

公告本

申請日期	89. 8. 11
案 號	89116201
類 別	H01M 4/62

A4
C4

472414

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	電極構造體、電氣元件及製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1.佐藤 貴哉 2.清水 達夫
	國 籍	1.2.日本
	住、居所	1.日本千葉縣千葉市綠區大野台 1-2-3 日清紡績股份有限公司研究開發中心內 2.日本東京都千代田區紀尾井町 4-13 CI 技術販賣股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.日清紡績股份有限公司 2.伊藤忠商事股份有限公司
	國 籍	1.2.日本
	住、居所 (事務所)	1.日本東京都中央區日本橋人形町 2-31-11 2.日本大阪府大阪市中心區久太郎町 4-1-3
	代 表 人 姓 名	1.指田 禎一 2.福田 光昭

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1999.08.12案號：11-262502，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (i)

[技術領域]

本發明係關於一種使用離子性導電性聚合物之電極構造體，以及 1 次與 2 次電池、偶極子電容器等之電氣元件。

[背景技術]

以往，於鋰離子電池中，正電極 h 係如圖 13 所示般，將 LiCoO_2 之粉狀電極活性物質 a、粉狀導電性碳 b、結合劑聚合物 c 與溶劑 d 所成之混合物 e 加以攪拌，於漿化後塗佈於集電材 f 上，形成爲合劑 g 所製作的。又，圖 13 之合劑 g 係集電材 f 上之混合物 e 的部分放大圖。

又，如圖 14 所示，負電極 i 係將粉狀石墨之粉狀電極活性物質 a、結合劑聚合物 c 與溶劑 d 所成之混合物 e 加以攪拌，於漿化後塗佈於集電材 f 上，於乾燥後形成合劑 g 所製作的。

如圖 15 所示，鋰 2 次電池本身係於正電極 h 與負電極 i 之間加入液體之電解液 j，於電解液 j 中配置分隔件 k。

鋰 2 次電池一般係將在有機溶劑中分散著電極活性物質 a 或結合劑 c 等之塗料，塗佈於金屬箔等所構成之集電材 f 上，乾燥之後，形成合劑 g，將所得之片狀電極與分隔件 k 一同捲繞成漩渦狀來製作漩渦狀電極體，然後將該漩渦狀電極體插入電池盒內，接著注入有機溶劑系之電解液 j，加以封口來製作。此電池具有每單位容量之能量密度或每單位重量之能量密度很高的特徵。

(惟，於上述合劑 g 中所含之電極活性物質 a 在充放電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

時會通過浸透於合劑 g 中之空隙的電解液 j，進行鋰離子之摻雜。去摻雜之故，若電極活性物質 a 之粒子遭結合劑聚合物 c 被覆，則鋰離子之對於電極活性物質 a 的透過會受到阻礙，於是電池特性降低。

(亦即，此乃由於一般所使用之結合劑聚合物 c 不具導電性之故。作為此種結合劑聚合物 c，除了偏二氟乙烯以外，尚有聚四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等之氟系樹脂，另外，尚可舉出苯乙烯丁二烯橡膠之膠乳、羧基改質苯乙烯丁二烯橡膠之膠乳等。)

(又，即使以結合劑聚合物 c 所被覆之電極活性物質 a 之表面存在著微細的間隙，因當中未能滲入足夠量的電解液 j，鋰離子的透過會受到阻礙，於是電池特性降低。

是以，若減少所添加之結合劑聚合物 c 的量，增加電極活性物質 a 之粒子表面的間隙，則合劑 g 的強度降低，在反覆電池的充放電的過程中，電極活性物質 a 或電子傳導助劑等與集電材 f 之間的密接性會逐漸地降低，結果會由於電子傳導性的降低造成電池特性的下降。

作為解決方法，於特開平 10-106540 號中揭示有以網眼狀的方式形成結合劑聚合物 c 的方法。即使將結合劑聚合物 c 以網眼狀的方式附著於電極活性物質 a 上，由於所使用之結合劑聚合物 c 為不具離子導電性的聚合物，是以離子並無法在結合劑聚合物 c 中透過、移動。從而，上述之情形與以往之電極同樣地會妨礙鋰離子透過電極活性物質 a。於是，電池特性會下降。

五、發明說明 (3)

又，本發明者在 USP5,641,590(特開平 9-50824 號公報)中揭示有取代以往之不具離子導電性的結合劑聚合物 c，改將離子導電性聚合物添加於電極中，來製作電極的方法。惟，此時，由於離子導電性聚合物本身的接著力弱，以及於製作合劑 g 之時僅添加於電極活性物質 a 之故，並無法製作出具充分之性能的電池。

又，電池係用於各種之電氣製品上，對於火災等之安全基準上係被嚴格地要求著，就鋰電池之情形而言，若將 LiCoO_2 加熱到高溫則會產生氧，一旦短路等而流經大量電流，有爆炸或起火之虞，所以在安全性上需嚴格地要求。

[發明之揭示]

(a)本發明之課題在於提供一種高效率的電極。

(b)又，本發明之課題在於提供一種安全性高的電極。

(c)又，本發明之課題在於提供一種安全性高的 2 次電池。

(d)再者，本發明之課題在於提供一種安全性高的偶極子電容器。

(e)再者，本發明之課題在於提供一種不使用電解液之 2 次電池。

(f)再者，本發明之課題在於提供一種不使用電解液之偶極子電容器。

以下說明本發明。

本發明係一種電極構造體，更詳細地來說，係一種離子於電極間移動之電氣元件的電極構造體；其特徵在於，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

46

五、發明說明（ 4 ）

係將以離子導電性聚合物所被覆之粉狀電極活性物質或是粉狀高表面積材料附著於集電材上而成。

又，本發明係一種 2 次電池，其具備：由集電材所構成之正電極構造體與負電極構造體，該集電材係附著有以離子導電性聚合物所被覆之粉狀電極活性物質；以及，離子導電性物質，係配置於正電極構造體與負電極構造體之間。

又，本發明係一種電極構造體之製造方法，係一離子於電極間移動之電氣元件的電極構造體之製造方法，其特徵在於，係將至少由離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料、與粉狀電極活性物質或粉狀高表面積材料所得之混合物擠壓滑動，以將離子導電性聚合物被覆於粉狀電極活性物質或粉狀高表面積材料，接著塗佈於集電材上所形成者。

又，本發明係一種 2 次電池之製造方法，係一離子於電極間移動之 2 次電池之製造方法；其特徵在於，係至少將離子導電性聚合物與粉狀電極活性物質之混合物擠壓滑動，以將離子導電性聚合物被覆於粉狀電極活性物質，接著塗佈於集電材上而構成正電極構造體與負電極構造體，並於該兩電極構造體之間配置離子導電性物質。

又，本發明係一種偶極子電容器，係具備：電極構造體，係由集電材所構成，該集電材係附著有以離子導電性聚合物所被覆之粉狀高表面積材料；以及，離子導電性物質，係配置於電極構造體之間。

五、發明說明()

[圖式之簡單說明]

圖 1 係具有供給離子之電極活性物質的電極構造體之製作圖。

圖 2 係具有在離子之間進行電氣移動之導電物質的電極構造體之製作圖。

圖 3 係 2 次電池之示意圖。

圖 4 係擠壓滑動混煉裝置之說明圖。

圖 5 係容器之底面為平面狀之擠壓滑動混煉裝置之構成圖。

圖 6 係擠壓滑動混煉裝置之另一構成圖。

圖 7 係擠壓滑動混煉裝置之前視圖。

圖 8 係擠壓滑動混煉裝置之側視圖。

圖 9 係密接裝置之說明圖。

圖 10 係未經任何處理之 LiCoO_2 之電子顯微鏡之照相圖。

圖 11 係實施例 3 所得之正電極構造體之電子顯微鏡之照相圖。

圖 12 係實施例 3 所得之正電極構造體之 2 次電子圖像之照相圖。

圖 13 係以往之 2 次電池之正電極之電極構造體之製作圖。

圖 14 係以往之 2 次電池之負電極之電極構造體之製作圖。

圖 15 係以往之 2 次電池之示意圖。

五、發明說明 (6)

以下使用圖式說明本發明之實施形態。

(a)電氣元件

離子在電極間移動之電氣元件，係在電極之電極構造體間配置離子導電性物質，讓離子於離子導電性物質內移動以於電極間流通電流，例如有一次電池、2 次電池、偶極子電容器等。

電池係一種於正電極構造體與負電極構造體此 2 種類之電極構造體之間配置離子導電性物質，讓離子(包含質子(氫之陽離子))自一側之電極移動、積存於另一側之電極構造體所成之物。又，偶極子電容器係一種於一對之電極構造體之間配置離子導電性物質，而於電極構造體中之高表面積材料與離子導電性物質之電解質之間形成偶極子所成之物。

(b)電極構造體

電極構造體係於上述電氣元件中所使用之物，可與離子之間進行電氣之收授、或可吸引離子。是以，電極構造體具有之構造係讓以離子導電性物質所被覆之粉狀電極物質附著於集電材上。電極構造體具有之構造係例如讓在電池中所使用之粉狀電極活性物質或是在偶極子電容器中所使用之表面積大的粉狀高表面積材料附著於集電材上。

