

(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  
2011年5月5日(05.05.2011)

PCT

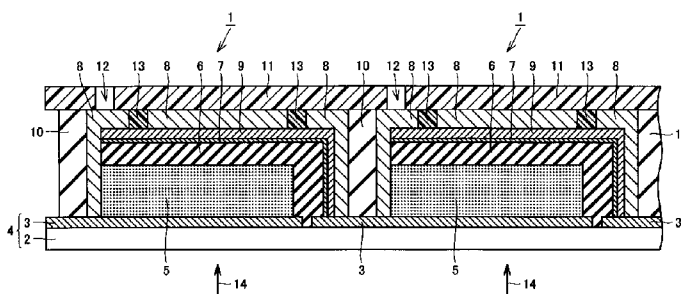
(10) 国際公開番号  
WO 2011/052731 A1

- (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/JP2010/069309
  - (22) 国際出願日: 2010年10月29日(29.10.2010)
  - (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 2009-252104 2009年11月2日(02.11.2009) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 Osaka (JP).
  - (72) 発明者: および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 室伏 教雄 (MUROFUSHI, Norio). 福井 篤 (FUKUI, Atsushi). 山中 良亮(YAMANAKA, Ryohsuke).
  - (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: WET SOLAR CELL AND WET SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 湿式太陽電池および湿式太陽電池モジュール

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a wet solar cell (1) which comprises: a substrate (2) that has a light-receiving surface; a sealing unit (11) that is arranged so as to face the substrate (2); and a first electrode (3) that is formed on the upper surface of the substrate (2), said upper surface facing the sealing unit (11). The wet solar cell (1) also comprises: an insulating frame unit (10) that is provided between the first electrode (3) and the sealing unit (11) so as to form a space surrounded by the insulating frame unit (10); and a photoelectric conversion unit (5) that is formed on the upper surface of the first electrode (3). The wet solar cell (1) further comprises a second electrode (9) that is formed so as to extend from the upper surface of another first electrode (3), which is adjacent to the first electrode (3), toward the sealing unit (11) such that a part of the upper surface faces the sealing unit (11). In the above-mentioned space, a gap that communicates with the space between the insulating frame unit (10) and the photoelectric conversion unit (5) is formed between the second electrode (9) and the sealing unit (11). Due to this configuration, the entire solar cell can be sufficiently filled with an electrolyte solution in a short time, and the solar cell (1) can have improved power generation performance.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/052731 A1



---

湿式太陽電池(1)は、受光面を有する基板(2)と、基板(2)に対向して配置される封止部(11)と、基板(2)の封止部(11)に対向する側の面の上面に形成された第1電極(3)とを備えている。また、湿式太陽電池(1)は、第1電極(3)と封止部(11)との間に配置され、内部に空間が形成されるように四方を囲む絶縁枠部(10)と、第1電極(3)の上面に形成された光電変換部(5)とを備えている。さらに、湿式太陽電池(1)は、第1電極(3)に隣接する他の第1電極(3)の上面から封止部(11)に向けて延在するように形成され、上面の一部が封止部(11)に対向する第2電極(9)を備えている。上記空間内において、絶縁枠部(10)と光電変換部(5)との間に通じる空隙が、第2電極(9)と封止部(11)との間に形成されている。この構成により、太陽電池セルの全体に十分に電解液を短時間で充填することができ、太陽電池セル(1)の発電性能を向上することができる。

## 明 細 書

**発明の名称**： 湿式太陽電池および湿式太陽電池モジュール

### 技術分野

[0001] 本発明は、湿式太陽電池および湿式太陽電池モジュールに関する。

### 背景技術

[0002] 化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光を電力に変換できる太陽電池が注目されている。現在、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池および薄膜シリコン太陽電池が、一部実用化され始めている。

[0003] 結晶系シリコン基板を用いた太陽電池には、シリコン基板の製造コストが高いという問題がある。薄膜シリコン太陽電池には、多種の半導体製造用ガスまたは複雑な装置を用いる必要があるため、製造コストが高くなるという問題がある。いずれの太陽電池においても、光電変換の高効率化による発電出力当たりのコストの低減が図られているが、上記の製造コストの問題を解決するには到っていない。

[0004] 新たな方式の太陽電池として、金属錯体の光誘起電子移動を応用した湿式太陽電池を開示した先行文献として、特開平 1-220380号公報(特許文献1)がある。特開平 1-220380号公報に記載された湿式太陽電池においては、2枚のガラス基板にそれぞれ形成された電極間に、色素が吸着した金属酸化物半導体である光電変換部と、電解液部とが配置されている。光電変換部は、可視光領域の吸収スペクトルを有している。

[0005] 湿式太陽電池においては、光電変換部に可視光が入射された際に電子が発生し、発生した電子は一方の電極に移動する。電極に移動した電子は、外部電気回路を通過した後、一方の電極に対向する他方の電極を経由して電解液部に移動する。さらに電子は、電解液中のイオンによって運ばれることにより、光電変換部に戻る。このようにして、湿式太陽電池から電気エネルギーが取り出される。

[0006] 複数の光電変換素子が直列に接続された色素増感型太陽電池モジュールを

開示した先行文献として、特開 2001-357897 号公報(特許文献 2)がある。図 12 は、特開 2001-357897 号公報に記載された色素増感型太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。

[0007] 図 12 に示すように、特開 2001-357897 号公報に記載された色素増感型太陽電池モジュールにおいては、一方のガラス基板 21 の上面に短冊形に透明導電膜(集電電極) 25 がパターンニングされて形成されている。透明導電膜 25 の上面に、色素を吸着した酸化チタン層からなる光電変換部 24 が形成されている。他方のガラス基板 22 の上面で、白金層が短冊形に分割されることにより対極 23 が形成されている。

[0008] 2 枚のガラス基板 21、22 が貼り合わされて、ガラス基板 21 とガラス基板 22 との間に、電解液が注入されることによりキャリア輸送部 26 が形成されている。ガラス基板 21 とガラス基板 22 との間の外周は樹脂で封止されている。このようにして、同一のガラス基板上に複数の光電変換素子を有する色素増感型太陽電池モジュールが形成されている。

[0009] この色素増感型太陽電池モジュールにおいては、一の光電変換素子の透明導電膜 25 と、この光電変換素子に隣接する他の光電変換素子の対極 23 とが、導電性接続部 28 により電氣的に接続されている。その結果、各光電変換素子が直列に接続されている。導電性接続部 28 がキャリア輸送部 26 に接触することを防ぐために、互いに隣接する光電変換素子同士の間において、導電性接続部 28 の両側に絶縁性保護部 27 が形成されている。このような直列接続構造は、一般に、Z 型構造と称呼されている。

[0010] 他の Z 型構造の色素増感太陽電池モジュールを開示した先行文献として、国際公開第 WO 97/16838 号パンフレット(特許文献 3)がある。図 13 は、国際公開第 WO 97/16838 号パンフレットに記載された色素増感型太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。

[0011] 図 13 に示すように、国際公開第 WO 97/16838 号パンフレットに記載された色素増感太陽電池モジュールにおいては、ガラス基板 31 の上面に、短冊形にパターンニングされた透明導電膜(集電電極) 32 が形成されて

いる。透明導電膜 32 の上面に、色素を吸着した多孔性酸化チタンからなる光電変換部 33 が形成されている。光電変換部 33 を覆うように、電解質を含有する多孔性絶縁部 34 が形成されている。多孔性絶縁部 34 の上面に対極 35 が形成されている。

[0012] 上記の積層構造の周囲は絶縁部 36 に被覆されている。絶縁部 36 の上面に、絶縁性トップカバー 37 が配置されている。この色素増感型太陽電池モジュールにおいては、それぞれの対極 35 が、対極 35 に対向する光電変換部 33 に隣接する光電変換部 33 が上面に形成された透明導電膜 32 に接続されることにより、各光電変換素子同士が直列に接続されている。

[0013] 短冊形状の色素増感型太陽電池セルを直列に接続した色素増感型太陽電池モジュールを開示した先行文献として特開 2006-244954 号公報(特許文献 4) および特開 2005-235725 号公報(特許文献 5) がある。特開 2006-244954 号公報および特開 2005-235725 号公報に記載された色素増感型太陽電池モジュールにおいては、複数の短冊形状の色素増感型太陽電池セルをストライプ状に並べ、それぞれの色素増感型太陽電池セルを直列に接続している。

[0014] 色素増感型太陽電池などの光学装置における封止構造を開示した先行文献をして、特開 2007-59181 号公報(特許文献 6) がある。特開 2007-59181 号公報に記載された封止構造においては、電解質層の端部に通じる開口を設け、その開口から電解液を注入する構造となっている。

