

發明專利說明書 200423451

(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：93107140

※申請日期：93 年 03 月 17 日

※IPC 分類：H01M10/44

壹、發明名稱：

(中) 非水電解質蓄電池之充電方法

(外) 非水電解質二次電池の充電方法

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日清紡績股份有限公司

(英) NISSHINBO INDUSTRIES, INC.

代表人：(中) 1. 指田禎一

(英)

地 址：(中) 日本國東京都中央區日本橋人形町二丁目三番一一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 佐藤貴哉

(英) SATO, TAKAYA

地 址：(中) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一一二二三 日清紡績股份有限公司 研究開發中心內

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

2. 姓 名：(中) 圓尾龍哉

(英) MARUO, TATSUYA

地 址：(中) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一一二二三 日清紡績股份有限公司 研究開發中心內

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

3. 姓 名：(中) 坂野紀美代

(英) BANNO, KIMIYO

地 址：(中) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一一二二三 日清紡績股份有限公司 研究開發中心內

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

4. 姓 名：(中) 野津龍太郎

(英) NOZU, RYUTARO

地 址：(中) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績股份有限公司
研究開発センター内

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

肆、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 ; 2003/03/20 ; 2003-077226 ☒ 有主張優先權

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

4. 姓 名：(中) 野津龍太郎

(英) NOZU, RYUTARO

地 址：(中) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績股份有限公司
研究開発センター内

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

肆、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 ; 2003/03/20 ; 2003-077226 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於非水電解質蓄電池之充電方法。

【先前技術】

近年來行動電話、筆記型電腦等無線設備快速普及，隨之作爲其電源之蓄電池的高容量化、高能量密度化之需求日漸迫切。

如此之蓄電池、高電壓、高能量密度之鋰蓄電池之類的非水電解質蓄電池深受期待，最近已有正極使用鋰及過渡金屬之複合氧化物、負極使用可作鋰之插層、去插層之碳質材料的鋰離子蓄電池之實用化。

上述鋰系蓄電池多係設計爲可在完全充電電池電壓 4.2 伏特，放電終止電壓 2.7 伏特左右之範圍充放電。這些 4 伏特以上之高電壓蓄電池中所用之電池內部的有機物、電極活性物質，電壓若更高有時會起電解。

又，這些蓄電池係藉利用電能之化學反應作蓄電、放電之電化學裝置、充電時電能若用於充放電反應以外，即造成充放電能量之損失，導致充放電效率下降，故充放電效率高之充電方法受到期待。

又再，保持電池於接近完全充電狀態之電位時，多會於正負電極表面、正負電極活性物質表面形成欠缺離子傳導性、電子傳導性之靜態層。結果不只能量效率低，離子之插入・脫離反應受阻，電池之內部電阻上升，致使電池

(2)

本身能量密度、功率特性變差。

這些電池性能劣化，係以高溫保存充電後之電池時能量密度下降，或，充放電循環重疊時容量下降作觀察。

上述靜態層之形成原因，應係電解質之分解，而該分解可受高溫促進。

亦即，用作電解質之有機溶劑起電化學分解、聚合、於電極活性物質、電極表面形成靜態層。尤以使用氟系鋰鹽作為離子導電性鹽者，有時因水之存在產生 HF，其使有機物分解，形成靜態層。

又，含有環酯之溶劑中，分解產物易起聚合，生成之聚合物覆蓋電極活性物質之表面，堵塞電極間之小空間，使電池性能下降。

另一方面，以富錳及富鈷之鋰化金屬氧化物用作正極材料時，有電池內錳及鈷之溶解的指出（專利文獻 1：日本專利特開平 11-354107 號公報）。因該溶解溶入電解質中之這些金屬離子、鋰離子氧化產生金屬氧化物，其電子傳導性極低，阻礙電池反應。又再，這些金屬氧化物因可催化電解質之聚合及 / 或分解，更進一步促進靜態層之形成。

上述靜態層之形成，電池電壓高時容易發生，若超出一般鋰系蓄電池之額定電壓（4.2 伏特）則電解質分解，形成靜態層，產生氣體。

若超出 4.2 伏特繼續充電，則由正極過度抽取鋰離子，同時負極有鋰離子之過度插入而析出鋰金屬。結果不只

(3)

散失鋰離子之正極側產生非常不安定之高氧化物，並因過充電而電壓持續上升，電解液中之有機物等起分解反應產生大量可燃氣體，同時起激烈發熱反應使電池異常發熱，最後導致起火之事故，產生電池安全性無法充分確保之問題。

如此之狀況係有如鋰離子蓄電池的能量密度增加般重要之問題。

該狀況下，這些非水系二次電池，有充電之際定出額定電壓，在其範圍內充電之強力建議。習知電池充電方法有定電流定電壓充電（CCCV）方法（專利文獻2：特開平5-111184號公報）。

該方法係，電池電壓達一定電壓以上即不安全之非水系電池，以定電流充電至特定電壓，達設定電壓後切換成定電壓充電，以等於完全充電電壓之電壓作定電壓充電，進行充電之方法。

然而，多少有上述靜態層之形成，不只未能以十足能量效率作充電，並有電池性能緩步劣化無法避免之事實。

【發明內容】

本發明係鑑於上述實情而完成者，其目的在提供，可於高充電率、損失少而有效率充電，可高速充電，同時循環壽命及過充電時之安全性得以提升之非水電解質蓄電池之充電方法。

本發明人等為達上述目的一再精心探討，結果發現，

(4)

以設定連續充電方式之電流值為不同的特定直流電流方式充電，尤其是此時至少一方式的電流值係使之為 1C 以上，則因電能有效率地使用於化學反應，充電之際能量利用率及充電效率提升，達完全充電之時間可予縮短，因而可快速充電，欲使用於行動電話、數位相機、電鬚刀等時可高效率充電，同時發現，形成於電極及電極活性物質上之靜態層可予破壞，充放電循環壽命可提升，而完成本發明。

亦即，本發明提供

1.包括含吸留・釋出鋰之材料及黏結聚合物而成的正極及負極，隔離這些正負極之至少一隔片，以及含鋰鹽之非水電解質而構成之非水電解質蓄電池之充電方法，其特徵為：規定電流值（X 安培， $X \geq 0$ 安培）及充電時間（t 秒， $t \neq 0$ 秒）之充電方式（P）以 $P_1[X_1, t_1] \rightarrow P_2[X_2, t_2] \rightarrow P_3[X_3, t_3] \cdots \cdots \rightarrow P_n[X_n, t_n] \rightarrow P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}] \rightarrow P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}] \rightarrow P_{n+3}[X_{n+3}, t_{n+3}]$ （n 示 1 以上之整數）之種種組合充電時，連續的上述充電方式（P）之電流值（X 安培）互不相同，並且上述充電方式 $P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}]$ 之電流值 X_{n+2} 係 $X_{n+2} \leq X_n$ ，而滿足下式

$$\frac{X_n t_n}{t_n + t_{n+1}} \geq \frac{X_{n+2} t_{n+2}}{t_{n+2} + t_{n+3}}$$

2.如 1 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ 之電流值 X_n 及上述充電方式 $P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}]$

(5)

， t_{n+1}] (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_{n+1} 係，上述 $X_n > 0$ 安培時上述 $X_{n+1} = 0$ 安培，上述 $X_n = 0$ 安培時上述 $X_{n+1} > 0$ 安培，

3. 如 2 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 的電流值 X_n 係 $X_n > 0$ 安培時，上述非水電解質蓄電池之電壓達 3.0 伏特以上。

4. 如 3 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述非水電解質蓄電池之電壓達 4.2 伏特以上。

5. 如 3 或 4 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_n 係 $X_n > 0$ 安培時，該電流值 X_n 隨上述非水電解質蓄電池之充電狀態滿足下述 (A) 至 (C) 之值，

(A) 充電狀態 0% 以上不及 50% 時 100C (0.01 小時率) 以下，

(B) 充電狀態 50% 以上不及 70% 時 50C (0.02 小時率) 以下，

(C) 充電狀態 70% 以上不及 100% 時 30C (1/30 小時率) 以下，

6. 如 3 至 5 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ 之電流值 X_n 係 $X_n > 0$ 安培時，上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ 之時間 t_n ，與上述充電方式 $P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}]$ (n 示 1 以上之整數) 之時間 t_{n+1} 之比 t_{n+1}/t_n ，隨上述非水電解質蓄電池之充電狀態滿足下述 (

(6)

D) 至 (F) 之值，

(D) 充電狀態 0% 以上不及 50% 時 1 至 50，

(E) 充電狀態 50% 以上不及 70% 時 1 至 10，

(F) 充電狀態 70% 以上不及 100% 時 1 至 7，

7. 如 2 至 6 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_n 係 1C 以上，

8. 如 7 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_n 係 3C 以上，

9. 如 1 至 8 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之充電時間 t_n 係 1 秒以下，

10. 其特徵為：以如 1 至 9 中任一之充電方法，與直流定電流充電及 / 或定電壓充電複合之非水電解質蓄電池之充電方法，

11. 如 10 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中充電開始時以如 1 至 9 中任一之充電方法進行，其次，進行直流定電流充電及 / 或定電壓充電，

12. 其特徵為：上述非水電解質蓄電池之充放電循環中，預先設定之每一充電循環以如 1 至 11 中任一的充電方法充電之非水電解質蓄電池之充電方法，

13. 如 1 至 12 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述非水電解質蓄電池係包括，含吸留・釋出鋰離

(7)

子之材料及黏結聚合物而成之正極及負極，隔離這些正負二極之一以上隔片，以及含鋰鹽及有機溶劑之非水電解液而構成，上述電解液含，電池電壓在 4.1 至 5.2 伏特之電位間時於上述正極氧化之物質，該物質係使用，起與正極之鋰釋出反應不同的氧化反應者，

14.如 1 至 12 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述非水電解質蓄電池係包括，含吸留・釋出鋰離子之材料及黏結聚合物而成之正極及負極，隔離這些正負二極之一以上隔片，以及含鋰鹽及有機溶劑之非水電解液而構成，上述電解液含，電池電壓在 4.1 至 5.2 伏特之電位間時，於上述正極電極氧化之物質，該物質係使用起與上述正極之鋰釋出反應不同之氧化反應，同時起與上述負極之鋰吸留反應不同之還原反應者，

15.如 13 或 14 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中因上述電極氧化產生氧 /及或二氧化碳，該氧及 /或二氧化碳使上述負極上所生之微量鋰金屬氧化為 Li_2O 及 /或 Li_2CO_3 ，

16. 如 15 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述 Li_2O 及 /或 Li_2CO_3 於上述負極被還原為鋰金屬及 /或鋰離子，

17.如 13 至 16 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中於 25℃ 相對於上述正極之理論容量以 10C 以下之電流率進行充電之際，至下述式之充電率 L%止上述正極及負極不起劣化，

(8)

$$\text{充電率 } L(\%) = 5 \times (\text{充電電流率 } C)^{-0.5} \times 100$$

18.如 13 至 17 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述電極氧化，係於相對於參考極 AlOx 在 1.40 至 1.60 伏特之範圍發生，

19.如 13 至 18 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述有機溶劑係選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙烯酯及碳酸二乙酯之一種或二種以上，該有機溶劑中，在 298.15K、101.325 千帕之常溫常壓條件下，上述電極氧化係相對於標準氫電位（SHE）於 1.05 至 1.61 伏特之範圍發生，

20.如 13 至 19 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中於上述正極氧化之物質係選自一般式 R-CO-R 、一般式 R-CO-OR 、一般式 R-CO-NR'R 、一般式 RO-CO-X-CO-OR 及一般式 RR'N-CO-NR'R （上述各式中 R 示相同或不同之取代或非取代之一價烴基，R' 示氫原子或相同或不同之取代或非取代之一價烴基，X 示二價有機基。）之化合物的一種或二種以上，

21.如 1 至 20 中任一之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述隔片之孔隙率係 40% 以上，

22.如 21 之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述隔片係含纖維素、聚丙烯、聚乙烯及聚酯之任一種以上，同時孔隙率 60% 以上。

(9)

依本發明之非水電解質蓄電池之充電方法，設定連續之充電方式之電流值及充電時間使其滿足上述關係式進行直流電流方式充電，即由於電能之高效率利用於化學反應，充電之際能量利用率提升，結果，可得充電效率之提升及完全充電止所需時間的縮短，同時可破壞形成於電極及電極活性物質上之靜態層，得庫倫效率之提升及隨之而來的充放電循環壽命之提升。

【實施方式】

以下更詳細說明本發明。

如上述，本發明係包括，含吸留・釋出鋰之材料及黏結聚合物而成之正極及負極，隔離這些正負極之至少一隔片，以及含鋰鹽之非水電解質而構成之非水電解質蓄電池之充電方法，其特徵為：規定電流值（ X 安培， $X \geq 0$ 安培）及充電時間（ t 秒， $t \neq 0$ 秒）之充電方式（ P ）以 $P_1[X_1, t_1] \rightarrow P_2[X_2, t_2] \rightarrow P_3[X_3, t_3] \cdots \cdots \rightarrow P_n[X_n, t_n] \rightarrow P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}] \rightarrow P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}] \rightarrow P_{n+3}[X_{n+3}, t_{n+3}]$ （ n 示 1 以上之整數）之種種組合充電時，連續的上述充電方式（ P ）之電流值（ X 安培）互不相同，同時充電方式 $P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}]$ 之電流值 X_{n+2} 係 $X_{n+2} \leq X_n$ ，並滿足下式。

$$\frac{X_n t_n}{t_n + t_{n+1}} \geq \frac{X_{n+2} t_{n+2}}{t_{n+2} + t_{n+3}}$$

(10)

本發明中，係使 P_n 、 P_{n+1} 、 P_{n+2} 、 P_{n+3} 之電流值 X_n 、 X_{n+1} 、 X_{n+2} 、 X_{n+3} 之關係為 $X_n \neq X_{n+1}$ ， $X_{n+1} \neq X_{n+2}$ ， $X_{n+2} \neq X_{n+3}$ 。不連續的 X_n 與 X_{n+2} 、 X_{n+1} 與 X_{n+3} 之關係可為 X_n （或 X_{n+1} ） $= X_{n+2}$ （或 X_{n+3} ），亦可係 X_n （或 X_{n+1} ） $\neq X_{n+2}$ （或 X_{n+3} ）。

這些電流值之大小關係是，以大電流值 X_n 充電，破壞形成於電極及電極活性物質上之靜態層之際，賦予電極及電極活性物質大量能量，微觀下電極及電極活性物質應會升溫，故較佳者為設定充電方式之電流值 X_{n+2} 使 $X_{n+2} \leq X_n$ 以下，緩和先前因充電之發熱。

而，各充電方式 P_n 之充電時間 t_n 係 0 秒除外。

上述蓄電池之充電水準隨意，可係 0 至 100% 之任何水準。設定充電電流量時，非得知電池容量不可，例如當電池容量係 2 安培小時，則 1 小時可充電或放電之電流量 2 安培即係 1C 之充電電流值。

以上，充電方式 P_n 之電流值 X_n 及充電方式 P_{n+1} 之電流值 X_{n+1} 之關係是以， $X_n > 0$ 安培時 $X_{n+1} = 0$ 安培， $X_n = 0$ 安培時 $X_{n+1} > 0$ 安培為佳。

如此，進行充電電流值 $X_n > 0$ 安培時 $X_{n+1} = 0$ 安培， $X_n = 0$ 安培時 $X_{n+1} > 0$ 安培之脈衝型充電，可防非水電解質蓄電池電壓過度上升，同時能以高能量效率充電，結果可更短縮完全充電所需時間。

