

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-519359

(P2017-519359A)

(43) 公表日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
H O 1 G	9/20	(2006.01)	H O 1 G	9/20	1 1 1 A	5 H O 3 2
H O 1 M	14/00	(2006.01)	H O 1 M	14/00	P	5 H O 5 0
H O 1 M	4/58	(2010.01)	H O 1 M	4/58		
H O 1 M	4/48	(2010.01)	H O 1 M	4/48		
H O 1 M	4/485	(2010.01)	H O 1 M	4/485		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号	特願2016-568590 (P2016-568590)	(71) 出願人	513138072
(86) (22) 出願日	平成27年5月20日 (2015.5.20)		ハイドローケベック
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月28日 (2016.11.28)		カナダ国 エイチ２ゼット １エー４ ケ
(86) 国際出願番号	PCT/CA2015/050457		ベック, モントリオール, ブール,
(87) 国際公開番号	W02015/176185		ルネーレベスク オー., 75
(87) 国際公開日	平成27年11月26日 (2015.11.26)	(74) 代理人	100078282
(31) 優先権主張番号	62/000,809		弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	平成26年5月20日 (2014.5.20)	(74) 代理人	100113413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森下 夏樹
		(74) 代理人	100181674
			弁理士 飯田 貴敏
		(74) 代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 光電池用電極

(57) 【要約】

Ｌｉイオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、色素とを含む電極が提供される。電極は、半導体材料をさらに含み得る。電極は、光を用いて再充電可能な電池の製造において使用される。本発明は、一般に、電極に関する。より具体的には、本発明は、Ｌｉイオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、色素増感型太陽電池（ＤＳＳＣ）で使用される光感応性色素と同じタイプの光感応性色素とを組み合わせる電極に関する。本発明による電極を備える電池は、光を用いて充電され得る。

【選択図】 図 3



FIGURE 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、感光性色素とを含む、電極。

【請求項 2】

半導体材料をさらに含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

Li イオン電池で使用されるカソード材料と同じタイプのカソード材料と、感光性色素とを含む、電極。

【請求項 4】

半導体材料をさらに含む、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

Li イオン電池で使用されるアノード材料と同じタイプのアノード材料と、感光性色素とを含む、電極。

【請求項 6】

半導体材料をさらに含む、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

前記カソード材料が、オリビン型材料である、請求項 3 または 4 に記載の電極。

【請求項 8】

前記カソード材料が、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 FeS_2 または V_2O_5 であり、好ましくは、前記カソード材料が、 LiFePO_4 である、請求項 3 または 4 に記載の電極。

【請求項 9】

前記アノード材料が、金属リチウム、グラファイト、ケイ素または Fe_2O_3 、 TiO_2 及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの金属酸化物であり、好ましくは、前記アノード材料が、金属リチウムまたはグラファイトである、請求項 5 または 6 に記載の電極。

【請求項 10】

前記電極材料が、炭素で被覆される、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 11】

前記電極材料が、 $1\mu\text{m}$ 未満のサイズを有する粒子を含み、好ましくは、前記粒子の前記サイズが $0.1\mu\text{m}$ 未満である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 12】

前記半導体材料が、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、コアシェルまたはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記半導体材料が、 TiO_2 である、請求項 2、4 または 6 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 13】

前記半導体材料が、 100nm 未満のサイズを有する粒子を含み、好ましくは、前記粒子の前記サイズが 30nm 未満である、請求項 2、4 または 6 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 14】

前記半導体材料が予め仮焼されている、請求項 2、4 または 6 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 15】

前記感光性色素が、N3、black dye、SJW-E1、N719、TA-St-CA などの有機感光性色素またはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記感光性色素が、N719 である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 16】

溶媒、分散剤、結合剤またはこれらの組み合わせをさらに含む、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

前記溶媒が、N - メチル - 2 - ピロリジン (N M P)、水、アセトン、メタノール、プロパノール及びブタノールなどのアルコール、ジメチルホルムアミド (D M F)、ジメチルスルホキシド (D M S O) またはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記溶媒が水である、請求項 1 6 に記載の電極。

【請求項 1 8】

前記分散剤が、フッ化ポリビニリデン (P V D F)、T r i t o n - X 1 0 0 などの電極材料と反応しない界面活性剤、臭化テトラエチルアンモニウムなどの臭化アルキルアンモニウム塩、臭化もしくはハロゲン化アルキルベンジルジメチルアンモニウムなどのハロゲン化アルキルベンジルジメチルアンモニウム、ステアリン酸グリコールなどのグリコールエステル、グリセロールエステルまたはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記分散剤が、T r i t o n - X 1 0 0 である、請求項 1 6 に記載の電極。

10

【請求項 1 9】

前記結合剤が、ポリエチレングリコール (P E G)、フッ化ポリビニリデン (P V D F)、ポリビニルアセテート (P V A) またはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記結合剤が、ポリエチレングリコール (P E G) である、請求項 1 6 に記載の電極。

【請求項 2 0】

L i イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、感光性色素とを組み合わせる含む、電極材料。

【請求項 2 1】

半導体材料をさらに含む、請求項 2 0 に記載の電極材料。

20

【請求項 2 2】

前記感光性色素が、前記電極材料粒子の表面に固定される、請求項 2 0 または 2 1 に記載の電極材料。

【請求項 2 3】

前記感光性色素が、前記電極材料粒子及び前記半導体材料粒子の表面に固定される、請求項 2 1 に記載の電極材料。

【請求項 2 4】

請求項 2 0 から 2 3 のいずれか 1 項に定義されるような材料をその上に堆積させた固体基板であって、好ましくは、前記固体基板が、フッ素添加酸化錫ガラス (F T O ガラス) である、前記固体基板。

30

【請求項 2 5】

L i イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、感光性色素とを接触させるステップを含む、電極製造方法。

【請求項 2 6】

前記接触するステップに先立って、前記電極材料を半導体材料と混合させる、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

電極製造方法であって、(a) L i イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料を含むフィルムを調整するステップと、(b) フィルムと感光性色素を含む溶液とを接触させるステップとを含む、前記電極製造方法。

40

【請求項 2 8】

ステップ (a) の実施に先立って、前記電極材料を半導体材料と混合する、事前ステップ (a 1) をさらに含む、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

ステップ (a) が、固体基板上に前記電極材料を堆積させることを含み、好ましくは、前記固体基板が、フッ素添加酸化錫ガラス (F T O ガラス) である、請求項 2 7 または 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

ステップ (a) が、固体基板上に前記電極材料と半導体材料との前記混合物を堆積させることを含み、好ましくは、前記固体基板が、フッ素添加酸化錫ガラス (F T O ガラス)

50

である、請求項 27 または 28 に記載の方法。

【請求項 31】

前記材料の堆積が、ドクターブレード法、浸漬引き上げ (immersion with drawal または dipping with drawing) 法、シルクスクリーン法、スピンコート法またはこれらの組み合わせによって実行され、好ましくは、前記材料の堆積が、ドクターブレード法または浸漬引き上げ法によって実行される、請求項 29 または 30 に記載の方法。

【請求項 32】

ステップ (a) が、溶媒を使用することを含み、前記方法が、ステップ (a) と (b) との間に乾燥ステップと、それに続く冷却ステップとをさらに含む、請求項 27 または 28 に記載の方法。

10

【請求項 33】

前記乾燥ステップが、約 400 の温度、かつ不活性雰囲気下、好ましくは、窒素雰囲気下で実行され、冷却が、室温に到達するまで自然に実行される、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

ステップ (b) が、感光性色素を含む前記溶液中に前記フィルムを浸漬することを含む、請求項 27 または 28 に記載の方法。

【請求項 35】

ステップ (b) の後、乾燥ステップと、それに続く冷却ステップとをさらに含む、請求項 27 または 28 に記載の方法。

20

【請求項 36】

前記乾燥ステップが、室温と 120 との間の温度、かつ不活性雰囲気下で実行され、冷却が、室温に到達するまで自然に実行される、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

請求項 1 から 19 のいずれか 1 項に定義されるような電極を使用する電池。

【請求項 38】

光を用いて再充電可能である、請求項 37 に記載の電池。

【請求項 39】

電池の製造において、請求項 1 から 19 のいずれか 1 項に定義されるような電極の使用。

30

【請求項 40】

電池の前記製造において、請求項 20 から 23 のいずれか 1 項に定義されるような材料の使用。

【請求項 41】

電池の前記製造において、請求項 24 に定義されるような固体基板の使用。

【請求項 42】

請求項 39 から 41 のいずれか 1 項目に定義されるような使用の後に製造される電池であって、光を用いて再充電可能である、前記電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、電極に関する。より具体的には、本発明は、Liイオン電池で使用する電極材料と同じタイプの電極材料と、色素増感型太陽電池 (DSSC) で使用される光感応性色素と同じタイプの光感応性色素とを組み合わせる電極に関する。本発明による電極を備える電池は、光を用いて充電され得る。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、次のように簡潔に定義できる：電池は、カソード材料（例えば、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 など）と、液体溶媒またはポリマ

