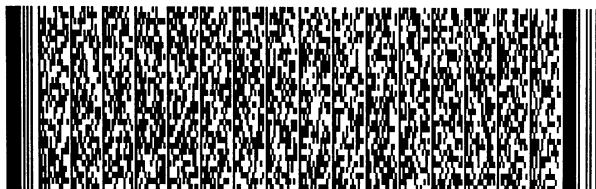


申請日期: 93.3.15	IPC分類
申請案號: 93106872	H01M 4/00, 10/00 (2006.01)

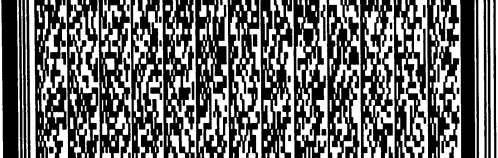
(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

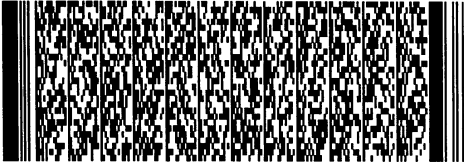
一、 發明名稱	中文	電極及採用此電極之電化學電池
	英文	ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL THEREWITH
二、 發明人 (共5人)	姓名 (中文)	1. 信田 知希 2. 紙透 浩幸
	姓名 (英文)	1. NOBUTA, TOMOKI 2. KAMISUKI, HIROYUKI
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. NEC東金股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. NEC TOKIN CORPORATION
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國宮城縣仙台市太白區郡山六丁目7番1號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 7-1, Koriyama 6-chome, Taihaku-ku, Sendai-shi, Miyagi, Japan
	代表人 (中文)	1. 羽田 祐一
	代表人 (英文)	1. HANETA, YUICHI



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)		
發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共5人)	姓 名 (中文)	3. 三谷 勝哉 4. 金子 志奈子
	姓 名 (英文)	3. MITANI, MASAYA 4. KANEKO, SHINAKO
	國 籍 (中英文)	3. 日本 JP 4. 日本 JP
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	
		

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)		
發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共5人)	姓 名 (中文)	5. 吉成 哲也
	姓 名 (英文)	5. YOSHINARI, TETSUYA
	國 籍 (中英文)	5. 日本 JP
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	
		

一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十七條第一項國際優先權

日本 JP

2003/03/27

特願2003-087872

有

二、☐主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：

四、☐有關生物材料已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關生物材料已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐不須寄存生物材料者：所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。



五、發明說明 (1)

一、【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含有支撐物用以改善強度和傳導性之電極及採用此電極之電化學電池如二次電池和雙電層電容器。

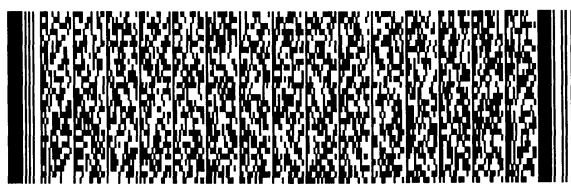
二、【先前技術】

過去已有人曾建議和實際使用電化學電池如二次電池及電容器，其中使用質子傳導型聚合物作為電極活性材料。圖4顯示一個習見電化學電池的橫剖面。

如圖4中所示，習見電化學電池具有一結構，於此將含有質子傳導型聚合物作為活性材料之陰極6和陽極7分別形成於陰極集電體4及陽極集電體5上，將此等電極經由隔離板8結合且僅質子牽扯入作為電荷載體。將電池充滿水溶液或含提供質子電解質作為電解液之非水溶液，並由墊圈9密封。

利用包括包含有例如摻雜或未摻雜質子傳導型聚合物粉末作為主要成分、導電輔助劑及黏合劑之電極材料將陰極6和陽極7製備。此等電極可由(1)方法包含放置電極材料於具有預定大小的模子中及藉由熱壓鑄造之而形成電極之步驟，或(2)方法包含藉網版印刷放置電極材料之漿體於集電體表面上及乾燥形成的膜以形成電極之步驟而形成。而後，將因此形成的陰極和陽極經由隔離板彼此面對而產生電化學電池。

使用作為電極活性材料之質子傳導型化合物的實例包



五、發明說明 (2)

括 π -共軛的聚合物如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、聚對苯 (Poly-p-phenylene)、聚伸苯基乙烯 (Polyphenylene-vinylene)、聚迫萘 (polyperinaphthalene)、聚呋喃 (Polyfuran)、聚氟烷 (polyflurane)、聚伸噻吩基化合物 (polythienylene)、聚吡啶二基化合物 (polypyridinediyl)、聚異硫印化合物 (Polyisothianaphthene)、聚喹喔啉 (polyquinoxaline)、聚吡啶、聚嘧啶、聚吡咯、聚胺基蒽醌、聚咪唑及其衍生物；吡咯 π -共軛的化合物如吡咯三聚物化合物；醌如苯醌、萘醌及蒽醌；醌聚合物如聚蒽醌、聚萘醌及聚苯醌，於此藉共軛可將一個醌氧轉變成羥基；及藉共聚二或多種得到上述聚合物單體而製備之質子傳導型聚合物。可將此等化合物摻雜以形成呈現傳導性之氧化還原對。考慮氧化還原電位差，將此等化合物適當地選擇作為陰極及陽極活性材料。

已知電解溶液包括由酸性水溶液組成的電解質水溶液和包含電解質於有機溶劑之非水性電解溶液。於包含質子傳導型化合物的電集中，常使用前者電解水溶液，因為其可產生高容量電化學電池。使用的酸可為有機或無機酸；例如，無機酸如硫酸、硝酸、鹽酸、磷酸、氟硼酸、六氟磷酸及六氟矽酸和有機酸如飽和的單羧酸、脂肪族羧酸、氧化羧酸、對甲苯磺酸、聚乙烯磺酸及月桂酸。

在形成電極之習見方法(1)中，製備更薄的電極是困



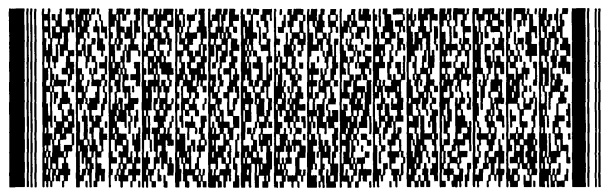
五、發明說明 (3)

難的，由於其形狀的限制電極電阻率更高，電化學反應更慢且電極展現不良快速充電放電行為。在形成電極之習見方法(2)中，製備產生理想性質之漿體或黏合劑的選擇是困難的且為了製備具有良好性質的電極，製造過程變得更複雜。

此外，由上述漿體製備的電極具有一個問題，破裂、裂縫或分離可能發生於乾燥或注入電解溶液期間，導致不良黏著至集電體和增加的接觸電阻或電極電阻。電極也有個問題，在兩個形成電極之習見方法(1)和(2)中，伴隨質子傳導型化合物與摻雜物的電化學之膨脹及由於電解溶液注入之脹大引起電極強度的降低及破裂和裂縫，導致增加的內部電阻及惡化的循環性質。

