

公告本

S21-126253M/HW

申請日期	89 12 13
案 號	89126558
類 別	H01M 10/40, 2/16

A4
C4

480758

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	鋰二次電池及具有此電池之電池裝置
	英 文	LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND BATTERY DEVICE COMPRISING SAME
二、發明 人	姓 名	1. 渡邊浩志(渡辺浩志) HIROSHI WATANABE 2. 中溝紫織 SHIORI NAKAMIZO 3. 生川訓 SATOSHI NARUKAWA
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國兵庫縣洲本市炬口 1-1-36-103 1-1-36-103 Takenokuchi, Sumoto-shi, Hyogo, Japan 2. 日本國兵庫縣尼崎市西立花町 4-4-7-203 4-4-7-203 Nishitachibana-cho, Amagasaki-shi, Hyogo, Japan 3. 日本國兵庫縣洲本市上物部 500-4 500-4 Kamimonobe, Sumoto-shi, Hyogo, Japan
	代 表 人 姓 名	桑野幸德 YUKINORI KUWANO

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
1999 年 12 月 14 日 特願平 11-354388 (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)

[發明之技術領域]

本發明有關具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰金屬氧化物作為正極活性物質的正極、及非水電解質、以及隔離正極與負極的隔板(separator)的鋰二之電池及具備此鋰二之電池的電池裝置。

[關連技術之說明]

近年來，電子機器小型化、輕量化之進展很驚人，隨之對成為電源的電池之小型輕量化之期待亦甚殷。於是，作為小型輕量且高容量並能充放電的電池，鋰離子電池所代表的鋰離子二次電池開始成為實用化而用於小型視訊攝影機(video camera)、行動電話、筆記型電腦等的攜帶用電子・電信機器等。

此種鋰二次電池，係使用可作為負極活性物質而能吸留・脫離鋰離子的碳系材料，而正極活性物質則使用 LiCoO_2 (鋰鈷氧化物)、 LiNiO_2 (鋰鎳氧化物)、 LiMn_2O_4 (鋰錳氧化物)、 LiFeO_2 (鋰鐵氧化物)等的含鋰之金屬氧化物，使用有機溶劑中作為溶質而溶解鋰鹽的電解液，在作為電池組裝之後，因初次的充電而從正極活性物質所出的鋰離子進入碳粒子內成為能充放電的電池。

此鋰二次電池中，若充電過度，則隨著成為過充電狀態，而將從正極抽出過剩的鋰離子，在負極發生鋰離子之過剩介入(insertion)而析出鋰金屬。於失去鋰離子的正極側，將生成非常不安定的高氧化物。又，若過充電下的電池電壓上升至約 5.0V 以上，則電解液之有機溶劑發生分解

(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)

反應，產生多量可燃性氣體之同時，發生急激的發熱反應而造成電池有異常發熱的情況，結果產生電池之安全性受損問題。如此的狀況，隨著鋰二次電池之能量密度增加而成為重要的問題。

如上述，若發生電池異常發熱的現象，則引起正極、負極、電解液等的電池構成材料變質，以致不但無法維持往後的電池性能，在維持電池之安全性上亦必須避免。因此，現在，在此種鋰二次電池而言，必須裝配為防止過充電用的保護電路以供使用。

一方面，於鎳鎘蓄電池中，係作成為巧妙利用將過充電時在正極側所發生的氧氣使之在負極側與氫氣起反應，以變回水的氣體吸收機構以防止過充電之方式，惟在使用有機溶劑的鋰二次電池方面，目前理論上殆不可能利用如此的氣體吸收機構。因此，在使用有機溶劑的鋰離子二次電池而言，必須裝配為防止過充電用的保護電路。

然而，由於為防止過充電用之保護電路需要複雜的控制技術之故，成為增加電池總成本的要因。又，由於實際使用的鋰二次電池係在電池包(pack)內配置有保護電路之故，其佔有體積或質量成為電池之實質性能量密度，尤其體積能量密度(Wh/m³)降低之要因。

[發明概要]

於是，本發明人等進行種種研討之結果，本發明係根據若能得到不發生過充電狀態的鋰二次電池，則不需要設置防止過充電用的保護電路的想法而所開發者，本發明之

五、發明說明 (3)

目的在於提供不會發生過充電狀態的鋰二次電池之同時，提供使用此鋰二次電池而不需要設置保護電路的電池裝置。

為達成此目的，本發明之鋰二次電池係具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰之金屬氧化物作為正極活性物質的正極、以及非水電解質的鋰二次電池，而其特徵為於該正極與負極之間含有聚偏氟乙烯樹脂，並作成為即使該電池過充電之際，電池電壓仍不致於上升至所定之電壓值以上之方式。

較佳為，鋰二次電池具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰之金屬氧化物作為正極活性物質的正極、及非水電解質、以及隔離正極與負極用的含有聚偏氟乙烯樹脂的隔板，並作成為即使此鋰二次電池過充電，電池電壓仍不會上升至所定之電壓值，具體而言，不會上升至 5.0V 以上之方式。

在此，使用含有聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂的隔板，並以此隔板作為間隔，配置能吸留・脫離鋰離子的負極(例如石墨)、及含鋰之金屬氧化物(例如含鋰之鈷氧化物)作為正極活性物質的正極之後，注入非水電解質以構成鋰二次電池。然後，本發明人等實施此鋰二次電池之過充電(至少電池容量之 400%之充電電量的過充電)試驗結果，驚奇地發現，電池電壓不會上升至所定之電壓值(具體而言，為 5.0V)(參照第 5 圖)的事實。

目前，其理由尚未明瞭，惟可推測為聚偏氟乙烯(PVdF)

(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)

樹脂具優異電氣絕緣性且保持電解液於其內部的能力較高，呈現高離子傳達性之故，而為優異之隔板材質。且若使用此聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂作為隔板材質以構成電池，而當此電池過充電時電池電壓異常上升至 4.5V 時，聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂之化學性或電氣性性質起變化，依與充電原來之正極活性物質或負極活性物質之充電反應所不同的別的反應路徑消費過充電時之充電電流。

雖然尚止於推論，惟形成別的反應路徑的機構，可設想如下①至③之機構，亦即

①因過充電 聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂之一部份將與鋰及電解液成分之一部分一起生成有關可逆性電氣化學反應(氧化還原反應)的反應種籽，並藉由此反應種籽在正極與負極間來回而抑制其他反應(充電反應)。

