

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5109111号
(P5109111)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(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 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-271367 (P2005-271367)	(73) 特許権者	504182255
(22) 出願日	平成17年9月20日(2005.9.20)		国立大学法人横浜国立大学
(65) 公開番号	特開2007-87611 (P2007-87611A)		神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(43) 公開日	平成19年4月5日(2007.4.5)	(74) 代理人	100113022
審査請求日	平成20年9月18日(2008.9.18)		弁理士 赤尾 謙一郎
特許法第30条第1項適用	平成17年4月1日 社団法人電気化学会発行の「電気化学会 第72回大会 講演要旨集」に発表	(74) 代理人	100110249
			弁理士 下田 昭
特許法第30条第1項適用	平成17年5月10日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 54巻1号」に発表	(74) 代理人	100102130
			弁理士 小山 尚人
特許法第30条第1項適用	2005年(平成17年)5月17日 「日経産業新聞」に発表	(72) 発明者	川野 電司
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
		審査官	前田 寛之
			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】

色素を吸着した酸化物半導体多孔質膜を担持して光電効果により放出された電子を外部に取出すための作用極と、前記作用極に対向配置された対極と、前記作用電極と前記対極との間に設けられる固体電解質とを備え、色素増感太陽電池を構成する光電変換素子であって、

前記固体電解質は、高分子の主鎖又は側鎖に、アンモニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムの群から選ばれる1種以上をカチオン構造として含み、前記カチオン構造の対アニオンとしてハロゲン化物イオンおよび/またはポリハロゲン化物を有するイオン性ポリマーを含有し、

前記対極はポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びそれらの誘導体の群から選ばれる1種以上からなる電極活物質を透明電極上に塗布して形成され、

前記作用極上に前記固体電解質を充填した後、前記対極を前記固体電解質上に載置し、接着剤を用いずに前記作用極と前記対極とを接着して製造されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

前記イオン性ポリマーの対アニオンは、前記ハロゲン化物イオン及び前記ポリハロゲン化物をいずれも含み、これらが酸化還元対を形成して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】

前記酸化還元対が、 I^- / I_3^- であることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば色素増感型太陽電池等の光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、低コストな太陽電池として、色素増感型太陽電池の開発が進んでいる。この太陽電池は、光増感色素を吸着した酸化チタンを透明電極に担持させ、この透明電極を電解質を介して対極と対向配置して構成されている。そして、色素が光エネルギーを吸収して電子を放出すると、電子が酸化チタンを經由して透明電極に移動し、透明電極と対極との間に起電力が生じる。電解質には I^- / I_3^- などの酸化還元対が含まれ、透明電極から対極を經由して移動した電子は、 I_3^- を I^- に還元する。一方、還元された I^- は、電子を放出した色素に電子を与えて再び I_3^- に酸化されるサイクルを繰り返す。

10

【0003】

色素増感型太陽電池の電解質としては、従来、有機溶媒やイオン性液体が用いられたが、有機溶媒は長期使用によって揮発するので、太陽電池の寿命の点で劣るという問題がある。又、不揮発性のイオン液体の場合も、液状であるために液漏れの問題があり、液が漏れると同様に太陽電池の寿命を低下させる。

20

【0004】

そこで、本発明者らは、上記電解質としてイオン性ポリマーを用いる技術を報告している（例えば、特許文献1参照）。一方、上記対極として、従来はPt電極が通常用いられるが、コスト低減の観点から、ポリピロールやポリチオフェンを電極活物質に用いる技術が開示されている（例えば、特許文献2、3参照）。

【0005】

【特許文献1】国際公開第2004/112184号パンフレット

【特許文献2】Yasuteru Saito, 他2名、Chemistry Letters, 2002, p.1060-1061

【特許文献3】特開2003-313317号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1記載の技術の場合、液漏れによる問題は解消するものの、長期使用により対極が I_2 によって溶解して寿命を低下させるという問題がある。又、特許文献2記載の技術の場合、有機溶媒系の電解質を用いているため、液漏れが生じる。

従って、本発明の目的は、液漏れを防止し、耐久性に優れた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】

【0007】

本発明者らは、色素増感型太陽電池等の光電変換素子において、電解質としてイオン性ポリマーを用い、対極の電極活物質としてポリピロール等を用いることにより、長期使用による対極の溶解を防止できることを見出した。

40

すなわち、本発明の光電変換素子は、色素を吸着した酸化物半導体多孔質膜を担持して光電効果により放出された電子を外部に取出すための作用極と、前記作用極に対向配置された対極と、前作用電極と前記対極との間に設けられる固体電解質とを備え、色素増感太陽電池を構成する光電変換素子であって、前記固体電解質は、高分子の主鎖又は側鎖に、アンモニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムの群から選ばれる1種以上をカチオン構造として含み、前記カチオン構造の対アニオンとしてハロゲン化物イオンおよび/またはポリハロゲン化物を有するイオン性ポリマーを含有し、前記対極はポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びそれらの誘導体の群から選ばれる1種以上からなる電極活物

50

質を透明電極上に塗布して形成され、前記作用極上に前記固体電解質を充填した後、前記対極を前記固体電解質上に載置し、接着剤を用いずに前記作用極と前記対極とを接着して製造されていることを特徴とする。

