

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/041999 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 14/00* (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072797
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 27 日(27.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-202144 2012 年 9 月 14 日(14.09.2012) JP
- (71) 出願人: 日立造船株式会社(HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 杉生 剛(SUGIYO, Takeshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 4 番 1 号オリックス本町ビル 4 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

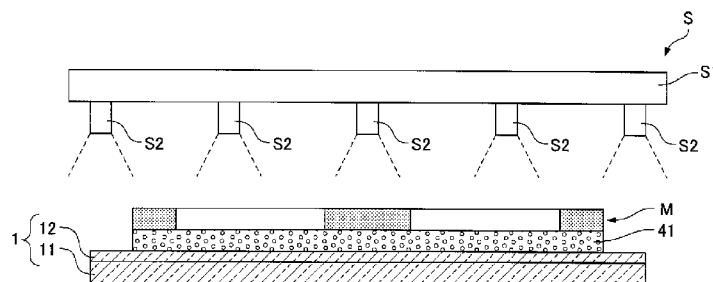
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR FORMING PHOTOCATALYST FILM IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法

【図3A】



(57) Abstract: A method for forming a photocatalyst film (4) in a dye-sensitized solar cell that is provided with a transparent electrode (1), a counter electrode, an electrolyte layer that is arranged between these electrodes, and a photocatalyst film (4) which is arranged on the transparent electrode (1) side between the electrodes and which is obtained by having a photosensitizing dye adsorbed on an oxide semiconductor film (41). In this method, a dye inhibition film (5) constituting the dye-sensitized solar cell is formed on a desired region of the oxide semiconductor film (41) that is arranged on the transparent electrode (1) side, and then a dye solution is brought into contact with the oxide semiconductor film (41). Consequently, adsorption of the photosensitizing dye on the region where the dye inhibition film (5) is formed is inhibited, while having the photosensitizing dye adsorbed on the regions other than the region where the dye inhibition film (5) is formed in the oxide semiconductor film (41).

(57) 要約: 透明電極 (1) と、対向電極と、これら両電極間に配置される電解質層と、両電極間で且つ透明電極 (1) 側に配置されるとともに酸化半導体膜 (41) に光増感色素を吸着させてなる光触媒膜 (4) とを具備する色素増感太陽電池における光触媒膜 (4) の形成方法であって、上記透明電極 (1) 側に配置された酸化半導体膜 (41) における所望の範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜 (5) を形成し、その後、上記酸化半導体膜 (41) に色素溶液を接触させることで、上記色素阻害膜 (5) が形成された範囲に光増感色素が吸着することを阻害するとともに、上記酸化半導体膜 (41) における上記色素阻害膜 (5) が形成された範囲以外に光増感色素を吸着させる。

WO 2014/041999 A1

## 明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 一般に、色素増感型太陽電池は、その素子として、ガラス板などの透明基板上に透明導電膜が形成されてなる透明電極と、対向電極と、これら両電極間に配置されるヨウ素系の電解質と、上記両電極間で且つ上記透明電極の表面に配置される光触媒膜とから構成されている。また、上記光触媒膜としては、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) などの酸化物半導体膜を形成した後、これにルテニウムなどの光増感色素を吸着させたものが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] このような色素増感太陽電池は、光触媒膜が光増感色素により着色されているので、その色彩および模様を組み合わせることにより、デザイン性を高められるという長所がある。

[0004] そして、デザイン性を高めた色素増感太陽電池およびその製造方法の例としては、次の3つが挙げられる。第一に、凹凸が形成された反射手段を対向電極側に設けることにより、この反射手段からの反射光で明度や彩度を変化させた色素増感太陽電池である（例えば、特許文献2参照）。第二に、酸化物半導体膜の厚さや、その酸化チタン微粒子の粒径などを異なるようにして、色彩の濃淡を出すようにした色素増感太陽電池である（例えば、特許文献3参照）。第三に、複数の空間に区分けされた仕切り器具を酸化物半導体膜に設置し、区分けされた空間にそれぞれ異なる色素溶液を注入することにより、酸化物半導体膜の色を塗り分ける方法である（例えば、特許文献4参照）。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 1 － 3 5 5 4 9 号公報

特許文献2：特許第 4 9 3 6 6 4 8 号

特許文献3：特開 2 0 1 0 － 3 4 6 8 号公報

特許文献4：特開 2 0 1 0 － 9 7 6 9 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献 2 に記載の色素増感太陽電池によると、反射光で明度や彩度に変化するものの、酸化物半導体膜の色を塗り分けることはできない。また、上記特許文献 3 に記載の色素増感太陽電池によると、色彩の濃淡は出せるものの、この色彩は一色のみに限定される。さらに、上記特許文献 4 に記載の方法によると、色を塗り分けることはできるが、酸化物半導体膜を傷つけるおそれがあるとともに、上記仕切り器具を別途製造する必要がある。

[0007] また、上記特許文献 1 ～ 4 に記載の色素増感太陽電池では、色を塗り分けるために色素接触防止用のマスクを用いたとしても、このマスクは色素増感太陽電池を構成せず取り外されるものであるから、マスクと酸化物半導体膜との僅かな隙間に色素が浸入することになる。このため、上記マスクを除去した後に、浸入した色素を除去するクリーニング工程が必要となり、光触媒膜の形成に時間を要するという問題があった。

