

# 公告本

90年2月5日修正/更正/補充

申請日期	89. 6. 29
案 號	89112877
類 別	H01M 10/40

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

461129

<p>第89112877號 <b>發明</b> 專利說明書 <small>修正頁 修正日期：90年2月</small></p>		
<p>一、發明 名稱</p>	<p>中 文 鋰二次電池</p> <p>英 文 LITHIUM SECONDARY BATTERY</p>	
<p>二、發明 人</p>	<p>姓 名 (1)高橋昌利 (4)植木明 (2)安武善作 (5)濱本俊一 (3)安部浩司</p> <p>國 籍 日 本</p> <p>住、居所 (1)日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字山下31-1-2005 (2)日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字山下31-1-6009 (3)日本國山口縣宇部市大字小串1978-5 (4)日本國山口縣宇部市大字小串1978-5 (5)日本國山口縣宇部市大字小串1978-5</p>	
<p>三、申請人</p>	<p>姓 名 (名稱) (1)日商・三洋電機股份有限公司 (2)日商・宇部興產股份有限公司</p> <p>國 籍 日 本</p> <p>住、居所 (事務所) (1)日本國大阪府守口市京阪本通2丁目5番5號 (2)日本國山口縣宇部市大字小串1978番地之96</p> <p>代 表 人 姓 名 (1)近藤定男 (2)長澤俊夫</p>	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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  
 1999.06.30 特願平11-185554

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)

本發明涉及一種採用在有機溶媒中溶解了作為溶質的鋰鹽的電解液的鋰二次電池，特別涉及採用即使過充電也能確保安全的電解液的鋰二次電池。

近年，隨著電子儀器的小型化和輕量化，也要求作為電源的電池要小型輕量化。為此，作為充放電可能的電池，小型輕量並且高容量的以鋰離子電池為代表的鋰二次電池開始實用化，已經在小型攝像機、手持電話、筆記本電腦等便攜式電子、通信儀器中使用。

該種鋰二次電池作為負極活性物質採用可以吸收、脫離鋰離子的碳系材料，作為正極活性物質，採用 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 等含鋰還原金屬氧化物，採用在有機溶媒溶解了作為溶質的鋰鹽上午電解液，作為電池組裝後，通過初次充電從正極活性物質放出的鋰離子進入到碳粒子內成為充電可能的電池。

在這樣的鋰二次電池中，進行過充電後，伴隨進入過充電狀態，從正極抽出過剩的鋰，在負極產生鋰的過剩插入，使得正、負兩極產生熱的不安定。當正、負兩極產生熱的不安定，不久將使得電解液的有機溶媒分解，產生急劇的發熱反應，產生電池異常發熱的狀態，損壞電池的安全性。這種狀況，隨著鋰二次電池的能量密度增加越成為重要的問題。

為了瞭解決這樣的問題，通過在電解液中，添加作為添加劑的少量的芳香族化合物，可以確保過充電的安全性，例如在特開平7-302614號公報中提出有關這方面的內容

(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)

。在特開平7-302614號公報所提出的內容中，負極採用碳材料，作為電解液的添加劑，使用了分子量在500以下，比滿充電時的正極電位要高的電位上具有可逆性氧化還原電位的、具有 $\pi$ 電子軌道的苯甲醚衍生物等芳香族化合物。這樣的芳香族化合物通過防止過充電對電池進行保護。

通過在電解液中添加添加劑來確保過充電的安全性的提案，例如在特開平9-106835號公報中也提出了。在特開平9-106835號公報所提出的內容中，負極採用碳材料，作為電解液的添加劑，少量使用了聯苯、3-R-噻吩、3-氣噻吩、呋喃等，通過在電池的最大動作電壓以上的電池電壓共聚，提高電池的內部電壓，可以在過充電時保護電池。

但是，在特開平7-302614號公報的提案中，苯甲醚衍生物雖然對過充電有有效的作用，但產生對周期特性和貯存特性等電池特性有不良影響的問題。又，芳香族化合物在4.5V左右的電位下氧化分解，將產生氣體，同時形成共聚，這樣在防止過充電保護電池的另一方面，根據電解液的組成，有可能產生其共聚物溶解不能防止過充電的情況。結果，可以說具有 $\pi$ 電子軌道的苯甲醚衍生物等芳香族化合物並不一定能夠抑制過充電。

另一方面，在特開平9-106835號公報的提案中，作為添加劑使用的聯苯，由於極性低，並且對電解液的溶解性低，低溫動作時，添加劑一部分析出引起電池特性降低的問題。又，3-氣噻吩有刺激性，並且有強烈的惡臭，處理時困難。進一步還存在容易氧化分解的問題，呋喃也容易

(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)

氧化分解，那一種化合物都存在對電池特性有不良影響的問題。

為此，本發明正是針對上述問題的發明，其目的在於採用即使在電解液中添加也不會對低溫特性和貯存特性等電池特性有不良影響，並且對過充電有有效作用的添加劑，確保電池的安全性。

