



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102084536 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201080001556. 2

(22) 申请日 2010. 04. 26

(30) 优先权数据

2009-175938 2009. 07. 28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/057395 2010. 04. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/013423 JA 2011. 02. 03

(73) 专利权人 株式会社藤仓

地址 日本东京都

(72) 发明人 土井克浩 冈田显一

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

H01G 9/20(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2007-294696 A, 2007. 11. 08,

JP 特开 2007-220608 A, 2007. 08. 30,

JP 特开 2005-142089 A, 2005. 06. 02,

审查员 张瑞雪

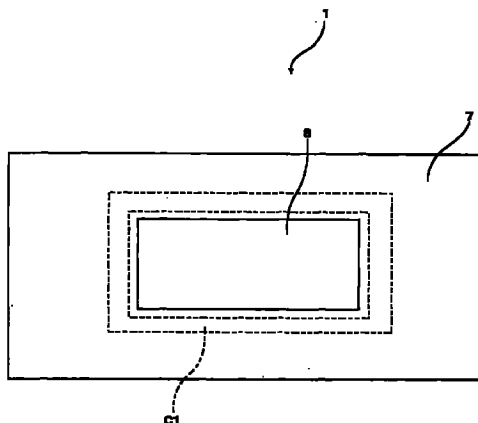
权利要求书1页 说明书22页 附图6页

(54) 发明名称

色素增感型太阳能电池的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及色素增感型太阳能电池的制造方法, 目的在于提供能充分抑制光电转换效率随着时间经过而下降的色素增感型太阳能电池的制造方法。在本发明中, 在形成电解质层之前, 在各个贴合的 2 个电极上预先形成由热塑性树脂形成的密封部, 在形成电解质层后, 使形成于各电极的密封部彼此粘接。



1. 一种色素增感型太阳能电池的制造方法,其特征在于,含有如下工序:  
准备工序,准备具有多孔氧化物半导体层的第 1 电极和第 2 电极,  
第 1 密封部形成工序,在所述第 1 电极中的包围所述多孔氧化物半导体层的第 1 环状部位使热塑性树脂熔融粘合,从而形成第 1 密封部,  
第 2 密封部形成工序,在所述第 2 电极的第 2 环状部位使热塑性树脂熔融粘合,从而形成第 2 密封部,  
色素担载工序,向所述多孔氧化物半导体层担载光增感色素,  
电解质层形成工序,在所述第 1 电极上且所述第 1 密封部的内侧、或者在所述第 2 电极上且所述第 2 密封部的内侧配置电解质,形成电解质层,和  
密封部形成工序,粘合所述第 1 密封部和所述第 2 密封部,形成密封部;其中,  
所述电解质层形成工序是在所述第 1 密封部形成工序和所述第 2 密封部形成工序的至少一方之后进行,  
所述密封部形成工序是在所述色素担载工序及所述电解质层形成工序之后进行,  
在所述密封部形成工序中,所述密封部是通过一边加压所述第 1 密封部和所述第 2 密封部一边使其熔融而形成的;  
所述密封部形成工序在减压空间内进行,  
所述第 1 电极和所述第 2 电极中至少一方具有可挠性,  
所述第 1 电极具有:  
所述多孔氧化物半导体层,  
形成有所述多孔氧化物半导体层的导电膜,和  
以在所述导电膜上突出的方式设置且构成所述第 1 环状部位的突出部;  
所述突出部由无机材料构成。
2. 如权利要求 1 所述的色素增感型太阳能电池的制造方法,其中,在所述电解质层形成工序中,所述电解质层通过将所述电解质向所述第 1 电极上且所述第 1 密封部的内侧、或者所述第 2 电极上且所述第 2 密封部的内侧注入,使其超出所述第 1 密封部或所述第 2 密封部向所述第 1 密封部或所述第 2 密封部的外侧溢出而形成。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的色素增感型太阳能电池的制造方法,其中,在所述电解质层形成工序中,所述电解质层形成于所述第 1 电极上且所述第 1 密封部的内侧。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的色素增感型太阳能电池的制造方法,其中,所述第 2 电极具有:  
对电极基板,  
设置于所述对电极基板上的催化剂膜,和  
以在所述催化剂膜上突出的方式设置且构成所述第 2 环状部位的突出部;  
所述突出部由无机材料构成。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的色素增感型太阳能电池的制造方法,其中,所述第 1 密封部和所述第 2 密封部均包含选自酸改性聚乙烯、聚乙烯醇和乙烯-乙烯醇共聚物中的至少一种。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的色素增感型太阳能电池的制造方法,其中,所述第 1 密封部和所述第 2 密封部均包含酸改性聚乙烯。

## 色素增感型太阳能电池的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及色素增感型太阳能电池的制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为光电转换元件,色素增感型太阳能电池因低价且能够获得高光电转换效率而受关注,关于色素增感型太阳能电池已有各种各样的开发。

[0003] 色素增感型太阳能电池一般具有:工作电极、对电极、担载于工作电极的光增感色素、连结工作电极与对电极的密封部、以及配置于被工作电极、对电极及密封部所包围的空间(以下称为“单元空间”)的电解质层。

[0004] 作为这种色素增感型太阳能电池的制造方法已提出了如下方法:只在工作电极或对电极的任一方上形成由热塑性树脂构成的密封材料,减压下向密封材料的内侧注入电解质形成电解质层,接着使工作电极和对电极在减压下一边加热和加压一边贴合,从而防止两者之间封入空气,制造发电效率优异的色素增感型太阳能电池(下述专利文献1)。

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-220608号公报

### 发明内容

[0007] 然而,对于色素增感型太阳能电池通常重要的是抑制由于电解质的泄漏而导致的光电转换效率随着时间的经过而下降。

[0008] 而上述专利文献1所述的色素增感型太阳能电池的制造方法仍有以下所示的课题。

[0009] 即,电解质为挥发类电解质时自然含有挥发类成分,而为离子液体、凝胶类电解质时,电解质仍少量含有挥发类成分。而将电解质注入密封材料的内侧之后贴合工作电极和对电极时,随着密封材料的加热电解质中的挥发成分的一部分变成蒸气,由于该蒸气而工作电极或对电极与密封材料的粘合面的润湿性下降。因此,工作电极或对电极与密封材料之间难以获得牢固的粘合力,由此可能会引发得到的色素增感型太阳能电池中的电解质的泄漏。进一步,配置电解质之际在工作电极或对电极与密封材料的粘合面上附着电解质时,由于附着物将阻碍粘合。由此,得到的色素增感型太阳能电池可能会发生显著的电解质的泄漏。

[0010] 另外,通过上述专利文献1所述的制造方法获得的色素增感型太阳能电池,在色素增感型太阳能电池被放置于温度变化大的地方时,因单元空间的膨胀或收缩而发生的应力将集中到工作电极与密封部的界面、以及对电极与密封部的界面,所以,对电极或工作电极与密封部之间的粘合力有可能在比较短的时间内变弱,其结果电解质有可能在比较短的时间内发生泄漏。

[0011] 所以,通过上述专利文献1的制造方法获得的色素增感型太阳能电池,在抑制因电解质的泄漏而光电转换效率随着时间的经过下降的方面有改良的余地。

[0012] 本发明是鉴于上述情况进行的, 目的在于提供一种色素增感型太阳能电池的制造方法, 其能够制造充分抑制了光电转换效率随着时间的经过下降的色素增感型太阳能电池。

[0013] 本发明人为了解决上述课题而反复进行深刻研究的结果, 发现在形成电解质层之前, 预先在进行贴合的 2 个电极上分别形成由热塑性树脂构成的密封部, 形成电解质层之后, 将各电极上形成的密封部相互粘合从而能够解决上述课题, 完成了本发明。

[0014] 即, 本发明为一种色素增感型太阳能电池的制造方法, 其特征在于, 包含: 准备工序, 准备具有多孔氧化物半导体层的第 1 电极和第 2 电极; 第 1 密封部形成工序, 在所述第 1 电极中的包围所述多孔氧化物半导体层的第 1 环状部位使热塑性树脂熔融粘合, 从而形成第 1 密封部; 第 2 密封部形成工序, 在所述第 2 电极的第 2 环状部位使热塑性树脂熔融粘合, 从而形成第 2 密封部; 色素担载工序, 向所述多孔氧化物半导体层担载光增感色素; 电解质层形成工序, 在所述第 1 电极上且所述第 1 密封部的内侧、或者在所述第 2 电极上且所述第 2 密封部的内侧配置电解质, 形成电解质层; 密封部形成工序, 粘合所述第 1 密封部和所述第 2 密封部, 形成密封部; 并且, 所述电解质层形成工序是在所述第 1 密封部形成工序和所述第 2 密封部形成工序的至少一方之后进行, 所述密封部形成工序是在所述色素担载工序和所述电解质层形成工序之后进行, 所述密封部形成工序中, 所述密封部是通过一边加压所述第 1 密封部和所述第 2 密封部一边使其熔融而形成的。

[0015] 根据上述制造方法, 第 1 密封部形成工序和第 2 密封部形成工序的至少一方在电解质层形成工序之前进行。因此, 将第 1 密封部形成于第 1 电极中的包围多孔氧化物半导体层的第 1 环状部位时, 其第 1 环状部位上没有附着电解质中的挥发成分, 其表面的润湿性没有下降。所以, 热塑性树脂在第 1 环状部位上牢固地粘合, 第 1 密封部在第 1 环状部位上牢固地被固定。或者, 将第 2 密封部形成于第 2 环状部位时, 第 2 环状部位上没有附着电解质中的挥发成分, 其表面的润湿性没有下降。所以, 热塑性树脂在第 2 环状部位上牢固地粘合, 第 2 密封部在第 2 环状部位上牢固地被固定。

[0016] 另一方面, 密封部形成工序是在电解质层形成工序之后进行。因此, 伴随熔融第 1 密封部和第 2 密封部, 电解质层的一部分发生蒸发, 第 1 密封部与第 2 密封部之间的润湿性下降。另外, 有时电解质层形成工序中电解质附着于第 1 密封部和第 2 密封部上, 第 1 密封部与第 2 密封部之间的润湿性下降。

[0017] 然而, 此时第 1 密封部和第 2 密封部均由热塑性树脂构成, 所以粘合第 1 密封部和第 2 密封部时, 将成为热塑性树脂相互间的粘合。因此, 粘合第 1 密封部和第 2 密封部的情况与粘合热塑性树脂和第 1 电极或第 2 电极情况相比更容易相互粘合。另外, 对于第 1 密封部和第 2 密封部, 在粘合两者时也可以进行加压。因此, 即使电解质附着于第 1 密封部和第 2 密封部时, 由于第 1 密封部和第 2 密封部的热塑性树脂的流动附着的电解质被挤出排除, 第 1 密封部的熔融热塑性树脂和第 2 密封部的熔融热塑性树脂相溶, 第 1 密封部和第 2 密封部牢固地粘合。需要说明的是, 根据附着的电解质的粘度、与密封树脂的相合性有时电解质部分性地被包含于密封树脂内部, 但由于密封部的加压而包含率会下降, 仍维持第 1 密封部和第 2 密封部的牢固的粘合。