[0008] そこで、本発明では、酸化物半導体膜が複数の色に塗り分けられた光触媒膜を短時間で形成することができる色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、請求項 1 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、透明電極と、対向電極と、これら両電極間に配置される電解質と、両電極間で且つ透明電極側に配置されるとともに酸化物

半導体膜に色素を吸着させてなる光触媒膜とを具備する色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法であって、

上記透明電極側に配置された酸化物半導体膜における所望の範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜を形成し、

その後、上記酸化物半導体膜に色素溶液を接触させることで、上記色素阻害膜が形成された範囲に色素が吸着することを阻害するとともに、上記酸化物半導体膜における上記色素阻害膜が形成された範囲以外に色素を吸着させるものである。

[0010] また、請求項 2 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法において、酸化物半導体膜に色素溶液を接触させる前に、

透明電極における酸化物半導体膜が配置されていない範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜を形成するものである。

[0011] さらに、請求項 3 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法における色素阻害膜が、色素溶液および電解質に溶出しないものである。

[0012] また、請求項 4 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法において、色素阻害膜を形成する方法として、

所望の範囲がくり抜かれたマスクを酸化物半導体膜に配置し、

その後、色素阻害膜の前駆体または溶液を、スプレー法、スピコート法、スキージ法、またはスクリーン印刷法により上記酸化物半導体膜に塗布し、

塗布された上記前駆体または溶液を乾燥させるものである。

[0013] また、請求項 5 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、請求項 4 に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法におけるマスクが、所定の部分と他の部分とで、色素阻害膜の前駆体または溶

液を通過させる通過率が異なるものである。

[0014] また、請求項 6 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法において、形成された色素阻害膜が、所定の部分と他の部分とで、色素が吸着することを阻害する阻害率が異なるものである。

[0015] また、請求項 7 に係る本発明の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法は、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法における色素阻害膜が、金属膜であり、

色素阻害膜を形成する方法として、スパッタリングが用いられたものである。

## 発明の効果

[0016] 上記色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法によると、酸化物半導体膜が複数の色に塗り分けられた光触媒膜を短時間で形成することができる。

## 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施の形態に係る色素増感太陽電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]同色素増感太陽電池における酸化物半導体膜にマスクを配置して色素阻害膜溶液を塗布する様子を説明するための概略斜視図である。

[図3A]同色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法を説明するための断面図であり、色素阻害膜溶液を塗布する様子を示す。

[図3B]同色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法を説明するための断面図であり、マスクを除去する様子を示す。

[図3C]同色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法を説明するための断面図であり、色素阻害膜が形成された範囲以外に光増感色素を吸着させる様子を示す。

[図4]同色素増感太陽電池における光触媒膜が形成された透明電極を対向電極側から見た平面図である。

## 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態に係る色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法について説明する。

[0019] まず、実施の形態に係る色素増感太陽電池の概略構成を図1に基づき説明する。

[0020] この色素増感太陽電池は、図1に示すように、負極としての透明電極1と、正極としての対向電極2と、これら両電極1, 2間に配置される電解質層3と、両電極1, 2間で且つ透明電極1側に配置される光触媒膜（光触媒層または発電層ともいう）4と、両電極1, 2間でこれらの外縁部を封止する封止部6とが具備されている。また、上記光触媒膜4は、酸化物半導体膜41に光増感色素（図示省略）を吸着させてなるものである。さらに、上記色素阻害膜5は、光触媒膜4を形成する過程で色素増感太陽電池に残存しており（つまり色素増感太陽電池を構成する）、酸化物半導体膜41に光増感色素が吸着されるのを阻害するために形成されたものである。このため、酸化物半導体膜41において、色素阻害膜5が形成されていない範囲は光増感色素が吸着されて光触媒膜4となり、色素阻害膜5が形成されている範囲は光増感色素が吸着されず（または極僅かの光増感色素が吸着されて）酸化物半導体膜41のままとなる。すなわち、上記酸化物半導体膜41は、複数の色に塗り分けられている。したがって、上記色素増感太陽電池は、対向電極2側からだと、光触媒膜4（光増感色素の色）および色素阻害膜5（透明または有色）による色彩および模様が見える。また、上記色素増感太陽電池は、透明電極1側からだと、光触媒膜4（光増感色素の色）および酸化物半導体膜41（通常は白色）の色彩および模様が見える。

[0021] 上記透明電極1は、透明基板11およびこの透明基板11の表面に形成（配置）された透明導電膜12から構成されている。また対向電極2は、透明基板21およびこの透明基板21の表面に形成（配置）された透明導電膜22から構成されている。

[0022] 上記各透明基板11, 21としては、特に限定されるものではないが、合

成樹脂板、ガラス板などが適宜使用されるものの、軽量化、低価格化および安全性（破損しにくい）の点で、熱可塑性樹脂からなるフィルムが好ましい。上記熱可塑性樹脂の例には、ポリエチレン・ナフタレート（PEN）、ポリエチレン・テレフタレート（PET）などのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびポリオレフィンなどの樹脂が挙げられる。

[0023] また、透明導電膜 12、22 としては、特に限定されるものではないが、スズ添加酸化インジウム（ITO）、フッ素添加酸化スズ（FTO）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化亜鉛（ZnO）などの導電性金属酸化物を含む薄膜が使用される。なお、対向電極 2 の透明導電膜 22 は、触媒性を有する材料を形成したものである。

