

公告本

393797

申請日期	86. 9. 13
案 號	86113811
類 別	H01M 4/00

A4
C4

393797

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	電池用電極及使用其之電池
	英 文	AN ELECTRODE FOR A BATTERY AND A BATTERY USING IT
二、發明 創作人	姓 名	1. 松田 良夫 5. 井上 岳治 2. 中江 武次 6. 塚本 遵 3. 足立 真哉 7. 下山 直樹 4. 高西 慶次郎 8. 岩崎 直樹
	國 籍	1-8 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 滋賀縣 甲賀郡 甲西町 下田 920-97 2. 滋賀縣 大津市 神領 2 丁目 29-23 3. 滋賀縣 大津市 園山 2 丁目 10番 A11-11 4. 滋賀縣 栗田郡 栗東町 纒 380 B-1504 5. 京都府 京都市 山科區 竹鼻地 藏寺南町 16 A2-36 6. 滋賀縣 大津市 日吉台 1 丁目 21-10 7. 滋賀縣 大津市 若葉台 29-34 8. 滋賀縣 大津市 園山 2 丁目 10番 A1-23
	姓 名 (名稱)	東麗股份有限公司 (東レ株式會社)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋室町 2 丁目 2 番 1 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	前田勝之助

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
1996年 9月26日 特願平8-254330號(主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之範圍

本發明係關於電池用電極及含有它之電池，特別是具有高容量和優良安全性之電池。

先前技藝之敘述

近年來，日漸增加使用攜帶式裝置例如，視頻照相機和筆記本型個人用電腦，而就此而論，極需要小尺寸高容量之二次電池。大多數的習用二次電池是使用任何鹼性電解液之鎳／鎘電池和鎳／氫電池，但是彼等在電池電壓方面低至大約1.2V而在能量密度方面不充分。因此，發展出使用鋰金屬作為陽極（負極）之鋰二次電池，但是由於產生鋰樹枝狀晶體而具有安全上的問題，因此這種鋰二次電池並未普遍使用。其後，發展使用一種碳夾層化合物之鋰離子二次電池作為陽極，據稱樹枝狀晶體產生甚少，且現在突然極普遍使用作為攜帶式裝置之二次電池。

然而，雖然當與鋰金屬二次電池相比較時，該鋰離子二次電池極安全，但是技術尚未完全安全，且特別關於具有較高電池容量之電池，保證安全性仍依然是一個問題。

在習用之電池中，舉例而言，將聚乙稀或聚丙稀的一片微孔性膜安裝在陰極與陽極間作為一隔板膜。其功能係作為電池間之一絕緣層，如果任何異常狀況普遍，經由利用所產生之熱閉合微孔，亦可停止電池中之電流流動。為了改良電池之安全性，該微孔性膜據說是不可缺

五、發明說明(2)

少。特別，聚乙烯之熔點低，對於改良安全性有效，現在通常最常使用。然而，鋰離子二次電池尚未十分安全，且據報有產生煙霧和著火之情況。

余等實施廣泛研究試圖更進一步改良此類電池之安全性，而其結果是，發現：安全性可經由，舉例而言，適當選擇直接形成在電極上之微孔性膜的強度，彈性模數和微孔大小予以改良。習用之電池隔板需具有高強度和彈性模數，如通常，當需要軋製電極，且又通常使用具有大約200MPa強度和大約2GPa彈性模數之薄膜時，然而，如上所述，甚至此等隔板尚未能保證安全性。

在另一方面，關於據說能抑制產生鋰樹枝狀晶體以便保證較高安全性之高聚物固態電解質，添加一種溶劑，例如一種電解質溶劑來加強離子導電率，以便使用此等電解質作為膠凝之高聚物。然而，此等固態電解質其彈性模數低至小於 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa，而因此彼等不能充分保持各電極相互分開，時常將一片隔板（在其他情況，它是不須要）放置在各電極之間。

為了保證安全性，習用之方法（特別是通過變形試驗例如，釘穿透和壓碎試驗）包括(1)使用特別發展之電極材料或電解質，及(2)使用特別發展之電池構成或安全性裝置（舉例而言，參閱：下列日本專利JP-A-05-326016，JP-A-06-203827，JP-A-06-215749，JP-A-06-325751及JP-A-06-333548）。作為措施(1)，舉例而言，試圖使用 LiMn_2O_4 作為活性陰極材料，具有相當高之熱穩定

五、發明說明 (3)

性，使用一種阻燃之電解質及使用具有停止特性之電池隔板。作為措施(2)，舉例而言，試圖使用一種壓力防爆板，一個 PTC 元件及一具電流停止閥。

然而，單獨使用此等設備，難以保證具有優良高能量密度和高容量等特性之電池的安全性。特別當使用預期保證高容量之以 LiNiO_2 為基礎之陰極材料，但視為安全性不充分，事實上不可能保證安全性。

作為經分類成為上述(2)之一個措施，業已建議具有捲式電極之電池，其中電位等於陰極之一個曝露之金屬部份和電位等於陽極之一個曝露之金屬部份，在捲式電極的徑向最外部份及／或徑向最內部份上，沿著捲式電極的一匝以上之長度而相互面對（見 JP-A-08-153542）。然而，未述及安全性改良的跡象，例如較高之電池容量。

發明之概述

余等先前實施研究試圖解決上述問題，而其結果發現：具有經由溼固化所產生之經微孔性膜覆蓋之電極的電池，其高能量密度及高容量均優良且尚極為安全（JP-A-08-254330）。余等另外實施廣泛研究，亦發現：安全性可經由使用該經微孔性膜覆蓋之電極及一個捲式電極予以更可靠保證；在捲式電極中，電位等於陰極之一個導體和電位等於陽極之一個導體，在捲式電極的徑向最外部份及／或徑向最內部份上，沿著捲式電極的一匝以上之長度而相互面對。

出人意料以外，余等發現：對於上述問題之解決可經

五、發明說明(4)

由本發明的各個觀點和具體實施例予以提供，包括

(1) 電池的電極，此電極包括一個電極構件及經配置在該電極構件上並與它成整體之一個電絕緣微孔性膜；

(2) 如上述(1)中之電極，其中該微孔性膜是至少主要由一種熱塑性樹脂所組成（即，該膜不含所存在之組份達到較熱塑性樹脂者較大之重量%）；

(3) 如上述(1)或(2)中之電極，其中該微孔性膜是一種溼凝固之塗層膜；

(4) 如上述(1)至(3)之任一項中之電極，其中該微孔性膜具有0.1至10MPa強度及10-200MPa彈性模數；

(5) 如上述(1)至(4)之任一項中之電極，其中該微孔性膜具有100-1500nm中間大小的孔隙；

(6) 如上述(1)至(5)之任一項中之電極，其中該微孔性膜具有40至90%孔隙度；

(7) 如上述(2)至(6)之任一項中之電極，其中熱塑性樹脂含有40重量%或更多之 α 型聚偏氟乙烯(PVDF)；

(8) 一種電池具有至少一個電極如上述(1)至(7)項之任一項中者；

(9) 如上述第(8)項中之電池，其中將電位等於陰極之一個導體和電位等於陽極之一個導體，並層合而相互面對以及經由沿著至少一匝（而宜為一匝以上）的長度之一片隔板予以相互間隔。

圖式之簡單敘述

本發明的較佳具體實施例現在將參照附隨之圖式予以

五、發明說明(5)

更詳述，此等圖式中：

第1圖是示意垂直截面圖顯示：具體表現本發明之二次電池的一個實例。

第2圖是示意垂直截面圖顯示：具體表現實例1中所述之本發明的二次電池。

第3圖是示意圖顯示：具體表現實例18中所述之本發明的二次電池之最外部份。

第4圖是示意圖顯示：具體表現實例19中所述之本發明的二次電池之最外部份。

第5圖是示意圖顯示：具體表現實例20中所述之本發明的二次電池之最外部份。

第6圖是示意圖顯示：具體表現實例21中所述之本發明的二次電池之最外部份。

第7圖是示意圖顯示：具體表現實例24中所述之本發明的二次電池之最外部份。

第8圖是示意圖顯示：具體表現實例25中所述之本發明的二次電池之最內部份。

第9圖是示意圖顯示：具體表現實例26中所述之本發明的二次電池之最外部份。

數字之意義：

1：陽極（負極）

8：陽極集電器

2：陰極（正極）

9：陰極集電器

3：微孔性膜

10：陽極引線

4：絕緣體

11：陰極引線

五、發明說明(6)

5:電池罐

12:隔板

6:密封墊片

13:電位等於陽極之導體

7:電池蓋

14:電位等於陰極之導體

較佳具體實施例之敘述

因為，在依照本發明之電極中，將微孔性膜整體提供在電極構件上，此構件充作微孔性膜之基底，因此微孔性膜與電極構件間，無層間隙且其兩者予以充分相互黏合，當處理或使用電極時，係整體顯示性能。因此，此種電極具有與習用之電極者不同之結構，習用之電極中，係將隔板或聚合物電解質簡單放置或層合在電極構件間。舉例而言，它可經由直接形成一片薄膜在電極構件上而予產生。

本發明中所使用之微孔性膜可具有0.1至10MPa之強度，宜為0.5至2MPa及具有10-200Mpa之彈性模數，宜為10至100MPa。如果該微孔性膜具有太低強度和彈性模數，則微孔性膜有可能破裂因此使：維持電極呈相互間隔之關係困難。在另一方面，如果該微孔性膜具有太高之強度和彈性模數，則當電池經由一個釘子所穿透時，不能獲得電極間之維持電阻的效果，而因此短路發生而降低電池之安全性，如下所述。即，雖然尚未清楚為何使用具有此等機械性質之微孔性膜之電池改良了安全性的原因，但是可認為：因為微孔性膜之機械強度低於隔板，所以經由釘滲透所形成之碎片係留在電極表面上，以致陰極與陽極間之接觸並未達到完全短路，而留下若干電

五、發明說明(7)

阻，藉以抑制爆裂和燃燒。具體表現本發明之微孔性膜的強度通常低於習用之隔板的強度約2至3數量級，但是因為本發明的微孔性膜係經直接形成在電極基底上，所以不需要特高之強度。

