

# 公告本

申請日期	89.3.30
案 號	89105980
類 別	1701M 2/00 : 10/00

A4  
C4

461132

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	柱狀鋰離子電池
	英 文	CYLINDRICAL LITHIUM-ION BATTERY
二、發明 創作人	姓 名	1. 中井賢治 2. 中野剛 3. 弘中建介
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國京都宇治市大倉町蓮池 112-14 號 2. 日本國埼玉縣大里郡丘邊町大字丘 2200 號赤木寮 新神戶電機股份有限公司內 3. 日本國埼玉縣深谷市上之台 2352 號鑽石宮殿 BW221
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商·新神戶電機股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋本町二丁目 8 番 7 號
	代 表 人 姓 名	宮嶋弘

裝

訂

線

461132

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

本案已向日本申請專利；申請日：1999年11月17日 案號：11-326774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)

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( )

### 發明領域：

本發明係與一柱狀鋰離子電池相關；更特定說來，本發明係關於一具有一電極捲回群之鋰離子電池，其中該電極捲回群內具有一帶狀正電極；該帶狀正電極具有一正集電體；該正集電體被加以正電極活性材料，鋰離子可以經由充電/放電而從/為該正電極活性材料釋出/阻絕。該捲回群還具有一帶狀之負集電體，該負極電體被加以負電極活性材料，鋰離子經由充電/放電而為/從該負電極活性材料阻絕/釋出；該正電極及該負電極與一帶狀隔離片一起捲繞；且鋰離子可以通過該處。該柱狀鋰離子電池內還包含一柱狀電池容器，該電極捲回群就容納於該電池容器當中；一蓋板；用以對該電池容器加以密封，該電池容器中並具有一內部壓力降低裝置；以根據電池容器之內部壓力的增加而放出氣體。

### 發明背景：

鋰離子電池因其擁有高功率(輸出)及高能量密度而使其成為電車所想採用的電源；鋰離子二次電池可以根據其形狀而分作柱狀及長方狀電池；其中柱狀電池具有一捲回型結構；捲回型結構內則具有一正電極及一負電極，其中正負電極都至少包含一金屬箔片；箔片上則被加以活性材料；且正負電極都形成在一帶狀中；兩者並與隔離片共同以螺旋型式捲繞；其中隔離片使得兩者不會直接接觸在一塊；三者並因此形成一帶狀電極群。該

## 五、發明說明( )

電極捲回群係容納於一為柱狀罐或容器的電池容器中，且在該電池容器填滿電解液之後，該電極捲回群就被密封，該柱狀電池經過起始充電後就可被用以當作一電池。

為了要改善電池的能量密度，一個很好的做法就是在電池容器中填入更多的活性材料，且電極捲回群也必須以相當高密度的方式置進電池容器中；不過，在一鋰離子二次電池中，鈷酸鋰及石墨系之碳材料分別被當作正活性材料及負活性材料，其中正電極與負電極的活性材料都會在起始充電時造成體積的膨脹，於是電極就會出現各種不同的缺點，如電池的容量會減少或壽命會減短等等。為了解決上述之問題，民生用(如筆記型個人電腦、可攜式電話等等)之鋰離子二次電池(容量大約為 2Ah 或更小)中都具有一特定結構：這種結構就是在電極捲回群及電池容器之間空出一微小空間，當該空間在一適度範圍時，容量大量見少及能源密度降低的情形就可以得到補償。此外，這種電池在工業製造中能連續地進行自動生產，又由於電極捲回群置進電池容器的簡便度已得到提升，所以以提供上述之空間來解決上述之缺點乃是一般所樂於採用的方法。

再者，約具有 3.0Ah 或更高容量之鋰離子電池在其當作電車之電源時，其容量已顯得足夠的高，所以其必須要能避免爆炸或起火的狀況發生，即便在電池被過度充電或因壓力而造成破裂或損壞等等的不正常時間內亦

## 五、發明說明（ ）

復如此。不過，這種具有高容量及高功率之鋰離子二次電池之長度及直徑有其增加的必要：如果上述之帶狀電極（電極中的金屬箔片被加以活性材料）利用增加活性材料之加入量的方式來增大：那麼活性材料層就容易從該箔片中剝離開來：所以電極就難以維持其正常之形狀。因此，電池直徑及長度增加的方式就改成為增大電極捲回群之直徑：其增大方式為將活性材料之加入厚度變薄，並使帶狀電極變長：以能增加捲繞之圈數。

然而，在這種將電極變長及將捲繞次數增加之電極捲回群中：電解液等物質分解所產生的氣體在不正常時間內會有留在電極捲回群內之趨勢：氣體因而不能從內部壓力降低裝置（如一安全閥門等等）中順利地放電：並因而形成不正常的熱產生及電池容器大幅的形變。

### 發明目的及概述：

本案發明人已迫切地對柱狀鋰離子二次電池進行研究：也因此發現為確保具高容量及高功率之柱狀鋰離子電池之安全性起見，在一電極捲回群及一電池容器之間應留有一空間；也就是說：空間的空出係因安全議題而起：這個空間和一般民生用之小型鋰離子二次電池之空間的空出互不相同。

