

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/00

H01M 10/40

H01M 10/38



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03132719.2

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231983C

[22] 申请日 2003.9.30 [21] 申请号 03132719.2

[30] 优先权

[32] 2002.9.30 [33] JP [31] 285844/02

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 武泽秀治 堤修司 岛田干也

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

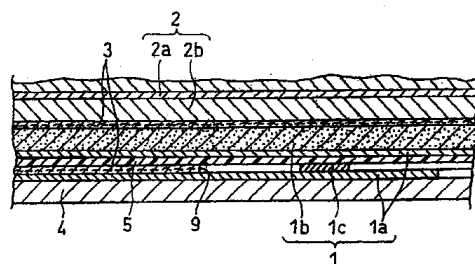
代理人 温大鹏

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 5 页

[54] 发明名称 电池用电极组及采用该电池用电极组的非水电解液蓄电池

[57] 摘要

一种电池用电极组和非水电解液蓄电池，是将正极和负极并在其间介有隔离物地卷绕而成，在构成前述电极组的最外周的正极及负极的任意一个中，从外周侧的长度方向端部到内周侧的规定位置的区域是于两面未设有混合剂层的两面集电体露出部，接着前述两面集电体露出部进一步到内周侧的规定位置的区域是仅在内侧单面上设有混合剂层的单面集电体露出部，前述两面集电体露出部和单面集电体露出部的至少部分不介有不构成前述最外周的另一个电极地相对，在两面集电体露出部中连接有导件，隔离物的外周侧的长度方向的端部位于导件的内周侧，构成前述最外周的电极的外周侧的长度方向的端部和隔离物的外周侧的长度方向的端部分别在前述电极组内所形成的台阶部分从内侧被绝缘部件覆盖。



1、一种电池用电极组，是将正极和负极并在其间介有隔离物地卷绕而成的涡旋状电极组，

前述正极由正极集电体及设于前述正极集电体的两面上的正极混合剂层构成，

前述负极由负极集电体及设于前述负极集电体的两面上的负极混合剂层构成，

在构成前述电极组的最外周的前述正极及前述负极的任意一个中，从外周侧的长度方向端部到内周侧的规定位置的区域是于两面未设有混合剂层的两面集电体露出部，

接着前述两面集电体露出部进一步到内周侧的规定位置的区域是仅在内侧单面上设有混合剂层的单面集电体露出部，

至少一部分前述两面集电体露出部和前述单面集电体露出部不介有不构成前述最外周的另一个电极地相对，

在前述两面集电体露出部中，连接有导件，

前述隔离物的外周侧的长度方向的端部位于前述导件的内周侧，

构成前述最外周的电极的外周侧的长度方向的端部和前述隔离物的外周侧的长度方向的端部分别在前述电极组内所形成的台阶部分，从内侧被绝缘部件覆盖。

2. 如权利要求 1 所述的电池用电极组，前述绝缘部件粘贴在与前述台阶部分相对的单面集电体露出部的外侧上。

3. 一种非水电解液蓄电池，由将正极和负极并在其间介有隔离物地卷绕而成的涡旋状电极组、非水电解液及收存前述电极组和前述非水电解液的电池壳体构成，

前述正极由正极集电体及设于前述正极集电体的两面上的正极混合剂层构成，

前述负极由负极集电体及设于前述负极集电体的两面上的负极混合剂层构成，

在构成前述电极组的最外周的前述正极及前述负极的任意一个中，从外周侧的长度方向端部到内周侧的规定位置的区域是于两面未设有混合剂层的两面集电体露出部，

接着前述两面集电体露出部进一步到内周侧的规定位置的区域是仅

在内侧单面上设有混合剂层的单面集电体露出部，

至少一部分前述两面集电体露出部和前述单面集电体露出部不介有
不构成前述最外周的另一个电极地相对，

在前述两面集电体露出部中，连接有导件，

5 前述隔离物的外周侧的长度方向的端部位于前述导件的内周侧，

构成前述最外周的电极的外周侧的长度方向的端部和前述隔离物的
外周侧的长度方向的端部分别在前述电极组内所形成的台阶部分，从内
侧被绝缘部件覆盖。

4. 如权利要求 3 所述的非水电解液蓄电池，前述绝缘部件粘贴在与
10 前述台阶部分相对的单面集电体露出部的外侧上。

电池用电极组及采用该电池用 电极组的非水电解液蓄电池

5 技术领域

本发明涉及电池用电极组及采用该电池用电极组的非水电解液蓄电池（二次电池）。

背景技术

近年来，伴随着电子仪器的便携化和无绳化的发展，对作为电子仪器驱动电源的蓄电池的高能量密度化和小型·轻量化的要求较高。针对此种要求，人们开发出了尽管小型·轻量但可迅速充电、且具有高能量密度的非水电解液蓄电池，锂离子蓄电池已成为其主流。

