

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95116249

※申請日期：95年05月08日

※IPC分類：H01G 25/00 (2013.01)

C08G 77/45, 73/0
(2006.01) (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 電化學電容器用電極，用於該電極之組成物及該電極之製造方法以及使用該電極之電化學電容器

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 米田善紀

(英) YONEDA, YOSHINORI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 菅生道博

(英) SUGO, MICHIIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 小川敬典

(英) OGAWA, YOSHINORI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/05/09 ; 2005-135809 ☒ 有主張優先權

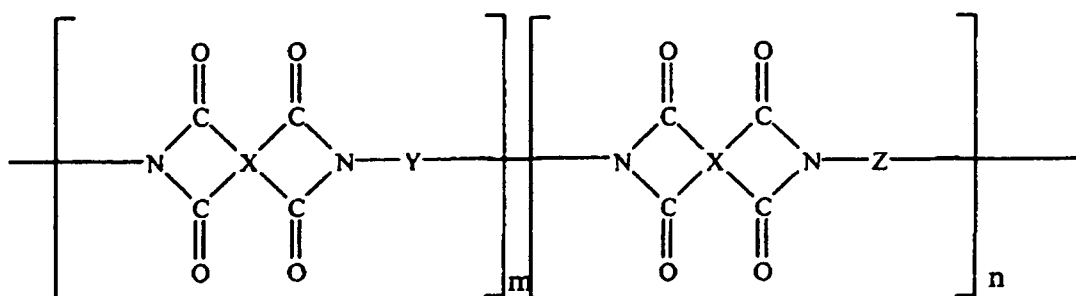
五、中文發明摘要

發明之名稱：電化學電容器用電極，用於該電極之組成物及該電極之製造方法以及使用該電極之電化學電容器

本發明係提供一種具耐熱性及耐電解液優異且與集電體牢固地接著之電化學電容器用電極，並提供一種使用該電極而為高電容且安定性高之電化學電容器。

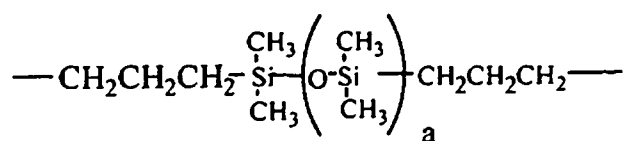
本發明係提供一種由電極、集電體、電解液及分隔膜所構成之電化學電容器用電極。其特徵在於：該電極係包含導電性材料、及平均分子量為 5000~150,000 之聚醯亞胺聚矽氧；該聚醯亞胺聚矽氧以下述通式 (1) 所示

(1)



(但，X 係滿足特定要件之有機基，Y 係具有滿足特定要件之醚鍵的有機基，Z 係以下述通式 (15) 所示之矽氧烷二胺殘留基

(15)



上述通式 (15) 中 a 為 1~20 的整數；

又，通式 (1) 中之 m 及 n 係滿足 $0.8 \leq m/(m+n) \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq n/(m+n) \leq 0.2$ ，且以該通式 (15) 所示之矽氧烷二胺殘留基的質量占有以通式 (1) 所示之聚醯亞胺聚矽氧之質量的比例為 10 質量%以下。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電化學電容器用電極及其製造方法，尤其關於一種其特徵在於使用接著性優之特殊黏結劑，且耐熱性及耐電解液性優之電極、其製造方法及使用於該電極之組成物以及使用該電極之電化學電容器。

【先前技術】

電雙層電容器或氧化還原電容器、混成電容器等之電化學電容器係較二次電池壽命長，且高循環特性或瞬間之充放電特性優。尤其，電雙層電容器係作為記憶體之支援電源而近年急速需求增加。又，此電化學電容器係作為車輛電池或馬達等之補助電源等的用途而受矚目，正持續大容量之電化學電容器之開發。

例如，電雙層電容器之構造係於一對集電體上所形成之分極性電極間介入分隔膜，進行層合或捲繞，以含浸電解液之狀態，成為收藏於殼體之構造。其中，電極係使添加有如活性碳之碳系粉末與由聚四氟乙烯所構成之黏結劑而混合的材料形成薄片狀而構成。

電雙層係產生於電解液與導電性材料之界面，故導電性材料之表面積愈大，電容器之電容愈大已為人知。實際上，為增大導電性材料之表面積，減少導電性材料之細孔，愈增大表面積，電容器之電容變愈大。但，若減少細孔，電解液之移動度變小，電容器之內部電阻會上昇之缺點

(2)

仍存在。因此，要製造不僅內部電阻很小且亦為大電容之電雙層電容器係非常困難。

從增大電雙層電容器之電容，或減少內部電阻之觀點，已報告有各種導電性材料之改良。導電性材料本身藉氧化還原反應進行蓄電之氧化還原型電容器、或使用於電極之一者伴隨法拉第反應之電極的混成電容器等已被提出（非專利文獻 1）。

（非專利文獻 1）「大電容電容器技術與材料 II-電雙層電容器與超電容器之最新動向 - 股份公司 CMC、2003 年 1 月刊行」

另外，構成電極之再一者的成分及黏結劑，必須為具有耐電解液性、電化學安定性、及耐熱性之材料，具體上，可使用聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯等之樹脂。

但，若增多黏結劑之使用量，產生電極內部電阻變高之不良影響，故為減少內部電阻，宜減少黏結劑之使用量。另外，若減少黏結劑之使用量，電極與集電體之接著性會不充分，故反之，有內部電阻變高之缺點。

最近，電極與集電體之接著性良好，耐熱性、耐藥品性優之黏結劑組成物，已揭示有熱硬化型之聚醯亞胺聚矽氧樹脂組成物（專利文獻 1），但，使用此組成物作為黏結劑時，若浸漬於具有耐藥品性之電解液，則有膨潤之缺點。

（專利文獻 1）特開 2002-289196 公報

就接著電極與集電體之接著層的黏結劑，已提出使用

(3)

聚醯亞胺樹脂或聚醯胺醯亞胺樹脂（專利文獻 2），但此等樹脂雖耐熱性或耐藥品性高，但與金屬或聚四氟乙烯等之有機樹脂的接著性不充分。

（專利文獻 2）特開 2004-48055 公報

【發明內容】

（發明欲解決之問題）

因此，本發明之第 1 目的係提供一種具耐熱性及耐電解液性優異同時並與集電體牢固地接著之電化學電容器用之電極。

本發明之第 2 目的係提供一種使具耐熱性及耐電解液性優異之電極與集電體牢固地接著之用於電化學電容器用之電極的組成物。

本發明之第 3 目的係提供一種使具耐熱性及耐電解液性優異同時並為高電容且安定性高之電化學電容器。

（用以解決問題之手段）

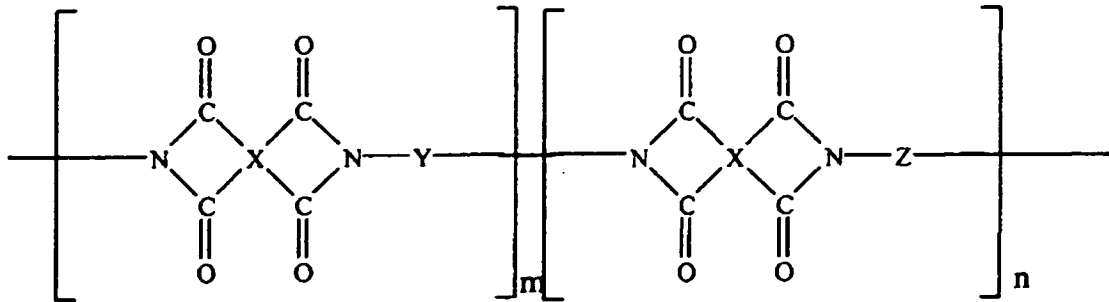
本發明人等為達成上述各目的，進行專心研究之結果，藉由含有導電性材料、與特定之聚醯亞胺聚矽氧之黏結劑而構成電極，可得到與集電體之接著性、耐熱性、耐電解液性優之電化學電容器用之電極；進而藉由使此電化學電容器電極與集電體、電解液及分隔膜組合，可得到高電容且安定之電化學電容器，終達成本發明。