有鑑於上述之議題，故本發明之一目的就在提供一種具相當安全性之柱狀鋰離子電池：其即便在不正常時間內也不會產生不正常的熱產生及大幅的形變問題。

## 五、發明說明( )

為了解決上述之問題，本發明所提供的柱狀鋰離子電池被設計成具有一電極捲回群，其中之一帶狀正電極具有一正集電體；該正集電體被加以正電極活性材料；鋰離子可經由充電/放電而從/為該正電極活性材料釋出/阻絕；該捲回群還包含一帶狀負集電體；該負集電體被加以負電極活性材料；鋰離子可經由充電/放電而為/從該負電極活性材料阻絕/釋出；該正電極及該負電極與一帶狀隔離片一起捲繞；且鋰離子可以通過該處；該柱狀鋰離子電池內還包含一柱狀電池容器；該電極捲回群就容納於該電池容器當中；一蓋板；用以對該電池容器加以密封；該電池容器中並具有一內部壓力降低裝置；以根據電池容器之內部壓力的增加而放出氣體；該柱狀鋰離子電池的特徵為當電極捲回群之平均直徑為  $Amm$ 、內徑為  $Bmm$ 、其縱向長度為  $Hmm$ 、且其捲繞圈數為  $W$  時；根據下列之公式(1)所計算出來的計算值  $K$  就是 0.89 或更大。

$$K=(B-A) \times 10000 / (W \times H) \quad \text{公式(1)}$$

在本發明中；當電極捲回群之平均直徑為  $Amm$ 、內徑為  $Bmm$ 、其縱向長度為  $Hmm$ 、且其捲繞圈數為  $W$ ；那麼若公式(1)所計算出來的值為 0.89 或更大時；柱狀鋰離子電池即使在不正常時間內仍得以保持其安全性。公式(1)說明電極捲回群之外圍及電池容器之內圍間的間隔距離  $(B-A)$  必需要留得足夠大；以便能使電極捲回群內產生之氣體跑出來；其中氣體之產生是由於電極捲回群之擴張所致。此外，跑出來的氣體還需要經由內部壓力降低裝置使

## 五、發明說明( )

其順利導至電池之外部，因為電極捲回群內之氣體在不正常時間內，當電極捲回群之捲繞圈數  $W$  及/或其縱向長度  $H$  變大時，所產生的氣體就容易停留在電極捲回群內部。在本發明中，間隔距離  $(B-A)$  是預留給電極群擴張用的，其定義作電極捲回群之外圍及電池容器之內圍的距離，經過公式(1)之計算後，若所得之  $K$  值大於或等於 0.89，那麼電極捲回群在不正常時間內使電極捲回群擴張之氣體就可以順利排出電極捲回群之外，並更進一步經由壓力降低裝置將這些氣體排出電池之外；所以柱狀鋰離子電池的安全性就得以維持；在此處，將公式(1)加以整理可得到間隔距離  $(B-A)$  的公式(2)。

$$(B-A) \geq 8.9 \times 10^{-5} \times (W \times H) \quad \text{公式(2)}$$

為使電極捲回群在不正常時間產生的氣體順利排出電池之外，這時以使用過錳酸鋰複合氧化物當作正活性材料為佳；在本發明中更佳的做法是使電極捲回群的捲繞圈數  $W$  大於 40 或更多；而放電容量為 3.0Ah 或更高；本發明之動作與效果在參考後述之較佳實施例後將變得更加明顯。

### 圖式簡單說明：

第 1 圖為一可應用於本發明之第一實施例之柱狀鋰離子電池的剖面圖；其中第一實施例之電池係設計予電車使用；

第 2 圖為第 1 圖之柱狀鋰離子電池在線 C-C 處截出之剖

## 五、發明說明( )

面圖；

圖號對照說明：

- |            |           |
|------------|-----------|
| 1 正電極外端子   | 1' 負電極外端子 |
| 2 金屬螺帽     | 3 第一陶磁墊環  |
| 3' 第二陶磁墊環  | 4 電池蓋板    |
| 5 電池容器     | 6 捲回群     |
| 7 凸出部份     | 8 隔離覆蓋物   |
| 9 導電片      | 10 劈開     |
| 11 柄心      | 16 O型環    |
| 21 柱狀鋰離子電池 |           |

發明詳細說明：

本發明應用於電車使用之柱狀鋰離子電池的一實施例將配合所附之圖示進行說明。

[電池製造程序]

鈷酸鋰粉末或過錳酸鋰粉末被當作一種活性材料，鋰離子可以經由充電/放電而從/為該正活性材料中釋出/阻絕；磷狀石墨(平均粒子直徑：20  $\mu\text{m}$ )被當作一導電材料；聚氟乙烯(PVdF)被當作黏著劑；以上三者以一預定化合比進行混合，該化合比在以下將有說明。上述所得之混合物再加以分散劑 N-甲基-2-吡啶烷基(NMP)混合，如此就能形成漿。該混合物漿被加在一鋁箔片(正集電體，厚度為 20  $\mu\text{m}$ )之兩表面上，不過正電極片之縱向的一側邊處留有一未加上混合物漿的部份，該部份之寬度為 50mm。然後，

## 五、發明說明（ ）

該正電極片被加以乾化、加壓、及切割，最後所得到的帶狀正電極片具有 300mm 的寬度；一預定之長度及一預定之厚度；其中該厚度為加有混合物漿的部份，其中之正電極活性材料在以下將有詳細之說明。正電極活性材料層的多孔性為  $35 \pm 2\%$ 。上述之未加以混合物漿的部份為下凹的，而其餘部份則構成導電片，其中相鄰導電片之間的距離被設成 20mm，而每一導電片之寬度則為 10mm。

### [負電極片之製造]

以 92%重量比的 "MCMB" 粉末或 "Carbotron P" 粉末被加上 %8 之重量比黏著劑 PVdF 所形成的混合物再加上分散劑 NMP 能夠形成漿，其中該 "MCMB" 材料為 Osaka Gas Chemicals 公司所製造的石墨系碳粉末；而該 "Carbotron P 粉末" 為 Kureha Chemical Industry 公司（以下將稱之為 Kureha Chemical）所製造之非晶之碳粉末，其中鋰離子能經由充電/放電而為/從上述材料所阻絕/釋出。上述所得之混合物漿被加至一卷銅箔片（負集電體，厚度為  $10 \mu\text{m}$ ）的兩表面，此時在正電極片之縱向的一側邊有一寬度為 50mm 的未加混合物漿部份。之後，負電極片就被加以乾化、加壓及切割；所得到的帶狀負電極片具有 305mm 的寬度、一預定長度及一預定厚度，其中該預定厚度上加有混合物漿，混合物漿之負活性材料在以下將有說明。負活性材料層的多孔性為  $35 \pm 2\%$ 。上述之未加混合物漿的部份是下凹的，這和正電極片中的情形是一樣的；而其餘部份則構成導電片，其中兩相鄰導電片之間的距離被設地成

