

(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2009-21116

(P2009-21116A)

(43) 公開日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(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 0 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-183121 (P2007-183121)	(71) 出願人	303000372 コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成19年7月12日 (2007.7.12)	(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株式会社内
		(72) 発明者	望月 文貴 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

最終頁に続く

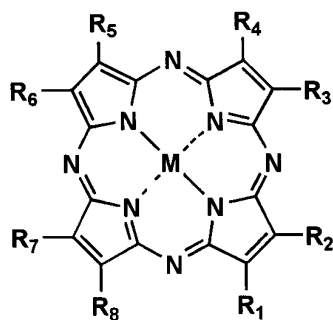
(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高効率の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】 対向電極間に、下記の構造を有する化合物を含有する。

一般式(1)



【選択図】 なし

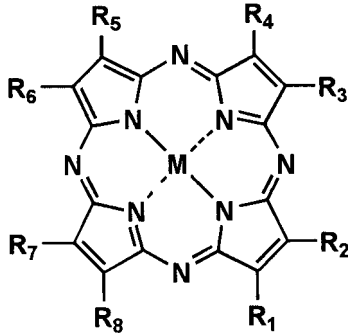
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向電極間に、下記一般式(1)の構造を有する化合物を含有することを特徴とする光電変換素子。

【化 1】

一般式(1)



10

〔式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されても良い、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、水酸基、カルボニル基、チオール基、複素環基を表す。 $R_1 \sim R_8$ は、直接或いは他の結合原子を介して環状構造、縮環構造を成しても良い。〕

20

$R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも2つ以上は水素以外の置換基を有する。

Mは2個の水素原子を表すか、或いは、酸素、ハロゲン原子、その他の配位子を有していても良い2価、3価、4価の金属原子を表す。〕

【請求項 2】

前記一般式(1)の構造を有する化合物が、酸性基を含んでい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(1)において、 $R_1 \sim R_8$ は嵩高い構造を有する置換基を少なくとも1つ有する化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電変換素子。

30

【請求項 4】

前記一般式(1)において、MがCu、Ni、Zn、Pd、VO、Co、Mg、 H_2 のうちいずれか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】

対向電極間に、少なくとも半導体層及び電解質層とが設けられている色素増感型の光電変換素子において、前記一般式(1)の構造を有する化合物を担持させてなる半導体層と電解質層が設けられていることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の光電変換素子。

40

【請求項 6】

前記半導体層を形成する半導体が酸化チタンであることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

前記半導体層を形成する半導体が酸化スズであることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

請求項1～7の何れか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】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は光電変換素子に関し、特に色素増感型光電素子及びそれ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。

【 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。

【 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（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金属化合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わたっており、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。

【 0 0 0 6 】

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有ることと、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、この問題は解決出来る。

【 0 0 0 7 】

この電池の色素としてトリフェニルアミン構造を有する化合物を用いると光電変換効率が素子が得られることが開示されている（特許文献1参照。）。しかしながら、これらの色素は短波長領域のみ吸収があり、モル吸光係数が低く、また、耐久性にも問題があることがわかった。

【 特許文献1 】特開 2 0 0 5 - 1 2 3 0 3 3 号公報

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

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、増感色素型光電変換素子に用いられる、新規で、高耐久性の増感色素を提供すること、高効率の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にある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記課題は、以下の構成により解決することができた。

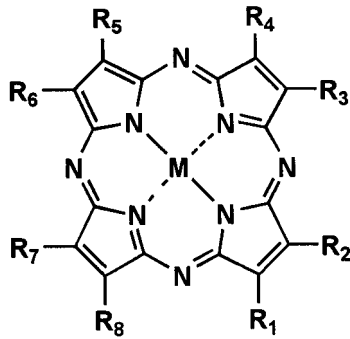
【0010】

1. 対向電極間に、下記一般式(1)の構造を有する化合物を含有することを特徴とする光電変換素子。

【0011】

【化1】

一般式(1)



