

# 公告本

740118

申請日期	90 年 3 月 7 日
案 號	90105342
類 別	170/M 2/16

A4  
C4

531916

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	鋰離子蓄電池、分離器、電池組件及充電方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 大道高弘 (2) 五十嵐聰 (3) 西川聰
	國 籍	(1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國山口縣岩國市日出町二番一號 帝人股份有限公司 岩國研究中心內  (2) 日本國山口縣岩國市日出町二番一號 帝人股份有限公司 岩國研究中心內  (3) 日本國山口縣岩國市日出町二番一號 帝人股份有限公司 岩國研究中心內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 帝人股份有限公司 帝人株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番 七號
	代 表 人 姓 名	(1) 安居祥策

裝

訂

線

申請日期	90 年 3 月 7 日
案 號	90105342
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 本元博行 (5) 峰松宏昌
	國 籍	(4) 日本                      (5) 日本
	住、居所	(4) 日本國山口縣岩國市日出町二番一號 帝人股份有限公司 岩國研究中心內  (5) 日本國山口縣岩國市日出町二番一號 帝人股份有限公司 岩國研究中心內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(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	2000年3月7日	2000-061674	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2000年4月27日	2000-127309	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2000年10月24日	2000-323795	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

## 五、發明說明（ 1 ）

### 技術領域

本發明係有關過充電時安全性高，成本低之鋰離子蓄電池，其所使用之分離器，具有如此之鋰離子蓄電池之電池組件，及電器，電子設備以及如此之鋰離子蓄電池的充電方法。

### 先行技術

伴隨近年來行動電子設備之普及以及其高性能化，具高能量密度之蓄電池正受期待。在此一背景下，使用可作負極活物質鋰之電化學摻雜及去摻雜之碳材料，使用含鋰過渡金屬化合物作為正極活物質之鋰離子蓄電池正快速普及中。

該鋰離子蓄電池，係藉正負極間鋰離子之移動而充放電，儲存，釋出電能。該鋰離子蓄電池，因可得以往的蓄電池之約為三倍的 3.7 V 左右之平均電壓而能量密度提高，並因無法使用以往的蓄電池般之水系電解液，係使用具充分耐氧化還原性之非水系電解液。基於如此理由，鋰離子蓄電池亦稱非水系蓄電池。

非水系蓄電池因係使用可燃性非水系電解液，有起火等之危險性，使用中須小心注意。引發起火等危險之情況推測有若干，尤以過充電為危險。

為防止過充電，目前之非水系蓄電池係以定電壓·定電流充電，於電池設有精密 I C（保護電路）。該保護電路之相關成本高，成為非水系蓄電池成本高之主要原因。

## 五、發明說明 ( 2 )

以保護電路防止過充電時，當然可以想像到會有保護電路無法圓滿作動之現象，難以說是本質上安全。目前的非水系蓄電池，為在過充電時保護電路損壞，在過充電時安全地破壞電池之目的，有安全閥·P T C元件之設置，具熱斷電器機能之分離器的採用等之設計。然而，即使設有如上述之裝備，依過充電之條件，無法確保過充電時之安全性，實際上非水系蓄電池之起火意外到現在仍在發生。

如此，非水系蓄電池之過充電時的安全對策，在安全面及成本面言均未臻完善而有待改善，為改善如此之課題已有種種方法之提議。

其一之改善方法，係以當保護電路故障時相當安全地將電池破壞為目的之方法。例如日本專利2928779號，3061759號，3113652號，特開2000-306610號公報等所提議，添加以過充電易生氣體之化合物，迅速啟動安全閥之方法，如專利3061756號所提議，添加以過充電時聚合之化合物，遮斷電流之方法，如特開平11-45740號公報等所提議，添加以過充電時具吸熱效果的化合物之方法等，如此之利用添加劑的方法有些已實用化，而提升了非水系蓄電池之安全性。

又，亦有取消保護電路或簡化為熱敏電阻之方式以求降低成本並確保安全性為目的之方法。例如，特開平6-338347號公報，特開2000-251932

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

號公報，特開 2 0 0 0 - 2 7 7 1 4 7 1 號公報，特開 2 0 0 0 - 2 2 8 2 1 5 號公報等所提議，使用反覆氧化還原添加劑之方法。反覆氧化還原添加劑，於過充電時在正負極間起氧化還原反應，以消耗過充電電流之類的機制防止過充電。如此之添加劑，已有部份實用化而有助於非水系蓄電池之安全性的提升，然尚未簡化到取消保護電路之地步。

特開 2 0 0 0 - 6 7 9 1 7 號公報提議有關利用凝膠狀聚合物電解質膜之防止過充電的技術，提示了取消保護電路或其它簡化方式之可能性。然而，該技術中，凝膠狀聚合物電解質膜之膜厚至少須在 3 0 微米以上，而為得充分效果須在 4 0 微米以上，並且膜愈厚其效果愈顯著。但是，目前的一般非水系蓄電池之分離器厚 2 5 微米，該分離器之厚度，在思及電池之為更高能量密度化而薄膜化之傾向時，該技術當無法廣為採用。

又，特開 2 0 0 0 - 1 2 3 8 2 4 號公報亦提議有使用凝膠狀聚合物電解質，具取消保護電路或簡化可能性之過充電防止技術。該技術中，係以用聚醚之低聚物防止過充電，電池之放電特性遠劣於以往之非水系蓄電池，故難稱其足供泛用。

#### 發明之揭示

本發明之目的在提供，如上述之先行技術的問題得解，可維持實用之電池特性以外，尚且可排除保護電路，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

## 五、發明說明 ( 6 )

負極而析出之鋰種抵達正極表面附近，將正極摻雜，且該現象持續到  $Q_c > Q_p$  為止，以防止電池的過充電之發生。係本發明人等發現，以可摻雜於負極之鋰量為  $Q_n$ ，以正極所含之鋰量為  $Q_p$  時，使充電量  $Q_c$  為  $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  之輕度過充電為止析出於負極表面之鋰種抵達正極界面附近，得以確保鋰離子蓄電池過充電時之安全性，不僅如此，此時，因為抵達正極界面附近之鋰種已摻雜於正極，不起正負極間完全之內部短路，過充電後仍可放電而完成。

上述之過充電防止機能，係藉過充電時產生於負極上的鋰種之往正極摻雜以防止過充電，該現象繼續到  $Q_c > Q_p$  為止以確保過充電時電池之安全為其特徵，為更高度確保電池之安全性，以繼續上述現象至  $Q_c / 3 Q_n$  為佳。

$Q_c / Q_n < 1$  時發生該現象之鋰離子蓄電池無法完全充電，而為不佳。又， $Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  而無該現象之發生時，因鋰量之關係，在  $Q_c / Q_n > Q_p / Q_n$  時不可能有該現象之發生。

當然，為得具如此的過充電防止機能之鋰離子蓄電池，正極所含之全鋰量  $Q_p$  及負極可摻雜之鋰量  $Q_n$ ，必須成  $Q_p > Q_n$ 。本發明之電池過充電防止機能，係利用過充電時析出於負極表面之鋰種而得，該鋰種原係含於正極，由於此時可用的鋰量為  $Q_p - Q_n$ ，當  $Q_p < Q_n$  時，本發明之過充電防止機能之發生，原理上係不可能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明（ 11）

解。由此，當該過充電防止機能發揮時，只要是用現在一般所用之正極活物質，則絕不會升到 5.5 伏特以上。

5) 充電量  $Q_c$  為  $Q_c / Q_n = 0.5$  時 1 千赫之電池內部電阻  $R_{0.5}$ ，及  $Q_c = Q_p$  時 1 千赫之電池內部電阻  $R_2$  成  $1.5 R_{0.5} > R_2$ 。

該過充電防止機能發揮時，不發生通常之過充電時的電解液之分解，因而電池之內部電阻無顯著增加。

6) 充電量  $Q_c$  在  $Q_p < Q_c < 1.5 Q_p$  之範圍，電池因充電產生於負極上之鋰種之最長徑在 100 微米以下。

該過充電防止機能，使析出於負極上之鋰種微細化，以快速抵達正極界面附近。

本發明之鋰離子蓄電池，原理上並具上述 1) 至 6) 之特徵，而當充電電流隨電池容量加大時，或有因焦耳熱之問題無法完全滿足所有特徵之時。大致而言，由上述 1) 至 6) 的特徵之一，或更合適者為其二之能滿足，即可確認本發明之鋰離子蓄電池具有必要之過充電防止機能。

又，於本發明之鋰離子蓄電池，考量其過充電防止機能時或係當然，過充電時不起異常之電解質分解，亦無正極的結晶構造之破壞。以如 GC - MS 之方法即可確認無異常的電解液分解之發生。又，由 X 線繞射之高峰圖案即可確認無正極的結晶構造之破壞。

〔電極〕



## 五、發明說明 ( 12 )

本發明之鋰離子蓄電池所用之正極及負極，使用有能作鋰之可逆摻雜及去摻雜之活物質，上述正極所含之全鋰量  $Q_p$  及負極可摻雜之鋰量  $Q_n$  之關係  $Q_p > Q_n$  若滿足時，即無其它特殊限制，可用一般鋰離子蓄電池所用之材料。

正極及負極，一般係由活物質，粘結活物並保持電解液之粘結聚合物，及集電體構成。又，亦可添加目的在提升電極之導電度的導電助劑。

本發明之鋰離子蓄電池，其正極活物質可採用  $LiCoO_2$ ， $LiMn_2O_4$ ， $LiNiO_2$  等含鋰過渡金屬化合物。又，負極活物質可採用聚丙烯腈，酚醛樹脂，酚醛清漆樹脂，纖維素等有機高分子化合物之燒結物，焦炭，瀝青燒結物，或人造石墨，天然石墨等之碳材料。