該微孔性膜的機械性質可使用習用之測量儀器在室溫下予以量計。強度係經由將最大載荷除以樣品的表觀起始截面積而獲得。彈性模數係經由識別載荷中之梯度VS十字頭移動距離圖，將梯度之最大值乘以握持間隔，及將乘積除以樣品之截面積而獲得。微孔性膜的樣品係由將它自電極之表面上剝離或經由形成一薄膜在金屬箔上並溶去金屬留下薄膜而獲得。

具體表現本發明之微孔性膜（舉例而言，其主要係由 α 型PVDF所組成）是電絕緣體及具有離子滲透率。因此，亦可使用它作為隔板薄膜。當使用該電極至少作為陰極和陽極之一時，可建立一種電池，即使未放置一片隔板膜在各電極間。此方式提供此等優點即：不需要使用習見之昂貴隔板薄膜；可以簡化習用之複雜製造過程；及可以防止產量下降（係由於經由電極製造時不精確軋製所致使之陰極與陽極間之傳導（短路））。此外，因為覆蓋之隔板的薄膜性質，當與使用一片習用隔板薄膜之情況相比較時，可減少電極間間隙。因此，可以增加經填充入電池罐中之電極的數量（可以改良電池容量），及可縮短電極間距離。而且，因為對抗離子滲透性之阻力小，所以可以減少在高放電電流時之電容下降。此外

五、發明說明(8)

，在習用之隔板的情況下，除非厚度通常是大約 $25\mu\text{m}$ ，否則，舉例而言，當捲軋電極時，會發生短路，但是如本發明中，經直接形成在電極上之隔板可充分防止短路，即使厚度為大約 $10\mu\text{m}$ 。

當然，當至少陰極或陽極是本發明的電極時，亦可將一個隔板薄膜安裝在各電極間。因為產量改良了，此方式可能合宜。此外，如果將微孔性膜和隔板共同使用，則停止電流特性可有利地在短時間內可靠產生。

所熟知者：可使用 PVDF 的離子可滲透薄膜在電池中作為聚合物固態電解質或微孔性膜。因此，使用聚合物固態電極揭示於美國專利案 5296318 和 WO-A-95/06332 等中。此等係與均相聚合物電解質有關而其特徵為：該聚合物膜不含空隙或孔隙來抑制產生樹枝狀晶體及使用具有六氟丙烯之共聚物來降低聚合物之結晶度。在另一方面，使用 PVDF 的微孔性膜在電池中揭示於 JP-A-08-250127 中。在此技術中，使用微孔性膜作為一種結構用以支持一片隔板膜或電極之活性材料，而就應用於電池中而論，簡單將該微孔性膜放置在各電極間。並未敘述將一電極表面直接覆蓋以微孔性膜之方法，亦未敘述該微孔性膜的機械性質。此文獻需要 β 型結構作為 PVDF 之晶體結構來加強離子導電率，且據說：為了此項目的，必須拉伸或張緊該薄膜。在另一方面，余等發現：如果用在改良安全性的效果方面，平常認為係不良且離子導電率低之多孔 α 型 PVDF 覆蓋一個電極之表面，則電池的安全

五、發明說明(9)

性出人意外予以改良。

余等亦發現：具體表現本發明之電池在電化學安全性試驗方面（例如過充電試驗和加熱試驗）亦係有效。即，余等發現：即使通常使用各種安全裝置例如，壓力防爆裂板，PTC元件和電流停止閥而試圖避免於電池使用例如，過充電和加熱時之各種問題，本發明的電池可通過此等電化學安全試驗例如，過充電試驗和加熱試驗，即使不使用此等措施。關於該項效果之原因不清楚，但是據評估：微孔性膜的停止電流特性見效果而避免了此等問題。

存在於本發明電極的電極構件上之微孔性膜可經由下列(1)至(3)項操作予以製造：(1)浸沒含有適合該聚合物之良好溶劑之聚合物溶液薄膜入一種不良溶劑中，以便經由不良溶劑取代良好溶劑，或(2)加熱含有發泡劑之聚合物膜或(3)浸沒含有可溶於溶劑中之一種物料的聚合物薄膜入該溶劑中以便溶出該物料。

首先，將第(1)類程序敘述如下。將一種聚合物溶入一種溶劑中而製成原(料)溶液。即，將大約1重量%至20重量%的PVDF溶入N-甲基-2-吡咯烷酮中。然後，舉例而言，根據浸漬方法等，將經製成薄片之一個電極構件浸沒入該原(料)溶液中歷一段經預定之時間（宜為大約1秒至10分鐘）及提升。若必須，除去經澱積在電極構件上之額外原(料)溶液。在完成浸沒後，將該電極構件浸沒入一種萃取溶劑中，例如水，甲醇，乙醇，丙酮或

五、發明說明(10)

己烷(一種或多種作為混合溶液)歷一段經預定之時間,宜為10秒至100分鐘並提升,經由該萃取溶劑取代經直接形成在電極構件上之PVDF中之溶劑,因此使PVDF薄膜呈微孔性膜。其後將它乾燥,若必須,舉例而言,經由輥壓方法予以壓製而獲得具有經直接形成在本發明的電極構件上之微孔性薄膜之電極。上述壓製之操作可使薄膜之微孔變形至某一程度,但是如果選擇壓製狀況

(例如,壓力和溫度),導電之材料,黏合劑和混合比率,可獲得隔板性能不受損害之薄膜。本發明電極的微孔性膜之薄膜密度可能是大約 0.1 至 3.0g/cm^3 。此方法具有優點即:該微孔性膜的厚度和孔隙度可經由適當選擇製造狀況而予相當容易控制。

在第(2)類的方法中,將自無機發泡劑中所選出之一種或多種發泡劑例如,碳酸銨,碳酸氫銨和亞硝酸鈉與氯化銨的等莫耳混合物及自有機發泡劑,例如,二亞硝基戊四胺(DPT)和 N,N' -二甲基- N,N' -二亞硝基對苯二醯胺,以碲醯肼為基礎之發泡劑,例如,苯碲醯肼,對-甲苯碲醯肼及對,對'-氧基雙-3,3'-二碲醯肼,二苯基碲及以偶氮為基之發泡劑例如,偶氮二異丁腈,偶氮二碳酸胺(AC),偶氮二羧酸鋇及二乙基偶氮二羧酸鹽中所選出者添加至(1)中所製備之原溶液中及將混合物均勻混合。舉例而言,根據浸漬方法,將經製成薄片之電極構件浸沒入含有發泡劑之原溶液中歷數秒至大約10分鐘,予以提升。若必須,移去經淤積在電極構件上之額外

五、發明說明(11)

原溶液。其後，將它在攝氏數十度至200℃下乾燥，予以發泡，及若必須，如(1)中所述，將它壓製而獲得本發明之電極，其具有經直接形成在電極構件上之多孔隔板薄膜。當使用DPT或AC(舉例而言)(發泡溫度高)時，使用一種發泡助劑有效，例如，水楊酸，硬脂酸，鋅粉末或以脲為基之化合物。

在第(3)類之方法中，舉例而言，使用與第(2)類的方法中用以摻合發泡劑者相同方法，將氯化鈉的細粉末摻入一片薄膜中，及將該膜浸沒入水中而溶出氯化鈉，藉以產生一種多孔薄膜。該多孔膜之厚度宜是200 μ m或更小，更宜是50 μ m或更小，最宜是25 μ m或更小，來降低電池的內電阻。

作為PVDF的晶體結構，已知有 α 型， β 型， γ 型和 δ 型。本發明中所使用之微孔性PVDF膜宜屬於 α 型結構。該晶體結構可經由通常廣角X射線繞射予以識別。 α 型結構可經由利用Cuk α 射線之X射線繞射測量時所觀察之接近18至19°之強(100)，(020)和(001)等繞射予以證實。

在上文中，僅敘述由PVDF所造成之微孔性薄膜，但是就PVDF顯示 α 型而論，宜亦可能使用與另外聚合物之摻合物，或與另外聚合物之混合物。

該微孔性膜的孔隙度宜較大，以便改良離子導電率，但是，如果它太大，則電極表面覆蓋效果下降。因此，孔隙度宜係40至90%，更宜65至90%。存在於具體表現

五、發明說明(12)

本發明之電極上之微孔性膜的孔隙度，在將它形成在電極構件上之狀態中難以量計。因此，經形成在基底例如，一片金屬箔上之微孔性膜，係經由下列水銀孔率測定法予以量計。即：抽空含有樣品之一只測定池（至大約0.7Pa）並注入水銀。將該測定池安裝在一具孔率計（2000型，由Carlo Elba公司所造）中，孔隙度係在100kPa至190kPa之測量壓力範圍內予以量計。孔隙的分佈亦經由一具孔率計予以測量。本發明中所使用之微孔性膜的孔徑中值大小宜是40至1500nm。如果中值大小小於40nm，則電池的放電電流容量比受損而如果大於1500nm，則減少安全性之改良。

可存在於具體表現本發明之電池中之另外重要構成特徵即：捲軋並層合電位等於陰極之導體與電位等於陽極之導體使相互面對及經由一個隔板沿著至少一匝（宜為一匝以上）的長度予以相互分開。此種組合體敘述如下。

通常，如果來自電池罐外部之物理衝擊作用為使電池罐變形（例如，在釘穿透或壓碎試驗中），例如，使陰極和陽極變形而損壞隔板，致使陰極材料和陽極材料或陰極集電器和陽極集電器相互接觸（電短路）。在電短路之部份中，使短路電流集中而產生焦耳熱，而隨著溫度上昇，陽極及／或陰極與電解質間起反應以及經由呈帶電狀態之陰極材料的分解而放釋出活性氧最後造成爆裂且可能著火。然而，經由提供電位等於陰極之導體及電位等於陽極之導體（將彼等捲軋並層合而相互面對）

五、發明說明(13)

，同時經由一隔板予以相互分開歷至少一匝，此方式容許在起始短路部份上所產生之熱予以產生在並無呈帶電狀態之任何不穩定活性材料之一位置上，來抑制呈帶電狀態之陰極陽極的分解，因此抑制或防止電池的爆裂及燒起來。關於此點，余等 JP-A-08-085313 中已經揭示一種電連接之導體，亦可將此導體與一集電器成為整體。