為了達到上述目的，本發明的鋰二次電池為在電池容器中包括當電池內部的氣壓達到預定壓力以上時遮斷充電的電流遮斷封口體，在有機溶媒中包含具有鄰近苯基的第3級碳的烷基苯衍生物或者環烷基苯衍生物。在此，鄰近苯基的第3級碳的烷基苯衍生物或者環烷基苯衍生物，由於鄰近苯基的第3級碳是活性的，反應性高，所以在第3級碳上的氫原子在過充電的狀態下容易脫出。為此，達到過充電狀態時分解反應迅速發生，產生氫氣，同時共聚反應優先發生生成共聚物。

然後，由於當產生了氫氣，電池內部的氣壓達到各定壓力以上時，電流遮斷封口體動作遮斷充電，所以可以防止過充電。

據此，通過在有機溶媒中添加這些添加劑，可以對電解液的分解防患於未然，確保安全的狀態。而且，在過充電狀態下所生成的共聚物作為電阻體作用，同時該共聚物是在電解液中難於再溶解的物質，可以對過充電有有效作用。

又，在有機溶媒中添加的這些添加劑在常溫下是液體

(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)

·極性高·對電解液的溶解性高·電池在低溫動作時添加劑不會在電解液中析出。為此，即使在電解液中添加這樣的添加劑，也不會降低電池特性。結果，如果採用在有機溶媒中和鋰鹽同時添加這樣的添加劑的電解液，不會對低溫特性和貯存特性等電池特性有不良影響，即不會劣化電池性能，就可以確保電池的安全性。

而且，作為上述烷基苯衍生物，優選從異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、1-甲基丙基苯、1,3-雙(1-甲基丙基)苯、1,4-雙(1-甲基丙基)苯中選出使用。作為上述環烷基苯衍生物，優選從環己基苯、環戊基苯中選出使用。

以下是附圖的簡要說明

第1圖為表示介入了具有本發明的電解液的一實施方案的隔板、捲繞重合的正、負極板並裝入到外裝罐內的狀態的截面圖。

第2圖為表示裝在外裝罐的開口部的電池遮斷封口體的一部分破斷後的截面圖。

以下說明本發明的實施方案。

以下根據第1和2圖說明本發明的鋰二次電池的一實施方案。在此，第1圖為表示介入了具有本發明的電解液的一實施方案的隔板、捲繞重合的正、負極板並裝入到外裝罐內的狀態的截面圖。第2圖為表示裝在外裝罐的開口部的電池遮斷封口體的一部分破斷後的截面圖。

1.負極板的製作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(5)

將由天然黑鉛( $d=3.36 \text{ \AA}$ )構成的負極活性物質和由聚偏二氟乙烯(PVDF)構成的黏接劑等溶解在由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)構成的有機溶劑等中後，進行混合，調製成漿液或者漿糊。成漿液時採用雙塗料器、刮漿片，成漿糊時採用輥塗法，各漿液或者漿糊均勻塗敷在金屬芯體(例如厚度為 $20 \mu\text{m}$ 的銅箔)的兩面的整個面上，形成塗敷了活性物質的負極板。

然後，讓塗敷了活性物質的負極板通過乾燥機中，將製作漿液或者漿糊時所必要的有機溶劑通過乾燥除去。然後，用輥壓機壓延乾燥負極板10，製成厚度為 $0.14\text{mm}$ 的負極板10。

### 2. 正極板的製作

另一方面，將由 $\text{LiCoO}_2$ 構成的正極活性物質、乙炔碳黑、石墨等碳系導電劑、由聚偏二氟乙烯(PVDF)構成的黏接劑溶解在由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)構成的有機溶劑等中後，進行混合，調製成漿液或者漿糊。

成漿液時採用雙塗料器、刮漿片，成漿糊時採用輥塗法，將漿液或者漿糊均勻塗敷在金屬芯體(例如厚度為 $20 \mu\text{m}$ 的銅箔)的兩面的整個面上，形成塗敷了活性物質的正極板。然後，讓塗敷了活性物質的正極板通過乾燥機中，將製作漿液或者漿糊時所必要的有機溶劑通過乾燥除去。乾燥後，用輥壓機壓延乾燥正極板20，製成厚度為 $0.17\text{mm}$ 的正極板20。

### 3. 電極體的製作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

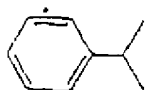
在上述製作的負極板10和正極板20之間，放入和有機溶媒的反應低並且便宜的聚稀烴系樹脂構成微多孔膜、優選聚乙烯製微多孔膜(例如厚度為0.025mm)30，並且讓各極板10、20的寬度方向的中心線一致進行重合。之後，用圖中未畫出的捲繞機進行捲繞，在最外周用膠帶固定，製作成渦捲狀電極體。

### 4. 電解液的調整

#### (1) 實施例1

在乙二醇碳酸脂(EC)40重量部和碳酸二乙脂(DEC)60重量部所構成的混合溶媒中添加作為衍生物鹽的 $\text{LiPF}_6$  1mol/升進行混合，進一步添加以下面的化1的構造式表示的異丙基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例1的電解液a。

