

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 6/06 H01M 6/14

H01M 6/18 H01M 10/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98803603.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1127166C

[22] 申请日 1998.1.22 [21] 申请号 98803603.7

[86] 国际申请 PCT/JP98/00248 1998.1.22

[87] 国际公布 WO99/38224 日 1999.7.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.22

[71] 专利权人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 相原茂 竹村大吾 盐田久 荒金淳

漆畑广明 吉田育弘 滨野浩司

村井道雄 犬塚隆之

[56] 参考文献

US5180674A 1993.01.19 H01M2/16

US5665265A 1997.09.09 H01M10/40

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

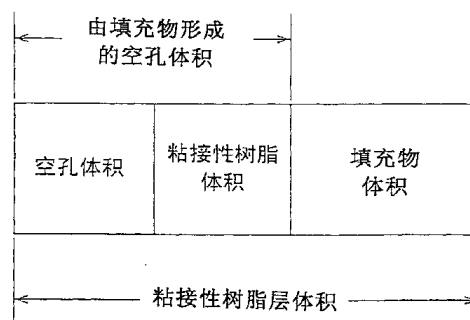
代理人 杨宏军

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 7 页

[54] 发明名称 包含有粘接性树脂层的电池

[57] 摘要

现有电池的缺点是必须采用坚固的外装容器来保持电极之间的电连接，它存在不能小型化的问题。而且，在各电极和隔离层通过粘接性树脂粘合时，存在粘接强度和电池特性，特别是离子传导性和内部阻抗抵触的情况。为了解决这些问题，本发明的目的是减小电极之间的阻抗，即电池的內部阻抗来改进电池的特性，同时保证针对电极之间的电子传导和离子传导的绝缘性能，还保持粘接强度，以坚固地连接电极，从而制备一种轻质、紧凑的薄型电池。内部阻抗可以通过采用粘接性树脂层连接正极和负极来减小，所说的粘接性树脂层含有至少一层含有填充物的粘接性树脂层。该粘接性树脂层有孔，它被电解质溶液填充，具有足够的离子传导性，从而提高电池性能并保持粘接强度。



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

1. 一种电池，其特征在于备有电池体，该电池体带有具有电极活性物质的正极和负极，含有电解质的电解液和将上述正极配置于一侧、负极配置于另一侧并且与上述正极和负极中的至少一方粘合的粘接性树脂层，该粘接性树脂层由至少一层构成并含有可以使粘接性树脂层产生多孔性的填充物，所述填充物的平均粒径在组成正极和负极的电极活性物质的颗粒直径以下，并且单位体积粘接性树脂层的粘接性树脂体积比例和填充物体积比例之和小于1。

2. 权利要求1记载的电池，其特征在于电解质是含有锂离子的有机电解质。

3. 权利要求1记载的电池，其特征在于填充物的平均粒径在1微米以下的范围内。

4. 权利要求1记载的电池，其特征在于单位体积粘接性树脂层的粘接性树脂体积比例和填充物体积比例之和在0.2以上，0.8以下。

5. 权利要求1记载的电池，其特征在于填充物材质含有非导体或者半导体中的至少一种。

6. 权利要求1记载的电池，其特征在于粘接性树脂层包括含导电性填充物的层和含有非导体或者半导体中的至少一种的层。

7. 权利要求1记载的电池，其特征在于粘接性树脂层是以填入正极和负极的凹凸中的形式构成。

8. 权利要求1记载的电池，其特征在于电池体是将由均为单层的正极、粘接性树脂层和负极构成的电极体多层层压制成的层压体。

9. 权利要求8记载的电池，其特征在于层压体是通过将正极和负极交替配置在多层粘接性树脂层之间构成的。

10. 权利要求8记载的电池，其特征在于层压体是通过将正极和负极交替配置在多层粘接性树脂层之间并卷起构成的。

11. 权利要求8记载的电池，其特征在于层压体是通过将正极和负极交替配置在多层粘接性树脂层之间并折叠构成的。

包含有粘接性树脂层的电池

技术领域

本发明涉及一种电池。具体地说涉及电池的构成，该构成可以使电池轻质并薄型化，在高电流密度下放电容量大，并且循环特性优良。

背景技术

电池一直以来都作为各种装置的主要电源和备用电源使用，特别是近年来，随着便携式电话和便携式个人电脑等便携式电子设备的发展，其需求增长。电池根据用途可使用一次电池、二次电池，特别是极为方便的二次电池锂离子二次电池、镍氢电池等高性能电池备受关注。下面，以作为便携式电子设备使用的的需求急剧增加的锂离子二次电池为例对本发明进行说明。

现有的锂离子二次电池在正极和负极之间配置具有绝缘和保持电解质功能的隔离层，将其卷成圆筒状，或者将长方形的组件顺序层压制成的层压体放置在金属制容器中，通过该容器产生的压力将正极、隔离层和负极贴紧，保持电极和隔离层之间的接触。

通过将电极体放置在金属制容器中虽然可保证电接触，但是由于容器是金属制的，存在电池自重增加的困难。而且，在生产金属制容器时，存在难以生产薄型容器这样的问题。因此，基于在小型便携式机器等上搭载的目的，不能薄型化已不能满足对电池的要求，并已成为重要的课题。

对于这个问题，US5437692中公开了离子传导层采用锂离子传导性聚合物，用含有锂化合物的粘接层在上述离子传导层上粘合正极和负极的电池。本发明者等在特愿平8-338240号专利的说明书中提出通过采用粘接性树脂预先将正极和负极与隔离层粘合，不需要金属制的有刚性的容器的电池结构及其制造方法。

采用含有锂化合物的粘接层将上述正极和负极与锂离子传导性聚合物粘合的方法存在粘接力弱，离子传导阻抗大的问题。而且，在采

用粘接性树脂将正极和负极与隔离层预先粘合的方法中，没有施加外力，无法保持正极、隔离层和负极的电连接，便在两电极（正极和负极）之间加上隔离层，包含了粘接性树脂，所以存在电极之间阻抗增大的问题。

因此设计出了在两电极之间直接粘合的方法，在这种情况下，针对已经载持了现有离子传导性聚合物或者隔离层的两电极之间的电子传导来说，需要同时具有绝缘性能和离子传导性，并且要将两个电极坚固地粘合。

而且，上述现有离子传导性聚合物的粘合强度差，粘合两个电极和隔离层的现有粘接性树脂有粘接强度高但离子传导性变差的倾向。

在采用上述现有粘接性树脂时，该粘接性树脂溶解在溶剂中制成的溶液被吸入多孔性电极，粘接强度降低，或者出现变成无法粘接的状态的情况。

而且，电极表面可通过压制变平滑，但是，存在数微米左右的凹凸，并在局部存在隔离层和电极的界面游离部分。这个部分由于电解质的浸渍量和电池的使用状态使本来应该浸渍的电解质枯竭，与电池内部的电阻增大、电池的特性降低有关。

