

公告本

申請日期	2010.11
案 號	P0175P80
類 別	H01M 4/04, 4/40

A4
C4

522593

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	非水電解液二次電池
	英 文	NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY
二、發明 人	姓 名	1. 中井賢治 4. 弘中健介 2. 小石川佳正 5. 中野剛 3. 高塚祐一 6. 八木陽心
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本 5. 日本 6. 日本
三、申請人	住、居所	1. 日本國埼玉縣深谷市上柴町西2丁目12-3 格蘭底爾 401 2. 日本國埼玉縣本庄市日出3丁目8-24 華歌爾本庄 317 3. 日本國埼玉縣大里郡岡部町岡 2200 赤城寮 4. 日本國埼玉縣深谷市上野台 2352 戴爾皇宮 BW221 5. 日本國埼玉縣熊谷市中西1丁目12-23 飛米優現代大廈 6. 日本國埼玉縣大里郡岡部町岡 2200 赤城寮
	姓 名 (名稱)	日商・新神戶電機股份有限公司
三、申請人	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
三、申請人	代 表 人 姓 名	宮山 弘

第1頁

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

(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

本案已向日本申請專利；申請日：1. 2000 年 12 月 26 日 案號：2000-394023 號
 2. 2000 年 12 月 26 日 案號：2000-394095 號
 3. 2000 年 12 月 28 日 案號：2000-401204 號
 4. 2001 年 2 月 7 日 案號：2001-030322 號
 5. 2001 年 2 月 7 日 案號：2001-030338 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(1)

【技術領域】

本發明係相關非水電解液二次電池，特別係相關含有由一次粒子聚合體形成二次粒子，而由此二次粒子所構成的鋰錳複氧化物及導電材料之正極活性物質合劑，將此正極活性物質合劑約略均勻等量的塗佈於帶狀集電體雙面上的正極，與利用充放電可吸附、釋出鋰離子的負極，將正極與負極隔著隔板捲繞而形成電極捲繞組，將此電極捲繞組收藏在具有利用特定壓將內壓予以開放之內壓開放機構的電池容器中之非水電解液二次電池。

【習知技術】

代表非水電解液二次電池的鋰離子二次電池，應用具高能量密度的優點，主要使用為 VTR 攝影機、筆記型電腦、行動電話等攜帶型機器的電源。此電池的內部構造，通常形成如下述所示的捲繞式。電極乃正極、負極均屬於將活性物質塗佈於金屬箔上的帶狀，並包挾隔板，使正極、負極未直接相接觸的截面呈渦捲狀捲繞著，而形成捲繞組。此捲繞組收藏於形成電池容器的圓筒狀電池罐中，經灌入電解液之後，再進行封口。

一般圓筒型鋰離子二次電池的尺寸，乃以通稱 18650 型的直徑 18mm、高度 65mm 之小型民生用非水電解液二次電池廣泛普及。18650 型鋰離子二次電池的負極活性物質，一般採用碳材料。此碳材料可採用如將天然石墨、鱗片狀、塊狀等人造石墨、中間相瀝青系石

五、發明說明(2)

墨等石墨系材料，與糠醇等呋喃樹脂等進行燒結的非晶質碳材料。而正極活性物質則一般採用鋰過渡金屬氧化物，其中就容量或循環特性等平衡觀點而言，則廣泛的採用鈷酸鋰。18650型鋰離子二次電池的電池容量，約為1.3Ah~1.7Ah，輸出則約為10W左右。

此外，在汽車產業界中，因應環保問題，便加速朝無排放廢氣之動力源完全僅電池的電動汽車(EV)，以及以內燃機引擎與電池二者為動力源的混合型(電子)汽車(HEV)的方向開發，其中部分已進入實用化階段。

形成電動汽車電源的電池，當然要求可獲得高輸出、高能量的特性，在符合此項要求的電池上，鋰離子二次電池備受矚目。在使電動汽車的普及上，電池的低價格化乃屬必要條件。因此，便尋求低成本的電池材料，譬如在正極活性物質的話，則以資源豐富的錳之氧化物特別受矚目，且以朝改善電池高性能化為目標前進。惟將鋰錳複氧化物使用為正極活性物質的鋰離子二次電池之輸出特性，在假設電動汽車用的情況時，便未必謂為足夠。相對於此，雖針對拓廣電極面積而將電池予以高容量化的方向進行探討，電池尺寸若變大的話，在考慮車載空間情況下，將產生實用上的困難處。

再者，在電動汽車用電池中，不僅要求高容量，且左右加速性能等的高輸出化，即講求降低電池內部阻抗。在尋求電極反應面積的增加上，若正極活性物質設定為比表面積較大的鋰錳複氧化物，便可對應此項要

五、發明說明 (3)

求。具體而言，在增加比表面積上，可將鋰錳複氧化物的粒徑予以縮小。但是，在較小粒徑上，因為在製作電極時，便將產生粉體飛散、以及為塗佈於極電體雙面上而所施行漿化的困難度等弊端。為改善此項問題，便有採取將較小粒徑的一次粒子予以凝聚而形成二次粒子，再由此二次粒子形成鋰錳複氧化物的對策。

再者，當製作高輸出非水電解液二次電池之情況時，便有朝降低正極活性物質與非水電解液的反應阻抗方面努力，已知有如為將正負極內的鋰離子擴散距離予以縮短而將正負極變薄，或為增加正負極的物理反應面積而將正負極加長等等技術。但是，電動汽車用，特別係當使用於 HEV 之情況時，因為需要較大的輸出特性，在上述將正負極變薄且增長的技術上，電池內的空間，將被正極活性物質以外的部分所佔據，使電池內的正極活性物質佔有面積變少，因而必須減少正極活性物質的填充量。此乃意味著平均正極活性物質的負荷將變大的涵義。在脈衝式電流的高倍率(high rate)充放電循環時，特別係因為在放電時，鋰離子將暫時集中於正極活性物質表面上，所以通常對反應端的部分便較難插入鋰離子，造成對正極活性物質的負荷亦將增加。因此，脈衝充放電循環若長期重複實施的話，隨過電壓，將產生正極活性物質的構造破壞，並導致輸出大幅降低的問題發生。

再者，在鋰離子二次電池之情況時，越形成高容

五、發明說明(4)

量、高輸出的話，越有安全性降低的傾向。特別係如上述，在瞄準高輸出化的非水電解液二次電池中，發現電池當陷入異常狀態時的現象有約略呈激烈的傾向。換句話說，在鋰離子二次電池過充電時的反應中，鋰離子全部由正極活性物質中脫出，甚至隨過電壓而使其構造成不安定化，且非水電解液亦較容易分解。在非水電解液分解之際，在屬正極活性物質的鋰錳複氧化物與非水電解液接觸的界面處，將引發隨非水電解液分解的脫氧反應。當鋰錳複氧化物的粒子較小之情況時，因為鋰錳複氧化物與非水電解液之平均單位體積的界面面積將增加，且脫氧反應亦將增加，因此將產生隨此較小粒子構造破壞的散熱，將助長相鄰粒子的構造破壞，導致連鎖構造破壞的散熱，並到達整體正極活性物質構造破壞程度的能量，並由電池散熱或內壓開放機構引發白煙的問題。

採用於電動汽車用電源的高容量、高輸出的電池，通常因為電池異常時便將形成大電流充電、大電流放電，如 18650 型鋰離子電池中一般所採用，將配合電池異常時的電池內壓上升而動作的電流阻斷機構(一種切斷開關)，設置於電池構造內實屬困難。

當屬供人搭乘行駛的電動車時，在充電控制系統故障時的過充電、遭遇意外衝撞事故時可產生的壓壞、或遭異物刺穿而造成外部短路等情況時，最低限度必須確保電池本身的安全性，此乃極重要的電池特性。另，所

五、發明說明(5)

謂電池的安全性，係意指當電池在異常狀態下，電池所有的任何舉動，當然不致對人體造成損害，且可將對車輛的傷害抑制最低極限。

【發明開示】

有鑑於上述實情，本發明之第一目的在於提供未增加電池尺寸且可提升輸出特性的非水電解液二次電池。本發明之第二目的在於提供一種高容量、高能量密度、高輸出，且安全性較高的非水電解液二次電池。再者，本發明之第三目的在於提供一種即便長期重複脈衝充放電循環，亦仍可維持高輸出的非水電解液二次電池。

緣是，為達成上述第一目的，本發明之特徵在於：含有由一次粒子聚合體形成二次粒子，而由此二次粒子所構成的鋰錳複氧化物及導電材料之正極活性物質合劑，將此正極活性物質合劑約略均勻等量的塗佈於帶狀集電體雙面上的正極，與利用充放電可吸附、釋出鋰離子的負極，將正極與負極隔著隔板捲繞而形成電極捲繞組，將此電極捲繞組收藏在具有利用特定壓將內壓予以開放之內壓開放機構的電池容器中之非水電解液二次電池；其中該鋰錳複氧化物之一次粒子的平均粒徑係在 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 。

在本發明中，若正極活性物質採用一次粒子之平均粒徑低於 $0.1\mu\text{m}$ 的鋰錳複氧化物的話，反應面積雖將增加，但因為結晶無法充分成長，因此將導致反應阻抗的

五、發明說明(6)

增加，而降低非水電解液二次電池的輸出；反之，若採用一次粒子之平均粒徑超過 $2\mu\text{m}$ 的鋰錳複氧化物的話，因為反應面積將減少，且平均正極活性物質的電流密度將變大，因此將導致非水電解液二次電池的輸出降低，所以藉由採用一次粒子的平均粒徑採在 $1\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以下的鋰錳複氧化物，便可獲得將正極活性物質的反應面積進行最佳化，且可不增加電池尺寸便可提昇輸出特性的非水電解液二次電池。

此情況下，若採用 Li/Mn 組成比在 0.55 以上、0.60 以下範圍的鋰錳複氧化物的話，相較於論量組成 ($\text{Li/Mn}=0.5$) 之下，無極端的放電容量降低，且可減少錳溶出量。在此類鋰錳複氧化物中，最好採用依化學式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 所表示者，或該化學式中的部分錳利用其他金屬元素取代者。

再者，為達成上述第二目的，本發明係該鋰錳複氧化物之平均該極電體單面塗佈量為 $80\text{g/m}^2 \sim 160\text{g/m}^2$ 範圍，且該正極活性物質活劑中所含的導電材料量在 8 重量%~16 重量%範圍，或該鋰錳複氧化物之平均該極電體單面塗佈量為 $270\text{g/m}^2 \sim 330\text{g/m}^2$ 範圍，且該正極活性物質活劑中所含的導電材料量在 3 重量%~7 重量%範圍。

在高容量、高輸出的非水電解液二次電池中，當陷於異常狀態時，維持大電流充電或大電流放電狀態，隨非水電解液與活性物質活劑的化學反應，在電池容器內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

將急遽且大量的產生氣體，導致電池容器的內壓上升。
(一般而言，在非水電解液二次電池中，為防止電池容器內的內壓上升，雖在電池容器中設有依特定壓開放內壓的內壓開放機構，藉由在鋰錳複氧化物之平均該極電體單面塗佈量為 $80\text{g/m}^2 \sim 160\text{g/m}^2$ 範圍，且正極活性物質活劑中所含的導電材料量在 8 重量%~16 重量%範圍，或鋰錳複氧化物之平均該極電體單面塗佈量為 $270\text{g/m}^2 \sim 330\text{g/m}^2$ 範圍，且正極活性物質活劑中所含的導電材料量在 3 重量%~7 重量%範圍，便可極穩定的執行由內壓開放機構的氣體釋出。因此，依照本發明的話，不僅高容量、高輸出量，且可實現安全性極高的非水電解液二次電池。)

