

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/076367 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) *G02F 1/15* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080893
- (22) 国際出願日: 2014年11月21日(21.11.2014)
- (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 2013-241082 2013年11月21日(21.11.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 瀬川 浩司 (SEGAWA Hiroshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 佐々木 真理 (SASAKI Mari); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 久保 貴哉 (KUBO Takaya); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

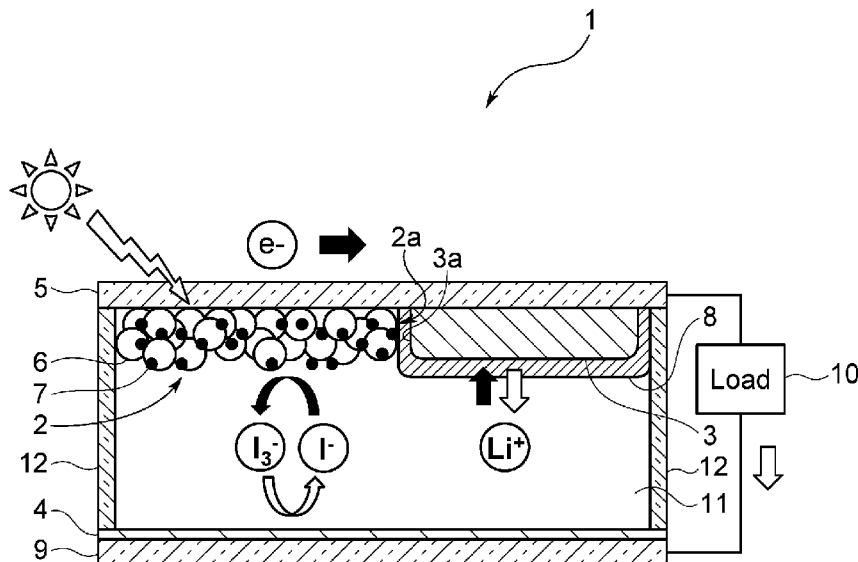
Tokyo (JP). 内田 聡 (UCHIDA Satoshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 吉田 正義 (YOSHIDA Tadanori); 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目15番1号 ラ・トゥール新宿304号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: ENERGY STORAGE DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池



(57) Abstract: Provided is an energy storage dye-sensitized solar cell having a simple configuration. An energy storage dye-sensitized solar cell (1) according to the present invention is able to have a simplified configuration by forming a photoelectrode (2) and a charge storage electrode (3) as a single electrode on the surface of a same conductive substrate (5), thereby being configured of two electrodes, namely the above-described electrode and a counter electrode (9) that is covered by a catalyst (4).

(57) 要約: 簡易な構成のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池を提供する。本発明に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池(1)は、光電極(2)と電荷蓄積電極(3)とを同一の導電性基板(5)の表面上に形成して一つの電極としたので、当該電極と触媒(4)で覆われた対向電極(9)との二つの電極で構成でき、構成を簡略化することができる。

WO 2015/076367 A1



ロシア (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))

明 細 書

発明の名称 : エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 太陽光を利用した太陽電池は、クリーンな電気エネルギーであり、自然環境への配慮の観点から注目されている。太陽電池としては、単結晶や多結晶のシリコンを使ったシリコン系の太陽電池や、有機色素や高分子を用いて起電力を得る有機系太陽電池が知られている。このような太陽電池には、夜間や日が陰った場合は発電できず、安定的に電力を供給できないという問題があるため、二次電池と組み合わせて安定的に電力を供給する方法が検討されている。

[0003] 例えば、発電時に酸化還元反応を伴うという色素増感太陽電池の性質を利用して、二次電池機能を有するエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池が開発されている(特許文献1等参照)。

[0004] 特許文献1では、カチオン交換膜を介して、ヨウ素電解液と過塩素酸リチウムを含む電解液が存在し、ヨウ素電解液の中には、増感色素を吸着させた多孔性の電極である光アノードと当該光アノードに対向するメッシュ型対極が存在し、過塩素酸リチウムを含む電解質の中には、電荷蓄積電極が存在することを特徴とする太陽電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-288985号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に開示される太陽電池は、光アノード及び対極に加えて電荷蓄積電極を備え、三電極構造をしており、二次電池機能を有さない色素増感太

陽電池と比較して構成が複雑である。

[0007] また、特許文献 1 に開示される太陽電池は、充電状態を確認するために、電気特性の測定等をする必要があり、充電状態を容易に確認できない。

[0008] そこで、上記の問題点に鑑み、本発明の第 1 の目的は、構成を簡略化することができるエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池を提供することとする。また、本発明の第 2 の目的は、充電状態を容易に確認できるエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池を提供することとする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の請求項 1 に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池は、透明性を有する導電性基板の表面上に形成された光電極と、前記導電性基板に対向するように設けられた対向電極と、前記対向電極に対向するように設けられた電荷蓄積電極とを備えるエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池において、前記電荷蓄積電極は、前記導電性基板の表面上に形成されており、カチオン交換膜で覆われていることを特徴とする。

[0010] 本発明の請求項 7 に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池は、透明性を有する第 1 の導電性基板の表面上に形成された光電極と、前記導電性基板に対向するように設けられた対向電極と、前記対向電極に対向するように設けられた電荷蓄積電極とを備えるエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池において、前記電荷蓄積電極は、第 2 の導電性基板の表面上に形成され、カチオン交換膜で覆われており、エレクトロクロミック材料を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の請求項 1 に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池は、光電極と電荷蓄積電極とを同一の導電性基板の表面上に形成して一つの電極としたので、当該電極と触媒で覆われた対向電極との二つの電極でエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池を構成でき、構成を簡略化することができる。

[0012] 本発明の請求項 7 に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池は、電荷蓄積電極にエレクトロクロミック材料を含むように構成したので、電荷蓄積電極の酸化・還元反応に応じてエレクトロクロミック材料の色が変化し、それに

に伴い電荷蓄積電極の色も変化するので、充電状態を電荷蓄積電極の色の変化から容易に確認できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]第1実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の構成を示す概略断面図である。

[図2]第1実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の製造工程を段階的に示す縦断面図であり、図2 Aは色素担持用半導体が形成された段階、図2 Bは電荷蓄積電極が形成された段階、図2 Cは光電極が形成された段階、図2 Dはカチオン交換膜が形成された段階、図2 Eは電解質が充填され完成した段階を示す図である。

[図3]第2実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の構成を示す概略断面図である。

[図4]第2実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の製造工程を段階的に示す縦断面図であり、図4 Aは集電体が形成された段階、図4 Bは色素担持用半導体が形成された段階、図4 Cは電荷蓄積電極が形成された段階、図4 Dは保護膜が形成された段階、図4 Eは光電極が形成された段階、図4 Fはカチオン交換膜が形成された段階、図4 Gは電解質が充填され完成した段階を示す図である。

[図5]第3実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の構成を示す概略断面図である。

[図6]図1 6 Aは実施例1、図1 6 Bは実施例2のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の上面を撮影した写真である。

[図7]実施例のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の電流電圧特性を示す図である。

[図8]実施例のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の充電特性を示す図である。
。

[図9]実施例のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の放電特性を示す図である。
。

[図10]実施例2のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の電荷蓄積電極における光の透過特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図面を参照して本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0015] 1. 第1実施形態

(1) エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の構成

図1に示す第1実施形態に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池1は、光電極2と電荷蓄積電極3と触媒4で覆われた対向電極9とを備えている。光電極2は導電性基板5の表面上に形成されている。さらに当該導電性基板5の表面上には、電荷蓄積電極3が形成されている。対向電極9は、光電極2及び電荷蓄積電極3と対向するように配置されている。

[0016] 光電極2は、色素7を担持した色素担持用半導体6である。色素担持用半導体6は、表面積の大きな多孔質体であることが望ましい。色素担持用半導体6としては、例えば、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化スズ、酸化タングステン、酸化インジウム、ガリウムヒ素等から選ばれる1種以上が用いられる。色素担持用半導体6は、上記材料でなる粒子が積み重なって形成されている。光電極2では、当該粒子が色素7を担持している。

