

(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 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010393 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/JP2013/067182
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 24 日(24.06.2013)
- (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 2012-155107 2012 年 7 月 11 日(11.07.2012) 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: 河瀬 弘和(KAWASE, Hirokazu).
- (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, 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.

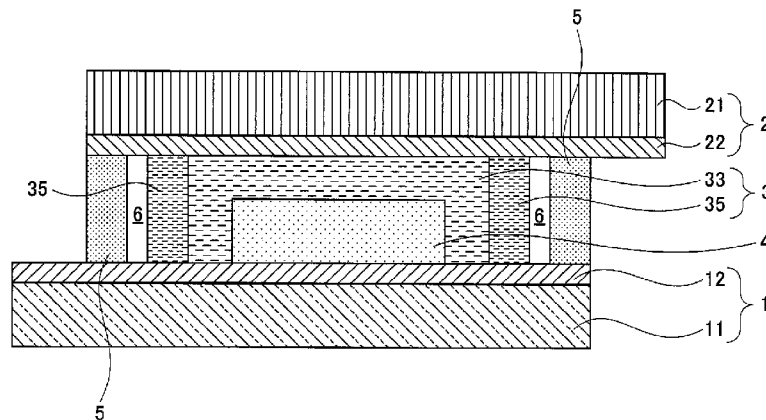
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池



(57) Abstract: A dye-sensitized solar cell provided with: a transparent electrode (1); a counter electrode (2) having a substrate; an electrolyte (3) disposed between the two electrodes (1, 2); a sealing part (5) disposed between the two electrodes (1, 2) and around the electrolyte (3); and a photocatalyst film (4) disposed between the two electrodes (1, 2), on the side toward the transparent electrode (1). The electrolyte (3) comprises: a first electrolyte (33) having fluidity; and a second electrolyte (35) disposed between the two electrodes (1, 2) and around the first electrolyte (33), the second electrolyte having a higher viscosity than the first electrolyte (33) and preventing the first electrolyte (33) from flowing. A void (6) is formed between the electrolyte (3) and the sealing part (5), and the electrolyte (3) and the sealing part (5) are not in contact with each other.

(57) 要約: 透明電極 (1) と、基板を有する対向電極 (2) と、これら両電極間 (1, 2) に配置される電解質 (3) と、両電極間 (1, 2) で電解質 (3) の周囲に配置される封止部 (5) と、両電極間 (1, 2) で且つ透明電極 (1) 側に配置される光触媒膜 (4) とを具備する色素増感太陽電池であって、上記電解質 (3) が、流動性を有する第 1 電解質 (33) と、この第 1 電解質 (33) よりも高粘度であるとともに両電極間 (1, 2) で第 1 電解質 (33) の周囲に配置されて第 1 電解質 (33) の流動を防ぐ第 2 電解質 (35) とからなり、上記電解質 (3) と封止部 (5) との間に空隙 (6) が形成されて、上記電解質 (3) と封止部 (5) とが非接触である。



WO 2014/010393 A1

明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池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 (TiO_2) などの金属酸化物を形成した後、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。

[0003] 上記電解質には、低粘度のものが使用されると電池性能が向上するので、液体状のものが使用される場合も多い。この場合、電解質の流出を防ぐために、各素子に封止部が設けられている。一方で、電解質の流出を防ぐために、封止部を設けることなく、電解質に高粘度のものが使用される場合もある。

[0004] 従来の技術として、確実に低粘度の電解質の流出を確実に防ぐために、各素子の封止部だけでなく、素子を組み合わせたモジュール単位でも別途封止部を設けた構成が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2007-220606 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、上記特許文献 1 に記載の色素増感型太陽電池モジュールは、素子シール部 8 と外部シール部 9 との二重シール構造により、電気質層 7 の流出を確実に防ぐことができるものの、電解質（電解質層 7）と封止部（素子シ

ール部 8) とが長期間接触することにより、様々な問題が発生する。具体的には、第一に、封止部が電解質に侵食されて劣化するという問題であり、第二に、封止部が電解質に溶け出して、電池性能が低下するという問題である。一方で、仮に電解質に高粘度のものが使用されると、電池性能が低下するだけでなく、エージングが長時間化する。

