



(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 201401631 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102107856

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/48 (2010.01)*

(30)優先權：2012/03/26 日本 2012-068970

(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)；徳野陽子 TOKUNO, YOKO (JP)；大園秀行 OOZU,
HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 40 頁

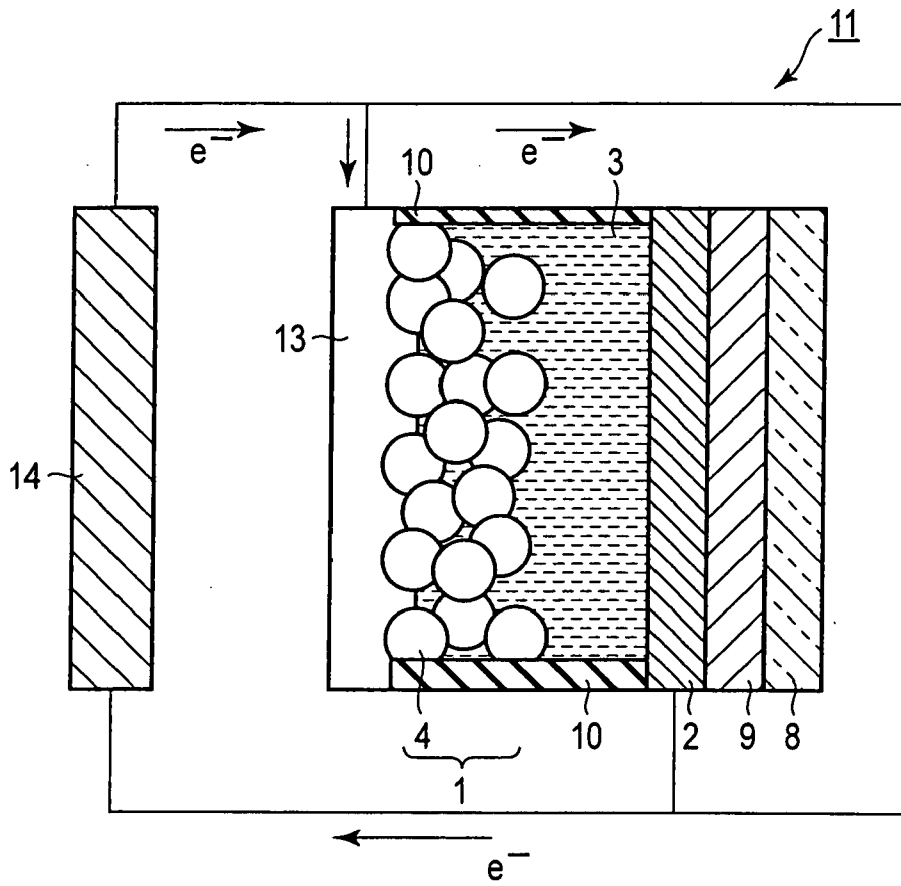
(54)名稱

基板及二次電池

SUBSTRATE AND SECONDARY BATTERY

(57)摘要

根據一具體實例，基板包括半導體層(1)。該半導體層(1)包含在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰的氧化鎢粒子。該半導體層(1)具有 1 μm 或更大之厚度。該半導體層(1)具有 20 至 80 體積%之孔隙度。



- 1：半導體層
- 2：導電觸媒層
- 3：電解質組成物
- 4：氧化鎢粒子
- 8：支撐基板
- 9：導電膜
- 10：密封樹脂
- 11：二次電池
- 13：支撐基板
- 14：太陽能電池

圖 1



(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 201401631 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102107856

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/48 (2010.01)*

(30)優先權：2012/03/26 日本 2012-068970

(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)；徳野陽子 TOKUNO, YOKO (JP)；大園秀行 OOZU,
HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 40 頁

(54)名稱

基板及二次電池

SUBSTRATE AND SECONDARY BATTERY

(57)摘要

根據一具體實例，基板包括半導體層(1)。該半導體層(1)包含在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰的氧化鎢粒子。該半導體層(1)具有 1 μm 或更大之厚度。該半導體層(1)具有 20 至 80 體積%之孔隙度。

發明摘要

※申請案號：102107856

※申請日：102 年 03 月 06 日

※IPC 分類：H01M 4/48 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

基板及二次電池

Substrate and secondary battery

【中文】

根據一具體實例，基板包括半導體層（1）。該半導體層（1）包含在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰的氧化鎢粒子。該半導體層（1）具有 1 μm 或更大之厚度。該半導體層（1）具有 20 至 80 體積％之孔隙度。

【英文】

According to one embodiment, a substrate includes a semiconductor layer (1). The semiconductor layer (1) comprises tungsten oxide particles (4) having a first peak in a range of 268 to 274 cm^{-1} , a second peak in a range of 630 to 720 cm^{-1} , and a third peak in a range of 800 to 810 cm^{-1} in Raman spectroscopic analysis. The semiconductor layer (1) has a thickness of 1 μm or more. The semiconductor layer (1) has a porosity of 20 to 80 vol%.

【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：半導體層
- 2：導電觸媒層
- 3：電解質組成物
- 4：氧化鎢粒子
- 8：支撐基板
- 9：導電膜
- 10：密封樹脂
- 11：二次電池
- 13：支撐基板
- 14：太陽能電池

【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)

基板及二次電池

Substrate and secondary battery

【技術領域】

本文中所述之具體實例係大體有關一種基板及一種二次電池。

【先前技術】

太陽能電池作為自然能源已引起注意。在習知太陽能電池中，矽基之太陽能電池已成為主流。矽基之太陽能電池已達成 10% 或更大的發電效率。另一方面，在染料敏化 (dye-sensitized) 太陽能電池之情況中，藉由使用氧化鈦粒子作為電極材料獲得恆定發電效率。

順便提及，太陽能電池照字面上為一種使用日光且根據日光的量改變電力之產生的電池。因此，當日光的量迅速地改變時，電力之產生迅速減少。矽基之太陽能電池對日光的量之改變很敏感。如果天氣突然改變時，會引起電力之產生迅速變為零之現象。為了解決該問題，有需要一種可有效地儲存電力之二次電池。

【發明內容】

詳細說明

以下，將參考圖式說明具體實例。

(第一個具體實例)

根據第一個具體實例，提供一種用於二次電池之基板，其包括半導體層。該半導體層含有氧化鎢粒子。該氧化鎢粒子在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰。該半導體層具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更大之厚度和 20 至 80 體積%之孔隙度。