[0018] 这样, 根据本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法, 得到的色素增感型太阳能电池即使被放置于温度差大的环境下单元空间收缩或膨胀, 此时发生的应力也会分别分

散于第 1 密封部与第 1 电极的界面、第 2 密封部与第 2 电极的界面、第 1 密封部与第 2 密封部的界面。进一步,第 1 密封部在第 1 电极的第 1 环状部位上牢固地被固定,第 2 密封部在第 2 电极的第 2 环状部位上牢固地被固定。另外,第 1 密封部和第 2 密封部相互间也牢固地被粘合。所以,得到的色素增感型太阳能电池即使被放置于温度差大的环境单元空间收缩或膨胀,也能在得到的色素增感型太阳能电池中充分抑制电解质中的挥发成分的泄漏。进一步,能够充分抑制水分从外部向电解质浸入。因此,根据本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法,能够制造充分抑制了光电转换效率随着时间的经过下降的色素增感型太阳能电池。

[0019] 上述制造方法中,所述密封部形成工序优选在减压空间内进行。这种情况下,将得到的色素增感型太阳能电池从减压空间取回大气中时,电解质层相对于外部气体成为负压状态。其结果,色素增感型太阳能电池承受来自外部的大气压,将维持第 1 电极和第 2 电极对密封部施加挤压力的状态,进一步充分抑制电解质中的挥发成分的泄漏。

[0020] 上述制造方法中,优选所述第 1 电极和所述第 2 电极中的至少一方具有可挠性。

[0021] 这种情况与第 1 电极和第 2 电极均没有可挠性的情况相比,在从减压空间取出并在大气压下进行配置时,第 1 电极和第 2 电极中的具有可挠性的电极因大气压发生挠曲,能够缩小第 1 电极和第 2 电极之间的间隔。其结果,与第 1 电极和第 2 电极均没有可挠性的情况相比,光电转换效率以更高效进行,进一步提高光电转换效率。

[0022] 所述电解质层形成工序中,所述电解质层可以通过将所述电解质向所述第 1 电极上且所述第 1 密封部的内侧、或者所述第 2 电极上且所述第 2 密封部的内侧注入,使其超出所述第 1 密封部或所述第 2 密封部向所述第 1 密封部或所述第 2 密封部的外侧溢出而形成。

[0023] 这种情况下,能够向第 1 密封部或第 2 密封部的内侧充分注入电解质。另外将第 1 密封部和第 2 密封部进行粘合而形成密封部之际,能够从由第 1 电极、第 2 电极和密封部所包围的空间充分排除空气。其结果,能够充分抑制光电转换效率随着时间的经过下降。

[0024] 所述电解质层形成工序中,所述电解质层也可以通过预先计算涂布于第 1 密封部或第 2 密封部的内侧的电解质的量,将所述电解质以不从第 1 密封部或第 2 密封部溢出的方式进行涂布而形成。这种情况下,在理论上电解质不会超出所述第 1 密封部或所述第 2 密封部发生溢出,不存在电解质的浪费。并且,该情况下也在第 1 电极上预先配备有由热塑性树脂构成的第 1 密封部,第 2 电极上预先配备有由热塑性树脂构成的第 2 密封部,所以,即使电解质层的一部分发生蒸发附着于第 1 密封部和第 2 密封部上也能牢固地维持第 1 密封部与第 2 密封部的粘合。

[0025] 并且,在涂布电解质时,更优选的是预先计算出能够从由第 1 电极、第 2 电极和密封部所包围的空间充分排除空气所需的量的电解质后进行涂布。

[0026] 所述电解质层形成工序中,所述电解质层优选在所述第 1 电极上且所述第 1 密封部的内侧形成。

[0027] 这种情况下,电解质充分进入到多孔氧化物半导体层的多孔细部后进行密封工序。因此,能够充分抑制多孔氧化物半导体层中的空气变成气泡出现,能够充分抑制光电转换效率随着时间的经过下降。

[0028] 上述制造方法中,所述第 1 电极优选具有:所述多孔氧化物半导体层,形成所述多孔氧化物半导体层的导电膜,以及,突出地设于所述导电膜上成为所述第 1 环状部位的突

出部；所述突出部由无机材料构成。

[0029] 这种情况下，由无机材料构成的突出部因突出地设于导电膜上，所以突出部与密封部一同起到密封电解质层的功能。而且，突出部是由无机材料所构成的，因此具有比由热塑性树脂构成的第 1 密封部和第 2 密封部更高的密封性能。因此，与第 1 电极不具有突出部的情况相比，能够进一步充分抑制电解质的泄漏。

[0030] 上述制造方法中，所述第 2 电极优选具有：对电极基板，设于所述对电极基板上的催化剂膜，以及，突出地设于所述催化剂膜上成为所述第 2 环状部位的突出部；所述突出部由无机材料构成。

[0031] 这种情况下，由无机材料构成的突出部因突出地设于催化剂膜上，所以突出部与密封部一同起到密封电解质层的功能。而且，突出部是由无机材料构成的，所以具有比由热塑性树脂构成的第 1 密封部和第 2 密封部更高的密封性能。因此，与第 2 电极不具有突出部的情况相比，能够进一步充分抑制电解质的泄漏。

[0032] 另外，本发明为一种色素增感型太阳能电池，其特征在于，具备：具有多孔氧化物半导体层的第 1 电极，与所述第 1 电极相对地配置的第 2 电极，连结所述第 1 电极和第 2 电极的密封部，填充于由所述第 1 电极、所述第 2 电极和所述密封部包围的单元空间内的电解质；所述密封部具有设于所述第 1 电极侧的第 1 密封部、和设于所述第 2 电极侧并与所述第 1 密封部粘合的第 2 密封部，所述第 1 密封部和所述第 2 密封部是介由由所述第 1 密封部所含的树脂和该树脂的氧化物和所述第 2 密封部所含的树脂和该树脂的氧化物的混合物所构成的混合层而进行粘合的。

[0033] 根据该色素增感型太阳能电池，即使该色素增感型太阳能电池被放置于温度差大的环境下单元空间收缩或膨胀，此时发生的应力也会分别分散于第 1 密封部与第 1 电极的界面、第 2 密封部与第 2 电极的界面、第 1 密封部与第 2 密封部的界面。进一步，第 1 密封部和第 2 密封部是介由由所述第 1 密封部所含的树脂和该树脂的氧化物和所述第 2 密封部所含的树脂和该树脂的氧化物的混合物所构成的混合层而进行粘合的，所以即使是在第 1 密封部与第 2 密封部之间受到过大的应力，也能够充分抑制电解质中的挥发成分的泄漏，能够充分抑制水分从外部向电解质浸入。由此，能够充分抑制光电转换效率随着时间的经过下降。

[0034] 上述色素增感型太阳能电池中，优选为由所述第 1 密封部中的位于所述电解质层相反侧的第 1 面和所述第 2 密封部中的位于所述电解质层相反侧的第 2 面形成沟，并以填充该沟的方式将至少覆盖了所述密封部与所述第 1 电极的边界线、所述密封部与所述第 2 电极的边界线且含有树脂的树脂密封部设于相对于所述密封部与所述电解质层相反的一侧。

[0035] 这种情况下，树脂密封部将填充由第 1 密封部的第 1 面和第 2 密封部的第 2 面所形成的沟。因此，与没有形成沟的情况相比树脂密封部与密封部之间的粘合面积进一步增大，能使密封部与树脂密封部间的粘合进一步变牢固。因此，能够进一步充分抑制电解质中的挥发成分的泄漏，能够进一步充分抑制水分从外部向电解质浸入。由此，能够充分抑制光电转换效率随着时间的经过下降。

[0036] 另外，本发明中，关于第 1 电极或第 2 电极“具有可挠性”是指，20℃的环境下将 50mm×200mm 的片状电极的长边侧的两个边缘部（各自宽度为 5mm）以张力 1N 进行水平固

定,在电极的中央施加 20g 重的载重时电极的挠曲的最大变形率大于 20%。在此,最大变形率是指基于下式算出的值。

[0037] 最大变形率(%) =  $100 \times (\text{最大位移量} / \text{片状电极的厚度})$  因此,例如将厚度 0.04mm 的片状电极同上述地施加载重而进行挠曲时最大变形量为 0.01mm,则最大变形率为 25%,该片状电极是可挠性电极。

[0038] 根据本发明,能够提供色素增感型太阳能电池的制造方法,其能够制造能充分抑制光电转换效率随着时间的经过下降的色素增感型太阳能电池。

## 附图说明

[0039] 图 1 为表示通过本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式而得到的色素增感型太阳能电池的截面图。

[0040] 图 2 为模式性表示图 1 的第 1 密封部与第 2 密封部的界面附近的局部截面图。

[0041] 图 3 为表示本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式所用的第 1 电极的截面图。

[0042] 图 4 为表示本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式所用第 2 电极的截面图。

[0043] 图 5 为表示图 3 的第 1 电极的平面图。

[0044] 图 6 为表示本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式的第 1 密封部形成工序的截面图。

[0045] 图 7 为表示图 4 的第 2 电极的平面图。

[0046] 图 8 为表示本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式的第 2 密封部形成工序的截面图。

[0047] 图 9 为表示本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式的电解质层形成工序的截面图。

[0048] 图 10 为表示本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的一个实施方式的密封部形成工序的截面图。

[0049] 图 11 为本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的其他实施方式的电解质层形成工序的截面图。

[0050] 图 12 为表示图 3 的第 1 电极的变形例的截面图。

[0051] 图 13 为表示图 4 的第 2 电极的变形例的截面图。

[0052] 图 14 为表示通过本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的另一实施方式而得到的色素增感型太阳能电池的截面图。

[0053] 符号说明

[0054] 1,101... 工作电极(第 1 电极);2,102... 对电极(第 2 电极);3... 电解质;4A... 第 1 密封部;4B... 第 2 密封部;4... 密封部;13A,13B... 突出部;100,200... 色素增感型太阳能电池;C1... 第 1 环状部位;C2... 第 2 环状部位;S... 单元空间。

## 具体实施方式

[0055] 下面参照附图对本发明的实施方式进行详细的说明。

[0056] 首先使用图 1 ~ 图 10 对本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的实施方式进行说明。图 1 为表示通过本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法的实施方式而得到的色素增感型太阳能电池的截面图。图 2 为模式性表示图 1 的第 1 密封部与第 2 密封部的界面附近的局部截面图。图 3 为表示本实施方式所用的第 1 电极的截面图。图 4 为表示本实施方式所用第 2 电极的截面图。图 5 为表示图 3 的第 1 电极的平面图。图 7 为表示图 4 的第 2 电极的平面图。图 6、图 8 ~ 图 10 为分别表示本实施方式的制造方法的一个工序的截面图。

[0057] 如图 1 所示,色素增感型太阳能电池 100 具备工作电极 1 和与工作电极 1 相对地配置的对电极 2。工作电极 1 上担载有光增感色素。工作电极 1 与对电极 2 由密封部 4 相连接。并且,在由工作电极 1、对电极 2 和密封部 4 所包围的单元空间 S 内充填有电解质,由该电解质形成有电解质层 3。

