

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4103975号
(P4103975)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 B 1/06	(2006.01)	HO 1 B	1/06 A
CO 8 F 226/06	(2006.01)	CO 8 F	226/06
CO 8 F 8/00	(2006.01)	CO 8 F	8/00
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 8 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願平10-274425	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成10年9月10日(1998.9.10)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2000-86724(P2000-86724A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成12年3月28日(2000.3.28)	(74) 代理人	100080012
審査請求日	平成16年3月11日(2004.3.11)		弁理士 高石 橋馬
		(72) 発明者	割石 幸司
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
		審査官	武貞 亜弓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質、光電気化学電池、及び電解質層を形成する方法

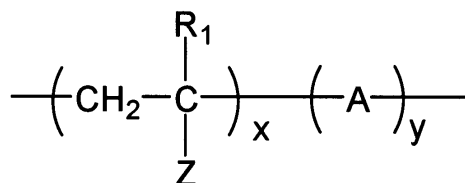
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素含有高分子化合物に2官能性以上の求電子剤を反応させて得られる架橋重合体を含む電解質であって、前記窒素含有高分子化合物が下記式(I)に示される繰り返し単位を有し、前記2官能性以上の求電子剤が臭化アルキル基を有する化合物、ヨウ化アルキル基を有する化合物およびスルホン酸エステル化合物から選ばれることを特徴とする電解質。

【化1】

式(I)



[式(I)中、R₁は水素原子または炭素原子数が1から4個までのアルキル基を表わす。Zは、無置換もしくはアルキル置換のピリジン環、又は無置換もしくはアルキル置換のイミダゾール環を表わす。Aはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。xおよびyは各々繰り返し単位のモル組成比を表わし、xは5モル%以上100モル%以下、yは0モル%以上95モル%以下である。]

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電解質において、前記窒素含有高分子化合物および前記 2 官能性以上の求電子剤を、塩を溶解した溶媒中で反応させることを特徴とする電解質。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の電解質を含有する電解質層を有し、さらに導電性支持体、前記導電性支持体上に塗設された半導体含有層および対向電極を有することを特徴とする光電気化学電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の光電気化学電池において、前記半導体が色素によって増感された微粒子半導体であることを特徴とする光電気化学電池。

10

【請求項 5】

請求項 2 に記載の電解質を含有する電解質層を電極上に形成する方法であって、前記窒素含有高分子化合物、前記 2 官能性以上の求電子剤及び前記塩を溶解した電解質溶液を調製し、前記電解質溶液を用いて電極上に電解質溶液層を形成し、前記電解質溶液層を加熱することにより架橋重合体を生成することを特徴とする電解質層を形成する方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電解質層を形成する方法において、前記塩が金属ヨウ化物、4 級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4 級ピリジニウム化合物のヨウ素塩及びテトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ素塩からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする電解質層を形成する方法。

20

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の電解質層を形成する方法により得られた電解質層を有し、さらに導電性支持体及び前記導電性支持体上に塗設された半導体含有層を有することを特徴とする光電気化学電池。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の光電気化学電池において、前記半導体が色素によって増感された微粒子半導体であることを特徴とする光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、電池、キャパシター、センサー、表示素子、記録素子等の電気化学的素子に用いられる電解質の材料として利用できる架橋性重合体、ならびにこれを利用した新規な電解質、およびこの電解質と半導体とを用いた光電変換素子によって得られた光電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池、キャパシター、センサー、表示素子、記録素子等の電気化学的素子の電解質としては、液体が用いられてきた。しかし、液体の電解質は長期間の使用や保存に対しては、液漏れが発生する場合があります。信頼性に欠けていた。

【0003】

40

同様に、Nature (第 353 巻、第 737 ~ 740 頁、1991 年) および米国特許 4927721 号等に記載された、色素によって増感された半導体粒子を用いた光電変換素子 (以後、色素増感光電変換素子と略す) およびこれを用いた光電気化学電池においても正孔輸送層に液体の電解質を用いているため、長期にわたる使用により電解液が枯渇し光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなることが懸念されている。

【0004】

このような欠点を克服するため、国際特許 93/20565 号には、固体電解質を用いた光電変換素子が、また、特開平 7-288114 号、Solid State Ionics, 89 (1986) 263 頁、および特開平 9-27352 号公報には、架橋ポリエチレンオキサイド系高分子固体電解質を用いて固体化した光電変換素子が記載されている。しかしながら、これら

50

の固体電解質を用いた光電変換素子は検討の結果、光電変換特性、特に短絡電流密度が不十分なレベルにあることが判明した。また、耐久性も十分なレベルにないことがわかった。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、電解質の材料として有用な架橋重合体、およびこれを用いた電解質を提供することである。また、光電変換特性および耐久性に優れた光電変換素子を用いた光電気化学電池を提供することである。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らが鋭意検討した結果、上記目的は、下記的手段 (1) ~ (1 0) によって達成された。

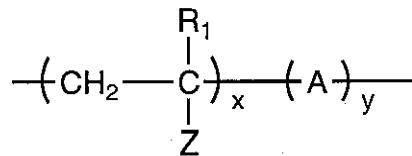
(1) 窒素含有高分子化合物に 2 官能性以上の求電子剤を反応させて得られることを特徴とする架橋重合体。

(2) 窒素含有高分子化合物が下記式 (I) に示される繰り返し単位を有する上記 (1) に記載の架橋重合体。

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】

式(I)



【 0 0 0 8 】

[式 (I) 中、 R_1 は水素原子または炭素原子数が 1 から 4 個までのアルキル基を表わす。Z は、窒素原子を含有する複素環基を表わす。A はエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。x および y は各々繰り返し単位のモル組成比を表わし、x は 5 モル % 以上 1 0 0 モル % 以下、y は 0 モル % 以上 9 5 モル % 以下である。]

(3) Z で表される複素環基中の複素環がピリジン環またはイミダゾール環である上記 (2) に記載の架橋重合体。

(4) 2 官能性以上の求電子剤が臭化アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン酸エステル化合物から選ばれる上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の架橋重合体。

(5) 上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の架橋重合体を含む電解質。

(6) さらに、ヨウ素塩と、炭酸エステル系、ニトリル系および複素環化合物系の溶媒から選ばれる溶媒とを含む上記 (5) に記載の電解質。

(7) 窒素含有高分子化合物および 2 官能性以上の求電子剤を、塩を溶解した溶媒中で反応させて得られる上記 (5) または (6) の電解質。

(8) 窒素含有高分子化合物が下記式 (I) で示される繰り返し単位を有する上記 (7) に記載の電解質。

【 0 0 0 9 】

【 化 3 】

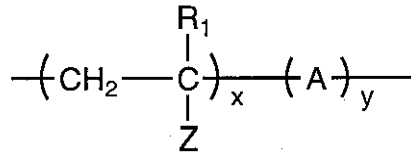
10

20

30

40

式(I)



【0010】

[式(I)中、 R_1 は水素原子または炭素原子数が1から4個までのアルキル基を表わす。Zは、窒素原子を含有する複素環基を表わす。Aはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。xおよびyは各々繰り返し単位のモル組成比を表わし、xは5モル%以上100モル%以下、yは0モル%以上95モル%以下である。]

10

(9) 上記(5)~(8)のいずれかに記載の電解質を含有する電解質含有層を有し、さらに導電性支持体、この導電性支持体上に塗設された半導体含有層および対向電極を有する光電気化学電池。

(10) 半導体が色素によって増感された微粒子半導体である上記(9)に記載の光電気化学電池。

【0011】

20

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳述する。

本発明の光電気化学電池は、電解質として窒素含有高分子化合物とこの窒素原子に対する求電子剤との反応によって容易に得られる架橋重合体を用いることを特徴とする。このため、光電変換特性に優れ、かつ経時による特性劣化を防止した光電気化学電池が得られる。これに対し、従来のアセトニトリル等の溶媒を用いた液体の電解質を用いると経時による特性劣化が著しくなり、架橋重合体であっても本発明とは異なる化合物(例えば、特開平9-27352号に記載の架橋ポリエチレンオキサイド系高分子固体電解質)を用いると光電変換特性が悪くなり、これに加えて経時による特性劣化も大きくなる。

【0012】

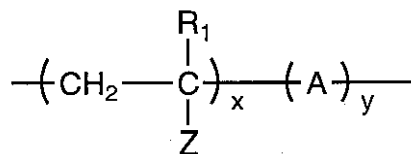
30

本発明における窒素含有高分子化合物における窒素原子とは、求電子剤によるアルキル化、または4級化されうる窒素原子を意味する。このような窒素原子は高分子化合物の主鎖あるいは側鎖のどちらにあってもよいが、側鎖にあることが好ましい。好ましい窒素含有高分子化合物としては、式(I)に示される化合物が挙げられる。

【0013】

【化4】

式(I)



40

【0014】

式中、 R_1 は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表わす。 R_1 としては水素原子またはメチル基が好ましい。

【0015】

Zで表わされる基中の窒素原子を含む複素環は、不飽和環でも飽和環でもよく、窒素原子

50

以外の原子を有していてもよい。不飽和複素環としては、例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環などが挙げられる。飽和複素環としては、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環などが挙げられる。好ましくは、不飽和複素環であり、さらに好ましくは、ピリジン環またはイミダゾール環である。これらは無置換である方が好ましいが、メチル基等のアルキル基などで置換されていてもよい。

【0016】

Zを含有する繰り返し単位が架橋重合体に占める好ましいモル組成範囲xは、5モル%以上100モル%以下、さらに好ましくは、10モル%以上95モル%以下である。Zを含有する繰り返し単位は異なる窒素原子を含有する複素環をそれぞれ含有する繰り返し単位を組み合わせて構成しても構わない。

10

【0017】

次にAで表わされる繰り返し単位について説明する。Aはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。Aで表わされる繰り返し単位を誘導するエチレン性不飽和基を有する化合物の好ましい例としては、アクリル酸または -アルキルアクリル酸（例えばメタクリル酸など）類から誘導されるエステル類もしくはアミド類（例えば、N - i s o - プロピルアクリルアミド、N - n - ブチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - アクリルモルホリン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、i s o - プロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - メチル - 2 - ニトロプロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i s o - ブチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、t - ペンチルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、2 - メトキシエトキシエチルアクリレート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2 , 2 - ジメチルブチルアクリレート、3 - メトキシブチルアクリレート、エチルカルピトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、n - ペンチルアクリレート、3 - ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、n - オクチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、4 - メチル - 2 - プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、n - オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2 - メトキシエトキシエチルメタクリレート、2 - (エトキシカルボニルオキシ)エチルメタクリレート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、i s o - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート、t - ペンチルメタクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、n - オクタデシルメタクリレート、2 - イソボルニルメタクリレート、2 - ノルボルニルメチルメタクリレート、5 - ノルボルネン - 2 - イルメチルメタクリレート、3 - メチル - 2 - ノルボニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど）、アクリル酸または -アルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など）、ビニルエステル類（例えば、酢酸ビニルなど）、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど）、マレイン酸、フマル酸、p - スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類（例えば、ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレンなど）、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン、p - クロロスチレン、t - ブチルスチレン、 - メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、1 - (4

20

30

40

50

- メトキシメチルフェニル) エチレンなど)、N - ビニルホルムアミド、N - ビニル-N - メチルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ピニリデンフルオライド、ピニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテルなど)、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン、N - フェニルマレイミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和基を有する化合物は組み合わせて使用してもよい。これら以外のエチレン性不飽和基を有する化合物はリサーチディスクロージャーNo. 1955(1980年、7月)に記載されているものを使用することができる。これらのエチレン性不飽和基を有する化合物が窒素含有高分子に占めるモル組成範囲yは0モル%以上9モル%以下であり、好ましくは0モル%以上70モル%以下である。