當氧化鎢粒子具有第一個峰、第二個峰及第三個峰時，氧化鎢粒子之電儲存函數可被改良。然而，即使使用具有第一個至第三個峰之氧化鎢粒子，當半導體層的厚度小於 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或半導體層的孔隙度小於 20 體積%時，電解質組成物在半導體層中之滯留能力 (retention capacity) 降低。因此，難以改良電儲存性能。即使半導體層的厚度為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更大，當孔隙度超過 80 體積%時，氧化鎢粒子的量是不夠的。因此，電儲存性能不佳。當使用具有第一個至第三個峰之氧化鎢粒子時，半導體層的厚度設定於 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更大，及孔隙度設定為 20 至 80 體積%的範圍，可能改良氧化鎢粒子之電儲存函數及電解質組成物在半導體層中之保留電容。

半導體層的厚度理想地設定於 $5\text{ }\mu\text{m}$ 或更大。此允許基板的電儲存容量增加。若半導體層較厚，則其有利於改

良電儲存容量。然而，若厚度過厚，電解質組成物的滲透性可能會減少。因此，半導體層的厚度之上限理想地設定於 300 μm 或更小。

孔隙度之更佳範圍為從 40 至 70 體積 %。

半導體層之平均孔徑較佳為 5 nm 或更大。此允許當電解質組成物被保留在半導體層時，電解質組成物之分佈的均勻性被改良。平均大小之更佳範圍為從 7 至 20 nm。

氧化鎢粒子之平均 BET 比表面積可設定於 0.1 m^2/g 或更大。此允許氧化鎢粒子及電解質組成物之間的接觸面積被改良。平均 BET 比表面積之上限可設定於 150 m^2/g 或更小。

理想的是：在氧化鎢粒子之至少一部分表面上形成塗層。形成塗料之材料包括無機物質諸如金屬氧化物及金屬氮化物、及有機化合物。較佳材料為至少一種選自由下列所組成之群組的化合物： Y_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Tm_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 及 ITO。可由在氧化鎢粒子的表面之至少一部分上形成塗料而預期電儲存性能的改良。當金屬氧化物被用於塗料材料時，氧化鎢的氧缺乏可被減少。

氧化鎢粒子係藉由例如下列方法製備。首先，進行電漿方法。作為氧化鎢之粗粒子，製備具有 10 μm 或更小之平均粒徑（較佳 1 至 5 μm ）的氧化鎢粒子。若粗粒子之平均粒徑超過 10 μm ，則難以將粗粒子均勻地引進電漿火焰。另一方面，若平均粒徑小至小於 1 μm ，則變得難以製

備粗粒子。此將導致成本的增加。

作為電漿火焰，較佳者為使用具有 8000°C 或更大，進一步較佳 10000°C 或更大之中心溫度的熱焰。細氧化鎢粒子可藉由在含氧氛圍諸如空氣中使用熱電漿火焰進行熱處理而獲得。引入電漿火焰之後，較佳者為使從電漿火焰分散的氧化鎢粒子以 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 或更大的速率於 1 m 或更大之距離進行淬火方法。所要的氧化鎢粒子可藉由引入高溫電漿火焰及進行預定的淬火方法而獲得。

隨後，進行熱處理方法。熱處理方法為一種將電漿方法中所產生之氧化鎢粒子（電漿形式（*as-plasma*）粒子）在氧化氛圍中於預定溫度下加熱預定時間之方法。該電漿形式粒子在其表面上可具有很多的缺陷且可含有一些氧化鎢，其中 W 對 O 的比例為低於 $1:3$ (W_xO_y , $y/x < 3$) 及 WO_3 。當增加熱處理方法時，減少表面缺陷及 WO_3 在氧化鎢的比例為 99% 或更大。氧化鎢粒子的晶體結構及粒徑可視熱處理的條件而被控制。

特定熱處理溫度（熱處理方法中之最大溫度）可從 300 至 1000°C ，較佳從 450 至 600°C 。熱處理時間（在最大溫度下之滯留時間）可為 10 分鐘或更大，較佳從 2 至 60 小時。這是因為粒子在其中反應速率低以減少粒子的表面及內部之缺陷的溫度範圍內被緩慢氧化。在其中反應速率高之高溫度的情況下，熱處理在短時間內完成。此就方法成本而言是有利的。然而，該電漿形式粒子沒有被均勻地加熱。因此，晶體結構及粒徑在熱處理之後變得不均

勻，且仍然保持粒子的表面及內部之缺陷。因此，此為不佳的。特別地，當溫度超過 1000°C 時，氧化鎢粒子會導致快速的晶粒生長。因此，此為不佳的。

在氧化氛圍可為氧氣氛圍、空氣氛圍、含有水蒸汽或氧氣之惰氣氛圍，水下氛圍或類似者。氛圍中的壓力可為大氣壓或加壓氛圍。加熱可藉由氛圍熱傳導、輻射熱（例如電爐）、高頻波輻射、微波輻射或雷射輻射進行。

半導體層理想地含有至少一種選自由下列所組成之第二種粒子：氧化金屬粒子、金屬硼化物粒子、金屬氟化物粒子、碳酸鹽粒子、碳粒子、金屬碳化物粒子及金屬粒子。較佳第二種粒子為至少一種選自由下列所組成之群組的粒子：Fe、Mn、Co、Ni、 Li_2O 、LiF、 Na_2O 、 K_2O 、MgO、CaO、MnO、 MnO_2 、FeO、 Fe_2O_3 、CoO、NiO、 Cu_2O 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、C、 LaB_6 、ITO 及 ATO。當氧化物使用於第二種粒子時，可改良氧化鎢粒子之燒結性。此外，可改良氧化鎢及導電膜以及氧化鎢粒子之間的頸縮。因此，可加強物理結合及可改良組件的可靠性。除此之外，當晶界電阻減少時，可改良導電性及可改良電儲存性能。導電材料（例如 Fe、Mn、Co、Ni、C、ITO、ATO）使用於第二種粒子允許半導體層之導電性被改良。因此，可改良電儲存性能。當氧化鎢粒子及第二種粒子之總量為 100 質量%時，第二種粒子之添加量較佳從 1 至 10 質量%。若添加量小於 1 質量%，則未能充份提供添加效果。若添加量超過 10 質量%，則添加量太多，其可

