

(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
2013年8月8日(08.08.2013)



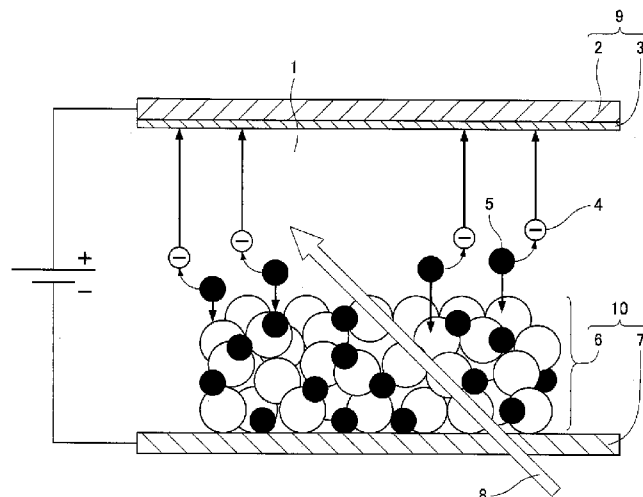
(10) 国際公開番号

WO 2013/115287 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/JP2013/052123
- (22) 国際出願日: 2013年1月31日(31.01.2013)
- (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 2012-021419 2012年2月3日(03.02.2012) 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89号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 河瀬 弘和(KAWASE, Hirokazu). 杉生剛(SUGIYO, Takeshi). 奥村 拓郎(OKUMURA, Takurou).
- (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, JP, KE, KG, KM, 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, 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), ユーラシア (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, 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 AGING DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池のエージング方法



(57) Abstract: A method for aging dye-sensitized solar cells is characterized by having steps (I, II) to be performed in order. (I) A step for preparing a dye-sensitized solar cell having: a negative electrode comprising a metal-oxide film formed on a conductive substrate, and having a photosensitive dye adhered to the metal-oxide film; a positive electrode positioned so as to correspond to the negative electrode; and an electrolyte interposed therebetween the negative electrode and the positive electrode. (II) A step for subjecting the dye-sensitized solar cell obtained in step (I) to connection of an electrical load between the negative electrode and the positive electrode while irradiating with light, or application of a voltage between the negative electrode and the positive electrode while irradiating with light.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/115287 A1



色素増感太陽電池のエージング方法であって、以下の工程（I）および（I I）をこの順に有することを特徴とする。（I）導電性基板上に金属酸化物膜が形成され、かつこの金属酸化物膜に光増感色素が吸着されている負極と、この負極に対応して配置された正極とを有するとともに、これらの負極と正極との間に電解質が介在されている色素増感太陽電池を作製する工程。（I I）工程（I）で得られた色素増感太陽電池に対して、光の照射を行いながら負極および正極の間に電気的な負荷を接続するか、あるいは光の照射を行いながら負極および正極の間に電圧を印加する工程。

明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池のエージング方法

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池のエージング方法に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子としての色素増感太陽電池の一般的な製造方法は、例えば、以下のようなものである。まず、ガラス板などの透明基板上に透明な導電性電膜を形成し、この電膜上に酸化チタンなどの金属酸化物からなる膜を形成する。そして、この金属酸化物膜の表面にルテニウム錯体などの光増感色素を含有する溶液を接触させて色素を吸着させることで発電層を形成することにより、負極を作製する。別途、導電性基板上に白金層などの触媒層を形成して正極を作製する。

[0003] 次に、上記のような正極および負極を対向させて配置し、これらの周囲を封止材によって封止させて空間を形成する。その後、この空間に、予め設けておいた孔や隙間からヨウ素液などの電解液を注入することで、色素増感太陽電池を製造することができる。一方、電解質として高粘性電解液（つまり、粘性の高い、ゲル状の電解液）を用いる場合には、正極と負極との間に金属酸化物膜および高粘性電解液を介在させ、これらの周縁部を加熱などにより接着することで、色素増感太陽電池を製造することができる。

