電荷のホッピング等が起こり、電荷輸送層の抵抗成分の減少による素子の直流抵抗成分減少が考えられ、それが形状因子向上に作用することが考えられる。

50

## 【0010】

なお、有機溶媒は、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、及びγ-ブチロラク톤のいずれかを含むことが望ましい。また、電荷輸送層中におけるアミロース、アミロペクチン、及びデキストリンの含有量は1 [wt%]以上50 [wt%]以下の範囲内にあることが望ましい。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態となる光電変換素子の製造方法について説明する。

## 【0012】

本発明の実施形態となる光電変換素子1は、図1に示すように、基板2（第1の基板）と基板3（第2の基板）により電荷輸送層4を挟持した構成を有し、電荷輸送層4の外周部は封止材により封止されている。基板2は、基材6と、基材6の表面上に形成された電極層7（第1の電極）と、電極層7の表面上に形成された多孔質の半導体層8とを有し、半導体層8側において基板3と対向している。また基板3は、基材9と、基材9表面上に形成された電極層10（第2の電極、対電極）とを有し、電極層10側において基板2と対向している。

## 【0013】

電荷輸送層4は、有機溶媒又はイオン性液体を主な媒体とするヨウ素系電解質溶液により形成され、ヨウ素系電解質溶液には後述する変性したアミロース、アミロペクチン、及びデキストリンのうちの少なくとも一つが含有されている。アミロース、アミロペクチン、及びデキストリンはデンプンの構成成分であり、デンプンはヨウ素と反応して呈色する、いわゆるヨウ素-デンプン反応を引き起こす。この反応は、分子レベルではデンプンを構成するアミロースとヨウ素原子の相互作用に起因し、構造の詳細やヨウ素とアミロースの相互作用に関してはいまだ不明な点が残されているものの、アミロースが形成する螺旋構造の内部にヨウ素原子が一つ取り込まれることに起因することが知られている。以上の観点から、色素増感型の太陽電池の電荷輸送層には、糖類と酸化還元種との相互作用が変換効率の向上に寄与するのであれば、酸化還元種としてヨウ素が含まれることが望ましい。

## 【0014】

ヨウ素が含まれるヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物等を用いてもよいが、テトラプロピルアンモニウムヨード等に代表されるテトラアルキルアンモニウムヨード、エチルトリプロピルアンモニウムヨードやジエチルジブチルアンモニウムヨード等の非対称なアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ジメチルプロピルイミダゾリウムヨード等のヨウ化イミダゾリウム化合物等を用いることが特に好ましい。また添加されるヨウ化物の量は任意であるが0.01~1 [M]の範囲内とすることが望ましい。また、添加されるヨウ素の量は任意であるが、0.1 [M]以下とすることが望ましい。ヨウ素量の下限値は特に指定はないが、光学的に定量可能な下限値として0.1 [nM]程度が妥当である。

## 【0015】

アミロースとヨウ素が相互作用する際、アミロースの構成単位であるグルコースが6ユニットでヨウ素を包接する。従って、デキストリンやシクロデキストリン等、比較的分子量が小さい糖類であっても、複数でヨウ素原子と相互作用する可能性が考えられるため、電荷輸送層4に加える糖類は、多糖類以外であってもよいし、重合量が10000を超える高分子であってもよい。重合量が多い場合、糖類はゲル化剤として機能し、有機溶剤の場合、電荷輸送層4は揮発しにくくなり、素子の耐久性を向上させることができる。また、電荷輸送層4にピリジン誘導体、イミダゾール誘導体等を添加してもよい。例えば、4-tert-ブチルピリジン、N-メチルベンゾイミダゾール等は、素子の開放電圧を向上させる点で有効である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

また、電荷輸送層 4 には電解質を用いることもできる。この場合、電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解してイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては、水性溶媒及び有機溶媒のいずれも使用することができるが、酸化還元系構成物質をより安定化させるために、有機溶媒を用いることが望ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2 - メチル - テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3 - メチル - 2 - オキサゾジリノン、2 - メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性化合物等を例示することができる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、2 種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、 $\gamma$ -ブチロラクトン、3 - メチル - 2 - オキサゾジリノン、2 - メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、3 - メトキシプロピオニトリル、吉草酸ニトリル等のニトリル化合物が好ましい。

