

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 6/18

H01M 10/38 H01M 10/40



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00102411.6

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1149697C

[22] 申请日 2000.2.23 [21] 申请号 00102411.6

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 23 [33] JP [31] 045325/1999

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 后藤习志

审查员 刘 颖

[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

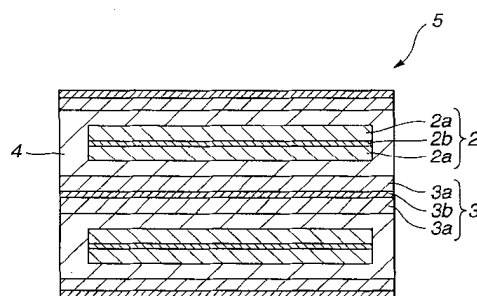
代理人 王以平

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 8 页

[54] 发明名称 固态电解质电池

[57] 摘要

本发明披露了一种具有高的能量密度并且可以避免内部短路的固态电解质电池，所述固态电解质电池包括：正电极；面向所述正电极设置的负电极；以及被至少形成在正电极和负电极的至少一个主要表面上的固态电解质层；所述正电极和负电极的具有所述固态电解质层的主要表面相互面对地层叠设置；所述正电极和负电极中的一个小于所述正电极和负电极中的另一个，形成在所述较小的电极上的固态电解质层大于所述较小的电极。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种固态电解质电池，其包括：

正电极；

面向所述正电极设置的负电极；以及

至少形成在正电极和负电极的至少一个主要表面上的固态电解质层；其特征在于：

所述正电极和负电极的具有所述固态电解质层的主要表面相互面对地层叠设置；

所述正电极和负电极中的一个小于所述正电极和负电极中的另一个，形成在所述较小的电极上的固态电解质层大于所述较小的电极；以及

其中所述正电极的尺寸小于所述负电极的尺寸。

2. 如权利要求1所述的固态电解质电池，其中形成在所述正电极上的所述固态电解质层基本上和形成在所述负电极上的所述固态电解质层的尺寸相同。

3. 如权利要求1所述的固态电解质电池，其中所述正电极被所述固态电解质层所覆盖。

4. 如权利要求1所述的固态电解质电池，其中所述正电极和所述负电极都是带状的，并且在层叠状态下沿纵向被卷绕。

5. 如权利要求1所述的固态电解质电池，其中所述固态电解质层含有溶胀剂并被形成凝胶。

6. 如权利要求3所述的固态电解质电池，其中形成在所述正电极上的所述固态电解质层基本上和形成在所述负电极上的所述固态电解质层的尺寸相同。

7. 如权利要求3所述的固态电解质电池，其中所述正电极和所述负电极都是带状的，并且在层叠状态下沿纵向被卷绕。

8. 如权利要求3所述的固态电解质电池，其中所述固态电解质层含有溶胀剂并被形成凝胶。

固态电解质电池

技术领域

本发明涉及一种固态电解质电池，其中正电极和负电极和固态电解质的中间层层叠在一起。

背景技术

近来，便携式电子设备，例如内装镜头的录像机、便携式电话或笔记本个人计算机已经进入市场，并且一直试图减少其体积或重量。作为这些电子设备的便携式电源的电池也需要具有小的体积和重量。作为能够满足这些要求的电池，已经研制了锂离子电池，并且已经投入工业应用。在这些锂离子电池中，其中具有浸入的电解质溶液的多孔的高分子隔离器被用作设置在正负电极之间的离子导体。整个电池被封装在结实的金属容器中，以便避免电解液泄漏。

在另一方面，具有固态电解质的电池，其中在正负电极之间具有固态电解质作为离子导体，因而，其中不可能发生液体泄漏，通过使封装简化，可以指望实现减少电池的体积和重量。特别是高分子固态电解质，其中包括固态溶解的锂盐，或者凝胶状固态电解质，其在基体共聚物中含有电解液，是有吸引力的。

这种固态电解质电池可以用下述的方式制造。图1表示层叠的电极组件5，其包括和固态电解质层的中间层叠置在一起的正电极2和负电极3。

关于正电极2，一种正电极的混合物，其含有用作正电极的活性材料、起电剂和黏合剂，被均匀地涂覆在正电极电流集电器2a的两个表面上，并在原地干燥，从而形成用作正电极的活性材料层2b。在干燥之后，所得到的干燥的产物用轧机轧制，从而形成正电极板。

关于负电极3，一种负电极的混合物，其含有用作负电极的活性材料和黏合剂，被均匀地涂覆在负电极电流收集器3a的两个表面上，并在原地干燥，从而形成用作负电极的活性材料层3b。在干

燥之后，所得到的干燥的产物用轧机轧制，从而形成负电极板。

关于固态电解质层 12，一种溶液状的电解质溶液，其含有无水的溶剂、电解质盐和基体聚合物，被均匀地涂覆在正电极板和负电极板的两个表面上，并在原地干燥从而除去溶剂。这在用作正电极的活性材料层 2b 上和用作负电极的活性材料层 3b 上形成胶状的固态电解质层 12。

具有固态电解质层 12 的正电极板例如被切割成为矩形条。然后把要作为引线焊接部分的固态电解质层 12 和用作正电极的活性材料层 2b 的一部分刮去。在这些部分中，焊接上引线从而形成具有固态电解质层 12 的正电极 2。

具有固态电解质层 12 的负电极板例如被切割成为矩形条。然后把要作为引线焊接部分的固态电解质层 12 和用作负电极的活性材料层 3b 的一部分刮去。在这些部分中，焊接上引线从而形成具有固态电解质层 12 的负电极 3。

