

公告本

申請日期	91 年 4 月 17 日
案 號	91107881
類 別	H01M 10/40

A4
C4

560099

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	非水電解質蓄電池
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 成岡慶紀
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國京都府京都市南區吉祥院西之庄猪之馬場町一番地
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日本電池股份有限公司 日本電池株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國京都市南區吉祥院西ノ庄猪之馬場町一番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 田中千秋

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：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本	2001 年 4 月 20 日	2001-122758	☒ 有主張優先權
日本	2001 年 4 月 26 日	2001-128939	☒ 有主張優先權

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

本發明係關於非水電解質蓄電池。

先行技術

近年來，可攜式電子設備明顯小型輕量化，隨之對其電源電池之小型輕量化，也有極大需求。為滿足如此需求，有種種蓄電池之開發，目前已有高作動電壓、高能量密度的鋰離子電池等非水電解質蓄電池之使用。該非水電解質蓄電池係例如，正極用層狀構狀之複合氧化物鈷酸鋰等，負極用可吸存、釋出鋰離子之碳材料。

然而，該非水電解質蓄電池於重複充放電循環中，有電荷移動阻力上升，放電容量緩慢下降等問題。亦即，隨著充放電時鋰離子之吸存、釋出，負極膨脹、收縮，碳材料發生龜裂。又，伴隨充放電，負極表面長出被膜。於是，龜裂之發生及表面被膜之生長增加電荷移動阻力，故在充放電循環之重複當中，非水電解質蓄電池之放電容量緩慢下降。

為此，本發明之目的乃在提供，可抑制電荷移動阻力之升高，充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性優之非水電解質蓄電池。

發明概要

本發明係具備含可吸存、釋出鋰離子之正極活性物質之正極，以及含可吸存、釋出鋰離子之第一碳材料，及比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

表面積約 1 0 至約 1 5 0 0 平方米／克之第二碳材料之負極之非水電解質蓄電池。

根據上述發明，因比表面積約 1 0 至約 1 5 0 0 平方米／克之第二碳材料能抑制負極之電荷移動阻力之增加，可提升放電容量、充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性可予提升。

而本發明中之比表面積係指，B E T 法之比表面積。

又，第二碳材料係以碳黑為佳。此乃以碳黑為第二碳材料，負極之集電性能提升之故。

第二碳材料以占第一碳材料及第二碳材料之和，不及約 1 0 重量％為佳，約 0 . 1 重量％至約 5 重量％為更佳，約 0 . 1 重量％至約 1 重量％為又更佳。

含不及約 1 0 重量％之第二碳材料時，電荷移動阻力可係夠小。另一方面，若含約 1 0 重量％以上，則因第一碳材料之比率減少，有負極放電容量下降之虞。

又再，正極活性物質含鋰錳化合物時，推測有以下效應。使用鋰錳化合物之正極之非水電解質蓄電池中，若鋰錳化合物長期暴露於電解液內，則從鋰錳化合物有錳 (M n) 溶入電解液中。於是，電解液中之錳抵達負極，附著於負極活性物質第一碳材料，使第一碳材料之電荷移動阻力增大。而溶出之錳堵塞第一碳材料之鋰離子吸存、釋出部位，故非水電解質蓄電池之充放電性能下降。本發明中，因負極含第二碳材料，以該第二碳材料捕捉負極之錳，可抑制錳之附著於第一碳材料。因此，在抑制第一碳材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

料之電荷移動阻力的增加之同時，可抑制第一碳材料中鋰離子之吸存、釋出部位之堵塞，有助於充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性之提升。

又，鋰錳化合物若用組成式 $Li_x Mn_{2-y} M_y O_4$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 1.8$; M 係一種以上之過渡金屬元素) 所表之化合物，或組成式

$Li_x Mn_{1-y} M_y O_2$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.9$; M 係一種以上之過渡金屬元素) 所表之化合物，即可得充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性優之非水電解質蓄電池。

詳細說明

以下參照圖面說明本發明之一實施形態。如第一圖及第2圖所示，本發明之非水電解質蓄電池1係將正極9及負極10介以隔層11捲成長圓筒形而成之發電要部8，納入電池殼2，將電池殼2與電池蓋3焊接，然後，由電解質注入口7注入非水電解質所構成。並設有蓋3、安全閥6、正極端子4及負極端子5。

負極10係具例如，於銅、鎳或不銹鋼製之負極集電體之兩面，設負極合劑所成之負極活性物質層之構造。

該負極10係以例如以下方法製造。負極活性物質與聚偏二氟乙烯等粘結劑一併混合，成負極合劑。然後，將該負極合劑分散於N-甲基吡咯烷酮等溶劑，成漿料。以之塗布於負極集電體之兩面，乾燥後以輥壓機等壓平，製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

成負極 10。

該負極 10 含可吸存、釋出鋰離子之第一碳材料，及比表面積約 10 至約 1500 平方米／克之第二碳材料。

第一碳材料無特殊限制，可將難石墨化之碳、易石墨化之碳、天然石墨或人造石墨等單獨或二種以上混合使用。

第一碳材料無特殊限制，但比表面積以約 0.1 至約 10 平方米／克之碳材料為佳，約 0.5 至約 8 平方米／克之碳材料為更佳，約 1 至約 5 平方米／克之碳材料為特佳。第一碳材料之比表面積不及約 0.1 平方米／克時，因該第一碳材料與後敘之第二碳材料接觸面積下降，恐不得充分性能。另一方面，第一碳材料之比表面積若大於約 10 平方米／克，則恐有以下問題。亦即，負極係將第一碳材料、第二碳材料、粘結劑及有機溶劑等混合成糊，將之塗布於金屬箔上之後乾燥，再予壓製。而當第一碳材料之比表面積大於約 10 平方米／克，則雖予壓製，第一碳材料與第二碳材料之密合性，或金屬箔與碳材料之均勻密合性有下降之虞。因此，有集電性變差，充放電特性惡化之虞。

而第一碳材料及後敘之第二碳材料之比表面積，係指藉 BET 法之比表面積，例如可用島津製作所製之 Micromeritics, Gemini 2370，以液態氮之低溫氣體吸附法測出，經 BET 法分析求出比表面積。

本發明之非水電解質蓄電池 1 所用之第二碳材料，比

五、發明說明 (5)

表面積約 1 0 至約 1 5 0 0 平方米／克，約 2 0 至約 1 5 0 平方米／克為佳，約 4 0 至約 8 0 平方米／克為更佳。

第二碳材料之比表面積不足約 1 0 平方米／克時，因第二碳材料之導電性低，負極含之亦難以抑制電荷移動阻力之升高。

又，第二碳材料之比表面積在約 1 0 平方米／克以上時，正極活性物質用鋰錳化合物時，溶入電解液中之錳 (M n) 選擇性捕捉於第二碳材料，而第一碳材料之錳吸附可有效抑制。

另一方面，若第二碳材料之比表面積大於約 1 5 0 0 平方米／克，則於混合第一碳材料、第二碳材料、粘結劑及有機溶劑等調製糊料之際，因第二碳材料吸收幾乎所有之溶劑，恐難以調製糊料。

