

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/064939 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/168 (2017.01) *H01G 9/20* (2006.01)
C01B 32/159 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031242
- (22) 国際出願日: 2021年8月25日(25.08.2021)
- (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 2020-160189 2020年9月24日(24.09.2020) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 龍史(OOTA Ryuji); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CARBON NANOTUBE AQUEOUS DISPERSION, CONDUCTIVE FILM, ELECTRODE, AND SOLAR CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ水分散液、導電膜、電極、並びに、太陽電池及びその製造方法

(57) **Abstract:** This carbon nanotube aqueous dispersion includes single-walled carbon nanotubes, acetylene black, a dispersant, and water. The content ratio of the single-walled carbon nanotubes and the acetylene black in the carbon nanotube aqueous dispersion in terms of mass ratio (acetylene black/single-walled carbon nanotubes) is 1.4 or less.

(57) 要約: 単層カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、分散剤および水を含むカーボンナノチューブ水分散液である。かかるカーボンナノチューブ水分散液においては、単層カーボンナノチューブとアセチレンブラックとの含有割合が、質量比 (アセチレンブラック/単層カーボンナノチューブ) で1.4以下である。



WO 2022/064939 A1

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブ水分散液、導電膜、電極、並びに、太陽電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ水分散液、導電膜、電極、並びに、太陽電池及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）は、導電性、熱伝導性、力学強度など種々の特性に優れていることから、従来から様々な工業的応用が検討されている。例えば、その優れた導電性に着目し、CNTで導電膜を形成する技術が従来から検討されている。かかる導電膜は、色素増感型太陽電池、有機薄膜太陽電池、又はペロブスカイト太陽電池等の太陽電池の電極の作製に用いられている。例えば、色素増感型太陽電池においては、CNTを含む導電膜は、光電極の対向電極に含まれる触媒層に用いられることがあった。

[0003] 例えば特許文献1では、所定の属性を満たすカーボンナノチューブと、当該カーボンナノチューブとは異なる導電性カーボンとを含む触媒層が開示されている。より詳細には、特許文献1では、単層カーボンナノチューブと、ケッチェンブラックとを含む水分散液を用いて形成した導電膜を触媒層として備える対向電極を用いた色素増感型太陽電池について具体的に検討されている。

また、例えば特許文献2では、CNTではないが、導電性炭素材料であるカーボンブラック及び繊維状炭素材料を用いて、触媒層を形成することが検討されている。実際に特許文献2では、カーボンブラックと、繊維状炭素材料と、有機バインダとを含み、カーボンブラックの含有質量Aと繊維状炭素材料Bとの質量比（B/A）が、10/90以上50/50以下の範囲内で

ある対向電極を備える、光電変換素子が開示されている。より詳細には、カーボンブラック、気相成長炭素繊維、及びポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンと混合し、スラリーとして、かかるスラリーを基盤表面に塗工及び乾燥して得た導電膜を触媒層とする対向電極を備える色素増感型太陽電池について具体的に検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/190108号

特許文献2：特開2013-251214号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来検討されてきた導電膜は、導電性、及び、触媒層として用いた場合の触媒活性に一層の向上の余地があった。また、上記従来の導電膜は、得られる太陽電池のエネルギー変換効率（以下、単に「変換効率」とも称することがある。）に一層の向上の余地があった。

[0006] そこで、本発明は、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を形成し得るカーボンナノチューブ水分散液の提供を目的とする。

また、本発明は、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜の提供を目的とする。

更に、本発明は、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る電極の提供を目的とする。

そして、本発明は、変換効率に優れる太陽電池及びその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。まず本発明者

は、カーボンナノチューブの中でも、単層カーボンナノチューブを用いた場合に、導電膜が触媒層としての触媒活性に優れるものとなることを見出した。しかし、本発明者が検討を進めたところ、単層カーボンナノチューブを配合して得たカーボンナノチューブ水分散液を用いて形成した導電膜は、導電性の点で改善の余地があることが明らかとなった。そこで、本発明者は、単層カーボンナノチューブに加えて、アセチレンブラックを配合してカーボンナノチューブ水分散液を調製したところ、かかるカーボンナノチューブ水分散液を用いて形成した導電膜が、触媒活性だけでなく導電性にも優れ、さらに、太陽電池を形成した場合に、変換効率を高め得ることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のカーボンナノチューブ水分散液は、単層カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、分散剤および水を含み、前記単層カーボンナノチューブと前記アセチレンブラックとの含有割合が、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）で1.4以下であることを特徴とする。単層カーボンナノチューブとアセチレンブラックとの含有割合が、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）で1.4以下である、カーボンナノチューブ水分散液によれば、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を形成することができる。

[0009] また、本発明のカーボンナノチューブ水分散液が、増粘剤を更に含むことが好ましい。カーボンナノチューブ水分散液が増粘剤を含有していれば、得られる太陽電池の変換効率を一層向上させ得る。

[0010] さらに、本発明のカーボンナノチューブ水分散液において、前記分散剤および前記増粘剤がそれぞれ非イオン性ポリマーからなることが好ましい。分散剤として非イオン性ポリマーを使用し、且つ、増粘剤としても非イオン性ポリマーを使用すれば、導電膜の膜強度を高めるとともに、得られる太陽電池の変換効率を更に高めることができる。

- [0011] さらに、本発明のカーボンナノチューブ水分散液において、前記分散剤がスチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体であることが好ましい。分散剤としてスチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体を用いれば、太陽電池の変換効率を一層向上させることができる。
- [0012] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の導電膜は、上述した何れかのカーボンナノチューブ水分散液を用いて得られることを特徴とする。上述したCNT水分散液から形成される導電膜は、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る。
- [0013] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電極は、上述した導電膜を備えることを特徴とする。上述した導電膜を備える電極は、太陽電池に優れた変換効率を発揮させることができる。ここで、本発明の電極は、対向電極として好適に用いることができる。
- [0014] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の太陽電池は、上述した電極を備えることを特徴とする。上述した電極を備える太陽電池は、変換効率に優れる。
- [0015] さらに、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の太陽電池の製造方法は、第一電極、電解質層、及び、第二電極がこの順に積層配置されてなる、太陽電池の製造方法であって、基材上に、上述した何れかのカーボンナノチューブ水分散液を塗布及び乾燥して導電膜を形成し、該導電膜を含む第一電極を形成する工程と、前記第一電極と、前記第二電極との間に、非プロトン性極性物質を溶媒として含有する電解液を用いて、電解質層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。かかる本発明の太陽電池の製造方法によれば、本発明の太陽電池を効率的に製造することができる。
- [0016] ここで、本発明の太陽電池の製造方法において、前記カーボンナノチューブ水分散液に含有される分散剤が、前記電解液に含まれる前記溶媒に対して

溶解性であることが好ましい。カーボンナノチューブ水分散液に含有される分散剤が電解液を構成する溶媒に対して溶解性であれば、太陽電池内にて、導電膜に含有される抵抗成分である分散剤を電解液中に溶出させて導電膜から除去され得るため、得られる太陽電池の光電変換効率が一層高まりうる。

なお、本明細書において、ある化合物（分散剤、増粘剤）が溶媒（非プロトン性極性物質）に対して「溶解性」であるとは、温度23℃において当該溶媒に1質量%の濃度で溶解する（不溶分が目視で確認できない）ことをいい、「非溶解性」であるとは、温度23℃において当該溶媒に1質量%の濃度で、24時間攪拌後も溶解しない（不溶分が目視で確認できる）ことをいう。

