

(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	2000年05月26日 特願2000-157116	☒ 有 ☐ 無主張優先權	
日本	2000年06月30日 特願2000-200368	☒ 有 ☐ 無主張優先權	

有關微生物已寄存於：	寄存日期：	，寄存號碼：
------------	-------	--------

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明領域

本發明係關於含有正電極、負電極及非水性電解質之非水性電解質二次電池。更特別地，本發明係關於在任何低溫、周溫及高溫環境下皆具有極佳循環特徵之非水性電解質二次電池。

先前技術之描述

近來，已發展並供應各種攜帶式電子裝置如具有錄影帶記錄器之攝影機、手機及膝上型電腦或類似物，而且需要降低其尺寸及重量。然後，改善這些電子裝置之攜帶式電源如電池，特別是二次電池之能量密度的研究及發展已在進行。在這些電池中，因為鋰離子二次電池可獲得大於這些慣用水性電解質電池，鉛電池及鎳鎘電池的能量密度，因此對其抱有極大期望。

曾實際應用鋰-鈷複合氧化物、鋰-錳複合氧化物及鋰-鎳複合氧化物以作為用於鋰離子電池之正電極活性材料。然而他們各具有優點及缺點，從電能容量、成本及熱安定性的觀點來看，鋰-鈷複合氧化物具有最佳平衡關係，因此他們被廣泛地使用。雖然鋰-錳複合氧化物的電能容量低且高溫循環特徵差，從成本及原料供應的穩定性的觀點來看，他們比鋰-鈷複合氧化物更傑出，因此，曾對他們抱有極大期望並進行其研究。

作為鋰離子二次電池之構型，可以圓筒形電池及矩形電池為例，其中圓筒電池係將螺旋形的捲筒電極元件插入圓

五、發明說明(2)

筒罐中，而矩形電池係將矩形壓層電極元件或藉纏繞長帶狀正電極及負電極所形成的捲筒電池元件插入矩形外殼中。矩形電池如後者的空間效率比圓筒形電池高。因此，最近對矩形電池的需求持續增加，因為攜帶式電子裝置的厚度近來逐漸降低。

因為上述緊密二次電池不僅用於一般情況，而且也可用於盛夏日汽車內，對於二次電池需要高可信賴度。特別是因為矩形電池罐的強度比圓筒形電池罐低，因此其易因電池內壓的增加而變形。因此，將矩形電池收容在電子裝置裏之使用例中，當此電池暴露在高溫下，此電池可能會因電池中的電解質溶液分解而膨脹，其將造成電池破裂或裝置損害。

但是，在裝有高效能CPU之筆記型個人電腦的資訊端中，最近因CPU所產生的熱所造成溫度上升對電池有不利影響。因此，雖然散熱用的風扇裝在CPU附近，不代表只有此方法可完全防止不利影響。另外，因為預期未來將採用高性能CPU，故不良的影響可能對此電池起作用。在利用鋰-錳複合氧化物的水性二次電池中，其特徵在周溫下係類似於鋰-鈷複合氧化物或鋰-鎳複合氧化物，但是循環特徵在高溫下不完全如此，因為尖晶石鋰-錳氧化物在高溫(45℃至60℃)下造成無法勝任的電池性質。特別是因為在筆記型個人電腦中，經常在約45℃下重複操作CPU及進行充電和放電循環，無法使用鋰-錳複合氧化物，除非能改善由尖晶石鋰-錳氧化物高溫(45℃至60℃)下所獲得的電池性質。另

五、發明說明 (3)

外，因為上述二次電池不止用於筆記型個人電腦，而且也用於攜帶式電子裝置，低溫及周溫下的循環特徵也同樣重要。

發明概述

本發明係藉考量上述情況而提出，而且本發明目的係提供一種非水性電解質電池，其在任何低溫、周溫及高溫環境下皆具有極佳循環特徵。

另外，本發明的另一個目的是提供一種在高溫下具有極佳儲存性質及可信賴度等特徵和高能量密度的非水性電解質電池，其中高能量密度係藉抑制矩形電池中電解質溶液的分解而達到，即使該電池暴露在高溫中時。

根據本發明非水性電解質電池包含正電極、負電極及非水性電解質，而其被填入密封電池罐中。非水性電解質包含不飽和環狀碳酸酯及/或鹵化甲氧基苯化合物。

此正電極具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料。

可使用藉通式 Li_xMO_2 表示的鋰複合氧化物或含有 Li 之插入化合物作為正電極活性材料。在此例中，M 指一或多種過渡金屬，x 一般為從 0.05 至 1.10 範圍內之值。

較佳係使用鈷 (Co)、鎳 (Ni) 或錳 (Mn) 中至少一種作為構成鋰複合氧化物之過渡金屬 M。可作為鋰複合氧化物之特殊實例的例子包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (x 及 y 的值不同，視電池的充電及放電狀態而定。一般而言，x 的值係以 $0 < x < 1$ 關係式表示，y 的值係以 $0.7 < y < 1.0$ 關係式表

五、發明說明 (4)

示)或 LiMn_2O_4 或類似物。

另外，除了鋰複合氧化物之外，可加入第二種含鋰化合物至上述鋰複合氧化物中，而且所得產物可用作正電極活性材料。例如，可列舉出 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 及 LiMoS_2 、 LiTiS_2 、 LiP_2O_5 、 Li_xFePO_4 或類似物作為第二種含鋰化合物。

這些正電極活性材料的平均粒徑範圍最好是從3微米至7微米。

根據本發明另一項特點，提供一種非水性電解質二次電池，其包含具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料的正電極、具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之負電極活性材料的負電極及介於正電極與負電極之間的非水性電解質，其中此正電極活性材料包含藉通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ 表示之鋰-錳複合氧化物(在此， x 滿足 $x \geq 0.9$ 所表示之關係， y 滿足 $0.5 \geq y \geq 0.01$ 所表示之關係， M' 係指至少一種或多種選自Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca及Sr中之元素)，而且非水性電解質包含至少一或多種碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑。

如上述般，因為非水性電解質中包含至少一或多種可有效改善各溫度範圍之循環特徵的碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑，因此根據本發明非水性電解質電池在較寬溫度範圍下之循環特徵可獲得極大改善。

根據本發明另一項特點，提供一種非水性電解質二次電池，其包含具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料的正電極、具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之負

五、發明說明(5)

電極活性材料的負電極及介於正電極與負電極之間的非水性電解質，其中此正電極活性材料包含藉通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ 表示之鋰-錳複合氧化物(在此， x 滿足 $x \geq 0.9$ 所表示之關係， y 滿足 $0.5 \geq y \geq 0.01$ 所表示之關係。另外， M' 係指至少一種或多種選自 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca 及 Sr 中之元素)及藉通式 $\text{LiM}''_z\text{O}_2$ 表示之鋰複合氧化物(在此， z 滿足 $1 \geq z \geq 0.5$ 所表示之關係， M'' 係指至少一種或多種選自 Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca 及 Sr 中之元素)，而且非水性電解質包含至少一或多種碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑。

如上述般，因為非水性電解質中包含一或多種可有效提高寬廣溫度範圍之循環特徵的碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑等物質，因此根據本發明非水性電解質電池在較寬溫度範圍下之循環特徵可獲得極大改善。

圖形簡述

從下面專利說明書結合所附圖形將可更清楚明白本發明目的及其他目的和優點，其中：

圖1係顯示一個根據本發明非水性電解質電池之結構實例的截面圖。

圖2係顯示碳酸伸乙烯基酯的添加量與各實例中所製得電池之電池性質間的關係圖。

圖3係顯示4-氟茴香醚的添加量與各實例中所製得電池之電池性質間的關係圖。

五、發明說明(6)

圖4係顯示一個根據本發明非水性電解質電池之具體實例的透視圖。

圖5是圖4中所示非水性電解質電池之縱向截面圖。

圖6係顯示包含加有碳酸伸乙烯基酯及2,4-二氟茴香醚之非水性電解質的電池中，碳酸伸乙烯基酯的添加量與電池罐厚度增加速率間的關係圖。

圖7係顯示包含只添加碳酸伸乙烯基酯之非水性電解質的電池中，碳酸伸乙烯基酯的添加量與電池罐厚度增加速率間的關係圖。

圖8係顯示包含加有碳酸伸乙烯基酯及2,4-二氟茴香醚之非水性電解質的電池中，2,4-二氟茴香醚的添加量與電池罐厚度增加速率間的關係圖。

圖9係顯示包含只加有2,4-二氟茴香醚之非水性電解質的電池中，2,4-二氟茴香醚的添加量與電池罐厚度增加速率間的關係圖。

較佳具體實例之細節描述

現在，將本發明具體實例描述於下。

圖1為顯示一個根據本發明非水性電解質電池之結構實例的縱向截面圖。此非水性電解質電池1包含薄膜型正電極2、薄膜型負電極3及分離器4。正電極2與負電極3係經由分離器4壓層並將此壓層體緊密捲起以獲得螺旋形的捲筒電極體。因此，將此螺旋形捲筒電極體插入電池罐5中。

正電極2係將含有正電極活性材料及黏著劑之正電極化合物混合物塗覆在電流收集器上，並乾燥此正電極化合物混

五、發明說明 (7)

合物。對於此電流收集器，例如可使用金屬箔如鋁箔。

例如，可使用藉通式 Li_xMO_2 表示的鋰複合氧化物或含有Li之插入化合物作為正電極活性材料。在此例中，M指一種或多種過渡金屬，x一般為從0.05至1.10範圍內之值。

較佳係使用鈷(Co)、鎳(Ni)或錳(Mn)物質中至少一種作為構成鋰複合氧化物之過渡金屬M。可作為鋰複合氧化物之特殊實例的例子可為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (x及y的值不同，視電池的充電及放電狀態而定。一般而言，x的值係以 $0 < x < 1$ 關係式表示之，y的值係以 $0.7 < y < 1.0$ 關係式表示之)或 LiMn_2O_4 或類似物。

另外，除了鋰複合氧化物之外，可加入第二種含鋰化合物至上述鋰複合氧化物中，而且所得產物可用作正電極活性材料。例如，可列舉出 LiMoS_2 、 LiTiS_2 、 LiP_2O_5 、 Li_xFePO_4 或類似物作為第二種含鋰化合物。

本發明中所用的正電極活性材料係使用藉通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ 表示之鋰-錳複合氧化物(在此，x滿足 $x \geq 0.9$ 所表示之關係，y滿足 $0.5 \geq y \geq 0.01$ 所表示之關係，M'係指至少一種或多種選自Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca及Sr中之元素)。

在根據本發明具體實例之非水性電解質二次電池中，除了鋰-錳複合氧化物之外，可包含藉通式 $\text{LiM}''_z\text{O}_2$ 表示之鋰複合氧化物(在此，z滿足 $1 \geq z \geq 0.5$ 所表示之關係，M''係指至少一種或多種選自Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca及Sr中之元素)。須了解對

五、發明說明 (8)

鋰-錳複合氧化物相對於鋰複合氧化物之含量比並無特別限制。

另外，關於正電極活性材料之粒徑，鋰-錳複合氧化物與鋰複合氧化物的平均粒徑最好是30微米或更小。

上述鋰-錳複合氧化物或鋰複合氧化物係根據其組成藉混合，例如鋰、鎳、錳或類似物之碳酸鹽並在600°C至1000°C之溫度範圍內含有氧氣的氛圍下燒結此混合物而獲得。起始物不限於碳酸鹽，而且上述複合氧化物同樣地可從氫氧化物、氧化物、硝酸鹽、有機酸鹽或類似物合成得到。

另外，可使用為人所熟知習慣上用於此類電池之正電極化合物混合物的黏著劑作為此正電極化合物混合物的黏著劑，另外，可將為人所熟知的添加劑如導電劑加入此正電極化合物混合物中。

負電極3係將含有負電極活性材料及黏著劑之負電極化合物混合物塗覆在電流收集器上，並乾燥此負電極化合物混合物。對於此電流收集器，可使用金屬箔如銅箔。

利用可在2.0伏特或相對於鋰金屬更低的電位下以電化學方式摻入鋰/去除鋰之材料作為負電極活性材料。可使用碳材料，例如非石墨化碳材料、石墨材料及類似物作為可摻入鋰/去除鋰之材料。更特別地可使用此碳材料如天然石墨、焦炭、煤、石墨、玻璃碳纖維、有機聚合化合物燒結體、碳纖維、活性碳、碳黑或類似物。煤包括瀝青煤、針狀煤、石油煤或類似物。另外，有機聚合化合物燒結體係指在適合溫度下藉燒結及碳化酚的或呋喃樹脂所獲得的材料。