粘結樹脂可用，但不限於，聚偏二氟乙烯（PVdF），PVdF 與六氟丙烯（HFP）或全氟甲基乙烯醚（PFMV）及四氟乙烯之共聚物等 PVdF 共聚樹脂，聚四氟乙烯，氟化橡膠等之氟化樹脂或苯乙烯-丁二烯共聚物，苯乙烯-丙烯腈共聚物等之烴系聚合物，或羧基甲基纖維素，聚酰樹亞胺脂等。又，這些可單獨使用，或二種以上混合使用。

至於集電體，正極係用抗氧化性高之材料，負極用抗還原性高之材料。具體而言，正極集電體可舉鋁，不銹鋼等，負極集電體可舉銅，鎳，不銹鋼等。而形成可係箔狀或網狀。尤其是，正極集電體係以用鋁箔，負極集電體係

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

以用銅箔為合適。

導電助劑可用碳黑（乙炔黑），但不僅限於此。

活物質，粘結聚合物，導電助劑之配合比，係以對活物質 100 重量份，粘結聚合物在 3 至 30 重量份之範圍，導電助劑在 0 至 10 重量份之範圍為佳。

用以製造如上述之電極的方法無特殊限制，可採用已知方法。

### 〔分離器〕

用於本發明之鋰離子蓄電池的較佳分離器，有二種形態。

第一形態係平均膜厚 10 至 35 微米，基重 6 至 20 公克／平方米，透氣度（JIS P 8117：100 cc 空氣於 2.3 公分汞柱壓力下穿透 1 平方吋面積所需時間）100 秒以下，馬克米藍數 10 以下，馬克米藍數 × 平均膜厚 200 微米以下之板片（A）。如此之板片（A）不僅空隙大，電池組合時沿分離器之貫穿孔所測得之正負極間的最短距離共分離器膜厚之比（曲徑率）近於 1 之貫穿孔多之故，過充電時產生於負極上之鋰種易於趨近正極界面附近。因此，適於發揮如上述之過充電防止機能。

平均膜厚不及 10 微米，基重不足 6 公克／平方米之板片，雖易發揮過充電防止機能，但強度不足，頻發短路，作為分離器是屬不佳。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

考量耐短路性時，突破強度可作指標。以突破強度 3 公克／微米且實效突破強度（突破強度×膜厚）在 80 公克以上為佳。在此，突破強度係將板片固定於徑 11.3 毫米之框，以末端半徑 0.5 毫米之針垂直立於板片中中央，以 50 毫米／分鐘之定速將針壓入，將突破板片時所需之力以平均膜厚標準化之值。

平均膜厚不及 10 微米，基重不足 6 公克／平方米之板片，滿足如此條件之突破強度者難以取得。

又，平均膜厚大於 35 微米，基重大於 20 公克／平方米，透氣度（J I S P 8 1 1 7）超過 100 秒之板片，不僅不利於過充電防止機能，因隨內部電阻增大電池特性下降，能量密度下降，故為不佳。考量電池特性，則板片（A）係以馬克米藍數在 10 以下，馬克米藍數×平均膜厚 200 微米以下者為合適。更佳者為馬克米藍數×平均膜厚在 150 微米以下者。於此，馬克米藍數係呈示電池用分離器的離子傳導度之指標，係板片（A）含浸電解液時之阻抗與電解液本身的阻抗之比。本說明係採用在 25℃ 測定之值。平均膜厚超出 35 毫米，基重大於 20 公克／平方米，透氣度（J I S P 8 1 1 7）超過 100 秒之板片，難以滿足如上述之馬克米藍數及馬克米藍數×平均膜厚等條件。

板片（A）之具體例可舉，用作一般鋰離子蓄電池分離器之聚烯烴微多孔膜，以堅硬突起物或雷射開孔之板片，不織布之類的纖維所形成之板片，板片（A）只須滿足

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

上述條件，並不限於這些。

板片 ( A ) 若係由纖維構成時，構成板片之纖維的平均纖維徑以在平均膜厚的  $1 / 2$  至  $1 / 10$  為佳。平均纖維徑不及板片 ( A ) 之平均膜厚的  $1 / 10$  時曲徑率變大，不但無法獲致充分的電池特性，於過充電防止機能亦不利。又，若平均纖維徑超過板片 ( A ) 之平均膜厚的  $1 / 2$ ，則纖維間之交絡點變少，無法製得具有充分強度之板片。又，板片 ( A ) 之開孔過大時，以之製造電池也會有併發短路之問題。再者，以如此之板片 ( A ) 用於下述之本發明的分離器之第二形態時，多有針孔產生，無法作成良好分離器而成為問題。

板片 ( A ) 以纖維構成時，以不織布之形態為宜。不織布之製造法可舉，一般用之乾式法，紡粘法，水針法，射流噴網法，濕式抄造法，熔吹法等。其中以濕式抄紙法因易得均勻之薄層不織布尤為合適。

本發明之鋰離子蓄電池之過充電防止機能能與分離器之構造大有關係，而應與構成板片 ( A ) 之材料無特殊關係。亦即，板片 ( A ) 僅須係充分抗氧化抗還原之材料即可適用。如此之材料可舉聚酯，芳族聚酰胺，聚苯硫醚，聚烯烴等。在此，這些可單獨使用，亦可二種以上混合使用。又，板片 ( A ) 之構成，僅須具能得成形體之足夠分子量即可，大致具 5000 以上之分子量 ( 重量平均分子量：Mw ) 即能適用。

第二形態係將上述板片 ( A ) 內包，含以電解液膨潤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

並加以保持之多孔質有機高分子膜 ( B )，平均膜厚 1 0 至 3 5 微米，基重 1 0 至 2 5 公克 / 平方米之多孔膜。較之僅以如上述之板片 ( A ) 構成分離器時，該第二形態因多孔質有機高分子膜 ( B ) 會阻礙過充電時析出於負極上的鋰種之抵達正極表面附近，從過充電防止機能之觀點或許稍遜，但僅須滿足如上條件，即可十足確保鋰離子蓄電池過充電時之安全性。另一方面，相對於第一形態，第二形態之優點在於電解液保持性及抗短路性之提升，對於針對漏液有嚴苛要求的薄膜外裝電池，及對短路有嚴苛要求之方形電池之類的具有其分離器係捲成扁平狀之構造的電池，係為有效。

上述第二形態中，平均膜厚不及 1 0 微米，基重不足 1 0 公克 / 平方米時，不能獲得作為分離器之充分強度，有併發短路之問題。如同第一形態，如此之多孔膜難以達到突破強度 3 公克 / 微米以上且實效突破強度 8 0 公克以上之特性值。

又，平均膜厚大於 3 5 微米，基重大於 2 5 公克 / 平方米時，不但不利於上述之過充電防止機能，亦會導致電池特性之下降。如同第一形態，如此之多孔膜難以成為馬克米藍數 1 0 以下，且膜厚 × 馬克米藍數 2 0 0 微米以下之多孔膜。

如上述，本發明之鋰離子蓄電池的過充電防止機能，幾乎與分離器之構成材料無關，故多孔質有機高分子膜 ( B ) 宜係以電解液膨潤而將之保持的材料，而用於電池時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

具充分抗氧化還原性者。由此觀點，多孔質有機高分子膜 ( B ) 之合適材料，可舉以聚偏二氟乙烯 ( P V d F ) 為主體之 P V d F 共聚物。在此，P V d F 共聚物之分子量，係以重量平均分子量 ( M w ) 在 1 0 , 0 0 0 至 1 , 0 0 0 , 0 0 0 之範圍為佳。

P V d F 共聚物之合適的偏二氟乙烯 ( V d F ) 共聚比率，以 V d F 之莫耳分率計，可在 9 2 至 9 8 莫耳 % 之範圍。若 V d F 之莫耳分率超過 9 8 % ，則聚合物之結晶性過高，不僅難為分離器之製膜，對電解液之膨潤度也下降而不佳。又，若 V d F 之莫耳分率低於 9 2 % ，則聚合物之結晶性過低，保持電解液之多孔膜的機械物性及耐熱性低而不佳。

特佳之 P V d F 共聚物，可舉 V d F ， H F P 及 C T F E 之三聚物。該三聚物之共聚組成，係以 V d F / H F P ( a ) / C T F E ( b ) [ 在此，( a ) = 2 至 8 重量 % ， ( b ) = 1 至 6 重量 % ] 為特佳。

H F P 之共聚分率 ( a ) 若不足 2 重量 % ，非水電解液之膨潤度趨於低落而不佳。又，若超過 8 重量 % ，則膜之彈性率低，無法良好保持大量電解液，同時在保持電解液之狀態下耐熱性易下降，不佳。

又，C T F E 之共聚分率 ( b ) 係以 1 至 6 重量 % 為合適。C T F E 分率不足 1 重量 % ，則 C T F E 之添加效果不足，維持耐熱性而改善電解液保持性易變得困難。又，若其添加量大於 6 重量 % ，則電解液之膨潤度易趨於低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明（ 18）

落，變得不佳。

這些 P V d F 共聚物可各單獨使用，亦可混合二種以上之共聚物而使用。又，必要時亦可混摻聚丙烯腈（P A N），聚甲基丙烯酸甲酯（P M M A），聚氧化乙烯（P E O）等電解液膨潤性之非氟化聚合物。

上述多孔膜，除板片（A）及多孔質有機高分子膜（B）以外，必要時亦可含多孔質無機填料。含多孔質無機填料可不犧牲離子傳導特性，而改進膜之抗短路特性。合適之無機填料可舉，氧化矽，氧化鋁等粒徑 0.1 至 10 微米之多孔質粒子。

上述多孔膜可藉由含浸塗布構成多孔質有機高分子膜（B）之高分子溶液於板片（A）後，去除溶劑而得。具體的多孔膜製造，可舉例如以下之方法。

1. 混合溶解構成多孔質有機高分子膜（B）之高分子，將之溶解並與水相溶之溶劑，及相分離劑（凝膠化劑或開孔劑），將該溶液狀態之塗布料含浸塗布於板片（A），其次將所得之膜浸泡於水性凝固浴，使構成多孔質有機高分子膜（B）之高分子凝固後，作水洗，乾燥成多孔膜之方法。