发明内容

本发明是为了解决上述问题而进行的，其目的是获得这样一种电池，该电池兼有相对于两电极之间的电子传导的绝缘性能和离子传导性，电极之间的阻抗即电池内部的阻抗降低，电池特性提高，并且维持了坚固地粘合两个电极的粘接强度，是一种轻质、小型、轻薄的电池。

本发明涉及的第1种电池备有电池体，该电池体带有具有电极活性物质的正极和负极，含有电解质的电解液和将上述正极配置于一侧、负极配置于另一侧并且与上述正极和负极中的至少一方粘合的粘接性树脂层，该粘接性树脂层由至少一层构成并含有填充物。

据此，正极和负极的至少一方直接用粘接性树脂层粘合，通过加入填充物可以使粘接性树脂层保持多孔性，并且在该细孔中保持电解质和粘接性树脂溶液，因此可持续保持粘接强度，降低电池内部阻

抗，获得良好的电池特性。

本发明的第2种电池是在上述第1种电池中，电解质是含有锂离子的有机电解质。

据此，对于需要轻质化、薄型化的锂离子二次电池，可以获得高性能并且紧凑的电池。

本发明涉及的第3种电池是在上述第1种电池中，填充物的平均粒径在正极和负极所具有的电极活性物质的颗粒直径以下。

据此，在采用粘接性树脂粘合正极和负极时，将粘接性树脂溶解在溶剂中生成的粘接性树脂溶液难以被吸入电极活性物质，并保持在粘接性树脂层中，可获得所需要的粘接强度。

本发明涉及的第4种电池是在上述第1种电池中，填充物的平均直径在1微米以下的范围内。

据此，由于可以使粘接性树脂溶液具有适当增加粘度的效果，粘接性树脂溶液难以被吸入电极活性物质，可获得需要的粘接强度，即由于可将粘接性树脂层多孔质化，提高了离子传导性，获得良好的电池特性。

本发明涉及的第5种电池是在上述第1种电池中，每单位体积的粘接性树脂层的粘接性树脂的体积比例和填充物的体积比例的和小于1。

据此，可保持所形成的粘接性树脂层的多孔性，获得良好的离子传导性。

本发明涉及的第6种电池是在上述第1种电池中，单位体积的粘接性树脂层的粘接性树脂体积比例和填充物的体积比例的和在0.2以上，0.8以下。

据此，多孔质粘接性树脂的空孔被电解质充满，可获得足够的离子传导性。

本发明涉及的第7种电池是在上述第1种电池中，填充物的材质包括非导体或者半导体中的至少一种。

据此，可以使粘接性树脂层保持多孔性，并保持粘接强度，获得

兼有良好的离子传导性的优良的电池特性。

本发明涉及的第8种电池是在上述第1种电池中，粘接性树脂层具有含有导电性填充物的层和含有非导体或者半导体填充物中的至少一种的层。

据此，含有导电性填充物的层可降低电池内部的阻抗。

本发明涉及的第9种电池的构成是在上述第1种电池中，粘接性树脂层填入正极和负极的凹凸中。

据此，在粘接强度增加的同时，具有防止由电解质的欠缺引起的电池特性降低的效果。

本发明涉及的第10种电池是在上述第1种电池中，电池体是将由均为单层的正极、粘接性树脂层和负极构成的电极体多层层压制成的层压体。

本发明涉及的第11种电池是在上述第10种电池中，层压体具有将正极和负极交替配置在多层粘接性树脂层之间的构成。

本发明涉及的第12种电池是在上述第10种电池中，层压体具有将正极和负极交替配置在多层粘接性树脂层之间并卷起的构成。

本发明涉及的第13种电池是在上述第10种电池中，层压体具有将正极和负极交替配置在多层粘接性树脂层之间并折叠的构成。

附图说明

图1是表示本发明电池的粘接性树脂层的体积比例的说明图，图2是表示在本发明电池中正极和负极的界面上形成的空间的横截面结构图，图3是表示在向PVDF树脂中加入氧化铝填充物之前和之后的放电容量变化的图，图4是表示在向PVA树脂中加入氧化铝填充物之前和之后的放电容量变化的图，图5是表示所添加的氧化铝填充物的平均粒径改变时的剥离强度和放电容量的关系的图，图6是表示相对于粘接性树脂层的空间体积%的剥离强度和放电容量的关系的图，图7是表示相对于粘接性树脂层厚度的剥离强度和放电容量的关系的图。

具体实施方式

下面，根据附图对本发明的实施方案进行说明。

本发明的目的是减小电池内部阻抗，用粘接性树脂层直接粘合正极和负极。正极和负极是采用粘合剂将各自的电极活性物质的微粒结

合成形而成的，并且是多孔质的。在为了粘合正极和负极而采用粘接性树脂时，为了提高粘接强度，粘接性树脂的量越多，越阻碍了离子的导电性，电池特性变差。这是由于粘接性树脂层形成膜状并阻塞离子移动路径而造成的。因此，如果该粘接性树脂层不呈膜状并以多孔质存在，问题就会得到解决。本发明通过向粘接性树脂中添加填充物（填充材料），使粘接性树脂层保持多孔性。

即，如果将不含有填充物的粘接性树脂溶液涂敷在电极（正极和负极）上进行粘合，特别是由于电极是多孔质的，粘接性树脂溶液被吸收。如果往粘接性树脂溶液中混合填充物，由填充物保持所形成的多孔质结构，在该多孔质结构的细孔中保持粘接性树脂溶液，防止粘接性树脂溶液被电极吸收，因此可以在粘接界面上保持粘接性树脂溶液。而且，由于这个填充物的保持效果，粘接性树脂溶液的粘度也升高，粘接性树脂的保持性进一步提高。

所加入填充物的平均粒径在电极活性物质的粒径以下，优选在1微米以下。如果平均粒径大于1微米，这样大小的填充物形成的细孔孔径与电极的细孔孔径大致相近，所以保持电解质溶液的能力下降。由于电极活性物质在此粒径以上没有电解质保持能力，电池特性降低，添加填充物没有效果。而且，由于平均粒径越大，粘接性树脂溶液中填充物的沉降速度越快，粘接性树脂溶液的操作性特别差。如果在1微米以下的范围，可赋予粘接性树脂溶液适当的增粘效果，而且可以使粘接性树脂层多孔质化，并可将粘接性树脂溶液和电解质溶液保持在各电极的界面上。

