



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201402467 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：102107497

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C01G41/02 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/26

日本

2012-069796

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)

日本

東芝高新材料公司 (日本) TOSHIBA MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐佐木亮人 SASAKI, AKITO (JP)；中村美保 NAKAMURA, MIHO (JP)；中具道
NAKA, TOMOMICHI (JP)；德野陽子 TOKUNO, YOKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 62 頁

(54)名稱

電池用電極材料、電池用電極材料糊、電池用電極材料之製造方法、色素增感太陽電池及蓄電池

(57)摘要

由氧化鎢粉末所構成之電池用電極材料，前述氧化鎢粉末，進行拉曼分光分析時，具有存在於波數 $268\sim 274\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 1 峰、存在於波數 $630\sim 720\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 2 峰、以及存在於波數 $800\sim 810\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 3 峰。

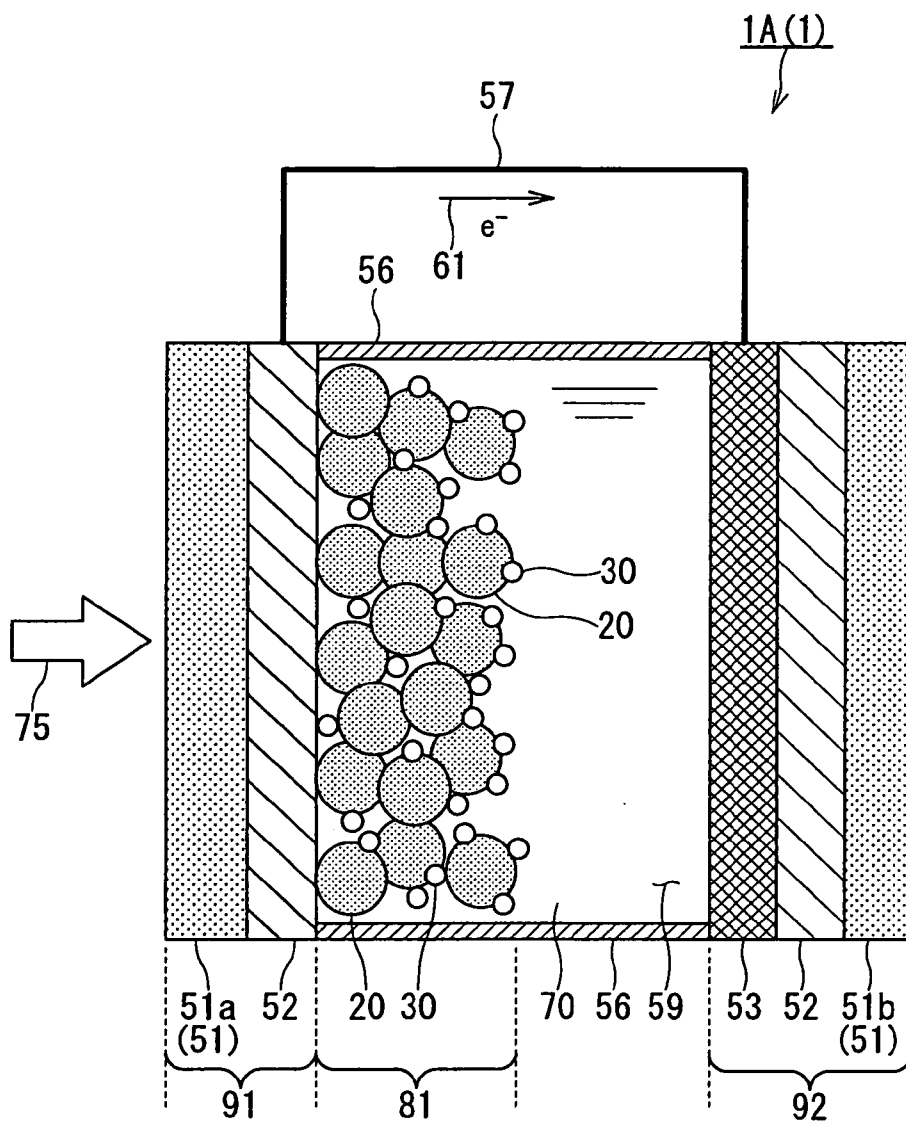


圖 1

- 1：色素增感太陽電池
- 1A：第1色素增感太陽電池
- 20： WO_3 (電池用電極材料)
- 30：色素
- 51：玻璃基板
- 51a：玻璃基板
- 51b：玻璃基板
- 52：透明導電膜
- 53：Pt 對極
- 56：間隔件
- 57：導線
- 59：空間
- 61：電子的流向
- 70：電解液(電解質組成物)
- 75：光
- 81：發電蓄電層
- 91：發電側複合體
- 92：非發電側複合體



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201402467 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：102107497

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C01G41/02 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/26

日本

2012-069796

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)

日本

東芝高新材料公司 (日本) TOSHIBA MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐佐木亮人 SASAKI, AKITO (JP)；中村美保 NAKAMURA, MIHO (JP)；中具道
NAKA, TOMOMICHI (JP)；德野陽子 TOKUNO, YOKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 62 頁

(54)名稱

電池用電極材料、電池用電極材料糊、電池用電極材料之製造方法、色素增感太陽電池及蓄電池

(57)摘要

由氧化鎢粉末所構成之電池用電極材料，前述氧化鎢粉末，進行拉曼分光分析時，具有存在於波數 $268\sim 274\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 1 峰、存在於波數 $630\sim 720\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 2 峰、以及存在於波數 $800\sim 810\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 3 峰。

發明摘要

※申請案號：102107497

C01G 41/62 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

※申請日：102 年 03 月 04 日

※IPC 分類：

H01M14/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電池用電極材料、電池用電極材料糊、電池用電極材料之製造方法、色素增感太陽電池及蓄電池

○ 【中文】

由氧化鎢粉末所構成之電池用電極材料，前述氧化鎢粉末，進行拉曼分光分析時，具有存在於波數 $268 \sim 274\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 1 峰、存在於波數 $630 \sim 720\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 2 峰、以及存在於波數 $800 \sim 810\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 3 峰。

○ 【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：色素增感太陽電池

1A：第1色素增感太陽電池

20： WO_3 (電池用電極材料)

30：色素

51、51a、51b：玻璃基板

52：透明導電膜

53：Pt對極

56：間隔件

57：導線

59：空間

61：電子的流向

70：電解液(電解質組成物)

75：光

81：發電蓄電層

91：發電側複合體

92：非發電側複合體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電池用電極材料、電池用電極材料糊、電池用電極材料之製造方法、色素增感太陽電池及蓄電池

【技術領域】

[0001] 本發明係關於電池用電極材料、電池用電極材料糊、電池用電極材料之製造方法、色素增感太陽電池以及蓄電池。

【先前技術】

[0002] 近年來可以利用自然能量的太陽能的太陽電池受到矚目。

作為太陽電池，最初主要使用矽系太陽電池。矽系太陽電池具有可實現發電效率 10%以上的優點。

[0003] 但是，為了製造矽系太陽電池，應用很多系的結晶成長或濺鍍等真空成膜技術。因此，矽系太陽電池的製造成本變高。

[0004] 為此，作為降低太陽電池的製造成本的技術，檢討了矽以外的半導體微粒子表面使吸收光的色素定著形成之色素增感太陽電池。此色素增感太陽電池，為了在半導體微粒子的表面使色素定著而製作，在色素增感太陽電池的製作上應用很多糊塗布技術。

[0005] 例如，在專利文獻 1(日本特開 2008-204956 號公報)，記載了作為電極材料使用氧化鈦粉末，而藉由於此氧化鈦粉末的表面使色素定著，得到一定的發電效率。根據記載於專利文獻 1 的技術，可以使製造成本降低。

[0006] 然而，太陽電池如字面所示，是使用太陽光的電池，所以因應太陽光的日照量而改變發電量。因此，如同在白晝下由屋外移動到屋內的場合，日照量急劇降低的場合，會有發電量急劇下降的問題。

[0007] 作為對應於這樣的日照量的變化之技術，在專利文獻 2(日本特開 2009-135025 號公報)記載了藉由在光電變換層上設置固體蓄電層，對色素增感太陽電池賦予蓄電機能的做法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0008]

[專利文獻 1]日本特開 2008-204956 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2009-135025 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0009] 然而，如專利文獻 2 所記載的僅 2 層化為光電變換層與固體蓄電層，要在高次元兼顧發電效率與蓄電效率是困難的。為了太陽光的有效利用，提高蓄電效率可

以說是很重要的。

[0010] 本發明係有鑑於前述情形而完成的發明，目的在於提供蓄電效率高的電池用電極材料、包含此電池用電極材料的電池用電極材料糊，電池用電極材料之製造方法，使用前述電池用電極材料之色素增感太陽電池以及蓄電池。

[供解決課題之手段]

[0011] 本發明係發現以拉曼分光分析法測定的特性在特定範圍內之氧化鎢粉末的蓄電效率很高而完成的發明。

[0012] 本發明之電池用電極材料，為了解決前述問題點，特徵係由氧化鎢粉末所構成的電池用電極材料，前述氧化鎢粉末，進行拉曼分光分析時，具有存在於波數 $268 \sim 274\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 1 峰、存在於波數 $630 \sim 720\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 2 峰、以及存在於波數 $800 \sim 810\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 3 峰。

[0013] 此外，本發明之電池用電極材料糊，係解決前述問題點者，特徵為包含前述電池用電極材料。

[0014] 進而，本發明之電池用電極材料之製造方法，係解決前述問題點者，特徵係製造前述電池用電極材料之製造方法，具有把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末，在含氧氛圍中進行電漿處理的電漿處理步驟。

[0015] 此外，本發明之色素增感太陽電池，係解決

前述問題點者，特徵為使用了前述電池用電極材料。

[0016] 進而，本發明之蓄電池，係解決前述問題點者，特徵為使用了前述電池用電極材料。

[發明之效果]

[0017] 本發明之電池用電極材料、色素增感太陽電池，及蓄電池，蓄電效率很高。

[0018] 根據本發明之電池用電極材料、電池用電極材料糊、及電池用電極材料之製造方法的話，可以製造蓄電效率高的電池用電極材料、色素增感太陽電池，及蓄電池。

【圖式簡單說明】

[0019]

圖 1 係本發明之第 1 色素增感太陽電池之剖面圖。

圖 2 係本發明之第 2 色素增感太陽電池之剖面圖。

圖 3 為本發明之蓄電池的剖面圖。

圖 4 係拉曼分光分析之測定結果。

【實施方式】

[0020]

[電池用電極材料]

本發明之電池用電極材料，係由氧化鎢 WO_3 粉末所構成。本發明之電池用電極材料之氧化鎢粉末，進行拉曼

分光分析時，至少具有以下之第 1 峰、第 2 峰、第 3 峰。
本發明之電池用電極材料，至少具有以下之第 1 峰、第 2 峰、第 3 峰的話，蓄電效率很高。

[0021] 在拉曼分光分析法之測定條件，例如使用顯微雷射拉曼分光裝置，測定模式為顯微拉曼，以波長 514.5nm 的 Ar^+ 雷射為光源進行測定。顯微雷射拉曼分光裝置，例如可以使用 Photon Design 公司製造之 PDP—320。

[0022]

(第 1 峰)

第 1 峰為波數存在於 $268 \sim 274\text{cm}^{-1}$ 的範圍內之峰。

第 1 峰之半高寬，通常為 $8 \sim 25\text{cm}^{-1}$ ，較佳為 $12 \sim 18\text{cm}^{-1}$ 。

第 1 峰的半高寬未滿 8cm^{-1} 的話，本發明之電池用電極材料的蓄電效率容易變低。

第 1 峰的半高寬超過 25cm^{-1} 的話，本發明之電池用電極材料容易凝集，結果蓄電效率容易降低。

[0023]