【0008】

前記イオン性ポリマーの対アニオンは、前記ハロゲン化物イオン及び前記ポリハロゲン化物をいずれも含み、これらが酸化還元対を形成していることが好ましく、前記酸化還元対が、 I^- / I_3^- であることが好ましい。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明によれば、液漏れを防止し、耐久性に優れた光電変換素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について説明する。

図1は、本発明の実施形態の光電変換素子（色素増感太陽電池）の構成を示す。この図において、色素増感太陽電池1は、作用極6と、作用極6に対向配置される対極8と、作用極6と対極8との間に設けられる固体電解質7とを備える。作用極6は、透明基板4と、透明基板4上に形成された透明電極3と、透明電極3上に担持された酸化チタンなどの酸化物半導体多孔質膜5とを有する。酸化物半導体多孔質膜5は、酸化物半導体微粒子からなり、多孔質膜5に光増感色素が吸着されている。

20

固体電解質は、以下のイオン性ポリマーを含む。

【0011】

<イオン性ポリマー>

本発明においては、光電変換素子からの電解質の漏れや長期使用による電解質の蒸発を防止するため、固体電解質としてイオン性ポリマーを含有したものをを用いる。

イオン性ポリマーは、高分子の主鎖又は側鎖に、アンモニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムの群から選ばれる1種以上をカチオン構造として含み、前記カチオン構造の対アニオンとしてハロゲン化物イオンおよび/またはポリハロゲン化物を有する。

従来のゲル型の電解質組成物は、液状の電解質をゲル化させて擬固体化しており、高分子は液状の電解質を硬化させる硬化剤の役割を有していた。これに対し、本発明のイオン性ポリマーは、それ自体が導電性を有しており、酸化還元対を含有する電解質組成物における電荷移動の主たる役割を担っており、かつ、固体状であるという特徴がある。

30

【0012】

（高分子）

上記高分子は、1種類の高分子化合物でもよく、また複数種の高分子化合物を適宜混合した混合物であってもよい。前記高分子の分子量は、通常、数百から数百万であり、好ましくは、数千から数十万であり、さらに好ましくは、数万である。

【0013】

（カチオン構造）

40

イオン性ポリマーのカチオン構造のうち、アンモニウム構造は下記式(1)で表される。式(1)において、カチオン中心Eは窒素(N)を表し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基などを形成する任意の隣接原子である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d のうちの2個またはそれ以上が、カチオン中心Eを含めて複素環を形成するような原子団であってもよい。

【0014】

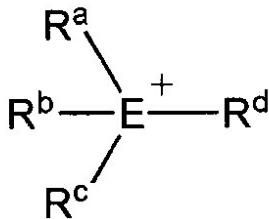
アンモニウム構造のカチオン中心Eが複素環を形成しないものとしてはテトラアルキルアンモニウムが例示される。アンモニウム構造のカチオン中心Eが複素環を形成するものとしては、イミダゾリウム構造（イミダゾール誘導体）、ピリジニウム構造（ピリジン誘導体）、ジアゾリウム構造（ジアゾール誘導体）、トリアゾリウム構造（トリアゾール誘

50

導体)、キノリニウム構造(キノリン誘導体)、トリアジニウム構造(トリアジン誘導体)、アジリジニウム構造(アジリジン誘導体)、ピラゾリウム構造(ピラゾール誘導体)、ピラジニウム構造(ピラジン誘導体)、アクリジニウム構造(アクリジン誘導体)、インドリウム構造(インドール誘導体)、ピピリジニウム構造(ピピリジン誘導体)、ターピリジニウム構造(ターピリジン誘導体)などが挙げられる。

【0015】

【化1】



10

(1)

【0016】

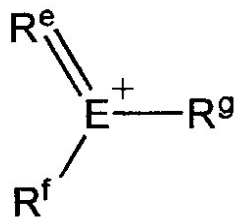
イオン性ポリマーのカチオン構造のうち、ホスホニウム構造は下記式(2)で表される。式(2)において、カチオン中心Eはリン(P)を表し、R^eは、アルキリデン基、アルキルイミノ基、アルケニリ

20

デン基などを形成する任意の隣接原子である。また、R^f, R^gは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基などを形成する任意の隣接原子である。R^e, R^f, R^gのうちの2個またはそれ以上が、カチオン中心Eを含めて複素環を形成するような原子団であってもよい。

【0017】

【化2】



30

(2)

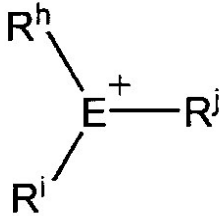
【0018】

イオン性ポリマーのカチオン構造のうち、スルホニウム構造は下記式(3)または(4)で表される構造である。式(3), (4)において、カチオン中心Eは、硫黄(S)の原子を表し、R^h, Rⁱ, R^jは、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基などを形成する任意の隣接原子である。R^h, Rⁱ, R^jのうちの2個またはそれ以上が、カチオン中心Eを含めて複素環を形成するような原子団であってもよい。

40

【0019】

【化3】



(3)

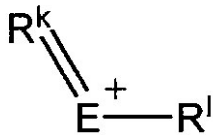
10

【0020】

また、式(4)において、 R^k は、アルキリデン基、アルキルイミノ基、アルケニリデン基などを形成する任意の隣接原子である。また、 R^l は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基などを形成する任意の隣接原子である。 R^k と R^l が、カチオン中心Eを含めて複素環を形成するような原子団であってもよい。