上述填充物的粒径是针对构成填充物大部分的颗粒而言，即使含有该范围之外的颗粒，也没有问题。

对于溶剂型粘接性树脂来说粘接性树脂溶液是由填充物、粘接性树脂、溶剂构成。由于溶剂可通过干燥除去，粘接性树脂层就是由干燥填充物、粘接性树脂和溶剂生成的空孔构成。其形式如图1所示。

如该图所示，由填充物形成的空孔体积是由粘接性树脂体积和干燥溶剂产生的空孔体积构成。但是，如果由填充物形成的空孔体积全

部被粘接性树脂埋住，就不能维持粘接性树脂层的多孔度，粘接性树脂层就变成了绝缘层。因此，单位体积的粘接性树脂层的粘接性树脂体积比例和填充物体积比例的总和必须小于1。

为了保持粘接性树脂层的多孔性，相对于单位体积上述粘接性树脂层的粘接性树脂体积比例和填充物体积比例的和小于1的条件是必须的，但是为了使多孔质粘接性树脂的空孔被电解液充满，并具有足够的离子传导性，希望粘接性树脂层具有30%左右的空孔体积，因此相对于单位体积粘接性树脂层的粘接性树脂体积比例和填充物体积比例的总和必须在0.2以上、0.8以下（换句话说，相对于粘接性树脂层的空孔体积百分率为20%~80%）。

填充物的材质如果可能是上述平均粒径的材质，对其没有特别限定，即使是 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 LiAlO_2 等氧化物， SiC 、 B_4C 、 ZrC 等碳化物，和 SiN 、 BN 、 TiN 等氮化物等所代表的无机物在电解质中也是稳定的，即使含有填充物的粘接性树脂以连接电极之间的状态存在，由于导电性低也不会引起短路。

由于聚烯烃系树脂和聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物的导电性低，而且比重小，与无机填充物和金属填充物相比，可以减小重量增加。

即使对于 LiPF_6 、 LiClO_4 等无机盐，不溶于电解液或者溶解残留的物质可以作为填充物形成微细孔，即使在溶解到电解液中的情况下，由于溶解后的粘接性树脂层中存在细孔，可以增大粘接性树脂层的孔隙度。

采用碳、金属等导电性填充物时，可以使粘接性树脂层具有导电。因此，即使在粘接性树脂进入电极的空隙的情况下，由于粘接性树脂层具有导电性，也不会妨碍电子传导。但是，如果采用碳等导电性材料，没有绝缘性，需要想办法防止短路。例如，采用在含有导电性填充物的粘接性树脂层之间设置含有绝缘性填充物的粘接性树脂层的3层粘接性树脂层粘合各电极，可防止短路。而且，即使采用由含有导电性填充物的层和含有绝缘性填充物的层构成的2层粘接性树脂层粘合各电极，也可防止短路。

对于粘接性树脂层的形状，首先要具有相对于两电极之间的电子传导性的绝缘性，进而，通过采用含有填充物的粘接性树脂埋住各电极表面上存在的凹凸空间，增加粘接强度，同时可防止由电解质缺乏引起的电池特性的降低。如图2所示，由于电极上没有数微米左右的凹凸，所以希望存在粘接性树脂以埋住该间隙。如果由粘接性树脂层的阻抗引起的放电容量的降低允许达到50%，则粘接性树脂层的厚度优选在200微米以下。为了尽量减小放电容量的降低，粘接性树脂层的厚度优选在50微米以下。

对向粘接性树脂中加入的填充物的形状没有特别限定，可列举球形、椭圆形、纤维状、鳞片状等。如果是球形的，由于填充密度提高，可以使粘接性树脂层变薄。如果是椭圆状、纤维状、鳞片状的，由于比表面积增大，可以使粘接性树脂层的空孔体积增多。

对粘接性树脂的种类没有特别限定，即使存在于电池材料中，也希望是不能浸渍到含有电解质的电解液和构成电极的材料中并可保持粘接性的材料。特别是对于溶剂型粘接性树脂，由于粘接性树脂层容易多孔质化，容易获得更好的效果。特别是对于锂离子二次电池，由于是有机电解质，希望是聚偏氟乙烯（PVDF）代表的氟系树脂和以聚乙烯醇为代表的分子构造内含有聚乙烯醇的高分子等。

对粘接性树脂的涂敷方法没有特别限定，希望与所需厚度、涂敷状态相应的方法。涂敷方法可列举丝网印刷法、辊涂法、胶辊印刷法、凹版印刷法、刮刀法等。

本发明对电池构造没有特别限定，适用于配备有具有正极和负极、其间配置了粘接性树脂层的电池体的电池。因此，作为电池体，可以是由分别为单层的正极、粘接性树脂层和负极构成的电极体，也适用于将上述电极体多层层压制成的多层体构成的电池体。如果适用于备有由这类层压体构成的电池体的电池，可获得具有高能量并且电池容量大的电池。

为了制成上述层压体，可以将切开的多个正极和负极通过粘接性树脂层交替层压，或者将连续的1组或者多组正极和负极卷曲或折

叠，通过粘接性树脂层将正极和负极交替粘合的构造也可以。

本发明特别是对锂二次电池效果好，但是没有特别限定，例如可以是锂一次电池、锰-锌电池、银-锌电池这类一次电池，镍-镉电池、镍-锌电池、镍-氢电池、聚合物电池、碳二次电池这类二次电池。

下面通过实施例说明本发明的详细内容，当然不是对本发明的限定。

实施例1

(电极体的制备)

在铝箔基材上涂敷由91重量份平均粒径10微米的 LiCoO_2 （日本化学工业制）、6重量份石墨粉末（ロンザ制）和3重量份聚偏氟乙烯（吴羽化学制）构成的正极活性物质层，平均膜厚为80微米，制成正极。在铜基材上涂敷由90重量份平均粒径为8微米的中间相微珠（メソカーボンマイクロビーズ）（大阪ガス制）和10重量份的聚偏氟乙烯构成的负极活性物质层，平均膜厚为80微米，制成负极。将这些电极粘合的粘接性树脂溶液是将10重量%聚偏氟乙烯（エルフアトケムジャパン制）和10重量%平均粒径0.01微米的氧化铝粉末（デグサ制）溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中制成的。将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米，在负极面上用200目的丝网印刷机涂敷粘接性树脂溶液，将正极和负极粘合。将其在干燥机中在80℃干燥一个小时，制成单层电极体。而所形成的粘接性树脂层的厚度由筛目大小控制，在这种情况下是20微米。

(电极体的评价)