[0007] そこで、本発明は、封止部の劣化を防止できるとともに、封止部が電解質に溶け出すことによる電池性能および製品寿命の低下を防止でき、エージングの長時間化を防止することができる色素増感太陽電池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

[0008] 上記課題を解決するため、第 1 態様に係る本発明の色素増感太陽電池は、透明電極と、基板を有する対向電極と、これら両電極間に配置される電解質と、両電極間で電解質の周囲に配置される封止部と、両電極間で且つ透明電極側に配置される光触媒膜とを具備する色素増感太陽電池であって、

上記電解質が、流動性を有する第 1 電解質と、この第 1 電解質よりも高粘度であるとともに両電極間で第 1 電解質の周囲に配置されて第 1 電解質の流動を防ぐ第 2 電解質とからなり、

上記電解質と封止部との間に空隙が形成されて、上記電解質と封止部とが非接触であるものである。

[0009] また、第 2 態様に係る本発明の色素増感太陽電池は、第 1 態様に記載の色素増感太陽電池の第 2 電解質が、第 1 電解質に増粘剤を追加してなるものである。

[0010] さらに、第 3 態様に係る本発明の色素増感太陽電池は、第 1 態様または第 2 態様に記載の色素増感太陽電池において、第 1 電解質の粘度が、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるものである。

[0011] また、第 4 態様に係る本発明の色素増感太陽電池は、第 1 態様～第 3 態様のいずれかの色素増感太陽電池において、第 2 電解質の粘度が、 $10 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるものである。

発明の効果

[0012] 上記色素増感太陽電池によると、封止部の劣化を防止できるとともに、封止部が電解質に溶け出すことによる電池性能および製品寿命の低下を防止でき、エージングの長時間化を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [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の対向電極以外の概略構成を示す斜視図である。

[図3]本発明の実施例2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。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態に係る色素増感太陽電池について図面に基づき説明する。なお、本実施の形態に係る色素増感太陽電池は、その素子を指す。ここで、図1は色素増感太陽電池の概略構成を示す断面図であり、図2は色素増感太陽電池の概略構成（対向電極を省略する）を示す斜視図である。

[0015] この色素増感太陽電池は、図1および図2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間で上記電解質3の周囲に空隙6を介して配置される封止部5とが具備されている。

[0016] また、上記電解質3は、その外周側（周囲）に位置して上記空隙6に対面する第2電解質35と、この第2電解質35の内側に位置する第1電解質33とからなる。第1電解質33は、その粘度が $0.5 \sim 3.0$ [mPa・s]と低く、流動性を有するものである。また第2電解質35は、その粘度が $10 \sim 50$ [Pa・s]と第1電解質33の粘度よりも高く、第1電解質33の流動を防ぐ土手としての機能を有するものである。このため、上記電解質3は、流動することなくその形状を維持し、封止部5に非接触である。ここで、第1電解質33は、粘度が低いので、電池性能を低下させないとも

に、エージングを長時間化させない。しかし、上記第2電解質35は、粘度が高いので、電池性能を低下させるとともに、エージングを長時間化させる。このため、第2電解質35は、第1電解質33の流動を防ぐのに必要最小限の量とすることが好ましい。すなわち、第2電解質35の量は、この第2電解質35が第1電解質33の液圧で決壊しない範囲において、最小とすることが好ましい。したがって、電解質3における第1電解質33と第2電解質35との比率は、第2電解質35による電池性能の低下およびエージングの長時間化の影響を受けない程度とされ、これら第1電解質33および第2電解質35の粘度と、電解質3の量と、その他設計的な安全率とによって決定される。言い換えれば、電解質3は、第1電解質33が主材料であり、第2電解質35が副材料である。

[0017] 上記空隙6は、電解質3（正確には第2電解質35）と封止部5との間に形成された空間であり、電解質3と封止部5とが非接触を維持できる必要最小限であることが好ましい。なぜなら、封止部5の内側の空間は有限であり、空隙6が大きければ電解質3を小さくしなければならず、電池性能が低下するからである。

[0018] 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。なお、この透明導電膜22は、触媒性を有する材料を形成したもの（触媒膜24）である。

