

公告本

400661

400661

申請日期	86 年 9 月 19 日
案 號	86113644
類 別	H01M 4/62

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	非水電解質蓄電池
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(1) 中井賢治 (2) 落田學
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國京都府宇治市小倉町蓮池一一二番地の 一四
	住、居所	(2) 日本國愛知縣豊明市学町姥子七一番地の四〇
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 新神戸電機股份有限公司 新神戸電機株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區日本橋本町二丁目八番七 號
	代 表 人 姓 名	(1) 中川武壽

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	1996 年 9 月 24 日	8-251312
日本	1996 年 9 月 24 日	8-251313
日本	1997 年 1 月 27 日	9-012259

☒有主張優先權
☒有主張優先權
☒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

五、發明說明()

[發明之詳細說明]

[發明之背景]

本發明為關於非水電解質蓄電池，特別為關於將鋰複合物使用作為正極活性物質、可將鋰離子吸藏釋出之物質使用作為負極活性物質之非水電解質蓄電池。

在正極充電體上形成含有鋰複氧化物所組成之正極活性物質之正極活性物質層之正極板、和在負極充電體上形成含有可將鋰離子吸藏釋出之負極活性物質之負極活性物質層之負極板的非水電解質蓄電池乃為已知。此種非水電解質蓄電池由於能量密度高，故被使用於V T R照相機、筆記型個人電腦、攜帶型電話等之可提式機器。非水電解質蓄電池之活性物質為具有化學性活性，若於非水電解質中混入水，則令其性能變差。於是，非水電解質蓄電池為採用密閉構造(hermetically sealed structure)。然而，若採用密閉構造，則在經由充電回路故障而變成錯誤過度充電狀態(supercharged state)時，經由電解液分解所發生之氣體乃令電池內壓上升，使非水電解質蓄電池非水電解質蓄電池之電槽破裂，並對周邊機器造成損傷。因此為了解決此類問題，乃提案在電池內壓異常上升時，將極板和端子之電性連接予以遮斷之電流遮斷裝置(壓力開關)，設置在非水電解質蓄電池之電槽內部。此類電流遮斷裝置被詳細記載於特開平8-102331號公報(美國專利5,567,539號)等。

然而，即使在設置此類電流遮斷裝置之情形中，於過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 6)

度充電狀態下，在以電解液分解所發生之氣體，令電池內壓上升並令電流遮斷裝置運作前，發生不伴隨氣體發生而急速的上升溫度所造成之發熱。於最差之狀態下，此發熱乃令電池破損或走火，且發生電流遮斷裝置無用處之事態。於是，爲了阻止發生此類事態，於特開平 4 -

3 2 8 2 7 8 號公報（美國專利 5, 4 2 7, 8 7 5 號）及特開平 4 - 3 2 9 2 6 9 號公報中，提案出令正極活性物質層含有碳酸鋰和草酸鋰添加物之發明。若令此類物質被含在正極活性物質中，則在進行過度充電電運作時，正極活性物質中的磷酸鋰或草酸鋰爲發生電化學地分解之碳酸氣體。此碳酸氣體被考慮可抑制急速溫度上升所伴隨產生發熱之異常反應，和執行令電池內壓上升則確實運作電流遮斷裝置之作用。然而，實際上，可知即使令正極活性物質層含有此等添加物，亦依據過度充電條件，而無法充分抑制溫度上升。特別地，特開平 4 - 3 2 9 2 6 9 號公報中所示之發明，爲了令草酸鋰有效地分解，乃將正極活性物質和碳酸鋰混合，並將混合物予以熱處理，使正極活性物質中含有碳酸鋰。然而，若如此處理，則由於正極活性物質之粒子變大，活性物質之比表面積（a specific surface area）變小，使電流密度變大，而發生電池之高率放電特性及低溫放電特性降低之問題。

於是，爲了改善此問題，於特開平 4 - 3 3 8 3 2 3 號公報和特開平 8 - 1 0 2 3 3 1 號公報（美國專利 5, 5 6 7, 5 3 9 號）中所示之發明爲令正極活性物質

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

原

五、發明說明 §)

層中含有碳酸錳、碳酸鋅、碳酸鎳、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銣、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇之添加物。

然而，即使將此類添加物添加至正極活性物質並抑制急速的溫度上升，亦於過度充電分解電解液所發生之氣體使電池內壓上升時，雖然極稀少但仍有電流遮斷裝置不運作之情況。其原因推測為構成電流遮斷裝置之零件材質、安裝狀態、零件相互間的熔接狀態。又若發生電流遮斷裝置無法運作之事態，則在正極活性物質中添加抑制前述溫度上升之添加物者，乃再進行過度充電並使電池電壓上升，且再隨著此電池電壓之上升，乃令充電電流增加。此充電電流之增加率若變大，則隨著異常之發熱，電解液之分解速度亦提早，於未安裝放壓用安全閥之情形中，則恐於早期使電池破裂或走火。又，即使於安裝放壓用安全閥之情形中，亦恐若放壓用安全閥運作，雖可使電壓之內壓降低，但其電解液乃漏至電池之外部，而對周邊機器造成損傷。

本發明之目的為提供即使在過度充電時，發生電流遮斷裝置和安全閥無法運作之最差狀態時，亦可防止發生電池破裂或走火事態之非水電解質蓄電池

〔解決課題之手段〕

本發明改良對象之非水電解質蓄電池為具備，在正極充電體上形成含有鋰複氧化物所組成之正極活性物質和磷酸鹽化合物或碳酸鋁之正極活性物質層之正極板、和在負

五、發明說明 4)

極充電體上形成含有可將鋰離子吸藏釋出之負極活性物質之負極活性物質層之負極板、和在電池內壓異常上升時令極板和端子之電性連接予以遮斷之電流遮斷裝置。

本案之發明者對於即使經故障而無法運作電流遮斷裝置、進行過度充電並且使電池電壓持續上升之情形中，亦不會引起伴隨異常發熱而使電解液分解，且必定不會令充電電流過大之添加物進行探索。並且發現以磷酸鹽化合物或碳酸鋁作為此添加物。若令此等添加物添加至正極活性物質層中，於電流遮斷裝置故障而無法運作之情形中，則可抑制電池內壓於超過電流遮斷裝置運作之壓力以後之充電電流的增加。其結果，若依據本發明，則即使經由電流遮斷裝置故障等不運作地令過度充電更為繼續，亦不會使充電電流變得過大，且可抑制異常發熱之發生。因此於再繼續過度充電時，可抑制電解液之分解，且在無放壓用之安全閥時、和即使在放電用之安全閥不運作時，亦可防止或阻止電池之破裂或走火。

磷酸鹽化合物以磷酸鋰 (Li_3PO_4) 或磷酸鈷 ($\text{I I}) [\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ 為較佳。又，可使用 K_3PO_4 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 MgNH_4PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ 等各種磷酸鹽化合物。又，磷酸鹽化合物亦含有具水合物 (hydrate)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明(5)

) 之磷酸鹽。

磷酸鹽化合物之含量以相對於正極活性物質，以 0.2 ~ 1.5 重量% 為較佳。若添加量低於 0.2 重量%，則破裂或走火發生率上升。又，若添加量高於 1.5 重量%，則電池之放電容量降低。

磷酸鹽化合物之平均粒徑以 30 μ m 以下為較佳。若平均粒徑超過 30 μ m，則重量比表面積變高，相對於電池電壓上升而使氣體之發生變遲，且電流遮斷裝置無法有效地運作。

鋰複氧化物可使用 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 等之 Li_xMO_2 (但，M 為至少一種過渡金屬， $0.05 \leq x \leq 1.10$)。

若電池內壓為在預定之壓力以上且具備放電之安全閥，而正極板與負極板為透過含有非水電解質之電解質層迴捲，則可適於作為筒形電池。

〔發明之實施形態〕

圖 1 為示出具備電流遮斷裝置之非水電解質蓄電池的一般性構造。此非水蓄電池為由正極板 1 和負極板 2 為透過間隔件 (a separator) 3 而層合迴捲 (stacked and spirally coiled) 之迴捲體 (a coiled product) 4，配置於電池罐 (a cell can) 5 內所構成。負極板 2 為由負極充電體 6 之兩面上，形成負極活性物質層 7 所構成。正極板 1 為由正極充電體 8 之兩面上，形成正極活性物質層 9 所構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 6)