五、發明說明(9)

可與鋰形成合金之金屬或其合金也可用於作為負電極活性材料以及上述碳材料。特別的實例有在相當低的電位下可摻入鋰/去除鋰之氧化物或硝酸鹽如氧化鐵、氧化鈮、氧化鉬、三氧化鎢、氧化鈦、氧化錫或類似物。

另外可使用為人所熟知習慣上用於此類電池之黏著劑作為此負電極化合物混合物之黏著劑，此外，可將為人所熟知的添加劑加入此負電極化合物混合物中。

分離器4係夾在正電極2與負電極3之間以防止因正電極2與負電極3之物理接觸而短路。可使用微孔聚烯烴薄膜如聚乙烯膜、聚丙烯膜或類似物作為分離器4。

非水性電解質溶液係藉溶解電解質於非水性溶劑中而製得。

可將為人所熟知的電解質用於一般此類電池所用的電解質溶液中以作為電解質。特別是可列舉出的實例有鋰鹽如LiCl、LiBr、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆或類似物。從氧化的安定性來看，在這些鋰鹽中LiPF₆及LiBF₄是特別理想的。

上述電解質最好溶在非水性溶劑中使其具有從0.1莫耳/公升至3.0莫耳/公升之濃度範圍。較佳濃度範圍係在0.5莫耳/公升至2.0莫耳/公升範圍內。

另外，可使用迄今曾用於非水性電解質溶液之各種非水性溶劑作為非水性溶劑。例如，實例有碳酸仲丙基酯、碳酸仲乙基酯、碳酸二乙基酯、碳酸二甲基酯、碳酸乙基甲

五、發明說明(10)

基酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、4-甲基-1,3-二噁茂烷、二乙醚、五環硫氧烷、甲基五環硫氧烷、乙腈、酯丙腈、醋酸酯、丁酸酯、丙酸酯或類似物。這些非水性溶劑可單獨使用，或混合多種溶劑並使用之。特別是從氧化的安定性來看，最好使用碳酸酯。

在根據本發明非水性電解質電池1中，將至少一或多種選自碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑的材料加入非水性電解質溶液中。

因為碳酸伸乙烯基酯的冰點係在22℃附近，含有碳酸伸乙烯基酯的非水性電解質溶液即使在低溫環境下也可維持良好的離子導電性。因此，即使利用含有碳酸伸乙烯基酯之非水性電解質溶液的非水性電解質電池用於低溫環境下時，其電池性質沒有變差而且其低溫下的循環特徵極佳。

如，例如日本專利申請案特許公開編號hei. 7-302614中所揭示的，甲氧基苯化合物可有效地抑制電池於室溫下保持在充電狀態時所造成電能容量變差。作為甲氧基苯化合物的實例有4-氟茴香醚、2,4-二氟茴香醚、2-溴茴香醚、2,3,5,6-四氟-4-甲基茴香醚或類似物。

但是，非水性電解質溶液中所用的碳酸伸乙烯基酯及非水性溶劑極易被電池在高溫環境下所產生的氧自由基分解。

因此在根據本發明第一項特點之非水性電解質電池中，將抗氧化劑加至非水性電解質溶液中。將抗氧化劑加至非水性電解質溶液中，因此抑制碳酸伸乙烯基酯或其他非水

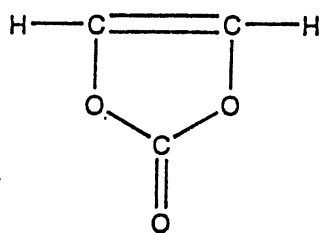
五、發明說明 (11)

性溶劑被氧自由基分解並改善高溫下的循環特徵。可使用例如苯醌、芳族胺、酚、維他命E、維他命C、芝麻酚、櫟精作為抗氧化劑。

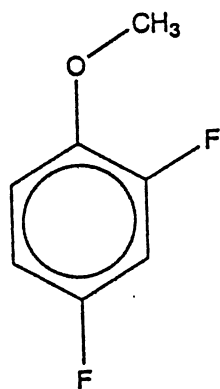
根據本發明第二項特點，這些碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑可單獨加入非水性電解質溶液中，但是，最好將其兩或多種混合在一起並將所得混合物加入非水性電解質溶液中以獲得第二種發明作用。

使用含有不飽和環狀碳酸酯及/或鹵化甲氧基苯化合物，特別是下列化學式1所代表之碳酸伸乙烯基酯及下列化學式2所代表之2,4-二氟茴香醚的非水性電解質溶液，因此可防止因非水性電解質溶液分解而產生氣體，即使電池暴露在高溫中時。因此，即使圖4所示之矩形扁平電池罐27中的電池被保存在高溫下時，可抑制因其中氣體的產生所造成電池罐27的膨脹。

[化學式1]



[化學式2]



五、發明說明 (12)

一般而言，非水性電解質溶液中添加碳酸伸乙烯基酯之非水性電解質電池中，低溫特徵獲得改善，但是高溫下的儲存性質大幅降低。本發明發明者測試結果，發現當該電池長期放置在高溫環境下時，該電池的電能容量大幅降低。換言之，含有碳酸伸乙烯基酯之非水性電解質溶液極易被電池儲存在高溫環境下時電池中所產生的氧自由基分解。

因此根據本發明，將2,4-二氟茴香醚作為鹵化甲氧基苯化合物加入非水性電解質溶液及碳酸伸乙烯基酯。2,4-二氟茴香醚作為補充氧自由基以抑制非水性電解質溶液的反應，特別是碳酸伸乙烯基酯與氧自由基的反應。

因此，在根據本發明非水性電解質電池1中，即使此電池保持在高溫環境下，2,4-二氟茴香醚補充所產生的氧自由基，因此可抑制非水性電解質溶液以及碳酸伸乙烯基酯的分解，並且可防止氣體的產生。

在此例中，即使只加入2,4-二氟茴香醚至非水性電解質溶液時，在激烈的氧化及去氧化氛圍下，電池在充電狀態下造成正電極及負電極之不可逆反應可被抑制以有效防止活性材料去活化。

但是，當碳酸伸乙烯基酯與甲氧基苯化合物一起加入非水性電解質溶液時，碳酸伸乙烯基酯在活性材料上反應並在反應同時於活性材料表面上產生反應產物化合物，因此抑制上述因甲氧基苯化合物所造成電能容量的降低，故可獲得較高抑制作用。

五、發明說明 (13)

非水性電解質溶液中的碳酸伸乙烯基酯含量最好是在0.3重量%至1.2重量%範圍內。非水性電解質溶液中的2,4-二氟茴香醚含量最好是在0.05莫耳/公升至0.3莫耳/公升範圍內。

當碳酸伸乙烯基酯的含量低於0.3重量%時，無法充分獲得抑制高溫環境下產生氣體及電池罐7膨脹的作用。另外，當2,4-二氟茴香醚的含量低於0.05莫耳/公升時，無法完整獲得補充氧自由基並防止碳酸伸乙烯基酯在高溫環境下分解的效果。另外，當碳酸伸乙烯基酯的含量超過1.2重量%或2,4-二氟茴香醚的含量超過0.3莫耳/公升時，非水性電解質電池1的電池性質將變差。

如上述般，在根據本發明非水性電解質電池1中，混合並使用可有效改善低溫循環特徵之碳酸伸乙烯基酯、可有效改善周溫循環特徵之甲氧苯及可有效改善高溫循環特徵之抗氧化劑，因此在較寬溫度範圍中之循環特徵可獲得改善。

碳酸伸乙烯基酯相對於所有非水性電解質溶液的添加量最好是在0.05重量%至20重量%範圍內。當碳酸伸乙烯基酯的添加量低於0.05重量%時，無法充分獲得改善循環特徵的作用。另外，當碳酸伸乙烯基酯的添加量太高時，造成電池的電能容量變差。碳酸伸乙烯基酯的添加量落在上述範圍內，因此電池的循環特徵可被提高而電池的電能容量不會變差。碳酸伸乙烯基酯相對於所有非水性電解質溶液的較佳添加量範圍係從0.08重量%至15重量%。

甲氧基苯化合物相對於所有非水性電解質溶液的添加量

五、發明說明 (14)

最好是在0.01重量%至10重量%範圍內。當甲氧基苯化合物的添加量低於0.05重量%時，無法充分獲得改善循環特徵的作用。另外，當甲氧基苯化合物的添加量太高時，電池的電能容量將會變差。甲氧基苯化合物的添加量落在上述範圍內，因此電池的循環特徵可獲得改善而不會造成電池內的電能容量降低。甲氧基苯化合物相對於所有非水性電解質溶液的較佳添加量範圍係從0.02重量%至10重量%。

根據本發明非水性電解質電池之第二項特點，碳酸伸乙烯基酯的含量是在0.3重量%至1.2重量%範圍內，而且2,4-二氟茴香醚的含量範圍係從0.05莫耳/公升至0.3莫耳/公升，因此即使當電池保持在高溫下時，非水性電解質溶液的分解可獲得抑制並且可防止因非水性電解質溶液的分解造成氣體的產生。另外，碳酸伸乙烯基酯的含量較佳係在0.6重量%至1.0重量%範圍內，而且2,4-二氟茴香醚的含量較佳係在0.1莫耳/公升至0.3莫耳/公升範圍內。

因為根據上述具體實例，在非水性電解質電池1中混合並使用可有效改善低溫循環特徵之碳酸伸乙烯基酯、可有效改善周溫循環特徵之甲氧苯及可有效改善高溫循環特徵之抗氧化劑，因此在較寬溫度範圍中之循環特徵可獲得改善。

非水性電解質電池1係依照下列方式製得。須了解根據本發明製造電池的方法不限於下面所描述之實例。

正電極2係藉將含有正電極活性材料及黏著劑之正電極化合物混合物均勻塗覆在作為正電極電流收集器之金屬箔如鋁箔上，並乾燥此正電極化合物混合物以形成正電極活性

五、發明說明 (15)

材料層而製成。不止可使用為人所熟知的黏著劑作為此正電極化合物混合物的黏著劑，而且可將為人所熟知的黏著劑或類似物加入正電極化合物混合物中。

負電極3係藉將含有負電極活性材料及黏著劑之負電極化合物混合物均勻塗覆在作為負電極電流收集器之金屬箔如銅箔上，並乾燥此負電極化合物混合物以形成負電極活性材料層而製成。不止可使用為人所熟知的黏著劑作為此負電極化合物混合物的黏著劑，而且另外，可將為人所熟知的黏著劑或類似物加入負電極化合物混合物中。

依此方式所形成的正電極2與負電極3經由例如微孔聚丙烯薄膜所製成之分離器緊密地接觸並將所獲得的壓層體以螺旋方式捲數次以形成螺旋形的捲筒電極體。

然後，將絕緣板6插入內部鍍有鎳的鐵電池罐5底部並將此螺旋形捲筒電極體插入鐵電池罐5中。然後，為了收集負電極之電流，例如，鎳製負電極接線7之一端被擠壓裝入負電極3中，而另一端則焊接至電池罐5上。因此，電池罐5係導電地與負電極3相連以作為非水性電解質電池1之外部負電極。另外，為了收集正電極2之電流，例如，鋁製正電極接線8之一端係黏在正電極2上，而另一端則穿過斷流薄板9電連接至電池蓋10。此斷流薄板9根據電池內部壓力作為切斷電流用。因此電池蓋10可導電連接至正電極2以作為非水性電解質電池1之外部正電極。

然後，將非水性電解溶液注入電池罐5中。此非水性電解溶液係以溶解電解質於非水性溶劑中而製得。將至少一或

五、發明說明 (16)

