

公告本

申請日期	91 年 5 月 6 日
案 號	91109366
類 別	H01G 9/02 H01M 19/36

A4
C4

561640

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	非水電解質溶液，高分子凝膠電解質用組成物，及高分子凝膠電解質及蓄電池及電雙層電容器
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 佐藤貴哉 (2) 飯田浩貴 (3) 圓尾龍哉
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二番三號 (2) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二番三號 (3) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二番三號
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日清紡績股份有限公司 日清紡績株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區日本橋人形町二丁目三番一一號
	代 表 人 姓 名	(1) 指田禎一

裝

訂

線

申請日期	91 年 5 月 6 日
案 號	91109366
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 坂野紀美代
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目二番三號
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2001 年 5 月 10 日 2001-140492 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明為關於非水電解質溶液、高分子凝膠電解質用組成物、及高分子凝膠電解質、及蓄電池及電雙層電容器。

背景技術

近年，以鋰蓄電池所代表之水非電解液系蓄電池為因高電壓、高能量密度方面而被注目。於此類蓄電池中，有機電解液所用的非水溶劑為使用高介電率及高粘度之碳酸伸丙酯（PC）、碳酸伸乙酯（EC）、 γ -丁丙酯（GBL）等之環狀碳酸酯或內酯、與低粘性之碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）等之鏈狀碳酸酯或1,2-二甲氧基乙烷（DME）、乙二醇二甲醚、二噁茂烷等醚類混合之溶劑。

又，構成上述非水電解液系蓄電池電極的負極，一般為使用焦炭、鉛等之碳質材料所構成的負極。

但是，使用上述碳質材料所構成之負極時，隨著充放電周期，為碳質材料與電解液之界面中，非水溶劑為被電化學性地還原並且於負極上引起分解，其結果，具有蓄電池容量為逐漸降低之問題。

特別，於使用鋰複合氧化物做為正極，使用天然鉛和人造鉛等高結晶化之碳材料做為負極之鋰蓄電池中，經由充電時非水溶劑分解則引起碳材料之剝離，具有電容量和循環特性顯著降低之問題。

五、發明說明(2)

例如，具有低熔點及高介電率之碳酸伸丙酯（P C）為適於使用做為非水溶劑，於使用高結晶化之鉛做為負極材料之情形中，重覆充放電間的分解顯著，且難以使用做為蓄電池用之電解液。

因此，使用碳酸伸乙酯（E C）代替P C，但因E C熔點高至37～39℃，故產生蓄電池的低溫特性降低之新問題。

於是，提案令電池低溫特性提高的各種方法，例如，於特開平6-52887號公報中，提案使用於石墨負極未分解，凝固點為22℃且低於E C之碳酸伸乙烯酯（V C）、和沸點150℃以下之低沸點溶劑的混合溶劑，做為非水溶劑。

又，於特開平7-220758號公報中，示出經由令V C和P C混合則可降低V C的凝固點，並示出V C和P C以等容量混合之電解液。

更且，於特開平8-96852號公報中，示出使用V C代替P C做為高介電率溶劑，且與鏈狀酯類混合使用之方法。

但是，此些先前法中，因為大量使用凝固點較高的V C做為非水溶劑，故具有電解液熔點變高之傾向，且無法取得具有可充分令人滿足之低溫特性的電池。並且，V C為比其他非水溶劑昂貴，故亦具有導致蓄電池等費用增加之問題。

五、發明說明(3)

發明之揭示

本發明為鑑於上述情事，以提供即使使用碳酸伸丙酯做為有機電解液亦不會引起負極上之分解，且可提高電池的循環特性、電容量等，並且亦可提高低溫特性之非水電解質溶液，使用該非水電解質溶液之高分子凝膠電解質用組成物及高分子凝膠電解質、及使用該非水電解質溶液或高分子凝膠電解質之蓄電池、及電雙層電容器為其目的。

本發明者等人為了達成上述目的而重覆致力檢討，結果發現以特定之化合物做為添加劑，且使用該添加劑以指定量配合之非水電解質溶液，於構成蓄電池等電極之活性物質上伴隨充放電之電化學反應形成被膜，且經由該被膜令電極表面惰性化而變成不發生非水溶劑的分解，可提高蓄電池、電雙層電容器等之低溫特性，伴隨重覆充放電的循環特性，並且完成本發明。

即，本發明為提供

〔1〕一種非水電解質溶液，其特徵為含有比金屬鋰和鋰離子之平衡電位更高 1.0 V 以上之電位（ $+1.0\text{ V v.s. Li/Li}^+$ 以上之電位）所還原分解的化合物，

〔2〕如〔1〕之非水電解質溶液，其為含有該比金屬鋰和鋰離子之平衡電位更高 1.0 V 以上之電位所還原分解的化合物之下述化合物群（A）所選出之至少一種以上的化合物 $0.01\sim 7$ 重量%、和（B）離子導電性鹽、和（C）有機電解液，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(4)

(A) 馬來酸酐及其衍生物 (A 1)

N - 甲基馬來醯亞胺及其衍生物 (A 2)

N - 乙基吡咯烷酮及其衍生物 (A 3)

(甲基)丙烯酸四氫糠酯及其衍生物 (A 4)

乙基噁唑啉及其衍生物 (A 5)

丙烷苯迫磺內酯、丁烷苯迫磺內酯及其衍生物
(A 6)

碳酸伸乙酯及其衍生物 (A 7)

N - 乙基丁內酯及其衍生物 (A 8)

2 - 乙基 - 1, 3 - 二噁茂烷及其衍生物 (A 9)

碳酸乙基伸乙酯及其衍生物 (A 10)

丁二烯磺 (A 11)

碳酸氟乙酯 (A 12)

亞硫酸伸乙酯及其衍生物 (A 13)

[3] 如 [1] 或 [2] 之非水電解質溶液，其中該
(C) 有機電解液為含有碳酸伸丙酯，

[4] 如 [3] 之非水電解質溶液，其中該碳酸伸丙
酯之含量為 1 ~ 20 重量%，

[5] 一種高分子凝膠電解質用組成物，其特徵為含
有 [1] ~ [4] 任一項之非水電解質溶液、和分子中具
有 2 個以上反應性雙鍵之化合物（但，該化合物群 (A)
所示之化合物除外），

[6] 如 [5] 之高分子凝膠電解質用組成物，其為

五、發明說明(5)

含有直鏈或分支之線狀高分子化合物，

[7] 一種高分子凝膠電解質，其特徵為令 [5] 或 [6] 之高分子凝膠電解質用組成物膠化而取得，

[8] 一種蓄電池，其特徵為含有正極和負極、和此些正負極間所中介存在的間隔件、和電解質溶液之蓄電池，使用 [1] ~ [4] 任一項之非水電解質溶液做為該電解質溶液，

[9] 一種蓄電池，其特徵為含有正極和負極和電解質之蓄電池，使用 [7] 之高分子凝膠電解質做為該電解質，

[1 0] 如 [8] 或 [9] 之蓄電池，其為使用鋁箔或氧化鋁箔做為構成該正極的正極集電體，使用鋁箔或氧化鋁箔、或銅箔或表面為以鍍銅膜覆蓋之金屬箔做為構成該負極的負極集電體，

[1 1] 一種電雙層電容器，其特徵為含有一對的分極性電極、和此些分極性電極間所中介存在的間隔件、和電解質溶液之電雙層電容器，使用 [1] ~ [4] 之非水電解質溶液做為該電解質溶液，

[1 2] 一種電雙層電容器，其特徵為於一對的分極性電極間中介存在電解質所構成的電雙層電容器，使用 [7] 之高分子凝膠電解質做為該電解質，

[1 3] 如 [1 1] 或 [1 2] 之電雙層電容器，其為使用鋁箔或氧化鋁箔做為構成該一對的分極性電極的正極集電體，使用鋁箔或氧化鋁箔、或銅箔或表面為以鍍銅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

膜覆蓋之金屬箔做為負極集電體。

用以實施發明之最佳型態

以下，更詳細說明本發明。

本發明之非水電解質溶液為含有比金屬鋰和鋰離子之平衡電位更高 1.0 V 以上之電位 (+ 1.0 V v. s. Li / Li^+ 以上之電位) 所還原分解的化合物 (以下，稱為被還原化合物)。

此處，被還原化合物若為經此電位所還原分解者即可，並無特別限定，但以下述化合物群 (A) 所選出之至少一種以上的化合物為適於使用。

尚，上述之原還電位為例如於碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、及碳酸仲乙烯酯所選出之一種或二種以上之有機電解液中，以溶解 0.5 ~ 3 M 鋰鹽之溶液做為電解液，並於作用極及對極具有鉑，參照極具有金屬鋰，且以掃描速度 10 ~ 100 mV / 秒，以 Cyclic Voltammetry 則可測定。此時，於還原側觀測到電流開始的電位，視為還原電位。

(A) 馬來酸酐及其衍生物 (A 1)

N - 甲基馬來醯亞胺及其衍生物 (A 2)

N - 乙基吡咯烷酮及其衍生物 (A 3)

(甲基) 丙烯酸四氫糠酯及其衍生物 (A 4)

乙基嘔啉及其衍生物 (A 5)

丙烷苯迫磺內酯、丁烷苯迫磺內酯及其衍生物 (A 6)

五、發明說明(7)

碳酸伸乙酯及其衍生物 (A 7)

N - 乙基丁內酯及其衍生物 (A 8)

2 - 乙基 - 1, 3 - 二噁茂烷及其衍生物 (A 9)

碳酸乙基伸乙酯及其衍生物 (A 10)

丁二烯磺 (A 11)

碳酸氟乙酯 (A 12)

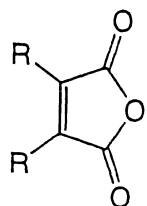
亞硫酸伸乙酯及其衍生物 (A 13)

此處，被還原化合物之化合物群 (A) 所示之化合物 (A 1) ~ (A 13) 為於蓄電池等之活性物質上，特別為負極活性物質上，經由充放電所伴隨之電化學反應，形成被稱為 S E I (Solid Electrolyte Interphase, 固體電解質界面) 的被膜，經由所形成的被膜 (S E I) 令負極表面惰化，並且可抑制負極上之非水溶劑的分解。

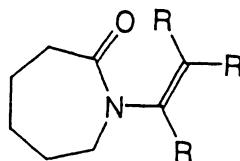
因此，由於負極上之分解顯著，故先前難以使用的碳酸伸丙酯系溶劑可使用做為電解質溶液。又，即使使用碳酸伸丙酯系溶劑以外之非水溶劑時，亦同樣可於活性物質上良好形成上述的 S E I，故可提高蓄電池的循環性及低溫特性。

將上述化合物群 (A) 中之化合物 (A 1) ~ (A 13) 之構造以一般式示於下。

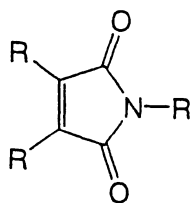
五、發明說明(8)