代表性的非水电解液蓄电池由将正极和负极并且中间介有隔离物地卷绕形成的涡旋状电极组、非水电解液、以及收存上述电极组和非水电解液的电池壳体构成。正极由铝制集电体及设于上述集电体上的正极混合剂层构成，采用含有锂的过渡金属化合物，例如， LiCoO_2 作为正极活性物质。而且，负极由铜制集电体及形成于上述集电体上的负极混合剂层构成，采用例如碳材料作为负极活性物质。这种电池是利用锂离子对电极的插入·脱落的电池，为了实现高效的充放电，人们研究了增大正极与负极的相对面积。

但是，伴随着电子仪器的多功能化和电力消耗的增加，人们强烈地要求电池进一步高容量化·高能量密度化。因此，人们也研究了薄化隔离物和集电体的厚度，缩短正负极间的距离，减小对容量没有贡献的电池壳体内部的空间。

在这种涡旋状电极组与非水电解液一起收纳在电池壳体内部的电池中，充电时产生负极的膨胀及电极组的变形。而且，极板局部受压，产生不能均匀地插入·脱落锂离子的部分。在该部分中，正极电位容易升高，充放电时，或者在充电状态下的高温保存时，正极活性物质中的过渡性金属溶解析出并析出到负极上。析出金属最终贯穿隔离物，产生内部短路。由此引起异常的电压下降，从而电池的可靠性下降。

在此之前，以提高可靠性为目的，有人提出了在正极混合剂层的端部和与之相对的负极混合剂层之间配设离子绝缘体（例如参照特开平 5

-182691 号公报、特开平 11-273739 号公报)。这是想利用离子绝缘体来抑制含有锂的插入·脱离的充电反应本身、抑制正极的局部电位上升、防止内部短路的提案。但是,在该提案中,由于在正极混合剂层和负极混合剂层之间配设离子绝缘体,因此不能防止后述那样的内部短路。而且,离子绝缘体直接覆盖了正极混合剂层或负极混合剂层,所以电极反应受到阻碍,容量下降。

图 3 中示出了以前的涡旋状电极组的局部剖视图。

该图示出了与电池壳体 14 邻接的电极组的最外周附近区域。在图 3 中,正极 11 位于电极组的最外周,在最外周,正极集电体 11a 以两面露出。而且,在其一周内侧,仅于正极集电体 11a 的内侧单面上形成正极混合剂层 11b。在最外周的正极集电体露出部上,焊接有正极导件 11c。而且,隔离物 13 的外周侧的长度方向端部 19 位于距离正极导件 11c 隔着一定间隔偏向内周的一侧。在正极 11 的内周侧,中间介有隔离物 13 地配置有负极 12。负极 12 中,也在电极组的最外周附近,于负极集电体 12a 的两面上形成负极混合剂层 12b。

短路部位 15 形成于正极混合剂层 11b 和负极混合剂层 12b 之间的隔离物内。短路部位 15 与由隔离物 13 的长度方向端部 19 以及正极导件 11c 的周缘部分别在电极组内所形成的台阶部分相对,且中间介有正极混合剂层 11b 和正极集电体 11a。在这种结构的电极组中,由于充电时的负极膨胀,电极组的内压上升,一旦电极组从电池壳体内壁受到压力,则与台阶部分相对的部分受到局部压力。在受到局部压力的部分中,正极 11 和负极 12 的极间距离变小,电极反应容易集中。而且,在介于变窄的极间的隔离物上形成短路部位 15。

图 4 是从箭头 X 方向看到的含有图 3 所示的电极组内负极中的短路部位 15 的区域 A 的主视图。负极宽度比正极宽度大一圈。在负极和正极的相对区域的分界线 16 上,正极电位容易局部上升,容易产生正极活性物质的溶解析出。在区域 A 与隔离物(未图示)的长度方向端部的相对区域的分界线 17 上、以及区域 A 与正极导件的相对区域的分界线 18 上也一样。溶解析出的正极活性物质在极间距离小的位置中,在负极上集中析出。因此,短路部位 15 最容易形成在分界线 16 与分界线 17 或 18 的交点处。

