

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/38 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01121438.4

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100359745C

[22] 申请日 2001.4.4 [21] 申请号 01121438.4

[30] 优先权

[32] 2000.4.4 [33] JP [31] 102624/2000

[32] 2000.4.10 [33] JP [31] 108412/2000

[32] 2000.4.12 [33] JP [31] 111044/2000

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 龟山史人 原史子 杉山毅

达山道子

[56] 参考文献

JP10-334731A 1998.12.18

JP2000-58259A 2000.2.25

JP2000-58059A 2000.2.25

US5928812A 1999.7.27

JP10-40900A 1998.2.13

US4913988A 1990.4.3

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 6 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池

[57] 摘要

非水电解质二次电池包括具有正极集电体的正极和具有负极集电体的负极，在正极集电体上形成含正极活性材料的正极活性材料层，该活性材料为锂和过渡金属的复合氧化物，在负极集电体上形成负极活性材料层。此非水电解质二次电池是凝胶或固体非水电解质二次电池，其电池装置中，正负极被其间的电解质层层压于由金属箔层压膜构成的膜态封装元件中，还包括锂盐、非水溶剂和聚合物材料。电解质层中的游离酸最高 60ppm(重量)。正极活性材料的平均粒径为 10-22 μm ，最小粒径最小 5 μm ，最大粒径最大 50 μm ，比表面积最大 0.25 m^2/g 。正极活性材料中碳酸锂最高 0.15% 重量，湿气最高为 300ppm。

1. 一种非水电解质二次电池的制备方法, 所述二次电池包括具有正极集电体的正极, 在所述正极集电体上形成含正极材料的正极活性材料层; 具有负极集电体的负极, 在所述负极集电体上形成负极活性材料层, 和非水电解质层, 电池被密封在膜态封装元件内, 该电池中所述正极和所述负极与所述电解质层和隔膜一起层压,

其中所述方法包括将已在干燥条件下存贮的作为电解质材料的锂盐、非水溶剂和聚合物材料的混合物加热至 70°C 以便胶凝, 并在保持于该温度时, 将产物施加在至少一个电极活性材料层上, 其中在干燥条件下存贮的时间为五天或者更长。

2. 根据权利要求1的制备方法, 其中在干燥条件下存贮的时间为五天。

3. 根据权利要求1的制备方法, 其中在干燥条件下存贮的时间为一周或更长。

4. 根据权利要求1-3中任何一项的制备方法, 其中使用了金属箔叠层壳体或层压膜, 该金属箔叠层壳体或层压膜是通过用树脂涂覆金属箔得到的, 并具有封装树脂层/金属层/密封层的结构。

5. 根据权利要求4的制备方法, 其中正极活性材料是由锂和过渡金属构成的复合氧化物 LiMO_2 , 这里, M 是从 Co、Ni、Mn 中选出的至少一种。

6. 根据权利要求1的制备方法, 其中正极活性材料是从下面材料中选出的至少一种: LiCoO_2 ; $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$, 其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq y \leq 0.10$; LiNiO_2 ; $\text{LiNiyCo}_{1-y}\text{O}_2$, 其中 $0 < y < 1$; $\text{Li}_x\text{NiyM}_{1-y}\text{O}_2$, 其中 M 表示至少一种过渡金属, B、Al、Ga 和 In, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.7 \leq y \leq 1.0$; 和 LiMn_2O_4 。

7. 根据权利要求6的制备方法, 其中正极活性材料是 LiCoO_2 。

8. 根据权利要求1-3中任何一项的制备方法, 其中电解质由锂盐、用于溶解锂盐的非水溶剂和聚合物化合物组成, 锂盐被溶解或混合于聚合物化合物中, 且使用了一种或更多种选自醚基聚合物、聚甲基丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物和氟聚合物的聚合物化合物。

9. 根据权利要求8的制备方法, 所述醚基聚合物选自聚环氧乙烷和交联聚环氧乙烷, 所述氟聚合物选自聚偏氟乙烯和偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

10. 根据权利要求1-3中任何一项的制备方法, 其中电解质层由锂盐、非水溶剂、聚合物材料组成, 而且混合下面物质中至少一种作为锂盐: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCl 和 LiBr 。

非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及一种电池，该电池中，具有正极、负极以及电解质的电池装置被密封在膜态封装元件内。

背景技术

近年来，用作轻便电子仪器电源的二次电池的研究和发展一直很活跃。在二次电池中，注意到作为能够实现高能密度的二次电池的锂二次电池和锂离子二次电池。一般地，每一种这类二次电池通常都由在正负极之间插入一种液体电解质（下文中，又称为电解质溶液）并将它们容纳在一个金属容器中而构成，该电解质是通过向非水溶剂中溶解一种锂盐而得到的。

当使用一种金属制的硬壳式电池时，会发生这样的问题，即对更轻、更小、更薄的二次电池强烈需求没有得到足够满足。由于电子仪器变得越来越小，二次电池也需要提高形状自由度。当使用金属硬壳式电池时，有关形状的需求也不能得到足够满足。

为了阻止电解质溶液的泄漏，有必要使用具有刚度的金属硬壳式电池（正极盖和负极壳体）。正如上面所述，使用非水溶剂时，就会发生泄漏这样的问题。因此，建议采用凝胶电解质、固体电解质或某种电解质来代替电解质溶液，其中凝胶电解质是通过用聚合物化合物保持含锂盐的非水电解质溶液得到的，固体电解质是通过向具有离子电导的聚合物化合物中分散或混合锂盐而得到的，最后一种电解质中锂盐保持于固体无机导体。这种非水凝胶聚合物二次电池具有含正极集电体的正极和含负极集电体的负极，在正极集电体上形成正极活性材料层，在负极集电体上形成负极活性材料层，该二次电池具有如下结构，含电解质的凝胶层被夹在正极的正极活性材料层和负极的负极活性材料层之间。

在这样一种非水凝胶聚合物二次电池中含有电解质的凝胶层中，电解质溶液被凝胶基体所容纳。通过使用凝胶或固体电解质，电解质溶液的泄漏问题得到了解决。电池的硬壳变得不必要了。通过使用一种比金属外壳等更灵活的膜作为封装元件，形状自由度可以得到增加。从而可以进一步减少尺寸、重量和

厚度。

在采用膜态壳体例如层压膜、聚合物膜或金属膜作为封装元件时，该金属膜是通过在铝或类似物的金属箔上覆盖一层树脂而得到的，然而，当六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)等被用作锂盐时，会产生电池膨胀这样的问题。可以认为产生这个现象的一个因素是，即使很小量的湿气存在于电池系统中，锂盐就会分解、产生游离酸组分如氟化氢或氟离子。当游离酸组分与锂反应形成氟化锂(LiF)或类似产物时，电池系统的锂被消耗，就会产生如储存稳定性或充/放电循环特性变坏、达不到理论电池容量等问题。

在传统的使用非水凝胶电解质或固体电解质的二次电池中，使用锂-钴复合氧化物作为正极活性材料。容纳在金属箔层压壳体中的采用将非水凝胶电解质或固体电解质的二次电池面临重要挑战，即抑制在高温存贮等试验中观察到的膨胀，因为由于膨胀可能会使容纳铝层压品封装的容器破裂。

在传统的无水锂离子二次电池中，正极活性材料包括 0.8-1.2%的碳酸锂(Li_2CO_3)以便产生 CO_2 气体，从而在加热或过量充电时电池温度变高的情况下关掉安全阀。传统使用的正极活性材料包括大约 500ppm 水含量，由此当电池被加热或过量充电时会产生气体。

另一方面，非水凝胶聚合物二次电池提高了针对加热和过量充电的安全性，而且在温度升高时也不需要产生气体。传统的非水凝胶聚合物二次电池利用锂-钴复合氧化物作为正极活性材料。由于存在因膨胀而使铝层压品封装不能安放在固定箱体中的可能性，使用在金属箔例如铝箔上涂覆树脂得到的金属箔层压品封装的非水凝胶聚合物二次电池在抑制膨胀问题方面面临重要挑战，该膨胀在高温贮存等试验中可看到。

发明内容

本发明是在针对各种问题的情况下得到的，其目的是提供一种能够抑制形状改变和减少电池特性变坏的电池。

本发明的另一目的是提供能够抑制电池膨胀的正极活性材料和使用该正极活性材料的非水电解质二次电池。

关于本发明的第一个方面，非水电解质二次电池包括如下电池装置，它包括具有集电体的正极，其上形成包含正极材料的正极活性材料层，一个负极和一个电解质层，该电池装置被密封在膜态封装元件中，电解质层中的游离酸的

重量比浓度为 60ppm 或更低。在电池中,更优选地,正极活性材料是复合氧化物 LiCoO_2 。

作为封装元件,更好的选择是使用金属箔层压品壳体或层压膜,该层压膜通过在金属箔上涂覆树脂而得到,并具有包覆树脂层/金属层/密封层的结构。

关于本发明的第二个方面,非水电解质二次电池包括:具有正极集电体的正极,在正极集电体上形成含有正极材料的正极活性材料层;具有负极集电体的负极,在负极集电体上形成负极活性材料层;以及作为封装元件的膜态壳体。在电池中,正极活性材料的平均粒子直径为 $10\text{-}22\mu\text{m}$ 。

更优选地,正极活性材料具有最小粒子直径为 $5\mu\text{m}$ 或更大一些、最大粒子直径为 $50\mu\text{m}$ 或更小一些、比表面积为 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 或更小。更优选地,正极活性材料是 LiCoO_2 。

关于本发明第三个方面,非水电解质二次电池包括:具有正极集电体的正极,在正极集电体上形成含有正极材料的正极活性材料层;具有负极集电体的负极,在负极集电体上形成负极活性材料层;和作为封装元件的膜态壳体。在电池中,正极活性材料层含有重量百分含量为 0.15% 的碳酸盐化合物。更优选地,正极活性材料层中含有的湿气为 300ppm 或更少一些。更优选地,正极活性材料层是由锂和过渡金属的复合氧化物 LiMO_2 (这里, M 是从 Co、Ni、Mn 中选择出来的至少一种材料) 组成的。更优选地,正极活性材料层由 LiCoO_2 构成,而且正极活性材料中含有的碳酸盐是 Li_2CO_3 。