日本專利特許公開公告第257133/2001號(專利參考1)已揭示一種電極，於此將包含有具有離子分離基團的顆粒及/或纖維狀碳及導電性聚合物之層形成於導電性基板上，及揭示一種表面活化劑於溶液中，其中將上述碳由表面活化劑的作用分散，將之氧化或還原以沉澱碳於導電性基板的表面上並將導電性聚合物藉電解聚合反應而形成。其也描述了由於同時改善電子傳導性和離子傳導性，電極呈現更高的反應速度及可使用該電極來提供具有更大輸出密度的電化學電容器。

日本專利特許公開公告第25868/2002號(專利參考2)已揭示一種雙電層電容器，於此一對可極化的電極之至少一者係由導電性聚合物藉電解聚合反應而複合於顆粒或纖



五、發明說明 (4)

維狀木炭上製成。其已描述根據該技術，可改善導電性，造成高容量雙電層電容器，允許高速充電及放電。

根據揭示於此等專利參考中的方法，可將電極的傳導性改善，及因而可改善包含此電極之電化學電池的充電-放電性質。然而，其導致複雜的製造過程和增加的生產成本。

在專利參考1中，將導電性基板由金屬如不鏽鋼製成，如描述於其中的實例中。專利參考2已描述用於電解聚合反應中用以聚合（基板）的電極係由導體如金屬及石墨製成及以其原本的樣子或自用於聚合反應的電極取出後，使用形成的導電性聚合物複合體作為可極化電極。

如上所述，於形成電極之習見方法中第一問題為因為藉由利用壓鑄的電極形成方法無法形成更薄的電極，使電極電阻率增加，導致電化學反應中惡化的反應。第二個問題是因為根據利用藉網版印刷塗佈的電極形成方法電極和集電體之間的黏著性不充分或電極本身具有不良強度，無法製備呈現良好性質的膜電極。此外，第三個問題是電極呈現不良的形狀穩定性，即在生產或電化學反應期間的強度。

三、【發明內容】

本發明之目的為提供能夠快速充電/放電及呈現充分循環性質之薄電化學電池，以及用以形成此電化學電池充分改善的強度及傳導性之電極。



五、發明說明 (5)

藉由研究利用由具有三度空間結構的多孔質導電性基板組成的支撐物已達成本發明，其中將導電性纖維交織作為解決上述問題的電極成分。

根據本發明的第一個實施態樣，提供一種電極，包含有多孔質導電性基板以及電極活性材料及導電輔助劑充填於基板的孔內。

根據本發明的第二個實施態樣，提供如上所述之電極，其中多孔質導電性基板是碳纖維薄片。

根據本發明的第三個實施態樣，提供如上述之任何電極，其中多孔質導電性基板在充填之前有50 至85 %之多孔率。

根據本發明的第四個實施態樣，提供如上述之任何電極，其中多孔質導電性基板具有5 % 或更多的填充率。

根據本發明的第五個實施態樣，提供如上述之任何電極，其中導電輔助劑對電極活性材料之比率為50 重量% 或更少。

根據本發明的第六個實施態樣，提供如上述之任何電極，其中電極活性材料為質子傳導型化合物，使其經歷與電解質中的離子之氧化還原反應。

根據本發明的第七個實施態樣，提供如上述之任何電極，包含有顆粒的碳和纖維狀碳之其中至少一者作為導電輔助劑。

根據本發明的第七個實施態樣，提供一種電化學電池，其中至少一種電極為如上述之任何電極。電化學電池



五、發明說明 (6)

適於作為二次電池或電容器。

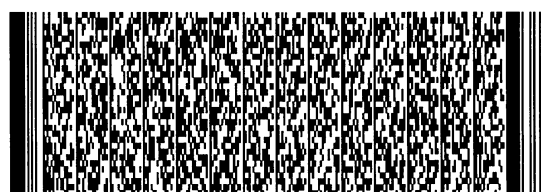
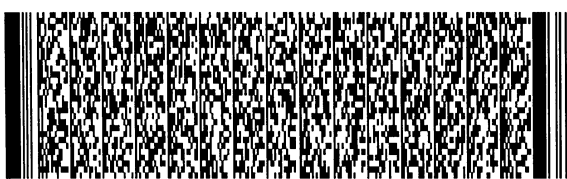
本發明可提供能夠快速充電/放電及呈現良好循環性質及電極強度的電化學電池，因為具有改善的電子傳導性和更低的電阻之電極可由以電極材料充填多孔質導電性基板之微孔作為支撐物而提供，因為呈現良好形狀穩定性(強度)之電極可由利用由多孔質導電性基板組成的支撐物而提供，且因為藉由利用多孔質導電性基板，可將注入的電解溶液量增加以改進電極內的離子傳導性。

本發明也可提供比根據先前技藝之電極呈現改善的形狀穩定性(強度)、更低的電阻率及更好的反應之電極。此外，可選擇作為支撐物之多孔質導電性基板的厚度以使具有適當膜厚度的電極可輕易地被製備；特別是，可將電極簡易地製作更薄，可將電極電阻率降低及可將電化學電池輕易地製作更薄。

四、【實施方式】

根據本發明之電極包含有多孔質導電性基板作為支撐物，將其微孔以包含有電極活性材料和導電輔助劑的混合物填充。視需要，此混合物可包含有黏合劑。此種結構可提供具有更低的電阻率和更高的強度之電極，因為支撐物改進電極強度且支撐物本身為導電性。

構成此支撐物的多孔質導電性基板可為薄片；適當為具有三度空間結構之薄板，於此將導電性纖維交織，包括非編織的碳纖維織品、簡單編織的碳纖維織品和其它多孔



五、發明說明 (7)

薄片。

希望多孔質導電性基板具有50至85 %多孔率，因為過低的多孔率可能導致不充分的電極活性材料或導電輔助劑充填微孔不足量，而過高的多孔率可能降低強度至多孔基板無法作為支撐物的程度。

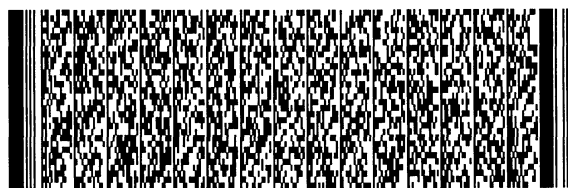
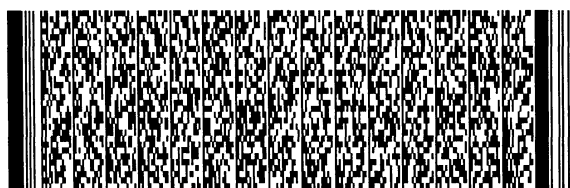
如本文中使用的用詞「多孔率」（空隙百分比、孔隙率）意指微孔的總體積對多孔質導電性基板的總體積之比例。多孔率可藉水飽和法或水銀滲透法而測定。水飽和法決定當微孔為空置（烘乾）時及當微孔以水充填（含水）時之基板間重量差異以估計多孔率。水銀滲透法基於 Washburn's 定律利用水銀孔隙測定儀決定以估計多孔率。

多孔質導電性基板中微孔的充填率較佳為5 % 或以上，更佳為10 % 或以上以滿足達到理想的電池性質，而根據注入的電解溶液量及電極的形狀穩定性，較佳為80 % 或以下，更佳為60 % 或以下，特別較佳為40 % 或以下。