## 五、發明說明( )

20mm，而每一導電片的寬度被設定成 10mm。

### [電池之組立]

以上所形成之正負電極片與聚乙炔製成之隔離片一起捲繞 40 次或更多次，其中每一隔離片各具有  $40\mu\text{m}$  的厚度及 310mm 的寬度；並圍繞一柄心 11，介於正負電極之間。在該實施例中，負電極/隔離片/正電極/隔離片所構成的堆疊電極被當作是一個單元。柄心 11 是一聚丙稀製成之中空管，其外徑為 14mm，內徑為 8mm，其被當作一捲繞中心。此時，正負電極的導電片(第 1 圖之標號 9)分別被置於兩側面處；且該兩側面相對於一捲回群(電極捲回群)來說是互在相對立的一方。捲回群的直徑被設定成一預定之平均直徑  $\pm 0.1\text{mm}$ ；其可由對正負電極片及隔離片之長度及正負電極片之厚度加以調整而得到的。

在第 1 圖中：延伸自正電極片的導電片 9 發生形變，並在一凸出部份 7 之一周圍表面處集結在一塊，其中該凸出部份從一極螺栓(正電極外端子 1)的周圍延伸，而該極螺栓大致位在該柄心 11 的延伸線上；在該導電片 7 與該凸出部份 7 接觸之後，該導電片 9 及該凸出部份 7 之周圍表面由超音波焊接法彼此連接固定在一塊。此外，負電極外端子 1' 之凸出部份與該導電片 9(延伸自該負電極片)的連接動作係與正電極外端子 1 及該導電片 9(延伸自該正電極片)之間的連接動作方式相同。

其後，隔離覆蓋物 8 被加至該正電極外端子 1 及該負電極外端子 1' 之凸出部份 7 之周圍表面的整個周圍處。一

## 五、發明說明( )

黏著膠帶至少包含一聚醯亞胺製之基片及丙烯酸六甲酯製之黏著劑，其被當作隔離覆蓋物 8。該膠帶從該凸出部份 7 之周圍表面至該捲回群 6 之外周圍表面至少捲繞一次，於是就形成一隔離覆蓋物 8。之後，捲回群 6 被置進一不鏽鋼製之電池容器 5 中，其中該電池容器的外徑為 67mm，而其內徑則為 66mm。

接下來續請參閱第 1 圖。第二陶磁墊環 3' 分別被妥置於該極螺栓上；其中該極螺栓的末稍構成的負電極外端子 1'，而所有的第二陶磁墊環 3' 為礬土製成，並有一部份連接至一碟形電池蓋(蓋板)4 之一背面上，該連接部份的厚度為 2mm，內徑為 16mm，而外徑為 25mm。此外，礬土製之第一平陶磁墊環 3 分別置於該電池蓋 4 上，而該正電極外端子 1 及負電極外端子 1' 分別被置進該第一陶磁墊環 3 內。每一第一平陶磁墊環 3 的厚度皆為 2mm，內徑為 16mm，而外徑則為 28mm。隨後，電池蓋 4 之周圍面被妥置在電池容器 5 的開口處；而蓋 4 及電池容器 5 之間的整個接觸部份都經過雷射焊接。此時，正電極外端子 1 及負電極外端子 1' 經由孔投出該電池蓋 4 之外；其中該孔位於電池蓋 4 的中心。如第 1 圖所示：陶磁墊環 3 及一金屬墊環 14 以這種次序妥置於該正電極外端子 1 及該負電極外端子 1' 之上。在此當附帶一提的是，一劈開閥 10 係用以依電池內部壓力的增加而劈開；其中該劈開閥 10 位於一電池蓋 4 之內。此外，該劈開閥 10 被設計成具有  $1.3 \times 10^6$  至  $1.8 \times 10^6$  帕(30 至 180 牛頓/平方公分)的劈開壓力。

## 五、發明說明( )

接下來，螺帽 2 被栓至正電極外端子 1 及負電極外端子 1'；以經由該第二陶磁墊環 3' 將該電池蓋 4 與該凸出部份 7 固定住，此時的繫牢力矩為 7 牛頓×米；在此當附帶一提的是，金屬墊環 14 直到繫牢工作完成之後才開始旋轉。在此狀態時，容納於電池容器 5 之產生元件可因 O 型環 16 的壓縮而不讓空氣跑進來；其中該 O 型環 16 為橡膠 (EPDM) 製成，其位於電池蓋 4 之背面及凸出部份 7 之間。

其後，一預定量之電解溶液被經由液體填充開口 15 淋入至電池容器 5 中，其中該開口 15 在電池蓋 4 的另一邊上。接著，液體填充開口 15 被封住之後，一柱狀鋰離子電池 21 之組立就因此完成。