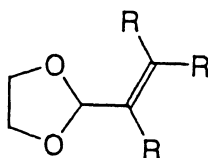
A1



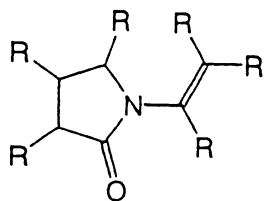
A8



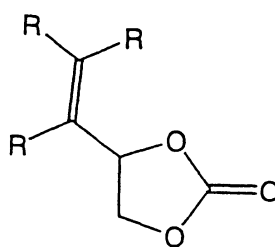
A2



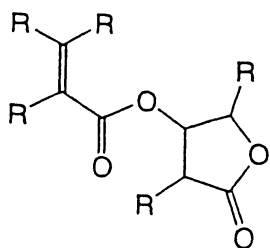
A9



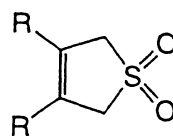
A3



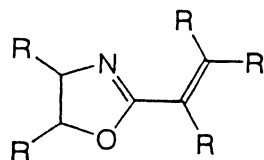
A10



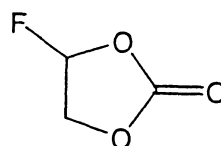
A4



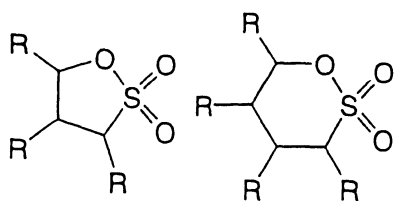
A11



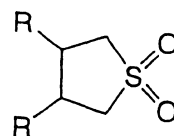
A5



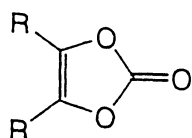
A12



A6



A13



A7

原子。

上述之一價烴基可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環

五、發明說明(9)

己基、辛基、壬基、癸基等之烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基等之芳基、苄基、苯乙基、苯丙基等之芳烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等之烯基、或此些基之一部分或全部氫原子以氟、溴、氯等之鹵素子、氰基等所取代者。

於本發明中，化合物群(A)所選出化合物之總含量為0.01~7重量%，但此含量若未滿0.01重量%，則添加該化合物之效果，即於負極活性物質上之形成的SEI不夠充分，無法抑制碳酸伸丙酯系溶劑等非水溶劑於負極上之分解。另一方面，若超過7重量%，則低溫下的電池特性等降低。更佳之總含量為以0.05~5重量%，特別以0.1~3重量%為佳。

又，本發明之非水電解質溶液為含有被還原化合物中加入的(B)離子導電性鹽、和(C)有機電解液。

上述(B)離子導電性鹽若為於鋰蓄電池等之非水電解質蓄電池、電雙層電容器等所使用者即，並無特別限定，例如，可使用鹼金屬鹽、四級銨鹽等。

鹼金屬鹽以鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽為佳。具體而言，可列舉①四氟化硼酸鋰、六氟化磷酸鋰、過氯酸鋰、三氟甲烷磺酸鋰，下述一般式(1)所示之磺醯亞胺之鋰鹽，下述一般式(2)所示之磺醯甲基化物的鋰鹽、醋酸鋰、三氟醋酸鋰、苯甲酸鋰、對-甲苯磺酸鋰、硝酸鋰、溴化鋰、碘化鋰、四基硼酸鋰等之鋰鹽；②過氯酸鈉、碘化鈉、四氫化硼酸鈉、六氟化磷酸鈉、三氟甲烷磺酸鈉、溴化鈉等

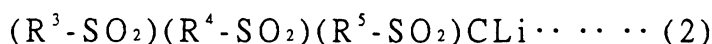
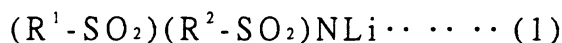
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

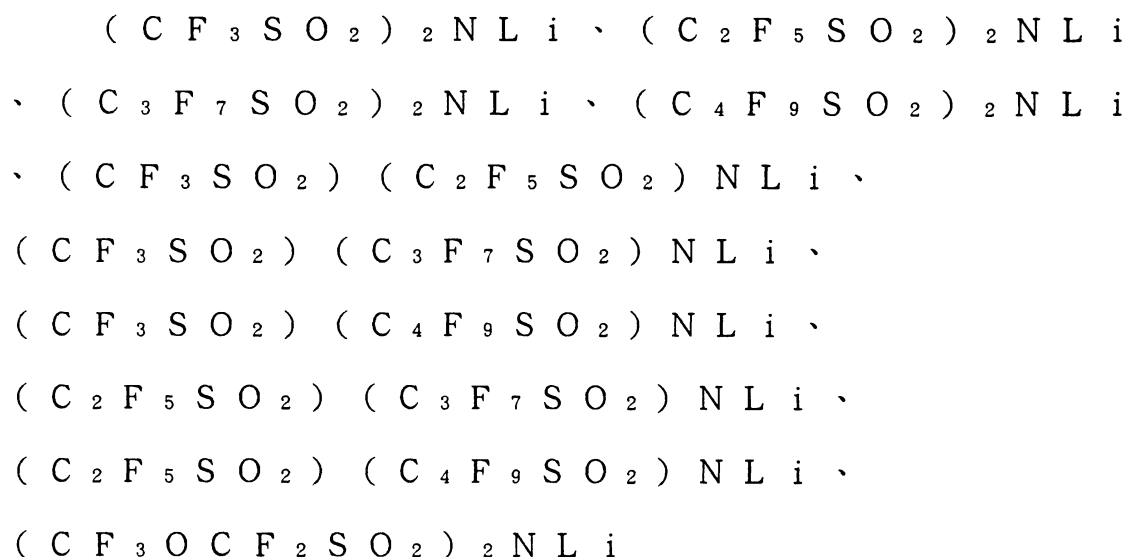
五、發明說明(10)

之鈉鹽；③碘化鉀、四氟化硼酸鉀、六氟化磷酸鉀、三氟甲烷磺酸鉀等之鉀鹽。

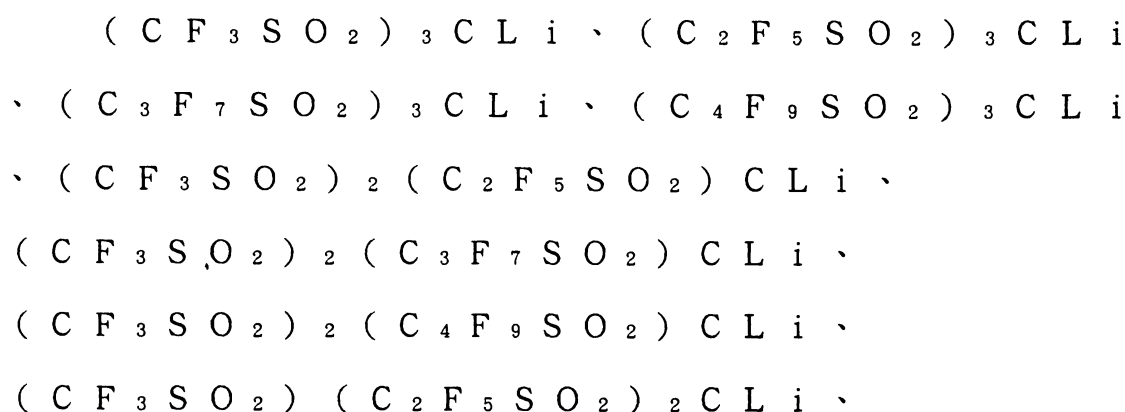


[式(1)、(2)， $R^1 \sim R^5$ 分別表示亦可含有一個或2個醚基之碳數1~4個之全氟烷基。]

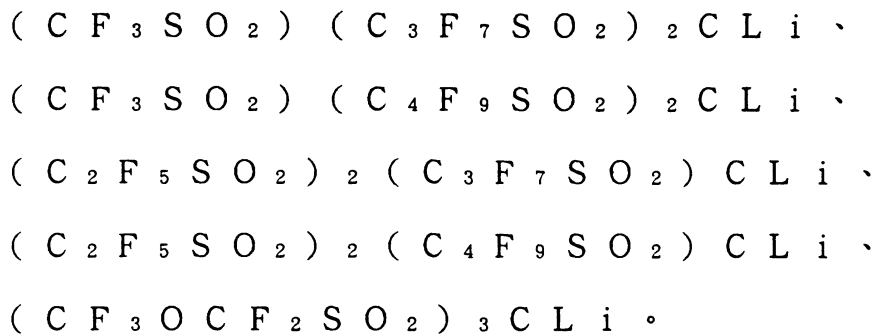
上述一般式(2)所示之磺醯亞胺的鋰鹽具體可列舉下述式所示之物質。



上述一般式(3)所示之磺醯甲基化物的鋰鹽具體可列舉下述式所示之物質。



五、發明說明(11)



又，四級銨鹽可列舉例如四甲基銨／六氟化磷酸鹽、四乙基銨／六氟化磷酸鹽、四丙基銨／六氟化磷酸鹽、三乙基甲基銨／六氟化磷酸鹽、三乙基甲基銨／四氟化硼酸鹽、四乙基銨／四氟化硼酸鹽、四乙基銨／過氯酸鹽等，或鏈狀脘類、環狀脘類（咪唑類、咪唑啉類、嘧啶類、1，5-二吡雙環〔4，3，0〕壬烯-5（DBN）、1，8-二吡雙環〔5，4，0〕十一烯-7（DBL）等）、吡咯類、吡唑類、嘔唑類、噻唑類、嘔二唑類、噻二唑類、三唑類、吡啶類、吡嗪類、三吡類、吡咯烷類、嗎啉類、哌啶類、哌嗪類等之四級鹽等。

其中，以四氟化硼酸鋰、三乙基甲基銨／四氟化硼酸鹽、六氟化磷酸鋰，上述一般式（1）所示之磺醯亞胺的鋰鹽及上述一般式（2）所示之磺醯甲基化物的鋰鹽為顯示特別高的離子電導度，且熱安定性亦優良之離子導電性鹽為佳。尚，此些離子導電性鹽可單獨一種或組合使用二種以上。

又，於電雙層電容器之情形中，於上述離子導電性鹽以外，亦可使用通常電雙層電容器所用的電解質鹽，特別為一般式： $\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{N}^4$ 或 $\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{P}^4$

五、發明說明(12)

(但, $R^6 \sim R^{13}$ 彼此為相同或相異之碳數 1 ~ 10 個之烷基) 等所示之四級氧鎢陽離子, 與 BF_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等之陰離子組合鹽為佳。

具體可列舉 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、
 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、
 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、
 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ (Ph 為表示苯基)、
 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、
 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、
 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、
 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、
 $CH_3(C_2H_5)_3NBF_4$ 等, 且可單獨一種或組合使用二種以上。

非水電解質溶液中之離子導電性鹽之濃度通常為 0.05 ~ 3 莫耳/升, 較佳為 0.1 ~ 2 莫耳/升。電解質鹽之濃度若過低, 則無法取得充分的離子導電性。另一方面, 若過高則有時於溶劑中無法完全溶解。

(C) 有機電解液例如可使用環狀或鏈狀碳酸酯、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, 或其混合物。

環狀碳酸酯可列舉例如碳酸伸丙酯 (PC)、碳酸伸乙酯 (EC)、碳酸伸丁酯等之碳酸伸烷酯等。鏈狀碳酸酯可列舉例如碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲基乙酯 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(13)

M E C)、碳酸二乙酯 (D E C) 等之碳酸二烷酯。鏈狀羧酸酯可列舉例如醋酸甲酯、丙酸甲酯等。環狀或鏈狀醚可列舉例如四氫呋喃、1, 3 - 二噁茂烷、1, 2 - 二甲氧基乙烷等。磷酸酯可列舉例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸乙基二甲酯、磷酸二乙基甲酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三 (三氟乙基) 酯、磷酸三 (三全氟乙基) 酯、2 - 乙氧基 - 1, 3, 2 - 二噁磷烷 - 2 - 酮、2 - 三氟乙氧基 - 1, 3, 2 - 二噁磷烷 - 2 - 酮、2 - 甲氧乙氧基 - 1, 3, 2 - 二噁磷烷 - 2 - 酮等。內酯化合物可列舉例如 γ - 丁內酯等。腈化合物可列舉例如乙腈等。醯胺化合物可列舉例如二甲基甲醯胺等。