10

【0018】

このような窒素含有高分子化合物の重量平均分子量は、1000~100万が好ましい。より好ましくは、2000~10万である。

【0019】

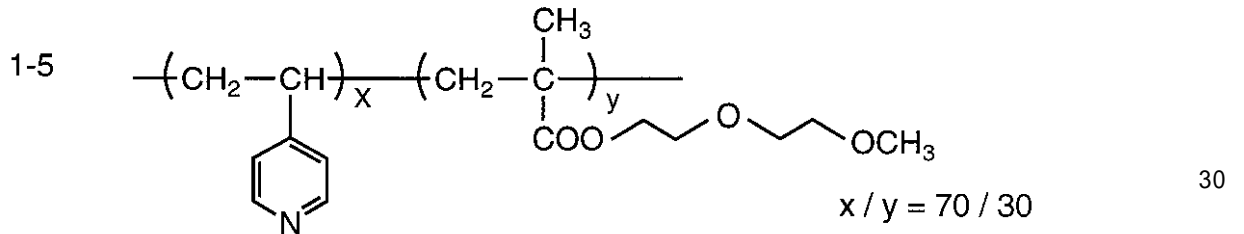
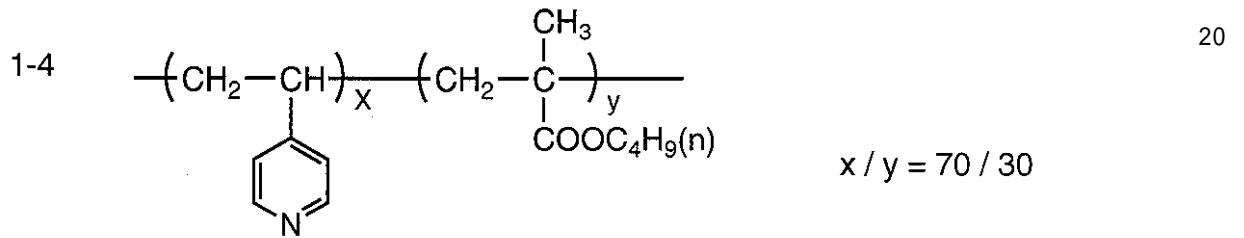
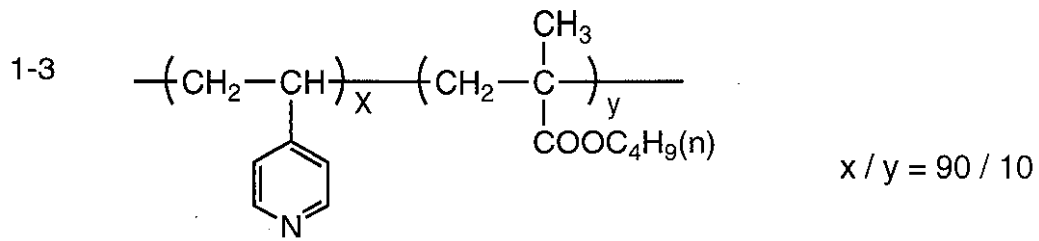
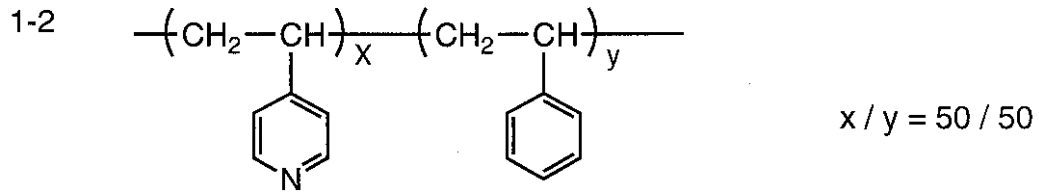
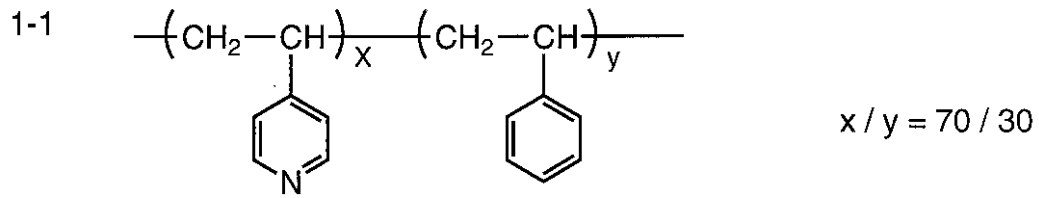
本発明の電解質を得る際に、好ましく用いられる電解質溶液中における上記の窒素含有高分子化合物の好ましい重量組成範囲は、1重量%以上80重量%以下であり、さらに好ましくは、3重量%以上70重量%以下である。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0020】

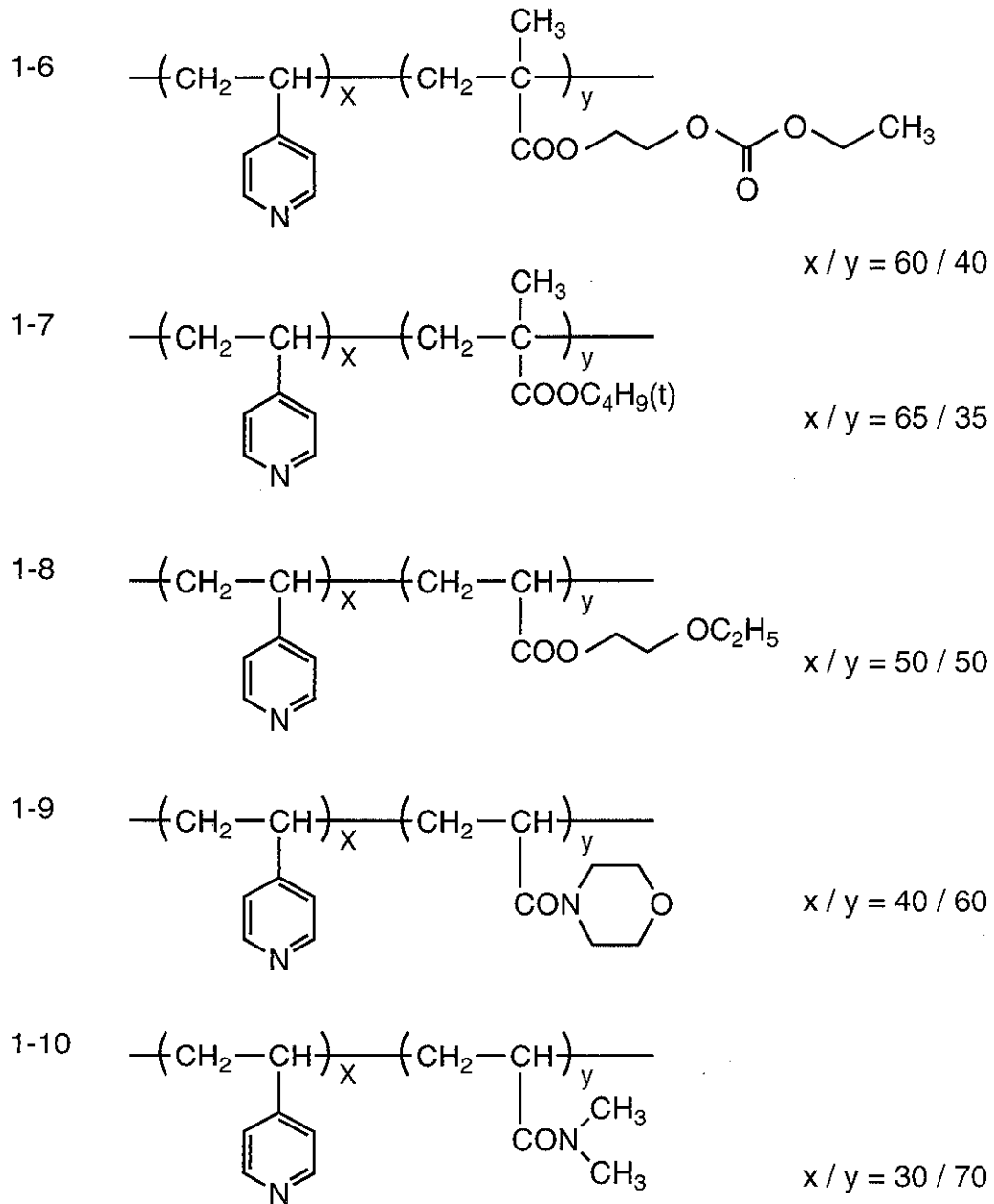
以下に、本発明に用いる窒素含有高分子化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0021】**【化5】**

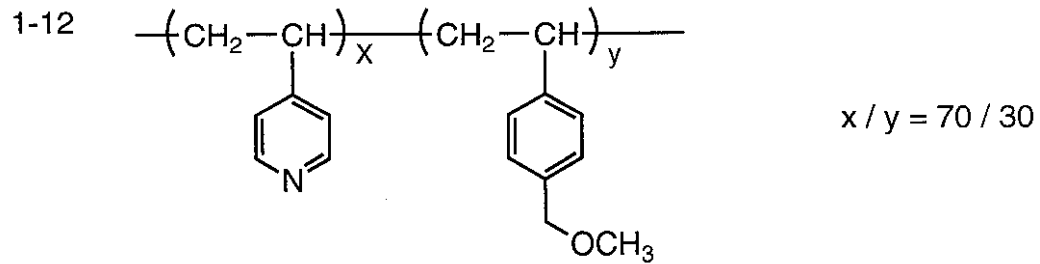
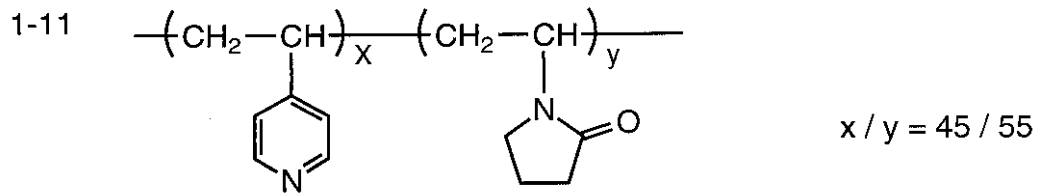


【 0 0 2 2 】
 【 化 6 】

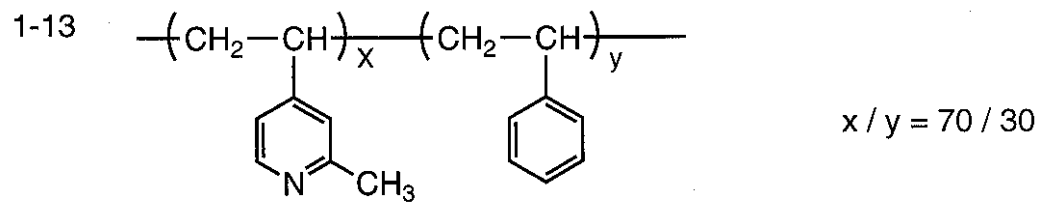


【 0 0 2 3 】

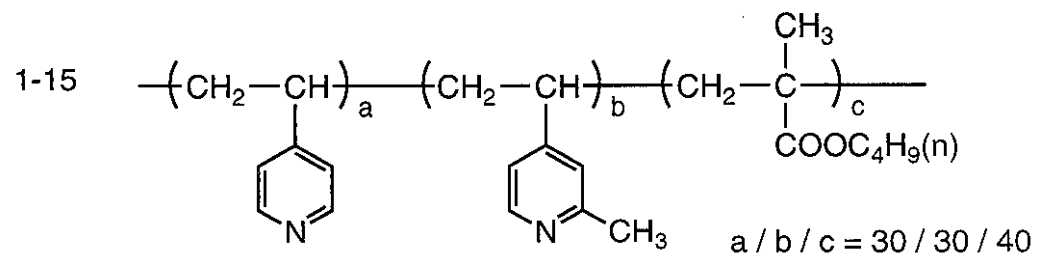
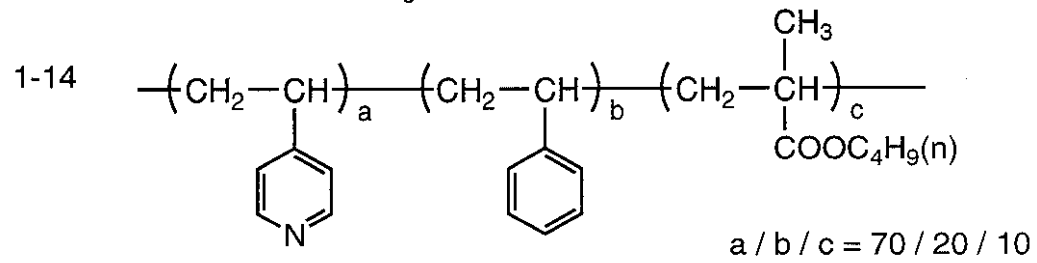
【 化 7 】



10



20

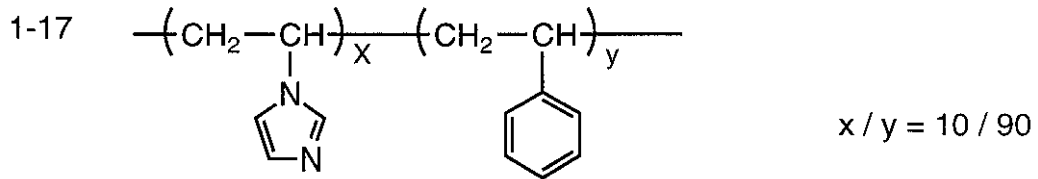
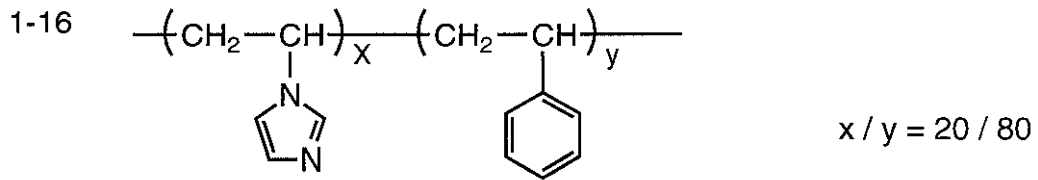


30

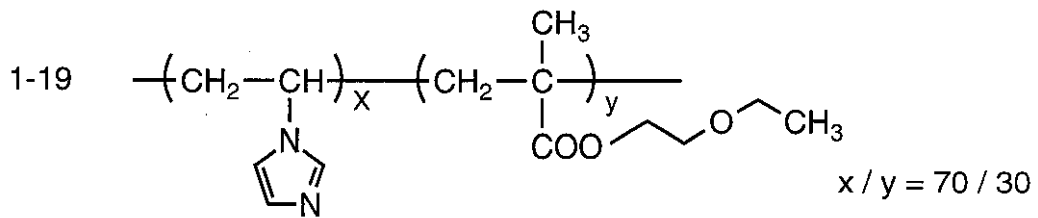
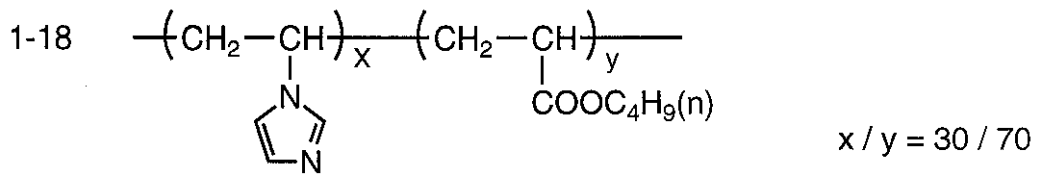
【 0 0 2 4 】

