



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201639224 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：105122178

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/052 (2010.01)**H01M4/60 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M4/137 (2010.01)*

(30)優先權：2011/06/29 日本

2011-143690

2012/04/03 日本

2012-084921

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：阿部正男 ABE, MASAO (JP)；大谷彰 OTANI, AKIRA (JP)；川嶋裕次郎
KAWASHIMA, YUJIRO (JP)；植谷慶裕 UETANI, YOSHIHIRO (JP)；武弘義
TAKE, HIROYOSHI (JP)；岸井豊 KISHII, YUTAKA (JP)；松浦愛美 MATSUURA,
AIMI (JP)；加治佐由姬 KAJISA, YUKI (JP)；安藤洋平 ANDO, YOHEI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：26 共 79 頁

(54)名稱

非水電解液二次電池用正極片

POSITIVE ELECTRODE SHEET FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種非水電解液二次電池，其特徵係具有電解質層、及夾著該電解質層而對向設置之正極與負極，其中，正極係含有(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種；負極係含有卑金屬或可插入、脫離卑金屬離子之材料。同時，亦提供此種非水電解液二次電池使用之正極片。

Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery, which is characterized by including an electrolyte layer, and positive and negative electrodes deposited in opposite directions with the electrolyte layer interposed between the electrodes, wherein the positive electrode includes at least one of (a) a conductive polymer, and (b) polycarboxylic acid and a metal salt thereof, and the negative electrode contains a base metal or a material which can be inserted, released from the base metals. Furthermore, a positive electrode sheet for use in the battery is also provided.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解液二次電池用正極片

POSITIVE ELECTRODE SHEET FOR NON-AQUEOUS
ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

【技術領域】

本發明係關於一種非水電解液二次電池及其正極片，詳而言之，係關於重量能量密度及單位重量輸出密度俱優異，且循環特性亦佳之非水電解液二次電池，其中又以鋰二次電池為佳，以及其所使用之正極片。

【先前技術】

近年來，隨著在行動型 PC、行動電話、行動個人數位處理器(PDA)等之中電子技術之進步、發展，這些電子機器之蓄電裝置，已廣泛使用可反複充放電之二次電池。

二次電池中，其電極活性物質在正極係使用錳酸鋰或鈷酸鋰之類的含鋰過渡元素氧化物，在負極係使用可插入、脫離鋰離子之碳材料，如此在其充放電時電解液中之鋰離子濃度基本上並不變化而成為所謂搖椅型的鋰離子二次電池，與所謂蓄電型之二次電池比較，其電解液量可減低，因此可使其小型化，同時又具有高能量密度，故可廣泛利用為上述電子機器之蓄電裝置。

然而，鋰離子二次電池，係藉由電化學反應得到電能之蓄電元件，由於上述電化學反應之速度低，而有輸出密

度小之重大問題，此外，又由於電池之內電阻高，在快速充放電方面亦有困難，亦且，上述正極活性物質之比重大，因此在單位重量之容量密度方面，仍有改善之餘地，且伴隨充放電之電化學反應亦會使電極及電解液劣化，因此一般而言其壽命，亦即其循環特性並不佳。

在此之外，使用以含摻雜劑之聚苯胺之類導電性聚合物為其正極活性物質的非水電解液二次電池亦已為一般所知(參考專利文獻 1)。然而，在含導電性聚合物為其正極活性物質的二次電池中，由於一般為充電時陰離子被摻雜到聚合物中、放電時該陰離子會自聚合物中脫摻雜之陰離子移動型，因此在使用負極活性物質中可插入、脫離鋰離子之碳材料時，無法構成如前述之搖椅型二次電池，而須要大量之電解液，也因此無法期待電池之小型化。為解決此類問題，已有提案以含有聚乙烯磺酸之類聚合物陰離子為摻雜劑之導電性聚合物構成其正極，而負極中使用鋰金屬，構成陽離子移動型，如些形成電解液中離子濃度基本上不變化之二次電池(參考專利文獻 2)，惟其電池性能方面仍為不足。

另一方面，最近對大氣污染、及推及地球溫暖化之問題方面，已努力地研究解決之對策，其中之一，即油電混合車及電動車已進入實用化之階段，彼等所用之蓄電元件，鋰離子二次電池已有一部分已實用化。

然而，油電混合車及電動車所使用之蓄電元件，特別要求可由煞車回收能(regenerative brake)快速充電及在加

速時有高輸出密度，但在鋰離子二次電池方面，雖其能量密度高，如上所述，仍有輸出密度低之問題。

因此，電雙層電容器又為人所注意。電雙層電容器，一般係使用粉末活性碳或纖維狀活性碳等比表面積大之導電性多孔性碳材料所形成的分極性電極，利用電解液中支援電解質離子之物理吸著特性，作為電力儲蓄之元件，其輸出密度高，亦可快速充電，且其壽命亦極長。然而，另一方面，電雙層電容器與鋰離子二次電池比較，其能量密度卻非常小，因此在以其為油電混合車或電動車之蓄電元件在實用化方面仍有問題。

例如電雙層電容器與鋰離子之二次電池比較，其循環壽命約為 10 至 100 倍，輸出密度約為 5 倍而極為優異，相反地卻被指出其單位重量能量密度為約 $1/10$ 至 $1/2$ ，單位體積能量密度為約 $1/50$ 至 $1/20$ (參考專利文獻 3)。

[先前技術文獻]

專利文獻

專利文獻 1：日本特開平 3-129679 號

專利文獻 2：日本特開平 1-132052 號公報

專利文獻 3：日本特開 2008-16446 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

本發明之目的，係為解決先前二次電池及電雙層電容器之類蓄電元件之上述問題，而提供一種有如電雙層電容器之優異的單位重量輸出密度及循環特性，同時亦具有遠

超過先前之電雙層電容器的單位重量能量密度之高單位重量能量密度的新穎非水電解液二次電池。此外，本發明亦以提供使用在上述非水電解液二次電池之正極片為目的。
(解決課題之手段)

本發明提供一種非水電解液二次電池，係具有電解質層、及夾著該電解質層而對向設置之正極及負極，其正極係含：(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種；其負極係含：卑金屬或可插入、脫離卑金屬離子之材料。

同時，本發明亦提供一種非水電解液二次電池用正極片，係包括在集電體上具有包含：(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種的正極活性物質層之複合體。

本發明中，上述之非水電解液二次電池，以鋰二次電池為佳，因此，上述非水電解液二次電池用正極片，亦以鋰二次電池用正極片為佳。

(發明之效果)

本發明之非水電解液二次電池，不只具有優異之單位重量輸出密度及循環特性之有如電雙層電容器之優異特性，且具有遠超過先前電雙層電容器之單位重量能量密度的高單位重量能量密度。亦即，本發明之非水電解液二次電池係具有電容器特性之二次電池。

同時，使用本發明之正極片，同時再以卑金屬或可插入、脫離卑金屬離子之材料為負極所得之非水電解液二

次電池，如上所述，不只具有優異之單位重量輸出密度及循環特性之有如電雙層電容器之優異特性，且具有遠超過先前之電雙層電容器的單位重量能量密度之高單位重量能量密度。

【圖式簡單說明】

第 1 圖所示係以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺粉末的 FT-IR 光譜圖。

第 2 圖所示係上述導電性聚苯胺粉末之 ESCA 光譜圖(寬能譜掃描)。

第 3 圖所示係上述導電性聚苯胺粉末之 20000 倍掃描型電子顯微鏡圖像。

第 4 圖所示係其正極中包含以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺的本發明之鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

第 5 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量能量密度關係之曲線圖。

第 6 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例中，在以各種放電率充放電時單位重量容量密度與電壓關係之圖(充放電曲線)。

第 7 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例在 8.3C 之高放電率下充放電循環與能量密度維持率關係之圖。

第 8 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例及作為比較例的鋰二次電池之充放電率與單位重量能量密度

關係之曲線圖。

第 9 圖所示係其正極中包含以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺的本發明之鋰二次電池之另一實施例在充放電時循環數與單位重量能量密度關係之曲線圖。

第 10 圖所示係使以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺經過中和處理後，以還原處理所得之還原脫摻雜狀態的聚苯胺粉末之 FT-IR 光譜圖。

第 11 圖所示係其正極中包含上述還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末的本發明之鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

第 12 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量能量密度關係之曲線圖。

第 13 圖所示係以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚(鄰甲苯胺)粉末的 FT-IR 光譜圖。

第 14 圖所示係其正極中包含以上述四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚(鄰甲苯胺)粉末的本發明之鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

第 15 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量能量密度關係之曲線圖。

第 16 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例在以定電流放電時充放電循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

第 17 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例

在以定電流放電時充放電循環數與單位重量能量密度關係之曲線圖。

第 18 圖所示係以蒽醌-2-磺酸陰離子為摻雜劑之導電性聚吡咯粉末的 FT-IR 光譜圖。

第 19 圖所示係其正極中包含以蒽醌-2-磺酸陰離子為摻雜劑之導電性聚吡咯的本發明之鋰二次電池之一實施例之初期活化過程之曲線圖。

第 20 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例的放電率特性之曲線圖。

第 21 圖所示係本發明之上述鋰二次電池之一實施例的充放電循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

第 22 圖所示係還原脫摻雜狀態之聚苯胺以過鈳酸染色後之 TEM 圖像。

第 23 圖所示係包含導電性聚苯胺的正極片之面方向斷面之 TEM 圖像。

第 24 圖所示係還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)粉末以 KBr 圖片法所得之 FT-IR 光譜圖。

第 25 圖所示係其正極中包含上述還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)粉末之本發明的鋰二次電池之一實施例在充放電時循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

第 26 圖所示係具有其正極片中包含由苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠/聚(N-乙炔吡咯啉酮)混合物所構成之黏結劑及還原脫摻雜狀態的聚苯胺之比較例的鋰二次電池之放電率試驗結果的曲線圖。

【實施方式】

(發明之實施形態)

本發明之非水電解液二次電池，在具有電解質層、及夾此而對向設置之正極及負極的非水電解液二次電池中，在正極係含：(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種；在負極係含：卑金屬或可插入、脫離卑金屬離子之材料。

本發明之非水電解液二次電池用正極片，係由在集電體上具有包含：(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種的正極活性物質層之複合體所構成。

本發明中，導電性聚合物，係指為了補償由聚合物主鏈之氧化反應或還原反應所生成、或消失的電荷變化，藉由使離子種插入聚合物中、或由聚合物上脫離，使聚合物本身之導電性變化之一群聚合物，此類聚合物中，離子種插入聚合物中使導電性變高之狀態稱為摻雜狀態，而使離子種由聚合物脫離，使導電性變低之狀態稱為脫摻雜狀態。具有導電性之聚合物即使因為氧化反應或還原反應使導電性喪失而成為絕緣性(即脫摻雜狀態)，該類聚合物，亦可由氧化還原反應，再度可逆地具有導電性，因此，脫摻雜狀態之絕緣性聚合物，在本發明中，亦可歸入導電性聚合物之範疇中。

因此，本發明中較佳之導電性聚合物之一，可舉如含有由：無機酸陰離子、脂族磺酸陰離子、芳族磺酸陰離子、

聚合物磺酸陰離子及聚乙烯硫酸陰離子所選擇之至少 1 種的質子酸陰離子為摻雜劑之聚合物。同時，本發明中，較佳之其他導電性聚合物，又可舉如：上述導電性聚合物脫摻雜後之脫摻雜狀態的聚合物。

本發明中，上述多元羧酸，係指分子中含羧基之聚合物。本發明中，上述多元羧酸，以聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯苯甲酸、聚烯丙基苯甲酸、聚甲基烯丙基苯甲酸、聚順丁烯二酸、聚反丁烯二酸、聚麩胺酸及聚天門冬胺酸、精胺酸、羧甲基纖維素、及含此類聚合物之重複單位之至少 2 種的共聚物所選擇之至少 1 種為佳。本發明中，上述之共聚物，亦包含其接枝共聚物。

本發明中，上述多元羧酸之金屬鹽，係由其鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽所選擇之至少 1 種；其鹼金屬鹽，以鋰鹽及鈉鹽為佳；上述鹼土金屬鹽，以鎂鹽及鈣鹽為佳。

