[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 10/40
H01M 2/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99123278.X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127775C

[22] 申请日 1999.10.29 [21] 申请号 99123278.X
[30] 优先权
[32] 1998.10.29 [33] JP [31] 308476/1998
[32] 1998.12.17 [33] JP [31] 359154/1998
[71] 专利权人 株式会社东芝
地址 日本神奈川县
[72] 发明人 高见则雄 长谷部裕之 大崎隆久 神田基
审查员 钟毓

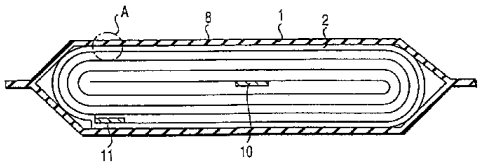
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杜日新

权利要求书 2 页 说明书 57 页 附图 2 页

[54] 发明名称 非水电解液二次电池

[57] 摘要

本发明提供一种非水电解液二次电池，包括：具备正极、含有可吸入放出锂离子的材料的负极、在上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组；上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液；容纳上述电极组的、厚度为 0.3 毫米以下的外部包装材料，上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 55～95 体积%的γ－丁内酯。



ISSN1008-4274

1.一种非水电解液二次电池，包括:

具备正极、含有可吸入放出锂离子的材料的负极和在上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组;

上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液;

容纳上述电极组的、厚度为0.05～0.3毫米的外部包装材料，

上述非水溶剂含有为非水溶剂总量的50体积％ ～95体积％的γ－丁内酯。

2.根据权利要求1的二次电池，其中上述非水溶剂的γ－丁内酯的比例为60～95体积％。

3.根据权利要求1的二次电池，其中上述非水溶剂还含有碳酸乙烯酯。

4.根据权利要求3的二次电池，其中上述非水溶剂还含有选自碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、三氯丙烯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和芳香族化合物中至少一种构成的第3种溶剂。

5.根据权利要求1的二次电池，其中上述吸入放出锂离子的材料包括从石墨、焦炭、碳纤维和球状碳中选出的至少一种石墨质材料。

6.根据权利要求5的二次电池，其中上述碳纤维是中间相沥青系碳纤维。

7.根据权利要求5的二次电池，其中上述正极和上述隔离层通过其边界至少一部分上存在的接合性高分子形成一体，上述负极和上述隔离层通过其边界至少一部分上存在的接合性高分子形成一体。

8.根据权利要求1的二次电池，其中上述正极和上述负极进一步含有粘结剂，上述正极、上述负极和上述隔离层通过热固化上述粘结剂形成一体。

9.根据权利要求1的二次电池,其中隔离层含有空气透过率为100秒/100cm^3～600秒/100cm^3的多孔质板。

10.一种非水电解液二次电池，包括:

具备正极集电体和在上述正极集电体的一个面或者两个面上载持的正极活性物质层的正极，包括负极集电体和在上述负极集电体的一个面或者两个面上载持的、含有可吸入放出锂离子的材料的负极活性物质层的负极，上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组;

上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液;

放置上述电极组的、厚度为 0.05～0.3 毫米的外部包装材料，

上述正极活性物质层的空隙率比上述负极活性物质层的低，上述正极活性物质层的厚度为 10～80 微米，

上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 55～95 体积％的γ－丁内酯。

11.根据权利要求 10 的二次电池，其中上述正极活性物质层的厚度为 10～60 微米。

12.根据权利要求 10 的二次电池，其中上述非水溶剂还含有碳酸乙烯酯。

13.根据权利要求 12 的二次电池，其中上述非水溶剂还含有选自碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、三氯丙烯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和芳香族化合物中至少一种构成的第 3 种溶剂。

14.根据权利要求 10 的二次电池，其中上述正极和上述隔离层通过其边界至少一部分上存在的接合性高分子形成一体，上述负极和上述隔离层通过其边界至少一部分上存在的接合性高分子形成一体。

15.根据权利要求 10 的二次电池，其中上述正极和上述负极进一步含有粘结剂，上述正极、上述负极和上述隔离层通过热固化上述粘结剂形成一体。

16.根据权利要求 10 的二次电池，其中隔离层含有空气透过率为 100 秒/100cm^3～600 秒/100cm^3 以下的多孔质板。

非水电解液二次电池

技术领域

本发明涉及非水电解液二次电池。

背景技术

目前，作为用于便携电话等便携设备的非水电解液二次电池，锂离子二次电池正在被商品化。这种电池，正极采用锂钴氧化物（$LiCoO_2$），负极采用石墨质材料和碳质材料，非水电解液采用溶解有锂盐的有机溶剂，隔离层采用多孔质膜。上述电解液的溶剂采用低粘度、低沸点的非水溶剂。例如，特开平 4－14769 号公报中记载的非水电解液二次电池，具备以由碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯和γ－丁内酯构成的混合溶剂为主体，γ－丁内酯的比例占全部溶剂的 10～体积 50％的电解液。另一方面，特开平 11－97062 号公报中公开了具备在γ－丁内酯的比例为 100 体积％的溶剂中溶解硼氟化锂（$LiBF_4$）的溶液作为非水电解液的非水电解液二次电池。

但是，伴随着便携设备的薄型化，还希望电池的厚度减小。为此，正极、负极、隔离层和放置非水电解液的外部包装材料的厚度都必须变薄。但是，上述具备含有γ－丁内酯的含量为 10～50 体积％的溶剂的非水电解液的锂离子二次电池在 60℃以上的高温下存放时，正极和非水电解液发生反应，非水电解液发生氧化反应，产生气体，因此，如果外部包装材料的厚度变薄，该气体的产生会引起外部包装材料膨胀，产生所谓变形的问题。如果外部包装材料发生变形，有可能电池无法放置在电子设备中或者引起电子设备发生误操作。

而且，对于非水电解液二次电池，希望进一步改善大电流放电特性和充放电循环特性。

发明内容

本发明的目的是提供非水电解液二次电池，它通过抑制在高温存放时产生气体，可以抑制厚度在0.3毫米以下的外部包装材料的膨胀，并且提高大电流放电特性和充放电循环特性。

根据本发明一个方面提供了非水电解液二次电池，一种非水电解液二次电池，包括：具备正极、含有可吸入放出锂离子的材料的负极和在上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组；上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液；容纳上述电极组的、厚度为0.05～0.3毫米的外部包装材料，上述非水溶剂含有为非水溶剂总量的50体积％～95体积％的γ－丁内酯。

根据本发明另一个方面，提供了非水电解液二次电池，一种非水电解液二次电池，包括：具备正极集电体和在上述正极集电体的一个面或者两个面上载持的正极活性物质层的正极，包括负极集电体和在上述负极集电体的一个面或者两个面上载持的、含有可吸入放出锂离子的材料的负极活性物质层的负极，上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组；上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液；放置上述电极组的、厚度为0.05～0.3毫米的外部包装材料，上述正极活性物质层的空隙率比上述负极活性物质层的低，上述正极活性物质层的厚度为10～80微米，上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的55～95体积％的γ－丁内酯。

附图说明

图1是表示本发明的一例第1种非水电解液二次电池的截面图；

图2表示图1的A部分的放大截面图；

图3表示图1二次电池中正极、隔离层和负极的边缘附近的模型图；

图4说明本发明的第2种非水电解液二次电池中正极活性物质层的厚度的截面图；

图5表示本发明的一例第2种非水电解液二次电池。

图 6 表示图 5 的 B 部分的放大截面图，

图 7 表示图 5 的二次电池中正极、隔离层和负极边缘附近的模型图。

具体实施方式

本发明的第 1 非水电解液二次电池，装配了：具备正极、含有可吸藏放出锂离子的材料的负极、配置在上述正极和上述负极之间的隔离层的电极组；浸渍上述电极组中的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液；存放上述电极组的厚度为 0.3 毫米以下的外部包装材料。而且，上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 55～95 体积％的 γ －丁内酯。

这种二次电池没有将上述正极、上述负极和上述隔离层一体化也可以，最好按照下面的（a）或者（b）说明的条件成为一体。

（a）上述正极和上述隔离层通过散在或存在于它们边缘处的、具有粘接性的高分子成为一体，而上述负极和上述隔离层通过散在或存在于它们边缘的、具有粘接性的高分子成为一体。特别是上述正极和上述隔离层通过散在于它们内部和边缘的具有粘接性的高分子成为一体，而上述负极和上述隔离层通过散在于它们内部和边缘的具有粘接性的高分子成为一体。

（b）上述正极、上述负极和上述隔离层通过将上述正极和上述负极中含有的粘结剂热固成为一体。

通过形成该（a）或（b）的结构，可进一步降低外部包装材料的膨胀。

而且上述二次电池的电池容量（Ah）和 1kHz 的电池内部阻抗（mΩ）的积优选为 10～110mΩ.Ah。通过使容量和阻抗的积在上述范围内，可进一步提高大电流放电特性和充放电循环特性。这里的电池容量是公称容量或者 0.2C 放电时的放电容量。更好的范围是 20～60 mΩ.Ah。

要使电池容量和阻抗的积在 10～110 mΩ.Ah，可通过例如可采用

后面所述的（I）的制造方法，或者后面所述的（II）的制造方法。但是，在（I）中，设定接合性高分子的添加量、接合性高分子的分布和初充电条件，使电池容量和阻抗的积为 10～110 mΩ.Ah。而在（II）中，设定制造电极组时的温度和压力以及初充电条件，使电池容量和阻抗的积为 10～110 mΩ.Ah。

下面说明具备满足上述（a）的电极组的非水电解液二次电池。

1）正极

该正极的结构为含有活性物质的正极层载持在集电体的一个面或者两个面上。

上述正极层含有正极活性物质和导电剂。而且，上述正极层除了含有具有接合性的高分子之外，还含有粘结正极活性物质彼此之间的粘结剂。

作为上述正极活性物质可以列举各种氧化物，例如二氧化锰、锂锰复合氧化物，含锂的镍氧化物、含锂的钴氧化物、含锂的镍钴氧化物、含锂的铁氧化物、含锂的钒氧化物和二硫化钛、二硫化钼等硫化合物等。其中，如果采用含锂的钴氧化物（例如，$LiCoO_2$）、含锂的镍钴氧化物（例如 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$）、锂锰复合氧化物（例如 $LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$），可获得高电压，因此是最好的。

上述导电剂可以列举例如乙炔黑、碳黑、石墨等。

上述粘结剂可以采用例如聚四氟乙烯（PTFE）、聚氟化乙烯叉（PVdF）、乙烯－丙烯－二烯共聚物（EPDM）、苯乙烯－丁二烯橡胶（SBR）等。

上述正极活性物质、导电剂和粘结剂的混合比例在正极活性物质 80～95 重量%、导电剂 3～20 重量%、粘结剂 2～7 重量%的范围内为好。

上述集电体可以采用多孔质构造的导电性基板或者无孔的导电性基板。这些导电性基可以由例如铝、不锈钢或者镍制成。

其中，采用具有直径为 3 毫米以下的孔以每 $10cm^2$ 为 1 个以上的

比例存在的二元多孔质构造为好。即，如果向导电性基板上开口的孔的直径大于3毫米，可能无法获得足够的正极强度。另一方面，如果直径在3毫米以下的孔的存在比例比上述范围小，电极组中难以均匀浸透非水电解液，因此可能无法获得足够的充放电循环特性。孔的直径在0.1～1毫米的范围内最好。而且，孔的存在比例在每$10cm^2$为10～20个的范围内最好。

具有上述直径在3毫米以下的孔以每$10cm^2$为1个以上的比例存在的二元多孔质构造的导电性基板，厚度在15～100微米的范围内为好。如果厚度小于15微米，可能无法获得足够的正极强度。另一方面，如果厚度超过了100微米，电池重量和电池组的厚度增加，可能薄型二次电池的重量能量密度和体积能量密度难以足够高。厚度最好的范围为30～80微米。

2）负极

上述负极的构造为负极层载持在集电体的一个面或者两个面上。

上述负极层含有可吸入放出锂离子的碳物质。而且，上述负极层除了具有接合性的高分子之外，含有粘结负极材料的粘结剂。

上述碳物质可以举出通过对石墨、焦炭、碳纤维、球状碳等石墨质材料或者碳质材料、热固性树脂、各向同性沥青、中间相沥青、中间相沥青系碳纤维、中间相小球体等（特别是最好中间相沥青系碳纤维的容量和充放电循环特性增大）在500～3000℃进行热处理得到的石墨质材料或者碳质材料等。其中，采用通过使上述热处理的温度为2000℃以上获得的、具有（002）面的面间隔d_{002}为0.340纳米以下的石墨结晶的石墨质材料。具备含有这类石墨质材料作为碳物质的负极的非水电解液二次电池可以大幅度提高电池容量和大电流放电特性。上述面间隔d_{002}为0.336纳米以下最好。

上述粘结剂可以采用例如聚四氟乙烯（PTFE）、聚氟化乙烯叉（PVdF）、乙烯－丙烯－二烯共聚物（EPDM）、苯乙烯－丁二烯橡胶（SBR）、羧甲基纤维素（CMC）等。

上述碳质物质和上述粘结剂的混合比例在碳物质 90～98 重量％、粘结剂 2～20 重量％的范围内为好。

上述集电体可以采用多孔质构造的导电性基板或者无孔的导电性基板。这些导电性基板可以由例如铜、不锈钢或者镍制成。

其中，采用具有直径为 3 毫米以下的孔以每 $10cm^2$ 为 1 个以上的比例存在的二元多孔质构造的导电性基板为好。即，如果导电性基板的孔直径大于 3 毫米，可能无法获得足够的负极强度。另一方面，如果直径在 3 毫米以下的孔的存在比例比上述范围小，电极组中难以均匀浸透非水电解液，因此可能无法获得足够的充放电循环特性。孔的直径在 0.1～1 毫米的范围内最好。而且，孔的存在比例在每 $10cm^2$ 为 10～20 个的范围内最好。