【 化 8 】

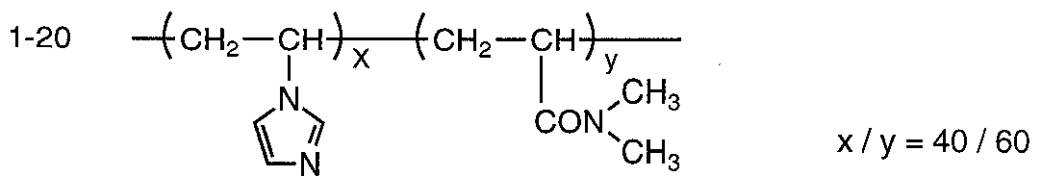
40



10



20

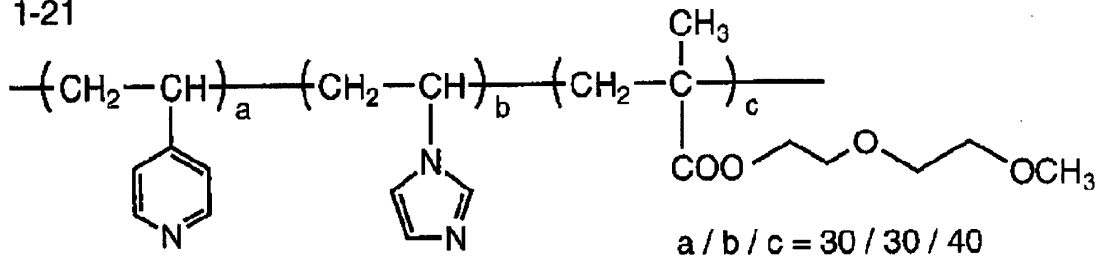


30

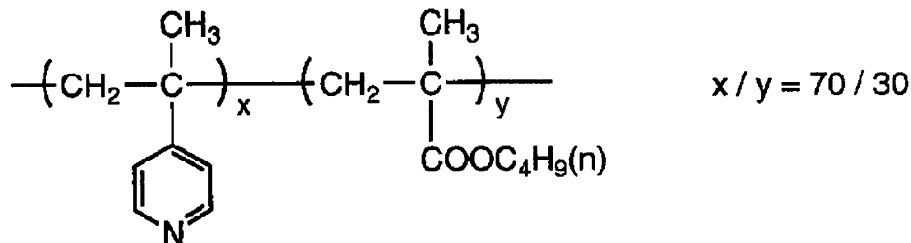
【 0 0 2 5 】

【 化 9 】

1-21

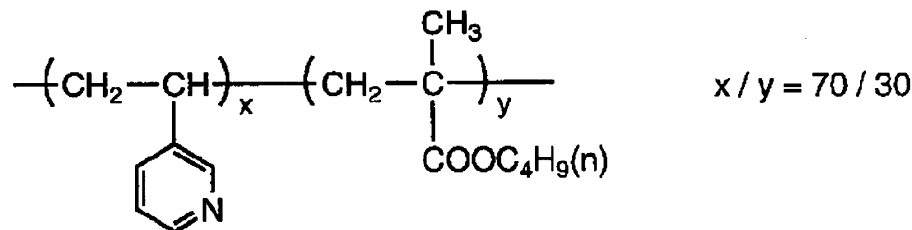


1-22



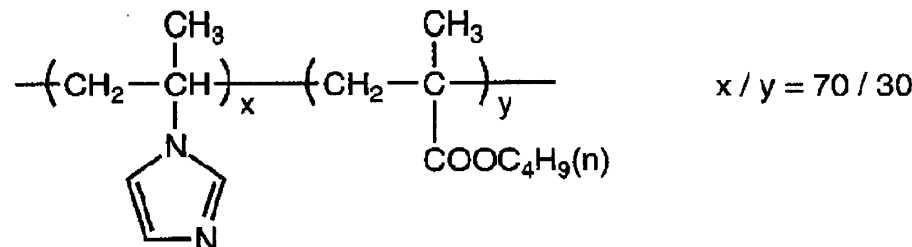
10

1-23



20

1-24



30

【 0 0 2 6 】

本発明の高分子化合物は、大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法（化学同人）や大津隆行：講座重合反応論 1 ラジカル重合（1）（化学同人）に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって合成することができる。本発明の高分子化合物は、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができるが、特に加熱によってラジカル重合させることが好ましい。本発明の高分子化合物が加熱により形成される場合に好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ペンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤等である。

40

【 0 0 2 7 】

このような窒素含有高分子化合物と反応させる2官能以上の求電子剤とは、窒素原子に対して求電子反応可能な試薬であり、臭化アルキル基を有する化合物、ヨウ化アルキル基を有する化合物及びスルホン酸エステル化合物が挙げられる。好ましくは、臭化アルキル基を有する化合物又はヨウ化アルキル基を有する化合物である。

【 0 0 2 8 】

さらに好ましくは、ヨウ化アルキル基を有する化合物であり、特にアルキレン（アラルキレン）鎖にエーテル結合を有するものが好ましい。

【 0 0 2 9 】

50

スルホン酸エステルとしては、メタンスルホン酸エステル、トリフルオロメタンスルホン酸エステルなどのアルキルスルホン酸エステル、p - トルエンスルホン酸エステルなどのアリールスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0030】

これら求電子剤の窒素原子との反応可能な部位の数は2以上10以下であり、好ましくは、2以上5以下である。さらに好ましくは2以上4以下である。

【0031】

このような求電子剤の使用量は、窒素含有高分子における被反応性窒素原子のモル数に対して0.01当量以上2当量以下が好ましい。より好ましくは、0.05当量以上1.5当量以下である。さらに好ましくは、0.1当量以上1当量以下である。求電子剤は単独で用いても2種以上併用してもよい。

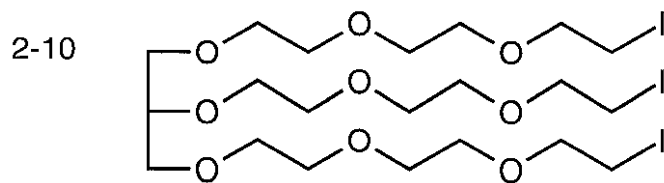
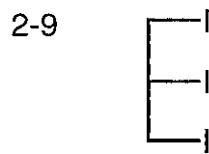
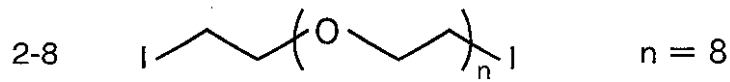
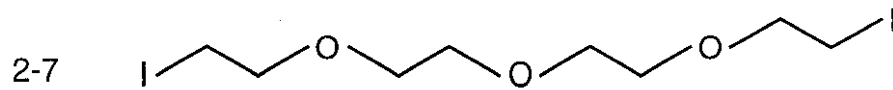
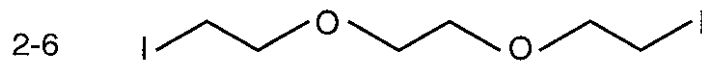
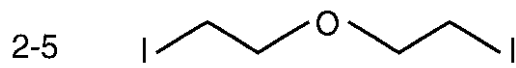
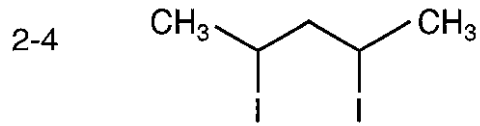
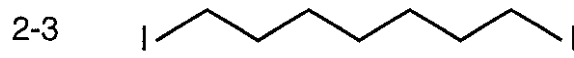
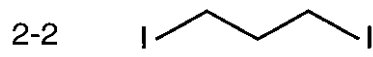
10

【0032】

以下に求電子剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【化10】



10

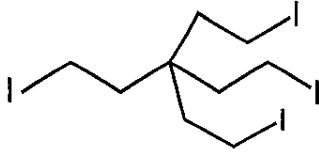
20

30

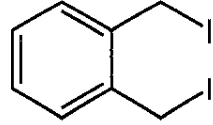
【 0 0 3 4 】
【 化 1 1 】

40

2-11

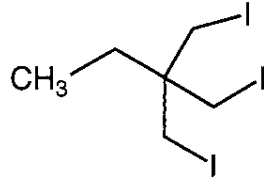


2-12

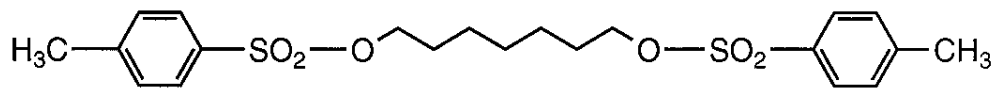


10

2-13

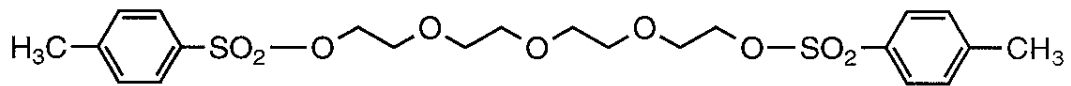


2-14

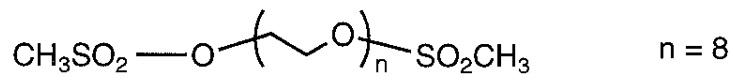


20

2-15

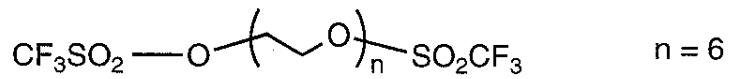


2-16



30

2-17



【 0 0 3 5 】

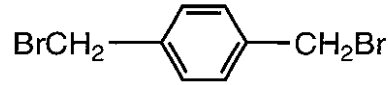
【 化 1 2 】

40

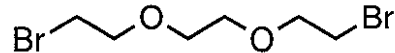
2-18



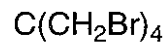
2-19



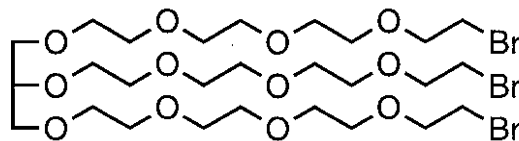
2-20



2-21



2-22



10

20

【 0 0 3 6 】

本発明の電解質に用いられる塩は、例えば、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ素塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ素塩、Br₂とLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、あるいはBr₂とテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩、フェロシアン酸塩 - フェリシアン酸塩やフェロセン - フェリシニウムイオンなどといった金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール - アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン - キノンなどを用いることができる。この中でも本発明の電解質は、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ素塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ素塩が特に好ましい。これらは一種または二種以上を混合してもよい。好ましい電解質の塩濃度は、0.05モル/リットル以上2モル/リットル以下である。特に0.1モル/リットル以上1.5モル/リットル以下が好ましい。また、本発明の電解質にヨウ素を添加して酸化還元対を予め生成させておくこともできるが、その場合の好ましい添加濃度は0.01モル/リットル以上0.3モル/リットル以下である。これらの濃度はいずれも電解質溶液において高分子化合物を除いた溶媒中でのものである。

30

40

【 0 0 3 7 】

本発明に用いられる電解質には、上記の重合体、および塩のほか、塩を溶解しうる溶媒を使用することが好ましい。電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、あるいは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物が望ましい。このような溶媒の代表例として、例えば、炭酸エステル誘導体；例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、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、ジプロピルカーボネート等、ラクトン誘導体；例えば、
- ブチロラクトン、
- パレロラクトン、
- カプリロラクトン、クロトラクトン、

50

カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン等、
 エーテル誘導体；例えば、エチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、エチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン等、
 アルコール誘導体；例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなど、
 多価アルコール誘導体；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなど、
 テトラヒドロフラン誘導体；例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、
 ニトリル誘導体；例えば、アセトニトリル、グルタロジニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、ペンゾニトリルなど、
 カルボン酸エステル誘導体；例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなど、
 リン酸トリエステル；例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなど、
 複素環化合物；例えば、N-メチルピロリドン、4-メチル-1,3-ジオキサン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-プロパンサルトン、スルホラン等、
 ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロメタン等
 などの非プロトン性有機溶媒、水などを挙げるができる。

【0038】

これらのなかでは、炭酸エステル系、ニトリル系、複素環化合物系の溶媒が好ましい。これら溶媒は一種または二種以上を混合して用いてもよい。

【0039】

本発明の電解質は、前述の窒素含有高分子化合物、求電子剤、塩を溶解した溶媒から溶液を調製するか、あるいは窒素含有高分子化合物を構成するモノマー類、重合開始剤、求電子剤、塩を溶解した溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などにより電極上に電解質溶液層を形成し、その後加熱反応により架橋し電解質層を形成させる方法によって製造することが好ましい。より好ましくは、前述の窒素含有高分子化合物、求電子剤、塩を溶解した溶媒から溶液を調製して電解質層を形成させる方法によって製造することである。

