[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 10/40
H01M 6/18 H01M 6/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00134278.9

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

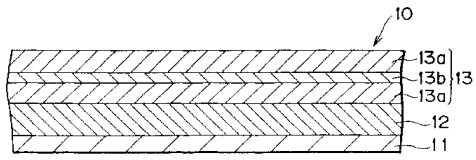
[11] 授权公告号 CN 1157819C

[22] 申请日 2000.11.30 [21] 申请号 00134278.9
[30] 优先权
[32] 1999.11.30 [33] JP [31] 341373/1999
[71] 专利权人 索尼株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 畠沢刚信 原富太郎 远藤贵弘 八田一人
审查员 高天柱
[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 龙传红
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 6 页

[54] 发明名称 非水电解质电池

[57] 摘要

本发明公开了一种非水电解质电池，包括包含在由层压膜组成的外壳元件中的电池元件，并用热封密封在其中；以及置于所述外壳元件的最外层和所述电池元件之间的吸气材料。该电池的优点在于，即使在电池元件中产生了气体，也可防止作为外壳元件的层压膜的膨胀。



ISSN1008-4274

1、一种非水电解质电池，包括:

包含在由层压膜组成的外壳元件中并用热封密封于其中的电池元件;

介于所述外壳元件的最外层和所述电池元件之间的吸气材料和树脂材料，其中基于树脂材料的重量，吸气材料的含量范围为 0.1-95wt%;

位于电池元件第一侧的第一吸气元件;

位于电池元件与第一侧相对的第二侧的第二吸气元件;

所述层压膜包括第一外壳元件和第二外壳元件;

所述第一外壳元件包括容纳电池元件的空间;

所述第二外壳元件由第一外壳元件的一侧延伸，密封第一外壳元件的开口并折叠入第一外壳元件内;

所述第一外壳元件与所述第二外壳元件由一片材料形成。

2、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中所述吸气材料为多孔金属氧化物或多孔碳材料。

3、根据权利要求 2 的非水电解质电池，其中所述多孔金属氧化物为一种选自沸石、氧化铝、分子筛、二氧化钛、硅胶和氧化锆的材料。

4、根据权利要求 2 的非水电解质电池，其中所述多孔碳材料为活性炭或碳分子筛。

5、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中所述吸气材料与树脂材料混合，该混合物经模塑制成所述第一和第二吸气元件，并且所述第一和第二吸气元件插入到所述外壳元件最外层和所述电池元件的至少一个或多个平面之间。

6、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中所述吸气材料包含在所述层压膜中。

7、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中组成所述电池元件一部分的电解质为含基体高聚物和锂盐的凝胶电解质或固体电解质。

8、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中组成所述电池元件一部分的负极含有可掺杂或不掺杂锂的材料。

9、根据权利要求 8 的非水电解质电池，其中所述可掺杂或不掺杂锂的材料为碳材料。

10、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中组成所述电池元件一部分的正极含有锂和过渡金属的复合氧化物。

11、根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中所述电池为二次电池。

非水电解质电池

发明领域

本发明涉及一种非水电解质电池，其中电池元件包含在由层压膜组成的外壳元件中。

背景技术

近年来，随着在便携式电子设备领域，例如：带有照相机的VTR、便携式电话、以及便携式计算机中，对减小尺寸和重量的迫切需要，也需要减小用作这些便携式电子设备中便携式电源的电池的尺寸和重量。为了满足上述需求，对于开发薄型或可折叠型电池，特别是二次电池，更具体地说是非水电解质电池（称作锂电池）进行了广泛研究。

作为用于上述可折叠型电池中的电解质，可采用固体电解质。特别是，由固体电解质组成的凝胶电解质现已成为关注的焦点，该固体电解质含有增塑剂和包含溶解在高聚物中的锂盐的高聚物固体电解质。

另一方面，为了获得减小尺寸和重量的电池，还对开发包括密封在塑料膜或称作层压膜中的电池元件的这类电池进行了研究，该层压膜是通过将金属膜层压在塑料膜上获得的。

然而，该层压膜存在一个缺陷。对使用金属壳体的常规电池而言，具有高刚性的金属壳体即使在电池中的压力升高时也基本不变形。与此相反，对于使用层压膜的电池而言，如果电池由于控制电路的故障而导致误充电或放电或类似情况，或该电池被置于异常的高温环境下时，由于电池中的组成物发生异常反应而释放出气体，导致电池内压力的增加，从而可能使具有低刚性的层压膜发生膨胀。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种非水电解质电池，它即使在电池的电池元件中产生气体时，也可防止由层压膜构成的外壳元件发生膨胀。

为了实现上述目的，本发明提供了一种非水电解质电池，它包括包含在由层压膜组成的外壳元件中并用热封密封于其中的电池元件，以及介于所述外壳元件的最外层和所述电池元件之间的吸气材料。

根据这种结构，由于该吸气材料介于外壳元件的最外层和电池元件之

间，即使当电池在异常的环境变化下（例如反常升温），而在电池元件中产生了气体时，该气体也会被吸气材料吸收，从而防止了由于气体造成的外壳元件膨胀。

更具体地，本发明提供一种非水电解质电池，包括:

包含在由层压膜组成的外壳元件中并用热封密封于其中的电池元件;

介于所述外壳元件的最外层和所述电池元件之间的吸气材料和树脂材料，其中基于树脂材料的重量，吸气材料的含量范围为 0.1-95wt%;

位于电池元件第一侧的第一吸气元件;

位于电池元件与第一侧相对的第二侧的第二吸气元件;

所述层压膜包括第一外壳元件和第二外壳元件;

所述第一外壳元件包括容纳电池元件的空间;

所述第二外壳元件由第一外壳元件的一侧延伸，密封第一外壳元件的开口并折叠入第一外壳元件内;

所述第一外壳元件与所述第二外壳元件由一片材料形成。

附图说明

图 1 是本发明非水电解质电池的部分分解透视图，所示为将电池元件组装到外壳中之前的状态;

图 2 是图 1 所示非水电解质电池的透视图，所示为将电池元件组装到外壳中之后的状态;

图 3 是电池元件的整个表面用吸气元件覆盖的透视图;

图 4 是图 3 所示情况下体积损失部分的前视图，顶视图和侧视图，其中该电池元件的整个表面被吸气元件覆盖;

图 5 为预先用模制法制成的吸气元件与电池元件相结合的透视图;

图 6 为通过向外壳元件和电池元件之间的空隙填充含有吸气材料的树脂混合物，从而在外壳元件和电池元件之间形成吸气元件的透视图;

图 7 为具有吸气层的层压膜的截面图;

图 8 为具有吸气层的另一个层压膜的截面图;

图 9 是实施例 1、2 和 3 制备的卷绕型电池元件的尺寸透视图;

图 10 是实施例 4、5 和 6 制备的扁平型电池元件的尺寸透视图。

具体实施方式

在下文中，将参照附图说明本发明非水电解质电池的实施方案。

本发明的非水电解质电池是由具有如图 1 和 2 所示结构的固体电解质

电池或凝胶电解质电池表示的。参照这些附图，包括固体电解质或凝胶电解质，并介于正极活性材料和负极活性材料之间的电池元件 1 包含在外壳元件 2 中，并且用热封使电池元件 1 密封在该外壳元件 2 中，并使外壳元件 2 的边缘相互粘合，该外壳元件 2 典型地为层压膜。

该电池元件 1 具有电连接到电池元件 1 负极的负极端线 3，以及电连接到电池元件 1 正极的正极端线 4。该负极端线 3 和正极端线 4 从外壳元件 2 中引出。

在根据该实施方案的非水电解质电池中，吸气元件 5 和 6 插在作为外壳元件 2 的层压膜最外层和电池元件 1 的至少一或多个平面之间。在如图 1 和 2 所示的实施例中，该电池元件 1 是卷绕型的，并且上述电池元件 1 的至少一或多个平面由电池元件 1 的两个卷绕端面限定。通过插入这些吸气元件 5 和 6，如果由于异常的环境变化，诸如反常升温，而导致在该电池元件 1 中产生气体，该气体将被吸气元件 5 和 6 吸收，从而防止由于外壳元件 2 的膨胀而导致该电池变形。每个吸气元件 5 和 6 均由吸气材料和树脂材料组成。

该吸气材料由多孔金属化合物或多孔碳材料代表。该多孔金属化合物的实例可包括：沸石、氧化铝、分子筛、二氧化钛、硅胶和氧化锆，并且该多孔碳材料的实例包括活性炭和碳分子筛。

除上述多孔金属化合物或多孔碳材料以外，还可使用下述金属化合物或金属作为吸气材料，其中金属化合物选自硫酸镁、氯化钙和五氧化二磷，或选自 Ni、Pt、Pd、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 Fe 的金属。

上述吸气材料可单独使用或结合使用。

由于在该电池元件 1 中产生的气体的组成和含量取决于用于凝胶电解质层的电解质盐和电解质溶剂的种类和含量，因此加入的吸气材料的种类和含量主要取决于电解质的构成和其反应量。

按照下述实验方法选择吸气材料的种类和含量，该吸气材料的种类和含量取决于电解质的种类和其反应量。

将 $LiCoO_2$ 作为正极活性材料并将石墨作为负极活性材料，以及使用 1.5 克的电解质溶液制备 500 mh 级的样品电池。在该实验中，该电解质溶液是通过将作为电解质盐的 $LiPF_6$ 溶解在作为电解质溶剂的碳酸异丙烯

酯（在浓度为 1.0mol/kg 时，与石墨具有高反应性）中制备的。在将样品电池于 4.35V 过度充电后，在 100℃静置 100 小时，用 GC－MS（气相色谱法－质谱仪）分析该样品电池中产生的气体。结果发现发生反应的碳酸异丙烯酯占总加入量的约 10%，并且气体主要含有二氧化碳、丙烷、丙烯以及蒸发的未反应的碳酸异丙烯酯。