具有上述直径在 3 毫米以下的孔以每 $10cm^2$ 为 1 个以上的比例存在的二元多孔质构造的导电性基板，厚度在 10～50 微米的范围内为好。如果厚度不到 10 微米，可能无法获得足够的负极强度。另一方面，如果厚度超过了 50 微米，电池重量和电极组的厚度增加，可能薄型二次电池的重量能量密度和体积能量密度难以足够高。

上述负极层除了含有上述可吸藏放出锂离子的碳物质之外，还可含有铝、镁、锡、硅等金属或者选自金属氧化物、金属硫化物或者金属氮化物的金属化合物和锂合金。

上述金属氧化物可以列举例如：锡氧化物、硅氧化物、锂钛氧化物、铌氧化物、钨氧化物等。

上述金属硫化物可列举例如：锡的硫化物、钛的硫化物等。

上述金属氮化物可列举例如：锂钴氮化物、锂铁氮化物、锂锰氮化物等。

上述锂合金可列举例如：锂铝合金、锂锡合金、锂铅合金、锂硅合金等。

3）隔离层

该隔离层可由多孔质板制成。

上述多孔质板可以采用例如多孔质薄膜或者无纺布。上述多孔质板最好由选自聚烯烃和纤维素中的至少一种材料制成。上述聚烯烃可以列举例如聚乙烯、聚丙烯。其中，由于聚乙烯或者聚丙烯，或者由二者制成的多孔质薄膜，由于可以提高二次电池的安全性而最好。

上述多孔质板的厚度最好在30微米以下。如果厚度超过了30微米，正负极之间的距离变大，内部阻抗有可能增大。而且，厚度的下限值最好为5微米。如果厚度不到5微米，隔离层的强度显著降低，有容易发生内部短路的可能。厚度的上限值最好为25微米，下限值最好为10微米。

上述多孔质板在120℃、1个小时的热收缩率在20％以下为好。如果上述热收缩率超过了20％,有正负极和隔离层的接合强度难以充足的可能。上述热收缩率最好在15％以下。

上述多孔质板的多孔度在30～60％的范围内为好。其理由如下。如果多孔度不到30％，隔离层可能难以获得高的电解液保持性。另一方面，如果多孔度超过了60％，可能无法获得足够的隔离层强度。多孔度最好的范围为35～50％。

上述多孔质板的空气透过率在600秒/100cm^3以下为好。空气透过率是指100cm^3空气透过多孔质板所需要的时间（秒）。如果空气透过率超过了600秒/100cm^3,在隔离层上获得高的锂离子移动度可能变难。空气透过率的下限值为100秒/100cm^3为好。这是因为如果空气透过率不到100秒/100cm^3，可能无法获得足够的隔离层强度。空气透过率的上限值最好为500秒/100cm^3，而下限值最好为150秒/100cm^3。

4）非水电解液

上述非水电解液是在以γ－丁内酯（BL）为主体的混合非水溶剂中溶解有锂盐的溶液，BL的组成比例是全部混合非水溶剂的55～95体积％。如果比例不到55体积％，高温时容易产生气体。而且，在混合非水溶剂含有BL和环状碳酸酯时，环状碳酸酯的比例比较高，

使溶剂粘度增大，非水电解液的导电率降低。其结果是充放电循环特性、大电流放电特性和－20℃左右的低温环境下的放电特性降低。另一方面，如果比例超过了 95 体积％，由于负极和 BL 发生反应，充放电循环特性降低。即，如果负极（例如含有可吸藏放出锂离子的碳物质）和 BL 反应，发生非水电解液的还原分解，在负极表面上形成阻碍充放电反应的覆膜。其结果是由于负极容易发生电流集中，在负极表面上析出锂金属，或者负极界面的阻抗增大，导致负极的充放电效率降低，充放电循环特性降低。最好的范围是 60～95 体积％。在该范围内，可进一步提高高温存放时抑制产生气体的效果，同时可以进一步提高在－20℃左右的低温环境下的放电容量。最好的范围为 65～90 体积％。

与 BL 混合的溶剂从提高负极的充放电效率的角度考虑最好是环状碳酸酯。

上述环状碳酸酯最好是碳酸丙烯酯（PC）、碳酸乙烯酯（EC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸三氟丙烯酯（TFPC）等。特别是如果与 BL 混合的溶剂采用 EC，可以大幅度提高充放电循环特性和大电流放电特性。与 BL 混合的其它溶剂，如果是从 PC、VC、TFPC、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（MEC）和芳香族化合物中选择的至少一种的第 3 种溶剂和 EC 的混合溶剂，从提高充放电循环特性方面考虑是最好的。

进而，从降低溶剂粘度的观点出发，也可以含有 20 体积％的低粘度溶剂，低粘度溶剂可列举例如链状碳酸酯、链状醚、环状醚等。

本发明的非水溶剂的最好组成是 BL 和 EC、BL 和 PC、BL 和 EC 和 DEC、BL 和 EC 和 MEC、BL 和 EC 和 MEC 和 VC、BL 和 EC 和 VC、BL 和 PC 和 VC 或者 BL 和 EC 和 PC 和 VC。这时，EC 的体积比例为 5～40 体积％为好。这是因为如下理由。如果 EC 的比例不到 5 体积％，由于可能难以用保护膜致密覆盖负极表面，负极和 BL 发生反应，有可能难以有效改善充放电循环特性。另一方面，如果 EC

的比例超过了 40 体积%，由于有可能非水电解液的粘度增大，离子传导度降低，所以可能会难以有效改善充放电循环特性、大电流放电特性和低温放电特性。EC 的比例最好的范围为 10～35 体积%。从 DEC、MEC、PC 和 VC 中选择至少一种构成的溶剂起到在负极表面上形成致密保护膜，降低负极界面阻抗的作用。该溶剂的添加量没有特别的限制，可将其设定在可发生作用的量。但是，在非水溶剂中，从 DEC、MEC、PC 和 VC 中选择至少一种溶剂的比例如果超过 10 体积%，充分抑制高温环境下非水电解液的氧化分解变难，或者非水电解液的粘度增大，有可能降低离子导电率。为此，在非水溶剂中，从 DEC、MEC、PC 和 VC 中选择至少一种溶剂的体积比例最好小于 10 体积%。最佳体积比例为小于 2 体积%。而且，体积比例的下限值为 0.001 体积%为好，0.05 体积%为最好。

特别优选含有 55～95 体积%的 BL、EC 和 VC 的非水溶剂。具备含该非水溶剂的非水电解液和含可吸藏放出锂离子的碳物质的负极的非水电解液二次电池可以大幅度降低负极界面的阻抗，同时可以抑制负极上析出金属锂，从而可以提高负极的充放电效果。其结果是可以实现优良的大电流放电特性和长寿命，抑制高温存放时产生气体，抑制厚度在 3 毫米以下的外部包装材料变形。这样改善负极特性，据推测是由下面说明的作用引起的。在上述二次电池中，在上述负极表面上由 EC 形成保护膜，进而在该保护膜上由 VC 形成薄的、致密的覆膜。其结果是抑制了非水电解液对由 EC 形成的保护膜侵蚀，从而进一步抑制了 BL 和负极发生反应，认为达到了降低阻抗和防止金属锂析出的目的。

作为非水溶剂，代替具有上述组成的溶剂，也可以采用含有 55～95 体积%的 BL、EC 和芳香族化合物的溶剂。上述芳香族化合物可以举出例如从苯、甲苯、二甲苯、联苯和三联苯中选择至少一种。EC 附着在负极（例如含有可吸藏放出锂离子的碳物质）表面上附着，形成保护膜，可以抑制负极和 BL 的反应。这时，EC 的体积比例由于

与上述相同的理由为 5～40 体积％为好。而 EC 比例的最好范围为 10～35 体积％。另一方面，上述芳香族化合物的苯环由于容易吸附在负极（例如含有可吸藏放出锂离子的碳物质）的表面，所以可抑制负极和 BL 的反应。因此，含有 55～95 体积％的 BL、EC 和芳香族化合物的非水溶剂的非水电解液由于可以充分抑制负极和 BL 反应，所以能够提高二次电池的充放电循环特性。这种非水溶剂优选含有从 DEC、MEC、PC、TFPC 和 VC 中选择至少一种的溶剂。通过添加从 DEC、MEC、PC、TFPC 和 VC 中选择至少一种溶剂，可以进一步抑制负极和 BL 的反应，从而进一步提高充放电循环特性。其中优选 VC。对从芳香族化合物、DEC、MEC、PC、TFPC 和 VC 中选择至少一种的第 3 种溶剂的添加量没有特别的限定，可设定为其发生作用的量。但是，如果非水溶剂中上述第 3 种溶剂的比例超过了 10 体积％，难以充分抑制高温环境下非水电解液的氧化分解，或者非水电解液的粘度增大，离子导电率有可能降低。为此，非水溶剂中上述第 3 种溶剂的体积比例最好小于 10 体积％。最好的体积比例小于 2 体积％。体积比例的下限值优选为 0.001 体积％，最佳的下限值为 0.05 体积％。

上述非水电解液中所含的电解质可举出例如过氯酸锂（$LiClO_4$）、六氟化磷酸锂（$LiPF_6$）、硼氟化锂（$LiBF_4$）、六氟化砷锂（$LiAsF_6$）、三氟化亚硫酸锂（$LiCF_3SO_3$）、双三氟甲基磺酰基亚氨基锂[（$LiN(CF_3SO_2)_2$）]等锂盐（电解质）。其中优选 $LiPF_6$ 或者 $LiBF_4$。

上述电解质相对于上述非水溶剂的溶解量最好为 0.5～2.0 摩尔/升。

上述非水电解液的量优选为每电池单位容量 100mAh 为 0.2～0.6g 为好。其理由如下所述。如果非水电解液不到 0.2g/100mAh，有可能无法保持正极和负极具有足够的离子传导度。另一方面，如果非水电解液的量超过了 0.6g/100mAh，电解液的量变多，由膜制外部包装材料引起的密封有可能变难。非水电解液的最佳范围为 0.4～0.55g/100mAh。

5）具有接合性的高分子

上述具有接合性的高分子最好能够在保持非水电解液状态下维持高接合性的高分子。这种高分子优选锂离子传导性高。具体地可列举聚丙烯腈（PAN）、聚丙烯酸酯（PMMA）、聚氟化乙烯叉（PVdF）、聚氯乙烯（PVC）或者聚氧化乙烯（PEO）等。特别优选聚氟化乙烯叉。聚氟化乙烯叉可保持非水电解液，如果含有非水电解液会发生部分凝胶化，因此可以进一步提高离子传导度。

上述具有接合性的高分子优选在正极、负极、隔离层的空隙内形成有微细孔的多孔质构造。具有多孔质构造的具有接合性的高分子可以保持非水电解液。

上述电池中所含的具有接合性的高分子的总量优选单位电池容量 100mAh 为 0.1～6 毫克。其理由如下。如果具有接合性的高分子的总量不到电池容量 100mAh 为 0.1 毫克，有可能难以有效提高正极、隔离层和负极的密合性。另一方面，如果上述总量超过单位电池容量 100mAh 为 6 毫克，二次电池的锂离子传导度降低，有导致内部阻抗增大的可能，放电容量、大电流放电特性和充放电循环特性有难以得到改善的困难。具有接合性的高分子的总量的最佳范围为单位电池容量 100mAh 为 0.2～1 毫克。

6）外部包装材料

该外部包装材料可以使用例如金属容器或者具有隔断水分功能的膜。上述金属容器可以由例如铁、不锈钢、铝制成。另一方面，上述膜可以列举例如包括金属层和在上述金属层的至少一部分上形成的具有可挠性的合成树脂层的叠板。上述金属层可以列举例如铝、不锈钢、铁、铜、镍等。其中，轻质的、隔断水分性能高的铝为有效。上述合成树脂可以列举例如聚乙烯、聚丙烯等。

上述外部包装材料的厚度有效在 50～300 微米的范围内。其理由如下，如果厚度比 50 微米薄，容易变形和破损。另一方面，如果厚度比 300 微米更厚，薄型化的效果减小，即，无法获得高的重量能量

密度。厚度最好的范围为 80～150 微米。

在采用上述膜制外部包装材料时，最好上述电极组通过在其表面的至少一部分上形成的接合层接合到上述外部包装材料的里面。如果具有上述结构，在上述电极组的表面上可以固定上述外部包装材料，因此能够抑制电解液向电极组和外部包装材料之间浸透。

参照图 1 和图 2 详细说明作为一例该非水性电解液二次电池的薄型锂离子二次电池。

图 1 是表示作为一例本发明第 1 种非水电解液二次电池的薄型锂离子二次电池的截面图，图 2 表示图 1 的 A 部分的放大截面图，图 3 表示图 1 的二次电池中正极层、隔离层和负极层的边缘附近的模型图。