【0021】

【化4】



20

(4)

【0022】

イオン性ポリマーは、上記カチオン構造を含むが、それに加えてカチオン化されていない窒素原子(アミンなど)、リン原子(ホスフィンなど)、硫黄原子(スルフィドなど)を有していてもよい。イオン性ポリマー内のN、P、S原子の総数に対する、カチオン化されたN、P、S原子の比は、好ましくは1%以上(100%を含む)である。

30

【0023】

(高分子)

前記高分子としては、例えば、主鎖が、ポリ(メチレン)鎖；ポリ(エチレンオキシド)鎖；フルオロカーボン鎖；ポリエーテル、ポリアーレン、ポリインなどの共役不飽和結合を有する高分子鎖などであり、側鎖として、上記カチオン構造であるアンモニウム構造、ホスホニウム構造、又はスルホニウム構造の少なくとも1種を有する高分子化合物を用いることができる。

【0024】

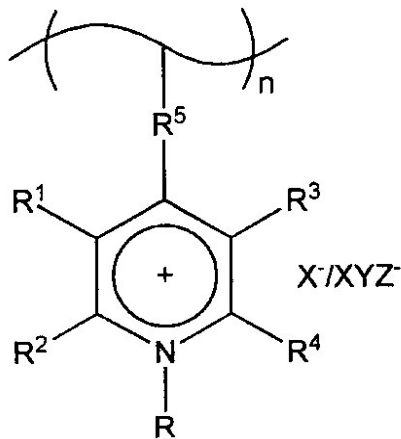
(側鎖にカチオン構造を含むイオン性ポリマー)

側鎖にカチオン構造を含むイオン性ポリマーとしては、例えば、下記式(5)、(6)に示す化合物が挙げられる。なお、式(5)~(10)中、高分子の主鎖の単位構造を波線で表し、括弧と添え字nはその繰り返し構造を表す。

40

【0025】

【化5】

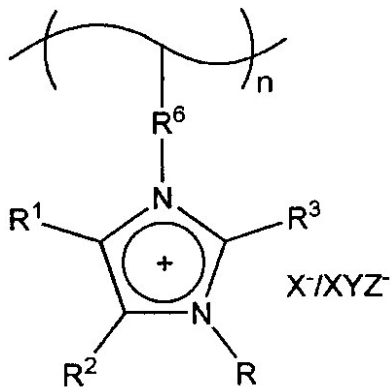


10

(5)

【0026】

【化6】



20

(6)

【0027】

式(5)、(6)において、置換基Rとしては、水素原子；メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチルなどの直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソペンチル、ネオペンチルなどの分枝のあるアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどの直鎖もしくは分枝のあるアルコキシ基；ビニル、プロベニル、アリル、ブテニル、オレイルなどのアルケニル基、エチニル、プロピニル、ブチニルなどのアルキニル基；メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、3-エトキシプロピルなどのアルコキシアルキル基； $C_2H_5O(C$

40

【0028】

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、水素原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル(*n*-ブチル)、ペンチル(*n*-ペンチル)、ヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソペンチル、ネオペンチルなどの分枝のあるアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキ

50

シなどの直鎖もしくは分枝のあるアルコキシ基；ビニル、プロペニル、アリル、ブテニル、オレイルなどのアルケニル基、エチニル、プロピニル、ブチニルなどのアルキニル基；メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、3-エトキシプロピルなどのアルコシアルキル基； $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2$ 基（ m は1以上の整数）、 CH_3

$O(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2$ 基（ m は1以上の整数）などのポリエーテル基；これらの置換基のハロゲン置換誘導体（例えばフルオロメチル基）が例示される。これらの基は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 についてそれぞれ互いに独立に選択することができる。

【0029】

二価基 R^5 、 R^6 としては、高分子主鎖と複素環との間の直接結合；メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレンなどの直鎖もしくは分枝のあるアルキレン基；ビニレン、メチルビニレン、プロペニレンなどのアルケニレン基；エチニレンなどのアルキニレン基；アルキレンオキシアルキレンなどのエーテル結合を有する二価基；ポリエーテル基等が挙げられる。

10

【0030】

カチオン構造の対アニオンとなるアニオンとしては、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、塩化物イオンなどのハロゲン化物イオン（式中の X^- ）； Br_3^- 、 I_3^- 、 I_5^- 、 I_7^- 、 Cl_2I^- 、 ClI_2^- 、 Br_2I^- 、 BrI_2^- などのポリハロゲン化物イオン（式中の XYZ^- ）が挙げられる。ポリハロゲン化物イオンとは、複数のハロゲン原子からなるアニオンであり、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、などのハロゲン化物イオンに、ハロゲン分子を反応させることによつて得ることができる。ハロゲン分子としては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 などの単体ハロゲン分子および/または ClI 、 BrI 、 $BrCl$ などのハロゲン間化合物（インターハロゲン化合物）を用いることができる。