根据本发明第一个方面的非水电解质二次电池中,由于电解质中游离酸的重量比浓度为 60ppm 或更少,甚至当使用膜态封装元件时,形状的改变就受到限制,抑制了电池特性的变坏。

根据本发明第二个方面的非水电解质二次电池中,由于正极活性材料的平均粒子直径为 $10\text{-}22\mu\text{m}$,正极活性材料的比表面积变窄,反应面积减少,结果是,当电池在高温下存储时气体的产生会得到抑制。

根据本发明第三个方面的非水电解质二次电池中,由于正极活性材料中含有的碳酸盐重量百分含量为 0.15% 或更少,当电池在高温存储时的分解反应受到抑制,气体产生受到抑制。

本发明还提供以下技术方案,(1) 一种非水电解质二次电池,其包括:具有正极集电体的正极、在所述正极集电体上形成含正极材料的正极活性

材料层,

具有负极集电体的负极、在所述负极集电体上形成负极活性材料层, 和非水电解质层, 其中,

电池被密封在膜态封装元件内, 该电池中所述正极和所述负极与所述电解质层和隔膜一起层压,

其中所述电解质层中的游离酸的重量比浓度为 60ppm 或更少。

(2) 根据上述 (1) 的非水电解质二次电池, 其中使用了金属箔叠层壳体或层压膜, 它是通过用树脂涂覆金属箔得到的, 并具有封装树脂层/金属层/密封层的结构。

(3) 根据上述 (2) 的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料是由锂和过渡金属构成的复合氧化物 LiMO_2 (这里, M 是从 Co、Ni、Mn 中选出的至少一种)。

(4) 根据上述 (3) 的非水电解质二次电池, 其中锂和过渡金属的复合氧化物是从下面材料中选出的至少一种: LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq y \leq 0.10$)、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 M 表示至少一种过渡金属, B、Al、Ga 和 In, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.7 \leq y \leq 1.0$) 和 LiMn_2O_4 。

(5) 根据上述 (4) 的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料是 LiCoO_2 。

(6) 根据上述 (1) 的非水电解质二次电池, 其中电解质由锂盐和聚合物化合物组成, 锂盐被溶解或混合于聚合物化合物中, 且使用了一种或更多种选自醚基聚合物例如聚环氧乙烷和交联聚环氧乙烷、聚(甲基丙烯酸酯)酯聚合物、丙烯酸酯聚合物和氟聚合物如聚偏氟乙烯、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物的聚合物化合物。

(7) 根据上述 (1) 的非水电解质二次电池, 其中电解质层由锂盐、非水溶液、聚合物材料组成, 而且混合下面物质中至少一种作为锂盐: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCl 和 LiBr 。

(8) 一种非水电解质二次电池, 其包括:

具有正极集电体的正极, 在该集电体上形成含正极材料的正极活性材料层; 具有负极集电体的负极, 在该集电体上形成负极活性材料层; 和作为封装元件的膜态壳体,

其中正极活性材料的平均粒子直径为 10-22 μm 。

(9) 根据上述(8)的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料具有最小粒子直径为 5 μm 或更大, 最大粒子直径为 50 μm 或更小, 比表面积为 0.25 m^2/g 或更小。

(10) 根据上述(8)的非水电解质二次电池, 其中封装元件是一种层压膜、聚合物膜或金属膜, 所述层压膜是通过在金属箔上涂覆树脂而得到的。

(11) 根据上述(8)的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料是锂-过渡金属的复合氧化物 LiMO_2 (这里, M 是 Co、Ni、Mn 中的至少一种材料)。

(12) 根据上述(11)的非水电解质二次电池, 其中锂和过渡金属的复合氧化物是从下面材料中选出的至少一种: LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq y \leq 0.10$)、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 M 表示至少一种过渡金属, B、Al、Ga 和 In, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.7 \leq y \leq 1.0$) 和 LiMn_2O_4 。

(13) 根据上述(12)的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料是 LiCoO_2 。

(14) 根据上述(8)的非水电解质二次电池, 其中电解质由锂盐和聚合物化合物组成, 锂盐被溶解或混合于该聚合物化合物中, 且使用了一种或更多种聚合物化合物, 它们选自醚基聚合物如聚环氧乙烷和交联聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物和氟聚合物例如聚偏氟乙烯、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

(15) 一种非水电解质二次电池, 其包括:

具有正极集电体的正极, 在该集电体上形成包含正极材料的正极活性材料层; 具有负极集电体的负极, 在该集电体上形成负极活性材料层; 和作为封装元件的膜态壳体,

其中正极活性材料层含重量百分含量为 0.15% 或更少的碳酸盐化合物。

(16) 根据上述(15)的非水电解质二次电池, 其中包含在正极活性材料中的湿气为 300ppm 或更少。

(17) 根据上述(15)的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料是锂和过渡金属的复合氧化物 LiMO_2 (这里, M 是 Co、Ni、Mn 中的至少一种材料)。

(18) 根据上述(15)的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料含有的碳酸盐是 Li_2CO_3 。

(19) 根据上述(17)的非水电解质二次电池, 其中锂和过渡金属的复合氧化物是从下面材料中选出的至少一种: LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq y \leq 0.10$)、 LiNiO_2 、 $\text{LiNiyCo}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{NiyM}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 M 表示至少一种过渡金属, B、Al、Ga 和 In, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.7 \leq y \leq 1.0$) 和 LiMn_2O_4 。

(20) 根据上述(15)的非水电解质二次电池, 其中正极活性材料是 LiCoO_2 。

(21) 根据上述(15)的非水电解质二次电池, 其中封装元件是通过在铝上涂树脂得到的铝层压品封装件。

(22) 根据上述(15)的非水电解质二次电池, 其中电解质由锂盐和聚合物化合物组成, 锂盐被溶解于该聚合物化合物中, 并且使用了一种或更多种聚合物化合物, 它们选自醚基聚合物如聚环氧乙烷和交联聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物和含氟聚合物例如聚偏氟乙烯、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

其它和更进一步的目的、特性和优点会在下面的阐述中更全面地了解。

附图说明

图 1 是根据本发明第一个方面的二次电池结构的透视图;

图 2 是图 1 所示二次电池的分解透视图;

图 3 是沿图 2 所示电池装置中 III-III 线的横截面;

图 4 是表示出实施例和比较例中的每一种电解质的游离酸浓度的特性曲线;

图 5 是表示出每一个实施例和比较例中二次电池的放电容量的特性曲线;

图 6 是显示本发明第二和第三方面的非水电解质二次电池结构的透视图。

具体实施方式

下面将对照附图详细阐述本发明的实施方案。

图 1 显示了本发明实施方案的二次电池的外观。图 2 是图 1 所示二次电池的分解透视图。在二次电池中, 连接有正极引线 11 和负极引线 12 的电池装置 20 被密封于膜态封装元件 30 中 (膜态壳体例如层压膜、聚合物膜或金属膜, 在层压膜中金属箔如铝箔等被涂覆上树脂)。

图 3 是沿图 2 中电池装置 20 剖面结构的 III-III 线所取的横截面。

电池装置 20 是通过以下方式制得的, 与如凝胶态电解质层 23 和夹在中间

的隔膜 24 一起层压正极 21 和负极 22 并辊压层压体。负极 22 的最外边缘部分被保护带 25 所保护。

正极 21 具有例如正极集电层 21a 和正极混合物层 21b, 该混合物层被提供在正极集电层 21a 的一侧或两侧。正极混合物层 21b 未被提供在正极集电层 21a 的纵向的一端, 因而正极集电层 21a 有一部分被暴露出来。正极引线 11 与该暴露部分相连接。

正极集电层 21a 由金属箔如铝箔 (Al)、镍箔(Ni)或不锈钢箔构成。正极混合物层 21b 包含例如正极材料、导电剂如炭黑或石墨和粘合剂如聚偏氟乙烯。更优选的正极材料例如有金属氧化物、金属硫化物和特定聚合物材料。根据电池的使用来选择一种或更多种这些材料。为了增加能量密度, 最优选的材料是含作为 Li_xMO_2 作为主要成分的锂的复合氧化物。在成分表达式中, M 表示一种或更多种过渡金属。尤其是, 优选钴、镍和锰中的至少一种。x 值随电池的充/放电状态而变化, 通常满足 $0.05 < x < 1.12$ 。这些锂复合氧化物的实例是 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (其中, $0 < y < 1$) 和 LiMn_2O_4 。

类似于正极 21, 负极 22 具有例如负极集电层 22a 和负极混合物层 22b, 混合层 22b 被提供在负极集电层 22a 的一侧或两侧。负极混合物层 22b 未被提供在负极集电层 22a 纵向的一端, 因而负极集电层 22a 有一部分被暴露出来。负极引线 12 与暴露部分相连接。

负极集电层 22a 由金属箔如铜箔、镍箔或不锈钢箔构成。负极混合物层 22b 包括能够吸收和释放锂金属或锂的一种或更多种负极材料。

能够吸收或释放锂的负极材料是金属和半导体以及这些金属和半导体的合金和化合物, 这些金属和半导体都能和锂形成合金或化合物。这些金属、合金和化合物的每一种都用化学式 DsEtLiu 来表达。在化学式中, D 表示能够和锂形成合金或化合物的至少一种金属元素和半导体元素、E 表示除去锂和 D 外的至少一种金属元素和半导体元素。s、t 和 u 的值满足 $s > 0$, $t \geq 0$, $u \geq 0$ 。

在每一个可以与锂形成一种合金或化合物的金属和半导体元素中, 优选 4B 族金属和半导体。更优选的元素是硅和锡, 最优选的元素是硅。那些元素的合金和化合物也是优选的。这些合金和化合物的例子有 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VS_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 。

其它能够吸收和释放锂的负极材料例子有碳质材料、金属氧化物和聚合物材料。碳质材料的例子是热解碳、焦炭 (coke)、石墨、非晶碳、聚合物有机化合物煅烧材料、碳纤维和活性炭。焦炭包括沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭。聚合物化合物煅烧材料是一种由下列方法得到的材料：在合适的温度下煅烧聚合物材料如酚醛树脂或呋喃树脂以便使之碳化。作为金属氧化物，可以被提及的有二氧化锡或其它。聚合物材料的例子有聚乙炔和聚吡咯。

