

公告本

申請日期:	87. 8. 15	案號:	87116426
類別:	H01M 6/14, 10/38, 2/60		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

504854

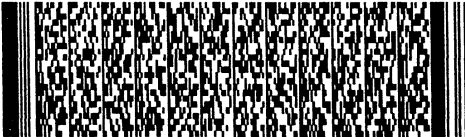
一、 發明名稱	中文	扁平形非水電解質之二次電池
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 鈴木正美 2. 早見宗人 3. 宇田川和男
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國神奈川縣川崎市幸區小倉816番地202號室 2. 日本國群馬縣高崎市藤塚町242番地2東芝電池股份有限公司社員寮A棟102號室 3. 日本國東京都練馬區石神井台3丁目10番地27
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 東芝電池股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 東芝電池株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都品川區南品川3丁目4番10號
	代表人 姓名 (中文)	1. 藤原優
	代表人 姓名 (英文)	1.



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	4. 飯塚一雄 5. 石原直美 6. 平原聰 7. 酒井廣隆
	姓 名 (英文)	4. 5. 6. 7.
	國 籍	4. 日本 5. 日本 6. 日本 7. 日本
	住、居所	4. 日本國群馬縣高崎市片岡町2丁目9番地13 5. 日本國群馬縣安中市原市2354番地3 6. 日本國群馬縣安中市安中3丁目17番地10 7. 日本國群馬縣碓氷郡松井田町人見147番地2 110號室
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	8. 依田清人 9. 志子田將貴
	姓 名 (英文)	8. 9.
	國 籍	8. 日本 9. 日本
	住、居所	8. 日本國神奈川縣川崎市高津區新作6丁目3番47號103號室 9. 日本國神奈川縣橫濱市榮區長尾台町565-6 201號室
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1999/08/27	11-240964	有
日本 JP	1999/08/27	11-241290	有
日本 JP	1999/11/18	11-327679	有
日本 JP	2000/06/19	2000-183000	有
日本 JP	2000/06/19	2000-183001	有

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

無

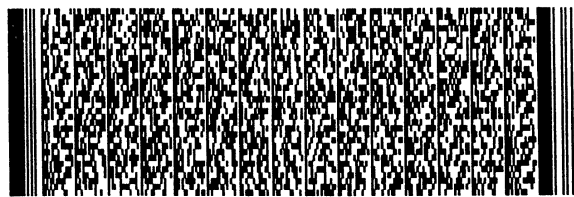


五、發明說明 (1)

本發明係有關於扁平型非水電解質二次電池，特別是有關於提高重負荷放電特性之扁平型非水電解質二次電池。

近年來，正極作用物質使用 MnO_2 和 V_2O_5 等的金屬氧化物，或氟化黑鉛等的無機化合物，或聚苯胺和聚烯烴構造體等的有機化合物，負極則使用鋰金屬、或鋰合金、或聚烯烴構造等的有機化合物、或可吸收放出鋰之碳素材料、或鈦酸鋰含鋰矽氧化物之氧化物，使用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁基酯、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、二甲氧乙烷、 γ -丁基內酯等的非水溶媒中溶解 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等支持鹽的非水電解質為電解質的銅板(coin)形狀和鈕釦(button)形狀等的扁平型非水電解質二次電池被商品化，而適用於以放電電流數~數十A程度的輕負荷進行放電之SRAM和RTC之備用電源以及做為不需交換電池之手錶之主電源之用途。

該等銅板形狀和鈕釦形狀等的扁平型非水電解質二次電池，一般具有如第4圖所示之構造。也就是具備負極端子之金屬製的負極蓋5與具備正極端子之金屬製的正極蓋1經由絕緣襯墊6而嵌合；還具有以密閉加工關緊正極蓋1之封口構造，其內部有絕緣襯墊6之開口直徑小一圈之藥片(tablet)形狀的正極12及負極14各一枚，經由含浸於非水電解質之單層或多層的隔離板13而形成相對而配置之構造。



五、發明說明 (2)

如上述之銅板形狀和鈕釦形狀等的扁平型非水電解質二次電池具有製造簡單、產率優良、長期可靠性和安全性優良的優點。又，因為構造簡單，該等電池最大的特徵為例如可小型化。

一方面，為了加速攜帶電話和PDA等小型資料末端為中心之使用機器的小型化，必須圖謀為主電源之二次電池的小型化。習知以來，該等電源可使用鈷酸鋰等的含鋰氧化物為正極作用物質，使用碳素材料為負極之圓筒形狀和角形狀的鋰離子二次電池，以及以氫氧化鎳為正極作用物質，使用吸收氫合金為負極作用物質的鎳氫二次電池等的圓筒形狀和角形的鹼性二次電池，但是該等電池是在金屬箔或金屬網上塗佈作用物質層或形成填充電極後，溶接標記(tab)端子於電極中心部，將其捲繞或積層為電極群，再進行從電極群的中心部取出之標記端子複雜彎曲加工，而溶接安全元件、封口栓(pin)、電池等而成為電池。然而，該等電池是以複雜的製造步驟製成因此作業性低劣，元件的小型化困難。又，電池內空間的設計為防止標記端子的短路，必須組入安全元件等的多數元件於電池內，因此現在的電池已達小型化的極限。

在此，本發明人等不是將電池小型化時圓筒狀和角形的鋰離子二次電池和鎳氫二次電池的小型化，而是嘗試達成前段所述之扁平形非水電解質二次電池的高輸出化。

即，本發明人等是分別使用以高容量將高電位的鈷酸鋰做為正極作用物質，以高容量將電壓平坦性良好的黑鉛



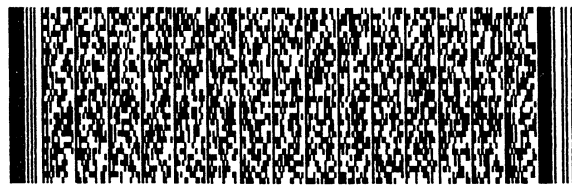
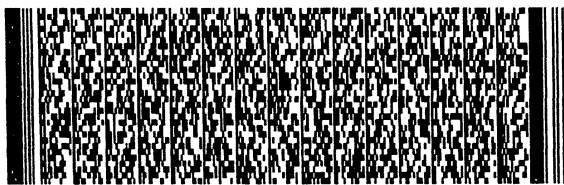
五、發明說明 (3)

化之碳質材料為負極作用物質，以習知的扁平形非水電解質二次電池的製法及構造，將正極與負極成形加工成比襯墊小一圈的藥片狀，而製成電池。

然而，雖然該電池可得到比習知更具優良特性的扁平形非水電解質二次電池，但是以所需大電流放電做為小型攜帶機器的主電源時的特性不充足，無法滿足做為小型攜帶機器的主電源之程度。因此，必須開發可提高小形的扁平形非水電解質二次電池的重負荷放電特性而達到習知所不能之技術。

本發明人等重複研究關於提高前述的扁平形非水電解質二次電池的重負荷放電特性，發現藉由大幅增加習知的扁平形非水電解質二次電池的電極面積，可大大地提高重負荷放電特性而達成本發明。

即，本發明是有關扁平形非水電解質二次電池，其具有具備負極端子之金屬製的負極蓋與具備正極端子之金屬製的正極蓋經由絕緣襯墊而嵌合；還具有以密閉加工關緊正極蓋或負極蓋之封口構造，在其內部至少包含正極、隔離層及負極之發電要素與非水電解質；其特徵在於以複數個正極與負極經由隔離層而相對配置之電極單位積層而形成電極群，正極與負極經由隔離層而相對配置之帶狀的電極單位捲繞而形成電極群，或者片狀的正極與正極蓋之內面接觸的部分而以隔離層包覆，以與該隔離層包覆之片狀的正極直交的狀態配置片狀的負極，該等正極片與負極片互相折疊而形成電極群，該電極群之正負極相對面積的總



五、發明說明 (4)

和大於前述絕緣襯墊的開口面積。

又，本發明是有關扁平形非水電解質二次電池，其具有具備電極端子之金屬製的電池蓋，封口前述電池蓋之封口板，與經由絕緣體在設置於封口板之一部份的開口部配置之其他極端子，而在前述電池蓋內，至少具有含正極、隔離層及負極發電要素與非水電解質；其特徵為前述正極與負極經由隔離層而相對配置之電極單位所組成之電極群而形成，該電極群的正負極相對面積的總和比前述封口板的開口面積要大。

如上所述，本發明是電極群的正負極相對面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積的狀態。

上述電極單位是複數個積層而形成電極群，該等電極群的正負極相對面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積；(2)上述電極單位為片狀，而該片狀的電極單位捲繞而形成電極群，該電極群的正負極相對面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積，(3)片狀的正極除了與正極蓋的內面相接之部分以隔離層包覆，以與該隔離層包覆之片狀的正極直交的狀態而配置片狀的負極，該正極片與負極片互相折返而形成電極群，該電極群的正負極相對面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積之型態。

如上述，本發明中任一者，藉由電極群內的正負極相對面積之總和大於前述絕緣襯墊或封口板的開口面積，可以顯著提高扁平形非水電解質二次電池的重負荷放電。

推測為了提高重負荷放電特性而增大電極面積是有效



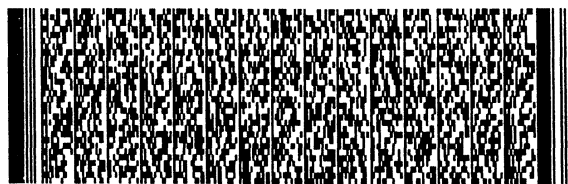
五、發明說明 (5)

的，但習知的扁平形非水電解質二次電池為了將藥片狀的正極及負極分別以內接於一枚絕緣襯墊之形狀收容在電池內，正負極經由隔離層相對之相對面積也不能比絕緣襯墊的開口面積小一圈，即使可圖謀襯墊厚度薄而擴大多少的電極面積，但在電池內收納具有超過襯墊的開口面積之相對面積的電極理論上是不可能的。

在此，本發明人等圖謀從習知技術的聯想轉換，在銅板狀和鈕釦狀等的非常小的扁平型電池的電池蓋內，藉由積層捲繞，折疊正極、負極及隔離層組成之電極單位，而以電極群內的正負極相對面積的總和大於絕緣襯墊的開口面積解決上述問題。

再者，前述之習知的圓筒形狀和角形等的大型二次電池，雖然有收納具有數十層的電極之範例，但是該等電池有如前述之複雜構造，因此該等電池的電極構造難以適用為銅板形狀和鈕釦形等的小型扁平形非水電解質二次電池，又，即使適用，亦不可能維持小型和生產性優良之扁平形非水電解質二次電池的優點。因此，在銅板型和鈕釦型等的小型扁平形非水電解質二次電池中收納具有比絕緣襯墊的開口面積大的正負極之相對面積的電極群之組合是習知所不能的。

本發明銅板型和鈕釦型等的小型扁平形非水電解質二次電池，藉由上述之1、2及3之型態的電極群，可極度增加電極面積，又減少元件數目，而可在小的電池空間內收納電極群與放電必須量的非水電解質。又，該等的收納方



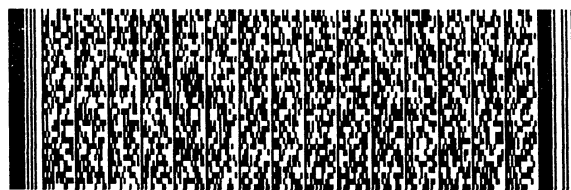
五、發明說明 (6)

法，電極之製作容易，生產性和生產成本方面亦優良，因此量產上亦較佳。

本發明中使電極單位積層而形成電極群之場合，電極單位的正負極相對面（正負極相對面）至少為3面為較佳。電極是在分別準備在電極的一部（端部）設置通電部之正極板及負極板，經由隔離層而將該等相對配置時，是從隔離層的一方向露出正極板的通電部，從其反對側之隔離層側面露出負極板的通電部而配置，正極是在與正極相同側上露出通電部，負極是在與負極相同側露出通電部而積層，將各通電部電性連接之狀態。在對極配置正極與負極的通電部，即使銅板型和鈕釦型等之小型扁平形非水電解質二次電池，亦可防止正負極通電部的接觸而內部短路。

接著說明有關電極群與金屬蓋之連接方法。

前述之圓筒形和角形等比較大的鋰離子二次電池中，集電是將標記端子溶接於電極群的中心部和捲繞芯部，再將其彎曲加工而溶接安全元件和封口栓而進行。然而，彎曲加工是複雜的加工技術而生產性差，在電池內防止內部短路必須之空間亦充足，必須在電極群與標記端子之間插入絕緣板。又，在溶接標記端子於電極之部分施加應力時，隔離層破裂，將引起電極的變形，因此必須以絕緣膠帶保護標記端子，在捲繞芯部設置空間。因此，電池內容積小的銅板形和鈕釦型的扁平形非水電解質二次電池不可適用於該等圓筒形和角形的鋰離子二次電池的集電方法。



五、發明說明 (7)

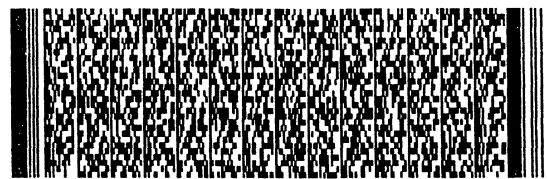
在此，本發明人等是藉由使積層之電極群之一端面（扁平型電池之扁平面呈水平）露出具有導電性之正極構成材，而在另一端面露出具有導電性之負極構成材，分別將露出之電極構成材連接於正負極電池蓋上，而確保電極群與電池蓋的集電。根據此方法，電極群與電極蓋之間不需要設置無用的空間和絕緣板，可增加放電容量。又，電池蓋和電極與標記端子亦不會引起短路，安全性和可靠性亦優良。

且，電極構成材與電池蓋之接觸面積比習知的標記端子與電池蓋的接觸面積大，因而可得穩定的集電，可避免需要繁雜作業的標記端子與電池蓋的溶接作業。

當然，假使採用本發明之集電方法，藉由溶接電極構成材與電池蓋，以具有導電性之接著劑固定，在電極構成材與電池蓋之間經由集電網，更可確保電極構成材與電池蓋的電性接觸。

接著，本發明中將電極單位捲繞而形成電極群的場合，電極單位的正負極相對面是對扁平型電池的扁平面之水平方向，垂直方向亦可，較佳為水平方向。因為，在電極群的一端露出具有導電性之正極構成材，在另一端露出具有導電性之負極構成材，藉由分別接觸於電池蓋，是可確保集電的構造。

該捲繞之電極群之場合的集電方法是在電極群的一端（水平於扁平型電池的扁平面）露出具有導電性之正極構成材，另一端則露出具有導電性之負極構成材，以將各電



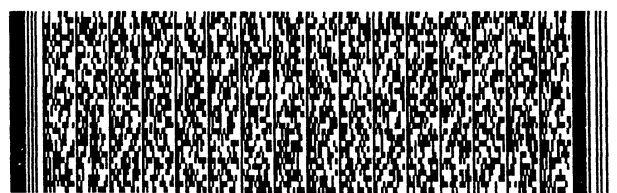
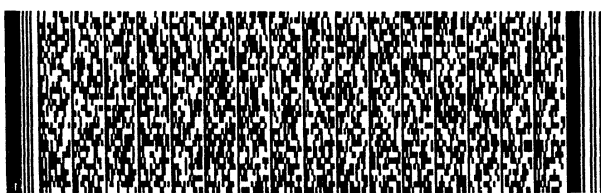
五、發明說明 (8)

極構成材接觸於正極及負極的電池蓋而進行。根據此構造，電極群與電池蓋之間不需要設置無用空間和絕緣板，可增加放電容量。又電池蓋和電極與標記端子不會引起短路，因此安全性和可靠性皆優良。

捲繞方式的話有多種方式，如第2圖所示之經由隔離層而將正極與負極互相相對捲繞之方式為佳。該捲繞方式從開始捲到結束可有效使用電極。且捲繞電極的捲芯中央部沒有空間，使用扁平狀漩渦電極的場合，開始捲繞之電極由於兩電極是相對，因此可有效利用電極。

又捲繞之電極群較佳為捲繞，但是經由隔離層之正負極間較佳為相同密著之狀態，捲繞後施壓為較佳。內容積小的銅板形和鈕釦型的扁平形非水電解質二次電池，在捲繞電極的捲芯中央部沒有空間而可多積載其電極，又，經由隔離層之正負極電極相同的密著性佳。對扁平型電池的扁平面正負極相對面之水平方向之狀態將兩電極相對折疊而捲繞加壓之扁平狀漩渦電極之密著性佳，又有不易引起捲繞空隙之優點。且以膠帶固定電極群側面的R部，將電極與隔離層接著的話，不會引起捲繞空隙，而為更佳。

又，本發明之具有封口構造之扁平型電池以電池蓋的密閉加工而對負極蓋與正極蓋的扁平面上垂直方向施加應力，可提高電極群與電池蓋的密著性，圓滑地進行充放電，而提高電池特性。再者，電極群之電極構成材露出部分亦可與電極蓋直接接觸，亦可經由金屬箔和金屬網、金屬粉末、碳填充劑 (filler)、導電性塗料而電性間接相



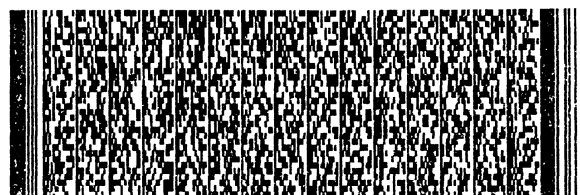
五、發明說明 (9)

連接。

接著，說明有關電極。電極亦可使用正負極以習知的顆粒合劑的成形方式和在金屬網和發泡鎳等的金屬基板中填充合劑，但是以製作厚度薄的電池來說，在金屬箔上塗佈、乾燥泥漿(slurry)狀的合劑為佳，且可使用將其壓延者。使用塗工上述在金屬箔含有作用物質之合劑層之電極的場合，電極群的內部之電極由於使用在金屬箔的兩面形成作用物質層者，因此在容積效率上為佳，電極群的兩端面的電極，也就是接觸電池蓋之電極，為了減低接觸抵抗，較佳為露出電極構成材中特別是金屬箔。這樣的場合，僅使用該端面的電極之一面形成有作用物質層之電極為較佳，或一旦兩面上形成作用物質層後，較佳為除去一面的作用物質層。

接著，敘述有關本發明使用之正極作用物質及負極作用物質。

本發明是以含有電極之電池的構造為主要，正極作用物質並無限制，可適用 MnO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFe_2O_4 、鈷酸鋰、鎳酸鋰、錳酸鋰等的金屬氧化物，或氟化黑鉛、 FeS_2 等的無機化合物，或聚苯胺和聚烯烴構造體之有機化合物等。其中以作動電位高，循環特性優良的觀點來說，鈷酸鋰、鎳酸鋰、錳酸鋰和該等混合物和該等元素的一部份以其他金屬元素替換之含鋰氧化物為佳，而以長時間使用之扁平形非水電解質二次電池具有高容量、電解液和水分的反應性低，化學穩定的觀點來



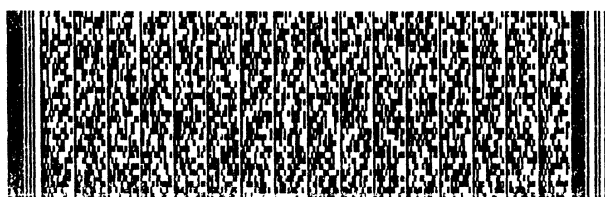
五、發明說明 (10)

說，鈷酸鋰為更佳。

又，負極作用物質同樣地沒有限制，可適用金屬鋰、或Li-Al、Li-In、Li-Sn、Li-Si、Li-Ge、Li-Bi、Li-Pb等的鋰合金，或聚烯烴構造體等之有機化合物，或可吸藏放出鋰之碳素材料，或 Nb_2O_5 、 $LiTi_2O_4$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 和含鋰矽氧化物和含鋰錫酸化物之氧化物， Li_3N 之氮化物等，但是以循環特性優良、作動電位低、高容量之觀點來說，可吸藏放出鋰之碳材料為較佳，特別是即使在放電末期，電池作動電壓的降低少的觀點，較佳為天然黑鉛和人造黑鉛、膨脹黑鉛、mesophase pitch燒成體、mesophase pitch纖維燒成體等的d002之面間隔為0.338 nm以下之黑鉛構造形成之碳素材料。