$X_n > 0$ 安培時，上述充電方式 P_n 中充電電流值 X_n 係以 1C 以上為佳，可提高充電效率，縮短完全充電所需時

(11)

間，同時使形成於電極表面、電極活性物質表面等之靜態層破壞，提升電池循環壽命，故以 3C 以上，尤以 5C 以上為佳，10C 以上更佳，20C 以上又更佳，30C 以上再更佳。

而充電電流值之上限無特殊限制，通常係 50C 左右。

又，充電方式 P_n 及充電方式 P_{n+1} 中，充電電流值 $X_n > 0$ 安培時 $X_{n+1} = 0$ 安培， $X_n = 0$ 安培時 $X_{n+1} > 0$ 安培之脈衝型充電於進行之際，充電時電池電壓係 3.0 伏特、4.2 伏特較佳、4.35 伏特更佳、4.5 伏特又更佳，超出 4.65 伏特為宜。而電池電壓之上限無特殊限制，通常係 12 伏特左右。

實際上，隨設定之充電電流值 X_n ，電池電壓有時會上升至 10 伏特左右，然後使充電電流值成為 0 安培之充電休止狀態，可抑制電池電壓之過度上升。

因此，如習知充電方法之額定完全充電電壓多係嚴格控制於不超出 4.2 伏特之必要性低，可用大電流值 X_n 之電流，以高能量效率充電，結果完全充電所需時間即可縮短。

而充電 → 休息 → 充電之間歇充電亦可適用。

本發明中，使各充電方式 P_n 中充電電流值 X_n 與充電時間 t_n 之組合滿足上式而最適化，即可高效率、快速充電。

亦即，一般非水電解質蓄電池因隨充電電流之充電深度上升，充電效率下降，使其滿足上式，配合電池之充電

(12)

深度適當設定各電流值及充電時間，即可高效率、快速充電。

在此，充電電流值 X_n 與充電時間 t_n 之積 $X_n t_n$ 若滿足上式即無特殊限制，但以 1 至 1000 毫 C 安培秒為佳，1 至 500 毫 C 安培秒尤佳，1 至 100 毫 C 安培秒更佳，10 至 100 毫 C 安培秒又更佳。

又，電流於充電之際，庫侖效率隨充電狀態（SOC）、溫度、電流值之組合而異，隨充電狀態，最適 $X_n t_n$ 會變動。亦即充電狀態 0% 以上不及 50% 時， $X_n t_n$ 以 1 至 1000 毫 C 安培秒為佳，50 至 1000 毫 C 安培秒尤佳，50 至 500 毫 C 安培秒更佳，50 至 100 毫 C 安培秒更佳。充電狀態 50% 以上不及 70% 時， $X_n t_n$ 以 1 至 1000 毫 C 安培秒為佳，10 至 100 毫 C 安培秒更佳，10 至 80 毫 C 安培秒又更佳。充電狀態 70% 以上不及 100% 時， $X_n t_n$ 以 1 至 1000 毫 C 安培秒為佳，1 至 100 毫 C 安培秒尤佳，1 至 50 毫 C 安培秒更佳，1 至 20 毫 C 安培秒又更佳。

如上述，電池於充電之際，庫侖效率因隨充電狀態，電流及溫度之組合而變，充電方式 P_n 及充電方式 P_{n+1} 中，充電電流值 $X_n > 0$ 安培時， $X_{n+1} = 0$ 安培， $X_n = 0$ 安培時 $X_{n+1} > 0$ 安培，易言之因有休息（電流值 0）狀態，溫度及電壓皆得以緩和故較佳。

又再，隨著充電狀態最適電流值 X_n 之值亦變化，而充電狀態 0% 以上不及 50% 時 X_n 以在 100C 以下為佳，1 至 100C 尤佳，5 至 100C 更佳，10 至 100C 又更佳，20 至

(13)

100C 再更佳。充電狀態 50% 以上不及 70% 時 X_n 以 50C 以下為佳，1 至 50C 尤佳，3 至 50C 更佳，5 至 50C 又更佳，10 至 50 再更佳。充電狀態 70% 以上不及 100% 時 X_n 以 30C 以下為佳，1 至 20C 尤佳，2 至 20C 更佳，3 至 20C 又更佳，5 至 20C 再更佳。

又，上述充電方式 P_n 中充電時間 t_n 無特殊限制，但以 1 秒以下為宜，500 毫秒以下尤佳，100 毫秒以下更佳，50 毫秒以下又更佳。又，其下限無特殊限制，通常係 0.1 毫秒以上。

亦即，本發明首先充電時電流高，電極表面等之靜態層遭破壞，其次，以對該靜態層遭破壞之電池進行充電為佳，藉此能量效率即可更加提高，同時因靜態層之去除，活性物質被活化，可得循環壽命之提升。

然而，該靜態層於破壞之際，因電池電壓大幅上升，若依然持續充電，則不僅靜態層遭破壞，活性物質、電極及電解質等亦有破壞之虞。

並且，該靜態層的破壞之際充電時間 t_n 延長、靜態層之破壞效果隨時間衰減，大幅提升效果無望，另一方面， t_n 延長則如上述，會導致電池電壓之過度上升。因此，各充電方式 P_n 之充電時間 t_n 係以在上述範圍為佳。

而，充電方式 P_n 之充電時間 t_n ，與充電方式 P_{n+1} 之充電時間 t_{n+1} 之比 t_{n+1}/t_n 之最適值，亦隨電池之充電狀態而變，充電狀態 0% 以上不及 50% 時， t_{n+1}/t_n 以 1 至 50 為佳，1.2 至 10 更佳，1.5 至 5 又更佳。充電狀態 50% 以上

(14)

不及 70%時， t_{n+1}/t_n 以 1 至 10 為佳，1.2 至 5 更佳，1.5 至 3 更佳。充電狀態 70%以上不及 100%時， t_{n+1}/t_n 以 1 至 7 為佳，1.2 至 5 更佳，1.5 至 3 又更佳。

又，通常蓄電池係經數百次至 500 次左右之重複充放電使用，此時，上述本發明之充電方法（下稱直流方式充電方法）當然可於各充電循環時每次施行，但亦可將上述直流方式充電方法與習知採行之定電流充電及/或定電壓充電複合使用。

如此將各充電方法複合使用時，其複合式樣無特殊限制，可以係將上述直流方式充電於預先設定之各循環進行之方法，例如，以基本上進行定電流・定電壓充電，每 50 循環作一次直流方式充電之方法使用。

利用如此之複合方法，進行直流方式充電之際，產生於電極活性物質等之靜態層遭破壞，可使活性物質再活化，可高效率充電，並延長電池之循環壽命。

又，一次之充電循環中，亦可將上述直流方式充電與定電流充電及/或定電壓充電複合，亦可採用例如，直流方式充電至特定電池容量，然後切換為定電流・定電壓充電之方法，更亦可將如此之於一循環中複合各充電方法加以使用之方法，於如上預先設定之每一充電循環施行。

此時，尤以充電開始時作上述直流方式充電，使產生於電極活性物質等之靜態層破壞，繼之切換為定電流・定電壓充電之方法的採用，即可提升充電效率，同時提升電池之循環壽命。又，併用充電效率佳之直流方式充電，較

(15)

之僅作定電流・定電壓充電者，至完全充電所需時間可予縮短。

上述直流方式充電，可廣用作包括，含吸留・釋出鋰之材料及黏結聚合物之正極及負極，隔離這些正負極之至少一隔片，以及鋰鹽之非水電解質而構成之非水電解質蓄電池之充電方法，尤適用於電解液含有，當電池電壓在 4.1 至 5.2 伏特電位間於正極氧化之物質，該物質起與於正極的鋰釋出反應不同之氧化反應，較佳者為更於負極起與鋰之吸留反應不同的還原反應之非水電解質蓄電池。

亦即，該蓄電池因於充電至完全充電以上時，亦不導致電池電壓之過度上升，進行上述直流方式充電之際，不須如通常蓄電池之在意於電池電壓之上升，能以更高電流值 X_n （安培）充電，可更進一步提升充電之能量效率，結果比通常蓄電池更高速充電成為可能，同時可更提升循環壽命。

如此的過充電特性優之蓄電池，添加於電解液之電極氧化物物質，引起氧化還原循環反應，消耗過充電時之電能，可防止電池電壓過度上升。

然而，發生於正極及負極之氧化還原循環反應，於電極、電極活性物質上形成上述靜態層，則有時反應活性顯著下降。

例如，接近完全充電之狀態下，將電池放置一定時間，再充電至過充電，則氧化還原反應無法順利進行，於過充電範圍可見電池電壓上升。

(16)

此可視為由於靜態層而氧化還原反應無法順利進行，此時，施以本發明之直流電流方式充電，上述問題即可解決。

亦即，將上述過充電特性優之蓄電池充電至近於完全充電狀態，例如充電率 60% 左右以上，電池電壓達 3.8 伏特左右以上後，放置一定時間，例如 15 至 30 小時後，再作充電之際，至少於再充電開始時，依上述直流方式充電方法進行充電，因安全性得以提高而較佳。

上述過充電特性優之非水電解質蓄電池中，電極氧化反應可於額定容量之 100% 充電率以上發生，但若考慮電池額定容量之確保，並使電極氧化反應之發生無損於活性物質之可逆性諸點，則尤以在 150% 充電率以上發生電極氧化反應為佳。

在此，額定電壓指，非水電解質蓄電池以 0.2C 定電流定電壓充電至特定之充電電壓，然後，以 0.2C 定電流放電至特定放電終止電壓為止之放電容量，例如，正極使用 LiCoO_2 ，負極使用易石墨化碳材料為原料之石墨的鋰離子電池者，充電電壓係 4.2 伏特，放電終止電壓係 2.7 伏特。

上述正極之氧化反應係起於電池電壓 4.1 至 5.2 伏特，若氧化反應起於不及 4.1 伏特，則有不得額定容量之虞，另一方面，若超出 5.2 伏特則電池有破裂、發熱之可能。更佳之電池電壓係 4.2 至 4.8 伏特。

從另一觀點，上述正極之氧化反應係發生於額定容量

(17)

之 100%充電率以上，尤以於 150%充電率以上發生上述氧化反應為佳。

更具體而言，上述電極氧化係以發生在相對於參考極 AlO_x 在 1.40 至 1.60 伏特之範圍為佳，不及 1.40 伏特則上述電極氧化反應與 $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 之充電反應同時或於之前發生，有不得額定容量之虞，若超出 1.60 伏特則起上述電極氧化反應之前， $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.3}\text{CoO}_2$ 之反應發生，正極活性物質之可逆性喪失，產生不安定之高氧化物，電池有可能失控。

又，以標準氫電位（SHE）為基準時，選自碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸乙烯酯及碳酸二乙酯之一種或二種以上有機溶劑中，在 298.15K，101.325 千帕之常溫常壓條件下，以相對於標準氫電位（SHE）在 1.05 至 1.61 伏特之範圍起電極氧化為佳。

此時亦係，不及 1.05 伏特則上述電極氧化反應與 $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 之充電反應同時或於其前發生，有不得額定容量之虞，若超出 1.61 伏特則起上述電極氧化反應之前， $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.3}\text{CoO}_2$ 之反應發生，正極活性物質之可逆性喪失，產生不安定之高氧化物，電池有失控之可能。考慮這些，則以於 1.40 至 1.60 伏特之範圍起電極氧化為佳。

又，電池之表面溫度若不致發生上述問題即無特殊限制，但因若表面溫度達 120°C 以上，電池熱失控之可能性升高，故使過充電時電池表面溫度不及 120°C 為佳，不及

(18)

90℃ 更佳，不及 70℃ 又更佳。

又再，上述正極之氧化反應後，以於負極發生與鋰之吸留反應不同之還原反應為佳。

如此的正極之氧化反應及負極之還原反應之種類無特殊限制，較佳具體例則有，因上述電極氧化產生氧及/或二氧化碳，該氧及/或二氧化碳使微量產生於上述負極上之鋰金屬氧化為 Li_2O 及/或 Li_2CO_3 ，更因充電時供給之電能，上述 Li_2CO_3 及/或 Li_2O 於負極電極還原為鋰金屬及/或鋰離子。

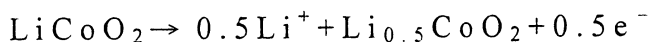
如此經電極氧化而生之氧、二氧化碳，使鋰隨電荷移動而氧化後，將之電極還原，經該電極還原所生之物質更起電極氧化的循環反應系統之確立，過充電時所供給之電能消耗於該循環反應，即可有效防止電池電壓之上升等。

另一方面，即使過充電時電池電壓之上升可予防止，若其間電極由於起不可逆反應等而劣化，則電池喪失其功能之可能性升高。因此較佳者為，以相對於 25℃ 下上述正極之理論容量的充電電流率，並且係 10C 以下之電流充電之際，達下式之充電率 L% 前，上述正極及負極之劣化不發生。

$$\text{充電率 } L(\%) = (\text{理論容量}) \times 5 \times (\text{充電電流率 } (C))^{-0.5} \times 100$$

而，上述理論容量，在使用 LiCoO_2 作為正極活性物質時，係相當於

(19)



之電容量。

本發明中於正極被氧化之物質，如上述，若係於電池電壓 4.1 至 5.2 伏特遭電極氧化之物質即無特殊限制，以選自一般式 R-CO-R、一般式 R-CO-OR、一般式 R-CO-NR'R、一般式 RO-CO-X-CO-OR，及一般式 RR'N-CO-NR'R（上述各式中 R 示相同或不同之取代或非取代一價烴基，R'示氫原子或相同或不同的取代或非取代之一價烴基，X 示二價之有機基。）之化合物的一種或二種以上為佳。

在此，上述一價烴基可係鏈狀、分枝或環狀構造之任一，又，可係飽和烴基、不飽和烴基之任一。

上述鏈狀或分枝烴基以碳原子數 1 至 10 之飽和或不飽和烴基為佳，有例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、異己基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-甲基-1-丙烯基等，因上述條件下易遭電極氧化，尤以甲基、乙基、正丙基、異丙基為佳，其中以乙基、異丙基為合適。

上述環狀烴基可用 C_nH_{2n} 所示之環烷基、芳香族烴基、有例如環戊基、環己基、苯基、甲苯基、二甲苯基、苄

(20)

基、茱基、苯乙烯基等。

又，亦可使用含有氧基烷烯基構造之鏈狀烴基，尤適用者為具有 $-(CH_2CHR^aO)_n-$ 之構造， $n=1$ 至 30 ， R^a =氫原子或甲基者。

上述 X 示二價之有機基，有例如 $-(CH_2)_m-$ 之烷烯基 ($m=1$ 至 30)， $-(CR_2)_m-$ 之基 (R 同上， $m=1$ 至 30) 等。

而，上述各一般式之化合物中，亦可其末端二 R 基結合成環狀構造，形成內酯、交酯、內醯胺構造等。

上述物質之具體例有甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸甲氧基二乙二醇、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇（平均分子量 200 至 1,200）等之丙烯酸或甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸醯異氰酸酯、2-羥甲基甲基丙烯酸酯等。

如此以過充電時在電極被氧化之物質添加於非水電解液，發生於正極之過充電反應中消耗之電能，非於自正極活性物質的鋰之釋出反應，而係消耗於該物質之電極氧化反應，結果，非水電解質蓄電池過充電時電池電壓之上升即被抑制。又，因起該電極氧化反應，不產生氧化性極高，極為熱不安定之 $Li_{0.3}CoO_2$ ，電池起失控反應之危險性降低。