[0017] また、本発明の太陽電池の製造方法において、前記カーボンナノチューブ分散液が更に増粘剤を含有し、該増粘剤が、前記電解液に含まれる前記溶媒に対して非溶解性であることが好ましい。カーボンナノチューブ水分散液に含有される増粘剤が電解液を構成する溶媒に対して非溶解性であれば、増粘剤が太陽電池内部に組み込まれた導電膜中で結着能を発揮して導電膜の基材からの脱離を抑制し、結果的に、得られる太陽電池の変換効率を向上させることができる。

[0018] そして、本発明の太陽電池の製造方法においては、前記非プロトン性極性物質が、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシプロピオニトリルおよびトリエチレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1つでありうる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を形成し得るカーボンナノチューブ水分散液を提供することができる。

また、本発明によれば、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を提供することができる。

更に、本発明によれば、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る電極を提供することができる。

そして、本発明によれば、変換効率に優れた太陽電池及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]色素増感型太陽電池の一例の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] ここで、本発明のカーボンナノチューブ水分散液（CNT水分散液）は、色素増感型太陽電池、有機薄膜太陽電池、又はペロブスカイト太陽電池等の太陽電池の電極作製用途に用いることができ、より具体的には、対向電極に備えられる導電膜の形成に用いることができる。また、本発明の導電膜は、本発明のカーボンナノチューブ水分散液を用いて形成される。更に、本発明の電極は、本発明の導電膜を備える。そして、本発明の太陽電池は、本発明の電極を備えるものであり、本発明の太陽電池の製造方法により効率的に製造することができる。

[0022] （カーボンナノチューブ水分散液）

本発明のCNT水分散液は、単層カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、分散剤および水を含み、必要に応じて、その他の成分を更に含む。カーボンナノチューブ水分散液においては、単層カーボンナノチューブとアセチレンブラックとの含有割合が、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）で1.4以下であることを必要とする。

[0023] そして、本発明のCNT水分散液を用いることで、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を形成することができる。

[0024] <単層カーボンナノチューブ>

単層CNTは、多層CNTと比較して、配合量に対する比表面積の値が大きい。そのため、単層CNTは、当該単層CNTを含む導電膜の、触媒層としての触媒活性を高めることができる。そして、単層CNTは、1種単独で

使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] また、単層CNTの平均直径は、1 nm以上であることが好ましく、2 nm以上であることがより好ましく、10 nm以下であることが好ましく、6 nm以下であることがより好ましい。単層CNTの平均直径が1 nm以上であれば、単層CNTの分散性を高め、導電膜に安定的に導電性等の特性を付与することができる。また、単層CNTの平均直径が10 nm以下であれば、触媒層として導電膜を使用した場合の、触媒活性を一層高めることができる。

なお、本発明において、「カーボンナノチューブの平均直径」は、透過型電子顕微鏡（TEM）画像上で、例えば、20本のCNTについて直径（外径）を測定し、個数平均値を算出することで求めることができる。

[0026] また、単層CNTとしては、平均直径（ A_v ）に対する、直径の標準偏差（ σ ：標本標準偏差）に3を乗じた値（ 3σ ）の比（ $3\sigma/A_v$ ）が0.20超0.80未満のCNTを用いることが好ましく、 $3\sigma/A_v$ が0.25超の単層CNTを用いることがより好ましく、 $3\sigma/A_v$ が0.40超のCNTを用いることが特に好ましい。 $3\sigma/A_v$ が0.20超0.80未満の単層CNTを使用すれば、製造される導電膜の性能を更に向上させることができる。

なお、単層CNTの平均直径（ A_v ）及び標準偏差（ σ ）は、単層CNTの製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られた単層CNTを複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

[0027] そして、CNTとしては、前述のようにして測定した直径を横軸に、その頻度を縦軸にとってプロットし、ガウシアンで近似した際に、正規分布を取るものが通常使用される。

[0028] また、単層CNTは、平均長さが、10 μm 以上であることが好ましく、50 μm 以上であることがより好ましく、80 μm 以上であることが特に好ましく、600 μm 以下であることが好ましく、500 μm 以下であることがより好ましく、400 μm 以下であることが特に好ましい。平均長さが1

0 μm 以上であれば、少ない配合量で導電膜中において導電パスを形成でき、また、導電膜の強度が高い。そして、平均長さが600 μm 以下であれば、分散液を塗布する際、基材への塗布性を向上させることができる。従って、単層CNTの平均長さを上記範囲内とすれば、導電膜の表面抵抗率を十分に低下させることや導電膜に対して高い触媒活性を付与することができる。

なお、本発明において、「カーボンナノチューブの平均長さ」は、走査型電子顕微鏡（SEM）画像上で、例えば、20本の単層CNTについて長さを測定し、算術平均値を算出することで求めることができる。

[0029] 更に、単層CNTは、通常、アスペクト比が10超である。なお、単層CNTのアスペクト比は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて、無作為に選択した単層CNT100本の直径及び長さを測定し、直径と長さとの比（長さ／直径）の平均値を算出することにより求めることができる。

[0030] また、単層CNTは、BET比表面積が、400 m^2/g 以上であることが好ましく、600 m^2/g 以上であることがより好ましく、800 m^2/g 以上が更に好ましく、2000 m^2/g 以下であることが好ましく、1800 m^2/g 以下であることがより好ましく、1600 m^2/g 以下であることが更に好ましい。単層CNTのBET比表面積が400 m^2/g 以上であれば、単層CNTの分散性を高め、少ない配合量で、得られる導電膜に対して、導電性、及び太陽電池用電極に用いる場合における触媒活性等の特性を付与することができる。また、単層CNTのBET比表面積が2000 m^2/g 以下であれば、得られる導電膜に対して、導電性、及び太陽電池用電極に用いる場合における触媒活性等の特性を付与ことができ、また、CNT水分散液の塗布性を安定化させることができる。

なお、本発明において、「BET比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0031] 更に、単層CNTは、ラマン分光法を用いて評価した際に、Radial Breathing Mode (RBM) のピークを有することが好ましい。なお、三層以上のCNTのラマンスペクトルには、RBMが存在しない

。

[0032] また、単層CNTは、ラマンスペクトルにおけるDバンドピーク強度に対するGバンドピーク強度の比（G/D比）が、1.0以上100.0以下であることが好ましく、3.0以上50.0以下であることがより好ましい。G/D比が3.0以上50.0以下であれば、得られる導電膜に対して、太陽電池用電極に用いる場合における触媒活性等の特性を付与することができる

。

[0033] なお、単層CNTは、特に限定されることなく、アーク放電法、レーザーアブレーション法、化学的気相成長法（CVD法）などの既知の単層CNTの合成方法を用いて製造することができる。具体的には、単層CNTは、例えば、CNT製造用の触媒層を表面に有する基材上に原料化合物及びキャリアガスを供給し、化学的気相成長法（CVD法）によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸化剤（触媒賦活物質）を存在させることで、触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法（スーパーグロース法；国際公開第2006/011655号参照）に準じて、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られるカーボンナノチューブを「SGCNT」と称することがある。

そして、スーパーグロース法により製造された単層CNTの集合体は、SGCNTのみから構成されていてもよいし、SGCNTに加え、例えば、非円筒形状の炭素ナノ構造体等の他の炭素ナノ構造体を含んでいてもよい。

[0034] そして、上記の通り、本発明のCNT水分散液は、得られる太陽電池の変換効率を高める観点から、単層CNTとアセチレンブラックとの含有割合が、質量比（アセチレンブラック/単層CNT）で1.4以下であることを必要とし、1.0以下であることが好ましい。なお、質量比（アセチレンブラック/単層CNT）の下限としては通常0.1以上である。

[0035] さらに、CNT水分散液中の単層CNTの含有量は、特に限定されないが、CNT水分散液全体の質量を100質量%として、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、0.5