又，具有前述之積層行、捲繞行或折疊型之電極群的扁平形非水電解質二次電池，正負極的電池蓋與電極群的密著度將大幅影響電池的阻抗(impedance)及電池性能。例如，長期保存在60℃左右之高溫氣體的場合，非水電解質發生分解，電池膨脹，電池蓋與電極群的密著度明顯惡化，電池性能將劣化。又，扁平形非水電解質二次電池放置在短路等的異常狀態之場合，明顯地溫度上升，其結果將引起非水電解質的分解和溶媒的氣化，電池的內壓上升，將發生電池破裂等問題。

相對於此，本發明藉由使用碳酸乙烯酯(EC)、 γ -丁基內酯(γ -butyl lactone; GBL)做為非水電解質的主溶媒，硼氟化鋰為支持鹽，而處理上述問題。藉此，可抑制



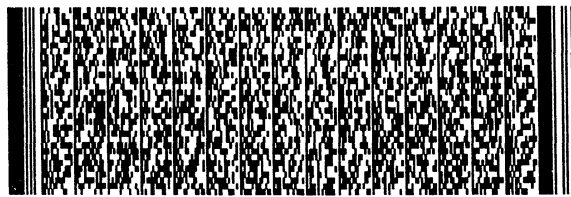
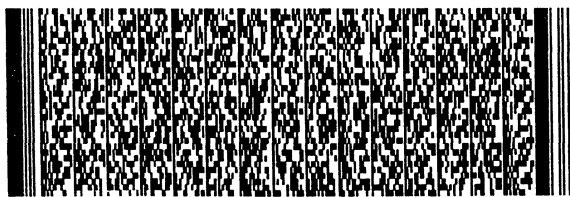
五、發明說明 (11)

高溫時發生氣體，又可防止電池破裂。

EC與GBL的混合溶媒對黑鉛化碳素負極穩定，幾乎不會引起在負極側的溶媒分解。且EC與BGL共同沸點高（240℃左右及200℃左右），因此即使在因短路等而電池發熱之場合以及放置在150℃左右的異常環境下，可抑低溶媒的蒸汽壓，不會發生分解。因此，可防止電池的內壓上升，及電池的破裂。

EC與GBL的混合比較佳為使用對GBL之EC的體積比率為0.3~1.0之溶媒。這是因為EC的體積比少，充放電中構成負極之碳素材料的表面充分形成保護披膜，而降低循環特性，又，EC的體積比過大時，在低溫氣體下的鋰離子的移動，降低低溫特性之緣故。

使用硼氟化鋰（ LiBF_4 ）為支持鹽，其理由如下。一般支持鹽是使用 LiBF_4 、六氟化磷酸鋰（ LiPF_6 ）、過氯酸鋰（ LiClO_4 ）、三氟磺酸鋰（ LiCF_3SO_3 ），但是以與黑鉛化碳素負極的相容性，在高電位的穩定性及在高溫氣體的穩定性來說， LiBF_4 為較佳。例如使用 LiPF_6 及 LiClO_4 的場合，在負極作用物質使用黑鉛化碳素負極且使用EC與GBL的混合溶媒於非水電解質中，在負極面引起溶媒的分解，因此不是較佳的。又， LiCF_3SO_3 導電率低，本來目的之重負荷放電特性差，不是較佳的。一方面， LiBF_4 比 LiPF_6 及 LiClO_4 重負荷放電特性略差，但是可抑制溶媒的分解，因此為較佳，且對通常的 LiBF_4 添加濃度為，0.5mol/l~1.0mol/l、1.3mol/l~1.8mol/l之高濃度，可提高重負荷特



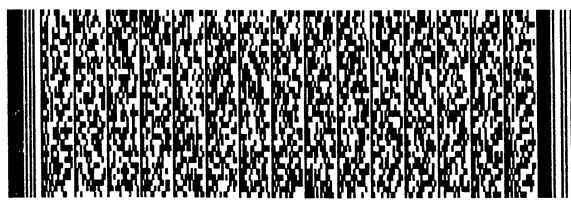
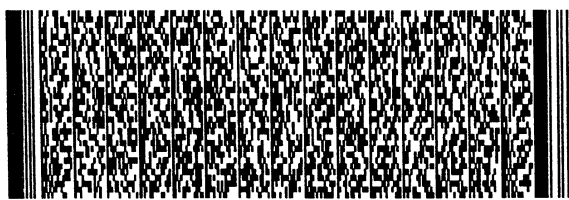
五、發明說明 (12)

性，而得到 LiPF_6 及 LiClO_4 同等的重負荷特性。

又，習知的使用含有鈷酸鋰氧化物為正極作用物質，碳素材料為負極之鋰離子二次電池，有在長期保存中正極元件含有之物質溶解於電解液中而析出於負極表面，使內部抵抗上升之缺點，對此，有以含有鉻、鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼（特開昭63-124358）、含有鉻、鉬之奧氏鐵（austenite）系不鏽鋼（特開平6-111849）及增加鉻添加量之含有鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼（特開平2-126554號公報）等等為正極蓋材料之提案。然而，電池電壓為4V以上之非水電解質電池，即使使用該等不鏽鋼，亦無法完全地防止長期保存中的正極元件的溶解。

本發明針對此問題，使用含有28.50~32.00%鉻、1.5~2.50%鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加0.1~0.3%之鈮、0.1~0.3%之鈦、0.05~0.15%鋁的不鏽鋼為正極蓋或與正極作用物質電性連接之金屬製元件的構成元件。或使用含有20.00~23.00%鉻、1.5~2.50%鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加0.8~0.9%之鈮、0.05~0.15%之鈦、0.20~0.30%銅的不鏽鋼者。藉由使用該材質之不鏽鋼，可防止正極元件在長期保存中溶解。

在此，將該等扁平形非水電解質二次電池組入機器時，一般多是在正極、負極蓋的外側以抵抗溶接溶接鉛端子，而將端子部與機器組合。此時，上述之扁平形非水電解質二次電池，電極群是將厚度1mm以下的薄正負極電極與0.5mm以下的聚乙烯、聚丙烯製薄膜隔離層積層或捲繞



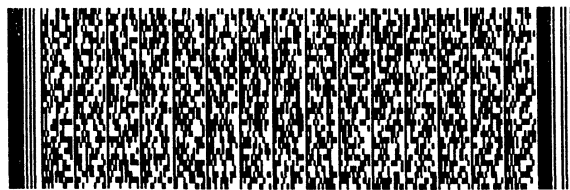
五、發明說明 (13)

者，且直接與正極蓋及負極蓋接觸，因此對電池蓋施加50V左右的電壓時，溶接時發生的熱通到電池蓋而到達電極、隔離層，而發生隔離層的空隙引起收縮，或引起容量劣化和電池內短路，或發生通往在溶接部分電流集中之溶接部分之電極從集電體剝落等的不佳情況，引起電池機能的下降。又，降低溶接時的輸出之場合，雖不會引起上述之不佳情況，但是溶接強度減弱，鉛端子脫離，將使電池與鉛端子的接觸變差之不佳情況。又，即使變更鉛端子的溶接方法為雷射溶接等，亦無法抑制熱的發生，有導致同樣的不佳情況之虞。

為了防止這樣的不佳情況，本發明在正極蓋及/或負極蓋與電極群之間設置金屬網。藉此，可分散溶接上述之鉛端子時發生的熱集中，並防止電池蓋內的電極及隔離層的破壞。

又，為了防止上述不佳情況之其他方法，是在正極蓋及/或負極蓋與薄膜隔離層之間設置非金屬的斷熱材之方法。藉此，可遮斷溶接鉛端子時發生熱傳導至電極群內部，因此可防制電池內的電極及隔離層的破壞。該斷熱材的設置方法是採取對接於電池蓋之電極群之集電部U字型加工，在該U字型內部保持上述斷熱材之方法。根據該方法，可達成構造複雜之目的。

金屬網的形狀是以在與電池蓋之間有空隙，而在空隙內裝入電解液者為佳。金屬網舉例有金網、展開金屬(expand metal)、衝壓金屬(punched metal)、發泡體



五、發明說明 (14)

等。空隙內的電解液有難以引起熱和電壓集中之作用。

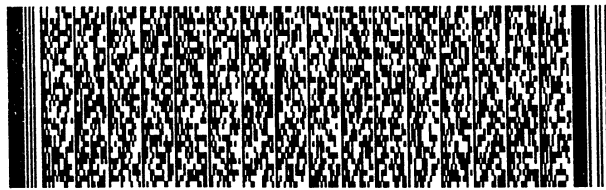
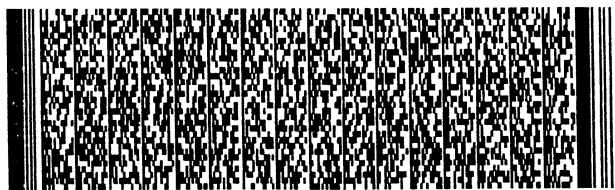
又，集電體的形狀和開口度沒有特別限制。

又，金屬網的厚度有足夠電池之厚度的問題，但其厚度薄的時候，分散熱集中的效果少無法達成目的。相反地，其厚度厚的時候，可使熱集中分散，電池內組裝之電極多無法裝入，導致電池容量降低。

考慮到此問題，正極或負極蓋與金屬網的合劑厚度較佳為0.30mm以上0.45mm以下。

又，金屬網與電池蓋之內面溶接之密著性增加，可得優良導電。有關金屬網的材料可使用下列物質，但是使用具有金屬氧化物等的高電位之作用物質於正極的場合，使用具有比正極作用物質差之溶解電位之金屬網時，會引起電池保存中高電位劣化而影響到電池的性能。因此，正極側的金屬網以含有多鋁和鈦或鉻、鉬之不鏽鋼為佳。而負極側的金屬網比正極電位低，因此不需考慮正極耐蝕性，舉例有不鏽鋼和鎳、銅等。又為了降低電極群與金屬網之接觸抵抗，在金屬網的表面塗佈導電性塗料為較佳。

又，在電池蓋與隔離層之間設置斷熱材的方法是選自以玻璃質材和聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚合體（FEP）、四氟乙烯-乙烯共聚合體（ETFE）、四氟乙烯-過氟烷基乙烯酯共聚合體（PFA）、聚氟化亞乙烯（PVDF）等的氟素樹脂、聚咪唑、液晶聚合體（LCP）、聚亞苯基硫化物（poly phenylene sulfide; PPS）、聚丁烯鈦酸酯（PBT）、聚乙烯鈦酸酯（PET）、聚乙烯（PE



五、發明說明 (15)

)、聚丙烯(PP)、聚氯化乙烯(PVC)、乙酸樹脂組成之樹脂為非金屬的斷熱材，對電解液和對鋰離子穩定者為佳，不會因端子溶接時發生的熱而熔融斷熱材，對電池性能造成影響者，斷熱性在 150°C 以上之斷熱材為較佳，選自玻璃材質及PTFE、FEP、ETFE、PFA、PVDF等之氟素樹脂、聚咪唑、LCP、PPS、PBT之樹脂為較佳。

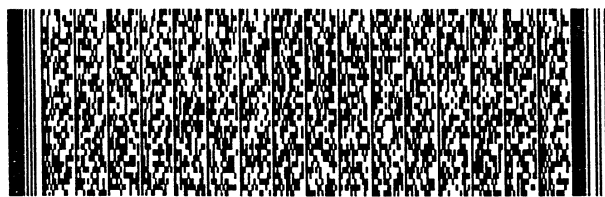
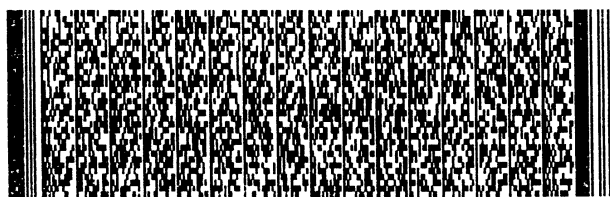
又，其型態較佳為織物、不織布、纖維等柔軟性的材料，與電極集電元件的密著性良好、斷熱效果高為較佳。

又，以該等材料為基材，在其一面或兩面上塗附黏著劑之帶(tape)狀者，防止電極集電元件與斷熱材的位置變動為優，有較好之效果。又，斷熱材的形狀沒有特別限制，但溶接端子時，因為具有端子的位置及方向之自由度的緣故，比電極群的集電部之面積大者為較佳。

斷熱材的厚度，其厚度薄時，無法充分達到斷熱效果。相反地，厚的話，裝入電池內的作用物質量減少，電池容量降低。顧及此，斷熱材的厚度適合為 0.05mm 以上 0.2mm 以下。

且本發明之扁平形非水電解質二次電池由於發生電極面積大之大電流，因此內部短路等的不測之情況氣體發生量多，可能導致破裂。然而，電池的構造上，由於不可能設置習知的圓筒形電池之安全性元件等的破裂預防裝置，因此發生異常多的氣體與電池破裂，電池內容物、容器飛散而波及使用機器的損壞，亦可傷及人身。

在此，本發明之扁平形非水電解質二次電池為了防止



五、發明說明 (16)

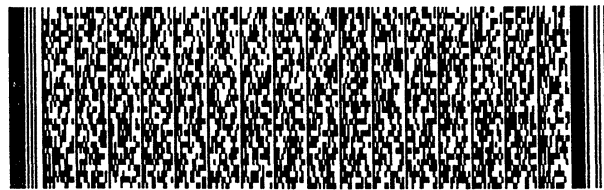
電池的破裂而提高安全性，可採用下列構造。也就是，正極蓋的側面部分設置欠刻。即使設置這樣的欠刻，在平常的狀態，也不會發生絕緣內容物 (packing) 在直徑方向及高度方向壓縮而發生漏液，但是因熱暴走之內壓上昇時，因欠刻而打開絕緣襯墊，可預先防範破裂。

為了避免在熱露出狀態破裂，且在通常的使用狀態下不會發生漏液等的不佳情況，如以下的實驗所示，正極蓋的側面部分設置之欠刻的寬度較佳為對正極蓋的圓周中心角 $0.1 \sim 0.9 \pi \text{ rad}$ ，欠刻的深度為正極蓋高度的 $5 \sim 30\%$ 。

且，本發明藉由在正極蓋封口部製造縱溝而形成薄板部，在電池內發生異常氣體而內壓上昇之場合，可將氣體排出電池外部。也就是，因內壓上昇，藉由負極蓋壓上正極蓋封口部的縱溝薄板部，該縱溝薄板部變形斷裂，低壓時以二枚狀態打開負極蓋，氣體被排出電池外部。但是負極蓋與電池本體分離，而可避免電池內容物分散之破裂。

又本發明與上述相同地，為了防止電池的破裂，可在負極蓋上形成至少一個以上的剖面凹狀的破碎溝。藉此，例如即使在錯誤使用電池而放置在短路等異常狀況下，仍可預防上述破碎溝打開而破裂和爆發。又，在負極蓋設置剖面凹狀的破碎溝，不會受電解液及正極作用物質 (氧化劑) 的影響，而腐蝕。再者，上述破碎溝即使在放置於異常的狀況下，可正常地動作，較佳為形成在負極蓋的外表面。

且，上述狀態之扁平形非水電解質二次電池，隨著充



五、發明說明 (17)

放電而增加作用物質的體積變化，放電時，電極群收縮而無法保持與電池蓋的接觸，內部抵抗增加而在大電流放電時，發生電壓下降。本發明為了防止上述，在正負極電池蓋之任一者的一面或兩面的內面上設置凹凸或突起。突起的尺寸，直徑為0.2~2.0mm、高度為0.01~0.50mm之範圍，可得到充分的效果。突起的個數為單數或複數皆可。亦可以突出(emboss)加工設置之凹凸取代突起。

再者，上述主要是說明銅板形和鈕釦型等的本發明之電池，對電池總高之電池最外徑大之圓形的扁平型電池，但是本發明電池並不限於上述者，具有長圓形和角形等等的特殊形狀之扁平型電池亦同樣適用。

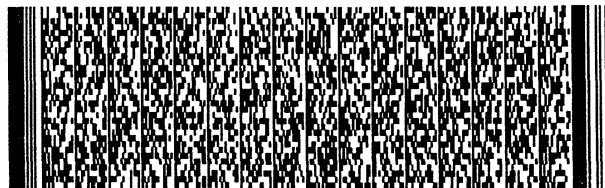
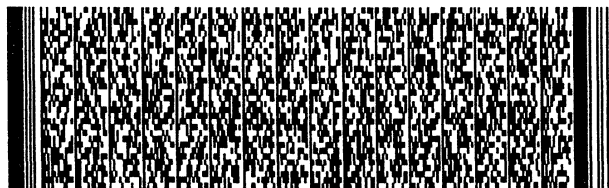
[實施例]

以下詳細說明本發明之實施例及比較例。

實施例1

參照第1圖之剖面圖而說明本發明之實施例1之電池的製造方法。

首先，對 LiCoO_2 100質量部，加入黑乙炔(acetylene black) 5質量部與黑鉛粉末5質量部做為導電劑，加入聚氟化亞乙烯基(vinylidene) 5質量部為結著劑，以N-methyl prolidone稀釋混合而得泥漿狀的正極合劑。接著，以刮刀(doctor blade)方法對正極集電體2a之厚度0.02mm之鋁箔一面進行塗工乾燥，在作用物質含有層的塗膜厚度未達0.39mm前，重覆該塗工乾燥操作，在鋁箔一面形成正極作用物質含有層2b而製成一片塗工正極。



五、發明說明 (18)

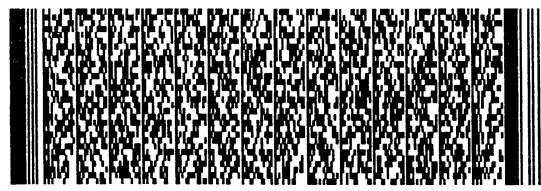
接著，藉由與該一面塗工正極同樣的方法以每一面正極作用物質含有層的塗膜厚度達0.39mm之狀態將兩面塗工，而製成兩面塗工正極。

接著，以100質量部黑鉛化mesophase pitch碳素纖維粉末為結著劑，而分別添加苯乙烯丁二烯（SBR）與羧基甲基纖維（CMC），以離子交換水稀釋混合而得泥漿狀的負極合劑。重複塗工、乾燥該負極合劑於負極集電體4a之厚度0.02mm之銅箔上，形成厚度0.39mm之作用物質含有層4b，而製成一片塗工負極。

接著，藉由與該一面塗工負極同樣的方法以每一面負極作用物質含有層的塗膜厚度達0.39mm之狀態將兩面塗工，而製成兩面塗工負極。

將該等電極切成寬度13mm、長度13mm之正方形，在其一邊附有寬度6mm、長度2mm之伸出部份的形狀，再剝落形成於該伸出部份之作用物質含有層，而露出鋁箔或銅箔做為通電部，而製成形成寬度13mm、長度13mm之正方形形狀之作用物質含有層之兩面及一面塗工的正極板及負極板。

再於一面塗工正極板的正極作用物質含有層形成部，經由厚度25mm之聚乙烯微多孔膜組成之隔離層3而相對配置兩面塗工負極板，此時在上述正極板的通電部的相反側上配置負極的通電部。接著，在向與通電部之前的正極板同方向之狀態設置兩面塗工正極板，其上經由隔離層3而相對配置一片塗工負極板。此時在該隔離層面接觸一片塗工負極板的負極作用物質含有層4b，且一片塗工負極板的



五、發明說明 (19)

通電部是向著與通電部之前的負極板的通電部同方向。如此而製作如第1圖所示之電極群。即，正極通電部應該從圖示之電極群的左側露出，而負極通電部應該從圖示之電極群的右側露出，而該各個露出的通電部分別電性連接。

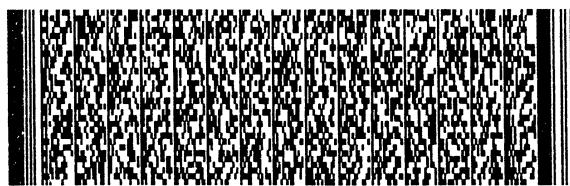
在85℃乾燥製作之電極群12小時後，在一體化之負極金屬蓋5的內底面，接觸於電極群的一片塗工負極板的未塗工側之狀態配置絕緣襯墊6（開口徑為20mm，開口面積為3.14cm²），注入將碳酸乙烯酯（EC）與碳酸甲基乙基酯（MEC）以體積比1:1的比例混合之溶媒以1mol/l的比例溶解LiPF₆做為支持鹽之非水電解質，再與電極群的一片塗工正極板的未塗工側（即正極集電體2a）接觸之狀態嵌合不鏽鋼製的正極蓋1，上下反轉後，對正極蓋實施密閉加工，封口而製作厚度3mm、直徑φ24.5mm之第1圖的扁平形非水電解質二次電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為3面，正負極的相對面積的總和為5.1cm²。