10

20

【0012】

〔式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されても良い、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、水酸基、カルボニル基、チオール基、複素環基を表す。 $R_1 \sim R_8$ は、直接或いは他の結合原子を介して環状構造、縮環構造を成しても良い。

$R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも2つ以上は水素以外の置換基を有する。

Mは2個の水素原子を表すか、或いは、酸素、ハロゲン原子、その他の配位子を有していても良い2価、3価、4価の金属原子を表す。〕

2. 前記一般式(1)の構造を有する化合物が、酸性基を含んでいることを特徴とする前記1に記載の光電変換素子。

30

【0013】

3. 前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_8$ は嵩高い構造を有する置換基を少なくとも1つ有する化合物であることを特徴とする前記1又は2に記載の光電変換素子。

【0014】

4. 前記一般式(1)において、MがCu、Ni、Zn、Pd、VO、Co、Mg、 H_2 のうちいずれかであることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【0015】

5. 対向電極間に、少なくとも半導体層及び電解質層とが設けられている色素増感型の光電変換素子において、前記一般式(1)の構造を有する化合物を担持させてなる半導体層と電解質層が設けられていることを特徴とする前記1~4の何れか1項に記載の光電変換素子。

40

【0016】

6. 前記半導体層を形成する半導体が酸化チタンであることを特徴とする前記1~5の何れか1項に記載の光電変換素子。

【0017】

7. 前記半導体層を形成する半導体が酸化スズであることを特徴とする前記1~5の何れか1項に記載の光電変換素子。

【0018】

8. 前記1~7の何れか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

50

。

【発明の効果】

【0019】

本発明により、変換効率が高く、安定で、耐久性の高い光電変換素子及び太陽電池を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0021】

本発明の光電変換素子について、図をもって説明する。

10

【0022】

図1は、本発明の光電変換素子の一例を示す構成断面図である。

【0023】

図1に示すように、基板1、1、透明導電膜2、7、金属化合物半導体3、増感色素4、電解質5、隔壁9等から構成されている。

【0024】

光電極として、透明導電膜2を付けた基板1（導電性支持体とも言う。）上に、金属化合物半導体3の粒子を焼結して形成した空孔を有する半導体層を有し、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。

【0025】

対向電極6としては、基板1上に透明導電膜7が形成され、その上に白金8を蒸着したものが用いられ、両極間には電解質層として電解質5が充填されている。

20

【0026】

本発明はこの光電変換素子に用いられる新規の増感色素に関するものである。

【0027】

発電時において増感色素は光酸化反応を繰り返すことにより電流を発生させており、耐久性向上には酸化反応に強い色素が求められる。

【0028】

前記一般式(1)で表される化合物（以下、本発明の増感色素とも言う。）は、耐久性に優れ、高いモル吸光係数を有し、また、およそ500~900nmの広範囲で主吸収波長帯を制御できることから、長波長領域の光吸収ができる、或いは、任意の色制御が行えて意匠性の高いセル設計が行うことができる。

30

【0029】

以下に、前記一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0030】

前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_8$ で表されるハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等が挙げられ、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ノニル基、オクタデシル基等であり、アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基等であり、アルキニル基としては、例えばエテニル基等であり、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等であり、アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基等であり、アミノ基としては、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等であり、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等であり、水酸基、カルボニル基、チオール基、複素環基としては、例えば、窒素、硫黄、酸素等を含む3~8員の複素環を挙げることができる。これらの基には更に置換基を有していても良い。 $R_1 \sim R_8$ は、直接或いは他の結合原子を介して環状構造、縮環構造を成しても良い。

40

【0031】

本発明においては、 $R_1 \sim R_8$ は嵩高い構造を有する置換基を少なくとも1つ有する化合物であることが好ましく、嵩高い構造としては、例えば炭素数4以上の基であり、更には分岐したアルキル基であることが好ましく、例えば、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、*i*

50

- ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、*t*-オクチル基、ノニル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、オクチルフェニル基等を挙げることができる。

【0032】

以下に、前記一般式(1)で表される化合物の具体的に示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0033】