能會損害氧化鎢粒子的電儲存特性。添加量的較佳範圍為從 2 至 6 質量%。

（拉曼光譜分析）

拉曼光譜分析係以下列方式進行。作為裝置，使用 PDP-320（Photon Design 製造）。測量條件如下：測量模式：微-拉曼，測量放大倍率：100-倍，光束直徑：1 μm 或更小，光源 Ar^+ 雷射（波長：514.5 nm），雷射功率：0.5 Mw（於管中），單一繞射光柵：600 gr/mm，十字狹縫：100- μm ，狹縫：100 μm ，及檢測器：CCD/羅珀，1340 通道。在該等條件下，將樣品在 100 至 1500 cm^{-1} 的範圍內進行分析。可直接測量氧化鎢粒子形式的樣品。

如下測量半導體層之厚度、孔隙度及平均孔徑。

（半導體層的厚度）

包括半導體層的上端之任意截面用 5000 倍或更高的放大倍數放大拍攝。在截面中半導體層之視角為約至少"1 μm 或更大之厚度 x 10 μm 之寬度"。半導體層的上端為與導電膜接觸的表面的相反側上的表面。與導電膜接觸的表面的相反側對應於圖 1 中之半導體層 1 的導電觸媒層 2。然後，獲得放大照片 1。在放大照片 1 中，測量三個任意部分的厚度及部分的平均被定義為厚度（薄膜厚度）。

（半導體層之孔隙度）

包括半導體層的上端之任意截面用 100000 倍或更大的放大倍數放大拍攝。在截面中半導體層之視角為約至少 " $1\ \mu\text{m}$ 或更大之厚度 $\times 10\ \mu\text{m}$ 之寬度"。接著，獲得放大照片 2。根據放大照片 2 的對比度，可能區分氧化鎢粒子和孔隙。根據放大照片 2，計算在 $1\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 之單位面積中的孔隙面積。當每場域單位面積（ $1\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ）不能拍攝時，將該面積拍攝數次，直到總面積變為 $1\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 。

（半導體層之平均孔徑）。

根據放大照片 2，平均孔徑係由線截取法計算。具體而言，為了在放大照片 2 上畫任意直線，從放大照片 2 的任意端畫一直線，及計算存在於直線上的孔隙數量及總孔隙長度。總孔隙長度除以孔隙數量得到平均大小。此計算在三條任意直線上進行，及其平均被定義為平均孔徑。

用於該具體實例的二次電池之基板可包括支撐基板（諸如玻璃基板）及在支撐基板上形成之導電膜。可能在導電膜上形成半導體層。導電膜包括透明導電膜諸如 ITO 及 ATO。導電膜的厚度可設定於 10 至 200 nm 的範圍。支撐基板及導電膜不限於透明者。例如，可使用半透明者。作為支撐基板，可使用金屬基板。當使用金屬基板時，背面為絕緣。金屬基板較佳為一種不易被電解溶液腐蝕的材料諸如鈦（Ti）、鈦（Ru）及鎢（W）。當使用耐腐爛之金屬基板時，沒有必要像玻璃基板一樣形成導電膜。

此外，支撐基板的表面可被粗糙化。當玻璃基板（即

支撐基板)之表面或金屬基板被粗糙化及在表面上形成導電膜時，半導體層或導電觸媒層之黏著被改良。因此，支撐基板之表面粗糙度 Ra 較佳為從 0.1 至 1.0 μm ，更佳從 0.1 至 0.5 μm 。

半導體層係例如藉由下述方法形成。製備含有氧化鎢粒子之糊。該糊含有氧化鎢粒子、黏合劑及溶劑。氧化鎢粒子(當加入添加劑時包括添加劑)、黏合劑及溶劑之總量為 100 wt%，較佳者為氧化鎢粒子(包括添加劑及塗料)的量為從 5 至 50 wt% 及黏合劑的量為從 3 至 30 wt%。作為黏合劑，在 500°C 下具有 99.0% 或更大之熱分解率的有機黏合劑為較佳。若熱分解可在 500°C 或更小下進行，可能防止玻璃基板或類似者被損壞。黏合劑的例子包括乙基纖維素及聚乙二醇。溶劑的例子包括醇類、有機溶劑及純水。當中，醇溶劑為較佳。

在調整該糊之混合方法中，較佳者為進行一種包含下列之方法：混合溶劑與黏合劑；混合該混合物；對其添加氧化鎢粒子；及攪拌該混合物。若將氧化鎢粒子及黏合劑立刻加至溶劑，則該混合物容易變成有很多聚集體之糊。當氧化鎢粒子為具有 5 m^2/g 或更大之 BET 表面積的微粒子時，必需充分地攪拌該混合物。

該糊之黏度在室溫(25°C)下較佳為從 800 至 10000 c.p.s.。半導體層係藉由網板印刷(例如)施塗包括氧化鎢之糊及在 500°C 或更小下將其燒結而形成。有效地進行印刷數次，直到薄膜厚度成為所需的厚度。當黏合劑的量

在上述範圍內，孔隙度可容易地調整到 20 至 80 體積％的範圍。燒結溫度係設定為 200 至 500℃ 的範圍以使不損壞基板諸如玻璃基板。當黏合劑藉由調整升溫速度至 100℃/h 或更大而被迅速熱分解時，平均孔徑可容易地調整至 5 nm 或更大。

在調整孔隙度之方法中，有效使用欲混合之具有不同粒徑的氧化鎢粒子。具有不同粒徑的氧化鎢粒子表示其中在粒度分佈中檢測到兩或多個峰之氧化鎢粒子。當小粒子（小直徑粒子）與大粒子（大直徑粒子）混合時，小粒子進入大粒子之間的間隙。因此，孔隙度可以很容易地調整。

當爲了使用而混合具有不同粒徑的氧化鎢粒子，小直徑粒子之平均粒徑較佳從 10 至 100 nm。此外，平均粒徑較佳從 10 至 40 nm。大直徑粒子之平均粒徑較佳爲小直徑粒子之 5 至 50 倍。當小直徑粒子的量以“A”質量份爲基準計時，混合量比率較佳爲 A : B = 50 : 1-1 : 10 量，大直徑粒子的量爲“B”質量份及“A”質量份和“B”質量份之總和爲 100 質量份。在此條件下，半導體層的孔隙度很容易調整。

根據上述第一個具體實例的用於二次電池之基板，因爲該基板包括一包括氧化鎢粒子之半導體層，該氧化鎢粒子在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰及具有 1 μm 或更大之厚

度及 20 至 80 體積 % 之孔隙度，所以氧化鎢粒子電儲存函數以及電解質組成物在半導體層中之保留電容（retention capacity）可被改良。半導體層之使用允許二次電池之電儲存性能被改良。