最后，具有固态电解质层 12 的正电极 2 和负电极 3 被叠置在一起而形成图 1 所示的层叠的电极组件 5。利用一种外部膜片把这种层叠的电极组件 5 捆紧，并在减少的压力下使外部膜片的外边缘部分热熔，并被密封从而把电极卷封装在外部膜片中而制成固态电解质电池。

在上述的固态电解质电池中，减少固态电解质层 12 的厚度，从而改进能量密度是有效的。不过，如果固态电解质层 12 的厚度被减少，固态电解质层 12 在外部撞击下便容易断裂，因而可能导致内部短路。因而，不能通过减少固态电解质层的厚度来改善能量密度。

由于固态电解质层 12 的较薄的厚度而引起内部短路增加的原因之一是，对于常规的固态电解质电池，正电极 2 和负电极 3 的末端被在层叠的电极组件 5 的末端露出，使得当层叠的电极组件 5 要被密封在外部膜片内时，外部压力被施加于层叠的电极组件 5 上，结果使得负电极 3 的端部在层叠的电极组件 5 的端部弯曲，从而引起和正电极 2 短路。固态电解质层 12 的厚度越薄，正电极 2 和负电极 3 之间的隔离越小，因而短路的可能性越大。

由固态电解质层 12 的较薄的厚度而引起的另一个问题是来自

电极表面的粉末碎片。当把电极层叠在一起时，电极或者金属集电器的活性材料的粉末落下而被夹在电极之间。如果固态电解质层 12 具有一个减少的厚度，在固态电解质层 12 中便产生小孔从而引起内部短路。这种粉末碎片最多地发生在正电极 2 上。

发明内容

因此，本发明的目的在于，提供一种具有高的能量密度的固态电解质电池，其中可以避免发生内部短路。

本发明提供一种固态电解质电池，其包括：正电极；面向所述正电极设置的负电极；以及至少形成在正电极和负电极的至少一个主要表面上的固态电解质层；其特征在于：所述正电极和负电极的具有所述固态电解质层的主要表面相互面对地层叠设置；所述正电极和负电极中的一个小于所述正电极和负电极中的另一个，形成在所述较小的电极上的固态电解质层大于所述较小的电极；以及其中所述正电极的尺寸小于所述负电极的尺寸。

在按照本发明的固态电解质电池中，形成在正电极和负电极中较小的一个上的固态电解质层大于较小的电极，较小的电极的端部被固态电解质层覆盖，从而阻止正电极和负电极在电极端部相互接触而发生短路。

因而，利用本发明，尽管具有减少的固态电解质层的厚度，但是可以避免发生内部短路，因而可以实现具有高的能量密度的优良的固态电解质电池。

附图说明

图 1 是表示常规的层叠的电极组件的结构截面图；

图 2 是表示按照本发明的无水电解质电池的结构透视图；

图 3 是在图 2 的无水溶剂中使用的层叠的电极组件的结构透视图；

图 4 是沿图 3 的 X-Y 取的截面图；

图 5 是表示正电极的结构透视图；

图 6 是表示负电极的结构透视图；

图 7 是表示固态电解质层被形成在图 5 的正电极上的状态的透

视图；

图 8 是表示固态电解质层被形成在图 5 的负电极上的状态的透视图；

图 9 是表示层叠的电极组件的另一种结构的透视图；

图 10 是表示包括被卷在一起的正负电极的电极卷的结构透视图。

具体实施方式

下面参照附图说明本发明的优选实施例。

图 2 到图 4 表示用于实施本发明的凝胶电解质电池的示意的结构。在这种凝胶电解质电池中，凝胶电解质电池 1 包括如图 3 和 4 所示的层叠的电极组件 5，其被由绝缘材料制成的外部膜片 6 包裹和密封。参见图 3 和图 4，这种层叠的电极组件 5 包括多组，每组由正电极 2、面对正电极 2 设置的负电极 3 和被设置在正电极 2 与负电极 3 之间的凝胶电解质层 4 构成。在这种层叠的电极组件 5 中，多个正电极 2 和多个负电极 3 与置于其间的凝胶电解质层 4 层叠在一起。正电极端子 7 和负电极端子 8 分别和正电极 2 以及负电极 3 相连。正电极端子 7 和负电极端子 8 被夹在外部膜片 6 的周边部分的密封的开口中。

用于正电极 2 的活性材料层 2a 被形成在正电极电流集电器 2b 的两个表面上，如图 4 所示。正电极电流集电器 2b 例如可以是金属箔，例如铝箔。

用于正电极 2 的活性材料可以是复合氧化物，例如锂钴酸盐、锂镍酸盐或锂锰酸盐，这些复合氧化物部分地由其它过渡金属、过渡金属化合物，例如二氧化锰或五氧化钒，以及过渡金属硫属化合物，例如硫化铁置换。

在负电极 3 中，用于负电极 3 的活性材料层 3a 被形成在负电极电流集电器 3b 的两个表面上。负电极电流集电器 3b 例如可以是金属箔，例如铜箔。

作为用于负电极的活性材料，可以使用能够掺杂锂的和非掺杂锂的材料。这些材料例如可以是高温碳、焦炭、碳黑例如乙炔碳黑、碳材料例如石墨、玻璃碳、活性炭、碳纤维、有机高分子烧结材料、

烧结咖啡豆、烧结的纤维素或烧结的竹子，以及导电聚合物，例如金属锂、锂合金或多炔。

凝胶电解质层 4 含有电解质盐、基体聚合物和溶胀剂作为增塑剂。

作为电解质盐，例如可以单独使用或者结合使用 LiPF_6 ， LiAsF_6 ， LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ， $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 。