10

## 【 0 0 1 7 】

また、電荷輸送層 4 にイオン性液体を用いることも不揮発性、難燃性等の観点から有効である。なおこの場合、公知のイオン性液体全般を用いることができるが、イミダゾリウム系、ピリジン系、脂環式アミン系、脂肪族アミン系、及びアゾニウムアミン系のイオン性液体や、文献（欧州特許第 7 1 8 2 8 8 号公報、国際特許出願 9 5 / 1 8 4 5 6 号公報、電気化学第 6 5 巻 1 1 号 9 2 3 頁（1 9 9 7 年）、J. Electrochem. Soc. 1 4 3 巻、1 0 号、3 0 9 9 頁（1 9 9 6 年）、Inorg. Chem. 3 5 巻、1 1 6 8 頁（1 9 9 6 年））に記載されたイオン性液体を用いることが望ましい。

20

## 【 0 0 1 8 】

また、電荷輸送層 4 に電解質を用いる場合、ゲル化電解質又は高分子電解質を使用することもできる。ゲル化剤としては、ポリマー、ポリマー架橋反応等の手法を用いるゲル化剤、重合可能な多官能ポリマーによるゲル化剤、オイルゲル化剤等を例示することができる。ゲル化電解質及び高分子電解質としては、一般的に用いられているものを利用することができるが、ポリフッ化ビニリデン等のフッ化ビニリデン系重合体、ポリアクリル酸等のアクリル酸系重合体、ポリアクリロニトリル等のアクリロニトリル系重合体、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、構造中にアミド構造を有する化合物を用いることが好ましい。

30

## 【 0 0 1 9 】

また、電荷輸送層 4 中の糖類又は糖類誘導体の量は 1 ~ 5 0 [ w t % ] の範囲内にするのが好ましい。下限値は特に問わないが、1 [ w t % ] 以下では量が少なすぎるために糖類添加の効果が発現しにくい。逆に 5 0 [ w t % ] 以上では過剰の添加になり、アミロペクチンの場合には、飽和溶解度の問題や電荷輸送層の増粘の問題から好ましくない。1 ~ 5 0 [ w t % ] の範囲内であれば、糖類又は糖類誘導体の分子量、置換基を制御することにより、素子の変換効率のみならず所望の硬さのゲル化電荷輸送層を構築することができる。

40

## 【 0 0 2 0 】

また、電荷輸送層 4 中に含まれるアミロース、アミロペクチン、又はデキストリンは有機溶媒又はイオン性液体に可溶に変性されている。可溶化たらしめる部位は構成単位であるグルコース骨格中に存在する 3 箇所の水酸基である。またその置換率は有機溶媒又はイオン性液体に対する溶解性を付与できる置換率であれば特に限定はないが、5 0 [ % ] 以上であれば置換基導入の効果がより得られやすいので有効である。また、有機溶媒やイオン性液体への溶解性の観点から置換基はシアノエチル基等のシアノアルキル基が好ましい

50

。このシアノエチル化により、有機溶媒又はイオン性液体に溶解性を有するようになり、このような溶媒又は液体とシアノエチル化された糖類の組み合わせによって変換効率、特に開放電圧値，短絡電流値，及び形状因子が優れた光電変換素子となる。また以下の置換基のいずれかが存在していてもよい。

【 0 0 2 1 】

すなわち、誘導体化するためにエーテル化，エステル化，架橋，グラフト化，酵素変性，酸化，酸処理等の処理が施されたヒドロキシプロピル化デンプン，カルボキシメチル化デンプン，酢酸デンプン，カチオンデンプン，オクテニルコハク酸デンプン，リン酸デンプン，リン酸ジデンプン，グリセロールジデンプン，グラフト化デンプン，有色デキストリン，マルトデキストリンが存在していてもよい。また誘導化する場合、好ましい置換基としては、置換していても直鎖状でも分岐鎖状でもよいメチル，エチル，i-プロピル，ブチル，t-ブチル，オクチル，2-エチルヘキシル，2-メトキシエチル，ベンジル，トリフルオロメチル，シアノメチル，エトキシカルボニルメチル，プロポキシエチル，3-(1-オクチルピリジニウム-4-イル)プロピル，3-(1-ブチル-3-メチルピリジニウム-4-イル)プロピル等のアルキル基、置換していても直鎖状でも分岐鎖状でもよいビニルやアリル等のアルケニル基、置換していても縮環していてもよいフェニル，4-メチルフェニル，3-シアノフェニル，2-クロロフェニル，2-ナフチル等のアリアル基、置換していても縮環していてもよい4-ピリジル，2-ピリジル，1-オクチルピリジニウム-4-イル，2-ピリミジル，2-イミダゾリル，2-チアゾリル等の複素環基、含窒素複素環基、窒素が4級化している窒素複素環基、メトキシ，エトキシ，ブトキシ，オクチルオキシ等のアルコキシ基、アセチルオキシ，ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基、メトキシカルボニルやエトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、シアノ基、塩素や臭素等のハロゲンが好ましく、より好ましくは、アルキル基，アルケニル基，アルコキシカルボニル基，シアノ基，シアノアルキル基，ハロゲンである。またさらに好ましくは、アルキル基，アルケニル基，アルコキシカルボニル基，シアノ基，シアノアルキル基であり、最も好ましくはシアノアルキル基である。