成。於電池罐 5 中，電池蓋 (a cell lid) 1 0 為透過封口墊片 (an insulating sealing gasket) 而安裝。負極板 2 為透過負極導線 (a negative electrode lead) 1 1 而電性連接至電池罐 5。又，正極板 1 為經由電池蓋 1 0 之連接板 1 3 的凹部 1 3 a 所熔接安裝之正極導線 (a positive electrode lead) 1 2 而以電性連接至電池蓋 1 0。電池內部之壓力若異常上升，則如圖 2 所示，連接板 1 3 為破框上去且變形。若經此，則正極導線 1 2 為令與連接板 1 3 所熔接之部分予以存留切斷並令電流被遮斷。圖 1 所示之電池為經由正極導線 1 2 及連接板 1 3，構成電流遮斷裝置。尚，於電池蓋 1 0 中，形成放壓用之孔部 1 5。於連接板 1 3 中，設置若到達比電流遮斷裝置運作之內壓更高之指定壓力則破裂深度之淺十字狀等之楔口 (未予圖示)。因而，透過破裂的楔口和孔部 1 5 而令氣體放出至電池外部。本實施例中，藉由連接板 1 3 所設置之楔口和孔部 1 5 而構成安全閥。

(實施例 1)

本實施例之電池為使用圖 1 之構造並如以下處理製造。最初說明正極板 1 之作法。首先，令平均粒徑約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之 Li_xCoO_2 粉末 ($x = 1.0$) 所組成之正極活性物質和石墨粉末 (平均粒徑約 $0.5 \mu\text{m}$) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 所組成之粘合劑，以重量比 80 : 10 : 10 之比例充分混煉，作成混煉物。其次於此混煉物中加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

入適量之 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮分散溶劑並充分混煉，作成油墨狀之混煉物。其次，於此油墨狀之混煉物中，將三津和化學藥品股份有限公司製之平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 之磷酸鋰 (Li_3PO_4) 粉末，以相對於正極活性物質 ($\text{Li} \times \text{CoO}_2$) 之 5 重量% 加入，且再混煉作成正極活性物質用混煉物。其次將正極活性物質用混煉物塗布至具有 $20\ \mu\text{m} \times 50\ \text{mm} \times 450\ \text{mm}$ 標度之鋁箔製正極充電體 8 之兩面後，進行乾燥，於正極充電體 8 之兩面各形成厚度 $100\ \mu\text{m}$ 之正極活性物質層 9 並完成正極板 1。

其次，說明負極板 2 之作法。首先，令吸藏釋出鋰離子之無定形碳和聚偏氟乙烯 (PVDF) 所組成之粘合劑，以重量比 90 : 10 之比例充分混煉，作成混煉物。其次，於此混煉物中加入適量的 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮分散溶劑並充分混煉，作成油墨狀之負極活性物質用混煉物。其次將此負極活性物質用混煉物塗布至具有 $10\ \mu\text{m} \times 50\ \text{mm} \times 490\ \text{mm}$ 標度之銅製負極充電體 6 之兩面後，進行乾燥，於負極充電體 6 之兩面各形成厚度 $100\ \mu\text{m}$ 之負極活性物質層 7，7，並完成負極板 2。

其次，透過由厚度 $25\ \mu\text{m}$ 之微孔性聚乙烯薄膜 (a porous polyethylene film) 所構成之間隔件 3，將正極板 1 和負極板 2 迴捲作成迴捲體 4。其次如圖 1 所示，將迴捲體 4 放入筒狀之電池罐 5 內。其後，令連接負極板 2 之負極導線 11 熔接至電池罐 5。其次，令連接正極板 1 之正極導線 12 熔接至電池蓋 10 之連接板 13 的凹部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

五、發明說明(8)

13a。其次，將碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯之混合溶劑中溶解 $1 \text{ mol} / 1 \text{ LiPF}_6$ 之非水電解質，注入電池罐5內。尚，碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯之體積比為 $30 : 55 : 15$ 。

其次，透過封口墊片14，將電池蓋10裝配在電池罐5之上方。其後，令電池罐5內密閉地，將電池罐5之開口部包圍電池蓋10之周圍部分，構成非水蓄電池。尚，經由正極導線12及連接板13所構成之電流遮斷裝置為在電池內壓到達 $6 \sim 8 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 時運作。又，安全閥為在比電流遮斷裝置運作之電池內壓更高之壓力 ($10 \sim 15 \text{ kg} / \text{cm}^2$) 下開放運作。

(實施例2)

本實施例之電池為以平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 之磷酸鈷 ($\text{Li}[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$) 粉末，代替實施例1所使用之磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層。其添加量相對於 Li_xCoO_2 為5重量%。其他為與實施例1同樣處理製造。

(實施例3)

本實施例之電池為以平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 之碳酸鋇 (SrCO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層。其添加量相對於 Li_xCoO_2 為5重量%。其他為與實施例1同樣處理製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 6)

(比較例 1)

本比較例之電池為不將磷酸鋰粉末添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。

(比較例 2 ~ 12)

比較例 2 為以碳酸鋰 (Li_2CO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 3 為以草酸鋰 (LiC_2O_4) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 4 為以碳酸錳 (MnCO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 5 為以碳酸鈷 (CoCO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 6 為以碳酸鎳 (NiCO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 7 為以碳酸鈉 (Na_2CO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 8 為以碳酸鉀 (K_2CO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 9 為以碳酸銣 (Rb_2CO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 10 為以碳酸鈣 (CaCO_3) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明(10)

製造。比較例 1 1 為以碳酸鎂 ($MgCO_3$) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。比較例 1 2 為以碳酸鋇 ($BaCO_3$) 粉末，代替磷酸鋰粉末，添加至正極活性物質層，其他為與實施例 1 同樣處理製造。尚，各比較例之電池中，代替磷酸鋰粉末添加之添加物，為使用與實施例 1 之磷酸鋰粉末相同平均粒徑為 $5\mu m$ 者。其後，添加至正極活性物質層之添加物量為與實施例 1 相同，相對於 $Li \times CoO_2$ 為 5 重量 %。

其次，令上述各電池充滿電至 4.2 V 後，將各電池之正極板切出 $20mm \times 20mm$ ，並將負極板切出 $21mm \times 21mm$ ，並令其透過非水電解質對向相對，作成試驗用電池。其後，於 $30^\circ C$ 中，以 $0.1mV/sec$ 之速度下對各試驗用電池加以充電電壓，並進行電壓掃除 (potential sweep)，調查各試驗用電池之電流和電壓之關係。圖 3 ~ 17 為示出其結果。

各圖中，4.6 V 附近所示之波峰為經由正極活性物質 ($Li \times CoO_2$) 之 Li 大量由正極活性物質分離所發生之氧化波峯，並非起因於電解液和添加劑之電化學分解之波峯。發生電解液和添加劑之電化學分解者，可經由 5 ~ 5.1 V 左右所出現之小電流波峯之存在而知曉。於發生此小電流波峯時，添加劑為被電化學分解並抑制溫度上升，且促進電解液之分解。因此，於發生此小電流之時期中，電解液為開始分解並發生氣體，且電流遮斷裝置為

五、發明說明 (1)

運作，並令充電電流被遮斷。發生此小電流波峯時之電壓稱為分解電壓。於經由電流遮斷裝置故障而不運作之情形中，經由此小電流波峯發生以後之充電電流，令電解液更加分解且令氣體更加發生。因此，分解電壓以後之充電電流的電流值變得愈大，則愈進行電解液之分解。於比較例 1 ~ 12 之電池，如圖 6 ~ 17 所示，可知若電池電壓為超過約 5 ~ 5.1 V 且超過分解電壓，則電流值大為上升。相反地，於實施例 1 ~ 3 之電池，如圖 3 ~ 5 所示，可知即使電池電壓為比約 5 ~ 5.1 V 更高，亦不會令電流值大為上升。特別是在正極活性物質層中，添加磷酸鋰、磷酸鈷 (LiCoO₂) 所組成之磷酸鹽化合物之實施例 1 及 2 之電池，可知即使電壓為變成電解液之分解電壓，亦可大為抑制電流值之上升。若可如此抑制分解電壓以後之電流值上升，則即使在經由電流遮斷裝置故障等而無法運作之情形中，亦可抑制電解液之分解為大幅地增加。因此，即使在放壓用之安全閥不運作之情形中，亦可抑制電池之破損或走火。