[0017] 色素7としては、可視光領域、赤外光領域、紫外光領域の少なくとも一つの領域の光を吸収でき、その励起準位が色素担持用半導体6の伝導帯のエネルギー準位よりも高いものが用いられる。例えば、ルテニウム系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ローダミン系色素、キサンテン系色素、クロロフィル系色素、トリフェニルメタン系色素、アクリジン系色素、クマリン系色素、オキサジン系色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、ロダシアニン系色素、エオシン系色素、マーキュロクロム系色素等が色素7として用いられる。特に、ルテニウムートリス(2, 2'-ビスピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム-cis-ジチオシアノービス(2, 2'-ビスピリジル-4, 4'-ジカルボキシ

レート)、ルテニウム-*cis*-ジアクアービス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム-シアノートリス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、シス-(SCN)-ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム等のルテニウムビピリジル錯体が望ましい。

[0018] 電荷蓄積電極3は、導電性基板5の表面上で、カチオン交換膜8を介して光電極2に接している。本実施形態の場合、電荷蓄積電極3は、表面と側面がカチオン交換膜8で覆われている。カチオン交換膜8は、光電極2の側面2aと電荷蓄積電極3の側面3aの間にも形成されており、カチオン交換膜8と光電極2の側面2aが接している。

[0019] 光電極2への光照射により生じた電子を電荷蓄積電極3に蓄積するには、電荷蓄積電極3の酸化還元電位が色素担持用半導体6のフラットバンド電位より正側であることが必要である。一方、電荷蓄積電極3に蓄えた電子を取り出すには、後述する電解質中に存在する還元体及び酸化体の酸化還元電位より電荷蓄積電極3の酸化還元電位が負側であることが必要である。

[0020] また、電荷蓄積電極3は、酸化還元反応に伴い可視光領域で色が変わるエレクトロクロミック材料を含むことができる。エレクトロクロミック材料として、例えば、Ti、V、Mn、Fe、Co、Cr、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Rh、In、W、Irから選ばれる元素の酸化物、複合酸化物、水酸化物および窒化物のいずれか1つ以上の無機材料、又は、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリビニルカルバゾール、ポリビオロゲン、ポリポルフィリン、ポリフタロシアニン、ポリフェロセン、ポリアミン及びそれらのポリマーの誘導体、カーボンナノチューブ、フラーレン、並びにキノリン含有ポリマーから選ばれる1つ以上の有機材料を用いることができる。また、無機材料と有機材料とを組み合わせることもできる。カチオン交換膜8としては、例えばデュポン社製のナフィオン(登録商標)、旭硝子社製のセレミオン(登録商標)等が用いられている。この他にも、

フレミオン（登録商標）、ゴアテックス（登録商標）等を用いることができる。

[0021] 導電性基板 5 は、ガラスやプラスチック等の透明性を有する基板と、当該基板表面上に形成された透明性を有する導電膜とからなり、導電性基板 5 は透明性を有している。この導電膜の表面上に光電極 2 及び電荷蓄積電極 3 が形成されている。導電膜としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタルから選ばれる 1 以上及びスズをドーピングした酸化インジウム（ITO）、フッ素をドーピングした酸化スズ（FTO）等が用いられる。

[0022] 対向電極 9 は、ガラスやプラスチック等の透明性を有する基板と、当該基板表面上に形成された透明性を有する導電膜とからなり、導電膜の表面が触媒 4 で覆われている。

[0023] 触媒 4 は、後述する電解質に含まれている還元体の酸化反応又は酸化体の還元反応に対する触媒作用を有する物質、例えばプラチナ（Pt）、金（Au）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）やカーボン材料等で形成されている。

[0024] 導電性基板 5 と対向電極 9 の間には、例えば三井・デュポンポリケミカル社製ハイミラン（登録商標）等の樹脂で形成されたスペーサー 12 が設置されている。当該スペーサー 12、導電性基板 5、及び対向電極 9 に囲まれた内部空間 11 は、密閉されており、電解質が充填されている。

[0025] 電解質は、還元体、酸化体、及びカチオンを含む溶液である。電解質としては、キノンとヒドロキノンとを含む溶液、ヨウ化イオンとヨウ素とを含む溶液、臭化イオンと臭素とを含む溶液等が用いられる。カチオンとしては、リチウムイオンのようなアルカリ金属イオン等が用いられる。また、これらの溶液の溶媒としては、これらの物質が溶解する溶媒、例えばアセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メタノール、エタノール、ブタノール、メトキシプロピオニトリル、N-メチルオキサゾリジノン、N-メチルホルムアミド、スルホラン、メトシアセトニトリル、ジ

メチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン等が用いられる。

[0026] (2) エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の製造方法

図 1 との対応部分に同様の符号を付した図 2 を参照して、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 の製造方法を説明する。まず、導電性基板 5 の表面上の所定の位置に、所定の形状の色素担持用半導体 6 を、スクリーン印刷技術により形成する (図 2 A)。

[0027] 次に、色素担持用半導体 6 が形成された導電性基板 5 の表面上の所定の位置に、色素担持用半導体 6 と所定の隙間を空けて所定の形状の電荷蓄積電極 3 を、スクリーン印刷技術により形成する (図 2 B)。

[0028] 次いで、色素担持用半導体 6 と電荷蓄積電極 3 とを形成した導電性基板 5 を、ホットプレート等を用いて所定温度で所定時間、加熱処理する。加熱処理された導電性基板 5 を室温に冷却後、色素 7 を混合したエタノール等の溶液に所定時間浸する。その後、導電性基板 5 を取り出して乾燥させることで、色素担持用半導体 6 に色素 7 を担持させる。この工程により、導電性基板 5 の表面上に光電極 2 を形成する (図 2 C)。

[0029] 続いて、導電性基板 5 の表面上の光電極 2 の表面にカチオン交換膜 8 の原料が溶解された溶液を塗布し、常温で乾燥させた後、所定温度で所定時間加熱処理をする。このようにして、電荷蓄積電極 3 の表面と側面とをカチオン交換膜 8 で覆う。これにより、カチオン交換膜 8 は、光電極 2 の側面 2 a と接するように形成される。その後、導電性基板 5 を過塩素酸リチウムのアセトニトリル溶液に所定時間浸漬してカチオン交換膜 8 内のプロトンを Li^+ に交換する処理を行う (図 2 D)。

[0030] 触媒 4 が形成された対向電極 9 と、光電極 2 及びカチオン交換膜 8 で覆われた電荷蓄積電極 3 が形成された導電性基板 5 を、スペーサー 12 を間に挟んで熱圧着等により貼り合わせる。この工程では、導電性基板 5、対向電極 9、及びスペーサー 12 によって形成される内部空間 11 に電解質を充填してから導電性基板 5 と対向電極 9 とを貼り合わせて内部空間 11 を密閉する

(図2E)。以上のようにして、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池1を製造する。

[0031] (3) 作用及び効果

図1を参照して、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池1の充電時及び放電時の動作を説明する。まず、充電時の動作について説明する。図1に示すように、光電極2に光が照射されると、光電極2の色素7が励起する。色素7の励起準位が色素担持用半導体6の伝導帯のエネルギー準位よりも高いため、色素7から色素担持用半導体6の伝導帯へ電子が注入され、色素7が酸化される。色素担持用半導体6の伝導帯へ注入された電子は、当該伝導帯、導電性基板5を伝導し、電荷蓄積電極3に到達する。

[0032] 電荷蓄積電極3に到達した電子は、カチオン交換膜8を通過してきたカチオン及び電荷蓄積電極3と反応して、電荷蓄積電極3に蓄積される。例えば、電荷蓄積電極3として WO_3 、カチオンとして Li^+ を用いた場合、電荷蓄積電極3では、 $\text{WO}_3 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x \text{WO}_3$ という反応が生じ、電荷蓄積電極3が還元されて電子が電荷蓄積電極3に蓄積される。電荷蓄積電極3にエレクトロクロミック材料が含まれている場合は、この反応によりエレクトロクロミック材料の色が変化する。