(1) 粘接强度（剥离强度）的测定

制成的电极体的负极/正极之间的粘接强度采用90度剥离试验法测定。

(2) 电池特性的测定

通过点熔接在制成的电极体的正极、负极上同时连接集电端子，将其放入由氧化铝箔制成的袋中，放入电解液封口，制成电池。将该

电池用1C进行充放电，测定这时的放电容量作为电池特性。

比较例1

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯（PVDF）溶解在N-甲基吡咯烷酮（NMP）中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例2

除了粘接性树脂溶液使用2重量%的聚乙烯醇和5重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

对比例2

除了粘接性树脂溶液使用2重量%的聚乙烯醇溶解在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例2完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例3

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.1微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例4

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为1微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例5

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.007微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

对比例3

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为10微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例6

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和5重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例7

除了粘接性树脂溶液使用5重量%的聚偏氟乙烯和25重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

比较例4

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和1重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

比较例5

除了粘接性树脂溶液使用3重量%的聚偏氟乙烯和30重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例8

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液，粘接性树脂溶液涂敷用丝网的筛目为150目（所形成的粘接性树脂层的厚度为50微米）之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例9

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液，粘接性树脂溶液涂敷用丝网的筛目为100目（所形成的粘接性树脂层的厚度为100微米）之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例10

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液,粘接性树脂溶液涂敷用丝网的筛目为60目(所形成的粘接性树脂层的厚度为150微米)之外,与实施例1完全相同装配电极、电池,进行评价。

实施例11

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液,粘接性树脂溶液涂敷用丝网的筛目为250目(所形成的粘接性树脂层的厚度为10微米)之外,与实施例1完全相同装配电极、电池,进行评价。

实施例12

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液,粘接性树脂溶液涂敷用丝网的筛目为50目(所形成的粘接性树脂层的厚度为200微米)之外,与实施例1完全相同装配电极、电池,进行评价。

实施例13

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和10重量%的平均粒径为0.01微米的二氧化硅粉末(アエロジル社制)溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外,与实施例1完全相同装配电极、电池,进行评价。

实施例14

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和30重量%的平均粒径为0.5微米的碳化硅粉末(セイミ制)溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液,粘接性树脂溶液涂敷用丝网的筛目为100目之外,与实施例1完全相同装配电极、电池,进行评价。

实施例15

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和30重量%的平

均粒径为0.5微米的碳化硼（セイミ制）溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例16

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和30重量%的平均粒径为0.5微米的氮化硅粉末（セイミ制）溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例17

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯和5重量%的平均粒径为0.5微米的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例18

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯、9重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末和1重量%平均粒径为1微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例19

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯、5重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末和5重量%平均粒径为0.01微米的二氧化硅粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例20

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯、9重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末和1重量%平均粒径为0.5微米的二氧化硅粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例21

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯、9重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末和1重量%平均粒径为0.5微米的聚甲基丙烯酸甲酯粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例22

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯、9重量%的平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末和1重量%平均粒径为0.5微米的碳化硅粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例23

除了粘接性树脂溶液使用10重量%的聚偏氟乙烯、5重量%的平均粒径为0.5微米的碳化硅粉末和5重量%平均粒径为0.5微米的聚甲基丙烯酸甲酯粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例24

将10重量%的聚偏氟乙烯、20重量%的平均粒径为0.5微米的铁粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用400目丝网印刷机涂敷在两个电极的单面上，进行干燥。接着，将10重量%聚偏氟乙烯和10重量%平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液用200目的丝网印刷机涂敷在负极的预先涂敷的面上，粘合预先涂敷的正极的面，使其干燥。除此之外与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例25

将10重量%的聚偏氟乙烯、50重量%的平均粒径为1微米的碳粉（大阪ガス制）溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用400目的丝网印刷机涂敷在两个电极的单面上，进行干燥。接着，将10重量%聚偏氟乙烯和10重量%平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性

树脂溶液用200目的丝网印刷机涂敷在负极预先涂敷的面上，粘合预先涂敷的正极的面，使其干燥。除此之外与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例26

将10重量%的聚偏氟乙烯、20重量%的平均粒径为1微米的铁粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用400目的丝网印刷机涂敷在两个电极的单面上，进行干燥。接着，将10重量%聚偏氟乙烯和30重量%平均粒径为0.5微米的碳化硅粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液用200目的丝网印刷机涂敷在负极预先涂敷的面上，粘合预先涂敷的正极的面，进行干燥。除此之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。除了粘接性树脂溶液采用10重量%聚偏氟乙烯、9重量%平均粒径为0.01微米的氧化铝粉末和1重量%平均粒径为0.5微米铁粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液之外，与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例27

将10重量%的聚偏氟乙烯、50重量%的平均粒径为1微米的碳粉溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用400目的丝网印刷机涂敷在两个电极的单面上，进行干燥。接着，将10重量%聚偏氟乙烯和30重量%平均粒径为0.5微米的碳化硅粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液用200目的丝网印刷机涂敷在负极预先涂敷的面上，粘合预先涂敷的正极的面，进行干燥。除此之外与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例28

将10重量%的聚偏氟乙烯、20重量%的平均粒径为1微米的铁粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用400目的丝网印刷机涂敷在两个电极的单面上，进行干燥。接着，将10重量%聚偏氟乙烯和5重量%平均粒径为0.5微米的聚甲基丙烯酸甲

酯粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用200目的丝网印刷机涂敷在负极预先涂敷的面上，粘合预先涂敷的正极的面，进行干燥。除此之外与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例29

将10重量%的聚偏氟乙烯、50重量%的平均粒径为1微米的碳粉溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用400目的丝网印刷机涂敷在两个电极的单面上，进行干燥。接着，将10重量%聚偏氟乙烯和5重量%平均粒径为0.5微米的聚甲基丙烯酸甲酯粉末溶解分散在N-甲基吡咯烷酮中生成的溶液作为粘接性树脂溶液，用200目的丝网印刷机涂敷在负极预先涂敷的面上，粘合预先涂敷的正极的面，进行干燥。除此之外与实施例1完全相同装配电极、电池，进行评价。

实施例30

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米。在该负极的单面上用丝网印刷机涂敷粘接性树脂溶液，粘接正极的一个面。接着，在新的负极的一个面上涂敷粘接性树脂溶液，粘接在预先粘接的正极的另一个面上。将该工序重复操作6次，构成层压的电池体之后，对该电池体加压，同时进行干燥，制成通过粘接性树脂层交替粘接正极和负极制成的平板状多层构造的电池。对该电池体与实施例1同样评价电池特性。

实施例31

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米。在该正极的单面上用丝网印刷机涂敷粘接性树脂溶液，粘接负极的一个面。接着在新的正极的一个面上涂敷粘接性树脂溶液，粘接在预先粘接的负极的另一个面上。将该工序重复操作6次，构成层压的电池体之后，对该电池体加压，同时进行干燥，制成通过粘接性树脂层交替粘接正极和负极