②產生不隨伴氣體發生的溶劑之分解反應，而消耗電流，以致不會再充電。

③由於因過充電而破壞聚偏氟乙烯(PVdF)之電氣絕緣並變化為具有一定電阻值的電子導電體，而僅在過充電時成為一種短路狀態，而不會引起一般的電氣化學反應(電子與離子反應)而僅以電阻體作用。

據此，使用即使進行如過充電而電池電壓仍不會上升至所定電壓值以上的鋰二次電池以構成電池裝置的情形，未附加防止過充電用的防護電路，仍能獲得與經附加的情形同樣的過充電特性。因此，不需要如習知方式在電池上附加保護電路以包裝化，由於不需要保護電路所佔的容器

(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

10	隔板	20	正極板
----	----	----	-----

五、發明說明 (6)

21,31 金屬蕊體	21a 正極集電薄件
30 負極板	31a 負極集電薄件
40 外裝體	41,42 封口
43,44 封口部	50 充電器
51 直流電源	60 電池包
61 保護電路基板	62 電池包容器
a 實施例 1 的複合樹脂膜	b 實施例 2 的複合樹脂膜
x 比較例 1 的複合樹脂膜	y 比較例 2 的複合樹脂膜
A 電池	B 電池
X 電池	Y 電池

[發明之實施形態]

依據第 1 圖至第 4 圖就本發明之鋰二次電池及電池裝置之一實施形態說明如下。在此，第 1 圖係以模式性表示以隔板作為間隔經層疊正極板與負極板的狀態的斜視圖。第 2 圖係將此層疊體繞捲，以模式性表示經收納於層壓板外裝體內所形成的鋰二次電池的斜視圖。第 3 圖係以模式性表示將此鋰二次電池收納於行動電話的電池裝置並經連接於充電器的狀態圖。第 4 圖係以模式性表示將經於如此的鋰二次電池附加保護線路的電池包收納於行動電話等的電池裝置並連接於充電器的狀態圖。

1. 隔板之製作

(1) 實施例 1

補強材使用聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)製不織布(厚度 30 μ m)，於此聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)製不織布中

(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)

填充聚偏氟乙烯使之一體化，製作由複合樹脂膜而成的隔板 10。將此隔板 10 作為實施例 1 之隔板 a。

(2) 實施例 2

補強材使用聚乙烯(PE)製微多孔膜(厚度 $30\mu\text{m}$)，於此聚乙烯(PE)製微多孔膜之兩面黏接聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂膜並予以層疊使之一體化，製作由複合樹脂膜而成的隔板 10。將此隔板 10 作為實施例 2 之隔板 b。

(3) 比較例 1

不用聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂，僅使用聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)製不織布(厚度 $30\mu\text{m}$)以製作隔板 10。將此隔板 10 作為比較例 1 之隔板 x。

(4) 比較例 2

不用聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂，僅使用聚乙烯(PE)製微多孔膜(厚度 $30\mu\text{m}$)以製作隔板 10。將此隔板 10 作為比較例 2 之隔板 y。

在此，上述的聚偏氟乙烯，可使用偏氟乙烯均聚物，或偏氟乙烯與由三氟氯乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、乙烯所選擇的 1 種以上而成的偏氟亞乙烯共聚物。

2. 正極板之製作

經於 700 至 900°C 之溫度熱處理的含鋰之二氧化鈷(LiCoO_2)構成的正極活性物質、及作為導電劑的石墨及凱健黑(kitchen black)、及作為黏合劑的氟樹脂，按質量比 $90:3:2:5$ 之比例混合，並將此溶解於由 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)而成的有機溶劑等中，作成為糊膏(paste)。

(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)

將此糊膏利用塗膠刀(doctor blade)法等，均勻塗佈於金屬蕊體(例如，厚度為 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔)21 之兩面。接著，通過加熱中的乾燥機，於 100 至 150°C 溫度予真空熱處理以去除製作糊膏時必要之有機溶劑後，利用滾壓機(roll press)予以壓延為厚度 0.17mm ，以製作正極板 20。

3. 負極板之製作

另一方面，將由天然石墨($d=3.36\text{ \AA}$)而成的負極活性物質、及作為黏合劑的氟樹脂，按質量比 $95:5$ 之比例混合，將此溶解於由 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)而成的有機溶劑中，作成糊膏。將此糊膏利用塗膠刀法等，涵蓋全面均勻塗佈於金屬蕊體(例如，厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔)31 之兩面。接著，通過加熱中的乾燥機，於 100 至 150°C 溫度真空熱處理以去除製作糊膏時必要的有機溶劑後，利用滾壓機予以壓延為厚度 0.14mm ，以製作負極板 30。

4. 鋰二次電池之製作

於上述製作的正極板 20 之蕊體 21 裝配正極集電薄件(colector tab) 21a，於負極板 30 之蕊體 31 裝配負極集電端 31a 後，分別將由上述製作的各樹脂膜 a、b、x、y 而成的隔板 10 作為間隔予以疊層。此後，利用未圖示的捲取機繞捲，將最外周予以膠帶封止並作成旋渦狀電極體後，將此旋渦狀電極體壓扁為板狀體。

接著，碳酸乙二酯(EC)與碳酸二乙酯(DEC)以體積比 $3:7$ 混合的混合溶劑中，溶解作為電解質鹽之 LiPF_6 0.05 莫耳/公升及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 0.95 莫耳/公升以調製電解

(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)

液。

接著，從外側依序疊合由聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、黏接劑、鋁、黏接劑、聚丙烯而成的包括黏接劑的5層構造的層壓材之端部，並將此等一對端部彼此熱封形成口部41，42，並製作筒狀外裝體40。

接著，如第2圖所示，按正極集電端21a及負極集電端31a可從外裝體40之一邊開口部突出之方式，將旋渦狀電極體扁平壓潰所形成的板狀體插入外裝體40內，按於此一邊之開口部夾住正極集電端21a及負極集電薄件31a的狀態下，將此開口部熱封以形成封口部43。

接著，從此外裝體40之另一邊開口部注入如上述方式調製的電解液後，將此開口部熱封以形成封口部44予以密封，分別製作4種鋰二次電池A，B，X，Y。如此製作的各鋰二次電池A，B，X，Y之容量係500mAh。