当该样品电池冷却至常温后，对残余在该样品电池中的气体也进行分析。结果发现略低于 10%的 1.5 克碳酸异丙烯酯电解质溶液反应产生的二氧化碳、丙烷、丙烯是气体组分。在该实验中，证实了约 10%的电解质溶液反应（或分解）产生的上述气体组分基本上被 0.07g 5A 碳分子筛（吸附表面积约 3000m^2/g）完全吸收。这意味着在使用 0.7g 5A 碳分子筛作为吸气材料的情况下，即使近乎 100%的碳酸异丙烯酯电解质溶液发生分解，由该分解作用产生的气体组分也可被该吸气材料吸收。

在上述实验中，该样品电池是通过将相互间具有高反应性的材料结合制备的；然而，实际上电池是由相互间具有低反应性的材料结合制备的。因此，对于实际的电池而言，吸气材料的加入量可能比上述实验确定的 5A 碳分子筛（用作吸气材料）的量要少。

应从实际的角度出发选择用于每个电池的吸气材料的最佳种类和含量，该吸气材料主要取决于电池组成材料的结合。

用于每个吸气元件 5 和 6 的树脂材料可以为至少一种或多种材料，选自：聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺、聚苯硫醚、四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚共聚物、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、氟化乙烯－聚丙烯共聚物、乙烯－四氟乙烯共聚物、聚氟乙烯、环氧树脂、丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂。

用于每个吸气元件 5 和 6 的树脂材料还可以为至少一种或多种交联树脂。该交联树脂单体的实例可包括：2－羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、2－羟基丙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸甘油酯、2－丙烯酰胺－2－甲基丙烷磺酸、磺酸钠－（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酰胺、N，N－二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、N，N－二乙基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、N－异丙基丙烯酰胺、N，N－二甲基氨基丙基丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸钠、2－（甲基）丙烯酰基氧乙基琥珀酸、2－（甲基）丙烯酰基氧乙基邻苯二甲酸酯、2

-（甲基）丙烯酰基氧乙基六氢化邻苯二甲酸酯、ω-羧基-聚己酸内酯单丙烯酸酯、EO改性的含磷（甲基）丙烯酸酯、聚（甲基）丙烯酸乙二醇酯、丙烯酰基吗啉、对-苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、（甲基）丙烯酸的乙基磺酸、（聚）二（甲基）丙烯酸乙二醇酯（例如，由 Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.生产的商品名为 NK Ester A-200，A-400，A-600，A-1000，4G，9G，14G 和 23G；以及由 Kyoueisha Chemical Co., Ltd.生产的商品名为 Light Ester 4EG，9EG，14 EG，9EG-A 和 14EG-A）、（聚）单（甲基）丙烯酸乙二醇酯（例如，由 Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.生产的商品名为 NK Ester AMP-10G，AMP-20G，AMP-60G 和 AMP-90G；以及由 Kyoueisha Chemical Co., Ltd.生产的商品名为 Light Ester MC，130MA 和 041MA）以及乙氧化的(ethyoxyeated)聚二甲基丙烯酸丙二醇酯（由 Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.生产的商品名为 NK Ester 1206PE）。这些材料可通过施加热辐射、紫外线、可见光、电子射线或辐射来固化。

在采用紫外线辐射的固化方法时，可将用紫外线激活的材料作为引发剂。此种引发剂的实例包括：硫化物如甲基二硫代氨基甲酸酯硫化钠，四甲基秋兰姆单硫化物，二苯基单硫化物，二苯并噻唑基单硫化物，或二硫化物；噻吨酮及其衍生物，如乙基噻吨酮，2-氯噻吨酮，二乙基噻吨酮，或二异丙基噻吨酮；重氮化合物，如腙，偶氮异丁腈，或重氮苯；芳族羰基化合物，如安息香，安息香甲基醚，安息香乙基醚，安息香异丙基醚，二苯酮，二甲基氨基二苯酮，米蚩酮，苯偶酰蒽醌，叔-丁基蒽醌，2-甲基蒽醌，2-乙基蒽醌，2-氨基蒽醌，2-氯蒽醌，苯偶酰二甲基酮缩醇，或甲基苯基乙醛酸酯；苯乙酮衍生物，如 1-羟基环己基二苯酮，2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮，4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮，2,2-二乙氧基苯乙酮，或 2,2-二甲氧基苯乙酮；二烷基氨基苯甲酸酯，如 4-二甲基氨基甲基苯甲酸酯，4-二甲基氨基乙基苯甲酸酯，4-二甲基氨基丁基苯甲酸酯，或 4-二甲基氨基异丙基苯甲酸酯；过氧化物，如安息香过氧化物

（benzoil peroxide），二－叔－丁基过氧化物，过氧化二枯基或氢过氧化枯烯；吖啶衍生物，如9－苯基吖啶，9－对－甲氧基苯基吖啶，9－乙酰基（acethy）氨基吖啶，或苯吖啶；吩嗪衍生物，如9,10－二甲基苯吩嗪，9－甲基苯吩嗪，或10－甲氧基苯吩嗪；喹喔啉衍生物，如4,4',4''－三甲氧基－2,3－二苯基喹喔啉；2,4,5－三苯基咪唑基二聚物；酮的卤化物；以及酰化的磷化物如酰基膦氧化物，或酰基膦酸酯。