在第 1 圖與第 2 圖所示之柱狀鋰離子電池 21 中，令捲回群 6 的平均直徑為 A (以下將稱為直徑 A，單位為 mm)，電池容器 5 的內徑為 B (以下將稱之為內徑 B，在本實施例中為 66mm，這在前述已提過) (單位: mm)；捲回群之一縱向長度 (不計延伸自捲回群 6 之導電片 9 的長度) 為 H (以下將稱之為長度 H，在本實施例中其為 310mm；這與隔離片的寬度相等，在上述也已提過) (單位 mm)；一單位之電極組層 (負電極片 / 隔離片 / 正電極片 / 隔離片) 捲繞柄心 11 的捲繞圈數為 W (以下將稱之為捲繞圈數 W)，一依下列之公式 (1) 所計算出的計算值 K (以下將稱之計算值 K) 被設定成 0.89 或更大。當附帶一提的是捲繞圈數 W 與正電極之長度、負電極之長度及隔離片之長度而定；其不一定會是一整數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( )

$$K=(B-A) \times 10000 / (W \times H) \quad \text{公式(1)}$$

(範例)

接下來將對依實施例所製造之柱狀鋰離子電池進行說明，另也製造出一些柱狀鋰離子電池的控制樣品(比較用之例子)以確定範例電池之實際效應。在以下首先將說明一正電極片及一負電極片之製造方式。

&lt;正電極片&gt;

[正電極片 C-1]

以 Nippon Chemical 工業公司(以下將稱之為 Nippon Chemical)所製造之鈷酸鋰 "Cellseed C-10" 當作正電極材料(以下將稱之為 Nippon Chemical)。鈷酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的化合比例為 60:29:11(重量百分比)。一正電極片(以下將稱之為正電極片 C-1)(包含正集電體)的厚度為  $248 \mu\text{m}$ ，其長度則為 636cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[正電極片 C-2]

以 Nippon Chemical 所製造之鈷酸鋰 "Cellseed C-10" 當作正電極材料(以下將稱之為 Nippon Chemical)：鈷酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的化合比例為 65:24:11(重量百分比)。一正電極片(以下將稱之為正電極片 C-2)(包含正集電體)的厚度為  $276 \mu\text{m}$ ；其長度則為 567cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[正電極片 M-1]

以 Mitsui Mining and Smelting 公司(以下將稱之為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

Mitsui Mining)所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 78:12:10。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-1)(包含正集電體)的厚度為  $258\mu\text{m}$ ；其長度則為 620cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### [正電極片 M-2-1]

以 Mitsui Mining 所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 85:10:5。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-2-1)(包含正集電體)的厚度為  $247\mu\text{m}$ ；其長度則為 618cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### [正電極片 M-2-2]

以 Mitsui Mining 所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 85:10:5。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-2-2)(包含正集電體)的厚度為  $247\mu\text{m}$ ；其長度則為 650cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### [正電極片 M-2-3]

以 Mitsui Mining 所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 85:10:5。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-2-3)(包含正集電體)的厚度為  $247\mu\text{m}$ ；其長度則為 661cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### [正電極片 M-3]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明（ ）

以 Mitsui Mining 所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 80:12:8。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-3)(包含正集電體)的厚度為  $266\mu\text{m}$ ，其長度則為 640cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### [正電極片 M-4]

以 Mitsui Mining 所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 80:12:8。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-4)(包含正集電體)的厚度為  $286\mu\text{m}$ ，其長度則為 592cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### [正電極片 M-A]

以 Mitsui Mining 所製造之過錳酸鋰為正電極活性材料。過錳酸鋰、磷狀石墨及 PVdF 的重量百分比比例為 85:10:5。一正電極片(以下將稱之為正電極片 M-A)(包含正集電體)的厚度為  $111\mu\text{m}$ ，其寬度及長度則為 82mm 及 374cm。此時，正電極活性材料混合物層的表面密度為  $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### <負電極片>

### [負電極片 B-1]

以 Osaka Gas Chemicals 公司所製造之"MCMB"當作石墨系碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 B-1)(包含負集電體)的厚度為  $121\mu\text{m}$ ，其長度則為 654cm。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## 五、發明說明( )

## [負電極片 B-2]

以 Osaka Gas Chemicals 公司所製造之 "MCMB" 當作負石墨系碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 B-2)(包含負集電體)的厚度為  $124\mu\text{m}$ ；其長度則為  $638\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## [負電極片 P-1]

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-1)(包含負集電體)的厚度為  $147\mu\text{m}$ ；其長度則為  $585\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## [負電極片 P-2-1]

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-2-1)(包含負集電體)的厚度為  $136\mu\text{m}$ ；其長度則為  $636\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## [負電極片 P-2-2]

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-2-2)(包含負集電體)的厚度為  $136\mu\text{m}$ ；其長度則為  $668\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## [負電極片 P-2-3]

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-2-3)(包含負集電體)的厚度為  $136\mu\text{m}$ ；其長度則為  $679\text{cm}$ 。此時，負

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g/cm}^3$ 。

[負電極片 P-3].

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-3)(包含負集電體)的厚度為  $132\mu\text{m}$ ，其長度則為  $658\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g/cm}^3$ 。

[負電極片 P-4].

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-4)(包含負集電體)的厚度為  $142\mu\text{m}$ ，其長度則為  $610\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g/cm}^3$ 。

[負電極片 P-A]

以 Kureha Chemical 公司所製造之 "Carbotron P" 當作非晶碳。一負電極片(以下將稱之為負電極片 P-A)(包含負集電體)的厚度為  $79\mu\text{m}$ ，其長度則為  $386\text{cm}$ 。此時，負電極活性材料混合物層的表面密度為  $0.98\text{g/cm}^3$ 。

<結構>

(範例 1)

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為  $63\text{mm}$ ，其正電極片採用者為 C-1，其負電極片採用者為 B-1，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 54.6 次 ( $W=54.6$ )，於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 1.77。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