實施例2

電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的塗膜厚度分別為0.22mm，且電極群中間部的兩面塗工正極以及兩面塗工負極的積層數分別為2枚之外，製作與實施例1同樣的電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為5面，正負極的相對面積之總和為8.5cm²。

實施例3

電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的



五、發明說明 (20)

塗膜厚度分別為0.15mm，且電極群中間部的兩面塗工正極以及兩面塗工負極的積層數分別為3枚之外，製作與實施例1同樣的電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為7面，正負極的相對面積之總和為11.8cm²。

實施例4

電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的塗膜厚度分別為0.11mm，且電極群中間部的兩面塗工正極以及兩面塗工負極的積層數分別為4枚之外，製作與實施例1同樣的電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為9面，正負極的相對面積之總和為15.2cm²。

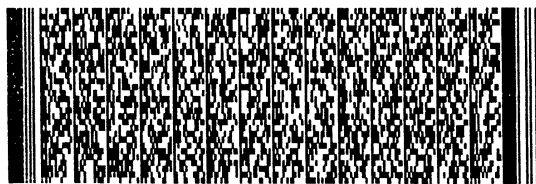
比較例1

參照第4圖而說明比較例1。

對100質量部 LiCoO₂ 加入黑乙炔5質量部與黑鉛粉末5質量部做為導電劑，加入聚四氟化乙烯5質量部做為結著劑，混合後，粉碎而得顆粒狀的正極合劑。接著對該正極顆粒合劑進行加壓成形為直徑19mm、厚度1.15mm，做為正極塊 (tablet)12。

接著，以100質量部黑鉛化mesophase pitch碳素纖維粉末為結著劑，而分別添加2.5質量部苯乙烯丁二烯橡膠 (styrene butadiene rubber ; SBR) 與羧基甲基纖維 (carboxyl methyl cellulose ; CMC)，混合乾燥後，再粉碎而得顆粒狀的負極合劑。接著對該負極顆粒合劑進行加壓成形為直徑19mm、厚度1.15mm，做為負極塊 14。

接著，在85℃乾燥該等正負極塊12小時後，在一體化



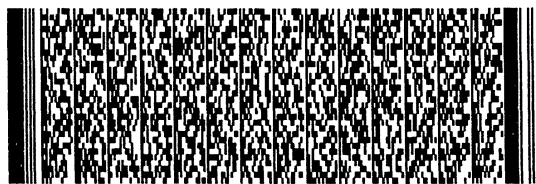
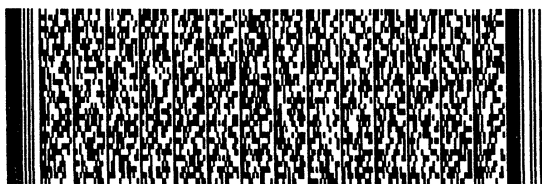
五、發明說明 (21)

開口面積 3.14cm^2 之絕緣襯墊之負極蓋5上，順序配置負極塊14、厚度 0.2mm 之聚丙烯不織布組成之隔離層13、正極塊12，注入將碳酸乙烯酯(EC)與碳酸甲基乙基酯(MEC)以體積比1:1的比例混合之溶媒以 1mol/l 的比例溶解 LiPF_6 做為支持鹽之非水電解質，再嵌合不鏽鋼製的正極蓋1，上下反轉後，對正極蓋實施密閉加工，封口而製作厚度 3mm 、直徑 $\phi 24.5\text{mm}$ 之扁平形非水電解質二次電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為1面，正負極的相對面積的總和為 2.8cm^2 。

比較例2

以實施例1記載之方法製作作用物質含有層的塗膜厚度分別為 1.24mm 之片面塗工的正極與負極各一片，該等經由隔離層，而使作用物質層在隔離層側相對，與實施例1同樣地製作電池。然而，經由該等電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為1面，正負極的相對面積之總和為 1.7cm^2 。

如以上製作之本實施例及比較例的電池以 4.2V 、 3mA 的定電流定電壓實施48小時的初充電。之後，以 30mA 的定電流實施放電至 3.0V ，求出重負荷放電容量。其結果如表1所示。



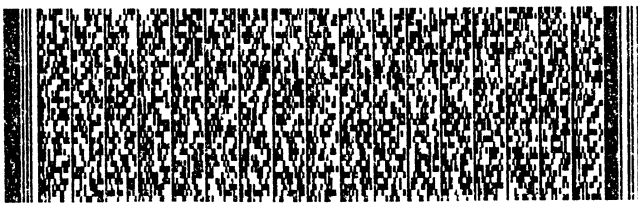
五、發明說明 (22)

表 1

電極種	作用物質含 有層厚度 (mm)	正負極相對 面數 (面)	正負極相對 面積的總和 (cm ²)	重負荷放電 容量(mAh)
比較例 1 藥片狀 (tablet)電極	1.15	1	2.8	6.4
比較例 2 塗工電極	1.24	1	1.7	2.4
實施例 1 塗工電極	0.39	3	5.1	22.8
實施例 2 塗工電極	0.22	5	8.5	52.7
實施例 3 塗工電極	0.16	7	11.8	53.7
實施例 4 塗工電極	0.11	9	15.2	52.5

從表1可明白本實施例的各電池，比起比較例1的電池（由於使用以習知的顆粒合劑成形法製作之藥片狀的電極，因此正負極的相對面積比襯墊的開口面積小）和比較例2的電池，重負荷放電時的放電容量明顯得大許多。

再者，本發明之實施例是使用非水溶媒為非水電解質之扁平形非水溶媒二次電池而說明的，但是即使使用聚合物電解質為非水電解質之二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池當然亦可適用，亦可使用聚合物薄膜和固體電解質膜取代樹脂製隔離層。又，電池形狀是以藉由正極蓋的密閉加工封口之銅板形狀非水電解質者而說明，但是替代正負極電極，亦可以負極蓋的密閉加工封口者。且，電池形狀並不一定為正圓形，具有長圓形和角形等的特殊形狀之扁平形非水電解質二次電池亦可適用。



五、發明說明 (23)

接著，以實施例說明有關本發明之具有捲繞形狀的電池群之電池。

實施例5

第2圖係本發明之實施例5之電池的剖面圖。

以下具體說明實施例5之電池的製造方法。

首先，對 LiCoO_2 100質量部，加入黑乙炔5質量部與黑鉛粉末5質量部做為導電劑，加入聚氟化亞乙烯基5質量部為結著劑，以N-methyl prolidone稀釋混合而得泥漿狀的正極合劑。接著，以刮刀方法對正極集電體2a之厚度0.02mm之鋁箔一面進行塗工乾燥，在正極作用物質含有層的塗膜厚度未達0.15mm前，重覆該塗工乾燥操作，而在鋁箔一面形成正極作用物質含有層2b。接著，除去從該電極體的一面頂端10mm的部分之作用物質含有層，而露出鋁層做為通電部，切成寬度15mm、長度120mm之形狀，做為正極板。

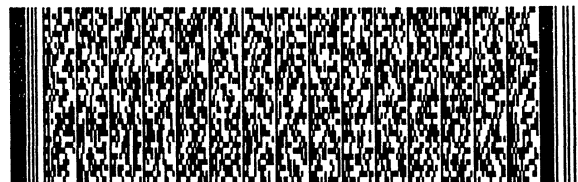
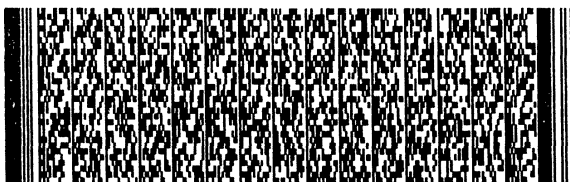
接著，以100質量部黑鉛化mesophase pitch碳素纖維粉末為結著劑，而分別添加2.5質量部苯乙烯丁二烯

(styrene butadiene rubber ; SBR) 與羧基甲基纖維

(carboxyl methyl cellulose; CMC)，以離子交換水稀釋混合而得泥漿狀的負極合劑。將所得之負極合劑以與正極的情況同樣地重複塗工、乾燥在負極集電體之厚度

0.02mm之銅箔上，形成厚度0.15 mm之作用物質含有層

4b，而製成一片塗工負極。接著，除去從該電極體的一面頂端10mm的部分之作用物質含有層，而露出銅層做為通電



五、發明說明 (24)

部，切成寬度15mm、長度120mm之形狀，做為負極板。

接著，以正負極通電部做為外週捲繞終止，而將該等正極板與負極板，在其之間經由厚度25mm之聚乙烯微多孔膜組成之隔離層3而捲成漩渦狀，以正負極相對面對於扁平型電池的扁平面呈水平方向的狀態，在一定方向加壓。

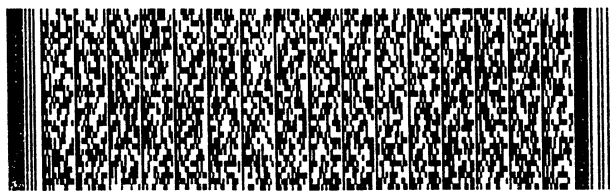
進行加壓直到捲繞電極的中心部沒有空間為止。經由該電池的隔離層之正負極相對面積的總和為 34.5 cm^2 。

在 85°C 乾燥製作之電極群12小時後，在一體化之負極金屬蓋5的內底面，以接觸於電極群的一片塗工負極板的未塗工側之狀態配置開口徑20mm、開口面積 3.14 cm^2 之絕緣襯墊6（開口徑為20mm，開口面積為 3.14 cm^2 ），注入將碳酸乙烯酯（EC）與碳酸甲基乙基酯（MEC）以體積比1:1的比例混合之溶媒以 1 mol/l 的比例溶解 LiPF_6 做為支持鹽之非水電解質，再與電極群的一片塗工正極板的未塗工側接觸之狀態嵌合不鏽鋼製的正極蓋1，上下反轉後，對正極蓋實施密閉加工，封口而製作厚度3mm、直徑 $\phi 24.5 \text{ mm}$ 之實施例5的扁平形非水電解質二次電池。

實施例6

將經由隔離層之帶狀的正極與負極，以正負極相對面對扁平型電池的扁平面之水平方向，以一定距離折疊而捲成漩渦狀。其他以與實施例5同樣地製作電池。

該實施例5及6與前述比較例1的電池，以4.2 V、3 mA的定電流定電壓實施48小時初充電。之後，以30 mA的定電流實施放電至3.0 V，求出放電容量。其結果如表2所



五、發明說明 (25)

示。

表 2

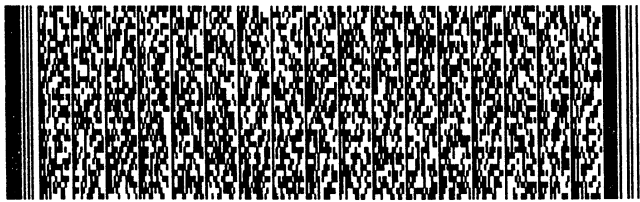
電極種類		正負極相對面數 (cm ²)	放電容量 30 mA 定電流 (mAh)
實施例 5	塗工電極	34.5	51.9
實施例 6	塗工電極	34.5	52.7
比較例 1	簾片狀電極	2.8	6.4

從表2可明白，本發明之實施例5及6比比較例1的電池，顯著的容量大許多。又，捲繞方式的不同，實施例2的電極折疊捲繞成漩渦狀之方式的方法，電極層間的集電優良，重負荷特性佳。

再者，上述之各實施例是使用非水溶媒為非水電解質之扁平形非水溶媒二次電池而說明的，但是本發明當然亦可使用聚合物電解質為非水電解質之二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池，亦可使用聚合物薄膜和固體電解質膜取代樹脂製隔離層。又，電池形狀是以藉由正極蓋的密閉加工封口之銅板形狀非水電解質者而說明，但是取代正負極電極，亦可以負極蓋的密閉加工封口者。

且，電池形狀並不一定為銅板形狀，具有長圓形和角形等的特殊形狀之扁平形非水電解質二次電池亦可適用。

接著，說明本發明之未使用絕緣襯墊，而使用封口板封口之扁平形非水電解質二次電池。



五、發明說明 (26)

實施例7

參照第3圖的剖面圖說明此實施例之電池的製造方法。

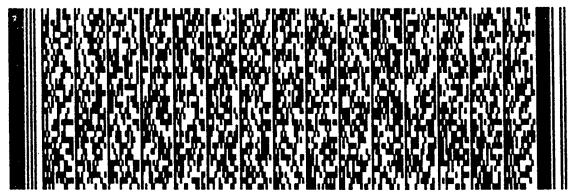
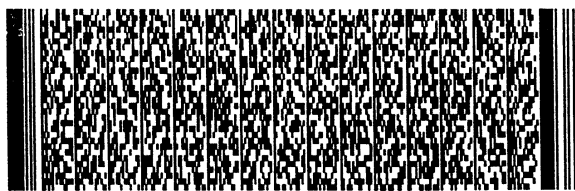
與前述實施例1完全同樣地，製作同尺寸的兩片塗工及一面塗工的正極板及負極板。接著，使用該等正極板及負極板與實施例1同樣地製作成電極群。

將製作之電極群於85℃乾燥12小時後，使用該電極群如下所述而製成第3圖所示之扁平形非水電解質二次電池。即，藉由在內面側塗佈SBR而施予絕緣處理，在開口徑20mm、開口面積3.14 cm²之正極蓋11的內底面，接觸其為塗工側（即，正極集電體2a）而配置電極群的一面塗工正極板，注入將EC與MEC以體積比1:1的比例混合之溶媒以1mol/l的比例溶解LiPF₆做為支持鹽之非水電解質。

在封口板7的中心，設置與集電板10電性一體化之負極端子8，該集電板10接觸電極群的一面塗工負極板的為塗工側（即，負極集電體4a）。負極端子8與封口板7是以玻璃密封墊(seal) 9而電性絕緣。以雷射溶接將正極蓋11與封口板7封口，製作成總高5mm、直徑21.0mm之扁平形非水電解質二次電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為3面，正負極的相對面積之總和為5.1 cm²。

實施例8

電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的塗膜厚度分別為0.22mm，且電極群中間部的兩面塗工正極以及兩面塗工負極的積層數分別為2枚之外，製作與實施



五、發明說明 (27)

例7同樣的電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為5面，正負極的相對面積之總和為 8.5cm^2 。

實施例9

電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的塗膜厚度分別為 0.15mm ，且電極群中間部的兩面塗工正極以及兩面塗工負極的積層數分別為3枚之外，製作與實施例7同樣的電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為7面，正負極的相對面積之總和為 11.8cm^2 。

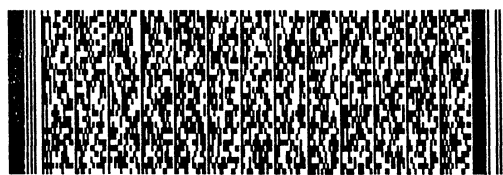
實施例10

電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的塗膜厚度分別為 0.11mm ，且電極群中間部的兩面塗工正極以及兩面塗工負極的積層數分別為4枚之外，製作與實施例7同樣的電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數總計為9面，正負極的相對面積之總和為 15.2cm^2 。

比較例3

與比較例1同樣地製作正負極襯墊，使用將其在 85°C 乾燥12小時者，如第5圖所示，在與實施例7相同之正極金屬蓋11的內底面上依序配置正極塊12、隔離層13及負極塊14，與實施例7同樣地注入非水電解質，而以雷射溶接封口正極蓋與封口板7，製作總高 5mm 、直徑 21.0mm 之第5圖所示之扁平型非水電解質二次電池。

在第5圖，與第3圖相同者賦予同一符號。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數為1面，正負極的相對面



五、發明說明 (28)

積之總和為2.8 cm²。

比較例4

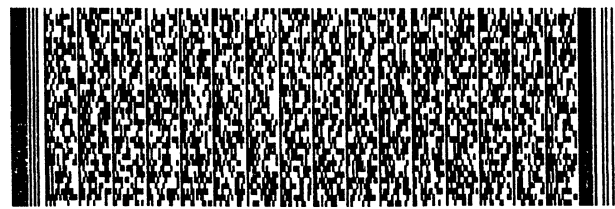
電極群內的正極與負極的每一片的作用物質含有層的塗膜厚度分別為1.24 mm。其他與實施例7同樣地製作電池。經由該電池的隔離層之正負極相對面的面數為1面，正負極的相對面積之總和為1.7 cm²。

如上製作之實施例7~10及比較例3~4的各電池，以4.2 V、3 mA的定電流定電壓實施48小時的初充電。之後，以30 mA的定電流實施放電至3.0 V，求出重負荷放電容量。其結果如表3所示。

表3

電極種類	作用物質含有層厚度 (mm)	正負極相對面數(面)	正負極相對面積的總和 (cm ²)	重負荷放電容量(mAh)
比較例3 藥片狀電極	1.15	1	2.8	6.4
比較例4 塗工電極	1.24	1	1.7	2.4
實施例7 塗工電極	0.39	3	5.1	22.8
實施例8 塗工電極	0.22	5	8.5	52.7
實施例9 塗工電極	0.16	7	11.8	53.7
實施例10 塗工電極	0.11	9	15.2	52.5

由表3可知，上述各實施例之電池是使用以比較例3之習知的顆粒合劑成形法而製作之藥片狀的電極，和比較例4的正負極的相對面，與相對面積小的電池相比，重負荷放電時的放電容量明顯的大許多。



五、發明說明 (29)

再者，上述之各實施例是使用非水溶媒為非水電解質之扁平形非水溶媒二次電池而說明的，但是本發明當然亦可使用聚合物電解質為非水電解質之二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池，亦可使用聚合物薄膜和固體電解質膜取代樹脂製隔離層。又可以變換正負極電極。且，電池形狀並不一定為正圓形，具有長圓形和角形等的特殊形狀之扁平形非水電解質二次電池亦可適用。

顯示有關電解液之研究的實施例。

實驗A、關於非水電解質之溶媒種類的實驗

實施例11

前述實施例5的電池，注入以2:1的比例混合 γ -丁基內酯 (GBL) 與EC之溶媒，以1.5mol/l之比例溶解 LiBF_4 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例5同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。

比較例5

注入以2:1的比例混合二乙基碳酸酯 (DEC) 與EC之溶媒，以1.5mol/l之比例溶解 LiBF_4 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例5同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。

比較例6

注入以2:1的比例混合碳酸甲基乙基酯 (MEC) 與EC之溶媒，以1.5mol/l之比例溶解 LiBF_4 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例5同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。



五、發明說明 (30)

如上製作之實施例11及比較例5~6的各電池，以4.2 V、3 mA的定電流定電壓實施48小時的初充電。之後，如下所示，進行高溫儲藏特性1、加熱試驗及短路試驗而測定，研究電池特性。其結果如表4所示。

(初期放電容量)

在20℃的氣體下以30 mA的定電流進行放電，測定直到閉路電壓為3.0 V的放電容量。

(高溫儲藏特性1)

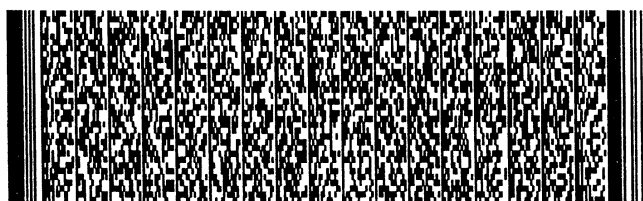
將充電狀態的電池儲藏在60℃的氣體下30天後，測定電池總高，之後在20℃的氣體下以30 mA的定電流進行放電，測定直到閉路電壓為3.0 V的放電容量。表4顯示對初期放電容量之高溫儲藏後的容量維持率。

(加熱試驗)

以5℃/min的昇溫速度加熱充電狀態的電池直到150℃，觀察電池保持在150℃下3小時的電池狀態。表4顯示此試驗電池的破裂數。

(短路試驗)

將充電狀態的電池在室溫，以剖面面積1.3mm²之銅線連接其正極端子與負極端子使其短路。表4顯示此試驗電池的破裂數。



五、發明說明 (31)

表 4

	非水電解質	高溫儲藏特性 1 高溫儲藏後的 容量維持率 (%)	加熱試驗之電 池的破裂數/試 驗數	短路試驗之電 池的破裂數/ 試驗數
實施例 11	1.5mol/LiBF ₄ E C/GBL	84	0/10	0/10
比較例 5	1.5mol/LiBF ₄ E C/DEC	42	9/10	8/10
比較例 6	1.5mol/LiBF ₄ E C/MEC	44	10/10	7/10