（第二個具體實例）

根據第二個具體實例，有提供一種二次電池，其包括半導體電極、相對電極及電解質組成物。該半導體電極包括根據第一個具體實例的用於二次電池之基板。該電解質組成物係提供於半導體層和相對電極之間。

二次電池系統包含第二個具體實例之二次電池的實例係顯示於圖 1 中。圖 1 中所示之二次電池系統包含二次電池 11 及太陽能電池 14。二次電池 11 包括半導體電極、相對電極及電解質組成物 3。半導體電極包括支撐基板 13 及透過導電膜（未顯示）在支撐基板 13 上形成之半導體層 1。半導體層 1 含有氧化鎢粒子 4。相對電極包括支撐基板 8 如玻璃基板、在支撐基板 8 上之導電膜 9 及在導電膜 9 上形成之導電觸媒層 2。半導體電極及相對電極之間的空間以密封樹脂 10 密封。用由（例如）電解溶液組成之電解質組成物 3 浸漬半導體層 1。另外，半導體層 1 及導電觸媒層 2 之間的空間內填充有電解質組成物 3。太陽能電池 14 連接到二次電池 11 的半導體電極及相對電極。太陽能電池 14 沒有特別地限制。其可用的例子包括矽（Si）太陽能電池、CIGS（銅銦鎳二硒）太陽能電池、氧化

鈦 (TiO_2) 太陽能電池、染料敏化太陽能電池 (DSSC)。

如果太陽能電池 14 的發電所產生的電子被提供至二次電池，則電解質組成物 3 中的支援電解質被離子化及所產生的離子在半導體層 1 的氧化鎢粒子 4 之表面上被電化學還原 (例如 Li^+)，從而引起充電反應。氧化鎢粒子 4 中所積累的電子流出，其引起放電反應。相對電極為正電極，及半導體電極為負電極。

根據二次電池系統，由太陽能電池 14 發電所產生之電能可儲存於二次電池 11。當由於日光的量之短缺而電力的產生變為零時，可使用儲存於二次電池 11 之電能。因此，即使發生突然的天氣變化，能量仍可被穩定地供給。

以下，將說明相對電極及電解質組成物。

(相對電極)

相對電極包括支撐基板 8、導電膜 9 及導電觸媒層 2。導電觸媒層 2 含有 (例如) 鉑 (Pt) 層。導電有機化合物可使用於導電觸媒層 2。導電有機化合物的例子包括聚伸乙二氧基噻吩 (PEDOT)。導電膜 9 包括透明導電膜諸如 ITO 及 ATO。導電膜 9 的厚度可設定於 10 至 200 nm 的範圍。支撐基板 8 及導電膜 9 不限於透明者。例如，也可使用半透明者。

(電解質組成物)

電解質組成物 3 包括氧化還原對及支援電解質。

氧化還原對可從（例如）碘（ I_2 ）及碘化物的混合物、碘化物、溴化物、氫醌及 TCNQ 錯合物供應。特別是，較佳者為使用由從碘和碘化物的混合物供應之 I^- 及 I_3^- 組成的氧化還原對。作為碘化物，碘化鋰（LiI）為較佳。

當使用碘及碘化物的混合物時，在電解質組成物中碘之濃度較佳從 0.01 至 5 mol/L，及碘化物之濃度較佳從 0.5 至 5 mol/L。當碘和碘化物的混合物之濃度在上述範圍內時，可有效地進行氧化還原反應。因此，可能減少電解質組成物中的電荷轉移電阻及在相對電極中的反應電阻。

作為提供電儲存函數之支援電解質，例如，使用鋰鹽。鋰鹽的例子可包括鹵化鋰、過氯酸鋰、六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰、 $LiN(SO_2Rf)_2 \cdot LiC(SO_2Rf)_3$ （其中 $Rf=CF_3$ 、 C_2F_5 ）及 LiBOB（雙草酸硼酸鋰（lithium bis(oxalate) borate））。鋰鹽可單獨使用或與其二或多個併用。因為可能供應碘及鋰離子，所以碘化鋰是所要的。

由鋰鹽離子化的鋰離子係使用於半導體電極中的充電-放電反應。若鋰鹽在電解質組成物中之含量係在 0.5 至 5 mol/L 的範圍內，由於半導體電極及相對電極之間的電解溶液的沈澱，可獲得到足夠的效果而沒有引起內部短路。鋰鹽在電解質組成物中之含量更佳為從 0.5 至 5 mol/L，特佳從 1 至 3 mol/L。

理想地，電解質組成物進一步含有一種碘化物。碘化物的例子包括鹼金屬之碘化物、有機化合物之碘化物及碘

化物之熔鹽。碘化物之熔鹽的可用例子包括含氮雜環化合物之碘化物諸如咪唑鎘鹽、吡啶鎘鹽、四級銨鹽、吡咯啉鎘鹽、吡啶鎘鹽、異噻唑啉鎘鹽及異噁唑啉鎘鹽。

碘化物之熔鹽的例子包括碘化 1,1-二甲基咪唑鎘、碘化 1-甲基-3-乙基咪唑鎘、碘化 1-甲基-3-戊基咪唑鎘、碘化 1-甲基-3-異戊基咪唑鎘、碘化 1-甲基-3-己基咪唑鎘、碘化 1-甲基-3-異己基 (branch) 咪唑鎘、碘化 1-甲基-3-乙基咪唑鎘、碘化 1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎘、碘化 1-乙基-3-異丙基咪唑鎘、碘化 1-丙基-3-丙基咪唑鎘及碘化吡咯啉鎘。碘化物之熔鹽可被單獨使用或與其二或多個組合使用。碘化物之熔鹽在電解溶液中的含量較佳從 0.005 至 7 mol/L。當含量被設定於範圍內時，可獲得高離子傳導性。

電解溶液組成物可含有鹼性材料諸如第三丁基吡啶 (TBP)。鹼性材料有效地抑制氧化鎢粒子上的逆向電子反應。

電解質組成物含有較佳於 0.01 至 5 mol/L 之量的碘。碘係與電解質組成物中之碘化物混合，及所得混合物充當氧化還原對。當碘之含量設定為 0.01 mol/L 或更大時，氧化還原對之氧化劑變得足夠且因此電荷可被完全輸送。當碘之含量係設定為 5 mol/L 或更小時，光可被有效地提供至半導體層。碘之含量較佳從 0.03 至 1 mol/L。

