

(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1月3日(03.01.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/002255 A1

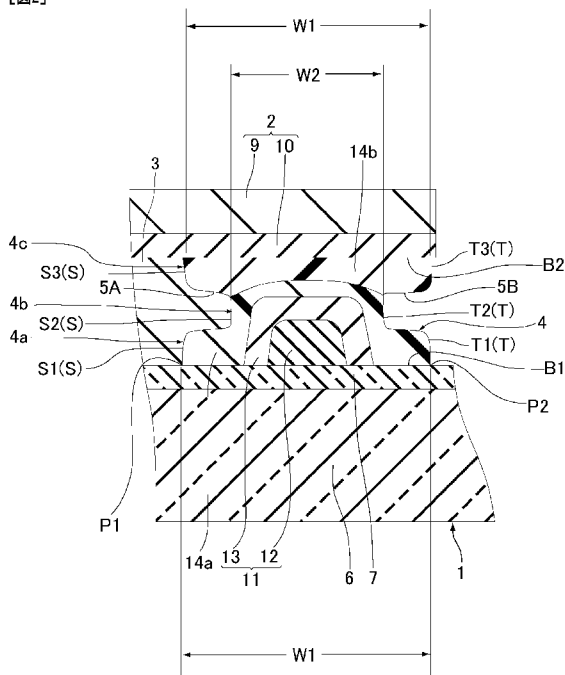
- (51) 国際特許分類:  
H01M 14/00 (2006.01) H01M 2/08 (2006.01)  
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066372
- (22) 国際出願日: 2012年6月27日(27.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-146389 2011年6月30日(30.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ(Fujikura Ltd.) [JP/JP]; 〒1350042 東京都江東区木場一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 顕一(OKADA Kenichi) [JP/JP]; 〒2850812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 土井 克浩(DOI Katsuhiko) [JP/JP]; 〒2850812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 青木博昭, 外(AOKI Hiroaki et al.); 〒3300802 埼玉県さいたま市大宮区宮町3-1-1-3 栗原ビル3階 Saitama (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池及びその製造方法

【図2】



(57) Abstract: The present invention is a dye-sensitized solar cell which is provided with: a first electrode; a second electrode that faces the first electrode; an electrolyte that is arranged between the first electrode and the second electrode; and an annular sealing member that surrounds the electrolyte together with the first electrode and the second electrode and connects the first electrode and the second electrode with each other. The sealing member has a resin sealing portion that is formed of a resin, and a first interface between the first electrode and the sealing member and/or a second interface between the second electrode and the sealing member forms a wide portion that has the widest sealing width in the sealing member. In addition, the sealing member has a narrow portion that has a narrower sealing width than the wider portion.

(57) 要約: 本発明は、第1電極と、第1電極に対向する第2電極と、第1電極及び第2電極の間に配される電解質と、第1電極及び第2電極と共に電解質を包囲し、第1電極及び第2電極を連結する環状の封止部とを備え、封止部が、樹脂からなる樹脂封止部を有し、第1電極と封止部との第1の界面及び第2電極と封止部との第2の界面の少なくとも一方の界面が、封止部の封止幅のうち最も広い封止幅を有する広幅部となっており、かつ、封止部が、広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有する色素増感太陽電池である。

WO 2013/002255 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：色素増感太陽電池及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 光電変換素子として、安価で、高い光電変換効率を得られることから色素増感太陽電池が注目されており、色素増感太陽電池に関して種々の開発が行われている。

[0003] 色素増感太陽電池は一般に、作用極と、対極と、作用極の酸化物半導体層に担持される光増感色素と、作用極と対極との間に配される電解質と、作用極と対極とを連結する封止部とを備えている。

[0004] このような色素増感太陽電池として、例えば下記特許文献1に記載された色素増感太陽電池が知られている。下記特許文献1には、第1の薄板ガラス上に形成された透明電極及び透明電極上に形成された多孔質膜を有する作用極と、第2の薄板ガラス上に形成された対極と、作用極と対極との間に配された電解液と、作用極と対極との間で電解液を封止する封止部と、作用極から封止部内に突出した配線材とを備えた色素増感太陽電池が開示されている。ここで、封止部の封止幅は作用極と対極との間で一定となっている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-94019号公報（図1）

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上述した特許文献1に記載の色素増感太陽電池では、いまだ光電変換特性の経時変化が十分に小さいとは言えなかった。このため、特許文献1に記載の色素増感太陽電池は、耐久性の点で改善の余地を有していた。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた耐久性を有する

色素増感太陽電池及びその製造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

[0008] 本発明者らは上記課題が生じる原因について検討した。まず上記特許文献1の色素増感太陽電池では、封止部の封止幅が作用極と対極との間で一定となっている。しかし、実際には作用極と対極とを封止部によって貼り合わせる場合、封止部は加圧されながら加熱される。その結果、得られる色素増感太陽電池において、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出し、封止部の外周面が電解質とは反対側に凸となるように張り出す傾向があることに本発明者らは気付いた。つまり、封止部の作用極及び対極の各々の界面における封止幅よりも広い箇所が封止部に形成されてしまう傾向があることに本発明者らは気付いた。さらに、このとき、封止部の内周面と、作用極の電解質側の表面とによってクサビ状の狭い隙間が形成されると共に、封止部の内周面と、対極の電解質側の表面とによってもクサビ状の狭い隙間が形成されることに本発明者らは気付いた。そして、色素増感太陽電池が高温環境下で使用されると、クサビ状の狭い隙間に入り込んだ電解質が膨張し、その隙間に応力が集中し、そこを起点に封止部が作用極又は対極から剥離したり、封止部が破壊されて電解質が漏洩したりするのではないかと本発明者らは考えた。こうして、特許文献1に記載の色素増感太陽電池において耐久性が不十分になるのではないかと本発明者らは考えた。そこで、本発明者らは更に鋭意研究を重ねた結果、封止部と作用極や対極（電極）との界面に応力が集中するのは、封止部が圧縮されることで、封止部と電極との界面における封止幅が封止部の中で最も狭くなることにあるのではないかと考えた。こうして本発明者らは、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

[0009] 即ち本発明は、第1電極と、前記第1電極に対向する第2電極と、前記第1電極及び前記第2電極の間に配される電解質と、前記第1電極及び前記第2電極と共に前記電解質を包囲し、前記第1電極及び前記第2電極を連結する環状の封止部とを備え、前記封止部が、樹脂からなる樹脂封止部を有し、

前記第1電極と前記封止部との第1の界面、及び前記第2電極と前記封止部との第2の界面の少なくとも一方の界面が、前記封止部の封止幅のうち最も広い封止幅を有する広幅部となっており、かつ、前記封止部が、前記広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有する色素増感太陽電池である。

[0010] この色素増感太陽電池では、第1電極と封止部との第1の界面、及び第2電極と封止部との第2の界面の少なくとも一方の界面が、封止部の封止幅のうち最も広い封止幅を有する広幅部となっており、かつ、封止部が、広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有する。すなわち、基本的には、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出しておらず、第1電極及び第2電極の少なくとも一方の電解質側の表面と封止部の内周面とによってクサビ状の狭い隙間が形成されていない。また、封止部が広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有しているため、外部からの応力等により、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出した場合でも、この狭幅部が界面よりも変形しやすく、変形することによって応力を吸収することができる。このため、外部からの応力等により、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出した場合に色素増感太陽電池が高温環境下で使用され、電解質が膨張しても第1電極及び第2電極の少なくとも一方と封止部との界面への応力の集中を抑制することができる。

[0011] 以上より、本発明の色素増感太陽電池によれば、封止部が第1電極又は第2電極から剥離したり、封止部が破壊されて電解質が漏洩したりすることが十分に抑制される。よって、本発明の色素増感太陽電池は、優れた耐久性を有することが可能となる。

[0012] 上記色素増感太陽電池においては、前記広幅部における内周縁が前記狭幅部よりも内側にあることが好ましい。

[0013] この場合、広幅部における内周縁が狭幅部より内側でない場合に比べて、第1電極及び第2電極の少なくとも一方の電解質側の表面と封止部の内周面とによってクサビ状の狭い隙間が形成されることがより十分に防止される。このため、その隙間への応力集中による封止部の剥離や電解質の漏洩がより

十分に抑制される。

[0014] 上記色素増感太陽電池においては、前記第1電極及び前記第2電極のうち少なくとも一方の電極上で、かつ、前記封止部内に、無機材料からなる無機封止部が設けられていることが好ましい。

[0015] この場合、無機封止部は第1電極及び第2電極の少なくとも一方の電極上で、かつ、封止部内に設けられる。このため、色素増感太陽電池が高温環境下に置かれ、電解質が膨張する結果、封止部に対して電解質と反対側に向かう方向の応力が作用しても、封止部の移動が無機封止部によって十分に抑制される。また封止部が圧縮されても、狭幅部に加えられる圧力は無機封止部によって狭幅部と広幅部とを連結する連結部に伝わりにくくなる。このため、封止部の内周面が電解質側に凸に張り出しにくく、クサビ状の狭い隙間がより形成されにくくなる。従って、界面への応力集中をより十分に抑制することができる。さらに、色素増感太陽電池が高温環境下に置かれると、樹脂封止部の流動性が増加する。このとき、封止部に対しその高さ方向に過大な圧力が加えられる場合、無機封止部が封止部内に設けられていると、例えば第1電極が第2電極に接近しても、無機封止部によって、第1電極が第2電極に接触することを十分に抑制することができ、第1電極と第2電極とがショートすることを十分に抑制することができる。さらに無機封止部は樹脂封止部よりも高い封止性能を有するため、封止部が無機封止部を有することにより、封止部の封止性能がより向上する。

[0016] 前記無機封止部は、前記第1電極及び前記第2電極の少なくとも一方の電極上に設けられる本体部と、前記本体部に対し、前記電解質側又は前記電解質と反対側に設けられ、前記本体部から離れるにつれて厚さが減少する厚さ減少部とを有することが好ましい。

[0017] この場合、無機封止部の本体部と本体部に対向する電極との間の樹脂封止部の厚さが小さく、接着性が十分でなくても、本体部から電解質側又は電解質と反対側に厚さ減少部が設けられている。このため、樹脂封止部の厚さが本体部から離れるにつれて増大する。このため、厚さ減少部と第2電極との

間の樹脂封止部により十分な接着力を確保することができる。その結果、より優れた耐久性を有する色素増感太陽電池を実現することができる。

[0018] また前記封止部が、前記狭幅部と前記第1の界面とを連結する第1連結部と、前記狭幅部と前記第2の界面とを連結する第2連結部を更に有し、前記第1連結部、前記狭幅部および前記第2連結部によって、前記封止部の内周面に溝が形成されていることが好ましい。

[0019] この場合、第1電極と第2電極とを接近させる応力が作用することによって封止部が圧縮されても、狭幅部、第1連結部及び第2連結部は溝に向かって張り出しやすくなる。すなわち、第1連結部の内周面及び第2連結部の内周面は、電解質側により張出しにくくなる。このため、第1連結部の内周面と第1電極との間、第2連結部の内周面と第2電極との間にクサビ状の狭い隙間がより形成されにくくなる。従って、第1電極と第1連結部との界面だけでなく、第2電極と第2連結部との界面への応力集中もより抑制することができる。よって、封止部が第1電極及び第2電極から剥離したり、封止部が破壊されて電解質が漏洩したりすることがより十分に抑制される。よって、本発明の色素増感太陽電池は、より優れた耐久性を有することが可能となる。