如图 1 所示，例如由膜构成的外部包装材料 1 包围电极组 2。上述电极组 2 具有将正极、隔离层和负极构成的层压物卷成扁平状的结构。上述层压物，如图 2 所示，由（从图的下侧开始）隔离层 3，具备正极层 4 和正极集电体 5 和正极层 4 的正极 12，隔离层 3，具备负极层和负极集电体 7 和负极层 6 的负极 13，隔离层 3，具备正极层 4 和正极集电体 5 和正极层 4 的正极 12，隔离层 3，具备负极层和负极集电体 7 和负极层 6 的负极 13 按照顺序层压制成的。上述电极组 2 是上述负极集电体 7 位于最外层。上述电极组 2 的表面存在着接合部分 8。上述外部包装材料 1 的内面接合在上述接合部 8 上。如图 3 所示，正极层 4、隔离层 3 和负极层 6 的空隙中分别保持有具有接合性的高分子 9。正极 12 和隔离层 3 通过散在于正极层 4 和隔离层 3 内部以及它们边缘的具有接合性的高分子 9 来接合。另一方面，负极 13 和隔离层 3 通过散在于负极层 6 和隔离层 3 内部以及它们边缘的具有接合性的高分子 9 来接合。非水电解液浸渍于上述外部包装材料 1 内的上述电极组 2 中。带状正极片 10，一端连接在上述电池组 2 的上述正极集电体 5 上，另一端从上述外部包装材料 1 延伸出来。另一方面，带状负极片 11，一端连接在上述电池组 2 的上述负极集电体 7 上，另

一端从上述外部包装材料1延伸出来。

在上述图1中，可以在电极组2的全部表面上形成接合部8，但也可以在电极组2的一部分上形成接合部8。在电极组2的一部分上形成接合部8时，优选至少形成相当于电极组的最外周的面。也可以没有接合部8。

具备满足上述（a）条件的电极组的非水电解液二次电池可以按照例如下面说明的（I）方法制造。但是，本发明非水电解液二次电池的制造方法如果在本发明的范围内，并不限于以下方案。

〈制造方法（I）〉

（第1工序）

上述电极组最好通过正极和负极在其间插入未保持具有接合性的高分子的隔离层，卷成螺旋状，或者在卷成螺旋状之后，在直径方向压缩，或者正极和负极在其间插入未保持具有接合性的高分子的隔离层，多次折弯来制造。如果采用这种方法制造，在后面叙述的第2工序中，正极、负极和隔离层中浸透具有接合性的高分子溶液，可以防止在全部正极和隔离层的边缘和负极和隔离层的边缘渗透上述溶液。其结果是可以在正极、负极和隔离层上散在具有接合性的高分子，可以在正极和隔离层的边缘和负极和隔离层的边缘上散在具有接合性的高分子。

上述正极可以通过例如将正极活性物及导电剂和粘结剂悬浮在合适的溶剂中，将该悬浮物涂覆在集电体上，进行干燥，制成薄板状来制造。上述正极活性物质、导电剂、粘结剂和集电体可以列举与在上述（1）正极一栏中所说明的相同的那些。

上述负极可以通过例如将可吸藏放出锂离子的碳物质和粘结剂在溶剂存在下混合，将所得到的悬浮物涂覆在集电体上，进行干燥后，用所需压力进行一次压制或者2～5次多阶段压制来制造。

上述碳物质、粘结剂和集电体可以列举与在上述（2）负极一栏中所说明的同样。

上述隔离层的多孔质板可以采用与在上述（3）隔离层一栏中所说明的同样的多孔质板。

（第 2 工序）

在加工成袋状的外部包装材料内放置上述电极组，时其层压面可从开口部看见。将在溶剂中溶解具有接合性的高分子得到的溶液从开口部注入上述外部包装材料内的电极组中，将上述溶液浸渍在上述电极组中。

上述外部包装材料可以列举与上述（6）外部包装材料一栏所说明的相同的外部包装材料。

上述具有接合性的高分子可以列举与上述（5）的具有接合性的高分子一栏中所说明的相同的高分子。特别优选 PVdF。

上述溶剂最好采用沸点在 200℃以下的有机溶剂。该有机溶剂可以列举例如二甲基甲酰胺（沸点 153℃）。如果有机溶剂的沸点超过 200℃，后面所述的真空干燥的温度在 100℃以下时，干燥时间有可能变长。而有机溶剂沸点的下限值优选为 50℃。如果有机溶剂的沸点不到 50℃，将上述溶液注入电极组时，上述有机溶剂有可能蒸发。沸点的上限值最好为 180℃，沸点的下限值最好为 100℃。

上述溶液中具有接合性高分子的浓度优选在 0.05～2.5 重量％的范围内。其理由如下。如果上述浓度不到 0.05 重量％，正负极和隔离层可能难以被足够强地接合。另一方面，如果上述浓度超过 2.5 重量％，难以获得只能保持非水电解液的足够的多孔度，电极的界面阻抗可能会大大增加。如果界面阻抗增大，容量和大电流放电特性大大降低。浓度的更优选范围为 0.1～1.5 重量％。

上述溶液的注入量在上述溶液的具有接合性高分子的浓度为 0.1～2.5 重量％时，单位电池容量 100mAh 优选在 0.1～2 毫升的范围内。其理由如下。如果上述注入量不到 0.1 毫升，正极、负极和隔离层的密合性难以充分提高。另一方面，如果上述注入量超过 2 毫升，二次电池的锂离子传导度降低，有可能导致内部阻抗上升，并可能难

以改善放电容量、大电流放电特性和充放电循环特性。上升注入量较优选的范围为单位电池容量 100mAh 为 0.15～1 毫升。

（第 3 工序）

通过对上述电极组施以真空干燥，蒸发上述溶液中的溶剂，在上述正极、负极和隔离层的空隙内存在具有接合性的高分子。采用该工序，上述正极和上述隔离层被散在于它们内部和边缘的具有接合性的高分子接合，上述负极和上述隔离层被散在于它们内部和边缘的具有接合性的高分子接合。通过这个真空干燥，可以同时除去上述电极组中所含的水分。

上述电极组允许含有微量溶剂。

上述真空干燥优选在 100℃以下进行。其理由如下。如果真空干燥的温度超过了 100℃，上述隔离层有可能大幅度热收缩。如果热收缩增大，而隔离层反之，因此正极、负极和隔离层难以坚固接合。而且上述热收缩在隔离层采用含有聚乙烯或者聚丙烯的多孔质膜时明显容易发生。真空干燥的温度越低，越能够抑制隔离层的热收缩，如果真空干燥的温度不到 40℃，可能难以充分蒸发溶剂。因此，真空干燥温度更优选为 40～100℃。

（第 4 工序）

向上述外部包装材料内的电极组中注入非水电解液后，通过密封上述外部包装材料的开口部分，组装薄型非水电解液二次电池（battery unit）。

上述非水电解液可以采用与上述（4）非水电解液一栏中所说明的相同的电解液。

在上述制造方法中，溶解具有接合性的高分子的溶液可以在将电极组放置在外部包装材料中之后进行注入，也可以在没有放置到外部包装材料时注入。在这种情况下，首先，将隔离层放置在正极和负极之间，制成电极组，在上述电极组中浸渍上述溶液之后，通过真空干燥上述电极组来蒸发上述溶液的溶剂，上述正极、负极和隔离层的空

隙内可以存在具有接合性的高分子。通过将电极组放置在外部包装材料中之后，注入非水电解液，进行封口，可以制造薄型非水电解液二次电池。也可以在往外部包装材料中放置之前在电极组的外周涂覆接合剂。由此可以将电极组接合在外部包装材料上。而且，在这种情况下，外部包装材料可以采用金属容器代替膜。

（第 5 工序）

对如上所述组装的二次电池在 30～80℃的温度条件下以 0.05～0.5 的充电速度进行初充电。该条件下的充电可以只有一次，也可以进行 2 次以上。初充电之前可以在 30～80℃的温度条件下保管 1 小时～20 小时。

这里所谓的 1C 充电速度是在 1 个小时充电公称容量（Ah）所需要的电流值。

上述初充电的温度规定在上述范围内的理由如下所述。如果初充电温度不到 30℃，由于非水电解液的粘度高而难以将非水电解液均匀浸渍在正极、负极和隔离层中，内部阻抗增大，而且活性物质的利用率降低。另一方面，如果初充电温度超过了 80℃，正极和负极中所含的粘结剂变劣。

通过使初充电的充电速度在 0.05～0.5C 范围内，可以适当延迟由充电引起的正极和负极膨胀，因此能够在正极和负极中均匀浸透非水电解液。

通过具备上述工序，电极和隔离层的空隙中可以均匀浸渍非水电解液，从而能够减小非水电解液二次电池的 1kHz 内部阻抗，并使电池容量和 1kHz 内部阻抗的积在 10～110mΩ.Ah 的范围内。其结果是由于活性物质的利用率增大，实际上可以增大电池的容量。同时可以提高电池的充放电循环特性和大电流放电特性。

下面对具备满足上述（b）的电极组和上述含有含 60～95 体积％γ－丁内酯的非水溶剂的非水电解液的非水电解液二次电池进行说明。

在该二次电池中，上述正极、上述负极和上述隔离层通过对上述正极和上述负极中所含的粘结剂进行热固而成为一体。

上述隔离层可以采用与上述（3）隔离层一栏中所说明的同样的隔离层。放置上述电极组的外部包装材料可以采用与在上述（6）外部包装材料一栏所说明的同样的外部包装材料。

上述正极具有含有活性物质、粘结剂和导电剂的正极层载持在集电体的一个面或者两个面上的构造。上述活性物质、粘结剂、导电剂和集电体可以采用与在上述（1）正极一栏中所说明的同样的物质。

上述负极具有含有可吸藏放出锂离子的碳物质和粘结剂的负极层载持在集电体的一个面或者两个面上的构造。上述碳物质、粘结剂和集电体可以采用与在上述（2）负极一栏中所说明的同样的物质。

上述负极层除了含有上述可吸藏放出锂离子的碳物质之外，可以含有铝、镁、锡、硅等金属、选自金属氧化物、金属硫化物，或者金属氮化物的金属化合物，和锂合金。上述金属氧化物、金属硫化物、上述金属氮化物和上述锂合金可采用与上述（2）负极一栏中说明的同样的物质。

该二次电池例如可以按照以下说明的方法（II）制造。

〈制造方法（II）〉

（第 1 工序）

通过下面的（a）~（b）说明的方法制造电极组。

（a）正极和负极之间放入隔离层，卷成螺旋状。

（b）正极和负极之间放入隔离层，卷成螺旋状之后，在直径方向上压缩。

（c）正极和负极之间放入隔离层，折弯 2 次以上。

（第 2 工序）

将上述电极组放置在袋状膜制的外部包装材料内。

（第 3 工序）

将上述电极组在 40~120℃下加热，同时成型。

上述成型是将上述电极组按照上述（a）的方法制造的情况下在直径方向，在上述电极组按照上述（b）或者（c）的方法制造的情况下在层压方向上压缩来进行。

上述成型可以通过例如压制成型或者向成型模中装填等来进行。

下面说明进行电极组成型时加热上述电极组的理由。上述电极组中不含有具有接合性的高分子。为此，如果该电极组在常温下成型，成型后会发生弹性变形回复，也就是说正极和隔离层，以及负极和隔离层之间产生间隙。其结果是正极和隔离层的接触面积，以及负极和隔离层的接触面积降低，因此内部阻抗增大。通过将上述电极组在40℃以上成型，可以热固正极和负极中所含的粘结剂，从而可以提高电极组的硬度。其结果是由于能够抑制成型后的弹性变形回复，所以可以提高正极和隔离层的接触面积以及负极和隔离层的接触面积，并且即使重复进行充放电操作，也可保持该接触面积。另一方面，如果上述电极组的温度超过了120℃，隔离层可能会大幅度热收缩。优选温度为60～100℃。

加热到上述特定温度的同时进行的成型，可以在例如常压下或者减压下，或者真空下进行。如果在减压下或者真空下进行，由于提高了从电极组中除去水分的效率而是最好的。

在上述成型通过压制成型进行时，压制压力优选在0.01～20kg/cm^{2}的范围内。其理由如下。如果压制压力低于0.01kg/cm^2，有可能难以抑制成型后的弹性变形回复。另一方面，如果压制压力高于20kg/cm^2，有可能难以降低电极组中的空隙率，因此电极组的非水电解液的保持量可能不足。

（第4工序）

在向上述外部包装材料的电极组中注入非水电解液后，通过封住上述外部包装材料的开口部，组装上述非水电解液二次电池（battery unit）。

在上述制造方法中，可以在外部包装材料中容纳电极组的之后将

电极组加热到特定温度进行成型，也可以在放置在外部包装材料中之前进行加热成型。在这种情况下，首先，通过上述第 1 工序制造电极组。将上述电极组在 40～120℃加热，同时成型。接着，通过将上述电极组放置在外部包装材料之后，注入非水电解液，进行封口等，组装上述非水电解液二次电池。这时，外部包装材料可以采用金属容器代替膜。

（第 5 工序）

对如上所述组装的二次电池在 30～80℃的温度条件下以 0.05～0.5 的充电速度施以初充电。该条件下的充电可以只进行一次，也可以进行 2 次以上。初充电之前可以在 30～80℃的温度条件下保管 1 小时～20 小时。

将上述初充电的温度和初充电的充电速度规定在上述范围内，其理由与上述相同。

通过具备上述工序，电极和隔离层的空隙中均匀浸渍非水电解液，从而能够减小非水电解液二次电池的 1kHz 内部阻抗，并使电池容量和 1kHz 内部阻抗的积在 10～110mΩ.Ah 范围内。其结果是由于活性物质的利用率增大，实际上可以增大电池容量。同时可以提高电池的充放电循环特性和大电流放电特性。

本发明的第 1 种非水电解液二次电池也可以是外部包装材料采用由铝等制成的容器，将由正极、负极和隔离层制成的电极组卷缠，插入容器的构造。在这种情况下，也可以没有接合部或者具有接合性的高分子。