[0015] 光電変換部と対極との短絡を防ぐとともに対極の変形を防止した光電変換装置を開示した先行文献として、特開 2006-269168 号公報(特許文献 7) がある。特開 2006-269168 号公報に記載された光電変換装置においては、光電変換部と対極とはそれぞれ別の基板に形成されている。光電変換部と対極との間に電荷輸送層が設けられることにより、光電変換部と対極との間の空間が機械的に固定されて、光電変換部と対極との短絡が防止されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0016] 特許文献1：特開平1-220380号公報  
特許文献2：特開2001-357897号公報  
特許文献3：国際公開第WO97/16838号パンフレット  
特許文献4：特開2006-244954号公報  
特許文献5：特開2005-235725号公報  
特許文献6：特開2007-59181号公報  
特許文献7：特開2006-269168号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0017] 特開2006-244954号公報および特開2005-235725号公報に記載された色素増感型太陽電池モジュールにおいて、色素増感型太陽電池セルの面積を大きくする場合、短冊形状の色素増感型太陽電池セルを長くすることになる。
- [0018] 大面積の色素増感型太陽電池セルにおいて、特開2007-59181号公報に記載された封止構造のように、電解質層の端部から電解液を注入する場合、電解液が色素増感型太陽電池セルの全体に浸透するまでに多くの時間を要する。具体的には、電解液を充填するための色素増感型太陽電池セルの内部の減圧に要する時間、および、色素増感型太陽電池セルの内部に電解液を充填に要する時間が長くなる。色素増感型太陽電池セルの全体に十分に電解液が充填できていない場合、色素増感型太陽電池セルの光の変換効率が低下する。
- [0019] 特開2006-269168号公報に記載されている光電変換装置においては、光電変換部と対極との空間を確保することにより短絡を防止しているが、光電変換部と対極とをそれぞれ別の基板に形成している。このように光電変換部と対極との間の空間を設ける場合、2つの基板を貼り合わせる際の位置合わせがずれることにより、フィルファクタが低下、さらには、色素増感型太陽電池セルの発電性能が低下する。

[0020] 本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、大面積の太陽電池セルにおいて、太陽電池セルの全体に十分に電解液を短時間で充填できることにより、太陽電池セルの発電性能を向上することができる、湿式太陽電池および湿式太陽電池モジュール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

[0021] 本発明に基づく湿式太陽電池は、受光面を有する基板と、基板に対向して配置される封止部と、基板の封止部に対向する側の面の上面に形成された第1電極とを備えている。また、湿式太陽電池は、第1電極と封止部との間に配置され、内部に空間が形成されるように四方を囲む絶縁枠部と、空間内において絶縁枠部に対して間隔を開けて、第1電極の上面に形成された光電変換部とを備えている。さらに、湿式太陽電池は、空間内において、上記第1電極に隣接する他の第1電極の上面から封止部に向けて延在するように形成され、上面の一部が封止部に対向する第2電極を備えている。また、湿式太陽電池は、光電変換部と第2電極との間に配置され、光電変換部と第2電極との間、および、隣接する第1電極同士の間を絶縁する多孔性絶縁部を備えている。上記空間内において、絶縁枠部と光電変換部との間に通じる空隙が、第2電極と封止部との間に形成されている。湿式太陽電池においては、上記空隙を含む空間の内部が、キャリア輸送部により充填されている。

[0022] 上記の湿式太陽電池においては、絶縁枠部と光電変換部との間が、第2電極と封止部との間に形成された空隙に通じているため、キャリア輸送部を充填する際に、上記空隙が空気の流路となり、湿式太陽電池の内部を容易に減圧することができる。また、キャリア輸送部を充填する際に、上記空隙がキャリア輸送部の流路となり、湿式太陽電池の内部に容易にキャリア輸送部を充填することができる。そのため、大面積の湿式太陽電池において、短時間で湿式太陽電池の内部に十分にキャリア輸送部を充填することができる。

[0023] さらに、上記の湿式太陽電池においては、光電変換部と第2電極とを同一の基板上に形成しているため、封止部により湿式太陽電池を封止する際に、光電変換部と第2電極との相対位置を維持した状態で、湿式太陽電池の内部

にキャリア輸送部を十分に充填することができるため、湿式太陽電池の発電性能を向上することができる。

[0024] 本発明に基づく湿式太陽電池においては、上記空隙が、第2電極の上面の凹凸により形成されるようにしてもよい。

[0025] 上記の湿式太陽電池においては、第2電極の凸部が封止部と接触した場合に、第2電極の凹部と封止部との間に空隙が形成されるため、第2電極と封止部との間の空隙を確保することができる。この場合、別の部材を設けることなく上記の空隙を確保できるため、湿式太陽電池の部品点数を増やす必要がなく、湿式太陽電池の製造コストの上昇を抑制することができる。

[0026] 本発明に基づく湿式太陽電池においては、上記空隙が、第2電極の上面に形成されたスペーサにより形成されるようにしてもよい。

[0027] 上記の湿式太陽電池においては、第2電極の上面に形成されたスペーサが封止部と接触した場合に、第2電極と封止部との間に空隙が形成されるため、第2電極と封止部との間の空隙を確保することができる。この場合、スペーサの厚さにより上記空隙の幅を幅広く設定することができる。

[0028] 本発明に基づく湿式太陽電池においては、スペーサが、平面的に見て、第2電極の上面に直線状に形成された複数のパターンから構成されるようにしてもよい。この場合、直線状のスペーサの凸部と封止部とが接触した場合に、第2電極と封止部との間に隙間を確保することができる。

[0029] 本発明に基づく湿式太陽電池においては、スペーサが、平面的に見て、第2電極の上面に点状に形成された複数のパターンから構成されるようにしてもよい。この場合、点状のスペーサの凸部と封止部とが接触した場合に、第2電極と封止部との間に隙間を確保することができる。

[0030] 本発明に基づく湿式太陽電池においては、スペーサが、平面的に見て、第2電極の上面に、互いに所定の間隔を開けて矩形状に形成されたパターンから構成されるようにしてもよい。この場合、矩形状のスペーサの凸部と封止部とが接触した場合に、第2電極と封止部との間に隙間を確保することができる。

[0031] 本発明に基づく湿式太陽電池においては、上記凹凸が、微粒子単体または微粒子の集合体から形成されるようにしてもよい。この場合、微粒子の粒形を反映した凹凸が形成され、微粒子の頂点と封止部とが接触した場合に、微粒子の半径に相当する幅の空隙を第2電極と封止部との間に確保することができる。

[0032] 本発明に基づく湿式太陽電池モジュールは、上記のいずれかの湿式太陽電池を含む、複数の湿式太陽電池が互いに接続されている。

[0033] なお、一般に、湿式太陽電池とは色素増感型太陽電池を意味するが、本願の発明は太陽電池セルの内部の減圧、および、太陽電池セルの内部にキャリア輸送部などの液体を充填しやすい構造に技術的特徴を有する。そのため、ここで記載する湿式太陽電池とは、各種化合物系、各種有機系および量子ドット型など様々な太陽電池において、減圧工程およびキャリア輸送部などの液体の充填を必要とする太陽電池を含む概念である。

### 発明の効果

[0034] 本発明によれば、絶縁枠部と光電変換部との間の隙間が、第2電極と封止部との間に形成された空隙に通じているため、キャリア輸送部を充填する際に、上記空隙が空気の流路となり、湿式太陽電池の内部を容易に減圧することができる。また、キャリア輸送部を充填する際に、上記空隙がキャリア輸送部の流路となり、湿式太陽電池の内部に容易にキャリア輸送部を充填することができる。そのため、大面積の湿式太陽電池において、短時間で湿式太陽電池の内部に十分にキャリア輸送部を充填することができる。

[0035] さらに、上記の湿式太陽電池においては、光電変換部と第2電極とを同一の基板上に形成しているため、封止部により湿式太陽電池を封止する際に、光電変換部と第2電極との相対位置を維持した状態で、湿式太陽電池の内部にキャリア輸送部を十分に充填することができるため、湿式太陽電池の発電性能を向上することができる。

### 図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の一実施形態に係る湿式太陽電池の構造を模式的に示す断面図で

ある。

[図2]同実施形態における光増感色素として好ましいルテニウム系金属錯体色素の第1の例を示す化学式である。

[図3]同実施形態における光増感色素として好ましいルテニウム系金属錯体色素の第2の例を示す化学式である。

[図4]同実施形態における光増感色素として好ましいルテニウム系金属錯体色素の第3の例を示す化学式である。

[図5]同実施形態に係るスペーサのパターン形状の第1の例を示す平面図である。

[図6]同実施形態に係るスペーサのパターン形状の第2の例を示す平面図である。

[図7]同実施形態に係るスペーサのパターン形状の第3の例を示す平面図である。

[図8]同実施形態に係るスペーサのパターン形状の第4の例を示す平面図である。

[図9]同実施形態の変形例の湿式太陽電池の構造を模式的に示す断面図である。

[図10]実験例1における、湿式太陽電池内の減圧時間と湿式太陽電池の変換効率との関係を示すグラフである。

[図11]実験例2における、湿式太陽電池内の減圧時間と湿式太陽電池内の圧力との関係を示すグラフである。

[図12]特開2001-357897号公報に記載された色素増感型太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。

[図13]国際公開第WO97/16838号パンフレットに記載された色素増感型太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0037] 以下、この発明に基づいた一実施形態における湿式太陽電池および湿式太陽電池モジュールについて、図を参照しながら説明する。