[0058] 工作电极 1 具备透明基板 6、设于透明基板 6 的对电极 2 侧的透明导电膜 7 以及设于透明导电膜 7 上的多孔氧化物半导体层 8。光增感色素被担载于工作电极 1 中的多孔氧化物半导体层 8。对电极 2 具备对电极基板 9 以及设于对电极基板 9 中的工作电极 1 侧而促进对电极 2 的表面的还原反应的导电性催化剂膜 10。

[0059] 密封部 4 连结工作电极 1 和对电极 2,是由第 1 密封部 4A 和与其粘合的第 2 密封部 4B 构成的。第 1 密封部 4A 被固定于工作电极 1 的多孔氧化物半导体层 8A 侧的表面上,即被固定于透明导电膜 7 的表面上,由热塑性树脂构成。第 2 密封部 4B 被固定于对电极 2 的催化剂膜 10 的表面上,由热塑性树脂构成。

[0060] 在此,如图 2 所示,第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 是介由由第 1 密封部 4A 所含的热塑性树脂和该热塑性树脂的氧化物以及第 2 密封部 4B 所含的热塑性树脂和该热塑性树脂的氧化物的混合物构成的混合层 20 而进行粘合的。

[0061] 接着,对上述的色素增感型太阳能电池 100 的制造方法进行说明。

[0062] “准备工序”

[0063] 首先如下地准备工作电极(第 1 电极)1 和对电极(第 2 电极)2。

[0064] (工作电极)

[0065] 工作电极 1 可如下获得(图 3)。

[0066] 首先在透明基板 6 上形成透明导电膜 7,形成层叠体。作为透明导电膜 7 的形成方法可使用溅射法、蒸镀法、喷雾热解法(SPD:Spray Pyrolysis Deposition)和 CVD 法等。这些中从装置成本的方面考虑优选喷雾热解法。

[0067] 构成透明基板 6 的材料例如只要是透明的材料即可,作为这种透明的材料例如可举出硼硅酸玻璃、钠钙玻璃、白玻璃、石英玻璃等的玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚醚砜(PES)等。透明基板 6 的厚度可根据色素增感型太阳能电池 100 的尺寸适当确定,没有特别限定,例如可以设在  $50\ \mu\text{m} \sim 10000\ \mu\text{m}$  的范围。

[0068] 作为构成透明导电膜 7 的材料例如可举出掺锡氧化铟(Indium-Tin-Oxide:ITO)、氧化锡( $\text{SnO}_2$ )、掺氟氧化锡(Fluorine-doped-Tin-Oxide:FTO)等的导电性金属氧化物。透明导电膜 7 可以是单层,也可以是由不同的导电性金属氧化物构成的多层的层叠体所构成。透明导电膜 7 由单层构成时,为能够具有高耐热性和耐药性而透明导电膜 7 优选由 FTO



构成。另外作为透明导电膜 7 使用由多个层构成的层叠体时,由于能够反映各层的特性所以优选。其中,优选的是使用由 ITO 构成的层与由 FTO 构成的层的层叠体。这种情况下,能够实现具有高导电性、耐热性和耐药性的透明导电膜 7。透明导电膜 7 的厚度例如设在  $0.01\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$  的范围即可。

[0069] 接着,在如上述地得到的层叠体的透明导电膜 7 上印刷多孔氧化物半导体层形成用膏。多孔氧化物半导体层形成用膏除了上述的氧化物半导体粒子之外还包含聚乙二醇等的树脂和萘品醇等的溶剂。作为多孔氧化物半导体层形成用膏的印刷方法例如可使用丝网印刷法、刮刀法、棒涂法等。

[0070] 接着,煅烧多孔氧化物半导体层形成用膏而在透明导电膜 7 上形成多孔氧化物半导体层 8。煅烧温度因氧化物半导体粒子而不同,通常为  $350^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ,煅烧时间也因氧化物半导体粒子而不同,通常为 1 ~ 5 小时。

[0071] 作为上述氧化物半导体粒子,例如可举出由氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化锌 ( $\text{ZnO}$ )、氧化钨 ( $\text{WO}_3$ )、氧化铌 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、钛酸锶 ( $\text{SrTiO}_3$ )、氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ )、氧化铟 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ )、氧化钽 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ )、氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 或它们的 2 种以上构成的氧化物半导体粒子。这些氧化物半导体粒子的平均粒径优选 1 ~ 1000nm,这样能够增大被色素覆盖的氧化物半导体的表面积,即进行光电转换的场所变大,生成更多的电子。在此,多孔氧化物半导体层 8 优选由层叠粒度分布不同的氧化物半导体粒子而构成的层叠体所构成。这种情况下,在层叠体内可以反复引发光的反射,不使入射光向层叠体的外部逃逸,以高效率使光转变为电子。多孔氧化物半导体层 8 的厚度例如为  $0.5 \sim 50\ \mu\text{m}$  即可。其中,多孔氧化物半导体层 8 可以是由以不同材料构成的多个半导体层的层叠体所构成的。

[0072] (对电极)

[0073] 另一方面,对电极 2 可通过如下方式得到(图 4)。

[0074] 即首先准备对电极基板 9。然后,在对电极基板 9 上形成催化剂膜 10。作为催化剂膜 10 的形成方法,使用溅射法、蒸镀法等。这些方法中,溅射法从膜的均匀性的观点考虑是优选的。

[0075] 对电极基板 9 例如由钛、镍、铂、钼、钨等耐蚀性金属材料,ITO、FTO 等导电性氧化物,碳、导电性高分子构成。对于对电极基板 9 的厚度,根据色素增感型太阳能电池 100 的尺寸适当确定,不作特别的限定,例如只要是  $0.005\text{mm} \sim 0.1\text{mm}$  即可。

[0076] 催化剂膜 10 由铂、碳系材料或导电性高分子等构成。

[0077] [第 1 密封部形成工序]

[0078] 接着,如图 5 和图 6 所示,在工作电极 1 中的透明导电膜 7 的表面上的部位,即在包围多孔氧化物半导体层 8 的第 1 环状部位 C1 形成第 1 密封部 4A。第 1 密封部 4A,可通过对热塑性树脂进行加热使其熔融而粘合到透明导电膜 7 而得到。

[0079] [第 2 密封部形成工序]

[0080] 另一方面,如图 7 和图 8 所示,在对电极 2 中的催化剂膜 10 的表面上的部位,即在第 2 环状部位 C2 形成第 2 密封部 4B。第 2 密封部 4B,可通过对热塑性树脂进行加热使其熔融而粘合到催化剂膜 10 而得到。

[0081] 作为形成第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的热塑性树脂,优选为使用酸改性聚乙

烯、聚乙烯醇和乙烯-乙烯醇共聚物等。这种情况下,可更为充分地抑制电解质浸透到第1密封部4A或第2密封部4B而泄漏。其中,酸改性聚乙烯是指在聚乙烯中将酸随机共聚、交替共聚、嵌段共聚、接枝共聚而得到的物质或者将这些用金属离子中和而得到的物质。作为一例,乙烯甲基丙烯酸共聚物为将乙烯和甲基丙烯酸共聚得到的物质,且为酸改性聚乙烯,将乙烯甲基丙烯酸共聚物用金属离子中和的离聚物也成为酸改性聚乙烯。

[0082] 在此,从使第1密封部4A和第2密封部4B的密合性提高的观点考虑,构成第1密封部4A和第2密封部4B的材料优选为选自上述酸改性聚乙烯中的树脂的组合。例如优选的为,构成第1密封部4A的树脂由离聚物构成、构成第2密封部4B的树脂为由马来酸酐改性聚乙烯构成的组合,或构成第1密封部4A的树脂为由马来酸酐改性聚乙烯构成、构成第2密封部4B的树脂为由离聚物构成的组合等。

[0083] 这种情况下,酸改性聚乙烯与聚乙烯醇或乙烯-乙烯醇共聚物相比,熔点较低,所以第1密封部4A和第2密封部4B的树脂在较低温度下容易熔融粘合。此外,第1密封部4A和第2密封部4B的树脂即使是不同种类的酸改性聚乙烯,也由于相互的单体为乙烯,所以相合性好,后述的密封部形成工序中第1密封部4A和第2密封部4B之间的粘合性和密合性优越。

[0084] 更优选为,构成第1密封部4A和第2密封部4B的材料为选自上述酸改性聚乙烯中的相同的树脂。例如优选为,构成第1密封部4A的树脂和构成第2密封部4B的树脂为由相同的离聚物构成的组合,或构成第1密封部4A的树脂和构成第2密封部4B的树脂为由相同的马来酸酐改性聚乙烯构成的组合等。

[0085] 在此,相同的树脂是指将聚乙烯改性的酸单体相对于乙烯重复单元的摩尔比相同的树脂,当然还包含该摩尔比不同的树脂。例如,酸单体相对于乙烯重复单元的摩尔比率为5%的乙烯甲基丙烯酸共聚物、和酸单体相对于乙烯重复单元的摩尔比率为10%的乙烯甲基丙烯酸共聚物为相同的树脂。这种情况下,由于所使用的树脂的熔点、熔融指数、其他各种热性质相近,所以在相同的时刻彼此容易熔融粘合。因此,与使用熔点、熔融指数大为不同的树脂的情况相比,能够容易控制熔融加热时间,容易进行后述的密封部形成工序。

[0086] [色素担载工序]

[0087] 接着,使工作电极1的多孔氧化物半导体层8担载光增感色素。为此,将工作电极1浸渍于含光增感色素的溶液中,使该色素吸附于多孔氧化物半导体层8,之后用上述溶液的溶剂成分洗掉多余的色素,进行干燥,从而使光增感色素吸附于多孔氧化物半导体层8即可。然而,在将含光增感色素的溶液涂布于多孔氧化物半导体层8之后,通过干燥使光增感色素吸附于氧化物半导体多孔膜,也能使光增感色素担载于多孔氧化物半导体层8。

[0088] 作为光增感色素,例如可举出具有含联吡啶构造、三联吡啶构造等配体的钌配合物,卟啉、曙红、罗丹明、部花青等有机色素。

[0089] [电解质层形成工序]

[0090] 接着,如图9所示,在工作电极1上即在第1密封部4A的内侧配置电解质,形成电解质层3。电解质层3,可通过将电解质注入到工作电极1上即第1密封部4A的内侧或通过印刷来得到。

[0091] 在此,在电解质为液状的情况下,优选为将电解质注入至超出第1密封部4A而溢出到第1密封部4A的外侧为止。这种情况下,能在第1密封部4A的内侧充分注入电解质。

此外,在粘合第1密封部4A和第2密封部4B而形成密封部4时,能够从由工作电极1、对电极2和密封部4围成的单元空间S充分排除空气,能充分提高光电转换效率。其中,通过使注入的电解质超出第1密封部4A而溢出到第1密封部4A的外侧,从而即使第1密封部4A的粘合部位被电解质润湿,也由于第1密封部4A和第2密封部4B均为热塑性树脂,所以在第1密封部4A和第2密封部4B的粘合时,由润湿性的下降引起的粘合力的下降十分小,第1密封部4A和第2密封部4B将牢固地粘合。