質量%以上であることが更に好ましく、5.0質量%以下であることが更に好ましく、1.0質量%以下であることが特に好ましい。

[0036] <アセチレンブラック>

アセチレンブラックとは、アセチレンガスを熱分解して得られるカーボンブラックの一種であり、概して、高純度かつ球形の一次炭素微粒子が連なってなる構造を有している。CNT水分散液が単層CNTに加えて、アセチレンブラックを含有することで、得られる導電膜の導電性が高まる。その理由は明らかではないが、アセチレンブラックは、他のカーボンブラックに比べて高純度かつストラクチャ構造が著しく発達していることに起因した高い導電性を示すため、単層CNTと相乗効果を呈することで、良好な導電ネットワークを形成することができるためであると推察される。

[0037] CNT水分散液は、単層カーボンナノチューブとの質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）が、<単層カーボンナノチューブ>の項目にて上述した比率を満たす範囲で、アセチレンブラックを含有する。従って、CNT水分散液中のアセチレンブラックの含有量は、単層CNTの含有量を基準として、上記質量比が満たされる範囲で、適宜設定することができる。

[0038] また、アセチレンブラックの平均一次粒子径は、20nm以上であることが好ましく、22nm以上であることがより好ましく、50nm以下であることが好ましく、49nm以下であることがより好ましい。なお、アセチレンブラックの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）画像上で、例えば、アセチレンブラックの一次粒子20個について直径（外径）を測定し、個数平均値を算出することで求めることができる。アセチレンブラックの平均粒子径が上記範囲内であれば、得られる導電膜の導電性を一層高めることができる。

[0039] さらに、アセチレンブラックのBET比表面積は、20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上がより好ましく、300m²/g以下が好ましく、200m²/g以下がより好ましく、150m²/g以下が更に好ましい。なお

、アセチレンブラックのBET比表面積は、BET法に従って測定することができる。アセチレンブラックのBET比表面積が上記下限値以上であれば、単層カーボンチューブとの質量比1.4以下で良好な導電ネットワークを形成することができる。また、アセチレンブラックのBET比表面積が上記上限値以下であれば、CNT水分散液が著しく増粘することなく導電ネットワークを形成することができる。

[0040] <分散剤>

分散剤としては、特に限定されることなく、上述した単層CNTを水中で分散させ得る化合物が挙げられる。例えば、分散剤としては、スチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリオキシエチレン＝アルキルエーテル（アルキル基の炭素数は、好ましくは8以上20以下である。）、ポリオキシエチレン＝アルキルフェニルエーテル（アルキル基の炭素数は、好ましくは8以上9以下である。）が挙げられる。なお分散剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] 中でも、導電膜の膜強度を高めるとともに、得られる太陽電池の変換効率を一層高める観点からは、分散剤としては、非イオン性ポリマーが好ましく、スチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体、ポリビニルピロリドンがより好ましく、スチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体が更に好ましい。

[0042] なお、スチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体は、導電膜の導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性を一層向上させつつ、太陽電池の変換効率を更に高める観点から、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートに由来する繰り返し単位のエチレングリコール鎖の部分「 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ 」のn（整数）が2以上45以下であることが好ましく、9以上23以下であることがより好ましい。

また、スチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体は、導電膜の導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性を一層向

上させつつ、太陽電池の変換効率を更に高める観点から、重量平均分子量が10000以上30000以下であることが好ましい。

なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定することができる。

[0043] また、本発明のCNT水分散液は、非プロトン性極性物質を溶媒として含有する電解液を備える太陽電池の電極を形成するために好適に用いることができるが、この場合において、上記の溶媒に対して溶解性である分散剤を用いることが好ましい。分散剤が溶媒に対して溶解性であれば、太陽電池内にて、導電膜に含有される抵抗成分である分散剤を電解液中に溶出させて導電膜から除去され得るため、太陽電池の光電変換効率が一層高まりうる。

[0044] ここで、電解液の溶媒として用いる非プロトン性極性物質としては、例えば、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート（炭酸プロピレン）等の5員環環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の5員環環状エステル；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、及びメトキシアセトニトリル等の脂肪族ニトリル；ジメトキシエタン及びトリエチレングリコールモノメチルエーテル等の脂肪族鎖状エーテル；テトラヒドロフラン及びジオキサン等の脂肪族環状エーテル；エチルイソプロピルスルホン等の脂肪族スルホン；スルホラン等の環状スルホン；ジメチルスルホキシド等の脂肪族スルホキシド；ジメチルホルムアミド；エチル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；が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。そしてこれらの中でも、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシプロピオニトリル、及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0045] 少なくともアセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシプロピオニトリルに対して溶解性の分散剤としては、例えば、上述したスチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリオキシエチレン=アルキルエーテル（アルキル基の炭素数は

、好ましくは8以上20以下である。) 、ポリオキシエチレン＝アルキルフェニルエーテル(アルキル基の炭素数は、好ましくは8以上9以下である。) が挙げられる。

また、少なくともトリエチレングリコールモノメチルエーテルに対して溶解性の分散剤としては、例えば、スチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体、ポリビニルピロリドンが挙げられる。

[0046] そして、CNT水分散液中の分散剤の含有量は、特に限定されないが、上述したCNT100質量部当たり、50質量部以上であることが好ましく、100質量部以上であることがより好ましく、500質量部以下であることが好ましく、300質量部以下であることがより好ましい。分散剤の含有量が上述した範囲内であれば、導電膜の導電性、膜強度、及び触媒層として用いた場合の触媒活性を一層向上させつつ、太陽電池の変換効率を更に高めることができる。

[0047] <増粘剤>

CNT水分散液に任意に添加することができる増粘剤としては、特に限定されることなく、CNT水分散液に粘性を付与し得る化合物が挙げられる。CNT水分散液が増粘剤を含有していれば、得られる太陽電池の変換効率を一層向上させ得る。例えば、増粘剤としては、セルロース系ポリマー(ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど)、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールが挙げられる。なお増粘剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 中でも、導電膜の膜強度、及び、太陽電池の変換効率を更に向上させる観点から、増粘剤としては、非イオン性ポリマー(ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロースなど) が好ましい。

[0049] また、本発明のCNT水分散液は、非プロトン性極性物質を溶媒として含有する電解液を備える太陽電池の電極を形成するために好適に用いることができるが、この場合において、上記の溶媒に対して非溶解性である増粘剤を用いることが好ましい。CNT水分散液に含有される増粘剤が電解液を構成

する溶媒に対して非溶解性であれば、増粘剤が太陽電池内部に組み込まれた導電膜中で結着能を発揮して導電膜の基材からの脱離を抑制し、結果的に、太陽電池の変換効率を向上させることができる。

ここで、少なくともアセトニトリルに対して非溶解性の増粘剤としては、例えば、セルロース系ポリマー（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど）、ポリビニルアルコールが挙げられる。

また、少なくともγ-ブチロラクトン、3-メトキシプロピオニトリルに対して非溶解性の増粘剤としては、例えば、セルロース系ポリマー（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど）、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールが挙げられる。

さらに、少なくともトリエチレングリコールモノメチルエーテルに対して非溶解性の増粘剤としては、例えば、セルロース系ポリマー（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど）、ポリエチレンオキサイドが挙げられる。

[0050] そして、CNT水分散液中の増粘剤の含有量は、特に限定されないが、上述したCNT100質量部当たり、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、100質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましい。増粘剤の含有量が上述した範囲内であれば、導電膜の導電性、膜強度、及び触媒層として用いた場合の触媒活性を一層向上させつつ、太陽電池の変換効率を更に高めることができる。