亦即，本發明係一種電化學電容器用電極，係由電極

(4)

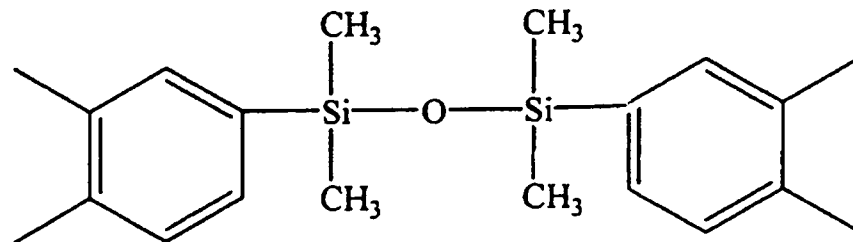
、集電體、電解液及分隔膜所構成，其特徵在於：該電極至少含有導電性材料、及以下述通式（1）所示且平均分子量為 5,000~150,000 之聚醯亞胺聚矽氧；

通式（1）



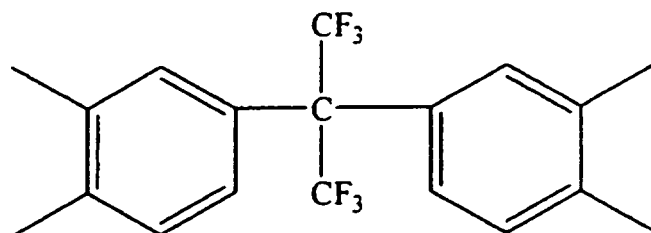
（但，X 係至少一種選自以下述（2）~（7）之式所示之 4 價有機基，Y 係具有以下述式（8）、（9）之任一者所示之醚鍵的有機基，Z 係以後述通式（15）所示之矽氧烷二胺殘留基，同時以該通式（15）所示之矽氧烷二胺殘留基占有以通式（1）所示之聚醯亞胺聚矽氧之比例為 10 質量 % 以下；

(2)

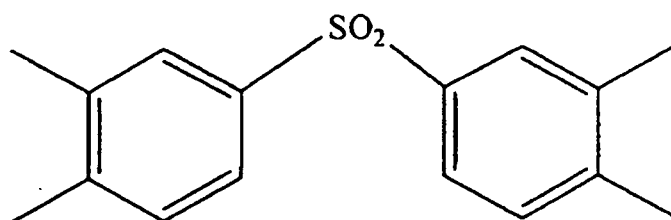


(5)

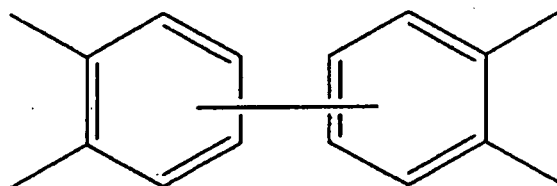
(3)



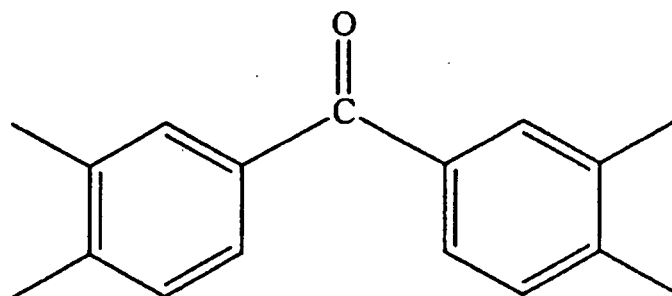
(4)



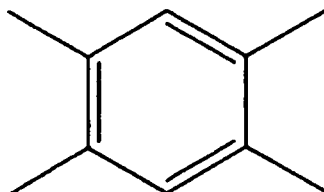
(5)



(6)

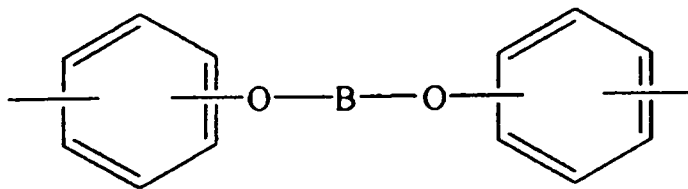


(7)

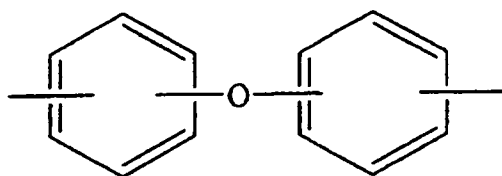


(6)

(8)

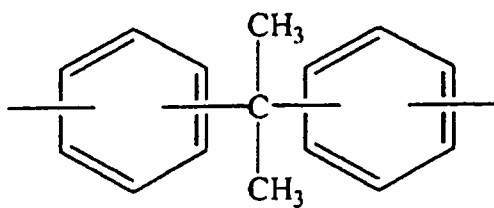


(9)

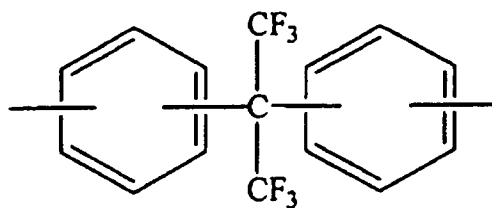


但，前述（8）式中之 B 為以下述式（10）～（14）之任一者所示之 2 價有機基；

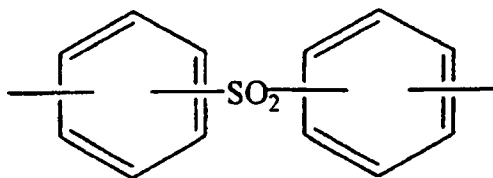
(10)



(11)

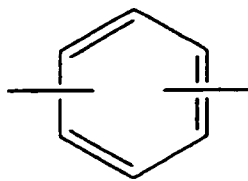


(12)

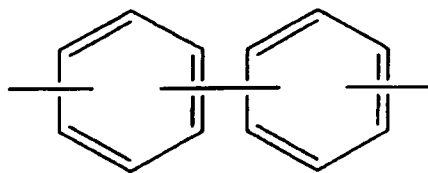


(7)

(13)

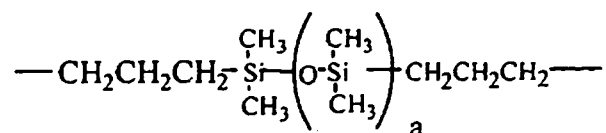


(14)



前述通式 (15) :

通式 (15) :

上述 (15) 式中之 a 為 1~20 的整數 ;

又 , 前述通式 (1) 中之 m 及 n 係滿足 $0.8 \leq m / (m+n) \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq n / (m+n) \leq 0.2$ 之數目) 。

(發明之效果)

本發明之電極係與集電體強力地接著 , 且耐熱性、耐電解液性優 , 故藉由與集電體、電解液及分隔膜組合 , 可得到高電容且安定性高之電化學電容器。

(用以實施發明之最佳形態)