其中，使用環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、磷酸酯或其混合物時，因為顯示出高的充放電特性及輸出功率特性等之電池性能，故為佳，特別以含有碳酸伸丙酯者為佳。

使用碳酸伸丙酯時，非水電解質溶液中所佔之碳酸伸丙酯含量為 1 ~ 20 重量%，特別以 2 ~ 15 重量% 為佳。

碳酸伸丙酯之含量若未滿 1 重量%，則擔心低溫下的放電特性不足，另一方面，若超過 20 重量% 則擔心於負極表面上顯著發生分解反應。

尚，於本發明之電解質溶液中，視需要，於降低正極與負極界面中之電阻並且提高充放電循環特性之目的、和提高與間隔件之濕潤性之目的下，可添加聚醯胺、聚乙縮醛、聚烯化硫、聚烯化氧、纖維素酯、聚乙烯醇、聚苯並

五、發明說明(14)

咪唑、聚苯並噻唑、聚矽氧乙二醇、醋酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、聚醚改質矽氧烷、聚環氧乙烷、醯胺系化合物、胺系化合物、磷系化合物、氟系非離子界面活性劑等各種化合物一種或二種以上，且其中以氟系非離子界面活性劑為佳。

本發明之高分子凝膠電解質用組成物為含有上述非水電解質溶液，和分子中具有二個以上反應性雙鍵的化合物（但，前述化合物磷（A）所示之化合物除外），較佳，再含有直鏈或分支線狀高分子化合物為其特徵。

即，將該高分子凝膠電解質用組成物予以膠化所得之凝膠電解質形成薄膜，且使用做為蓄電池等之電解質之情形中，由提高形狀保持性等物理性強度之方面而言，添加於分子中具有2個以上反應性雙鍵之化合物，並且經由此化合物之反應形成三次元網孔構造，並且提高電解質的形狀保持能力。

又，於含有線狀高分子化合物之情形中，取得具有反應性雙鍵之化合物交聯而成的聚合物三次元網孔構造中，該線狀高分子化合物之分子鏈為交互纏繞之具有半交互侵入高分子網孔（Semi-Interpenetrating Polymer Network; (Semi-IPN)）構造的凝膠，可更加提高電解質的形狀保持能力及強度，並且亦可提高接點性、離子導電度。

上述具有反應性雙鍵之化合物可列舉二乙烯苯、二乙烯磺、甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(15)

酸聚乙二醇(平均分子量200~1000)、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1,3-二甲基丙烯酸氧基丙烷、2,2-雙-[4-(甲基丙烯酸氧乙氧基)苯基]丙烷、2,2-雙-[4-(甲基丙烯酸氧乙氧基·二乙氧基)苯基]丙烷、2,2-雙-[4-(甲基丙烯酸氧乙氧基·聚乙氧基)苯基]丙烷、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘油醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯(平均分子量200~1000)、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-1,3-二丙烯酸氧基丙烷、2,2-雙[4-丙烯酸氧乙氧基]苯基]丙烷、2,2-雙[4-丙烯酸氧乙氧基·二乙氧基]苯基]丙烷、2,2-雙[4-丙烯酸氧乙氧基·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、水溶性胺基甲酸乙酯二丙烯酸酯、水溶性胺基甲酸乙酯二甲基丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇丙烯酸酯、氫化二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之分子中具有二個以上反應性雙鍵之化合物。

又,視需要,可例如添加甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸甲氧基二甘醇酯、甲基丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

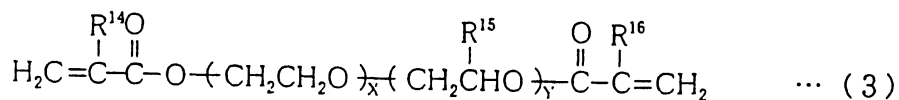
線

五、發明說明(16)

酸甲氧基三甘醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(平均分子量200~1200)等之丙烯酸或甲基丙烯酸酯、異氰酸甲基丙烯醯酯、甲基丙烯酸2-羥甲酯、N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸等之分子中具有一個丙烯酸基或甲基丙烯酸基之化合物。更且,亦可添加N-羥甲基丙烯醯胺、亞甲基雙丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等之丙烯醯胺化合物、乙烯基嘔唑啉類等之乙烯基化合物等、或具有其他反應性雙鍵之化合物。

於此情形中,於聚合物三次元網孔構造之形成上,必須添加分子中具有2個以上反應性雙鍵的化合物。即,僅具有一個甲基丙烯酸甲酯之反應性雙鍵的化合物,因為無法形成聚合物三次元網孔構造,故必須添加至少一部分具有2個以上反應性雙鍵的化合物。

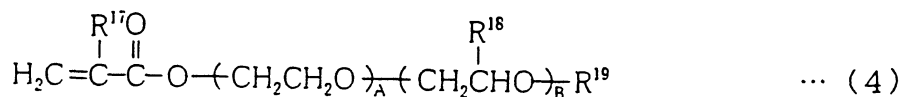
含有上述反應性雙鍵之化合物中特佳之反應性單體可列舉下述一般式(3)所示含有聚氧伸烷基成分的二酯化合物,且推薦與下述一般式(4)所示含有聚氧伸烷基成分之單酯化合物、及三酯化合物組合使用。



(但,式中, $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 為表示氫原子、或甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等之碳數1~6個,特別為1~4個之烷基,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,較佳為 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異

五、發明說明(17)

丁基、第二丁基、第三丁基)。



(但，式中， $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{19}$ 為表示氫原子、或甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等之碳數 1 ~ 6 個，特別為 1 ~ 4 個之烷基，並滿足 $A \geq 1$ 且 $B \geq 0$ 之條件，或滿足 $A \geq 0$ 且 $B \geq 1$ 之條件，較佳為 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{19}$ 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基)。

於上述式(3)中，例如， $X = 2$ 或 9、 $Y = 0$ 、 $\text{R}^{14} = \text{R}^{16} = \text{CH}_3$ 為較佳使用。另一方面，於上述式(4)中，例如，以 $A = 2$ 或 9、 $B = 0$ 、 $\text{R}^{17} = \text{R}^{19} = \text{CH}_3$ 為較佳使用。

又，三酯化合物以三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯為合適。

上述含有聚氧伸烷基成分之二酯化合物和含有聚氧伸烷基成分之單酯化合物為經由在離子導電性鹽和有機電解液之混合物中，照射紫外線、電子射線、X射線、 γ 射線、微波、高周波等、或將混合物加熱，則可形成聚合物三次元交聯網路構造。

此時，一般含有聚氧伸烷基成分之二酯化合物為單獨於(A)成分之高分子化合物中添加進行聚合，形成聚合物三次元交聯網路，如上述，於此含有聚氧伸烷基成分之二酯化合物中，再添加含有官能性單體之聚氧伸烷基成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明 (18)

的單酯化合物，則可於三次元網孔上導入聚氧伸烷基分支鏈。

此處，含有聚氧伸烷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可根據聚氧伸烷基成分的長度而適當設定，雖無特別限定，但莫耳比以

$[\text{二酯化合物} / \text{單酯化合物}] = 0.1 \sim 2$ ，特佳為 $0.3 \sim 1.5$

$[\text{二酯化合物} / \text{三酯化合物}] = 2 \sim 15$ ，特佳為 $3 \sim 10$

之範圍內提高凝膠強度方面而言為佳。

於上述具有反應性雙鍵之化合物中添加直鏈或分支線狀高分子且形成 S e m i - I P N 構造亦佳。於製作具有 S e m i - I P N 構造之高分子凝膠電解質時所必要的直鏈或分支線狀高分子化合物若為線狀高分子化合物即可，並無特別限定，可列舉例如 (a) 羥烷基多糖衍生物、(b) 氧伸烷基分支型聚乙烯醇衍生物、(c) 聚甘糖醇衍生物、(d) 含有經氰基取代一價烴基之聚乙烯醇衍生物等。

上述 (a) 羥烷基多糖衍生物可列舉 ① 纖維素、澱粉、支鏈澱粉等天然出產之多糖類以環氧乙烷反應所取得之羥乙基多糖類、② 上述多糖類以環氧丙烷反應所取得之羥丙基多糖類、③ 上述多糖類以甘糖醇或 3 - 氯 - 1, 2 - 丙二醇反應所取得之二羥丙基多糖類等，且此些羥烷基多糖類之一部分或全部烴基為透過酯鍵或醚鍵之取代基而被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

封鎖。

尚，上述羥烷基多糖類為莫耳取代度為 2 ~ 3 0、較佳為 2 ~ 2 0。莫耳取代度小於 2 時，令溶解離子導電性鹽之能力過度降低且不適於使用。

上述 (b) 氧伸烷基分支型之聚乙烯醇衍生物可適當使用於分子中具有下述一般式 (5) 所示之聚乙烯醇單位之平均聚合度 2 0 以上之高分子化合物中，上述聚乙烯醇單位中之一部分或全部羥基為經平均莫耳取代度 0 . 3 上之含氧伸烷基所取代的高分子化合物。



(式中， n 為 2 0 ~ 1 0， 0 0 0 為佳)。

即，上述高分子化合物為氧伸烷基分率高，故具有可溶解許多離子導電性鹽的能力，並且於分子中移動離子之氧伸烷基部分變多，故離子移動容易。其結果，可表現高離子導電性。又，由於上述高分子化合物為具備高粘著性，故可充分發揮做為粘合劑成分的職務，將正負極強力接粘之機能，且於該高分子化合物所構成之高分子電解質用聚合物中以高濃度溶解離子導電性鹽之組成物，可適於使用做為薄膜電池等之高分子凝膠電解質。

此類高分子化合物可列舉 ① 具有聚乙烯醇單位之高分子化合物、和環氧乙烷、環氧丙烷、甘糖醇等之氧矽烷化合物反應所得之高分子化合物 (二羥丙基化聚伸乙基乙烯醇、環氧丙烷化聚乙烯醇等)、② 具有聚乙烯醇單位之高

五、發明說明(20)

分子化合物、和終端具有與羥基具反應性之取代基之聚氧伸烷基化合物反應所得之高分子化合物。

尚，具有聚乙烯醇單位之高分子化合物與氧矽烷化合物、氧伸烷基化合物之反應可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、各種胺化合物等之鹼性觸媒進行。

此處，具有聚乙烯醇單位之高分子化合物為於分子中具有聚乙烯醇單位之數平均聚合度20以上，較佳為30以上，更佳為50以上之高分子化合物中，令上述聚乙烯醇單位中之一部分或全部羥基經由含氧伸烷基之基所取代之化合物。此時，數平均聚合度之上限若考慮操作性等，則以2,000以下，較佳為500以下，特佳為200以下。

上述具有聚乙烯醇單位之高分子化合物為滿足上述之數平均聚合度範圍，且，分子中之聚乙烯醇單位的分率為98莫耳%以上之均聚物為最適當，但並非限定於此，可使用滿足上述數平均聚合度範圍，且，聚乙烯醇分率較佳為具有60莫耳%以上，較佳為70莫耳%以上之聚乙烯醇單位的高分子化合物，例如，可使用聚乙烯醇之一部分羥基為經甲縮醛化之聚乙烷基甲縮醛、聚乙烯醇之一部分羥基為經烷基化之改質聚乙烯醇、聚(伸乙基乙烯醇)、部分鹼化聚醋酸乙烯酯、其他之改質聚乙烯醇等。