[0024] ところで、上記対向電極 2 は、上述のように、透明基板 21 および触媒性を有する材料を形成した透明導電膜 22 から構成されるものに限定されず、触媒性を有するものであればよい。この対向電極 2 としては、アルミニウム、銅、スズなどの金属シートやメッシュ状電極上に、触媒性を有する白金やカーボンなどの材料を形成したものであってもよい。この触媒性を有する材料を形成する方法の例には、スパッタリングや、上記対向電極 2 を白金ナノコロイド溶液に浸漬することなどが挙げられる。また、上記対向電極 2 は、透明基板 21 における電解質層 3 側の面に導電性接着剤層を形成し、別途生成された垂直配向型のカーボンナノチューブ群を、上記導電性接着剤層に転写させたものであってもよい。

[0025] 上記電解質層 3 としては、例えば、ヨウ素系電解液が使用される。これは、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジンなどの電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解されたものである。なお、電解質層 3 は、電解液に限られるものではなく、固体電解質であってもよい。

[0026] 上記固体電解質としては、例えば、DMPImI（ジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ化物）が例示され、この他、LiI、NaI、KI、CsI、 $\text{CaI}_2$ などの金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨウダイドなど

4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などのヨウ化物と $I_2$ とを組み合わせたもの、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ などの金属臭化物、およびテトラアルキルアンモ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などの臭化物と $Br_2$ とを組み合わせたものなどを適宜使用することができる。

[0027] そして、上記光触媒膜4は、光増感色素が吸着された酸化物半導体膜41により形成されている。上記酸化物半導体としては、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( $Nb_2O_5$ )などの金属酸化物の微粒子(光触媒微粒子)が使用される。これら微粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、 $5\sim 100\mu m$ 程度であることが好ましい。また、光増感色素としては、ビピリジン構造若しくはターピリジン構造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、またはエオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などが使用される。特に、汎用性の観点からはルテニウム錯体を使用することが好ましく、有機溶媒に対する溶解性の観点からは有機色素を使用することが好ましい。また、光増感色素を溶解させる溶媒としては、エタノールなどのアルコール、アセトニトリルなどが使用される。なお、上記酸化物半導体として酸化チタン( $TiO_2$ )が使用された場合、酸化チタンの結合を強化することを目的として、チタン(IV)イソプロポキシド(TTIP)をプロパノールに溶解して得られた溶液(光触媒前駆体溶液である)を、上記色素溶液に混合してもよい。

[0028] 以下、本発明の要旨である上記光触媒膜4の形成(製造)方法について説明する。

[0029] まず、所望の範囲(色素増感太陽電池および光触媒膜4の着色させたくない範囲)をくり抜いたマスクMを予め準備しておく。図2には、例として、非常口灯にデザインした色素増感太陽電池を製造するためのマスクMを示す。このマスクMを用いて製造される色素増感太陽電池は、図4に示すように

、非常口灯において、避難する人影およびその囲いの部分（図４に示す符号４）の酸化物半導体膜４１に光増感色素が吸着し、上記人影と囲いとの間の部分（図４に示す符号５，４１）の酸化物半導体膜４１に光増感色素が吸着しないようにされたものである。すなわち、このマスクＭは、図２に示すように、非常口灯のデザインにおいて、上記人影と囲いとの間の範囲がくり抜かれている。なお、図示しないが、このマスクＭを用いて色素阻害膜５を形成する前に、酸化物半導体膜４１に集電極を形成しておくことが好ましい。

[0030] 次に、このマスクＭを、透明電極１に形成された酸化物半導体膜４１上に配置する。このとき、マスクＭの外周縁と酸化物半導体膜４１の外周縁とを一致させる。これにより、マスクＭで覆われないのは、マスクＭの外周縁より外側の範囲（つまり透明電極１において酸化物半導体膜４１が形成されていない範囲）と、マスクＭにおいてくり抜かれた上記所望の範囲とである。その後、図３Ａに示すように、マスクＭの上から色素阻害膜溶液をスプレーＳ（本体Ｓ１およびノズルＳ２からなる）で噴霧するスプレー法により、マスクＭで覆われていない範囲に色素阻害膜５溶液を塗布する。この塗布方法には、上記スプレー法に限定されず、静電スプレー法、スピコート法、スキージ法、スクリーン印刷法などを用いてもよい。

[0031] ここで、色素阻害膜溶液の塗布回数、塗布圧および塗布速度などを調整することにより、色素阻害膜５を、所定の部分と他の部分とで、厚さが異なるようにしてもよい。また、色素阻害膜５を、所定の部分と他の部分とで、粒径および高分子の種類が異なるようにしてもよい。これらを簡単に行う方法は、材料（溶質）の異なる色素阻害膜溶液を、複数回スプレーＳで噴霧することである。こうして、所定の部分と他の部分とで、色素阻害膜５の厚さ、粒径および高分子の種類が異なると、酸化物半導体膜４１に光増感色素が吸着することの色素阻害膜５の阻害率（以下では色素阻害率という）が異なるので、着色に濃淡をつけることができる。