从上述可知,在高能量密度的非水电解液蓄电池中,需要降低电极

反应的不均匀性，并防止由于正极活性物质的溶解析出所导致的内部短路。而且，需要防止由于初期电池的电压缺陷或接受充电的电池的高温保存所导致的电压的异常下降。本发明是鉴于这些课题的发明。

发明内容

5 本发明涉及一种电池用电极组，是将正极和负极并在其间介有隔离物地卷绕而成的涡旋状电极组，前述正极由正极集电体及设于前述正极集电体的两面上的正极混合剂层构成，前述负极由负极集电体及设于前述负极集电体的两面上的负极混合剂层构成，在构成前述电极组的最外周的前述正极及前述负极的任意一个中，从外周侧的长度方向端部到内周侧的规定位置的区域是于两面未设有混合剂层的两面集电体露出部，
10 接着前述两面集电体露出部进一步到内周侧的规定位置的区域是仅在内侧单面上设有混合剂层的单面集电体露出部，至少一部分前述两面集电体露出部和前述单面集电体露出部不介有不构成前述最外周的另一个电极地相对，在前述两面集电体露出部中连接有导件，前述隔离物的外周侧
15 的长度方向的端部位于前述导件的内周侧，构成前述最外周的电极的外周侧的长度方向的端部和前述隔离物的外周侧的长度方向的端部分别在前述电极组内所形成的台阶部分，从内侧被绝缘部件覆盖。

本发明还涉及一种电池用电极组，是将正极和负极并在其间介有隔离物地卷绕而成的涡旋状电极组，前述正极由正极集电体及设于前述正
20 极集电体的两面上的正极混合剂层构成，前述负极由负极集电体及设于前述负极集电体的两面上的负极混合剂层构成，在构成前述电极组的最外周的前述正极及前述负极的任意一个中，从外周侧的长度方向端部到内周侧的规定位置的区域是于两面未设有混合剂层的两面集电体露出部，接着前述两面集电体露出部进一步到内周侧的规定位置的区域是仅
25 在内侧单面上设有混合剂层的单面集电体露出部，至少一部分前述两面集电体露出部和前述单面集电体露出部不介有不构成前述最外周的另一个电极地相对，在前述两面集电体露出部中连接有导件，前述隔离物的外周侧的长度方向的端部位于前述导件的内周侧，构成前述最外周的电极的外周侧的长度方向的端部和前述隔离物的外周侧的长度方向的端部分
30 别在前述电极组内所形成的台阶部分，从内侧被绝缘部件覆盖。前述绝缘部件优选为粘贴在与前述台阶部分相对的单面集电体露出部的外侧上。

本发明涉及由上述涡旋状电极组、非水电解液及收存前述电极组和前述非水电解液的电池壳体构成的非水电解液蓄电池。

另外，在本发明中，在构成电极组的正极、负极及隔离物中，以相对于卷绕方向垂直的端部为长度方向端部。而以相对于卷绕方向平行的端部为短边方向的端部。

本发明有助于提高非水电解液蓄电池的生产率和可靠性。

附图说明

图 1 是本发明一个实施方式例的电极组的局部剖视图；

图 2 是本发明一个实施方式例的电极组及电池壳体的透视示意图；

图 3 是以以前的电极组的局部剖视图；

图 4 是从箭头 X 方向看到的含有图 3 所示的电极组内负极中的短路部位 15 的区域 A 的主视图；

图 5 是本发明一个实施方式例的电极组所用的正极的剖视图；

具体实施形式

边参照图 1、图 2 边说明本发明的一个实施方式例。

图 1 表示本发明的涡旋状电池组的一个例子的局部剖视图。

该电池组通过将正极和负极在其间介有隔离物地卷绕而形成。图 1 表示与电池壳体 4 邻接的电池组的最外周附近区域。正极 1 位于电池组的最外周上，正极集电体 1a 在最外周以两面露出。而且，在其一周内侧，仅于正极集电体 1a 的内侧单面上形成正极混合剂层 1b。在最外周的正极集电体露出部的内侧，焊接有导件 1c。而且，隔离物 3 的外周侧的长度方向端部 9 位于距离正极导件 1c 隔着一定间隔偏向内周侧。