尚，如前述之過度充電狀態，為使用若超過滿充電 (4.2 V) 則由定電流充電變成定電壓充電之充電裝置，將電池充電時，則經由充電回路之故障所造成之滿充電後，亦發生定電流充電運作為繼續進行之情況等。

其次，相對於正極活性物質 (LiCoO₂) 之添加物量，以 0.05 ~ 20 重量 % 之範圍變換，分別作成其他為與上述各電池同樣之電池。其後，令各電池於周圍

五、發明說明 (2)

溫度 25°C 中， 4.2 V 之定電壓（上限電流 100 mA ）下，定電壓充電 20 小時後，以 100 mA 之定電流放電至終止電壓 2.8 V 。其後，測定各電池之放電容量（ mAh ）。表 1 及 2 之上段數值為示出其測定結果。其次，令如此充放電之各電池，以 2.8 A 充電並續作成過度充電狀態，並調查電流遮斷裝置及安全閥不運作之狀態中的破裂或走火發生率（ $\%$ ）。尚，破裂或走火發生率為以樣品數 50 個進行。表 1 及 2 之下段數值為示出其測定結果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (3)

〔表 1〕

(單位 * 上段 : m A h , 下段 : %)

電池	添加量(重量%)							
	0.05	0.1	0.2	1	5	10	15	20
實施例 1	1225	1224	1222	1220	1195	1175	1145	985
Li ₃ PO ₄	6	2	0	0	0	0	0	0
實施例 2	1220	1218	1222	1219	1198	1164	1140	992
Co ₃ (PO ₄) ₂	5	2	0	0	0	0	0	0
實施例 3	1224	1223	1221	1220	1194	1173	1144	979
SrCO ₃	6	3	1	0	0	0	0	0
比較例 1	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230
無添加	22	22	22	22	22	22	22	22
比較例 2	1213	1211	1211	1207	1188	1166	1133	978
Li ₂ O ₃	8	4	2	2	0	2	0	0
比較例 3	1218	1217	1217	1210	1190	1171	1135	975
Li ₂ C ₂ O ₄	16	12	18	12	14	16	16	16
比較例 4	1216	1215	1215	1208	1188	1169	1132	972
MnCO ₃	18	12	12	12	16	14	14	12
比較例 5	1219	1218	1217	1210	1290	1171	1133	972
CoCO ₃	10	6	6	4	4	2	2	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (4)

〔表 2〕

(單位 * 上段 : m A h , 下段 : %)

電池	添加量(重量 %)							
	0.05	0.1	0.2	1	5	10	15	20
比較例 6	1220	1220	1218	1211	1191	1172	1134	973
NiCO ₃	16	12	14	14	12	14	12	14
比較例 7	1210	1210	1207	1200	1181	1162	1125	966
Na ₂ CO ₃	18	18	16	12	14	12	18	16
比較例 8	1215	1215	1213	1205	1186	1168	1129	970
K ₂ CO ₃	18	16	16	16	16	16	14	12
比較例 9	1220	1219	1218	1211	1192	1273	1135	975
Rb ₂ CO ₃	14	12	16	16	14	16	16	12
比較例 10	1210	1209	1208	1201	1182	1163	1125	966
CaCO ₃	16	18	16	14	16	14	16	12
比較例 11	1209	1208	1208	1200	1181	1161	1123	961
MgCO ₃	12	12	10	6	8	4	4	4
比較例 12	1213	1212	1212	1203	1185	1166	1128	969
BaCO ₃	10	6	6	6	4	2	4	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

由表 1、表 2 可知，實施例 1 ~ 3 之電池為較比較例 1 ~ 12 之電池，可抑制經由過度充電所造成之破裂、走火。其因為亦如圖 3 ~ 5 所示，實施例 1 ~ 3 之電池即使在電池電壓變為比分解電壓更高，亦可抑制充電電流之電流值的上升，且可抑制電解液之分解。

又，由表 1 可知，磷酸鈷 (I I) 及碳酸鋰之添加量若低於 0.2 重量%，則破裂或走火發生率上升。其係因為氣體之發生量變少。又，可知添加量若超過 1.5 重量%，則令電池之放電容量降低。其係因為添加物之磷酸鋰、磷酸鈷 (I I) 及碳酸鋰為導電性低，故令電池內部電阻變高。

其次，令磷酸鋰、磷酸鈷 (I I) 及碳酸鋰之平均粒徑於 5 ~ 40 μm 之範圍變換，分別作成其他為與實施例 1 ~ 3 之各電池同樣之電池。其次，對各電池，調查於與上述相同條件下之破裂或走火發生率 (%)。尚，破裂或走火發生率為以樣品數 50 個進行。表 3 為示出其測定結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (6)

[表 3]

(單位 * %)

電池	平均粒徑 (μ m)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
實施例 1 Li_3PO_4	0	0	0	0	0	0	1	2
實施例 2 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	0	0	0	0	0	0	2	2
實施例 3 SrCO_3	0	0	0	0	0	1	2	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

由表 3 可知，平均粒徑若為超過 $30\ \mu\text{m}$ ，則破裂或走火發生率(%)變高。其若平均粒徑為超過 $30\ \mu\text{m}$ ，則重量比表面積變大，且相對於電池之電壓上升的氣體發生變換。

尚，上述各實施例中，雖使用磷酸鋰及磷酸鈷(II)作為添加至正極活性物質層之磷酸鹽化合物，但可確認使用其他之磷酸鹽化合物亦可取得同樣之效果。

又，上述各實施例中，雖使用 Li_xCoO_2 作為正極活性物質，但可確認使用 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 等其他鋰複氧化物亦可取得同樣之效果。

〔發明之效果〕

若依據本發明，則因為即使經由電流遮斷裝置故障等而無法運作、令過度充電更加繼續，亦不會使充電電流過大，故可抑制電解液之分解，且在無放壓用之安全閥時、和放壓用之安全閥不運作時，亦可防止或阻止電池之破裂或走火。

〔圖面之簡單說明〕

〔圖 1〕為實施例中所作成之電池的概略切面圖。

〔圖 2〕為實施例中所作成之電池的電流遮斷裝置運作狀態之概略切面圖。

〔圖 3〕為示出實施例 1 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

〔圖 4〕為示出實施例 2 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 5〕為示出實施例 3 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 6〕為示出比較例 1 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 7〕為示出比較例 2 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 8〕為示出比較例 3 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 9〕為示出比較例 4 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 10〕為示出比較例 5 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 11〕為示出比較例 6 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 12〕為示出比較例 7 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 13〕為示出比較例 8 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 14〕為示出比較例 9 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 15〕為示出比較例 10 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明(19)

〔圖 1 6〕為示出比較例 1 1 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

〔圖 1 7〕為示出比較例 1 2 之電池進行電壓掃除時之電流和電壓之關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：非水電解質蓄電池)

〔課題〕提供即使在電流遮斷裝置和放壓用安全閥故障而無法運作之情形中，亦可防止電池破裂或走火之非水電解質蓄電池。

〔解決手段〕令正極板1和負極板2，為透過含有非水電解質間隔件3所迴捲之迴捲體4，而配置於電池罐5內所構成。負極板2為由負極充電體6之兩面上，形成含有無定形碳之負極活性物質層7所構成。正極板1為由正極充電體8之兩面上，形成含有 Li x Co O_2 正極活性物質層9所構成。負極板2為透過負極導線11而以電性連接至電池罐5。正極板1為經由電池蓋7之連接板13所熔接安裝之正極導線12而以電性連接至電池蓋7。於正極活性物質層9中，含有磷酸鹽化合物或碳酸鋰。

〔選擇圖〕圖1

英文發明摘要(發明之名稱：

六、申請專利範圍

1 . 一種非水電解質蓄電池，其為具備

在正極充電體上形成含有鋰複氧化物所組成之正極活性物質和磷酸鹽化合物或碳酸鋰之正極活性物質層之正極板、

在負極充電體上形成含有可吸藏釋出鋰離子之負極活性物質之負極活性物質層之負極板、

和電池內壓之異常上升則令極板和端子之電性連接予以遮斷之電流遮斷裝置。

2 . 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解質蓄電池，其中該磷酸鹽化合物為磷酸鋰或磷酸鈷 (I I) 。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質蓄電池，其中該磷酸鹽化合物之含量相對於該正極活性物質為 0 . 2 ~ 1 5 重量 % 。

