

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97181450.3

[45] 授权公告日 2006年1月18日

[11] 授权公告号 CN 1237650C

[22] 申请日 1997.11.19 [21] 申请号 97181450.3

[86] 国际申请 PCT/JP1997/004198 1997.11.19

[87] 国际公布 WO1999/026306 日 1999.5.27

[85] 进入国家阶段日期 1999.7.19

[71] 专利权人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 滨野浩司 吉田育弘 盐田久

相原茂 村井道雄 犬冢隆之

白神昭

审查员 田 宏

[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

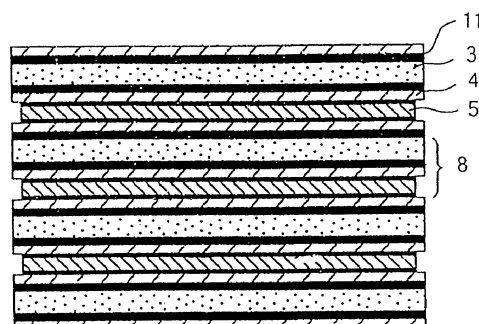
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 9 页

## [54] 发明名称

锂离子二次电池和其制造方法

## [57] 摘要

本发明的目的是制造不使用坚固的外装容器而可以保持电极之间的电连接，高能量密度化、可以薄型化的、充放电特性优良的锂离子二次电池。本发明的电池具有多层电极层叠体(8)，其通过采用多孔性粘接性树脂层(11)来粘接正极活性物质层(7)和负极活性物质层(9)和隔离层(4)，使带有正极活性物质层(7)和正极集电体(6)的正极(3)、带有负极活性物质层(9)和负极集电体(10)的负极(5)、在两个电极之间配置的具有含有锂离子的电解液的隔离层(4)相互贴紧，同时在粘接性树脂层(11)上所形成的连通正极活性物质层(7)和负极活性物质层(9)和隔离层(4)的贯通孔(12)中保持电解液。



1.一种锂离子二次电池，其特征在于具有多层电极层叠体，其备有带有正极活性物质层和正极集电体的正极，带有负极活性物质层和负极集电体的负极，在上述正极和负极之间配置的保持含有锂离子的电解液的隔离层，和在上述正极活性物质层和上述负极活性物质层与上述隔离层之间进行粘接的同时保持上述电解液、并将上述正极和隔离层和负极相互通过离子导电连接的多孔性粘接性树脂层，其中

粘接性树脂层采用氟系树脂或者以氟系树脂为主要成分的混合物，或者采用聚乙烯醇或者以聚乙烯醇为主要成分的混合物。

2.权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于电池层叠体的多个层是通过将正极和负极交替配置在切开的多个隔离层之间形成的。

3.权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于电池层叠体的多个层是通过将正极和负极交替配置在卷绕的隔离层之间形成的。

4.权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于电池层叠体的多个层是通过将正极和负极交替配置在折叠的多个隔离层之间形成的。

5.权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于上述多孔性的粘接性树脂层的空隙率与隔离层的空隙率同等或者更高。

6.权利要求5所述的锂离子二次电池，其特征在于上述多孔性的粘接性树脂层的空隙率在35%以上。

7.权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于使保持电解液的粘接性树脂层的离子导电电阻率等同或者低于保持上述电解液的隔离层的离子导电电阻率。

8.权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于使正极活性物质层和隔离层的接合强度与上述正极活性物质层和正极集电体的接合强度相等或者比其高，并且使负极活性物质层和上述隔离层的接

合强度与上述负极活性物质层和负极集电体的接合强度相等或者比其更高。

9.权利要求8所述的锂离子二次电池，其特征在于氟系树脂采用聚偏氟乙烯。

10.锂离子二次电池的制备方法，其特征在于包括在正极集电体上形成正极活性物质层而制备正极的工序，在负极集电体上形成负极活性物质层而制备负极的工序，在上述正极活性物质层和与其相对配置的隔离层的至少一个的表面上、和上述负极活性物质层和与其相对配置的隔离层的至少一个的表面上涂覆粘接性树脂溶液的工序，将上述正极活性物质层和上述负极活性物质层交替贴合在隔离层之间的工序，将上述贴合产物加压同时加热，蒸发上述粘接性树脂溶液中的溶剂形成多孔性粘接性树脂层，粘接上述正极活性物质层和上述负极活性物质层和隔离层，形成电极层叠体的多个层的工序，其中

粘接性树脂层采用氟系树脂或者以氟系树脂为主要成分的混合物，或者采用聚乙烯醇或者以聚乙烯醇为主要成分的混合物。

## 锂离子二次电池和其制造方法

### 技术领域

本发明涉及正极和负极中介保持电解液的隔离层相对置的锂离子二次电池，更具体地说，本发明涉及正极和负极（电极）与隔离层的电连接得到改进的、具有薄型等任意形状的电池结构和形成该结构的制造方法。

### 背景技术

便携式电子设备的小型、轻质化的需求很大，为了达到此目的必须提高电池的性能。为此，近年来为了提高电池性能，一直在进行各种电池的开发和改进。对于电池所需的特性的提高有高电压化、高能量密度化、耐高负荷化、任意形状化、安全性的保证等。其中锂离子二次电池在现有的电池中是最可以实现高电压、高能量密度、耐高负荷的二次电池，至今其改进仍在积极进行。

这种锂离子二次电池的主要构成部件是正极、负极和两极之间夹持的离子导电层。在现已实用化的锂离子二次电池中，正极采用将锂-钴复合氧化物等活性物质粉末与导电体粉末和粘合剂树脂混合，涂敷在铝集电体上，制成板状的电极，负极采用将碳质活性物质粉末与粘合剂树脂混合，涂敷在铜集电体上，制成板状的电极。而离子导电层采用使聚乙烯和聚丙烯等多孔质膜充满含有锂离子的非水体系的溶剂所制成的材料。

例如图9是表示在日本特开平8-83608号公报中公开的现有的圆筒型锂离子二次电池的构造的截面示意图。在图9中，1是兼作负极端子的不锈钢制等的外筒，2是该外筒1内配置的电极体，电极体2是正极3，隔离层4和负极5卷成涡旋状的构造。为了与正极3、隔离层4和负极5保持电连接，该电极体2需要从外部向电极面上施加压力。因此，将电极体2配置在坚固的金属容器中，以保证所有的面内

部接触。在是方形电池的情况下，可进行通过将长方形电极体捆扎，放入方形金属容器中等方法，从外部施加力进行挤压的方法。

在上述现在市售的锂离子二次电池中，将正极和负极贴紧的方法采取使用金属等制成的坚固的外装容器的方法。如果没有外装容器则电极之间剥离，难以通过离子导电层（隔离层）保持电极之间的电连接，电池的特性变差。另一方面，由于这种外装容器占电池整体的重量和体积大，不仅电池本身的能量密度降低，并且由于外装容器本身的刚性限制了电池的形狀，难以制成任意形状。