採用本發明之直流方式充電方法之非水電解質蓄電池之隔片無特殊限制，以用孔隙率 40% 以上者為佳。

在此孔隙率若不及 40% 則電解質中之物質即無法於正

(21)

負極間順暢移動，尤其有妨礙上述循環反應的進行之虞。因此，在能隔離正負極之限制下，孔隙率愈高愈佳，尤以60%以上為佳。

又，隔片之材質無特殊限制，以含纖維素、聚丙烯、聚乙烯及聚酯之任一種以上為佳，此時孔隙率亦以60%以上為佳。

這些之中尤以使用熱安定性優於聚烯烴系樹脂之纖維素為佳，藉此，可提升電池之熱安定性，結果可避開因隔片熱收縮所致內部短路等的異常過熱之危險性。

又，使用纖維素所成之隔片時，因纖維素分子中之羥基與極性高之電解質分子強烈互相作用，親液性比聚烯烴系隔片高。因此，電解液之滲透速率大，電池組裝時工作效率提升，同時因隔片有部份未為電解液浸滲而起之電池性能劣化不會發生。

而且，因表面積大之纖維素纖維的表面與電解液作用，電解質之保持性亦提高，不易起拒液，結果可得電池充放電特性、高溫儲存特性、安全性之提升。

使用纖維素所成之隔片時，為更有效發揮纖維素之特性、纖維素含量以95重量%以上為佳，98重量%以上更佳，尤以99重量%以上為宜。

又再，隔片之厚度通常係20至50微米，25至40微米更佳，25至35微米尤佳，使厚度在該範圍，電池內部短路之發生率降低，可防電池放電負載特性之下降。

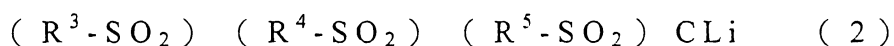
而隔片之構造無特殊限制，可係單層構造，亦可用層

(22)

合多數薄膜或薄片之多層構造物。又，使用纖維素、聚丙烯、聚乙烯及聚酯之任一種以上的纖維之非織物隔片亦可適用。

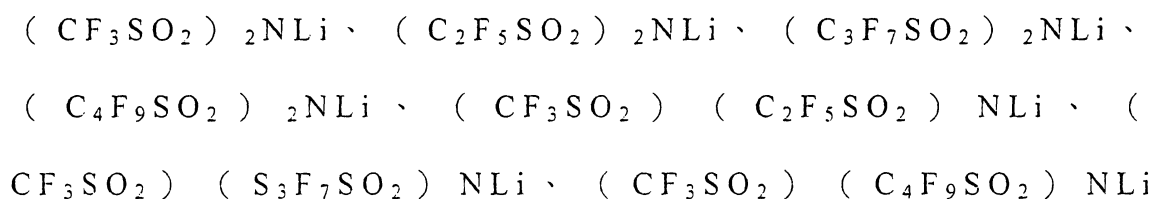
上述非水電解質蓄電池之非水電解質可用，含鋰鹽及有機溶劑而成之液體電解質，主要成分係鋰鹽、分子中有反應性雙鍵之化合物及有機溶劑之電解質用組成物經凝膠化而得之電解質的任一。

在此，鋰鹽若係可用於鋰蓄電池、鋰離子蓄電池等非水電解質蓄電池者即無特殊限制，有例如，四氟硼酸鋰、六氟磷酸鋰、過氯酸鋰、三氟甲磺酸鋰、下述一般式（1）之磺醯亞胺之鋰鹽，下述一般式（2）之碘醯甲基之鋰鹽，乙酸鋰、硝酸鋰、溴化鋰、碘化鋰、四苯基硼酸鋰等鋰鹽。



[式（1）、（2）中 R^1 至 R^5 各示可含一或二個醚基之碳原子數 1 至 4 之全氟烷基。]

上述一般式（1）之磺醯亞胺之鋰鹽具體有下式所表者。



(23)

、 $(C_2F_5SO_2)(C_3F_7SO_2)NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_4F_9SO_2)NLi$ 、 $(CF_3OCF_2SO_2)_2NLi$

上述一般式(2)之磺醯甲基之鋰鹽，具體有下式所表者。

$(CF_3SO_2)_3CLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3CLi$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3CLi$ 、
 $(C_4F_9SO_2)_3CLi$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)CLi$ 、
 $(CF_3SO_2)_2(C_3F_7SO_2)CLi$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)CLi$ 、
 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)_2CLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)_2CLi$ 、
 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)_2CLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2(C_3F_7SO_2)CLi$ 、
 $(C_2F_5SO_2)_2(C_4F_9SO_2)CLi$ 、 $(CF_3OCF_2SO_2)_3CLi$

這些之中，四氟硼酸鋰、六氟磷酸鋰、上述一般式(1)及上述一般式(2)之磺醯甲基之鋰鹽因呈尤高之離子傳導度，且係熱安定性亦優之離子導電性鹽故較佳。而這些離子導電性鹽可一種單獨或組合二種以上使用。

又，溶解鋰鹽於有機溶劑之非水電解液中，鋰鹽濃度通常係0.05至3莫耳/公升，0.1至2莫耳/公升較佳。離子導電性鹽之濃度過低則有時不得充分之離子導電性。另一方面若過高則有時無法完全溶解於有機溶劑。

有機溶劑有例如，環狀或鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯、環狀或鏈狀醚、磷酸酯、內酯化合物、腈化合物、醯胺化合物等，可單獨或將該等混合使用。

環狀碳酸酯有例如碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丁酯等碳酸烷烯酯、碳酸伸乙烯酯等。鏈狀碳酸酯有例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲酯乙酯(

(24)

MEC)、碳酸二乙酯(DEC)等碳酸二烷基酯。鏈狀羧酸酯有例如乙酸甲酯、丙酸甲酯等。環狀或鏈狀醚有例如四氫呋喃、1,3-二噁啉、1,2-二甲氧基乙烷等。磷酸酯有例如磷酸三甲酯、磷酸乙酯二甲酯、磷酸二乙酯甲酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(三氟甲酯)、磷酸三(三氯甲酯)、磷酸三(三氟乙酯)、磷酸三(三全氟乙酯)、2-乙氧基-1,3,2-二噁啉-2-酮、2-三氟乙氧基-1,3,2-二噁啉-2-酮、2-甲氧基乙氧基-1,3,2-二噁啉-2-酮等。內酯化合物有例如 γ -丁內酯等。腈化合物有例如乙腈等。醯胺化合物有例如二甲基甲醯胺等。

上述凝膠電解質者，電解質用組成物除上述鋰鹽及有機溶劑之外，含分子中有二以上反應性雙鍵之化合物，較佳者為更含直鏈或分枝線狀高分子化合物。

亦即，將該電解質用組成物凝膠化得高分子凝膠電解質，形成薄膜使用時，為使形狀保持性等物理強度高，添加分子中有二以上反應性雙鍵之化合物，經該化合物之反應形成三維網狀構造，提高電解質之形狀保持能力。

又，亦含線狀高分子化合物時，具反應性雙鍵之化合物交聯成之聚合物三維網狀構造中，該線狀高分子化合物之分子鏈相互絡合得具半互穿聚合物網狀(Semi-IPN)構造之凝膠，可更加提高電解質之形狀保持能力及強度，同時亦可提高黏合性。

上述具反應性雙鍵之化合物有二乙烯苯、二乙烯砷、甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯

(25)

酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯（平均分子量 200 至 1,000）、二甲基丙烯酸 1, 3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1, 6-己二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸聚丙二醇酯（平均分子量 400）、2-羥基-1, 3-二甲基丙烯醯氧基丙烷、2, 2-雙[4-（甲基丙烯醯氧基乙氧基）苯基]丙烷、2, 2-雙[4-（甲基丙烯醯氧基·二乙氧基）苯基]丙烷、2, 2-雙[4-（甲基丙烯醯氧基乙氧基·聚乙氧基）苯基]丙烷、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯（平均分子量 200 至 1,000）、二丙烯酸 1, 3-丁二醇酯、二丙烯酸 1, 6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸聚丙二醇酯（平均分子量 400）、2-羥基-1, 3-二丙烯醯氧基丙烷、2, 2-雙[4-（丙烯醯氧基乙氧基）苯基]丙烷、2, 2-雙[4-（丙烯醯氧基·二乙氧基）苯基]丙烷、2, 2-雙[4-（丙烯醯氧基乙氧基·聚乙氧基）苯基]丙烷、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、水溶性氨酯二丙烯酸酯、水溶性氨酯二甲基丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇丙烯酸酯、加氫雙環戊二烯二丙烯酸酯、聚酯二丙烯酸酯、聚酯二甲基丙烯酸酯等分子中有二以上反應性雙鍵之化合物。

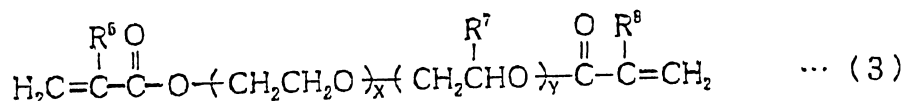
又，必要時亦可添加例如，甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯醯環氧丙酯、甲基丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯（平

(26)

均分子量 200 至 1,200) 等丙烯酸或甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸醯異氰酸酯、甲基丙烯酸 2-羥基甲酯、甲基丙烯酸 N, N-二甲胺乙酯等分子中有一丙烯酸基或甲基丙烯酸基之化合物。更可添加 N-羥甲基丙烯酸醯胺、苯乙烯雙丙烯酸醯胺、二丙酮丙烯酸醯胺等丙烯酸醯胺化合物、乙烯噁唑啉類、碳酸伸乙烯酯等乙烯化合物等，或其它具反應性雙鍵之化合物。

為形成聚合物三維網狀構造，須添加上述分子中有二以上反應性雙鍵之化合物。亦即，若僅含如甲基丙烯酸甲酯之只有一反應性雙鍵之化合物，因無法形成聚合物三維網狀構造，必須添加至少一部份的二以上反應性雙鍵之化合物。

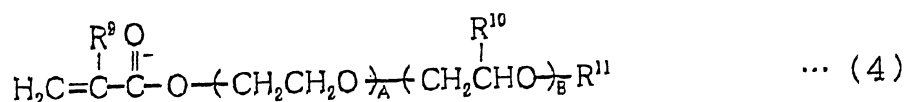
上述含反應性雙鍵之化合物中特佳之反應性單體，有下述一般式 (3) 之含聚氧基烷烯基成分之二酯化合物，宜將之與下述一般式 (4) 之含聚氧基烷烯基成分之單酯化合物，及三酯化合物組合使用。



(式中 R^6 至 R^8 示氫原子或甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基等碳原子數 1 至 6，尤以 1 至 4 之烷基，滿足 $X \geq 1$ 且 $Y \geq 0$ 之條件，或滿足 $X \geq 0$ 且 $Y \geq 1$ 之條件，較佳者為 R^6 至 R^8 係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級

(27)

丁基。)



(式中 R^9 至 R^{11} 示氫原子或甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基等碳原子數 1 至 6，尤以 1 至 4 之烷基，滿足 $A \geq 1$ 且 $B \geq 0$ 之條件，或滿足 $A \geq 0$ 且 $B \geq 1$ 之條件，較佳者為 R^9 至 R^{11} 係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基。)

上述式 (3) 中，以例如 $X=9$ ， $Y=0$ ， $\text{R}^6=\text{R}^8=\text{CH}_3$ 為佳。而上述式 (4) 中，以例如 $A=2$ 或 9 ， $B=0$ ， $\text{R}^9=\text{R}^{11}=\text{CH}_3$ 為佳。

又，三酯化合物以三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯為合適。

上述含聚氧基烷烯基成分之二酯化合物及含聚氧基烷烯基成分之單酯化合物係於離子導電性鹽及有機溶劑之混合物中，以紫外線、電子束、X 線、 γ 線、微波、高頻等照射，或將混合物加熱，以形成聚合物三維交聯網狀構造。

此時，一般係含有聚氧基烷烯基成分之二酯化合物單獨聚合即可形成聚合物三維交聯網路，如上述，於該含聚氧基烷烯基成分之二酯化合物，更添加單官能單體含聚氧基烷烯基成分之單酯化合物，即可於三維網路上導入聚氧基烷烯基分枝鏈。

(28)

在此，含聚氧基烷烯基成分之二酯化合物及單酯化合物，與三酯化合物之組成比，係隨聚氧基烷烯基成分之長度適當設定者，無特殊限制，莫耳比在

[二酯化合物/單酯化合物]=0.1 至 2，尤以 0.3 至 1.5

[二酯化合物/三酯化合物]=2 至 15，尤以 3 至 10

範圍內則於凝膠強度提升上較佳。

具有上述反應性雙鍵之化合物，可添加直鏈或分枝線狀高分子化合物，形成 Semi-IPN 構造。

此時，必要之直鏈或分枝線狀高分子化合物若係線狀高分子化合物即無特殊限制，有例如（a）羥基烷基多醣衍生物，（b）氧基烷烯基分枝型聚乙烯醇衍生物，（c）聚去水甘油衍生物，（d）含氰基取代一價羥基之聚乙烯醇衍生物，等。

上述（a）羥基烷基多醣類衍生物有，①纖維素、澱粉等天然多醣類以環氧乙烷反應得之羥乙基多醣類，②上述多醣類以環氧丙烷反應得之羥丙基多醣類，③上述多醣類以去水甘油或 3-氯-1, 2-丙二醇反應得之二羥丙基多醣類等，係這些羥基多醣類之羥基的一部份或全部介以酯結合成醚結合以取代基封鎖者。

而上述羥基多醣類莫耳取代度係 2 至 30，2 至 20 較佳。莫耳取代度小於 2 時，離子導電性鹽類之溶解能力過低不適用。

上述（b）氧基烷烯基分枝型聚乙烯醇衍生物適用者有，分子中下述一般式（5）之有聚乙烯醇單元之平均聚

(29)

合度 20 以上之高分子化合物的上述聚乙炔醇單元中羥基之一部份或全部，於平均莫耳取代度 0.3 以上以含氧基烷烯基之基取代而成之高分子化合物



(式中 n 以 20 至 10,000 為較佳。)

亦即，上述高分子化合物因氧基烷烯基分率高，具大量溶解離子導電性鹽之能力，同時分子中離子移動之氧基烷烯基部份多，故離子容易移動。結果可呈現高離子導電性。又，因上述高分子化合物具高黏著性，可充分發揮黏結劑成分之作用及牢固黏合正負極之功能，於該高分子化合物所成之高分子電解質用聚合物以高濃度溶解離子導電性鹽之組成物，適用作薄膜電池等之高分子凝膠電解質。

如此之高分子化合物有，①具有聚乙炔醇單元之高分子化合物與環氧乙烷、環氧丙烷、去水甘油等環氧乙烷化合物反應得之高分子化合物（二羥丙基化聚伸乙基乙炔酯、環氧丙烷化聚乙炔醇等）、②有聚乙炔醇單元之高分子化合物、與末端有對於羥基具反應性之取代基的聚氧基烷烯基化合物反應得之高分子化合物。

而有聚乙炔醇單元之高分子化合物與環氧乙烷化合物或氧基烷烯基化合物之反應，可用氫氧化鈉、氫氧化鉀、種種之胺化合物等之鹼性觸媒進行。

在此，有聚乙炔醇單元之高分子化合物係，分子中之聚乙炔醇單元之數平均聚合度 20 以上，30 以上較佳，50

(30)

