

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125436 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056172
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 16 日(16.03.2011)
- (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 2010-082130 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 正博
(OKAZAKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港
区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
Tokyo (JP). 長谷川 公一 (HASEGAWA, Koichi)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番
2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 保田 慶友
(YASUDA, Kyoyu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区

東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
Tokyo (JP).

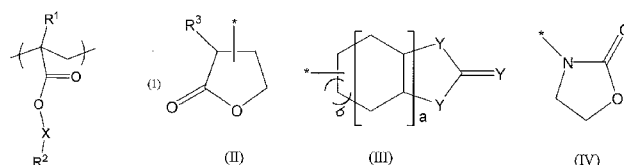
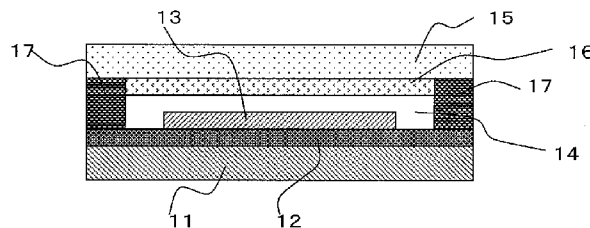
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反
田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 電解質組成物及び色素増感型太陽電池

[図1]



(57) Abstract: An electrolyte composition is provided with which it is possible to provide a dye-sensitized solar cell that has excellent photoelectric conversion characteristics and suffers little electrolyte leakage and little deterioration in characteristics which accompanies the leakage with the lapse of time and that has a higher short-circuit current density and a high energy conversion efficiency. The electrolyte composition is characterized by comprising a polymer (A) comprising repeating units represented by formula (1), a combination (B) of iodine and an iodine compound or of bromine and a bromine compound, and an organic solvent. (In formula (1), R^1 is a hydrogen atom or methyl; X is a single bond or a divalent linking group; and R^2 is a group selected from among formulae (II) to (IV). In formulae (II) to (IV), R^3 is a hydrogen atom or a C_{1-4} alkyl; Y s may be the same or different and each is an oxygen atom or a sulfur atom; a is 0 or 1; b is an integer of 1-3; and * indicates a bond.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/125436 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[課題] 光電変換特性に優れ、電解液漏洩およびそれに伴う経時での特性劣化が少なく、より高い短絡電流密度が得られ、エネルギー変換効率が高い色素増感型太陽電池を提供可能な電解質組成物を提供する。[解決手段] 下記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物(A)、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の一对(B)、および有機溶剤を含むことを特徴とする電解質組成物。(式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 X は単結合または2価の結合基であり、 R^2 は式(II)～(IV)から選ばれる基である。式(III)～(IV)中、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 Y は、互いに同一でも異なってもよく、酸素原子または硫黄原子であり、 a は0または1であり、 b は1～3の整数である。また、 $*$ は結合手を示す。)

明 細 書

発明の名称： 電解質組成物及び色素増感型太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、電解質組成物及びこの電解質組成物を用いた色素増感型太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

[0003] こうした状況の中で、色素によって増感された半導体微粒子を用いた色素増感型太陽電池は、有機系太陽電池の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。

[0004] このような色素増感型太陽電池では、対極との電氣的接続を電解質溶液（電解液）によって行っている。このような電解液は、長期にわたって使用すると電解液の枯渇により光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなることが懸念されている。また、液相の電解液を使用するので、液漏れを起こすことも懸念されていた。

[0005] そこで、このような問題点を解消するために、色素増感型太陽電池に使用される電解液層を固体化することが提案されている。電解液層の固体化方法としては、電解質とともに重合性のモノマーを使用し、モノマーを重合することで高分子化合物として、固体化する方法が提案されている（特開平 8 - 2 3 6 1 6 5 号公報、特許文献 1）。

[0006] リチウムイオン電池などの二次電池には高分子固体電解質として、通常ア

クリル系重合体が使用されていた。たとえば、特許文献2（特開平3-177410号公報）にはアクリル系多官能モノマーを使用した高分子固体電解質が例示され、特許文献3（特開平6-223842号公報）には、ビニレンカーボネート系モノマーを使用した高分子固体電解質が開示されていた。

[0007] また、特許文献4（特開2002-289273号公報）には、太陽電池用電解質として、イソシアネート基を有する化合物とカルボキシル基および／またはヒドロキシル基を有する化合物とが架橋してなる網目構造体を用いることが開示されている。

[0008] さらに、特許文献5（特許番号4360569号）には、太陽電池用電解質として、水酸基および／またはカルボキシル基を含有するポリマーとイソシアネート基を2個以上含有する化合物を添加して架橋反応するゲル状電解質が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平8-236165号公報
特許文献2：特開平3-177410号公報
特許文献3：特開平6-223842号公報
特許文献4：特開2002-289273号公報
特許文献5：特許番号4360569号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献2および3にあるような環状構造を有する（メタ）アクリレート由来の高分子化合物を使用した二次電池は知られているものの、実際の色素型太陽電池に適用したものはなく、その効果は全く不明である。

[0011] また、特許文献4および5のように、従来から提案されていた、重合体成分を含むゲル状電解質では、イオン伝導度が低いため、重合体成分を添加することで、短絡電流密度が減少し、エネルギー変換効率が低下するという問

題もあった。

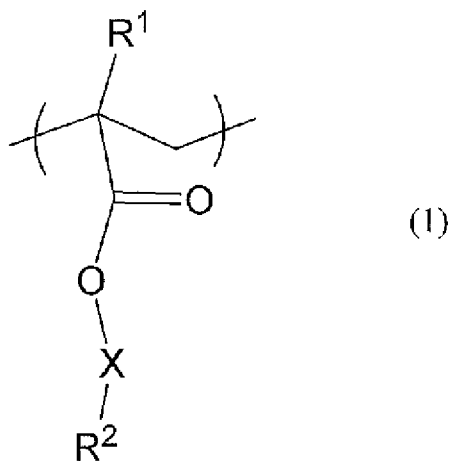
課題を解決するための手段

[0012] 上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の環状構造を有する（メタ）アクリレート由来の高分子化合物を、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の一对と組み合わせることで、高いイオン伝導度を有するゲル電解質が得られることを見出し、短絡電流密度が減少することなく、高いエネルギー変換効率を得られることを見出した。

[0013] 本発明の構成は以下の通りである。

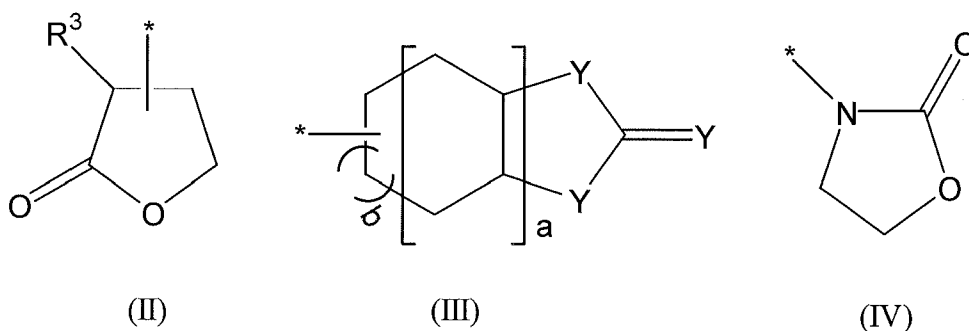
[1] 下記式（1）で示される繰り返し単位を含む高分子化合物（A）、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の一对（B）、および有機溶剤を含むことを特徴とする電解質組成物。

[0014] [化1]