如果具有各導體相互面對之該部份存在於經捲軋之電極的最外部份中，則輻射至電池之外部容易。當起始短路發生在最外部份中時（如在釘滲透試驗中），則經認為是有效。如果具有各導體相互面對之該部份存在於經捲軋之電極的最內部份中，則當起始短路有可能發生在最內部份中，捲半徑小時（如壓碎試驗中），則經認為有效。因此，以一同使用彼等較佳，因為可以產生一種電池，其在釘穿透試驗及壓碎試驗兩者中有效。此外，亦可使用電池罐作為電位等於陰極或陽極之一個導體。而且，亦可以將極性與電池罐不同之一個外部電極設置在電池罐外部，環繞該電池罐且可藉隔板與它相分隔。此方式可能其普遍性和可交換性優良，因為可將它應用至所有電池上作為安全裝置。

存在電位等於陰極之導體與電位等於陽極之導體間之隔板可能是通常使用於電池中之微孔性聚乙炔膜或經設置在本發明的電極上之覆蓋之微孔性膜。此外，一同使用彼等對於防止通常使用時之短路亦屬有效。

上述構成不僅對於瞬時之能量消耗有效，而且被認為

五、發明說明(14)

保證較大之安全性，舉例而言，即使當在釘穿透試驗中，將釘維持在捲製之電極中的適當位置時，因為評估在電位等於各有在最外部份及／或在最內部份中之陰極與陽極之各導體間該短路部份上之電阻是最小，所以使短路電流集中在該短路部份上。

第1圖顯示：具體表現本發明之一種電池。環繞電池罐5，電位等於陽極，設置一電絕緣隔板12並環繞它，與電池蓋7呈電連接之導體13，電位等於陰極予以層合成為一外部電極。

隔板12的材料並未特別限制，只要它能將電池罐5與導體13電絕緣，且可能是一個薄片，經覆蓋之膜（舉例而言，存在於本發明之電極上之微孔性膜）或聚合物的珠粒等，例如聚乙烯，聚丙烯，聚酯，聚四氟乙烯或聚乙二醇（分子量為1000或更大），此等聚合物之層合物（例如，聚丙烯／聚乙烯／聚丙烯），一種橡膠例如，含氟之橡膠，矽酮或氯丁乙烯橡膠，非織造織物，紙或玻璃。

隔板12之厚度未予特別限制，舉例而言，可能基於電池的大小及隔板材料而決定。

隔板12不需要覆蓋電池罐的整個周圍而可僅覆蓋部份的電池罐周圍，只要它可電絕緣導體13。此外，其較佳者為：當來自外部之物理沖擊起作用而使電池罐變形（如在釘穿透試驗或壓碎試驗中）時，電池罐5與導體13相互快速接觸。亦所意欲者：當將電池罐內部加熱時

五、發明說明 (15)

，無論什麼原因，或當將電池曝露於高溫下時，致使該隔板熔融，致使電池罐5與導體13相互接觸（短路），容許放釋能量。

隔板12可經由捲繞它環繞電池的周圍或在產製電池前或後，使用隔板覆蓋電池罐而安裝。另外，亦可將它預先黏附或施加至導體13上。舉例而言，可將隔板12和導體13安裝在電池罐的最內部份中，如下所述。通常，將一陰極薄片，隔板和一陽極薄片捲軋成為經捲軋之電極。當捲軋陰極和陽極時，將陰極集電器捲軋在未經覆蓋以陰極材料之該部份上，留下經覆蓋以陰極材料之部份供稍後捲軋，及捲軋僅該部份的集電器和隔板歷至少一匝以上之距離。其後，可使用所熟知之方法用以製造電池。在此狀態下，如果該電池罐經由一只釘子予以穿透或在其他狀況下而變形，則電池罐在未經覆蓋以陰極材料之該部份上接觸陰極集電器而形成短路。此外，除去陰極以外，如果將陽極亦相似捲軋，則各個導體在較低之電阻下相互接觸而有效改良安全性。反之，在最內之部份的情況中，將未經覆蓋以陰極集電器之陰極材料之該部份捲軋成前者一半，並捲軋僅該部份的集電器和隔板歷至少一匝以上之距離。隨後，使用所熟知之方法用以製造電池。除去陰極以外，如果將陽極亦相似捲軋，則短路發生在較低之電阻時而有效改良安全性，如在提供該部份（其中，各導體相互面對）在最外部份中的情況。此外，自明者是，即使將電池罐連接使電位等於陰

五、發明說明(16)

極，如果倒轉陰極與陽極，可獲得相似效果。

即使預先將電位等於電池罐之電極層合及經由在該電池罐的最外部份及／或最內部份中的隔板予以分隔，可層合電位等於其他電極之一個電極，在其外部及／或內部。當經由一片隔板予以相互分開時，因此，就可實現本發明的目的而論，沒有問題。此外，即使將陽極或陰極材料層形成在並非面對另外導體之該面上的導體上，就可實現本發明的目的而論，沒有問題。

導體13並未特別限制，只要它是能導電，且可能是一種金屬之材料或含碳之材料。鑒於加工性能和成本，特別，以金屬材料較佳，例如鋁，銅，鎳，不銹鋼和鐵。可將導體13電連接至集電器上，或該集電器可部份地不含任何陽極或陰極材料，供使用作為導體13。亦可形成通常使用於電池之一片保護薄膜，例如熱可收縮之膜環繞導體13，而無任何問題。

本發明的安全性機構不一定需要予以設置在電池本身中。可將一個電池組合（其中有許多電池予以串聯及／或並聯）全部或部份使用一片隔板覆蓋，且亦可層合經連接至一個部件（其極性與電池罐相反）上之一個導體，而無任何問題，只要如本發明中一樣，安全性機構有效發揮功能。

本發明中所使用之含碳之材料未予特別限制，且就大體而論，舉例而言，可使用一種經燒裂之有機材料或石墨罐。作為含碳之材料，宜使用一種粉末狀含碳之物料

五、發明說明(17)

或粉末之纖維狀含碳之物料。可使用之粉末狀含碳之物料包括天然石墨，人造石墨，焦炭例如，流體焦碳，煤或石油之瀝青，經燃燒之內消旋碳微珠粒，焦化之樹脂例如，聚丙烯腈(PAN)或其共聚物，纖維素，聚乙二醇，木質素，PVC，聚醯胺，聚醯亞胺，酚醛樹脂和糠醇。可使用之纖維狀含碳之物料包含自PAN或任何其共聚物所獲得之以PAN為基之碳纖維，自煤或石油的瀝青所獲得之以瀝青為基之碳纖維，自纖維素所獲得之以纖維素為基之碳纖維及自低分子之有機物料氣體所獲得之蒸氣生長之碳纖維。此外，亦可使用舉例而言，經由燃燒上述之聚乙二醇，木質素，PVC，聚醯胺，聚醯亞胺，酚醛樹脂和糠醇所獲得之碳纖維。

其中，可適當選擇符合電極和電池的特性之一種含碳物料（欲將它使用於電極和電池中）。使用含有一種鹼金屬鹽之非水性電解質時，經使用於二次電池的陽極中之含碳物料宜是以PAN為基之含碳物料，以瀝青為基之含碳物料或氣相生長之碳纖維。特別鑒於良好摻雜鹼金屬離子，尤其是鋰離子，宜使用以PAN為基之碳物料。粉末狀含碳之物料的顆粒大小宜為0.1至100 μm ，更宜為1至50 μm 。應決定碳纖維之直徑而容許容易應用，但宜是1至1000 μm ，更宜1至20 μm ，最宜3至15 μm 。亦屬較佳者為：使用不同直徑之數種碳纖維。碳纖維的平均長度宜是1mm或更小，更宜是50 μm 或更小，最宜是8至30 μm 。作為下限，纖維長度對於纖維直徑的

五、發明說明(18)

比率(縱橫比)宜是1或更大。如果平均長度超過1mm,則形成漿體,而當將電極形成為薄片時,塗覆性不良。此外,當電極經由使手它而造成時,陰極與陽極間之可厭的短路有可能發生。如果縱橫比小於1,則在形成粉末時,經由分裂所曝露之活性碳面的比率變得過大,而其結果是,循環特性變得不良。纖維的平均長度,舉例而言,可經由利用一只顯微鏡例如SEM來觀察,測量20或更多支碳纖維的長度予以獲得。為了切割或研磨碳纖維至1mm或更小,可以使用各種研磨機。

考慮循環特性與容量性能間之平衡,看情形由石墨粉末和碳纖維所組成之混合物或由非晶態碳粉末和碳纖維所組成之混合物可能較佳。

除去含碳之物料以外,舉例而言,亦可使用選自下列之一種金屬的氧化物作為陽極材料:周期表中第IVB及/或V-B族類金屬(Ge, Sn, Pb, Sb, Bi)和In, Zn與Mg,或一種化合物例如,聚烯烴,如JP-A-07-325293號中所揭示者。

作為本發明的陽極,可以使用用以加強集電功能之一種金屬例如銅或不銹鋼作為集電器。該金屬之集電器

(唯並非限制為此等)可能是箔,纖維或網孔,舉例而言,當使用箔作為金屬之集電器時,可將該金屬箔覆蓋以一種漿體而產生一個電極片。將碳黑例口,乙炔黑或爐黑添加至該電極片上作為導電之材料來更進一步加強集電功能。此外,為了改良導電率,亦可添加一種導電

五、發明說明(19)

之粉末例如，碳粉末或金屬粉末。

本發明的電極中所使用之陰極材料可能是人造或天然石墨粉末，氟化碳或一種無機化合物例如一種金屬氧化物或有機高聚物。在此情況中，如果使用一種無機化合物例如，一種金屬氧化物作為陰極，則使用摻雜和未摻雜之陽離子而造成充電與放電反應。在有機高聚物之情況中，充電與放電反應係由摻雜和未摻雜陰離子而造成。因此，基於所使用之材料，採用各型的充電與放電反應，並適當選擇此等型式的反應來適合個別電池的所需要之陰極特性。特別，可使用通常二次電池中所使用之陰極材料，其包括無機化合物例如，過渡金屬氧化物和過渡金屬硫屬包括鹼金屬，共軛之高聚物例如，聚乙炔，聚對伸苯基，聚伸苯基伸乙烯基，聚苯胺，聚吡咯和聚噻吩以及與二硫化物鏈交聯之高聚物。其中，在使用含有鋰鹽之非水性電解質之二次電池的情況中，宜使用過渡金屬氧化物及鈷，錳，鎳，鉬，鈮，鉻，鐵，銅和鈦的過渡金屬硫屬。特別，宜使用 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1.0$)， Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.0$)，鋰化合物氧化物（其中具有某些此等金屬元素經由鹼土金屬元素及／或過渡金屬元素所取代）（例如，JP-A-09-017430）， Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1.0$) 及 $\text{Li}_x\text{MnO}_{2.4}$ ($0 < x \leq 1.3$)。