[0032] 上記色素阻害膜溶液は、色素阻害膜５の材料を溶媒に溶かしたものである。この色素阻害膜５の材料としては、色素溶液の溶媒および電解質に耐性が

あるもの、つまり、色素溶液および電解質に溶出しないものが使用される。これは、色素溶液および電解質に溶出しない高分子（例えばポリビニルアルコール）、金属若しくは有機（例えばITO）の材料、樹脂、またはガラスコーティング剤などである。このガラスコーティング剤には、クォーツ系、シラン系、ケイ素系または樹脂系のものなどが使用される。また、色素阻害膜5の材料が金属の場合は、前駆体として金属有機化合物または金属無機化合物などが使用される。金属有機化合物には、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートなどが挙げられる。金属無機化合物には、硝酸塩、オキシ塩化合物、塩化物などが挙げられる。このような前駆体を均質溶液調整用の溶媒に溶解させた溶液が使用されることもある。なお、色素阻害膜5は、色素増感太陽電池を構成する（色素増感太陽電池に残存する）ので、色素阻害膜5が導電性を有していれば、酸化物半導体膜41の平行方向の導電性を向上させる。この場合、色素阻害膜5である金属膜と対向電極2との短絡を防止するために、スペーサを両電極1, 2間に配置する必要がある。

[0033] そして、図3Bに示すように、酸化物半導体膜41からマスクMを除去した後、酸化物半導体膜41上および透明電極1上の色素阻害膜溶液を乾燥させる。すると、酸化物半導体膜41上および透明電極1上におけるマスクMで覆われていなかった範囲に、色素阻害膜5が形成される。なお、色素阻害膜5の材料が金属であれば、上記の塗布および乾燥ではなく、スパッタリングが用いられてもよい。

[0034] その後、透明電極1を略水平の姿勢まま色素溶液に浸漬して、酸化物半導体膜41に光増感色素を接触させる。この色素溶液は、光増感色素をアルコールやアセトニトリルなどの溶媒に溶かしたものである。色素溶液の温度は常温〜80℃とし、浸漬する時間は10〜120分程度とする。すると、図3Cに示すように、酸化物半導体膜41において、色素阻害膜5が形成されなかった範囲に、色素が吸着される。また、色素阻害膜5が形成された範囲にも、その膜厚によっては、極僅かに色素が吸着される。ここで、色素溶液

に浸漬する透明電極 1 の姿勢は、略水平に限られず、略垂直または傾斜させてもよい。勿論、酸化物半導体膜 4 1 に光増感色素を接触させて吸着させるのであれば、透明電極 1 に色素溶液を浸漬する方法に限定されず、酸化物半導体膜 4 1 に色素溶液を滴下する方法であってもよい。こうして、所望の範囲が着色されず、それ以外が着色された光触媒膜 4 が形成される。

[0035] 次に、この光触媒膜 4 が形成された透明電極 1 を使用して製造される色素増感太陽電池の製造方法について説明する。

[0036] 電解質として電解液を使用する場合は、予め、光触媒膜 4 が形成された透明電極 1 または対向電極 2 に、電解液を注入するための孔を形成しておく。そして、両電極 1, 2 間に光触媒膜 4 が配置されるようにして、透明電極 1 と対向電極 2 とを対向させて位置合わせする。次に、両電極 1, 2 間の周囲を熱融着フィルムまたは封止剤で封止し、上記孔から両電極 1, 2 間に電解液を注入することにより、電解質層 3 を配置する。

[0037] 一方で、電解質として粘性の高い電解質を使用する場合は、両電極 1, 2 間に光触媒膜 4 が配置されるようにして、透明電極 1 と対向電極 2 とを対向させて位置合わせするとともに、両電極 1, 2 間（正確には光触媒膜 4 と対向電極 2 との間）に固体電解質を配置する。次に、両電極 1, 2 の周囲を封止剤で封止して加熱接着する。この加熱接着には、金型により両電極 1, 2 を加圧するとともに封止剤を加熱して硬化させる方法、封止剤にエネルギービームを照射して封止剤を硬化させる方法、塗布した紫外線硬化樹脂を紫外線照射により硬化させる方法などがある。なお、エネルギービームには、プラズマ、波長が 600 nm 以上の可視光、赤外線、マイクロ波などがある。ところで、色素増感太陽電池が 100 mm 角程度以上のように大面積である場合には、両電極 1, 2 の短絡を防止するために、電解液にスペーサを配置することもある。

[0038] このように、上記光触媒膜 4 の形成方法によると、酸化物半導体膜 4 1 の所望の範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜 5 を形成したことにより、この色素阻害膜 5 を使用した範囲に色素溶液が浸入せず、酸化物半導

体膜 4 1 上に浸入した色素溶液を除去するためのクリーニングが不要になるので、光触媒膜 4 の形成時間を短縮することができる。

[0039] また、透明電極 1 における酸化物半導体膜 4 1 が配置されていない範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜 5 を形成したことにより、この色素阻害膜 5 を使用した範囲にも色素溶液が浸入せず、透明電極 1 上に浸入した色素溶液を除去するためのクリーニングも不要になるので、光触媒膜 4 の形成時間を一層短縮することができる。

[0040] さらに、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜 5 が色素溶液に溶出しないで、色素阻害膜 5 の形状が維持されて、酸化物半導体膜 4 1 をきれいに塗り分けることができる。また、色素阻害膜 5 が電解質に溶出しないので、製造される色素増感太陽電池の電池性能の低下を防ぐことができる。

[0041] また、色素阻害膜 5 が金属膜の場合、酸化物半導体膜 4 1 の平行方向の導電性が向上するので、製造される色素増感太陽電池の電池性能を向上させることができる。