[0051] <溶媒>

溶媒としては、少なくとも水を用いる必要があるが、水と、水と混和する溶媒との混合溶媒を用いてもよい。水と混和する溶媒としては、例えば、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル等）、エーテルアルコール（エトキシエタノール、メトキシエトキシエタノール等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル等）、ケトン類（アセトン、メチル

イソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジアセトンアルコール、フェノール等)、低級カルボン酸(酢酸等)、アミン類(トリエチルアミン、トリメタノールアミン等)、窒素含有極性溶媒(N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル等)、硫黄化合物類(ジメチルスルホキシド等)を挙げることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] <その他の成分>

その他の成分としては、シリカ等の無機物、金属粒子、結着剤、導電助剤、界面活性化剤、消泡剤、老化防止剤、防腐剤等が挙げられる。これらは、既知のものを適宜使用すればよい。またこれらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] <調製方法>

CNT水分散液の調製方法は特に限定されず、例えば、水を含む溶媒の存在下、単層CNT、アセチレンブラック、及び分散剤、並びに必要に応じて用いられるその他成分に対して既知の混合・分散処理を施すことで単層CNTの水分散液を得ることができる。既知の混合・分散処理としては、例えば、ナノマイザーやアルティマイザーなど湿式ジェットミル、高圧ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドグラインダー、ダイノミル、スパイクミル、DCPミル、バスケットミル、ペイントコンディショナー、ホモミキサー等の高速攪拌装置などを用いる方法が挙げられる。

混合・分散処理を行う際の温度は、特に限定されないが、通常、水を含む溶媒の沸点以下であり、好ましくは60℃以下、より好ましくは40℃以下、好ましくは-10℃以上、より好ましくは0℃以上である。この範囲であれば、単層CNTの分散性を向上させることができる。

[0054] なお、CNT水分散液のpHは、特に限定されないが、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.5以上である

ことが特に好ましく、7未満（すなわち酸性）であることが好ましく、6以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましく、4以下であることがさらにより好ましく、3以下であることが特に好ましい。CNT水分散液のpHを上記の範囲内とすることで、CNT水分散液の安定性を高めることができる。

なお、CNT水分散液のpHを下げるためには、酸性物質を添加すればよい。酸性物質としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、クエン酸、シュウ酸、酒石酸、ギ酸、リン酸、などが挙げられる。

[0055] (導電膜)

本発明の導電膜は、上述した本発明のCNT水分散液を用いて形成される。そして、本発明の導電膜は、本発明のCNT水分散液から形成されているので、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れる。

そして、本発明の導電膜は、太陽電池の電極（光電極、対向電極）を構成する部材として好適に用いることができ、中でも、対向電極を構成する部材として好適に用いることができる。

[0056] <性状>

本発明の導電膜の厚みは、特に限定されないが、通常、100nm以上1mm以下である。そして、太陽電池（特には、色素増感型太陽電池）の電極として用いる場合の、導電膜の厚みは、0.01 μ m以上100 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上20 μ m以下であることがより好ましく、0.5 μ m以上10 μ m以下であることがさらに好ましい。導電膜の厚みが上述した範囲内であれば、電極としての導電性と触媒性能に優れ、また、複数の太陽電池（セル）を相互に接続して太陽電池モジュールとした場合に全体の直列抵抗等のバランスに優れる。

[0057] <製造方法>

本発明の導電膜を製造する方法は、上述した本発明のCNT水分散液を用いる方法であれば特に限定されない。本発明の導電膜は、例えば、CNT水分散液を基材上に塗布する工程（塗布工程）と、基材上のCNT水分散液を

乾燥する工程（乾燥工程）とを経て製造することができる。なお、当該製造方法は、塗布工程及び乾燥工程以外の工程（その他の工程）を含んでいてもよい。

[0058] <塗布工程>

塗布工程では、上述した本発明のCNT水分散液を基材上に塗布する。

[0059] ここで基材としては、上述したCNT水分散液を塗布することができ、得られる導電膜を担持可能であれば形状、構成する材料、及びサイズ（厚みなど）は特に限定されず、目的とする用途によって適宜選択することができるが、後述する本発明の電極に用いる支持体を用いることが好ましい。

[0060] そして、CNT水分散液を基材上に塗布する方法としては、既知の塗布方法を採用できる。

例えば、ディッピング法、ロールコート法、グラビアコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、ロールナイフコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、グラビアオフセット法、インクジェット法、噴霧法等が挙げられる。これらの中でも、スクリーン印刷法が好ましい。

また塗布は、1回だけでなく必要に応じて何度か行ってもよく、異なる2種類の塗布方法を組み合わせてもよい。

[0061] CNT水分散液を基材上に塗布する際の塗布厚み（ウェット厚）は、得られる導電膜の導電性が確保されれば、特に限定されないが、 $0.001\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.005\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

また、CNT水分散液を基材上に塗布する際の、基材の単位面積当たりのCNTの塗布量としては、 $0.001\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $0.005\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることが特に好ましく、 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 10

g/m^2 以下であることがより好ましく、 $3 g/m^2$ 以下であることが特に好ましい。

[0062] <乾燥工程>

乾燥工程では、塗布工程において基材上に形成されたCNT水分散液の塗膜を乾燥して、CNT水分散液の乾燥膜と、基材とを備える積層体を得る。

[0063] ここで、基材上のCNT水分散液を乾燥する方法としては、特に限定されず、既知の乾燥方法を採用できる。このような乾燥方法としては、例えば、風乾乾燥法、熱ロール乾燥法等の加熱乾燥法、減圧乾燥法、赤外線照射法、キセノンランプ、フラッシュランプなど光照射法、マイクロ波など電磁波加熱法が挙げられる。

乾燥温度は、水を含む溶媒の気化による除去が可能であり、かつ、基材が変形しない温度であれば特に限定されない。乾燥温度は、 $0^{\circ}C$ 以上であることが好ましく、 $15^{\circ}C$ 以上であることがより好ましく、 $25^{\circ}C$ 以上であることがさらに好ましく、 $80^{\circ}C$ 以上であることが特に好ましく、 $250^{\circ}C$ 以下であることが好ましく、 $200^{\circ}C$ 以下であることがより好ましく、 $150^{\circ}C$ 以下であることが特に好ましい。

乾燥時間は、特に限定されないが、 0.1 分間以上であることが好ましく、 150 分間以下であることが好ましい。

乾燥雰囲気は、加湿雰囲気、大気中、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中、真空など減圧化など特に限定されない。

[0064] <その他の工程>

その他の工程としては、特に限定されないが、上述した乾燥工程を経て得られるCNT水分散液の乾燥膜を洗浄用溶媒で洗浄する工程（洗浄工程）が挙げられる。即ち、上述した乾燥工程を経て得られるCNT水分散液の乾燥膜をそのまま本発明の導電膜として用いることもできるし、更に洗浄工程を経た乾燥膜を本発明の導電膜として用いることもできる。

[0065] 洗浄工程を行うことで、CNT水分散液の乾燥膜に含まれる分散剤の少なくとも一部を除去することができる。

洗浄工程において用いる洗浄用溶媒としては、乾燥膜に接触することで分散剤を除去しうる洗浄用溶媒であれば特に限定されず、水又は上述した非プロトン性極性物質を用いることができる。中でも、本発明のCNT水分散液が分散剤に加えて増粘剤も含有する場合には、得られる太陽電池の光電変換効率を一層高める観点から、洗浄用溶媒として上述した非プロトン性極性物質を用いることが好ましい。