如本文中使用的用詞「充填率」意指電極材料佔據多孔質導電性基板中微孔的程度。可將充填率(%) 根據下列公式由電極製備後的密度A及用於電極的多孔質導電性基板之密度Y而計算。

$$100 \times (A - Y) / Y$$

於演算中，製備的電極必須不比用於電極的多孔質導電性基板厚。換句話說，多孔質導電性基板附近的電極材料（除了微孔）必須不貢獻至充填率的演算。本文中的密度(g/cm³)為包括微孔之每一個單位體積的重量，即所謂的



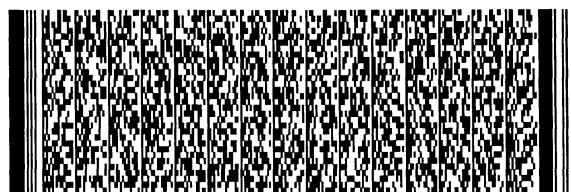
五、發明說明 (8)

視密度。

導電輔助劑對電極活性材料的混合比例較佳為50 wt%或以下，因為過量導電輔助劑可能導致實質上無法作為電極之性質。根據賦予具有充分傳導性之電極，混合比例較佳為5 wt%或以上，更佳10wt%或以上。

根據電化學性質如容量，電極活性材料較佳為質子傳導型化合物。質子傳導型化合物為有機化合物（包括聚合物），其可經歷與電解質的離子之氧化還原反應及可儲存電化學能量。此質子傳導型化合物可為習見使用的任何已知化合物；例如， π -共軛的聚合物如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、聚對苯、聚伸苯基乙烯、聚迫萘、聚咪喃、聚氟烷、聚伸噻吩基化合物、聚吡啶二基化合物、聚異硫印化合物、聚喹喔啉、聚吡啶、聚嘧啶、聚吡啶、聚胺基蒽醌、聚咪唑及其衍生物；吡啶 π -共軛的化合物如吡啶三聚物化合物；醌如苯醌、萘醌及蒽醌；醌聚合物如聚蒽醌、聚萘醌及聚苯醌，於此藉共軛可將一個醌氧轉變成羰基；及藉共聚二或多種得到上述聚合物單體而製備之質子傳導型聚合物。可將此等化合物摻雜以形成呈現傳導性之氧化還原對（摻雜）。考慮氧化還原電位差，將此等化合物適當地選擇作為陰極及陽極活性材料。

質子傳導型化合物的較佳實例包括具有氮原子之 π -共軛的化合物或聚合物、醌化合物及醌聚合物。與此等之中，較佳的陰極活性材料（正活性材料）為吡啶三聚物化合物及較佳陽極活性材料（負活性材料）為喹喔啉聚合



五、發明說明 (9)

物。

適當的導電輔助劑為顆粒的碳和纖維狀碳之其中至少一者。

可使用的黏合劑之實例包括習見使用及已知的樹脂黏合劑如聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride)。

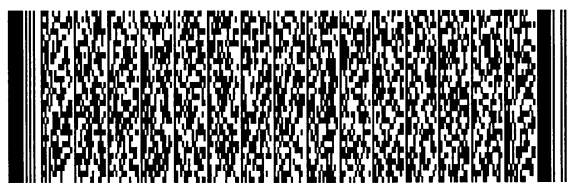
製備期間，可將用於本發明電極之電極活性材料及導電輔助劑分散或溶解於溶劑中並攪拌使得分散的顆粒之二級顆粒結構破壞而產生含有具最小大小之顆粒的漿體（一級顆粒系統），以便產生更均勻的混合物。將支撐物中的微孔以混合物充填，而後將溶劑去除以固化混合物以大體上最大化電極活性材料之間、導電輔助劑之間及電極活性材料和導電輔助劑之間的接觸面積。因此，可提供具有低電阻率的電極及可顯著改善電子傳導性。

漿體混合物可為任何類型：將活性材料完全溶解而將導電輔助劑分散；將部分活性材料（例如，數wt%至數十wt%）溶解及將剩餘分散而將導電輔助劑分散；將活性材料及導電輔助劑分散。

用於製備漿體混合物之溶劑可為可簡易地分散不溶於溶劑中的電極材料及對電極材料為惰性之任一者。

本發明之電極包含有多孔質導電性基板如編織或非編織碳材料織品作為支撐成分，所以將大量電解溶液注入。因此，相較於根據先前技藝之電極，將電極內的離子傳導性改善。

本發明之電極包含有多孔質導電性基板作為支撐成



五、發明說明 (10)

分，將其微孔充填電極活性材料及導電輔助劑。所以視多孔質導電性基板的強度，可將電極強度改善。結果，可將電極的形狀穩定性及可避免注入電解質溶液期間或關於與摻雜物電化學反應電極之脹大。結果，可將由於電極的膨脹造成的瑕疵如裂縫及斷裂防止。

因此，可避免電極電阻的增加，造成避免電化學電池的內電阻增加。所以，此等作用可提供呈現相當好反應之電極和呈現改善的性質與電極之電化學電池。

於包含呈現良好反應之上述電極的電化學電池中，於施與電壓期間可將完全充電前經過的時間減少及於放電期間可降低電壓壓降，所以可降低關於充電/放電的電壓電壓變異。因此，可抑制電極活性材料本身的劣化和由於電解溶液之分解氣體放出以改善充電/放電中的循環性質。特別是，可將連續層壓的電化學電池中的性質顯著改善，因為降低的電壓變異可有助於保持適當的電壓平衡。

參照例示電化學電池將本發明更加具體地描述，其中陰極和陽極中的電極活性材料分別為吡啶 π -共軛的化合物如吡啶三聚物化合物和喹啉聚合物如聚苯基喹啉。

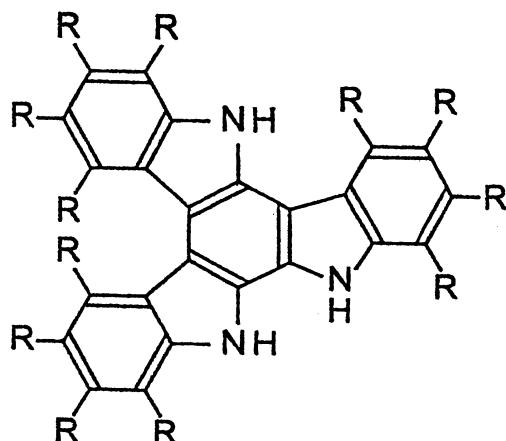
根據本發明之電化學電池較佳為其中在兩個電極中於關於充電及放電之氧化還原反應中僅有質子作為電荷載體；更明確而言，其包含有含質子來源之電解質，其中根據兩個電極中關於充電及放電的氧化還原反應，將電解質中的質子濃度及操作電壓控制使得電極活性材料中僅有結合及消除質子可涉入電子轉移。



五、發明說明 (11)

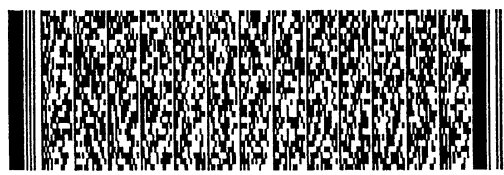
吡啶三聚物化合物具有接合的多環結構，包括由三個吡啶環中2-及3-位置的原子形成的一個六員環。吡啶三聚物化合物可由選自吡啶及吡啶衍生物或其他吡啶啉及其衍生物之一或多種化合物藉已知電化學或化學方法製備。