(第 2 峰)

第 2 峰為波數存在於 $630 \sim 720\text{cm}^{-1}$ 的範圍內之峰。

第 2 峰之半高寬，通常為 $15 \sim 75\text{cm}^{-1}$ ，較佳為 $15 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 。

第 2 峰的半高寬未滿 15cm^{-1} 的話，本發明之電池用電極材料的蓄電效率容易變低。

第 2 峰的半高寬超過 75cm^{-1} 的話，本發明之電池用電極材料容易凝集，結果蓄電效率容易降低。

[0024]

(第 3 峰)

第 3 峰為波數存在於 $800\sim 810\text{cm}^{-1}$ 的範圍內之峰。

第 3 峰之半高寬，通常為 $15\sim 50\text{cm}^{-1}$ ，較佳為 $15\sim 30\text{cm}^{-1}$ 。

第 3 峰的半高寬未滿 15cm^{-1} 的話，本發明之電池用電極材料的蓄電效率容易變低。

第 3 峰的半高寬超過 50cm^{-1} 的話，本發明之電池用電極材料容易凝集，結果蓄電效率容易降低。

[0025] 本發明之電池用電極材料之氧化鎢粉末，在進行拉曼分光分析時，除了前述第 1 峰、第 2 峰、及第 3 峰以外，進而具有以下的第 4 峰或第 5 峰為較佳。

[0026]

(第 4 峰)

第 4 峰為波數存在於 $130\sim 140\text{cm}^{-1}$ 的範圍內之峰。

[0027] 第 4 峰，係第 4 峰的強度 I_4 對第 3 峰的強度 I_3 之強度比(I_4/I_3)通常為 0.10 以上，較佳為 $0.12\sim 0.3$ ，進而更佳為 $0.17\sim 0.3$ 。

[0028] 強度比(I_4/I_3)為 0.10 以上的話，電池用電極材料之氧化鎢粉末，因為蓄電效率，以及在表面使色素定著時的發電效率都變高，所以較佳。此外，使用後述之蓄電池的電池用電極材料的話，對於把蓄電容量提高到

1500C/m² 以上也有效。

[0029] 本發明之電池用電極材料之氧化鎢粉末，如稍後所述，製作過程至少經過電漿處理步驟。此外，本發明的電池用電極材料之氧化物粉末，隨著需要，在電漿處理步驟之後，進而進行急冷步驟或熱處理步驟而製作。

[0030] 本發明的電池用電極材料之氧化鎢粉末之中，強度比(I_4/I_3)為 0.10 以上，蓄電效率，以及於表面使色素定著時的發電效率都很高者，通常可以藉由在電漿處理步驟之後，至少進行熱處理步驟而製作。

[0031]

(第 5 峰)

第 5 峰為波數存在於 930~940cm⁻¹ 的範圍內之峰。

第 5 峰，係第 5 峰的強度 I_5 對第 3 峰的強度 I_3 之強度比(I_5/I_3)通常為 0.04 以上。

強度比(I_5/I_3)為 0.04 以上的話，電池用電極材料之氧化鎢粉末，蓄電效率特別高所以較佳。特別是要得到蓄電容量未滿 1500C/m² 的蓄電池是有效的。

[0032] 本發明的電池用電極材料之氧化鎢粉末之中，強度比(I_5/I_3)為 0.04 以上，蓄電效率特別高者，通常可以藉由在電漿處理步驟之後，不進行熱處理步驟而製作。

[0033]

(BET 比表面積)

本發明的電池用電極材料之氧化鎢 WO₃ 粉末，BET 比表面積通常為 15m²/g 以上，較佳為 20~150m²/g。

氧化鎢粉末的 BET 比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上的話，蓄電效率高。

[0034]

(電池用電極材料的效果)

本發明之電池用電極材料之氧化鎢粉末，蓄電效率很高。因此，根據本發明的電池用電極材料之氧化鎢粉末，可得蓄電效率高的色素增感太陽電池用途或者蓄電池用途。

[0035]

[電極用電極材料的製造方法]

其次，針對本發明之電池用電極材料的製造方法進行說明。本發明之電池用電極材料之製造方法，至少具有電漿處理步驟。

[0036]

(電漿處理步驟)

電漿處理步驟，係把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末，在含氧氛圍中進行電漿處理的步驟。

[0037] 具體而言，在電漿處理步驟，把原料之金屬鎢粉末或鎢化合物粉末，藉由電漿處理使其在含氧氛圍中昇華的步驟。

[0038] 在電漿處理步驟，因為根據電漿處理之昇華是在氧化氛圍中進行，所以使金屬鎢粉末或鎢化合物粉末瞬間昇華而由固相生成氣相的金屬鎢蒸氣，藉由使此金屬鎢蒸氣氧化而得到氧化鎢 WO_3 粉末。此外，利用在氣相

的氧化反應，所以可得氧化鎢 WO_3 之微粉末。

[0039]

<金屬鎢粉末及鎢化合物粉末>

作為使用於電漿處理步驟的金屬鎢粉末，使用粉末狀的金屬鎢。作為使用於電漿處理步驟的鎢化合物粉末，例如使用三氧化鎢 WO_3 、二氧化鎢 WO_2 等之氧化鎢、碳化鎢、鎢酸鉍、鎢酸鈣、鎢酸等。

[0040] 作為使用於電漿處理步驟的原料，以使用金屬鎢粉末、三氧化鎢粉末、碳化鎢粉末以及鎢酸鉍粉末為佳。作為原料，使用金屬鎢粉末、三氧化鎢粉末、碳化鎢粉末及鎢酸鉍粉末的話，於氧化氛圍中昇華後得到的三氧化鎢粉末不容易含有不純物，同時不容易形成金屬鎢粉末、三氧化鎢粉末、碳化鎢粉末在昇華步驟後形成的副產物，亦即三氧化鎢以外的物質很難被形成有害之務。

電漿處理步驟的原料之金屬鎢粉末或鎢化合物粉末，平均粒徑 D_{50} 為 $10\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0041] 原料之金屬鎢粉末或鎢化合物粉末的平均粒徑 D_{50} 超過 $10\mu\text{m}$ 的話，要對電漿焰均勻地投入金屬鎢粉末或鎢化合物粉末會變得困難而無法均勻地進行電漿處理，所以在電漿處理步驟後所得到的氧化鎢 WO_3 粉末的粒徑容易產生差異。

[0042] 另一方面，原料之金屬鎢粉末或鎢化合物粉末的平均粒徑 D_{50} 未滿 $1\mu\text{m}$ 的話，要調製金屬鎢粉末或鎢化合物粉末會變得困難，所以製造成本容易變高。

[0043]

< 電漿處理 >

作為電漿處理，例如使用感應耦合型電漿處理。感應耦合型電漿處理，容易藉由在氧氣氛圍中一度使大量的原料粉氧化，而一口氣得到大量的氧化鎢 WO_3 粉末所以較佳。

在感應耦合型電漿處理等之電漿處理，藉由調整電漿的發生區域，可以控制一次可處理的原料之量。

[0044] 電漿處理，通常使用在氬氣及氧氣構成的氧氛圍中使產生電漿後，對此電漿中供給金屬鎢粉末或鎢化合物粉末的方法。

[0045] 作為對電漿中供給金屬鎢粉末或鎢化合物粉末的方法，例如使用把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末與載送氣體一起吹入的方法，以及吹入把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末分散於特定的液狀分散媒中的分散液之方法。

[0046] 作為使用於把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末吹入電漿中的方法的運載氣體，例如可以舉出空氣、氧氣、含氧的惰性氣體等。其中，空氣為低成本所以較佳。此外，運載氣體以外使含氧的反應氣體流入的場合，或者在鎢化合物粉末為三氧化鎢的場合等，於反應場所中充分含有氧的場合，作為運載氣體使用氬氣或氮氣等惰性氣體亦可。

[0047] 採用把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末分散至特定的液體分散媒中的分散液予以吹入的方法的場合，使用

於金屬鎢粉末或鎢化合物粉末的分散液製作上之分散媒，使用在分子中有氧原子的液狀分散媒。使用分散液的話，原料粉的操作變得容易，所以較佳。作為分子中含氧原子的液狀分散媒，例如使用水及醇之至少 1 種含 20 容量百分比以上者。

[0048] 使用於液狀分散媒的醇，例如使用由甲醇、乙醇、1-丙醇及 2-丙醇所選擇之至少 1 種醇。水或醇，容易藉由電漿的熱而揮發所以不妨礙原料粉的昇華反應以及氧化反應，同時分子中含有氧，容易促進氧化反應所以較佳。

[0049] 使用於電漿處理的電漿焰，中心溫度通常為 8000℃ 以上，較佳為 10000℃ 以上。使用中心溫度 8000℃ 以上的高溫電漿焰的話，所得到的氧化鎢 WO_3 粉末會變得細微所以較佳。

[0050] 在電漿處理步驟，藉由電漿焰中昇華而生成的金屬鎢蒸氣以氧氣氛圍中的氧所氧化而得氧化鎢 WO_3 粉末，所得到的氧化鎢 WO_3 粉末由電漿焰飛出。

由電漿焰飛出的氧化鎢 WO_3 粉末放置冷卻亦可，但在本發明的電池用電極材料之製造方法，以進行急速冷卻由電漿焰飛出的氧化鎢 WO_3 粉末之急冷步驟為較佳。亦即，在本發明的電池用電極材料之製造方法，於電漿處理步驟之後，進行急冷步驟為較佳。

[0051]

(急冷步驟)

急冷步驟，係急速冷卻在電漿處理步驟得到的，由電漿焰飛出的氧化鎢 WO_3 粉末的步驟。

在電漿處理步驟之後進行急冷步驟的話，得到的氧化鎢 WO_3 粉末的蓄電效率容易變高。

[0052] 急冷步驟之極冷處理，係在電漿焰的表面，與由此表面離開特定距離的面之間的某個急冷區域進行的。急冷區域，其使由電漿焰飛出的氧化鎢 WO_3 粉末急速冷卻的距離亦即急冷距離，通常為設為 1m 以上，較佳者為 1.5～2m。

[0053] 急冷區域，係以使由電漿焰飛出的氧化鎢 WO_3 粉末的冷卻速度成為 $1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上的方式設定。

在本發明的電池用電極材料之製造方法，於電漿處理步驟或急冷步驟之後，進而進行熱處理步驟為較佳。

[0054]

(熱處理步驟)

熱處理步驟，係在電漿處理步驟之後，在含氧氛圍中，在 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 進行熱處理的步驟。又，在電漿處理步驟之後進行急冷步驟的場合，熱處理步驟是在急冷步驟之後進行的。

[0055] 進行電漿處理步驟或急冷步驟而得的氧化鎢 WO_3 粉末(以下稱為「非熱處理氧化鎢 WO_3 粉末」)，在粒子表面容易含有很多晶格缺陷，同時容易含有 WO_3 以外的氧化鎢粉末。此處， WO_3 以外的氧化鎢，通常可以舉出 W_xO_y 之 y/x 未滿 3 的 WO_2 、 W_2O_3 等氧化鎢。

[0056] 進行熱處理步驟的話，所得到的氧化鎢 WO_3 粉末的表面的晶格缺陷會變少，所得到的氧化鎢 WO_3 粉末的純度例如提高到 99%以上。此外，進行熱處理步驟的話，所得到的氧化鎢 WO_3 粉末的 WO_3 的結晶構造及粒徑會成為適於在表面使色素定著時提高發電效率的狀態。因此，進行熱處理步驟而得到的氧化鎢 WO_3 粉末，除了蓄電效率很高以外，在表面使色素定著時之發電效率也變高。