[0015] （式（1）中、R¹は水素原子又はメチル基であり、Xは単結合または2価の結合基であり、R²は下記式（II）～（IV）から選ばれる基である。

[0016] [化2]



[0017] (式中、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、Yは、互いに同一でも異なってもよく、酸素原子または硫黄原子であり、aは0または1であり、bは1～3の整数である。また、*は結合手を示す。)

[2] 前記高分子化合物の重量平均分子量が1,000～100,000である[1]の電解質組成物。

[3] 前記高分子化合物中に、上記式(1)で示される構成単位が5～95重量%含まれていることを特徴とする請求項1に記載の電解質組成物。

[4] 前記[1]～[3]の電解質組成物が架橋してなるゲル状の高分子電解質。

[5] 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜に相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、前記[1]～[3]の電解質組成物からなる高分子電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

[6] 前記高分子電解質が、多孔性物質からなる半導体膜中にのいずれかに記載の電解質組成物を浸透させ、加熱によって得られたゲル状電解質である[5]の色素増感太陽電池。

発明の効果

[0018] 本発明の電解質組成物は、式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の一对、および有機溶剤を含むことが特徴であり、作製工程が簡素で、光電変換特性に優れ、電解液漏洩およびそれに伴う経時での特性劣化が少ない上、より高い短絡電流密度が得られ、エネルギー変換効率が高い色素増感型太陽電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明にかかる色素増感型太陽電池の要部の層構成を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について、説明する。

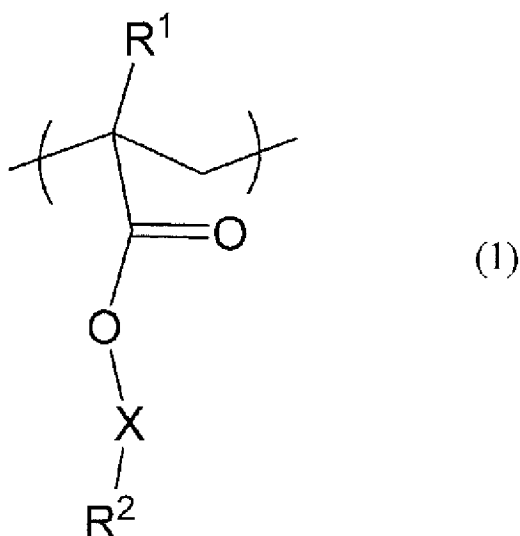
[0021] 電解質組成物

本発明にかかる電解質組成物は、式（１）で示される繰り返し単位を含む高分子化合物（Ａ）、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の一对（Ｂ）、および有機溶剤を含む。

（Ａ）高分子化合物

高分子化合物は下記式（１）で表される繰り返し単位（Ａ－１）を含む。

[0022] [化3]



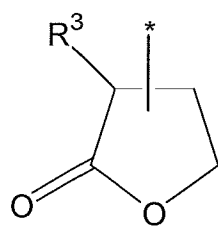
[0023] 式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 X は単結合または２価の結合基である。

[0024] ２価の結合基としては、炭素数１～３０の２価の炭化水素基、酸素原子ないし硫黄原子を有する炭素数１～３０の２価の炭化水素基を挙げることができる。炭素数１～３０の２価の炭化水素基としては、炭素数１～３０のアルカンジイル基、炭素数３～３０のシクロアルカンジイル基、などを挙げることができ、具体的には、炭素数１～３のアルキレン基、炭素数３～８のシクロアルキレン基を挙げることができ、より具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基が例示される。

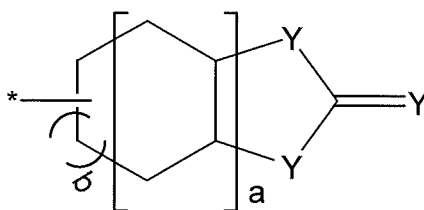
[0025] また、酸素原子ないし硫黄原子を有する炭素数 1 ～ 30 の 2 価の炭化水素基としては、炭素数 2 以上のエーテルないしチオエーテル結合を有するアルキレン基を挙げることができ、具体的には $-\text{CH}_2- (\text{O}-\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4- (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_n-$ (n は 1 ～ 10 の整数を示す。) など を 挙 げ る こ と が 可 能。

[0026] R^2 は下記式 (II) ～ (IV) から選ばれる基である。

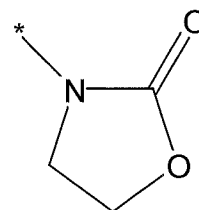
[0027] [化4]



(II)



(III)



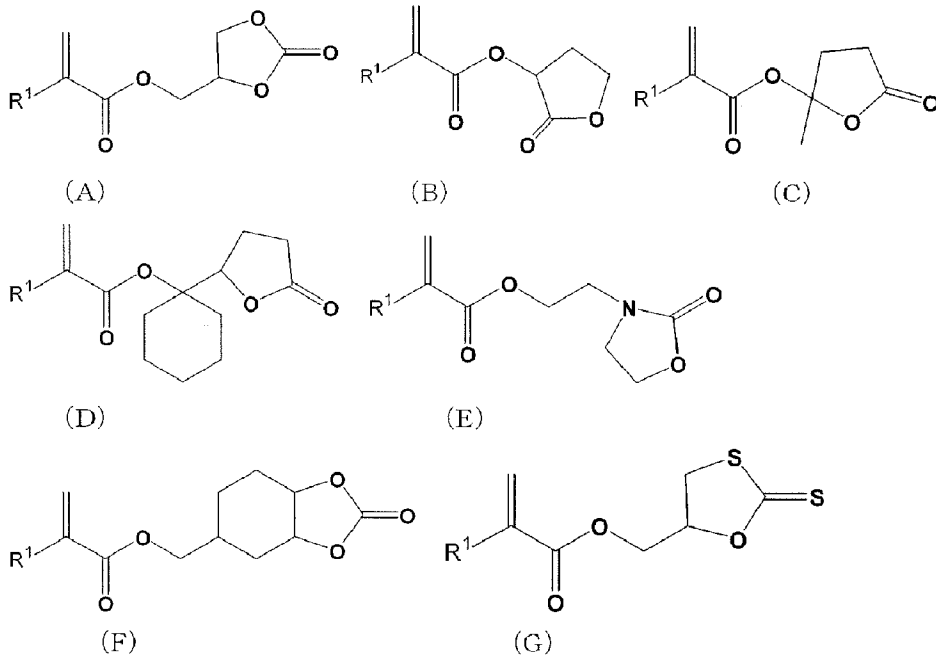
(IV)

[0028] 式中、 R^3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。Y は、互いに同一であっても異なってもよく、酸素原子または硫黄原子であり、 a は 0 または 1 であり、 b は 1 ～ 3 の整数である。また、* は結合手を示し、結合位置は特に制限されない。

[0029] 式 (1) を与える単量体としては、以下 (A) ～ (G) のものが例示される。

[0030]