(此情況下，若在導電材料中採用石墨與無定形碳的話，便可形成更高輸出的非水電解液二次電池。此時若將石墨的平均粒徑設定為二次粒子平均粒徑的 0.2 倍~0.8 倍範圍及/或無定形碳採用乙炔碳黑的話，便可獲得更高輸出的非水電解液二次電池。再者，若將鋰錳複氧化物的 Li/Mn 組成比設定在 0.55~0.60 範圍的話，便不致隨容量降低，且可提升輸出維持率。再者，若負極活性物質採用非晶質碳的話，便可形成高容量、且安全性更佳的非水電解液二次電池。)

再者，為達成上述第二目的，亦可採用依化學式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 所表示者，或該化學式中之部分錳利用其他金屬元素取代或摻雜的鋰錳複氧化物，且將鋰錳複氧

五、發明說明(8)

化物之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量設定在 0.01% 以下。依此的話，因為可減少鋰錳複氧化物與非水電解液的單位平均面積之界面面積，而減小脫氧反應的散熱，因此可抑制正極活性物質與非水電解液的連鎖反應。故，不僅可形成高能量密度、高輸出，且實現安全性極佳的非水電解液二次電池。(在此情況下，藉由將正極活性物質的比表面積設定在 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，因為可減小正極活性物質與非水電解液的界面面積，並抑制連鎖反應，所以可獲得具優越安全性的非水電解液二次電池。)

然後，為達上述第三目的，本發明之特徵在於採用依化學式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 所表示者，或該化學式中之部分錳利用其他金屬元素取代或摻雜的鋰錳複氧化物，且鋰錳複氧化物係粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量，在 $0.01\%\sim 2\%$ 範圍。在本發明中，利用將正極活性物質之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量設定在 0.01% 以上，粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子，便可在周圍充滿非水電解液，而均勻的潤濕於非水電解液中。因此，即便進行長期的脈衝充放電循環，因為正極活性物質中平順的插入鋰離子，因此判斷可容易的進行放電反應，且藉由未產生正極活性物質內的電壓差，便不致產生構造破壞。如此，在粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子中，可期待緩和賦加於正極整體放電負荷的效果。此外，若正極活性物質之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量多於 2% 的話，將削弱正極活性物質間的黏合力，在長期的脈衝充放電循環中，正極活性物質將由正極中剝落，

五、發明說明(9)

結果將導致輸出的降低，所以必須將正極活性物質的粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量設定在 2% 以下。依照本發明的話，藉由將正極活性物質之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量設定在 0.01% 至 2%，即便長期重複脈衝充放電循環，亦可獲得維持高輸出的非水電解液二次電池。此情況下，即便將正極活性物質的比表面積設定在 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上，便可增加反應面積並進行放電反應，且可期待緩和賦加於整體正極上之放電負荷的功效。此外，若比表面積大於 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 的話，因為維持於高溫中的錳離子溶出量便將增加，使電流不易流通，且將導致因容量減少而降低輸出，因此最好將正極活性物質的比表面積設定在 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係使用本發明之第一實施態樣的圓筒型鋰離子電池之剖面示意圖。

第 2 圖係使用本發明之第二實施態樣的圓筒型鋰離子電池之剖面示意圖。

【較佳實施態樣詳細說明】

(第一實施態樣)

以下，請參閱圖示，針對將相關本發明之非水電解液二次電池，使用於 HEV 用圓筒型鋰離子電池的第一實施態樣進行說明。

(正極)

如第 1 圖所示，將正極活性物質的錳酸鋰 (LiMn_2O_4)

五、發明說明(10)

粉末、導電材料的後述特定碳、黏著劑的聚偏二氟乙烯(PVDF)，依特定混合比進行混合，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，經混練而形成漿料。然後將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔 W1(正極極電體)雙面上。此時正極板長度方向的一邊側緣上，將殘留寬度 30mm 的未塗佈部分。之後經乾燥、衝壓、裁剪後，便可獲得寬度 82mm、特定長度之活性物質合劑特定厚度的正極板。將正極活性物質合劑層 W2 的容積密度設定為 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。在上述未塗佈部份中設置缺口，並將未設置缺口的其餘部分，當作正極導電片 2。將相鄰正極導電片 2 設定為 50mm 間隔，並將正極導電片 2 的寬度設定為 5mm。

(負極)

在特定碳粉末 92 質量份中，添加 8 質量份的聚偏二氟乙烯，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮，經混練後形成漿料。將此漿料塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 的軋延銅箔 W3(負極集電體)雙面上。此時在負極板長方向的一側緣上，殘餘寬度 30mm 的未塗佈部分。經乾燥、衝壓、裁剪後，獲得寬度 86mm、特定長度的活性物質塗佈部分為特定厚度的負極。將負極板壓縮呈負極活性物質合劑層 W4 空隙率約 35%。在上述未塗佈部分處，同樣的設置缺口，並將未設缺口的其餘部分當作負極導電片 3。將相鄰負極導電片 3 設定為 50mm 間隔，並將負極導電片 3 的寬度設定為 5mm。

五、發明說明 (11)

(電池之製作)

將上述所製得之正極板與負極板，依不使二極板直接接觸的方式，與寬度 90mm、厚度 40 μ m 的聚乙烯製隔板 W5 共同捲繞。在捲繞中心處，採用聚丙烯製中空圓筒狀軸芯 1。此時正極導電片 2 與負極導電片 3，分別位於捲繞組 6 相對向二側端的端面位置處。另，調整正極板、負極板、隔板長度，將捲繞組 6 直徑設定為 38 ± 0.1 mm。

使正極導電片 2 變形，並使其全部聚集、接觸於從幾乎在捲繞組 6 軸芯 1 延伸線上的正極集電環 4 周圍上，所一體突出的凸緣壁面附近，然後再將正極導電片 2 與凸緣壁面，經超音波熔接，而使正極導電片 2 連接於凸緣壁面上。另，負極集電環 5 與負極導電片 3 的連接操作，亦進行如同正極集電環 4 與正極導電片 2 的連接操作相同。

然後，在正極集電環 4 凸緣壁面整個周圍上，施行絕緣被覆。此絕緣被覆乃基材採用聚醯亞胺，且在其單面上採用經塗佈過由六甲基丙烯酸酯所構成之黏著劑的黏著膠帶。將此黏著膠帶由凸緣壁面，順沿捲繞組 6 的外壁，捲繞一層以上，而形成絕緣被覆，並將捲繞組 6 插入於經施行鍍電鍍的不銹鋼製電池容器 7 內。此電池容器 7 的外徑 40mm，內徑 39mm。

在負極集電環 5 中，預先熔接上供導通電性的負極導板 8，然後將捲繞組 6 插入於電池容器 7 中，之後再

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

將電池容器 7 底部與負極導板 8 進行熔接。

另，在正極集電環 4 中，預先熔接上由複數片鋁製鋁帶所重疊而構成的正極導部 9，並將正極導部 9 另一端上，熔接於供將電池容器 7 封口用的電池蓋下面。在電池蓋中，設置有配合圓筒型鋰離子電池 20 內壓上升，而開裂的內壓開放機構之開裂閥 11。開裂閥 11 的開裂壓力，設定為約 $9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。電池蓋係由蓋盒體 12、蓋帽體 13、保持氣密的氣門推部 14、及開裂閥 11 所構成。將該等疊層並將蓋盒體 12 周緣利用堵縫而組裝。

將非水電解液灌注於特定量的電池容器 7 內之後，將正極導部 9 呈摺疊方式，利用電池蓋將電池容器 7 蓋住，並隔著 EPDM 樹脂製氣閘 10 堵縫而密封，藉此而完成圓筒型鋰離子電池 20。

在非水電解液中，採用在碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、及碳酸二乙酯之體積比 1:1:1 的混合溶液中，將六氟化磷酸鋰 (LiPF_6) 溶解成 1 莫耳/升者。另，在圓筒型鋰離子電池 20 中，並未設置隨電池溫度上升而動作的如 PTC (Positive Temperature Coefficient) 元件等電流阻斷或降低機構。

其次，針對依照本實施態樣所製得圓筒型鋰離子電池 20 的實施例進行說明。另，亦一併敘述供比較用而所製得比較例的電池。

(實施例 1-1)

如下表 1 中所示，在實施例 1-1 中，將正極活性物

五、發明說明 (13)

質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比(Li/Mn 比)0.52 之錳酸鋰(LiMn_2O_4)粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 83:12:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $80\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的厚度(未包括集電體厚度)設為 $73\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 434cm。鱗片狀石墨之平均粒徑，相對於 LiMn_2O_4 二次粒徑為 0.9 倍。此外在負極中，負極活性物質則採用中間相系球狀石墨的 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $53\mu\text{m}$ ，長度 446cm。另，鱗片狀石墨的平均粒徑可利用篩選進行調整。

訂

線

五、發明說明 (14)

表 1

	正		極				負		極	
	Li/Mn 比	塗佈量 (g/cm ²)	厚度 (μm)	長度 (cm)	導電材料量 (重量%)	導電材料	石墨粒徑 (LiMn ₂ O ₄ 的二次粒徑)	活性物質	厚度 (μm)	長度 (cm)
實施例 1-1	0.52	80	73	434	12	石	0.9	石 (MCMB)	53	446
實施例 1-2	0.52	120	109	342	12	石	0.9	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-2-2	0.55	120	109	342	12	石	0.9	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-2-3	0.58	120	109	342	12	石	0.9	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-2-4	0.60	120	109	342	12	石	0.9	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-2-5	0.61	120	109	342	12	石	0.9	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-3	0.52	120	146	282	12	石	0.9	石 (MCMB)	106	294
實施例 1-4	0.52	120	104	348	8	石	0.9	石 (MCMB)	79	360
實施例 1-5	0.52	120	115	336	16	石	0.9	石 (MCMB)	79	348
實施例 1-6	0.52	120	109	342	12	石	0.9	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-7	0.52	120	109	342	12	石	0.1	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-8	0.52	120	109	342	12	石	0.2	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-9	0.52	120	109	342	12	石	0.5	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-10	0.52	120	109	342	12	石	0.8	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-11	0.52	120	109	342	12	石	0.5	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-12	0.55	120	109	342	12	石	0.5	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-13	0.58	120	109	342	12	石	0.5	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-14	0.60	120	109	342	12	石	0.5	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-15	0.61	120	109	342	12	石	0.5	石 (MCMB)	79	354
實施例 1-16	0.52	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-16-2	0.55	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-16-3	0.58	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-16-4	0.60	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-16-5	0.61	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-17	0.52	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-17-2	0.55	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-17-3	0.58	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-17-4	0.60	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
實施例 1-17-5	0.61	120	109	342	12	石	0.5	非晶質碳	79	354
比較例 1-1	0.52	75	68	450	12	石	0.9	石 (MCMB)	50	462
比較例 1-2	0.52	165	150	276	12	石	0.9	石 (MCMB)	109	288
比較例 1-3	0.52	120	103	349	7	石	0.9	石 (MCMB)	80	361
比較例 1-4	0.52	120	116	334	17	石	0.9	石 (MCMB)	80	346

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

裝

五、發明說明 (15)

另，所製得電極板，在進行捲繞時，依在捲繞的最內圈處，於捲繞方向上正極板未突出於負極板，且即便在最外圈處，在捲繞方向上正極板亦未突出於負極板的方式，將負極板長度設定呈較正極板長度大 12cm。另，即便在捲繞方向與垂直方向上，亦依正極活性物質合劑層 W2 不致突出於負極活性物質合劑層 W4 的方式，將負極活性物質合劑層 W4 的寬度，較正極活性物質合劑層 W2 寬度超過 4mm(在以下實施例與比較例中亦同)。(實施例 1-2)

