

459408

申請日期	88 年 8 月 30 日
案 號	88114863
類 別	

A4
C4

(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	
	英 文	
二、 發明 創作 人	姓 名	(4) 村中廉 (5) 西村伸
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國茨城縣日立中市後野一—三—三
	住、居所	(5) 日本國茨城縣日立市久慈町六—一四—一八
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

公告本

申請日期	88 年 8 月 30 日
案 號	88114863
類 別	H01M10/40

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

459408

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 — 新型 — 名稱	中 文	鋰二次電池及機器
	英 文	
二、發明 — 創作 — 人	姓 名	(1) 西村勝憲 (2) 吉川正則 (3) 安藤壽
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國茨城縣常陸太田市天神林町一二二五— —— (2) 日本國茨城縣日立中市堀口一八三—一二 (3) 日本國茨城縣日立市金澤町五—一六—五
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) 庄山悅彦

裝

訂

線

153408

(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 1998 年 8 月 31 日 10-244697 ☒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〕

本發明係關於非水電解質二次電池，特別是鋰二次電池與，利用此之民生用機器、電動汽車、電力貯藏系統等產業用機器。

〔背景技術〕

代表鋰二次電池之非水電解二次電池係因具有比鉛蓄電池及鎳隔電池還高能量密度，所以近來被利用在攝影機、行動電話、筆記型電腦、攜帶用資訊終端機器等之民生用機器。

另外，最近根據防止大氣污染及電力能源之有效利用等之要求，作為電動汽車及電力貯藏用的電池、鋰二次電池則被注目著，在搭載於筆記型電腦及攜帶用資訊終端機器等之民生用機器及電力貯藏系統、電動汽車等之產業用機器之鋰二次電池之中，其使用溫度因會達到40～80℃高溫之情況，所以希望能擁有對於高溫時有優越的循環特性。

作為一例，採用 LiMn_2O_4 正極之鋰二次電池的情況係被指出有根據從正極活性物質之錳熔出，而產生循環壽命劣化。

根據由置換正極活性物質結晶中的錳原子一部份或氧原子的一部份於異種元素之光晶石型結晶構造之安定化（*Journal of Electrochemical Society*，第143冊，178頁，1996年；191th Meeting of the

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明（2）

Electrochemical Society，演講號碼 84；美國專利 5,674,645 號），形成鋰硼素玻璃或有機分子保護膜於 LiMn_2O_4 粒表面（Journal of Power Sources，104 冊，1997 年，13～25 頁；美國專利第 5,695,887 號等之熔出防止方法則被揭示著。

另外，揭示有根據日本特開平 5-283061 號公報係作為負極之炭精棒材，採用複合炭粒子與炭纖維之構成的情況，而提昇鋰二次電池的輸出密度、放電容量及循環特性之情形。

本發明的目的係提供，即使在實際電池在使用之高溫環境下，也有長壽命且自我放電率小之鋰二次電池。

發明之揭示

本發明之要點係如以下所述。

1．針對具有正極、負極，包含鋰離子之電解質的鋰二次電池，其特徵為根據吸收、結合或吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物或者副生成物，而含有具有捕捉機能之捕捉物的鋰二次電池。

2．針對具有正極、負極，包含鋰離子之電解質及隔板之鋰二次電池，其特徵為根據在前述正極、負極，包含電解質之電解液及隔板之中的任何一項吸收、結合或者吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物或副生成物，而包含具有捕捉機能之捕捉物質的鋰二次電池。

針對前述申請專利範圍第 1 項及第 2 項之任何一項，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明（3）

前述捕捉物質則根據吸收、結合或吸著含有陽離子之不純物或者副生成物，而具有捕捉的機能，而理想則是根據吸收、結合或吸著包含有氯化物鋰子之不純物或者副生成物，而具有捕捉機能之情況，另外更為理想則是根據吸收、結合或吸著鈷離子、鎳離子、錳離子、銅離子或者鋁離子而具有捕捉機能之情況。

另外，前述捕捉物為具有 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上比表面積之吸收劑或者吸著劑，而理想則是包含具有細孔孔或空隙之炭材料之情況，另外理想的前述捕捉物質為由針狀或纖維狀物質而成的吸收劑或吸著劑。

另外理想的前述捕捉物質為含有配位形成劑，且由化學結合固定在炭素或隔板表面之情況，而更為理想則是含有從乙醯丙酮、乙撐二胺四乙醯醋酸、1,10-菲繞啉、1,2-雙（聯苯磷化氫）乙烷、2,2'-聯二吡啶、酞菁選擇一種以上可配位形成劑，或者該配位形成劑的誘導體之情況，另外前述捕捉物質為具有由鹼金屬、鹼土類金屬、矽、鋁、鈦選擇之一種以上元素之金屬氧化物，而理想則是由細孔徑 $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}$ 之沸石而成之情況，且具有多孔質表面或細孔構造之情況。

另外前述捕捉物質則是形成氟化物離子與鹽，而理想為包含鹼土類金屬、銀或是錫之任何一項以上之元素。

另外前述捕捉物質存在於正極導電劑、負極、隔板表面及／或是電極罐壁，而理想則是包含於具有使鋰離子透過機能之固體電解質或者是凝膠電解質。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明（4）

搭載上述之本發明的鋰二次電池之機器，即使在高溫環境下也可保有長壽命，特別是針對搭載根據具備具有鋰二次電池之發電系統，且從該發電系統所得到之電力能源所驅動之旋轉電動機而成之電動汽車，其中搭載前述本發明之鋰二次電池之電動汽車係可以高輸出來長時間行走。

本發明係進行高溫循環試驗後之鋰二次電池的解體分析結果、鋰二次電池之高溫劣化原因係（1）從正極、電池容器、集電體熔於電解液之鋰離子以外的陽離子，根據對於負極吸著或還原、分離之情況而阻礙負極之充放電，（2）調查到根據電解質分解所產生之氟化氫將腐食正極活性物質，而使正極容量降低之情況。

在（1）中成為原因的金屬係可舉出從正極活性物質熔出之錳、鈷、鎳、鐵等，從電池容器熔出之鎳、鐵、鋁等，從集電體或電極標記熔出之鋁、銅、鎳等。

另外，根據（2）的反應過程，從正極活性物質熔出錳、鈷、鎳、鐵等金屬時，更加地由（1）之機構，將促使負極容量降低。

說明本發明之鋰二次電池之構成，鋰二次電池的正極係由正極活性物質、導電劑、膠合劑、集電體而成，而將在本發明可使用之正極活性物質，以化學式來表記時，則為置換 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiFeO_2 等之鋰金屬複合氧化物及這些金屬離子之一部份成異種元素的材料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

衣

訂

線

五、發明說明（5）

正極活性物質係因一般為高電阻，所以根據作為導電劑來混合炭素粉末之情況，補充正極活性物質的電氣傳導性，因正極活性物質與導電劑均為粉末，所以將膠合劑混合於粉末，使同為粉末之物質結合的同時，使此粉末層接著於集電體。

而導電劑係可使用天然黑鉛、人造黑鉛、焦炭、炭黑、非晶質炭素等，將導電劑的平均粒徑縮小至比正極活性物質粉末的平均粒徑過小時，導電劑將容易付著在正極活性物質粒子，根據少量的導電劑，正極之電氣電阻減少之情況較多，隨之只要因應正極活性物質的平均粒徑來選擇導電劑即可。

正極集電體係只要不易溶解於電解液之材料即可，而多採用鋁箔，將正極活性物質、導電劑、膠合劑及混合有機溶劑之正極生料，利用刮板塗抹於集電體之方法，即可根據塗膠方法製作正極，同樣地，使集電體通過正極生料中之方法，即也可適用浸漬法，根據將如此所製作成之正極進行加熱乾燥有機溶劑，再由滾壓來加壓形成正極使正極合劑與集電體密合。

鋰二次電池的負極係由負極活性物質、膠合劑、集電體而成，在本發明之中係可將以電氣化學方式吸藏、放出鋰之黑鉛或非晶質炭素利用在負極上，但如為可充放電，則並不限制負極活性物質的種類、材料。

而所使用之負極活性物質、一般來說因多在粉末狀態下來使用，所以將膠合劑混合於此來使用為粉末之物質結

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

衣
訂
線

五、發明說明(6)

合的同時，使其粉末層接著於集電體。

而負極集電體係有著不易與鋰合金化之材質的條件，而多採用銅箔，可根據將負極活性物質、膠合劑及混合有機溶劑之負極生料，根據塗膠方法、漏漬法等使其付著在集電體後，乾燥有機溶媒，再由滾壓來加壓形成負極之情況製作負極。

在根據由上述所製作成之正極與負極之間插入聚乙烯、聚丙烯、4 氟化乙烯等之高分子系隔板，且充份地使電解液維持於隔板與電極之情況，將確保正極與負極之電氣絕緣，並可在正極與負極間進行鋰離子的受授。

圓筒型電池之情況係於正極、負極之間插入隔板之狀態下捲起來製造電極群，代替隔板也可使用使鋰鹽或者非水電解液維持在聚乙烯氧化物、聚氟化亞乙烯基等之高分子的板狀固體電解質或者凝膠電解質，另外以二軸捲回電極時，也可得到長圓形之電解群，而角型電池之情況係將正極與負極切斷成短截狀，並交互堆置正極與負極，再於各電極間插入聚乙烯、聚丙烯、4 氟化乙烯等之高分子係隔板，製作電解群。

本發明係無關於上述所述之電解群之構造，可適用於任何的構造。

製作成之電解群係插入於鋁、不銹鋼、鍍鎳鋼製之電池容器之後，使電解液浸透於電解群，而電池罐之形狀係有圓筒型、偏平長圓形、角型等，只要可收容電解群，選擇任何形狀之電池罐都可以。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣
訂
線

五、發明說明(7)

作為可使用在本發明之電解液的代表例子，有著作為電解質使六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 或者氟硼酸鋰 (LiBF_4) 溶解於混合碳酸二甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯等於碳酸乙烯酯或者是碳酸丙烯酯之溶劑的溶液。