- [0038] 本発明は、色素増感型太陽電池および量子ドット型太陽電池など電解液を用いるモノリシック型太陽電池全般に関わる発明であるが、本実施形態においては、代表的なモノリシック型湿式太陽電池として、モノリシック型色素増感型太陽電池について説明する。
- [0039] 図1は、本発明の一実施形態に係る湿式太陽電池の構造を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態に係る湿式太陽電池1においては、太陽光14を受光する受光面を有する基板2の上面に、複数の第1電極3が形成されている。複数の第1電極3は、互いに所定の間隔を置いて形成されている。基板2および第1電極3により導電性支持体4が構成されている。
- [0040] 導電性支持体4の第1電極3が形成されている側の面に対向するように封止部11が配置されている。第1電極3と封止部11との間に、絶縁枠部10が配置されている。絶縁枠部10が四方を囲むことにより、導電性支持体4、封止部11および絶縁枠部10により囲まれる空間が形成される。
- [0041] 上記空間内において絶縁枠部10に対して間隔を開けて、第1電極3の上面に光電変換部5が形成されている。複数の湿式太陽電池1が接続された湿式太陽電池モジュールの場合、第1電極3が隣接する湿式太陽電池1に跨るように形成されている。上記空間内において絶縁枠部10に対して間隔を開けて、隣接する湿式太陽電池1から延設された第1電極3の上面から封止部11に向けて延在するように第2電極9が形成されている。
- [0042] 湿式太陽電池1が、単セルから構成される場合、第2電極9は、光電変換部5が上面に形成された第1電極3に隣接する他の第1電極3の上面から、封止部11に向けて延在するように第2電極9が形成されている。第2電極9は、封止部11の近傍において延在方向を異にし、第2電極9の上面の一部が封止部11に対向している。
- [0043] 光電変換部5と第2電極9との間に、多孔性絶縁部6が配置されている。多孔性絶縁部6により、光電変換部5と第2電極9との間、および、隣接する第1電極3同士の間が絶縁されている。多孔性絶縁部6と第2電極9との

間に、触媒部 7 が形成されている。

[0044] 第 2 電極 9 の上面にスペーサ 13 が形成されている。スペーサ 13 の上面が封止部 11 の下面に接触することにより、第 2 電極 9 と封止部 11 との間に空隙が確保されている。この空隙は、上記の空間内において、絶縁枠部 10 と光電変換部 5 との間、および、絶縁枠部 10 と第 2 電極 9 との間の隙間に通じている。

[0045] 封止部 11 には、キャリア輸送部 8 となる電解液を充填するための開口部 12 が形成されている。開口部 12 は、第 2 電極 9 と封止部 11 との間の空隙に通じている。また、開口部 12 は、絶縁枠部 10 と光電変換部 5 との間、および、絶縁枠部 10 と第 2 電極 9 との間の隙間に通じている。開口部 12 から上記空隙および上記隙間を通じて、電解液が上記空間の内部に充填される。開口部 12 は、電解液の充填後に図示しない封止部材により封止される。

[0046] 以下、本実施形態に係る湿式太陽電池 1 の各構成要素について説明する。

(基板 2)

基板 2 として用いられる材料は、光電変換部 5 を構成する多孔性半導体層を形成する際のプロセス温度に耐えうる耐熱性、電気絶縁性、および、太陽光に対して光透過性を有する材料であれば特に限定されない。たとえば、ガラス基板、可撓性フィルムなどの耐熱性樹脂板、または、セラミック基板などを用いることができる。

[0047] 基板 2 の耐熱性としては、たとえば、エチルセルロースを含有したペーストを用いて多孔性半導体層を形成する場合には、500℃程度に耐えうるものが好ましい。エチルセルロースを含有しないペーストを用いて多孔性半導体層を形成する場合には、基板 2 は、120℃程度に耐えうる耐熱性を有すればよい。

[0048] また、キャリア輸送部 8 として揮発性溶媒を用いる場合は、基板 2 は、この揮発性溶媒に対して透湿性の低い材料から形成されていることが好ましい。より好ましくは、基板 2 の一表面または両面が、 $\text{SiO}_2$ などの透湿性の低

い材料によりコーティングされている。

[0049] (第1電極3)

第1電極3は、光電変換部5で発生した電子を外部回路に輸送する機能を有している。第1電極3を形成する材料としては、ITO（インジウムスズ複合酸化物）、フッ素がドーパされた酸化スズ、ボロンがドーパされた酸化亜鉛、ガリウムまたはアルミニウムがドーパされた酸化亜鉛、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンなどの透明導電性金属酸化物を用いることができる。また、第1電極3を形成する材料としては、金、銀、アルミニウム、インジウムなどの金属、カーボンブラック、カーボンホイスカ、カーボンナノチューブ、フラーレンなどのカーボンを用いることができる。

[0050] 好ましくは、第1電極3を形成する材料として、透明導電性金属酸化物が用いられる。不透明材料である金属またはカーボンを第1電極3として用いる場合には、これらの材料を薄膜化して光透過性を付与することが好ましい。キャリア輸送部8として用いられる電解液に腐食される金属を第1電極3として用いる場合には、第1電極3の電解液と接触する部分に、耐腐食性材料をコーティングすることが好ましい。

[0051] 第1電極3は、基板2の上面に、スパッタ法またはスプレー法などによって形成される。第1電極3の膜厚は、 $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。第1電極3の膜抵抗は低いほどよく、 $40\Omega/\text{sq}$ 以下であることが好ましい。

[0052] 基板2の上面に、互いに所定の間隔を置いて複数の第1電極3を形成する方法としては、第1電極3をパターン形成する、または、基板2の上面に一樣に形成した第1電極3の一部を除去する方法が考えられる。

[0053] 第1電極3をパターン形成する方法としては、たとえば、フォトリソグラフィ法、または、メタルマスクもしくはテープマスクを用いる方法などがある。第1電極3の一部を除去する方法としては、溶液エッチングなどの化学的方法、または、レーザスクライブもしくはサンドブラスタなどの物理的方法がある。

## [0054] (光電変換部 5)

光電変換部 5 は、多孔性半導体層に光増感色素を吸着させることで形成される。

## [0055] (多孔性半導体層)

多孔性半導体層は、半導体から構成され、その状態は、粒子状または膜状などの種々な状態のものを用いることができる。好ましくは、膜状の状態の半導体が用いられる。多孔性半導体層を構成する材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛などの半導体を 1 種類または 2 種類以上組み合わせて用いることができる。変換効率、安定性、安全性の観点から、酸化チタンを用いることが好ましい。

[0056] 膜状の多孔性半導体層を基板 2 の上面に形成する方法としては、たとえば、スクリーン印刷法またはインクジェット法などの、基板 2 の上面に半導体粒子を含有するペーストを塗布し、その後焼成する方法が挙げられる。厚膜化および製造コストの観点から、ペーストを用いたスクリーン印刷法を用いることが好ましい。なお、多孔性半導体層の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換部 5 における変換効率の観点から、 $5\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0057] 光電変換部 5 における変換効率を向上させるためには、多孔性半導体層に多くの光増感色素を吸着させることが必要である。このため、膜状の多孔性半導体層としては、比表面積が大きなものが好ましく、比表面積が  $10\ \text{m}^2/\text{g}\sim 200\ \text{m}^2/\text{g}$  程度であることが好ましい。なお、本明細書において示す比表面積の値は、BET 吸着法により測定した値である。

[0058] 上記の半導体粒子としては、たとえば、 $1\ \text{nm}\sim 500\ \text{nm}$  程度の平均粒径を有する単一半導体または化合物半導体の粒子を用いることができる。

[0059] 上記の多孔性半導体層の乾燥および焼成は、使用する基板 2 または半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などの条件を適宜調整して行なわれる。たとえば、大気中または不活性ガス雰囲気中において、 $50\ ^\circ\text{C}\sim 800\ ^\circ\text{C}$  程度の温度に  $10\ \text{秒}\sim 4\ \text{時間}$  程度保持されることにより、多孔性半導体層

が乾燥および焼成される。乾燥および焼成は、単一の温度の下で1ステップで行なわれてもよいし、温度が異なる2ステップ以上で行なわれてもよい。

[0060] (光増感色素)

多孔性半導体層に吸着されて光増感剤として機能する色素としては、種々の可視光領域および/または赤外光領域に吸収をもつ、有機色素または金属錯体色素などの色素から1種または2種以上を選択的に用いることができる。

[0061] 有機色素としては、たとえば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素などを用いることができる。有機色素の吸光係数は、一般的に、遷移金属に分子が配位結合した形態をとる金属錯体色素の吸光係数に比べて大きい。

[0062] 金属錯体色素としては、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、Ta、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、Rhなどの金属に、分子が配位結合したものをを用いることができる。好ましくは、フタロシアニン系色素またはルテニウム系色素が用いられ、特に、ルテニウム系金属錯体色素が好ましい。

[0063] 図2は、本実施形態における光増感色素として好ましいルテニウム系金属錯体色素の第1の例を示す化学式である。図3は、本実施形態における光増感色素として好ましいルテニウム系金属錯体色素の第2の例を示す化学式である。図4は、本実施形態における光増感色素として好ましいルテニウム系金属錯体色素の第3の例を示す化学式である。図2~4に示す化学式で表されるルテニウム系金属錯体色素が、光増感色素として用いられることが特に好ましい。

[0064] また、多孔性半導体層に光増感色素を強固に吸着させるためには、光増感

色素の分子中に、カルボン酸基、カルボン酸無水基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基が含まれていることが好ましい。特に、光増感色素の分子中に、カルボン酸基およびカルボン酸無水基が含まれていることが好ましい。なお、インターロック基とは、励起状態の光増感色素と多孔性半導体層の伝導帯との間の電子移動を容易にする電氣的結合を提供するものである。