[0019] 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。

[0020] 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）、酸化スズ（SnO₂）、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ものの、フッ素添加酸化スズ（FTO）を含む薄膜が好ましい。なぜなら、フッ素添加酸化スズ（FTO）は、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高くすることができ、その結果、製造される色素増感太陽電池の光触媒膜4において、光増感色素と酸化物半導体層と（いずれも後述する）の吸着を強固にできるからである。

[0021] 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。

[0022] 上記電解質3の第1電解質33としては、液体状電解液またはゲル状電解液が使用される。液体状電解液の例には、ヨウ素系電解液が挙げられ、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。また、ゲル状電解液の例には、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化物などの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が挙げられる。

[0023] 上記電解質 3 の第 2 電解質 3 5 としては、上記第 1 電解質 3 3 に増粘剤を添加したものが使用される。すなわち、上記第 2 電解質 3 5 は、第 1 電解質 3 3 と同じ材料からなるといえる。このため、電解質 3 では、第 1 電解質 3 3 と第 2 電解質 3 5 との接触による予期せぬ化学反応が起こらないので、不具合が生じない。上記増粘剤の例には、ポリビニルピロリドン（PVP）などが挙げられる。このポリビニルピロリドン（PVP）を添加する量は、第 2 電解質 3 5 が第 1 電解質 3 3 の流動を防ぐのに必要最小限の量とすることが好ましく、例えば第 2 電解質 3 5 の重量比率で 1 割程度（10 [wt%]）である。なお、上記第 2 電解質 3 5 としては、上記第 1 電解質 3 3 に増粘剤を添加したもの以外にも、第 1 電解質 3 3 を劣化させずに第 1 電解質 3 3 の流動を防ぐ材料を使用してもよい。この材料の例には、コバルト錯体電解液などが挙げられる。

[0024] ところで、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層により形成されており、その製造に際しては、酸化物半導体を含むペーストを透明電極 1 の表面に塗布して乾燥させた後、光増感色素を酸化物半導体層に吸着させることにより得られる。この吸着方法の例には、光増感色素を有機溶媒に溶解させてなる色素溶液の中に、上記ペーストが乾燥した透明電極 1 を所定時間浸漬することが挙げられる。

[0025] また、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、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 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。

[0026] また、上記封止部5としては、特に限定されるものではないが、アクリル系樹脂封止剤、フッ素系樹脂封止剤、シリコン系樹脂封止剤、エポキシ系樹脂封止剤、オレフィン系樹脂封止剤、シラン変性樹脂含有封止剤、ホットメルト系封止剤、光硬化性樹脂封止剤などが使用される。

[0027] 次に、上記色素増感太陽電池の製造方法について説明する。

[0028] まず、酸化物半導体である金属酸化物の微粒子を、有機溶媒および水に混合して攪拌し、酸化物溶液を生成する。なお、この有機溶媒には、アルコール、アセトン、ヘキサンなどが使用される。次いで、この酸化物溶液を透明導電膜12に塗布または印刷する。そして、透明導電膜12に塗布または印刷された酸化物溶液を適切な条件で焼結することにより、酸化物半導体層が得られる。

[0029] 次に、上述した色素溶液の中に透明電極1を浸漬する方法などにより、酸化物半導体層に光増感色素を吸着させることで、負極である光触媒膜4が得られる。ここで、色素溶液における光増感色素の含有量は、特に限定されるものではないが、 $0.2 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ [mol/L] であることが好ましく、 $0.3 \times 10^{-3} \sim 0.6 \times 10^{-3}$ [mol/L] であることが一層好ましい。なぜなら、上記含有量が 0.2×10^{-3} [mol/L] 未満の場合、酸化物半導体層に十分な量の光増感色素を吸着させることができず、その結果、製造される色素増感太陽電池の電池特性が低下するからである。また、上記含有量が 1.0×10^{-3} [mol/L] を超える場合、色素溶液中に光増感色素が溶解し切れず残ったり、酸化物半導体層に光増感色素の吸着ムラが生じたりする問題がある。この場合、酸化物半導体層に吸着された光増感色素が過多とな

ることにより、光増感色素同士が結合するので、光増感色素から酸化物半導体層への電子の流れが阻害され、その結果、製造される色素増感太陽電池の電池特性が低下するからである。