[0020] 上記色素増感太陽電池においては、前記封止部が、前記狭幅部と前記第1の界面とを連結する連結部を有し、前記狭幅部が前記第2電極に直接連結され、前記連結部、前記狭幅部および前記第2電極によって、前記封止部の内周面に溝が形成されていてもよい。

[0021] この場合でも、第1電極と第1連結部との界面への応力集中を十分に抑制できるため、優れた耐久性を有することが可能となる。

[0022] また本発明は、第1電極又は第2電極を準備する準備工程と、前記第1電極又は前記第2電極に、前記第1電極と前記第2電極とを連結する封止部を形成する封止材を固定する封止材固定工程と、前記第1電極又は前記第2電極の上に電解質を配置する電解質配置工程と、前記第1電極及び前記第2電極を貼り合せて、前記第1電極と前記第2電極との間に、前記封止材を含む

前記封止部を形成する貼合せ工程とを含み、前記封止部が、前記第1電極と前記封止部との第1の界面、及び前記第2電極と前記封止部との第2の界面の少なくとも一方の界面を前記封止部の封止幅のうち最も広い封止幅を有する広幅部とし、かつ、前記広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有するように形成される、色素増感太陽電池の製造方法である。

[0023] この製造方法では、得られる色素増感太陽電池において、以下の効果が得られる。すなわち、上記製造方法によって得られる色素増感太陽電池においては、基本的には、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出しておらず、第1電極及び第2電極の少なくとも一方と封止部の内周面とによってクサビ状の狭い隙間が形成されていない。また、封止部が広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有しているため、外部からの応力等により、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出した場合でも、この狭幅部が界面よりも変形しやすく、変形することによって応力を吸収することができる。このため、外部からの応力等により、封止部の内周面が電解質側に凸となるように張り出した場合に色素増感太陽電池が高温環境下で使用され、電解質が膨張しても第1電極及び第2電極の少なくとも一方と封止部との界面への応力の集中を抑制することができる。

[0024] 以上より、本発明の製造方法によれば、封止部が第1電極又は第2電極から剥離したり、封止部が破壊されて電解質が漏洩したりすることが十分に抑制され、優れた耐久性を有する色素増感太陽電池を得ることができる。

[0025] 上記製造方法においては、前記封止部が、前記第1電極及び前記第2電極の少なくとも一方の電極上で、かつ、前記封止部内に、無機材料からなる無機封止部が設けられるように形成されることが好ましい。

[0026] この場合、得られる色素増感太陽電池において以下の効果が得られる。すなわち、無機封止部は第1電極及び第2電極の少なくとも一方の電極上で、かつ、封止部内に設けられる。このため、色素増感太陽電池が高温環境下に置かれ、電解質が膨張する結果、封止部に対して電解質と反対側に向かう方向の応力が作用しても、封止部の移動が無機封止部によって十分に抑制され



る。また封止部が圧縮されても、封止部に加えられる圧力は無機封止部によって狭幅部と広幅部とを連結する連結部に伝わりにくくなる。このため、封止部が電解質側に凸に張り出しにくく、クサビ状の狭い隙間がより形成されにくくなる。従って、界面への応力集中をより十分に抑制することができる。さらに、色素増感太陽電池が高温環境下に置かれると、樹脂封止部の流動性が増加する。このとき、封止部に対しその高さ方向に過大な圧力が加えられる場合、無機封止部が封止部内に設けられていると、例えば第1電極が第2電極に接近しても、無機封止部によって、第1電極が第2電極に接触することを十分に抑制することができ、第1電極と第2電極とがショートすることを十分に抑制することができる。

[0027] さらに無機封止部は樹脂封止部よりも高い封止性能を有するため、封止部が無機封止部を有することにより、封止部の封止性能がより向上する。

### 発明の効果

[0028] 本発明によれば、優れた耐久性を有する色素増感太陽電池及びその製造方法が提供される。

### 図面の簡単な説明

- [0029] [図1]本発明の色素増感太陽電池の一実施形態を示す断面図である。  
[図2]図1の部分断面図である。  
[図3]図1の色素増感太陽電池の製造方法の準備工程を示す断面図である。  
[図4]図1の色素増感太陽電池の製造方法の準備工程を示す断面図である。  
[図5]図1の色素増感太陽電池の製造方法の電解質配置工程を示す断面図である。  
[図6]図1の色素増感太陽電池の製造方法の貼合せ工程を示す断面図である。  
[図7]図1の封止部の第1変形例を示す部分断面図である。  
[図8]図1の封止部の第2変形例を示す部分断面図である。  
[図9]図1の封止部の第3変形例を示す部分断面図である。  
[図10]図1の封止部の第4変形例を示す部分断面図である。

### 発明を実施するための形態

- [0030] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、全図中、同一又は同等の構成要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。
- [0031] 図1は、本発明に係る色素増感太陽電池の好適な実施形態を示す断面図、図2は、図1の部分拡大断面図である。図1に示すように、色素増感太陽電池100は、作用極（第1電極）1と、作用極1に対向して配置される対極（第2電極）2と、作用極1と対極2との間に配される電解質3と、作用極1及び対極2と共に電解質3を包囲する環状の封止部4とを備えている。
- [0032] 作用極1は、透明基板6と、透明基板6の対極2側に設けられる透明導電膜7と、透明導電膜7の表面上に設けられる多孔質酸化物半導体層8とを備えている。多孔質酸化物半導体層8には光増感色素が担持されている。
- [0033] 対極2は、対極基板9と、その上に設けられ電解質3と接触する位置に設けられる触媒層10とで構成されている。対極基板9は、触媒層10に対し電解質3と反対側に配置されている。
- [0034] 図2に示すように、封止部4は、作用極1と封止部4との界面（第1の界面）B1と、対極2と封止部4との界面（第2の界面）B2とを有している。ここで、封止部4においては、界面B1及び界面B2の両方が封止部4の封止幅のうち最も広い封止幅W1を有する広幅部となっている。そして、封止部4は、界面B1と界面B2との間に設けられ、広幅部より狭い封止幅W2を有する狭幅部4bと、界面B1と狭幅部4bとを連結する第1連結部4aと、狭幅部4bと界面B2とを連結する第2連結部4cとを有している。また作用極1の表面上でかつ封止部4内には、配線部11が設けられている。配線部11は、作用極1の透明導電膜7上に設けられる集電配線12と、集電配線12を保護する配線保護層13とで構成されている。封止部4は、配線部11と、配線部11を覆い樹脂からなる樹脂封止部14aと、樹脂封止部14aと対極2とを接着させる樹脂封止部14bとを有している。
- [0035] そして、第1連結部4aの内周面S1及び第2連結部4cの内周面S3は、狭幅部4bの内周面S2よりも内側に設けられている。すなわち、封止部

4の内周面Sには、第1連結部4a、狭幅部4b、及び第2連結部4cによって溝5Aが形成されている。また、第1連結部4aの外周面T1及び第2連結部4cの外周面T3は、狭幅部4bの外周面T2よりも外側に設けられている。すなわち、封止部4の外周面Tには、第1連結部4a、狭幅部4b、及び第2連結部4cによって溝5Bが形成されている。さらに色素増感太陽電池100においては、広幅部における内周縁P1が狭幅部4bよりも内側にあり、広幅部における外周縁P2が狭幅部4bよりも外側にある。ここで、「内側」とは多孔質酸化半導体層8側を意味し、「外側」とは、多孔質酸化半導体層8と反対側を意味する。

[0036] この色素増感太陽電池100では、作用極1と封止部4との界面B1、及び対極2と封止部4との界面B2の両方が、封止部4の封止幅のうち最も広い封止幅W1を有する広幅部となっており、かつ、封止部4が、広幅部より狭い封止幅W2を有する狭幅部を有する。すなわち、基本的には、封止部4の内周面Sが電解質3側に凸となるように張り出しておらず、作用極1の表面と封止部4の内周面Sとによってクサビ状の狭い隙間が形成されていない。同様に、対極2の表面と封止部4の内周面Sとによってもクサビ状の狭い隙間が形成されていない。さらに封止部4が広幅部より狭い封止幅W2を有する狭幅部4bを有しているため、外部からの応力等により、封止部4の内周面Sが電解質3側に凸となるように張り出した場合でも、この狭幅部4bが界面B1、B2よりも変形しやすく、変形することによって応力を吸収することができる。このため、外部からの応力等により、封止部4の内周面Sが電解質3側に凸となるように張り出した場合に色素増感太陽電池100が高温環境下で使用され、電解質3が膨張しても界面B1、B2への応力の集中を抑制することができる。

[0037] 以上より、色素増感太陽電池100によれば、封止部4が作用極1や対極2から剥離したり、封止部4が破壊されて電解質3が漏洩したりすることが十分に抑制される。よって、色素増感太陽電池100は、優れた耐久性を有することとなる。

- [0038] 特に色素増感太陽電池100においては、広幅部における内周縁P1が狭幅部4bよりも内側にある。このため、広幅部における内周縁P1が狭幅部4bより内側でない場合に比べて、作用極1と封止部4の内周面Sとによってクサビ状の狭い隙間が形成されることがより十分に防止される。同様に、広幅部における内周縁P1が狭幅部4bより内側でない場合に比べて、対極2と封止部4の内周面Sとによってクサビ状の狭い隙間が形成されることもより十分に防止される。このため、その隙間への応力集中による封止部4の剥離や電解質3の漏洩がより十分に抑制される。
- [0039] また色素増感太陽電池100では、作用極1上で、かつ、封止部4内に無機封止部である配線部11が設けられている。このため、作用極1と対極2とを接近させる応力が作用することによって封止部4が圧縮されても、狭幅部4bに加えられる圧力は配線部11によって、界面B1と狭幅部4bとを連結する第1連結部4aには伝わりにくくなる。このため、第1連結部4aの内周面S1が電解質3側に凸に張り出しにくく、クサビ状の狭い隙間が形成されにくい。従って、作用極1と第1連結部4aとの界面B1への応力集中をより十分に抑制することができる。
- [0040] さらに色素増感太陽電池100では、封止部4の内周面Sに溝5Aが形成されている。このため、作用極1と対極2とを接近させる応力が作用することによって封止部4が圧縮されても、狭幅部4b、第1連結部4a、第2連結部4bは溝5Aに向かって張り出しやすくなる。すなわち、第1連結部4aの内周面S1及び第2連結部4cの内周面S3は、電解質3側に、より張り出しにくくなる。このため第1連結部4aの内周面S1と作用極1との間、第2連結部4cの内周面S3と対極2との間にクサビ状の狭い隙間が形成されにくくなる。このため、作用極1と第1連結部4aとの界面B1だけでなく、対極2と第2連結部4cとの界面B2への応力集中も抑制することができる。よって、封止部4が作用極1及び対極2から剥離したり、封止部4が破壊されて電解質3が漏洩したりすることがより十分に抑制される。よって、色素増感太陽電池100は、封止部4の内周面Sに溝5Aが形成されて

いない場合に比べて、より優れた耐久性を有することが可能となる。

[0041] また色素増感太陽電池100では、配線部11は作用極1上で、かつ、封止部4内に設けられる。このため、色素増感太陽電池100が高温環境下に置かれ、電解質3が膨張する結果、封止部4に対して電解質3と反対側に向かう方向の応力が作用しても、封止部4の移動が配線部11によって十分に抑制される。