又，從抑制負極與電解質之反應，免於生成過剩之表面被膜之觀點，以約 4 0 至約 8 0 平方米／克之碳材料為特佳。

第二碳材料無特殊限制，可用例如乙炔黑、廚黑、爐黑等碳黑，其中以乙炔黑為特佳。乙炔黑具有粒子凝集成之鏈狀構造，碳黑之中其導電性最高。因此，可大幅抑制含乙炔黑之負極中電荷移動阻力之升高，可極度提升非水電解質蓄電池之充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性。而第二碳材料可單獨或二種以上混合使用。

第二碳材料以占第一碳材料及第二碳材料之和，不及

五、發明說明 (6)

約 10 重量 % 為佳。約 0.1 重量 % 至約 5 重量 % 為更佳，約 0.1 重量 % 至約 1 重量 % 為特佳。

第二碳材料不及約 10 重量 % 時，電荷移動阻力夠小。另一方面，若含約 10 重量 % 以上，則因第一碳材料之比率下降，負極之放電容量有下降之虞。

而第二碳材料本身亦能吸存、釋出鋰離子。因而基於該鋰離子之吸存、釋出，第二碳材料應係有利於放電容量、充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性之提升。

正極 9 係於例如鋁、鎳或不銹鋼製之正極集電體之兩面，設置含吸存、釋出鋰離子之正極活性物質之正極活性物質層所構成。

正極活性物質若係可吸存、釋出鋰離子之化合物即無特殊限制，均可使用。正極活性物質有例如組成式

Li_xMO_2 (其中 M 係過渡金屬元素， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 2$) 或 $Li_yM_2O_4$ (其中 M 係過渡金屬元， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 2$) 之含鋰複合氧化物，具體有

$LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_4$ 等，可單獨或二種以上混合使用。

本發明對尤其是含鋰錳化合物正極活性物質之非水電解質蓄電池，可大幅提升充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性。其理由推測如下。

正極活性物質含鋰錳化合物之非水電解質蓄電池，若鋰錳化合物長期暴露在電解液內，則鋰錳化合物有錳 (Mn) 溶入電解液中。於是溶入電解液中之錳抵達負極，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

附著於負極活性物質第一碳材料，而增大第一碳材料之電荷移動阻力。又因溶出之錳堵塞第一碳材料之鋰離子吸存、釋出部位，使非水電解質蓄電池之充放電性能下降。

本發明中，負極含比表面積約 10 至約 1500 平方米／克之第二碳材料。該第二碳材料因比表面積大，錳捕捉能力比第一碳材料高，選擇性捕捉來到負極之錳。因此，第一碳材料幾無錳之附著，電荷移動阻力之升高受抑制。又，因第一碳材料幾無錳之附著，可確保第一碳材料中鋰離子之吸存、釋出部位。因此，可防負極之劣化，提升充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性。

尤以鋰錳化合物若用組成式 $Li_x Mn_{2-y} MyO_4$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 1.8$; M 係一種以上之過渡金屬元素) 之化合物、或組成式 $Li_x Mn_{1-y} MyO_2$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.9$; M 係一種以上之過渡金屬元素) 之化合物，可得充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性優良之非水電解質蓄電池。在此，組成式 $Li_x Mn_{2-y} MyO_4$ 或組成式 $Li_x Mn_{1-y} MyO_2$ 中，過渡金屬有例如 Al、Co、Ni、Mo、W。而這些鋰錳化合物，因較之目前廣泛使用之鋰鈷複合氧化物低廉，可降低非水電解質蓄電池之製造成本。

用於正極活性物質層之粘結劑無特殊限制，可以例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、橡膠系高分子苯乙烯丁二烯橡膠、以聚偏二氟乙烯為主體之共聚物、纖維素系高分子等單獨或二種以上混合使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

隔層無特殊限制，可用例如已知之布、不織布、合成樹脂微多孔膜等，尤以合成樹脂微多孔膜為合適。其中以聚乙烯微多孔膜、聚丙烯微多孔膜、或其複合微多孔膜等之聚烯烴系微多孔膜，基於厚度、膜強度、膜阻力等尤為合適。

非水電解質可用非水電解液或固體電解質。使用非水電解液時無特殊限制，可用例如醚類、酮類、內酯類、腈類、胺類、醯胺類、硫化合物、鹵化烴類、酯類、碳酸酯類、硝基化合物、磷酸酯系化合物、膦系化合物、環丁砜系烴類等，其中以醚類、酮類、酯類、內酯類、鹵化烴類、碳酸酯類、環丁砜系化合物為佳。

具體例有四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、茴香醚、單鏈聚醚、4-甲基-2-戊酮、醋酸乙酯、醋酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、1,2-二氯乙烷、 γ -丁內酯、二甲氧基乙烷、甲酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸亞乙烯酯、二甲基甲醯胺、二甲亞砜、二甲基硫代甲醯胺、環丁砜、3-甲基環丁砜、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯及這些之混合溶劑等，但未必僅限於此。以環狀碳酸酯類及環狀酯類為佳。更佳者為碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯中之一種或2種以上混合之有機溶劑。

用於本發明之非水電解質蓄電池之電解質鹽無特殊限制，有 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等及這些之混合物。較佳者為
 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 之中，一種或二種以上混合之鋰鹽。

固體電解質可用有機之固體電解質或無機之固體電解質。有機固體電解質可用例如固態之離子傳導性之聚合物電解質。該聚合物電解質當係以聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚乙二醇或這些之改質物形成時，因重量輕，具柔軟性，可簡便製成捲繞型極板。

使用固體電解質時發電要部之一例，係正極、負極、隔層、有機或無機固體電解質及非水電解液之組合。其它例有，正極、負極、作為隔層之有機或無機固體電解質及非水電解液之組合。而固體電解質亦可用聚合物電解質與無機固體電解質之混合材料等。

非水電解質蓄電池發電要部之形狀，可係捲繞形、折疊形、堆疊形等種種形狀。非水電解質蓄電池之形狀無特殊限制，可製成方形、圓筒形、長圓筒形等所有形狀。

以下呈示本發明之實施例，惟本發明不限於此。

(實施例 1 至 5 及比較例 1 之電池之製作)

第一碳材料用比表面積 3 . 2 平方米／克之塊狀石墨，第二碳材料用比表面積 2 8 平方米／克之乙炔黑。依表 1 之比率混合塊狀石墨及乙炔黑成負極活性物質。該負極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

活性物質 90 質量份與聚偏二氟乙烯 10 質量份混合而成之負極合劑，經加入 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，調製成漿料。將該漿料充填於發泡鎳，於 150℃ 真空乾燥，使溶劑 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮完全揮發，加壓成形為負極。

加壓成形而電極面積 2 平方公分之負極，鋰金屬所成之對電極及鋰金屬所成之參考極裝入玻璃製電池容器，該容器內注入容積比 50 : 50 之碳酸乙烯酯 (EC) 及碳酸二乙酯 (DEC) 之混合溶劑中溶解 1 莫耳 / 立方公寸之 $LiClO_4$ 之非水電解液 0.03 立方公寸，構成電池。

(負極活性物質之放電容量測試)

將電池以 0.5 毫安培 / 平方公分之電流充電至 0.0 伏特 (對鋰金屬) 之電位後，以 0.5 毫安培 / 平方公分之電流放電至 1.5 伏特 (對鋰金屬) 之電位時之初期放電容量加以測試。放電容量係算出每 1 克含乙炔黑之負極活性物質之放電容量。