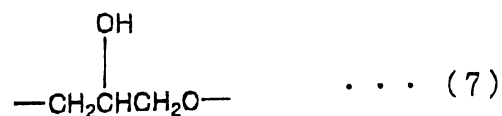
以上又更佳之高分子化合物，上述聚乙烯醇單元中羥基之一部份或全部以含氧基烷烯基之基取代者。此時，數平均聚合度之上限，考慮取用性等時較佳者為 2,000 以下，500 以下更佳，200 以下尤佳。

上述有聚乙烯醇單元之高分子化合物最適者為滿足上述數平均聚合度範圍，並且，分子中聚乙烯醇單元之分率在 98 莫耳 % 以上之均聚物，但不限於此，可用滿足上述數平均聚合度範圍，並且，聚乙烯醇分率較佳者在 60 莫耳 % 以上，更佳者 70 莫耳 % 以上之有聚乙烯醇單元之高分子化合物，例如，聚乙烯醇之羥基之一部份縮甲醛化之聚乙烯醇縮甲醛、聚乙烯醇之羥基之一部份烷基化之改質聚乙烯醇、聚（乙二醇）、部化鹼化聚乙酸乙烯酯、及其它改質聚乙烯醇等。

該高分子化合物係，上述聚乙烯醇單元中羥基之一部份或全部於平均莫耳取代度 0.3 以上以含氧基烷烯基之基（而該氧基烷烯基，其氫原子之一部份可由羥基取代）取代者，較佳者為 30 莫耳 % 以上，更佳者為 50 % 以上取代者。在此，平均莫耳取代度（MS）可正確測定饋入質量及反應產物質量算出。

上述（c）聚去水甘油衍生物係，具有下述式（6）之單元（下稱 A 單元）及下述式（7）之單元（下稱 B 單元），分子鏈各末端由特定取代基封鎖者。

(31)



在此，上述聚去水甘油可由去水甘油或 3-氯-1, 2-丙二醇聚合而得，一般較佳者為，以去水甘油為原料，利用鹼性觸媒或路易士酸觸媒進行聚合。

上述聚去水甘油係，分子中 A、B 二單元合計有 2 以上，較佳者 6 以上，更佳者 10 以上者。此時，上限無特殊限制，通常係 10,000 以下。這些各單元之合計，必要時可考慮去水甘油之流動性及黏性等適當設定。又，分子中 A 單元與 B 單元之比例係莫耳比 A : B : 1/9 至 9/1，3/7 至 7/3 為較佳。而 A、B 單元之出現無規則性，可係任意組合。

又再，上述聚去水甘油用凝膠滲透層析法（GPC）之聚乙二醇換算重量平均分子量（Mw）以 200 至 730,000 為佳，200 至 100,000 更佳，600 至 20,000 又更佳。又，平均分子量比（Mw/Mn）係 1.1 至 20，1.1 至 10 更佳。

這些上述線狀高分子化合物（a）至（c）可將分子中羟基之一部份或全部，較佳者為 10 莫耳%以上，以選自鹵素原子、碳原子數 1 至 10 之非取代或取代一價羟基， R^{12}CO -基（ R^{12} 係碳原子數 1 至 10 之非取代或取代一價羟基）， R^{12}_3Si -基（ R^{12} 同上）、胺基、烷胺基及有磷原子

(32)

之基的一種或二種以上之一價取代基封鎖，得羥基封鎖聚合物衍生物。

在此，碳原子數 1 至 10 之取代或非取代一價烴基有例如甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基、戊基等烷基、苯基、甲苯基等芳基、苯甲基等芳烷基、乙烯基等烷烯基，這些基的氫原子之一部份或全部以鹵素原子、氰基、羥基、胺基等取代者，這些可一種單獨或組合二種以上使用。

此時，用上述取代基將具氧基烷烯基鏈之線狀高分子化合物 (a) 至 (c) 之羥基封鎖係為，① 含高濃度離子導電性鹽之聚合物中，低介電率之高分子基質中解離之陽離子與抗衡陰離子容易再結合，以致導電性下降，因高分子基質極性上升則離子難以締合，具氧基烷烯基之線狀高分子化合物 (a) 至 (c) 的羥基導入以極性基，即可提升基質高分子之介電率，以及② 賦予線狀高分子化合物 (a) 至 (c) 以疏水性、難燃性等優異特性。

在此，為① 提升線狀高分子化合物 (a) 至 (c) 之介電率，係使具氧基烷烯基之線狀高分子化合物 (a) 至 (c) 與對於羥基具反應性之化合物反應，將該線狀高分子化合物之羥基以高極性之取代基封鎖。

如此之高極性取代基無特殊限制，但以比離子性取代基中性之取代基為佳，有例如碳原子數 1 至 10 之非取代或取代一價烴基， $R^{12}CO$ -基 (R^{12} 同上) 等。又，必要時亦可用胺基、烷胺基等封鎖。

(33)

另一方面，②賦予線狀高分子化合物（a）至（c）以疏水性、難燃性時，將上述線狀高分子化合物之羥基以鹵素原子、 R^{12}_3Si -基（ R^{12} 同上）、有磷原子之基等封鎖。

在此，上述取代基具體而言，鹵素原子有氟、溴、氯等，碳原子數1至10（1至8較佳）之非取代或取代一價烴基有例如同上者。

R^{12}_3Si -基有 R^{12} 係碳原子數1至10（1至6較佳）之同上的非取代或取代一價烴基者，較佳者為 R^{12} 係烷基之三烷基矽烷基，其中以三甲基矽烷基為佳。又，上述取代基亦可係胺基、烷胺基、有磷原子之基等。

在此，上述取代基之末端封鎖率以10莫耳%以上為佳，50莫耳%以上更佳，90莫耳%以上又更佳，亦可實質上全部末端由上述取代基封鎖（封鎖率約100莫耳%）。

而聚合物分子鏈之所有末端羥基以鹵素原子、 R^{12}_3Si -基、有磷原子之基封鎖，則因有時聚合物本身之離子導電性鹽溶解能力下降，故須一面考慮溶解度之高低，導入適量之取代基。具體而言，相對於所有末端基（羥基）係10至95莫耳%，50至95莫耳%較佳，50至90莫耳%更佳。

本發明中上述取代基尤以胺基取代一價烴基為佳，具體有氰基乙基、氰基苯甲基、氰基苯甲醯基，其它於烷基結合有氰基之取代基等。

上述（d）氰基取代一價烴基取代聚乙烯醇衍生物亦適用者有，上述一般式（5）之分子中聚乙烯醇單元之平

(34)

均聚合度 20 以上的高分子化合物中，上述聚乙烯醇單元中羥基之一部份或全部，以氰基取代一價烴基取代之高分子化合物。

亦即，該高分子化合物，因側鏈較短，可壓低電解質用組成物之黏度，該組成物往電池構件等之滲透快，可得電池等之生產力提升及性能之提升。

如此之高分子化合物有，以氰基乙基、氰基苯甲基、氰基苯甲醯基等取代一部份或全部羥基之聚乙烯醇，考慮短側鏈則氰基乙基聚乙烯醇尤為合適。

而聚乙烯醇之羥基以氰基取代一價烴基取代之手法，可採用習知種種方法。

上述分子中有二以上反應性雙鍵之化合物的配合量係相對於電解質用組成物全體 1 重量%以上，5 至 40 重量%較佳。分子中有二以上反應性雙鍵之化合物過少，則有時膜強度無法提升。而過多則電解質組成物中離子導電性金屬鹽溶解能力下降，有時會有鹽之析出，強度差，變脆等缺失。

上述電解質用組成物之凝膠化以得高分子凝膠電解質之方法無特殊限制，有例如下示者。

亦即，於上述電解質溶液，分子中有二以上反應性雙鍵之化合物，以紫外線、電子束、X 線、 γ 線、微波、高頻等照射，或加熱，形成三維網狀構造，可得含電解質溶液之高分子凝膠電解質。

又，於上述電解質溶液，分子中有反應性雙鍵之化合

(35)

物，線狀高分子化合物配合成之組成物，同上以紫外線等照射，加熱等，使分子中有二以上反應性雙鍵之化合物反應或聚合形成三維網狀構造，與線狀高分子化合物之分子鏈互相絡合可得具有三維交聯網狀（Semi-IPN）構造之高分子凝膠電解質。

上述聚合反應，以自由基聚合反應為合適，進行聚合反應時通常有聚合起始劑之添加。

如此之聚合起始劑（觸媒）無特殊限制，可用下示之種種習知聚合起始劑。

例如，苯乙酮、三氯苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-2-甲基苯異丙酮、1-羥基環己基酮、苯甲醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、二甲醇縮苯甲基酮等光聚合起始劑，氫過氧化苧、氫過氧化三級丁基、過氧化二苧、過氧化二（三級丁基）等高溫熱聚合起始劑，過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過硫酸鹽、2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）、2,2'-偶氮雙（4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈）、2,2'-偶氮雙異丁腈等熱聚合起始劑、過氧化氫・亞鐵鹽、過硫酸鹽・酸性亞硫酸鈉、氫過氧化苧・亞鐵鹽、過氧化苯甲醯・二甲苯胺等低溫熱聚合起始劑（氧化還原起始劑）、過氧化物、有機烷基金屬、三乙硼、二乙鋅、氧・有機烷基金屬等皆可使用。

這些聚合起始劑可單獨一種或混合二種以上使用。

上述高分子凝膠電解質係，使分子內有二以上反應性雙鍵之化合物反應而具三維網狀構造者，強度高，形狀保

(36)

持力亦高。又，使用線狀高分子化合物，於三維網狀構造中絡合高分子化合物形成牢固之半互穿聚合物網狀構造時，可提升不同高分子鏈間之相溶性，同時可提高相間結合力，結果可大幅提升形狀保持能力。

而具半互穿聚合物網狀構造時，分子構造係非晶質不結晶，故分子內離子導電體可順暢移動，於室溫具 10^{-3} 至 10^{-4} 西門子/公分左右之高導電性及高黏著性以外，無蒸發、漏液之虞，可適用作以鋰離子蓄電池為首之各種蓄電池的高分子凝膠電解質。

而將高分子凝膠電解質薄膜化之方法，可用例如塗布輥等之輥塗、網塗、刮刀法、旋塗、棒塗機等之裝置，形成厚度均勻之電解質膜。

上述非水電解質蓄電池之正極可用，於正極集電體之正反二面或單面，以含黏結聚合物及正極活性物質作為主要成分之正極用黏結劑組成物塗布而成者。

而，含黏結聚合物及正極活性物質作為主要成分之正極用黏結劑組成物於熔融混練後，經擠出、薄膜成形可形成正極。

上述黏結聚合物若係可用於該用途之聚合物即無特殊限制，較佳者為，以例如（I）由下式求出之膨潤率在150至800重量%範圍內之熱塑性樹脂，（II）氟系高分子材料等單獨一種，或組合（I）、（III）之二種以上使用。

又，上述（I）之熱塑性樹脂由下式求出之膨潤率係

(37)

在 150 至 800 重量 % 之範圍，250 至 500 重量 % 更佳，250 至 400 重量 % 又更佳。

$$\text{膨潤率}(\%) = \frac{\text{在 } 20^{\circ}\text{C} \text{ 於電解質溶液浸泡 24 小時後的膨潤熱塑性樹脂之重量(克)}}{\text{在 } 20^{\circ}\text{C} \text{ 浸泡於電解質溶液前之熱塑性樹脂之重量(克)}} \times 100$$

如此之熱塑性樹脂以用 (D) 多元醇化合物、(E) 聚異氰酸酯化合物及必要時之 (F) 鏈延長劑反應而成之熱塑性聚氨酯系樹脂為佳。

而，熱塑性聚氨酯系樹脂中，具氨酯結合之聚氨酯樹脂以外，亦含具有氨酯結合及脲結合之聚氨酯脲樹脂。

(D) 成分多元醇化合物以用聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇或這些之混合物為佳。

如此的 (D) 成分多元醇化合物之數平均分子量以 1,000 至 5,000 為佳，1,500 至 3,000 更佳。多元醇化合物之數平均分子量過小則有時拉伸伸長率等物理特性下降。而若過大則合成時黏度上升，有時所得熱塑性聚氨酯系樹脂之製造安定性變差。而在此所謂多元醇化合物之數平均分子量皆指基於依 JIS K1577 測定之羥基值算出之數平均分子量。

(E) 成分聚異氰酸酯化合物有例如，二異氰酸甲苯酯、二異氰酸 4,4'-二苯基甲酯、二異氰酸對苯酯、二異氰酸 1,5-萘酯、二異氰酸二甲苯酯等方香族二異氰酸酯

(38)

類、二異氰酸仲己酯、二異氰酸異佛酮酯、二異氰酸 4, 4'-二環己基甲酯、加氫二異氰酸二甲苯酯等脂肪族或脂環式二異氰酸酯類等。

(F) 成分鏈延長劑以用，分子中有二個異氰酸酯基及反應性活性氫原子，且分子量 300 以下之低分子量化合物為佳。

如此之低分子量化合物可使用種種習知化合物，有例如乙二醇、丙二醇、1, 3-丙二醇等脂肪族二醇，1, 4-雙(β-羥基乙氧基)苯、1, 4-環己二醇、對苯甲酸雙(β-羥乙)酯等芳香族二醇或脂環式二醇、胼、乙二胺、六亞甲二胺、荏二胺等二胺、己二醯胼等胺基醇等，這些可單獨一種或組合二種以上使用。

而上述熱塑性聚氨酯系樹脂中，相對於(D)成分多元醇化合物 100 重量份，添加有(E)成分聚異氰酸酯化合物 5 至 200 重量份，20 至 100 重量份更佳，(F)成分鏈延長劑 1 至 200 重量份，5 至 100 重量份更佳。

又，上述(I)黏結聚合物可用含下述一般式(8)之單元的熱塑性樹脂。



(式中，r 示 3 至 5，s 示 5 以上之整數。)

其次，上述(II)黏結聚合物氟系高分子材料以用，例如聚二氟亞乙烯(PVDF)、二氟亞乙烯與六氟丙烯之

(39)

共聚物 [P (VDF-HFP)]、二氟亞乙烯與氯化三氟乙烯之共聚物 [P (VDF-CTFE)] 等為佳。其中合適者為，二氟亞乙烯 50 重量%以上，尤以 70 重量%以上（上限值 97 重量%左右）者。

上述正極集電體可用不銹鋼、鋁、鈦、鉭、鎳等。其中鋁箔或氧化鋁箔於性能、價格二方面俱佳。該正極集電體可以採用箔狀、板網狀、板狀、發泡、細絲、網狀等三維構造等種種形態者。

正極活性物質係隨電池之種類等適當選定，製作鋰蓄電池之正極時，有例如 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_2 等 I 族金屬化合物， TiS 、 SiO_2 、 SnO 等 IV 族金屬化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等 V 族金屬化合物， CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等 VI 族金屬化合物， MnO_2 、 Mn_2O_4 等 VII 族金屬化合物， Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_2 等 VIII 族金屬化合物，聚吡咯、聚苯胺、聚對伸苯、聚乙炔、聚稠苯系材料等導電高分子化合物等。

又，於鋰離子蓄電池可用能吸附脫除鋰離子之硫族化合物，或含鋰離子之硫族化合物（含鋰複合氧化物）等。

在此，可吸附脫除鋰離子之硫族化合物有例如， FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。

另一方面，含鋰離子之硫族化合物（含鋰複合氧化物）有例如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMO_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （其中 M 表選自 Co、Mn、Ti、