[0042] さらに、色素増感太陽電池100が高温環境下に配置されると、樹脂封止部14a, 14bの流動性が増加する。このとき、封止部4に対しその高さ方向に過大な圧力が加えられる場合、配線部11が封止部4内に設けられていると、例えば作用極1が対極2に接近しても、配線部11によって、作用極1が対極2に接触することを十分に抑制することができ、作用極1と対極2とがショートすることを十分に抑制することができる。

[0043] さらに配線部11は樹脂封止部14a, 14bよりも高い封止性能を有するため、封止部4が配線部11を有することにより、封止部3の封止性能がより向上する。

[0044] 次に、上述した色素増感太陽電池100の製造方法について説明する。

[0045] [準備工程]

まず作用極1及び対極2を以下のようにして準備する。

[0046] (作用極)

まず透明基板6の上に、1枚の連続した透明導電膜7を形成することにより透明導電電極を作製する(図3)。透明導電膜7の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解法(SPD: Spray Pyrolysis Deposition)及びCVD法などが用いられる。

[0047] 透明基板6を構成する材料は、例えば透明な材料であればよく、このような透明な材料としては、例えばホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、白板ガラス、石英ガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)などの樹脂フィルムが挙げられる。透明基

板6の厚さは、色素増感太陽電池100のサイズに応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、例えば50~10000 $\mu$ mの範囲にすればよい。

[0048] 透明導電膜7を構成する材料としては、例えばスズ添加酸化インジウム (Indium-Tin-Oxide: ITO)、酸化スズ (SnO<sub>2</sub>)、フッ素添加酸化スズ (Fluorine-doped-Tin-Oxide: FTO) などの導電性金属酸化物が挙げられる。透明導電膜7は、単層でも、異なる導電性金属酸化物で構成される複数の層の積層体で構成されてもよい。透明導電膜7が単層で構成される場合、透明導電膜7は、高い耐熱性及び耐薬品性を有することから、FTOで構成されることが好ましい。また透明導電膜7として、複数の層で構成される積層体を用いると、各層の特性を反映させることが可能となることから好ましい。中でも、ITOで構成される層と、FTOで構成される層との積層体を用いることが好ましい。この場合、高い導電性、耐熱性及び耐薬品性を持つ透明導電膜7が実現できる。透明導電膜7の厚さは例えば0.01~2 $\mu$ mの範囲にすればよい。

[0049] 続いて、多孔質酸化物半導体層8を形成する予定の領域（以下、「多孔質酸化物半導体層形成予定領域」と呼ぶ）を包囲するように配線部11を形成する。配線部11は、多孔質酸化物半導体層形成予定領域を包囲するように集電配線12を形成し、続いて集電配線12を被覆するように配線保護層13を形成することにより得ることができる。

[0050] 集電配線12は、例えば、金属粒子とポリエチレングルコールなどの増粘剤とを配合してペーストとし、そのペーストを、スクリーン印刷法などを用いて多孔質酸化物半導体層形成予定領域を囲むように塗膜し、加熱して焼成することによって得ることができる。配線保護層13は、例えば、低融点ガラスフリットなどの無機絶縁材料に、必要に応じて増粘剤、結合剤、分散剤、溶剤などを配合してなるペーストを、スクリーン印刷法などにより集電配線12の全体を被覆するように塗布し、加熱し焼成することによって得ることができる。

- [0051] 次に、透明導電膜 7 の表面における多孔質酸化物半導体層形成予定領域に、多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを印刷する。多孔質酸化物半導体層形成用ペーストは、酸化物半導体粒子のほか、ポリエチレングリコールなどの樹脂及び、テレピネオールなどの溶媒を含む。多孔質酸化物半導体層形成用ペーストの印刷方法としては、例えばスクリーン印刷法、ドクターブレード法、バーコート法などを用いることができる。
- [0052] 次に、多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを焼成して多孔質酸化物半導体層 8 を形成し、作用極 1 を得る。
- [0053] 焼成温度は酸化物半導体粒子により異なるが、通常は 350~600℃であり、焼成時間も、酸化物半導体粒子により異なるが、通常は 1~5 時間である。
- [0054] 上記酸化物半導体粒子としては、例えば酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化タングステン ( $WO_5$ )、酸化ニオブ ( $Nb_2O_5$ )、チタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_5$ )、酸化スズ ( $SnO_2$ )、酸化インジウム ( $In_2O_3$ )、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、酸化タリウム ( $Ta_2O_5$ )、酸化ランタン ( $La_2O_3$ )、酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )、酸化ホルミウム ( $Ho_2O_3$ )、酸化ビスマス ( $Bi_2O_3$ )、酸化セリウム ( $CeO_2$ )、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 又はこれらの 2 種以上で構成される酸化物半導体粒子が挙げられる。これら酸化物半導体粒子の平均粒径は 1~1000 nm であることが、光増感色素で覆われた酸化物半導体の表面積が大きくなり、即ち光電変換を行う場が広くなり、より多くの電子を生成することができることから好ましい。ここで、多孔質酸化物半導体層 8 が、粒度分布の異なる酸化物半導体粒子を積層させてなる積層体で構成されることが好ましい。この場合、積層体内で繰り返し光の反射を起こさせることが可能となり、入射光を積層体の外部へ逃がすことなく効率よく光を電子に変換することができる。多孔質酸化物半導体層 8 の厚さは、例えば 0.5~50  $\mu m$  とすればよい。なお、多孔質酸化物半導体層 8 は、異なる材料からなる複数の半導体層の積層体で構成することもできる。

[0055] (対極)

一方、対極 2 は、以下のようにして得ることができる。

[0056] 即ちまず対極基板 9 を準備する (図 4) 。そして、対極基板 9 の上に触媒層 10 を形成する。触媒層 10 の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法などが用いられる。これらのうちスパッタ法が膜の均一性の点から好ましい。

[0057] このとき、対極基板 9 は、例えばチタン、ニッケル、ステンレス、白金、モリブデン、タングステン又はこれらの 2 種以上の合金、ガラス基板、上述した透明基板 6 に ITO、FTO 等の導電性酸化物を形成したものなどから構成される。これらは、電解質 3 の種類に関係なく使用できるが、特にヨウ素に対して耐食性を有することから、電解質 3 がヨウ素を含むものである場合に特に好適である。これらのうち対極基板 9 はチタンから構成されることが耐食性、価格及び入手性の点から好ましい。対極基板 9 の厚さは、色素増感太陽電池 100 のサイズに応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、例えば 0.005 ~ 0.1 mm とすればよい。

[0058] 触媒層 10 は、白金、炭素系材料又は導電性高分子などから構成される。

[0059] [封止材固定工程]

次に、図 3 に示すように、作用極 1 の配線部 11 上の部位に第 1 封止材 4 A を形成する。第 1 封止材 4 A は、作用極 1 の透明導電膜 7 上に設けられる第 1 連結部 4 a と、第 1 連結部 4 a から延びる狭幅部 4 b とで構成されるように形成する。第 1 封止材 4 A は、例えば熱可塑性樹脂を加熱により溶融させて、熱可塑性樹脂が、配線部 11 並びに配線部 11 の内側及び外側の透明導電膜 7 の表面を覆うようにすればよい。

[0060] 一方、図 4 に示すように、対極 2 のうち触媒層 10 の表面上の部位に第 2 封止材 4 B を形成する。第 2 封止材 4 B は、例えば熱可塑性樹脂を加熱により溶融させて触媒層 10 に接着させることによって得ることができる。このとき、第 2 封止材 4 B と対極 2 の触媒層 10 との界面 B 2 における第 2 封止材 4 B の封止幅が、第 1 封止材 4 A と作用極 1 の透明導電膜 7 との界面 B 1 における第 1 封止材 4 A の封止幅と同一となるようにする。



[0061] 第1封止部4A及び第2封止部4Bを形成するための熱可塑性樹脂としては、酸変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール、及びエチレンービニルアルコール共重合体などが好ましく用いられる。この場合、電解質3が第1封止材4A又は第2封止材4Bに浸透して漏洩することを、より十分に抑制することができる。なお、酸変性ポリエチレンとは、ポリエチレンに酸をランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合させたもの、またはこれらを金属イオンで中和したものを意味する。一例としては、エチレンメタクリル酸共重合体は、エチレンとメタクリル酸とを共重合させたもので、酸変性ポリエチレンであり、エチレンメタクリル酸共重合体を金属イオンで中和したアイオノマーも酸変性ポリエチレンとなる。

[0062] [色素担持工程]

次に、作用極1の多孔質酸化物半導体層8に光増感色素を担持させる。このためには、作用極1を、光増感色素を含有する溶液の中に浸漬させ、その光増感色素を多孔質酸化物半導体層8に吸着させた後に上記溶液の溶媒成分で余分な光増感色素を洗い流し、乾燥させることで、光増感色素を多孔質酸化物半導体層8に吸着させればよい。但し、光増感色素を含有する溶液を多孔質酸化物半導体層8に塗布した後、乾燥させることによって光増感色素を酸化物半導体多孔膜に吸着させても、光増感色素を複数の多孔質酸化物半導体層8に担持させることが可能である。

[0063] 光増感色素としては、例えばピペリジン構造、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や、ポルフィリン、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素が挙げられる。

[0064] [電解質配置工程]

続いて、図5に示すように、作用極1上であって第1封止材4Aの内側に電解質3を配置する。電解質3は、作用極1上であって第1封止材4Aの内側に多孔質酸化物半導体層8を覆うように注入したり、印刷したりすることによって得ることができる。

[0065] ここで、電解質3が液状である場合は、電解質3を、第1封止材4Aを超

えて第1封止材4Aの外側に溢れるまで注入することが好ましい。この場合、第1封止材4Aの内側に電解質3を十分に注入することが可能となる。また第1封止材4Aと第2封止材4Bとを接着して封止部4を形成するに際し、作用極1と対極2と封止部4とによって囲まれるセル空間から空気を十分に排除することができ、光電変換効率をより十分に向上させることができる。なお、電解質3が第1封止材4Aを超えて第1封止材4Aの外側に溢れるまで注入されることにより第1封止材4Aの接着部位が電解質3で濡れても、第1封止材4A及び第2封止材4Bはいずれも熱可塑性樹脂であるため、第1封止材4A及び第2封止材4Bの接着に際し、濡れ性の低下による接着力の低下は十分に小さく、第1封止材4A及び第2封止材4Bは強固に接着する。

[0066] 電解質3は通常、電解液で構成され、この電解液は例えば $I^-/I_3^-$ などの酸化還元対と有機溶媒とを含んでいる。有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、バレロニトリル、ピバロニトリル、グルタロニトリル、メタクリロニトリル、イソブチロニトリル、フェニルアセトニトリル、アクリロニトリル、スクシノニトリル、オキサロニトリル、ペンタニトリル、アジポニトリルなどを用いることができる。酸化還元対としては、例えば $I^-/I_3^-$ のほか、臭素/臭化物イオン、亜鉛錯体、鉄錯体、コバルト錯体などのレドックス対が挙げられる。色素増感太陽電池100は、酸化還元対として $I^-/I_3^-$ のような揮発性溶質及び、高温下で揮発しやすいアセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリルのような有機溶媒を含む電解液を電解質3として用いた場合に特に有効である。この場合、色素増感太陽電池100の周囲の環境温度の変化によりセル空間の内圧の変化が特に大きくなり、封止部4と対極2との界面B2、および封止部4と作用極1との界面B1から電解質3が漏洩しやすくなるからである。なお、電解質3は、上記有機溶媒に代えて、イオン液体と揮発性成分としての有機溶媒