在这样的背景下，以轻量化和薄型化为目标，正在开发不需要外装容器的锂离子二次电池。开发不需要外装容器的电池的关键是不从外部施加力而怎样维持正极和负极和它们之间所夹持的离子导电层（隔离层）的电连接。作为不需要这样的外力的一个接合手段提出了采用树脂等将电极和隔离层贴紧的方法。

例如日本特开平 5-159802 号公报记载了采用热塑性树脂粘合剂通过加热，将离子导电性的固体电解质层与正极和负极一体化的制造方法。在这种情况下，通过将电极和电解质层一体化使电极之间贴紧，因此，即使不从外部施加力，也可保持电极之间的电连接，作为电池来运行。

由于现有的锂离子二次电池具有如上所述的构造，为了确保电极和隔离层之间的贴紧性、电极之间的电连接而采用坚固的外装容器的电池，发电部分之外的外装容器占电池整体的体积和重量的比例增大，这在制造能量密度高的电池时是不利的。虽然可以考虑通过粘合性树脂贴紧电极和离子导电体的方法，但是在例如只采用粘接性树脂来贴紧固体电解质和电极的情况下，存在由于粘接性树脂层的电阻大造成的电池槽内部的离子导电电阻增大、电池特性降低这样的问题。

在特开平 5-159802 号公报的例子中，电极和固体电解质通过粘结剂粘接，但是由于电极和电解质的界面被粘结剂覆盖，与例如采用液体电解质的情况相比，离子的传导性方面不利。即使采用具有离子导电性的粘接剂，还没有发现与液体电解质具有同等以上的离子导电

性的材料，存在难以获得与采用液体电解质的电池同等程度的电池性能等的问题。

### 发明内容

本发明是为了解决上述课题，本发明者对隔离层和电极的优选粘接方法进行努力研究的结果，目的是提供不使用坚固的外装容器，也可以不增大电极之间的离子导电电阻的情况下将电极和隔离层之间贴紧的、高能量密度化的、可以薄型化的、任意形状的、充放电性能优良的锂离子二次电池和其制造方法。

本发明的第1种锂离子二次电池具有多层电极层叠体，该电极层叠体配置有带有正极活性物质层和正极集电体的正极，带有负极活性物质层和负极集电体的负极，在上述正极和负极之间配置的保持含有锂离子的电解液的隔离层，和在上述正极活性物质层和上述负极活性物质层与上述隔离层之间进行粘接的同时保持上述电解液、并将上述正极和隔离层和负极相互通过离子导电连接的多孔性粘接性树脂层。据此，采用粘接性树脂层可以将电极和隔离层之间粘接，而且通过在连通电极和隔离层之间的粘接性树脂层的贯通孔中保持液体电解液，可以确保电极-电解质界面的良好的离子导电性，从而可以制造高能量密度化的、薄型化的、具有任意形状的、充放电特性优良的锂离子二次电池。还可以获得与电极层叠体的层数成比例的电池容量。

本发明的第2到4种锂离子二次电池是在上述第1种锂离子二次电池中，电极层叠体的多个层是通过将正极和负极交替配置在切开的多个隔离层之间、或者卷绕的隔离层之间、或者折叠的隔离层之间而形成的。据此，可以以简单的结构获得薄型、轻质的、充放电特性优良的、与电极层叠体的叠层数量成比例的电池容量。

本发明的第5种锂离子二次电池是在上述第1种锂离子二次电池中，上述多孔性的粘接性树脂层的空隙率与隔离层的空隙率等同或更高。

本发明的第6种锂离子二次电池是在上述第5种锂离子二次电池中，上述多孔性的粘接性树脂层的空隙率在35%以上。

通过使多孔性粘接性树脂层的空隙率与隔离层的空隙率等同或者在其之上，例如35%以上，可以使保持电解液的粘接性树脂层的离子导电电阻率具有适当的值。

本发明的第7种锂离子二次电池是在上述第1种锂离子二次电池中，保持电解液的粘接性树脂层的离子导电电阻率与保持上述电解液的隔离层的离子导电电阻率同等或者更小。据此，没有劣化充放电特性，而保持优良的充放电特性。

本发明的第8种锂离子二次电池是在上述第1种锂离子二次电池中，使正极活性物质层和隔离层的接合强度与上述正极活性物质层和正极集电体的接合强度相等或者在其之上，并且使负极活性物质层和上述隔离层的接合强度与上述负极活性物质层和负极集电体的接合强度相等或者在其之上。据此，较电极和隔离层之间的剥离，电极的破坏会优先发生。可以通过粘接性树脂层坚固地粘接电极和隔离层。并可以充分维持电极之间的电连接。

本发明的第9种锂离子二次电池是在上述第1种锂离子二次电池中，粘接性树脂层采用单独的氟系树脂或者以氟系树脂为主要成分的混合物。

本发明的第10种锂离子二次电池是在上述第9种锂离子二次电池中，氟系树脂采用聚偏氟乙烯。

本发明的第11种锂离子二次电池是在上述第1种锂离子二次电池中，粘接性树脂层采用聚乙烯醇或者以聚乙烯醇为主要成分的混合物。

粘接性树脂层采用氟系树脂或者以氟系树脂为主要成分的混合物、聚乙烯醇或者以聚乙烯醇为主要成分的混合物，可以制得具有上述优良特性的锂离子二次电池。

本发明的第1种锂离子二次电池的制造方法包括在正极集电体上形成正极活性物质层而制备正极的工序，在负极集电体上形成负极活性物质层而制备负极的工序，在上述正极活性物质层和与其相对配置的隔离层的至少一个的表面上、和上述负极活性物质层和与其相对配置的隔离层的至少一个的表面上涂覆粘接性树脂溶液的工序，将上述

正极活性物质层和上述负极活性物质层交替贴合在隔离层之间的工序，将上述贴合产物加压同时加热，蒸发上述粘接性树脂溶液中的溶剂形成粘接性树脂层，粘接上述正极活性物质层和上述负极活性物质层和隔离层，形成电极层叠体的多个层的工序。通过这种方法，可以简便地、生产性良好地制备高能量密度化的、可以薄型化的、任意形状的、充放电特性优良的锂离子二次电池。