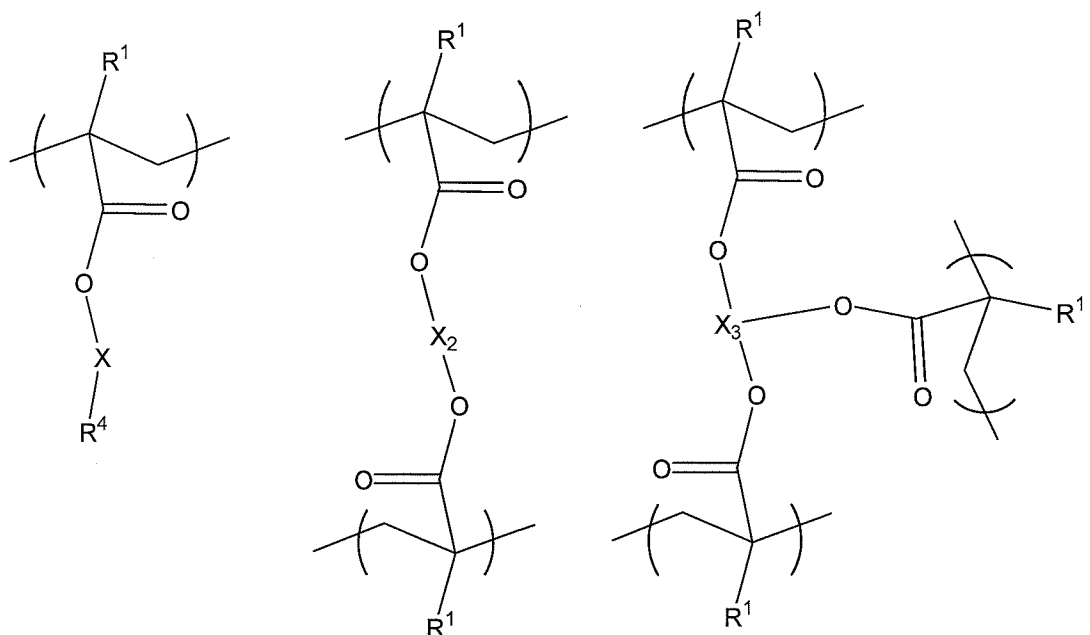
[化5]



[0031] このうち、 R^2 が式 (I I) のもの (具体的には上記 (A)) が、(より高いエネルギー変換効率を得られる) という理由で好ましい。さらに R^1 がメチル基のものがより好ましい。さらに、高分子化合物は、上記式 (1) で示される構成単位 (A-1) 以外の構成単位 (A-2) が含まれていてもよい。

[0032] かかる構成単位としては、以下のものが例示される。

[0033] [化6]



[0034] 上記式中、 R^1 、 X は上記式(1)と同様である。

[0035] X_2 は、エーテル結合を有していてもよい2価の炭化水素基である。具体的に $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2)_n-$ 、 $-C_2H_4-(O-C_2H_4)_n-$ などを示す。 n は1～10の整数である。

[0036] また X_3 は、エーテル結合を有していてもよい3価の炭化水素基である。具体的に $-CH=$ 、 $-C_2H_3=$ 、 $=CH-(O-CH_2)_n-$ 、 $=C_2H_3-(O-C_2H_4)_n-$ などを示す。 n は1～10の整数である。

[0037] R^4 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、 $-COR^6$ 又は $-SO_2R^6$ を表し、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、 NCO (イソシアネート)基などである。このうち、電解質の架橋を促進するためには、イソシアネート基を有するものを使用することが望ましい。

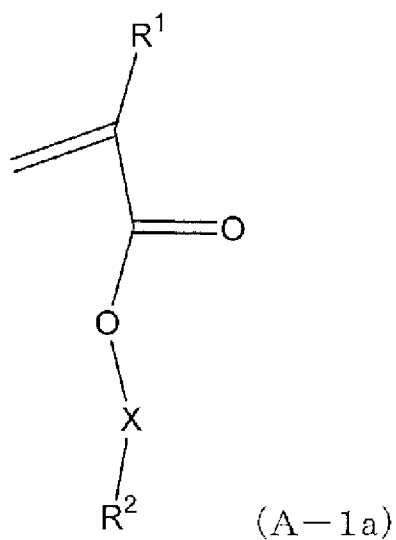
[0038] 前記高分子化合物は、重量平均分子量が1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000の範囲にあることが望ましい。かかる分子量範囲にあると、ゲル化前の電解質組成物の粘性が低く、多孔性物質からなる半導体膜中へ容易に染み込むことができ、高いエネルギー変換効率を得られる。

[0039] 高分子化合物は、構成単位(A-1)と構成単位(A-2)の共重合物であり、構成単位(A-1)が、高分子化合物中に5～95重量%含まれていることが望ましい。

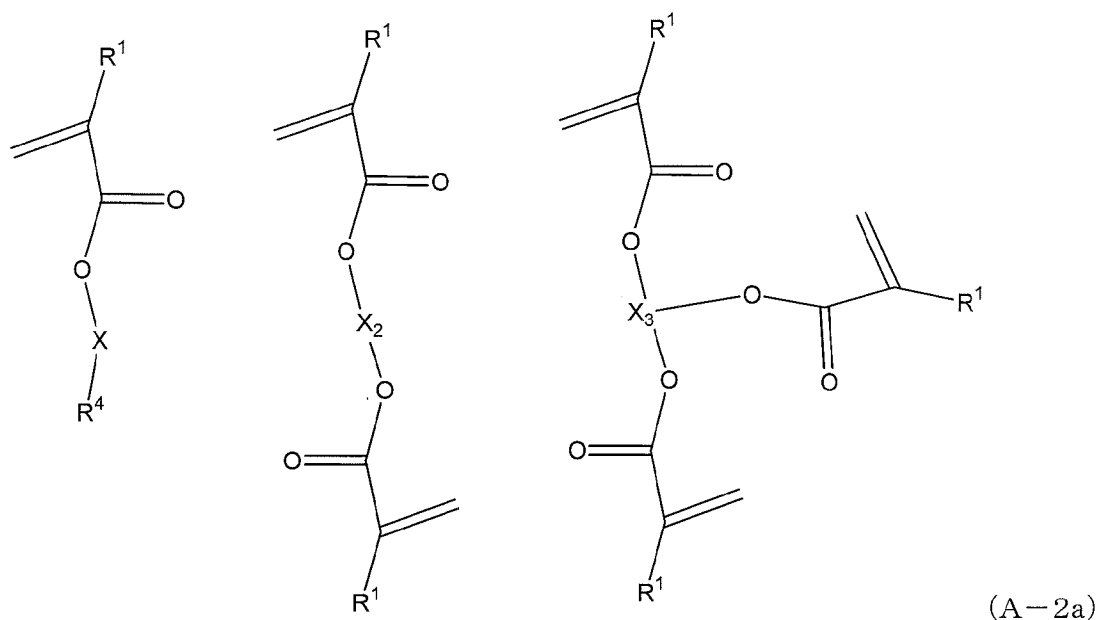
[0040] 高分子化合物は、下記式(A-1a)および必要に応じて(A-2a)で示されるモノマーを重合することによって調製される。

[0041]

[化7]



[0042] [化8]



[0043] 反応は溶媒中で、重合開始剤の存在下に行なわれる。

[0044] 重合開始剤としては公知の重合開始剤が使用でき、例としてはアゾビス化合物、パーオキシド、ヒドロパーオキシド、レドックス触媒など、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、*t*-ブチルパーオクトエイト、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルパーカーボネート2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパ

ーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ハイドロクロリドなどが挙げられる。

[0045] 加熱重合温度は40～150℃が好ましく、更に好ましくは50～120℃である。

[0046] 本発明に用いられる高分子化合物を調製する際には、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒の具体例としては、アルコール類(エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、t-アミルアルコールエチレングリコールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど)、水、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、芳香族類(ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、p-クレゾールなど)、ハロゲン系(ジクロロメタン、1, 2-ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、テトラクロロエタンなど)などが使用される。