50

ーに溶解したリチウム塩（例えば、 LiPF_6 、 LiTFSI 、 LiClO_4 、 LiMO 、 Li_2CO_3 など）と、アノード材料（例えば、グラファイト、 LTO など）とを備える。アノード及び／またはカソード材料が良導体ではない場合には、材料を炭素で被覆する及び／または金属基板（例えば、アルミニウム、銅など）上に堆積させることができる。

【0003】

スキーム 1 に、リチウムイオン電池の動作を概略的に示す。参照番号 10 は、銅カソード集電体を表し、参照番号 11 は、リチウムイオン伝導性電解質を表し、参照番号 12 は、アルミニウムアノード集電体を表す。電池の動作時、アノード材料の酸化によってリチウムイオンが脱離すると同時に、カソード材料が還元反応を経ることによってその構造内にリチウムイオンが挿入される。その後、外部電流を印加することによって電池を充電できる。外部回路によって、（還元された状態にある）カソードからアノードに向けた電子の移動が引き起こされる。その結果、カソード材料の酸化、ひいては脱リチウムが起こり、アノード材料にリチウムが戻る。このプロセスに従って、電池は、1000 回にわたって充放電できる。

10

【0004】

色素増感型太陽電池（ DSSC ）は、次のように簡潔に定義できる：システムは、その面のうちの少なくとも 1 面に、光に対して透過性を有する集電体（スキーム 2、矢印 1'）を備える必要がある。透明な集電体は、金属グリッドもしくは非常に薄い金属層、導電性ポリマーまたは酸化物（例えば、 FTO 、 ITO 、 Al 添加 ZnO 、 Ga 及び／または Si など）、導電性ポリマー（例えば、 PEDOT: PSS など）もしくは金属グリッドなどの透明かつ導電性を有する材料の層で被覆した透明基板（ガラスまたはポリマー）であり得る。

20

【0005】

DSSC の感光層（スキーム 2、矢印 2'）は、半導電材料の層（例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、「コアシェル」など）を含む。この層は、できるだけ透明で、かつ感光性色素を吸着可能としなければならない。一般に、感光性色素は、有機金属分子を含む。これには、分子がピリジル基とルテニウムとを有する色素（例えば、「 N3 」、「 black-dye 」、「 SJW-E1 」、「 N719 」などとして知られる工業用染料）が含まれる。感光性色素はまた、有機分子のみ（例えば、「 TAS-TC 」など）を含んでも良い。

30

【0006】

DSSC の電解質（スキーム 2、矢印 3'）は、液体、ゲルまたは固体であり得る。いずれの場合でも、電解質は、犠牲酸化還元対を含まなければならない。一般に、犠牲酸化還元対は、 $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ である。ただし、他の酸化還元対（例えば、 $\text{Br}_3^- / \text{Br}$ 、 $\text{SeCN}^- / (\text{SeCN})_2$ 、 $(\text{SCN})_2 / \text{SCN}^-$ 、 $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ など）も使用できる。犠牲対の再結合速度を上げるために、一般に触媒（例えば、白金、金など）を使用する（スキーム 2、矢印 4'）。

【0007】

最後に、 DSSC は、一般に、集電体（スキーム 2、矢印 5'）を備える。集電体は、スキーム、矢印 1' に示したものなどのように透明であっても良いし、不透明であっても良い。

40

【0008】

図 1 は、 DSSC の動作を簡潔に概略的に示すものである。参照番号 13 は、半導体を表し、参照番号 14 は、色素を表し、参照番号 15 は、電解質を表し、参照番号 16 は、導電性ガラス製のカウンター電極を表し、参照番号 17 は、外部回路を表す。

【0009】

DSSC では、感光性色素の励起によって電子束が生じる。励起は、光によって、かつ色素の最低空分子軌道（ LUMO ）のエネルギーレベルが半導体の伝導帯のエネルギーレベルよりも高いことによって生じる。したがって、電子は、励起色素（ S^* ）から出ると、半導体に、次いで集電体に捕捉され得る。色素は、 $\text{S}^+ + \text{R}^- \rightarrow \text{S}$

50

+ R の反応により、犠牲酸化還元対 $R / R^{\cdot -}$ と直ちに反応する。最後に、外部回路を通してカウンター電極に到達した電子は、犠牲酸化還元対の再結合に役立つ。起きている反応がカインेटクスによって支配されているならば、励起色素から半導体そして集電体を経る電子の抽出は、この反応機構を得るためには、色素の自然緩和よりも速くなければならない。

【 0 0 1 0 】

電池の品質の改善を目的とした広範な研究が行われている。その活動の大半は、電極に関するものである。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

10

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、電池で使用した場合に、電池が光を用いて充電可能となる電極を設計かつ構築した。本発明による電極は、 Li イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、色素増感型太陽電池 (D S S C) で使用される感光性色素と同じタイプの感光性色素とを組み合わせる。本発明の一実施形態では、電極は、半導体材料をさらに含んで良い。本発明による電極を備える電池は、光を用いて充電され得る。

【 0 0 1 2 】

このように、本発明は、その態様によれば、以下に関する：

(1) Li イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、感光性色素とを含む、電極。

20

【 0 0 1 3 】

(2) 半導体材料をさらに含む、項目 (1) に記載の電極。

【 0 0 1 4 】

(3) Li イオン電池で使用されるカソード材料と同じタイプのカソード材料と、感光性色素とを含む、電極。

【 0 0 1 5 】

(4) 半導体材料をさらに含む、項目 (3) に記載の電極。

【 0 0 1 6 】

(5) Li イオン電池で使用されるアノード材料と同じタイプのアノード材料と、感光性色素とを含む、電極。

30

【 0 0 1 7 】

(6) 半導体材料をさらに含む、項目 (5) に記載の電極。

【 0 0 1 8 】

(7) 前記カソード材料が、オリビン型材料である、項目 (3) または (4) に記載の電極。

【 0 0 1 9 】

(8) 前記カソード材料が、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 FeS_2 または V_2O_5 であり、好ましくは、前記カソード材料が、 $LiFePO_4$ である、項目 (3) または (4) に記載の電極。

【 0 0 2 0 】

40

(9) 前記アノード材料が、金属リチウム、グラファイト、ケイ素または Fe_2O_3 、 TiO_2 及び $Li_4Ti_5O_{12}$ などの金属酸化物であり、好ましくは、前記アノード材料が、金属リチウムまたはグラファイトである、項目 (5) または (6) に記載の電極。

【 0 0 2 1 】

(10) 前記電極材料が、炭素で被覆される、項目 (1) から (9) のいずれか 1 項目に記載の電極。

【 0 0 2 2 】

(11) 前記電極材料が、 $1 \mu m$ 未満のサイズを有する粒子を含み、好ましくは、前記粒子の前記サイズが $0.1 \mu m$ 未満である、項目 (1) から (9) のいずれか 1 項目に記載の電極。

50

【 0 0 2 3 】

(1 2) 前記半導体材料が、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、コアシエルまたはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記半導体材料が、 TiO_2 である、項目(2)、(4)または(6)のいずれか 1 項目に記載の電極。

【 0 0 2 4 】

(1 3) 前記半導体材料が、100nm未満のサイズを有する粒子を含み、好ましくは、前記粒子の前記サイズが30nm未満である、項目(2)、(4)または(6)のいずれか 1 項目に記載の電極。

【 0 0 2 5 】

(1 4) 前記半導体材料が予め仮焼されている、項目(2)、(4)または(6)のいずれか 1 項目に記載の電極。

【 0 0 2 6 】

(1 5) 前記感光性色素が、N3、black dye、SJW-E1、N719、TA-St-CAなどの有機感光性色素またはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記感光性色素が、N719である、項目(1)から(9)のいずれか 1 項目に記載の電極。

【 0 0 2 7 】

(1 6) 溶媒、分散剤、結合剤またはこれらの組み合わせをさらに含む、項目(1)から(9)のいずれか 1 項目に記載の電極。

【 0 0 2 8 】

(1 7) 前記溶媒が、N-メチル-2-ピロリジン(NMP)、水、アセトン、メタノール、プロパノール及びブタノールなどのアルコール、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)またはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記溶媒が水である、項目(1 6)に記載の電極。