電解質組成物可為液體或凝膠形式，且可含有有機溶劑。當其含有有機溶劑時，電解質組成物之黏度可進一步

減少。因此，電解質組成物很容易滲入半導體電極中。有機溶劑的可用例子包括環狀碳酸酯類諸如碳酸伸乙酯（EC）；碳酸伸丙酯（PC）及碳酸伸丁酯；直鏈碳酸類諸如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯；環狀酯類諸如 γ -丁內酯、 δ -戊內酯及 δ -己內酯；乙腈、丙酸甲酯及丙酸乙酯。此外，其例子包括環狀醚類諸如四氫呋喃及2-甲基四氫呋喃；直鏈醚類諸如二甲氧基乙烷及二乙氧基乙烷；及以腈為主之溶劑諸如乙腈、丙腈、戊二腈及甲氧基丙腈。有機溶劑可單獨使用或以其二或多個之混合物使用。當中，環狀碳酸酯或環狀酯為較佳。環狀碳酸酯或環狀酯在充電接受能力及遞送方面是有效率的，並得到減少內部電阻的效果。

沒有特別限制有機溶劑之含量。有機溶劑在電解質組成物中之含量較佳為 90 wt% 或更小，更佳從 50 至 80 wt%。

支撐基板 13 和導電觸媒層 2 之間の間隙大小（即，注入電解質組成物的空間）較佳為半導體層的厚度之 1.5 至 20 倍。當支撐基板 13 和導電觸媒層 2 之間の間隙大小小於半導體層的厚度之 1.5 倍時，即，相對電極太靠近半導體層，儲存在半導體層的電力可能傳送至相對電極。另一方面，若大小超過 20 倍，則電解質組成物層變得太厚且內部電阻增加。因此，儲存在半導體層的電力難以達到相對電極。因此，當支撐基板 13 和導電觸媒層 2 之間の間隙大小（即，注入電解質組成物的空間）較佳為半導體

層厚度的 1.5 至 20 倍，更佳 2 至 10 倍。

如下進行包含在第二個具體實例之二次電池中氧化鎢粒子之拉曼光譜分析。首先，破壞二次電池之側表面上的密封部分以除去電解質組成物（例如電解溶液）。然後，將在相對電極之一側的玻璃基板移除以暴露半導體層。從半導體層切出氧化鎢粒子之層，接著用純水、醇或有機溶劑洗滌以移除剩餘電解溶液。氧化鎢粒子洗滌之後進行拉曼光譜分析。拉曼光譜分析之測量方法係如第一個具體實例中所述。

根據上述第二個具體實例之二次電池，因為使用包括根據第一個具體實例的用於二次電池之基板的半導體電極，所以可改良電儲存性能，例如，可實現 100 C/m^2 或更大之電儲存函數。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示包含具體實例之二次電池的二次電池系統之剖視圖；及

圖 2 為顯示具體實例中所使用之氧化鎢粒子的拉曼光譜分析結果之圖。

【實施方式】

[實例]

以下，將參考圖式描述實例。

(實例 1 至 15 及比較例 1 至 3)

首先，以下列方式合成氧化鎢 (WO_3) 粒子 1 至 3。

(氧化鎢 (WO_3) 粒子 1 的合成)

藉由將粒子引進電漿火焰 (中心溫度： 10000°C) 中使具有 $3\ \mu\text{m}$ 之平均粒徑的氧化鎢之粗粒子進行電漿處理。隨後，使從電漿火焰散射之氧化鎢以 $1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 之速率於 $1\ \text{m}$ 或更大之距離進行淬火方法以製備根據 BET 表面積 (平均： $100\ \text{m}^2/\text{g}$) 計算具有 $10\ \text{nm}$ 之平均粒徑的氧化鎢 (WO_3) 粒子 1 (樣品 1)。

(氧化鎢 (WO_3) 粒子 2 的合成)

在與 WO_3 粒子 1 相同條件下電漿處理之後，將氧化鎢在 450°C 下熱處理 50 小時以製備根據 BET 表面積 (平均： $56\ \text{m}^2/\text{g}$) 計算具有 $15\ \text{nm}$ 之平均粒徑的氧化鎢 (WO_3) 粒子 2 (樣品 2)。

(氧化鎢 (WO_3) 粒子 3 的合成)

在與 WO_3 粒子 1 相同條件下電漿處理之後，將氧化鎢在 600°C 下熱處理 1 小時以製備根據 BET 表面積 (平均： $42\ \text{m}^2/\text{g}$) 計算具有 $20\ \text{nm}$ 之平均粒徑的氧化鎢 (WO_3) 粒子 3 (樣品 3)。

使所得樣品 1 至 3 在第一個具體實例中所述之條件下進行拉曼光譜分析。所得圖係顯示於圖 2 中。在圖 2 之

圖中，橫軸表示拉曼位移（ cm^{-1} ），及縱軸表示強度（CPS）。從圖 2 可清楚看出，樣品 1 具有於 269 cm^{-1} 之第一個峰、於 695 cm^{-1} 之第二個峰及於 801 cm^{-1} 之第三個峰。樣品 2 具有於 272 cm^{-1} 之第一個峰、於 712 cm^{-1} 之第二個峰及於 805 cm^{-1} 之第三個峰。樣品 3 具有於 273 cm^{-1} 之第一個峰、於 717 cm^{-1} 之第二個峰及於 807 cm^{-1} 之第三個峰。因此，該氧化鎢（ WO_3 ）粒子 1 至 3 具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰、及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰。

隨後，如表 1 中所示，製備 WO_3 粒子 1 至 3 單獨、用 WO_3 或 CeO_2 塗覆之 WO_3 粒子 1 至 3、與各第二種粒子（ MgO 、 WO_3 、 C ）及 TiO_2 粒子混合之 WO_3 粒子 1 至 3 作為形成半導體層之粒子（以下稱為半導體粒子）。第二種粒子之添加量及當 WO_3 粒子及第二種粒子之總量為 100 質量%的添加量（質量%）也寫在表 1 中。