との混合物からなるイオン液体電解質を含んでいてもよい。この場合も、色素増感太陽電池100の周囲の環境温度の変化によりセル空間の内圧の変化が大きくなるためである。また、電解質3は、上記有機溶媒に代えて、イオン液体を含んでもよい。イオン液体としては、例えばピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩であって、室温付近で溶融状態にある常温溶融塩が用いられる。このような常温溶融塩としては、例えば1-メチル-3-メチルイミダゾリウムヨード、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨード、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウムヨード、ジメチルイミダゾリウムアイオダ、エチルメチルイミダゾリウムアイオダ、ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダ、ブチルメチルイミダゾリウムアイオダ、又は、メチルプロピルイミダゾリウムアイオダが好適に用いられる。また電解質3はさらに添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、LiI、I<sub>2</sub>、4-tert-ブチルピリジン、グアニジウムチオシアネート、1-メチルベンゾイミダゾール、1-ブチルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。さらに電解質3としては、上記電解質にSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、カーボンナノチューブなどのナノ粒子を混練してゲル様となった擬固体電解質であるナノコンポジットゲル電解質を用いてもよく、また、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド誘導体、アミノ酸誘導体などの有機系ゲル化剤を用いてゲル化した電解質を用いてもよい。

[0067] [貼合せ工程]

次に、図6に示すように、作用極1と対極2とを例えば減圧下に貼り合わせ、作用極1と対極2との間に封止部4を形成する(図1参照)。

[0068] このとき、第1封止材4Aと第2封止材4Bとが重なり合った部分を局所的に加圧しながら加熱し、第1封止材4Aと第2封止材4Bとを熱溶融させる。こうして封止部4が形成される(図1参照)。

[0069] このとき、第1封止材4A及び第2封止材4Bの加圧は通常、1~50M

Paで行い、好ましくは2~30MPa、より好ましくは3~20MPaで行う。

[0070] また第1封止材4A及び第2封止材4Bを溶融させるときの温度は、第1封止材4A及び第2封止材4Bを形成する熱可塑性樹脂の融点以上であればよい。上記温度が熱可塑性樹脂の融点未満では、第1封止材4A及び第2封止材4Bを形成する熱可塑性樹脂が溶融しないため、第1封止材4A及び第2封止材4B同士を接着させて封止部4を形成させることができなくなる。

[0071] 但し、第1封止材4A及び第2封止材4Bを溶融させるときの温度は、(熱可塑性樹脂の融点+200℃)以下であることが好ましい。上記温度が(熱可塑性樹脂の融点+200℃)を超えると、第1封止材4A及び第2封止材4Bに含まれる熱可塑性樹脂が熱によって分解するおそれがある。

[0072] こうして色素増感太陽電池100が得られ、色素増感太陽電池100の製造が完了する。なお、対極2の準備は、対極2と作用極1とを貼り合わせる前に行えばよい。従って、作用極1上に電解質3を配置する場合には、対極2の準備は、作用極1上に電解質40を配置した後であって、対極2と作用極1とを貼り合わせる前に行ってもよい。

[0073] 本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば上記実施形態では、配線部11が、集電配線12と配線保護層13とから構成されているが、図7に示すように、配線部111は、集電配線12と配線保護層13とからなる本体部26の外側に厚さが本体部26から離れるにつれて厚さが減少する厚さ減少部27を更に有するものであってもよい。この場合、本体部26と本体部26に対向する対極2との間の樹脂封止部4bおよび樹脂封止部4cの合計の厚さが小さく、接着性が十分でなくても、本体部26から電解質3と反対側に厚さ減少部27が設けられている。このため、樹脂封止部4bおよび樹脂封止部4cの合計の厚さが本体部26から離れるにつれて増大する。このため、厚さ減少部27と対極2との間の樹脂封止部4b、4cにより十分な接着力を確保することができる。その結果、より優れた耐久性を有する色素増感太陽電池100を実現することができる。ここで、厚さ減

少部 27 とは、配線部 111 と透明導電膜 7 との界面に沿った、本体部 26 から先端までの長さが本体部 26 の高さより大きいものを言うものとする。また厚さ減少部 27 の対極 2 側の表面は、平坦面でも、凸面でもよいし、階段状であってもよい。厚さ減少部 27 は例えば配線保護層 13 と同様の材料で構成することができる。なお、厚さ減少部 27 は、本体部 26 の内側に設けられてもよい。

[0074] また上記実施形態では、封止部 4 は、配線部 11 を有しているが、図 8 に示すように、封止部 4 は配線部 11 を有していなくてもよい。

[0075] さらに上記実施形態では、封止部 4 の内周面 S 及び外周面 T にそれぞれ溝 5A 及び 5B が形成されているが、溝 5A, 5B は必ずしも必要なものではなく、省略が可能である。

[0076] さらに上記実施形態では、封止部 4 が第 1 連結部 4a、狭幅部 4b 及び第 2 連結部 4c によって構成されているが、封止部 4 は、図 9 に示すように、第 2 連結部 4c を有していなくてもよい。すなわち封止部 4 は、第 1 連結部 4a 及び狭幅部 4b で構成されてもよい。別言すると、狭幅部 4b は界面 B2 に直接連結されていてもよい。この場合、界面 B1, B2 のうち界面 B1 のみが広幅部となる。また対極 2、狭幅部 4b 及び第 1 連結部 4a によって溝 5A, 5B が形成される。さらに、図示しないが、封止部 4 は、第 2 連結部 4c と狭幅部 4b とで構成されてもよい。

[0077] さらにまた上記実施形態では、第 1 連結部 4a 及び第 2 連結部 4c の封止幅が作用極 1 と対極 2 とを結ぶ方向に沿って略一定となっているが、封止部 4 は図 10 に示すように、第 1 連結部 4a の封止幅が界面 B1 から狭幅部 4b に向かうにつれて減少し、第 2 連結部 4c の封止幅も界面 B2 から狭幅部 4b に向かうにつれて減少するような形状を有していてもよい。こうすることで、封止部 4 の内周面 S が電解質 3 側に凸となるように張り出すことを抑制できる。ここで、狭幅部 4b は作用極 1 と対極 2 とを結ぶ方向に沿って一定の厚さを有していてもよいが、厚さがゼロであってもよい。すなわち、狭幅部 4b は面で構成されていてもよい。

[0078] さらに、本発明では、広幅部の直上の領域に封止部4が収まらなくてもよい。すなわち、封止部4を作用極1との界面B1に直交する方向から見た場合に、封止部4と対極2との界面B2が界面B1に対してずれていてもよい。

さらにまた、上記実施形態では、作用極1と封止部4との界面B1、及び対極2と封止部4との界面B2の両方がいずれも、封止部4の封止幅のうち最も広い封止幅W1を有する広幅部となっているが、界面B1及び界面B2の両方が広幅部である必要はなく、いずれか一方のみが広幅部であってもよい。

### 実施例

[0079] 以下、本発明の内容を、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0080] (実施例1)

はじめに、20cm×20cm×4mm(厚さ)のフッ素ドーパ酸化錫透明導電ガラス基板(FTO基板)を準備した。続いて、FTO基板の上に、500℃焼結型銀ペーストを、四角環状パターンと四角環状パターンの外周の一部から引き出される取り出し用のパターンとが形成されるように塗布した。このとき、四角環状パターンは、18cm×18cmの四角形状の開口を形成するように且つ幅が0.2cmとなるように銀ペーストを塗布することによって形成した。そして、四角環状パターンと取り出し用パターンとからなる銀ペーストを500℃で焼成し、厚さ約10μmの銀からなる集電配線を得た。

[0081] 次に、四角環状パターン内に、集電配線から約1mm離れた位置に矩形状となるように酸化チタンペーストを塗布焼成し、厚さ約20μmの多孔質酸化物半導体層を形成した。

[0082] 次に、集電配線のうち四角環状パターンの部分を低融点ガラスフリットで覆い、520℃で焼成して厚さ50μmの配線保護層を形成した。こうして作用極を得た。

- [0083] 次に、配線保護層を覆うとともに、透明導電膜の表面であって、配線保護層の内周面から0.5 mmの部分及び配線保護層の外周面から0.5 mmの部分をも覆うように厚さ20  $\mu$ mのポリオレフィン系ホットメルト樹脂を貼り付け、溶融接着した。こうして、第1連結部および第1連結部から延びて第1連結部と作用極との界面より狭い封止幅を有する狭幅部となる第1封止材を形成した。このとき、ポリオレフィン系ホットメルト樹脂としては、アイオノマーであるハイミラン（商品名、三井デュポンポリケミカル社製）を用いた。またホットメルト樹脂が多孔質酸化物半導体層に重ならないようにした。
- [0084] 続いて、作用極を、光増感色素であるN719色素を0.2 mM溶かした脱水エタノール液中に一昼夜浸漬して作用極に光増感色素を担持させた。
- [0085] 一方、20 cm $\times$ 20 cm $\times$ 40  $\mu$ m（厚さ）の純金属チタン箔からなる金属基板を用意し、この金属基板の表面をプラズマクリーニングした後、スパッタリング法により、全面に厚さ約30 nmの白金触媒層を形成し、対極を得た。
- [0086] 次に、ポリオレフィン系ホットメルト樹脂からなり、18 cm $\times$ 18 cmのシートに1個の四角形状の開口（17.5 cm $\times$ 17.5 cm）が形成され幅が30 mmとなる四角環状パターンを用意した。次いで、ポリオレフィン系ホットメルト樹脂を、対極の白金触媒層上に配置した後、溶融接着した。こうして対極に、第2連結部となる第2封止材を形成した。このとき、ポリオレフィン系ホットメルト樹脂としては、ハイミランを用いた。
- [0087] 次いで、第1封止材の開口の内側にある多孔質酸化物半導体層の中央及び上下3点に、電解質を−35℃以下の乾燥空気中のごく少量（0.01 ml程度）滴下した。このとき、電解質としては、メトキシアセトニトリルからなる揮発性溶媒を主溶媒とし、ヨウ化リチウムを0.1 M、ヨウ素を0.05 M、4-tert-ブチルピリジンを0.5 M含む揮発系電解質を用いた。
- [0088] そして、第1封止材を設けた作用極と、第2封止材を設けた対極とを、減

圧環境下（500Pa）に置いた後、10秒以内に第1封止材と第2封止材とを重ね合わせた。このとき、第1封止材の狭幅部を第2封止材の中央に重ね合わせた。そして、ヒータによって、3MPaで第1封止材及び第2封止材を加圧しながら160℃で加熱して溶融させて封止部を形成した。こうして得られた封止部においては、作用極との界面、及び、対極との界面における封止幅がいずれも最も広くなっていた。また封止部の狭幅部における封止幅は上記界面における封止幅よりも狭くなっていた。さらに広幅部における内周縁は狭幅部よりも内側にあり、且つ、封止部の内周面には、第1連結部、狭幅部および第2連結部によって溝が形成されていた。また封止部と作用極との界面（広幅部）における封止幅、および、封止部と対極との界面（広幅部）における封止幅はいずれも3mmであった。こうして色素増感型太陽電池を得た。