接着，说明本发明的第 2 种非水电解液二次电池。

该二次电池装配有具备含有正极集电体和在上述正极集电体的一个面或者两个面上载持的正极活性物质层的正极，负极集电体和含有在上述负极集电体的一个面或者两个面上载持的、可吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层的负极，上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组；上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和上述非水溶剂中溶解的锂盐的非水电解液；放置上述电极组的厚度为 0.3 毫米的

外部包装材料。

上述正极活性物质层的空隙率与上述负极活性物质层的空隙率相比低。上述正极活性物质层的厚度为 10～80 微米。上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 40～95 体积％的 γ－丁内酯。

该二次电池也可以没有将上述正极、上述负极和上述隔离层成为一体，也可以按照下面（a）或（b）中说明的条件成为一体。

（a）上述正极和上述隔离层通过散在或存在于它们边缘的具有粘接性的高分子成为一体，而上述负极和上述隔离层通过散在或存在于它们边缘的具有粘接性的高分子成为一体。特别是最好上述正极和上述隔离层通过散在它们内部和边缘的具有粘接性的高分子成为一体，而上述负极和上述隔离层通过散在于它们内部和边缘的具有粘接性的高分子成为一体。

（b）上述正极、上述负极和上述隔离层通过将上述正极和上述负极中所含的粘结剂热固而成为一体。

通过形成该（a）或（b）的构成，可进一步降低外部包装材料的膨胀。

而且上述二次电池的电池容量（Ah）和 1kHz 电池内部阻抗（mΩ）的积最好为 10～110mΩ.Ah。通过使容量和阻抗的积在上述范围内，可进一步提高大电流放电特性和充放电循环特性。这里的电池容量是公称容量或者 0.2C 放电时的放电容量。更好的范围是 20～60 mΩ.Ah。

要使电池容量和阻抗的积在 10～110 mΩ.Ah，例如可由上述（I）的制造方法，或者上述（II）的制造方法制造。但是，在（I）中，可设定接合性高分子的添加量、接合性高分子的分布和初充电条件，使电池容量和阻抗的积为 10～110 mΩ.Ah。而在（II）中，可设定形成电极组时的温度和压力以及初充电条件，使电池容量和阻抗的积为 10～110 mΩ.Ah。

下面说明具备满足上述（a）的电极组的非水电解液二次电池。

1）正极

该正极具有含有活性物质、导电剂、具有接合性高分子和粘结剂的正极活性物质层载持在集电体的一个面或者两个面上的结构。

上述活性物质、导电剂、具有接合性的高分子和粘结剂可以采用与在上述（1）非水电解液二次电池中所说明的同样的物质。

上述正极活性物质层的厚度在 10～80 微米的范围内。这里所谓的正极活性物质层的厚度是指面向隔离层的正极活性物质表面和靠近集电体的正极活性物质表面的距离。例如，如图 4 所示，集电体 S 的两个面上载持正极活性物质层 P 时，面向隔离层的正极活性物质表面 P1 和靠近集电体的正极活性物质表面 P2 的距离就是正极活性物质层的厚度 T。因此，在正极集电体的两个面上载持正极活性物质层时，正极活性物质层一个面的厚度为 10～60 微米，正极活性物质层的总厚度在 20～160 微米的范围内。如果正极活性物质层的厚度不到 10 微米，由于集电体重量比和体积比增大，因此能量密度降低。另一方面，如果正极活性物质层的厚度超过 80 微米，快速充放电循环时，非水电解液集中在正极表面，正极内部的电极反应几乎无法进行，因次循环的寿命降低。正极活性物质层的厚度优选在 10～60 微米的范围。如果在该范围内，可大幅度提高大电流放电特性和循环寿命。更优选的范围为 30～50 微米。

上述正极活性物质层的空隙率与上述负极活性物质层的空隙率相比低。上述正极活性物质层的空隙率优选在 25～40％的范围内。其理由如下。如果空隙率不到 25％，即使规定正极活性物质层的厚度，也有可能难以均匀渗透非水电解液。另一方面，如果空隙率超过 40％，可能无法获得高容量，即高能量密度。空隙率的优选范围为 30～35％。

上述集电体可以采用多孔质构造的导电性基板或者无孔的导电性基板。这些导电性基可以由例如铝、不锈钢或者镍制成。集电体的厚度优选在 5～20 微米。如果在该范围内，可以兼顾正极强度和轻质化。

2）负极

该负极具有含可吸藏放出锂离子的碳物质、具有接合性的高分子和粘结剂的负极活性物质层载持在集电体的一个面或者两个面上的构造。

可吸藏放出锂离子的碳物质、导电剂、具有接合性的高分子、粘结剂和集电体可以列举与上述第 1 非水电解液二次电池中所说明的同样的物质。

上述负极活性物质层的厚度优选在 10～80 微米的范围内。这里所谓负极活性物质层的厚度是指面向隔离层的负极活性物质表面和靠近集电体的负极活性物质表面的距离。即，在负极集电体的两个面上载持负极活性物质层时，负极活性物质层的一个面的厚度最好为 10～60 微米，并且负极活性物质层的总厚度最好在 20～160 微米范围内。如果负极活性物质层的厚度不到 10 微米，由于集电体重量比和体积比增大，因此有可能难以提高能量密度。另一方面，如果负极活性物质层的厚度超过 80 微米，非水电解液集中在负极表面上，因此有可能难以有效改善循环寿命。负极活性物质层的厚度优选在 10～60 微米的范围。如果在该范围内，可大幅度提高大电流放电特性和循环寿命。更优选的范围为 30～50 微米。

上述负极活性物质层的空隙率优选在 35～50％的范围内。其理由如下。如果空隙率不到 35％，非水电解液有可能分布不均匀，因此有会析出锂枝状结晶的可能。另一方面，如果空隙率超过 50％，有可能无法获得高容量，即高能量密度。空隙率的优选范围为 35～45％。

上述碳物质和上述粘结剂的混合比例优选碳物质在 90～98 重量％，粘结剂在 2～20 重量％的范围内。特别是上述碳物质在制造负极时，一个面优选在 10～70g/m^2 的范围内。

上述负极活性物质层的密度优选在 1.2～1.50g/m^3 的范围内。

上述集电体可以采用多孔质构造的导电性基板或者无孔的导电性基板。这些导电性基板可以由例如铜、不锈钢或者镍制成。集电体的厚度优选在 5～20 微米。如果在该范围内，可以兼顾负极强度和轻质化。

上述负极活性物质层，代替上述含有可吸藏放出锂离子的碳物质，可含有铝、镁、锡、硅等金属，或者选自金属氧化物、金属硫化物或者金属氮化物的金属化合物和锂合金。

上述金属氧化物、上述金属硫化物、上述金属氮化物、上述锂合金可以列举与上述第1非水电解液二次电池中所说明的同样的物质。

3）隔离层

该隔离层可由多孔质板制成。

上述多孔质板可以列举与在上述第1非水电解液二次电池中说明的同样的多孔质板。

4）非水电解液

上述非水电解液是在以γ－丁内酯（BL）为主要成分的混合非水溶剂中溶解锂盐制成的溶液，BL的组成比例为占全部混合非水溶剂的40～95体积％。如果比例不到40体积％，即使规定正极活性物质层的厚度，高温时也容易产生气体。而且，在混合非水溶剂含有BL和环状碳酸酯时，由于环状碳酸酯的比例增大，溶剂粘度显著提高。其结果是由于非水电解液的导电率和浸透性大幅度降低，即使规定正极活性物质层的厚度，充放电循环特性、大电流放电特性和－20℃左右低温环境下的放电特性降低。另一方面，如果比例超过了95体积％，由于负极和BL发生反应，充放电循环特性降低。即，如果负极（例如含有可吸藏放出锂离子的碳物质）和BL反应，发生非水电解液的还原分解，在负极表面上就会形成阻碍充放电反应的覆膜。其结果是由于在负极上容易发生电流集中，在负极表面上析出锂金属，或者负极界面的阻抗增大，负极的充放电效率降低，导致充放电循环特性降低。优选的范围是60～90体积％。在该范围内，高温存放时抑制产生气体的效果更高，并且可以进一步提高在－20℃左右低温环境下的放电容量。最好的范围为75～90体积％。

与BL混合的溶剂从提高负极的充放电效率角度考虑最好是环状碳酸酯。

上述环状碳酸酯最好是碳酸丙烯酯（PC）、碳酸乙烯酯（EC）、

碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸三氟丙烯酯（TFPC）等。特别是如果与BL混合的溶剂采用EC，可以大幅度提高充放电循环特性和大电流放电特性。与BL混合的其它溶剂，如果是选自PC、VC、TFPC、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（MEC）和芳香族混合物的至少一种构成的第3种溶剂和EC的混合溶剂，从提高充放电循环特性方面考虑是最好。

进而，从降低溶剂粘度的观点出发，也可以含有20体积％的低粘度溶剂，低粘度溶剂可列举例如链状碳酸酯、链状醚、环状醚等。

本发明的非水溶剂的最好组成是BL和EC、BL和PC、BL和EC和DEC、BL和EC和MEC、BL和EC和MEC和VC、BL和EC和VC、BL和PC和VC或者BL和EC和PC和VC。这时，EC的体积比例有效为5～40体积％。这是因为如下理由。如果EC的比例不到5体积％，由于有可能难以用保护膜致密覆盖负极表面，负极和BL发生反应，可能难以有效改善充放电循环特性。另一方面，如果EC的比例超过了40体积％，由于有可能非水电解液的粘度增大，离子传导度降低，可能难以有效改善充放电循环特性、大电流放电特性和低温放电特性。EC的比例最好的范围为10～35体积％。从DEC、MEC、PC和VC中选择至少一种构成的溶剂起到在负极表面上形成致密保护膜，降低负极界面阻抗的作用。该溶剂的添加量没有特别的限制，设定其量以使其发生作用。但是，在非水溶剂中，从DEC、MEC、PC和VC中选择至少一种的溶剂比例如果超过10体积％，难以有效抑制高温环境下非水电解液的氧化分解，或者非水电解液的粘度增大，可能降低离子导电率。为此，在非水溶剂中，从DEC、MEC、PC和VC中选择至少一种的溶剂体积比例最好小于10体积％。最佳体积比例为小于2体积％。而且，体积比例的下限值优选0.001体积％，下限值最好为0.05体积％。

特别优选含有40～95体积％的BL、EC和VC的非水溶剂。具备含有该非水溶剂的非水电解液和含有可吸藏放出锂离子的碳物质的负极的非水电解液二次电池可以大幅度降低负极界面的阻抗，同时

可以抑制负极上金属锂的析出，从而提高负极的充放电效果。其结果是可以实现优良的大电流放电特性和长寿命，抑制高温存放时产生气体，抑制厚度在3毫米以下的外部包装材料发生变形。这样改善负极特性，据推测是由下面说明的作用引起的。在上述二次电池中，在上述负极表面上由EC形成保护膜，进而在该保护膜上用VC形成薄致密覆膜。其结果是抑制了由EC形成的保护膜受到非水电解液的侵蚀，从而进一步抑制了BL和负极发生反应，认为达到了降低阻抗和防止金属锂的析出的目的。

作为非水溶剂，代替具有上述组成的溶剂，也可以采用含有40～95体积%的BL、EC和芳香族化合物。上述芳香族化合物可以举出例如从苯、甲苯、二甲苯、联苯和三联苯中选择至少一种。EC附着在负极（例如含有可吸藏放出锂离子的碳物质）表面上，形成保护膜，可以抑制负极和BL发生反应。这时，EC的体积比例由于与上述相同的理由优选5～40体积%。而EC比例的最好范围为10～35体积%。另一方面，上述芳香族化合物的苯环由于容易吸附在负极（例如含有可吸藏放出锂离子的碳物质）的表面，所以可抑制负极和BL发生反应。因此，含有55～95体积%的BL、EC和芳香族化合物的非水溶剂的非水电解液，由于可以充分抑制负极和BL发生反应，因此可以提高二次电池的充放电循环特性。这种非水溶剂优选含有从DEC、MEC、PC、TFPC和VC中选择至少一种的溶剂。通过添加从DEC、MEC、PC、TFPC和VC中选择至少一种的溶剂，可以进一步抑制负极和BL发生反应，从而进一步提高充放电循环特性。其中优选VC。对从芳香族化合物、DEC、MEC、PC、TFPC和VC中选择至少一种的第3种溶剂的添加量没有特别限定，可设定为其发生作用的量。但是，如果非水溶剂中上述第3种溶剂的比例超过了10体积%，难以充分抑制高温环境下非水电解液的氧化分解，或者非水电解液的粘度增大，离子导电率有可能降低。为此，非水溶剂中上述第3种溶剂的体积比例最好小于10体积%。更优选体积比例小于2体积%。体积比例的下限值优选0.001体积%，更优选下限值为0.05体积%。

上述非水电解液中所含的电解质可举出与在上述第1非水电解液二次电池所说明的相同的电解质。其中优选 $LiPF_6$ 或者 $LiBF_4$。

上述电解质相对于上述非水溶剂的溶解量最好为 0.5～2.0 摩尔/升。

为了优化与隔离层的涂敷性，上述非水电解液中也可以加入0.1～1%的三辛基磷酸酯等表面活性剂。

上述非水电解液的量由于与上述第1非水电解液二次电池中所说明的同样的理由，优选电池单位容量 100mAh 为 0.2～0.6g。非水电解液的最佳范围为 0.4～0.55g/100mAh。