对于基体聚合物的化学结构没有限制，只要其在室温下的离子导电率不低于 1mS/cm 。基体聚合物的材料例如可以是聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟乙烯、聚乙烯氧化物、聚丙烯氧化物、聚磷化物、聚硅氧烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸盐。

作为溶胀剂，无水溶剂例如乙烯碳酸盐、丙烯碳酸盐、丁烯碳酸盐、 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、1,3-二恶烷、乙酸甲酯、丙酸甲酯、二甲基碳酸盐、二乙基碳酸盐或乙基碳酸盐可以单独或组合使用。

在按照本发明的凝胶电解质电池 1 中，正电极 2 的尺寸小于负电极 3，如图 5 和图 6 所示。在正电极 2 的活性材料层 2a 上，形成有其尺寸大于正电极 2 的凝胶电解质层 4，以便覆盖正电极 2，如图 7 所示。在另一方面，在负电极 3 的活性材料层 3a 上，形成有另一个凝胶电解质层 4，如图 8 所示。

具有凝胶电解质层 4 的正电极 2 和负电极 3 通过凝胶电解质层 4 被层叠在一起，如图 3 和 4 所示。因为正电极 2 被封装在凝胶电解质层 4 中，所以在把正电极 2 和负电极 3 装配在一起而成为层叠的电极组件 5 时，正电极 2 不会在层叠电极组件 5 的端部露出。

因此，在这种凝胶电解质电池 1 中，当在外部膜片 6 中封装层叠的电极组件 5 时，对层叠的电极组件 5 施加外部压力，使得负电极 3 的端部翘曲，因为正电极 2 的端部被凝胶电解质覆盖，负电极 3 和正电极 2 不会相互接触，因而显著地减少了内部短路。

此外，在这种凝胶电解质电池 1 中，正电极 2 的端部被凝胶电

解质覆盖而减少内部短路，如上所述，便可以减少正电极 2 和负电极 3 之间的凝胶电解质层 4 的厚度。因而，在这种凝胶电解质电池 1 内，用于正电极 2 的活性材料层 2a 或用于负电极 3 的活性材料层 3a 的间距被增加一个相应于凝胶电解质层 4 的被减少的厚度，因而能够使能量密度相应地增加。

此外，在这种凝胶电解质电池 1 中，形成在负电极 3 的活性材料层 3a 上的凝胶电解质层 4 的尺寸可以大于负电极 3，使得覆盖住负电极 3，如图 9 所示。通过利用凝胶电解质不仅覆盖正电极 2 的端部，而且覆盖负电极 3 的端部可以更完全地阻止负电极 3 和正电极 2 接触，从而更有效地减少内部短路。而且，通过这样设置凝胶电解质层 4，使得其尺寸大于负电极 3，可以阻止电极或金属集电器的粉末碎片。这可以阻止电极或金属集电器的活性材料的粉末在电极被层叠期间被夹住，从而消除否则由凝胶电解质层 4 的断裂而引起的内部短路。

为了制备正电极 2，一种正电极的混合物，其含有正电极的活性材料层和黏合剂，被均匀地涂覆在金属箔例如铝箔上，其作为正电极电流集电器 2b。所得组件在原地干燥，从而制备具有正电极的活性材料层 2a 的正电极板。作为用于正电极混合物的黏合剂，可以使用任何合适的已知黏合剂。此外，在正电极混合物中，可以加入已知的添加剂。

然后把正电极板切成矩形。把要焊接引线例如铝的正电极 2 的活性材料层 2a 的部分刮去。然后焊上铝引线，作为正电极端子 7。这便得到正电极 2。

然后在正电极 2 的活性材料层 2a 上形成凝胶电解质层 4。为了形成凝胶电解质层 4，首先把电解质盐溶解在无水溶剂中，从而制备无水电解质溶液。把这种无水电解质溶液加入基体聚合物中并充分搅拌，以便溶解基体聚合物而获得溶胶状的电解质溶液。

然后把这种电解质溶液均匀地涂覆在被置于平的玻璃板上的正电极 2 上。此时，电解质溶液不仅被涂覆在正电极 2 的活性材料层

2a 上,而且还被涂覆在活性材料层 2a 的外部的玻璃板上。然后把得到的组件冷却到室温,使基体聚合物形成胶体而在活性材料层 2a 上得到凝胶电解质层 4。这种正电极 2 然后被翻转,以类似的方式在相对侧的活性材料层 2a 上涂覆电解质溶液。所得组件然后在原地干燥。这样便在正电极 2 的两侧上形成了凝胶电解质层 4。

然后把凝胶电解质层 4 切开,使得凝胶电解质层 4 在正电极 2 的每端向外伸出例如 1mm。这使得正电极 2 具有从正电极 2 的活性材料层 2a 的端部延伸预定宽度的凝胶电解质层 4。

为了制备负电极 3,一种负电极的混合物,其含有负电极 3 的活性材料层 3a 和黏合剂,被均匀地涂覆在金属箔例如铜箔上,其作为负电极电流集电器 3b,从而得到具有负电极 3 的活性材料层 3a 的负电极板。作为用于负电极混合物的黏合剂,可以使用任何合适的已知黏合剂。此外,在负电极混合物中,可以加入已知的添加剂。

然后在负电极板的负电极 3 的活性材料层 3a 上形成凝胶电解质层 4。为了制备凝胶电解质层 4,把按照上述制备的预定量的电解质溶液涂覆在活性材料层 3a 上。所得产品然后在室温下冷却,使基体聚合物成为胶体,从而在负电极 3 的活性材料层 3a 上形成凝胶电解质层 4。

