

公告本

申請日期	90 年 9 月 19 日
案 號	90123101
類 別	H01M 2/14, 4/62

A4
C4

540178

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	離子導電性組成物，凝膠電解質，非水性電解質電池及電雙層電容器
	英 文	Ion-conductive composition, gel electrolyte, non-aqueous electrolyte battery, and electrical double-layer capacitor
二、發明人 創作	姓 名	(1) 圓尾龍哉 (2) 吉田浩 (3) 佐藤貴哉
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二-三
	住、居所	(2) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二-三 (3) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二-三
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日清紡績股份有限公司 日清紡績株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都中央區日本橋人形町二丁目三一番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 指田禎一

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：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2000 年 9 月 19 日	2000-282968	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 11 月 27 日	2000-359192	☒ 有主張優先權
日本	2001 年 4 月 20 日	2001-122164	☒ 有主張優先權
日本	2001 年 8 月 23 日	2001-252268	☒ 有主張優先權

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）

裝訂線

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明有關離子導電性組成物、凝膠電解質、非水性電解質電池與電雙層電容器。

先前技藝

用於鋰離子蓄電池與電雙層電容器所使用之電極的黏合聚合物的性質當中，必須具有與活性材料結合能力、與金屬箔電流集極黏附性強以及良好強度等性質。離子導電性組成物所需要的性質包括高度離子導電性、對於非水性電解液之電化學安定性、對於電解液的抗性，以及當其塗覆於一電流集極上以形成電極膜時，在適當溶劑中之容易溶解性。

此種離子導電性組成物之離子導電性對於電池的內部電阻具有很大影響。特別是在鋰離子蓄電池當中，需要儘可能最低之內部電阻，以改善放電特徵以及減少大電流時損失。

不過，並不容易完全達到上述所需性質。因為沒有較佳替代物，所以通常使用含氟聚合物，諸如聚1,1-二氟乙烯(PVDF)樹脂(例如，詳見JP-A 4-249860)。

包括聚1,1-二氟乙烯之此等含氟聚合物對於極性溶劑的抗性優良，但是其離子導電性差、與活性材料結合能力差，而且與金屬電流集極表面的黏附性差。該聚1,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

1-二氟乙烯樹脂離子導電性差的原因之一係其於電解液中之潤脹比低。

J P - A 1 0 - 2 1 9 2 7 與

J P - A 1 0 - 2 5 5 8 0 6 中已描述包含具有胺基甲酸酯鍵、脲鍵、環氧鍵、醯胺鍵或亞醯胺鍵之化合物、丙烯酸化合物、(甲基)丙烯酸化合物、烯丙基化合物與乙烯基化合物之預聚合物、寡聚物與單體可反應固化黏合劑，其於加熱或曝於適當形式輻射(例如紫外線、電子束、 γ 射線)之下會反應。使用此種可反應固化黏合劑時，可提高該電解液中之潤脹比，並藉著在結構中導入諸如聚環氧乙烷鍵等加強該離子導電性。

使用此種可反應固化黏合劑的電極板製造方法包括：以一種作為基本成份之包含活性物質與可反應固化黏合劑的組成物塗覆金屬箔電流集極，然後藉由加熱或曝於適當輻射，例如紫外線、電子束、 γ 射線，反應而且固化塗覆於該電流集極小組成物所包含的黏合劑，以形成該活性材料的固化層。不過，因為該固化反應係視反應條件而定，其並不均勻，該活性材料層可能會龜裂，該反應可能會於黏合劑仍然在低分子量狀態時停止，而1黏合性質可能退化。又，除了諸如反應觸媒、反應起始劑、未反應預聚合物、寡聚物與單體可能殘留在該活性材料層之外，該反應花費過多時間。

發明總論

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

製

五、發明說明(3)

因此，本發明目的係提供具有適當潤脹比以及在室溫與低溫時具有高離子導電性之離子導電性組成物。本發明另一目的係提供適於作為隔板之凝膠電解質。本發明另一目的係提供高性能非水性電解質電池與電雙層電容器，其係使用一種電極黏合組成物構成，其中該樹脂成份與活性材料或活性碳黏合良好，而1其對電流集極的黏附性優良。

本發明人發現，將非水性電解質電池與電雙層電容器中之電極黏合組成物以及離子導電性組成物的潤脹比控制在150至800%範圍內，可以製得具有高離子導電性，因而降低該電池的內部電阻之隔板，以及樹脂成份與活性材料或是活性碳黏合良好且與電流集極黏附性優良之電極。可以組裝此等組件，製造高性能非水性電解質電池與電雙層電容器，其不會發生自電極流失黏合組成物、該活性材料（或是活性碳）層與電流集極分離，或是於組裝操作與重複充電與放電期間龜裂等現象，而且其具有卓越的放電負載特徵。

即，本發明提供下述之離子導電性組成物、凝膠電解質膜以及非水性電解質電池與電雙層電容器。

在第一實施樣態中，本發明提供一種離子導電性組成物，其係由一種離子導電鹽與可溶解該離子導電鹽之溶劑所組成，其與一種潤脹比在150至800%範圍內之熱塑性樹脂併用，該潤脹比係由下式所決定：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(4)

$$\text{潤脹比(\%)} = \frac{\text{在 } 20^{\circ}\text{C 中浸漬 } 24 \text{ 小時後之潤脹熱塑性樹脂的重量克數(g)}}{\text{在 } 20^{\circ}\text{C 電解液中浸漬前之熱塑性樹脂重量克數}} \times 100$$

在本發明第一實施樣態之離子導電性組成物中，該熱塑性樹脂包含下列通式(1)單位為佳



其中，字母 m 係 3 至 5 之數，字母 n 係 5 以上。以整體熱塑性樹脂為基準，該熱塑性樹脂包含 1 至 100 重量 % 熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂為佳，其係反應一種多元醇化合物與聚異氰酸酯化合物與鏈增長劑所製備。該多元醇化合物通常為聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇或其混合物。

在第二實施樣態中，本發明提供一種凝膠電解質，其係成型本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂，然後將該成型樹脂浸於一種電解液中進行潤脹作用所製備。較佳情況係，該凝膠電解質具有離子導電性 σ_1 (S / cm)，其係以 AC 阻抗方法於 25°C 下測得，以及離子導電性 σ_2 (S / cm)，其同樣於 -10°C 下測得， σ_1 / σ_2 比自 1 至 10。

在第三實施樣態中，本發明提供一種非水性電解質電池，其具有正極、負極、置於該正負極間之隔板，以及一種電解液。在該正極與負極當中，該正極係由塗覆正極黏合組成物之正極電流集極所製得，其中該黏合組成物主要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

由本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂與正極活性材料所組成；或者該負極係由塗覆負極黏合組成物之負極電流集極所製得，其中該負極黏合組成物主要由本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂與負極活性材料所組成。

在第四實施樣態中，本發明提供一種非水性電解質電池，其具有正極、負極、置於該正負極間之隔板，以及一種電解液。該正極係由塗覆正極黏合組成物之正極電流集極所製得，其中該黏合組成物主要由本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂與正極活性材料所組成。該負極係由塗覆負極黏合組成物之負極電流集極所製得，其中該負極黏合組成物主要由本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂與負極活性材料所組成。

第五實施樣態中，本發明提供一種非水性電解質電池，其具有：

正極與負極，其各包括塗覆一種主要由熱塑性樹脂與活性材料組成之黏合組成物之電流集極，

置於該正負極間之隔板，以及
一種電解液；

其中，該黏合組成物中之1至20重量%熱塑性樹脂係本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂，其玻璃轉化溫度低於該電解液的凝固點。

在本發明第五實施樣態之非水性電解質電池中，玻璃轉化溫度低於該電解液凝固點的熱塑性樹脂係一種熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂為佳，其係反應一種多元醇化合物與一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

種聚異氰酸酯化合物與一種鏈增長劑所製備。

本發明第三至第五實施樣態之非水性電解質電池中，該隔板係由浸漬電解液之隔板基底，或是本發明第二實施樣態之凝膠電解質之一所組成爲佳。

第六實施樣態中，本發明提供一種電雙層電容器，其具有：

一對可極化電極，

介於該可極化電極之間的隔板，以及

一種電解液；

其中，該對可極化電極之一或二者係由塗覆可極化電極黏合組成物之電流集極所製得，該電極黏合組成物主要由本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂與活性碳所組成。

在第七實施樣態中，本發明提供一種電雙層電容器，其具有：

一對可極化電極，各由塗覆可極化電極黏合組成物之電流集極所製得，該黏合組成物主要由熱塑性樹脂與活性碳組成，

介於該可極化電極之間的隔板，以及

一種電解液；

其中，該黏合組成物中之1至20重量%熱塑性樹脂係本發明第一實施樣態之熱塑性樹脂，其玻璃轉化溫度低於該電解液的凝固點。

在本發明第七實施樣態之電雙層電容器中，玻璃轉化溫度低於該電解液凝固點的熱塑性樹脂係熱塑性聚胺基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

酸酯樹脂，其係反應一種多元醇化合物與一種聚異氰酸酯化合物與一種鏈增長劑所製備。

本發明第六與第七實施樣態之電雙層電容器中，該隔板係浸漬電解液之隔板基底，或是本發明第二實施樣態之凝膠電解質之一所組成爲佳。

本發明當中，如上述，使用熱塑性樹脂——特別是包含下列通式(1)聚酯單位之熱塑性樹脂：



其中字母 m 係 3 至 5 之數，字母 n 係 5 以上，以一種熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂最佳，其係反應一種多元醇化合物與一種聚異氰酸酯化合物與一種鏈增長劑所製備——提供適當比例與該電解液交互反應的部分，使得可以將該電解液中之潤脹比控制在 150 至 800 % 適當範圍內。因此該樹脂與活性材料或活性碳結合得很好，因此得以減少黏合劑的用量。此外，以電解液潤脹時，該樹脂可以可以可以提供高度離子導電性，降低該電池的內部電阻。

本發明亦可能製得一種與電流集極黏附性高之黏合聚合物。特別是，使用熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂作爲該熱塑性樹脂可以戲劇性地減少該樹脂本身的濕氣含量。此外，因爲該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂係一種撓性高之樹脂，所以其作爲電極用之黏合聚合物以及用於離子導電性組成物中時，可製造撓性優良的電極與凝膠電解質。此外，該樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

脂在室溫與低溫下具有優良離子導電性，所以得以降低該內部電阻，而且其可用以製備容易形成膜的離子導電性組成物。此種特性組合可以構成不會發生黏合組成物自電極流失、該活性材料（或活性碳）層與該電流集極分離或是於組裝操作與重複充電與放電期間龜裂等現象，而且具有卓越的放電負載特徵之非水性電解質電池與電雙層電容器。

圖式簡述

由下列詳細描述並參考附圖，可以更明白本發明之目的、特性與優點。

圖 1 係堆疊非水性電解質電池或電雙層電容器之透視圖。

圖 2 係扇狀折疊非水性電解質電池或電雙層電容器之透視圖。

圖 3 係盤繞非水性電解質電池或電雙層電容器之透視圖。

圖 4 係本說明書稍後描述之實施例與對照實例所製造的硬幣型非水性電解質電池或電雙層電容器之橫剖面圖。

圖 5 係顯示實施例 5 所製造之蓄電池的放電負載特徵圖。

圖 6 係顯示實施例 5 所製造之蓄電池室溫與低溫特徵圖。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(9)

發明詳細說明

本發明之離子導電性組成物包括一種電解液與一種熱塑性樹脂，該電解液包含一種離子導電鹽與一種可溶解該離子導電鹽的溶劑，而該熱塑性樹脂自吸收該電解液的潤脹比在150至800%範圍內。

該電解液中的離子導電鹽並無特定限制。適用於非水性電解質電池（諸如鋰離子蓄電池與鋰離子蓄電池）之離子導電鹽實例包括 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 與 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 。可以使用此等物質任何一者或其中二者以上的組合。

在電雙層電容器實例中，可使用習用電雙層電容器中所用的任何離子導電鹽，且無特定限制。較佳實例包括結合通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 或 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ 之四元噲陽離子與諸如 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 PF_6^- 或 ClO_4^- 等陰離子所製得的鹽類。