[0030] その後、透明電極 1（負極）と対向電極 2（正極）とを対向させて配置し、両電極 1，2 の間に電解質 3 を配置する。電解質 3 を配置する具体的な方法は、第 1 電解質 3 3 が液体状電解液かゲル状電解液かによって異なる。

[0031] 第 1 電解質 3 3 が液体状電解液の場合、予め透明電極 1 および／または対向電極 2 に孔を形成しておき、透明電極 1 と対向電極 2 とを対向させて配置する。その後、第 2 電解質 3 5 を配置し、この第 2 電解質 3 5 の外周側に対面して、空隙 6 を介して封止部 5 を配置する（つまり封止する）。次に、上記孔から第 1 電解質 3 3 を注入して、第 2 電解質 3 5 の内側に第 1 電解質 3 3 を充填することで、電解質 3 を形成する。他の方法としては、透明電極 1 または対向電極 2 に第 2 電解質 3 5 を配置し、この第 2 電解質 3 5 の外周側に対面して、空隙 6 を介して封止部 5 を配置する。次に、第 2 電解質 3 5 の内側に第 1 電解質 3 3 を滴下して充填することで、電解質 3 を形成する。その後、減圧雰囲気下で、透明電極 1 と対向電極 2 とを対向させて配置し、両電極 1，2 を互いに近づける方向に押し付ける。なお、第 2 電解質 3 5 および封止部 5 の配置、ならびに電解質 3 の形成も、減圧雰囲気下で行ってもよい。減圧雰囲気下とすることで、両電極 1，2 間に空気や不純物などの混入が防止される。

[0032] 第 1 電解質 3 3 がゲル状電解液の場合、第 2 電解質 3 5 を配置した後に、光触媒膜 4 に第 1 電解質 3 3 を重ねた上で、透明電極 1 と対向電極 2 とを対向させて配置する。その後、第 2 電解質 3 5 の外周側に対面して、空隙 6 を介して封止部 5 を配置する（つまり封止する）。なお、上述した封止する方法の例には、加熱接着が挙げられる。この加熱接着は、金型が用いられた接着であってもよく、プラズマ、波長が 600 nm 以上の可視光、赤外線、マイクロ波などのエネルギービームを照射する方法によって行われるものであってもよい。ここで、金型が用いられた接着とは、金型を用いて、塗布され

た封止部 5 用の材料（封止剤）をプレスするとともに加熱して硬化させることで、封止部 5 とするものである。また、エネルギービームを照射する方法とは、塗布された封止剤にエネルギービームを照射して当該封止剤を硬化させることで、封止部 5 とするものである。

[0033] このように、上記実施の形態に係る色素増感太陽電池によると、電解質 3 と封止部 5 とが空隙 6 により非接触であるから、封止部 5 が電解質 3 に侵食されることによる封止部 5 の劣化を防止できるとともに、封止部 5 が電解質 3 に溶け出すことによる電池性能および製品寿命の低下を防止できる。

[0034] また、電解質 3 の主材料は第 2 電解質 3 5 ではなく第 1 電解質 3 3 であり、この第 1 電解質 3 3 は粘度が低いので、電池性能の低下およびエージングの長時間化を防止できる。

[0035] さらに、第 2 電解質 3 5 が第 1 電解質 3 3 と同じ材料からなることで、電解質 3 に不具合が生じることなく、電池性能および製品寿命の低下を防止できる。

実施例 1

[0036] 以下、上記実施の形態をより具体的に示した実施例 1 に係る色素増感太陽電池について説明する。

[0037] 透明電極 1 には、シート抵抗が $9.5 [\Omega/\square]$ のガラス-ITO を使用した。対向電極 2 には、ガラス-FTO にチタン層 ($500 \text{ \AA}$) が形成されるとともに、このチタン層に白金層 ($1000 \text{ \AA}$) が形成されたものを使用した。