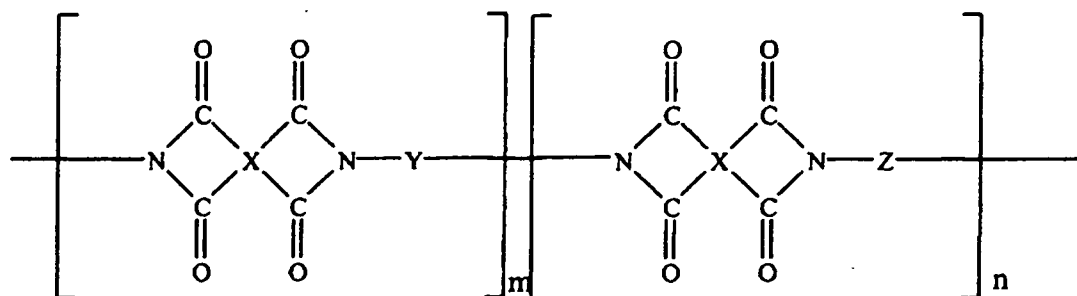
首先 , 說明有關本發明之電化學電容器用電極。

本發明之電化學電容器用電極 , 係其特徵在於 : 至少含有導電性材料及平均分子量為 5,000~150,000 之聚醯亞

(8)

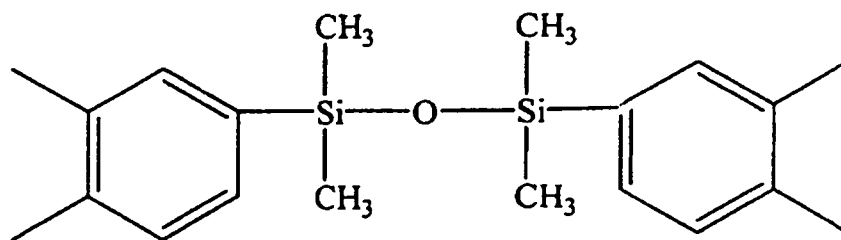
胺聚矽氧，該聚醯亞胺聚矽氧為以下述通式（1）所示。亦即該聚醯亞胺聚矽氧發揮黏結劑功能，使電極與集電體接著。平均分子量不足 5,000 時，電極之強度不充份，若超過 150,000，聚醯亞胺聚矽氧或電極之製造時的作業性變差。

通式（1）



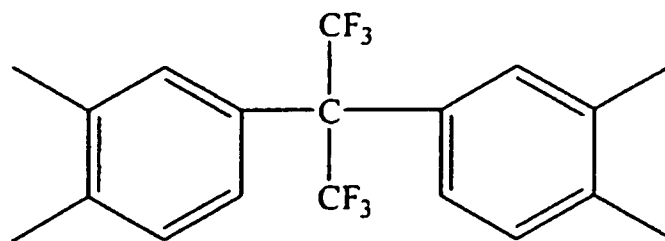
前述通式（1）中 X 係至少一種選自以下述式（2）～（7）所示之 4 價有機基的基。本發明之聚醯亞胺聚矽氧係 X 只由 1 種所構成者，亦可為由 2 種以上所構成者。

（2）

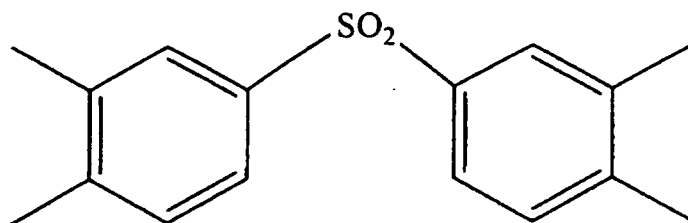


(9)

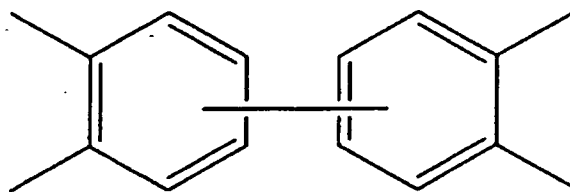
(3)



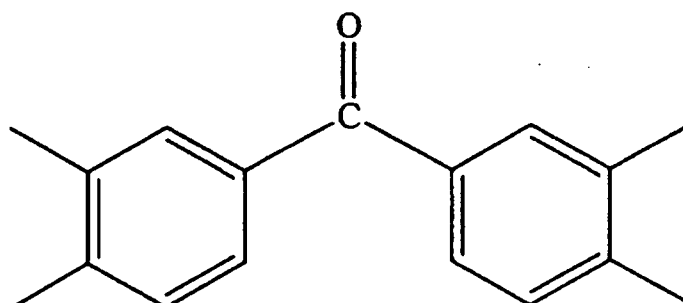
(4)



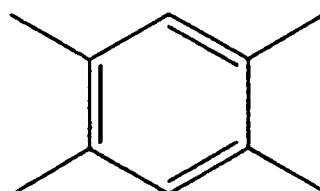
(5)



(6)



(7)

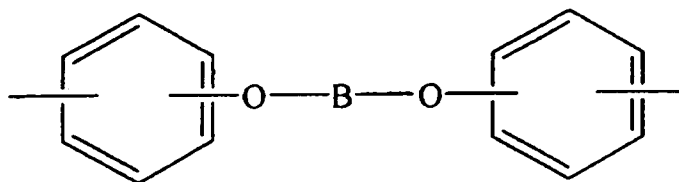


前述通式(1)中 Y 係具有以下述式(8)、(9)之任

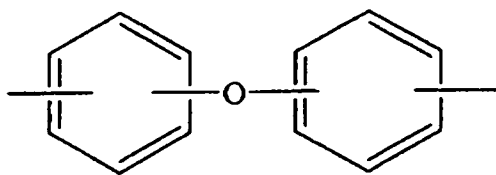
(10)

一者所示之醚鍵的有機基。使用於本發明之聚醯亞胺聚矽氧係 Y 只由 1 種所構成者，亦可為由 2 種所構成者。

(8)

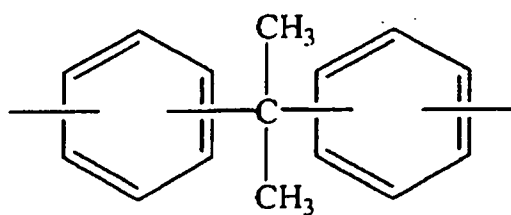


(9)

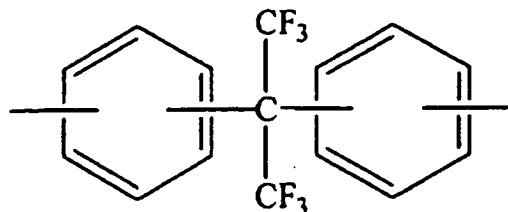


上述(8)式中之 B 係以下述式(10)、(14)之任一者所示之 2 價的有機基。使用於本發明之聚醯亞胺聚矽氧係 B 只由 1 種所構成者，亦可為由 2 種以上所構成者。

(10)

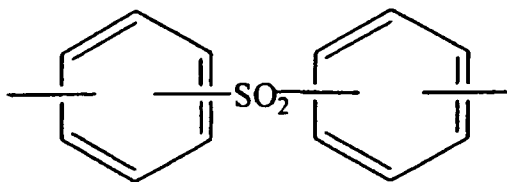


(11)

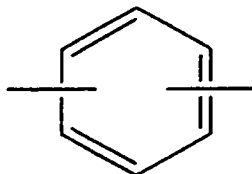


(11)

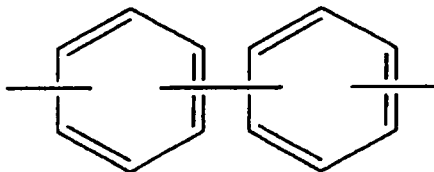
(12)



(13)