多種選自碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑的材料加入非水性電解質溶液中。

接著，藉由塗有瀝青的絕緣密封襯墊11填滿電池罐5的隙縫，因此電池蓋10可固定於電池罐上形成圓筒形非水性電解質電池1。

如圖1中所示，在非水性電解質電池1中具有中心栓12。其也具有安全閥裝置13以於電池內壓力高於預定值時洩掉電池內的氣體以及PTC元件14以防止電池內的溫度升高。

在上述具體實例中，雖然以實例描述利用非水性電解溶液之非水性電解質電池，須了解本發明不限於此，而且本發明可應用於利用固體聚合物電解質之固體電解質電池或含有泡脹溶劑之膠凝固態電解質的凝膠電解質電池中，其中該固體聚合物電解質含有一或多種物質或導電聚合化合物之混合物。

作為固體聚合物電解質或膠凝電解質中所含的導電聚合化合物之特殊實例包括聚矽氧、丙烯酸聚合物、丙烯腈、改質聚磷腈(polyphosphazene)聚合物、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、氟化聚合物或複合聚合物或交聯聚合物或這些化合物之改質聚合物或類似物。如氟化聚合物可列舉出聚氟化亞乙烯、聚氟化亞乙烯-共-六氟丙烯、聚亞乙烯、聚氟化亞乙烯-共-四氟乙烯、聚氟化亞乙烯-共-三氟乙烯或類似物。

另外，在上述具體實例中，雖然以描述二次電池為例，但應認知本發明不受其所限制，而且本發明也可應用於一

五、發明說明 (17)

次電極中。另外，不消說，對本發明電池的構型並無特別限制，因此可使用圓筒形、矩形、硬幣形、鈕扣形或類似形狀。此外，可利用各種電池尺寸如薄型、大型或類似類型。

實例

接下來，將第一個實例描述於下以確認本發明的作用。使用一種包含 LiMO_2 (M包括至少一種或多種Co及Ni)作為正電極活性材料之電池。

依下列方式製造圖4及圖5中所示之矩形非水性電解質二次電池21。

<樣品1>

首先，將適合地選自0.6至0.8/範圍之H/C原子比的石油瀝青磨碎並將磨碎產物在空氣流中進行氧化處理以獲得碳先質物。碳先質物的氮吡不溶物質(JIS離心方法：K2425-1983)是80%，氧含量(根據有機元素分析)是15.4重量%。

碳先質物在氮氣流中藉提高溫度至 1000°C 進行熱力處理，然後將經熱力處理過之碳先質物磨碎以獲得平均粒徑為10微米之碳材料粉末。此時所獲得之非石墨化碳材料進行X-射線繞射測量時，(002)面的間隔是0.381毫微米，比重為1.54克/立方厘米。

90重量份數之碳材料與10重量份數作為黏合劑或黏合試劑之聚氟化亞乙烯混合以製備負電極化合物混合物。將此負電極化合物混合物分散在如N-甲基-2-吡咯烷酮之溶劑中以獲得漿糊並製備負電極漿糊。

五、發明說明 (18)

然後，將依此方式所獲得的負電極漿糊均勻塗覆在厚度為15微米作為負電極收集器之帶狀銅箔兩側表面上，乾燥並藉滾筒輾壓機擠壓乾漿糊使其成形以製造帶狀負電極23。

依此方式製造正電極2如下。

碳酸鋰與碳酸鈷以0.5莫耳：1.0莫耳之比例混合，此混合物在900°C下空氣中燒結5小時以獲得粒徑為 5.0 ± 2.0 微米之 LiCoO_2 。

然後，將91重量份數依此方式所獲得的 LiCoO_2 、6重量份數作為導電劑之石墨與3重量份數作為黏合劑或黏合試劑之聚氟化亞乙烯混合在一起以製備正電極混合物。將此正電極混合物分散在如N-甲基-2-吡咯烷酮之溶劑中以獲得漿糊並製備正電極漿糊。

然後，將依此方式所獲得的正電極漿糊均勻塗覆在厚度為20微米作為正電極收集器之帶狀鋁箔兩側表面上，乾燥並藉滾筒輾壓機擠壓乾正電極漿糊並使其成形以形成帶狀正電極22。

將如上述般所形成之帶狀正電極23與帶狀負電極22經由厚度為20微米之微孔聚丙烯薄膜製成的分離器24層壓，分別將負電極23、分離器24、正電極22與分離器24疊在一起，並將所形成的壓層體捲數次。然後，如圖5中所示般，利用寬度為40釐米之電池膠帶33固定位於最外圍作為負電極電流收集器之銅箔的最末端部份以形成電極元件25。

如圖5中所示般，上述所製得之電極元件25被收容在鍍有鎳的扁平電池罐27內，而且將絕緣板26插在電極元件25底

五、發明說明 (19)

部表面上。

然後，鋁所製成的正電極接線32如圖5中所示般係由正電極電流收集器拉出並焊接至事先經由襯墊30黏在電池蓋29上之正電極端31，而且電池罐27藉由雷射焊接被固定在電池蓋29上。

然後， LiPF_6 係溶於含有等量碳酸仲乙基酯及碳酸二甲基酯之混合物的溶劑中，其中碳酸仲乙基酯及碳酸二甲基酯之比例為1.0莫耳/公升。另外，將2,4-二氟茴香醚以0.1莫耳/公升之比例加入所獲得的電解質溶液中。因此，由電解質溶液注入口注入所製得之電解質溶液。接合此電解質溶液注入口以保持電池內不透氣。因此，可製得如圖4及5中所示高(H)為48釐米、寬(W)為34釐米及厚(T)為6釐米之矩形非水性二次電池21。

<樣品2>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.6重量%之碳酸仲乙基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.1莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品3>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為1.0重量%之碳酸仲乙基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.1莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品4>

五、發明說明(20)

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為1.5重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.1莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品5>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為2.0重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.1莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品6>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了不加任何物質至非水性電解質溶液中之外。

<樣品7>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.3重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品8>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.6重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品9>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.9重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

五、發明說明 (21)

<樣品10>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為1.0重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品11>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為1.2重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品12>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為2.0重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品13>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為3.0重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品14>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.6重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.05莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品15>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.6重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電

五、發明說明 (22)

解質溶液中，及比例為0.1莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品16>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.6重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.2莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品17>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.6重量%之碳酸伸乙烯基酯加入於非水性電解質溶液中，及比例為0.3莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品18>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.05莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品19>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.2莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

<樣品20>

依與實例1相同的方式製造矩形非水性電解質二次電池，除了將比例為0.3莫耳/公升之2,4-二氟茴香醚加入於非水性電解質溶液中之外。

五、發明說明 (23)

在依上述所製得之電池中，該電池在4.2伏特固定電壓及280毫安培固定電流下充電5小時之後，測得電池罐27的厚度(T1)。由電池罐27側面中心處所測得之電池罐27的厚度，即圖4中記號X所指A部份被視為是最大厚度。另外，在4.2伏特電壓下充電之後，將電池罐27保存在80℃下168小時，然後測量電池罐27的厚度(T2)。然後，從 $(T2-T1)/T2 \times 100$ 可算得電池罐的厚度增加率(%)。

在加入碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氯苊香醚，同時改變碳酸伸乙烯基酯添加量之樣品1至5的電池中，碳酸伸乙烯基酯的添加量與電池罐厚度的增加率之間的關係最初係表示於圖6中。

從圖6明顯可見，在碳酸伸乙烯基酯添加量於0.3重量%至1.2重量%範圍內之樣品2至3中，電池罐厚度的增加率大幅降低，或比不加碳酸伸乙烯基酯之樣品1低。

估計上述現象出現，因為碳酸伸乙烯基酯在初充電期間分解，而且負電極表面被所分解的產物覆蓋，因此可防止電解質溶液在高溫下分解及因電解質溶液分解產生氣體。

但是，在加入1.2重量%或更多碳酸伸乙烯基酯的樣品4與5中，在第一次充電操作過程中不會分解且殘留的碳酸伸乙烯基酯在高溫下連續分解，因此增加電池罐膨脹。

因此，可了解碳酸伸乙烯基酯添加量具有適當值，而且當碳酸伸乙烯基酯的添加量範圍係從0.3重量%至1.2重量%時，電池罐厚度的增加率低且可抑制電池罐膨脹。另外，可了解當碳酸伸乙烯基酯添加量係位於0.6重量%至1.0

五、發明說明 (24)

重量%範圍內時，特別地可獲得較佳作用。

對於只加入碳酸伸乙烯基酯，同時改變碳酸伸乙烯基酯添加量之樣品6至13的電池中，碳酸伸乙烯基酯的添加量與電池罐厚度的增加率之間的關係係表示於圖7中。

從圖7明顯可見，只加入碳酸伸乙烯基酯至非水性電解質溶液中時，當碳酸伸乙烯基酯的添加量範圍係從0.3重量%至1.2重量%時，可獲得所需作用。

從圖6與圖7間之比較可了解，當碳酸伸乙烯基酯的添加量相同時，在同時加入碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚之圖6中所顯現抑制電池罐厚度增加的作用比圖7更明顯。

估計上述現象出現，因為碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚在初充電期間分解，而且負電極表面被所分解的產物覆蓋而防止電解質溶液在高溫下分解。另外，估計碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚之表面塗層在高溫下比只有碳酸伸乙烯基酯分解更多電解質溶液。

因此，將碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚加入電解質溶液，因此可明顯防止因電解質溶液分解而產生氣體，並且可更有效地抑制電池的膨脹。

接下來，對於樣品8及加入碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚，同時改變2,4-二氟茴香醚添加量之樣品14至17的電池中，2,4-二氟茴香醚的添加量與電池罐厚度的增加率之間的關係係表示於圖8中。

如圖8中所示，在2,4-二氟茴香醚添加量係於0.05莫耳/公升至0.3莫耳/公升範圍內之樣品14至17中，電池罐厚度的

五、發明說明 (25)

增加率大幅降低，或比不加2,4-二氟茴香醚之樣品8低。另一方面，認定加入0.3莫耳/公升或更多2,4-二氟茴香醚時，增加電池罐的膨脹。

因此，2,4-二氟茴香醚添加量具有適當值。認定當2,4-二氟茴香醚的添加量係位於0.05莫耳/公升至0.3莫耳/公升範圍內時，降低電池罐厚度的增加率且可抑制電池罐的膨脹。當2,4-二氟茴香醚的添加量範圍係從0.1莫耳/公升至0.3莫耳/公升時，可獲得特別好的作用。

另外，對於樣品1、樣品6及加入2,4-二氟茴香醚，同時改變2,4-二氟茴香醚添加量之樣品18至20的電池中，2,4-二氟茴香醚的添加量與電池罐厚度的增加率之間的關係係表示於圖9中。

從圖9明顯可見，即使只加入2,4-二氟茴香醚至電解質溶液時，當添加量係位於0.05莫耳/公升至0.3莫耳/公升範圍內時，可獲得所需作用。

從圖8與圖9間之比較可了解，當2,4-二氟茴香醚的添加量相同時，在同時加入碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚之圖8中所顯現抑制電池罐厚度增加的作用比圖9更明顯。

現在，下面將描述第二個所完成的實例以確認本發明作用。

[測量碳酸伸乙烯基酯量]

首先，在實例1至14中，分別改變碳酸伸乙烯基酯量以形成電池並評估其特徵。

[實例1]

五、發明說明 (26)

首先，將30重量份數作為黏著劑之煤焦油瀝青加入100重量份數作為填料之煤焦炭，在約100℃將其混合在一起，然後藉輾壓機壓縮此混合物並使其成形以獲得碳密實物之先質物。因此，在1000℃或更低溫度下以熱力方式處理此先質物以獲得碳材料密實物。重複地使此碳材料密實物進行瀝青浸漬/燒結程序，其中以在200℃或更低溫度下熔化的黏著劑瀝青浸漬碳材料密實物，並在1000℃或更低溫度下以熱力方式處理所得產物。之後，在惰性氛圍中2800℃下以熱力方式處理此碳密實物以獲得石墨化緊實物，將此石墨化緊實物磨成粉並將粉狀產物分類以製備樣品粉末。

此時令所獲得之石墨化材料進行X-射線散射測量，(002)面的層間間隔是0.337毫微米，(002)面之C-軸微晶厚度係為50.0毫微米，根據比重瓶法所獲得之比重為2.23克/立方厘米，而且根據BET(Brunauer-Emmett-Teller)法所獲得之比面積為1.6平方米/克。另外，在根據雷射散射法所獲得之粒徑分佈中，平均粒徑為33.0微米，10%累積粒徑為13.3微米，50%累積粒徑為30.6微米，90%累積粒徑為55.7微米。此外，石墨粒子之破裂強度的平均值為7.1公斤力/平方釐米，其鬆密度為0.98克/立方厘米。