#### 附图说明

图 1、图 2 和图 3 是表示涉及本发明的一个实施形式的锂离子二次电池的电池构造、电极层叠体的截面示意图，图 4 是表示图 1、图 2 和图 3 所示的电极层叠体的构造的截面示意图，图 5 是表示采用本发明的一个实施方案所涉及的棒涂布法的粘接性树脂溶液涂覆方法的说明图，图 6 是表示采用在本发明的一个实施方案所涉及的喷射枪的粘接性树脂溶液涂覆方法的说明图，图 7 是表示通过本发明的一个实施方案所涉及的浸渍法的粘接性树脂溶液涂覆方法的说明图，图 8 是表示在形成本发明的一个实施方案所涉及的粘接性树脂层时，粘接性树脂溶液中的粘接性树脂的量和内部电阻的关系的特性图，图 9 表示现有的锂离子二次电池的一个例子的截面示意图。

#### 具体实施方式

图 1、图 2 和图 3 是表示涉及本发明的一个实施方案的锂离子二次电池的电池构造的截面示意图，图 4 表示图 1、图 2 和图 3 所示的电极层叠体的构造的截面示意图。在图中，8 是电极层叠体，该电极层叠体 8 是由正极活性物质层 7 接合在正极集电体 6 上制成的正极 3、负极活性物质层 9 接合在负极集电体 10 上制成的负极 5、在正极 3 和负极 5 之间配置的保持含有锂离子的电解液的隔离层 4、接合正极活性物质层 7 和负极活性物质层 9 和隔离层 4 的多孔性粘接性树脂层 11 构成的，粘接性树脂层 11 具有多个连通正极活性物质层 7 和负极活性物质层 9 与隔离层 4 的贯通孔 12，在该贯通孔中保持电解液。

由电极层（即活性物质层 7、9）和作为电解质层的隔离层 4 相互之间用多孔性粘接性树脂层 11 接合，从而可以确保电极和隔离层之间

的接合强度，可以抑制在现有的电池中难以抑制的电极和隔离层之间的剥离。通过在内部，即连通到在粘接性树脂层 11 上形成的电极和隔离层的界面的贯通孔 12 中保持电解液，可确保电极 - 电解质界面的良好的离子导电性，同时降低电极之间的离子导电电阻。电极内部的活性物质中产生的离子的出入量和离子向相对电极移动的速度和移动量可以达到现有的具有外壳的锂离子电池的程度。在不施加外力的情况下可以保持电极之间的电连接。因此，不需要保持电池构造的坚固的外装容器，可以使电池轻质化、薄型化，并获得任意形状，同时获得与采用电解液的电池相同程度的优良的充放电特性、电池性能。

通过使保持电解液的粘接性树脂层 11 的离子导电电阻率与保持电解液的隔离层 4 的离子导电电阻率的同等或者在其之下，采用这种粘接性树脂层 11 不会使充放电特性劣化，可以将电池的充放电特性保持在现有电池的水平上。

粘接性树脂层 11 的离子导电电阻率主要可以通过改变其空隙率、厚度来调整。空隙率例如可以通过粘接性树脂相对于形成粘接性树脂层的粘接性树脂溶液中的 N-甲基吡咯烷酮的量来调整。最好是空隙率与所采用的隔离层 4 的空隙率同等以上，例如在 35% 以上。

而且，使正极活性物质层和隔离层的接合强度与上述正极活性物质层和正极集电体的接合强度等同或者在其之上，并使负极活性物质层和上述隔离层的接合强度与上述负极活性物质层和负极集电体的接合强度等同或者在其之上，即，贴紧强度与在电极内部将活性物质层和集电体粘接进行一体化的强度相比同等以上为优选。在制成电池之后进行剥离试验时，确认了在电极和隔离层之间的接合强度足够大的情况下，较电极和隔离层之间的剥离优先发生电极的毁坏（活性物质层和集电体的剥离）。该接合强度可通过选择例如粘接性树脂层的厚度、选择粘接性树脂来调整。

用于接合活性物质层和隔离层的粘接性树脂可以采用形成不溶于电解液的、在电池内部不起化学反应的多孔质膜的物质，例如，氟系树脂或者以氟系树脂为主要成分的混合物和聚乙烯醇或者以聚乙烯醇

为主要成分的混合物。具体地说，可以采用偏氟乙烯、4-氟化乙烯等在分子构造内有氟原子的聚合物或者共聚物、在分子骨架上有乙烯醇的聚合物或者共聚物，或者和聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚丙烯腈、聚氧化乙烯等的混合物等。特别适合的是氟系树脂的聚偏氟乙烯。

具有上述结构的锂离子二次电池是通过在正极活性物质层 7 和与其对置的隔离层 4 的至少一个的表面上、以及负极活性物质层 9 和与其对置的隔离层 4 的至少一个的表面上涂覆粘接性树脂溶液，将正极活性物质层 7 和负极活性物质层 9 在隔离层 4 之间交替贴合，对贴合产物进行加压同时加热，蒸发粘接性树脂溶液中的溶剂制成多孔性的粘接性树脂层 11，粘接正极活性物质层 7 和负极活性物质层 9 和隔离层 4 来制造的。

作为本发明所采用的活性物质，正极采用例如锂和钴、镍或者锰等过度金属的复合氧化物，硫属化合物、或者含有这些复合化合物和各种添加元素的物质，负极优选采用易石墨化的碳、难石墨化的碳、聚并苯、聚乙炔等碳系化合物、含有芘、等并苯构造的芳香族碳水化合物，只要是能吸藏和放出作为电池工作的主体的锂离子的物质都能使用。这些活性物质可以采用颗粒状的，粒径可以为 0.3~20 微米，特别优选 0.3~5 微米。

用于将活性物质电极板化的粘合剂树脂可以使用不溶于电解液的、在电极叠层体内部不发生电化学反应的树脂。具体地说可以使用偏氟乙烯、氟化乙烯、丙烯腈、环氧乙烷等单体或者共聚物、乙烯丙烯二胺橡胶等。

集电体可以使用在电池内稳定的金属，优选正极采用铝，负极采用铜。集电体的形状可以采用箔状、网状、板网等，网状和板网等的空隙面积大，粘接之后容易保持电解液，从这方面看是优选的。

用于粘接集电体和活性物质层的粘接性树脂与粘接活性物质层和隔离层所采用的粘接性树脂相同，可以采用可形成不溶于电解液的、在电池内部不发生电化学反应的多孔质膜的树脂。具体地是可以采用

偏氟乙烯、4-氟化乙烯等在分子结构中有氟分子的聚合物，或者和聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等的混合物、在分子骨架中有乙烯醇的聚合物或者共聚物，或者可以使用和聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚丙烯腈、聚氧化乙烯等的混合物。特别适合的是聚偏氟乙烯或者聚乙烯醇。

隔离层可以采用多孔质膜、网、无纺布等，只要具有足够的强度什么材料都可以使用。对其材质没有特别限定，从粘接性和安全性的角度说可以是聚乙烯、聚丙烯。

对于向作为锂离子导电体所用的电解液提供的溶剂、电解质盐来说，可以采用目前电池所采用的非水系溶剂和含有锂的电解质盐。具体地说可以采用二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二乙醚、二甲醚等醚系溶剂，碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯等酯系溶剂的单独液体，以及前面同一种溶剂之间或者不同种溶剂构成的2种的混合液。提供给电解液的电解质盐可以采用  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等。