5）具有接合性的高分子

上述具有接合性的高分子最好是能够在保持非水电解液状态下维持高接合性的高分子。这种高分子优选锂离子传导性高的。具体地可列举与在上述第1非水电解液二次电池中说明的同样的高分子。特别是优选聚氟化乙烯叉。

上述具有接合性的高分子形成形成在正极、负极、隔离层的空隙内有微细孔的多孔质构造。具有多孔质构造的具有接合性的高分子可以保持非水电解液。

上述电池中所含的具有接合性的高分子的总量由于与在上述第1非水电解液二次电池中所说明的同样理由，优选电池容量为 100mAh 为 0.1～6 毫克。具有接合性的高分子的总量最佳范围为单位电池容量 100mAh 为 0.2～1 毫克。

6）外部包装材料

该外部包装材料可以使用例如金属容器或者具有隔断水分功能的膜。上述金属容器和上述膜可以列举与在上述第1非水电解液二次电池中所说明的同样的物质。

上述外部包装材料的厚度在 50～300 微米的范围内为好。其理由如下。如果厚度比 50 微米薄，容易变形和破损。另一方面，如果厚度比 300 微米更厚，薄型化的效果小，即，无法获得高的重量能量密度。厚度的最佳范围为 80～150 微米。

在采用上述膜制外部包装材料时，最好上述电极组通过在其表面的至少一部分上形成的接合层接合到上述外部包装材料的里面。如果具有上述构成，在上述电极组的表面上可以固定上述外部包装材料，因此能够抑制电解液在电极组和外部包装材料之间发生浸透。

参照图 4 和图 6 详细说明作为该非水性电解液二次电池的一个例子的薄型锂离子二次电池。

图 4 是表示作为本发明第 2 种非水电解液二次电池的一个例子的薄型锂离子二次电池的截面图，图 5 表示图 4B 部分的放大截面图，图 6 表示图 4 二次电池中正极、隔离层和负极的边缘附近的模型图。

如图 4 所示，例如，由膜构成的外部包装材料 21 包围电极组 22。上述电极组 22 具有将由正极、隔离层和负极构成的层压物卷成扁平状的结构。上述层压物，如图 5 所示，由（从图的下侧开始）隔离层 23，具备正极层 24 和正极集电体 25 和正极层 24 的正极 32，隔离层 23，具备负极层 26 和负极集电体 27 和负极层 26 的负极 33，隔离层 23，具备正极层 24 和正极集电体 25 和正极层 24 的正极 32，隔离层 23，具备负极层 26 和负极集电体 27 的负极 33 按照顺序层压制成的。上述电极组 22 是上述负极集电体 27 位于最外层。上述电极组 22 的表面存在有接合部分 28。上述外部包装材料 21 的里面接合在上述接合部 28 上。如图 5 所示，正极层 24、隔离层 23 和负极层 26 的空隙中分别保持有具有接合性的高分子 29。正极 32 和隔离层 23 通过散在于正极层 24 和隔离层 23 内部以及其边缘的具有接合性的高分子 29 来接合。另一方面，负极 33 和隔离层 23 通过散在于负极层 26 和隔离层 23 内部以及它们边缘的具有接合性的高分子 29 来接合。非水电解液浸在上述外部包装材料 21 内的上述电极组 22 中。带状正极片 30 一端连接在上述电池组 22 的上述正极集电体 25 上，另一端从上述外部包装材料 21 延伸出来。另一方面，带状负极片 31 一端连接在上述电池组 22 的上述负极集电体 27 上，另一端从上述外部包装材料 21 延伸出来。

在上述图 4 中，可以在电极组 22 的全部表面上形成接合部 28，

也可以在电极组 2 的一部分上形成接合部 28。在电极组 22 的一部分上形成接合部 28 时，优选至少形成与电极组的最外周相当的面。也可以没有接合部 28。

具备满足上述（a）条件的电极组的非水电解液二次电池可以按照例如上述第 1 非水电解液二次电池中所说明的（I）制造方法制造，即，通过具有正极和负极之间插入作为隔离层的多孔质板，制造电极组的工序；将通过在溶剂中溶解具有粘接性的高分子得到的溶液浸渍在上述电极组的工序；对上述电极组施以真空干燥的工序，通过在上述电极组中浸渍非水电解液之后将上述电极组密封在上述外部包装材料内组装薄型非水电解液二次电池的工序，对上述二次电池在 30～80℃的温度条件下、以 0.05～0.5C 以下的充电速度进行初充电的工序的方法制造。但是，本发明的非水电解液二次电池的制造方法如果在本发明的范围内，并不限于上述形式。

下面说明满足上述（b）的具备电极组，上述含有含 40～95 体积％γ－丁内酯的非水溶剂的非水电解液的非水电解液二次电池。

在该二次电池中，上述正极、上述负极和上述隔离层通过热固上述正极和上述负极中所含的粘结剂成为一体。

上述隔离层可以采用与上述第 2 种非水电解液二次电池中的（3）隔离层一栏中所说明的同样的隔离层。放置上述电极组的外部包装材料可以采用与在上述第 2 种非水电解液二次电池中的（6）外部包装材料一栏所说明的同样的外部包装材料。

上述正极具有含活性物质、粘结剂和导电剂的正极活性物质层载持在集电体的一个面或者两个面上的构造。上述活性物质、粘结剂、导电剂和集电体可以采用与在上述第 2 种非水电解液二次电池中的（1）正极一栏中所说明的同样的物质。

上述正极活性物质层的厚度与上述同样的理由在 10～60 微米的范围内。即，在正极集电体的两个面上载持正极活性物质层时，正极活性物质层的总厚度在 20～120 微米的范围内。正极活性物质层的厚度由于与上述第 2 非水电解液二次电池中所说明的同样的理由优选

在 30～50 微米的范围。

上述正极活性物质层的空隙率与上述负极活性物质层的空隙率相比低。上述正极活性物质层的空隙率据上述相同理由优选在 25～40％的范围内。空隙率的优选范围为 30～35％。

上述负极具有含可吸藏放出锂离子的碳物质和粘结剂的负极活性物质载持在集电体的一个面或者两个面上的构造。上述碳物质、粘结剂和集电体可以采用与在上述第 2 种非水电解液二次电池中（2）负极一栏中所说明的同样的物质。

上述负极活性物质层的厚度与上述同样的理由优选在 10～60 微米的范围内。即，在负极集电体的两个面上载持负极活性物质层时，负极活性物质层的总厚度最好在 20～120 微米的范围内。负极活性物质层的厚度由于与上述第 2 非水电解液二次电池中所说明的同样的理由优选在 30～50 微米的范围。

上述负极活性物质层的空隙率据上述相同理由优选在 35～50％的范围内。空隙率的更优选范围为 35～45％。

上述碳物质和上述粘结剂的混合比例优选碳物质为 90～98 重量％，粘结剂为 2～20 重量％。特别是上述碳物质在制造负极的情况下，一个面优选为 10～70g/m^2。

上述负极活性物质层的密度优选在 1.20～1.50m^3 的范围内。

该二次电池通过例如上述第 1 非水电解液二次电池中所说明的制造方法（II），即，具备在正极和负极之间放入隔离层，制成电极组的工序，将上述电极组在 40～120℃加热，同时成形的工序，通过上述电极组中浸渍非水电解液后，将上述电极组密封在外部包装材料中组装非水电解液的工序，对上述二次电池在 30～80℃的温度条件下、以 0.05～0.5C 的充电速度施以初充电的工序的方法制造。

本发明的第 2 种非水电解液二次电池具有外部包装材料可以采用由铝等制成的容器，将正极、负极和隔离层制成的电极组卷缠后插入容器中的结构。这种情况下，也可以没有接合部和具有接合性的高分子。

上面详细描述的本发明第 1 非水电解液二次电池装配了具备正极、含有可吸藏放出锂离子的材料的负极、配置在上述正极和上述负极之间的隔离层的电极组；浸渍上述电极组中的、含有非水溶剂和溶解在上述非水溶剂中的锂盐的非水电解液；存放上述电极组的厚度为 0.3 毫米以下的外部包装材料。上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 55～95 体积％的γ－丁内酯。

非水电解液二次电池的厚度最好减小到 3～4 毫米的程度。为了薄型化减小电极组的厚度，电池容量降低，因此是不好的。为了不牺牲电池容量而使厚度变薄，必须使外部包装材料的厚度变薄。但是，如果外部包装材料的厚度在 0.3 毫米以下，高温存放时产生气体，引起外部包装材料的变形。为此，难以使用厚度在 0.3 毫米以下的外部包装材料，电池的薄型化伴随着要牺牲电池容量。

由于γ－丁内酯化学稳定性优良，通过非水溶剂中含有特定量的γ－丁内酯，在进行高温条件下存放时，可以抑制正极活性物质和非水电解液发生反应和非水电解液氧化分解。其结果是由于气体的发生量减小，如果厚度在 0.3 毫米以下，可以抑制薄外部包装材料的膨胀。因此，实际上可以维持大电流放电特性和充放电循环特性，同时也几乎不牺牲电池容量，达到薄型化的目的，从而实现大电流放电特性优良，寿命长、并且重量能量密度和体积能量密度高的非水电解液二次电池。

在对上述二次电池进行初充电时，通过使充电温度为 30～80℃，充电速度为 0.05～0.5C，可以抑制负极和γ－丁内酯发生反应，和非水电解液还原分解，从而降低负极的界面阻抗，抑制金属锂的析出。因此，可以提高上述二次电池的大电流放电特性和充放电循环特性。

本发明的二次电池通过使非水电解液的锂盐浓度为 0.5 摩尔/升以上，可以提高非水电解液的离子传导率，从而进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

本发明的二次电池，在负极采用含有可吸藏放出锂离子的碳物质的物质时，由于上述非水溶剂还含有碳酸乙烯酯，在负极的表面上可

以形成保护膜，从而进一步抑制负极和γ－丁内酯的反应，可以进一步提高大电流放电特性和循环寿命。这种非水溶剂还可以含有选自碳酸亚乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、三氟丙烯和芳香族化合物的至少一种构成的第3种溶剂，可以用保护膜致密覆盖负极表面，从而大幅度减弱负极和γ－丁内酯的反应，进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

通过使本发明二次电池的电池容量（Ah）和1kHz电池内部阻抗（mΩ）的积在10～110mΩ.Ah，可以进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

在本发明的二次电池中，通过使上述隔离层含有空气透过为600秒/100cm^3以下的多孔质板，可以将上述含有特定量γ－丁内酯的非水电解液均匀浸渍在隔离层中。其结果是可以提高隔离层的离子传导度，从而进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

但是，本发明二次电池中所包括厚度为0.3毫米以下的外部包装材料伴随着充放电反应，发生电极组的膨胀收缩，容易变形，夹持电极组的力减弱。为此，如果进行充放电循环，有可能减小正极和隔离层的接触面积以及负极和隔离层的接触面积。上述正极和上述隔离层通过它们边缘的至少一部分存在的具有接合性的高分子形成一体，而上述负极和上述隔离层通过存在于它们边缘的至少一部分的具有接合性的高分子形成一体，即使进行充放电循环，也可以接合正极和隔离层以及负极和隔离层。其结果是由于抑制了内部阻抗的上升，进一步提高了循环寿命。同时，进一步降低高温时产生气体。

本发明的二次电池，通过上述正极和上述隔离层通过它们边缘的至少一部分存在的具有接合性的高分子形成一体，同时上述负极和上述隔离层通过存在于它们边缘的至少一部分耽湎具有接合性的高分子形成一体，保持内部低阻抗，提高正极和隔离层的接合强度以及负极和隔离层的接合强度。其结果是由于抑制了内部阻抗的上升，进一步提高了循环寿命。同时，进一步降低了高温时发生气体。

本发明的二次电池，上述正极、上升负极和上述隔离层通过将上

升正极和上升负极中所含的粘结剂热固成为一体，保持内部低阻抗，同时提高正极和隔离层的接触面积以及负极和隔离层的接触面积，并即使重复进行充放电循环，也可以来维持该接触面积。其结果是由于抑制了内部阻抗的上升，进一步提高了循环寿命。同时，进一步降低了高温时发生气体。

本发明的非水电解液二次电池的制造方法是装配有具备正极、含有可吸藏放出锂离子的材料的负极、正极和负极之间配置的隔离层的电极组；上述电极组中浸渍的含有非水溶剂、在上述非水溶剂中溶解的锂盐的非水电解液的非水电解液二次电池的制造方法，它具备上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 55～95 体积％的γ－丁内酯，并且在 30～80 的温度下，以 0.05～0.5 的充电速度进行初充电的工序。

根据本发明的非水电解液的制造方法，由于上述非水电解液良好地浸透在电极内和隔离层中，所以可以缩小二次电池的隔离层，提高活性物质的利用率，实质上提高了电池容量。

本发明的第 2 种非水电解液二次电池装配有具备包括正极集电体和在上述正极集电体的一个面或者两个面上载持的正极活性物质层的正极，包括负极集电体和在上述负极集电体的一个面或者两个面上载持的、可吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层的负极，上述正极和上述负极之间配置的隔离层的电极组；上述电极组中浸渍的、含有非水溶剂和上述非水溶剂中溶解的锂盐的非水电解液；放置上述电极组的厚度小于 0.3 毫米的外部包装材料。上述正极活性物质层的空隙率比上述负极活性物质层的空隙率低。上述正极活性物质层的厚度为 10～80 微米。上述非水溶剂含有占非水溶剂总量的 40～95 体积％的γ－丁内酯。

