

公告本

申請日期	88年2月23日
案號	88102672
類別	H01M 10/40

A4
C4

480756

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 <u>新型</u> 名稱	中文	鋰蓄電池及其電解液，及使用該電池之電器
	英文	
二、發明人 <u>創作</u>	姓名	(1) 新井壽一 (2) 片山秀昭 (3) 赤星晴夫
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國茨城縣東茨城郡桂村上坏一六六〇一五 (2) 日本國茨城縣日立市東金沢町五一二〇一一 (3) 日本國茨城縣日立市石名坂町一一一四一三一
三、申請人	姓名 (名稱)	(1) 日立製作所股份有限公司 株式會社日立製作所
	國籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區神田駿河台四丁目六番地
代表人 姓名	(1) 金井務	

申請日期	88 年 2 月 23 日
案 號	88102672
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 <u>新型</u>	中 文	
	英 文	
二、發明 人 <u>創作</u>	姓 名	④ 高村友惠 ⑤ 岩柳隆夫
	國 籍	④ 日本 ⑤ 日本
	住、居所	④ 日本國茨城縣日立市西成沢町一一一五一三 ⑤ 日本國東京都練馬區練馬2-5-9
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
代 表 人 姓 名		

裝
訂
線

承辦人代碼：	
大類：	
I P C 分類：	

(由本局填寫)

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

1998 年 3 月 18 日 10-068113

 有 主張優先權

(請先閱此面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

本案相關之先前技術：

- | | | |
|-------|-----------------------|--------------|
| 1. 日本 | 公開日期 1997 年 2 月 14 日 | 特開平 9-45369 |
| 2. 日本 | 公開日期 1994 年 10 月 7 日 | 特開平 6-283206 |
| 3. 日本 | 公開日期 1994 年 10 月 18 日 | 特開平 6-290793 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

立

五、發明說明(1)

[發明之技術領域]

本發明係有關鋰蓄電池，特別是有關能提高具有自行防禦型之安全功能之可再充電之鋰蓄電池與鋰蓄電池用電解液及使用該電池之電器。

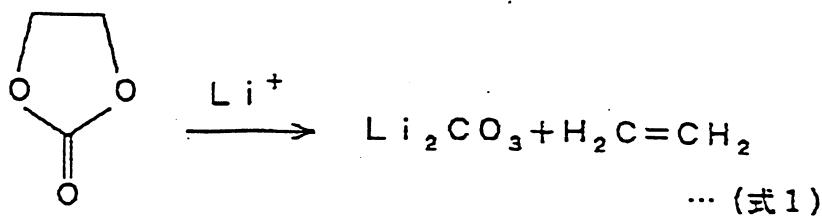
[以往技術]

鋰蓄電池係具有高電壓，高能量密度，且貯存性能，重覆充放電特性優，廣被用於攜帶用尼生電氣製品。而目前正研究開發將此電池運用於電動車用或家庭用之夜間電力貯存裝置。可防止因二氧化碳排出所造成地球溫度效應，防止環境污染，以作為環保能源普及於生活上的製品。

但此電池因與鋰之反應性或電位窗之限制而使用可燃性之有機溶劑，又因過度充電或外部之加熱使電池溫度上升時，電解液產生熱失控反應，產生可燃性氣體使電池內部壓力上升，該氣體被釋放至電池罐外，產生著火或最糟時會發生爆炸。換言之，如何將此電池普遍用於上述用途乃在於安全性之確保。以碳材料作為活性物質使用之鋰電池因碳酸酯類具有良好的電池特性而常被使用負極。其中乙烯碳酸酯或1，2-丙烯碳酸酯之五員環化合物具有高介電率，鋰鹽易離解，故可作為主溶劑之必須溶劑使用。這些化合物在加熱或過度充電時，會產生如式1

[化1]

五、發明說明(2)



所示之分解反應，產生可燃性氣體，此可燃性氣體使電池內壓上昇，由電池罐釋放出來，最糟時會產生著火等。

特開平6-290793公報中揭示利用鋰鹽 LiPF_6 產生聚合反應之溶劑作為電解液溶劑予以混合，當電池溫度上昇時，電解液由分解反應轉變成聚合反應，以避免電池著火或破裂的手段。特開平6-283206號公報或特開平9-453690號公報中揭示將聚合引發劑或聚合性物質形成微膠囊化，使電池內含電解液或分隔器等，當電池溫度上昇時，由微膠囊中釋放出作用物質，使電解液產生硬化的方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

山

[發明欲解決的問題]

特開平6-290793號公報中限定藉由 LiPF_6 產生聚合反應之溶劑，且必須混合環狀醚類，此在電池特性上不理想的體系無法使用。換言之，對於碳負極具有良好的特性之碳酸酯系溶劑之乙烯碳酸酯(EC)及乙基甲基碳酸酯(EMC)以1:1混合之電解液溶劑加熱時顯示發熱舉動之熱差分析法(DSC)解析的結果發現單獨溶劑時沒有較大的發熱，而溶解1莫耳/ℓ之 LiPF_6 的電解液在250°C附近有急劇的反應，分解碳酸酯溶劑，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(3)

產生可燃性氣體。此由試驗後之試料之紅外線光譜解析的結果，在單獨溶劑之試料其碳酸酯分子之羰基之吸收為 1700 cm^{-1} ，而溶解1莫耳／ℓ之LiPF₆之電解液的試料則無此吸收。換言之，前述式1之反應進行產生碳酸鋰及乙烯氣體。因此，以碳酸酯溶劑作為主溶劑使用之體系中，LiPF₆無法有效地作為聚合引發劑使用。

特開平6-283206號公報或特開平9-45369號公報所記載利用微膠囊時，釋放聚合引發劑或聚合劑之溫度可利用微膠囊壁材之材質來控制，但為了維持電池特性而無法大量使用微膠囊。膠囊被分散的狀態下，以局部進行反應，因此，聚合反應並不是以非常快的反應速度進行時，很難阻止熱失控反應。

本發明的目的係提供一種當過度充電，過度放電或異狀溫度上昇時；外觀不會急遽的變化，產生氣體或壓力變化，能安全地停止電池之功能的鋰蓄電池與其電解液，及將該電池作為電源使用之電器。

[解決問題的手段]

本發明係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極；非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液係以所定溫度之熱反應來固化。

非水溶劑：可溶解鋰鹽之非水溶劑為50~95體積%，理想為65~95體積%及熱聚合性非水溶劑5~50體積%，理想為10~35體積%。

五、發明說明(4)

前述非水電解液具有鋰鹽與非水溶劑，該非水溶劑係具有能溶解前述鋰鹽之非水溶劑及熱聚合性非水溶劑，過度充電，過度放電或異常溫度上昇進行熱聚合固化。

本發明係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極及非水電解液之鋰蓄電池，

當過度充電，過度放電或異常溫度上昇時，外觀不會急遽的變化，產生氣體或壓力變化，特別是壓力增加，以非回復狀態下停止作動。

本發明之鋰蓄電池用電解液，其特徵係具有鋰鹽與可溶解該鋰鹽之非水溶劑，藉由所定溫度之熱反應進行固化。

本發明係以前述之鋰蓄電池用於電源為特徵之電器。

本發明係將鋰蓄電池用於電源之電器，其中對於蓄電池之過度充電，過度放電之保護手段無檢測前述電池之溫度及壓力，具有前述電池之電壓或電流檢知手段，及依據該檢測值間啓閉前述電源之控制手段，前述蓄電池本身當前述異常狀態產生時，外觀上不會有破損，未復原的狀態下，會停止前述電池之作動為特徵。

前述之電器為電動車或電力貯存裝置等。

本發明可使用電池特性良好之碳酸酯溶劑，且在 100°C 以上大部分的電解液與正極或負極反應，在溶劑因熱暴衝反應產生分解之前進行聚合，因此，為了使電池安全地失去活性。換言之，利用熱使電解液溶劑在短時間內產生固化時，反應引發劑等溶於電解液中較理想，此時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(5)

常溫下，不會與電解液反應，在所定之驅動電位範圍內電化學方面也必須安定，在低溫下，與溶劑之反應比與充電正極或充電負極之反應更需要。換言之，在不影響電池特性的範圍內，溶解於碳酸酯系溶劑中，混合可使用之熱反應型溶劑來解決。