【 0 0 2 2 】

基材6の材質としてはガラスやフィルムが使用されるが、可撓性のあるフィルムを使用した方が半導体層8に圧力を掛けやすいので好ましい。また、基材6は光入射基板として機能するので透明であることが好ましい。透明なフィルムとしては、再生セルロースフィルム，ジアセテートセルロースフィルム，トリアセテートセルロースフィルム，テトラアセチルセルロースフィルム，ポリエチレンフィルム，ポリプロピレンフィルム，ポリ塩化ビニルフィルム，ポリ塩化ビニリデンフィルム，ポリビニルアルコールフィルム，ポリエチレンテレフタレートフィルム，ポリカーボネートフィルム，ポリエチレンナフタレートフィルム，ポリエーテルサルフォンフィルム，ポリエーテルケトンフィルム，ポリスルホンフィルム，ポリエーテルイミドフィルム，ポリイミドフィルム，ポリアリレートフィルム，シクロオレフィンポリマーフィルム，ノルボルネン樹脂フィルム，ポリスチレンフィルム，塩酸ゴムフィルム，ナイロンフィルム，ポリアクリレートフィルム，ポリフッ化ビニルフィルム，ポリ四フッ化エチレンフィルム等を例示することができる。中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルム，ポリエチレンナフタレートフィルム，ポリエーテルサルフォンフィルム，ポリイミドフィルム，ポリアリレートフィルム，シクロオレフィンポリマーフィルム，ノルボルネン樹脂フィルムは強靱性、且つ、耐熱性に優れているので好ましい。また基材9を光入射基板として機能させるのであれば、基材6のフィルムとしてニッケル，亜鉛，チタン等の金属箔を使用することができる。可撓性フィルムを基材6として用いた場合、圧力を加えることで半導体層8を形成することができる。加圧の際に用いるプレスの種類については、平板プレスやロールプレス等、特に限定されることはないが、導電フィルムを基材6に用いた場合には、ロールプレスはロール・トゥ・ロールで連続生産できるので好ましい。

【 0 0 2 3 】

電極層7の表面抵抗は、低い程よく、好ましくは200 [ / ]以下、より好ましく

10

20

30

40

50

は50 [ / ]以下である。下限は特に制限しないが通常0.1 [ / ]である。電極層7の光透過率は、高い程よく、好ましくは50 [%]以上、より好ましくは80 [%]以上である。電極層7の膜厚は0.1 ~ 10 [ μm ]の範囲内にあることが望ましい。この範囲内であれば、均一な膜厚の電極膜を形成することができると共に、光透過性が低下せず、十分な光を半導体層8に入射させることができる。電極層7が透明である場合、光は増感色素が担持された半導体層8が被着される側の電極層7から入射させることが好ましい。

#### 【0024】

半導体層8を構成する半導体粒子の粒径は、5 ~ 1000 [ nm ]、より好ましくは10 ~ 100 [ nm ]の範囲内にあることが望ましい。この範囲内であれば、半導体層8の細孔径が適切な孔径になり、半導体層8の中に電解質が十分に浸透して優れた光電変換特性を得ることができる。また、半導体層8の膜厚は、0.1 ~ 100 [ μm ]、より好ましくは1 ~ 50 [ μm ]、特に好ましくは5 ~ 30 [ μm ]、最も好ましくは10 ~ 20 [ μm ]の範囲内にあることが望ましい。この範囲内であれば、十分な光電変換効果が得られ、また可視光及び近赤外光に対する透過性が悪化することがない。半導体層8は、ドクターブレードやバーコータ等を用いる塗布方法、スプレー法、ディップコーティング法、スクリーン印刷法、スピコート法等の公知の方法を用いて半導体粒子とバインダーの混合溶液を電極層7の表面に塗布した後、基材6がガラス基板であれば500 [ ]前後で加熱焼成し、基材6がフィルム基板であればプレス機で圧力を加えることにより形成することができる。