在非水电解液二次电池中，如果负极的非水电解液分布不均匀，负极上会发生电流集中，容易析出锂枝状结晶。为了避免发生这种情况，可以提高负极上的空孔率，从而提高非水电解液的浸透性。另一方面，如果仅正极上没有发生这类问题，使空隙率与负极一样，正极活性物质层的密度降低，不能获得高容量。因此，要使正极活性物质

的空隙率比负极活性物质层的低。

但是，含有γ－丁内酯的非水电解液存在难以均匀浸透到正极和负极这类电极中的倾向。如果该非水电解液浸渍到上述空孔率低的正极中，就只浸透于表面，循环寿命显著降低。

根据本发明，通过使空隙率低的正极活性物质层的厚度为10～80微米，可以改善正极活性物质层的电解液浸透性。其结果是含有γ－丁内酯的非水电解液能够均匀浸透到正极活性物质层和负极活性物质层中，能够充分发挥γ－丁内酯的特点，即优良的耐氧化性，通过采用含有含40～95体积％的γ－丁内酯的非水溶剂的非水电解液，可抑制在高温条件下存放时产生气体，同时抑制厚度为0.3毫米以下的薄外部包装材料膨胀。因此，可以维持实际的大电流放电特性和充放电循环特性，并且可以在几乎不牺牲电池容量的情况下达到薄型化的目的，从而实现大电流放电特性优良，寿命长，并且重量能量密度和体积能量密度高的薄型非水电解液二次电池。

在对上述二次电池进行初充电时，通过使充电温度为30～80℃，并且充电速度为0.05～0.5C，可以抑制负极和γ－丁内酯发生反应，和非水电解液还原分解，从而降低负极的界面阻抗，可以抑制金属锂的析出。因此，可以提高上述二次电池的大电流放电特性和充放电循环特性。

本发明的二次电池通过使负极活性物质层的厚度为10～80微米，能够提高负极活性物质层的电解液浸透性，从而可以减少高温存放时气体的产生量，并且可以进一步提高大电流放电特性和充放电循环特性。

本发明的二次电池通过使非水电解液的锂盐浓度为0.5摩尔/升以上，可以提高非水电解液的离子传导率，从而进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

本发明的二次电池，在负极采用含有可吸藏放出锂离子的碳物质的物质时，由于上述非水溶剂还含有碳酸乙烯酯，在负极表面上形成

保护膜，从而进一步抑制负极和γ－丁内酯的反应，可以提高大电流放电特性和循环寿命。这种非水溶剂还可以含有选自碳酸亚乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、三氟丙烯和芳香族化合物的至少一种的第3种溶剂，可以用保护膜致密覆盖负极表面，从而大幅度减弱负极和γ－丁内酯的反应，进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

本发明的二次电池，通过上述隔离层含有空气透过总量600秒/100cm^{3}以下的多孔质板，可以将上述含有特定量γ－丁内酯的非水电解液均匀浸渍在隔离层中。其结果是提高隔离层的离子传导度，从而进一步提高大电流放电特性和循环寿命。

本发明的二次电池，通过上述正极和上述隔离层通过它们边缘的至少一部分存在的具有接合性的高分子形成一体，同时上述负极和上述隔离层通过存在于它们边缘的至少一部分存在具有接合性的高分子形成一体，在进行充放电循环的同时，可以抑制内部阻抗的上升，进一步提高了循环寿命。同时，进一步降低了高温时产生气体。

本发明的二次电池，通过上述正极和上述隔离层通过散在于它们内部和边缘的至少一部分的具有接合性的高分子形成一体，同时上述负极和上述隔离层通过散在于它们内部和边缘的至少一部分具有接合性的高分子形成一体，可以降低充放电循环初期的内部阻抗，即使进行充放电循环也可维持该值，从而进一步提高了循环寿命。同时，进一步降低了高温时气体的产生。

本发明的二次电池，上述正极、上述负极和上述隔离层通过将上述正极和上述负极中所含的粘结剂热固成为一体，可以降低充放电循环初期的内部阻抗，即使进行充放电循环也可维持该值，从而进一步提高了循环寿命。同时，进一步降低了高温时气体的产生。

以下详细说明本发明的优选实施例。

（实施例1）

〈正极的制作〉

首先，加入锂钴氧化物（Li_xCoO_2；但，X 为 $0<X<1$）粉末 91 重量%、乙炔黑 3.5 重量%、石墨 3.5 重量%、乙烯丙烯二烯★粉末 2 重量%和三烯，共同混合，在以每 $10cm^2$ 为 10 个的比例存在直径为 0.5 毫米孔的多孔质铝箔（厚度为 15 微米）制成的集电体的两个面上涂覆之后，通过压制，制成具有电极密度为 $3g/cm^3$，正极层载持在集电体的两个面上的构造的正极。

〈负极的制作〉

将作为碳素材料的在 3000℃热处理过的中间相沥青系碳纤维（纤维直径 8 微米，平均纤维长 20 微米，平均面间距（d_{200}）为 0.3360nm）的粉末 93 重量%和作为粘结剂的聚氟化乙烯叉（PVdF）7 重量%混合，将其涂覆在以每 $10cm^2$ 为 10 个的比例存在直径为 0.5 毫米的孔的多孔质铜箔（厚度为 15 微米）制成的集电体的两个面上，进行干燥，通过压制，制成具有电极密度为 $1.3g/cm^3$，负极层载持在集电体的两个面上的构造的负极。

〈隔离层〉

采用厚度为 25 微米、在 120℃下 1 个小时的热收缩为 20%、多孔度为 50%的聚乙烯制的多孔质膜制成的隔离层。

〈非水电解液的配制〉

将四氟硼酸锂（$LiBF_4$）以 1.5 摩尔/升的浓度溶解在碳酸乙烯酯（EC）和 γ－丁内酯（BL）的混合溶剂（混合体积比为 25: 75）中，制成非水电解液。

〈电极组的制造〉

在上述正极的集电体上溶接带状正极板，在上述负极的集电体上溶接带状负极板后，在上述正极和上述负极之间放入隔离层，卷成螺旋状后，成形成偏平状，制成电极组。

铝箔的两个面用聚丙烯覆盖的厚度为 100 微米的层压薄膜成形为袋状，在其中放置上述电极组，使上述图 3 所示的层压面从袋的开口部分可以可见。具有接合性的高分子聚氟化乙烯叉（PVdF）溶解在

有机溶剂二甲基甲酰胺（沸点 153℃）中，浓度 0.3 重量%。将所得到的溶液注入上述层压薄膜内的电极组中，使电池容量为 100mAh 的量为 0.2 毫升，上述溶液浸透到上述电极组内部的同时，全部附着在上述电极组的表面全部。

接着，通过对上述层压薄膜内的电极组施以 12 个小时的 80℃真空干燥，蒸发上述有机溶剂，正极、负极和隔离层的空隙中保持具有接合性的高分子，同时在上述电极组的表面上形成多孔质的接合部。PVdF 的总量单位电池容量 100mAh 为 0.6 毫克。

上述层压薄膜内的电极组中注入上述非水电解液，使单位电池容量 1Ah 的量为 4.7 克，组装具有如上述图 1、2 所示的构造，厚度为 3 毫米，宽度为 40 毫米，高度为 70 毫米的薄型非水电解液二次电池。

对该非水电解液二次电池施以作为初充电工序的以下处理。首先，在 40℃的高温环境下放置 5 个小时之后，在该环境下用 0.2C（120mA）进行 10 个小时的定电流、定电压充电，直至 4.2V。之后用 0.2C 放电，直至 2.7V，进而也可以在同样条件下进行 2 次循环或 1 次循环的充电，制造非水电解液二次电池。

测定所得到的非水溶剂二次电池的容量和 1kHz 内部阻抗。为了测定大电流放电特性，测定室温（20℃）下的 2C 放电时的容量维持率。为了测定充放电循环特性，反复进行 0.5C 速度下的 4.2 定电流、定电压的 3 小时充电和 1C 速度的 2.7V 放电循环，测定 300 次循环后的容量维持率。测定 4.2V 充电后 85℃下 120 个小时的高温存放后的膨胀。以上实施例 1 电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 1。

（实施例 2～实施例 7）

除了电解液的溶剂组成如表 1 所示进行改变之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。各实施例电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 1。

（实施例 8）

实施例 8 的外部包装材料使用厚度为 0.2 毫米的铝制容器，不加入具有接合性的高分子，除了外部尺寸为厚度 3.2 毫米、宽度为 40 毫米、高度为 70 毫米之外，与实施例 1 的薄型非水电解液二次电池同样制造薄型非水电解液二次电池，进行电池评价。实施例 8 电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 1。

（实施例 9～实施例 11）

除了和实施例 1 的初充电时温度如表 1 所示进行改变之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。各实施例的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 1。

（实施例 12）

除了电解液的溶剂组成如表 1 所示进行改变之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。各实施例电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 1。

（比较例 1）

除了非水电解液采用 100％BL 中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 1 电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 1。

（比较例 2）

除了非水电解液采用在 BL、EC 和 MEC 的混合溶剂（体积比率为 50：25：25）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 2 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 3）

除了非水电解液采用在 BL 和 EC（体积比率为 50：50）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的产物，改变初充电时的温度和充电速度之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 3 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 4）

除了非水电解液采用在 BL 和 MEC（体积比率为 25: 75）中溶解 1 摩尔/升 $LiPF_6$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 4 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 5）

除了非水电解液采用在 BL 和 EC（体积比率为 25: 75）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 5 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 6）

除了非水电解液采用在 BL 和 EC（体积比率为 50: 50）中溶解 0.8 摩尔/升 $LiPF_6$ 的产物，初充电时的温度为 25℃之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 6 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 7）

除了非水电解液采用在 BL 和 EC（体积比率为 50: 50）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的产物，初充电时的温度为 25℃之外，其它与实施例 8 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 7 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 8）

除了非水电解液采用在 BL 和 EC（体积比率为 99: 1）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的产物，初充电时的温度为 25℃之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 8 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 9）

除了非水电解液采用在 BL、EC 和 DEC（体积比率为 50: 25: 25）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造

薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 9 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 10）

除了非水电解液采用在 BL、EC 和 MEC（体积比率为 50：25：25）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 10 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

（比较例 11）

除了非水电解液采用在 BL、PC 和 EC（体积比率为 50：25：25）中溶解 1.5 摩尔/升 $LiBF_4$ 的溶液之外，其它与实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池，对电池进行评价。比较例 11 的电池的电解液组成、初充电条件和电池特性表示于表 2。

表 1

★

表 2

★

由表 1、表 2 可见，装具备厚度为 0.3 毫米以下的外部包装材料和含有 55～95 体积％BL 的非水溶剂的非水电解液的实施例 1～12 的二次电池可以抑制高温存放时外部包装材料发生膨胀，并可以提高 2C 的放电容量和 300 次循环后的容量维持率。

与此相反，比较例 1～3 和 11 的二次电池虽然可以抑制高温存放时的外部包装材料发生膨胀，但 2C 放电容量和 300 次循环后的容量维持率与实施例 1～12 相比差。而且比较例 4～10 的二次电池，高温存放时外部包装材料的膨胀与实施例 1～12 的相比大。比较例 1 的二次电池中所含的非水电解液与上述特开平 11－97062 号公报中公开的非水电解液相当。比较例 11 的二次电池中所含的非水电解液与上述特开平 4－14769 号公报中公开的非水电解液相当。

（比较例 12）

外部包装材料采用厚度为0.35毫米的铝制容器，为了使电池的尺寸与实施例1同样（厚度为3毫米、宽为40毫米、高度为70毫米）使电极组的厚度变薄，除此之外与上述实施例1同样制造薄型非水电解液二次电池。所制备的二次电池容量为0.4Ah，与实施例1相比低。

（实施例13）

除了非水电解液采用24体积％碳酸乙烯酯（EC）、75体积％γ－丁内酯（BL）和1体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以1.5摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例1同样，制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例14）

除了非水电解液采用23体积％碳酸乙烯酯（EC）、75体积％的γ－丁内酯（BL）和2体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以1.5摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例1同样，制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例15）

除了非水电解液采用24.5体积％碳酸乙烯酯（EC）、75体积％的γ－丁内酯（BL）和0.5体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以1.5摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例1同样，制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例16）

除了非水电解液采用25体积％碳酸乙烯酯（EC）、74体积％的γ－丁内酯（BL）和1体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以1.5摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例1同样，制造薄型非水电解液二次电池。

对得到的实施例13～16的二次电池，与上述实施例1所说明的同样，测定容量、内部阻抗、2C放电时的容量维持率、300次循环后的容量维持率和85℃下存放后的膨胀，其结果在下面的表3表示。

表3

★

由表 3 可见，装具备含有 55～95 体积％的 BL、EC 和 VC 的非水电解液的实施例 13～15 的二次电池，和装具备含有 55～95 体积的 BL、EC 和芳香族化合物的非水电解液的实施例 16 的二次电池与实施例 1 的二次电池相比，显然 300 次循环后的容量维持率高。

（实施例 18）

除了使隔离层的多孔质膜的空气透过率为 580 秒/100cm^3 之外，与上述实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例 19）

除了使隔离层的多孔质膜的空气透过率为 400 秒/100cm^3 之外，与上述实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例 20）

除了使隔离层的多孔质膜的空气透过率为 150 秒/100cm^3 之外，与上述实施例 1 同样制造薄型非水电解液二次电池。

对所制造的实施例 18～20 的二次电池与上述实施例 1 中所说明的同样，测定容量、内部阻抗、2C 放电时的容量维持率、300 次循环后的容量维持率和 85％下存放后的膨胀，其结果在下面的表 4 表示。