电解质层 23 由例如下面几部分组成：锂盐、用于溶解锂盐的非水溶剂和聚合物材料。合适的锂盐有 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCl 和 LiBr 。它们中的两种或更多种可以被混合。

合适的非水溶剂有如，碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、醋酸甲酯、丙酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、2,4-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、和 4-溴苯甲醚。上述材料中的两种或更多种可以被混合。在使用下文中将做阐述的作为封装元件 30 的层压膜的情况下，优选地，采用任何一种沸点为 150°C 或更高温度的材料，这些材料例如：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、2,4-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、和 4-溴苯甲醚。当材料很容易汽化的时候，封装元件 30 膨胀、外形恶化。

合适的聚合物材料有：含氟化物的聚合物例如聚偏氟乙烯和偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，含乙醚的聚合物如聚丙烯腈、丁腈橡胶、ABS 树脂、丙烯腈聚氯乙二烯苯乙烯树脂 (acrylonitrile polyethylene chloride diene styrene resin)、丙烯腈氯乙二烯树脂、丙烯腈甲基丙烯酸酯树脂、丙烯腈丙烯酸酯树脂和聚环氧乙烷，以及含乙基聚合物的交联剂、聚乙基改性硅氧烷。两种或以上的材料可以混合。与下列材料的共聚物也可被使用：丙烯腈、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲叉丁二酸 (衣康酸)、丙烯酸甲酯氢氧化物、丙烯酸乙酯氢氧化物、丙烯酰胺、氯乙二烯和偏氟乙二烯。更进一步，与环氧乙烷、环氧丙烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚物也可使用。偏氟乙二烯和六氟丙烯的共聚物、乙基改性硅氧烷的共聚物可以使用。更优选地，它是由微观多孔的聚烯烃膜构成的。

隔膜 24 由例如多孔膜构成，多孔膜是由聚烯烃基材料如聚丙烯、聚乙烯或

无机材料如陶制无纺布构成的。也可使用下面一种结构,即两种或更多种多孔膜堆叠的结构。更优选地,它由微观多孔聚烯烃膜构成。

正极引线 11 和负极引线 12 在例如同一个方向从封装元件 30 内部被引向外部。正极引线 11 的一部分被连接至在封装元件 30 中的正极集电层 21a 的裸露部分。负极引线 12 的一部分被连接至在封装元件 30 中的负极集电层 22a 的裸露部分。正极引线 11 和负极引线 12 以薄膜或网状形式由金属材料如铝、铜、镍或不锈钢构成。

在使用膜态壳体作为封装元件 30 的情况下,封装元件 30 由例如厚度分别大约为 90-110 μm 的两个矩形膜 30a 和 30b 所构成。例如,膜 30a 和 30b 的外围部分通过溶解或使用胶粘剂互相粘结。当封装元件 30 (膜 30a 和 30b) 具有层压膜形式时,其中该层压膜是由在金属箔如铝箔上涂覆树脂而得到的,下面的材料可以使用。要用到的塑性材料可以简写如下:聚对苯二甲酸乙二醇酯: PET、熔融聚丙烯: PP、铸塑聚丙烯: CPP、聚乙烯: PE、低密度聚乙烯: LDPE、高密度聚乙烯: HDPE、线性低密度聚乙烯: LLDPE 和尼龙: Ny。铝作为金属材料使用于抗渗透性阻挡膜被简写为 AL。可以用同样的方式使用 SUS 箔。

最普通的结构是封装层/金属层/密封层=PET/AL/PE。也可使用下面示出的其它普通层压膜的组合或外形构造;封装层/金属层/密封层=Py/AL/PP、PET/AL/PP、PET/AL/PET/PP、PET/Py/AL/PP、PET/Py/AL/Py/PP、PET/Py/AL/Py/PE、Py/PE/AL/LLDPE、PET/PE/AL/PET/LDPE 和 PET/Py/AL/LDPE/PP。很显然,金属膜也可以由除 AL 之外的任何一种金属组成。

在该实施方案中,使用了这样一种层压膜,在层压膜中例如尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜依该顺序层压。在层压膜中,聚乙烯膜面对着电池装置 20。层压膜中的铝箔具有防潮性以阻止外界空气的侵扰。用以代替此层压膜,也可使用具有其它结构的层压膜、由聚丙烯等构成的聚合物膜或一种金属膜作为封装元件 30。

在图 2 和图 3 中已经示出,正极引线 11、负极引线 12 和封装元件 30 用例如夹在其中的膜 31 互相紧密连接以阻止外界空气的侵扰。膜 31 由一种连接至正极引线 11 和负极引线 12 的材料组成。当正极引线 11 和负极引线 12 中都由上述金属材料中的任何一种制成时,优选膜 31 由聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、改

性聚乙烯或改性聚丙烯制成。

具有如此结构的非水电解质二次电池可以按照下面方法生产。

首先，正极混合物通过下面方法制备的，即将正极材料、导电剂和粘合剂混合。正极混合物被分散在 N-甲基-吡咯烷酮等溶剂中因而得到正极混合浆液。正极混合浆液被施加在正极集电层 21a 的一侧或两侧、干燥并经模压而形成正极混合物层 21b。以这样一种方式，正极 21 就制造好了。正极混合物并未被施加于正极集电层 21a 的一端而使该端裸露。

下一步，负极混合物通过下面方法制备的，即将能够吸收释放锂的负极材料与粘合剂混合、分散该混合物于 N-甲基-吡咯烷酮等中因而得到负极混合浆液。负极混合浆液被施加在负极集电层 22a 的一侧或两侧、干燥并经模压而形成负极混合物层 22b。以这样一种方式，负极 22 就制造好了。负极混合并未被施加于负极集电层 22a 的一端而使该端裸露。

随后，正极引线 11 通过电阻焊接、超声焊接或其它焊接方法连接在正极集电层 21a 的裸露部分，电解质例如被施加在正极混合物层 21b 上以形成电解质层 23。负极引线 12 通过电阻焊、超声焊接或其它焊接方法连接在负极集电层 22a 的裸露部分，电解质例如被施加在负极混合物层 22b 上以形成电解质层 23。这之后，隔膜 24、电解质层 23 形成在其上的正极 21、隔膜 24 和电解质层 23 形成在其上的负极 22 顺序被层压，辊压层压产品，最外边缘部分如通过保护带 25 被粘结。在这样一种方式下，就形成了电池装置 20。

例如在形成电解质层 23 的时候，在干燥条件下存贮的电解质材料（即，锂盐、非水溶剂和聚合物材料的混合物）被加热至大约 70℃ 以便聚合。当保持于该温度时，产物被施加在正极混合物层 21b 或负极混合物层 22b 上，因此阻止游离酸的产生。

例如在形成电池装置 20 后，膜 30a 和 30b 准备用来夹持电池装置 20 并在减压条件下连接在电池装置 20 上，膜 30a 和 30b 的最外围部分通过热熔焊或类似的连接方法互相连接。膜 31 被这样设置以便在膜 30a 和 30b 的末端部分夹持正极引线 11 和负极引线 12，从膜 30a 和 30b 中引出正极引线 11 和负极引线 12，而且膜 30a 和 30b 的外围部分通过膜 31 互相连接。通过这样一种方式，图 1 至图 3 中所示的电池就完成了。

二次电池的操作如下所述。

例如当二次电池充电时,锂离子从正极 21 中被释放,通过电解质层 23 被负极 22 所吸收。例如当二次电池放电时,锂离子从负极 22 中被释放,通过正负极间的电解质 23 被正极 21 所吸收。由于电解质层 23 中游离酸的重量比浓度为 60ppm 或更少,电池就不会膨胀。电池系统中游离酸和锂的反应被抑制,因此可得到优良的电池特性。

在该实施方案中,电解质层 23 中游离酸的重量比浓度为 60ppm 或更少。游离酸指的是当锂盐分解时产生的酸、当酸解离时产生的离子。游离酸产生是因为当例如湿气存在或电解质被加热时锂盐分解。尤其是,可以提到氟化氢、氟离子、氯化氢、氯离子、溴化氢、溴离子等等。在二次电池中,通过减少游离酸的浓度,气体氢化物如氟化氢气体的产生和因电池内腐蚀反应造成气体的产生受到抑制,因此阻止了电池的膨胀。由于游离酸和锂之间反应造成的锂的消耗也减少,也阻止了因产生锂的氟化物造成的内阻增加。

正如前面所述,根据该实施方案的二次电池中,电解质中游离酸的重量比浓度被减少至 60ppm 或更低。因此,电池中气态氢化物的产生和电池中因腐蚀反应造成气体的产生能够得到抑制。结果是,阻止了膜态封装元件 30 由于膨胀造成的外形改变。在电池保存在高温环境的情况下,形状能够被保持。

由于电池系统中游离酸和锂之间反应造成的锂的消耗也得到了抑制,由于锂的氟化物的生成造成的内阻增加能够被阻止。因此,可以阻止下列各种电池特性变坏:如容量特性、储存稳定性和充/放电循环特性。

现在阐述关于本发明的具有非水凝胶电解质的非水电解质二次电池的生产方法。首先,通过在正极集电体上形成正极活性材料层来制造正极。当加热正极至超过室温时,正极的正极活性材料层上就会形成包含电解质的凝胶层。

包含电解质的凝胶层可以通过一个单侧涂覆器被施加于一侧或两侧。具体地说,从缠绕辊退绕的电极被电极预热器加热。在电极一侧的电极活性材料层上,由涂覆器头施加用于形成含电解质的凝胶层的组合物。用于形成含电解质的凝胶层的涂敷组合物通过干燥器时被干燥并变成含电解质的凝胶层。在其上形成包含电解质的凝胶层的电极被缠绕辊缠绕。

含有电解质的凝胶层也可以用双侧涂覆器同时在两侧涂覆。从缠绕辊退绕的电极被电极预热器加热,在电极活性材料层的两侧上,施加了涂覆器头施加的用于形成含电解质的凝胶层的组合物。所施加的用于形成含电解质的凝胶层