本發明中，構成上述導電性聚合物之聚合物，可使用如：聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚呋喃、聚硒吩、聚異噻茛、聚對苯硫、聚苯醚、聚萘、聚(3,4-二氧乙烯噻吩)、多稠苯(polyacene)等、及彼等之各種衍生物。彼等之中，本發明中，較佳之聚合物之一，在可使所得之導電性聚合物的單位重量之容量大方面，以由聚苯胺及其衍生物所選擇之至少 1 種為佳。

本發明中，上述之聚苯胺，指苯胺藉由電解聚合、或化學氧化聚合所得之聚合物；聚苯胺之衍生物，指苯胺之衍生物藉由電解聚合、或化學氧化聚合所得之聚合物。其

中，苯胺之衍生物，可舉如在苯胺之第 4 位以外的位置上含：烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、烷芳基、芳烷基、烷氧烷基等取代基之至少 1 種之物種。其較佳之具體例，可舉如：鄰甲苯胺、鄰乙苯胺、鄰苯苯胺、鄰甲氧苯胺、鄰乙氧苯胺等之鄰-取代苯胺，間甲苯胺、間乙苯胺、間甲氧苯胺、間乙氧苯胺、間苯苯胺等之間-取代苯胺。

惟本發明中，在其第 4 位上含取代基者中，對苯基胺基苯胺可藉由氧化聚合而得到聚苯胺，因此例外地亦適於作為苯胺衍生物使用。

本發明中，構成上述導電性聚合物之聚合物中，較佳之其他聚合物，以由其聚合物之重複單位化學式量之值小為 65.08、具有使每單位重量之容量密度變高之可能性之聚吡咯及其衍生物所選擇之至少 1 種為佳。

本發明中，上述之聚吡咯，指吡咯藉由化學氧化聚合及電解氧化聚合所得到之聚合物；聚吡咯之衍生物，指吡咯之衍生物藉由化學氧化聚合及電解氧化聚合所得到之聚合物。其中，吡咯之衍生物之例，可舉如：在吡咯之第 2 位及第 5 位以外之位置上含有：烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、烷芳基、芳烷基、烷氧烷基等取代基之至少 1 種之物種。較佳之具體例，可舉如：3-甲吡咯、3-乙吡咯、3-乙烯吡咯、3-甲氧吡咯、3-乙氧吡咯、3-苯吡咯、3-苯氧吡咯、3-對甲苯吡咯、3-苯甲吡咯、3-甲氧甲吡咯、3-對氟苯吡咯、3,4-二甲吡咯、3,4-二乙吡咯、3,4-二乙烯吡咯、3,4-二甲氧吡咯、3,4-二乙氧吡咯、3,4-二苯吡咯、3,4-二苯

氧吡咯、3,4-二(對甲苯)吡咯、3,4-二苯甲吡咯、3,4-二甲氧甲吡咯、3,4-二(對氟苯)吡咯等。

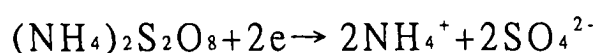
以下，本發明中，若無特別限定則將「苯胺或其衍生物」稱為「苯胺」，同時，將「由聚苯胺及其衍生物所選擇之至少1種」稱為「聚苯胺」。此外，本發明中，若無特別限定則將「吡咯或其衍生物」稱為「吡咯」，同時，將「由聚吡咯及其衍生物所選擇之至少1種」稱為「聚吡咯」。因此，構成導電性聚合物之聚合物係由苯胺衍生物或吡咯衍生物而得時，有時各稱為「導電性聚苯胺」或「導電性聚吡咯」。

本發明中，導電性聚苯胺，可如一般所熟知，在適當之溶劑中，使苯胺在質子酸存在下進行電解聚合，或使用氧化劑使其進行化學氧化聚合而得到，而以在適當之溶劑中，在質子酸存在下由苯胺藉由氧化劑進行氧化聚合而得到為佳。上述溶劑，一般可使用水，惟亦可使用水溶性有機溶劑與水之混合溶劑、及水與非極性有機溶劑之混合溶劑。此時，亦可併用界面活性劑等。

在以水為溶劑由苯胺進行氧化聚合時之例，更詳細說明，即苯胺之化學氧化聚合，係在水中、質子酸存在下以化學氧化劑進行反應。其中使用之化學氧化劑，任意之水溶性、非水溶性者均可。

較佳氧化劑之例，可舉如：過氧化二硫酸銨、過氧化氫、重鉻酸鉀、過錳酸鉀、氯酸鈉、硝酸銻銨、碘酸鈉、氯化鐵等。

苯胺之氧化聚合所使用之氧化劑之量，係與所生成之導電性聚苯胺的產生率有關，為使所用之苯胺可定量地進行反應，以使用所使用苯胺的莫耳數之 $(2.5/n)$ 倍莫耳的氧化劑為佳。其中， n ，表示氧化劑本身 1 分子受還原時所需之電子數。因此，在如過氧化二硫酸銨之情形時，可由下述反應式理解，其中之 n 為 2。



然而，為抑制聚苯胺形成過氧化之狀態，亦有以比所使用的苯胺之莫耳數的 $(2.5/n)$ 倍莫耳減少若干，而相對於上述苯胺之莫耳數的 $(2.5/n)$ 倍莫耳量，以其 30 至 80% 的比例使用之情形。

導電性聚苯胺之製造中，質子酸除了摻雜於所生成之聚苯胺以使其形成導電性外，同時被用來使苯胺在水中形成鹽而溶解在水中，並使聚合反應系之 pH 可保持最好為 1 以下之強酸性。因此，在導電性聚苯胺之製造中，所使用之質子酸之量，只要可達成上述目的即可，並無特別限定，惟一般以使用在苯胺莫耳數之 1.1 至 5 倍莫耳之範圍。然在所使用之質子酸量過多時，在苯胺之氧化聚合之後處理中，會使廢液處理所須之費用不必要地增加，因此以使用在 1.1 至 2 倍莫耳之範圍為佳。如此則質子酸，以使用具有強酸性者為佳，即以使用酸解離常數 pK_a 值低於 3.0 之質子酸為佳。

此類酸解離常數 pK_a 值低於 3.0 之質子酸，可使用如：硫酸、鹽酸、硝酸、過氯酸、四氟硼酸、六氟磷酸、氟化

氫酸、碘化氫酸等無機酸；苯磺酸、對甲苯磺酸等芳族磺酸；甲烷磺酸、乙烷磺酸等脂族磺酸(或烷磺酸)等。同時，其分子中含磺酸基之聚合物，即聚合物磺酸亦可使用。此類聚合物磺酸之例，可舉如：聚苯乙烯磺酸、聚乙烯磺酸、聚丙烯磺酸、聚(丙烯醯胺第三丁基磺酸)、酚磺酸酚醛樹脂、以 Nafion(登錄商標)為代表之全氟磺酸等。本發明中，亦可使用聚乙烯硫酸為質子酸。

然而，上述以外，如：苦味酸之類之一些種類之酚類；間硝基苯甲酸之類之一些種類之芳族羧酸；二氯乙酸、丙二酸等之類之一些種類之脂族羧酸，其解離常數 pK_a 值亦低於 3.0，在導電性聚苯胺之製造中，亦可作為質子酸使用。

上述各種質子酸中，四氟硼酸及六氟磷酸，係含有與非水電解液二次電池中之非水電解液的電解質鹽之卑金屬相同的陰離子種之質子酸，如在鋰二次電池時，係可含與鋰二次電池中之非水電解液的電解質鹽之鋰鹽相同之陰離子種的質子酸，因此亦可適用。

同時，導電性聚吡咯，可在如含十二碳烷基苯磺酸鈉之類烷基苯磺酸鈉或蒽醌磺酸鈉之類有機磺酸鹽之吡咯水溶液中，以適當之化學氧化劑使吡咯進行化學氧化聚合而得到其粉末，或者，在含上述烷基苯磺酸鈉或有機磺酸鹽之吡咯水溶液中，以不銹鋼電極使吡咯進行電解氧化聚合，即可在陽極得到其薄膜。此類製造方法中，烷基苯磺酸鈉或有機磺酸鹽係具有電解質之作用，同時烷基苯磺酸

陰離子或有機磺酸陰離子，在生成之聚吡咯中發揮摻雜劑之機能，賦予聚吡咯導電性。

本發明中，導電性聚合物，如前所述，可為摻雜質子酸陰離子之聚合物，亦可為將如上述摻雜質子酸陰離子之聚合物經過脫摻雜處理而得之脫摻雜狀態的聚合物。亦可依照其必要，對上述脫摻雜狀態之聚合物再進行還原處理。

導電性聚合物之脫摻雜處理方法，可舉例如：使摻雜質子酸陰離子而構成之導電性聚合物在鹼中進行中和處理之方法；此外，亦可舉使摻雜質子酸陰離子而成之導電性聚合物經過脫摻雜處理後，再經過還原處理之方法，例如使摻雜質子酸陰離子而成之導電性聚合物先在鹼中進行中和處理脫摻雜後，再使所得已脫摻雜的聚合物在還原劑中進行還原處理之方法。

使摻雜質子酸陰離子之導電性聚合物在鹼中進行中和處理時，例如可在氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、氨水等鹼水溶液中投入導電性聚合物，然後於室溫下，或依照其必要，於 50 至 80℃ 左右之加溫下，攪拌進行反應。藉由加溫下以鹼處理，可促進導電性聚合物之脫摻雜反應，因此可在短時間中脫摻雜。

另一方面，亦可如上述，在已脫摻雜聚合物的還原處理中，將該已脫摻雜之聚合物投入聯胺一水合物水溶液、苯基聯胺/醇水溶液、二亞硫磺酸鈉水溶液、亞硫酸鈉水溶液等還原劑溶液中，然後於室溫下，或依照其必要，於 50 至 80℃ 左右加溫下攪拌進行反應。

在本發明之非水電解液二次電池中，正極片係由在集電體上具有包含此類導電性聚合物及由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種的固體正極活性物質及導電助劑所構成之層之複合體片所構成，該含正極活性物質及導電助劑之層係多孔性。上述多元羧酸及其金屬鹽，如前所說明。

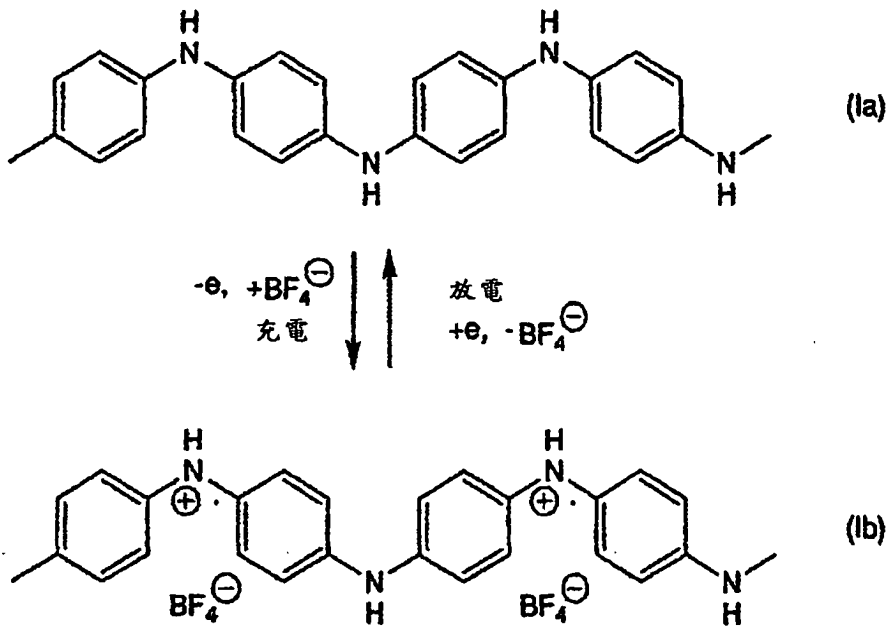
本發明之非水電解液二次電池之較佳之一例，係以其正極包含導電性聚苯胺作為導電性聚合物的鋰二次電池之例，以下述之略圖 1 及 2 說明其充放電中聚苯胺的變動。