【化2】

	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	
1	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	(<i>t</i>)Bu	H	(<i>t</i>)Bu	H	10
2	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	
3	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	
4	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		
5	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	Br	(<i>t</i>)Bu	Br	(<i>t</i>)Bu	Br	
6	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	(<i>t</i>)Bu	H	(<i>t</i>)Bu	H	
7	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	
8	Zn	(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu		(<i>t</i>)Bu	H	

【 0 0 3 4 】
【 化 3 】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
9	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	
10	Zn (t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br
11	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
12	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu		(t)Bu	H
13	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	H
14	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	

10

20

30

40

【 0 0 3 5 】

【化 4】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
15	Zn (t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br
16	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
17	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu		(t)Bu	H
18	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	H
19	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	
20	Zn (t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br

10

20

30

40

【 0 0 3 6 】

【化 5】

	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
21	Zn	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
22	Zn	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu		(t)Bu	H
23	Zn	(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	H
24	Zn	(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	
25	Zn	(t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br
26	Zn	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
27	Zn	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu		(t)Bu	H

10

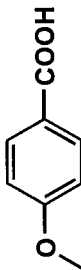
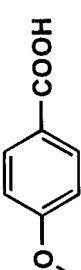
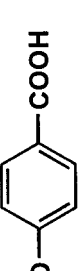
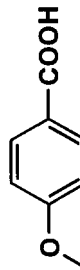
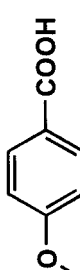
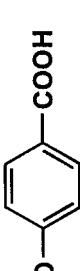
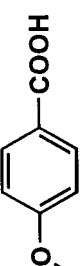
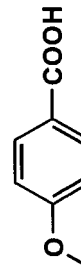
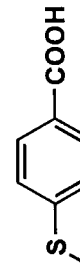
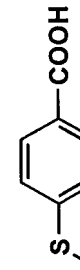
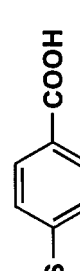
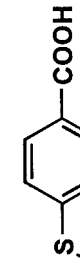
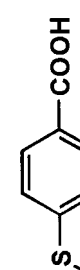
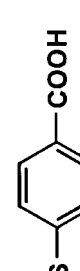
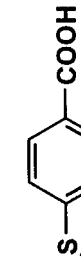
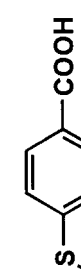
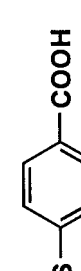
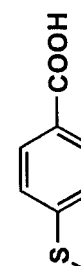
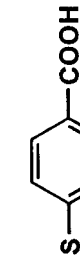
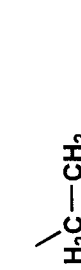
20

30

40

【 0 0 3 7 】

【化 6】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
28	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	H
29	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	
30	Zn (t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br
31	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
32	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu		(t)Bu	H
33	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	H
34	Zn (t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	
35	Zn (t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br
36	Zn (t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H

10

20

30

40

【 0 0 3 8 】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	
37	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu		(t)Bu	H	
38	(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu	H	
39	(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		(t)Bu		
40	(t)Bu		(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	(t)Bu	Br	
41									
42									