【 0 0 2 9 】

(1 8) 前記分散剤が、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、Triton-X100などの電極材料と反応しない界面活性剤、臭化テトラエチルアンモニウムなどの臭化アルキルアンモニウム塩、臭化もしくはハロゲン化アルキルベンジルジメチルアンモニウムなどのハロゲン化アルキルベンジルジメチルアンモニウム、ステアリン酸グリコールなどのグリコールエステル、グリセロールエステルまたはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記分散剤がTriton-X100である、項目(1 6)に記載の電極。

【 0 0 3 0 】

(1 9) 前記結合剤が、ポリエチレングリコール(PEG)、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリビニルアセテート(PVA)またはこれらの組み合わせであり、好ましくは、前記結合剤が、ポリエチレングリコール(PEG)である、項目(1 6)に記載の電極。

【 0 0 3 1 】

(2 0) Liイオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、感光性色素とを組み合わせる含む、電極材料。

【 0 0 3 2 】

(2 1) 半導体材料をさらに含む、項目(2 0)に記載の電極材料。

【 0 0 3 3 】

(2 2) 前記感光性色素が、前記電極材料粒子の表面に固定される、項目(2 0)または(2 1)に記載の電極材料。

【 0 0 3 4 】

(2 3) 前記感光性色素が、前記電極材料粒子及び前記半導体材料粒子の表面に固定される、項目(2 1)に記載の電極材料。

【 0 0 3 5 】

(2 4) 項目(2 0)から(2 3)のいずれか 1 項目に定義されるような材料をその上に堆積させた固体基板であって、好ましくは、前記固体基板が、フッ素添加酸化錫ガラス

10

20

30

40

50

(F T O ガラス) である、前記固体基板。

【 0 0 3 6 】

(2 5) L i イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料と、感光性色素とを接触させるステップを含む、電極製造方法。

【 0 0 3 7 】

(2 6) 前記接触するステップに先立って、前記電極材料を半導体材料と混合させる、項目 (2 5) に記載の方法。

【 0 0 3 8 】

(2 7) 電極製造方法であって、(a) L i イオン電池で使用される電極材料と同じタイプの電極材料を含むフィルムを調整するステップと、(b) 前記フィルムと感光性色素を含む溶液とを接触させるステップとを含む、前記電極製造方法。

10

【 0 0 3 9 】

(2 8) ステップ (a) の実施に先立って、前記電極材料を半導体材料と混合する、事前ステップ (a 1) をさらに含む、項目 (2 7) に記載の方法。

【 0 0 4 0 】

(2 9) ステップ (a) が、固体基板上に前記電極材料を堆積させることを含み、好ましくは、前記固体基板が、フッ素添加酸化錫ガラス (F T O ガラス) である、項目 (2 7) または (2 8) に記載の方法。

【 0 0 4 1 】

(3 0) ステップ (a) が、固体基板上に電極材料と半導体材料との前記混合物を堆積させることを含み、好ましくは、前記固体基板が、フッ素添加酸化錫ガラス (F T O ガラス) である、項目 (2 7) または (2 8) に記載の方法。

20

【 0 0 4 2 】

(3 1) 前記材料の堆積が、ドクターブレード法、浸漬引き上げ (i m m e r s i o n w i t h d r a w a l または d i p p i n g w i t h d r a w i n g) 法、シルクスクリーン法、スピンコート法またはこれらの組み合わせによって実行され、好ましくは、前記材料の堆積が、ドクターブレード法または浸漬引き上げ法によって実行される、項目 (2 9) または (3 0) に記載の方法。

【 0 0 4 3 】

(3 2) ステップ (a) が、溶媒を使用することを含み、前記方法が、ステップ (a) と (b) との間に乾燥ステップと、それに続く冷却ステップとをさらに含む、項目 (2 7) または (2 8) に記載の方法。

30

【 0 0 4 4 】

(3 3) 前記乾燥ステップが、約 4 0 0 の温度、かつ不活性雰囲気下、好ましくは、窒素雰囲気下で実行され、冷却が、室温に到達するまで自然に実行される、項目 (3 2) に記載の方法。

【 0 0 4 5 】

(3 4) ステップ (b) が、感光性色素を含む前記溶液中に前記フィルムを浸漬することを含む、項目 (2 7) または (2 8) に記載の方法。

【 0 0 4 6 】

(3 5) ステップ (b) の後、乾燥ステップと、それに続く冷却ステップとをさらに含む、項目 (2 7) または (2 8) に記載の方法。

40

【 0 0 4 7 】

(3 6) 前記乾燥ステップが、室温と 1 2 0 との間の温度、かつ不活性雰囲気下で実行され、冷却が、室温に到達するまで自然に実行される、項目 (3 5) に記載の方法。

【 0 0 4 8 】

(3 7) 項目 (1) から (1 9) のいずれか 1 項目に定義されるような電極を使用する電池。

【 0 0 4 9 】

(3 8) 光を用いて再充電可能である、項目 (3 7) に記載の電池。

50

【 0 0 5 0 】

(3 9) 電池の製造において、項目 (1) から (1 9) のいずれか 1 項目に定義されるような電極の使用。

【 0 0 5 1 】

(4 0) 電池の製造において、項目 (2 0) から (2 3) のいずれか 1 項目に定義されるような材料の使用。

【 0 0 5 2 】

(4 1) 電池の製造において、項目 (2 4) に定義されるような固体基板の使用。

【 0 0 5 3 】

(4 2) 項目 (3 9) から (4 1) のいずれか 1 項目に定義されるような使用の後に製造される電池であって、光を用いて再充電可能である、前記電池。 10

【 0 0 5 4 】

添付の図面を参照して、例としてのみ提供されている以下の非限定的な本発明の具体的な実施形態の説明を読めば、本発明の他の目的、利点及び特徴がより明らかになるはずである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 5 】

添付図面：

【図 1 A】(スキーム 1) L i イオン電池の動作を簡潔に示す。

【図 1 B】(スキーム 2) 色素増感型太陽電池 (D S S C) を簡潔に概略的に示す。 20

【図 1】D S S C の動作を簡潔に概略的に示す。

【図 2 A】(スキーム 3) 本発明によるアセンブリを示す。

【図 2】4 0 0 で予め仮焼したチタン酸化物粉体の走査型電子顕微鏡像 (S E M) である (実施例 1) 。

【図 3】電気活性電極の表面の走査型電子顕微鏡像 (S E M) である (実施例 1) 。

【図 4】実施例 1 の未処理電極アセンブリの X 線回折像 (X R D) である。

【図 5】実施例 1 による電極のサイクリックボルタンメトリー (C V) である。 0.1 mV/s で測定し、 2.7 cm^2 の表面に対して $116 \mu\text{Ah}$ の容量を得ている。

【図 6】本発明による光電池の露光中の開路電圧 (O C V) の推移である (実施例 1) 。

【図 7】O C V 後の実施例 1 による電極の X 線回折像 (X R D) である。 30

【図 8】窒素気流下において 4 0 0 で 1 時間アニールした後の、フッ素添加酸化錫ガラス (F T O ガラス) 上に堆積させたフィルムの表面の高分解能走査型電子顕微鏡像 (H R S E M) である (実施例 2) 。

【図 9】L i に対する E C - D E C (質量 % で 3 0 対 7 0) 溶液中に 0.3 M の L i T F S I を含有する電解質中にある実施例 2 による光活性電極の三電極式セルに関する電気化学的特性を概略的に示す。L i ⁺ / L i を基準として、図の A は、露光中の O C V の推移であり、図の B は、フィルムの C V であり、 0.1 mV/s の走査速度で電位を与え、 $74 \mu\text{Ah/cm}^2$ の容量を得ている (実施例 2) 。

【図 1 0】水熱合成で得られた L i F e P O ₄ 結晶の走査型電子顕微鏡像 (S E M) である (実施例 3) 。 40

【図 1 1】L i に対する E C - D E C (質量 % で 3 0 対 7 0) に溶解した 1 M の L i P F ₆ を含む電解質を使用して三電極式セルとして組み立てたフィルムの露光中の O C V の推移を示す。L i ⁺ / L i を基準とし、全持続時間は約 1 1 日である (実施例 3) 。

【図 1 2】L F P (リン酸鉄リチウム (l i t h i u m f e r r o p h o s p h a t e または l i t h i u m i r o n p h o s p h a t e) (L i F e P O ₄)) のサブミクロン粒子及び N 7 1 9 色素からなるフィルムの露光中の O C V の推移の測定結果を示す。L i に対する E C - D E C (質量 % で 3 0 対 7 0) に溶解した L i P F ₆ (1 M) 中に三電極式セルとしてフィルムを組み立て、L i ⁺ / L i 基準を使用している (実施例 4) 。

【図 1 3】O C V 前の実施例 4 の斜入射角による X 線回折像である。 50

【図 14】OCV 前の実施例 4 の高分解能透過型電子顕微鏡像 (HRTM) である。トリフィライト構造の LiFePO_4 (LFP) が最初存在していたことを示す像のフーリエ変換を含む。