作為本發明的陰極，可使用一種金屬例如，鋁，鎳，不銹鋼或鈦作為集電器以便加強集電功能，如在陽極中一樣。此外，可添加碳黑例如乙炔黑至陽極中。而且，

五、發明說明 (20)

為了改良導電率，亦可添加一種導電之粉末例如，碳粉末或金屬粉末。

製造陰極或陽極之方法並無特別限制。將集電器覆蓋以經由捏和一種黏合劑，陽極或陰極材料和導電材料連同一種有機溶劑或水所獲得之一種糊狀物，予以乾燥並壓成片。經使用以製成糊之溶劑及固體含量並無特別限制，舉例而言，可基於所使用之樹脂，覆蓋方法和乾燥狀況予以適當決定。該糊狀物可含有各種添加劑例如，用以改良塗覆性之界面活性劑，消泡劑，分散劑，紫外光吸收劑及穩定劑用以改良儲存穩定性。

作為經使用於具體表現本發明之電池中的電解質，可以使用習用之電解質並無任何限制。舉例而言，可以使用含水之酸或鹼性溶液及非水溶劑。其中，關於經使用於二次電池中之含有任何上述鹼金屬鹽類的非水性電解質，宜使用者是碳酸伸丙基酯(PC)，碳酸伸乙基酯(EC)， γ -丁內酯(BL)，N-甲基吡咯烷酮(NMP)，乙腈(AN)，N,N-二甲基甲醯胺，二甲亞碸，四氫呋喃(THF)，1,3-二氧戊環，甲酸甲酯，環丁碸，嗎啉烷酮，亞硫鹽氮，1,2-二甲氧基乙烷(DME)，碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯(DEC)，二甲基咪唑烷酮，其衍生物及其混合物。

作為經包含在電極溶液中之電解質化合物，較佳所使用者是鹼金屬之鹵化物，特別是鋰；高氯酸鹽，硫代氯酸酯，硼氟化物，磷氟化物，砷氟化物，鋁氟化物及硫

五、發明說明 (21)

酸三氟甲酯。

可將本發明應用於各種電池，且其屬於原電池組和二次電池，可將本發明應用至其上之電池並無特別限制，然而，宜將本發明使用於二次電池，尤其是，作為非水性電解質二次電池之一種鋰金屬二次電池，或鋰離子二次電池。電池之形式並未特別限制，可以使用方形，圓柱形，卡式或硬幣形的任一種。

隨著增加電池能量，電池之安全性通常易於下降，而關於高能量電池，舉例而言，具有高能量之鋰離子二次電池，保證安全之技術是一個重要論點，即使它不使用鋰金屬作為陽極。宜可使用本發明作為保證此項高能量電池的安全性之一個措施。特別，可有效使用本發明作為下列電池的安全性改良措施，此電池具有 265Wh/l 或更大之容積能量密度及／或 110Wh/kg 或更大之重力計能量密度，更宜為 300Wh/l 或更大之容積能量密度及／或 125Wh/kg 或更大之重力計能量密度。

本發明可提供具有高容量之電池，較詳言之，具有良好放電電流容量比，良好活期容量比，良好循環特性及高安全性之電池。

可將使用本發明之電極的二次電池廣泛使用供各種攜帶式小電子裝置用，例如，視頻照相機，個人電腦，字處理機，無殘電卡式磁帶匣，攜帶式電話，可攜帶之終端機，CD唱機，MD唱機，電動刮鬍器，液晶電視機和玩具，及亦供電動摩托車使用。

五、發明說明(22)

本發明的特佳具體實施例，參照下列實例予以敘述如下。

實例 1

(1) 製造陰極構件

稱量市售之碳酸鋰 (Li_2CO_3) 和鹼性碳酸鈷 ($2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$) 而獲得 $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ 之莫耳比率，在由氧化鋁所造成之球磨機中溼混合（使用乙醇作為研磨溶劑），及在 900°C 下，於空氣中熱處理歷 20 小時而合成 LiCoO_2 。將它在球磨機中研磨而獲得 LiCoO_2 粉末作為活性陰極材料。

稱量 91 重量% 的該陰極材料，6 重量% 的 PVDF (KF 聚合物 #1100，係由 Kureha 化學工業有限公司所造) 及 3 重量% 之乙炔黑 (由 Denki Kagaku Kogyo K.K. 公司所造，"Denka 黑")，及添加相同數量的 NMP。將該混合物捏和而造成一種糊狀物。將該糊狀物施加至 $16\mu\text{m}$ 厚鋁箔的一面上，以便每單位面積， LiCoO_2 的重量可能是 $200\text{g}/\text{m}^2$ ，及在 100°C 下乾燥歷 15 分鐘。將該糊狀物亦施加在另一面上及在 100°C 下乾燥歷 30 分鐘，並另外在 180°C 下歷 15 分鐘而產生使用 LiCoO_2 之一電極薄片。將該電極薄片在大約 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 之線性壓力下，滾軸壓製，予以黏合至一個鋁集電器上。將它切成長條而獲得總厚度為 $190\mu\text{m}$ 之陰極構件。

(2) 製造陽極構件

稱量 85 重量% 的短碳纖維 (由 Toray 工業有限公司所

五、發明說明 (23)

造之 "Torayca" 研磨之纖維：MLD-30)，10重量%之PVDF（如先前所述）及5重量%之乙炔黑（如先前所述）及添加大約1.4倍數量之NMP。捏和該混合物而獲得一種糊狀物作為陽極材料。

將該糊施加至一片 $10\mu\text{m}$ 厚銅箔的一面上並在 100°C 下乾燥歷15分鐘。將該糊亦施加至另一面上，但以較少之數量以便提供每單位面積，較低比例的陽極材料，並在 100°C 下乾燥歷30分鐘及另外在氮氣流中，在 200°C 下（乾燥）歷15分鐘而產生使用短碳纖維之電極薄片。將該電極薄片在大約 $100\text{kg}/\text{cm}$ 之線性壓力下，滾軸壓製，予以黏合至銅箔集電器，及切成長條而獲得供電池用之 $200\mu\text{m}$ 厚電極構件。

(3) 製造微孔性膜用之原溶液

將NMP添加至PVDF（如先前所述），及攪拌該混合物予以完全溶解，及在真空中除沫而產生含有15重量% PVDF之NMP溶液。

(4) 製造微孔性膜

根據浸漬方法，將(1)中所產生之陰極構件浸沒入(3)中所產生之溶液中，予以提升，浸沒入甲醇溶液中歷20分鐘及在 60°C 下乾燥歷20分鐘而產生電極。經形成在電極上之微孔性膜的厚度經由掃描電子顯微鏡(SEM)予以觀察，發現是 $15\mu\text{m}$ 。根據相同方法，亦將(2)中所產生之陽極構件，覆蓋以微孔性膜。所獲得之微孔性膜的厚度是 $12\mu\text{m}$ 。使經形成在此等電極上之微孔性膜的晶體結

五、發明說明(24)

構歷經利用 $\text{CuK}\alpha$ 射線之 X 射線繞射，其結果是，觀察到可歸因於各自在 17.87° ， 18.39° 與 19.19° 之 (100)，(020) 和 (001) 平面之強繞射線而識別：該等 PVDF 微孔性膜是屬於 α 型結構。此外，根據相同方法，將微孔性膜產生在一片鋁金屬箔上，及溶解該鋁金屬箔而獲得微孔性膜。重疊十片該膜及使用一只通用材料試驗機（由 Instron 公司所造，1185 型）予以拉伸試驗，而強度和彈性模數係根據十字頭移動距離方法而獲得。結果示於表 3 中。此外，根據水銀滲透方法（由 Carlo Elba 公司所造之水銀孔率檢測計 2000），測量孔隙中值直徑及孔隙度。結果亦示於表 3 中。

(5) 電解質

製造一種溶液，其具有經溶解入由等體積的 PC 和 DMC 所組成之混合物中的 1 莫耳 / 升之 LiPF_6 。

(6) 製造電池

本發明的非水性電解質二次電池的示意垂直截面圖示於第 2 圖中。在電池罐 5 中，將陰極 1 和陽極 2 各自頂塗以 (4) 中所獲得之微孔性膜，將上述各物捲軋及將絕緣體 4 安裝在頂和底部。

將電池蓋 7 經由通過密封墊片之堵縫予以安裝在電池罐 5 上，將彼等通過陽極引線 10 和陰極引線 11，各自與陽極 1 和陰極 2 呈電連接。

此種非水性電解質二次電池其製造如下述。將由鎳所造成之陽極引線 10 及由鋁所造成之陰極引線 11 焊接至陽

五、發明說明(25)

極 1 和陰極 2 的各自集電器部份 8 與 9。作為陽極 1 與陰極 2 的集電器部份，部份使用習用隔板，且當層合陽極 1 與陰極 2 時，將彼等螺旋式捲軋而獲得螺旋式捲軋之電極。作為防止陰極 2 和陽極 1 的集電器間電短路的方法，可均勻施加一種室溫硬固之環氧樹脂（電絕緣體）及予以硬化，或可施加微孔性膜作為頂塗層。除了上述塗層與電絕緣樹脂以外，舉例而言，可黏附一電絕緣帶或可使用任何其他方法以便實現防止陰極與陽極間電短路之目的。

在將絕緣板 4 安排在如上所製備之螺旋式捲軋之電極的頂端及底端上以後，將該組合體嵌入電池罐 5 中，將陰極引線 11 焊接至電池蓋上及將陽極引線 10 焊接至電池罐 5 上。將電解質在氬大氣的球形匣中注射入電池罐 5 中。將該電池罐 5 通過，用瀝青塗覆在表面上之絕緣密封墊片 6 予以堵縫，固定電池蓋 7 並保持該電池內部氣密。以此種方式，組合成 18650 大小的十一個圓柱形非水式二次電池。