【0040】

塗布法によって電解質層を形成する場合、窒素含有高分子、求電子剤、塩を溶解した溶媒からなる塗布溶液にレベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し調製した均一溶液をスピンコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、あるいは、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法、または米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の方法により塗布し、その後加熱して架橋反応させ、本発明の電解質を形成することができる。加熱温度は色素の耐熱温度等により適当に選択されるが、好ましくは、10以上200以下であり、さらに好ましくは、30以上150以下である。また、その加熱時間は加熱温度等にもよるが、5分～72時間程度である。

【0041】

酸化還元対を生成させるために電解質にヨウ素などを導入する場合、前述の電解質溶液に添加するほか、電解質層の形成後、これをヨウ素などと共に密閉容器内に置き、電解質中に拡散させる手法等により導入することができる。また、ヨウ素などは後述の対向電極に塗布あるいは蒸着する方法により光電気化学電池として用いる光電変換素子を組み立てたときに電解質層中に導入することもできる。

【0042】

本発明の電解質において架橋重合体の占める割合は2～80重量%であることが好ましい。

【0043】

次に、本発明の電解質を用いた光電気化学電池について詳細に説明する。光電気化学電池は、光電変換素子を太陽電池としての用途に用いたものである。

【0044】

本発明の光電気化学電池として用いられる光電変換素子は導電性支持体を有し、導電性支持体上に塗設される半導体含有層（感光層）、本発明の電解質を含有する電解質含有層、および対向電極から構成されることが好ましい。

【0045】

電解質含有層は電荷輸送の役割を担う。その厚みは、0.001～200 μm が好ましく、0.1～100 μm であることがより好ましい。

【0046】

半導体はいわゆる感光体であり、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる役割を担う。

【0047】

半導体としてはシリコン、ゲルマニウムのような単体半導体の他に、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）に代表されるいわゆる化合物半導体またはペロブスカイト等を使用することができる。金属のカルコゲニドとして好ましくはチタン、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、もしくはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマス等の硫化物、カドミウム、鉛等のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられ、他の化合物半導体としては亜鉛、カリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。

【0048】

また、ペロブスカイトとして好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等が挙げられる。

【0049】

本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的にはSi、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、W O₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS₂、CuInSe₂等が挙げられ、さらに好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等である。

【0050】

本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。

【0051】

これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で1次粒子として5～200 nmであることが好ましく、特に8～100 nmであることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子の平均粒径としては0.01～100 μmであることが好ましい。

【0052】

さらに微粒子半導体としては色素により増感されて用いられることが好ましく、その際は金属酸化物が好ましく、具体的にはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅が好ましく、TiO₂がより好ましい。

【0053】

以下に、色素で増感された半導体微粒子を用いた本発明の光電気化学電池について詳しく述べる。

【0054】

10

20

30

40

50

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電剤層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウム - スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電剤層を、低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。上記導電剤層の厚さは、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0055】

導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $100 \Omega/\text{cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $40 \Omega/\text{cm}^2$ 以下である。この下限には特に制限はないが、通常 $0.1 \Omega/\text{cm}^2$ 程度である。

10

【0056】

導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。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%以上であることが好ましく、70%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの支持体 1m^2 当たり $0.01 \sim 100\text{g}$ が好ましい。透明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。

【0057】

20

半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、半導体微粒子の前駆体を導電性支持体上に塗布し空気中の水分によって加水分解して半導体微粒子膜を得る方法（ゾル-ゲル法）などが挙げられる。半導体微粒子の分散液を作成する方法としては前述のゾル-ゲル法その他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレート剤などを分散助剤として用いてもよい。

30

【0058】

半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0059】

一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層には好ましい厚さが存在するが、典型的には $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。光電気化学電池として用いる場合は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。半導体微粒子は支持体に塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、塗膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために焼成することが好ましい。好ましい焼成温度の範囲は $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 未満であり、より好ましくは $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 以下である。また焼成時間は10分～10時間程度である。

40

【0060】

また、焼成後、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。

【0061】

50

なお、半導体微粒子の支持体 1m^2 当たりの塗布量は $0.5 \sim 500\text{g}$ 、さらには $5 \sim 100\text{g}$ が好ましい。

【0062】

本発明に使用する色素は、錯体色素、特に金属錯体色素および/またはポリメチン色素が好ましい。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、 COOH 基、 SO_3H 基、シアノ基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよび β -ケトエノレートのような伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でも COOH 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。また、ポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

10

【0063】

本発明に使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素である場合が好ましく、さらに下記式 (II) で表される色素が好ましい。

【0064】

式 (II) $(Y_1)_p Ru B_a B_b B_c$

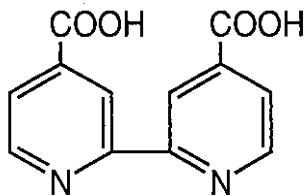
式中、 p は $0 \sim 2$ であり、好ましくは 2 である。 Ru はルテニウムを表す。 Y_1 は Cl 、 SCN 、 H_2O 、 Br 、 I 、 CN 、 $-\text{NCO}$ 、および SeCN から選択される配位子である。 B_a 、 B_b 、 B_c はそれぞれ独立に以下の B-1 ~ B-8 から選択される有機配位子である。

20

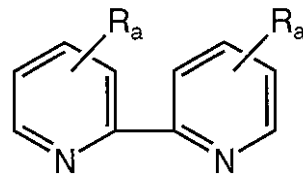
【0065】

【化13】

B-1

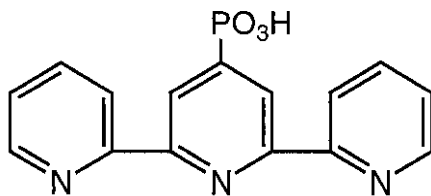


B-2

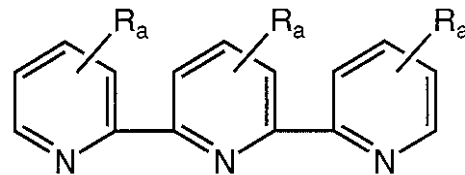


30

B-3



B-4

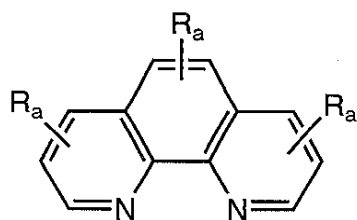


40

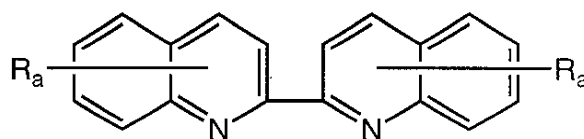
【0066】

【化14】

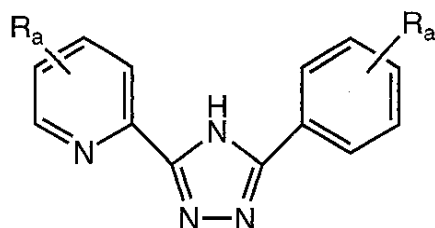
B-5



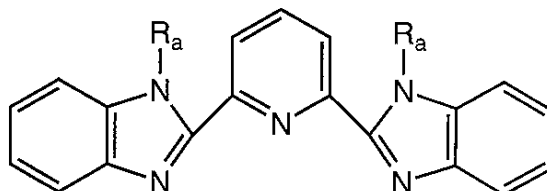
B-6



B-7



B-8



10

【 0 0 6 7 】

ここで、R_aは水素、ハロゲン、炭素原子数（以下C数という）1～12個で置換もしくは無置換のアルキル基、C数7～12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6～12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール部分は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

20

【 0 0 6 8 】

本発明に用いられるルテニウム錯体色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号および特開平7-249790号明細書に記載の錯体色素が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

以下に本発明に使用する錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【 0 0 7 0 】

【 化 1 5 】

No.	Y ₁	p	B _a	B _b	B _c	R _a
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	Br	2	B-1	B-1	—	—
R-5	I	2	B-1	B-1	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	2	B-1	B-6	—	H
R-11	CN	2	B-1	B-7	—	H
R-12	Cl	1	B-1	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

10

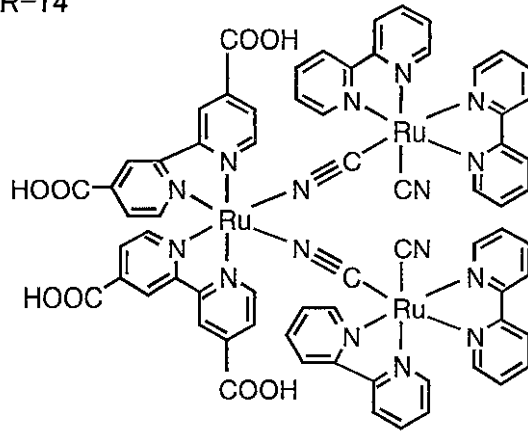
20

【 0 0 7 1 】

【 化 1 6 】

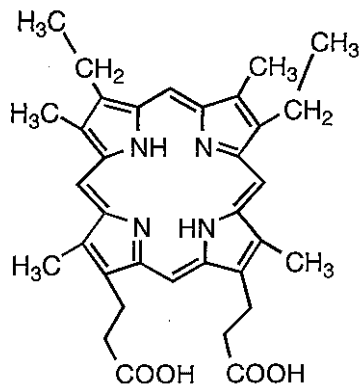
30

R-14

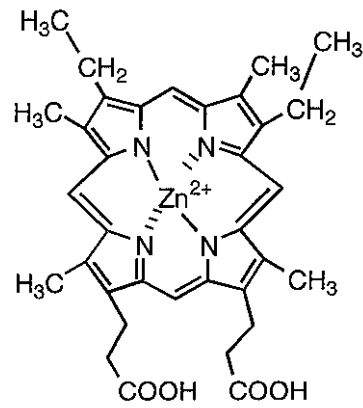


10

R-15

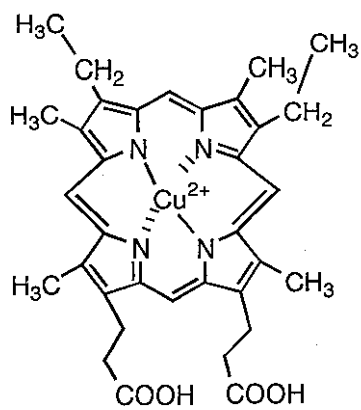


R-16



20

R-17



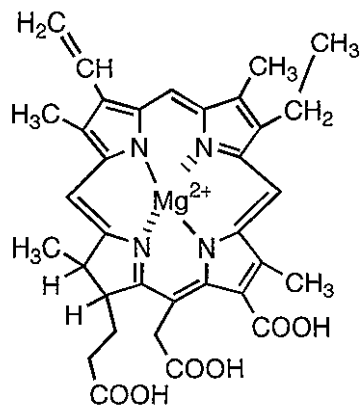
30

40

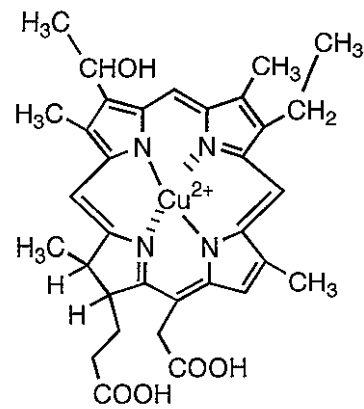
【 0 0 7 2 】

【 化 1 7 】

R-18

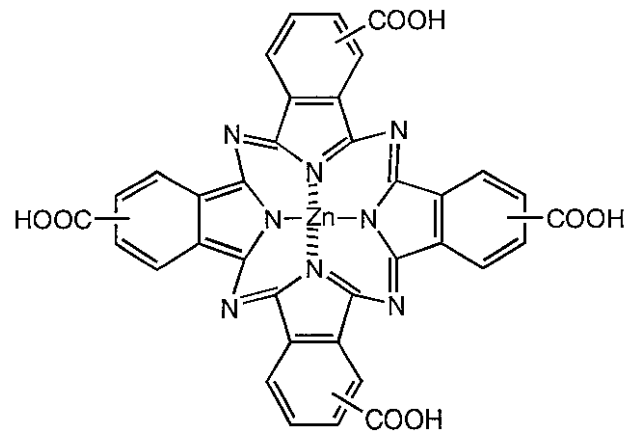


R-19



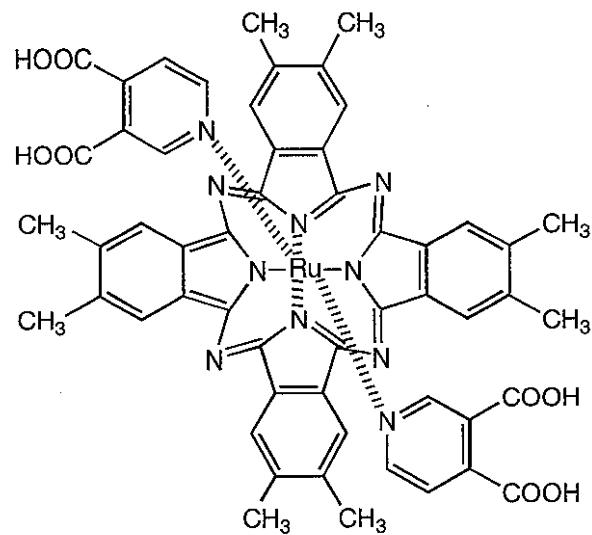
10

R-20



20

R-21



30

40

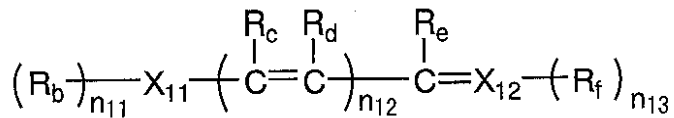
【 0 0 7 3 】

本発明に使用する色素がポリメチン色素である場合、下記式(III)または式(IV)で表される色素が好ましい。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 8 】