10

20

30

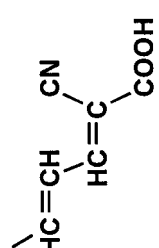
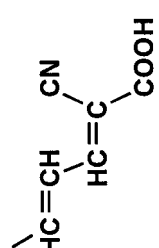
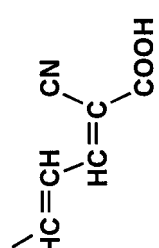
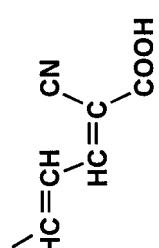
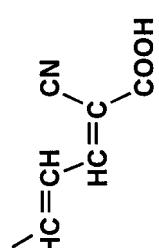
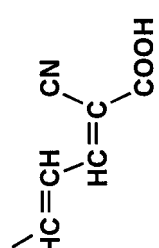
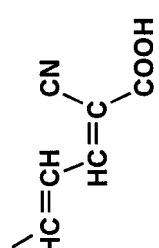
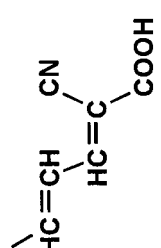
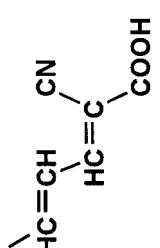
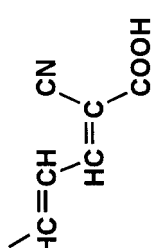
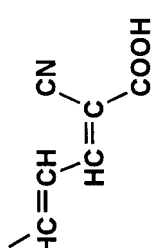
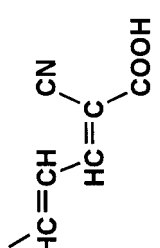
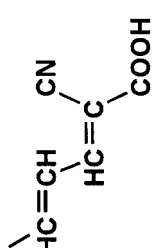
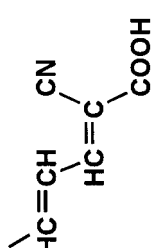
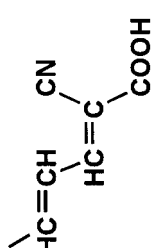
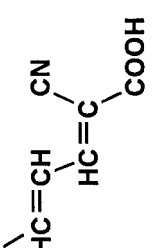
40

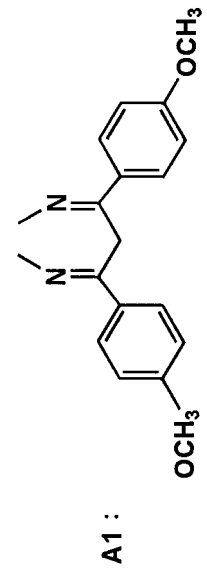
【化 8】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
43	 Zn	H		H		H		H
44	 Zn		CN		CN		CN	
45	 Zn							
46	 Zn	 H						

【 0 0 4 0 】

【化 9】

	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
47	Zn	H							
48	Zn	H		A1	A1	A1	A1	A1	A1
49	Zn	H							
50	Zn	H		A2	A2	A2	A2	A2	A2
51	Cu	$-\text{SO}_3\text{H}$	H	$-\text{SO}_3\text{H}$	H	$-\text{SO}_3\text{H}$	H	$-\text{SO}_3\text{H}$	H



10

20

30

40

【 0 0 4 1 】

【化 1 0】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	
52	Cu	(t)Bu	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array}$	(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
53	Co	(t)Bu	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array}$	(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
54	Ni	(t)Bu	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array}$	(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
55	VO	(t)Bu	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array}$	(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
56	Mg	(t)Bu	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array}$	(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
57	Pd	(t)Bu	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array}$	(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H

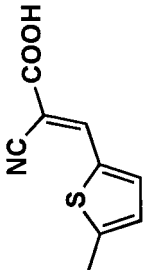
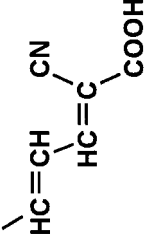
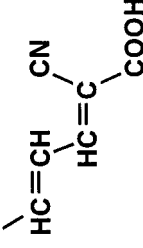
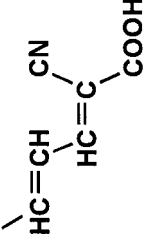
10

20

30

【 0 0 4 2】

【化 1 1】

M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
58	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
59	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
60	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H
61	(t)Bu		(t)Bu	H	(t)Bu	H	(t)Bu	H

10

20

30

【0043】

本発明の前記一般式(1)で表される増感色素は、一般的な合成法により調製することができる。

【0044】

例えば、酸性基を含むテトラアザポルフィリン誘導体は、酸性基を含むマレオニトリル、フマロニトリル、オルトジシアノベンゼン等の誘導体を用いて合成することができる。または、酸性基に置換することの出来る官能基を有するマレオニトリル、フマロニトリル、オルトジシアノベンゼン等の誘導体を用いて、テトラアザポルフィリン誘導体を合成した後、酸性基を導入することも出来る。或いは、テトラアザポルフィリン誘導体を合成した後、官能基を導入し、酸性基に置換することも出来る。