關於此等電池，將一個電池在恒流時及在恒壓下，以 4.2V 的充電終端電壓及 1A 的充電電流充電，及在恒流時，以 2.75V 的放電終端電壓及 0.2A 的放電電流放電而獲得起始容量。然後，實行相似之充電，隨後，在 3.0V 放電終端電壓及 2.0A 放電電流的高效率輸出狀況中，恒流放電，重複此項充電與放電循環 300 次。在第一循環時，將在第 300 循環時之放電量與第一循環時之放電量相

五、發明說明 (26)

比較，而獲得經由下式所表示之壽命容量：

壽命容量比率 (%) =

$$\{((\text{在第 300 循環時之放電量})/(\text{在第 1 循環時之放電量})) \times 100$$

評估重力能量密度，容積能量密度，壽命容量比率及經由下式所表示之放電電流容量比率均示於表 1 中。

放電電流容量比率 (%) =

$$\{((\text{在 2.0A 放電時之容量})/(\text{在 0.2A 放電時之容量}))$$

關於其餘 10 個電池，將 6 個電池在恒流和恒壓下充電歷 3 小時，使用 4.2V 的充電終端電壓及 1A 之充電電流，且根據 UL 標準，試驗各自 3 個電池每一電池之安全性（壓碎試驗和釘穿透試驗）。結果亦示於表 1 中。

關於其餘 4 個電池，實行過充電試驗及加熱試驗（每種試驗 2 個電池）。該過充電試驗與加熱試驗係根據日本蓄電池聯合會的標準化委員會所發佈之“鋰離子二次電池的安全評估準則”予以實施。結果示於表 2 中。

實例 2

除去未將陰極直接覆蓋以微孔性膜以外，實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 3

五、發明說明 (27)

除去未將陽極直接覆蓋以微孔性膜以外，實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 4

除去使用聚丙烯腈 (PAN) 作為微孔性膜之原料以外，實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 5

除去使用聚醯亞胺 (PI) 作為微孔性膜之原料以外，實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 6

除去使用芳族聚醯胺 (AM) 作為微孔性膜之原料以外，實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (28)

和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 7

除去使用聚丙烯酸甲酯(PMA)作為微孔性膜之原料以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 8

除去使用聚硫(PSF)作為微孔性膜之原料以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 9

除去50% PVDF經由硬脂酸鋅(係由Wako Junyaku Kagyo K.K.公司所造，St-Zn: 特級試劑)所取代以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大

五、發明說明(29)

小和孔隙度，其結果示於表3中。

實例10

除去50% PVDF經由硬脂酸鎂（係由Wako Junyaku Kogyo K.K.公司所造，St-Mn：試劑）所取代以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表3中。

實例11

除去25% PVDF經由St-Zn(上述)所取代及25% 經由St-Mn(上述)所取代以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表3中。

實例12

除去10% PVDF經由六溴苯（係由Wako Junyaku Kogyo K.K.公司所造，HBB 試劑）所取代以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表3中。

五、發明說明 (30)

實例 13

除去 10% PVDF 經由受阻胺 (HA: Adekastab LA-82: 由 Asahi Denka Kogyo K.K. 公司所造) 所取代以外, 實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜, 如實例 1 中所述, 測量晶體結構, 機械性質, 孔隙中值大小和孔隙度, 其結果示於表 3 中。

實例 14

除去將使用微孔性膜溶液覆蓋電極的方法自浸漬方法改變為刀塗佈器方法以外, 實行如實例 1 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗的評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜, 如實例 1 中所述, 測量晶體結構, 機械性質, 孔隙中值大小和孔隙度, 其結果示於表 3 中。

實例 15

除去使用下列物料作為活性陰極材料外, 實行如實例 1 中所述之相同方法。稱量氫氧化鋰 ($\text{Li}(\text{OH})$), 氫氧化鎳 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 氫氧化鋇八水合物 ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 及氫氧化鈷 ($\text{Co}(\text{OH})_2$) 成為 $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.002}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 作為氧化物及將該混合物保持在 650°C 下歷 16 小時以便預先燃燒。將它冷卻至室溫及經由一只自動化研鉢再度研磨歷 30 分鐘, 粉碎次級顆粒的內聚力。將它保持在

五、發明說明(31)

750℃下，在與預先燃燒者相同大氣中歷8小時，予以規則性燃燒及冷卻至室溫。將它經由一具自動化研鉢再度研磨而獲得一種活性陰極材料係粉末。與使用此陰極材料之本發明一致之該電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表3中。

實例 16

除去將MLD-30在1150℃下，於氮大氣中熱處理歷4小時以外，實行如實例1中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 17

除去使用實例16中所使用之陽極以外，實行如實例15中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 18

除去下列情況外，實行如實例15中所述之相同方法，

五、發明說明(32)

即：在徑向最外部份上之陰極薄片的終端上，提供未經覆蓋以任何陽極或陰極材料層在任一面上的一個部份

(係經由捲軋之電極中兩個最外之周圍所提供)而經由該捲軋之電極中之兩個最外周圍，提供電位等於陰極之一個導體(集電器之鋁箔)而不須改變電極中經覆蓋部份的長度。電位等於陰極之該導體與陽極和電池罐的電絕緣則經由部份地使用一個聚乙炔隔板而使確實可靠。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 19

除去將微孔性膜形成在陰極與陽極上，及使用隔板在陰極與陽極之間外，實行如實例18中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 20

除去將微孔性膜僅形成在陽極上以外，實行如實例19中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述

五、發明說明 (33)

，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 21

除去將微孔性膜僅形成在陰極上以外，實行如實例19中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 22

除去75重量%的活性陽極材料是石墨粉末（由Ronza K.K.公司所造之KS-25）；25重量%是實例16中所使用之經熱處理之碳纖維及使用經由以1莫耳／升之速率，溶解LiPF₆。在由等容積的PC，EC和DMC所組成之混合溶劑中所獲得之電解質以外，實行如實例20中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表1中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表2中。關於微孔性膜，如實例1中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表3中。

實例 23

除去僅使用石墨粉末（由Ronza K.K.公司所造之KS-25）作為活性陽極材料外，實行如實例22中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結

五、發明說明 (34)

果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小及孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 24

除去下列情況外，實行如實例 22 中所述之相同方法，即：在最外部份上之陽極薄片的終端上，提供未經覆蓋以任何陽極或陰極材料層在任一面上的一個部份（係經由捲軋之電極中一個最外之周圍所提供），亦提供電位等於陽極之一個導體（集電器的銅箔）作為捲軋之電極的一個最外範圍而不須改變電極中經覆蓋部份的長度。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 25

除去下列情況外，實行如實例 22 中所述之相同方法，即：亦在最外部份上之陽極薄片的終端上，提供未經覆蓋以任何陽極或陰極材料層在任一面上的一個部份（係由捲軋之電極的兩個最外範圍所提供），提供電位等於陰極之一個導體（集電器的鋁箔）作為捲軋之電極的各自最外和最內周圍而不須改變電極中經覆蓋部份的長度。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2

五、發明說明 (35)

中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

實例 26

除去下列情況外，實行如實例 22 中所述之相同方法，即：在最外部份上之陰極薄片的終端上，提供未經覆蓋以任何陽極或陰極材料層在面對電池之一面上的一個部份（係由捲軋之電極的一個最外範圍所提供），提供電位等於陰極之一個導體（集電器的鋁箔）作為捲軋之電極的一個最外範圍。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

比較性實例 1

除去未將微孔性膜形成在陽極上，及未提供電位等於陽極之導體及電位等於陰極之導體以外，實行如實例 24 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於隔板，如實例 1 中所述，測量機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

比較性實例 2

除去將陰極和陽極縮短其長度，保持電池容量較低以外，實行如比較性實例 1 中所述之相同方法。此電池的

五、發明說明 (36)

充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗的評估結果示於表 2 中。關於隔板，如實例 1 中所述，測量機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

比較性實例 3

將一片鋁箔用含有 15 重量 % PVDF 之 NMP 溶液覆蓋並浸沒入甲醇中而形成微孔性膜在鋁箔上，另外浸沒入稀氫氯酸中歷 1 分鐘，而使該獨立之微孔性 PVDF 膜與鋁箔分開。將該獨立之微孔性膜與一個聚乙烯隔板，陰極和陽極捲軋在一起而形成一經捲軋之電極。其他操作係如實例 24 中者。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗之評估結果示於表 2 中。關於隔板，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

比較性實例 4

除去將使用含有 15 重量 % PVDF 之 NMP 溶液所覆蓋之陽極浸入由等體積之甲醇和 NMP 所組成之溶液中，代替予以浸沒入甲醇中以外，實行如實例 24 中所述之相同方法。此電池的充電與放電特性及安全性試驗之評估結果示於表 1 中。過充電試驗和加熱試驗之評估結果示於表 2 中。關於該微孔性膜，如實例 1 中所述，測量晶體結構，機械性質，孔隙中值大小和孔隙度，其結果示於表 3 中。

五、發明說明 (38)

表 1

	重力能量 密度 [Wh/kg]	容積能量 密度 [Wh/l]	放電電流 容量比率 [%]	壽命容量 比率 [%]	安全性試驗 釘穿透對壓碎 (爆裂次數/ 試驗時間)
實例 1	122	296	89	92	0/3:0/3
實例 2	122	295	90	93	0/3:0/3
實例 3	122	295	91	93	0/3:0/3
實例 4	122	295	89	92	0/3:0/3
實例 5	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 6	121	293	89	92	0/3:0/3
實例 7	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 8	120	291	89	92	0/3:0/3
實例 9	121	293	89	92	0/3:0/3
實例 10	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 11	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 12	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 13	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 14	121	293	90	92	0/3:0/3
實例 15	140	329	90	91	0/3:0/3
實例 16	128	309	92	93	0/3:0/3
實例 17	144	349	87	92	0/3:0/3
實例 18	143	346	87	92	0/3:0/3
實例 19	144	349	88	92	0/3:0/3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(39)