如表 1 所示，在實施例 1-2 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 120g/m^2 ，且將正極活性物質合劑(活性物質塗佈部)W2 厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ 、正極板長度設為 342cm、負極活性物質合劑(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包括集電體厚度)設為 $79\mu\text{m}$ 、負極板長度設為 354cm 之外，其餘均如同實施例 1-1 製作電池。(實施例 1-2-2~1-2-5)

如表 1 所示，在實施例 1-2-2~實施例 1-2-5 中，除將錳酸鋰的 Li/Mn 比，分別設定為 0.55、0.58、0.60、0.61 之外，其餘均如同實施例 1-2 製作電池。(實施例 1-3)

如表 1 所示，在實施例 1-3 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 160g/m^2 ，且將正極活性物質合劑(活性物質塗佈部)W2 厚度(未包括集電體厚度)設為 $146\mu\text{m}$ 、正極板長度設為 282cm、負極活性物質合劑(活性物質塗佈

五、發明說明（16）

部)W4厚度(未包括集電體厚度)設為 $106\mu\text{m}$ 、負極板長度設為 294cm 之外，其餘均如同實施例1-1製作電池。
(實施例1-4)

如表1中所示，在實施例1-4中，將如同實施例1-1的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.9倍)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為87:8:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2的厚度(未包括集電體厚度)設為 $104\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 348cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 360cm ，而製作電池。
(實施例1-5)

如表1中所示，在實施例1-5中，將如同實施例1-1的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.9倍)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為79:16:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2的厚度(未包括集電體厚度)設為 $115\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 336cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用MCBM，並將負極

五、發明說明（ 17 ）

活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 348cm ，而製作電池。

(實施例 1-6)

如表 1 中所示，在實施例 1-6 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.9 倍)，與石墨化碳黑(KB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm ，而製作電池。

(實施例 1-7)

如表 1 中所示，在實施例 1-7 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $2\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.1 倍)，與石墨化碳黑(KB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長

五、發明說明（ 18）

度設定為 342cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 79 μ m，長度 354cm，而製作電池。

（實施例 1-8）

如表 1 中所示，在實施例 1-8 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 4 μ m 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.2 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 120g/m²，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的厚度（未包括集電體厚度）設為 109 μ m，且將正極板長度設定為 342cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 79 μ m，長度 354cm，而製作電池。

（實施例 1-9）

如表 1 中所示，在實施例 1-9 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 18 μ m 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.5 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為

五、發明說明（ 19）

120 g/m²，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的厚度（未包括集電體厚度）設為 109 μm，且將正極板長度設定為 342 cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 79 μm，長度 354 cm，而製作電池。

（實施例 1-10）

如表 1 中所示，在實施例 1-10 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 16 μm 的鱗片狀石墨（相對 LiMn₂O₄ 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.8 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 120 g/m²，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的厚度（未包括集電體厚度）設為 109 μm，且將正極板長度設定為 342 cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 79 μm，長度 354 cm，而製作電池。

（實施例 1-11）

如表 1 中所示，在實施例 1-11 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 10 μm 的鱗片狀石墨（相對 LiMn₂O₄ 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.5 倍），與乙炔碳黑（AB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重

五、發明說明(20)

量%為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 120g/m^2 ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm，而製作電池。

(實施例 1-12)

如表 1 中所示，在實施例 1-12 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比(Li/Mn 比)0.55 之錳酸鋰(LiMn_2O_4)粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.5 倍)，與乙炔碳黑(AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 120g/m^2 ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm，而製作電池。

(實施例 1-13)

如表 1 中所示，在實施例 1-13 中，將正極活性物

五、發明說明 (21)

質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比 (Li/Mn 比) 0.58 之錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨 (相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑: 0.5 倍)，與乙炔碳黑 (AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) W2 的厚度 (未包括集電體厚度) 設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) W4 厚度 (未包含集電體厚度) 設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm，而製作電池。

(實施例 1-14)

如表 1 中所示，在實施例 1-14 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比 (Li/Mn 比) 0.60 之錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨 (相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑: 0.5 倍)，與乙炔碳黑 (AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) W2 的厚度 (未包括集電體厚度) 設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極

五、發明說明（22）

活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm ，而製作電池。

（實施例 1-15）

如表 1 中所示，在實施例 1-15 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比（Li/Mn 比）0.61 之錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.5 倍），與乙炔碳黑（AB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的厚度（未包括集電體厚度）設定為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm ，而製作電池。

（實施例 1-16）

如表 1 中所示，在實施例 1-16 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.5 倍），與乙炔碳黑（AB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:10:2:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W2

五、發明說明（23）

的厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用非晶質碳，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm ，而製作電池。

(實施例 1-16-2~1-16-5)

如表 1 所示，在實施例 1-16-2~實施例 1-16-5 中，除將錳酸鋰的 Li/Mn 比，分別設定為 0.55、0.58、0.60、0.61 之外，其餘均如同實施例 1-16 製作電池。

(實施例 1-17)

如表 1 中所示，在實施例 1-17 中，將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.5 倍)、及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 83:12:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W2 的厚度(未包括集電體厚度)設為 $109\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 342cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用非晶質碳，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)W4 厚度(未包含集電體厚度)設定為 $79\mu\text{m}$ ，長度 354cm ，而製作電池。

(實施例 1-17-2~1-17-5)

如表 1 所示，在實施例 1-17-2~實施例 1-17-5 中，除將錳酸鋰的 Li/Mn 比，分別設定為 0.55、0.58、0.60、

五、發明說明（24）

0.61 之外，其餘均如同實施例 1-17 製作電池。

（比較例 1-1）

如表 1 中所示，在比較例 1-1 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 75g/m^2 ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $150\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 276cm ，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包含集電體厚度）設定為 $109\mu\text{m}$ ，負極板長度設定為 288cm 之外，其餘均如同實施例 1-1 製作電池。

（比較例 1-2）

如表 1 中所示，在比較例 1-2 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 165g/m^2 ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $150\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 276cm ，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包含集電體厚度）設定為 $109\mu\text{m}$ ，負極板長度設定為 288cm 之外，其餘均如同實施例 1-1 製作電池。

（比較例 1-3）

如表 1 中所示，在比較例 1-3 中，除將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.9 倍），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 83:7:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設定為 120g/m^2 ，將正極活性物質

五、發明說明（25）

合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $103\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 349cm ，而負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包含集電體厚度）設定為 $80\mu\text{m}$ ，長度 361cm ，而製作電池。

（比較例 1-4）

如表 1 中所示，在比較例 1-4 中，除將如同實施例 1-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.9 倍），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 78:17:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $120\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $116\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 334cm ，而負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包含集電體厚度）設定為 $80\mu\text{m}$ ，長度 346cm ，而製作電池。

< 試驗・評估 >

其次，針對依上述所製得實施例與比較例中的各電池，進行以下一連串試驗。

將實施例與比較例的各電池，充電後再放電，並測量放電容量。充電條件設定為 4.2V 定電壓、限制電流 5A 、 3.5 小時。放電條件則設定為 5A 定電流、終止電壓 2.7V 。

五、發明說明 (26)

此外，依上述條件測量充電狀態的電池放電輸出。測量條件為 1A、3A、6A，讀取各放電電流的第 5 秒電壓，相對橫軸的電流值描點於縱軸上，取三點連成的近似直線，將其與 2.7V 交叉處的電流值，與 2.7V 的乘積予以輸出。

再者，將實施例、比較例的各電池，在上述條件下，重複 100 次的充放電之後測量輸出(容量)，將相對於初期輸出的維持率，依百分比率表示。當然此維持率越高的話，壽命特性將越佳。

該等充電、放電、輸出的測量，不論何者均在環境溫度 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的環境下進行。

然後，將所製得的電池，在常溫下，依 20A 定電流連續充電，並觀察電池舉動。結果如下表 2 所示。現象係在開裂閥裂開後，引起由電解液的揮發物所構成的氣體釋出。為比較此氣體釋放程度，便測量現象剛發生後的電池表面溫度。再者，氣體釋出後，確認電池容器有無變形。另，表 2 中，「○」係指完全無確認到電池容器的變形；「△」係指辨識到若干電池容器的變形；「×」係指辨識到電池容器較大的變形。

五、發明說明 (27)

表 2

	容量 (Ah)	輸出		安全性	
		初期 (W)	維持率 (%)	電池表面 溫度(°C)	電池外觀
實施例 1-1	5.38	770	90	220	△
實施例 1-2	6.36	750	90	180	○
實施例 1-2-2	6.36	750	93	180	○
實施例 1-2-3	6.24	750	94	180	○
實施例 1-2-4	5.24	750	95	180	○
實施例 1-2-5	5.76	750	95	180	○
實施例 1-3	6.99	710	90	150	○
實施例 1-4	6.47	715	88	170	○
實施例 1-5	6.25	730	92	190	○
實施例 1-6	6.36	760	90	180	○
實施例 1-7	6.36	780	90	210	△
實施例 1-8	6.36	780	90	190	○
實施例 1-9	6.36	770	90	180	○
實施例 1-10	6.36	770	90	170	○
實施例 1-11	6.36	800	91	180	○
實施例 1-12	6.36	800	94	180	○
實施例 1-13	6.24	800	95	180	○
實施例 1-14	6.24	800	96	180	○
實施例 1-15	5.76	800	96	180	○
實施例 1-16	5.94	820	91	120	○
實施例 1-16-2	5.94	820	94	120	○
實施例 1-16-3	5.82	820	95	120	○
實施例 1-16-4	5.82	820	96	120	○
實施例 1-16-5	5.37	820	96	120	○
實施例 1-17	5.94	790	91	120	○
實施例 1-17-2	5.94	790	94	120	○
實施例 1-17-3	5.82	790	95	120	○
實施例 1-17-4	5.82	790	96	120	○
實施例 1-17-5	5.37	790	96	120	○
比較例 1-1	5.23	790	90	330	x
比較例 1-2	7.06	630	90	150	○
比較例 1-3	6.49	645	84	150	○
比較例 1-4	6.21	740	92	310	x

如表 2 中所示，在實施例 1-1~實施例 1-5 的電池中，可獲得高容量、高輸出的電池，且連續充電時的電池舉動亦呈穩定狀態。此時的電池表面溫度，最高為 150°C~220°C。在將錳酸鋰塗佈量低於 80g/cm² 的比較例 1-1 電池中，雖可獲得高容量、高輸出的電池，但連

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（28）

續充電時的電池舉動，將隨電池電形而變激烈，結果電池表面溫度便超過 300°C 。反之，在高於 $160\text{g}/\text{cm}^2$ 的比較例 1-2 電池中，連續充電時的電池舉動雖呈平穩，但隨輸出的降低，結果將不適合於使用於電動汽車用電池。同樣的，在比較例 1-3 的電池中，正極導電材料的石墨量低於 8 重量%，結果將導致輸出的降低。反之，在將正極導電材料的石墨量高於 16 重量%的比較例 1-4 電池中，可獲得高容量、高輸出的電池，但連續充電時的電池舉動，將隨電池電形而變激烈，結果電池表面溫度便超過 310°C 。

在正極導電材料中採用石墨與無定形碳混合的實施例 1-6~實施例 1-16-5 的電池中，可獲得輸出較高的電池。在無定形碳採用石墨化碳黑的實施例 1-6~實施例 1-10 的電池中，相對正極活性物質的錳酸鋰二次粒徑，導電材料石墨的粒徑比為 0.2~0.8 的實施例 1-8~實施例 1-10，可獲得更高的輸出。在相對錳酸鋰的二次粒徑，導電材料石墨的粒徑比低於 0.2 的實施例 1-7 電池中，連續充電時的電池表面溫度為 210°C ，略高於實施例 1-8~1-10 的電池少許。