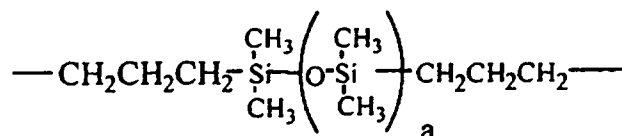


(14)



前述通式 (1) 中之 Z 為以下述通式 (15) 所示之矽氧烷二胺殘留基。

通式 (15)



上述 (15) 式中，() 內為矽氧烷之重覆單元，a 為其反覆之數目。a 必須為 1~20 之整數，宜為 1~10 之整數。a 若超過 20，對集電體之接著性會降低。

又，以前述通式 (15) 所示之矽氧烷二胺殘留基必須占有以前述通式 (1) 所示之聚醯亞胺聚矽氧之比例為 10 質量%以下。若超過 10%，不顯現良好的耐電解液性及對集電體之接著性。

(12)

前述通式 (1) 中之 m 、 n 必須滿足以下之關係式。

$$0.8 \leq m / (m+n) \leq 0.99$$

$$0.01 \leq n / (m+n) \leq 0.2$$

更宜滿足

$$0.9 \leq m / (m+n) \leq 0.99$$

$$0.01 \leq n / (m+n) \leq 0.1 \quad .$$

$n / (m+n)$ 之值若小於 0.01，對集電體之接著性變差，若多於 0.2，不顯現良好的耐電解液性。

又，於本發明之電化學電容器用之電極中係於聚醯亞胺聚矽氧亦可含有上述單元以外之聚醯亞胺的重覆單元。即使此情形，亦必須滿足上述之關係。

於前述聚醯亞胺聚矽氧中混合導電性材料，形成電化學電容器用之電極。導電性材料係就增大電極之面積，且增大電容器之蓄電能力而言，宜使用碳材料或過渡金屬複合氧化物等。碳材料係可使用例如高比表面積的活性碳，其係使球狀或纖維狀之人造石墨、煤焦等之易石墨化性碳、或酚樹脂燒成體等之難石墨化性碳等藉鹼金屬氫氧化物或水蒸氣而賦予活性處理。過渡金屬複合氧化物係可使用例如 MnO_2 、 V_2O_5 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等，進而亦可依需要而混合乙炔黑、石墨等之導電性賦予劑。

導電性材料與聚醯亞胺聚矽氧之質量比宜為 99 : 1~80 : 20，更宜為 99 : 1~85 : 15。若使聚醯亞胺聚矽氧之比率大於 20，電化學電容器之內部電阻會變大，若使聚醯亞胺聚矽氧之比率少於 1，對集電體之接著性變差。

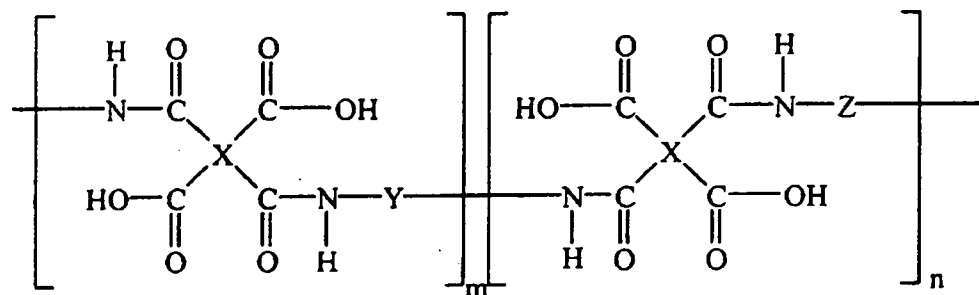
(13)

其次，說明有關使用於本發明之電化學電容器用電極的組成物。

使用於本發明之電化學電容器用電極的聚醯亞胺聚矽氧係不溶於溶劑，不能使預先硬化之電極接著於集電體。因此，在本發明之電化學電容器用電極的製造中，使用一混合有聚醯亞胺聚矽氧之前驅體即聚醯胺酸與導電性材料的組成物。亦即，使該組成物塗布於集電體，然後藉熱處理，組成物會進行硬化，同時並接著於集電體，故可得到本發明之電化學電容器用電極。

本發明所使用之聚醯亞胺聚矽氧的前驅體即聚醯胺酸，係以下述通式（16）所示。

通式（16）



上述（16）式中之 X、Y、Z、m 及 n 係與前述之通式（1）者相同。

本發明所使用之聚醯胺酸係以公知之方法合成。亦即，使四羧酸二酐成分與芳香族二胺及二胺基矽氧烷溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑，在 0~50℃ 左右反應，俾可容易地合成聚醯胺酸。

二胺成分對四羧酸二酐成分的比例，係可從作為目標

(14)

之聚醯亞胺聚矽氧樹脂的分子量之調整等觀點而適當決定。一般，就莫耳比為 0.95~1.05，宜為 0.98~1.02 之範圍。

藉由混合所得到之聚醯胺酸溶液與導電性材料，可得到使用於本發明之電化學電容器用電極的組成物。有關導電性材料係如前述般。

導電性材料與聚醯胺酸之混合比為 99：1~80：20，更宜為 99：1~85：15。若使聚醯胺酸之比率大於 20，電化學電容器之內部電阻會變大，若使聚醯胺酸之比率少於 1，對集電體之接著性變差。又為調整熱處理後之聚醯亞胺聚矽氧樹脂的分子量，亦可添加含酞酸酐或苯胺等之官能基的原料。此時之添加量相對於目的收量之聚醯亞胺聚矽氧樹脂的量宜為 5 莫耳%以下。

其次，說明有關本發明之電化學電容器用電極之製造方法。電化學電容器用電極之製造方法係包含如下步驟：將前述本發明之電化學電容器用電極所使用的組成物塗布於集電體表面的步驟，然後，使前述聚醯胺酸硬化同時並接著電極與集電體之熱處理步驟。

集電體係可從鋁、銅、鎳、不銹鋼等所構成的篩網金屬、穿孔金屬、箔等公知者之中適當選擇而使用。

將用於電化學電容器用電極之組成物塗布於集電體時，依需要，可以溶劑稀釋混合物，亦可添加增黏劑而增黏。塗布後，藉熱處理，進行聚醯胺酸之酸醯胺部與羧基的脫水閉環反應，形成聚醯亞胺聚矽氧。藉此反應，由上述混合物所構成之組成物會硬化而成為電極，同時並牢固地

(15)

接著於集電體，故可抑制電極與集電體之間的接觸不良。

熱處理之溫度範圍一般為 200℃ 以上 600℃ 以下，宜為 250℃ 以上 500℃ 以下。不足 200℃ 時，閉環反應很難進行，故不佳。600℃ 以上時，聚醯亞胺聚矽氧樹脂會熱分解，故不佳。

其次，說明有關本發明之電化學電容器。

本發明之電化學電容器係由本發明之電化學電容器用電極、集電體、電解液及分隔膜所構成。如前述般，在本發明中，電化學電容器用電極係以接著於集電體之狀態來提供。

分隔膜係可從公知者之中適當選擇而使用，但尤其宜使用一由聚乙烯、聚丙烯及聚酯等所構成之微多孔膜。

電解液係可從公知者之中適當選擇而使用。只要使用一種例如於選自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、丁碳酸烯酯、碳酸二甲酯、碳酸乙甲酯、碳酸二乙酯等之碳酸酯類或環丁砜等之環丁砜類、 γ -丁內酯等之內酯類等之一種或二種以上的有機溶劑中，含有四乙銨四氟硼酸鹽、四甲銨四氟硼酸鹽、四丙銨四氟硼酸鹽等之銨四氟硼酸鹽類、或如四乙銨過氯酸鹽之銨過氯酸鹽類、如四乙銨六氟磷酸酯之銨六氟磷酸酯類等的電解質 0.5 莫耳/升~5 莫耳/升之溶液即可。又，咪唑鎰離子、吡啶鎰離子等之有機陽離子、與 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 等之陰離子所構成，且為常溫熔融鹽之所謂離子性液體亦可使用。