使摻雜質子酸陰離子而成之導電性聚苯胺經過鹼處理脫摻雜，再以還原劑還原處理得到之聚苯胺，如下式(1a)所示，係由對苯二亞胺構造單位所構成。其正極含有以此種對苯二亞胺構造單位所構成之聚苯胺的鋰二次電池，被認為在其充電時，該聚苯胺中含有之不對稱電子之氮原子受一電子氧化，結果，作為生成陽離子自由基之相對離子之電解液中之電解質陰離子(如：四氟硼酸苯胺陰離子)或電極內存在之多元羧酸之陰離子(即羧酸鹽陰離子)摻雜在聚苯胺，形成摻雜之導電性聚苯胺(Ib)或(B)。

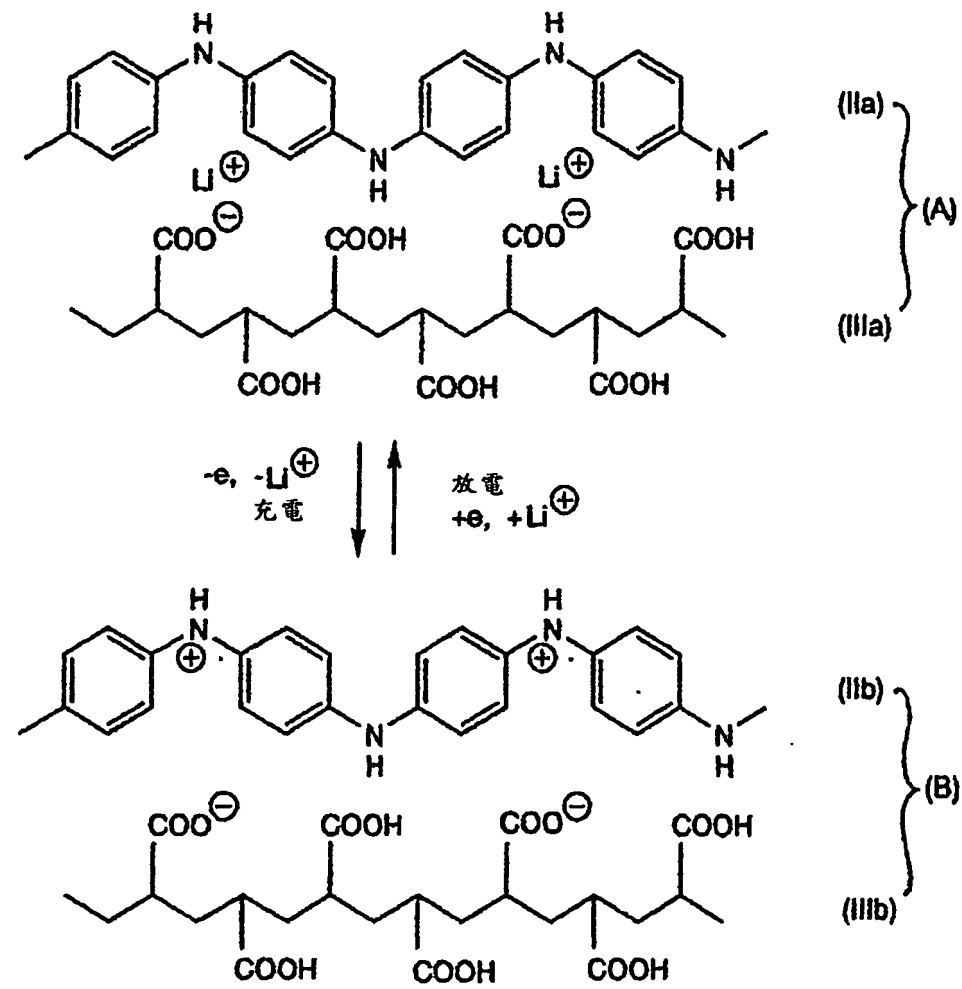
另一方面，在鋰二次電池放電時，如下述式所示，上述導電性聚苯胺(Ib)中之陽離子自由基端受還原，因此回復為含非共用電子對之當初的電中性聚苯胺(Ia)。此時，上述陽離子自由基端中受庫侖交互作用之陰離子為電解質陰離子(如四氟硼酸陰離子)時，該電解質陰離子會由導電性聚合物之近旁向電解液端移動。

然而，在上述陽離子自由基端受庫侖交互作用之陰離

子係如下式所示之例如聚丙烯酸等多元羧酸之羧酸酯陰離子(IIIb)時，由於該羧酸酯陰離子係聚合物性之陰離子，無法如電解質陰離子般向電解液端移動，因而停留在上述聚苯胺(IIa)之近旁。更且，上述羧酸酯陰離子成為電中性，因此可視為鋰陽離子由電解液中向導電性聚合物之近旁移動，成為上述羧酸酯陰離子之相對陽離子，而形成鹽(IIIa)。(流程圖 1)



(流程圖 2)



本發明之非水電解液二次電池用正極片，係以在集電體上具有包含導電性聚合物以及由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種的固體之正極活性物質及導電助劑所構成之層的複合體片所構成，含上述正極活性物質及導電助劑之層係固體之多孔性層。

此類非水電解液二次電池用正極片，可為例如將前述由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種在水中溶解或分散，再將導電性聚合物粉末及依照必要之導電性碳黑之類導電助劑加入，使其充分分散後，調製成溶液黏度 0.05 至 50Pa · s 左右之高黏性漿料，將其塗布在集電體上後，使

水分蒸發，即可得到在集電體上具有包含上述導電性聚合物粉末以及由前述多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種(及依照其必要之導電助劑)之均一的正極活性物質之層的複合體片。

導電助劑，以導電性佳，同時對減低電池之活性物質間的電阻有效，而且，在電池充放電時亦不因施加之電位而發生性狀之變化的導電性材料為佳。一般可使用如上述之導電性碳黑，例如：乙炔碳黑、科琴碳黑(Ketjen black)等，以及碳纖維、奈米碳管、奈米碳纖維等纖維狀碳材料。

在本發明之非水電解液二次電池中，上述多元羧酸及其金屬鹽，並不受任何理論所限定，但在正極之製造上，具有黏結劑之功能，且同時在另一方面，如後所述，亦有作為正極導電性聚合物之摻雜劑的機能，被認為係有關於本發明之非水電解液二次電池的特性之改善者。

本發明之非水電解液二次電池用正極片中，此類由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種，相對於 100 重量份之導電性聚合物，一般以使用 1 至 100 重量份為佳，2 至 50 重量份更佳，在 5 至 30 重量份之範圍又更佳。在相對於導電性聚合物由上述多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種的量過少時，無法得到單位重量輸出密度優良之非水電解液二次電池，另一方面，在相對於導電性聚合物由上述多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少 1 種的量過多時，由於正極活性物質以外之組成材料重量增加而使正極之重量增大，在由電池全體之重量考慮時，無法得到高單位重量

能量密度的非水電解液二次電池。

本發明中，上述多孔性之正極活性物質層，為了使電極具有高性能，孔隙率以在 35 至 80% 之範圍為佳。

本發明之非水電解液二次電池中，電解質層以使用如：由浸透電解液之分隔層構成之片、或由固體電解質所構成之片為佳。由固體電解質所構成之片，其本身亦可兼為分隔層。

構成此類浸透分隔層同時亦浸透電極之電解液之電解質，以使用例如由卑金屬離子及其相對的適當之相對離子，如：磺酸離子、過氯酸離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、六氟砷離子、貳(三氟甲烷磺醯)醯亞胺離子、貳(五氟乙烷磺醯)醯亞胺離子、鹵素離子等組合而成者為佳。

本發明中，上述卑金屬，指離子化傾向比氫大，在空氣中(加熱時)容易氧化之金屬，如鋰、鈉及鉀之類的鹼金屬，鎂及鈣之類的鹼土金屬，鋁、鋅、鉛等均屬之。

因此，此類電解質之具體例，可舉如： LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCl 、 NaCF_3SO_3 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AsF}_6)_2$ 等。

構成非水電解液之溶劑，可使用：碳酸酯類、腈類、醯胺類、醚類等之至少 1 種非水溶劑，即有機溶劑。此類有機溶劑之具體例，可舉如：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙腈、丙腈、 N,N' -二甲乙醯胺、 N -甲-2-吡咯啉酮、二甲氧

乙烷、二乙氧乙烷、 γ -丁內酯等。

此外，在本發明之非水電解液二次電池中使用分隔層時，分隔層只要可防止夾此而對向設置之正極及負極間之電短路，同時電化學性安定、離子透過性大、且具有一定程度的機械強度之絕緣性多孔質片即可。因此，以使用例如由紙、不織布、及聚丙烯、聚乙烯、聚醯亞胺等樹脂所構成的多孔性膜為佳。

本發明之非水電解液二次電池中，負極以使用卑金屬或氧化還原時卑金屬離子可插入、脫離之材料為佳。上述卑金屬之例，可舉如：金屬鋰及金屬鈉等鹼金屬類，金屬鎂、金屬鈣等鹼土金屬類，同時，上述卑金屬離子之例，可舉如上述卑金屬之離子。

本發明中，較佳之非水電解液二次電池係鋰二次電池，因此，其卑金屬以鋰為佳，同時，其卑金屬離子以鋰離子為佳。上述鋰離子可插入、脫離之材料，以使用碳材料為佳，亦可使用矽及錫等。

此類本發明之非水電解液二次電池，可如電雙層電容器般，除了單位重量輸出密度及循環特性優異外，且具有比較先前電雙層電容器之單位重量能量密度為極高之單位重量能量密度，因此，本發明之非水電解液二次電池可謂為電容器性之二次電池。

實施例

以下舉實施例詳細說明本發明，惟本發明並不受此等實施例之任何限定。

又，在以下中，正極片之正極活性物質的孔隙率係以下述式計算。

$$\text{正極片正極活性物質之孔隙率 } P(\%) = ((ST - V)/ST) \times 100$$

其中，S 為正極片之面積(cm^2)，T 為除集電板之厚度以外之正極片的厚度(cm)，V 為除集電板以外之正極片的體積(cm^3)。除集電板以外之正極片的體積，係先以構成正極片的材料之重量比例與各材料之真密度之值，計算構成正極片的材料全體之平均密度，再將構成正極片的材料重量之總和除以該平均密度而求出。所使用材料之真密度，聚苯胺為 1.2，乙炔碳黑(DENKA Black)為 2.0，聚丙烯酸為 1.18。

實施例 1

(以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺粉末之製造)

在已加入 138g 之離子交換水的 300mL 容量之玻璃製燒杯中，加入 84.0g(0.402 莫耳)之 42 重量%濃度的四氟硼酸水溶液(日本和光純藥工業公司製，試藥特級)，於電磁攪拌器上攪拌，同時加入 10.0g(0.107 莫耳)之苯胺。於四氟硼酸水溶液中加入苯胺時，苯胺在四氟硼酸水溶液中係以油狀之液滴分散，然後在數分鐘之內溶解在水中，成為均一且透明之苯胺水溶液。將如此製得之苯胺水溶液以低溫恒溫槽冷卻至 -4°C 以下。

其次，將 11.63g(0.134 莫耳)作為氧化劑之二氧化錳粉末(日本和光純藥工業公司製，試藥 1 級)分少量加入上述苯胺水溶液中，並使燒杯內之混合物的溫度不超過 -1°C 。

如此操作，在苯胺水溶液中加入氧化劑，可使苯胺水溶液立即變為黑綠色。然後，再稍微繼續攪拌，即開始生成黑綠色之固體。

如此操作，經過 80 分鐘加入氧化劑之後，使含所生成之反應生成物的反應混合物冷卻，同時再攪拌 100 分鐘。然後以布赫納漏斗及抽氣瓶，將所得之固體以 No.2 濾紙抽氣過濾，即可得到粉末。將該粉末在約 2 莫耳/dm³之四氟硼酸水溶液中以電磁攪拌器攪拌、洗淨，其次再於丙酮中攪拌、洗淨數次後將其減壓過濾。所得之粉末於室溫下真空乾燥 10 小時，即可得 12.5g 以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺的鮮綠色粉末。