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質蓄電池，其特徵為該磷酸鹽化合物之平均粒徑為 3 0 μ m 以下。

5 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質蓄電池，其中使用 Li_xCoO_2 (但，M 為至少一種過渡金屬， $0.05 \leq x \leq 1.10$) 作為該鋰複氧化物。

6 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質蓄電池，其再具備若電池內壓到達預定之壓力以上則放壓之安全閥，且該正極板及該負極板為透過含有該非水電解質之電解質層所迴捲。

7 . 一種非水電解質蓄電池，其為具備

六、申請專利範圍

於碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯之混合溶劑中溶解 LiPF_6 之非水電解質

在正極充電體上形成含有 Li_2CO_3 所組成之正極活性物質和磷酸鋰或磷酸鈷 (I I) 之正極活性物質層之正極板、

在負極充電體上形成含有可吸藏釋出鋰離子之無定形碳所組成之負極活性物質之負極活性物質層之負極板、

電池內壓之異常上升則令極板和端子之電性連接予以遮斷之電流遮斷裝置、

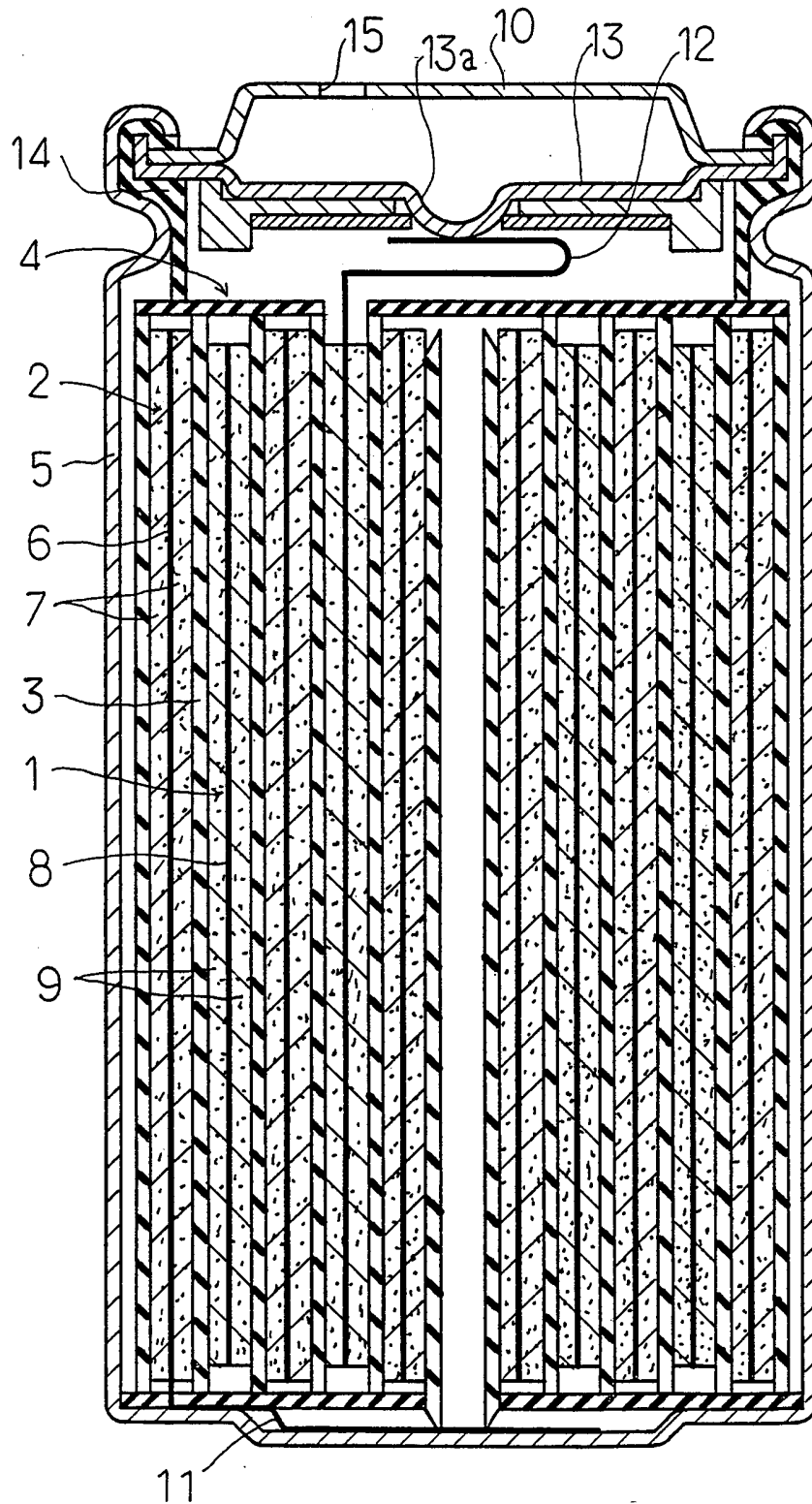
和若電池內壓到達預定之壓力以上則放壓之安全閥，
該磷酸鹽化合物之含量相對於該正極活性物質為
0 . 2 ~ 1 5 重量 % ，

該磷酸鹽化合物之平均粒徑為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，

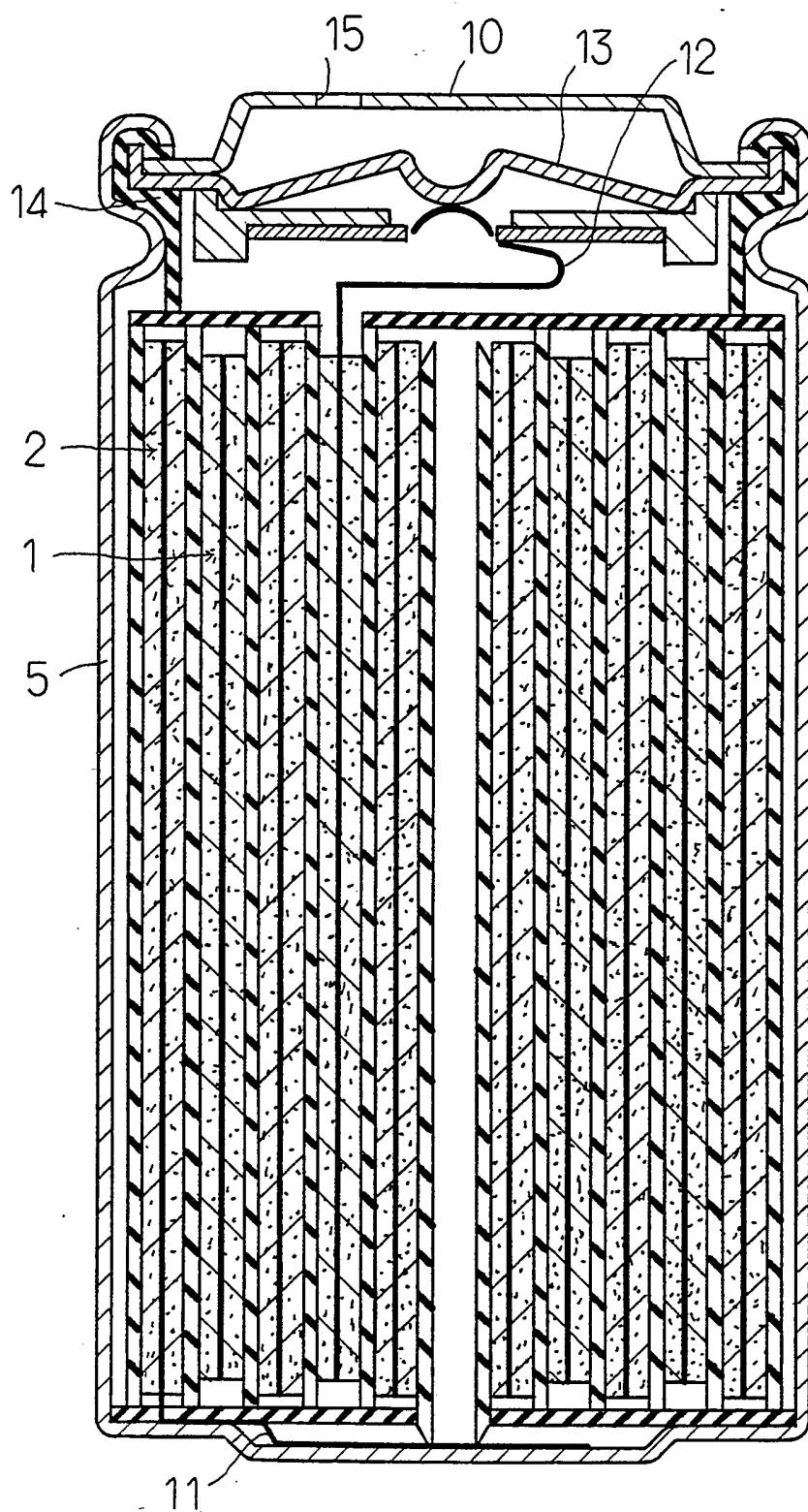
該正極板及該負極板為透過含有該非水電解質之電解質層所迴捲。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