[0038] 第 1 電解質 3 3 には、 $0.6 [\text{mol/L}]$ のジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ化物と、 $0.1 [\text{mol/L}]$ のヨウ化リチウムと、 $0.05 [\text{mol/L}]$ のヨウ素と、アセトニトリルに溶解された $0.5 [\text{mol/L}]$ のターシャリーブチルピリジンとを混合した液体状電解液を使用した。なお、この第 1 電解質 3 3 の粘度は、 $1.0 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$ であった。第 2 電解質 3 5 には、第 1 電解質 3 3 である上記液体状電解液に、増粘剤としてポリビニルピロリドンが $5 [\text{wt} \ %]$ 添加されたものを使用した。なお、この第 2 電解質 3 5 の粘度は

、50 [mPa・s] であった。

[0039] 酸化物半導体を含むペーストには、酸化チタンペーストを使用した。光増感色素には、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を使用した。また、この光増感色素をt-ブタノールに溶解させてなる色素溶液に、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混合した。

[0040] 封止部5には、光硬化性樹脂封止剤の1つある紫外線硬化性樹脂封止剤を使用した。

[0041] 次に、本実施例1に係る色素増感太陽電池の製造方法について説明する。

[0042] まず、酸化チタンペーストを30mm×120mmの透明電極1にスキージ法で塗布して、酸化物半導体層を得た。この酸化物半導体層は、10mm×100mmであり、その中心を上記透明電極1の中心と一致させた。

[0043] 次に、光増感色素の含有量が0.3 [mol/L] の色素溶液の中に上記透明電極1を90分間浸漬することにより、酸化物半導体層に光増感色素を吸着させることで、負極である光触媒膜4が得られた。

[0044] その後、透明電極1の縁端から内側2mmまでの範囲に、紫外線硬化性樹脂封止剤を全周塗布した。また、透明電極1の縁端から内側6mmに位置する枠線を中心に、第2電解質35を全周塗布した。次に、第2電解質35の内側に第1電解質33を滴下し、光触媒膜4が第1電解質33に没する程度まで充填した。

[0045] その後、減圧雰囲気下で、透明電極1と対向電極2とを対向させて配置し、厚さが25μmのスペーサを両電極1, 2間の空隙6に配置した。そして、両電極1, 2を互いに近づける方向に、1.8 [kN] 程度の力で30秒間押し付けた。なお、このスペーサとして、プラスチック粒子に金めっきを施したものを使用した。

[0046] 最後に、紫外線硬化性樹脂封止剤にUVランプで紫外線を照射して、当該紫外線硬化性樹脂封止剤を硬化させた。こうして製造された本実施例1に係る色素増感太陽電池では、その空隙6の幅、すなわち第2電解質35と封止

部 5 との間隔が 2 mm であった。

- [0047] また、本実施例 1 に係る色素増感太陽電池は、電解質 3 が第 2 電解質 3 5（高粘度の電解質）のみからなる従来の色素増感太陽電池に比べて、エージングが約 20 % の時間に短縮され、変換効率が約 125 % に向上し、製品寿命が約 2 倍になった。さらに、本実施例 1 に係る色素増感太陽電池は、電解質 3 が第 1 電解質 3 3（低粘度の電解質）のみからなる従来の色素増感太陽電池に比べて、製品寿命が約 4 倍になった。