在無定形碳採用乙炔碳黑的實施例 1-11~實施例 1-16-5 電池中，可獲得更高輸出，且 100 次充放電後的輸出維持率亦較高。

錳酸鋰的 Li/Mn 比在 0.55 以上的實施例 1-12~實施例 1-14、實施例 1-2-2~實施例 1-2-4、實施例 1-16-2~

五、發明說明（29）

實施例 1-16-4、實施例 2-17-2~實施例 1-17-4 的電池，輸出維持率極高，但是，鋳酸鋰的 Li/Mn 比高於 0.60 以上的實施例 1-15、實施例 1-2-5、實施例 1-16-5、實施例 1-17-5 的電池中，將導致容量較低的結果，所以得知 Li/Mn 比最好在 0.55~0.60 的範圍內。

負極板採用非晶質碳的實施例 1-16、實施例 1-16-2~實施例 1-16-5、實施例 1-17、實施例 1-17-2~實施例 1-17-5 的電池，可獲得極高輸出，且極高的輸出維持率，最低連續充電時的電池表面溫度。所以，該等實施例 1-16、1-16-2~1-16-5、1-17、1-17-2~1-17-5 的電池，可謂屬於高容量、高輸出，且安全性佳的整體均衡之電池。

如上述，本實施態樣的圓筒型鋰離子電池 20，乃屬於當電池出現異常狀態時的舉動極為平穩，且安全性極佳的電池。此種高容量、高輸出，且安全性極高的電池，特別適用於 HEV 用電源。

（第二實施態樣）

以下，請參閱圖示，針對將相關本發明之非水電解液二次電池，使用於 EV 用圓筒型鋰離子電池的第二實施態樣進行說明。

（正極）

如第 2 圖所示，將正極活性物質的鋳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末、導電材料的後述特定碳、黏著劑的聚偏二氟乙烯 (PVDF)，依特定混合比進行混合，並在其中添加分散

五、發明說明（30）

溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，經混練而形成漿料。然後將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔(正極極電體)雙面上。此時在正極板長度方向一側緣上殘餘寬度 50mm 的未塗佈部分。之後經乾燥、衝壓、裁剪後，便可獲得寬度 330mm 、後述特定長度及活性物質合劑塗佈處特定厚度的帶狀正極板。將正極活性物質合劑層的容積密度設定為 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。在正極板上未塗佈漿料部份設置缺口，並將未設置缺口的其餘部分，當作導電片。另，將相鄰導電片設定為 50mm 間隔，並將導電片的寬度設定為 10mm 。

(負極)

在經充放電而可收藏或釋出鋰的特定碳粉末 92 質量份中，添加黏著劑的 8 質量份聚偏二氟乙烯，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮，經混練後形成漿料。將此漿料塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 的軋延銅箔(負極集電體)雙面上。此時在負極板長方向的一側緣上，殘餘寬度 50mm 的未塗佈部分。經乾燥、衝壓、裁剪後，獲得寬度 305mm 、後述特定長度與活性物質塗佈部分為特定厚度的帶狀負極板。將負極板壓縮呈負極活性物質合劑層空隙率約 35%。在負極板上未塗佈部分處，同樣的設置缺口，並將未設缺口的其餘部分當作導電片。將相鄰導電片設定為 50mm 間隔，並將導電片的寬度設定為 10mm 。

(電池之製作)

五、發明說明（31）

將上述所製得之帶狀正極板與負極板，依不使二極板直接接觸的方式，隔著寬度 310mm、厚度 40 μ m 的聚乙烯製隔板進行捲繞。此時正極板與負極板的導電片 109，分別位於捲繞組 106 相對向二側端的端面位置處。另，調整正極板、負極板、隔板長度，將捲繞組 106 直徑設定為 65 ± 0.1 mm。

使從正極板導出的導電片 109 變形，並使其全部聚集、接觸於從幾乎在捲繞組 106 軸芯 111 延伸線上的極柱（正極外接端子 101）周圍上，所一體突出的凸緣 107 壁面附近，然後再將導電片 109 與凸緣 107 壁面，經超音波熔接並固定。另，負極外接端子 101' 與從負極板導出的導電片 109 的連接操作，亦進行如同正極外接端子 101 與從正極板導出的導電片 109 的連接操作相同。

然後，在正極外接端子 101 與負極外接端子 101' 之凸緣 107 整個周圍上，施行絕緣被覆 108。在此絕緣被覆中，基材採用聚醯亞胺，且在其單面上採用經塗佈過由六甲基丙烯酸酯所構成之黏著劑的黏著膠帶。將此黏著膠帶由凸緣 107 壁面，順沿捲繞組 106 的外壁，捲繞幾層而形成絕緣被覆 108。依捲繞組 106 的最大徑部為絕緣被覆 108 存在部的方式，調整捲繞次數，該最大徑僅微略小於不銹鋼製的電池容器 105 內徑，將捲繞組 106 插入於電池容器 105 內。電池容器 105 的外徑 67mm，內徑 66mm。

然後，將抵接於氧化鋁製圓盤狀電池蓋 104 背面部

五、發明說明（32）

分的厚 2mm、內徑 16mm、外徑 25mm 之第二陶瓷墊圈 103'，分別嵌入於前端構成正極外接端子 101 的極柱、前端構成負極外接端子 101' 的極柱中。另，將氧化鋁製圓盤狀電池蓋 104 背面部分的厚 2mm、內徑 16mm、外徑 28mm 之第一陶瓷墊圈 103，載置於電池蓋 104 上，並使正極外接端子 101、負極外接端子 101' 分別貫穿第一陶瓷墊圈 103。然後，將電池蓋 104 的周緣面嵌入於電池容器 105 的開口部中，並將二者接觸部整區域利用雷射熔接。此時正極外接端子 101、負極外接端子 101' 係貫穿電池蓋 104 中心所形成的孔，而突出於電池蓋 104 外部。然後，將第一陶瓷墊圈 103、較金屬製帽體 102 底面更平滑的金屬墊圈 114，依次順序分別遷入於正極外接端子 101、負極外接端子 101' 中。另，在電池蓋 104 中，設置有配合電池內壓上升而裂開之內壓降低機構的開裂閥 110。開裂閥 110 的裂開壓力設定為 $1.3 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

其次，將帽體 102 分別螺接於正極外接端子 101、負極外接端子 101' 上，隔著第二陶瓷墊圈 103'、第一陶瓷墊圈 103、金屬墊圈 114，將電池蓋 104 鎖合於凸緣 107 與帽體 102 之間。此時鎖合轉矩值約 $7 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。另，直到鎖合作業結束為止，金屬墊圈 114 並未旋轉。在此狀態下，利用隔開電池蓋 104 背面與凸緣 107 之間的橡膠 (EPDM) 製 O 型環 116 的壓縮，將電池容器 105 內部的發電元件由外界氣體中予以阻絕。

五、發明說明（33）

然後，由設置於電池蓋 104 上的灌注口 115 中，將非水電解液灌注於特定量的電池容器 105 內之後，利用將灌注口 115 予以密封，而完成圓筒型鋰離子電池 120。

在非水電解液中，採用在碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、及碳酸二乙酯之體積比 1:1:1 的混合溶液中，將六氟化磷酸鋰 (LiPF_6) 溶解成 1 莫耳/升者。另，在圓筒型鋰離子電池 120 中，並未設置隨電池容器 105 溫度上升而阻斷或降低電流的如 PTC (Positive Temperature Coefficient) 元件等電流阻斷機構。

其次，針對依照本實施態樣所製得圓筒型鋰離子電池 120 的實施例進行說明。另，亦一併敘述供比較用而所製得比較例的電池。

（實施例 2-1）

如下表 3 中所示，在實施例 2-1 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比 (Li/Mn 比) 0.52 之錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:5:5，並將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $270\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 的厚度 (未包括集電體厚度) 設為 $226\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 615cm 。鱗片狀石墨之平均粒徑，相對於 LiMn_2O_4 二次粒徑為 0.9 倍。此外在負極板中，負極活性物質則採用中間相系球狀石墨的 MCBM，並將負極

五、發明說明 (34)

活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包含集電體厚度)設定為 $150\mu\text{m}$ ，長度 663cm 。另，鱗片狀石墨的平均粒徑可利用篩選進行調整。

(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)

表 3	正		極 正					極 負				
	Li/Mn 比	塗佈量 (g/cm ²)	厚度 (μm)	長度 (cm)	導電材料量 (重量%)	導電材料	石墨粒徑 (LiMn_2O_4 的二次粒徑)	活性物質	厚度 (μm)	長度 (cm)		
實施例 2-1 實施例 2-2 實施例 2-2-2 實施例 2-2-3 實施例 2-2-4 實施例 2-2-5 實施例 2-3 實施例 2-4 實施例 2-5 實施例 2-6 實施例 2-7 實施例 2-8 實施例 2-9 實施例 2-10 實施例 2-11 實施例 2-12 實施例 2-13 實施例 2-14 實施例 2-15 實施例 2-16 實施例 2-16-2 實施例 2-16-3 實施例 2-16-4 實施例 2-16-5 實施例 2-17 實施例 2-17-2 實施例 2-17-3 實施例 2-17-4 實施例 2-17-5 比較例 2-1 比較例 2-2 比較例 2-3 比較例 2-4	0.52	270	226	615	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	150	633		
	0.52	300	252	565	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.55	300	252	565	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.58	300	252	565	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.60	300	252	565	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.61	300	252	565	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	277	565	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	183	541		
	0.52	300	252	565	3	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	260	565	7	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	574		
	0.52	300	252	565	5	石墨	KB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	252	565	5	石墨	KB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	252	565	5	石墨	KB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	252	565	5	石墨	KB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	252	565	5	石墨	AB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.55	300	252	565	5	石墨	AB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.58	300	252	565	5	石墨	AB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.60	300	252	565	5	石墨	AB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.61	300	252	565	5	石墨	AB	石墨 (MCMB)	166	583		
	0.52	300	252	605	5	石墨	AB	非晶質碳	133	623		
	0.55	300	252	605	5	石墨	AB	非晶質碳	133	623		
	0.58	300	252	605	5	石墨	AB	非晶質碳	133	623		
	0.60	300	252	605	5	石墨	AB	非晶質碳	133	623		
	0.61	300	252	605	5	石墨	AB	非晶質碳	133	623		
	0.52	300	252	605	5	石墨	-	非晶質碳	133	623		
0.55	300	252	605	5	石墨	-	非晶質碳	133	623			
0.58	300	252	605	5	石墨	-	非晶質碳	133	623			
0.60	300	252	605	5	石墨	-	非晶質碳	133	623			
0.61	300	252	605	5	石墨	-	非晶質碳	133	623			
比較例 2-1	0.52	260	218	633	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	144	651		
比較例 2-2	0.52	340	285	511	5	石墨	-	石墨 (MCMB)	189	529		
比較例 2-3	0.52	300	249	568	2	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	586		
比較例 2-4	0.52	300	263	553	8	石墨	-	石墨 (MCMB)	166	571		

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（36）

另，所製得電極板，在進行捲繞時，依在捲繞的最內圈處，於捲繞方向上正極板未突出於負極板，且即便在最外圈處，在捲繞方向上正極板亦未突出於負極板的方式，將負極板長度設定呈較正極板長度大 18cm。另，即便在捲繞方向與垂直方向上，亦依正極活性物質塗佈部分不致突出於負極活性物質塗佈部分的方式，將負極活性物質塗佈部分的寬度，較正極活性物質塗佈部分的寬度超過 5mm（在以下實施例與比較例中亦同）。