[0047] さらに、重合溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチルカーボネート、プロピルカーボネート、4, 5-ジメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メトキシメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジメトキシメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エトキシメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メトキシエチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-クロロ-5-メトキシメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-アセトキシメチルー1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキサラン-2-オン、フェニレンカーボネートなどのカーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプリロラクトン、クロトラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンなどのラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロピラン、3-メチルテトラヒドロピラン、ジオキサラン、2-メチルジオキサラン、4-メ

チルジオキサラン、1, 3-ジオキサラン、1, 4-ジオキサラン、2-メチル-1, 4-ジオキサランなどの環状エーテル類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ギ酸メチル、ギ酸エチルなどのエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどアミド類があげられる。さらに他に、ニトロメタン、塩化チオニル、スルホランなどを好適に用いることができる。これらの重合溶媒は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

(B) 酸化還元対

本発明の電解質組成物は、酸化還元対（電解質）として、 I_2 とヨウ化物の組み合わせ、 Br_2 と臭化物の組み合わせのいずれか一对を含む。

[0048] 臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、 $CaBr_2$ などの金属臭化物、ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、 CaI_2 などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などが例示される。

[0049] これらの中でも、酸化還元体としては、LiI、NaI、KI、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、およびLiBr、NaBr、 $CaBr_2$ などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが特に好ましい。

[0050] さらに本発明では電解質として、 I_2 とヨウ化物、 Br_2 と臭化物以外に、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。

(C) 有機溶媒

有機溶媒は非プロトン性の溶媒であることが好ましく、例としては、環状エステル類、環状炭酸エステル類、環状エーテル類、鎖状カルボン酸エステ

ル類、複素環化合物、鎖状炭酸エステル類、鎖状エーテル類、アルコール類、多価アルコール類、ニトリル化合物、スルフォキシドやスルフォラン類、水などが挙げられる。これらの溶媒は1種類を用いても、2種類以上用いてもよい。

- [0051] 具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、3-メチルー2-オキサゾリジノン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルスルフォキシド、スルフォラン、 γ -ブチロラクトン、水などが挙げられる。

電解質組成物の組成

本発明にかかる組成物は、上記した各成分を含み、通常、液状である。

- [0052] 上記酸化還元対（B）の濃度は、通常0.01～1.5モル／リットルの範囲であり、中でも0.1～1.0モル／リットルの範囲が好ましい。
- [0053] また、重合体化合物（A）は、電解質組成物の総重量に対し0.5重量%以上80重量%以下であることが好ましく、さらに1.5重量%以上50重量%以下であることが好ましい。
- [0054] 本発明の電解質組成物には、上記以外に、ポリオキシプロピレングリセリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコールが含まれていてもよい。このようなポリオキシアルキレングリコールは高分子化合物中のNCO基との反応により容易にゲルを形成することができる。またその添加量は、電解質組成物100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは1～5重量

部の量で含まれることが望ましい。

[0055] また、重合体成分に、イソシアネート基が含まれている場合、架橋触媒を含んでいてもよい。使用可能な触媒としては、一般的にポリウレタンフォームを製造する際に用いられるような、有機金属触媒やアミン触媒が挙げられる。具体的には、有機金属触媒の例として、錫などのスタナスオクトエート、スタナスオレエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなど、アミン触媒の例として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、トリエチレンジアミンなどが挙げられる。

[0056] 架橋触媒の使用量は電解質組成物の総重量に対して、通常は0.001～5wt%の範囲であればよい。

[0057] 本発明のかかる電解質組成物は、上記各成分を混合すれば調製できる。

[0058] [色素増感太陽電池]

本発明にかかる色素増感型太陽電池は、

透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜に相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、前記電解質組成物からなる高分子電解質であることを特徴とする。

[0059] 半導体層に入射した光は色素を励起する。励起色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素から半導体の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電膜に到達する。この時色素分子は酸化体となっている。導電層上の電子が外部回路で仕事をしながら対極および電解質層を経て色素酸化体に戻り、色素が再生する。半導体膜はこの電池の負極として働く。

[0060] このような本発明にかかる色素増感型太陽電池の一態様例を図1に示す。図1では、透明基板11の表面に透明導電膜12を有し、その上に色素を吸着した多孔性半導体層13を有する。この透明電極付基板11と所定の間隙をもって対向するように、電極層16が設けられた対極基板15が設けられ

る。さらに、透明基板 11 と対極基板 15 の側面を封止剤 17 など封止され、電極層 16 と多孔性半導体層 13 間に隙間に電解質層 14 が設けられる。

[0061] 本発明では、電解質層が、前記電解質組成物から構成される。なお、電解質層では電解質組成物が、ゲル状固体電解質となっており、これにより経時による光電変換特性の劣化を防止する効果が格段に向上し、さらには、光電変換特性の劣化が少なく、さらに光電変換特性が向上している。

[0062] 基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板（PP、PET、PEN、PCなど）、鋼板などが挙げられる。このうち、透明基板としては、透明性の高い材料からなるものが使用される。また、透明基板と対極をなす導電性基板は、透明でなくともよいが、同様に透明な基板材料からなるものであってもよい。

[0063] 電極として機能する透明導電膜は、特に限定されるものではないが、例えば酸化錫、フッ素がドーパされた酸化錫、酸化亜鉛および酸化インジウム、ITO（インジウム-錫酸化物）などの透明導電膜が好ましい。これら電極は真空蒸着や塗布等の方法で形成可能であり、膜厚等は適宜選択することができる。また、対極の導電性基板には、導電層として、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）の導電性金属膜が設けられているが、前記透明導電膜が設けられていてもよい。なお、導電膜が自立可能である場合、導電膜自体を導電性基板として機能させることも可能である。さらに、基板および電極層に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。

[0064] 半導体層に光が到達するためには、通常、太陽電池の光入射面が透明基板と透明導電膜で構成される。この場合対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。

[0065] 半導体層を構成する金属酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの半導体は、2種類以上を混合し

て用いることもできる。これらの中でも、変換効率、安定性、安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。このような酸化チタンの例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられる、これらの1種類又は2種類以上が適宜使用可能である。

[0066] 半導体層は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の半導体（半導体膜）が好ましい。特に、半導体膜は、色素を吸着し、また電解質と接触面積を多くするために多孔性となっていることが好ましい。

[0067] かかる半導体層は、通常、図1に示すように導電膜表面に形成されるが、対極の導電層表面に設けられていてもよい。

[0068] 多孔性半導体膜状を基板（電極）上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。

[0069] 具体的には、（1）基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、（2）基板上に所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより半導体膜を成膜する方法、（3）原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルーゲル法などにより半導体膜を形成する方法、および、（4）電気化学的酸化還元反応により形成する方法などが挙げられる。

[0070] 多孔性半導体膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、0.5～20 μ m程度が望ましい。また変換効率を向上させるためには、膜状の多孔性半導体に、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、膜状の多孔性半導体は比表面積が大きなものが望ましく、具体的には10～200m²/g程度が好ましい。

[0071] 上述の粒子状の半導体としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば1nm～500nm程度の平均粒径を有する単一または化合物半導体の粒子などが使用可能である。また、この半導体粒子を懸濁させるために使用される溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルな

どのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。

[0072] 上述の多孔性半導体膜の乾燥および焼成は、使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などを適宜調整して行う。一般的な例では、大気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の温度範囲内で、10秒から12時間程度行う。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回のみ行ってもよく、または温度を変化させて2回以上行うこともできる。