[0092] 在电解质层形成工序中,可以预先计算涂布于第1密封部4A的内侧的电解质的量并以不从第1密封部4A溢出的方式涂布电解质。这种情况下,理论上,电解质不会超出第1密封部4A而溢出,避免了电解质的浪费。另外,这种情况下,由于在工作电极1上预先配置由热塑性树脂构成的第1密封部4A,并在对电极2上预先配置由热塑性树脂构成的第2密封部4B,所以即使电解质层3的一部分蒸发而附着于第1密封部4A和第2密封部4B,也能牢固地维持第1密封部4A和第2密封部4B的粘合。另外,在涂布电解质时,更优选为预先计算能从被工作电极1、对电极2和密封部4围成的空间充分排除空气所需的充分的量的电解质之后进行涂布。

[0093] 电解质通常由电解液构成,该电解液例如含 $I^-/I_3^-$ 等氧化还原对和有机溶剂。作为有机溶剂,可使用乙腈、甲氧基乙腈、甲氧基丙腈、丙腈、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁内酯等。作为氧化还原对,例如除 $I^-/I_3^-$ 之外,可举出溴/溴化物离子等的电对。色素增感型太阳能电池100,在将作为氧化还原对的 $I^-/I_3^-$ 这样的挥发性溶质和包含在高温下易挥发的乙腈、甲氧基乙腈、甲氧基丙腈这样的有机溶剂的电解液作为电解质使用时尤其有效。这种情况下,由于色素增感型太阳能电池100的周围的环境温度的变化而单元空间S的内压的变化特别大,这是因为从密封部4和对电极2的界面以及密封部4和工作电极1的界面电解质容易泄漏导致的。另外,在上述挥发性溶剂中可添加凝胶化剂。此外,电解质可由离子液体和挥发性成分的混合物构成的离子液体电解质构成。这种情况下,也由于色素增感型太阳能电池100的周围的环境温度的变化而单元空间S的内压的变化变大。作为离子液体,例如为吡啶**鎓**盐、咪唑**鎓**盐、三唑**鎓**盐等已知的碘盐,使用在室温附近处于熔融状态的常温熔融盐。作为这种常温熔融盐,例如优选为使用1-乙基-3-甲基咪唑**鎓**双(三氟甲基磺酰基)亚胺。此外,作为挥发性成分,可举出上述的有机溶剂,1-甲基-3-甲基咪唑**鎓**碘化物, $LiI$ ,  $I_2$ , 4-叔丁基吡啶等。进一步,作为电解质3,可使用在上述离子液体电解质中混合 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、碳纳米管等纳米粒子而成凝胶状的准固态电解质即纳米复合材料离子凝胶电解质,此外还可使用聚偏氟乙烯、聚氧化乙烯衍生物、氨基酸衍生物等有机系凝胶化剂而进行凝胶化的离子液体电解质。

[0094] [密封部形成工序]

[0095] 接着,如图10所示,使工作电极1和对电极2相向,使第1密封部4A和第2密封部4B重合。然后,对第1密封部4A和第2密封部4B加压的同时使这些熔融,从而使第1密封部4A和第2密封部4B粘合。这样,在工作电极1和对电极2之间形成密封部4(参照图1)。此时,在第1密封部4A和第2密封部4B之间,观测到与第1密封部4A及第2密封部4B不同的层。观测到这种层认为是如下原因产生的,即,在第1密封部4A和第2密封部4B接触的部分的一部分,产生第1密封部4A上的氧化皮膜的破损和第2密封部4B的氧化皮膜的破损,在该破损的部分,进入第1密封部4A所包含的没有被氧化的热塑性树脂和第

2 密封部 4B 所包含的没有被氧化的热塑性树脂,相互混合的结果,形成了由第 1 密封部 4A 所包含的热塑性树脂及其热塑性树脂的氧化物和第 2 密封部 4B 所包含的热塑性树脂及其热塑性树脂的氧化物的混合物构成的混合层 20。混合物 20 更具体地可认为如下形成。

[0096] 即,第 1 密封部 4A 的表面,在第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 粘合之前预先被氧化,从而第 1 密封部 4A 的表层部成为第 1 密封部 4A 所包含的热塑性树脂的氧化皮膜。此外,第 2 密封部 4B 的表面也在第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 粘合之前预先被氧化,从而第 2 密封部 4A 的表层部成为第 2 密封部 4B 所包含的热塑性树脂的氧化皮膜。然后,在对第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 加压的同时使它们熔融时,各自的氧化皮膜的一部分发生破损而从氧化皮膜内侧渗出没有被氧化的树脂而被混合。可认为混合层 20 是这样形成的。因此,在混合层 20 中,具体来讲,可认为在形成于第 1 密封部 4A 及第 2 密封部 4B 的表面的氧化皮膜中的被破坏的部分中,第 1 密封部 4A 所包含的热塑性树脂和第 2 密封部 4B 所包含的热塑性树脂被混合,形成于第 1 密封部 4A 的表面的氧化皮膜中没有被破坏的剩余的部分、和形成于第 2 密封部 4B 的表面的氧化皮膜中没有被破坏的剩余的部分发生层叠。这样,第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 介由混合层 20 被粘合。

[0097] 此时,对第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的加压通常在 1 ~ 50MPa 下进行,优选为 2 ~ 30MPa,更优选为 3 ~ 20MPa。

[0098] 此外,使第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 熔融时的温度,只要在形成第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的热塑性树脂的熔点以上即可。在上述温度不足热塑性树脂的熔点时,形成第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的热塑性树脂不熔融,所以不能粘合第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 彼此而形成密封部 4。

[0099] 然而,使第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 熔融时的温度,优选为在(热塑性树脂的熔点 +200℃)以下。当上述温度超过(热塑性树脂的熔点 +200℃)时,包含于第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的热塑性树脂有可能被热分解。

[0100] 这样,得到色素增感型太阳能电池 100,完成对色素增感型太阳能电池 100 的制造。

[0101] 按照上述的色素增感型太阳能电池 100 的制造方法,第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 在电解质层 3 形成之前形成。因此,在将第 1 密封部 4A 形成于工作电极 1 的第 1 环状部位 C1 时,在该第 1 环状部位 C1 不会附着电解质中的挥发成分,该表面的润湿性不会下降。因此,热塑性树脂牢固地粘合于第 1 环状部位 C1,第 1 密封部 4A 牢固地固定于第 1 环状部位 C1。此外,在将第 2 密封部 4B 形成于催化剂膜 10 的第 2 环状部位 C2 时,在催化剂膜 10 的表面上不会附着电解质中的挥发成分,该表面的润湿性不会下降。因此,热塑性树脂牢固地粘合于催化剂膜 10 的第 2 环状部位 C2,第 2 密封部 4B 牢固地固定于催化剂膜 10 的第 2 环状部位 C2。

[0102] 另一方面,密封部 4 在电解质层 3 形成之后形成。因此,伴随第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的熔融,电解质层 3 的一部分蒸发,第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 之间的润湿性下降。此外,在电解质层形成工序中,电解质附着于第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 上而有时第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 之间的润湿性下降。

[0103] 然而,此时,第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 均由热塑性树脂构成,所以在使第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 粘合时,使热塑性树脂彼此粘合。因此,第 1 密封部 4A 和第 2 密

封部 4B, 与使热塑性树脂和工作电极 1 或对电极 2 粘合的情况相比相互容易粘合。此外, 对第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B, 在两者的粘合时还可进行加压。因此, 即使在第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 附着电解质时, 也能通过第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的热塑性树脂的流动而将附着的电解质挤出以进行排除, 第 1 密封部 4A 的熔融热塑性树脂和第 2 密封部 4B 的熔融热塑性树脂相溶, 第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 牢固地粘合。另外, 第 1 密封部 4A 与第 2 密封部 4B 在它们之间介由由第 1 密封部 4A 所含的树脂和该树脂的氧化物和第 2 密封部所含的树脂和该树脂的氧化物的混合物构成的混合层 20 而被粘合, 认为这也是第 1 密封部 4A 与第 2 密封部 4B 牢固地粘合的理由之一。其中, 由于附着的电解质的粘度、密封树脂的相合性而存在电解质部分性地包含于密封树脂内部的情况, 但是通过对第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的加压而包含率下降, 第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的粘合将牢固地维持。

[0104] 如此, 按照色素增感型太阳能电池 100 的制造方法, 即使得到的色素增感型太阳能电池被置于温差大的环境下而单元空间 S 收缩或膨胀, 此时发生的应力也会分别分散于第 1 密封部 4A 和工作电极 1 的界面、第 2 密封部 4B 和对电极 2 的界面、第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的界面。进而, 第 1 密封部 4A 被牢固地固定于工作电极 1 的第 1 环状部位 C1, 第 2 密封部 4B 被牢固地固定于对电极 2 的第 2 环状部位 C2。此外, 第 1 密封部 4A 及第 2 密封部 4B 彼此也将被牢固地粘合。因此, 即使得到的色素增感型太阳能电池 100 被置于温差大的环境下而单元空间 S 收缩或膨胀, 也能充分抑制在得到的色素增感型太阳能电池 100 中的电解质中的挥发成分的泄露。进一步, 能充分抑制水分从外部浸入电解质。由此, 按照色素增感型太阳能电池 100 的制造方法, 能够制造充分抑制光电转换效率随着时间的经过而下降的色素增感型太阳能电池。

[0105] 此外, 在本实施方式中, 在电解质层形成工序中, 电解质层 3 形成在工作电极 1 上即形成在第 1 密封部 4A 的内侧。因此, 电解质充分进入至多孔氧化物半导体层 8 的多孔的细部之后形成密封部 4。因此, 能充分抑制多孔氧化物半导体层 8 中的空气成气泡地显现, 能更充分提高光电转换效率。

[0106] 在本实施方式中, 密封部 4 优选为在减压空间内形成。这种情况下, 在将得到的色素增感型太阳能电池 100 取出于大气中时, 能将电解质层 3 相对外部气体设为负压状态。因此, 色素增感型太阳能电池 100 从外部受大气压而维持工作电极 1 和对电极 2 对密封部 4 施加挤压力的状态。其结果, 能够更充分地抑制电解质层 3 中的挥发成分的泄漏。

[0107] 上述的减压空间可通过例如下述方式形成。

[0108] 即, 首先在具有开口的减压用容器内, 从该开口收容设有第 1 密封部 4A 的工作电极 1。接着, 在第 1 密封部 4A 的内侧注入电解质而形成电解质层 3。其后, 在减压用容器内, 进一步收容设有第 2 密封部 4B 的对电极 2, 在减压用容器内使工作电极 1 和对电极 2 相向, 使第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 重合。接着, 将减压用容器的开口用由例如 PET 等树脂构成的可挠性片封堵, 从而在减压用容器内形成密闭空间。然后, 对密闭空间, 通过形成于减压用容器的排气孔 (未图示), 利用例如真空泵来进行减压。这样就形成了减压空间。