20

ハロゲン化物イオンに対するハロゲン分子の比は、特に制限はないが、好ましくはモル比で0%～100%である。ハロゲン分子の添加は、特に必須ではないが、ポリハロゲン化物イオンが介在すると、ハロゲン化物イオンとポリハロゲン化物イオンとが酸化還元対を形成し、光電変換特性など特性を向上できることから、ハロゲン分子を添加することが好ましい。

【0031】

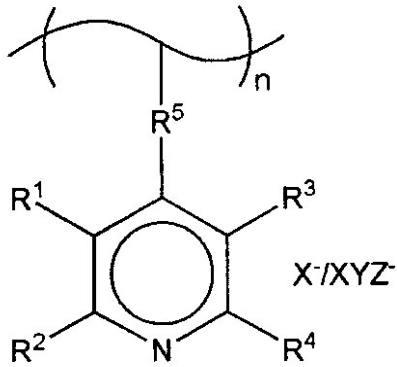
（イオン性ポリマーの製造）

30

上記式（5）、（6）に示すイオン性ポリマーは、公知の合成手法により製造することができる。例えば、下記式（7）、（8）などに示す第三級アミン前駆体に、ヨウ化アルキル（ RI ）などのハロゲン化アルキルを反応させ、窒素原子を四級化することによつてイオン性ポリマーを得ることができる。ハロゲン化アルキルのアルキル基としては、上記式（5）、（6）に示す置換基 R と同じものが用いられる。イオン性ポリマー中の窒素原子の総数（第三級アミン構造と第四級アンモニウム構造の個数の和）に対する第四級アンモニウム構造の比（四級化率）は、1%以上とすることが好ましく、100%でありうる。

【0032】

【化7】

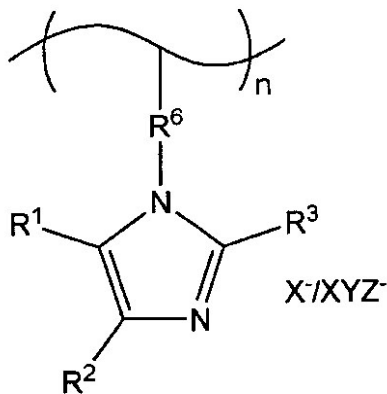


10

(7)

【0033】

【化8】



20

(8)

【0034】

30

(イオン性ポリマーの具体例)

以下、イオン性ポリマーとして好ましい具体例を列挙する。

(a) 第三級アンモニウム構造を有するイオン性ポリマー：ポリ(エチレンイミン)塩酸塩、ポリ(塩化-4-ビニルピリジニウム)、ポリ(塩化-2-ビニルピリジニウム)など。

(b) 脂肪族第四級アンモニウム構造を有するイオン性ポリマー：ポリ(塩化ビニルトリメチルアンモニウム)等のポリ(塩化ビニルトリアルキルアンモニウム)、ポリ(塩化アリルトリメチルアンモニウム)等のポリ(塩化アリルトリアルキルアンモニウム)、ポリ(塩化オキシエチル-1-メチレントリメチルアンモニウム)等のポリ(塩化オキシエチル-1-メチレントリアルキルアンモニウム)など。

40

(c) 芳香族炭化水素基で置換された第四級アンモニウム構造を有するイオン性ポリマー：ポリ(塩化ベンジルトリメチルアンモニウム)等のポリ(塩化ベンジルトリアルキルアンモニウム)など。

【0035】

(d) 複素環構造に含まれた第四級アンモニウム構造を有するイオン性ポリマー：ポリ(塩化-N-メチル-2-ビニルピリジニウム)等のポリ(塩化-N-アルキル-2-ビニルピリジニウム)、ポリ(塩化-N-メチル-4-ビニルピリジニウム)等のポリ(塩化-N-アルキル-4-ビニルピリジニウム)、ポリ(塩化-N-ビニル-2,3-ジメチルイミダゾリウム)等のポリ(塩化-N-ビニル-2,3-ジアルキルイミダゾリウム)、ポリ(塩化-N-メチル-2-ビニルイミダゾリウム)等のポリ(塩化-N-アルキル

50

- 2 - ビニルイミダゾリウム)、ポリ(塩化オキシエチル - 1 - メチレンピリジニウム)など。

(e) アンモニウム構造を有するアクリル系イオン性ポリマー: ポリ(塩化 - 2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム)等のポリ(塩化 - 2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリアルキルアンモニウム)、ポリ(塩化 - 3 - アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム)等のポリ(塩化 - 3 - アクリルアミドプロピルトリアルキルアンモニウム)など。

【0036】

(f) スルホニウム構造を有するイオン性ポリマー: ポリ(塩化 - 2 - アクリロイルオキシエチルジメチルスルホニウム)等のポリ(塩化 - 2 - アクリロイルオキシエチルジアルキルスルホニウム)、ポリ(塩化グリシジルジメチルスルホニウム)等のポリ(塩化グリシジルジアルキルスルホニウム)など。

10

(g) ホスホニウム構造を有するイオン性ポリマー: ポリ(塩化グリシジルトリブチルホスホニウム)等のポリ(塩化グリシジルトリアルキルホスホニウム)など。

【0037】

また、これらの具体例においては塩化物を例示したが、イオン性ポリマーは塩化物に限定されず、臭化物、ヨウ化物、三臭化物(Br_3^- の塩)、三ヨウ化物(I_3^- の塩)など、他のハロゲン化物やポリハロゲン化物の塩類であってもよい。