## 実施例

[0042] 以下、上記実施の形態をより具体的に示した実施例に係る色素増感太陽電池における光触媒膜 4 の形成方法について説明する。

[0043] 透明電極 1 に形成する酸化物半導体膜 4 1 を、酸化チタン膜とした。この酸化チタン膜を形成するのに、粒径 20 nm の酸化チタン微粒子（光触媒微粒子）と、 $\gamma$ -ブタノールと、水とを混合および攪拌することにより酸化チタンペーストを生成し、この酸化チタンペーストを透明電極 1 に塗布および焼成した。なお、この酸化チタン膜の厚さは 4 ~ 10  $\mu$ m とした。そして、図示しないが、酸化チタン膜に厚さが 10  $\mu$ m 程度の集電極を形成した。

[0044] 次に、図 2 に示すマスク M を、透明電極 1 に形成された酸化チタン膜上に配置した。このとき、マスク M の外周縁と酸化チタン膜の外周縁とを一致させた。その後、図 3 A に示すように、マスク M の上からスプレー法により、マスク M で覆われていない範囲に色素阻害膜溶液を塗布した。この色素阻害膜溶液として、ポリビニルアルコールを水に溶かしたものを使用した。

- [0045] そして、図3Bに示すように、酸化チタン膜からマスクMを除去した後、酸化チタン膜上および透明電極1上の色素阻害膜溶液を150℃程度で乾燥させた。すると、酸化チタン膜上および透明電極1上におけるマスクMで覆われていなかった範囲に、色素阻害膜5が形成された。なお、この色素阻害膜5の厚さは10 $\mu$ m（数 $\mu$ m～数十 $\mu$ mであればよい）とした。
- [0046] その後、透明電極1を略水平の姿勢のまま色素溶液に浸漬して、酸化チタン膜に光増感色素を接触させた。この色素溶液は、スクアリリウム系色素SQ2と、有機色素とをエタノール（アルコールの一例である）に溶かし、色素濃度を0.1mmol/L（0.04～0.5mmol/Lであればよい）としたものである。なお、この色素溶液において、上記スクアリリウム系色素SQ2と有機色素との重量混合比を1：9にしたが、これに限定されるものではない。色素溶液の温度は常温～80℃の任意とし、浸漬する時間は10～120分の任意とした。こうして、所望の範囲が着色されず、それ以外が着色された光触媒膜4が形成された。
- [0047] 次に、この光触媒膜4が形成された透明電極1を使用して、100mm角の色素増感太陽電池を製造した。この色素増感太陽電池にAM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>の標準光源を照射して電力変換効率を計測した。その結果、電流密度が3.43mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧が0.70V、フィルファクタが0.51、変換効率が1.22%であった。
- [0048] このように、本実施例に係る光触媒膜4の形成方法によると、上記実施の形態に係る光触媒膜4の形成方法と同様の効果が得られた。
- [0049] また、本実施例に係る色素増感太陽電池は、素子にもかかわらず、電池性能の低下を防止することができた。
- [0050] ところで、上記実施の形態および実施例では、色素増感太陽電池の素子について説明したが、色素増感太陽電池のモジュールであってもよい。具体的には、各素子が並列または直列に接続されて、モジュールが製造される。並列に接続される場合は、隣り合う素子において、透明導電膜12、電解質層3、光触媒膜4および透明導電膜22がシール材によって仕切られるとともに

に、透明導電膜 1 2 と透明導電膜 2 2 が導体によって接続される。また、直列に接続される場合は、隣り合う素子において、電解質層 3 および光触媒膜 4 のみがシール材によって仕切られるとともに、透明基板 1 1、透明導電膜 1 2、透明導電膜 2 2 および透明基板 2 1 を共通する。

[0051] また、上記実施の形態および実施例では、マスク M の材質などについて詳しく説明しなかったが、例えば、部分的にメッシュ状にされたマスク M を用いてもよい。具体的には、マスク M における所定の部分のみをメッシュ状にして、その部分で色素阻害膜溶液を僅かに通過させるようにしてもよい。これにより、上記所定の部分に極僅かな厚さの色素阻害膜 5 が形成される。この僅かな厚さの色素阻害膜 5 は、色素阻害率が低く、酸化物半導体膜 4 1 に僅かな光増感色素を吸着させる。このため、上記僅かな厚さの色素阻害膜 5 が形成された部分では、酸化物半導体膜 4 1 が淡く着色される。したがって、上記マスク M を使用することにより、所定の部分と他の部分とで、形成される色素阻害膜 5 の色素阻害率が異なるので、着色に濃淡をつけることができる。

[0052] さらに、上記実施の形態および実施例では、非常口灯にデザインしたマスク M を用いたが、このデザインは一例に過ぎず、勿論、他のデザインであってもよい。