[0089] （実施例2）

配線部を封止部に設けなかったこと以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

こうして得られた色素増感太陽電池の封止部においては、作用極との界面、及び、対極との界面における封止幅がいずれも最も広くなっていた。また封止部の狭幅部における封止幅は上記界面における封止幅よりも狭くなっていた。さらに広幅部における内周縁は狭幅部よりも内側にあり、且つ、封止部の内周面には、第1連結部、狭幅部および第2連結部によって溝が形成されていた。

[0090] （実施例3）

対極の触媒層の上に第2封止材を固定しなかったこと以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

こうして得られた色素増感太陽電池の封止部においては、作用極との界面における封止幅がいずれも最も広くなっていた。また封止部の狭幅部における封止幅は上記界面における封止幅よりも狭くなっていた。さらに広幅部における内周縁は狭幅部よりも内側にあり、且つ、封止部の内周面には、第1



連結部、狭幅部及び対極によって溝が形成されていた。

[0091] (実施例4)

配線部の外側に、厚さが本体部から離れるにつれて厚さが減少する厚さ減少部を設けたこと以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作製した。なお、厚さ減少部において、配線部と透明導電膜との界面に沿った、本体部から先端までの長さについては1mmとし、本体部の高さより大きくなるようにした。また、厚さ減少部の対極側の表面は、段差が0.05mmの階段状となるようにした。

こうして得られた色素増感太陽電池の封止部においては、作用極との界面、及び、対極との界面における封止幅がいずれも最も広くなっていた。また封止部の狭幅部における封止幅は上記界面における封止幅よりも狭くなっていた。さらに広幅部における内周縁は狭幅部よりも内側にあり、且つ、封止部の内周面には、第1連結部、狭幅部および第2連結部によって溝が形成されていた。

[0092] (実施例5)

封止部の内周面に溝が形成されず、内周面が滑らかな凹曲面となるようにするとともに、配線部を封止部に設けなかったこと以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

こうして得られた色素増感太陽電池の封止部においては、作用極との界面、及び、対極との界面における封止幅がいずれも最も広くなっていた。また封止部の狭幅部における封止幅は上記界面における封止幅よりも狭くなっていた。さらに広幅部における内周縁は狭幅部よりも内側にあった。

[0093] (比較例1)

作用極の透明導電膜上に第1封止材を固定する際、ホットメルト系樹脂を配線部に押し付けるようにすることで狭幅部を形成せず、封止部の中央部における封止幅が、透明導電膜と封止部との界面における封止幅よりも0.02mm大きくなるように封止部を形成したこと以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作製した。

## [0094] [耐久性についての評価]

色素増感太陽電池の耐久性について以下のようにして評価した。すなわち、まず実施例1～5及び比較例1で得られた色素増感太陽電池について、1000h後の光電変換効率を測定し、下記式：

光電変換効率の経時変化＝初期の光電変換効率（100％）－1000h後の光電変換効率

に基づいて光電変換効率の経時変化を算出した。結果を表1に示す。なお、光電変換効率の経時変化が10％以下である場合には耐久性に優れるとして「合格」とし、10％を超える場合には耐久性に劣るとして「不合格」とした。

[表1]

	第1連結部	第2連結部	狭幅部	配線部 (無機封止部)	内周面 における溝	厚さ減少部	光電変換効率 の経時変化 (%)
実施例1	あり	あり	あり	あり	あり	—	5
実施例2	あり	あり	あり	—	あり	—	3
実施例3	あり	—	あり	あり	あり	—	6
実施例4	あり	あり	あり	あり	あり	あり	0
実施例5	あり	あり	あり	—	—	—	5
比較例1	あり	あり	—	あり	あり	—	25

[0095] 表1に示す結果より、実施例1～5の色素増感太陽電池は、耐久性の点で合格基準を満たしていた。これに対し、比較例1の色素増感太陽電池は、耐久性の点で合格基準を満たさないことが分かった。

[0096] よって、本発明によれば、優れた耐久性を有する色素増感太陽電池を実現できることが確認された。

## 符号の説明

[0097] 1…作用極（第1電極）

2…対極（第2電極）

3…電解質

- 4…封止部
- 4 a…第1 連結部、連結部
- 4 b…狭幅部
- 4 c…第2 連結部
- 4 A…第1 封止材
- 4 B…第2 封止材
- 1 1, 1 1 1…配線部（無機封止部）
- 1 2…集電配線（無機封止部）
- 1 3…配線保護層（無機封止部）
- 1 4 a, 1 4 b…樹脂封止部
- 2 6…本体部
- 2 7…厚さ減少部
- 1 0 0…色素増感太陽電池
- B 1…界面（第1 の界面、広幅部）
- B 2…界面（第2 の界面、広幅部）
- P 1…広幅部における内周縁
- S…封止部の内周面
- W 1…広幅部の封止幅
- W 2…狭幅部の封止幅

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1電極と、  
前記第1電極に対向する第2電極と、  
前記第1電極及び前記第2電極の間に配される電解質と、  
前記第1電極及び前記第2電極と共に前記電解質を包囲し、前記第1電極及び前記第2電極を連結する環状の封止部とを備え、  
前記封止部が、樹脂からなる樹脂封止部を有し、  
前記第1電極と前記封止部との第1の界面、及び前記第2電極と前記封止部との第2の界面の少なくとも一方の界面が、前記封止部の封止幅のうち最も広い封止幅を有する広幅部となっており、かつ、前記封止部が、前記広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有する色素増感太陽電池。
- [請求項2] 前記広幅部における内周縁が前記狭幅部よりも内側にある請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項3] 前記第1電極及び前記第2電極のうち少なくとも一方の電極上で、かつ、前記封止部内に、無機材料からなる無機封止部が設けられている、請求項1又は2に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項4] 前記無機封止部は、前記第1電極及び前記第2電極の少なくとも一方の上に設けられる本体部と、前記本体部に対し、前記電解質側又は前記電解質と反対側に設けられ、前記本体部から離れるにつれて厚さが減少する厚さ減少部とを有する、請求項3に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項5] 前記封止部が、  
前記狭幅部と前記第1の界面とを連結する第1連結部と、  
前記狭幅部と前記第2の界面とを連結する第2連結部とを更に有し、  
第1連結部、前記狭幅部および前記第2連結部によって、前記封止部の内周面に溝が形成されている、請求項1～4のいずれか一項に記載

載の色素増感太陽電池。

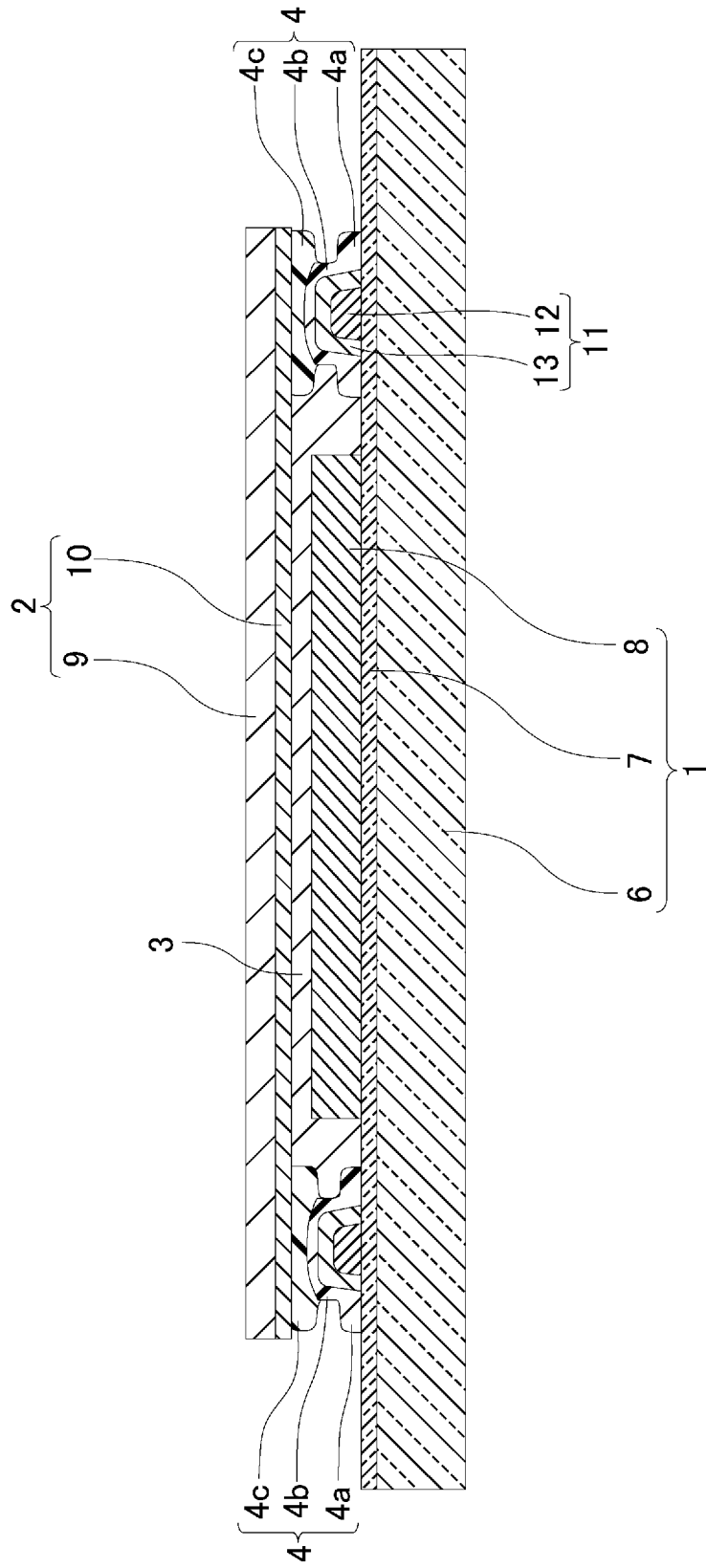
[請求項6] 前記封止部が、前記狭幅部と前記第1の界面とを連結する連結部を有し、  
前記狭幅部が前記第2の界面に直接連結され、前記連結部、前記狭幅部および前記第2電極によって、前記封止部の内周面に溝が形成されている、請求項1～4のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池。

[請求項7] 第1電極又は第2電極を準備する準備工程と、  
前記第1電極又は前記第2電極に、前記第1電極と第2電極とを連結する封止部を形成する封止材を固定する封止材固定工程と、  
前記第1電極又は前記第2電極の上に電解質を配置する電解質配置工程と、  
前記第1電極及び前記第2電極を貼り合せて、前記第1電極と前記第2電極との間に、前記封止材を含む前記封止部を形成する貼合せ工程とを含み、  
前記封止部が、  
前記第1電極と前記封止部との第1の界面、及び前記第2電極と前記封止部との第2の界面の少なくとも一方の界面を前記封止部の封止幅のうち最も広い封止幅を有する広幅部とし、かつ、前記広幅部より狭い封止幅を有する狭幅部を有するように形成される、色素増感太陽電池の製造方法。