在正极 1 的内侧，使隔离物 3 介于其间地配置负极 2。负极 2 中，也在电极组的最外周附近于负极集电体 2a 的两面上形成负极混合剂层 2b。

隔离物 3 的长度方向端部 9 及正极导件 1c 的周缘部分分别在电极组内形成台阶部分。将绝缘部件 5 配设为覆盖该台阶部分。尽管绝缘部件 5 即使仅介于隔离物 3 或正极导件 1c 和正极集电体 1a 之间即可，但从有利于制造工艺的观点出发，优选为，在卷绕前预先将位置对合为使之与台阶部分相对，并预先粘贴在隔离物 3 或正极集电体 1a 上。

例如，可以采用由底材和糊剂构成的绝缘带作为绝缘部件 5。虽然糊

剂可以设于底材的两面，但仅在单面上设置即可。而且，虽然也可以将糊剂设于底材的单面的整个面上，但从作业性的观点出发，优选为仅设于一部分区域上。而且，从抑制电池暴露在高温下时的隔离物的热收缩所引起的内部短路的观点出发，优选为，绝缘部件的耐热温度高于隔离物。另外，当绝缘部件配置于最外周时，如果具有电子绝缘性就足够了，但是当配置于偏向内周侧时，优选为还具有离子绝缘性。

正极、负极及隔离物的长度方向端部以及导件的周缘部分别在电极组内所形成的台阶部分通常存在多个。虽然对覆盖台阶部分的绝缘部件的数量没有特殊限定，但是，从作业性的观点出发，当在电极组的同一平面内有多个台阶部分时，优选为以一个绝缘部件覆盖那些所有台阶部分。而且，如图3所示，短路部位形成在正极和负极的相对区域的分界线上。因此，优选为绝缘部件的宽度大于正极的宽度以使绝缘部件在电极组中从正极的上下端部突出。

绝缘部件的厚度为能够减轻电极组的台阶部分局部压迫的厚度即可，例如优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。如果绝缘部件过薄，则不能充分地获得抑制内部短路的效果，如果超过 $100\mu\text{m}$ ，则极板体积占电池壳体内部空间的比率减小，电池容量下降。当采用由底材和糊剂构成的绝缘带时，从绝缘性、粘接性及作业性的观点出发， $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的底材厚度范围及 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的糊剂厚度范围为优选。

可以使用聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚苯硫醚树脂、聚烯丙基酯（アリレート）树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氟化乙烯树脂等作为底材材料。这些既可以单独使用又可以组合使用。而且，也可以使用这些树脂的变性树脂。也可以使用含有玻璃纤维、滑石、硅石等填充剂的底材。

可以使用天然橡胶、异丁基橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、硅酮橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸树脂等作为糊剂。这些既可以单独使用，也可以例如叠层等组合多个使用。也可以对这些进行变性使用。

可以没有特别限定地使用以前用于非水电解液蓄电池的公知的材料作为正极、负极、隔离物及非水电解液。即，对正极集电体、负极集电体、正极混合剂层所含有的正极活性物质、导电剂、粘合剂、增稠剂等、负极混合剂层所含有的负极活性物质、粘合剂、增稠剂等没有特别限定。

优选为采用铝箔或经过板条（ラス）加工或蚀刻处理的金属箔作为

正极集电体。正极通过在正极集电体的两面上涂敷正极混合剂并干燥，以及轧制所获得的极板制造而成。正极的厚度一般为 $100\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ，优选为尽量具有柔软性。正极混合剂通过使正极活性物质、粘合剂、导电剂与分散介质混揉调制而成，并根据需要混揉增稠剂。

5 优选为采用铜箔或经过板条加工或蚀刻处理的金属箔作为负极集电体。负极通过在负极集电体的两面上涂敷负极混合剂并干燥，以及轧制所获得的极板制造而成。负极的厚度一般为 $100\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ，优选为尽量具有柔软性。负极混合剂通过使负极活性物质、粘合剂与分散介质混揉调制而成，并根据需要混揉导电剂和增稠剂。

10 作为正极混合剂及负极混合剂的调制方法没有特别限定，例如可以采纳使用行星式混合器、均质混合器、针式混合物、捏和机、均化器等混合原料的方法。在调制混合剂时，可以根据需要向原料中添加各种分散剂、界面活性剂、稳定剂等。对涂敷工序没有特别限定，可以使用狭缝模头涂布机、反转辊式涂布机、唇型涂布机、刮板式涂布机、刮刀式涂布机、凹版涂布机、浸涂机等将混合剂涂装在集电体上。然后进行自然干燥或与此相近的干燥。如果考虑到生产率，干燥温度优选为 $70\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。轧制工序利用辊式压制机进行，直到极板变为规定的厚度。