此鬆密度係如下面所清楚描述般根據JIS K-1469獲得。

首先，將質量已事先量得容積為100立方厘米的量筒置於傾斜處並利用湯匙逐漸裝入100立方厘米之樣品粉末。然後，測量總質量至最小刻度0.1克並從總質量減去量筒質量以獲得樣品粉末M。

五、發明說明 (27)

然後將軟木塞蓋在裝有樣品粉末之量筒上。使此狀態下的量筒從約5厘米高處掉落在橡皮板上50次。結果，因為量筒中的樣品粉末被擠壓，讀取壓縮過之樣品粉末的體積V。然後，依下式計算鬆密度D(克/立方厘米)。

$$D = W / V$$

在此，D指鬆密度(克/立方厘米)，W指量筒中樣品粉末的質量(克)，V指在量筒掉落50次後，該量筒中樣品粉末的體積(立方厘米)。

然後，使用上述所取得之樣品粉末作為負電極活性材料以製造圓筒形非水性電解質電池。

90重量份數之上述混合樣品粉末與10重量份數作為黏合劑之聚氟化亞乙烯(PVDF)混合以製備負電極化合物混合物並將此負電極化合物混合物分散在如N-甲基吡咯烷酮之溶劑中以獲得其漿糊。

接著，將此負電極化合物混合物漿糊塗覆在厚度為10微米作為負電極電流收集器之帶狀銅箔兩側表面上，乾燥，然後在固定壓力下擠壓乾漿糊使其成形以製造帶狀負電極。

依下列方式製造正電極。

依下列方式製造正電極活性材料。

首先，將0.25莫耳碳酸鋰、0.9莫耳二氧化錳與0.05莫耳三氧化二鉻混合在一起，並將此混合物在空氣中850℃燒結5小時以獲得 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 。

將此 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 磨碎以獲得 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 粉末，其根據雷射散射法所獲得之50%累積粒徑為20微米。然後，混

五、發明說明 (28)

合95重量份數之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 與5重量份數之碳酸鋰粉末。然後將91重量份數之此混合物、6重量份數作為導電劑之片狀石墨與3重量份數作為黏合劑之聚氟化亞乙烯混合在一起以製備正電極化合物混合物。將此正電極化合物混合物分散在N-甲基吡咯烷酮中以製造其漿糊。

然後，將正電極漿糊塗覆在厚度為20微米作為正電極電流收集器之帶狀鋁箔兩側表面上，乾燥此漿糊並在固定壓力下擠壓成形以形成帶狀正電極。

然後，將上述所製得之帶狀負電極與帶狀正電極經由厚度為25微米之微孔聚丙烯薄膜製成的分離器層壓，然後分別將負電極、分離器、正電極與分離器疊在一起。將所獲得的壓層體捲數次以獲得外徑為18釐米之捲筒型電極體。

依此方式所製得之捲筒型電極體係被收容在鍍有鎳的鐵電池罐內。然後將絕緣板置於此捲筒型電極體下端表面上。鋁所製成的正電極接線係由正電極電流收集器拉出並焊接至電池蓋上。鎳所製成的負電極接線係由負電極電流收集器拉出並焊接至電池罐上。

將非水性電解質溶液注入電池罐內。此非水性電解質溶液係依 LiPF_6 、碳酸仲乙基酯(EC)、碳酸仲丙基酯(PC)、碳酸二甲基酯(DMC)及碳酸仲乙基酯(VC)以規定比率混合在一起並另外將規定量作為抗氧化劑之酚類，2,6-二-第三丁基-對-甲酚(BHT)加入該混合物中的方式製得。

在此，電解質溶液的組合物中包含重量比例為10：27：5：55：3之 LiPF_6 、EC、PC、DMC及VC，另外將30

五、發明說明 (29)

ppm之BHT加入此電解質溶液中。

最後，藉由表面塗有瀝青之絕緣密封襯墊填滿電池罐隙縫，因此可固定具有切斷電流機制之安全裝置、PTC元件及電池蓋以保持電池內不透氣。因此，可製得直徑為18釐米、高為65釐米之圓筒形非水性電解質二次電池。

[實例2]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：25：5：55：5之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入50 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例3]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：20：5：55：10之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入100 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例4]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：15：5：55：15之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入150 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例5]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：10：5：55：20之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入200 ppm

五、發明說明 (30)

之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例6]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29：5：55：1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入10 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例7]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.5：5：55：0.5之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入5 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例8]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.9：5：55：0.1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入1 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例9]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.92：5：55：0.08之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入0.8 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例10]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.95：5

五、發明說明 (31)

: 55 : 0.05之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入0.5 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例11]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 30 : 5 : 55之 LiPF_6 、EC、PC、DMC之外。

[實例12]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 30 : 5 : 55之 LiPF_6 、EC、PC、DMC及另外加入100 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例13]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 5 : 55 : 30之 LiPF_6 、PC、DMC、VC及另外加入300 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

[實例14]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 29.99 : 5 : 55 : 0.01之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及另外加入0.10 ppm之BHT於此電解質溶液中之外。

然後，在上述所製得的電池中，依下列方式評估在周遭溫度氛圍下所進行之循環試驗。起初，相對於各電池在23℃恆溫槽中4.2伏特之上限電壓及1安培電流之條件下進行3

五、發明說明 (32)

小時定電流及定電壓充電操作之後，進行0.4安培之定電流放電操作至3.0伏特之最終電壓。在此條件下，充電及放電操作係完成500次，因此第500次電能容量相對於第二次電能容量之比率被視為是第500次循環的電能容量維持/保留比(%)。

另外，在上述所製得的電池中，依下列方式評估在低溫氛圍下所進行之循環試驗。起初，相對於各電池在10℃恆溫槽中4.2伏特之上限電壓及1安培電流之條件下進行3小時定電流及定電壓充電操作之後，進行0.4安培之定電流放電操作至3.0伏特之最終電壓。在此條件下，充電及放電操作係重複500次，因此第500次電能容量相對於第二次電能容量之比率被視為是第500次循環的電能容量維持/保留比(%)。

另外，依下列方式評估在高溫氛圍下所進行之循環試驗。起初，相對於各電池在45℃恆溫槽中4.2伏特之上限電壓及1安培電流之條件下進行3小時定電流及定電壓充電操作之後，進行0.4安培之定電流放電操作至3.0伏特之最終電壓。在此條件下，充電及放電操作係重複500次，因此第500次電能容量相對於第二次電能容量之比率被視為是第500次循環的電能容量維持/保留比(%)。

實例1至14之電池的評估結果係表示於表1中。在表1中，也顯示出電解質溶液之組成。另外，碳酸伸乙烯基酯的添加量與電池性質間之關係係表示於圖2中。在圖2中，分別初次電能容量係以黑圓圈記號表示，10℃的循環特徵係

五、發明說明 (33)

以白圓圈記號表示，23℃的循環特徵係以三角形記號表示，45℃的循環特徵係以正方形記號表示之。

[表1]

	VC 量 (重量%)	BHT 量 (ppm)	初次電能容量 (毫安培時)
實例 1	3	30	1215
實例 2	5	50	1220
實例 3	10	100	1205
實例 4	15	150	1201
實例 5	20	200	1198
實例 6	1	10	1214
實例 7	0.5	5	1213
實例 8	0.1	1	1206
實例 9	0.08	0.8	1205
實例 10	0.05	0.5	1203
實例 11	0	0	1200
實例 12	0	100	1201
實例 13	30	300	1178
實例 14	0.01	0.1	1201

五、發明說明 (34)

	10℃的循環電 能容量維持/ 保留比	23℃的循環電 能容量維持/ 保留比	45℃的循環電 能容量維持/ 保留比
實例1	40	60	64
實例2	47	61	70
實例3	52	61	60
實例4	45	60	55
實例5	43	59	47
實例6	38	61	52
實例7	35	62	50
實例8	31	61	47
實例9	29	60	45
實例10	27	61	40
實例11	18	60	20
實例12	20	62	60
實例13	40	55	41
實例14	22	61	32

如從表1可了解，45℃之循環電能容量維持/保留比在電解質溶液中含有VC之實例1至10中係高於電解質溶液中不含VC之實例11。從實例12的結果可推測得此現象大部份係

五、發明說明 (35)

起因於作為抗氧化劑之BHT的作用而非VC的作用。

此外，從表1可確定10℃之循環電能容量維持/保留比在電解質溶液中含有VC之實例1至10中係高於這些電解質溶液中不含VC之實例11及12。因為EC的冰點係如38℃般高，不利於使用EC以改善電池的低溫性質。因此，曾提出以冰點在約22℃之碳酸伸乙烯基酯(VC)取代EC作為具有高介電常數之溶劑。但是，因為VC在高溫環境下易分解，因此，加入抗氧化劑至電解質溶液中使VC或其他溶劑之分解受到抑制，而且高溫下之循環特徵獲得改善。

在實例13中，初次電能容量較低。推測為過量VC被加入而降低電能容量。此外，在實例14中，因為VC量低，10℃及23℃之循環電能容量維持/保留比實質上與實例11無差。換言之，對於VC的添加量，存在一適當比例。如從圖2可了解，VC添加量最好係位於0.05重量%至20重量%範圍內，較佳係位於0.08重量%至15重量%範圍內。

[測量茴香醚]

在下面所描述之實例15至28中，分別改變4-氟茴香醚量及茴香醚之種類以製造電池並評估其特徵。

[實例15]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29：5：55：1之LiPF₆、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例16]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池

五、發明說明 (36)

，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：27：5：55：3之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例17]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：22：5：55：8之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例18]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：20：5：55：10之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例19]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.5：5：55：0.5之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例20]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.9：5：55：0.1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例21]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：

五、發明說明 (37)

29.95 : 5 : 55 : 0.05 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例22]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 29.98 : 5 : 55 : 0.02 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例23]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 29.99 : 5 : 55 : 0.01 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例24]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 29 : 5 : 55 : 1 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、2,4-二氟茴香醚之外。

[實例25]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10 : 29 : 5 : 55 : 1 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、2,3,5,6-四氟-4-甲基茴香醚之外。

[實例26]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池

五、發明說明 (38)

，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29：5：55：1之LiPF₆、EC、PC、DMC、4-溴茴香醚之外。

[實例27]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：10：5：55：20之LiPF₆、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例28]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29.995：5：55：0.005之LiPF₆、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

這些實例15至28之電池的評估結果係表示於表2中。在表2中，為了比較，也顯示出上述實例11的結果。另外，4-氟茴香醚的添加量與電池性質間之關係係表示於圖3中。參考圖3，初次電能容量係以黑圓圈記號表示，10℃的循環特徵係以白圓圈記號表示，23℃的循環特徵係以三角形記號表示，45℃的循環特徵係以正方形記號表示之。

[表2]

	甲氧基苯化合物的名稱	甲氧基苯量(重量%)	初次電能容量(毫安培時)
實例15	4-氟茴香醚	1	1217
實例16	4-氟茴香醚	3	1222

五、發明說明 (39)

實例 17	4- 氟 茴 香 醚	8	1218
實例 18	4- 氟 茴 香 醚	10	1210
實例 19	4- 氟 茴 香 醚	0.5	1211
實例 20	4- 氟 茴 香 醚	0.1	1207
實例 21	4- 氟 茴 香 醚	0.05	1205
實例 22	4- 氟 茴 香 醚	0.02	1203
實例 23	4- 氟 茴 香 醚	0.01	1201
實例 24	2,4- 二 氟 茴 香 醚	1	1230
實例 25	2,3,5,6- 四 氟 -4- 甲 基 茴 香 醚	1	1231
實例 26	4- 溴 茴 香 醚	1	1233
實例 27	4- 氟 茴 香 醚	20	1195
實例 28	4- 氟 茴 香 醚	0.05	1200
實例 11	—	0	1200