然后把具有凝胶电解质层 4 的负电极板切成矩形。把要焊接引线例如铝的凝胶电解质层 4 的活性材料层 3a 的部分刮去。然后焊上铝引线,作为负电极端子 8。这便得到具有凝胶电解质层 4 的负电极 3。

按照上述制备的正电极 2 和负电极 3 被粘合在一起,使其具有凝胶电解质层 4 的一侧彼此相对,并对它们施加压力而形成层叠的电极组件 5。

最后,层叠的电极组件 5 被封装在由绝缘材料制成的外部膜片 6 内,并把正电极端子 7 和负电极端子 8 固定在密封的开口中,从而得到凝胶电解质电池 1。

在上述实施例中,矩形的正电极 2 和矩形的负电极 3 被层叠在

一起而形成层叠的电极组件 5。不过，本发明不限于这种结构，也可应用于这样的结构，其中带状的正电极 2 和带状的负电极 3 被层叠在一起而形成层叠的电极组件，然后将其沿纵向卷绕而形成电极卷。

本发明的凝胶电解质电池 1 可以是圆柱形的或者是方形的，没有任何限制。此外，本发明可以制成各种尺寸，例如薄型的或大尺寸的电池。

此外，在上述的实施例中，固态电解质电池是含有溶胀剂的并使用凝胶状固态电解质的凝胶电解质电池 1。不过，本发明不限于这种结构，其可以应用于使用不含溶胀剂的固态电解质的固态电解质电池。本发明可以应用于原电池和二次电池。

为了证实本发明的效果，制备了一种凝胶电解质电池，并对其特性进行了评价。

例 1

首先制备正电极如下：

在制备正电极时，0.5mol 的锂碳酸盐和 1mol 的钴碳酸盐被混合在一起，并在空气中在 900℃ 下烧结 5 小时而制备作为正电极的活化材料层的 LiCoO_2 。按重量 91 份的 LiCoO_2 、作为起电剂的 6 份的石墨和作为黏合剂的 3 份的聚偏氟乙烯被混合在一起，并被分散在 N-甲基吡咯烷酮中而形成泥浆，把这种泥浆均匀地涂覆在由 20 微米厚度的铝箔制成的正电极集电器的两个表面上，并在原地干燥而形成正电极的活化材料层。干燥的组件用轧机轧制而形成正电极板。正电极的活化材料层的密度是 3.6g/cm^3 。

按照上述制备的正电极板被切割而得到具有 $30\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的部分和 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的引线焊接部分的形状。引线焊接部分的正电极的活化材料层被刮去并焊上铝引线而形成正电极端子，从而制成正电极。

在按照上述制备的正电极上形成凝胶电解质层。为了形成凝胶电解质层 4，按重量 42.5 份的乙烯碳酸盐、42.5 份的丙烯碳酸盐和

15 份的 LiPF_6 被混合在一起形成增塑剂。按重量 30 份的这种增塑剂、10 份的聚合比为 97: 3 的 1, 1-二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、60 份的四氢呋喃被混合在一起并溶解而成为溶胶状的电解质溶液。

然后把这种电解质溶液均匀地涂覆在被置于平的玻璃片上的正电极上。此时, 电解质溶液不仅被涂覆在正电极上, 而且也被涂覆在处于正电极外部的玻璃板部分上。然后使所得组件干燥以便除去四氢呋喃。然后正电极被翻过来, 用类似方式把电解质溶液涂覆在正电极的反面上。然后所得组件干燥。用这种方式, 在正电极的两面上形成厚度为 12.5 微米的凝胶电解质层。

然后把凝胶电解质层 4 切开, 使得凝胶电解质层 4 在正电极 2 的各个端部向外伸出 1mm。用这种方式, 得到一种正电极, 其中在正电极的活性材料层的端部的外面 1mm 的正电极的表面部分涂覆凝胶电解质层。

负电极的制备方法如下:

在制备负电极时, 按重量 90 份的石墨和 10 份的聚偏氟乙烯被混合在一起, 并被分散在 N-甲基吡咯烷酮中而形成泥浆, 把这种泥浆均匀地涂覆在由 10 微米厚度的铜箔制成的负电极集电器的两个表面上而形成负电极的活化材料层。所得组件在原地干燥, 并用轧机轧制而形成负电极板。负电极的活化材料层的密度是 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后, 在负电极板上形成凝胶电解质层。为了形成凝胶电解质层, 按上述方法制备的电解质溶液被均匀地涂覆在负电极板的两个表面上, 并在原地干燥以便除去四氢呋喃。用这种方式, 在负电极的活性材料层上形成 12.5 微米厚度的凝胶电解质层。

按照上述制备的负电极板被切割而得到具有 $32\text{mm} \times 52\text{mm}$ 的部分和 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的引线焊接部分的形状。引线焊接部分的负电极的凝胶电解质层和活化材料层被刮去, 并焊上镍引线而形成负电极端子, 从而制成负电极。

然后, 在两面具有凝胶电解质层的几个正电极和同样在两面具有凝胶电解质层的几个负电极按照负电极、正电极、负电极、正电

极和负电极的顺序被层叠在一起而形成层叠的电极组件。

最后，层叠的电极组件被外部膜片夹紧，所述外部膜片包括 25 微米厚的尼龙层、40 微米厚的铝层和 30 微米厚的聚丙烯膜，并从最外层按照这个顺序被层叠在一起，并把外部膜片的外部边缘加热熔化，并在减少的压力下密封，从而把层叠的电极组件封装在外部膜片中。此时，正电极端子和负电极端子被固定在外膜片的密封开口中。这样便制成了凝胶电解质电池。