15 隔离物的厚度从确保高能量密度的观点出发，通常为 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。对用于非水电解液的非水溶剂、溶质、添加剂也没有特别限定，可以使用已经公知的物质。尽管对电池壳体也没有特别限定，但一般采用上部开口的有底圆筒形壳体或方形·椭圆形壳体。

以下，用实施例和比较例详细说明本发明，但这些并不对本发明作任何限定。

实施例 1

25 边参照图 1、图 2、图 5 边说明。

(i) 正极的制造

30 计量 100 重量份的钴酸锂作为正极活性物质、计量 3 重量份的乙炔炭黑作为导电剂、以树脂成分计量 4 重量份的聚四氟乙烯 (PTFE) 的水分散溶液作为粘合剂、以树脂成分计量 0.8 重量份的羧甲基纤维素水溶液作为增稠剂，将这些物质混合，调制膏状的正极混合剂。将该正极混合剂涂装于由厚度 $20\mu\text{m}$ 的带状铝箔构成的正极集电体 1a 的两面上并干燥，轧制所获得的极板，得到厚度 $180\mu\text{m}$ 的正极 1。

将所获得的正极 1 的长度方向端部附近的剖视图示于图 5。在从预
定位于电极组的最外周的位置处的正极 1 的长度方向端部到规定位置的
区域中,设有于两面未设置正极混合剂层 1b 的两面集电体露出部 51。而
且接着两面集电体露出部 51 进一步到规定位置的区域中,设有仅于单面
5 设置正极混合剂层 1b 的单面集电体露出部 52。

接着,将正极导件 1c 的一个端部通过点焊安装在正极 1 的两面集电
体露出部 51 上。之后,将正极 1 在 120℃ 下干燥 15 分钟。

(ii) 负极的制造

10 计量 100 重量份的鳞片状石墨作为负极活性物质、以树脂成分计量 4
重量份的苯二烯丁二烯橡胶 (SBR) 的水分散溶液作为粘合剂、以树脂成
分计量 0.8 重量份的羧甲基纤维素水溶液作为增稠剂,将这些物质混合,
调制膏状的负极混合剂。将该负极混合剂涂装于由厚度 14 μm 的带状铜
箔构成的负极集电体 2a 的两面上并干燥,轧制所获得的极板,得到厚度
196 μm 的负极 2。

15 在从预定位于电极组的最内周的负极 2 的长度方向端部到规定位置
的区域中,设有仅于单面设置负极混合剂层 2b 的单面集电体露出部。而
且,将负极导件 2c 的一个端部通过点焊安装在单面集电体露出部上。之
后,将负极 2 在 110℃ 下干燥 10 分钟。

(iii) 电极组的制造

20 将这样获得正极 1 和负极 2 在耐热温度 140℃ 下,且中间介有厚度
20 μm 的聚丙烯制隔离物 3,卷绕为如图 2 所示的那样,横截面成为大致
椭圆形,从而制造涡旋状电极组。

(iv) 绝缘部件的配设

25 接着,如图 1、图 2 所示,在位于电极组的最外周的正极的两面集
电体露出部和位于其一周内侧的单面集电体露出部之间的、比隔离物 3
更偏向内侧的位置处,配设绝缘部件 5。绝缘部件 5 的宽度比正极集电体
1a 的宽度大 2mm,并从正极 1 的上端和下端分别突出 1mm。结果,隔离
物 3 的长度方向端部 9 及正极导件 1c 的周缘部分别于前述电极组内所形
成的台阶部分被绝缘部件 5 完全覆盖。

30 这里,使用由厚度 20 μm 的聚苯硫醚树脂 (耐热温度 200℃) 的底
材和于其单面上形成的厚度为 10 μm 的聚氨酯树脂的糊剂层构成的绝缘
带作为绝缘部件。绝缘带粘贴在正极 1 的单面集电体露出部上。

(V) 电池的组装

将上述电极组收纳于具有开口部的有底方形电池壳体 4 内。正极导件 1c 的另一端部与具有防爆机构的封口板连接，负极导件 2c 的另一端部与被封口板绝缘的负极端子连接。之后，激光焊接封口板的周围与电
5 池壳体 4 的开口部。