換言之，適當之聚合引發劑共存下；在100°C附近，將陰離子；或陽離子聚合之6員環碳酸酯，或無脫二氧化硫進行聚合反應之7員環以上之硫化物與適當之聚合引發劑共同存在來達成鏈狀之二苯基碳酸酯也具有聚合引發劑的作用。換言之，將二苯基碳酸酯衍生物，6員環以上之碳酸酯衍生物，7員環以上之硫化物衍生物相溶於碳酸酯系溶劑之電解液中來使用。聚合引發劑經溶解後使用。

非水電解液可使用溶解鋰鹽電解質之有機溶劑及其衍生物，環狀中之元素為5以下表較理想；有機溶劑大部分產生熱聚合，但因含有鋰鹽進行熱分解產生著火性的氣體者，具體例如乙烯碳酸酯；丙烯碳酸酯，丁烯碳酸酯，戊烯碳酸酯，己烯碳酸酯，庚烯碳酸酯，辛烯碳酸酯，二甲基碳酸酯，二乙基碳酸酯；二丙基碳酸酯，二丁基碳酸酯，二戊基碳酸酯，二己基碳酸酯，二庚基碳酸酯，二辛基碳酸酯，甲基乙基碳酸酯，甲基丙基碳酸酯，甲基丁基碳酸酯，甲基戊基碳酸酯，甲基己基碳酸酯，甲基庚基碳酸酯，甲基辛基碳酸酯，乙基丙基碳酸酯，乙基丁基碳酸酯，乙基戊基碳酸酯，乙基己基碳酸酯，乙基庚基碳酸酯。

五、發明說明 (6)

乙基辛基碳酸酯，丙基丁基碳酸酯，丙基戊基碳酸酯，丙基己基碳酸酯，丙基庚基碳酸酯，丙基辛基碳酸酯，丁基戊基碳酸酯，丁基己基碳酸酯，丁基庚基碳酸酯，丁基辛基碳酸酯，戊基己基碳酸酯，戊基庚基碳酸酯，戊基辛基碳酸酯 己基庚基碳酸酯 己基辛基碳酸酯，庚基辛基碳酸酯：二噁烷， γ -丁內酯，四氫化呋喃，2-甲基四氫化呋喃及這些之衍生物或內酯衍生物，內醯胺衍生物，磷酸酯衍生物，*posphasen*衍生物等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

印

熱反應性或熱聚合性之非水溶劑例如有1，3-丙烯碳酸酯，1，3-丁烯碳酸酯，1，4-丁烯碳酸酯；1，5-戊烯碳酸酯；1，6-己烯碳酸酯，1，7-庚烯碳酸酯，1，8-辛烯碳酸酯，及這些之烷基衍生物，烯丙基衍生物，芳香族取代衍生物，硝基取代衍生物，氨基取代衍生物，鹵素取代衍生物，二苯基碳酸酯，二(硝基苯基)碳酸酯，二(甲基苯基)碳酸酯，二(甲氧基苯基)碳酸酯，二(胺基苯基)碳酸酯，7~11員環之硫化物衍生物，特別是1，4-丁烯硫化物，1，5-戊烯硫化物，1，6-己烯硫化物，1，7-庚烯硫化物，1，8-辛烯硫化物，及這些之烷基衍生物，烯丙基衍生物，芳香族取代衍生物，硝基取代衍生物，氨基取代衍生物，鹵素取代衍生物等。

本發明之熱反應性之有機溶劑係本身熱聚合使電解液固化者，對於可溶解前述鋰鹽之非水溶劑本身也進行熱聚合，使整體形成固化。

五、發明說明(7)

又這些非水溶劑之熱反應引發劑係添加降低該熱聚合之開始溫度之物質者，具體上例如有碘，碘化鋰，氟化鋰，溴化鋰，氯化鋰，四(4-氟苯基)硼酸鈉，四(4-氟苯基)硼酸鋰，異偶氮丁腈，1,1'-偶氮雙(環己烷-1-腈)，2,2'-偶氮雙(2-甲基-N(1,1'-雙(羥基)乙基)丙醯胺，磷酸三酯等。

關於這些反應引發劑之添加量及選擇引發劑物質係對於過度放電或過度充電造成溫度上升或內外部環境造成溫度上升時，理想為在120°C以上開始聚合固化者。較理想為100°C以上，更理想為80°C以上者。特別是在安全試驗中，以150°C加熱10分鐘進行固化，不會著火者較理想。因此，以100~150°C產生熱聚合之非水溶劑作為電解液較理想。對於電解液整體時，此反應引發劑理想為0.5~1.0重量%，更理想為1~5重量%。

本發明係前述負極及正極中之至少一方之集電體其粗面化後之表面具有比該集電體之底層金屬更高硬度之鍍鎳等之金屬層較理想。

本發明之前述負極活性物質及正極活性物質其中至少一方具有石墨，該石墨之菱面體結晶為20重量%以下及六方晶結晶為80重量%以上。

本發明係具備：由金屬薄板所構成之集電體表面上具有在充放電時可吸留，釋放鋰離子之負極活性物質之負極；由金屬薄板所構成之集電體表面具有正極活性物質之正極；鋰離子導電性之非水系電解液或聚合物電解質；之鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

上

五、發明說明(8)

蓄電池，前述負極或正極之至少一方之集電體表面形成各自之前述活性物質之前含有在前述集電體表面形成由鬚狀之氧化物所構成之氧化層後，將該氧化層還原進行粗面化之處理較理想。

又前述負極或正極之至少一方由金屬薄板所構成之集電體藉由冷軋加工成所要之厚度後，如前述將該加工面實施粗面化，該表面上形成前述活性物質較理想。

使用本發明之粗面化之集電體較理想。換言之，銅製負極集電體性狀所產生之電池特性之劣化後因負極集電體與正極集電體之粘著性降低之故，藉由提高該粘著性可改善電池特性。因此，本發明之正極集電體也具有同樣之表面較理想。

正極、負極活性物質一般以粒徑 $100 \mu m$ 以下之粒子較理想，藉由提高集電體材料之鋁或銅與粒子之粘著性，可達成上述目的。

粘著金屬與粒子時，粘著粒子之金屬表面至少先實施形成氧化物的步驟；經化學或電氣處理使上述氧化物之全部或一部分還原的步驟；或再施予鍍鎳的步驟；有助於金屬與粒子之粘著。實施這種處理後之銅表面比處理前更粗糙。未實施鍍鎳處理的銅則不具銅之金屬光澤，因素面被粗化之光散射而呈現褐茶色或黑色之色相。將粒子與實施表面粗化處理之銅粘著的方法例如將混合粒子與樹脂之混合物塗佈於表面粗化銅上，進行壓接加熱的方法。或將溶解樹脂之溶劑與粒子混練之漿料予以塗佈，進行壓接加熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

上

五、發明說明(9)

的方法。此時壓接與加熱可前後分別進行或同時進行，皆可發揮本發明的效果。藉由上述表面處理之粗化的金屬雖可提高與粒子之粘著性，實質表面積為外觀表面積之2倍以上較理想。例如厚度 $20 \mu m$ ，寬度 $100 mm$ 正方之金屬箔，外觀表面積為 $20,000 mm^2$ 。外觀表面積為 $S (mm^2)$ 之金屬箔之兩面實施上述處理之粗化金屬箔其外觀表面積也為 $S (mm^2)$ 。粗化金屬箔之重量為 $M (g)$ 。利用BET法測定之粗化金屬箔之比表面積為 $\rho (mm^2/g)$ 。此時由比表面積計算得之實質表面積為 $\rho \times M (mm^2)$ 。因此，實質表面積／外觀表面積 = ($\rho \times M$) / S 。

本發明之負極集電體其實質表面積為外觀表面積之2倍以上，3倍以上更理想，為了得到安定的特性時，其比值為4以上較理想。上限為30較理想，20以下，特別是15以下更理想。集電體之金屬箔之厚度為 $5 \sim 30 \mu m$ ，更理想為 $8 \sim 20 \mu m$ 。

作為集電體之金屬箔其正極用鋁，負極用銅，本發明之粗面化之金屬箔係將被壓延物經粗面化，而其表面在高強度的狀態下塗佈正極，負極活性物質；再藉由加壓成形所成者較理想。壓延後可進行退火，但因加壓成形方法的關係，以調整退火溫度來調整其表面硬度較理想。

表面至少施予以下處理步驟：預先在金屬表面上形成氧化物的步驟；經化學或電氣處理將上述氧化物全部或一部分還原的步驟；或更進一步施予鍍鎳的步驟；所處理之

五、發明說明 (10)