本發明係並不限制溶劑或電解質的種類，溶劑的混合比，而也可利用其他的電解液。

為了控制上述所述構成之鋰二次電池的高溫循環特性之劣化與自我放電率之大增，經發明者的專心檢討結果發展到在以下說明之新技術之開發。

作為其第1手段，錳離子、鈷離子、鎳離子、鐵離子、銅離子、鋁離子等陽離子在到達負極之前，根據吸著、配位形成、還原、析出反應，利用捕捉這些陽離子之捕捉物質。

作為第二手段為即使這些陽離子到達負極也根據吸著、配位形成、還原、析出反應來利用以選擇方式捕捉導致負極容量低下之陽離的捕捉物質。

作為第三手段為利用，可根據中和、離子交換或溶解度低的氟化物鹽之生成反應來捕捉包含於6氟化磷酸鋰、4氟化硼酸鋰等之電解質微量氟化氫之捕捉物質。

當利用比表面積大之炭素材料於本發明時，將可捕捉，去除由在電池內部發生之陽離子或氟化物離子而成之不純物，作為此例，比表面積為 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 或者細孔容積為 0.1 cc/g 以上的活性炭，而根據使其活性炭保

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(8)

存在隔板及正極、負極表面或是內部之方法，將可控制導致電池劣化之陽離子或者氟化物離子付著於負極活性物質粒子之情況。

發明者們係將表面積不同的炭素粉末浸透於含有 Mn^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Fe^{2+} ， F^- 離子之有機溶劑，且測定炭素之離子吸著量的結果，比表面積為

$1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，細孔容積為 $0.1\text{ cc}/\text{g}$ 以上之活性炭金屬離子吸著量，確認到由使用在負極活性物質或正極導電劑之黑鉛或非晶質炭素所得到之吸著量的 $10 \sim 1000$ 倍大增之情況，如活性炭的比表面積為 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，將可得到本發明的效果，但，當比表面積變大時，將含有電極活物質、活性炭、溶劑之混合物（生料）塗抹於電極集電體的時候，伴隨著活性炭之溶劑吸收量的大增，混合物的粘度將容易上昇，而塗抹作業性將會下降，因此，本發明的理想活性炭比表面積之範圍為

$1000 \sim 10000\text{ m}^2/\text{g}$ 。

當細孔容積為 $0.1\text{ cc}/\text{g}$ 以上時，對於在電池內部發生之不純物去除將有效果，而希望的細孔容積範圍係為 $0.1 \sim 10\text{ cc}/\text{g}$ ，而活性炭粒徑係與電池活性物質尺寸相同，或是比其小時，活性炭將容易充填於電極活性物質粒子間的空隙部份，且因電極體積縮小，所以將可使電池能源密度大增，而通常的電極活性物質係，比表面積為 $0.1 \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ ，粒徑為 $0.1 \sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍的情況較多，而將如此之電極活性物質與活性炭組合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明(9)

之情況，利用比表面積為 $1000 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，細孔容積為 $0.1 \sim 200/\text{g}$ ，平均粒徑為 $20 \mu\text{m}$ 以下之活性炭在負極時，將對於鋰二次電池之高循環特性之提升有顯著的效果。

作為具有與活性炭相同的補足作用，且擁有 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上比表面積之材料，則有活性炭及 kechenblack，而本發明並不限制於活性炭及ケッチェンブラック，只要是在炭素粒子內部具有細孔或是空隙之高比表面積之炭素，將可除去存在於電池內的不純物。

作為由無機材而成的捕捉物質係可使用根據電解氧化處理製作矽膠、沸石、活性氧化鋁、二氧化鈦或鋁之多孔氧化鋁 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等之鹼性氧化物，而這些則具有補足、除去在電池內發生之由陽離子及氟化物離而成不純物的作用，而採用矽膠、沸石、活性氧化鋁、二氧化鈦、多孔質氧化鋁之情況，為了提升不純物的吸著量，氧化物的比面積則希望在 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

作為為了防止對於負極活性物質之陽離子的還原，析出反應之方法，根據使平面形狀比擁有成為 2 以上之纖維狀形狀之炭素，或是結合這些之集合體，作為捕捉物質來含於負極的情況，確認到將陽離子以選擇性地固定於捕捉物質之情況。

另外根據破碎處理炭素纖維，將前端尖銳化之炭素纖維也得到相同之效果，而如此之形狀的炭素材料則為什麼以選擇方式固定陽離子之理由係目前並不明確，但推測根

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (10)

據使捕捉物質突出於負極表面 $0.1 \mu m \sim 50 \mu m$ 之情況，讓電場梯度產生在負極表面，以選擇性地比起鋰離子使陽離子還原，固定。

根據電解氧化處理矽膠、多孔質氧化鋁、活性氧化鋁、鋁表面、形成多孔質氧化鋁層之材料、二氧化鈦、沸石等之金屬氧化物係因為絕緣性，所以使其含於正極、負極隔板的其他，添加於電解液中也可以，而將可以對於這些金屬氧化物捕捉陽離子或是氟化物離子，而使用活性炭、多孔質炭素、針狀或纖維狀炭素等之炭素質捕捉物質時係全部的材料都為電氣傳導性，所以當使這些浮遊在電解液中時，將有可能發生正極與負極內部之短路，隨之，理想則是使活性炭、多孔質炭素、炭纖維等之捕捉物質存在於正極或負極，還是對向於負極之隔板表面、電池罐壁來使用上述陽離子與氟化物離子之捕捉物質。

另外將這些捕捉物質添加於負極之情況，捕捉物質即使為可以電氣化學方式吸藏、放出鋰離子之非晶質炭素或黑鉛，還是幾乎無法吸藏鋰離子之炭黑或活性炭等之無定形炭素，捕捉物質也不阻礙負極活物質的充放電反應，更加地，即使對於正極活性物質之 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $LiFeO_2$ 等之鋰金屬複合氧化物，及置換這些金屬離子的一部份或異種元素之材料等，捕捉物質也不會阻礙正極活性物質之充放電反應。

可把將氧、氮作為配位基座之乙醯丙酮、乙撐二胺四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (11)

乙醯醋酸、1, 10 - 菲繞啉、1, 2 - 雙 (聯苯磷化氫) 乙烷、2, 2 - 聯二吡啶、酞菁等作為本發明之捕捉物質來利用，且將可補足從正極或電池容器熔出之重金屬離子。

另外也可對於上述配位形成劑的一部份使用導入將鹵素、 $-NH_3$ 、 $-NR_3$ 、 $-NHNH_3$ 、 $-NRR_3$ (但 R 係烷基或苯基等之烴基) 等功能基、羥基、羰基、羧酸基，具有 1 個以上苯環之芳環取代基、烷基、鏈基、烷基等之烴基，包含在芳環取代基或烴基之氫的一部份置換成羥基、羰基、羧酸基之功能基的一連串的誘導體。

在本發明之中，除了上述如可與陽離子形成配位之物質，則不限定於以上所列舉的物質例，另外，這些配位形成劑如可溶解於電解液，也可使其溶存於電解液，但更希望可固定或是付著在正極、負極、隔板，或者電池容器內壁，例如在正極、隔板、負極表面使羥基、羰基、羧酸基等形成，且對於捕捉物質導入羥基、羰基、羧酸基，再由縮合反應，可將捕捉物質固定於正極、隔板、負極表面，特別是，根據使捕捉物質保存在由聚乙烯、聚丙烯等聚烯系高分子而成之隔板內部或表面之情況，在從電解液熔出之鋰以外的金屬離子到達至負極之前，或者質子腐食正極之前，希望可捕捉到這些陽離子。

作為別的方法，即使根據使羥基、羰基、羧酸基等形成在黑鉛或炭黑等之炭素粒子表面，且對於捕捉物質也導入羥基、羰基、羧酸基，再由縮合反應將捕捉物質固定於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (12)

炭素粒子表面，再將其炭素粒子混合於正極，或者是負極之情況，也可得到本發明的效果，而適用此方法於正極之情況，將可容易控制根據正極活性物質表面的氧之捕捉物質的氧化反應，而捕捉物質的作用持續性將會提昇，所以更為理想。

根據以上所述的方法，與陽離子配位形成後，也不會從電解液溶出配位，所以將不會有配位在負極分解，陽離子之還原，析出而阻礙負極充放電反應之情況，對於鋰二次電池之高溫循環特性的提昇極為理想。

對於為了捕捉根據存在於電解液中之氟化氫之電離所發生之質子，係可使用二氧化矽、矽膠、多孔質氧化鋁、活性氧化鋁、電解氧化處理鋁表面之多孔質氧化鋁、二氧化鈦、或是 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 複合氧化物等之兩性氧化物，包含 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Sr_2O_3 等之鹼土類金屬之鹼性金屬氧化物，具有細孔構造之沸石，特別是使用上述鹼性金屬氧化物之情況，根據以 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 來使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 熱分解之情況，可將相當於 1 g 氧化物 0.1 ~ 1 毫克分子之鹼點保持在氧化物表面。

使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等之氫氧化物鹽保持在矽膠、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、複合氧化物、沸石、活性氧化鋁、二氧化鈦、多孔質氧化鋁等之氧化物表面，且使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (13)

用使這些熱分解之材料時，與補足質子的同時，因可同時除去其他的不純物離子，所以不純物去除能力將更加提昇。

當二氧化矽、矽膠、多孔質氧化鋁、活性氧化鋁、多孔質氧化鋁、二氧化鈦或者是 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、

$\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 複合氧化物、沸石的表面存在有羥基之情況，使用利用鋰離子來置換其羥基之質子的材料時，在吸收存在於電解液中之不純物離子時、鋰離子將從電解液被放出，並不會從電解液中放出質子，所以將可更得到希望之不純物去除效果。

當使鹼性氧化物保存在二氧化矽、矽膠、多孔質氧化鋁、活性氧化鋁、多孔質氧化鋁、二氧化鈦或者是 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 複合氧化物、沸石之表面時，將可省略交換上述羥基的質子成鋰離子之處理，且更加的希望。

作為捕捉物質來使用沸石的情況，最重要的是選擇比粒徑及化學組成具有更為適合之細孔徑的沸石，在本發明之中係根據將沸石的細孔徑限制在 0.5 nm 以下之情況，將可控制大分子尺寸之電解液用溶劑吸著於沸石，且可有效地捕捉不純物離子，所以對於鋰二次電池的高溫循環特性的提昇係為有效的。

在使上述所述之捕捉物質含於正極或負極之情況，所捕捉到之金屬、氫、氟等之不純物被氧化脫離之電位係欲比正極或負極的動作電位還高地對於正極、負極各自選擇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (14)