涂覆粘接性树脂的方法可以用采用棒涂布机的方法，采用喷射枪的方法、浸渍法。

例如采用棒涂布机的方法如图5的说明图所示，在移动的隔离层材料13上呈线状滴下粘接性树脂之后，滴下的树脂用涂布棒15压延，由此将粘接性树脂均匀涂覆在隔离层材料的一个面上，然后，将隔离层材料扭转180度，在未涂覆的布面上按照同样的方法涂覆粘接性树脂。据此，在短时间内在隔离层上均匀涂覆大量的粘接性树脂。14是粘接性树脂滴下口，16是支持滚轮，17是隔离层卷筒。

采用喷射枪的方法如图6的说明图所示，在将粘接性树脂溶液或者液体粘接性树脂装入喷射枪18之后，通过将粘接性树脂溶液或者液体粘接性树脂喷雾在隔离层材料13上，使粘接性树脂附着在隔离层材料13上。将至少一台以上的喷射枪18配置在隔离层材料13的两个面上，在移动隔离层材料13的同时将粘接性树脂溶液连续喷雾，这样在

隔离层的两个面上可以连续涂覆粘接性树脂。与棒涂布机同样，可以在短时间内在隔离层上涂覆大量粘接性树脂。

浸渍法是通过将隔离层浸渍在粘接性树脂的乳化溶液中之后将其提起而在隔离层的两个面上涂覆粘接性树脂的涂覆方法。即，如图 7 所示，将隔离层材料 13 全部浸渍在粘接性树脂的乳化溶液（以下称为乳液状粘接性树脂）21 中之后，用剩余液除去滚筒 24 夹持，除去余下的乳液状粘接性树脂 21，同时提起，由此在隔离层的整个面上涂覆粘接性树脂。22 是支持滚轮。通过采用浸渍法，可以简化涂覆工序，在短时间内大量涂覆粘接性树脂。

下面举出实施例对本发明进行说明，当然本发明并不限于此。

#### 实施例 1

##### （正极的制备）

将  $\text{LiCoO}_2$  87 重量份、石墨粉 8 重量份、聚偏氟乙烯 5 重量份分散在 N-甲基吡咯烷酮中制成的正极活性物质糊状物采用刮刀片法以 300 微米的厚度涂覆，制成活性物质薄膜。在其上部加上形成正极集电体的 30 微米厚的铝网，再在其上再通过刮刀法以 300 微米的厚度涂覆所制备的正极活性物质糊状物。将其在 60℃ 的干燥机中配置 60 分钟，至半干状态。将所制备的层叠体采用将滚筒的间隙调整到 550 微米的回转滚筒轻轻进行压延，贴合层叠体，制成正极。

在将该正极浸渍在电解液中之后，测定了正极活性物质层和正极集电体的剥离强度，为 20~25gf/cm。

##### （负极的制备）

将メソフエーズマイクロピーズカーボン（商品名；大阪瓦斯制）95 重量份、聚偏氟乙烯 5 重量份分散在 N-甲基吡咯烷酮（简称为 NMP）中制成的负极活性物质糊状物采用刮刀片法以 300 微米的厚度涂覆，制成活性物质薄膜。在其上加上形成负极集电体的 20 微米厚的铜网，再在其上再通过刮刀法以 300 微米的厚度涂覆所制备的负极活性物质糊状物。将其在 60℃ 的干燥机中配置 60 分钟，形成半干的状态。将所制备的层叠体采用将滚筒的间隙调整到 550 微米的回转滚筒

轻轻进行压延，贴合层叠体，制成负极。

在将该负极浸渍在电解液中之后，测定了负极活性物质层和负极集电体的剥离强度，为 10~15gf/cm。

(粘接性树脂溶液的配置)

首先，将聚偏氟乙烯 5 重量份、N-甲基吡咯烷酮(以下简略记为 NMP 中) 95 重量份按比例混合，为了形成均一溶液充分搅拌，制成有一定粘性的粘接性树脂溶液。

(电池的制作)

在两块隔离层每个的一面上涂覆如上所述制备的粘接性树脂溶液。

粘接性树脂溶液的涂覆按照如图 5 所示的棒涂布机方法进行。取出束成卷筒状的、宽度为 12 厘米、厚度 25 微米的由多孔性的聚丙烯片(ヘキスト制，セルガード#2400)构成的隔离层材料 13，在其一个面上在与隔离层材料的取出方向成正交的方向的线上滴下粘接性树脂溶液。通过在移动隔离层材料 13 的同时，转动将直径为 0.5 毫米的丝细密地卷在直径为 1 厘米的管上所制成的涂布棒 15，将在该线上滴下的粘接性树脂溶液均匀地涂覆在整个隔离层材料 13 上。粘接性树脂的涂覆量通过改变粘接性树脂溶液的滴下量来调节。之后，在粘接剂干燥之前，采用两块隔离层，用各自的涂覆面夹持上述制备的带状正极(或者负极)进行粘接和贴合，在 60℃ 将其干燥。

将其间接合了正极 3(或者负极)的两块隔离层 4 冲裁成规定的大小，在所冲裁的隔离层的一个面上涂覆上述粘接性树脂溶液，贴合冲裁成规定大小的负极 5(或者正极)，接着，在冲裁成规定大小的其它隔离层的一个面上涂覆上述粘接性树脂溶液，将这另一个隔离层的涂覆面贴合在预先贴合的负极 5(或者正极)的面上。反复操作该工序，形成具有多层电极层叠体的电池体，在对该电极体加压的同时进行干燥，制成如图 1 所示的平板状叠层结构的电池体。通过干燥将 NMP 从粘接性树脂层中蒸发出来，制成具有连通正极、负极和隔离层的贯通孔的多孔性的粘接性树脂层。

通过将该平板状叠层结构的电池体的正极和负极集电体各自的端部上所连接的集电薄片，按正极彼此、负极彼此进行点焊，将上述平板状叠层结构的电池体并联地电连接。

将该平板状叠层构造的电极体浸渍在乙烯碳酸酯和碳酸二甲酯的混合溶剂（摩尔比为 1: 1）中以  $1.0\text{mol/dm}^3$  的浓度溶解有六氟化磷酸锂生成的电解液中之后，用热熔化封入用铝叠层薄膜制成的袋中，制成具有平板状叠层构造电池体的电池。

在浸渍于电解液中进行了注入的阶段中，测定了正极活性物质层和隔离层、负极活性物质层和隔离层的剥离强度，其强度分别为 25 ~ 30gf/cm, 15 ~ 20 gf/cm。