[0073] 色素は光増感剤として機能し、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

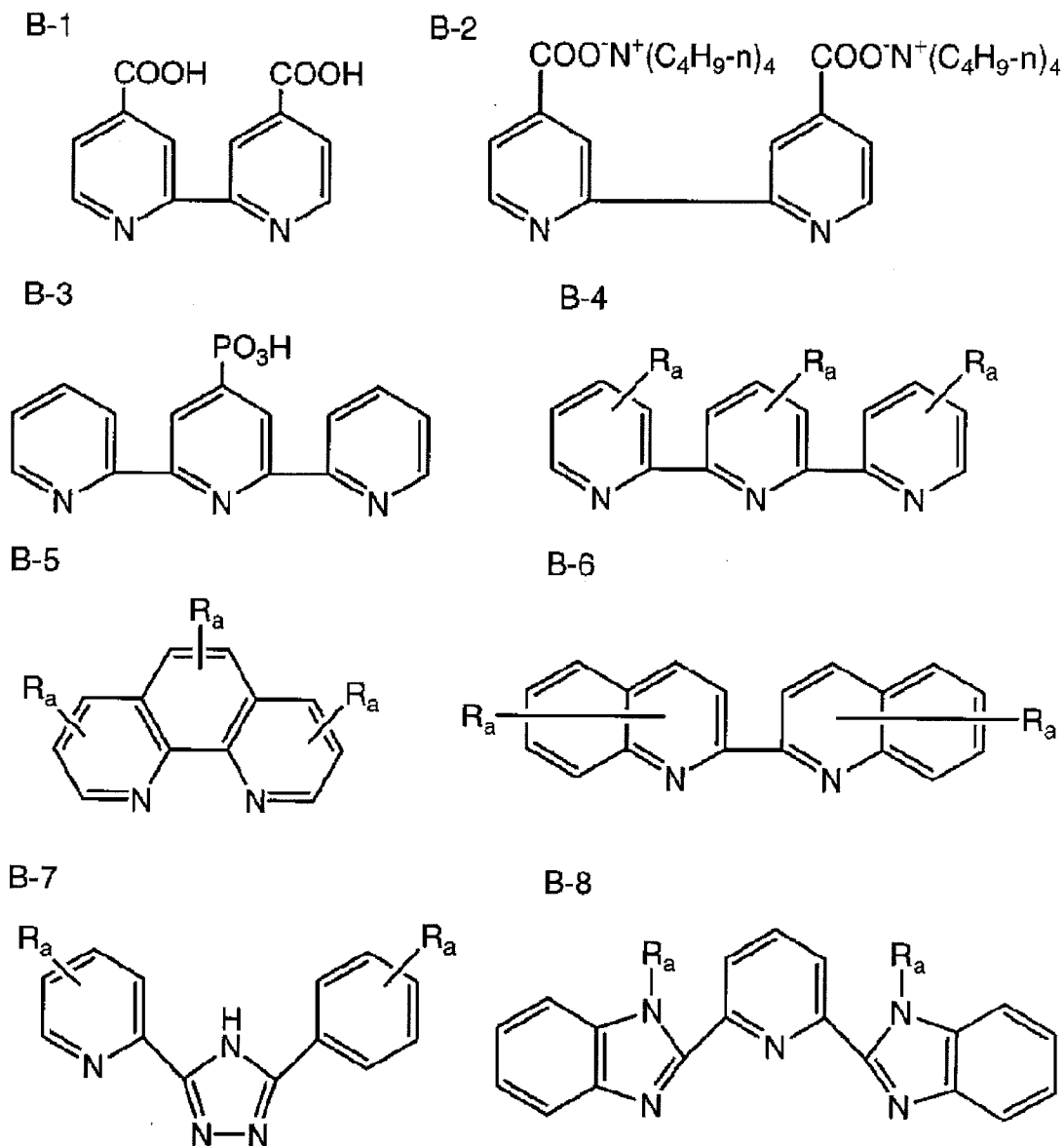
[0074] インターロック基は、励起状態の色素と半導体の導電体との間の電子移動を容易にする電氣的結合を供給するものである。これらインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムビピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ベリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素などが挙げられる。

[0075] また、本発明では特開2000-191729号公報に開示された金属錯体色素および／またはポリメチン色素を好適に使用することができる。使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素が好ましく、さらに下記式(I I)で表される色素が好ましい。



式中、 p は0～2であり、好ましくは2である。 Ru はルテニウムを表す。 Y_1 は Cl 、 SCN 、 H_2O 、 Br 、 I 、 CN 、 NCO 、および SeCN から選択される配位子である。 B_a 、 B_b 、 B_c はそれぞれ独立に以下のB-1～B-8から選択される有機配位子である。

[0076] [化9]



[0077] ここで、 R_a は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数（以下C数という）1～12個で置換もしくは無置換のアルキル基、C数7～12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6～12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール部分は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

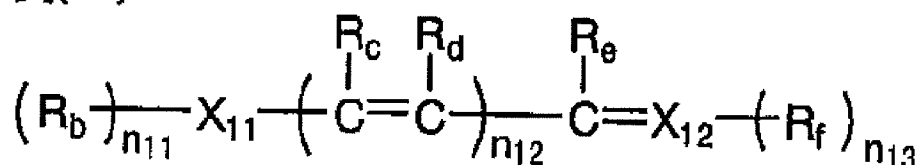
[0078] 本発明に用いられるルテニウム錯体色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同535064

4号、同5463057号、同5525440号および特開平7-249790号明細書に記載の錯体色素が挙げられる。

[0079] 本発明に使用する色素がポリメチン色素である場合、下記式(V)または式(VI)で表される色素が好ましい。

[0080] [化10]

式(V)

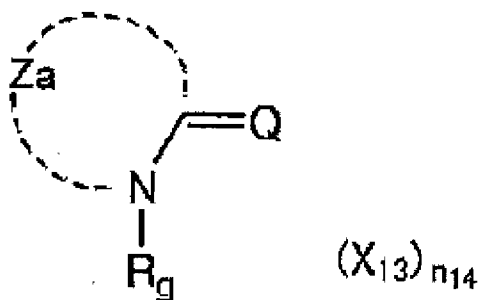


[0081] 式中、 R_b および R_f は各々水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $R_c \sim R_e$ は各々水素原子または置換基を表す。 $R_b \sim R_f$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X_{11} および X_{12} は各々窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。 n_{11} および n_{13} は各々0~2の整数を表し、 n_{12} は1~6の整数を表す。式(I I I)で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

[0082] 上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は、単環でも、多環(縮合環、環集合)であってもよい。また $R_b \sim R_f$ によって形成される環は、置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。

[0083] [化11]

式(VI)



- [0084] 式中、 Z_a は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 R_g はアルキル基またはアリール基である。 Q は式(IV)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。 X_{13} は電荷均衡対イオンを表し、 n_{14} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。
- [0085] 上記の Z_a で形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また、アルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。
- [0086] かかる半導体層上に光増感剤として機能する色素（以下、単に「色素」と記す。）を吸着させる方法としては、例えば基板上に形成された半導体層を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。
- [0087] 色素を溶解するために用いる溶媒の例としては、エタノールなどのアルコール系、アセトンなどのケトン系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類により適宜調整することができ、吸着機能を向上させるためには、ある程度高濃度である方が好ましい。例えば、 5×10^{-5} モル／リットル以上の濃度が好ましい。
- [0088] 色素を溶解した溶液中に半導体を浸漬する際の、溶液および雰囲気温度および圧力は特に限定されるものではなく、例としては室温程度かつ大気圧下が挙げられ、浸漬時間は、使用する色素、溶媒の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することが好ましい。なお、吸着を効果的に行うには加熱下にて浸漬を行えばよい。
- [0089] なお、半導体層は、透明電極上に設けられていてもよく、対極の電極上に設けられていてもよい。
- [0090] かかる半導体層と、電極ないし透明電極の間の空隙に、電解質層が設けら