[0066] そして、洗浄は、上述した洗浄用溶媒を導電膜に接触しうる手法であれば特に限定されず、塗布、浸漬などの既知の方法を用いて行うことができる。なお、洗浄は複数回に分けて行なってもよい。また、洗浄後には、既知の方法を用いて乾燥を実施することができる。

[0067] (電極)

本発明の電極は、上述した本発明の導電膜を備える。そして、本発明の電極は、本発明の導電膜を備えているので、当該電極によれば、太陽電池に優れた変換効率を発揮させることができる。

そして、本発明の電極は、一对の電極（第一電極及び第二電極）を備える太陽電池の電極に用いることができる。より具体的には、本発明の電極は、色素増感型太陽電池の電極（光電極、対向電極）、特に色素増感型太陽電池の対向電極として好適に用いられる。

[0068] 以下、本発明の電極について、当該電極が色素増感型太陽電池の対向電極であり、当該対向電極が本発明の導電膜を触媒層として備える場合を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0069] <対向電極>

対向電極は、外部の回路から入ってきた電子を電解質層に効率よく渡すための電極である。対向電極は、例えば、支持体と、支持体上に設けられた導電層と、導電層上に設けられた触媒層とを備えている。そして、本発明の好適な一態様としては、上述した通り対向電極の触媒層として本発明の導電膜を用いる。

[0070] <<支持体>>

対向電極の支持体としては、既知のものを用いることができる。具体的には、対向電極の支持体としては、透明樹脂からなる支持体やガラスからなる支持体を用いることができ、特に透明樹脂からなる支持体を用いることが好ましい。透明樹脂としては、シクロオレフィンポリマー（COP）、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）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、透明ポリイミド（PI）等の合成樹脂が挙げられる。

[0071] <<導電層及び触媒層>>

対向電極の導電層としては、既知の導電膜を用いることができる。既知の導電膜としては、インジウムスズ酸化物（ITO）やインジウム亜鉛酸化物（IZO）等の酸化物よりなる導電膜、PEDOT〔ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）〕／PSS（ポリスチレンスルホン酸）などの、ポリチオフェン類やポリアニリン類などの導電性高分子よりなる導電膜、天然黒鉛、活性炭、人造黒鉛、グラフェン、CNTなどの導電性カーボンを含有する導電膜（本発明の導電膜を除く）を用いることができる。

[0072] 対向電極の触媒層としては、上述の通り本発明の導電膜を使用することが好ましい。

[0073] なお、導電層及び触媒層の形成方法は特に限定されず、既知の手法を用いることができる。例えば、触媒層として本発明の導電膜を用いる場合、ITO膜等の導電層を有する支持体上（ITO膜上）に本発明のCNT水分散液を塗布し、乾燥することにより、支持体、導電層（ITO膜）、及び触媒層をこの順に積層することができる。

[0074] （太陽電池）

本発明の太陽電池は、上述した本発明の電極を備える。本発明の太陽電池は、上述した本発明の電極を備えているので、変換効率に優れる。より具体的には、本発明の太陽電池は、第一電極、電解質層、及び、第二電極がこの

順に積層配置されてなる構造を有するものである。具体的には、本発明の太陽電池は、好ましくは色素増感型太陽電池である。

[0075] 以下、本発明の太陽電池の概略構造について、当該太陽電池が色素増感型太陽電池である場合を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0076] 図1に示すように、本発明に係る色素増感型太陽電池100は、光電極10と、電解質層20と、対向電極30とを有しており、電解質層20は、光電極10と対向電極30との間に位置している。そして、光電極10は、支持体10aと、支持体10a上に設けられた導電層10bと、半導体微粒子よりなる多孔質半導体微粒子層10cと、多孔質半導体微粒子層10cの半導体微粒子の表面に吸着した増感色素よりなる増感色素層10dとを備えており、多孔質半導体微粒子層10c及び増感色素層10dは導電層10b上に形成されている。また、対向電極30は、支持体30aと、支持体30a上に設けられた導電層30bと、導電層30b上に設けられた触媒層30cとを備えている。更に、光電極10の導電層10bと、対向電極30の導電層30bとは外部の回路40を介して接続されている。

[0077] <光電極及び対向電極>

本発明の太陽電池としての色素増感型太陽電池は、光電極10及び対向電極30の少なくとも一方として、上述した本発明の電極を備える。そして、色素増感型太陽電池は、上述した通り対向電極30の触媒層30cとして本発明の導電膜を備えることが好ましい。

[0078] なお、光電極10は、光を受けることで、外部の回路に電子を放出し得る電極である。光電極10は、例えば上述した通り、支持体10aと、支持体上に設けられた導電層10bと、半導体微粒子よりなる多孔質半導体微粒子層10cと、多孔質半導体微粒子層の半導体微粒子の表面に吸着した増感色素よりなる増感色素層10dとを備えている。

[0079] 光電極の支持体10a及び導電層10bとしては、何れも既知のものを用いることができる。具体的に、光電極の支持体10aとしては、「対向電極

の支持体」として上述したものと同様のものを用いることができ、光電極の導電層 10b としては、「対向電極の導電層」として上述したものと同様のものを用いることができる。

[0080] 光電極の多孔質半導体微粒子層 10c は、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物の粒子（半導体微粒子）を用いて形成することができる。金属酸化物の粒子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、多孔質半導体微粒子層 10c は、プレス法、水熱分解法、泳動電着法、バインダーフリーコーティング法等により、形成することができる。

[0081] さらに、多孔質半導体微粒子層 10c の半導体微粒子の表面に吸着して増感色素層 10d を形成する増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、キサントゲン色素、スクワリリウム色素、ポリメチン色素、クマリン色素、リボフラビン色素、ペリレン色素等の有機色素；鉄、銅、ルテニウム等の金属のフタロシアニン錯体やポルフィリン錯体等の金属錯体色素；等が挙げられる。増感色素は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、増感色素層 10d は、例えば、増感色素の溶液中に多孔質半導体微粒子層 10c を浸漬する方法や、増感色素の溶液を多孔質半導体微粒子層 10c 上に塗布する方法等により、形成することができる。

[0082] <電解質層>

電解質層 20 は、通常、支持電解質、酸化還元対（酸化還元反応において可逆的に酸化体及び還元体の形で相互に変換しうる一対の化学種）、溶媒等を含む。

[0083] ここで、支持電解質としては、リチウムイオン、イミダゾリウムイオン、4級アンモニウムイオン等の陽イオンを含む塩が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、酸化還元対としては、酸化された増感色素を還元し得るものであればよく、塩素化合物－塩素、ヨウ素化合物－ヨウ素、臭素化合物－臭素、タ

リウムイオン（ Li^+ ）－タリウムイオン（ Tl^+ ）、ルテニウムイオン（ Ru^{2+} ）－ルテニウムイオン（ Ru^{3+} ）、銅イオン（ Cu^{2+} ）－銅イオン（ Cu^+ ）、鉄イオン（ Fe^{3+} ）－鉄イオン（ Fe^{2+} ）、コバルトイオン（ Co^{3+} ）－コバルトイオン（ Co^{2+} ）、バナジウムイオン（ V^{5+} ）－バナジウムイオン（ V^{4+} ）、マンガン酸イオン－過マンガン酸イオン、フェリシアン化物－フェロシアン化物、キノン－ヒドロキノン、フマル酸－コハク酸等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、溶媒としては、上述した非プロトン性極性物質を用いることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] なお、電解質層20は、その構成成分を含有する溶液（電解液）を光電極10上に塗布したり、光電極10と対向電極30とを有するセルを作製し、その隙間に電解液を注入したりすることで形成することができる。