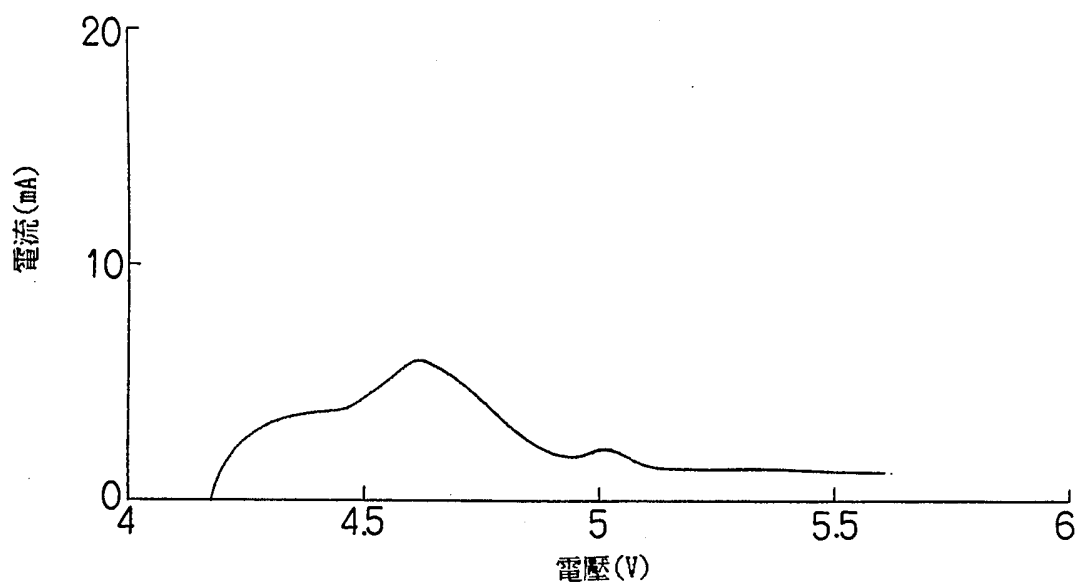
訂



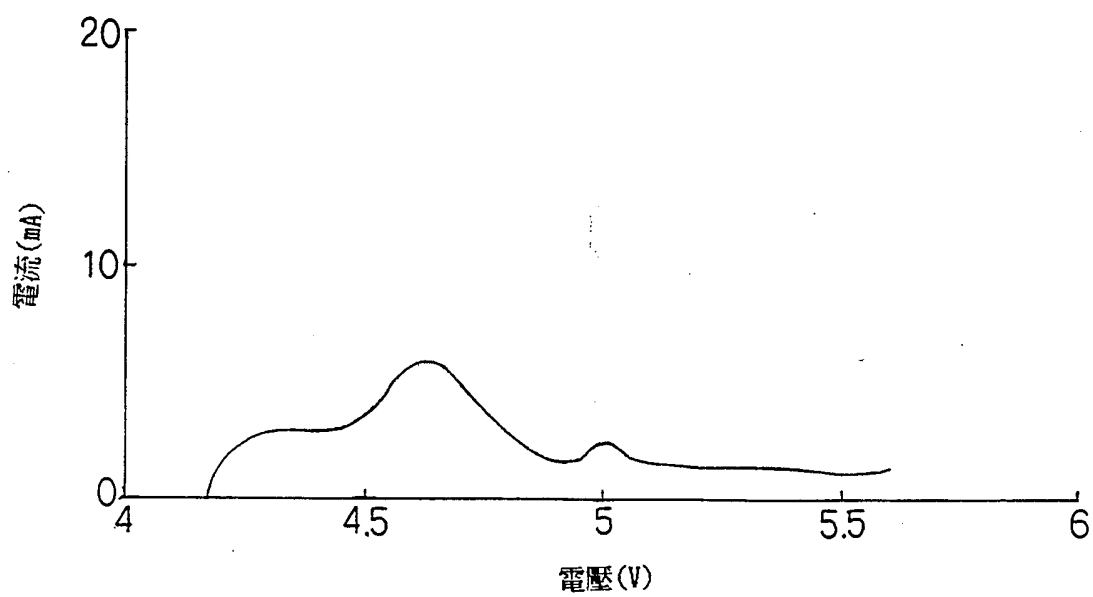
第 1 圖



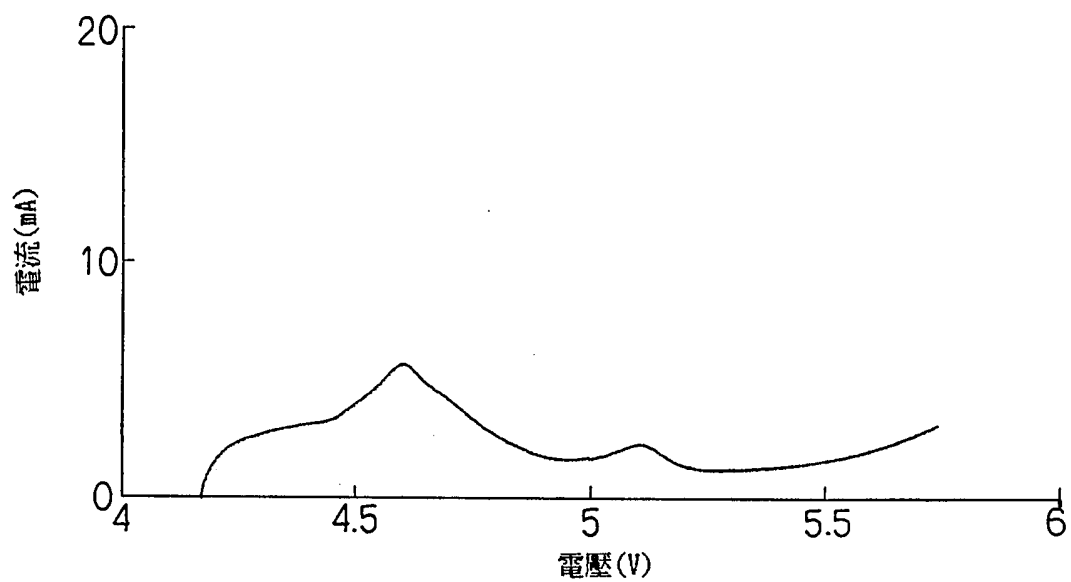
第 2 圖



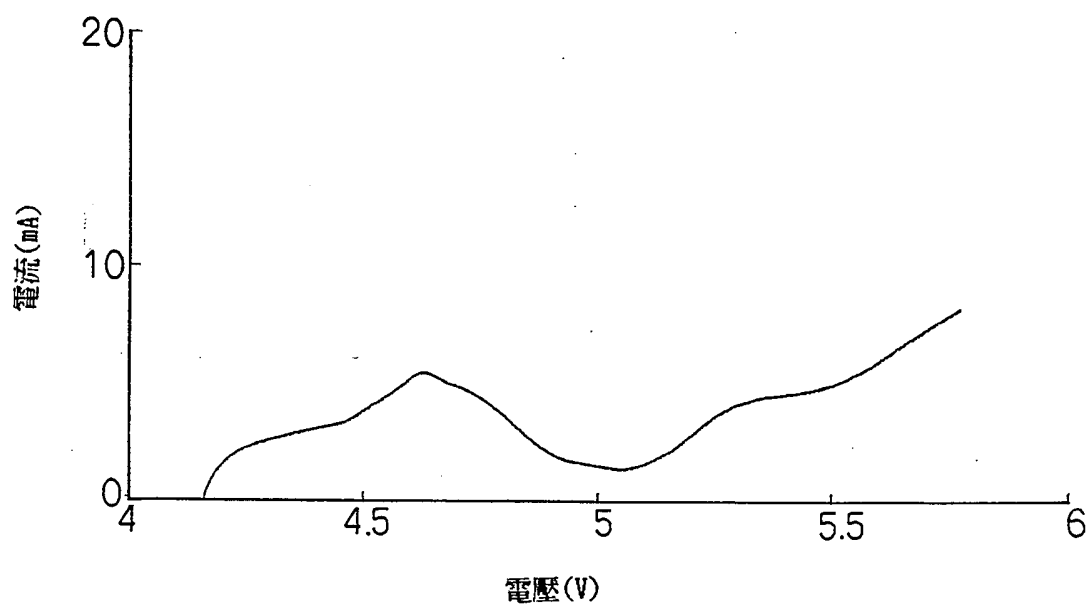
第 3 圖