接着，从封口板的注液孔向电池壳体 4 内注液非水电解液。该非水电解液是将六氟磷酸锂 (LiPF₆) 作为溶质，以 1.0 摩尔/L 的浓度溶解在体积比为 1:1 的的碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂中的溶液。之后，将密封栓插入注液孔中，通过激光焊接密封栓的周围与封口板，密封电
10 池。这样，完成了标称容量 800mAh 的方形锂离子蓄电池（宽度 5.3mm、长度 30mm、总高 48mm）。制造 100 个相同的电池。

比较例 1

除了在电池组中不配设绝缘部件外，与实施例 1 同样地制造标称容量 800mAh 的方形锂离子蓄电池（宽度 5.3mm、长度 30mm、总高 48mm）。
15 并制造 100 个相同的电池。

[评价]

评价了实施例 1 及比较例 1 的各电池组装后不久的内部短路的发生率（发生率 A：100 个中发生内部短路的电池的个数）、及在充电状态下进行高温保存实验后的内部短路的发生率（发生率 B：10 个中发生内部
20 短路的电池的个数）。将结果示于表 1。

另外，在高温保存实验中，将各电池在 20℃ 的环境下以 160mA 的恒定电流进行放电，直到终止电压为 3.0V，之后进行充电电压 4.2V、充电电流 80mA 的恒定电流恒定电压充电。然后，将充满电状态的电池在 80℃ 的气氛下，保存一个星期。

25 表 1

	组装之后不久的内部短路发生率 A	高温保存后的内部短路发生率 B
实施例 1	0/100	0/10
比较例 1	25/100	7/10

根据表 1 可知，在实施例 1 中，在组装之后不久及高温保存后，内部短路的发生率都非常低。而在比较例 1 中，组装之后不久及高温保存

后的内部短路的发生率非常高。认为这种差异的效果源于仅在实施例 1 中，于位于电极组的最外周的两面集电体露出部和位于其内周侧的单面集电体露出部之间配设了绝缘部件 5。即，认为在实施例 1 中，在隔离物的长度方向端部及正极导件的周缘部于电极组内所形成的台阶部分中，
5 局部压迫得到缓和，降低了电极反应的不均匀性，抑制了正极活性物质的溶解析出，从而防止了内部短路。

如上所述，由于根据本发明，在电极组内所形成的台阶部分中产生的局部压迫得到缓和，降低了电极反应的不均匀性，所以防止了电池的内部短路。因此，提高了高能量密度的非水电解液蓄电池的生产率及可
10 靠性。