【図 15】OCV 後の実施例 4 の斜入射角による X 線顕微鏡像である。

【図 16】OCV 後の実施例 4 の高分解能透過型電子顕微鏡像 (HRTM) である。ヘテロサイト構造の FePO_4 (LFP) が露光後に形成されたことを示す像のフーリエ変換を含む。

【図 17】OCV 前 (図の A) 及び OCV 後 (図の B) における、実施例 5 の X 線光電子分光法 (XPS) のスペクトルである。

【図 18】サブミクロン LFP 粒子及び N719 色素からなるフィルムの OCV の推移の測定結果である。フィルムは、暗所に置かれ、Li に対する EC-DEC (質量%で 30 対 70) に溶解した LiPF_6 (1M) 中に三電極式セルとして組み立て、 Li^+/Li 基準を使用している (実施例 5)。

【図 19】 TiO_2 -LFP 及び N719 色素からなるフィルムの OCV の推移の測定結果である。フィルムは、暗所に置かれ、Li に対する EC-DEC (質量%で 30 対 70) に溶解した LiPF_6 (1M) 中に三電極式セルとして組み立て、 Li^+/Li 基準を使用している (実施例 6)。

【発明を実施するための形態】

【0056】

本明細書で使用する場合、「Li イオン電池で使用する電極材料と同じタイプの電極材料」との表現は、Li イオン電池で使用するアノード及びカソード材料の特性と同様の特性を有する材料 (すなわち、Li イオン電池においてアノードまたはカソード材料として反応する材料) を指す。より具体的には、この表現は、「Li イオン電池で使用するカソード材料と同じタイプのカソード材料」または「Li イオン電池で使用するアノード材料と同じタイプのアノード材料」を指す。

【0057】

本明細書で使用する場合、「色素増感型太陽電池 (DSSC) で使用される光感应性色素と同じタイプの光感应性色素」との表現または「感光性色素」との表現は、光電池で使用する色素の特性と同様の特性を有する色素 (すなわち、光電池における色素として反応する色素) を指す。より具体的には、2 つの表現のうち的一方または他方は、分子が光子を吸収する材料を指す。このため、分子の少なくとも 1 つの電子が、最高被占分子エネルギー (HOMO) から最低空分子軌道 (LUMO) に移る。

【0058】

本明細書で使用する場合、「半導体材料」との表現は、約 4 eV 未満のバンドギャップを有する材料を指す。

【0059】

本発明者らは、電池で使用した場合に、電池が光を用いて充電可能となる電極を設計かつ構築した。本発明による電極は、Li イオン電池で使用する電極材料と同じタイプの電極材料と、色素増感型太陽電池 (DSSC) で使用される感光性色素と同じタイプの感光性色素とを組み合わせる含む。本発明の一実施形態では、電極は、半導体材料をさらに含んで良い。本発明による電極を備える電池は、外部電流ではなく、光を用いて充電され得る。

【0060】

本発明の一実施形態では、カソードは、Li イオン電池で使用するカソード材料と同じタイプのカソード材料と、DSSC で使用される光感应性色素と同じタイプの光感应性色素とを組み合わせることにより得られる。好ましい実施形態では、組み合わせたものは、半導体材料を含んで良い。

【0061】

Li イオン電池で使用するカソード材料と同じタイプのカソード材料は、オリビン型材料であって良い。本発明の一実施形態では、カソード材料は、 LiFePO_4 、 LiC

10

20

30

40

50

O_2 、 FeS_2 または V_2O_5 であって良い。好ましい実施形態では、カソード材料は、 LiFePO_4 である。本発明のカソード材料は、炭素で被覆されて良い。

【0062】

本発明の一実施形態では、アノードは、 Li イオン電池で使用されるアノード材料と同じタイプのアノード材料と、 DSSC で使用される光感応性色素と同じタイプの光感応性色素とを組み合わせることにより得られる。好ましい実施形態では、組み合わせたものは、半導体材料を含んで良い。

【0063】

Li イオン電池で使用されるアノード材料と同じタイプのアノード材料は、金属リチウム、グラファイト、ケイ素または Fe_2O_3 、 TiO_2 及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの金属酸化物であって良い。好ましい実施形態では、アノード材料は、金属リチウムまたはグラファイトであって良い。本発明によるアノード材料は、炭素で被覆されて良い。

10

【0064】

DSSC で使用される光感応性色素と同じタイプの光感応性色素は、 N3 、「black dye」、 SJW-E1 または N719 であって良い。好ましい実施形態では、光感応性色素は、 N719 である。

【0065】

半導体材料は、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 または「コアシェル」であって良い。本発明の好ましい実施形態では、半導体材料は、 TiO_2 である。

【0066】

本発明によるカソードの3つの構成要素、すなわち、 Li イオン電池で使用されるカソード材料と同じタイプのカソード材料と、 DSSC で使用される光感応性色素と同じタイプの光感応性色素と、半導体材料とは、密接している。好ましい実施形態では、カソード材料及び半導体材料を最初に混合し、次いで色素を添加して良い。

20

【0067】

使用されるカソード材料は、サブミクロン粒子の形態または水熱合成で得られた粒子の形態である。粒子のサイズは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であって良い。本発明の好ましい実施形態では、粒子のサイズは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

【0068】

使用される半導体材料は、ナノサイズの粉体の形態である。粒子のサイズは、 100 nm 未満であって良い。本発明の好ましい実施形態では、粒子のサイズは、 30 nm 未満である。半導体材料は、予め仮焼されている粉体の形態であって良い。

30

【0069】

使用される色素は、液体の形態であって良く、好ましい実施形態では、その液体中へカソード材料と半導体材料とを含むフィルムを浸漬することにより、色素の添加を行って良い。本発明の一実施形態では、フィルムは、カソード材料を含むが、半導体材料を含まない。

【0070】

カソード材料と半導体材料との混合物は、溶媒（例えば、水、 N -メチル-2-ピロリドン（ NMP ）など）、結合剤（例えば、 PEG など）、分散剤（例えば、 Triton-X100 など）などの他の化学物質をさらに含んで良い。

40

【0071】

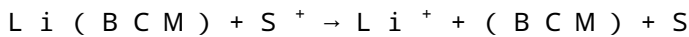
電極材料（スキーム3、矢印2）は、透明かつ導電性を有する基板（スキーム3、矢印1）上に堆積される。基板が光に対する透過性と電気伝導性との両方を有することにより、電子は、外部回路からまたは外部回路へと移動できる。本実施形態では、電解質（スキーム3、矢印3）は、 Li イオン電池で使用される電解質と同様にリチウム化される。また、電解質は、犠牲酸化還元対を含有しない。アノード（スキーム3、矢印4）は、 Li イオン電池で使用されるのと同じタイプのアノードである。

【0072】

DSSC と同様に、分子の少なくとも1つの電子が、半導体の伝導帯よりも高いエネル

50

ギーである LUMO に移ることから、露光中、感光性色素が励起され、最終的に酸化され得る。このようにして、半導体は、集電体を介して外部回路に向けて電子を送る。還元された電池のカソード材料または電池カソード材料 (BCM) は、DSSC における犠牲酸化還元対と同様に犠牲酸化還元対として作用する。還元された BCM、すなわち Li (BCM) の酸化は、以下の反応に従って行われる。



【0073】

反応が自然に進行するためには、色素の酸化還元対の標準電位 S^+ / S が、犠牲酸化還元対の標準電位 $\text{Li}^+ / \text{Li (BCM)}$ よりも高い必要がある。一般に DSSC では、使用される酸化還元対は、 $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ であり、その標準電位は、標準水素電極基準で 0.53 V であり、 Li^+ / Li 基準では 3.57 V に対応する。したがって、 Li^+ / Li 基準で 3.6 V 未満の標準電位を有する電池で使用される任意のカソード材料は、材料を DSSC で使用される感光性色素と同じタイプの色素と組み合わせた場合に酸化され得る。この場合、DSSC の犠牲酸化還元対 $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ の代わりに、還元された状態の電池カソード材料 Li (BCM) が BCM へと酸化され得る。 Li^+ / Li 基準で 3.6 V よりも高い標準電位を有する電池でカソード材料を使用する場合、酸化還元対 $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ を使用して DSSC と同様の特定の色素を合成及び / または使用することが企図されて良い。

【0074】

カソードでの反応後に放出されるリチウムイオンは、外部回路からの電子によってアノードで還元される。このようにして、外部電流なしで還元されたカソード材料を酸化できる。

【実施例 1】

【0075】

カソード材料 (ペースト) の組成：

- ナノサイズの粉体の形態で、400 / 1 h で予め仮焼した TiO_2 (図 2) : 0.3 g
- サブミクロンの LiFePO_4 粒子 : 0.3 g
- PVDF : 0.06 g
- NMP : 3 mL

