

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 93121081

※申請日期： 93.7.15

※IPC 分類： H01M4/00

一、發明名稱：(中文/英文)

非水電解質電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三洋電機股份有限公司

SANYO ELECTRIC CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 桑野幸德 / KUWANO, YUKINORI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府守口市京阪本通2丁目5番5號

5-5, 2-chome, Keihan-Hondori Moriguchi-City, Osaka, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共1人)

姓 名：(中文/英文)

高橋健太郎 / TAKAHASHI, KENTARO

國 籍：(中文/英文)

日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2003 年 09 月 29 日；特願 2003-337783（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關以提昇高溫充放電循環特性為目的之非水電解質電池之改良。

【先前技術】

近幾年，隨著行動電話、筆記型電腦等之移動資訊終端向小型/輕量化急速進展，而要求作為其電源之電池更輕量化。由此狀況，使用凝膠狀非水電解質(聚合物電解質)之電池受到矚目。非水電解質電池因電解質中使用凝膠狀非水電解質，故不會發生漏液，且因使用鋁積層薄膜等之輕外裝體，而較先前使用之金屬罐電池，可大幅度輕量化。

此類非水電解質電池中，係使用分子末端導入丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等聚合性官能基之聚醚系單體(預聚合物)，此單體因具有聚合性官能基，與非水電解液混合後，經由熱、紫外線、或添加聚合起始劑等即可聚合，由此可製得離子導電性比較優異之凝膠狀非水電解質。

但是，使用凝膠狀非水電解質之以往非水電解質電池，電解液中之非水溶劑充電時在負極還原分解產生氣體。此氣體隨著充放電循環一起緩緩地蓄積在電極與電解質之間使兩者之接觸性惡化，而劣化電池之充放電循環特性。抑制由此原因導致之電池性能劣化之技術有於電解質中添加伸乙烯基碳酸酯衍生物之技術。藉由該技術，伸乙烯基碳酸酯與負極反應而形成安定之被膜，因可抑制負極與非水溶劑之反應而使氣體之產生變少。然而使用該技術

時，伸乙烯基碳酸酯本身的正極氧化分解而產生氣體，又導致新的問題。

另外，提高高分子固體電解質之離子導電性之技術，可舉例如，專利文獻 1 之技術。此技術係於將具有聚酯聚醇之羥基之至少一部分變換為(甲基)丙烯酸酯之聚酯(甲基)丙烯酸酯之聚合物中，配合週期表第 Ia 族之金屬鹽者，由此技術，可得具有高離子傳導度，且保持電化學穩定性之具有可撓性之高分子固體電解質。

[專利文獻 1]日本特開 2000-311516 號公報(摘要)

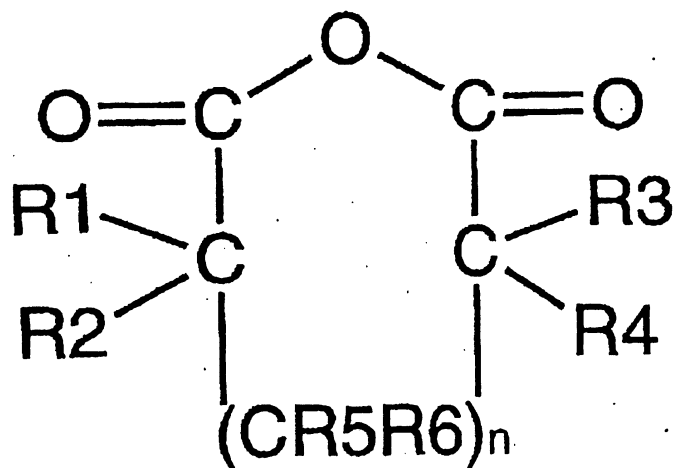
但是，由此技術之高分子固體電解質，若溫度變高，則在負極還原分解發生氣體，因此仍降低正負極之密貼性，而產生充放電循環特性劣化之問題。

【發明內容】

本發明有鑒於上述問題，其目的係提供具有優異之高溫充放電循環特性之非水電解質電池。

為解決上述課題之本發明其特徵係於具有正極、負極、聚合物電解質之非水電解質電池中，其前述聚合物電解質為由含有非水溶劑與電解質鹽與預聚合物之預聚合物電解質中之前述預聚合物聚合而成者，而前述預聚合物係含有聚酯系單體，前述聚合物電解質更含有伸乙烯基碳酸酯衍生物及環狀酸酐物者。

上述構成中，前述環狀酸酐可為下述式 1 所表示之化合物。



式 1

式 1 中， $n=0$ 至 4， R1 、 R2 、 R3 、 R4 各自獨立表示氫原子、烷基（直鏈狀或分支狀）、烯基或芳基， R5 、 R6 係重複單位各自分別表示氫原子或碳數 4 以下之烷基（直鏈狀或分支狀）。

上述構成中，負極活性物質係 $d(002)$ 值為 0.340nm 以下之碳質物。

上述構成中，前述預聚合物可包含聚醚丙烯酸酯以及/或聚醚甲基丙烯酸酯。

由上述本發明之構成，伸乙烯基碳酸酯 (VC) 係在負極形成被膜而抑制非水溶劑與負極之反應。

又，由聚酯系單體聚合而成之聚合物中之聚酯系單體由來之官能基，抑制伸乙烯基碳酸酯之氧化分解。

此原因並不確定，但認為可能因聚酯系單體由來之官能基之氧化分解生成物堆積在正極表面，從而抑制伸乙烯基碳酸酯與正極之反應。

但是，即使含有伸乙烯基碳酸酯，聚酯系單體由來之

官能基亦與負極反應而還原分解，使電池性能劣化。

此原因雖然並不確定，但認為可能係因與伸乙烯基碳酸酯之還原分解電位相較，聚酯系單體由來之官能基之還原分解電位更高，故聚酯系單體由來之官能基比伸乙烯基碳酸酯衍生物先分解，而內部電阻變高。

在此，前述聚合物電解質若另含有環狀酸酐，則可抑制聚酯系聚合物之還原分解。

此理由亦不確定，但咸認可能係因環狀酸酐比伸乙烯基碳酸酯衍生物以及聚酯系單體由來之官能基具更高電位，而還原分解形成被膜，此被膜可抑制聚酯系單體由來之官能基與負極之反應。

綜上，使用含有上述二種添加劑，及含有聚酯系單體之預聚合物聚合而成之聚合物電解質之電池，由於充放電幾乎不會分解而產生氣體，可得高充放電循環特性。尤其，上述分解反應在高溫條件下更明顯產生，但由於採用上述構成而可充分抑制分解反應，因此顯著提高高溫充放電循環特性。