制成的平板状多层构造的电池。对该电池体与实施例1同样评价电池特性。

实施例32

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成300毫米×50毫米，负极切成305毫米×55毫米。在该负极的单面上用丝网印刷机涂敷粘接性树脂溶液，将该负极的一端折叠一定量，在折痕中央夹持正极，通过层压装置。连续将正极和负极重叠之后通过层压装置。然后在负极的、与预先涂敷粘接性树脂溶液的面相对的面上涂敷粘接性树脂溶液，连续卷成长圆状。

对卷成长圆状的电池体加压，同时进行干燥，制成通过粘接性树脂层将正极和负极交替粘接的平板状多层构造电池。与实施例1同样对该电池体评价电池特性。

实施例33

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成300毫米×50毫米，负极切成305毫米×55毫米。在该正极的单面上用丝网印刷机涂敷粘接性树脂溶液，将该正极的一端折叠一定量，在折痕中央夹持负极。连续将正极和负极重叠之后通过层压装置。然后在正极的、与预先涂敷粘接性树脂溶液的面相对的面上涂敷粘接性树脂溶液，连续卷成长圆状。

对卷成长圆状的电池体加压，同时进行干燥，制成通过粘接性树脂层将正极和负极交替粘接的平板状多层构造电池。与实施例1同样对该电池体评价电池特性。

实施例34

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米。在负极的面上采用胶辊涂敷粘接性树脂溶液，调节间隙使涂敷厚度与实施例1的大致相同，来粘接正极和负极。将其采用干燥机在80℃下干燥1个小时，制成由粘接正极和负极制成的单层电极体构成的电池体。与实施例1同样对该电池体评价电池特性。

实施例35

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米。在负极的面上采用凹版印刷机涂敷粘接性树脂溶液，调节间隙使涂敷厚度与实施例1的大致相同，粘接正极和负极。将其采用干燥机在80℃下干燥1个小时，制成由粘接正极和负极制成的单层电极体构成的电池体。与实施例1同样对该电池体评价电池特性。

实施例36

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米。在负极的面上采用刮刀法涂敷机涂敷粘接性树脂溶液，调节间隙使涂敷厚度与实施例1的大致相同，粘接正极和负极。将其采用干燥机在80℃下干燥1个小时，制成由粘接正极和负极制成的单层电极体构成的电池体。与实施例1同样对该电池体评价电池特性。

实施例37

与实施例1同样制备正极、负极和粘接性树脂溶剂之后，将正极切成50毫米×50毫米，负极切成55毫米×55毫米。在负极的面上采用辊式涂敷机涂敷粘接性树脂溶液，调节间隙使涂敷厚度与实施例1的大致相同，粘接正极和负极。将其采用干燥机在80℃下干燥1个小时，制成由粘接正极和负极制成的单层电极体构成的电池体。与实施例1同样对该电池体评价电池特性。

上面制成的电极和电池的粘接强度测定结果和1C中充放电的放电容量列于表1到表9。图3到图4表示表1的粘接性树脂改变时相对于各个充放电电流的放电容量。可见，通过将实施例1和2与比较例1和2进行比较，并且通过将填充物加入粘接性树脂溶液中，可以提高放电容量，特别是高负荷下的值。

表1

项目	粘接剂种类				剥离强度 gf/cm	放电容量 mAh(1C)
	树脂	填充物	重量比	填充物粒径 (μm)		
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	50	60
比较例1	PVDF	无			100	20
实施例2	PVA	氧化铝	2: 5	0.01	70	60
比较例2	PVA	无			100	30

表2表示改变氧化铝填充物的平均粒径时的结果和相对于粒径小的二氧化硅填充物的结果。这些结果示于图5，表示所添加的氧化铝填充物的粒径改变时的剥离强度和放电容量。粒径在1微米以下时，剥离强度稍有减小，实际使用上没有问题。相反，如果平均粒径比1微米大，由于粘接性树脂层的空孔体积减小，放电容量有减小的趋势。

表2

项目	粘接剂种类				剥离强度 gf/cm	放电容量 mAh(1C)
	树脂	填充物	重量比例	填充物粒径 (μm)		
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	50	60
实施例3	PVDF	氧化铝	1: 1	0.1	60	55
实施例4	PVDF	氧化铝	1: 1	1	65	50
实施例5	PVDF	二氧化硅	1: 1	0.007	45	60
比较例3	PVDF	氧化铝	1: 1	10	60	25

表3表示改变氧化铝填充物相对于粘接性树脂的比率时的结果。该结果以相对于空孔体积比例的剥离强度和电池容量的总结表示于图6。通过改变填充物相对于树脂的比例，由于填充物形成的空孔体积中的粘接性树脂比例发生变化，粘接性树脂层的空孔体积发生变化。如果该空孔体积比例小于20%，粘接性树脂层的离子通道减少，因此放电容量明显降低。相反，粘接强度随着空孔体积比例的增加有降低

的趋势，如果大于80%，由于填充物的量太多，粘接性树脂的量减少，粘接强度急剧下降。

表3

项目	粘接剂种类				固形成分	空孔体	剥离强度	放电容量
	树脂	填充物	重量比	填充物 粒径(μm)	体积比例 (%)	积比例 (%)	gf/cm	mAh(1C)
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	50	50	70	62
实施例6	PVDF	氧化铝	2: 1	0.01	70	30	85	58
实施例7	PVDF	氧化铝	1: 5	0.01	30	70	60	65
比较例4	PVDF	氧化铝	10: 1	0.01	90	10	100	20
比较例5	PVDF	氧化铝	1: 10	0.01	10	90	20	65

表4列出了所形成的粘接性树脂层的厚度变化时的结果。相对于该厚度的剥离强度和放电容量的值在图7表示。涂敷厚度在50微米以下时，由于粘接性树脂层埋在由电极的凹凸形成的间隙中，并且离子传导性没有受到阻碍，放电容量增大，但是，如果超过了50微米，由于离子通道变得太长，其变成阻抗，放电容量缓慢降低。粘接性树脂层的厚度约为200微米时，放电容量降低至约50%。

表4

项目	粘接剂种类				厚度	剥离强度	放电容量
	树脂	填充物	重量比	填充物粒 径(μm)	μm	gf/cm	mAh(1C)
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	20	70	60
实施例8	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	50	70	58
实施例9	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	100	70	55
实施例10	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	150	70	50
实施例11	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	10	60	60
实施例12	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	200	70	30

