

公告本

申請日期	90.2.7
案 號	90102594
類 別	H01M 2/60, 4/60, 10/60

A4
C4

0116553

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

480763

一、發明 名稱	中 文	非水性電解液二次電池
	英 文	NON - AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY
二、發明 創作人	姓 名	1.弘中健介(Kensuke Hironaka) 2.中井賢治(Kenji Nakai) 3.小石川佳正(Yoshimasa Koishikawa) 4.高塚祐一(Yuichi Takatsuka)
	國 籍	5.原 賢二(Kenji Hara) 1-5 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1.埼玉縣深谷市上野台 2352 ギアパレス BW221 2.埼玉縣深谷市上柴町西 2 丁目 12-3 グランデイ-ル 401 3.埼玉縣本庄市日の出 3 丁目 8-24 ワコ-レ本庄 3717 4.埼玉縣大里郡岡部町岡 2200 赤城寮 5.三重縣上野市荒本 1576-3
	姓 名 (名稱)	新神戸電機股份有限公司 (新神戸電機株式會社)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋本町二丁目 8 番 7 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	宮嶋 弘

裝
訂
線

申請日期	
案 號	
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	6.井口智博(Tomohiro Iguchi) 7.鈴木克典(Katsunori Suzuki) 8.東本晃二(Koji Higashimoto) 9.中野 剛(Takeshi Nakano) 6-9 皆屬日本
	國 籍	
	住、居所	6.埼玉縣深谷市上野台 238-1 7.三重縣名張市桔梗が丘西 6-1-83 8.埼玉縣深谷市上柴町東 1 丁目-29-54 9.埼玉縣深谷市中西 1-12-23 ファミーユブリート 303
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	
-1a-		

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權

1.2000 年 02 月 08 日特願 2000-30095 號
2.2000 年 02 月 09 日特願 2000-31295 號
3.2000 年 05 月 19 日特願 2000-147395 號
4.2000 年 05 月 19 日特願 2000-147532 號
5.2000 年 06 月 29 日特願 2000-195428 號

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)

第

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)

本申請專利案係依據於 2000 年 2 月 8 日向日本國特許廳提出申請的井口等以鋰離子二次電池為題的日本國特願 2000-30095 號，於 2000 年 2 月 9 日提出申請的高塚等以非水性電解液二次電池為題的日本國特願 2000-31295 號，於 2000 年 5 月 19 日提出申請的中井等以鋰離子電池為題的日本國特願 2000-147395 號及 2000-147532，以及於 2000 年 6 月 29 日出申請的井口等以非水性電解液鋰二次電池為題的日本國特願 2000-195428 號。

[發明領域]

本發明係關於非水性電解液二次電池，尤其是，關於在電池容器內，將包括可充放電放出、吸藏鋰離子正極活性物質的正極混合物塗敷於正極集電體的正極，和將包括依放充電可吸藏、放出鋰離子負極活性物質的負極混合物塗敷於負極集電體的負極，和將介面分離器纏繞的纏繞群，浸潤於溶解鋰鹽容納於有機溶媒非水性電解液的非水性電解液二次電池。

[發明背景]

以往，對於負極使用金屬鋰或鋰合金的鋰二次電池，由於充電時樹枝狀的鋰析出於負極，因此具有所謂在正極和負極引內部短路的問題。為解決此問題，最近達到將鈷酸鋰 (LiCoO_2)，鎳酸鋰 (LiNiO_2)，錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 等的鋰遷移金屬複氧化物作為正極活性物質使用，開發將碳材作為負極活性物質使用的鋰離子二次電池。鋰遷移金屬複氧化物中，使用錳的複合氧化物，因較使用鈷的複合氧化物資

五、發明說明 (2)

源量多而成本特性優良，而且，安全性之點也優良。

鋰離子二次電池，係運用屬於高能量密度的價值，主要不僅是 VTR 攝影機或筆記型個人電腦，行動電話的手提機器用電源，而且作為汽車裝載用電源也受注目。亦即，在汽車產業界為因應環境問題，被加快開發沒有排氣，將動力源完全僅規定為電池的電動汽車(以下，簡稱「EV」)，和將內燃機引擎及電池雙方規定為動力源的混合電動汽車(以下，簡稱「HEV」)，達到一部份實用階段。

鋰離子二次電池因其形狀而被分類為圓筒型和方型。對於 EV/HEV 用電源而言，現在多半使用圓筒型。圓筒型鋰離子二次電池的內部，係正極及負極兩電極的活性物質內被塗敷金屬箔的帶狀，夾持分離器將剖面捲成渦旋狀以免直接接觸這些兩電極，規定為形成纏繞群的纏繞式構造。然後，纏繞群被容納於圓筒型的電池罐內，注入電解液以後，被封口，因初次充電而附與作為二次電池的功能。

對於成為 EV/HEV 電源的電池，要求可獲得高能量的特性。為因應這種要求，不僅包括電極的纏繞群研究，而且，對於非水性電解液也必需做各種的研究。作為非水性電解液的研究例，例如在本申請人的日本國特願平 11-119359 號，揭示有關鋰鹽和溶解此鋰鹽的有機溶劑的比例技術。如同申請案所揭示，由於構成纏繞群的正極及負極等的發電要素，遭受水份的影響顯著劣化，因此非水性電解液二次電池，由雷射焊接等密閉電池容器的開口部，採用從外氣遮斷發電要素的密封構造。

五、發明說明 (3)

而且，時以化學公式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (x 係 $0.4 \leq x \leq 1.35$ ， y 係 $0.65 \leq y \leq 1$) 表示的複合氧化物作為正極活性物質使用時，具有所謂鋰離子二次電池的充放電周期壽命短，降低輸出特性的問題。尤其是，以 50° 以上的高溫使用時，由於從負極溶出錳，在負極表面形成不導體薄膜，因此具有所謂降低周期壽命特性及輸出特性的問題。

而且，在 HEV，為以馬達驅動輔助汽車的加速力，雖是短時間，但重複以大電流的充放電。因此，在 HEV 用的非水性電解液二次電池，要求所謂高輸出化的未曾有電池特性。但，在習用鋰離子二次電池，具有所謂以小電流放電時雖可獲得大輸出功率，但以大電流放電時極端降低輸出功率的不妥情形。此原因被推測，對於急速的電子流動，由於不追隨鋰離子的移動，因此在分離器或電極內產生大的濃度斜度，因增加電阻而引起降低輸出功率。

如上述，隨著鋰離子電池的開發進展，對於 EV/HEV 用電源，要求更高輸出功率，同時因經時也減小降低輸出功率的長壽電池。尤其是，對於 HEV 用電源，因高輸出功率同時併用引擎和馬達，而要求可維持高輸出入特性的電池，換言之，因經時也減少直流內部電阻增加的電池。因此，認為如能獲得更高輸出功率又長壽的(可維持當初特性)非水性電解液二次電池，即加快 EV/HEC 的普及。

[發明目的及概述]

本發明鑑於上述事業，其第 1 目的在於提供大電流放電時仍可抑制降低輸出功率的非水性電解液二次電池。而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

線

五、發明說明(⁴)

且，本發明的第 2 目的，在於提供在高溫的電池特性，尤其是輸出特性優良的非水性電解液二次電池。並且，本發明的第 3 目的，在於提供輸出入特性的非水性電解液二次電池。然後，本發明的第 4 目的，在於提供壽命特性優良的非水性電解液二次電池。

為達成上述第 1 目的，本發明在電池容器內，將包括依充放電可放出、吸藏鋰離子的負極活性物質混合物塗敷於負極集電體的正極，和將包括放充電可吸藏、放出鋰離子的負極活性物質負極混合物塗敷於負極集電體的負極，和將介由分離器纏繞的纏繞群，浸潤於溶解鋰鹽的非水性電解液容納於有溶媒的非水性電解液二次電池中，其特徵為前述分離器的孔隙率較前述正極混合物的孔隙率及前述負極混合物的孔隙率大或相同。

如果分離器的孔隙率大於負極混合物的孔隙率，由於浸潤分離器和負極介面孔隙的非水性電解液量也增多分離器側方面，因此儘管短時間的大電流放電時，仍從負極活性物質脫除鋰離子，可以小的介面電阻將鋰離子引進於分離器中的非水性電解液。亦即，可抑因在介面濃度斜度的電阻增加。而且，在正極，如果分離器的孔隙率大於正極混合物的孔隙率，由於浸潤分離器和正極介面孔隙的非水性電解液量也增多分離器側方面，因此儘管短時間的大電流放電時，仍可均勻地將鋰離子插入正極活性物質。如果依本發明，因將分離器的孔隙率設定為大於正極混合物的孔隙率及負極混合物的孔隙率或相同而可抑制內部電阻的增

五、發明說明 (5)

加，因此可抑制大電流放電時的降低輸出功率。

此時，正極活性物質係以化學公式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (x 係 $0.4 \leq x \leq 1.35$ ， y 係 $0.65 \leq y \leq 1$) 表示的鋰錳複氧化物，假定正極混合物的孔隙率為 21%~31%，由於良好地實施隨著非水性電解液的滲透性及充放電的正極離子的擴散性和傳導性，因此可實現輸出特性優良的非水性電解液二次電池。因此，可達成本發明的第 2 目的。而且，假定容納於電池容器內的非水性電解液的液量為纏繞群的孔隙率的 1.0 倍以上，由於在形成於正極混合物及負極混合物的多孔質體，被浸潤、擴散促進、維持和活性物質電氣化學反應的非水性電解液，因此可確保高度初期輸出功率，同時抑制輸出功率的降低或直流電阻的增加，可實現長壽的非水性電解液二次電池。因此，可達成本發明的第 3 目的。

本發明因參閱以下的理想實施形態而更加明白。

[圖式簡單說明]

第 1 圖係可適用本發明的電動汽車裝載用圓筒型鋰離子二次電池的剖面圖。

第 2 圖係可適用本發明的混合電動汽車裝載用圓筒型鋰離子二次電池的剖面圖。

[發明詳細說明]

(第 1 實施形態)

茲說明有關適用於將本發明裝載於 EV/HEV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 1 實施形態如下；首先，對於本實施形態圓筒型鋰離子二次電池的製造順序，詳述正極，負

五、發明說明 (6)

極，電池的裝配，非水性電解液的順序。

<正極>

作為可依充放電放出、吸藏鋰離子的正極活性物質，在屬於鋰錳複氧化的錳酸鋰(LiMn₂O₄)，作為導電劑對於正極活性物質 80 重量份添加 10 重量份的鱗片狀石墨，和作為黏混合物添加二氟亞乙烯(以下，簡稱 PVDF，吳羽化學股份有限公司製，商品名稱：KF Polymer L#1120)10 重量份，在此處作為分散溶媒添加，混合 N-甲皮酪烷酮獲得泥漿。將此泥漿在作為厚度 20μm 正極集電體的鋁箔兩面因依滾輪到滾輪的轉錄塗敷，而在鋁箔的兩面形成實質均勻而且均質的正極混合物層。使正極混合物乾燥以後，藉由以規定壓力沖壓，將正極合劑的空隙率(正極合劑)中的空隙容積比)設定為 20%~50%。此外，正極混合物的孔隙率，因改變壓機壓力而可調整。

<負極>

對於作為可依充放電吸藏、放出鋰離子負極活性物質的非晶質碳粉 90 重量份，作為黏混合物對於負極活性物質添加 PVDF10 重量份，在此處作為分散溶媒添加 N-甲皮酪烷酮混合獲得泥漿。因此將泥漿在作為厚度 10μm 的負極集電體的軋軋銅箔的兩面以依滾輪到滾輪的轉錄塗敷，兩在銅箔兩面實質地形成均勻而且均質的負極混合物層。使負極混合物乾燥以後，藉由以規定壓力沖壓，將負極混合物的孔隙率(負極混合物中的空隙容積比)設定為 20%~50%。此外，負極混合物的孔隙率，也藉由改變壓機壓力可調整。

五、發明說明(7)

<電池的裝配>

介由厚度 40 μ m 的聚乙烯製微孔膜所成的分離器，將正極和負極捲成剖面渦旋狀製作纏繞群。將分離器的孔隙率(分離器中的空孔容積比)，設定為大於上述正極混合物的孔隙率及負極混合物的孔隙率或相同 20%~60%。將此纏繞群插入作為電池容器的圓筒狀的有底電池容器內和外部端子連接以後，注入規定量的以下所述非水性電解液 A，鉚接配置於電池容器上部開上蓋藉由封口裝配設計容量 3Ah 的圓筒型鋰離子二次電池。

<非水性電解液>

對於非水性電解液 A，在屬於酯系有機溶媒的乙烯碳(以下，簡稱 EC)和二甲碳(以下，簡稱 PMC)的混合溶液中作為電解液使用作為鋰鹽溶解六氟化磷酸鋰(LiPF₆)/mol/l 者。

(實施例 A)

茲按照第 1 實施形態，說明有關變更各種正極混合物的孔隙率(以下，簡稱正極孔隙率)，負極混合物的孔隙率(以下，簡稱負極孔隙率)及分離器的孔隙率(以下，簡稱分離器孔隙率)製作的實施例電池如下：此外，對於為和實施例的電池比較而製作的比較例的電池也一併記載。

<實施例 A-1、A-2，比較例 A-1>

如下表 1 所示，在實施例 A-1、實施例 A-2 及比較例 A-1，將正極孔隙率設定為 30%，將負極孔隙率設定為 30%。在實施例 A-1 將分離器孔隙率設定為 40%，在實施例 A-2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (8)

設定為 30%，在比較例 A-1 設定為 25%。

表 1

	正極孔隙率 (%)	負極孔隙率 (%)	分離器孔隙率 (%)
實施例 A-1	30	30	40
實施例 A-2	30	30	30
比較例 A-1	30	30	25
實施例 A-3	40	40	60
實施例 A-4	40	40	50
實施例 A-5	40	40	40
比較例 A-2	40	40	30
實施例 A-6	20	20	30
實施例 A-7	20	20	20
比較例 A-3	20	20	10
實施例 A-8	50	50	60
實施例 A-9	50	50	50
比較例 A-4	50	50	40

<實施例 A-3～A-5，比較例 A-2>

如表 1 所示，在實施例 A-3～實施例 A-5 及比較例 A-2，將正極孔隙率設定為 40%，將正極孔隙率設定為 40%。在實施例 A-3 將分離器孔隙率設定為 60%，在實施例 A-4 設定為 50%，在實施例 A-5 設定為 40%，在比較例 A-2 設定為 30%。

<實施例 A-6、A-7，比較例 A-3>

如表 1 所示，在實施例 A-6、實施例 A-7 及比較例 A-3，將正極孔隙率設定為 20%，將正極孔隙率設定為 20%。在實施例 A-6 將分離器孔隙率設定為 30%，在實施例 A-7 設定為 20%，在比較例 A-3 設定為 15%。

<實施例 A-8、A-9，比較例 A-4>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (9)

如表 1 所示，在實施例 A-8、實施例 A-9 及比較例 A-4，將正極孔隙率設定為 50%，將正極孔隙率設定為 50%。在實施例 A-8 將分離器孔隙率設定為 60%，在實施例 A-9 設定為 50%，在比較例 A-4 設定為 40%。

(試驗 A)

其次，對於實施例及比較例的各電池，以周圍溫度 25℃，4.1V 的額定電壓設定為充滿電以後，如下述，(a) 測定電壓(b)計算輸出功率。

(a)測定電壓：從 4.1V 的充滿電狀態以電流值 10A、20A、90A 分別放電 5 秒鐘，測定第 5 秒的電池電壓。測定空氣規定 25±2℃。

(b)計算輸出功率：將所測定的電池電壓對於電流值將畫圖的直線抵達 3.0V 的和電流值(Ia)的積作為輸出功率((W)=Ia×3.0)計算。

下表 2 表示將實施例 A-1 的電池的輸出功率設定為 100 時的各電池的計算輸出功率結果(輸出比)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (¹⁰)

表 2

	輸出比
實施例 A - 1	100
實施例 A - 2	93
比較例 A - 1	61
實施例 A - 3	94
實施例 A - 4	89
實施例 A - 5	83
比較例 A - 2	63
實施例 A - 6	82
實施例 A - 7	75
比較例 A - 3	33
實施例 A - 8	77
實施例 A - 9	70
比較例 A - 4	56

如表 1 及表 2 所示，較正極孔隙率及負極孔隙率分離器孔隙率或相同實施例 A - 1 ~ A - 9 的各電池，均較正極孔隙率及負極孔隙率分離器孔隙率小的比較例 A - 1 ~ A - 4 的電池輸出比高。尤其是，如果分離器孔隙率小於正極孔隙率及負極孔隙率，即極端降低輸出功率。因此，明白因將分離器孔隙率設定為大於正極孔隙率及負極孔隙率或相同，而可抑制大電流放電時的降低輸出功率。

而且，如果正極 / 負極孔隙率達到 20% 程度，由於減少浸潤混合物的非水性電解液量，因此儘管分離器孔隙率大於正極 / 負極孔隙率，仍然處於降低輸出功率的傾向。相反地，如果正極 / 負極孔隙率超過 50%，由於降低電極 (正極 / 負極) 本身的導電性，因此儘管分離器孔隙率大於正極 / 負極孔隙率，仍顯示降低輸出功率的傾向。因此，正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (11)