（實施例 2-2）

如表 3 所示，在實施例 2-2 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 300g/m^2 ，且將正極活性物質合劑（活性物質塗佈部）厚度（未包括集電體厚度）設為 $252\mu\text{m}$ 、正極板長度設為 565cm、負極活性物質合劑（活性物質塗佈部）厚度（未包括集電體厚度）設為 $166\mu\text{m}$ 、負極板長度設為 583cm 之外，其餘均如同實施例 2-1 製作電池。

（實施例 2-2-2~2-2-5）

如表 3 所示，在實施例 2-2-2~實施例 2-2-5 中，除將錳酸鋰的 Li/Mn 比，分別設定為 0.55、0.58、0.60、0.61 之外，其餘均如同實施例 2-2 製作電池。

（實施例 2-3）

如表 3 所示，在實施例 2-3 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 330g/m^2 ，且將正極活性物質合劑（活性物質塗佈部）厚度（未包括集電體厚度）設為 $277\mu\text{m}$ 、正極板長度設為 523cm、負極活性物質合劑（活性物質塗佈部）厚

五、發明說明（37）

度（未包括集電體厚度）設為 $183\mu\text{m}$ 、負極板長度設為 541cm 之外，其餘均如同實施例 2-1 製作電池。

（實施例 2-4）

如表 3 中所示，在實施例 2-4 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.9 倍），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:3:7，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $252\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

（實施例 2-5）

如表 3 中所示，在實施例 2-5 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.9 倍），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:7:3，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $260\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 556cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑

五、發明說明（38）

層（活性物質塗佈部）W4 厚度（未包含集電體厚度）設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 574cm ，而製作電池。

（實施例 2-6）

如表 3 中所示，在實施例 2-6 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.9 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $252\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）厚度（未包含集電體厚度）設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

（實施例 2-7）

如表 3 中所示，在實施例 2-7 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $2\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.1 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $252\mu\text{m}$ ，且將正極板長度

五、發明說明（39）

設定為 565cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）厚度（未包含集電體厚度）設定為 166 μ m，長度 583cm，而製作電池。

（實施例 2-8）

如表 3 中所示，在實施例 2-8 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 4 μ m 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.2 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 300g/m²，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 252 μ m，且將正極板長度設定為 565cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）厚度（未包含集電體厚度）設定為 166 μ m，長度 583cm，而製作電池。

（實施例 2-9）

如表 3 中所示，在實施例 2-9 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 18 μ m 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.5 倍），與石墨化碳黑（KB），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為

五、發明說明 (40)

300g/m²，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包括集電體厚度)設為 252μm，且將長度設定為 565cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)厚度(未包含集電體厚度)設定為 166μm，長度 583cm，而製作電池。

(實施例 2-10)

如表 3 中所示，在實施例 2-10 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 16μm 的鱗片狀石墨(相對 LiMn₂O₄ 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.8 倍)，與石墨化碳黑(KB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 300g/m²，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包括集電體厚度)設為 252μm，且將長度設定為 565cm。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)厚度(未包含集電體厚度)設定為 166μm，長度 583cm，而製作電池。

(實施例 2-11)

如表 3 中所示，在實施例 2-11 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 10μm 的鱗片狀石墨(相對 LiMn₂O₄ 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.5 倍)，與乙炔碳黑(AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重

(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）

量%為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 300g/m^2 ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $252\mu\text{m}$ ，且將正極板長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）厚度（未包含集電體厚度）設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

（實施例 2-12）

如表 3 中所示，在實施例 2-12 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比 (Li/Mn 比) 0.55 之錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑: 0.5 倍），與乙炔碳黑 (AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 300g/m^2 ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $252\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）厚度（未包含集電體厚度）設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

（實施例 2-13）

如表 3 中所示，在實施例 2-13 中，將正極活性物

五、發明說明（42）

質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比 (Li/Mn 比) 0.58 之錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨 (相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑: 0.5 倍)，與乙炔碳黑 (AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 的厚度 (未包括集電體厚度) 設為 $252\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 厚度 (未包含集電體厚度) 設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

(實施例 2-14)

如表 3 中所示，在實施例 2-14 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比 (Li/Mn 比) 0.60 之錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨 (相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑: 0.5 倍)，與乙炔碳黑 (AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層 (活性物質塗佈部) 的厚度 (未包括集電體厚度) 設為 $252\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層

五、發明說明 (43)

(活性物質塗佈部)厚度(未包含集電體厚度)設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

(實施例 2-15)

如表 3 中所示，在實施例 2-15 中，將正極活性物質的一次粒徑約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、二次粒徑約 $20\mu\text{m}$ 、且 Li 與 Mn 原子比(Li/Mn 比)0.61 之錳酸鋰(LiMn_2O_4)粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.5 倍)，與乙炔碳黑(AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包括集電體厚度)設定為 $252\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 565cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)厚度(未包含集電體厚度)設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 583cm ，而製作電池。

(實施例 2-16)

如表 3 中所示，在實施例 2-16 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.5 倍)，與乙炔碳黑(AB)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:4:1:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的

(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)

厚度(未包括集電體厚度)設為 $252\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 605cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用非晶質碳，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)厚度(未包含集電體厚度)設定為 $133\mu\text{m}$ ，長度 623cm ，而製作電池。

(實施例 2-16-2~2-16-5)

如表 3 所示，在實施例 2-16-2~實施例 2-16-5 中，除將錳酸鋰的 Li/Mn 比，分別設定為 0.55、0.58、0.60、0.61 之外，其餘均如同實施例 2-16 製作電池。

(實施例 2-17)

如表 3 中所示，在實施例 2-17 中，將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.5 倍)、及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 90:5:5，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 300g/m^2 ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包括集電體厚度)設為 $252\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 605cm 。此外在負極中，負極活性物質則採用非晶質碳，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)厚度(未包含集電體厚度)設定為 $133\mu\text{m}$ ，長度 623cm ，而製作電池。

(實施例 2-17-2~2-17-5)

如表 3 所示，在實施例 2-17-2~實施例 2-17-5 中，除將錳酸鋰的 Li/Mn 比，分別設定為 0.55、0.58、0.60、

五、發明說明 (45)

0.61 之外，其餘均如同實施例 2-17 製作電池。

(比較例 2-1)

如表 3 中所示，在比較例 2-1 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 260g/m^2 ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包括集電體厚度)設為 $218\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 633cm ，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包含集電體厚度)設定為 $144\mu\text{m}$ ，負極板長度設定為 651cm 之外，其餘均如同實施例 2-1 製作電池。

(比較例 2-2)

如表 3 中所示，在比較例 2-2 中，除將錳酸鋰塗佈量設定為 340g/m^2 ，將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包括集電體厚度)設為 $285\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 511cm ，並將負極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的厚度(未包含集電體厚度)設定為 $189\mu\text{m}$ ，負極板長度設定為 529cm 之外，其餘均如同實施例 2-1 製作電池。

(比較例 2-3)

如表 3 中所示，在比較例 2-3 中，除將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨(相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑:0.9 倍)，及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量%為 91:2:7，並將正極活性物質合劑層(活性物質塗佈部)的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 300g/m^2 ，將正極活性物質

(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）

合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $249\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 568cm ，而負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包含集電體厚度）設定為 $166\mu\text{m}$ ，長度 586cm ，而製作電池。

（比較例 2-4）

如表 3 中所示，在比較例 2-4 中，除將如同實施例 2-1 的錳酸鋰粉末，與平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 的鱗片狀石墨（相對 LiMn_2O_4 二次粒徑的鱗片狀石墨平均粒徑：0.9 倍），及聚偏二氟乙烯，將調配比設定呈重量 % 為 86:8:6，並將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的平均集電體單面之錳酸鋰塗佈量設為 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，將正極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包括集電體厚度）設為 $263\mu\text{m}$ ，且將長度設定為 553cm ，而負極活性物質則採用 MCBM，並將負極活性物質合劑層（活性物質塗佈部）的厚度（未包含集電體厚度）設定為 $160\mu\text{m}$ ，長度 571cm ，而製作電池。

< 試驗・評估 >

其次，針對依上述所製得實施例與比較例中的各電池，進行以下一連串試驗。

將實施例與比較例的各電池，充電後再放電，並測量放電容量。充電條件設定為 4.2V 定電壓、限制電流 80A 、 3.5 小時。放電條件則設定為 20A 定電流、終止電壓 2.7V 。

五、發明說明 (47)

此外，依上述條件測量充電狀態的電池放電輸出。測量條件為 20A、40A、80A，讀取各放電電流的第 5 秒電壓，相對橫軸的電流值，描點於縱軸上，取三點連成的近似直線，將其與 2.7V 交叉處的電流值，與 2.7V 的乘積予以輸出。

再者，將實施例、比較例的各電池，在上述條件下，重複 100 次的充放電，之後測量輸出(容量)，將相對於初期輸出的維持率，依百分比率表示。當然此維持率越高的話，壽命特性將越佳。

該等充電、放電、輸出的測量，不論何者均在環境溫度 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的環境下進行。

然後，將所製得的電池，在常溫下，依 80A 定電流連續充電，並觀察電池舉動。結果如下表 4 所示。現象係在開裂閥裂開後，引起由電解液的揮發物所構成的氣體釋出。為比較此氣體釋放程度，便測量現象剛發生後的電池表面溫度。再者，氣體釋出後，確認電池容器有無變形。另，表 2 中，「○」係指完全無確認到電池容器的變形；「△」係指辨識到若干電池容器的變形；「×」係指辨識到電池容器較大的變形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

表 4

	容量 (Ah)	輸出		安全性	
		初期 (W)	維持率 (%)	電池表面 溫度(°C)	電池外觀
實施例 2-1	92.4	3850	90	210	△
實施例 2-2	94.3	3750	90	170	○
實施例 2-2-2	94.3	3750	93	170	○
實施例 2-2-3	92.4	3750	94	170	○
實施例 2-2-4	92.4	3750	95	170	○
實施例 2-2-5	85.1	3750	95	170	○
實施例 2-3	96.0	3550	90	140	○
實施例 2-4	94.3	3575	88	160	○
實施例 2-5	92.8	3650	92	180	○
實施例 2-6	94.3	3800	90	170	○
實施例 2-7	94.3	3900	90	200	△
實施例 2-8	94.3	3900	90	180	○
實施例 2-9	94.3	3850	90	170	○
實施例 2-10	94.3	3850	90	160	○
實施例 2-11	94.3	4000	91	170	○
實施例 2-12	94.3	4000	94	170	○
實施例 2-13	92.4	4000	95	170	○
實施例 2-14	92.4	4000	96	170	○
實施例 2-15	85.1	4000	96	170	○
實施例 2-16	93.1	4100	91	110	○
實施例 2-16-2	93.1	4100	94	110	○
實施例 2-16-3	91.3	4100	95	110	○
實施例 2-16-4	91.3	4100	96	110	○
實施例 2-16-5	84.1	4100	96	110	○
實施例 2-17	93.1	3950	91	110	○
實施例 2-17-2	93.1	3950	94	110	○
實施例 2-17-3	91.3	3950	95	110	○
實施例 2-17-4	91.3	3950	96	110	○
實施例 2-17-5	84.1	3950	96	110	○
比較例 2-1	91.5	3950	90	320	x
比較例 2-2	96.6	3950	90	140	○
比較例 2-3	94.8	3225	84	140	○
比較例 2-4	92.3	3700	92	300	x

如表 4 中所示，在實施例 2-1~實施例 2-5 的電池中，可獲得高容量、高輸出的電池，且連續充電時的電池舉動亦呈穩定狀態。此時的電池表面溫度，最高為 140°C~210°C。另，在將錳酸鋰塗佈量低於 270g/cm² 的比較例 2-1 電池中，雖可獲得高容量、高輸出的電池，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49)