在圖 1 中所示係一屬於粉狀電極物質的粉狀電極物質 11 具有如 LiCoO_2 之結合粒所構成之粒子形狀，以離子導電性聚合物 12 所被覆，然後附著於集電材 13 上所得之電極構造體 1 的製作過程，又，圖 2 所示係一屬於粉狀電極

五、發明說明（ 7 ）

物質的粉狀電極物質 11 具有如石墨或硬碳等之形狀，以離子導電性聚合物 12 所被覆，然後附著於集電材 13 上所得之電極構造體 1 的製作過程。又，將粉狀電極物質的活性碳等之粉狀高表面積材料以離子導電性聚合物被覆，然後附著於集電材上製作偶極子電容器之電極構造體。

於圖 1 中顯示粉狀電極物質 11 之電氣傳導性低時的情形，其藉由混合粉狀導電物質 14 以提高粉狀電極活性物質之間以及粉狀電極活性物質 11 與集電材 13 之間的電氣傳導性，改善集電效率。又，粉狀導電物質 14 可為離子導電性聚合物被覆或不為離子導電性聚合物所被覆。

所謂的被覆，意指離子導電性聚合物 12 與粉狀電極物質、亦即與粉狀電極活性物質 11 全表面或粉狀高表面積材料全表面之間以可讓離子充分移動的方式相接的狀態。又，離子導電性聚合物 12 係被覆於粉狀電極活性物質 11 或是粉狀高表面積材料之表面，接著以離子導電性聚合物 12 來被覆。粉狀電極活性物質 11 粒子愈小活性愈大，惟藉由以離子導電性聚合物 12 來被覆可抑制活性、趨於安定。

若所被覆之離子導電性聚合物 12 的層過厚，由於導電率會變小、集電效率變差，故以薄薄地來形成為佳。

又，粉狀電極活性物質 11、粉狀導電物質 14、或是粉狀高表面積材料等之所謂的粉狀，意指細微粒狀之物質。依情況的不同，也可說是細微粒狀之物質的複數集合。

(c)粉狀電極活性物質

粉狀電極活性物質可使用可植入或解離離子之材料、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

均

五、發明說明(8)

或是 π 共軛導電性高分子材料等。

例如，就作為非水電解液電池之正電極來使用之電極活性物質而言並無特別的限定，若為可充電之 2 次電池之情形，則使用可植入或解離鋰離子的硫屬化合物或是含鋰之複合硫屬化合物即可。

作為上述硫屬化合物，可舉出 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。作為上述含鋰之複合硫屬化合物，可舉出以 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (其中，M 係擇表示自遷移金屬或 Al 中之至少 1 種類之金屬元素，較佳係表示擇自 Co、Mn、Ti、Cr、V、Al 中之至少 1 種類之金屬元素， $0.05 \leq x \leq 1.10$ ， $0.5 \leq y \leq 1.0$) 所表示之鋰複合氧化物，可舉出 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等。上述化合物係將鋰、鈷、鎳、錳之氧化物、鹽類、或是氫氧化物為起始原料，根據組成來組合這些起始原料，於氧周圍環境下在 600~1000 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內進行燒成所得者。

又，作為非水電解液之負電極所使用之電極活性物質並無特別的限定，可使用可植入或解離鋰離子之材料，而可使用鋰金屬、鋰合金(鋰與鋁、鉛、銻等之合金)、碳質材料等。

又，作為 π 共軛導電性高分子，可舉出聚乙炔類、聚苯胺類、聚吡咯類、聚噻吩類、聚- ρ (對)-苯撐類、聚吡啶、多併苯類、硫磺聚合物類等。

尤其，在非水電解液 1 次電池方面，若於負電極使用鋰金屬可得到大的電池容量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

44

五、發明說明(9)

又，在非水電解液 2 次電池方面，若於負電極使用可植入或解離鋰的碳材料，則可獲得優異之再生壽命。作為碳材料，並無特別的限定，可舉出熱分解碳類、焦炭類(瀝青焦炭、針狀焦炭、石油焦炭等)、石墨類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物燒成體(將酚醛樹脂、呋喃樹脂等在適當的溫度下燒成、碳化而成之物)、碳纖維、活性碳等。

(d)表面積大的粉狀電極物質

表面積大的粉狀電極物質係可將許多離子吸引到表面的粉狀高表面積材料。作為粉狀高表面積材料，以比表面積為 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上(較佳為 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更佳為 $1500 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$)，且平均粒子徑在 $30 \mu\text{m}$ 以下(較佳為 $5 \sim 30 \mu\text{m}$)之碳材料為適宜。若比表面積以及平均粒子徑超出上述範圍，則有時靜電容量會變大，且在獲得低電阻之偶極子電容器上會有困難。

作為上述粉狀高表面積材料，尤以將碳材料以水蒸氣活化處理法、溶融 KOH 活化處理法等所活性化之活性碳為佳。作為活性碳，可舉出例如棕櫚殼(Palm Shell)系活性碳、酚醛系活性碳、石油焦炭系活性碳、多併苯等，這些物質可單獨 1 種使用或組合至少 2 種來使用。其中，基於實現大的靜電容量，以酚醛系活性碳、石油焦炭系活性碳、多併苯為佳。

(e)粉狀導電物質

粉狀導電物質係用以提高電極構造體之導電性，並無特別之限定，可使用金屬粉末、碳粉末等。尤其，在碳粉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

46

五、發明說明 (10)

末方面，以碳黑等之熱分解碳、以及石墨化品、人造以及天然之鱗片狀石墨粉、碳纖維及其石墨化品等為佳。又，亦可使用這些物質之碳粉末的混合品。

(f)離子導電性聚合物

離子導電性聚合物為展現可將至少以下所舉出之鋰鹽溶解為 0.1M(莫爾/l)以上的濃度、且溶解有 0.1M 以上的濃度之鋰鹽的聚合物在室溫下具 10^{-8} S(西門子:Siemens)/cm 的電氣傳導性之物。又，尤佳的情況為，離子導電性聚合物展現至少可溶解鋰鹽為 0.8M~1.5M 之濃度、在室溫具 10^{-3} S/cm~ 10^{-5} S/cm 之電氣傳導性。

作為鋰鹽，可使用以 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等為陰離子之鋰鹽之中至少 1 種。

離子導電性聚合物原料係藉由自外部供給能量進行聚合、交聯等來形成離子導電性聚合物。所謂的能量係熱、紫外線、光、電子線等。

(g)集電材

集電材只要為可通電之物質皆可，依據電氣元件的種類，選定其形狀與材料，作為一例係將鋁或銅等之導電物質形成為板狀、箔或篩孔狀。

若為板狀體或箔之集電材的情形，依據電氣元件的構造使用單面或雙面，於單面或雙面附著粉狀電極活性物質。

(h)2 次電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

14

五、發明說明 (11)

(2 次電池係於 2 種類之電極構造體 1 之間配置離子導電性物質所得之物。例如圖 3(A)所示，2 次電池係於正電極之電極構造體 101 與負電極之電極構造體 102 之間裝入電解液 14 等之液體，於其間配置分隔件 15 所形成者。又，如圖 3(B)所示，係於正電極之電極構造體 101 與負電極之電極構造體 102 之間配置離子導電性聚合物 16 等之固體狀之電解物質所形成者。

(i) 偶極子電容器

偶極子電容器係將以粉狀高表面積材料所形成之電極構造體當作 1 對之電極，於其間配置電解物質之構成。

以下，說明電極構造體之製造方法。

(a) 電極構造體之製造方法

電極構造體之製造方法，若取粉狀電極活性物質作為粉狀電極物質的例子，則是於粉狀電極活性物質 11 之表面被覆厚度極薄的離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料。其次，添加溶劑液化成為糊狀，然後於集電材上塗佈乾燥，將溶劑蒸發掉。或是，亦可自一開始便添加溶劑而與離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料之被覆一同成為糊狀。使用粉狀高表面積材料作為粉狀電極物質之時亦採與粉狀電極物質同樣的方式來製造電極構造體。

此時，將離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料設定為微量，以離子導電性聚合物來被覆粉狀電極活性物質之粒子的表面，避免空隙的產生，減少粉狀物質之相互的間隙。

五、發明說明(12)

將離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料被覆於粉狀電極活性物質上時，係將離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料與粉狀電極活性物質相互地擠壓滑動，得到擠壓滑動物。

(b)擠壓滑動

所謂的擠壓滑動，係將離子導電性聚合物 12 或離子導電性聚合物 12 之原料與粉狀物質 11 之混合物一邊相互擠壓一邊滑動(挪動)的動作。對混合物施以外力，讓混合物相互地密接、粒子滾動，此動作反覆地進行，來得到擠壓滑動物。

(c)擠壓滑動混煉裝置

擠壓滑動混煉裝置係例如圖 4 所示之物。將離子導電性聚合物 12 或其原料與粉狀物質 11 之混合物 10、或者是裝有該混合物與溶劑之混合物 10 置入容器 21 中，旋轉主葉片 22。容器 21 之底 211 與主葉片 22 之底面具有間隙，藉由旋轉主葉片 22，混合物 10 之一部分會進入容器之底 211 與主葉片 22 之間，受到擠壓滑動、混煉。此過程反覆地進行後離子導電性聚合物 12 或其原料會為粉狀物質 11 所被覆。