[0033] また、光電極2では、電解質に含まれる還元体と色素7とが反応し、色素7が還元され、励起前の状態に戻る。一方で、還元体は酸化され、酸化体となる。

[0034] この反応が繰り返し生じることで、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池1は充電される。電荷蓄積電極3にエレクトロクロミック材料が含まれている場合は、充電により電荷蓄積電極3の色が変化する。

[0035] 次に、放電時の動作について説明する。図1に示すように、電荷蓄積電極3が形成された導電性基板5と対向電極9の間に外部負荷10を接続すると、電荷蓄積電極3では、電荷蓄積電極3が酸化されて電子とカチオンが発生する。例えば、電荷蓄積電極3として WO_3 、カチオンとして Li^+ を用いた場合、電荷蓄積電極3では、 $\text{Li}_x \text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_3 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$ という反

応が生じる。電荷蓄積電極 3 にエレクトロクロミック材料が含まれている場合、この反応によってエレクトロクロミック材料の色が変化する。

[0036] 発生したカチオンは、カチオン交換膜 8 を通って、電解質中に放出される。発生した電子は、導電性基板 5 を伝導し、外部負荷 10 に供給される。外部負荷 10 に供給された電子は、触媒 4 で覆われた対向電極 9 に到達する。触媒 4 で覆われた対向電極 9 に到達した電子は、電解質中の酸化体を還元する。当該還元反応により、酸化体は還元体となる。このとき、例えば、触媒 4 を構成する Pt が触媒として作用する。

[0037] この反応が繰り返し生じることで、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 は放電される。電荷蓄積電極 3 にエレクトロクロミック材料が含まれている場合は、放電により電荷蓄積電極 3 の色が変わる。

[0038] 以上の構成において、本実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 は、電荷蓄積電極 3 と光電極 2 とを同一の導電性基板 5 の表面上に形成して一つの電極としたので、当該電極と触媒 4 で覆われた対向電極 9 との二つの電極でエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 を構成でき、構成を簡略化することができる。

[0039] また、エレクトロクロミック材料を含む電荷蓄積電極 3 を、透明性を有する導電性基板 5 の表面上に形成することで、電荷蓄積電極 3 の酸化・還元反応に応じてエレクトロクロミック材料の色が変わり、それに伴い電荷蓄積電極 3 の色も変わるので、充電状態を電荷蓄積電極 3 の色の変化から容易に確認できる。

[0040] さらに、光電極 2 と電荷蓄積電極 3 とを同一の透明性を有する導電性基板 5 の表面上に形成しているので、充電時に受光面から充電状態を確認できる。

[0041] また、導電性基板 5 と対向電極 9 とを共に透明性を有するようにすることで、対向電極 9 の側からも充電状態を確認することができる。

[0042] 2. 第 2 実施形態

(1) エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の構成

図 1 との対応部分に同様の符号を付した図 3 を参照して、第 2 実施形態に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 3 を説明する。エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 3 は、導電性基板 5 の表面上に集電体 1 4 が形成されている点が上記第 1 実施形態と異なる。他の部分の構成は、第 1 実施形態と同様なので、説明を省略する。

[0043] 図 3 に示すように、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 3 の導電性基板 5 は、表面上に光電極 2 と電荷蓄積電極 3 と集電体 1 4 とが設けられている。集電体 1 4 は、光電極 2 と電荷蓄積電極 3 の間に形成されており、保護膜 1 5 で覆われている。そして、集電体 1 4 は、導電性基板 5 の表面上で、保護膜 1 5 を介して、一側面 1 4 a が光電極 2 と接し、他側面 1 4 b が電荷蓄積電極 3 のカチオン交換膜 8 と接している。集電体 1 4 は、例えば Ag、Au、Cu、Pt、Al 等の導電性を有する金属で形成されている。保護膜 1 5 は、例えばガラス、無機絶縁材料、ポリオフィレン、熱可塑性樹脂等で形成されている。

[0044] (2) エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の製造方法

図 3 との対応部分に同様の符号を付した図 4 を参照して、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 1 3 の製造方法を説明する。まず、導電性基板 5 の表面上の所定の位置に、所定の形状をした集電体 1 4 を、スクリーン印刷技術により形成する (図 4 A)。

[0045] 次に、集電体 1 4 が形成された導電性基板 5 の表面上の所定の位置に、集電体 1 4 と所定の隙間を空けて所定の形状の色素担持用半導体 6 を、スクリーン印刷技術により形成する (図 4 B)。

[0046] 次いで、集電体 1 4 と色素担持用半導体 6 を形成した導電性基板 5 の表面上の所定の位置に、集電体 1 4 と所定の隙間を空けて電荷蓄積電極 3 を形成する (図 4 C)。

[0047] 続いて、集電体 1 4 の表面に保護膜 1 5 を形成する。保護膜 1 5 は、スクリーン印刷等の方法により、保護膜 1 5 が色素担持用半導体 6 と接するように形成する (図 4 D)。

[0048] 次いで、第1実施形態と同じ方法で、導電性基板5の表面上に形成された色素担持用半導体6に色素7を担持させて光電極2を形成する（図4E）。

[0049] 続いて、第1実施形態と同じ方法で、電荷蓄積電極3の表面にカチオン交換膜8を形成する。カチオン交換膜8は、保護膜15と接するように形成する（図4F）。

[0050] 最後に、触媒4が形成された対向電極9と導電性基板5とをスペーサー12を間に挟んで熱圧着等により貼り合わせる。この工程では、導電性基板5、対向電極9、及びスペーサー12によって形成される内部空間11に電解質を充填してから導電性基板5と対向電極9とを貼り合わせて内部空間11を密閉する（図4G）。以上のようにして、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池13を製造する。

[0051] （3）作用及び効果

第2実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池13は、光電極2と電荷蓄積電極3とが同一の透明性を有する導電性基板5上に形成されているので、第1実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池1と同様に動作し、同様の効果を奏する。

[0052] また、エレクトロクロミック材料を含む電荷蓄積電極3を、透明性を有する導電性基板5の表面上に形成することで、電荷蓄積電極3の酸化・還元反応に応じてエレクトロクロミック材料の色が変化し、それに伴い電荷蓄積電極3の色も変化するので、充電状態を電荷蓄積電極3の色の变化から容易に確認できる。

[0053] さらに、光電極2と電荷蓄積電極3の間に集電体14を備えているので、導電性基板5の電気伝導度を高めることができ、より効率的に蓄電を行うことができる。

[0054] 3. 第3実施形態

（1）エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の構成

図1との対応部分に同様の符号を付した図5を参照して、第3実施形態に係るエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池16を説明する。エネルギー貯蔵型

色素増感太陽電池 16 は、光電極 2 と電荷蓄積電極 3 とが異なる基板上に形成され、対向電極 17 が内部空間 11 に形成されて三電極構造をしている点で、第 1 実施形態と異なる。他の部分の構成は、第 1 実施形態と同様なので、説明を省略する。

[0055] 図 5 に示すように、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 16 では、光電極 2 が導電性基板 5 の表面上に形成されている。エレクトロクロミック材料を含む電荷蓄積電極 3 は、導電性基板 5 に対向するように設けられた導電性基板 22 の表面上に形成されている。導電性基板 22 は、透明性を有する基板と、透明性を有する導電膜とでなり、当該導電膜の表面上に電荷蓄積電極 3 が形成されている。