重複以該條件充放電，50 循環之充放電後，求出每 1 克含乙炔黑的負極活性物質之放電容量，以之除以初期放電容量，算出放電容量保持率。結果併列於表 1。乙炔黑含量與初期放電容量之關係如第 3 圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

(表 1)

	塊狀石墨 (wt%)	乙炔黑 (wt%)	初期放電容量 (mAh.g ⁻¹)	放電容量保 持率(%)
比較例 1	100	0.0	342.3	96.0
實施例 1	99.9	0.1	347.0	98.9
實施例 2	99.5	0.5	358.2	99.8
實施例 3	99.0	1.0	353.0	99.8
實施例 4	95.0	5.0	349.9	100
實施例 5	90.0	10.0	327.8	100

由表 1 及第 3 圖之初期放電容量知，乙炔黑以含不及 10 重量%為佳，含 0.1 重量%至 5 重量%為更佳。從放電容量保持率之結果知，含 10 重量%以下之乙炔黑時，放電容量保持率明顯改善。

(實施例 6 及比較例 2 電池之製作)

實施例 6 及比較例 2 之電池，第一碳材料係用比表面積 3.2 平方米/克之塊狀石墨，第二碳材料係用比表面積 28 平方米/克之乙炔黑。

實施例 6 之電池中，塊狀石墨 87.12 重量份及乙炔黑 0.88 重量份混合成負極活性物質 88 重量份。該負極活性物質 88 重量份與聚偏二氟乙烯 12 重量份混合成之負極合劑，經添加 N-甲基-2-吡咯烷酮，調製成漿料。如此，實施例 6 之電池中，乙炔黑占塊狀石墨與乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

炔黑之和的 1 重量 %。

比較例 2 之電池係於塊狀石墨 88 重量份與聚偏二佛乙烯 12 重量份混合而成之負極合劑，添加 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，調製成漿料。

這些漿料塗布於厚度 16 微米之銅箔，於 150℃ 真空乾燥，使溶劑 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮完全揮發，而負極合劑之塗布量成為 1.646 克 / 100 平方公分。再壓製成電極多孔度為 30 %。

如此而得之電極面積 3 平方公分之負極，鋰金屬所成之對電極及鋰金屬所成之參考極裝入玻璃製電池容器，該容器內注入溶積比 50 : 50 之碳酸乙烯酯 (EC) 及碳酸二乙酯 (DEC) 之混合溶劑溶解 1 莫耳 / 立方公寸之 $LiClO_4$ 之非水電解液 0.03 立方公寸，構成電池。

(負極活性物質之放電容量測試)

電池以 0.5 毫安培 / 平方公分之電流充電至 0.0 伏特 (對鋰金屬) 後，以 0.5 毫安培 / 平方公分之電流放電壓 1.5 伏特 (對鋰金屬) 時之初期放電容量加以測試。該放電容量，係以每 1 克含乙炔黑之負極活性物質之放電容量算出。

以該條件重複充放電，50 循環之充放電後，求出每 1 克含乙炔黑之負極活性物質之放電容量，將之除以初期放電容量算出放電容量保持率。

為評估 50 循環充放電後之負荷率特性，作以下測試

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

。亦即以上述條件充放電 50 循環後，以 0.5 毫安培 / 平方公分之電流充電至 0.0 伏特 (對鋰金屬) 之電位後，以 0.5 毫安培 / 平方公分、1.25 毫安培 / 平方公分、2.5 毫安培 / 平方公分及 5 毫安培 / 平方公分之電流，放電至 1.5 伏特 (對鋰金屬) 之電位，測試放電容量。結果併列於表 2。而實施例 6 及比較例 2 之電池，其 50 循環後之放電電流與放電容量之關係如第 4 圖。

(表 2)

	放電容量保持率 (%)	0.5mA · cm ⁻² 之放電容量 (mAh.g ⁻¹)	1.25mA · cm ⁻² 之放電容量 (mAh.g ⁻¹)	2.5mA · cm ⁻² 之放電容量 (mAh.g ⁻¹)	5mA · cm ⁻² 之放電容量 (mAh.g ⁻¹)
實施例6	94.2	290.1	290.6	281.3	186.7
比較例2	92.7	287.0	287.3	261.1	154.7

由表 2 及第 4 圖知，含乙炔黑之電池經 50 循環後，因電荷移動阻力之增大可抑制，放電容量保持率高。又知，即使放電電流增加，因放電容量大，負荷率特性優。

(實施例 7 至 12 及比較例 3 之電池之製作)

其次探討第二碳材料之比表面積。第一碳材料係用比表面積 3.2 平方米 / 克之塊狀石墨，第二碳材料係用比表面積 9 至 133 平方米 / 克之乙炔黑。

實施例 7 至 12 之電池，各有表 1 所示比表面積之乙

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (14)

炔黑 0 . 8 8 重量份與塊狀石墨 8 7 . 1 2 重量份混合成之負極活性物質 8 8 重量份。再調製該負極活性物質 8 8 重量份與聚偏二氟乙烯 1 2 重量份混合而成之負極合劑。如此，實施例 7 至 1 2 之電池，含乙炔黑占塊狀石墨與乙炔黑之和的 1 重量 %。然後除負極合劑以外，如同實施例 1 製作電池，如同實施例 1 測試負極活性物質之放電容量。並如同實施例 6 測試 5 0 循環後之負荷率特性。

(表 3)

	乙炔黑之比表面積 (m^2g^{-1})	初期放電容量 (mAh.g^{-1})	放電容量保持 率 (%)
比較例 3	9	287.2	92.6
實施例 7	28	288.0	93.5
實施例 8	39	288.5	93.6
實施例 9	65	290.0	93.8
實施例 10	68	290.1	94.2
實施例 11	69	289.9	94.1
實施例 12	133	289.7	93.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

(表 4)

	0.5mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)	1.25mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)	2.5mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)	5mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)
比較例3	287.2	287.4	261.4	154.2
實施例7	288.1	288.4	268.8	165.0
實施例8	288.5	288.5	275.6	178.2
實施例9	289.0	290.6	281.3	186.7
實施例10	290.3	290.7	279.8	186.6
實施例11	289.3	289.9	280.0	186.2
實施例12	289.6	289.1	278.6	180.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

由表 3 、 4 及第 5 至 7 圖知，於比表面積 4 0 至 8 0 平方米／克之範圍，可得尤其是初期放電容量、放電容量保持率、負荷率保持性優之非水電解質蓄電池。

(大型電池之製作)

其次對大型電池作測試。用如同實施例 6 製作之負極，製作如第 1 圖之設計容量 1 1 . 6 安培小時之實施例 1 3 之電池。又，除用如同比較例 2 製作之負極以外，如同實施例 1 3 製作比較例 4 之電池。

這些電池之正極，係混合

$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 9 4 重量份及聚偏二氟乙烯及乙炔黑 6 重量份，加入 N M P 成糊料，將該糊料塗布於鋁箔上，乾燥形成正極合劑層而製作。如此製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

作之帶狀負極及正極，如第 2 圖，介以隔層捲繞成長圓形構成發電要部後，插入長圓筒形有底之鋁容器，再於發電要件之捲芯部裝入充填物後，注入電解液，以雷射焊接將容器與蓋封口。