[化1]



#### (2) 實施例2

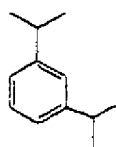
同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升 $\text{LiPF}_6$ 進行混合，進一步添加以下面的化2的構造式表示的1,3-二異丙基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例2的電解液b。

(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)

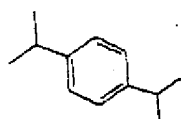
[化2]



## (3)實施例3

同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加以下面的化3的構造式表示的1,4-二異丙基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例3的電解液c。

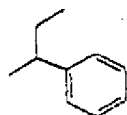
[化3]



## (4)實施例4

同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加以下面的化4的構造式表示的1-甲基丙基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例4的電解液d。

[化4]



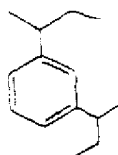
## (5)實施例5

同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加以下面的

## 五、發明說明( 8 )

化5的構造式表示的1,3-雙(1-甲基丙基)苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例5的電解液e。

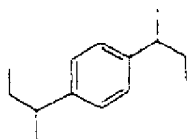
[化5]



### (6)實施例6

同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加以下面的化6的構造式表示的1,4-雙(1-甲基丙基)苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例6的電解液f。

[化6]



### (7)實施例7

同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加以下面的化7的構造式表示的環己基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例7的電解液g。

[化7]



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

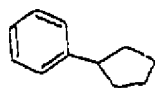
裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(9)

## (8)實施例8

同樣，在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升 $\text{LiPF}_6$ 進行混合，進一步添加以下面的化8的構造式表示的環戊基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例8的電解液h。

[化8]



## (9)比較例1

在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升 $\text{LiPF}_6$ 進行混合，調製成無添加劑的電解液，製作成比較例1的電解液x。

## (10)比較例2

在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升 $\text{LiPF}_6$ 進行混合，進一步添加聯苯( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ )2重量%進行混合調製電解液，製作成比較例2的電解液y。

## (11)比較例3

在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升 $\text{LiPF}_6$ 進行混合，進一步添加4-氯苯甲醚2重量%進行混合調製電解液，製作成比較例3的電解液z。

## 5. 鋰二次電池的製作

然後，如第1圖所示，在上述製作的電極體的上下分別配置絕緣板41之後，從用一塊板衝壓加工成形為圓筒狀的兼作負極端子的鋼製外裝罐40的開口部，將該電極體插

(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 )

入。然後，將從電極體的負極板10延伸出來的負極集電接頭10a焊接到外裝罐40的內底部，同時將從電極體的正極板20延伸出來的正極集電接頭20a焊接到電流遮斷封口體50的底板54的底部。

此外，如第2圖所示，電流遮斷封口體50由成形為蓋碗狀(蓋子狀)的不銹鋼製的正極蓋51和成形為碗狀的不銹鋼製的底板54構成。正極蓋51由向電池外部凸出的凸部52和構成該凸部52的邊緣部的平板狀的法蘭部53構成，在凸部52的角部設置有多個出氣孔52a。另一方面，底板54由向電池內部脹出的凹部55和構成該凹部55的底邊部的平板狀的法蘭部56構成。在凹部55的角部設置有出氣孔55a。

在這些正極蓋51和底板54的內部，收納有當電池內部的氣壓上升到預定壓力以上時將變形的電力導出板57。該電力導出板57由凹部57a和法蘭部57b構成，例如由厚度為0.2mm表面的凹凸為0.0005mm的鋁箔構成。凹部57a的最低部配設成和底板54的凹部55的上表面接觸，法蘭部57b被夾持在正極蓋51的法蘭部53和底板54的法蘭部56之間。此外，正極蓋51和底板54由聚丙稀(PP)製的封口體用絕緣墊片59密封不讓液體漏出。

在法蘭部57b的上部的一部分上配設有PTC(正溫度係數)熱敏元件58，當電池內有過電流流過發生異常發熱現象時，該PTC熱敏元件58的電阻值增大減少過電流。然後由於當電池內部的氣壓上升到預定壓力以上時電力導出板57的凹部57a變形，遮斷電力導出板57和底板54的凹部55

(請在說明書背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( 11)

之間的接觸，從而遮斷過電流或者短路電流。

然後，從外裝罐40的開口部分別注入上述的電解液a~h以及x、y、z後，在外裝罐40的開口部上介入聚丙稀(PP)製的外裝罐用絕緣墊片42載置電流遮斷封口體50，將外裝罐40的開口部的上端部在電流遮斷封口體50一側鉚接進行密封不讓液體漏出，分別製作成11種圓筒形鋰二次電池。這樣製作的各鋰二次電池A~H以及X、Y、Z的標稱容量為1350mAh。