[0057] 作為含氧氛圍，例如使用氧、大氣、導入了水蒸氣或氧的惰性氣體、水等。含氧氛圍為水的場合，在水中進行熱處理。氛圍的壓力沒有特別限定，通常為大氣壓或者更高的壓力。

[0058] 熱處理，係以非熱處理氧化鎢 WO_3 粉末的最高溫度，通常成為 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，較佳者為 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ 的方式進行的。

此外，熱處理，其最高溫度的保持時間，通常為 10 分鐘以上，較佳為 1～60 小時，進而更佳者為 2～60 小時。

[0059] 熱處理的最高溫度及其保持時間在前述範圍內的話，非熱處理氧化鎢 WO_3 粉末的表面及內部的晶格缺陷，會藉由在氧化反應速度很小的溫度區域緩慢氧化而解消，所以容易得到蓄電效率，與在表面使色素定著時的發電效率都很高的氧化鎢 WO_3 粉末。

此外，非熱處理氧化鎢 WO_3 粉末的場合，因未被加

熱，可以使粉末粒徑較小。使 WO_3 粉末的粉末粒徑變小的話表面積變大，所以可增大接觸於電解液的面積。另一方面，未被加熱，所以 WO_3 粉末的表面及內部的晶格缺陷會殘存下來。晶格缺陷殘存下來的話，晶格缺陷會成為內部電阻，有無法更為提高蓄電效率之虞。特別是半導體層的厚度增厚以提高蓄電容量時，影響會變得顯著。因此，使用於蓄電容量未滿 $1500\text{C}/\text{m}^2$ 的蓄電池的場合，用無熱處理的氧化鎢粉末，使用於蓄電容量 $1500\text{C}/\text{m}^2$ 以上的蓄電池的場合，用有熱處理的氧化鎢粉末為較佳。

[0060] 又，熱處理的最高溫度很高的話，氧化鎢粉末的表面部分的反應速度很大，非熱處理氧化鎢 WO_3 粉末的各個粒子晶格缺陷的解消程度容易變成不同，所以在熱處理後所得到的氧化鎢 WO_3 粉末，容易在粒子表面及內部殘存晶格缺陷，所以不佳。

[0061] 特別是熱處理的最高溫度超過 1000°C 的話， WO_3 粒子呈現急遽的粒成長而在粒徑上產生差異，而變得不容易得到蓄電效率，與在表面使色素定著時的發電效率都很高的氧化鎢 WO_3 粉末。

[0062] 熱處理，係藉由氛圍熱傳導、輻射熱、高頻波的照射、微波的照射、雷射光的照射等而進行的。使用輻射熱的熱處理，例如使用電氣爐來進行。

[0063] 熱處理步驟的熱處理之中，較佳的熱處理之例，為大氣中熱處理、加壓氛圍中熱處理、水中熱處理、及微波熱處理。亦即，熱處理步驟，以進行大氣中熱處理

、加壓氛圍中熱處理、水中熱處理、及微波熱處理之任一種處理的步驟為佳。

[0064] 所謂大氣中熱處理，是在大氣中進行的熱處理，例如使用對真空室導入大氣的電氣爐來進行。

所謂加壓氛圍中熱處理，是在加壓氛圍下進行的熱處理，例如使用使真空室為加壓氛圍的電氣爐來進行。

[0065] 水中熱處理，是把熱處理對象之非熱處理氧化鎢 WO_3 粉末分散於水中的狀態下進行的熱處理，例如，使用高頻波、微波、雷射光的照射來進行。

微波熱處理，例如使用微波加熱裝置來進行。

[0066] 進行以上的步驟的話，可得到本發明之電池用電極材料之氧化鎢 WO_3 粉末。

[0067]

(電池用電極材料的之製造方法的效果)

根據本發明的電池用電極材料之製造方法的話，可以效率佳地製造本發明之電池用電極材料之氧化鎢粉末。

[0068]

[電池用電極材料糊]

本發明之電池用電極材料糊，係包含本發明的電池用電極材料者。

具體而言，本發明的電池用電極材料糊，含有本發明的電池用電極材料、結合劑、與溶媒。

[0069] 作為結合劑，例如使用在 500°C 之熱分解率為 99.0% 以上的結合劑。若是在 500°C 之熱分解率為 99.0% 以

上的結合劑的話，電池用電極材料糊被塗布於玻璃基板等基板的場合，不容易對玻璃基板等造成損傷所以較佳。此處在 500℃ 之熱分解率，意味著使結合劑在 500℃ 進行 30 分中熱處理時之熱分解率。

熱分解率之%，為質量百分比。

[0070] 被塗布於玻璃基板等基板的電池用電極材料糊，藉由以加熱處理除去結合劑與溶媒，而在基板上固著電池用電極材料。此時，加熱處理的溫度很高的話，玻璃基板等基板會容易發生軟化變形，或者材料的特性改變等損傷。使用在 500℃ 之熱分解率為 99.0% 以上的結合劑的場合，難在玻璃基板等基板，發生變形或特性改變等損傷。

作為在 500℃ 之熱分解率為 99.0% 以上的結合劑，例如使用乙基纖維素、聚乙二醇。

作為溶媒，例如使用醇、有機溶媒、純水。其中以醇系溶媒為佳。此外，在醇系溶媒中，以萜品醇 (terpineol) 為佳。

[0071] 電池用電極材料糊，以電池用電極材料與結合劑與溶媒之合計量為 100 質量%時，電池用電極材料的配合比例，通常為 5~50 質量%，較佳為 20~40 質量%，進而更佳者為 30~40 質量%。

[0072] 電池用電極材料糊中的電池用電極材料的配合比率為 5~50 質量%的話，電池用電極材料糊的操作性很好。

[0073] 算出電池用電極材料糊中的電池用電極材料的配合比例的場合，電池用電極材料的配合量，通常僅由氧化錫的質量來算出。但是，氧化錫所構成的粉末的粒子表面附著添加物或者形成覆膜的場合，使包含此添加物或覆膜的質量在前述範圍內。

[0074] 電池用電極材料糊，以電池用電極材料與結合劑與溶媒之合計量為 100 質量%時，結合劑的配合比例，通常為 3~30 質量%，較佳為 4~20 質量%，進而更佳者為 4~10 質量%。

[0075] 電池用電極材料糊，在 25℃ 之黏度通常為 800~10000cps，較佳為 3000~7000cps。

電池用電極材料糊，係混合電池用電極材料、結合劑、溶媒而調製的。

[0076] 混合的順序，通常首先在混合結合劑與溶媒之後，添加電池用電極材料的順序為較佳。又，一口氣混合電池用電極材料與結合劑與溶媒的話，所得到的電池用電極材料糊中凝集體含有很多，所以不佳。

[0077] 結合劑與溶媒之混合，以及電池用電極材料之添加時，最好是充分攪拌結合劑與溶媒。本發明的電池用電極材料，BET 比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上的微粒子所構成的粉末，所以攪拌不充分的話，會產生凝集體。

[0078] 電池用電極材料糊，例如在被形成於玻璃基板的表面的透明導電膜、電極、或發電層等的表面，使用網版印刷法等塗布之後，在 500℃ 以下的溫度燒成。藉由

此燒成，電池用電極材料糊中的結合劑及溶媒被除去或分解，電池用電極材料彼此固著，形成由電池用電極材料構成的蓄電層。

[0079] 此處，發電層，是受到太陽光等光的照射而發電之層。發電層，例如係由光電變換材料彼此藉由頸縮(necking)等固著形成的固著構造體所構成之層。此處的光電變換材料，是具有光電變換特性的材料。光電變換材料，例如使用由氧化鈦、氧化錫、氧化鎢、氧化鋅、氧化鋇、氧化釹、氧化鈦(Hf)、氧化鋇、氧化銻、氧化鈾、氧化鈾、氧化釷、及氧化鋇(Ta)所選出的至少 1 種。

[0080] 此外，蓄電層，係電池用電極材料彼此頸縮(necking)形成的固著構造體所構成之層，係具有蓄電作用之層。

[0081] 進而，於蓄電層，構成固著構造體的電池用電極材料的表面，被定著於色素增感太陽電池的發電層的表面的色素定著的場合，可以形成發電蓄電層。發電蓄電層，是受到太陽光等光的照射而發電的同時，具有蓄電作用的層。

[0082] 此外，爲了調整使用於蓄電層或發電蓄電層的電池用電極材料的表面電位或者提高材料彼此的頸縮(necking)性，於電池用電極材料設有金屬氧化物覆膜，添加由金屬氧化物所構成的第 2 粉末亦爲有效。作爲金屬氧化物覆膜，可以舉出氧化釷、氧化鈾等金屬氧化物所構成

的金屬氧化物覆膜。此外，作為第二粉末，可以舉出氧化鎂、氧化鈷、氧化錳、氧化釔、ITO 等金屬氧化物所構成的金屬氧化物粉末。

[0083]

(電池用電極材料糊的效果)

根據本發明的電池用電極材料糊的話，可以形成蓄電效率高的蓄電層或發電蓄電層。

因此，根據本發明的電池用電極材料糊的話，可以效率佳地製作蓄電效率高的蓄電池或色素增感太陽電池。

[0084]

[色素增感太陽電池]

本發明的色素增感太陽電池，係使用本發明的電池用電極材料者。

本發明的色素增感太陽電池，概念上包含具有使用於表面被定著色素增感太陽電池的色素之電池用電極材料形成的發電蓄電層之第 1 色素增感太陽電池，以及具有發電層及被形成於此發電層的表面，電池用電極材料彼此頸縮形成的蓄電層的第 2 色素增感太陽電池。

[0085]

(第 1 色素增感太陽電池)

參照圖面，說明第 1 色素增感太陽電池。圖 1 係本發明之第 1 色素增感太陽電池之剖面圖。

[0086] 如圖 1 所示，第 1 色素增感太陽電池 1A，具備：發電側複合體 91、對向於發電側複合體 91 而配置的

非發電側複合體 92、以及由外部區畫出被形成在發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 之間的空間 59 之間隔件 56；於空間 59 內被形成發電蓄電層 81。

[0087] 發電側複合體 91，係於玻璃基板 51a 的表面被形成透明導電膜 52 者。非發電側複合體 92，係於玻璃基板 51b 的表面依序被形成透明導電膜 52 與 Pt 對極 53 者。作為透明導電膜 52，例如使用 ITO、ATO、FTO 等。

[0088] 發電側複合體 91 與非發電側複合體 92，是以發電側複合體 91 的透明導電膜 52，與非發電側複合體 92 的 Pt 對極 53 對向的方式配置。Pt 對極 53，例如藉由在透明導電膜 52 的表面濺鍍 Pt 而形成。

[0089] 此外，替代 Pt 對極使用導電性有機物亦為可能。作為導電性有機物，例如可舉出聚亞乙二氧基噻吩 (PEDOT)。此外，發電側複合體 91 與非發電側複合體，例如以隔開 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 配置為較佳。又，在發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 超過 $300 \mu\text{m}$ 隔開配置的場合，發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 之間隔距離，以在發電蓄電層 81 的厚度的 20 倍以下為佳。使發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 超過發電蓄電層 81 的厚度的 20 倍而隔開配置的話，發電蓄電層 81 與 Pt 對極 53 太過離開，會有使發電效率或蓄電效率降低之虞。

[0090] 發電側複合體 91 的透明導電膜 52，與非發電側複合體 92 的 Pt 對極 53 之間，具備使形成在發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 之間的空間 59 由外部區劃

出來的間隔件 56。間隔件 56，例如由離聚物(ionomer)樹脂等合成樹脂所構成。

[0091] 發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 與間隔件 56 所區劃的空間 59 內，被封入電解液 70。