金屬箔作為正極或負極集電體使用，提高與正極或負極活性物質之粘著性的非水系電解液二次電池不會因充放電使正極或負極活性物質脫落或剝離，充放電循環特性良好。

為了強化集電體之底質金屬的表面時，只要能以比底質金屬更硬之金屬來變形即可，特別是藉由鍍鈷，鎳等使金屬箔表面經粗面化後，形成比底質金屬更硬之金屬的皮膜。此金屬皮膜在形成正極，負極活性物質時，防止被加壓成形時之平坦化提高密著性，及可提高鋁，銅表面之耐蝕性、皮膜厚度理想為 $0.01 \sim 1 \mu m$ 。

負極活性物質只要是能吸留，釋放鋰離子之粒子即可，可使用石墨類，非晶質碳類，熱解碳類，焦碳類，碳纖維；金屬鋰；鋰合金（Li-Al，Li-Pb等），無機化合物（碳化物，氧化物，氮化物，硼化物，鹵化物，金屬間化合物等），鋁或錫等之金屬粒子化合物。

這些金屬以外之物質其平均粒徑理想為 $5 \sim 30 \mu m$ ，更理想為 $10 \sim 20 \mu m$ 。微小的粒子會影響特性，故最小粒子以 $5 \mu m$ 以上較理想，最大粒子為 $50 \mu m$ 以下較理想。金屬粉末有利於提高膜之導電性，其平均粒徑為 $0.1 \sim 100 \mu m$ ；更理想為 $1 \sim 50 \mu m$ 。石墨中含有菱面體結晶 20 重量%以上較理想， $5 \sim 15$ 重量%以下更理想。

正極活性物質可使用鋰鈷氧化物（ Li_xCoO_2 ），鋰鎳氧化物（ Li_xNiO_2 ），鋰錳氧化物（ $Li_xMn_2O_4$ ， Li_xMnO_3 ）及鋰鎳鈷氧化物（

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

$\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_{(1-y)} \text{O}_2$ 等之複合氧化物。這些物質之平均粒徑理想為 $5 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ ，且與負極活性物質相同之金屬以外的粒徑相同較理想。

分隔器可使用尼龍，纖維素，硝基纖維素，聚礦，聚丙烯腈，聚偏氟乙烯，聚丙烯，聚乙稀，聚烯烴系之微多孔質高分子樹脂膜。

電解質可使用六氟磷酸鋰 (LiPF_6)， LiBF_4 ， LiClO_4 等。這些化合物在 1°C 之電解液中有 $0.2 \sim 5$ 莫耳較理想， $0.5 \sim 3$ 莫耳更理想。

作為負極及正極活性物質使用之導電材使用鱗片狀石墨，塊狀非晶質碳，塊狀石墨較理想，且平均粒徑為 $10 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 以下，比表面積為 $2 \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ ，更理想為 $15 \sim 280\text{ m}^2/\text{g}$ ，又使用直徑 $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，長度 $10 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 之碳短纖維較理想。特別是塊狀石墨密著性較高。

負極及正極活性物質含有樹脂 $2 \sim 20$ 重量%，且藉此樹脂與集電體表面結合者。樹脂可使用聚偏氟乙烯。

適用本發明之非水系電解液蓄電池，其負極集電體表面被適度粗化，比平滑表面之負極集電體與效果較大，可提高與含有負極活性物質及樹脂之負極合劑之粘著強度。藉此可防止充放電時之負極活性物質之膨脹，收縮所產生負極合劑之剝離或脫離，可提高非水系電解液蓄電池之充放電循環特性。

本發明之鋰蓄電池有圓筒形，線圈形，方形電池等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
人

五、發明說明 (12)

可用於數 W h ~ 數百 W h 之各種攜帶型電器，特別是可用於筆記型電腦，筆記型文字處理機，掌上型電腦，行動電話，P H S，攜帶式傳真機，印表機，耳機式音響，錄放影機，攜帶式電視，分離式 C D ，M D ，電動刮鬍刀，電子記事本，無線電收發機，電動工具，收音機，錄音機，數位相機，攜帶式影印機，電動玩具，電動車，自動販賣機，低電力用蓄電系統，家用蓄電器，分散型電力貯存機系統（內藏於落地型電化製品），緊急電力供給系統等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

[發明之實施形態]

本發明不受以下之實施例所限定。

(實施例 1 ~ 9，比較例 1，2)

圖 1 係本實施例用之鋰蓄電池之斷面圖。

實施例 1 之負極活性物質層 5 使用軟性石墨碳，粘著性使用聚偏氟乙烯（以下簡稱 P V D F ），將這些溶解於 N - 甲基吡咯烷酮（以下簡稱 N M P ）之漿料塗佈於由 $20 \mu m$ 厚之銅箔所構成之負極集電體 6 之兩面，經加熱，加壓成型得到負極電極。又正極活性物質 7 使用 $LiMn_2O_4$ ，粘著性使用 P V D F ，導電助劑使用非晶質碳，將這些溶解於 N M P 之漿料塗佈於由厚度 $20 \mu m$ 之鋁箔所構成之正極集電體 8 之兩面，經加熱，加壓成型得到正極電極。這些正極與負極之一端以等間隔熔接取出電流用薄片 16 及 17，分隔器 9 被挾於其間，如圖 2 所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (13)

示捲繞之，然後在含有電極端子 10 及 11 之電池蓋 15 上連接薄片，插入電池罐 14 後，注入電解液，再將電池蓋 15 與電池罐 14 密封製得外形尺寸直徑 54 mm，高度 200 mm 之電池。實施例 1 係將鋰鹽 LiBF₄ 以 1 M / ℥ 溶解於如表 1 所示，將丙烯碳酸酯 (PVC)，乙基甲基碳酸酯 (EMC)，1，3-丙烯碳酸酯以體積比 60 : 30 : 10 混合所成之溶液中，再添加此溶液之 5 重量 % 的碘製得電解液。電解液之注入量為 85 ml。

同樣地，如表 1 所示製作實施例 2 ~ 9 及比較例 1，2 的電池。

上述製得之電池的電池特性如下。

通電電流為 10 A 之第一次的放電容量及放電之利用率設定為 70%，評價連續更覆充放電循環試驗 300 次後之放電容量。安全試驗：因大型電池之電解液量較多，投入火中時危險性也最高，故利用瓦斯爐之火焰進行加熱試驗。這些結果如表 1 所示。

裝

訂

五、發明說明 (14)

表 1

實施例 / 比較例	電解液(體積%)	電解質 / 添加劑	第 1 次放電容量 (Ah)	第 300 次放電容量 (Ah)	火焰試驗結果
實施例 1	PC:EMC:1,3-丙烯酸酯 = 60:30:10	LiBF ₄ = 1M 碳化鋰 5 重量%	19.5	16.8	無著火
實施例 2	PC:EMC:1,3-丙烯酸酯 = 60:30:10	LiPF ₆ = 1M 碳化鋰 5 重量%	19.6	16.4	無著火
實施例 3	PC:EMC:1,3-丙烯酸酯 = 60:30:10	LiPF ₆ = 1M 碳化鋰 2 重量%	19.5	16.3	無著火
實施例 4	PC:EMC:1,3-丙烯酸酯 = 60:30:10	LiBF ₄ = 1M 磷酸三苯酯 5 重量%	19.6	16.3	無著火
實施例 5	PC:EMC:二苯基碳酸酯 = 60:30:10	LiBF ₄ = 1M	19.4	16.5	無著火
實施例 6	PC:EMC:二苯基碳酸酯 = 60:30:10	LiPF ₆ = 1M	19.6	16.6	無著火
實施例 7	PC:EMC:1,4-丁撐硫 = 60:35:5	LiBF ₄ = 1M	19.4	16.4	無著火
實施例 8	PC:EMC:1,4-丁撐硫 = 60:35:5	LiPF ₆ = 1M	19.5	16.3	無著火
實施例 9	EMC:1,3-丙烯碳酸酯 = 65:35	LiPF ₆ = 1M 碳化鋰 2 重量%	19.6	16.7	無著火
比較例 1	PC:EMC = 60:40	LiPF ₆ = 1M	19.6	16.7	著火
比較例 2	PC:EMC = 60:40	LiBF ₄ = 1M	19.4	16.6	著火

(請先閱讀並填寫本項事項再填寫之)

五、發明說明 (15)

如表 1 所示，使用以往電解液之比較例 1，2 的電池以瓦斯爐著火後 4 ~ 5 分鐘，電解液從電池內噴出，火焰引火燃燒。此燃燒繼續約 20 分鐘。然而，使用具有自行熱固化作用之本發明之電解液的實施例電池 1 ~ 9 皆產生固化，未著火。