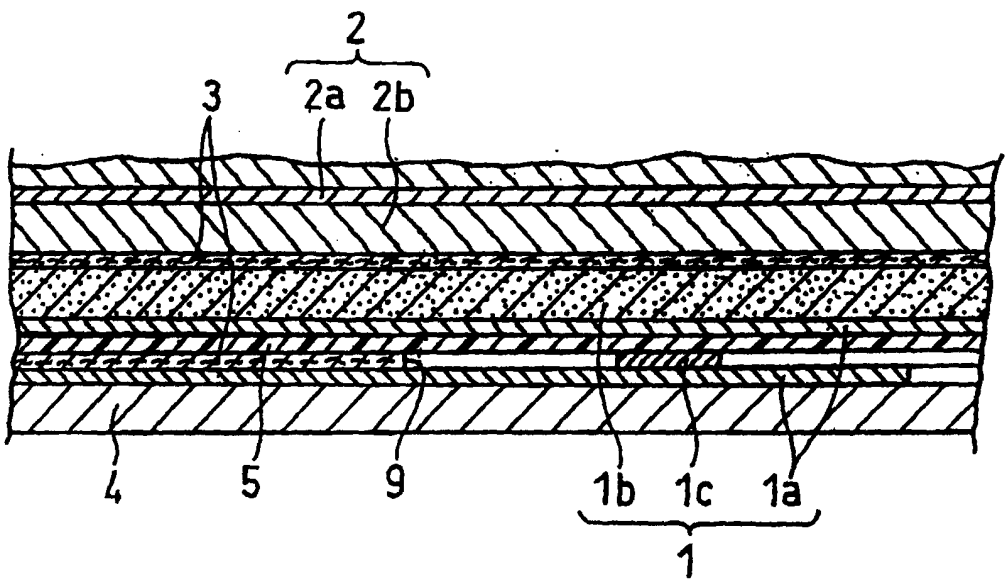


图 1

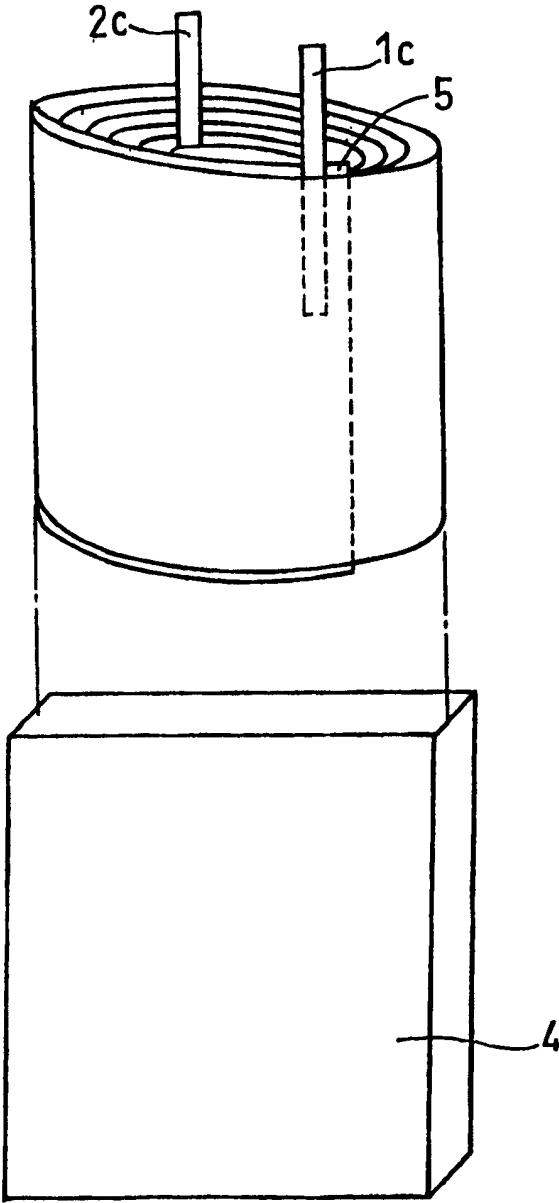


图 2

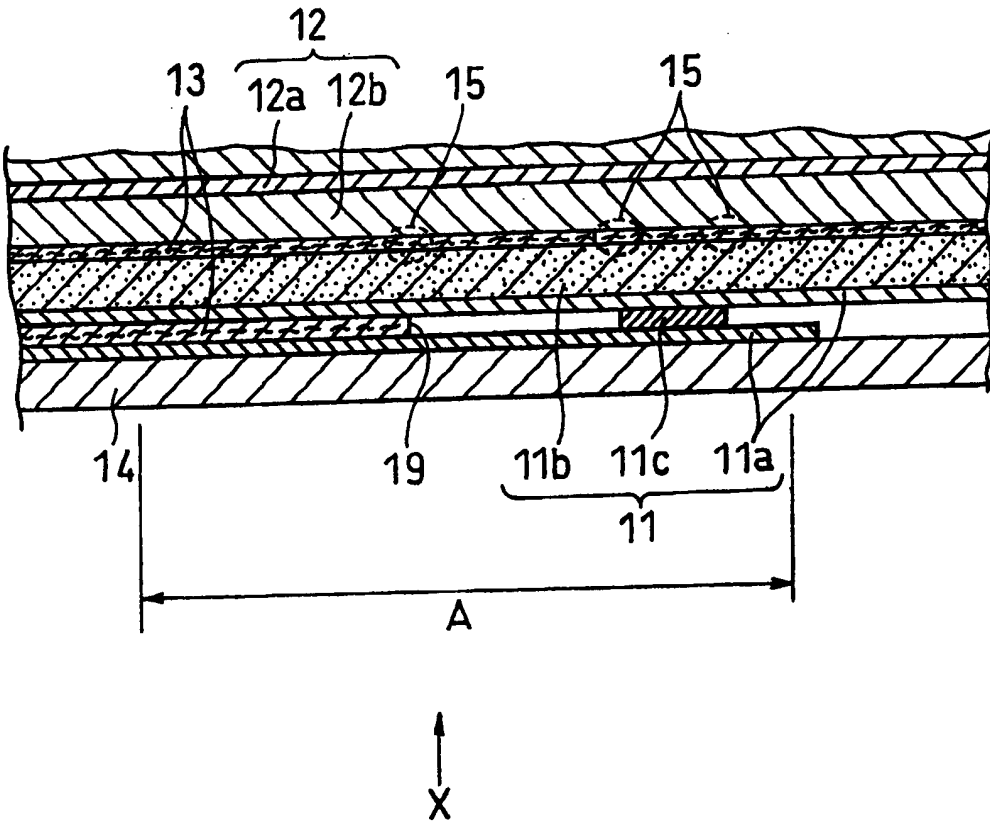