但連續充電時的電池舉動，將隨電池電形而變激烈，結果電池表面溫度便超過 300°C 。反之，在錳酸鋰塗佈量高於 $330\text{g}/\text{cm}^2$ 的比較例 2-2 電池中，連續充電時的電池舉動雖呈平穩，但隨輸出的降低，結果將不適合於使用於電動汽車用電池。同樣的，在比較例 2-3 的電池中，正極導電材料的石墨量低於 3 重量%，結果將導致輸出的降低。反之，在將正極導電材料的石墨量高於 7 重量%的比較例 2-4 電池中，可獲得高容量、高輸出的電池，但連續充電時的電池舉動，將隨電池電形而變激烈，結果電池表面溫度便超過 300°C 。

在正極導電材料中採用石墨與無定形碳混合的實施例 2-6~實施例 2-16-5 的電池中，可獲得輸出較高的電池。在無定形碳採用石墨化碳黑的實施例 2-6~實施例 2-10 的電池中，相對正極活性物質的錳酸鋰二次粒徑，導電材料石墨的粒徑比為 0.2~0.8 的實施例 2-8~實施例 2-10，可獲得更高的輸出。在導電材料石墨的粒徑，相對錳酸鋰二次粒徑的比低於 0.2 的實施例 2-7 電池中，連續充電時的電池表面溫度為 200°C ，略高於實施例 2-8~2-10 的電池少許。

在無定形碳採用乙炔碳黑的實施例 2-11~實施例 2-16-5 電池中，可獲得更高輸出，且 100 次充放電後的輸出維持率亦較高。

錳酸鋰的 Li/Mn 比在 0.55 以上的實施例 2-12~實施例 2-14、實施例 2-2-2~實施例 2-2-4、實施例 2-16-2~

五、發明說明 (50)

實施例 2-16-4、實施例 2-17-2~實施例 2-17-4 的電池，輸出維持率極高，但是，錳酸鋰的 Li/Mn 比高於 0.60 以上的實施例 2-15、實施例 2-2-5、實施例 2-16-5、實施例 2-17-5 的電池中，將導致容量較低的結果，所以得知 Li/Mn 比最好在 0.55~0.60 的範圍內。

負極板採用非晶質碳的實施例 2-16、實施例 2-16-2~實施例 2-16-5、實施例 2-17、實施例 2-17-2~實施例 2-17-5 的電池，可獲得極高輸出，且極高的輸出維持率，最低連續充電時的電池表面溫度。所以，該等實施例 2-16、1-16-2~2-16-5、2-17、2-17-2~2-17-5 的電池，可謂屬於高容量、高輸出，且安全性佳的整體均衡之電池。

如上述，本實施態樣的圓筒型鋰離子電池 120，乃屬於當電池出現異常狀態時的舉動極為平穩，且安全性極佳的電池。此種高容量、高輸出，且安全性極高的電池，特別適用於 EV 用電源。

(第三實施態樣)

其次，針對將相關本發明使用於 HEV 用圓筒型鋰離子電池的第三實施態樣進行說明。本實施態樣中，正極活性物質係定位於較適當的鋰錳複氧化物及其一次粒子之較佳平均粒徑範圍。另，在本實施態樣的下述實施態樣中，與第一實施態樣相同組件便賦予相同符號，並省略說明，僅說明不同的部分。

(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 (51)

將正極活性物質之一次粒子的平均粒徑(以下稱「一次粒子平均粒徑」)在 $2\mu\text{m}$ 以下的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$) 粉末、導電材料的鱗片狀石墨、黏著劑的聚偏二氟乙烯(PVDF)，依重量比 85:10:5 進行混合，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，經混練而形成漿料。然後將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔雙面上。之後經乾燥、衝壓、裁剪後，便可獲得厚度 $90\mu\text{m}$ 。

在錳酸鋰中，使用具有尖晶石結晶構造且 Li 對 Mn 的組成比(以下稱「Li/Mn 比」)為 0.50~0.65 者。另，錳酸鋰係將適當的鋰鹽與氧化錳予以混合、燒結而合成，可利用控制鋰鹽與氧化錳的裝填比率，便可獲得所需的 Li/Mn 比。再者，所使用的錳酸鋰係利用電子顯微鏡無規的拍攝數個位置處，從所拍攝到的電子顯微鏡照面中，測量一次粒子，並計算平均個數，而確認一次粒子平均粒徑。

(負極)

負極活性物質乃相對於非晶質碳粉末 90 質量份，將黏著劑的聚偏二氟乙烯，添加相對於負極活性物質的 10 質量份，並在其中添加分散溶劑的 NMP，經混練後形成漿料。將此漿料塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 的軋延銅箔雙面上。然後經乾燥、衝壓、裁剪後，獲得厚度 $70\mu\text{m}$ 的負極。

其次，針對依照本實施態樣所製得圓筒型鋰離子電

五、發明說明 (52)

池 20 的實施例進行說明。另，亦一併敘述供比較用而所製得比較例的電池。

(實施例 3-1)

如下表 5 中所示，在實施例 3-1 中，正極活性物質係採用 Li/Mn 比為 0.55，且一次粒子平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$) 粉末，而製作電池。

表 5

	一次粒徑 (μm)	活性物質組成	Li/Mn 比
實施例 3-1	0.1	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55
實施例 3-2	0.5		
實施例 3-3	1.0		
實施例 3-4	2.0		
實施例 3-5	0.1	$\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$	0.6
實施例 3-6	2.0		
實施例 3-7	0.1	LiMn_2O_4	0.50
實施例 3-8		$\text{Li}_{1.18}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$	0.65
實施例 3-9		$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.55
實施例 3-10		$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.55
比較例 3-1	0.05	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55
比較例 3-2	2.5		
比較例 3-3	0.05	$\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$	0.60
比較例 3-4	2.5		
比較例 3-5	0.05	$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	0.55
比較例 3-6	2.5		

(實施例 3-2~3-4)

如表 5 所示，在實施例 3-2~實施例 3-4 中，除正極活性物質採用一次粒子平均粒徑分別為 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 之錳酸鋰粉末之外，其餘均如同實施例 3-1 製作電池。

(實施例 3-5、3-6)

如下表 5 中所示，在實施例 3-5 及實施例 3-6 中，

五、發明說明 (53)

除正極活性物質係採用 Li/Mn 比為 0.65 的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$) 粉末，其一次粒子平均粒徑，在實施例 3-5 中為 $0.1\mu\text{m}$ 、在實施例 3-6 中為 $2.0\mu\text{m}$ 之外，其餘均如同實施例 3-1 製作電池。

(實施例 3-7~3-10)

如下表 5 中所示，除在實施例 3-7 中，採用一次粒子平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 且 Li/Mn 比為 0.55 的錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末，在實施例 3-8 中，採用一次粒子平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 且 Li/Mn 比為 0.65 的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.18}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$) 粉末，在實施例 3-9 中，採用一次粒子平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 且部分 Mn 取代為 Al 之 Li/Mn 比為 0.55 的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) 粉末，在實施例 3-10 中，採用一次粒子平均粒徑 $2.0\mu\text{m}$ 且部分 Mn 取代為 Al 之 Li/Mn 比為 0.55 的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) 粉末之外，其餘均如同實施例 3-1 製作電池。

(比較例 3-1、3-2)

如下表 5 中所示，在比較例 3-1 及比較例 3-2 中，除正極活性物質係採用一次粒子平均粒徑分別為 $0.05\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ ，且 Li/Mn 比為 0.55 的錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$) 粉末之外，其餘均如同實施例 3-1 製作電池。

(比較例 3-3、3-4)

如下表 5 中所示，在比較例 3-3 及比較例 3-4 中，除正極活性物質係採用一次粒子平均粒徑分別為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

0.05 μ m、2.5 μ m，且 Li/Mn 比為 0.60 的 錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$) 粉末之外，其餘均如同實施例 3-1 製作電池。

(比較例 3-5、3-6)

如下表 5 中所示，在比較例 3-5 及比較例 3-6 中，除正極活性物質係採用一次粒子平均粒徑分別為 0.05 μ m 及 2.5 μ m，且部分 Mn 取代為 Al 之 Li/Mn 比為 0.55 的 錳酸鋰 ($\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) 粉末之外，其餘均如同實施例 3-1 製作電池。

< 試驗・評估 >

其次，針對依上述所製得實施例與比較例中的各電池，利用可放電約 1 小時的電流值 (1C) 控制 4.1V 定電壓，待充電 3 小時而呈充滿電狀態之後，利用 10A、30A、90A 的電流值，分別放電 5 秒鐘，測量第 5 秒的電池電壓，從此電壓對電流值描點所成直線到達 2.7V 的電流值 (I_a)，計算輸出 ($(W)=I_a \times 2.7$) 的輸出測量試驗。該等測量係在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的環境下進行。表 6 中所示乃輸出測量試驗的試驗結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (55)

表 6

		輸 出 (W)
實 施 例	3-1	930
實 施 例	3-2	950
實 施 例	3-3	960
實 施 例	3-4	950
實 施 例	3-5	920
實 施 例	3-6	930
實 施 例	3-7	890
實 施 例	3-8	880
實 施 例	3-9	940
實 施 例	3-10	930
比 較 例	3-1	800
比 較 例	3-2	820
比 較 例	3-3	780
比 較 例	3-4	800
比 較 例	3-5	820
比 較 例	3-6	820

如表 5 及表 6 中所示，正極活性物質採用 Li/Mn 比 0.55 且一次粒子平均粒徑 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的實施例 3-1~3-4 電池，依上述測量方法的輸出為 930~960W，相對於此，正極活性物質採用一次粒子平均粒徑 $0.05\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的比較例 3-1、及正極活性物質採用一次粒子平均粒徑 $2.5\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的比較例 3-2 的電池，則為 900~820W 的輸出。

再者，正極活性物質採用 Li/Mn 比 0.60 且一次粒子平均粒徑 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的實施例 3-5~3-6 電池，顯示出 920~930W 的輸出特性，相對於此，正極活性物質採用一次粒子平均粒徑 $0.05\mu\text{m}$ 與 $2.0\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的比較例 3-3 與比較例 3-4 的電池，則為 780~800W 的輸出。正極活性物質採用 Li/Mn 比 0.50 且一次粒子平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的比較例 3-7、及正極活性物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（56）

質採用 Li/Mn 比=0.65 且一次粒子平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的實施例 3-8 的電池之情況下，發現相較於 Li/Mn 比 0.55 與 0.60 者之下，在輸出上多少有出現劣化的相同現象。

再者，將部分 Mn 取代為 Al 的錳酸鋰之情況亦相同，正極活性物質採用一次粒子平均粒徑 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的實施例 3-9~3-10 電池，顯示出 930~940W 的輸出特性，相對於此，正極活性物質採用一次粒子平均粒徑 $0.05\mu\text{m}$ 與 $2.5\mu\text{m}$ 之錳酸鋰的比較例 3-5 與比較例 3-6 的電池，則為 820W 的輸出。

由以上試驗結果得知，正極活性物質採用一次粒子平均粒徑在 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 範圍內之錳酸鋰的實施例電池，顯示出優越的輸出特性。再者，在實施例的電池中，Li/Mn 比在 0.55~0.60 範圍內的電池，輸出較高。此類電池因為內部阻抗（反應阻抗）較小，且即便未拓廣電極面積，亦可獲得高輸出，因此在達電池尺寸小型化上頗具功效。