其實例包括 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{Ph}-\text{CH}_2)\text{PBF}_4$ （其中 Ph 代表苯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(10)

基)、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 與 $LiCF_3SO_3$ 。此等物質可單獨使用或是併用二者以上。

可溶解離子導電鹽的溶劑實例包括鏈醚類，諸如二丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-乙氧基甲氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚、甲基三甘醇二甲醚、甲基四甘醇二甲醚、乙基甘醇二甲醚、乙基二甘醇二甲醚、丁基甘醇二甲醚與乙二醇醚類(例如乙基纖維素、乙基二甘醇一乙醚、丁基纖維、丁基二甘醇二乙醚)；雜環醚類，諸如四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧五環與4,4-二甲基-1,3-二氧六環；丁內酯類，諸如 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮或3-乙基-1,3-噁唑烷-2-酮；以及常用於電化學裝置之其他溶劑，諸如醯胺溶劑(例如N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺與N-甲基吡咯烷酮等)、碳酸酯溶劑(例如碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸苯乙烯酯等)，以及一種咪唑啉酮溶劑(例如1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等)。此等材料可單獨使用或併用兩種以上。

本發明之電解液中，離子導電鹽於該溶劑中之濃度係0.5至3.0莫耳/升為佳，以0.7至2.2莫耳/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

升最佳。

該熱塑性樹脂的潤脹比在150至800%範圍內，以250至500%為佳，以250至400%最佳，其係由下文所表示的公式測定。潤脹比太小時，該離子導電性組成物的離子導電性變成低到無法接受水準。另一方面，潤脹比太大時，以電解液潤脹該樹脂時，其與活性材料或活性碳的結合差，而且與電流集極表面之黏附性降低，因此該電極黏合組成物於組裝或是重複充電放電期間容易與該電流集極分離。

進行本發明時，用以測定該潤脹比的特定方法包括：先稱重形成既定尺寸之熱塑性樹脂膜，然後將該熱塑性樹脂膜浸於由該離子導電鹽與溶劑所組成之20℃電解液中24小時。然後自該電解液取出該熱塑性樹脂膜，並置於數片濾紙之間，以去除黏附在該膜表面的溶液。然後稱重已經吸收該電解液而潤脹的熱塑性樹脂。如下述，使用該結果計算潤脹比：

$$\text{潤脹比(\%)} = \frac{\text{在20℃中浸漬24小時後之潤脹熱塑性樹脂的重量克數(g)}}{\text{在20℃電解液中浸漬前之熱塑性樹脂重量克數}} \times 100$$

該熱塑性樹脂係包含下列通式(1)單位之樹脂為佳：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

通式(1)中，字母m係3至5之數，以6為佳。字母n至少為5，至少10為佳，至少15最佳。雖然n沒有特定上限，但是以不大於1,000之驗為佳。若n太小，導入通式(1)聚酯單位的效果變差。

通式(1)所表示的單位可由一種環形酯(內酯)，諸如 γ -丁內酯、 δ -戊內酯或 ϵ -己內酯的開環聚合作用製得。亦可使用由具有烷基側鏈之環形酯類(內酯類)的開環聚合作用所製得的單位。在本發明實務上，以具有 ϵ -己內酯之開環聚合作用所製得的聚己內酯部分(通式(1)中之m為5)的熱塑性樹脂為佳。

可以使用包含通式(1)所示單位以外部分的聚合化合物之熱塑性樹脂，此種情況的優點是可使具有式(1)之單位比例儘可能最高，換言之，自40至100莫耳%為佳，自70至100莫耳%最佳。

本發明熱塑性樹脂是反應(A)一種多元醇化合物與(B)一種聚異氰酸酯化合物與(C)一種所製備之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂特別有利。該聚胺基甲酸酯樹脂可與其他熱塑性樹脂併用，此情況下，以整體熱塑性樹脂為基準，該聚胺基甲酸酯樹脂的數量最好為1至100重量%。即使添加相對於整體熱塑性樹脂而言少量的聚胺基甲酸酯樹脂，也可以提供在室溫或低溫下之高度離子導電性。

可與該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂一同使用的其他熱塑性樹脂實例包括含氟聚合物，諸如聚1,1-二氟乙烯、合成橡膠，諸如苯乙烯彈性體、烯烴彈性體與苯乙烯-丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

二烯橡膠；聚烯烴類，諸如聚乙烯與聚丙烯；以及聚醚類，諸如聚乙二醇與聚丙二醇。可使用此等物質任何一者或是二者以上的組合物。

本發明中，該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂不僅包括具有胺基甲酸酯鍵之聚胺基甲酸酯樹脂，亦包括兼具胺基甲酸酯鍵與脲鍵之聚胺基甲酸酯－脲樹脂。

作為上述組份 (A) 之多元醇化合物最好係將下列化合物 (i) 至 (vi) 任何一者脫水或脫醇所製備者，此等化合物以聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇或是其混合物為佳：

(i) 由一或多種環形酯 (內酯) 的開環聚合作用所製備的聚酯多元醇；

(ii) 反應至少一種上述由環形酯類 (內酯類) 的開環聚合作用所製備之聚酯多元醇與至少一種羧酸與選自二羥脂族醇類、碳酸酯化合物、聚碳酸酯多元醇類與聚醚多元醇類組成群組中至少一種化合物所製備的聚酯多元醇；

(iii) 反應至少一種羧酸與至少一種二羥脂族醇所製備的聚酯多元醇；

(iv) 反應至少一種羧酸與至少一種聚碳酸酯多元醇所製備的聚酯聚碳酸酯多元醇；

(v) 反應至少一種羧酸與至少一種聚醚多元醇所製備的聚酯聚醚多元醇；以及

(vi) 反應至少一種羧酸與選自二羥脂族醇類、聚碳酸酯多元醇類與聚醚多元醇類中兩種以上化合物所製備的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

聚醚多元醇。

適用之環形酯類(內酯類)實例包括 γ -丁內酯、 δ -戊內酯與 ϵ -己內酯。

適用之羧酸實例包括具有5至14個碳之直鏈脂族二羧酸，諸如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸與十二酸；具有5至14個碳之分枝脂族二羧酸，諸如2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-1-甲基戊二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸與3,7-二甲基癸二酸；芳族二羧酸，諸如對苯二甲酸、異苯二甲酸與鄰苯二甲酸；以及其形成酯之衍生物。可使用上述物質任一者或其二者以上之組合物。其中，以具有5至14個碳的直鏈或分枝脂族二羧酸為佳。使用己二酸、壬二酸或癸二酸尤佳。

適用之二價脂族醇類實例包括2至14個碳的直鏈脂族二醇類，諸如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇與1,10-癸二醇；3至14個碳之分枝脂族二醇類，包括2-甲基1,3-丙二醇、新戊基二醇、3-甲基-1,5-戊二醇與2-1-甲基-1,8-辛二醇；以及脂環二醇類，諸如環己烷二甲醇與環己烷二醇。可使用上述物質任一者或其二者以上之組合物。其中，以具有4至10個碳之分枝脂族二醇類為佳，而且以3-甲基-1,5-戊二醇尤佳。

適用之碳酸酯化合物實例包括碳酸二烷酯，諸如碳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

二甲酯與碳酸二乙酯、碳酸仲烷酯，諸如碳酸仲乙酯，以及碳酸二芳酯，諸如碳酸二苯酯。

適用之聚碳酸酯多元醇類包括藉由多元醇與一或多種上述碳酸酯化合物之間的脫醇反應所製備者。該多元醇實例包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、二甘醇與1,4-環己烷二甲醇。

適用之聚醚多元醇類包括聚乙二醇、聚丙二醇、環氧乙烷／環氧丙烷共聚物與聚氧四甲二醇。可使用上述物質任一者或其二者以上之組合物。

作為組份(A)之多元醇化合物的數量平均分子量為1,000至5,000為佳，以1,500至3,000最佳。數量平均分子量太小的多元醇化合物會降低所形成熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂膜的物理性質，諸如耐熱性與伸展長度。另一方面，數量平均分子量太大會提高合成期間之黏度，其會降低製備中之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂的製造安定性。此處所使用之與多元醇化合物有關的數量平均分子量係以羥基值為基準計算，該羥基值係根據JIS K1577所測得。

上述組份(B)的聚異氰酸酯化合物實例包括芳族二異氰酸酯類，諸如二異氰酸仲苳酯、二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯、二異氰酸對仲苯酯、二異氰酸1,5-伸萘酯、二異氰酸3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

酯與二異氰酸苯二甲酯；以及脂族或脂環二異氰酸酯，諸如二異氰酸六伸甲酯、二異氰酸異佛爾酮酯、二異氰酸4, 4'-二環己基甲烷酯與氫化二異氰酸苯二甲酯。

作為上述組份(C)之鏈增長劑係一種分子量不大於300，而且具有兩個可與異氰酸酯基反應之活性氫原子的低分子量化合物為佳。

此種低分子量化合物的實例包括脂族二醇類，諸如乙二醇、二甘醇、丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、1, 7-庚二醇、1, 8-辛二醇以及1, 9-壬二醇；芳族或脂環二醇類，諸如1, 4-雙(β -羥基乙氧基)苯、1, 4-環己二醇、雙(β -羥基乙基)對苯二甲酸酯與苯二甲基二醇；二胺類，諸如肼、伸乙基二胺、六伸甲基二胺、伸丙基二胺、苯二甲基二胺、異佛爾酮二胺、六氫吡啶、六氫吡啶衍生物、伸苯基二胺與伸苳基二胺；以及胺基醇類，諸如己二醯肼與異苯二甲醯肼。可使用上述物質任一者或其二者以上之組合物。

在製備本發明所使用之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂中，以下列比例反應組份(A)至(C)為佳：

(A) 100重量份數之多元醇化合物；

(B) 5至200重量份數之聚異氰酸酯化合物，以20至100重量份數為佳；

(C) 1至200重量份數之鏈增長劑，以5至100重量份數為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

除了上述組份(A)至(C)之外，亦可於該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂中添加一種填料，以加強離子滲透性。

可使用與構成該隔板的聚合物一同形成基質的任何適用填料，且無特定限制，其中該基質的填料－聚合物界面處具有細孔，可以浸漬該電解液。該填料可為無機或有機材料，而且具有廣泛範圍之物理特徵，諸如粒子形狀與大小、密度與表面狀態。範例填料包括無機粉末，諸如各種氧化物、碳酸鹽與硫酸鹽（例如二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋁、碳酸鈣、硫酸鈣、氧化錫、氧化鉻、氧化鐵、氧化鎂、碳酸鎂與硫酸鎂）、碳化物（例如碳化矽、碳化鈣）與氮化物（例如氮化矽、氮化鈦）；以及有機粉末，諸如不會與構成該隔板的聚合物基質形成可相容混合物之各種種類聚合物粒子。

該填料的粒子大小並無特定限制，惟該粒子大小不大於10微米為佳，自0.005至1微米更佳，自0.01至0.8微米最佳。添加於該熱塑性樹脂之填料數量視所使用之熱塑性樹脂種類以及該填料種類而定，惟每100重量份數該熱塑性樹脂添加5至100重量份數填料為佳，添加30至100重量份數尤佳。

本發明實務中，用以製備該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂的方法並無特定限制。通常係以預聚合方法或是一次灌漿法進行製造，其中一起添加該多元醇化合物（成份A）、該聚異氰酸酯化合物（組份B）、鏈增長劑（組份C）與任何其他需要的化合物，並於存在習知胺基甲酸酯形成觸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (18)

媒之下，進行習知之胺基甲酸酯形成反應。以一種在實質上無溶劑狀態下進行熔融聚合作用方法為佳，以一種有關使用多螺旋擠出器連續熔融聚合的方法尤佳。

所形成的熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量係 5,000 至 500,000 為佳，以 10,000 至 300,000 最佳。該聚胺基甲酸酯樹脂亦具有 0.95 至 1.05 之 NCO 指數 ($[NCO] / [OH]$)，以 1.0 至 1.03 為佳，其中該 NCO 指數表示作為組份 A 之多元醇化合物上的羥基 (OH) 或活性氫整體莫耳數對於作為組份 C 之聚異氰酸酯化合物上的異氰酸酯基 (NCO) 整體莫耳數之比率。