極／負極孔隙率最好在 20%～50%的範圍。並且，如上述，分離器孔隙率，藉由設定大於正極／負極孔隙率或相同而可抑制降低輸出功率，因此正極／負極孔隙率採取 20%～50%的範圍時，對於下限最好 20%，對於上限，最好如在各實施例所示，設定為 60%。

此外，在以上的實施例，為簡單說明雖將正極／負極孔隙率設定為相同，但儘管正極孔隙率大於負極孔隙率時或負極孔隙率大於正極孔隙率時，或小於分離器孔隙率時，仍確認具有和上述效果相同的效果。

(第 2 實施形態)

茲說明有關將本發明適用於裝載於 EV/HEV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 2 實施形態如下：

<正極>

以後述規定比(重量比)，混合作為正極活性物質平均粒徑 10 μ m 的 LiMn₂O₄，作為導電助劑的碳黑(以下，簡稱 CB)和石墨系碳材，作為黏合劑的 PVDF，使分散於屬於溶媒的 N-甲-2-皮酪烷酮(以下，簡稱 NMP)，獲得泥漿。將此泥漿以依滾輪到滾輪的轉錄塗敷於厚度 20 μ m 的鋁箔(正極集電體)的兩面。塗敷泥漿時，對於鋁箔的縱向，在側緣的一方留下寬度 50mm 的未塗敷部份。實施所塗敷溶劑的乾燥，依壓機壓力壓縮至正極混合物密度形成 2.58g/cm³～2.72g/cm³。然後，切斷為寬度 82mm 的規定長度製作正極。

以後，將形成於鋁箔的寬度 50mm 的未塗敷部的一部做

五、發明說明 (12)

缺口，形成長方形的部份作為集電用的引導片。此外，引導片的寬度設定為約 10mm，將相鄰的引導片的間隔設定為約 20mm。

<負極>

作為負極活性物質混合平均粒徑 20 μ m 的非晶質碳，作為黏合劑混合 PVDF，在這裡適量添加成為分散溶媒的 NMP 容份攪拌，使分散獲得泥漿。在厚度 10 μ m 的銅箔(負極集電體)的兩面以依滾輪到滾輪的轉錄塗敷此泥漿。塗敷泥漿時，對於銅箔的縱向，在側緣的一方留下寬度 50mm 的未塗敷部份。其次，使乾燥以後，沖壓。沖壓後的混合物密度設定為 1.0g/cm³。以後，切斷以便寬度 86mm，長度長於正極 120mm 製作負極。

將形成於銅箔的寬度 50mm 的未塗敷部的一部份做缺口，形成長方形狀的部份作為集電用的引導片。此外，引導片的寬度設定為約 10mm，將相鄰的引導片間隔設定為約 20mm。

<電池的裝配>

將帶狀的正極和負極，介由寬度 90mm 的聚乙烯孔膜所成的分離器捲成剖面渦旋狀製作纏繞群。將由從纏繞群的一方導出的銅箔所成的負極引導片焊接於負極集電環以後，焊接負極集電環和負極薄片端子，將此負極薄片端子的他端焊接於電池罐的底部。一方面，將由從纏繞群的他方導出的鋁箔所成的正極引導片焊接於正極集電體環以後，焊接正極集電環和正極薄片端子，將正極薄片端子的

五、發明說明 (¹³)

他端焊接於正極帽蓋。然後，介由緣緣性的墊片將正極帽蓋配置於電池罐的上部，在電池罐內注入以下所述的非水性電解液 B 40ml。鉚接絕緣性的墊片和電池罐密閉，以直徑 40mm，高度 108mm，裝配具有後述設計容量的圓筒型鋰離子二次電池。此外，在正極帽蓋內，裝入視電池內壓的上昇動作的電流遮斷機構(壓力開關)，和以高於此壓力的壓力動作的安全閥。

<非水性電解液>

對於非水性電解液 B，將以體積比設定為 EC：DMC；DEC=1：1：1 的混合溶媒，將 EC 和 DMC 和二乙基碳(以下，簡稱 DEC)，作為電解質使用使溶解 $\text{LiPF}_6/\text{mol}/\ell$ 者。

(實施例 B)

茲說明有關按照第 2 實施形態，變更各種上述正極的 LiMn_2O_4 ：CB，石墨系碳：PVDF 的配合比(以下，簡稱正極配合比)，正極混合物密度及正極孔隙率製作的實施例電池如下：此外，對於為和實施例的電池比較所製作的比較例電池也合併記載。

如下表 3 所示，在實施例 B-1，將正極配合比設定為 80.0：10.0：2.0：8.0，將正極混合物密度設定為 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，將正極孔隙率設定為 2.56%。此電池的設計容量係 3.85Ah。

五、發明說明 (14)

表 3

	正極配合比 (wt%)				混合物密度 (g/cm ³)	孔隙率 (%)	含量 (Ah)
	LiMn ₂ O ₄	CB	石墨系碳	PVDF			
實施例 B-1	80.0	10.0	2.0	8.0	2.65	22.56	3.85
實施例 B-2	85.0	9.0	2.0	4.0	2.65	26.64	3.89
實施例 B-3	87.6	7.0	1.4	4.0	2.65	28.62	3.96
實施例 B-4	85.0	9.0	2.0	4.0	2.58	28.58	3.87
實施例 B-5	85.0	9.0	2.0	7.0	2.72	24.70	3.87
比較例 B-1	77.6	12.00	2.4	8.0	2.65	2.086	3.80
比較例 B-2	91.5	3.75	0.75	4.0	2.65	31.38	4.00

<實施例 B-2、B-3>

如表 3 所示，在實施例 B-2 將正極配合比設定為 85.0：9.0：2.0：4.0，在實施例 B-3 設定為 87.6：7.0：1.4：4.0。在實施例 B-2、B-3，和實施例 B-1 相同，壓縮至正極混合物密度達到 2.65g/cm³。實施例 B-2 的正極孔隙率係 26.64%，電池設計容量係 3.89Ah。而且，實施例 B-3 的正極孔隙率係 28.62，電池設計容量係 3.96Ah。

<實施例 B-4、B-5>

如表 3 所示，在實施例 B-4 及實施例 B-5，設定為和實施例 B-2 相同的正極配合比。在實施例 B-4 將正極混合物密度設定為 2.58g/cm³，在實施例 B-5 設定為 2.72g/cm³。實施例 B-4 的正極孔隙率係 28.58%，在實施例 B-5 係 24.70%。此外，這些電池的設計容量都是 3.87Ah。

<比較例 B-1、B-2>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(¹⁵)

在比較例 B-1 及比較例 B-2，係和實施例 B-1～實施例 B-3 相同，將正極混合物密度設定為 2.65g/cm^3 。在比較例 B-1 將正極配合比設定為 77.6：12.0：2.4：8.0，在比較例 B-2 設定為 91.5：3.75：0.25：4.0。比較例 B-1 的正極孔隙率係 20.86%，電池設計容量係 3.80An。而且，比較例 B-2 的正極孔隙率係 31.38%，電池設計容量係 4.00Ah。

(試驗 B)

其次，對於實施例及比較例的各電池，如下所述，(a)實施充電，(b)測定初期放電容量以後，(c)在常溫(室溫)／高溫環境下實施充放電脈衝周期試驗，(d)測定放電容量和輸出功率。

(a)充電：以周圍溫度 25°C ，4.1V 的額定電壓(但，限制電流 1CA)容電 5 小時。

(b)測定初期放電容量：以周圍溫度 25°C ，1CA 的額定電流放電至終止電壓 2.7V 測定初期的放電容量。

(c)充放電脈衝周期試驗：測定初期放電容量以後，在 25°C 或 50°C 的恒溫槽內，重複以電流值 10CA 放電(放電終止電壓 2.7V)，和以電流值 10CA 的充電(充電終止電壓 4.1V)。

(d)測定放電容量及輸出功率：充放電脈衝周期試驗測定經過 10 萬周期後的各電池的充放電容量(Ah)及輸出功率(W)。

在下表 4 表示以充放電脈衝周期試驗測定經過 10 萬周

五、發明說明 (16)

期後的各電池的常溫 (25℃)及高溫 (50℃)的放電容量及輸出功率結果。

表 4

	放電容量 (Ah)				輸出功率 (W)			
	25℃		50℃		25℃		50℃	
	初期	試驗後	初期	試驗後	初期	試驗後	初期	試驗後
實施例 B-1	3.52	3.33	3.34	3.14	643	495	584	391
實施例 B-2	3.55	3.35	3.40	3.20	645	500	600	410
實施例 B-3	3.53	3.31	3.38	3.14	645	489	590	397
實施例 B-4	3.55	3.32	3.39	3.15	641	492	593	400
實施例 B-5	3.50	3.30	3.38	3.12	639	491	590	389
比較例 B-1	3.22	3.05	3.15	2.99	620	450	552	352
比較例 B-2	3.51	3.20	3.35	3.00	639	480	590	370

如表 3 及表 4 所示，實施例 B-1～B-5 的電池，較正極孔隙率 20.86%的比較例 B-1 的電池，常溫及高溫環境下，放電容量及輸出功率均優良。一方面，比較例 B-2 的電池正極混合物中的正極活性物質 LiMn_2O_4 的配合比係 91.5 wt%而高於實施例 B-1～B-5 的電池，但由於正極孔隙率超過 31%，因此 10 萬周基後的放電容量及輸出功率均降低於常溫及高溫環境下。因此，明白藉由將正極孔隙率設定為 21%～31%在常溫及高溫環境下可使提高周期壽命特性及輸出特性。所以實施例 B-1～實施例 B-5 的電池對於周期壽命特性及輸出特性優良的理由是，因為非水性電解液的浸潤性及隨著充放電的離子擴散性和傳導性良好地進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (¹⁷)

行。如果再檢討試驗結果，即實施例 B-2 的電池顯示最好的周期壽命特性及輸出特性。如表 3 所示，實施例 B-2 的電池正極孔隙率係 26.64%。因此，明白合適的正極孔隙率在 26%附近。如果也考慮其他實施例的電池的周期壽命特性及輸出特性，即認為理想的正極孔隙率的範圍係 25%~27%。

而且，如表 3 所示，實施例 B-1~B-5 的電池的正極混合物密度在 $2.58\text{g/cm}^3 \sim 2.72\text{g/cm}^3$ 的範圍。因此正極混合物密度最好設定為 $2.58\text{g/cm}^3 \sim 2.72\text{g/cm}^3$ 。如果比較例相同配合比的實施例 B-2、B-4、B-5 的電池，即明白由於實施例 B-2 的電池最合適，所以將正極混合物密度設定為 2.65g/cm^3 附近更理想。

並且，如果檢討實施例 B-1~B-5 的電池的正極配合比，即明白在正極混合物含有的正極活性物質最好設定為 80~90wt%。

實施例 B-1~B-5 的電池，常溫 (25℃) 及高溫 (50℃) 的環境下，同時 10 萬周期後的放電容量維持率 (以初期放電容量除於 10 萬周期後放電容量的百分比)，和比較例 B-1 的電池大致相同，比較例 B-2 的電池優良，而且，在 10 萬周期後的輸出維持率 (以初期輸出功率除於 10 萬周期功率的百分比)，較比較例 B-1 及 B-2 的電池優良。

如果整理以上，因將正極孔隙率設定為 21%~31%，而良好的實施電解液的滲透性及隨著充放電的離子擴散性和傳導性，可實現輸出特性優良的鋰離子二次電池。此時，

五、發明說明 (¹⁸)

正極混合物密度最好在 $2.58\text{g/cm}^3 \sim 2.72\text{g/cm}^3$ ，在正極混合物含有的鋰錳複氧化物的配合比，最好設定為 80 重量%至 90 重量%。

(第 3 實施形態)

茲參閱式說明有關適用於將本發明裝載於 EV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 3 實施形態如下：

<正極>

以重量比 85：8：2：5 的比例作為正極活性物質混合錳鋰鋰 (LiMn_2O_2) 粉或鈷酸鋰 (LiCoO_2) 粉末，和作為導電劑混合鱗片狀石墨 (平均粒徑： $20\mu\text{m}$) 及乙炔黑 (以下，簡稱 AB)，和作為黏合劑混合 PVDF，在這裡添加分散溶媒的 NMP 攪拌獲得泥漿 P。將此泥漿 P 塗敷於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔 (正極集電體) 的兩面以便實質上形成均勻而且均質，同時在正極縱向的一方側緣留下寬度 50mm 的未塗敷部。

以後乾燥、衝壓，裁斷獲得寬度 300mm，如後述，長度 $L_p(\text{cm})$ ，鋁箔兩面的 (不包括鋁箔的厚度) 正極活性物質混合物 (層) 的厚度 $T_p(\mu\text{m})$ ，容積密度 $A_p(\text{g/cm}^3)$ 及孔隙量 $P_p(\text{cm}^3)$ 的多孔質體實質上形成均勻的帶狀正極。此時，藉由改變壓機壓力，可改變正極活性物質混合物層的容積密度 A_p ，可改變孔隙率亦即孔隙量 P_p 。

在正極的泥漿未塗敷部裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且，將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，引導片的寬度設定為 10mm。

<負極>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (19)

在珠串狀石墨粉末或非晶質碳粉 92 重量份為黏合劑添加 8 重量份的 PVDF，在此處添加散溶媒的 NMP，攪拌以後獲得泥漿 N。將此泥漿 N 塗敷於厚度 10 μ m 的輥軋銅箔(負極集電體)的兩面以便形成實質上均勻而且均質，同時在負極縱向的一方側像留下寬度 50mm 的未塗敷部。

以後乾燥、衝壓，裁斷獲得寬度 306mm，如後述，長度 Ln(cm)，銅箔兩面(不包括銅箔的厚度)負極活性物質混合物(層)的厚度 Tn(μ m)，容積密度 An(g/cm³)及孔隙量 Pn(cm³)的多孔質體(孔隙)實質上形成均勻的帶狀負極。此時，藉由改變壓機壓力，可改變負極活性物質混合物層的容積密度 An，可改變孔隙率亦即孔隙量 Pn。

在負極的未塗敷部和正極相同裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且，將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，將引導片的寬度設定為 10mm。

<電池的裝配>

介由可通過厚度 40 μ m 鋰離子的聚乙炔製分離器纏繞上述所製作的帶狀的正極和負極，以免直接接觸這些兩極板。此時，使正極及負極的引導片(參閱第 1 圖的符號 9)，以便分別位於纏繞群的互相相反側的兩端面。對於分離器使用孔隙率 40%，後述長度 Ls(cm)，孔隙率 Ps(cm³)者。此外，分離器的長度 Ls 為防止正極及負極的接觸因設定折疊雙重使用，而形成正極，負極的長度 Lp，Ln 的 2 倍以上。

而且，纏繞正極及負極時，在纏繞最內周正極不會朝纏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (20)

繞方向從負極突出，將負極的長度設定為長於正極的長度 18cm，以免在最外周正極也不會朝纏繞方向從負極突出。將負極活性物質塗敷部的寬度，設定為長於正極活性物質塗敷部的寬度 6mm，以免在纏繞方向和垂直方向使正極活性物質塗敷部從負極活性物質塗敷部突出。

然後，調整纏繞群徑，正極，負極，分離器的長度，設定為 $65 \pm 0.1\text{m}$ 。此纏繞群的總孔隙量 $P_t(\text{cm}^3)$ ，形成正極的孔隙量 P_p ，負極的孔隙量 P_n 及分離器的孔隙量 P_s 的和 ($P_t = P_p + P_n + P_s$)。

如第 1 圖所示，使從負極導出的引導片 9 變形，使其全部，在從位於軸心 11 大致延長線上的極柱(正極外部端子 1)的周圍一體突出的凸緣部 7 周面附近集合，接觸以後，將引導片 9 和凸緣部 7 周面超音波焊接將引導片 9 連接固定於凸緣 7 周面。而且，從負極外部端子 1 和負極導出的和引導片 9 的連續操作，也和從正極外部端子 1 和正極導出的引導片 9 的連續操作同樣實施。

以後，在正極外部端子 1 及負極外部端子 1' 的凸緣部 7 周面全周實施絕緣包覆 8。此絕緣包覆 8，也達到纏繞群 6 外周全周。對於絕緣包覆 8，以基材聚醯亞胺使用將由環己丙烯酸所成的膠接劑塗敷於其單面的膠帶。將其膠帶從凸緣部 7 周面涵蓋纏繞群 6 外周面捲多重作為絕緣包覆 8。調整捲數以便纏繞群 6 的最大徑部形成絕緣包覆 8 存在部，將該最大徑較不銹鋼製的電池容器 5 的內徑略縮小將纏繞群 6 插入電池容器 5 內。電池容器 5 的外徑係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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 (²¹)