非水電解液係用碳酸乙烯酯 (E C) 與碳酸二乙酯 (D E C) 容積比 5 0 : 5 0 之混合溶劑溶解 1 莫耳 / 立方公寸之 L i P F 6 者。

(大型電池之輸出特性試驗)

用如上製作之大型電池，以 2 安培之電流於 8 小時定電流、定電壓充電至 4 . 1 伏特，以 2 安培之電流放電至 2 . 7 伏特之電壓，測出放電容量。對該放電容量之各放電深度 (D O D) ，依 S A E 規格 J 1 7 9 8 draft 算出輸出密度。結果示於表 5 。實施例 1 3 及比較例 4 之電池，各 D O D 與輸出密度之關係如第 8 圖。

(表 5)

負極種類	放電容量 (Ah)	DOD25% 時 之輸出密度 (W · kg ⁻¹)	DOD50% 時 之輸出密度 (W · kg ⁻¹)	DOD75% 時 之輸出密度 (W · kg ⁻¹)
實施例 13	11.6	778	709	477
比較例 4	11.6	716	643	444

五、發明說明 (17)

實施例 1 3 之電池較之比較例 4 之電池，對各 D O D 之輸出密度高。如此之試驗結果，應係由於負極活性物質之電荷移動阻力變小之故。

(實施例 1 4 及比較例 5 、 6 電池之製作)

其次詳細探討有鋰錳化合物存在時之情況。正極活性物質改用鋰錳化合物，使用溶有 $Mn(ClO_4)_2$ 之非水電解液。實施例 1 4 之電池中，第一碳材料係用比表面積 2 . 7 平方米／克之塊狀石墨，第二碳材料用比表面積 2 8 平方米／克之乙炔黑。

實施例 1 4 之電池，係以乙炔黑 0 . 8 8 重量份與塊狀石墨 8 7 . 1 2 重量份混合成負極活性物質 8 8 重量份。以該負極活性物質 8 8 重量份與聚偏二氟乙烯 1 2 重量份混合成負極合劑，經添加 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮製成糊料。如此，實施例 1 4 之電池所含乙炔黑占塊狀石墨及乙炔黑之和的 1 重量 % 。

將這些糊料塗布於厚 1 6 微米之銅箔，於 1 5 0 °C 真空乾燥，使溶劑 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮完全揮發，而負極合劑之塗布量成為 1 . 6 4 6 克／1 0 0 平方公分。再壓製成電極多孔度 3 0 % 。

如此而得之電極面積 3 平方公分之負極，鋰金屬所成之對電極及鋰金屬所成之參考極裝入玻璃製之電池容器。該容器內注入容積比 5 0 : 5 0 之碳酸乙烯酯 (E C) 與碳酸二乙酯 (D E C) 之混合溶劑溶解 1 莫耳／立方公分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

之 LiClO_4 及 5×10^{-4} 莫耳 / 立方公寸之 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 之非水電解液 0.03 立方公寸，構成實施例 14 之電池。

(比較例 5)

除第二碳材料用比表面積 9 平方米 / 克之乙炔黑以外，如同實施例 14，製作比較例 5 之電池。

(比較例 6)

除負極合劑用塊狀石墨 88 重量份與聚偏二氟乙烯 (PVdF) 12 重量份之混合物以外，如同實施例 14 之電池，製作比較例 6 之電池。

然後對實施例 14 之電池，及比較例 5、6 之電池，如同實施例 1 之電池，測出負極活性物質之放電容量，算出放電容量保持率。並如同實施例 6，測出 50 循環充放電後之負荷率特性。結果示於表 6、7，及第 9 圖。

(表 6)

	塊狀石墨 (wt%)	乙炔墨 (wt%)	乙炔黑之比表 面積 (m^2g^{-1})	放電容量保 持率 (%)
比較例 5	99.0	1.0	9	80.2
實施例 14	99.0	1.0	28	97.5
比較例 6	100	0.0	—	77.5

五、發明說明 (19)

(表 7)

	0.5mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)	1.25mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)	2.5mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)	5mA · cm ² 之放 電容量(mAh.g ⁻¹)
比較例5	241.9	223.4	177.3	102.7
實施例14	297.9	297.1	276.1	161.7
比較例6	225.7	225.3	178.4	90.1

由表 6 、 7 及第 9 圖知，含比表面積 2 8 平方米／克之乙炔黑之實施例 1 4 之電池，因電荷移動阻力小，放電容量保持率高，並具放電電流增加放電容量仍大之優良負荷率特性。另一方面，不含乙炔黑之比較例 6 之電池，及含比表面積 9 平方米／克之乙炔黑之比較例 5 之電池，因均乏選擇性捕捉錳之功能，特性劣於實施例 1 4 之電池。

(大型電池之製作)

其次作大型電池之試驗。實施例 1 5 之電池係用如同實施例 1 4 之電池製作之負極，製作第 1 圖所示之設計容量 1 1 . 6 安培小時之電池。又，除用如同比較例 6 之電池也製作之負極以外，如同實施例 1 5 之電池，製作比較例 7 之電池。

這些電池中之其它部份係如同實施例 1 3 之電池構成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

(大型電池之輸出特性試驗)

用實施例 1 5 及比較例 7 之電池，如同實施例 1 3 之電池，測出放電容量，同時算出各放電深度 (D O D) 之輸出密度。結果示於表 8 。又，實施例 1 5 及比較例 7 之電池，各 D O D 與輸出密度之關係如第 1 0 圖。

(表 8)

	放電容量 (Ah)	DOD25% 時之 輸出密度 (W · g ⁻¹)	DOD50% 時 之輸出密度 (W · g ⁻¹)	DOD75% 時 之輸出密度 (W · g ⁻¹)
實施例 15	11.6	778	709	477
比較例 7	11.6	716	643	444

較之比較例 7 之電池，實施例 1 5 之電池具較高之對各 D O D 之輸出密度。獲致如此結果，應係由於負極活性物質之電荷移動阻力下降之故。

從以上結果知，若有含比表面積 1 0 至 1 5 0 0 平方米／克之第二碳材料之負極，則因第二碳材料可抑制負極之電荷移動阻力之增加，可提升放電容量、充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性。

又再，正極活性物質含鋰錳化合物時，藉溶出之錳抑制第一碳材料之電荷移動阻力之增加，同時抑制第一碳材料中之鋰離子的吸存、釋出部位之堵塞，有助於提升充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (21)

圖面之簡單說明

第 1 圖係呈示本發明之一實施形態之非水電解質蓄電池之斜視圖。

第 2 圖係呈示同非水電解質蓄電池之發電要部之斜視圖。

第 3 圖係呈示乙炔黑含量與初期放電容量之關係圖。

第 4 圖係呈示放電電流與放電容量之關係圖。

第 5 圖係乙炔黑比表面積與初期放電容量之關係圖。

第 6 圖係乙炔黑比表面積與放電容量保持率之關係圖。

第 7 圖係放電電流與放電容量之關係圖。

第 8 圖係 D O D 與輸出密度之關係圖。

第 9 圖係放電電流與放電容量之關係圖。

第 1 0 圖係 D O D 與輸出密度之關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 非水電解質蓄電池)