[0004] 一般的に、色素増感太陽電池においては、いったんは金属酸化物膜に吸着された光増感色素の一部が、金属酸化物膜から脱落することにより電解質中に分散してしまうため、金属酸化物膜に対して吸着していない状態で浮遊している光増感色素が存在している。これに起因して、得られる色素増感太陽電池の特性（例えば、得られる電池の変換効率や寿命など）が低下してしまう場合がある。そこで、電池特性を向上させることを目的として、金属酸化物膜に対して強固に色素を吸着させ、かつ金属酸化物膜および色素をなじませるために、得られた色素増感太陽電池を冷暗所にて所定時間保管すること

、すなわちエージングが行われている。

[0005] 通常、エージングを行うには、数ヶ月程度という長い期間が必要とされる。そのため、得られた電池を保管するための費用や場所が必要となるという問題や、エージングの最中に電池内部の電解液が蒸気となって抜けてしまうことにより、かえって電池特性が低下するという問題がある。

[0006] このような問題を解決するため、得られた太陽電池を加温しながらエージングを行うことにより、エージング時間（エージングのための色素増感太陽電池の保管期間）を短縮しようとするのが知られている（例えば、JP 2001-093588A）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、JP 2001-093588Aに記載されたように、その周囲が封止された状態の色素増感太陽電池を加温した場合であっても、やはり電池内部の電解液が蒸気となって抜けてしまい、電池性能が低下してしまう。つまり、JP 2001-093588Aに記載された手法を用いると、エージング時間を短縮することはできるが、依然として、エージング後の電池特性の低下を抑制することができないという問題がある。

[0008] 本発明は、上記のような公知技術の問題に鑑み、電池特性の低下を抑制しつつ、エージング時間を大幅に短縮しうる色素増感太陽電池のエージング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] すなわち本発明は、以下を要旨とする。

（１）以下の工程（Ｉ）および（ＩＩ）をこの順に有することを特徴とする色素増感太陽電池のエージング方法。

（Ｉ）導電性基板上に金属酸化物膜が形成され、かつこの金属酸化物膜に光増感色素が吸着されている負極と、この負極に対応して配置された正極とを有するとともに、これらの負極と正極との間に電解質が介在されている色素増感太陽電池を作製する工程。

(11) 工程(1)で得られた色素増感太陽電池に対して、光の照射を行いながら負極および正極の間に電氣的な負荷を接続するか、あるいは光の照射を行いながら負極および正極の間に電圧を印加する工程。

(2) 工程(11)において、負極および正極の間に印加させる電圧を0.1～10Vとすることを特徴とする(1)の色素増感太陽電池のエージング方法。

(3) 工程(11)において、照射する光の放射照度を0.1～200mW/cm²とすることを特徴とする(1)または(2)の色素増感太陽電池のエージング方法。

(4) 工程(1)において、光増感色素としてルテニウム錯体、クマリン、メロシアニンおよびインドリンから選択される1種以上を用いることを特徴とする(1)～(3)のいずれかの色素増感太陽電池のエージング方法。

発明の効果

[0010] 本発明の色素増感太陽電池のエージング方法によれば、エージング時間を大幅に短縮することができるため、電池内部の電解液が蒸気となって抜けてしまうことなく金属酸化物膜に対して強固に色素を吸着させることができ、その結果、電池特性の低下を抑制することができる。そのため、安定した出力を有する色素増感太陽電池を生産性よく得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の色素増感太陽電池のエージング方法において、電解質中に浮遊している状態の光増感色素を金属酸化物膜へ吸着させる過程を示す概略図である。

[図2]本発明の実施例において、本発明のエージング方法にてエージングした後の色素増感太陽電池の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0013] 本発明の色素増感太陽電池のエージング方法は、以下の工程(1)および(11)をこの順に有することを特徴とする。