67mm，內徑係 66mm。

然後，將氧化鋁製而和圓盤狀電池蓋 4 背面接觸的部份厚度 2mm，內徑 16mm，外徑 25mm 的第 2 陶瓷墊片 3'，如第 1 圖所示，分別套入前端構成正極外部端子 1 的極柱，前端構成負極外部端子 1' 的極柱。而且，將氧化鋁製而厚度 2mm，內徑 16mm，外徑 28mm 的平板狀第 1 陶瓷墊片 3 載置於電池蓋 4，將正極外部端子 1，負極外部端子 1' 分別透過第 1 的陶瓷墊片 3。以後，將電池蓋 4 周端面套入電池容器 5 開口部，雷射焊接雙方的接觸部全域。此時，正極外部端子 1，負極外部端子 1'，貫通形成於電池蓋 4 中心的孔突出於電池蓋 4 外部。然後，如第 1 圖所示，將較第 1 的陶瓷墊片 3，金屬製螺帽 2 底面光滑的金屬墊片 14，依此順序分別套入正極外部端子 1，負極外部端子 1'。此外，在電池蓋 4 裝設視電池的內壓上昇開裂的開裂閥 10。開裂閥 10 的開裂壓設定為 130~180kPa。

接著，將螺帽 2 別螺著於正極外部端子 1，負極外部端子 1'，介由 2 的陶瓷墊片 3'，第 1 的陶瓷墊片 3，金屬墊片 14 在凸緣部 7 和螺帽 2 之間依固鎖固定電池蓋 4。此時的固鎖扭力值設定為 7N·m。此外，金屬墊片 14 不回轉至結束固鎖作業。以此狀態，依使介於電池蓋 14 背面積凸緣部 7 之間的橡膠 (EPDM) 製 O 環 16 的壓縮從外氣遮斷電池容器 5 內部的發電要素。

以後，從形成電池蓋 4 的注液口 15 將非水性電解液 B 注入後述注液量 $V_e(g)$ ，封閉其注液口 15，裝配圓筒型鋰

五、發明說明 (22)

離子二次電池 20。以後，因實施初次充電而附與作為電池的功能。此外，對於圓筒型鋰離子二次電池 20，未裝設視電池容器 5 的內壓上昇遮斷電流的電流遮斷機構。

對於非水性電解液 B，和第 2 實施例相同將六氟磷酸鋰 (LiPF₆)溶解額定量於 EC 和 PMC 和 DEC 的體積比 1：1：1 的混合溶液中，使用將電解液中的鋰離子量設定為額定濃度 (以下，簡稱 Li 濃度)者。而且，將纏繞群 6 對於總孔隙量 Pt 的非水性電解液注液量 Ve 比例 Ve/Pt (以下，簡稱對孔隙注液率)設定為 1.0 倍以上。

(實施例 C)

茲按照第 3 實施形態，說明有關變更各種纏繞群 6 的總孔隙量 Pt 及非水性電解液的 Li 濃度，注液率 Ve 等製作的實施例電池如下：而且，合併記載有關為比較所製作的比較例的電池。

如下表 5 所示，在實施例 C-1，對於正極活性物質使用日本化學工業股份有限公司製鈷酸鋰 (LiCoO₂)粉末，商品名稱 Se1seed C-10，將正極活性物質混合物層的厚度 Tp 設定為 186μm，將容積密度 Ap 設定為 3.00g/cm³，將孔隙量 Pp 設定為 88cm³，製作長度 Lp604cm 的正極。在這裡孔隙量 Pp 係使用由正極活性物質混合物層的厚度，和塗敷重量及正極活性物質層構成材料的比重 (真密度)所計算的數值。各活性物質層構成材料的比重，可使用如比色計測定 (對於負極也相同)。此外，在本實施例以及以下的實施例及比較例的電極，各活性物質層構成材料的比重，係鈷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (²³)

酸鋰 5.1，錳酸鋰 4.28，鱗片狀石墨 2.22，AB1、31，PVDF1.77，珠串狀石墨 MCMB2.2，非晶質 carbotion P(商品名稱，吳羽化學工業股份有限公司製)1.52。

對於負極活性物質使用大阪氣體化學股份有限公司製珠串狀石墨粉末，商品名稱 MCMB，將負極活性物質混合物層的厚度 Tn 設定為 198 μ m，將容積密度 An 設定為 1.4g/cm³，將孔隙量 n 設定為 133m³，作長度 Ln622cm 的負極。

介由長度 Ls=1309cm(孔隙量 Ps=67cm³)的分離器纏繞製作纏繞群 6 的正極和負極。纏繞群 6 的總孔隙量 Pt 形成 288cm³。將 Li 濃度 1.0 ℓ /mol 非水性電解液注入注液量 Ve=288g 電池容器 5 內裝配電池。本實施例的電池的對孔隙注液率 Ve/Pt 形成 1.00。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 5

	正極					負極					分離器		纏繞群 總孔隙 Pt	電解液		對孔隙 注液率 Ve/Pt
	活性物質	長度	厚度	密度	孔隙	活性物質	長度	厚度	密度	孔隙	長度	孔隙		Li 濃度	注液量 Ve	
		Lp	Tp	Ap			Pp	Ln	Tn							
實施例 C-1	LiCoO ₂	604	186	3.00	88	MCMB	622	198	1.4	133	1309	67	288	1.0	288.0	1.00
實施例 C-2														0.65	316.8	1.10
實施例 C-3														0.7	316.8	1.10
實施例 C-4		604	186	3.00	88		622	198	1.4	133	1309	67	288	1.0	360.0	1.25
實施例 C-5														1.0	432.0	1.50
實施例 C-6														1.5	316.8	1.10
實施例 C-7	642	180	3.00	91	PIC	660	176	1.0	126	1385	71	288	1.7	316.8	1.10	
實施例 C-8													1.0	288.0	1.00	
實施例 C-9													1.0	360.0	1.25	
實施例 C-10	623	211	2.66	102		641	160	1.0	112	1347	69	283	1.0	432.0	1.50	
實施例 C-11													1.0	283.0	1.00	
實施例 C-12													0.65	311.3	1.10	
實施例 C-13	LiMn ₂ O ₄	623	211	2.66	102	PIC	641	160	1.0	112	1347	69	283	0.7	311.3	1.10
實施例 C-14														1.0	353.75	1.25
實施例 C-15														1.0	424.5	1.50
實施例 C-16		623	211	2.66	102		641	160	1.0	112	1347	69	283	1.5	311.3	1.10
實施例 C-17														1.7	311.3	1.10
比較例 C-1														LiCoO ₂	604	186
比較例 C-2	LiMn ₂ O ₄	623	211	2.66	102	PIC	641	160	1.0	112	1347	69	283	1.0	268.85	0.95

A7
B7

五、發明說明 (24)

五、發明說明 (25)

<實施例 C-2~C-7>

如表 5 所示，在實施例 C-2~實施例 C-7，除非水性電解液的 Li 濃度及注液量 V_e 以外，和上述實施例 C-1 相同製作電池。在實施例 C-2，注入 Li 濃度=0.5 ℓ / mol ，注液量 $V_e=316.8\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/Pt=1.1$)。在實施例 C-3，注入 Li 濃度=0.7 ℓ / mol ，注液量 $V_e=316.8\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/Pt=1.1$)。在實施例 C-4，注入 Li 濃度=1.0 ℓ / mol ，注液量 $V_e=360.0\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/Pt=1.25$)。在實施例 C-5，注入 Li 濃度=1.0 ℓ / mol ，注液量 $V_e=43.2\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/Pt=1.5$)。在實施例 C-6，注入 Li 濃度=1.5 ℓ / mol ，注液量 $V_e=316.8\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/Pt=1.1$)。在實施例 C-7，注入 Li 濃度=1.7 ℓ / mol ，注液量 $V_e=316.8\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/Pt=1.1$)。

<實施例 C-8~C-10>

如表 5 所示，在實施例 C-8~C-10，對於正極活性物質使用 selseed C-10，將正極活性物質混合物層的厚度 T_p 設定為 $180\mu\text{m}$ ，將容積密度 A_p 設定為 $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，將孔隙量 P_p 設定為 91cm^3 ，製作長度 $L_p642\text{cm}$ 的正極。一方面，對於負極活性物質使用吳羽化學工業股份有限公司製非晶質碳粉，商品名稱 carbotion P(在下表簡稱 PIC)，將負極活性物質混合物層的厚度 T_n 設定為 $176\mu\text{m}$ ，容積密度 A_n 設定為 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，將孔隙量 P_n 設定為 126cm^3 ，製作

五、發明說明 (26)

長度 $L_n660\text{cm}$ 的負極。介由長度 $L_s=1385\text{cm}$ (孔隙量 $P_s=71\text{cm}^3$) 的分離器纏繞正極和負極，製作纏繞群 6。纏繞群 6 的孔隙率 P_t 形成 288cm^3 。

在實施例 C-8~實施例 C-10，將非水性電解液 Li 濃度設定為 1.0 g/mol ，僅改變注液量 V_e 製作電池。在實施例 C-8 注入注液量 $V_e=288.0\text{g}$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.0$)，在實施例 C-9 注入注液量 $V_e=360.0\text{g}$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.25$)，在實施例 C-10 注入注液量 $V_e=423.0\text{g}$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.5$)。

<實施例 C-11~C-17>

如表 5 所示，在實施例 C-11~C-17，對於正極活性物質使用三井金屬股份有限公司製錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，將正極活性物質混合物層的厚度 T_p 設定為 $211\mu\text{m}$ ，將容積密度 A_p 設定為 2.66g/cm^3 ，將孔隙量 P_p 設定為 102cm^3 ，製作長度 $L_p623\text{cm}$ 的正極。一方面，對於負極活性物質使用非晶質碳粉 carbotion P，將負極活性物質混合物層的厚度 T_n 設定為 $160\mu\text{m}$ ，將容積密度 A_n 設定為 1.0g/cm^3 ，將孔隙量 P_n 設定為 112cm^3 ，製作長度 $L_n641\text{cm}$ 的負極。介由長度 $L_s=1347\text{cm}$ (孔隙量 $P_s=69\text{cm}^3$) 的分離器纏繞正極和負極，製作纏繞群 6。纏繞群 6 的總孔隙量 P_t 形成 283cm^3 。

在實施例 C-11~實施例 C-17，改變非水性電解液的 Li 濃度及注液量 V_e 製作電池。在實施例 C-11，注入 Li 濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (²⁷)

=1.0 ℓ /mol，注液量 $V_e=283.0\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.0$)。在實施例 C-12，注入 Li 濃度=0.65 ℓ /mol，注液量 $V_e=311.3\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 C-13，注入 Li 濃度=0.7 ℓ /mol，注液量 $V_e=311.3\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 C-14，注入 Li 濃度=1.0 ℓ /mol，注液量 $V_e=353.75\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.35$)。在實施例 C-15，注入 Li 濃度=1.0 ℓ /mol，注液量 $V_e=424.5\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.5$)。在實施例 C-16，注入 Li 濃度=1.5 ℓ，注液量 $V_e=311.3\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 C-17，注入 Li 濃度=1.7 ℓ /mol，注液量 $V_e=311.3\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。

<比較例 C-1、C-2>

如表 5 所示，在比較例 C-1，除將非水性電解液的注液量 V_e 設定為 273.6g(對孔隙注液率 $V_e/P_t=0.95$)以外和上述實施例 C-1 相同製作電池。在比較例 C-2，除將非水性電解液的注液量 V_e 設定為 268.85g(對孔隙注液率 $V_e/P_t=0.95$)以外和上述實施例 C-11 相同製作電池。

(試驗 C)

其次，對於製作如上的實施例及比較例的各電池，以室溫充電以後放電，測定放電容量。充電條件設定為 4.2V 額定電壓，限制電流 30A，4.5 小時。放電條件設定為 10A

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (²⁸)

額定電流，終止電壓 2.7V。

以後，以所獲得的放電容量為基準，以 0.2C，0.5C，1.0C 將 4.2V 充電狀態的各電池連續放電各 10 秒鐘。對於橫軸電流，將第各 10 秒的電壓繪圖於縱軸，讀出直線近似 3 點的直線和屬於終止電壓的 2.7V 交叉之點的電流值，將此電流值和 2.7V 的積作為該電池的輸出功率。

並且以後，將各電池在 25±2℃ 的空氣依下列條件重複充放電 100 周期以和初期的輸出功率相同的方式求出第 100 周期的輸出功率，計算對於初期輸出功率的第 100 周期的輸出功率的百分比(輸出功率維持率)。

充電：4.2V 額定電壓，限制電流**0.5**CA，4.5 小時

放電：0.5CA 額定電流，終止電壓 2.7V

在下表表示這些一系列試驗的試驗結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (29)

表 6

	4.2V 容量 (Ah)	初期輸出功率 (W)	輸出維持率 (%)
實施例 C-1	113	4500	66
實施例 C-2	110	4030	81
實施例 C-3	114	4710	73
實施例 C-4	116	4810	85
實施例 C-5	116	4820	85
實施例 C-6	114	4740	70
實施例 C-7	110	4080	80
實施例 C-8	105	4910	79
實施例 C-9	106	5000	88
實施例 C-10	106	5000	88
實施例 C-11	74	5260	89
實施例 C-12	73	4190	83
實施例 C-13	75	5200	91
實施例 C-14	75	5280	93
實施例 C-15	75	5280	93
實施例 C-16	75	5180	89
實施例 C-17	73	4210	82
比較例 C-1	106	3560	50
比較例 C-2	66	3680	55

如從表 5 及表 6 即可明白，對於正極活性物質使用鈷酸鋰 (LiCoO₂)，對於負極活性物質使用 MCMB 的比較例 C-1，實施例 C-1~C-7 的電池中，將非水性電解液 Li 濃度設定為 0.7 ℓ /mol 的 0.65 ℓ /mol 實施例 C-2 的電池，或設定為高於 1.5 ℓ /mol 的 1.7 ℓ /mol 實施例 C-7 的電池，電池容量雖不會大量降低，但和將 Li 濃度設定為 0.7 ℓ /mol 以上，而且，1.5 ℓ /mol 以下的其他電池比較雖若干但對於輸出功率發現遜色。並且，在對孔隙注液率 Ve/Pt 低於 1.0 的 0.95 較例 C-1 的電池，初期容量雖 106Ah 而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (30)

良好，但明白第 100 周期的輸出維持率 50%，和對孔隙注液率 V_e/P_t 對於 1.0 以上的其他實施例的電池遜色。此外，在以上的電池如果對孔隙注液率 V_e/P_t 超過 1.25，即較其他的實施例電池對於輸出維持率沒有重大的變化。

而且，對於正極活性物質使用鈷酸鋰，對於負極活性物質使用非晶質碳，將非水性電解液的 Li 濃度設定為 $1.0 \text{ } \ell / \text{mol}$ ，將對孔隙注液率 V_e/P_t 設定為 1.0~1.5 的實施例 C-8~C-10 的電池，明白初期容量，初期輸出功率及輸出維持率都良好。

並且，對於正極活性物質使用錳酸鋰，對於負極活性物質使用非晶質碳的比較例 C-2，實施例 C-11~C-17 的電池中，在設定為非水性電解液的 Li 濃度低於 $0.7 \text{ } \ell / \text{mol}$ 的 $0.65 \text{ } \ell / \text{mol}$ ，或高於 $1.5 \text{ } \ell / \text{mol}$ 的 $1.7 \text{ } \ell / \text{mol}$ 的實施例 C-12、C-17 的電池，雖不會大量降低初期容量，但具有所謂和其他的電池比較初期輸出功率小的困難點。此外，在這些電池，如果對孔隙注液率 V_e/P_t 超過 1.25，即較其他的實施例對於輸出維持率並無重大的變化。

如果整理上述，因將容納於電池容器內的非水性電解液的液量設定為纏繞群的孔隙量的 1.0 倍以上，而對於形成於正極混合物及負極混合物的多孔質體，浸潤、擴散促進，維持和活性物質的電氣化學反應的非水性電解液，因此可確保高度初期輸出功率。而且，被抑制降低輸出功率，可實現長壽的非水性電解液二次電池。此時，如果將非水性電解液中的鋰離子量設定為 $0.7 \text{ mol} / \ell$ 以上，而

五、發明說明 (³¹)

且， $1.5\text{mol}/\ell$ 以下，即可獲得高度初期輸出功率。而且，如果將非水性電解液的液量，設定為電極纏繞群的孔隙量的 1.25 倍以上，即可更加抑制降低輸出功率。此時，對於負極活性物質最好非晶質碳，對於正極活性物質最好錳複氧化物。

(第 4 實施形態)

茲參閱圖式說明有關將本發明適用於裝載於 HEV 的圓筒型鋰離子電池的第 4 實施形態如下：此外，在本實施形態對於和第 3 實施形態同一的構件附加同一符號省略其說明，僅說明不同之處。

<正極>

將和第 3 實施形態同一的泥漿 P，塗敷於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔兩面以便實質上形成均勻而且均質，同時在正極縱向的一方側緣留下寬度 30mm 的未塗敷部。以後乾燥，衝壓，裁斷以便獲得寬度 80mm，如後述，長度 $L_p(\text{cm})$ ，鋁箔兩面的(不包括鋁箔的厚度)正極活性物質混合物層的厚度 $T_p(\mu\text{m})$ ，容積密度 $A_p(\text{g}/\text{cm}^3)$ 及孔隙量 $P_p(\text{cm}^3)$ 的多孔質體(孔隙)實質上形成均勻的正極。在正極的泥漿未塗敷部裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且，將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，引導片的寬度設定為 5mm。