的组合物当通过干燥器时被干燥,形成含电解质的凝胶层。在其上形成含电解质的凝胶层的电极被缠绕辊缠绕。

当必须压制时,例如,形成电极活性材料层之后和形成含电解质的凝胶层之前,电极可以被一个通用的压辊挤压。

以一种类似于制造正极的方式,通过在负极集电体上形成负极活性材料层,制造成负极。然后,当加热负极至超过室温时,在负极的负极活性材料层上形成含电解液的凝胶层。

正极侧上的含电解质的凝胶层以及负极侧面上的凝胶层互相粘结,因此得到一个电极体。

将通过例如下列任一方法组装得到的电极体得到完整的电池:一种方法是在电极中形成缝隙,该电极上已形成含电解质的凝胶层,并安装电极;一种方法是首先在电极中形成缝隙,形成含电解液的凝胶层,并安装各电极;一种方法是几种方法的结合,即形成含电解液的凝胶层、在其中一个电极中形成缝隙、形成一个缝隙接着在另一个电极上形成含电解液的凝胶层,并组装各电极。也可采用的一种方法是,仅在电极一侧形成含电解质的凝胶层、形成一个缝隙、在电极的另一面形成凝胶层、并安装电极。

在电池装置中,当引线被焊接至集电体上所述部分时,集电体中所述部分活性材料层未被施加,电极被层压以便电极的活性材料层能够互相面对。电极可以通过堆叠按照所需尺寸切割的电极、缠绕堆积电极等等被层压。

这样制造的电池装置被层压膜夹在中间,所得产物被挤压以增加两个电极上含电解质的凝胶层的粘合力并被密封,以便电池装置不会暴露在外部空气中。以这样一种方式,得到了一个如图1所示的利用铝层压品封装的非水凝胶聚合物二次电池。

本发明并不局限在涂覆本发明的形成含电解质的凝胶层的组合物之前预热电极的方法。一种通过温度控制辊的方法、一种吹扫温度控制空气的方法、一种提供红外线灯泡的方法或其它方法也可以使用。

[实施例]

更进一步,将对本发明的实施例做详细阐述。

(实施例1-1至1-31)

首先,偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物作为聚合物材料被溶于溶剂中,该溶

剂是通过将碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合得到的,更进一步,六氟磷酸锂作为一种锂盐被溶解。尤其是,溶剂和聚合物材料的体积混合比率,碳酸亚丙酯:碳酸亚乙酯:共聚物定为4:4:1。六氟磷酸锂 LiPF_6 以 0.74mol/dm^3 的比例被溶解。

将此混合物溶液在干燥室中存贮一周或更长时间并被加热至约 70°C 以便胶凝。以这样一种方式,得到了实施例 1-1 至 1-31 的电解质。在同样条件下分别制得了实施例 1-1 至 1-31 中的电解质。

测量了所得到的电解质中游离酸(这里指氢氟酸)的浓度。更确切地说,电解质溶于 1.5°C 或更低温度的冷水以便不会水解。添加溴百里酚蓝作为指示剂后,通过利用 0.01mol/dm^3 的氢氧化钠溶液来实现酸性中和滴定,因此测量浓度。结果示于图 4 中。在图 4 中,纵轴表示游离酸的重量比浓度(单位: ppm),横轴表示下文中将要阐述的实施例和比较例的数字。如图 4 所示,每一个实施例电解质中游离酸的重量比浓度为 60ppm 或更少。

作为现有实施例的比较例 1-1 至 1-29,制造电解质所采用的方法类似于实施例中的方法,除了在干燥室中的存贮时间为一天和加热温度为 $80-90^\circ\text{C}$ 。在类似于实施例的情况下测量了每一个比较例 1-1 至 1-29 中游离酸的浓度。结果也示于图 4 中。如图 4 所示,每一个比较例 1-1 至 1-29 的电解质中游离酸的重量比浓度为 70ppm 或更高。

图 1 至 3 中所示的二次电池是通过利用实施例和比较例的电解质制造的。首先,通过混合作为正极材料的锂-钴复合氧化物 (LiCoO_2)、作为导电剂的石墨和作为粘合剂的聚偏氟乙烯,制备正极混合物。正极混合物分散于作为溶剂的 N-甲基-吡咯烷酮中,由此得到正极混合物浆液。正极混合物浆液被施用在由铝箔构成的正极集电层 21a 的两侧、干燥并经模压而形成正极混合物层 21b。以这样一种方式,正极 21 就制造好了。负极混合物是通过下面方式制备的,即将作为负极材料的石墨粉和作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合,该混合物分散于溶剂 N-甲基-吡咯烷酮中从而得到负极混合浆液。负极混合浆液被施用在由铜箔制成的负极集电层 22a 的两侧、干燥并经模压而形成负极混合物层 22b。以这样一种方式,负极 22 就制造好了。

形成正负极后,正极引线 11 被连接至正极集电层 21a、电解质施加于正极混合物层 21b 以形成电解质层 23。负极引线 12 被连接至负极集电层 22a、电解

质施加于负极混合物层 22b 以形成电解质层 23。然后,制备了作为隔膜 24 的多孔聚丙烯膜,隔膜 24 和正极 21、隔膜 24、负极 22 被依次层压并将层压产物卷绕。最外边缘部分被保护带 25 所粘结。以这样一种方式,形成了电池装置 20。

形成电池装置 20 后,制备通过顺序层压尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜得到的两种金属箔层压膜,电池装置 20 被金属箔层压膜夹在中间为提高粘结性的膜 31 设置于末端部分,由此处正极引线 11 和负极引线 12 被引出。然后,层压膜被连接在电池装置 20 上,金属箔层压膜的外围部分互相熔焊在一起,因此得到具有长度为 62mm、宽度为 35mm、厚度约 3.8mm 的二次电池。

每一个实施例和比较例的二次电池被重复充放电,测定了充电后形状上的改变,测量了初始放电容量。充电一直在恒定电流 250mA 下进行直至电池电压达到 4.2V,接着在恒定电压 4.2V 下继续直至总充电时间达到了 9 小时。另一方面,放电一直在恒定电流 250mA 下进行直至电池电压达到 3V。

结果是,实施例 1-1 至 1-31 中每一个二次电池充电后电池的形状的变化都几乎看不出来。另一方面,比较例 1-1 至 1-29 的二次电池中,在封装元件 30 和电池装置 20 之间或几乎所有它们中的电池装置 20 中都有气体产生。每一个二次电池都由厚度约 4.0mm 膨胀至 4.4mm。

图 5 示出了初始放电容量的结果。在图 5 中,纵轴表示放电容量(单位:mAh),横轴表示实施例和比较例的数字。从图 5 中可以看出,在 1-1 至 1-31 中每一个实施例所得到的放电容量都大于 565mAh。相反,在 1-1 至 1-20 中每一个比较例所得到的放电容量都小于 535mAh。当用平均值进行互相对比时,各实施例的平均值是 586mAh 而各比较例的平均值是 512mAh。在实施例中,得到了其放电容量比较例的放电容量大 14.5%的结果。实施例中数字的变化值要小于比较例的变化值。因此,认为结果稳定。

更进一步,实施例和比较例的每一个二次电池都充放电 100 次。计算了第 100 次和第 1 次循环的放电容量的比率(即,第 100 循环周次中的容量保持率)。结果是,实施例 1-1 至 1-31 的容量保持率的平均值为 95%。另一方面,比较例的容量保持率的平均值为 87%,它低于实施例的平均值。

也就是说,发现了下面现象:在电解质的制造中,经充分干燥锂盐、溶剂和聚合物材料后,电解质在约 70℃的低温下发生胶凝,电解质中游离酸的重量比浓度可以被减少至重量比 60ppm 或更低,电池形状的改变可以有效地被阻止,

可以得到稳定的优异的容量特性和充/放电循环特性。

(实施例 2-1 至 2-3)

作为实施例 2-1 至 2-3, 在与实施例 1-1 至 1-31 相类似的条件下制造二次电池, 但不同的是电解质中游离酸的重量比浓度被改变如表 1 所示。作为实施例 2-1 至 2-3 的比较例 2-1 至 2-3, 二次电池的制造类似于实施例, 但除去电解质中游离酸的浓度如表 1 所示外。

[表 1]

	游离酸重量比 浓度 (ppm)	初始放电容 量 (mAh)	容量保持率 (%)	形状改变
实施例 2-1	25	582	95	几乎不发生
实施例 2-2	50	584	95	几乎不发生
实施例 2-3	60	571	93	几乎不发生
比较例 2-1	100	511	89	膨胀
比较例 2-2	200	494	84	膨胀
比较例 2-3	400	481	81	膨胀

通过调整干燥室的干燥时间和胶凝温度来控制每一个实施例 2-1 至 2-3 和比较例 2-1 至 2-3 电解质中游离酸的浓度。具体地说, 在实施例 2-1 中, 干燥时间定为一周、胶凝温度定为 70℃。在实施例 2-2 中, 干燥时间定为五天、胶凝温度定为 70℃。在实施例 2-3 中, 干燥时间定为五天、胶凝温度定为 75℃。在比较例 2-1 中, 干燥时间定为一周、胶凝温度定为 80-90℃。在比较例 2-2 中, 没有干燥时间、胶凝温度定为 85-95℃。在比较例 2-3 中, 没有干燥时间、胶凝温度定为 95-105℃。

对于实施例 2-1 至 2-3 和比较例 2-1 至 2-3 中的二次电池, 类似于实施例 1-1 至 1-31 的方式测量了充电后形状的改变、初始放电容量和第 100 周次循环中的容量保持率。表 1 表示出了结果。从表 1 可以看到, 当电解质中游离酸的浓度被降低至重量比为 60ppm 时, 可以阻止电池形状的改变、得到优良的容量特性和充/放电特性。

现在将阐述本发明的第二个方面。很显然, 本发明并不局限于下面的实施例。

[实施例 3]

(正极的制造)

下述的正极活性材料层组合物的悬浮物用分散器被混合了四个小时，并以一定方式被涂覆在具有厚度为 20μm 的铝箔的两侧。涂覆方式包括具有长度 160mm 的已涂覆部分和长度为 30mm 的未涂覆部分，它们被重复地涂覆在两侧。控制两侧涂层的开始和结束位置以使它们互相重合。

正极活性材料层组分	重量份数
LiCoO ₂	100
聚偏氟乙烯	5
(平均分子量: 300, 000)	
炭黑 (平均粒子直径: 15nm)	10
N-甲基-2-吡咯烷酮	100