(I) 導電性基板上に金属酸化物膜が形成され、かつこの金属酸化物膜に光増感色素が吸着されている負極と、この負極に対応して配置された正極とを有するとともに、これらの負極と正極との間に電解質が介在されている色素増感太陽電池を作製する工程。

(II) 工程(I)で得られた色素増感太陽電池に対して、光の照射を行いながら負極および正極の間に電氣的な負荷を接続するか、あるいは光の照射を行いながら負極および正極の間に電圧を印加する工程。

[0014] 工程(I)について以下に述べる。

[0015] まず、負極について述べる。負極は、導電性基板上に金属酸化物膜が形成され、かつこの金属酸化物膜に光増感色素が吸着された構成を有する。

[0016] 導電性基板としては、透明基板に透明な導電性膜が形成されたものや、金属などの導電性材料からなる基板が用いられる。ただし、特に限定はされない。

[0017] 導電性基板を構成する透明基板としては、合成樹脂板；ガラス板；熱可塑性樹脂製のフィルムなどが挙げられる。このフィルムを形成するための熱可塑性樹脂としては、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、ポリオレフィンなどが挙げられる。なかでも、軽量性や安全性（つまり、破損しにくい）の観点から、熱可塑性樹脂製のフィルムが好ましい。ただし、特に限定はされない。

[0018] 透明基板上に形成される導電性膜としては、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(SnO_2)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、酸化亜鉛(ZnO)などの導電性を有する金属酸化物を含有した薄膜などが挙げられる。なかでも、材料としての強度が高いため、エージングの際の印加電圧を大きくすることができ、その結果、エージング後の色素増感太陽電池において、後述する光増感色素と金属酸化物膜との吸着をより強固にできる観点から、FTOを用いることが好ましい。なお、導電性膜の形成方法は、公知の手法を適宜に選択することができる。ただ

し、特に限定はされない。

[0019] 金属酸化物膜を形成する方法としては、例えば、以下のような方法が挙げられる。すなわち、まず、金属酸化物の微粒子、有機溶媒、水などを攪拌して混合することで混合液を調製する。次いで、この混合液を導電性基板に塗布した後に適宜の方法や条件で焼成することにより、金属酸化物膜を形成する方法が挙げられる。

[0020] 金属酸化物の微粒子としては、例えば、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) などの微粒子が挙げられる。ただし、特に限定はされない。また、この微粒子のサイズ（粒径）は、通常 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 程度であることが好ましい。ただし、微粒子のサイズについても、特に限定はされない。

[0021] 上記の有機溶媒としては、アルコール、アセトン、ヘキサンなどが挙げられる。

[0022] 負極は、このような金属酸化物膜の表面に対して光増感色素を吸着させた構成を有する。光増感色素を金属酸化物膜の表面に対して吸着させる方法としては、例えば、この色素が含有される溶液（色素溶液）中に、金属酸化物膜が形成された基板を所定時間浸漬する方法などが挙げられる。

[0023] 色素溶液とは、光増感色素を有機溶媒に溶解させたものである。この色素を溶解させるための有機溶媒としては、エタノールなどのアルコール、アセトニトリルなどが挙げられる。また、金属酸化物膜を形成するための金属酸化物として酸化チタンを用いた場合には、酸化チタンの結合を強化することを目的として、光触媒前駆体溶液としての、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を、色素溶液に混合してもよい。

[0024] 光増感色素としては、例えば、ピリジン構造または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；ピリジン構造やターピリジン構造などを含む配位子を有する鉄錯体；ポリフィリン系またはフタロシアニン系の金属錯体；エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリン、インドリンな

どの有機色素などが挙げられる。ただし、特に限定はされない。なかでも、汎用性の観点からはルテニウム錯体を用いることが好ましく、有機溶媒への溶解性の観点からは有機色素を用いることが好ましい。