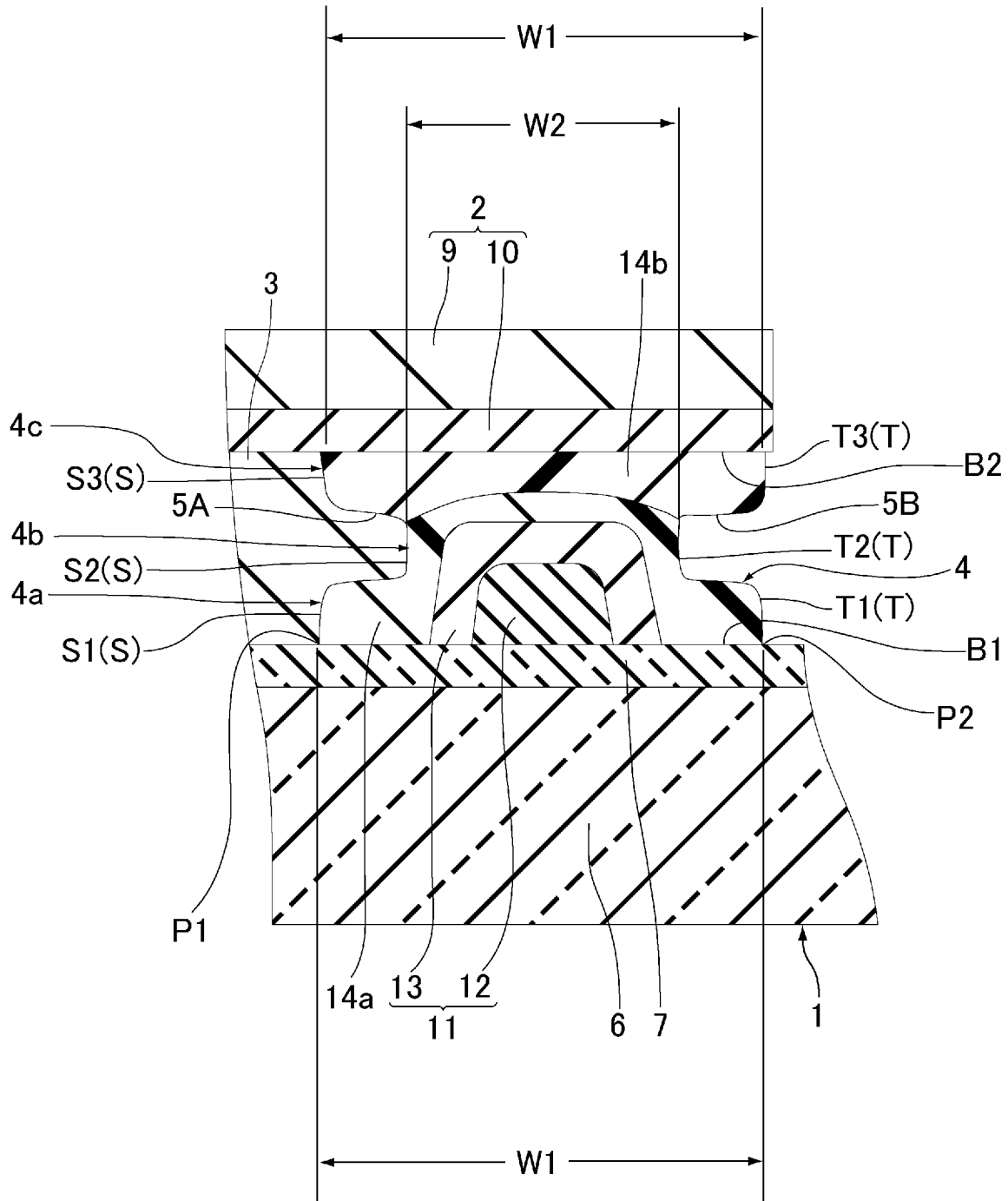
[請求項8] 前記封止部が、前記第1電極及び前記第2電極のうち少なくとも一方の電極上で、かつ、前記封止部内に無機材料からなる無機封止部が設けられるように形成される、請求項7に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

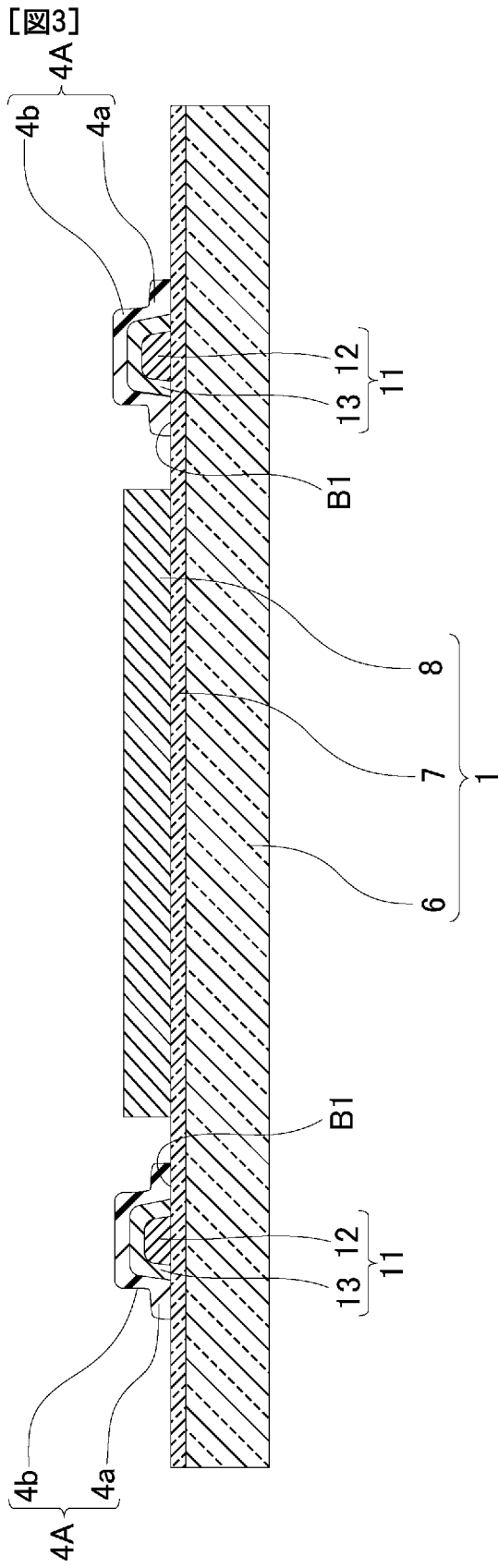
[図1]

100



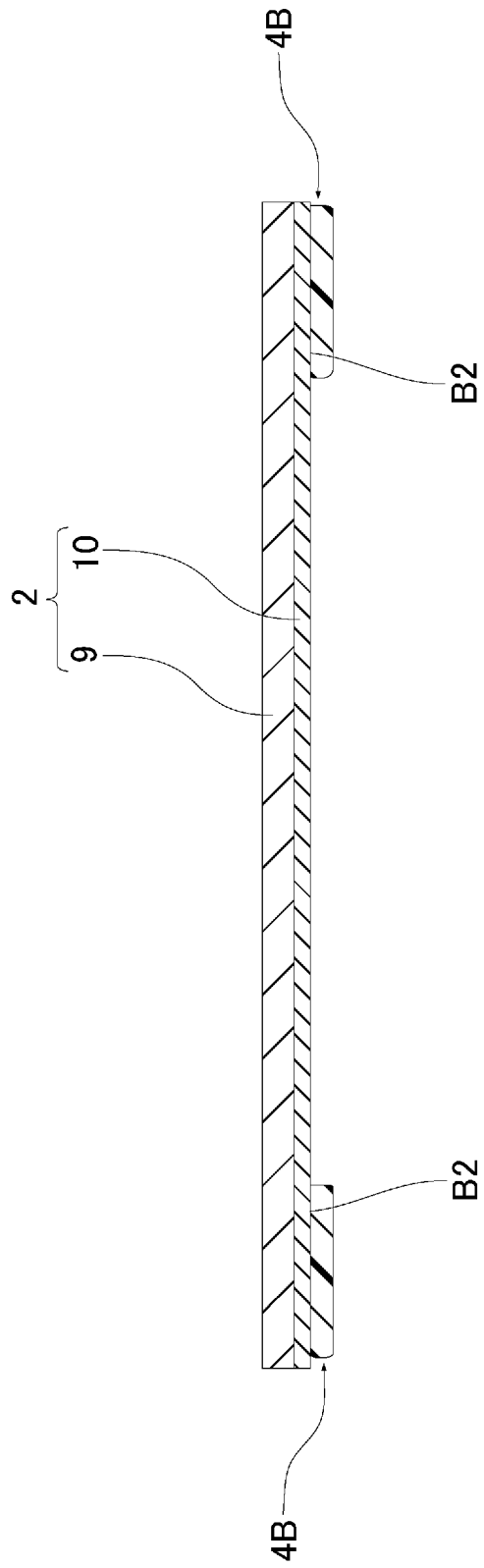
[図2]