式(III)



【0075】

式中、R_bおよびR_fは各々水素、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、R_c～R_eは各々水素または置換基を表す。R_b～R_fは互いに結合して環を形成してもよい。X₁₁およびX₁₂は各々窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。n₁₁およびn₁₃は各々0～2の整数を表し、n₁₂は1～6の整数を表す。式(III)で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

10

【0076】

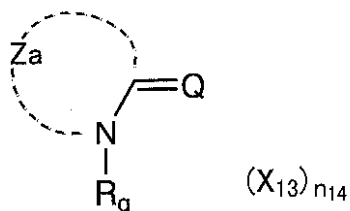
上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、アリール基、複素環基は、単環でも、多環(縮合環、環集合)であってもよい。またR_b～R_fによって形成される環は、置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。

【0077】

【化19】

20

式(IV)



30

【0078】

式中、Z_aは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。R_gはアルキル基またはアリール基である。Qは式(IV)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。X₁₃は電荷均衡対イオンを表し、n₁₄は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

【0079】

上記のZ_aで形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また、アルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、アリール基は単環であっても多環(縮合環、環集合)であってもよい。

40

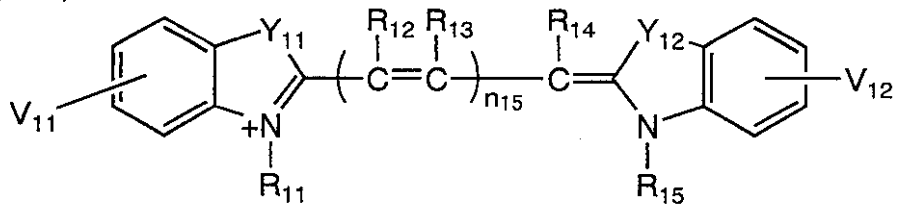
【0080】

式(IV)で表される色素は、下記一般式(IV-a)～(IV-d)で表される色素であることが好ましい。

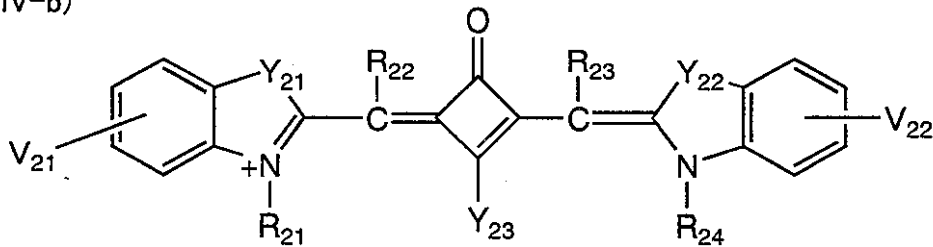
【0081】

【化20】

(IV-a)

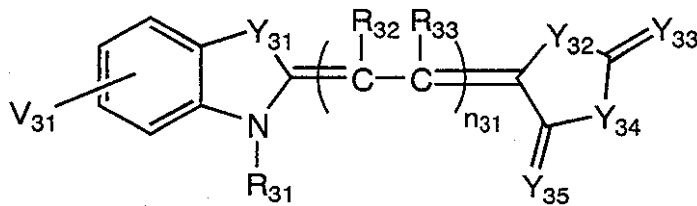


(IV-b)



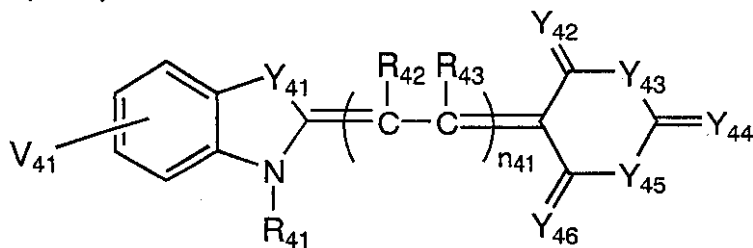
10

(IV-c)



20

(IV-d)



30

【 0 0 8 2 】

式 (IV-a) ~ (IV-d) 中、 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{33}$ 、および $R_{41} \sim R_{43}$ はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 $Y_{31} \sim Y_{35}$ および $Y_{41} \sim Y_{46}$ はそれぞれ独立に酸素、硫黄、セレン、テルル、 $-CR_{16}R_{17}-$ 、または $-NR_{18}-$ を表す。 $R_{16} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。 Y_{23} は O^- 、 S^- 、 Se^- 、 Te^- 、または $-NR_{18}$ を表す。 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{21} 、 V_{22} 、 V_{31} および V_{41} はそれぞれ独立に置換基を表し、 n_{15} 、 n_{31} および n_{41} はそれぞれ独立に 1 ~ 6 の整数を表す。式 (VII-a) ~ (VII-d) で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有していてもよい。

40

【 0 0 8 3 】

上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、アリール基、複素環基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【 0 0 8 4 】

以上のようなポリメチン色素の具体例は M.Okawara, T.Kitao, T.Hirasima, M.Matuoka 著 Organic Colorants (Elsevier) 等に詳しく記載されている。

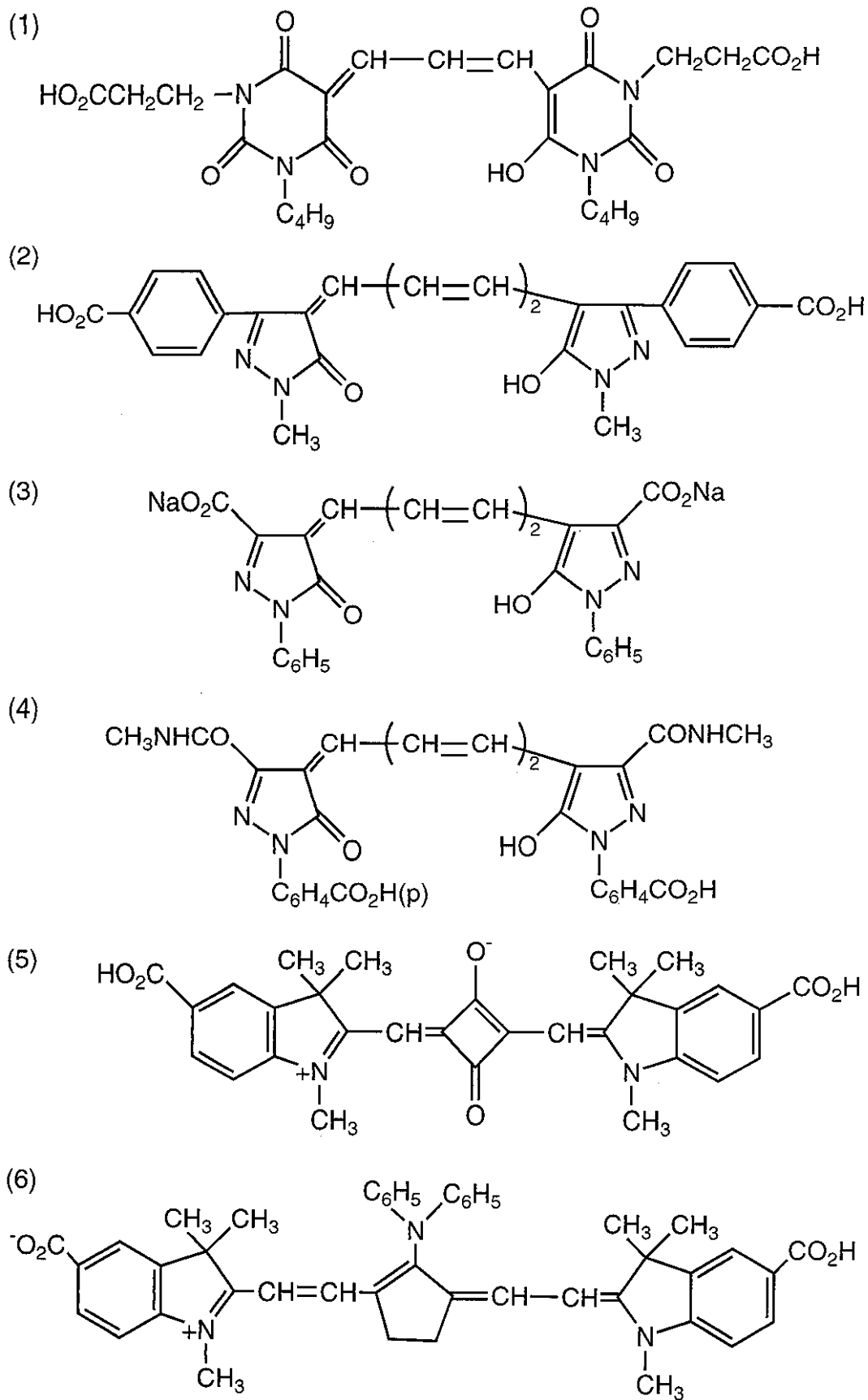
50

【 0 0 8 5 】

以下に式(III)および(IV)で表されるポリメチン色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 6 】

【 化 2 1 】



10

20

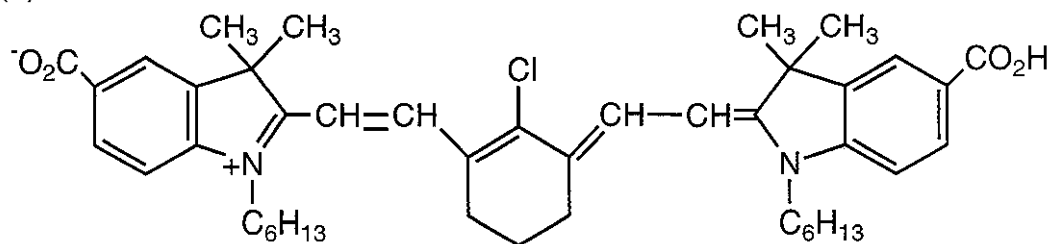
30

40

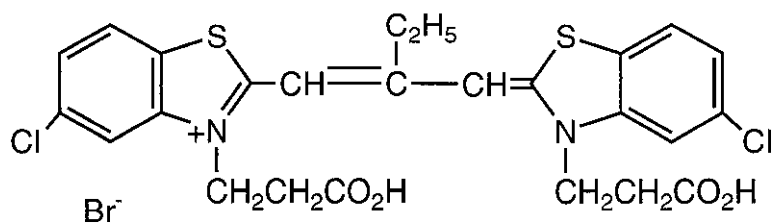
【 0 0 8 7 】

【 化 2 2 】

(7)

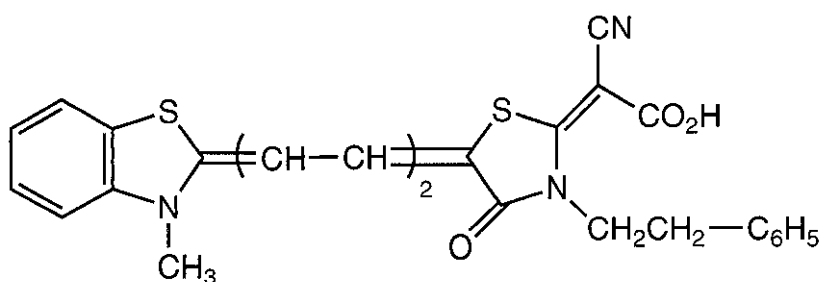


(8)



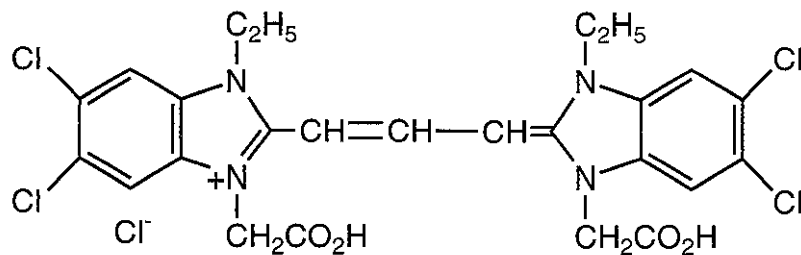
10

(9)



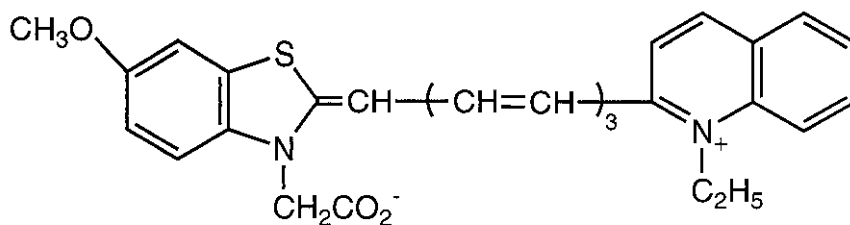
20

(10)