此吡啶三聚物化合物之實例包括由下列化學式代表者：



其中R獨立地代表氫、羥基、羧基、硝基、苯基、乙烯基、鹵素、醯基、氰基、胺基、三氟甲基、磺基、三氟甲硫基、羧酸酯、磺酸酯、烷氧基、烷硫基、芳硫基、具有1至20個碳原子之烷基(視情況以此等取代基取代)、具有6至20個碳原子之芳基(視情況以此等取代基取代)、或雜環基團。

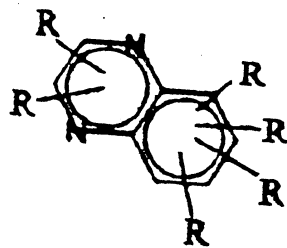
於式中，於R中鹵素之實例包括氟、氯、溴及碘。式中於R中烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正庚基及正辛基。式中於R中醯基為由-COX代表的取代基，其中X可為如上述之烷基。式中於R中烷氧基為由-OX



五、發明說明 (12)

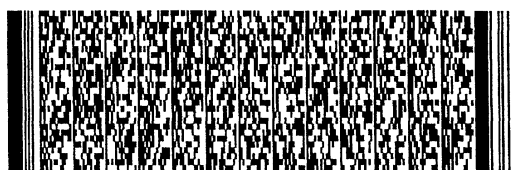
代表的取代基，其中X可為如上述之烷基。式中於R中芳基之實例包括苯基、萘基及蒽基。式中於R中烷硫基之烷基部分可由上述者選出。式中於R中芳硫基之芳基部分可由上述者選出。式中於R中雜環基團之實例包括具有2至20個碳原子及1至5個雜原子（其可由氧、硫及氮選出）之3-至10-員環基團。

喹喔啉聚合物為具有含喹喔啉骨架單元的聚合物，且可為具有由下列化學式代表的喹喔啉結構之聚合物：



其中可將R包含為主鏈中的聯結體或為側鏈基團；R獨立地代表氫、羥基、胺基、羧基、硝基、苯基、乙烯基、鹵素、醯基、氰基、三氟甲基、磺醯基、磺基、三氟甲硫基、烷氧基、烷硫基、芳硫基、羧酸酯、磺酸酯、具有1至20個碳原子之烷基（視情況以此等取代基取代）、具有6至20個碳原子之芳基（視情況以此等取代基取代）、或雜環基團。

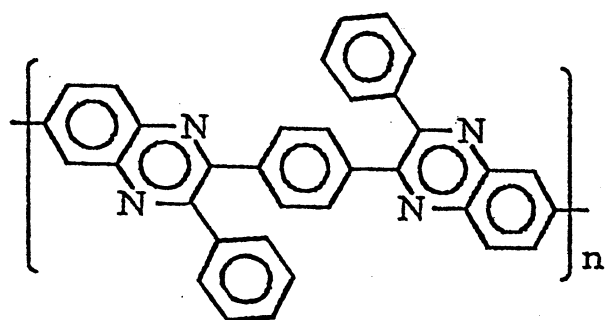
於式中，於R中鹵素之實例包括氟、氯、溴及碘。式中於R中烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正



五、發明說明 (13)

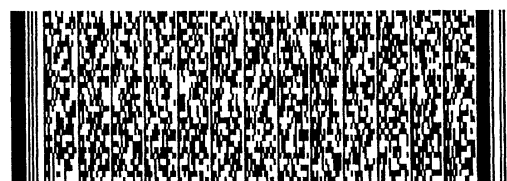
丁基、二級丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正庚基及正辛基。式中於R中鹼基為由-COX代表的取代基，其中X可為如上述之烷基。式中於R中烷氧基為由-OX代表的取代基，其中X可為如上述之烷基。式中於R中芳基之實例包括苯基、萘基及蒽基。式中於R中烷硫基之烷基部分可由上述者選出。式中於R中芳硫基之芳基部分可由上述者選出。式中於R中雜環基團之實例包括具有2至20個碳原子及1至5個雜原子（其可由氧、硫及氮選出）之3-至10-員環基團。

較佳的喹喔啉聚合物為含2, 2' - (對苯基) - 二喹喔啉骨架之聚合物，且可為具有由下式代表的聚苯基喹喔啉：



其中n代表正整數。

於陰極（正電極）中的導電輔助劑可為例如由蒸氣生長製備的具有平均直徑150nm及平均長度10至20微米之纖維狀碳（Showa Denko K.K.: VGCF（商標）；於下文中稱為「纖維狀碳」）及黏合劑可為聚偏氟乙烯（polyvinylidene fluoride，於下文中稱為「PVDF」）。



五、發明說明 (14)

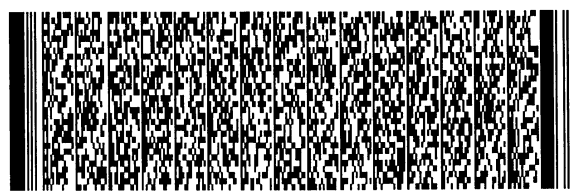
例如，將吡啉三聚物化合物、纖維狀碳及PVDF相繼秤重及以69/23/8之比例利用混合器乾混合以製備陰極用的材料混合物。因為如上述包含多孔質導電性基板作為支撐成分，根據本發明之電極具有良好形狀穩定性。因此，黏合劑可能非必須使用。

將預定量之陰極用材料混合物及作為溶劑的二甲基甲醯胺（於下文中稱為「DMF」）秤重、混合及於室溫攪拌直到外觀變成均勻，以得到漿體。雖然於本文中使用的DMF，溶劑可為可輕易地分散不溶於使用的溶劑之陰極材料之任何有機溶劑。

可使用漿體來填充具有例如多孔率為78%及厚度80微米之非編織的碳纖維織品（多孔質導電性基板）的微孔而產生具有例如充填率約30%之陰極。藉由利用橡膠滾軸將充填及乾燥實行並視需要將此等處理重複的方法或將漿體於壓力下注入支撐物內之方法，可將充填有效地實行。

圖1以示意方式顯示以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填非編織的碳纖維織品微孔中之後及之前的狀態。圖1（a）及（b）分別顯示充填之前及之後的狀態。於圖1中，符號代表下列；1：組成非編織的碳纖維織品之碳纖維，2：吡啉三聚物化合物，3：纖維狀碳。

圖2以示意方式顯示以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填簡單編織的碳纖維織品微孔中之後及之前的狀態。圖2（a）及（b）分別顯示充填之前及之後的狀態。圖2中的符號也如說明於圖1，即1：組成簡單編織的碳纖維織品之



五、發明說明 (15)

碳纖維，2：吡啉三聚物化合物，3：纖維狀碳。

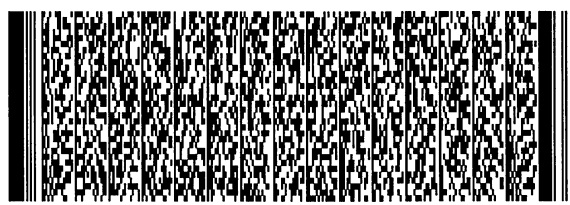
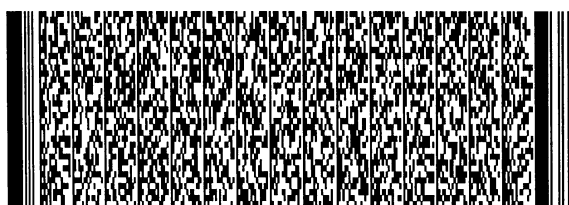
於陽極（負電極）中的導電輔助劑可為例如高導電性碳黑（Ketjen Black）。例如，將作為電極活性材料的聚苯基喹啉及碳黑相繼秤重並以75/25之重量比例混合。利用間甲酚作為混合溶劑，可將多孔質導電性基板中的微孔以形成的粉末填充作為陽極材料，如陰極所述，以製備陽極。