在采用可见光辐射的固化方法时，可将用可见光激活的材料作为引发剂。此种引发剂的实例包括：2－硝基芴，2,4,6－三（三氯甲基）－1,3,5－三吖嗪，3－3'－羰基双香豆素，和硫代米蚩酮。

上述引发剂可单独或结合使用。

引发剂的加入量可为0.01～20重量份，优选为0.1～5重量份。如果引发剂的加入量少于0.01重量份，则该引发剂不能起到足以促进交联反应的作用，其结果是，交联点降低，因此制得的交联树脂变得较软。同时，如果该引发剂的加入量超过20重量份，则该引发剂过度促进交联反应，其结果是，制得的交联树脂变脆且颜色发生变化。

在将紫外线作为激活射线的情况下，可使用超高压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯或低压杀菌灯作为辐射源。取决于单体种类的紫外线辐射量以及光化学聚合引发剂的加入量可以设定为10mJ/cm^2～10 J/cm^2。在该情况下，为了防止氧的副作用，紫外线的辐射可以在惰性气氛中或在用玻璃或透明薄膜将环境气氛隔开的状态下施加。

每个吸气元件5和6是通过将上述吸气材料粉末和上述树脂材料混合，并将混合物固化至适当形状如板状而获得的。如果选择热塑性树脂作为该树脂材料，则与吸气材料混合的树脂可以经捏合和挤出成型或注射成型而制成所需形状。

基于该树脂材料的重量，该吸气材料的含量可设定为约0.1重量%～95重量%。如果该吸气材料的含量低于0.1重量%，则吸气材料的吸气功能不足，如果该含量高于95重量%，则难于通过模塑形成吸

气元件。

实际上，如上所述，由于在电池元件中产生气体的种类和含量主要取决于电池组成材料的结合，因此吸气材料的量应根据每种实际电池来适当选择。

假设电池的最短方向限定为电池厚度方向，重要的是使电池的厚度尽可能薄，同时保持该电池的容量不变。然而，如果将该吸气材料插入到电池元件 1 厚度方向和外壳元件之间，则电池的厚度增加。对于厚度为 3mm 的电池而言，如果电池厚度增加 100μm，则电池的体积能效率降低 3%，并且对于厚度为 0.5mm 的电池而言，如果电池厚度增加 100μm，则电池的体积能效率降低 20%。应当注意，电池厚度和体积能效率损失之间的关系实质上取决于电池的形状。现在假设电池具有与名片相似的形状，并且厚度为 3mm 或更高，如图 1 所示，通过将板状吸气元件 5 和 6 插入到电池元件 1 和作为外壳元件 2 的层压膜之间，可以确保提供足以吸收气体的吸气材料含量，同时能尽可能避免体积能效率的损失。

在使用板状吸气元件的情况下，其厚度可在 50μm~1.0mm 范围内，优选为 100μm~500μm 范围内。如果该厚度高于 1.0mm，则体积能密度损失较大，并且如果该厚度低于 50μm，则尽管吸气材料的含量充足，但是通过模塑形成吸气元件变得困难。

按照该方法，在本发明的非水电解质电池中，具有正极和负极的电池元件包含在作为外壳元件的层压膜内，该吸气元件可以插入到电池元件的特定部分与层压膜最外层之间。

对于吸气元件的设置，如图 3 所示，如果电池元件 1 的整个表面用吸气元件 8 覆盖，则可容易地实现吸收电池元件中气体的目的；然而，在此情况下，如图 4 中阴影部分所示的体积损失部分变大，其结果是，电池元件 1 以外的部分在限制体积的电池壳体中所占的比例较高，从而使电池的体积能效率降低。

因此，根据本发明，含有吸气材料的吸气元件可设置在特定的位置。

该吸气元件的设置将在下文中参照图 5～8 详细说明。

如图 5 所示，预先用模塑法成型的薄板状吸气元件 5 和 6 与电池元件 1 相连，并且连接有元件 5 和 6 的电池元件 1 密封在层压膜中。可替代的是，电池元件 1 用含吸气材料的固化树脂涂覆，随后固化该树脂混合物，并且将涂覆有吸气材料的该电池元件 1 密封在层压膜中。

在采用特定位置处具有凹槽的电池层压膜的情况下，可使用如下的设置方法：将电池元件放在层压膜的凹槽处，用含吸气材料的固化材料填充凹槽壁和电池元件之间的空隙，固化该树脂混合物，并用层压膜密封该电池。在此情况下，如图 6 所示，在电池元件 1 周围形成吸气元件 7。

该吸气材料可包含在组成层压膜的一层膜层中，并设置在接近电池的位置处。

图 7 所示为具有一层吸气层的层压膜 10。该层压膜 10 具有厚度约为 10μm 并由尼龙或聚对苯二甲酸乙二醇酯等制成的树脂层 11，厚度为 20μm～40μm 并由铝制成的铝层 12，以及厚度为 30μm～50μm 并由扩散在树脂，典型的为改性的铸塑聚丙烯（CPP）中的吸气材料制成的吸气层 13。这些层 11、12 和 13 按照图 7 所示的顺序叠置。图 8 所示为层压膜 10 的一种变形。在这种变形中，该吸气层 13 包括一对由树脂，典型的为改性的铸塑聚丙烯制成的树脂层 13a 和位于树脂层 13a 之间的吸气材料 13b。