（第四實施態樣）

其次，針對將相關本發明使用於 HEV 用圓筒型鋰離子電池的第四實施態樣進行說明。本實施態樣中，主要由安全性觀點出發，而決定鋰錳複氧化物之一次粒子系的重量。

（正極）

相對於錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 粉末 90 重量份，添加導電

五、發明說明（57）

材料的鱗片狀石墨粉末 5 重量份、及黏著劑的聚偏二氟乙烯(PVDF)5 重量份，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，經混練而形成漿料。然後將此漿料塗佈於厚度 20 μ m 的鋁箔雙面上。之後經乾燥、衝壓、裁剪後，便可獲得正極。錳酸鋰雖可使用二氧化錳與碳酸鋰相混合，並在特定溫度下進行燒結而合成，但為調整錳酸鋰粒徑與比表面積，因此變更原料的二氧化錳粒徑與燒結溫度，且使用粒徑 1 μ m 以下之粒子重量在 0.01% 以下，比表面積為 1.0m²/g 以下的錳酸鋰。粒徑 1 μ m 以下的粒子重量百分比，係量取經乾燥過的錳酸鋰重量 A，與使用孔徑 1 μ m 之篩網吸取過濾錳酸鋰且將殘餘物經乾燥後的重量 B，依 $(B/A) \times 100$ 之計算式求取。再者，比表面積係依氮吸附的 BET1 點法求取。

（負極）

負極活性物質乃將相對於非晶質碳粉末 90 質量份，添加黏著劑的聚偏二氟乙烯 10 質量份，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基吡咯烷酮，經混練後形成漿料。將此漿料塗佈於厚度 10 μ m 的軋延銅箔雙面上。然後經乾燥、衝壓、裁剪後，獲得負極。

其次，針對依照本實施態樣所製得圓筒型鋰離子電池 20 的實施例進行說明。另，亦一併敘述供比較用而所製得比較例的電池。

（實施例 4-1~4-3）

如下表 7 中所示，在實施例 4-1~實施例 4-3 中，正

五、發明說明 (58)

極活性物質係採用粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量 0.01%，且比表面積分別為 0.4、0.6、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的錳酸鋰，而製作電池。

表 7

	正極活性物質	
	$1\mu\text{m}$ 以下粒子 (wt%)	比表面積 (m^2/g)
實施例 4-1	0.01	0.4
實施例 4-2		0.6
實施例 4-3		1.0
比較例 4-1	0.02	0.4
比較例 4-2		0.6
比較例 4-3		1.0
比較例 4-4	0.03	0.4
比較例 4-5		0.6
比較例 4-6		1.0

(比較例 4-1~4-3)

如下表 7 中所示，在比較例 4-1~比較例 4-3 中，除正極活性物質係採用粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量 0.02%，且比表面積分別為 0.4、0.6、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的錳酸鋰之外，其餘均如同實施例 4-1 製作電池。

(比較例 4-4~4-6)

如下表 7 中所示，在比較例 4-4~比較例 4-6 中，除正極活性物質係採用粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量 0.03%，且比表面積分別為 0.4、0.6、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的錳酸鋰之外，其餘均如同實施例 4-1 製作電池。

< 試驗・評估 >

其次，針對依上述所製得實施例與比較例中的各電池，執行利用 3 小時率 (3C) 的電流值進行充電，直到電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

池產生異常現象為止的過充電試驗，測量此時電池罐 7 表面的最高達到溫度。表 8 中所示係過充電試驗的試驗結果。

表 8

	對高到達溫度 (°C)
實施例 4-1	92
實施例 4-2	98
實施例 4-3	137
比較例 4-1	412
比較例 4-2	387
比較例 4-3	395
比較例 4-4	383
比較例 4-5	420
比較例 4-6	510

如表 8 所示，比較例 4-1~4-6 的電池，噴出白煙且最高到達溫度約 400°C，相對於此，在採用粒徑 1 μ m 以下之粒子重量 0.01% 的錳酸鋰之實施例 4-1~4-3 電池，即便過充電時，錳酸鋰與非水電解液的平均單位體積之界面面積將減少，且因為脫氧反應的散熱將變小，所以不致噴出白煙，安全的消失電池功能。再者，實施例中，比表面積 0.6 m²/g 以下的實施例 4-1 及實施例 4-2 電池，因為不僅可縮小錳酸鋰與非水電解液間的界面面積，且可抑制錳酸鋰與非水電解液的連鎖反應，因此在最高到達溫度 100°C 以下均屬非常安全的。

(第五實施態樣)

其次，針對將相關本發明使用於 HEV 用圓筒型鋰離子電池的第五實施態樣進行說明。本實施態樣中，主要由為長期維持高輸出的觀點出發，而決定鋰錳複氧化

五、發明說明 (60)

物之一次粒子系的重量。

(正極)

相對於錳酸鋰(LiMn_2O_4)粉末 90 重量份，添加導電材料的鱗片狀石墨粉末 5 重量份、及黏著劑的聚偏二氟乙烯(PVDF)5 重量份，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，經混練而形成漿料。然後將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔雙面上。之後經乾燥、衝壓、裁剪後，便可獲得正極。

錳酸鋰雖可使用二氧化錳與碳酸鋰相混合，並在特定溫度下進行燒結而合成，但為調整錳酸鋰粒徑與比表面積，因此變更原料的二氧化錳粒徑與燒結溫度，且使用粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量在 0.01% 以上、2% 以下，而比表面積為 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下的錳酸鋰。如同第四實施態樣，利用 $(B/A) \times 100$ 之計算式求取粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量百分比，並利用氮吸附的 BET1 點法求取比表面積。

(負極)

負極活性物質乃將相對於非晶質碳粉末 90 質量份，添加黏著劑的聚偏二氟乙烯 10 質量份，並在其中添加分散溶劑的 N-甲基吡咯烷酮，經混練後形成漿料。將此漿料塗佈於厚度 $10\mu\text{m}$ 的軋延銅箔雙面上。然後經乾燥、衝壓、裁剪後，獲得負極。

其次，針對依照本實施態樣所製得圓筒型鋰離子電池 20 的實施例進行說明。另，亦一併敘述供比較用而

五、發明說明 (61)

所製得比較例的電池。

(實施例 5-1~5-4)

如下表 9 中所示，在實施例 5-1~實施例 5-4 中，正極活性物質係採用粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量分別為 2.0%、1.0%、0.1%、0.01%，且比表面積為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的錳酸鋰，而製作電池。

表 9

	$1\mu\text{m}$ 以下粒子 (wt%)	比表面積 (m^2/g)
實施例 5-1	2.0	1.0
實施例 5-2	1.0	1.0
實施例 5-3	0.1	1.0
實施例 5-4	0.01	1.0
實施例 5-5	0.1	3.0
實施例 5-6	0.1	2.0
實施例 5-7	0.1	0.6
實施例 5-8	0.1	0.4
比較例 5-1	3.0	1.0
比較例 5-2	0.005	1.0

(實施例 5-5~5-8)

如下表 9 中所示，在實施例 5-5~實施例 5-8 中，除正極活性物質係採用粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量 0.1%，且比表面積分別為 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 的錳酸鋰之外，其餘均如同實施例 5-1 製作電池。

(比較例 5-1~5-2)

如表 9 中所示，在比較例 5-1~比較例 5-2 中，除正極活性物質係採用粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量，分別為 3.0%、0.005%，且比表面積為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的錳酸鋰之

五、發明說明 (62)

外，其餘均如同實施例 5-1 製作電池。

< 試驗・評估 >

其次，針對依上述所製得的各電池，電池狀態呈逐漸放電狀態的型態一，係利用 50A 充電 10 秒鐘，而放電則利用 100A、5 秒鐘與 50A、5 秒鐘的二次放電，休息時間分別設定為 5 秒鐘。電池狀態呈逐漸充電方向的型態二，係利用 50A 充電 10 秒鐘與 5 秒鐘的二次充電，而放電則利用 100A 進行 5 秒鐘，休息時間分別設定為 5 秒鐘。此型態一與型態二的切換，係在到達上下電壓 4.2V、下限電壓 3.0V 時實施。此外，為加速脈衝充放電循環試驗，將周圍溫度設定為 50℃。

將電池保持在定電壓 4V 之後，分別利用 25A、50A、100A 進行放電，並測量第 5 秒鐘時的電壓，將此電壓對電流值進行描點，並取直線，且讀取與 3V 之交叉點的電流值 (I_a)，利用計算式 ($I_a \times 3.0$) 求取輸出 (W)。將輸出測量係進行脈衝充放電循環試驗前 ($A(W)$)，與施行 10 萬次 (放電次數) 的脈衝充放電循環試驗後 ($B(W)$)，並利用計算式 $(B/A) \times 100$ ，求取脈衝輸出維持率 (%)。結果如下表 10 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (63)

表 10

		輸出維持率(%)
實施例	5-1	72
實施例	5-2	85
實施例	5-3	90
實施例	5-4	87
實施例	5-5	58
實施例	5-6	72
實施例	5-7	88
實施例	5-8	63
比較例	5-1	48
比較例	5-2	40

比較例 5-1 與比較例 5-2 的電池之脈衝輸出維持率在 50% 以下，相對於此，實施例 5-1~實施例 5-8 的電池，脈衝輸出維持率則超過 50%，顯示出優越的脈衝充放電循環特性。此外，實施例 5-5 及實施例 5-8 以外的實施例電池，幾乎脈衝輸出維持率均在 70% 以上，顯示出優越的脈衝充放電循環特性。

比較例 5-1 的電池，因為錳酸鋰之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量屬較多的 3%，因此正極活性物質間的黏合力將稍弱，且因為在脈衝循環試驗中，正極活性物質將脫落，所以便產生輸出的降低。此外，比較例 5-2 的電池，因為錳酸鋰之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒徑重量屬 0.005% 的過少者，因此因為無法平順的插入鋰離子，致使無法獲得緩和賦加於整體正極的放電負荷之效果，而降低脈衝充放電循環特性。

由以上結果得知，採用粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子重量在 0.01%~2% 的錳酸鋰之實施例 5-1~實施例 5-8 的電池，屬於具優越脈衝充放電循環特性的電池。在此情況

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (64)

下，使用比表面積 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下之錳酸鋰的實施例電池，反應面積增加，且進行放電反應，可期待獲得緩和賦加於整體電極的放電負荷。此外，因為預測可具有防止正極活性物質構造遭受破壞的效果，因此得知屬於脈衝充放電循環特性優越的電池。如此本實施態樣的圓筒型鋰離子電池 20 係可維持長期高輸出的優越電池。此類電池特別適用於電動汽車的電源。

此外，在上述實施態樣中，雖例示使用於 HEV 用電源的大型二次電池，惟本發明的電池大小、電池容量並未受限。然，圓筒型鋰離子電池 20(第一實施態樣與第三~第五實施態樣)之情況，對電池容量在約 3~10Ah 左右的電池，確認可明顯的發揮出本發明的效果。在圓筒型鋰離子電池 120(第二實施態樣)之情況，則對電池容量在約 20Ah 左右的電池，確認可明顯的發揮出本發明的效果。故，可判斷最好採用電池容量約在 15Ah 左右，正負外接端子貫穿電池蓋，且在電池容器內隔著軸芯，而押接於正負外接端子的型態。再者，在上述實施態樣中，雖例示圓筒型電池，惟本發明對電池的形狀並不作限制，可為角形、其他多角形狀的電池亦可適用。

再者，在上述實施態樣中，雖例示特定的正極活性物質，惟本發明中所採用的正極活性物質除後述申請專利範圍中所述的要件之外，其餘並無特別的限制。正極活性物質係可插入、脫離鋰的材料，最好為預先插入足夠量鋰的鋰錳複氧化物，亦可採用具有尖晶石構造的錳

五、發明說明 (65)

酸鋰、或將結晶中的部分錳、鋰取代或摻雜其他元素的材料。另，一般上，錳酸鋰雖可將適當的鋰鹽與氧化錳予以混合，並經燒結後便可合成而得，但亦可利用控制鋰鹽與氧化錳的裝填比率，便可獲得所需的 Li/Mn 比。