本發明之電化學電池可具有如例如圖4中所示的基本結構，其中將包含有質子傳導型化合物作為電極活性材料的負極6及陽極7分別形成於陰極集電體4及陽極集電體5上，及將此等電極經隔離板8層壓。將電池以含質子來源的電解溶液充填並由墊圈9密封。電化學電池可允許僅有質子作為電荷載體。

電化學電池可具有習見外觀如（但不限於）硬幣狀和層壓薄板。隔離板可為習見聚烯烴多孔膜或陽離子交換膜，較佳具有10至50微米之厚度。

於含質子來源（提供質子）電解質中的質子來源可為無機或有機酸。無機酸的實例包括硫酸、硝酸、鹽酸、磷酸、氟硼酸、六氟磷酸和六氟矽酸。有機酸的實例包括飽和的單羧酸、脂肪族羧酸、氧化羧酸、對甲苯磺酸、聚乙烯磺酸及月桂酸。於此等含質子來源的電解質之中，含酸水溶液為較佳，而硫酸水溶液為更佳。

於含質子來源的電解質溶液中質子濃度，根據電極材料之反應性，較佳為 10^{-3} 莫耳/升或以上，更佳為 10^{-1} 莫耳/



五、發明說明 (16)

升或以上，而根據電極材料的活性劣化及預防溶解，較佳為18莫耳/升或以下，更佳為7莫耳/升或以下。

實例

參照二次電池作為特定實例，將本發明更明確地說明。可採用上述基本結構適於作為電容器。

實例1

陰極活性材料為5-氟吡啶三聚物化合物作為質子傳導型化合物，陰極導電輔助劑為纖維狀碳（VGCF）；及黏合劑為具有平均分子量1,100之PVDF。將此等相繼秤重至69/23/8之重量比例及藉於混合器中攪拌而混合。

而後，將10毫克混合物粉末於1毫升DMF中室溫攪拌5分鐘而得到均勻的分散漿體。作為電極支撐物之多孔質導電性基板為具有45%多孔率及厚度80微米之非編織的碳纖維織品。將多孔質導電性基板中的微孔利用橡膠滾軸以形成的漿體填充而得到具有充填率為12%及厚度100微米之陰極，而後將其切成預定的形狀使用。

而後，使用聚苯基噻啉（一種質子傳導型化合物）作為陽極活性材料及使用碳黑（Ketjen Black International Company, EC-600JD）作為導電輔助劑。將此等相繼秤重至71/29之重量比例及於混合器中藉攪拌而混合。而後，將其如陰極所述加工而得到具有充填率為12%及厚度100微米之陽極。混合溶劑為間甲酚。將形成的陽極切成預定的形狀使用。

利用硫酸之20 wt%水溶液作為電解溶液及具有厚度15



五、發明說明 (17)

微米之聚烯烴多孔膜作為隔離板，將陰極和陽極放在一起使得電極彼此面對。將層壓薄板包裹於墊圈內而產生二次電池用的電化學電池，如圖4中所示。

充填率係由電極的密度及多孔質導電性基板之已知多孔率而計算。

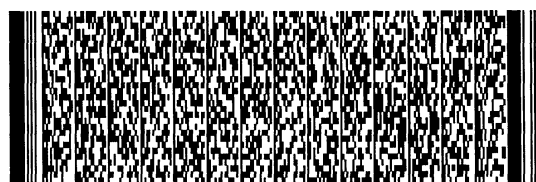
圖3顯示以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填非編織的碳纖維織品微孔中之後及之前由掃描式電子顯微鏡拍攝的影像。圖3(a)及(b)分別顯示充填之前及之後的狀態。由圖3可見，將微孔以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填。雖然於此實例中選擇具有厚度80微米之非編織的碳纖維織品，可使用任何織品，只要其具有適當多孔率（較佳的是，50至85%之多孔率）及電阻率相當於或小於碳纖維。

實例2

將二次電池用的電化學電池如實例1所述製備，除了使用具78%多孔率及厚度80微米之非編織的碳纖維織品作為電極中支撐物的多孔質導電性基板。形成的陰極具有20%充填率及厚度100微米而陽極具有20%充填率及厚度100微米。

實例3

如實例2中所述，使用具78%多孔率及厚度80微米之非編織的碳纖維織品作為電極中支撐物的多孔質導電性基板。使用如實例1中所述製備的漿體於壓力下注入以產生具有30%充填率及厚度100微米之陰極。類似地，將具有



五、發明說明 (18)

30% 充填率及厚度100微米之陽極製備。其他條件如實例1中所述，製備二次電池用的電化學電池。

實例4

將二次電池用的電化學電池如實例1所述製備，除了使用具87%多孔率及厚度80微米之非編織的碳纖維織品作為電極中支撐物的多孔質導電性基板。形成的陰極具有25%充填率及厚度100微米而陽極具有25%充填率及厚度100微米。

實例5

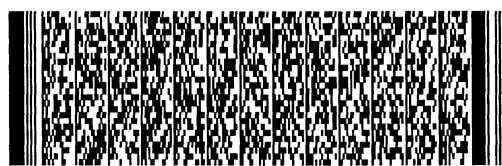
將二次電池用的電化學電池如實例1所述製備，除了使用具78%多孔率及厚度30微米之非編織的碳纖維織品作為電極中支撐物的多孔質導電性基板。形成的陰極具有20%充填率及厚度50微米而陽極具有20%充填率及厚度50微米。

實例6

將陰極和陽極如實例2所述製備。將三片各電極分開層壓以製備具有厚度300微米之陰極和陽極。其他條件如實例1中所述，製備二次電池用的電化學電池。

實例7

陰極活性材料為5-氯吡啶三聚物化合物作為質子傳導型化合物，導電輔助劑為纖維狀碳（VGCF）；及黏合劑為具有平均分子量1,100之PVDF。將此等相繼秤重至40/52/8之重量比例及藉於混合器中攪拌而混合。支撐物用之多孔質導電性基板係如實例2中所述。其他條件如實例1中所



五、發明說明 (19)

述，製備具有充填率為20%及厚度100微米之陰極。

而後，使用聚苯基喹喔啉（一種質子傳導型化合物）作為陽極活性材料及使用碳黑（Ketjen Black International Company, EC-600JD）作為導電輔助劑。將此等相繼秤重至40/60之重量比例及於混合器中藉攪拌而混合。支撐物用之多孔質導電性基板係如實例2中所述。其他條件如實例1中所述，製備具有充填率為20%及厚度100微米之陽極。

將二次電池用的電化學電池如實例1所述製備，除了使用如此製備之陰極和陽極。

比較例1

於比較例1中，藉網版印刷將電極形成。陰極活性材料為5-氟吡咯三聚物化合物作為質子傳導型化合物，導電輔助劑為纖維狀碳（VGCF）；及黏合劑為具有平均分子量1,100之PVDF。將此等相繼秤重至69/23/8之重量比例及藉於混合器中攪拌而混合。