## 請求の範囲

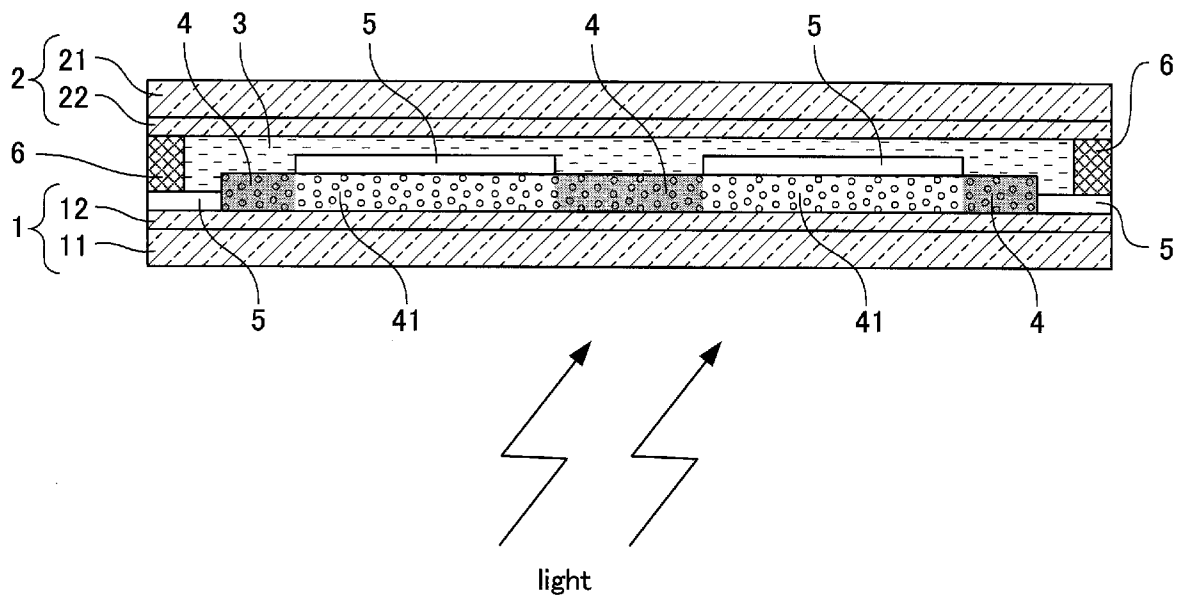
- [請求項1] 透明電極と、対向電極と、これら両電極間に配置される電解質と、両電極間で且つ透明電極側に配置されるとともに酸化物半導体膜に色素を吸着させてなる光触媒膜とを具備する色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法であって、
- 上記透明電極側に配置された酸化物半導体膜における所望の範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜を形成し、
- その後、上記酸化物半導体膜に色素溶液を接触させることで、上記色素阻害膜が形成された範囲に色素が吸着することを阻害するとともに、上記酸化物半導体膜における上記色素阻害膜が形成された範囲以外に色素を吸着させることを特徴とする色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。
- [請求項2] 酸化物半導体膜に色素溶液を接触させる前に、
- 透明電極における酸化物半導体膜が配置されていない範囲に、色素増感太陽電池を構成する色素阻害膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。
- [請求項3] 色素阻害膜が、色素溶液および電解質に溶出ししないものであることを特徴とする請求項1または2に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。
- [請求項4] 色素阻害膜を形成する方法として、
- 所望の範囲がくり抜かれたマスクを酸化物半導体膜に配置し、
- その後、色素阻害膜の前駆体または溶液を、スプレー法、スピコート法、スキージ法、またはスクリーン印刷法により上記酸化物半導体膜に塗布し、
- 塗布された上記前駆体または溶液を乾燥させることを特徴とする請求項1または2に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。
- [請求項5] マスクが、所定の部分と他の部分とで、色素阻害膜の前駆体または

溶液を通過させる通過率が異なるものであることを特徴とする請求項 4 に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。

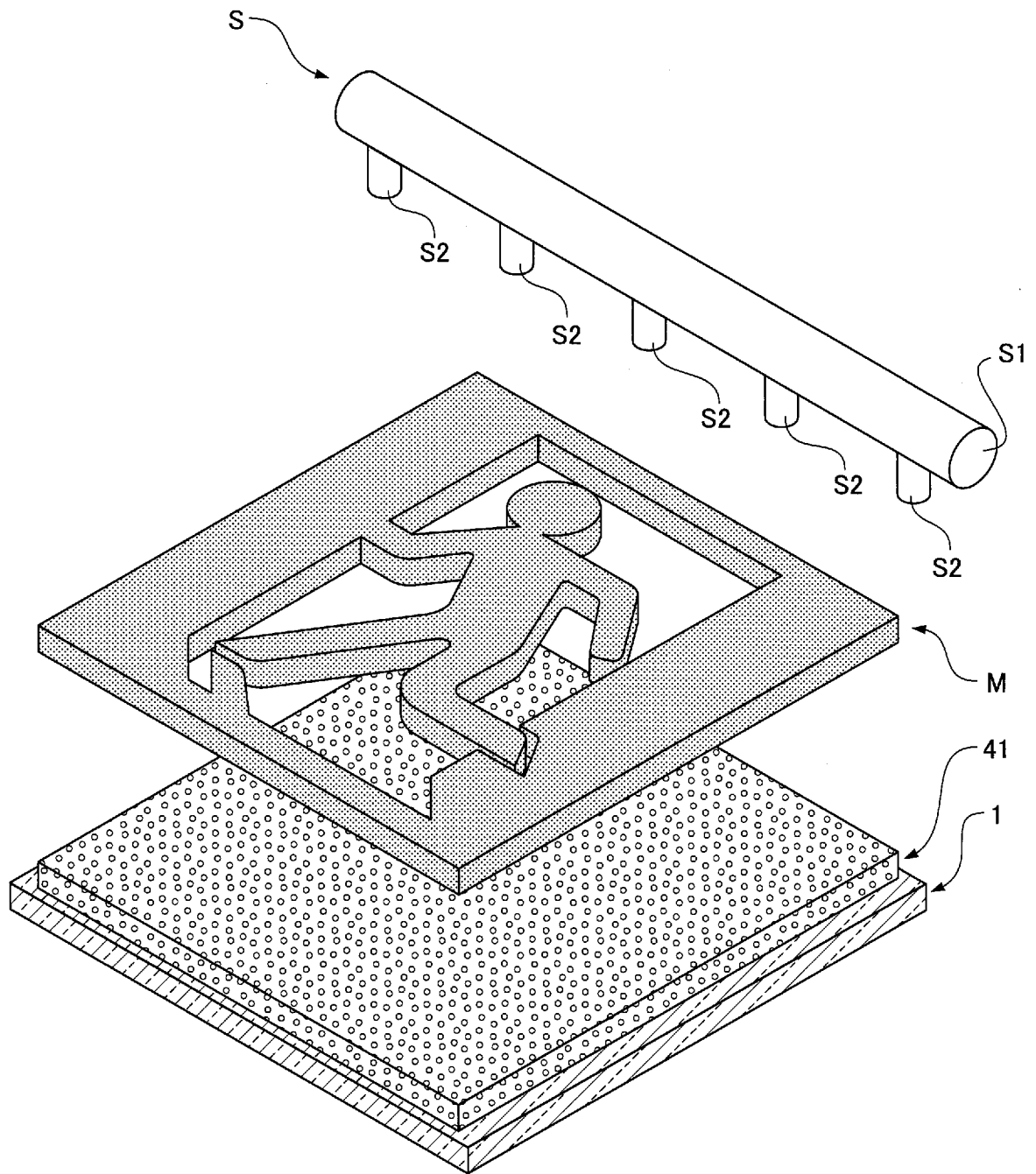
[請求項6]        形成された色素阻害膜が、所定の部分と他の部分とで、色素が吸着することを阻害する阻害率が異なるものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。