30

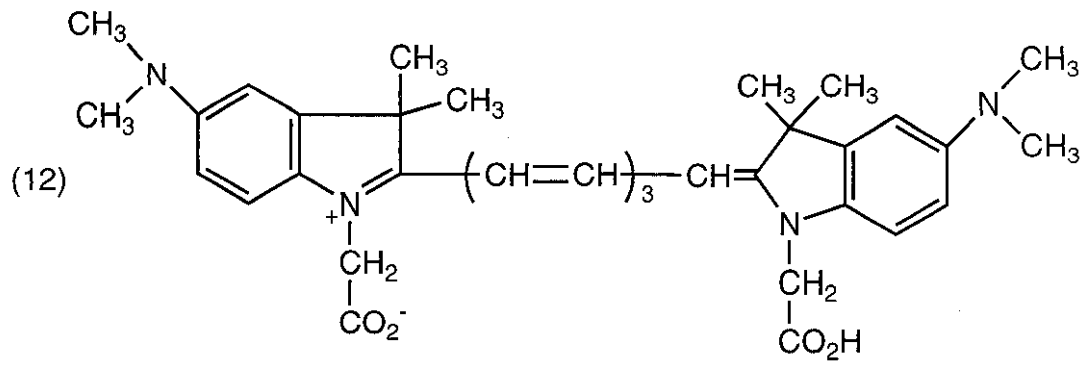
(11)



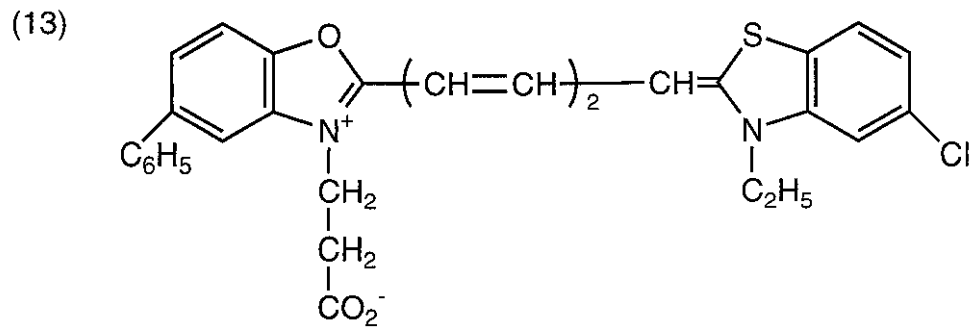
40

【 0 0 8 8 】

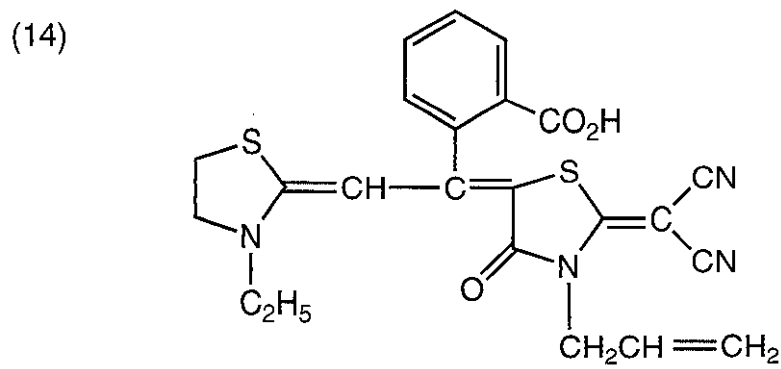
【 化 2 3 】



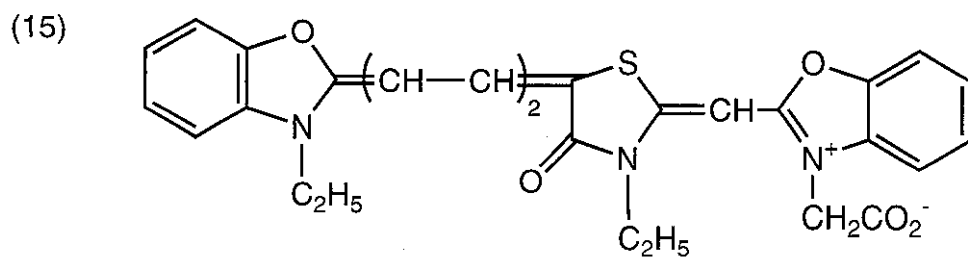
10



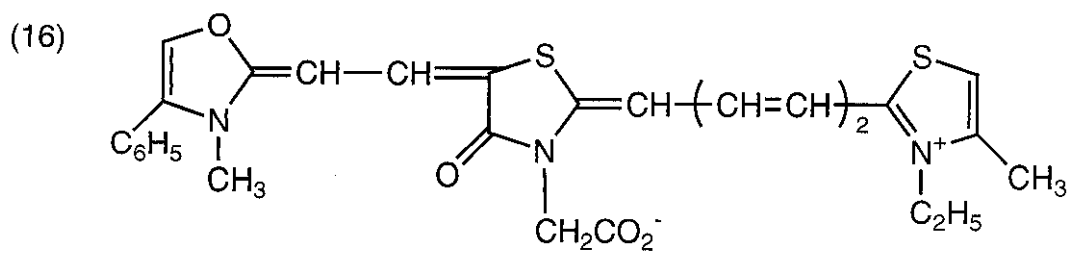
20

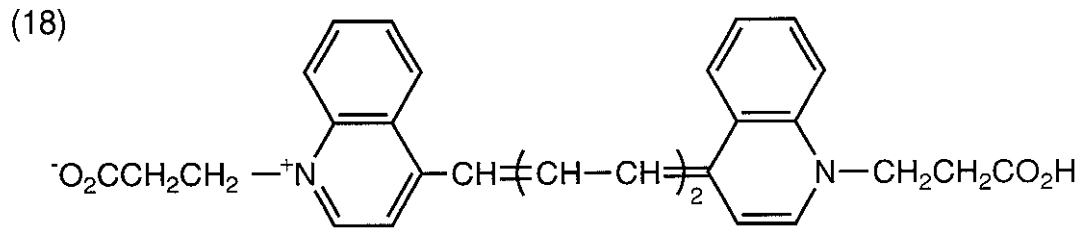
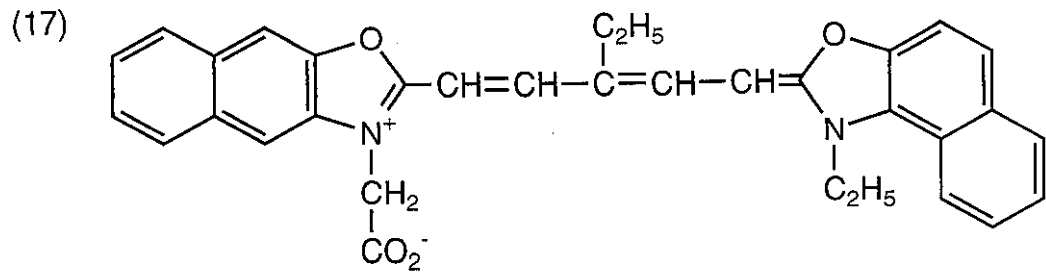


30

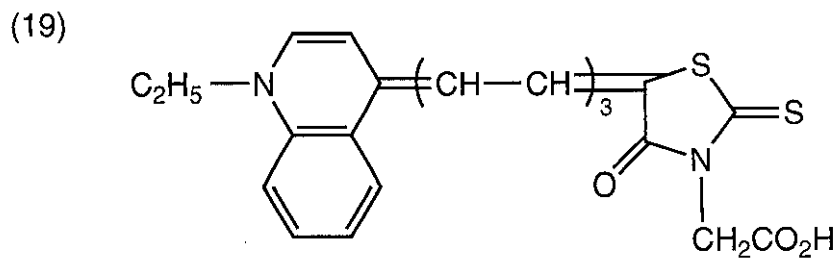


40

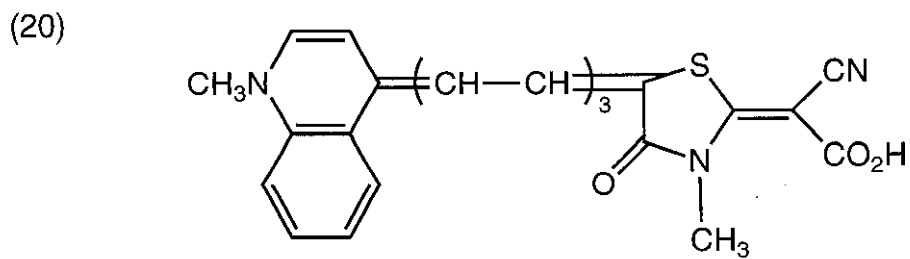




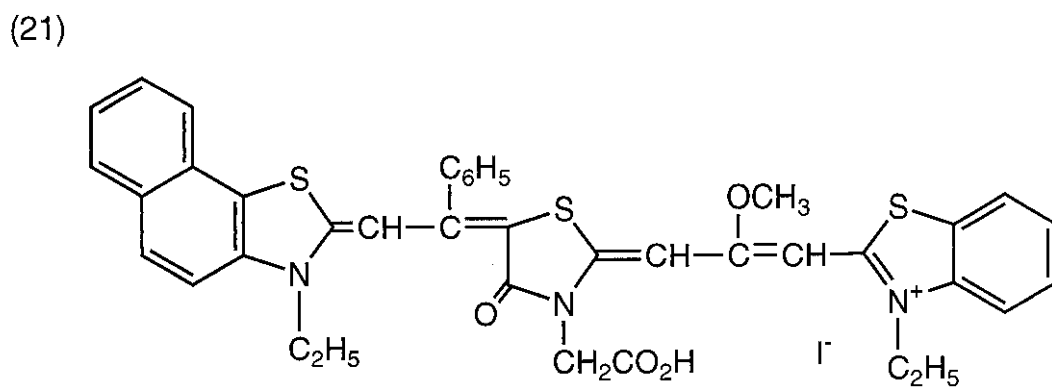
10



20



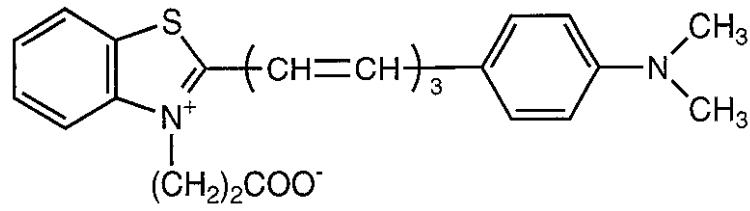
30



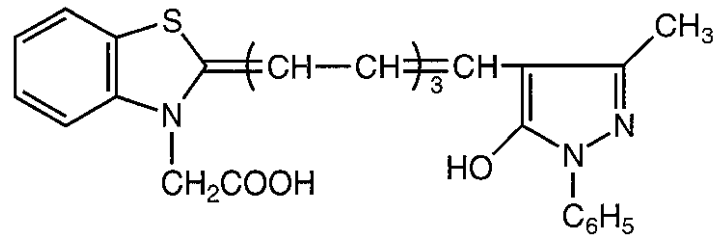
40

【 0 0 9 0 】
【 化 2 5 】

(22)

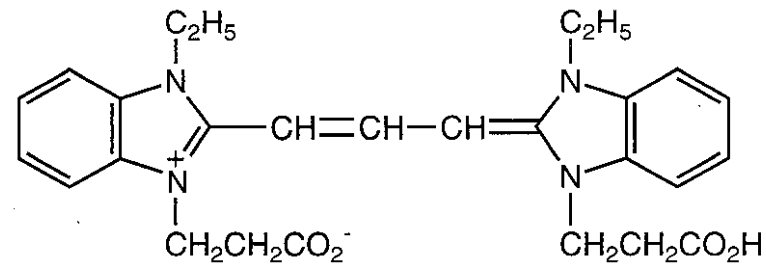


(23)



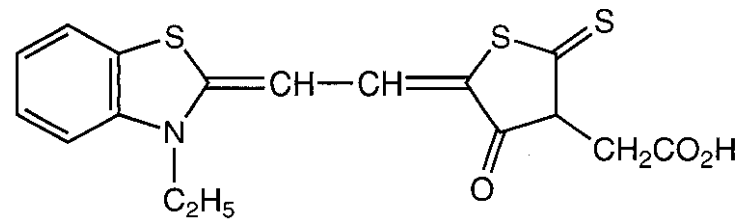
10

(24)



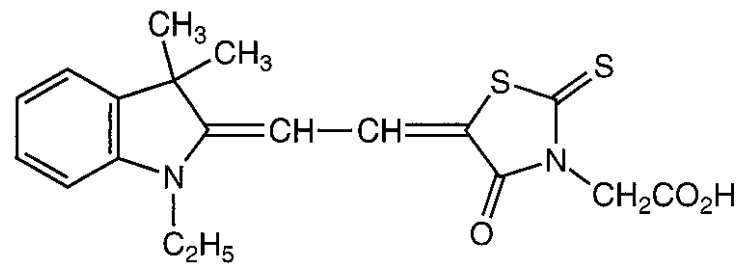
20

(25)



30

(26)

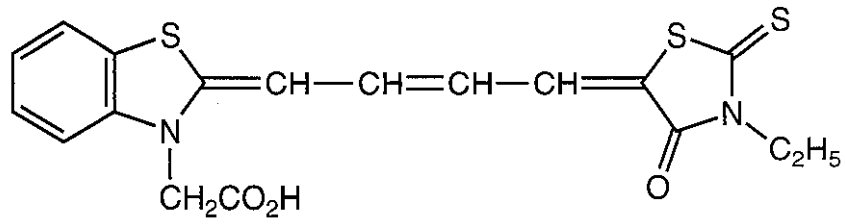


40

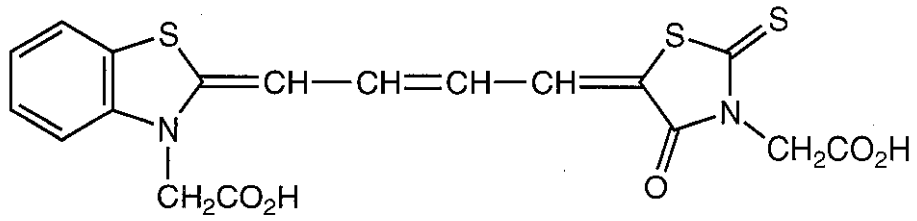
【 0 0 9 1 】

【 化 2 6 】

(27)