[0109] 这样形成减压空间后, 利用上述可挠性片挤压对电极 2。与此同时, 利用工作电极 1 和对电极 2 夹持第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 进行加压。此时, 若加热减压用容器, 加压第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 的同时使它们熔融, 则第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B

粘合而形成密封部 4。

[0110] 此时,减压空间的压力通常在 50Pa 以上且不足 1013hPa 的范围,优选为 50Pa ~ 800Pa,更优选为 300 ~ 800Pa。

[0111] 尤其,在包含于电解质的有机溶剂为挥发性溶剂的情况下,减压空间内的压力优选为 700 ~ 1000Pa,更优选为 700 ~ 800Pa。若压力处于上述范围内,则与压力脱离上述范围的情况相比,将电解质层 3 形成于第 1 密封部 4A 的内侧时,进一步抑制有机溶剂的挥发,同时在得到的色素增感型太阳能电池 100 中工作电极 1、对电极 2 和密封部 4 彼此更牢固地固定,很难引起电解质层 3 的泄漏。

[0112] 此外,在电解质包含离子液体的情况下,由于离子液体不挥发,所以无需像电解质包含挥发性溶剂的情况那样考虑电解质的挥发而提高减压空间的压力。因此,减压空间内的压力可以为 50 ~ 700Pa。

[0113] 进一步,在电解质包含凝胶电解质的情况下,以凝胶化的前体的主成分为挥发类的情况和离子液体体系的情况而不同,在前体的主成分为挥发类的情况下优选为 600 ~ 800Pa,在离子液体体系的情况下优选为 50 ~ 700Pa。因此,在电解质层 3 包含凝胶电解质的情况下,减压空间内的压力优选为 50 ~ 800Pa。

[0114] 此外,如上所述,将密封部 4 的形成在减压空间内进行的情况下,优选为工作电极 1 和对电极 2 中的至少一方具有可挠性。

[0115] 这种情况下,与工作电极 1 和对电极 2 均不具有可挠性的情况相比,从减压空间取出而配置于大气压时,工作电极 1 和对电极 2 中具有可挠性的电极因大气压而挠曲,工作电极 1 和对电极 2 的间隔变窄。其结果,与工作电极 1 和对电极 2 均不具有可挠性的情况相比,光电转换效率更有效地进行,光电转换效率进一步提高。

[0116] 本发明不限于上述实施方式。例如在上述实施方式中,电解质层 3 形成在设于工作电极 1 的第 1 密封部 4A 的内侧,但电解质层 3,可以如图 11 所示形成在对电极 2 上即设于对电极 2 的第 2 密封部 4B 的内侧。

[0117] 进一步,在上述实施方式中,在形成电解质层 3 之前,形成了第 1 密封部 4A 及第 2 密封部 4B,但是第 2 密封部 4B 可与电解质层 3 的形成同时进行,还可以在电解质层 3 形成之后进行。然而,如图 11 所示,在设于对电极 2 的第 2 密封部 4B 的内侧形成电解质层 3 的情况下,第 2 密封部 4B 的形成有必要在电解质层 3 的形成之前进行。这种情况下,第 1 密封部 4A 无需在电解质层 3 的形成之前进行,可与电解质层 3 同时形成,还可在电解质层 3 形成之后形成。此时,色素担载工序在密封部 4 形成之前进行。

[0118] 此外,在上述实施方式中,如图 12 所示,替代工作电极 1 而可使用以在透明导电膜 7 上突出的方式还具有由无机材料构成的突出部 13A 的工作电极 101。该突出部 13A 为形成第 1 密封部 4A 的部位,构成第 1 环状部位 C1。

[0119] 这种情况下,由无机材料构成的突出部 13A 由于被设成在透明导电膜 7 上突出,所以起到与密封部 4 一起密封电解质层 3 的功能。而且,由于突出部 13A 由无机材料构成,所以具有比由热塑性树脂构成的第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 高的密封能力。因此,与工作电极 1 不具有突出部 13A 的情况相比,能更充分抑制电解质的泄漏。

[0120] 此外,在上述实施方式中,如图 13 所示,可适用以在催化剂膜 10 上突出的方式还具有由无机材料构成的突出部 13B 的对电极 102。该突出部 13B 为形成第 2 密封部 4B 的部

位,构成第 2 环状部位 C2。

[0121] 这种情况下,由无机材料构成的突出部 13B 由于被设成在催化剂膜 10 上突出,所以起到与密封部 4 一起密封电解质层 3 的功能。而且,由于突出部 13B 由无机材料构成,所以具有比由热塑性树脂构成的第 1 密封部 4A 和第 2 密封部 4B 高的密封能力。因此,与对电极 2 不具有突出部 13B 的情况相比,能更充分抑制电解质的泄漏。

[0122] 作为构成突出部 13A、13B 的无机材料,例如可使用非铅系的透明的低熔点玻璃块等无机绝缘材料、银等金属材料。尤其,优选为一般在在工作电极 1 上形成的配线部兼备突出部 13A。在此,配线部由银等金属材料形成的金属配线、和覆盖金属配线的低熔点玻璃块等无机绝缘材料构成的配线保护层构成。

[0123] 进一步,通过本发明所涉及的色素增感型太阳能电池的制造方法得到的色素增感型太阳能电池,可以具有如图 14 所示的色素增感型太阳能电池 200 那样的结构。在色素增感型太阳能电池 200 中,包含树脂的树脂密封部 5,设于相对密封部 4 与电解质层 3 相反侧,至少覆盖密封部 4 和工作电极 1 的边界线 B1 以及密封部 4 和对电极 2 的边界线 B2。另一方面,在密封部 4 中,由在第 1 密封部 4A 中处于与电解质层 3 相反侧的第 1 面 14A 和在第 2 密封部 4B 中处于与电解质层 3 相反侧的第 2 面 14B 形成槽 15。而且,树脂密封部 5 进入槽 15 中。

[0124] 如此,由于在槽 15 中进入树脂密封部 5,所以与没有形成槽 15 的情况相比,树脂密封部 5 和密封部 4 的粘合面积进一步增加,能更牢固地粘合密封部 4 和树脂密封部 5。因此,能更充分抑制电解质中的挥发成分的泄露,还能更充分抑制水分从外部浸入电解质中。由此,能更充分抑制色素增感型太阳能电池 200 中光电转换效率随着时间的经过的下降。另外,作为包含于树脂密封部 5 的树脂,可以使用热塑性树脂、湿气固化性树脂、热固性树脂、UV 固化性树脂。

[0125] 尤其,在第 2 电极具有可挠性的情况下,优选为用树脂密封部 5 来进行加强。这种情况下,在加热-冷却循环环境下,能够缓和第 2 电极在密封部 4 附近挠曲而产生的应力,所以能够牢固地维持密封部 4B 和第 2 电极之间的粘合强度,更充分抑制电解质中的挥发成分的泄露。

[0126] 树脂密封部 5 优选为具有比具有可挠性的第 2 电极高的刚性。这种情况下,树脂密封部 5 的加强效果变得更大。在此,“树脂密封部 5 具有比具有可挠性的第 2 电极高的刚性”是指,对在 20℃的环境下 50mm×200mm 的片状树脂密封部 5 及第 2 电极,分别将长边侧的两缘部(分别为宽度 5mm)用平板不变形的力进行保持固定,在中央(从平板长边的端起 2.5cm 的位置)施加 20g 重的载荷,从而算出最大变形率的情况下,具有比第 2 电极小的最大变形率的树脂密封部。因此,例如在厚度 10mm 的板状树脂密封部(例如环氧树脂)上施加载荷而树脂密封部的最大位移量成为 0.01mm 的情况下,树脂密封部的最大变形率成为 2.5%。相对于此,片状第 2 电极的最大变形率成为 25%。这种情况下,树脂密封部的最大变形率比片状第 2 电极的最大变形率小。因此,树脂密封部具有比可挠性电极高的刚性。

[0127] 实施例

[0128] 下面,举出实施例来更具体地说明本发明的内容,但本发明不限于下述的实施例。

[0129] (实施例 1)

[0130] 首先,准备 10cm×10cm×4mm 的 FTO 基板。接着,在 FTO 基板上,利用刮刀法将氧

化钛膏 (Solaronix 社制、Ti nanoixide T/sp) 以使其厚度成为  $10\ \mu\text{m}$  的方式进行涂布, 之后投入热风循环式的烤箱而以  $500^\circ\text{C}$  煅烧 3 小时, 从而在 FTO 基板上形成多孔氧化物半导体层, 得到  $5\text{cm}\times 5\text{cm}$  的工作电极。

[0131] 接着, 将该工作电极, 在溶解了  $0.2\text{mM}$  光增感色素即 N719 色素的脱水乙醇液中浸渍一个昼夜而使工作电极担载光增感色素。

[0132] 另一方面, 与工作电极一样准备在  $6\text{cm}\times 6\text{cm}\times 2\text{mm}$  的硼硅酸玻璃上利用 SPD 法形成 FTO 膜而得到的由 FTO 玻璃构成的对电极基板。然后, 在对电极基板上, 通过溅射法来形成厚度  $10\text{nm}$  的铂催化剂膜, 得到对电极。

[0133] 如此, 准备工作电极和对电极。

[0134] 接着, 准备在由离聚物即 HIMILAN (商品名, DU POND-MISUI POLYCHEMICALS 公司制, 熔点:  $98^\circ\text{C}$ ) 构成的  $6\text{cm}\times 6\text{cm}\times 100\ \mu\text{m}$  的片的中央形成  $5\text{cm}\times 5\text{cm}\times 100\ \mu\text{m}$  的开口的四角环状的树脂片。然后, 将该树脂片配置于工作电极的包围多孔氧化物半导体层的环状部位。通过将该树脂片在  $180^\circ\text{C}$  下加热 5 分钟使其熔融而粘合于环状部位, 从而在 FTO 基板上的环状部位形成第 1 密封部。

[0135] 另一方面, 在对电极的铂催化剂膜上, 准备与上述相同的树脂片。然后, 将该树脂片配置于对电极的铂催化剂膜上的环状部位。然后, 将该树脂片在  $180^\circ\text{C}$  下加热 5 分钟使其熔融而粘合于环状部位, 在对电极的铂催化剂膜上的环状部位形成第 2 密封部。

[0136] 接着, 将设有第 1 密封部的工作电极以 FTO 基板的多孔氧化物半导体层侧的表面成为水平的方式进行配置, 在第 1 密封部的内侧, 将由甲氧基乙腈构成的挥发性溶剂作为主溶剂, 注入包含碘化锂  $0.1\text{M}$ 、包含碘  $0.05\text{M}$ 、包含 4-叔丁基吡啶  $0.5\text{M}$  的挥发类电解质来形成电解质层。

[0137] 接着, 使设有第 2 密封部的对电极与工作电极相向, 在大气压下, 使第 1 密封部和第 2 密封部重合。然后, 在大气压下, 加热与密封部相同大小的黄铜制的边框, 并将所述黄铜制的边框配置于设有对电极的第 2 密封部的相反侧, 使用加压机以  $5\text{MPa}$  加压第 1 密封部和第 2 密封部, 同时在  $148^\circ\text{C}$  下加热使其熔融而形成密封部。这样就得到色素增感型太阳能电池。

