

(21)申請案號：101105431

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl. : H01M4/485 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/058 (2010.01)

(30)優先權：2011/02/22 日本

JP2011-035438

(71)申請人：富士重工業股份有限公司 (日本) (JP)

日本

(72)發明人：柳田英雄 (JP)；瀧本一樹 (JP)

(74)代理人：桂齊恆；林景郁

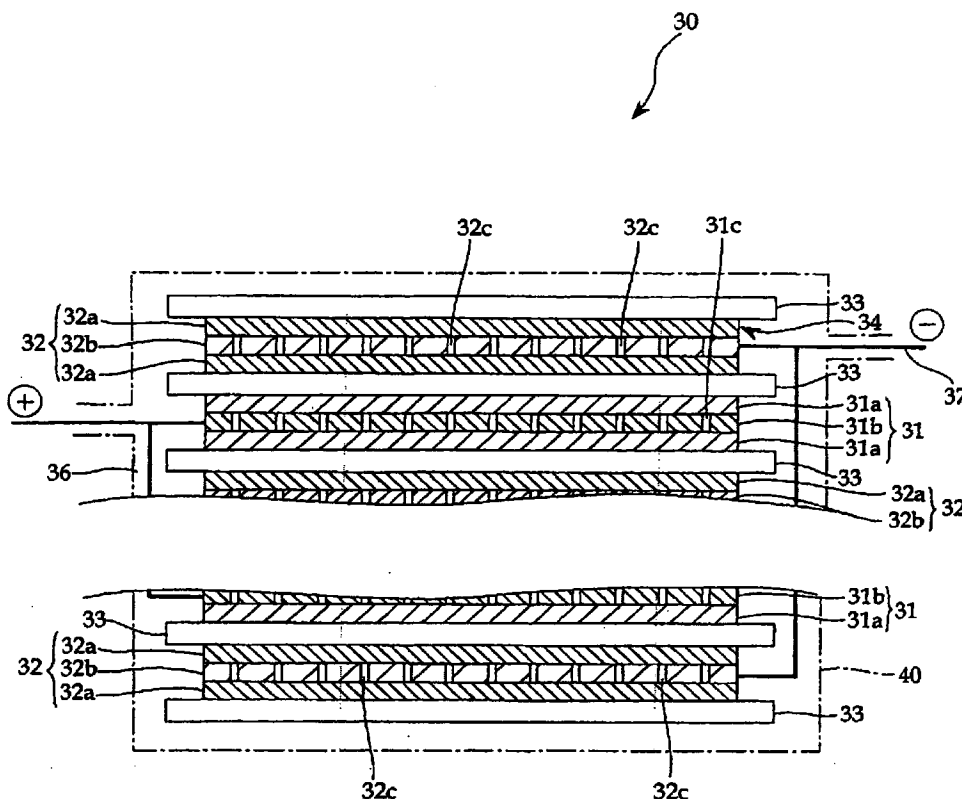
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

正極活性物質、使用該正極活性物質的鋰離子蓄電設備及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種正極活性物質以及含有該正極活性物質的鋰離子蓄電設備，該正極活性物質用於構成能夠抑制短路或過度充電時的起火或發熱進而安全性高的蓄電設備。該正極活性物質係包括 1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽、及氟化磷酸鋰鈮化合物以及 2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物。



30：鋰離子二次電池

31：正極

31a：正極複合層

31b：正極集電體

31c：通孔

32：負極

32a：負極複合層

32b：負極集電體

32c：通孔

33：隔板

34：電極單元

36：正極端子

37：負極端子

40：層壓薄膜

(21)申請案號：101105431

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl. : H01M4/485 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/058 (2010.01)

(30)優先權：2011/02/22 日本

JP2011-035438

(71)申請人：富士重工業股份有限公司 (日本) (JP)

日本

(72)發明人：柳田英雄 (JP) ; 瀧本一樹 (JP)

(74)代理人：桂齊恆；林景郁

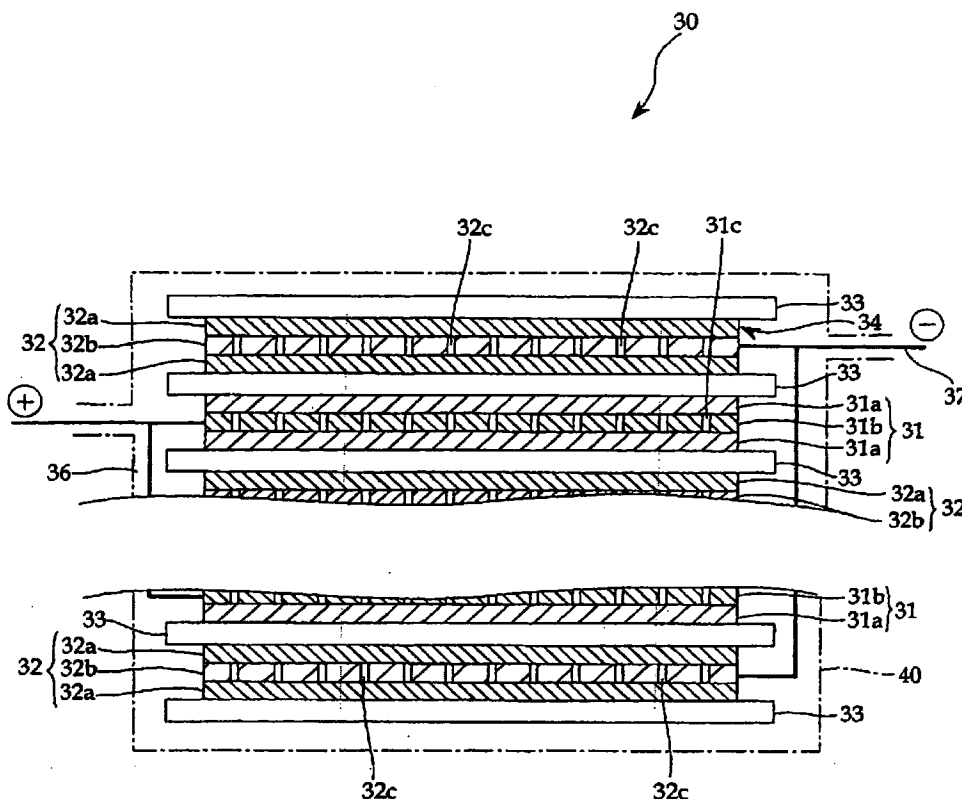
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

正極活性物質、使用該正極活性物質的鋰離子蓄電設備及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種正極活性物質以及含有該正極活性物質的鋰離子蓄電設備，該正極活性物質用於構成能夠抑制短路或過度充電時的起火或發熱進而安全性高的蓄電設備。該正極活性物質係包括 1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽、及氟化磷酸鋰鈮化合物以及 2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物。



30：鋰離子二次電池

31：正極

31a：正極複合層

31b：正極集電體

31c：通孔

32：負極

32a：負極複合層

32b：負極集電體

32c：通孔

33：隔板

34：電極單元

36：正極端子

37：負極端子

40：層壓薄膜

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種具有高安全性的正極活性物質。本發明亦有關一種鋰離子二次電池，尤指一種使用該正極活性物質的鋰離子蓄電設備以及該鋰離子蓄電設備的製造方法。