[0092] 發電側複合體 91 的透明導電膜 52，與非發電側複合體 92 的 Pt 對極 53，係以設於間隔件 56 的側面外側的導線 57 導電連接。

[0093] 第 1 色素增感太陽電池 1A，於以發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 與間隔件 56 區劃的空間 59 內，在發電側複合體 91 的透明導電膜 52 的表面被形成發電蓄電層 81。

[0094]

< 發電蓄電層 >

發電蓄電層 81，係電池用電極材料 20 彼此頸縮形成的固著構造體，於電池用電極材料 20 的表面定著色素增感太陽電池的色素 30 之層。發電蓄電層 81，受到太陽光等光的照射而發電的同時，具有蓄電作用。

[0095] 作為色素增感太陽電池之色素 30，例如使用釐系的色素。作為釐系的色素，例如使用使把 Sigma-Aldrich 公司製造的色素溶液 N719 予以乾燥者。

[0096] 於發電蓄電層 81，在表面被色素 30 定著的電池用電極材料 20 間被形成空隙。空隙通常為 5nm 以上。此處，所謂空隙的大小，是利用攝影發電蓄電層的剖面相當於 $1\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 的擴大照片(10 萬倍以上)。把此擴大照片

所照出的空隙的最長對角線作為「空隙的大小」。又，於擴大照片，電極材料與空隙可以藉由對比的不同而區別。

發電蓄電層 81，空隙率通常為 20～80 體積%。此處，所謂空隙率的大小，是利用攝影發電蓄電層的剖面相當於 $1\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 的擴大照片(10 萬倍以上)。求出此擴大照片之空隙的合計面積率(%)。把此空隙的合計面積率(%)作為空隙率。

[0097]

< 發電蓄電層之製造方法 >

說明發電蓄電層 81 之製造方法。

首先，調製包含本發明的電池用電極材料糊等的電池用電極材料之糊。

[0098] 包含電池用電極材料的糊，在電池用電極材料與結合劑與溶媒的合計量為 100 質量%時，結合劑的配合比例如前所述，通常為 3～30 質量百分比的話，發電蓄電層 81 的空隙率容易變成 20～80 體積%，所以較佳。

[0099] 其次，於發電側複合體 91 的透明導電膜 52 的表面，把含電池用電極材料之糊，使用網版印刷法等進行塗布。塗布，以進行複數回直到成為必要的厚度為止為較佳。

[0100] 進而，燒成被塗布含電池用電極材料的糊之發電側複合體 91 的話，於發電側複合體 91 的透明導電膜 52 的表面，形成電池用電極材料 20 彼此頸縮而成的固著構造體。

[0101] 燒成溫度通常為 500℃ 以下，較佳為 200～500℃。燒成溫度在 500℃ 以下的話，玻璃基板 51a 不會受到損傷所以較佳。

又，燒成時的升溫速度為 100℃ /h 以上的話，可以使含電池用電極材料的糊中的結合劑一口氣被熱分解，容易使電池用電極材料 20 間的空隙成為 5nm 以上，所以較佳。

[0102] 其次，於透明導電膜 52 的表面，把被形成電池用電極材料 20 彼此頸縮而成的固著構造體之發電側複合體 91，浸漬於含有色素增感太陽電池的色素 30 的溶液，使其乾燥的話，於電池用電極材料 20 的表面定著色素 30，形成發電蓄電層 81。

[0103] 又，在把電池用電極材料 20 彼此頸縮而成的固著構造體，浸漬於含有色素 30 的溶液之前，進行固著構造體的電池用電極材料 20 的表面處理的話，變成色素 30 容易定著於電池用電極材料 20 的表面所以較佳。作為這樣的表面處理，例如使用在電池用電極材料 20 的表面形成 Y_2O_3 膜等金屬氧化膜的方法。

[0104] 被形成發電蓄電層 81 的發電側複合體 91，與另行製作的非發電側複合體 92 對向配置。其後，發電側複合體 91，非發電側複合體 92，與具有未圖示的電解液注入口的間隔件 56，藉由熱壓接而一體化。進而，由間隔件 56 的電解液注入口往空間 59 內注入電解液 70，以樹脂密封電解液注入口，使透明導電膜 52 與 Pt 對極 53

以導線 57 導電連接的話，得到第 1 色素增感太陽電池 1A。

[0105] 電解液 70，以混合電解質組成物與有機溶媒者為較佳。此外，電解質組成物，以碘與碘化物的混合物為較佳。作為碘化物，例如使用碘化鋰(LiI)。

[0106] 作為電解質組成物，使用碘與碘化物的混合物的場合，電解液中的碘濃度為 0.01~5.0mol/L，碘化物濃度為 0.5~5.0mol/L 為較佳。碘濃度及碘化物濃度在此範圍內的話，可以減低電解液中的電荷移動電阻，可以減低在對極之反應電阻。

[0107] 此外，於電解液混合有機溶媒的話，可以使電解質組成物的黏度降低，電解液容易浸透至發電蓄電層 81。作為有機溶媒，以環狀碳酸酯或環狀酯為佳。環狀碳酸酯或環狀酯有效地遞送電荷，所以使用環狀碳酸酯或環狀酯的話可得減低內部電阻的效果。作為環狀碳酸酯，例如使用碳酸乙烯酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯。作為環狀酯，例如使用 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、 δ -己內酯。

[0108]

<第 1 色素增感太陽電池的作用>

使用圖式說明第 1 色素增感太陽電池 1A 的作用。

如圖 1 所示，對第 1 色素增感太陽電極 1A 的玻璃基板 51a 照射光 75 的話，光 75 透過玻璃基板 51a 及透明導電膜 52，在發電蓄電層 81 的色素 30 受光。

[0109] 色素 30，藉由受光之光，進行適於光電變換

特性的激發，產生電子。亦即，色素 30 發電。在色素 30 產生的電子，流至發電蓄電層 81 的電池用電極材料 20。

[0110] 流至發電蓄電層 81 的電池用電極材料 20 的電子的一部分，透過透明導電膜 52 流至導線 57，於導線 57 往符號 61 的方向流去。此外，流動於發電蓄電層 81 的電池用電極材料 20 的電子的其餘部分，留在電池用電極材料 20，被蓄電。

[0111] 因此，根據第 1 色素增感太陽電池 1A 的話，即使日照量急劇變少，也可以對外部機器供給電力。此外，活用蓄電機能對外部機器供給電力時，可以進行切換至一般的商用電源等對策。

[0112]

(第 2 色素增感太陽電池)

參照圖面，說明第 2 色素增感太陽電池。圖 2 係本發明之第 2 色素增感太陽電池之剖面圖。

[0113] 圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B，與圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A 相比，替代發電蓄電層 81 而形成發電層 82 與蓄電層 83 這一點，以及設置接觸於蓄電層 83 的表面的網狀電極 55 這一點有所不同，其他點與圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A 相同。

[0114] 因此，圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1A 的構成之中，與圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A 相同的構成，被賦予相同符號而省略或者簡化構成以及作用的說明。

[0115] 如圖 2 所示，第 2 色素增感太陽電池 1B，具備：發電側複合體 91、對向於發電側複合體 91 而配置的非發電側複合體 92、以及由外部區畫出被形成在發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 之間的空間 59 之間隔件 56；於空間 59 內被形成發電層 82 與蓄電層 83。

[0116] 於發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 與間隔件 56 所區劃的空間 59 內，在蓄電層 83 的表面，以接觸於蓄電層 83 的方式設有網狀電極 55。網狀電極 55，例如為 Ti 等所形成的網狀的電極，電解液 70 可以在厚度方向上流通。

[0117] 發電側複合體 91 的透明導電膜 52，與非發電側複合體 92 的 Pt 對極 53，係以設於間隔件 56 的側面外側的導線 57 導電連接。此外，此導線 57，也分歧而連接於網狀電極 55。

因此，導線 57，與發電側複合體 91 之透明導電膜 52、非發電側複合體 92 的 Pt 對極 53、與網狀電極 55，被導電連接。

[0118] 第 2 色素增感太陽電池 1B，於以發電側複合體 91 與非發電側複合體 92 與間隔件 56 區劃的空間 59 內，在發電側複合體 91 的透明導電膜 52 的表面依序被形成發電層 82 與蓄電層 83。

[0119]

< 發電層 >

發電層 82，係藉由作為光電變換材料的氧化鈦

TiO₂10 彼此藉由頸縮(necking)等固著形成的固著構造體所構成之層。發電層 82，受到太陽光等光的照射而發電。

此處的光電變換材料，是具有光電變換特性的材料。光電變換材料，以粉末為佳。

光電變換材料，除了圖 2 所示的氧化鈦 TiO₂ 單體以外，例如使用由氧化鈦、氧化錫、氧化鎢、氧化鋅、氧化鋇、氧化釷、氧化鈣(Hf)、氧化鋁、氧化鈮、氧化鈾、氧化鈾、及氧化鉭(Ta)所選出的至少 1 種。

[0120]

<發電層之製造方法>

說明發電層 82 之製造方法。

首先，調製含有作為光電變化材料之氧化鈦 TiO₂10 的氧化鈦糊。

[0121] 氧化鈦糊，例如包含氧化鈦 TiO₂10、結合劑、溶媒。作為使用於氧化鈦糊的結合劑或溶媒，例如，可以使用與用於本發明的電池用電極材料糊的調製之相同材料。

[0122] 氧化鈦糊，在氧化鈦 TiO₂10 與結合劑與溶媒的合計量為 100 質量%時，結合劑的配合比例如前所述，通常為 3~30 質量百分比的話，發電層 82 的空隙率容易變成 20~80 體積%，所以較佳。

[0123] 又，作為發電層 82 的光電變換材料 10 使用氧化鈦 TiO₂ 以外的物質時，調製含此物質之糊。

[0124] 其次，於發電側複合體 91 的透明導電膜 52 的表面，把氧化鈦糊，使用網版印刷法等進行塗布。塗布，以進行複數回直到成為必要的厚度為止為較佳。

[0125] 進而，燒成被塗布氧化鈦糊之發電側複合體 91 的話，於發電側複合體 91 的透明導電膜 52 的表面，形成氧化鈦 TiO_2 彼此頸縮而成的固著構造體。

[0126] 燒成條件，與圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A 的發電蓄電層 81 的製造方法所說明的條件相同，所以省略說明。

[0127]

< 蓄電層 >

蓄電層 83 被形成於發電層 82 的表面。

蓄電層 83，係由電池用電極材料 20 彼此頸縮形成的固著構造體所構成之層。蓄電層 83 具有蓄電作用。

蓄電層 83，空隙率通常為 20~80 體積%。空隙率的定義，與發電蓄電層 81 的空隙率相同。

[0128]

< 蓄電層之製造方法 >

蓄電層 83 的製造方法，與圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A 的發電蓄電層 81 的製造方法相比，除了不進行把被形成電池用電極材料 20 彼此頸縮而成的固著構造體 91，浸漬於含有色素增感太陽電池的色素 30 的溶液，使其乾燥以外，其餘為相同。因此，省略蓄電層 83 的製造方法的說明。

[0129] 被形成發電層 82 與蓄電層 83 的發電側複合體 91，以接觸於蓄電層 83 的表面的方式設有網狀電極 55。

被設置網狀電極 55 的發電側複合體 91，與另行製作的非發電側複合體 92 對向配置。其後，發電側複合體 91，非發電側複合體 92，與具有未圖示的電解液注入口的間隔件 56，藉由熱壓接而一體化。進而，由間隔件 56 的電解液注入口往空間 59 內注入電解液 70，以樹脂密封電解液注入口，使透明導電膜 52 與 Pt 對極 53 與網狀電極 55 以導線 57 導電連接的話，得到第 2 色素增感太陽電池 1B。