2. 混合溶解構成多孔質有機高分子膜（B）之高分子，將之溶解的揮發性溶劑，及可塑劑，將該溶液狀態之塗布料含浸塗布於板片（A），其次乾燥去除揮發性溶劑後，用可溶解可塑劑，不溶解構成多孔質有機高分子膜（B）之高分子的揮發性溶劑萃取可塑劑後，乾燥而得多孔

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

膜之方法。

3 . 將構成多孔質有機高分子膜 ( B ) 之高分子與可塑劑混合後，以加熱將構成多孔質有機高分子膜 ( B ) 之高分子可塑化熔解，將所得之塗布料含浸塗布於板片 ( A ) 後，將膜冷卻使塗膜固化，用溶解可塑劑，不溶解構成多孔質有機高分子 ( B ) 之高分子的揮發性溶劑萃取可塑劑後，乾燥而得多孔膜之方法。

本發明之分離器的第二形態中，如第一形態，於電解液之含浸性，保持性等之點有利。電解液之含浸性可用電解液含浸量評估。本說明書中，電解液含浸量係以相對於分離器之乾燥重量的所含浸之電解液之重量分率表示之。電解液之保持性，具體言之，將含浸以非水電解液之分離器，用  $1400 \times g$  (重力加速度) 之離心力離心處理 20 分鐘，去除保持力弱之非水電解液，可評估分離器的電解液之保持性。本說明書中，電解液之保持性係以相對於離心處理前之分離器，離心處理後對分離器之重量分率表示。電解液之保持性以 70 重量% 以上為佳，80 重量% 以上為更佳。

本發明之鋰離子蓄電池用之如上述分離器，考慮電池製造之際的處置性時，係以具  $1.5 \times 10^2$  牛頓 / 米以上，尤其是  $3.0 \times 10^2$  牛頓 / 米以上之耐力點強度者為佳。在此，耐力點強度即彈性界限之強度，係作為薄膜等能於何種張力處置之指標，其數值愈高愈容易處置，意味著生產力愈高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 20 )

耐力點強度係以通常之拉伸試驗求得。本發明中，係將分離器切出 1 公分 × 3 公分之小片，用拉力機以拉伸速度 20 毫米 / 分鐘作拉伸試驗，從所得之應力 - 伸度曲線算出耐力點強度。

本發明之分離器的熱變形溫度以在 150 °C 以上為佳，170 °C 以上為更佳。在此，熱變形溫度可藉熱機械分析 ( T M A ) 作評估。以 T M A 作熱變形溫度之評估，可將分離器切成寬 4 毫米之小片，施以 0.01 牛頓之荷重，以 10 °C / 分鐘之速度升溫時，以起 2 % 以上之長度變化 ( 伸長 ) 的溫度為熱變形溫度。

### [ 非水系電解液 ]

本發明之鋰離子蓄電池的非水系電解液，可用一般鋰離子蓄電池所用之將鋰鹽溶解於非水系溶劑而成者。

非水系溶劑之具體例，可舉碳酸丙烯酯 ( P C )，碳酸乙烯酯 ( E C )，碳酸丁烯酯 ( B C )，碳酸亞乙烯酯 ( V C )，碳酸二甲酯 ( D M C )，碳酸二乙酯 ( D E C )，碳酸甲酯乙酯 ( M E C )，1, 2 - 二甲氧基乙烷 ( D M E )，1, 2 - 二乙氧基乙烷 ( D E E )， $\gamma$  - 丁內酯 (  $\gamma$  - B L )，丁抱楓，乙腈等。這些非水系溶劑可各單獨使用，亦可二種以上混合使用。尤以選用 P C，E C， $\gamma$  - B L，D M C，D E C，M E C 及 D M E 之至少一種為合適。

溶解於該非水系溶劑之鋰鹽可舉，過氯酸鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 21)

(  $\text{LiClO}_4$  ) , 六氟化碳酸鋰 (  $\text{LiPF}_6$  ) , 硼四氟化鋰 (  $\text{LiBF}_4$  ) , 六氟化砷鋰 (  $\text{LiAsF}_6$  ) , 三氟磺酸鋰 (  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  ) , 鋰全氟甲基磺酰胺 [  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ] 及鋰全氟乙基磺酰胺 [  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  ] 等 , 但不限於這些。又 , 這些亦可二種以上混合使用。溶解之鋰鹽濃度係以在 0 . 2 至 2 M ( 莫耳 / 公升 ) 之範圍為佳。

### [ 鋰離子蓄電池之製造 ]

本發明之鋰離子蓄電池之製造法無特殊限制 , 可以採用已知的鋰離子蓄電池之製造法。

具體言之 , 乃將正極與負極隔以分離器接合成接合體裝入外殼內 , 注入電解質後 , 密封而製造 , 此即一般方法。在此 , 電解質注入時可用真空注入法 , 但也非必定如此。又 , 裝入外殼之前 , 亦可使接合體含浸以電解液。

外殼係由鋁層合膜所成之封包一般 , 即所謂薄膜包裝電池 , 其電極與分離器係以粘著成一體為佳。此時 , 以上述之第二形態的多孔膜作為分離器較為合適。分離器與電極之粘著主要以熱壓合法為之 , 可於不含電解質之乾燥狀態下為之 , 亦可於含電解質之潮濕狀態下為之。又 , 分離器與電極之粘著性良好時 , 亦可不經壓合步驟而製造電池。

### [ 鋰離子蓄電池 ]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明（ 22）

本發明之鋰離子蓄電池之形狀無特殊限制，可係圓筒形，方形等之扁平形及鈕扣型等各種形狀。

外殼可舉白鐵罐，鋁罐，鋁層合膜之封包，並無特殊限定。

本發明之鋰離子蓄電池中，如上述之過充電機能發揮時，因充電之操作而注入的電能以焦耳熱向外釋出。該焦耳熱可用充電電流 $\times$ 電池電壓表示。因為過充電機能發揮中電池電壓大致固定，該焦耳熱乃取決於 $I_c$ 。固然亦因所採用之 $I_c$ ，焦耳熱使電池內溫度上升，應亦可使電池暴露於起火等之危險。為此，因應所採用之 $I_c$ ，本發明之鋰離子蓄電池，以選用放熱效率高之形狀為佳。從提升放熱效率之觀點，係以用鋁層合封包為外殼之薄膜外殼電池為合適。又，亦可採用於電池裝設散熱板之方法。

本發明之鋰離子蓄電池中，因上述之過充電防止機能，電解液因氧化分解的氣體之產生得以抑制。薄膜外殼電池因電池之膨脹，有嚴苛條件之要求，而從此類觀點，本發明之鋰離子蓄電池仍係以用薄膜外殼電池之形態為佳。又，以往之鋰離子蓄電池一般裝設有安全閥，而本發明之鋰離子蓄電池因過充電時的氣體產生受抑制，不設安全閥在過充電時仍可充分確保安全。但是，當然若有安全閥，安全性自是更上一層。

本發明之鋰離子蓄電池中，因焦耳熱之問題，隨所採用之充電電流 $I_c$ ，亦有對過充電之安全性無法確保之時。本發明之鋰離子蓄電池之過充電防止機能，原理上於大

## 五、發明說明（ 23）

電流充電係屬不佳。然而，為提升過充電時之安全性的經提議之已知添加劑的使用，仍無法充分確保大電流充電的過充電時之安全性。本發明之鋰離子蓄電池，其過充電防止機能，基本上係異於已知之使用添加劑者之機制，因此，可以併用如此之添加劑。藉由併用如此之已知添加劑系，即可充分確保大電流充電中過充電時之安全性。

### 〔電池組件〕

本發明之電池組件，至少包括本發明之鋰離子蓄電池，及熱敏感測器或熱敏開關。

本發明之鋰離子蓄電池中，如上述，發揮過充電防止機能時產生焦耳熱。本發明之鋰離子蓄電池中，可藉該熱能偵知過充電，電池組件的熱敏感測器或熱敏開關之裝設，於安全上有效。

本發明之鋰離子蓄電池中，僅以熱敏感測器或熱敏開關即足以充分確保過充電時之安全性，然亦可加設保護電路。加裝保護電路時，可更提升電池之安全性。

### 〔充電方法〕

本發明之充電方法，係包含將本發明之鋰離子蓄電池以定電流充電法充電，用電池溫度之上升，電池組件之下降及電池電壓之振盪中的至少其一判斷充電之完成。

本發明之鋰離子蓄電池，具有不僅即使過充電亦可藉如上述之過充電防止機能能確保安全性，而其後亦能放電

訂

線

## 五、發明說明（ 24）

之特徵。

又，該過充電防止機能之發揮的開始，可由起自焦耳熱之電池溫度的上升，電池組件之下降或電池組件之振盪的開始檢測出。再者，過充電防止機能之發揮，意味著電池已充滿電。因此，藉由電池溫度之上升，電池組件之下降或電池電壓之振盪判斷充電之完成，定電流充電乃有可能。

然而，本發明之鋰離子蓄電池之充電方法，不限於上述之充電方法，通常採用之定電流・定電壓充電法亦可適用。

〔電器・電子設備〕

根據本發明，並可提供具備本發明之鋰離子蓄電池或鋰離子蓄電池組件之電器・電子設備。

本發明之鋰離子蓄電池，鋰離子蓄電池組件，適用於諸如行動電話，筆記本型電腦之行動電子設備。特別是，採用如上述之充電方法時，較之通常的利用定電流・定電壓充電法時，充電時間可大幅縮短。

以下，以實施例進一步說明本發明。

〔分離器〕

實施例 1

於纖度 0.33 分特（平均纖維徑約 5.5 微米）之經配向結晶化的聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）短纖維