(40)

Cr、V、Al、Sn、Pb、Sn 之至少一種以上的金屬元素，
 $0.05 \leq x \leq 1.10$ ， $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等。

於正極用黏結劑組成物，除上述黏結樹脂及正極活性物質以外，必要時可添加導電材料。導電材料有碳黑、石墨化碳黑、乙炔黑、碳晶鬚、碳纖維、天然石墨、人造石墨等。

用於本發明之非水電解質蓄電池的負極係，於負極集電體之正反二面或單面，以含黏結聚合物及負極活性物質為主要成分之負極用黏結劑組成物塗布而成者。在此，黏結聚合物可用與正極同者。

而亦可將含黏結聚合物及負極活性物質為主要成分之負極用黏結劑組成物於熔融混練後，經擠出、薄膜成形而形成負極。

負極集電體有銅、不銹鋼、鈦、鎳等，其中銅箔或表面被覆以銅鍍膜之金屬箔於性能、價格二者俱佳。該集電體可採用箔狀、板網狀、板狀、發泡、細絲、網狀等三維構造等種種形態者。

上述負極活性物質可用鹼金屬、鹼金屬合金、碳質材料、與上述正極活性物質同之材料等。

此時，鹼金屬有 Li、Na、K 等，鹼金屬合金有例如金屬 Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn 等。

碳質材料有石墨、碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖維、或這些之燒結體等。

(41)

鋰離子蓄電池者係使用，能可逆吸留、釋出鋰離子之材料。

該材料可係難石墨化碳系材料、石墨系材料等碳質材料。更具體而言，可用熱解碳類、焦炭類（瀝青焦炭、針狀焦炭、石油焦炭）、石墨類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物燒結體（酚樹脂、呋喃樹脂等在適當溫度下煅燒碳化者）、碳纖維、活性碳等碳質材料。此外，亦可用能可逆吸留、釋出鋰離子之材料，聚乙炔、聚吡咯等高分子、 SnO_2 等氧化物。

而於負極用黏結劑組成物，必要時亦可添加導電材料。導電材料有與上述正極用黏結劑組成物同者。

正極及負極之薄膜化方法無特殊限制，以用例如塗布輥等之輥塗、網塗、刮刀法、旋塗、棒塗機等手段，將乾燥後的活性物質層厚度形成為 10 至 200 微米之均勻厚度為佳，為降低電池阻抗以能快速充電，活性物質層之厚度以形成 10 至 100 微米，15 至 60 微米更佳，15 至 45 微米又更佳，特佳者 15 至 35 微米之均勻厚度為佳。

上述非水電解質蓄電池係將，上述正極與負極間介以隔片而成之電池構造體層合、折疊或捲繞，更形成層合型、錢幣型，將之收藏於電池罐或層合包裝等之電池容器，電池罐者封罐，層合包裝者熱封而組裝。此時，使隔片介於正極與負極間，收藏於電池容器後，充填上述非水系電解質或電解質用組成物，充分滲入電極間、隔片與電極間之空隙，電解質用組成物者更經加熱等使之反應硬化而成

(42)

以下舉合成例、實施例及比較例更具體說明本發明，惟本發明不限於下述之實施例。

(合成例 1) 熱塑性聚氨酯系樹脂的合成

於配備有攪拌機、溫度計及冷卻管之反應器饋入預先加熱脫水之聚己內酯二醇 (PRAKCEL 220N, DAICEL 化學工業 (股) 製) 64.34 重量份，及二異氰酸 4, 4'-二苯甲酯 28.57 重量份，氮氣流下於 120℃ 攪拌。混合 2 小時後，加 1, 4-丁二醇 7.09 重量份，同時在氮氣流下於 120℃ 反應。反應進行至產物呈橡膠狀時停止反應。然後自反應器取出產物，於 100℃ 加熱 12 小時，確認紅外線吸收光譜之異氰酸酯基的吸收峰已消失後停止加熱，得固態聚氨酯樹脂。

所得聚氨酯樹脂的重量平均分子量 (M_w) 係 1.71×10^5 。以該聚氨酯樹脂 8 重量份溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮 92 重量份，得聚氨酯樹脂溶液。

(合成例 2) 聚乙烯醇衍生物之合成

於裝有攪拌翼之反應容器饋入聚乙烯醇 (平均聚合度 500, 乙烯醇分率 = 98% 以上) 3 重量份，1, 4-二噁咁 20 重量份，及丙烯酸腈 14 重量份，攪拌下緩慢加入溶解 0.16 重量份之氫氧化鈉於 1 重量份之水的水溶液，於 25℃ 攪拌 10 小時。

(43)

其次用離子交換樹脂（商品名：AMBERLITE IRC-76，ORGANO（股）製）中和。濾除離子交換樹脂後，於溶液加 50 重量份之丙酮，濾除不溶物。將丙酮溶液倒入透析膜管，以流水透析。收集沈澱在透析膜管內之聚合物，再溶解於丙酮並過濾，將丙酮蒸發得氰乙基化之合成例 1 的 PVA 衍生物。

所得聚合物衍生物，紅外吸收光譜中確認無羥基之吸收，可確認羥基已完全由氰乙基封鎖（封鎖率 100%）。

（1）直流方式充電

（實施例 1）

[正極之製作]

正極活性物質 LiCoO_2 （正同化學（股）製），導電材料石墨化碳黑 EC（LION（股）製）、聚二氟亞乙烯（PVDF130，吳羽化學（股）製），及合成例 1 之聚氨酯（PU）各以質量配合比 100.0：4.35：4.13：2.72 之比率混合，再溶解於 1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP，相對於 100 之 LiCoO_2 質量比 56.74）（和光純藥工業（股）製），分散・混合製作漿體。

以該漿體塗布於鋁薄片（厚度 0.020 毫米，日本製箔（股）製）後，乾燥、壓延並裁成 50.0 毫米（其中塗布部：40.0 毫米）×20.0 毫米，得正極。選用質量 0.140 克，厚度 0.065 毫米之電極。

(44)

[負極之製作]

負極活性物質 MCMB (大阪瓦斯化學(股)製)、聚二氟亞乙烯 (PVdF900, 吳羽化學(股)製) 各依質量配合比 100.0 : 8.70 之比率混合, 更溶解於 NMP (相對於 MCMB 100 質量比 121.7), 分散・混合製作漿體。

以該漿體塗佈於銅箔 (厚度 0.010 毫米, 日本製箔(股)製) 後, 乾燥、壓延, 裁成 51.0 毫米 (其中塗布部 : 41.0 毫米) $\times$ 21.0 毫米, 得負極。選用質量 0.074 克、厚度 0.063 毫米之電極。

[電極群之製作]

纖維素隔片 (厚度 0.035 毫米, TF40-35, 日本高度紙工業(股)製) 裁成 54.0 $\times$ 22.0 毫米, 以 2 片介於正極 2 片、負極 2 片之組合, 得電極群。

[電解質溶液之製作]

調製 LiPF_6 之 1.0M 溶液 (碳酸伸乙酯 (EC) : 碳酸二乙酯 (DEC) : 碳酸伸丙酯 (PC) : 碳酸伸乙烯酯 (VC) = 100.0 : 157.1 : 28.57 : 2.857 (質量比))。

繼之, 以相對於該溶液中 EC 之質量 100 的合成例 2 之聚乙烯醇衍生物 1.00, 甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 #400 二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯各 9.358、13.09、1.100、2, 2'-偶氮雙 (2, 4-二甲基戊腈) (和光純藥工業(股)製) 1.778 添加, 攪拌

(45)

• 混合得非水電解液。

[電池之製作]

測定如上製作之電極群外徑，相對於計算出之體積以等容量（100.0 體積%）之上述電解質溶液注入後，減壓至約 76 托，作層合包裝，得非水電解質蓄電池。

由該蓄電池正極活性物質之法拉第反應



中對應於 $x=0.5$ 之電容量理論值 137 毫安培小時/克算出上述正極活性物質之容量，以之為電池容量，以之為充電狀態 100%（約 0.036 安培小時）。

對該蓄電池以 0.01C 之電流率作初期充電至 1.50 伏特，再以 0.05C 之電流率充電至 3.20 伏特後，於 55℃ 2 小時，更於 80℃ 30 分鐘熟化，使電解質凝膠化。

其次，以設定電壓 4.20 伏特，0.10C 之電流終止作定電流一定電壓充電，休息 1 小時，以 1.00C 作 3.0 伏特終止之定電流放電，休息 1 小時為 1 循環，進行 3 循環，更以 0.20C 之電流率至 2.75 伏特作定電流放電，以該時點為電池樣本之初期狀態（SOC=0%）。

就上述蓄電池，自 0% 充電，至 20、50、80、100% 之各充電率作以下方式之充電。

$P_1[0.036 \text{ 安培 (1C)}, 1 \text{ 秒}] \rightarrow P_2[0 \text{ 安培}, 5 \text{ 秒}]$ 之循

(46)

環充電。

(實施例 2)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自 0% 充電至 20、50、80、100% 之各充電率，依以下方式充電。

P_1 [0.108 安培 (3C)，1 秒] $\rightarrow$ P_2 [0 安培，5 秒] 之循環充電。

(實施例 3)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自 0% 充電至 20、50、80、100% 之各充電率，依以下方式充電。

P_1 [0.36 安培 (10C)，1 秒] $\rightarrow$ P_2 [0 安培，5 秒] 之循環充電。

(比較例 1)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自 0% 充電，至 20、50、80、100% 之各流電率，以 0.036 安培 (1C) 作定電流連續充電。

(比較例 2)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自 0% 充電至 20、50、80、100% 之各充電率，以 0.108 安培 (3C) 作定電流連續充電。

(47)

(比較例 3)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自 0% 充電至 20、50、80、100% 之各充電率，以 0.36 安培 (10C) 作定電流連續充電。

上述實施例 1 至 3 及比較例 1 至 3 充電之非水電解質蓄電池，充電後休息 1 小時，續之以 0.2C 之電流率放電至 2.75 伏特時以其電量為放電電量，求出充電電量與放電電量之關係。結果示於第 1 圖。

如第 1 圖所示可知，充電電流率高如 3.0C、10.0C 之實施例，電能係消耗在充電反應。

(2) 利用直流方式充電之過充電試驗

(實施例 4)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自初期狀態以 0.2C 之充電率充電 5 小時，以該狀態為充電率 100%，然後於開電路狀態放置 16 ± 4 小時 (狀態 1)。

自該狀態 1，以 P_1 [0.036 安培 (1C)，1 秒] $\rightarrow$ P_2 [0 安培，5 秒] 之循環，作額定容量的 150% 分之過充電 (總量 250% 充電)。然後更以 0.036 安培 (1C) 之定電流作額定容量的 250% 分之連續充電 (總量 500% 充電)。

(實施例 5)

自實施例 4 之狀態 1，以 P_1 [0.36 安培 (10C)，1 秒] $\rightarrow$ P_2 [0 安培，5 秒] $\rightarrow$ P_3 [0.036 安培 (1C)，1 秒] $\rightarrow$ P_4 [0

(48)

安培，5 秒]之循環，作額定容量的 150%分之過充電（總量 250%充電）。然後更以 0.036 安培（1C）之定電流作額定容量之 250%分的連續充電（總量 500%充電）。

（比較例 4）

自實施例 4 之狀態 1，以 0.036 安培（1C）之定電流連續充電至總量 500%充電狀態。

經上述實施例 4、5 及比較例 4 之方法作過充電時測定各蓄電池之電壓變化。結果示於第 2 至 6 圖。

如第 6 圖所示，以比較例 4 之定電流充電時，隨充電電池電壓持續上升，於充電量 500%附近超出 6.0 伏特，電池破裂。

另一方面，以實施例 4、5 之充電方法作過充電時，如第 2 至 5 圖所示，實施例 5 中僅於 10.0C 之電流流通當中呈高電壓值，至充電量 250%止電池無膨脹等之發生。又，以 1.0C 作定電流連續充電時，亦無如比較例 4 之電壓上升，亦無電池膨脹等之發生。

（3）非水電解質蓄電池之循環壽命

（實施例 6 至 8）

實施例 1 中製作之蓄電池於 25℃ 以電流率 1.0C（0.036 安培），設定電壓 4.2 伏特，電流終止條件 0.05C 作定電流定電壓充電，休息 1 分鐘後，以 1.0C 定電流放電至 2.7 伏特，再休息 1 分鐘之充放電方式為 1 循環，作

(49)

500 循環的充放電之際，每 100 循環實施 P_1 [0.108 安培 (3C)，1 秒]→ P_2 [0 安培，5 秒]方式之充電重複 10 次，然後以 0.05C 作定電流定電壓充電，完全充電之方法（實施例 6）。

同每 100 循環實施 P_1 [0.108 安培 (3C)，0.1 秒]→ P_2 [0 安培，1 秒]方式之充電重複 100 次，然後以 0.05C 作定電流定電壓充電，完全充電之方法（實施例 7）。

同每 100 循環實施 P_1 [0.36 安培 (10C)，0.1 秒]→ P_2 [0 安培，1 秒]方式之充電重複 33 次，然後以 0.05C 作定電流定電壓充電，完全充電之方法（實施例 8）。

（比較例 5）

實施例 1 中製作之蓄電池於 25℃ 以電流率 1.0C (0.036 安培)，設定電壓 4.2 伏特，電流終止條件 0.05C 作定電流定電壓充電，休息 1 分鐘後，以 1.0C 定電流放電至 2.7 伏特，再休息 1 分鐘之充放電方式為 1 循環，作 500 循環之充放電。

實施例 6 至 8 及比較例 5 中，以第一循環之放電電量為 100%，求出循環過後放電電量之維持率，結果示於第 7 圖。

如第 7 圖所示可知，比較例 5 之蓄電池於 500 循環後維持率降至 70%，相對地，實施例 6 係 72.5%，實施例 7 為 75%，實施例 8 係 80%之維持率，因以本發明的直流電流方式充電方法充電，循環壽命可予提升。

(50)

(4) 非水電解質蓄電池之充電時間

(實施例 9)

就實施例 1 中製作之蓄電池，自 0% 充電率，相對於額定容量 (0.036 安培小時)，至 20、50、85、100% 之各充電率，依以下方式充電後，休息 1 小時，繼之以電流率 0.2C (0.0072 安培) 定電流放電至 2.75 伏特。

P_1 [1.08 安培 (30C)，64 毫秒] → P_2 [0 安培，180 毫秒] 之循環方式充電。

(實施例 10)

如同實施例 1 製作電極，正極選用質量 0.083 克、厚度 0.036 毫米者，負極選用質量 0.044 克，厚度 0.035 毫米者，與實施例 1 同大小之隔片使用 1 片製作電極群。使用該電極群，將如同實施例 1 之電解液以相同方法注液，作包裝、初期充電及熟化 (凝膠化)，得約 0.0108 安培小時之非水電解質蓄電池。

就所得蓄電池，自 0% 充電，至 20、50、85% 之各充電率，0% 充電率至 50% 充電率以 P_1 [0.54 安培 (50C)，4 毫秒] → P_2 [0 安培，8 毫秒] 之循環，50% 充電率至 69% 充電率以 P_3 [0.378 安培 (35C)，4 毫秒] → P_4 [0 安培，8 毫秒] 之循環，60% 充電率至 70% 充電率以 P_5 [0.216 安培 (20C)，3 毫秒] → P_6 [0 安培，6 毫秒] 之循環，70% 充電率至 80% 充電率以 P_7 [0.126 安培 (15C)，3 毫秒] → P_8 [0 安