而後，將10毫克混合物粉末於1毫升DMF中室溫攪拌5分鐘而得到均勻分散的漿體。將其直接藉網版印刷塗佈至集電體上以形成具有厚度100微米之陰極。

而後，使用聚苯基喹喔啉（一種質子傳導型化合物）作為陽極活性材料及使用碳黑（Ketjen Black International Company, EC-600JD）作為導電輔助劑。將此等相繼秤重至71/29之重量比例及於混合器中藉攪拌而混合。而後，將其如陰極所述加工而得到具有厚度100



五、發明說明 (20)

微米之陽極。混合溶劑為間甲酚。

將二次電池用的電化學電池如實例1所述製備，除了使用此等電極。

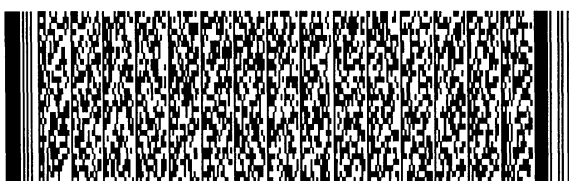
比較例2

於比較例2中，藉熱壓鑄造將電極形成。陰極活性材料為5-氟吡啶三聚物化合物作為質子傳導型化合物，導電輔助劑為纖維狀碳（VGCF）；及黏合劑為具有平均分子量1,100之PVDF。將此等相繼秤重至69/23/8之重量比例及藉於混合器中攪拌而混合。將其藉熱壓成形為具有厚度300微米之薄片，而後將其切割成預定大小以得到陰極。

而後，使用聚苯基喹喔啉（一種質子傳導型化合物）作為陽極活性材料及使用碳黑（Ketjen Black International Company, EC-600JD）作為導電輔助劑。將此等相繼秤重至71/29之重量比例及於混合器中藉攪拌而混合。將其藉熱壓成形為具有厚度300微米之薄片，而後將其切割成預定大小以得到陽極。

將二次電池用的電化學電池如實例1所述製備，除了使用此等電極。

表1摘要於實例及比較例中形成電極的條件、作為支撐物之多孔質導電性基板的厚度、電極的厚度、支撐物的多孔率及電極材料之充填率的資料。表2摘要電極材料的比例及作為二次電池之性質。表2中電化學電池的能量容量為每20毫克電極重量之轉換值，其係由利用具有特定固定面積之電極決定。



五、發明說明 (21)

表 1

		充填法	支撐物厚度/ 電極厚度 [微米]	支撐物 多孔率 [%]	充填率 [%]
實例	1	橡膠滾軸	80/100	45	12
	2	橡膠滾軸	80/100	78	20
	3	注入	80/100	78	30
	4	橡膠滾軸	80/100	87	25
	5	橡膠滾軸	30/50	78	20
	6	橡膠滾軸	80x 3/300	78	20
	7	橡膠滾軸	80/100	78	20
比較 實例	1	網版印刷	100	-	-
	2	熱壓	300	-	-

表 2

		混合重量比例 (活性材料/導電輔助劑)		能量密度 [mAh/活性 材料重]	電化學電池 能量容量 [mAh]
		陰極	陽極		
實例	1	69/23	71/29	91.7	1.1
	2	69/23	71/29	91.7	1.8
	3	69/23	71/29	91.7	2.8
	4	69/23	71/29	91.7	2.3
	5	69/23	71/29	105.6	2.1
	6	69/23	71/29	91.7	1.8
	7	40/52	40/60	91.7	1.0
比較 實例	1	69/23	71/29	72.1	1.4
	2	69/23	71/29	51.2	1.0

圖5 顯示當於實例1的電化學電池中改變電流值時，



五、發明說明 (22)

充電率和充電時間之間的關係。圖6 顯示於實例1和2、5至7及比較例1和2中，在2000 C之充電電流時，充電率和充電時間之間的關係。圖7 顯示於實例1至7和比較例1及2中的輸出性質。圖8 顯示實例1、2、6及7和比較例1及2的循環性質。此等表格及圖式清楚地顯示下列。

圖7中放電容量變化率為在各放電率的放電容量(C)對1C的放電率之相對值(%)。圖8中放電容量變化率為在循環測試後的放電容量對循環開始時的放電容量之相對值(%)。循環測試係於將CCVD充電於1.2V實施於電流5C充電10分鐘，將CC放電於1C放電電流實施且最終電壓為0.8V之條件下進行。

由表1及2中顯示的結果，已發現充填率視作為支撐物之多孔質導電性基板的多孔率而改變且當多孔率降低時隨之降低。因為具有相同電極厚度，電極活性材料的每單位重量之能量密度不變，降低充填率導致電化學電池的能量容量降低。其代表多孔質導電性基板較佳具有50%或以上之多孔率。

示於圖5中的結果指出因為增加充電/放電電流不造成實例1的電化學電池中電荷之可充電/可放電量顯著改變，電極呈現良好反應。

示於圖6中的結果指出因為於任何實例中相同充電時間的充電率大於比較例者，電池具有改善的快速充電性質。因為實例5中的電極較薄，相較於實例1及2，將快速充電性質改善，且此外此較薄電極造成比上述實例任一者



五、發明說明 (23)

更大的每單位重量電極活性物質之能量密度，如表2中所示。因此，實例2顯示於電化學電池中每某電極厚度之更高能量容量。

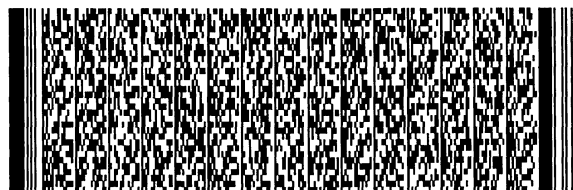
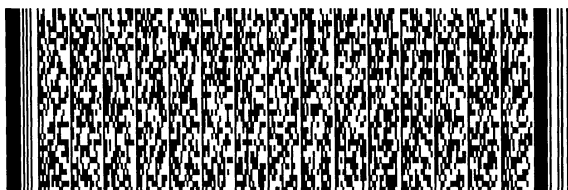
實例7顯示比實例5更進一步改善的快速充電性質。其係因為導電輔助劑的量大於任何其他實例。因此，電化學電池的能量容量更低。

示於圖7中的結果指出雖然於比較例中將放電限於500 C，於任何實例中可將放電實施於約7倍電流率及因而於實例中將輸出性質改善。實例6及7顯示與實例1至5不同的輸出性質，因為實例6中的電極為具有80微米厚的多孔質導電性基板之層壓薄片及於實例7的電極中，電極活性材料對導電輔助劑的比例低於任何其他實例者。

於圖8中，選擇實例1、2、6及7作為實例因為實例3至5中的結果大體上與實例2相同。示於圖8中的結果指出於此等實例中循環性質無顯著差異及在1000次循環後容量改變率比比比較例中改善約20%。

於上述測試後將電化學電池拆開肉眼觀察電極。於實例中，其外觀無顯著改變及未觀察到裂縫或破裂。相反地，比較例1中的電極劣化及於某些部分有觀察到由於裂縫之缺陷。此電極中形狀穩定性的差異應為改善的性質之因素之一。