【0038】

(主鎖にカチオン構造を含むイオン性ポリマー)

20

イオン性ポリマーの主鎖にカチオン構造を含んでもよく、この場合のカチオン構造がアンモニウム構造であるものとして、ピリジニウム、ピペリジニウム、ピペラジニウム、脂肪族アンモニウムなどが挙げられる。主鎖中にはこのようなカチオン構造の他、メチレン、エチレン、ビニレン、フェニレン、エーテル結合などが構成単位として含まれてよい。主鎖にカチオン構造を含むイオン性ポリマーの具体例としては、ポリ(塩化 - N, N - ジメチル - 3, 5 - メチレンピペリジニウム)などが挙げられる。

【0039】

(その他の成分)

イオン性ポリマーには、必要に応じて、イオン性液体; 4 - tert - ブチルピリジン、2 - ビニルピリジン、N - ビニル - 2 - ピロリドンなどの有機窒素化合物; リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、ヨウ化物塩、チオシアン酸塩、水などの各種添加物を、イオン性ポリマーの性状や特性を損ねない範囲内で添加することができる。上記イオン性液体としては、四級化イミダゾリウム、四級化ピリジニウム、四級化アンモニウムなどのカチオンと、ヨウ化物イオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオン、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)、テトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)などのアニオンからなり、室温で液状である塩類が例示される。

30

イオン性ポリマーが可塑剤(液状成分)を含む場合、可塑剤の割合は、好ましくは、イオン性ポリマーに対して50質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0040】

<対極>

40

対極8はポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びそれらの誘導体の群から選ばれる1種以上を電極活物質として含む。対極8は、例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの透明プラスチックなどの基板上に透明電極を形成した上に、上記電極活物質を塗布することにより形成することができる。

ポリチオフェンの誘導体としては、ポリアルキルチオフェン、PEDOT(ポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン))やPEDOT-TsO(p - トルエン sulfonic acidをドーブしたPEDOT)、PEDOT-PSS(ポリスチレン sulfonic acidをドーブしたPEDOT)が挙げられる。

【0041】

ポリピロールやポリチオフェンを塗布する方法としては、これらの原料モノマーである

50

ピロール、チオフェン、及びその誘導体、並びに重合剤を含むモノマー溶液を被塗布物にスピコート等により塗布する方法が例示できる。そして、塗布後、例えば加熱によりモノマーを重合させることができる。

【0042】

重合剤としては特に制限はないが、原料モノマーがピロール及びその誘導体である場合には、塩化鉄(III)及びその水和物を用いることができ、原料モノマーがチオフェン及びその誘導体である場合には、塩化鉄(III)、トリス - p - トルエンスルホン酸鉄(III)、p - ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(III)、メタンスルホン酸鉄(III)、p - エチルベンゼンスルホン酸鉄(III)、ナフタレンスルホン酸鉄(III) (及びその水和物等を用いることができる。

10

【0043】

さらに、モノマー溶液に重合速度調整剤を添加することもできる。重合速度調整剤としては、重合剤のFe (III)イオンに対する弱い錯化剤であって重合速度を低減することにより膜形成が容易になるものであれば特に制限はないが、重合剤が塩化鉄(III)及びその水和物である場合、芳香族オキシスルホン酸 (5 - スルホサリチル酸など) を用いることができる。重合剤がトリス - p - トルエンスルホン酸鉄(III)、p - ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(III)、メタンスルホン酸鉄(III)、p - エチルベンゼンスルホン酸鉄(III)、ナフタレンスルホン酸鉄(III)及びその水和物である場合、重合速度調整剤としてイミダゾールなどを用いることができる。

【0044】

これらの成分を混合したモノマー溶液の溶媒としては特に制限はないが、例えば、原料モノマー、重合剤、重合速度調整剤がそれぞれピロール、塩化鉄(III)、5 - スルホサリチル酸である場合には、溶媒として水を用いることができる。原料モノマー、重合剤、重合速度調整剤がそれぞれ3, 4 - エチレンジオキシチオフェン、トリス - p - トルエンスルホン酸鉄(III)、イミダゾールの組み合わせである場合、溶媒としてノルマルブタノールを用いることができる。

20

【0045】

モノマー溶液中の原料モノマー、重合剤、及び重合速度調整剤の配合割合は、成分や重合度、重合速度等に応じて適宜調整することができる。

【0046】

重合反応を行なう条件としては、例えば加熱温度を25 ~ 120°Cとし、加熱時間を5分 ~ 24時間とすることができる。

30

【0047】

<作用極>

作用極は、光電効果により放出された電子を外部に取出すための電極である。光電変換素子が色素増感太陽電池である場合、作用極は色素を吸着した酸化物半導体多孔質膜を担持してなる。

作用極6は、透明基板4と、透明電極3と、酸化物半導体多孔質膜5とをこの順に積層して形成されている。

【0048】

透明基板4としては、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルスルホン (PES) などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

40

透明電極3としては、光透過率の観点から、スズ添加酸化インジウム (ITO)、酸化スズ (SnO₂)、フッ素添加酸化スズ (FTO) などの透明な酸化物半導体を単独又は複数種を複合化して用いることが好ましい。しかしながら、特にこれらに限定されるものではなく、光透過率および導電性の観点で、適当な材料を用いればよい。