	10 °C 的 循 環 電 能 容 量 維 持 / 保 留 比	23 °C 的 循 環 電 能 容 量 維 持 / 保 留 比	45 °C 的 循 環 電 能 容 量 維 持 / 保 留 比
實例 15	31	78	22
實例 16	33	82	21
實例 17	29	76	21

五、發明說明 (40)

實例 18	26	72	21
實例 19	30	72	22
實例 20	28	68	22
實例 21	26	67	20
實例 22	25	65	21
實例 23	24	64	20
實例 24	52	80	21
實例 25	53	81	23
實例 26	54	77	21
實例 27	20	55	15
實例 28	19	59	20
實例 11	18	60	20

如從表2可了解，23℃之電能容量維持/保留比在電解質溶液中含有4-氟茴香醚之實例15至23中係高於不包含任何甲氧基苯化合物之實例11。此外，從含有異於4-氟茴香醚之甲氧基苯化合物的實例24至26，相同地可獲得好的結果。因為加入甲氧基苯化合物之電池可有效地壓抑電池在室溫下維持充電狀態時所造成電能容量變差，因此此作用可能對23℃之循環特徵造成極佳結果。

在實例27中，室溫之循環特徵變差。可推論係加入過量

五、發明說明 (41)

4-氟茴香醚至電解質溶液中使電能容量下降。另外，在實例28中，因為加入少量4-氟茴香醚至電解質溶液中，10℃、23℃及45℃之循環特徵實質上係與實例11相同。換言之，對於甲氧基苯化合物的添加量，存在一適當比例。如從圖3可了解，甲氧基苯化合物的添加量最好係位於0.01重量%至10重量%範圍內，較佳係位於0.02重量%至10重量%範圍內。

[測量碳酸伸乙烯基酯、抗氧化劑及甲氧基苯化合物之組合物]

在實例29至33中，分別改變碳酸伸乙烯基酯、抗氧化劑及甲氧基苯化合物之組合物以製造電池並評估其特徵。

[實例29]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：26：5：55：3：1之LiPF₆、EC、PC、DMC、VC、4-氟茴香醚並另外加入30 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例30]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29：5：55：1之LiPF₆、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚並另外加入200 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例31]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：30

五、發明說明 (42)

: 5 : 55 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC 並另外加入 200 ppm 之 BHT 至此非水性溶液中之外。

[實例 32]

依與實例 1 相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為 10 : 27 : 5 : 55 : 3 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC 之外。

[實例 33]

依與實例 1 相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為 10 : 26 : 5 : 55 : 3 : 1 之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC、4-氟茴香醚之外。

在這些實例 29 至 33 中這些電池的評估結果係表示於表 3 中。在表 3 中，為了比較，也顯示出上述實例 11 的結果。

[表 3]

	VC 量 (重量%)	BHT 量 (ppm)	甲氧基苯化合物 的名稱	甲氧基苯量 (重量%)
實例 29	3	30	4-氟茴香醚	1
實例 30	0	200	4-氟茴香醚	1
實例 31	0	200	—	0
實例 32	3	0	—	0
實例 33	3	0	4-氟茴香醚	1
實例 11	0	0	—	0

五、發明說明 (43)

	初次電能 容量(毫安 培時)	10℃的循環 電能容量維 持/保留比	23℃的循環 電能容量維 持/保留比	45℃的循環 電能容量維 持/保留比
實例29	1231	51	80	65
實例30	1229	30	79	56
實例31	1205	29	62	51
實例32	1202	40	60	21
實例33	1225	42	77	22
實例11	1200	18	60	20

如從表3可了解，將有利於10℃及45℃之循環特徵的VC，加入抗氧化劑電解質溶液及有利於45℃之循環特徵的4-氟茴香醚混合在一起，因此可在所有範圍獲得極佳循環特徵。另外，即使藉一或兩種在部份範圍但非所有範圍中之這些材料也可獲得良好循環特徵。

[測量正電極活性材料]

在下面所描述之實例34至45中，分別改變形成正電極活性材料之鋰錳複合氧化物、鋰鈷複合氧化物及鋰鎳複合氧化物的濃度以製造電池並評估其特徵。

[實例34]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：20之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：26：5：55：3：1之 LiPF_6 、EC、

五、發明說明 (44)

PC、DMC、VC及4-氟茴香醚並另外加入30 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例35]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：20之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：26：5：55：3：1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及4-氟茴香醚並另外加入30 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例36]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：26：5：55：3：1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC及4-氟茴香醚並另外加入30 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例37]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：27：5：55：3之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、VC並另外加入10 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例38]

五、發明說明 (45)

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29：5：55：1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC、4-氟茴香醚之外。

[實例39]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：29：5：55：1之 LiPF_6 、EC、PC、DMC及4-氟茴香醚並另外加入200 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例40]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：30：5：55之 LiPF_6 、EC、PC、DMC並另外加入200 ppm之BHT至此非水性溶液中之外。

[實例41]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 ，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：27：5：55：3之

五、發明說明 (46)

LiPF₆、EC、PC、DMC、VC之外。

[實例42]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之LiMn_{1.8}Cr_{0.2}O₄、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂及LiCoO₂，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：26：5：55：3：1之LiPF₆、EC、PC、DMC、VC及4-氟茴香醚之外。

[實例43]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：20之LiMn_{1.8}Cr_{0.2}O₄及LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：30：5：55之LiPF₆、EC、PC、DMC之外。

[實例44]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：20之LiMn_{1.8}Cr_{0.2}O₄及LiCoO₂，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：30：5：55之LiPF₆、EC、PC、DMC之外。

[實例45]

依與實例1相同的方式製造圓筒形非水性電解質二次電池，除了正電極活性材料的組合物包含重量比例為80：10：10之LiMn_{1.8}Cr_{0.2}O₄、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂及LiCoO₂，非水性電解質溶液的組合物包含重量比例為10：30：5：55之LiPF₆、

五、發明說明 (47)

EC、PC、DMC之外。

在這些實例34至45中這些電池的評估結果係表示於表4中。

[表4]

	VC量 (重量%)	BHT量 (ppm)	甲氧基苯量 (重量%)	甲氧基苯化 合物的名稱
實例34	3	30	1	4-氟茴香醚
實例35	3	30	1	4-氟茴香醚
實例36	3	30	1	4-氟茴香醚
實例37	3	10	0	—
實例38	0	0	1	4-氟茴香醚
實例39	0	200	1	4-氟茴香醚
實例40	0	200	0	—
實例41	3	0	0	—
實例42	3	0	1	4-氟茴香醚
實例43	0	0	0	—
實例44	0	0	0	—
實例45	0	0	0	—

五、發明說明 (48)

	正電極活性材料	初次電能容量 (毫安培時)
實例 34	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	1400
實例 35	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiCoO}_2$	1320
實例 36	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1362
實例 37	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1350
實例 38	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1363
實例 39	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1363
實例 40	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1350
實例 41	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1352
實例 42	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1364
實例 43	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	1380
實例 44	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiCoO}_2$	1300
實例 45	$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 + \text{LiCoO}_2$	1340

	10℃ 的循環電能 容量維持/保留比	23℃ 的循環電能 容量維持/保留比	45℃ 的循環電能容 量維持/保留比
實例 34	55	84	75
實例 35	56	85	73
實例 36	54	85	73

五、發明說明 (49)

實例 37	55	63	71
實例 38	23	84	29
實例 39	23	85	70
實例 40	22	62	70
實例 41	55	61	30
實例 42	54	86	31
實例 43	23	62	30
實例 44	22	63	29
實例 45	22	62	29

如從表4可了解，在利用電解質溶液中含有碳酸伸乙烯基酯、抗氧化劑與甲氧基苯化合物之混合物的電池中，甚至使用由鋰錳複合氧化物與鋰鈷複合氧化物或鋰鎳複合氧化物之混合物所組成之正電極時，可達到與只由鋰錳複合氧化物所組成之正電極相同的作用。另外，發現非所有方面但其一部份可獲得良好的循環特徵，即使在使用一或兩種上述材料所製成之正電極時。

推論可達到上述作用，因為碳酸伸乙烯基酯隨初次充電操作分解，而且負電極表面被分解產物覆蓋以防止電解質溶液在高溫下分解並因電解質溶液的分解而產生氣體。此外，可推論碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚隨初次充電

五、發明說明 (50)

分解，而且負電極表面被分解產物覆蓋以防止電解質溶液在高溫下分解。而且，可推論碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚的表面塗層比只由碳酸伸乙烯基酯所形成之塗層更可防止電解質溶液在高溫下分解。

因此，可了解藉加入碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚至電解質溶液中可更有效地抑制因電解質溶液的分解而產生氣體及電池膨脹。

如上述般，根據本發明，將至少一或多種可有效改善低溫循環特徵之碳酸伸乙烯基酯、可有效改善周溫循環特徵之甲氧基苯化合物及可有效改善高溫循環特徵之抗氧化劑混合在一起並將其混合物加入非水性電解質溶液中，因此可獲得在寬廣溫度範圍內具有良好循環特徵之非水性電解質電池。

如上面所提及般，根據本發明，將不飽和環狀碳酸酯及/或鹵化甲氧基苯化合物，特別是碳酸伸乙烯基酯與2,4-二氟茴香醚加入非水性電解質溶液中。因此，即使電池暴露在高溫中時，可防止因電解質溶液的分解而產生氣體並抑制電池的膨脹。所以，根據本發明，可獲得具有高可信賴度之非水性電解質電池。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 非水性電解質二次電池)

非水性電解質二次電池包含具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料的正電極、具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之負電極活性材料的負電極及介於正電極與負電極之間的非水性電解質。此非水性電解質包含至少一種或多種碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑。此非水性電解質二次電池在任何低溫、周溫及高溫環境下皆具有極佳循環特徵。

英文發明摘要(發明之名稱： NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY)

A nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a cathode having a cathode active material capable of electrochemically doping/dedoping lithium, an anode having an anode active material capable of electrochemically doping/dedoping lithium and a nonaqueous electrolyte interposed between the cathode and the anode. The nonaqueous electrolyte includes at least one or more kinds of vinylene carbonate, methoxybenzene compounds or antioxidants. The nonaqueous electrolyte secondary battery has a good cyclic characteristic under any environment of low temperature, ambient temperature and high temperature.

六、申請專利範圍

1. 一種非水性電解質二次電池，包含

具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料的正電極；

具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之負電極活性材料的負電極及

介於正電極與負電極之間的非水性電解質，

其中該正電極活性材料是一種藉通式 Li_xMO_2 表示之鋰複合氧化物(在此， x 不小於0.9， M 係指至少一種或多種選自Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca及Sr中之元素)，而且

該非水性電解質包含至少一或多種碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑。

2. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質包含0.05重量%至20重量%之碳酸伸乙烯基酯。

3. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質包含0.01重量%至10重量%之甲氧基苯化合物。

4. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其中該抗氧化劑使用一種選自苯醌、芳族胺、酚、維他命E、維他命C、芝麻酚及櫟精之物質，該甲氧基苯化合物使用一種選自4-氟茴香醚、2,4-二氟茴香醚、2-溴茴香醚、2,3,5,6-四氟-4-甲基茴香醚之物質。

5. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其

六、申請專利範圍

中該正電極具有正電極活性材料層，其係藉將含有正電極活性材料及黏著材料之正電極化合物混合物塗覆於作為正電極電流收集器之金屬箔兩側表面所形成的，該負電極具有負電極活性材料層，其係藉含有負電極活性材料及黏著劑之負電極化合物混合物均勻塗覆於作為負電極電流收集器之金屬箔上並乾燥此負電極化合物混合物所形成的，經由微孔薄膜分離器壓層該正電極與負電極並將所獲得的壓層體以螺旋方式捲數次以獲得捲筒電極體。

6. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質二次電池是一種使用固體聚合物電解質作為固態電解質之固態電解質電池，或是利用含有泡脹溶劑之凝膠固體電解質的凝膠電解質電池，其中該固體聚合物電解質含有一或多種物質或聚合物化合物之混合物。
7. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其中該抗氧化劑使用2,6-二-第三丁基-對-甲酚(BHT)。
8. 根據申請專利範圍第1項之非水性電解質二次電池，其中該甲氧基苯化合物使用4-氟茴香醚。
9. 一種非水性電解質二次電池，包含
具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料的正電極；
具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之負電極活性材料的負電極及