該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂容易製成膜，並藉由熱熔融擠出 (形成膜) 方法或是溶劑澆鑄法形成隔板形狀。可以使用將該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂直接鑄造成正極或負極板的方法，或是將該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂熔融層疊成正極或負極板的方法。

在熱熔融擠出方法中，將該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂保持在該樹脂熔點以上，使其熔融，自一 T 型或縫隙噴嘴擠出該熔融樹脂，若需要，拉伸該經擠出樹脂，並冷卻之。由此種熱熔融擠出法可製造厚度約 20 微米至 1 毫米之膜。

在溶劑澆鑄法中，將該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂溶解於一種適當溶劑中，以形成一種溶液，以刮刀或條狀塗覆器將彼鑄造成平坦承載板。然後蒸發掉該溶劑，如此形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(19)

一層膜。

本發明另一實施樣態之凝膠電解質係將所形成的熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂浸漬在由上述離子導電鹽與可溶解該鹽的溶劑所組成之電解液中，進行該膜的潤脹作用所製備。在該電解液中的浸漬條件並無特定限制，惟通常在20至30℃下浸漬24小時。

如此製備之凝膠電解質的離子導電性（其係在25℃下以AC阻抗法測量）至少為 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 為佳，自 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 至 $7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 更佳。此外，其具有離子導電性 σ_1 （S/cm），其係以AC阻抗方法於25℃下測得，以及離子導電性 σ_2 （S/cm），其同樣於-10℃下測得，使 σ_1 / σ_2 比自1至10為佳，自1至7更佳。即，該凝膠電解質在室溫與低溫兩種狀態下均具有充分離子導電性。

如上述，本發明之離子導電性組成物具有適於製備凝膠電解質之潤脹比，而且亦具有高度離子導電性。此外，可以熱處理該離子導電性組成物，以去除揮發性組份，使得可作為一種固態聚合物電解質。

本發明另一實施樣態之非水性電解質電池係由正極、負極、置於該正負極之間的隔板以及一種電解液所組成。

該正極係以一種正極黏合組成物塗覆電流集極所製造，其中該正極黏合組成物係主要將一種熱塑性樹脂與一種正極活性材料分散在一種溶劑中所製備。該負極係以一種負極黏合組成物塗覆電流集極所製造，其中該負極黏合組

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (20)

成物係主要將一種熱塑性樹脂與一種負極活性材料分散在一種溶劑中所製備。藉由使用本目的中玻璃轉化溫度 (T_g) 低於該電池中所使用之非水性電解質凝固點 (F_p) 的熱塑性樹脂，可以製造在低溫下具有優良放電特徵之電極。因此可以製造具有優良低溫特徵之電池。

該黏合組成物中所使用的熱塑性樹脂係一種符合 $F_p > T_g$ 條件之熱塑性樹脂為佳。不過，因為諸如樹脂成本、可處理性與機械強度等因素，導致不可能使用 100 重量 % 符合 $F_p > T_g$ 條件之熱塑性樹脂的情況也有可能存在。此等情況中，即使以該黏合組成物中整體熱塑性樹脂為基準，添加 1 至 20 重量 % 符合 $F_p > T_g$ 條件之熱塑性樹脂，通常添加約 5 重量 % 該熱塑性樹脂，亦可改善該低溫特徵。

如上述，此等樹脂係潤脹比為 150 至 800 %，而且包含式 $-(CO(CH_2)_mO)_n-$ 單位之熱塑性樹脂為佳。以潤脹比為 150 至 800 %，而且包含式 $-(CO(CH_2)_mO)_n-$ 單位之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂尤佳。

可使用之其他樹脂包括平均分子量最高達 1,000 之聚環氧烷類及其衍生物，以及具有環氧烷分枝之多醣類衍生物、聚縮水甘油類與聚縮水甘油衍生物，以及聚乙烯醇類與聚乙烯醇衍生物。以上述聚胺基甲酸酯類尤佳。

使用上述作為黏合劑的本發明熱塑性樹脂形成本發明電池所使用之正極與負極其中之一或二者。以一種包含離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

子導電鹽與可溶解該鹽之溶劑的電解液填滿此等正極與負極，如此使該電極吸收該電解液並潤脹，可製得具有高度離子導電性以及低溫下具有優良放電特徵之正極與負極。

該正極係由一面或兩面塗覆正極黏合組成物之正極電流集極所製得，該正極黏合組成物主要由一種熱塑性樹脂與正極活性材料所組成。該熱塑性樹脂係玻璃轉化（ T_g ）低於該電池中所使用之非水性電解質凝固點（ F_p ）者為佳。此外，使用上述潤脹比為150至800%範圍內之本發明熱塑性樹脂為佳，特別是具有特定聚酯單位之熱塑性樹脂，以一種熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂最佳，因為該樹脂被該電解液潤脹時會具有高度離子導電性、與該正極活性材料良好結合、提高該黏合組成物與該正極電流集極金屬表面的黏附性，並且可以製造於低溫下具有優良放電性質的電池。該正極係熔融並摻合主要由熱塑性樹脂與正極活性材料組成的黏合組成物，並將該熔體擠成膜所製造。

該正極電流集極係由一種適用材料製得，諸如不鏽鋼、鋁、鈦、鉭或鎳所製得。其中，就性能與成本兩方面來看，以鋁尤佳。所使用之電流集極可為任何形式，包括箔、延展金屬、板狀、泡沫、羊毛狀或諸如網狀之立體結構。

根據該電極應用、電池種類與其他考量選擇該正極活性材料。例如，適於作為鋰蓄電池正極的正極活性材料實例包括I族金屬化合物，諸如 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(22)

、 CuS 與 CuSO_2 ；V 族金屬化合物，諸如 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_xO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 與 Sb_2O_3 ；VI 族金屬化合物，諸如 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 與 SeO_2 ；VII 族金屬化合物，諸如 MnO_2 與 Mn_2O_4 ；VIII 族金屬化合物，諸如 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 與 CoO_2 ；以及導電性聚合物化合物，諸如聚吡咯、聚苯胺、聚（對苯）、聚乙炔與多並苯。

可用於鋰離子蓄電池之適用正極活性材料包括可吸收及釋放鋰離子之硫屬化合物，以及包含鋰離子的硫屬化合物。

此等可吸收及釋放鋰離子之硫屬化合物實例包括 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 與 MnO_2 。

包含鋰離子的硫屬化合物特定實例包括 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMoO_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 與 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （其中 M 係至少一種選自鈷、錳、鈦、鉻、釩、鋁、錫、鉛與鋅其中至少一種金屬元素； $0.05 \leq x \leq 1.10$ ；且 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）。

除了上述熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂與正極活性材料之外，若需要，該正極之黏合組成物亦可包括一種導電性材料。該導電性材料之實例包括碳黑、石墨化碳黑、乙炔黑、碳鬚、碳纖維、天然石墨與人造石墨。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(23)

相對於100重量份數該熱塑性樹脂，本發明之正極黏合組成物通常包括1,000至5,000重量份數之正極活性材料，以1,200至3,500重量份數為佳，以及20至500重量份數導電性材料，以50至400重量份數為佳。

因為本發明之正極黏合組成物提供該正極活性材料粒子良好結合，而且與該正極電流集極的黏附性高，所以僅添加少量熱塑性樹脂（黏合聚合物）即可製造正極。以電解液潤脹時，該黏合組成物的高度離子導電性會降低該電池的內部電阻，因而加強於低溫之放電特徵。

本發明之正極黏合組成物通常與一種呈糊漿形式之分散劑併用。適用之分散劑包括極性溶劑，諸如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺與聚甲基硫醯胺。相對於100重量份數該正極黏合組成物，該分散劑的添加量約為30至300重量份數。

將該正極形成薄膜的方法並無特定限制，惟以適當工具塗覆該組成物為佳，諸如以一塗覆滾筒進行滾筒塗覆、網版塗覆、刮刀塗覆、轉塗或條塗覆，如此形成乾燥之均勻厚度為10至200微米，尤其是50至150微米的活性材料層。

該負極係由一面或兩面塗覆負極黏合組成物之負極電流集極所製得，該負極黏合組成物主要由一種熱塑性樹脂與負極活性材料所組成。可使用正極中之相同熱塑性樹脂。該負極係熔融並摻合主要由熱塑性樹脂與負極活性材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

組成的黏合組成物，並將該熔體擠成膜所製造。

該負極電流集極係由一種適用材料製得，諸如銅、不鏽鋼、鈦或鎳所製得。其中，就性能與成本兩方面來看，以銅尤佳。所使用之電流集極可為任何形式，包括箔、延展金屬、板狀、泡沫、羊毛狀或諸如網狀之立體結構。

根據該電極應用、電池種類與其他考量選擇該負極活性材料。例如，適於作為鋰蓄電池負極的負極活性材料實例包括鹼金屬、鹼金屬合金、碳材料以及與上述正極活性材料相同之材料。

適用之鹼金屬實例包括鋰、鈉與鉀。適用之鹼金屬合金實例包括 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Mg}$ 、 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ni}$ 、 $\text{Na}-\text{Hg}$ 與 $\text{Na}-\text{Zn}$ 。

適用之碳材料實例包括石墨、碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖維與此等物質任一者所製得的經燒結體。

在鋰離子蓄電池中，使用可逆式容納與釋放鋰離子的材料。可以可逆式容納與釋放鋰離子的適用碳材料包括非石墨化碳材料與石墨材料。特定實例包括熱解碳、焦炭（例如瀝青焦炭、針狀焦炭、石油焦炭）、石墨、玻璃狀碳材料、經燒製高級聚合材料（其係諸如於藉由適當溫度下燒製而碳化的酚醛樹脂或呋喃樹脂等材料）。亦可使用一種可逆式容納與釋放鋰離子之材料，包括聚合物，諸如聚乙炔或聚吡咯，或是氧化物類，諸如 SnO_2 。

除了上述熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂與負極活性材料之外，若需要，該負極之黏合組成物亦可包括一種導電性材

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(25)

料。該導電性材料之實例包括碳黑、石墨化碳黑、乙炔黑、碳鬚、碳纖維、天然石墨與人造石墨。

相對於100重量份數該熱塑性樹脂，本發明之負極黏合組成物通常包括500至1,700重量份數之負極活性材料，以700至1,300重量份數為佳，以及0至70重量份數導電性材料，以0至40重量份數為佳。

因為本發明之負極黏合組成物提供該負極活性材料粒子良好結合，而且與該負極電流集極的黏附性高，所以僅添加少量熱塑性樹脂（黏合聚合物）即可製造負極。以電解液潤脹時，該黏合組成物的高度離子導電性會降低該電池的內部電阻，因而加強於低溫之放電特徵。

本發明之負極黏合組成物通常與一種呈糊漿形式之分散劑併用。適用之分散劑包括極性溶劑，諸如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺與聚甲基硫醯胺。相對於100重量份數該負極黏合組成物，該分散劑的添加量約為30至300重量份數。

將該負極形成薄膜的方法並無特定限制，惟以適當工具塗覆該組成物為佳，諸如以一塗覆滾筒進行滾筒塗覆、網版塗覆、刮刀塗覆、轉塗或條塗覆，如此形成乾燥之均勻厚度為10至200微米，尤其是50至150微米的活性材料層。

該正極與負極之黏合組成物中所使用的熱塑性樹脂係玻璃轉化溫度（ T_g ）低於該電池中所使用之非水性電解質凝固點（ F_p ）的熱塑性樹脂為佳。此等樹脂係上述潤

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(26)