(導電性聚苯胺粉末之分析)

如此操作所得之導電性聚苯胺粉末之 FT-IR 光譜圖如第 1 圖所示。2918cm⁻¹ 係苯環之 C-H 伸縮振動、1559 及 1479cm⁻¹ 係苯環之延伸伸縮振動、1297 及 1242cm⁻¹ 係 C-N 彎曲振動、1122 及 1084cm⁻¹ 係摻雜聚苯胺之四氟硼酸由來之波峯。

第 2 圖所示係上述導電性聚苯胺粉末之 ESCA(光電分光法)光譜的寬能譜掃描數值。該 ESCA 光譜中，可觀察到碳、氧、氮、硼及氟，但未能觀察到硫及錳。

此外，依據上述導電性聚苯胺粉末之 ESCA 光譜的奈米掃描數值(未圖示)，求出導電性聚苯胺中元素之比例，依據此，相對於導電性聚苯胺中氮原子的氟之 1/4 與相對於氮原子之硼的比例，即求出摻雜率之結果，(F/4)N 為

0.33，B/N 為 0.35。

同時，上述導電性聚苯胺粉末，其 20000 倍之掃描型電子顯微鏡圖像(SEM)係如第 3 圖所示，可確定係直徑約 $0.1\ \mu\text{m}$ 之棒狀粒子的凝集物。

(導電性聚苯胺粉末之導電度)

將 130mg 之上述導電性聚苯胺粉末以瑪瑙製研鉢粉碎後，再以紅外線光譜測定用 KBr 錠劑成形器，在 300MPa 之壓力下真空加壓 10 分鐘成形，得到厚度為 $720\ \mu\text{m}$ 之導電性聚苯胺圓片。以范德堡法(van der Pauw method)用 4 端子法測定其導電度，可測得上述圓片的導電度為 19.5S/cm 。(含導電性聚苯胺粉末正極片之製造)

將 0.1g 之聚丙烯酸(日本和光純藥工業公司製，重量平均分子量 100 萬)加入 3.9g 之離子交換水中，靜置一夜，使其膨潤後，以超音波式均質機處理 1 分鐘使其溶解，即可得 4g 之 2.5 重量%濃度的均一黏稠聚丙烯酸水溶液。

將 0.8g 之前述導電性聚苯胺粉末與 0.1g 之導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)粉末混合後，將其加入 4g 之前述 2.5 重量%濃度之聚丙烯酸水溶液中，以藥勺混拌後，再以超音波式均質機處理 1 分鐘進行分散處理，即可得具流動性之漿料。該漿料再於真空抽氣鐘罩中以迴轉泵浦脫泡。

使用日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機，在塗布速度 10mm/秒之下，以上述已脫泡漿料在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉

公司製，30CB)上塗布。其次，於室溫下放置 45 分鐘後，於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥。然後，以真空加壓機(日本北川精機公司製，KVHC)，以 15cm 四方形不銹鋼板夾住，並以溫度 140℃、壓力 1.49MPa 加壓 5 分鐘，即可得複合體片。

該複合體片中，由聚丙烯酸、導電性聚苯胺粉末及導電性碳黑所構成之正極活性物質的孔隙率為 55%。

其次，將上述複合體片在裝置直徑 15.95mm 切削刀之切削固定台上裁成圓盤狀作為正極片，負極係使用金屬鋰(日本本城金屬公司製，圓片型金屬鋰)，分隔層係使用日本寶泉公司製造孔隙率為 68%之不織布 TF40-50，將彼此組裝於日本寶泉公司製造之非水電解液二次電池試驗用不銹鋼製 HS 電池組裝器(HS cell)中。上述正極片及分隔層，於組裝於 HS 電池組裝器之前使用真空乾燥機在 100℃ 進行真空乾燥 5 小時。電解液中係使用 1 莫耳/dm³ 濃度之四氟硼酸鋰(LiBF₄)的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯溶液(日本 Kishida 化學公司製)。鋰二次電池，係於露點為 -100℃ 之手套工作箱中，於超高純度氬氣環境下組裝。

組裝之鋰二次電池的特性，係使用電池充放電裝置(日本北斗電工公司製，SD8)，以定電流-定電壓充電/定電流放電之模式進行操作。亦即，除特別限定外，以 3.8V 作為充電終止電壓，在定電流充電到達電壓 3.8V 之後，以 3.8V 之定電壓充電至電流值相對於以定電流充電時電流值之 20%之值為止，然後，進行定電流放電至放電終止電壓 2.0V

為止。

上述之鋰二次電池，在充放電電流 0.1mA (惟 29 至 48 循環之間為 0.2mA) 之下進行充放電循環試驗之結果如第 4 圖及第 5 圖所示。第 4 圖所示係充放電循環數與單位重量容量密度之關係，第 5 圖所示係充放電循環數與單位重量能量密度之關係。

由第 4 圖及第 5 圖可知，本發明之鋰二次電池，其單位重量容量密度及單位重量能量密度，均與循環數同時上昇，在第 62 循環時達到最高值。彼時之單位重量容量密度為 84.6Ah/kg ，單位重量能量密度為 277Wh/kg 。

其次，再對上述鋰二次電池，測定其放電率特性。亦即，使充放電率由 0.5C 變化至 110C ，測定其單位重量容量密度、單位重量能量密度及單位重量輸出密度。其結果如表 1 所示。所有之此等特性值，均為以正極活性物質，即以含四氟硼酸陰離子為摻雜劑之導電性聚苯胺之每實質重量換算所得者。

[表 1]

表1

充放電率 (C)	正極重量基準		
	單位重量容量密度 (Ah/kg)	單位重量能量密度 (Wh/kg)	單位重量輸出密度 (W/kg)
0.5	79.0	261.5	142
1.1	74.6	242.7	283
5	68.0	217.8	1394
11	65.0	205.6	2752
27	60.3	185.1	6669
54	54.3	160.6	12803
110	45.6	129.1	24316

如一般所熟知，在電池容量為 X(mAh)時，全容量在經過 1 小時放電時之電流值為 X(mA)，此時之放電率為 1C。C 係取自表示容量之「capacity」之字首。因此，以 2C 充放電之電流值為 2X(mA)，此時充放電係在 1/2 小時，即在 30 分鐘時終了。以 10C 充放電之電流值為 10X(mA)，而在 1/10 小時，即在 6 分鐘時充放電即終了。故可充放電至大 C 值為止者，係表示該電池之輸出非常大，亦即可快速充放電之意。由表 1 可知，在實施例 1 中組裝之鋰二次電池，可以 100C 以上之極高的放電率充放電，因此為輸出特性高之電池。

第 6 圖係表示對應上述表 1，以 0.5C 至 110C 範圍的各種放電率充放電時，單位重量容量密度與電壓的關係之曲線圖(充放電曲線)，其電流值由 0.5C 至 110C 變化 220 倍，其容量由 79Ah/kg 至 45.6Ah/kg，儘降低為約 60%，顯示實施例 1 中組裝之鋰二次電池的輸出特性非常優異。先

前，已知之鋰離子二次電池，自 3C 左右之放電率起其容量即已顯著下降。

因此，本發明具備含聚丙烯酸及導電性聚苯胺之正極片之鋰二次電池，不只具有如電容器之高單位重量輸出密度及優異之循環特性，甚且，具有較電容器 10 倍以上之高單位重量能量密度。

第 7 圖中所示，係以前述鋰二次電池在 8.3C 之高放電率下放電至 6454 次時之循環特性。充電終止電壓係 3.8V，以定電流充電至電壓達到 3.8V 後，再以 3.8V 之定電壓進行充電至電流值為相對於定電流充電時之電流值的 20% 之值，然後，進行定電流放電至放電終止電壓為 3.0V 為止。

其結果，即使在循環數第 1000 次時，仍可維持初期單位重量能量密度之 90%。在循環數第 3000 次時仍可維持初期之 50%，與普通之鋰離子電池比較，具有格外優異之循環特性。

比較例 1

係在實施例 1 中，不使用聚丙烯酸，而直接以實施例 1 中所得之導電性聚苯胺粉末，組裝鋰二次電池。亦即，在日本寶泉公司製造之 HS 電池組裝器中組裝金屬鋰負極及分隔層，該分隔層以電解液濕潤後，於該分隔層上以特定量之導電性聚苯胺粉末附著，組裝成電池。

如此操作得到之鋰二次電池之充放電率與單位重量能量密度及單位重量輸出密度之關係如表 2 所示。同時，如此得到之鋰二次電池之充放電率與單位重量能量密度之

關係，與以前述實施例 1 所得到之鋰二次電池的放電率特性共同表示如第 8 圖。

[表 2]

表2		
充放電率 (C)	單位重量能量密度 (Wh/kg)	單位重量輸出密度 (W/kg)
1.2	234.0	339
2.5	204.9	663
6.1	156.4	1570
12.3	116.1	2920
24.5	83.1	5422
36.8	65.9	7750
49.1	47.6	9835
61.3	29.5	11705
73.6	14.3	13299

以前述實施例 1 所得到之鋰二次電池比較，可知該比較例 1 所得到之鋰二次電池，以相同之充放電率進行比較時，單位重量能量密度在任何充放電率下均低。

實施例 2

除了使用在日本 Air Water 公司所製造之低結晶性碳材料的硬質碳中預摻雜鋰之硬質碳電極取代金屬鋰作為負極以外，均如實施例 1 同樣操作，組裝成電池。

亦即，在手套工作箱中，先如前述在 HS 電池組裝器中將裁成直徑 15.5mm 之金屬鋰裝入，再疊上不織布製造之分隔層。然後於 HS 電池組裝器中注入 100Ml 作為電解液之 1 莫耳/dm³ 濃度的四氟硼酸鋰(LiBF₄)之碳酸伸乙酯/碳酸二甲酯溶液，最後再疊上裁成直徑 15.95mm 之硬質碳電極，組裝成鋰二次電池。

其次，將如此組裝之鋰二次電池由手套工作箱中取出，連接在電壓/電流恆定器(potentiostat/galvanostat)(日本北斗電公司製，HZ-5000)，再以碳電極端連接在工作電極，並以對極及參考電極連接在金屬鋰電極。其自然電位為約 3V。

以電流值 1mA 之定電流使工作電極還原，即可使工作電極之電位緩緩減少，達到 0.17V。以定電流通電 1 小時，使硬質碳電極預摻雜鋰。然後，以 1mA 之定電流放電，顯示其容量為 195mAh/g。再次以 1mA 之定電流進行鋰預摻雜之後，再次將 HS 電池組裝器移入手套工作箱中，將電池組裝器分解，並取出碳電極。

以如此操作所得之預摻雜鋰之硬質碳電極為負極、如實施例 1 同樣操作製得者為正極之鋰二次電池，其結果如第 9 圖所示，與實施例 1 比較，在更短之第 15 循環時單位重量能量密度已達到 165Wh/kg 之高值。

實施例 3

(還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末之製造)

將實施例 1 中導電性聚苯胺之製造進行 10 倍規模放大之操作，可得到所摻雜四氟硼酸陰離子之導電性聚苯胺的黑綠色粉末。

將如此操作得到之摻雜狀態的導電性聚苯胺粉末投入 2 莫耳/dm³之氫氧化鈉水溶液中，攪拌反應 30 分鐘後將上述導電性聚苯胺中和處理，即可使摻雜劑之四氟硼酸陰離子由聚苯胺脫摻雜。

將該脫摻雜之聚苯胺水洗至濾液為中性為止後，於丙酮中攪拌、洗淨，使用布赫納漏斗及抽氣瓶在減壓下過濾，即可在 No.2 濾紙上得到脫摻雜之聚苯胺粉末。將其在室溫下真空乾燥 10 小時，即可得脫摻雜狀態之聚苯胺之茶色粉末。

其次，再將如此操作得到之脫摻雜狀態之聚苯胺粉末倒入對苯肼之甲醇水溶液中，於攪拌下進行還原處理 30 分鐘。聚苯胺粉末之顏色由茶色轉變為灰色。

經過如此還原處理後，該得到之聚苯胺粉末先以甲醇、其次以丙酮洗淨，經過濾分離後，再於室溫下進行真空乾燥，即可得到還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末。該還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末以 KBr 圖片法所得之 FT-IR 光譜圖如第 10 圖所示。