当将吸气材料层作为组成层压膜的一层时，其厚度为 1μm～500μm，优选为 5μm～100μm 范围内。如果该厚度高于 500μm，则体积能量密度的损失变大，如果该厚度低于 1μm，则难以确保足量的吸气材料。

其次，将在下文中描述电池元件 1 的构成。

对于固体电解质电池或凝胶电解质电池而言，高聚物材料用作高聚物固体电解质。该高聚物材料的实例包括：硅胶、丙烯酸凝胶、丙烯腈凝胶、含磷氮链聚合物改性的聚合物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、

和组合聚合物、交联聚合物，及其改性的聚合物；氟基聚合物，例如：聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯－六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯－四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯－三氟乙烯共聚物和其混合物。

正极活性材料层或负极活性材料层上叠置的固体电解质或凝胶电解质是通过将正极活性材料层或负极活性材料层用含高聚物化合物、电解质盐、以及溶剂（并且，进一步包括用于凝胶电解质的增塑剂）的溶液浸渍，并且除去溶剂以便使高聚物化合物和电解质盐固化来制备的。因此，叠置在正极活性材料层或负极活性材料层上的该固体电解质或凝胶电解质部分地浸渍在正极活性材料层或负极活性材料层中。在使用交联高聚物化合物的情况下，在除去溶剂后，用光或热使该高聚物化合物交联。

该凝胶电解质由含锂盐的增塑剂和含量为 2 重量％～30 重量％的基体高聚物组成。在此情况下，酯、醚和碳酸酯作为增塑剂的一种组分可单独或结合使用。

制备凝胶电解质的过程中，用于使此种碳酸酯凝胶化的基体高聚物可为任何一种用于常规凝胶电解质的高聚物。特别是，从氧化/还原的稳定性方面考虑，氟基高聚物，例如聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯－六氟丙烯共聚物优选用作基体高聚物。

该高聚物固体电解质由锂盐和用于溶解该锂盐的高聚物化合物组成。该高聚物化合物的实例包括：醚基高聚物，例如聚环氧乙烷或其交联的高聚物，聚甲基丙烯酸酯基高聚物，丙烯酸酯基高聚物，以及氟基高聚物，例如聚偏二氟乙烯或亚乙烯基－六氟丙烯共聚物。这些高聚物可单独或结合使用。特别是，从氧化/还原的稳定性方面考虑，氟基高聚物如聚偏二氟乙烯或亚乙烯基－六氟丙烯共聚物优选用作该高聚物化合物。

作为凝胶电解质或高聚物固体电解质中的锂盐，可使用任何一种通常用于常规电池电解质中的锂盐。特别是，可使用锂化合物（盐），例如氯化锂、溴化锂、碘化锂、氯酸锂、高氯酸锂、溴酸锂、碘酸锂、硝酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂、醋酸锂、双（三氟甲烷磺酰基）

酰亚胺、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiAlCl_4$、以及 $LiSiF_6$。这些锂化合物可单独或结合使用。

在这些锂化合物中，从氧化稳定性方面考虑，优选使用六氟磷酸锂（$LiPF_6$）和四氟硼酸锂（$LiBF_4$）。

对于凝胶电解质而言，锂盐可以 0.1～3.0 mol/l，优选为 0.5～2.0 mol/l 的浓度溶解在增塑剂中。

本发明电池的部件，除上述含碳酸酯的凝胶电解质或固体电解质以外，可为常规锂离子电池中使用的那些。

例如，本发明电池的负极可由常规锂离子电池中使用的负极材料制成，典型地为碳材料如其中可掺杂锂或不掺杂锂的抑制石墨化的碳材料或石墨基材料。此种碳材料的实例包括：热解碳，焦炭如沥青焦、针状焦或石油焦炭，石墨，玻璃碳，有机高聚物化合物的焙烧体（在适当温度下焙烧而碳化的酚醛树脂或呋喃树脂），碳纤维，以及活性炭。作为可掺杂或不掺杂锂的材料，还可使用聚乙炔，高聚物如聚吡咯，或氧化物如 SnO_2。在用上述材料制成负极的过程中，可向其中加入公知的粘合剂。

本发明电池的正极可用常规锂离子电池用正极材料制备，根据电池的种类，一般地该材料选自：金属氧化物、金属硫化物、或特定的高聚物。正极活性材料的实例包括：不含锂的金属硫化物如 TiS_2、MoS_2 或 $NbSe_2$，不含锂的金属氧化物如 V_2O_5，以及由化学结构式 Li_xMO_2（M 是一或多种过渡金属，x 根据电池的充/放电状态而变化，并通常设定在 0.05～1.10 范围内）表示的含锂的复合金属氧化物。在该复合金属氧化物 Li_xMO_2 中，过渡金属可选自 Co、Ni 和 Mn。该复合金属氧化物 Li_xMO_2 的实例包括：$LiCoO_2$、$LiNO_2$ 和 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$（$0<y<1$）。该复合金属氧化物 Li_xMO_2 可组成能产生高电压和增加能量密度的正极活性材料。可将多个这些正极活性材料结合以形成正极。在用上述正极活性材料制备正极的过程中，可使用公知的导电剂和粘合剂。