[0138] (实施例 2)

[0139] 除将构成第 1 密封部及第 2 密封部的热塑性树脂, 从作为离聚物的 HIMILAN 变更为作为乙烯-甲基丙烯酸共聚物的 NUCREL (DUPOND-MISUI POLYCHEMICALS 社制, 熔点:  $98^\circ\text{C}$ ) 之外, 与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0140] (实施例 3)

[0141] 除将构成第 1 密封部及第 2 密封部的热塑性树脂, 从作为离聚物的 HIMILAN 变更为作为乙烯-乙烯醇共聚物的 EVAL (商品名、可乐丽公司制、熔点:  $165^\circ\text{C}$ ) 且粘合第 1 密封部和第 2 密封部来形成密封部时的温度 (以下、称为“密封部形成时的温度”) 从  $148^\circ\text{C}$  变更为  $215^\circ\text{C}$  之外, 与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0142] (实施例 4)

[0143] 除将构成第 1 密封部及第 2 密封部的热塑性树脂, 从作为离聚物的 HIMILAN 变更为作为乙烯-乙烯基乙酸酐共聚物的 BYNEL (商品名、DU POND 公司制、熔点:  $127^\circ\text{C}$ ) 且将密封部形成时的温度从  $148^\circ\text{C}$  变更为  $152^\circ\text{C}$  之外, 与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能



电池。

[0144] (实施例 5)

[0145] 除将电解质从挥发类电解质变更为离子液体之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。此时,作为离子液体,使用己基甲基咪唑碘盐。

[0146] (实施例 6)

[0147] 除作为电解质变更为在实施例 1 的电解质中添加凝胶化剂的凝胶电解质之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。此时,作为凝胶化剂,使用粒径 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  的二氧化硅微粒子。

[0148] (实施例 7)

[0149] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 108°C 之外与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0150] (实施例 8)

[0151] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 118°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0152] (实施例 9)

[0153] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 168°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0154] (实施例 10)

[0155] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 198°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0156] (实施例 11)

[0157] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 218°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0158] (实施例 12)

[0159] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 228°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0160] (实施例 13)

[0161] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 248°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0162] (实施例 14)

[0163] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 298°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0164] (实施例 15)

[0165] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 328°C 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0166] (实施例 16)

[0167] 除将粘合第 1 密封部和第 2 密封部来形成密封部时的压力(以下,称为“密封部形成时的压力”)从 5MPa 变更为 1MPa 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0168] (实施例 17)

[0169] 除将密封部形成时的压力从 5MPa 变更为 20MPa 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0170] (实施例 18)

[0171] 除将密封部形成时的压力从 5MPa 变更为 50MPa 之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0172] (实施例 19)

[0173] 与实施例 1 相同地制造工作电极,并使该工作电极与实施例 1 相同地担载光增感色素。另一方面,与实施例 1 相同地制造对电极。

[0174] 接着,与实施例 1 相同地在 FTO 基板的多孔氧化物半导体层侧的表面上形成第 1 密封部,同时在对电极的铂催化剂膜上,与实施例 1 相同地形成第 2 密封部。

[0175] 接着,将设有第 1 密封部的工作电极收容于具有开口的不锈钢制的减压用容器内。然后,在第 1 密封部的内侧,注入与实施例 1 相同的电解质而形成电解质层。接着,将设有第 2 密封部的对电极收容于减压用容器内。此时,使第 1 密封部和第 2 密封部重合。其后,将减压用容器的开口用由聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (PET) 构成的可挠性片封堵,从而在减压用容器内形成密闭空间。然后,将该密闭空间利用真空泵减压为 800Pa,得到减压空间。

[0176] 在这样得到的减压空间中,以 5MPa 对第 1 密封部和第 2 密封部进行加压的同时在 148°C 下进行加热使其熔融而形成密封部。

[0177] 接着,停止真空泵的工作,将可挠性片从减压用容器取出,并将密闭空间开放于大气中。这样就得到色素增感型太阳能电池。

[0178] (实施例 20)

[0179] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 108°C 之外,与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0180] (实施例 21)

[0181] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 118°C 之外,与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0182] (实施例 22)

[0183] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 218°C 之外,与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0184] (实施例 23)

[0185] 除将密封部形成时的温度从 148°C 变更为 228°C 之外,与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0186] (实施例 24)

[0187] 除通过将工作电极中的 FTO 玻璃变更为带铂金钛箔来将工作电极变更为具有可挠性的电极之外,与实施例 19 相同地制造工作电极与实施例 1 同样地制造色素增感型太阳能电池。其中,带铂金钛箔是通过在厚度 40  $\mu\text{m}$  的钛箔表面溅镀铂金来得到的。

[0188] (实施例 25)

[0189] 除将对电极中的 FTO 玻璃变更为带铂金钛箔之外与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。其中,带铂金钛箔是通过在厚度 40  $\mu\text{m}$  的钛箔表面上溅镀铂金来得到的。

[0190] (实施例 26)

[0191] 除将对电极中的 FTO 玻璃变更为带铂金钛箔的同时将电解质从挥发类电解质变更为离子液体之外,与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。在此,作为离子液体,使用与实施例 5 相同的物质。其中,带铂金钛箔是通过在厚度 40  $\mu\text{m}$  的钛箔表面上溅镀铂金来得到的。

[0192] (实施例 27)

[0193] 除将对电极中的 FTO 玻璃变更为带铂金钛箔的同时将电解质变更为在实施例 1 的电解质中添加凝胶化剂的凝胶电解质之外,与实施例 19 相同地制造色素增感型太阳能电池。在此,作为凝胶化剂,使用与实施例 6 相同的物质。其中,带铂金钛箔是通过在厚度 40  $\mu\text{m}$  的钛箔表面上溅镀铂金来得到的。

[0194] (比较例 1)

[0195] 除在对电极上不形成第 2 密封部之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0196] (比较例 2)

[0197] 除在对电极上不形成第 2 密封部之外,与实施例 2 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0198] (比较例 3)

[0199] 除在对电极上不形成第 2 密封部之外,与实施例 3 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0200] (比较例 4)

[0201] 除在对电极上不形成第 2 密封部之外,与实施例 4 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0202] (比较例 5)

[0203] 除在对电极上不形成第 2 密封部之外,与实施例 5 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0204] (比较例 6)

[0205] 除在对电极上不形成第 2 密封部之外,与实施例 6 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0206] (比较例 7)

[0207] 除在工作电极上不形成第 1 密封部之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0208] (比较例 8)

[0209] 除在加热第 1 密封部和第 2 密封部时用比热塑性树脂的熔点低 10 $^{\circ}\text{C}$  的 88 $^{\circ}\text{C}$  加热之外,与实施例 1 相同地制造色素增感型太阳能电池。

[0210] [第 1 密封部和第 2 密封部的界面观察结果]

[0211] 对实施例 1 ~ 27 及比较例 8 中得到的色素增感型太阳能电池,用平和技术公司制湿式刀具 32F-300,切割为包含 10mm $\times$ 10mm $\times$  厚度约 6mm 左右的密封部的小片。此时,对于密封部,以沿着色素增感型太阳能电池的厚度方向被切断的方式,使密封部的切断面露出。其后,将该小片以使其厚度成为 2mm 以下的方式从工作电极侧进行研磨。其后,使用截面抛

光机（日本电子社制），对露出的密封部的切断面进行研磨，用 SEM 观察其研磨面。其结果，在实施例 1～27 的色素增感型太阳能电池中，均在切断面中确认出第 1 密封部和第 2 密封部之间的层。此外，对于该层，进行 IR 分析（红外线分光分析）结果，确认出由第 1 密封部和第 2 密封部的氧化引起的峰值。因此，在第 1 密封部和第 2 密封部之间观测到的层，可认为是由第 1 密封部所包含的热塑性树脂及该热塑性树脂的氧化物和第 2 密封部所包含的热塑性树脂及该热塑性树脂的氧化物的混合物构成的混合层。

[0212] 相对于此，对于比较例 8 的色素增感型太阳能电池，虽然与实施例 1 一样用 SEM 观察了切断面，但在切断面中第 1 密封部和第 2 密封部之间的部分上没有确认出由第 1 密封部和第 2 密封部的氧化引起的峰值，没有确认出氧化皮膜。

[0213] [特性评价]

[0214] (1) 初期变换效率

[0215] 对在实施例 1～27 和比较例 1～8 中得到的色素增感型太阳能电池，测定初期变换效率 ( $\eta_0$ )。结果示于表 1～3。其中，表 1～3 表示将对实施例 1～27 和比较例 1～8 的色素增感型太阳能电池进行测定而得到的初期光电转换效率 ( $\eta_0$ ) 的值设为 100 时的相对值。

[0216] [表 1]

[0217]

	第1密封部	第2密封部	热塑性树脂	密封部形成时的温度(°C)	电解质	密封部形成时的压力[MPa]	减压	可挠性	$\eta_0$	耐久性试验
实施例1	有	有	HIMILAN	148	挥发类	5	无	无	100	B
实施例2	有	有	NUCEL	148	挥发类	5	无	无	101	B
实施例3	有	有	EVAL	215	挥发类	5	无	无	102	B
实施例4	有	有	BYNEL	152	挥发类	5	无	无	99	B
实施例5	有	有	HIMILAN	148	离子液体	5	无	无	70	A
实施例6	有	有	HIMILAN	148	凝胶电解质	5	无	无	80	A
实施例7	有	有	HIMILAN	108	挥发类	5	无	无	98	C
实施例8	有	有	HIMILAN	118	挥发类	5	无	无	102	B
实施例9	有	有	HIMILAN	168	挥发类	5	无	无	101	B
实施例10	有	有	HIMILAN	198	挥发类	5	无	无	102	B
实施例11	有	有	HIMILAN	218	挥发类	5	无	无	99	B
实施例12	有	有	HIMILAN	228	挥发类	5	无	无	102	C
实施例13	有	有	HIMILAN	248	挥发类	5	无	无	100	C
实施例14	有	有	HIMILAN	298	挥发类	5	无	无	101	C

[0218] [表 2]

[0219]

	第1密封部	第2密封部	热塑性树脂	密封部形成时的温度(°C)	电解质	密封部形成时的压力 [MPa]	减压	可挠性	$\eta_0$	耐久性试验
实施例15	有	有	HIMILAN	328	挥发类	5	无	无	96	C
实施例16	有	有	HIMILAN	148	挥发类	1	无	无	100	C
实施例17	有	有	HIMILAN	148	挥发类	20	无	无	99	B
实施例18	有	有	HIMILAN	148	挥发类	50	无	无	100	C
实施例19	有	有	HIMILAN	148	挥发类	5	有	无	102	A
实施例20	有	有	HIMILAN	108	挥发类	5	有	无	101	B
实施例21	有	有	HIMILAN	118	挥发类	5	有	无	100	A
实施例22	有	有	HIMILAN	218	挥发类	5	有	无	102	A
实施例23	有	有	HIMILAN	228	挥发类	5	有	无	98	B
实施例24	有	有	HIMILAN	148	挥发类	5	无	有	103	A
实施例25	有	有	HIMILAN	148	挥发类	5	有	有	110	A
实施例26	有	有	HIMILAN	148	离子液体	5	有	有	76	A
实施例27	有	有	HIMILAN	148	凝胶电解质	5	有	有	86	A