此高分子化合物為上述聚乙烯醇單位中之一部分或全部羥基為經平均莫耳取代度0.3以上之含氧伸烷基之基(尚，此氧伸烷基為其一部分氫原子為亦可經羥基所取代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

) 所取代，較佳為 30 莫耳 % 以上，更佳為 50 莫耳 % 以上經取代者。此處，平均莫耳取代度 (MS) 可在正確測定裝入質量和反應產物之質量下算出。

上述 (c) 聚甘糖醇衍生物為具有下述式 (6) 所示之單位 (以下，稱為 A 單位)、和下述式 (7) 所示之單位 (以下，稱為 B 單位)，且分子鏈之各終端為經由指定之取代基所封鎖。



此處，上述聚甘糖醇為令甘糖醇或 3-氯-1,2-丙二醇聚合則可取得，一般而言，以甘糖醇做為原料，且使用鹼性觸媒或路易士酸觸媒進行聚合為佳。

上述聚甘糖醇為於分子中 A、B 二個單位兩者合併具有 2 個以上，較佳為 6 個以上，更佳為 10 個以上。此時，對於上限並無特別限制，但通常為 10,000 個以下左右。此些各單位之合計數為考慮必要之聚甘糖醇的流動性及粘性等而適當設定即可。又，分子中之 A 單位與 B 單位之比率為莫耳比 A : B = 1 / 9 ~ 9 / 1，較佳為 3 / 7 ~ 7 / 3。尚，A、B 單位之出現並無規則性，可為任意之組合。

更且，上述聚甘糖醇中使用凝膠濾層析 (GPC) 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(22)

換算成聚乙二醇的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 200 ~ 730,000, 更佳為 200 ~ 100,000, 再佳為 600 ~ 20,000。又, 平均分子量比 (M_w / M_n) 為 1.1 ~ 2.0, 較佳為 1.1 ~ 1.0。

此些上述線狀高分子化合物 (a) ~ (c), 以分子中之一部分或全部之羥基, 較佳為 10 莫耳% 以上之鹵原子、碳數 1 ~ 10 個之未取代或經取代一價烴基、

$R^{20}CO-$ 基 (R^{20} 為碳數 1 ~ 10 個之未取代或經取代一價烴基)、 R^{20}_3Si- 基 (R^{20} 為同上述)、胺基、烷胺基及具有磷原子之基所選出之一種或二種以上之一價取代基予以封鎖, 作成經羥基封鎖之聚合物衍生物。

此處, 碳數 1 ~ 10 個之未取代或經取代一價烴基可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基、戊基等之烷基、苯基、甲苯基等之芳基、苄基等之芳烷基、乙烯基等之烯基, 此些基之一部分或全部氫原子經鹵原子、氰基、羥基、胺基等所取代者, 且其可單獨一種或組合使用二種以上。

此時, 以上述取代基將具有氧伸烷基鏈之線狀高分子化合物 (a) ~ (c) 的羥基封鎖上, 具有①於含有高濃度離子導電性鹽之聚合物中, 於低介電率之高分子質基中難發生解離之陽離子與對陰離子之再結合, 且產生導電性降低, 但若提高高分子基質的極性則難引起離子的會合, 故於具有氧伸烷基之線狀高分子化合物 (a) ~ (c) 之羥基中導入極性基, 則可提高基質高分子之介電率為其目

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(23)

的，和具有②對線狀高分子化合物(a)~(c)賦與斥水性、難燃性等優良特性之目的。

爲了提高上述①線狀高分子化合物(a)~(c)之介電率，可令具有氧伸烷基鏈之線狀高分子化合物(a)~(c)、與羥基反應性之化合物反應，使得此線狀高分子化合物之羥基以高極性之取代基予以封鎖。

此類高極性之取代基並無特別限制，但比離子性取代基更爲中性之取代基爲佳，可列舉例如碳數1~10個之非取代或經取代之一價烴基， $R^{20}CO-$ 基(R^{20} 爲同上述)等。又，視需要亦可經胺基、烷胺基等予以封鎖。

另一方面，對②線狀高分子化合物(a)~(c)賦與斥水性、難燃性之情形中，將上述線狀高分子化合物之羥基以鹵原子、 R^{20}_3Si- 基(R^{20} 爲同上述)，具有磷原子之基等予以封鎖。

此處，若具體說明上述取代基，則鹵原子可列舉氟、溴、氯等，且碳數1~10個(較佳爲1~8個)之未取代或經取代一價烴基可例示與上述同樣之基。

R^{20}_3Si- 基可列舉 R^{20} 爲碳數1~10個(較佳爲1~6個)之與上述同樣的未取代或經取代一價烴基，較佳爲 R^{20} 爲烷基、三烷基甲矽烷基，其中以三甲基甲矽烷基爲佳。

又，上述取代基亦可爲胺基、烷胺基、具有磷原子之基等。

此處，以上述取代基之終端封鎖率爲10莫耳%以上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(24)

為佳，且更佳為50莫耳%以上，再佳為90莫耳%以上，亦可實質上將全部終端以上述取代基予以封鎖（封鎖率約100莫耳%）。

尚，聚合物分子鏈之全部終端羥基若以鹵原子、 R^{20}_3Si -基、具有磷原子之基予以封鎖，則有時令聚合物本身的離子導電性鹽溶解能力降低，故必須一邊考慮溶解性之程度，一邊導入適當量的取代基。具體而言，相對於全終端（羥基）以10~95莫耳%，較佳為50~95莫耳%，更佳為50~90莫耳%。

於本發明中，上述之取代基中，特別以經氰基取代之一價羥基為佳，且具體可列舉氰乙基、氰苄基、氰苯甲醯基，於其他烷基結合氰基之取代基等。

上述（d）經氰基取代一價羥基所取代的聚乙醇醇衍生物，亦可適當使用上述一般式（5）所示之分子中具有聚乙醇醇單位之平均聚合度20以上之高分子化合物中之上述聚乙醇醇單位中之一部分或全部羥基，為經氰基取代一價羥基所取代的高分子化合物。

即，該高分子化合物因為側鏈較短，故可壓低高分子凝膠電解質用組成物的粘度，且該組成物對於電池構造體等迅速進行滲透，並且可提高電池等生產性及性能。

此類高分子化合物可列舉氰乙基、氰苄基、氰苯甲醯基等將一部分或全部羥基予以取代的聚乙醇醇，且若考慮側鏈短之方面，則特別以氰乙基聚乙醇醇為佳。

尚，將聚乙醇醇之羥基以經氰基取代一價羥基取代之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(25)

手法可採用公知的各種方法。

於本發明中，高分子凝膠電解質用組成物之構成成分於使用分子中具有二個以上反應性雙鍵之化合物、和線狀高分子化合物時，將此二成分混合取得之混合物（以下，稱為預凝膠組成物）於20℃之粘度為以B型粘度計予以測定下，為100cP以下，特別以50cP以下為佳。

使用此類粘度之預凝膠組成物，則可降低高分子凝膠電解質用組成物之粘度，故可提高該組成物對於電池構造體等之浸透性，其結果，可提高電池特性。

尚，上述高分子凝膠電解質用組成物於20℃之粘度以B型粘度計測定下，調製為100cP以下，較佳為50cP以下，更佳為30cP以下供使用為佳。

本發明之高分子凝膠電解質為令上述高分子凝膠電解質用組成物膠化取得為其特徵。

即，對配合上述電解質溶液，分子中具有2個以上反應性雙鍵之化合物所構成之組成物，照射紫外線、電子射線、X射線、 γ 射線、微波、高周波等，或者加熱，形成三次元網目構造，並且可取得含有電解質溶液之高分子凝膠電解質。

又，對配合上述電解質溶液，分子中具有反應性雙鍵之化合物、線狀高分子化合物所構成之組成物，同上述進行紫外線等之照射、加熱等，則可取得分子中具有2個以上反應性雙鍵之化合物反應或聚合生成的三次元網目構造，與線狀高分子化合物之分子鏈為彼此纏繞之三次元交聯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (26)

網路 (S e m i - I P N) 構造的高分子凝膠電解質。

特別，以採用於 50℃ 以上，更佳為 55℃ 以上加熱下，令分子內具有二個以上反應性雙鍵之化合物反應或聚合之方法為佳，且於採用該方法下，因為可加溫電池構造體，故可提高高分子凝膠電解質用組成物對於電池構造體的浸透速度。

上述聚合反應較佳為進行自由基聚合反應，於進行聚合反應時，通常添加聚合引發劑。

此類聚合引發劑（觸媒）並無特別限定，且可使用如下所示之公知的各種聚合引發劑。

例如，可使用乙醯苯、三氯乙醯苯、2-羥基-2-甲基丙醯苯、2-羥基-2-甲基異丙醯苯、1-羥基環己酮、苯偶姻醚、2,2-二乙氧基乙醯苯、苄基二甲基縮酮等之光聚合引發劑、枯烯過氧氫、第三丁基過氧氫、二枯基過氧氫、二-第三丁基過氧氫等之高溫熱聚合引發劑、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'-偶氮雙異丁腈等之熱聚合引發劑、過氧化氫亞鐵鹽、過氧化苯甲醯-二甲基苯胺等之低溫熱聚合引發劑（氧化還原引發劑）、過氧化物-有機金屬烷基、三乙硼、二乙基鋅、氧-有機金屬烷基等。

此些聚合引發劑可單獨一種或混合使用二種以上，且其添加量為相對於高分子凝膠電解質用組成物 100 重量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(27)

份以 0.1 ~ 1 重量份，較佳為 0.1 ~ 0.5 重量份之範圍。觸媒之添加量未滿 0.1 重量份則聚合速度有時顯著降低。另一方面，若超過 1 重量份，則反應開始點變多，且具有生成低分子量化合物的可能性。

本發明之高分子凝膠電解質為具有令分子內具有 2 個以上反應性雙鍵之化合物反應的三次元網孔構造，具有優良之強度，且形狀保持能力高。更且，於使用線狀高分子化合物，形成三次元網孔構造中高分子化合物為纏繞成強固的半相互侵入高分子網孔構造時，可提高異種高分子鏈間的相溶性，並且可提高相間鍵結力，結果，可大幅提高形狀保持能力。

並且，具有半相互侵入高分子網孔構造時，分子構造為非晶質，未結晶化，故離子導電體可於分子內平滑移動，且於室溫下具有 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 左右的高導電性及高粘著性，加上不必擔心蒸發、漏液，可適合使用做為鋰離子蓄電池等為首的各種蓄電池、電雙層電容器用之高分子凝膠電解質。

尚，令本發明高分子凝膠電解質薄膜之方法，例如可使用塗藥輥等之輥塗、篩網塗層、刮刀法、旋塗、棒塗等手段，則可形成均勻厚度的電解質膜。

其次，說明蓄電池、電容器。

(本發明之蓄電池)

本發明之蓄電池為含有正極和負極，此些正負極間中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(28)

介存在的間隔件、和電解質溶液的蓄電池，其特徵為使用上述的非水電解質溶液做為該電解質溶液。

此處，正極為使用於正極集電體之兩面或單面、塗佈含有粘合劑聚合物和正極活性物質做為主成分的正極用粘合劑組成物。尚，將含有粘合劑聚合物和正極活性物質做為主成分之正極用粘合劑組成物予以熔融混練後，經由擠壓、薄膜成形則亦可形成正極。