表 1

	半導體粒子
實例 1	WO ₃ 粉 1
實例 2	WO ₃ 粉 1
實例 3	WO ₃ 粉 1
實例 4	WO ₃ 粉 1 + MgO 粉(平均粒徑:20 nm,添加量:5 質量份 (5 質量%))
實例 5	WO ₃ 粉 1 + Y ₂ O ₃ 粉(平均粒徑:40 nm,添加量:3 質量份 (3 質量%))
實例 6	WO ₃ 粉 2
實例 7	WO ₃ 粉 2
實例 8	用 Y ₂ O ₃ 塗覆之 WO ₃ 粉 2
實例 9	用 CeO ₂ 塗覆之 WO ₃ 粉 2
實例 10	WO ₃ 粉 2 + MgO 粉(平均粒徑:20 nm,添加量:5 質量份(5 質量%))
實例 11	WO ₃ 粉 3
實例 12	WO ₃ 粉 3
實例 13	用 Y ₂ O ₃ 塗覆之 WO ₃ 粉 3 + 石墨粉(平均粒徑:10 nm,添加量:6 質量份(6 質量%))
實例 14	用 Y ₂ O ₃ 塗覆之 WO ₃ 粉 3
實例 15	用 CeO ₂ 塗覆之 WO ₃ 粉 3
比較例 1	TiO ₂ 粉(平均粒徑:13 nm)
比較例 2	WO ₃ 粉 1
比較例 3	WO ₃ 粉 1



（用於二次電池之基板的製造）

使用具有 1.1 mm 之厚度及 $5\ \Omega/\square$ 之表面電阻的玻璃基板，且該玻璃基板之一側用透明導電膜（ITO）塗覆。

將 3.6 g 的實例 1 至 15 及比較例 1 之半導體粒子與 6.4 g 的黏合劑（EC-100FTP，Nisshin Kasei 股份有限公司製造）混合以製備電池之電極材料糊。將 9 g 的比較例 2 之半導體粒子與 1 g 的黏合劑混合以製備糊。將 1 g 的比較例 3 之半導體粒子與 9 g 的黏合劑混合以製備糊。藉由網板印刷將各糊印刷在各透明導電膜上，接著在 400 至 480℃ 下燒結 30 至 60 分鐘。結果，形成具有表 2 中所示之薄膜厚度、孔隙度及平均孔徑的半導體層。接著，獲得用於實例 1 至 15 及比較例 1 至 3 的二次電池之基板。藉由第一個具體實例中所述之方法測量半導體層之薄膜厚度、孔隙度及平均孔徑。

表 2

	半導體層		
	薄膜厚度(μm)	孔隙度(vol%)	平均孔徑(nm)
實例 1	15	65	15
實例 2	15	50	12
實例 3	15	35	10
實例 4	15	40	12
實例 5	15	50	12
實例 6	15	65	18
實例 7	15	35	12
實例 8	15	65	18
實例 9	15	65	18
實例 10	15	50	12
實例 11	10	65	20
實例 12	10	35	18
實例 13	20	65	15
實例 14	20	65	20
實例 15	20	65	20
比較例 1	15	50	12
比較例 2	15	10	6
比較例 3	0.5	95	25

以下列方式使用用於實例及比較例之二次電池的所得基板獲得二次電池。

藉由將鉑濺射在具有透明導電膜之玻璃基板上致使具有 80 nm 之厚度而形成相對電極。

60μm 厚間隔樹脂係配置成打開兩個用於引入電解質組成物之入口並環繞光電極。將在 110℃ 下加熱的相對電極堆疊在其上。用注射器將電解質組成物（電解溶液）從用於引入電解質組成物之入口注入並用兩部分固化樹脂密

封入口。藉由將 0.5 M (莫耳) 的碘化鋰、0.05M 的碘、0.58 M 的第三丁基吡啶，及 0.6 M 的 EtMeIm(CN)₂ (1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺) 溶解在乙腈溶劑中製備所使用的電解溶液組成物。根據該方法製備二次電池。

測量所得二次電池之電儲存性能。在該測量方法中，實例及比較例之二次電池使用外部電源將實例及比較例之二次電池在 0.74 V 充電 640 秒，及然後從流到 510Ω 之外部電阻的電流之值計算蓄電電容。呈電儲存函數之所得電儲存容量係顯示於表 3 中。

表 3

A	二次電池
	電儲存函數(C/m ²)
實例 1	1000
實例 2	1200
實例 3	1400
實例 4	800
實例 5	900
實例 6	1200
實例 7	1400
實例 8	1200
實例 9	1100
實例 10	800
實例 11	1300
實例 12	1400
實例 13	1100
實例 14	1400
實例 15	1200
比較例 1	0
比較例 2	80
比較例 3	70

從表 3 清楚可知，根據實例之二次電池的電儲存函數為 100 C/m² 或更大。相較於此，比較例 1 至 3 之二次電池的電儲存函數低於 100 C/m²。

根據具體實例及實例之至少一者的二次電池之基板，因為該基板包括半導體層，其包括在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm⁻¹ 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm⁻¹ 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm⁻¹ 的範圍內之第三個峰的氧化錫粒子且具有 1 μm 或更大之厚度及 20 至 80 體積 % 之孔隙度，所以可能實現電儲存性能極佳之二



次電池。

（實例 16 至 20）

藉由將該等粒子引入電漿火焰（中心溫度：11000℃）使具有平均粒徑 1 μm 之氧化鎢的粗粒子進行電漿處理。接著，使從電漿火焰散射之氧化鎢的粒子以 1200℃/s 或更大之速率及在 1 m 或更大的距離進行淬火方法以製氧化鎢（ WO_3 ）粒子。

隨後，將所得氧化鎢粒子在 800℃ 下熱處理 1 小時以製備根據 BET 表面積計算（平均：3.6 m^2/g ）具有 230 nm 之平均粒徑的氧化鎢（ WO_3 ）粒子（樣品 4）。

使所得樣品 4 在第一個具體實例中所述之條件下進行拉曼光譜分析。樣品 4 具有於 273.6 cm^{-1} 之第一個峰、於 717.2 cm^{-1} 之第二個峰及於 807.3 cm^{-1} 之第三個峰。因此，樣品 4 符合下列條件：第一個峰在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內，第二個峰在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內及第三個峰在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內。

隨後，用金屬氧化物使樣品 4 進行塗布處理。使用 Y_2O_3 作為金屬氧化物。製備 MgO 粒子作為第二種粒子。使樣品 2、3 及 4 及第二種粒子在表 4 之條件下混合並使用所得粒子作為實例 20 中之半導體粒子。將樣品 3 使用於實例 16 至 19 之半導體粒子。當 WO_3 粒子和第二種粒子之總量為 100 質量%時，第二種粒子之添加量（質量%）也寫在表 4 中。

表 4

	半導體粒子(100 質量份)
實例 16	用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 3)
實例 17	用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 3)
實例 18	用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 3)
實例 19	用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 3)
實例 20	80 質量份的用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 3) + 10 質量份的用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 4) + 5 質量份的用金屬氧化物塗覆之 WO ₃ 粉(樣品 2) + MgO 粉(平均粒徑:15 nm,添加量:5 質量份(5 質量%))