<負極>

將和第 3 實施形態同一的泥漿 N，塗敷於厚度 $10\mu\text{m}$ 的軋軋銅箔的兩面以便實質上形成均質，同時在負極縱向的一方側緣留下寬度 30mm 的未塗敷部。以後乾燥，衝壓，裁

五、發明說明 (32)

斷獲得寬度 86mm，如後述長度 $L_n(\text{cm})$ ，銅箔兩面的(不包括銅箔的厚度)負極活性物質混合物層的厚度 $T_n(\mu\text{m})$ ，容積密度 $A_n(\text{g}/\text{cm}^3)$ 及孔隙量 $P_n(\text{cm}^3)$ 的多孔質體(孔隙)實質上形成均質的帶狀負極。在負極的泥漿未塗敷部和正極同樣裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且，將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，將引導片的寬度設定為 5mm。此外，將負極的長度設定為長於 12cm 正極的長度，將負極活性物質塗敷部的寬度，設定長於正極活性物質塗敷部的寬度 6mm。

<電池的裝配>

將上述所製作帶狀的正極和負極，介由可通過厚度 40 μm 鋰離子的聚乙烯製分離器纏繞以免這些兩極板直接接觸。和第 3 實施形態同樣，對於分離器使用孔隙率 40%，後述長度 $L_s(\text{cm})$ ，孔隙量 $P_s(\text{cm}^3)$ 者，為防止正極及負極的接觸作為折疊雙重使用。

然後，調整纏繞群徑，正極，負極，分離器的長度，設定為 $38\pm0.1\text{mm}$ 。此纏繞群的總孔隙量 $P_t(\text{cm}^3)$ ，形成正極的孔隙量 P_p ，負極的孔隙量 P_n 及分離器的孔隙量 P_s 的和 ($P_t=P_p+P_n+P_s$)。

如第 2 圖所示，改變從纏繞群 105 的兩端導出的正極引導片 108、負極引導片 109 分別焊接於屬圓環狀導體的正極集電環 111，負極集電環 112。以後，為防止纏繞群 105 和圓筒狀的有底電池罐 106 的電氣接觸，對於纏繞群 105 的外周面全周實施絕緣包覆。對於此絕緣包覆，使用基材

五、發明說明 (33)

聚醯亞胺，在其單面塗敷由環己甲丙烯酸所成膠接劑的膠帶。將此膠帶涵蓋纏繞群 105 的外周面捲 1 周以上作為絕緣包覆 113。此時，調整捲數以便纏繞群 105 的最大徑都形成絕緣包覆存在部，將該最大徑設定為略小於屬於電池罐 106 內徑的 39mm。接著，分別由導體引導將正極集電環 111，焊接於內裝開裂閥成為外部輸出功率的電池蓋 107，將正極集電環 112 焊接於成為外部端子的電池罐 106，將纏繞群 105 容納，固定於電池罐 106 內。此外，開裂閥的開裂壓力被設定為 $1.3 \sim 1.8 \times 10^6 \text{Pa}$ 。

然後，將非水性電解液 B 注入規定注液量 $V_e(g)$ 於電池罐 106 內以後，介由墊片 110 以電池蓋 107 封口電池罐 106 的開口部，裝配圓筒型鋰離子二次電池。以後，藉由實施初次充電附與作為電池的功能。

將纏繞群 105 對於總孔隙量 P_t 的屬於非水性電解液的注液量 V_e 比例的對孔隙注液率 V_e/P_t 設定為 1.0 倍以上。

(實施例 D)

茲按照第 4 實施形態，說明有關變更各種纏繞群 105 的總孔隙量 P_t 及非水性電解液的 Li 濃度，注液量 V_e 等製作的實施例電池如下：此外，合併記載有關為比較所製作的比較例的電池。而且，在本實施例，和上述實施例 C 相同，孔隙量 P_p ，使用從正極活性物質混合物層的厚度 T_p ，和塗敷重量及正極活性物質層構成材料的比重(真密度)計算的數值。並且，各活性物質層構成材料的比重也

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (34)

設定為和實施例 C 相同。

<實施例 D-1~D-7>

如下表 7 所示，在實施例 D-1~D-7，按照第 4 實施形態，對於正極活性物質使用 selseed C-10，將正極活性物質混合物層的厚度 T_p 設定為 $80\mu\text{m}$ ，將容積密度 A_p 設定為 $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，將孔隙量 P_p 設定為 6.3cm^3 ，製作長度 $L_p367\text{cm}$ 的正極。而且，對於負極活性物質使用 MCMB，將負極活性物質混合物層的厚度 T_n 設定為 $86\mu\text{m}$ ，將容積密度 A_n 設定為 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，將孔隙量 P_n 設定為 9.7cm^3 ，製作長度 $L_n379\text{cm}$ 的負極。介由長度 $L_s=830\text{cm}$ (孔隙量 $P_s=12.6\text{cm}^3$) 的分離器纏繞正極和負極，製作纏繞群 105。纏繞群 105 的總孔隙量 P_t 形成 28.6cm^3 。

在實施例 D-1~實施例 D-7，改變非水性電解液的 Li 濃度及注液量 V_e 製作電池。在實施例 D-1，注入 Li 濃度= $1.0\text{ }\ell/\text{mol}$ ，注液量 $V_e=28.5\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.0$)。在實施例 D-2，注入 Li 濃度= $0.65\text{ }\ell/\text{mol}$ ，注液量 $V_e=36.5\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 D-3，注入 Li 濃度= $1.0\text{ }\ell/\text{mol}$ ，注液量 $V_e=31.5\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 D-4，注入 Li 濃度= $1.0\text{ }\ell/\text{mol}$ ，注液量 $V_e=35.8\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.25$)。電池。在實施例 D-5，注入 Li 濃度= $1.0\text{ }\ell/\text{mol}$ ，注液量 $V_e=42.9\text{g}$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.5$)。在實施例 D-6，注入 Li 濃度= $1.5\text{ }\ell/\text{mol}$ ，注液量 $V_e=31.5\text{g}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (35)

的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 D-7，注入 Li 濃度=1.7 ℓ /mol ，注液量 $V_e=31.5g$ 的非水性電解液(對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (36)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

表 7

	正極				負極				分離器			總繞群 孔隙率 Pt	電解液		對孔隙 注液率 Ve/Pc	
	活性物質	長度	厚度	密度	孔隙	活性物質	長度	厚度	密度	孔隙	長度		孔隙	Li 濃度		注液量 Ve
		Lp	Tp				Ap	Pp								
實施例 D-1	LiCoO ₂	367	80	3.00	6.3	MCMB	379	86	1.4	9.7	830	12.6	28.6	1.0	28.6	1.00
實施例 D-2														0.65	31.5	1.10
實施例 D-3														0.7	31.5	1.10
實施例 C-4														1.0	35.8	1.25
實施例 D-5														1.0	42.9	1.50
實施例 D-6	LiCoO ₂	367	80	3.00	6.3	MCMB	379	86	1.4	9.7	830	12.6	28.6	1.5	31.5	1.10
實施例 D-7														1.7	31.5	1.10
實施例 D-8														1.0	28.8	1.00
實施例 D-9														1.0	36.0	1.25
實施例 D-10														1.0	43.2	1.50
實施例 D-11	LiMn ₂ O ₄	375	91	2.66	7.5	PIC	386	66	1.0	1.0	844	12.8	28.0	1.0	28.0	1.00
實施例 D-12														0.65	30.8	1.10
實施例 D-13														0.7	30.8	1.10
實施例 D-14														1.0	35.0	1.25
實施例 D-15														1.0	42.0	1.50
實施例 D-16	LiCoO ₂	367	80	3.00	6.3	MCMB	379	86	1.4	9.7	830	12.6	28.6	1.5	30.8	1.10
實施例 D-17														1.7	30.8	1.10
比較例 D-1														1.0	27.2	0.95
比較例 D-2	LiMn ₂ O ₄	375	91	2.66	7.5	PIC	386	66	1.0	7.7	844	12.8	28.0	1.0	26.6	0.95

五、發明說明 (37)

<實施例 D-8~D-10>

如表 7 所示，在實施例 D-8~D-10，對於正極活性物質使用 selseed C-10，將負極活性物質混合物層的厚度 T_p 設定為 $80\mu m$ ，將容積密度 A_p 設定為 $3.00g/cm^3$ ，將孔隙量 P_p 設定為 $6.1cm^3$ ，製作長度 L_p354cm 的正極。一方面，對於正極活性物質使用 carbotion P，將負極活性物質混合物層的厚度 L_n 設定為 $95\mu m$ ，將容積密度 A_n 設定為 $1.0g/cm^3$ ，將孔隙量 P_n 設定為 $10.5cm^3$ ，製作長度 L_n366cm 的負極。介由長度 $L_s=804cm$ (孔隙量 $P_s=12.2cm^3$) 的分離器纏繞正極和負極，製作纏繞群 105。纏繞群 105 的總孔隙量 P_t 形成 $28.8cm^3$ 。

在實施例 D-8~實施例 D-10，將非水性電解液的 Li 濃度設定為 $1.0\ell/mol$ ，僅改變注液量 V_e 製作電池。在實施例 D-8 注入注液量 $V_e=28.8g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.0$)，在實施例 D-9 注入注液量 $V_e=36.0g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.25$)，在實施例 D-10 注入注液量 $V_e=43.2g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.5$)。

<實施例 D-11~D-17>

如表 7 所示，在實施例 D-11~D-17，對於正極活性物質使用錳酸鋰 ($LiMn_2O_4$) 粉末，將正極活性物質混合物層的厚度 T_p 設定為 $91\mu m$ ，將容積密度 A_p 設定為 $2.66g/cm^3$ ，將孔隙量 P_p 設定為 $7.5cm^3$ ，製作長度 L_p375cm 的正極。一方面，對於負極活性物質使用非晶質碳粉

五、發明說明 (38)

carbotion P，將負極活性物質混合物層的厚度 T_n 設定為 $66\mu m$ ，將容積密度 A_n 設定為 $1.0g/cm^3$ ，將孔隙量 P_n 設定為 $7.7cm^3$ ，製作長度 L_n386cm 的負極。介由長度 $L_s=844cm$ (孔隙量 $P_s=12.8cm^3$) 的分離器纏繞正極和負極，製作纏繞群 105。纏繞群 105 的總孔隙量 P_t 形成 $28.0cm^3$ 。

在實施例 D-11～實施例 D-17，改變非水性電解液的 Li 濃度及注液量 V_e 製作電池。在實施例 D-11，注入 Li 濃度 $=1.0\ell/mol$ ，注液量 $V_e=28.0g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.0$)。在實施例 D-12，注入 Li 濃度 $=0.65\ell/mol$ ，注液量 $V_e=30.8g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 D-13，注入 Li 濃度 $=0.7\ell/mol$ ，注液量 $V_e=30.8g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 D-14，注入 Li 濃度 $=1.0\ell/mol$ ，注液量 $V_e=35.0g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.25$)。在實施例 D-15，注入 Li 濃度 $=1.0\ell/mol$ ，注液量 $V_e=42.0g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.5$)。在實施例 D-16，注入 Li 濃度 $=1.5\ell/mol$ ，注液量 $V_e=30.8g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。在實施例 D-17，注入 Li 濃度 $=1.7\ell/mol$ ，注液量 $V_e=30.8g$ 的非水性電解液 (對孔隙注液率 $V_e/P_t=1.1$)。

<比較例 D-1、D-2>

如表 7 所示，在比較例 D-1，除將非水性電解液的注液量 V_e 設定為 $27.2g$ (對孔隙注液率 $V_e/P_t=0.95$) 以外和上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (39)

述實施例 D-1 相同製作電池。而且，在比較例 D-2，除將非水性電解液的注液量 V_e 設定為 26.6 g (對孔隙注液率 $V_e/P_t=0.95$) 以外和上述實施例 D-11 同樣製作電池。
(試驗 D)

其次，對於製造如上述的實施例及比較例的各電池，以室溫充電以後放電，測定放電容量。充電條件設定為 4.1V 額定電壓，限制電流 5A，3.5 小時。放電條件設定為 1A 額定電流，終止電壓 2.7V。

以後，以所獲得的放電容量為基準，以 2C，5C，10C 將 4.1V 充電狀態的各電池連續放電各 10 秒鐘。對於橫軸電流，將第各 10 秒的電壓畫圖於縱軸，讀出近似直線 4 點的直線，和屬於終止電壓 2.7V 交叉之點的電流值，將以此電流值除於 2.7V 的數值作為該電池的直流電阻值。

並且以後，將各電池以 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的空氣依下列條件重複充放電 10 萬周期以和初期直流電阻值相同的方式求出第 10 萬周期的直流電阻值，計算對於初期直流電阻值的第 10 萬周期的直流電阻值的百分比 (電阻增加率)。

充電：5CV 額定電壓，上限電壓 4.1V

放電：5CA 額定電流，終止電壓 2.7V

在下表 8 表示這些一系列試驗的試驗結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (40)

表 8

	4.1V 容量 (Ah)	直流電阻 (mΩ)	電阻增加率 (%)
實施例 D-1	9.19	3.9	142
實施例 D-2	9.03	4.0	128
實施例 D-3	9.20	3.8	137
實施例 D-4	9.25	3.7	118
實施例 D-5	9.27	3.7	118
實施例 D-6	9.20	3.8	135
實施例 D-7	9.11	4.0	129
實施例 D-8	8.93	3.4	131
實施例 D-9	8.97	3.3	117
實施例 D-10	8.98	3.3	117
實施例 D-11	6.60	2.8	115
實施例 D-12	6.43	3.1	120
實施例 D-13	6.61	2.7	113
實施例 D-14	6.62	2.9	110
實施例 D-15	6.63	2.9	110
實施例 D-16	6.61	3.0	115
實施例 D-17	6.40	3.8	121
比較例 D-1	8.80	4.2	150
比較例 D-2	6.12	4.1	145

如從表 7 及表 6 即可明白，對於正極活性物質使用鈷酸鋰 (LiCoO₂)，對於負極活性物質使用 MCMB 的比較例 D-1，實施例 D-1~D-7 的電池中，將非水性電解液 Li 濃度設定為 0.7 ℓ /mol 的 0.65 ℓ /mol 的實施例 D-2 的電池，或設定高於 1.5 ℓ /mol 的 1.7 ℓ /mol 的實施例 D-7 的電池，雖不會大量降低電池容量，但和將 Li 濃度設定為 0.7 ℓ /mol 以上，而且，1.5 ℓ /mol 以下的其他電池比較雖是若干但發現遜色。並且，對孔隙注液率 Ve/Pt 在 0.95 的比較例 D-1 的電池，初期容量雖優良，但在初期直流電阻發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (⁴¹)

現遜色，並且，和第 10 萬周期的初期直流電阻增加 15%，和對孔隙注液率 $V_e/P_t 1.0$ 以上的其他實施例的電池比較即重大遜色。此外，如果在以上的電池對孔隙注液率 V_e/P_t 超過 1.25，即較其他的實施例的電池對於電阻增加率沒有重大的變化。

而且，對於正極活性物質使用鈷酸鋰，對於負極活性物質使用非晶質碳，將非水性電解液的 Li 濃度設定為 $1.0 \text{ } \ell / \text{mol}$ ，將對孔隙注液率 V_e/P_t 設定為 $1.0 \sim 1.5$ 的實施例 D-8~D-10 的電池，可明白初期容量，初期直流電阻及電阻增加率都良好。

並且，對於正極活性物質使用錳酸鋰，對於負極活性物質使用非晶質碳的比較例 D-2，實施例 D-11~D-17 的電池中，在將非水性電解液的 Li 濃度設定為低於 $0.7 \text{ } \ell / \text{mol}$ 的 $0.65 \text{ } \ell / \text{mol}$ ，或高於 $1.5 \text{ } \ell / \text{mol}$ 的 $1.7 \text{ } \ell / \text{mol}$ 的實施例 D-12、D-17 的電池，雖不會大量降低初期容量，但和其他的電池比較具有所謂初期直流電阻大的困難點。而且，在對孔隙注液率 V_e/P_t 低於 1.0 的 0.95 的 D-2 的電池，對於初期容量，初期電阻發現遜色，並且，在電阻增加率發現重大的遜色。此外，在這些電池，如果對孔隙注液率 V_e/P_t 超過 1.25，即較其他實施例的電池對於電阻增加率沒有大量的變化。

如果整理上述實施例 C 及本實施例 D 的結果，即藉由將對孔隙注液率 V_e/P_t 設定為 1.0 以上，而對於形成於正極混合物及負極混合物的多孔質體，浸潤、擴散促進，維持

五、發明說明 (⁴²)

和活性物質電氣化學反應的非水性電解液，因此可抑制降低輸出功率，或可縮小電阻增加率。而且，藉由將非水性電解液中的鋰離子量設定為 $0.7\text{mol}/\ell$ 以上，而且， $1.5\text{mol}/\ell$ 以下，而可獲得高度初期輸出功率，或可抑制低初期直流電阻，並且，對於負極活性物質，非晶質碳較珠串狀石墨的 MCMB 良好。注液量 V_e 在 1.25 以上使輸出維持率的確保或電阻增加率的抑制變成良好。並且，對於正極活性物質使用錳酸鋰較使用鈷酸鋰初期容量雖低，但可良好地維持輸出特性，尤其是第 100 周期的輸出維持率，或可使降低輸出入特性，尤其是第 100 周期的電阻維持率。這種高輸出功率，長壽的電池適合於 EV 或 HEV 用的電池。