雖然於上述實例中使用5-氰吡啶三聚物化合物及聚苯基喹啉作為電極活性材料，本發明不限於此等且可使用具有作為電極活性材料所需性質之任何傳導性化合物。特



五、發明說明 (24)

別是，根據增加電化學電池容量，質子傳導型化合物為較佳，因為藉由此質子傳導型化合物與電解溶液中的離子之氧化還原反應可儲存化學能。



圖式簡單說明

五、【圖式簡單說明】

圖1以示意方式顯示以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填非編織的碳纖維織品微孔中之後及之前的狀態。圖1(a)及(b)分別顯示充填之前及之後的狀態。

圖2以示意方式顯示以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填簡單編織的碳纖維織品微孔中之後及之前的狀態。圖2(a)及(b)分別顯示充填之前及之後的狀態。

圖3顯示以吡啉三聚物化合物及纖維狀碳充填非編織的碳纖維織品微孔中之後及之前的掃描式電子顯微鏡影像。圖3(a)及(b)分別顯示充填之前及之後的狀態。

圖4為根據先前技藝電化學電池的示意橫剖面圖。

圖5顯示當於實例1的電化學電池中改變電流值時，充電率和充電時間之間的關係。

圖6顯示於實例1和2、5至7及比較例1和2中，在2000C之充電電流時，充電率和充電時間之間的關係。

圖7顯示於實例1至7和比較例1及2中的輸出性質。

圖8顯示實例1、2、6及7和比較例1及2的循環性質。

【元件符號說明】

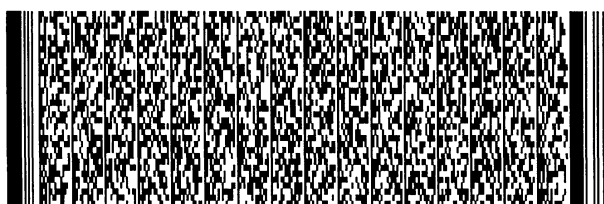
1~組成非編織的碳纖維織品之碳纖維

2~吡啉三聚物化合物

3~纖維狀碳

4~陰極集電體

5~陽極集電體



圖式簡單說明

6 ~ 陰 極

7 ~ 陽 極

8 ~ 隔 離 板

9 ~ 墊 圈

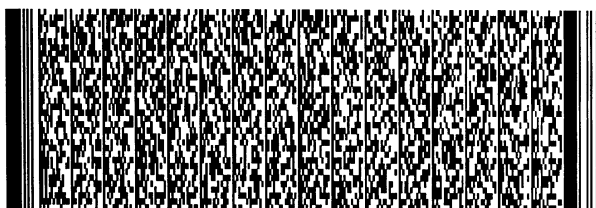


四、中文發明摘要 (發明名稱：電極及採用此電極之電化學電池)

本發明提供一種電極，包含多孔質導電性基板以及充填於基板微孔中之電極活性材料和導電輔助劑。此電極呈現改善的形狀穩定性(強度)、更低的電阻率及更好的反應。可將此電極用於提供能夠快速充電/放電及呈現改善的循環性質之電化學電池。

五、英文發明摘要 (發明名稱：ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL THEREWITH)

This invention provides an electrode comprising a porous conductive substrate as well as an electrode active material and a conductive auxiliary filled in the pores in the substrate. This electrode exhibits improved shape stability (strength), a lower resistivity and better response. This electrode can be used to provide an electrochemical cell capable of quick



四、中文發明摘要 (發明名稱：電極及採用此電極之電化學電池)

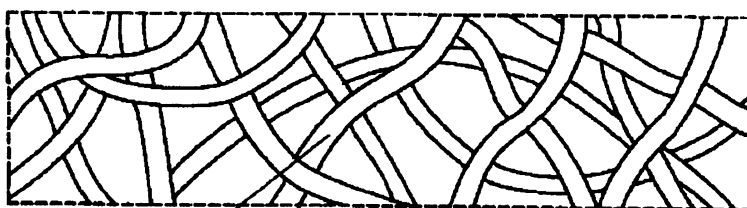
五、英文發明摘要 (發明名稱：ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL THEREWITH)

charge/discharge and exhibiting improved cycle properties.



圖式

(a)



1

(b)



1

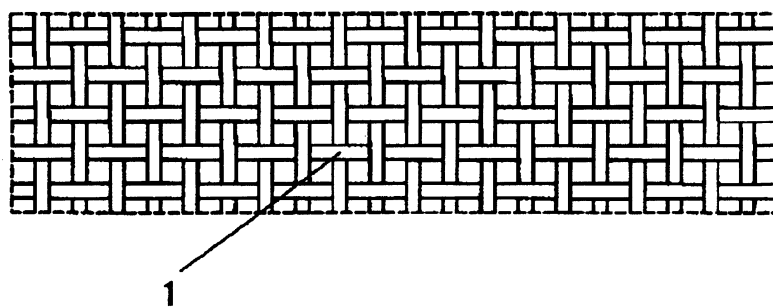
2

3

圖 1

圖式

(a)



(b)

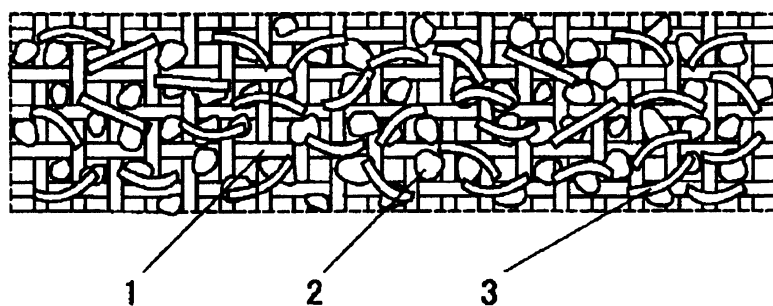


圖 2

圖式

(a)



200 μm

(b)