[請求項7]        色素阻害膜が、金属膜であり、  
色素阻害膜を形成する方法として、スパッタリングが用いられたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池における光触媒膜の形成方法。

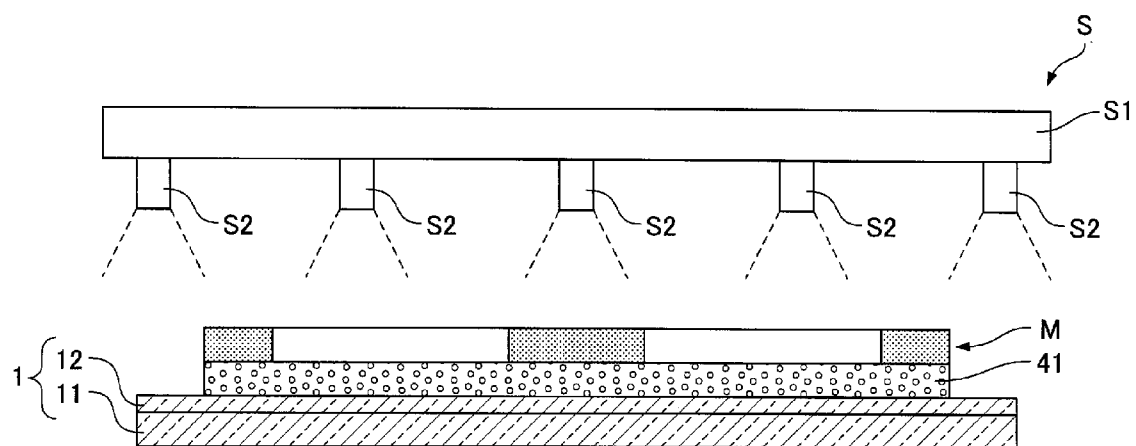
[図1]



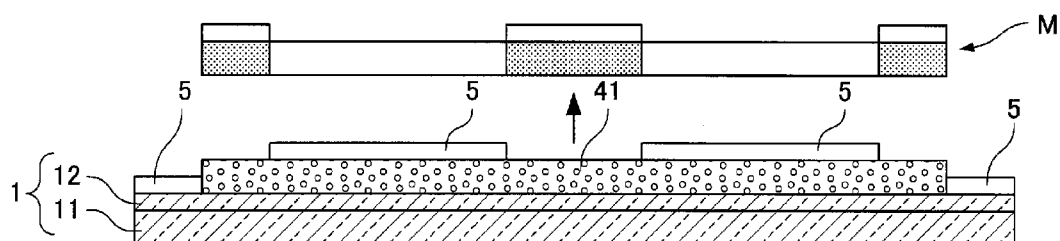
[図2]



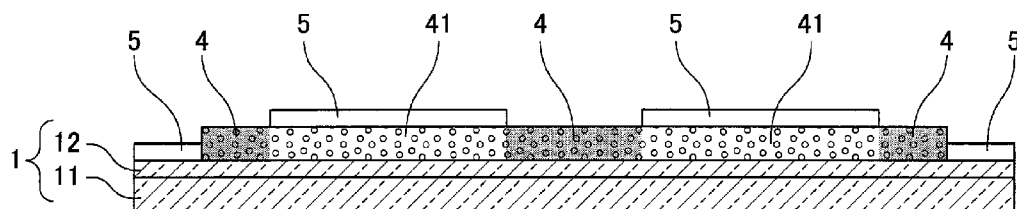
[図3A]