(第 5 實施形態)

茲參閱圖式說明有關適用將本發明裝載於 EV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 5 實施形態如下：此外，在本實施形態對於和第 3 實施形態同一的構件附加同一的符號省略其說明，僅說明不同之處。

<正極>

和第 3 實施形態同樣，將泥漿 P 塗敷於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔(正極集電體)的兩面以便實質上形成均質，同時在正極縱向的一方側緣留下寬度 50mm 的未塗敷部。以後乾燥，衝壓，裁斷獲得寬度 30mm，額定長度，鋁箔兩面的(不包括鋁箔的厚度)正極活性物質混合物層的厚度 $x_p(\mu\text{m})$ 及孔隙量 $y_p(\text{體積}\%)$ 的帶狀正極。此時，將正極活性物質混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (43)

物的厚度 x_p 設定為 $200 \mu m \leq x_p \leq 300 \mu m$ 的範圍，將孔隙率 y_p 設定以便以下列公式(1)所示的 b_p 形成 $15 \leq b_p \leq 20$ 的範圍。藉由改變衝壓時的壓力，而可改變正極活性物質混合物層的容積密度，可改變正極活性物質混合物層的孔隙率 y_p 。在泥漿 P 未塗佈部裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，引導片的寬度設定為 10mm。

$$y_p = 0.05 x_p + b_p \tag{1}$$

<負極>

和第 3 實施形態同樣，將泥漿 n 塗敷於厚度 $10 \mu m$ 的軋軋銅箔(負極集電體)的兩面以便實質上形成均質，同時在負極縱向的一方側緣留下寬度 50mm 的未塗佈部。以後乾燥，衝壓，裁斷獲得寬度 306mm，額定長度，銅箔兩面的(不包括銅箔的厚度)負極活性物質混合物層的厚度 $x_n (\mu m)$ 及孔隙量 y_n (體積%)的帶狀負極。此時，將負極活性物質混合物的厚度 x_n 設定為 $140 \mu m \leq x_n \leq 280 \mu m$ 的範圍，設定孔隙率 y_n 以便以下列公式(2)所示的 b_n 形成 $25 \leq b_n \leq 30$ 的範圍。和正極同樣，藉由改變衝壓時的壓力，可改變負極活性物質混合物層的孔隙率 y_n 。在泥漿 n 未塗佈部裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，引導片的寬度設定為 10mm。

$$y_n = 0.05 x_n + b_n \tag{2}$$

<電池的裝配>

介由可通過厚度 $40 \mu m$ 鋰離子的聚乙烯製分離器纏繞上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (⁴⁴)

述所製作帶狀的正極和負極，以免直接接觸 這些兩極。
此時，以便使正極及負極的引導片，分別位於纏繞群的互
相相反側的兩端面。調整纏繞群徑，正極，負極，分離器
的長度，設定為 $65\pm0.1\text{mm}$ ，和第 3 實施形態同樣裝配圓
筒型鋰離子二次電池。此外，非水性電解液也使用和第 3
實施形態同一者。

(實施例 E)

茲說明有關按照第 5 實施形態製作的實施例電池如下：
此外，合併記載有關為比較所製作的比較例電池。

<實施例 E-1>

如下表 9 所示，在實施例 E-1，對於正極活性物質使用
鈷酸鋰 (LiCoO_2) 粉末，seiseed C-10，製作將正極活性物
質混合物層(正極活性物質塗敷部)的厚度 x_p (不包括正極
集電體的厚度)設定為 $200\mu\text{m}$ ，將孔隙率 y_p 設定為 26.1
體積%(以下僅稱%)的正極。此時， b_p 的數值形成 16.1。
在這裡孔隙率 y_p ，使用由正極活性物質混合物層的厚度
 x_p ，和塗敷重量及正極活性物質層構成材料的比重(真密
度)計算的數值。各活性物質層構成材料的比重係和實施
例 C 相同。

而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作
將負極活性物質混合物層(活性物質塗敷部)的厚度 x_n (不
包括負極集電體的厚度)設定為 $178\mu\text{m}$ ，將孔隙率 y_n 設定
為 32.5%的負極。此時， b_n 的數值形成 23.6。

組合上述正極及負極製作實施例 E-1 的電池。

五、發明說明 (45)

表 9

	正極				負極			
	活性物質	厚度 x_p	孔隙率 y	b_p	活性物質	厚度 x_n	孔隙率 y_n	b_n
實施例 E-1	LiCoO ₂	200	26.1	16.1	MCMB	178	32.5	23.6
實施例 E-2	LiCoO ₂	204	29.8	19.7	MCMB	199	41.8	31.8
實施例 E-3	LiCoO ₂	200	25.1	15.1	MCMB	193	34.8	25.2
實施例 E-4	LiCoO ₂	250	29.6	17.1	MCMB	236	39.5	27.7
實施例 E-5	LiCoO ₂	300	35.0	20.0	MCMB	279	43.2	29.3
實施例 E-6	LiMn ₂ O ₄	200	25.0	15.0	MCMB	162	33.4	25.3
實施例 E-7	LiMn ₂ O ₄	250	29.5	17.0	MCMB	201	37.1	27.0
實施例 E-8	LiMn ₂ O ₄	300	35.0	20.0	MCMB	242	42.1	30.0
實施例 E-9	LiMn ₂ O ₄	200	25.0	15.0	PIC	148	32.4	25.0
實施例 E-10	LiMn ₂ O ₄	250	29.5	17.0	PIC	148	34.4	27.0
實施例 E-11	LiMn ₂ O ₄	300	35.0	20.0	PIC	175	37.8	30.0
實施例 E-12	LiMn ₂ O ₄	250	28.5	16.0	PIC	143	31.2	24.1
實施例 E-13	LiMn ₂ O ₄	250	28.5	16.0	PIC	161	39.0	31.0
比較例 E-1	LiCoO ₂	195	29.6	19.8	MCMB	138	20.9	14.0
比較例 E-2	LiCoO ₂	201	23.9	13.9	MCMB	197	37.1	27.3
比較例 E-3	LiCoO ₂	304	34.3	19.1	MCMB	299	43.2	28.2
比較例 E-4	LiCoO ₂	207	31.1	20.7	MCMB	186	34.8	25.5
比較例 E-5	LiMn ₂ O ₄	250	26.5	14.0	PIC	155	34.8	27.0
比較例 E-6	LiMn ₂ O ₄	250	34.5	22.0	PIC	142	36.4	29.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (46)

<實施例 E-2>

如表 9 所示，在實施例 E-2，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $204\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 29.8%的正極。此時， b_p 的數值形成 19.7。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $199\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 41.8%的負極。此時， b_n 的數值形成 31.8。組合正極及負極製作實施例 E-2 的電池。

<實施例 E-3>

如表 9 所示，在實施例 E-3，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $200\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25.1%的正極。此時， b_p 的數值形成 15.1。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $193\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 34.8%的負極。此時， b_n 的數值形成 25.2。組合正極及負極製作實施例 E-3 的電池。

<實施例 E-4>

如表 9 所示，在實施例 E-4，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 29.6%的正極。此時， b_p 的數值形成 17.1。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚

五、發明說明 (⁴⁷)

度 x_n 設定為 $236\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 39.5% 的負極。
此時， b_n 的數值形成 27.7。組合正極及負極製作實施例 E-4 的電池。

<實施例 E-5>

如表 9 所示，在實施例 E-5，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 seiseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $300\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35.0% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $279\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 43.2% 的負極。此時， b_n 的數值形成 29.3。組合正極及負極製作實施例 E-5 的電池。

<實施例 E-6>

如表 9 所示，在實施例 E-6，對於正極活性物質使用三井金屬股份有限公司(以下，簡稱三井金屬)製錳酸鋰 ($LiMn_2O_4$) 粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $200\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25.0% 的正極。此時， b_p 的數值形成 15.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 y_p 設定為 $162\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 33.4% 的負極。此時， b_n 的數值形成 25.3。組合正極及負極製作實施例 E-6 的電池。

<實施例 E-7>

如表 9 所示，在實施例 E-7，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚

五、發明說明 (48)

度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 29.5% 的正極。
此時， b_p 的數值形成 17.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $201\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 37.1% 的負極。此時， b_n 的數值形成 27.0。組合正極及負極製作實施例 E-7 的電池。

<實施例 E-8>

如表 9 所示，在實施例 E-8，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $300\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35.0% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $242\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 42.1% 的負極。此時， b_n 的數值形成 30.0。組合正極及負極製作實施例 E-8 的電池。

<實施例 E-9>

如表 9 所示，在實施例 E-9，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $200\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25.0% 的正極。此時， b_p 的數值形成 15.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $148\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 32.4% 的負極。此時， b_n 的數值形成 25.0。組合正極及負極製作實施例 E-9 的電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (49)

<實施例 E-10>

如表 9 所示，在實施例 E-10，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 29.5% 的正極。此時， b_p 的數值形成 17.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $148\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 34.4% 的負極。此時， b_n 的數值形成 27.0。組合正極及負極製作實施例 E-10 的電池。

<實施例 E-11>

如表 9 所示，在實施例 E-11，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $300\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35.0% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $175\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 38.7% 的負極。此時， b_n 的數值形成 30.0。組合正極及負極製作實施例 E-11 的電池。

<實施例 E-12>

如表 9 所示，在實施例 E-12，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 28.5% 的正極。此時， b_p 的數值形成 16.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物

五、發明說明 (50)

層的厚度 x_n 設定為 $143\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 31.2% 的負極。此時， b_n 的數值形成 24.1。組合正極及負極製作實施例 E-12 的電池。

<實施例 E-13>

如表 9 所示，在實施例 E-13，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 28.5% 的正極。此時， b_p 的數值形成 16.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $161\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 39.0% 的負極。此時， b_n 的數值形成 31.0。組合正極及負極製作實施例 E-13 的電池。

<比較例 E-1>

如表 9 所示，在比較例 E-1，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $195\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 29.6% 的正極。此時， b_p 的數值形成 19.8。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $138\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 20.9% 的負極。此時， b_n 的數值形成 14.8。組合正極及負極製作實施例 E-1 的電池。

<比較例 E-2>

如表 9 所示，在比較例 E-2，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的

五、發明說明 (51)

厚度 x_p 設定為 $201\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 23.9% 的正極。此時， b_p 的數值形成 13.9。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $197\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 37.1% 的負極。此時， b_n 的數值形成 27.3。組合正極及負極製作實施例 E-2 的電池。

<比較例 E-3>

如表 9 所示，在比較例 E-3，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $304\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 34.3% 的正極。此時， b_p 的數值形成 19.1。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $299\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 43.2% 的負極。此時， b_n 的數值形成 28.2。組合正極及負極製作實施例 E-3 的電池。

<比較例 E-4>

如表 9 所示，在比較例 E-4，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $207\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 31.1% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.7。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $186\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 34.8% 的負極。此時， b_n 的數值形成 25.5。組合正極及負極製作實施例 E-4 的電池。

五、發明說明 (52)

<比較例 E-5>

如表 9 所示，在比較例 E-5，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 26.5%的正極。此時， b_p 的數值形成 14.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $155\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 34.8%的負極。此時， b_n 的數值形成 27.0。組合正極及負極製作實施例 E-5 的電池。

<比較例 E-6>

如表 9 所示，在比較例 E-6，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $250\mu m$ ，將孔隙率 x_p 設定為 34.5%的正極。此時， b_p 的數值形成 22.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $142\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 36.4%的負極。此時， b_n 的數值形成 29.4。組合正極及負極製作實施例 E-6 的電池。

(試驗 E)

其次，對於製作如上述的實施例及比較例的各電池，和實施例 C 同一條件，測定、計算放電容量，初期輸出功率及輸出維持率。在下表 10 表示這些一系列試驗的試驗結果。

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

53
五、發明說明 ()

表 10

	4.2V 容量 (Ah)	輸出功率 (W)	輸出維持率 (%)
實施例 E-1	127	4638	93
實施例 E-2	116	4620	93
實施例 E-3	124	4998	97
實施例 E-4	123	4926	93
實施例 E-5	118	4908	91
實施例 E-6	82	5208	96
實施例 E-7	81	5130	96
實施例 E-8	77	5106	94
實施例 E-9	76	5328	97
實施例 E-10	80	5280	97
實施例 E-11	77	5238	96
實施例 E-12	82	4806	96
實施例 E-13	79	4764	96
比較例 E-1	130	4308	92
比較例 E-2	126	4224	92
比較例 E-3	116	4350	91
比較例 E-4	118	4248	91
比較例 E-5	82	4556	97
比較例 E-6	75	4590	96

如表 9 及表 10 所示，在所有的實施例的電池，因將 b_p 的數值設定為 15~20 而可獲得高輸出功率。但如比較例 E-1 的電池若正極活性物質混合物層的厚度 x_p 低於 200 μm ，縱然 b_p 的數值進入 15~20 的範圍，仍然不能獲得高輸出功率。而且，如比較例 E-3 的電池若正極活性物質混合物層的厚度超過 300 μm ，縱然 b_p 的數值進入 17~28 的範圍，仍然不能獲得高輸出功率。相反地，如比較例 E-2、E-5 的電池，儘管 b_p 的數值低於 13.9 或 14.0 和 15，而且，如比較例 E-4、E-6 的電池儘管 b_p 的數值超過

五、發明說明 (⁵⁴)

20.7，22.0 和 20 仍然不能獲得高輸出功率。

尤其是其中在實施例 E-3~E-11 的電池，由於將 b_p 的數值設定為 25~30，因此可獲得更高的輸出功率。但，如比較例 E-1 的電池若負極活性物質混合物層的厚度 x_n 低於 $140\mu m$ ，即不能獲得高輸出功率。而且，如比較例 E-3 的電池若負極活性物質混合物層的厚度 x_n 超過 $280\mu m$ ，縱然 b_p 的數值進入 25~30 的範圍，仍然不能獲得高輸出功率。相反地，如實施例 E-12 的電池，僅管 b_p 的數值低於 25，形成 24.1，而且如實施例 E-2 或實施例 E-13 的電池，儘管 b_n 的數值超過 30 形成 31.8 或 31.0 高輸出化的效果不那麼大。

在實施例 E-6~E-11 的電池，由於對負極活性物質使用錳酸鋰，因此輸出功率更大。在這些電池中，由於實施例 E-9~E-11 的電池對於負極活性物質使用非晶質碳，因此輸出功率更大。而且，在對於正極及負極活性物質分別使用錳酸鋰及非晶質碳的實施例 E-9~E-13 及比較例 E-5、E-6 的電池，重複充放電周期後的輸出維持率處於最高基準。

因此，如欲謀求鋰離子二次電池 20 的高輸出化，明白最好在上述公式(1)，以 $200\mu m \leq (\text{正極活性物質混合物層的厚度 } x_p) \leq 280\mu m$ 的範圍， b_p 的範圍 $15 \leq b_p \leq 20$ ，在上述公式(2)，更理想的是 $140\mu m \leq (\text{負極活性物質混合物層的厚度 } x_n) \leq 280\mu m$ 的範圍， b_p 的範圍 $25 \leq b_p \leq 30$ 。而且，如欲和鋰離子二次電池 20 的高輸出化合併謀求長壽

五、發明說明 (55)

命化，明白對於正極活性物質使用鋰遷移金屬複氧化物中的鋰錳複氧化物，對於負極活性物質碳質物質中的非晶質碳。

(第 6 實施形態)

茲參閱圖式說明有關適用將本發明裝載於 HEV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 6 實施形態如下：此外，在本實施形態對於和第 4 實施形態同一的構件附加同一的符號省略其說明，僅說明不同之處。

<正極>

和第 4 實施形態同樣，將泥漿 P 塗敷於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔(正極集電體)的兩面以便實質上形成均勻而且均質，同時在正極縱向的一方側緣留下寬度 30mm 的未塗敷部。以後乾燥，衝壓，裁斷獲得寬度 80mm ，額定長度，鋁箔兩面的(不包括鋁箔的厚度)正極活性物質混合物層的厚度 x_p (單位： μm)及孔隙量 y_p (單位：體積%)的帶狀正極。此時，將正極的正極活性物質混合物的厚度 x_p 設定為 $50\mu\text{m} \leq x_p \leq 150\mu\text{m}$ 的範圍，設定孔隙率 y_p 以便以下列公式(3)表示的 b_p 形成 $17 \leq b_p \leq 28$ 的範圍。在正極的泥漿未塗佈部加入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且，將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，引導片的寬度設定為 5mm 。

$$y_p = 0.05x_p + b_p \tag{3}$$

<負極>

和第 4 實施形態同樣，將泥漿 N 塗敷於厚度 $10\mu\text{m}$ 的軋軋銅箔(負極集電體)的兩面以便實質上形成均勻而且均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (56)