对照例 1

除去按下述方式制备正电极之外，以和例 1 相同的方式制备凝胶电解质电池：

首先，以和上例相同的方式制备正电极板和电解质溶液。

然后，在正电极板上形成凝胶电解质层。为了形成凝胶电解质层，把电解质溶液均匀地涂覆在正电极板的两面上，并在原地干燥以便除去四氢呋喃而在正电极板上形成 12.5 微米厚的凝胶电解质层。

具有凝胶电解质层的正电极板被切割而得到具有 30mm×50mm 的部分和 5mm×5mm 的引线焊接部分的形状。引线焊接部分的正电极的凝胶电解质层和活化材料层被刮去，并焊上铝引线而形成在两面具有 12.5 微米厚的凝胶电解质层的正电极。

对照例 2

除去把正电极和负电极上的凝胶电解质层的厚度设置为 50 微米外，以和对照例 1 相同的方式制备凝胶电解质电池。

对照例 3

除去把正电极和负电极上的凝胶电解质层的厚度设置为 100 微米外，以和对照例 1 相同的方式制备凝胶电解质电池。

在上述的例 2 和对照例 4-6 中，带状的正负电极被层叠在一起并沿纵向卷绕而形成用于制备电池的电极卷。

例 2

首先，以和例 1 相同的方式制备正电极板、负电极板和电解质

溶液。

具有凝胶电解质层的正电极板被切割而得到具有 $50\text{mm} \times 260\text{mm}$ 的部分和 $50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的引线焊接部分的形状。引线焊接部分的正电极的活化材料层被刮去，并焊上引线而形成正电极端子，从而制成正电极。

在按上述方法制备的正电极上，形成凝胶电解质层。为了形成凝胶电解质层，在被置于平的玻璃片上的正电极上均匀地涂覆电解质溶液。此时，电解质溶液不仅被涂覆在正电极上，而且还被涂覆在位于正电极外部的玻璃片上。然后把所得组件在原地干燥，以便除去四氢呋喃。然后把正电极翻过来，并用类似方式在正电极的反面涂覆电解质溶液。使所得组件干燥。用这种方式，在正电极的两面形成厚度为 12.5 微米的凝胶电解质层。

然后把凝胶电解质层 4 切开，使得凝胶电解质层 4 在正电极 2 的各个端部向外伸出 1mm。从而得到一种正电极，其中在正电极的活性材料层的端部的外面 1mm 的正电极的表面的 12.5 微米内的部分涂覆有负电极 2 的凝胶电解质层。

在另一方面，在负电极板上形成凝胶电解质层。电极板被切割而得到具有 $22\text{mm} \times 300\text{mm}$ 的部分和 $52\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的引线焊接部分的形状。引线焊接部分的负电极的凝胶电解质层和活化材料层被刮去，并焊上镍引线而形成负电极端子，从而制成负电极。

按照上述制备的在其两侧分别具有凝胶电解质层的带状正负电极被层叠在一起而形成层叠组件，然后将其沿纵向卷绕而形成电极卷。

这电极卷被外部膜片夹紧，所述外部膜片包括 25 微米厚的尼龙层、40 微米厚的铝层和 30 微米厚的丙烯膜，并从最外层按照这个顺序被层叠在一起，并把外部膜片的外部边缘加热熔化，并在减少的压力下密封，从而把电极卷封装在外部膜片中。此时，正电极端子和负电极端子被固定在外膜片的密封开口中。这样便制成了凝胶电解质电池。

对照例 4

除去用下述方法制备正电极外，以和例 2 相同的方式制备凝胶电解质电池。

首先，以和例 1 相同的方式制备正电极板和负电极板。

然后，在正电极板上形成凝胶电解质层。为了形成凝胶电解质层，把电解质溶液均匀地涂覆在正电极板的两面上，并在原地干燥以便除去四氢呋喃而在正电极板的活性材料层上形成 12.5 微米厚的凝胶电解质层。

具有凝胶电解质层的正电极板被切割而得到具有 50mm × 260mm 的部分和 50mm × 5mm 的引线焊接部分的形状。引线焊接部分的正电极的凝胶电解质层和活化材料层被刮去，并焊上铝引线而形成在两面具有 12.5 微米厚的凝胶电解质层的正电极。

对照例 5

除去把正电极和负电极上的凝胶电解质层的厚度设置为 50 微米外，以和对照例 4 相同的方式制备凝胶电解质电池。

对照例 6

除去把正电极和负电极上的凝胶电解质层的厚度设置为 100 微米外，以和对照例 4 相同的方式制备凝胶电解质电池。

按上述方法制备的例 1 和例 2 以及对照例 1-6 的凝胶电解质电池中，测量了内部短路的发生率和能量密度。同时，对各个例子和对照例进行了 50 次测量。能量密度是 50 个电池的平均值，不包括引线和外部部分。

例 1 和例 2 以及对照例 1-6 的凝胶电解质电池的能量密度和内部短路发生率的测量结果如表 1 所示：

表 1

	内部短路发生率(%)	能量密度(Wh/l)
例 1	2	347.2
例 2	6	444.5
对照例 1	100	347.2
对照例 2	46	223.2
对照例 3	4	151.2
对照例 4	100	444.5
对照例 5	38	283.0
对照例 6	8	189.4

由表 1 可见, 例 1 的电池比对照例 1-3 的电池具有较高的能量密度和较低的内部短路发生率。还可以看出, 其中正负电极被制成电极卷的例 2 的电池, 比对照例 4-6 的电池具有较高的能量密度和较低的内部短路发生率。