(51)

培，5 毫秒]之循環，80%充電率至 85%充電率以 P_9 [0.108 安培（10C），2 毫秒] $\rightarrow P_{10}$ [0 安培，4 毫秒]之循環的各方式充電。

(實施例 11)

就實施例 10 中製作之蓄電池，自 0%充電，至 20、50、85%之各充電率，0%充電率至 30%充電率以 P_1 [0.432 安培（40C），3 毫秒] $\rightarrow P_2$ [0 安培，6 毫秒]之循環，30%充電率至 40%充電率以 P_3 [0.324 安培（30C），3 毫秒] $\rightarrow P_4$ [0 安培，5 毫秒]之循環，40%充電率至 50%充電率以 P_5 [0.27 安培（25C），3 毫秒] $\rightarrow P_6$ [0 安培，5 毫秒]之循環，50%充電率至 70%充電率以 P_7 [0.1728 安培（16C），2 毫秒] $\rightarrow P_8$ [0 安培，3 毫秒]之循環，70%充電率至 85%充電率以 P_9 [0.0864 安培（8C），2 毫秒] $\rightarrow P_{10}$ [0 安培，3 毫秒]之循環的各方式充電。

(實施例 12)

就實施例 10 製作之蓄電池，自 0%充電至 20、50、85%之各充電率，0%充電率至 35 充電率以 P_1 [0.324 安培（30C），4 毫秒] $\rightarrow P_2$ [0 安培，8 毫秒]之循環，35%充電率至 50%充電率以 P_3 [0.216 安培（20C），3 毫秒] $\rightarrow P_4$ [0 安培，6 毫秒]之循環，50%充電率至 70%充電率以 P_5 [0.108 安培（10C），3 毫秒] $\rightarrow P_6$ [0 安培，7 毫秒]之循環，70%充電率至 85%充電率以 P_7 [0.0648 安培（6C），2

(52)

毫秒] $\rightarrow$ P₈[0 安培，4 毫秒]之循環的各方式充電。

(實施例 13)

製作與實施例 10 同厚度之雙面塗布及單面塗布電極，正極裁成 60.0 毫米（其中塗布部 50.0 毫米） $\times$ 33.0 毫米，負極裁成 61.0 毫米（其中塗布部 60.0 毫米） $\times$ 34.0 毫米，介以如同實施例 1 之隔片 1 片，使用雙面塗布正極 18 片、雙面塗布負極 17 片、單面塗布負極 2 片，使單面塗布負極在最外面，將電極層合製作電極群。

使用該電極群，將如同實施例 1 之電解液以相同方法注液，作包裝、初期充電及熟化（凝膠化），得約 0.6 安培小時之非水電解質蓄電池。

就所得蓄電池，以如同實施例 10 之循環方式充電。

(比較例 6)

就實施例 1 製作之蓄電池，自 0%充電率，以電流率 1.0C（0.036 安培）作定電流充電（連續充電）至相對於額定容量之 20、50、85、100%充電率，休息 1 小時後，以電流率 0.2C（0.0072 安培）定電流放電至 2.75 伏特。

(比較例 7)

就實施例 1 製作之蓄電池，自充電率 0%，以電流率 3.0C（0.108 安培）作定電流充電（連續充電）至相對於額定容量之 20、50、85、100%之充電率，休息 1 小時後

(53)

，以電流率 $0.2C$ （ 0.0072 安培）定電流放電至 2.75 伏特。

（比較例 8）

就實施例 1 中製作之蓄電池，自充電率 0% ，以電流率 $10.0C$ （ 0.36 安培）定電流充電（連續充電）至相對於額定容量之 20 、 50 、 85 、 100% 充電率，休息 1 小時後，以電流率 $0.2C$ （ 0.0072 安培）定電流放電至 2.75 伏特。

上述實施例 9 及比較例 6 至 8 的充電方法中之充電方式示於第 8 圖，實施例 10 至 13 及比較例 6 至 8 中充電時間與放電量之關係示於第 9 圖，充電量 85% 止之充電時間，放電容量對於電池容量之比（放電容量 / 電池容量 $\times 100\%$ ），及庫侖效率列於表 1。

表 1

	充電率 85% 止之 充電時間 (分鐘)	放電容量對電池 容量之比 (%)	庫侖效率 (%)
實施例 10	6.0	81.4	95.8
實施例 11	5.0	84.3	99.2
實施例 12	5.2	85	99.9
實施例 13	12.2	81.3	95.7
比較例 6	48	84	98.8
比較例 7	18	80.7	95.0
比較例 8	-	16.2	19.1

(54)

如由第 9 圖及表 1 可知，以定電流連續充電時，為得 80%之容量，電流率 1.0C 者須 48 分鐘（比較例 6），電流率 3.0C 者 18 分鐘（比較例 7）。又知，電流率 10.0C（比較例 8）者僅可得額定電容量的 20%左右為止之容量，此乃由於能量消耗在充電反應以外之副反應。而，副反應大都伴隨有氣體之產生。

相對於此，利用本發明之直流方式充電的實施例 9，因用 30C 之高電流率作直流方式充電，充電效率更高，達 80%容量所需時間已縮短為 14 分鐘。

又，實施例 10 至 13 中，因相對於電池之充電率各設定合適之電流值及充電時間，充電時間可極為縮短至實施例 10 之 5.2 分鐘，實施例 11 之 7.2 分鐘，實施例 12 之 12 分鐘，實施例 13 之 5.2 分鐘。

又，充電後經 1 小時之休息，以電流率 1C（0.0108 安培）作定電流放電至 2.75 伏特之際，相對於電池實際容量之放電量在實施例 10 係 81.4%，實施例 11 係 84.3%，實施例 12 係 85%，實施例 13 係 81.3%，相較於比較例，充電時間縮短之效果及充電效率之提升效果二者均衡優良。

而，實施例 13 中可得如同實施例 10 之結果，充電方式相同，即可獨立於電池容量得一定之結果。

【圖式簡單說明】

(55)

第 1 圖係實施例 1 至 3 及比較例 1 至 3 之充電方法中充電量與放電量之關係圖。

第 2 圖係實施例 4 的充電方法中電流值及電壓之變化圖。

第 3 圖係實施例 4 之充電方法中電壓變動圖。

第 4 圖係實施例 5 之充電方法中電流值及電壓之變化圖。

第 5 圖係實施例 5 之充電方法中電壓變動圖。

第 6 圖係比較例 4 之充電方法中電壓變動圖。

第 7 圖係實施例 6 至 8 及比較例 5 中 500 循環充放電後放電電量維持率之變化圖。

第 8 圖係實施例 9 及比較例 6 至 8 的充電方法中之充電方式圖。

第 9 圖係實施例 9 至 13 及比較例 6 至 8 中充電時間與放電量之關係圖。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：非水電解質蓄電池之充電方法

包括，含吸留・釋出鋰之材料及黏結聚合物而成之正極及負極，隔離正負極之至少一隔片，以及含有鋰鹽之非水電解質的蓄電池之充電方法中，規定電流值（ X 安培， $X \geq 0$ 安培）及充電時間（ t 秒， $t \neq 0$ 秒）之充電方式係以 $P_n[X_n, t_n] \rightarrow P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}] \rightarrow P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}] \rightarrow P_{n+3}[X_{n+3}, t_{n+3}]$ （ n 係 1 以上之整數）之組合充電之際，使連續充電方式（ P ）之電流值（ X 安培）互不相同，且充電方式 $P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}]$ 之電流值 X_{n+2} 係 $X_{n+2} \leq X_n$ ，並滿足下式。藉此，高充電率、損失少之有效率充電成為可能，可高速充電，並可得循環壽命之提升。

$$\frac{X_n t_n}{t_n + t_{n+1}} \geq \frac{X_{n+2} t_{n+2}}{t_{n+2} + t_{n+3}}$$

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種非水電解質蓄電池之充電方法，係包括：含吸留・釋出鋰之材料及黏結聚合物而成之正極及負極；隔離這些正負極間之至少一隔片；以及含鋰鹽之非水電解質，而構成之非水電解質蓄電池之充電方法，其特徵為：

規定電流值（ X 安培， $X \geq 0$ 安培）及充電時間（ t 秒， $t \neq 0$ 秒）所規定之充電方式（ P ）以 $P_1[X_1, t_1] \rightarrow P_2[X_2, t_2] \rightarrow P_3[X_3, t_3] \dots \dots \rightarrow P_n[X_n, t_n] \rightarrow P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}] \rightarrow P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}] \rightarrow P_{n+3}[X_{n+3}, t_{n+3}]$ （ n 示 1 以上之整數）之種種組合充電時，

連續之上述充電方式（ P ）之電流值（ X 安培）互不相同，並且上述充電方式 $P_{n+2}[X_{n+2}, t_{n+2}]$ 之電流值 X_{n+2} 係 $X_{n+2} \leq X_n$ ，並滿足下式

$$\frac{X_n t_n}{t_n + t_{n+1}} \geq \frac{X_{n+2} t_{n+2}}{t_{n+2} + t_{n+3}} \quad \circ$$

2.如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ 之電流值 X_n 及上述充電方式 $P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}]$ （ n 示 1 以上之整數）之電流值 X_{n+1} 係，上述 $X_n > 0$ A 時為上述 $X_{n+1} = 0$ A，上述 $X_n = 0$ A 時為上述 $X_{n+1} > 0$ A。

3.如申請專利範圍第 2 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ （ n 示 1 以上之整數）的電流值 X_n 係 $X_n > 0$ A 時，上述非水電解質蓄電池之電

(2)

壓達 3.0 伏特以上。

4.如申請專利範圍第 3 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述非水電解質蓄電池之電壓達 4.2 伏特以上。

5.如申請專利範圍第 3 或 4 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_n 係 $X_n > 0$ A 時，該電流值 X_n 隨上述非水電解質蓄電池之充電狀態滿足下述 (A) 至 (C) 之值：

(A) 充電狀態 0% 以上不及 50% 時 100C (0.01 小時率) 以下，

(B) 充電狀態 50% 以上不及 70% 時 50C (0.02 小時率) 以下，

(C) 充電狀態 70% 以上不及 100% 時 30C (1/30 小時率) 以下。

6.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ 之電流值 X_n 係 $X_n > 0$ 安培時，上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ 之時間 t_n ，與上述充電方式 $P_{n+1}[X_{n+1}, t_{n+1}]$ (n 示 1 以上之整數) 之時間 t_{n+1} 之比 t_{n+1}/t_n 係，隨上述非水電解質蓄電池之充電狀態滿足下述 (D) 至 (F) 之值：

(D) 充電狀態 0% 以上不及 50% 時 1 至 50，

(E) 充電狀態 50% 以上不及 70% 時 1 至 10，

(F) 充電狀態 70% 以上不及 100% 時 1 至 7。

(3)

7.如申請專利範圍第 2 至 6 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_n 係 1C 以上。

8.如申請專利範圍第 7 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之電流值 X_n 係 3C 以上。

9.如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述充電方式 $P_n[X_n, t_n]$ (n 示 1 以上之整數) 之充電時間 t_n 係 1 秒以下。

10.一種非水電解質蓄電池之充電方法，其特徵為：複合如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項的非水電解質蓄電池之充電方法，及直流定電流充電及/或定電壓充電。

11.如申請專利範圍第 10 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中充電開始時施行如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項的非水電解質蓄電池之充電方法，其次作直流定電流充電及/或定電壓充電。

12.一種非水電解質蓄電池之充電方法，其特徵為：上述非水電解質蓄電池之充放電循環中，於每一預先設定之充電循環，以如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項的非水電解質蓄電池之充電方法充電。

13.如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述非水電解質蓄電池係包括，含吸留・釋出鋰離子之材料及黏結聚合物之正極及負極，隔離這些正負二極之一以上隔片，以及含鋰鹽及有機溶

(4)

劑之非水電解液而構成，

上述電解液含，電池電壓在 4.1 至 5.2 伏特之電位間於上述正極氧化之物質，

該物質係使用，可產生與正極之鋰釋出反應不同之氧化反應者。

14.如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項的非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述非水電解質蓄電池係包括：含吸留・釋出鋰離子之材料及黏結聚合物之正極及負極；隔離這些正負二極之一以上隔片；以及含鋰鹽及有機溶劑之非水電解液而構成，

上述電解液含，電池電壓在 4.1 至 5.2 伏特之電位間於上述正極電極氧化之物質，

該物質係用起與上述正極之鋰釋出反應不同的氧化反應，並且發生與上述負極的鋰吸留反應不同之還原反應者。

15.如申請專利範圍第 13 或 14 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中經上述電極氧化產生氧及/或二氧化碳，該氧及/或二氧化碳，將微量產於上述負極上之鋰金屬氧化為 Li_2O 及/或 Li_2CO_3 。

16.如申請專利範圍第 15 項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述 Li_2O 及/或 Li_2CO_3 於上述負極還原為金屬鋰及/或鋰離子。

17.如申請專利範圍第 13 至 16 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中於 25℃ 相對於上述正極之

(5)

理論容量以 10C 以下之電流率進行充電之際，至下述式之充電率 L% 為止，使上述正極及負極不發生劣化：

$$\text{充電率 } L (\%) = 5 \times (\text{充電電流率 } C)^{-0.5} \times 100。$$

18.如申請專利範圍第 13 至 17 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述電極氧化係在相對於參考極 AlOx 1.40 至 1.60 伏特之範圍發生。

19.如申請專利範圍第 13 至 18 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述有機溶劑係選自碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸乙烯酯及碳酸二乙酯之一種或二種以上，

該有機溶劑中，於 298.15K、101.325 千帕之常溫常壓條件下，上述電極氧化係在相對於標準氫電位 (SHE) 在 1.05 至 1.61 伏特之範圍發生。