在此，電池A表示注入了實施例1的電解液a的電池，電池B表示注入了實施例2的電解液b的電池，電池C表示注入了實施例3的電解液c的電池，電池D表示注入了實施例4的電解液d的電池，電池E表示注入了實施例5的電解液e的電池，電池F表示注入了實施例6的電解液f的電池，電池G表示注入了實施例7的電解液g的電池，電池H表示注入了實施例8的電解液h的電池，電池X表示注入了比較例1的電解液x的電池，電池Y表示注入了比較例2的電解液y的電池，電池Z表示注入了比較例3的電解液z的電池。

### 6. 試驗

#### (1) 過充電試驗

將上述製作的11種鋰二次電池A~H以及X、Y、Z以1350mA(1C)的充電電流充電到讓電池電壓為4.1V為止，然後以4.1V的恆定電壓充電3小時成為滿充電狀態。在這樣滿充電後的11種各鋰二次電池的各正、負極端子之間流

(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 )

入2700mA(2C)的充電電流進行過充電，測定從過充電開始到電流遮斷封口體50動作為止的時間，和這時各電池的最高溫度。其結果如表1所示。

### (2)低溫特性

將上述製作的11種鋰二次電池A~H以及X、Y、Z在室溫下(25℃)以1350mA(1C)的充電電流充電到讓電池電壓為4.1V為止，然後以4.1V的恆定電壓充電3小時成為滿充電狀態。然後，在室溫下休止3小時之後，在室溫下以1350mA(1C)的放電電流放電到讓終止電壓為2.75V為止，根據放電時間計算室溫下的放電容量。

另一方面，將上述製作的11種鋰二次電池A~H以及X、Y、Z在室溫下(25℃)以1350mA(1C)的充電電流充電到讓電池電壓為4.1V為止，然後以4.1V的恆定電壓充電3小時成為滿充電狀態。然後，在0℃下休止3小時之後，在0℃下以1350mA(1C)的放電電流放電到讓終止電壓為2.75V為止，根據放電時間計算低溫下的放電容量。

然後，根據上述計算出的各放電容量，以相對於室溫下的放電容量(mAh)低溫下的放電容量(mAh)所占的比率作為低溫特性，並根據下式[式1]進行計算，其結果如表1所示。

$$\text{低溫特性} = (\text{低溫下的放電容量} / \text{室溫下的放電容量}) \times 100\% \quad (1)$$

### (3)貯存特性

將上述製作的11種鋰二次電池A~H以及X、Y、Z在

(請先)讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

室溫下(25°C)以1350mA(1C)的充電電流充電到讓電池電壓為4.1V為止，然後以4.1V的恆定電壓充電3小時成為滿充電狀態。然後，在60°C的環境下貯存20天之後，以1350mA(1C)的放電電流放電到讓電池電壓為2.75V為止，根據放電時間計算高溫貯存後的放電容量。然後，以相對於室溫下的放電容量高溫貯存後的放電容量所占的比率作為貯存特性，並根據下式(式2)進行計算，其結果如表1所示。

貯存特性=(高溫貯存後的放電容量/室溫下的放電容量)×100%...(2)

表 1

電池種類	電解液(溶質 溶媒 添加量(重量%) 添加劑的種類)	電流遮斷時間(分)	最高溫度(°C)	低溫特性(%)	貯存特性(%)
A	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 異丙基苯	15	74	83	91
B	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 1,3-二異丙基苯	17	81	83	92
C	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 1,4-二異丙基苯	17	83	84	89
D	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 1-甲基丙基苯	17	78	83	90
E	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 1,3-雙(1-甲基丙基)苯	18	80	81	89
F	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 1,4-雙(1-甲基丙基)苯	19	82	83	91
G	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 環己基苯	15	72	85	92
H	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 環戊基苯	17	79	84	90
X	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6)無添加	32	破裂	85	93
Y	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 聯苯	20	88	60	85
Z	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 4-氯苯甲醚	21	90	77	65

(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 )

表1表明，採用沒有添加添加劑的比較例1的電解液X的電池X雖然在過充電開始後32分鐘後產生破裂，當低溫特性和貯存特性均良好。採用現有的添加劑的聯苯的比較例2的電解液Y的電池Y在過充電開始20分鐘後遮斷充電電流，這時的最高溫度為88℃，並且低溫特性和貯存特性均處於較低的值。進一步，採用現有的添加劑的4-氯苯甲醚的比較例3的電解液Z的電池Z在過充電開始21分鐘後遮斷充電電流，這時的最高溫度為90℃，並且低溫特性和貯存特性均處於較低的值。

另一方面，採用了本發明的添加劑的上述[化1]的構造式表示的異丙基苯，上述[化2]的構造式表示的1,3-二異丙基苯，上述[化3]的構造式表示的1,4-二異丙基苯，上述[化4]的構造式表示的1-甲基丙基苯，上述[化5]的構造式表示的1,3-雙(1-甲基丙基)苯，上述[化6]的構造式表示的1,4-雙(1-甲基丙基)苯，上述[化7]的構造式表示的環己基苯，上述[化8]的構造式表示的環戊基苯的實施例1~實施例8的電解液a~h的電池A~H，在過充電開始15~19分鐘後遮斷充電電流，這時的最高溫度為72~83℃的低值，並且低溫特性和貯存特性均良好。