在此，將使用實施例1之複合樹脂膜a所製作的鋰二次電池作為電池A、使用實施例2之複合樹脂膜b所製作的鋰二次電池作為電池B、使用比較例1之樹脂膜x所製作的鋰二次電池為X，使用比較例2之樹脂膜y所製作的鋰二次電池作為電池Y。

5.電池裝置

(1)使用單電池的電池裝置

接著，如第3圖所示，將如上述方式製作的各鋰二次電池A，B，X，Y，分別收納配置於未圖示的各電池裝置(例如，行動電話，筆記型個人電腦等的電子機具)之電池收納

(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)

部，各作為使用單電池的電池裝置。此後，對經形成於此等各電池裝置之各電池收納部的各端子，連接從充電器 50 延出的連接線。充電器 50 上連接有直流電源(DC 電源)51，由於接通此電源 61 之開關，而可開始各鋰二次電池 A，B，X，Y，之充電。

在此，使用單電池的電池裝置可作為：將單電池單獨收納於電池收納部者，將經串聯連接此等單電池收納於電池收納部者，或將經串聯及並聯連接此等單電池的電池群收納於電池收納部者等。又，充電器 50 內藏於電子機具，或與此等電子機具分開之個體之任一。

(2)使用電池包的電池裝置

另一方面，分別準備經上述方式製作的各鋰二次電池 A，B，X，Y，將此等各電池 A，B，X，Y 之各集電薄件(正・負極端子)21a，31a 連接於具備有為防止過充電用的保護電路的保護電路基板 61 之連接部之同時，將此等收納於電池包容器 62 後，予以密封以分別製作電池包 60。

接著，將此等各電池包 60 分別收納配置於未圖示的各電池裝置(例如，行動電話、筆記型個人電腦等的電子機具)之收納部，以作成使用電池包的電池裝置。此後，對此等各電池包 60 之各正・負極端子 63，64 連接從充電器 50 延出的連接線。

在此，若比較單電池 A，B，X，Y 之容積與電池包 60 之容積，則電池包由於被附加保護電路基板 61 之容積和電池包容器 62 之厚度容積之故，較單電池之容積增大 64%。

(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)

在此，電池包 60，除如上述般將單電池收納於電池包容器 62 者以外，尚可為將串聯連接單電池的電池群收納於電池包容器 62 者，將並聯連接單電池的電池群收納於電池包容器 62 者，或將串聯及並聯連接的電池群收容於電池包容器內者。又，保護電路係構成為在充電時如電池電壓到達預先設定的所定電壓(例如，4.35V)，則檢出此電壓值並停止後續充電操作之方式的過充電保護電路。

在此，本發明所稱充電電路，係指具有對電池(單電池、電池群、電池包等)供給充電電流的功能，並具備監視從充電開始的時間、充電容量、輸出電壓等進行與設定值比較的控制電路，藉由控制電路的充電停止命令而停止對電池供給電流用的轉換開關電路等充電所需的功能電路者之意。又，充電器 50，係指將此充電電路之一部分或全部功能予以包裝(package)化者之意。

6.連續過充電試驗

接著，接通經連接於各充電器 50 的直流電流 51，並進行如下的過充電試驗。

亦即，以 500mA(1C)之充電電流連續 4 小時(充電電量為電池容量之 400%)進行定電流充電，並依所定之時間(每充電容量)進行電池電壓之測定。若根據此測定結果，以充電容量(%)作為橫軸，以電池電壓(V)作為縱軸表示於曲線圖，則如第 5 圖至第 7 圖所示的結果。又，如使用厚度計測定此過充電試驗前後之各鋰二次電池 A，B，X，Y 之厚度變化之同時，進行充電過度試驗後之放電試驗，則獲得

(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)

如下述表 1 所示的結果。

表 1(修正版 IS)

[表 1]

1C=550MA
1.2-2.75V

↓ 追加 ↓ 追加

	質量比			備註	實施例	電池種類	電壓上升	最大電壓(V)	厚度增加	最大厚度增加(mm)	放電可能性	保護電路
	PVdF	PET	PE									
	50	50		PET 不織布(30 μm)上填充 PVdF	實施例 1	A	無	4.38	無	0.00	可能	無
	50		50	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 2	B	無	4.38	無	0.00	可能	無
		100		僅用 PET 不織布(30 μm)	比較例 1	X	急上昇	12.00	增加	2.85	不可能	無
			100	僅用 PE 微多孔膜(30 μm)	比較例 2	Y	急上昇	12.00	增加	2.80	不可能	無
	50	50		PET 不織布(30 μm)上填充 PVdF	實施例 1	A	無	4.35	無	0.00	可能	有
	50		50	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 2	B	無	4.35	無	0.00	可能	有
		100		僅用 PET 不織布(30 μm)	比較例 1	X	無	4.35	無	0.00	可能	有
			100	PE 微多孔膜(30 μm)	比較例 2	Y	無	4.35	無	0.00	可能	有
追加→	100			PVdF 單獨微多孔膜	實施例 3	C	無	4.36	無	0.00	可能	無
追加→	80		20	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 4	D	無	4.37	無	0.00	可能	無
追加→	20		80	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 5	E	無	4.39	無	0.01	可能	無
追加→	10		90	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 6	F	無	4.42	無	0.12	可能	無
追加→	5		95	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 7	G	無	4.95	無	0.35	可能	無
追加→	100			PVdF 單獨微多孔膜	實施例 3	C	無	4.35	無	0.00	可能	有
追加→	80		20	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 4	D	無	4.35	無	0.00	可能	有
追加→	20		80	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 5	E	無	4.35	無	0.00	可能	有
追加→	10		90	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 6	F	無	4.35	無	0.00	可能	有
追加→	5		95	PE 微多孔膜(30 μm)兩面上 PVdF 黏接疊層	實施例 7	G	無	4.35	無	0.00	可能	有

由第 5 圖及表 1 可知，電池 A、B 雖然沒有保護電路，即使施行電池容量 400% 之過度充電，電池電壓仍不致於上升至 4.5V 以上，亦未確認電池厚度增加。並且可知，若充電過度試驗終了後，以 500mA(1A) 之放電電流使之放電，當電池電壓到達 2.75V 時進行放電終了之放電試驗，

(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)