於 100g 之 4.4 重量%濃度的聚丙烯酸水溶液中，加入 0.73g 可使該聚丙烯酸所含之羧基量之一半進行鋰鹽化的量之氫氧化鋰粉末，調製成聚丙烯酸之半鋰鹽水溶液。

再將 4.0g 之上述還原脫摻雜狀態的聚苯胺粉末與 0.5g 之導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)粉末混合後，將其加入 20.4g 之上述聚丙烯酸的半鋰鹽水溶液中，以超音波均質機進行分散處理。同時，該分散液再於日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型中以高剪力進行緩和分散處理，即可得到具流動性之漿料。該漿料再以真空抽氣鐘罩與迴轉泵浦脫泡。

以日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以

附測微器之刮刀式撒布機，在塗布速度 10mm/秒之下，將上述漿料塗布在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製，30CB)上。其次，於室溫下放置 45 分鐘後，再於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥。然後，再以真空加壓機(日本北川精機公司製，KVHC)，以 15cm 四方形不銹鋼板夾住，並以溫度 140℃、壓力 1.49MPa 加壓 5 分鐘，即可得複合體片。該複合體片中，由聚丙烯酸之半鋰鹽、導電性聚苯胺粉末及導電性碳黑所構成之正極活性物質的孔隙率為 71%。

該複合體片在裝置直徑 15.95mm 切削刀之切削固定台上以圓盤狀切下作為正極片，將其如實施例 1 同樣組裝在 HS 電池組裝器中，組裝成鋰二次電池，評估其電池性能。第 11 圖所示係單位重量容量密度相對於充放電循環數之關係，第 12 圖所示係單位重量能量密度相對於充放電循環數之關係。

如此，取代含以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之摻雜狀態的導電性聚苯胺粉末及聚丙烯酸之正極活性物質，具備含還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末及聚丙烯酸之半鋰鹽的正極活性物質之鋰二次電池，與如第 4 圖及第 5 圖所示之前者之鋰二次電池之特性比較可知，其單位重量容量密度及單位重量能量密度相對於充放電循環數，均顯示可達使用以上述四氟硼酸陰離子為摻雜劑之摻雜狀態的導電性聚苯胺時之約 2 倍的高數值。同時，在使用還原脫摻雜狀態之聚苯胺的本實施例中，單位重量容量密度及單位重量能量密

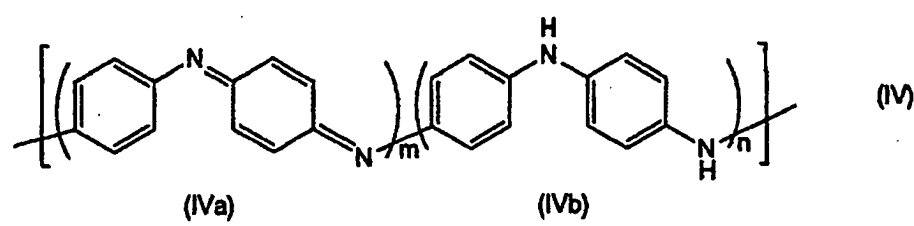
度之計算，係單以不含摻雜劑重量之還原脫摻雜狀態之聚苯胺重量計算。

實施例 4 至 19

以下對本實施例 4 至 19 中所使用之聚苯胺粉末之製造加以說明，此等聚苯胺之 ODI(oxidation degree index)，亦即其氧化度指數如表 3 所示。

本實施例中所使用之聚苯胺粉末係如下製造。亦即，將實施例 1 中所得之摻雜四氟硼酸陰離子之導電性聚苯胺粉末投入 2 莫耳/dm³之氫氧化鈉水溶液中，於電磁攪拌器中攪拌反應 30 分鐘後，經過水洗、以丙酮洗淨，其次，將所得之中和物在室溫下真空乾燥，即可得脫摻雜狀態之聚苯胺粉末。

取約 0.5mg 之該脫摻雜狀態的聚苯胺粉末溶解於 200mL 之 N-甲-2-吡咯啉酮(NMP)中，得到藍色溶液。將該溶液置入透光距離 1cm 之石英製比色管中，以自動記錄分光光度計測定由紫外光至可見光範圍之電子光譜。得到之電子光譜，含 340nm 及 640nm 之 2 個極大吸收波峯，如下述式所示，340nm 之吸收波峯屬聚苯胺的胺構造(IV b)之波峯，640nm 之吸收波峯屬聚苯胺的醌二亞胺構造(IV a)之波峯。



其中，以相對於上述屬於胺構造的 340nm 之極大吸收

的吸光度 A_{340} 之上述屬於醌二亞胺構造的 640nm 之極大吸收的吸光度 A_{640} 之比 A_{640}/A_{340} 定義為聚苯胺之 ODI。因此，聚苯胺之 ODI，為聚苯胺之醌二亞胺構造的比，亦即，為表示聚苯胺之氧化狀態的比例之大小。

在 ODI 值越大時，聚苯胺之氧化度越高，ODI 值越小時，聚苯胺之氧化度越低，即越為還原之狀態。在聚苯胺被完全還原時，即無醌二亞胺構造、單為胺構造所構成時， A_{640} 之值為 0，因此 ODI 值亦為 0。

上述摻雜四氟硼酸陰離子之導電性聚苯胺粉末，再以 2 莫耳/dm³ 之氫氧化鈉水溶液處理、水洗、以丙酮洗淨、真空乾燥後，所得之脫摻雜狀態之聚苯胺之 ODI 值為 0.87。

另一方面，關於聚丙烯酸溶液，如表 3 及表 4 所示，首先使重量平均分子量 100 萬或 2.5 萬之聚丙烯酸溶解於水或異丙醇(IPA)中，調製成如表 3 所示濃度之聚丙烯酸溶液，然後，將氫氧化鋰以如表 4 所示之量加入，並使其溶解，作為黏結劑溶液。以下，稱該溶液為聚丙烯酸(鋰鹽)溶液。

將如前述操作所得之還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末以如表 3 所示之量，與如表 3 所示之量的導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)混合後，將其加入上述聚丙烯酸(鋰鹽)溶液中，以超音波均質機進行分散處理。其中，在漿料黏度高時，以表 4 所載之稀釋溶劑並使用特定之量，以如次之 Filmix 進行分散稀釋至形成適當之黏度為止。稀釋後之固形分濃度如表 4 中所示之漿料濃度。

然後，再以日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型以高剪力進行緩和分散處理，即可得到具流動性之漿料。該漿料再以真空抽氣鐘罩與迴轉泵浦脫泡。

漿料之製造中所使用之聚苯胺粉末之量及 ODI、聚丙烯酸(鋰鹽)/聚苯胺莫耳比、導電助劑之量、聚丙烯酸(鋰鹽)溶液中之聚丙烯酸(鋰鹽)之量及濃度、聚丙烯酸之鋰化所使用之氫氧化鋰之量及聚丙烯酸之鋰化率如表 3 及表 4 所示。此外，所得漿料之總重量、固形分、漿料濃度、聚苯胺固形分、導電助劑固形分及聚丙烯酸固形分，及其在集電體上之塗布厚度(濕)如表 4 及表 5 所示。

實施例 14 至 19 中，係使用日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機，在塗布速度 10mm/秒之下，如表 4 所示之塗布厚度(濕)將上述脫泡漿料塗布在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製，30CB)上。其次，於室溫下放置 45 分鐘後，再於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥，即可得到集電體上含具有如表 5 所示的孔隙率之正極活性物質層的複合體片。

實施例 4 至 13 中，係使用日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機，在塗布速度 10mm/秒之下，如表 5 所示的塗布厚度(濕)將上述脫泡漿料在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製造 30CB)上。其次，於室溫下放置 45 分鐘後，再於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥，然後，再以真空加壓機(日本北川精機公司製，KVHC)，以 15cm 四方形不銹鋼板夾住，並以

溫度 140℃、壓力 1.49MPa 加壓 5 分鐘，即可得到集電體上含具有如表 5 所示的孔隙率之正極活性物質層的複合體片。

其次，將如此操作得到之複合體片裁成 35mm×27mm 大小，並將部分之活性物質層去除使複合體片之活性物質層之面積成為 27mm×27mm，以去除一部分活性物質層之部分作為裝載接頭電極(tab electrode)之部位，製成正極片。然後以該正極片，組裝成積層電池。負極活性物質層的大小，為 29mm×29mm，係比正極片稍大。

上述正極片每 1 片之正極活性物質層的構成物質，亦即，聚苯胺、導電助劑及聚丙烯酸之重量各如表 5 所示。

將厚度為 50 μ m 之鋁箔於正極集電體(鋁箔)上以點焊機連接，作為正極電流輸出用之接頭電極。如此，預先將已裝設接頭電極之正極及作為其負極之不銹鋼網狀電極與分隔層共同在溫度 80℃ 下真空乾燥後，再於露點 -100℃ 之手套工作箱內將金屬鋰加壓接著在上述不銹鋼網狀電極上，使其嵌入作為負極。其次，在該正極及負極之間將如表 5 所示之分隔層夾住，以餘留此等之開口部分其插入開口部以外之其他三端部已熱封之積層電池中，並調整分隔層之位置使正極與負極對向且不會短路，同時，在正極及負極之各接頭電極上加上密封劑後，除了稍微餘留電解液注液口外，將接頭電極部分熱封。

然後，由積層電池之電解液注液口以微量吸管注入特定量之電解液，最後，將積層電池上端之電解液注液口以

熱封熔封，即可得積層電池。其中使用之電解液量如表 5 所示。

對如此操作得到之積層電池，評估其電池性能。表 6 所示為電池性能之評估條件，同時表示第 1 循環之初期充電容量、初期放電容量、初期單位重量容量密度及初期單位重量能量密度，以及第 5 循環之放電容量、單位重量容量密度及單位重量能量密度。

[表 3]

表3

實施例	正極片活性物質層製造用材料							
	聚苯胺		導電助劑	聚丙烯酸/聚苯胺 莫耳比	聚丙烯酸	聚丙烯酸溶液		
	g	ODI	g	%	平均分子量	wt%	g	溶劑
4	4	0.25	0.5	27.8	100萬	4.4	20.0	水
5	6	0.21	0.75	27.8	100萬	4.4	30.0	"
6	6	0.21	0.75	27.8	100萬	4.4	30.0	"
7	4	0.04	0.5	27.8	100萬	4.4	20.0	"
8	4	0.11	0.5	28.4	2.5萬	4.5	20.0	"
9	4	0.11	0.5	28.5	2.5萬	4.4	20.5	"
10	4	0.22	0.5	50.4	100萬	7.6	21.0	"
11	6	0.024	0.75	28.7	100萬	4.4	31.0	"
12	4	0.21	0.5	27.8	100萬	4.4	20.0	"
13	4	0.21	0.5	27.7	100萬	7.6	11.5	IPA
14	4	0.06	0.5	28.4	100萬	4.4	20.4	水
15	4	0.06	0.75	28.4	100萬	4.4	20.4	"
16	4	0.06	1.0	28.4	100萬	4.4	20.4	"
17	4	0.06	0.5	28.4	100萬	4.4	20.4	"
18	4	0.06	0.5	28.4	100萬	4.4	20.4	"
19	4	0.02	0.5	28.3	100萬	4.2	21.3	"



[表 4]