可以看出, 通过使正负电极被凝胶电解质覆盖, 可以阻止正负电极之间的接触, 从而显著地减少内部短路。而且, 因为可以通过利用凝胶电解质覆盖正负电极而使内部短路发生率减少, 所以正负电极之间的凝胶的厚度可以被减少, 从而改善能量密度。

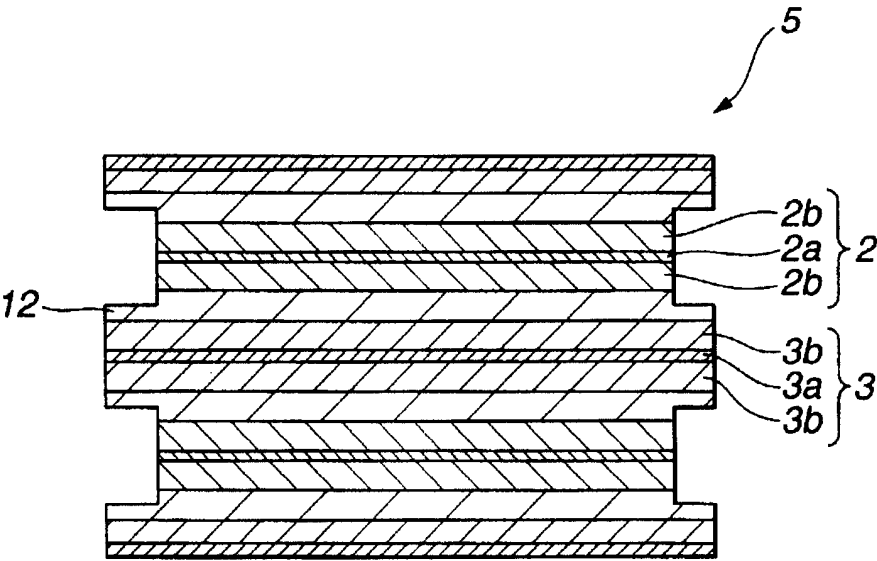


图1

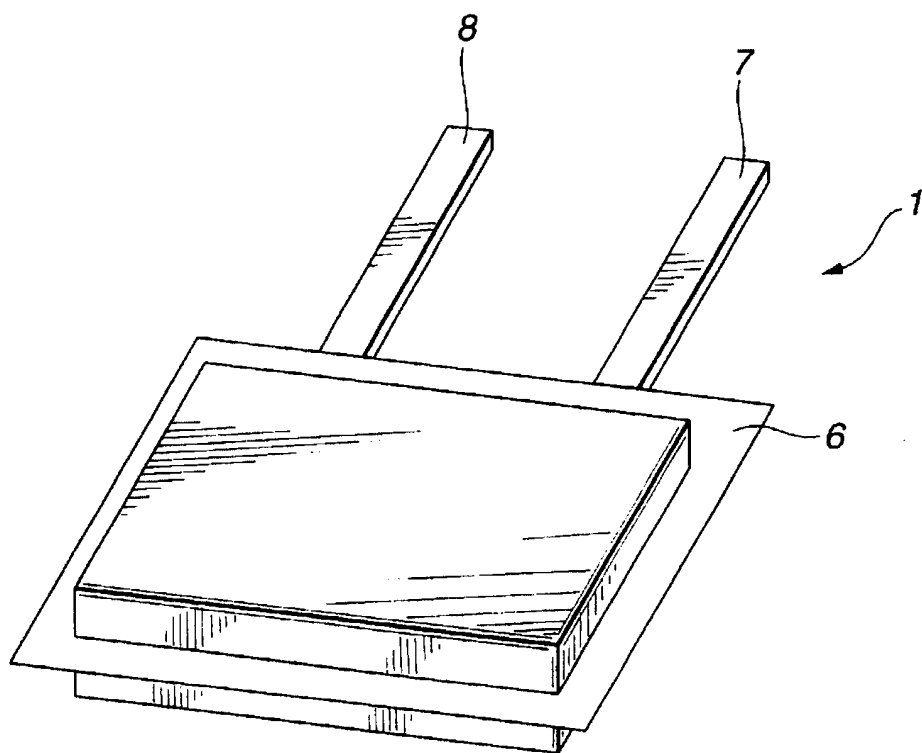