由放電時間求出放電容量，則過充電前之電池容量之 70% 以上為放電可能者，且電池容量劣化亦較少。

此乃可推測為實施例之鋰二次電池若電池電壓到達 4.2 至 4.3V 程度，則聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂之化學性或電氣性性質將變化，而過充電時之充電電流以與充電本來之正極活性化物質或負極活性物質之充電反應不同的反應路徑消耗，惟目前尚未明瞭其理由。

另一方面，於電池 X，Y 中，由第 6 圖及表 1 可知，從超越電池容量之 250%之過充電附近電池電壓將急激上升，其後電池電壓即下降為 0V 之同時，電池之厚度亦增加。此可能係由於在電池電壓急激上升後，立即產生內部短路而電池電壓下降為 0V，電解液則被分解而產生氣體之故。因此，其後之充放電即變成不可能。

又，由第 7 圖及表 1 可知，即使附加有防止過充電用的保護電路而將電池 A，B，X，Y 進行電池容量 400%之過充電，在到達本身為保護電路之設定電壓值的 4.35V 的電池電壓時，即被遮斷充電電流。並且，過充電試驗終了後，進行以 500mA(1C)之放電電流使之放電，電池電壓到達 2.75V 時使放電終了之放電試驗，而從放電時間求出放電容量結果，獲知過充電前之電池容量之 70%以上可放電者。

在此，PVdF 之混合比為 5 至 100 重量%，較佳為 20 至 80 重量%。若超過 80 重量%，則由於機械強度低而有量產性差又由於隔板上易生皺紋而有電池特性易下降的問

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

題。

又，於聚乙烯(PE)製微多孔膜之兩面黏接聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂膜，並疊層予以一體化，以製作由複合樹脂膜而成的隔板 10，與實施 2 同樣方式製成電池(C 至 G)。測定改變組成比時之最大電壓、最大厚度增加、放電可能性、電壓上升。其結果如表 1 所示。在此最大電壓係指過充電時之電池最大電壓(V)之意，如第 5 圖所示，於 A，B 係在過充電中途電池電壓成為平坦且略為一定，結果，可確認過充電抑制效果。然而，如第 6 圖所示，於比較例 X，Y，係在某一個時間點，電壓一下子上升至 12V。此乃係電池之內部電阻因過充電而上升，到達本身為充電電路之最大施加電壓的 12V 之後，發生因電池之異常發生(隔板之收縮等)所引起的內部短路之故。

過充電保護電路係經設定為 4.35V，惟 PVdF 隔板則在 PVdF 比例大約 50 重量%止為 4.38V 而成為一定，再隨著 PVdF 比例之減少，將在更高電壓下呈現一定值。又，隨著電壓上升而厚度增加亦會增大。

此乃因如 PVdF 比例減少，則電解液分解反應進行速度亦會增快之故。

如上述，由於本發明之鋰二次電池，即使施予過充電，電池電壓不致於上升至 5.0V 以上之故，即使不設置防止過充電用的保護電路，過充電時之鋰二次電池之損害將會大為緩和，且其後之充放電亦能進行。因此，為收納電池用的空間減少變成可能，而能使此種電池裝置更小型化。

(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)

另外，上述實施形態中，係就使用 5 層構造之積壓材作為外裝體之例如以說明，惟外裝體除上述之積壓材以外，尚可採用不銹鋼製或鋁製之金屬製外製罐。

又，上述之實施形態中，係就使用天然石墨($d=3.36 \text{ \AA}$)作為負極活性物質之例加以說明，惟天然石墨以外，能吸留・脫離鋰離子的碳系材料，例如，碳黑、焦碳、玻璃狀碳、碳纖維，又此等的燒成體等很適用。

又，前述實施形態中，係就使用作為隔板之 PVdF 例加以說明，惟可不用隔板，而只要在正極與負極間介有 PVdF 即可。

又，上述實施形態中，係就使用 LiCoO_2 作為正極活性物質之例加以說明，惟 LiCoO_2 以外，可使用能接受鋰離子為賓材(guest)的含鋰之過渡金屬化合物，例如， LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 LiCrO_2 、 LiVO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiTiO_2 、 LiScO_2 、 LiYO_2 、 LiMnO_4 等較佳，特別是單獨使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 或將混合二種以上使用亦佳。

再者，電解液而言，只要係有機溶劑中作為溶質經溶解鋰鹽的離子傳導體，而離子傳導率高、對正・負各電極的化學性、電氣化學性安定，使用可能溫度範圍廣闊且安全性高，廉價則均可使用。例如，上述有機溶劑以外，碳酸丙二酯(PC)、環丁礪(sulfolan)(SL)、四氫呋喃(THF)， γ -丁內酯(GBL)等或其混合溶劑均可使用。

或者，亦可使用含有丙烯酸酯系聚合物或胺基甲酸酯

(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)

丙烯酸酯系聚合物等的聚合性化合物的凝膠狀電解質。

再者，溶質可使用電子吸引性強的鋰鹽，除上述的 LiPF_6 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)_2$ 以外，例如， LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSO}_3\text{C}_4\text{F}_9$ 等以單獨使用或混合二種以上使用。

又，PVdF 未必需要包含於隔板內，而只要是存在於正極與負極間即可。

(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

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 鋰二次電池及具有此電池之電池裝置)

本發明提供一種鋰二次電池，係具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰之金屬氧化物作為正極活性物質的正極、以及非水電解質的鋰離子二次電池。詳言之，該正極與負極之間含有聚偏氟亞乙烯樹脂，即使當該電池過充電之際，電池電壓仍不致於上升至所定電壓值以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND BATTERY DEVICE COMPRISING SAME)