上述構成中，環狀酸酐物為上述式 1 所表示之構造時，理由雖然不確定，但其提昇高溫充放電循環特性之效果大。此構成之酸酐可舉例如，琥珀酸酐、戊二酸酐、乙醇酸酐等。

上述構成中，若負極活性物質係 $d(002)$ 值為 0.340nm 以下之碳質物，則比使用 $d(002)$ 值大於 0.340nm 之碳質物之情形可更增大電池容量。又， $d(002)$ 值若為 0.340nm 以

下，雖然碳質物分解聚酯系聚合物之作用變大，但因環狀酸酐抑制聚酯系聚合物之分解，在不損及高溫充放電特性之前提下可望得到高容量化。

上述構成中，若將由聚醚丙烯酸酯以及/或聚醚甲基丙烯酸酯聚合而成之聚合物(聚醚系聚合物)、上述聚酯系聚合物混合使用，則提高與非水溶劑之相互作用，而可容易地獲得相分離少之均一聚合物電解質，因可抑制電池內中不均一之反應，而提高充放電特性(充放電循環特性)。

由此，若將抑制伸乙烯基碳酸酯分解所需充分量之聚酯系單體和聚醚系單體混合，使用由該混合物聚合而成之聚合物，則可得充放電特性優異，且兼備伸乙烯基碳酸酯之分解抑制性能之非水電解質電池。

【實施方式】

下文以圖式詳細說明本發明之最佳實施態樣。但本發明並不限定在下述實施態樣，在不變更其要旨之範圍內可適當地變更實施。

第1圖係有關本發明之實施態樣之使用積層外裝體之凝膠狀非水電解質電池之正面圖、第2圖係用於凝膠狀非水電解質電池之積層外裝體之剖面圖、第3圖係用於非水電解質電池之電極體之斜視圖。

本發明之非水電解質電池具有第3圖所示之電極體1，此電極體1配置在積層外裝體之收容空間內。此收容空間如第1圖所示，係將積層外裝體3折疊成兩部分，上端與左右端分別以封裝部4a、4b、4c封口而形成。此收容空

間內，收容有電極體 1 及聚合物電解質，該聚合物電解質係於含有聚合物之非水溶劑裏溶解鋰鹽（電解質鹽）而成者。電極體 1 係如第 3 圖所示，將正極 5、負極 6、隔開該兩電極之隔片（無圖示）以扁平渦卷狀捲繞而製得，前述隔片係與有機溶劑之反應性低，且由廉價之烯烴系樹脂而成之微多孔膜（厚度：0.025mm）構成。

再者，上述正極 5 連接在由鋁構成之正極引線 7 上，而負極 6 連接在由銅構成之負極引線 8 上，將電池內部產生之化學能以電能向外部輸出。

在此，上述積層外裝體 3 正如第 2 圖所示，其構造係：由樹脂層 13（尼龍）-黏著劑層 12-鋁層 11（厚度：30 μm ）-黏著劑層 12-樹脂層（聚丙稀）14 黏著而成之 5 層構造。不過，並不限定在該構成。

又，上述聚合物電解質係由含有非水溶劑、電解質鹽、伸乙烯基碳酸酯、環狀酸酐與聚酯系聚合物之預聚合物所含之預聚合物電解質聚合而成者。

其次說明，關於實施本發明之電池製作方法。

〈正極之製作〉

將由鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）構成之正極活性物質 92 質量份、由乙炔黑構成之導電劑 5 質量份、由聚偏二氟化乙烯（PVDF）構成之黏結劑 3 質量份、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）加以混合，作為活性物質漿體。

此活性物質漿體由刮粉刀均一地塗布於由厚度為 20 μm 之鋁箔構成之正極芯體之兩面後，通過乾燥機，藉由

乾燥除去製作漿體時所必需之有機溶劑。其次，將上述極板以壓輥機壓伸，作成厚度為 0.17mm 之正極 5。

〈負極之製作〉

將由石墨($d(002)$ 值=0.335nm)構成之負極活性物質、由聚偏二氟化乙烯(PVDF)構成之黏結劑，與 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)加以混合，作為活性物質漿體。該等活性物質漿體，由刮粉刀均一地塗布於由厚度為 $20\mu\text{m}$ 之銅箔構成之負極芯體之兩面後，通過乾燥機乾燥，除去製作漿體時必需之有機溶劑。再後，將此極板以壓輥機壓伸，做成厚度為 0.14mm 之負極 6。

〈預聚合物電解質之調製〉

於伸乙烯基碳酸酯與二乙基碳酸酯以質量比 3:7 混合而成之混合溶劑中，溶解作為電解質鹽之 LiPF_6 使成為 1M (莫耳/升)，而製作電解液。此電解液 15 質量份中，以 1 質量份之比例混合聚合性之單體。對於此溶液 100 質量份添加伸乙烯基碳酸酯(VC)1 質量份，並以 5000ppm 之比例混合聚合起始劑，第三丁基過氧化三甲基乙酸酯，而作成預聚合物。

〈電極體之製作〉

於正負極板上分別安裝正極引線 7、負極引線 8，再貼上聚苯硫製之保護帶之後，以烯烴系樹脂構成之微多孔膜(厚度為 0.025mm)介於兩極之間作為隔片，重疊並使各極板之寬度方向之中心線保持一致。其後，由捲筒機捲回，將最外周以膠帶封裝，而製作扁平渦卷狀電極體 1。

如第 2 圖所示，準備由 5 層構造而成之薄片狀積層材，積層材折疊成 2 部分，合併其上端與左右端。其次，將電極體插入上述收容空間內並使正負電極引線 7、8 突出於該筒狀積層材之上端部，然後使正負極引線 7、8 突出之上端 4a 以及片側端 4b 熔著。其次，從還未熔著之開口（封裝後，成為封裝部 4c 之部分）注入上述預凝膠溶液，熔著封裝部 4c。各端部之封裝上使用高頻感應熔著裝置。

此後，在 60℃ 之恆溫槽保持 3 小時，使單體聚合，製作非水電解質電池。

又，可如上述實施態樣，以刮粉刀塗布漿體，亦可由模具塗布機(die coater)進行塗布。又，亦可使用活性物質糊體代替活性物質漿體，並以輥塗法塗布。又，代替鋁箔使用鋁篩亦可同樣製作。

以下，使用實施例更詳細說明本發明。
(實施例 1 至 17、比較例 1 至 9)