如上所述，在该锂离子二次电池中，在采用粘接性树脂层 11 粘接正极 3 和隔离层 4 以及负极 5 和隔离层 4 的同时，在粘接性树脂层 11 上形成多个连通正极 3, 5 和隔离层 4 之间的贯通孔 12，通过在该贯通孔 12 中保持电解液来确保良好的离子导电性，从而制得不需要从外部施加压力，即不需要坚固的外装容器的、薄型的、轻质的、充放电特性优良的电池。并获得与电极层叠体 8 的层数成比例的电池容量。

图 8 的特性图表示在粘接性树脂溶液中粘接性树脂的量在 NMP 之中为 5 重量份、7 重量份、10 重量份时制备粘接性树脂层的情况下的电池的内部电阻。可见在 5 重量份和 7 重量份之间，电阻急剧增大。由于粘接性树脂层 11 的厚度与粘接性树脂溶液中的粘接性树脂的量成比例，可以认为因电解液的保持率和粘接性树脂层 11 中的电解液分布状态在这个区域激烈变化电阻急剧上升。5 重量份时的电阻值，与在没有粘接性树脂层 11 而在电极 3、5 和隔离层 4 之间施加足够的压力所测定的电阻值大致相同。

## 实施例 2

只改变实施例 1 所示的粘接性树脂溶液，其它与实施例 1 相同，制作了如图 1 所示的具有平板状叠层构造的电极体的电池。

（粘接性树脂溶液的配制）

聚四氟乙烯、偏氟乙烯和丙烯腈的共聚物、聚偏氟乙烯和丙烯腈

的混合物、聚偏氟乙烯和聚氧化乙烯的混合物、聚偏氟乙烯和聚对苯二酸乙二醇酯混合物、聚偏氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物、聚偏氟乙烯和聚苯乙烯的混合物、聚偏氟乙烯和聚丙烯的混合物、聚偏氟乙烯和聚乙烯的混合物分别以同一组成比例与 N-甲基吡咯烷酮混合，制备带有一定粘性的粘接性树脂溶液。

采用这种粘接性树脂溶液，与实施例 1 同样制成具有平板状叠层结构的电极体的电池。

在平板状叠层构造的电池体中注入电解液的阶段中，测定了正极活性物质层和隔离层、负极活性物质层和隔离层的剥离强度，其强度分别在 25 ~ 70gf/cm，15 ~ 70 gf/cm 的范围内。

### 实施例 3

只改变实施例 1 所示的粘接性树脂溶液，其它与实施例 1 相同，制备具有如图 1 所示的平板状叠层结构的电极体的电池。

#### (粘接性树脂溶液的制备)

将聚乙烯醇、聚乙烯醇和聚偏氟乙烯的混合物、聚乙烯醇和聚丙烯腈的混合物、聚乙烯醇和聚氧化乙烯的混合物分别溶解在 NMP 中或者通过混合制成具有一定粘性的粘接溶液。

使用这些粘接性树脂溶液，采用与上述实施例 1 同样的方法，制作了具有平板状卷绕型叠层结构的电池体的电池。

在平板状叠层构造的电池体中注入电解液的阶段，测定了正极活性物质层和隔离层、负极活性物质层和隔离层的剥离强度，为 20gf/cm 以上。

### 实施例 4.

在本实施例中，使用实施例 1 所示的正极和负极，采用实施例 1 ~ 3 所示的粘接性树脂溶液，制备具有如图 2 所示的平板状卷绕型叠层结构的电极体的电池。

#### (电池的制备)

在两块束成卷筒状的由多孔性聚丙烯片（ヘキスト制，セルガード #2400）构成的带状隔离层每个的一面上涂覆粘接性树脂溶液，在涂

覆的面之间夹持带状负极（或者正极），使其贴紧，在贴合之后，在60℃的温风干燥机中配置2个小时，蒸发NMP。

粘接性树脂溶液的涂覆采用图5所示的棒涂布机方法进行。

接着，在其间粘接有负极5（或者正极）的带状隔离层4的一方面上涂覆粘接性树脂溶液，将隔离层的一端弯曲一定量，在折痕中央夹持正极3（或者负极），进行重叠，通过层压装置。接着，在带状隔离层的另一个面上涂覆粘接性树脂溶液，在与预先夹持在折痕中的正极3（或者负极）相对的位置上贴合另一个正极3（或者负极），将隔离层卷成椭圆状，再反复进行贴合另一个正极3（或者负极）、再卷绕隔离层的工序，形成具有多层电极层叠体的电池体，对该电池体加压，同时进行干燥，制成如图2所示的平板状卷绕型叠层构造的电池体。

通过将在此平板状叠层结构的电池体的正极和负极集电体各自的端部上连接的集电薄片，按正极彼此、负极彼此进行点焊，将上述平板状叠层结构的电池体并联地电连接。

将该平板状叠层构造的电极体浸渍在在乙烯碳酸酯和碳酸二甲酯的混合溶剂（摩尔比为1:1）中以1.0mol/dm<sup>3</sup>的浓度溶解有六氟化磷酸锂生成的电解液中之后，用热熔化封入用铝叠层薄膜制成的袋中，制成电池。

在平板状叠层构造的电池体中注入电解液的阶段，测定了正极活性物质层和隔离层、负极活性物质层和隔离层的剥离强度，其强度分别为25~30gf/cm，15~20gf/cm。

#### 实施例5.

在本实施例中，使用实施例1所示的正极和负极，采用实施例1~3所示的粘接性树脂溶液，制备具有如图3所示的平板状卷绕型叠层结构的电极体的电池。与实施例4的不同之处在于，同时卷绕正极、负极和隔离层。

#### （电池的制作）

拉出两块束成卷筒状的由多孔性聚丙烯片（ヘキスト制，セルガ-ド#2400）制成的带状隔离层4，将带状负极5（或者正极）配置在

这两块隔离层 4 之间，带状正极 3（或者负极）向一个隔离层 4 的外侧突出一定量配置。

接着，在各隔离层 4 的内侧的面和配置正极 3（或者负极）的隔离层的外侧的面上涂覆粘接性树脂溶液，重叠正极 3（或者负极）和两块隔离层 4 和负极 5（或者正极），通过层压装置，接着在另一个隔离层 4 的外侧面上涂覆粘接性树脂溶液，将突出的正极 3（或者负极）向该涂覆面弯曲进行贴合，将以向内侧包裹该弯曲的正极 3（或者负极）的方式进行了层叠的隔离层卷成椭圆状，制成具有多层电极层叠体的电池体，对该电池体加压，同时配置在 60℃ 的温风干燥机中 2 个小时，蒸发 NMP，制成平板状卷型叠层构造的电池体。