[0065] 多孔性半導体層に光増感色素を吸着させる方法としては、たとえば、第1電極3の上面に形成された多孔性半導体層を、光増感色素を溶解した溶液（色素吸着用溶液）に浸漬する方法がある。

[0066] 光増感色素を溶解させる溶剤としては、光増感色素を溶解するものであればよく、具体的には、エタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物類、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類、水などを用いることができる。これらの溶剤を2種類以上混合して用いてもよい。

[0067] 光増感色素を溶解した溶液中における光増感色素の濃度は、使用する光増感色素および溶剤の種類により適宜調整されるが、溶液の吸着機能を向上させるためには、光増感色素の濃度が高濃度である方が好ましい。たとえば、光増感色素の濃度が、 $5 \times 10^{-4}$ モル/リットル以上であることが好ましい。

[0068] （多孔性絶縁部6）

多孔性絶縁部6は、光電変換部5と第2電極9との物理的接触および電氣的接続を阻止する機能を有している。多孔性絶縁部6としては、キャリア輸送部8中の電解質（酸化還元種）を内部に取り込み、かつ、電解質を移動させることができるものでなければならない。そのため、多孔性絶縁部6は、多孔性絶縁部6の内部に、連続した気泡を有する多孔体であることが好ましい。さらに、多孔性絶縁部6は、屈折率が高く、光電変換部5を通り抜けた

太陽光 14 を反射して、光を再び光電変換部 5 の内部に入射させる機能を有していることが好ましい。

[0069] 多孔性絶縁部 6 によって光電変換部 5 と第 2 電極 9 との物理的接触を阻止するために、光電変換部 5 の上面に隙間なく、所定の膜厚の多孔性絶縁部 6 を形成する。多孔性絶縁部 6 の膜厚を厚くする場合には、2 回以上の膜形成を行なってもよい。

[0070] 多孔性絶縁部 6 によって光電変換部 5 と第 2 電極 9 との電氣的接続を阻止する方法としては、多孔性絶縁部 6 を構成する材料に高電気抵抗材料を用いる、または、光電変換部 5 と第 2 電極 9 との接触面積を減少させるなどの方法が考えられる。

[0071] 高電気抵抗材料としては、酸化物半導体を用いることが好ましく、特に、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムおよび酸化チタンのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせた材料を用いることが好ましい。

[0072] また、光電変換部 5 と第 2 電極 9 との接触面積を低下させる場合、多孔性絶縁部 6 の表面の表面積を減少させることが好ましい。具体的には、多孔性絶縁部 6 の表面の凹凸の数を減少させる、または、多孔性絶縁部 6 が多孔体から形成されている場合、材料となる微粒子のサイズを大きくするなどの方法がある。

[0073] 多孔性絶縁部 6 の形成方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法などにより光電変換部 5 を形成した導電性支持体 4 の上面に、半導体粒子を含有するペーストを塗布し、その後焼成する方法がある。

[0074] (キャリア輸送部 8)

基板 2、封止部 11 および絶縁枠部 10 により囲まれる空間に充填されるキャリア輸送部 8 は、イオンを輸送できる導電性材料、たとえば、電解液、高分子電解質などのイオン導電体から構成される。このイオン導電体としては、酸化還元性電解質を含むものが好ましい。酸化還元性電解質として、具体的には、鉄系、コバルト系などの金属類、または、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン化合物が用いられる。

[0075] 酸化還元性電解質としてヨウ素を用いる場合、一般的な電池などに使用されるものであれば特に限定されないが、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウムなどの金属ヨウ化物と、ヨウ素とを組み合わせて用いることが好ましい。さらに、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイドなどのイミダゾール塩を、ヨウ素に添加してもよい。

[0076] キャリア輸送部 8 の溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水または非プロトン極性物質などを用いることができる。好ましくは、カーボネート化合物またはニトリル化合物が用いられる。これらの溶媒は、2種類以上を混合して用いることもできる。電解液の揮発が問題となる場合は、溶融塩を溶媒の代わりに用いてもよい。

[0077] キャリア輸送部 8 における酸化還元性電解質の濃度としては、電解質の種類により適宜選択されるが、0.01モル／リットル以上1.5モル／リットル以下であることが好ましい。

[0078] (触媒部 7)

触媒部 7 は、多孔性絶縁部 6 中に存在する電解質（酸化還元種）の反応を促進する機能を有している。多孔性半導体層に光増感色素を吸着させる前に触媒部 7 を形成する場合、多孔性半導体層に光増感色素を吸着させ易くなるように、触媒部 7 は、たとえば、網状のように多数の孔を有する形状に形成されていることが好ましい。多孔性半導体層に光増感色素を吸着させた後に触媒部 7 を形成する場合は、触媒部 7 の形状は特に限られない。また、触媒部 7 は、酸化還元種と接触する面積が大きくなるように、多孔体で形成されていることが好ましい。

[0079] 触媒部 7 を形成する材料としては、Fe、Coおよび白金族であるRu、Rh、Pd、Os、Ir、Ptといった8族元素、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンなどのカーボン類、PEDOT/PSS(H)などが用いられる。キャリア輸送部 8 を形成する材料として、腐食性の高いハロゲン系の酸化還元種を用いる場合は、耐食性の

高い材料であるカーボン化合物または白金を用いることが、触媒部 7 の長期安定性の観点から好ましい。触媒部 7 の形成方法としては、特に限定されないが、たとえば、電子ビーム蒸着またはスパッタなどを用いることができる。

[0080] (第 2 電極 9)

第 2 電極 9 は、第 1 の湿式太陽電池 1 の触媒部 7 と、第 1 の湿式太陽電池 1 に隣接する第 2 の湿式太陽電池 1 の第 1 電極 3 とを電氣的に接続する機能を有している。第 2 電極 9 を形成する材料としては、特に限定されないが、導電性が高い金属または透明導電性材料を用いることができる。ただし、キャリア輸送部 8 として腐食性の高いハロゲン系の酸化還元種を用いる場合には、第 2 電極 9 の長期安定性の観点から耐食性の高い材料、たとえば、Ti または Ta などの高融点金属を第 2 電極 9 として用いることが好ましい。

[0081] 第 2 電極 9 は、キャリア輸送部 8 と接触しているため、カーボン類または白金族などの酸化還元を促進する材料から形成されない方がよい。その理由は、第 2 電極 9 とキャリア輸送部 8 との間において酸化還元反応が起こった場合、内部短絡が発生するからである。そのため、たとえば、Ti、Ni、Au およびそれらの化合物（合金を含む）のうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせた材料を用いて、第 2 電極 9 を形成することが好ましい。

[0082] 多孔性半導体層に光増感色素を吸着させる前に第 2 電極 9 を形成する場合、多孔性半導体層に光増感色素を吸着させ易くするために、第 2 電極 9 は、たとえば、網状のように多数の孔を有する形状に形成されていることが好ましい。多孔性半導体層に光増感色素を吸着させた後に第 2 電極 9 を形成する場合は、第 2 電極 9 の形状は特に限られない。第 2 電極 9 の形成方法としては特に限定されないが、たとえば、電子ビーム蒸着またはスパッタなどを用いることができる。

[0083] 第 2 電極 9 の上面にスペーサ 13 が形成される。たとえば、感光性樹脂を第 2 電極 9 の上面に、ディスペンサによりスペーサ 13 を形成する方法がある。他の方法として、第 2 電極 9 を形成した後、ガラスフリットを第 2 電極

9の上面にスクリーン印刷法を用いてパターン形成することによりスペーサ13を形成してもよい。

[0084] 図5は、本実施形態に係るスペーサのパターン形状の第1の例を示す平面図である。図6は、本実施形態に係るスペーサのパターン形状の第2の例を示す平面図である。図7は、本実施形態に係るスペーサのパターン形状の第3の例を示す平面図である。図8は、本実施形態に係るスペーサのパターン形状の第4の例を示す平面図である。

[0085] 図5に示すように、第1の例のスペーサ13は、第2電極9の上面に、所定の間隔を置いて平行に並ぶ直線状に形成されている。この場合、スペーサ13の直線同士の間、空隙が確保される。図6に示すように、第2の例のスペーサ13は、第2電極9の上面に、所定の間隔を置いて点状に形成されている。この場合、スペーサ13の点同士の間、空隙が確保される。

[0086] 図7に示すように、第3の例のスペーサ13は、第2電極9の上面に、互いに所定の間隔を開けて矩形状に形成されている。この場合、スペーサ13の矩形同士の間、空隙が確保される。第3の例の場合、第2電極9の上面が網目状になるように、スペーサ13が配置されている。図8に示すように、第4の例のスペーサ13は、第2電極9の上面に互いに所定の間隔を開けて矩形状に形成されている。この場合も、第3の例のスペーサ13と同様に、スペーサ13の矩形同士の間、空隙が確保される。第4の例の場合、第2電極9の上面が格子状になるように、スペーサ13が配置されている。