表 4

★

（实施例 21）

除了不加入具有接合性的高分子之外，与上述实施例 1 中所说明的同样，制造电极组。将所得到的电极组放置在外部包装材料，即厚度为 0.2 毫米的铝制容器中。接着，通过在 80℃的高温真空气氛中，对上述外部包装材料沿着电极组的厚度方向，施加 10kg/cm^2 的压力，使正极、负极和隔离层通过热固上述正极和负极中所含的粘结剂而成为一体。

24.5 体积％的碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的 γ－丁内酯（BL）和 0.5 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）构成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$），制备非水电解液。通过向上述铝

制容器内的电极组中注入上述非水电解液，使单位电池容量 1Ah 的量与 4.7 克相同，并进行封口，组装成厚度为 3.2 毫米、宽为 40 毫米、高度为 70 毫米的薄型非水电解液二次电池。

（实施例 22）

除了不加入具有接合性的高分子之外，与上述实施例 1 中所说明的同样制造电极组。将所得到的电极组放置在外部包装材料，即厚度为 0.2 毫米的铝制容器中。接着，通过在 80℃的高温真空气氛中，对上述外部包装材料沿着电极组的厚度方向，施加 $10kg/cm^2$ 的压力，使正极、负极和隔离层通过热固上述正极和负极中所含的粘结剂而成为一体。

23 体积％的碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的 γ－丁内酯（BL）和 2 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）构成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$），制备非水电解液。通过向上述铝制容器内的电极组中注入上述非水电解液，使单位电池容量 1Ah 的量与 4.7 克相同，并进行封口，组装成厚度为 3.2 毫米、宽为 40 毫米、高度为 70 毫米的薄型非水电解液二次电池。

对所制造的实施例 21～22 的二次电池与上述实施例 1 中所说明的同样，测定容量、内部阻抗、2C 放电时的容量维持率、300 次循环后的容量维持率和 85℃下存放后的膨胀，其结果在下面的表 5 表示。

表 5

★

由表 5 可见，实施例 21～22 的二次电池容量高，2C 放电时和 300 次循环后的容量维持率高，并且可以抑制 85℃存放时的膨胀。

（实施例 23）

〈正极的制作〉

首先，加入锂钴氧化物（$LixCoO_2$；但，X 为 $0<X<1$）粉末 91 重量％、乙炔黑 2.5 重量％、石墨 3 重量％、聚氟化乙烯叉（PVdF）4 重量％和 N－甲基吡咯烷酮（NMP）溶液，共同混合，涂敷到厚度为 10 微米的铝箔制成的集电体的两个面上之后，干燥，通过压制，

制成具有在集电体的各个面上载持密度为 3.3g/cm^3、空隙率为 34％、厚度为 48 微米的正极活性物质层的正极。

〈负极的制作〉

将作为碳素材料的在 3000℃热处理的中间相沥青系碳纤维（纤维直径 8 微米，平均纤维长 20 微米，平均面间距（d_{200}）为 0.3360nm）的粉末 93 重量％和作为粘结剂的聚氟化乙烯叉（PVdF）7 重量％和 N－甲基吡咯烷酮溶液混合，将其涂敷到厚度为 10 微米的铜箔制成的集电体的两个面上之后，干燥，通过压制，制成具有在集电体的各个面上载持密度为 1.3g/cm^3、空隙率为 41％、厚度为 45 微米的负极活性物质层的负极。

〈隔离层〉

采用厚度为 20 微米、多孔度为 50％的聚乙烯制多孔质膜制成的隔离层。

〈电极组的制造〉

在上述正极和上述负极之间放入隔离层，卷成螺旋状后，成形成偏平状，制成厚度为 2.5 毫米、宽为 30 毫米、高为 50 毫米的扁平型电极组。

〈非水电解液的配制〉

将四氟硼酸锂（$LiBF_4$）以 1.5 摩尔/升的浓度溶解在碳酸乙烯酯（EC）和γ－丁内酯（BL）的混合溶剂（混合体积比为 25: 75）中，制成非水电解液。

接着，将铝箔的两个面用聚丙烯覆盖的厚度 100 微米的层压薄膜成形为袋状，在其中放置上述电极组，以支持物夹持两面，使厚度为 2.7 毫米。具有接合性的高分子聚氟化乙烯叉（PVdF）溶解在有机溶剂二甲基甲酰胺（沸点 153℃）中，浓度 0.3 重量％。将所得到的溶液注入上述层压薄膜内的电极组中，使电池容量为 100mAh 的量为 0.6 毫升，上述溶液浸透到上述电极组内部的同时，全部附着在上述电极组的表面全部。

接着，通过对上述层压薄膜内的电极组施以 12 个小时的 80℃的

真空干燥，蒸发上述有机溶剂，正极、负极和隔离层的空隙中保持具有接合性的高分子，同时在上述电极组的表面上形成多孔质的接合部。

上述层压薄膜内的电极组中注入上述非水电解液，使单位电池容量 1Ah 的量为 2 克，组装厚度为 3 毫米，宽度为 32 毫米，高度为 55 毫米的薄型非水电解液二次电池。

对该非水电解液二次电池施以作为初充电工序的以下处理。首先，在 40℃的高温环境下放置 5 个小时之后，在该环境下用 0.2C（120mA）进行 10 个小时的定电流、定电压充电，直至 4.2V。之后用 0.2C 放电，直至 2.7V，进而也可以在同样条件下进行 2 次循环或 1 次循环的充电，制造非水电解液二次电池。

为了测定所得到的非水溶剂二次电池在室温（20℃）下的大电流放电特性，测定 3C 放电时的容量维持率。这时，以 2C 放电容量为基准容量。为了测定充放电循环特性，反复进行 0.7C 速度下的 4.2V 定电流、定电压的 3 个小时充电和 1C 速度的 2.7V 放电循环，测定 300 次循环后的容量维持率。测定 4.2V 充电后 85℃下 120 个小时高温存放后的膨胀。以上实施例 1 电池的初期容量、活性物质层厚度、电解液溶剂 γ－丁内酯的含有比例和电池特性表示于表 6。

（实施例 24～31、33、34 和比较例 13～16）

除了正极活性物质层和负极活性物质层的应该面的厚度、和电解液的溶剂的 γ－丁内酯的含有比例如表 6 所示进行改变之外，与实施例 23 相同制造薄型非水电解液二次电池，进行电池的评价。各电池的初期容量、活性物质层厚度、电解液的溶剂的 γ－丁内酯的含有比例和电池特性表示于表 6。

表 6

★

由表 6 可见，装具备正极活性物质层的厚度为 10～80 微米的正极和厚度为 0.3 毫米以下的外部包装材料、含有 55～95 体积％BL 的非水溶剂的非水电解液的实施例 23～31、33、34 的二次电池可以抑

制高温存放时外部包装材料发生膨胀，可以提高初期容量、3C 下的放电容量和 300 次循环后的容量维持率。

与此相反，装具备 BL 比例比上述范围多的非水电解液的比较例 13 的二次电池和正极活性物质层和负极活性物质层厚的比较例 14 的二次电池虽然可以抑制高温存放时的外部包装材料发生膨胀，但是 3C 放电容量和 300 次循环后的容量维持率与实施例 23～31、33、34 相比差。而且，正极活性物质层和负极活性物质层薄的比较例 15 的二次电池与实施例 23～31、33、34 相比，容量小。另一方面，装具备 BL 的比例比上述范围小的非水电解液的比较例 16 的二次电池与实施例 23～31、33、34 相比，高温存放时的膨胀增大。而比较例 13 的二次电池中所含的 非水电解液与上述特开平 11－97062 号公报中公开的非水电解液相当。

（实施例 35）

除了非水电解液采用 24.9 体积％的碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的γ－丁内酯（BL）和 0.1 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例 23 同样，制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例 36）

除了非水电解液采用 24 体积％碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的γ－丁内酯（BL）和 1 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例 23 同样，制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例 37）

除了非水电解液采用 20 体积％碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的γ－丁内酯（BL）和 5 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例 23 同样，制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例 38）

除了非水电解液采用 25 体积％碳酸乙烯酯（EC）、74 体积％的

γ－丁内酯（BL）和1体积%碳酸亚乙烯酯（VC）形成的非水溶剂中以1.5摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$）的溶液之外，与上述实施例23同样，制造薄型非水电解液二次电池。

对得到的实施例35～38的二次电池，与上述实施例23所说明的同样，测定容量、3C放电时的容量维持率、300次循环后的容量维持率和85℃下存放后的膨胀，其结果在下面的表7表示。

表7

★

由表7可见，装具备含有55～95体积%的BL、EC和VC的非水电解液的实施例35～37的二次电池，和装具备含有55～95体积的BL、EC和芳香族化合物的非水电解液的实施例38的二次电池与实施例23的二次电池相比，显然300次循环后的容量维持率高。

（实施例39）

除了隔离层采用厚度为25微米，在120℃、1个小时的热收缩为20%、空气透过率为90秒/100cm^3、并且多孔度为50%的聚乙烯制的多孔质膜之外，与上述的实施例23相同制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例40）

除了使隔离层的多孔质膜的空气透过率为580秒/100cm^3之外，与上述实施例39同样制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例41）

除了使隔离层的多孔质膜的空气透过率为400秒/100cm^3之外，与上述实施例39同样制造薄型非水电解液二次电池。

（实施例42）

除了使隔离层的多孔质膜的空气透过率为150秒/100cm^3之外，与上述实施例39同样制造薄型非水电解液二次电池。

对制造的实施例39～42的二次电池与上述实施例23中所说明的同样，测定容量、内部阻抗、3C放电时的容量维持率、300次循环后的容量维持率和85%下存放后的膨胀，其结果在下面的表8表示。

表 8

★

（实施例 43）

除了不加入具有接合性的高分子之外，与上述实施例 23 中所说明的同样制造电极组。将所得到的电极组放置在外部包装材料，即厚度为 0.18 毫米的铝制容器中。接着，通过在 80℃的高温真空气氛中，对上述外部包装材料沿着电极组厚度的方向，施加 10kg/cm^2 的压力，使正极、负极和隔离层通过热固上述正极和负极中所含的粘结剂而成为一体。

24.5 体积％的碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的 γ－丁内酯（BL）和 0.5 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）构成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$），制备非水电解液。通过向上述铝制容器内的电极组中注入上述非水电解液，使单位电池容量 1Ah 的量与 4.7 克相同，并进行封口，组装成厚度为 3 毫米、宽为 32 毫米、高度为 55 毫米的薄型非水电解液二次电池。

（实施例 44）

除了不加入具有接合性的高分子之外，与上述实施例 23 中所说明的同样制造电极组。将所得到的电极组放置在外部包装材料，即厚度为 0.2 毫米的铝制容器中。接着，通过在 80℃的高温真空气氛中，对上述外部包装材料沿着电极组厚度的方向，施加 10kg/cm^2 的压力，使正极、负极和隔离层通过热固上述正极和负极中所含的粘结剂而成为一体。

24 体积％的碳酸乙烯酯（EC）、75 体积％的 γ－丁内酯（BL）和 2 体积％碳酸亚乙烯酯（VC）构成的非水溶剂中以 1.5 摩尔/升的浓度溶解四氟化硼酸锂（$LiBF_4$），制备非水电解液。通过向上述铝制容器内的电极组中注入上述非水电解液，使单位电池容量 1Ah 的量与 4.7 克相同，并进行封口，组装成厚度为 3 毫米、宽为 32 毫米、高度为 55 毫米的薄型非水电解液二次电池。

对所制造的实施例 43～44 的二次电池与上述实施例 23 中所说明

的同样，测定容量、3C 放电时的容量维持率、300 次循环后的容量维持率和 85℃下存放后的膨胀，其结果在下面的表 9 表示。

表 9

★

从表 9 可见、实施例 43～44 的二次电池，容量高、3C 放电时和 300 次循环之后的容量维持率高，并且可以抑制 85℃下存放时膨胀。

通过以上的详细说明，本发明提供可抑制高温存放时外部包装材料发生变形、提高重量能量密度、体积能量密度、大电流放电特性和充放电循环特性的非水电解液二次电池。

表 1

	电解液组成		初充电条件(温度/充电速度)	容量(Ah)	内部阻抗(m·Ω)	容量内部阻抗的积(m·Ω Ah)	2C放电时容量维持率(%)	300循环后容量维持率(%)	85℃贮藏后膨胀(%)
	溶剂	电解质/浓度							
实施例1	75%BL 25%EC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.60	80	48	85	90	3
实施例2	90%BL 10%EC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.62	75	46.5	90	90	2
实施例3	95%BL 5%EC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.63	70	44.1	90	85	1
实施例4	60%BL 40%EC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.57	90	51.3	70	80	5
实施例5	75%BL 15%EC 10%DEC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.65	65	42.25	90	93	8
实施例6	75%BL 15%EC 10%MEC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.65	65	42.25	90	94	8
实施例7	75%BL 25%EC	LiPF6／0.8mol/l	40℃／0.2 C	0.60	80	48	80	80	5
实施例8	75%BL 25%EC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	0.60	85	51	85	90	0.5
实施例9	75%BL 25%EC	LiBF4／1.5mol/l	30℃／0.2 C	0.50	100	50	60	80	3
实施例10	75%BL 25%EC	LiBF4／1.5mol/l	60℃／0.2 C	0.62	75	46.5	85	85	3
实施例11	75%BL 25%EC	LiBF4／1.5mol/l	80℃／0.2 C	0.45	100	45	50	70	2
实施例12	55%BL 45%EC	LiBF4／1.5mol/l	40℃／0.2 C	**0.57**	**90**	**51.3**	**65**	**82**	**5**