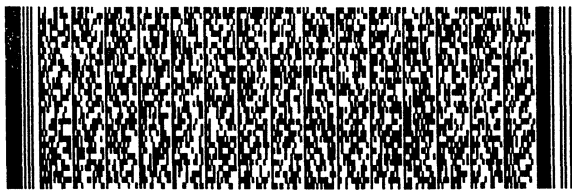
從表 4，使用 DEC 與 EC 的混合溶媒以及 MEC 與 EC 之混合溶媒為溶媒的場合，高溫儲藏後引起容量劣化，進行加熱試驗和短路試驗的場合，電池破裂。相對於此，可看出使用 GBL 與 EC 之混合溶媒為溶媒的場合，高溫儲藏後的劣化減少，且進行加熱試驗及短路試驗的場合，也不會引起電池的破裂。

實驗 B、調查有關 GBL 與 EC 之體積混合比率之特性的實驗

實施例 12

注入以 10:3 的比例混合 GBL 與 EC 之溶媒，以 1.5mol/l 之比例溶解 LiBF₄ 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例 5 同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。

實施例 13



五、發明說明 (32)

注入以1:1的比例混合GBL與EC之溶媒，以1.5mol/l之比例溶解 LiBF_4 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例5同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。

參考例1

注入以10:1的比例混合GBL與EC之溶媒，以1.5mol/l之比例溶解 LiBF_4 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例5同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。

參考例2

注入以2:3的比例混合GBL與EC之溶媒，以1.5mol/l之比例溶解 LiBF_4 之比例做為支持鹽的非水電解質，其他與實施例5同樣地製作扁平形非水電解質二次電池。

如上製作之實施例11~13及參考例1~2的電池各10個，以4.2 V、3 mA的定電流定電壓實施48小時的初充電。之後，與實驗A同樣的方法進行初期放電容量的測定，接著如下所示，進行在低溫氣體下的放電容量及循環(cycle)試驗而測定，研究電池特性。其結果如表5所示。

(在低溫氣體下的放電容量)

在 -30°C 的氣體下以30 mA的定電流進行放電，測定直到閉路電壓為3.0 V的放電容量。對初期放電容量之利用率示於表5。

(循環特性)

在 20°C 的氣體下以30 mA的定電流進行放電，測定直到閉路電壓為3.0V的放電容量。之後，以4.2 V、30 mA的定電流定電壓充電3小時，反覆操作1循環、100循環。對



五、發明說明 (33)

第100次的放電容量之初期放電容量的維持率示於表5。

表5

	非水電解質	對 GBL 之 EC 的體積比率	低溫特性容量 利用率 (%)	循環特性容量 維持率 (%)
參考例 1	1.5mol/LiBF ₄	0.1	83	68
實施例 12	EC/GBL	0.3	81	80
實施例 11		0.5	80	81
實施例 13		1.0	79	83
參考例 2		1.5	48	83

由表5，對GBL之EC的比例多時（參考例2），低溫特性降低，EC之比例少的時候（參考例1），循環特性降低。EC的混合比例一降低，構成負極之碳素材料表面保護披膜的形成變得不充足，因而引起GBL的分解。

另一方面，上述實施例11~13的電池具有優良低溫特性、循環特性。

實驗C、電解質之支持鹽的種類實驗

比較例7

非水電解質的支持鹽為LiPF₆之外，與實施例11同樣地製作電池。

比較例8

非水電解質的支持鹽為LiClO₄之外，與實施例11同樣地製作電池。

比較例9



五、發明說明 (34)

非水電解質的支持鹽為 LiCF_3SO_3 之外，與實施例11同樣地製作電池。

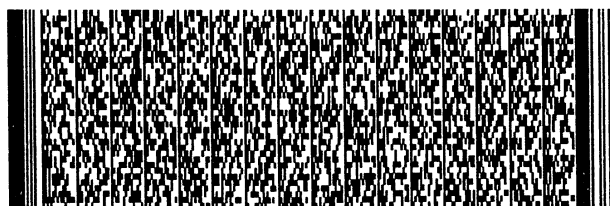
以上的實施例11及比較例7~9的電池，以4.2V、30mA的定電流定電壓實施初充電48小時。之後與實驗A同樣的方法確認初期放電容量後，以下所示條件，即測定高溫儲藏特性2及重負荷放電容量，研究電池特性。結果示於表6。

(高溫儲藏特性2)

將充電狀態的電池儲藏在60℃的氣體下30天後，測定電池總高，從儲藏前的總高算初期增加率。又，之後在20℃的氣體下以30 mA的定電流進行放電，測定直到閉路電壓為3.0V的放電容量。表6顯示電池總高增加率、對初期放電容量之高溫儲藏後的容量維持率。

(重負荷放電容量)

在20℃的氣體下以180 mA的定電流進行放電，測定直到閉路電壓為3.0V的放電容量。表6顯示對初期放電容量之重負荷放電容量的利用率。



五、發明說明 (35)

表 6

	非水電解質	高溫儲藏特性 2		重負荷特性 容量利用率 (%)
		電池總高的增 加率 (%)	高溫儲藏後的 容量維持率 (%)	
實施例 11	1.5mol/LiBF ₄ E C/GBL	0.0	84	80
比較例 7	1.5mol/LiPF ₆ E C/GBL	6.7	59	75
比較例 8	1.5mol/LiClO ₄ EC/GBL	10.0	35	70
比較例 9	1.5mol/LiCF ₃ S O ₃ EC/GBL	0.0	80	46

由表 6，比較例 7、8 的電池儲藏在 60℃ 的高溫下，非水電解質發生分解而增加電池總高，電極與電極蓋之接觸惡化，電池的內部抵抗增加。因此，無法得到充分的放電容量。比較例 9 電池 LiCF₃SO₃EC 的導電率低，本來之負荷放電特性不良，不是較佳。

另一方面，實施例 11 的電池即使在高溫下的儲藏也不發生氣體，內部抵抗亦不增加，因此可得充分容量且優良的重負荷特性。

實驗 D、調查有關電解質的支持鹽濃度特性的實驗
參考例 3

非水電解質中的支持鹽濃度為 1.0mol/l 以外，與實施例 11 同樣地製作電池。

實施例 14



五、發明說明 (36)

非水電解質中的支持鹽濃度為1.3mol/l以外，與實施例11同樣地製作電池。

實施例15

非水電解質中的支持鹽濃度為1.8mol/l以外，與實施例11同樣地製作電池。

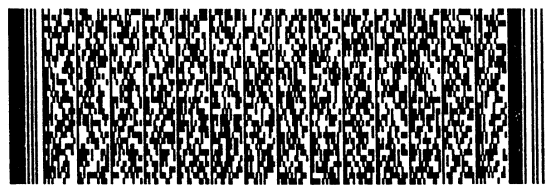
參考例4

非水電解質中的支持鹽濃度為2.0mol/l以外，與實施例11同樣地製作電池。

以上述製作之實施例11、14、15及參考例3、4的電池，以4.2 V、30 mA的定電流定電壓實施初充電48小時，而進行初期放電容量、低溫氣體下的放電容量及重負荷放電容量的測定。結果示於表7。又，初期放電容量與實驗A相同方法，低溫氣體下的容量測定與實驗B相同方法，重負荷放電容量的測定與實驗C相同方法進行測定。

表7

	非水電解質	低溫特性容量利用 率(%)	重負荷特性容量 利用率(%)
參考例3	1.0mol/LiBF ₄ EC/GB L	67	52
實施例14	1.0mol/LiBF ₄ EC/GB L	75	79
實施例11	1.0mol/LiBF ₄ EC/GB L	81	80
實施例15	1.0mol/LiBF ₄ EC/GB L	77	80
實施例4	1.0mol/LiBF ₄ EC/GB L	65	78



五、發明說明 (37)

由此表，非水電解質中的支持鹽濃度從1.3 mol/l到1.8 mol/l之範圍，非水電解質中的鋰離子的移動速度最適合，可得到低溫特性及重負荷特性優良的電池。

接著，顯示檢討正極蓋的材質之實施例

實施例16

前述實施例5，使用含有鉻28.50~32.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.20質量部、鈦0.20質量部、鋁0.10質量部之不鏽鋼板做為正極蓋，外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造正極蓋。

實施例17

前述實施例5，使用含有鉻28.50~32.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.10質量部、鈦0.10質量部、鋁0.05質量部之不鏽鋼板做為正極蓋，外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造正極蓋。

實施例18

前述實施例5，使用含有鉻28.50~32.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.30質量部、鈦0.30質量部、鋁0.15質量部之不鏽鋼板做為正極蓋，外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造正極蓋。

比較例10

使用含有鉻28.50~32.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.05質量部、鈦0.05質量部、鋁0.025質量部之不鏽鋼板做為正極蓋，外壁面上施予鎳電



五、發明說明 (38)

鍍而擠壓加工製造正極蓋。

比較例11

使用含有鉻28.50~32.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.40質量部、鈦0.40質量部、鋁0.20質量部之不鏽鋼板做為正極蓋，外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造正極蓋。

比較例12

使用添加鉻28.50~32.00質量部、鉬1.50~2.50質量部而製作之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。再者，該不鏽鋼是與JIS SUS447J1同等級品。

比較例13

使用在亞鐵鹽系不鏽鋼材添加鉻17.00~20.00質量部而製作之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。再者，該不鏽鋼是與JIS SUS444同等級品。

比較例14

使用添加鉻16.00~18.00質量部、鉬2.00~3.00質量部、鎳10.00~14.00質量部之奧氏鐵(austenite)系不鏽鋼材而製作之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。再者，該不鏽鋼是與JIS SUS316同等級品。

再者，表8表示上述實施例及比較例使用之不鏽鋼板的化學成份。



五、發明說明 (39)

表 8

	化學成分(重量%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Nb	Ti	Al
實施例 16	0.007	0.20	0.20	—	—	—	30.00	2.00	0.010	0.20	0.20	0.10
實施例 17	0.007	0.20	0.20	—	—	—	30.00	2.00	0.010	0.10	0.10	0.05
實施例 18	0.007	0.20	0.20	—	—	—	30.00	2.00	0.010	0.30	0.30	0.15
比較例 10	0.007	0.20	0.20	—	—	—	30.00	2.00	0.010	0.05	0.05	0.025
比較例 11	0.007	0.20	0.20	—	—	—	30.00	2.00	0.010	0.40	0.40	0.20
比較例 12	<0.010>	<0.40	<0.40	<0.030	<0.020	—	28.50	1.50	<0.015	—	—	—
JIS SUS447J1							~	~				
比較例 13	<0.025>	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	—	17.00	1.75	<0.025	—	—	—
JIS SUS444							~	~				
比較例 14	<0.080>	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	10.00	16.00	2.00	—	—	—	—
JIS SUS316							~	~				
						14.00	18.00	3.00				

各製造1000個以上的實施例16~18及比較例10~14之電池，，以4.2 V、30 mA的定電流定電壓實施初充電48小時後，在60℃乾燥的環境下，以放大鏡確認在施加4.4 V的定電壓的狀態下保持50個電池20天的正極蓋的孔食。表9顯示孔食的發生數量。



表 9

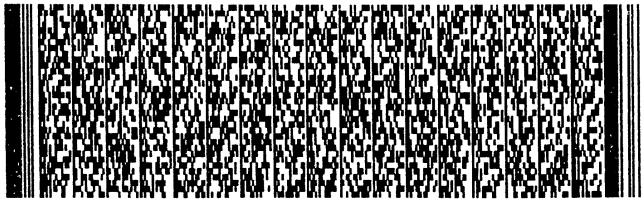
	試驗數量 (個)	孔食發生數量 (個)
實施例 16	50	0
實施例 17	50	0
實施例 18	50	0
比較例 10	50	21
比較例 11	50	4
比較例 12	50	23
比較例 13	50	50
比較例 14	50	50

由表9可確認實施例16~18的電池沒有發生孔食，但是鈮、鈦及鋁的添加量少之比較例10的電池有孔食。又，未添加鈮、鈦及鋁的比較例12~14也確認有孔食。因此，上回4V之高電壓的非水電解質電池中，添加鉻、鉬之不鏽鋼材孔食電位比正極作用物質的電位低，因而正極元件中的物質溶解在電解液中而發生孔食，另一方面也發現鈮、鈦、鋁的添加量少，也會發生孔食。

又，鈮、鈦及鋁的添加量多的比較例11，發現少數孔食的發生。藉由鈦、鋁的添加量多，而分離生成介在物及析出物，而有耐孔食性劣化之結果。

再者，本實施例是使用在正極及負極之間的隔離層之位置捲繞之發電要素，但是使用其他正極及負極經由隔離層而多層積層之發電要素或片狀的正極及負極經由隔離層而折疊之發電要素，亦可得同樣的效果。

實施例19



五、發明說明 (41)

前述實施例5，使用含有鉻20.00~23.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.85質量部、鈦0.1質量部、鋁0.25質量部之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。

實施例20

前述實施例5，使用含有鉻20.00~23.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.80質量部、鈦0.05質量部、銅0.20質量部之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。

實施例21

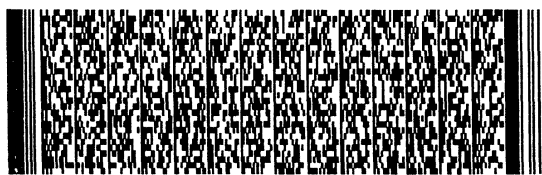
使用含有鉻20.00~23.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.90質量部、鈦0.15質量部、鋁0.30質量部之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。

比較例15

使用含有鉻20.00~23.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.75質量部、鈦0.03質量部、銅0.15質量部之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。

比較例16

前述實施例5，使用含有鉻20.00~23.00%、鉬1.50~2.50%之亞鐵鹽系不鏽鋼材質中添加鈮0.95質量部、鈦0.20質量部、銅0.35質量部之不鏽鋼板，在外壁面上施予鎳電鍍而擠壓加工製造之正極蓋。



五、發明說明 (42)

表 10

	化學成分(重量%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Nb	Ti	Cu
實施例 19	0.007	0.15	0.10	—	—	0.2	22.00	2.00	—	0.85	0.10	0.25
實施例 20	0.007	0.15	0.10	—	—	0.2	22.00	2.00	—	0.80	0.05	0.20
實施例 21	0.007	0.15	0.10	—	—	0.2	22.00	2.00	—	0.90	0.15	0.30
比較例 15	0.007	0.15	0.10	—	—	0.2	22.00	2.00	—	0.75	0.03	0.15
比較例 16	0.007	0.15	0.10	—	—	0.2	22.00	2.00	—	0.95	0.20	0.35
比較例 13 JIS SUS444	<0.025>	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	—	17.00 ~ 20.00	1.75 ~ 2.50	<0.025	—	—	—
比較例 14 JIS SUS316	<0.080>	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	10.00 ~ 14.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00	—	—	—	—

製作各1000個以上的實施例19~21及比較例13~16之電池，以4.2V、3mA的定電流定電壓實行48小時的初充電後，以放大鏡觀察在室溫施加4V的定電壓之狀態保持50個6個月之正極蓋的孔食。又，在45℃-93%的環境下保存200個100天，以放大鏡進行漏液的觀察。表11顯示孔食及漏液的發生數量。



五、發明說明 (43)

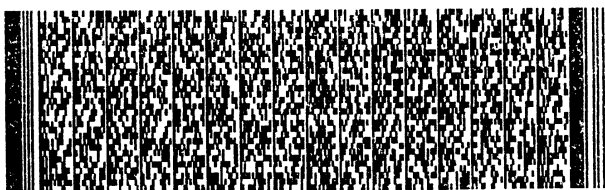
表11

	孔食試驗結果		漏液測試結果	
	試驗數量 (個)	孔食發生數量 (個)	試驗數量 (個)	漏液發生數量 (個)
實施例 19	50	0	200	0
實施例 20	50	0	200	0
實施例 21	50	0	200	0
比較例 15	50	3	200	0
比較例 16	50	6	200	2
比較例 13	50	50	200	1
比較例 14	50	50	200	0

由表11，實施例19~實施例21的電池未發生孔食。然而，鈮、鈦及銅的添加量少之比較例15有孔食。另一方面，鈮、鈦及銅的添加量多之比較例16發現有孔食及漏液。添加鉻、鉬之比較例13、14亦發現有孔食，特別是比較例13亦有漏液。

因此，上回4V之高電壓的非水電解質電池中，添加鈮、鈦及銅之不鏽鋼材孔食電位比正極作用物質的電位低，因而正極元件中的物質溶解在電解液中而發生孔食，而添加鈮、鈦及銅之不鏽鋼材孔食電位比正極作用物質的電位高，發現可防止孔食的發生。

然而，鈮、鈦及銅的添加量少的時候，不鏽鋼的孔食電位相對正極作用物質的電位不充足，因此發生孔食。又鈮、鈦及銅添加量多時，容易分離生成不鏽鋼材中含有之添加物的介在物及析出物等，因此使耐孔食性劣化，且因



五、發明說明 (44)

鋰的影響，將促進亞鐵鹽的形成而使鋼材變硬，加工更困難。

再者，本實施例是使用在正極及負極之間的隔離層之位置捲繞之發電要素，但是使用其他正極及負極經由隔離層而多層積層之發電要素或片狀的正極及負極經由隔離層而折疊之發電要素，亦可得同樣的效果。

接著，說明在正負極蓋與電極群之間設置金屬網之場合的實施例。

實施例22

第6圖顯示此實施例之電池的剖面圖。與前述實施例5同樣的電池，在正負極蓋內面溶接厚度0.03mm之不鏽鋼製的金屬網。除此之外與實施例5相同。正極蓋1及負極蓋5的厚度與金屬網15的厚度總計分別為0.28mm。

實施例23

在正負極蓋內面溶接厚度0.05mm之不鏽鋼製的金屬網。正極蓋及負極蓋的厚度與金屬網的厚度總計分別為0.30 mm。除此以外與實施例22同樣地製作電池。

實施例24

在正負極蓋內面溶接厚度0.10mm之不鏽鋼製的金屬網。正極蓋及負極蓋的厚度與金屬網的厚度總計分別為0.35 mm。除此以外與實施例22同樣地製作電池。

實施例25

在正負極蓋內面溶接厚度0.15mm之不鏽鋼製的金屬網。正極蓋1及負極蓋5的厚度與金屬網15的厚度總計分別



五、發明說明 (45)

為0.40 mm。除此以外與實施例22同樣地製作電池。

實施例26

在正負極蓋內面溶接厚度0.20mm之不鏽鋼製的金屬網。正極蓋及負極蓋的厚度與金屬網的厚度總計分別為0.45 mm。除此以外與實施例22同樣地製作電池。

實施例27

在正負極蓋內面溶接厚度0.30 mm之不鏽鋼製的金屬網。正極蓋及負極蓋的厚度與金屬網的厚度總計分別為0.55 mm。除此以外與實施例22同樣地製作電池。

比較例17

除了不使用金屬網，使用在厚度0.25mm之電池蓋的內面塗佈導電性塗料之正極及負極蓋以外，與實施例22同樣地製作電池。

以上製作之本實施例及比較例的電池300個的正極、負極兩電池蓋以 $480 \pm 10V$ 的溶接輸出進行抵抗溶接厚度0.2mm之不鏽鋼製的鉛端子。隨機取樣該等電池50個，分解電池，觀察正負極側的隔離層之空隙、收縮，及電極的剝落之不佳情況。又，該等電池，以4.2 V、30 mA的定電流定電壓進行48小時初充電，放置在室溫3天後，測定閉路電壓。之後，對3天後的閉路電壓在4.0V以上的電池，求出以1mA的定電流實施放電至3.0V的放電容量。

表12表示正負極側的隔離層之空隙、收縮及電極的剝落發生率。又，表13顯示初充電後，電池在放置3天後的閉路電壓未滿4.0V的電池個數，及之後，3天後的閉路電



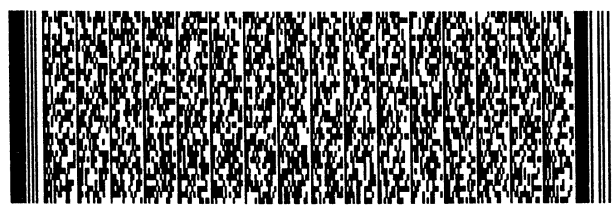
五、發明說明 (46)