質，同時在負極縱向的一方側緣留下寬度 30mm 的未塗佈部。以後乾燥，衝壓，裁斷獲得寬度 86mm，額定長度，銅箔兩面的(不包括銅箔的厚度)負極活性物質混合物層的厚度 x_n (單位： μm)及孔隙量 y_n (單位：體積%)的帶狀負極。此時，將負極的負極活性物質混合物的厚度 x_n 設定為 $40 \mu m \leq x_n \leq 125 \mu m$ 的範圍，設定孔隙率 y_n 以便以下列公式(4)所示的 b_n 形成 $20 \leq b \leq 25$ 的範圍。在負極的泥漿未塗敷部和正極同樣裝入缺口，將缺口殘部作為引導片。而且，將相鄰的引導片設定為 20mm 間隔，將引導片的寬度設定為 5mm。

$$y_n = 0.125x_n + b_n \tag{4}$$

<電池的裝配>

介由可通過厚度 $40 \mu m$ 鋰離子的聚乙烯製分離器，纏繞上述所製作的帶狀正極和負極，以免這些兩極板直接接觸。此時，設定以便正極及負極的引導片，分別位於纏繞群的互相相反側的兩端面。調整纏繞群徑，正極，負極，分離器的長度，設定為 $38 \pm 0.5mm$ ，和第 4 實施形態同樣裝配圓筒型鋰離子二次電池 120。此外，非水性電解液也使用和第 4 實施形態相同者。

(實施例 F)

茲說明有關按照本實施形態製作的實施例電池如下：此外，合併記載有關為比較所製作的比較例電池。

<實施例 F-1>

如下表 11 所示，在實施例 F-1，對於正極活性物質使

五、發明說明 (57)

用鈷酸鋰(LiCoO₂)粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層(正極活性物質塗敷部)的厚度 x_p (不包括鋁箔的厚度)設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25 體積%(以下僅寫%)的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。在這裡孔隙率 y_p 使用由正極活性物質混合物層的厚度 x_p ，和塗敷重量及正極活性物質層構成材料的比重(真密度)所計算的數值。各活性物質層構成材料的比重，可使用如比重計測定(對於負極也相同)。此外，如上述，各活性物質層構成材料的比重，和實施例 D 相同。

而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層(活性物質塗敷部)的厚度 x_n (不包括銅箔的厚度)設定為 $84\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 28%的負極。此時， b_n 的數值形成 17.5。

組合上述正極及負極製作實施例 F-1 的電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (58)

表 11

	正極				負極			
	活性物質	厚度 x_p	孔隙率 y_p	b_p	活性物質	厚度 x_n	孔隙率 y_n	b_n
實施例 F-1	LiCoO ₂	100	25	20.0	MCMB	84	28	17.5
實施例 F-2	LiCoO ₂	100	25	20.0	MCMB	98	38	25.8
實施例 F-3	LiCoO ₂	50	20	17.5	MCMB	45	26	20.4
實施例 F-4	LiCoO ₂	100	25	20.0	MCMB	97	37	24.9
實施例 F-5	LiCoO ₂	150	35	27.5	MCMB	125	36.7	21.1
實施例 F-6	LiMn ₂ O ₄	50	20	17.5	MCMB	40	25	20.0
實施例 F-7	LiMn ₂ O ₄	100	25	20.0	MCMB	80	35	25.0
實施例 F-8	LiMn ₂ O ₄	150	35	27.5	MCMB	89	36	24.9
實施例 F-9	LiMn ₂ O ₄	50	20	17.5	PIC	40	25	20.0
實施例 F-10	LiMn ₂ O ₄	100	25	20.0	PIC	80	35	25.0
實施例 F-11	LiMn ₂ O ₄	150	35	27.5	PIC	80	32	22.0
實施例 F-12	LiMn ₂ O ₄	100	28	23.0	PIC	87	30	19.1
實施例 F-13	LiMn ₂ O ₄	100	28	23.0	PIC	100	39	26.5
比較例 F-1	LiCoO ₂	45	23	20.8	MCMB	38	25.5	20.8
比較例 F-2	LiCoO ₂	50	19	16.5	MCMB	46	28	22.3
比較例 F-3	LiCoO ₂	155	35	27.3	MCMB	130	37	20.8
比較例 F-4	LiCoO ₂	100	34	29.0	MCMB	82	35	24.8
比較例 F-5	LiMn ₂ O ₄	100	20	15.0	PIC	66	32	23.8
比較例 F-6	LiMn ₂ O ₄	100	35	30.0	PIC	60	32	24.5

五、發明說明 (59)

<實施例 F-2>

如表 11 所示，在實施例 F-2，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $98\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 38% 的負極。此時， b_n 的數值形成 25.8。組合正極及負極製作實施例 F-2 的電池。

<實施例 F-3>

如表 11 所示，在實施例 F-3，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $50\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 20% 的正極。此時， b_p 的數值形成 17.5。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $45\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 26% 的負極。此時， b_n 的數值形成 20.4。組合正極及負極製作實施例 F-3 的電池。

<實施例 F-4>

如表 11 所示，在實施例 F-4，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 x_p 設定為 25% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚

五、發明說明 (60)

度 x_n 設定為 $99\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 37% 的負極。此時， b_n 的數值形成 24.9。組合正極及負極製作實施例 F-4 的電池。

<實施例 F-5>

如表 11 所示，在實施例 F-5，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $180\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35% 的正極。此時， b_p 的數值形成 27.5。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $125\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 36.7% 的負極。此時， b_n 的數值形成 21.1。組合正極及負極製作實施例 F-5 的電池。

<實施例 F-6>

如表 11 所示，在實施例 F-6，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰 ($LiMn_2O_4$) 粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $50\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 20% 的正極。此時， b_p 的數值形成 17.5。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $40\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 25% 的負極。此時， b_n 的數值形成 20.0。組合正極及負極製作實施例 F-6 的電池。

<實施例 F-7>

如表 11 所示，在實施例 F-7，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的

五、發明說明 (61)

厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25% 的正極。
此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用
珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度
 x_n 設定為 $80\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 35% 的負極。此時，
 b_n 的數值形成 25.0。組合正極及負極製作實施例 F-7 的電池。

<實施例 F-8>

如表 11 所示，在實施例 F-8，對於正極活性物質使用
三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的
厚度 x_p 設定為 $150\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35% 的正極。
此時， b_p 的數值形成 27.5。而且，對於負極活性物質使用
珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度
 x_n 設定為 $89\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 36% 的負極。此時，
 b_n 的數值形成 24.9。組合正極及負極製作實施例 F-8 的電池。

<實施例 F-9>

如表 11 所示，在實施例 F-9，對於正極活性物質使用
三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的
厚度 x_p 設定為 $50\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 20% 的正極。此
時， b_p 的數值形成 17.5。而且，對於負極活性物質使用非
晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度
 x_n 定為 $40\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 25% 的負極。此時， b_n
的數值形成 20.0。組合正極及負極製作實施例 F-9 的電池。

<實施例 F-10>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (62)

如表 11 所示，在實施例 F-10，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 25% 的正極。此時， b_p 的數值形成 20.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $80\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 35% 的負極。此時， b_n 的數值形成 25.0。組合正極及負極製作實施例 F-10 的電池。

<實施例 F-11>

如表 11 所示，在實施例 F-11，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $150\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35% 的正極。此時， b_p 的數值形成 27.5。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $80\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 32% 的負極。此時， b_n 的數值形成 22.0。組合正極及負極製作實施例 F-11 的電池。

<實施例 F-12>

如表 11 所示，在實施例 F-12，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 28% 的正極。此時， b_p 的數值形成 23.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $87\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 30% 的負極。此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (63)

時， b_n 的數值形成 19.1。組合正極及負極製作實施例 F-12 的電池。

<實施例 F-13>

如表 11 所示，在實施例 F-13，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 28%的正極。此時， b_p 的數值形成 23.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 39%的負極。此時， b_n 的數值形成 26.5。組合正極及負極製作實施例 F-13 的電池。

<比較例 F-1>

如表 11 所示，在比較例 F-1，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $45\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 23%的正極。此時， b_p 的數值形成 20.8。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $38\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 25.5%的負極。此時， b_n 的數值形成 20.8。組合正極及負極製作比較例 F-1 的電池。

<比較例 F-2>

如表 11 所示，在比較例 F-2，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $50\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 19%的正極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (64)

此時， b_p 的數值形成 16.5。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $46\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 28%的負極。此時， b_n 的數值形成 22.3。組合正極及負極製作比較例 F-2 的電池。

<比較例 F-3>

如表 11 所示，在比較例 F-3，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $155\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35%的正極。此時， b_p 的數值形成 27.3。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $130\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 37%的負極。此時， b_n 的數值形成 20.8。組合正極及負極製作比較例 F-3 的電池。

<比較例 F-4>

如表 11 所示，在比較例 F-4，對於正極活性物質使用鈷酸鋰粉末 selseed C-10，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 34%的正極。此時， b_p 的數值形成 29.0。而且，對於負極活性物質使用珠串狀石墨 MCMB，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $82\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 35%的負極。此時， b_n 的數值形成 24.8。組合正極及負極製作比較例 F-4 的電池。

<比較例 F-5>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (65)

如表 11 所示，在比較例 F-5，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 20% 的正極。此時， b_p 的數值形成 15.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $66\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 32% 的負極。此時， b_n 的數值形成 23.8。組合正極及負極製作比較例 F-5 的電池。

<比較例 F-6>

如表 11 所示，在比較例 F-6，對於正極活性物質使用三井金屬製錳酸鋰粉末，製作將正極活性物質混合物層的厚度 x_p 設定為 $100\mu m$ ，將孔隙率 y_p 設定為 35% 的正極。此時， b_p 的數值形成 30.0。而且，對於負極活性物質使用非晶質碳 carbotion P，製作將負極活性物質混合物層的厚度 x_n 設定為 $60\mu m$ ，將孔隙率 y_n 設定為 32% 的負極。此時， b_n 的數值形成 24.5。組合正極及負極製作比較例 F-5 的電池。

(試驗 F)

茲以和實施例 D 同一條件，測定有關製作如上述的實施例及比較例各電池的放電容量，初期輸出功率如下：以後，將各電池在 $25\pm2^{\circ}C$ 的空氣依下列條件重複充放電 500 周期以和初期輸出功率相同求出第 500 周期的輸出功率，計算對於初期輸出功率的第 500 周期輸出功率的百分比(輸出維持率)。在下表 12 表示這些一系列試驗的試驗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (66)

結果。

充電：4.1V 額定電壓，限制電流 5CA，0.5 小時

放電：5CA 額定電流，終止電壓 2.7V

表 12

	4.1V 容量 (Ah)	輸出功率 (W)	輸出維持率 (%)
實施例 F-1	6.29	773	93
實施例 F-2	6.00	770	93
實施例 F-3	4.87	833	94
實施例 F-4	6.04	821	93
實施例 F-5	6.24	818	92
實施例 F-6	3.02	868	96
實施例 F-7	3.89	855	96
實施例 F-8	4.19	851	94
實施例 F-9	2.69	888	97
實施例 F-10	3.47	880	97
實施例 F-11	3.84	873	96
實施例 F-12	3.25	801	96
實施例 F-13	3.11	794	96
比較例 F-1	4.44	718	92
比較例 F-2	4.92	704	92
比較例 F-3	6.26	725	91
比較例 F-4	5.58	708	91
比較例 F-5	3.89	761	97
比較例 F-6	3.23	765	96

如表 11 及表 12 所示，在所有的實施例的電池，因將 b_p 的數值設定為 17~18，而可獲得高輸出功率。但，如比較例 F-1 的電池若正極活性物質混合物層的厚度 x_p 低於 50 μm ，縱然 b_p 的數值進入 17~28 的範圍，仍然不能獲得高輸出功率。相反地，如比較例 F-2、F-5 的電池，儘管 b_p 的數值低於 16.5 或 15.0 和 17，而且，如比較例 F-4、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (67)

F-6 的電池儘管 b_p 的數值超過 29.0，30.0 和 28 仍然不能獲得高輸出功率。

尤其是其中，在實施例 F-3~F-11 的電池，由於將 b_p 的數值設定為 20~25，因此可獲得更高的輸出功率。但，如比較例 F-1 的電池若負極活性物質混合物層的厚度 x_n 低於 $40\mu m$ ，即不能獲得高輸出功率。而且如比較例 F-3 的電池若負極活性物質混合物層的厚度 x_n 超過 $125\mu m$ ，縱然 b_p 的數值進入 20~25 的範圍，仍然不能獲得高輸出功率。相反地，如實施例 F-12 的電池，僅管 b_p 的數值低於 05，形成 19.1，而且如實施例 F-2 或實施例 F-13 的電池，儘管 b_n 的數值超過 25 形成 25.8 或 26.5 高輸出化的效果仍然不那麼大。

在實施例 F-6~F-11 的電池，由於對負極活性物質使用錳酸鋰，因此輸出功率更大。在這些電池中，由於實施例 F-9~F-11 的電池對於負極活性物質使用非晶質碳，因此輸出功率更大。而且，在對於正極及負極活性物質分別使用錳酸鋰及非晶質碳的實施例 F-9~F-13 及比較例 F-5、F-6 的電池，重複充放電周期後的輸出維持率處於最高基準。

因此，如欲謀求鋰離子二次電池 20 的高輸出化，明白在上述公式 (3)，以 $50\mu m \leq (\text{正極活性物質混合物層的厚度 } x_p) \leq 150\mu m$ 的範圍， b_p 的範圍最好在 $17 \leq b_p \leq 28$ ，在上述公式 (4)，以 $40\mu m \leq (\text{負極活性物質混合物層的厚度 } x_n) \leq 125\mu m$ 的範圍， b_p 的範圍更理想的是在 $25 \leq b_p \leq$

五、發明說明 (68)

30。而且，如欲和鋰離子二次電池 20 的高輸出化謀求長壽命化，明白最好對於正極活性物質使用鋰遷移金屬複氧化物中的鋰錳複氧化物，對於負極活性物質使用碳質物質中的非晶質碳。

(第 7 實施形態)

茲說明有關裝載於 HEV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 7 實施形態如下：

<正極>

對於容積密度 $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 的錳酸鋰 (LiMn_2O_4 ，粉末 90 重量份，作為導電劑添加鱗片狀石墨粉末 5 重量份和作為連接劑添加 PVDF5 重量份，在此處作為分散溶媒添加 N-甲皮酪烷酮，攪拌以後製作泥漿。將此泥漿塗敷於厚度 $20 \mu\text{m}$ 的鋁箔的兩面，因以後乾燥，衝壓，而將來自鋁箔的正極活性物質混合物層的單面厚度(以下，簡稱混合物層厚度)設定為 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ ，將混合物密度設定為 $2.2 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ ，藉由裁斷獲得寬度 60mm，長度 4000mm 的正極。

<負極>

對於非晶質碳粉末 90 重量份，作為連接劑添加 PVDF10 重量份，在此處作為分散溶媒添加 N-甲皮酪烷酮，攪拌以後製造泥漿。將此泥漿塗敷於厚度 $10 \mu\text{m}$ 的輥軋銅箔的兩面，因以後乾燥，衝壓而將來自輥軋銅箔的負極活性物質混合物層的單面厚度設定為 $70 \mu\text{m}$ ，藉由裁斷獲得寬度 65 mm，長度 4500mm 的負極。

五、發明說明 (69)

<電池的裝配>

介由可通過厚度 40 μ m 鋰離子的聚乙烯製分離器，纏繞製作如上述的正極及負極，製作纏繞群。將此纏繞群插入 ϕ 40mm，高度 80mm 的圓筒型不銹鋼製電池罐連接於外部端子以後，注入上述非水性電解液 B，製作圓筒型鋰離子二次電池。

(實施例 G)

茲說明有關按照第 7 實施形態製作的實施例及比較例的電池如下：此外，在以下的實施例及比較例，由於對負極及電池的製作和本實施形態相同僅正極的一部份不同，因此僅說明和實施形態的正極不同之處。

<比較例 G-1>

如下表 13 所示，在比較例 G-1，使用容積密度 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的錳酸鋰粉末，使用將混合物層厚度設定為 50 μ m，將混合物層密度設定為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的正極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (70)

表 13

容積密度 (g/cm³) 混合物層厚度 (μm) 混合物密度 (g/cm³)			
比較例 G-1	0.7	50	2.5
實施例 G-1	0.8	50	2.5
實施例 G-2	1.0	50	2.5
實施例 G-3	1.2	50	2.5
比較例 G-2	1.4	50	2.5
比較例 G-3	1.0	15	2.5
實施例 G-4	1.0	30	2.5
實施例 G-5	1.0	70	2.5
比較例 G-4	1.0	90	2.5
比較例 G-5	1.0	50	2.0
實施例 G-6	1.0	50	2.2
實施例 G-7	1.0	50	3.0
比較例 G-6	1.0	50	3.5

<實施例 G-1 ~ G-3，比較例 G-2，G-3>

如表 13 所示，在實施例 G-1 ~ G-3 及比較例 G-2，除分別使用容積密度 0.8g/cm³，1.0g/cm³，1.2g/cm³，1.4g/cm³ 的錳酸鋰粉末以外，使用和比較例 G-1 相同的正極。而且，在比較例 G-3，除使用容積密度 1.0g/cm³ 的錳酸鋰粉末，將混合物層厚度設定為 15 μm 以外，使用和比較例 G-1 相同的正極。