【0076】

ドクターブレード法によって、FTO ガラス基板 (Cyto Diagnostics 社製 TEC7、6 ~ 8 Ω) 上に、上記ペーストの湿潤フィルムを堆積させた (3 ミル)。次の手順に従って、このフィルムを窒素気流下でアニールした：1 時間以内に温度を 400 にし、400 で 1 時間維持した後、室温に到達するまで自然冷却する。

【0077】

得られたフィルムを、感光性色素 N719 (4×10^{-4} M) を含有する水溶液中に 24 時間浸漬させた。カソード材料粒子の表面に色素を固定した。フィルムの試料を 50 の真空下で 48 時間乾燥させた (図 3)。

【0078】

光活性未処理電極アセンブリの X 線回折 (XRD) 図 (図 4) は、FTO ガラスに由来する酸化錫、チタン化合物に由来するアナターゼ相及びブルカイト相、ならびに LiFePO_4 に由来するトリフィライト相の存在を示している。ピーク分布は、ヘテロサイト FePO_4 相が存在しないことを示している。

【0079】

Li に対する電解質としての EC - DEC - VC に溶解させた LiPF_6 (1 M) 溶液中で光活性電極を三電極式構成に組み立て、 Li^+ / Li を基準とした。

【0080】

これらの電極の電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー (CV) により走査速度 0.1 mV / s かつリチウムに対して 2.5 V から 4 V までの電圧範囲で測定した (図

10

20

30

40

50

5)。CVは、2.5Vの電位で終了した。得られたCVは、サブミクロンLFPからなるフィルムを表し、その酸化電位は3.46Vであり、その還元電位は3.4Vである。

【0081】

CVが2.5Vの電位で終了した後、三電極式セル内かつライトフードの下に置かれた試料の開路電圧(OCV)を記録した(図6)。予想された通り、1時間以内に2.5Vから3.4VまでのOCVの急速な上昇が得られた。その後、OCVは、3.42Vと3.44Vとの間の電位で24時間安定し続けた。この安定性のおかげで、電池を充電できる。OCVの終わりに、電池の電圧は、3.44Vから3.65Vまで上昇した。この上昇は、予想された通り、電池または光電池の充電に起因するものである。

【0082】

OCV後、X線回折(XRD)で試料を再び分析した(図7)。主ピークは、図4で観測された相、すなわち、キャシテライト(酸化錫)、ブルカイト及びアナターゼに対応する。しかしながら、一部のピーク変化が低角領域($2\theta < 30^\circ$)で見られる。これらの変化は、おそらく、リン酸鉄リチウムの一部がリン酸鉄へと酸化されたことに起因している。すべてのトリフィライト LiFePO_4 がヘテロサイト FePO_4 に変わったかを回折像から評価することはできないが、主要部分は変わった。

【0083】

フィルムの様々な場所での推定質量比 Fe/Ti を測定した。比はすべて、1.49と2.02との間であった。質量%で50対50の $\text{LiFePO}_4 - \text{TiO}_2$ を含む均質な混合物では、この比が約0.59であることに留意されたい。この差は、おそらく、NMP中で TiO_2 粒子がよく分散されていない(チタン酸化物の一部がボットの底に残っている)ことに起因している。チタン酸化物の不足は、光電池の性能に影響し得る。したがって、NMPを例えば水などの他の溶媒で置き換えて良い。

【実施例2】

【0084】

カソード材料(ペースト)の組成：

- ナノサイズの粉体の形態で、400 / 1hで予め仮焼した TiO_2 ：0.4g
- サブミクロンの LiFePO_4 粒子：0.3g
- 結合剤としてのPEG：0.1g
- 水：2mL

【0085】

ドクターブレード法によって、FTOガラス基板(Cytodiagnosics社製TEC7、6~8 Ω)上に、上記ペーストの湿潤フィルムを堆積させた(3ミル)。次の手順に従って、このフィルムを窒素気流下でアニールした：1時間以内に温度を400にし、400で1時間維持した後、室温に到達するまで自然冷却する。

【0086】

得られたフィルムを、感光性色素N719(4×10^{-4} M)を含有する水溶液中に24時間浸漬させた。カソード材料粒子の表面に色素を固定した。フィルムの試料を50の真空下で24時間乾燥させた。

【0087】

粒子のモフォロジーと質量比 Fe/Ti とを評価するために、高分解能走査型電子顕微鏡法(HRSEM)及びエネルギー分散型分光法(EDS)分析を実施した。実施例1とは対照的に、この試料は、針状の凝集体を含まない(図8)。EDSによって、約0.28の質量比 Fe/Ti が測定された。このペーストで期待される質量比が0.44であったことに留意されたい。このことは、 LiFePO_4 の量が少なかったことを意味している。実施例1における針状の凝集体は、おそらく、ナノサイズの LiFePO_4 粒子の凝集に起因している。

【0088】

露光中、光酸化プロセスをOCVでモニタし(図9)かつ測定した。この場合、1時間未満で4.2Vの電圧が測定されたことから、光酸化は実施例1よりも速い。この改善は

10

20

30

40

50

、おそらく、 LiFePO_4 と TiO_2 とがよく混合されていることに起因している。また、フィルムの CV 試験は、2.8 ~ 3.0 V の間の電位でフィルムが還元され、3 ~ 3.2 V の間の電位で酸化されることを示している。このことは、サブミクロンの結晶サイズに基づいている。

【実施例 3】

【0089】

カソード材料（ペースト）の組成：

- ナノサイズの粉体の形態で、400 / 1h で予め仮焼した TiO_2 : 5 g
- 水熱合成で得られた LiFePO_4 粒子（図 10）: 5 g
- 結合剤としての Triton - X 100 : 0.3 mL
- 水 : 112 mL

10

【0090】

「浸漬引き上げ（immersion withdrawal または dipping withdrawing）」と呼ばれる方法によって、本ペーストを FTO ガラス基板（Cyto Diagnostics 社製 TEC 7、6 ~ 8 Ω ）上に堆積した。次の手順に従って、このフィルムを窒素気流下でアニールした：1 時間以内に温度を 400 にし、400 で 1 時間維持した後、室温に到達するまで自然冷却する。得られたフィルムを、感光性色素 N 719（ 4×10^{-4} M）を含有する水溶液中に 24 時間浸漬させた。カソード材料粒子の表面に色素を固定した。フィルムの試料を 50 の真空下で 24 時間乾燥させた。

20

【0091】

次いで、露光中のフィルムの OCV を実施及びモニタした。11 日で 3.45 V から 3.65 V までの電位の上昇が見られた。実施例 2 と比較すると、この光酸化は遅いものであった。このことは、おそらく、フィルムの LiFePO_4 粒子が実施例 2 の粒子よりもはるかに大きいことに起因している。

【実施例 4】

【0092】

カソード材料（ペースト）の組成：

- サブミクロンの LiFePO_4 粒子 : 5 g
- 結合剤としての Triton - X 100 : 0.15 mL
- 水 : 50 mL

30

【0093】

「浸漬引き上げ（immersion withdrawal または dipping withdrawing）」と呼ばれる方法によって、本ペーストを FTO ガラス基板（Cyto Diagnostics 社製 TEC 7、6 ~ 8 Ω ）上に堆積した。次の手順に従って、このフィルムを窒素気流下でアニールした：1 時間以内に温度を 400 にし、400 で 1 時間維持した後、室温に到達するまで自然冷却する。得られたフィルムを、感光性色素 N 719（ 4×10^{-4} M）を含有する水溶液中に 24 時間浸漬させた。カソード材料粒子の表面に色素を固定した。フィルムの試料を 50 の真空下で 24 時間乾燥させた。

40

【0094】

次いで、露光下でフィルムの OCV を実施及びモニタした（図 12）。21 日で 3.4 V から 3.75 V までの電位の上昇が見られた。

【0095】

図 13 及び図 14 は、それぞれ、フィルムの光酸化に先立って得た、X 線回折像（XRD）及び高分解能透過型電子顕微鏡像（HRTEM）である。これらの図面から、光酸化前には、電極材料は、トリフライイト構造を有する LiFePO_4 結晶のみから構成されていることがわかる。感光性色素の存在に起因し、フィルムの光酸化によって得られた、トリフライイト LiFePO_4 からヘテロサイト FePO_4 への変化は、図 15 及び図 16 の XRD 回折像及び HRTEM 顕微鏡像で見ることができる。