[0130]

< 第 2 色素增感太陽電池的作用 >

使用圖式說明第 2 色素增感太陽電池 1B 的作用。

如圖 2 所示，對第 2 色素增感太陽電極 1B 的玻璃基板 51a 照射光 75 的話，光 75 透過玻璃基板 51a 及透明導電膜 52，在發電層 82 的色素 30 受光。

[0131] 色素 30，藉由受光之光，進行適於光電變換特性的激發，產生電子。亦即，色素 30 發電。在色素 30 產生的電子，流至發電層 82 的光電變換材料之氧化鈦 TiO_2 10。

[0132] 流至發電層 82 的氧化鈦 TiO_2 10 的電子的一部分，透過透明導電膜 52 流至導線 57，於導線 57 往符號 61 的方向流去。此外，流至發電層 82 的氧化鈦

TiO₂10 的電子的其餘部分流至蓄電層 83，蓄電於蓄電層 83 的電池用電極材料 20。

[0133] 因此，根據第 2 色素增感太陽電池 1B 的話，即使日照量急劇變少，也可以對外部機器供給電力。此外，活用蓄電機能對外部機器供給電力時，可以進行切換至一般的商用電源等對策。

[0134]

(色素增感太陽電池的效果)

本發明之色素增感太陽電池，因為發電蓄電層或蓄電層中所含的電池用電極材料的蓄電效率高，所以蓄電效率高。

[0135]

[蓄電池]

本發明的蓄電池，係使用本發明的電池用電極材料者。

參照圖面說明本發明之蓄電池。圖 3 係本發明之蓄電池之剖面圖。

[0136] 如圖 3 所示，本發明之蓄電池 2，具備：電極 54，對向於電極 54 而配置的非發電側複合體 92、以及由外部區畫出被形成在電極 54 與非發電側複合體 92 之間的空間 59 之間隔件 56；於空間 59 內被形成蓄電層 83。

[0137] 蓄電池 2，藉由與以導線 57 導電連接的太陽電池 5 組合，形成具有發電作用及蓄電作用的太陽電池-蓄電池複合裝置 7。

[0138] 圖 3 所示的蓄電池 2，與圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B 比較，替代發電側複合體 91 採用電極 54 這一點，未形成發電層 82 這一點，以及不設網狀電極 55 這一點有所不同，其他各點與圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B 相同。

[0139] 因此，圖 3 所示的蓄電池 2 的構成之中，與圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B 相同的構成，被賦予相同符號而省略或者簡化構成以及作用的說明。

[0140] 電極 54，其材質、構造等沒有特別限定。電極 54 亦可為金屬或碳所構成的電極，如發電側複合體 91 那樣在玻璃基板 51a 表面被形成透明導電膜 52 者亦可。此外，替代設透明導電膜 52 的玻璃基板 51b 使用金屬基板亦可。作為金屬基板，使用鈦板或鈮板的話，可以耐受電解液的腐蝕所以較佳。此外，使用金屬基板的話，沒有必要另外設置透明導電膜。金屬基板，絕緣處理不與電解液相接之側的面。

[0141] 太陽電池 5，其材質、構造等沒有特別限定。作為太陽電池 5 的材質，例如可以舉出使用 Si、CIGS(Cu(In,Ga)Se_2)、 TiO_2 、DSSC(色素增感太陽電池)等之電池。

[0142]

< 蓄電層 >

蓄電層 83，係由與圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B 的蓄電層 83 相同的構成所構成的。此外，蓄電層

83 的製造方法，也與圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B 的蓄電層 83 的製造方法相同。

因此，省略或者簡化針對蓄電層 83 的構成及作用的說明。

[0143]

< 蓄電池的作用 >

使用圖式說明蓄電池 2 的作用。

如圖 3 所示，在太陽電池 5 生成的電子的一部分，如符號 61 所示，於導線 57 朝向 Pt 對極 53 流去。此外，在太陽電池 5 生成的電子的其餘部分，由導線 57 往電極 54 流去。

流入電極 54 的電子，由電極 54 往蓄電層 83 流去，被蓄電於構成蓄電層 83 的電池用電極材料 20。

[0144] 因此，根據蓄電池 2 的話，即使日照量急劇變少，也可以對外部機器供給電力。此外，活用蓄電機能對外部機器供給電力時，可以進行切換至一般的商用電源等對策。

[0145]

(蓄電池的效果)

本發明之蓄電池，因為蓄電層中所含的電池用電極材料的蓄電效率高，所以蓄電效率高。

[實施例]

[0146] 以下顯示實施例，但本發明並不以此為限定

解釋。

[0147]

[實施例 1]

(WO₃ 粉末之製造)

< 電漿處理步驟 >

準備作為原料粉之平均粒徑 3 μ m 之三氧化鎢 WO₃ 粉末。進行以大氣(空氣)為運載氣體將此原料粉末往 RF 電漿以成為平均流速 1m/s 的方式噴霧，使原料粉昇華同時進行氧化反應之電漿處理步驟。電漿處理時之電漿焰的溫度為 10000℃。

< 急冷步驟 >

電漿處理後，針對由電漿焰飛出的 WO₃ 粉末，進行了表 1 所示的條件之急冷步驟。亦即，急冷區域之急冷距離為 2m，使急冷區域之冷卻速度為 1000℃/s。進行急冷步驟時，得到 WO₃ 粉末。

[0148]

[表1]

	電池用電極材料之組成	電漿處理步驟	急冷步驟		熱處理步驟		電池用電極材料之BET比表面積
		電漿焰溫度	WO ₃ 之冷卻速度	急冷距離	溫度	時間	
		(℃)	(℃/s)	(m)	(℃)	(H)	(m ² /g)
實施例1	WO ₃	10000	1000	2	—	—	120
實施例2	WO ₃	10000	1000	1.5	300	1	100
實施例3	WO ₃	10000	1000	2	450	50	50
實施例4	WO ₃	10000	1000	2	600	1	36
實施例5	WO ₃	10000	1000	2	700	1	18

[0149]

(WO₃ 粉末之評估)

對所得到的 WO₃ 粉末，測定 BET 比表面積，進行拉曼分光分析，檢測出峰值。

< 拉曼分光分析之測定條件 >

使用 Photon Design(股)公司(Photon Design)製造之光譜儀 PDP—320 進行了測定。

測定條件為顯微拉曼，測定倍率為 100 倍，光束徑為 1μm 以下，光源為波長 514.5nm 的 Ar⁺雷射，燈管的雷射光率為 0.5mW，繞射晶格為單晶 600gr/mm，交錯狹縫為 100μm，狹縫為 100μm，檢測器為日本 Roper 公司製造的 1340 通道的 CCD。

測定範圍為 100~1500cm⁻¹。

於表 1 顯示 WO₃ 粉末的製造條件及 BET 比表面積的測定結果。

於表 2 顯示拉曼分光分析之測定結果。

於圖 4 顯示拉曼分光分析之測定結果。

[0150]

[表2]

	第1峰		第2峰		第3峰		第4峰		第5峰	
	峰位置	峰強度 I ₁	峰位置	峰強度 I ₂	峰位置	峰強度 I ₃	峰位置	峰強度 I ₄	峰位置	峰強度 I ₅
	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)
實施例1	269	359	695	688	801	1890	132	132	935	128
實施例2	270	1060	703	1596	803	4812	130	341	938	229
實施例3	272	2023	712	2171	805	6242	138	788	935	76
實施例4	273	4517	717	6335	807	12771	135	2392	935	14
實施例5	274	25253	718	15778	808	56052	135	11534	無峰	-

[0151]

(電池用電極材料糊之調製)

首先，攪拌混合作為溶媒之萘品醇 59 質量部，作為結合劑之乙基纖維素 4 質量部。其次，在攪拌結合劑溶解的溶媒的狀態下，把 WO₃ 粉末添加 28 質量部，繼續攪拌，得到電池用電極材料糊。

所得到的電池用電極材料糊，測定了在 25℃ 之黏度。

表 3 顯示電池用電極材料糊中的 WO₃ 粉末、溶媒及結合劑的配合比例，與電池用電極材料糊之在 25℃ 的黏度。

[0152]

[表3]

	糊之調配				糊黏度
	WO ₃ 粉末	結合劑		溶媒	
	配合量	材質	配合量	配合量	
	(質量部)		(質量部)	(質量部)	(cps)
實施例1	28	乙基纖維素	4	59	6300
實施例2	32	乙基纖維素	5	59	5400
實施例3	36	乙基纖維素	5	59	4800
實施例4	36	乙基纖維素	5	58	4100
實施例5	42	乙基纖維素	7	57	1800

[0153]

(第 1 色素增感太陽電池之製作)

製作圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A。

首先，使用在厚度 1.1mm，表面電阻 $5\Omega/\square$ 的玻璃基板 51a 的單面被形成透明導電膜 52 的發電測複合體 91，於透明導電膜 52 的表面，將電池用電極材料糊藉由網版印刷法印刷塗布。把被塗布此糊之玻璃基板 51a，使用電氣爐在大氣中，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由 25°C 升溫至 450°C 後，在 450°C 燒成 30 分鐘。燒成後，於透明導電膜 52 的表面被形成 WO_3 粒子 20 彼此頸縮形成的多孔質體所構成的電極層。多孔質體的空隙率為 65%，厚度為 $15\mu\text{m}$ 。

其次，把製作的電極層在 40m 莫耳/L 硝酸鉍水溶液在 70°C 下浸漬 1 小時，以乙醇洗淨後，予以乾燥。其後，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 由 25°C 升溫至 450°C 後，在 450°C 燒成 30 分鐘。燒成後， WO_3 粒子 20 的表面以 Y_2O_3 膜覆蓋。此 Y_2O_3 膜，係供使色素 30 往 WO_3 粒子 20 的表面之定著變得更好而形成的。

進而，把被形成於透明導電膜 52 的表面的電極層，在色素溶液於室溫下浸漬 48 小時而製作發電蓄電層 81。作為色素溶液，使用了於乙氰 1 容量部，與 t-丁醇 1 容量部之混合溶媒，溶解 Sigma-Aldrich 公司製造的 N719(Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II))使成為 0.3m 莫耳/L 者。於發電蓄電層 81，色素 30 係透過 Y_2O_3 膜定著於 WO_3 粒子 20 的表面。

此外，製作了於其他的玻璃基板 51b 的表面依序被形成透明導電膜 52 與 Pt 對極 53 的非發電測複合體 92。Pt 對極 53，係在透明導電膜 52 的表面藉由濺鍍形成厚度 80nm 的白金層者。

其次，發電蓄電層 81 的厚度方向的厚度為 $60\mu\text{m}$ ，以包圍發電蓄電層 81 的周圍的方式配置電解質組成物注入口開設 4 個的筒狀的間隔件樹脂 56。其後，貼合加熱至 110°C 的發電測複合體 91 與非發電測複合體 92。

以注射器由電解質組成物注入口注入電解質組成物(電解液)70，以 2 液硬化性樹脂密封注入口。電解液組成，係於乙氰溶媒中，使溶解碘化鋰 0.5 莫耳/L，碘 0.05 莫耳/L，叔丁基吡啶 0.58 莫耳/L、 $\text{EtMeIm}(\text{CN})_2$ (1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide) 0.6 莫耳/L 者。

藉此，得到第 1 色素增感太陽電池 1A。

[0154]

(第 1 色素增感太陽電池之評估)

對所得到的第 1 色素增感太陽電池，使用太陽模擬器，照射具有 AM1.5 的光譜之 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 的強度的光，測定了光電變換效率。將此光電變換效率作為發電效率。