	電極片		直徑 A(mm)	內徑 B(mm)	捲繞圈 數 W	長度 H(mm)	K
	正	負					
範例 1	C-1	B-1	63	66	54.6	310	1.77
範例 2	C-2	P-1	63	66	48.7	310	1.99
範例 3	M-1	B-2	63	66	53.1	310	1.82
範例 4-1	M-2-1	P-2-1	63	66	52.9	310	1.83
範例 4-2	M-2-2	P-2-2	64.5	66	54.5	310	0.89
控制 4-3	M-2-3	P-2-3	65	66	55.1	310	0.59
範例 5	M-4	P-4	64.5	66	49.7	310	0.97
範例 A-1	M-A	P-A	38.2	39	54.1	90	1.64
控制 Z	M-3	P-3	65	66	53.3	310	0.61

第 1 表格

(範例 2)

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 63mm，其正電極片採用者為 C-2，其負電極片採用者為 P-1，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 48.7 次 (W=49.7)；於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 1.99。

(範例 3)

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 63mm，其正電極片採用者為 C-1，其負電極片採用者為 B-1，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 54.6 次 (W=54.6)；於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 1.77。

## 五、發明說明（ ）

### （範例 4-1）

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 63mm，其正電極片採用者為 M-2-1，其負電極片採用者為 P-2-1，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 52.9 次 ( $W=52.9$ )，於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 1.83。

### （範例 4-2）

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 64.5mm，其正電極片採用者為 M-2-2，其負電極片採用者為 P-2-2，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 54.5 次 ( $W=54.5$ )，於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 0.89。

### （控制 4-3）

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 65mm，其正電極片採用者為 M-2-3，其負電極片採用者為 P-2-3，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 55.1 次 ( $W=55.1$ )，於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 0.59。

### （範例 5）

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 64.5mm，其正電極片採用者為 M-4，其負電極片採用者為 P-4，兩者與上述隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 49.7 次 ( $W=49.7$ )，於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 0.97。

### （範例 A-1）

請參閱第 1 表格。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 38.2mm，其正電極片採用者為 M-A，其負電極片採用者為

## 五、發明說明( )

P-A，兩者與隔離片(寬度為 90mm)捲繞柄心 11 之圈數為 54.1 次 ( $W=54.1$ )，於是上述實施例之電池便因此完成；其中本電池之電池容器的內徑 B 為 39mm，而該電池之計算值 K 為 1.64。

(控制 Z)

請參閱第 1 圖。本範例之捲回群 6 的直徑 A 為 65mm，其正電極片採用者為 M-3，其負電極片採用者為 P-3，兩者與其隔離片捲繞柄心 11 之圈數為 53.3 次 ( $W=53.3$ )，於是形成電池 21。該電池之計算值 K 為 0.61。

<測試/評價>

[測試]

接下來，對以上所述之範例及控制樣品中的電池在  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  下加以充電，接著再對其放電，放電容量因此可以被測知。以上之充電條件被設定在 4.2 伏特的定電壓、30 安培的限電流(上限)及 4 小時的充電時間；放電條件則被設定在 30 安培的定電流及 2.5 伏特的最終電壓。

接著：假設每一電池都進入不正常狀態；並對每一電池做一所謂的過度充電測試，就是將電池在 30 安培電流下進行連續的充電，直至在電池的外貌上能觀察到一些不同現象為止。電池在過度充電時，由於電壓上面的異常增加，所以電解液會產生分解及氣化，於是電池內部的壓力就因此增大，劈開閥 10 這時就會劈開而噴出氣體。當噴出氣體不能緩慢順利地放電時，電池容器 5 就會發生形變，這時氣體就會和電池內的一些內含物一塊噴出，電池

## 五、發明說明( )

的重量便會降低，所以吾人可以根據電池在氣體噴出前後之重量及外貌上的改變而得知電池之行為是較為優異，抑或較為劣等。

## [測試結果]

放電容量的測量結果及過度充電測試的測試結果分別都列於第 2 表格中。

	放電容量 (Ah)	過度充電測試	
		形變	殘餘率(%)
範例 1	75	無	63
範例 2	75	無	68
範例 3	75	無	70
範例 4-1	75	無	75
範例 4-2	79	無	73
控制 4-3	80	容器膨脹	50
範例 5	75	無	73
範例 A-1	4	無	75
控制 Z	75	容器膨脹	52

第 2 表格

## [評價]

在控制樣品 4-3 及 Z 的電池中，其計算值都小於 0.89，所以在過度充電狀態時，氣體便會與電池之內含物一塊猛烈噴出，且電池容器 5 就會有膨脹形變發生；這可

## 五、發明說明( )

以經由參閱第 2 表格而更清楚看出。上述電池在過度充電測試中，兩電池重量的殘餘率分別為 50% 及 52%，這在所有參與測試的電池中乃為最小者，這樣的結果顯示其在電池容器 5 中的壓力非常地大。在另一方面，吾人可以看到所有範例電池在過度充電狀態時，氣體都是以溫和的方式放電，電池容器不會發生形變，且電池重量的殘餘值仍舊相當地高，所以範例中的電池能提供較優異之安全性。

在範例 3、4-1、4-2、A-1 及的電池中，由於過錳酸鋰複合氧化物被當作正活性材料，所以電池的重量在過度充電現象之後仍保有 70% 或更高的殘餘率，由此可知這些電池提供了較為優異的安全特性。在範例 2、4-1、4-2、A-1 及 5 的電池中，由於是以非晶碳當作負活性材料，所以在過度充電現象之後，電池重量的殘餘率仍為 68% 或更高，故這些電池也提供了優異的安全特性。特定說來，由於範例 4-1、4-2、A-1 及 5 中的電池以過錳酸鋰複合氧化物當作正活性氧化物，而以非晶碳當作負活性材料，故其在過度充電現象之後，電池重量的殘餘率得以維持在 73% 或更高的百分比值，所以這些電池的安全特性顯得更為優異。