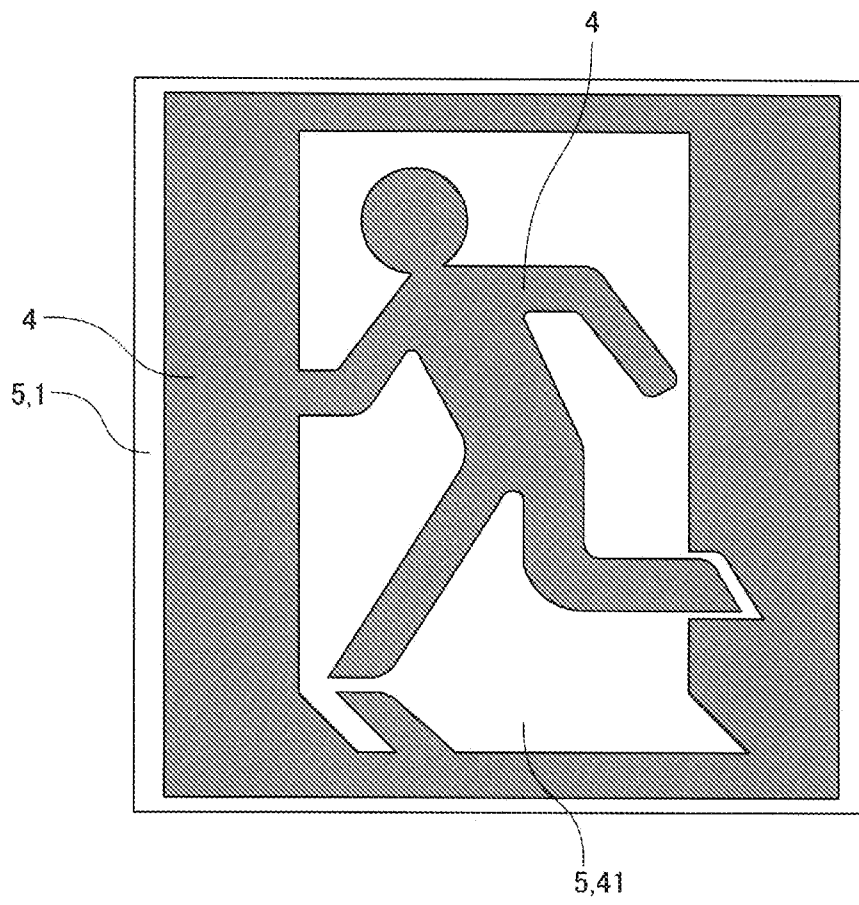
[図3B]



[図3C]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072797

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2004-39471 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.),<br>05 February 2004 (05.02.2004),<br>paragraphs [0027] to [0032], [0038] to [0041];<br>fig. 1 to 4<br>(Family: none) | 1-3, 7                |
| A         | JP 2012-94321 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.),<br>17 May 2012 (17.05.2012),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                          | 1-7                   |
| A         | JP 2000-268891 A (Toshiba Corp.),<br>29 September 2000 (29.09.2000),<br>paragraphs [0017] to [0018]<br>& US 6310282 B1                                                  | 1-7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 September, 2013 (17.09.13)

Date of mailing of the international search report  
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2002-164563 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>07 June 2002 (07.06.2002),<br>paragraphs [0002], [0060] to [0063]<br>& JP 2009-245950 A | 1-7                   |
| A         | JP 2002-64214 A (Honda Motor Co., Ltd.),<br>28 February 2002 (28.02.2002),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                | 1-7                   |
| P, A      | JP 2013-157223 A (Hitachi Zosen Corp.),<br>15 August 2013 (15.08.2013),<br>entire text; all drawings<br>& WO 2013/114995 A1              | 1-7                   |
| P, A      | JP 2012-199096 A (Sony Corp.),<br>18 October 2012 (18.10.2012),<br>paragraphs [0011], [0095] to [0111]; fig. 4 to<br>6<br>(Family: none) | 1-7                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））  
Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                      | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2004-39471 A (住友大阪セメント株式会社) 2004.02.05, 段落【0027】～【0032】、【0038】～【0041】、図1～4（ファミリーなし） | 1-3, 7         |
| A               | JP 2012-94321 A (新日鐵化学株式会社) 2012.05.17, 全文、全図（ファミリーなし）                                 | 1-7            |
| A               | JP 2000-268891 A (株式会社東芝) 2000.09.29, 段落【0017】～【0018】 & US 6310282 B1                  | 1-7            |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

|                                                              |                                                                    |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| * 引用文献のカテゴリー                                                 | の日の後に公表された文献                                                       |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                        | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                    |

国際調査を完了した日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 X

3 2 3 9

▲辻▼ 弘輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                         |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                       | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2002-164563 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 07, 段落【0002】、【0060】～【0063】 & JP 2009-245950 A | 1-7            |
| A                     | JP 2002-64214 A (本田技研工業株式会社) 2002. 02. 28, 全文、全図 (ファミリーなし)                              | 1-7            |
| PA                    | JP 2013-157223 A (日立造船株式会社) 2013. 08. 15, 全文、全図 & WO 2013/114995 A1                     | 1-7            |
| PA                    | JP 2012-199096 A (ソニー株式会社) 2012. 10. 18, 段落【0011】、【0095】～【0111】、図4～6 (ファミリーなし)          | 1-7            |