本發明之電化學電容器係可形成公知之態樣。例如，

(16)

於一對的集電體上所形成的聚醯亞胺聚矽氧及導電性材料所構成的電極間介入分隔膜，以層合或捲繞，含浸電解液之狀態，收藏於殼體即可。

【實施方式】

以下，依實施例具體地說明本發明，但本發明係不受此等之實施例所限定。

又，如下述般略記使用於合成例、實施例及比較例。
又，在下述之例中，「份」表示「質量份」。

3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐：BTDA

3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸二酐：DSDA

4,4'-二胺基苯基醚：DPE

1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯：APB

2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]丙烷：BAPP

3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯基：HAB

N,N-二縮水甘油基-4-縮水甘油基苯胺：GGA

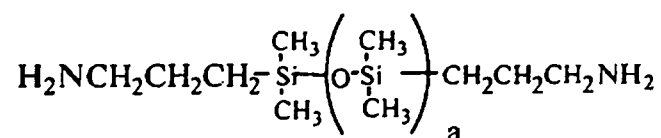
[合成例 1]（聚醯胺酸溶液（I）之合成）

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內饋入 BTDA 96.6g（0.30 莫耳）及 N-甲基-2-吡咯烷酮 300g。然後，使 DPE 54.0g（0.27 莫耳）及以下述通式（17）所示之二胺基矽氧烷 7.5g（a=1、0.03 莫耳）溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮 174.3g 之溶液，以反應系之溫度不超過 50℃ 之方式進行調節，同時並滴下於上述燒瓶內。滴下終了後，

(17)

進而以室溫攪拌 10 小時，得到 25 質量 % 之聚醯胺酸樹脂的溶液。藉由以四氫呋喃作為溶劑之凝膠滲透色層分析 (GPC)，測定該樹脂之質量平均分子量 (聚苯乙烯換算) 後，為 17,000。形成此樹脂溶液 (樹脂中之矽氧烷部份為 4.1 質量 %) 作為「聚醯胺酸溶液 (I)」，供給於實施例。

(17)



[合成例 2] (聚醯胺酸溶液 (II) 之合成)

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內饋入 BTDA 96.6 g (0.30 莫耳) 及 N-甲基-2-吡咯烷酮 300 g。然後，使 APB 78.8 g (0.27 莫耳) 及以前述通式 (17) 所示之二胺基矽氧烷 7.5 g (a=1、0.03 莫耳) 溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮 248.7 g 之溶液，以反應系之溫度不超過 50℃ 之方式進行調節，同時並滴下於上述燒瓶內。滴下終了後，進而以室溫攪拌 10 小時，得到 25 質量 % 之聚醯胺酸樹脂的溶液。藉由以四氫呋喃作為溶劑之凝膠滲透色層分析 (GPC)，測定該樹脂之質量平均分子量 (聚苯乙烯換算) 後，為 19,000。形成此樹脂溶液 (樹脂中之矽氧烷部份為 3.6 質量 %) 作為「聚醯胺酸溶液 (II)」，供給於實施例。

[合成例 3] (聚醯胺酸溶液 (III) 之合成)

(18)

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內饋入 BTDA 96.6 g (0.30 莫耳) 及 N-甲基-2-吡咯烷酮 300 g。然後，使 BAPP 110.9 g (0.27 莫耳) 及以前述通式 (17) 所示之二胺基矽氧烷 7.5 g ($a=1$ 、0.03 莫耳) 溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮 345 g 之溶液，以反應系之溫度不超過 50°C 之方式進行調節，同時並滴下於上述燒瓶內。滴下終了後，進而以室溫攪拌 10 小時，得到 25 質量%之聚醯胺酸樹脂的溶液。藉由以四氫呋喃作為溶劑之凝膠滲透色層分析 (GPC)，測定該樹脂之質量平均分子量 (聚苯乙烯換算) 後，為 23,000。形成此樹脂溶液 (樹脂中之矽氧烷部份為 3.0 質量%) 作為「聚醯胺酸溶液 (III)」，供給於實施例。

[合成例 4] (聚醯胺酸溶液 (IV) 之合成)

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內饋入 BTDA 96.6 g (0.30 莫耳) 及 N-甲基-2-吡咯烷酮 300 g。然後，使 DPE 57.0 g (0.285 莫耳) 及以前述通式 (17) 所示之二胺基矽氧烷 45.9 g (a 之平均為 39、0.015 莫耳) 溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮 298.5 g 之溶液，以反應系之溫度不超過 50°C 之方式進行調節，同時並滴下於上述燒瓶內。滴下終了後，進而以室溫攪拌 10 小時，得到 25 質量%之聚醯胺酸樹脂的溶液。藉由以四氫呋喃作為溶劑之凝膠滲透色層分析 (GPC)，測定該樹脂之質量平均分子量 (聚苯乙烯換算) 後，為 36,000。此樹脂溶液 (樹脂中之矽氧

(19)

烷部份為 22.8 質量%) 作為「聚醯胺酸溶液 (IV)」, 供給於比較例。

[合成例 5] (聚醯亞胺聚矽氧 (V) 之合成)

於具備攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內饋入 DSDA 107.4g (0.30 莫耳) 及環己酮 400g。然後, 使以前述式 (17) 所示之二胺基矽氧烷 51.6g (a 之平均為 9.3、0.06 莫耳)、HAB 32.7g (0.15 莫耳) 及 BAPP 36.9g (0.09 莫耳) 溶解於環己酮 100g 之溶液, 以反應系之溫度不超過 50℃ 之方式進行調節, 同時並滴下於上述燒瓶內。滴下終了後, 進而以室溫攪拌 10 小時。

然後, 於該燒瓶上安裝附有水分接受器之回流冷卻器後, 加入甲苯 60g, 昇溫至 150℃, 保持 6 小時後, 可得到褐色之溶液。再投入甲醇中而取出固形分, 乾燥後, 可得到褐色之樹脂。測定所得到之樹脂的紅外線吸收光譜後, 基於顯示具有未反應之官能基的聚醯胺酸之吸收係未出現, 而於 $1,780\text{cm}^{-1}$ 及 $1,720\text{cm}^{-1}$ 確認出醯亞胺基之吸收。藉由以四氫呋喃作為溶劑之凝膠滲透透色層分析 (GPC), 測定該樹脂之質量平均分子量 (聚苯乙烯換算) 後, 為 15,000。又酚當量為 762g/mol。以此樹脂溶液 (樹脂中之矽氧烷部份為 22.3 質量%) 作為「聚醯亞胺聚矽氧 (V)」, 供給於比較例。

[實施例 1]

(20)

黏結劑成分係對於合成例 1 所得到之 25 質量 % 的聚醯胺酸溶液 (I) 20 份，混練作為導電性材料之活性碳粉末（比表面積 $1,700\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\mu\text{m}$ ）95 份，形成聚醯胺酸與活性碳之質量比為 1 : 19 之電容器電極用組成物。

製作片狀試驗片，其係使用已實施蝕刻處理之厚 0.1mm 的鋁箔作為集電體，於其表面塗布前述電容器電極用組成物，進行 $150^\circ\text{C}/30$ 分、然後 $300^\circ\text{C}/1$ 小時之熱處理而熱硬化，於鋁箔集電體上連接電極。

依以下之方法而進行所得到的試驗片之耐熱接著性及耐電解液性之試驗。結果表示於表 2 中。

[耐熱接著性]