【先前技術】

作為在電動汽車及電子儀器等中使用的蓄電設備，當前利用鋰離子二次電池及鋰離子電容器等，可以使汽車及電子儀器小型化、高性能化、長時間連續運行。

再者，為期望鋰離子蓄電設備的特性進一步提高，例如能量密度的提高、高容量化、循環特性的提高以及容量維持率的提高。此外，為了進行穩定的電力供給，還需要使蓄電設備的安全性進一步提高。

例如，對於多數在小型電子儀器等中使用的鋰離子二次電池，使用 LiCoO_2 或具有相同的晶體構造的 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{O}_2$ 等（ M^1 、 M^2 為金屬元素），作為正極活性物質（也稱為正極材料），藉此提供一高輸出且高容量的蓄電設備。但是，上述材料在高溫高電位狀態等下，有可能與電解液反應，伴隨著氧氣釋放而發熱，甚至起火。

因此，需要慎重考慮蓄電設備被過度充電的可能性、裝設有蓄電設備的電動汽車等發生事故以及外部的金屬與蓄

電設備內部接觸而引起內部短路的可能性。考量到來自外部的金屬刺穿而導致內部短路，在電池開發時針對安全性檢測而實施的釘刺實驗。對於釘子的尺寸、所使用的金屬，假設各種狀況而在多種條件下進行檢測。其原因在於，在上述狀況下，如果在鋰離子蓄電設備的正負極之間會產生短路，則可以預計到會導致蓄電設備破裂或起火。

為提高安全性之目的，例如在專利文獻 1 中提出了一種電池用隔板，其係由以特定分子量的 2 種聚乙烯作為原材料的聚乙烯微孔薄膜所形成。在該文獻中記載有下述內容，即，如果利用專利文獻 1 的隔板，則與現有的隔板相比，即使在低溫下也可以相對迅速地使離子導電性急劇降低，發揮良好的電流切斷功能。即，在專利文獻 1 中，由於在蓄電設備成為可能起火等的狀態之前的溫度下，可以預先使離子的導電性降低，所以可以在火災等發生之前預先切斷電流。

此外，在專利文獻 2 中討論了作為非水性電解質二次電池（non-aqueous electrolyte secondary battery）中的正極材料，使用即使在高溫高電位狀態下熱穩定性也優異的橄欖石型磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）或具有類似晶體構造的橄欖石型磷酸錳鋰（ LiMnPO_4 ）。對於橄欖石型磷酸鐵鋰或橄欖石型磷酸錳鋰，由於磷和氧的結合力強，所以在高溫下穩定，很難釋放氧氣，由此提高二次電池的安全性。

另外，在專利文獻 3 中記載有使用帶耐熱絕緣層的隔板

的非水性電解質二次電池，該帶耐熱絕緣層的隔板是在耐熱性樹脂中以規定比例含有耐氧化性陶瓷顆粒而形成的，在專利文獻 4 中記載有包含高分子微多孔膜層和高耐熱多孔質層的鋰二次電池用隔板，該高耐熱多孔質層包含分別一體形成在該高分子微多孔膜層的兩面上的耐熱性高分子及陶瓷填充物。另外，在專利文獻 5 中記載有一種鋰電池，其含有由聚四氟乙烯製之多孔膜和陶瓷等的纖維無紡布構成的隔板。

由於專利文獻 3 至 5 所記載的隔板是利用在過度充電以及過熱時也不易收縮的材料進行處理而成的，所以可以防止收縮，有效地防止由於隔板收縮為原因之一的正負極間的短路以及由此導致的電池（cell）發熱或起火。

即，專利文獻 1 及專利文獻 3 至 5 是通過提高隔板的絕緣性、減少收縮等而提高隔板性能，以阻止蓄電設備的內部短路。此外，在專利文獻 2 中，通過選定在短路後的發熱時氧氣釋放量較小的正極材料，進而避免火災或高溫的發熱。

專利文獻 1：日本特開平 2—21559 號公報

專利文獻 2：日本特開 2002—216770 號公報

專利文獻 3：日本特開 2010-262939 號公報

專利文獻 4：日本特開 2007-324073 號公報

專利文獻 5：日本特開 2004-127545 號公報

但是，在專利文獻 1 至 5 的蓄電設備內，如果一旦產生短路，則暫態大量地釋放鋰離子。並且，釋放出的鋰離子不向正極內嵌入，而以活性狀態堆積在正極表面。在鋰離子堆積在正極表面的狀態下，鋰離子有可能與電解液劇烈反應而發熱，甚至起火。

本發明就是鑒於上述情況而提出的，其目的在於，提供一種用於構成蓄電設備的正極活性物質，其藉由在正負極短路時降低鋰離子與電解液反應的可能性，進而提高安全性。

並且本發明的目的在於，提供一種含有上述正極活性物質、安全性高、且保持現有的蓄電性能的鋰離子蓄電設備以及該鋰離子蓄電設備的製造方法。

爲了達到上述目的，根據本發明的技術方案 1，提供一種正極活性物質，其係包括：

1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及

從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽、氟化磷酸鋰鈮化合物以及

2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物。

由上述混合材料構成的正極活性物質可以提高接受鋰離子的能力，因此在使用該正極活性物質的鋰離子蓄電設備中發生短路的情況下，可以抑制過熱或起火，進而提高安全性。

此外，在技術方案 2 所提供的正極活性物質中，上述 2a) 的接受鋰離子之調整化合物相對於正極活性物質的總質

量，其含有量為 5 質量%至 95 質量%，在技術方案 3 所提供的正極活性物質中，上述 2b) 的接受鋰離子之調整化合物相對於正極活性物質的總質量，其含有量為 5 質量%至 20 質量%。

以上述範圍含有接受鋰離子之調整化合物的正極活性物質，接受鋰離子的能力優異，顯著地降低短路時造成的過熱或起火的可能性。

技術方案 4 的鋰離子蓄電設備係包括上述之正極活性物質。

本發明的鋰離子蓄電設備不僅如上所示由於降低過熱或起火的可能性而安全性優異，而且該鋰離子蓄電設備所需的輸出及耐久性等通常的蓄電特性也優異。

此外，根據技術方案 5，提供一種鋰離子蓄電設備的製造方法，其係包括下述步驟，即：將一含有正極活性物質和黏合劑的混合物在溶劑中進行分散而得到一正極複合材料；將該正極複合材料塗敷在一正極集電體上；以及使所述正極複合材料乾燥。

根據該方法，可以製造本發明的安全性優異的鋰離子蓄電設備。

發明的效果

在本發明的正極活性物質及含有該正極活性物質的鋰離子蓄電設備中，該正極活性物質係包含有鋰鎳鈷錳氧化物和接受鋰離子之調整化合物。本發明的接受鋰離子之調整化合物，在與鋰鎳鈷錳氧化物的使用電位區域相比，在