[0085] （太陽電池の製造方法）

本発明の太陽電池の製造方法は、第一電極、電解質層、及び、第二電極がこの順に積層配置されてなる、太陽電池の製造方法であって、基材上に、上述した本発明のCNT水分散液を塗布及び乾燥して導電膜を形成し、該導電膜を含む第一電極を形成する工程と、第一電極と、第二電極との間に、非プロトン性極性物質を溶媒として含有する電解液を用いて、電解質層を形成する工程と、を含む、ことを特徴とする。かかる本発明の製造方法によれば、変換効率に優れる本発明の太陽電池を効率的に製造することができる。電解液としては、上記したように、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート（炭酸プロピレン）等の5員環環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の5員環環状エステル；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、及びメトキシアセトニトリル等の脂肪族ニトリル；ジメトキシエタン及びトリエチレングリコールモノメチルエーテル等の脂肪族鎖状エーテル；テトラヒドロフラン及びジオキサン等の脂肪族環状エー

テル；エチルイソプロピルスルホン等の脂肪族スルホン；スルホラン等の環状スルホン；ジメチルスルホキシド等の脂肪族スルホキシド；ジメチルホルムアミド；エチル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などの非プロトン性極性物質を用いることができる。これらの中でも、非プロトン性極性物質としてはアセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシプロピオニトリル、及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0086] そして、本発明のCNT水分散液に含有される分散剤が、電解液に含まれる溶媒（非プロトン性極性物質）に対して溶解性であることが好ましい。CNT水分散液に含有される分散剤が溶媒に対して溶解性であれば、太陽電池内にて、導電膜に含有される抵抗成分である分散剤を電解液中に溶出させて導電膜から除去され得るため、太陽電池の光電変換効率が一層高まりうる。

[0087] また、本発明のCNT水分散液が更に増粘剤を含有し、該増粘剤が、電解液に含まれる溶媒（非プロトン性極性物質）に対して非溶解性であることが好ましい。CNT水分散液に含有される増粘剤が電解液を構成する溶媒に対して非溶解性であれば、増粘剤が太陽電池内部に組み込まれた導電膜中で結着能を発揮して導電膜の基材からの脱離を抑制し、結果的に、太陽電池の変換効率を向上させることができる。

[0088] （太陽電池モジュール）

上述した本発明の太陽電池を直列及び／又は並列に接続することで、太陽電池モジュールとすることができる。

ここで、太陽電池モジュールは、例えば、本発明の太陽電池を平面状又は曲面上に配列し、各電池間に非導電性の隔壁を設けるとともに、各電池の光電極や対向電極を導電性の部材を用いて電氣的に接続することで得ることができる。

そして、本発明の太陽電池を備える太陽電池モジュールは、変換効率及び信頼性に優れている。

なお、太陽電池モジュールの形成に使用する太陽電池の数は特に限定され

ず、目的の電圧に応じて適宜決定することができる。

実施例

[0089] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。本実施例における評価は、以下の方法によって行った。

[0090] <導電膜の外観（ピンホール）>

対向電極（PEN+ITO膜+導電膜）の導電膜について、任意の 1 cm^2 の箇所を目視観察し、下記のサイズのピンホールの発生の有無を確認した。そして、以下の基準に従って評価した。よりサイズの大きいピンホールの発生が無いほど、導電膜の膜強度が高いことを意味する。

A：0.5mm以上のピンホールの発生無し

B：0.5mm以上1.0mm未満のピンホールの発生有り

C：1.0mm以上のピンホールの発生有り

[0091] <触媒活性、導電性、及び変換効率>

光源として、150Wキセノンランプ光源にAM1.5Gフィルタを装着した擬似太陽光照射装置（PEC-L11型、ペクセル・テクノロジーズ社製）を用いた。光量は、 1 sun （AM1.5G、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ （JISC8912のクラスA））に調整した。作製した色素増感型太陽電池をソースメータ（2400型ソースメータ、Keithley社製）に接続し、以下の電流電圧特性の測定を行なった。

1 sun の光照射下、バイアス電圧を0Vから0.8Vまで0.01V単位で変化させながら出力電流を測定した。出力電流の測定は、各電圧ステップにおいて、電圧を変化させた後、0.05秒後から0.15秒後までの値を積算することで行った。バイアス電圧を、逆方向に0.8Vから0Vまで変化させる測定も行い、順方向と逆方向の測定の平均値を光電流とした。

上記の電流電圧特性の測定結果より、短絡電流密度（ J_{sc} ；単位は $[\text{mA}/\text{cm}^2]$ ）、開放電圧（ V_{oc} ；単位は[V]）、曲線因子（FF；無単位量）

、およびエネルギー変換効率 (η ; 単位は%) を算出した。ここで、短絡電流密度 (J_{sc} ; 単位は $[mA/cm^2]$) の値は、導電膜の触媒活性に相当し、曲線因子 (FF ; 無単位量) の値は、導電膜の導電性に相当する。触媒活性、導電性、及び変換効率は、それぞれ以下の基準に従って評価した。

<<触媒活性>>

A : 10.0 以上

B : 9.0 以上 10.0 未満

C : 9.0 未満

<<導電性>>

A : 0.60 以上

B : 0.55 以上 0.60 未満

C : 0.55 未満

<<変換効率>>

A : 4.0 以上

B : 3.5 以上 4.0 未満

C : 3.5 未満

[0092] <G/D比>

顕微レーザーラマン分光光度計 (サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製 Nicolet Almega XR) を使用し、繊維状炭素ナノ構造体のラマンスペクトルを計測した。そして、得られたラマンスペクトルについて、 1590 cm^{-1} 近傍で観察された G バンドピークの強度と、 1340 cm^{-1} 近傍で観察された D バンドピークの強度とを求め、G/D比を算出した。

[0093] (実施例 1)

<CNT 水分散液の調製>

500 mL のポリピンに、単層 CNT (日本ゼオン社製、製品名「SG101」 ; BET 比表面積 : $1264\text{ m}^2/\text{g}$; G/D 比 : 3.8) 2.0 g、アセチレンブラック (デンカ社製、デンカブラック (登録商標)、「HS-

100」、平均粒子径：48 nm、BET比表面積：39 m²/g) 2.0 g、分散剤としてのスチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートの共重合体（楠本化成社製、製品名「ディスパロン（登録商標）AQ-380」、アセトニトリルに対して溶解性、重量平均分子量15000、エチレングリコール鎖の部分「(CH₂-CH₂-O)_n」のn=23)の純分として5.0 g（単層CNT100部当たり300部）、増粘剤としてのヒドロキシエチルセルロース（ダイセルファインケム社製、製品名「SP600」、アセトニトリルに対して非溶解性）1.0 g（単層CNT100部当たり50部）、及び純水400 gを投入し、混合物を得た。

得られた混合物を、ホモミキサーで6000 rpm、30分間、水浴でポリピンを25℃に冷却しながら攪拌して粗分散液を得た。

得られた粗分散液を湿式ジェットミル（吉田機械興業社製、製品名「ナノヴェイタ（登録商標）」）で、分散液を25℃に冷却しながら、100 MPaで10 Pass処理をし、CNT水分散液を得た。

<対向電極の作製>

上述のようにして調製したCNT水分散液を、ITO-PENフィルム（50 mm×50 mm、15 Ω/□）上に、100メッシュのスクリーンを用いたスクリーン印刷法により塗布して、イナートオーブン（ヤマト科学社製）で、大気雰囲気、125℃、15分間乾燥させて、塗膜を形成した。この塗膜を60℃、減圧下、2時間の条件で乾燥して、ポリエチレンナフタレートからなる支持体、導電層としてのITO膜、及び触媒層としての本発明の導電膜をこの順に備える対向電極を作製した。この対向電極を用いて、導電膜の外観（膜強度）を評価した。結果を表1に示す。