六、申請專利範圍

介於正電極與負電極之間的非水性電解質，

其中該正電極活性材料包含藉通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ 表示之鋰-錳複合氧化物(在此， x 滿足 $x \geq 0.9$ 所表示之關係， y 滿足 $0.5 \geq y \geq 0.01$ 所表示之關係， M' 係指至少一種或多種選自 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca 及 Sr 中之元素)，而且該非水性電解質包含至少一或多種碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑。

10. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質包含0.05重量%至20重量%之碳酸伸乙烯基酯。
11. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質包含0.01重量%至10重量%之甲氧基苯化合物。
12. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該抗氧化劑使用一種選自苯醌、芳族胺、酚、維他命E、維他命C、芝麻酚及櫟精之物質，該甲氧基苯化合物使用一種選自4-氟茴香醚、2,4-二氟茴香醚、2-溴茴香醚、2,3,5,6-四氟-4-甲基茴香醚之物質。
13. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該抗氧化劑使用2,6-二-第三丁基-對-甲酚(BHT)。
14. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該甲氧基苯化合物使用4-氟茴香醚。
15. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其

六、申請專利範圍

中該正電極具有正電極活性材料層，其係藉將含有正電極活性材料及黏著材料之正電極化合物混合物塗覆於作為正電極電流收集器之金屬箔兩側表面上所形成的，該負電極具有負電極活性材料層，其係藉將含有負電極活性材料及黏著劑之負電極化合物混合物均勻塗覆於作為負電極電流收集器之金屬箔上並乾燥此負電極化合物混合物所形成的，經由微孔薄膜分離器壓層該正電極與負電極並將所獲得壓層體以螺旋方式捲數次以獲得捲筒電極體。

16. 根據申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質二次電池是一種使用固體聚合物電解質作為固態電解質之固態電解質電池，或是利用含有泡脹溶劑之凝膠固體電解質的凝膠電解質電池，其中該固體聚合物電解質含有一或多種物質或聚合物化合物之混合物。

17. 一種非水性電解質二次電池，包含

具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之正電極活性材料的正電極；

具有可以電化學方式摻入鋰/去除鋰之負電極活性材料的負電極及

介於正電極與負電極之間的非水性電解質，

其中該正電極活性材料包含藉通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ 表示之鋰-錳複合氧化物(在此， x 滿足 $x \geq 0.9$ 所表示之關係， y 滿足 $0.5 \geq y \geq 0.01$ 所表示之關係， M' 係指至少一種或多

六、申請專利範圍

種選自Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca及Sr中之元素)及藉通式 $\text{LiM}^{n+}_z\text{O}_2$ 表示之鋰複合氧化物(在此， z 滿足 $1 \geq z \geq 0.5$ 所表示之關係， M^{n+} 係指至少一種或多種選自Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca及Sr中之元素)，而且該非水性電解質包含至少一或多種碳酸伸乙烯基酯、甲氧基苯化合物或抗氧化劑。

18. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質包含0.05重量%至20重量%之碳酸伸乙烯基酯。
19. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質包含0.01重量%至10重量%之甲氧基苯化合物。
20. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該抗氧化劑使用一種選自苯醌、芳族胺、酚、維他命E、維他命C、芝麻酚及槲精之物質，該甲氧基苯化合物使用一種選自4-氟茴香醚、2,4-二氟茴香醚、2-溴茴香醚、2,3,5,6-四氟-4-甲基茴香醚之物質。
21. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該正電極具有正電極活性材料層，其係藉將含有正電極活性材料及黏著材料之正電極化合物混合物塗覆於作為正電極電流收集器之金屬箔兩側表面上所形成的，該負電極具有負電極活性材料層，其係藉含有負電極活性材料及黏著劑之負電極化合物混合物均勻塗覆於作為負

六、申請專利範圍

電極電流收集器之金屬箔上並乾燥此負電極化合物混合物所形成的，經由微孔薄膜分離器壓層該正電極與負電極並將所獲得的壓層體以螺旋方式捲數次以獲得捲筒電極體。

22. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質二次電池是一種使用固體聚合物電解質作為固態電解質之固態電解質電池，或是利用含有泡脹溶劑之凝膠固體電解質的凝膠電解質電池，其中該固體聚合物電解質含有一或多種物質或聚合物化合物之混合物。
23. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該抗氧化劑使用2,6-二-第三丁基-對-甲酚(BHT)。
24. 根據申請專利範圍第17項之非水性電解質二次電池，其中該甲氧基苯化合物使用4-氟茴香醚。