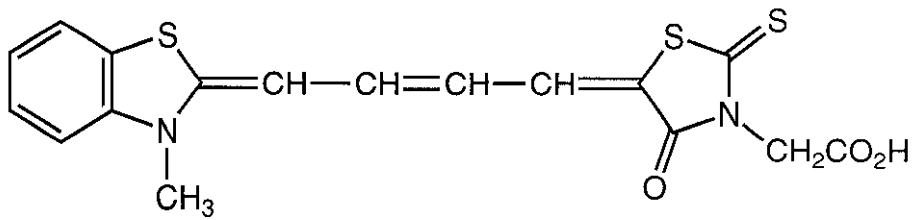


(28)



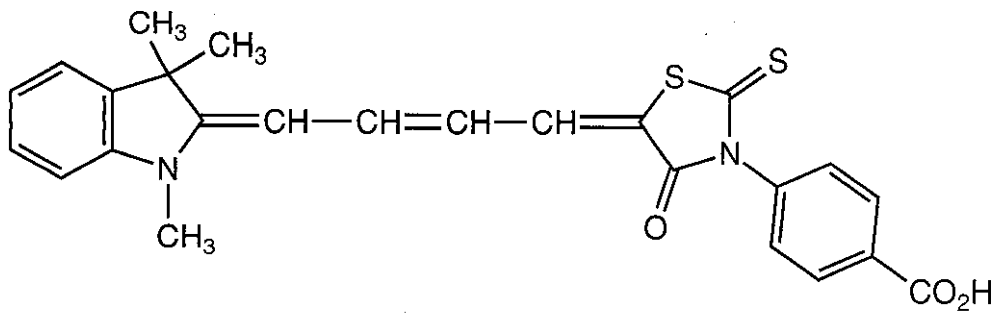
10

(29)



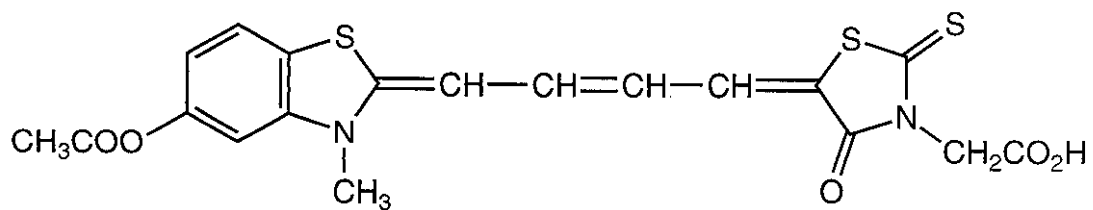
20

(30)



30

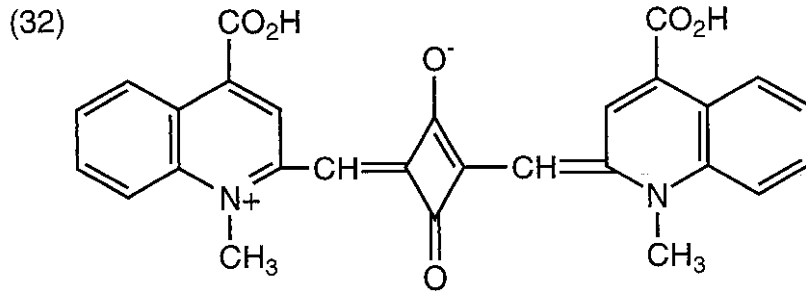
(31)



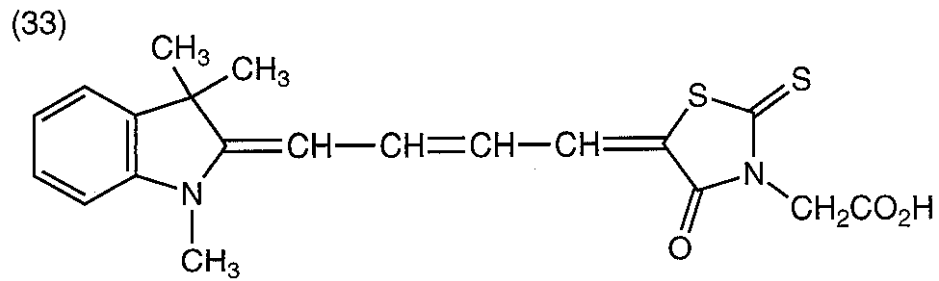
40

【 0 0 9 2 】

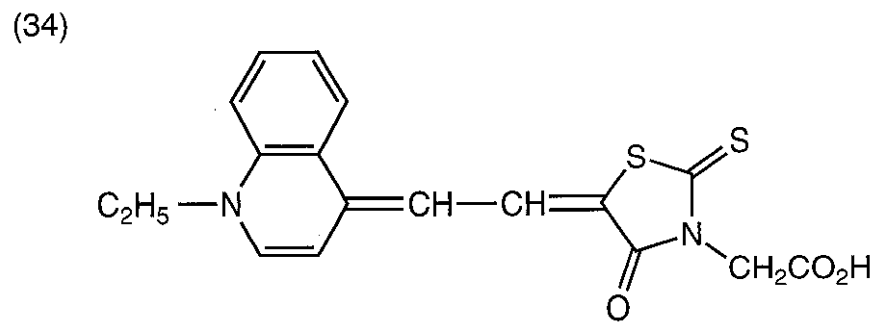
【 化 2 7 】



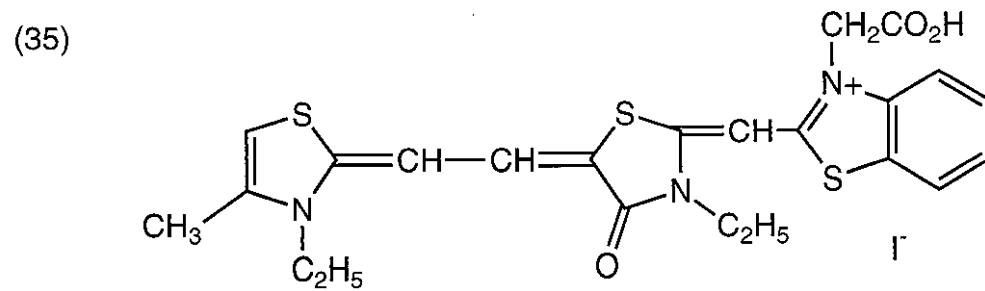
10



20



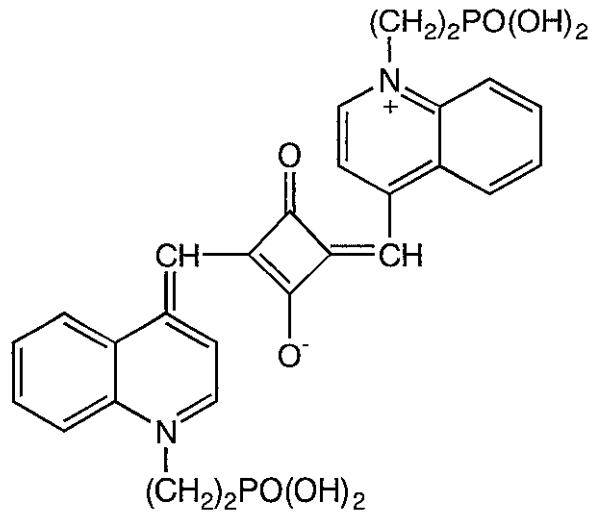
30



【 0 0 9 3 】
【 化 2 8 】

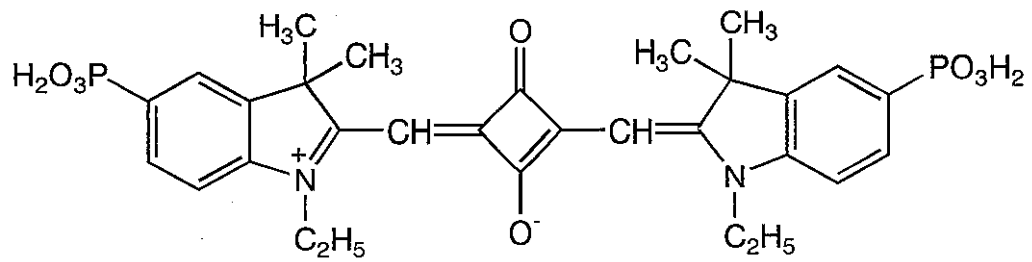
40

(36)



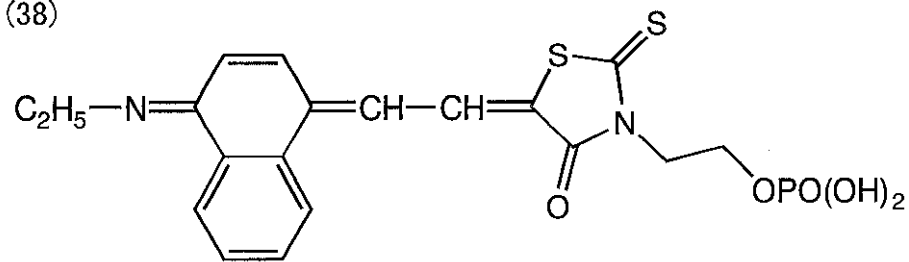
10

(37)



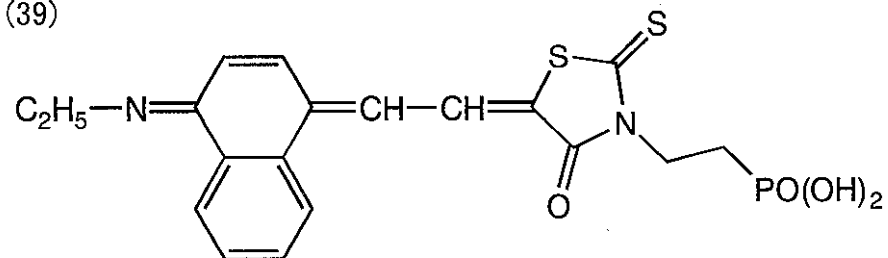
20

(38)



30

(39)

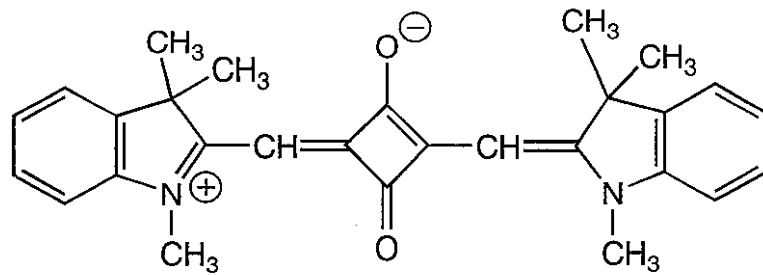


40

【 0 0 9 4 】

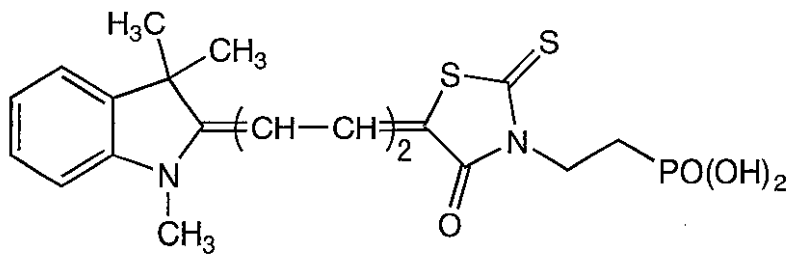
【 化 2 9 】

(40)



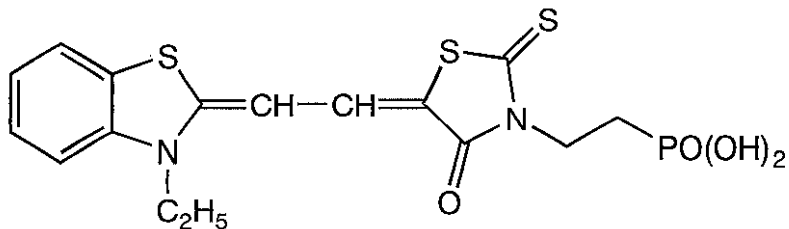
10

(41)

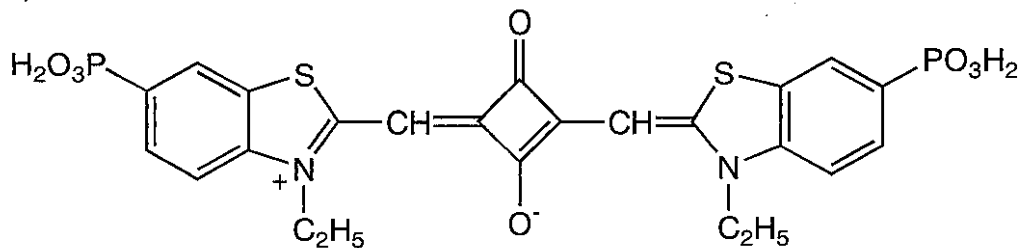


20

(42)



(43)



30

【 0 0 9 5 】

式(III)および式(IV)で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「複素サイクリック・コンパウンズ - シアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社 - ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、
 デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「複素サイクリック・コンパウンズ - スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、
 ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社 - ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、
 エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号などに記