图 3

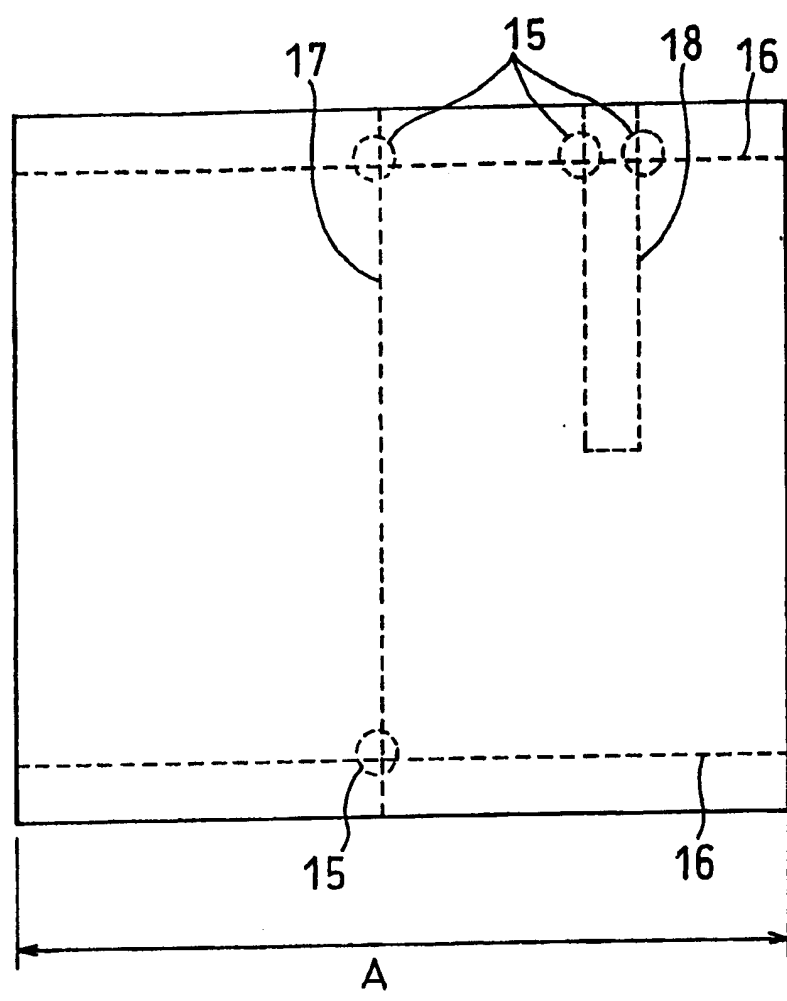


图 4

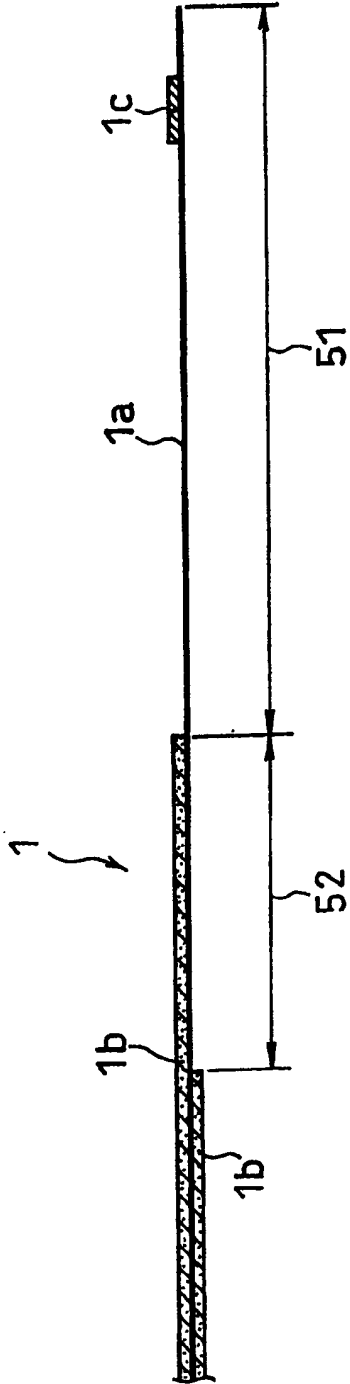


图 5