表5表示填充物材质变化时的结果。可见即使采用各种材料，都具有同样的效果。特别是无机化合物、聚合物的效果好。

表5

项目	粘接剂种类				剥离强度 gf/cm	放电容量 mAh (1C)
	树脂	填充物	重量比	填充物粒径 (μm)		
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	50	60
实施例13	PVDF	二氧化硅	1: 1	0.01	50	60
实施例14	PVDF	碳化硅	1: 3	0.5	80	50
实施例15	PVDF	碳化硼	1: 3	0.5	80	50
实施例16	PVDF	氮化硅	1: 3	0.5	80	50
实施例17	PVDF	PMMA	2: 1	0.5	80	50

表6表示两种填充物混合情况下的结果。可见即使以这样的组合混合填充物，也可得到同样的效果。特别是采用不含有导电材料的材料效果好。

表6

项目	粘接剂种类								剥离强度 gf/cm	放电容量 mAh (1C)
	粘接性树脂		填充物 - 1			填充物 - 2				
	材质	重量 比	材质	重量 比	填充物 粒径 (μm)	材质	重量 比	填充物 粒径 (μm)		
实施例1	PVDF	1	氧化铝	1	0.01	无	0	0	50	60
实施例18	PVDF	1	氧化铝	0.9	0.01	氧化铝	0.1	1	55	55
实施例19	PVDF	1	氧化铝	0.5	0.01	二氧化硅	0.5	0.01	50	60
实施例20	PVDF	1	氧化铝	0.9	0.01	二氧化硅	0.1	0.5	55	55
实施例21	PVDF	1	氧化铝	0.9	0.01	PMMA	0.1	0.5	55	55
实施例22	PVDF	1	氧化铝	0.9	0.01	碳化硅	0.1	0.5	55	55
实施例23	PVDF	1	碳化硅	0.5	0.5	PMMA	0.5	0.5	80	55

表7表示粘接性树脂层被设计成在含有导电性填充物的粘接性树脂层（电极表面层）之间设有含有绝缘性填充物的粘接性树脂层（中间层）的3层粘接性树脂层时的结果。可见即使如此组合导电性填充物和绝缘性填充物，也可以获得同样的效果。

表7

项目	粘接剂种类										剥离 强度 gf/ cm	放电 容量 mAh (1C)
	粘接性树脂层（中间层）					粘接性树脂层（电极表面层）						
	粘接性树脂		填充物			粘接性树脂		填充物				
	材质	重量 比	材质	重量 比	填充物 粒径 (μm)	材质	重量 比	材质	重量 比	填充物 粒径 (μm)		
实施例1	PVDF	1	氧化铝	1	0.01	无					50	60
实施例24	PVDF	1	氧化铝	1	0.01	PVDF	1	铁	2	0.5	55	50
实施例25	PVDF	1	氧化铝	1	0.01	PVDF	1	碳	5	1	80	50
实施例26	PVDF	1	碳化硅	3	0.5	PVDF	1	铁	2	1	80	45
实施例27	PVDF	1	碳化硅	3	0.5	PVDF	5	碳	1	1	80	45
实施例28	PVDF	1	PMMA	0.5	0.5	PVDF	1	铁	2	1	80	45
实施例29	PVDF	1	PMMA	0.5	0.5	PVDF	1	碳	5	1	80	45

表8表示各种电池构造的电池特性试验的结果。显然，即使改变这样的电池结构，也可获得与电池结构无关的、良好的电池特性。

表8

项目	粘接剂种类				电池构造	放电容量 mAh (1C)
	树脂	填充物	重量 比	填充物粒 径(μm)		
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	平板状单层电池	60
实施例30	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	平板状多层电池	360
实施例31	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	平板状多层电池	360
实施例32	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	平板状卷型电池	360
实施例33	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	平板状卷型电池	360

表9表示改变粘接性树脂溶液涂敷方法时的电池特性试验的结果。如表9所示，即使改变涂敷方法，如果涂敷量大致一定，可以获得与涂敷方法无关的、良好的电池特性。

表9

项目	粘接剂种类				粘接剂 涂敷方法	放电容量 mAh (1C)
	树脂	填充物	重量比	填充物粒径 (μm)		
实施例1	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	丝网印刷	60
实施例34	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	胶辊印刷	60
实施例35	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	凹版印刷	60
实施例36	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	刮刀印刷	60
实施例37	PVDF	氧化铝	1: 1	0.01	辊涂	60