<光電極の作製>

増感色素としてルテニウム錯体（ソラロニクス社製：商品名N719）を用い、溶媒としてエタノールを用いて、増感色素溶液（濃度0.3 mM）を準備した。

ITO-PENフィルム（50 mm×50 mm 15 Ω/□）上に、濃度

5 mMのチタンイソプロポキシドのイソプロピルアルコール溶液をバーコート法により塗布し、イナートオープン（ヤマト科学社製）で、150℃、15分間乾燥させた。熱硬化性のAgペースト（トーヨーケム株式会社製）を用いて、スクリーン印刷機（セリア製SFA-PC610CTN）を用いて印刷し、イナートオープン（ヤマト科学社製）で、130℃、30分間加熱し取り出し電極（厚み8 μm）を形成し、さらに、水系の酸化チタンペースト（ペクセル・テクノロジーズ株式会社製、PECC-AW1-01）を使用し、スクリーン印刷機で、塗布し、イナートオープン（ヤマト科学株式会社製）で150℃、15分間乾燥させ、多孔質半導体層を形成した（酸化チタン層の厚みは、8 μmであった）。

この多孔質半導体層を形成したITO-PENフィルムを、上述のようにして調製した増感色素溶液（50 cm各のバット）に入れ、40℃、2時間浸漬した。浸漬後、エタノール溶液で洗浄し、40℃/24時間、減圧下で乾燥をして、光電極を作製した。

<太陽電池の製造>

ヨウ素0.05 mol/L、ヨウ化リチウム0.1 mol/L、t-ブチルピリジン0.5 mol/L、および1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド0.6 mol/Lとなるように、これらを溶媒としてのアセトニトリルに溶解して、電解液を得た。

真空貼り合せ装置にて、上記光電極上に、シール剤（ポリブチレン系光硬化性樹脂と8質量%の25 μmの絶縁性スペーサー樹脂）を貼り合せ後のシール剤幅が0.9 mm、高さが30 μmになるようにディスペンサーで、1周囲むように塗布した後、上述のようにして得られた電解液を光電極に塗布した。上記対向電極を真空貼り合せ装置に設置し、真空中で重ねあわせを行い、メタルハライドランプによりUV照射を積算光量3000 mJ/cm²で行って封止材を硬化させて、貼り合せを行った。真空中から大気圧に開放して、太陽電池としての色素増感型太陽電池を製造した。そして、この太陽電池を用いて、触媒活性、導電性、変換効率を評価した。結果を表1に示す。

[0094] (実施例2)

CNT水分散液の調製に際し、アセチレンブラックの配合量を半量として、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）が0.5となるように変更した以外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0095] (実施例3)

CNT水分散液の調製に際し、アセチレンブラック（デンカ社製、デンカブラック（登録商標）、「FX-35」、平均粒子径：23nm、BET比表面積：133m²/g）0.4gを配合して、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）が0.2となるようにした以外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0096] (実施例4)

単層CNT（楠本化成社製、「TUBALL（登録商標）」、BET比表面積：1192m²/g、G/D比：62.8）2.0gを配合した以外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0097] (比較例1)

アセチレンブラックを配合しなかった以外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0098] (比較例2)

アセチレンブラックの配合量を3.0gに変更して、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）が1.5となるようにした以外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0099] (比較例3)

アセチレンブラックに代えて、ケッチェンブラック（ライオン・スペアリティ・ケミカル社製、「カーボンECP」、平均粒子径：30nm、BET比表面積：800m²/g）1.0gを配合した以外は、実施例2と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0100] (比較例4)

単層CNTに代えて多層CNT（KUMHO社製、「K-nanos」、
BET比表面積： $245\text{ m}^2/\text{g}$ 、G/D比：0.8）2.0gを配合した以
外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0101]（比較例5）

単層CNTに代えて多層CNT（Nanocyl社製、「NC7000」
、BET比表面積： $234\text{ m}^2/\text{g}$ 、G/D比：0.6）2.0gを配合した
以外は、実施例1と同様の各種操作及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0102] なお、以下に示す表1及び2中、

「SGCNT」は、日本ゼオン社製の単層CNTである「SG101」を示
し、

「Tuball」は、楠本化成社製の単層CNTである「TUBALL（登
録商標）」を示し、

「K-nanos」は、KUMHO社製の多層CNTである「K-nano
s」を示し、

「NC7000」は、Nanocyl社製の多層CNTである「NC700
0」を示し、

「HS-100」は、デンカ社製のアセチレンブラックである「デンカブラ
ック（登録商標）HS-100」を示し、

「FX-35」は、デンカ社製のアセチレンブラックである「デンカブラッ
ク（登録商標）FX-35」を示し、

「ECP」は、ライオン・スペアリティ・ケミカル社製のケッチェンブラッ
クである「カーボンECP」を示す。

[0103]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
CNT 水分散液	GNT (A)	SGCNT	SGCNT	SGCNT	Tuball	SGCNT	SGCNT	SGCNT	K-nanos	NC7000
	(A)種類	単層	単層	単層	単層	単層	単層	単層	多層	多層
	カーボンブラック(B)	HS-100	HS-100	FX-35	HS-100	-	HS-100	HS-100	HS-100	HS-100
	(B)種類	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	-	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック
	質量比(B/A)	1.0	0.5	0.2	1.0	-	1.5	0.5	1.0	1.0
導電膜	外觀(ピンホール)	A	A	A	A	A	B	C	A	A
	触媒活性(J _{sc})	A	A	A	A	A	B	A	C	C
	導電性(FF)	A	A	A	A	B	A	B	A	A
	変換効率	A	A	A	A	B	B	B	C	C

[0104] 表1より、実施例1～4のCNT水分散液を用いれば、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を形成できたことが分かる。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明によれば、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を形成し得るカーボンナノチューブ水分散液を提供することができる。

また、本発明によれば、導電性及び触媒層として用いた場合の触媒活性に優れるとともに、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る導電膜を提供することができる。

更に、本発明によれば、太陽電池に優れた変換効率を発揮させ得る電極を提供することができる。

そして、本発明によれば、変換効率に優れる太陽電池を提供することができる。

符号の説明

- [0106] 10 光電極
- 30 対向電極
- 20 電解質層
- 10a, 30a 支持体
- 10b, 30b 導電層
- 10c 多孔質半導体微粒子層
- 10d 増感色素層
- 30c 触媒層
- 40 回路
- 100 色素増感型太陽電池