本發明係具備含可吸存、釋出鋰離子之正極活性物質之正極，以及含可吸存、釋出鋰離子之第一碳材料，及比表面積約10至約1500平方米／克之第二碳材料之負極之非水電解質蓄電池。根據本發明，因比表面積約10至約1500平方米／克之第二碳材料能抑制負極之電荷移動阻力，可提升放電容量、充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性。並且，正極活性物質含鋰錳化合物時，因溶出之錳使第一碳材料之電荷移動阻力上升得以抑制，同時，可抑制第一碳材料中鋰離子吸存、釋出部位之堵塞，有助於充放電循環特性、負荷率特性及輸出特性之提升。

英文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1

1. 一種非水電解質蓄電池，其特徵為具以下要件：
含可吸存、釋出鋰離子之正極活性物質之正極，
含可吸存、釋出鋰離子之第一碳材料，及比表面積約
1 0 至約 1 5 0 0 平方米／克之第二碳材料之負極。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池，其
中該第二碳材料係碳黑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之非水電解質蓄電池，其
中該碳黑係乙炔黑。
4. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解質蓄電池，其
中該第一碳材料係選自難石墨化之碳、易石墨化之碳、天
然石墨及人造石墨所成之群。
5. 如申請專利範圍第 4 項之非水電解質蓄電池，其
中該第一碳材料之比表面積在約 0 . 1 至約 1 0 平方米／
克。
6. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池，其
中相對於該第一碳材料與該第二碳材料之和，該第二碳材
料之含量不及約 1 0 重量％。
7. 如申請專利範圍第 5 項之非水電解質蓄電池，其
中相對於該第一碳材料與該第二碳材料之和，該第二碳材
料之含量不及約 1 0 重量％。
8. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池，其
中該正極活性物質含鋰錳化合物。
9. 如申請專利範圍第 6 項之非水電解質蓄電池，其
中該正極活性物質含鋰錳化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

1 0 . 如申請專利範圍第 7 項之非水電解質蓄電池，其中該正極活性物質含鋰錳化合物。

1 1 . 如申請專利範圍第 8 項之非水電解質蓄電池，其中該鋰錳化合物係如組成式 $Li_x Mn_{2-y} M_y O_4$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 1.8$; M 係一種以上之過渡金元素) 所表。

1 2 . 如申請專利範圍第 9 項之非水電解質蓄電池，其中該鋰錳化合物係如組成式 $Li_x Mn_{2-y} M_y O_4$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 1.8$; M 係一種以上之過渡金元素) 所表。

1 3 . 如申請專利範圍第 10 項之非水電解質蓄電池，其中該鋰錳化合物係如組成式 $Li_x Mn_{2-y} M_y O_4$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 1.8$; M 係一種以上之過渡金元素) 所表。

1 4 . 如申請專利範圍第 8 項之非水電解質蓄電池，其中該鋰錳化合物係如組成式 $Li_x Mn_{1-y} M_y O_2$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.9$; M 係一種以上之過渡金元素) 所表。

1 5 . 如申請專利範圍第 9 項之非水電解質蓄電池，其中該鋰錳化合物係如組成式 $Li_x Mn_{1-y} M_y O_2$ ($0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.9$; M 係一種以上之過渡金元素) 所表。

1 6 . 如申請專利範圍第 10 項之非水電解質蓄電池，其中該鋰錳化合物係如組成式 $Li_x Mn_{1-y} M_y O_2$ (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 3

$0 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.9$; M 係一種以上之過渡金屬元素) 所表。

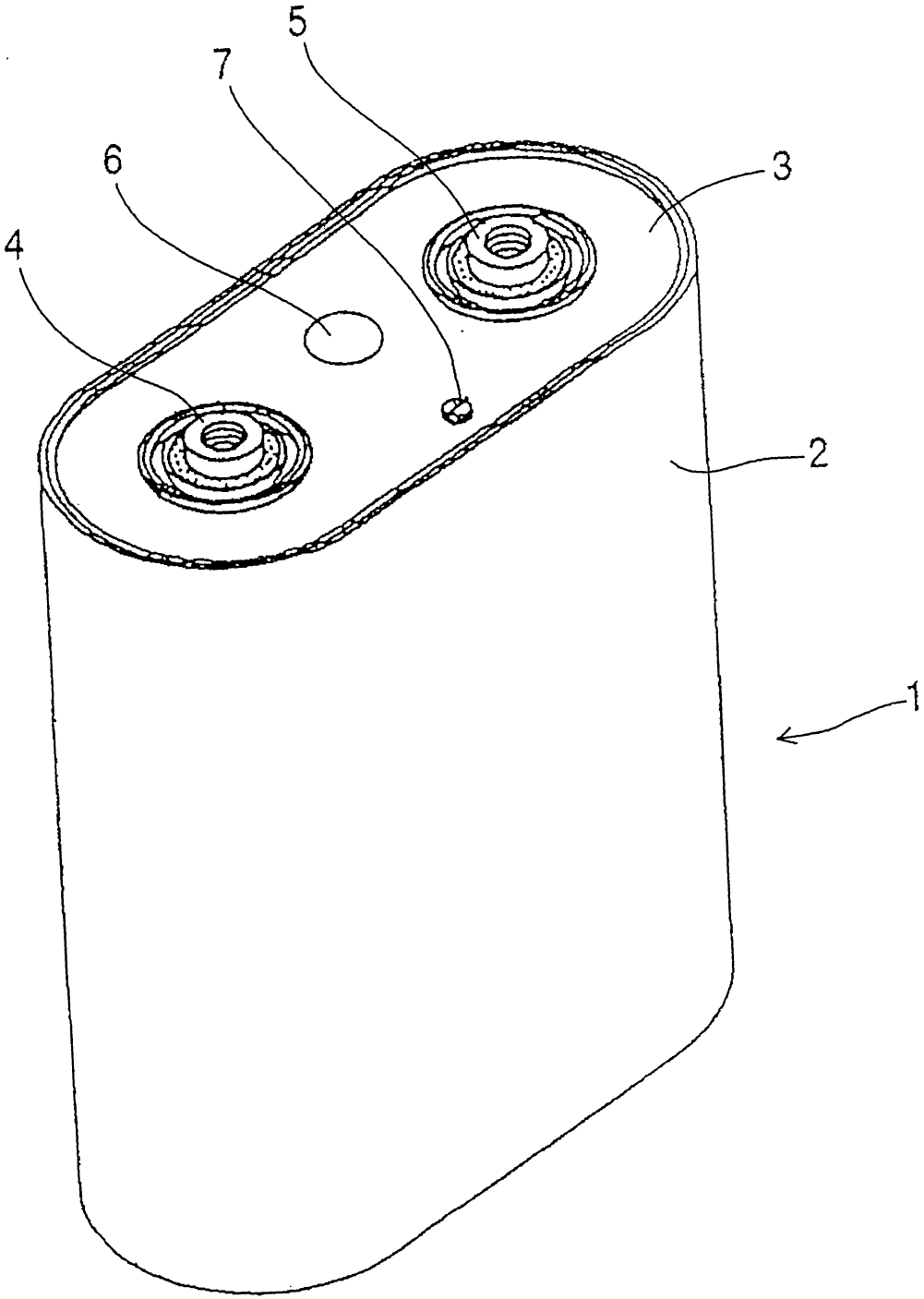
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