A lithium ion secondary battery comprises a negative electrode capable of intercalating/deintercalating lithium ion, a positive electrode made of a lithium-containing metal oxide as an active positive material, and a nonaqueous electrolyte, and a polyvinylidene fluoride resin is disposed between said negative electrode and positive electrode so that the battery voltage doesn't rise beyond a predetermined value even when said battery is overcharged.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池，係具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰之金屬氧化物作為正極活性物質的正極、以及非水電解質的鋰二次電池，而其特徵為：於該正極與負極之間含有聚偏氟乙烯樹脂，並作成為即使該電池過充電之際，電池電壓仍不致於上升至所定電壓值以上之方式。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中該聚偏氟乙烯樹脂係隔板。
3. 如申請專利範圍第 2 項之鋰二次電池，其中該隔板係由不織布中填充聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂而成的複合膜。
4. 如申請專利範圍第 2 項之鋰二次電池，其中該隔板係由聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)製不織布中填充聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂者。
5. 如申請專利範圍第 2 項之鋰二次電池，其中該隔板係由在微多孔膜之兩面黏接聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂膜以層疊一體化而成的複合樹脂膜。
6. 如申請專利範圍第 2 項之鋰二次電池，其中該隔板係由在聚乙烯製微多孔膜之兩面黏接聚偏氟乙烯(PVdF)樹脂膜以層疊一體化而成的複合樹脂膜。
7. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中經構成為該聚偏氟乙烯樹脂，係當過充電時該聚偏氟乙烯(PVdF)之一部分將與鋰及電解液成分之一部分一起生成參與可逆氧化還原反應的反應種籽，而此反應種籽將成為可控制充電反應(電氣化學反應)狀態之方式。

(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

8. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中經構成為該聚偏氟乙烯樹脂，係當過充電時，產生不會隨伴氣體發生的溶劑分解反應，並在此消耗電流以致未進一步充電之方式。
9. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中經構成為該聚偏氟乙烯樹脂，係當電池成為過充電狀態時可成為該電子導電體，而防止電壓不會上升高於所定電壓之方式，而能控制充電反應(電氣化學反應)的狀態。
10. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中該過充電係充電至少電池容量之 400%之電量。
11. 如申請專利範圍第 1 項或第 10 項之鋰二次電池，其中該所定電壓值係 5.0V。
12. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中該正極活性物質含有選自含鋰之鈷氧化物、含鋰之鎳氧化物、含鋰之錳氧化物中的至少 1 種，該負極含有以石墨為主體的碳材料。
13. 如申請專利範圍第 6 項之鋰二次電池，其中該 PVdF 之混合比為 5 至 100 重量%。
14. 如申請專利範圍第 6 項之鋰二次電池，其中該 PVdF 之混合比為 20 至 80 重量%。
15. 一種電池裝置，係具備有鋰二次電池及充電電路的電池裝置，該鋰二次電池具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰之金屬氧化物作為正極活化物質的正極、及非水電解質、以及含有隔離該正極與該負極的聚偏氟乙

(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

烯樹脂的隔板，而其特徵為：

該充電電路具備不具有過充電防止功能的充電電路，即使將該鋰二次電池過充電，電池電壓仍不致於上升至所定之電壓值以上之方式。

16.一種電池裝置，係具備有鋰二次電池及充電電路的電池裝置，該鋰二次電池具備有能吸留・脫離鋰離子的負極、及含鋰之金屬氧化物作為正極活化物質的正極、及非水電解質、以及含有隔離前述正極與前述負極的聚偏氟乙烯樹脂的隔板，其特徵為：

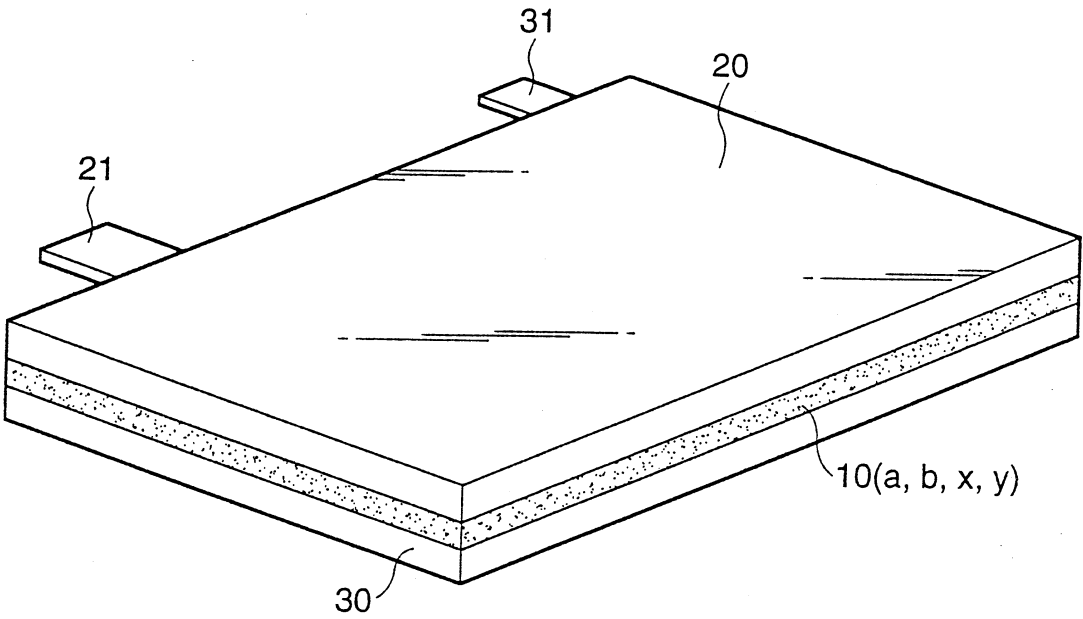
該充電電路具備有過充電防止功能的充電電路，即使將該鋰二次電池過充電且前述過充電防止功能未發生作用，電池電壓仍不致於上升至所定電壓值以上之方式。