捲回群 6 的擴張空間在以上已經所提過，在本實施利之柱狀鋰離子電池 21 中，該空間在捲回群 6 的直徑方向上係介於捲回群直徑 A 及電池容器 5 之內徑 B 之間(亦即內徑 B-直徑 A)，這個差值正比於捲繞圈數 W 及/或長度 H，就如公式(1)之所述。所以，當不正常時間到來時，氣

## 五、發明說明( )

體就在捲回群 6 內產生，此時捲回群 6 能在其直徑方向上擴張；那麼氣體便能順利地自捲回群 6 之兩端部份處跑出來，跑出來的氣體使得氣體容器 5 的內部壓力達到上述所提之預定壓力時，劈開閥 10 便會劈開，氣體也因此能從柱狀鋰離子電池中排放出來；所以柱狀鋰離子電池便因此擁有其優異的安全性能。

當附帶一提的是：在本實施例的柱狀鋰離子電池中，其放電容量為 4Ah 或更高，這前述已經解釋過。但可以確定的是本發明只要在柱狀鋰離子電池具有大致 3Ah 或更高的容量時就可以被使用，而不管電池的應用及/或放電容量的大小為何。因為本發明可以應用在高容量及高功率之電池中，且電池在不正常狀態中的行為也是相當地溫和，並因此能提供優異的安全性，所以這種電池就很適合當作電車之電源。

此外，在本實施例中，碟形電池蓋 4 以雷射焊接至電池容器 5 的狀況也在前述中解釋過；但本發明同樣也可應用於利用電池上端蓋填堵至電池容器(罐)(容器就因此而密封)之結構的柱狀鋰離子電池中。

再者，未裝設有電流截止裝置之柱狀鋰離子電池也已經解釋，不過本發明同樣可應用在具有電流截止裝置的電池當中，所以即使當電系統之電流截止裝置在不正常狀態時不能被致動的狀況下(如電車碰撞等等狀況)，內部壓力降低裝置(如劈開閥 10 等等)仍能被致動，所以電車中的電池仍能保有較高度的安全性。

## 五、發明說明( )

此外，在本實施例中，包含有以聚醯亞胺為基質、及以丙烯酸六甲酯加於黏著膠帶之一側面的黏著膠帶被當作隔離覆蓋物 8，但本發明之黏著膠帶並不僅限於此種黏著膠帶。例如，以聚烯烴當作基質(如聚丙烯或聚乙烯等等)、及以丙烯酸系物質(如丙烯酸六甲酯、丙烯酸丁酯等等)當作黏著劑加在基質之一側表面或兩側邊表面的黏著膠帶可以適用之，或未加黏著劑於其上、並包含聚烯烴或聚醯亞胺等等的膠帶也是很適用的。

再者，在以上實施例中，鈷酸鋰或過錳酸鋰被當作正電極材料，石墨系碳或非晶碳被當作負電極材料，而電解液則是將六氟磷酸鋰溶解成 1 莫耳/公升的濃度，再與以 1:1:1 體積比混合之乙烯的碳酸鹽、二甲烷的碳酸鹽及二乙烷的碳酸鹽相混合。不過，本發明之電池製造方法並無限定，其中黏著劑、負活性材料及正活性材料更可以以一般可使用之材料製造之。但是為求高容量、高功率、高度安全性及壽命長等特性，所使用的過錳酸鋰複合氧化物以過錳酸鋰者為佳，而非為鈷酸鋰複合氧化物和鎳酸鋰複合氧化物當作正電極活性材料。

此外，在以上實施例中，PVDF 係被當作黏著劑，但其餘之聚合物如鐵弗龍、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、丁基橡膠、晴橡膠、苯乙烯/丁二烯橡膠、多硫化物橡膠、硝酸纖維素、氰乙基纖維素、各種不同的橡漿、丙烯清、乙烯基氟化物、亞乙烯基氟化物、丙烯氟化物、氯丁二烯氟化物等等或上述各者之混合物都可當作本發明之黏著

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

劑。

再者：鋰離子二次電池的正電極活性材料可以不使用上述實施例所用之材料，以使用鋰離子可以插入阻絕及/或分開(釋出)的過錳酸鋰複合氧化物，及預先插入一足夠量之鋰離子的過錳酸鋰複合氧化物為佳。具有脊柱結構的過錳酸鋰、或其它在過錳酸鋰晶體中的錳或鋰的每一/兩者之位置上具有其它取代或摻雜的元素於其上之物質也可以使用之。

此外，鋰離子電池的負電極活性材料也可以使用上述之實施例未採用之物質，故實施例所舉的例子並不用以限定本發明之範圍。例如，天然石墨、各種不同之人造石墨材料及焦炭等都可採用之。這些材料的粒子可以是鱗狀、球體狀、纖維狀、塊狀等等，而活性材料也不限於某特定形狀。

此外，電解液是以一般的鋰鹽當作電解物質，然後再將其混入有機溶液而成，這種電解液及其鋰鹽及有機溶劑並不限定為某特定之物質。例如， $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  等等及上述物質之混合體都可當作電解質。

再者，除上述實施例以外之非水電解液也可以被採用之，如聚丙烯之碳酸鹽、乙烯之碳酸鹽、1,2-二乙氧乙烷、1,2-二甲氧乙烷、 $\gamma$ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二氧戊烷、4-甲基-1,3-二氧戊烷、二乙基醚、環砒烷、甲基環砒烷、乙腈、丙腈等等，或上述物質之會混合物都可被採用之。

## 五、發明說明( )

甚者，混合物的化合比也不限於特定之比例。

(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: )