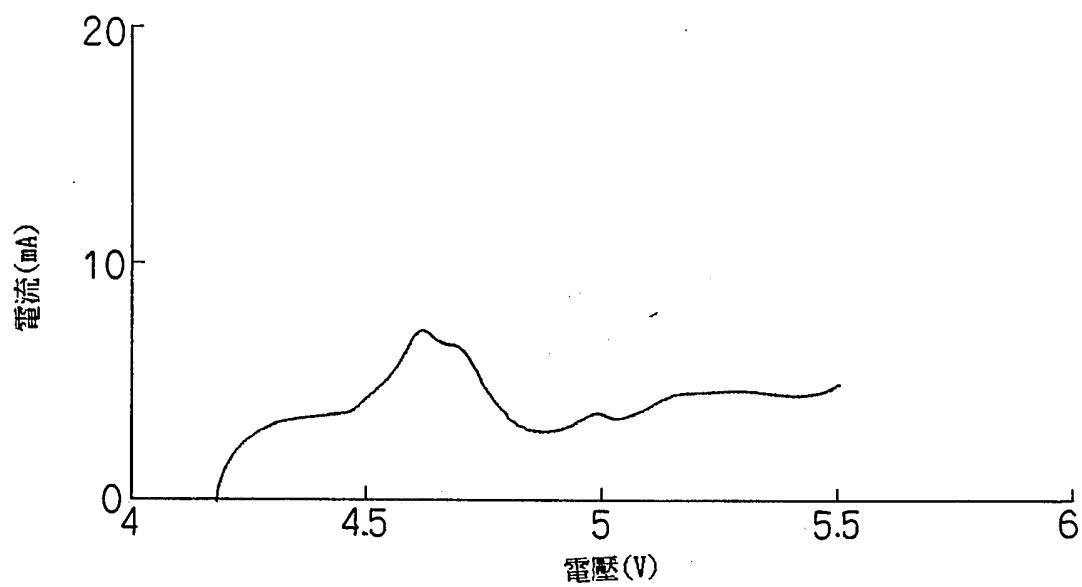
第 4 圖



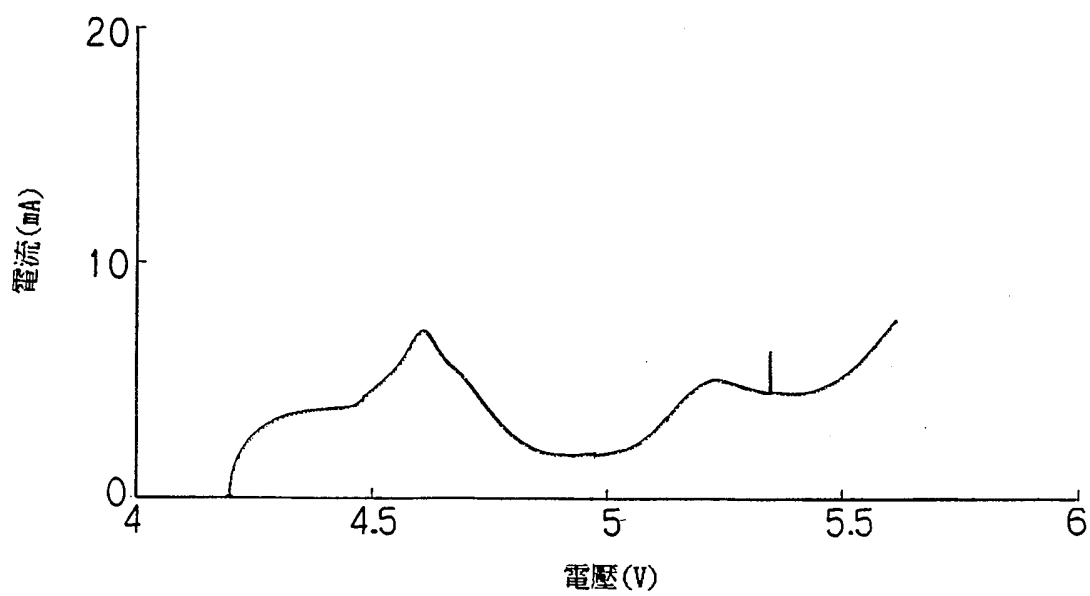
第 5 圖



第 6 圖

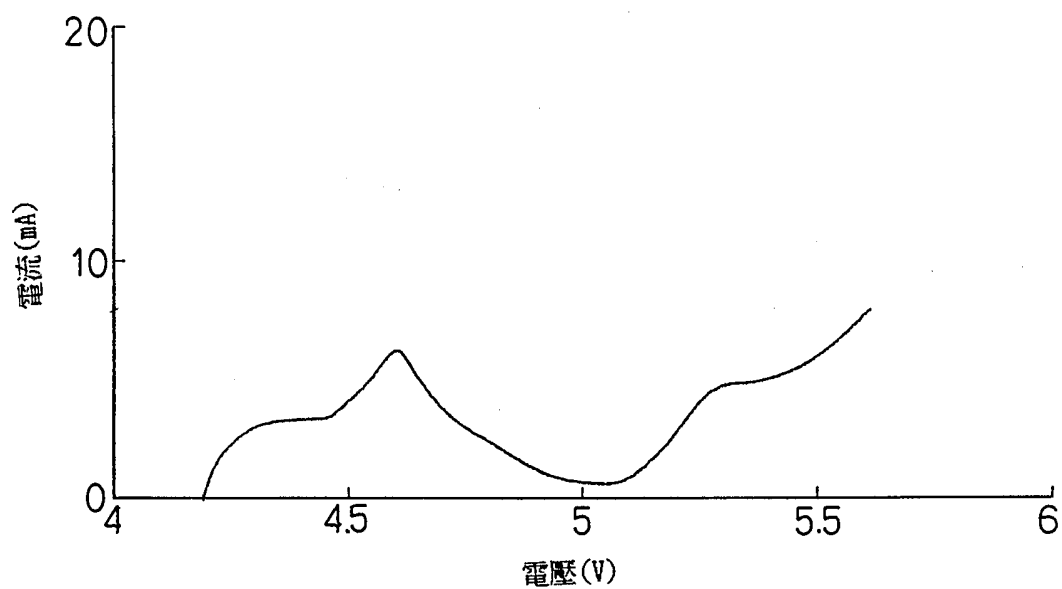


第 7 圖

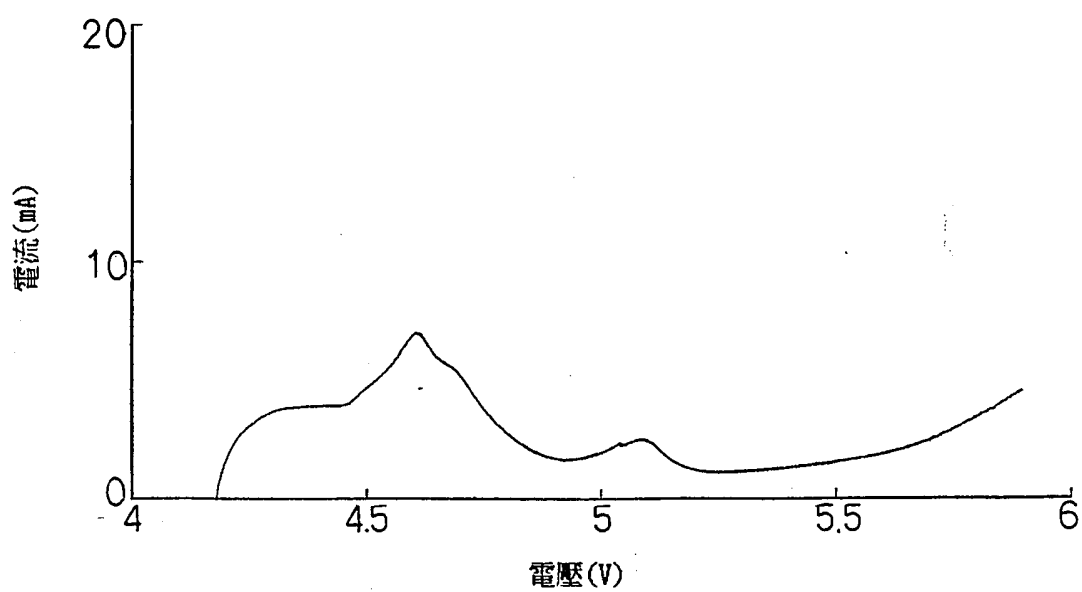