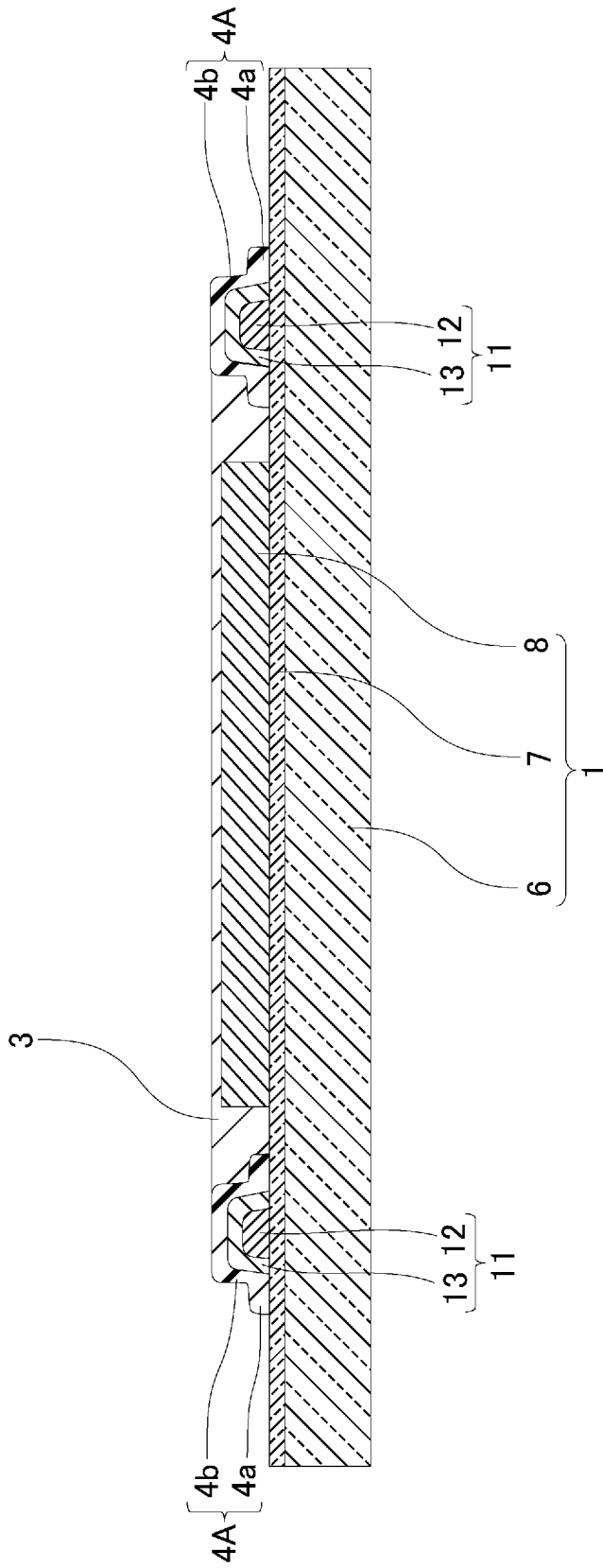




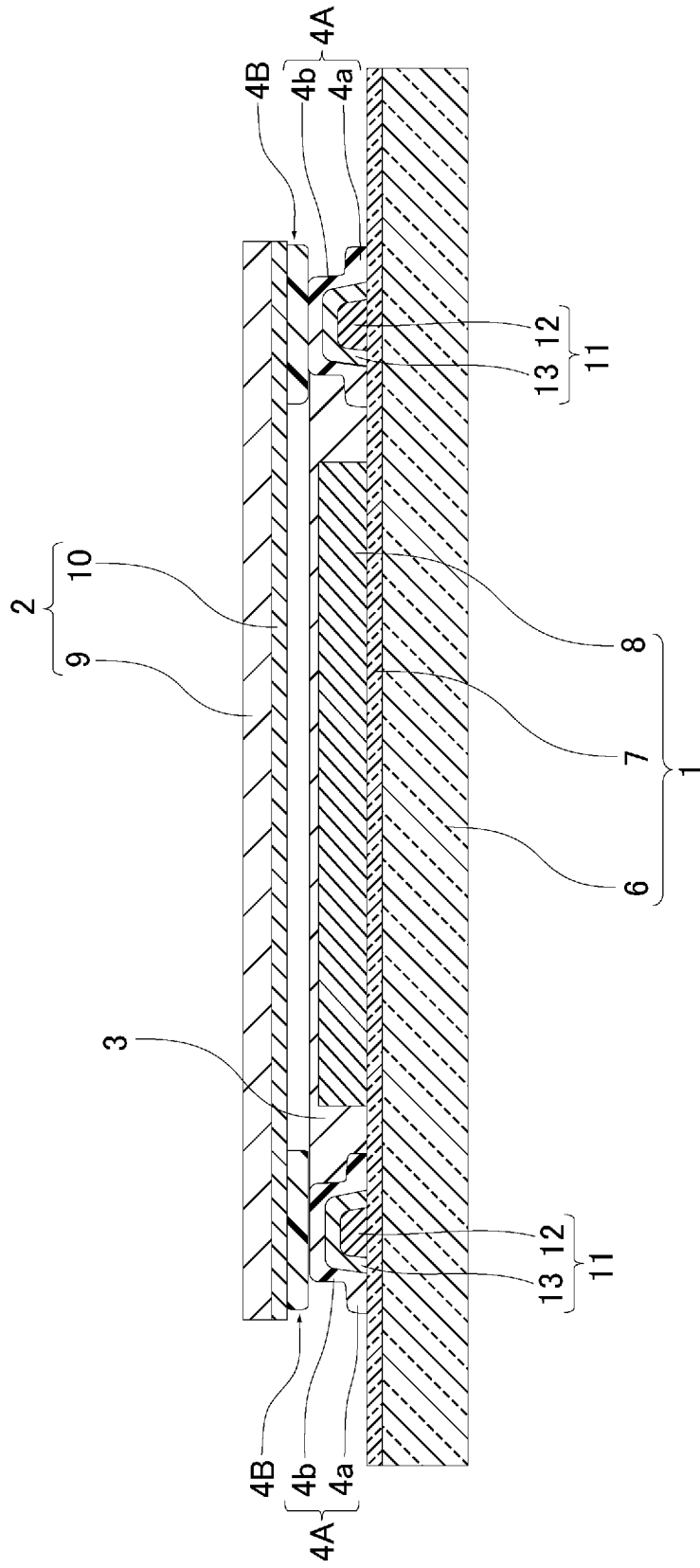
[図4]



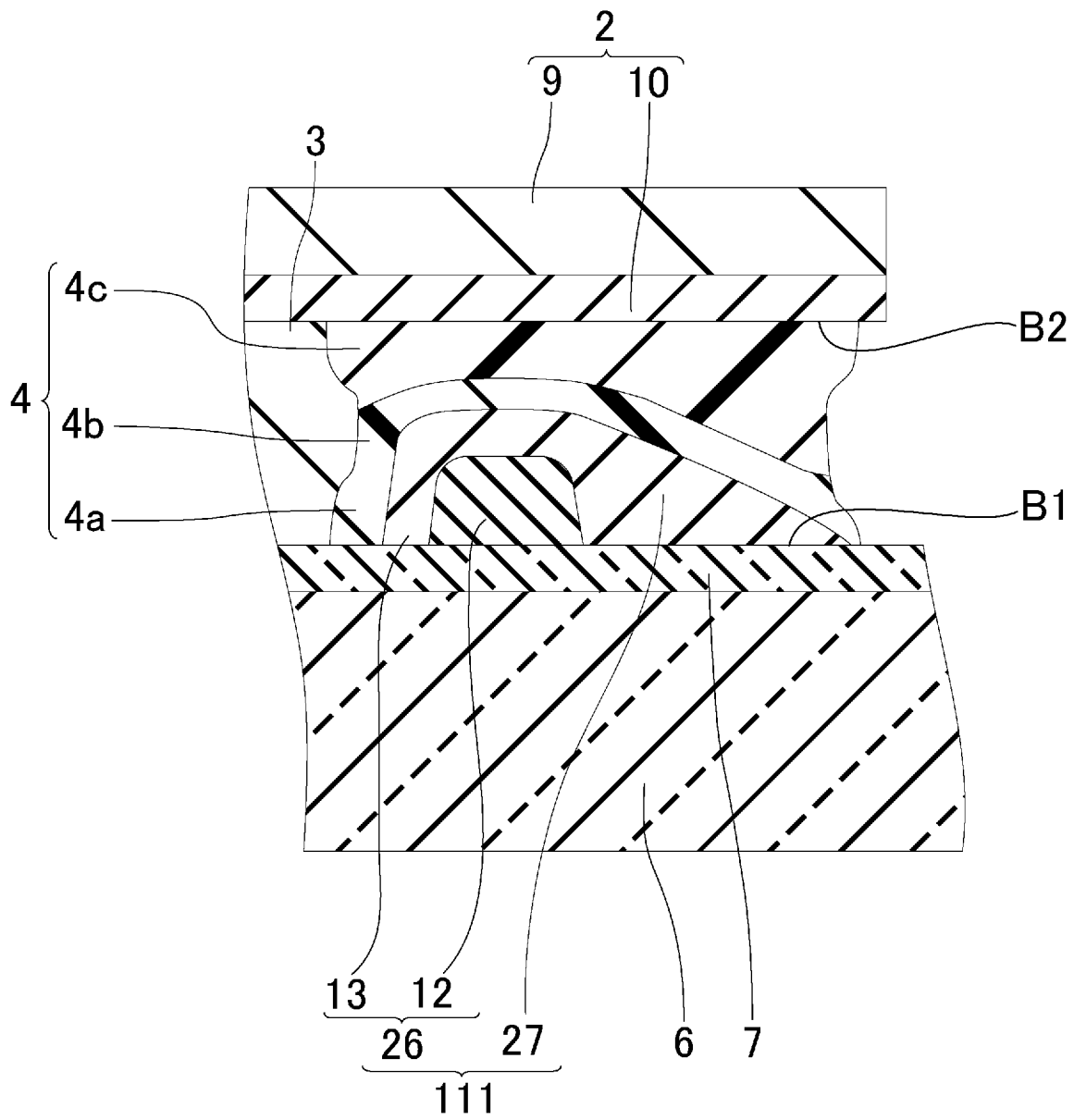
[図5]



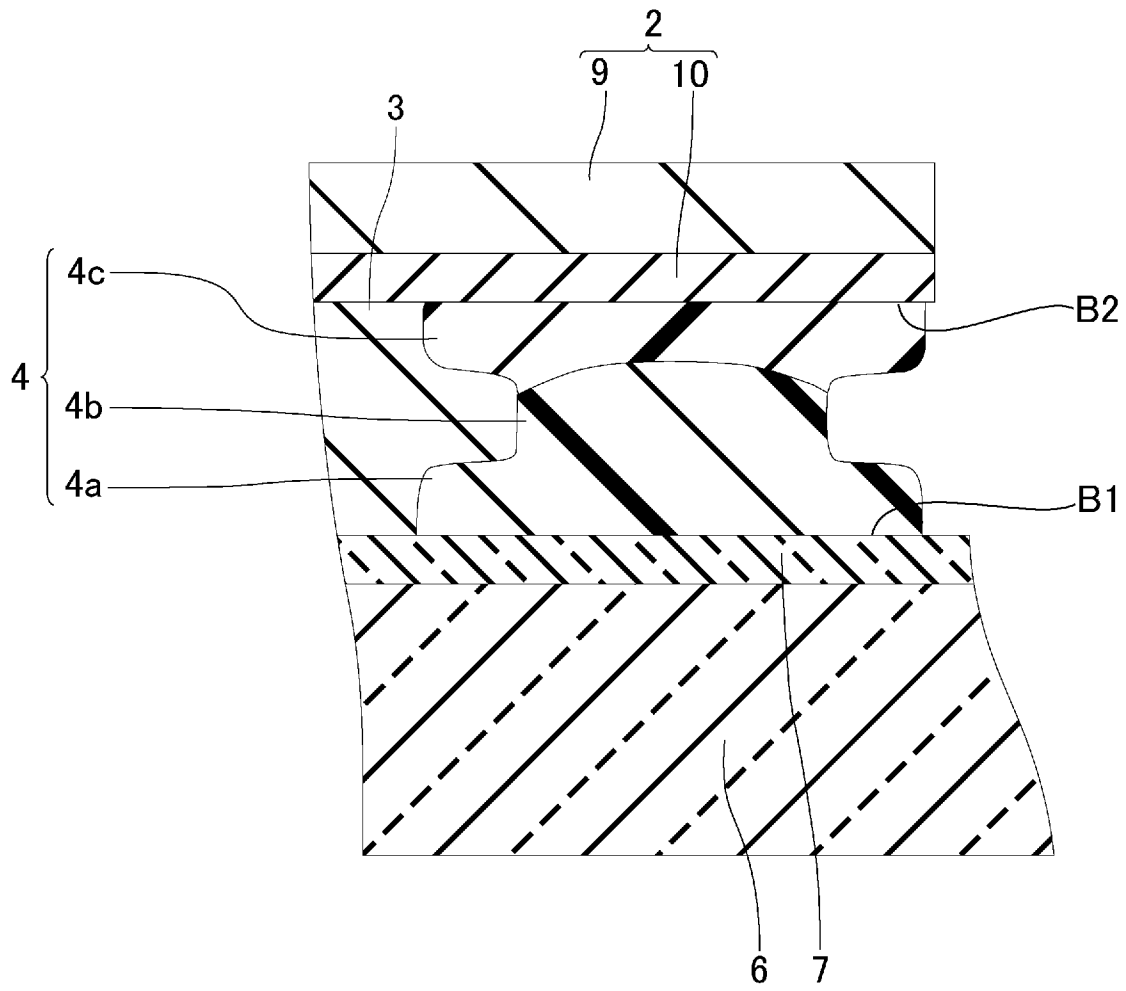
[図6]