40

50

載の方法に基づいて合成することができる。

【0096】

半導体微粒子に色素を吸着させるには色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を数時間浸漬する方法が一般的である。色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。色素の吸着は半導体微粒子の塗布前に行っても塗布後に行ってもよい。また、半導体微粒子と色素を同時に塗布して吸着させてもよい。未吸着の色素は洗浄によって除去することが望ましい。塗布膜を焼成する場合の色素吸着は焼成後に行うことが好ましい。焼成後、塗布膜表面に水が吸着する前にすばやく色素を吸着させるのが特に好ましい。吸着する色素は1種類でもよいし、数種混合して用いてもよい。用途が光電気化学電池である場合、光電変換の波長域をできるだけ広くする

10

【0097】

色素の使用量は、全体で、支持体1m²当たり0.01~100mモルが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01~1mモルが好ましい。

【0098】

このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0099】

また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばコール酸)等が挙げられる。

20

【0100】

色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0101】

対向電極は、光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として働くものである。対向電極は通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。ただし、支持体を有する方が密閉性の点で有利である。

30

【0102】

感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対向電極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対向電極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。

【0103】

光電気化学電池の対向電極としては金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックを使用でき、また、金属薄膜を5μm以下、好ましくは5nm~3μmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して作成することもできる。本発明では白金を蒸着したガラスもしくは蒸着やスパッタリングによって形成した金属薄膜を対向電極とすることが好ましい。

40

【0104】

感光層は目的に応じて設計され単層構成でも多層構成でもよい。一層の感光層中の色素は一種類でも多種の混合でもよい。

【0105】

また、本発明の光電気化学電池では構成物の酸化劣化を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封してもよい。

【0106】

【実施例】

50

以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を超えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0107】

実施例 1

1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロンコーティングした内容積 200 ml のステンレス製ベッセルに二酸化チタン（日本アエロジル社 Degussa P-25）15 g、水 45 g、分散剤（アルドリッチ社製、Tri ron X-100）1 g、直径 0.5 mm のジルコニアビーズ（ニッカトー社製）30 g を入れ、サンドグラインダーミル（アイメックス社製）を用いて 1500 rpm にて 2 時間分散した。分散物からジルコニアビーズをろ過して除いた。この場合の二酸化チタンの平均粒径は、2.5 μm であった。このときの粒径は MALVERN 社製マスターサイザーにて測定したものである。

10

【0108】

2. 色素を吸着した TiO_2 電極（電極 A）の作成

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス（旭ガラス製 TCO ガラス - U を 20 mm \times 20 mm の大きさに切断加工したもの）の導電面側にガラス棒を用いて上記の分散液を塗布した。この際導電面側の一部（端から 3 mm）に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に 8 枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で 1 日間風乾した。次に、このガラスを電気炉（ヤマト科学製 マッフル炉 FP-32 型）に入れ、450 $^{\circ}\text{C}$ にて 30 分間焼成した。ガラスを取り出し冷却した後、表 1 に示す色素のエタノール溶液（ 3×10^{-4} モル/リットル）に 3 時間浸漬した。色素の染着したガラスを 4-tert-ブチルピリジンに 15 分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られる感光層の厚さは 10 μm であり、半導体微粒子の塗布量は 20 g/m^2 とした。色素の塗布量は、色素の種類に応じ、適宜 0.1 ~ 1.0 mol/m^2 の範囲から選択した。

20

なお、導電性ガラスの表面抵抗は約 30 Ω/cm^2 であった。

【0109】

3. 電解質を含有する光電気化学電池の作成

表 1 に記載の溶媒で電解質塩 0.5 モル/リットル、ヨウ素 0.05 モル/リットルを含んだ溶液を調製した。この溶液に表 1 に記載の重量組成比で窒素含有高分子化合物（1-1）を加え、さらに、この高分子化合物の被反応性窒素原子のモル数に対して表 1 に記載の当量比で求電子剤（2-6）を混合し均一溶液とした。なお、表中では窒素含有高分子化合物と上記溶液との合計が 100 重量%となる組成比で示している。同溶液を、白金を蒸着した対向電極とサンドイッチされた色素担持 TiO_2 電極中に浸透圧を用い導入した。この電極は、この後、80 $^{\circ}\text{C}$ にて 30 分間加熱して、架橋反応を行い、光電気化学電池（サンプル）を得た。

30

【0110】

上述の工程を色素と電解質組成物の組み合わせを表 1 に記載されているように変更して行った。

【0111】

本実施例により、図 1 に示したとおり、導電性ガラス 1（ガラス上に導電剤層 2 が設けられたもの）、 TiO_2 電極 3、色素層 4、電解質層 5、白金層 6 およびガラス 7 が順に積層された光電気化学電池が作成された。

40

【0112】

【表 1】

サンプル No.	色素	窒素含有高分子 (組成比 wt%)	求電子剤 (当量)	電解質塩 (濃度 mol/L)	ヨウ素 (濃度 mol/L)	溶媒=体積比 (溶液の組成比 wt%)
1	R-1	1-1(10)	2-6(0.1)	MHIm(0.5)	0.05	AN(90)
2	R-1	1-1(10)	2-6(0.2)	MHIm(0.5)	0.05	PC(90)
3	R-1	1-1(10)	2-7(0.1)	MHIm(0.5)	0.05	DME(90)
4	R-1	1-1(5)	2-6(0.05)	MHIm(0.5)	0.05	AN(95)
5	R-1	1-1(30)	2-6(0.1)	MHIm(0.5)	0.05	NMO(70)
6	R-1	1-1(10)	2-6(0.1)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
7	R-1	1-1(10)	2-6(0.15)	LiI(0.5)	0.05	AN(90)
8	R-1	1-1(10)	2-8(0.05)	MHIm(0.5)	0.05	AN(90)
9	R-1	1-1(7)	2-10(0.1)	MHIm(0.5)	0.05	AN(93)
10	R-1	1-4(5)	2-6(0.2)	MHIm(0.5)	0.05	AN(95)
11	R-1	1-5(10)	2-6(0.2)	MHIm(0.5)	0.05	AN(90)
12	R-1	1-5(10)	2-6(0.5)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
13	R-1	1-6(10)	2-6(0.1)	MHIm(0.5)	0.05	EC(90)
14	R-1	1-6(5)	2-15(0.3)	MHIm(0.5)	0.05	AN(95)
15	R-1	1-1(10)	2-6(0.5)	(C ₃ H ₇) ₄ Ni(0.5)	0.05	NMO(90)
16	R-1	1-1(20)	2-6(0.5)	MBIm(0.5)	0.05	AN(80)
17	R-1	1-16(10)	2-7(0.5)	MHIm(0.5)	0.05	NMO(90)
18	R-1	1-18(20)	2-6(0.2)	MHIm(0.5)	0.05	AN(80)
19	R-13	1-1(10)	2-6(0.2)	MHIm(0.5)	0.05	AN/NMO=1/1(90)
20	R-14	1-1(10)	2-6(0.2)	MHIm(0.5)	0.05	AN(90)
21	R-16	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
22	R-19	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
23	1	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
24	3	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
25	5	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
26	26	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
27	29	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
28	32	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
29	37	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
30	40	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)
31	43	1-1(10)	2-6(0.2)	MBIm(0.5)	0.05	AN(90)

10

20

30

【 0 1 1 3 】

NMO : 3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、PC : プロピレンカーボネート、EC : エチレンカーボネート、DME : ジメトキシエタン、AN : アセトニトリル、MHIm : 1 - メチル - 3 - ヘキシルイミダゾリウムのヨウ素塩、MBIm : 1 - メチル - 3 - ブチルイミダゾリウムのヨウ素塩

40

4 . 比較用光電気化学電池 A、B の作成

比較用光電気化学電池 A

前述のようにして作成した色増感されたTiO₂電極基板(電極A : 2 cm × 2 cm)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ねあわせた(図1参照)。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液(アセトニトリルと3 - メチル - 2 - オキサゾリジノンの体積比90 / 10の混合物を溶媒としたヨウ素0 . 05モル/リットル、ヨウ化リチウム0 . 5モル/リットルの溶液)を染み込ませて比較用光電気化学電池Aを作成した。

【 0 1 1 4 】

50

比較用光電気化学電池 B (特開平 9 - 27352 号記載の電解質)

前述のようにして作成した色増感された TiO_2 電極基板 (電極 A : 2 cm × 2 cm) 上に、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル (日本油脂化学社製 プレンマー PE - 350) 1 g と、エチレングリコール 1 g と、重合開始剤として、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (日本チバガイギー社製 ダロキュア 1173) 20 mg を含有した混合液に、ヨウ化リチウム 500 mg を溶解し 10 分間真空脱気して、塗布した。次に、前記の混合溶液を塗布した多孔性物質を減圧下に置くことで、多孔性物質中の気泡を除きモノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性物質の細孔内に存在させた。このようにして得られた物質をヨウ素雰囲気下に 30 分間曝して高分子化合物中にヨウ素を拡散させて比較用光電気化学電池 B を得た。

10

【0115】

5 . 光電変換効率の測定

500 W のキセノンランプ (ウシオ製) の光を AM 1.5 フィルター (Oriental 社製) およびシャープカットフィルター (Kenko L-42) を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は 86 mW/cm^2 であった。

【0116】

前述の光電気化学電池の導電性ガラスと白金蒸着ガラスにそれぞれ、ワニロクリップを接続し、模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置 (ケースレー SMU238 型) にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の開放電圧 (V_{oc})、短終電流密度 (J_{sc})、形状因子 (FF)、および変換効率 () と 360 時間連続照射の短絡電流密度および短終電流密度の低下率を一括して表 2 に記載した。

20

【0117】

【表 2】

サンプル No.	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)	360 時間後 Jsc (mA/cm ²)	Jsc 低下率 (%)
1	6.12	0.65	0.43	2.01	3	51
2	6.41	0.66	0.37	1.80	3.87	40
3	6.23	0.59	0.33	1.42	3.12	50
4	6.12	0.57	0.43	1.73	3.7	40
5	5.85	0.67	0.33	1.51	2.93	50
6	7.22	0.68	0.33	1.87	3.98	45
7	5.15	0.48	0.61	1.76	2.77	46
8	5.22	0.55	0.63	2.10	2.72	48
9	5.73	0.47	0.77	2.41	2.85	50
10	6.22	0.68	0.42	2.07	3.29	47
11	6.14	0.65	0.38	1.78	2.47	60
12	6.75	0.69	0.33	1.77	3.64	46
13	6.12	0.61	0.43	1.87	3.57	42
14	6.54	0.77	0.29	1.67	3.45	47
15	6.41	0.65	0.37	1.81	3.75	41
16	5.77	0.65	0.33	1.44	2.61	55
17	7.61	0.71	0.29	1.79	4.43	42
18	6.03	0.65	0.41	1.87	3.24	46
19	4.32	0.65	0.55	1.80	2.39	45
20	3.33	0.66	0.56	1.44	1.73	48
21	4.96	0.68	0.39	1.55	2.53	49
22	4.94	0.64	0.46	1.70	2.61	47
23	4.49	0.65	0.46	1.57	2.35	48
24	3.46	0.62	0.57	1.43	1.73	50
25	4.38	0.67	0.41	1.41	2.06	53
26	3.56	0.66	0.43	1.16	1.71	52
27	5.02	0.67	0.51	1.98	2.6	48
28	4.88	0.67	0.48	1.81	2.59	47
29	4.33	0.66	0.50	1.66	2.29	47
30	5.21	0.68	0.47	1.92	2.84	45
31	5.02	0.65	0.51	1.92	2.65	47
比較用光電気 化学電池 A	9.9	0.6	0.43	2.97	0.21	98
比較用光電気 化学電池 B	1.53	0.35	0.5	0.31	0.43	72

Jsc:短絡電流密度、Voc:開放電圧、FF:形状因子、 η :変換効率

10

20

30

40

【0118】

比較用光電気化学電池 A と比べ本発明の光電気化学電池では光電変換特性の劣化が少ないことがわかる。また、比較用光電気化学電池 B と比べ本発明の光電気化学電池では短絡電流密度が大きく、光電変換特性に優れていることが明らかである。

【0119】

【発明の効果】

本発明により、電解質の材料となりうる新規な架橋重合体および電解質が得られ、光電変換特性に優れ、経時での特性劣化が少ない光電変換素子で構成した光電気化学電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

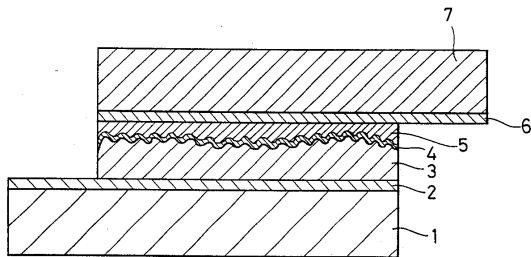
50

【図1】実施例で作成した光電気化学電池の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 導電剤層
- 3 TiO_2 電極
- 4 色素層
- 5 電解質層
- 6 白金層
- 7 ガラス

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭46-001256(JP, B1)
特開昭51-100183(JP, A)
特開昭61-051006(JP, A)
特開平06-025408(JP, A)
特開平09-102316(JP, A)
特表平09-507334(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/06
C08F 8/00- 8/50
C08F 226/06
C08G 73/00- 73/26
H01M 4/00- 16/00
H01L 31/04- 31/06