[0025] 色素溶液中の光増感色素の含有量は、特に限定されないが、0.2～1.0 mMであることが好ましく、0.3～0.6 mMであることがより好ましい。光増感色素の含有量が0.2 mM未満であると、金属酸化物膜に対して十分な量の色素が吸着されず、電池特性に劣る場合があるため、好ましくない。一方、1.0 mMを超えると、色素溶液中に色素が溶け残ったり、金属酸化物膜上に吸着ムラが起こったりする場合がある。また、金属酸化物膜上に担持された色素量が多くなるが、色素同士の結合も起こるため、色素から金属酸化物膜への電子の流れが阻害されてしまい、その結果、色素が金属酸化物膜に強固に吸着しないという問題が起こる場合がある。

[0026] 正極について以下に述べる。

[0027] 正極としては、透明基板上に透明な導電性膜が形成されたものや、アルミニウム、銅、スズなどの金属のシートなどが挙げられる。このほか、金属（例えば、アルミニウム、銅、スズなど）やカーボン製のメッシュ状電極に、ゲル状の高粘性電解液を保持させて正極としてもよい。また、透明基板の片面上に、この基板を覆うように導電性接着剤層を形成し、この接着剤層を介して、別途形成されたブラシ状のカーボンナノチューブ群を基板に転写することで、正極を構成してもよい。

[0028] 正極においては、白金層などの触媒層が形成されていてもよい。白金層を形成するための手法は、スパッタリングや、正極である電極を白金ナノコロイド溶液などへ浸漬するなどの手法である。ただし、特に限定はされない。

[0029] 正極および負極を構成する基板には、太陽電池の形態とされた場合に各セルを絶縁状態とすることを目的として、上述のような導電性接着剤層や金属酸化物膜を形成する前に、レーザなどを用いてITOがパターンニングされていてもよい。正極および負極を構成する基板には、スクリーン印刷機などを用いて銀ペーストなどを塗布することで、厚みが数 μm 程度である集電体を

形成しておくことが好ましい。

[0030] 工程（I）においては、上述のような負極とこの負極に対応して配置された正極とを有し、これらの負極と正極との間に電解質が介在されている色素増感太陽電池を作製する。色素増感太陽電池を作製する手法としては、例えば、上記のような負極と正極とを対向して配置し、さらにこれらの負極と正極との間に電解質を適宜な手段により介在させる手法などが挙げられる。ただし、色素増感太陽電池を作製する手法は、特に限定はされない。

[0031] 負極と正極との間に介在される電解質としては、電解液、あるいは高粘性電解液（粘性の高いゲル状の電解液）などが挙げられる。

[0032] 電解液としては、例えば、ヨウ素系電解液などが挙げられる。詳細には、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てなる電解液などが挙げられる。また、ヨウ素系の電解質成分ではなく、コバルト錯体などが用いられた電解液であってもよい。

[0033] 高粘性電解液としては、例えば、ジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ化物（DMPImI）、金属ヨウ化物（ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化カルシウム）、テトラアルキルアンモニウムヨウダイドなどの4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などのヨウ化物とヨウ素を組み合わせたもの、金属臭化物（臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化セシウム、臭化カルシウム）、テトラアルキルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム化合物の臭素塩などの臭化物と臭素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。

[0034] 電解質として電解液を用いる場合には、電解液が漏洩しないように、例えば以下のような手法で、負極および正極の封止を行うことができる。すなわち、負極と正極とを両者が対向するようにより配置させ、両極の縁部どうしの間を熱融着フィルムや封止材などで密封し、空間を形成する。そして、負極および／または正極に予め孔を開けておき、この孔からこの空間へ電解液を注入する。あるいは、負極と正極とを重ね合わせ、それらの縁部どうしの間

に封止材を付与する。その後、減圧下で両電極の間に電解液を注入し、次いで、正極と負極とを貼り合せてもよい。

[0035] 電解質として高粘性電解液を用いる場合には、例えば、負極と正極とを負極の基板と正極との間に金属酸化物膜および高粘性電解液が挟まれるように重ね合わせ、それらの周縁部同士を加熱接着する方法などを用いて、負極および正極の封止を行うことができる。加熱接着は、金型が用いられた接着であってもよいし、プラズマ、マイクロ波、可視光（波長が600nm以上であるもの）、赤外線などのエネルギービームを照射することにより施されるものであってもよい。