依必要性，擠壓滑動混煉裝置 2 可於容器 21 內設置分散葉片 23，讓分散葉片 23 高速旋轉，將擠壓滑動之混合物 10 加以分散。

(d)容器

容器 21 係於擠壓滑動混合物 10 之後，為進行攪拌而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(、)

裝入混合物 10 之物。容器 21 之底面只要可擠壓滑動混合物 10 即可，亦可如圖 4 般傾斜、或是如圖 5 般的平面。例如若為傾斜之情形，係一部分具有高度低的低部 2111、自低部 2111 開始朝向周邊部則具有高度變高的傾斜。例如，具有中央部低、朝向周邊上升之梯度。例如形成研鉢狀之底 211，其低部 2111 的角度成為例如 120 度。容器之底 211 具有耐磨損性，例如使用 SUS，藉鎢或碳化物來熔射形成。又，於底面係形成有複數個之低部 2111。

(e)主葉片

主葉片 22 係對於容器 21 之底面共同地作用，進行擠壓滑動混合物、攪拌的工作。主葉片的形狀有各式各樣，例如圖 5 或圖 6(B)呈現碟狀或板狀，圖 6(A)係設定為範圍寬廣的寬葉片，將與容器底面呈對向配置之葉片的對向面積取得很廣，而可提高擠壓滑動的效率。又，若去除附著於容器側面的混合物，則可提高攪拌效率。若將主葉片設定為碟狀之時，係於主葉片中設置例如圖 5(B)般的孔 224，或是如圖 6(B)般設置切開部 225。藉由此孔 224 或切開部 225，混合物可供給至主葉片之底與容器之底面的間隙。

若去除附著於容器側面的混合物，則混合物的循環變佳，可提高攪拌效率。是以，例如圖 5 或圖 6 所示，在主葉片之端部或是外圍之與容器側面對向的位置處裝設刮除構件(例如刮刀 223)。刮刀 223 係與主葉片一同旋轉，刮除掉容器側面附近的混合物，將混合物移送到容器底面與葉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明 (4)

片面之間隙處，來高效率地進行擠壓滑動。又，刮除構件只要可刮除附著於容器側面的混合物即可，在構成上亦可與主葉片呈分別獨立動作。

如圖 4(B)所示，主葉片 22 係將軸裝設在與容器 21 之低部 2111 對應的位置上，當容器之底面呈傾斜之時，乃自低部 2111 沿著容器的底向上彎曲。如圖 4(B)所示，主葉片 22 的葉片數可為自中央部裝設 2 片、或是較 2 片為多 (10 片以上)，此取決於混合物的量與種類。又，除了增加葉片數的方式，亦可為形成寬度廣的底部的寬葉片。藉此，可增加進行擠壓滑動作用之面積，來高效率地進行擠壓滑動。

主葉片係以主馬達 222 來旋轉。在旋轉方法上，藉由設定成反轉自如，可進行更複雜之擠壓滑動控制。有時伴隨主葉片的旋轉會發生混合物共旋流動。是以，在旋轉的途中反轉主葉片來防止共旋情形。例如，可進行正旋轉 10 秒鐘、停止、接著逆旋轉 10 秒鐘，反覆此動作進行擠壓滑動控制。進行此正逆之反轉控制約 30 分鐘之情形與朝同一方向進行約 3 小時之旋轉的情形在擠壓滑動方面可獲得幾乎同等的效果。旋轉方法亦有其他各種方式，例如亦可依照正弦曲線等的方式來經時地適當變化旋轉角速度。於擠壓滑動之際，主葉片之旋轉速度、也就是旋轉數係設定在低速 (例如 120RPM 以下)。

容器 21 之底面與主葉片 22 之底面的間隙係低至可進行混合物之擠壓滑動程度的距離，該間隙係例如 15mm 以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

16

五、發明說明(15)

下。此間隙距離依存於擠壓滑動混煉裝置 2 之容量與主葉片的形狀。

若具圖 4 之主葉片 22 之形狀之時，則主葉片 22 之行進方向(擠壓滑動方向)的面之相對於容器 21 之底面的擠壓角 θ 係形成一銳角。例如圖 4(C)般，若主葉片 22 之截面為倒梯形之時，擠壓角係成為 3 度~70 度。又，如圖 4(D)所示般，主葉片 22 之截面亦可為圓形、圓角形狀等。主葉片之材質係以具耐磨損性、例如使用 SUS，以鎢或碳化物熔射來形成。

若讓與主葉片 22 之行進方向(擠壓滑動方向)為相反方向的面相對於底面例如大致直交、或是形成銳角之情況，藉由讓主軸 221 逆旋轉，可將混合物 10 集中到主軸 221 之附近。

又，當底面具複數之低部 2111，則主葉片 22 之中心部亦可配置於與該個數對應之低部的位置處。

(f)分散葉片

分散葉片 23 係用以將主葉片 22 所擠壓滑動過的混合物 10 分散之物。分散葉片 23 係配置於可分散混合物 10 的位置，以 1000~4000 次/分鐘的高速進行旋轉。藉由高速地旋轉，被覆於粉狀物質 11 之粒子表面的離子導電性聚合物 12 或其原料可均一地分散在粉狀物質全體上。於主葉片之軸 221 的附近尤其會容易因固練時或低黏土分散時混合物的附著而成為不均質的混煉。是以，藉由將分散葉片 23 配置於主葉片之軸 221 處，自乾燥狀態之混合時起即預行旋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

40

五、發明說明(16)

轉，可防止軸 221 之附近的附著。

(g)擠壓滑動混煉裝置之動作說明

使用圖 7 與圖 8 之擠壓滑動混煉裝置說明。又，擠壓滑動混煉裝置係由支撐台 24 所支撐，藉手柄 241 來升降容器 21，由控制盤 25 所控制。

首先，粉狀物質 11(含添加劑)，於計量之後，自粉狀物質置入口 34 置入。此時，在自動化之系統方面，於粉狀物質置入口 34 上方設置計量用漏斗進行儲存與計量，以置入指令來自動開放粉狀物質置入口之閥 341。為避免在置入粉狀物質的同時造成容器內壓上升導致之計量誤差，僅開放附呼吸用過濾網 322 之排氣口 32 讓空氣排氣。

其次開放離子導電性聚合物或其原料之置入口 33 的閥 331，與粉狀物質同樣地經手動計量或自動計量之後置入容器 21，在結束粉狀物質與離子導電性聚合物或其原料之置入後，關閉置入閥 331、341。此時，若於用以促進粉狀物質與離子導電性聚合物或其原料之潤濕的容器之夾套 213 中循環 30℃ 溫水，讓容器在粉狀物質置入前即已升溫，則潤濕之效率可提升。惟，於使用浸透輔助溶劑時係設定為常溫處理。

其次，以 10RPM 程度低速旋轉主馬達 222，於容器 21 之底面與主葉片 22 之間讓離子導電性聚合物或其原料與粉狀物質等之混合物 10 擠壓滑動，對於粉狀物質逐漸開始浸透離子導電性聚合物或其原料。此時，混合物 10 之受到擠壓滑動之物會沿著主葉片 22 之前端的容器上升，而自

五、發明說明 (17)

容器中央部的上方降下混合物 10，在容器內旋繞循環運動係遍及全域中。此反覆係規則地進行，全體受到均一地擠壓滑動。此反覆持續約 1 小時後，藉自動或手動的方式讓主軸 221 在旋轉速度為 60RPM 的狀態下上升，在混合物 10 之潤濕到達接近表面積之一半程度的時候，預估約 1 小時的時間來運轉脫氣口 35 之真空泵 353，開放脫氣閥 351，經由過濾器 352 進行脫氣。也就是一邊進行脫氣一邊讓主葉片 22 擠壓滑動混合物 10，來促進離子導電性聚合物或其原料之對於粉狀物質的潤濕與浸透分散。此處若於離子導電性聚合物或其原料中添加對於粉狀物質之分散促進用的低沸點溶劑時，當連續地藉高真空之鼓風機進行抽真空脫氣，離子導電性聚合物或其原料之濃度・黏度會變高，分散會難以進行，故必須注意。

在脫氣運轉約 1 小時後之浸透分散達約 70% 左右之時，則改以 2800RPM 來旋轉分散葉片，謀求分散的促進。

(h)對於集電材之塗佈

經擠壓滑動之成為糊狀的擠壓滑動物係薄薄地塗佈於集電材之表面。於塗佈之後，溶液會散發出來，乾燥後，即可得到電極構造體。

將擠壓滑動物塗佈至集電材表面的裝置有刮刀塗佈機等。

將所塗佈之擠壓滑動物壓合於集電材上進一步來密接即可。在密接時，能以例如圖 9 所示之密接裝置 4 來進行。將位於壓力輥 41 之間塗佈有擠壓滑動物的集電材所構成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