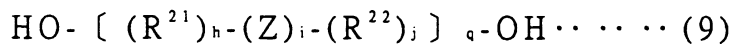
上述粘合劑聚合物若為該用途中可使用的聚合物即可，並無特別限定，例如，將(I)不飽和聚胺基甲酸乙酯化合物、(II)具有相互侵入網孔構造或半相互侵入網孔構造的高分子材料、(III)含有下述一般式(8)所示單位之熱可塑性樹脂、(IV)氟系高分子材料等單獨一種、或組合使用(I)~(IV)二種以上為佳。若使用上述粘合劑聚合物中之(I)~(III)之高分子材料，則因具有高接粘性，故可提高電極的物理強度。又，(IV)之氟系高分子材料為熱的安定性、電的安定性優良。(式中，r為表示3~5、s為5以上之整數)。



具體而言，上述(I)之不飽和聚胺基甲酸乙酯化合物較佳令(A)分子中有至少一個(甲基)丙烯醯基及羥基之不飽和醇、和(B)下述一般式(9)所示之多元醇化合物、和(C)聚異氰酸酯化合物、和視需要、(D)

五、發明說明 (29)

鏈延長劑反應而成之物質。



[式中， R^{21} 及 R^{22} 為表示相同或相異的胺基、硝基、羰基、或亦可含有醚基之碳數1~10個之二價烴基， Z 為表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^{23}\text{CO}-$ （ R^{23} 為表示氫原子或碳數1~4個之烷基）、 $-\text{O}-$ 或伸芳基、 h 、 i 、 j 為表示0或1~10、 q 為1以上之整數。

(A)成分之不飽和醇若為分子中具有至少一個(甲基)丙烯酸酯基和羥基者即可，並無特別限定，可列舉例如丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-羥丙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯、單丙烯酸二甘醇酯、單甲基丙烯酸二甘醇酯、單丙烯酸三甘醇酯、單甲基丙烯酸三甘醇酯等。

(B)成分之多元醇化合物可使用聚乙二醇等之聚醚聚醇、聚丁內酯等之聚酯聚醇等，但特別以上述一般式(9)所示者為佳。

上述式(9)中， R^{21} 及 R^{23} 為表示相同或相異的胺基、硝基、羰基、或亦可含有醚基之碳數1~10個，較佳為1~6個之二價烴基，特別為伸烷基，可列舉例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、環氧乙烷基、環氧丙烷基等。

又，上述 q 為表示1以上，較佳為5以上，更佳為10~200之整數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

尚，(B)成分之多元醇化合物之數平均分子量較佳為400~100,000，更佳為1,000~5,000之範圍。

(C)成分之聚異氰酸酯化合物可列舉例如二異氰酸伸甲苯酯、二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯、二異氰酸對-伸苯酯、二異氰酸1,5-伸萘酯、二異氰酸3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷酯、二異氰酸伸二甲苯酯等之芳香族二異氰酸酯類；二異氰酸伸己酯、二異氰酸異氟爾酮酯、二異氰酸4,4'-二環己基甲烷酯、氫化二異氰酸伸二甲苯酯等之脂族或脂環式二異氰酸酯類等。

於上述不飽和聚胺基甲酸乙酯化合物中，除了上述(A)~(C)成分以外，亦以配合(D)鏈延長劑為佳。此類鏈延長劑可採用熱可塑性聚胺基甲酸乙酯樹脂之合成上所一般使用之物質。可列舉例如乙二醇、二甘醇等之二元醇類、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等之脂族二醇、1,4-雙(β -羥乙氧基)苯、1,4-環己烷二醇、二甲苯二元醇等之芳香族二醇或脂環或二醇；肼、乙二胺、己二胺、二甲苯二胺、哌咩等之二胺；己二酸醯肼、間苯二酸醯肼等之胺基醇類等，且其可單獨一種或組合使用二種以上。

尚，亦可使用令上述(B)成分之多元醇化合物與(C)成分之聚異氰酸酯化合物預先反應所得之胺基甲酸乙酯預聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

上述各成分之使用量為相對於 (A) 成分 100 質量份、(B) 成分為 100 ~ 200, 000 質量份，較佳為 1, 000 ~ 10, 000 質量份、(C) 成分為 80 ~ 5, 000 質量份，較佳為 300 ~ 2, 000 質量份，且視需要之 (D) 成分為 5 ~ 1, 000 質量份，較佳為 10 ~ 500 質量份。

所得不飽和聚胺基甲酸乙酯化合物之數平均分子量較佳為 1, 000 ~ 50, 000，更佳為 3, 000 ~ 30, 000 之範圍。數平均分子量若過小，則硬化凝膠之交聯點間分子量變小，故做為粘合劑聚合物之可撓性有時變得過低。另一方面，若過大，則硬化前之電極組成物的粘度變大，故有時難以作成均勻塗膜厚度之電極。

具有上述 (I I) 之相互侵入網孔構造或半相互侵入網孔構造之高分子材料，可使用能彼此形成相互侵入網孔構造或半相互侵入網孔構造之二種以上之化合物（直鏈或分支線狀高分子化合物及分子中具有二個以上反應性雙鍵的化合物）。

又，粘合劑聚合物為可形成相互侵入網孔構造、半相互侵入網孔構造 (S e m i - I P N 構造) 之化合物，即，可使用先前高分子凝膠電解質用組成物之說明中所列舉的聚合物。

其次，上述 (I I I) 之粘合劑聚合物以使用含有下述一般式 (8) 所示單位之熱可塑性樹脂為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (32)



(式中， r 為表示 3 ~ 5 、 s 為 5 以上之整數)

此類熱可塑性樹脂以使用令 (E) 多元醇化合物、和 (E) 聚異氰酸酯化合物、和 (G) 鏈延長劑反應所得之熱可塑性聚胺基甲酸乙酯系樹脂為佳。

尚，於熱可塑性聚胺基甲酸乙酯系樹脂中，除了具有胺基甲酸乙酯鍵之聚胺基甲酸乙酯樹脂以外，亦含有具有胺基甲酸乙酯鍵和脲鍵的聚胺基甲酸乙酯脲樹脂。

(E) 成分之多元醇化合物較佳使用聚酯聚醇、聚酯聚醚聚醇、聚酯聚碳酸酯聚醇、聚己內酯聚醇、或其混合物。

此類 (E) 成分之多元醇化合物的數平均分子量為 1, 000 ~ 5, 000 為佳，且更佳為 1, 500 ~ 3, 000。多元醇化合物之數平均分子量若過小，則所得之熱可塑性聚胺基甲酸酯系樹脂薄膜之耐熱性、拉伸延拉率等物理特性降低。另一方面，若過大，則合成時之粘度上升，且所得之熱可塑性聚胺基甲酸乙酯系樹脂之製造安定性降低。尚，此處所謂之多元醇化合物的數平均分子量均為意指根據 J I S K 1 5 7 7 測定之羥基值所算出的數平均分子量。

(F) 成分之聚異氰酸酯化合物可列舉二異氰酸伸甲苯酯、二異氰酸 4, 4' - 二苯基甲烷酯、二異氰酸對伸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

苯酯、二異氰酸 1, 5 - 伸萘酯、二異氰酸伸二甲苯酯等之芳香族二異氰酸酯類；二異氰酸伸己酯、二異氰酸異佛爾酮酯、二異氰酸、4, 4' - 二環己基甲烷酯、氫化二異氰酸伸二甲苯酯等之脂族或脂環式二異氰酸酯類等。

(G) 成分之鏈延長劑以使用分子中具有 2 個異氰酸酯基及反應性活性氫原子，且分子量為 300 以下之低分子量化合物為佳。

此類低分子量化合物可使用公知的各種化合物，可列舉例如乙二醇、丙二醇、1, 3 - 丙二醇等之脂族二醇；1, 4 - 雙 (β - 羥乙氧基) 苯、1, 4 - 環己烷二醇、雙 (β - 羥乙基) 對苯二甲酸酯等之芳香族二醇或脂環式二醇；肼、乙二胺、己二胺、二甲苯二胺等之二胺；己二酸醯肼等之胺基醇類等，且其可使用單獨一種或組合二種以上。

尚，於上述熱塑性聚胺基甲酸乙酯系樹脂中，相對於 (E) 成分之多元醇化合物 100 質量份添加 (F) 成分之聚異氰酸酯化合物 5 ~ 200 質量份，較佳為 20 ~ 100 質量份，且添加 (G) 成分之鏈延長劑 1 ~ 200 質量份，較佳為 5 ~ 100 質量份。

又，上述熱可塑性樹脂為由下述式所求出之泡脹率為 150 ~ 800 重量 % 之範圍為佳，且較佳為 250 ~ 500 重量 %，更佳為 250 ~ 400 重量 %。

$$\text{泡脹率}(\%) = \frac{\text{以 } 20^{\circ}\text{C 浸漬於電解質溶液 24 後之泡脹熱可塑性樹脂的重量(克)}}{\text{以 } 20^{\circ}\text{C 浸漬於電解質溶液前之熱可塑性樹脂的重量(克)}} \times 100$$

五、發明說明 (34)

其次，上述 (I V) 之粘合劑聚合物之氟系高分子材料以例如聚偏氟乙烯 (P V D F) 、偏氟乙烯與六氟丙烯之共聚物 [P (V D F - H F P)] 、偏氟乙烯與三氟乙烯之共聚物 [P (V D F - C T F E)] 等為較佳使用。其中，亦以偏氟乙烯為 50 質量%以上，特別為 70 質量%以上 (上限值為 97 質量%左右) 者為適當。

此時，氟系聚合物之重量平均分子量雖無特別限定，但以 500,000 ~ 2,000,000 為佳，且更佳為 500,000 ~ 1,500,000。重量平均分子量若過小則物理性強度有時顯著降低。

上述正極集電體可使用不銹鋼、鋁、鈦、鉈、鎳等。其中，以鋁箔或氧化鋁箔由性能和價格兩方面而言為佳。此正極集電體可採用箔狀、網形鐵狀、板狀、發泡狀、毛狀、網狀等之三次元構造等各種型態。

上述正極活性物質可根據電極之用途、電池之種類等而適當選定，例如，於做為鋰蓄電池正極之情形中，可列舉 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 $CuSO_2$ 等之 I 族金屬化合物、 TiS 、 SiO_2 、 SnO 等之 IV 族金屬化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等之 V 族金屬化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等之 VI 族金屬化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_4 等之 VII 族金屬化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_2 等之 VIII 族金屬化合物、聚吡咯、聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

苯胺、聚對苯、聚乙炔、聚萘系材料等之導電性高分子化合物等。

又，於鋰離子蓄電池之情形中，可使用能吸附脫離鋰離子之硫屬化合物、或含有鋰離子之硫屬化合物等做為正極活性物質。

此處，可吸附脫離鋰離子的硫屬化合物可列舉例如 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。

另一方面，含有鋰離子之硫屬化合物可列舉例如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但，M為表示Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、Zn所選出之至少一種金屬元素， $0.05 \leq x \leq 1.10$ ， $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等。

尚，於正極用粘合劑組成物中，除了上述之粘合樹脂及正極活性物質以外，視需要可添加導電材料。導電材料可列舉碳黑、kechain黑、乙炔黑、碳鬚、碳纖維、天然鉛、人造鉛等。

於上述正極用粘合劑組成物中，相對於粘合樹脂 100 質量份，正極活性物質之添加量為 1，000 ~ 5，000 質量份，較佳為 1，200 ~ 3，500 質量份，導電材料之添加量為 20 ~ 500 質量份，較佳為 50 ~ 500 質量份。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(36)

上述負極為於負極集電體之兩面或單面，塗布含有粘合樹脂和負極活性物質做為主成分的負極用粘合劑組成物。尚，粘合樹脂可使用與正極相同之物質，將含有粘合樹脂和負極活性物質做為主成分之負極用粘合劑組成物予以熔融混練後，經由擠壓、薄膜成形則亦可形成負極。