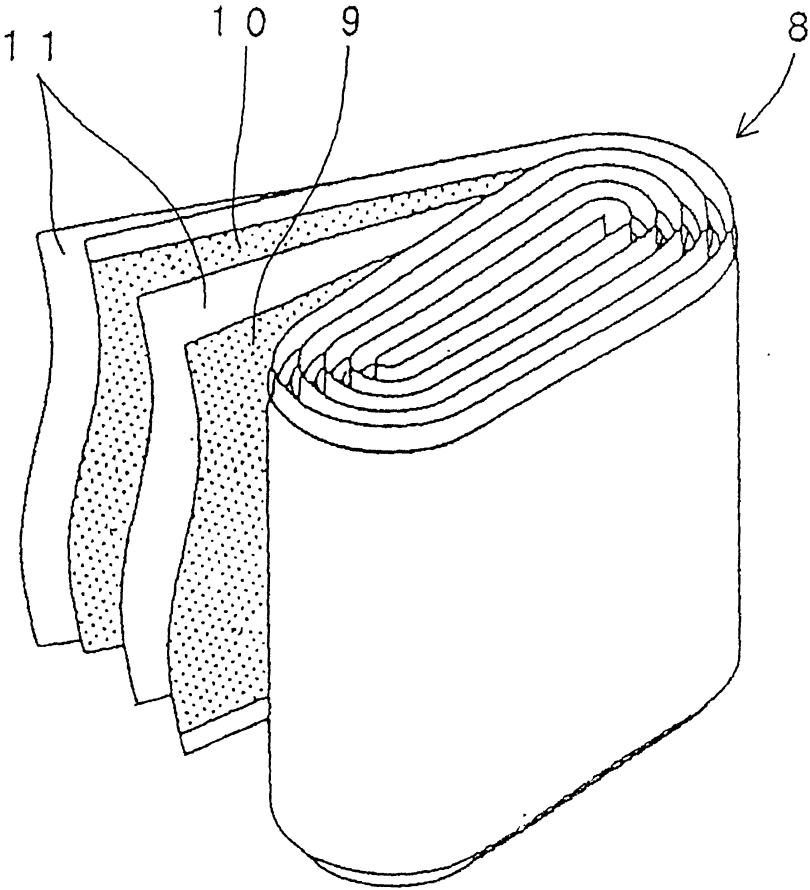
訂

線

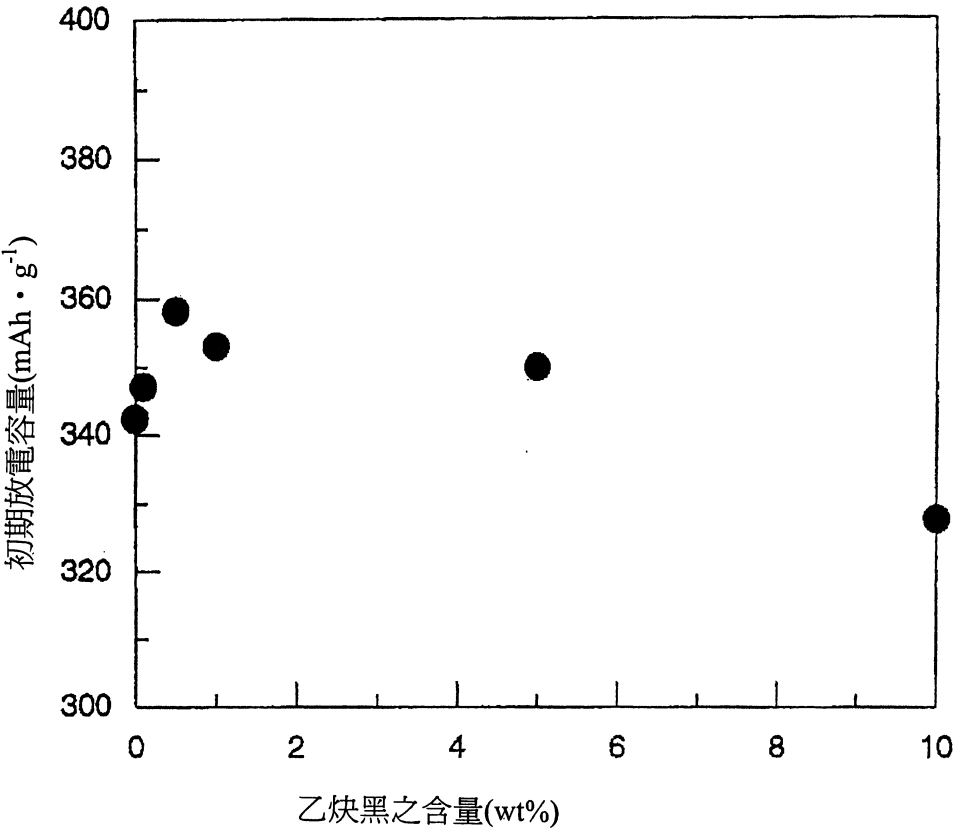
第 1 圖



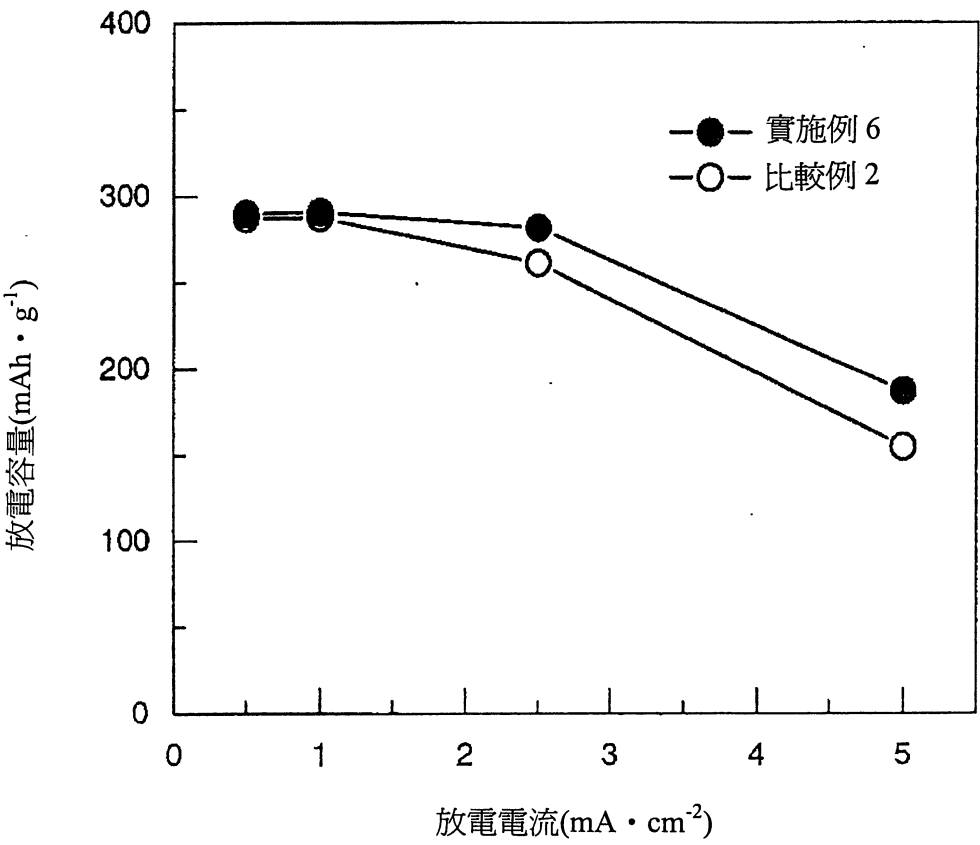
第 2 圖