[0036] ただし、負極および正極の封止は、これらの手法に限定されるものではない。

[0037] 色素増感太陽電池は、詳細には、例えば、矩形の負極用透明基板と矩形の正極用透明基板との間に、負極用導電性膜、金属酸化物膜、電解質層および正極用導電性膜が配置されることにより形成される。複数の色素増感太陽電池を同時に使用する場合において、正極と負極との接続は、直列とされてもよいし、並列とされてもよい。いずれにおいても、電解質層および金属酸化物膜はシール材によって隣り合うもの同士が仕切られる。

[0038] 直列接続の場合は、負極用導電性膜、正極用導電性膜、および正極と負極とを接続するための接続電極は、隣り合うもの同士の間に間隙が形成され、これら隣り合うもの同士が導体によって接続されてもよい。一方、並列接続の場合は、隣り合う負極用導電性膜および正極用導電性膜の間に間隙が存在しないような形状とされてもよい。

[0039] 工程（11）は、上述のように、工程（1）で得られた色素増感太陽電池に対して、光の照射を行いながら負極および正極の間に電気的な負荷を接続するか、あるいは光の照射を行いながら負極および正極の間に電圧を印加する工程である。

[0040] 光の照射を行いながら負極および正極の間に電圧を印加することについて、以下に述べる。

[0041] 公知の色素増感太陽電池中には、いったんは金属酸化物膜に吸着された光増感色素の一部が、時間の経過とともに金属酸化物膜から脱落してしまい、電解液中に分散し浮遊した状態で存在している。そして、この浮遊している光増感色素に起因して、得られる電池の特性が低下してしまう。そこで、本発明においては、電池特性を向上させることを目的として、このような浮遊している色素を再度金属酸化物膜へ吸着させるために、エージングを行う。つまり、エージングにより、浮遊状態の色素を金属酸化物膜へ引き寄せ、この色素と金属酸化物膜との結合を強固にし、両者をなじませることで、電池特性の向上を図っている。これに対し、上述のように、公知技術のエージングでは、単に冷暗所に保管するのみであり、数十時間という長時間を要するものである。

[0042] 一方、本発明においては、工程（１１）のような負荷の接続あるいは電圧の印加という処理をほどこすことにより、エージング時間を大幅に短縮することができるという顕著な効果を奏することができる。

[0043] 本発明の考え方および作用効果について、以下に詳しく述べる。

[0044] 本発明においては、得られた色素増感太陽電池に対して、光を照射しつつ負荷の接続や電圧の印加を行うことにより、電解質に分散してしまった色素を金属酸化物膜へ再度引き寄せ、この色素と金属酸化物膜との強固な結合を促進することができる。それにより、得られる電池の特性の低下を抑制しつつ、通常は数ヶ月という長時間が必要であるエージング時間を大幅に短縮することができる（例えば、５～３０分程度とすることができる）、ひいては生産性を向上させることができる。また、エージング時間の短縮によって、電池内部の電解液が蒸気となって抜けてしまうことを効果的に防止できる。

[0045] なお、工程（１１）において、光を照射するための光源としては、例えば、キセノンランプやメタルハライドランプなどを用いることができる。

[0046] 工程（１１）において照射される光の放射照度は、 $0.1 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ であることが好ましく、 $80 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ であることがより好ましい。 0.1 mW/cm^2 未満であると、エージング時間を十分に短縮する

ことができない場合がある。一方、 $200\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超えると、色素が劣化する場合がある。

[0047] 負極および正極間に印加される電圧は、両電極間の距離や用いられる色素の種類にもよるが、 $0.1\sim 10\text{ V}$ であることが好ましい。印加電圧が 0.1 V 未満であると、エージング時間を十分に短縮することができない場合がある。一方、印加電圧が 10 V を超えると、抵抗が高くなりすぎることに起因して、エージング後の色素増感太陽電池における負極および正極を構成する透明導電性膜などが劣化してしまう場合がある。