第 8 圖

400661

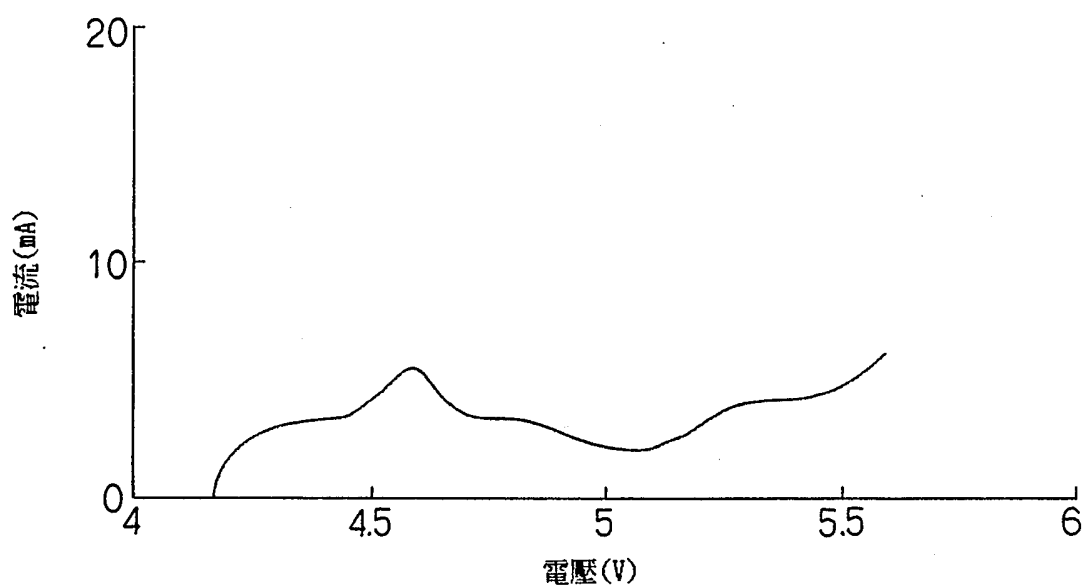


第9圖

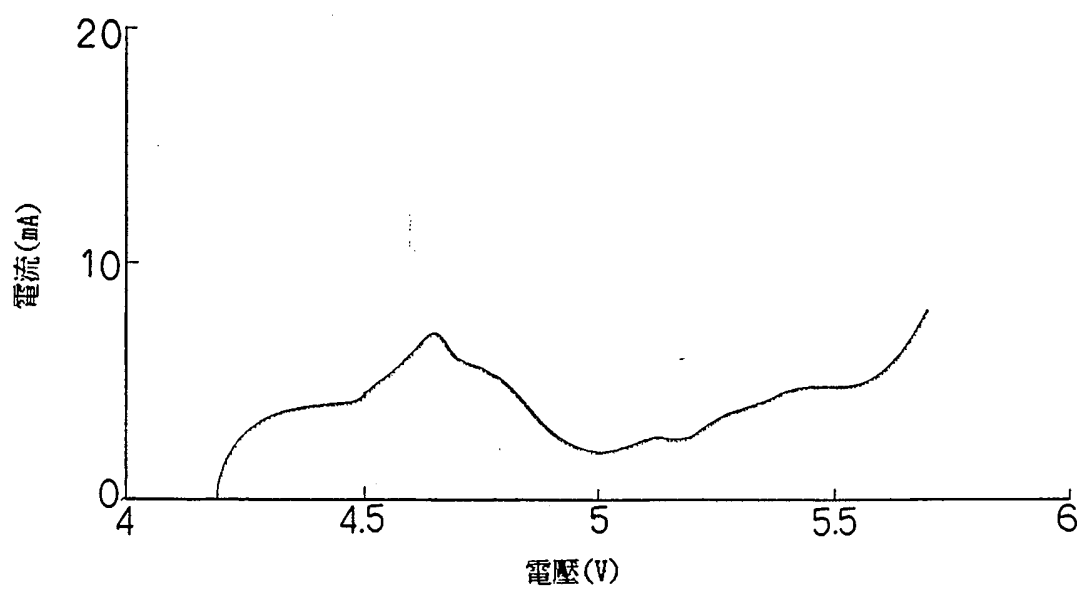


第10圖

400661

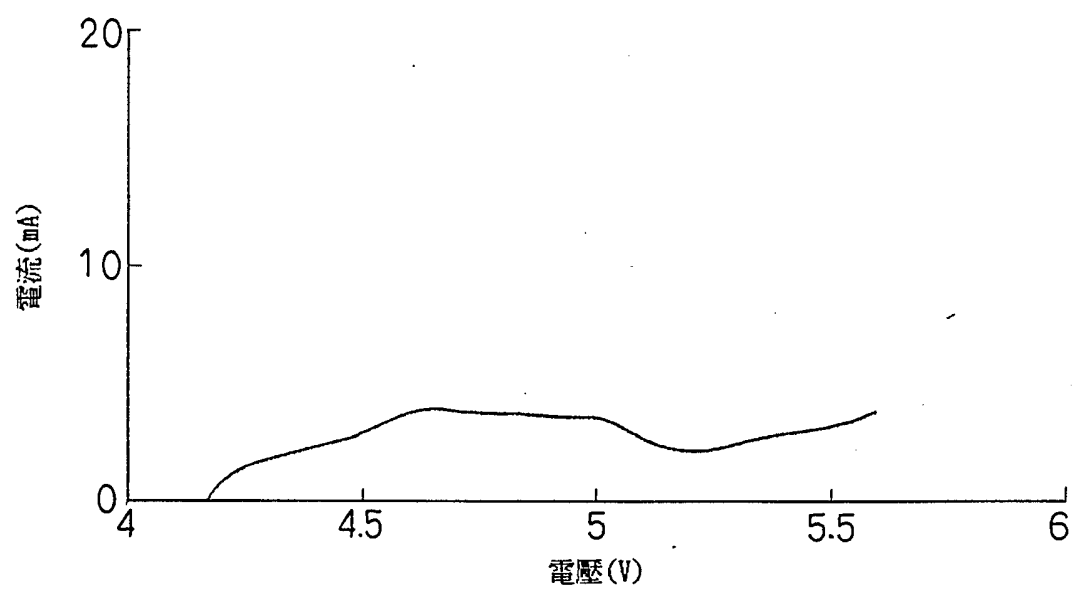


第11圖

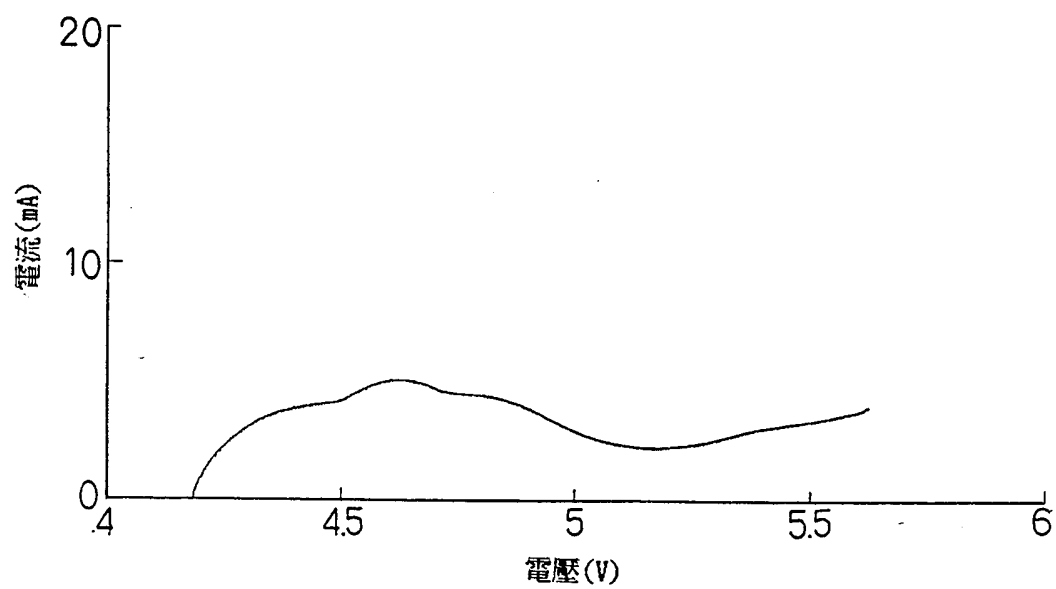