負極集電體可列舉銅、不銹鋼、鈦、鎳等。其中，以鋁箔或表面以鍍銅膜覆被的金屬箔由性能和價格兩方面而言為佳。此集電體可採用箔狀、網形鐵狀、板狀、發泡狀、毛狀、網狀等之三次元構造等各種型態。

上述負極活性物質可根據電極之用途、電池之種類等而適當選定，例如於使用做為鋰蓄電池之負極時，可使用鹼金屬、鹼合金、碳材料、與上述正極活性物質相同之材料等。

此時，鹼金屬可列舉Li、Na、K等，鹼金屬合金可列舉例如金屬Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等。

又，碳材料可列舉石墨、碳黑、集碳、玻璃狀碳、碳纖維、或其燒結體等。

尚，於鋰離子蓄電池之情形中，可使用將鋰離子予以可逆性吸藏、釋出之材料。將鋰離子予以可逆性吸藏、釋出之材料可使用難鉛化碳系材料和黑鉛系材料等之碳材料。更具體而言，可使用熱分解碳類、焦碳類（瀝清焦碳、石油焦碳）、鉛類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物煅燒體（苯酚樹脂、呋喃樹脂等以適當溫度煅燒且碳化者）、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(37)

碳纖維、活性碳等之碳材料。此外，將鋰離子予以可逆性吸藏、釋出之材料亦可使用聚乙炔、聚吡咯等之高分子和 SnO_2 等之氧化物。

尚，於負極用粘合劑組成物中，除了粘合樹脂和負極活性物質以外，視需要亦可添加導電材料。導電材料可列舉與前述正極用粘合劑同樣之物質。

於上述負極用粘合劑組成物中，相對於粘合樹脂 100 質量份，負極活性物質之添加量為 500 ~ 1,700 質量份，較佳為 700 ~ 1,300 質量份，導電材料之添加量為 0 ~ 70 質量份，較佳為 0 ~ 40 質量份。

上述負極用粘合劑組成物及正極用粘合劑組成物通常加入分散媒體，以糊狀供使用。分散媒體可列舉例如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基磺醯胺等之極性溶劑。此時，分散媒體之添加量相對於正極用或負極用粘合劑組成物 100 質量份，以 30 ~ 300 質量份左右。

尚，令正極及負極予以薄膜化之方法並無特別限制，例如，使用塗藥輥等之輥塗、篩網塗層、刮刀法、旋塗法、棒塗等手段，則可令乾燥後之活性物質層厚度形成為 10 ~ 200 μm ，特別為 50 ~ 150 μm 之均勻厚度。

又，於正負極間中介存在的間隔件可使用 ① 於間隔件基材中含浸上述非水電解質溶液者，② 於間隔件基材中含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(38)

浸上述高分子凝膠電解質用組成物後，反應硬化而成之物質。

上述之間隔件基材可使用通常被用以做為蓄電池用之間隔件基材之物質。例如可使用聚乙烯非織造織物、聚丙烯非織造織物、聚酯非織造織物、PTFE多孔體薄膜、美術紙、人造纖維創麻纖維混抄片、馬尼拉麻片、玻璃纖維片、纖維素系電解紙、人造纖維所構成的抄造紙、纖維素與玻璃纖維的混抄紙、或將其組合構成複數層者。

又，本發明之蓄電池為含有正極和負極、化合物群(A)所選出之至少一種化合物之非水電解質溶液的蓄電池，電解液為液體之鋰離子蓄電池或使用於分子中具有2個以上反應性雙鍵之化合物，和視需要含有線狀高分子化合物之高分子凝膠電解質的鋰離子凝膠蓄電池。

此處，構成正極及負極之粘合樹脂可適當使用與前述樹脂同樣之物質，但特別於鋰離子凝膠蓄電池之情況，將高分子凝膠電解質之基質高分子相同的高分子材料使用做為粘合樹脂，則可降低電池的內部電阻，故為佳。

本發明之蓄電池為將上述正極與負極之間中介存在間隔件所構成的電池構造體，予以疊層、折疊、或回捲，並且形成層壓型和線圈型，並將其收容於電池罐或層壓袋等之電池容器中，若為電池罐則將其封罐，或為層壓袋則予以熱封、組裝成電池。尚，將本發明之高分子凝膠電解質用組成物含浸於間隔件基材者使用做為間隔件時，令間隔件基材於正極和負極之間中介存在，並收容至電池容器後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(39)

，將高分子凝膠電解質用組成物予以充填，且於電極間、間隔件與電極間之空隙中充分浸透後令其反應硬化。

如此處理所得之本發明之蓄電池為不會損壞充放電放率、能量密度、輸出功率密度、壽命等優良特性，且可於高容量、高電率下運作，並且，使用溫度範圍寬度，特別適合使用做為鋰蓄電池、鋰離子蓄電池。

又，本發明之蓄電池可適合使用於攝錄機、筆記型電腦、行動電話、P H S等攜帶式終端機等之主電源、記憶體之後備電源用途為首之電腦等之瞬間停電對策用電源、電動車或混合汽車之應用、與太陽電池併用之太陽能發電能量貯藏系統等各式各樣用途。

(本發明之電雙層電容器)

本發明之電雙層電容器為含有一對之分極性電極、和此些分極性電極間中介存在的間隔件、和電解質溶液之電雙層電容器，其特徵為使用上述之非水電解質溶液做為該電解質溶液。

此處，上述之分極性電極可使用將含有碳質材料和粘合樹脂之分極性電極組成物於集電體上塗布而成之電極。

上述之粘合樹脂可使用與蓄電池所說明之樹脂同樣之樹脂。

上述碳質材料並無特別限定，可列舉植物系之木材、鋸屑、椰子殼、紙漿廢液、化石燃料系之石碳、石油重質油、或將其熱分解之石碳、石油系瀝青或煤渣瀝青予以紡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (40)

紗之纖維、以合成高分子、苯酚樹脂、呋喃樹脂、聚氯乙
烯樹脂、聚偏氯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、
液晶高分子、塑料廢棄物和／或廢輪胎做為原料，並將其
碳化者，或將其再賦活化所製造之活性碳等。此些活性碳
中，使用 K O H 藥品賦活所得之活性碳為比水蒸氣賦活品
之容量有變大之傾向，故為佳。

尚，活性碳之形狀可為破碎、造粒、顆粒、纖維、顫
狀物、織造物、片狀等各種形狀，均於本發明中可使用。

此時，活性碳之配合量為相對於粘合樹脂 1 0 0 質量
份以 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 質量份，較佳為 1 , 0 0 0 ~
4 , 0 0 0 質量份。活性碳之添加量若過多，則分極性電
極用粘合劑組成物的接粘力降低，且與集電體之接粘性有
時變差。另一方面，若過少則分極性電極的電阻變高，所
作成之分極性電極的靜電容量變低。

更且，於上述碳質材料中亦可添加導電材料。導電材
料若為可對碳質材料賦與導電性者即可，並無特別限制，
可列舉例如碳黑、kechain黑、乙炔黑、碳鬚、碳纖維、天
然鉛、人造鉛、氧化鈦、氧化鈮、鋁、鎳等之金屬纖維等
，且其單獨一種或組合使用二種以上。其中，以碳黑之一
的kechain黑、乙炔黑為佳。

此處，導電材料之平均粒徑並無特別限定，但以 1 0
n m ~ 1 0 μ m ，較佳為 1 0 ~ 1 0 n m ，更佳為 2 0 ~
4 0 n m ，特別以碳質材料之平均粒徑的 1 / 5 0 0 0 ~
1 / 2 ，特別為 1 / 1 0 0 0 ~ 1 / 1 0 為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)

又，其添加量亦無特別限定，但若考慮靜電容量及導電性賦與效果等，則相對於碳質材料 100 質量份，以 0.1 ~ 20 質量份，較佳為 0.5 ~ 10 質量份。

分極性電極用粘合劑組成物通常加入稀釋溶劑並以糊狀供使用。此稀釋溶劑可列舉例如 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、乙腈、四氫呋喃、丙酮、甲基乙基酮、1, 4 - 二噁烷、乙二醇二甲醚等。尚，稀釋溶劑之添加量為相對於分極性電極用粘合劑組成物 100 質量份以 30 ~ 300 質量份為佳。

經由將上述之分極性電極組成物於集電體上塗佈，則可取得分極性電極。構成集電體之正、負極可任意選擇使用通常電雙層電容器所用之正、負極。正負極的集電體可適當使用氧化鋁箔。使用鋰鹽等之電容器時，使用鋁箔或氧化鋁做為正極集電體為佳，另一方面，使用鋁箔、氧化鋁箔、銅箔、鎳箔或表面為以鍍銅膜予以覆蓋之金屬箔做為負極集電體為佳。

構成上述各集電體之箔形狀可採用薄簾狀、平面寬廣之片狀、形成孔之印花片狀等。又，箔之厚度通常為 1 ~ 200 μm 左右，但若考慮電極全體所佔之碳質材料之密度及電極強度等，則以 8 ~ 100 μm 為佳，且特別以 8 ~ 40 μm 為更佳。

尚，分極性電極為令分極性電極組成物熔融混練後、擠壓，並且薄膜成形則亦可形成。

令分極性電極予以薄膜化之方法並無特別限制，例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(42)

，使用塗藥輥等之輥塗、篩網塗層、刮刀法、旋塗法、棒塗等手段，則可令乾燥後之活性碳層厚度形成為10～500 μm ，特別為50～400 μm 的均勻厚度為佳。

又，於一對分極性電極間中介存在的間隔件可使用①於間隔件基材中含浸上述非水電解質溶液者，②於間隔件基材中含浸上述高分子凝膠電解質用組成物後，反應硬化而成之物質。

上述之間隔件基材可使用通常被用以做為電雙層電容器用之間隔件基材之物質。例如可使用聚乙烯非織造織物、聚丙烯非織造織物、聚酯非織造織物、PTFE多孔體薄膜、美術紙、人造纖維創麻纖維混抄片、馬尼拉麻片、玻璃纖維片、纖維素系電解紙、人造纖維所構成的抄造紙、纖維素與玻璃纖維的混抄紙、或將其組合構成複數層者。

又，本發明之電雙層電容器為於一對分極性電極間，含有上述化合物群(A)所選出之至少一種化合物之非水電解質溶液中介存在所構成的電雙層電容器，電解質為液體之電雙層電容器或使用於分子中具有2個以上反應性雙鍵之化合物及視需要含有線狀高分子化合物之高分子凝膠電解質的電雙層電容器。

此處，構成分極性電極之粘合樹脂可適當使用與前述樹脂同樣之物質，但特別於電雙層電容器之情況，將高分子凝膠電解質之基質高分子相同的高分子材料使用做為粘合樹脂，則可降低電池的內部電阻，故為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(43)

本發明之電雙層電容器為將上述所得之一對的分極性電極間中介存在間隔件所構成的電雙層電容器構造體，予以疊層、折疊、或回捲，並且形成層壓型和線圈型，並將其收容於電池罐或層壓袋等之電雙層電容器之容器中，若為電容罐則將其封罐，或為層壓袋則予以熱封、組裝成電雙層電容器。尚，使用上述①、②之物質做為間隔件之情形中，令間隔件基材於一對分極性電極間中介存在，並收容至電容器之容器後，充填本發明之非水電解質或高分子凝膠電解質用組成物，令電極間、間隔件與電極之空隙充分浸透。於高分子凝膠電解質用組成物之情形中，充分浸透後進行反應硬化。