各別的捕捉物質時，對於鋰二次電池的高溫循環特性的提昇，將會有效果，而這些無機系捕捉材料係因為絕緣性，所以在添加於正極或負極之情況，捕捉材料之添加量係每一合劑重量的 10 % 以下，當如為 5 % 以下時，每一電極單位重量的充放電容量則與捕捉材料無添加之電極的充放電容量的差則將小於 5 % 以下，所以在本發明係更為希望的。

捕捉氟化物離子的情況係為可利用與陽離子之捕捉物質相同的材料，例如矽膠、多孔質氧化鋁、活性氧化鋁、根據電解氧化處理鋁表面而使多孔質氧化鋁層形成之材料、二氧化鈦、沸石等，而這些物質係因具有高比表面積，所以將可從氟化物離子的吸著或由離子交換之電解液中除去，特別是細孔徑為 0.3 ~ 0.5 nm 之沸石，對於大分子尺寸之電解液用溶劑之吸著的控制，有效地捕捉氟化物離子，鋰二次電池之高溫循環特性的提昇將為有效。

在添加上述所列舉之無機系捕捉物質於正極或是負極之情況，因這些物質為絕緣性，所以在添加於正極或負極之情況，捕捉物質的添加量係儘可能減少對於合劑重量全重量的量較好，而在本發明認定不純物除去效果之捕捉物質的添加量係對於合劑全體為 0.1 ~ 10 % 之範圍，而當捕捉物質的添加量為 5 % 以下時，因每一電極單位重量之充放電容量則與無添加捕捉材料之電極充放電容量的著小於 5 % 以下，所以在本發明上係為更理想。

作為為了捕捉氟化物離子之其他方法，著眼於這些與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (15)

捕捉物質反應時所生成之氟化物鹽的溶解度變小之捕捉物質，其結果，本發明者們係根據使 Ca 、 Ba 等之鹼土類金屬或氧化物保持在負極合劑層之最表面或者隔板表面之情況，拔出作為 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 等氟化物鹽可捕捉氟化物離子之情況，而關於鹼土類金屬之氧化物的捕捉機構，至目前為止並不明瞭，但，推測鹼土類金屬－氧結合則裂開，而鹼土類金屬－氟結合則將重新生成。

作為使鹼土類金屬保持在負極的方法，根據使鎂、鋇、鈣等之鹼土類金屬之氟化物鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽等之鹽溶解於電解液中，並將負極進行充電之情況，有著只對於負極合劑之最表面，使鹼土類金屬析出之電氣化學方式手段，如根據如此方法時，將可補足氟化物離子於與電解液接觸之負極最表面，比起均一地使捕捉物質分散於負極合劑內部，以少量的捕捉物質也可得到補足效果。

而將氧化物固定於負極、隔板、電池罐內壁之情況係使鹼土類金屬之氟化物鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、氧化物等溶解於水或酒精，且使其溶劑付著在負極活性物質、隔板或者是電池罐內壁等後，再根據在大氣中進行加熱乾燥情況，可固定鹼土類金屬之氧化物，而代替負極活性物質，與負極活性物質做比較，實際上將沒有吸藏鋰離子之乙炔炭黑、kechenblack 等之炭黑浸透於使鹼土類金屬鹽溶解之溶劑，且將其粉末在大氣中或氧環境中進行加熱處理，然後即使添加保有鹼土類金屬氧化物之粉末於負極合劑也可得到本發明之效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

說明 (16)

如以上所說明地使本發明之捕捉物質含於正極、負極、電解液、隔板之任何一個時，則將可除去由存在於鋰二次電池內之陽離子或氟化物離子等而成之不純物及副生成物，對於鋰二次電池之高溫循環特性之提昇會有效果。

另外，針對本發明並沒有特別限制捕捉物質之存在場所，還有對於可使鋰離子傳導之固體電解質、凝膠狀電解質，本發明係也可適用，當使捕捉物質保持在固定電解質、凝膠狀電解質內時，將會改善鋰二次電池之高溫循環特性。

〔圖面之簡單說明〕

圖 1 係表示本發明之實施例圓筒型鋰二次電池所構成。

圖 2 係表示實施例 1 與比較例 1 之鋰二次電池的容量維持率之循環變化。

圖 3 係表示關於實施例 1 與比較例 1 之鋰二次電池，添加於負極之活性炭之比表面積與電池容量維持率的關係。

圖 4 係表示本發明實施例之圓筒型鋰二次電池之構成。

在上述圖 1 至圖 4 中所採用之符號說明係為如以下所記之。

1 … 正極，2 … 負極，3 … 隔板，4、18 … 電池罐、5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (17)

…正極簧片，6、11…電池蓋，7…負極簧片，8…正極端子，9…負極端子，10、12…襯墊，19、30…安全閥。

爲了實施發明之最佳形態

在以下之中係根據實施例來詳細說明本發明之內容，但本發明並不根據下述實施例而有任何限定，只要不變更本發明主旨之範圍下，均可適宜地來做變更。

(實施例 1)

在本實施例所使用之正極活性物質係爲平均粒徑 $20\ \mu\text{m}$ ，最大粒徑 $80\ \mu\text{m}$ 之 LiMn_2O_4 之粉末，而此正極活性物質與天然黑鉛混合聚氟化乙烯叉之 1-甲基-2-吡咯烷酮溶液，而將充份混合之物作爲正極生料。

而 LiMn_2O_4 、天然黑鉛、聚氟化乙烯叉之混合比係作爲 90 : 6 : 4、另根據塗膠刀法將此生料塗抹於由厚度 $20\ \mu\text{m}$ 之鉛箔而成的正極集電體表面，而正極尺寸係爲寬 54 mm、長度 50 mm，另以 100°C 將此正極進行 2 小時乾燥。

負極係以以下方法來製作，負極活性物質係爲平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ ，比表面積 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 之非晶質炭素粉末，且爲可以電氣化學方式吸藏、放出鋰離子之材料，而本施例之捕捉物質係爲在比表面積 $1000 \sim 3000\ \text{m}^2/\text{g}$ 範圍之 5 種類活性炭，且當與非晶質炭素比較時，幾乎爲無法法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (18)

吸藏、放出鋰離子之材料，另將非晶質炭素，活性炭及聚氟化乙烯叉，以重量比 8 7 : 3 : 1 0 來混合，且作為有機溶劑添加 1 甲基 2 吡咯烷酮，然後充份混合來調製 5 種類之負極生料，而所使用之捕捉物質係表面積為 1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 m^2/g 、細孔容積為 0 . 1 0 ~ 0 . 3 0 cc/g 之活性炭 C₂，比表面積為 1 4 5 0 ~ 1 7 0 0 m^2/g 、細孔容積為 0 . 4 5 ~ 0 . 6 5 cc/g 之活性炭 C₃、比表面積為 1 6 0 0 ~ 1 8 0 0 m^2/g 、細孔容積 0 . 6 0 ~ 0 . 8 0 cc/g 之活性炭 C₄、比表面積為 1 8 0 0 ~ 2 2 0 0 m^2/g 、細孔容積為 0 . 7 0 ~ 1 . 0 0 cc/g 之活性炭 5、比表面積為 2 8 0 0 ~ 3 0 0 0 m^2/g 、細孔容積為 1 . 5 ~ 1 . 8 cc/g 之活性炭 C₆ 之 5 種類，且活性炭之平均粒徑、5 種類均為 2 0 μm 以下，另將此生料根據塗膠刀法塗抹在由厚度 1 0 μm 之銅箔而成之負極集電體表面，製作 5 種類的負極，而負極尺寸係寬度為 5 6 mm ，長度為 5 6 0 mm ，另以 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 將此負極進行 2 小時乾燥。

於圖 1 表示本發明之圓筒型鋰二次電池的剖面構造，而電池之外尺寸為高 6 5 mm 、直徑 1 8 mm ，另電極群係為在正極 1 與負極 2 之間，介由隔板 3 來捲起之捲回構造，而在本實施例所使用的隔板係各自為厚度 2 5 μm 聚乙炔製之多孔質板，細孔徑與氣孔率各自為 0 . 1 ~ 1 μm 、4 0 ~ 5 0 %，而焊接在各電極上部之正極簧片 5 與負極簧片 7 係各自安裝在相反方向，且正極簧片 5 係焊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (19)

接於電池蓋 6 底面，負極簧片 7 係焊接於電池罐 4 底面，另由罐開口部導入電解液，再介由襯墊 10 將電池罐 4 與沒有安全閥 19 之電池蓋扣合來密閉電池，而所使用之電解液係為對於乙烯碳酸酯與二甲基碳酸酯等體積混合溶劑 1 升，含有相當 1 摩爾之 6 氟化磷酸鋰 (LiPF_6) 之溶液。

另電池之電氣化學方式之能源係可與電池蓋 6 從電池罐 4 取出至外部，另外可根據再充電來儲存，而此電池的平均放電電壓係為 3.7 V ，額定值容量係為 0.9 Ah 、 3.3 Wh ，而 A 1 1 係表記採用活性炭 C 2 之本實施例之鋰電池，A 1 2 係表記採用活性炭 C 3 之本實施例之鋰電池，A 1 3 係表記採用活性炭 C 4 之本實施例鋰電池，A 1 4 係表記採用活性炭 C 5 之本實施例鋰電池，A 1 5 係表記採用活性炭 C 6 之本實施例鋰電池。

於表 1 中表示本實施例電池之 60°C 循環試驗結果，另於表中記載有對於每個實施例所進行試驗之電池號碼，使用於電池之正極活性物、負極活性物質及捕捉物質，另外，容量維持率係為對於初期放電容量之放電容量的比例，且表示在 50、300、500 循環時點之測定值，而放電流係設定成可以以 1 小時將額定值容量進行放置之放電電流值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(20)