[0220] [表 3]

[0221]

	第1密封部	第2密封部	热塑性树脂	密封部形成时的温度(°C)	电解质	密封部形成时的压力[MPa]	减压	可挠性	$\eta_0$	耐久性试验
比较例1	有	无	HIMILAN	148	挥发类	5	无	无	99	D
比较例2	有	无	NUCREL	148	挥发类	5	无	无	98	D
比较例3	有	无	EVAL	148	挥发类	5	无	无	99	D
比较例4	有	无	BYNBL	148	挥发类	5	无	无	98	D
比较例5	有	无	HIMILAN	148	离子液体	5	无	无	68	D
比较例6	有	无	HIMILAN	148	凝胶电解质	5	无	无	79	D
比较例7	无	有	HIMILAN	148	挥发类	5	无	无	97	D
比较例8	有	有	HIMILAN	88	挥发类	5	无	无	84	D

[0222] (2) 耐久性试验

[0223] 耐久性试验是调查色素增感型太阳能电池的光电转换效率随着时间的经过的下降率即耐久性。耐久性试验具体来讲按照如下方式进行。即,首先将在实施例1~27和比较例1~8中得到的色素增感型太阳能电池在其刚被制成之后,在85°C、85RH%的环境下静置1000小时而测定光电转换效率( $\eta$ )。然后,基于这样测定的光电转换效率( $\eta$ )和如上所述地测定的初期变换效率( $\eta_0$ ),按照下式算出光电转换效率的下降率:

[0224] 光电转换效率的下降率 =  $100 \times (\eta_0 - \eta) / \eta_0$

[0225] 结果示于表 1 ~ 3。其中,表 1 ~ 3 中,对于光电转换效率的下降率,根据其值按照如下方式表示。

[0226] 不足 10% . . . . . A

[0227] 10%以上且不足 15% . . . . . B

[0228] 15%以上且不足 20% . . . . . C

[0229] 经过 500h 为止成为 50%以下 . . . D

[0230] 按照表 1 ~ 3 所示的结果可知,实施例 1 ~ 18 的色素增感型太阳能电池,与比较例 1 ~ 8 的色素增感型太阳能电池相比,耐久性这点尤其优越。由此确认出,按照本发明的色素增感型太阳能电池的制造方法,能够制造充分抑制光电转换效率随着时间经过而下降的色素增感型太阳能电池。

[0231] 其中,比较实施例 1、5、6、7、8、11、12 和实施例 19、26、27、20 ~ 23 可知,通过将密封部的形成在减压空间内进行,能更提高耐久性。此外,比较实施例 19 和实施例 24、25 可知,通过将工作电极或对电极由具有可挠性的物质来构成,能更提高初期变换效率。