[0087] 第1から第4の例のスペーサ13は、厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上となるように形成されることが好ましい。言い換えると、第2電極9の上面と封止部11との間の空隙の幅が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。スペーサ13を設ける場合、スペーサ13の厚さにより、上記空隙の幅を幅広く設定することができる。空隙の幅を広くするほど、湿式太陽電池1の内部をさらに容易に減圧することができ、キャリア輸送部8の充填を短時間で行なうことができる。

[0088] また、第1の例のスペーサ13の場合、第2電極9の上面と封止部11と

の間の空隙が、直線状のスペーサ 13 の向きによって、キャリア輸送部 8 が充填され易い所と、充填されにくい所ができる。そこで、スペーサ 13 の上面に凹凸を形成するようにしてもよい。このようにした場合、スペーサ 13 の上面に形成した凹部がキャリア輸送部 8 の流路となるため、直線状のスペーサ 13 の向きの影響を少なくして、キャリア輸送部を均一に充填することができる。樹脂からなるスペーサ 13 の上面に凹凸を形成する場合、ノズルの口径を適宜変更し、流量を調節することにより、上面に凹凸を有するスペーサ 13 を形成することができる。具体的には、凸部を形成する際には、ノズルの口径を大きくして樹脂の吐出し量を多くし、凹部を形成する際には、ノズルの口径を小さくして樹脂の吐出し量を小さくする。

[0089] 図 9 は、本実施形態の変形例の湿式太陽電池の構造を模式的に示す断面図である。図 9 に示すように、変形例の湿式太陽電池においては、第 2 電極 9 の上面に凹凸が形成されている。この凹凸が、スペーサの役割を果たし、第 2 電極 9 と封止部 11 との間に空隙を確保している。

[0090] 第 2 電極 9 の上面に凹凸を形成させるために、第 2 電極 9 を形成する前に、たとえば、粒径が 400 nm ~ 500 nm である酸化ジルコニウムなどを使用して多孔性絶縁部 6 を形成する。この場合、図 9 に示すように、多孔性絶縁部 6 の上面には、酸化ジルコニウムの粒径が反映された凹凸が形成される。

[0091] その多孔性絶縁部 6 の上面に、たとえば、Tiなどを蒸着することにより、第 2 電極 9 を形成する。このように第 2 電極 9 を形成することにより、第 2 電極 9 の上面に、凹凸を形成することができる。好ましくは、第 2 電極 9 の上面の表面粗さ  $R_a$  が、 $0.01 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下となるように、凹凸が形成される。

[0092] このように、第 2 電極 9 の上面の凹凸は、微粒子単体または微粒子の集合体から構成されているようにしてもよい。この場合、微粒子の粒形を反映した凹凸が形成され、微粒子の頂点と封止部 11 とが接触した場合に、微粒子の半径に相当する幅の空隙を第 2 電極 9 と封止部 11 との間に確保すること

ができる。この場合、別の部材を設けることなく上記空隙を確保できるため、湿式太陽電池 1 の部品点数を増やす必要がなく、湿式太陽電池 1 の製造コストの上昇を抑制することができる。

[0093] (絶縁枠部 10)

絶縁枠部 10 は、キャリア輸送部 8 の酸化還元種の移動を阻止する機能を有している。また、絶縁枠部 10 は、湿式太陽電池 1 内において、第 2 電極 9 が、第 2 電極 9 と接続されている第 1 電極 3 とは異なる第 1 電極 3 に接触することにより、内部短絡が生ずることを防止する機能を有している。

[0094] 基板 2 と封止部 11 との間には、異なる電位を持つ第 1 電極 3 が存在するため、キャリア輸送部 8 中の酸化還元種が偏在しないように、絶縁枠部 10 により各湿式太陽電池 1 が区画されている。その結果、隣接する湿式太陽電池 1 同士間において、キャリア輸送部 8 中の酸化還元種の移動が阻止される。

[0095] 絶縁枠部 10 は、キャリア輸送部 8 中の酸化還元種が絶縁枠部 10 内を通過できない程度に、緻密な膜で形成されていることが好ましい。緻密な膜とは、隣接する湿式太陽電池 1 同士間を酸化還元種が通過できない膜であればよく、たとえば、独立した気泡を有する多孔体が含まれる。

[0096] また、絶縁枠部 10 は、隣接する第 1 電極 3 同士が導通することによる内部短絡が発生しないようにするため、隣接する第 1 電極 3 同士の間に絶縁材料にて形成される。図 1 に示すように、図の紙面に垂直な方向に、絶縁枠部 10 の二辺が延在するように配置されている。

[0097] 絶縁枠部 10 を形成する絶縁材料としては一般的に高電気抵抗である無機酸化物が好ましい。たとえば、酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの材料を絶縁枠部 10 として用いることができる。絶縁枠部 10 の形成方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法などにより、導電性支持体 4 の上面に半導体粒子を含有するペーストを塗布し、その後焼成する方法を用いることができる。

## [0098] (封止部 11)

封止部 11 は、キャリア輸送部 8 の電解液の揮発の防止、および、湿式太陽電池 1 の内部への水などの浸入を防止する機能を有している。また、封止部 11 は、導電性支持体 4 に作用する応力または衝撃を吸収する機能を有している。さらに、封止部 11 は、湿式太陽電池 1 の長期にわたる使用において、導電性支持体 4 に発生するたわみなどを吸収する機能を有している。

[0099] 封止部 11 を形成する材料としては、たとえば、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン系樹脂、ホットメルト樹脂、ガラスフリットなどが好ましく、これらを 2 種類以上使用して 2 層以上に積層して用いてもよい。酸化還元性電解質の溶剤としてニトリル系溶剤、カーボネート系溶剤を使用する場合には、封止部 11 を形成する材料としては、シリコン樹脂またはホットメルト樹脂（たとえば、アイオノマー樹脂）、ポリイソブチレン系樹脂、ガラスフリットが特に好ましい。

[0100] 封止部 11 には、開口部 12 が形成される。この開口部 12 は、封止部 11 をシリコン樹脂、エポキシ樹脂、ガラスフリットを用いて形成する場合には、ディスペンサにより設けることができる。封止部 11 をホットメルト樹脂を用いて形成する場合には、シート状のホットメルト樹脂にパターンニングした穴を開けることにより、開口部 12 を設けることができる。

## [0101] (開口部 12)

開口部 12 は、キャリア輸送部 8 である電解液の湿式太陽電池 1 への充填入口となる。本実施形態においては、絶縁枠部 10 と光電変換部 5 との隙間に通じる位置に、少なくとも一つの開口部 12 を設けている。また、開口部 12 の位置としては、受光面側とは反対側に形成されていることが好ましい。

## [0102] (湿式太陽電池モジュール)

本実施形態に係る湿式太陽電池モジュールは、本実施形態に係る湿式太陽電池 1 を少なくとも 1 つ含み、湿式太陽電池が直列に接続されて構成されている。言い換えると、湿式太陽電池モジュールを構成する少なくとも 2 つ以

上の湿式太陽電池の中で、少なくとも1つが本実施形態に係る湿式太陽電池1であればよい。

[0103] 上記の湿式太陽電池1および湿式太陽電池モジュールにおいては、絶縁枠部10と光電変換部5との間、および、絶縁枠部10と第2電極9との間の隙間が、第2電極9と封止部11との間に形成された空隙に通じているため、キャリア輸送部8を充填する際に、上記隙間および上記空隙が空気の流路となり、湿式太陽電池1の内部を容易に減圧することができる。

[0104] また、キャリア輸送部8を充填する際に、上記隙間および上記空隙がキャリア輸送部8の流路となり、湿式太陽電池1の内部に容易にキャリア輸送部8を充填することができる。そのため、大面積の湿式太陽電池1において、短時間で湿式太陽電池1の内部に十分にキャリア輸送部8を充填することができる。

[0105] さらに、上記の湿式太陽電池1においては、光電変換部5と第2電極9とを同一の基板2上に形成しているため、封止部11により湿式太陽電池1を封止する際に、光電変換部5と第2電極9との相対位置を維持した状態で、湿式太陽電池1の内部にキャリア輸送部8を十分に充填することができるため、湿式太陽電池1の発電性能を向上することができる。

[0106] 実験例1

従来の湿式太陽電池において、湿式太陽電池内の減圧時間と湿式太陽電池の変換効率との関係を確認した。以下、本実験方法について説明する。

[0107] 図13に示す、モノリシック型色素増感型太陽電池モジュールを構成する湿式太陽電池を作製した。導電性ガラス基板（日本板硝子社製、商品名：SnO<sub>2</sub>膜付ガラス、長さ1510mm×幅15mm）を用意した。この導電性ガラス基板の上面に、酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：Ti-Nanoxide D/SP）を、焼成後の形状が、長さ1500mm×幅5mm×膜厚13μmとなるように、スクリーン印刷機（ニューロング精密工業製LS-150）を用いて成膜した。

[0108] その後、導電性ガラス基板を500℃の温度で、60分間焼成することに

より、多孔性半導体層を形成した。次に、多孔性半導体層の上方に、平均粒径50nmのジルコニア粒子を含むペーストを上記スクリーン印刷機を用いて成膜した。この導電性ガラス基板を500°Cの温度で、60分間焼成することにより、平坦部分の膜厚が7μmである多孔性絶縁部を形成した。触媒層として、膜厚が50nmであるPt膜、および、第2電極として、膜厚が300nmであるTi膜を、共に電子ビーム蒸着機を用いて形成した。