表1

實施例 號碼	電池 號碼	正極 活性物質	正極 活性物質	捕捉物質 種類	容量維持率(%)		
					50循環	300循環	500循環
實施例1	A11	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性碳C2	93	77	70
	A12	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性碳C3	94	79	75
	A13	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性碳C4	94	82	78
	A14	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性碳C5	94	83	78
	A15	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性碳C6	95	84	79
實施例2	A2	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	kechen black	92	83	78
實施例3	A301	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	硅膠	92	82	77
	A302	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	沸石	95	85	80
	A303	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性氧化鋁	98	88	79
	A304	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	硅膠	91	82	78
	A305	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	沸石	93	84	81
	A306	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性氧化鋁	95	88	79
	A307	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	MgO	95	85	80
	A308	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	CaO	94	85	80
	A309	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	BaO	94	82	79
	A310	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	SrO	93	80	75
	A311	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	含MgO硅膠	97	87	84
實施例4	A41	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑1	90	82	79
	A42	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑2	94	85	80
	A43	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑3	91	85	80
	A44	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑4	92	85	79
	A45	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑5	91	85	78
	A46	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑6	95	85	71
實施例5	A5	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑3	92	87	79
實施例6	A6	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑3	93	85	78
實施例7	A7	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑3	93	86	78
實施例8	A81	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	炭素纖維(長度2 μ m)	91	84	79
	A82	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	炭素纖維(長度5 μ m)	92	82	80
	A83	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	炭素纖維(長度10 μ m)	93	83	80
實施例9	A91	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	配位形成劑8	95	88	81
	A92	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	鋰離子交換沸石	97	91	84
實施例1	A101	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	氯化鈣	91	88	79
	A102	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	氯化鋇	89	86	80
	A103	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	氯化鈣+乙炔炭黑	90	87	81
實施例1	A111	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	沸石(細孔徑0.3nm)	90	85	79
	A112	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	沸石(細孔徑0.5nm)	91	88	79
	A113	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	CaO覆蓋沸石 (細孔徑0.5nm)	95	91	82
實施例1	A12	LiCoO ₂	天然黑鉛	活性碳C4	96	92	90
實施例1	A13	LiNi _{0.8} Co _{0.7} O ₂	天然黑鉛	活性碳C4	96	89	85
比較例1	B11	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	無	68	15	-
	B12	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	活性碳C1	85	55	-
比較例2	B2	LiMn ₂ O ₄	非晶質炭素	沸石(細孔徑0.7nm)	85	72	60
比較例3	B3	LiCoO ₂	天然黑鉛	無	86	70	62
比較例4	B4	LiNi _{0.8} Co _{0.7} O ₂	天然黑鉛	無	84	69	58

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
 訂
 線

五、發明說明 (21)

又，表一係為實施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13，及比較例 1、2、3 記載之鋰二次電池之 60℃ 循環試驗後所測定之容量維持率一覽表，隨之關於實施例 1 以外之情況係在後述之。

(實施例 2)

代表實施例 1 記載之活性炭，而選擇比表面積 1000 m²/g 之 kechen black，並將此利用實施例 1 記載之負極物質，聚氟化亞乙烯基所製成同一式樣之負極的負極尺寸係為寬 56 mm，長度為 560 mm。

另將此負極以 100℃ 進行 2 小時乾燥，而除了負極以外其餘則與實施例 1 相同，且組裝成圖 1 所示之圓筒型鋰二次電池，另本實施例之電池平均放電電壓係為 3.7 V，額定值容量為 0.9 Ah、3.3 Wh，且將此電池表記為 A2，於表 1 表示有本實施例電池之 60℃ 循環試驗結果。

(比較例 1)

除了沒採用捕捉物質以外，係與實施例 1 相同，採用同一式樣之正極、電解液、隔板來製作圓筒型鋰二次電池，而本比較例之中係將負極以以下方式進行變更，另將平均粒徑 5 μm、比表面 5 m²/g 之非晶質炭素粉末與聚氟化亞乙烯基，以重量比 90：10 來混合，且作為有機溶劑來添加 1-甲基-2-吡咯烷酮，充份地混合來調製負

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (22)

極生料，另將此生料根據塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 銅箔而成之負極集電體表面，而負極尺寸係寬為 $56\ \text{mm}$ 、長度為 $560\ \text{mm}$ ，另將此負極以 100°C 進行 2 小時乾燥，而將本比較例的電池作為 B 1 1。

接著採用與實施例 1 相同樣式之正極、電解液、隔板，且如以下之變更方法來製作負極，將非晶質炭素粉末，平均粒徑 $20\ \mu\text{m}$ ，表面積為 $600 \sim 800\ \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積為 $0.05 \sim 0.10\ \text{cc}/\text{g}$ 之活性炭 C 1 及聚氟化亞乙烯基，以重量比 $87:3:10$ 來混合，且作為有機溶劑添加 1-甲基-2-吡咯烷酮，充份地混合來調製負極生料，另將此生料根據塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔而成之負極集電體表面，而負極尺寸係為寬度 $56\ \text{mm}$ 、長度為 $560\ \text{mm}$ ，另將此負極以 100°C 進行 2 小時乾燥，而將本比較例的電池作為 B 1 2，於表 1 表示本比較例之電池 60°C 循環試驗結果。

關於實施例 1 與 2 電池 A 1 1、A 1 2、A 1 3、A 1 4、A 1 5、A 2 與比較例 1 電池 B 1 1、B 1 2，實施充放電循環試驗，而於圖 2 表示對於初期放電容量之容量維持率之循環變化，另充電條件係為電流 $0.3\ \text{A}$ ，終止條件係為 $4.2\ \text{V}$ 定電壓之 5 小時規制，而放電電流係為 $0.3\ \text{A}$ ，且使其放電電池電壓到達至 $0.3\ \text{V}$ 為止，試驗環境溫度為 60°C ，比較例的電池 B 1 1 之容量維持率係與循環數增加而減少，而 50 循環之充放電後，初期容量減少至 70% ，另將活性炭 C 1 添加於負極之電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣
訂
線

五、發明說明 (23)

B 1 2 的容量維持率，在 3 0 0 循環時，初期容量也減少到 5 5 %，而在本發明之電池 A 1 1、A 1 2、A 1 3、A 1 4、A 1 5、A 2 之中，容量維持率之循環劣化變小，且即使經過 5 0 0 循環之充放電試驗，初期容量也維持在 7 0 ~ 7 9 % 的放電容量。

圖 3 係為將在 3 0 0 循環時點之容量維持率對於活性炭比表面積作成圖表之結果，而無添加活性炭於負極之電池 B 1 1、添加比表面積為 6 0 0 ~ 8 0 0 m^2/g 小之活性炭 C 1 於負極之電池 B 1 2 之情況，在 3 0 0 循環後，各自的容量維持量減少到 1 5 %、5 5 %，另採用比表面積為 1 0 0 0 m^2/g 以上之活性炭 C 2、C 3、C 4、C 5、C 6 之電池 A 1 1、A 1 2、A 1 3、A 1 4、A 1 5 之情況，在經過 3 0 0 循環後，對於初期容量也維持在 7 7 ~ 8 4 % 的放電容量。

(實施例 3)

由平均粒徑為 2 μm 之矽膠，1 平均粒徑 2 μm 與細孔徑 0.5 nm 之二氧化矽・氧化鋁而成之沸石，且從平均粒徑 2 μm 之活性氧化鋁之 3 種類捕捉物質，使每一種類分散在二甲氧基乙烷，且將此溶液塗層於厚度 3 0 μm 之聚丙烯製之隔板，並在溫室進行真空乾燥，利用如此之方法製作使矽膠、沸石、活性氧化鋁付著在不織布表面之 3 種類的隔板，另正極、負極、電解液係使用與比較例 1 電池 B 1 1 相同式樣的構造，另本實施例之 3 種類的不織

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (24)

布，製造三種類表示在圖 1 之圓筒型鋰二次電池，而使用矽膠、沸石、活性氧化鋁之電池，各自表記為 A 3 0 1、A 3 0 2、A 3 0 3。

從在上述所使用之同一式樣的矽膠、沸石、活性氧化鋁之 3 種捕捉物質，使各種類分散在二甲氧基乙烷，且將此溶液塗抹以與比較例 1 相同的條件下製作成之負極，且進行乾燥，再去除二甲氧基乙烷，另，這些捕捉物質的添加量係對於非晶質炭素重量作為 3 %，而對於這些 3 種類的負極，組合比較例 1 所記載之正極、隔板、電解液來製作圖 1 圓筒型之鋰二次電池，另外將使用矽膠、沸石、活性氧化鋁之電池，各自表記為 A 3 0 4、A 3 0 5、A 3 0 6。

根據將 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ ，以 $500^\circ C$ 進行加熱的情況，將付著在矽膠表面之 $Mg(OH)_2$ 製作 MgO 、 CaO 、 BaO ，另外根據利用球磨機來各自微粉化這 4 種類之氧化物，並進行分機之情況來調製平均粒徑 $10 \mu m$ 之氧化物粉末，另外使這些分散於二甲氧基乙烷，並塗抹在比較例 1 記載之負極表面，進行乾燥，製作 4 種類之負極，而在此所使用之 4 種類捕捉物質的添加量係對於非晶質炭素重量之 3 %，另外正極、電解液、隔板係採用與比較例 1 相同的式樣，並製作圖 1 所示之電池，並將採用 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 之電池，各自表記為 A 3 0 7、A 3 0 8、A 3 0 9、A 3 1 0。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣
訂
線

五、發明說明 (25)

根據使 $Mg(OH)_2$ 水溶液浸透於在上述所採用矽膠，再以 $500^\circ C$ 來進行加熱的情況，使付著在矽膠表面的 $Mg(OH)_2$ 變化為 MgO ，另外根據利用球磨機微粉化此，並進行分級的情況，調製成平均粒徑 $10\mu m$ 之存有 MgO 之矽膠，另外將此分散於二甲氧基乙烷，並塗抹在比較例 1 記載之負極表面，進行乾燥，而在此所使用之捕捉物質的添加量係對於非晶質炭素重量之 3%，另外正極、電解液、隔板係採用與比較例 1 相同式樣之構成，且製作成圖 1 所示之電池，而將此電池表記為 A311。

在本實施例的製作成之 11 種電池的平均放電電壓係為 $3.7V$ ，定格容量為 $0.9Ah$ 、 $3.3Wh$ ，另外於表 1 中表示有本實施例之電池的 $60^\circ C$ 循環試驗結果。

(實施例 4)