粘接性树脂溶液的涂覆采用图 5 所示的棒涂布机方法进行。

通过将在该平板状叠层结构的电池体的正极和负极集电体各自的端部上所连接的集电薄片，按正极彼此、负极彼此进行点焊，将上述平板状叠层结构的电池体并联地电连接。

将该平板状叠层构造的电极体浸渍在在乙烯碳酸酯和碳酸二甲酯的混合溶剂（摩尔比为 1: 1）中以  $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$  的浓度溶解有六氟磷酸锂生成的电解液中之后，用热熔化封入用氧化铝叠层薄膜制成的袋中，制成电池。

#### 实施例 6.

上述实施例 4 和 5 中示出了平板状叠层构造电池体具有卷绕带状隔离层的构造的例子，也可以是将在带状隔离层之间接合带状正极（或者负极）的产物折叠、贴合负极（或者正极）的结构。

上述实施例说明了采用棒涂布机法涂覆粘接性树脂溶液的情况，也可以用喷射枪涂覆粘接性树脂溶液。

如图 6 所示将束成卷筒状的宽度为 12 厘米、厚度为 25 微米的由多孔性聚丙烯片（ヘキスト制，セルガード#2400）构成的隔离层材料 13 取出，采用装入有粘接性树脂溶液的喷射枪 18 将粘接性树脂溶液喷雾到隔离层上。通过喷雾，可以在隔离层材料 13 的两个面上均匀地涂覆粘接性树脂溶液。粘接性树脂溶液的涂覆量可以通过改变喷雾量