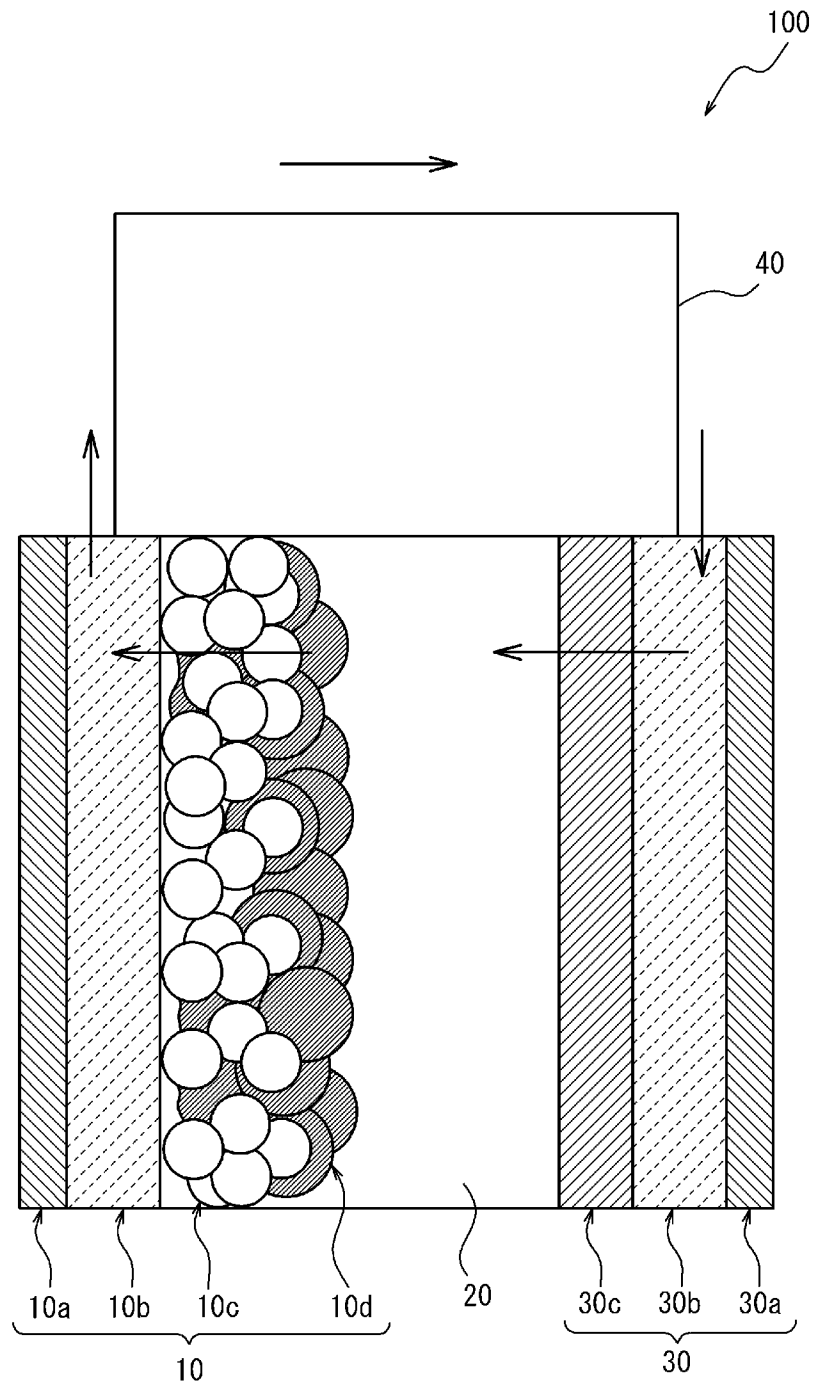
請求の範囲

- [請求項1] 単層カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、分散剤および水を含み、前記単層カーボンナノチューブと前記アセチレンブラックとの含有割合が、質量比（アセチレンブラック／単層カーボンナノチューブ）で1.4以下である、カーボンナノチューブ水分散液。
- [請求項2] 増粘剤を更に含む、請求項1に記載のカーボンナノチューブ水分散液。
- [請求項3] 前記分散剤および前記増粘剤が、それぞれ非イオン性ポリマーからなる、請求項2に記載のカーボンナノチューブ水分散液。
- [請求項4] 前記分散剤がスチレンとメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとの共重合体である、請求項1～3の何れかに記載のカーボンナノチューブ水分散液。
- [請求項5] 請求項1～4の何れかに記載のカーボンナノチューブ水分散液を用いて得られる、導電膜。
- [請求項6] 請求項5に記載の導電膜を備える、電極。
- [請求項7] 対向電極である、請求項6に記載の電極。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載の電極を備える、太陽電池。
- [請求項9] 第一電極、電解質層、及び、第二電極がこの順に積層配置されてなる、太陽電池の製造方法であって、
基材上に、請求項1～4の何れかに記載のカーボンナノチューブ水分散液を塗布及び乾燥して導電膜を形成し、該導電膜を含む第一電極を形成する工程と、
前記第一電極と、前記第二電極との間に、非プロトン性極性物質を溶媒として含有する電解液を用いて、電解質層を形成する工程と、を含む、太陽電池の製造方法。
- [請求項10] 前記カーボンナノチューブ水分散液に含有される分散剤が、前記電解液に含まれる前記溶媒に対して溶解性である、請求項9に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項11] 前記カーボンナノチューブ分散液が更に増粘剤を含有し、該増粘剤が、前記電解液に含まれる前記溶媒に対して非溶解性である、請求項9又は10に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項12] 前記非プロトン性極性物質が、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシプロピオニトリルおよびトリエチレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項9～11のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 32/168</i> (2017.01)i; <i>C01B 32/159</i> (2017.01)i; <i>H01G 9/20</i> (2006.01)i FI: C01B32/168; C01B32/159; H01G9/20 115A; H01G9/20 121; H01G9/20 107B		
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) C01B32/168; C01B32/159; H01G9/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2015/190108 A1 (ZEON CORP.) 17 December 2015 (2015-12-17) paragraphs [0014]-[0072], [0079]-[0080], fig. 1	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
Y A	WO 2020/158507 A1 (ZEON CORP.) 06 August 2020 (2020-08-06) paragraphs [0051]-[0063]	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
Y A	JP 2016-004836 A (ZEON CORP.) 12 January 2016 (2016-01-12) paragraphs [0039], [0071]	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
Y A	WO 2020/067429 A1 (OSAKA SODA CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) paragraph [0031]	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
A	WO 2012/036172 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 22 March 2012 (2012-03-22) entire text	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 October 2021		Date of mailing of the international search report 19 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/031242

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/190108	A1	17 December 2015	US 2017/0140878 A1 paragraphs [0031]-[0139], [0171]-[0172], fig. 1 EP 3157027 A1 TW 201547039 A	
WO	2020/158507	A1	06 August 2020	(Family: none)	
JP	2016-004836	A	12 January 2016	(Family: none)	
WO	2020/067429	A1	02 April 2020	(Family: none)	
WO	2012/036172	A1	22 March 2012	CN 103201026 A KR 10-2013-0099030 A	
WO	2021/106660	A1	03 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/168(2017.01)i; C01B 32/159(2017.01)i; H01G 9/20(2006.01)i FI: C01B32/168; C01B32/159; H01G9/20 115A; H01G9/20 121; H01G9/20 107B		
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）） C01B32/168; C01B32/159; H01G9/20 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2015/190108 A1 (日本ゼオン株式会社) 17.12.2015 (2015 - 12 - 17) [0014]-[0072], [0079]-[0080], 図1	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
Y A	WO 2020/158507 A1 (日本ゼオン株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) [0051]-[0063]	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
Y A	JP 2016-004836 A (日本ゼオン株式会社) 12.01.2016 (2016 - 01 - 12) [0039], [0071]	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
Y A	WO 2020/067429 A1 (株式会社大阪ソーダ) 02.04.2020 (2020 - 04 - 02) [0031]	1-3, 5-9, 12 4, 10, 11
A	WO 2012/036172 A1 (保土谷化学工業株式会社) 22.03.2012 (2012 - 03 - 22) 全文	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
07.10.2021	19.10.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 真由 4G 4490 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/031242

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/190108	A1	17.12.2015	US	2017/0140878	A1	
					[0031]-[0139], [0171]- [0172], 図1		
				EP	3157027	A1	
				TW	201547039	A	
WO	2020/158507	A1	06.08.2020	(ファミリーなし)			
JP	2016-004836	A	12.01.2016	(ファミリーなし)			
WO	2020/067429	A1	02.04.2020	(ファミリーなし)			
WO	2012/036172	A1	22.03.2012	CN	103201026	A	
					KR 10-2013-0099030	A	
WO	2021/106660	A1	03.06.2021	(ファミリーなし)			