實施例 9 之電解液的導電率為 $9 \text{ m s} / \text{cm}$ 。以 熱分析裝置 (DSC) 評價比電解液之反應性的結果如圖 2 所示。此電解液在 140°C 附近反應，發熱。此試驗後之試料固化，故得知此電解液在 140°C 附近產生固化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(實施例 10)

同樣地，如下述製作圖 4 所示之本發明之鋰蓄電池。添加 7 wt % 之正極活性物質 LiCoO_2 ，導電劑之乙炔黑，5 wt % 之粘結劑之聚偏氟乙烯 (PVDF)，其中再添加混合 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，調製正極合劑之漿料。

同樣地，添加 10 wt % 之負極活性物質：具有菱面體結晶 5 ~ 20 重量%，具有 80 重量% 以上之六方晶結晶之石墨粉末及粘結劑 PVDF，其中再添加 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮混合之，調製負極合劑之漿料。石墨粉末之平均粒徑為 $25 \mu\text{m}$ ，以 2850°C 改變加熱時間調整菱面體結晶含的量。

將正極合劑塗佈於 $25 \mu\text{m}$ 厚之鋁箔的兩面，然後以 120°C 真空乾燥 1 小時。真空乾燥後，藉由輥壓製將電

五、發明說明 (16)

極加壓成型，使厚度成為 $195 \mu\text{m}$ 。單位面積之合劑塗佈量為 55 mg/cm^2 ，切成 40 mm 寬， 285 mm 長製作正極。但正極之兩端之長度 10 mm 的部分未被塗佈正極合劑，鋁箔外露，其中一端利用超音波接合以壓粘正極薄片。

另外，負極合劑被塗佈於如後述之氧化處理後再經還原處理之厚度 10 mm 之壓延狀態之銅箔兩面，再以 120°C 真空乾燥 1 小時。單位面積之合劑塗佈量為 25 mg/cm^2 ，切成 40 mm 寬， 290 mm 長製作負極。與正極相同，負極之兩端之長度 10 mm 的部分未被塗佈負極合劑，銅箔外露，其中之一端利用超音波接合以壓粘負極薄片。

分隔係使用厚度 259 ，寬度 44 mm 之聚丙烯製之微孔膜；以正極，分隔器，負極，分隔器的順序予以重疊，如圖 2 捲繞形成電極群。將此插入電池罐內，罐底熔接負極薄片，設置封閉正極蓋之頸縮部。在體積比為 $5:5:10$ 之乙烯碳酸酯，二乙基碳酸酯， $1,3$ -丙烯碳酸酯之混合溶劑中溶解六氟磷酸鋰 1 莫耳/升，同時添加溶液整體之 2 重量% 之碘。將正極薄片熔接於正極蓋，封閉正極蓋，製作電池。電極罐 14 可使用 SUS 304 或 316 之沃斯田系不鏽鋼。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

1

使用此電池，以充放電電流 300 mA ，充放電終止電壓分別為 4.2 ， 2.8 V 重覆充放電。又將充電電流在 $300 \text{ mA} \sim 900 \text{ mA}$ 的範圍內變化進行急速充放電

五、發明說明 (17)

。

使用厚度 0 . 1 m m , 及 1 0 0 m m 正方之韌銅在壓延狀態的銅板。藉由以下之步驟對於上述銅板之表面實施如下述之氧化處理後還原處理。.

首先，將上述銅板以

C 4 0 0 0 5 0 g / ℥ ; 液溫 5 5 °C 進行脫脂處理，接著水洗。再以二硫酸銨 [(N H 4) 2 S 2 O 4] 2 0 0 g / ℥ , 硫酸 (H 2 S O 4) 5 m l / ℥ , 液溫 3 0 °C 實施處理後水洗；再以硫酸 (H 2 S O 4) 3 m l / ℥ 酸洗，水洗。接著以，

氯酸鈉 (N a C l 3 O)	1 0 9 g / ℥
磷酸鈉 (N a 3 p o 3 · 1 2 H 2 O)	3 0 g / ℥
苛性鈉 (N a O H)	1 5 g / ℥
液溫	7 5 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

正

實施氧化處理，使銅板表面形成銅氧化物。水洗後，以苛性鈉 (N a O H) 5 g / ℥ , 液溫 4 5 °C 還原處理。然後，以純水洗淨，熱風乾燥。這些處理係分別以所定時間，浸漬於攪拌的溶液中。.

C 4 0 0 0 係除去壓延後之銅板表面之污垢者，添加 N a O H 使 pH 為 1 1 ~ 1 3 ; 再添加界面活性劑者。二硫酸銨係溶解銅表面；硫酸係溶解銅氧化物者。

表面處理狀態可用氧化處理之時間、溫度，溶液濃度來控制，製作各種處理時間之銅板。其處理時間為 6 0 : 1 2 0 : 3 0 0 s e c 。以掃描型電子顯微鏡觀察處理後

五、發明說明 (18)

之銅表面，結果發現隨著上述氧化處理時間之增加，而表面有變粗的傾向，藉由使用 Kr 氣體之 BET 法測定比表面積，得到實質表面積。銅板之實質表面積對外觀表面積之比值如表 1 所示。No. 1 為比較例 1 未實施上述一連串處理之壓延狀態的銅板：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

表 1

No.	氧化處理時間(sec)	實質表面積／外觀表面積
1	0	0 . 7
2	60	3 . 3
3	120	6 . 5
4	300	12 . 4

表 1 係依據氧化處理時間之增加進行銅板之表面粗化。比較例 1 中實質表面積／外觀表面積為 1 以下係因本例所用之 BET 法測定之比表面積的誤差。因此，這些試料之實質表面積／外觀表面積之數值皆有某程度之誤差。

實質表面積幾乎隨著氧化時間之增加而呈直線增加，氧化處理約 1 分鐘，實質表面積比為 3 以上，若處理時間在 200 秒以上時，實質表面積比有緩慢增加的傾向。

以電子顯微鏡觀察本實施例中以氧化處理 300 秒後之表面，結果發現該表面形成直徑 $1 \sim 30 \text{ mm}$ ，長度 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 之鬚狀的氧化物。藉由其後之還原處理使其表面之直徑 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 之棒狀皮膜在表面彼此稍微

五、發明說明 (19)

咬合形成長度 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 者。特別是利用處理時間改變其直徑及長度者。

其次敍述銅板與粒子之粘著性，粒子係使用平均粒徑約 $25 \mu\text{m}$ 之鱗片狀石墨，平均粒徑約 $15 \mu\text{m}$ 之塊狀非晶質碳及平均粒徑 $30 \mu\text{m}$ 之鋁粉末。將這些的粒子分別與溶解聚偏氟乙烯之 N - 甲基吡咯烷酮溶液混練製成漿料。將此漿塗佈於表 1 之銅板。此時漿料中之各粒子與聚偏氟乙烯之重量比為粒子：聚偏氟乙烯 = 90 : 10。塗佈上述漿料之銅板在大氣中乾燥後，為了提高膜之密度而以 500 kg/cm^2 之壓力進行壓粘，再以 120°C 真空乾燥。以上述步驟製得之粒子粘著銅板被切成粒子粘著面積 4 cm^2 ，以市售之粘著膠帶貼覆粒子粘著部全面。剝離此粘著膠帶時，依據剝離之粒子的比例來評價銅板與粒子之粘著性。結果如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
山

表 2

No.	剝離粘著膠帶時剝離之粒子的比例		
	鱗片狀石墨	塊狀非晶質碳	鋁
1	75	99	99
2	28	35	13
3	34	17	15
4	34	19	13

表 2 中，剝離粘著膠帶時被剝離之粒子所佔的比例愈

五、發明說明 (20)

低，銅板與粒子之粘著性愈佳。因此，藉由氧化及還原步驟實施表面粗化處理之銅板其與粒子之粘著性優於壓延之銅板。因粒子之種類或粒徑其粘著性雖有差異，但表面粗化後之銅板其與粒子之粘著性之提高效果優於壓延之銅板。

換言之，剝離之粒子的比例與（實質表面積／外觀表面積）比之關係：鱗片狀石墨與 A 1 粉其實質表面積為 2 以上時，剝離率幾乎飽和，前者為 3 5 % 以下，後者為 1 5 % 以下。又非晶質碳其實質表面積為 4 以上時，剝離率為 2 5 % 以下。