电极终端（负极端线 3 和正极端线 4）分别连接到负极和正极的集电极。正极可由在高电位下不发生熔融的金属制成，例如铝、钛或其

合金，并且负极可由铜、镍或其合金制成。

这些电极终端以一定的方式折叠在电池元件 1 的卷绕端面上，以使该电极终端与电池元件 1 的理论平面处于同一水平面上，从而提高体积效率，并易于从电池元件 1 中引出。该吸气元件 5 和 6 或吸气元件 7 可有效地防止短路，并可起到减振器的作用。

该非水电解质电池可用作一次电池或二次电池；然而它优选用作使用固体电解质或凝胶电解质的锂离子二次电池。

通过下面的实施例可更清楚地理解本发明的效果，其中对样品电池的特性进行了各种评估。

〈实施例 1〉

样品电池的制备

首先，按下述方法制备负极：

通过将 90 重量份的石墨粉与 10 重量份的偏二氟乙烯－六氟丙烯共聚物混合来制备负极去极化混合物。而后将该负极去极化混合物分散在 N－甲基－2－吡咯烷酮中制成浆料。将该浆料涂覆到条状铜箔的一个表面上，作为负极集电极，其厚度为 10μm，经干燥，并用辊压机挤压，从而制备负极。

按照下述方法制备正极：

首先，通过将碳酸锂和碳酸钴以摩尔比为 0.5:1 相混合，并在 900℃焙烧所得到的混合物 5 小时，以制备正极活性材料（$LiCoO_2$）。通过将 91 重量份正极活性材料（$LiCoO_2$），6 重量份作为导电剂的石墨，以及 10 重量份作为粘合剂的亚乙烯基－六氟丙烯共聚物相混合制备正极去极化混合物。然后将该正极去极化混合物分散在 N－甲基－2－吡咯烷酮中制成浆料。将该浆料涂覆到条状铝箔的一个表面上，作为正极集电极，其厚度为 20μm，经干燥，并用辊压机挤压，从而制备正极。

正极端线和负极端线分别焊接在正极（铝箔）和负极（铜箔）中不形成活性材料的部位。

按下述方法制备凝胶电解质：

首先，通过将 42.5 重量份的亚乙基碳酸酯（EC），42.5 重量份的碳酸异丙烯酯（PC），以及 15 重量份的 $LiPF_6$ 相混合以制备增塑剂。通过在 60 重量份的碳酸二乙酯中混合和溶解 30 重量份的增塑剂和 10 重量份重均分子量 Mw 为 600000 的偏二氟乙烯－六氟丙烯共聚物，以得到电解质溶液。将该电解质溶液涂覆到负极和正极上，经浸渍，和在常温下保持 8 小时，以蒸发掉碳酸二甲酯，从而获得凝胶电解质。

涂覆有凝胶电解质的负极和正极的凝胶电解质侧相互层压，经压缩和卷绕，以制备卷绕型凝胶电解质电池元件 1（容量: 550mAh），尺寸为 3.3cm × 5.2cm × 3.3mm，如图 9 所示。

其次，通过将 30 重量份 NK Ester 1206PE（商品名，由 Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.生产）、25 重量份 NK Ester 23G（商品名，由 Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.生产）、40 重量份平均粒径为 3μm 的碳分子筛（在 120℃真空加热和干燥 24 小时后粉碎）、以及 0.5 重量份作为固化剂的 1173（商品名，由 Ciba-Geigy Limited 生产）相混合，并使所得到的混合物真空脱气，从而获得固化树脂组合物。通过用高压汞灯发射的能量为 20mJ/cm^2 的紫外线辐射该固化树脂组合物 1 分钟，以使之固化，从而制备尺寸为 3.3cm × 3.3mm × 0.3mm 的板状吸气元件。另外，将制得的上述吸气元件放在充满氩气的手套箱（该手套箱放置在露点为－45℃的干燥室内）中进行处理。

将如此制备的电池元件和吸气元件插入到由层压膜组成的外壳元件中，并将外壳元件的边缘沿密封宽度为 5mm 用热封机在 200℃热封 10 秒，以将该电池元件和吸气元件密封于其中，从而制备样品电池。

〈实施例 2〉

用与实施例 1 相同的方法制备样品电池，所不同的是，用碳酸二乙酯代替碳酸异丙烯酯构成增塑剂的一部分，并且平均粒径为 3μm 的碳分子筛从 40 重量份变为 32 重量份。

〈实施例 3〉

用与实施例 1 相同的方法制备样品电池，所不同的是，用 85 重量份的碳酸异丙烯酯代替 42.5 重量份的碳酸亚乙酯和 42.5 重量份的碳

酸异丙烯酯的混合溶剂构成增塑剂的一部分，并且用平均粒径为5μm的硅胶粉末代替平均粒径为5μm的碳分子筛。

〈实施例 4〉

用与实施例 1 相同的方法制备样品电池，所不同的是，制备如图10所示容量为1200mAh，尺寸为140mm×196mm×0.46mm的板状凝胶电解质电池元件代替卷绕型凝胶电解质电池元件，并且用如图 8 所示具有吸气层（含有平均粒径为3μm的碳分子筛）的层压膜代替扁平状吸气元件。