之電極構造體 1 予以挾持，藉壓力裝置 43 賦予壓力至支撐輥 42 上進行旋轉，藉此，可將擠壓滑動物密接於集電材上。

以下，就鋰離子 2 次電池之實施例說明。

(a)正電極構造體之製作例(實施例 1)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 9.1 重量份與粉狀導電物質之平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 之石墨粉末 0.6 重量份置入擠壓滑動混煉裝置中，擠壓滑動 20 分鐘。接著，添加離子導電性聚合物原料(A1)0.546 重量份與乙腈 3.5 重量份。離子導電性聚合物原料(A1)係混合物，其組成與混合比係示於表 1。

表 1

離子導電性聚合物原料(A1)

物質名	混合比(重量份)
三官能性(丙二醇・乙二醇)無規共聚物 桑尼克斯 FA-103(PO/EO=2/8,Mw=3282, 三洋化成工業(股份有限公司)製造)	8.36
二官能性多元醇之 1,4-丁二醇	0.34
乙撐氰醇	1.27
反應觸媒 NC-IM(三共愛亞普洛達克資(股 份有限公司)製造)	0.03
合計	10

已添加離子導電性聚合物原料(A1)的擠壓滑動物係在擠壓滑動混煉裝置內擠壓滑動 5 小時。擠壓滑動物係呈糊

五、發明說明 (19)

狀。接著，於擠壓滑動物中加入寶利美力克 MDI,MR-200(NPU 公司製造)0.254 重量份，在擠壓滑動混煉裝置內攪拌 5 分鐘。然後取出擠壓滑動物，移往厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔上，藉 $100\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。在室溫放置 15 分鐘，接著於 80°C 加熱 1 小時。所得之正電極之電極構造體的厚度係 $80\mu\text{m}$ 。又，以 $200\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦可得到同樣的效果。

(b)正電極構造體之製作例(實施例 2)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 9.0 重量份、粉狀導電物質之炭黑(Ketjenblack)0.6 重量份以及平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 之石墨粉末 0.2 重量份置入擠壓滑動混煉裝置(容積 300cc)，擠壓滑動 20 分鐘。接著，添加離子導電性聚合物原料(A1)1.172 重量份與乙腈 3.5 重量份。讓這些混合物於擠壓滑動混煉裝置內擠壓滑動 5 小時。擠壓滑動物係呈糊狀。接著，於擠壓滑動物中加入寶利美力克 MDI,MR-200(NPU 公司製造)0.548 重量份，擠壓滑動 5 分鐘。然後取出擠壓滑動物，移往厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔上，藉 $100\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。在室溫放置 15 分鐘，接著於 80°C 加熱 1 小時。所得之電極的厚度係 $80\mu\text{m}$ 。又，取 10.0 重量份之乙腈，以 $250\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦可得到同樣的效果。

(c)正電極構造體之製作例(實施例 3)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 9.1 重量份、離子導電性聚合物原料(A1)0.341 重量份、以及乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

五、發明說明(20)

腈 3.0 重量份置入擠壓滑動混煉裝置(容積 300cc)，擠壓滑動 7 小時。擠壓滑動物係呈糊狀。其次，加入寶利美力克 MDI,MR-200(NPU 公司製造)0.159 重量份，擠壓滑動 5 分鐘。接著，取出擠壓滑動物，移往厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔上，藉 $100\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。在室溫放置 15 分鐘，接著於 80°C 加熱 1 小時。所得之電極的厚度係 $80\mu\text{m}$ 。又，以 $200\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦可得到同樣的效果。

(d)正電極構造體之製作例(實施例 4)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 9.1 重量份、粉狀導電物質之平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 之石墨粉末 0.6 重量份置入擠壓滑動混煉裝置(容積 300cc)，擠壓滑動 20 分鐘。其次，添加離子導電性聚合物原料(A2)2.0 重量份、以及乙腈 3.0 重量份。離子導電性聚合物原料(A2)係混合物，其組成與混合比係示於表 2。又，取代表 2 中之三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯，改用聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(分子量 536)亦可得到同樣的效果。

表 2

離子導電性聚合物原料(A2)

物質名	混合比(重量份)
氰乙基化・二羥丙基化聚乙烯醇	0.625
甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯	3.125
三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯	6.25
合計	10

五、發明說明 (ㄨ)

已添加離子導電性聚合物原料(A2)的擠壓滑動物係於擠壓滑動混煉裝置(容積 300cc)內擠壓滑動 5 小時。擠壓滑動物係呈糊狀。於擠壓滑動物中添加一將 2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)0.01 重量份溶解於碳酸乙烯酯(EC)/二碳酸乙烯酯(DEC)=(1/1)vol 之液體電解質 0.5 重量份所得之溶液，進一步擠壓滑動 5 分鐘。取出擠壓滑動物，移往厚度 20 μm 之鋁箔上，藉 100 μm 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。在室溫放置 15 分鐘，接著於 80°C 加熱 3 小時。所得之電極的厚度係 80 μm 。所得電極的厚度係 80 μm 。又，取離子導電性聚合物原料(A2)0.5 重量份、2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)0.003 重量份，以 200 μm 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦可得到同樣的效果。

(e)負電極構造體之製作例(實施例 5)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 5 μm 的石墨粉末 9.1 重量份、離子導電性聚合物原料(A1)0.341 重量份、以及乙腈 3.0 重量份置入擠壓滑動混煉裝置(容積 300cc)，擠壓滑動 7 小時。擠壓滑動物係呈糊狀。其次，加入寶利美力克 MDI,MR-200(NPU 公司製造)0.159 重量份，擠壓滑動 5 分鐘。接著，取出擠壓滑動物，移往厚度 20 μm 之銅箔上，藉 100 μm 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。在室溫放置 15 分鐘，接著於 80°C 加熱 1 小時。所得之電極的厚度係 80 μm 。又，取乙腈 10.0 重量份、以 250 μm 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦可得到同樣的效果。

(f)負電極構造體之製作例(實施例 6)

五、發明說明 (22)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的石墨粉末 9.1 重量份、離子導電性聚合物原料(A2)0.2 重量份、以及乙腈 3.0 重量份置入擠壓滑動混煉裝置(容積 300cc)，擠壓滑動 5 小時。於擠壓滑動物中添加一將 2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)0.01 重量份溶解於碳酸乙烯酯(EC)/二碳酸乙烯酯(DEC)之容量比為 1:1 之液體電解質 0.5 重量份所得之溶液，進一步擠壓滑動 5 分鐘。取出擠壓滑動物，移往厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔上，藉 $100\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。在室溫放置 15 分鐘，接著於 80°C 加熱 3 小時。所得之電極的厚度係 $80\mu\text{m}$ 。又，取離子導電性聚合物原料(A2)0.8 重量份、乙腈 10.0 重量份、2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)0.004 重量份，以 $250\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦可得到同樣的效果。

(g)電極構造體之分析

圖 10 係未經任何處理之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 之 LiCoO_2 之電子顯微鏡相片，當中顯示放大 5000 倍之物。在圖 10 中很清楚地顯現出 LiCoO_2 之結合粒所突出的角部。圖 11 之電子顯微鏡照片係以實施例 3 所得之正電極構造體之電子顯微鏡照片，其為放大 5000 倍之物。在圖 11 中 LiCoO_2 之結合粒的角呈平滑，顯現出以皮膜所被覆之情形。是以，若與圖 10 之 LiCoO_2 相較，可判定圖 11 之 LiCoO_2 粒子係以離子導電性聚合物之皮膜所均一地被覆著。

又，圖 12 係使用電子探測微分析儀(Shimadzu, EPMA-8705 Electron probe micro analyzer)測定實施例 3 所得之正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (2)

電極構造體的表面之 2 次電子圖像。圖 12 之粒子顯現出角部被平滑地被覆著。

(h)正電極構造體之比較例(比較例 1)

將粉狀電極活性物質之平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 9.0 重量份、粉狀導電物質之炭黑 0.8 重量份、以及於平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 之石墨粉末 0.2 重量份中溶解有作為高分子結合劑之不具離子導電性的聚偏氟乙烯(PVDF)0.5 重量份所得之正甲基吡咯烷酮 11.5 重量份，以一般的葉片攪拌器進行混合。於混合 8 小時後，取出混合物，移往厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔上，藉 $100\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。之後，加熱以將正甲基吡咯烷酮蒸發掉。所得之電極的厚度係 $80\mu\text{m}$ 。又，取正甲基吡咯烷酮 5.0 重量份，以 $200\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈亦不會有何改變。

(i)負電極構造體之比較例(比較例 2)

將於粉狀電極活性物質之平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 之石墨粉末 9.5 重量份中、溶解有作為高分子結合劑之不具離子導電性的聚偏氟乙烯(PVDF)0.5 重量份所得之正甲基吡咯烷酮 22.5 重量份藉一般的葉片攪拌器加以混合。於混合 8 小時後，取出混合物，移往厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔上，藉 $100\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈。之後，加熱以將正甲基吡咯烷酮蒸發掉。所得之電極的厚度係 $80\mu\text{m}$ 。又，取溶解有 1.0 重量份的聚偏氟乙烯(PVDF)10.0 重量份，以 $250\mu\text{m}$ 間距之刮刀塗佈機流延塗佈，亦不會有何改變。

(j)充放電試驗

五、發明說明(74)