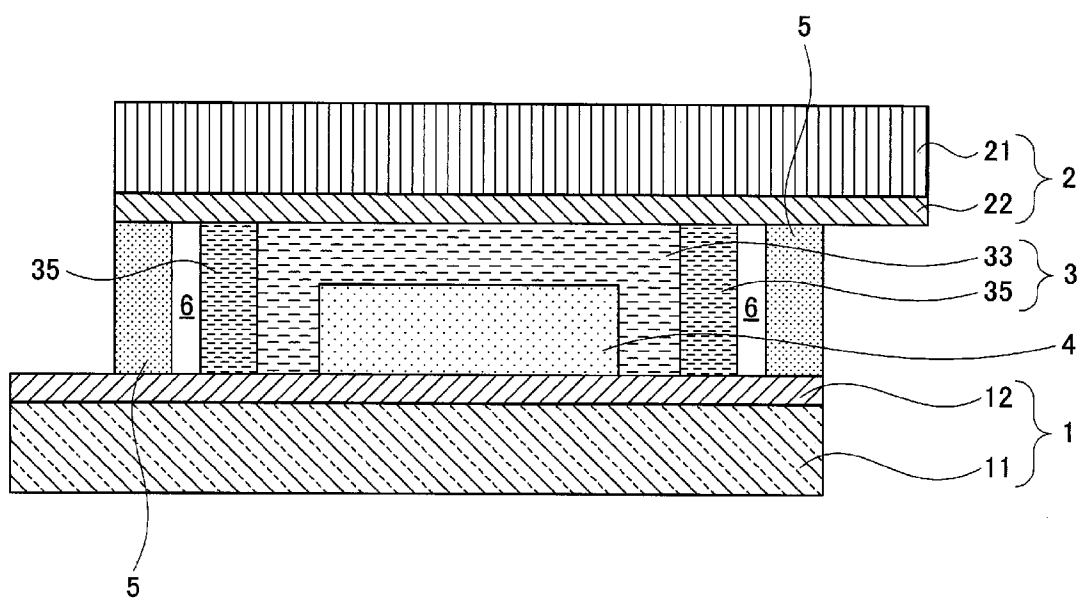
実施例 2

- [0048] 以下、実施例 2 に係る色素増感太陽電池について説明する。
- [0049] 上記実施の形態および実施例 1 では、色素増感太陽電池の素子について説明したが、本実施例 2 では、色素増感太陽電池のモジュールについて図 3 に基づき説明する。
- [0050] この色素増感太陽電池（モジュール）は、図 3 に示すように、上記実施の形態および実施例 1 で説明した色素増感太陽電池の素子を直列に接続し、各素子で透明基板 1 1, 2 1 を共通させたものである。また、上記色素増感太陽電池は、各素子の間に配置されたインターコネクタ 7 と、透明基板 1 1 の一端側および透明基板 2 1 の他端側にそれぞれ配置された集電体 8 とが具備されている。上記インターコネクタ 7 は、一方の素子における透明導電膜 1 2 と他方の素子における透明導電膜 2 2 とを接続して、隣接する素子を直列に接続するものである。なお、このインターコネクタ 7 として、銀ペーストと導電性微粒子とを混合したものを使用した。
- [0051] このように、本実施例 2 の色素増感太陽電池（モジュール）によると、インターコネクタ 7 と電解質 3 とが封止部 5 および空隙 6 により非接触であるから、インターコネクタ 7 が電解質 3 に侵食されることによるインターコネクタ 7 の劣化を防止できる。
- [0052] また、上記実施の形態および実施例 1 と同様の効果も奏する。