較低的電位區域中具有可以接受鋰離子的位置。由此，即使在過度充電等的內在原因以及釘刺或金屬與端子接觸等的外部原因而產生的內部短路或外部短路，造成從負極大量產生鋰離子，也可以使鋰離子以穩定的狀態向正極活性物質中嵌入。

由於鋰離子在堆積在正極活性物質的表面上的狀態下是具有活性的，所以這種狀態下的鋰離子蓄電設備的安全性較低。但是，在本發明中，可以將短路時堆積在正極活性物質的表面上的鋰離子量抑制為極低水平。由此，在本發明中，與現有技術中為了預防短路或過熱而設計的附加措施不同，可以得到使鋰離子蓄電設備中的鋰離子的動作從根本上受到控制之可靠性高的鋰離子蓄電設備。

由此，本發明的正極活性物質在確保鋰離子蓄電設備的安全性這一方面是極為重要的，由此得到的鋰離子蓄電設備非常適合裝設於需要利用清潔能源而安全行駛的電動汽車或混合動力汽車等交通工具以及其他的電子儀器中。

【實施方式】

下面，詳細說明本發明的實施方式。本發明是有關鋰離子蓄電設備的技術，尤指一種有關構成該鋰離子蓄電設備之正極的技術。

蓄電設備可為鋰離子二次電池，亦可以應用於鋰離子電容器等中。如後述所示，在本發明的鋰離子蓄電設備中，對於正極之外的結構沒有特別地限制，只要不妨礙本發明

的效果，可以與現今所知的技術進行適當組合而實施。

在本發明的鋰離子蓄電設備中，使用下述正極活性物質，該正極活性物質含有：

1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及

從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽及氟化磷酸鋰鈮化合物以及

2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物。

即，在本發明中，將 1) 的鋰鎳鈷錳氧化物和選自於 2a) 以及 2b) 的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物混合，以作為該正極活性物質。

鋰鎳鈷錳氧化物和接受鋰離子之調整化合物均在規定的高電位下具有鋰離子接受位置 (site) (為了方便而稱為高電位接受位置)，平常的充放電是通過鋰離子向該高電位接受位置嵌入及脫嵌 (de-intercalation) 而進行的。此外，在本說明書中，所謂“平常的充放電”，是指在本發明的鋰離子蓄電設備中進行的本來預定的正常的充放電。

在現有的鋰離子蓄電設備中，將正極活性物質設計為，相對於正極係處於完全放電狀態的情況下，存在於正極中的接受鋰離子之位置 (對應於本發明的高電位接受位置)，係以 80% 至 100% 的範圍嵌入鋰離子。並且，通過反覆進行鋰離子的嵌入和脫嵌，藉以反覆進行平常的充放

電。即，正極內並未特意預留有剩餘的鋰離子嵌入位置。

在上述現有的鋰離子蓄電設備中，如果發生短路，瞬間向正極側釋放大量的鋰離子，則鋰離子的量超過正極內的鋰離子嵌入位置單元的容量，活性鋰離子（或鋰金屬）無法全部向正極內嵌入而在正極表面析出。進而，可以說具有與電解液反應而導致發熱或起火的可能性。

與其相對，本發明人除了對平常進行的充放電所涉及的鋰離子的交換之外，也針對在短路等發生時穩定地接受鋰離子的位置進行了研究。其結果發現，如果除了鋰鎳鈷錳氧化物之外，還混合接受鋰離子之調整化合物，則是有效的。

本發明的接受鋰離子之調整化合物是除了高電位接受位置之外，在低電位時也具有鋰離子的接受位置（為了方便而稱為低電位接受位置）的化合物。

並且，接受鋰離子之調整化合物（化合物 2）包括上述化合物 2a 和化合物 2b。

在本發明中，藉由將化合物 2a 及化合物 2b 中的 1 種或多種與鋰鎳鈷錳氧化物（化合物 1）同時使用，即使在正負極短路等時大量地產生鋰離子，也可以將含有接受鋰離子之調整化合物的鋰離子蓄電設備維持在安全的狀態，避免發熱或起火的情況。

換言之，由於在短路時大量釋放的鋰離子嵌入接受鋰

離子之調整化合物的低電位接受位置中，所以在電解液及正極表面上以活性狀態存在的鋰離子減少，構成安全性高的鋰離子蓄電設備。

此外，無論是使用化合物 2a 或 2b 這兩者中一者的 1 種或多種，還是使用包含化合物 2a 及 2b 這兩者的多種作為接受鋰離子之調整化合物，都可以得到相同的效果。

本發明的正極活性物質除了應用於鋰離子二次電池之外，也可以應用於鋰離子電容器等。

鋰鎳鈷錳氧化物和接受鋰離子之調整化合物之間的混合比可以與蓄電設備的所需性能相對應而自由設定。

較佳的，相對於正極活性物質的總質量（例如，鋰鎳鈷錳氧化物和接受鋰離子之調整化合物的合計量），將接受鋰離子之調整化合物中的化合物 2a 的至少一種以係為 5 質量%至 95 質量%的比例進行添加，更佳的係以係為 10 質量%至 70 質量%的比例進行添加。

如果正極活性物質中所具有的接受鋰離子之調整化合物低於正極活性物質的總質量的 5 質量%，則難以阻止短路時的起火，無法具有所期望的接受鋰離子之量的調整效果。另外，如果接受鋰離子之調整化合物超過正極活性物質的總質量的 95 質量%，則無法發揮鋰鎳鈷錳氧化物的優異的能量密度以及循環特性。

此外，相對於正極活性物質的總質量，在化合物 2a 係

為 10 質量%至 70 質量%，即使在鋰離子蓄電設備產生短路的情況下也難以產生起火或過熱等現象，還可以穩定地得到在平常的充放電中所期望的特性（例如優異的充放電循環特性）。

另外，較佳的，相對於正極活性物質的總質量，從 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 、及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物以係為 5 質量%至 20 質量%的比例添加，更佳的係以係為 10 質量%至 15 質量%的比例添加。

在使用 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 或者它們的混合物（化合物 2b）作為接受鋰離子之調整化合物的情況下，如果小於 5 質量%，則難以阻止由於過度充電或短路導致的起火，無法具有所期望的接受鋰離子之量的調整效果。另外，如果接受鋰離子之調整化合物（化合物 2b）超過正極活性物質的總質量的 20 質量%，則由於上述化合物在平常的充放電中不起作用，所以產生能量密度降低。

此外，如果大於或等於 1 種的化合物 2b 相對於正極活性物質的總質量，以係為 10 質量%至 15 質量%的比例使用，則即使在鋰離子蓄電設備中發生短路的情況下，也難以產生起火或過熱等，還可以穩定地得到在平常的充放電中所期望的特性（例如以能量密度表示的電池的較高的總

能量值)。

此外，作為接受鋰離子之調整化合物也可以使用化合物 2a 和化合物 2b 的混合物，在此情況下，較佳的，該接受鋰離子之調整化合物的總質量(化合物 2a 和化合物 2b 的合計質量)相對於正極活性物質的總質量係為 5 質量%至 95 質量%。在此情況下，較佳的，相對於正極活性物質的總質量，化合物 2b 的質量%係為 5 質量%至 20 質量%。其原因在於，通常 2b 的接受鋰離子之調整化合物在鋰鎳鈷錳氧化物所使用的大於或等於 2.5 伏特 (V) 的電壓區域中不具有接受鋰離子的位置，因此添加量越高，以能量密度表示的電池的總能量值就越小。