表 1

實例 20	144	349	88	92	0/3:0/3
實例 21	144	349	88	92	0/3:0/3
實例 22	149	361	90	93	0/3:0/3
實例 23	153	370	91	91	0/3:0/3
實例 24	149	361	90	93	0/3:0/3
實例 25	149	361	90	93	0/3:0/3
實例 26	149	361	90	93	0/3:0/3
比較實 例 1	149	361	90	93	3/3:3/3
比較實 例 2	102	243	90	93	1/3:0/3
比較實 例 3	149	361	90	93	2/3:1/3
比較實 例 4	80	194	25	60	0/3:0/3
比較實 例 5	149	361	90	93	3/3:2/3

(續)

(請先閱讀背面之注意事項,再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (40)

表 2

	過充電試驗	加熱試驗
實例 1	0/2	0/2
實例 2	0/2	0/2
實例 3	0/2	0/2
實例 4	0/2	0/2
實例 5	0/2	0/2
實例 6	0/2	0/2
實例 7	0/2	0/2
實例 8	0/2	0/2
實例 9	0/2	0/2
實例 10	0/2	0/2
實例 11	0/2	0/2
實例 12	0/2	0/2
實例 13	0/2	0/2
實例 14	0/2	0/2
實例 15	0/2	0/2
實例 16	0/2	0/2
實例 17	0/2	0/2
實例 18	0/2	0/2
實例 19	0/2	0/2
實例 20	0/2	0/2

五、發明說明 (41)

表 2

實例 21	0/2	0/2
實例 22	0/2	0/2
實例 23	0/2	0/2
實例 24	0/2	0/2
實例 25	0/2	0/2
實例 26	0/2	0/2
比較性實例 1	2/2	2/2
比較性實例 2	0/2	0/2
比較性實例 3	0/2	0/2
比較性實例 4	0/2	0/2
比較性實例 5	2/2	1/2

(續)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(42)

表 3

	PVDF 晶體結構	強度 [MPa]	彈性模數 [MPa]	孔隙中值 大小 [nm]	孔隙度 [%]
實例 1	α	0.9	46	890	83
實例 2	α	0.9	46	890	83
實例 3	α	0.9	46	890	83
實例 4	-	0.9	47	850	83
實例 5	-	1.2	52	650	82
實例 6	-	1.0	48	700	83
實例 7	-	1.0	47	680	82
實例 8	-	1.1	49	410	83
實例 9	α	0.7	40	780	82
實例 10	α	0.7	40	780	84
實例 11	α	0.7	40	750	82
實例 12	α	0.8	43	780	82
實例 13	α	0.8	44	760	83
實例 14	α	0.9	46	890	83
實例 15	α	0.9	46	890	83
實例 16	α	0.9	46	890	83
實例 17	α	0.9	46	890	83
實例 18	α	0.9	46	890	83
實例 19	α	0.9	46	890	83
實例 20	α	0.9	46	890	83
實例 21	α	0.9	46	890	83

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)

表 3

實例 22	α	0.9	46	890	83
實例 23	α	0.9	46	890	83
實例 24	α	0.9	46	890	83
實例 25	α	0.9	46	890	83
實例 26	α	0.9	46	890	83
比較性 實例 1	-	190	180	120	45
比較性 實例 2	-	190	180	120	45
比較性 實例 3	$\alpha / -$	0.9/ 190	46/1800	890/120	83/45
比較性 實例 4	α	1.3	50	30	25
比較性 實例 5	α	0.2	18	1600	92

(續)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(44)

表 4

	陰 極	陽 極	微 孔 性 膜		其 他
			陰 極	陽 極	
實 例 1	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	
實 例 2	Co基	MLD30	無	PVDF	
實 例 3	Co基	MLD30	PVDF	無	
實 例 4	Co基	MLD30	PAN	PAN	
實 例 5	Co基	MLD30	PI	PI	
實 例 6	Co基	MLD30	AM	AM	
實 例 7	Co基	MLD30	PAM	PAM	
實 例 8	Co基	MLD30	PSF	PSF	
實 例 9	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	微孔性膜/St-Zn
實 例 10	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	微孔性膜/St-Mn
實 例 11	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	微孔性膜/St-Zn, Mn
實 例 12	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	微孔性膜/HBB
實 例 13	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	微孔性膜/HA
實 例 14	Co基	MLD30	PVDF	PVDF	刀式塗佈器
實 例 15	Ni基	MLD30	PVDF	PVDF	
實 例 16	Co基	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	
實 例 17	Ni基	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	
實 例 18	Ni基	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	外部之鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(45)

表 4

實例 19	Ni基	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	外部之鋁+隔板
實例 20	Ni基	MLD30(PB)	無	PVDF	外部之鋁+隔板
實例 21	Ni基	MLD30(PB)	PVDF	無	外部之鋁+隔板
實例 22	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	PVDF	外部之鋁+隔板
實例 23	Ni基	KS-25	無	PVDF	外部之鋁+隔板
實例 24	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	PVDF	外部之鋁和銅+隔板
實例 25	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	PVDF	外部和內部之鋁+ 隔板
實例 26	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	PVDF	一面上之外部之鋁+ 隔板
比較性 實例 1	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	無	隔板
比較性 實例 2	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	無	隔板
比較性 實例 3	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	無	外部之鋁和銅+隔板
比較性 實例 4	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	PVDF	外部之鋁和銅+隔板
比較性 實例 5	Ni基	MLD30(PB)/ KS-25	無	PVDF	隔板

(續)

Co基: LiCoO_2 Ni基: $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.002}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$

PB: 熱處理

外部之鋁: 將鋁箔捲軋在最外部份

內部之鋁: 將鋁箔捲軋在最內部份

外部之銅: 將銅箔捲軋在最外部份

一面上之外部之鋁: 將鋁箔捲軋在一面上, 在最外部份上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

電池用電極及使用其之電池)

本發明係關於作為陽極和陰極的至少一者之電極或電池用電極，其包括一個電極構件及經配置在該電極構件上並與它成整體之一個微孔性膜。該微孔性膜可能主要由一種熱塑性樹脂所組成。

英文發明摘要(發明之名稱：AN ELECTRODE FOR A BATTERY AND A BATTERY USING IT)

An electrode for at least one of the anode and cathode or a battery comprises an electrode member and a microporous membrane disposed on and integral with the electrode member. The microporous membrane may be composed mainly of a thermoplastic resin.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種電池用之電極，此電極包括一個電極構件及經配置在該電極構件上並與此構件成整體之一片電絕緣微孔性膜。
2. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜是至少主要由一種熱塑性樹脂所組成。
3. 如申請專利範圍第2項之電極，其中該熱塑性樹脂含有一種含氟之聚合物及／或一種含硫之聚合物。
4. 如申請專利範圍第3項之電極，其中該熱塑性樹脂含有40重量%或更多的 α 型聚偏氟乙烯。
5. 如申請專利範圍第4項之電極，其中該熱塑性樹脂含有80重量%或更多的 α 型聚偏氟乙烯。
6. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜是一種溼凝固之被覆膜。
7. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜是經凝固在電極構件上之一片膜。
8. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜具有0.1-10MPa之強度。
9. 如申請專利範圍第8項之電極，其中該微孔性膜具有0.5-2MPa之強度。
10. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜具有10-200MPa之彈性模數。
11. 如申請專利範圍第10項之電極，其中該微孔性膜具有10-100MPa之彈性模數。
12. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜之

六、申請專利範圍

孔隙的中值大小是40-1500nm。

13. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜之孔隙度是40至90%。

14. 如申請專利範圍第13項之電極，其中該微孔性膜之孔隙度是65至90%。

15. 如申請專利範圍第1項之電極，其中該微孔性膜含有選自熱吸收劑，阻燃劑和抗氧化劑之至少一種物料。

16. 如申請專利範圍第15項之電極，其中該微孔性膜含有一種有機化合物（其中含有鋅及／或錳）作為熱吸收劑。

17. 如申請專利範圍第15或第16項之電極，其中該微孔性膜含有一種有機化合物（其中含有溴）作為阻燃劑。

18. 如申請專利範圍第15項之電極，其中該微孔性膜含有一種受阻胺系有機化合物作為抗氧化劑。

19. 如申請專利範圍第15項之電極，其中電極構件的材料包括陽極或陰極材料和導電之材料。

20. 如申請專利範圍第19項之電極，其中陰極材料是一種鋰化合物氧化物。

21. 如申請專利範圍第20項之電極，其中該鋰化合物氧化物是 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.0$)， Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.0$) 或此等化合物之任一者具有其金屬元素經由鹼土金屬及／或過渡金屬，元素予以部份取代。

22. 如申請專利範圍第21項之電極，其中陽極材料是一種含碳之材料。

六、申請專利範圍

23. 如申請專利範圍第22項之電極，其中該含碳之材料係由碳纖維及／或石墨粉末所組成。
24. 如申請專利範圍第23項之電極，其中碳纖維是其平均長度為 $30\mu\text{m}$ 或更小之短纖維。
25. 一種含有申請專利範圍第1項之電極的電池。
26. 如申請專利範圍第25項之電池，其中設置一隔板在電極與另外電極之間。
27. 如申請專利範圍第25或第26項之電池，其中將電位等於陰極之一導體和電位等於陽極之一導體捲軋歷至少一匝及予以層合而相互面對，同時經由一片隔板予以相互分開。
28. 如申請專利範圍第27項之電池，其中將相互面對之導體設置在經捲軋之電極的一個徑向最外面部份及／或一個徑向最內面部份上。
29. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該隔板是至少主要由一種熱塑性樹脂所組成之微孔性膜。
30. 如申請專利範圍第25項之電池，其中電池是二次電池。
31. 如申請專利範圍第30項之電池，其中使用一種非水性電解質。
32. 如申請專利範圍第31項之電池，其中該非水性電解質含有一種鹼金屬鹽。
33. 如申請專利範圍第32項之電池，其中該鹼金屬鹽是一種鋰鹽。

六、申請專利範圍

34. 如申請專利範圍第25項之電池，具有至少 265Wh/l 之容積能量密度。
35. 如申請專利範圍第34項之電池，其中該容積能量密度是至少 300Wh/l 。
36. 如申請專利範圍第25項之電池，具有至少 110Wh/kg 之重力能量密度。
37. 如申請專利範圍第36項之電池，具有至少 125Wh/kg 之重力能量密度。