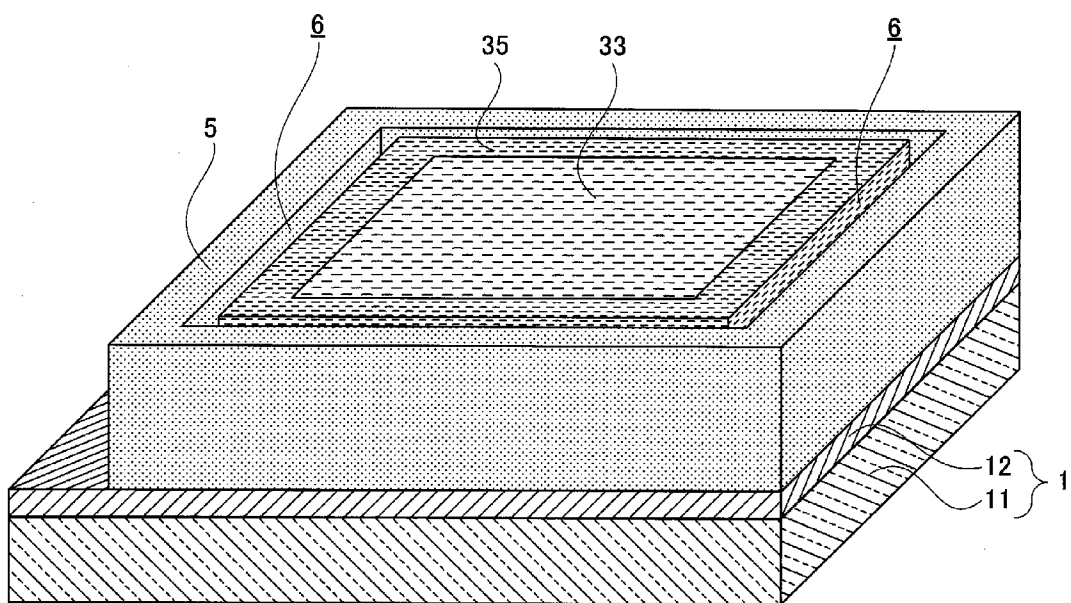
請求の範囲

- [請求項1] 透明電極と、基板を有する対向電極と、これら両電極間に配置される電解質と、両電極間で電解質の周囲に配置される封止部と、両電極間で且つ透明電極側に配置される光触媒膜とを具備する色素増感太陽電池であって、
- 上記電解質が、流動性を有する第1電解質と、この第1電解質よりも高粘度であるとともに両電極間で第1電解質の周囲に配置されて第1電解質の流動を防ぐ第2電解質とからなり、
- 上記電解質と封止部との間に空隙が形成されて、上記電解質と封止部とが非接触であることを特徴とする色素増感太陽電池。
- [請求項2] 第2電解質が、第1電解質に増粘剤を追加してな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。
- [請求項3] 第1電解質の粘度が、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 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。
- [請求項4] 第2電解質の粘度が、 $10 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 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。

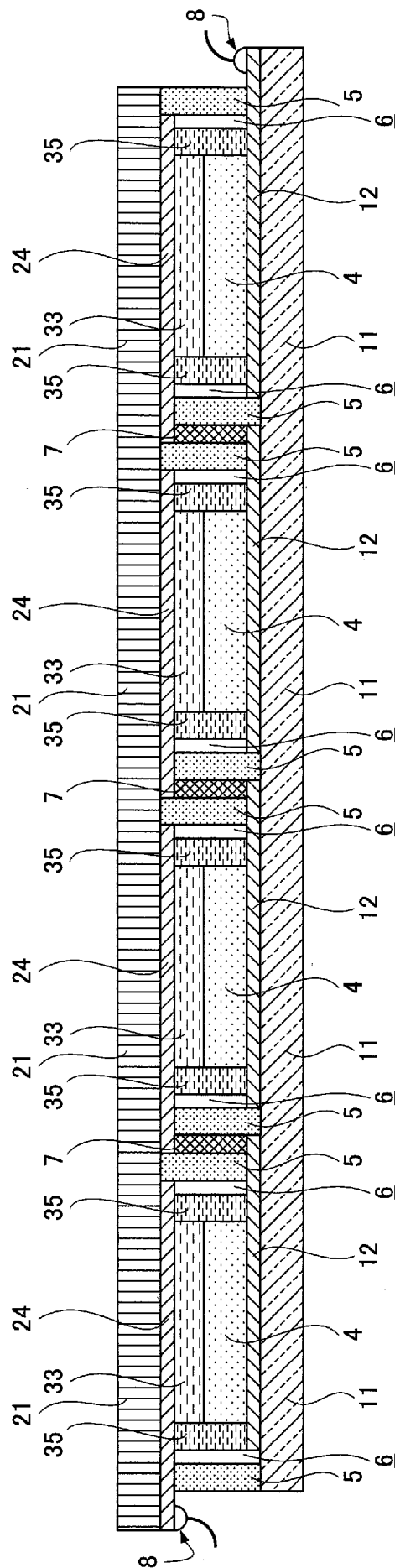
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067182

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.
Y	JP 2006-302531 A (Sharp Corp.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraph [0071]; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2006-302530 A (Sharp Corp.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraph [0065]; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2011-40361 A (Kyocera Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraph [0008]; fig. 1 (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
09 July, 2013 (09.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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
Y	JP 2006-302531 A（シャープ株式会社）2006.11.02, 【特許請求の範囲】、【0071】、【図1】（ファミリーなし）	1 - 4
Y	JP 2006-302530 A（シャープ株式会社）2006.11.02, 【特許請求の範囲】、【0065】、【図1】（ファミリーなし）	1 - 4
Y	JP 2011-40361 A（京セラ株式会社）2011.02.24, 【特許請求の範囲】、【0008】、【図1】（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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 7 . 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）

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

2 9 3 0