[鋰鎳鈷錳氧化物]

對於鋰鎳鈷錳氧化物，只要是具有高電位接受位置的化合物即可，較佳的係以化學式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($a, x, y, z > 0$) 表示的氧化物。

在本發明中，所謂高電位接受位置，是指對鋰電位係為 2.5 V 至 5 V 的鋰離子脫嵌/嵌入位置，所謂低電位接受位置，是指對鋰電位係為 0 V 至 2.5 V 的範圍中的鋰離子脫嵌/嵌入位置。

本發明的鋰鎳鈷錳氧化物可以使用任意方法製造，沒有特別地限制。例如可以將通過固相反應法、共沈澱法或溶膠－凝膠法等合成的 Ni-M^1 前驅體和鋰化合物以成為所

期望的化學計量比的方式混合，在空氣環境下進行燒結等而製造。

鋰鎳鈷錳氧化物通常是以將燒結物粉碎等後所形成的顆粒狀的形態而得到的。其粒徑沒有特別地限制，可以使用所希望的粒徑的鋰鎳鈷錳氧化物。粒徑對化合物的穩定性及密度產生影響，較佳的，本發明中的鋰鎳鈷錳氧化物的顆粒的平均粒徑為 0.5 微米 (μm) 至 25 μm 。在平均粒徑小於 0.5 μm 的情況下，有時穩定性降低，在超過 25 μm 的情況下，有時由於密度降低而導致輸出降低。如果為上述範圍，則可以形成穩定性更高的高輸出的鋰離子蓄電設備。更佳的，鋰鎳鈷錳氧化物的平均粒徑為 1 μm 至 25 μm ，最佳的係為 1 μm 至 10 μm 。此外，該顆粒的平均粒徑是使用利用鐳射衍射（光散射法）方式的粒度分佈測定裝置而測定的值。

[接受鋰離子之調整化合物（化合物 2a 及化合物 2b）]

本發明中的接受鋰離子之調整化合物是具有低電位接受位置的化合物。也可以是僅具有低電位接受位置的化合物，但從可以實施正極活性物質的高容量化這一觀點出發，較佳的係兼具有高電位接受位置的化合物。

本發明的化合物 2a 是鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽及氟化磷酸鋰鈮化合物。上述化合物具有：低電位接受位置，其在對鋰電位係為 0 V 至 2.5 V 的範圍內具有

鋰離子脫嵌/嵌入位置；以及高電位接受位置，其在係為 2.5 V 至 5 V 的範圍內具有鋰離子脫嵌/嵌入位置。本發明的化合物 2a 相對於正極活性物質的總質量，其含有量為 5 質量%至 95 質量%。

在本發明中，鋰鈮複合氧化物是含有鋰的鈮氧化物，最佳的係以 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 表示的在五氧化二鈮中含有鋰的化合物。較佳的，該鋰鈮複合氧化物相對於正極活性物質的總質量係為 5 質量%至 95 質量%。如果大於或等於 5 質量%，則對於釘刺導致的短路具有效果。更佳的係為 10 質量%至 95 質量%。如果大於或等於 10 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充電導致的短路都具有效果。

另外，在本發明中，鈮氧化物為不含有鋰的鈮氧化物，最佳的係以 V_2O_5 或 V_3O_8 表示的化合物。較佳的，該鈮氧化物相對於正極活性物質的總質量係為 5 質量%至 95 質量%。如果大於或等於 5 質量%，則對於釘刺導致的短路具有效果。更佳的係為 10 質量%至 95 質量%。如果大於或等於 10 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充電導致的短路都具有效果。

另外，在本發明中，鋰鈮磷酸鹽與上述氧化物不同，是具有磷酸鹽 (PO_4) 的化合物，最佳的係為 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiVPO_4 。較佳的，該鋰鈮磷酸鹽相對於正極活性物質的總質量係為 10 質量%至 95 質量%。如果大於或

等於 10 質量%，則對於釘刺導致的短路具有效果。更佳的係為 25 質量%至 95 質量%。如果大於或等於 25 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充電導致的短路都具有效果。

另外，在本發明中，氟化磷酸鋰鈮化合物為鋰鈮磷酸鹽與氟元素結合而成的化合物，最佳的係為 LiVPO_4F 。較佳的，該氟化磷酸鋰鈮化合物相對於正極活性物質的總質量係為 25 質量%至 95 質量%。如果大於或等於 25 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充電導致的短路都具有效果。

另外，藉由將上述化合物 2a 以大於或等於 5 質量%混合在正極活性物質中，進而具有抑制短路時造成的溫度上升的效果。

此外，在上述的各化合物的說明中，例示了具體的化合物，但在上述化合物中少量添加且替換不同元素而成的化合物當然也包含在本發明的範圍內。可以明確的是，只要化合物 2a 具有低電位接受位置，就可以得到與本發明相同的效果。

化合物 2a 可以使用任意方法製造，不特別地限制。例如，通過將 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等鋰源、 V_2O_5 、 V_2O_3 等鈮源以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等磷酸源、鹵素氣體、鹵化物等的源等進行混合、反應以及燒結等，例如藉由水熱合成而製造。各生成物通常是以將燒結物粉碎等後所形成的顆粒狀的形態而得到的。

另外，在化合物 2a 中， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 以及 LiVPO_4 由於其自身的導電性較低，因此較適合在其表面進行導電性碳皮膜加工的顆粒。由此，可以提高接受鋰離子之調整化合物的導電性。

導電性碳皮膜加工可以利用通常的方法進行。例如，作為碳皮膜材料，可以使用檸檬酸、抗壞血酸、聚乙二醇、蔗糖、甲醇、丙烯、炭黑以及科琴黑 (Ketjenblack) 等，藉由在製造上述接受鋰離子之調整化合物的反應時或燒結時進行混合等而在表面形成導電性碳皮膜。

對於化合物 2a 的粒度沒有特別地限制，可以使用所期望的粒度的化合物。粒度對接受鋰離子之調整化合物的穩定性及密度產生影響。為了將上述化合物的穩定性及密度調整為最適度，對於多種化合物，以下示出二次粒子的粒度分佈中的 D_{50} 的例子。

例如， $\text{Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， V_3O_8 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， LiVOPO_4 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， LiVPO_4F 的 D_{50} 最佳的為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳

的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ 。

本發明的化合物 2b 是 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 以及 Fe_2O_3 。這些化合物具有低電位接受位置，該低電位接受位置在對鋰電位係為 $0\ \text{V}$ 至 $2.5\ \text{V}$ 的範圍內具備鋰離子脫嵌/嵌入位置。

Nb_2O_5 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 以及 WO_2 較佳的相對於正極活性物質的總質量係為大於或等於 10 質量%。如果大於或等於 10 質量%，則對於釘刺導致的短路具有效果。更佳的係為大於或等於 20 質量%。如果大於或等於 20 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充電導致的短路都具有效果。此外， Nb_2O_5 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 也可以以大於 20 質量%混合，但如果混合量過多，則正極活性物質的容量降低，因此，考慮安全性而適當混合即可。