〈实施例 5〉

用与实施例 4 相同的方法制备样品电池，所不同的是，用碳酸二乙酯代替碳酸异丙烯酯构成增塑剂的一部分。

〈实施例 6〉

用与实施例 4 相同的方法制备样品电池，所不同的是，用85重量份的碳酸异丙烯酯代替42.5重量份的碳酸亚乙酯和42.5重量份的碳酸异丙烯酯的混合溶剂构成增塑剂的一部分，并且用平均粒径为5μm的硅胶粉末代替平均粒径为3μm的碳分子筛。

〈比较例 1〉

用与实施例 1 相同的方法制备样品电池，所不同的是，不使用作为吸气材料的碳分子筛。

〈比较例 2〉

用与实施例 2 相同的方法制备样品电池，所不同的是，不使用作为吸气材料的碳分子筛。

〈比较例 3〉

用与实施例 3 相同的方法制备样品电池，所不同的是，不使用作为吸气材料的硅胶粉末。

〈比较例 4〉

用与实施例 4 相同的方法制备样品电池，所不同的是，不使用作为吸气材料的碳分子筛。

〈比较例 5〉

用与实施例 5 相同的方法制备样品电池，所不同的是，不使用作为吸气材料的碳分子筛。

〈比较例 6〉

用与实施例 6 相同的方法制备样品电池，所不同的是，不使用作为吸气材料的硅胶粉末。

对实施例 1～6 和比较例 1～6 中的每个样品电池的吸气性能进行评估，该气体是由电池反应在电池元件中产生的。

每个样品电池在理论容量的 5－小时速率（hour rate）（1/5C）下进行初始充电，并在理论容量的 2－小时速率（1/2C）下过度充电至 4.35V。处于过度充电状态的样品电池在恒温箱中，在 100℃下保持 100 小时。

在静置 100 小时后，将样品电池从恒温箱中取出，并在该样品取出恒温箱时以及在该样品电池冷却至常温后，目测层压膜的膨胀度。

该层压膜膨胀度的评估标准如下:

层压膜未发生膨胀，电池元件和层压膜之间保持粘合，并且电池保持原状的样品电池，评估标记为 0；电池基本保持原状，但是电池元件与层压膜分开即未保持粘合的样品电池，评估标记为Δ；并且层压膜膨胀，且电池未保持原状的样品电池，评估标记为×。

实施例 1～6 和比较例 1～6 中样品电池吸气性能的评估结果列于表 1 中。

表 1

	观察结果(1)	观察结果(2)
实施例 1	0	0
实施例 2	Δ	0
实施例 3	0	0
实施例 4	0	0
实施例 5	Δ	0
实施例 6	0	0
比较例 1	×	×
比较例 2	×	×
比较例 3	×	×
比较例 4	×	×
比较例 5	×	×
比较例 6	×	×

观察结果(1)：样品电池直接从恒温箱中取出后

观察结果(2)：样品电池冷却至常温后

由表 1 可见，在实施例 2 和 5 的每个样品电池中，在样品电池直接从 100℃的恒温箱中取出后，层压膜疏松；然而在实施例 1～6 的每个样品电池中，当样品电池冷却至常温后，层压膜不疏松，电池元件和层压膜之间保持粘合，并且电池保持原状。

相反地，比较例 1～6 中的每个样品电池中，在将样品电池直接从 100℃的恒温箱中取出后，层压膜膨胀并且电池不能保持原状，而且在样品电池冷却至常温后，该层压膜仍保持膨胀。

其结果是，对于非水电解质电池，由于在电池元件和层压膜之间插入了吸气材料或在层压膜中含有该吸气材料，即使电池经受异常环境变化如过度充电或反常升温，在电池元件中产生的气体也可被吸气材料吸收，结果避免了由于层压膜的膨胀而导致的电池形状的变化。