將 3.6 g 的實例 16 至 20 之半導體粒子與 6.4 g 的黏合劑（EC-100FTP，Nisshin Kasei 股份有限公司製造）混合以製備電池之電極材料糊。藉由網板印刷將各糊印刷在各透明導電膜或各金屬基板上，接著在 400 至 480℃ 下燒結 30 至 60 分鐘。結果，形成具有表 5 中所示之薄膜厚度、孔隙度及平均孔徑的半導體層。接著，獲得用於實例 16 至 20 的二次電池之基板。藉由第一個具體實例中所述之方法測量半導體層之薄膜厚度、孔隙度及平均孔徑。當使用 Ti 板作為支撐基板時，將絕緣體堆疊在支撐基板的背面上。

表 5

	支撐基板	半導體層		
		薄膜厚度(μm)	孔隙度(vol%)	平均孔徑 (nm)
實例 16	在玻璃基板上之 ITO 膜	15	65	13
實例 17	Ti 板	40	65	13
實例 18	Ti 板	50	65	13
實例 19	在玻璃基板上之 ITO 膜	50	65	13
實例 20	在玻璃基板上之 ITO 膜	50	55	5



從表 5 清楚可知，在其中組合具有不同粒徑的氧化鎢粒子之實例 20 中，平均孔徑可被減少。

以下列方式使用用於實例的二次電池之所得基板製備二次電池。具體而言，對應於用於注入電解溶液的支撐基板 13 和導電觸媒層 2 之間的空間之間隙的大小之間隔樹脂的厚度、電解溶液之組成物及導電觸媒層係顯示於表 6 中。使用具有在與使用於半導體層之支撐基板相同的支撐基板上形成之導電觸媒層的相對電極。在表 6 中，"TBP" 表示第三丁基吡啶。

表 6

	間隔樹脂的厚度 (μm)	電解溶液		導電觸媒層 (厚度: μm)
		有機溶劑	電解質組成物	
實例 16	60	碳酸伸丙酯	碘化鋰 (1.5 mol/L) 碘 (0.1 mol/L) TBP (1.0 mol/L)	Pt (80 nm)
實例 17	100	碳酸伸丙酯	碘化鋰 (1.5 mol/L) 碘 (0.05 mol/L) TBP (1.0 mol/L)	Pt (80 nm)
實例 18	100	γ -丁內酯	碘化鋰 (2.0 mol/L) 碘 (0.05 mol/L) TBP (1.0 mol/L)	PEDOT (100 nm)
實例 19	300	γ -丁內酯	碘化鋰 (2.0 mol/L) 碘 (0.05 mol/L) TBP (1.0 mol/L)	Pt (80 nm)
實例 20	200	γ -丁內酯	碘化鋰 (2.0 mol/L) 碘 (0.05 mol/L) TBP (1.0 mol/L)	Pt (80 nm)



對所得二次電池之電儲存性能進行測量。在該測量方法中，使用外部電源將實例 16 至 20 之二次電池在 0.74 V 充電 640 秒，及然後將外部電阻連接到各二次電池，及然後從流到 510Ω 之外部電阻的電流之值計算蓄電電容。呈電儲存函數之所得電儲存容量 (C/m^2) 係顯示於表 7 中。

表 7

	二次電池
	電儲存函數 (C/m ²)
實例 16	3500
實例 17	5430
實例 18	8280
實例 19	13040
實例 20	11590

從表 7 清楚可知，根據實例之二次電池的電儲存函數為 100 C/m² 或更大，進一步為 3500 C/m² 或更大。

根據具體實例及實例之至少一者的二次電池之基板，因為該基板包括半導體層，其包括在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm⁻¹ 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm⁻¹ 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm⁻¹ 的範圍內之第三個峰的氧化鎢粒子且具有 1 μm 或更大之厚度及 20 至 80 體積 % 之孔隙度，所以可能實現電儲存性能極佳之二次電池。

雖然已說明某些具體實例，但這些具體實例係僅以實例的方式提出，且而並非用以限制本發明的範圍。事實上，本文所述之新穎具體實例可以多種其他形式具體實現；此外，本文所述之具體實例的形式之各種省略、替代及改變可在不脫離本發明的精神下進行。所附隨之申請專利範圍及其同等物係用以涵蓋該等形式或修正如同其包括於本發明的範圍及精神之內。

【符號說明】

- 1：半導體層
- 2：導電觸媒層
- 3：電解質組成物
- 4：氧化鎢粒子
- 8：支撐基板
- 9：導電膜
- 10：密封樹脂
- 11：二次電池
- 13：支撐基板
- 14：太陽能電池

申請專利範圍

1. 一種包含半導體層之基板，該半導體層包含在拉曼光譜分析中具有在 268 至 274 cm^{-1} 的範圍內之第一個峰、在 630 至 720 cm^{-1} 的範圍內之第二個峰及在 800 至 810 cm^{-1} 的範圍內之第三個峰的氧化鎢粒子且具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更大之厚度和 20 至 80 體積％之孔隙度。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中該氧化鎢粒子之平均 BET 比表面積為 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 或更大。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中該半導體層的厚度為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 或更大。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中在該等氧化鎢粒子之至少一部分表面上形成塗層。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之基板，其中該塗層包含至少一種選自由下列所組成之群組的化合物： Y_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Tm_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 及 ITO。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中該半導體層包括至少一種選自由下列所組成之群組的第二種粒子：金屬氧化物粒子、金屬硼化物粒子、金屬氟化物粒子、碳酸鹽粒子、碳粒子、金屬碳化物粒子及金屬粒子。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中該半導體層之平均孔徑為 5 nm 或更大。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中該半導體層之平均孔徑為從 7 至 20 nm 。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之基板，其中該半導體層的厚度為從 5 至 300 μm 及該半導體層的孔隙度為從 40 至 70 體積 %。

10. 一種二次電池，其包含：

根據申請專利範圍第 1 項之基板；

相對電極；及

電解質組成物，其係提供於該基板之半導體層與該相對電極之間。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之二次電池，其中電儲存函數為 100 C/m^2 或更大。

12. 根據申請專利範圍第 10 項之二次電池，其中該電解質組成物包含碘及碘化物。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之二次電池，其中該碘在電解質組成物中之濃度為從 0.01 至 5 mol/L 及該碘化物之濃度為從 0.5 至 5 mol/L 。