使用實施例以及比較例所製作之正電極構造體，製作鋰離子 2 次電池之試驗電池。正電極、負電極皆切出電極面積 4cm^2 。於正電極與負電極之間挾持全固體高分子電解質(全聚合物)、高分子膠電解質(聚合物膠)、液體電解質(液體)、以及分隔件，成為試驗電池。個別之電解質中所含之鋰鹽(指示電解鹽)的濃度係調成 1M。對此電池之每電極面積 1cm^2 ，以 0.3mA 充電直到 4.1V，經 15 分鐘之休止後，以 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電直到 2.7V。將此充放電再生可達成 2 次的組合視為可充放電之物，記於表 3。表 4 所示係記載於表 3 之電解質的內容。又，於表 4 中，將 AP1~AP4 的電解質厚度定為 $20\mu\text{m}$ 、將 PG1~PG2 的電解質厚度定為 $30\mu\text{m}$ ，亦可得到同樣的效果。

表 3

充放電試驗結果

No	正極	負極	電解質	充放電試驗
1	實施例 1	實施例 5	AP1	可能
2	實施例 1	實施例 5	AP2	可能
3	實施例 1	實施例 5	AP3	可能
4	實施例 1	實施例 5	AP4	可能
5	實施例 1	實施例 5	PG1	可能
6	實施例 1	實施例 5	PG2	可能
7	實施例 1	實施例 5	L1	可能
8	實施例 2	實施例 5	AP3	可能
9	實施例 2	實施例 6	PG2	可能

五、發明說明(5)

10	實施例 4	實施例 5	AP1	可能
11	實施例 4	實施例 6	PG2	可能
12	比較例 1	比較例 2	AP1	無法充放電
13	比較例 1	比較例 2	AP2	無法充放電
14	比較例 1	比較例 2	AP3	無法充放電
15	比較例 1	比較例 2	AP4	無法充放電
16	比較例 1	比較例 2	PG1	無法充放電
17	比較例 1	比較例 2	PG2	無法充放電
18	比較例 1	比較例 2	L1	可能

表 4

記號	種類	組成物	厚度
AP1	全聚合物	氰乙基化二羥丙基纖維素(例如特開平 8-225626 記載)	100 μ m
AP2	全聚合物	氰乙基化二羥丙基纖維素與甲基丙烯酸聚合物三維交聯體(例如特開平 8-225626 記載)	100 μ m
AP3	全聚合物	高黏著性聚氨酯系電解質(例如特願平 11-78085 記載)	100 μ m
AP4	全聚合物	氰乙基化・二羥丙基化聚乙烯醇(例如特願平 11-78085 記載)	100 μ m
PG1	聚合物膠	含有碳酸乙烯酯(EC)/二碳酸乙烯酯(DCE)=(1/1)vol 之液體電解質 50%的氰乙基化・二羥丙基化聚乙烯醇與甲基丙烯酸聚合物三維交聯	100 μ m

五、發明說明 (26)

		體(例如特願平 11-78085 記載)	
PG2	聚合物膠	含有碳酸乙烯酯(EC)/二碳酸乙烯酯(DCE)=(1/1)vol 之液體電解質 50%的高黏著性聚氨酯系電解質(例如特願平 11-78085 記載)	100 μ m
L1	液體	將碳酸乙烯酯(EC)/二碳酸乙烯酯(DCE)=(1/1)vol 之溶液含浸於聚乙烯製分隔件中	23 μ m

(於實施例與比較例之充放電試驗中，使用本發明之正電極與負電極之試驗電池可達成充放電的效果，相對於此，使用比較例之電極之採用固體或膠狀之電解質的試驗電池，無法充放電，唯有使用液體電解質之試驗電池可充放電。

以下，說明偶極子電容器之實施例。

(a)電容器之電極構造體之實施例

在製造電容器用電極上，係於作為粉狀電極物質之來自酚醛之活性碳(關西化學(股份有限公司)製造)中添加作為粉狀之導電物質之碳黑，使用混合器，進行乾式混合。之後，添加作為結合劑的聚合物 A1 後進行混合。再者，添加作為溶劑之 NMP(N 甲基吡咯烷酮)後進行混合。混合之後，藉刮刀塗佈機塗佈集電材，使其乾燥。電極的厚度為 75 μ m。

[產業上之可利用性]

(a)本發明可獲得離子與電氣之電動效率佳的電極。

五、發明說明 (51)

(b)又，本發明可獲得安全性高的電極。

(c)又，本發明可獲得安全性高的 2 次電池。

(d)又，本發明可獲得安全性高的偶極子電容器。

(e)再者，本發明可獲得不使用電解液之 2 次電池或蓄電器。

(f)再者，本發明可獲得不使用電解液之偶極子電容器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

電極構造體、電氣元件及製造方法

以提供一種安全性高的電極、2 次電池、電偶極子電容器，或是不使用電解液之 2 次電池、偶極子電容器為目的，將被離子導電性聚合物 12 被覆之粉狀電極物質附著於集電材上形成電極構造體 1、以及使用上述之物之 2 次電池、偶極子電容器、以及其製造方法。

英文發明摘要（發明之名稱：

）

六、申請專利範圍

1.一種電極構造體，係一離子在電極間移動之電氣零元用電極構造體；其特徵在於，係將以離子導電性聚合物被覆之粉狀電極活性物質或是粉狀高表面積材料附著於集電材上而成。

2.如申請專利範圍第 1 項之電極構造體，其中，於前述以離子導電性聚合物被覆之粉狀電極活性物質或是粉狀高表面積材料中，混合粉狀導電物質，然後附著於集電材上而成。

3.一種 2 次電池，其具備：

集電材所構成之正電極構造體與負電極構造體，該集電材係附著有以離子導電性聚合物被覆之粉狀電極活性物質；以及

離子導電性物質，係配置於正電極構造體與負電極構造體之間。

4.如申請專利範圍第 3 項之 2 次電池，其中，離子導電性物質係離子導電性聚合物。

5.如申請專利範圍第 3 項之 2 次電池，其中，離子導電性物質係電解液，於電解液中配置分隔件。

6.一種電極構造體之製造方法，係一離子於電極間移動之電氣零元的電極構造體之製造方法；其特徵在於，係將至少由離子導電性聚合物或離子導電性聚合物原料、與粉狀電極活性物質或粉狀高表面積材料所得之混合物擠壓滑動，以將離子導電性聚合物被覆於粉狀電極活性物質或粉狀高表面積材料，接著塗佈於集電材上所形成者。

六、申請專利範圍

7.如申請專利範圍第 6 項之電極構造體之製造方法，係將混合物與溶劑擠壓滑動成糊狀。

8.一種 2 次電池之製造方法，係一離子於電極間移動之 2 次電池之製造方法；其特徵在於，係至少將離子導電性聚合物與粉狀電極活性物質之混合物擠壓滑動，以將離子導電性聚合物被覆於粉狀電極活性物質，接著塗佈於集電材上而構成正電極構造體與負電極構造體，並於該兩電極構造體之間配置離子導電性物質。

9.如申請專利範圍第 8 項之 2 次電池之製造方法，其中，離子導電性物質係離子導電性聚合物。

10.如申請專利範圍第 8 項之 2 次電池之製造方法，其中，離子導電性物質係電解液，於電解液中配置分隔件。

11.一種電偶極子電容器，係具備：

電極構造體，係由集電材所構成，該集電材係附著有以離子導電性聚合物所被覆之粉狀高表面積材料；以及離子導電性物質，係配置於電極構造體之間。

12.如申請專利範圍第 11 項之偶極子電容器，其中，離子導電性物質係電解液，於電解液中配置分隔件。

13.如申請專利範圍第 11 項之偶極子電容器，其中，離子導電性物質係離子導電性聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