[0056] また、対向電極 17 は、電解質に含まれている還元体の酸化反応又は酸化体の還元反応に対する触媒作用を有する物質、例えば Pt で形成されており、メッシュ形状をしている。対向電極 17 は、内部空間 11 において、光電極 2 と電荷蓄積電極 3 の間に、メッシュの面が導電性基板 5 の表面と略平行になるように配置されており、光電極 2 及び電荷蓄積電極 3 と対向している。対向電極 17 としては、金メッシュ、銀メッシュ、カーボンメッシュ、パラジウムメッシュ、多孔性ダイヤモンド等を用いることができる。

[0057] (2) 作用及び効果

図 5 を参照して、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 16 の充電時及び放電時の動作を説明する。まず、充電時の動作について説明する。図 5 に示すように、光電極 2 に光が照射されると、光電極 2 の色素 7 が励起する。色素 7 の励起準位が色素担持用半導体 6 の伝導帯のエネルギー準位よりも高いため、色素 7 から色素担持用半導体 6 の伝導帯へ電子が注入され、色素 7 が酸化される。色素担持用半導体 6 の伝導帯へ注入された電子は、当該伝導帯、導電性基板 5、導線 19、20、導電性基板 22 を伝導し、電荷蓄積電極 3 に到達する。

[0058] 電荷蓄積電極 3 に到達した電子は、カチオン交換膜 8 を通過してきたカチオン及び電荷蓄積電極 3 に含まれるエレクトロクロミック材料と反応して、

電荷蓄積電極 3 に蓄積される。すなわち、エレクトロクロミック材料が還元されて電荷蓄積電極 3 に電子が蓄積される。この反応によりエレクトロクロミック材料は色が変化する。

[0059] また、光電極 2 では、電解質に含まれる還元体と色素 7 とが反応し、色素 7 が還元され、励起前の状態に戻る。一方で、還元体は酸化され、酸化体となる。

[0060] この反応が繰り返し生じることで、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 16 は充電され、電荷蓄積電極 3 の色が変わる。

[0061] 次に、放電時の動作について説明する。図 5 に示すように、電荷蓄積電極 3 が形成された導電性基板 22 と対向電極 17 の間に外部負荷 10 を接続すると、電荷蓄積電極 3 では、エレクトロクロミック材料が酸化され、電子とカチオンが発生する。この反応によって、エレクトロクロミック材料の色が変わる。発生したカチオンはカチオン交換膜 8 を通って、電解質中に放出される。発生した電子は、導電性基板 22、導線 20、18 を伝導して外部負荷 10 に供給される。外部負荷 10 に供給された電子は、外部負荷 10 から導線 21 を伝導して対向電極 17 に到達する。対向電極 17 に到達した電子は、電解質中の酸化体を還元する。当該還元反応により、酸化体は還元体となる。このとき、例えば、対向電極 17 を構成する Pt が触媒として作用する。

[0062] この反応が繰り返し生じることで、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池 16 は放電され、電荷蓄積電極 3 の色が変わる。

[0063] 以上の構成において、電荷蓄積電極 3 にエレクトロクロミック材料を含むように構成したので、電荷蓄積電極 3 の酸化・還元反応に応じてエレクトロクロミック材料の色が変わり、それに伴い電荷蓄積電極 3 の色も変わるので、充電状態を電荷蓄積電極 3 の色の変化から容易に確認できる。

[0064] また、透明性を有する導電性基板 22 の表面上に電荷蓄積電極 3 を形成することで、導電性基板 22 の側から充電状態を確認することができる。

[0065] 4. 実施例

(1) エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の形状

実施例1として、第1実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池を作製し、実施例2として、第2実施形態のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池を作製した。

[0066] 実施例1のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池（以下、実施例1の太陽電池と呼ぶ。）は、図6Aに示すように、口字型をした光電極2の内側に、略四辺形状の電荷蓄積電極3が形成されている。実施例1の太陽電池は、光電極2としてRu錯体色素を担持した TiO_2 、電荷蓄積電極3として WO_3 、触媒4としてPt、カチオン交換膜8としてナフィオン（登録商標）、電解質として、 I^- 、 I_3^- 及び Li^+ を含むアセトニトリル、導電性基板5として、表面にFTOを形成したガラス基板、対向電極9として、表面にITOを形成したガラス基板を用いて、上記の製造方法により作製した。

[0067] 実施例2のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池（以下、実施例2の太陽電池と呼ぶ。）は、図6Bに示すように、集電体14が格子状に形成されており、当該格子の内側に、略四辺形状をした光電極2又は電荷蓄積電極3が形成されている。光電極2と電荷蓄積電極3は交互に配置されている。実施例2の太陽電池は、光電極2としてRu錯体色素を担持した TiO_2 、電荷蓄積電極3として WO_3 、触媒4としてPt、カチオン交換膜8としてナフィオン、集電体14としてAg、保護膜15、電解質として、 I^- 、 I_3^- 及び Li^+ を含むアセトニトリル、導電性基板5として、表面にFTOを形成したガラス基板、対向電極9として、表面にITOを形成したガラス基板を用いて、上記の製造方法により作製した。

[0068] (2) エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池の特性評価

まず、実施例1の太陽電池及び実施例2の太陽電池の電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性の結果から短絡電流密度 J_{sc} と開放電圧 V_{oc} を求め、 J_{sc} と V_{oc} の値から曲線因子FF、変換効率 η を算出した。この結果を図7に示す。図7は、縦軸が電流密度、横軸が電圧である。実施例1の太陽電池の変換効率 η が2.5%であり、実施例2の太陽電池の変換

効率 η が4.5%であるので、実施例1の太陽電池及び実施例2の太陽電池は発電能力を有することが確かめられた。

[0069] 次に、実施例1の太陽電池及び実施例2の充電性能を評価した。放電した太陽電池にソーラーシミュレータを光源に使用して光を照射し、光照射開始からの経過時間に対する太陽電池の電荷量の変化を測定した。その結果を図8に示す。図8は、縦軸が太陽電池の電荷量、横軸が太陽電池に光を照射した時間である。実施例1の太陽電池及び実施例2の太陽電池は共に、光の照射時間が長くなるにしたがって、電荷量も増加しており、5分経過した時点で電荷量がほぼ飽和していることがわかる。この結果から、実施例1の太陽電池及び実施例2の太陽電池は、光の照射により充電できることが確かめられた。

[0070] 次に、放電性能を評価するために、充電した実施例1の太陽電池と実施例2の太陽電池に負荷を接続して0.1 mA/cm²の電流密度で放電し、放電開始からの経過時間に対する太陽電池の出力電圧の変化を測定した。なお、実施例1の太陽電池と実施例2の太陽電池は、ソーラーシミュレータを光源に使用して光を30分間照射することで充電した。その結果を図9に示す。図9は、縦軸が太陽電池の出力電圧で、横軸が放電開始からの経過時間と放電時の電流値の積である放電容量である。この結果から、実施例1の太陽電池と実施例2の太陽電池は、負荷を接続して放電できることが確かめられた。

[0071] 最後に、実施例2の太陽電池における、充電時の電荷蓄積電極3の色の変化を評価した。放電した実施例2の太陽電池に、ソーラーシミュレータを光源に使用して光を照射して充電し、充電開始からの経過時間に対する電荷蓄積電極3の光の透過率の変化を測定した。その結果を図10に示す。図10は、縦軸が光の透過率で、横軸が透過した光の波長である。図10から、充電時間が長くなるほど、光の透過率が低くなっていることがわかる。この結果は、充電時間によって電荷蓄積電極3の色が変化することを意味している。よって、電荷蓄積電極3の色の变化から充電状態を確認できることが確か

められた。

[0072] 5. 変形例

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲内で適宜変更することが可能である。

[0073] 上記の第1実施形態では、対向電極9が透明性を有する基板を用いて形成された場合について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、当該基板が透明性を有していなくてもよい。

[0074] また、上記の実施形態では、導電性基板5、22及び対向電極9として透明性を有する導電膜を表面に形成したガラス基板に用いたが、本発明はこれに限られるものではなく、透明性と導電性とを有する基板を導電性基板5、22及び対向電極9として用いてもよい。