(實施例 1 1)

圖 5 係本發明之硬幣型電池之斷面圖；本實施例之正極及負極所用之集電體，正極合劑及負極合劑係因實施例 1 0 的方法製造。負極為直徑 1 4 . 5 m m ，電極厚度為 0 . 4 m m 的顆粒。正極為直徑 1 4 . 5 m m ，電極厚度為 0 . 9 m m 。如圖 5 所示，預先在內底面上熔接正極集電體；將正極壓粘於載量由絕緣襯墊所構成之墊圈之正極罐上。接著將微多孔性聚丙烯之分隔器配置於其下，再含浸以下的電解液，此電解液係將 1 莫耳 / ℥ 之 L i P F 6 溶解於以體積比 3 0 : 1 5 : 4 5 : 1 0 混合乙稀碳酸酯，丙烯碳酸酯，二乙基碳酸酯，1，3 - 丙烯碳酸酯之混合溶劑中，再添加全體溶液之 2 重量 % 所成者。另外，將負極集電體熔接於負極罐 4 之內面，使負極壓粘於此負極集

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

電體上。將前述負極重疊於前述分隔器上，正極罐與負極罐之間夾著墊圈，經密封製成硬幣型電池。

(實施例 1 2)

本實施例所用的正極活性物質為平均粒徑 $10 \mu m$ 之 $LiCoO_2$ 粉末。將此正極活性物質，天然石墨，聚偏氟乙烯之 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮溶液經充分混練成為正極漿料。 $LiCoO_2$ ，天然石墨，聚偏氟乙烯之混合重量比為 90 : 6 : 4。藉由刮刀法將漿料塗佈於由厚度 $20 \mu m$ 之鋁箔所構成之正極集電體之表面。正極為高度 70 mm，寬度 120 mm 之短冊形狀。將此正極以 $100^\circ C$ 乾燥 2 小時。

負極係以下述方法製作，以重量比 90 : 10 混合平均粒徑 $5 \mu m$ 之天然石墨粉末與聚偏氟乙烯再添加有機溶劑 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，充分混練調製負極漿料。以刮刀法將此漿料塗佈於由厚度 $10 \mu m$ 之壓延銅箔所構成，且以同實施例 1 之 No. 4 之條件實施表面處理之負極集電體的表面上。負極為高度 70 mm，寬度 120 mm 之短冊形狀。此負極以 $100^\circ C$ 乾燥 2 小時。

圖 6 係本發明之方型鋰蓄電池之斷面圖。電池之外部尺寸為高 100 mm，寬 130 mm，深 30 mm。插入被加工成袋狀之分隔器 33 中之正極 31，負極 32 此兩者交互層積所成之電極群插入鋁製電池罐 34。各電極上部所熔接之正極導線 35 與負極導線 37 係分別連接正極

五、發明說明 (22)

端子 38，負極端子 39：正極端子 38 與負極端子 39 中間隔著聚丙烯製墊圈 40 被插入電池蓋 41 內。外部纜線與電池之連接可藉由設置於正極端子 38，負極端子 39 上之螺帽 20 來連接。對於電池蓋 41 上設置當電池內部之壓力達到 4 ~ 7 氣壓時，會釋放蓄積於電池內部之氣體的安全閥，及電解液之注液口。安全閥係由氣體釋放口 42，O 型環 43，密封螺絲 44 所構成。注液口由注入口 45，O 型環 46，密封螺絲 47 所構成。以雷射熔接電池罐 34 與電池蓋 41 後，由注入口 45 導入電解液，以密封螺絲 47 將注入口 45 密閉，完成鋰蓄電池。使用的電解液係以體積比 45 : 45 : 10 混合乙稀碳酸酯，二甲基碳酸酯，1 : 3 - 丙稀碳酸酯之混合溶劑 1' 中含有相當 1 莫耳之六氟化磷酸鋰 (LiPF₆) 之溶液。此電解液中添加 5 重量% 的碘。

電池之電化學能可由正極端子 8 與負極端子 9 提供外部使用；藉由再充電來貯存電能。此電池之平均放電電壓為 3.7 V，額定容量為 27 Ah，100 Wh。

使上述方型鋰蓄電池 21 之蓋 11 朝上，高度 100 mm，寬 130 mm 之電池相對排成一列，組成如圖 7 所示之 8 直列連接之組合電池。

本發明中，為了將使用間隔件之組合電池之體積能量密度之降低率控制在 10% 左右，而將間隔件之厚度限定為電池厚度之 10% 以下。電池 21 之厚度為 30 mm，因此，將厚度 10 mm，寬 10 mm，長 100 mm 之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

- 1 3 絶緣板
- 1 4 電池罐
- 1 5 電池蓋
- 1 6 負極集電體薄片
- 1 7 正極集電體薄片

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

仙

四、中文發明摘要（發明之名稱：）
鋰蓄電池及其電解液，及使用該電池
之電器

本發明的目的係提供一種當過度充電；過度放電或異常溫度上昇時，外觀不會急遽的變化，產生氣體或壓力變化，能安全地停止電池之功能的鋰蓄電池與其電解液；及將該電池作為電源使用的電器。

鋰蓄電池係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極及非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液係以所定溫度之熱反應來固化。

〔選擇圖〕圖 1

（請先閱、讀背面之注意事項再填、本頁各欄）

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)

裝訂

線

六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第14項之電動機，其係用於行動電話。

23. 如申請專利範圍第14項之電動機，其係用於P.H.S.

24. 如申請專利範圍第14項之電動機，其係用於筆記型電腦。

25. 如申請專利範圍第14項之電動機，其係用於掌上型電腦。

26. 如申請專利範圍第7項之鋰蓄電池，其中非水電解液含有70容量%以上之碳酸酯溶劑。

27. 如申請專利範圍第7項之鋰蓄電池，其係作爲民家用電子機器之電源使用。

28. 一種鋰蓄電池之組合電池，其係由鋰蓄電池及由監視這些之電壓，控制電流之電子電路所構成之保護電路所構成之組電池電源模組，其特徵係將如申請專利範圍第1～6項中任一項之鋰蓄電池以並排或直排連接，排列構成組合電池。

29. 一種鋰蓄電池之組合電池，其係由鋰蓄電池及由監視這些之電壓，控制電流之電子電路所構成之保護電路所構成之組電池電源模組，其特徵係將如申請專利範圍第6項之鋰蓄電池以並排或直排連接，排列構成組合電池。

30. 一種鋰蓄電池之組合電池，其係由鋰蓄電池及由監視這些之電壓，控制電流之電子電路所構成之保護電路所構成之組電池電源模組，其特徵係將如申請專利範圍第7項

六、申請專利範圍

之鋰蓄電池以並排或直排連接，排列構成組合電池。

3 1 . 一種鋰蓄電池之組合電池，其係由鋰蓄電池及由監視這些之電壓，控制電流之電子電路所構成之保護電路所構成之組電池電源模組，其特徵係將如申請專利範圍第 9 ~ 11 項中任一項之鋰蓄電池以並排或直排連接，排列構成組合電池。

3 2 . 如申請專利範圍第 14 項之電動機，其中上述保護手段具有設置於前述鋰蓄電池上，調整該鋰蓄池之電池電壓之平衡補償電路；及檢測前述平衡補償電路之輸出，進行處理之微電腦。

3 3 . 如申請專利範圍第 32 項之電動機，其中平衡補償電路係設於上述鋰蓄電池之多個隔室之各隔室內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