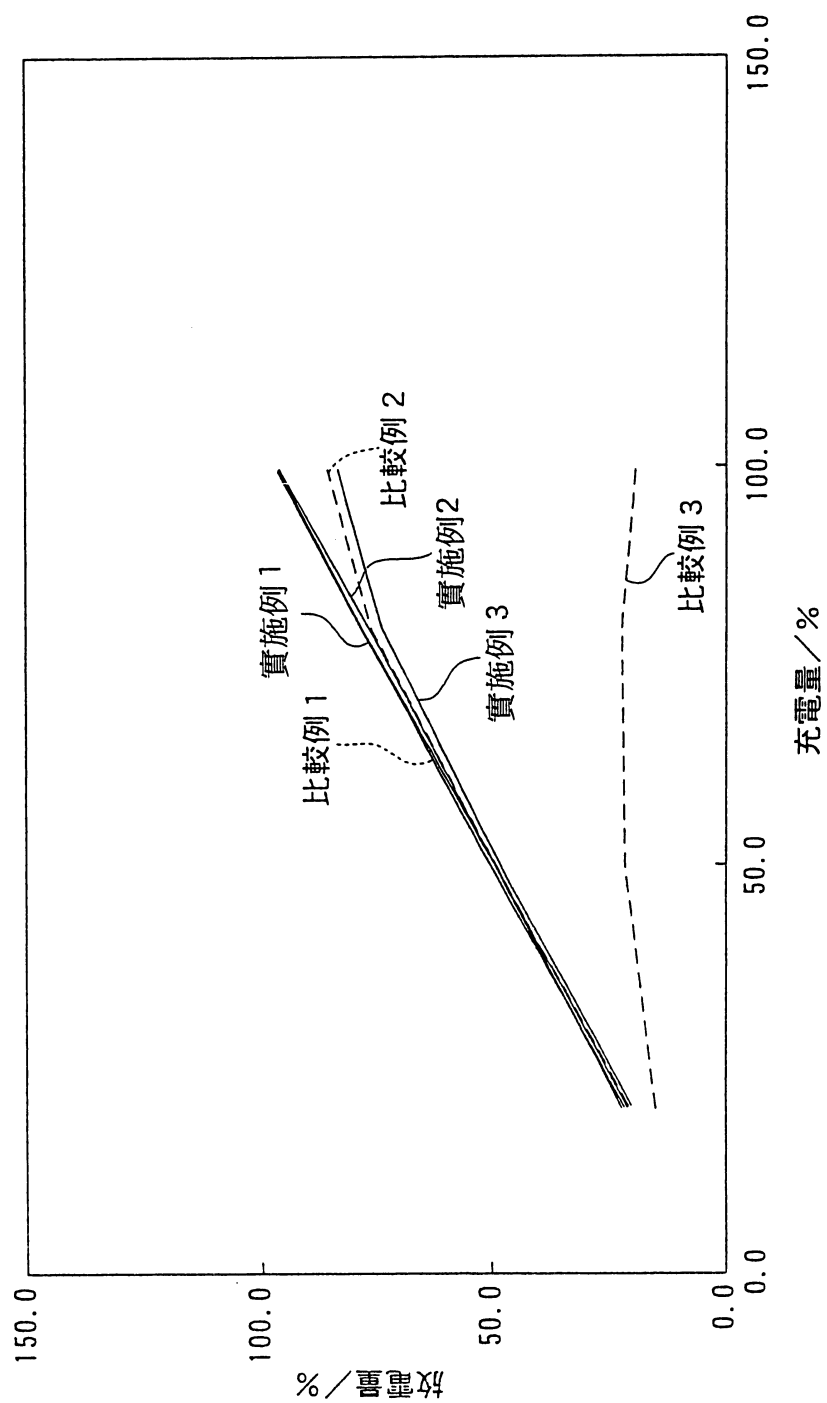
20.如申請專利範圍第 13 至 19 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述於正極氧化之物質係選自一般式 R-CO-R 、一般式 R-CO-OR 、一般式 R-CO-NR'R 、一般式 RO-CO-X-CO-OR 及一般式 RR'N-CO-NR'R (上述各式中 R 示相同或不同之取代或非取代之一價烴基，R' 示氫原子或相同或不同的取代或非取代之一價烴基，X 示二價有機基) 所示之化合物的一種或二種以上。

21.如申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述隔片之孔隙率係 40% 以上

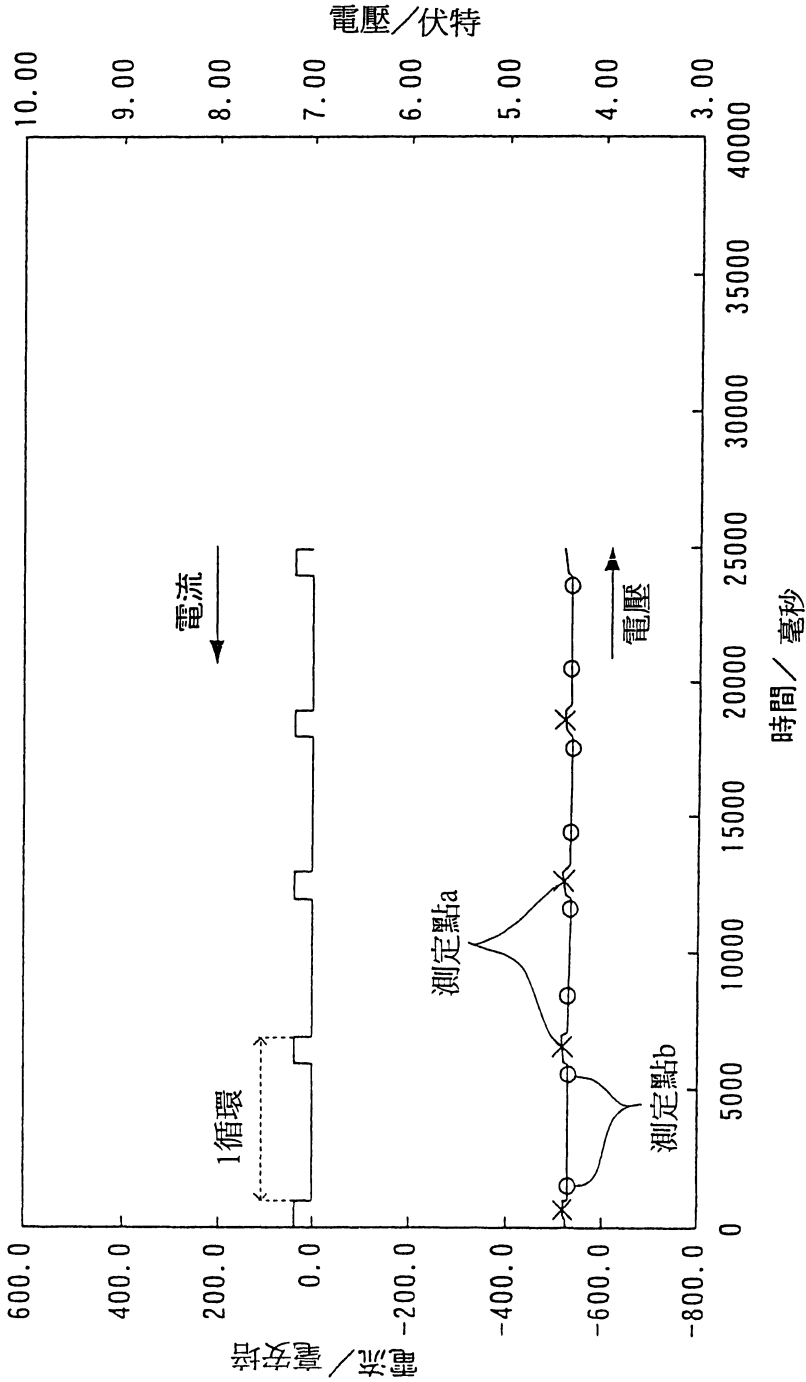
(6)