訂

線

### 五、發明說明 ( 25 )

混摻以纖維度 0 . 2 2 分特 ( 平均纖維徑約 4 . 5 微米 ) 之粘結用 P E T 短纖維，重量比 6 / 4 ，用濕式抄造法製膜成基重 1 2 公克 / 平方米，於 2 0 0 ° C 經壓延輥軋光，得不織布狀板片。所得板片之特性如下。

平均膜厚 1 8 微米，透氣度 0 . 0 7 秒，突破強度 5 . 0 公克 / 微米 ( 9 0 公克 ) ，馬克米藍數 5 . 0 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 9 0 微米 ) 。

#### 實施例 2

以直徑 2 微米之針，於聚丙烯 ( P P ) 微多孔膜 ( Celgard TM2400, Celgard 公司製 ) 均勻開設多數之孔。所得板片之特性如下。

平均膜厚 2 5 微米，基重 1 3 . 5 公克 / 平方米，透氣度 8 0 秒，突破強度 1 2 公克 / 微米 ( 3 0 0 公克 ) ，馬克米藍數 5 . 8 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 1 4 5 微米 ) 。

#### 實施例 3

於纖維度 0 . 5 5 分特 ( 平均纖維徑約 7 微米 ) 之配向結晶化 P E T 短纖維混摻以纖維度 1 . 2 2 分特 ( 平均纖維徑約 1 1 微米 ) 之粘結用 P E T 短纖維，重量比 5 / 5 ，以濕式抄造法製膜成基重 1 2 公克 / 平方米，於 1 6 0 ° C 用壓延輥軋光，得不織布狀板片。所得板片之特性如下。

平均膜厚 1 8 微米，透氣度 0 . 0 4 秒，突破強度 6 . 5 公克 / 微米 ( 1 1 7 公克 ) ，馬克米藍數 9 . 0 (

### 五、發明說明 ( 26 )

馬克米藍數  $\times$  膜厚 = 1 6 2 微米 ) 。

將 V d F : H F P : C T F E = 9 5 . 5 : 2 . 3 : 2 . 2 ( 莫耳比 ) 之 P V d F 共聚物於 6 0 ° C 溶解於 N , N - 二甲基乙酰胺 ( D M A c ) 及平均分子量 4 0 0 之聚丙二醇 ( P P G - 4 0 0 ) 之 6 / 4 ( 重量比 ) 混合溶劑 , 調製共聚物濃度 1 4 重量 % 之製膜用塗布料。將所得之塗布料含浸塗布於上述不織布狀板片後 , 將所得膜浸泡於溶劑濃度 4 0 重量 % 之水溶液使之凝固 , 其次經水洗 , 乾燥得多孔膜。所得多孔膜之特性如下。

平均膜厚 2 6 微米 , 基重 2 1 . 1 公克 / 平方米 , 突破強度 5 . 5 公克 / 微米 ( 1 4 4 公克 ) , 馬克米藍數 5 . 9 ( 馬克米藍數  $\times$  膜厚 = 1 5 3 微米 ) , 耐力點強度  $3 . 5 \times 1 0 ^ 2$  牛頓 / 米。

#### 實施例 4

用纖度 0 . 9 分特 ( 平均纖維徑約 1 0 微米 ) 之經結晶化的間芳酰胺短纖維 , 以乾式抄造法製膜成基重 1 5 公克 / 平方米 , 於 3 2 0 ° C 以壓延輥軋光 , 得不織布狀板片。所得板片之特性如下。

平均膜厚 3 0 微米 , 透氣度 0 . 0 4 秒 , 突破強度 5 . 6 公克 / 微米 ( 9 5 公克 ) , 馬克米藍數 5 . 8 ( 馬克米藍數  $\times$  膜厚 = 9 8 . 6 微米 ) 。

將 V d F : H F P : C T F E = 9 5 . 5 : 2 . 3 : 2 . 2 ( 莫耳比 ) 之 P V d F 共聚物 , 溶解於 N , N - 二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明（ 27）

甲基乙酰胺（DMAc）及平均分子量400之聚丙二醇（PPG-400）之6/4（重量比）混合溶劑，調製共聚物濃度10重量%之製膜用塗布液。所得塗布液含浸塗布於上述不織布狀板片後，將所得膜浸泡於溶劑濃度4.0重量%之水溶液使之凝固，其次經水洗，乾燥，得多孔膜。所得多孔膜之特性如下。

平均膜厚34微米，基重20.9公克/平方米，突破強度9.7公克/微米（330公克），馬克米藍數4.6（馬克米藍數×膜厚=156微米），耐力點強度 $6.4 \times 10^2$ 牛頓/米。

## 實施例5

於纖度0.55分特（平均纖維徑約7微米）之經結晶化的間芳酰胺短纖維混摻以纖度0.22分特（平均纖維徑約4.5微米）之粘結用PET短纖維，重量比6/4，以濕式抄造法製膜成基重11公克/平方米，於200℃以壓延軋軋光，得不織布狀板片。所得板片之特性如下。

平均膜厚17微米，透氣度0.06秒，突破強度5.6公克/微米（95公克），馬克米藍數5.8（馬克米藍數×膜厚=99微米）。

於上述不織布狀板片，以與實施例3中所調製者同之塗布料含浸塗布後，將所得膜浸泡於溶劑濃度40重量%之水溶液使之凝固，其次經水洗，乾燥得多孔膜。所得多



## 五、發明說明 ( 28 )

孔膜之特性如下。

平均膜厚 24 微米，基重 16.7 公克 / 平方米，突破強度 5.0 公克 / 微米 ( 120 公克 )，馬克米藍數 5.4 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 130 微米 )，耐力點強度  $3.5 \times 10^2$  牛頓 / 米。

### 實施例 6

將 V d F : H F P : C T F E = 95.5 : 2.3 : 2.2 ( 莫耳比 ) 之 P V d F 共聚物，於 60 °C 溶解於 N，N - 二甲基乙酰胺 ( D M A c ) 及平均分子量 400 之聚丙二醇 ( P P G - 400 ) 之 6.5 / 3.5 ( 重量比 ) 混合溶劑，調製共聚物濃度 12 重量 % 之製膜塗布料。將所得塗布料含浸塗布於實施例 1 所製膜之不織布狀板片，將所得膜浸泡於溶劑濃度 40 重量 % 之水溶液使之凝固，其次經水洗，乾燥得多孔膜。所得多孔膜之特性如下。

平均膜厚 24 微米，基重 19.7 公克 / 平方米，突破強度 6.3 公克 / 微米 ( 151 公克 )，馬克米藍數 6.5 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 156 微米 )，耐力點強度  $3.8 \times 10^2$  牛頓 / 米。

### 實施例 7

於纖度 0.11 分特 ( 平均纖維徑約 3.5 微米 ) 之經結晶化之 P E T 纖維，混摻以纖度 1.22 分特 ( 平均

訂

線

### 五、發明說明 ( 29 )

纖維徑約 1.1 微米) 之粘結用 PET 短纖維, 重量比 6 / 4, 以濕式抄造法製膜成基重 1.2 公克 / 平方米, 於 130 °C 以壓延輥軋光, 得不織布狀板片。所得板片之特性如下。

平均膜厚 1.4 微米, 透氣度 0.60 秒, 突破強度 8.9 公克 / 微米 ( 1.24 公克 ), 馬克米藍數 5.0 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 7.0 微米 )。

於上述不織布狀板片, 以與實施例 3 中所調製者同之塗布料含浸塗布後, 將所得膜浸泡於溶劑濃度 40 重量 % 之水溶液使之凝固, 其次經水洗, 乾燥得多孔膜。所得多孔膜之特性如下。

平均膜厚 2.4 微米, 基重 1.88 公克 / 平方米, 突破強度 6.8 公克 / 微米 ( 1.64 公克 ), 馬克米藍數 4.9 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 1.18 微米 ), 耐力點強度  $3.3 \times 10^2$  牛頓 / 米。

對實施例 1 至 7 之分離器作熱變形溫度等之測定, 結果如下之表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 30 )

表 1

	熱變形溫度	含浸量	保持性	透氣度
實施例 1	240℃			
實施例 2	155℃			
實施例 3	205℃	48重量%	83重量%	22秒
實施例 4	300℃	45重量%	78重量%	25秒
實施例 5	280℃	47重量%	82重量%	20秒
實施例 6	200℃	50重量%	85重量%	30秒
實施例 7	195℃	52重量%	88重量%	22秒

## 比較例 1

以聚丙烯 ( P P ) 微多孔膜 ( Celgard TM2400, Celgard 公司製 ) 作為分離器。該膜之特性如下。

平均膜厚 25 微米，基重 14.8 公克 / 平方米，透氣度 350 秒，突破強度 15.2 公克 / 微米 ( 380 公克 )，馬克米藍數 6.5 ( 馬克米藍數 × 膜厚 = 163 微米 )。

## 比較例 2

粗 0.9 分特 ( 平均纖維徑約 10 微米 ) 之結晶化間芳酰胺短纖維與間芳酰胺類纖維 ( 合成漿粒 ) 以 8 / 2 ( 重量比 ) 之比例配合，用濕式抄造法製膜成基重 30 公克 / 平方米，於 320℃ 經壓延輥軋光，得紙狀板片。所得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

### 五、發明說明 ( 31)

板片之特性如下。

平均膜厚 3 5 微米，透氣度 3 8 秒，突破強度 1 6 公克 / 微米 ( 5 5 0 公克 )，馬克米藍數 1 8 . 0 ( 馬克米藍數  $\times$  膜厚 = 6 3 0 微米 )。

#### 比較例 3

用 P E T 作原料，製膜成平均纖維徑 1 . 5 微米，基重 3 5 公克 / 平方米之熔吹不織布。該不織布於 1 3 0 °C 經壓延輥軋光，膜厚成爲 5 0 微米。該不織布之特性如下。