れる。電解質層は、上記電解質組成物から構成される高分子電解質からなる。

[0091] 上記電解質組成物が液状であれば、そのまま液体電解質として使用してもよいが、また、重合体化合物の重合・架橋を行い、ゲル状の高分子電解質として使用される。

[0092] ゲル電解質層の形成方法としては、たとえば、増感色素を担持させた半導体層の上に、対極を所定の間隙を設けて対向させ、その間隙に液状のゲル化前の電解質組成物を装入したのち、加熱してゲル化させる方法が挙げられる。また予め、ゲル化させた電解質を電極ないし半導体層表面に塗工し、対極を貼り合わせてもよい。

[0093] このうち、ゲル化前の電解質組成物を多孔性半導体の細孔内に浸透させて、加熱して、重合・架橋を行えば、半導体層と一体化したゲル状電解質とすることができるのでより好ましい。

[0094] このような太陽電池の製造方法は、公知の方法を特に制限なく採用できる。

[0095] たとえば、透明基板表面に透明導電膜を形成し、その上に酸化チタンなどの多孔性半導体層を形成して、この多孔性半導体層に色素を吸着させる。次いで、対極となる基板表面に導電層を形成し、多孔性半導体層と導電層とが相対向するように透明基板と対極の基板とを重ね合わせる。さらに、透明基板と対極の基板の側面をエポキシ樹脂などで封止し、その間に電解質組成物を注入し、加熱して電解質をゲル化することにより、本発明にかかる色素増感型太陽電池が作製される。

実施例

[0096] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

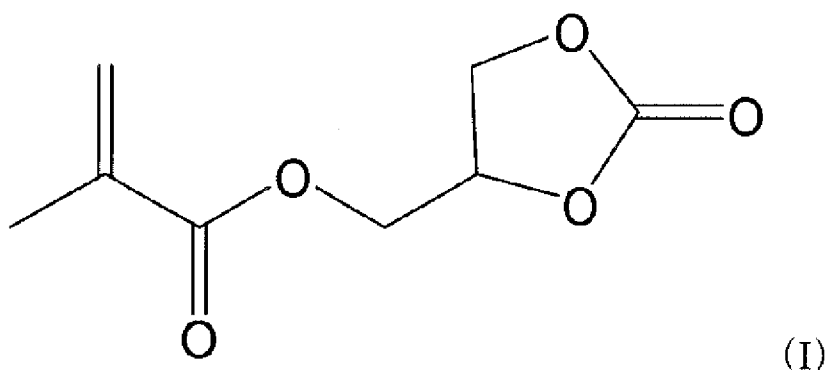
[実施例 1]

高分子化合物 (1) の合成

下記式 (1) で示される重合性モノマー 20 g、カレンズ MOI (2-メ

タクリロイルオキシエチルイソシアネート、昭和電工製) 20 g、 γ -ブチロラクトン 160 g を入れた三口フラスコをオイルバスで 60°C に加熱した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1 g を投入し、80°C で 6 時間反応させ高分子化合物 (1) を得た。得られた高分子溶液の固形分は 20 重量%であった。また得られた高分子の重量平均分子量は (M_w) は 10,000 であった。

[0097] [化12]



[0098] 電解質組成物 (1) の合成

高分子化合物 (1) 5 g、ユニオール TG-1000 (ポリオキシプロピレングリセリルエーテル (トリオール、日油製 1 g、ジブチル錫ジラウレート 0.01 g を混合し、 γ -ブチロラクトンで固形分 7 重量%となるように希釈した。この溶液に 0.05 M、0.1 M となるようヨウ素及びヨウ化リチウムを加え、電解質組成物 (1) を合成した。

酸化チタン分散液の調整

二酸化チタン (日本アエロジル社 P-25) 14 g、水 30 g、アセチルアセトン 0.3 g、10% 希硝酸 0.3 g、ヒドロキシプロピルセルロース (和光純薬) 0.3 g、直径 0.03 mm のジルコニアビーズ 40 g をジルコニアの容器に入れ、ペイントシェーカーで 6 時間分散を行った。ジルコニアビーズを取り除き、酸化チタン分散液を得た。

酸化チタン膜からなる色素増感光電極の作製

基板として ITO を蒸着した PEN フィルム (表面抵抗値 $10 \text{ } \Omega \text{ } \text{cm}^2$) を用いた。酸化チタン分散液をスキージ法で導電性ガラス基板に 5 mm

× 5 mmの面積で塗布し、150℃で5分間乾燥を行い酸化チタン膜を得た。得られた酸化チタン膜の膜厚は10 μmであった。

[0099] Ru錯体色素N719 (Solaronix) をn-ブタノールに溶解し、濃度 2×10^{-4} モル/リットルの色素溶液を得た。この色素溶液中に酸化チタン膜付きPENフィルムを室温で24時間浸漬し、Ru色素が吸着された色素増感光電極を得た。

色素増感太陽電池の作製

対極基板として、Ptを蒸着したARTONR (JSR製、表面抵抗値 50 ohm/sq) を用いた。色素増感光電極と対極基板の間に厚さ50 μmのハイミランテープを重ね、熱圧着することで色素増感光電極と対極を貼り合わせた。次に対極基板に空けた電解液注入口より毛細管現象を利用して電解質組成物1を注入し、注入口を封止して100℃で1時間放置することにより電解液をゲル化させた。このようにして、導電性フィルム、Ru色素が吸着された酸化チタン半導体膜、ゲル電解質、対極フィルムの順に積層された色素増感太陽電池セルを作製し、セルを作製した。

変換効率の測定

色素増感太陽電池の導電性フィルムと対極フィルムにクリップで導線を接続し、ソーラーシミュレーター (ウシオ電機 Mini USS-40 照度 100 mW/cm^2) により擬似太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置 (ADVANTEST R6240A) にて測定した。これにより求められた色素増感太陽電池の開放電圧 (V_{oc})、短絡電流密度 (J_{sc})、フィルファクター (FF)、及び変換効率 (η) を求めた。

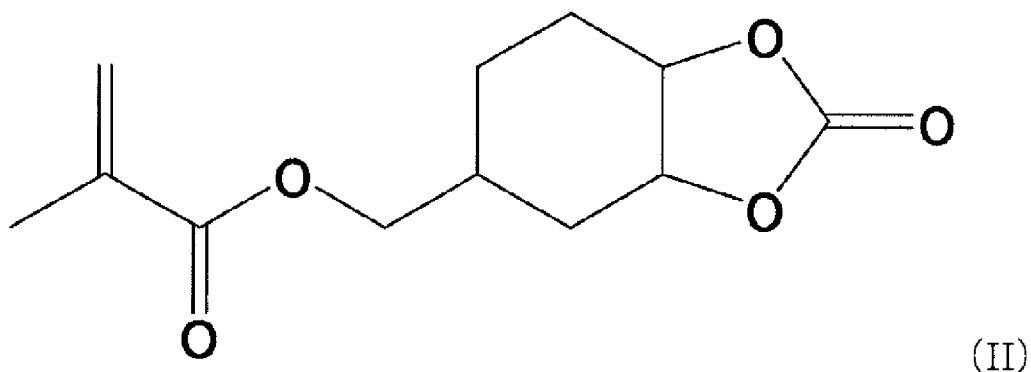
[実施例2]