如表 2 所示，LiCoO₂ 平均粒子直径为 10μm，最小粒子直径为 5μm，最大粒子直径为 18μm，比表面积为 0.25m²/g。

[表 2]

正极活性材料的粒子尺寸分布和比表面积

	平均粒子直径 (50%粒子直径) μm	最小粒子直径 (5%粒子直径) μm	最大粒子直径 (95%粒子直径) μm	比表面积 m ² /g
实施例 3	10	5	18	0.25
实施例 4	16	7	40	0.23
实施例 5	22	9	50	0.21
比较例 3	6	3	12	0.51
比较例 4	8	5	16	0.38

正极两侧都被涂覆的原膜被线压力为 300kg/cm 所挤压。挤压后，正极的厚度为 100μm、正极活性材料层的密度为 3.45g/cc。

(负极的制造)

下述负极活性材料层组合物的悬浮物用分散器被混合了四个小时，并以一定方式被涂覆在具有厚度为 10μm 的铜箔的两侧。涂覆方式包括具有长度 160mm 的已涂覆部分和长度为 30mm 的未涂覆部分，它们被重复地涂覆在两侧。控制了两侧涂层的开始和结束位置以使它们互相重合。

负极活性材料层组分	重量份数
人造石墨	100
(平均粒子直径: 20 μ m)	
聚偏氟乙烯	15
(平均分子量: 300, 000)	
N-甲基-2-吡咯烷酮	200

负极两侧都被涂覆的原片被线压力为 300kg/cm 所挤压。挤压后, 负极的厚度为 90 μ m、负极活性材料层的密度为 1.30g/cc。

含电解液的凝胶层的形成

形成含电解液的凝胶层的组合物在 70℃ 的加热状态被分散器混合一小时, 并在负极集电体两侧的负极活性材料层上以一定方式被涂覆以便具有 20 μ m 的厚度, 在正极集电体两侧的正极活性材料层上以一定方式被涂覆以便具有 20 μ m 的厚度。干燥器被控制以便只有碳酸二甲酯基本上蒸发掉。

为形成含电解液凝胶层的组分	重量份数
聚(六氟丙烯-偏氟乙烯)共聚物*1	5
碳酸二甲酯(DMC)	75
电解液(六氟磷酸锂: 1.2mol/l)*2	20

*1: 六氟丙烯含量=重量份为 6

*2: 电解液用溶剂: 碳酸亚乙酯(EC)/碳酸亚丙酯(PC)/ γ -丁内酯(GBL)=4/3/3

形成含电解液的凝胶层的时候, 通过在预定温度为 60℃ 时设定电极预热器, 来加热正负极。

其上具有含电解液的凝胶层的原始负极被切割为宽度为 40mm 来制造带状扁平电极。原始正极被切割为宽度为 38mm 来制造带状扁平电极。

(电池的制造)

然后, 导线被焊接至正负极上, 而且正负极互相连接以便它们的电极活性材料层互相接触而且连接。所得产品被发送至形成电池装置的组装部分。电池装置被夹在中间以使之被层压膜覆盖。通过焊接层压膜, 如图 6 中所示的非水凝胶聚合物二次电池被制造成了。正如前面所述, 实施方案的非水凝胶聚合物二次电池使用了铝层压品封装。通过从外面按顺序堆叠尼龙、铝、铸塑聚丙烯

(CPP)而得到了层压膜。尼龙的厚度为 30 μm , 铝的厚度为 40 μm , CPP 的厚度为 30 μm 。整个堆叠层的厚度为 100 μm 。

(实施例 4)

除去正极活性材料的物理性能不同外, 这个实施例类似于实施例 3。确切地说, 如表 2 所示, 作为正极活性材料的 LiCoO_2 平均粒子直径为 16 μm , 最小粒子直径为 7 μm , 最大粒子直径为 40 μm , 比表面积为 0.23 m^2/g 。

(实施例 5)

除去正极活性材料的物理性能不同外, 这个实施例类似于实施例 3。确切地说, 如表 2 所示, 作为正极活性材料的 LiCoO_2 平均粒子直径为 22 μm , 最小粒子直径为 9 μm , 最大粒子直径为 50 μm , 比表面积为 0.21 m^2/g 。

(比较例 3)

除去正极活性材料的物理性能不同外, 这个实施例类似于实施例 3。确切地说, 如表 2 所示, 作为正极活性材料的 LiCoO_2 平均粒子直径为 6 μm , 最小粒子直径为 3 μm , 最大粒子直径为 12 μm , 比表面积为 0.51 m^2/g 。

(比较例 4)

除去正极活性材料的物理性能不同外, 这个实施例类似于实施例 3。确切地说, 如表 2 所示, 作为正极活性材料的 LiCoO_2 平均粒子直径为 8 μm , 最小粒子直径为 5 μm , 最大粒子直径为 16 μm , 比表面积为 0.38 m^2/g 。

评估了上述制造的实施例 3 至 5 和比较例 3、4。评估项目是膨胀率和容量保持率。

首先, 将阐述膨胀率。按照下面所述来测量电池的膨胀率。准备了实施例和比较例中的许多电池。每一个电池在 4.2V、500mA 条件下充电两个半小时, 测量了电池的厚度。然后, 电池在恒温 and 固定周期条件下存贮, 即电池存贮在 23 $^{\circ}\text{C}$ 下一个月、在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下存贮一个月、在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下存贮一个月、在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下存贮一个月、在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下存贮四个小时。存贮结束后一个小时后每一个电池的厚度被测量。使用存贮前后厚度的变化作为膨胀量。按照下式来定义膨胀率。

$$\text{膨胀率}(\%) = (\text{膨胀量} / \text{存贮前电池的厚度}) \times 100$$

测量电池的厚度采用了下面的方法。具体地说, 电池被安放在一个具有水平面的置物台上。一个平行于平面并大于电池表面部分的圆盘被降低至电池。在一个 300g 的载荷施加于圆盘的状态下测量了电池的厚度。当电池表面部分不

是平面时,用电池表面的最高部分来测量厚度。

在图 6 中, $L=62\text{mm}$ 、 $W=35\text{mm}$ 、 $D=3.8\text{mm}$ 。装置面积是 $56\text{mm} \times 34\text{mm}=1904\text{mm}^2$ 。当电池表面部分是平面时,施加于电池上的压力为 0.16gf/mm^2 。

现在将阐述容量保持率。首先,每一个电池在小时率为 5 (0.2C) 的恒定电流电压下充电 15 小时直至最高限度 4.2V,并在恒定电流 0.2C 下放电,在最终电压为 2.5V 时结束放电。以这样一种方式确定放电容量并将之设定为 100%。按照上述充电条件给电池充电后,电池被存贮在 23℃ 条件下一个个月、在 35℃ 条件下一个个月、在 45℃ 条件下一个个月、在 60℃ 条件下一个个月、在 90℃ 条件下四个小时。在上述放电条件下给电池放电。充放电再重复进行五次。测量第五次的放电容量并以百分比的形式表示以便与放电容量 100% 进行对比。在实施例 3 至 5 和比较例 3、4 中每一个的 100% 容量,即,存贮前容量几乎互相相等。

存贮后膨胀率测量的结果示于表 3 中。当膨胀率为 5% 或更低时,使用中没有问题。结果是,5% 的膨胀率被用作评估参数。从表 3 中可以看出,实施例 3 具有膨胀率为 0-5%,证明了其自身的优异性。实施例 4 具有膨胀率为 0-3%,证明了其自身的优异性。实施例 5 具有膨胀率为 0-2%,证明了其自身的优异性。相反,比较例 3 具有高的膨胀率为 10-25%,23℃ 一个月条件下除外。比较例 4 具有高的膨胀率为 9-20%,但 23℃ 一个月条件下时除外。

[表 3]

存贮后膨胀率

温度储存条件	膨胀率				
	实施例 3 (平均粒径=10 μm)	实施例 4 (平均粒径=16 μm)	实施例 5 (平均粒径=22 μm)	比较例 3 (平均粒径=6 μm)	比较例 4 (平均粒径=8 μm)
23℃ 一个月	0%	0%	0%	0%	0%
35℃ 一个月	3%	2%	2%	10%	9%
45℃ 一个月	3%	2%	2%	15%	12%
60℃ 一个月	3%	3%	2%	20%	15%
90℃ 四小时	5%	3%	2%	25%	20%

从上面可以看出,实施例 3 至 5 采用的正极活性材料对于膨胀率来说产生了很优良的结果。更确切地说,在实施例 3 至 5 中,正极活性材料的平均粒径为 10-22 μm 。正极活性材料具有最小粒子直径为 5 μm ,最大粒子直径为 50 μm ,

比表面积为 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 或更低。

认为实施例3-5中正极活性材料对于膨胀率得到的优异结果具有下列原因。当存贮在高温下时电池膨胀的原因被认为是气体的产生。产生气体的原因被认为是由于正极活性材料的表面与电解液的接触，在表面上发生反应，分解气体二氧化碳或碳氢化合物产生。由于每一个实施例3至5的正极活性材料的表面积都比比较例3、4中正极活性材料的表面积要小，假定由于小的表面积参加反应，分解反应就会受到抑制。结果是，减少了因分解气体造成的电池的膨胀。

存贮后容量保持率的测量结果示于表4中。从表4可以看出，实施例3的容量保持率为94-98%，证明了它自身的优异性。实施例4的容量保持率为96-98%，证明了它自身的优异性。实施例5的容量保持率为97-98%，证明了它自身的优异性。相反，比较例3的容量保持率为90-95%，与实施例3至5相比它更低一些。比较例4的容量保持率为92-96%，与实施例1至3相比它更低一些。

[表4]

存贮后容量保持率

温度储存条件	容量保持率				
	实施例3 (平均粒径 =10 μm)	实施例4 (平均粒径 =16 μm)	实施例5 (平均粒径 =22 μm)	比较例3 (平均粒径 =6 μm)	比较例4 (平均粒径 =8 μm)
23℃一个月	97%	98%	98%	95%	96%
35℃一个月	96%	98%	98%	94%	95%
45℃一个月	95%	97%	97%	92%	93%
60℃一个月	94%	96%	98%	90%	92%
90℃四小时	98%	98%	98%	90%	94%