[0075] さらに、上記の実施形態では、電荷蓄積電極3に含まれるエレクトロクロミック材料として、1つのエレクトロクロミック材料を適用した場合について説明したが、本発明はこれに限られず、電荷蓄積電極3を複数の領域に分割し、それぞれの領域に異なるエレクトロクロミック材料を用いて、電荷蓄積電極3の色彩を多色にしてもよい。

[0076] また、上記の第3実施形態では、透明性を有する導電性基板22の表面上に電荷蓄積電極3を形成した場合について説明したが、本発明はこれに限らず、導電性基板22が透明性を有していなくてもよい。この場合は、導電性基板5の所定の領域に、光電極2を形成しないようにすることで、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池16の充電状態を受光面から確認することができる。

符号の説明

- [0077] 1、13、16 エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池
2 光電極
3 電荷蓄積電極
4 触媒
5、22 導電性基板

- 6 色素担持用半導体
- 7 色素
- 8 カチオン交換膜
- 9、17 対向電極
- 10 外部負荷
- 11 内部空間
- 12 スペーサー
- 14 集電体
- 15 保護膜
- 18、19、20、21 導線

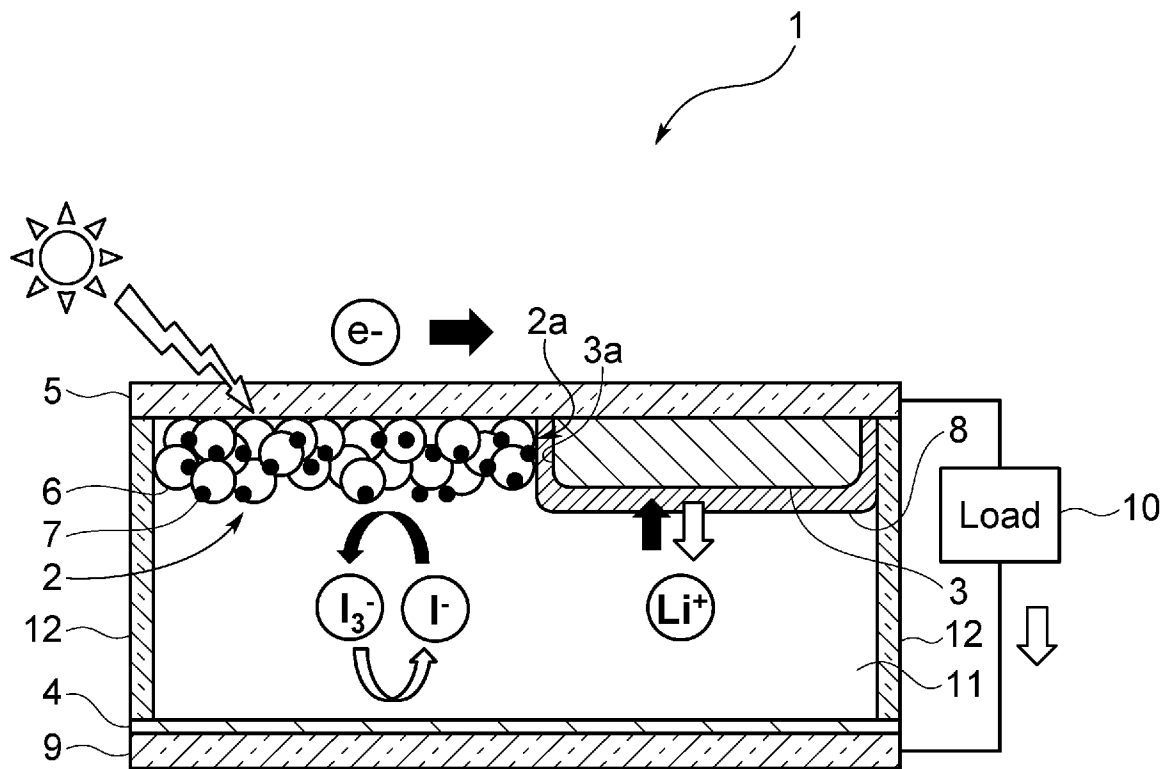
請求の範囲

- [請求項1] 透明性を有する導電性基板の表面上に形成された光電極と、
前記導電性基板に対向するように設けられた対向電極と、
前記対向電極に対向するように設けられた電荷蓄積電極と
を備えるエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池において、
前記電荷蓄積電極は、前記導電性基板の表面上に形成されており、
カチオン交換膜で覆われている
ことを特徴とするエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。
- [請求項2] 前記光電極と前記電荷蓄積電極の間に集電体が形成されていること
を特徴とする請求項1記載のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。
- [請求項3] 前記集電体の表面が保護膜で覆われていることを特徴とする請求項
2記載のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。
- [請求項4] 前記電荷蓄積電極は、エレクトロクロミック材料を含むことを特徴
とする請求項1～3のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵型色素増感
太陽電池。
- [請求項5] 前記エレクトロクロミック材料は、Ti、V、Mn、Fe、Co、
Cr、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Rh、In、W、Irから選
ばれる元素の酸化物、複合酸化物、水酸化物および窒化物のいずれか
1つ以上であることを特徴とする請求項4記載のエネルギー貯蔵型色
素増感太陽電池。
- [請求項6] 前記光電極と前記電荷蓄積電極とが前記導電性基板の表面上で前記
カチオン交換膜を介して接していることを特徴とする請求項1～5の
いずれか1項記載のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。
- [請求項7] 透明性を有する第1の導電性基板の表面上に形成された光電極と、
前記導電性基板に対向するように設けられた対向電極と、
前記対向電極に対向するように設けられた電荷蓄積電極と
を備えるエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池において、
前記電荷蓄積電極は、第2の導電性基板の表面上に形成され、カチ

オン交換膜で覆われており、エレクトロクロミック材料を含むことを特徴とするエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。

[請求項8] 前記第2の導電性基板が透明性を有することを特徴とする請求項7記載のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。

[請求項9] 前記エレクトロクロミック材料は、Ti、V、Mn、Fe、Co、Cr、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Rh、In、W、Irから選ばれる元素の酸化物、複合酸化物、水酸化物および窒化物のいずれか1つ以上であることを特徴とする請求項7又は8記載のエネルギー貯蔵型色素増感太陽電池。



[図2]