40

【0045】

例えば、化合物例1は以下のように合成した。

【0046】

V. N. Kopranev, L. S. Gonschrova, and E. A. Luk'yanets, J. Gen. Chem. USSR. (Engl. Transl.

50

), 47, 1954 (1977) に従って合成し、モノプロモ - テトラ - t - ブチルテトラアザポルフィリン無金属体を得た。

【0047】

次に、モノプロモ - テトラ - t - ブチルテトラアザポルフィリン無金属体を酢酸亜鉛とともにDMF中で加熱攪拌することで、モノプロモ - テトラ - t - ブチルテトラアザポルフィリン亜鉛体を得た。

【0048】

上記化合物を、アクリル酸、酢酸パラジウム、炭酸カリウム、臭化テトラブチルアンモニウムとともにDMF中で加熱攪拌することで、化合物例1を得た。

【0049】

このようにして得られた本発明の増感色素は、半導体に含むことにより増感し、本発明に記載の効果を奏することが可能となる。ここで、半導体に増感色素を含むとは半導体表面への吸着、半導体が多孔質などのポーラスな構造を有する場合には、半導体の多孔質構造に前記増感色素を充填する等の種々の態様が挙げられる。

【0050】

また、半導体層1m²あたりの本発明の増感色素の総含有量は0.01ミリモル~100ミリモルの範囲が好ましく、更に好ましくは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。

【0051】

本発明の増感色素を用いて増感処理を行う場合、前記増感色素を単独で用いてもよいし、複数を併用してもよく、又他の化合物(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)と混合して用いることもできる。

【0052】

特に、本発明の光電変換素子を太陽電池として用いる場合には、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光を有効に利用できるように吸収波長の異なる二種類以上の色素を用いることが好ましく、本発明の増感色素を少なくとも1つの光電変換素子に用いることが必要である。

【0053】

半導体層に本発明の増感色素を含ませるには、増感色素を適切な溶媒(エタノールなど)に溶解し、その溶液中によく乾燥した半導体層を長時間浸漬する方法が一般的である。

【0054】

本発明の増感色素を複数種類併用したり、その他の増感色素とを併用して増感処理する際には、各々の増感色素の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、半導体層に増感色素等を含ませる順序がどのようであっても本発明に記載の効果をj得ることがjできる。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することにより作製してもよい。

【0055】

また、本発明に係る半導体層の増感処理の詳細については、後述する光電変換素子のところで具体的に説明する。

【0056】

また、空隙率の高い半導体層の場合には、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。

【0057】

(導電性支持体)

10

20

30

40

50

本発明の光電変換素子や本発明の太陽電池に用いられる導電性支持体には、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。導電性支持体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 ~ 5 m mが好ましい。

【0058】

また導電性支持体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。透明な導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

10

【0059】

導電性支持体は表面抵抗は、 $50 \text{ } \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $10 \text{ } \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることが更に好ましい。

【0060】

《光電極の作製》

本発明に係る光電極の作製方法について説明する。

【0061】

本発明に係る光電極の金属化合物半導体が粒子状の場合には、金属化合物半導体を導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、本発明に係る金属化合物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、酸化物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。

20

【0062】

本発明に係る光電極の好ましい態様としては、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。

【0063】

本発明に係る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の吸着処理を実施することが特に好ましい。

30

【0064】

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。

【0065】

（半導体微粉末含有塗布液の調製）

まず、金属化合物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 ~ 5000 nmが好ましく、更に好ましくは2 ~ 50 nm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。溶媒としては金属化合物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。

40

【0066】

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。溶媒中の金属化合物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。

【0067】

50

(半導体微粉末含有塗布液の塗布と形成された半導体層の焼成処理)

上記のようにして得られた金属化合物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つけ、乾燥等を行った後、空气中または不活性ガス中で焼成して、導電性支持体上に金属化合物半導体層(半導体膜)が形成される。