[0048] 電氣的負荷として抵抗を接続する場合には、電球や発光ダイオードなどの公知のものを、適宜の状態で接続すればよい。抵抗（電氣的負荷）としては、例えば、数 $\Omega\sim$ 数百 Ω 程度の範囲であるものを用いることができ、特に限定されるものではない。

[0049] 本発明の考え方および作用効果を、図1を用いて詳しく説明する。

[0050] 本発明において、電圧を印加する場合は、図1に示されるように、色素増感太陽電池に対して光の照射を行いながら電圧を印加することにより、短時間でエージングを行うことが可能となる。

[0051] 図1に示されるように、正極9は、導電性基板2と白金などからなる触媒層3とを含む。負極10は、導電性基板7と、金属酸化物の微粒子によって形成された金属酸化物膜6とを含む。色素増感太陽電池においては、金属酸化物膜6から脱落して電解質1中に浮遊している光増感色素5が、光の照射8により電子4を放出し、正の電荷を帯びるものとなる。そして、正極9と負極10との間に、電圧を印加することで、金属酸化物膜6に対して、正の電荷を帯びた光増感色素5が引き寄せられ、金属酸化物膜6に吸着される。これにより、得られた色素増感太陽電池において、光増感色素5と金属酸化物膜6を形成する微粒子とが強固に結合することを促進することができる。その結果、エージング時間を大幅に短縮することができる。

実施例

[0052] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0053] 本発明の実施例における電池特性の評価方法は、以下の通りである。すなわち、得られた色素増感太陽電池（サイズ：100mm×100mm）に対し、エージングのために後述の条件での光の照射および電圧の印加をほどこす前後において、AM（エアマス）1.5、電力密度100mW/cm²の条件で標準光源からの光を照射することにより、電流密度、開放電圧、フィルファクタ、変換効率を計測した。エージングのための光の照射および電圧の印加は、工程（11）に相当する。

（実施例）

以下のようにして、図2にて示されるZ型色素増感太陽電池を作製した。

[0054] 図2に示されるように、負極を構成する透明基板17としてポリエチレン・ナフタレート樹脂製のフィルムを用いた。このフィルムの表面にスズ添加酸化インジウムからなる導電性膜18を形成した。さらに、この導電性膜18上に酸化チタンペーストを塗布し、その後150℃で焼成し、次いでこれを色素溶液に浸漬させることにより、光増感色素が吸着された金属酸化物膜19（厚み：6μm程度）を形成した。以上によって、負極を構成した。正極を構成する透明基板14も、負極を構成する透明基板と同様に、ポリエチレン・ナフタレート樹脂製のフィルムを用いた。このフィルム表面にスズ添加酸化インジウムからなる導電性膜12を形成した。そして、この導電性膜12が形成された透明基板14を白金のナノコロイド溶液へ浸漬することにより、触媒層としての白金層11を形成し、正極を構成した。

[0055] 負極の金属酸化物膜19の端部に封止材13（市販のUV硬化性封止材）を付与した。さらに、減圧下で、電解液15を金属酸化物膜19に向けて供給したうえで、正極との貼り合せを行った。そして、UVを照射することにより封止材を硬化させて、負極および正極の両端を封止した。さらに、隣り合う負極と正極とを接続するための接続電極16をセットすることにより、色素増感太陽電池を得た。

[0056] 電解液15としては、以下のものを用いた。つまり、アセトニトリルに0.05Mのヨウ素、0.10Mのヨウ化リチウム、0.06mMのDMP1

、0.50Mの4-tert-ブチルピリジンを添加させたものを用いた。

[0057] 上述のような色素増感太陽電池に対して、ペクセル・テクノロジーズ社製の「ソーラーシミュレータ」を用い、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光を照射しつつ、正極および負極の間に1.0Vの電圧を印加させた。この状態を30分間維持させ（つまり、エージング時間を30分間として）、本発明の方法によりエージングされてなる色素増感太陽電池を得た。