透氣度 4 0 秒，突破強度 5 . 5 公克 / 微米 ( 2 7 0 公克 )，馬克米藍數 3 . 8 ( 馬克米藍數  $\times$  膜厚 = 1 9 0 微米 )。

於上述不織布狀板片，以與實施例 3 中所調製者同之塗布料含浸塗布後，將所得膜浸泡於溶劑濃度 4 0 重量 % 之水溶液使之凝固，其次經水洗，乾燥得多孔膜。所得多孔膜之特性如下。

平均膜厚 6 0 微米，基重 4 3 . 5 公克 / 平方米，突破強度 6 0 公克 / 微米 ( 3 6 0 公克 )，馬克米藍數 3 . 3 ( 馬克米藍數  $\times$  膜厚 = 1 9 8 微米 )。

[ 以鈕扣型電池評估 ]

#### 實施例 8

「正極」

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

以能使鈷酸鋰 (  $\text{LiCoO}_2$  , 日本化學工業 ( 股 ) 製 ) 粉末為 89 . 5 重量份 , 乙炔黑 4 . 5 重量份 , 及 P V d F 之乾重 6 重量份 , 用 6 重量 % 之 P V d F 的 N - 甲基吡咯烷酮 ( N M P ) 溶液 , 製作正極糊劑。將所得糊劑塗布於厚度 20 微米之鋁箔上 , 乾燥後壓製得厚度 97 微米之正極。

從正極重量計算之正極的全鋰含量  $Q_p$  為 5 . 4 毫安培小時 / 平方公分。

### 「負極」

以使負極活物質可成為中間相微碳球 ( M C M B , 大阪瓦斯化學 ( 股 ) 製 ) 粉末 87 重量份 , 乙炔黑 3 重量份 , 及 P V d F 之乾重 10 重量份 , 用 6 重量 % 之 P V d F 的 N M P 溶液 , 製作負極糊劑。將所得糊劑塗布於厚度 18 微米之之銅箔上 , 乾燥後壓製成厚度 90 微米之負極。

以三電極式電池測定之該負極的可摻雜鋰量  $Q_n$  為 2 . 6 微安培小時 / 平方公分。

### [ 鈕扣型電池之製作 ]

將上述之正極及負極沖製成直徑 1.4 毫米之圓 , 將實施例 1 中製作之分離器沖製成直徑 1.6 毫米而使用。將正極與負極隔以分離器接合 , 以電解質 ( 電解液 ) 含浸 , 封入電池罐。在此所用之電解液係 1 M 之  $\text{LiPF}_6$  , 溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 33 )

E C / D E C ( 1 / 1 重量比 ) 。又，電池罐之大小為 R 2 0 3 2 。

## 〔過充電評估〕

所製作之鈕扣型電池的過充電評估，係以充電電流 0 . 5 2 毫安培 / 平方公分，4 . 3 伏特，8 小時定電流定電壓充電，放電電流 0 . 5 2 毫安培 / 平方公分，2 . 7 5 伏特截止之定電流放電的條件作一循環之充放電測定後，以充電電流 2 . 6 毫安培 / 平方公分，1 0 小時之定電流充電之條件進行過充電。又，過充電停止 2 小時後，以放電電流 0 . 5 2 毫安培 / 平方公分，2 . 7 5 伏特截止之條件放電。在此，電池組件係於間隔 3 0 秒量取。

所有電池在充電中均觀察到電池組件之振盪，充電中電池組件未有達 5 . 5 伏特以上者。又，所有電池過充電後之開路電壓均在 4 . 2 至 4 . 5 伏特之範圍，可作過充電後之放電。

表 1 示電池電壓振盪開始時之電量 ( Q 1 ) 及過充電後所得之放電容量 Q d 。又，作為一例，第 1 圖示使用實施例 7 之分離器的電池之過充電中的電壓變化，第 2 圖示過充電後之放電行為。

## 比較例 4

以與實施例 8 同樣之方法，用比較例 1 至 3 之分離器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

製作鈕扣型電池。對該鈕扣型電池進行與實施例 8 之試驗。

使用比較例 2 之分離器的電池，初次之充放電循環中無法獲致充分之特性。此乃由於分離器之電阻大之故。因而，使用比較例 2 之分離器的電池未作過充電試驗。

使用比較例 1 及 3 之分離器的電池，初次充放電良好，故進行過充電試驗。但是，無電池組件振盪之觀察，電池電壓上升至 5.5 伏特以上，之後無法放電。第 1 圖例示使用比較例 1 之分離器的電池在過充電中之電壓變化。

從上述結果可知，使用比較例 1 及 3 之分離器的電池，明確不具如本發明之鋰離子蓄電池的過充電防止機能。

## 實施例 9

使用實施例 1 至 7 之分離器，取代上述負極改用銅箔製作與實施例 8 同之鈕扣型電池。該鈕扣型電池係以銅箔為負極，以 0.56 毫安培 / 平方公分之充電電流作定電流充電。此時，所有的電池均觀察到電池電壓之下降，電池電壓之振盪或電池電壓上升之大致停止。

如上述之現象開始時的電量  $Q_2$  示於表 2。

## 實施例 10

用實施例 1 至 7 之分離器，製作與實施例 8 同樣之鈕扣型電池。對該鈕扣型電池施以與實施例 8 同之條件的過充電試驗。過充電試驗之中，當充電量達 1.3 毫安培 /

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

平方公分時測定 1 千赫之阻抗  $R_{0.5}$ 。又，當充電量達 5.4 毫安培小時之時，測定 1 千赫之阻抗  $R_2$ 。

$R_2 / R_{0.5}$  之值示於表 2。

### 實施例 1 1

用實施例 1 至 7 之分離器，製作與實施例 8 同樣之鈕扣型電池。對該鈕扣型電池施以與實施例 8 同之條件的過充電試驗。過充電試驗之充電量達 7 毫安培 / 平方公分時停止過充電，拆解電池，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察負極表面。第 3 圖示用實施例 5 之分離器時的 SEM 照片之例，任一電池均可觀察到如此之最長徑在 100 微米以下的鋰種之點狀分布。

又，實施例 3 至 7 之分離器，其與負極接觸之處可觀察到對應於該鋰種之孔穴，與正極接觸之處則無孔穴之觀察。

從以上的實施例 8 至 1 1 之結果可知，用本發明之鋰離子蓄電池分離器的本發明之鋰離子蓄電池，具有藉上述之鋰種的過充電防止機能。

[ 薄膜外殼電池之評估 ]

### 實施例 1 2

以等面積使用實施例 8 中所製作之正極及負極，用實施例 5 之分離器製作薄膜外殼電池。該薄膜外殼電池係以隔著分離器將正極及負極接合，裝入鋁層合封包，注入電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 36 )

解液而製作。該薄膜外殼電池係用將  $LiPF_6$  以 1 M 溶解於  $EC : DEC : MEC = 1 : 1 : 1$  (重量比) 之混合溶劑的電解液。在此，薄膜外殼電池之尺寸為 55 毫米  $\times$  35 毫米  $\times$  3.7 毫米。

與實施例 8 同測定初次充放電時，該薄膜外殼電池之容量為 650 毫安培小時。

在周圍溫度 25  $^{\circ}C$ ，將該薄膜外殼電池以 2.6 毫安培 / 平方公分之充電電流在達到充電量 1950 毫安培小時 (充電率 350%) 為止，以定電流充電作過充電。此時，電池電壓之上升在充電率 120% 時大致停止，恒定於 4.5 至 4.6 伏特左右。又，電池表面溫度與電池電壓之上升的大致停止同時開始上升，恒定於 50  $^{\circ}C$  左右，最高電池表面溫度為 51  $^{\circ}C$  (第 4 圖)。該過充電中，無薄膜電池之膨脹發生。於此，充電率乃是相對於滿電所需時間之充電操作的繼續時間之百分率。

該過充電之後，以放電電流 0.52 毫安培 / 平方公分，至 2.75 伏特為止作定電流放電。此時放電容量為 656 毫安培小時。

從上述之結果可知，本發明的鋰離子蓄電池之過充電防止機能，於實用之電池大小亦可發揮功效。

### 實施例 13

將與實施例 12 中所製作之薄膜外殼電池同構造之薄膜外殼電池，以充電電流 2.6 毫安培 / 平方公分過充電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

至充電率 186%，對該電池作烤箱加熱試驗。烤箱之升溫速度調為 5℃/分鐘，升抵 150℃時放入 1 小時。其結果雖有電池膨脹之發生，但不至於破裂，起火。

### 比較例 5

除用比較例 1 之分離器以外，與實施例 1 2 同樣製作薄膜外殼電池，以 2.6 毫安培/平方公分之充電電流過充電至 186%，對該電池施以與實施例 1 3 同之條件的烤箱加熱試驗。當烤箱溫度達 125℃時電池破裂，起火。

### 實施例 1 4

製作與實施例 1 2 中所製作之薄膜外殼電池同構造之薄膜外殼電池。將該薄膜外殼電池以 2.6 毫安培/平方公分之充電電流充電至充電量 1300 毫安培小時，以 0.52 毫安培/平方公分定電流放電至 2.75 伏特，進行 5 次如此之過充電循環。該試驗中無電池之膨脹或破裂，起火，於第 5 循環猶可得 448 毫安培小時之放電容量。

從上述實施例 1 3，1 4 及比較例 5 之結果可知，本發明之鋰離子蓄電池，對於過充電其較之以往的鋰離子蓄電池，係屬極為安全。

### 實施例 1 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 38 )

製作與實施例 1 2 中所製作之薄膜外殼電池同構造之薄膜外殼電池，於薄膜外殼電池之表面張貼感測發熱之白堊標記。將該電池以 2 . 6 毫安培 / 平方公分之充電電流進行充電量 9 0 0 毫安培小時之過充電。此時，所張貼之白堊標記已變色。