表4

實施例	正極片活性物質層製造用材料			正極片活性物質層製造用藥料					
	氫氧化鋰		溶解溶劑	固形分	總重量	藥料濃度	聚苯胺固形分	導電助劑固形分	聚丙烯酸固形分
	重量	鋰化率							
	g	%		g	g	wt%	wt%	wt%	wt%
4	0.00	0	水	5.38	24.50	22.0	74	9	16
5	0.22	50	水	8.29	36.97	22.4	72	9	19
6	0.22	50	水	8.29	36.97	22.4	72	9	19
7	0.14	50	水	5.52	26.14	21.1	72	9	19
8	0.00	0	水	5.40	24.50	22.0	74	9	17
9	0.00	0	水	5.40	24.99	21.6	74	9	17
10	0.00	0	水	6.10	27.50	22.2	66	8	26
11	0.23	50	水	8.34	39.98	20.9	72	9	19
12	0.00	0	水	5.38	24.50	22.0	74	9	16
13	0.00	0	IPA	5.37	20.01	26.9	74	9	16
14	0.15	50	水	5.55	29.05	19.1	72	9	19
15	0.15	50	水	5.80	30.30	19.1	69	13	18
16	0.15	50	水	6.05	30.55	19.8	66	17	17
17	0.30	100	水	5.70	32.20	17.7	70	9	21
18	0.30	100	水	5.70	38.20	14.9	70	9	21
19	0.15	50	水	5.54	28.95	19.1	72	9	19

[表 5]

表5

實施例	漿料塗布厚度 (濕)	正極片活性物質層						鋰二次電池	
		每正極片活性物質層構成物重量 (mg)				聚丙烯酸鋰化率	活性物質層 孔隙率	分隔層	電解液量
		聚苯胺	導電助劑	聚丙烯酸					
4	360	34.8	4.4	7.7		0	%	種類 × 枚數	μL
5	360	37.9	4.7	8.3		50	52.8	*1 CG2400 × 1	164
6	360	36.2	4.5	8.0		50	64.3	不織布 × 2	164
7	360	70.4	8.8	15.5		50	55.1	CG2400 × 1	164
8	360	18.1	2.3	4.1		0	59.7	不織布 × 2	164
9	360	36.2	4.5	8.2		0	70.0	不織布 × 2	164
10	720	45.9	5.7	18.3		0	49.4	不織布 × 2	164
11	360	34.4	4.3	7.8		50	63.6	不織布 × 2	164
12	360	27.5	3.4	6.1		0	73.2	不織布 × 2	164
13	360	37.2	4.7	8.1		0	68.6	不織布 × 2	164
14	360	26.5	3.3	5.9		50	73.2	不織布 × 2	246
15	360	26.2	4.9	5.9		50	71.4	不織布 × 2	246
16	360	24.3	6.1	5.5		50	75.0	不織布 × 2	246
17	360	28.3	3.5	6.4		100	68.5	不織布 × 2	246
18	360	21.1	2.6	4.7		100	76.8	不織布 × 2	246
19	360	25.4	3.2	5.7		50	71.3	不織布 × 3	328

*) Celgard公司製聚丙烯酸製分隔層 (孔隙率41%)



[表 6]

表6

電池特性												
實施例	電池特性評估條件				第1循環之電池特性				第5循環之電池特性			
	充放電電流值		1C	初期充電容量	初期放電容量	初期單位重量容量密度	初期單位重量能量密度	放電容量	單位重量容量密度	單位重量能量密度		
	C	mA	mA	mAh	mAh	Ah/kg	Wh/kg	mAh	Ah/kg	Wh/kg		
	4	0.05	0.26	5.12	4.0	4.5	130	414	4.4	126	404	
5	0.05	0.28	5.57	3.4	3.7	96	301	4.1	108	345		
6	0.05	0.27	5.32	4.3	6.2	171	530	6.3	174	548		
7	0.05	0.52	10.35	0.2	4.7	67	200	4.8	68	205		
8	0.03	0.09	2.66	2.2	3.0	164	528	4.4	246	757		
9	0.03	0.18	5.32	4.2	7.2	200	636	6.8	188	582		
10	0.03	0.23	6.75	5.2	6.6	143	416	6.6	144	460		
11	0.05	0.25	5.06	4.2	6.3	185	555	6.4	186	592		
12	0.03	0.14	4.04	3.4	4.4	160	506	4.6	168	540		
13	0.03	0.19	5.47	4.1	3.8	103	322	3.4	91	293		
14	0.05	0.20	3.90	3.5	3.9	146	464	3.7	139	448		
15	0.05	0.19	3.85	3.6	4.1	155	495	4.2	161	523		
16	0.05	0.18	3.57	3.7	4.3	177	567	4.7	192	627		
17	0.05	0.21	4.16	4.4	4.5	159	511	4.7	167	544		
18	0.05	0.16	3.10	3.2	3.3	155	496	3.6	169	548		
19	0.05	0.19	3.74	3.2	4.3	167	539	4.1	160	518		

實施例 20

在實施例 1 中，除了使用 11.47g 之鄰甲苯胺取代 10.0g 之苯胺以外，以實施例 1 同樣操作，即可得到以四氟硼酸陰離子作為摻雜劑之氧化摻雜狀態的導電性聚(鄰甲苯胺)之粉末。以此再如實施例 1 同樣操作，組裝成鋰二次電池，再評估其電池特性。

上述以四氟硼酸陰離子作為摻雜劑之導電性的氧化摻雜狀態之聚(鄰甲苯胺)以 KBr 法所得之 FT-IR 光譜圖如第 13 圖所示。同時，上述鋰二次電池相對於充放電循環數之單位重量容量密度之關係如第 14 圖所示，相對於充放電循環數之單位重量能量密度之關係如第 15 圖所示。其中，在測定上述鋰二次電池之上述特性時，由 1 至 20 循環為止係以 0.1mA 之定電流放電，由 21 至 40 循環為止係以 0.2mA 之定電流放電，由 41 至 60 循環為止係以 0.5mA 之定電流放電，

此外，其後以 0.1mA 之定電流放電時由 1 至 12 循環為止相對於充放電循環數之單位重量容量密度及單位重量能量密度各如第 16 圖及第 17 圖所示，上述鋰二次電池均顯示安定之循環特性。

實施例 21

(以蔥醌-2-磺酸陰離子作為摻雜劑之導電性聚吡咯粉末之製造)

將 25g(0.373 莫耳)之吡咯在 430g 之離子交換水中攪拌使其溶解，調製成 5.5 重量 % 之水溶液，再以其溶解

30.5g(0.093 莫耳)之蔥醌-2-磺酸鈉 1 水合物。

其次，對含蔥醌-2-磺酸鈉之吡咯水溶液，在室溫下經 2 小時分少量滴下 243g 之 35 重量%濃度的過氧化二硫酸銨水溶液。反應終了後，再以布赫納漏斗與抽氣瓶減壓過濾，即可得到黑色之粉末。經水洗、丙酮洗淨後，於乾燥器中在室溫下進行真空乾燥 10 小時，得到 25.5g 含以蔥醌-2-磺酸陰離子作為摻雜劑的導電性聚吡咯之黑色粉末。第 18 圖表示如此摻雜狀態之導電性聚吡咯粉末的 FT-IR 光譜圖。

3455cm^{-1} 係吡咯環之 N-H 伸縮振動， 1670cm^{-1} 係蔥醌-2-磺酸陰離子的蔥醌環之羰基伸縮振動， 1542cm^{-1} 係吡咯環之 C-C 雙鍵伸縮振動， 1453cm^{-1} 係吡咯環之 C-H 彎曲振動， 1290cm^{-1} 係吡咯環之 C-N 伸縮振動， 1164cm^{-1} 係蔥醌-2-磺酸陰離子的 S-O 雙鍵之伸縮振動。

又，以 ESCA 測定所求出之上述導電性聚吡咯粉末的 S/N 原子比為 0.15，因此，蔥醌-2-磺酸陰離子的摻雜率為 0.15。

(導電性聚吡咯粉末之導電度)

130mg 之上述導電性聚吡咯粉末以錠劑成形器加壓成形，即可得直徑 13mm、厚度 $700\mu\text{m}$ 之圓片狀成形物。以范德堡法測定該成形物之導電度，結果為 10S/cm 。

(含導電性聚吡咯粉末正極片之製造)

將 3g 上述導電性聚吡咯粉末與 0.44g 碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)混合，將其加入 24g 之 4.5

重量%濃度之聚丙烯酸所含羧基之一半已鋰鹽化的聚丙烯酸之半鋰鹽的水溶液中，以藥勺混合後，於超音波均質機中進行分散處理，得到分散液。於該分散液中加入 5g 之離子交換水後，再次以超音波均質機進行分散處理，得到漿料。其次，該漿料再以日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型，以線性速度 20m/秒之高剪力進行緩和分散處理 30 秒，得到具黏性之漿料。

其次，如實施例 1 同樣操作，以日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機，在厚度為 $30\mu\text{m}$ 之電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製，30CB)上以塗布速度 10mm/秒進行塗布，於室溫下放置 45 分鐘風乾後，再於溫度 100°C 之加熱板上進行乾燥，得到複合體片。

該複合體片中，由導電性聚吡咯粉末、聚丙烯酸及導電性碳黑所構成之正極活性物質的孔隙率為 65.9%。

其次，將上述複合體片在裝置直徑 15.95mm 切削刀之切削固定台上以圓盤狀切下作為正極片。與該正極片同時，使用金屬鋰(日本本城金屬公司製，圓片型金屬鋰)作為負極，使用日本寶泉公司製造孔隙率為 68%之不織布 TF40-50 作為分隔層，將彼等組裝於日本寶泉公司製造之非水電解液二次電池試驗用不銹鋼製 HS 電池組裝器中。上述正極片及分隔層，於組裝於 HS 電池組裝器之前使用真空乾燥機在 100°C 進行真空乾燥 5 小時。電解液係使用 1 莫耳/ dm^3 濃度之四氟硼酸鋰(LiBF_4)的碳酸乙烯酯/碳酸二

甲酯溶液(日本 Kishida 化學公司製造)。鋰二次電池係於露點為 -100°C 之手套工作箱中，於超高純度氬氣環境中組裝。

組裝之鋰二次電池特性的評估，係使用電池充放電裝置(日本北斗電工公司製，SD8)，以定電流-定電壓充電/定電流放電之模式進行操作。亦即，除特別限定外，以 3.8V 作為充電終止電壓，在定電流充電到達電壓 3.8V 之後，以 3.8V 之定電壓充電至電流值相對於以定電流充電時電流值之 20%之值為止，然後進行定電流放電至放電終止電壓 2.0V 為止。

上述鋰二次電池，在充放電率 0.05C 下進行之充放電試驗中單位重量容量密度之測定結果如第 19 圖中之 PALiDR= 0.31(1)及(2)之曲線所示。其中，PALiDR=0.31，表示在正極活性物質之調製中，聚丙烯酸之半鋰鹽的量(莫耳)為聚吡咯所含之氮原子(莫耳數)的 0.31 倍(亦即，其 DR(摻雜率)為 0.31)。

正極含導電性聚吡咯之鋰二次電池，至表現特定之容量為止須進行一定程度之充放電循環，亦即，必須初期活化。因此，第 19 圖所示，係正極包含導電性聚吡咯的鋰二次電池之初期活化過程中充放電循環數與單位重量容量密度關係之曲線圖。

聚吡咯的摻雜率，目前為止，一般所稱係 0.25，此時聚吡咯每單位重量之理論單位重量容量密度為 103mAh/g。然而，如第 19 圖中以 PALiDR=0.31 曲線所示含導電性聚吡咯及聚丙烯酸之鋰二次電池的特性，正極中聚吡咯每單位

重量之容量密度超過 103mAh/g，為 120 至 130mAh/g 之高值。此值以聚吡咯之摻雜率換算，其值為 0.3 以上，顯示為超過已往所稱之 0.25 摻雜率之高值。

具有使用由苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)/羧甲基纖維素(CMC)混合物構成之黏結劑取代聚丙烯酸鋰作為黏結劑所製作的正極片之鋰二次電池，其充放電循環試驗之結果，SBR/CMC(1)及(2)之曲線如第 19 圖所示。

其次，第 20 圖中，PPy-PALi 表示具備含導電性聚吡咯及聚丙烯酸之正極的鋰二次電池，在其充放電電流值由 0.05C 增加至 100C 為止時之單位重量容量密度之曲線，即其放電率特性。同樣地，PPy-SBR/CMC 係表示具備含導電性聚吡咯及 SBR/CMC 之正極的鋰二次電池之放電率特性。任一鋰二次電池，即使在 10C 以上之高充放電率之中均可維持高容量密度，其快速充放電特性優異。