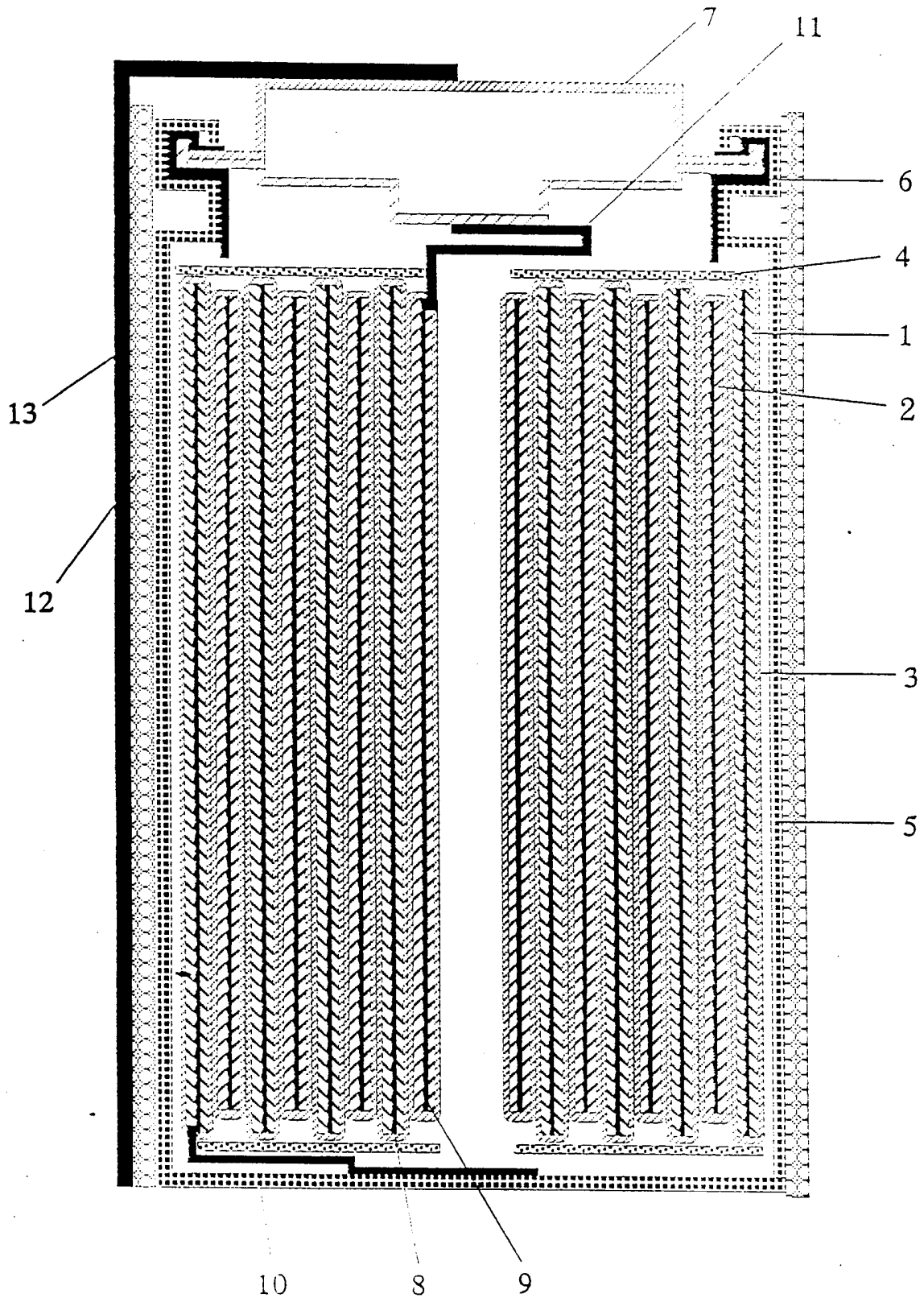
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