其次，把第 1 色素增感太陽電池 1A 與 510Ω 的電阻連接，測定照光時與遮光時之電流的變化。作為光源，使用應用太陽模擬器所可得到的，具有 AM1.5 的光譜之 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 的強度的光。

進而，進行了確認第 1 色素增感太陽電池 1A 的蓄電

效果之試驗。亦即，把第 1 色素增感太陽電池 1A 在暗處靜置 20 秒確認發電量變為零之後，進行 20 秒鐘的照光，其後，遮掉光。接著，求出由照光時的第 1 色素增感太陽電池 1A 的最大電流值，直到遮光後電流值成為 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 為止之間的放電容量。將此放電容量作為蓄電容量。

表 4 顯示第 1 色素增感太陽電池 1A 的發電效率及蓄電容量。

[0155]

[表4]

	電池用電極 材料糊	第1色素增感 太陽電池		第2色素增感 太陽電池		蓄電池
		發電效率	蓄電容量	發電效率	蓄電容量	蓄電容量
	種類	(%)	(C/m^2)	(%)	(C/m^2)	(C/m^2)
實施例1	實施例1	1.1	156	-	-	-
實施例2	實施例2	1.2	160	-	-	-
實施例3	實施例3	2.0	245	-	-	-
實施例4	實施例4	1.6	200	-	-	-
實施例5	實施例5	1.4	160	-	-	-
比較例1	比較例1	5.0	0	-	-	-
實施例6	實施例1	-	-	3.2	148	-
實施例7	實施例2	-	-	3.3	170	-
實施例8	實施例3	-	-	4.1	260	-
實施例9	實施例4	-	-	3.8	204	-
實施例10	實施例5	-	-	3.2	156	-
實施例11	實施例1	-	-	-	-	1000
實施例12	實施例2	-	-	-	-	1100
實施例13	實施例3	-	-	-	-	1200
實施例14	實施例4	-	-	-	-	1200
實施例15	實施例5	-	-	-	-	1100
比較例2	比較例1	-	-	-	-	0

[0156]

[實施例 2～5]

(WO_3 粉末之製造)

除了使急冷步驟的條件如表 1 所示地改變以外，與實施例 1 同樣進行，進行了電漿處理步驟及急冷步驟。

< 熱處理步驟 >

針對急冷步驟後所得到的 WO_3 粉末，在大氣中，進行了表 1 所示的條件之熱處理。進行熱處理步驟時，得到 WO_3 粉末。

(WO_3 粉末之評估)

對所得到的 WO_3 粉末，與實施例 1 同樣進行，測定 BET 比表面積，進行拉曼分光分析，檢測出峰值。

於圖 4 顯示實施例 3 及 4 的拉曼分光分析之測定結果。

(電池用電極材料糊的調製)

除了調製電池用電極材料糊的條件如表 3 所示地改變以外，與實施例 1 同樣進行，調整電池用電極材料糊。

針對所得到的電池用電極材料糊，與實施例 1 同樣進行，測定了在 25°C 之黏度。

(第 1 色素增感太陽電池之製作)

除了替代實施例 1 的電池用電極材料糊而使用表 3 所示的組成的電池用電極材料糊以外，與實施例 1 同樣進行，製作了第 1 色素增感太陽電池 1A，進行了評估。

表 4 顯示第 1 色素增感太陽電池 1A 的發電效率及蓄電容量。

[0157]

[比較例 1]

除了替代實施例 1 的電池用電極材料糊而使用平均粒徑 $13\mu\text{m}$ 的氧化鈦 TiO_2 之氧化鈦糊以外，與實施例 1 同樣進行，製作了色素增感太陽電池。

所得到的色素增感太陽電池，係於圖 1 所示的第 1 色素增感太陽電池 1A，把構成發電蓄電層 81 的 WO_3 粒子 20，改為 TiO_2 粒子者。

對於所得到的色素增感太陽電池，與實施例 1 同樣地進行了評估。

於表 4，顯示色素增感太陽電池的發電效率及蓄電容量。

[0158]

[實施例 6]

(第 2 色素增感太陽電池之製作)

製作圖 2 所示的第 2 色素增感太陽電池 1B。

首先，使用在厚度 1.1mm ，表面電阻 $5\Omega/\square$ 的玻璃基板 51a 的單面被形成透明導電膜 52 的發電測複合體 91，於透明導電膜 52 的表面，將含有平均粒徑 $13\mu\text{m}$ 的氧化鈦 TiO_2 10 的氧化鈦糊藉由網版印刷法印刷塗布。把被塗布此糊之玻璃基板 51a，使用電氣爐在大氣中，在 450°C 燒成 30 分鐘。燒成後，於透明導電膜 52 的表面被形成 TiO_2 10 彼此頸縮形成的多孔質體所構成的電極層。多孔質體的空隙率為 50%，厚度為 $10\mu\text{m}$ 。

其次，於 TiO_2 10 彼此頸縮形成的多孔質體所構成的

電極層的表面，把實施例 1 的電池用電極材料糊，藉由網版印刷進行了印刷塗布。把被塗布此糊之玻璃基板 51a，使用電氣爐在大氣中，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，由 25°C 升溫至 450°C 後，在 450°C 燒成 30 分鐘。燒成後，於透明導電膜 52 的表面被形成 WO_3 粒子 20 彼此頸縮形成的多孔質體所構成的電極層。多孔質體的空隙率為 65%，厚度為 $10\mu\text{m}$ 。

進而，於 WO_3 粒子 20 彼此頸縮形成的多孔質體所構成的電極層的表面，形成 Ti 網狀電極 55，作為往外布取出的電極。為了避免透明導電膜 52 與 Ti 網狀電極 55 之接觸再取出部分施以絕緣處理。

其次，把製作的 2 層之電極層，在室溫下於色素溶液浸漬 24 小時製作發電層 82 與蓄電層 83。作為色素溶液，使用了於乙氰 1 容量部，與 t-丁醇 1 容量部之混合溶媒，溶解 Sigma-Aldrich 公司製造的 N719(Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2'-bipyridyl - 4,4'- dicarboxylato) ruthenium(II))使成為 0.3m 莫耳/L 者。於發電蓄電層 81，色素 30 係透過 Y_2O_3 膜定著於 WO_3 粒子 20 的表面。

此外，製作了於其他的玻璃基板 51b 的表面依序被形成透明導電膜 52 與 Pt 對極 53 的非發電測複合體 92。Pt 對極 53，係在透明導電膜 52 的表面藉由濺鍍形成厚度 80nm 的白金層者。

其次，發電蓄電層 81 的厚度方向的厚度為 $6\mu\text{m}$ ，以

包圍發電蓄電層 81 的周圍的方式配置電解質組成物注入口開設 4 個的筒狀的間隔件樹脂 56。其後，貼合加熱至 110℃ 的發電測複合體 91 與非發電測複合體 92。

以注射器由電解質組成物注入口注入電解質組成物(電解液)70，以 UV 硬化性樹脂密封注入口。電解液組成，係於乙氰溶媒中，使溶解碘化鋰 0.5 莫耳/L，碘 0.05 莫耳/L，叔丁基吡啶 0.58 莫耳/L、EtMeIm(CN)₂(1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide)0.6 莫耳/L 者。

藉此，得到第 2 色素增感太陽電池 1B。

[0159]

(第 2 色素增感太陽電池之評估)

與實施例 1 之第 1 色素增感太陽電池 1A 同樣進行評估了第 2 色素增感太陽電池 1B。

表 4 顯示第 2 色素增感太陽電池 1B 的發電效率及蓄電容量。

[0160]

[實施例 7～10]

除了替代實施例 1 的電池用電極材料糊而使用實施例 2～5 的電池用電極材料糊以外，與實施例 6 同樣進行，製作了第 2 色素增感太陽電池 1B，進行了評估。

表 4 顯示第 2 色素增感太陽電池 1B 的發電效率及蓄電容量。

[0161]

[實施例 11]

(蓄電池的製作)

製作圖 3 所示之蓄電池 2。

首先，使用在厚度 1.1mm，表面電阻 $5\Omega/\square$ 的玻璃基板 51a 的單面被形成透明導電膜 52 的發電測複合體 91，於透明導電膜 52 的表面，將實施例 1 之電池用電極材料糊藉由網版印刷法印刷塗布。把被塗布此糊之玻璃基板 51a，使用電氣爐在大氣中，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由 25°C 升溫至 450°C 後，在 450°C 燒成 30 分鐘。燒成後，於透明導電膜 52 的表面被形成 WO_3 粒子 20 彼此頸縮形成的多孔質體所構成的蓄電層 83。多孔質體的空隙率為 65%，厚度為 $15\mu\text{m}$ 。

其次，蓄電層 83 的厚度方向的厚度為 $15\mu\text{m}$ ，以包圍蓄電層 83 的周圍的方式配置電解質組成物注入口開設 4 個的筒狀的間隔件樹脂 56。其後，貼合加熱至 110°C 的電極 54 與非發電測複合體 92。又，間隔件樹脂 56 的厚度為 $60\mu\text{m}$ 。

以注射器由電解質組成物注入口注入電解質組成物(電解液)70，以 UV 硬化性樹脂密封注入口。電解液組成，係於乙氰溶媒中，使溶解碘化鋰 0.5 莫耳/L，碘 0.05 莫耳/L，叔丁基吡啶 0.58 莫耳/L、 $\text{EtMeIm}(\text{CN})_2$ (1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide)0.6 莫耳/L 者。

藉此，得到蓄電池 2。

[0162]

(蓄電池的評估)

測定了所得到的蓄電池 2 的蓄電性能。使用外部電源，在 0.74V 進行 640 秒的充電，其後由往連接的 $510\ \Omega$ 之電阻流去的電流值算出蓄電容量。

表 4 顯示蓄電池 2 的蓄電容量。

[0163]

[實施例 12~15]

除了替代實施例 1 的電池用電極材料糊而使用實施例 2~5 的電池用電極材料糊以外，與實施例 11 同樣進行，製作了蓄電池 2，進行了評估。

表 4 顯示蓄電池 2 的蓄電容量。

[0164]

[比較例 2]

除了替代實施例 1 的電池用電極材料糊而使用比較例 1 的氧化鈦糊以外，與實施例 11 同樣進行，製作了蓄電池。

所得到的蓄電池，係於圖 3 所示的蓄電池 2，把構成蓄電層 83 的 WO_3 粒子 20，換成 TiO_2 粒子者。

對於所得到的蓄電池，與實施例 11 同樣地進行了評估。

表 4 顯示蓄電池的蓄電容量。

[0165] 由前述實施例及比較例的結果可知，使用本發明的電池用電極材料之色素增感太陽電池及蓄電池，蓄電效率很高。

[0166]

[實施例 16～18]

(WO₃ 粉末之製造)

準備作為原料粉之平均粒徑 1 μ m 之三氧化鎢 WO₃ 粉末。進行了把此原料氣體以大氣(空氣)為運載氣體，以平均流速成為 1m/s 的方式往 RF 電漿噴霧，使原料粉昇華同時進行氧化反應的電漿處理步驟。電漿處理時之電漿焰的溫度為 11000℃。

< 急冷步驟 >

電漿處理後，針對由電漿焰飛出的 WO₃ 粉末，進行了表 5 所示的條件之急冷步驟。亦即，急冷區域之急冷距離為 1m 以上，使急冷區域之冷卻速度為 1200℃/s 以上。進行急冷步驟時，得到 WO₃ 粉末。

[0167]

[表5]