如下述表 1 所示，除改變正極活性物質之種類、預聚合物之種類、配合比、伸乙烯基碳酸酯之添加量、環狀酸酐二種類及添加量以外，與上述實施態樣同樣製作電池。

使用上述製作之實施例 1 至 17 以及比較例 1 至 9 之電池，藉由下述條件測定高溫充放電循環特性(70℃)。其結果示於下述表 1。

高溫充放電循環特性試驗

1 以 1It(500mA)充電至 4.2V，其後以 4.2V 總共充電 3 小時。

2 間歇 10 分鐘。

3 以 1It(500mA)至放電 2.75V 為止。

4 間歇 10 分鐘。回到 1。

高溫充放電循環特性(%)=(500 充放電循環時放電容量÷ 1 週期時放電容量)× 100

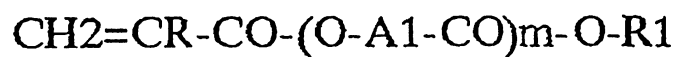
[表 1]

	正極活性物質	聚酯系單體		聚醚系單體	VC(%)	環狀酸酐		高溫充放電循環特性(%)
		單體 1	單體 2			種類	添加量(%)	
實施例 1	X	化學式 1 20m%	化學式 3 80m%		1.0	A	1.5	76
實施例 2	X	化學式 1 20m%	化學式 4 80m%		1.0	A	1.5	74
實施例 3	X	化學式 2 100m%			1.0	A	1.5	77
實施例 4	X	化學式 2 70m%	化學式 3 30m%		1.0	A	1.5	77
實施例 5	X	化學式 2 70m%	化學式 3' 30m%		1.0	A	1.5	74
實施例 6	X		化學式 3'' 100m%		1.0	A	1.5	75
實施例 7	X		化學式 4 100m%		1.0	A	1.5	73
實施例 8	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	A	1.5	81
實施例 9	X		化學式 3 50m%	化學式 6 50m%	1.0	A	1.5	80
實施例 10	X 50m% Y 50m%		化學式 3 30m%	化學式 6'' 70m%	1.0	A	1.5	67
實施例 11	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	A	1.5	78
實施例 12	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	A	1.5	82
實施例 13	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	B	1.5	79
實施例 14	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	C	1.5	78
實施例 15	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	A	0.5	72
實施例 16	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	A	1.0	76
實施例 17	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	A	2.0	80

[表 2]

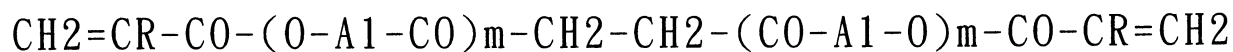
	正極活性物質	聚酯系單體		聚醚系單體	VC(%)	環狀酸酐		高溫充放電循環特性(%)
		單體 1	單體 2			種類	添加量(%)	
比較例 1	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	-	-	-	44
比較例 2	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	-	-	48
比較例 3	X 50m% Y 50m%		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	1.0	-	-	39
比較例 4	X		化學式 3 30m%	化學式 6 70m%	-	A	1.5	53
比較例 5	X			化學式 6 100m%	1.0	-	-	32
比較例 6	X			化學式 6 100m%	1.0	-	-	41
比較例 7	X			化學式 6 100m%	1.0	-	-	35
比較例 8	X			化學式 6 100m%	-	A	1.5	40
比較例 9	X			化學式 6 100m%	1.0	A	1.5	43

上述表 1 以及表 2 中，X 表示 LiCoO_2 ，Y 表示 LiMn_2O_4 ，A 表示琥珀酸酐，B 表示乙醇酸酐，C 表示戊二酸酐。又，m% 表示體積%。又，上述化學式 1 至 4 以及 6 之構造式如下述化學式 3 至 9 所示者。