表 2

	电解液组成		初充电条件(温度/充电速度)	容量(Ah)	内部阻抗(m·Ω)	容量内部阻抗的积(m·Ω Ah)	2C放电时容量维持率(%)	300循环后容量维持率(%)	85℃贮藏后膨胀(%)
	溶剂	电解质/浓度							
比较例1	100%BL	LiBF4/1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	300	120	10	10	1
比较例2	50%BL 25%EC 25%MEC	LiBF4/1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	150	60	30	50	5
比较例3	50%BL 50%EC	LiBF4/1.5mol/l	25℃/1C	0.4	300	120	40	20	3
比较例4	25%EC 75%MEC	LiPF6/1mol/l	40℃/0.2C	0.6	80	48	20	85	50
比较例5	25%BL 75%EC	LiBF4/1.5mol/l	40℃/0.2C	0.3	500	150	10	20	20
比较例6	50%BL 50%EC	LiPF6/0.8mol/l	25℃/0.2C	0.3	400	120	30	20	100
比较例7	50%BL 50%EC	LiBF4/1.5mol/l	25℃/0.2C	0.3	400	120	20	50	10
比较例8	99%BL 1%EC	LiBF4/1.5mol/l	25℃/0.2C	0.3	400	120	30	10	10
比较例9	50%BL 25%EC 25%DEC	LiBF4/1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	150	60	50	60	100
比较例10	50%BL 25%EC 25%MEC	LiBF4/1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	150	60	60	60	100
比较例11	50%BL 25%EC 25%PC	LiBF4/1.5mol/l	40℃/0.2C	0.25	300	75	40	20	5

表 3

	第3溶剂的种类	第3溶剂比率 (vol%)	容量 (Ah)	内部阻抗 (mΩ)	空量内部阻抗的积 (mΩ·Ah)	2C 放电容量维持率 (%)	300循环后维持率 (%)	85℃ 贮藏后膨胀 (%)
实施例13	VC	1	0.62	75	46.5	90	94	4
实施例14	VC	2	0.62	75	46.5	90	95	4.5
实施例15	VC	0.5	0.61	78	47.58	88	92	3
实施例16	三烯	1	0.62	75	46.5	85	88	3

表 4

	隔离层空气透过率 (sec/100cm)	容量 (Ah)	内部阻抗 (mΩ)	容量内部阻抗的积 (mΩ·Ah)	2C 放电容量维持率 (%)	300循环后维持率 (%)	85℃ 贮藏后膨胀 (%)
实施例18	580	0.55	120	60	50	70	3
实施例19	400	0.56	100	55	60	75	3
实施例20	150	0.58	90	52.2	86	83	3

表 5

	容量 (Ah)	内部阻抗 (mΩ)	容量内部阻抗的积 (mΩ·Ah)	2C 放电容量维持率 (%)	300 循环后维持率 (%)	85℃ 贮藏后膨胀 (%)
实施例 21	0.61	78	47.58	88	92	0.5
实施例 22	0.62	75	46.5	90	95	0.7

表6

	容量(Ah)	正极活物质层片面厚度(μm)	负极活物质层片面厚度(μm)	BL含有比率(体积%)	3C放电时容量维持率(%)	300循环容量维持率(%)	85℃贮藏膨胀(%)
实施例23	0.32	48	45	75	96	90	3
实施例24	0.35	60	56	75	92	80	3
实施例25	0.30	39	36	75	98	93	3
实施例26	0.25	24	23	75	99	94	3
实施例27	0.12	10	9.5	75	98	88	2
实施例28	0.30	48	45	60	90	80	4
实施例29	0.31	48	45	70	95	82	3
实施例30	0.33	48	45	90	97	92	2
实施例31	0.31	48	45	95	98	80	1
实施例33	0.36	60	65	75	90	82	3
实施例34	0.38	80	80	75	80	75	3
比较例13	0.05	48	45	100	50	10	1
比较例14	0.30	87	90	40	20	30	6
比较例15	0.10	8	8	40	60	60	6
比较例16	0.20	48	45	30	40	60	8

表 7

	第 3 溶剂的种类	第 3 溶剂比率 (vol%)	容量 (Ah)	3C 放电容量维持率 (%)	300 循环后维持率 (%)	85℃贮藏后膨胀 (%)
实施例 35	VC	0.1	0.32	96	92	3
实施例 36	VC	1	0.33	96	96	4
实施例 37	VC	5	0.30	92	93	6
实施例 38	三烯	1	0.32	88	90	3

表 8

	隔离层空气透过率 (sec/100cm)	容量 (Ah)	3C 放电容量维持率 (%)	300 循环后维持率 (%)	85℃贮藏后膨胀 (%)
实施例39	90	0.31	97.5	95	3
实施例40	580	0.25	80	70	2.8
实施例41	400	0.26	85	75	2.8
实施例42	150	0.28	95	88	3

表 9

	容量 (Ah)	3C 放电容量维持率 (%)	300 循环后维持率 (%)	85℃ 贮藏后膨胀 (%)
实施例 43	0.32	96	95	0.5
实施例 44	0.33	96	97	0.6

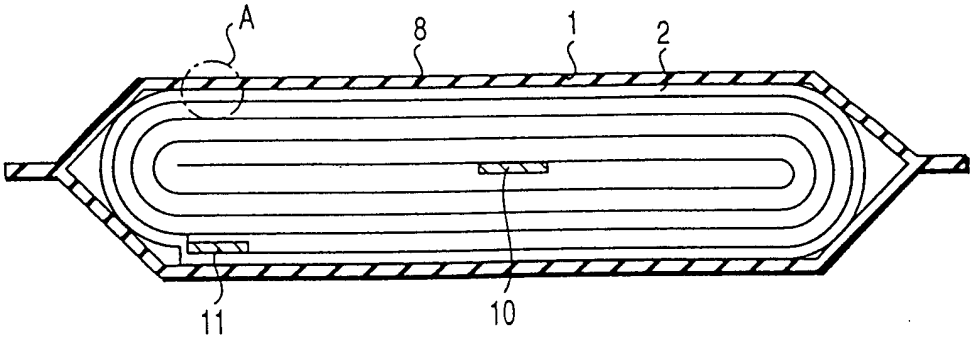

A
8
1
2
11
10

图1

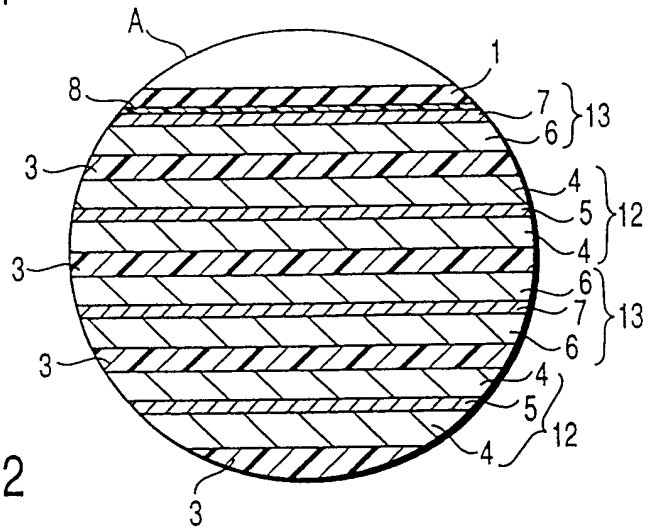

A
1
8
7
6
13
3
4
5
12
4
3
6
7
13
6
3
4
5
12
4
3

图2

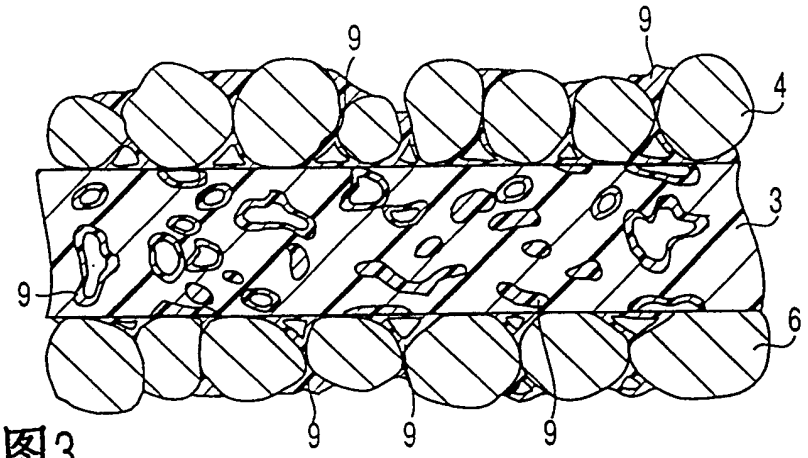

9
9
4
3
9
6
9
9
9

图3

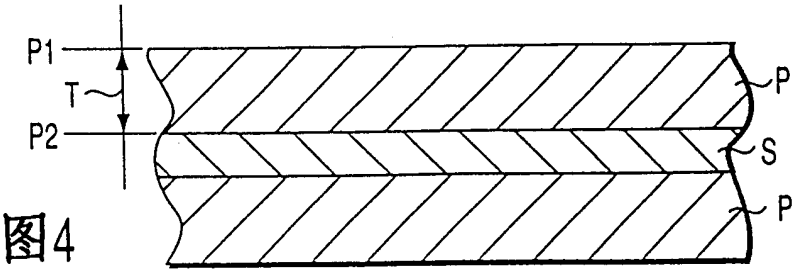

P1
T
P2
P
S
P

图4

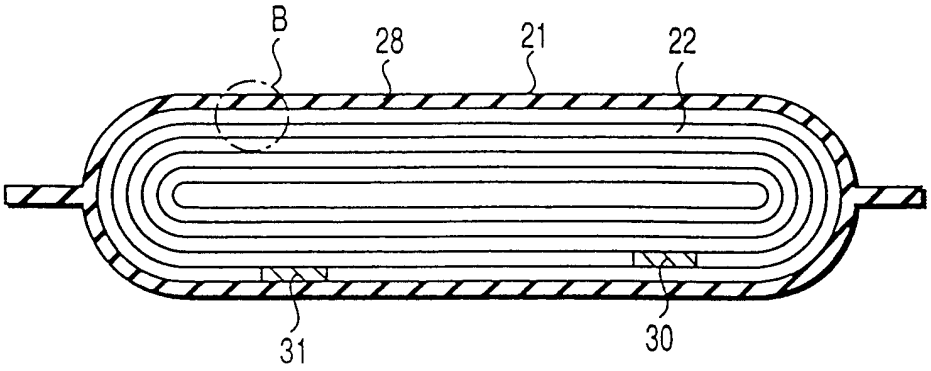

B
28
21
22
31
30

图5

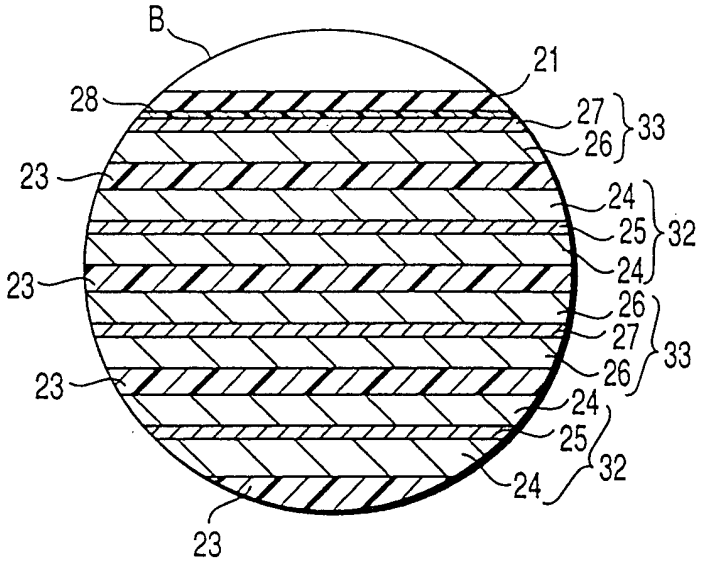

B
21
28
27
26
33
23
24
25
32
24
23
26
27
33
26
23
24
25
32
24
23

图6

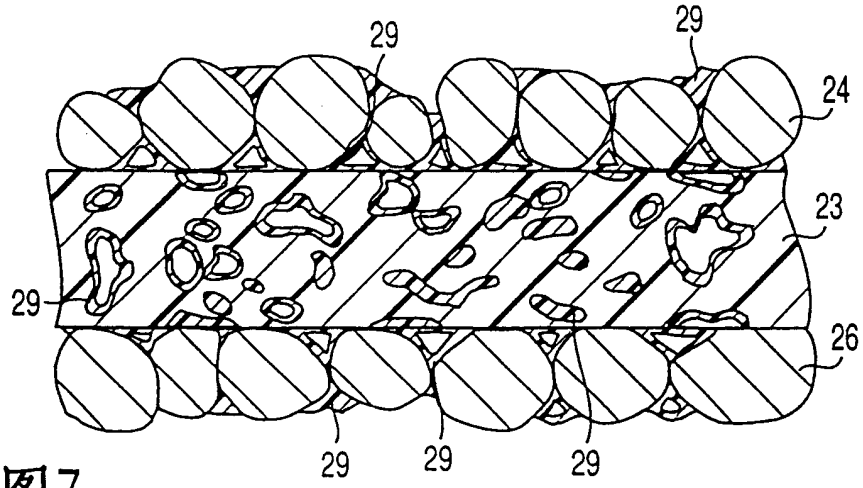

29
29
24
23
29
26
29
29
29

图7