22.如申請專利範圍第21項之非水電解質蓄電池之充電方法，其中上述隔片係含纖維素、聚丙烯、聚乙烯及聚酯之任一種以上而成，同時其孔隙率係60%以上。

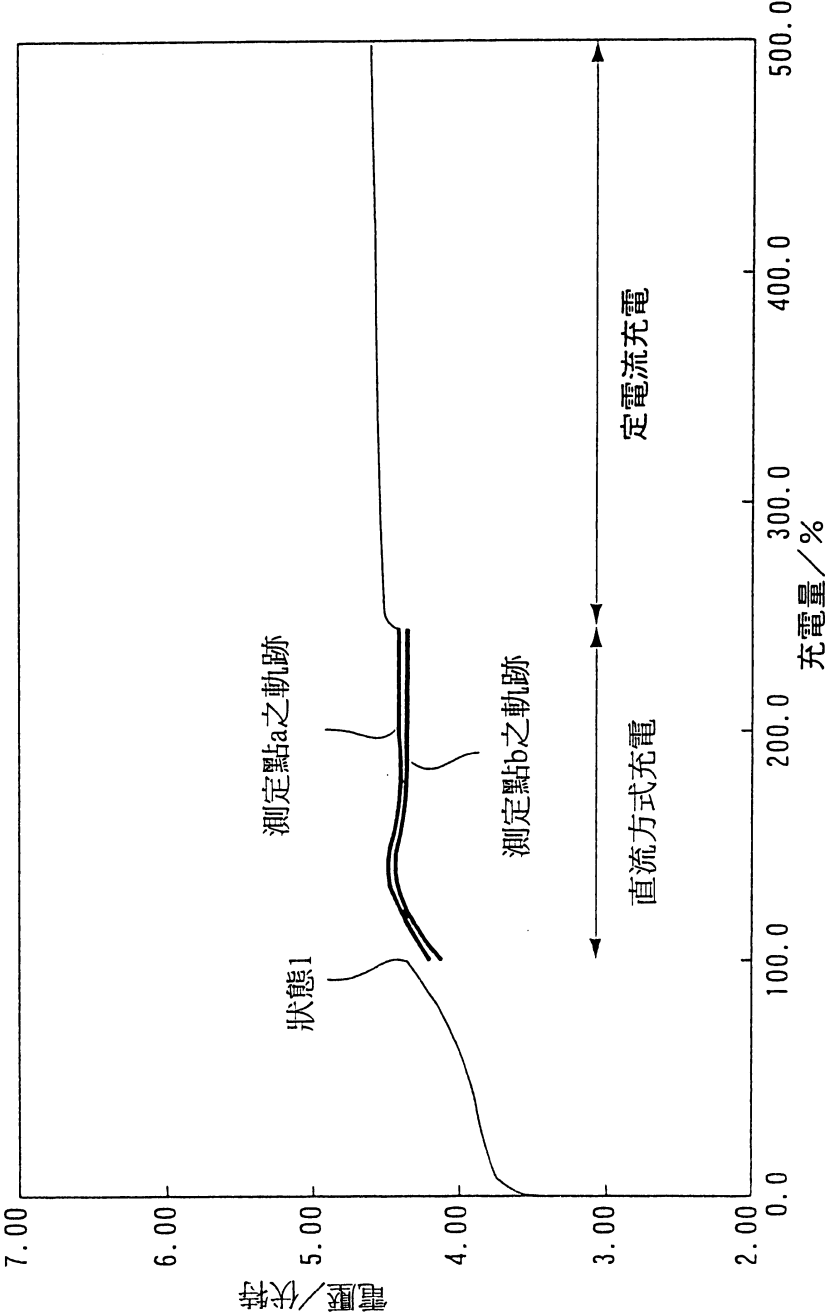
圖
一
樂



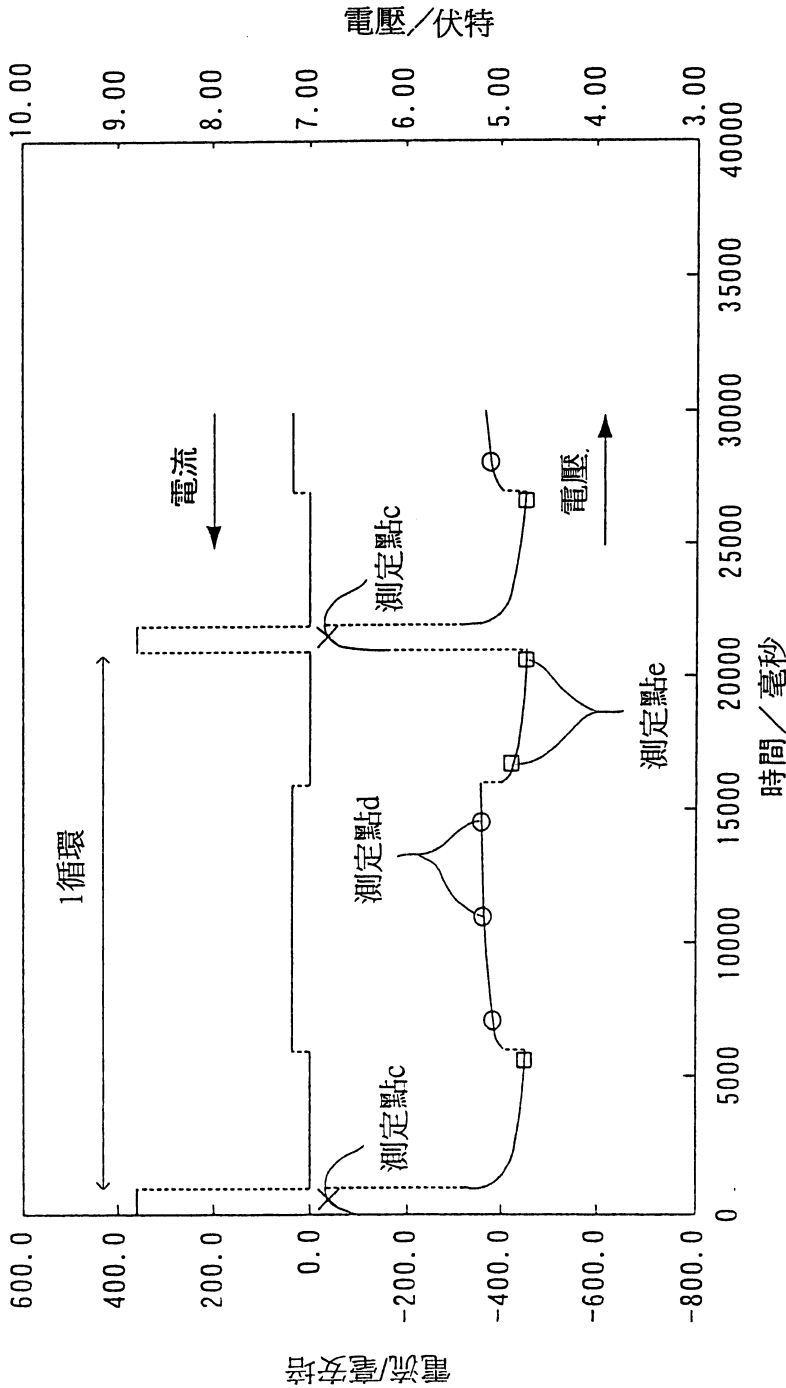
第2圖



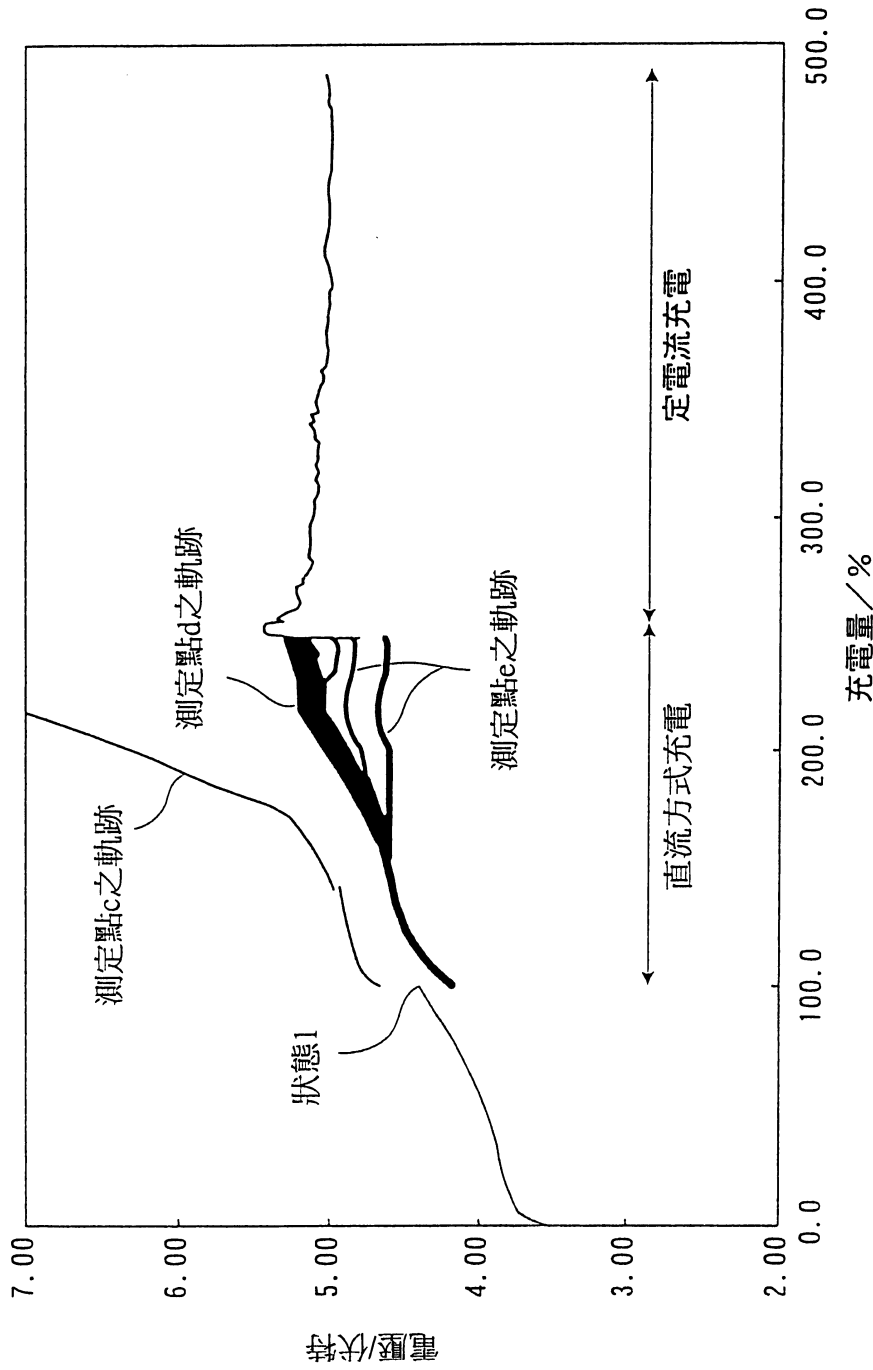
第3圖



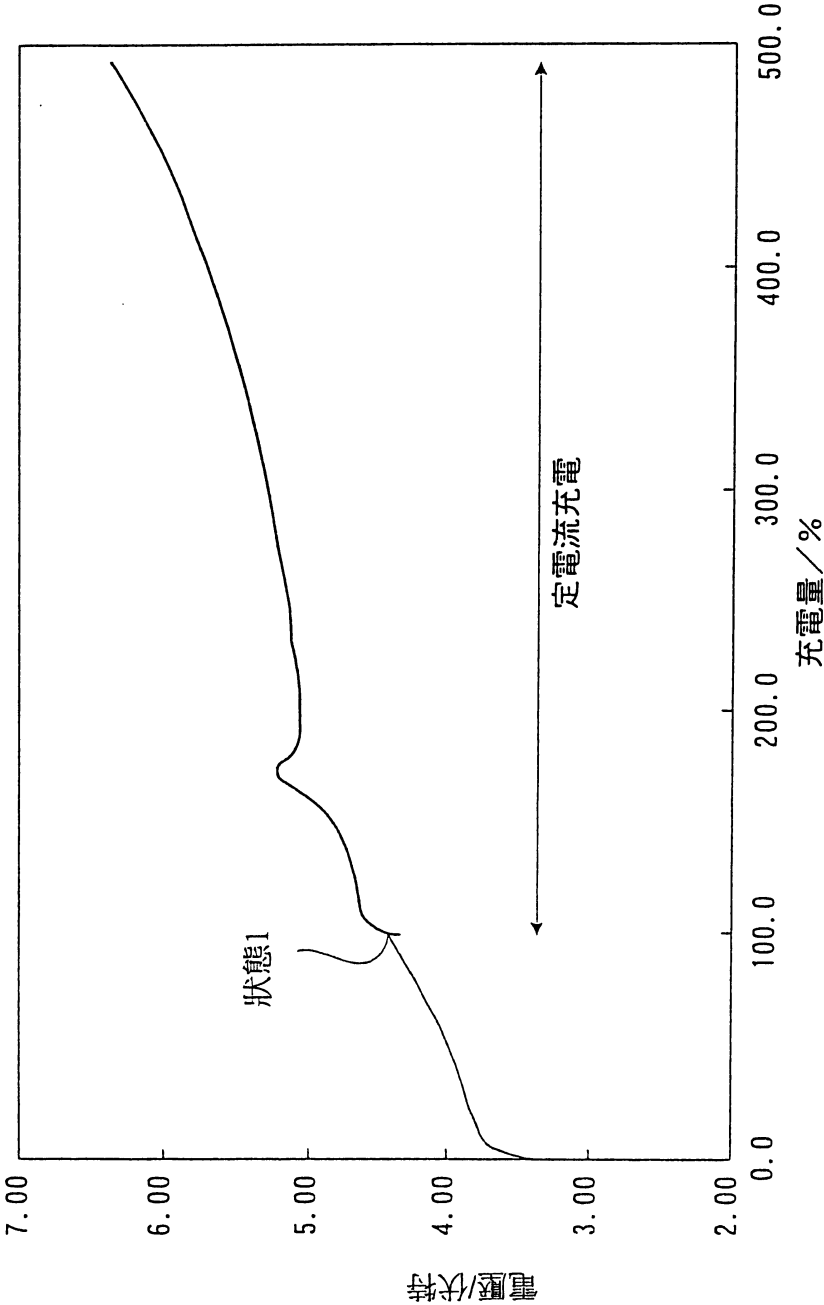
第4圖



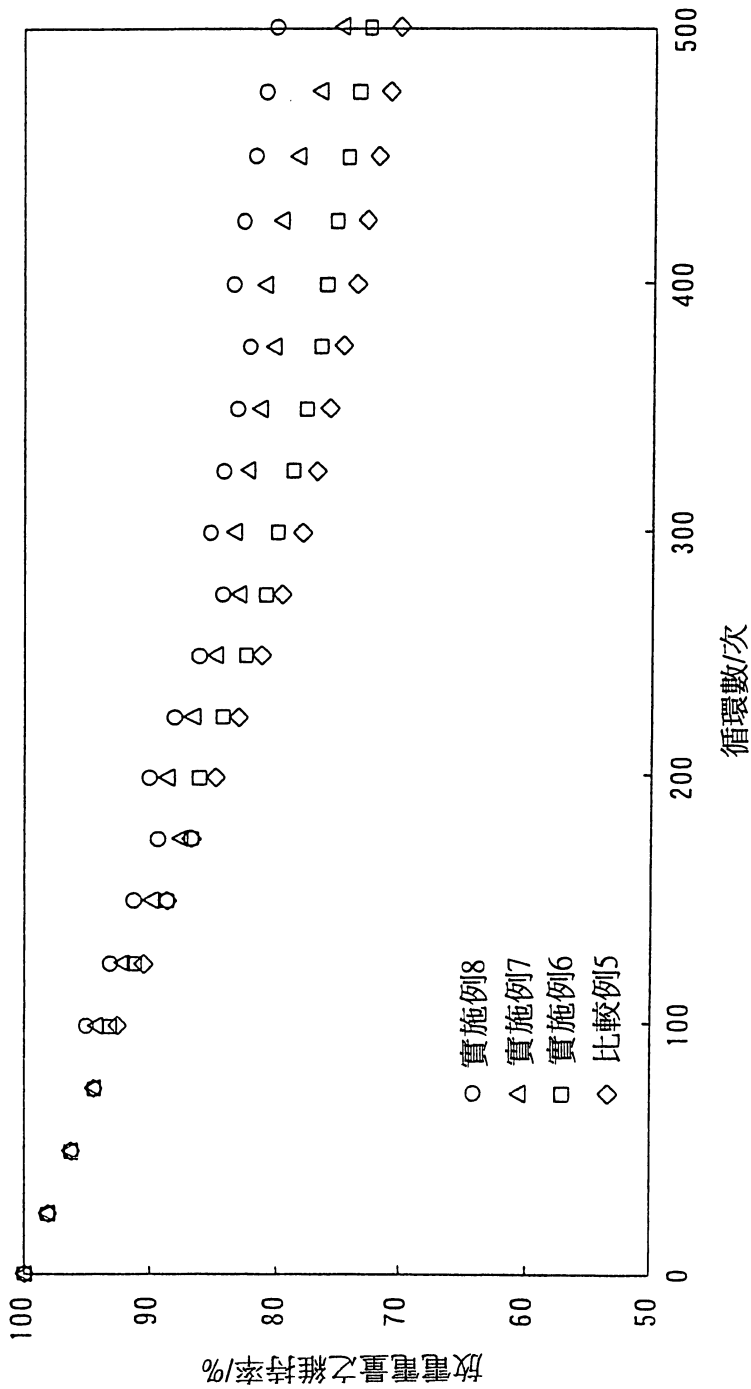
第5圖



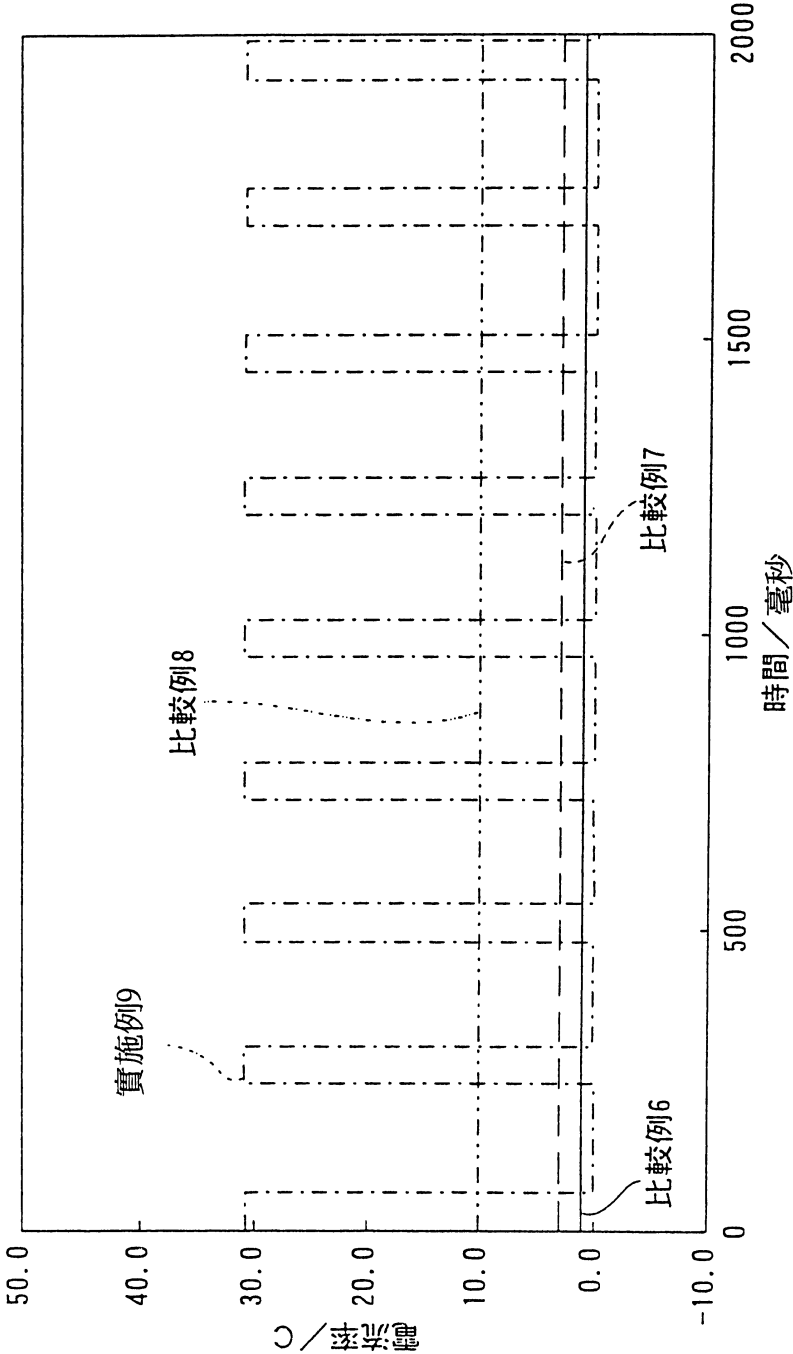
第6圖



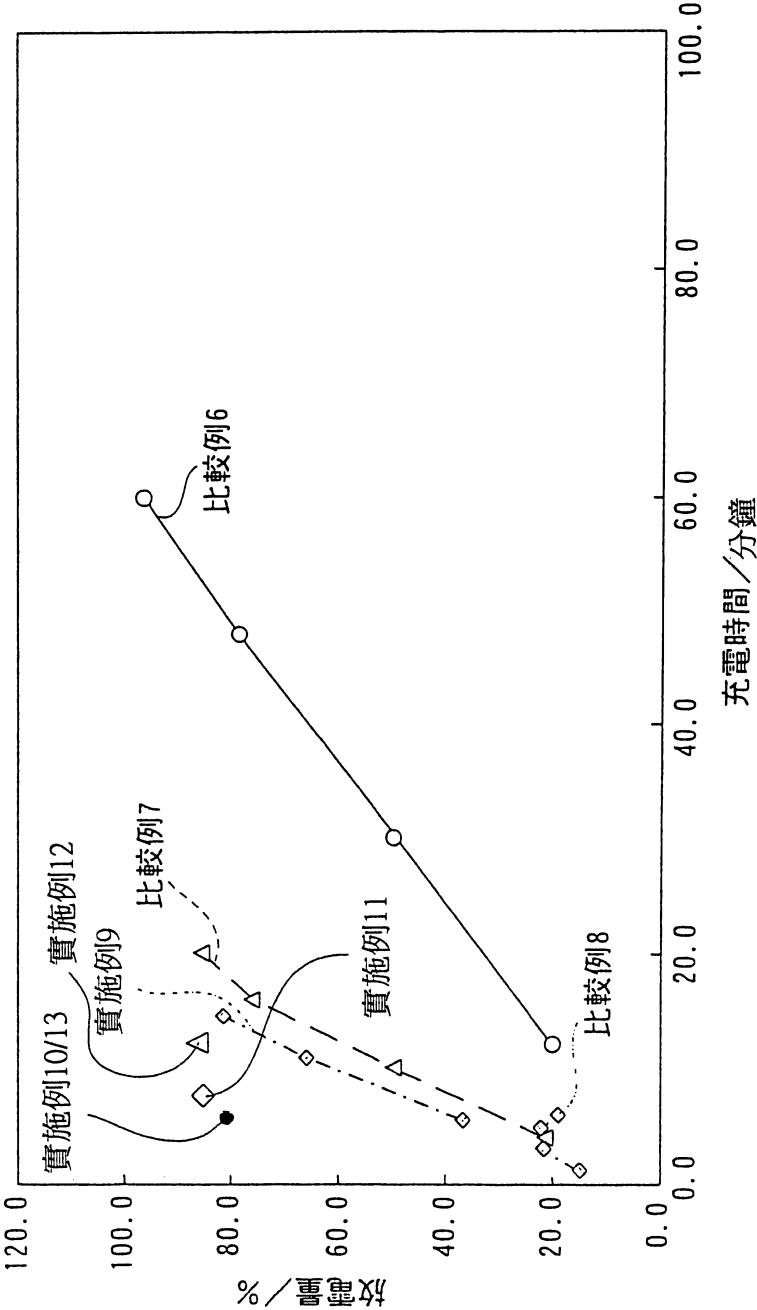
第7圖



第8圖



第9圖



柒、（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：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：