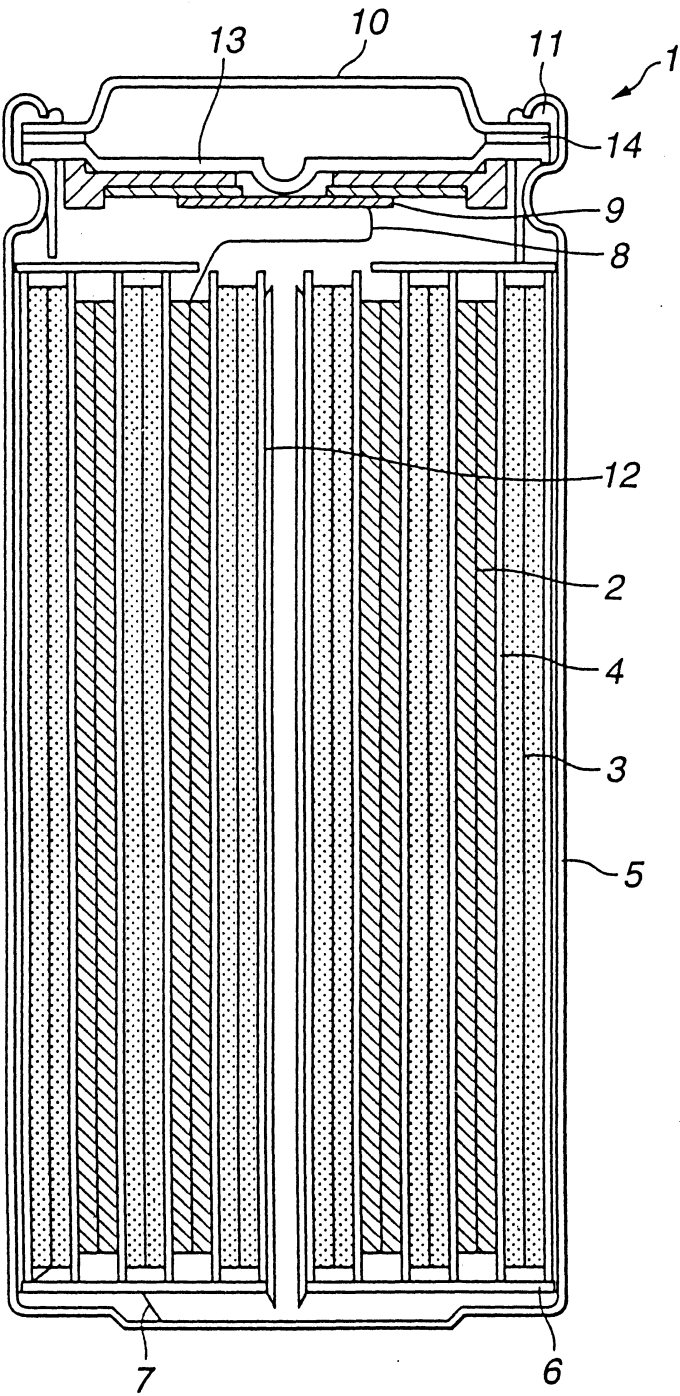


圖 1

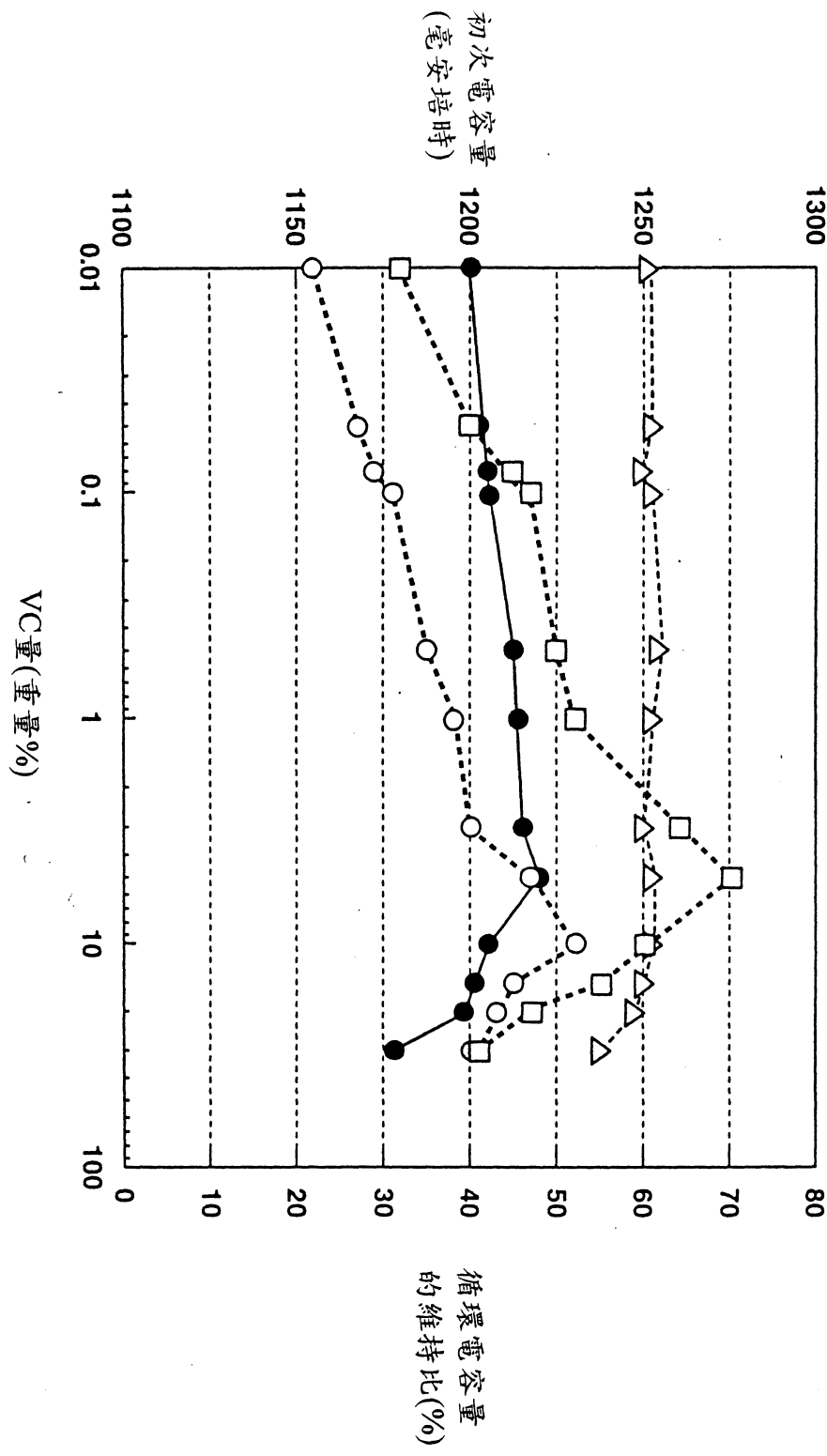


圖 2

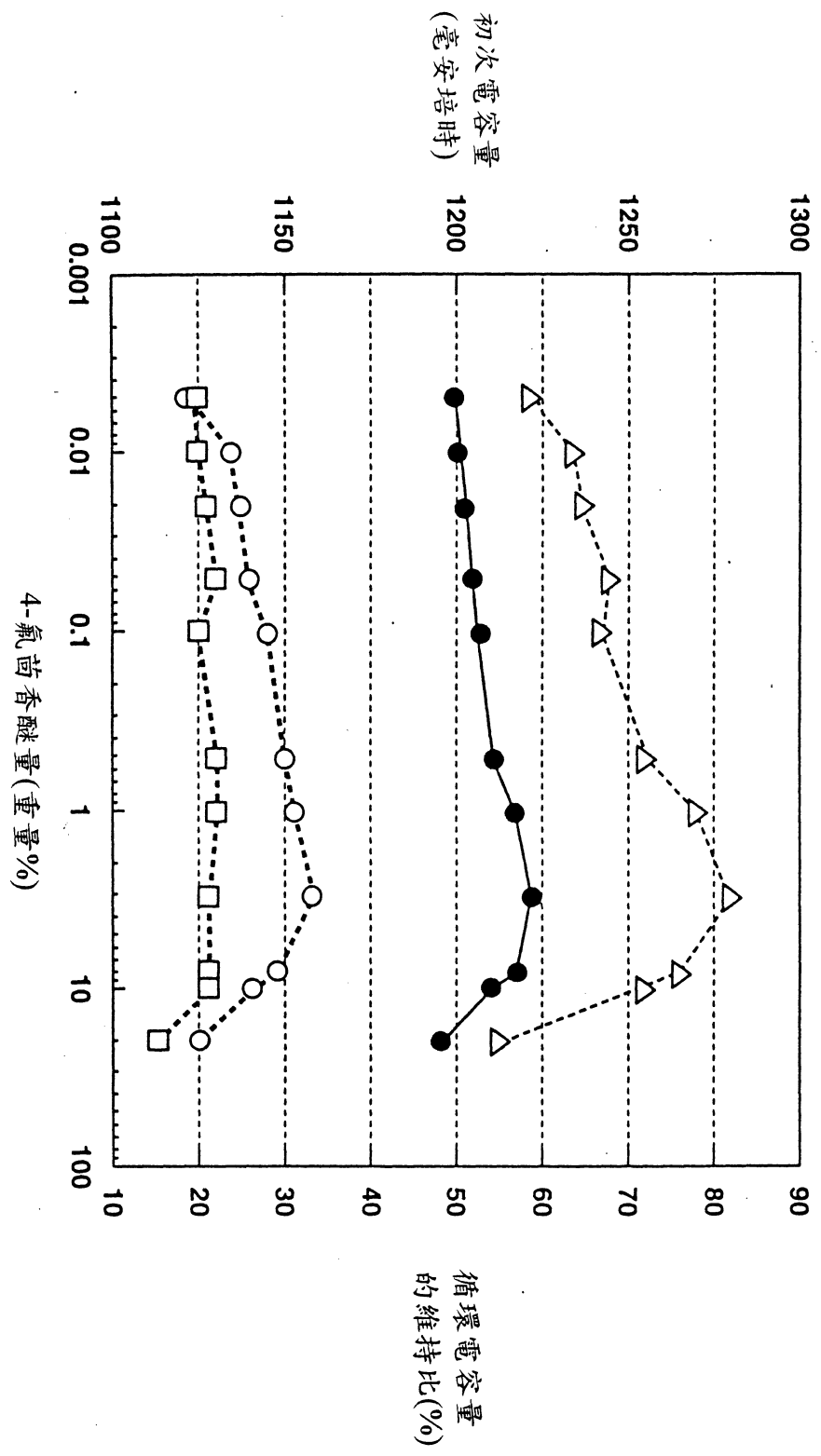


圖 3

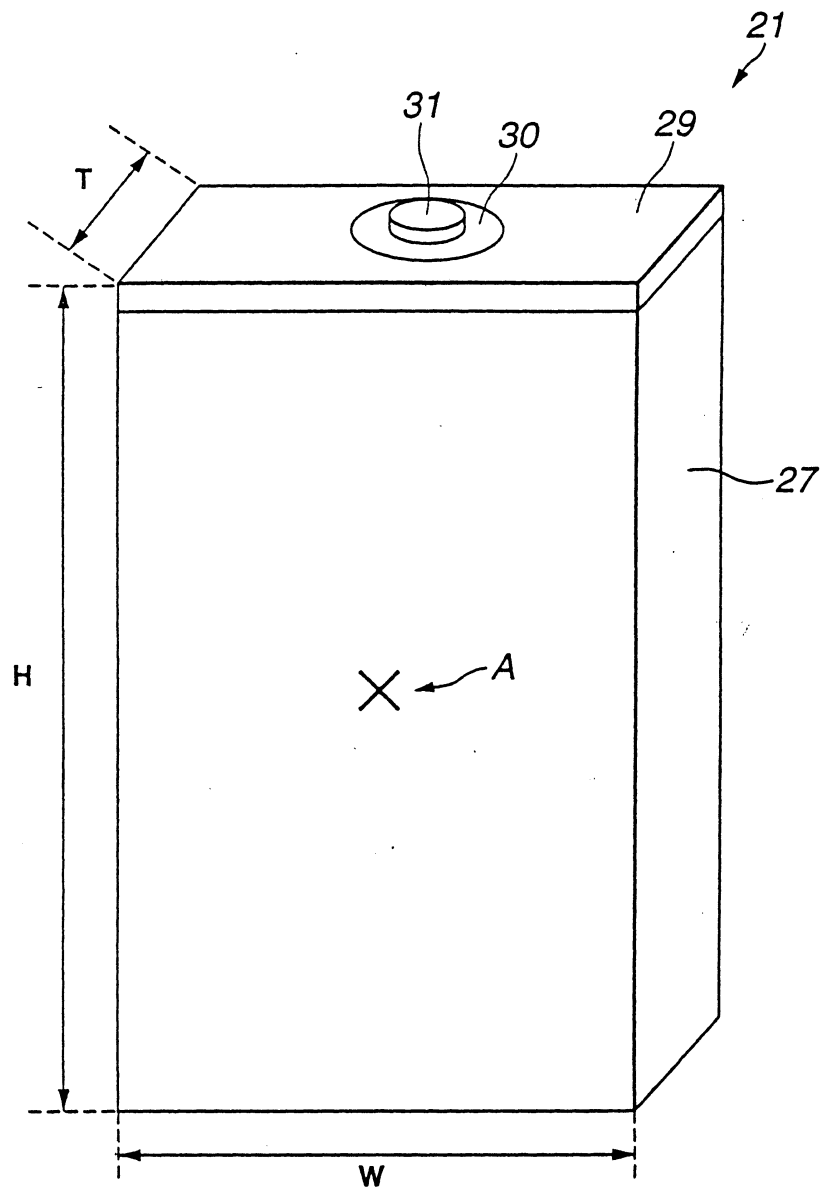


圖 4

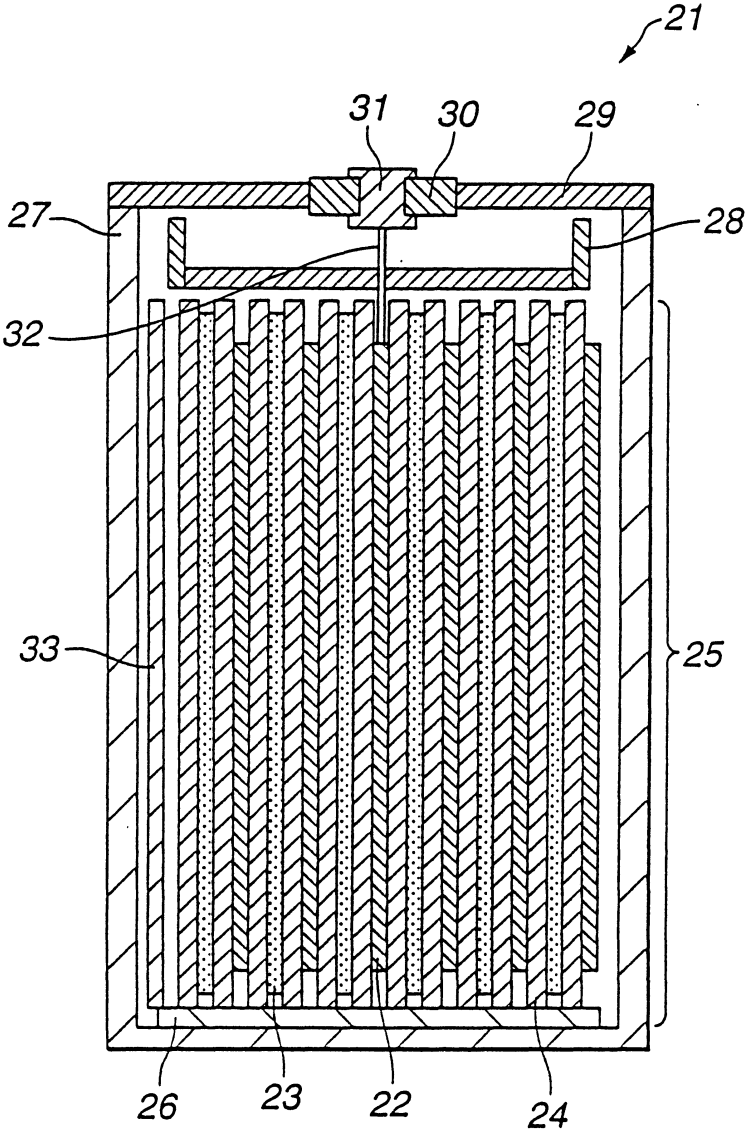


圖 5

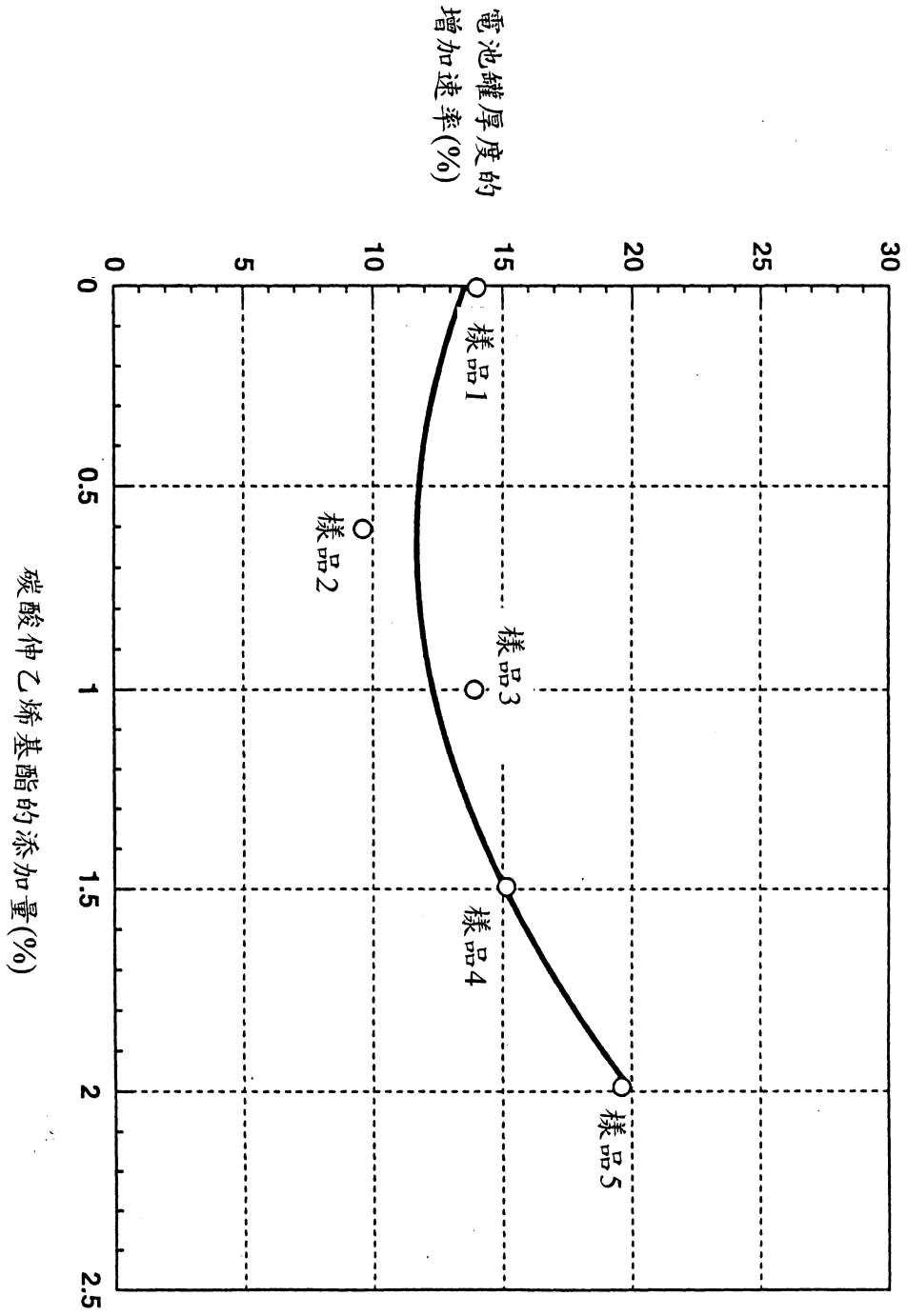


圖 6

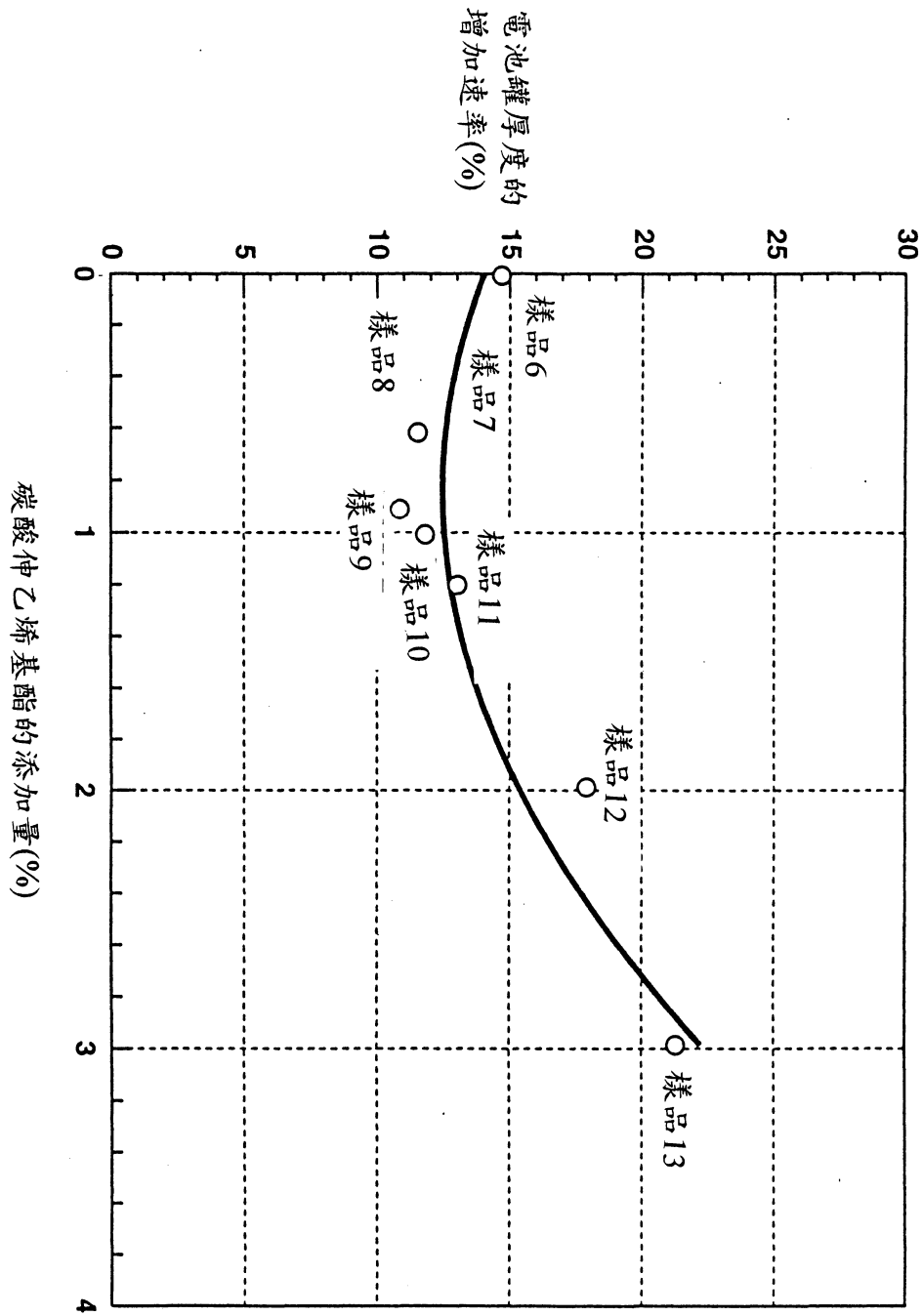
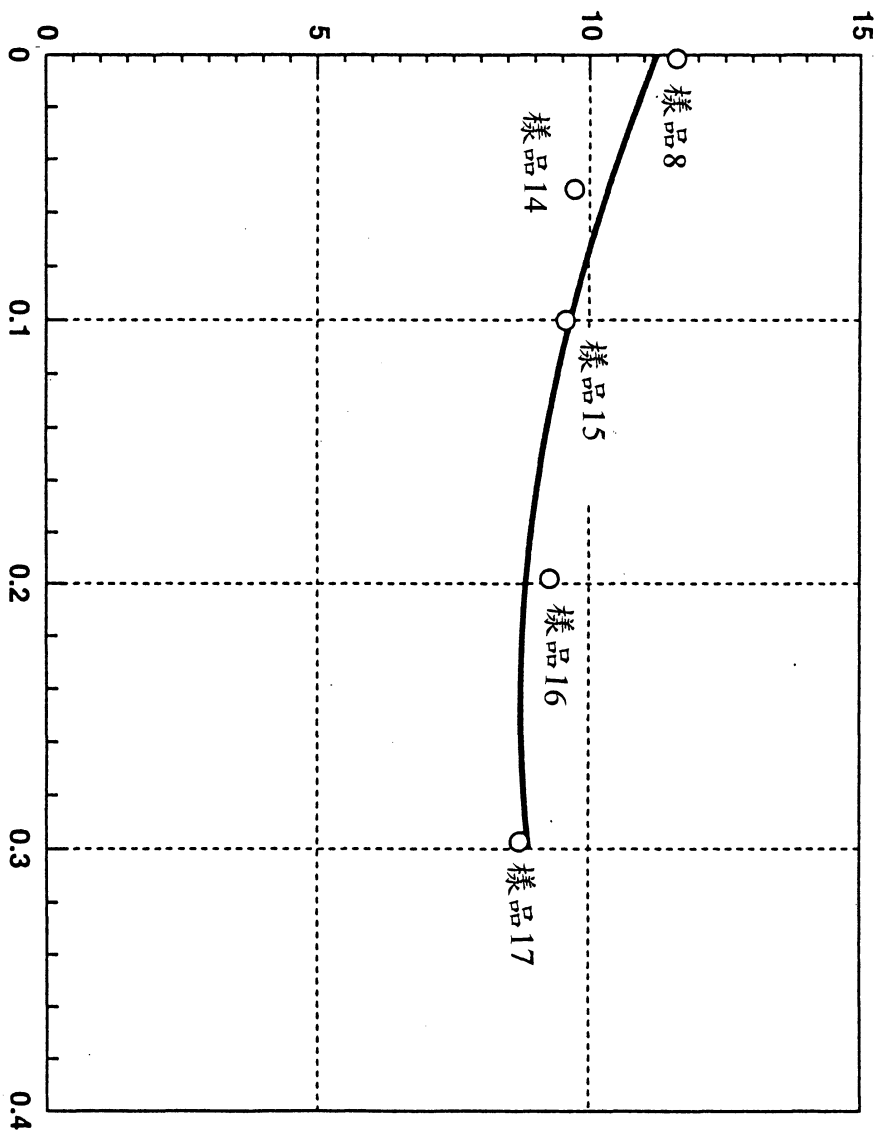


圖 7

電池罐厚度的
增加速率(%)



2,4-二氟茴香醚的添加量(毫克/公升)

圖 8

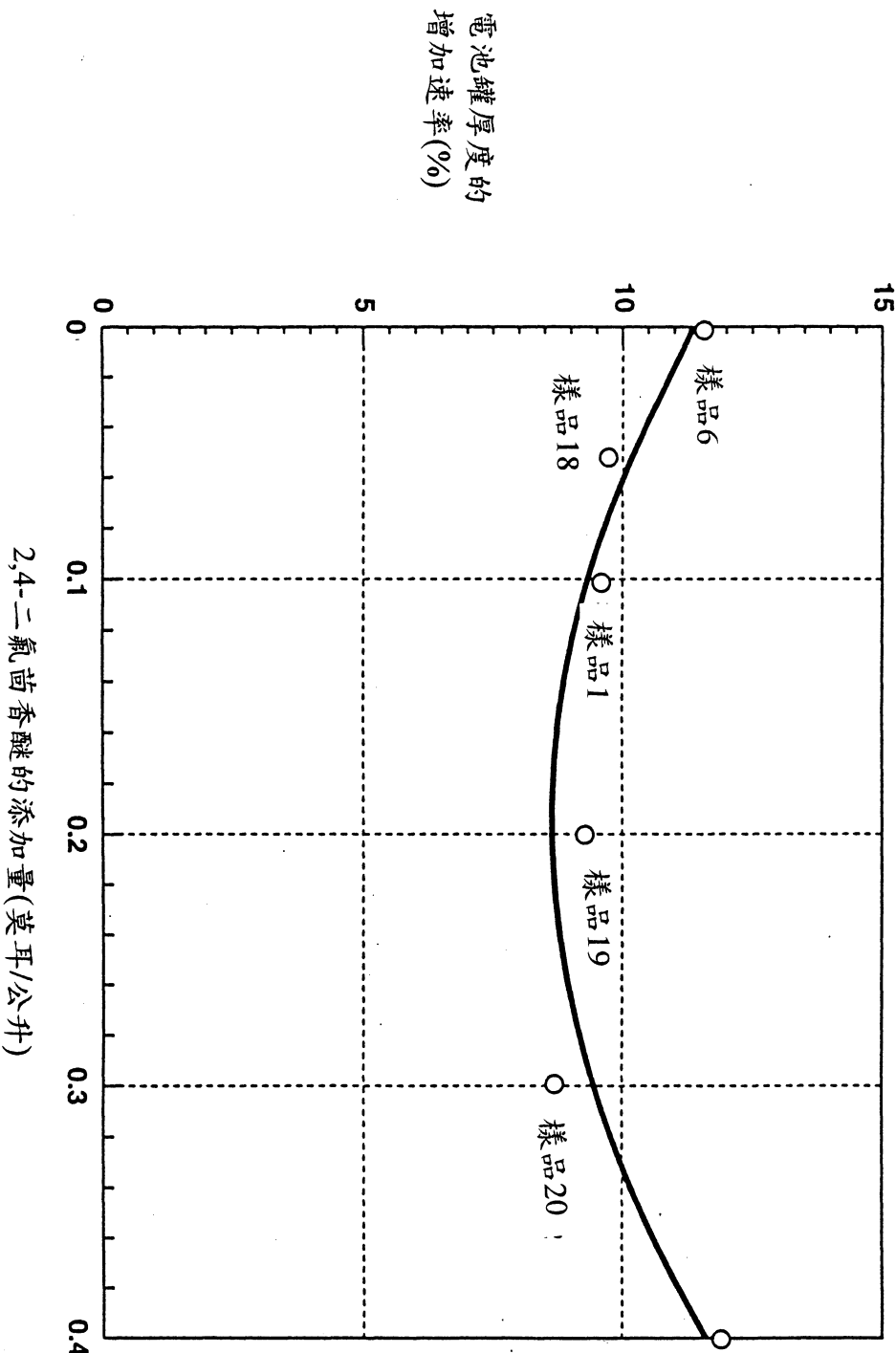


圖 9

公告本

申請日期	90. 5. 16
案 號	090111724
類 別	H01M 4/60

修正
補充
91. 10. 14
年 月 日

A4
C4

531924

中文說明書修正本(91年10月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	非水性電解質二次電池
	英 文	NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
二、發明 創 作 人	姓 名	1.山口 晃 AKIRA YAMAGUCHI 2.小丸 篤雄 ATSUO OMARU 3.永峰 政幸 MASAYUKI NAGAMINE 4.長谷川 稔 MINORU HASEGAWA
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	均日本福島縣郡山市日和田町高倉字下杉下1番地之1號
	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	田中 啟介 KEISUKE TANAKA