工业上的利用可能性

本发明的电池可用于便携式电子设备的二次电池等，可以提高电池的性能，并使其小型化和轻质化。

图 1

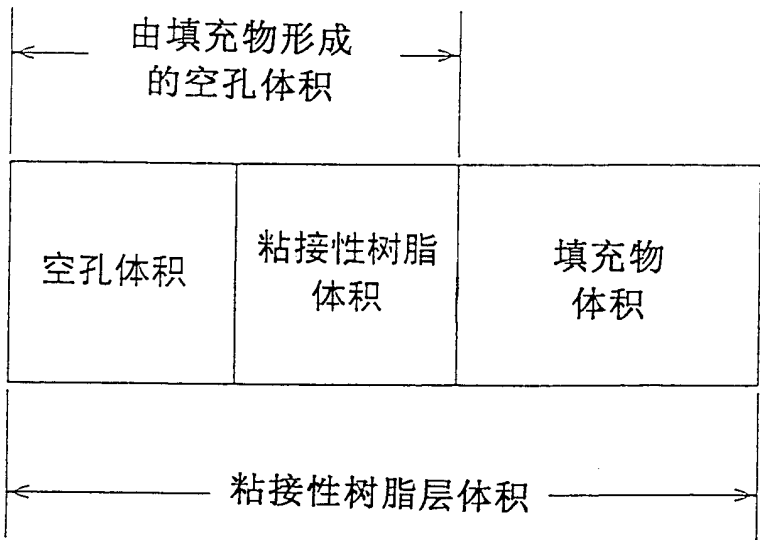


图 2

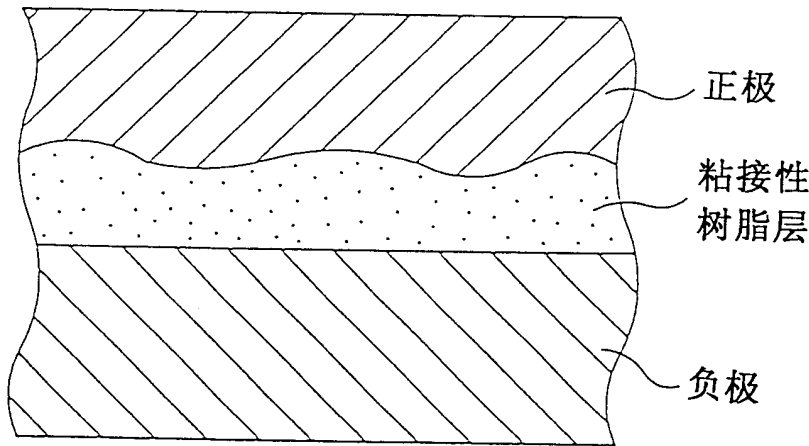


图 3

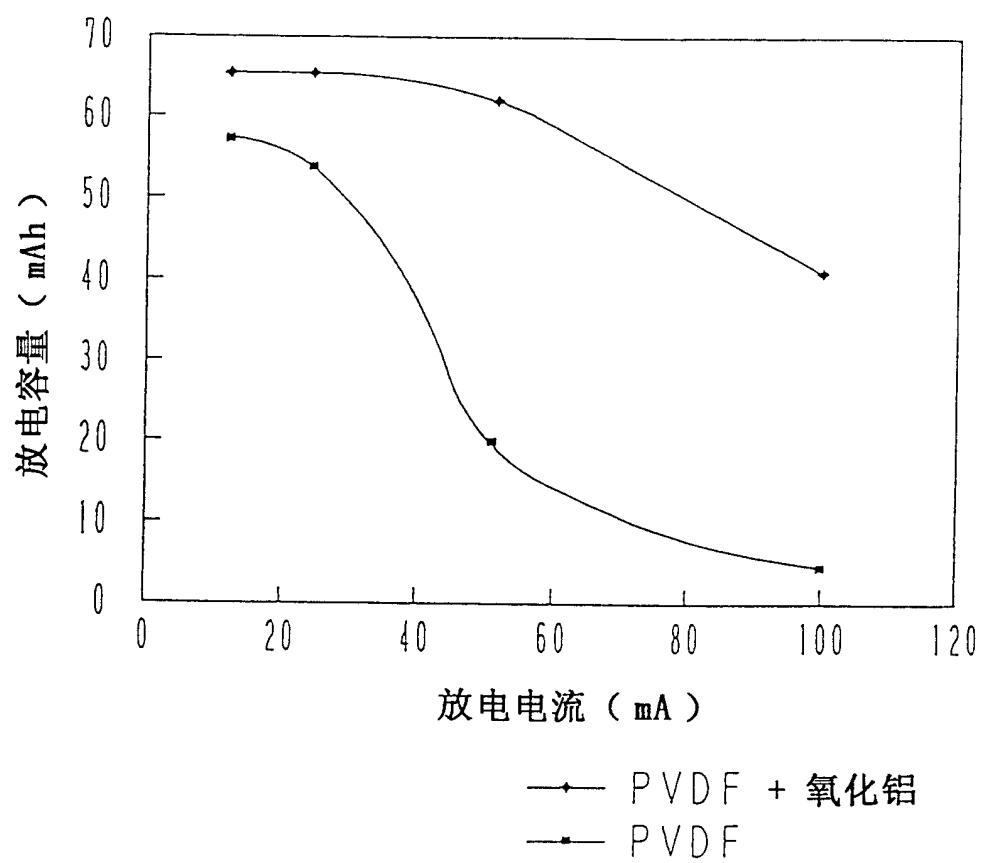


图 4

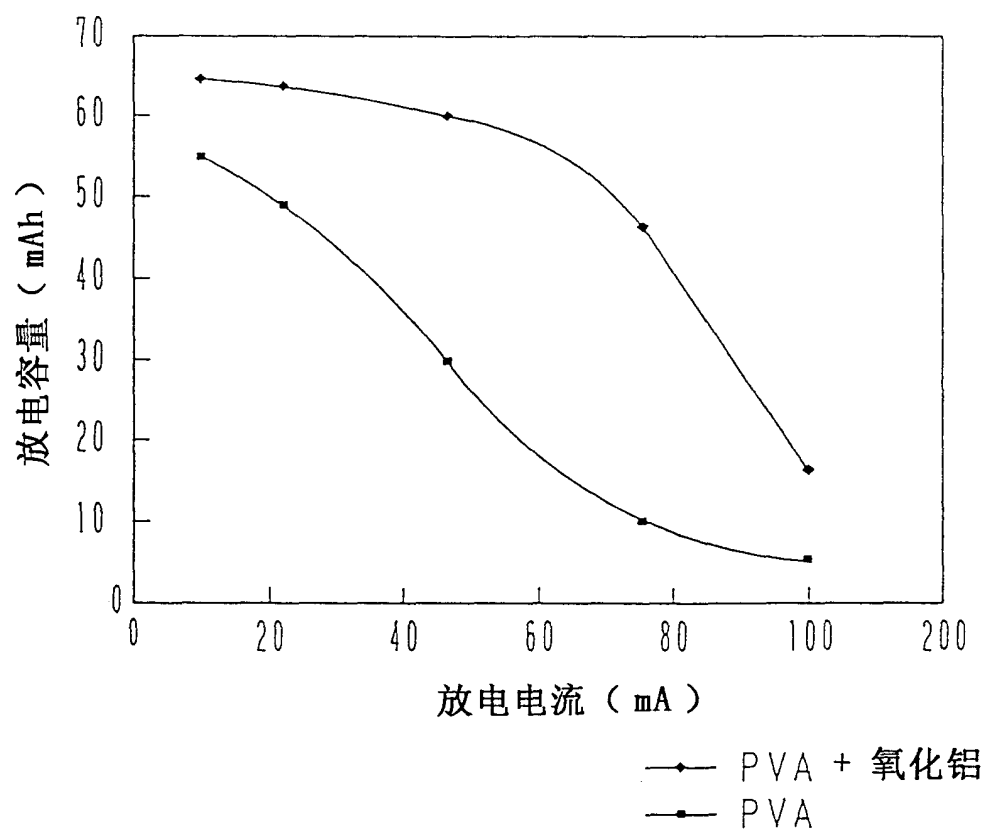
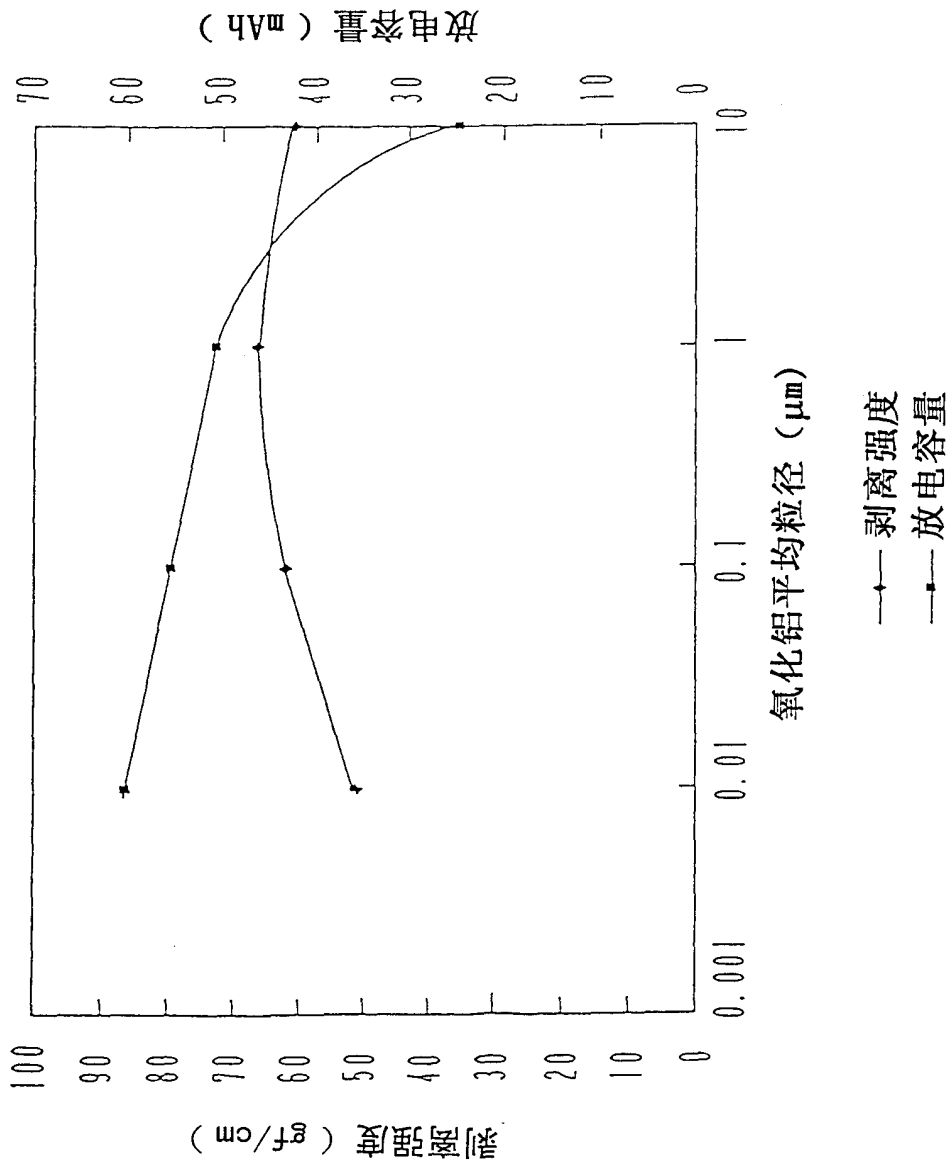