當電池電壓達到4.1V進行過充電處於過充電狀態時，異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、1-甲基丙基苯、1,3-雙(1-甲基丙基)苯、1,4-雙(1-甲基丙基)苯、環己基苯、環戊基苯等添加劑開始分解反應，產生氣體，與此同時開始共聚反應產生共聚熱，在過種狀態下繼續過

(請注意讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 15 )

充電，將增大氣體的產生量，從過充電開始15~19分鐘後電流遮斷封口體50動作，遮斷充電電流。這樣也緩緩降低電池溫度。

又，通過比較電池A~電池H表明，改換添加劑也沒有發現特別的差異。因此，可以優選採用從上述[化1]的構造式表示的異丙基苯，上述[化2]的構造式表示的1,3-二異丙基苯，上述[化3]的構造式表示的1,4-二異丙基苯，上述[化4]的構造式表示的1-甲基丙基苯，上述[化5]的構造式表示的1,3-雙(1-甲基丙基)苯，上述[化6]的構造式表示的1,4-雙(1-甲基丙基)苯，上述[化7]的構造式表示的環己基苯，上述[化8]的構造式表示的環戊基苯中選擇至少1種添加劑。

特別是環己基苯，從過充電開始電流遮斷封口體50動作時的最高溫度低，低溫特性優異，並且貯存特性良好，可以優選。

### 7. 電解液種類的探討

然後，探討所用電解液的種類所產生的影響。

#### (1) 實施例9

在EC 40重量部和碳酸二甲脂(DMC) 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加以上述[化7]構造式表示的環己基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例9的電解液i。

#### (2) 實施例10

在EC 40重量部和碳酸甲·乙脂(MEC) 60重量部所構

(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 )

成的混合溶媒中添加 $1\text{mol/升LiPF}_6$ 進行混合，進一步添加以上述[化7]構造式表示的環己基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例10的電解液j。

### (3)實施例11

在EC 40重量部、DEC 30重量部和DMC 30重量部所構成的混合溶媒中添加 $1\text{mol/升LiPF}_6$ 進行混合，進一步添加以上述[化7]構造式表示的環己基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例11的電解液k。

### (4)實施例12

在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加作為電解質鹽的 $0.5\text{mol/升LiPF}_6$ 和 $0.5\text{mol/升LiBF}_4$ 進行混合，進一步添加以上述[化7]構造式表示的環己基苯2重量%進行混合調製電解液，製作成實施例12的電解液l。

然後，和上述同樣，在外裝罐40中注入上述電解液I~L，將外裝罐40的開口部的上端部在電流遮斷封口體50一側鉚接進行密封不讓液體漏出，製作成實施例9~12的鋰二次電池I~L。此外，電池I表示注入了實施例9的電解液i的電池，電池J表示注入了實施例10的電解液j的電池，電池K表示注入了實施例11的電解液k的電池，電池L表示注入了實施例12的電解液l的電池。

然後，和上述同樣，採用這些電池I~L，實施和上述同樣的過充電。測定從過充電開始到電流遮斷封口體50動作為止的時間，和這時各電池I~L的最高溫度。其結果如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

表2所示。又，和上述同樣，測定低溫特性以及貯存特性，其結果如表2所示。

表2

電池種類	電解液 (溶質 溶媒 添加量 (重量%) 添加劑的種類)	電流遮斷時間(分)	最高溫度 (°C)	低溫特性 (%)	貯存特性 (%)
I	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 環己基苯	15	73	84	92
J	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 環己基苯	16	74	85	91
K	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC:DMC= 4:3:3) 2% 環己基苯	16	76	84	91
L	0.5M LiPF <sub>6</sub> +0.5M LiBF <sub>4</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 環己基苯	16	75	82	87

上述表2表明，即使改換電解液的有機溶媒的種類或者溶質的種類，電流遮斷時間、最高溫度、低溫特性以及貯存特性也沒表現出特別的差異，表明環己基苯構成的添加劑與電解液的種類無關可以發揮同樣的效果。此外，雖然在表2中沒有表示，採用環己基苯以外的添加劑，即採用異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、1-甲基丙基苯、1,3-雙(1-甲基丙基)苯、1,4-雙(1-甲基丙基)苯、環戊基苯等添加劑也獲得了同樣的效果。

## 8. 添加劑的添加量的探討

下面探討添加劑的添加量的影響。

## (1) 實施例13

在EC 40重量部和DEC 60重量部所構成的混合溶媒中添加1mol/升LiPF<sub>6</sub>進行混合，進一步添加作為添加劑的環己基苯1重量%進行混合調製電解液，製作成實施例13的

(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)

電解液 m。

### (2) 實施例 14

在 EC 40 重量部和 DEC 60 重量部所構成的混合溶媒中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  進行混合，進一步添加作為添加劑的環己基苯 3 重量% 進行混合調製電解液，製作成實施例 14 的電解液 n。