图2

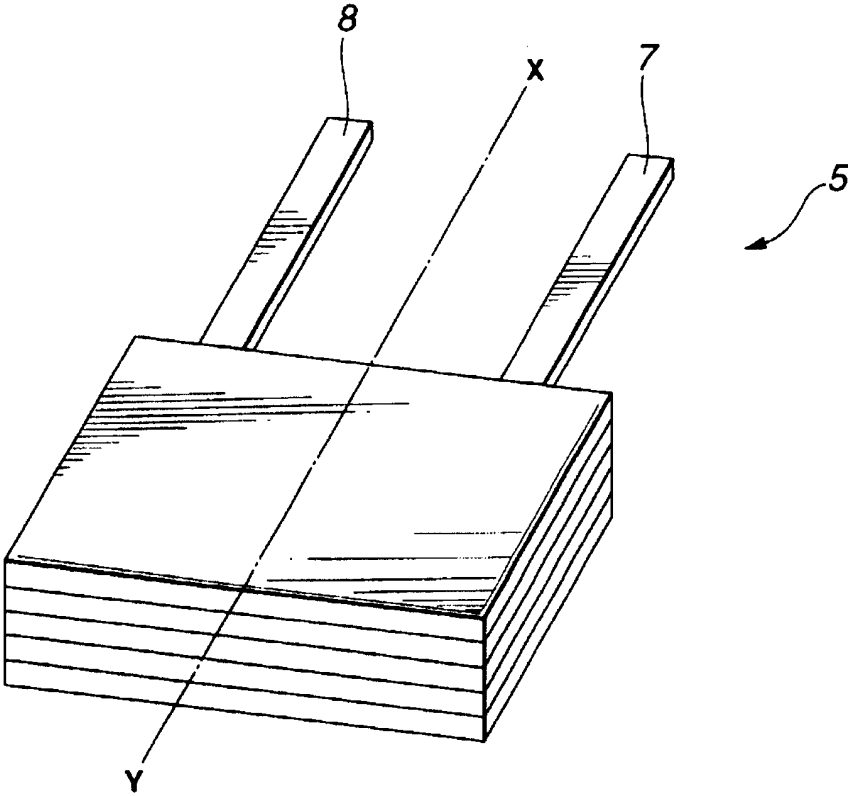


图 3

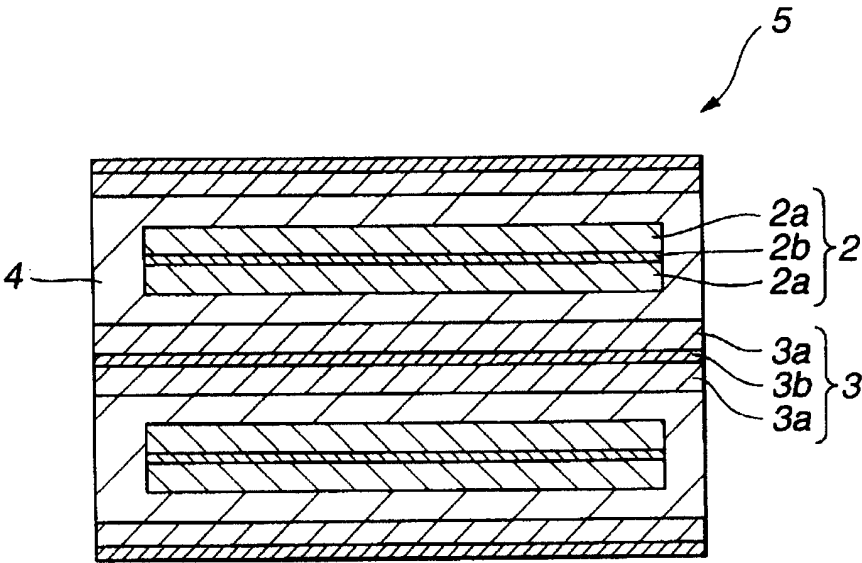


图 4

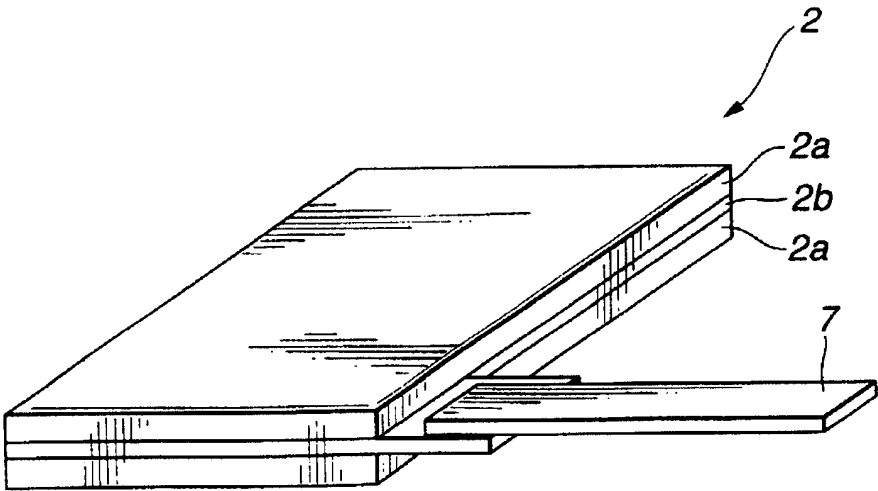


图 5

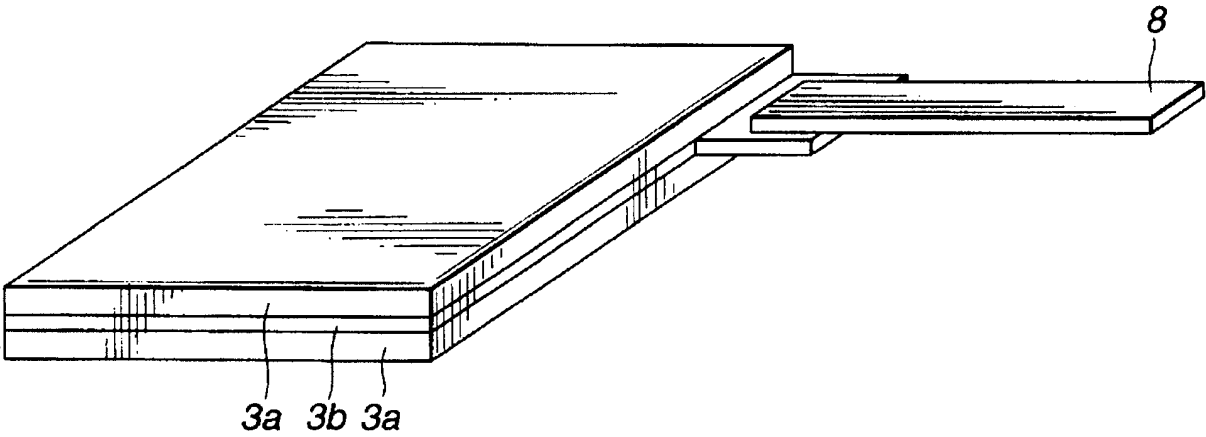