#### 【0025】

半導体材料としては、Cd, Zn, In, Pb, Mo, W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ti, Ag, Mn, Fe, V, Sn, Zr, Sr, Ga, Si, Cr等の金属元素の酸化物、SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>等のペロブスカイト、CdS, ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS, Mo<sub>2</sub>S, WS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnCdS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S等の硫化物、CdSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, WSe<sub>2</sub>, HgS, PbSe, CdTe等の金属カルコゲナイド、GaAs, Si, Se, Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>, InP, AgBr, PbI<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>, BiI<sub>3</sub>を例示することができる。また、上記半導体材料から得られる少なくとも一種以上を含む複合体、例えば、CdS / TiO<sub>2</sub>, CdS / AgI, Ag<sub>2</sub>S / AgI, CdS / ZnO, CdS / HgS, CdS / PbS, ZnO / ZnS, CdS / HgS, CdS<sub>x</sub> / CdSe<sub>1-x</sub>, CdS<sub>x</sub> / Te<sub>1-x</sub>, CdSe<sub>x</sub> / Te<sub>1-x</sub>, ZnS / CdSe, ZnSe / CdSe, CdS / ZnS, TiO<sub>2</sub> / Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, CdS / CdSe / Cd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>S, CdS / HgS / CdS等を例示することができる。中でもTiO<sub>2</sub>は、電解液中への光溶解の回避と高い光電変換特性の点で好ましい。

#### 【0026】

半導体層8が担持する増感色素としては、従来色素増感型光電変換素子において常用されている色素であれば全て使用することができる。具体的には、RuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>タイプのルテニウム - シス - ジアクア - ビピリジル錯体、ルテニウム - トリス (RuL<sub>3</sub>)、ルテニウム - ビス (RuL<sub>2</sub>)、オスニウム - トリス (OsL<sub>3</sub>)、オスニウム - ビス (OsL<sub>2</sub>)タイプの遷移金属錯体、亜鉛 - テトラ (4 - カルボキシフェニル) ポルフィリン、鉄 - エキサシアニド錯体、フタロシアニン等を例示することができる。また、有機色素としては、9 - フェニルキサントン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、トリフェニルメタン系色素、テトラフェニルメタン系色素、キノン系色素、アゾ色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサントン色素等を例示することができる。中でも、ルテニウム - ビス (RuL<sub>2</sub>) 誘導体は可視光域で広い吸収スペクトルを有するため特に好ましい。

#### 【0027】

半導体層8に増感色素を担持させる方法としては、例えば増感色素を溶かした溶液に基板2を浸漬させる方法が挙げられる。この溶液の溶媒としては、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミド等、増感色素を溶解可能なものであれば全て使用することがで

10

20

30

40

50

きる。また侵漬方法として、増感色素溶液に基板2を一定時間侵漬させている時に加熱環流したり、超音波を印加したりすることもできる。半導体層8への色素担持後、担持せずに半導体層8に残ってしまった増感色素を取り除くために、アルコールで洗浄又は加熱環流することが望ましい。半導体層8への増感色素の担持量は、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$  [mol/cm<sup>2</sup>]、より好ましくは $0.1 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-7}$  [mol/cm<sup>2</sup>]の範囲内にあることが望ましい。この範囲内であれば、経済的、且つ、十分に光電変換効率向上を期待することができる。

#### 【0028】

基材9は、基材6と同じ材料を使用することができる。基材9の透明性は透明、不透明のいずれでもよいが、両側の基板から光を入射させることができる点で透明であることが望ましい。基材6のフィルムとして金属箔を使用した場合には、基材9は前述の透光性のあるフィルムであることが望ましい。基材6の一方の表面に成膜される電極層7は、光電変換素子1の負極として機能し、金属で形成されるか、フィルム上に導電材層を積層することにより形成される。導電材としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等の金属、炭素、インジウム-スズ複合酸化物、アンチモンをドーブした酸化スズ、フッ素をドーブした酸化スズ等の導電性金属酸化物、これら酸化物の複合体、これら酸化物上に酸化シリコン、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等をコートした材料を例示することができる。