### 比較例 6

製作與比較例 5 中所製作之薄膜外殼電池同構造之薄膜外殼電池，於薄膜外殼電池之表面張貼感測發熱之白堊標記。將該電池以 2 . 6 毫安培 / 平方公分之充電電流作充電量 9 0 0 毫安培小時之過充電。此時，所張貼之白堊標記不變色。

實施例 1 5 之電池，發揮過充電防止機能時，因充電之操作注入電池之電能不蓄積於電池，以焦耳熱向系外釋出之故，白堊標記變色。相對於此，比較例 6 之電池，由充電注入電池之電能全部蓄積於電池之故不發熱，白堊標記不變色。

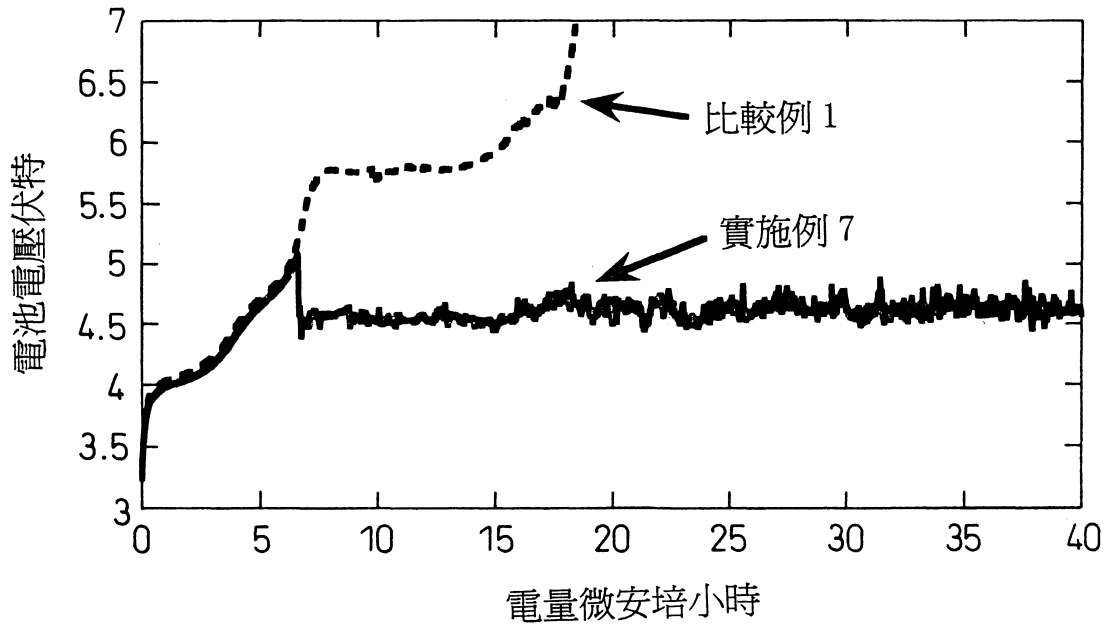
從該實施例 1 5 及比較例 6 之結果可知，本發明之鋰離子蓄電池，具有以往之鋰離子蓄電池所不具之可有效利用熱敏電阻方式之過充電保護電路之優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

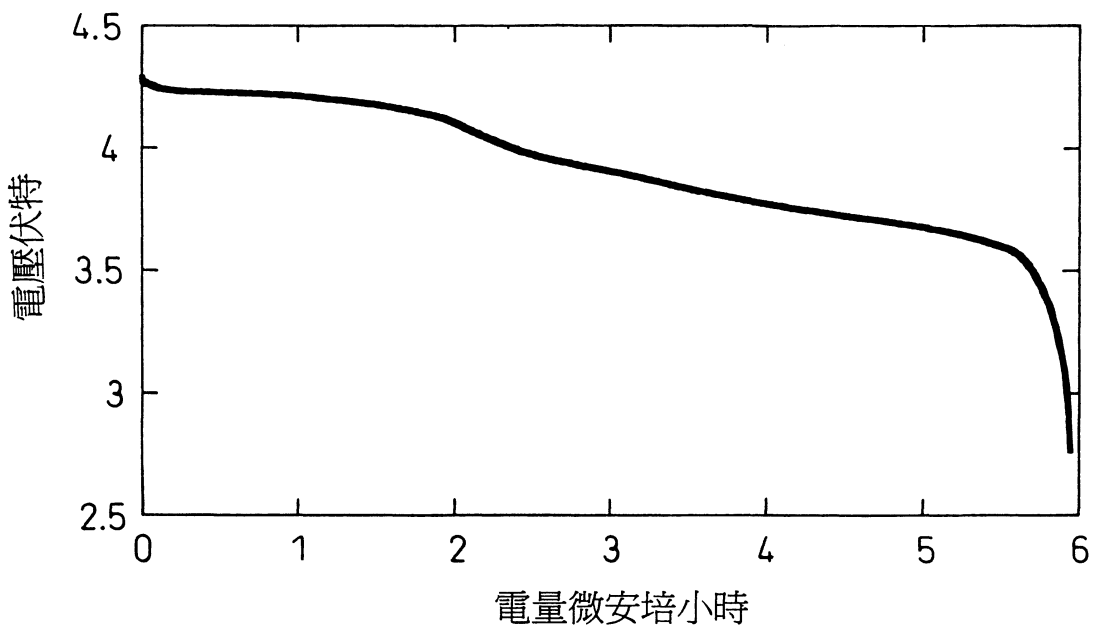
訂

線

1/3

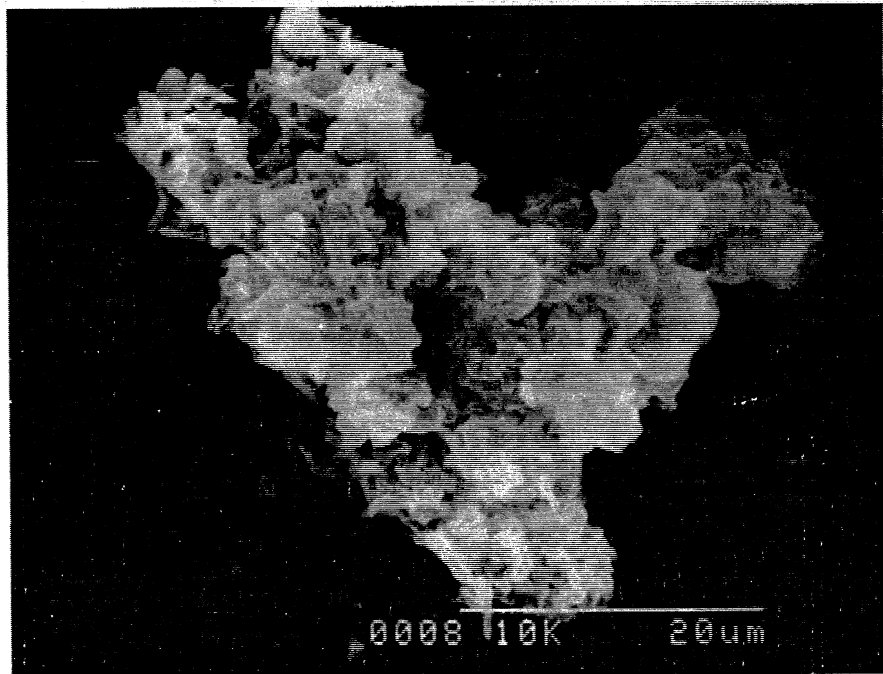


第 1 圖

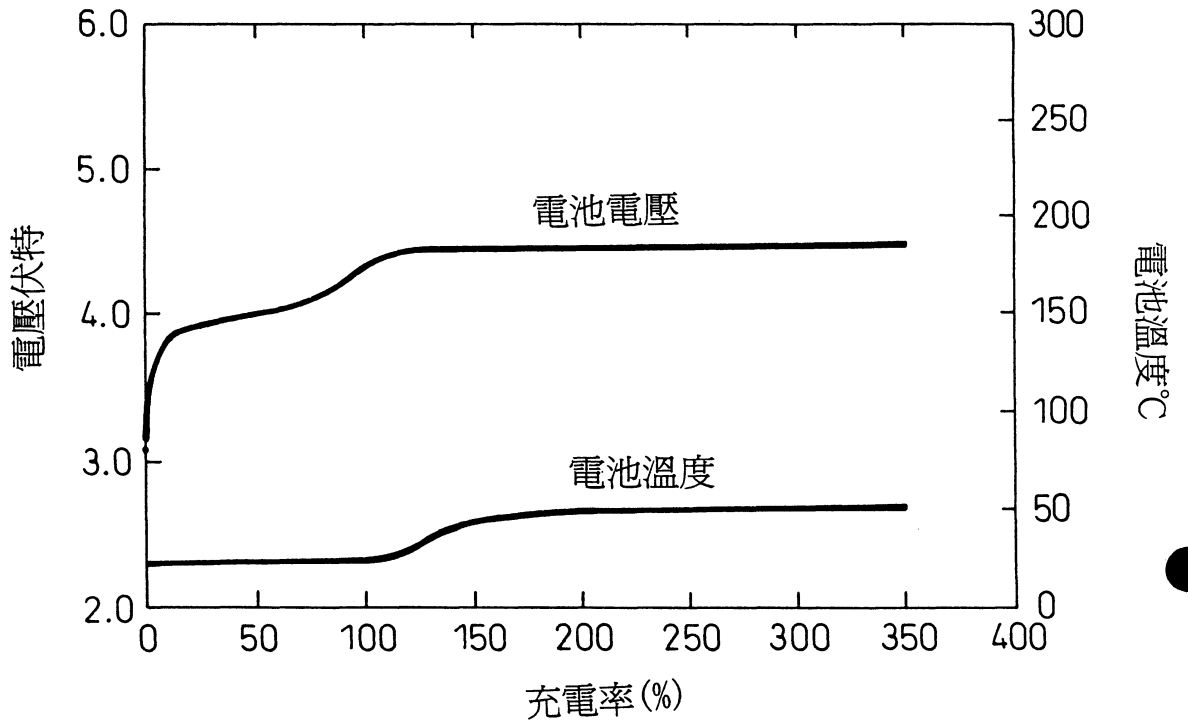


第 2 圖

$\frac{2}{3}$



第3圖



第4圖

## 五、發明說明 ( 4 )

簡化為熱敏開關，熱敏感測器等之熱敏電阻方式，過充電時之安全性高於以往之非水系蓄電池，而成本低之非水系蓄電池。

為解決上述課題，本發明提供具備正極，負極，分離器及非水系電解質之鋰離子蓄電池，其乃

1) 分離器本質上係由多孔板所成，

2) 正極活物質及負極活物質能作鋰之可逆摻雜及去摻雜，正極所含全鋰量為  $Q_p$  (毫安培小時)，負極可摻雜鋰量為  $Q_n$  (毫安培小時) 時， $Q_p > Q_n$ ，