<實施例 G-4、G-5，比較例 G-4>

如表 13 所示，在實施例 G-4、G-5 及比較例 G-4，除分別將混合物層厚度設定為 30 比較例，70 μm，90 μm 以外，使用和實施例 G-2 相同的正極。

<實施例 G-6、G-7，比較例 G-5、G-6>

如表 13 所示，在比較例 G-5，實施例 G-6、G-7 及比較

五、發明說明 (71)

例 G-6，除分別將混合物層密度設定為 2.0g/cm^3 ， 2.2g/cm^3 ， 3.0g/cm^3 ， 3.5g/cm^3 以外，使用和實施例 G-2 相同的正極。

(試驗 G)

茲實施脈衝周期試驗，測定有關製作的實施例及比較例的各電池如下：在脈衝周期試驗，同時將約 50A 的高負載電流朝充電方向，放電方向通電約 5 秒，包括停止時間連續重複 1 周期約 30 秒的試驗。在 50 周期時，測定各電池的輸出功率。以 $50\pm3^\circ\text{C}$ 的空氣實施脈衝周期試驗。而且，在輸出功率，係以 4.0V 額定電壓控制充電電池，且額定電流 10A，50A，100A 放電 10 秒鐘，記錄第 10 秒的電壓，將其電壓從對於電流值畫圖的直線抵達 2.5V 的電流值 (I_a)，將輸出功率 ($W: I_a \times 2.5$) 作為其電池的輸出功率。

在表 14 表示各電池的脈衝周期試驗結果。此外，表 14 係將比較例 G-1 的電池設定為 100 的輸出比，表列實施有關各電池脈衝周期試驗 50 萬次時的負極輸出功率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (72)

表 14

	脈衝周期 50 萬次 時的輸出功率
比較例 G-1	100
實施例 G-1	119
實施例 G-2	146
實施例 G-3	142
比較例 G-2	97
比較例 G-3	85
實施例 G-4	153
實施例 G-5	132
比較例 G-4	67
比較例 G-5	76
實施例 G-6	120
實施例 G-7	135
比較例 G-6	82

如表 13 及表 14 所示，將錳酸鋰的容積密度設定為 0.8 ~ 1.2g/cm³ 的實施例 G-1 ~ G-3 的電池，因脈衝周期試驗的劣化少。一方面，如比較例 G-1 的電池，容積密度小於 0.7g/cm³ 和 0.8g/cm³ 時，於實施脈衝周期試驗時，以正極互相糾纏錳酸鋰粉末，大的電流僅集中於導電性良好的一部份，因此進行劣化，結果招致降低輸出功率。相反地，如比較例 G-2 的電池若容積密度大於 1.4g/cm³ 和 1.2g/cm³，即滲透粗大顆粒，消失在錳酸鋰粉末內部的反應貢獻，因此依脈衝周期試驗的劣化大，招致降低輸出功率。

而且，如實施例 G-4、G-5 的電池若將混合物層厚度設定為 30 μm ~ 70 μm，即因脈衝周期試驗的劣化少。一方面，如比較例 G-3 的電池若將混合物層厚度設定薄於 15

五、發明說明 (73)

μm 和 $30\mu\text{m}$ ，即減少面積平均所反應的錳酸鋰量，對於大電流增大錳酸鋰的負載，因此依脈衝周期試驗產生劣化，降低輸出功率。相反地，如比較例 G-4 的電池若將混合物層厚度設定為厚於 $90\mu\text{m}$ 和 $70\mu\text{m}$ ，由於來自鋁箔的距離分離過多，因此降低反應速度，降低輸出功率。

並且，如實施例 G-6、G-7 的電池若將混合物層密度設定為 $2.2\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，即因脈衝周期試驗的劣化少。一方面，如比較例 G-5 的電池若將混合物層密度設定為低於 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，由於降低正極活性物質混合物層中的導電性，因此電流僅集中於容易反應的一部份，因脈衝周期試驗而使該份劣化，對於正極全體而言招致降低輸出功率。相反地，如比較例 6 的電池若將混合物層密度設定為高於 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，由於電解液的保持量太少，因此妨礙均質的反應招致降低輸出功率。

在實施例的電池中，尤其是將錳酸鋰的容積密度設定為 $1.0\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，將混合物層厚度設定為 $30\sim 50\mu\text{m}$ ，將混合物密度設定為 $2.5\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 範圍的實施例 G-2、F-3、G-4、G-7 的電池表示理想的脈衝周期特性。

如上述，因將正極側的錳酸鋰的容積密度設定為 $0.8\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，將混合物層厚度設定為 $30\sim 80\mu\text{m}$ ，將混合物密度設定為 $2.2\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，而可改善脈衝周期特性。此時，最好將錳酸鋰的容積密度設定為 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，將正極活性物質混合物層單面的厚度設定為 $50\mu\text{m}$ 以下，而且將混合物密度設定為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。此外，在本實施形

五、發明說明 (74)

態，為使簡單說明雖將正極配合比當做一定說明，但在±20%的範圍變更也可發揮同樣的效果。

(第 8 實施形態)

茲說明有關適用於將本發明裝載於 HEV 的圓筒型鋰離子二次電池的第 8 實施形態如下：

<正極>

作為正極活性物質如後述以額定重量比混合平均粒徑約 15 μm 的錳酸鋰 (LiMn₂O₄)，和導電材的碳材 (石墨 (平均粒徑約 3 μm) 及無定形碳 (平均粒徑約 50 μm))，和黏合劑約 PVDF，適量添加分散溶媒的 NMP，使充份攪拌、分散獲得泥漿。因以滾輪到滾輪的轉錄塗敷此泥漿，而在厚度 20 μm 的鋁箔兩面形成實質上均勻而且相同厚度的正極混合物層。使正極混合物層乾燥以後，以壓機壓縮至混合物密度形成約 2.5g/cm³，將正極混合物層的單面厚度設定為後述額定厚度。

<負極>

以重量比混合負極活性物質的非晶質碳而黏合劑的 PVDF 以使分別形成 90：10，在這裡適量添加成為分散溶媒的 NMP，使充份攪拌，分散，獲得泥漿。因依滾輪到滾輪的轉錄塗敷此泥漿，而在厚度 10 μm 的鋁箔兩面形成實質上均勻而且相同厚度的負極混合物層。使負極混合物層乾燥以後，依壓機壓縮至混合物密度形成約 1.0g/cm³。負極混合物層的單面厚度，設定為和組合正極混合物層的單面厚度同等的厚度。此外，在本實施形態，作為非晶質碳

五、發明說明 (75)

使用上述 carbotion P(平均粒徑 10 μ m)。

<電池的裝配>

和第 4 實施形態同樣，介由可通過厚度 40 μ m 的鋰離子的聚乙烯製分離器纏繞上述所製作的正極和負極，以免這些兩極板直接接觸，裝配圓筒型鋰離子二次電池。對於非水性電解液作為溶質使用使六氟化磷酸鋰(LiPF₆)溶解 0.8mol/l 於 EC40 體積%，DMC60 體積%的混合溶液中者。(實施例 H)

茲按照第 8 實施形態，說明有關變更各種正極混合物層的單面厚度，正極混合物層中的碳材的配合比，構成碳材的石墨和無定形碳的配合比製作的實施例電池如下：此外，合併記載有關為和實施例的電池比較所製作的電池。

<實施例 H-1>

如下表 15 所示，在實施例 H-1，將鋳酸鋰，碳材(石墨：無定形碳=4:1(重量比))，PVDF 的配合比(以下，簡稱混合物配合比)設定為 80：10：10(重量比)，攪拌物的塗敷量製作正極以使將混合物密度設定為約 2.5g/cm³ 時的正極混合物層的單面厚度(以下，簡稱單面厚度)形成 30 μ m，裝配電池。

五、發明說明 (76)

表 15

	混合物層單面 厚度 (μm)	碳材 (wt%)	碳材比率
			石墨 : 無定形碳
實施例 H-1	30	10	4 : 1
實施例 H-2	50	10	4 : 1
實施例 H-3	100	10	4 : 1
實施例 H-4	150	10	4 : 1
比較例 H-1	200	10	4 : 1
實施例 H-5	50	3	4 : 1
實施例 H-6	50	20	4 : 1
比較例 H-2	50	1	4 : 1
比較例 H-3	50	25	4 : 1
實施例 H-7	50	10	1 : 1
實施例 H-8	50	10	2 : 1
實施例 H-9	50	10	10 : 1
實施例 H-10	50	10	20 : 1

如表 15 所示，在實施例 H-2~H-4 及比較例 H-1，除分別別單面厚度設定為 50 μm 、100 μm 、150 μm 、200 μm 以外，以和上述實施例 H-1 相同的方式製作電池。

<實施例 H-5>

如表 15 所示，在實施例 H-5，除將混合物配合比(重量比)設定為 87 : 3 : 10，將單面厚度設定為 50 μm 以外，以和實施例 H-1 相同的方式製作電池。

<實施例 H-6，比較例 H-2、H-3>

如表 15 所示，在實施例 H-6 及比較例 H-2、H-3，除分別將混合物配合比(重量比)設定為 70 : 20 : 10，65 : 25 : 10 以外，以和上述實施例 H-5 相同的方式製作電池。

<實施例 H-7~H-10>

在實施例 H-7~實施例 H-10 混合物配合比(重量比)雖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (77)

是 80 : 10 : 10，但變更碳材的石墨和無定形碳的重量比 (以下，簡稱重量配合比)，以和實施例 H-5 相同的方式製作電池。如表 15 所示，在實施例 H-9 將重量配合比設定為 10 : 1，在實施例 H-10 將重量配合比設定為 20 : 1。
(試驗)

其次，對於上述實施例及比較例的各電池，測定初期的輸出密度以後，重複脈衝周期試驗，在 10 萬周期時測定輸出密度。〈初期輸出密度的測定〉

以 4.2V 額定電壓控制充電各電池，設定為充滿電狀態。其充滿電狀態以 10A、30A、90A 的電流值分別放電 5 秒鐘，測定第 5 秒的電池電壓。將其電壓從對於電流值畫圖的直線抵達 2.7V 的電流值 (Ia)，求出輸出功率 ((W) : Ia×2.7)，將除於電池重量的教值作為輸出密度。以 25±2℃ 的空氣實施初期輸出密度的測定。

〈脈衝周期試驗，10 萬周期時的輸出密度的測定〉

將各電池朝充電方向和放電方向同時通電約 50A 的高負載約 5 秒，包括停止時間連續重複 1 周期約 30 秒的試驗。在 10 萬周期時，和上述初期輸出密度的測定相同，測定輸出密度。以 50±3℃ 的空氣實施脈衝試驗，以 25±2℃ 的空氣實施 10 萬周期時的輸出密度測定。

在下表 16 表示單面厚度，亦即，使改變將混合物密度設定為約 2.5g/cm³ 時的正極混合物層的單面厚度時的初期輸出密度的數值 (kW/l)。

五、發明說明 (78)

表 16

	混合物層單面 厚度 (μm)	輸出密度 (kW/ℓ)
		初期值
實施例 H-1	30	4.4
實施例 H-2	50	4.5
實施例 H-3	100	3.9
實施例 H-4	150	3.1
比較例 H-1	200	1.4

如表 16 所示，單面厚度在 $30\sim 150\mu\text{m}$ 範圍的實施例 H-1～實施例 H04 的電池的初期輸出密度係 $3.0\text{kW}/\ell$ 以上。相對地，在將單面厚度設定為 $200\mu\text{m}$ 的比較例 H-1 的電池，不能獲得 $1.4\text{kW}/\ell$ 和大的輸出密度。認為因單面厚度增加的極間距離增大，造成鋰離子擴散電阻，招致降低輸出功率的原因。因此，明白如欲獲得初期輸出密度高的電池，單面厚度必需 $30\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 的範圍。此外，雖認為儘管將單面厚度設定為未滿 $30\mu\text{m}$ 仍可獲得高輸出密度(高輸出功率)，但由於在鋁箔上形成上述均勻的塗敷面困難，因此從實施例的範圍消除。

在下表 17 表示，藉由使碳材的配合比變化，使混合物配合比，亦即，錳酸鋰，碳材(石墨：無定形碳=4：1(重量比))，PVDF 的配合比變化時的初期輸出密度的數值(kW/ℓ)以脈衝周期抵達 10 周期的輸出密度的數值(kW/ℓ)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (79)

表 17

	碳材 (wt %)	輸出密度 (kW / ℓ)	
		初期值	10 萬周期
比較例 H-2	1	3.1	1.7
實施例 H-5	3	3.9	3.1
實施例 H-2	10	4.5	4.0
實施例 H-6	20	4.1	3.6
比較例 H-3	25	3.6	2.9

如表 17 所示，碳材在 3~20wt%(重量%)範圍的實施例 H-5、H-2 及 H-6 的電池，10 萬周期後的輸出密度也保持 3.0kW/ℓ 以上。相對地，比較例 H-2 及 H-3 的電池，10 萬周期後的輸出密度形成未滿 3.0kW/ℓ。在將導電材設定為 1wt%的比較例 H-2 的電池，缺乏導電性，初期輸出密度也小，因脈衝周期的劣化也大。而且，在將導電材設定為 25wt%的比較例 H-3 的電池，減少屬於正極活性物質的錳酸鋰的數量因降低電池容量而招致降低輸出功率，而且，由於因大對於正極活性物質的電流密度而促進劣化，因此在 10 萬周期的輸出密度變成未滿 3.0kW/ℓ。因此，明白如欲依脈衝周期的重複而獲劣化少的電池，作為導電材產生功能的碳材，必需在混合物配合比的 3~20wt%的範圍。

在下表 18 表示重量配合比，亦即，使構成碳材的石墨和無定形碳的配合比(重量比)變化時的初期輸出密度的數值(kW/ℓ)和以脈衝周期抵達 10 周期後的輸出密度的數值(kW/ℓ)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (80)

表 18

	碳材比率	輸出密度 (kW/ℓ)	
	石墨:無定形碳	初期值	10 萬周期
實施例 H-7	1:1	4.6	3.4
實施例 H-8	2:1	4.6	3.8
實施例 H-2	4:1	4.5	4.0
實施例 H-9	10:1	4.2	3.8
實施例 H-10	20:1	3.8	3.4

如表 18 所示，在對於無定形碳的石墨配合比(重量比)處於 2~10 範圍的實施例 H-8、H-2、H-9 的電池，10 萬周期後也保持 3.8kW/ℓ 的高輸出功率。如果提高無定形碳的比率即降低周期特性，如果提高石墨的比率即處於降低輸出密基準的傾向。因此明白如欲依脈衝周期的重複維持高輸出密度(高輸出功率)，最好對無定形碳的石墨配合比(重量比)在 2~10 的範圍，換言之，石墨和無定形碳的配合比(重量比)，石墨對於無定形碳 1 在 2~10 的範圍。

如上述，上述實施形態的圓筒型鋰離子二次電池，儘管是高輸出功率但長壽命，在大電流放電時降低輸出功率小，對於高溫特性也優良，因此特別適合於 EV 及 HEV 用的電源。

此外，在上述實施形態，對於正極活性物質例示鈷酸鋰或錳酸鋰，但屬於可插入，脫離鋰的材料，以便使用預先插入充份量的鋰其他鋰遷移金屬複氧化物也可以，以便使用具有熱安定性尖晶石構造的鋰遷移金屬複氧化物也可以。但如欲在電動汽車等的用途作為高輸出功率而且也長壽命的電池，與其作為正極活性物質使用鋰，鈷複合氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (81)

物或鋁，鎳複合氧化物，最好不如使用屬於鋰錳複氧化物的錳酸鋰。

而且，在上述實施形態，雖作為鋰錳複氧化物例示 LiMn_2O_4 ，但使用以化學公式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (x 係 $0.4 \leq x \leq 1.35$ ， y 係 $0.65 \leq y \leq 1$) 表示的其他鋰錳複氧化物，仍可獲得和上述試驗結果同樣的結果。因此對於這種鋰錳複氧化物，可列出如 LiMnO_2 ， Li_2MnO_9 ， $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ， Li_2MnO_3 ， $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ， $\text{Li}_5\text{Mn}_4\text{O}_9$ 等。而且，屬於從 Li，Al，V，Cr，Fe，Co，Ni，Mo，W，Zn，B，Mg，Nb 所選擇至少一種以上的金屬，而將鋰錳複氧化物置換或塗油者也可以。

並且，在上述實施形態，雖對於負極活性物質例示石墨質碳或非晶質碳，但對於其他的負極活性物質而言，使用天然石墨，或人工各種石墨材，焦炭等的碳質材料等也可以，在其顆粒形狀也不特別限制於鱗片狀，球狀，纖維狀，塊狀等，但最好使用非晶質碳。

而且，在上述實施形態雖將二氟亞乙烯 (PVDF) 作為黏合劑例示，但對於鋰離子電池極板活性物質黏合劑而言，使用聚四氟乙烯，聚乙烯，聚苯乙烯，聚丁二烯，丁基橡膠，腈橡膠，苯乙烯/丁二烯橡膠，多硫化橡膠，硝化纖維素，腈乙基纖維素，各種膠乳，丙烯腈，氟化乙烯，二氟亞乙烯，氟化丙烯，氟化氯丁二烯等的聚合物及這些混合物等也可以。