【0068】

導電性支持体上に塗布液を塗布、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。

【0069】

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層とするため前記半導体微粒子層の焼成処理が行われる。

【0070】

本発明においては、この半導体層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。

【0071】

ここで、本発明に係る半導体層の空隙率は10体積%以下が好ましく、更に好ましくは8体積%以下であり、特に好ましくは0.01体積%~5体積%以下である。なお、半導体層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(島津ポアライザー9220型)等の市販の装置を用いて測定することができる。

【0072】

多孔質構造を有する焼成物膜になった半導体層の膜厚は、少なくとも10nm以上が好ましく、更に好ましくは100~10000nmである。

【0073】

焼成処理時、焼成物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物膜を得る観点から、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。

【0074】

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。

【0075】

(半導体の増感処理)

金属化合物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。その際には半導体層(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層(半導体膜)内部深くに進入できるようになり、半導体層(半導体膜)が多孔質構造膜である場合には特に好ましい。

【0076】

本発明の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。

【0077】

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-

10

20

30

40

50

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。

【0078】

(増感処理の温度、時間)

金属化合物半導体を焼成した基板を本発明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)に前記化合物が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、溶液中での前記化合物の分解等により生成して分解物が化合物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3~48時間が好ましく、更に好ましくは4~24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。

10

【0079】

浸漬しておくにあたり本発明の増感色素を含む溶液は、前記色素が分解しないかぎりにおいて、沸騰しない温度にまで加熱して用いてもよい。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。

【0080】

《電解質》

本発明に用いられる電解質について説明する。

20

【0081】

本発明の光電変換素子においては、対向電極間に電解質が充填され、電解質層が形成される。電解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って得ることができ、例えば、 I^-/I^{3-} 系の電解質は、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。電解質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。電解質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。

30

【0082】

《対向電極》

本発明に用いられる対向電極について説明する。

【0083】

対向電極は導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I^{3-} イオン等の酸化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触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、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。

40

【0084】

〔太陽電池〕

本発明の太陽電池について説明する。

【0085】

本発明の太陽電池は、本発明の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ような

50

構造を有する。即ち、色素増感された金属化合物半導体に太陽光が照射されうる構造となっている。本発明の太陽電池を構成する際には、前記光電極、電解質層及び対向電極をケース内に収納して封止するか、あるいはそれら全体を樹脂封止することが好ましい。

【0086】

本発明の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、金属化合物半導体に吸着された本発明に係る増感色素は照射された光もしくは電磁波を吸収して励起する。励起によって発生した電子は金属化合物半導体に移動し、次いで導電性支持体を経由して対向電極に移動して、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本発明に係る増感色素は酸化体となっているが、対向電極から電解質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り、同時に電荷移動層のレドックス電解質は酸化されて、再び対向電極から供給される電子により還元されうる状態に戻る。このようにして電子が流れ、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

10

【実施例】

【0087】

実施例1～12

市販の酸化チタンペースト（粒径18nm）をフッ素ドーパ酸化スズ（FTO）導電性ガラス基板ヘドクターブレード法により焼結後の膜厚が約5μmとなるように塗布し、600℃で10分間加熱してペーストを乾燥させ、500℃で30分間焼成を行った。次に色素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、アセトニトリルで洗浄、乾燥し、光電変換電極とした。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を含む3-メチルプロピオニトリル溶液を用いた。対極に白金板を用い、先に作製した光電変換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セルを得た。

20

【0088】

比較例1, 2

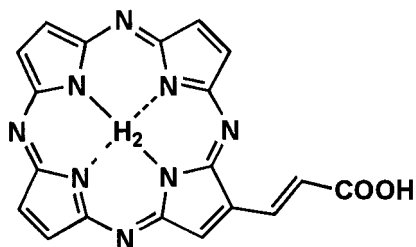
実施例1において、例示色素の代わりに、化合物Aあるいは化合物Bを用いる他は実施例1と同様にしてセルを作製した。