在本實施例所使用的捕捉物質係由乙醯丙酮、乙撐二胺四乙醯醋酸、1,10-菲繞啉、1,2-雙(聯苯磷化氫)乙烷、2,2-聯二吡啶、酞菁而成之 6 種類，另將這些物質依順序表記為配位形成劑 1、2、3、4、5、6，且調製含有配位形成劑 1、2、3、4、5、6 之 6 種類溶液，而溶劑可由水、乙醇、丁醇、己烷來選擇，然後將含有各自之配位形成劑之溶液塗抹在厚度 $25\mu m$ 之聚乙烯製之隔板，並在室溫下進行真空乾燥，來製造 16 種類的隔板，而正極、負極、電解液係使用與比較例 1 相同式樣之構成，另對於每個本實施例 16 種類之隔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (26)

板，製作 16 種類之圖 1 所示的圓筒型鋰二次電池，並將使用配位形成劑 1、2、3、4、5、6 之電池，各自表記為 A 4 1、A 4 2、A 4 3、A 4 4、A 4 5、A 4 6，而這些電池的平均放電電壓為 3.7 V 定格容量為 0.9 Ah、3.3 Wh，且於表示有本實施例之電池的 60℃ 循環試驗結果。

(實施例 5)

將厚度 25 μ m 之聚乙烯製隔板表面根據等離子照射，使羥基形成在表面，並導入羧酸基於 1, 10-菲繞啉 (配位形成劑 3) 之苯基，另外此羧酸基係利用亞硫醯氯化物來處理，並使羧酸基 -COOH 變化為 -COCl，另使與此進行等離子處理之隔板接觸，再由加熱使縮合反應開始，並於隔板表面固定 1, 10-菲繞啉 (配位形成劑 3)，另外將用此隔板來製作與圖 1 所示相同構造之鋰二次電池，另將本實施例之電池表記為 A 5，並於表 1 中表示有本實施例電池之 60℃ 循環試驗結果。

(實施例 6)

根據將平均粒徑 2 μ m 之黑鉛粉末加熱氧化處理，或等離子照射，使羥基形成在表面，且將在 1, 10-菲繞啉 (配位形成劑 3) 之 4 或 5 位置之氫置換為羧酸基，而此羧酸基係利用亞硫醯氯化物來處理，並使羧酸基 -COOH 變化為 -COCl，另外使與此進行等離子處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (27)

理之黑鉛粉末接觸，再由加熱使縮合反應開始，並於黑鉛表面固定 1, 10 - 菲繞啉（配位形成劑 3），另外將實施例 1 之 LiMn_2O_4 粉末，在本實施例所製作成之黑鉛粉末，聚氟化亞乙烯基之 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮溶液混合，並將充份混合之物作為正極生料，另外 LiMn_2O_4 ，添加捕捉物質之黑鉛粉末，聚氟化亞乙烯基之混合比係，重量比為 90 : 6 : 4，而根據塗抹刀膠法來將此生料塗抹在由厚度 $20\ \mu\text{m}$ 之鋁箔而成的正極集電體表面，且製作成與實施例 1 相同尺寸之正極，另外，負極、電解液、隔板係使用與比較例之電池則相同式樣之構成，且製作成與圖 1 所示相同構造之鋰二次電池，並將本實施例之電池表記為 A 6，且於表 1 中表示有本實施例之電池的 60°C 循環試驗結果。

（實施例 7）

根據將平均粒徑 $2\ \mu\text{m}$ 之黑鉛粉末加熱氧化處理，或等離子照射，使羥基形成在表面，並將在 1, 10 - 菲繞啉（配位形成劑 3）的 4 或 5 之位置之氫，置換為羧酸基，另外，此羧酸基係利用亞硫鹽氧化物來處理，使羧酸基 $-\text{COOH}$ 變化為 $-\text{COCl}$ ，另外使與此進行等離子處理之黑鉛粉末接觸，再由加熱使脫水縮合反應發生，再於黑鉛表面固定 1, 10 - 菲繞啉（配位形成劑 3），另外混合實施例 1 之非晶質炭素，在本實施例製作成之黑鉛粉末，聚氟化亞乙烯基之 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮溶液，並

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表
訂
線

五、發明說明 (28)

將充份混合之物，作為負極生料，而非晶質炭素，添加捕捉物質之黑鉛粉末，聚氟化亞乙烯基之混合比係重量比為 8 7 : 3 : 1，另外，將此生料根據塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 1 0 μ m 之銅箔而成之負極集電體表面，並製作與實施例 1 相同尺寸之負極，而正極、電解液、隔板係使用與比較例 1 之電池 B 1 1 相同式樣的構成，製作成與圖 1 所示相同構造之鋰二次電池，並將本實施例之電池表記為 A 7，且於表 1 中表示有本實施例之電池的 6 0 $^{\circ}$ C 循環試驗結果。

(實施例 8)

採用與實施例 1 相同式樣之正極、電解液、隔板來製作圓筒型鋰二次電池，而在本實施例之中，作為捕捉物質使用方位比高之炭纖維，且將負極變更為如下所述，將平均粒徑 5 μ m 之非晶質炭素粉末與，方位比不同之 3 種類石油瀝青類炭素纖維（直徑 1 μ m、長度 2 . 5，1 0 μ m）與，聚氟化亞乙烯基，以重量比 8 5 : 5 : 1 0 來混合，並作為有機溶劑來添加 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，然後充份地混合來調製 3 種類負極生料，另外將此生料，根據塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 1 0 μ m 之銅箔而成之負極集電體表面，而負極尺寸係為寬 5 6 m m，長度 5 6 0 m m，另外將此負極以 1 0 0 $^{\circ}$ C 進行 2 小時乾燥，另外依石油瀝青類炭素纖維的長度 2 . 5，1 0 μ m 的順序，將本實施例的電池作為 A 8 1、A 8 2、A 8 3，並於表 1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明 (29)

中表示有實施例之電池的 60 °C 循環試驗結果。

根據將在本實施例所使用之石油瀝青系炭素纖維 (直徑 1 μm 、10 μm) 破碎處理，也試作採用將尖端磨尖之炭素纖維的電池，而其 60 °C 之循環試驗結果係與電池 A 8 3 相同。

另一方面，接著有別於表 1 所記載之構成係將前述石油瀝青類炭素纖維 (直徑 1 μm 、10 μm)，對於在本實施例 1 所使用之正極的正極活性物質 LiMn_2O_4 (平均粒徑 20 μm ，最大粒徑 80 μm)，添加 2 % 重量，然後混合天然黑鉛，聚氟化亞乙烯基之 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮溶液，且將充份混合之物作為正極生料，而天然黑鉛，聚氟化亞乙烯基的混合比係重量比為 90 : 6 : 4，另外將此生料，根據塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 20 μm 之鋁箔而成之正極集電體表面，並以 100 °C 施以 2 小時乾燥，另外採用此正極 (尺寸係寬為 54 mm、長為 500 mm) 來作成與實施例相同之鋰二次電池，而其 60 °C 循環試驗之容量維持率的結果係與電池 A 8 相等。

(實施例 9)

採用與比較例 1 之電池 B 1 1 同一式樣的正極、負極來製作圓筒型鋰二次電池，而在本實施例之中係代替隔板而採用固體電解質，另外將鄰菲繞啉 (配位形成劑 8) 5 % 重量混合於乙烯氧化物，並對於此照射紫外線來交聯重合乙烯氧化物，製作成板狀固體電解質膜，另外在本實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (30)

例所重合之乙烯氧化物的分子量係作為 2 0 0 0 0 ~

3 0 0 0 0 0 , 另在此添加實施例 1 之電解液來製作凝膠狀電解質膜, 並將此與正極、負極組合來製作圖 1 之圓筒型鋰二次電池, 且將本實施例之電池作為 A 9 1 , 另外於表 1 中表示有本實施例之電池的 6 0 °C 循環試驗結果。

將在實施例 3 所使用之相同種類的隔板, 浸透 1 星期於由包含 1 m o l / d m ³ 濃度之 L i B F ₄ 之碳酸丙烯酯與二甲基碳酸酯而成之電解液, 並使含於沸石中的質子交換成鋰離子, 另外將此過濾來回收沸石, 再將此浸泡於沒有包含 L i B F ₄ 之碳酸丙烯酯與二甲基碳酸酯之混合溶劑, 且去除殘留的 L i B F ₄ , 另外再次過濾沸石後, 進行真空乾燥, 調製成鋰離子交換型之沸石, 另將此沸石與乙烯氧化物混合, 且對於此混合物照射紫外線來使乙烯氧化物交聯重合, 製作成板狀固體電解質膜, 而在本實施例所重合之乙烯氧化物的分子量為 2 0 0 0 0 0 ~

3 0 0 0 0 0 , 沸石的添加量係作為對於聚乙烯氧化物之 2 % , 並將添加實施例 1 之電解液於此之凝膠狀電解質膜與實施例 1 記載之同一式樣的正極、負極組合來製作成圖 1 之圓筒型鋰二次電池, 且將本實施例之電池作為 A 9 2 。

(實施例 1 0)

採用與比較例 1 之電池 B 1 1 相同或式樣的正極、負極、隔板來製作成圓筒型鋰二次電池, 而在本實施例之中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (31)

係將電解液變更爲如以下所述，使氯化鈣、氯化鋇溶解
1 0 0 0 p p m 在電解液，製作成圖 1 所示之圓筒型鋰二
次電池，另外根據在室溫下將此進行充電的情況使鈣或鋇
析出於負極表面，而將添加氯化鈣於電解液之本實施例之
電池作爲 A 1 0 1，添加氯化鋇於電解液之本實施例之電
池作爲 A 1 0 2，另外將乙炔炭黑與碳酸鈣之己醇溶液混
合，並將此過濾後，在大氣中以 2 0 0 ~ 4 0 0 °C 進行乾
燥，製作成固定鈣氧化物之乙炔炭黑粉末，並將平均粒徑
5 μ m，比表面積 5 m² / g 之非晶質炭素粉末，鈣氧化物
固定乙炔炭黑與聚氟化亞乙烯基，以重量比 8 8 : 2 :
1 0 混合，製作成負極，另外採用此負極，而不變更正極
、隔板、電解液之樣式製作成圖 1 所示之圓筒型鋰二次電
池，並將此電池作爲 A 1 0 3，且於表 1 中表示有本實施
例之 3 種類的電池之 6 0 °C 循環試驗結果。

(實施例 1 1)