来调节。

上述实施例说明正极 3 和负极 5 采用活性物质层粘接在集电体上制成的电极的情况，也可以采用活性物质层本身是集电体的电极。

产业上利用的可能性

可作为便携式电脑、便携式电话等便携式电子设备的二次电池使用，在提高电池性能的同时，可以实现小型、轻质化和任意形状化。

图1

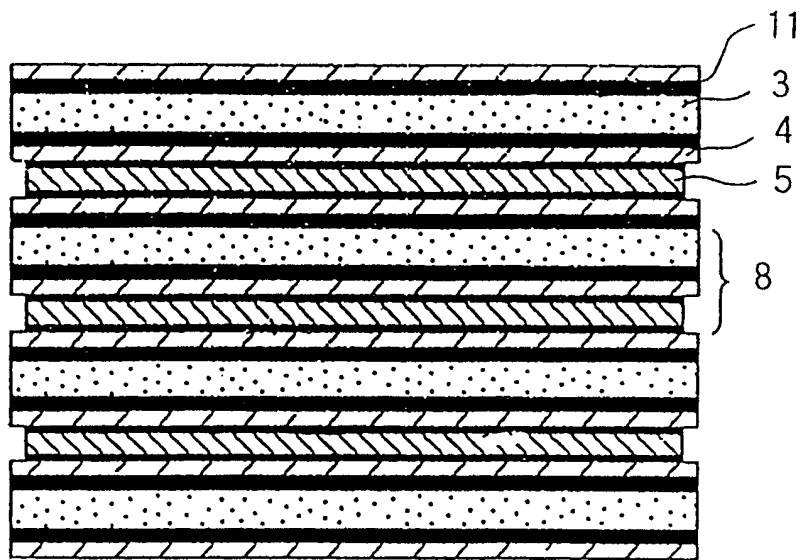


图2

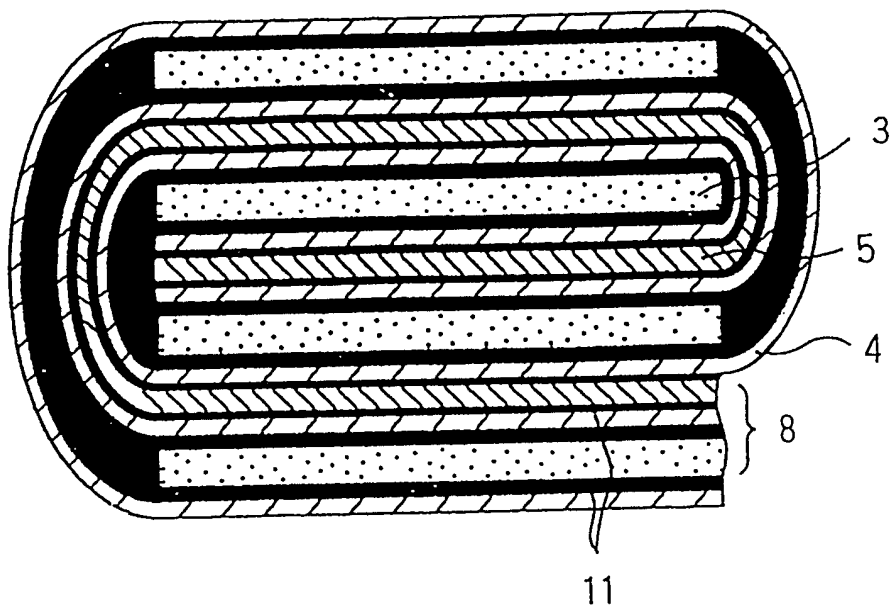


图3

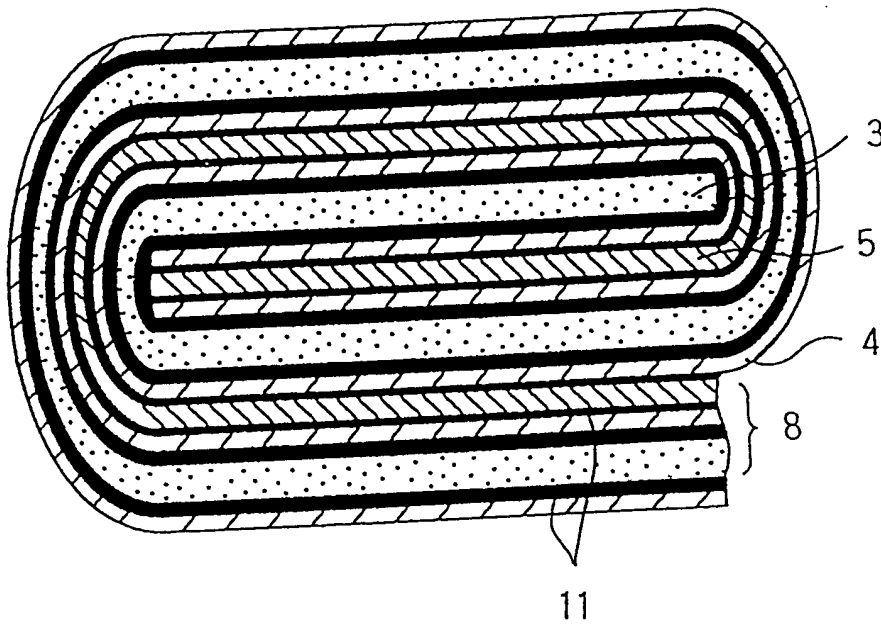