再者，在第三實施態樣中，雖例示化學式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 所示錳酸鋰或該化學式中的部分錳，取代為 Al 的錳酸鋰的例子，當然此類正極活性物質亦可適用於其他實施態樣(第一、第二、第四、第五實施態樣)的電池。故，本發明並未僅限於具有上述化學式的錳酸鋰，可適用於預先將足夠量鋰插入的其他化學式所示錳酸鋰，此外，取代 Al，亦可經 Co、Ni、Fe、Cu、Cr、Mg、Zn、V、Ga、B、F 等金屬元素 M，取代或摻雜過的錳酸鋰($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$)的情況。

再者，在上述實施態樣中，雖例示特定的負極活性物質，惟本發明中所採用的負極活性物質除後述申請專利範圍中所述的要件之外，其餘並無特別的限制。譬如可採用如天然石墨、人造的各種石墨材料、焦炭、非晶質碳等等碳質材料等。其粒子形狀中，如鱗片狀、球狀、纖維狀、塊狀等，並無特別的限制。

再者，在上述實施態樣中，雖例示絕緣被覆屬於基材為聚醯亞胺，且其單面上塗佈有由六甲基丙烯酸酯所構成的黏著劑之黏貼膠帶的例子，但亦可使用基材為如聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴，且其單面或雙面上，塗佈有由六甲基丙烯酸酯、或丙烯酸丁酯等丙烯系黏著劑的黏

五、發明說明 (66)

貼膠帶、或者由未塗佈黏著劑的聚烯烴或聚烯亞胺所構成的膠帶等等。

再者，在上述實施態樣中，電解液雖例示在碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、及碳酸二乙酯的體積比 1:1:1 的混合溶液中，溶解六氟化磷酸鋰溶解成 1 莫耳/升者，惟本發明電池中的電解液並無特別的限制，可採用尋常所採用者。換句話說，非水電解液可採用將一般的鋰鹽當作電解質，而將其溶解於有機溶劑中的電解液。所採用的鋰鹽或有機溶劑並無特別的限制。譬如電解質可採用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 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、或該等混合物。非水電解液有機溶劑可採用如碳酸丙酯、碳酸乙烯酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二氧雜戊烷、4-甲基-1,3-二氧雜戊烷、二乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈等、或該等二種以上的混合溶劑。相關混合調配比率並無特別的限制。

再者，在上述實施態樣中，黏著劑雖例示聚偏二氟乙烯，惟本發明並不僅限於此，亦可採用特氟隆、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、丁基橡膠、硝基橡膠、苯乙烯/丁二烯橡膠、多硫化橡膠、硝化纖維素、氰乙基纖維素、聚乙烯醇、各種乳膠、丙烯腈、氟化乙烯、聚偏二氟乙烯、氟化丙烯、氟化氯丙烯等聚合物，以及該等混合物等等。

【圖示符號說明】

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (67)

1	軸 芯
2	正 極 導 片
3	負 極 導 片
4	正 極 集 電 環
5	負 極 集 電 環
6	捲 繞 組
7	電 池 容 器
8	負 極 導 板
9	正 極 導 部
10	氣 閘
11	開 裂 閥
12	蓋 盒 體
13	蓋 帽 體
14	氣 門 推 部
20	圓 筒 型 鋰 離 子 電 池
101	正 極 外 接 端 子
101'	負 極 外 接 端 子
102	帽 體
103	第 一 陶 瓷 墊 圈
103'	第 二 陶 瓷 墊 圈
104	電 池 蓋
105	電 池 容 器
106	捲 繞 組
107	凸 緣
108	絕 緣 被 覆
109	導 電 片
110	開 裂 閥
111	軸 芯
114	金 屬 墊 圈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (68)

115	灌注口
116	O 型環
120	圓筒型鋰離子電池
W2	正極活性物質合劑層
W3	軋延銅箔
W4	負極活性物質合劑層
W5	聚乙烯製隔板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

非水電解液二次電池

)

提供在未增加電池尺寸之下便可提昇輸出特性的鋰二次電池。圓筒型鋰離子電池 20 係在電池容器 7 內，收藏捲繞組 6 與非水電解液。捲繞組 6 係將正極活性物質採用一次粒子平均粒徑 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 之錳酸鋰 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$) 的正極，與負極活性物質採用非晶質碳的負極，隔著隔板進行捲繞。使正極活性物質的反應面積施行最佳化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱:

)

NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

The present invention provides a lithium-ion secondary battery whose power characteristic has been improved without widening a battery size. A cylindrical lithium-ion battery 20 accommodates a winding group 6 and a non-aqueous electrolytic solution within a battery container 7. The winding group 6 is structured by winding a positive electrode using lithium manganate ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ or $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$) where an average particle diameter of primary particles is in a range of from $0.1\mu\text{m}$ to $2\mu\text{m}$ as a positive electrode active material and a negative electrode using amorphous carbon as a negative electrode active material via a separator. The reaction area of the positive electrode active material is optimized.

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

1. 一種非水電解液二次電池，其特徵在於：含有由一次粒子聚合體形成二次粒子，而由該二次粒子所構成的鋰錳複氧化物及導電材料之正極活性物質合劑，將該正極活性物質合劑約略均勻等量的塗佈於帶狀集電體雙面上的正極，與利用充放電可吸附、釋出鋰離子的負極，將正極與負極隔著隔板捲繞而形成電極捲繞組，將該電極捲繞組收藏在具有利用特定壓將內壓予以開放之內壓開放機構的電池容器中之非水電解液二次電池；其中該鋰錳複氧化物之一次粒子的平均粒徑係在 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 範圍內。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解液二次電池，其中該鋰錳複氧化物的 Li/Mn 組成比係在 $0.55\sim 0.60$ 範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解液二次電池，其中該鋰錳複氧化物係化學式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 所表示者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解液二次電池，其中該鋰錳複氧化物係化學式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的部分錳，利用其他金屬元素取代或摻雜者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解液二次電池，其中該鋰錳複氧化物之該極電體單面的平均塗佈量為 $80\text{g/m}^2\sim 160\text{g/m}^2$ 範圍內；且該正極活性物質活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

劑中所含的導電材料量在 8 重量%~16 重量%範圍內。

6.如申請專利範圍第 1 項之非水電解液二次電池，其中該鋰錳複氧化物之該極電體單面的平均塗佈量為 $270\text{g/m}^2 \sim 330\text{g/m}^2$ 範圍內；且該正極活性物質活劑中所含的導電材料量在 3 重量%~7 重量%範圍內。

7.如申請專利範圍第 5 項之非水電解液二次電池，其中該導電材料係石墨與無定形碳的混合物。

8.如申請專利範圍第 7 項之非水電解液二次電池，其中該石墨的平均粒徑係在該二次粒子平均粒徑的 0.2 倍~0.8 倍範圍內。

9.如申請專利範圍第 7 項之非水電解液二次電池，其中該無定形碳係乙炔碳黑。

10.如申請專利範圍第 8 項之非水電解液二次電池，其中該無定形碳係乙炔碳黑。

11.如申請專利範圍第 6 項之非水電解液二次電池，其中該鋰錳複氧化物的 Li/Mn 組成比係在 0.55~0.60 範圍內。

12.如申請專利範圍第 6 項之非水電解液二次電池，其中該負極的活性物質係非晶質碳。

13.如申請專利範圍第 3 項之非水電解液二次電池，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

其中該鋰錳複氧化物係粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量在 0.01% 以下。

14. 如申請專利範圍第 13 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係比表面積在 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

15. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量在 0.01%~2% 範圍內。

16. 如申請專利範圍第 15 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係比表面積在 $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

17. 如申請專利範圍第 4 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量在 0.01% 以下。

18. 如申請專利範圍第 17 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係比表面積在 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

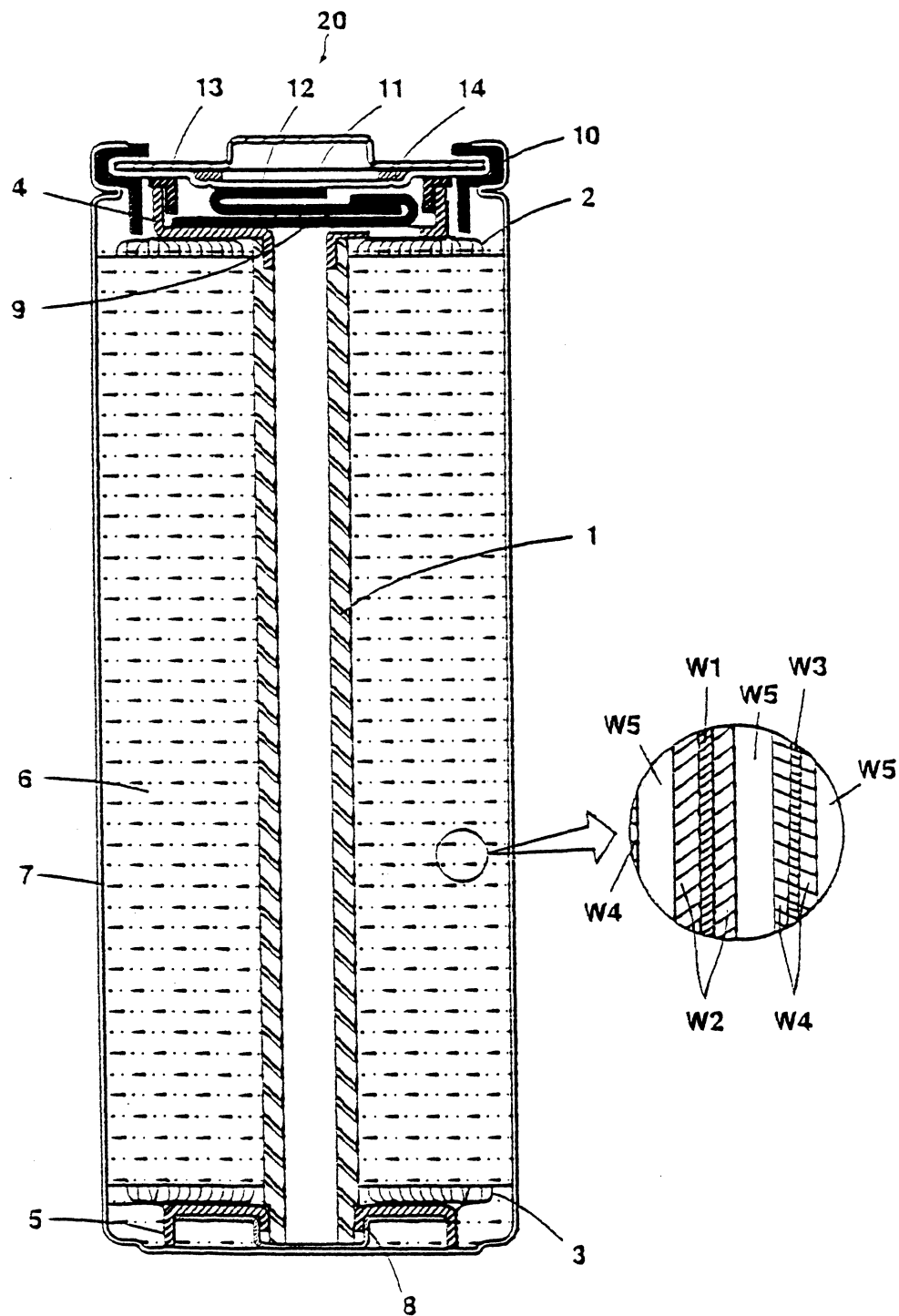
19. 如申請專利範圍第 4 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子重量在 0.01%~2% 範圍內。

20. 如申請專利範圍第 19 項之非水電解液二次電池，

其中該鋰錳複氧化物係比表面積在 $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

第 1 圖



第 2 圖