50

【0096】

図17は、光酸化の前(A)及び後(B)に行われたXPS測定結果を表す。 Fe^{3+} 種のピークの上昇が光酸化後に観測されている。このことは、 LiFePO_4 トリフィライト相からヘテロサイト FePO_4 への変化に基づいている。 LiFePO_4 に由来する Fe^{2+} から FePO_4 の Fe^{3+} へのこの変態は、いずれも Fe^{2+} 種に起因する、約709及び約723 eVにあるピークの急激な低下、ならびに Fe^{3+} 種に起因する、約712及び約723 eVにあるピークの上昇によってモニタできる。

【0097】

本実施例の特性評価方法は、 TiO_2 などの半導体を添加せずとも LiFePO_4 から FePO_4 への光酸化が可能であることを示している。しかしながら、半導体を使用することにより、光酸化の速さを速くすることができるようである。

10

【実施例5】

【0098】

カソード材料(ペースト)の組成：

- サブミクロンの LiFePO_4 粒子：5 g
- 結合剤としてのTriton-X100：0.15 mL
- 水：50 mL

【0099】

「浸漬引き上げ(immersion withdrawalまたはdipping withdrawing)」と呼ばれる方法によって、本ペーストをFTOガラス基板(Cytodiagnositics社製TEC7、6~8 Ω)上に堆積した。次の手順に従って、このフィルムを窒素気流下でアニールした：1時間以内に温度を400 にし、400 で1時間維持した後、室温に到達するまで自然冷却する。得られたフィルムを、感光性色素N719(4×10^{-4} M)を含有する水溶液中に24時間浸漬させた。カソード材料粒子の表面に色素を固定した。フィルムの試料を50 の真空下で24時間乾燥させた。

20

【0100】

OCV測定の間、フィルムは暗所に置いた。23日後、電位は、 Li^+/Li 基準で3.4 Vにおいて、平坦域に達した(図18)。実施例4とは対照的に、電位の上昇は見られなかった。本実施例は、 LiFePO_4 からリチウムを除去するために、感光性色素が存在する必要があることを示している。また、光を必要とするようである。

30

【実施例6】

【0101】

カソード材料(ペースト)の組成：

- ナノサイズの粉体の形態で、400 / 1 hで予め仮焼した TiO_2 ：5 g
 - サブミクロンの LiFePO_4 粒子：5 g
- 結合剤としてのTriton-X100：0.3 mL
- 水：112 mL

【0102】

「浸漬引き上げ(immersion withdrawalまたはdipping withdrawing)」と呼ばれる方法によって、本ペーストをFTOガラス基板(Cytodiagnositics社製TEC7、6~8 Ω)上に堆積した。次の手順に従って、このフィルムを窒素気流下でアニールした：1時間以内に温度を400 にし、400 で1時間維持した後、室温に到達するまで自然冷却する。得られたフィルムを、感光性色素N719(4×10^{-4} M)を含有する水溶液中に24時間浸漬させた。カソード材料粒子の表面に色素を固定した。フィルムの試料を50 の真空下で24時間乾燥させた。

40

【0103】

OCV測定の間、フィルムは暗所に置いた。1時間未満で4.2 Vの電位に到達したシステムが実施例2とは対照的に、電位は、14日間上昇することなく3.4 Vの平坦域に

50

到達した（図19）。本実施例は、 LiFePO_4 中のリチウムの除去を改善するために使用される半導体が存在するにも関わらず、反応を起こすには光が必要であったことを示している。