TiO_2 較佳的相對於正極活性物質的總質量係為大於或等於 10 質量%。如果大於或等於 10 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充電導致的短路都具有效果。此外， TiO_2 也可以以大於 20 質量%混合，但如果混合量過多，則正極活性物質的容量降低，因此，考慮安全性而適當混合即可。

Fe_2O_3 較佳的相對於正極活性物質的總質量係為大於或等於 5 質量%。如果大於或等於 5 質量%，則對於釘刺導致的短路具有效果。更佳的係為大於或等於 10 質量%。如果大於或等於 10 質量%，則對於釘刺導致的短路和過度充

電導致的短路都具有效果。此外， Fe_2O_3 也可以以大於 20 質量%混合，但如果混合量過多，則正極活性物質的容量降低，因此，考慮安全性而適當混合即可。

另外，對於上述化合物 2b，同樣地，藉由以大於或等於 5 質量%混合在正極活性物質中，進而具有抑制短路時所造成的溫度上升的效果。

此外，上述的各化合物也與化合物 2a 的情況相同地，少量添加有不同元素而成的化合物當然也包含在本發明的範圍內。可以確定的是，只要具有同樣的低電位接受位置，就可以得到與本發明相同的效果。

另外，對於 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 以及 Fe_2O_3 的製造方法沒有特別地限制，可以使用市售品。對於 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 以及 Fe_2O_3 的粒徑也沒有特別地限制，但如果考慮化合物的穩定性及密度，則通常為下述範圍。

例如， Nb_2O_5 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， TiO_2 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， WO_2 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$

μm ， MoO_2 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ ， Fe_2O_3 的 D_{50} 較佳的係為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，更佳的係為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳的係為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $7\ \mu\text{m}$ 。

此外，上述該等化合物之二次粒子的粒度分佈中的 D_{50} 是使用利用鐳射衍射（光散射法）方式的粒度分佈測定裝置而測定的值。

本發明的正極活性物質是將接受鋰離子之調整化合物（化合物 2a）中的至少 1 種，或者 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 以及 Fe_2O_3 的接受鋰離子之調整化合物（化合物 2b）中的至少 1 種，或者化合物 2a 及 2b 的各自大於或等於 1 種的混合物，與化合物 1 混合而得到的。

在正極活性物質為混合物的情況下，可以預先將所選擇的化合物進行混合，但也可以將各化合物與導電輔助劑及黏合劑等直接混合。在混合時使用行星式攪拌器（planetary dispersor，プラネタリデスパ）等市售的攪拌器。

[鋰離子蓄電設備]

本發明的鋰離子蓄電設備，可為一含有上述正極活性物質的正極、一負極以及一電解質層或使電解質溶解在溶劑中而成的非水性電解液的鋰離子二次電池等。此外，本發明的鋰離子蓄電設備並不限定於鋰離子二次電池，也包

括具有向正極中將鋰離子進行嵌入、脫嵌的功能的蓄電設備，例如電容器等。

下面，作為本發明的鋰離子蓄電設備的實施方式的一個例子，參照附圖說明鋰離子二次電池的例子。

圖 1 是表示本發明提供的鋰離子二次電池的一較佳實施的側視剖面圖。如圖所示，鋰離子二次電池 30 具有電極單元 34，其是隔著隔板 33 將多個正極 31 和負極 32 交替層疊而形成的。例如可以分別形成 5 至 30 個正極 31 和 5 至 30 個負極 32。此外，根據蓄電設備的使用目的，也可以各具有一層正極 31 和負極 32。

此外，正極 31 是將正極複合層 31a 設置在正極集電體 31b 的兩面而構成的。相同地，負極 32 是將負極複合層 32a 設置在負極集電體 32b 的兩面而構成的。

另外，多個正極集電體 31b 經由正極端子 36 彼此連接，多個負極集電體 32b 經由負極端子 37 彼此連接。

鋰離子二次電池 30 是通過將上述電極單元 34 利用層壓薄膜 40 進行封裝，並向其內部浸入電解液而構成的。

另外，設置在各集電體上的正極端子 36 以及負極端子 37 從該層壓薄膜 40 延伸至鋰離子二次電池 30 的外部。

此外，在使用不含有鋰元素的化合物（例如 V_3O_8 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $Li_{3/4}Ti_{5/3}O_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 以及 Fe_2O_3 ）作為接受鋰離子之調整化合物的情況下，也可以在電極單元 34

的上、下兩側或上、下任意一側設置鋰電極，以使得鋰離子二次電池 30 內的正極 31、負極 32 中的鋰離子量充足。在此情況下，藉由在正極集電體 31b 以及負極集電體 32b 上設置多個通孔 31c、32c，進而可以順利地進行從鋰電極至正極 31 及負極 32 的鋰離子的預嵌入。

[正極]

本發明中的正極只要含有上述本發明的正極活性物質即可，除此之外的正極材料，利用通常在正極製作中使用的材料而製造。具體地說，例如以下述方式製作。

使本發明的正極活性物質、黏合劑以及根據需要所加入的導電輔助劑等各正極材料在溶劑中進行分散而形成正極複合材料，將該正極複合材料塗敷在一正極集電體上，並使其乾燥，由此形成一正極複合層。在乾燥步驟後，也可以進行衝壓等壓接。由此，一正極複合層便均勻且牢固地接合在該正極集電體上。該正極複合層的層厚通常為 10 μm 至 200 μm ，較佳的係為 20 μm 至 100 μm 。

作為在正極複合材料中使用的黏合劑，可以使用例如聚偏氟乙烯等含氟類樹脂、丙烯酸系黏合劑、丁苯橡膠 (styrene-butadiene rubber, SBR) 等橡膠類黏合劑、聚丙烯、聚乙烯等熱塑性樹脂以及羧甲基纖維素等。作為黏合劑，相對於本發明的鋰離子蓄電設備所使用的非水性電解液，較佳的係為化學性質以及電化學性質穩定的含氟類樹脂以

及熱塑性樹脂，最佳的係含氟類樹脂。作為含氟類樹脂，除了聚偏氟乙烯之外，還可以例舉出聚四氟乙烯、偏氟乙烯-3 氟化乙烯共聚物、乙烯-4 氟化乙烯共聚物及丙烯-4 氟化乙烯共聚物等。較佳的，相對於上述正極活性物質，黏合劑的混合量為 0.5 質量%至 20 質量%。

作為在正極複合材料中使用的導電輔助劑（例如導電性顆粒），可以使用例如科琴黑等導電性碳，銅、鐵、銀、鎳、鈮、金、鉑、鈦、鎢等金屬，氧化鈦、氧化錫等導電性金屬氧化物等。較佳的，相對於上述正極活性物質，導電輔助劑的混合量為 0.1 質量%至 30 質量%。