[0109] 図4に示す化学式のルテニウム色素（Solaronix社製、商品名：Ruthenium620-1H3TBA）を、アセトニトリルと1-ブタノールとを体積比で1：1に混合した溶媒に、濃度が $4 \times 10^{-4}$ モル/リットルとなるように溶解させて、吸着用色素溶液を作製した。

[0110] この吸着用色素溶液に、上記多孔性半導体層を有する導電性ガラス基板を浸漬することにより、色素を多孔性半導体層（酸化チタン膜）に吸着させた。その後、吸着用色素溶液から取り出した導電性ガラス基板をエタノール（Aldrich Chemical Company製）で洗浄し、乾燥して、光電変換部を形成した。

[0111] 次に、上記の積層体が形成された導電性ガラス基板の上面を覆うように、感光性樹脂（スリーボンド社製：31X-101）をディスペンサ（EFD社製：ULTRASAVER）により塗布した。感光性樹脂に封止部を貼り合わせた後、紫外線ランプ（EFD社製：NOVACURE）を用いて、導電性ガラス基板に紫外線を照射することにより、感光性樹脂を硬化させた。この際、第2電極と封止部との間の距離は5μmとし、導電性ガラス基板と封止部との間の空間に、隙間が形成されないように感光性樹脂を形成した。

[0112] 封止部に形成された電解液注入口を通じて、30、120、450、1800秒間の4つの減圧時間において、湿式太陽電池の内部を減圧した。その後、電解液をキャピラリー効果により注入した。電解液注入後、電解液注入口を感光性樹脂にて封止することにより、湿式太陽電池を作製した。

[0113] キャリア輸送部として用いた電解液は、アセトニトリル（Aldrich Chemical Company製）に、濃度が0.1モル/リットル

のヨウ化リチウム（Aldrich Chemical Company製）、濃度が0.01モル／リットルのヨウ素（Aldrich Chemical Company製）、濃度が0.5モル／リットルのTBP（Aldrich Chemical Company製）、濃度が0.6モル／リットルのジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド（四国化成製）を溶解させて調製した。

[0114] 図10は、実験例1における、湿式太陽電池内の減圧時間と湿式太陽電池の変換効率との関係を示すグラフである。図10においては、縦軸に湿式太陽電池の変換効率、横軸に湿式太陽電池内の減圧時間を示している。なお、湿式太陽電池には、AM(Air Mass)1.5、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>の擬似太陽光を照射することにより変換効率を確認した。

[0115] 図10に示すように、湿式太陽電池内の減圧時間が長いほど、湿式太陽電池の変換効率が高くなっている。これは、減圧時間を長くすることにより、湿式太陽電池内の多孔体の細部まで減圧することができ、その結果、湿式太陽電池内に電解液を充填する際に、多孔体の細部まで電解液が浸透するためである。

[0116] 実験例2

本実施形態の湿式太陽電池のように、封止部と第2電極との間に空隙を形成した場合と、従来の湿式太陽電池において、封止部と第2電極との間に空隙を形成しない場合とにおける、湿式太陽電池内の減圧時間による湿式太陽電池内の圧力変化を確認した。

[0117] 封止部と第2電極との間に空隙が形成されない湿式太陽電池として、実験例1において作製した湿式太陽電池を用いた。封止部と第2電極との間に空隙が形成された湿式太陽電池においては、第2電極の上面に、ガラスフリットを図5に示すパターンとなるようにスクリーン印刷した。第2電極の上面と封止部との間に形成された空隙の幅は、50μmとなるようにした。

[0118] 図11は、実験例2における、湿式太陽電池内の減圧時間と湿式太陽電池内の圧力との関係を示すグラフである。図11においては、縦軸に規格化し

た湿式太陽電池内の圧力、横軸に湿式太陽電池内の減圧時間を示している。湿式太陽電池内の圧力は、湿式太陽電池内の減圧時間が0のときの圧力を1とした相対的な圧力を示している。なお、湿式太陽電池内の圧力は、湿式太陽電池内に接続したピラニーゲージにより確認した。

[0119] 図11に示すように、第2電極と封止部との間に空隙を形成した方が、短時間で湿式太陽電池の内部を減圧することができる。これは、上記空隙が、空気の流路の役割を果たしているからである。

[0120] 上記の結果から、第2電極の上面に凹凸を形成することにより、または、第2電極の上面にスペーサを形成することにより、第2電極と封止部との間に空隙を設けることで、短時間で湿式太陽電池の内部を減圧することができる。図10に示すように、十分に減圧された湿式太陽電池には、電解液が浸透しやすく高い変更効率が得られる。よって、第2電極と封止部との間に空隙を設けることで、湿式太陽電池の変換効率の向上が図りやすくなる。

[0121] 第2電極の上面に凹凸を形成する場合に、第2電極の上面全体に凹凸を形成してもよいし、その一部にのみ凹凸を形成してもよい。第2電極の上面にスペーサを形成する場合に、第2電極の上面全体にスペーサを形成してもよいし、その一部にのみスペーサを形成してもよい。また、スペーサのパターンも適宜変更可能である。

[0122] 第2電極の上面に凹凸を形成する場合、湿式太陽電池の内部に電解液を注入しやすい空隙を確保するために、第2電極の上面の表面粗さ $R_a$ は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。さらに好ましくは、第2電極の上面の表面粗さ $R_a$ が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。この場合、図9に示すように、多孔性絶縁部を形成する材料の粒径を選択することにより、容易に、第2電極の上面に凹凸を形成することができる。

[0123] 本発明は、湿式太陽電池の内部の減圧、および、湿式太陽電池の内部への電解液の注入を容易にするための技術である。そのため、実施形態に記載の湿式太陽電池の製造方法は一例であり、他の方法で製作された湿式太陽電池においても、湿式太陽電池の内部の減圧、および、湿式太陽電池の内部への

電解液の注入を容易にする空隙が形成された湿式太陽電池は、本発明に含まれる。

[0124] なお、今回開示した上記実施形態はすべての点で例示であって、限定的な解釈の根拠となるものではない。したがって、本発明の技術的範囲は、上記した実施形態のみによって解釈されるものではなく、請求の範囲の記載に基づいて画定される。また、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

### 符号の説明

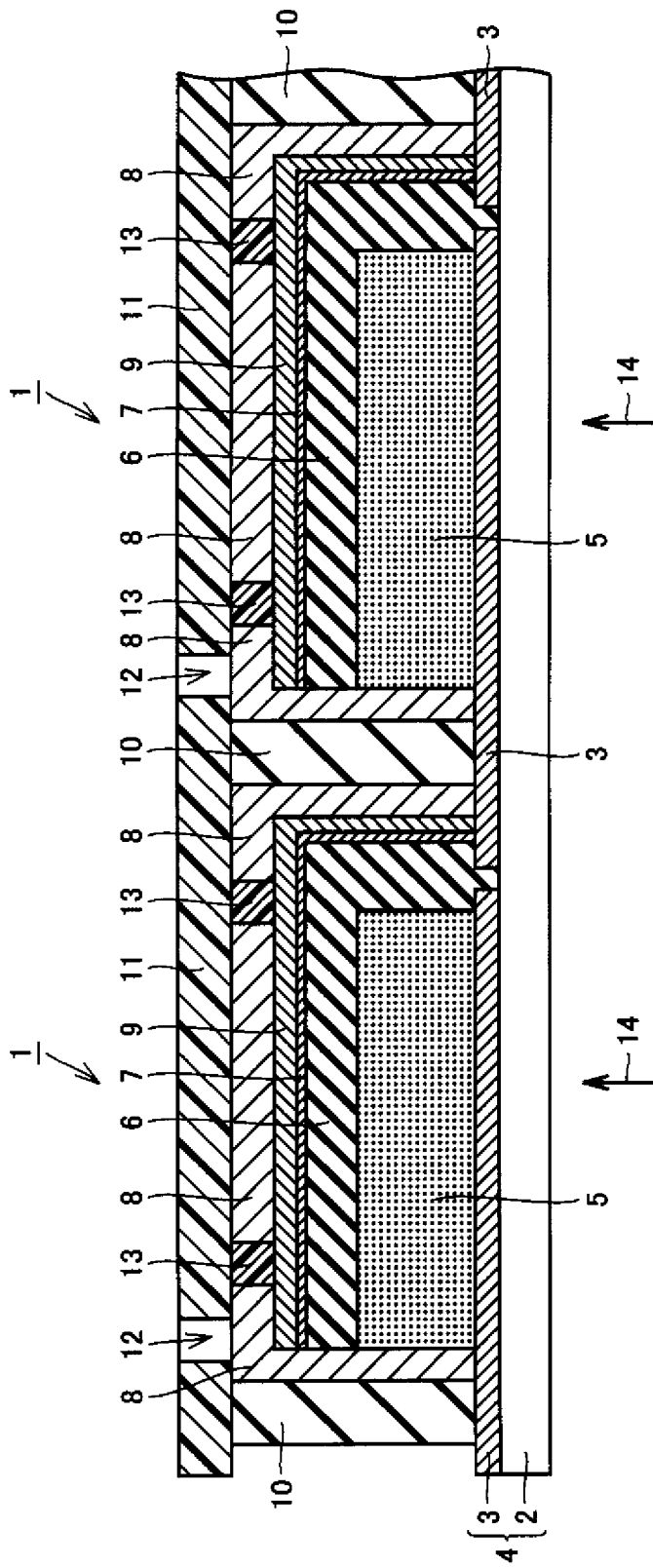
[0125] 1 湿式太陽電池、2 基板、3 第1電極、4 導電性支持体、5 光電変換部、6 多孔性絶縁部、7 触媒部、8 キャリア輸送部、9 第2電極、10 絶縁枠部、11 封止部、12 開口部、13 スペーサ、14 太陽光、21, 22, 31 ガラス基板、23, 35 対極、24, 33 光電変換部、25, 32 透明導電膜、26 キャリア輸送部、27 絶縁性保護部、28 導電性接続部、34 多孔性絶縁部、36 絶縁部、37 絶縁性トップカバー。