圖 1

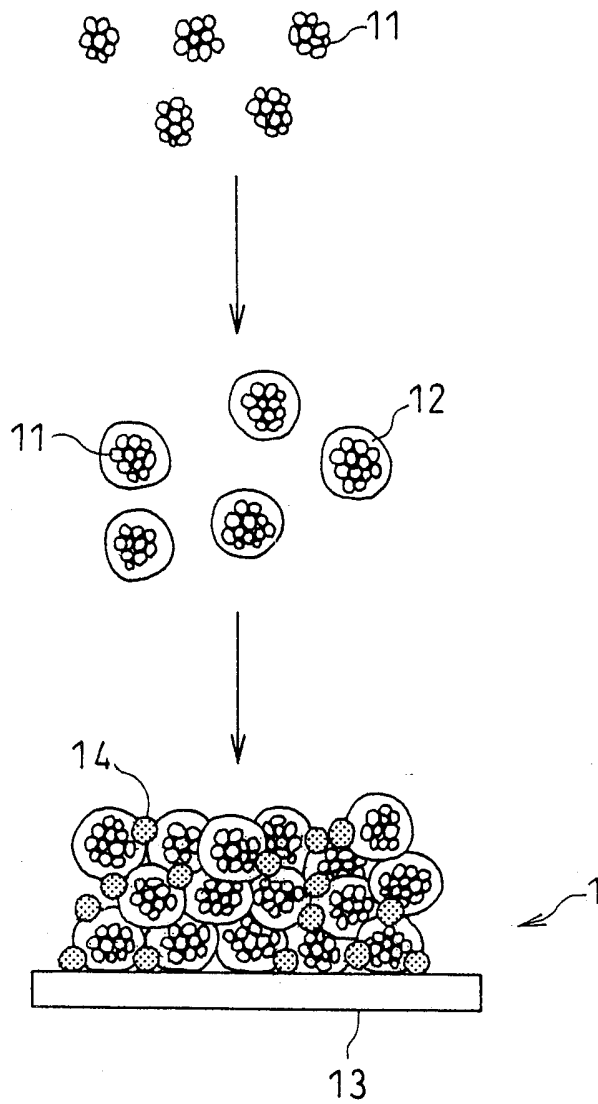


圖 2

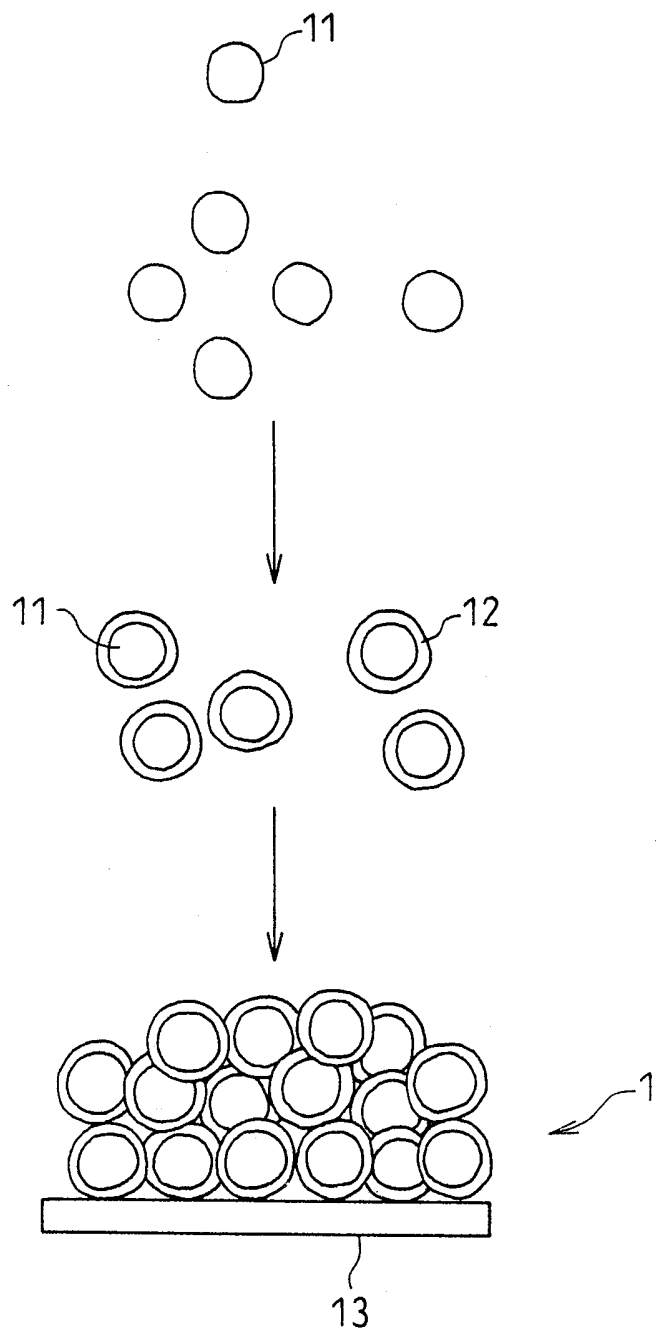


圖 3

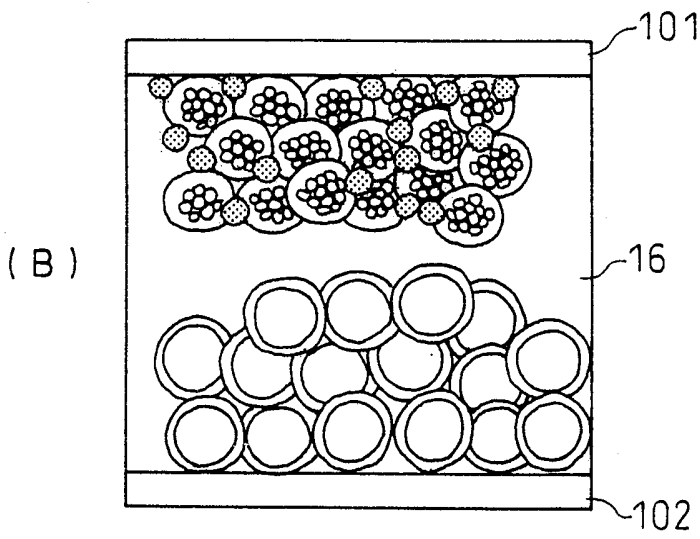
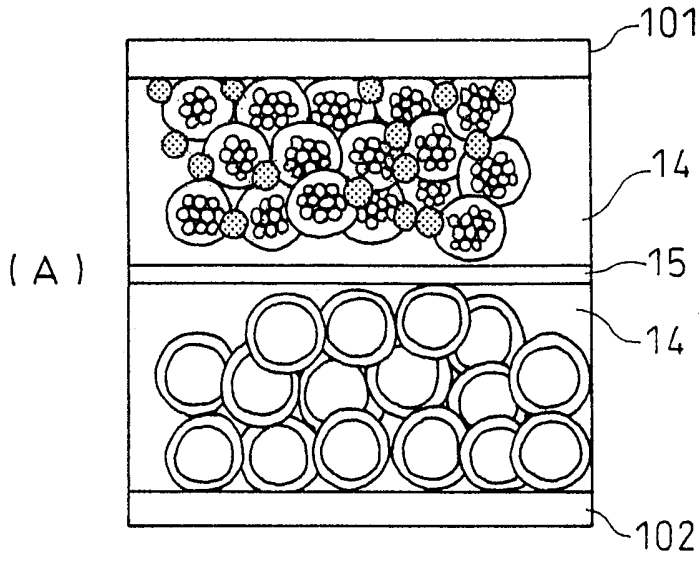
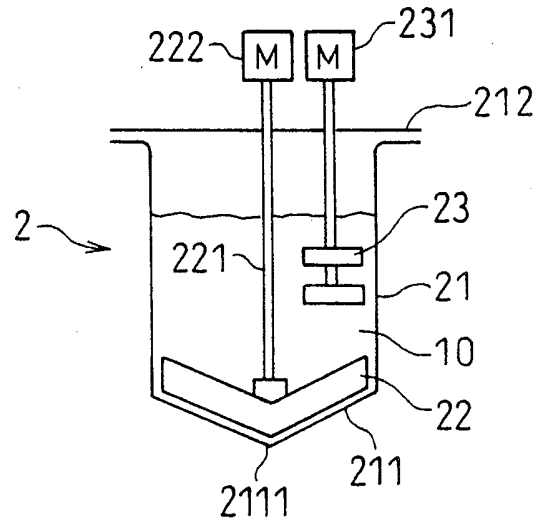
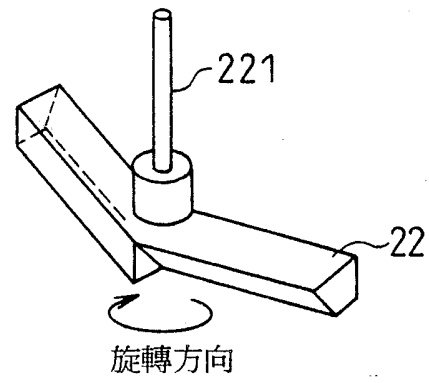


圖 4

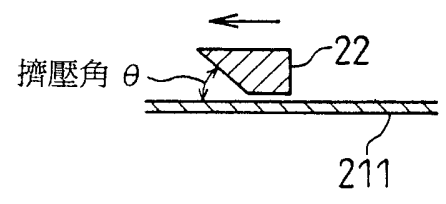
(A)



(B)



(C)



(D)

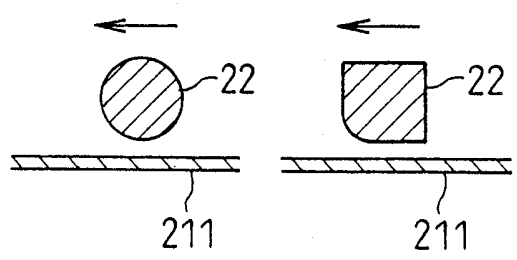
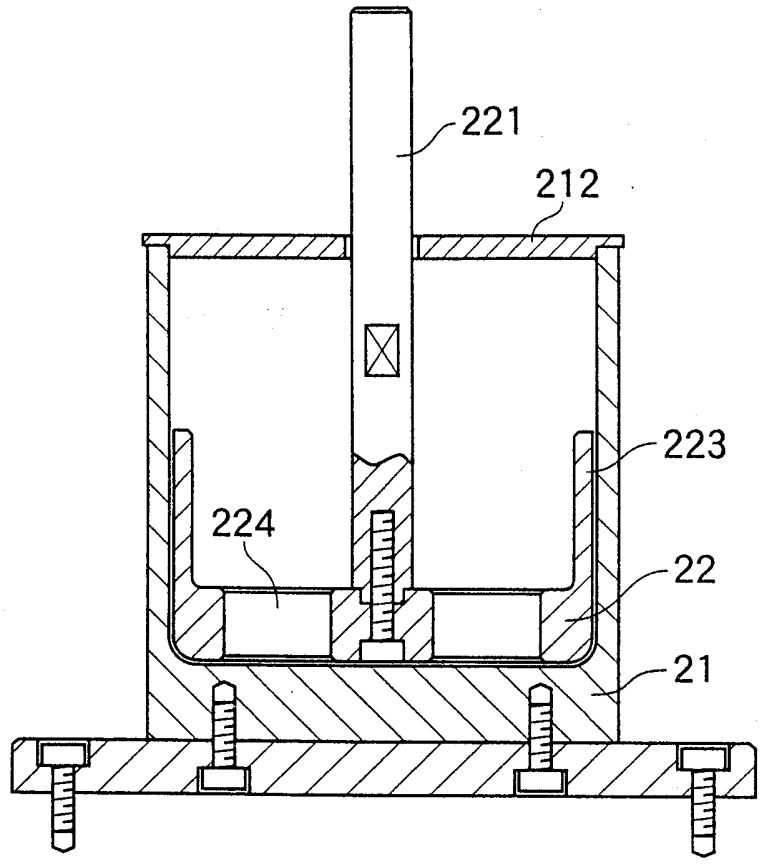