【0104】

以上、本発明について、その特定の実施形態を例として説明したが、添付の特許請求の範囲に定義した本発明の趣旨及び本質から逸脱することなく、修正されて良い。

【0105】

本説明は、いくつかの文献を参照しているが、その内容は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

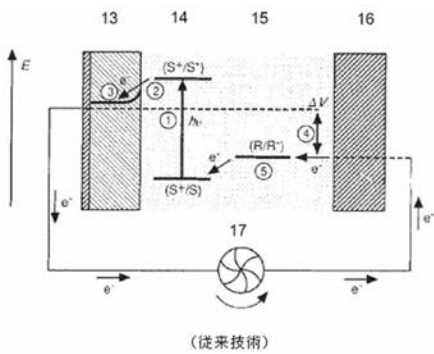
【0106】

参考文献

B. O' Reagan and M. Graeetzel, Nature (1991) 353, 737 - 740.

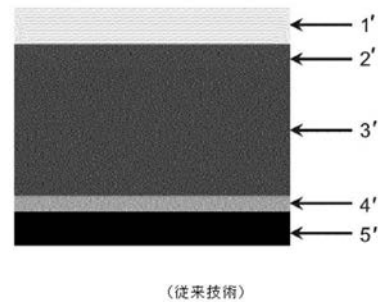
10

【図1】



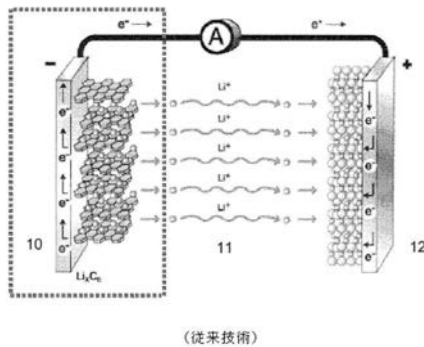
【図1B】

【スキーム2】



【図1A】

【スキーム1】



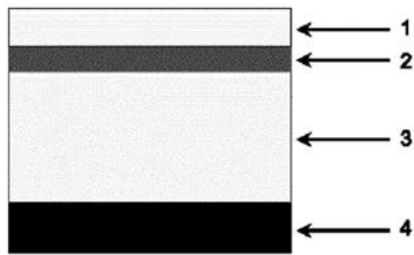
【図2】



FIGURE 2

【図 2 A】

【スキーム 3】

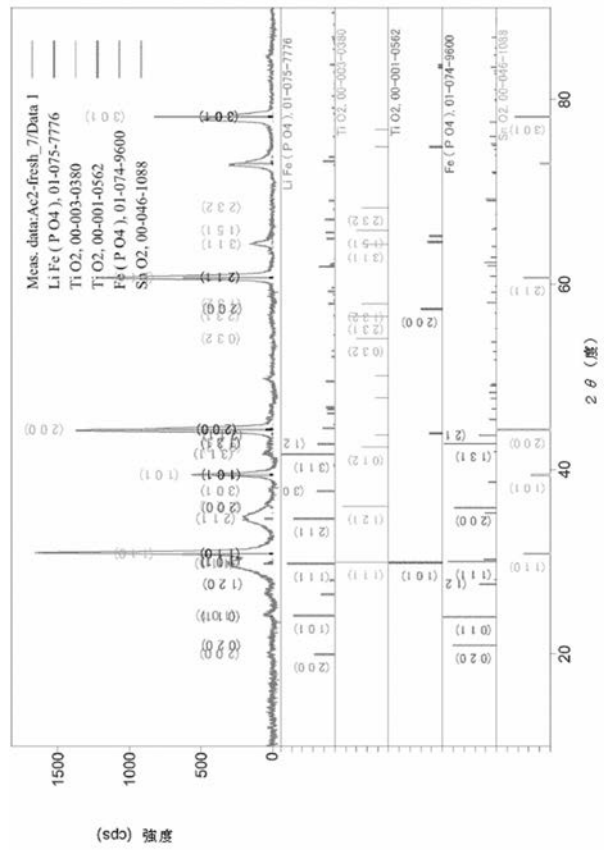


【図 3】

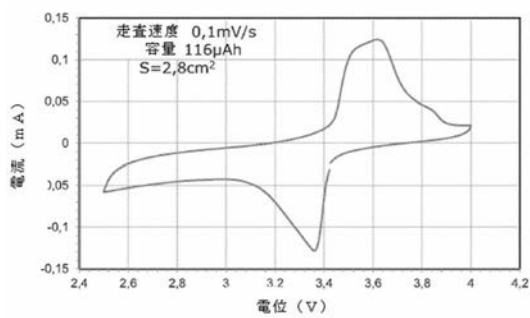


FIGURE 3

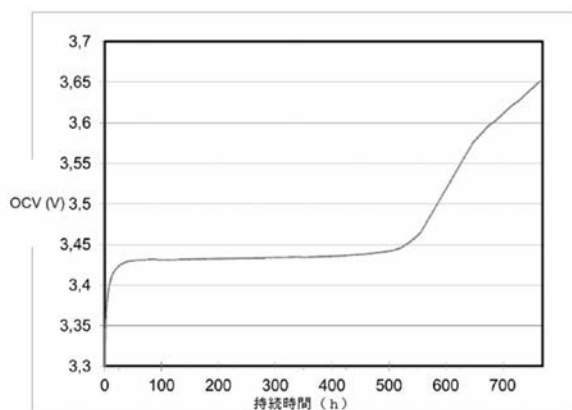
【図 4】



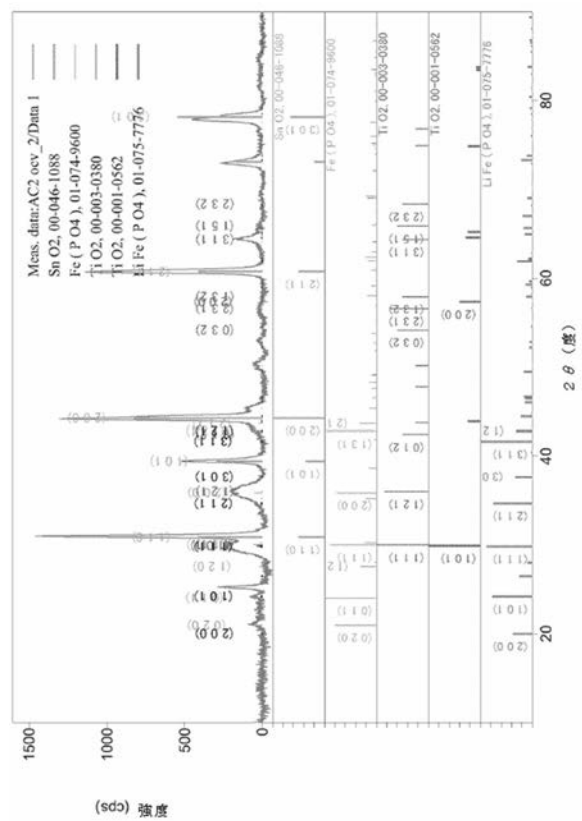
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【 図 8 】

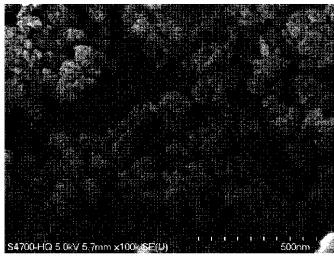
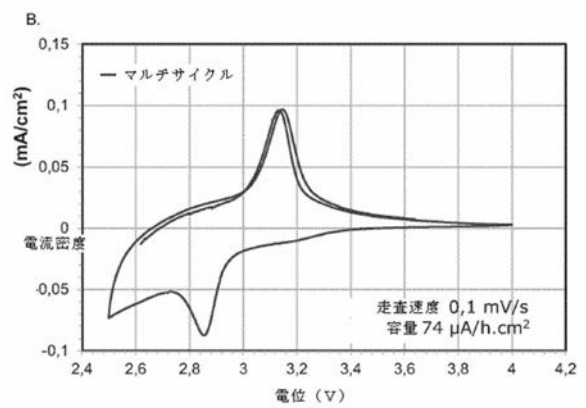
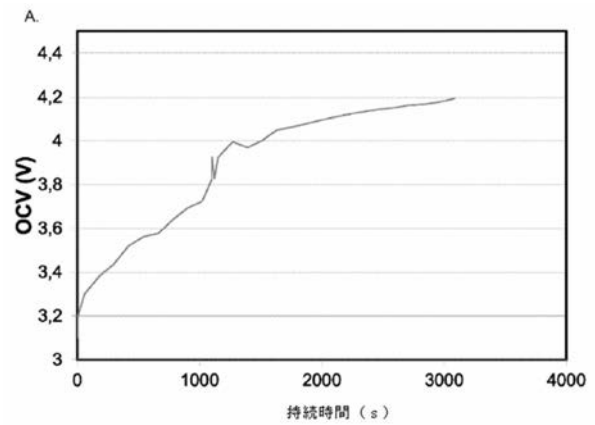


FIGURE 8

【 図 9 】

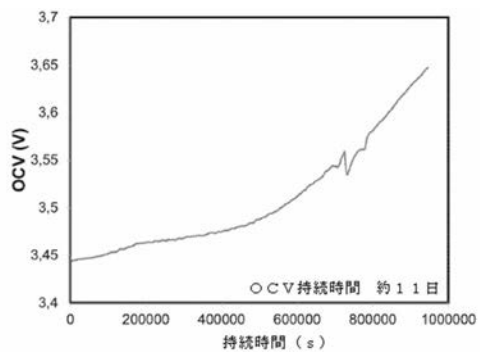


【 図 10 】

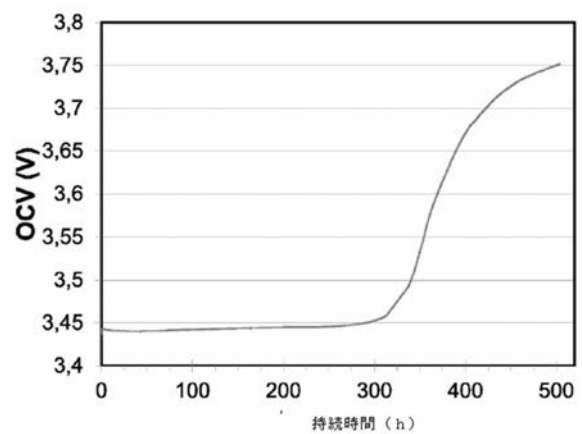


FIGURE 10

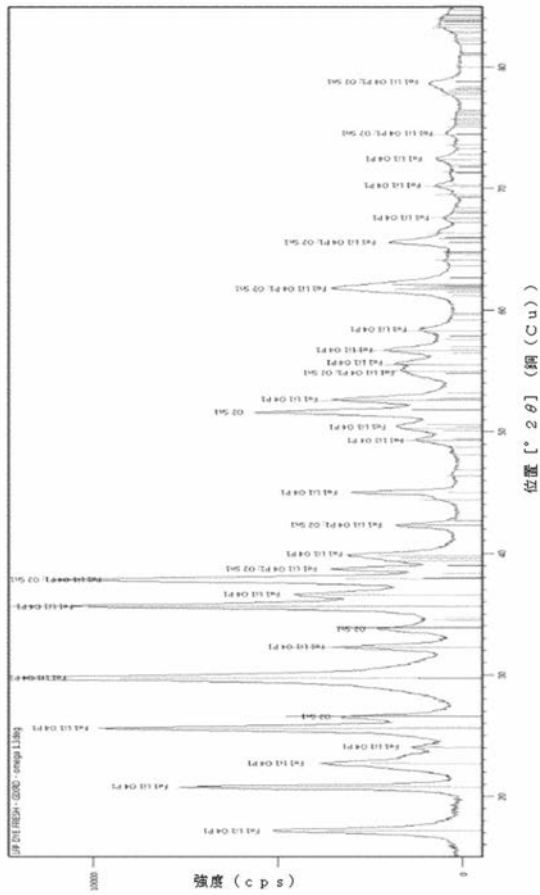
【 図 11 】



【 図 12 】



【図 13】



【図 14】

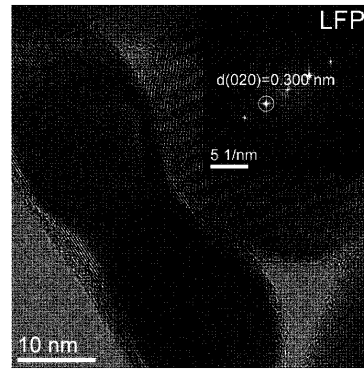
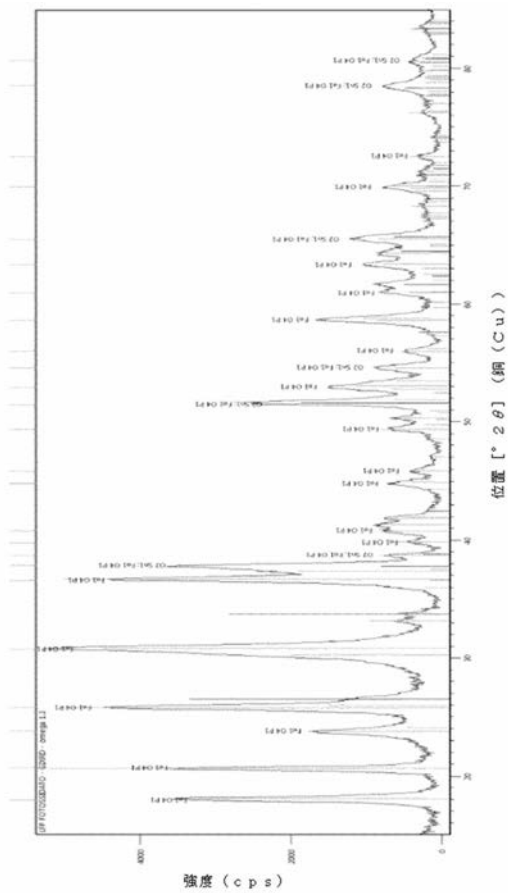