下記式 (I I) で示される重合性モノマーを、式 (I) の化合物の代わりに用いること以外は、実施例1と同様にして高分子化合物 (2) を得た。得られた高分子溶液の固形分は20重量%であった。また得られた高分子の重量平均分子量は (M_w) は12,000であった。

[0100] このような高分子化合物 (2) を用いること以外は、実施例1)と同様に

して電解質組成物（２）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[0101] [化13]

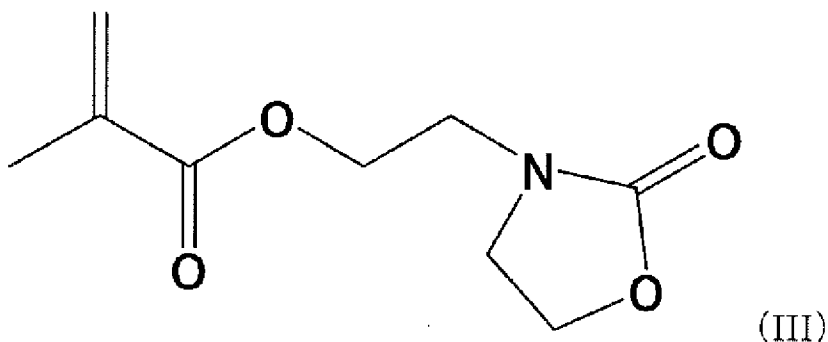


[0102] [実施例 3]

下記式（ⅠⅠⅠ）で示される重合性モノマーを用いること以外は、実施例 1 と同様にして高分子化合物（３）を得た。得られた高分子溶液の固形分は 20 重量％であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（ M_w ）は 10,000 であった。

[0103] このような高分子化合物（３）を用いること以外は、実施例 1）と同様にして電解質組成物（３）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[0104] [化14]

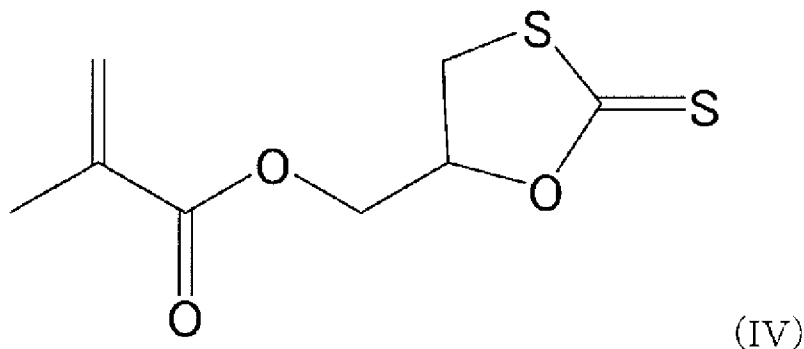


[0105] [実施例 4]

下記式（ⅠⅤ）で示される重合性モノマーを用いること以外は、実施例 1 と同様にして高分子化合物（４）を得た。得られた高分子溶液の固形分は 20％であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（ M_w ）は 11,000 であった。

[0106] このような高分子化合物（４）を用いること以外は、実施例１と同様にして電解質組成物（４）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[0107] [化15]



[0108] [比較例１]

ベンジルメタクリレート（三菱レイヨン）２０ｇ、カレンズMOI（昭和電工製）２０ｇ、γ-ブチロラクロン１６０ｇを入れた三口フラスコをオイルバスで６０℃に加熱した後、２、２'-アゾビスイソブチロニトリル１ｇを投入し、８０℃で６時間反応させ高分子化合物（５）を得た。得られた高分子溶液の固形分は２０％であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（Mw）は１０，０００であった。

[0109] このような高分子化合物（５）を用いること以外は、実施例１）と同様にして電解質組成物（５）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[比較例２]

テトラヒドロフルフリルメタクリレート（共栄社化学）２０ｇ、カレンズMOI（昭和電工製）２０ｇ、γ-ブチロラクロン１６０ｇを入れた三口フラスコをオイルバスで６０℃に加熱した後、２、２'-アゾビスイソブチロニトリル１ｇを投入し、８０℃で６時間反応させ高分子化合物（６）を得た。得られた高分子溶液の固形分は２０重量％であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（Mw）は１０，０００であった。

[0110] このような高分子化合物（６）を用いること以外は、実施例１）と同様にして電解質組成物（６）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[比較例３]

カレンズMOI（昭和電工製）40 g、 γ -ブチロクロン160 gを入れた三口フラスコをオイルバスで60℃に加熱した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1 gを投入し、80℃で6時間反応させ、カレンズMOIのホモポリマーからなる高分子化合物（7）を得た。得られた高分子溶液の固形分は20%であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（M_w）は9,000であった。

[0111] このような高分子化合物（7）を用いること以外は、実施例1と同様にして電解質組成物（7）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

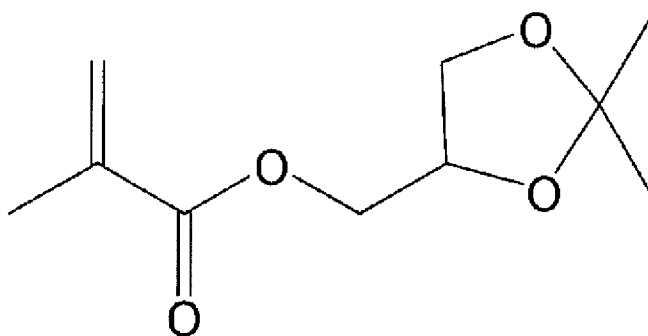
[比較例4]

高分子化合物（8）の合成

下記式（V）で示される重合性モノマーを用いること以外は、実施例1と同様にして高分子化合物（8）を得た。得られた高分子溶液の固形分は20%であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（M_w）は10,000であった。

[0112] このような高分子化合物（8）を用いること以外は、実施例1と同様にして電解質組成物（8）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[0113] [化16]



(V)

[0114] [比較例5]

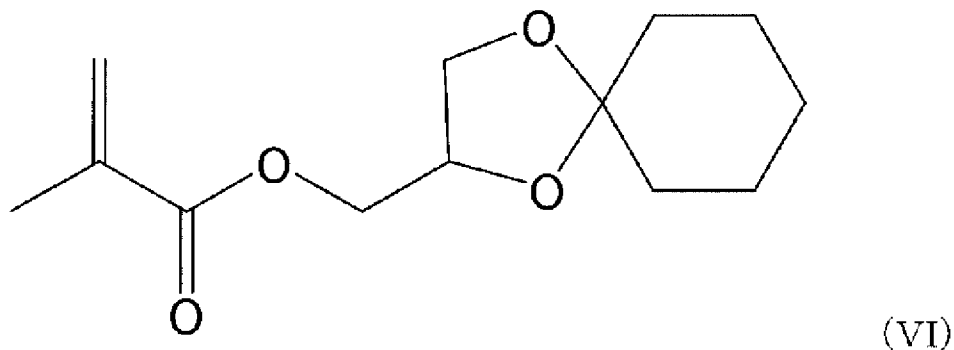
高分子化合物（9）の合成

下記式（VI）で示される重合性モノマーを用いること以外は、実施例1と同様にして高分子化合物（9）を得た。得られた高分子溶液の固形分は20%であった。また得られた高分子の重量平均分子量は（M_w）は11,000であった。

00であった。

[0115] このような高分子化合物（9）を用いること以外は、実施例1と同様にして電解質組成物（9）を合成し、色素増感太陽電池を得た。

[0116] [化17]



[0117] [比較例6]