脹比為 150 至 800 % 範圍內，而且包含式

— (CO(CH₂)_mO)_n— 單位之熱塑性樹脂為佳。以潤脹比為 150 至 800 %，而且包含式

— (CO(CH₂)_mO)_n— 單位之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂尤佳。

該正極與負極用之黏合組成物內包含 1 至 100 重量 % 前述樹脂，可以製得該樹脂與活性材料結合良好，而且顯示優良離子導電性與高度機械強度之非水性電解質。然後，此等電極可以製造具有優良充電—放電循環性質以及良好低溫放電能力的電池。即使只添加 1 至 20 重量 % 上述樹脂，也可以製造具有良好放電特徵（特別是在低溫下）之正極，然後可以製造具有優良低溫能力的電池。

置於所形成正負極之間的隔板最好是 (1) 以一種電解液浸漬隔板基底所製備的隔板，或是 (2) 本發明上述凝膠電解質。所使用之電解液可與上述電解液相同。

第一類隔板 (1) 中所使用的隔板基底包括下列聚合物：含氟聚合物、聚醚類，諸如聚環氧乙烷與聚環氧丙烷、聚烯烴類，諸如聚乙烯與聚丙烯、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亞胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚異戊二烯、聚胺基甲酸酯以及其衍生物。此等物質可單獨使用或是併用二者以上。以含氟聚合物尤佳。

適用之含氟聚合物實例包括聚 1, 1-二氟乙烯 (PVDF)、1, 1-二氟乙烯—六氟丙烯 (HFP) 共聚物 [P—(VDF—HFP)]、1, 1-二氟乙烯—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

氯三氟乙烯(C T F E)共聚物〔P - (V D F - C T F E)〕、1, 1 - 二氟乙烯 - 六氟丙烯含氟橡膠〔P - (V D F - H F P)〕、1, 1 - 二氟乙烯 - 四氟乙烯 - 六氟丙烯含氟橡膠〔P - (V D F - T F E - H F P)〕與1, 1 - 二氟乙烯 - 四氟乙烯 - 過氟烷基乙烯醚含氟橡膠。1, 1 - 二氟乙烯聚合物類的1, 1 - 二氟乙烯含量最好至少50重量%，至少70重量%憂佳，但是不多於97重量%。其中，以1, 1 - 二氟乙烯(P V D F)、1, 1 - 二氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物〔P - (V D F - H F P)〕與1, 1 - 二氟乙烯 - 氯三氟乙烯共聚物〔P - (V D F - C T F E)〕為佳。由於共聚物結晶度降低之故，使用共聚物為佳，使得電解質更容易浸透，並且更容易保留該電解質。本發明中，使用具有高潤脹性質之聚合物或是使用具有低潤脹性質之聚合物，聚1, 1 - 二氟乙烯。

可於該隔板基底中添加一種填料。可使用與構成該隔板的聚合物一同形成基質的任何適用填料，且無特定限制，其中該基質的填料 - 聚合物界面處具有細孔，可以浸漬該電解液。該填料可為無機或有機材料，而且具有廣泛範圍之物理特徵，諸如粒子形狀與大小、密度與表面狀態。範例填料包括無機粉末，諸如各種氧化物、碳酸鹽與硫酸鹽（例如二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋁、碳酸鈣、硫酸鈣、氧化錫、氧化鉻、氧化鐵、氧化鎂、碳酸鎂與硫酸鎂）、碳化物（例如碳化矽、碳化鈣）與氮化物（例如氮化矽、氮化鈦）；以及有機粉末，諸如不會與構成該隔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(28)

板的聚合物基質形成可相容混合物之各種種類聚合物粒子。

該填料的粒子大小並無特定限制，惟該粒子大小不大於10微米為佳，自0.005至1微米更佳，自0.01至0.8微米最佳。添加於該熱塑性樹脂之填料數量視所使用之熱塑性樹脂種類以及該填料種類而定，惟每100重量份數該熱塑性樹脂添加5至100重量份數填料為佳，添加30至100重量份數尤佳。

或者，可使用本發明之上述凝膠電解質作為該隔板。此種凝膠電解質具有高度離子導電性與適當潤脹比。此外，該凝膠電解質中之聚合物具有與電極中所使用的黏合聚合物相同組成，如此有助於進一步降低該電池內部電阻。

本發明之非水性電解質電池係將一電池組合體堆疊（見圖1）、扇狀折疊（圖2）、纏繞（圖3）或形成硬幣型（圖4），其中該電池組合體係由一個隔板置於正極與負極之間所組成，此等組件各者均如上述製備，並將該電池組合體置於一電池外殼（諸如電池罐或層壓製件包裝）中所組裝而成。然後，以電解液填充該電池組合體，若該電池外殼係罐則機械式密封該罐，或者，若其係層壓製件包裝則熱密封彼。

該電解液可為離子導電鹽與可溶解該離子導電鹽之溶劑所組成者。視需要，可添加一種可反應固化物質，諸如（甲基）丙烯酸酯、一種具有環氧基化合物，或是一種可熱固化胺基甲酸酯，並反應固化該溶液。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(29)

因為本發明所形成之非水性電解質電池之正負極中使用的黏合組成物包含一種與該活性材料結合良好的樹脂成份，所以其與該金屬電流集極的黏附性高，而且具有卓越強度，而且由於該電池使用一種離子導電性組合物，其具有在電解液中有適當潤脹比之樹脂，所以組裝操作或是重複充電與放電期間，不會發生黏合組成物自該電極流失以及該活性材料層與該電流集極分離等問題。

本發明之非水性電解質電池具有優良放電負載特徵。更明確地說，使用塗覆主要由本發明熱塑性樹脂與正極活性材料組成的正極黏合組成物之正極電流集極作為正極，且使用金屬鋰作為負極時，充電期間的上限電壓設為4.2伏，放電期間的最終電壓設為3伏，充電期間的電流設為 $0.5\text{ mA} / \text{cm}^2$ （等於 0.2 C ），而且放電作用係於 $0.5\text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.2 C ）與 $2.5\text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 1.0 C ）之電流水準進行，該電池於 $2.5\text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 1.0 C ）放電時，放電能力為 $0.5\text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.2 C ）放電時放電能力的至少90%，以至少95%為佳。

根據本發明之非水性電解質電池，諸如鋰蓄電池與鋰離子蓄電池非常適用於廣泛範圍應用，包括可攜式電子設備諸如攝影機、筆記型電子計算機、行動電話以及習知之日本「個人掌手持電話系統」（PHS）的主要電源與記憶體備用電源；諸如個人電子計算機等設備之不斷電系統、用於諸如電動汽車與複合式汽車以及與作為產生太陽能

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(30)

的能量貯存系統之太陽能電池併用。

本發明另一實施樣態之電雙層電容器係由一對可極化電極、介於該可極化電極之間的隔板，以及一種電解液所組成。該對可極化電極之一或二者係由塗覆一種可極化電極黏合組成物之電流集極所組成，該黏合組成物主要由本發明之熱塑性樹脂與活性碳組成。

上述可極化電極係以一種可極化電極黏合組成物塗覆一電流集極所製造，該黏合組成物係將一種熱塑性樹脂與活性碳主要分散於一種溶劑中所製備。針對此目的，使用一種玻璃轉化點（ T_g ）低於該電雙層電容器所使用之電極凝固點（ F_p ）之熱塑性樹脂，可以製得於低溫下具有優良放電特徵之電極。因此可以製造具有優良低溫特徵之電雙層電容器。

該黏合組成物中所使用的熱塑性樹脂係符合 $F_p > T_g$ 條件之熱塑性樹脂為佳。不過，因為諸如樹脂成本、可處理性與機械強度等因素，導致不可能使用 100 重量 % 符合 $F_p > T_g$ 條件之熱塑性樹脂的情況也有可能存在。此等情況中，即使以該黏合組成物中整體熱塑性樹脂為基準，添加 1 至 20 重量 % 符合 $F_p > T_g$ 條件之熱塑性樹脂，通常添加約 5 重量 % 該熱塑性樹脂，亦可改善該低溫特徵。

如上述，此等樹脂係潤脹比為 150 至 800 %，而且包含式 $-(CO(CH_2)_mO)_n-$ 單位之熱塑性樹脂為佳。以潤脹比為 150 至 800 %，而且包含式

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (31)

— (C O (C H ₂) _m O) _n — 單位之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂尤佳。

由於此等聚胺基甲酸酯被電解液潤脹時具有高度離子導電性、與活性碳良好結合，而且提高該黏合組成物與該電流集極金屬表面的黏附性，所以較佳。可以熔融並摻合一種主要包含一種熱塑性樹脂與活性碳之可極化電極黏合組成物，並將該熔體擠成膜，製造該可極化電極。

範例活性碳包括由植物為底質材料，諸如木材、鋸屑、椰子殼與紙漿用盡溶液；化石燃料為底質材料，諸如煤與石油燃料油，以及紡自煤或石油為底質瀝青之纖維，該瀝青係藉由水解此等化石燃料為底質材料或所製得，或是紡自焦油瀝青之纖維；以及合成聚合物、酚醛樹脂、呋喃樹脂、聚氯化乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、液晶聚合物、塑料廢棄物以及回收輪胎橡膠塑物質所製備之活性碳。碳化此等起始材料，然後活化之。有兩種主要活化方法：氣體活化與化學活化。在氣體活化方法中，於高溫下以一種氧化氣體，諸如蒸氣、二氧化碳或是氧催化反應該經碳化原料，形成活性碳。在化學活化方法中，以一種活化化學藥劑均勻浸漬該原料，並於惰性氣氛中加熱。該化學藥劑包括脫水與氧化反應，其會產生活性碳。本目的所使用的化學藥劑實例包括氯化鋅、磷酸、磷酸鈉、氯化鈣、硫酸鉀、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、硫酸鈉、硫酸鉀與碳酸鈣。該活性碳可呈各種形式，包括經研磨或經粒化粒子、纖維、氈、機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(32)

纖維物或纖片，任一者均可用於本發明。使用氫氧化鉀，以化學活化方法製備的活性碳尤佳，因為其可以提供的靜電容大於蒸氣活化產物。相對於100重量份數該熱塑性樹脂，該活性碳的用量包括500至10,000重量份數，以1,000至4,000重量份數為佳。添加太多活性碳會降低該可極化電極黏合組成物的結合強度，導致與該電流集極的黏附變差。另一方面，添加太少活性碳則具有提高電阻效果，因此降低由該組成物製造之可極化電極的靜電容。

除了上述熱塑性樹脂與活性碳之外，該可極化電極黏合組成物亦可視需要包括一種導電性材料。

該導電性材料係可以使該可極化電極黏合組成物具有導電性之任何適用材料。其實例包括碳黑、石墨化碳黑、乙炔黑、碳鬚、碳纖維、天然石墨、人造石墨、氧化鈦、氧化釷與金屬纖維，諸如鋁或鎳。其中，以石墨化碳黑與乙炔黑為佳，其係碳黑的兩種種類。該導電性材料粉末的平均粒子大小係10至100nm為佳，以20至40nm尤佳。

相對於100重量份數熱塑性樹脂，該黏合組成物中包含的導電性材料數量係0至300重量份數為佳，以50至200重量份數尤佳。該組成物存在太多導電性材料會降低該活性碳的比例，其會降低由該組成物所製得之可極化電極的靜電電容。另一方面，添加太少導電性材料則無法提供適當導電性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

因為本發明可極化電極黏合組成物提供該活性碳粒子良好結合性，而且與該電流集極的黏附性高，所以僅添加少量該熱塑性樹脂（黏合聚合物）即可製造一電極。以電解液潤脹該黏合組成物時，其高度離子導電性使彼可以降低該電雙層電容器的內部電阻。

本發明之可極化電極黏合組成物通常與稀釋溶劑併用，而呈糊漿形式。適用之稀釋溶劑包括 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、乙腈、四氫呋喃、丙酮、甲基乙酮、1, 4 - 二噁烷與乙二醇二甲醚。相對於 100 重量份數該可極化電極黏合組成物，稀釋溶劑的添加量通常約 30 至 300 重量份數。

使該可極化電極形成薄膜之方法並無特定限制，惟以適當工具塗覆該組成物為佳，諸如以一塗覆滾筒進行滾筒塗覆、網版塗覆、刮刀塗覆、轉塗或條塗覆，如此形成乾燥之均勻厚度為 10 至 200 微米，尤其是 50 至 150 微米的活性碳層。