[0058] 上記の実施例において、エージング前の色素増感太陽電池（電池作製初期）の電池特性の測定結果は、電流密度が $5.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧が0.55V、フィルファクタが0.40、変換効率が1.12%であった。さらに、上記の実施例において、エージング後の電池の電池特性の測定結果は、電流密度が $8.45\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧が0.68V、フィルファクタが0.60、変換効率が3.43%であった。

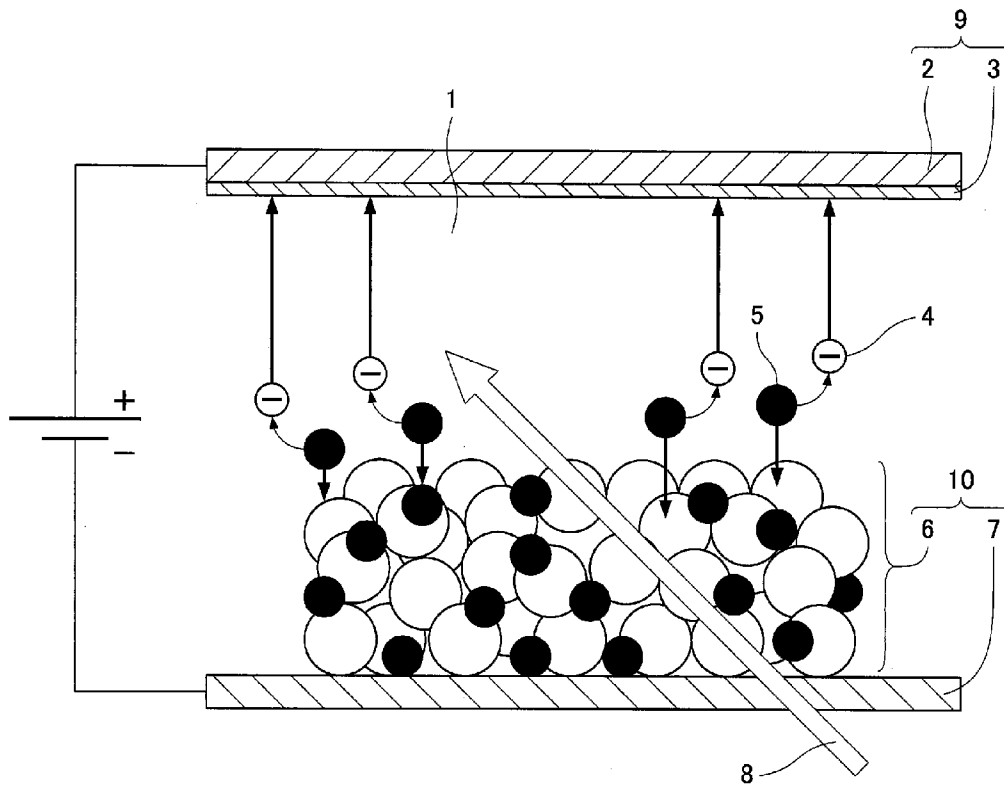
[0059] 上述の結果より、本発明のエージング方法を用いると、30分間という従来技術と比較すると非常に短いエージング時間であっても、エージング後の色素増感太陽電池においては、その特性が顕著に向上することが明らかである。

[0060] 本実施例においては、正極および負極を構成するための透明基板として、プラスチックフィルムを用いたため、金属酸化物膜の焼成温度を 150°C という比較的低い温度とした。このほかにも、ガラス基板などを用いて 500°C 程度の高温焼成を行う場合には、導電性膜としてスズ添加酸化インジウムよりも強いフッ素添加酸化スズを用いることができるため、正極および負極の間に印加する電圧を大きくすることができる。その結果、より効果的に色素の吸着を促進しうるものとなり、電池特性の低下を抑制しつつ、エージング時間を効果的に短縮することができる。