採用與實施例 1 相同式樣之正極、隔板、電解液來製
作成圓筒型鋰二次電池，而在本實施例所使用之沸石係爲
由細孔徑 0 . 3 , 0 . 5 n m，平均粒徑 5 μ m 之二氧化
矽、氧化鋁而成之沸石，並使沸石分散在水或是酒精、1
- 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、二甲基碳酸酯、 γ
- 丁內酯等非水極性溶劑，再使碳酸鋰、氯化鋰等之鋰鹽
溶解在此溶液中，然後使用以鋰離子來交換質子之沸石，
另外混合此沸石於負極，製成沸石混合負極、負極合劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (32)

之重量組成係非晶質炭素：沸石：粘合劑 = 8 7 : 3 :

1 0 , 塗抹在厚度 1 0 μ m 銅箔, 延壓後作為負極來使用, 並將添加平均細孔徑為 0 . 3 、 0 . 5 n m 之沸石之本實施例之電池, 各自作為 A 1 1 1 、 A 1 1 2 , 且於表 1 中表示有本實施例之電池的 6 0 $^{\circ}$ C 循環試驗結果。

另根據對於在上所使用之沸石浸透 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液, 並以 5 0 0 $^{\circ}$ C 進行加熱之情況, 使付著在沸石表面之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 變化為 CaO , 另根據將此以磨球法來微粉化, 且進行分級之情況, 調製平均粒徑 1 0 μ m 之 CaO 覆蓋沸石粉末, 並將此分散於二甲氧基乙烷, 且塗抹於比較例 1 記載之負極表面, 然後進行乾燥, 而在此所使用之捕捉物質的添加量係對於非晶質炭素重量之 3 % , 正極、電解液、隔板係採用與比較例 1 相同式樣的構成, 製作成圖 1 所示之電池, 並將此電池表記為 A 1 1 3 。

(比較例 2)

在實施例 1 1 所使用之沸石的細孔徑變更為 0 . 7 n m , 而二氧化矽、氧化鋁的組成與平均粒徑係以與實施例 1 1 相同之工程來將相同之捕捉物質添加在負極, 另外採用與實施例同一式樣的正極、隔板、電解液來製作圓筒型鋰二次電池, 並各自將本比較例之電池作為 B 2 , 且於表 1 中表示有本實施例之電池的 6 0 $^{\circ}$ C 循環試試結果。

(實施例 1 2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (33)

在本實施例之中係將正極活性物質從 LiMn_2O_4 變更為平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 之 LiCoO_2 ，而其他的正極製作條件係與實施例 1 相同，另外負極係以以下的方法來製作，首先將平均粒徑 $3\ \mu\text{m}$ 之天然黑鉛粉末，實施例 1 記載之活性炭 C_4 、聚氟化亞乙烯基，以重量比 87 : 3 : 10 來混合，且作為有機溶劑添加 1 - 甲基 - 2 吡咯烷酮，然後充份混合調製負極生料，再將此生料，以塗抹刀膠法塗抹於由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔而成之負極集電體表面，而負極尺寸係寬為 56 mm，長度為 560 mm，並將此負極以 100°C 進行 2 小時乾燥，另外採用與實施例 1 相同式樣的隔板、電解液，並以與實施例 1 相同的方法來製作圖 1 之圓筒型鋰二次電池，並將本實施例之電池表記為 A12，而這些電池的平均放電電壓為 3.7 V，定格容量為 1.4 Ah、5 Wh，並於表 1 中表示有本實施例之電池的 60°C 循環試驗結果。

(比較例 3)

除了沒有採用捕捉物質，其他則是採用與實施例 12 相同式樣的正極、電解液、隔板來製作成圓筒鋰二次電池，而在本比較例之中係將負極變更成以下所述，首先將平均粒徑 $3\ \mu\text{m}$ 之天然黑鉛粉末與聚氟化亞乙烯基，以重量比 90 : 10 來混合，並作為有機溶劑添加 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，然後充份地混合來調製負極生料，並將此生料，以塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔而成之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (34)

負極集電體表面，而負極尺寸係寬為 56 mm，長度為 560 mm，且將此負極以 100℃ 施以 2 小時乾燥，將本比較例的電池作為 B3，且於表 1 中表示有本比較例之電池的 60℃ 循環試驗結果。

(實施例 13)

在本實施例之中係將正極活性物質，從 LiMn_2O_4 變更為平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 之 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，且其他的正極條件則與實施例 1 相同，而負極係以以下的方法來製作，首先將平均粒徑 $3\ \mu\text{m}$ 之天然黑鉛粉末，實施例 1 記載之活性炭 C_4 ，聚氟化亞乙烯基，以重量比 87 : 3 : 10 來混合，並作為有機溶劑添加 1-甲基-2-吡咯烷酮，然後充份地混合來調製負極生料，並將此生料，以塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔而成之負極集電體表面，而負極尺寸係寬為 56 mm、長度為 560 mm，並將此負極以 100℃ 施以 2 小時乾燥，另外將用與實施例 1 相同式樣之隔板、電解液，且以與實施例 1 相同的方法來製作成圖 1 之圓筒型鋰二次電池，並將本實施例的電池表記為 A13，而這些電池的平均放電電壓為 3.0 V，定格容量為 1.6 Ah、5.8 Wh，且於表 1 中表示有本實施例之電池的 60℃ 循環試驗結果。

(比較例 4)

除了沒有採用捕捉物質以外，其他則採用與實施例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (35)

3 相同式樣之正極、電解液、隔板來製作成圓筒型鋰二次電池，在本比較例之中係將負極變更爲如以下所述，首先將平均粒徑 $3\ \mu\text{m}$ 之天然黑鉛粉末與聚氟化亞乙烯基，以重量比 90 : 10 來混合，且作爲有機溶劑添加 1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，然後充份地混合來調製負極生料，並將生料，根據塗抹刀膠法來塗抹在由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 的銅箔而成的負極集電體表面，而負極尺寸係寬爲 56 mm、長度爲 560 mm，並將此負極以 100°C 以 2 小時乾燥，並將本比較例之電池作爲 B4，且於表 1 中表示有本比較例之電池的 60°C 循環試驗結果。

(實施例 14)

關於實施例 3、4、5、6、7、8、9、10、11 之電池 A301、A302、A303、A304、A305、A306、A307、A308、A309、A310、A311、A41、A42、A43、A44、A45、A46、A47、A48、A49、A410、A411、A412、A413、A414、A415、A416、A5、A6、A7、A81、A82、A83、A91、A92、A101、A102、A103、A111、A112、A113，實施充放電循環試驗，而充電條件係爲電流 0.3 A，終止條件係爲 4.2 V 定電壓之 5 小時規制，而放電電流係爲 0.3 A，電池電壓電達 0.3 V 爲至使其放電，試驗環境溫度爲 60°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (36)

，而在本發明的電池之中，無論在任何情況，容量維持率的循環劣化都將縮小，即使經過 500 循環之充放電測試，也可維持初期容量之 75 ~ 83 % 的放電容量，且都比比較例 1、2 之電池 B 1 1、B 1 2、B 2 之容量低下還要小。

(實施例 1 5)

正極活性物質為 LiCoO_2 與 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之情況，比較例 3、4 之電池 B 3、B 4 之容量維持率係與循環數的增加而減少，且在 300 循環之充放電後，維減少至初期容量的 70 %，而因應這些電池之本發明的電池 A 1 2、A 1 3 係放電容量之循環劣化縮小，且即使經過 500 循環之充放電試驗，也維持在初期容量的 85 ~ 90 % 之放電容量。

(實施例 1 6)

將實施例 1 之 LiMn_2O_4 變更爲 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiFeO_2 ，並利用同一合劑組成來製作 4 種類正極，另外對於負極，使用非品質炭素與活性炭 C 3，厚度 25 μm 之聚乙烯製之隔板，製作成圖 1 所示之 4 種類型之圓筒型鋰二次電池，而當進行這 4 種類型之 60 $^{\circ}\text{C}$ 循環試驗時，所有的電池在 300 循環時點，容量維持率都在 85 ~ 90 % 的範圍，且可以確認根據本發明之捕捉物質（活性炭 C 4）之高溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

不

訂

線

五、發明說明 (37)

循環壽命的改善。

(實施例 1 7)

關於實施 1 之電池 A 1 1、A 1 2、A 1 3、A 1 4、A 1 5 與比較例 1 之電池 B 1 1、B 1 2，依照實施例 2 記載之充電條件，在 25℃ 下將電池充電至定格容量，且在 50℃ 下進行放置試驗，在經過 30 天後，以 25℃ 環境下將電池進行放電，接著進行循環 3 次充放電，測定各電池之放電容量。

將放置試驗前的容量作為 100%，並計算對此之放置後的容量比例，求取各電池之放置後的容量回復率，而其結果，實施例 1 之電池 A 1 1、A 1 2、A 1 3、A 1 4、A 1 5 之容量回復率係依序為 92、93、93、95、93，但比較例 1 之電池 B 1 1、B 1 2 之容量回復率係各自為 40、58%，而從本實施例的結果，根據利用由本發明之活性炭而成之捕捉物質之情況，可明確地了解到鋰二次電池之高溫保存特性也提昇。

(實施例 1 8)

以與實施例 1 相同的順序來製作長度 5000 mm、寬 150 mm 之正極及長度 5100 mm、寬度 155 mm 之負極，另外在本實例之中係調製與實施例 1 電池 A 1 3 相同組成之負極合劑，並製作負極，另於圖 4 表示有本實施例之圓筒型鋰二次電池，而電池之外尺寸係高度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (38)

為 2 0 0 m m , 直徑為 5 0 m m , 另外擁有於正極 1 與負極 2 之間, 介由隔板來捲起電極群之捲回式構造, 而在本實施例所使用之隔板係為厚度 4 0 μ m 之聚乙烯製之板, 另外具有細孔徑與氣孔率各自為 0 . 1 ~ 1 0 μ m , 氣孔率為 4 0 ~ 5 0 % 之構造, 而焊接在各電極上部之正極簧片 5 與負極簧片 7 係各自安裝於相反方向, 且製作係於各電極之 1 0 支帶狀簧片, 接著, 正極簧片 5 與負極簧片 7 係各自整批焊接於正極端子 8 、負極端子 9 , 另外正極端子 8 與負極端子 9 係根據聚丙稀製襯墊呈絕緣狀態下安裝於電池蓋 1 1 , 並在雷射焊接管狀鋁製電池罐 1 8 與電池蓋 1 1 後, 從電池蓋 1 1 摘除開放內在之通氣管與兼注液口封合之安全閥 3 0 之狀態下, 對電池內部注入電解液, 之後再將安全閥 3 0 安裝於電池蓋 1 1 來密閉電池, 另外通氣管係採用於 2 個管狀構件之間夾入鋁製薄膜之密封構造, 且將電池內部壓力到達 3 ~ 7 氣壓時, 鋁箔將破裂, 積存在電池內部之氣體將被釋放, 另外所使用之電解液係於乙烯碳酸酯與二甲基碳酸酯之等體積混合溶劑 1 升含有相當 1 摩耳之聚氟化鋰 (L i B F ₄) 之溶液, 另外在本實施例中, 將電解質從 L i P F ₆ 變更爲 L i B F ₄ , 但電解質即使使用 L i P F ₆ , 也可得到以下所述之相同的效果, 另外即使使用其他之電解質或 2 種以上之電解質混合物, 也可得到相同的結果。