## 請求の範囲

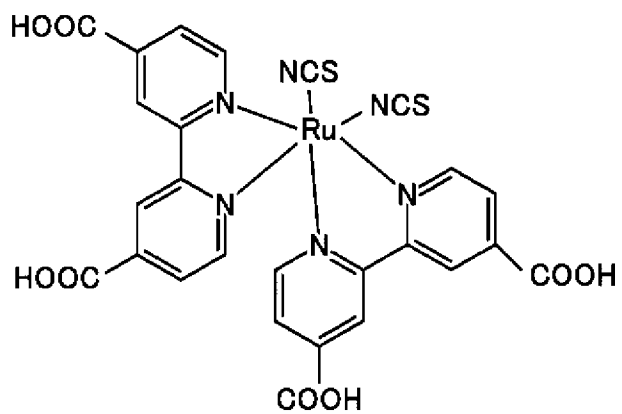
- [請求項1] 受光面を有する基板(2)と、  
前記基板(2)に対向して配置される封止部(11)と、  
前記基板(2)の前記封止部(11)に対向する側の面の上面に形成された第1電極(3)と、  
前記第1電極(3)と前記封止部(11)との間に配置され、内部に空間が形成されるように四方を囲む絶縁枠部(10)と、  
前記空間内において前記絶縁枠部(10)に対して間隔を開けて、前記第1電極(3)の上面に形成された光電変換部(5)と、  
前記空間内において、前記第1電極(3)に隣接する他の第1電極(3)の上面から前記封止部(11)に向けて延在するように形成され、上面の一部が前記封止部(11)に対向する第2電極(9)と、  
前記光電変換部(5)と前記第2電極(9)との間に配置され、前記光電変換部(5)と前記第2電極(9)の間、および、隣接する前記第1電極(3)同士の間を絶縁する多孔性絶縁部(6)と  
を備え、  
前記空間内において、前記絶縁枠部(10)と前記光電変換部(5)との間に通じる空隙が、前記第2電極(9)と前記封止部(11)との間に形成され、  
前記空隙を含む前記空間の内部がキャリア輸送部(8)により充填された、湿式太陽電池(1)。
- [請求項2] 前記空隙が、前記第2電極(9)の上面の凹凸により形成される、請求の範囲第1項に記載の湿式太陽電池。
- [請求項3] 前記空隙が、前記第2電極(9)の上面に形成されたスペーサ(13)により形成される、請求の範囲第1項に記載の湿式太陽電池。
- [請求項4] 前記スペーサ(13)が、平面的に見て、前記第2電極(9)の上面に直線状に形成された複数のパターンから構成されている、請求の範囲第3項に記載の湿式太陽電池。

- [請求項5] 前記スペーサ(13)が、平面的に見て、前記第2電極(9)の上面に点状に形成された複数のパターンから構成されている、請求の範囲第3項に記載の湿式太陽電池。
- [請求項6] 前記スペーサ(13)が、平面的に見て、前記第2電極(9)の上面に、互いに所定の間隔を開けて矩形状に形成されたパターンから構成されている、請求の範囲第3項に記載の湿式太陽電池。
- [請求項7] 前記凹凸が、微粒子単体または微粒子の集合体から形成されている、請求の範囲第2項に記載の湿式太陽電池。
- [請求項8] 請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の湿式太陽電池を含む、複数の湿式太陽電池が互いに接続された、湿式太陽電池モジュール。

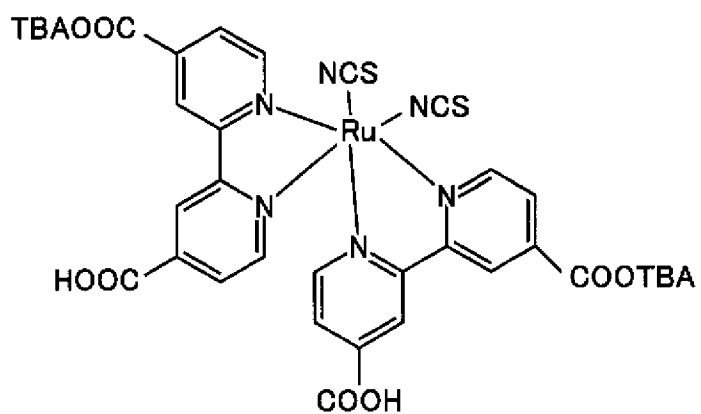
[図1]



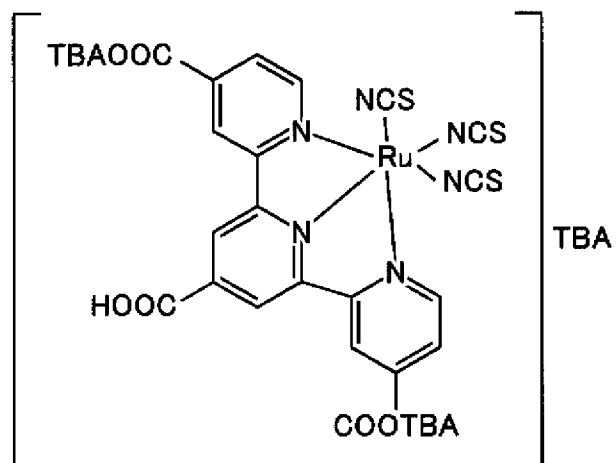
[圖2]



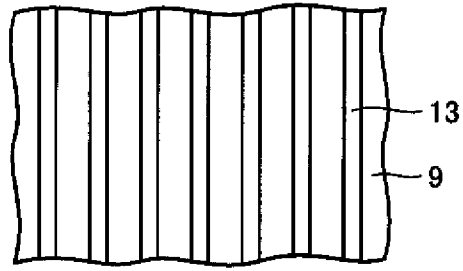
[圖3]



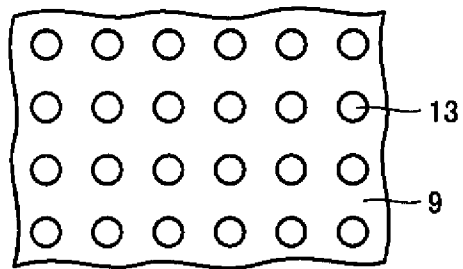
[圖4]



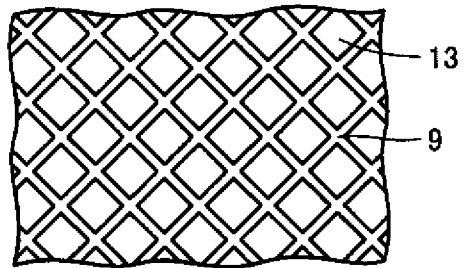
[图5]



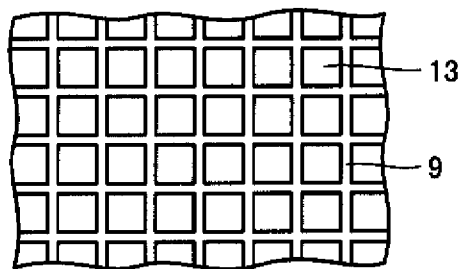
[图6]



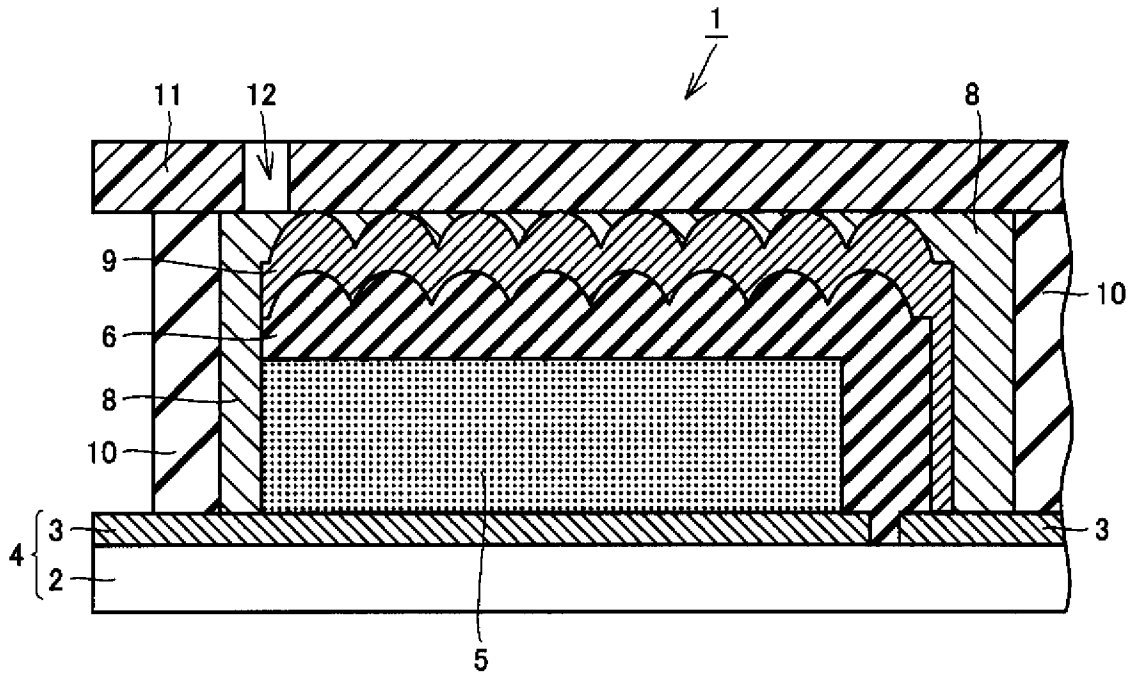
[图7]