图 5



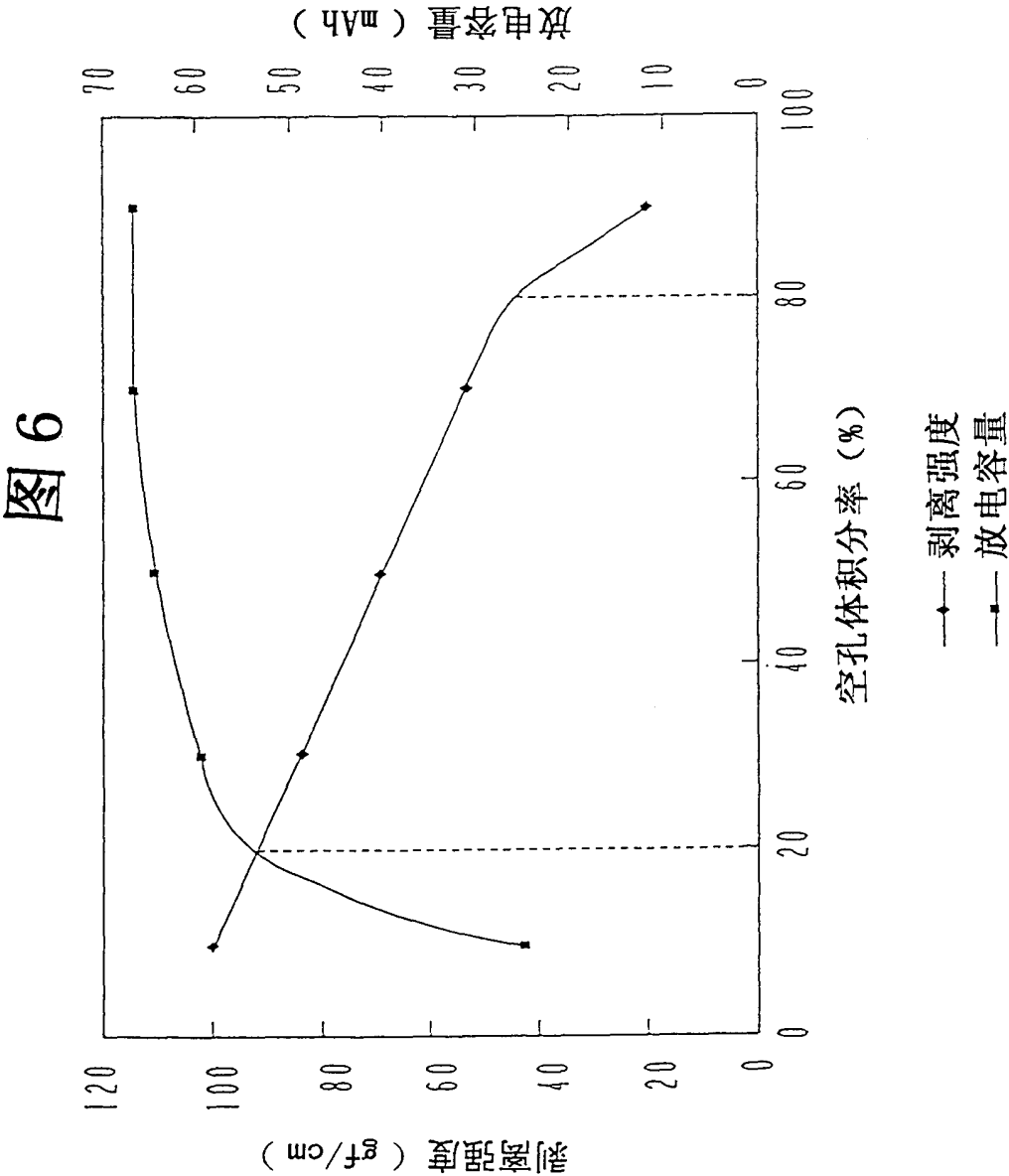


图 7