	電池用電極材料之組成	電漿處理步驟	急冷步驟		熱處理步驟		電池用電極材料 (WO ₃)	
		電漿焰溫度	WO ₃ 之冷卻速度	急冷距離	溫度	時間	BET 比表面積	平均粒徑
		(℃)	(℃/s)	(m)	(℃)	(H)	(m ² /g)	(nm)
實施例 16～18	WO ₃	11000	1200以上	1以上	700	1	19	45

< 熱處理步驟 >

其次，對所得到的氧化鎢粉末，施以 1 小時 700℃ 之熱處理時，得到由 BET 表面積(平均 19m²/g)換算的平均粒徑 45nm 的氧化鎢(WO₃)粉末。

[0168]

(WO₃ 粉末之評估)

對所得到的氧化鎢(WO₃)粉末，與實施例 1 同樣進行，進行了拉曼分光分析。結果顯示於表 6。

[0169]

[表6]

	第1峰		第2峰		第3峰		第4峰		第5峰	
	峰位置	峰強度I ₁	峰位置	峰強度I ₂	峰位置	峰強度I ₃	峰位置	峰強度I ₄	峰位置	峰強度I ₅
	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)	(cm ⁻¹)	(cps)
實施例16~18	274	5620	717	9128	807	16382	135	3246	934	4

[0170]

(電池用電極材料糊的調製)

其次，對所得到的氧化鎢(WO₃)粉末(試料)，設置由氧化釔所構成的金屬氧化物覆膜。此外，混合設置金屬氧化物覆膜的氧化鎢(WO₃)粉末 95 質量部，氧化鎂(MgO)粉末(平均粒徑 68nm)5 質量部，調製混合試料。

混合試料 37 質量部、乙基纖維素 5 質量部、萜品醇溶媒 58 質量部，調製了 25℃ 的黏度為 5010cps 的電池用電極材料糊(糊試料)。

[0171]

(蓄電池的製作)

製作圖 3 所示之蓄電池 2。

藉由改變間隔件樹脂 56 的厚度與電解液的組成，製作了實施例 16~18 之 3 種蓄電池 2。

首先，準備在與實施例 11 相同的玻璃基板 51a(厚度

1.1mm，表面電阻 $5\Omega/\square$)的單面被形成透明導電膜 52 的發電側複合體 91。

於透明導電膜 52 的表面，把糊試料(電池用電極材料糊)藉由網版印刷法印刷塗布。把被塗布此糊之玻璃基板 51a，使用電氣爐在大氣中，以升溫速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，由 25°C 升溫至 450°C 後，在 500°C 燒成 40 分鐘。燒成後，於透明導電膜 52 的表面被形成混合試料彼此頸縮形成的多孔質體所構成的蓄電層 83。多孔質體的空隙率為 55%，厚度為 $50\mu\text{m}$ 。

其次，蓄電層 83 的厚度方向的厚度為 $50\mu\text{m}$ ，以包圍蓄電層 83 的周圍的方式配置電解質組成物注入口開設 2 個的筒狀的間隔件樹脂 56。其後，貼合加熱至 110°C 的電極 54 與非發電側複合體 92(與實施例 11 同樣之物)。又，間隔件樹脂 56 的厚度如表 7 所示。

此外，以注射器由電解質組成物注入口注入電解質組成物(電解液)70，以 UV 硬化性樹脂密封注入口。此外，電解液組成也顯示於表 7。又，表 7 之 TBP 意味著叔丁基吡啶。

[0172]

[表7]

	間隔件 樹脂	電解液			蓄電容量
		有機溶媒	電解質組成物		
	厚度	材質	材質	濃度	
	(μm)			(莫耳/L)	(C/m^2)
實施例16	200	碳酸丙二酯	碘化鋰	1.5	8200
			碘	0.1	
			TBP	1.0	
實施例17	200	γ -丁內酯	碘化鋰	2.0	10720
			碘	0.05	
			TBP	1.0	
實施例18	300	γ -丁內酯	碘化鋰	2.0	13510
			碘	0.05	
			TBP	1.0	

藉由前述作業得到相關於實施例 16～18 之蓄電池。

[0173]

(蓄電池的評估)

針對所得到的蓄電池，藉由與實施例 11 同樣的方法測定了蓄電容量。結果顯示於表 7。

由表的結果，可知藉由提高電池用電極材料的頸縮性，進而提高蓄電容量。

[0174] 又，雖然說明了本發明之幾個實施型態，但這些實施型態，僅係作為例子而提示的，並未意圖限定發明的範圍。這些新穎的實施型態，可以在其他種種型態下實施，在不逸脫於本發明要旨的範圍，可以進行種種的省略、置換、變更。這些實施型態或其變形，包含於本發明的範圍或要旨，同時也包含與記載於申請專利範圍的發明均等的範圍。

【符號說明】

[0175]

- 1：色素增感太陽電池
- 1A：第 1 色素增感太陽電池
- 1B：第 2 色素增感太陽電池
- 2：蓄電池
- 5：太陽電池
- 7：太陽電池-蓄電池複合裝置
- 10：TiO₂(光電變換材料)
- 20：WO₃(電池用電極材料)
- 30：色素
- 51、51a、51b：玻璃基板
- 52：透明導電膜
- 53：Pt 對極
- 54：電極
- 55：網狀電極
- 56：間隔件
- 57：導線
- 59：空間
- 61,62,63,64：電子的流向
- 70：電解液(電解質組成物)
- 75：光
- 81：發電蓄電層
- 82：發電層
- 83：蓄電層

91：發電側複合體

92：非發電側複合體

申請專利範圍

- 1.一種電池用電極材料，其特徵係由氧化鎢粉末所構成，
前述氧化鎢粉末，進行拉曼分光分析時，具有存在於波數 $268 \sim 274\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 1 峰、
存在於波數 $630 \sim 720\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 2 峰、以及
存在於波數 $800 \sim 810\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 3 峰。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之電池用電極材料，其中
前述第 1 峰，半高寬為 $8 \sim 25\text{cm}^{-1}$ 。
- 3.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之電池用電極材料，
其中
前述第 2 峰，半高寬為 $15 \sim 75\text{cm}^{-1}$ 。
- 4.如申請專利範圍第 1 至 3 項之任一項之電池用電極
材料，其中
前述第 3 峰，半高寬為 $15 \sim 50\text{cm}^{-1}$ 。
- 5.如申請專利範圍第 1 至 4 項之任一項之電池用電極
材料，其中
前述 BET 比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上。
- 6.如申請專利範圍第 1 至 5 項之任一項之電池用電極
材料，其中
進而具有存在於波數 $130 \sim 140\text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 4
峰，
前述第 4 峰的強度 I_4 對前述第 3 峰的強度 I_3 之強度
比 (I_4/I_3) 為 0.10 以上。

7.如申請專利範圍第 1 至 5 項之任一項之電池用電極材料，其中

進而具有存在於波數 $930 \sim 940 \text{cm}^{-1}$ 之範圍內的第 5 峰，

前述第 5 峰的強度 I_5 對前述第 3 峰的強度 I_3 之強度比(I_5/I_3)為 0.04 以上。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項之任一項之電池用電極材料，其係用於色素增感太陽電池用或蓄電池用。

9.一種電池用電極材料糊，其特徵為包含申請專利範圍第 1 至 8 項之任一項所記載的電池用電極材料。

10.如申請專利範圍第 9 項之電池用電極材料糊，其中

包含在 500°C 之熱分解率為 99.0%以上之結合劑。

11.如申請專利範圍第 9 或 10 項之電池用電極材料糊，其中

糊的黏度為 $800 \sim 10000 \text{cps}$ 。

12.一種電池用電極材料之製造方法，其特徵為製造申請專利範圍第 1～8 項之任一項之電池用電極材料，

具有把金屬鎢粉末或鎢化合物粉末，在含氧氛圍中進行電漿處理的電漿處理步驟。

13.如申請專利範圍第 12 項之電池用電極材料之製造方法，其中

在前述電漿處理步驟之後，進而具有在含氧氛圍中，在 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ 進行熱處理的熱處理步驟。