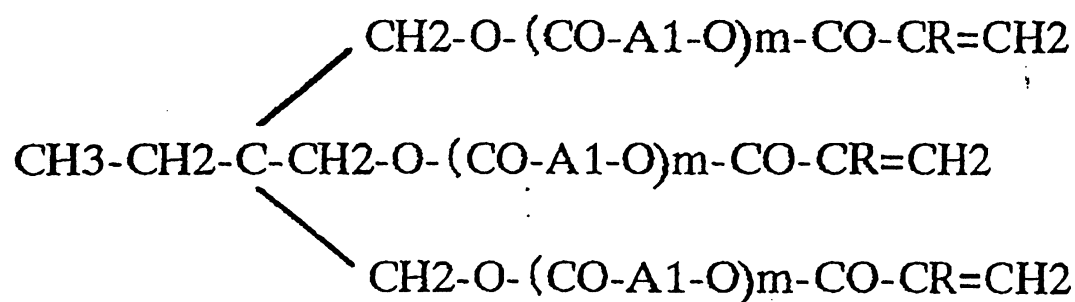
化學式 1

R : H、R1 : CH_3 、A1 : C_5H_{10} 、m=6



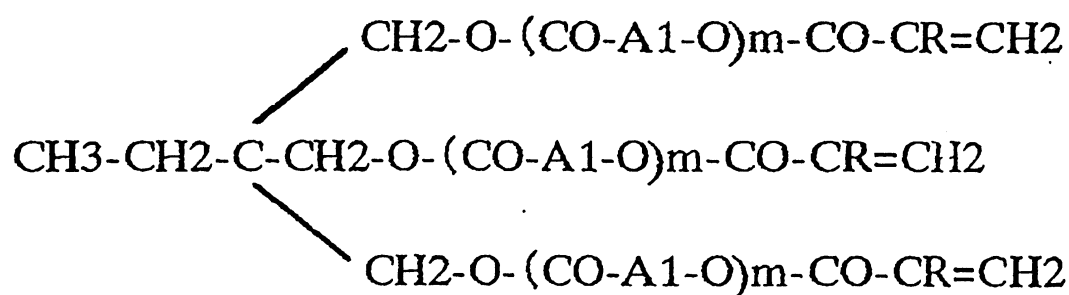
化學式 2

R : H、A1 : C₅H₁₀、m=4



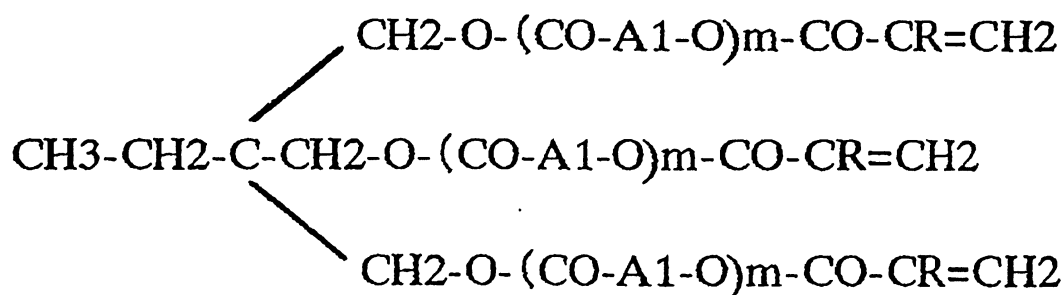
化學式 3

R : H、A1 : C₅H₁₀、m=2



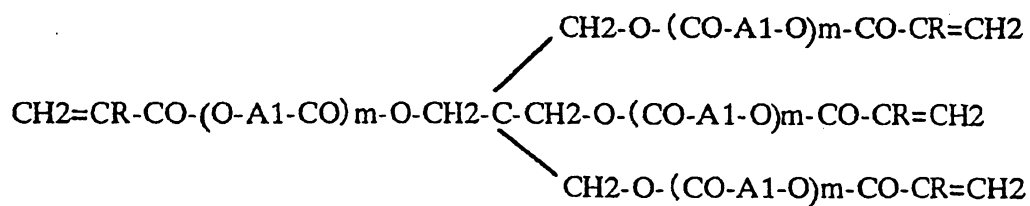
化學式 3'

R : CH₃、A1 : C₅H₁₀、m=2



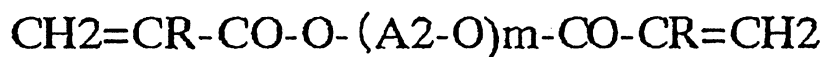
化學式 3''

R : CH₃、A1 : C₅H₁₀、m=4



化學式 4

R : H、A1 : C₅H₁₀、m=4



化學式 6

R : H、A₂ : C₃H₆、m=4

(1)從上述表 1 以及表 2，可知僅用聚酯系單體聚合，使聚合物化(聚酯系聚合物)，並添加伸乙烯基碳酸酯(VC)以及琥珀酸酐而成之實施例 1 至 7 之電池，其高溫充放電循環特性為達 73%至 77%之優異程度，相對的，僅用聚醚系單體聚合、使聚合物化(聚醚系聚合物)，及含有伸乙烯基碳酸酯之比較例 6、7、9 之電池，其高溫充放電循環特性大幅降低為 35%至 43%。

上述原因咸認如下。聚醚系聚合物因不具有抑制伸乙烯基碳酸酯分解之作用，故伸乙烯基碳酸酯分解產生氣體，而降低極板之密貼性而降低容量。另外，聚酯系聚合物可抑制伸乙烯基碳酸酯之分解。由此伸乙烯基碳酸酯之分解抑制作用，可提高高溫充放電循環特性。

(2)又，可知實施例 1 至 7 之電池，其高溫充放電循環特性為 73 至 77%之優異程度，而僅使用聚醚系單體聚合使聚合物化(聚醚系聚合物)，並且不含伸乙烯基碳酸酯之比較例 5、8 之電池，其高溫充放電循環特性大幅度降低為 32%至 40%。

上述原因咸認如下述。若不含伸乙烯基碳酸酯，則負極與非水溶劑反應而產生氣體，降低極板密貼性而降低容量。另外，若含伸乙烯基碳酸酯，則伸乙烯基碳酸酯於負極表面形成被膜，可抑制非水溶劑與負極之反應。由此非

水溶劑與負極之反應抑制作用，可提高高溫充放電循環特性。

(3)又，僅聚酯系單體和聚醚系單體之混合比不同之實施例 8、9，其高溫充放電循環特性為 81%至 82%，可知並無很大差異。又，可知實施例 8、9 係較僅使用聚酯系單體之實施例 1 至 7 之 74 至 77%更優異。

上述原因咸認如下述。將聚醚系單體導入聚合物構造中之聚合物，係與溶劑相互作用高，因而可得相分離少之均一聚合物電解質，故可抑制電池內之不均一反應。又，可知全單體成分中之聚酯系單體之混合比若為 30 體積%以上，則可充分抑制伸乙烯基碳酸酯之分解，而得高充放電循環特性。

(4)又，除不含伸乙烯基碳酸酯以外與實施例 8 同一組成之比較例 4，與除不含琥珀酸酐與伸乙烯基碳酸酯以外與實施例 8 同一組成之比較例 1，相對於前者之高溫充放電循環特性為 81%，後者之高溫充放電循環特性為 44%至 53%，可知兩者有極顯著差異。

上述原因咸認如下述。在實施例 8 中，伸乙烯基碳酸酯在負極表面形成被膜，抑制非水溶劑與負極之反應，而比較例 1 以及 4 因不含伸乙烯基碳酸酯，非水溶劑與負極反應，產生氣體使正負極之密貼性降低，因而降低電池容量。

(5)又，實施例 8 和除不含琥珀酸酐外其他為同一組成之比較例 2 相較，前者之高溫充放電特性為 81%，而後者之高

溫充放電特性為 48%，可知兩者具有極顯著差異。

上述原因咸認如下述。若不含琥珀酸酐，則聚酯系聚合物與負極反應產生氣體，降低正負極之密貼性，從而降低容量。另外，若含有琥珀酸酐，則琥珀酸酐在負極表面形成被膜，可抑制聚酯系聚合物與負極之反應。藉由此聚酯系聚合物與負極之反應抑制作用，可提高高溫充放電循環特性。

(6)又，使用 R 為氫原子之化學式 3 所表示之化合物之實施例 4 之電池，與使用 R 為甲基之化學式 3' 所表示之化合物之實施例 5 之電池，高溫充放電循環特性為 74 至 77%，可知兩者並無很大差異。

由此，可知 R 若為氫原子或甲基(單體為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)，即可得具備良好高溫充放電循環特性之電池。

(7)又，使用 $m=2$ 之化學式 3 所表示之化合物之實施例 4 之電池與使用 $m=4$ 之化學式 3'' 所表示之化合物之實施例 6 之電池，兩者高溫充放電循環特性為 75%至 77%，可知兩者並無很大差異。

由此可知，伸烷基酯之重複數目與高溫充放電循環特性之間並無相關關係。

(8)又，可知僅使用鈷酸鋰之比較例 2 與除使用鈷酸鋰與錳酸鋰體積比 1:1 之混合物外與比較例 2 為同一組成之比較例 3，前者之高溫充放電循環特性比後者之高溫充放電循環特性差異達 9 至 14%。