3) 以  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  (毫安培) 充電時，充電量  $Q_c$  在  $< Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍，藉電池充電產生於負極上之鋰種開始往正極摻雜，繼續至  $Q_c > Q_p$  為止之電池。

本發明並在提供，具備上述鋰離子蓄電池及熱敏感測器或熱敏開關之鋰離子蓄電池組件。

本發明亦在提供，將上述鋰離子蓄電池充電之方法，即包含以定電流充電法將上述鋰離子蓄電池充電，將充電之完成，利用電池溫度上升，電池電壓下降及電池電壓振盪中之至少一種加以判斷之方法。

本發明亦在提供，具備上述鋰離子蓄電池或鋰離子蓄電池組件之電器·電子設備。

本發明亦在提供，平均膜厚 10 至 35 微米，基重 6 至 20 公克 / 平方米，透氣度 ( J I S P 8 1 1 7 )

100 秒以下，馬克米藍數 10 以下，馬克米藍數  $\times$  平均

(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 )

膜厚 200 微米以下之板片 ( A ) 所成之鋰離子蓄電池用分離器。

本發明更在提供，內包有上述板片 ( A )，含以電解液膨潤並將之保持的多孔質有機高分子膜 ( B )，平均膜厚 10 至 35 微米，基重 10 至 25 公克 / 平方米之多孔膜所成的鋰離子蓄電池用分離器。

發明之最佳實施形態

以下詳細說明本發明。

本發明之鋰離子蓄電池具備正極，負極，分離器及非水系電解液，並係

1 ) 分離器本質上由多孔板所成，

2 ) 正極活物質及負極活物質能作鋰之可逆摻雜及去摻雜，正極所含之全鋰量為  $Q_p$  ( 毫安培小時 )，負極可摻雜之鋰量為  $Q_n$  ( 毫安培小時 ) 時， $Q_p > Q_n$ ，

3 ) 以  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  ( 毫安培 ) 充電時，充電量  $Q_c$  ( 毫安培小時 ) 在  $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍，藉電池充電產生於負極上之鋰種開始鋰之往正極摻雜，繼續到  $Q_c > Q_p$  為止之電池，特別具有如下述之特徵。

[ 過充電防止機能 ]

本發明之鋰離子蓄電池中，以如  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之實用充電電流  $I_c$  充電時，過充電時無法摻雜於

(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 )

考慮本發明之鋰離子蓄電池的更高度安全性時，當鋰完全摻雜於負極時，用殘存於正極之鋰量 ( $Q_p - Q_n$ ) 之半而能發揮過充電防止機能則為更佳。亦即，如充電量  $Q_c$  係  $1 < Q_c / Q_n < 0.5 (Q_p / Q_n + 1)$  時之輕度充電時，該過充電防止機能之發揮係為更佳。

在此，正極所含之全鋰量  $Q_p$ ，負極可摻雜之鋰量  $Q_n$ ，可由單位面積所含之正極活物質及負極活物質之重量計算。又，可用正極或負極為作用極，用鋰金屬為參考極及對電極，組成三電極式電池，以充放電測定求出。

本發明中，如此的過充電防止機能之確認，係用以下方法。亦即，從本發明之鋰離子蓄電池取出正極及負極，以上述方法測定  $Q_p$  及  $Q_n$ ，確認  $Q_p > Q_n$  之關係的成立。又，從本發明之鋰離子蓄電池取出正極，負極及分離器，將這些正極，負極隔以分離器而接合，注入電解質（電解液）製作評估電池 1。以滿足  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之條件的充電電流  $I_c$  將該評估電池充電後，充電量  $Q_c$  在  $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍時，確認可觀察到電池電壓之下降，電池電壓之振盪，或電池電壓上升之大致停止。以該電池電壓之下降，電池電壓之振盪，或電池電壓上升之大致停止的開始時之充電量為  $Q_1$ （毫安培小時）。又對電池電壓之振盪或電池電壓上升之大致停止，依情況電池電壓之下降繼續到  $Q_c > Q_p$  為止之現象加以確認。其次，從本發明之鋰離子蓄電池取出分離器及正極，將該正極隔以該分離器與負極集電體（亦即  $Q_n$

（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 )

= 0.) 接合，注入電解質（電解液）製作評估電池 2。於如此之評估電池 2，以負極集電體當作負極，以滿足  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  充電後，以電池電壓之下降，電池電壓之振盪，或電池電壓上升之大致停止的開始時之電量為  $Q_2$ （毫安培小時）。此時， $Q_1 > Q_2$ （理想上係  $Q_2 = Q_1 - Q_n$ ）之關係成立時，所觀察到的電池電壓之下降，電池電壓之振盪，或電池電壓上升之大致停止，係藉原來含於正極之產生在負極上的鋰種，可確認目的之過充電保護機能。

上述之試驗中，若負極集電體之取出有困難時，亦可取代負極集電體而用銅箔或鋁箔。又，上述試驗所用之電解液，可係一般鋰離子蓄電池用之電解液。

本發明之鋰離子蓄電池中，過充電防止機能發揮時，以充電之操作注入的電能成焦耳熱釋出系外。該焦耳熱可以充電電流  $\times$  電池電壓表示。因此，使用大充電電流時，焦耳熱之效果具支配性，過充電保護機能之確切評估有困難。充電電流  $I_c$ ，當考慮採取實用的  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之範圍時，評估電池之容量係以小者為佳。上述評估電池固以鈕扣型電池程度之大小為合適，但也未必限定於此。

上述之過充電防止機能，以正極經鈷酸鋰，負極經鋰摻雜，使用可去摻雜之碳材料的最普通之鋰離子蓄電池系作說明，則如下述。該鋰離子蓄電池的一般設計是，負極之可摻雜鋰量（ $Q_n$ ）約為正極所含鋰量（ $Q_p$ ）之半。

（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 )

亦即， $2 Q_n = Q_p$ 。以往的該系之鋰離子蓄電池，在如行動電話之使用中，以 $1 C$ （充電電流 $I_c = Q_n / h$ ）充電時，當超過從正極將鋰完全拔除之 $200\%$ 充電率（充電量 $Q_c = Q_p$ ）時，發生破裂，起火。

根據上述，防止從正極將鋰完全拔除，亦即，將充電之進行抑制住，固可確保過充電時之安全性，而本發明之鋰離子蓄電池的過充電防止機能，係藉過充電時析出於負極上之鋰種加以抑制為其特徵。亦即，必須使鋰種之往正極的摻雜開始於充電率 $200\%$ 以下（ $Q_c < Q_p$ ），較佳者為 $150\%$ （ $Q_c < 0.5 (Q_p + Q_n)$ ）以下。

又，若不使該負極上之析出的鋰種繼續往正極摻雜，即無法防止過充電。亦即，有必要繼續到充電率 $200\%$ 以上（ $Q_c < Q_p$ ），較佳者為 $300\%$ 以上（ $Q_c > 3 Q_n$ ）。

具有基於如上述之機制的過充電防止機能之本發明的鋰離子蓄電池，呈現以下特徵。

1) 以滿足 $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$ 之充電電流 $I_c$ 充電時，電池電壓之下降的發生，電池電壓之振盪的發生，或電池電壓的上升之大致停止，係在充電量 $Q_c$ 為 $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ 之範圍。

在此，電池電壓之下降，係起因於產生在負極上之鋰種之往正極摻雜。又，電池電壓之振盪，表示鋰種之摻雜係斷續發生。該電池電壓之下降及振盪依賴於內部電阻，當電池之內部電阻低時難以觀察。此時，將電壓之取樣時

（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 )

間極力縮小或可觀察。又，當鋰種之往負極上析出及往正極摻雜之循環其速度極快時，電池電壓之下降及電池電壓之振盪亦難以觀察。該循環快，電池之內部電阻低時，從外觀上觀察電池電壓的上升之大致停止的現象。

2) 以滿足  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  充電時，充電量  $Q_c$  在  $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍，10毫伏以上之電池電壓的振盪開始，繼續至  $Q_c > Q_p$  為止。

如上述之電池電壓的振盪，證明鋰種之往負極上析出，往正極摻雜之循環的反覆，而其繼續到  $Q_c > Q_p$  為止之現象，即能充分發揮過充電防止機能。

3) 以滿足  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$ ，充電至充電量  $Q_c$  或  $2 < Q_c / Q_n < 3$ ，以  $0.1 Q_n / h < I_d < 0.5 Q_n / h$  之放電電流  $I_d$  放電時，放電量  $Q_d$  係在  $1 < Q_d / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍。

本發明之鋰離子蓄電池，因不引起完全之內部短路，其後放電成爲可能。該過充電防止機能發揮時，殘存於負極上之鋰亦予考慮，則放電量  $Q_d$  在  $1 < Q_d / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍。

4) 以滿足  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$ ，充電至充電量  $Q_c$  在  $1 < Q_c < Q_n < 1.5 Q_p / Q_n$  之全範圍，電池電壓在5.5伏特以下。