壓在4.0V以上之電池的放電容量平均值。

由表可知本發明之各實施例之電池，比比較例17的電池，大幅地改善抵抗溶接鉛端子後的正負極側的隔離層之空隙、收縮及電極的剝落，以改善電池的短路。再者，正極蓋及負極蓋的厚度與該金屬網的厚度分別總計為0.30mm以上的實施例，幾乎沒有發現電池中抵抗溶接端子後的正負極側的隔離層之空隙、收縮及電極的剝落。實施例22的電池，發現若干抵抗溶接後之正極、負極側的隔離層之收縮，但是電池內沒有引起內部短路。實施例23~26的電池，金屬網厚度是適合的，因此電池內裝入多電極，而得到高容量的電池。但是，金屬網的厚度厚的實施例27發現容量降低，因此正極及負極蓋的厚度與該金屬網的厚度之合計為0.30mm以上0.45mm以下者更佳。

表12

	電極蓋與金屬網 的合計厚度(mm)	隔離層、電極的不良情況發生率		
		隔離層的空隙	隔離層的收縮	電極的剝落
比較例 17	沒有網 0.25	50/50	50/50	50/50
實施例 22	0.28	0/50	2/50	0/50
實施例 23	0.30	0/50	0/50	0/50
實施例 24	0.35	0/50	0/50	0/50
實施例 25	0.40	0/50	0/50	0/50
實施例 26	0.45	0/50	0/50	0/50
實施例 27	0.55	0/50	0/50	0/50



五、發明說明 (47)

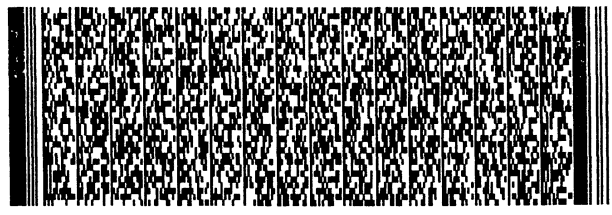
表 13

	電極蓋與金屬網的 合計厚度(mm)	充電後 3 日後的開路電壓 未滿 4.0 V 的電池個數	放電容量(mAh)
比較例 17	沒有網 0.25	50/50	18
實施例 22	0.28	0/50	73
實施例 23	0.30	0/50	73
實施例 24	0.35	0/50	71
實施例 25	0.40	0/50	69
實施例 26	0.45	0/50	67
實施例 27	0.55	0/50	63

接著，說明正負極蓋與隔離層之間設置非金屬的斷熱材的場合之實施例。

實施例28

第7圖及第8圖顯示此實施例之電池的剖面圖。如該等圖所示，與前述實施例5製成同樣的電極群後，從電極片面的一端10mm的部分做為通電部。因此，除去負極作用物質含有層4b，再將從尖端22mm的區域除去其裡面的負極作用物質含有層4b做為負極板4。將該負極板4的負極作用物質含有層除去22mm的部分貼上厚度0.03mm之玻璃膠帶，如圖做為斷熱材16。該玻璃膠帶是以長11mm、寬16mm之玻璃布為基材，其一面塗佈黏著材。同樣地，在正極板上亦貼上斷熱材16。再者，2為正極板、2a為正極集電體、2b為正極作用物質含有層、4a為負極集電體。上述以外，與實施例5相同。



五、發明說明 (48)

實施例29

除了在正極板及負極板上貼上厚度0.05 mm之玻璃膠帶之外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例30

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.14 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.10 mm之玻璃膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例31

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.13 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.15mm之玻璃膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例32

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.12 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.20 mm之玻璃膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例33

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.10 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.30 mm之玻璃膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例34

除了以PTFE膠帶為基材，將其一面上塗佈厚度0.03mm之PTFE膠帶貼在正極板及負極板以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例35



五、發明說明 (49)

除了在正極板及負極板上貼上厚度0.05mm之PTFE膠帶之外，與實施例28同樣地製作電池。

實施36

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.14 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.10 mm之PTFE膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例37

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.13 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.15mm之PTFE膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例38

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.12 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.20 mm之PTFE膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

實施例39

除了正極及負極的作用物質含有層的厚度為0.10 mm，在正極板及負極板上貼上厚度0.30 mm之玻璃膠帶以外，與實施例28同樣地製作電池。

比較例18

除了沒有在正極板及負極板上貼上斷熱材以外，與實施例28同樣地製作電池。

將各300個以上製作之本實施例及比較例的各電池，設定抵抗溶接機的輸出電壓為 $480 \pm 10V$ 而在正極、負極兩電池蓋上進行溶接厚度0.2mm之不鏽鋼製的鉛端子。隨機



五、發明說明 (50)

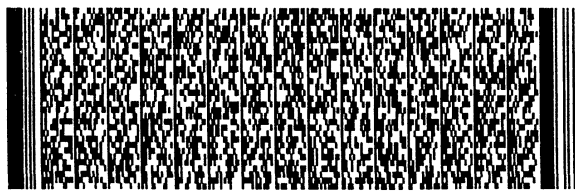
取樣該等電池50個，分解電池，觀察正負極側的隔離層之空隙、收縮，及電極的剝落之不佳情況。接著從剩下的電池在隨機取樣50個，以4.2V、30 mA的定電流定電壓進行48小時初充電，放置在室溫3天後，測定閉路電壓。之後，選出3天後的閉路電壓在4.0V以上的電池，求出以1 mA的定電流實施放電至3.0V的放電容量。

本實施例及比較例的電池的隔離層的空隙、收縮及電極的剝落發生率與放置3天後的閉路電壓未滿4.0V的電池個數與之後放電量的平均值示於表14。

表14

	斷熱材 的材質	斷熱材 的厚度 (mm)	隔離層、電極的不佳情況發 生率			充電後3日後 的開路電壓未 滿4.0V的電 池個數	放電容量 (mAh)
			隔離層 的空隙	隔離層 的收縮	電極的 剝離		
比較例18	—	無	50/50	50/50	50/50	50	—
實施例28	玻璃 膠帶	0.01	0/50	2/50	2/50	3	67
實施例29		0.05	0/50	0/50	1/50	0	67
實施例30		0.10	0/50	0/50	0/50	0	65
實施例31		0.15	0/50	0/50	0/50	0	63
實施例32		0.20	0/50	0/50	0/50	0	61
實施例33		0.30	0/50	0/50	0/50	0	57
實施例34	PTFE	0.01	0/50	2/50	4/50	3	67
實施例35		0.05	0/50	0/50	1/50	0	67
實施例36		0.10	0/50	0/50	0/50	0	65
實施例37		0.15	0/50	0/50	0/50	0	63
實施例38		0.20	0/50	0/50	0/50	0	61
實施例39		0.30	0/50	0/50	0/50	0	57

由表14可知，本發明之各實施例的電池比比較例18的

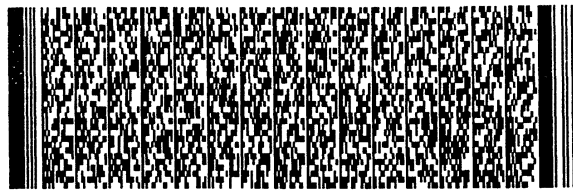
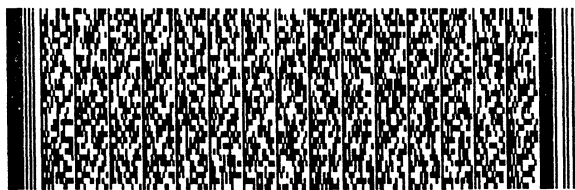


五、發明說明 (51)

電池，大幅地改善將鉛端子抵抗溶接於電池後的正負極側的隔離層之空隙、收縮及電極的剝落，並抑制電池的內部短路，減低開路電壓降低之電池的發生率。有關斷熱材是玻璃膠帶或氟素樹脂之PTFE膠帶的厚度分別為0.05mm以上之實施例29~33及實施例35~39之電池，幾乎沒有發現將鉛端子抵抗溶接於電池後的正負極側的隔離層之空隙、收縮及電極的剝落，和開路電壓之降低。且，實施例29~32及實施例35~38之電池，段熱材的厚度是適合的，而可增加電池內作用物質，而得高容量的電池。

再者，本發明之實施例，雖說明使用玻璃及PTFE為非金屬的段熱材之基材材質的場合，但是使用FEP、ETFE、PFA、PVDF、聚咪唑、LCP、PPS、PBT為基材材質之場合亦可得到同樣效果。又，本發明之實施例中，是使用非水溶沒於非水電解質中之扁平形非水電解質二次電池而說明，但本發明亦可適用於以聚合物電解質為非水電解質之聚合物二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池，對於溶接取代樹脂製造的隔離層時，因熱受損之聚合物薄膜及使用固體電解質之電池亦有效。電池形狀是以正極蓋的密閉加工而封口之銅板狀非水電解質者，但是替代正負極電極，而以負極蓋的密閉加工而封口者亦可。且，電池形狀並不一定為正圓形，具有長圓形和角形等的特殊形狀之扁平形非水電解質二次電池亦可適用。

接著，說明本發明中正極蓋設置欠刻之場合的實施例實施例40



五、發明說明 (52)

第9圖顯示本實施例之電池的剖面圖，第10圖顯示該正極蓋的側視圖。

與前述實施例5同樣地製造扁平形非水電解質二次電池。然而，正極蓋1為高度3mm、直徑24.5mm，如第9圖及第10圖所示，在正極蓋上設置欠刻部1a，而欠刻部1a的尺寸，其寬度為對正極蓋之圓周中心角 $0.1\pi\text{rad}$ 、深度0.15mm。又，正極蓋在直徑方向及高度方向實施加工而封口。

實施例41

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.1\pi\text{rad}$ 、深度0.90mm之外，製作與實施例40同樣的電池。

實施例42

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.9\pi\text{rad}$ 、深度0.15mm之外，製作與實施例40同樣的電池。

實施例42

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.9\pi\text{rad}$ 、深度0.15mm之外，製作與實施例40同樣的電池。

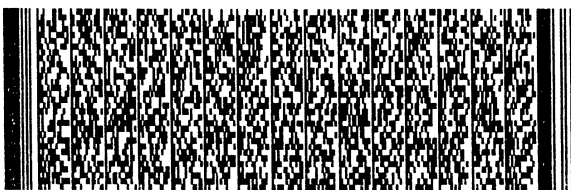
實施例43

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.9\pi\text{rad}$ 、深度0.15mm之外，製作與實施例40同樣的電池。

比較例19

除了沒有施加欠刻部於正極蓋外，製作與實施例40同樣的電池。

比較例20



五、發明說明 (53)

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.1\pi\text{ rad}$ 、深度 0.10 mm 之外，製作與實施例40同樣的電池。

比較例21

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.1\pi\text{ rad}$ 、深度 0.95 mm 之外，製作與實施例40同樣的電池。

比較例22

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.05\pi\text{ rad}$ 、深度 0.90 mm 之外，製作與實施例40同樣的電池。

比較例23

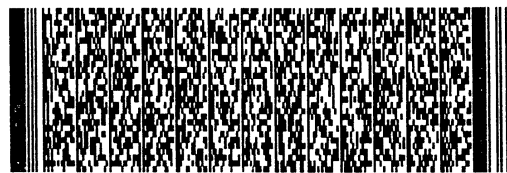
施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.95\pi\text{ rad}$ 、深度 0.15 mm 之外，製作與實施例40同樣的電池。

比較例24

施加於正極蓋1之欠刻部1a的尺寸為中心角 $0.1\pi\text{ rad}$ 、深度 0.15 mm ，只在正極蓋1直徑方向實施加工而封口之外，製作與實施例40同樣的電池。

製作該等電池50個，分別以 4.2 V 、 30 mA 之定電流定電壓實施48小時初充電後，在45-相對濕度93%的條件下儲藏100天，調查電解液漏液的發生數。又，進行 300 mA 、6小時的定電流強制放電試驗與以昇溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 持續 $160^\circ\text{C}/10\text{ min}$ 的加熱試驗，調查破裂的發生。

試驗結果示於表15。本實施例及比較例19、20、22的電池沒有儲存而發生漏液。相對於此，比較例21的欠刻深度過深，而從欠刻部漏出電解液。比較例23欠刻的寬度過寬，而比較例24絕緣襯墊的壓縮率沒有增加，氣體密閉性



五、發明說明 (54)

降低而漏出電解液。

在強制放電試驗、加熱試驗中，本實施例及比較例 212324 的電池沒有破裂，但是比較例 19、20、22 的電池，發現正極蓋沒有變形，沒有絕緣襯墊打開而破裂。

表 15

	欠刻尺寸		漏液發生數	破裂發生數	
	幅(rad)	深度(mm)		強制放電試驗時	加熱試驗時
實施例 40	0.1π	0.15	0/30	0/10	0/10
實施例 41	0.1π	0.90	0/30	0/10	0/10
實施例 42	0.9π	0.15	0/30	0/10	0/10
實施例 43	0.9π	0.90	0/30	0/10	0/10
比較例 19	無欠刻		0/30	0/10	0/10
比較例 20	0.1π	0.10	0/30	0/10	0/10
比較例 21	0.1π	0.95	24/30	0/10	0/10
比較例 22	0.05π	0.90	0/30	0/10	0/10
比較例 23	0.95π	0.15	19/30	0/10	0/10
比較例 24	0.1π	0.15	29/30	0/10	0/10

如上所述，正極蓋的欠刻，其寬度對正極蓋的圓周中心角 $0.1\sim 0.9\pi\text{ rad}$ ，且深度為正極蓋深度的 $5\sim 30\%$ 時，可得到不會發生異常時的破裂，且儲存不會漏液之扁平形非水電解質二次電池。

再者，本發明之實施例是使用非水溶媒於非水電解質中之扁平形非水電解質二次電池而說明，但使用以聚合物電解質為非水電解質之聚合物二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池，亦可得到同樣效果。且取代樹脂



五、發明說明 (55)

製造的隔離層時而使用聚合物薄膜及使用固體電解質之電池亦有效。又，雖以欠刻為單數的場合做說明，但是設置複數個欠刻的場合，如果其寬度的總和為對正極蓋之圓週中心角 $0.1 \sim 0.9 \pi \text{ rad}$ ，亦可得到同樣效果。且電池形狀是以藉由加工正極蓋而封口之銅板形狀非水電解質二次電池者而說明，但是替代正負極電極，而在負極蓋上設置欠刻而加工封口者亦可。

接著，說明在正極蓋之封口R部縱軸方向加工1或2個溝槽而構成薄板部之扁平形非水電解質二次電池的實施例。

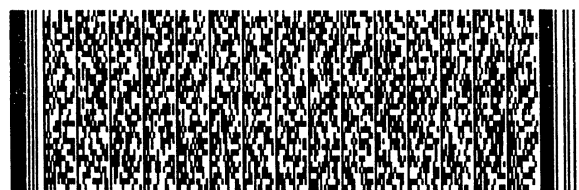
實施例44

以第11、12、13圖說明本實施例。第11圖是本實施例之電池的剖面圖，第12圖為第11圖中正極蓋封口R部分的外觀圖，第13圖為將正極蓋1圓切面之剖面圖。

正極蓋1中，在封口R部分設置1個溝薄板部1b。該溝薄板部1b的長度h大約為正極蓋高度的一半，溝薄板部1b的厚度s為準備從0.05mm，以0.02mm為刻度到0.17mm的7種。將該等電池各10個，以4.2V、30mA的定電流定電壓實施48小時初充電後，進行300mAh、6小時的定電流強制放電試驗與以昇溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 持續加熱 $160^\circ\text{C}/10\text{min}$ 之試驗，調查電池的破裂。又，各30個電池儲藏在 45°C -相對濕度93%100天，而調查電解液漏液的有無。

實施例45

以同樣的內容對與實施例44同樣的二次電池在正極容



五、發明說明 (56)

器的溝薄板部2個地方的場合實施評價。

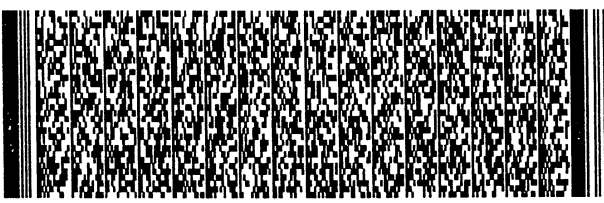
表16顯示該等的試驗結果，發現溝薄板部厚度為0.17mm，溝數1、2個同時薄板部的斷裂，發生電池的內容物飛散之破裂。又，薄板厚度0.05mm，共發現漏液之溝數1、2個，但是原因是薄板部的厚度過薄，而在封口加工時發生龜裂而損及封口性。

表16

溝薄板部厚度(mm)	正極容器					
	實施例 44 溝薄板部 1 處			實施例 45 溝薄板部 2 處		
	放電	加熱	漏液	放電	加熱	漏液
0.05	0/10	0/10	3/30	0/10	0/10	5/30
0.07	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.09	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.11	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.13	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.15	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.17	3/10	1/10	0/30	2/10	2/10	0/30

由此結果，薄板部的厚度為0.07mm至0.15mm的範圍時，可防止破裂，而得到不會發生儲藏之漏液的扁平形非水電解質二次電池。

且，本發明之實施例44及45，是使用非水溶媒為非水電解質之扁平形非水溶媒二次電池而說明的，但是即使使用聚合物電解質為非水電解質之二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池，亦可得到同樣效果。



五、發明說明 (57)

接著，顯示在負極蓋的外表面形成剖面凹狀的破碎溝之場合的實施例。

實施例46

前述實施例5，在負極蓋5上形成如第14及15圖所示之剖面凹狀的破碎溝5e。該破碎溝5e是在一個破碎溝的兩端有二股破碎溝連續之形狀者。再者，第14圖是本實施例電池的剖面圖，第15圖是負極蓋的上面圖。

實施例47

此實施例中破碎溝的形狀與實施例46者不同，如第16圖（負極蓋的上面圖）所示，剖面凹狀的破碎溝5f是沿著負極蓋5的底部圓周之半圓形狀。

實施例48

剖面凹狀的破碎溝5g，如第17圖（負極蓋的上面圖）所示，是沿著負極蓋5的底部圓周之1/4圓形狀，2個破碎溝5g相面對。

實施例49

剖面凹狀的破碎溝5h，如第18圖（負極蓋的上面圖）所示，是沿著負極蓋5的底部圓周之半圓形狀之破碎溝與1個以T字型形成之破碎溝所形成。

實施例50

剖面凹狀的破碎溝5i，如第19圖（負極蓋的上面圖）所示，是1個直線狀。

實施例51

剖面凹狀的破碎溝5j，如第20圖（負極蓋的上面圖）



五、發明說明 (58)

所示，是3個直線狀的破碎溝以集合於負極蓋5的中心而形成。

實施例52

剖面凹狀的破碎溝5k，如第21圖（負極蓋的上面圖）所示，是5個直線狀的破碎溝以集合於負極蓋5的中心而形成。

比較例25

第22圖（負極蓋的上面圖）所示，使用沒有破碎溝的負極蓋5。

比較例26

在正極蓋1上施予實施例46所示之破碎溝相同形狀的破碎溝。其他與比較例25相同。

參考例5

在負極蓋的內面，而不是負極蓋的外表面上形成與實施例46同形狀之破碎溝。

將該等電池各50個，以4.2V、30 mA的定電流電壓進行48小時初充電，儲藏在60℃、93%相對濕度下100天，調查電解液漏液的發生數。又，進行300mA、6小時的定電流強制放電試驗與以昇溫速度5℃/min持續160℃/10min之加熱試驗，調查電池破裂的發生個數。其結果示於表17。

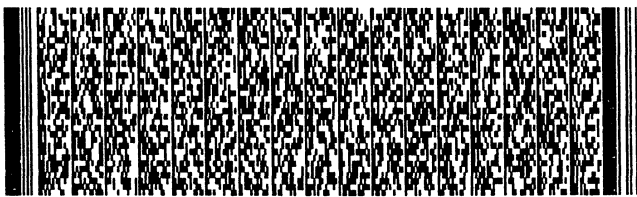


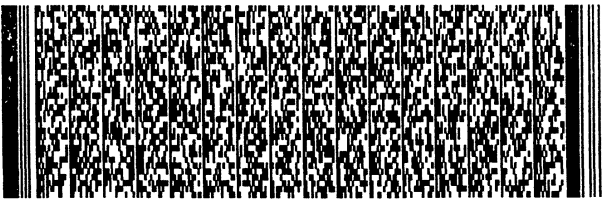
表 17

溝薄板部厚度(mm)	正極容器					
	實施例 44 溝薄板部 1 處			實施例 45 溝薄板部 2 處		
	放電	加熱	漏液	放電	加熱	漏液
0.05	0/10	0/10	3/30	0/10	0/10	5/30
0.07	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.09	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.11	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.13	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.15	0/10	0/10	0/30	0/10	0/10	0/30
0.17	3/10	1/10	0/30	2/10	2/10	0/30