第 21 圖表示具備含上述導電性聚吡咯及聚丙烯酸之正極的鋰二次電池(PPy-PALi0.5)及具備含導電性聚吡咯及 SBR/CMC 之正極的鋰二次電池(PPy-SBR/CMC)，在充放電率為 10C 之高充放電率下之循環特性，即使在 400 次之較長充放電循環中，亦顯示 85 至 90%之高容量維持率。

比較例 2

在實施例 21 中，不使用聚丙烯酸及 SBR/CMC 之任一者作為黏結劑，直接使用實施例 21 中所得之導電性聚吡咯粉末，組裝成鋰二次電池。亦即，在日本寶泉公司製造之 HS 電池組裝器中裝入金屬鋰負極及分隔層，以電解液濕潤

該分隔層後，再以特定量之導電性聚吡咯粉末附著於該分隔層上組裝成電池。

如此操作得到之鋰二次電池的初期活化過程之單位重量密度數據及充放電率特性如第 19 圖中之「無黏結劑」(no binder)(1)及(2)之曲線、及第 20 圖中之 PPy-「無黏結劑」(no binder)之曲線所示。其正極在不含聚丙烯酸或 SBR/CMC 為其黏結劑時，由第 19 圖之「無黏結劑」之結果可見，所得之鋰二次電池的單位重量容量密度比理論容量密度之 103mAh/g 更低，因此與本發明以聚丙烯酸或 SBR/CMC 為黏結劑所得之鋰二次電池比較，其容量明顯較小。

同時，在放電率特性中，上述鋰二次電池，如由第 20 圖之「無 PPy-黏結劑」之結果可見，與本發明以聚丙烯酸為黏結劑所得之鋰二次電池比較明顯較差。

實施例 21

(含導電性聚苯胺粉末正極片之製造)

將 4.00g 之實施例 1 中所得的導電性聚苯胺粉末與 0.45g 之導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)粉末混合，所得之混合物再與 1.43g 之聚順丁烯二酸水溶液(日本日油公司製，「NONPOL PMA-50W」，含 50 重量%之聚順丁烯二酸)及 16.0g 之蒸餾水以藥勺混拌均勻。所得之混拌物於超音波式均質機中進行超音波處理 5 分鐘後，以日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型，以圓周速度 20m/分鐘進行高速攪拌 30 秒，得到具流動性之漿料。該漿料再進行脫泡處理 3 分鐘。

以日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機在塗布速度 10mm/秒之下，將上述脫泡處理之漿料塗布在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製，30CB)上。其次，於室溫下放置 45 分鐘後，再於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥 1 小時，得到複合體片。

該複合體片中，由導電性聚苯胺粉末、導電性碳黑及聚順丁烯二酸所構成之正極活性物質層，厚度為 44 μ m、孔隙率為 56%。

然後，再以實施例 4 至 19 所示之相同方法製成積層電池。正極片的活性物質層之製造中所使用之材料、漿料之配合、活性物質層中之材料比例、積層電池製作條件及電池特性數據如表 7 至表 10 所示。以聚順丁烯二酸為黏結劑之積層電池，與使用聚丙烯酸黏結劑之情形相同，顯示高容量密度及能量密度。

[表 7]

實施例	正極片活性物質層製造用材料							
	聚苯胺		導電助劑	聚順丁烯二酸/ 聚苯胺莫耳比	聚順丁烯二酸	聚順丁烯二酸溶液		
	g	ODI	g	%	平均分子量	wt%	g	溶劑
21	4	0.2	0.5	27.8	—	50	1.4	水

[表 8]

實施例	正極片活性物質層 製造用材料			正極片活性物質層製造用漿料					
	氫氧化鋰		稀釋 溶劑	固形分	總重量	漿料濃度	聚苯胺固 形分	導電助劑 固形分	聚丙烯酸 固形分
	重量	鋰化 率							
	g	%		g	g	wt%	wt%	wt%	wt%
21	—	—	水	5.2	22.1	24.0	77	9	14

[表 9]

實施 例	漿料塗布 厚度(濕)	正極片活性物質層					鋰二次電池	
		每正極片活性物質層構成 物重量(mg)			聚丙烯酸 鋰化率	活性物質 層孔隙率	分隔層	電解液量
	μ m	聚苯 胺	導電助劑	聚順丁烯 二酸	mol%	%	種類× 片數	μ L
	21	360	7.4	0.9	1.2	0	55.7	不織布×3 230

[表 10]

實施例	電池特性									
	電池特性評估條件			第 1 循環電池特性				第 5 循環電池特性		
	充放電 電流值		1C	初期 充電 容量	初期 放電 容量	初期單位 重量容量 密度	初期單位 重量能量 密度	放電 容量	單位重 量容量 密度	單位重 量能量 密度
	C	mA	mA	mAh	mAh	Ah/kg	Wh/kg	mAh	Ah/kg	Wh/kg
	21	0.05	0.101	2.03	1.9	2.0	145	458	2.0	147 472

實施例 22

(含還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末的正極片之製造)

將 4.4g 之聚丙烯酸(日本和光純藥工業公司製，重量平均分子量 100 萬)加入 95.6g 之離子交換水中，靜置一夜使其膨潤。然後，再以超音波式均質機處理 1 分鐘使其溶解，得到 100g 之 4.4 重量%的濃度均一之黏稠聚丙烯酸水溶液。

在 100g 之該所得之聚丙烯酸水溶液中加入 0.73g 之使聚丙烯酸所含羧基量之一半鋰鹽化的量之氫氧化鋰粉末，調製成聚丙烯酸之半鋰鹽水溶液。

再將 4.0g 之實施例 3 中所得之還原脫摻雜狀態的聚苯胺粉末與 0.5g 之導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)粉末混合，將所得之混合物加入 20.4g 之上述 4.4 重量%濃度的聚丙烯酸之半鋰鹽水溶液中，並以藥勺混拌均勻。

得到之混拌物以超音波式均質機中進行超音波處理 1 分鐘後，以日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型以高剪力進行緩和分散處理，得到具流動性之漿料。該漿料再於真空抽氣鐘罩中以迴轉泵浦脫泡。

使用日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機在調整溶液塗布厚度為 360 μ m、塗布速度 10mm/秒之下，將上述已脫泡漿料塗布在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製，30CB)上。

其次，於室溫下放置 45 分鐘後，於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥。然後，使用真空加壓機(日本北川精機公司製，KVHC)，以 15cm 四方形不銹鋼板夾住，並以溫度 140

℃、壓力 1.5MPa 加壓 5 分鐘，得到複合體片，以其作為正極片。

(積層電池之製作)

分隔層係使用由日本寶泉公司得到之聚丙烯多孔質膜(日本 Celgard 公司製，Celgard 2400，厚度 $25\mu\text{m}$ 、孔隙率 38%、通氣度 620 秒/100cm³)，以 2 片疊合。負極係使用由日本本城金屬公司得到之厚度為 $50\mu\text{m}$ 的金屬鋰箔。

其次，組裝使用正極、負極及分隔層之積層體。更詳而言之，係在上述正極及負極之間介入分隔層並進行積層而得到積層體。將該積層體裝入積層鋁箔袋(aluminum laminated package)之後，於 80℃ 下真空乾燥 2 小時。

另外，在含碳酸仲乙酯及碳酸二甲酯為 1:1 體積比的溶劑中，將 LiPF_6 以 1mol/dm^3 濃度溶解調製成電解液，將其注入上述已真空乾燥之鋁箔袋之後，將該鋁箔袋封口，得到本發明之非水電解液二次電池。又，上述在鋁箔袋中注入電解液，係在手套工作箱中，並在超高純度之氬氣環境下進行操作。手套工作箱中之露點為 -90℃ 以下。

如此操作所組裝之非水電解液二次電池的特性之評估，係將電池組裝器靜置於 25℃ 之恆溫槽中，再以電池充放電裝置(日本北斗電工公司製，SD8)，以定電流-定電壓充電/定電流放電之模式進行操作。充電電流測定為 0.174mA。以 3.8V 作為充電終止電壓，在以定電流充電到達電壓 3.8V 之後，以 3.8V 之定電壓充電至電流值減低至 0.035mA 為止，以所得之容量為充電容量。然後，至放電

終止電壓 2.0V 為止進行定電流放電。放電電流以 0.174mA 進行。

對如此操作所得到之積層電池，評估其電池性能。結果第 1 循環之充電容量為 3.7mAh，放電容量為 3.7mAh，單位重量容量密度為 157Ah/kg，單位重量能量密度為 502Wh/kg；第 3 循環之放電容量為 3.5mAh，單位重量容量密度為 149Ah/kg，單位重量能量密度為 480Wh/kg。

在此，再對本發明中所使用之聚苯胺粒子所含之「褶狀構造」加以說明。聚苯胺粒子在以穿透型電子顯微鏡 (TEM) 觀察時，在聚苯胺粒子之周邊部分，含有可稱為「褶狀構造」之由 20 至 300nm 之突起部分所構成的微細凹凸構造。此種「褶狀構造」，在使聚苯胺粉末曝露在過釕酸蒸氣，由重金屬染色之後，可由 TEM 觀察加以確認。但在未以重金屬染色時，「褶狀構造」並無法明顯觀測到。

聚苯胺粉末以重金屬染色可如下操作。將還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末裝入玻璃製之試樣瓶，再將該容器與裝入過釕酸之相同的玻璃製試樣瓶容器以口對向之形狀接合，接合部分再以聚烯膜「PARAFILM」(3M 公司製，伸縮黏著性密封用膜)密封，使聚苯胺粉末曝露於過釕酸蒸氣中，進行重金屬染色。

將該經過重金屬染色之聚苯胺粉末置入包埋樹脂 (embedding resin)(環氧樹脂)中使硬化後，以微切片機製作超薄切片，提供 TEM 觀察。第 22 圖所示係實施例 3 中所得之還原脫摻雜狀態之聚苯胺經過釕酸染色後之 TEM 圖

像。其中可見到白色部分係包埋樹脂，即先前為空隙之部分。又可見到灰色之部分係聚苯胺部分，在聚苯胺之界面部分可見到黑色部分係「褶狀構造」部分。可觀察到外部界面及內部界面之兩面均顯著。

如上所述，觀察到的「褶狀構造」係由聚苯胺粒子周邊部分之 20 至 300nm 的突起部分所構成。聚苯胺粒子，由於此種「褶狀構造」而具有大比表面積。因此，聚苯胺粒子所含之「褶狀構造」，在本發明具有含聚苯胺的正極之鋰二次電池的高輸出特性上可能為支持要因之一。

實施例 3 中所載由還原脫摻雜狀態的聚苯胺粉末、導電助劑及聚丙烯酸所構成之正極片在 TEM 觀察中，可確認上述之「褶狀構造」。實施例 3 之正極片在面方向的斷面之 TEM 圖像如第 23 圖所示。在該 TEM 圖像中，左上之黑色部分係包埋樹脂，即先前空隙之部分。左下之灰色部分為聚苯胺之多相，與此相鄰在約中央部分可見白色部分及灰色部分微細地互相混合之部分，係導電助劑之碳黑及聚丙烯酸之多相。在聚苯胺之多相的邊緣部分可見之凹凸部分即為「褶狀構造」。

在聚苯胺粒子中可見之「褶狀構造」由正極片的斷面之 TEM 圖像亦可確認。亦即，在正極中，在聚苯胺之粒子表面亦可確認「褶狀構造」之存在。

實施例 23

在實施例 20 中，將導電性聚(鄰甲苯胺)之製造以 10 倍規模放大操作，可得到由摻雜四氟硼酸陰離子之導電性

聚(鄰甲苯胺)的黑綠色粉末。

將如此操作所得到的摻雜狀態之導電性聚(鄰甲苯胺)粉末投入 2 莫耳/dm³之氫氧化鈉水溶液中，攪拌反應 30 分鐘使導電性聚(鄰甲苯胺)中和處理，可使摻雜劑之四氟硼酸陰離子由聚(鄰甲苯胺)脫摻雜。

將上述已脫摻雜之聚(鄰甲苯胺)進行水洗至其濾液為中性為止後，於丙酮中攪拌、洗淨，其次，使用布赫納漏斗及抽氣瓶在減壓下過濾，即可在 No.2 濾紙上得到脫摻雜之聚(鄰甲苯胺)粉末。該聚(鄰甲苯胺)粉末於室溫下真空乾燥 10 小時，得到脫摻雜狀態之聚(鄰甲苯胺)之茶色粉末。