上述原因咸認如下述，因在 70℃ 高溫條件下進行充放電循環，產生錳溶解在電解液中之問題，溶解之錳使電解液劣化，而降低電池容量。

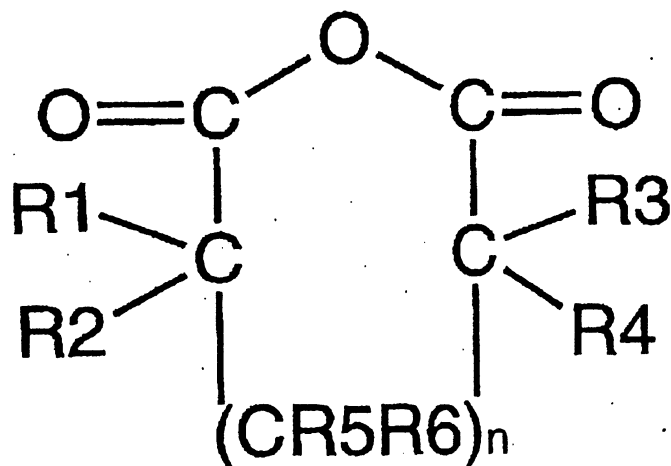
(9)又，已知僅環狀酸酐種類不同之實施例 8、13、14，高溫充放電循環特性為 78 至 81%，並未具有很大差異。由此可知，若為環狀酸酐，則不論其種類皆可以得到優異之高溫充放電循環特性。

(10)又，僅琥珀酸酐之添加量不同之實施例 8、11、12，其高溫充放電循環特性為 78 至 82%，可知並無很大差異。

(11)又，僅伸乙烯基碳酸酯之添加量不同之實施例 8、15 至 17，其高溫充放電特性為 72 至 81%，可知並無很大差異。

[其他事項]

(1)於上述中，環狀酸酐係使用琥珀酸酐、乙醇酸酐、戊二酸酐，但除這些外亦可使用苯二甲酸酐、3-甲基苯二甲酸酐等芳香族性環狀酸酐、馬來酸酐、甲基馬來酸酐等環狀部分具有不飽和鍵之環狀酸酐、下述式 1 表示之甲基琥珀酸酐、2,2-二甲基琥珀酸酐、1,2-環己烷二羧酸酐、順-1,2,3,6 四氫戊二酸酐、苯基琥珀酸酐、2-苯基戊二酸酐、壬基琥珀酸酐等環狀酸酐亦可得同樣效果。



式 1

$n=0$ 至 4 ， $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 獨立表示氫原子、烷基(直鏈狀或分支狀)、烯基或芳基， $R5$ 、 $R6$ 分別為獨立之重複單位，表示氫原子或碳數為 4 以下之烷基(直鏈狀或分支狀)。

但是，若環狀酸酐之添加量過多，則會降低電池性能，反之，若過少，亦不能得到充分效果。因此，環狀酸酐之添加量，對於每 100 質量份聚合物電解質較佳為 0.01 至 10 質量份，更佳為 0.05 至 5 質量份。

(2)又，上述實施例中伸乙烯基碳酸酯衍生物係使用伸乙烯基碳酸酯，而亦可使用如甲基伸乙烯基碳酸酯/乙基伸乙烯基碳酸酯等，伸乙烯基碳酸酯之氫原子之一者或二者經烷基(碳數 1 至 4 之烷基：直鏈狀以及分支狀)取代者。惟，若伸乙烯基碳酸酯衍生物之添加量過剩，形成於負極之被膜之電阻變大，從而降低電池性能，反之若過小，則不能得到充分之效果。由此，伸乙烯基碳酸酯衍生物之添加量對於每 100 質量份聚合物電解質為 0.01 至 10 質量份，更佳為 0.05 至 5 質量份。

(3)又，上述實施例中非水溶劑係使用伸乙烯基碳酸酯、伸丙烯基碳酸酯、二乙基碳酸酯，而除該等外亦可單獨使用二甲基碳酸酯、丁烯碳酸酯等碳酸酯類， γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯類、 γ -二甲氧基乙烷、四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類、環己酮等酮類、甲酸乙酯、乙酸乙酯等酯類等，或組合2種以上使用。該等中，較佳為碳酸酯類、內酯類、醚類、酮類，尤佳為碳酸酯。

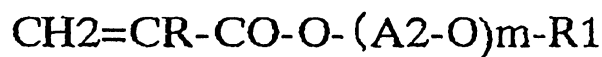
又，為提高聚酯系聚合物與非水溶劑之相互作用，製成相分離少之均一聚合物電解質，非水溶劑之比電容率較佳為25以上。

(4)又，上述實施例中正極活性物質雖然使用鈷酸鋰(LiCoO_2)、鈷酸鋰(LiCoO_2)和錳酸鋰(LiMn_2O_4)之混合物，但除此之外亦可使用鎳酸鋰(LiNiO_2)、鐵酸鋰(LiFeO_2)等其他含有鋰之過渡金屬氧化物，亦可使用其等之混合物。又，亦可為 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 類於結晶格中具有其他金屬元素之含鋰過渡金屬氧化物。在此，為抑制錳溶於電解液，錳酸鋰之體積配合比例較佳為0至60%。

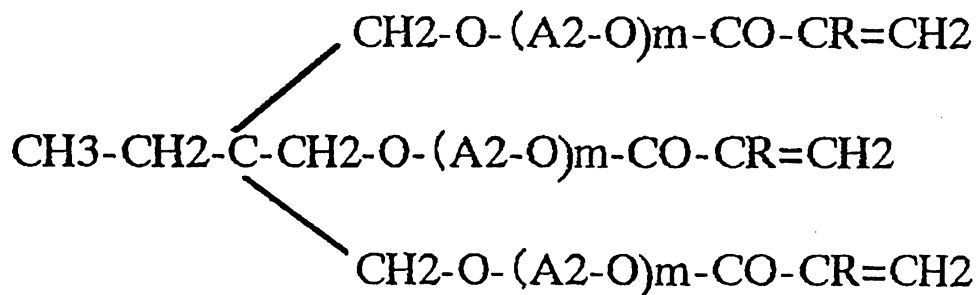
(5)又，負極活性物質係使用石墨，但亦可使用碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳素纖維、或該等之煅燒體等之碳質物、鋰合金、可吸收釋放鋰之金屬氧化物、矽、矽化合物等。

(6)又，電解質鹽可單獨使用 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等，或組合2種以上使用。尤佳為 LiPF_6 、 LiBF_4 。又，對非水溶劑之溶解量較佳為0.5至2.0莫耳/公升。