200 μm

圖 3

圖式

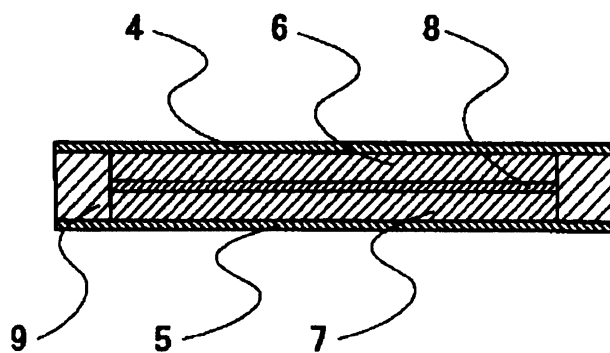


圖 4

圖式

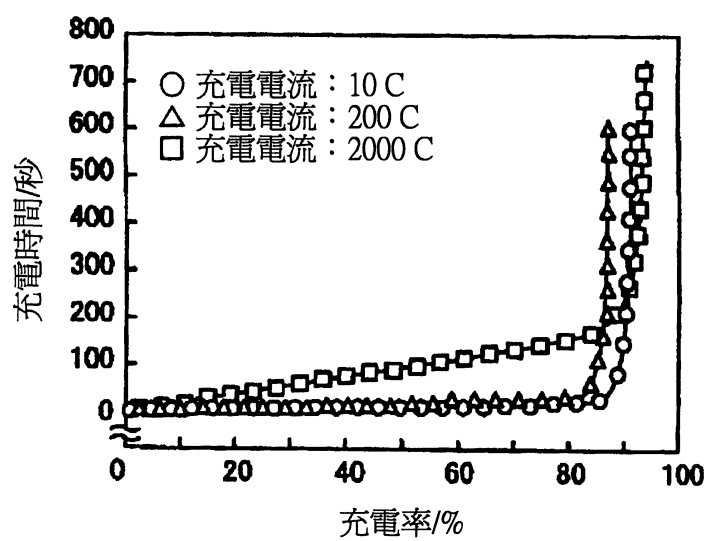


圖 5

圖式

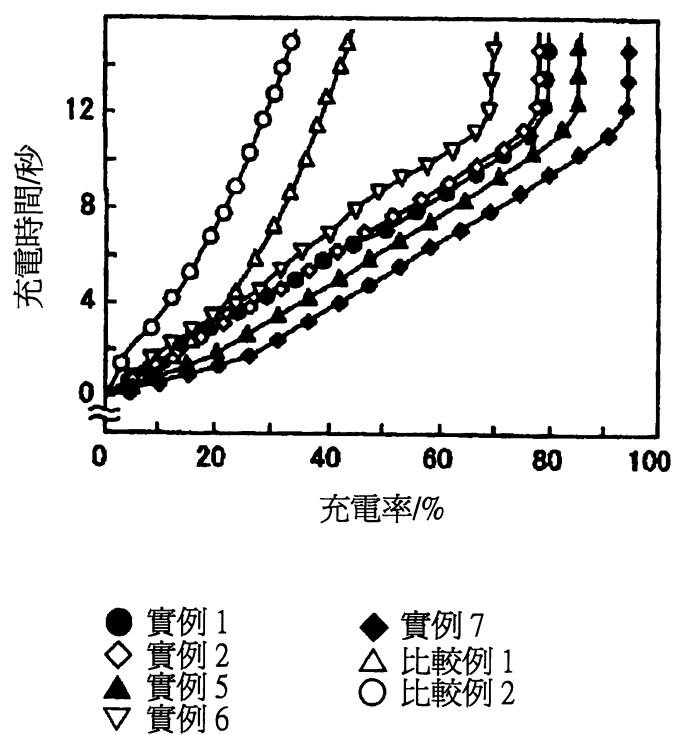


圖 6

圖式

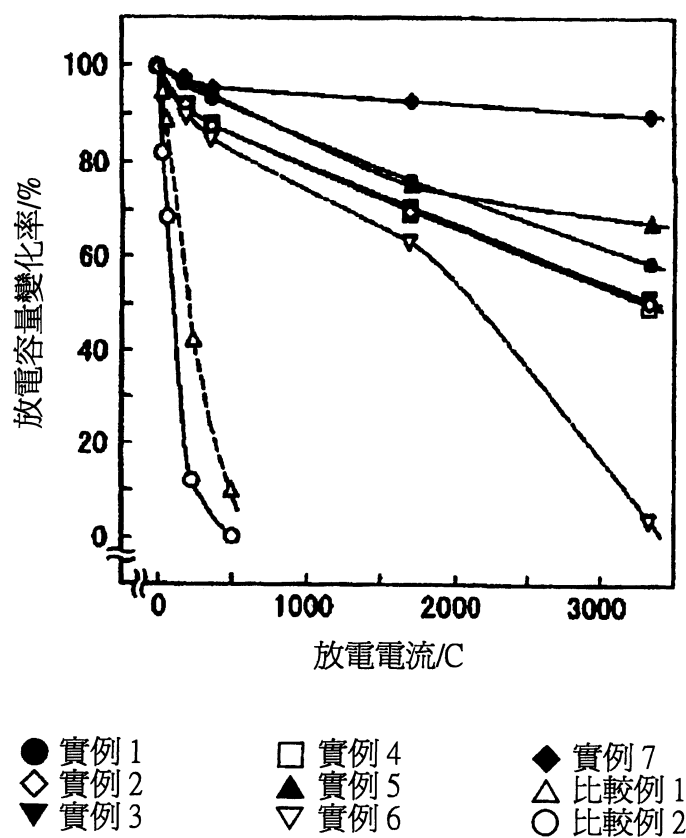


圖 7

圖式

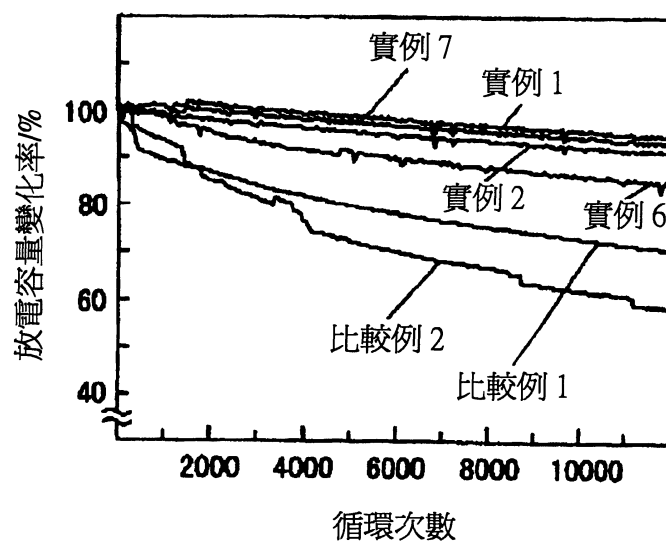


圖 8

六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：無

(二)、本案代表圖之元件符號簡單說明：



六、申請專利範圍

1. 一種電極，包含多孔質導電性基板以及充填於基板之微孔中之電極活性材料和導電輔助劑，

其中該導電輔助劑對該電極活性材料之比率為50重量%或更少，且

其中該電極活性材料為質子傳導型化合物，使其與電解質中的離子起氧化還原反應，

該電極活性材料係選自於包含下列者之族群：聚對苯 (Poly-p-phenylene)、聚伸苯基乙烯 (Polyphenylene-vinylene)、聚迫萘 (polyperinaphthalene)、聚呋喃 (Polyfuran)、聚氟烷 (polyflurane)、聚伸塞吩基化合物 (polythienylene)、聚吡啶二基化合物 (polypyridinediyl)、聚異硫印化合物 (Polyisothianaphthene)、聚奎喔啉 (polyquinoxaline)、聚嘧啶、聚吡啶、聚胺基蒽醌、聚咪唑及前述者之衍生物；吡啶 π -共軛的化合物；醌；醌聚合物；及藉共聚複數單體所獲得之質子傳導型聚合物，該複數單體可構成選自上述聚合物之不同聚合物。

2. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該電極活性材料係選自於包含吡啶 π -共軛的化合物、醌及醌聚合物之族群。

3. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該導電輔助劑對該電極活性材料之比率為5重量%或更多。



六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該多孔質導電性基板是碳纖維薄片。
5. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該多孔質導電性基板在充填之前有50 至85 %之多孔率。
6. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該多孔質導電性基板具有5 % 或更多的填充率。
7. 如申請專利範圍第1項之電極，包含有顆粒狀碳和纖維狀碳的其中至少一者作為該導電輔助劑。
8. 一種電化學電池，其中所包含電極中的至少一個為如申請專利範圍第1至7項任一項之電極。
9. 如申請專利範圍第8項之電化學電池，其中該電化學電池為二次電池。
10. 如申請專利範圍第8項之電化學電池，其中該電化學電池為電容器。