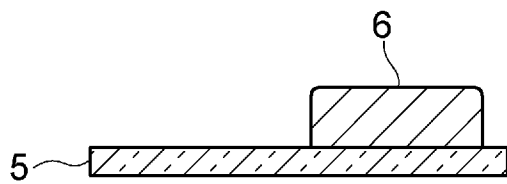


図2A

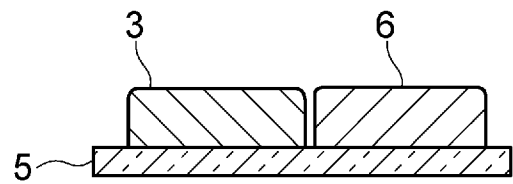


図2B

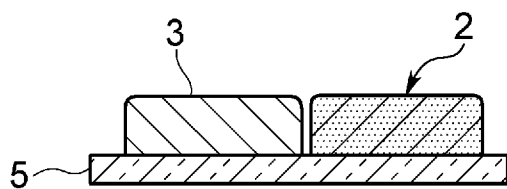


図2C

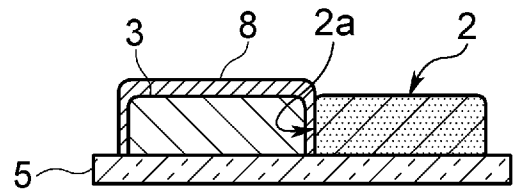


図2D

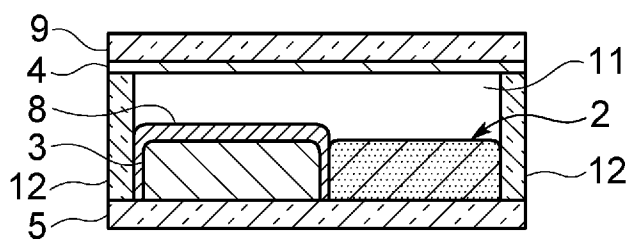
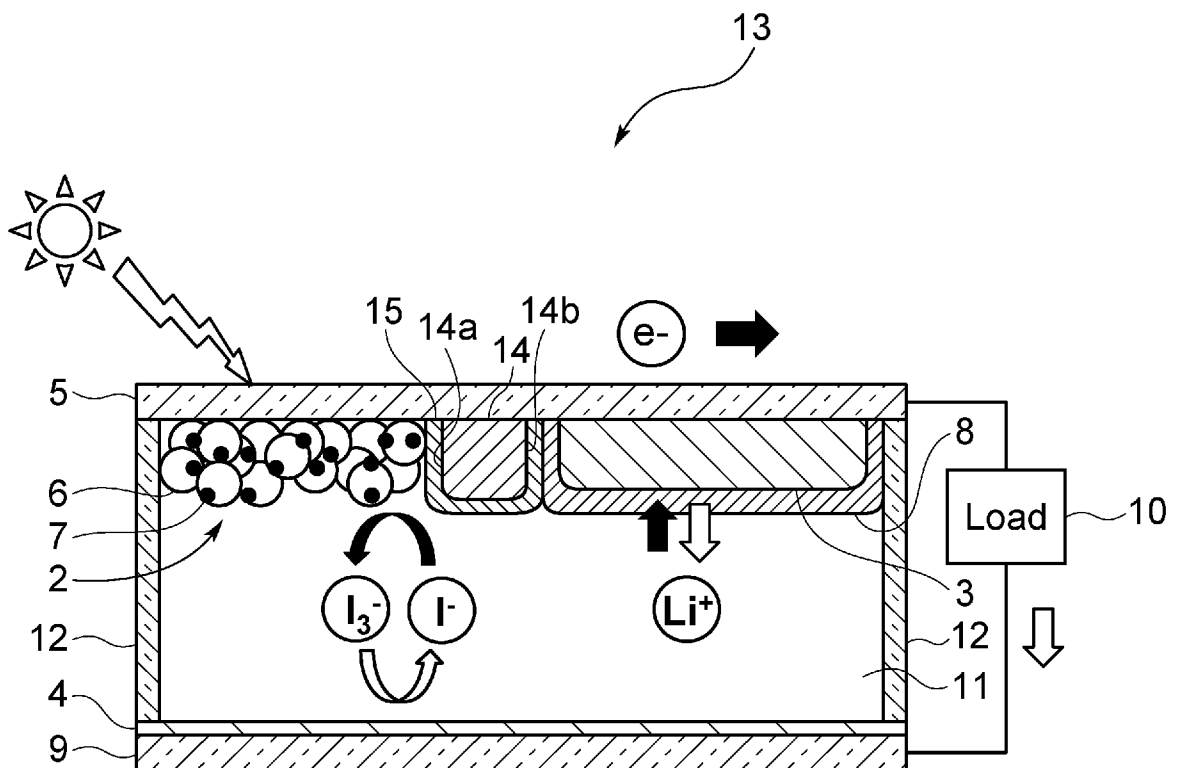


図2E

[図3]



[図4]

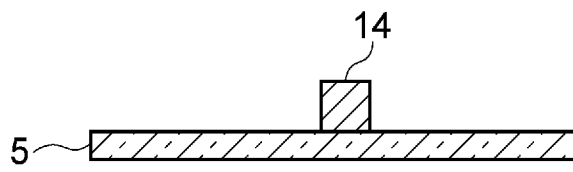


図4A

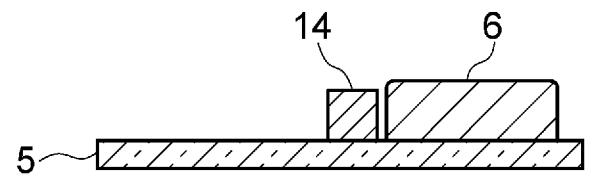


図4B

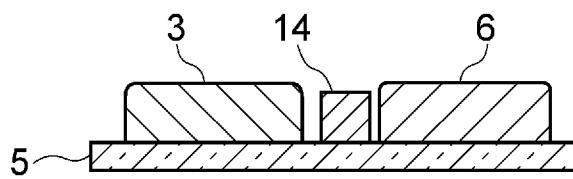


図4C

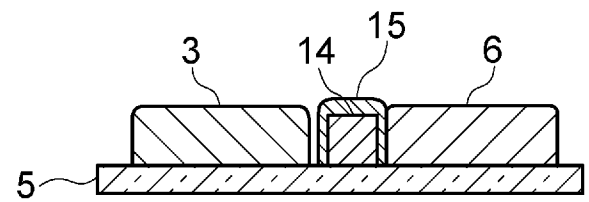


図4D

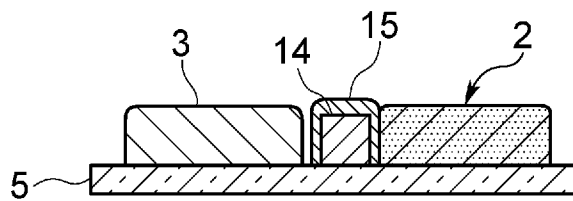


図4E

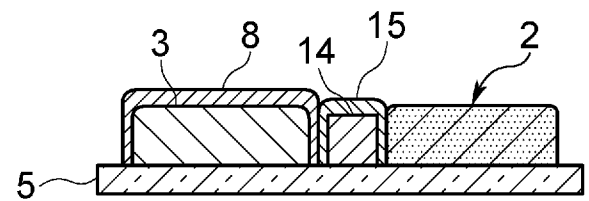


図4F

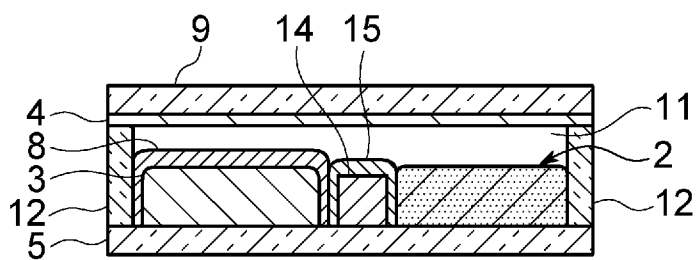
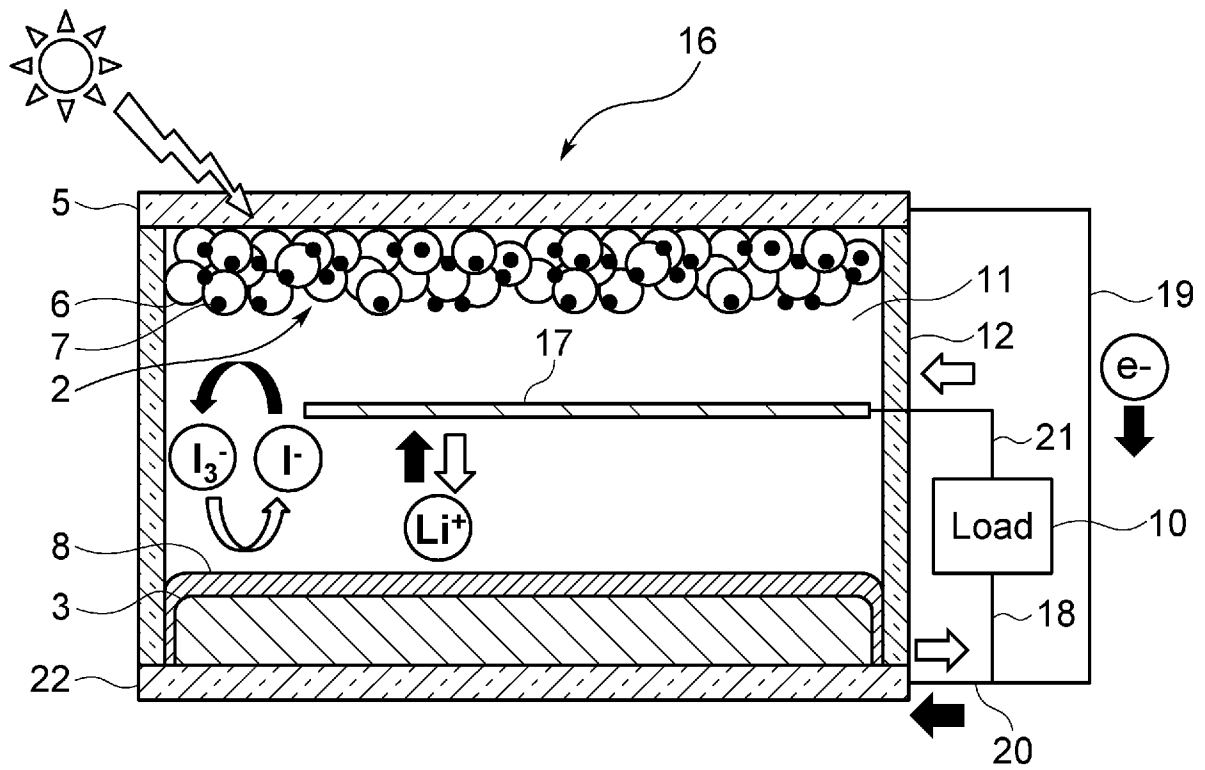