圖 5

(A)



(B)

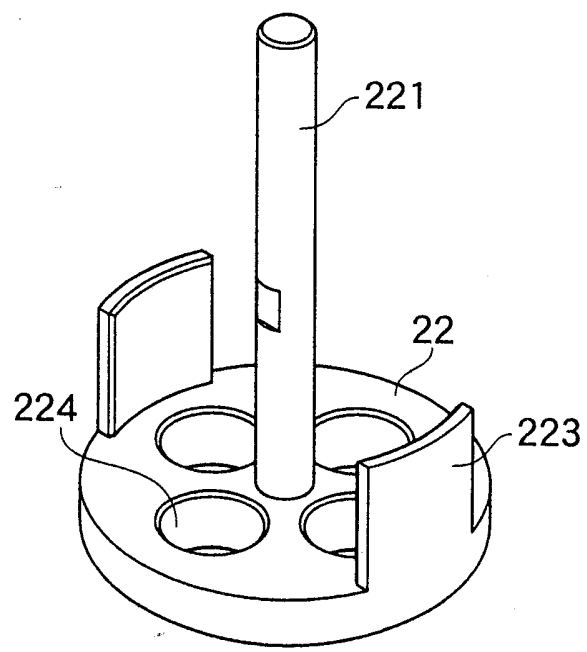
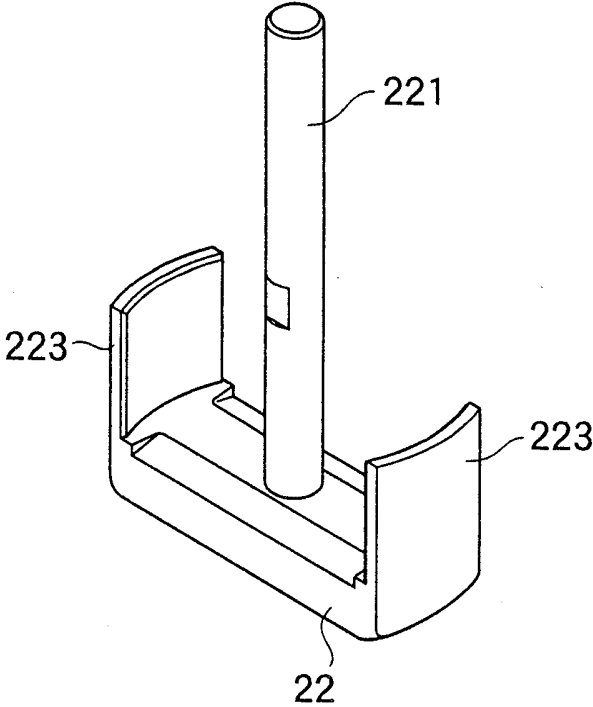
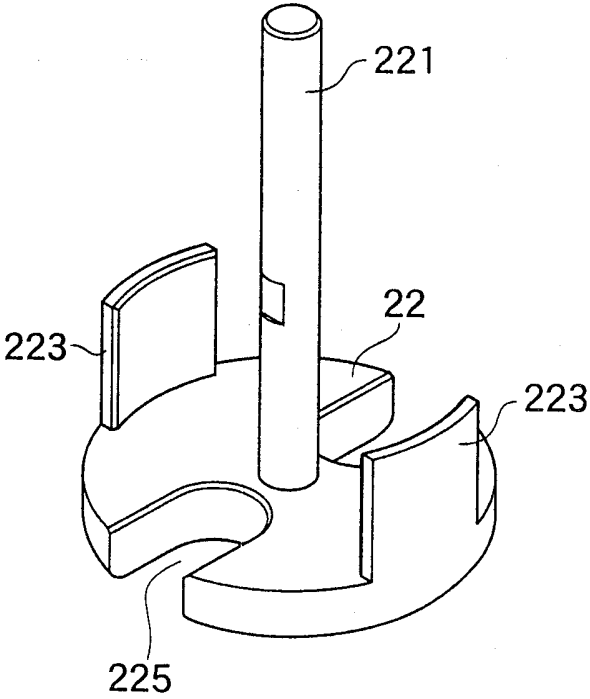


圖 6

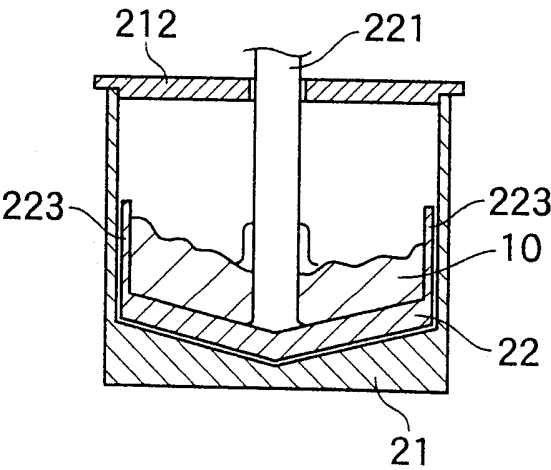
(A)



(B)



(C)