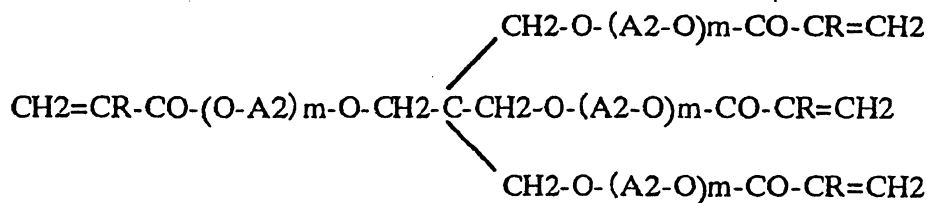
(7)又，聚酯系單體與聚醚系單體，並不限定在上述實施例使用之官能基和重複數目，R可為氫原子或甲基、R1可為甲基或乙基、A1可為 C_nH_n 表示之碳數為2以上之伸烷基(直鏈或分支狀)、A2可為 C_pH_p 表示之碳數為2以上之伸烷基(直鏈或分支狀)等，m表示1以上之整數。又，聚醚系單體，可使用以下所示之化學式5、7、8代替上述實施例使用之化合物6。又，亦可將不同種類之聚酯系單體和聚醚系單體分別組合2種以上使用。惟，上述或下述之化學式1至8全部為聚酯系單體、聚醚系單體之示例，而亦可為除此以外之構成。



化學式 5



化學式 7



化學式 8

(8)又，聚酯系單體與聚醚系單體之體積配合比雖然並不限定在上述實施例之範圍內，但為提高伸乙烯基碳酸酯分解

之抑制以及與溶劑之相互作用，較佳為 100：0 至 10：90 之範圍內，更佳為 60：40 至 15：85 之範圍內，再更佳為 40：60 至 20：80 之範圍內。

(9)又，上述實施例中，於此電解液 93 質量份中以 7 質量份之比例混合聚合性單體(7 質量%)，但並不限定在該值，當電解液與聚合物之合計質量為 100 時，該值以 1.5 至 30 之範圍為佳。

(10)又，可配合第三丁基過氧化三甲基乙酸酯 5000ppm 作為聚合起始劑，除此之外，亦可使用過氧化二醯、過氧化酯/過氧化二烷、過氧化縮酮、過氧化二碳酸酯、過氧化單碳酸酯、第三己基過氧化三甲基乙酸酯等有機過氧化物。又，配合比亦並不限定在 5000ppm。又，不使用聚合起始劑，亦可藉由加熱、紫外線照射等而聚合物化。

(11)又，亦可添加提高電池特性之各種添加劑(乙烯伸乙基碳酸酯衍生物、環硫乙烷衍生物等)。

[產業上可利用性]

如以上說明，由本發明，可提供高溫充放電循環特性優異、且重量輕之電池。

【圖式簡單說明】

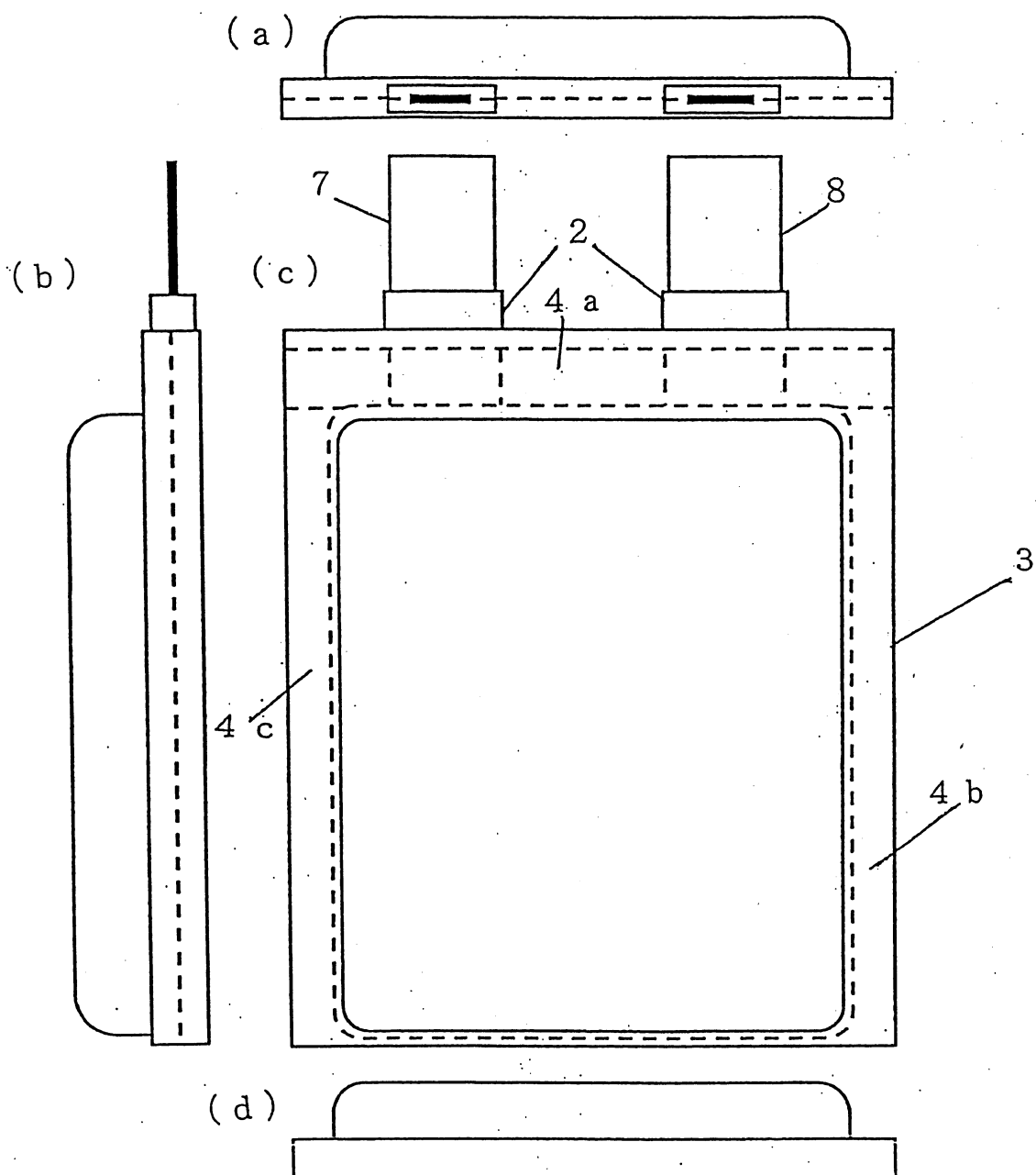
第 1 圖係有關本發明之非水電解質電池之圖，第 1 圖(a)係平面圖、第 1 圖(b)係剖面圖、第 1 圖(c)係正面圖、第 1 圖(d)係底面圖。