また、酸化物半導体多孔質膜5やイオン性ポリマー (電解質) 7からの集電効率を向上させるため、光透過率を著しく損ねない範囲の面積率で、透明電極3の一部に金属配線層

50

(金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなど)を設けてもよい。作用極6になるべく均一に光が透過するよう、金属配線層の配設パターンを格子状、縞状、櫛状などのパターンにするとよい。

【0049】

透明電極3を形成する方法としては、透明電極3の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、ITOなどの酸化物半導体から導電層3を形成する場合、スパッタ法、CVD法、SPD法(スプレー熱分解堆積法)、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常、 $0.05\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 程度の膜厚に透明電極が形成される。

【0050】

酸化物半導体多孔質膜5は、酸化チタン(TiO_2)、酸化スズ(SnO_2)、酸化タングステン(WO_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)などの1種または2種以上を複合させた平均粒径 $1 \sim 1000\text{nm}$ の酸化物半導体微粒子を主成分とし、厚さが $0.5 \sim 5.0\mu\text{m}$ 程度の多孔質の薄膜である。

酸化物半導体多孔質膜5を形成する方法としては、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾル-ゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布法など公知の塗布法により透明電極3上に塗布することができる。又、コロイド溶液中に透明基板4及び透明電極3を浸漬し、電気泳動により酸化物半導体微粒子を透明電極3上に付着させる泳動電着法を用いることができる。又、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して透明電極3に塗布した後、焼結して多孔質化する方法を用いることができる。さらに、コロイド溶液や分散液にポリマーマイクロビーズを混合して透明電極3に塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法を適用することができる。

【0051】

酸化物半導体多孔質膜5に吸着される増感色素は可視光を吸収するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、ピピリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などから、用途や酸

化物半導体多孔質膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

色素を酸化物半導体多孔質膜5に吸着させる方法としては、透明電極3上の酸化物半導体多孔質膜5を色素の溶液に含浸させる方法が挙げられる。

【0052】

<光電変換素子の製造方法>

光電変換素子は、作用極6上に固体電解質7を充填した後、対極8を固体電解質上に載置し、全体を密封することにより製造することができる。

作用極6上に固体電解質7を充填する方法としては、例えばイオン性ポリマーを適当な有機溶媒と混合し、さらに必要に応じてハロゲン分子や各種添加剤を添加して攪拌し、各成分を均一に溶解させることによって電解質組成物溶液を調製する。次に、この電解質組成物溶液を作用極6上に少量ずつ滴下し、乾燥させて有機溶媒を蒸発させる作業を繰り返す方法が挙げられる。これにより、電解質組成物溶液が酸化物半導体多孔質膜5の空隙中に良好に浸透した状態で充填される。

上記有機溶媒としては、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、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メタノール、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。イオン性ポリマーは、これらの有機溶媒の少なくともいずれかに対して、十分な溶解度をもつことが望ましい。

【0053】

本発明において、電解質は固体状であるので、揮発性や流動性が乏しく、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたときに、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がな

10

20

30

40

50

く、長期使用時においても安定して高い出力及び光電変換特性を維持できる。また、光電変換素子の容器の隙間などからの電解質の漏出、素子の破損時の電解質の散逸などが抑制され、取扱い性に優れる。

【0054】

電解質が固体状であるかどうかの判定は、以下の試験によって容易に行うことができる。まず、図2(a)に示すように、約5cm角の正方形のガラス板11の一面の周縁に、中央部12の約20mm角の領域に掛からないようにして粘着テープ13を貼付し、該粘着テープ13で囲まれた中央部12に電解質組成物の溶液を滴下する。溶液が乾燥後、粘着テープ13を剥がすと、中央部12に膜厚30μm程度の電解質膜14が形成されたガラス板11が得られる。次に、図2(b)に示すように、このガラス板11を床面15上に垂直に立て、室温で10時間放置する。10時間後、電解質膜14が床面15に接触しなかった場合、電解質組成物は流動性が低く、固体状であると判定される。逆に、電解質膜14が床面15に接触した場合、電解質組成物は流動性が高く、液状であると判定される。

10

なお、本発明において用いる上記イオン性ポリマーと、対極上の上記電極活物質とは共に接着性に優れ、光電変換素子を製造する際に接着剤を用いず又は接着剤の使用量を少なくして、作用極6(色素極)と対極の接着を可能とすることができる。