依以下之方法評估初期接著性及 $240^\circ\text{C}/240$ 小時後之彎曲追縱接著性。

使用心軸（ $2\text{mm } \varnothing$ ）而彎曲後，以目視觀察皮膜從鋁箔之剝離、皮膜之龜裂發生。

[耐電解液性]

於一含有 1 莫耳 / 升之四乙銨四氟硼酸鹽的碳酸丙烯酯溶液中，浸漬試驗片 $60^\circ\text{C}/96$ 小時，測定以吸收溶液所得到之試驗片質量的增加率，俾評估耐電解液性。

[電化學之電容器的性能試驗]

對直徑 15mm 之圓形狀的試驗片，含浸一含有 1 莫耳 /

(21)

升之四乙銨四氟硼酸鹽的碳酸丙烯酯溶液作為電解液，使聚丙烯纖維之不織布所構成的分隔膜夾於兩電極間而對向，組裝電化學電容器。

測定所得到之電化學電容器的初期之放電電容及內部電阻，進一步，在 60°C 之恆溫槽中，於 $0\sim 2.8\text{V}$ 之間以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流進行充放電 1 循環，測定 500 循環反覆使用後之放電電容及內部電阻。藉由如此做法而觀察使用前後之性能變化，進行對電化學電容器之長期使用的加速試驗，評估安定性。

[實施例 2、3]

使用聚醯胺酸溶液 (II)、(III) 取代聚醯胺酸溶液 (I) 而與實施例 1 相同做法而製作試驗片，評估其特性。

[比較例 1]

對於作為黏結劑成分之聚四氟乙烯（平均粒徑 $500\mu\text{m}$ ）5 份，加入活性碳粉末（比表面積 $1,700\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\mu\text{m}$ ）95 份及乙醇 30 份而混練，得到黏結劑與活性碳之質量比為 1：19 之混合物。將此混合物塗布於鋁板（厚 0.1mm ）上，進行 $100^{\circ}\text{C}/1$ 小時之熱處理而製作試驗片。使用所得到之試驗片，與實施例 1 相同做法而評估其特性。

(22)

[比較例 2]

對於作為黏結劑成分之未摻入聚矽氧之聚醯胺酸 20 質量%溶液 (Rikacote SN-20 新日本理化公司製) 25 份，加入活性碳粉末 (比表面積 $1,700\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\mu\text{m}$) 95 份而混練，得到黏結劑與活性碳之質量比為 1:19 之混合物。將此混合物塗布於鋁板 (厚 0.1mm) 上，進行 $150^\circ\text{C}/30$ 分鐘之熱處理而製作試驗片。使用所得到之試驗片而與實施例 1 相同做法評估其特性。

[比較例 3]

對於作為黏結劑成分之合成例 4 所得到之 25 質量%的聚醯胺酸溶液 (IV) 20 份，加入活性碳粉末 (比表面積 $1,700\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\mu\text{m}$) 95 份而混練，得到聚醯胺酸與活性碳之質量比為 1:19 之混合物。將此混合物塗布於已實施蝕刻處理之厚 0.1mm 的鋁箔表面上，進行 $150^\circ\text{C}/30$ 分鐘，然後，進行 $300^\circ\text{C}/1$ 小時之熱處理而熱硬化，牢固地接著於鋁箔集電體，製作試驗片。使用所得到之試驗片而與實施例 1 相同做法評估其特性。

[比較例 4]

以環己酮 30 份均一地溶解合成例 5 所得到之聚醯亞胺聚矽氧樹脂 (V) 5 份及環氧化合物 GGA0.6 份，作為黏結劑成分。對於此黏結劑，混練活性碳粉末 (比表面積 $1,700\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\mu\text{m}$) 111.4 份，得到黏結劑與活

(23)

性碳之質量比為 1 : 19 之混合物。將此混合物塗布於鋁板 (厚 0.1mm) 上，進行 105℃ / 30 分鐘，然後，進行 150℃ / 1 小時之熱處理而熱硬化，與鋁箔接著而得到試驗片。使用所得到之試驗片而與實施例 1 相同做法評估其特性。

將各實施例及比較例之電極的成分表示於表 1 中，試驗結果表示於表 2 中。

[表 1]

	樹脂	有效成分(份)	環氧化合物(份)	活性碳(份)
實施例	I	5	---	95
實施例	II	5	---	95
實施例	III	5	---	95
比較例	PTFE	5	---	95
比較例	PI	5	---	95
比較例	IV	5	---	95
比較例	V	5	GGA(0.6)	111.4

PTFE：聚四氟乙烯

PI：聚醯亞胺樹脂

[表 2]

	彎曲追蹤接著性		耐電解液性	放電電容(F/g)		內部電阻(Ω)	
	初期	240℃/ 240 小時		初期	500 循環 後	初期	500 循環 後
實施例 1	○	○	0.1%>	22.5	21.4	3.2	3.4
實施例 2	○	○	0.1%>	23.2	22.0	3.6	3.9
實施例 3	○	○	0.1%>	22.8	21.5	3.5	4.0
比較例 1	×	×	0.1%>	21.3	11.2	4.2	7.8
比較例 2	×	×	0.1%>	22.0	16.4	3.9	6.7
比較例 3	×	×	0.1%>	18.5	13.7	3.8	6.8
比較例 4	○	○	5.8%	17.3	9.6	3.9	7.2

○：無被膜剝離、亦無龜裂、良好

×：有被膜剝離或龜裂

(24)

從表 2 所示之結果，可確認以下之 2 點。

(1) 依本實施例所得之試驗片，係任一者之情形均未看到皮膜從鋁箔之剝離、皮膜之龜裂發生，故本發明之電化學電容器電極係耐熱接著性良好。又，有關耐電解液性，亦無溶劑之滲入所產生的質量增加。

(2) 使用本發明之電極的電化學電容器，係高電容，同時並使用 500 循環後之電容減少及內部電阻之增加均很少，故安定性變高。

[產業上之利用可能性]

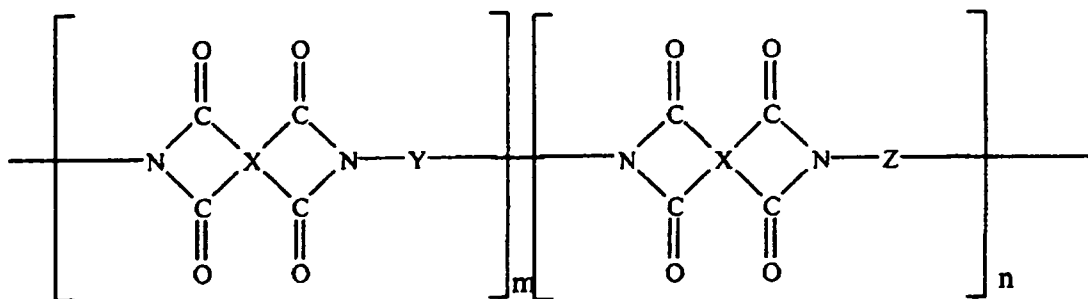
本發明之電化學電容器用電極係耐熱性、耐電解液性優同時並與集電體之接著性亦良好，使用此之本發明的電化學電容器係高電容且安定性亦優，故作為電器製品之零件而利用價值高。

(1)

十、申請專利範圍

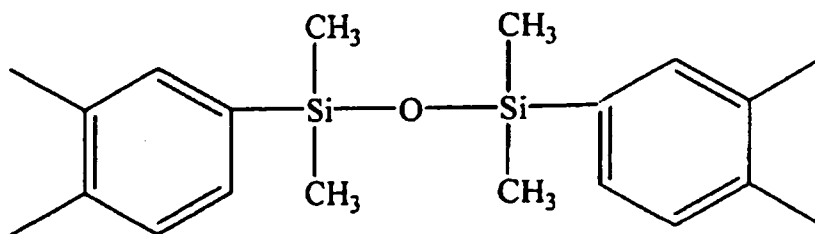
1. 一種電化學電容器用電極，係由電極、集電體、電解液及分隔膜所構成，其特徵在於：該電極至少含有導電性材料、及以下述通式（1）所示且平均分子量為 5,000~150,000 之聚醯亞胺聚矽氧；