17.如申請專利範圍第 15 項之電池裝置，其中該過充電係充電至少電池容量之 400%電量。

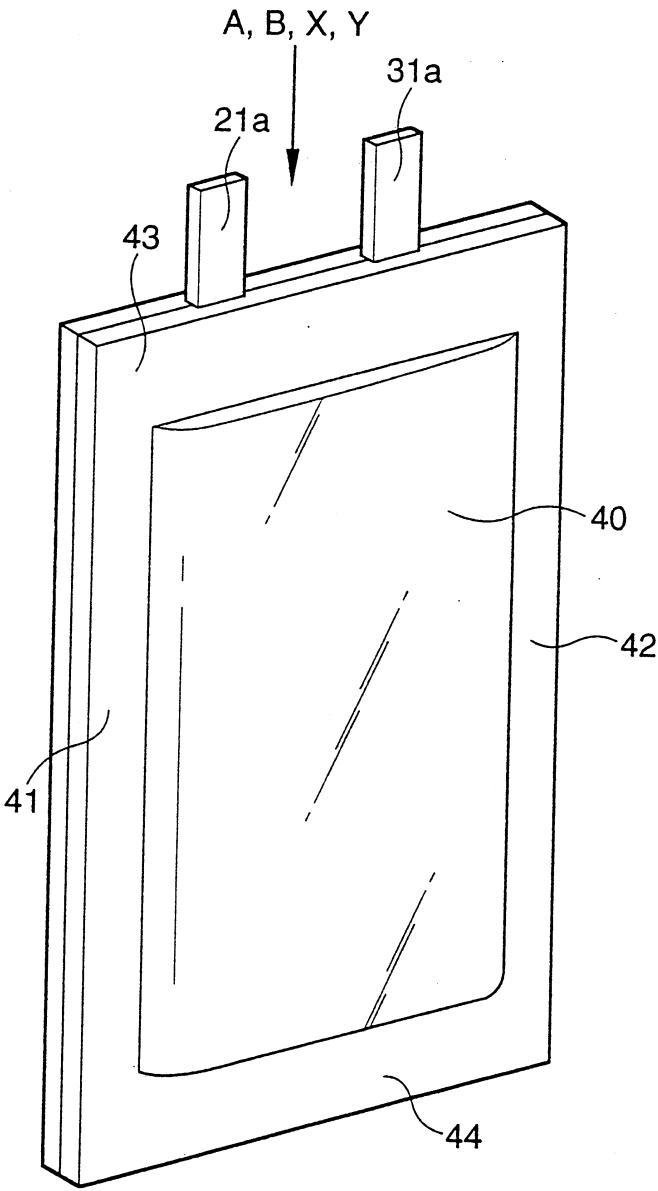
18.如申請專利範圍第 15 項之電池裝置，其中該所定電壓值係 5.0V。

19.如申請專利範圍第 15 項之電池裝置，其中該正極活性物質含有選自含鋰之鈷氧化物、含鋰之鎳氧化物、含鋰之錳氧化物中的至少 1 種，且前述負極含有以石墨為主體的碳材料。

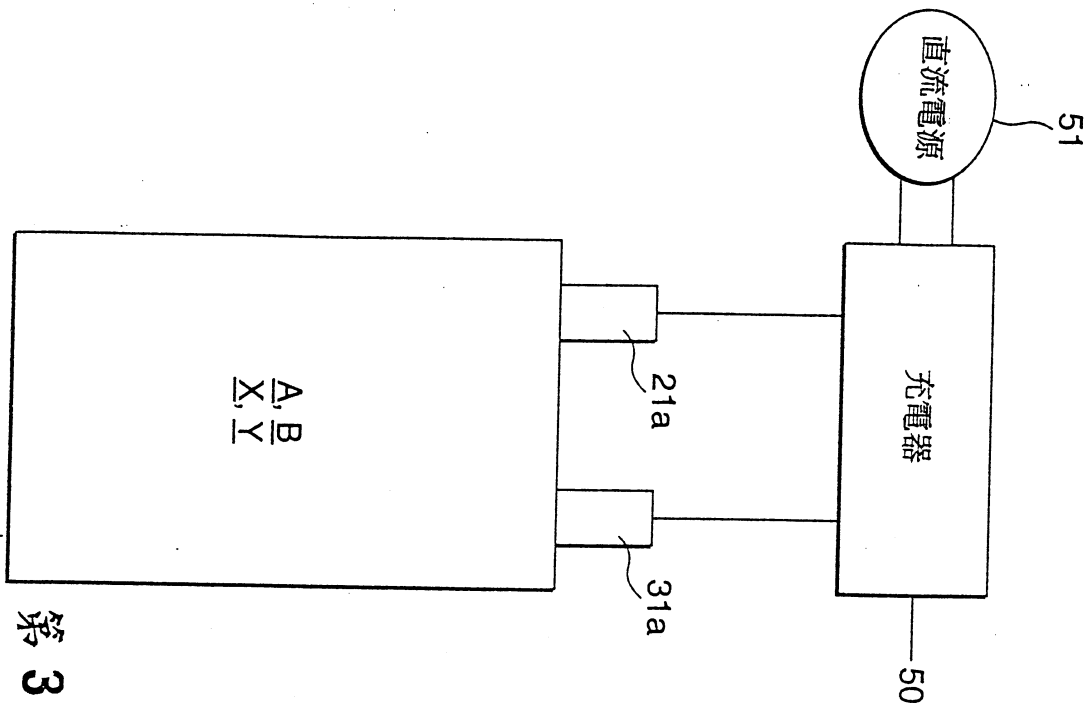
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