图6

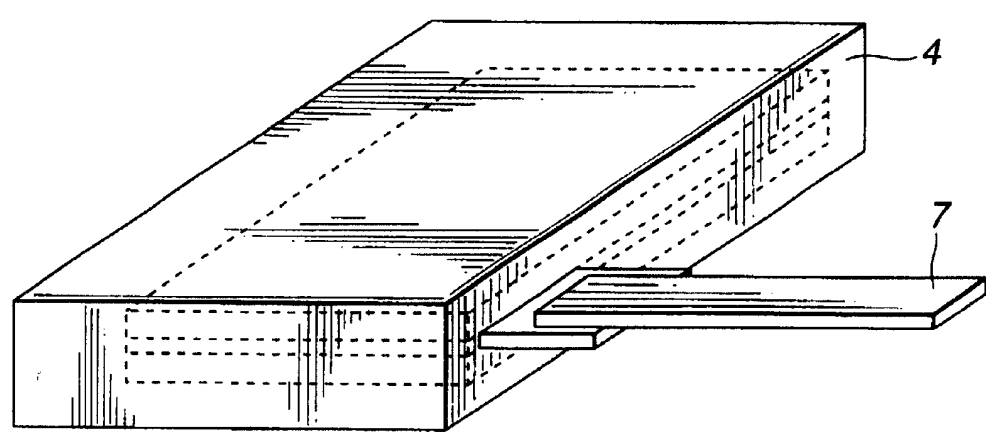


图7

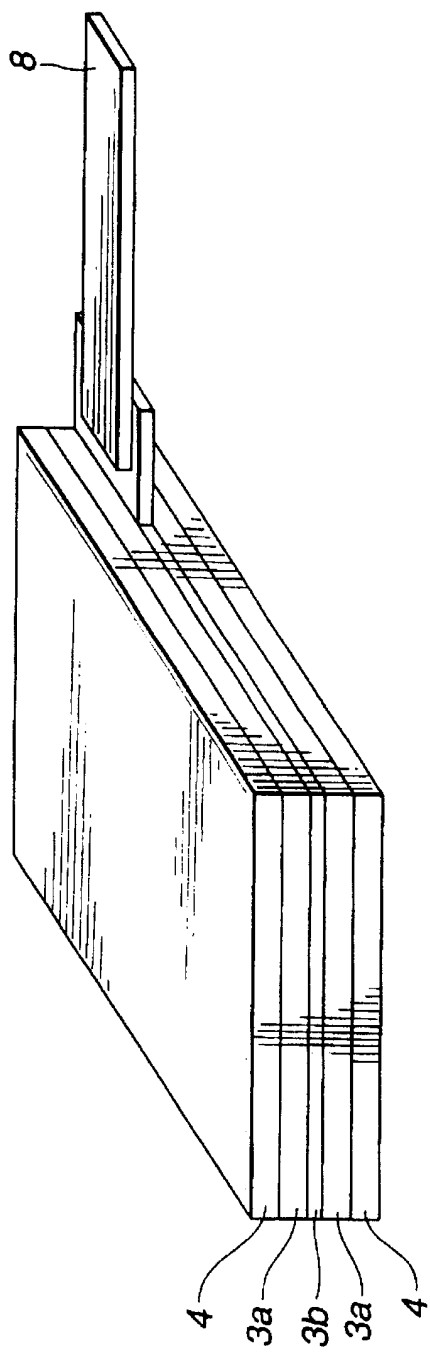


图 8

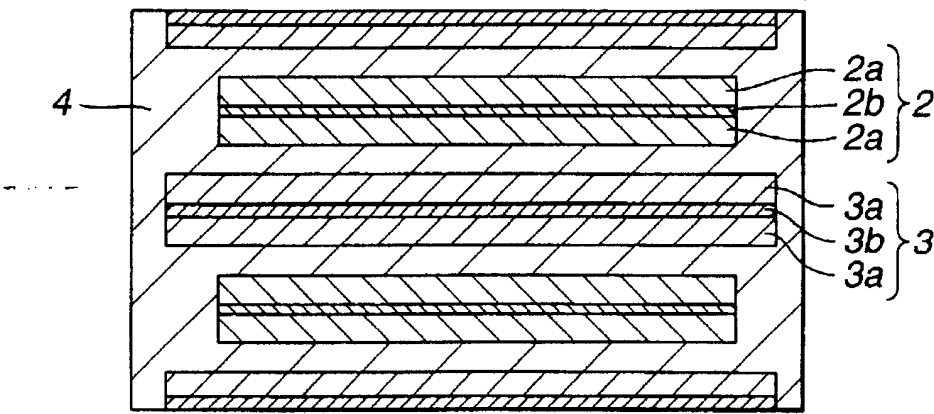


图9

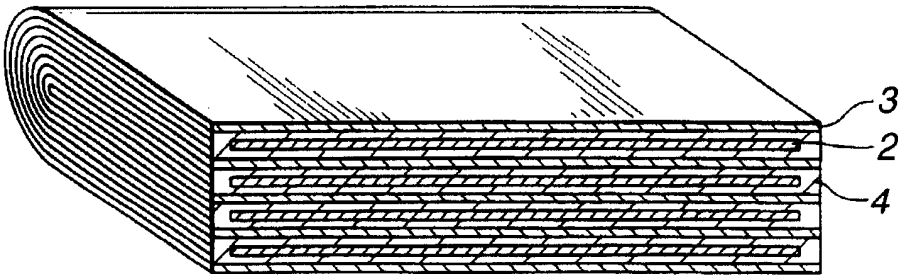


图10