而且，在上述實施形態雖對於分離器例示聚乙烯製微孔膜，但使用形成可通過鋰離子微孔的聚烯烴系樹脂及其他

五、發明說明 (82)

材料也可以。

尤其是，對於合適的分離器而言，可列出如將聚丙烯及聚乙烯作為多數層構造的分離器。亦即，聚丙烯的機械強度弱，以單層(1片)作為纏繞群的分離器使用時，因纏繞時的應力所引起而在分離器的一部份容易產生龜裂，有時在正極及負極間引起內部短路。尤其是，此內部短路附加振動時的車載用非水性電解液二次電池時發生顯著。而且，如果在非水性電解液二次電池的製作過程，在正極和分離器之間或負極和分離器之間滲透異物，其異物即變成突起物，於正負極的纏繞時突破分離器，有時在正負極間引起短路。並且，正極中的異種金屬離子(Fe、Cu等)溶解於非水性電解液中，發現有時因充放電而在負極側成長樹枝狀晶體引起短路。而且，在負極側成長樹枝狀晶體使Fe、Cu的成長異物達到負極側短路時，由於造成分離器引進這些關閉，因此遮斷正負極側的導通造成困難。

因此，因將分離器設定為電池異常時的關閉特性優良的聚乙烯和機械強度優良的聚丙烯的多數層構造，而分離器即具有關閉特性和機械強度雙方。因此，可提高高輸出功率的非水性電解液二次電池的信賴性。對於這種信賴性高的分離器一例而言，可列出設定為聚丙烯 $10\mu\text{m}$ ，聚乙烯 $30\mu\text{m}$ ，聚丙烯 $10\mu\text{m}$ 等三層構造。

並且，在上述實施形態，雖表示將混合EC，EMC或EM，DMC及DEC的混合物溶媒用於非水性電解液有機溶媒的例，但對於其他混合物溶媒來說，使用如環狀碳酸酯，

五、發明說明 (83)

鏈狀碳酸酯，環狀酯，鏈狀酯，環狀醚，鏈狀醚等也可以。

亦即，對於環狀碳酸酯而言，通常使用乙烯碳，丙烯碳，丁烯碳，二亞乙烯碳等，對於鏈狀碳酸酯而言，使用二甲碳，甲異丙烯碳等，對於環狀酯而言，使用 γ -丁內脂， γ -戊內脂，3-甲- γ -丁內脂，2-甲- γ -戊內脂等。對於鏈狀酯而言，通常使用甲酸甲酯，甲酸乙酯，醋酸甲酯，醋酸乙酯，醋酸丙酯，丙酸甲酯，丁酸甲酯，戊酸甲酯等，對於環狀酯而言，使用 1,4-二氧雜環己烷，1,3-二氧丙環，四氫呋喃，2-甲四氫呋喃，3-甲-1,3-二氧丙環，2-甲-1,3-二氧丙環等。對於鏈狀醚而言，通常使用 1,2-二甲乙烷，1,2-二乙氧乙烷，二乙基醚，二甲基醚，甲乙基醚，二丙基醚等。而且，混合這些有機溶媒兩種以上使用也可以。

而且，在上述實施形態，雖將 LiPF_6 作為鋰鹽例示，但其他使用如 LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiAsF_6 ， $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ， $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ， $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ， $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等或這些混合物也可以。

而且，在上述實施形態，雖例示有關用於 EV 及 HEV 電源的大型二次電池，但不用說本發明並不限定於電池的用途或大小，電池容量。並且，本發明並不限制於在上述實施形態例示的正極/負極集電體或分離器的厚度，電池的設計容量等。而且，本發明不限於圓筒型電池，也可適用於如將正負極構成三角形，四角形，方形或多角形狀作為

五、發明說明 (84)

纏繞群的非水性電解液二次電池。

並且，在上述實施形態，雖例示有關不具備電流遮斷機構的圓筒型鋰離子電池，但本發明如第 2 實施形態設定以便適用於具備電流遮斷機構的電池也可以。如果這樣做，縱然車輛碰撞事故等的異常時電氣系的電流遮斷機構不動作仍會使機械系的開裂閥 10 等的內壓減小機構動作，因此確保車載電池的更高安全性。

而且，在上述實施形態，對於絕緣包覆 8、113，雖使用基材係聚醯亞胺，在其單面塗敷由六甲丙烯酸所成膠接劑的膠帶，但不限於此，也可合適地使如由基材係聚丙烯或聚乙烯等的聚烯烴，而在其單面或兩面塗敷六甲丙烯酸或丁基丙烯酸等丙烯酸系膠接劑的膠帶，或不塗敷膠接劑的聚烯烴或聚醯亞胺所成的帶子等。

然後，本業者在以下所述的申請專利範圍可採用各種的實施形態。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (85)

符號之簡單說明：

- | | |
|-----------|------------|
| 1 | 正極外部端子 |
| 1' | 負極外部端子 |
| 2 | 金屬製螺帽 |
| 3、3' | 陶瓷墊片 |
| 4 | 電池蓋 |
| 5 | 電池容器 |
| 6、105 | 纏繞群 |
| 7 | 凸緣部 |
| 8 | 絕緣包覆 |
| 9、108、109 | 引導片 |
| 10 | 開裂閥 |
| 11 | 軸心 |
| 14 | 金屬墊片 |
| 15 | 注液口 |
| 16 | O 環 |
| 20 | 圓筒型鋰離子二次電池 |
| 106 | 電池罐 |
| 111 | 正極集電環 |
| 112 | 負極集電環 |
| 113 | 絕緣層 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：非水性電解液二次電池)

提供大電流放電時仍可抑降低輸出功率的非水性電解液二次電池。將分離器的孔隙率設定為大於或等於正極混合物的孔隙率及負極混合物的孔隙率。將正極混合物的孔隙率設定為 20～50%，將負極混合物的孔隙率設定為 20%～50%，將分離器的孔隙率設定為 20%～60%。浸潤於分離器和電極介面孔隙中之電解液量，在分離器側會變多，僅管短時間的大電流放電時，仍然從活性物質嵌入・脫除鋰離子，可以用小介面電阻將鋰離子引進到分離器的電解液中。

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

四、英文發明摘要 (發明之名稱：NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY)

A non-aqueous electrolytic secondary battery that can prevent a drop in the power even in a large current discharge is provided. Porosity of a separator is larger than or the same as porosity of a positive electrode mixture and a porosity of a negative electrode mixture. Particularly, the porosity of the positive electrode mixture is 20% to 50%, the porosity of the negative electrode mixture is 20% to 50%, and the porosity of the separator is 20% to 60%. The separator becomes rich in the volume of the electrolytic solution that infiltrates into interfacial aperture between the separator and the negative electrode. When the large current discharge is carried out in a short time, lithium-ions are released/occluded from the electrodes and the electrolytic solution can gain the released/occluded lithium-ions with a small interfacial resistance.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

外

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第 90102594 號「非水性電解液二次電池」專利案

(91 年 2 月 6 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種非水性電解液二次電池，其係在電池容器內，將包括由於充放電而可放出、吸藏鋰離子之含有正極活性物質的正極混合物塗敷於正極集電體的正極，和將包括因放充電而可吸藏、放出鋰離子負極混合物塗敷於負極集電體的負極，和將介由分離器纏繞的纏繞群，浸潤於溶解鋰鹽的非水性電解液容納於有機溶媒的非水性電解液二次電池中，其特徵為前述分離器的孔隙率大於前述正極混合層的孔隙率及前述負極混合層的孔隙率或相同。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中前述正極混合物的孔隙率係 20%~50%，前述負極混合物的孔隙率係 20%~50%，前述分離器的孔隙率係 20%~60%。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中前述負極活性物質係非晶質碳。
4. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中前述正極活性物質係鋰錳複氧化物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之非水性電解液二次電池，其中前述鋰錳複氧化物，係以化學公式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (x 係 $0.4 \leq x \leq 1.35$ ， y 係 $0.65 \leq y \leq 1$) 表示，前述正極混合物的孔隙率係 21%~31%。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 5 項之非水性電解液二次電池，其中前述正極混合物的容積密度係 $2.58\text{g/cm}^3 \sim 2.72\text{g/cm}^3$ 。
7. 如申請專利範圍第 5 項之非水性電解液二次電池，其中在前述正極混合物中所含有的前述鋰錳複氧化物的配合比，係 80 重量%至 90 重量%。
8. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中容納於前述電池容器內的非水性電解液的液量係前述纏繞群的孔隙量的 1.0 倍以上。
9. 如申請專利範圍第 8 項之非水性電解液二次電池，其中前述非水性電解液中的鋰離子量，係 0.7mol/l 以上，而且 1.5mol/l 以下。
10. 如申請專利範圍第 8 項之非水性電解液二次電池，其中前述非水性電解液的液量，係前述纏繞群的孔隙量的 1.25 倍以上。
11. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中電氣容量係超過 15Ah 的非水性電解液二次電池，將前述正極集電體兩面的正極混合物層的厚度設定為 $x_p(\mu\text{m})$ ，將該正極混合物層的孔隙率設定為 $y_p(\text{體積}\%)$ 時，在 $200\mu\text{m} \leq x_p \leq 300\mu\text{m}$ 的範圍，以下列公式(1)作為 $15 \leq b_p \leq 20$ 設定前述孔隙率 y_p ，

$$y_p = 0.05x_p + b_p \quad (1)。$$

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中電氣容量係超過 15Ah 的非水性電解液二次電池，當前述負極集電體兩面的負極混合物層的厚度設定為 x_n (μm)，而該負極混合物層的孔隙率設定為 y_n (體積%) 時，則在 $140 \mu m \leq x_n \leq 280 \mu m$ 範圍內，以下列公式 (2) 且設定 $25 \leq b_n \leq 30$ 來做為前述孔隙率 y_n ，

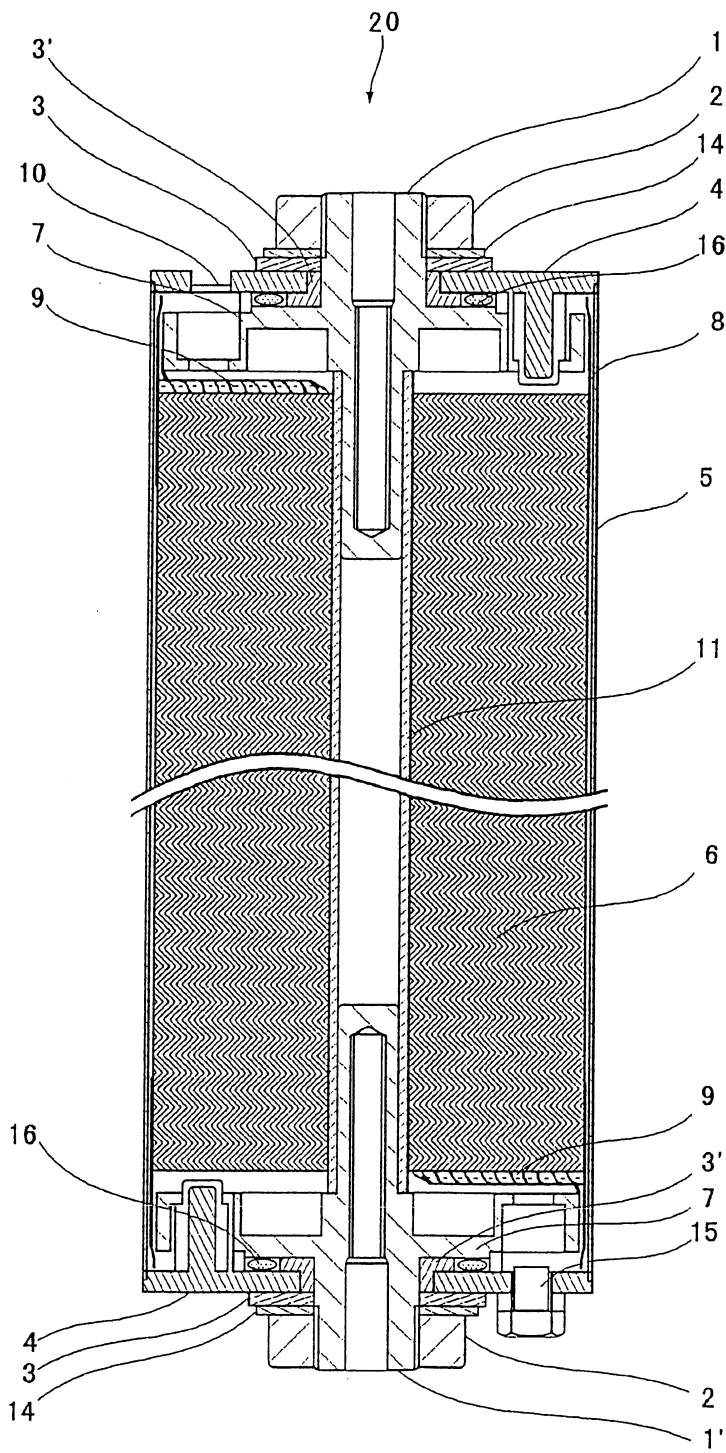
$$y_n = 0.05x_n + b_n \quad (2)。$$

13. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中電氣容量係 15Ah 以下的非水性電解液二次電池，將前述正極集電體兩面的正極混合物層的厚度設定為 x_p (μm)，將該正極混合物層的孔隙率設定為 y_p (體積%) 時，在 $50 \mu m \leq x_p \leq 150 \mu m$ 的範圍，以下列公式 (3) 且設定 $17 \leq b_p \leq 28$ 來做為前述孔隙率 y_p ，

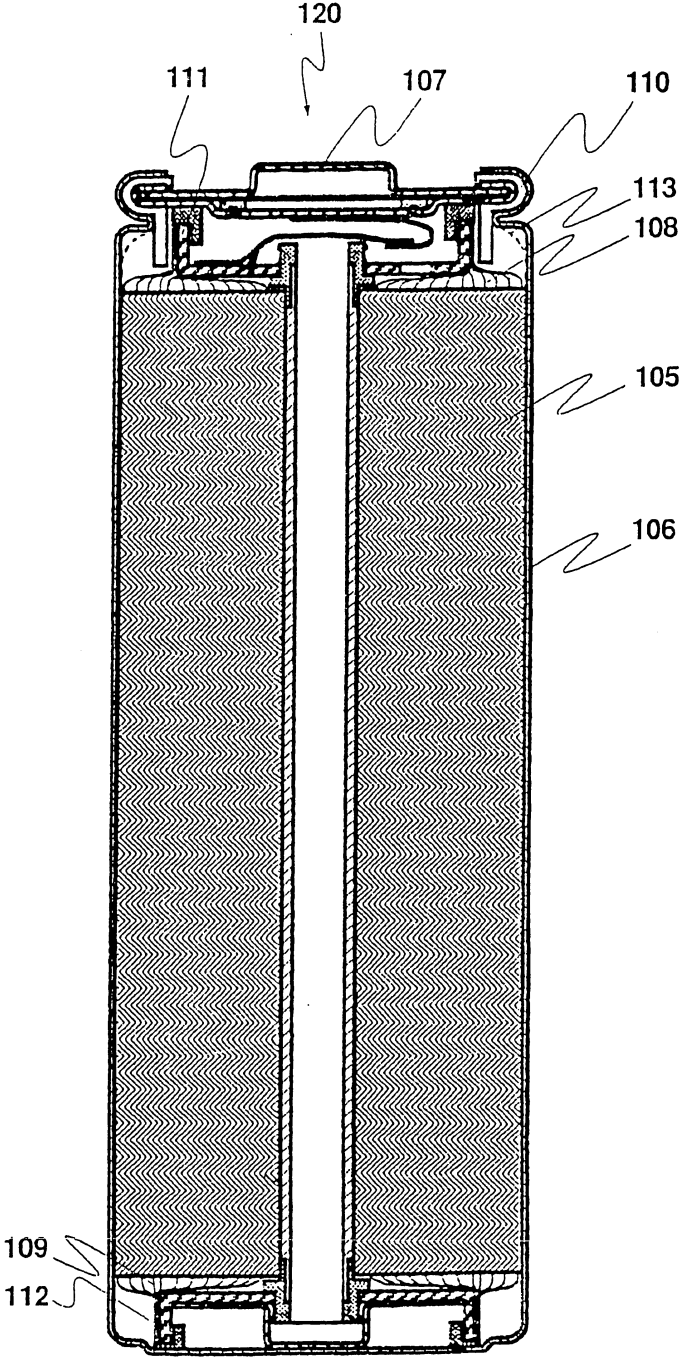
$$y_p = 0.05x_p + b_p \quad (3)。$$

14. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解液二次電池，其中電氣容量係 15Ah 以下的非水性電解液二次電池，當前述負極集電體兩面的負極混合物層的厚度設定為 x_n (μm)，而該負極混合物層的孔隙率設定為 y_n (體積%) 時，則在 $40 \mu m \leq x_n \leq 125 \mu m$ 範圍內，以下列公式 (4) 且設定 $20 \leq b_n \leq 25$ 來做為前述孔隙率 y_n ，

$$y_n = 0.125x_n + b_n \quad (4)。$$



第 1 圖



第 2 圖