【0055】

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20

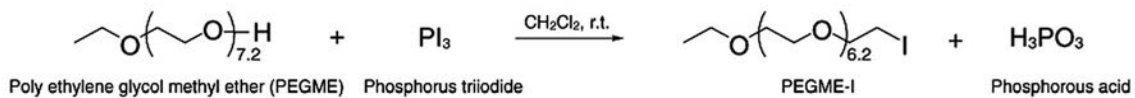
【実施例】

【0056】

<イオン性ポリマーの作製>

以下の反応式

【化9】

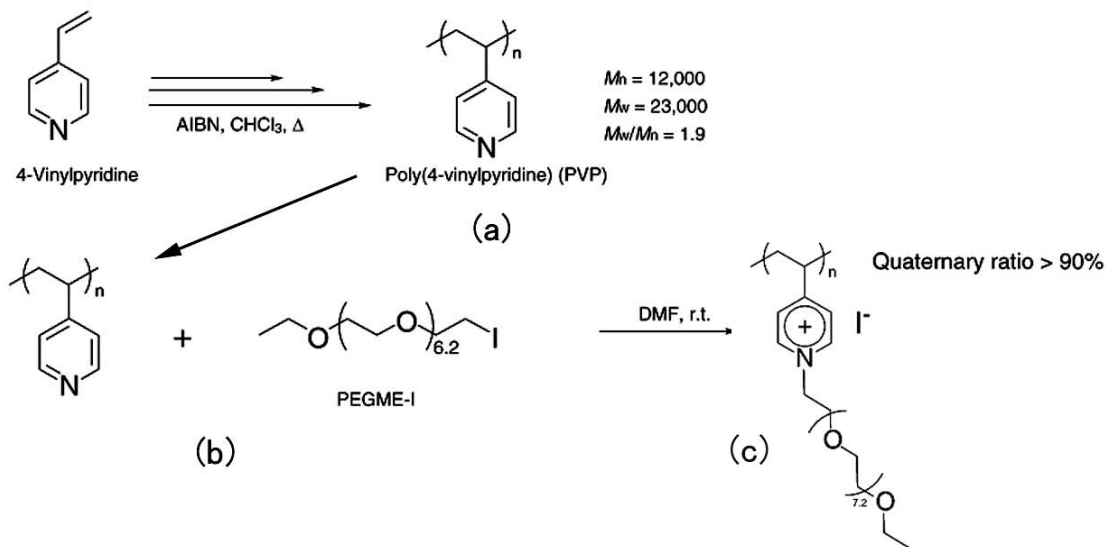


に従って、ポリエチレングリコールメチルエーテル(PEGME)をヨウ化して、1-ヨードポリエチレングリコールメチルエーテル(PEGME-I)を得た。

30

次に、以下の反応式に従って、4-ビニルピリジンのモノマーをポリマー化した(反応式(a))。得られたポリマー(ポリ(4-ビニルピリジン); PVP)にDMF中、室温で上記PEGME-Iを加え(反応式(b))、PVPを4級化してイオン性ポリマー(PVPPEGME-I)を収率90%以上で得た(反応式(c))。PVPPEGME-Iは高分子の側鎖にアンモニウム構造を持ち、 $[I^+]/[I_2] = 4/1$ (モル比)で、ガラス転移温度-13の室温でゴム状のポリマーであった。

【化10】



10

【0057】

<作用極の作製>

F T O膜が形成されたシート抵抗値 $10 \Omega / \square$ のガラス基板 ($100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) を用意し、そのF T O膜 (導電層) 側の表面に、平均粒径 20 nm の酸化チタンのスラリー状分散水溶液を塗布し、乾燥後、 450°C にて1時間加熱処理することにより、厚さ $6 \mu \text{ m}$ の酸化物半導体多孔質膜を形成した。さらに、酸化物半導体多孔質膜が担持されたガラス基板を、ルテニウムピリジン錯体 (N3色素) のエタノール溶液中に1晩浸漬し、酸化物半導体多孔質膜に色素を吸収させ、作用極を作製した。

20

【0058】

<対極の作製>

上記と同一のF T Oガラス電極基板を用意し、そのF T O膜 (導電層) 側の表面に、P E D O T - P S Sを電極活物質として形成させて対極を作製した。P E D O T - P S Sの形成は、以下のモノマー溶液をスピンコートにより塗布後、 110°C で5分間加熱してモノマーを重合させて行った。その後、全体をメタノールで洗浄して乾燥した。P E D O T - P S Sの膜厚は $0.1 \sim 3 \mu \text{ m}$ であった。

30

モノマー溶液：トリス - p - トルエンスルホン酸鉄(III)及びイミダゾールのn - ブタノール溶液に3, 4 - エチレンジオキソシトルエンを加えた。

【0059】

<色素増感太陽電池の作製>

上記イオン性ポリマーをアセトニトリルに溶かし、これにヨウ素溶液を加えて均一になるまで攪拌し、電解質溶液を調製した。ヨウ素溶液の溶媒としては、イオン性ポリマーの溶解に用いた有機溶媒と同じものを用いた。

この電解質溶液を、作用極の酸化物半導体多孔質膜上に少量ずつ滴下して乾燥させる作業を繰り返した。この作業により、電解質組成物を酸化物半導体多孔質膜に浸透させ、充填した。電解質溶液の滴下が完了した後、半乾燥状態のうちに該電解質層に対して前記対極を強く押し付けながら重ね合わせ、対極と電解質層とを接合した。さらに電解質溶液の溶媒を十分に乾燥して除去した。以上の手順により、電極面積 0.45 cm^2 の未封止の色素増感太陽電池を作製した。

40

【0060】

<評価>

1. 試験セルの光電変換特性

試験セルの光電変換特性を測定した。測定は、照射光をAM1.5 ($10 \sim 100 \text{ mW} / \text{cm}^2$) とし、電流 (光電流密度) - 電圧曲線から光電変換効率の初期値 (初期変換効率) を求め