本發明之電雙層電容器為不會損壞充放電放率、能量密度、輸出功率密度、壽命等優良特性，且可於高容量、高電流下運作，並且，使用溫度範圍寬度之高性能的電容器。

因此，可適合使用於個人電腦和攜帶式終端機等之記憶體之後備電源用途為首之電腦等之瞬間停電對策用電源、電動車或混合汽車之應用、與太陽電池併用之太陽能發電能量貯藏系統、與電池組合之裝載均衡電源等各式各樣之用途。

以下，列舉合成例、實施例及比較例，更具體說明本發明，但本發明並非被限制於下述實施例。

[合成例 1] 聚乙炔醇衍生物之合成

五、發明說明 (44)

於裝配攪拌槳葉之反應容器中裝入聚乙烯醇（平均聚合度 100，乙醇分率 = 98% 以上）10 質量份和丙酮 70 質量份，並於攪拌下慢慢加入氫氧化鈉 1.81 質量份溶解於水 2.5 質量份之水溶液，且於室溫攪拌 1 小時。

於此溶液中將甘糖醇 67 質量份溶於丙酮 100 質量份之溶液歷 3 小時慢慢加入，且於 50℃ 攪拌，反應 8 小時。反應終了後，若停止攪拌則聚合物沈降，故收集此沈降物並於水 400 質量份中溶解，以醋酸予以中和後，透析精製，並將溶液予以冷凍乾燥則取得二羥丙基化聚乙烯醇。產量為 22.50 質量份。

將所得之 PVA 聚合物 3 質量份於二噁烷 20 質量份和丙烯腈 14 質量份中混合。於此混合溶液中加入氫氧化鈉 0.16 質量份於 1 質量份水中溶解的氫氧化鈉水溶液，並於 25℃ 攪拌 10 小時。

其次，使用離子交換樹脂（商品名：Amberlite IRC-76，Organo 股份有限公司製）予以中和。將離子交換樹脂濾除後，於溶液中加入 50 質量份之丙酮並且濾除不溶部。將丙酮溶液放入透析膜管中，並以流水透析。收集透析膜管內沈澱的聚合物，並再溶解於丙酮中且過濾，令丙酮蒸發則可取得將氫乙基化之合成例 1 的 PVA 聚合物衍生物。

所得之聚合物衍生物於紅外線吸收光譜中未確認到羥基的吸收，可確認羥基為完全經氰乙基所封鎖（封鎖率

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(45)

100%)。

[合成例2] 熱可塑性聚胺基甲酸乙酯樹脂的合成

於具備攪拌機、溫度計及冷卻管之反應器中，裝入預先加熱脫水的聚己內酯二醇(Placsel 220N、Diacel化學工業(株)製)64.34質量份、和二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯28.57質量份，並於氮氣流下，於120℃攪拌，混合2小時後，加入1,4-丁二7.09質量份，並同樣於氮氣流下，以120℃反應。進行反應，且於反應物呈橡膠狀時停止反應。其後，由反應器中取出反應物，並於100℃加熱12小時，以紅外線吸收光譜確認異氰酸酯基之吸收波峰消滅後停止加熱，取得固體狀之聚胺基甲酸乙酯樹脂。

所得聚胺基甲酸乙酯樹脂之重量平均分子量(Mw)為 1.71×10^5 。將此聚胺基甲酸乙酯樹脂8質量份溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮92質量份，則取得聚胺基甲酸乙酯樹脂溶液。

[實施例1] 還原電位之測定

<非水電解質溶液之製作>

於碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸乙酯(EC)、及碳酸二乙酯(DEC)分別以重量比10:35:55混合之有機電解液中，添加碳酸伸乙烯酯1重量份。於其中令

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(46)

LiPF₆以1M之濃度溶解，製作非水電解質溶液。

< 高分子凝膠電解質用組成物之製作 >

將預先脫水處理之二甲基丙烯酸聚乙二醇酯（伸氧基單位數 = 9）100重量份、和單甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯（伸氧基單位數 = 2）70.15重量份、和三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯8.41重量份混合，且對此混合物100重量份，加入合成例1所得之聚乙醇醇衍生物0.5重量份，取得預凝膠組成物。

加入所得之預凝膠組成物7重量份，上述非水電解質溶液93重量份、和偶氮雙異丁腈0.05重量份，取得高分子凝膠電解質用組成物。

< 電位測定 >

將所得之高分子凝膠電解質用組成物做為電解質，且作用極及對極為使用鉑、參考極為使用金屬鋰，於掃描速度10mV／秒下，以Cyclic Voltammetry進行還原電位之測定。以Cyclic Voltammetry測定結果相對於Li／Li⁺於1.3V下觀測到還原電位。

[實施例 2] 鋰離子蓄電池

< 非水電解質溶液之製作 >

將碳酸伸丙酯（PC）和碳酸伸乙酯（EC）和碳酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (47)

二乙酯 (D E C) 以重量比 1 0 : 3 5 : 5 5 調製，再加入甲基丙烯酸四氫糠酯 1 重量份。於其中令 L i P F₆ 以 1 M 之濃度溶解，製作非水電解質溶液。

< 正極之製作 >

將做為正極活性物質之 L i C o O₂ 9 2 重量份，做為導電材料之 Kechain 黑 4 重量份、合成例 2 所得之聚胺基甲酸乙酯樹脂溶液 2 . 5 重量份、及聚偏氟乙烯 1 0 重量份於 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 9 0 重量份中溶解之溶液 3 8 重量份、和 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 1 8 重量份予以攪拌、混合，取得糊狀之正極用粘合劑組成物。將此正極用粘合劑組成物於鋁箔上以刮刀塗佈成乾燥膜厚 1 0 0 μ m 後，於 8 0 $^{\circ}$ C 乾燥 2 小時，且以輥壓成厚度為 8 0 μ m，製作正極。但，於安裝導線之部分，正極組成物為以未塗佈之狀態。

< 負極之製作 >

將做為負極活性物質之 M C M B (M C M B 6 - 2 8，大阪 G a s Chemical (株) 製) 9 2 重量份、及聚偏氟乙烯 1 0 重量份於 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 9 0 重量份中溶解之溶液 8 0 重量份、和 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 4 0 重量份予以攪拌、混合，取得糊狀之負極用粘合劑組成物。將此負極用粘合劑組成物於銅箔上以刮刀塗佈成乾燥膜厚 1 0 0 μ m 後，於 8 0 $^{\circ}$ C 乾燥 2 小時，且以輥壓成厚度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (48)

為 $80\ \mu\text{m}$ ，製作負極。但，於安裝導線之部分，負極組成物為以未塗佈之狀態。

< 電池之製作 >

於如上述製作之正負極集電體之導線安裝部，於正極安裝鋁端子導線、負極安裝鎳端子導線。其次，將此些正負極於 $140\ ^\circ\text{C}$ 下真空乾燥 12 小時，於乾燥後之正負極間將裝配有聚烯烴非織造織物間隔件者予以回捲製作扁平狀電極體。其後，由正負極，分別取出正極端子及負極端子，且收藏至鋁層壓箱中並且將端子部予以熱熔粘作成電池構造體，將此電池構造體於 $80\ ^\circ\text{C}$ 中保持加熱。對保持於 $80\ ^\circ\text{C}$ 之電池構造體中，注入上述所製作的非水電解質溶液，令其真空含浸後，以熱熔粘將鋁層壓箱予以封裝，製作設計容量 $300\ \text{mAh}$ 之圖 1 所示的層合型非水蓄電池。尚，圖 1 中 1 為表示正極集電體、2 為負極集電體、3 為正極、4 為負極、5 為間隔件、6 為懸垂物、7 為層壓箱。

[實施例 3] 鋰離子凝膠蓄電池

< 非水電解質溶液之製作 >

於碳酸伸丙酯 (PC)、碳酸伸乙酯 (EC)、及碳酸二乙酯 (DEC) 分別以重量比 $10 : 35 : 55$ 混合之有機電解液中，添加甲基丙烯酸四氫糖酯 1 重量份。於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (49)

其中令 $LiPF_6$ 以 1 M 之濃度溶解，製作非水電解質溶液。

< 高分子凝膠電解質用組成物之製作 >

將預先脫水處理之二甲基丙烯酸聚乙二醇酯（伸氧基單位數 = 9）100 重量份、和單甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯（伸氧基單位數 = 2）70.15 重量份、和三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯 8.41 重量份混合，且對此混合物 100 重量份，加入合成例 1 所得之聚乙烯醇衍生物 0.5 重量份，取得預凝膠組成物。

加入所得之預凝膠組成物 7 重量份，上述非水電解質溶液 93 重量份、和偶氮雙異丁腈 0.05 重量份，取得高分子凝膠電解質用組成物。

< 正極之製作 >

將做為正極活性物質之 $LiCoO_2$ 92 重量份，做為導電材料之 Kechain 黑 4 重量份、合成例 2 所得之聚胺基甲酸乙酯樹脂溶液 2.5 重量份、及聚偏氟乙烯 10 重量份於 N-甲基-2-吡咯烷酮 90 重量份中溶解之溶液 38 重量份、和 N-甲基-2-吡咯烷酮 18 重量份予以攪拌、混合，取得糊狀之正極用粘合劑組成物。將此正極用粘合劑組成物於鋁箔上以刮刀塗佈成乾燥膜厚 100 μm 後，於 80℃ 乾燥 2 小時，且以輥壓成厚度為 80 μm ，製作正極。但，於安裝導線之部分，正極組成物為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

總

五、發明說明(50)

以未塗佈之狀態。

< 負極之製作 >

將做為負極活性物質之M C M B (M C M B 6 - 2 8 , 大阪 G a s Chemical (株) 製) 9 2 重量份、及聚偏氟乙烯 1 0 重量份於 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 9 0 重量份中溶解之溶液 8 0 重量份、和 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 4 0 重量份予以攪拌、混合，取得糊狀之負極用粘合劑組成物。將此負極用粘合劑組成物於銅箔上以刮刀塗佈成乾燥膜厚 1 0 0 μ m 後，於 8 0 $^{\circ}$ C 乾燥 2 小時，且以輥壓成厚度為 8 0 μ m，製作負極。但，於安裝導線之部分，負極組成物為以未塗佈之狀態。

< 電池之製作 >

於如上述製作之正負極集電體之導線安裝部，於正極安裝鋁端子導線、負極安裝鎳端子導線。其次，將此些正負極於 1 4 0 $^{\circ}$ C 下真空乾燥 1 2 小時，於乾燥後之正負極間將裝配有聚烯烴非織造織物間隔件者予以回捲製作扁平狀電極體。其後，由正負極，分別取出正極端子及負極端子，且收藏至鋁層壓箱中並且將端子部予以熱熔粘作成電池構造體，將此電池構造體於 8 0 $^{\circ}$ C 中保持加熱。對保持於 8 0 $^{\circ}$ C 之電池構造體中，注入上述所製作的非水電解質溶液，令其真空含浸後，以熱熔粘將鋁層壓箱予以封裝。將其於 5 5 $^{\circ}$ C 下加熱 2 小時後，且於 8 0 $^{\circ}$ C 加熱 0 . 5 小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(51)

時令高分子凝膠電解質用組成物凝膠化，製作設計容量 300mAh 之圖 1 所示的層合型非水蓄電池。尚，圖 1 中 1 為表示正極集電體、2 為負極集電體、3 為正極、4 為負極、5 為間隔件、6 為懸垂物、7 為層壓箱。

[實施例 4 ~ 11]