作為在正極複合材料中使用的溶劑，可以使用水、異丙醇、N-甲基吡咯烷酮以及二甲基甲酰胺等。

正極集電體只要係為與正極複合層接觸的面具有導電性之特性的導電性基體即可，可以使用例如由金屬、導電性金屬氧化物、導電性碳等導電性材料形成的導電性基體，或者在非導電性的基體主體上包覆上述導電性材料而形成的集電體。作為導電性材料，較佳的，係使用銅、金、鋁或它們的合金、或是導電性碳。正極集電體可以使用上述材料的膨脹金屬製品、穿孔金屬板、箔、網以及發泡體等。在多孔質體的情況下，對於通孔的形狀及數量等沒有特別地限制，可以在不妨礙鋰離子移動的範圍內適當設定。

[負極]

在本發明中，對於負極沒有特別地限制，可以使用通常的材料製作。例如，通過將含有通常使用的負極活性物質及黏合劑的混合物在溶劑中進行分散而成的負極複合材料，塗敷在一負極集電體上並進行乾燥等，進而形成負極複合層。此外，黏合劑、溶劑及集電體可以使用與上述正極的情況相同的材料。

作為負極活性物質，可以例舉出鋰系金屬材料、金屬和鋰金屬之間的金屬間化合物材料、鋰化合物、或是嵌鋰碳材料。

作為鋰系金屬材料，可以例舉出金屬鋰或鋰合金（例如 Li-Al 合金）。作為金屬和鋰金屬之間的金屬間化合物材料，可以例舉出含有錫、矽等的金屬間化合物。作為鋰化合物，可以例舉出氮化鋰。

另外，作為嵌鋰碳材料，可以例舉出石墨、難石墨化碳材料等碳系材料、多並苯系物質等。作為多並苯系物質，可以例舉出具有多並苯系骨架的不溶且不融性的 PAS（polyacene）等。此外，上述嵌鋰碳材料均為可以將鋰離子可逆地嵌入的物質。負極複合層的層厚通常為 10 μm 至 200 μm ，較佳的係為 20 μm 至 100 μm 。

此外，在本發明中，所謂嵌入是指吸收、承載、吸附或是摻雜等，是指鋰離子或陰離子等進入正極活性物質及負極活性物質的狀態。另外，所謂脫嵌是指放出、脫離或

是脫附等，是指鋰離子或陰離子等離開正極活性物質及負極活性物質的狀態。

即，所謂鋰離子的“預嵌入”，是指在作為產品出廠之前的蓄電設備中，預先向正極活性物質及負極活性物質中進行鋰離子的嵌入。

[非水性電解液]

對於本發明中的非水性電解液沒有特別地限制，可以使用通常的材料。例如，從在高電壓下也不會產生電氣分解這一觀點以及從可以使鋰離子穩定存在這一觀點出發，可以將普通的鋰鹽作為電解質，並使用將其溶解在有機溶劑中而得到的電解液。

作為電解質，可以例舉出 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_8\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 等或是它們之中大於或等於 2 種物質的混合物。

作為有機溶劑，可以例舉出碳酸丙烯酯、碳酸乙二酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸丙烯酯、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二乙氧乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二氧戊環，4-甲基-1,3-二氧戊環、乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈等或是它們之中 2 種以上物質的混合溶劑。

較佳的，非水性電解液中的電解質濃度為 0.1 莫耳/升 (mol/L) 至 5.0 mol/L ，更佳的係為 0.5 mol/L 至 3.0 mol/L 。

非水性電解液可以是液狀，也可以是將可塑劑和聚合物等混合而形成固體電解質或聚合物凝膠電解質。

[隔板]

圖 1 的實施方式所使用的隔板 33 相對於電解液、正極活性物質以及負極活性物質係具有耐久性，較佳的，其係使用具有連通氣孔且無導電性的多孔質體等。作為上述之多孔質體，可以例舉出織布、無紡布、合成樹脂性微多孔膜以及玻璃纖維等。較佳的，係使用合成樹脂性的微多孔膜，特別是從厚度、膜強度以及膜電阻的方面出發，較佳的，係為聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴製的微多孔膜。

本發明的鋰離子蓄電設備的製造方法只要包含形成上述正極的正極複合層的步驟即可，除此以外只要利用通常的方法製造即可。

由此，在本發明中，藉由正極活性物質其係包括化合物 1 和接受鋰離子之調整化合物，由該正極活性物質構成鋰離子蓄電設備，進而即使由於過度充電或短路而導致大量產生鋰離子，也可以將鋰離子以穩定的狀態嵌入正極活性物質中。由此，本發明的鋰離子蓄電設備難以產生短路或過熱，大幅度地提高了安全性。

【實施例】

下面，根據實施例，進一步說明本發明，但本發明並不因下述實施例而受到任何限制。此外，在沒有特別說明

的情況下，“份”是指“質量份”，“%”是指“質量%”。

[實施例 1 至 10]

(1) 正極的製作

(1-1) 正極活性物質

製造由 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (鋰鎳鈷錳氧化物，(下面簡稱為氧化物)) 和後述的表 1 中記載的接受鋰離子之調整化合物 (下面簡稱為調整化合物) ($\text{Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_3O_8 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiVPO_4F 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 Fe_2O_3) 構成的正極活性物質的混合材料。上述之混合材料的混合比例調整為，使得調整化合物相對於氧化物和調整化合物的總質量，成為表 1 所記載的比例。

(1-2) 正極複合材料

得到下述成分的正極複合材料。

正極活性物質 (上述的混合材料) 100 份

黏合劑 (聚偏氟乙烯 (PVdF)) 5 份

導電輔助劑 (導電性炭黑) 5 份

溶劑 (N- 甲基 2- 吡咯烷酮 (NMP)) 100 份

利用行星式攪拌器將上述各材料進行攪拌，調製成調整化合物之使用比例不同的 45 種正極複合材料 (表 1) 。

(1-3) 正極的形成

在正極集電體 (鋁箔 (厚度 30 μm)) 的兩面上，利用

輥-輥連續塗敷裝置將各種正極複合材料以速度 2 公尺/分鐘 (m/min) 進行塗敷，在乾燥溫度為 110°C 下進行乾燥。在正極集電體上形成各種正極複合層（各自層厚為 80 μm ）。將它們以 50 毫米 (mm) $\times$ 50 mm 進行剪裁（除未塗敷的凸狀耳部以外），進而形成各種正極。

（2）負極的製作

（2-1）負極複合材料

得到下述成分的負極複合材料。

負極活性物質（石墨） 95 份

黏合劑（PVdF） 5 份

溶劑（NMP） 150 份

進行混合，利用行星式攪拌器將上述各材料進行攪拌，調製成負極活性物質。

（2-2）負極的形成

在負極集電體（銅箔（厚度 10 μm ））的兩面上，利用輥-輥連續塗敷裝置將負極複合材料進行塗敷並乾燥，從而在負極集電體上形成負極複合層（層厚為 60 μm ）。將它們以 52 mm $\times$ 52 mm 進行剪裁（除未塗敷的凸狀耳部以外），進而形成負極。