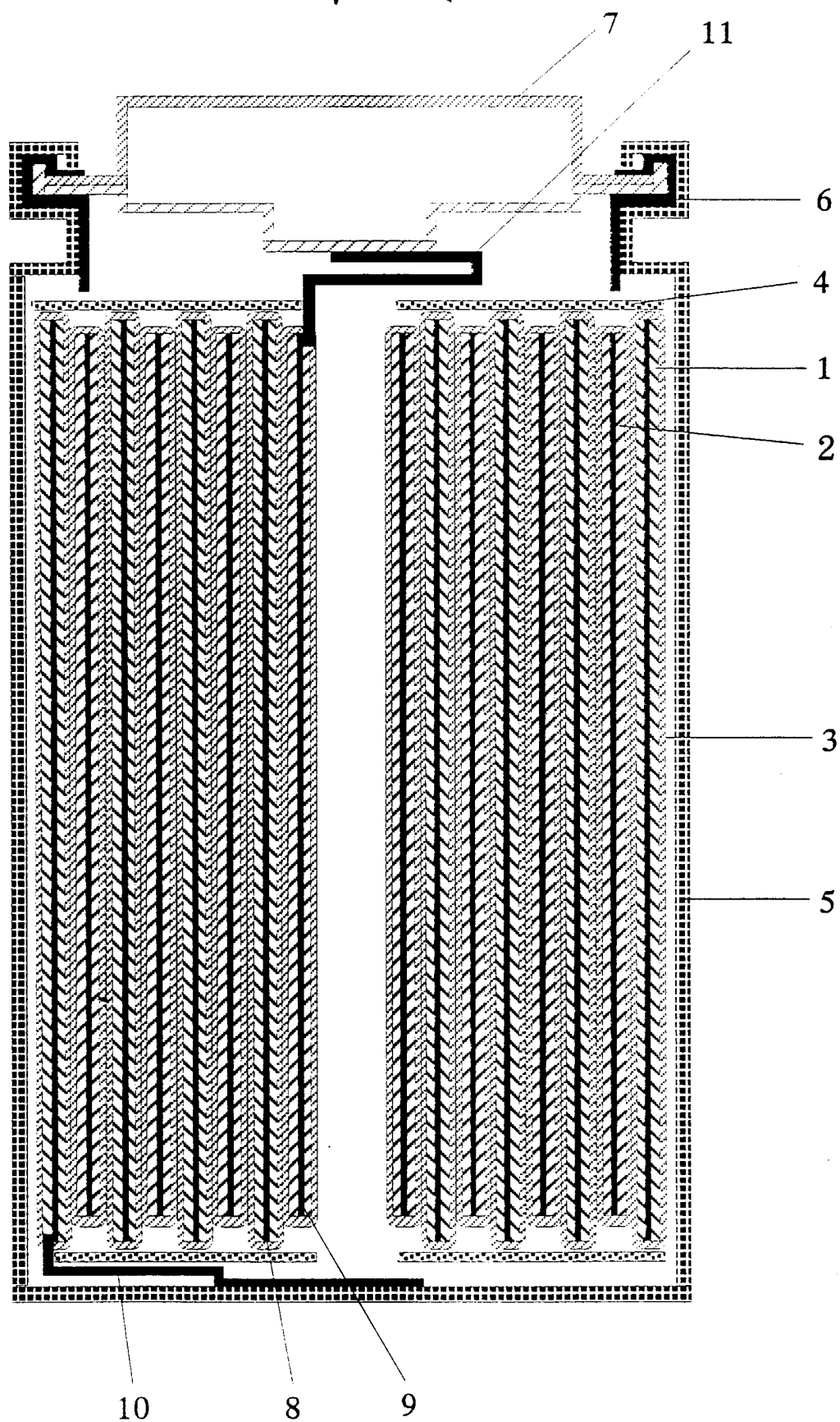
第1圖

86113811

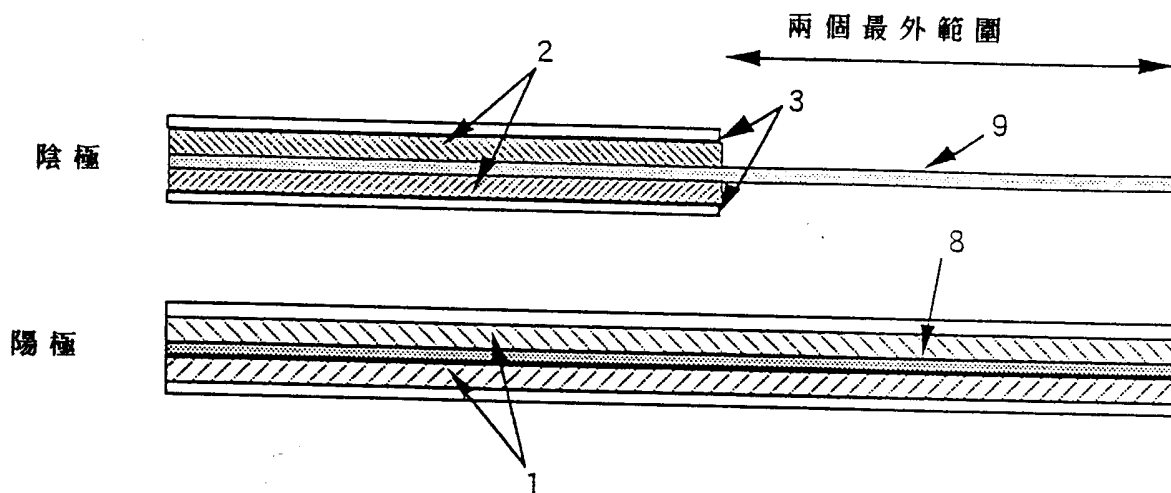


393797

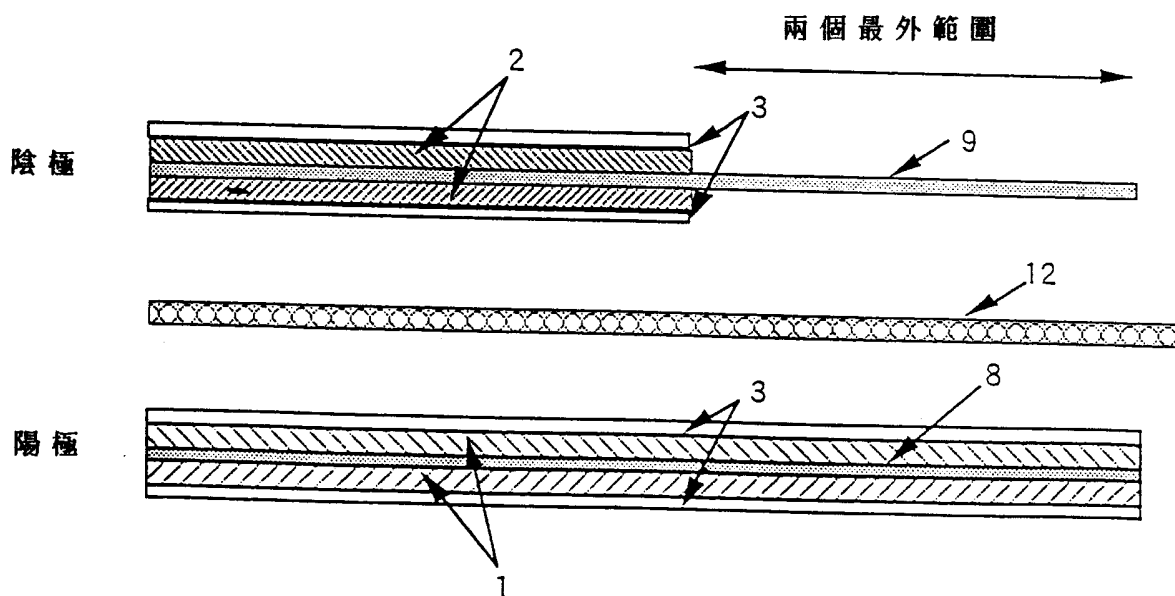
第2圖



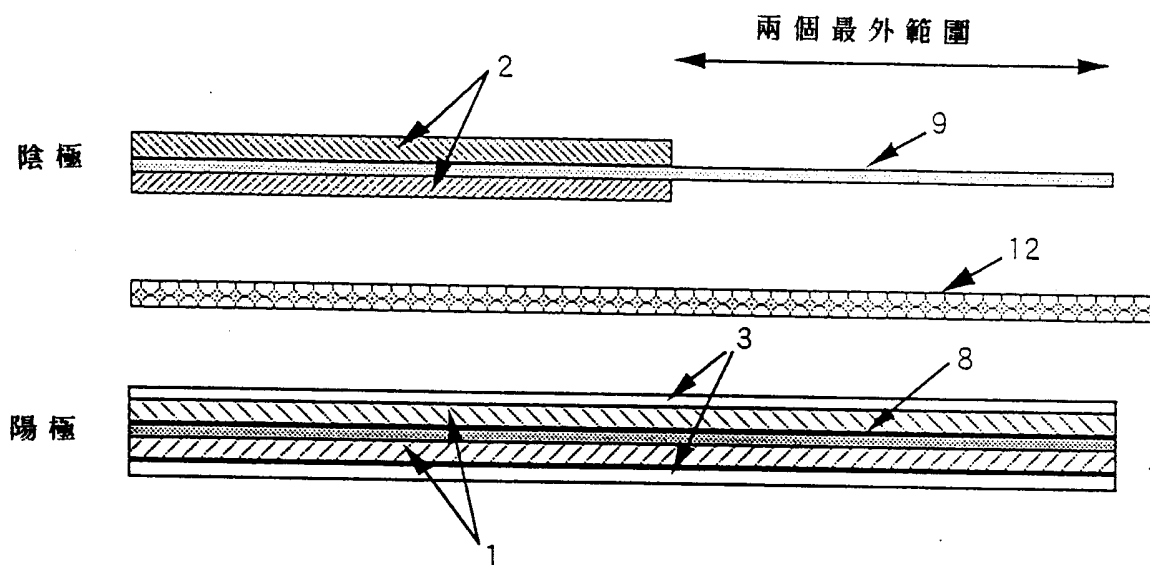
第3圖



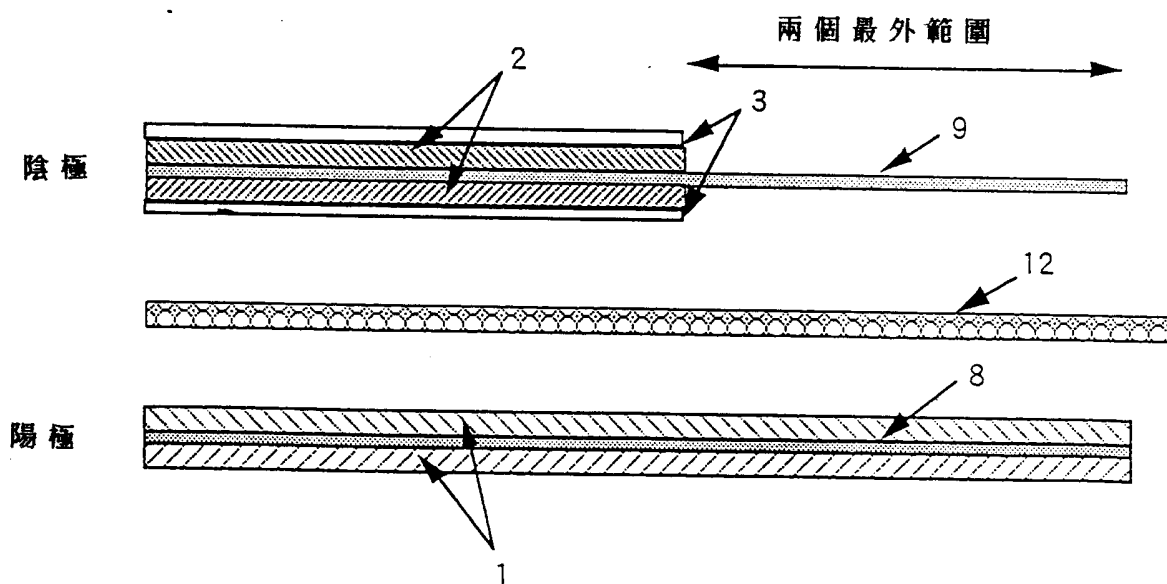
第4圖



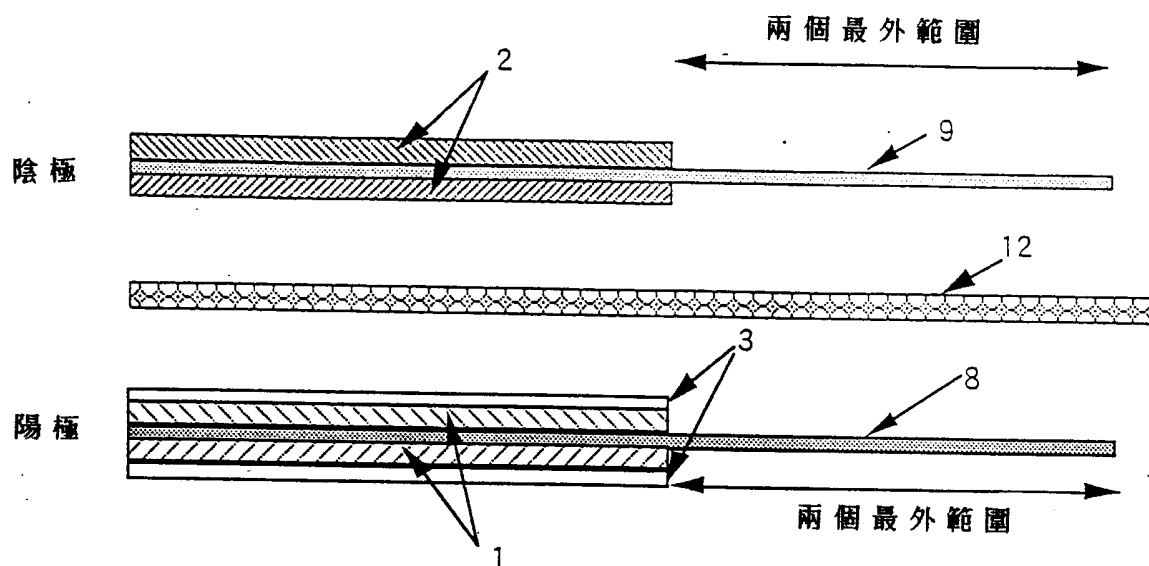
第5圖



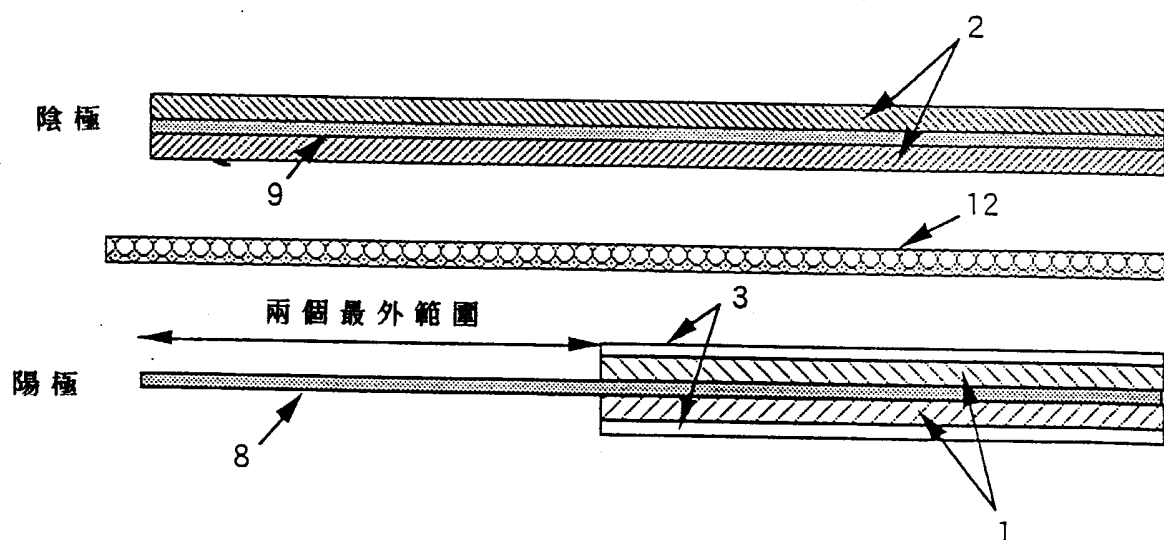
第6圖



第7圖



第8圖



第9圖