除了分別使用丙烷萘迫磺內酯（實施例 4）、N-甲基馬來醯亞胺（實施例 5）、馬來酸酐（實施例 6）、乙烯基嘔啞啉（實施例 7）、N-乙烯基吡咯烷酮（實施例 8）、碳酸伸乙烯酯（實施例 9）、碳酸氟乙烯酯（實施例 10）、亞硫酸伸乙酯（實施例 11）代替甲基丙烯酸四氫糖酯以外，同實施例 3 處理製作非水電解質溶液及高分子凝膠電解質用組成物，並使用所得之高分子凝膠電解質用組成物，且同實施例 2 處理製作蓄電池。

[實施例 12]

除了使用甲基丙烯酸四氫糖酯 0.5 重量份及丙烷萘迫磺內酯 0.5 重量份代替甲基丙烯酸四氫糖酯 1 重量份以外，同實施例 2 處理製作非水電解質溶液及高分子凝膠電解質用組成物，並使用所得之高分子凝膠電解質用組成物，且同實施例 3 處理製作蓄電池。

[實施例 13]

除了使用甲基丙烯酸四氫糖酯 0.5 重量份及碳酸伸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(52)

乙烯酯 0.5 重量份代替甲基丙烯酸四氫糠酯 1 重量份以外，同實施例 2 處理製作非水電解質溶液及高分子凝膠電解質用組成物，並使用所得之高分子凝膠電解質用組成物，且同實施例 3 處理製作蓄電池。

[實施例 14]

除了使用以下之正極以外，同實施例 3 處理製作蓄電池。

<正極之製作>

將做為正極活性物質之 LiCoO_2 92 重量份，做為導電材料之 Kechain 黑 4 重量份、及聚偏氟乙烯 10 重量份於 N-甲基-2-吡咯烷酮 90 重量份中溶解之溶液 40 重量份、和 N-甲基-2-吡咯烷酮 18 重量份予以混合、攪拌，取得糊狀之正極用粘合劑組成物。將此正極用粘合劑組成物於鋁箔上以刮刀塗佈成乾燥膜厚 100 μm 後，於 80℃ 乾燥 2 小時，且以輥壓成厚度為 80 μm ，製作正極。但，於安裝導線之部分，正極組成物為以未塗佈之狀態。

[比較例 1]

除了未使用甲基丙烯酸四氫糖酯以外，同實施例 2 處理製作非水電解質溶液及高分子凝膠電解質用組成物，且使用所得之高分子凝膠電解質用組成物，同實施例 3 處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(53)

製作蓄電池。

[比較例 2]

除了未使用甲基丙烯酸四氫糖酯以外，同實施例 1 處理製作非水電解液，並使用所得之非水電解液，同實施例 1 製作蓄電池。

對於上述各實施例及比較例所得之層壓型蓄電池，實施下述所示之各試驗。其結果合併於表 1。

[1] 低溫特性試驗

將充電時之上限電壓設定為 4.2 V，並以電流值 150 mA 進行定電流定電壓充電。又，於室溫（25℃）及 -20℃ 下，將放電時的終止電壓設定於 3 V，並以 150 mA 之電流值進行定電流放電。由此些結果，由下式求出 25℃ 之放電容量相對於 -20℃ 之放電容量的比例，視為低溫特性。

$$\text{低溫特性}(\%) = -20^{\circ}\text{C 之放電容量} / 25^{\circ}\text{C 之放電容量} \times 100$$

[2] 循環特性試驗

將充電時之上限電壓設定於 4.2 V、電流值 150 mA、放電時之終止電壓設定於 3 V，並以 150 mA 之電流值進行定電流放電，將其視為 1 次循環，進行 10 次循環的充放電試驗。由下式求出第 1 次循環之容量比例相對於第 100 次循環之容量比例，視為循環維持率。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (54)

$$\text{循環維持率 (\%)} = \frac{\text{第 100 次循環之放電容量}}{\text{第 1 次循環之放電容量}} \times 100$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(55)

表 1

	非水溶劑 (重量份)			物質名	添加量 (重量份)	電解質中 之比例(%)	低溫 特性 (%)	循環 維持 率(%)
	PC	EC	DEC					
實施例2	10	35	55	甲基丙烯酸四 氫糖酯	1	0.82	80	90
實施例3	10	35	55	甲基丙烯酸四 氫糖酯	1	0.82	60	85
實施例4	10	35	55	丙烷萘迫磺內 酯	1	0.82	55	83
實施例5	10	35	55	N-甲基馬來醯 亞胺	1	0.82	50	82
實施例6	10	35	55	馬來酸酐	1	0.82	57	87
實施例7	10	35	55	乙烯基氧化物	1	0.82	53	84
實施例8	10	35	55	N-乙基吡咯 烷酮	1	0.82	60	85
實施例9	10	35	55	碳酸伸乙烯酯	1	0.82	58	89
實施例 10	10	35	55	碳酸氟乙烯酯	1	0.82	56	84
實施例 11	10	35	55	亞硫酸伸乙酯	1	0.82	55	85
實施例 12	10	35	55	甲基丙烯酸四 氫糖酯	0.5	0.82	64	88
				丙烷萘迫磺內 酯	0.5			
實施例 13	10	35	55	甲基丙烯酸四 氫糖酯	0.5	0.82	62	87
				碳酸伸乙烯酯	0.5			
實施例 14	10	35	55	甲基丙烯酸四 氫糖酯	1	0.82	52	85
比較例1	10	35	55	未添加	0	0	43	34
比較例2	10	35	55	未添加	0	0	58	56

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(56)

本發明之非水電解質溶液為含有特定之化合物群(A)所選出之至少一種以上之化合物、和(B)離子導電性鹽、和(C)有機電解液，且將化合物群(A)所選出之化合物總含量控制於0 . 0 1 ~ 7 重量%，故可提高電池、電容器等之循環特性、電容量等，並且可提供低溫特性優良的非水電解質溶液，可適合利用做為蓄電池及電雙層電容器用之非水電解質溶液。

圖面之簡單說明

圖1 為示出本發明之一實施形態之層合型蓄電池的截面圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：非水電解質溶液，高分子凝膠電解質用組成物，及高分子凝膠電解質及蓄電池及電雙層電容器

經由將比金屬鋰和鋰離子之平衡電位更高 1 . 0 V 以上之電位（+ 1 . 0 V v . s . Li / Li^+ 以上之電位）所還原之化合物添加至蓄電池等之電解質溶液中，則即使使用碳酸伸丙酯做為有機電解液亦不會引起負極上之分解，且可提高電池的循環特性、電容量等，並且亦提高低溫特性。

英文發明摘要（發明之名稱：

）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

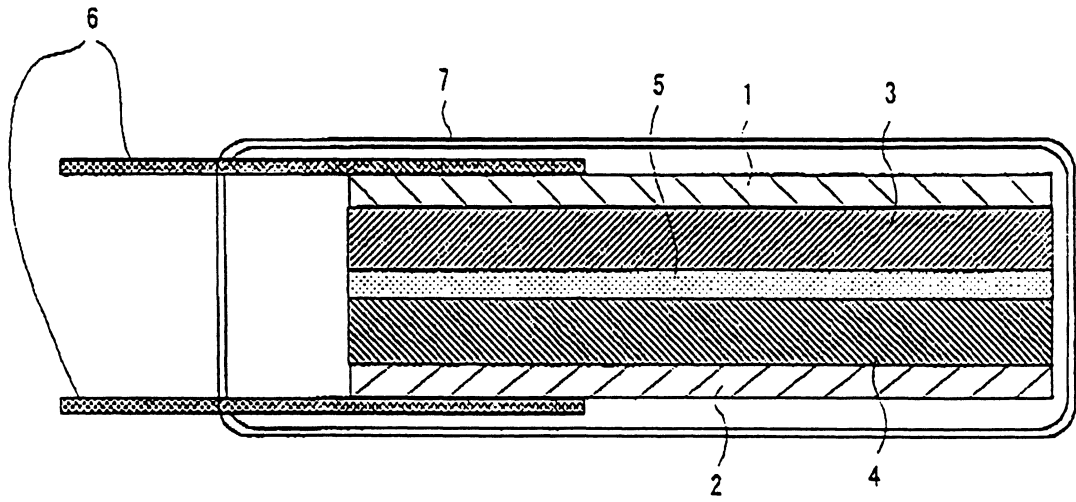
裝

言

發

第 1 圖

744730



六、申請專利範圍

第91109366號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國92年9月16日修正

1. 一種非水電解質溶液，其特徵為含有比金屬鋰和鋰離子之平衡電位更高1.0V以上之電位（+1.0V v. s. Li/Li^+ 以上之電位）所還原分解的0.01~7重量%之至少1種以上選自下述化合物群（A）的化合物，及（B）離子導電性鹽、及（C）有機電解液；

（A）馬來酸酐及其衍生物（A1）

N-甲基馬來醯亞胺及其衍生物（A2）

N-乙烯基吡咯烷酮及其衍生物（A3）

（甲基）丙烯酸四氫糠酯及其衍生物（A4）

乙烯基嘔唑啉及其衍生物（A5）

丙烷苯迫磺內酯、丁烷苯迫磺內酯及其衍生物

（A6）

碳酸伸乙烯酯及其衍生物（A7）

N-乙烯基丁內酯及其衍生物（A8）

2-乙烯基-1,3-二噁茂烷及其衍生物（

A9）

碳酸乙烯基伸乙酯及其衍生物（A10）

丁二烯酸砒（A11）

碳酸氟乙烯酯（A12）

亞硫酸伸乙酯及其衍生物（A13）。

2. 如申請專利範圍第1項之非水電解質溶液，其中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

該 (C) 有機電解液為含有碳酸伸丙酯。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之非水電解質溶液，其中該碳酸伸丙酯之含量為 1 ~ 2 0 重量 % 。

4 . 一種高分子凝膠電解質用組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之非水電解質溶液、和分子中具有 2 個以上反應性雙鍵之化合物（但，該化合物群 (A) 所示之化合物除外）。

5 . 如申請專利範圍第 4 項之高分子凝膠電解質用組成物，其為含有直鏈或分支之線狀高分子化合物。

6 . 一種高分子凝膠電解質，其特徵為令如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之高分子凝膠電解質用組成物膠化而取得。

7 . 一種蓄電池，其特徵為含有正極和負極、和此些正負極間所中介存在的間隔件、和電解質溶液之蓄電池，使用如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之非水電解質溶液做為該電解質溶液。

8 . 一種蓄電池，其特徵為含有正極和負極和電解質之蓄電池，使用如申請專利範圍第 6 項之高分子凝膠電解質做為電解質。

9 . 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項之蓄電池，其為使用鋁箔或氧化鋁箔做為構成該正極的正極集電體，使用鋁箔或氧化鋁箔、或銅箔或表面為以鍍銅膜覆蓋之金屬箔做為構成該負極的負極集電體。

1 0 . 一種電雙層電容器，其特徵為含有一對的分極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

性電極、和此些分極性電極間所中介存在的間隔件、和電解質溶液之電雙層電容器，使用如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之非水電解質溶液做為該電解質溶液。

1 1 . 一種電雙層電容器，其特徵為於一對的分極性電極間中介存在電解質所構成的電雙層電容器，使用如申請專利範圍第6項之高分子凝膠電解質做為該電解質。

1 2 . 如申請專利範圍第10項或第11項之電雙層電容器，其為使用鋁箔或氧化鋁箔做為構成該一對的分極性電極的正極集電體，使用鋁箔或氧化鋁箔、或銅箔或表面為以鍍銅膜覆蓋之金屬箔做為負極集電體。