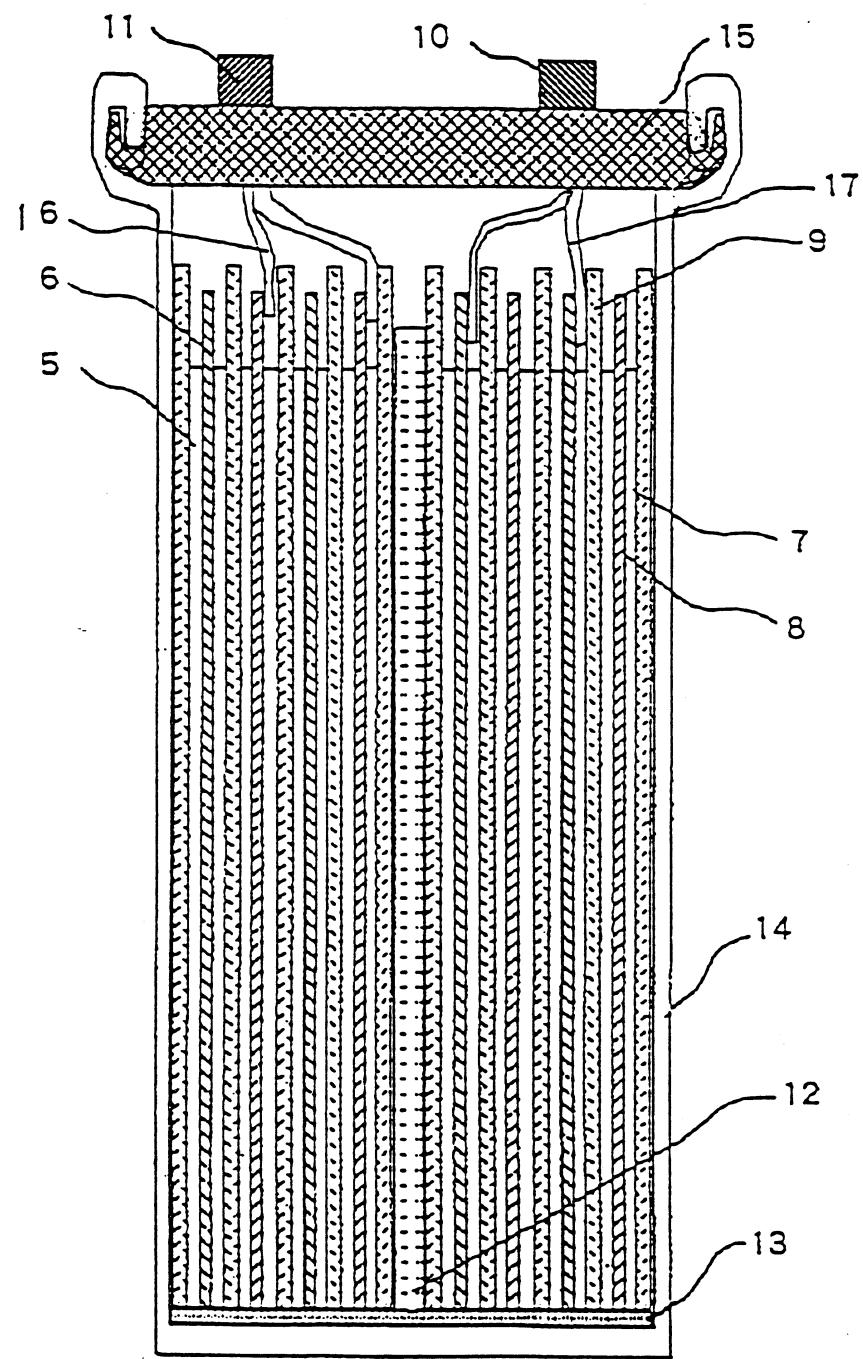
裝
訂
線

480756

88102672

第1圖

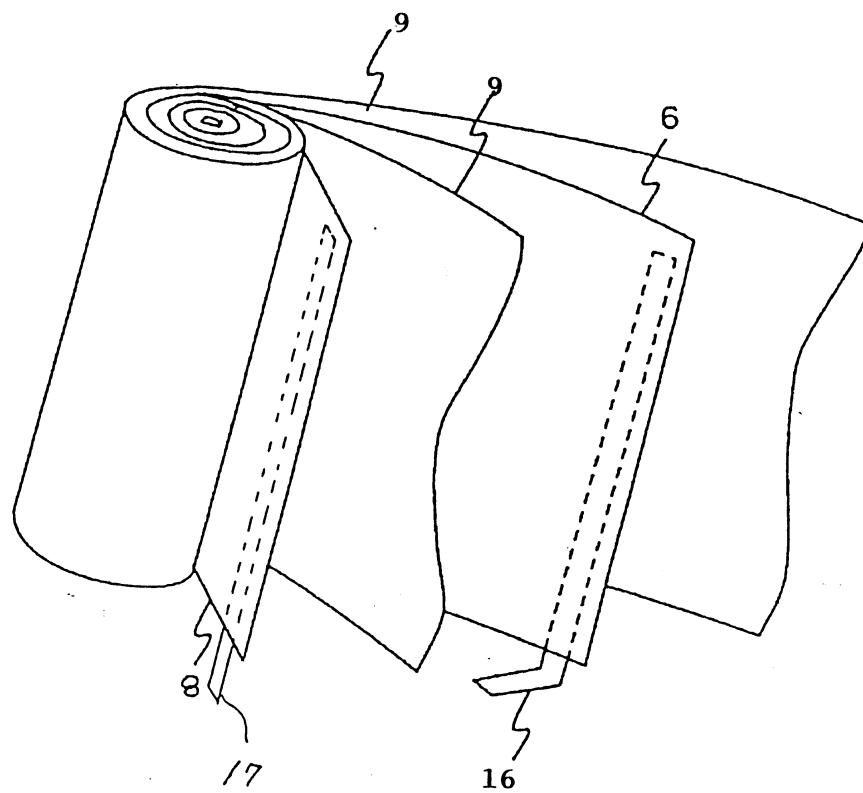
733354



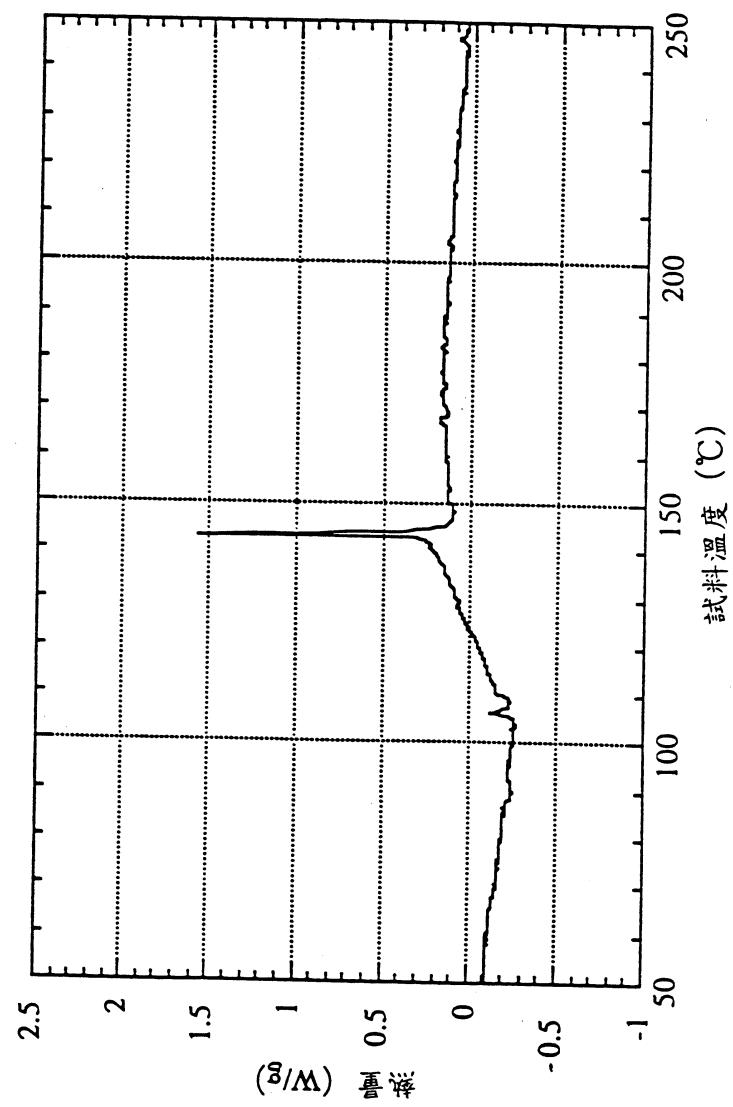
90年4月23日修正/更正/補充

90.4.23 修正
年月日
補充

第 2 圖



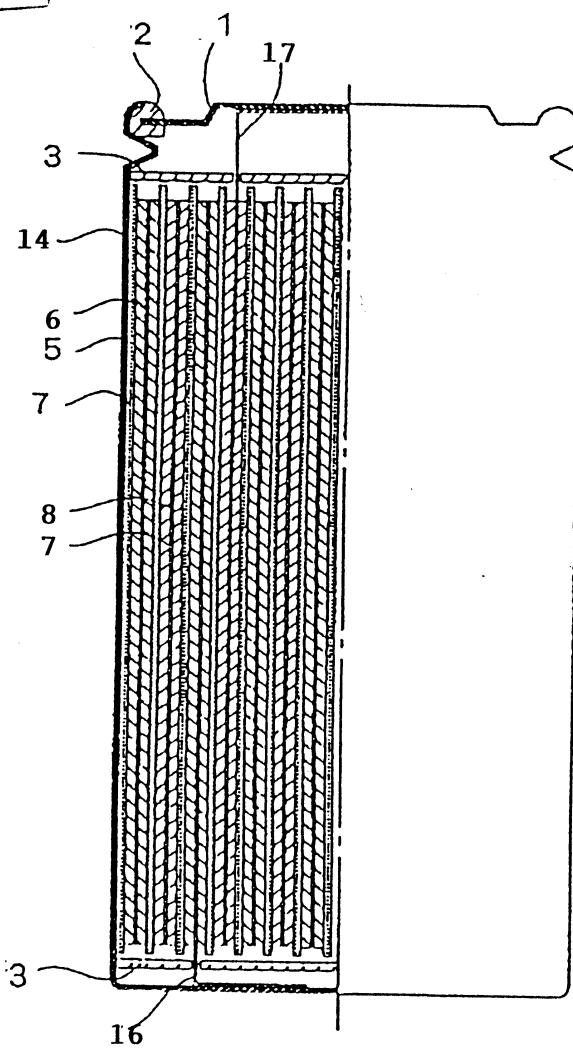
第3圖