（3）電池的製作

將由相同材料以及相同比例的正極活性物質構成的 5 片正極以及 5 片負極分別隔著膜厚為 25 μm 的聚乙烯隔板

而交替層疊。

在由此得到的層疊體狀的電極單元中，在各正極集電體的未塗敷的凸狀耳部上焊接鋁製的引線，在各負極集電體上焊接鎳製的引線。經由引線將正極以及負極各自連結，形成正極端子及負極端子。將得到的層疊體狀的電極單元封裝在鋁製的層壓薄膜外封材料中，正極端子和負極端子向作為外封材料的層壓薄膜外側伸出，保留電解液封入口而進行密封熔接。

從電解液封入口注入電解液（由碳酸乙二酯（EC）1重量份、碳酸二乙酯（DEC）3重量份以及相對於EC和DEC的合計質量為1重量％的碳酸乙烯酯（VC）構成的混合溶劑中，添加1.5體積莫耳濃度（M）之 LiPF_6 而製造），在利用真空浸漬而使電解液浸透電極內部後，通過將外封材料進行真空密封，由此製作成本發明的鋰離子二次電池。

[比較例 1]

除了將由實施例 1 至 10 中的混合材料構成的正極活性物質（100 份）變更為僅由 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 構成的正極活性物質（100 份）之外，重複進行與實施例 1 至 10 相同的操作，製造成比較用的鋰離子二次電池（比較例 1）。

[過度充電實驗]

將實施例 1 至 10 及比較例 1 的鋰離子二次電池與具有充電器（“菊水電子工業（株）”製恆壓電源）及電流電

壓計（“橫河電機（株）”製分流電阻器與“キーエンス”製資料記錄器（data logger）之組合）的電路連接。

利用根據電流率換算相當於 3 倍率（C）的直流電流進行充電 50 分鐘。根據電池內流過的累積總電流容量值，該充電相當於 250% 的過度充電。

利用目視對如上述充電後的鋰離子二次電池的外觀進行觀察。在從充電停止開始經過 1 秒至 10 分鐘後，與二次電池的種類相對應，觀察到起火。對於沒有起火的電池進一步繼續觀察 24 小時，仍然沒有起火。經過 24 小時後的電池具有鋁製層壓薄膜開裂的情況，但由於這些電池在大氣環境下內部的活性物質處於失活狀態，所以可以判斷為，在經過一段時間後也不存在起火的危險。在鋁製層壓薄膜沒有開裂的情況下，也不會在經過一段時間後起火。將觀察結果在表 1 中示出。

[釘刺實驗]

將實施例 1 至 10 及比較例 1 的鋰離子二次電池，利用“飛鳥工業株式會社（ASKA CORPORATION，アスカ）”製之充放電裝置充電至 4.2 V（完全充電）。準備釘子直徑 ϕ 為 5 mm 的鐵製釘子，在金屬製底盤上載置鋰離子二次電池。在鋰離子二次電池的中央部，朝向正極及負極的層疊方向以釘刺速度 15 毫米/秒（mm/s）將釘子刺入，並使其貫穿鋁製層壓薄膜。

在從釘刺開始經過 1 秒至 10 分鐘後，與鋰離子二次電池的種類相對應，觀察到起火。觀察結果在表 1 中示出。

[外部短路時溫度變化]

將實施例 1 至 10 及比較例 1 的鋰離子二次電池與飛鳥工業株式會社（ASKA CORPORATION，アスカ）充放電裝置連接。

將各二次電池充電至 4.2V（完全充電），在室溫下利用外部電阻器 0.5 毫歐姆（ $m\Omega$ ）使其短路。利用熱電偶及資料記錄器（基恩斯股份有限公司（KEYENCE CORPORATION，キーエンス）製）測定出短路時的二次電池主體外部表面的溫度。將熱電偶配置在電池的外側平面部中央上的表面，利用耐熱性的玻璃捲繞帶進行固定。外部短路時的溫度上升與電極內接受鋰離子的能力相關，溫度上升越小，則可以說鋰越穩定地被電極內接受。測定結果在表 1 中示出。

【表 1】

	正極活性物質 (100%)			過度 充電 實驗	針刺 實驗	短路時 外部表 面溫度 (°C)
	鋰金屬複合氧化物	接受鋰離子之調 整化合物	使用 比例 (%)			
實施例 1-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	5	×	○	62
實施例 1-b			10	○	○	58
實施例 1-c			25	○	○	52
實施例 1-d			50	○	○	46
實施例 1-e			75	○	○	43
實施例 1-f			95	○	○	38
實施例 2-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	V_3O_8	5	×	○	65
實施例 2-b			10	○	○	62
實施例 2-c			25	○	○	57
實施例 2-d			50	○	○	48
實施例 2-e			75	○	○	44
實施例 2-f			95	○	○	37
實施例 3-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	5	×	×	60
實施例 3-b			10	×	○	55
實施例 3-c			25	○	○	53
實施例 3-d			50	○	○	48
實施例 3-e			75	○	○	46
實施例 3-f			95	○	○	41
實施例 4-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	LiVOPO_4	5	×	×	63
實施例 4-b			10	×	○	60
實施例 4-c			25	○	○	58
實施例 4-d			50	○	○	55
實施例 4-e			75	○	○	50
實施例 4-f			95	○	○	46
實施例 5-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	LiVPO_4F	5	×	×	65
實施例 5-b			10	×	×	61
實施例 5-c			25	○	○	58
實施例 5-d			50	○	○	56
實施例 5-e			75	○	○	48
實施例 5-f			95	○	○	45
實施例 6-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	Nb_2O_5	5	×	×	58
實施例 6-b			10	×	○	55
實施例 6-c			20	○	○	53
實施例 7-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	TiO_2	5	×	×	55
實施例 7-b			10	○	○	54
實施例 7-c			20	○	○	46
實施例 8-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	5	×	×	62

實施例 8-b			10	×	○	58
實施例 8-c			20	○	○	55
實施例 9-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	WO_2	5	×	×	64
實施例 9-b			10	×	○	61
實施例 9-c			20	○	○	58
實施例 10-a	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	Fe_2O_3	5	×	○	53
實施例 10-b			10	○	○	48
實施例 10-c			20	○	○	45
比較例 1	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	-	-	×	×	70

在表中，○表示觀察到起火，x表示沒有起火。

如上所示，藉由正極活性物質係包括鋰鎳鈷錳氧化物和接受鋰離子之調整化合物，進而可以抑制過度充電或內部短路時的起火，另外，在外部短路等時，鋰離子蓄電設備之主體很難變成高溫，進而可以形成安全性高的鋰離子蓄電設備。

此外，本發明並不限定於上述實施方式的結構及實施例，可以在發明的主旨的範圍內進行各種變形。例如，在上述實施例中，針對由電極層疊體形成的鋰離子二次電池進行了說明，但利用本發明，也可以製造安全性高的捲繞型鋰離子二次電池以及電極層疊體及捲繞型的鋰離子電容器。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示本發明的鋰離子蓄電設備（鋰離子二次電池）的一個較佳實施例的側視剖面圖。

【主要元件符號說明】

30 鋰離子二次電池	31 正極
31a 正極複合層	31b 正極集電體
31c、32c 通孔	32 負極
32a 負極複合層	32b 負極集電體
33 隔板	34 電極單元
36 正極端子	37 負極端子
40 層壓薄膜	