該可極化電極黏合組成物中所使用之熱塑性樹脂係玻璃轉化溫度 (T_g) 低於該電雙層電容器中所使用之非水性電解質凝固點 (F_p) 的熱塑性樹脂為佳。此等樹脂係上述潤脹比為 150 至 800 % 範圍內，而且包含式

$$-(CO(CH_2)_mO)_n-$$
單位之熱塑性樹脂為佳。以潤脹比為 150 至 800 %，而且包含式

$$-(CO(CH_2)_mO)_n-$$
單位之熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂尤佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(34)

該可極化電極黏合組成物內包含1至100重量%前述樹脂，可以製得該樹脂與活性材料結合良好，而且顯示優良離子導電性與高度機械強度之非水性電解質。然後，此等電極可以製造具有良好充電－放電循環性質以及良好低溫放電能力的電雙層電容器。即使只添加1至20重量%上述樹脂，也可以製造具有良好放電特徵（特別是在低溫下）之電極，然後可以製造具有優良低溫能力的電雙層電容器。

介於所形成之可極化電極對之間的隔板係(1)以一種電解液浸漬一隔板底質所製備之隔板，或是(2)上述之本發明凝膠電解質。

第一種隔板(1)中所使用的隔板底質的適用實例包括常作為電雙層電容器中隔板底質之材料。其實例包括聚乙烯非機織紡織品、聚丙烯非機織紡織品、聚酯非機織紡織品、PTFE孔狀膜、牛皮紙、由縲嫫纖維與劍麻纖維摻合物所製得的片、蕉麻片、玻璃纖維片、纖維為底質之電解紙、由縲嫫纖維製得之紙、由纖維透射與玻璃纖維所製得之紙，以及其呈多層片形式之組合物。所使用之電解液可與上述本發明離子導電性組成物中的電解液相同。

或者，上述本發明凝膠電解質可作為該隔板。此種凝膠電解質具有高度離子導電性與適當潤脹比。此外，該凝膠電解質中之聚合物具有與該電極中所使用之黏合聚合物相同組成，因此有助於進一步降低該電容器內部電阻。

根據之電雙層電容器係將一電雙層電容器堆疊（見圖

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(35)

1)、扇狀折疊(圖2)、纏繞(圖3)或形成硬幣型(圖4),其中該電雙層電容器係由一個隔板置於一對可極化電極之間所組成,並將該組合體置於一電容器外殼(諸如電容器罐或層壓製件包裝)中所組裝而成。然後,以電解液填充該電雙層電容器,若該電容器外殼係罐則機械式密封該罐,或者,若其係層壓製件包裝則熱密封彼。

該電解液可為離子導電鹽與可溶解該離子導電鹽之溶劑所組成者。視需要,可添加一種可反應固化物質,諸如(甲基)丙烯酸酯、一種具有環氧基化合物,或是一種可熱固化胺基甲酸酯,並反應固化該溶液。

因為本發明所形成之電雙層電容器之可極化電極中使用的黏合組成物包含一種與活性碳及導電性材料結合良好的樹脂成份,所以其與該金屬電流集極的黏附性高,而且具有卓越強度,而且由於該電容器使用一種離子導電性組合物,其具有在電解液中有適當潤脹比之樹脂,所以組裝操作或是重複充電與放電期間,不會發生黏合組成物自該可極化電極流失以及該活性碳層與該電流集極分離等問題。

本發明之電雙層電容器非常用於廣泛應用,包括電子設備,諸如個人電子計算機與無線終端機之記憶體備用電源、電子計算機與其他設備之不斷電系統、用於諸如電動汽車與複合式汽車、與作為產生太陽能的能量貯存系統之太陽能電池併用,以及與作為負載調載電源之電池併用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(36)

實施例

提供下列合成實例、本發明實施例與對照實例以說明本發明，而且不希望限制本發明範圍。

合成實例 1

在一個具有攪拌器、溫度計與冷凝器之反應器中裝入 64.34 重量份數之預熱且脫水聚己內酯二醇 (Pracel 220N, 由 Daicel Chemical Industries, Ltd. 所製) 與 28.57 重量份數之二異氰酸 4, 4' - 二苯基甲烷酯。於氮氣流下, 以 120 °C 攪拌並混合該反應器內容物 2 小時, 然後於該混合物中添加 7.09 重量份數之 1, 4 - 丁二醇, 同樣於氮氣流下以 120 °C 進行該反應。當該反應到達反應產物變成橡膠狀時點時, 停止該反應。然後, 自該反應器取出該反應產物, 並於 100 °C 加熱 12 小時。由紅外線吸收光譜確認該異氰酸酯尖峰消失之後, 停止加熱, 製得一種固態聚胺基甲酸酯樹脂。

所形成的聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 1.71×10^5 。將八重量份數該聚胺基甲酸酯樹脂溶解於 92 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中, 製得一種聚胺基甲酸酯樹脂溶液。

合成實例 2

在一個具有攪拌器、溫度計與冷凝器之反應器中裝入 90.30 重量份數之預熱且脫水聚乙二醇 (PEG 6000-S,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 所製) 與 7 . 8 4 重量份數之二異氰酸 4 , 4 ' - 二苯基甲烷酯。於氮氣流下, 以 1 2 0 °C 攪拌並混合該反應器內容物 2 小時, 然後於該混合物中添加 1 . 8 6 重量份數之 1 , 4 - 丁二醇, 同樣於氮氣流下以 1 2 0 °C 進行該反應。當該反應到達反應產物變成橡膠狀時點時, 停止該反應。然後, 自該反應器取出該反應產物, 並於 1 0 0 °C 加熱 1 2 小時。由紅外線吸收光譜確認該異氰酸酯尖峰消失之後, 停止加熱, 製得一種固態聚胺基甲酸酯樹脂。

所形成的聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 1.05×10^5 。將八重量份數該聚胺基甲酸酯樹脂溶解於 9 2 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中, 製得一種聚胺基甲酸酯樹脂溶液。

合成實例 3

在一個具有攪拌器、溫度計與冷凝器之反應器中裝入 6 1 . 8 8 重量份數之預熱且脫水環氧乙烷 - 環氧丙烷共聚物 (Unisafe DC-1800, 由 NOF Corporation 所製) 與 3 1 . 2 5 重量份數之二異氰酸 4 , 4 ' - 二苯基甲烷酯。於氮氣流下, 以 1 2 0 °C 攪拌並混合該反應器內容物 2 小時, 然後於該混合物中添加 1 . 8 6 重量份數之 1 , 4 - 丁二醇, 同樣於氮氣流下以 1 2 0 °C 進行該反應。當該反應到達反應產物變成橡膠狀時點時, 停止該反應。然後, 自該反應器取出該反應產物, 並於 1 0 0 °C 加熱 1 2 小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

時。由紅外線吸收光譜確認該異氰酸酯尖峰消失之後，停止加熱，製得一種固態聚胺基甲酸酯樹脂。

所形成的聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 5.32×10^4 。將八重量份數該聚胺基甲酸酯樹脂溶解於 92 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中，製得一種聚胺基甲酸酯樹脂溶液。

測量玻璃轉化溫度：

使用 MAC Science Co., Ltd. 所製造之差示掃描量熱計測量合成實例 1 至 3 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂與聚 1, 1 - 二氟乙烯 (P V D F) 之玻璃轉化溫度。以液態氮冷卻該爐時進行測量。測量期間之溫度上升率係自 -100°C 起始溫度開始，每分鐘上升 5°C 。合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂的玻璃轉化溫度為 -39.5°C ，而合成實例 2 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂玻璃轉化溫度為 68.3°C ，合成實例 3 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂玻璃轉化溫度為 -36.2°C ，而聚 1, 1 - 二氟乙烯的玻璃轉化溫度為 -40°C 。

實施例 1

以刮刀塗覆合成實例 1 所製備的聚胺基甲酸酯樹脂溶液，形成乾燥時為 30 微米之膜厚度，然後於 120°C 減壓下乾燥 2 小時，形成聚胺基甲酸酯樹脂膜。

將所形成聚胺基甲酸酯樹脂膜浸漬於 20°C 之電解液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

中 2 4 小時，如此形成一種凝膠電解質膜，其中該電解液係將 1 . 3 5 莫耳作為載鹽之 L i P F₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。

測量潤脹比：

測量 3 × 3 c m 之聚胺基甲酸酯樹脂膜的重量，然後將該聚胺基甲酸酯樹脂膜浸於 2 0 °C 之該電解液 2 4 小時。然後自該電解液取出該聚胺基甲酸酯樹脂膜，並置於兩片濾紙之間，以去除黏附在該膜表面之溶液。稱重被所吸收的電解液潤脹之聚胺基甲酸酯樹脂膜（該經潤脹膜於本文中係作為離子導電性組成物或是凝膠電解質膜）。將形成物套入下列公式中，以計算該潤脹比。

$$\text{潤脹比(\%)} = \frac{\text{在 } 20^{\circ}\text{C 中浸漬 } 24 \text{ 小時後之潤脹熱塑性樹脂的重量克數(g)}}{\text{在 } 20^{\circ}\text{C 電解液中浸漬前之熱塑性樹脂重量克數}} \times 100$$

實施例 1 所製造之聚胺基甲酸酯樹脂膜的潤脹比為 3 2 0 %。

測量離子導電性：

將所形成的凝膠電解質膜置於兩片銅之間，並以 A C 阻抗法測量 2 5 °C 與 - 1 0 °C 之離子導電性。2 5 °C 之離子導電性 ($\sigma 1$) 為 $3 . 0 \times 10^{-3} \text{ S c m}^{-1}$ ，而 - 1 0 °C 之離子導電性 ($\sigma 2$) 為 $7 . 5 \times 10^{-4} \text{ S c m}^{-1}$ 。 $\sigma 1$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(40)

／ $\sigma 2$ 比為 5 . 2 。

對照實例 1

以刮刀塗覆合成實例 2 所製備的聚胺基甲酸酯樹脂溶液，形成乾燥時為 30 微米之膜厚度，然後於 120℃ 減壓下乾燥 2 小時，形成聚胺基甲酸酯樹脂膜。

將所形成聚胺基甲酸酯樹脂膜浸漬於 20℃ 之電解液中 24 小時，如此形成一種凝膠電解質膜，其中該電解液係將 1 . 35 莫耳作為載鹽之 LiPF₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。

以實施例 1 所製造之聚胺基甲酸酯樹脂膜的相同方式測定，該聚胺基甲酸酯樹脂膜之潤脹比為 1200%。以實施例 1 之凝膠電解質膜的相同方式測量，該凝膠電解質膜之離子導電性係 25℃ 時為 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sigma 1$)，而 -10℃ 時為 $7.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sigma 2$)。因此， $\sigma 1 / \sigma 2$ 比為 22 . 7。

實施例 2

以刮刀塗覆合成實例 3 所製備的聚胺基甲酸酯樹脂溶液，形成乾燥時為 30 微米之膜厚度，然後於 120℃ 減壓下乾燥 2 小時，形成聚胺基甲酸酯樹脂膜。

將所形成聚胺基甲酸酯樹脂膜浸漬於 20℃ 之電解液中 24 小時，如此形成一種凝膠電解質膜，其中該電解液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(41)

係將 1 . 3 5 莫耳作為載鹽之 L i P F₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。

以實施例 1 所製造之聚胺基甲酸酯樹脂膜的相同方式測定，該聚胺基甲酸酯樹脂膜之潤脹比為 2 7 0 %。以實施例 1 之凝膠電解質膜的相同方式測量，該凝膠電解質膜之離子導電性係 2 5 °C 時為 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sigma 1$)，而 - 1 0 °C 時為 $4.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sigma 2$)。因此， $\sigma 1 / \sigma 2$ 比為 5 . 8。

對照實例 2

以刮刀塗覆將 1 0 重量份數聚 1，1 - 二氟乙烯溶解於 9 0 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮所製備的溶液，形成乾燥時為 3 0 微米之膜厚度，然後於 1 2 0 °C 減壓下乾燥 2 小時，形成聚 1，1 - 二氟乙烯樹脂膜。