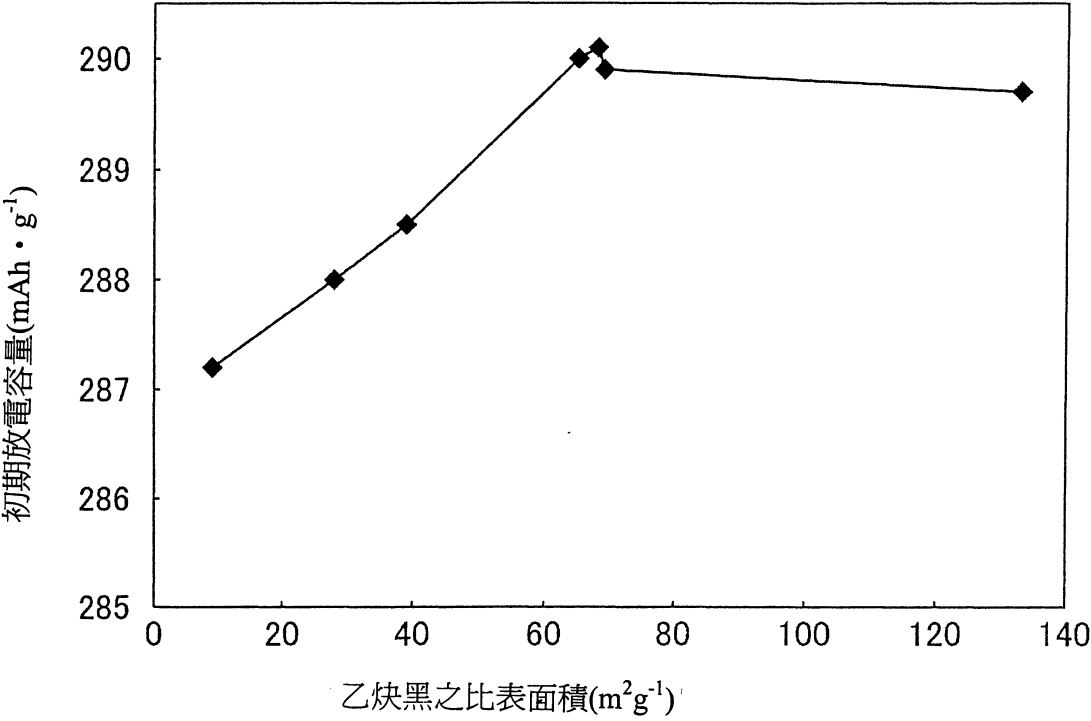
第 3 圖



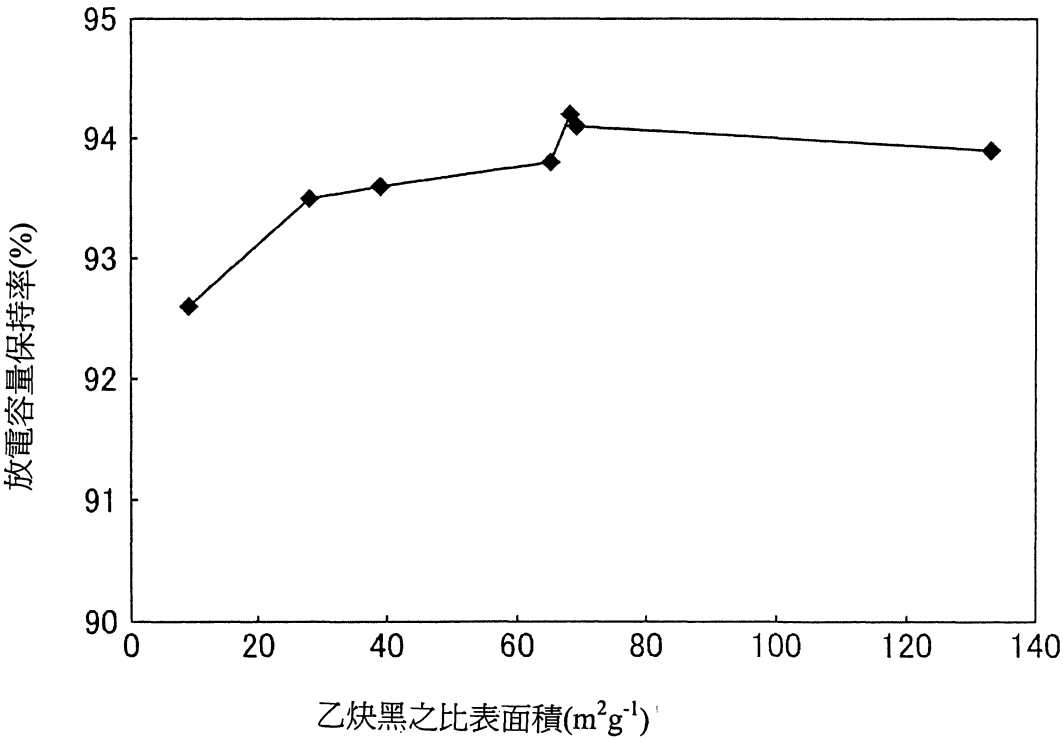
第 4 圖



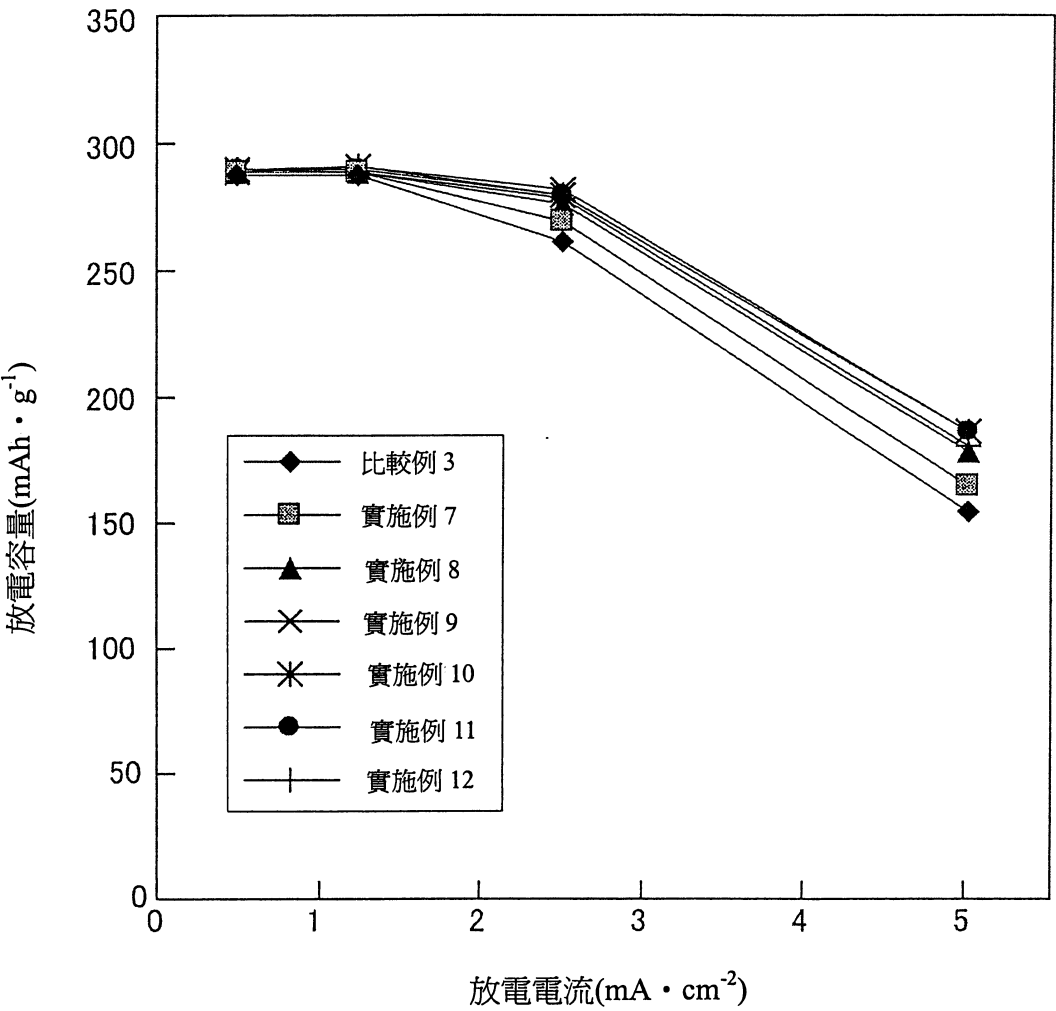
第 5 圖