图4

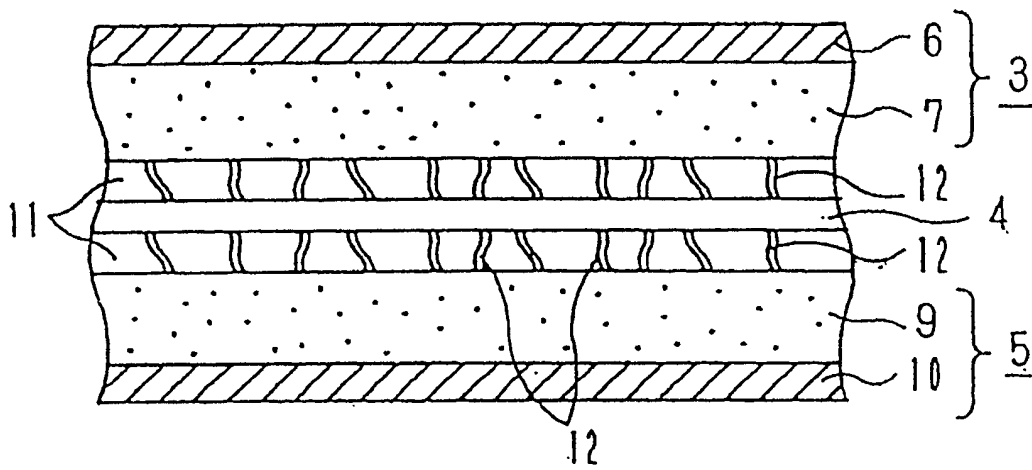


图5

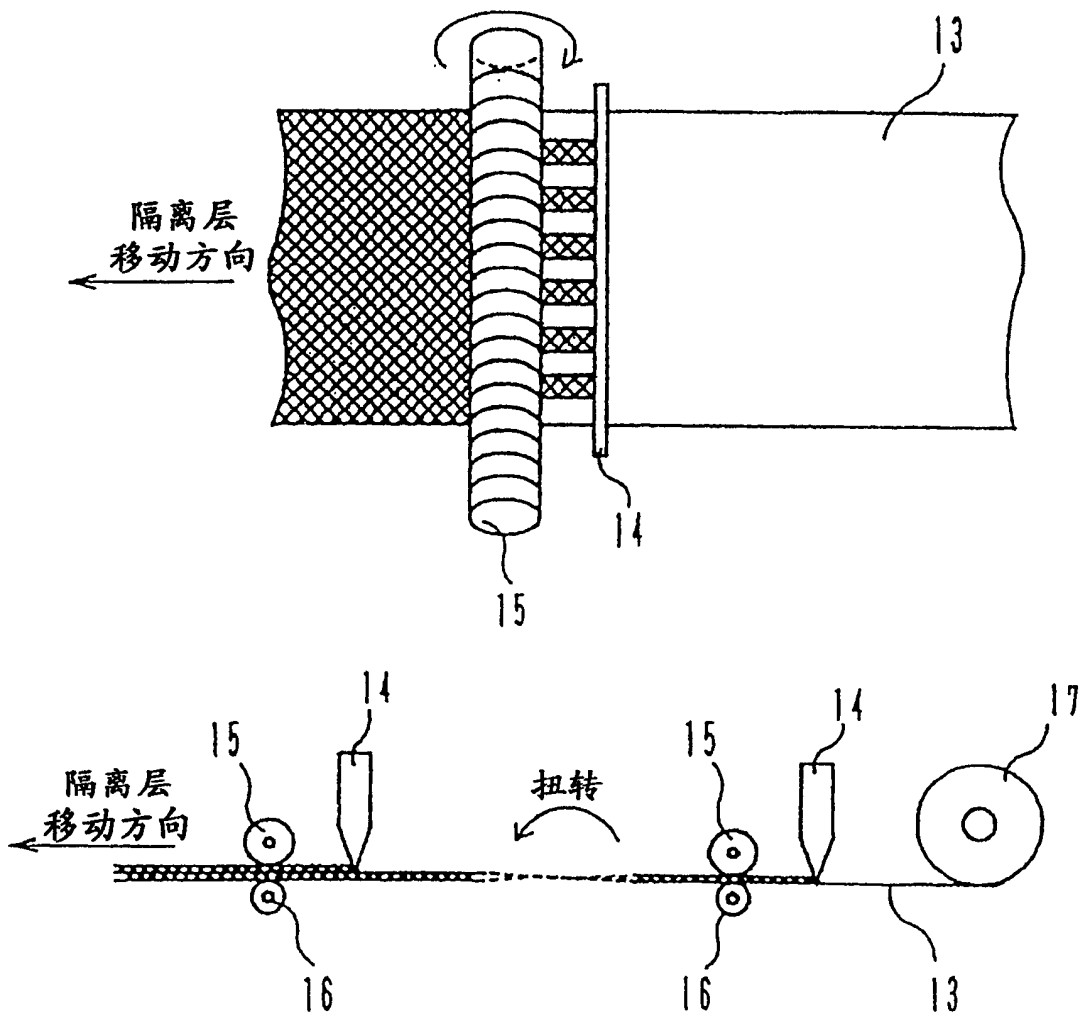


图 6

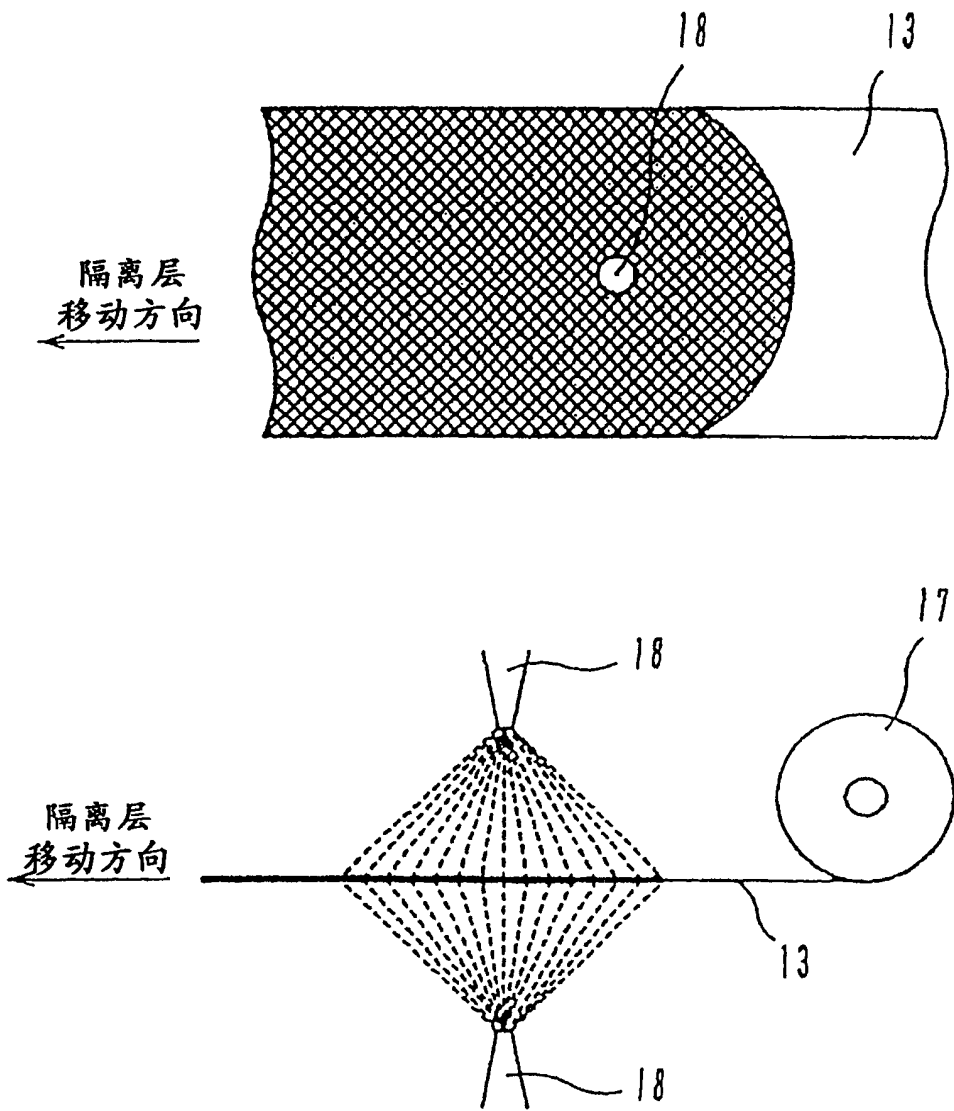


图 7

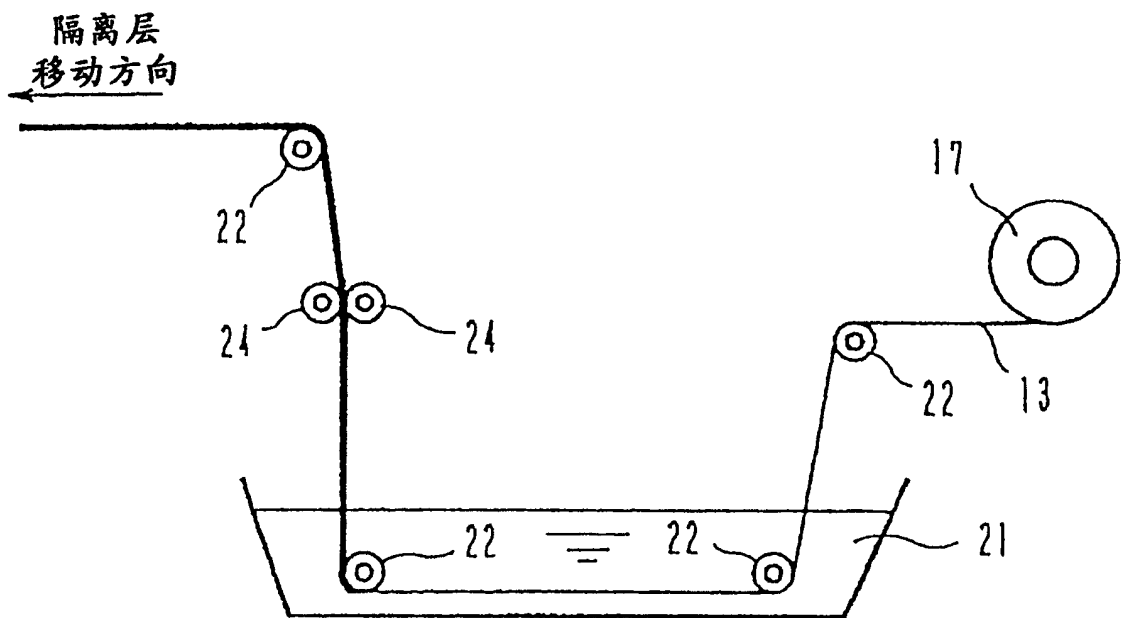


图8

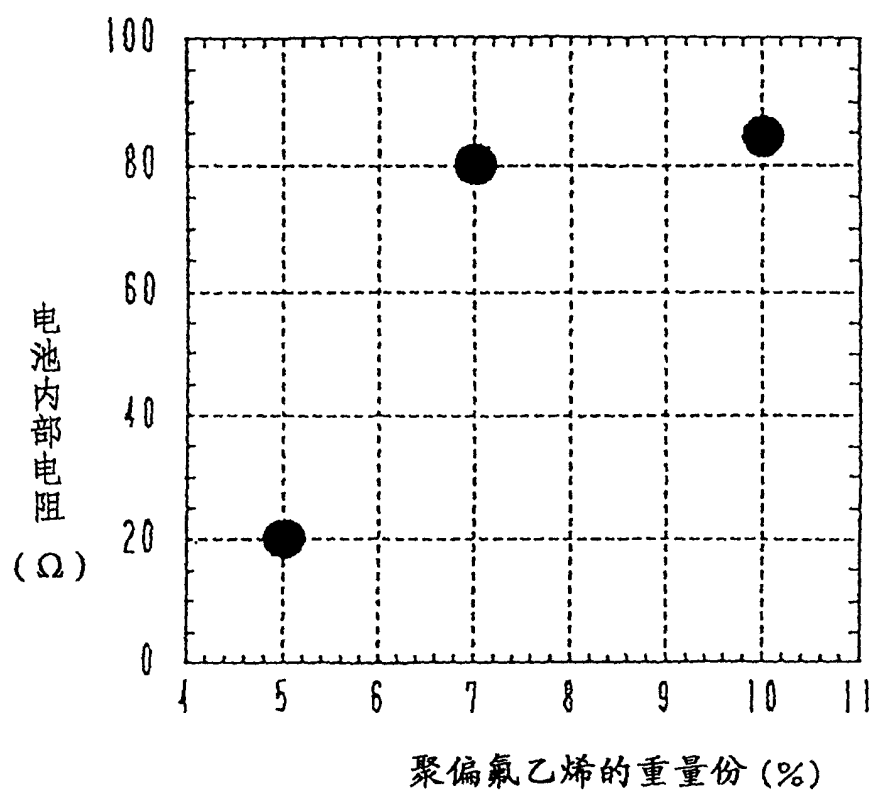


图9