將所形成聚 1，1 - 二氟乙烯樹脂膜浸漬於 2 0 °C 之電解液中 2 4 小時，如此形成一種凝膠電解質膜，其中該電解液係將 1 . 3 5 莫耳作為載鹽之 L i P F₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。

以實施例 1 所製造之聚胺基甲酸酯樹脂膜的相同方式測定，該聚胺基甲酸酯樹脂膜之潤脹比為 1 2 5 %。以實施例 1 之凝膠電解質膜的相同方式測量，該凝膠電解質膜之離子導電性係 2 5 °C 時為 $4.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sigma 1$)，而 - 1 0 °C 時為 $4.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sigma 2$)。因此， $\sigma 1 / \sigma 2$ 比為 5 . 8。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(42)

$\sigma 1$) , 而 -10°C 時為 $4.7 \times 10^{-6} \text{ S c m}^{-1}$ ($\sigma 2$)

。因此, $\sigma 1 / \sigma 2$ 比為 16.0 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)

表 1

	T g (℃)	潤脹比 (%)	25℃之 離子導電性 (σ1) (S/cm)	-10℃之 離子導電性 (σ2) (S/cm)	σ1/σ2
合成實例 1	-39.5	320	3.9×10^{-3}	7.5×10^{-4}	5.2
合成實例 2	68.3	1200	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-4}	22.7
合成實例 3	-36.2	270	2.7×10^{-3}	4.7×10^{-4}	5.8
	-40.0	125	4.8×10^{-5}	3.0×10^{-6}	16.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)

實施例 3

蓄電池 (1)

製造正極：

攪拌並混合九十重量份數作為正極活性材料之 LiCoO_2 、6 重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、50 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，以及 10 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩相球狀碳 (MCMB6-28, 由 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 所製)、75 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，以及 20 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一銅箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一負極。

將一隔板基底 (具有三層 PP / PE / PP 結構之膜) 浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1.35 莫耳作為載鹽之 LiPF_6 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。將該隔板置於上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(45)

述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖4所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例3之硬幣型蓄電池進行50次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為4.2伏，而放電作用進行至最終電壓為3伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池並未顯示出黏合組成物自正極或負極任一者流失，而且該活性材料層並未與該電流集極分離。

實施例4

蓄電池(2)

除了使用實施例1所製造之凝膠電解質膜作為該隔板之外，以實施例1之相同方式製造類似圖4所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例4之硬幣型蓄電池進行50次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為4.2伏，而放電作用進行至最終電壓為3伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池並未顯示出黏合組成物自正極或負極任一者流失，而且該活性材料層並未與該電流集極分離。

實施例5

蓄電池(3)

如實施例3般，使用實施例3所製造之正極以及使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (46)

金屬鋰作為負極，製造一種硬幣型蓄電池。

如下述，評估實施例 5 所形成之硬幣型蓄電池的放電負載特徵與低溫特徵。

放電負載特徵：

充電期間的電壓上限設為 4 . 2 伏，而放電期間的最終電壓設為 3 伏，充電期間的電流設為 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （等於 0.2 C ），而且放電作用係於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.2 C ）與 $2.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 1.0 C ）之電流水準進行。由實施例 5 所製造之硬幣型蓄電池獲得圖 5 所示的兩條放電曲線。此等結果表示該蓄電池於 $2.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 1.0 C ）放電時，放電能力至少為於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.2 C ）放電時之放電能力的 96 . 4 %。

低溫特徵：

在 25°C 與 -10°C 溫度，而且 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對於實施例 5 之硬幣型蓄電池進行充電與放電，其中充電期間的電壓上限設為 4 . 2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。獲得圖 6 所示的兩條放電曲線。此等結果表示該蓄電池於 -10°C 放電時，放電能力為在 25°C 下放電時之放電能力的 93 . 4 %。

實施例 6

蓄電池 (4)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(47)

製造正極：

攪拌並混合九十重量份數作為正極活性材料之
 LiCoO_2 、6重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、
 25重量份數合成實例1所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液
 、20重量份數由10重量份數聚1，1-二氟乙烯於
 90重量份數N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，
 以及15重量份數N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊
 漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上
 ，製得乾燥時為100微米之膜厚度，然後於80℃乾燥
 2小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩
 相球狀碳(MCMB6-28，由Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.所
 製)、37.5重量份數合成實例1所製備之聚胺基甲酸
 酯樹脂溶液、30重量份數由10重量份數聚1，1-二
 氟乙烯於90重量份數N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備
 之溶液，以及28重量份數N-甲基-2-吡咯烷酮，製
 得一種糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於
 一銅箔上，製得乾燥時為100微米之膜厚度，然後於
 80℃乾燥2小時，形成一負極。

將一隔板基底(具有三層PP/PE/PP結構之膜
)浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將
 1.35莫耳作為載鹽之 LiPF_6 溶解於1公升混合溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(48)

所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。將該隔板置於上述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例 6 之硬幣型蓄電池進行 50 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池並未顯示出黏合組成物自正極或負極任一者流失，而且該活性材料層並未與該電流集極分離。

實施例 7

蓄電池(5)

除了使用實施例 1 所製造之凝膠電解質膜作為該隔板之外，以實施例 6 之相同方式製造類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例 7 之硬幣型蓄電池進行 50 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池並未顯示出黏合組成物自正極或負極任一者流失，而且該活性材料層並未與該電流集極分離。

實施例 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

蓄電池 (6)

製造正極：

攪拌並混合九十二重量份數作為正極活性材料之 LiCoO_2 、4 重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、2.5 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、2.8 重量份數由 10 重量份數聚 1, 1-二氟乙烯於 90 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 1.8 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩相球狀碳 (MCMB6-28, 由 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 所製)、3.75 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、5.7 重量份數由 10 重量份數聚 1, 1-二氟乙烯於 90 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 3.0 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一銅箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一負極。

將一隔板基底 (具有三層 PP / PE / PP 結構之膜) 浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(50)

1.35 莫耳作為載鹽之 LiPF_6 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。將該隔板置於上述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例 8 之硬幣型蓄電池進行 50 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池並未顯示出黏合組成物自正極或負極任一者流失，而且該活性材料層並未與該電流集極分離。

實施例 9

蓄電池 (7)

除了使用實施例 1 所製造之凝膠電解質膜作為該隔板之外，以實施例 8 之相同方式製造類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例 8 之硬幣型蓄電池進行 50 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池並未顯示出黏合組成物自正極或負極任一者流失，而且該活性材料層並未與該電流集極分離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (51)

對照實例 3

蓄電池 (8)

製造正極：

攪拌並混合九十重量份數作為正極活性材料之 LiCoO_2 、6 重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、50 重量份數合成實例 2 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，以及 10 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩相球狀碳 (MCMB6-28，由 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 所製)、75 重量份數合成實例 2 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，以及 30 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一銅箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一負極。

將一隔板基底 (具有三層 PP / PE / PP 結構之膜) 浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1.35 莫耳作為載鹽之 LiPF_6 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。將該隔板置於上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (52)

述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對於對照實例 3 之硬幣型蓄電池進行 50 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型蓄電池顯示大量黏合組成物自正極與負極流失，而且大量活性材料層與該電流集極分離。

實施例 10

蓄電池 (9)

以實施例 9 相同方式製造正極與負極。將一隔板基底（具有三層 PP / PE / PP 結構之膜）浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1.35 莫耳作為載鹽之 LiPF₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 1 : 1 : 1 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯與碳酸乙基甲酯所組成。將該隔板置於上述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例 10 之硬幣型蓄電池進行充電／放電試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 3 伏。此實例中，於 25 °C 與 -10 °C 下進行放電。於 -10 °C 下放電之放電能力係於 25 °C 下放電之放電能力

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (53)

的 8 7 . 6 % 。

實施例 1 1

蓄電池 (1 0)

製造正極：

攪拌並混合九十二重量份數作為正極活性材料之 LiCoO_2 、4 重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、0.5 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、39.6 重量份數由 10 重量份數聚 1, 1-二氟乙烯於 90 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 19 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩相球狀碳 (MCMB6-28, 由 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 所製)、0.75 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、59.4 重量份數由 10 重量份數聚 1, 1-二氟乙烯於 90 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 30 重量份數 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一銅箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (54)

於 80 °C 乾燥 2 小時，形成一負極。

將一隔板基底（具有三層 PP / PE / PP 結構之膜）浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1 . 35 莫耳作為載鹽之 LiPF₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 25 : 50 : 13 : 2 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸仲丙酯與碳酸仲乙烯酯所組成。將該隔板置於上述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 0 . 5 mA / cm² 之固定電流密度下，對實施例 11 之硬幣型蓄電池進行充電 / 放電試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4 . 2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 2 . 75 伏。此實例中，於 25 °C 與 - 10 °C 下進行放電。於 - 10 °C 下放電之放電能力係於 25 °C 下放電之放電能力的 75 . 2 %。

實施例 12

蓄電池 (11)

製造正極：

攪拌並混合九十二重量份數作為正極活性材料之 LiCoO₂、4 重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、2 . 5 重量份數合成實例 3 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、38 重量份數由 10 重量份數聚 1, 1 - 二氟乙烯於 90 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中所製備之溶液，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (55)

以及 18 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，製得一種糊漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩相球狀碳 (MCMB6-28, 由 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 所製)、3.75 重量份數合成實例 3 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、57 重量份數由 10 重量份數聚 1, 1 - 二氟乙烯於 90 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 30 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，製得一種糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一銅箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一負極。

將一隔板基底 (具有三層 PP / PE / PP 結構之膜) 浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1.35 莫耳作為載鹽之 LiPF₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 25 : 50 : 13 : 2 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸仲丙酯與碳酸仲乙烯酯所組成。將該隔板置於上述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 0.5 mA / cm² 之固定電流密度下，對實施例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (56)

1 2 之硬幣型蓄電池進行充電／放電試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4 . 2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 2 . 7 5 伏。此實例中，於 2 5 °C 與 - 1 0 °C 下進行放電。於 - 1 0 °C 下放電之放電能力係於 2 5 °C 下放電之放電能力的 8 1 . 3 % 。

對照實例 4

蓄電池 (1 2)

製造正極：

攪拌並混合九十二重量份數作為正極活性材料之 LiCoO_2 、4 重量份數作為導電性材料之石墨化碳黑、4 0 重量份數由 1 0 重量份數聚 1, 1 - 二氟乙烯於 9 0 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 1 8 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，製得一種糊漿狀正極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 1 0 0 微米之膜厚度，然後於 8 0 °C 乾燥 2 小時，形成一正極。

製造負極：

攪拌並混合九十四重量份數作為負極活性材料之介穩相球狀碳 (MCMB6-28, 由 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 所製)、6 0 重量份數由 1 0 重量份數聚 1, 1 - 二氟乙烯於 9 0 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中所製備之溶液，以及 3 0 重量份數 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，製得一種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

糊漿狀負極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一銅箔上，製得乾燥時為 100 微米之膜厚度，然後於 80℃ 乾燥 2 小時，形成一負極。

將一隔板基底（具有三層 PP / PE / PP 結構之膜）浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1.35 莫耳作為載鹽之 LiPF₆ 溶解於 1 公升混合溶劑所製備，該混合溶劑係由體積比為 25 : 50 : 13 : 2 之碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸仲丙酯與碳酸仲乙烯酯所組成。將該隔板置於上述製造的正負極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型蓄電池。

於 0.5 mA / cm² 之固定電流密度下，對於對照實例 4 硬幣型蓄電池進行充電／放電試驗，其中充電期間的電壓上限設為 4.2 伏，而放電作用進行至最終電壓為 2.75 伏。此實例中，於 25℃ 與 -10℃ 下進行放電。於 -10℃ 下放電之放電能力係於 25℃ 下放電之放電能力的 60.8%。

上述實施例中所製造的各種蓄電池之組成物與性質彙整於下表 2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (58)