## 柱狀鋰離子電池

一具有高度安全性之柱狀鋰離子電池，其即使在不正常期間內亦能防止不正常熱產生及巨量的電池容器形變：當一捲回群 6 之平均直徑為  $A\text{mm}$ 、電池容器 5 的內徑為  $B\text{mm}$ 、捲回群 6 的縱向長度扣除該捲回群 6 延伸出之導電片部份為  $H\text{mm}$ 、該捲回群 6 捲繞一柄心的圈數為  $W$ 、且使公式  $K=(B-A)\times 10000/(W\times H)$  所得之  $K$  值為 0.89 或更大時：捲回群 6 之外徑與電池容器 5 之內徑間的間隔距離  $(B-A)$  可以使得捲回群 6 能在不正常時間內在其直徑方向擴張膨脹，因此而能維持電池之高度安全性，其中該捲回群 6 由一負電極片/隔離片/正電極片/隔離片所構成：

英文發明摘要(發明之名稱: **CYLINDRICAL LITHIUM-ION BATTERY** )

A cylindrical lithium-ion battery with excellent safety where abnormal heat generation and remarkable deformation of a battery container do not occur even at an abnormal time is provided. When an average diameter of a winding group 6 is  $A\text{ mm}$ , an inner diameter of the battery container 5 is  $B\text{ mm}$ , a longitudinal length of the winding group 6 except for lead pieces extending from the winding group 6 is  $H\text{ mm}$ , and the number of windings where a layer of one unit comprising a negative electrode member/separator/negative electrode member/separator is wound around a shaft core 11 is  $W$ , a calculation value  $K$  obtained by a formula;  $K = (B - A) \times 10000 / (W \times H)$  is set to 0.89 or more. When the calculation value  $K$  is 0.89 or more, a gap  $(B - A)$  between an outer periphery of the winding group 6 and an inner periphery of the battery container 5 that enables the winding group 6 to expand in its diameter direction at an abnormal time is properly secured.

第1頁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

90年8月16日 修正 補充 本

A8  
B8  
C8  
D8

### 六、申請專利範圍

1. 一種柱狀鋰離子電池，其具有一電極捲回群，其中一帶狀正電極中具有一正集電體，該正集電體被加上正電極活性材料，鋰離子就經由充電/放電而為/從該正電極活性材料阻絕/釋出；該捲回群還具有一帶狀之負集電體，該負極電體被加以負電極活性材料，鋰離子經由充電/放電而為/從該負電極活性材料阻絕/釋出；該正電極及該負電極與一帶狀隔離片一起捲繞，且鋰離子可以通過該處；該柱狀鋰離子電池內還包含一柱狀電池容器，該電極捲回群就容納於該電池容器當中；一蓋板，用以對該電池容器加以密封，該電池容器中並具有一內部壓力降低裝置，以根據電池容器之內部壓力的增加而放出氣體，該柱狀鋰離子的特徵在於當該電極捲回群之平均直徑為  $A\text{mm}$ 、電極捲回群之內徑為  $B\text{mm}$ 、該電極捲回群的縱向長度為  $H\text{mm}$ 、且該電極捲回群之捲繞圈數為  $W$  時，依據下列公式(1)所計算出之  $K$  值為  $0.89$  或大於  $0.89$ ，其中

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \text{公式(1)}。$$

2. 如專利申請範圍第 1 項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該正電極活性材料為過錳酸鋰複合氧化物。
3. 如專利申請範圍第 1 項或第 2 項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該正電極活性材料為過錳酸鋰。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

- 4.如專利申請範圍第1項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該負電極活性材料為非晶碳。
- 5.如專利申請範圍第1項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該電極捲回群的捲繞圈數  $W$  為 40 或 40 以上。
- 6.如專利申請範圍第1項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該電池的放電容量為 3.0Ah。
- 7.一種柱狀鋰離子電池，其具有一電極捲回群，其中一帶狀正電極中具有一正集電體，該正集電體被加上正電極活性材料，鋰離子就經由充電/放電而為/從該正電極活性材料阻絕/釋出；該捲回群還具有一帶狀之負集電體，該負極電體被加以負電極活性材料，鋰離子經由充電/放電而為/從該負電極活性材料阻絕/釋出；該正電極及該負電極與一帶狀隔離片一起捲繞，且鋰離子可以通過該處，該柱狀鋰離子電池內還包含一柱狀電池容器，該電極捲回群就容納於該電池容器當中；一蓋板，用以對該電池容器加以密封，該電池容器中並具有一內部壓力降低裝置，以根據電池容器之內部壓力的增加而放出氣體，該柱狀鋰離子的特徵在於當該電極捲回群之平均直徑為  $A$ mm、電極捲回群之內徑為  $B$ mm、該電極捲回群的縱向長度為  $H$ mm、且該電極捲回群之捲繞圈數為  $W$  時，內徑  $B$  及平均徑  $A$  之間的間隔距離  $(B-A)$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