FIGURE 14

【図 15】



【図 16】

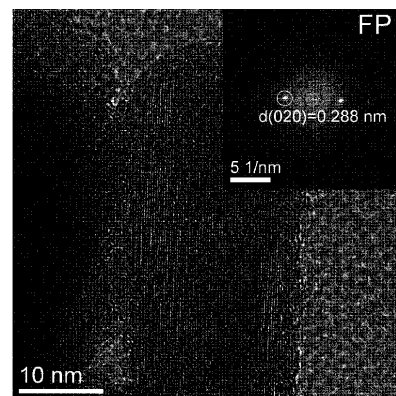
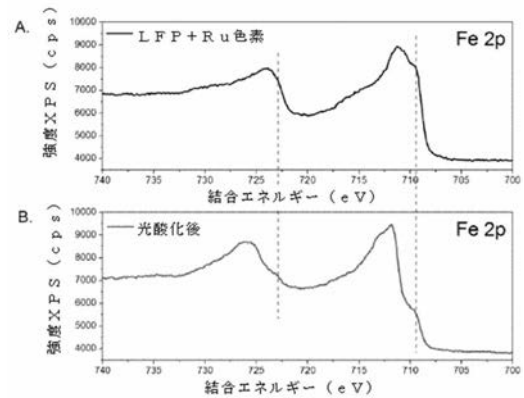
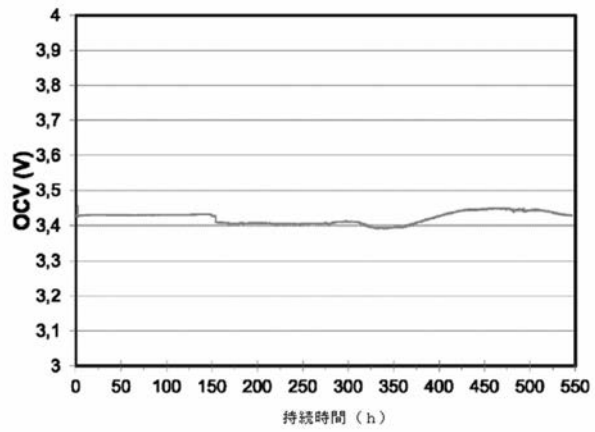


FIGURE 16

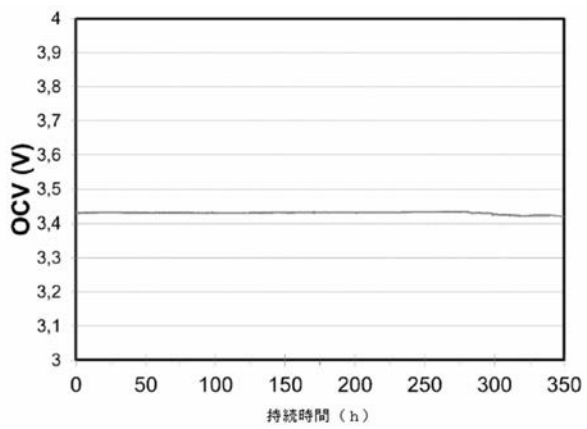
【図 17】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2015/050457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01G 9/042 (2006.01)		
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)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/0100532 A1 (Lee et al.) 5 May 2011 (05-05-2011) abstract paragraph [0003], [0012], [0019], [0020]-[0026]* paragraph [0028], [0029], [0032]-[0034]*	1-42
A	CN 201038243 Y (Gang) 19 March 2008 (19-03-2008) whole document	
☐ 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		Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2015/050457

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 101338957B1 (Lee) 09 December 2013 (09-12-2013) whole document	
A	US 2014/0087257 A1 (Gopukumar et al.) 27 March 2014 (27-03-2014) paragraph [0028], [0055], [0062], [0081], [0092]* ---	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2015/050457

US2011100532A1	05 May 2011 (05-05-2011)	US8333877B2 TW201115809A TWI443892B	18 December 2012 (18-12-2012) 01 May 2011 (01-05-2011) 01 July 2014 (01-07-2014)
CN201038243Y	19 March 2008 (19-03-2008)	None	
KR101338957B1	09 December 2013 (09-12-2013)	KR20130089386A	12 août 2013 (12-08-2013)
US2014087257A1	27 March 2014 (27-03-2014)	CN103380529A EP2630686A1 EP2630686B1 ES2536250T3 JP2013541819A JP5707499B2 KR20140040673A WO2012052810A1	30 October 2013 (30-10-2013) 28 August 2013 (28-08-2013) 11 March 2015 (11-03-2015) 21 May 2015 (21-05-2015) 14 November 2013 (14-11-2013) 30 April 2015 (30-04-2015) 03 April 2014 (03-04-2014) 26 April 2012 (26-04-2012)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2015/050457

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: H01G 9/042 (2006.01) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) Mots-clés utilisés sur l'ensemble de la CIB Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) Base de données: Questel-Orbit (FamPat), Canadian Patent Database, IEEE Xplore. Termes de recherche: batterie, électrode, cathode, anode, Lithium-ion, cellule, solaire, colorant, matière, sensible, photosensible, lumière, DSSC, charge, rechargeable, LiFePO ₄ , LFP, N3, black dye, N719, N19, SJW-E1, LiCoO ₂ , FeS ₂ , V ₂ O ₃ , Lithium métallique, graphite, silicium, oxide métallique, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , LTO.		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	US 2011/0100532 A1 (Lee et al.) 5 mai 2011 (05-05-2011) *abrégé* *paragraphe [0003], [0012], [0019], [0020]-[0026]* *paragraphe [0028], [0029], [0032]-[0034]*	1-42
A	CN 201038243 Y (Gang) 19 mars 2008 (19-03-2008) *tout le document* -/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.		
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 27 juillet 2015 (27-07-2015)		Date d'expédition du rapport de recherche 10 août 2015 (10-08-2015)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Fonctionnaire autorisé Georges Matar (819) 635-8043

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale n°
PCT/CA2015/050457

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	KR 101338957B1 (Lee) 09 décembre 2013 (09-12-2013) *tout le document*	
A	US 2014/0087257 A1 (Gopukumar et al.) 27 mars 2014 (27-03-2014) *paragraphe [0028], [0055], [0062], [0081], [0092]* —	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2015/050457

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
US2011100532A1	05 mai 2011 (05-05-2011)	US8333877B2 TW201115809A TWI443892B	18 décembre 2012 (18-12-2012) 01 mai 2011 (01-05-2011) 01 juillet 2014 (01-07-2014)
CN201038243Y	19 mars 2008 (19-03-2008)	aucun	
KR101338957B1	09 décembre 2013 (09-12-2013)	KR20130089386A	12 août 2013 (12-08-2013)
US2014087257A1	27 mars 2014 (27-03-2014)	CN103380529A EP2630686A1 EP2630686B1 ES2536250T3 JP2013541819A JP5707499B2 KR20140040673A WO2012052810A1	30 octobre 2013 (30-10-2013) 28 août 2013 (28-08-2013) 11 mars 2015 (11-03-2015) 21 mai 2015 (21-05-2015) 14 novembre 2013 (14-11-2013) 30 avril 2015 (30-04-2015) 03 avril 2014 (03-04-2014) 26 avril 2012 (26-04-2012)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01)		H 0 1 M 4/36		C
H 0 1 M 4/62 (2006.01)		H 0 1 M 4/62		Z
		H 0 1 G 9/20	1 1 3 A	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(72) 発明者 パオレラ, アンドレア
カナダ国 エイチ 2 エックス 2 エル 6 ケベック, モントリオール, リュ サント - ファミ
ーユ 3 6 0 1, エーピーピー. 8 0 4

(72) 発明者 フォーレ, シリル
カナダ国 ジェイ 4 エヌ 0 ビー 2 ケベック, ロンガイユ, リュ デ シェーヴルフィユ
1 8 2 1

(72) 発明者 ジェルフィ, アブデルバスト
カナダ国 ジェイ 4 エックス 1 ダブリュ 2 ケベック, プロサード, ブール. リヴァー
ド 8 6 5 5

(72) 発明者 ホピントン, ピエール
カナダ国 ジェイ 4 ビー 2 エル 4 ケベック, ブーシャービル, エミール - ネリガン, 1
0 0 6

(72) 発明者 ザジープ, カリム
カナダ国 ジェイ 4 エヌ 1 ティー 8 ケベック, ロンガイユ, リュ マーセル フェロン,
2 0 0 6

F ターム (参考) 5H032 AA06 AS01 AS02 AS05 AS06 AS16 BB02 BB05 CC11 EE04
EE05 EE16 HH04 HH06
5H050 AA02 BA20 CA01 CA02 CA08 CA11 CB02 CB03 CB08 CB11
CB12 DA09 EA12 EA22 EA23 EA24 GA02 GA10 GA22 GA27
HA02 HA05 HA14