从上面可以看出，实施例3至5采用的正极活性材料对于容量保持率在存贮后产生了很好的结果。更确切地说，在实施例3至5中，正极活性材料的平均粒子直径为10-22 μm 。正极活性材料具有最小粒子直径为5 μm ，最大粒子直径为50 μm ，比表面积为 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 或更低。

认为实施例3至5中正极活性材料对于容量保持率得到的优异结果具有下列原因。由于每一个实施例3至5的正极活性材料的表面积都比比较例3、4中

正极活性材料的表面积要小,假定由于小的表面积参加反应,分解反应就会受到抑制。由于减少了反应面积,正极活性材料变坏的速度也得到了抑制。

从上面所述,按照本发明的第二个方面,当膨胀发生在使用金属箔壳体层压电子绝缘材料的非水凝胶或固体电解质聚合物二次电池被存贮在高温条件时,膨胀在二次电池中是一个显著的问题,该膨胀可以得到抑制。放电容量保持率可以得到提高。具体地说,正极活性材料是一种由锂和其它金属组成的复合氧化物,正极活性材料的平均粒子直径为 $10\text{--}22\mu\text{m}$,比表面积减少了,反应面积减少,结果是,当电池存贮在高温时气体的产生被抑制。可以阻止电池存贮在高温下发生的电池膨胀。因此,可以提高放电容量保持率。

下面将描述本发明的第三个方面的实施例。

[实施例 6]

(制造正极)

下述正极活性材料层组分的悬浮物用分散器被混合了四个小时,并被以一定方式涂覆在具有厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两侧。涂覆方式包括具有长度 160mm 的已涂覆部分和长度为 30mm 的未涂覆部分,它们被重复地涂覆在两侧。控制了两侧涂层的开始和结束位置以使它们互相重合。

正极活性材料层组分	重量份数
LiCoO_2 (平均粒子直径: $10\mu\text{m}$)	100
聚偏氟乙烯 (平均分子量: 300,000)	5
炭黑 (平均粒子直径: 15nm)	10
N-甲基-2-吡咯烷酮	100

上面阐述的正极活性材料 LiCoO_2 包含重量份数为 1 的碳酸锂 (Li_2CO_3)。

正极活性材料 LiCoO_2 包括 400ppm 的湿气。通过在真空中干燥正极活性材料 LiCoO_2 并控制干燥时间,正极活性材料 LiCoO_2 中的湿气被降低至 400ppm。

湿气的定量分析按照下面所述进行。提取 0.5g 正极活性材料的试样并加热至 250°C 以蒸发出湿气,并用卡尔费茨测量仪来测量湿气含量。

碳酸锂含量的定量分析如下所示。提取 2.0g 正极活性材料,并采用 A.GK. 二氧化碳分析方法(在 JISR9101 中记录的滴定方法)来分析。

尽管湿气也存在于其它材料中,如负极材料、凝胶、电解质,但它们中分

别含有的湿气都非常少。因此可以通过控制包含在正极活性材料中的湿气来控制存在于电池中的湿气。

正极两侧都被涂覆的原片被线压为 300kg/cm 所挤压。挤压后, 正极材料的厚度为 100 μ m、正极活性材料层的密度为 3.45g/cc。

(制造负极)

下述负极活性材料层组合物的悬浮物用分散器被混合了四个小时, 并被以一定方式涂覆在具有厚度为 10 μ m 的铜箔的两侧。涂覆方式包括具有长度 160mm 的已涂覆部分和长度为 30mm 的未涂覆部分, 它们被重复地涂覆在两侧。控制了两侧涂层的开始和结束位置以使它们互相重合。

负极活性材料层组分	重量份数
人造石墨(平均粒子直径: 20 μ m)	100
聚偏氟乙烯 (平均分子量: 300, 000)	15
N-甲基-2-吡咯烷酮	200

负极两侧都被涂覆的原片被线压为 300kg/cm 所挤压。挤压后, 负极材料的厚度为 90 μ m、正极活性材料层的密度为 1.30g/cc。

(含电解液的凝胶层的形成)

形成含电解液的凝胶层的组分在 70℃ 的加热状态被分散器混合一小时, 并在负极集电体两侧的负极活性材料层上被以一定方式涂覆以便具有 20 μ m 的厚度, 在正极集电体两侧的正极活性材料层上被以一定方式涂覆以便具有 20 μ m 的厚度。干燥器被控制以便只是碳酸二甲酯被基本上蒸发。

形成包含电解液的凝胶层的成分	重量份数
聚(六氟丙烯-偏氟乙烯)共聚物*1	5
碳酸二甲酯(DMC)	75
电解液(LiPF ₆ : 1.2mol/l)*2	20

*1: 六氟丙烯含量=重量比为 6 份

*2: 电解液用溶剂: 碳酸亚乙酯(EC)/碳酸亚丙酯(PC)/ γ -丁内酯(GBL)=4/3/3

形成含电解液的凝胶层的时候, 通过在预定温度为 60℃ 时设定电极预热器, 来加热正负极。

其上具有含电解液的凝胶层的原始负极被切割为宽度为 40mm 来制造负极带。原始正极被切割为宽度为 38mm 来制造带状正极体。

(电池的制造)

然后,导线被焊接至正负极上,而且正负极互相连接以便它们的电极活性材料层互相接触而且连接。所得产品被送至形成电池装置的组装部分。电池装置被夹在中间以使之被金属层压膜覆盖。通过焊接金属层压膜,图6中所示的非水凝胶聚合物二次电池被制造成了。正如前面所述,本实施方案的非水凝胶聚合物二次电池使用了铝层压品壳体。通过从外面按顺序堆叠尼龙、铝、铸塑聚丙烯(CPP)得到了金属层压膜。尼龙的厚度为 30 μ m,铝的厚度为 40 μ m,CPP 的厚度为 30 μ m。整个堆叠层的厚度为 100 μ m。

(实施例7至21)

除去正极活性材料中的碳酸锂和湿气含量之外,实施例7至21类似于实施例1。

确切的说,每一个实施例7至9中碳酸锂的含量都为一份重量。实施例7至9的湿气含量分别为 300ppm、200ppm、100ppm。

每一个实施例10至13中碳酸锂的重量百分含量为 0.15%。实施例10至13的湿气含量分别为 400ppm、300ppm、200ppm、100ppm。

每一个实施例14至17中碳酸锂的重量百分含量为 0.07%。实施例14至17的湿气含量分别为 400ppm、300ppm、200ppm、100ppm。

每一个实施例18至21中碳酸锂的重量百分含量为 0.01%。实施例18至21的湿气含量分别为 400ppm、300ppm、200ppm、100ppm。

评估了如上面所述的制成的实施例6至21。评估项目是膨胀率。现描述膨胀率,并按照下面所述进行测量。首先,每一个实施例电池在 4.2V、500mA 条件下充电两个半小时并测量了电池的厚度。然后,电池在 90℃下储存四个小时。存贮结束一个小时后每一个电池的厚度被测量。使用存贮前后厚度的变化作为膨胀量。按照下式来定义膨胀率。

$$\text{膨胀率}(\%) = (\text{膨胀量} / \text{存贮前电池的厚度}) \times 100$$

测量电池的厚度采用了下面的方法。具体地说,电池被安放在一个具有水平面的置物台上。一个平行于平面并大于电池表面部分的圆盘被降低至电池。在一个 300g 的载荷施加于圆盘上的状态下测量了电池的厚度。当电池表面部分

不是平面时，用电池表面的最高部分来测量厚度。

在图 6 中，L=62mm、W=35mm、D=3.8mm。装置面积是 56mm × 34mm=1904mm²。当电池表面部分是平面时，施加于电池上的压力为 0.16gf/mm²。

存贮后膨胀率的测量结果示于表 5 中。当膨胀率为 4%或更低时，使用中不会有问题。因此希望膨胀率是 4%或更低。

[表 5]

电池膨胀率

		碳酸锂（重量百分比）			
		1	0.15	0.07	0.01
湿气 (ppm)	400	9.00%	6.80%	6.00%	4.70%
	300	7.50%	4.00%	3.60%	3.00%
	200	6.40%	3.50%	2.80%	2.40%
	100	5.10%	2.80%	2.30%	2.00%

膨胀率 4%适用于在碳酸锂重量百分比为 0.15%的范围内，湿气含量为 300ppm 或更少。

正如上面所阐述的，通过控制正极活性材料中的碳酸锂和湿气含量，电池的膨胀率可以被减少至 4%或更低。认为膨胀率降低的原因如下所述。在正极活性材料包含有碳酸锂的情况下，当电池被存贮在高温环境下碳酸锂被热分解，结果产生二氧化碳。当湿气存在于正极活性材料时，湿气和电解质如 LiPF₆ 发生反应产生氟化氢。通过氟化氢的作用，碳酸锂的分解被促进，从而产生二氧化碳。认为产生二氧化碳是电池膨胀的原因。在此实施方案中，引起产生二氧化碳的碳酸锂和湿气的含量降低了。因此，假定二氧化碳的产生被抑制，则相应的电池膨胀也会得到抑制。

考虑到上述内容，对于本发明的第三项实施方案，正极活性材料是锂和过渡金属的复合氧化物，包含在正极活性材料中的碳酸盐重量百分含量等于或低于 0.15%。从而，存贮在高温下的电池的分解反应被抑制。因此，电池存贮在高温下的膨胀被抑制。

尽管这里没有详细阐述，类似的效果在使用其它层压膜的情况下也会发

生，这些层压膜具有不同于尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜被顺序层压所得到的结构。当使用金属膜或聚合物膜来代替层压膜的情况下，也会得到类似的结果。

尽管本发明已经通过前述的实施方案和实施例所阐述，本发明并不局限于这些实施方案和实施例而是能够做改变。例如，尽管在实施方案和实例中已经阐述了每种使用包含锂盐的凝胶电解质、非水溶剂和聚合物材料的二次电池，代替凝胶电解质，也可以使用其它的电解质如，由溶解锂盐至溶剂中得到的液体电解质、分散锂盐进入聚乙二醇的固体电解质或具有离子电导的聚合物化合物如丙烯酸系聚合物化合物。