其次，再將如此操作得到之脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)粉末倒入對苯胍之甲醇水溶液中，於攪拌下進行還原處理 30 分鐘。聚(鄰甲苯胺)粉末之顏色即由茶色轉變為灰色。

經過如此還原處理之聚(鄰甲苯胺)粉末，再先以甲醇、其次以丙酮洗淨，經過濾分離後，於室溫下進行真空乾燥，得到還原脫摻雜狀態之聚(鄰甲苯胺)粉末。該還原脫摻雜狀態之聚(鄰甲苯胺)粉末以 KBr 圖片法所得之 FT-IR 光譜圖如第 24 圖所示。

於 100g 之 4.4 重量%濃度的聚丙烯酸水溶液中，加入 0.73g 可使該聚丙烯酸所含羧基量之一半鋰鹽化的量之氫氧化鋰粉末，調製成聚丙烯酸之半鋰鹽水溶液。

將 3.0g 之上述還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)粉末與 0.375g 之導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)粉末混合後，再將其加入 13.3g 之上述聚丙烯酸的半

鋰鹽水溶液中，以超音波均質機進行分散處理。得到之分散液再以日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型以高剪力進行緩和分散處理，得到具流動性之漿料。該漿料並以真空抽氣鐘罩與迴轉泵浦進行脫泡。

使用日本 Tester 產業公司製造之桌上型自動塗布機，以附測微器之刮刀式撒布機，在塗布速度 10mm/秒之下，將上述漿料塗布在電雙層電容器用蝕刻鋁箔(日本寶泉公司製，30CB)上。其次，於室溫下放置 45 分鐘後，再於溫度 100℃ 之加熱板上進行乾燥，得到複合體片。該複合體片中，由聚丙烯酸之半鋰鹽、還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)粉末及導電性碳黑所構成之正極活性物質的孔隙率為 72%。

將上述複合體片在裝置直徑 15.95mm 切削刀之切削固定台上以圓盤狀切下成為正極片，再與實施例 1 同樣裝入 HS 電池組裝器中，組裝成鋰二次電池，並評估電池之性能。第 25 圖所示係相對於充放電循環數之單位重量容量密度之關係。

如此，以還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)取代以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之摻雜狀態的導電性聚(鄰甲苯胺)所構成之鋰二次電池，與第 14 圖比較可知，其相對於充放電循環數之單位重量容量密度為使用上述以四氟硼酸陰離子為摻雜劑之摻雜狀態的導電性聚(鄰甲苯胺)時約 2.5 倍之高值。

又，在使用還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)之本實施

例中，單位重量容量密度之計算，係單以不含摻雜劑重量之還原脫摻雜狀態的聚(鄰甲苯胺)重量計算。

比較例 3

(具備含以苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠(SBR)/聚(N-乙烯吡咯啉酮)混合物所構成之黏結劑及還原脫摻雜狀態之聚苯胺之正極片的鋰二次電池之特性)

將 4.8g 在實施例 3 中所得之還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末及 0.6g 之導電性碳黑(日本電氣化學工業公司製，DENKA Black)粉末以乾式混合。另外，再將 0.37g 之 SBR 乳液(日本 JSR 公司製，TRD 2001，SBR 含量 48 重量%)及 2.12g 之聚(N-乙烯吡咯啉酮)溶液(日本觸媒公司製，K-90W，含量 19.8 重量%)混合，攪拌均勻後，得到白色之水分散液。

於該分散液中投入上述還原脫摻雜狀態之聚苯胺粉末與導電性碳黑之混合粉末，加入 6.9g 之離子交換水，並以超音波均質機進行分散處理。同時，該分散液再以日本 Primix 公司製造之分散機 Filmix 40-40 型以高剪力進行緩和分散處理，得到具流動性之漿料。該漿料再以真空抽氣鐘罩與迴轉泵浦進行脫泡。

然後，以與實施例 3 同樣操作，以上述黏結劑製作正極片，將其裝入 HS 電池組裝器，組裝成鋰二次電池，並評估其電池特性。其放電率為 0.05C 時之初期單位重量容量密度為 100Ah/kg。使充放電電流值變化同時測定之放電率試驗之結果如第 26 圖所示。

由第 26 圖所示之結果可知，上述鋰二次電池之單位重量容量密度為 100Ah/kg 左右，同時，在放電率試驗中，在 5C 時幾乎已無法再釋出容量。因此，與本發明具備以含多元羧酸之黏結劑所製作之正極的鋰二次電池比較，其放電率特性極差。

比較例 4

(具備含以聚苯乙烯磺酸所構成之黏結劑及還原脫摻雜狀態之聚苯胺的正極片之鋰二次電池的特性)

除使用 7.5g 之 30 重量%濃度之聚苯乙烯磺酸溶液 (Sigma-Aldrich 公司製，試藥) 取代 20.4g 之聚丙烯酸之半鋰鹽水溶液以外，與實施例 3 同樣操作，製成 HS 組裝電池，再評估其鋰二次電池之特性。

其結果，所得之鋰二次電池的單位重量容量密度極低，雖隨充放電循環次數可緩緩少量增大，惟在 50 循環時，至多為 2.2mAh/g 左右。因此，與具備以含磺酸基之聚合物為黏結劑所得之正極的鋰二次電池比較，其單位重量容量密度之值極低，電池特性差。

【符號說明】

無

201639224

發明摘要

※申請案號：105122178 (由10112794分割)

※申請日：101.6.27

※IPC分類：H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01M 4/60 (2006.01)

非水電解液二次電池用正極片

H01M 4/48 (2010.01)

POSITIVE ELECTRODE SHEET FOR NON-AQUEOUS

H01M 4/37 (2010.01)

ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

【中文】

本發明提供一種非水電解液二次電池，其特徵係具有電解質層、及夾著該電解質層而對向設置之正極與負極，其中，正極係含有(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽所選擇之至少1種；負極係含有卑金屬或可插入、脫離卑金屬離子之材料。同時，亦提供此種非水電解液二次電池使用之正極片。

【英文】

Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery, which is characterized by including an electrolyte layer, and positive and negative electrodes deposited in opposite directions with the electrolyte layer interposed between the electrodes, wherein the positive electrode includes at least one of (a) a conductive polymer, and (b) polycarboxylic acid and a metal salt thereof, and the negative electrode contains a base metal or a material which can be inserted, released from the base metals. Furthermore, a positive electrode sheet for use in the battery is also provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

由於本案的圖為實驗數據，並非本案的代表圖。
故本案無指定代表圖。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

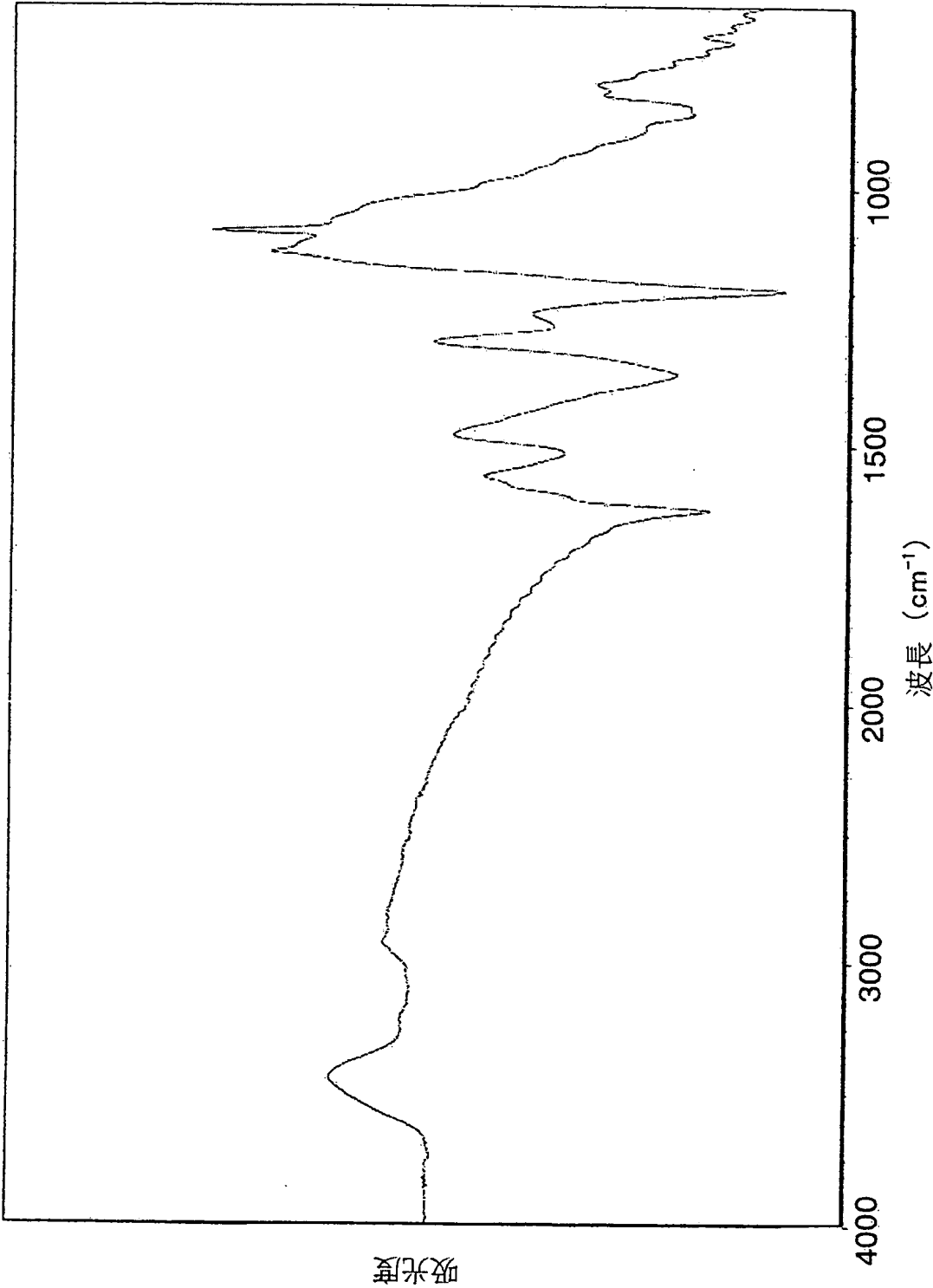
本案無代表化學式

申請專利範圍

1. 一種非水電解液二次電池用正極片，係包含在集電體上具有含(a)導電性聚合物、及(b)由多元羧酸及其金屬鹽選出之至少 1 種的正極活性物質層之複合體，其中，前述導電性聚合物為脫摻雜狀態或還原脫摻雜狀態之聚合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解液二次電池用正極片，其中，構成導電性聚合物之聚合物係由聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚吡咯及聚吡咯衍生物選出之至少 1 種。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解液二次電池用正極片，其中，多元羧酸係由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯苯甲酸、聚烯丙基苯甲酸、聚甲基烯丙基苯甲酸、聚順丁烯二酸、聚反丁烯二酸、聚麩胺酸、聚天門冬胺酸、精胺酸、羧甲基纖維素、及含彼等聚合物之重複單位之至少 2 種的共聚物選出之至少 1 種。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解液二次電池用正極片，其中，構成導電性聚合物之聚合物係由聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚吡咯及聚吡咯衍生物選出之至少 1 種，多元羧酸係由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯苯甲酸、聚烯丙基苯甲酸、聚甲基烯丙基苯甲酸、聚順丁烯二酸、聚反丁烯二酸、聚麩胺酸、聚天門冬胺酸、精胺酸、羧甲基纖維素、及含彼等聚合物之重複單位之至少 2 種的共聚物選出之至少 1 種。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解液二次電池用正極片，其中，多元羧酸金屬鹽係由多元羧酸鹼金屬鹽及多元羧酸鹼土金屬鹽選出之至少 1 種。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之非水電解液二次電池用正極片，其係非水電解液鋰二次電池用者。

圖式



第1圖