#### 【0029】

電極層10は光電変換素子1の正極として機能し、増感色素が担持された半導体層8が被着される側の電極層7と同様に形成することができる。電極層10としては、光電変換素子1の正極として効率よく作用させるために、電解質の還元体に電子を与える触媒作用を有する素材を使用することが望ましい。このような素材としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等の金属、グラファイト、カーボンナノチューブ、白金を担持したカーボン等の炭素材料、インジウム-スズ複合酸化物、アンチモンをドーブした酸化スズ、フッ素をドーブした酸化スズ等の導電性金属酸化物、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子を例示することができ、中でも、白金、グラファイト、ポリエチレンジオキシチオフェン等が特に好ましい。なお、基材9の電極層10が被着されている表面側に透明導電膜を設けてもよく、透明導電膜は電極層7と同じ材料から成膜することができる。この場合、電極層10も透明であることが望ましく、電極層10が透明であれば、電極層10側又は両側から光を照射してもよい。これは、反射光等の影響によって光電変換素子1の表裏面両側から光照射が期待される場合有効である。

#### 【実施例】

#### 【0030】

次に、本発明に係る光電変換素子を実施例に基づき具体的に説明する。

#### 【0031】

#### 〔実施例1〕

実施例1では、始めに、平均1次粒子径が20 [nm]の高純度酸化チタン粉末をエチルセルロース中に分散させることによりスクリーン印刷用のペーストを第1のペーストとして作製した。次に、平均1次粒子径が20 [nm]と平均1次粒子径が400 [nm]の高純度酸化チタン粉末をエチルセルロース中に分散させることによりスクリーン印刷用のペーストを第2のペーストとして作製した。次に、第1のペーストを厚さ1 [mm]の導電性ガラス基板(旭硝子製、F-SnO<sub>2</sub>、表面抵抗10 [Ω/□])上に塗布、乾燥し、得られた乾燥物を500 [°C]で30分間空気中で焼成することにより、基板上に厚さ10 [μm]の多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、多孔質酸化チタン膜上に第2のペーストを塗布、乾燥し、得られた乾燥物を500 [°C]で30分間空気中で焼成することにより、多孔質酸化チタン膜上に厚さ4 [μm]の酸化チタン膜を形成した。次に、基板を[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ピピリジン)<sub>2</sub>-(NCS)<sub>2</sub>]で表される増感色素溶液中に浸漬し、室温で24時間暗所下静置することにより色素吸着処

理を行い、基板 2 を形成した。次に、導電性ガラス基板（旭硝子製，フッ素ドーブ  $\text{SnO}_2$ ，表面抵抗  $10 [\ \ / \ ]$ ）表面上に白金をスパッタ法により取り付けることにより基板 3 を形成した。次に、基板 2 の酸化チタン膜の周囲を囲うように切られた封止材としての熱溶融性接着剤ハイミランを基板 3 の白金上に配置した後、その上部にダイヤモンドドリルで孔をあけた基板 3 をのせ、加熱しながら加圧して基板 2 と基板 3 を貼り合わせた。次に、基板 3 の孔から電荷輸送層 4 として  $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド， $0.01 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化リチウム， $0.02 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素， $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  の 4-tert-ブチルピリジン，及び糖類としてのアミロース（アミロペクチン混在、シアノエチル化置換率  $80 [\%]$  以上） $10 [\text{wt}\%]$  を含むアセトニトリルを用いた電解液を注入した後、孔を封止することにより、実施例 1 の光電変換素子を作製した。

10

【0032】

〔実施例 2〕

実施例 2 では、 $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド， $0.01 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化リチウム， $0.03 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素， $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  の 4-tert-ブチルピリジン，及びシアノエチル化デンプン（V I S G U M 1 2） $3 [\text{wt}\%]$  を含む - ブチロラクトンを用いた電解液を電荷輸送層 4 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより実施例 2 の光電変換素子を作製した。

【0033】

〔実施例 3〕

実施例 3 では、 $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド， $0.01 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化リチウム， $0.03 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素， $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  の 4-tert-ブチルピリジン，及びシアノエチル化デンプン（V I S G U M 1 2） $30 [\text{wt}\%]$  を含む - ブチロラクトンを用いた電解液を電荷輸送層 4 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより実施例 3 の光電変換素子を作製した。