### (3) 實施例 15

在 EC 40 重量部和 DEC 60 重量部所構成的混合溶媒中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  進行混合，進一步添加作為添加劑的環己基苯 5 重量% 進行混合調製電解液，製作成實施例 15 的電解液 o。

### (4) 實施例 16

在 EC 40 重量部和 DEC 60 重量部所構成的混合溶媒中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  進行混合，進一步添加作為添加劑的環己基苯 10 重量% 進行混合調製電解液，製作成實施例 16 的電解液 p。

然後，和上述同樣，在外裝罐 40 中注入上述電解液 m ~ P，將外裝罐 40 的開口部的上端部在電流遮斷封口體 50 一側鉚接進行密封不讓液體漏出，製作成實施例 13 ~ 16 的鋰二次電池 1 ~ 1。此外，電池 M 表示注入了實施例 13 的電解液 m 的電池，電池 N 表示注入了實施例 14 的電解液 n 的電池，電池 O 表示注入了實施例 15 的電解液 o 的電池，電池 P 表示注入了實施例 16 的電解液 p 的電池。

然後，和上述同樣，採用這些電池 M ~ P，實施和上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 19 )

述同樣的過充電，測定從過充電開始到電流遮斷封口體50動作為止的時間、和這時各電池M~P的最高溫度，其結果如表3所示。又，和上述同樣，測定低溫特性以及貯存特性，其結果如表3所示。此外表3也列出了添加環己基苯2重量%的電池G。

表3

電池種類	電解液(溶質 溶媒 添加量 (重量%) 添加劑的種類)	電流遮斷時間(分)	最高溫度(°C)	低溫特性(%)	貯存特性(%)
M	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 1% 環己基苯	16	75	85	92
G	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 2% 環己基苯	15	72	85	92
N	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 3% 環己基苯	15	72	85	92
O	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 5% 環己基苯	15	72	84	91
P	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC= 4:6) 10% 環己基苯	15	71	80	88

上述表3表明，如果添加劑的添加量在1~10重量%的範圍，電流遮斷時間、最高溫度、低溫特性以及貯存特性也沒表現出特別的差異，為此，希望添加劑的添加量在1~10重量%的範圍內，優選在1~5重量%的範圍內。此外，雖然在表3中沒有表示，採用環己基苯以外的添加劑，即採用異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、1-甲基丙基苯、1,3-雙(1-甲基丙基)苯、1,4-雙(1-甲基丙基)苯、環戊基苯等添加劑也獲得了同樣的效果。

如上所述，如果在電解液中添加具有上述[化1]的構造式表示的異丙基苯、上述[化2]的構造式表示的1,3-二異

(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 )

丙基苯、上述[化3]的構造式表示的1,4-二異丙基苯、上述[化4]的構造式表示的1-甲基丙基苯、上述[化5]的構造式表示的1,3-雙(1-甲基丙基)苯、上述[化6]的構造式表示的1,4-雙(1-甲基丙基)苯等苯基相鄰近的第3級碳的烷基苯衍生物，或者具有上述[化7]的構造式表示的環己基苯、上述[化8]的構造式表示的環戊基苯相鄰近的第3級碳的環烷基苯衍生物所構成的添加劑，不會對周期特性和貯存特性有不良影響，而對過充電有有效的作用，在不會讓電池性能劣化的情況下可以確保電池的安全性。

又，在上述實施方案中，作為負極活性物質雖然是以採用天然黑鉛( $d: 3.36 \text{ \AA}$ )為例進行了說明，除天然黑鉛以外，也可以使用能吸收、脫離鋰離子的碳系材料，例如，碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖維或者這些燒結體。

又，在上述實施方案中，作為正極活性物質雖然是以採用 $\text{LiCoO}_2$ 為例進行了說明，除 $\text{LiCoO}_2$ 以外，也可以採用作為客體接受鋰離子的含鋰還原金屬化合物，例如 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiScO}_2$ 、 $\text{LiYO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等，特別是優選 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 單獨使用或者這些兩種以上混合使用。

進一步，作為電解液，只要是在有機溶媒中溶解了作為溶質的鋰鹽的離子傳導體，離子傳導率高，對於正、負各電極在化學上、電氣上安定，使用可能的溫度範圍廣並且安全性高，價格便宜的，就可使用。例如除上述有機溶媒以外，也可以使用碳酸丙稀脂(PC)、環丁砜(SI)、四氫

(請注意讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 21 )

呋喃(THF)、 $\gamma$ 丁內脂(GBL)等或者這些的混合溶媒。又，作為溶質使用電子吸引性強的鋰鹽，除了上述 $\text{LiPF}_6$ 或者 $\text{LiBF}_4$ 以外，也可以使用 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等。

## 元件標號對照

10... 負極板	40... 外裝罐
10a... 負極集電接頭	41... 墊片
20... 正極板	42... 外裝罐用絕緣墊片
20a... 正極集電接頭	50... 電流遮斷封口體
30... 隔板	

(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： 鋰二次電池 )