從該表17，本實施例及比較例25、參考例5的電池在儲藏不會發生漏液。相對於此，比較例26因儲藏而進行正極蓋之腐蝕，從破碎溝的一端露出電解液。又，參考例5在上述加熱試驗中發生1/10破裂。這是因為電池內的破碎溝的操作不合。

如表17所示，負極蓋上至少具有一個以上的剖面形狀的破碎溝可得到不會發生異常的破裂，且儲藏不會發生漏液之扁平形非水電解質二次電池。

再者，本發明之實施例是使用非水溶媒為非水電解質之扁平形非水溶媒二次電池而說明的，但是即使使用聚合物電解質為非水電解質之二次電池和使用固體電解質之固體電解質二次電池，亦可得到同樣效果。且可使用聚合物薄膜和固體電解質膜取代樹脂製隔離層。



五、發明說明 (60)

接著顯示本發明之在正負極蓋的內側設置凹凸或突起之場合的實施例。

實施例53

第23及24圖顯示本實施例之電池的剖面圖。

在實施例5之電池，於負極蓋5的中央部上從容器外面向內側設置直徑1.0mm、高度0.2mm之突起5a。以此製作厚度3mm、直徑24.5mm之實施例53之扁平形非水電解質二次電池50個。

實施例54

在負極蓋上設置突起，於負極蓋5的中央部上從容器外面向內側設置直徑1.0 mm、高度0.2 mm之突起5a。除此以外製作與實施例53相同的電池50個。

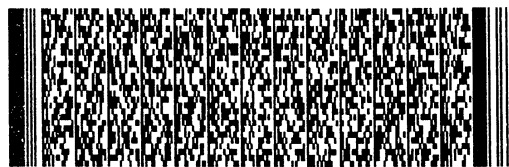
實施例55

在正極蓋與負極蓋兩者的中央部上從容器外面向內側設置直徑1.0 mm、高度0.2 mm之突起5a。除此以外製作與如第23圖所示之實施例53相同的電池50個。

比較例27

使用沒有突起的負極蓋以外，製作與實施例53相同，第23圖所示之構造的電池50個。

該等電池，以4.2 V、30 mA的定電流定電壓實施48小時初充電後，以30 mA的定電流實施放電至3.0 V，求出初期放電容量。又，以240 mA的定電流實施在3.0 V之重負荷放電，求出放電容量。表18顯示對初期容量之重負荷容量的利用率。



五、發明說明 (61)

表18

	負極蓋突起	正極蓋突起	重負荷特性容量利用率(%)
實施例 53	有	無	65
實施例 54	無	有	65
實施例 55	有	有	70
比較例 27	無	無	52

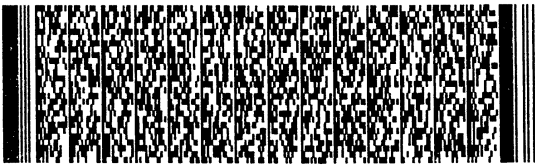
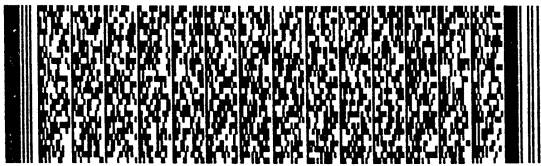
從表1明白，與本實施例之電池相比，比較例的電池放電容量差。這是在放電時，電極收縮而造成電極群與電池容器的接觸不穩定，內部抵抗上昇之緣故。如本實施例設置突起，可確保接觸而不會發生容量降低。

接著，表示使用本發明之經由隔離層交互折疊片狀的正負極之電極群之場合的實施例。

實施例56

第25及26圖是本實施例之電極群的剖面圖及上面圖。

如圖所示，片狀的正極2上，貼上比該片狀正極大的隔離層3，但除去與正極蓋1的內面接觸之部分。以與片狀之正極2交叉（本實施例是直交）之狀態配置片狀的負極4，將該等互相折疊直到得到所要容量而構成電極群。經由襯墊6將該電極群配置於正極蓋1內，在該電極群上載置負極蓋5，密閉正極蓋與負極蓋。再者，由於與片狀正負極的正負極蓋接觸的部分主要是集電機能，因此如圖所示，比起其他部分要厚大約1/2的厚度左右。



五、發明說明 (62)

藉由本實施例可知比起第1圖的層積式和第2圖的捲繞式，可有效利用襯墊內收容之電極群，因此可增加約5%的電容量。

[圖示簡單說明]

第1圖係本發明之實施例1的電池剖面圖。

第2圖係本發明之實施例5的電池剖面圖。

第3圖係本發明之實施例7的電池剖面圖。

第4圖係習知的扁平形非水電解質二次電池的剖面圖。

第5圖係比較例3之扁平形非水電解質二次電池的剖面圖。

第6圖係本發明之實施例22的電池剖面圖。

第7圖係本發明之實施例28的電池剖面圖。

第8圖係第7圖之斷熱材部分的詳細剖面圖。

第9圖係本發明之實施例40的電池剖面圖。

第10圖係第9圖之正極蓋的側視圖。

第11圖係本發明之實施例44的電池剖面圖。

第12圖係第11圖之外觀圖。

第13圖係第11圖之正極蓋切成圓狀之剖面圖。

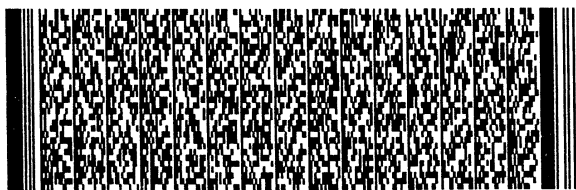
第14圖係本發明之實施例46的電池剖面圖。

第15圖係第14圖之負極蓋的上面圖。

第16圖係本發明之實施例47之負極蓋的上面圖。

第17圖係本發明之實施例48之負極蓋的上面圖。

第18圖係本發明之實施例49之負極蓋的上面圖。



五、發明說明 (63)

第19圖係本發明之實施例50之負極蓋的上面圖。

第20圖係本發明之實施例51之負極蓋的上面圖。

第21圖係本發明之實施例52之負極蓋的上面圖。

第22圖係比較例23之負極蓋的上面圖。

第23圖係本發明之實施例53之電池的剖面圖。

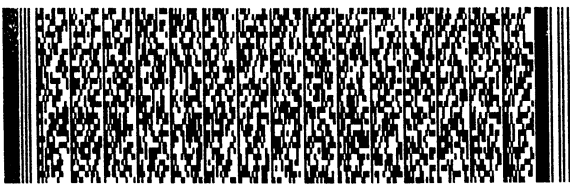
第24圖係第23圖的上面圖。

第25圖係本發明之實施例56之電池的剖面圖。

第26圖係第25圖的上面圖。

[符號說明]

- | | |
|------------------|---------------|
| 1~正極蓋； | 2~正極板； |
| 2a~正極集電體； | 2b~正極作用物質含有層； |
| 3, 3c, 3d~隔離層； | 4~負極板； |
| 4a~負極集電體； | 4b~負極作用物質含有層； |
| 4d~負極； | 5~負極蓋； |
| 6, 6a~絕緣襯墊； | 7~封口板； |
| 8~負極端； | 9~玻璃密封墊； |
| 10~集電體； | 11~正極金屬蓋； |
| 12~正極塊 (tablet)； | 13~隔離層； |
| 14~負極塊 (tablet)； | 15~金屬網； |
| 16~斷熱材。 | |



四、中文發明摘要 (發明之名稱：扁平形非水電解質之二次電池)

在正極蓋內部至少具有包含正極、隔離層及負極之發電要素與非水電解質之扁平形非水電解質二次電池，是以複數個正極與負極經由隔離層而相對配置之電極單位積層而形成電極群；以正極與負極經由隔離層而相對配置之帶狀的電極單位捲繞而形成電極群；將片狀的正極除了與正極蓋相接之部分之外以隔離層包覆，在與其直交之狀態配置片狀的負極，該等正極片與負極片互相折疊而形成電極群；藉由該電極群的正負極相對面積的總和大於正極蓋封口部的絕緣襯墊或正極蓋封口部的封口板的開口面積，可比習知的電池顯著增加重負荷放電時的放電容量。因此，根據本發明，電池尺寸小，可增加上述之放電容量，而可提供利用價值高的扁平形非水電解質二次電池。又，上述

英文發明摘要 (發明之名稱：)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：扁平形非水電解質之二次電池)

扁平形非水電解質二次電池，藉由有關電解液中溶媒和支持鹽的改良，或加上對正負極蓋之種種改良，可解決隨著上述電池的放電容量增加而可能發生的問題。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種扁平形非水電解質之二次電池，其包括：

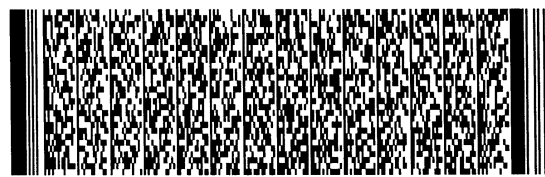
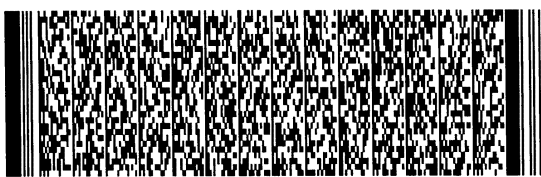
具備負極端子之金屬製的負極蓋與具備正極端子之金屬製的正極蓋經由絕緣襯墊而嵌合；還具有以密閉加工而關緊正極蓋或負極蓋之封口構造，在其內部至少包含正極、隔離層及負極之發電要素與非水電解質；

其特徵在於以複數個由正極與負極經由隔離層而相對配置之電極單位積層而形成電極群，該電極群之正負極相對面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積。

2. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中至少為3個電極單位積層而形成電極群。

3. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中正極是由正極集電體的一面或兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的一面或兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，塗佈於正負極集電體之作用物質層的每一面厚度為0.03~0.40mm。

4. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中正極是由正極集電體的一面或兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的一面或兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，正極板及負極板的各一端露出各集電體而形成通電部，正極通電部是從正極通電部本身相同側面露出隔離層而電性連接於正極蓋，而負極通電部是從負極通電部本身相同側面露出隔離層而電性連接於負極蓋。



六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中以d002之面間隔為0.338nm以下的黑鉛構造成之碳材料為負極，以碳酸乙烯酯與 γ -丁基內酯為主要溶媒，並將支持鹽硼氟化鋰溶解其中做為非水電解質。

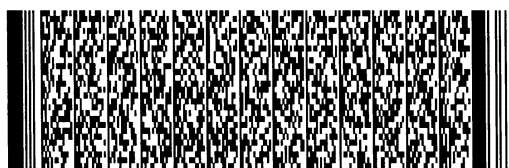
6. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中對 γ -丁基內酯之碳酸乙烯酯的體積比率為0.3~1.0。

7. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中非水電解質中的支持鹽的濃度為1.3~1.8 mol/l。

8. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有28.50~32.00%鉻、1.5~2.50%鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加0.1~0.3%鈮、0.1~0.3%鈦、0.05~0.15%鋁的不鏽鋼。

9. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有20.00~23.00% 鉻、1.5~2.50%鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加0.8~0.9%鈮、0.05~0.15%鈦、0.20~0.30%銅的不鏽鋼。

10. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋與/或負極蓋與電極群之間設置金屬網。



六、申請專利範圍

11. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋與/或負極蓋與隔離層之間設置非金屬的斷熱材。

12. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述正極蓋在直徑方向及高度方向絕緣襯墊以密閉加工之封口，在正極蓋的側面部分設置欠刻，欠刻的寬度對正極蓋的圓周為中心角 $0.1 \sim 0.9 \pi \text{ rad}$ ，且欠刻的深度為正極蓋的高度的 $5 \sim 30\%$ 。

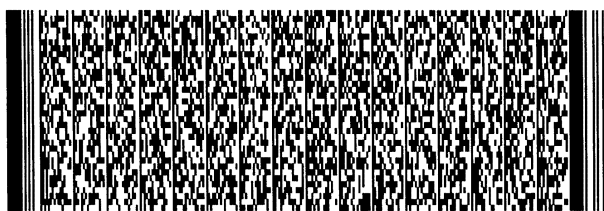
13. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述正極蓋在直徑方向及高度方向絕緣襯墊以密閉加工封口，而在正極蓋的封口R部縱軸方向加工1至2個溝槽而構成薄板部。

14. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中溝加工形成之薄板部的厚度為 $0.07 \text{ mm} \sim 0.15 \text{ mm}$ 的範圍。

15. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中負極蓋上具有至少一個以上的剖面凹狀的破碎溝。

16. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中剖面凹狀的破碎溝形成在負極蓋的外表面上。

17. 如申請專利範圍第1項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋及/或負極蓋的內側設置凹凸或突起。



六、申請專利範圍

18. 一種扁平形非水電解質之二次電池，其包括：

具備負極端子之金屬製的負極蓋與具備正極端子之金屬製的正極蓋經由絕緣襯墊而嵌合；還具有以密閉加工關緊正極蓋或負極蓋之封口構造，在其內部至少包含正極、隔離層及負極之發電要素與非水電解質；

其特徵在於以複數個由正極與負極經由隔離層而相對配置之帶狀電極單位積層而形成電極群，該電極群之正負極相對面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積。

19. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中帶狀的電極單位捲繞之電極群，對扁平形電池的扁平面以水平方向加壓，使捲芯部分沒有空間存在。

20. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中帶狀的正極與負極從相互分離的位置經由隔離層開始捲繞，其正負極相對面是對扁平形電池的扁平面之水平方向，正極及負極相折疊合而形成電極群。

21. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中正極是由正極集電體的一面或兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的一面或兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，塗佈於正負極集電體之作用物質層每一面的厚度為0.03~0.40 mm。

22. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中正極是由正極集電體的兩面上以正極作用



六、申請專利範圍

物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，該等的各端部是僅在一面上形成各作用物質層者，而將露出之正極集電體連接至正極蓋，露出之負極集電體連接至負極蓋。

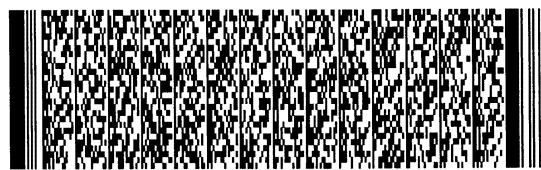
23. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中以d002之面間隔為0.338 nm以下的黑鉛構造形成之碳材料為負極，以碳酸乙烯酯與 γ -丁基內酯為主要溶媒，並將支持鹽硼氟化鋰溶解其中做為非水電解質。

24. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中對 γ -丁基內酯之碳酸乙烯酯的體積比率為0.3~1.0。

25. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中非水電解質中的支持鹽的濃度為1.3~1.8 mol/l。

26. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有28.50~32.00% 鉻、1.5~2.50% 鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加0.1~0.3% 鈮、0.1~0.3% 鈦、0.05~0.15% 鋁的不鏽鋼。

27. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有20.00~23.00% 鉻、1.5~2.50% 鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添



六、申請專利範圍

加0.8~0.9% 鈮、0.05~0.15% 鈦、0.20~0.30% 銅的不鏽鋼。

28. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋與/或負極蓋與電極群之間設置金屬網。

29. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋與/或負極蓋與隔離層之間設置非金屬的斷熱材。

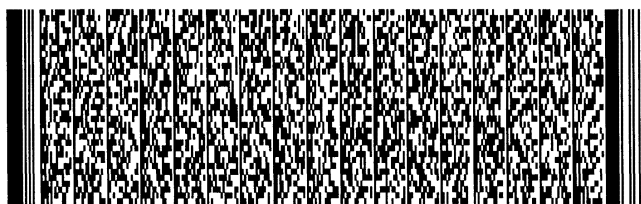
30. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述正極蓋在直徑方向及高度方向絕緣襯墊以壓縮加工之封口，在正極蓋的側面部分設置欠刻，欠刻的寬度對正極蓋的圓周為中心角 $0.1\sim 0.9\pi\text{ rad}$ ，且欠刻的深度為正極蓋的高度的5~30%。

31. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述正極蓋在直徑方向及高度方向絕緣襯墊以密閉加工封口，在正極蓋的封口R部縱軸方向加工1至2個溝槽而構成薄板部。

32. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中溝加工形成之薄板部的厚度為0.07 mm~0.15 mm的範圍。

33. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中負極蓋上具有至少一個以上的剖面凹狀的破碎溝。

34. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中剖面凹狀的破碎溝形成在負極蓋的外表



六、申請專利範圍

面上。

35. 如申請專利範圍第18項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中正極蓋及/或負極蓋的內側設置凹凸或突起。

36. 一種扁平形非水電解質二次電池，其包括：

具備負極端子之金屬製的負極蓋與具備正極端子之金屬製的正極蓋經由絕緣襯墊而嵌合；還具有以密閉加工關緊正極蓋或負極蓋之封口構造，在其內部至少包含正極、隔離層及負極之發電要素與非水電解質；

其特徵在於除了片狀的正極與正極蓋的內面相接部分之外，以隔離層包覆，以與該隔離層包覆之片狀的正極垂直相交的狀態配置片狀的負極，該等正極片與負極片互相折疊而形成電極群，該等電極群的正負及相對面面積的總和大於前述絕緣襯墊的開口面積。

37. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中經由隔離層以正極與負極相交差之狀態配置片狀的正負極電極，下側的電極經由隔離層而折疊於上側的電極上，且以重疊於前述電極上之狀態再重疊另一電極，重複該等步驟而形成電極群。

38. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中正極是由正極集電體的兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，該等的各端部是僅在一面上形成各作用物質層者，而將露出正極集電



六、申請專利範圍

體連接至正極蓋，露出之負極集電體連接至負極蓋。

39. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質二次電池，其中正極是由正極集電體的一面或兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的一面或兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，正極板及負極板各一端露出各集電體而形成通電部，正極通電部是從正極通電部本身相同側面露出隔離層而電性連接於正極蓋，而負極通電部是從負極通電部本身相同側面露出隔離層而電性連接於負極蓋。

40. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中以d002之面間隔為0.338 nm以下的黑鉛構造形成之碳材料為負極，以碳酸乙烯酯與 γ -丁基內酯為主要溶媒，並將支持鹽硼氟化鋰溶解其中做為非水電解質。

41. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中對 γ -丁基內酯之乙烯碳酸酯的體積比率為0.3~1.0。

42. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中非水電解質中的支持鹽的濃度為1.3~1.8 mol/l。

43. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有28.50~32.00%鉻、1.5~2.50%鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添



六、申請專利範圍

加0.1~0.3%之鈮、0.1~0.3%鈦、0.05~0.15%鋁的不鏽鋼。

44. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有20.00~23.00% 鉻、1.5~2.50%鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加0.8~0.9%鈮、0.05~0.15%鈦、0.20~0.30%銅的不鏽鋼。

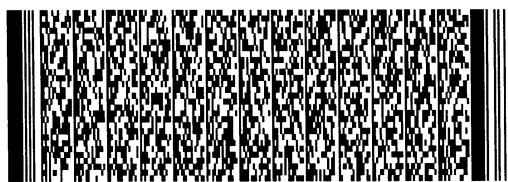
45. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋與/或負極蓋與電極群之間設置金屬網。

46. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋與/或負極蓋與隔離層之間設置非金屬的斷熱材。

47. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述正極蓋在直徑方向及高度方向絕緣襯墊以壓縮加工之封口，在正極蓋的側面部分設置欠刻，欠刻的寬度對正極蓋的圓周為中心角 $0.1 \sim 0.9 \pi \text{ rad}$ ，且欠刻的深度為正極蓋的高度的5~30%。

48. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述正極蓋在直徑方向及高度方向絕緣襯墊以密閉加工封口，在正極蓋的封口R部縱軸方向加工1至2個溝槽而構成薄板部。

49. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中溝加工形成之薄板部的厚度為0.07 mm~0.15 mm的範圍。



六、申請專利範圍

50. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中負極蓋上具有至少一個以上的剖面凹狀的破碎溝。

51. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中剖面凹狀的破碎溝形成在負極蓋的外表面上。

52. 如申請專利範圍第36項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在正極蓋及/或負極蓋的內側設置凹凸或突起。

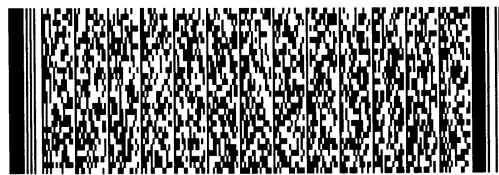
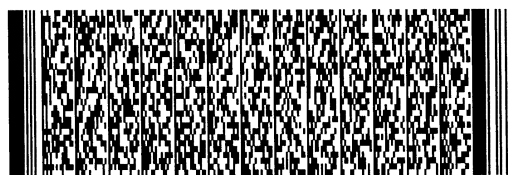
53. 一種扁平形非水電解質之二次電池，其包括：