高分子化合物を含まない電解質組成物

γ-ブチロラクトンに0.05M、0.1Mとなるようヨウ素及びヨウ化リチウムを加え、高分子化合物を含まない電解質組成物（10）を調製した。上記以外は実施例1と同様にして、色素増感太陽電池を得た。

以上の実施例、比較例で得られた結果をあわせて表1に示す。

[0118] [表1]

表1

	高分子化合物	電解質組成物	開放電圧 (V)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	FF (%)	変換効率 (%)
実施例1	1	1	0.760	7.85	66.9	4.01
実施例2	2	2	0.765	7.56	65.7	3.88
実施例3	3	3	0.766	7.44	65.4	3.72
実施例4	4	4	0.755	7.76	67.0	3.92
比較例1	5	5	0.760	5.43	65.4	2.69
比較例2	6	6	0.759	6.01	66.0	3.01
比較例3	7	7	0.764	5.88	65.8	2.96
比較例4	8	8	0.769	6.23	66.0	3.16
比較例5	9	9	0.738	5.73	67.2	2.84
比較例6	—	10	0.758	8.53	67.0	4.33

[0119] 実施例 1 ～ 4 の太陽電池は、電解質組成物を式（１）で示される繰返し単位を含む高分子化合物を用いて作製したものであり、式（１）以外的高分子化合物を含む電解質組成物からなる太陽電池、比較例 1 ～ 5 よりも高い短絡電流密度が得られ、エネルギー変換効率が高いことが分かる。また実施例 1 の太陽電池は、高分子化合物を含まない液体電解質のみからなる太陽電池、比較例 6 対比で約 93 % のエネルギー変換効率を有しており、電解質をゲル化した場合においても 4 % を越える変換効率を得られることが可能である。

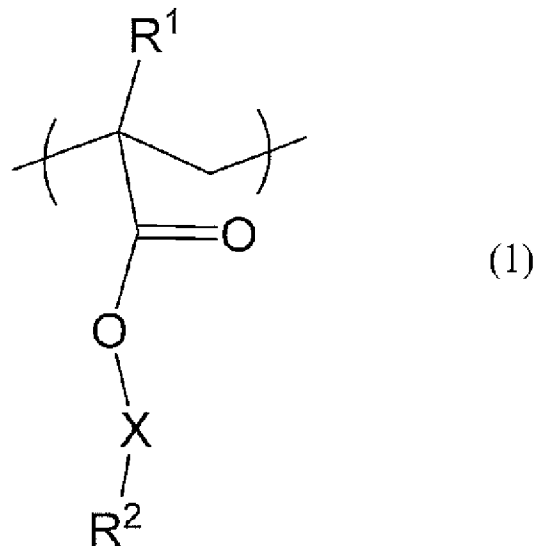
符号の説明

- [0120] 1 1 …透明基板
 1 2 …透明導電膜
 1 3 …多孔性半導体層
 1 4 …電解質層
 1 5 …対極基板
 1 6 …電極層
 1 7 …封止剤

請求の範囲

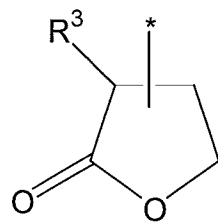
[請求項1] 下記式（１）で示される繰り返し単位を含む高分子化合物（Ａ）、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の一对（Ｂ）、および有機溶剤を含むことを特徴とする電解質組成物。

[化1]

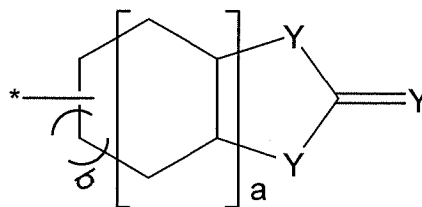


（式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 X は単結合または２価の結合基であり、 R^2 は下記式（II）～（IV）から選ばれる基である。

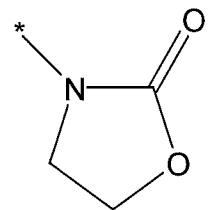
[化2]



(II)



(III)



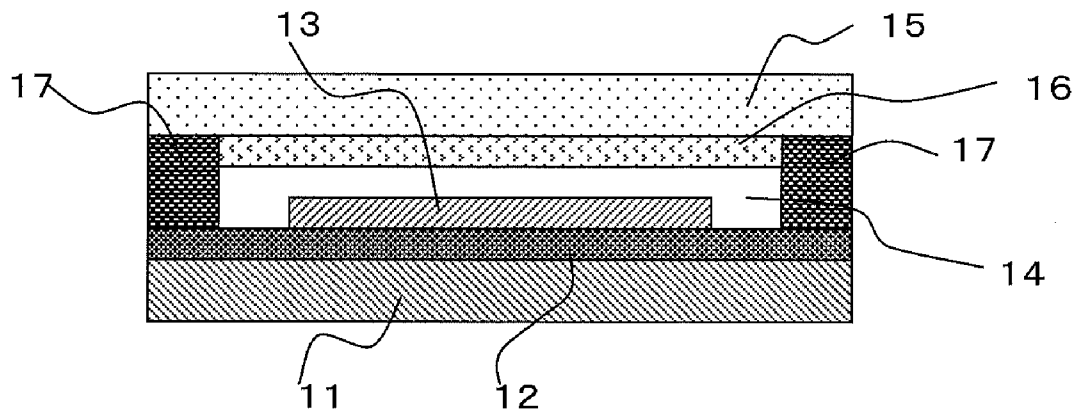
(IV)

（式中、 R^3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、 Y は、互いに同一でも異なってもよく、酸素原子または硫黄原子であり、 a は０または１であり、 b は１～３の整数である。また、*は結合

手を示す。)

- [請求項2] 前記高分子化合物の重量平均分子量が1,000～100,000であることを特徴とする請求項1に記載の電解質組成物。
- [請求項3] 前記高分子化合物中に、上記式(1)で示される構成単位が5～95重量%含まれていることを特徴とする請求項1に記載の電解質組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の電解質組成物が架橋してなることを特徴とするゲル状の高分子電解質。
- [請求項5] 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜に相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、請求項1～3のいずれかに記載の電解質組成物からなる高分子電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。
- [請求項6] 前記高分子電解質が、多孔性物質からなる半導体膜中に請求項1～3のいずれかに記載の電解質組成物を浸透させ、加熱によって得られたゲル状電解質であることを特徴とする請求項5に記載の色素増感太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, H01B1/06, H01L31/04

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-165150 A (Daikin Industries, Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claim 1; paragraphs [0069], [0097], [0111] to [0120] & WO 2007/069543 A1	1-9
Y	JP 2004-296373 A (Toshiba Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), claim 1; fig. 2 (Family: none)	1-9
A	JP 2005-310445 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), entire text (Family: none)	1-9



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 June, 2011 (16.06.11)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-251532 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September 2000 (14.09.2000), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 3-177410 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 August 1991 (01.08.1991), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01L31/04(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. H01M14/00, H01B1/06, H01L31/04

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

CA/REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus/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	JP 2007-165150 A（ダイキン工業株式会社）2007.06.28, 請求項1, 段落【0069】、【0097】、【0111】－【0120】 & WO 2007/069543 A1	1－9
Y	JP 2004-296373 A（株式会社東芝）2004.10.21, 請求項1, 図2（ファミリーなし）	1－9
A	JP 2005-310445 A（日立マクセル株式会社）2005.11.04, 全文（ファミリーなし）	1－9

☒ 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 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

守安 太郎

4 X

4 4 2 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-251532 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 3-177410 A (富士写真フイルム株式会社) 1991.08.01, 全文 (フ ァミリーなし)	1 - 9