第 2 圖係有關用於本發明之非水電解質電池之積層外裝體之剖面圖。

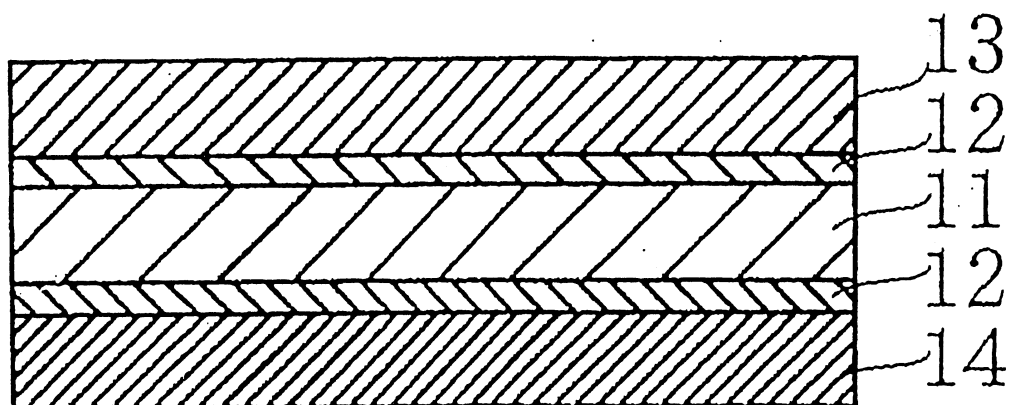
第 3 圖係有關用於本發明之非水電解質電池之電極體之斜視圖。

【主要元件符號說明】

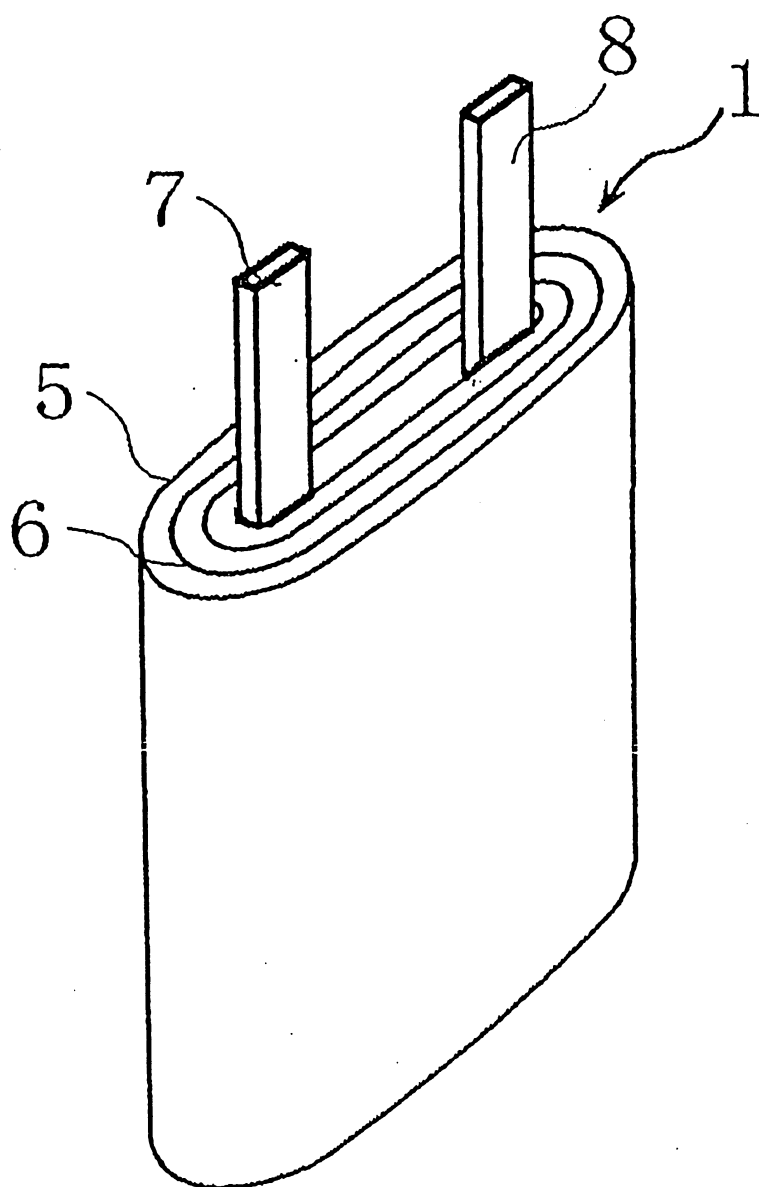
1	電極體	2	保護帶
3	鋁積層外裝體	4a、4b、4c	封裝部
5	正極	6	負極
7	正極引線	8	負極引線
11	鋁層	12	黏著劑層
13	樹脂層(尼龍)	14	樹脂層(聚丙烯)



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

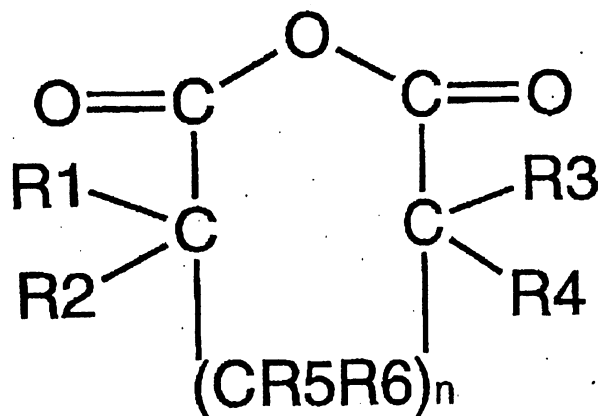
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	電極體	2	保護帶
3	鋁積層外裝體	4a、4b、4c	封裝部
7	正極引線	8	負極引線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



五、中文發明摘要：

本發明之目的係提供高溫充放電循環特性優異，且不會發生漏液之非水電解質電池。

於具有正極、負極、聚合物電解質之非水電解質電池中，前述聚合物電解質係由含有非水溶劑與電解質鹽與預聚合物之預聚合物電解質中之前述預聚合物聚合而成者，而前述預聚合物含有聚酯系單體，前述預聚合物電解質更含有伸乙烯基碳酸酯(VC, Vinylene Carbonate)衍生物與環狀酸酐。

六、英文發明摘要：

This invention provides a non-aqueous electrolyte battery having excellent thermal cycle property and without the occurrence of liquid leaking.