図4G

[図5]



[図6]

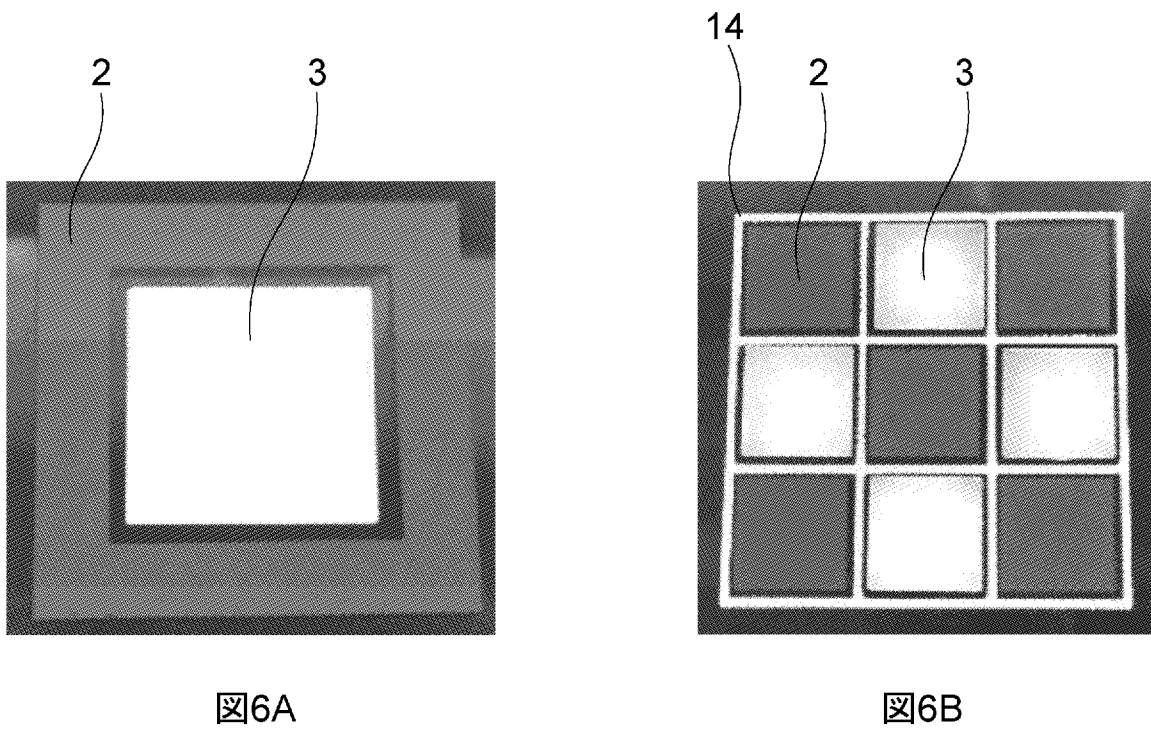
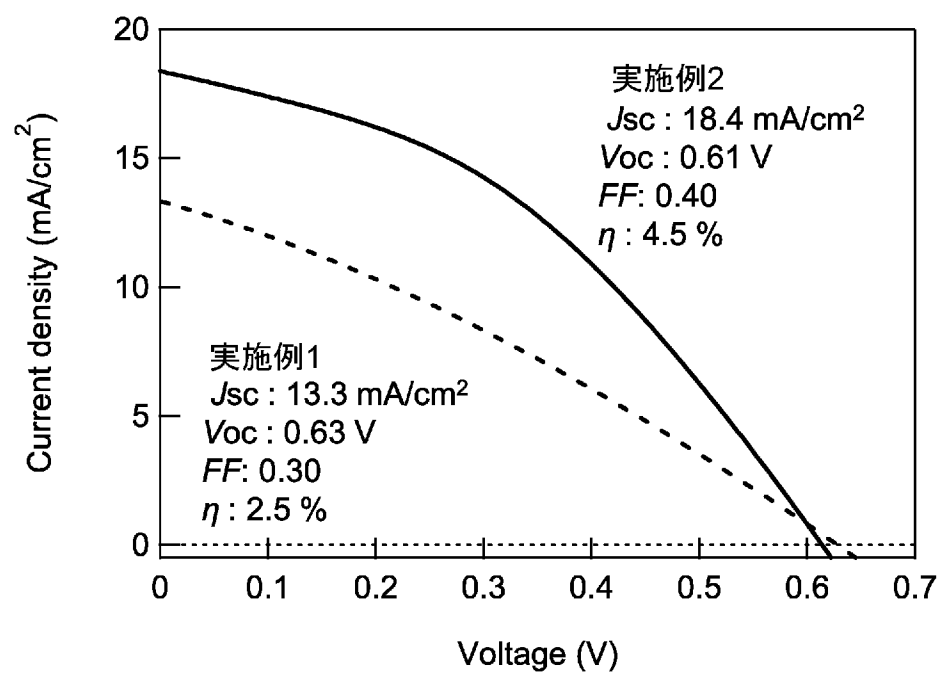