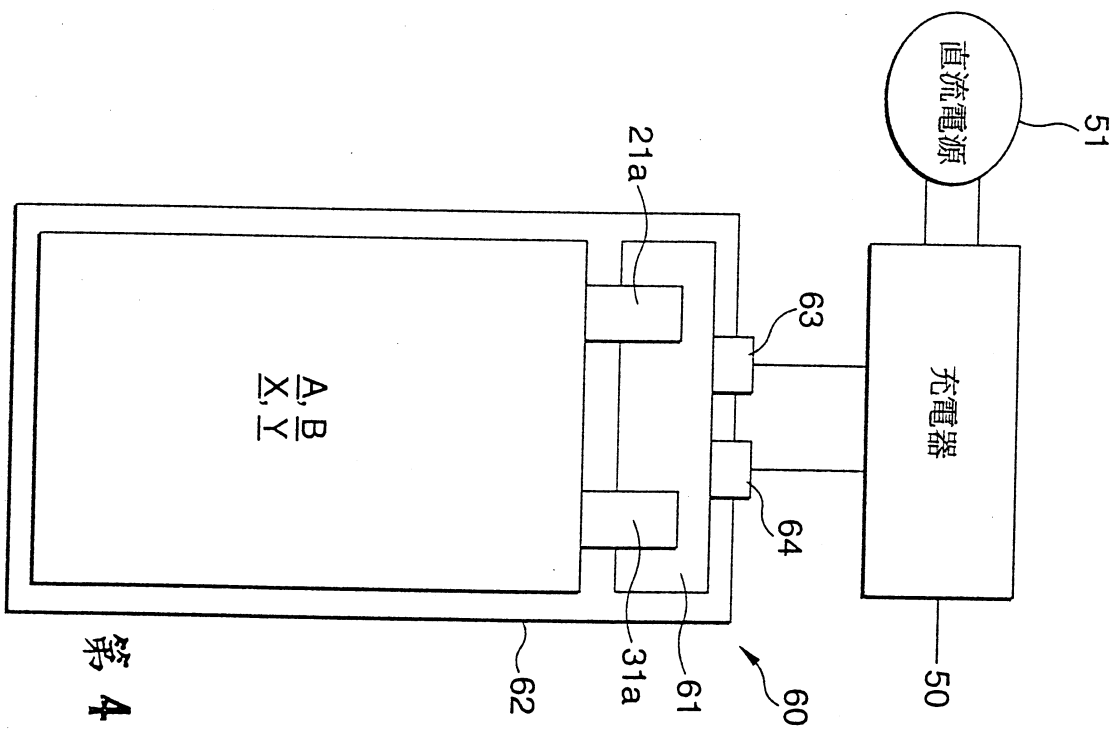
第 1 圖



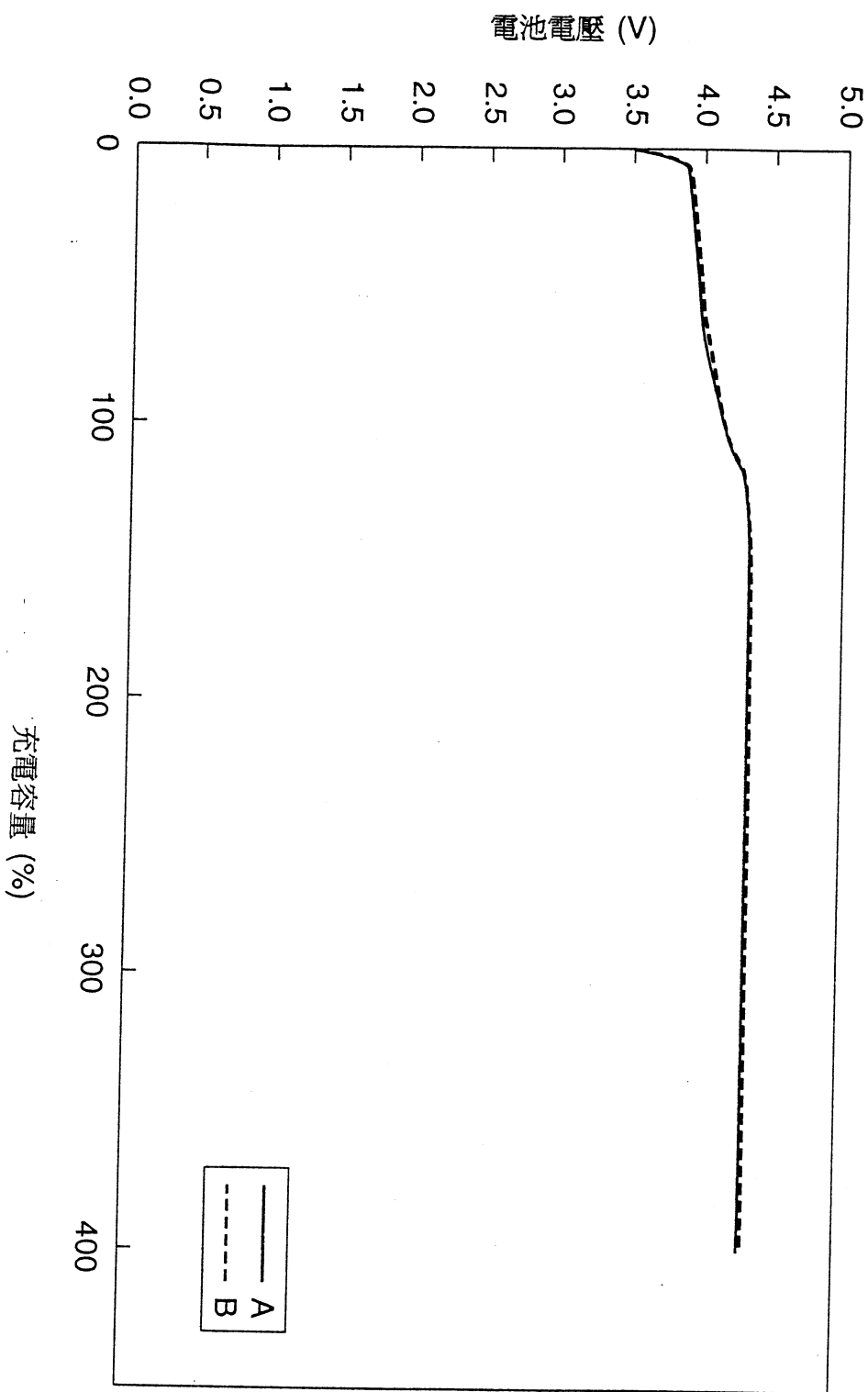
第 2 圖