本發明之鋰離子蓄電池，因係以如上述機制防止過充電之發生，電池電壓不會上升至足令電解質（電解液）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 ( 39

表 2

	Q1	Qd	Q2	R <sub>2</sub> /R <sub>0.5</sub>
	(mAh/cm <sup>2</sup> )	(mAh/cm <sup>2</sup> )	(mAh/cm <sup>2</sup> )	
實施例 1	2.69	2.68	0.01	1.03
實施例 2	3.75	3.12	0.90	1.05
實施例 3	3.06	2.86	0.34	1.07
實施例 4	2.89	3.17	0.25	1.05
實施例 5	3.11	2.89	0.32	1.05
實施例 6	3.25	2.90	0.50	1.05
實施例 7	4.27	3.86	1.56	1.10

## 產業上之利用可能性

根據本發明，可以提供鋰離子蓄電池中，過充電時藉產生於負極上之鋰種將鋰往正極摻雜而能防止過充電，過充電時安全之鋰離子蓄電池。

## 圖面之簡單說明

第 1 圖係示實施例 8 及比較例 4 中之過充電中的電壓變化之圖。

第 2 圖係示實施例 8 之過充電後的放電行為之圖。

第 3 圖係示過充電時產生於負極上之鋰種之形狀的電子顯微照片。

第 4 圖係示實施例 1 2 之過充電中的電壓變化及電池表面溫度之變化的圖。

(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： 鋰離子蓄電池，分離器，電池組件及 )  
充電方法

具有正極，負極，分離器及非水系電解液之鋰離子蓄電池，其分離器係，本質上由多孔板所成，正極活物質及負極活物質能作鋰之可逆摻雜及去摻雜，以正極所含全鋰量為  $Q_p$  (毫安培小時)，以負極可摻雜之鋰量為  $Q_n / h$  (毫安培小時) 時， $Q_p > Q_n$ ，且以  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  (毫安培) 充電時，充電量  $Q_c$  (毫安培小時) 在  $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍，藉電池之充電產生於負極的鋰種，鋰之往正極摻雜開始，繼續到  $Q_c > Q_p$  為止之電池。

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

第90105342號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國91年9月26日修正

1. 一種鋰離子蓄電池，其係具備正極、負極、分離器及非水系電解液，其特徵為：

1) 分離器本質上係由多孔板所成，

2) 正極活物質及負極活物質能作鋰之可逆摻雜及去摻雜，以正極所含總鋰量為 $Q_p$ （毫安培小時），以負極可摻雜之鋰量為 $Q_n$ （毫安培小時）時， $Q_p > Q_n$ ，

3) 以 $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$ 之充電電流 $I_c$ （毫安培）充電時，充電量 $Q_c$ （毫安培小時）在 $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ 之範圍內，藉電池之充電產生於負極上之鋰種，鋰往正極之摻雜開始，繼續到 $Q_c > Q_p$ 為止。

2. 如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池，其中以 $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$ 之充電電流 $I_c$ （毫安培）充電時，電池電壓之下降開始、或電池電壓之振盪開始、或電池電壓之上升大致停止時之充電量 $Q_c$ （毫安培小時）係在 $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ 之範圍內。

3. 如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池，其中以 $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$ 之充電電流 $I_c$ （毫安培）充電時，當充電量 $Q_c$ （毫安培小時）在 $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ 之範圍內時，10毫伏以上之電池電壓的振盪開始，繼續至 $Q_c > Q_p$ 為止。

（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

4. 如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池，其中以  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  (毫安培) 充電至充電量  $Q_c$  (毫安培小時) 成  $2 < Q_c / Q_n < 3$ ，以  $0.1 Q_n / h < I_d < 0.5 Q_n / h$  之放電電流  $I_d$  (毫安培) 放電時，放電量  $Q_d$  (毫安培小時) 在  $1 < Q_d / Q_n < Q_p / Q_n$  之範圍內。

5. 如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池，其中以  $0.2 Q_n / h < I_c < 2 Q_n / h$  之充電電流  $I_c$  (毫安培) 充電時，在充電量  $Q_c$  (毫安培小時) 為  $1 < Q_c / Q_n < 1.5 Q_p / Q_n$  之全範圍內，電池電壓在 5.5 伏特以下。

6. 如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池，其中充電量  $Q_c$  (毫安培小時) 為  $Q_c / Q_n = 0.5$  時之 1 千赫電池內部電阻  $R_{0.5}$ 、與  $Q_c = Q_p$  時之 1 千赫電池內部電阻  $R_2$  之關係為  $1.5 R_{0.5} > R_2$ 。

7. 如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池，其中充電量  $Q_c$  (毫安培小時) 在  $Q_p < Q_c < 1.5 Q_p$  之範圍內時，因電池之充電產生於負極上之鋰種的最長徑在 100 微米以下。

8. 如申請專利範圍第1項之電池，其中具有如申請專利範圍第2至7項中任一項之鋰離子蓄電池所規定的特性中之至少二種以上。

9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之電池，其中分離器係由板片(A)所成，該板片(A)為平均膜厚

(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

1 0 至 3 5 微米、基重 6 至 2 0 公克 / 平方米、透氣度 ( J I S P 8 1 1 7 ) 1 0 0 秒以下、2 5 ° C 下之馬克米藍數 1 0 以下、且馬克米藍數 × 平均膜厚為 2 0 0 微米以下；或由一多孔膜所成，該多孔膜係內包該板片 ( A )、含經電解液膨潤並將之保持的多孔質有機高分子膜 ( B )、平均膜厚 1 0 至 3 5 微米、且基重 1 0 至 2 5 公克 / 平方米。

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項之電池，其中板片 ( A ) 係由纖維構成，構成板片之纖維的平均纖維徑為板片 ( A ) 之平均膜厚的 1 / 2 至 1 / 1 0 。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 0 項之電池，其中板片 ( A ) 係不織布。

1 2 . 如申請專利範圍第 9 項之電池，其中板片 ( A ) 係由聚酯、芳族聚醯胺、聚苯硫醚、聚烯烴或此等之二種以上的混合體所成。

1 3 . 如申請專利範圍第 9 項之電池，其中多孔質有機高分子膜 ( B ) 係以聚偏二氟乙烯 ( P V d F ) 為主體而成。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項之電池，其中多孔質有機高分子膜 ( B ) 係由含偏二氟乙烯 ( V d F ) 9 2 至 9 8 莫耳 % 之聚偏二氟乙烯共聚物所成。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之電池，其中多孔質有機高分子膜 ( B ) 係由偏二氟乙烯、六氟丙烯 ( H F P )、氟化三氟乙烯 ( C T F E ) 之三聚物所成。

## 六、申請專利範圍

1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項之電池，其中三聚物之共聚組成係 V d F / H F P ( a ) / C T F E ( b ) ，在此 ( a ) = 2 至 8 重量 % 、 ( b ) = 1 至 6 重量 % 。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 項之電池，其具有薄膜外殼。

1 8 . 如申請專利範圍第 9 項之電池，其具有薄膜外殼。

1 9 . 一種鋰離子蓄電池組件，其特徵為：具有如申請專利範圍第 1 至 1 8 項中任一項之鋰離子蓄電池、及熱敏感測器或熱敏開關。

2 0 . 一種如申請專利範圍第 1 至 1 8 項中任一項之鋰離子蓄電池之充電方法，其特徵為：藉定電流充電法將上述鋰離子蓄電池充電，係用電池溫度上升、電池電壓下降及電池電壓振盪中的至少其一作充電完成之判斷。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池，其係具備於電器・電子設備中。

2 2 . 如申請專利範圍第 1 9 項之鋰離子蓄電池組件，其係具備於電器・電子設備中。

2 3 . 一種鋰離子蓄電池用分離器，其係由板片 ( A ) 所成，該板片 ( A ) 為平均膜厚 1 0 至 3 5 微米、基重 6 至 2 0 公克 / 平方米、透氣度 ( J I S P 8 1 1 7 ) 1 0 0 秒以下、2 5 ° C 下之馬克米藍數 1 0 以下、且馬克米藍數 × 平均膜厚為 2 0 0 微米以下。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 3 項之鋰離子蓄電池用分

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

離器，其中板片（A）係由纖維構成，構成板片之纖維的平均纖維徑為板片（A）之平均膜厚的 $1/2$ 至 $1/10$ 。

25．如申請專利範圍第24項之鋰離子蓄電池用分離器，其中板片（A）係不織布。

26．如申請專利範圍第23至25項中任一項之鋰離子蓄電池用分離器，其中板片（A）係由聚酯、芳族聚醯胺、聚苯硫醚、聚烯烴或此等之二種以上的混合體所成。

27．一種鋰離子蓄電池用分離器，其係由一多孔膜所成，該多孔膜係內包如申請專利範圍第23至25項中任一項之鋰離子蓄電池用分離器之板片（A）、含以電解液膨潤並將其保持之多孔性有機高分子膜（B）、平均膜厚 $10$ 至 $35$ 微米、且基重為 $10$ 至 $25$ 公克／平方米。

28．如申請專利範圍第27項之分離器，其中多孔性有機高分子膜（B）係以聚偏二氟乙烯（PVdF）為主體而成。

29．如申請專利範圍第28項之分離器，其中多孔性有機高分子膜（B）係由含偏二氟乙烯（VdF） $92$ 至 $98$ 莫耳%之聚偏二氟乙烯共聚物所成。

30．如申請專利範圍第29項之分離器，其中多孔性有機高分子膜（B）係由偏二氟乙烯、六氟丙烯（HFP）、氟化三氟乙烯（CTFE）之三聚物所成。

31．如申請專利範圍第30項之分離器，其中三聚

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

物之共聚組成係 V d F / H F P ( a ) / C T F E ( b )  
， 於此 ( a ) = 2 至 8 重量 % 、 ( b ) = 1 至 6 重量 % 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線