50

た。なお、実施例の試験セルの電解質は固体状と判定された。

2. 耐久試験（長期使用試験）

試験セルを未封止、室温で1000時間保存後に光電変換効率を測定した。

【0061】

<結果>

照射光強度が $100\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ の場合、高いセル抵抗のために試験セルの光電変換効率の初期値は1%程度であった。一方、照射光強度が $10\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ の場合、試験セルの光電変換効率の初期値は3.6%に向上した。照射光強度が $10\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ の場合の試験セルの電流 - 電圧曲線を図3に示す。

又、1000時間経過後の光電変換効率は、初期値とほぼ同等であり、高い値を維持し、電解質の漏れや溶媒の揮発の問題もなかった。

10

これらの結果から、実施例の試験セルは、十分に高い光電変換特性を有し、しかも、長時間の連続使用に耐えるものであることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明の光電変換素子の構成例を示す断面図である。

【図2】電解質組成物の性状を試験する方法を説明する図である。

【図3】実施例の光電変換素子（試験セル）の電流 - 電圧曲線を示す図である。

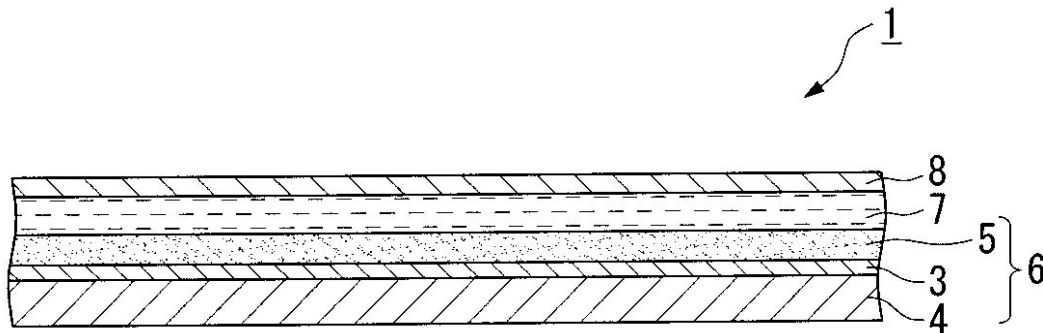
【符号の説明】

【0063】

20

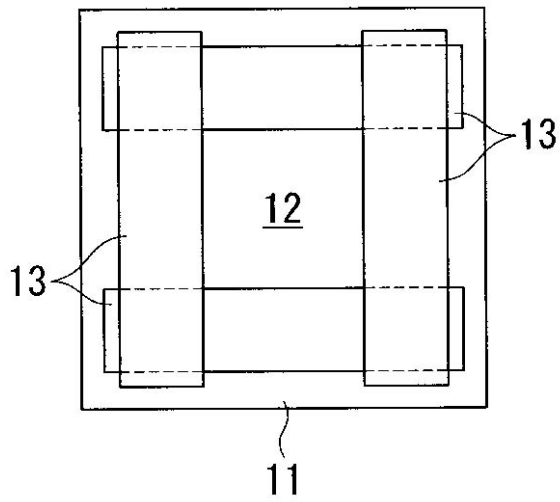
- 1 色素増感太陽電池（光電変換素子）
- 5 酸化物半導体多孔質膜
- 6 作用極
- 7 固体電解質
- 8 対極

【図1】

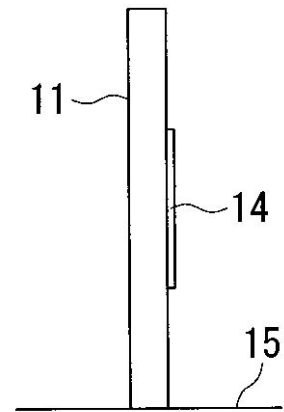


【 図 2 】

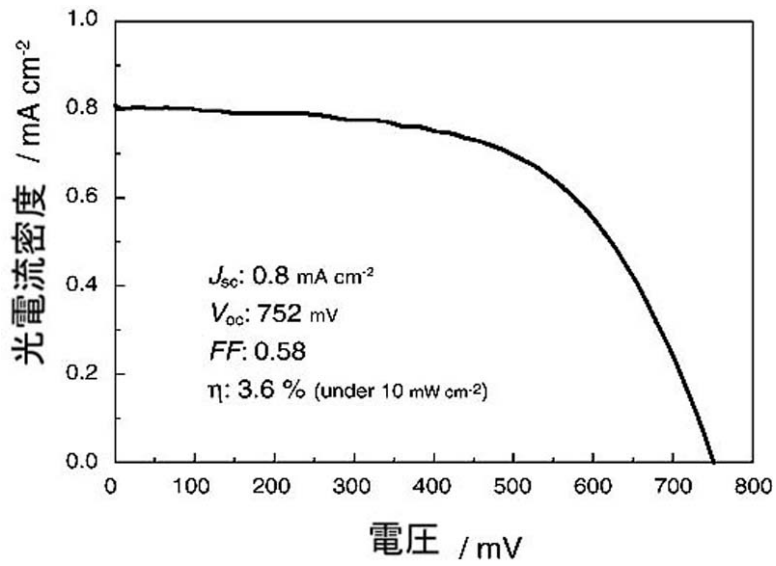
(a)



(b)



【 図 3 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-319130(JP,A)
特開2004-319131(JP,A)
国際公開第2004/112184(WO,A1)
特開2003-157914(JP,A)
特開2000-285979(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04