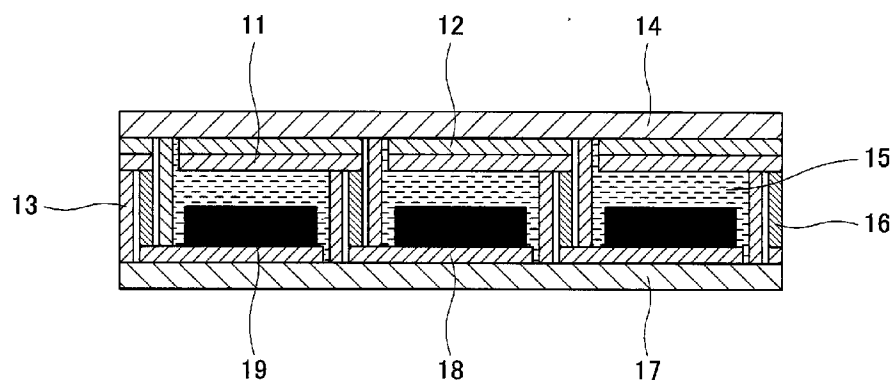
請求の範囲

- [請求項1] 以下の工程（Ⅰ）および（ⅠⅠ）をこの順に有することを特徴とする色素増感太陽電池のエージング方法。
- （Ⅰ）導電性基板上に金属酸化物膜が形成され、かつこの金属酸化物膜に光増感色素が吸着されている負極と、この負極に対応して配置された正極とを有するとともに、これらの負極と正極との間に電解質が介在されている色素増感太陽電池を作製する工程。
- （ⅠⅠ）工程（Ⅰ）で得られた色素増感太陽電池に対して、光の照射を行いながら負極および正極の間に電気的な負荷を接続するか、あるいは光の照射を行いながら負極および正極の間に電圧を印加する工程。
- [請求項2] 工程（ⅠⅠ）において、負極および正極の間に印加させる電圧を0.1～10Vと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のエージング方法。
- [請求項3] 工程（ⅠⅠ）において、照射する光の放射照度を0.1～200mW/cm²とす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のエージング方法。
- [請求項4] 工程（Ⅰ）において、光増感色素としてルテニウム錯体、クマリン、メロシアニンおよびインドリンから選択される1種以上を用い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のエージング方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052123

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 2001-93588 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 April 2001 (06.04.2001), paragraphs [0006] to [0007], [0038] to [0076], [0143] to [0146] (Family: none)	1, 3, 4
A	JP 2008-243631 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0043] to [0044] (Family: none)	1-4
A	JP 2008-258099 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-4



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
05 April, 2013 (05.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052123

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the invention of claim 1 does not have novelty in the light of the document (JP 2001-93588 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 April 2001 (06.04.2001), paragraphs [0006] to [0007], [0038] to [0076], [0143] to [0146]) which is cited in this international search report, the invention of claim 1 does not make a contribution over the prior art, and therefore cannot be considered to have a special technical feature.

Consequently, the present application does not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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 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 請求項の番号
X	JP 2001-93588 A（富士写真フイルム株式会社）2001. 04. 06, 【0006】 - 【0007】 , 【0038】 - 【0076】 , 【0143】 - 【0146】（ファミリーなし）	1, 3, 4
A	JP 2008-243631 A（松下電工株式会社）2008. 10. 09, 【0043】 - 【0044】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2008-258099 A（日揮触媒化成株式会社）2008. 10. 23, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-4

☐ 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

0 5 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

井原 純

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 3 5 4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、国際調査報告において引用する文献（JP 2001-93588 A（富士写真フイルム株式会社）2001.04.06, 【0006】－【0007】, 【0038】－【0076】, 【0143】－【0146】）により、新規性を有しないから、先行技術に対する貢献をもたらすものではなく、特別な技術的特徴を備えているとはいえない。よって、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。