在前述的实施方案和实施例中，采用两个膜 30a、30b 作为封装元件 30，电池装置 20 用这两个膜 30a、30b 来密封。也可能折叠单个膜，紧密连接膜的外围，并将电池装置 20 密封在折叠膜中。

更进一步，在前述的实施方案和实施例中已经作为具体实例阐述了该种二次电池。本发明也可以被使用在其它形状的电池中条件是使用膜态封装元件。另外，尽管在前述技术方案和实例中已经阐述了无水二次电池，本发明也可使用于其它电池如一次电池。

正如上面所阐述的，本发明的电池中，非水电解质中游离酸的质量百分比浓度被降低到了 60ppm。因此，可以减少气体氯化物的产生和因电池中腐蚀反应产生的气体。因此，即使使用膜态封装元件时，由于膨胀引起的形状的改变效应会被阻止并且即使电池存贮在高温环境下时形状也能够被保持。

也可能减少因以下反应电极反应物的消耗，这些反应是在电池系统中游离酸和电极反应物之间反应产生的。也产生了如下的效果，即阻止了电池特性的变坏。

本发明的第二个方面产生效果如，因为正极活性材料是锂和过渡金属的复合氧化物，而且正极活性材料的平均粒子直径为 10-22 μm ，所以可以减少因电池存贮在高温条件下造成的电池的膨胀。也可以提高放电容量保持率。

本发明的第三个方面产生效果如，因为正极活性材料是锂和过渡金属的复合氧化物，而且包含在正极活性材料中的碳酸盐化合物重量百分含量为 0.15%。因此，可以抑制因储存在高温下而引起的非水电解质电池的膨胀。