14.如申請專利範圍第 13 項之電池用電極材料之製造方法，其中

前述熱處理步驟，係進行大氣中熱處理、加壓氛圍中熱處理、水中熱處理、及微波熱處理之任一種處理的步驟。

15.一種色素增感太陽電池，其特徵為使用申請專利範圍第 1 至 8 項之任一項所記載的電池用電極材料。

16.一種蓄電池，其特徵為使用申請專利範圍第 1 至 8 項之任一項所記載的電池用電極材料。

圖式

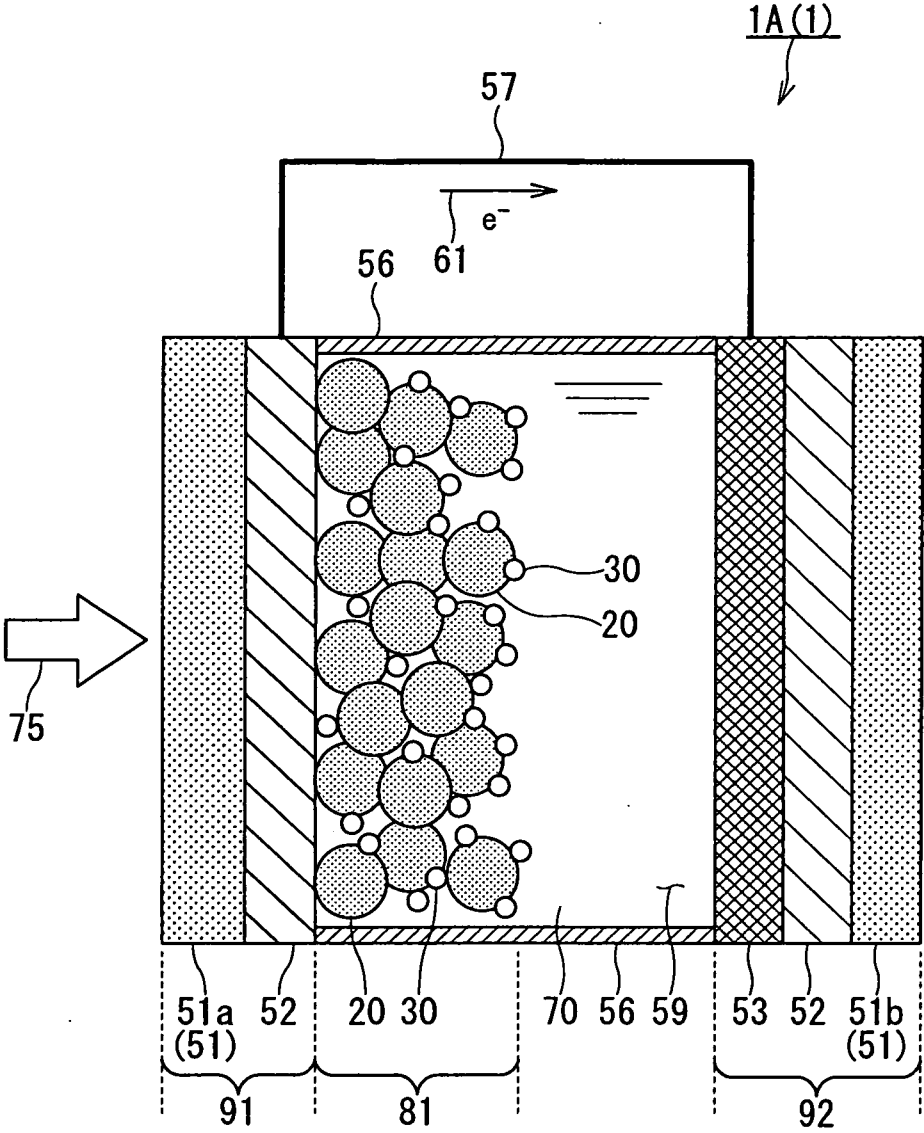


圖 1

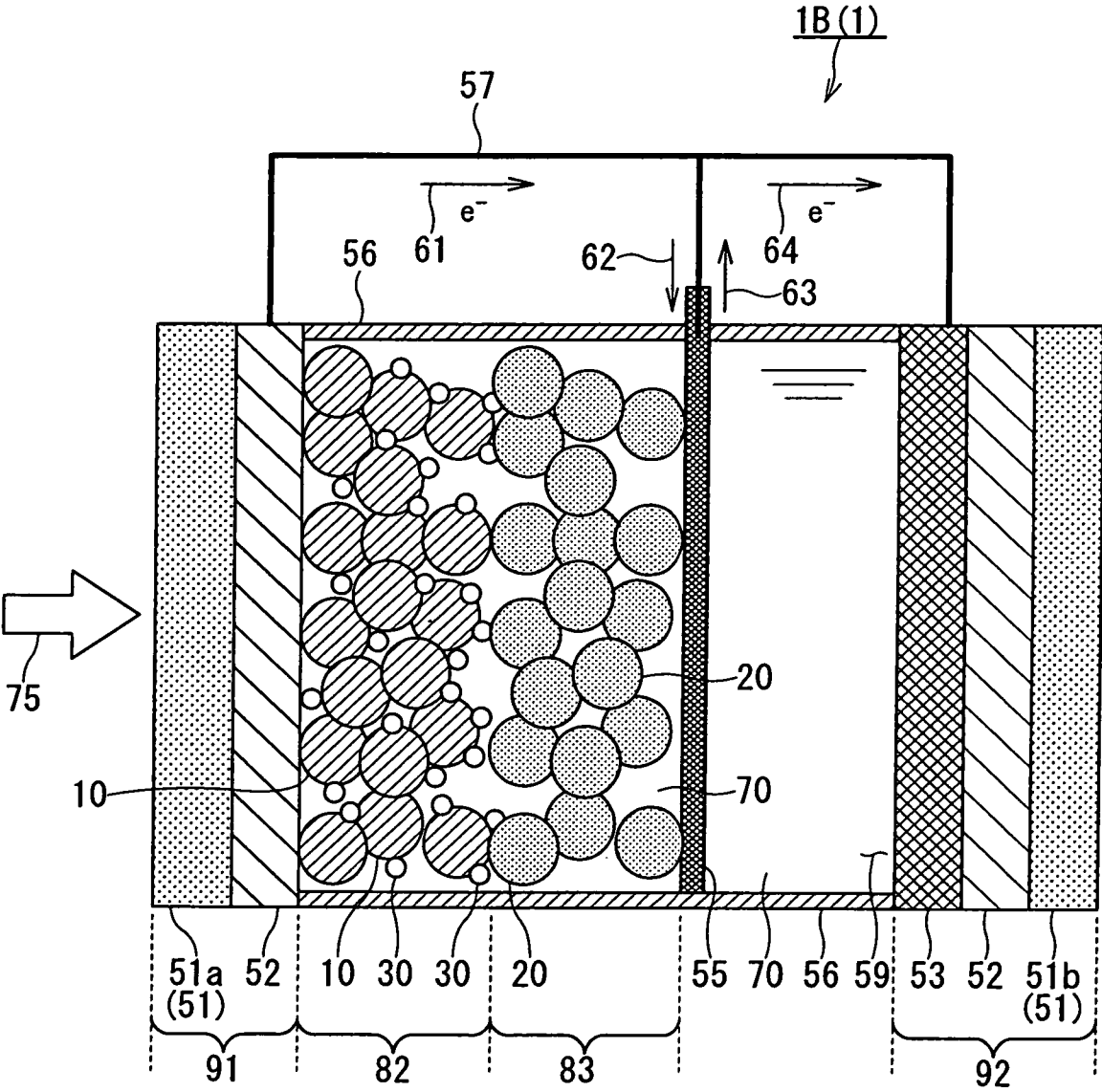


圖 2

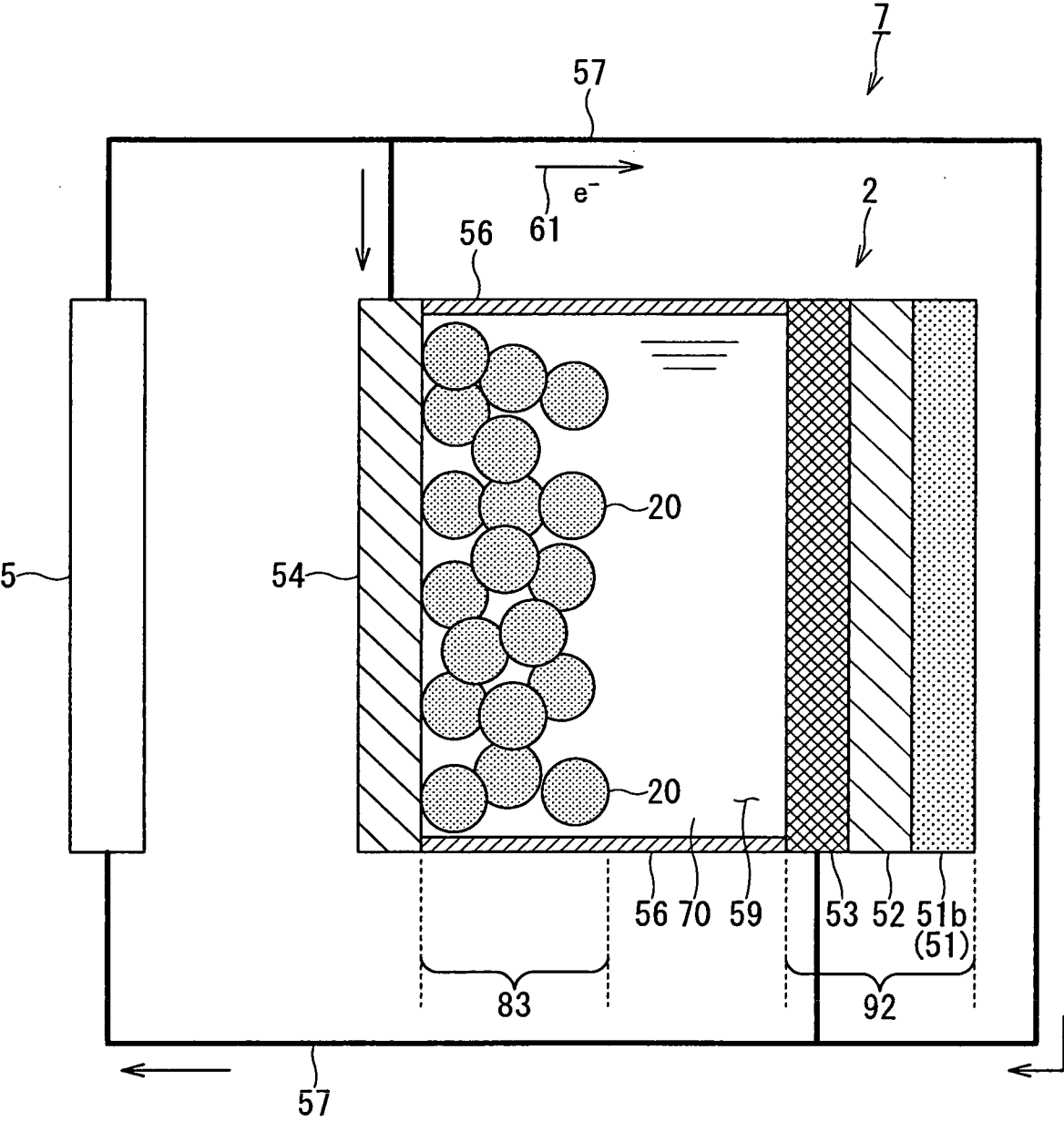
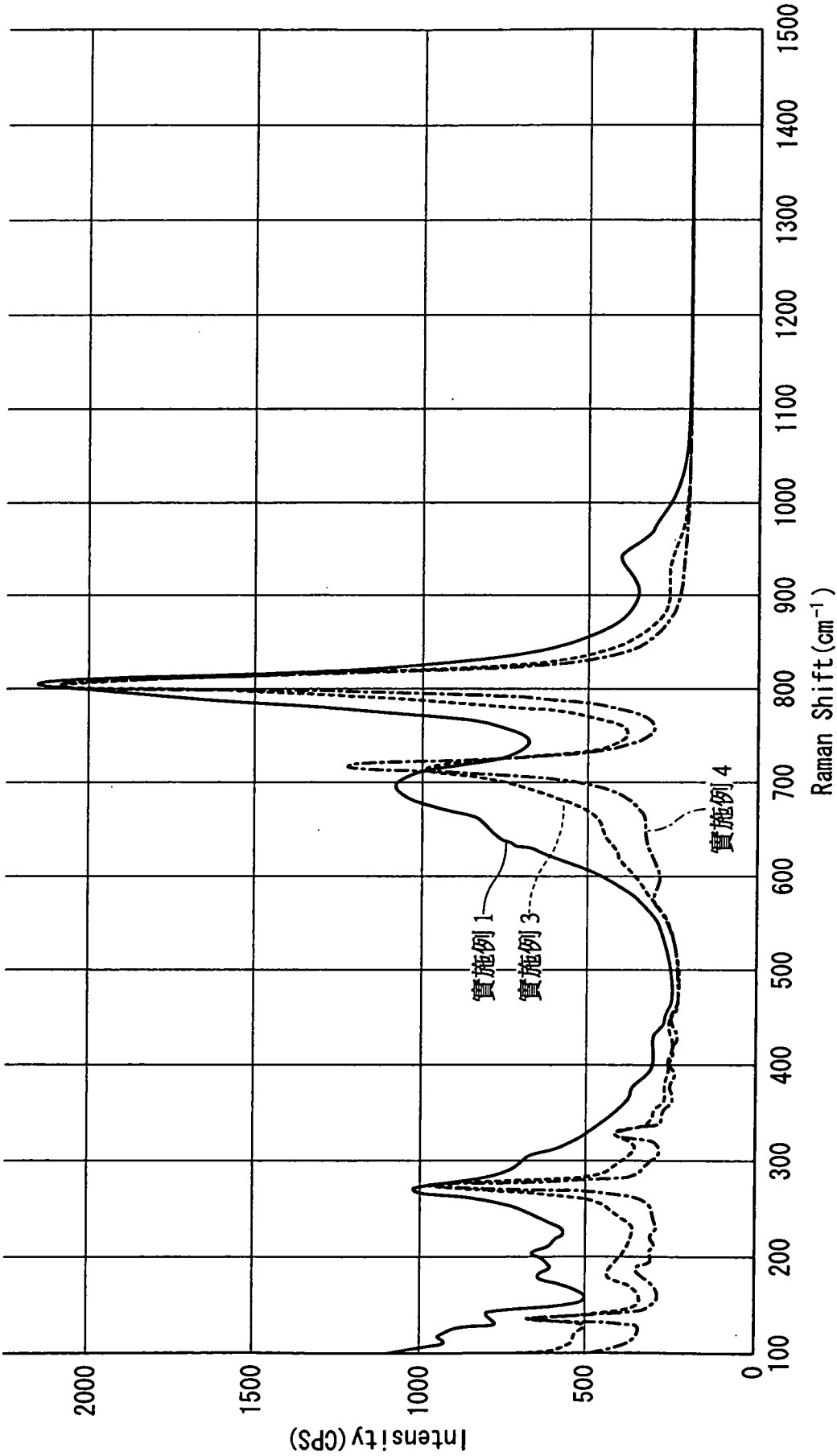


圖 3



拉曼光譜之比較 高波數區域測定

圖 4