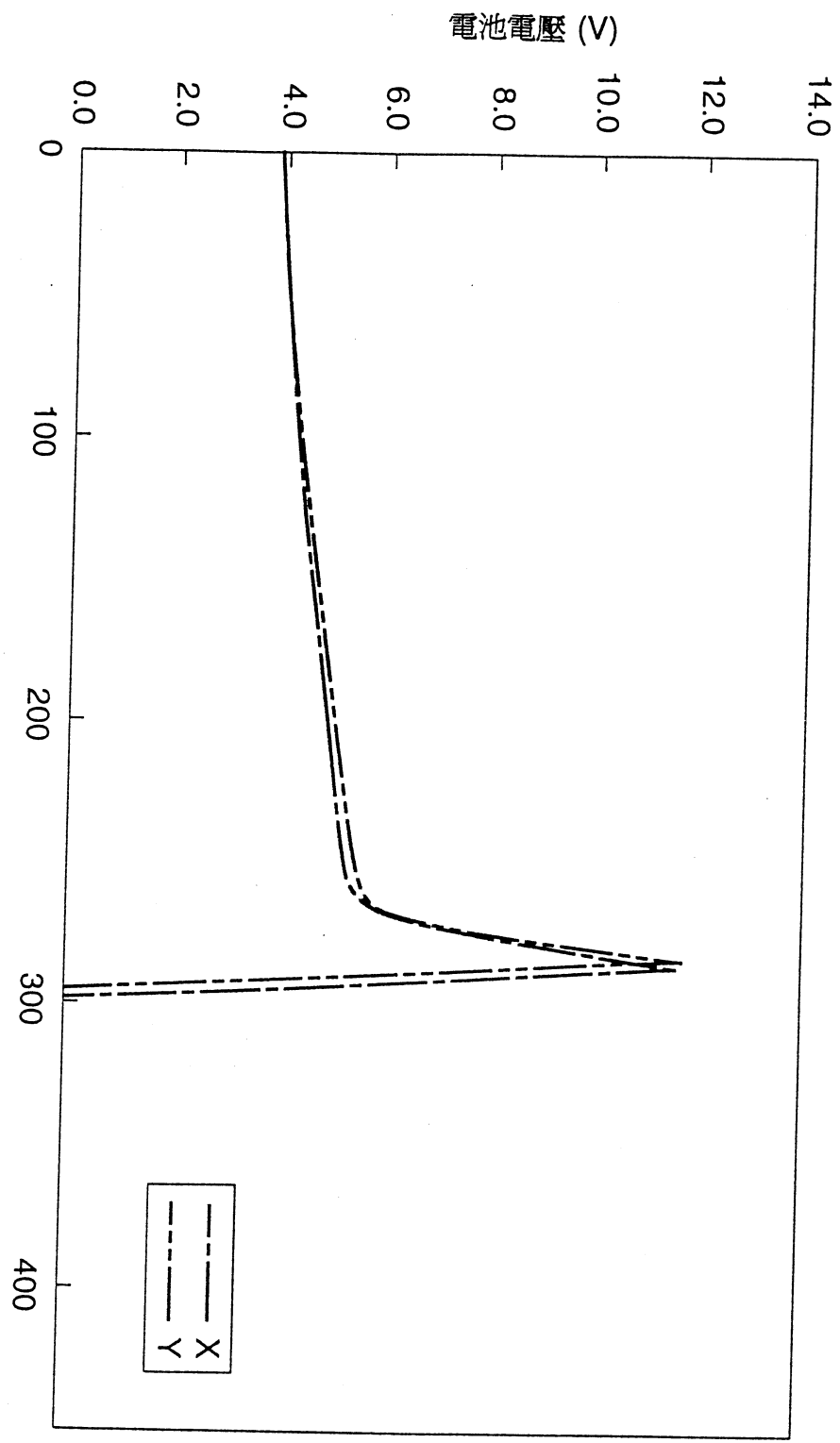
第 3 圖



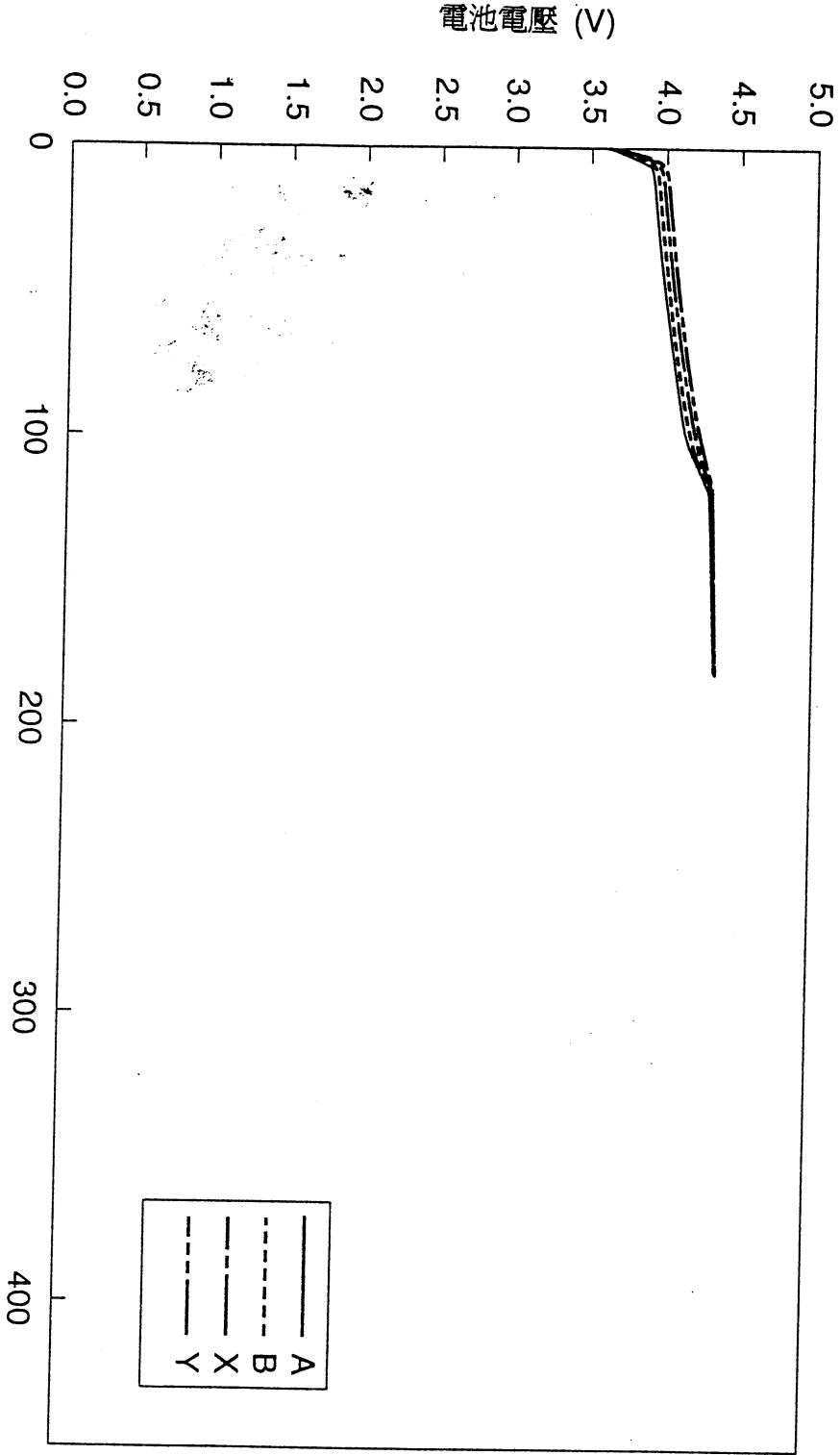
第 4 圖



第 5 圖



第6圖



第 7 圖

充電容量 (%)