90年7月23日修正/更正/補充

第4圖

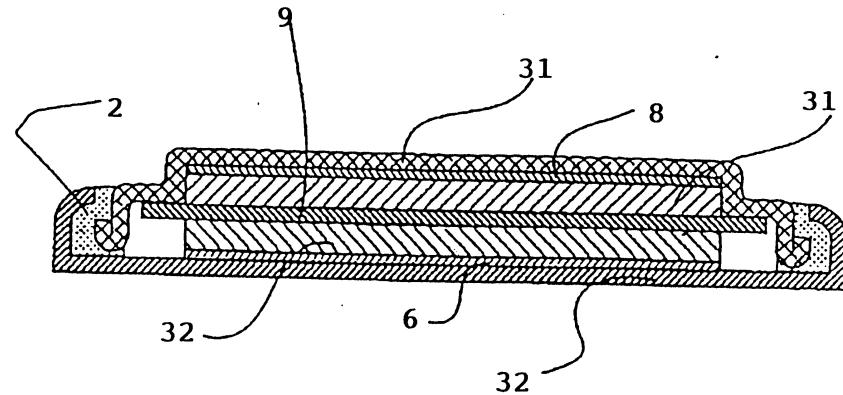
90.7.23修正
年月日補充



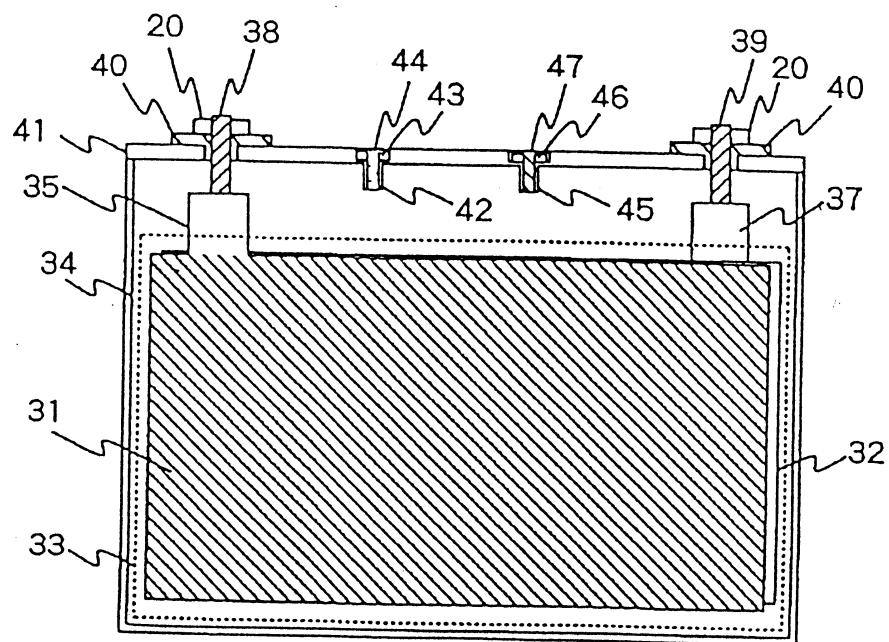
90年(6月)3日修正/更正/補充



第5圖



第6圖

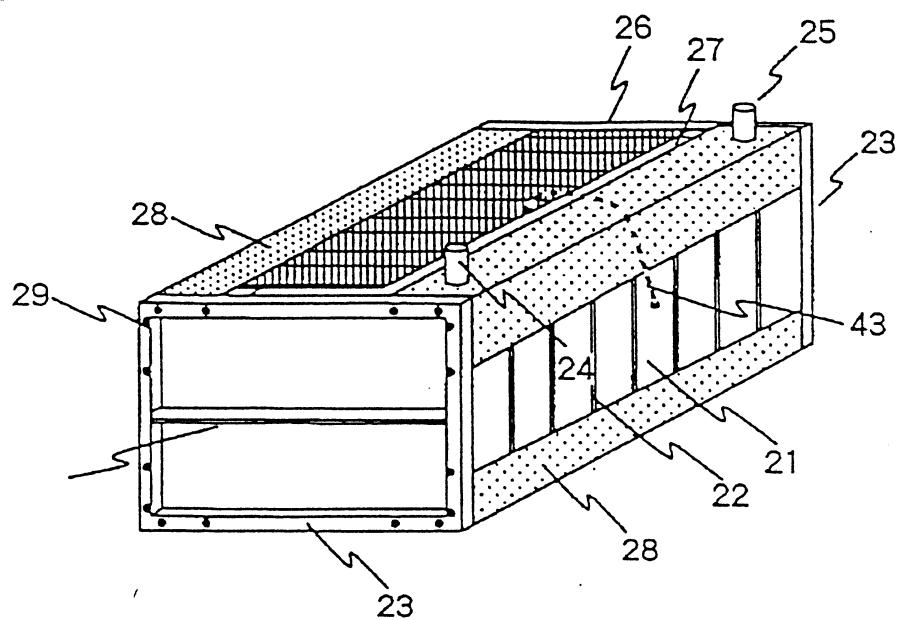


480756

Q0年4月23日修正/更正/補充

90.4.23 修正
年月日
補充

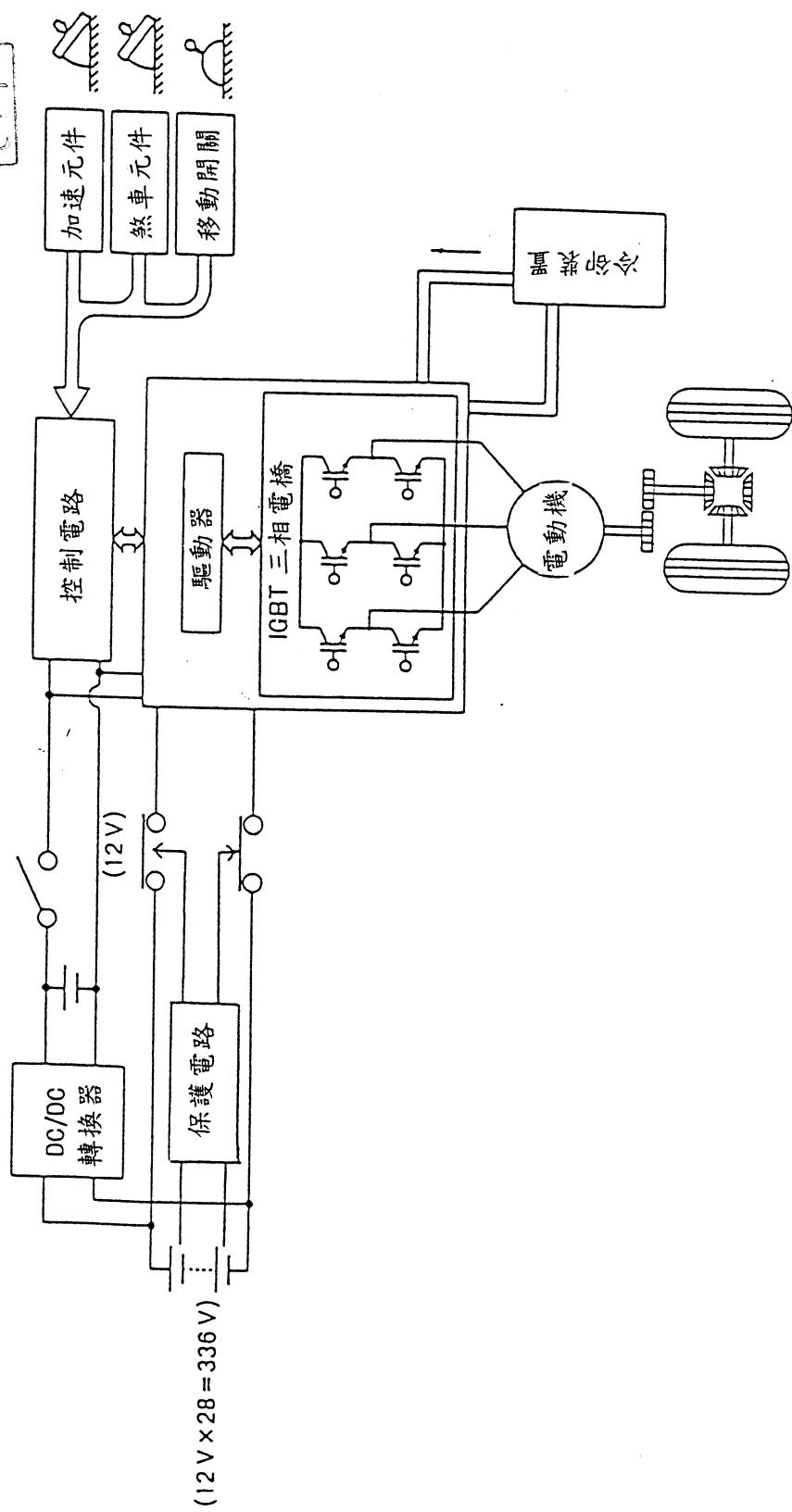