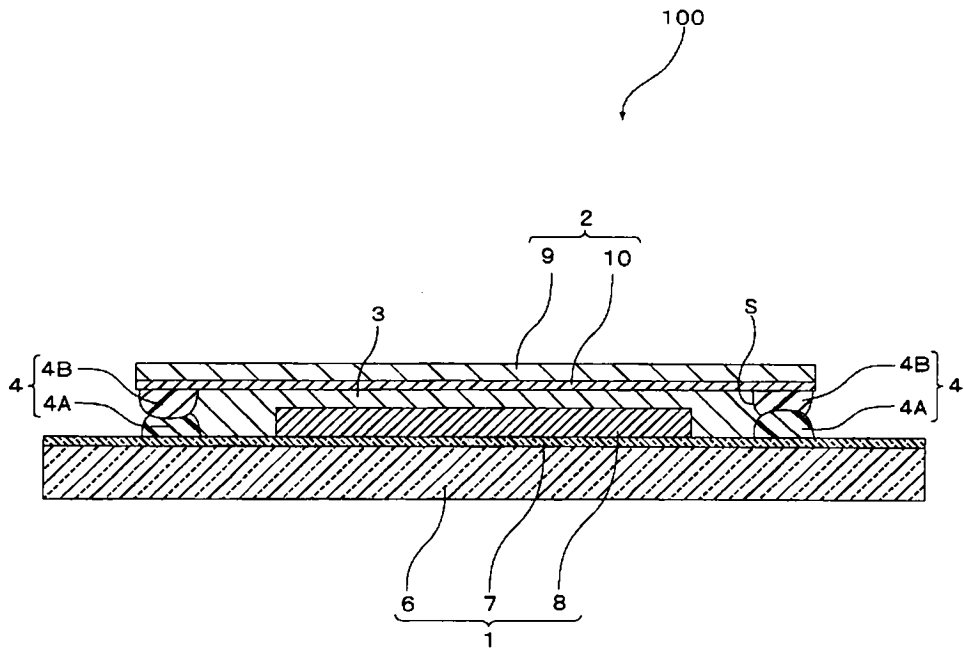


图 1

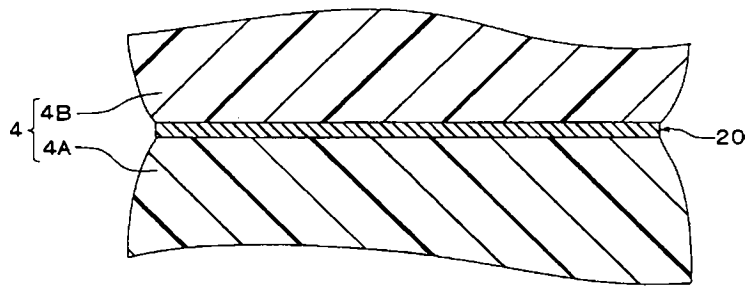


图 2

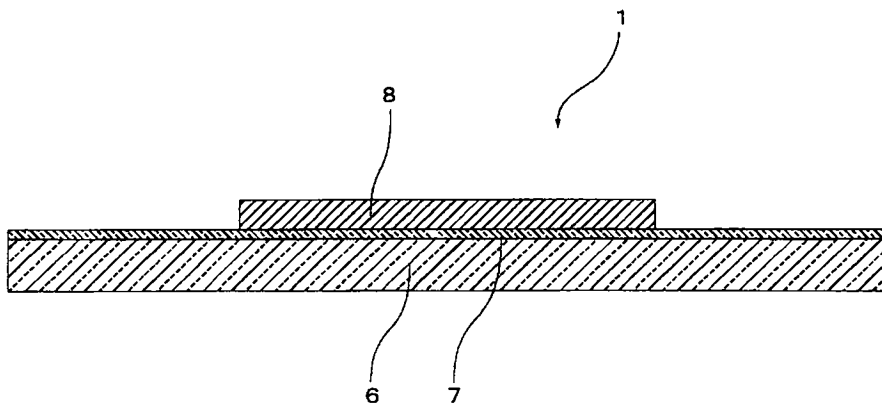


图 3

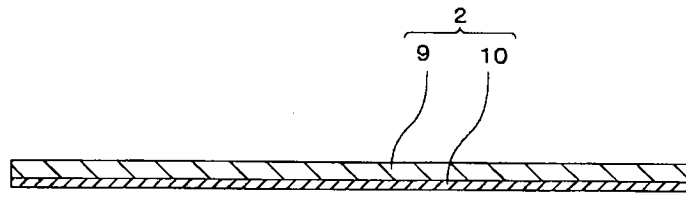


图 4

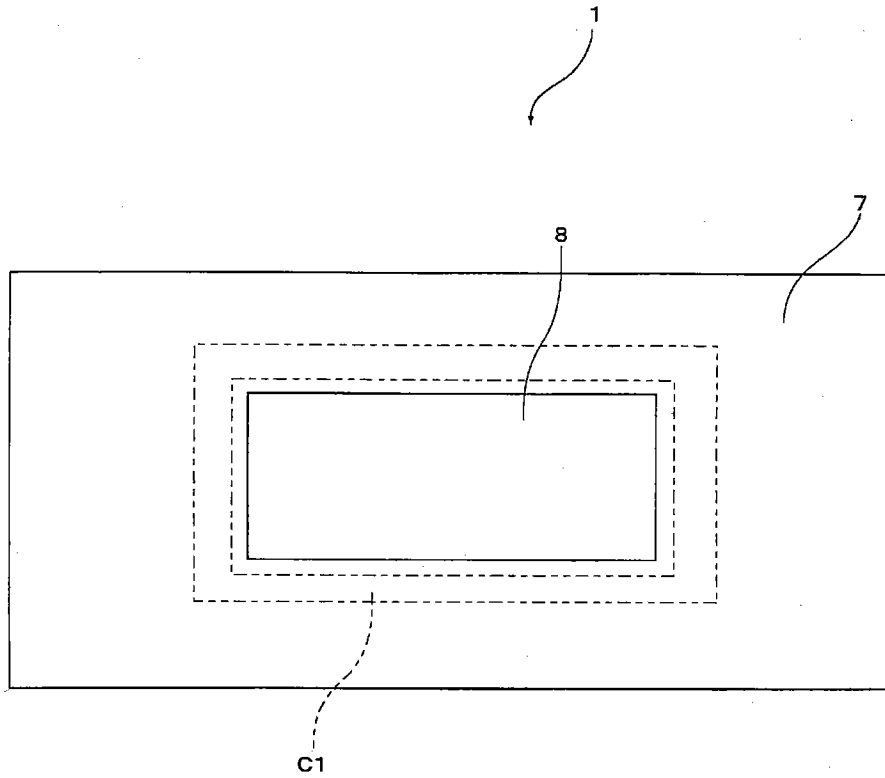


图 5

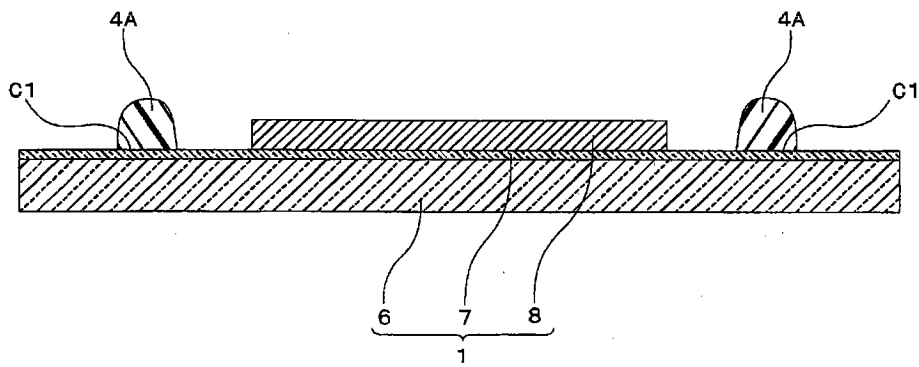


图 6

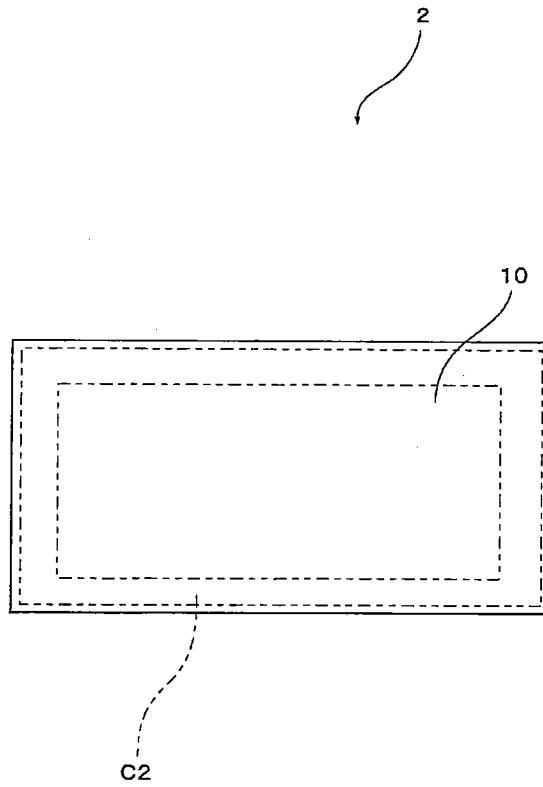


图 7

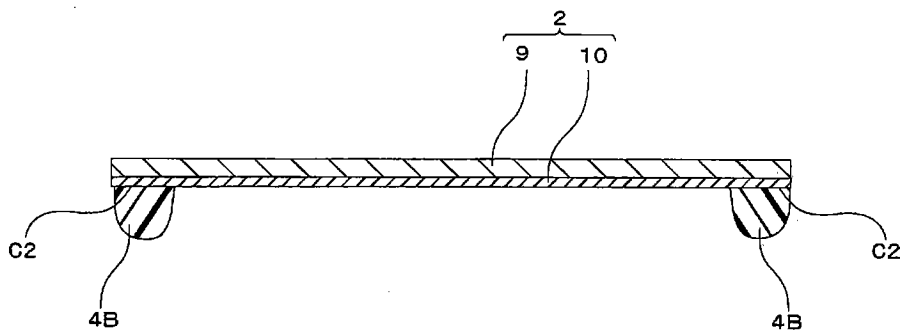


图 8

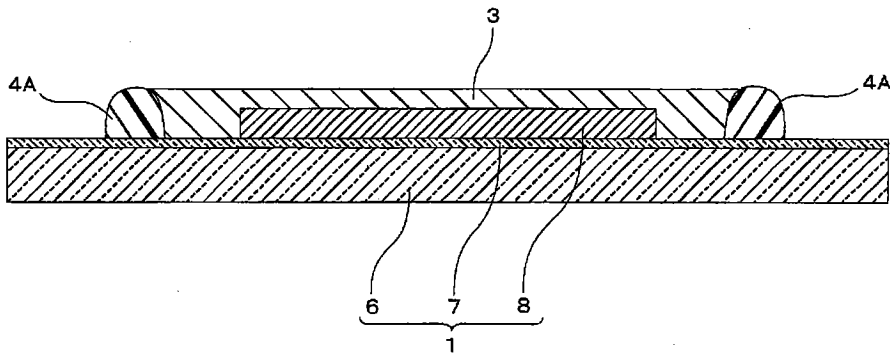


图 9

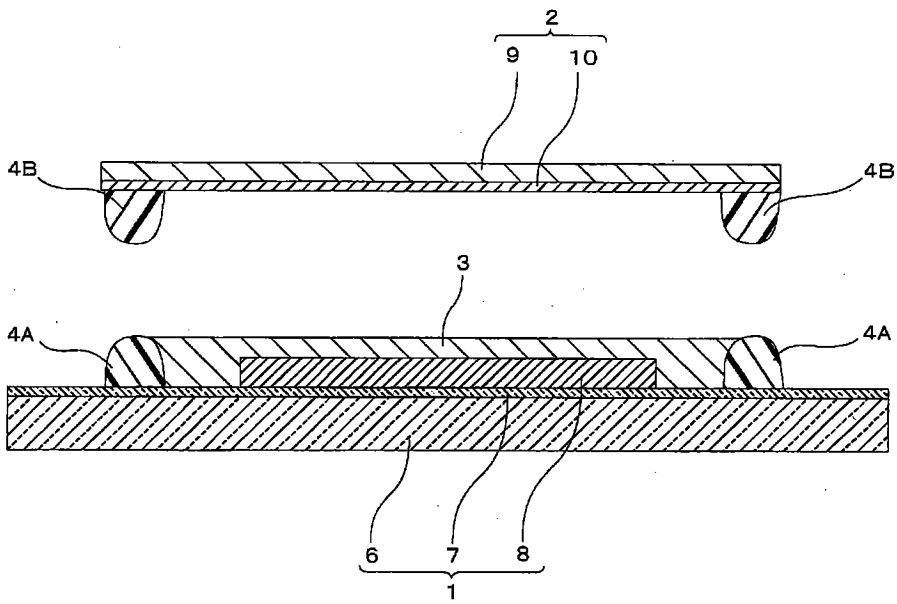


图 10

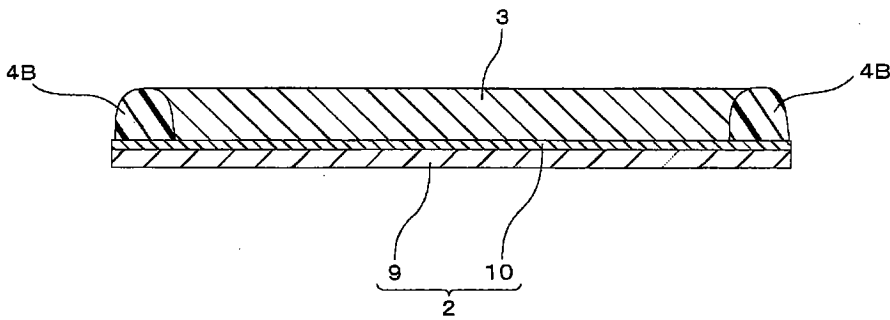


图 11

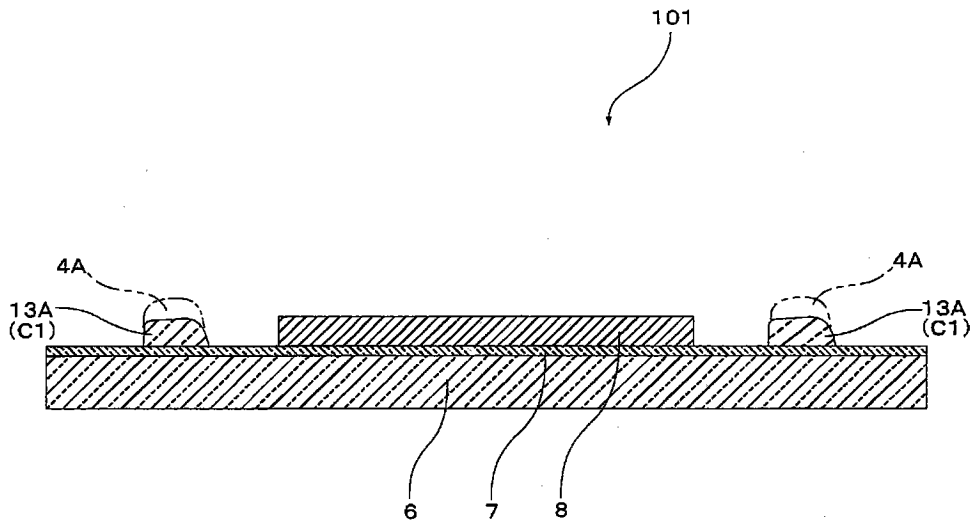


图 12

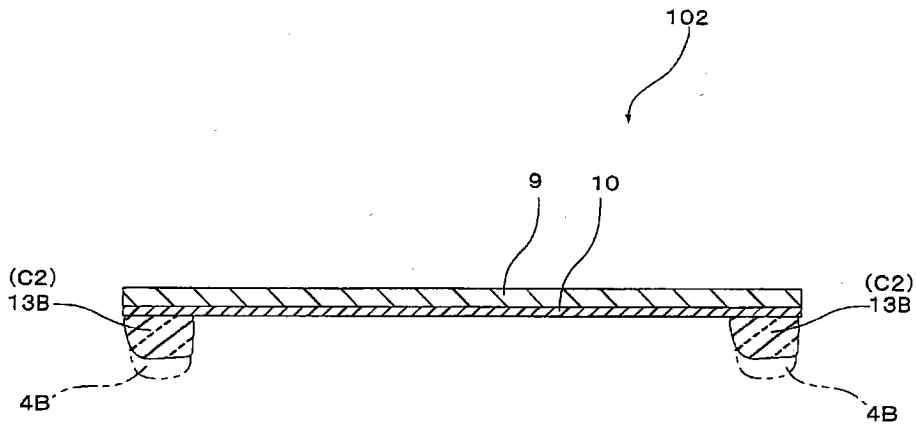


图 13

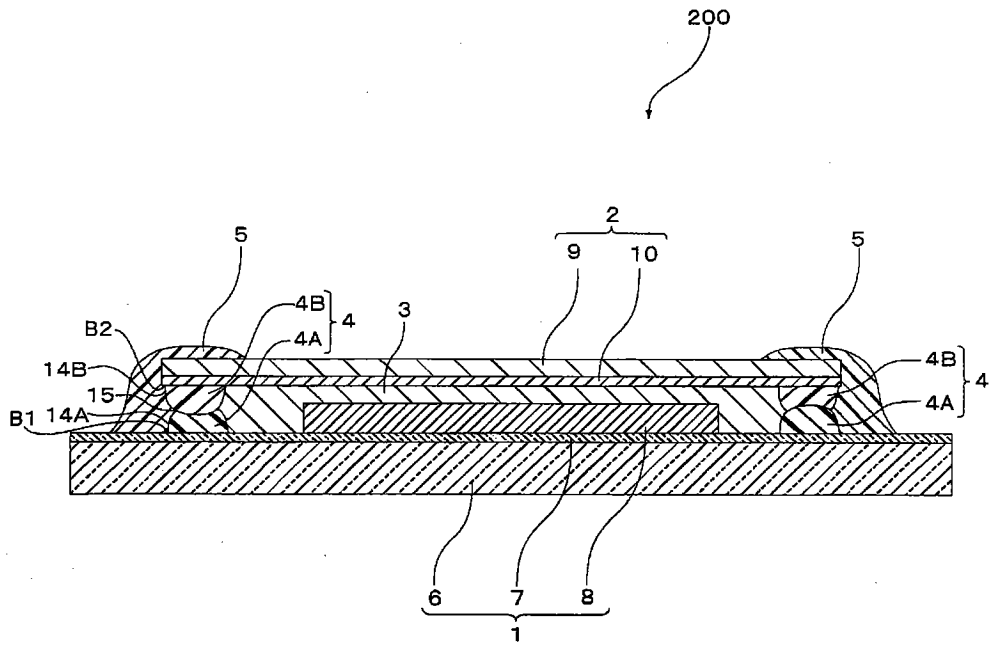


图 14