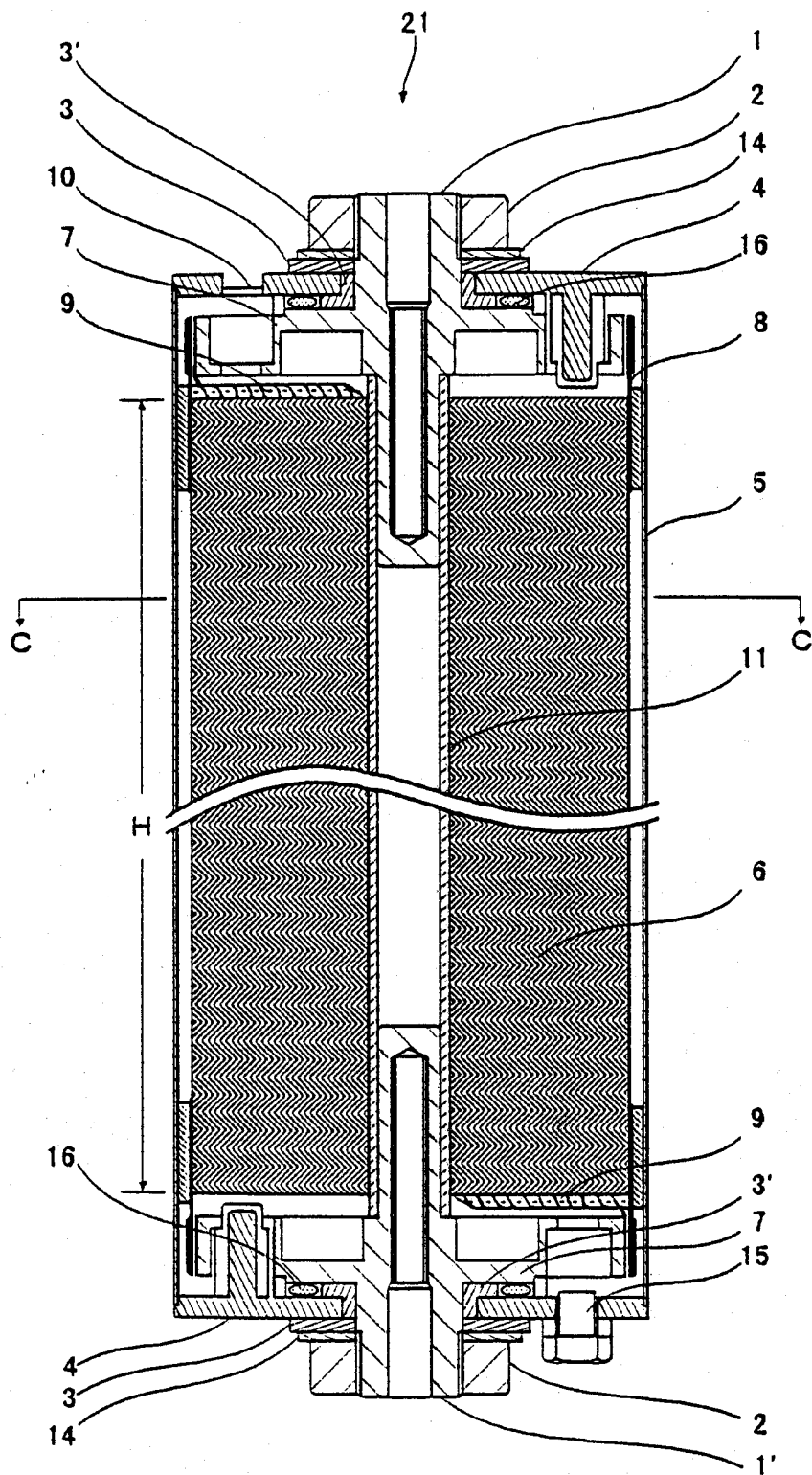
能夠滿足下列之公式(2)：

$$(B-A) \geq 8.9 \times 10^{-5} \times (W \times H) \quad \text{公式(2)}。$$

- 8.如專利申請範圍第7項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該正電極活性材料為過錳酸鋰，而該負電極活性材料為非晶碳。
- 9.如專利申請範圍第7或第8項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵為該捲繞圈數W為40或大於40，而該電池之放電容量為3.0Ah或更大。

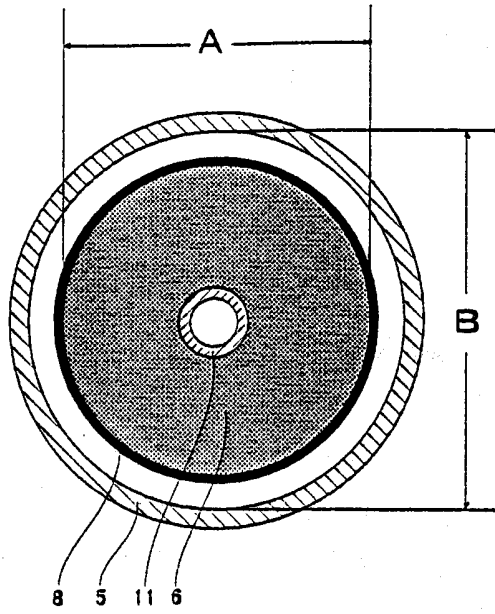
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



第 1 圖

461132



第 2 圖

90年8月16日 修正 補充 本

A8  
B8  
C8  
D8

## 六、申請專利範圍

1. 一種柱狀鋰離子電池，其具有一電極捲回群，其中一帶狀正電極中具有一正集電體，該正集電體被加上正電極活性材料，鋰離子就經由充電/放電而為/從該正電極活性材料阻絕/釋出；該捲回群還具有一帶狀之負集電體，該負極電體被加以負電極活性材料，鋰離子經由充電/放電而為/從該負電極活性材料阻絕/釋出；該正電極及該負電極與一帶狀隔離片一起捲繞，且鋰離子可以通過該處；該柱狀鋰離子電池內還包含一柱狀電池容器，該電極捲回群就容納於該電池容器當中；一蓋板，用以對該電池容器加以密封，該電池容器中並具有一內部壓力降低裝置，以根據電池容器之內部壓力的增加而放出氣體，該柱狀鋰離子的特徵在於當該電極捲回群之平均直徑為  $A\text{mm}$ 、電極捲回群之內徑為  $B\text{mm}$ 、該電極捲回群的縱向長度為  $H\text{mm}$ 、且該電極捲回群之捲繞圈數為  $W$  時，依據下列公式(1)所計算出之  $K$  值為  $0.89$  或大於  $0.89$ ，其中

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \text{公式(1)}。$$

2. 如專利申請範圍第 1 項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該正電極活性材料為過錳酸鋰複合氧化物。
3. 如專利申請範圍第 1 項或第 2 項所述之柱狀鋰離子電池，其特徵在於該正電極活性材料為過錳酸鋰。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