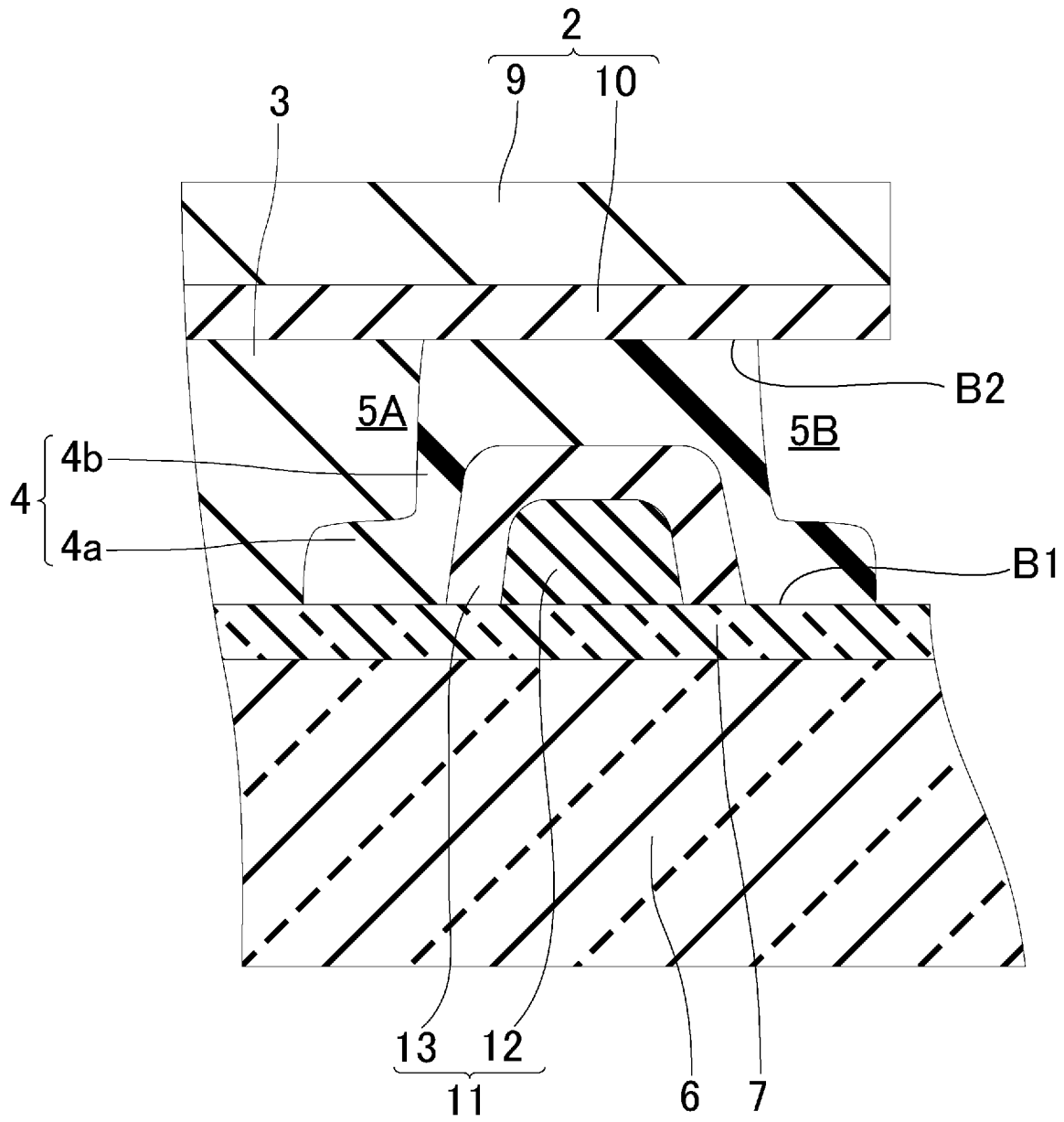
[図7]



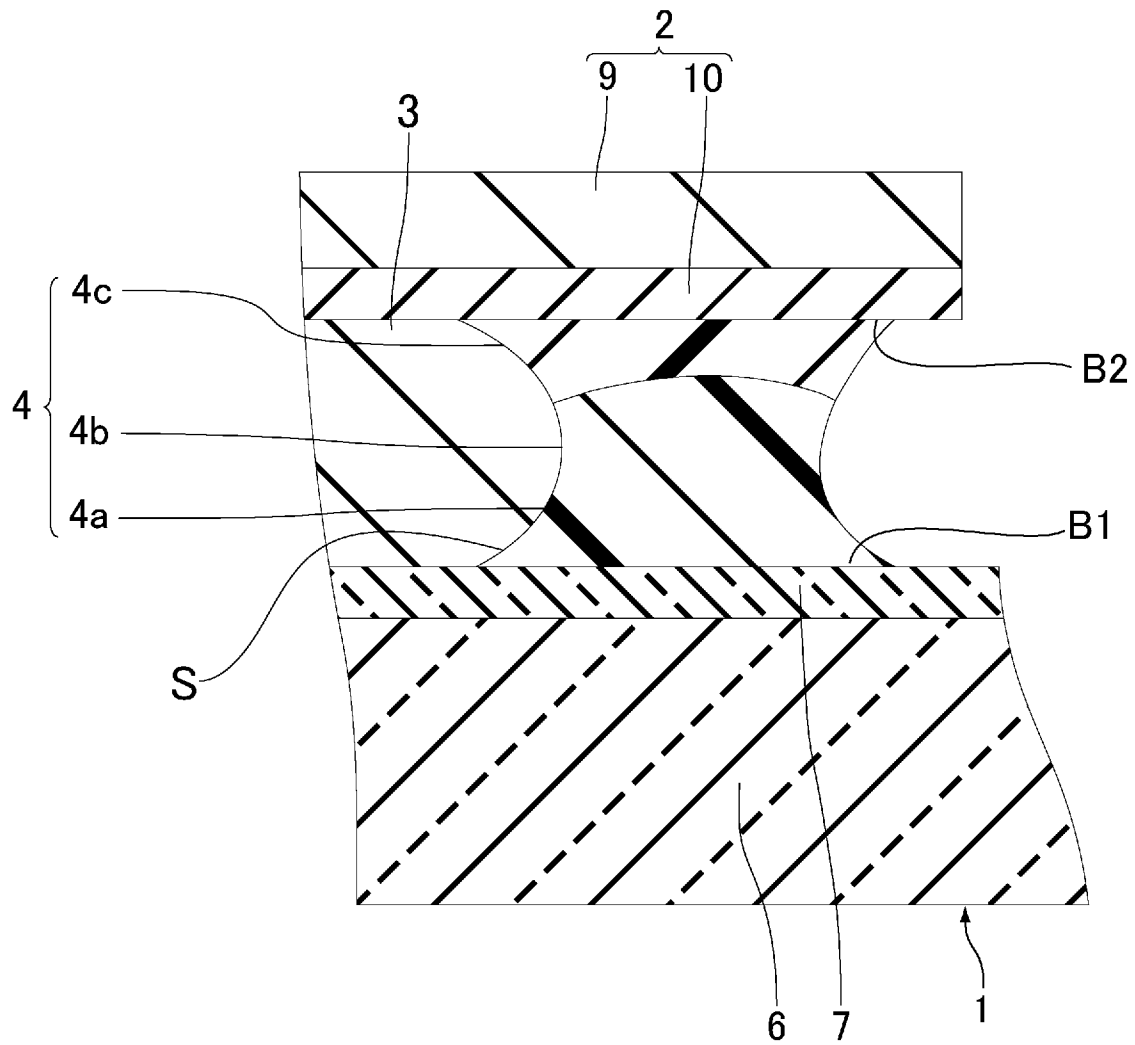
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066372

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M2/08(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, H01M2/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 2009-277399 A (NOK Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claim 1; paragraphs [0021], [0022]; fig. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 5, 7 3, 4, 6, 8
X A	JP 2009-266616 A (NOK Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1, 3; paragraph [0019]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 6, 7 3-5, 8
X A	JP 2006-100069 A (Kyocera Corp.), 13 April 2006 (13.04.2006), claim 1; paragraph [0001]; fig. 1, 3 to 7 (Family: none)	1, 7 2-6, 8

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 September, 2012 (10.09.12)Date of mailing of the international search report  
25 September, 2012 (25.09.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/066372

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 2010-3557 A (Sharp Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), fig. 1 to 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2010-3556 A (Sharp Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), fig. 1 to 4 (Family: none)	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/066372

**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:  
See extra sheet.

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.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/066372

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Although the inventions set forth in claims 1-8 are linked with one another by only the matter set forth in claim 1, the afore-said matter is disclosed in the following prior art documents respectively, and therefore, it is obvious that there is no special technical feature among a group of inventions of claims 1-8 for so linking the inventions as to form a single general inventive concept.

[List of prior art documents]

Document 1: JP 2009-277399 A (NOK Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claim 1; paragraphs [0021], [0022]; fig. 1, 2 (Family: none)

Document 2: JP 2009-266616 A (NOK Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1, 3; paragraph [0019]; fig. 1 (Family: none)

Document 3: JP 2006-100069 A (Kyocera Corp.), 13 April 2006 (13.04.2006), claim 1; paragraph [0001]; fig. 1, 3 to 7 (Family: none)

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, H01M2/08(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, H01M2/08

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 A	JP 2009-277399 A (NOK株式会社) 2009. 11. 26, 請求項 1、【0021】、【0022】、図1, 2等 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7 3, 4, 6, 8
X A	JP 2009-266616 A (NOK株式会社) 2009. 11. 12, 請求項 1, 3、 【0019】、図1等 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7 3-5, 8
X A	JP 2006-100069 A (京セラ株式会社) 2006. 04. 13, 請求項 1、【0001】、図1, 3~7等 (ファミリーなし)	1, 7 2-6, 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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 10.09.2012	国際調査報告の発送日 25.09.2012
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） 佐武 紀子 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 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 2010-3557 A (シャープ株式会社) 2010.01.07, 図1～4等 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-3556 A (シャープ株式会社) 2010.01.07, 図1～4等 (ファミリーなし)	1-8

## 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。

## 特別ページ参照

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。

請求項 1～8 に記載されている発明は、請求項 1 に記載された事項でのみ関連しているが、該事項は、下記の先行技術文献にそれぞれ記載されているから、請求項 1～8 に係る一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴が存しないことは明らかである。

[先行技術文献一覧]

- 文献 1 : JP 2009-277399 A (NOK株式会社) 2009.11.26,  
請求項 1、【0021】、【0022】、図 1, 2 等 (ファミリーなし)
- 文献 2 : JP 2009-266616 A (NOK株式会社) 2009.11.12,  
請求項 1, 3、【0019】、図 1 等 (ファミリーなし)
- 文献 3 : JP 2006-100069 A (京セラ株式会社) 2006.04.13,  
請求項 1、【0001】、図 1, 3～7 等 (ファミリーなし)