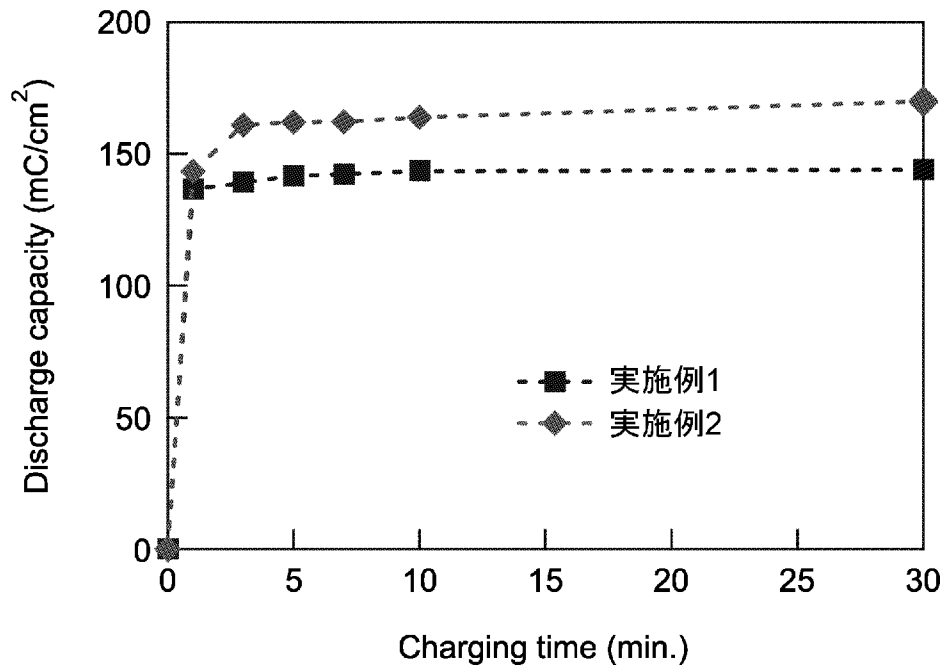
図6A

図6B

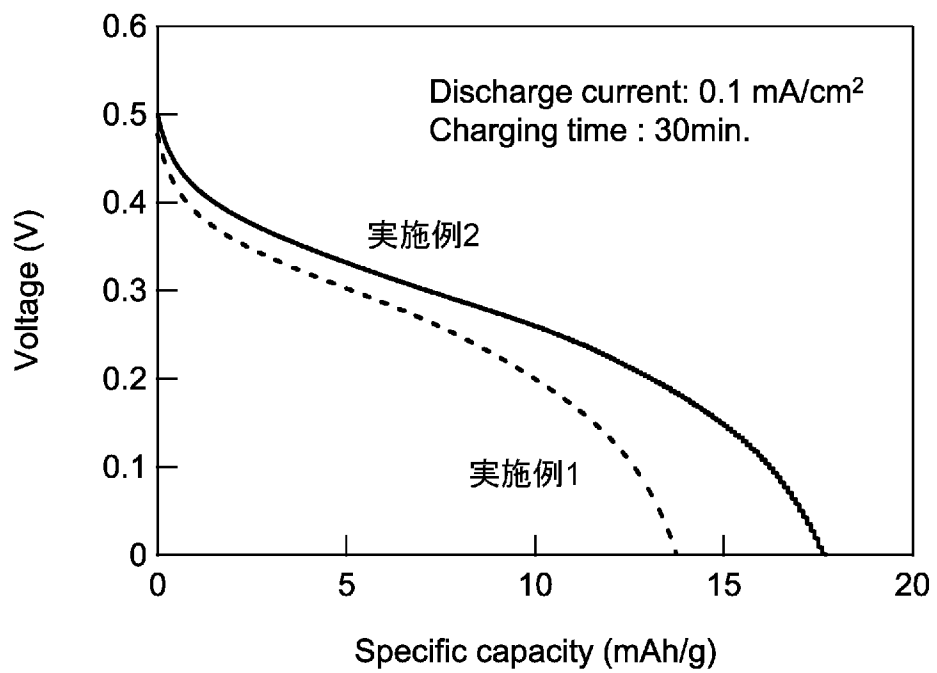
[図7]



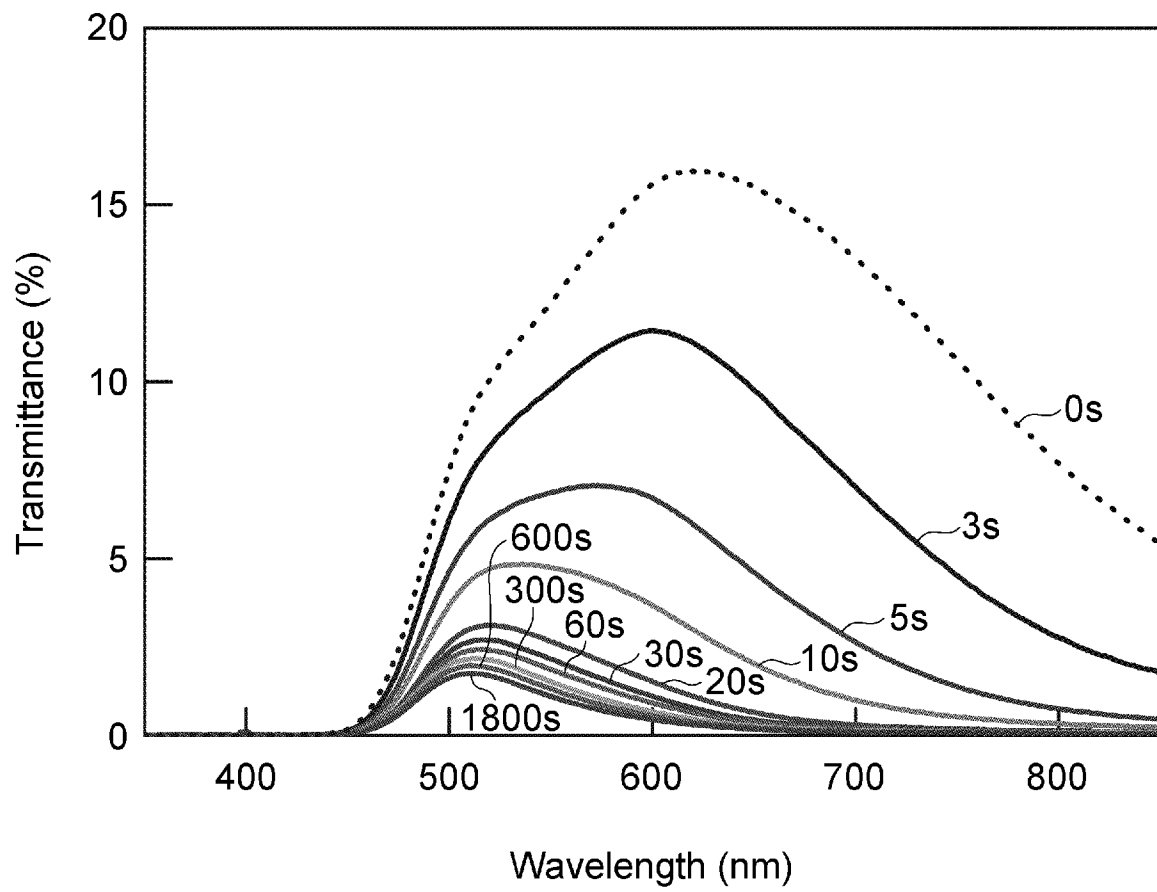
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/20(2006.01)i, G02F1/15(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)

H01G9/20, G02F1/15

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4118546 A (Optel Corp.), 03 October 1978 (03.10.1978), column 3, line 17 to column 4, line 1; fig. 2 (Family: none)	1-6, 9
X Y A	JP 2006-172758 A (The University of Tokyo), 29 June 2006 (29.06.2006), claims; paragraphs [0010], [0017] to [0019], [0040]; fig. 3, 4 (Family: none)	7 1-6, 9 8
Y	JP 2008-177021 A (Electric Power Development Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; fig. 1, 2 (Family: none)	2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December 2014 (16.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-140700 A (Fujikura Ltd.), 18 July 2013 (18.07.2013), claims; fig. 1 & WO 2013/031939 A1	2-6
Y	WO 2013/146194 A1 (Toshiba Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0034], [0112] to [0137] & TW 201402467 A	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/20, G02F1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 4118546 A (Optel Corporation) 1978.10.03, 第3欄第17行-第4欄第1行、FIG. 2 (ファミリーなし)	1-6, 9
X	JP 2006-172758 A (国立大学法人 東京大学) 2006.06.29, 【特許請求の範囲】、	7
Y	【0010】、【0017】-【0019】、【0040】、【図3】、【図4】 (フ	1-6, 9
A	ァミリーなし)	8
Y	JP 2008-177021 A (電源開発株式会社) 2008.07.31, 【特許請求の範囲】、【図1】、【図2】 (ファミリーなし)	2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 寛之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

2 9 3 0

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
Y	JP 2013-140700 A (株式会社フジクラ) 2013. 07. 18, 【特許請求の範囲】、【図 1】 & WO 2013/031939 A1	2-6
Y	WO 2013/146194 A1 (株式会社東芝) 2013. 10. 03, 請求の範囲、[0034]、[0112] —[0137] & TW 201402467 A	9