表 2

	正極黏合劑	隔板	負極黏合劑	電解質	黏合組成物流失 以及電極分離	低溫能力 (%)	額定能力 (%)
實施例 3 (蓄電池 1)	聚己內酯 PU	PP/PE/PP	聚己內酯 PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無		
實施例 4 (蓄電池 2)	聚己內酯 PU	聚己內酯 PU 電解質膜	聚己內酯 PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無		
實施例 5 (蓄電池 3)	聚己內酯 PU	PP/PE/PP	無 (鏈負極)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無	93.4	96.4
實施例 6 (蓄電池 4)	聚己內酯 PU (50wt%) + PVDF (50wt%)	PP/PE/PP	聚己內酯 PU (50wt%) + PVDF (50wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無		
實施例 7 (蓄電池 5)	聚己內酯 PU (50wt%) + PVDF (50wt%)	聚己內酯 PU 電解質膜	聚己內酯 PU (50wt%) + PVDF (50wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無		
實施例 8 (蓄電池 6)	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	PP/PE/PP	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無		
實施例 9 (蓄電池 7)	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	無			
對照實施例 3 (蓄電池 8)	PEG6000 PU	PP/PE/PP	PEG6000 PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	有		
實施例 10 (蓄電池 9)	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	PP/PE/PP	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	無	87.6	
實施例 11 (蓄電池 10)	聚己內酯 PU (1wt%) + PVDF (99wt%)	PP/PE/PP	聚己內酯 PU (1wt%) + PVDF (99wt%)	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	無	75.2	
實施例 12 (蓄電池 11)	EO/PO-PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	PP/PE/PP		EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	無	81.3	
對照實施例 4 (蓄電池 12)	PVDF	PP/PE/PP		EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	無	60.8	

低溫能力 (%) : (於 -10℃ 之放電能力) / (於 25℃ 之放電能力) × 100

額定能力 (%) : (於 1.0C 之放電能力) / (於 0.2C 之放電能力) × 100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (59)

實施例 1 3

電雙層電容器 (1)

製造可極化電極：

攪拌並混合八十五重量份數活性碳 (MSP15, 由 Kansai Netsukagaku KK 所製造) 、 1 0 重量份數乙炔黑、
6 2 . 5 重量份數合成實例 1 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，以及 1 5 5 重量份數之 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，製得一種糊漿狀可極化電極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 2 0 0 微米之膜厚度，然後於 8 0 °C 乾燥 2 小時，形成可極化電極。

將一隔板基底 (聚四氟乙烯) 浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1 莫耳作為載鹽之四氟硼酸四乙銨溶解於 1 公升碳酸仲乙酯所製備。將該隔板置於上述製造的可極化電極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖 4 所示之硬幣型電雙層電容器。

於 $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對於實施例 1 3 之硬幣型電雙層電容器進行 5 0 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 2 . 5 伏，而放電作用進行至最終電壓為 0 伏。充電／放電試驗完成之後，該硬幣型電雙層電容器並未顯示出黏合組成物自任一可極化電極流失，而且該活性碳層並未與該電流集極分離。

實施例 1 4

電雙層電容器 (2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(60)

除了使用實施例 1 所製造之凝膠電解質膜作為隔板之外，以實施例 1 3 之相同方式製造類似圖 4 所示之硬幣型電雙層電容器。

於 $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對實施例 1 4 之硬幣型電雙層電容器進行 50 次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為 2.5 伏，而放電作用進行至最終電壓為 0 伏。該充電／放電試驗完成之後，該硬幣型電雙層電容器並未顯示出黏合組成物自任一可極化電極流失，而且該活性碳層並未與該電流集極分離。

對照實例 5

電雙層電容器 (3)

製造可極化電極：

攪拌並混合八十五重量份數活性碳 (MSP15, 由 Kansai Netsukagaku KK 所製造)、10 重量份數乙炔黑、62.5 重量份數合成實例 2 所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液，以及 155 重量份數之 N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀可極化電極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為 200 微米之膜厚度，然後於 80°C 乾燥 2 小時，形成可極化電極。

將一隔板基底 (聚四氟乙烯) 浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將 1 莫耳作為載鹽之四氟硼酸四乙銨溶解於 1 公升碳酸仲乙酯所製備。將該隔板置於上述製造的可極化電極之間，然後以電解液填充所形成的電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(61)

池組合體，製得類似圖4所示之硬幣型電雙層電容器。

於 $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對於對照實例5之硬幣型電雙層電容器進行50次充電／放電循環試驗，其中充電期間的電壓上限設為2.5伏，而放電作用進行至最終電壓為0伏。充電／放電試驗完成之後，該硬幣型電雙層電容器顯示出大量黏合組成物自可極化電極流失，而且該活性碳層與該電流集極分離。

實施例15

電雙層電容器(4)

製造活性碳電極：

攪拌並混合九十重量份數活性碳(MSP15，由Kansai Netsukagaku KK所製造)、5重量份數乙炔黑、3.12重量份數合成實例1所製備之聚胺基甲酸酯樹脂溶液、47.5重量份數由10重量份數聚1,1-二氟乙烯於90重量份數N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，以及155重量份數之N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀可極化電極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為200微米之膜厚度，然後於80℃乾燥2小時，形成可極化電極。

將一隔板基底(聚四氟乙烯)浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將1莫耳作為載鹽之四氟硼酸四乙銨溶解於1公升碳酸伸乙酯所製備。將該隔板置於上述製造的可極化電極之間，然後以電解液填充所形成的電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(62)

池組合體，製得類似圖4所示之硬幣型電雙層電容器。

於 1.5 mA/cm^2 之固定電流密度下，對於實施例15之硬幣型電雙層電容器進行充電／放電試驗，其中充電期間的電壓上限設為2.5伏，而放電作用進行至最終電壓為0伏。此實例中，於 25°C 與 -10°C 下進行放電。於 -10°C 下放電之放電能量係於 25°C 下放電之放電能量的 80.2% 。

對照實例6

電雙層電容器(5)

製造活性碳可極化電極：

攪拌並混合九十重量份數活性碳(MSP15，由 Kansai Netsukagaku KK 所製造)、5重量份數乙炔黑、50重量份數由10重量份數聚1,1-二氟乙烯於90重量份數N-甲基-2-吡咯烷酮中所製備之溶液，以及155重量份數之N-甲基-2-吡咯烷酮，製得一種糊漿狀可極化電極黏合組成物。以刮刀將該組成物塗覆於一鋁箔上，製得乾燥時為200微米之膜厚度，然後於 80°C 乾燥2小時，形成可極化電極。

將一隔板基底(聚四氟乙烯)浸於一種電解液中，形成一隔板，其中該電解液係將1莫耳作為載鹽之四氟硼酸四乙銨溶解於1公升碳酸仲乙酯所製備。將該隔板置於上述製造的可極化電極之間，然後以電解液填充所形成的電池組合體，製得類似圖4所示之硬幣型電雙層電容器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(63)

於 $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之固定電流密度下，對於對照實例 6 之硬幣型電雙層電容器進行充電／放電試驗，其中充電期間的電壓上限設為 2.5 伏，而放電作用進行至最終電壓為 0 伏。此實例中，於 25°C 與 -10°C 下進行放電。於 -10°C 下放電之放電能量係於 25°C 下放電之放電能量的 71.4%。

上述實施例所製造之各種電雙層電容器的組成物與性質彙整於下表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (64)

表 3

	正極黏合劑	隔板	負極黏合劑	電解質	黏合組成物流失以及電極分離	低溫能力 (%)
實施例 1 3 (電雙層電容器 1)	聚己內酯 PU		聚己內酯 PU	PC	無	
實施例 1 4 (電雙層電容器 2)	聚己內酯 PU	聚己內酯 PU 電解質膜	聚己內酯 PU	PC	無	
實施例 1 5 (電雙層電容器 3)	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	PTFE	聚己內酯 PU (5wt%) + PVDF (95wt%)	PC	無	80.2
對照實施例 5 (電雙層電容器 4)	PEG6000 PU	PTFE	PEG6000 PU	PC	有	
對照實施例 6 (電雙層電容器 5)	PVDF	PTFE	PVDF	PC	無	71.4

低溫能力 (%) : (於 -10℃ 之放電能力) / (於 25℃ 之放電能力) × 100

五、發明說明(65)

如前述實施例所證實，本發明提供包含熱塑性樹脂之電極黏合組成物，其具有許多優良性質。例如，該組成物中之樹脂與活性材料或是活性碳結合良好，使得該組成物中可能使用更少黏合劑；該組成物被一種電解液潤脹時，其具有高度離子導電性，因此可以降低該非水性電解質電池與電雙層電容器的內部電阻；以及該組成物與該電流集極表面黏附良好，可以形成具有充分撓性之活性材料（活性碳）層。

本發明亦提供非常適帶作為隔板之離子導電性組成物，此係因為其於室溫與低溫下具有高度離子導電性，因此可降低電池或電容器內之內部電阻，以及因為其具有高度熱安定性與優良可成形性，而且可於高溫下熱處理之故。

因此，可以使用上述電極黏合組成物及／或離子導電性組成物製造高性能非水性電解質電池與電雙層電容器，其不會發生黏合組成物自電極流失、活性材料（活性碳）層與電流集極分離，或是組裝操作中以及重複充電與放電期間發生龜裂，而且具有優良放電負載特徵等問題。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：離子導電性組成物、凝膠電解質、)

非水性電解質電池及電雙層電容器

一種離子導電性組成物包括一種電解液，其係由一種離子導電鹽與可溶解該離子導電鹽的溶劑所製得；以及一種熱塑性樹脂，其浸於該電解液時具有特定潤脹比。本發明亦有關一種凝膠電解質，其係藉由成型該熱塑性樹脂，然後將彼浸於一種電解液中進行潤脹所製造。可以使用一種包含熱塑性樹脂之電極黏合組成物構成高性能非水性電解質電池與電雙層電容器，其中該樹脂與活性材料或是活性碳黏合得很好，而且其與電流導體之黏附性優良。

英文發明摘要(發明之名稱：Ion-Conductive Composition, Gel Electrolyte, Non-Aqueous Electrolyte Battery, and electrical Double-Layer Capacitor)

An ion-conductive composition includes an electrolyte solution made of an ion-conductive salt and a solvent in which the ion-conductive salt is soluble, and a thermoplastic resin having a specific swelling ratio when immersed in the electrolyte solution. The invention is also directed at a gel electrolyte produced by shaping the thermoplastic resin, then immersing it in an electrolyte solution to effect swelling. High-performance non-aqueous electrolyte batteries and electrical double-layer capacitors can be built using a thermoplastic resin-containing electrode binder composition in which the resin bonds well with active materials or activated carbon and which has an excellent adhesion to current conductors.