20

【0034】

〔実施例 4〕

実施例 4 では、 $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド， $0.01 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化リチウム， $0.03 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素， $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  の 4-tert-ブチルピリジン，及びシアノエチル化デンプン（V I S G U M 1 2） $10 [\text{wt}\%]$  を含む - ブチロラクトンを用いた電解液を電荷輸送層 4 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより実施例 4 の光電変換素子を作製した。

30

【0035】

〔比較例 1〕

比較例 1 では、 $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド， $0.01 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化リチウム， $0.02 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素， $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  の 4-tert-ブチルピリジン，及びデンプン（和光純薬工業株式会社製） $2 [\text{wt}\%]$  を含むアセトニトリルを用いた電解液を電荷輸送層 4 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより比較例 1 の光電変換素子を作製した。

【0036】

〔比較例 2〕

比較例 2 では、 $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド， $0.01 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化リチウム， $0.02 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素，及び  $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  の 4-tert-ブチルピリジンを含むアセトニトリルを用いた電解液を電荷輸送層 4 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより比較例 2 の光電変換素子を作製した。

40

【0037】

〔比較例 3〕

比較例 3 では、 $0.5 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ化カリウム， $0.02 [\text{mol}/\text{dm}_3]$  のヨウ素，及びデンプン（和光純薬工業株式会社製） $2 [\text{wt}\%]$  を含むアセトニトリルを用いた電解液を電荷輸送層 4 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより比較例 3 の光電変

50

換素子を作製した。

【0038】

〔太陽電池出力の評価〕

実施例1～4及び比較例1～3の光電変換素子に対し、キセノンランプ（擬似太陽光スペクトル，AM1.5）を用いて1[mW/cm<sub>2</sub>]の照度の光を照射し、その時の太陽電池出力を測定した。そして、比較例2の光電変換素子の太陽電池出力を100とした時の各光電変換素子の太陽電池出力の相対値を算出した。算出結果を表1に示す。

【表1】

	電解液組成			変換効率 (相対値)
	糖類	糖類濃度(w%)	糖類	
実施例1	シアノエチル化澱粉	10	アセトニトリル	115
実施例2	シアノエチル化澱粉	3	アセトニトリル	108
実施例3	シアノエチル化澱粉	30	アセトニトリル	107
実施例4	シアノエチル化澱粉	10	γ-ブチロラクトン	107
比較例1	澱粉	10	アセトニトリル	-
比較例2	-	-	アセトニトリル	100
比較例3	澱粉	10	水	17

【0039】

表1から明らかのように、比較例1～3の光電変換素子の太陽電池出力よりも実施例1～4の光電変換素子の太陽電池出力の方が相対的に大きいことがわかる。このことから、アセトニトリルやγ-ブチロラクトン等の有機溶媒を用い、糖類を電荷輸送層に加えることにより、糖類が加わっていない系、又は水系電解液に糖類を加えた系に比べて高い出力特性が得られることが明らかになった。

【0040】

以上、本発明者らによってなされた発明を適用した実施の形態について説明したが、この実施の形態による本発明の開示の一部をなす論述及び図面により本発明は限定されることはない。すなわち、上記実施の形態に基づいて当業者等によりなされる他の実施の形態、実施例及び運用技術等は全て本発明の範疇に含まれることは勿論であることを付け加えておく。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の実施形態となる光電変換素子の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

【0042】

- 1：光電変換素子
- 2，3：基板
- 4：電荷輸送層
- 6，9：基材
- 7，10：電極層
- 8：半導体層
- 11：加熱装置
- 12：冷却装置

10

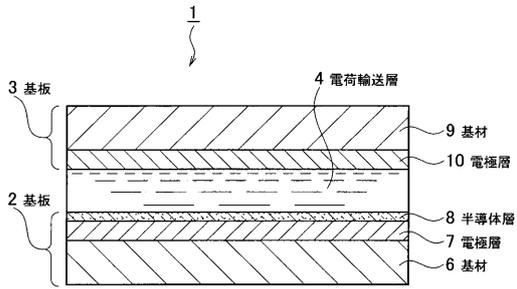
20

30

40

50

【図 1】



---

フロントページの続き

審査官 石井 徹

(56)参考文献 特開2003-234486(JP,A)  
特開2006-019072(JP,A)  
大木道則 他3名,化学辞典,日本,株式会社東京化学同人,1994年10月1日,p888,938

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H01M 14/00  
H01L 31/04  
CA/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JST7580(JDreamII)