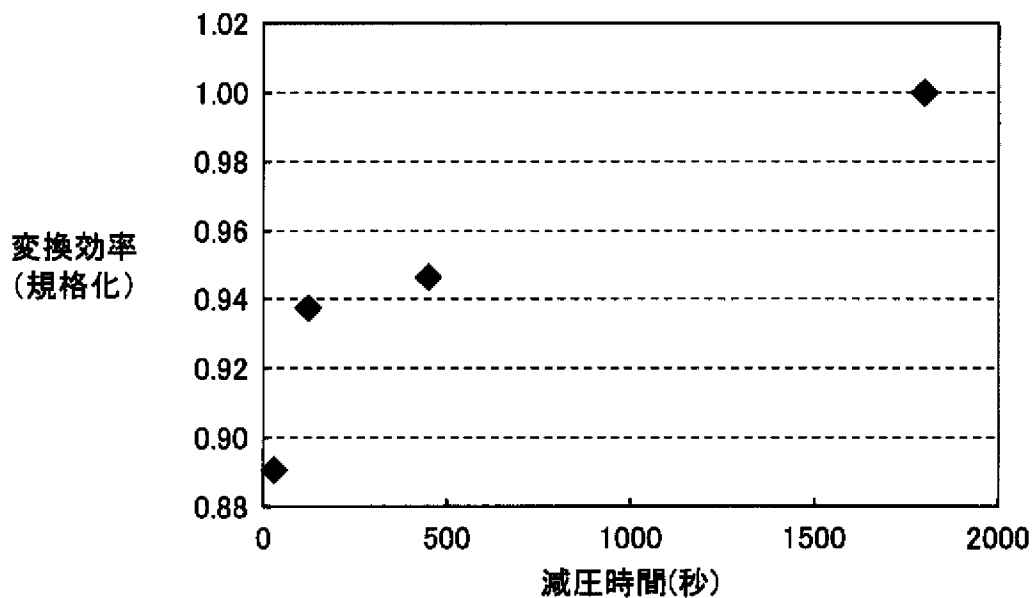
[图8]



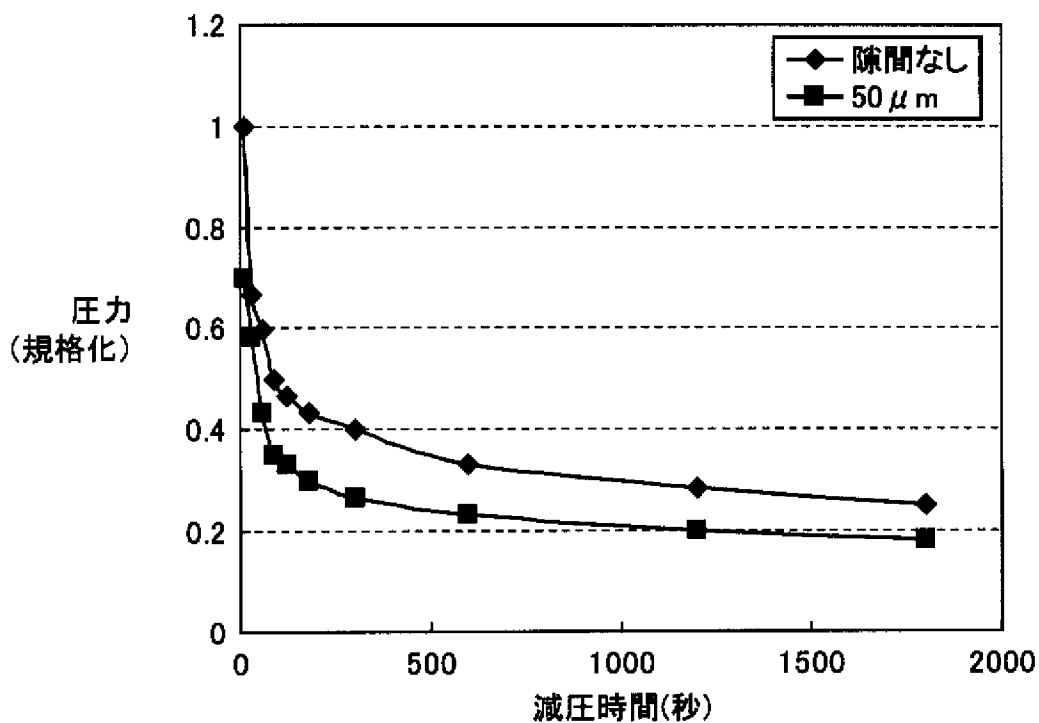
[図9]



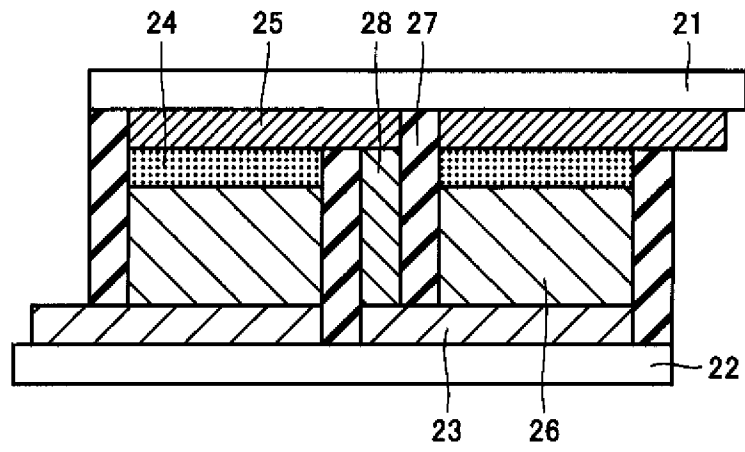
[図10]



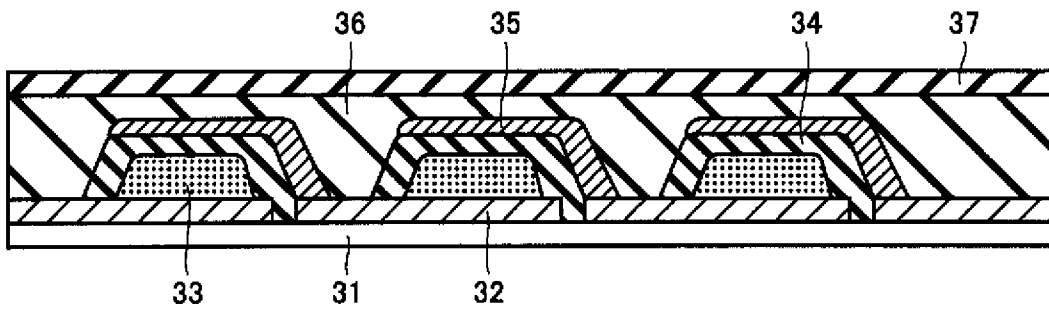
[図11]



[図12]



[図13]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069309

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M14/00</i> (2006.01) i, <i>H01L31/04</i> (2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M14/00</i> , <i>H01L31/04</i>  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      1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho            1971-2011      Toroku Jitsuyo Shinan Koho      1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-252575 A (Sharp Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; fig. 1 & WO 2009/125686 A1	1-8
A	JP 2005-56613 A (Sharp Corp.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; fig. 2 (Family: none)	1-8
A	JP 2002-75472 A (Sharp Corp.), 15 March 2002 (15.03.2002), claims; fig. 2 (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 07 January, 2011 (07.01.11)		Date of mailing of the international search report 18 January, 2011 (18.01.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) 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 (IPC)) 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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
A	JP 2009-252575 A (シャープ株式会社) 2009. 10. 29, 【特許請求の範囲】、【図1】 & WO 2009/125686 A1	1-8
A	JP 2005-56613 A (シャープ株式会社) 2005. 03. 03, 【特許請求の範囲】、【図2】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-75472 A (シャープ株式会社) 2002. 03. 15, 【特許請求の範囲】、【図2】 (ファミリーなし)	1-8
☐ 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 07. 01. 2011	国際調査報告の発送日 18. 01. 2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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	4X 2930