通式（1）



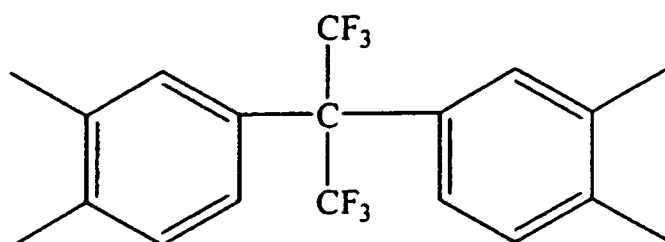
（但，X 係至少一種選自以下述（2）~（7）之式所示之 4 價有機基，Y 係具有以下述式（8）、（9）之任一者所示之醚鍵的有機基，Z 係以後述通式（15）所示之矽氧烷二胺殘留基，同時以該通式（15）所示之矽氧烷二胺殘留基占有以通式（1）所示之聚醯亞胺聚矽氧之比例為 10 質量 % 以下；

(2)

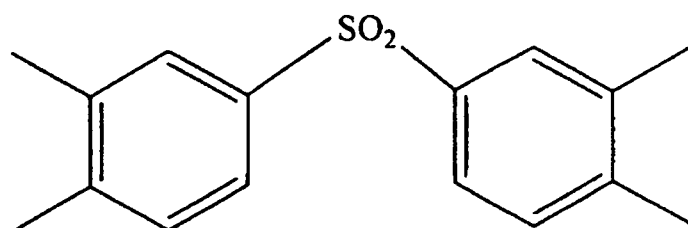


(2)

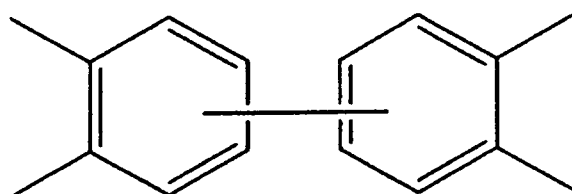
(3)



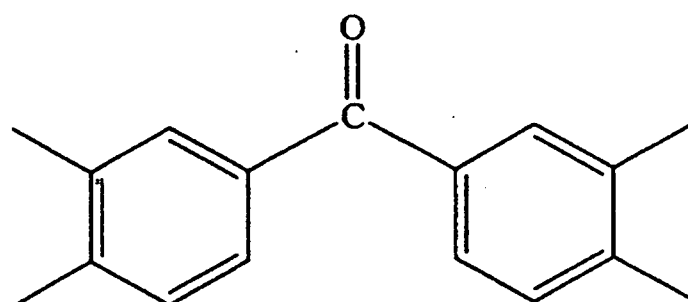
(4)



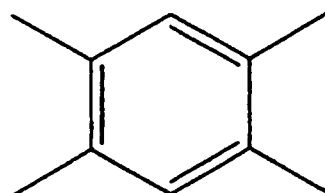
(5)



(6)

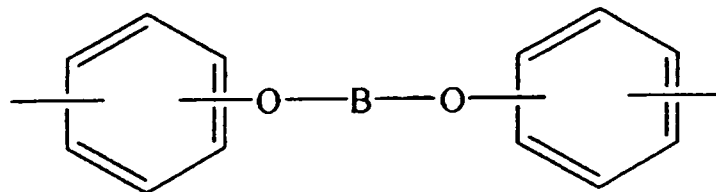


(7)

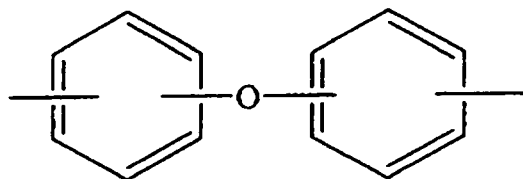


(3)

(8)

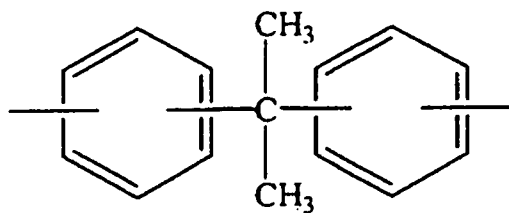


(9)

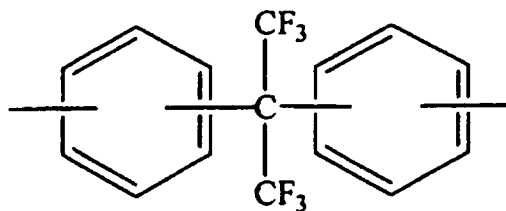


但，前述 (8) 式中之 B 為以下述式 (10) ~ (14) 之任一者所示之 2 價有機基；

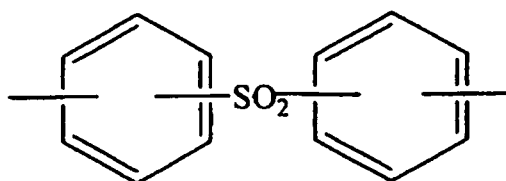
(10)



(11)

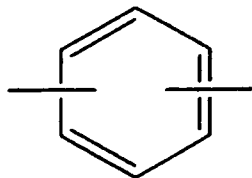


(12)

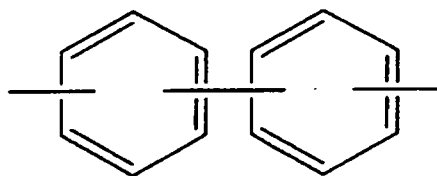


(4)

(13)

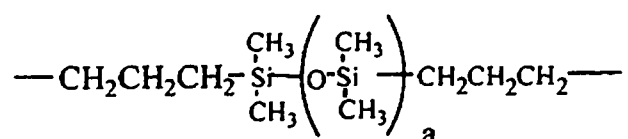


(14)



前述通式 (15) :

通式 (15) :



上述 (15) 式中之 a 為 1~20 的整數 ;

又 , 前述通式 (1) 中之 m 及 n 係滿足 $0.8 \leq m / (m+n) \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq n / (m+n) \leq 0.2$ 之數目)。

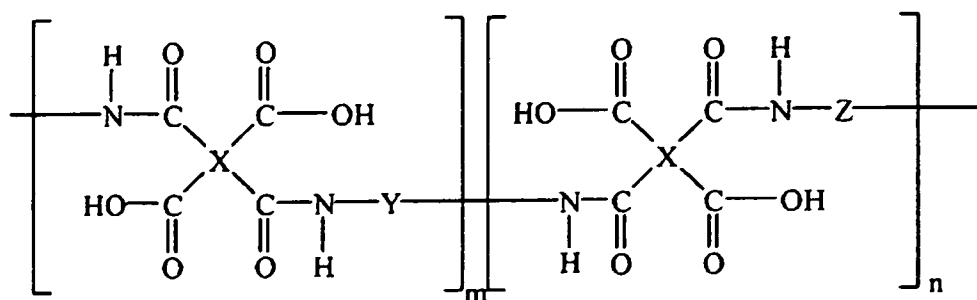
2. 如申請專利範圍第 1 項之電化學電容器用電極 , 其中該導電性材料為碳材料及 / 或過渡金屬複合氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電化學電容器用電極 , 其中該導電性材料與該聚醯亞胺聚矽氧之質量比為 99 : 1~80 : 20。