第7圖



10年4月3日参考文献/研究



第8圖

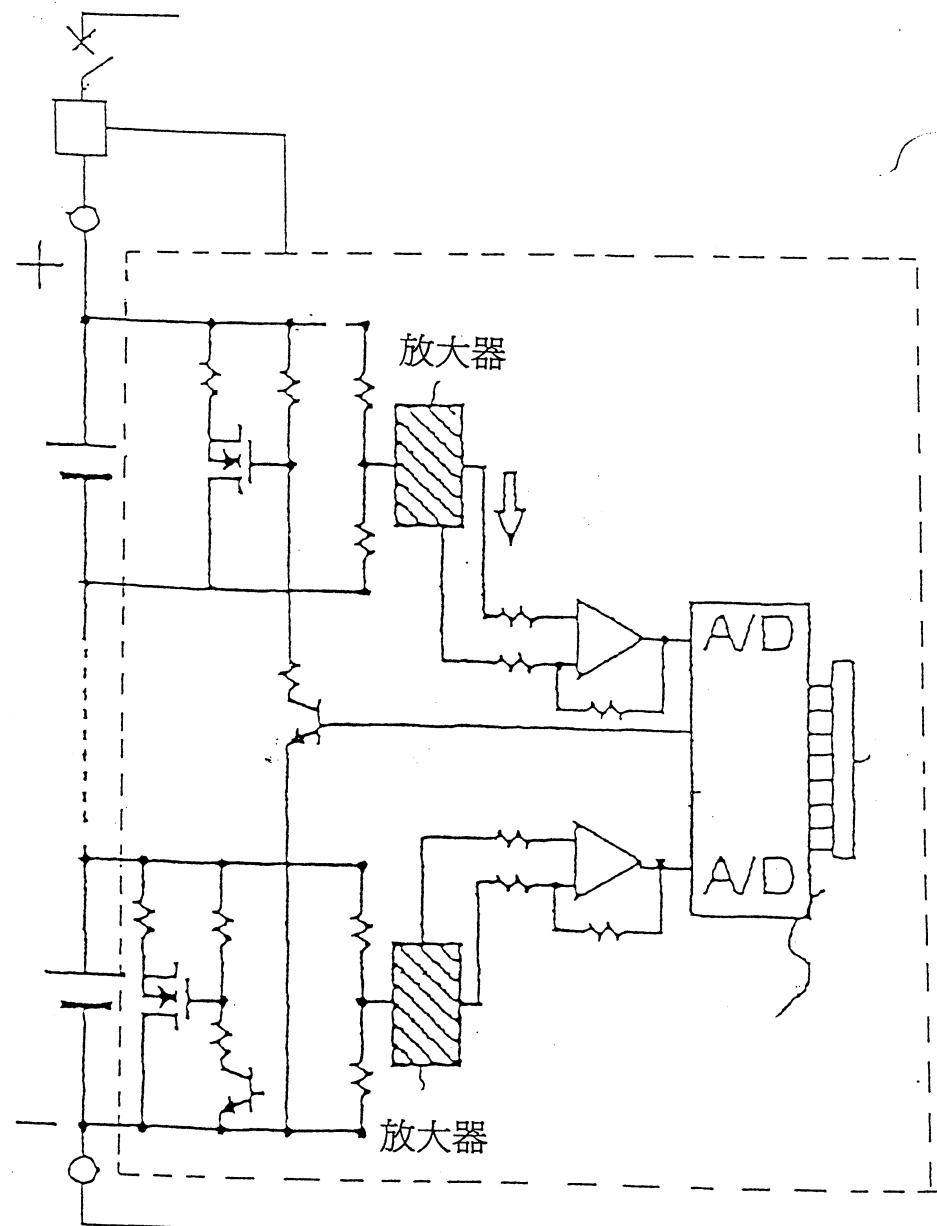


480756

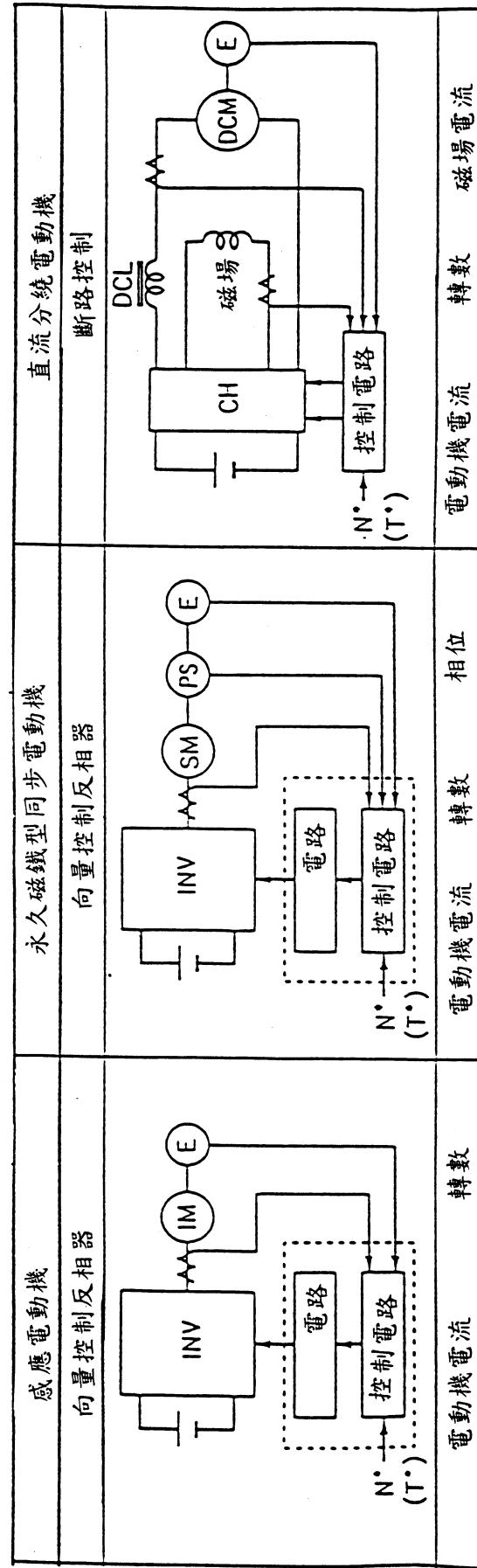
第 88102672 號專利申請案
中文圖式修正頁 民國 90 年 8 月修正

90.4.23 修正
年月日
補充

第 9 圖



第 10 圖



480756

90年(3)月2日
電機系

正
充
電
池

第 11 圖