很显然，按照上面的教导可以对本发明进行许多修正和改变。因此可以理解在附加的权利要求书的范围内，本发明可以在除了上述具体说明之外的其它

方面被实施。

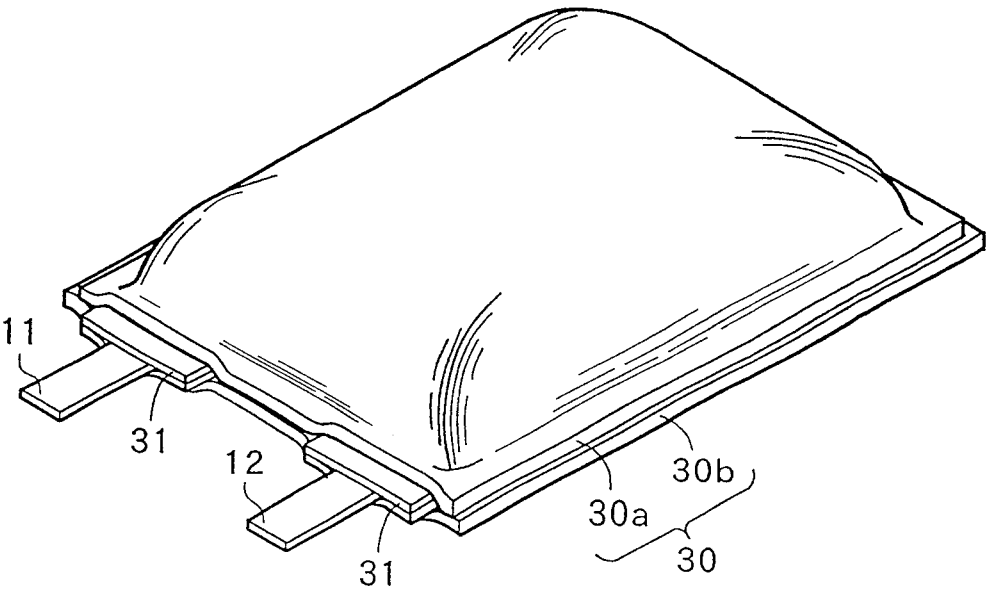


图 1

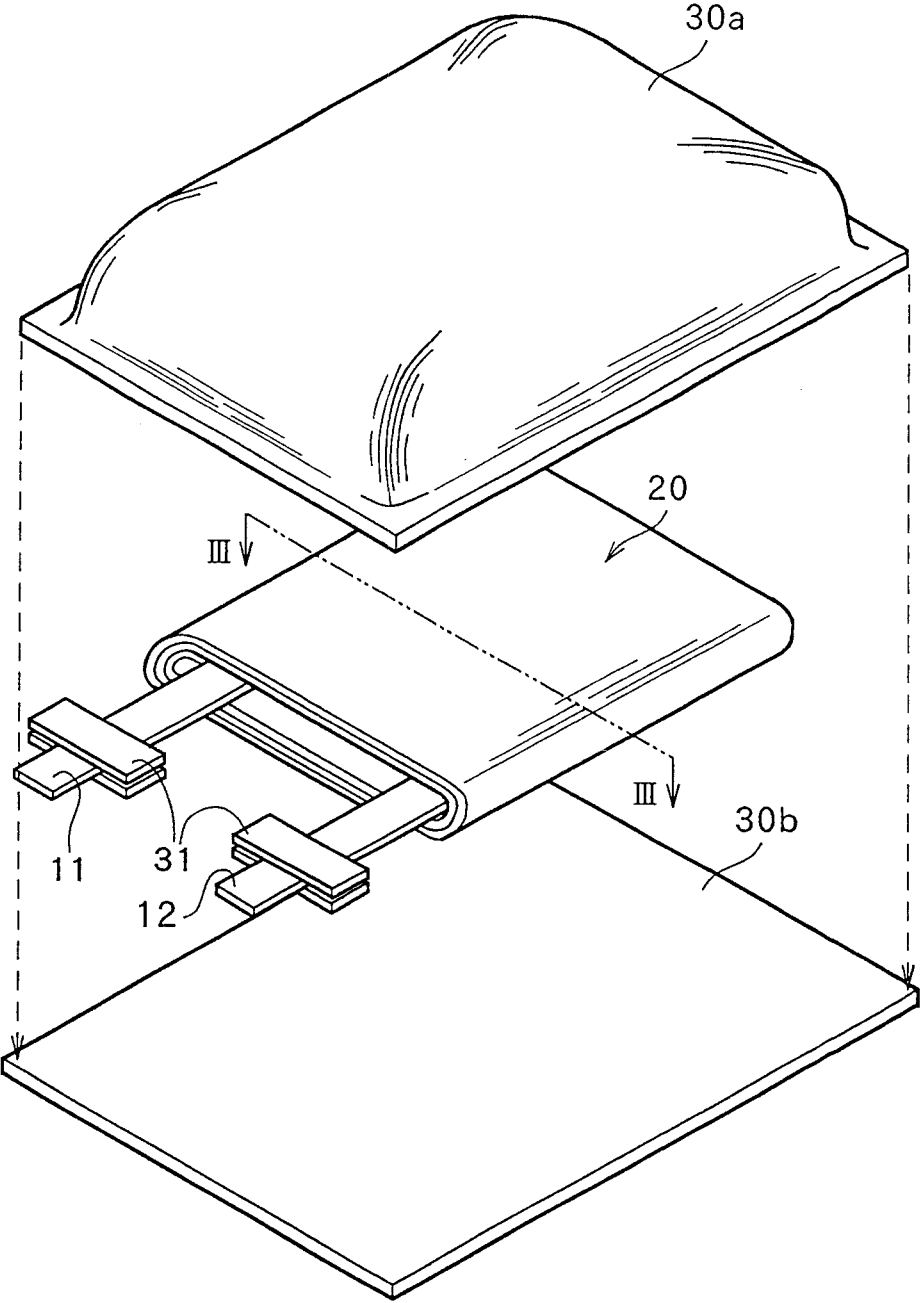


图 2

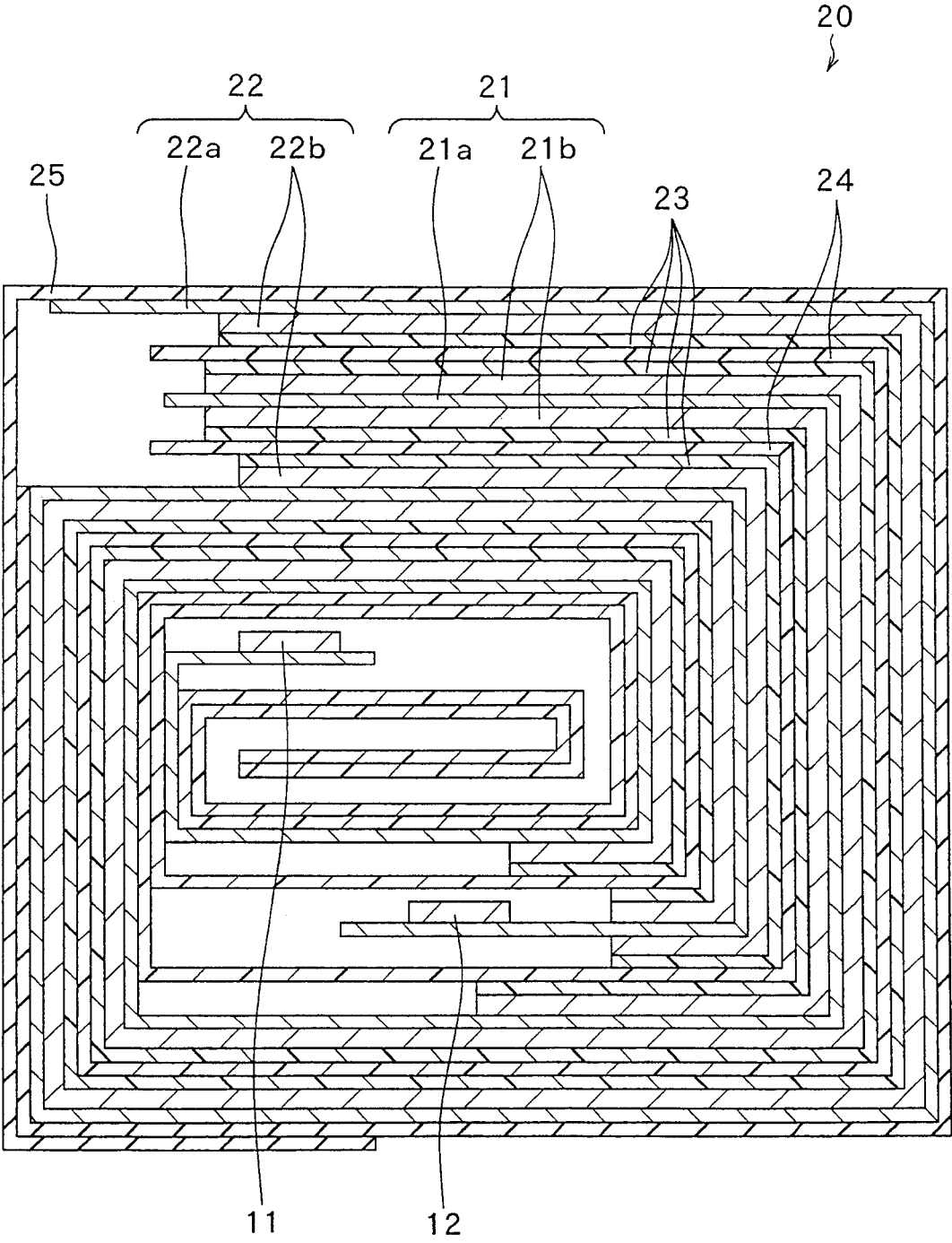
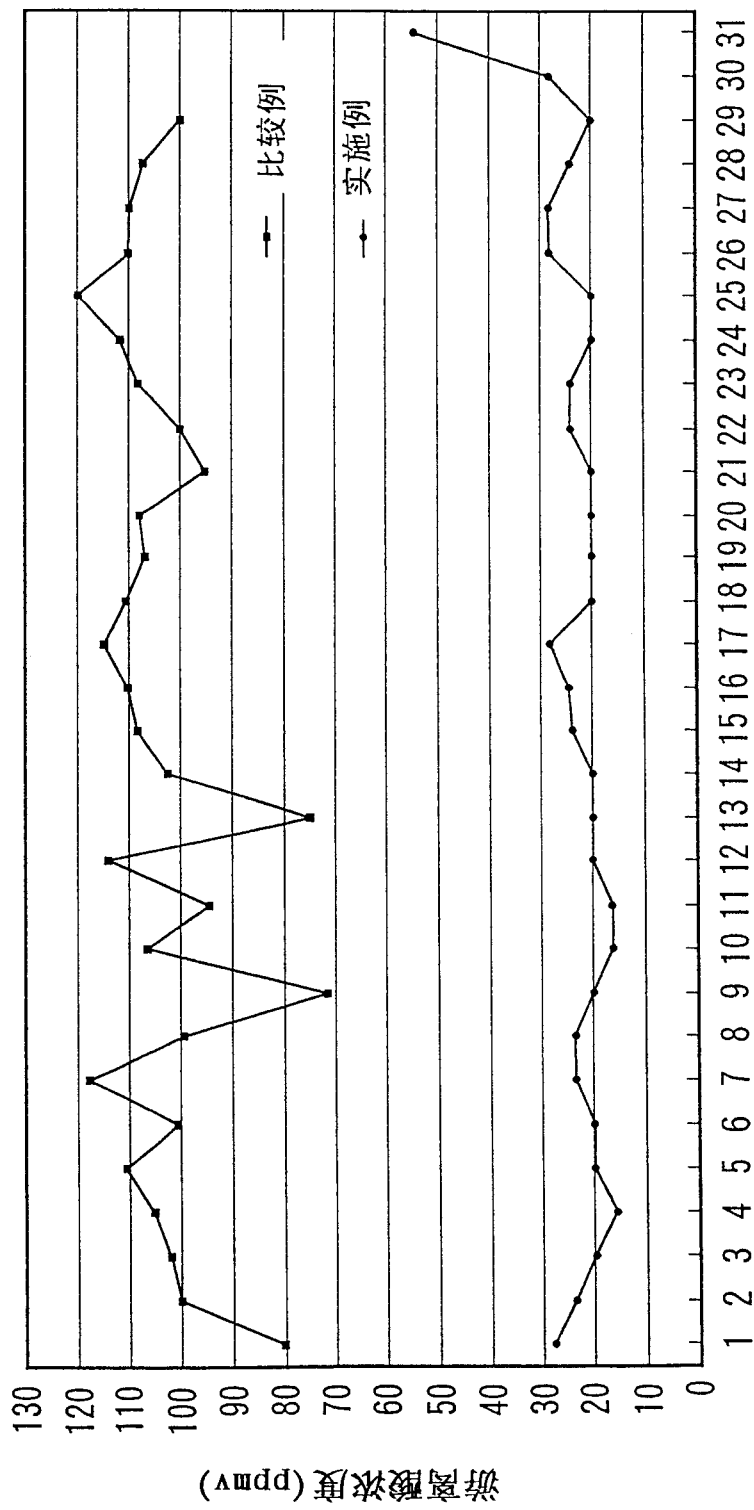
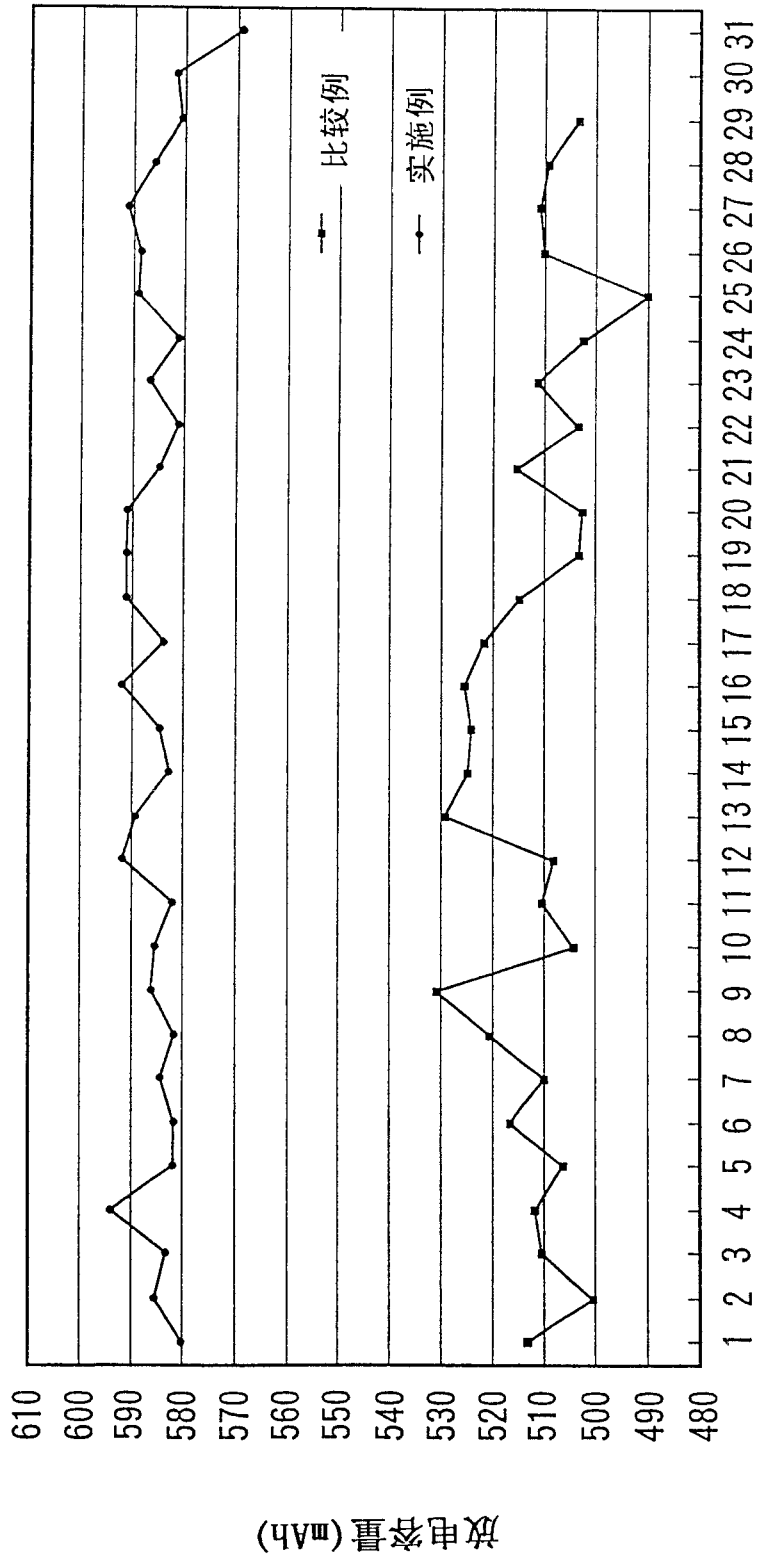


图 3



实施例和比较例

图 4



实施例和比较例

图 5

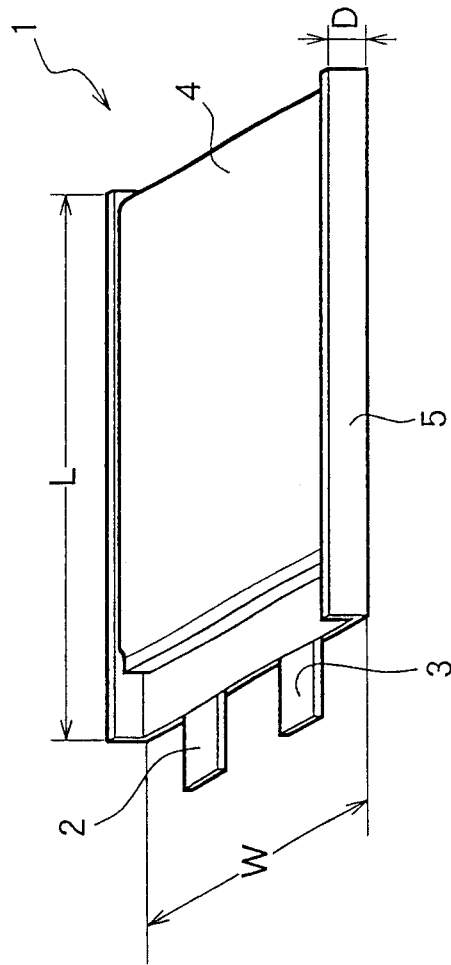


图 6