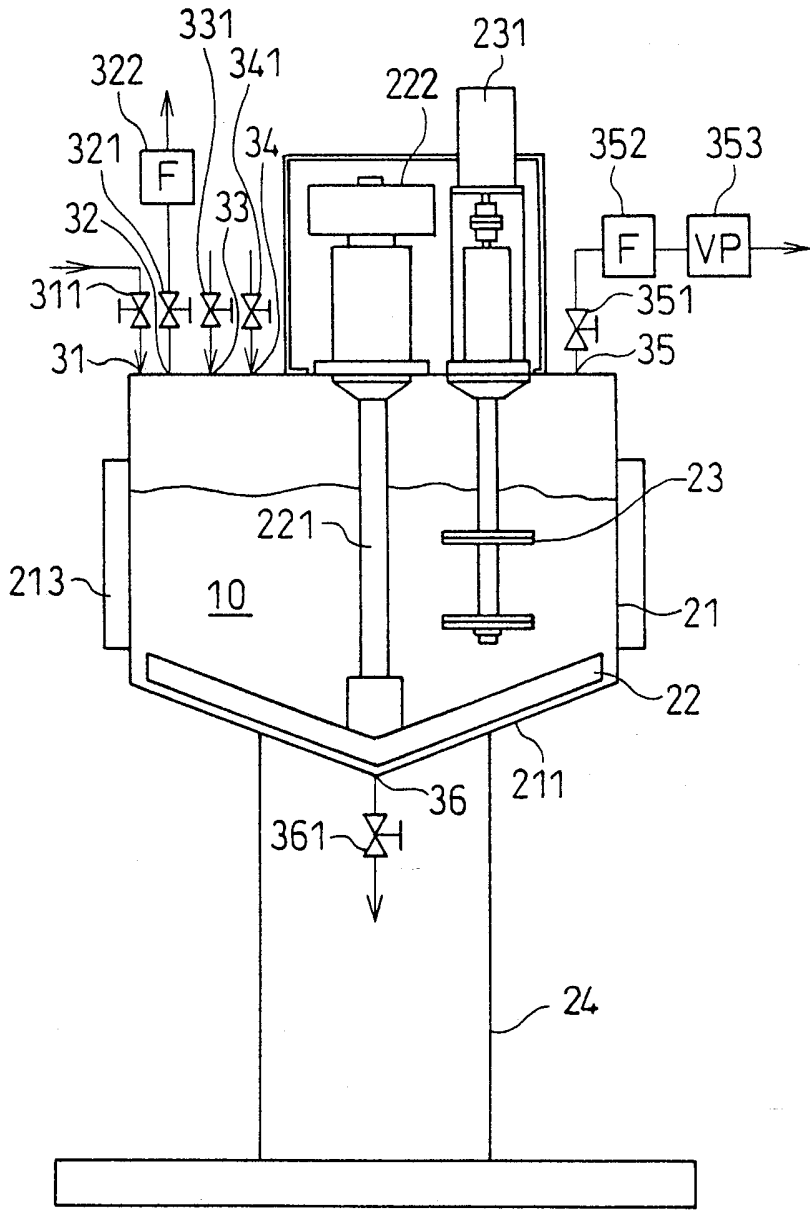


圖 8

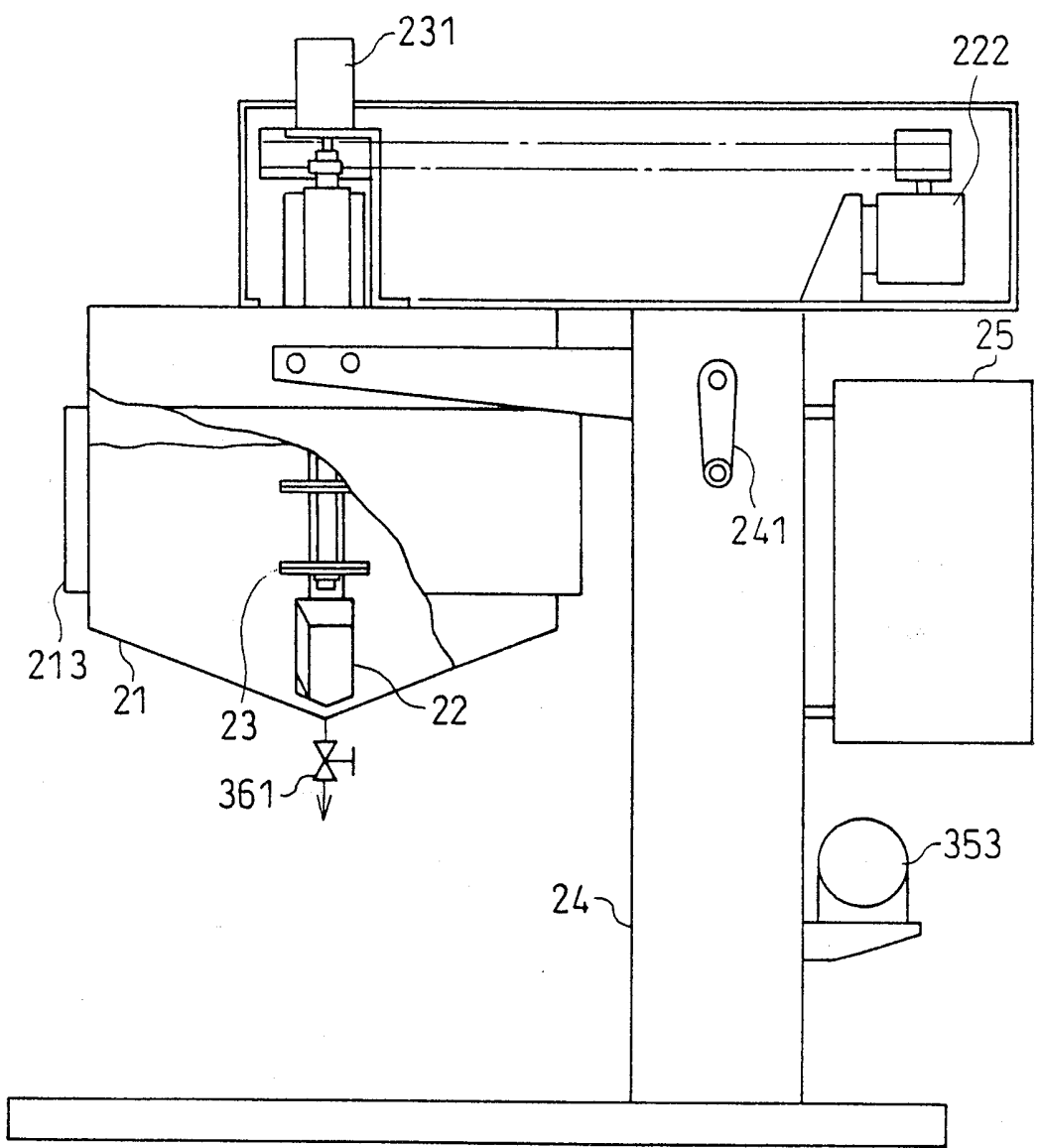


圖 9

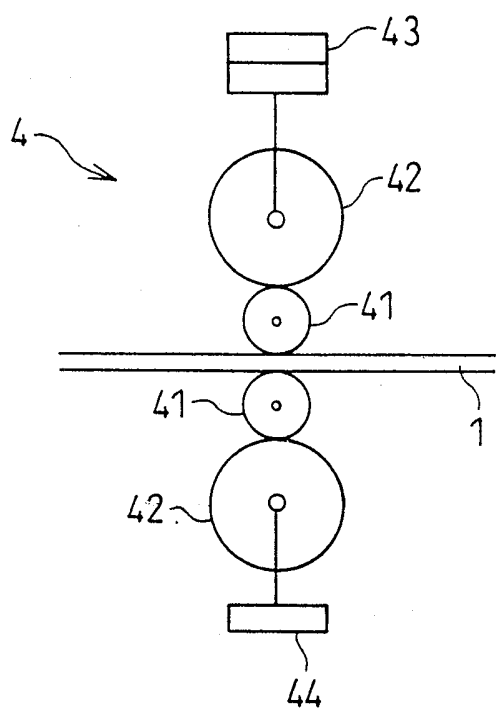


圖10



472414

圖11



圖12





13

13/15

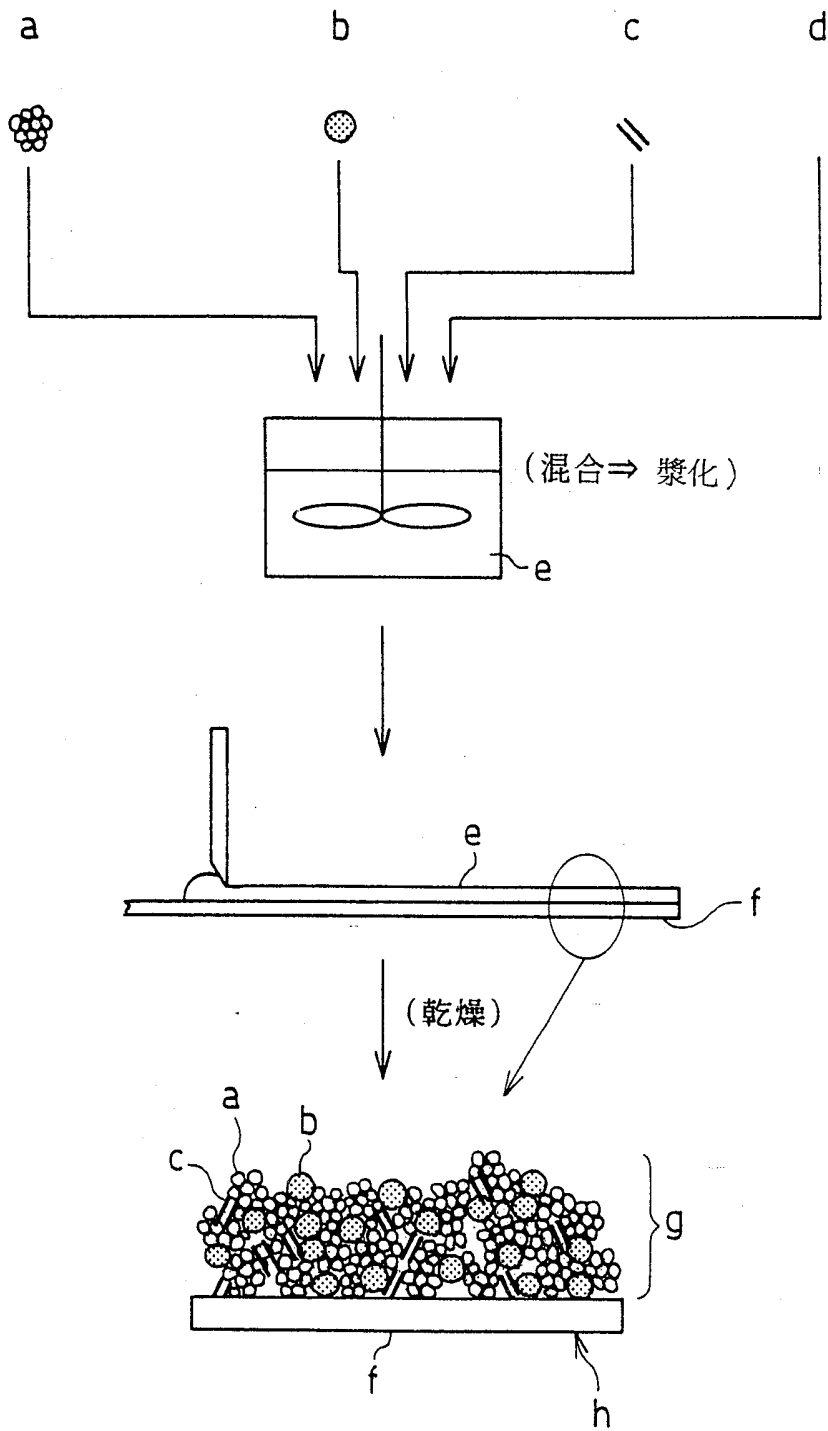


圖 14