而電池之電氣化學能源係可由正極端子 8 與負極端子 9 從外部取出, 另可由再充電來儲存, 而此電池的平均放

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (39)

電電壓為 3.7 V ，定格容量為 27 Ah 、 100 Wh ，並將本實施例之電池表記為 A 1 8。

(實施例 1 9)

製造 9 6 個與實施例 1 8 相同式樣之鋰二次電池 A 1 8，並製作 1 2 個由 8 個電池 A 1 8 而成之電池組，並將串聯接續此電池組之電池組模組搭載於電動汽車，而電池模組係設置於電動汽車之車體底面，當操作油門時，電池模組之控制裝置將開始動作，且可控制從電池模組至驅動用馬達之電力供給量，並將本實施例之電動汽車表記為 E 1 9。

(比較例 5)

採用與比較例 1 之電池 B 1 1 相同樣式之材料，製作同一組成之正極、負極合劑，且製作長度 5000 mm 、寬 150 mm 之正極及長度 5100 mm 、寬 155 mm 之負極，另外採用比較例 1 之隔板、電解液，製作成圖 4 所示之圓筒型鋰二次電池，而電池外尺寸係高度為 200 mm 、直徑為 50 mm ，所使用之電解液係對於乙烯碳酸酯與二甲基碳酸酯之等體積混合溶劑 1 升，含有相當 1 摩爾之聚氟化鋰 (LiBF_4) 之溶液，另外此電池之平均放電電壓為 3.7 V ，定格容量為 27 Ah 、 100 Wh ，並將本實施例之鋰二次電池表記為 B 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (40)

(比較例 6)

採用比較例 5 之電池 B 5，製作與實施例 1 8 相同構成之電池模組，並將此電池模組搭載於電動汽車上，且將本實施例之電動汽車表記為 F 6。

(實施例 2 0)

進行電動汽車 E 1 9、F 5 之行走試驗，當將電池模組 4 1 進行 1 次充電時，電動汽車的最大行走距離為 2 0 0 k m，而搭載本發明之電池模組之電動汽車 E 1 9 之情況，最大行走距離變為 1 6 0 k m 以下的充放電次數為 3 0 0 次，另一方面，在搭載比較例 5 之電池模組之電動汽車 F 5 係根據重覆 1 1 0 次之充電、行走、行走距離將變為 1 6 0 k m 以下，而本發明之電動汽車 E 1 9 則較優越，另外關於併用引擎與電池之混合型式之電動汽車，當採用本發明之電池時，也可得到相同的效果。

(實施例 2 1)

製造 4 組以串聯接續在實施例 1 8 所製造之 8 個鋰二次電池 A 1 8 之電池組，並將各電池組更加地製作串聯接續之電源，且將此搭載於醫療用輪椅，並將本實施例之醫療用輪椅作為 M 2 1，另外採用在比較例 4 所製造之 3 2 個之鋰二次電池 B 4，製作成相同構成之電源，並將此搭載於醫療用輪椅上，且將本實施例之醫療用輪椅作為 N 2 1，另外將醫療用輪椅充電 1 0 0 % 之狀態下，放置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1

訂

線

線

五、發明說明 (41)

於外氣溫 40℃ 之場所，進行自我放電率之測定，其結果當放置 30 天時，醫療用輪椅 M20 之電源自我放電率為 2%，而沒有利用本發明之電池的醫療用輪椅 N21 之電源的自我放電率則達到 20%，由本實施例的結果，本發明之鋰二次電池係即使在高溫環境下，自我放電也不大，且可了解到其優越的耐久性。

(實施例 22)

製作搭載有串聯接續在實施例 1 的製造之 6 個單電池 A13 電池組之付有液晶影幕筆記型電腦，並將搭載有本發明之電池 A13 之電腦作為 P1，另外製作搭載有串聯接續在比較例 1 所製作之 8 個單電池 B11 電池組之付有液晶影幕筆記型電腦，並將搭載有比較 1 之電池 B11 之電腦作為 P2，而將兩者在環境溫度 35℃ 下使用時，P1 在使用 3 年時間，將從 4 小時減少至 2 小時，但 P2 在使用 1 年的時間將減少到 2 小時，而根據使用本發明之鋰二次電池的情況，即使在高溫環境下也可提供優越的耐久性之電腦。

以表示在實施例 1、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16 之正極活性物質、負極活性物質、電解液、捕捉物質之組合來製作鋰二次電池，且可適用在行動電話，小型資訊終端機器、攝影機、大型電子計算機、電動工具、吸塵器、冷氣機、遊戲機、電動自行車、醫療用步行補助機、醫療用移動式床

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (42)

、電扶梯、電梯、推高機、高爾夫球車、緊急用電源、道路號誌、電力儲存系統等之製品，比較於沒有添加本發明的捕捉物質之電池，根據使用本發明之電池，將可改善以上列舉之機器的高溫壽命。

產業上之利用可能性

如以上所述，作為去除從正極、電池容器、集電體熔出之金屬離子及，從電解質產生之由氟化氫而成之不純物或副生成物之手段，根據使本發明之捕捉物質含於正極、負極、隔板及／或者電解液之情況，去除存在於鋰二次電池內之不純物或副生成物，並在高溫環境下也可提供壽命長之鋰二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鋰二次電池及機器)

針對由正極、負極，包含鋰離子之電解質而成之鋰二次電池，其中提供，將根據吸收、結合或吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物，或者副生成物。

而擁有具有捕捉機能之捕捉物質之情況，作為特徵之電池，在所使用之高溫環境下壽命長且自我放電率小之鋰二次電池。

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

訂

線

六、申請專利範圍

第 88114863 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 4 月修正

1. 一種鋰二次電池，其特徵針對具有正極、負極，包含鋰離子之電解質的鋰二次電池，其中包含著根據吸收、結合或者吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物或副生成物，而具有捕捉機能之捕捉物質。

2. 一種鋰二次電池，其特徵為針對具有正極、負極，包含鋰離子之電解質，及隔板之鋰二次電池，其中在前述之正極、負極，包含電解質之電解液及隔板之中的任何一項，包含有根據吸收、結合或者吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物或副生成物，而具有捕捉機能之捕捉物質。

3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則根據吸收、結合或者吸著含有陽離子之不純物或副生成物，而具有捕捉機能。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則根據吸收、結合或者吸著含有氟化物離子之不純物或副生成物，而具有捕捉機能。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則根據吸收、結合或者吸著鈷離子、鎳離子、錳離子、銅離子或者鋁離子而具有捕捉機能。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質為具有 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上比表面積之

六、申請專利範圍

吸收劑或吸著劑。

7. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質包含具有細孔或空隙之炭素材料。

8. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質係為由針狀或纖維狀物質而成之吸收劑或吸著劑。

9. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則含有配位形成劑，且根據化學結合固定於炭素或者隔板表面。

10. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質含有從乙醯丙酮、乙撐二胺四乙醯醋酸、1,10-菲繞啉、1,2-雙-(聯苯磷化氫)乙烷、2,2'-聯二吡啶，酞菁選擇一種類似上之配位形成劑，或者該配位形成劑之誘導體。

11. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質含有具有從鹼金屬、鹼土類金屬、矽、氧化鋁、鈦選擇一種類以上元素之金屬氧化物。

12. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質為由細孔徑0.3~0.5nm之沸石而成。

13. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質為具有多孔質表面或細孔構造。

14. 如申請專利範圍第1項或第2項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質係形成氟化物離子與氬。

(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

1 5 . 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質含有碱土類金屬、銀或者錫之 1 種類以上之元素。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質存在於正極導電劑、負極、陽板表面及／或電池罐壁上。

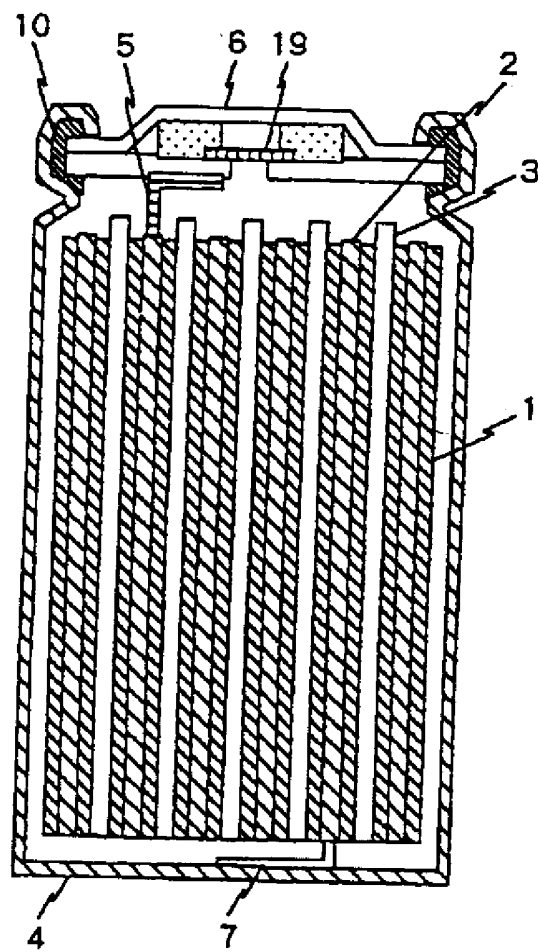
1 7 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質含於具有使鋰離子透過之機能之固體電解質，或者凝膠電解質。