(請先翻讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

圖 1

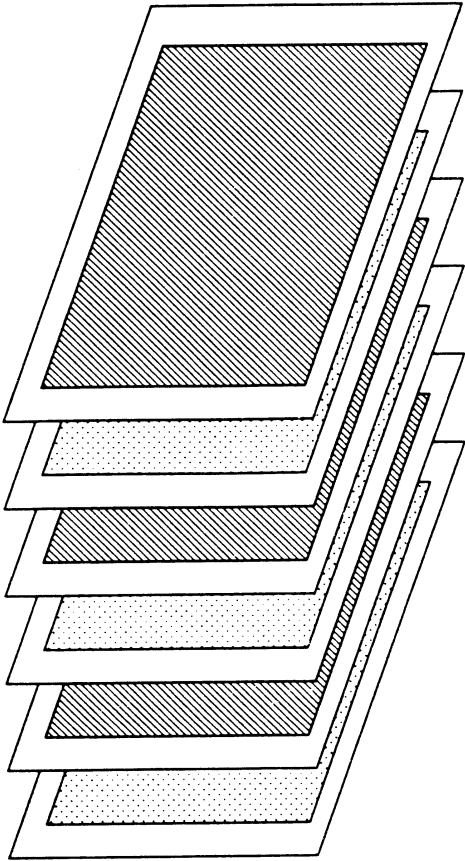


圖 2

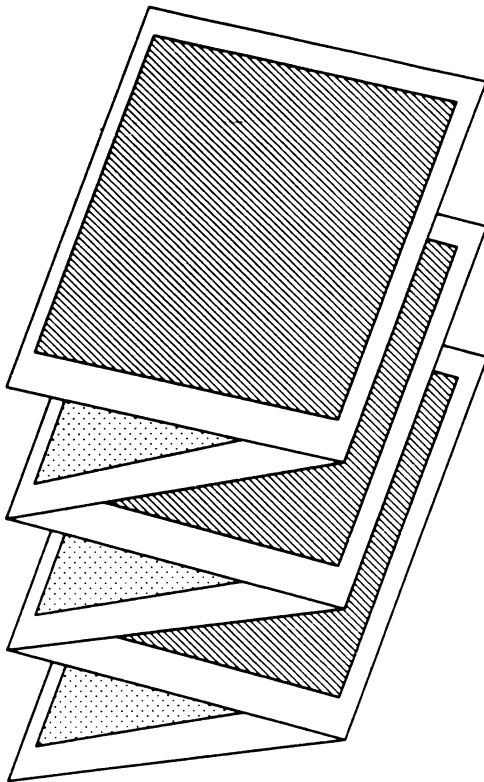


圖 3

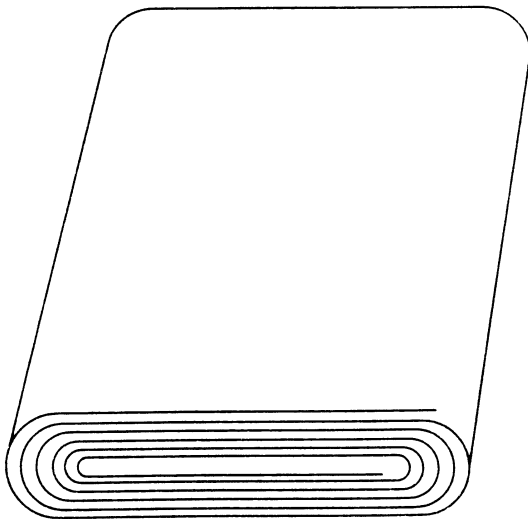


圖 4

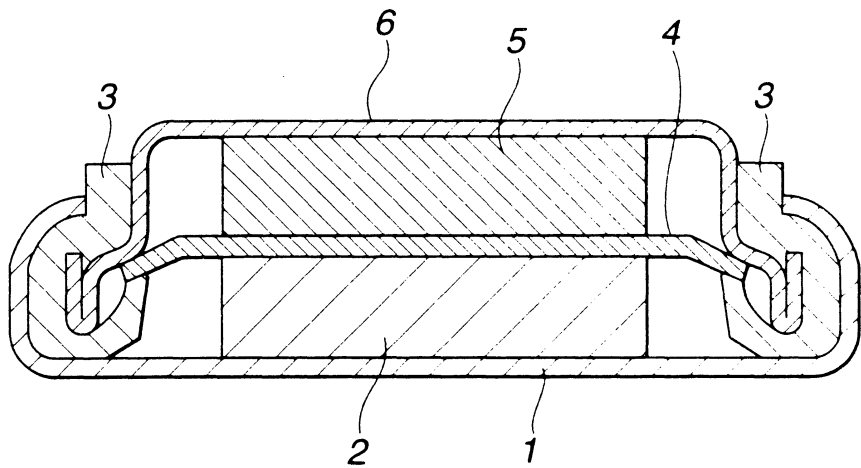


圖 5

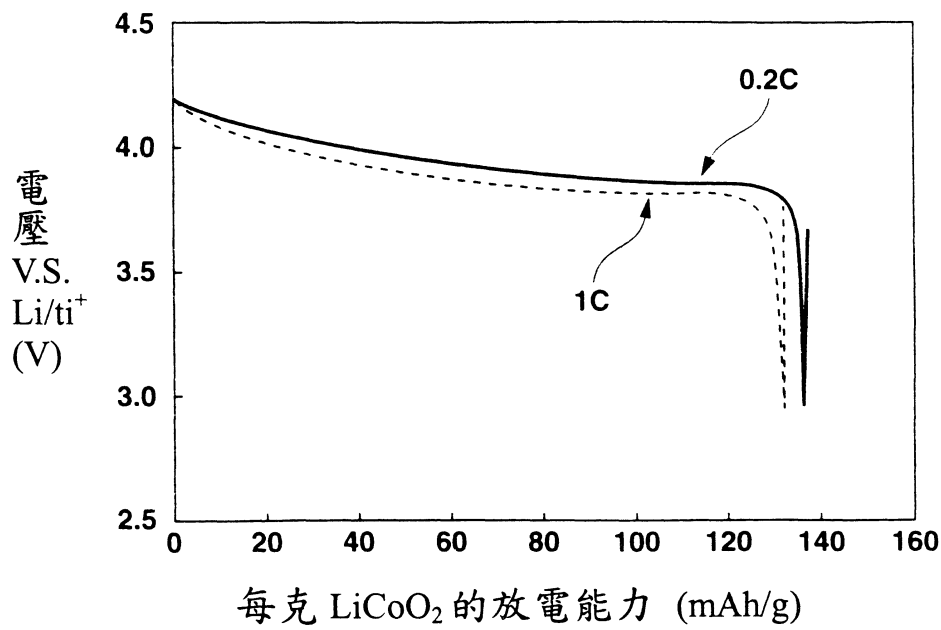
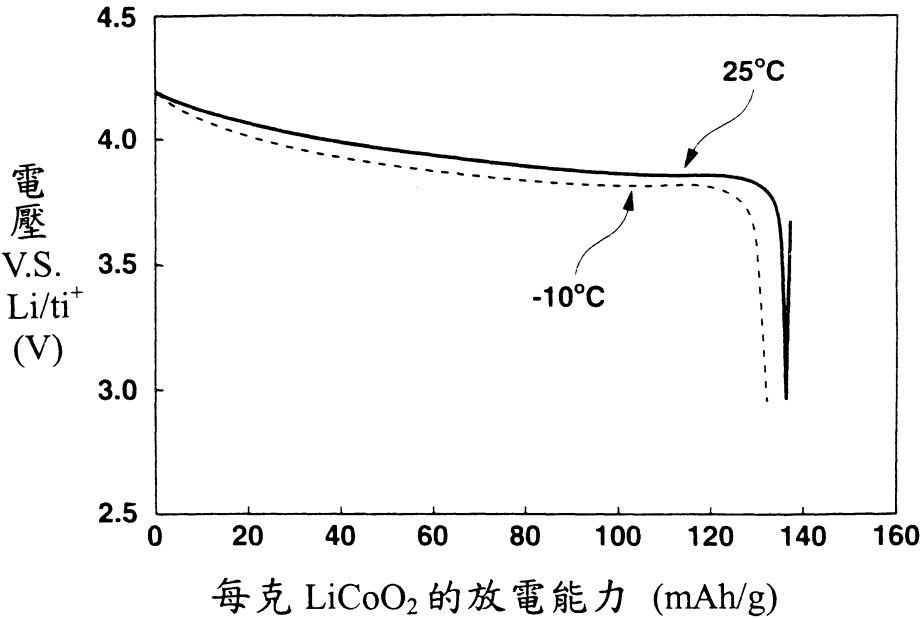


圖 6



92.3.12

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第 90123101 號專利申請案

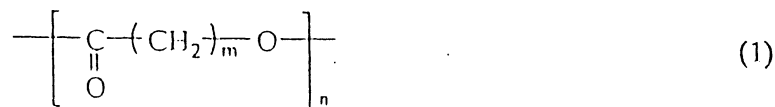
中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 3 月 12 日修正

1. 一種離子導電性組成物，包括一種由離子導電鹽與可溶解該離子導電鹽之溶劑所組成的電解液，其與一種潤脹比在 150 至 800 % 範圍內之熱塑性樹脂併用，該潤脹比係由下式所決定：

$$\text{潤脹比}(\%) = \frac{\text{在 } 20^{\circ}\text{C 中浸漬 24 小時後之潤脹熱塑性樹脂的重量克數}(g)}{\text{在 } 20^{\circ}\text{C 電解液中浸漬前之熱塑性樹脂重量克數}} \times 100。$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之離子導電性組成物，其中該熱塑性樹脂包含下列通式 (1) 之單位：



其中，字母 m 係 3 至 5 之數，字母 n 係 5 以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之離子導電性組成物，其中以整體熱塑性樹脂為基準，該熱塑性樹脂包含 1 至 100 重量 % 熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂，該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂係反應一種多元醇化合物與一種聚異氰酸酯化合物與鏈增長劑所製備。

4. 如申請專利範圍第 2 項之離子導電性組成物，其中以整體熱塑性樹脂為基準，該熱塑性樹脂包含 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

1 0 0 重量 % 熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂，該熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂係反應一種多元醇化合物與一種聚異氰酸酯化合物與鏈增長劑所製備。

5 . 如申請專利範圍第 3 或 4 項之離子導電性組成物，其中該多元醇化合物係聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇或其混合物。

6 . 一種凝膠電解質，其包括電解質溶液及申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂，其具有離子導電性 σ_1 (S / c m)，此係以 A C 阻抗方法於 2 5 ° C 下測得，以及離子導電性 σ_2 (S / c m)，同樣於 - 1 0 ° C 下測得，而且 σ_1 / σ_2 比自 1 至 1 0 。

7 . 一種非水性電解質電池，包括：

一個正極，

一個負極，

一片隔板，其置於該正負極之間，以及

一種電解液；

其中，該正極與負極當中，該正極包括塗覆有正極黏合組成物的正極電流集極，該正極黏合組成物主要由申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂與一種正極活性材料組成，或是該負極包括塗覆有負極黏合組成物之負極電流集極，該正極黏合組成物主要由申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂與一種負極活性材料組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

8 . 一種非水性電解質電池，包括：

一個正極，

一個負極，

一片隔板，其置於該正負極之間，以及

一種電解液；

其中，該正極與負極當中，該正極包括塗覆有正極黏合組成物的正極電流集極，該正極黏合組成物主要由申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂與一種正極活性材料組成，而且該負極包括塗覆有負極黏合組成物之負極電流集極，該負極黏合組成物主要由申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂與一種負極活性材料組成。

9 . 一種非水性電解質電池，包括：

一個正極，

一個負極，

一片隔板，其置於該正負極之間，以及

一種電解液；

其中，該黏合組成物中 1 至 20 重量% 熱塑性樹脂係如申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂，其玻璃轉化溫度低於該電解液之凝固點。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之非水性電解質電池，其中該玻璃轉化溫度低於電解液凝固點之熱塑性樹脂係一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

種熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其係反應一種多元醇化合物與一種聚異氰酸酯化合物及一種鏈增長劑所製備。

1 1 . 如申請專利範圍第 7 至 1 0 項中任一項之非水性電解質電池，其中該隔板係由一種浸漬電解液之隔板基底所組成。

1 2 . 如申請專利範圍第 7 至 1 0 項中任一項之非水性電解質電池，其中該隔板係由申請專利範圍第 6 項之凝膠電解質所組成。

1 3 . 一種電雙層電容器，包括：

一對可極化電極，

一片隔板，其置於該正負極之間，以及

一種電解液；

其中，該對可極化電極之一或二者包括塗覆有可極化黏合組成物之電流集極，該可極化黏合組成物主要由申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂與活性碳組成。

1 4 . 一種電雙層電容器，包括：

一對可極化電極，

一片隔板，其置於該正負極之間，以及

一種電解液；

其中，該黏合組成物中 1 至 2 0 重量 % 熱塑性樹脂係如申請專利範圍第 1，2，3 或 4 項之離子導電性組成物中所包括之熱塑性樹脂，其玻璃轉化溫度低於該電解液之凝固點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之電雙層電容器，其中該玻璃轉化溫度低於電解液凝固點之熱塑性樹脂係一種熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂，其係反應一種多元醇化合物與一種聚異氰酸酯化合物及一種鏈增長劑所製備。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 3 至 1 5 項中任一項之電雙層電容器，其中該隔板係由一種浸漬電解液之隔板基底所組成。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 3 至 1 5 項中任一項之電雙層電容器，其中該隔板係由申請專利範圍第 6 項之凝膠電解質所組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