提供一種採用即使在電解液中添加也不會對低溫特性和貯存特性等電池特性有不良影響並且對過充電有有效作用的添加劑、確保電池的安全性的電解液。本發明的鋰二次電池，是在電池容器內包括正極和負極之間介入隔板積層構成的電極體、有機溶媒中溶解了作為溶質的鋰鹽的電解液的鋰二次電池，其特徵是在所述電池容器中包括當電池內部的氣壓達到預定壓力以上時遮斷充電的電流遮斷封口體，在所述有機溶媒中包含具有鄰近苯基的第3級碳的烷基苯衍生物或者環烷基苯衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫才頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： LITHIUM SECONDARY BATTERY )

A lithium secondary battery including an electrode assembly composed of positive and negative electrode plates wound up spirally with a separator and disposed in a cell casing filled with electrolyte containing lithium salt dissolved in organic solvent, wherein the cell casing is provided with a current interrupt device for cutting off a charge current of the battery when an internal gas pressure of the battery exceeds a predetermined value, and wherein the organic solvent contains alkylbenzene derivative or cycloalkylbenzene derivative having tertiary carbon adjacent a phenyl group.

訂

線

## 六、申請專利範圍

第89112877號專利申請案 申請專利範圍修正本 修正日期：90年9月

1. 一種鋰二次電池，係在電池容器內包括一在正極和負極之間介入隔板而以積層構成的電極體、及一在有機溶媒中溶解了作為溶質的鋰鹽的電解液者，該鋰二次電池在所述電池容器中包括一當電池內部的氣壓達到一預定壓力以上時遮斷充電的電流遮斷封口體，且在所述有機溶媒中包含具有鄰近苯基的第3級碳的烷基苯衍生物或者環烷基苯衍生物。
2. 根據申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中所述烷基苯衍生物是從異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、1-甲基丙基苯、1,3-雙(1-甲基丙基)苯、1,4-雙(1-甲基丙基)苯中選出，所述環烷基苯衍生物是從環己基苯、環戊基苯中選出。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中包含以含鋰金屬氧化物作為正極活性物質的正極和以碳材料作為負極活性物質的負極。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中所述電流遮斷封口體包括一藉過電流流過而增大電阻值的PTC元件、及一藉電池內部氣壓上升而達到預定壓力以上來產生變形以遮斷向所述PTC通電的電力導引板。

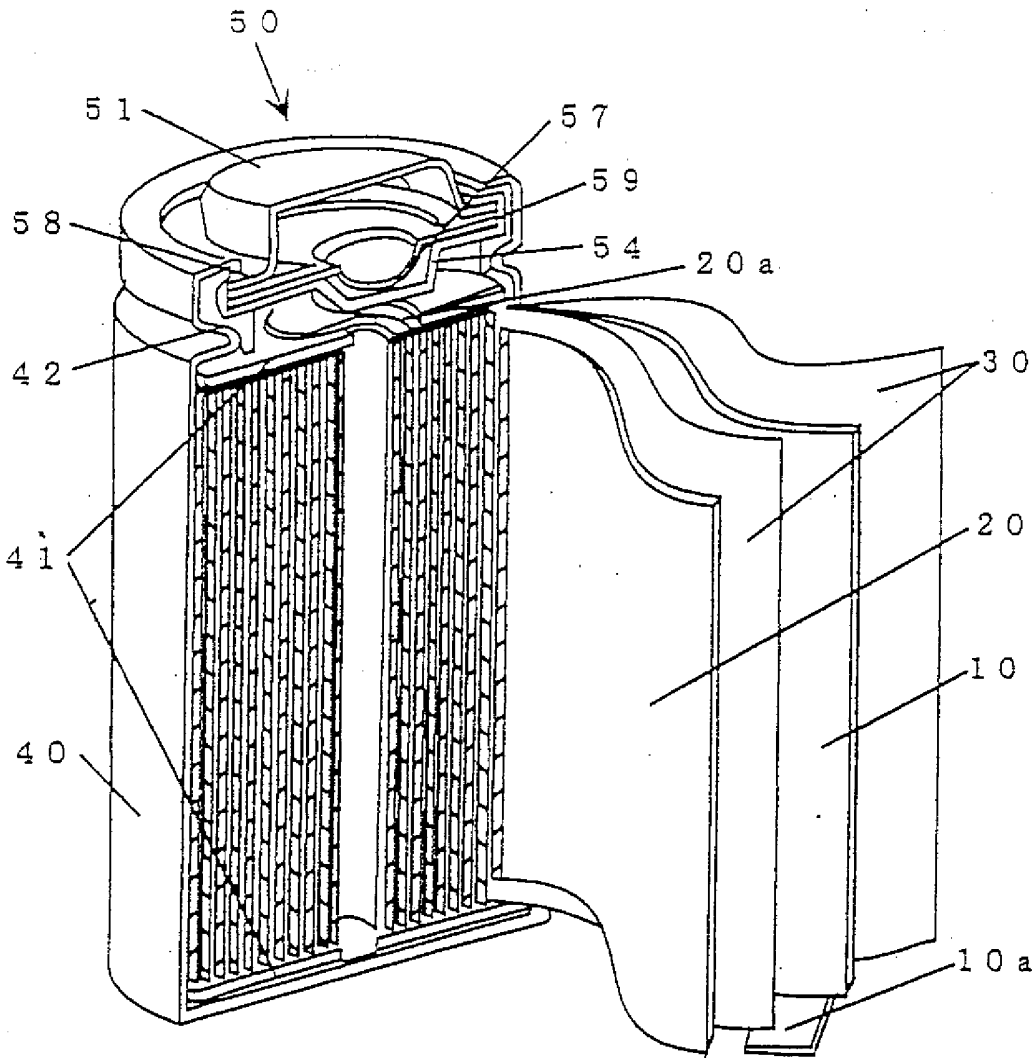
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