具備電極端子之金屬製的電池蓋，將前述電池蓋封口之封口板，與經由絕緣體而在封口板之一部份的開口部上配置之其他極端子；在前述電池蓋內具有至少正極、隔離層及負極之發電要素與非水電解質；

其特徵在於具有由正極與負極經由隔離層而相對配置之電極單位形成之電極群，該電極群之正負極相對面積的總和大於前述封口板的開口面積。

54. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中前述電極單位是以多層積層，而正極與正極相同、負極與負極相同，分別電性連接而形成之電極群。

55. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中經由隔離層之帶狀的正極與負極之電極捲繞之電極群是收納在電池內。



六、申請專利範圍

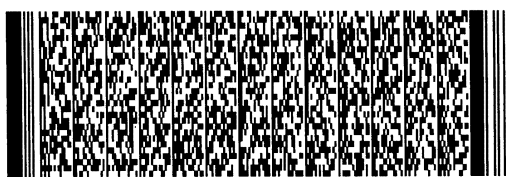
56. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中配置有與前述其他極端子電性一體化之集電板，該集電板與正極或負極是電性連接的。

57. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中正極是由正極集電體的一面或兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的一面或兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，塗佈於正負極集電體之作用物質層每一面的厚度為0.03~0.40 mm。

58. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中正極是由正極集電體的一面或兩面上以正極作用物質層形成之正極板所組成，而負極是由負極集電體的一面或兩面上以負極作用物質層形成之負極板所組成，正極板及負極板各一端露出各集電體而形成通電部，正極通電部是從正極通電部本身相同側面露出隔離層而電性連接於正極蓋，而負極通電部是從負極通電部本身相同側面露出隔離層而電性連接於負極蓋。

59. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中以d002之面間隔為0.338 nm以下的黑鉛構造之碳材料為負極，以碳酸乙烯酯與 γ -丁基內酯為主要溶媒，並將支持鹽硼氟化鋰溶解其中做為非水電解質。

60. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中對 γ -丁基內酯之碳酸乙烯酯的體積比率為0.3~1.0。



六、申請專利範圍

61. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中非水電解質中的支持鹽的濃度為 $1.3 \sim 1.8 \text{ mol/l}$ 。

62. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有 $28.50 \sim 32.00\%$ 鉻、 $1.5 \sim 2.50\%$ 鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加 $0.1 \sim 0.3\%$ 鈮、 $0.1 \sim 0.3\%$ 鈦、 $0.05 \sim 0.15\%$ 鋁的不鏽鋼。

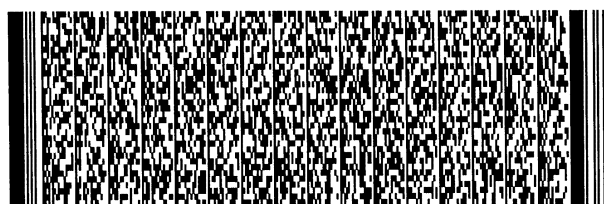
63. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中與具備正極端子之正極蓋或與直接正極作用物質相接之金屬製元件的構成材料是使用在含有 $20.00 \sim 23.00\%$ 鉻、 $1.5 \sim 2.50\%$ 鉬之亞鐵鹽系不鏽鋼中再添加 $0.8 \sim 0.9\%$ 鈮、 $0.05 \sim 0.15\%$ 鈦、 $0.20 \sim 0.30\%$ 銅的不鏽鋼。

64. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在電池蓋與/或封口板與電極群之間設置金屬網。

65. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在電池蓋與/或封口板與隔離層之間設置非金屬的斷熱材。

66. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中封口板上具有至少一個以上的剖面凹狀的破碎溝。

67. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中剖面凹狀的破碎溝形成在封口板的外表

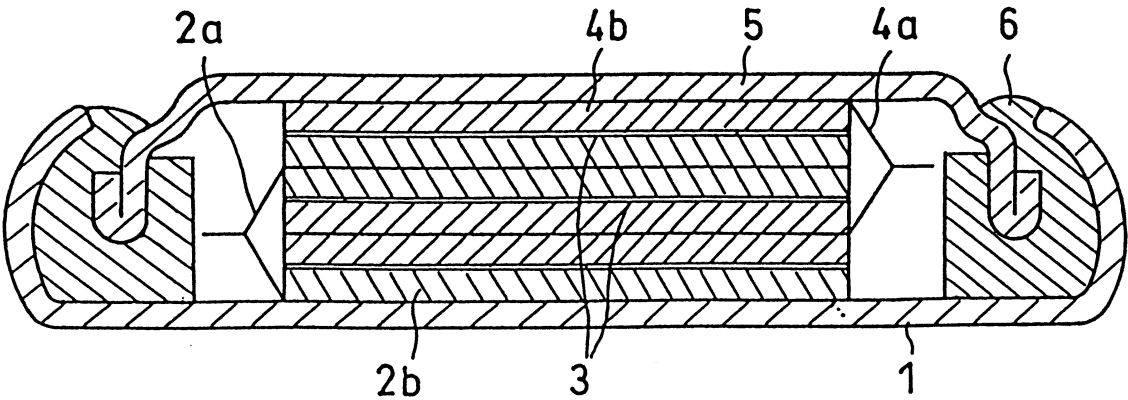


六、申請專利範圍

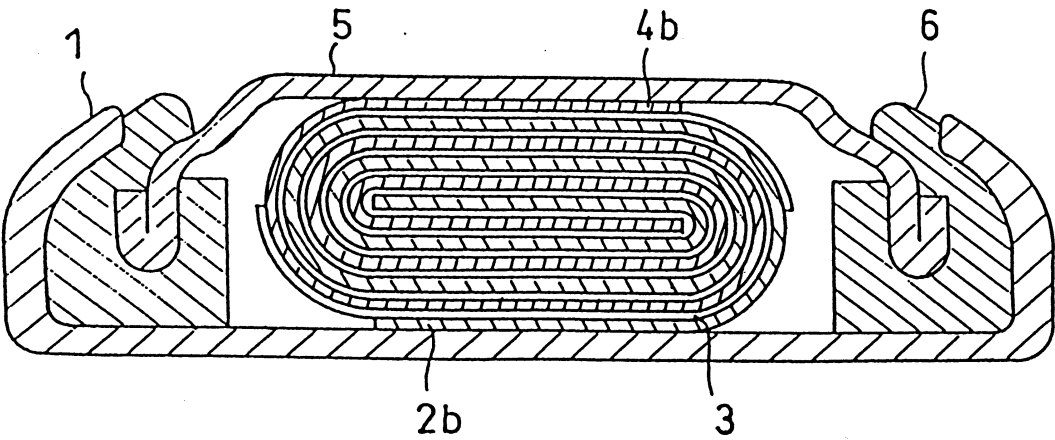
面上。

68. 如申請專利範圍第53項所述之扁平形非水電解質之二次電池，其中在電池蓋及/或封口板的內側設置凹凸或突起。

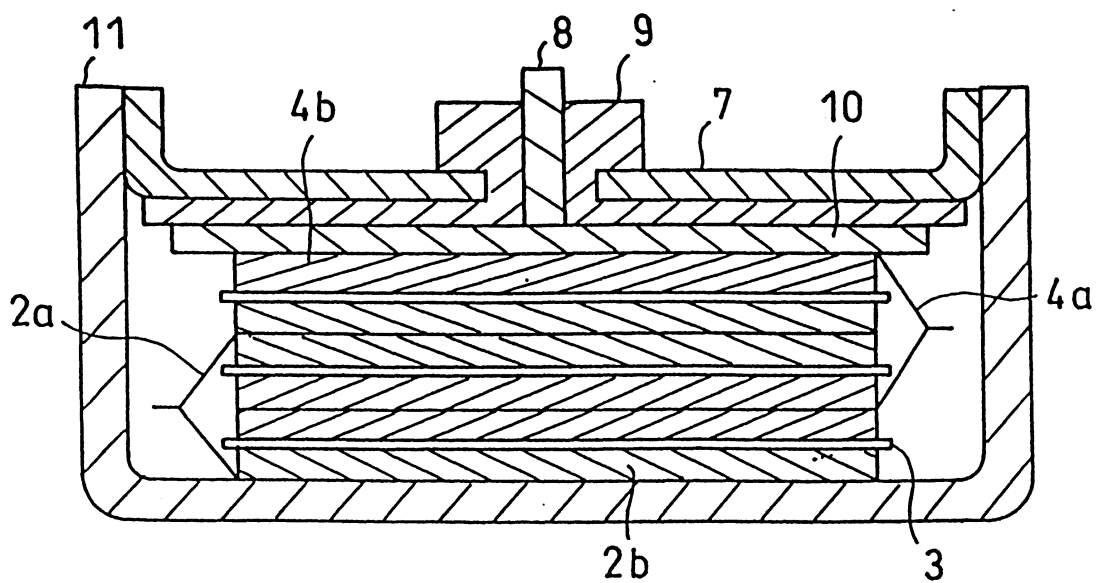




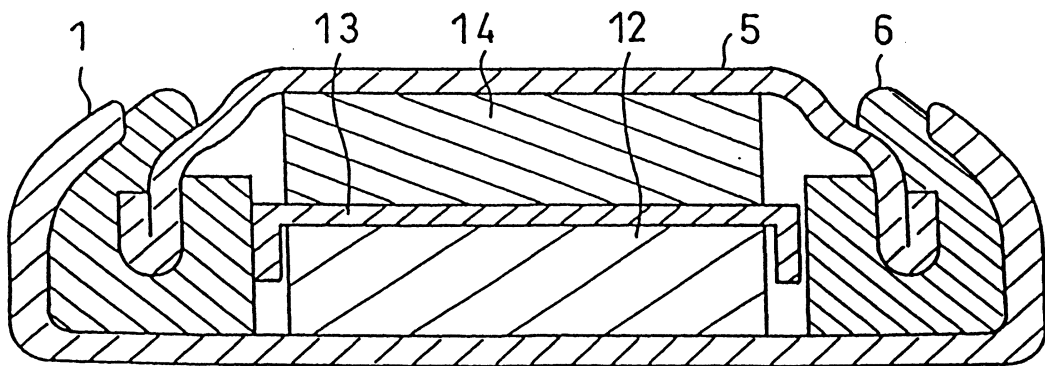
第 1 圖



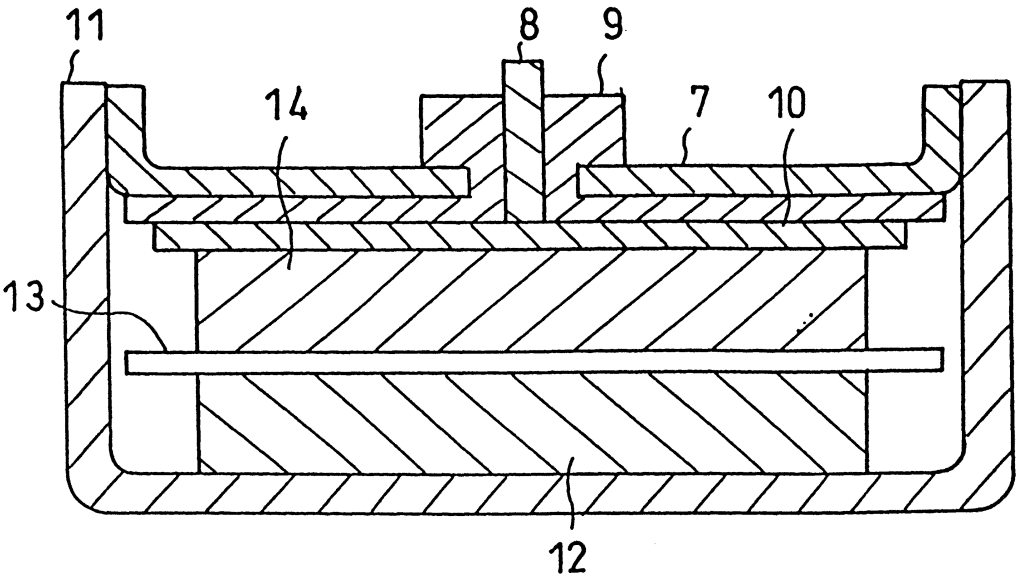
第 2 圖



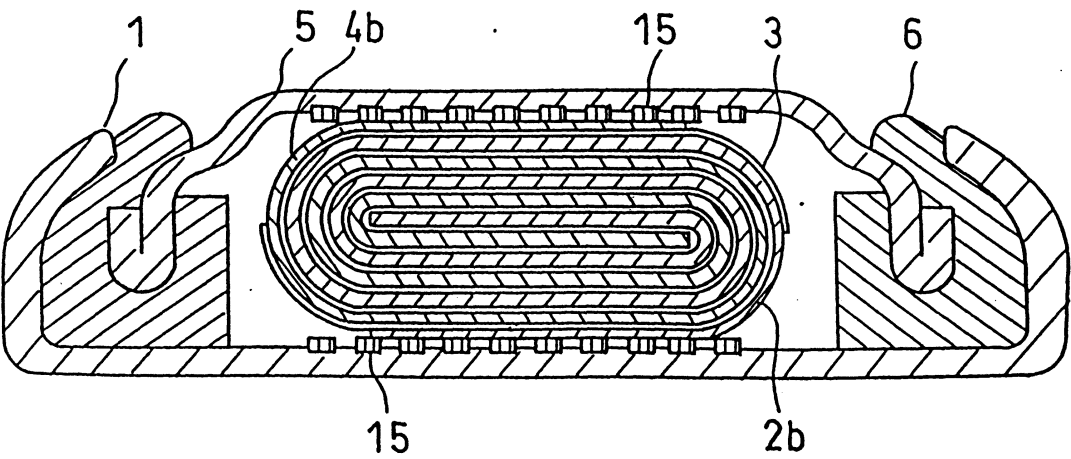
第 3 圖



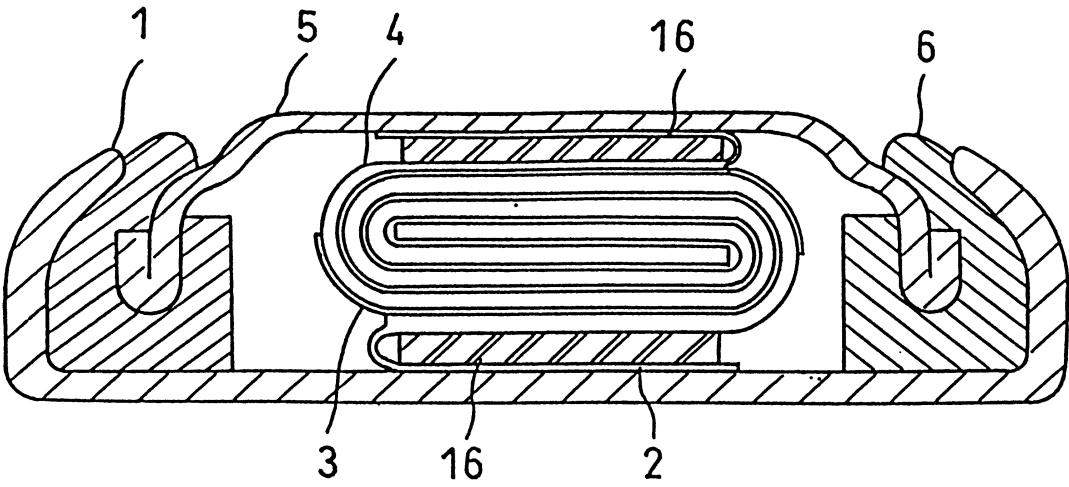
第 4 圖



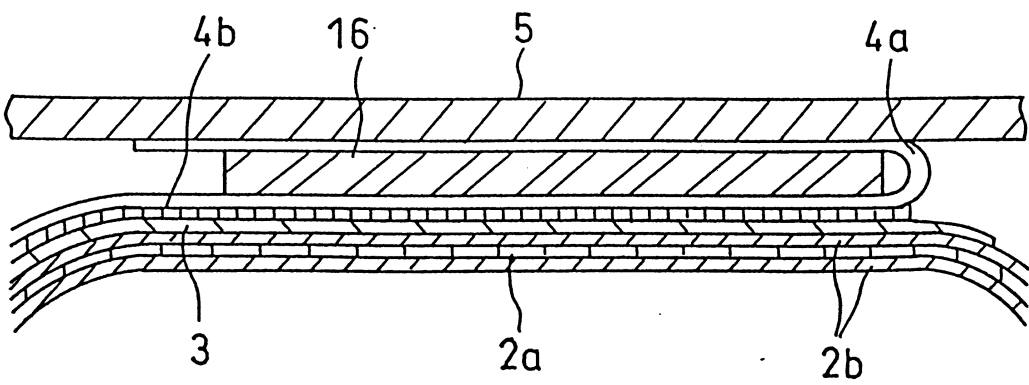
第 5 圖



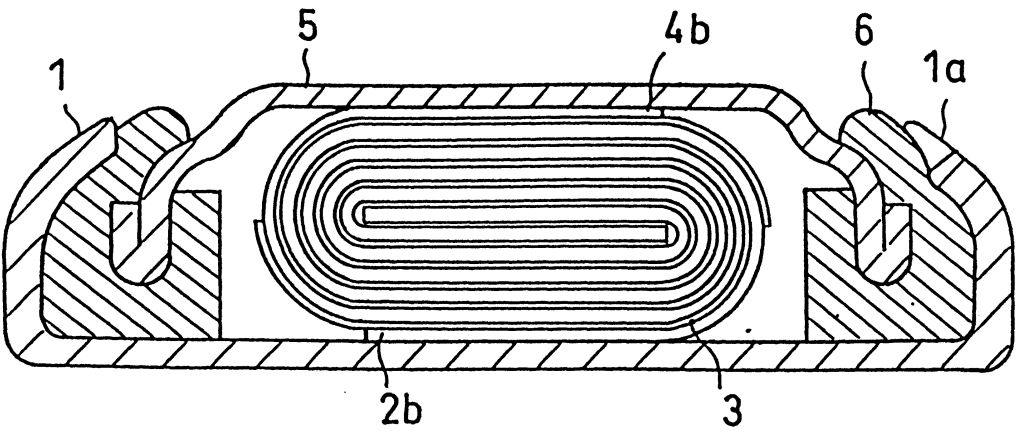
第 6 圖



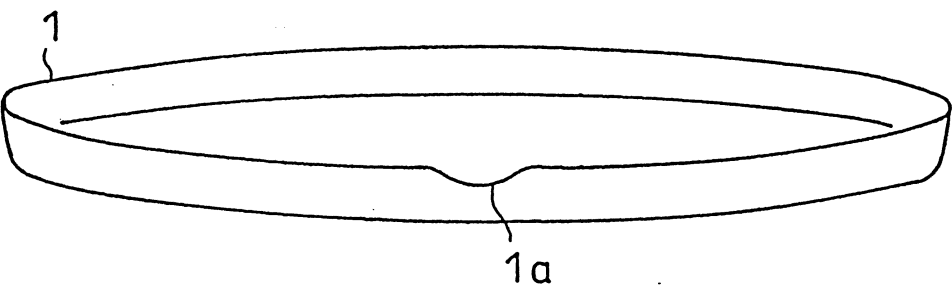
第 7 圖



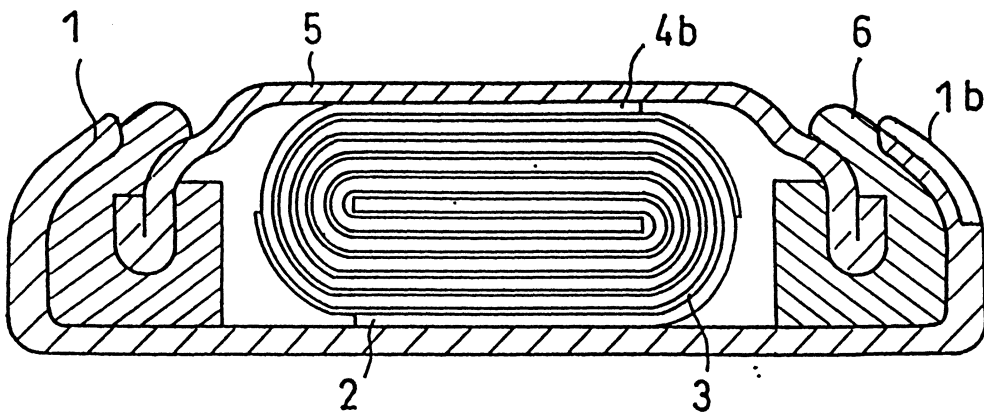
第 8 圖



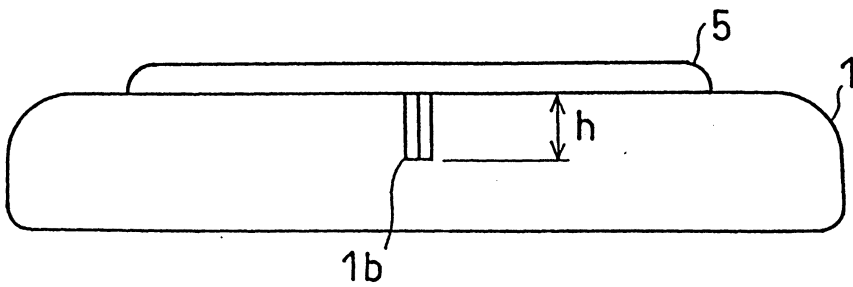
第 9 圖



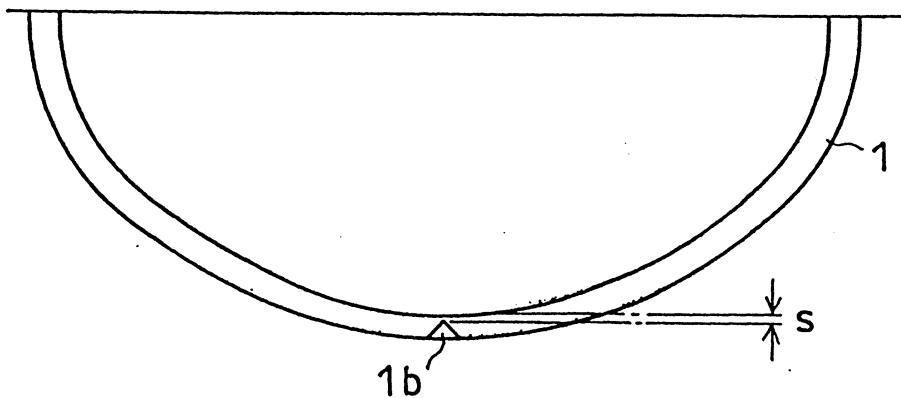
第 10 圖



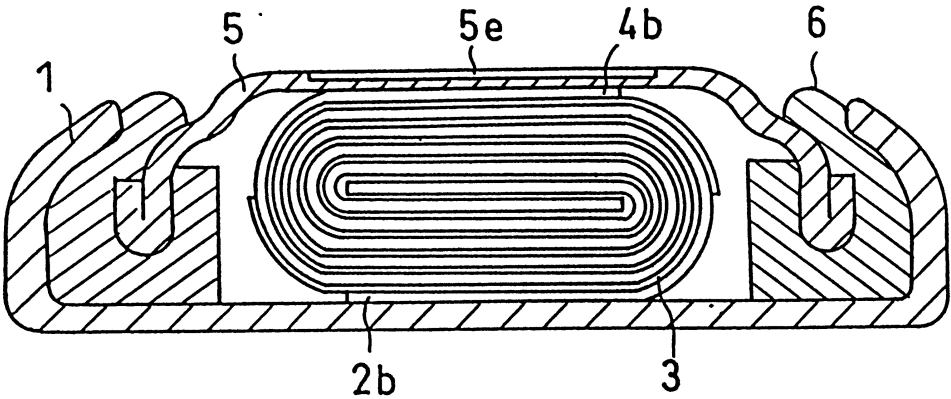
第 11 圖



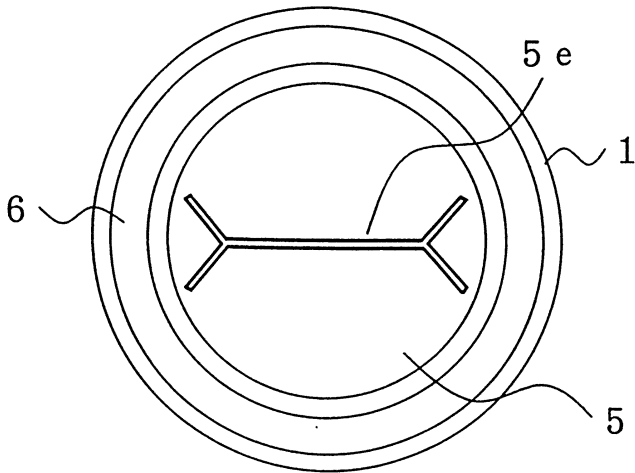
第 12 圖



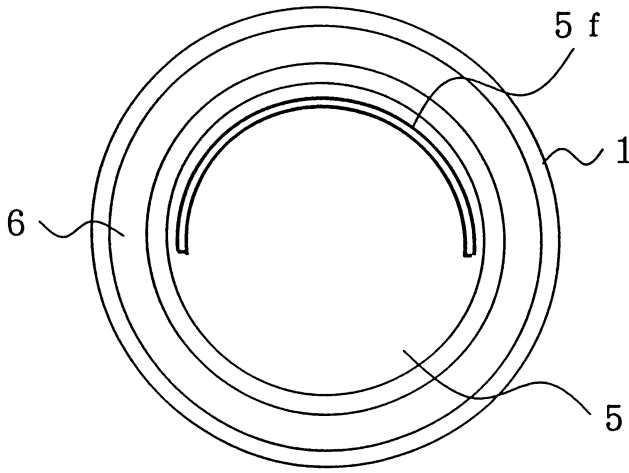
第 13 圖



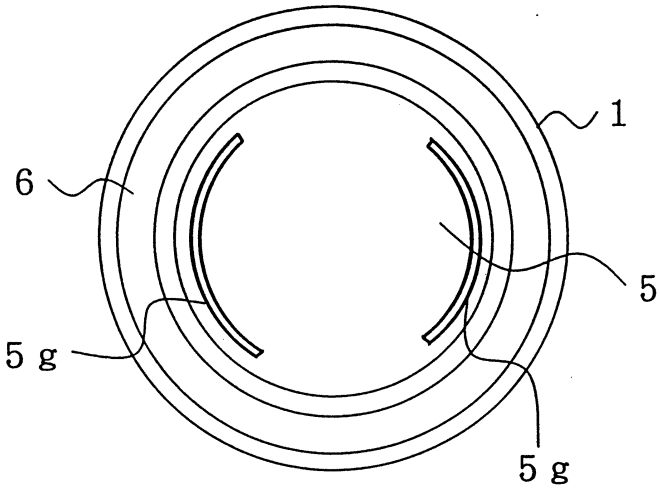
第 14 圖



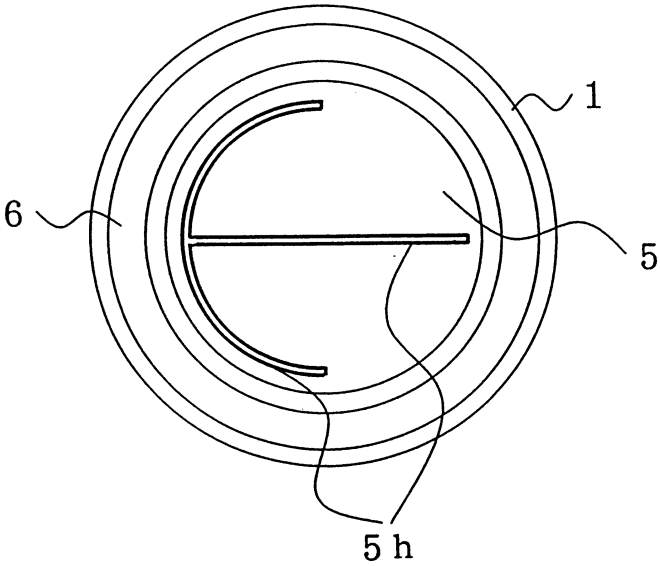
第 15 圖



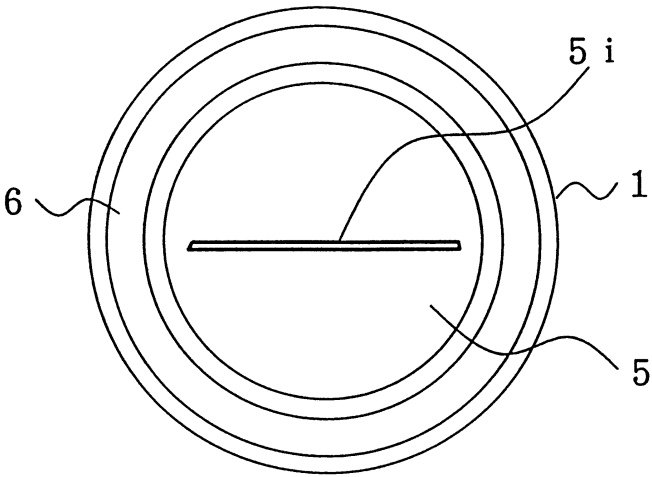
第 16 圖



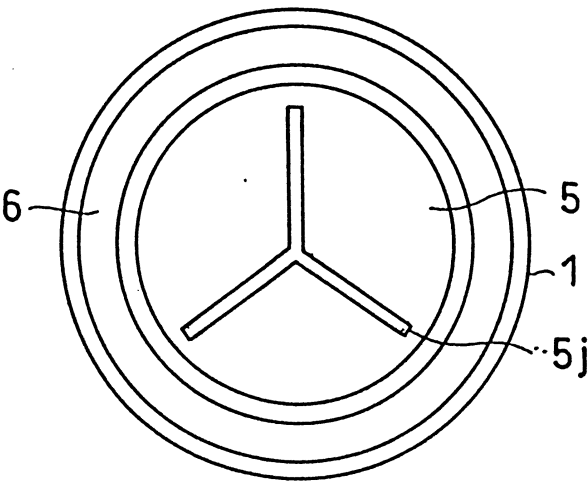
第 17 圖



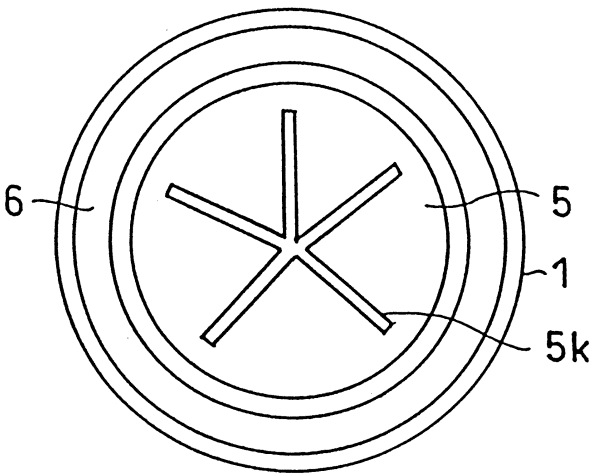
第 18 圖



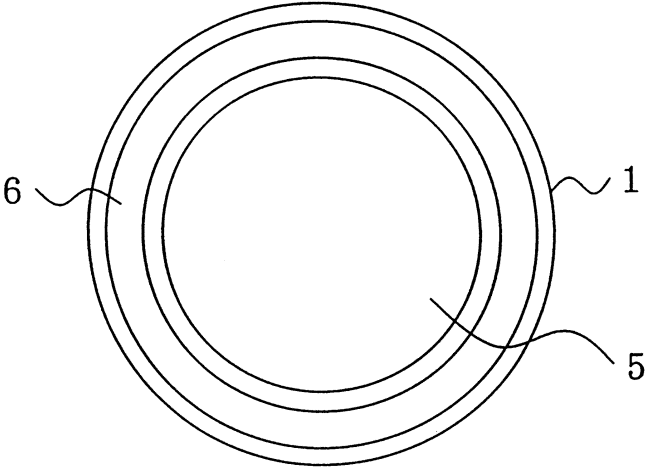
第 19 圖



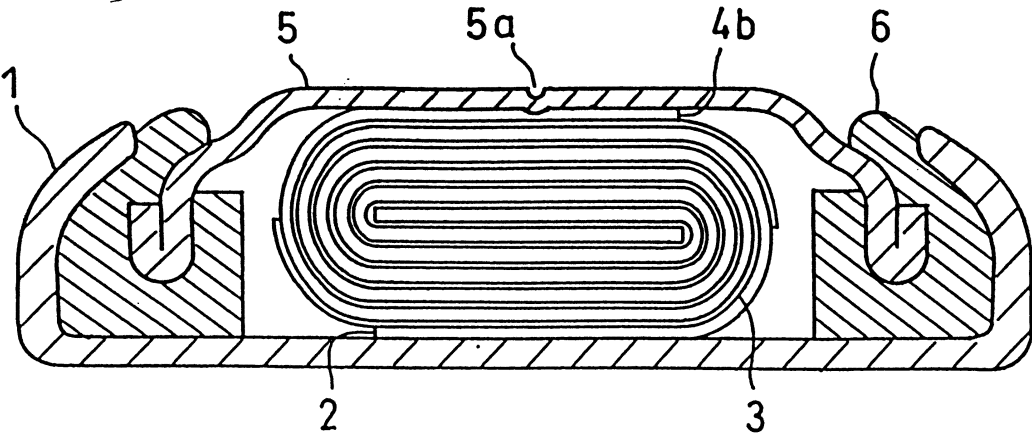
第 20 圖



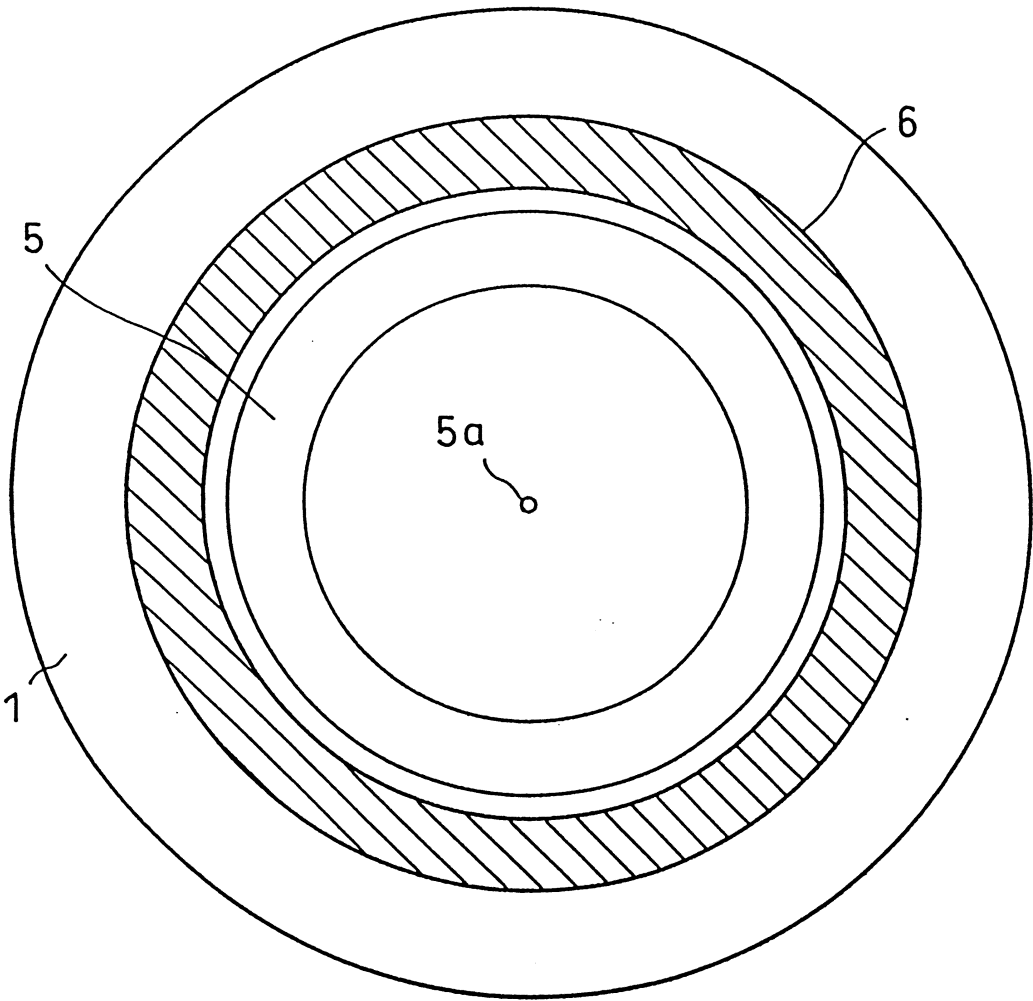
第 21 圖



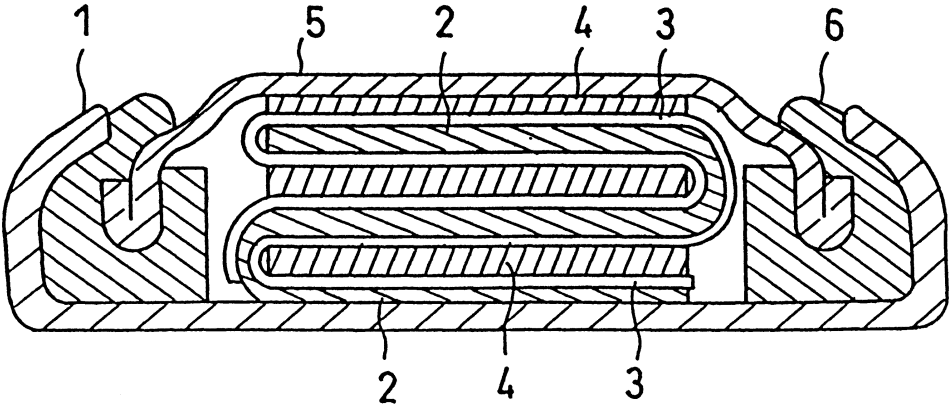
第 22 圖



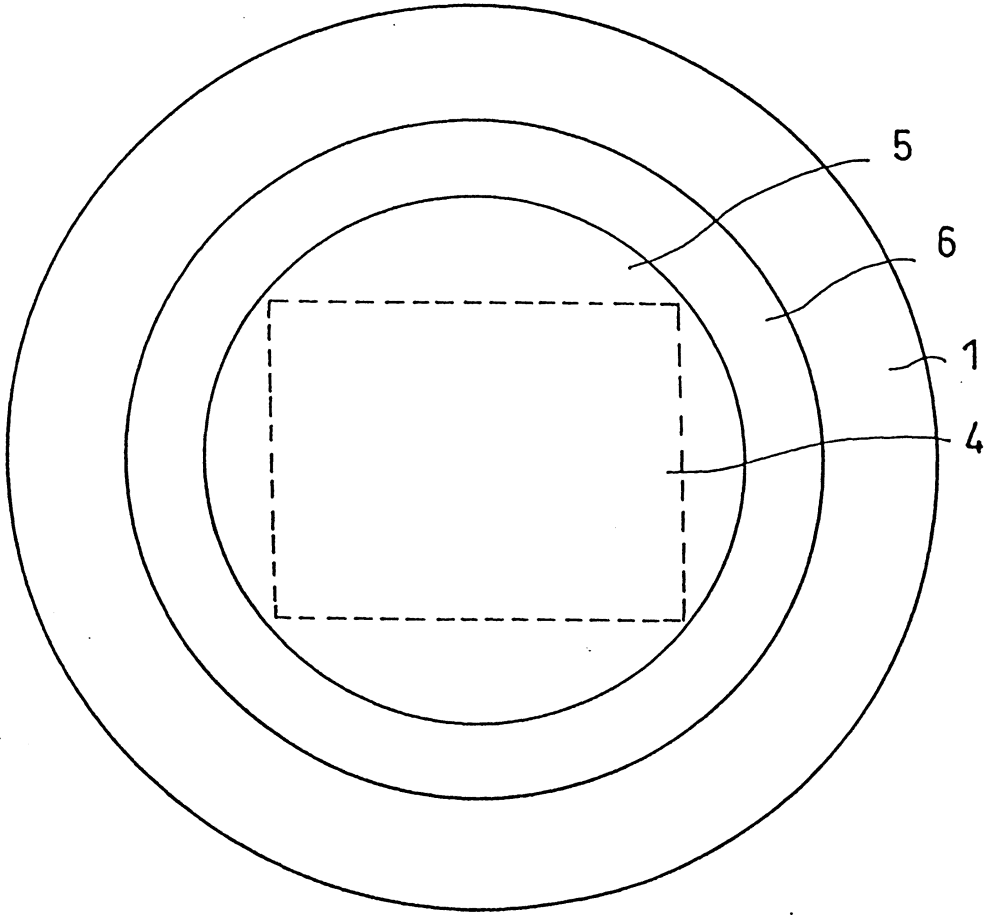
第 23 圖



第 24 圖



第 25 圖



第 26 圖