4. 一種使用於電化學電容器用電極之組成物 , 係用於由電極、集電體、電解液及分隔膜所構成之電化學電容器用電極者 , 其特徵在於 : 該組成物至少混合導電性材料、及以下述通式 (16) 所示之聚醯胺酸而成 ;

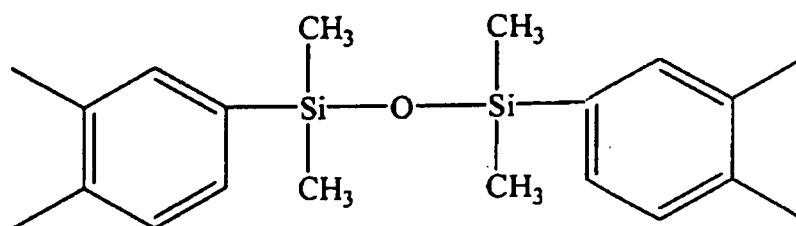
(5)

通式 (16)

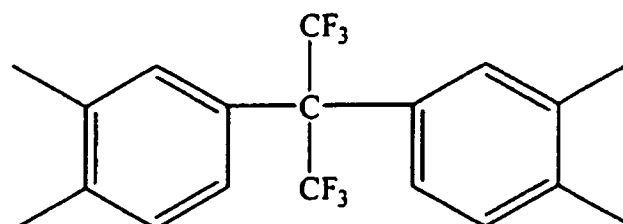


(但，X 係至少一種選自以下述式 (2) ~ (7) 所示之 4 價有機基，Y 係具有以下述式 (8)、(9) 之任一者所示之醚鍵的有機基，Z 係以後述通式 (15) 所示之矽氧烷二胺殘留基，同時以該通式 (15) 所示之矽氧烷二胺殘留基占有以前述通式 (16) 所示之聚醯亞胺聚矽氧之比例為 10 質量%以下；

(2)

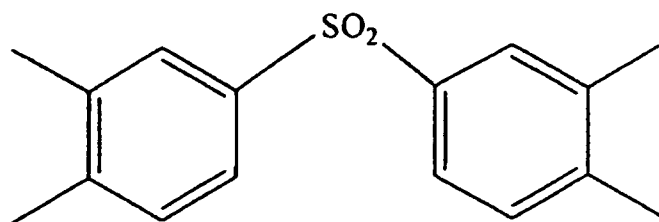


(3)

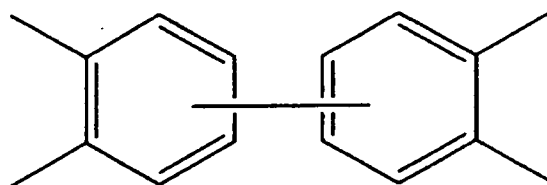


(6)

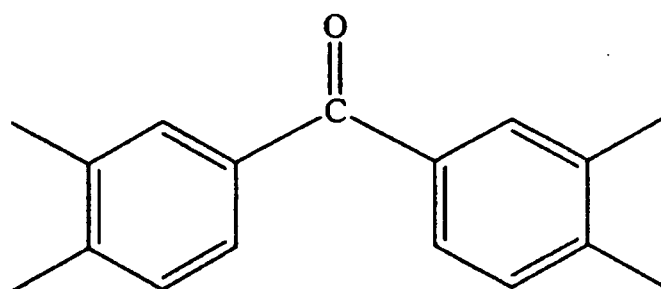
(4)



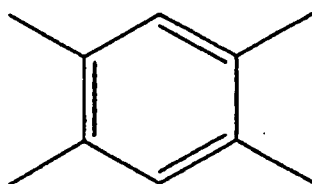
(5)



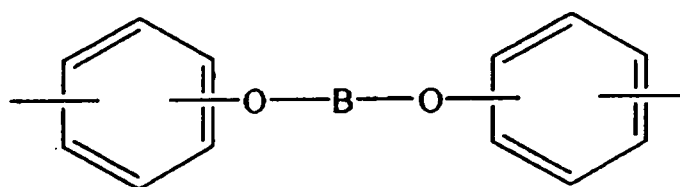
(6)



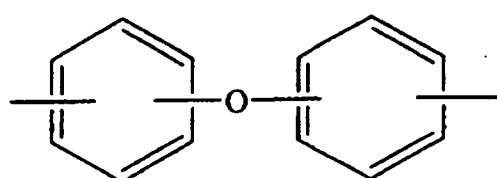
(7)



(8)



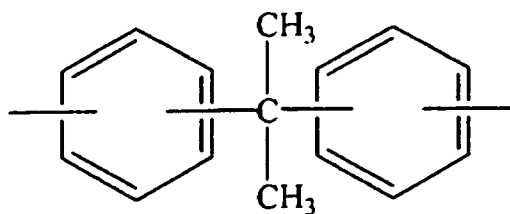
(9)



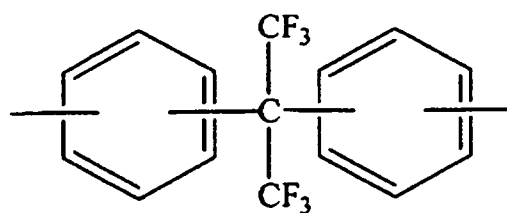
(7)

但，前述（8）式中之 B 為以下述式（10）～（14）之任一者所示之 2 價有機基；

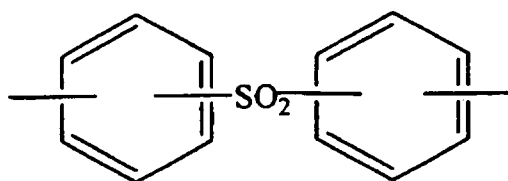
(10)



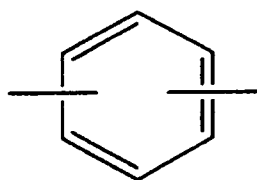
(11)



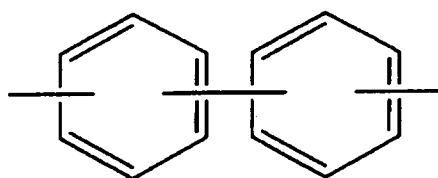
(12)



(13)



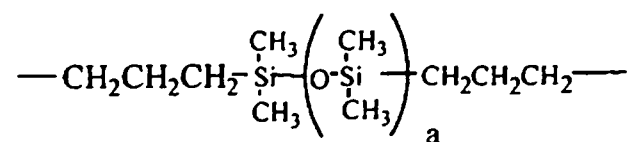
(14)



前述通式（15）：

(8)

通式 (15) :



上述 (15) 式中之 a 為 1~20 的整數；

又，前述通式 (1) 中之 m 及 n 係滿足 $0.8 \leq m/(m+n) \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq n/(m+n) \leq 0.2$ 之數目)。

5. 如申請專利範圍第 4 項之電化學電容器用電極之組成物，其中該導電性材料為碳材料及/或過渡金屬複合氧化物。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之電化學電容器用電極之組成物，其中該導電性材料與該聚醯胺酸之質量比為 99 : 1~80 : 20。

7. 一種電化學電容器電極之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：將申請專利範圍第 4~6 項中任一項之電化學電容器用之電極所使用的組成物塗布於集電體表面的步驟，然後，使前述聚醯胺酸硬化同時並用以接著電極與集電體之熱處理步驟。

8. 如申請專利範圍第 7 項之電化學電容器電極之製造方法，其中該熱處理之溫度為 200℃ 以上 600℃ 以下。

9. 一種電化學電容器，其係由電極、集電體、電解液及分隔膜所構成之電化學電容器，其特徵在於：該電極為申請專利範圍第 1~3 項中任一項之電極。