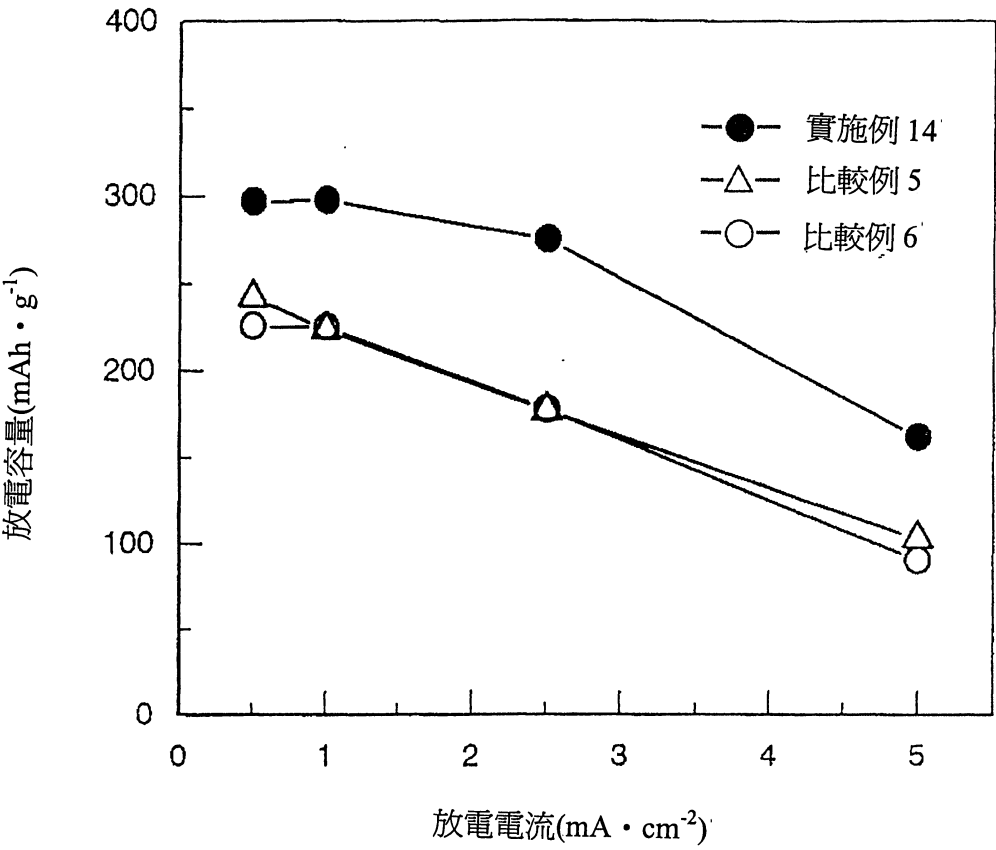
第 6 圖



第 7 圖

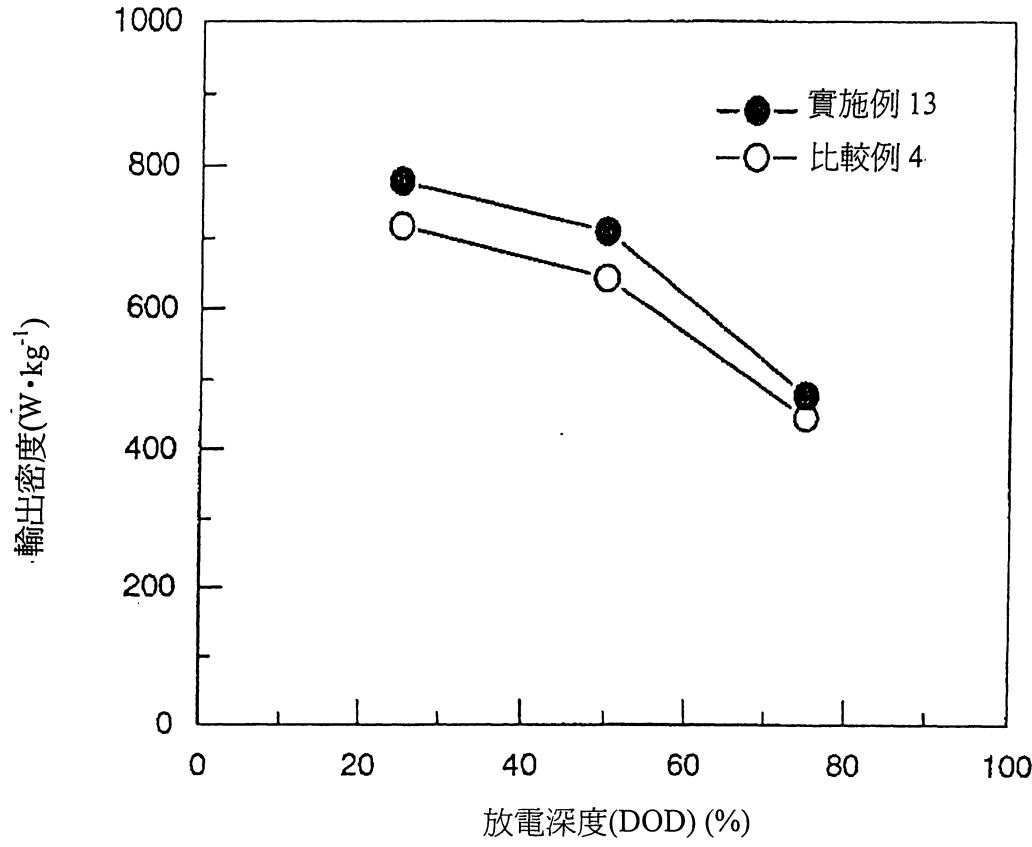


第 9 圖



92. 7. 29
年 月 日

第 8 圖



第 10 圖