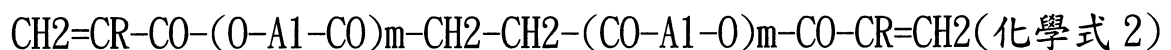
The non-water electrolyte cell comprises cathodes, anodes, and polymer electrolytes. The polymeric electrolytes are made by polymerization of pre-polymers, and the pre-polymers are contained in pre-polymer electrolytes, which comprise non-aqueous solvent, electrolyte salts and pre-polymers. The said pre-polymer electrolytes further comprise vinylene carbonate derivatives and cyclic acid anhydrides.

十、申請專利範圍：

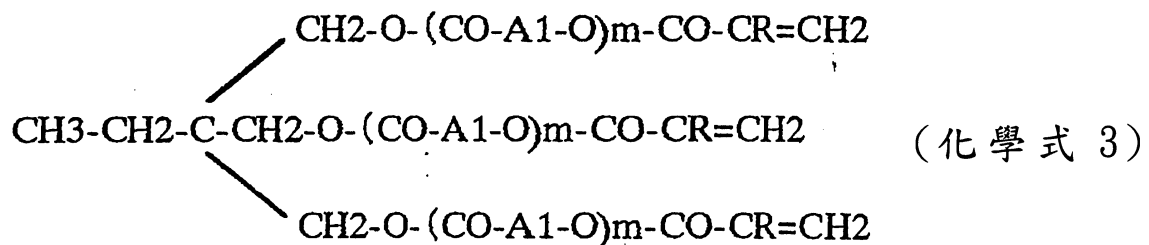
1. 一種非水電解質電池，係具有正極、負極、聚合物電解質之非水電解質電池，其特徵為前述聚合物電解質係由含有非水溶劑與電解質鹽與預聚合物之預聚合物電解質中之該預聚合物予以聚合而成者，而該預聚合物含有選自下述化學式 1、2、3、3'、3''、4 中至少一種之聚酯系單體，該聚合物電解質更含有伸乙烯基碳酸酯衍生物及環狀酸酐者，



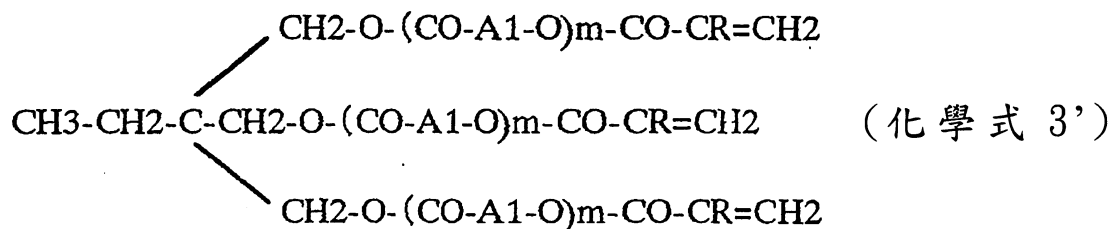
式中：R：H、R1：CH₃、A1：C₅H₁₀、m=6；



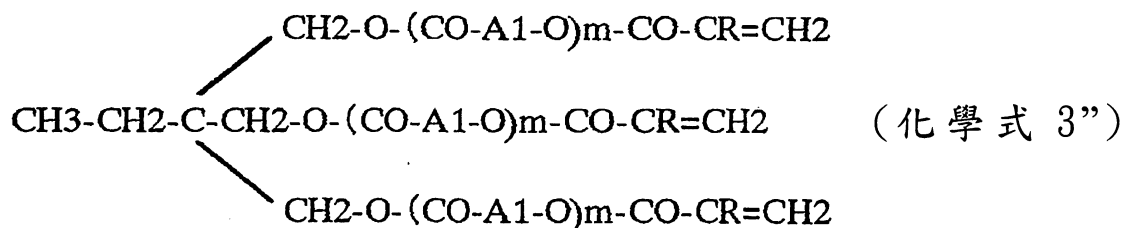
式中：R：H、A1：C₅H₁₀、m=4；



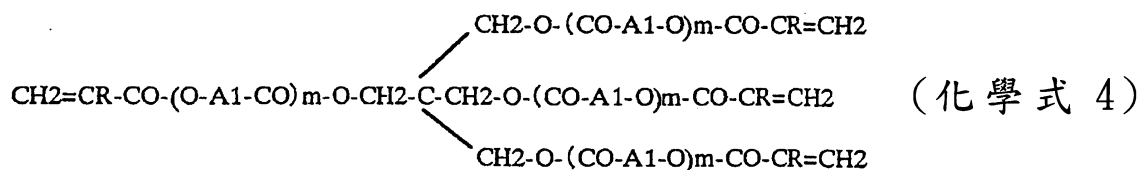
式中：R：H、A1：C₅H₁₀、m=2；



式中：R：CH₃、A1：C₅H₁₀、m=2；

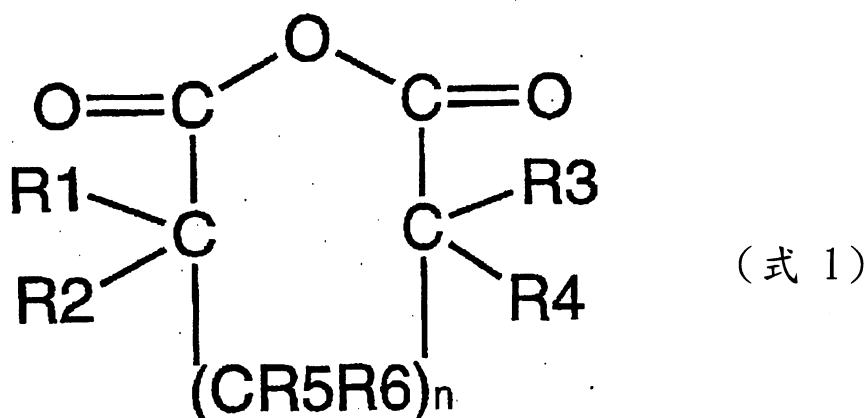


式中：R：CH₃、A1：C₅H₁₀、m=4；



式中：R：H、A1：C₅H₁₀、m=4。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質電池，其中，前述環狀酸酐為下述式 1 表示之化合物：



式中，n=0 至 4，R1、R2、R3、R4 各自獨立，表示氫原子、烷基(直鏈狀或分支狀)、烯基或芳基，R5、R6 於重複單位中分別獨立表示氫原子或碳數 4 以下之烷基(直鏈狀或分支狀)。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之非水電解質電池，其中，負極活性物質係 d(002) 值為 0.340nm 以下之碳質物者。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之非水電解質電池，其中，該預聚合物包含聚醚丙烯酸酯以及/或聚醚甲基丙烯酸酯者。
5. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解質電池，其中，該預聚合物包含聚醚丙烯酸酯以及/或聚醚甲基丙烯酸酯者。