第12圖

400661

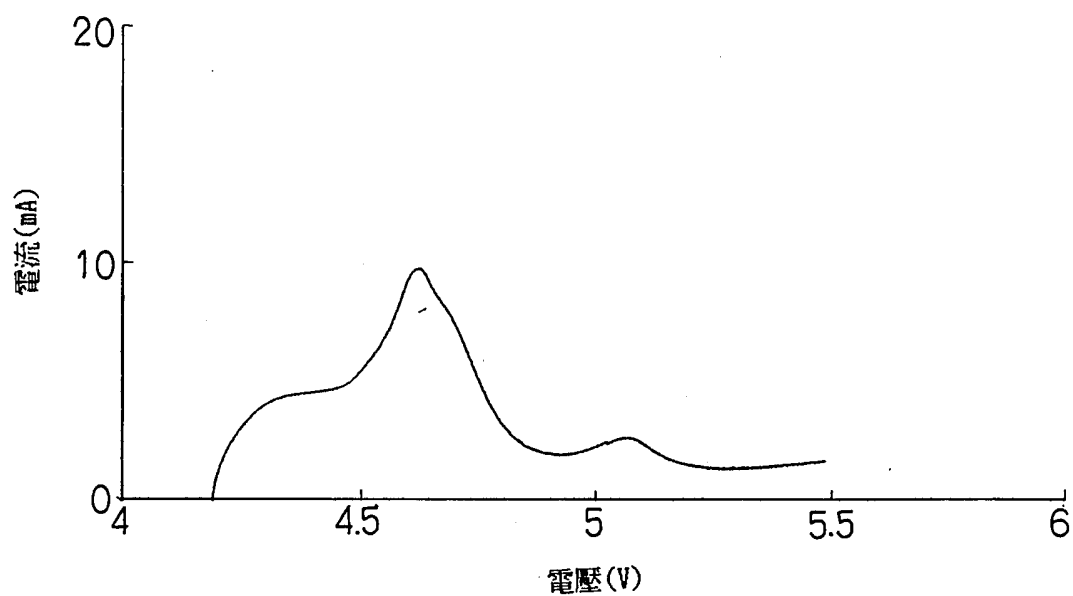


第13圖

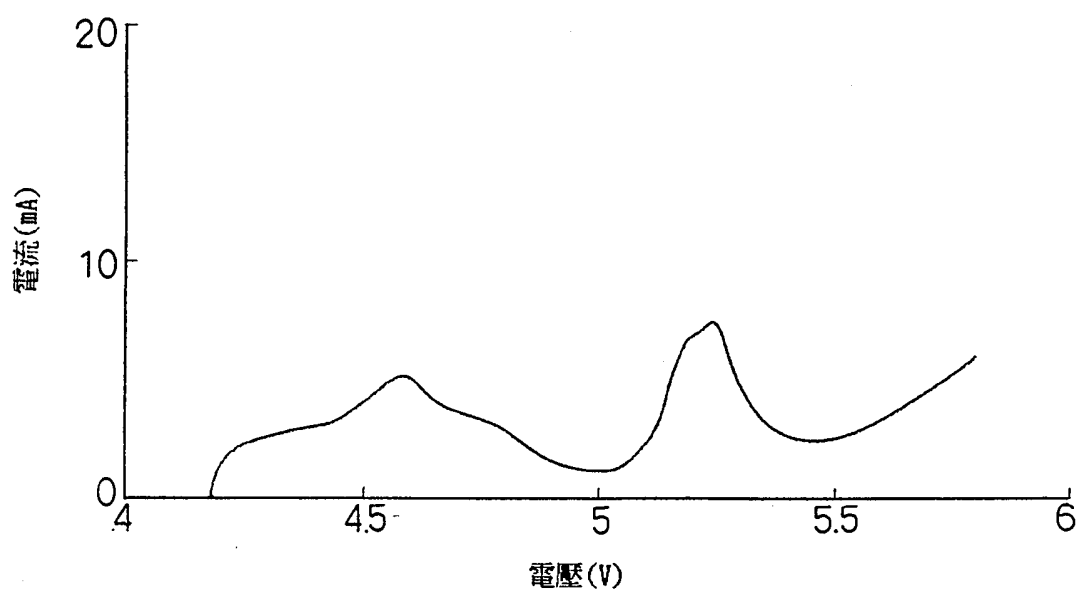


第14圖

400661

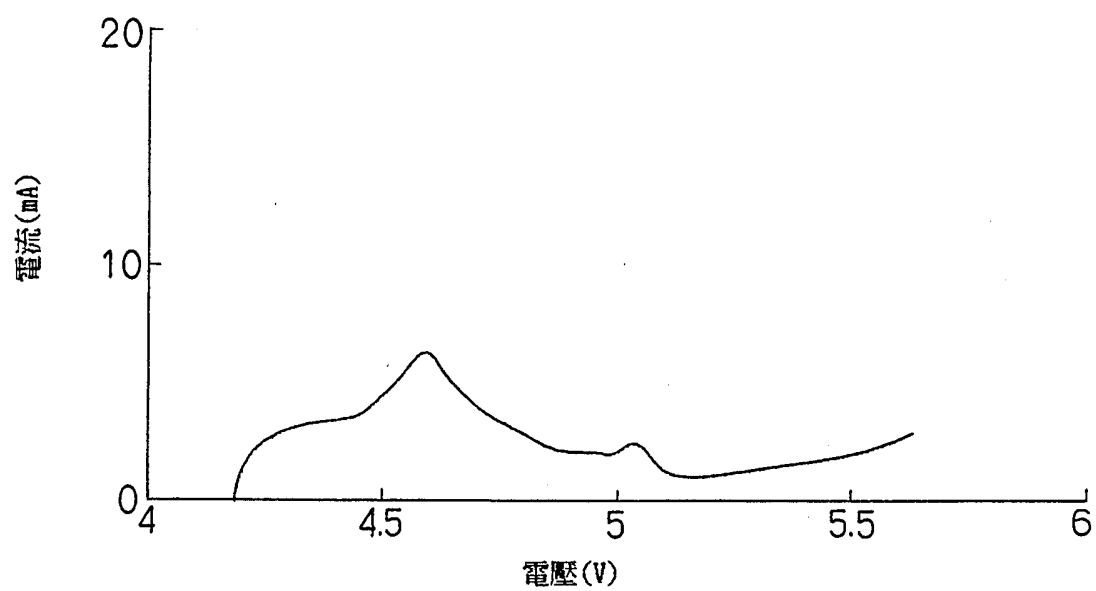


第15圖



第16圖

400661



第17圖