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101105471

※申請日：101.2.2

※IPC 分類：

H01M 4/485

(2006.01)

4/505

(2006.01)

4/505

(2006.01)

12/558

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

正極活性物質、使用該正極活性物質的鋰離子蓄電設備
及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種正極活性物質以及含有該正極活性物質的鋰離子蓄電設備，該正極活性物質用於構成能夠抑制短路或過度充電時的起火或發熱進而安全性高的蓄電設備。該正極活性物質係包括 1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽、及氟化磷酸鋰鈮化合物以及 2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種接受鋰離子之調整化合物。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種正極活性物質，其係包括：

1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及

從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽、及氟化磷酸鋰鈮化合物以及 2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種之接受鋰離子之調整化合物。

2.如請求項 1 所述之正極活性物質，其中該 2a) 示出的接受鋰離子之調整化合物相對於所述之正極活性物質的總質量，其含有量為 5 質量%至 95 質量%。

3.如請求項 1 所述之正極活性物質，其中該 2b) 示出的接受鋰離子之調整化合物相對於所述正極活性物質的總質量，其含有量為 5 質量%至 20 質量%。

4.一種鋰離子蓄電設備，其係包括一種如請求項 1 至 3 中任一項所述之正極活性物質。

5.一種鋰離子蓄電設備的製造方法，其係包括下列步驟：

將如請求項 1 至 3 中任一項所述之正極活性物質和黏合劑組成的混合物在溶劑中進行分散而得到一正極複合材料；

將該正極複合材料塗敷在一正極集電體上；以及
使該正極複合材料乾燥。

八、圖式：(如次頁)

七、申請專利範圍：

1.一種正極活性物質，其係包括：

1) 鋰鎳鈷錳氧化物；以及

從 2a) 鋰鈮複合氧化物、鈮氧化物、鋰鈮磷酸鹽、及氟化磷酸鋰鈮化合物以及 2b) Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{3/4}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 WO_2 、 MoO_2 及 Fe_2O_3 中選擇的至少 1 種之接受鋰離子之調整化合物。

2.如請求項 1 所述之正極活性物質，其中該 2a) 示出的接受鋰離子之調整化合物相對於所述之正極活性物質的總質量，其含有量為 5 質量%至 95 質量%。

3.如請求項 1 所述之正極活性物質，其中該 2b) 示出的接受鋰離子之調整化合物相對於所述正極活性物質的總質量，其含有量為 5 質量%至 20 質量%。

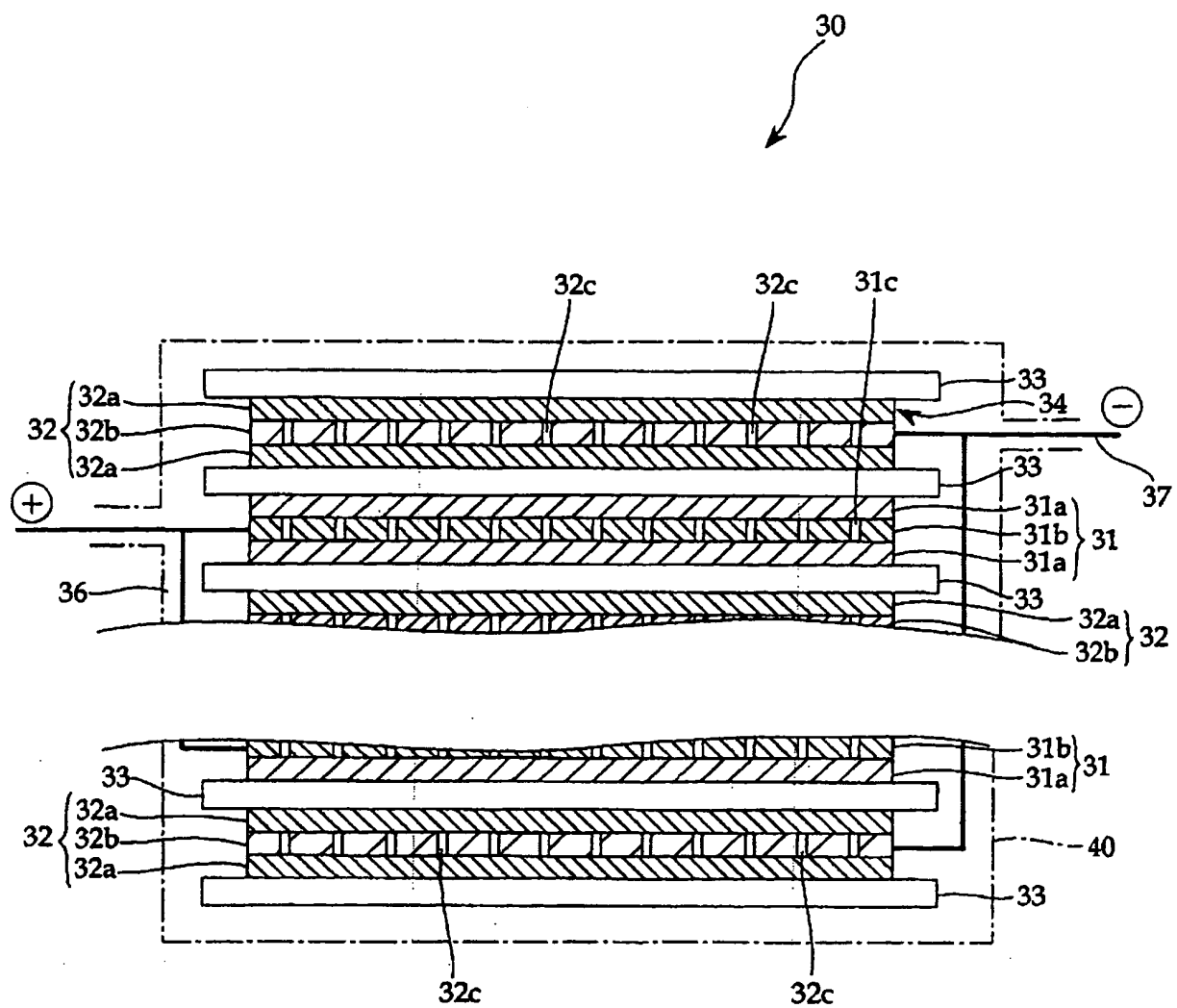
4.一種鋰離子蓄電設備，其係包括一種如請求項 1 至 3 中任一項所述之正極活性物質。

5.一種鋰離子蓄電設備的製造方法，其係包括下列步驟：

將如請求項 1 至 3 中任一項所述之正極活性物質和黏合劑組成的混合物在溶劑中進行分散而得到一正極複合材料；

將該正極複合材料塗敷在一正極集電體上；以及
使該正極複合材料乾燥。

八、圖式：(如次頁)



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1 。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

30 鋰離子二次電池	31 正極
31a 正極複合層	31b 正極集電體
31c、32c 通孔	32 負極
32a 負極複合層	32b 負極集電體
33 隔板	34 電極單元
36 正極端子	37 負極端子
40 層壓薄膜	

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：