1 8 . 一種民生用機器，其特徵為搭載記載於申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16 及 17 項之任何一項之鋰二次電池之機器。

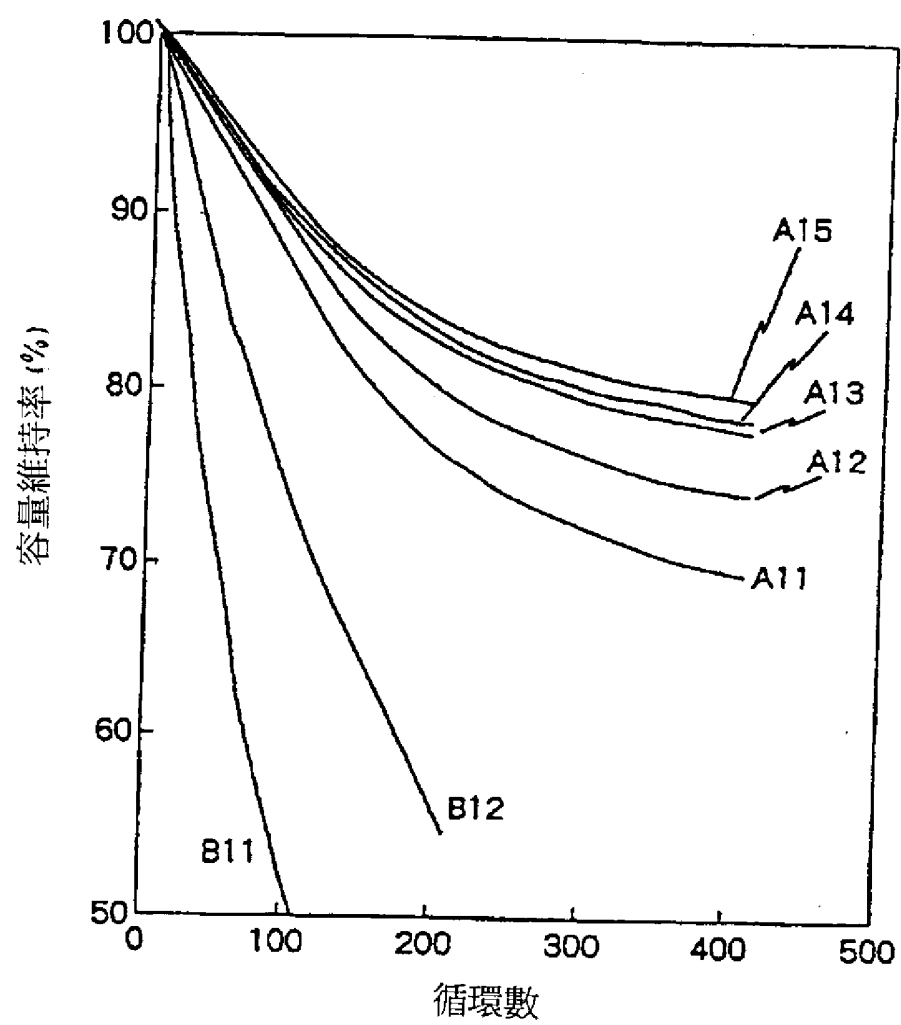
1 9 . 一種電動汽車，其特徵為針對搭載具備具有鋰二次電池之發電系統，且根據由該發電系統來取得之電力能源驅動之旋轉電動機而成之電動汽車，其中該鋰二次電池為搭載記載於申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16 及 17 之任何一項之鋰二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

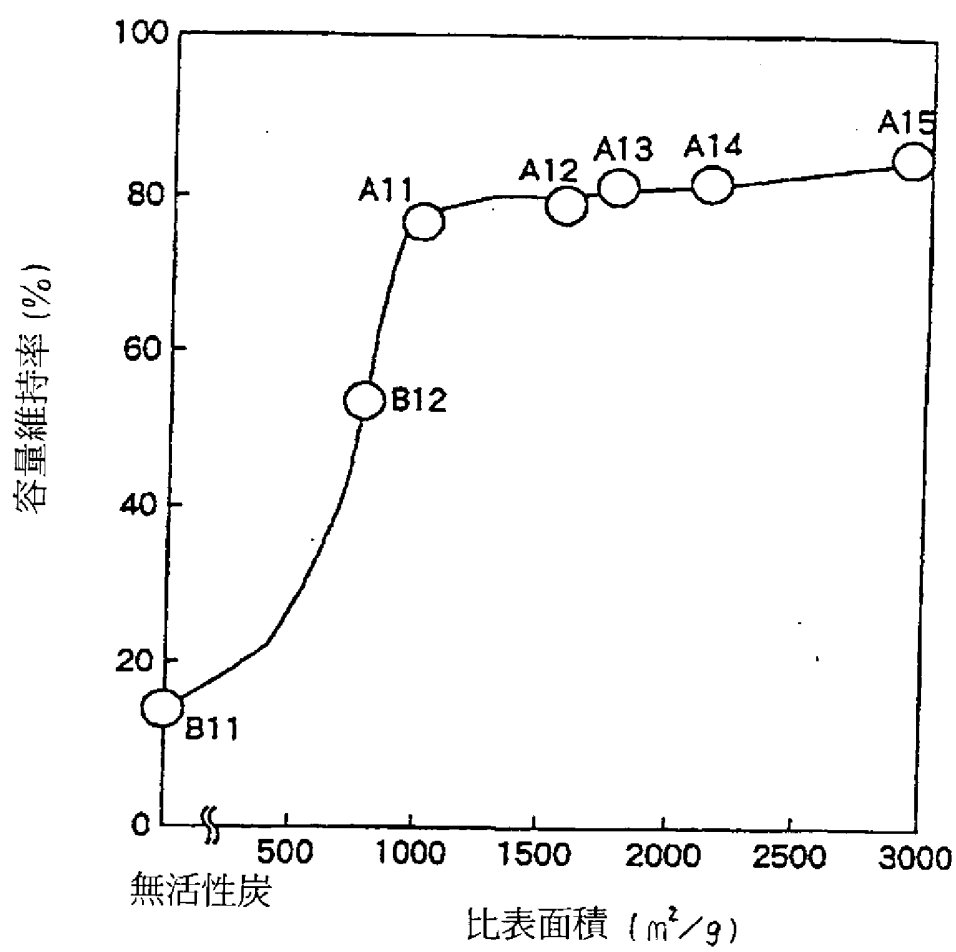
裝
訂
線



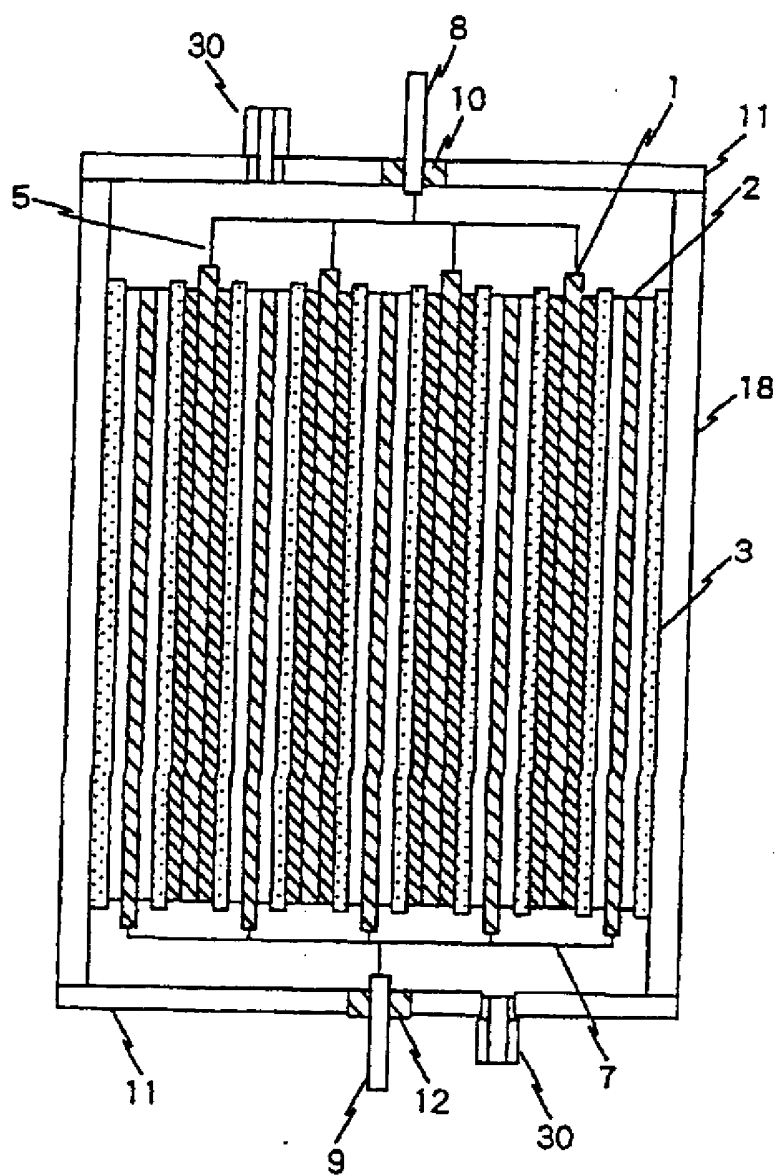
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

六、申請專利範圍

第 88114863 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 4 月修正

1. 一種鋰二次電池，其特徵針對具有正極、負極，包含鋰離子之電解質的鋰二次電池，其中包含著根據吸收、結合或者吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物或副生成物，而具有捕捉機能之捕捉物質。

2. 一種鋰二次電池，其特徵為針對具有正極、負極，包含鋰離子之電解質，及隔板之鋰二次電池，其中在前述之正極、負極，包含電解質之電解液及隔板之中的任何一項，包含有根據吸收、結合或者吸著發生在該鋰二次電池內部之不純物或副生成物，而具有捕捉機能之捕捉物質。

3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則根據吸收、結合或者吸著含有陽離子之不純物或副生成物，而具有捕捉機能。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則根據吸收、結合或者吸著含有氟化物離子之不純物或副生成物，而具有捕捉機能。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質則根據吸收、結合或者吸著鈷離子、鎳離子、錳離子、銅離子或者鋁離子而具有捕捉機能。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰二次電池，其中前述捕捉物質為具有 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上比表面積之