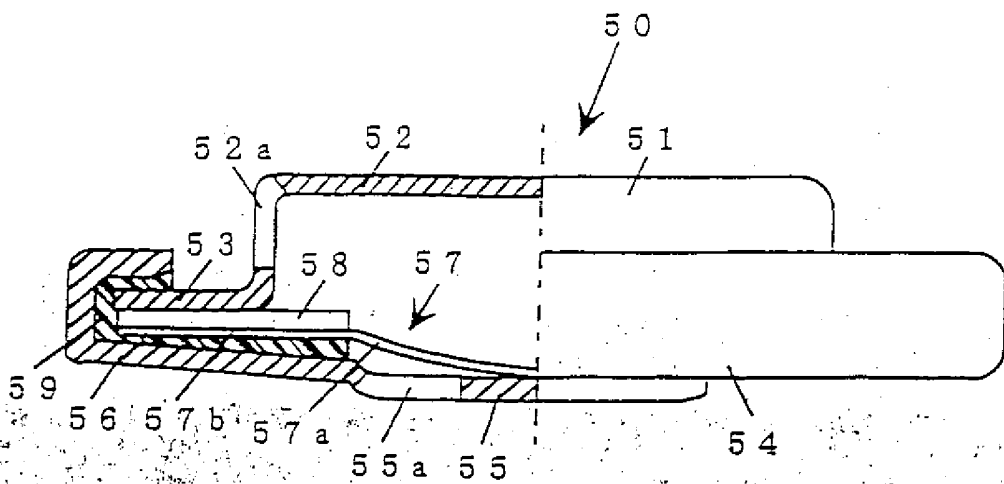
線

89112877

第 1 圖



第 2 圖



# 公告本

90年2月5日修正/更正/補充

申請日期	89. 6. 29
案 號	89112877
類 別	H01M 10/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

461129

<p>第89112877號 <b>發明</b> 專利說明書 <small>修正頁 修正日期：90年2月</small></p>		
<p>一、發明名稱</p>	<p>中 文 鋰二次電池</p> <p>英 文 LITHIUM SECONDARY BATTERY</p>	
<p>二、發明人</p>	<p>姓 名 (1)高橋昌利 (4)植木明 (2)安武善作 (5)濱本俊一 (3)安部浩司</p> <p>國 籍 日 本</p> <p>住、居所 (1)日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字山下31-1-2005 (2)日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字山下31-1-6009 (3)日本國山口縣宇部市大字小串1978-5 (4)日本國山口縣宇部市大字小串1978-5 (5)日本國山口縣宇部市大字小串1978-5</p>	
<p>三、申請人</p>	<p>姓 名 (名稱) (1)日商・三洋電機股份有限公司 (2)日商・宇部興產股份有限公司</p> <p>國 籍 日 本</p> <p>住、居所 (事務所) (1)日本國大阪府守口市京阪本通2丁目5番5號 (2)日本國山口縣宇部市大字小串1978番地之96</p> <p>代 表 人 姓 名 (1)近藤定男 (2)長澤俊夫</p>	

裝 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

第89112877號專利申請案 申請專利範圍修正本 修正日期：90年9月

1. 一種鋰二次電池，係在電池容器內包括一在正極和負極之間介入隔板而以積層構成的電極體、及一在有機溶媒中溶解了作為溶質的鋰鹽的電解液者，該鋰二次電池在所述電池容器中包括一當電池內部的氣壓達到一預定壓力以上時遮斷充電的電流遮斷封口體，且在所述有機溶媒中包含具有鄰近苯基的第3級碳的烷基苯衍生物或者環烷基苯衍生物。
2. 根據申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中所述烷基苯衍生物是從異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、1-甲基丙基苯、1,3-雙(1-甲基丙基)苯、1,4-雙(1-甲基丙基)苯中選出，所述環烷基苯衍生物是從環己基苯、環戊基苯中選出。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中包含以含鋰金屬氧化物作為正極活性物質的正極和以碳材料作為負極活性物質的負極。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中所述電流遮斷封口體包括一藉過電流流過而增大電阻值的PTC元件、及一藉電池內部氣壓上升而達到預定壓力以上來產生變形以遮斷向所述PTC通電的電力導引板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線