【0089】

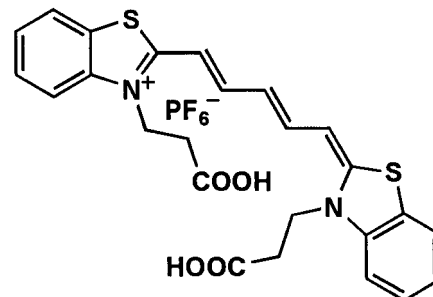
30

【化12】

化合物A



化合物B



40

【0090】

実施例13

実施例1において半導体層をSnO₂とした以外は実施例1と同様にして光電変換セルを作製した。

【0091】

50

比較例 3

実施例 13 において色素を化合物 B とした以外は実施例 1 と同様にして光電変換セルを作製した。

【0092】

評価

この様にして得られた光電変換電極を 13 ppm のオゾン雰囲気下で 20 分間曝露させた後同様にして組み立てた光電変換セルの発電特性の変化を比較した。増感色素には表 1 に示す化合物を用いた。

【0093】

評価は、強度 100 mW / cm² のキセノンランプ照射下、酸化物半導体電極に 5 × 5 mm² 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。即ち、実施例の光電変換素子について、I - V テスターを用いて室温にて電流 - 電圧特性を測定し、短絡電流 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、及び形状因子 (F . F .) を求め、これらから光電変換効率 ((%)) を求めた。なお、太陽電池の光電変換効率 ((%)) は、下記式 (A) に基づいて算出した。

10

【0094】

$$= 100 \times (V_{oc} \times J_{sc} \times F . F .) / P \cdot \cdot \cdot (A)$$

ここで、P は入射光強度 [mW / cm⁻²]、V_{oc} は開放電圧 [V]、J_{sc} は短絡電流密度 [mA · cm⁻²]、F . F . は形状因子を示す。

20

【0095】

表 1 にオゾン曝露の有無での特性評価を示す。

【0096】

【表 1】

	色素	変換効率(%)	
		劣化無	劣化有
実施例 1	1	1.7	1.2
実施例 2	11	1.9	1.4
実施例 3	21	1.3	0.9
実施例 4	43	1.4	1.0
実施例 5	49	1.2	0.9
実施例 6	51	1.6	1.1
実施例 7	52	1.8	0.7
実施例 8	53	1.4	1.0
実施例 9	54	1.8	1.4
実施例 10	55	1.4	0.9
実施例 11	56	1.5	1.0
実施例 12	57	1.1	0.7
比較例 1	化合物 A	1.0	0.3
比較例 2	化合物 B	1.3	0.4
実施例 13	11	0.7	0.5
比較例 3	化合物 B	0.6	0.2

30

40

【0097】

実施例の色素は比較例に比べ、オゾンに対する安定性に優れ、良好な変換効率を示すことがわかる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 9 8 】

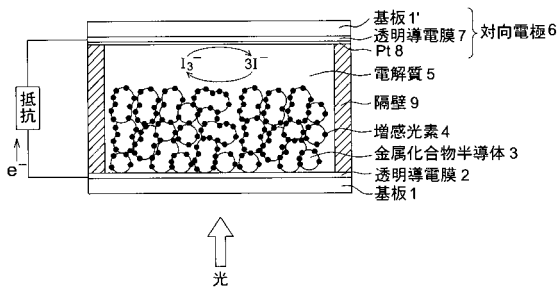
【 図 1 】 本 発 明 に 用 い ら れ る 光 電 変 換 素 子 の 一 例 を 示 す 構 成 断 面 図 で あ る 。

【 符 号 の 説 明 】

【 0 0 9 9 】

- 1 , 1 基 板
- 2 , 7 透 明 導 電 膜
- 3 金 属 化 合 物 半 導 体
- 4 増 感 色 素
- 5 電 解 質
- 6 对 向 電 極
- 8 白 金 (P t)

【 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 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) 5F051 AA14 BA11 CB13 CB27 FA04 FA06 GA03 KA09

5H032 AA06 AS06 AS16 AS19 BB02 BB05 BB06 BB07 BB09 BB10

CC16 CC17 EE01 EE02 EE04 EE07 EE13 EE15 EE16 EE17

EE20