14. 根據申請專利範圍第 10 項之二次電池，其中該電解質組成物包含第三丁基吡啶。

圖式

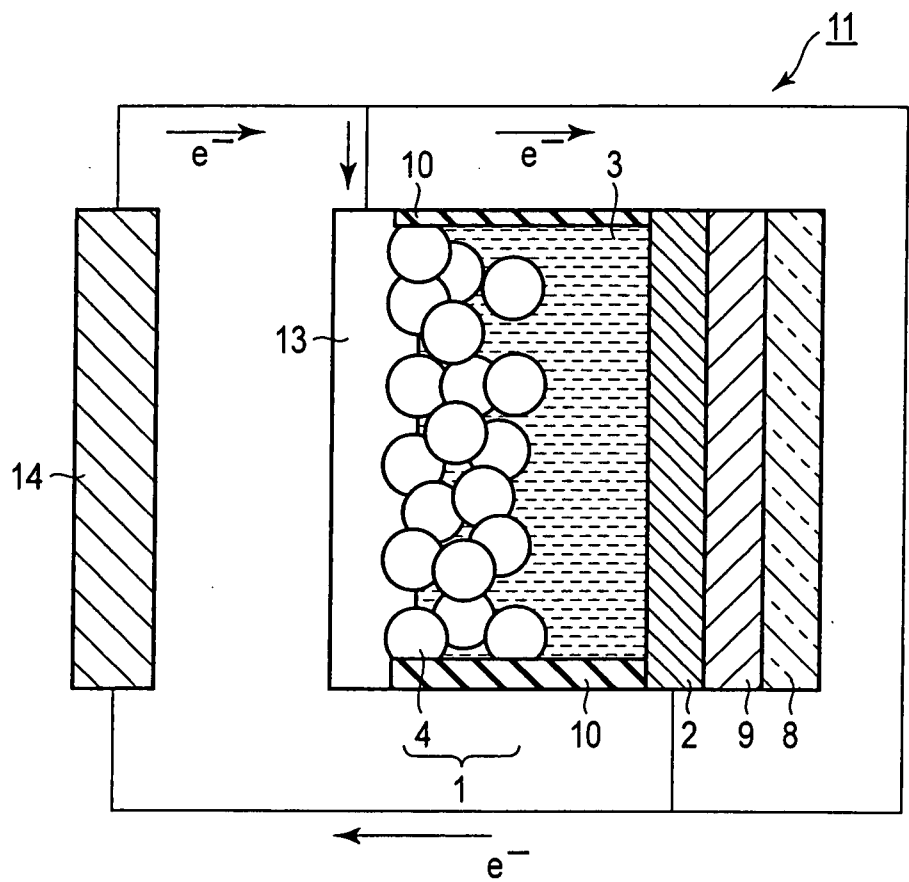


圖 1

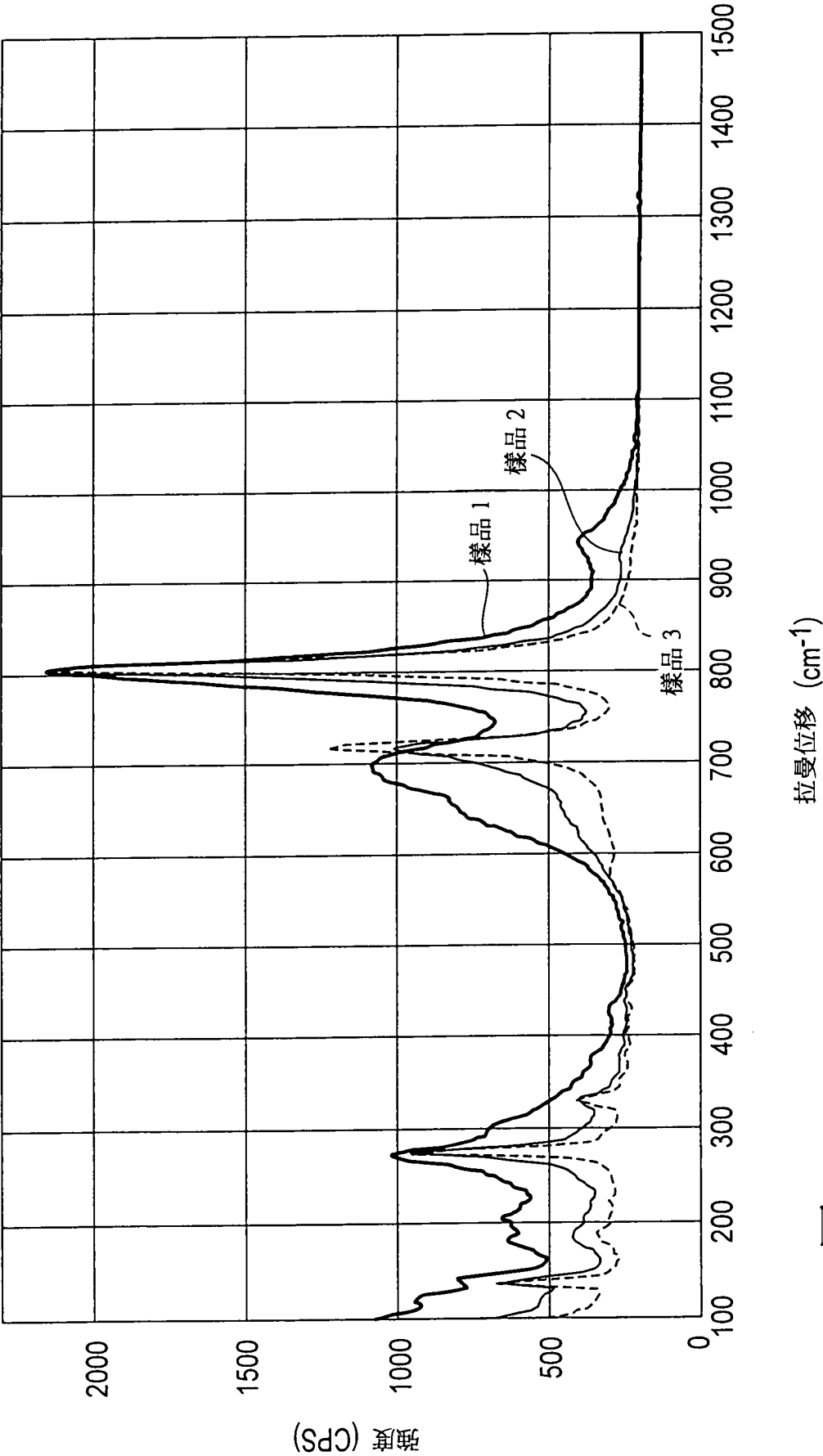


圖 2