本发明的优选实施方案已用专门的术语进行了描述，该描述仅用于说明，应理解可进行各种改变和变化而不脱离本发明所附权利要求书的实质和范围。

图 1

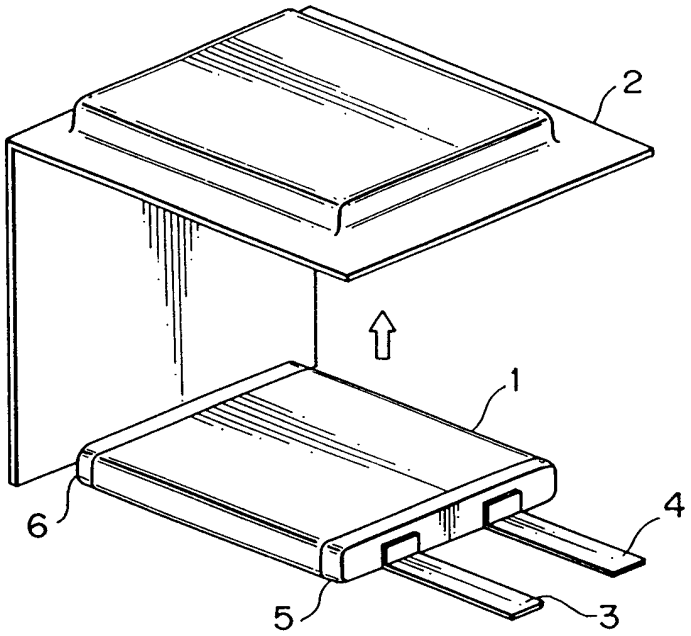


图 2

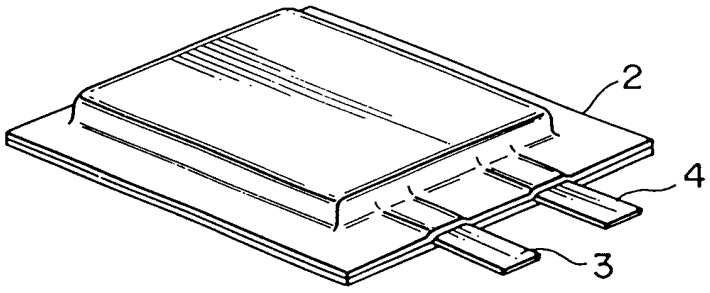


图 3

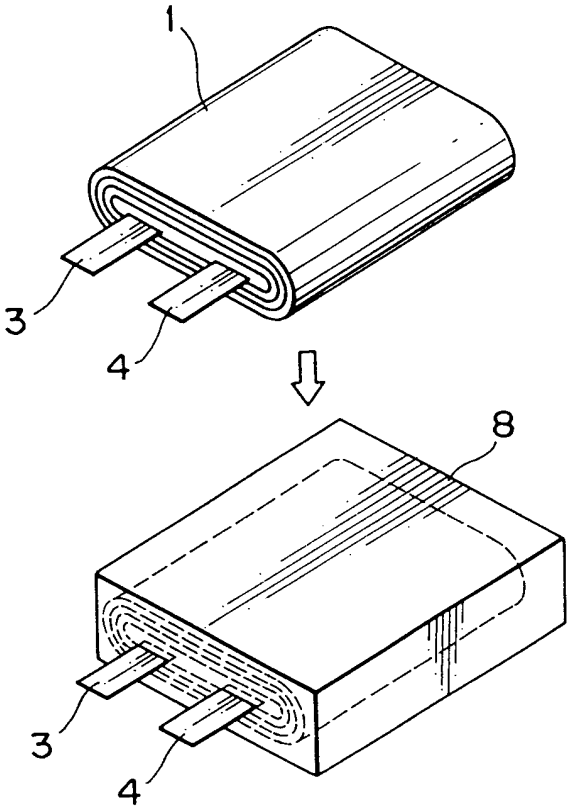


图 4

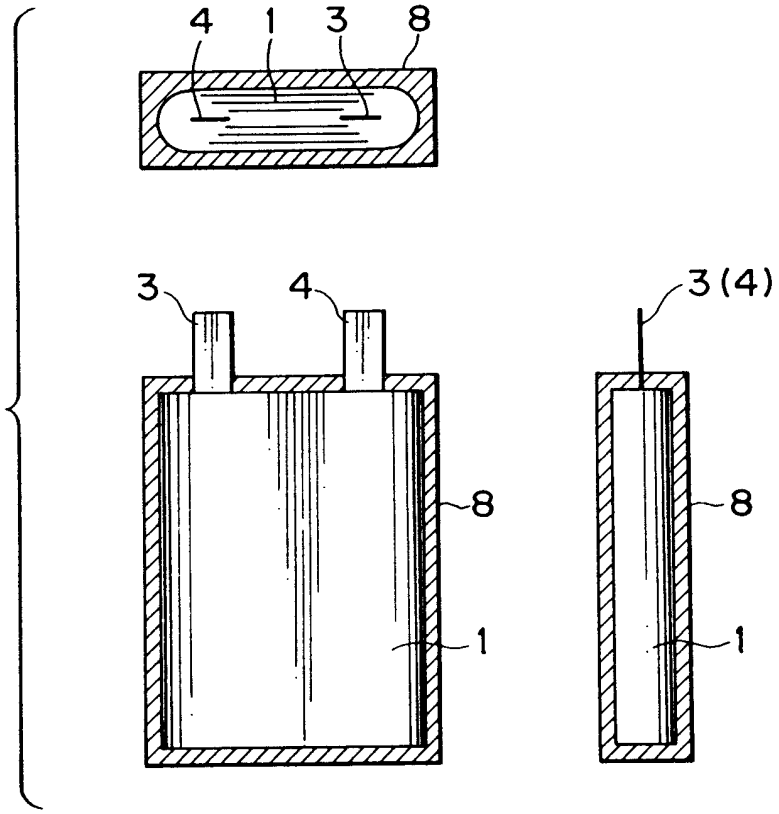


图 5

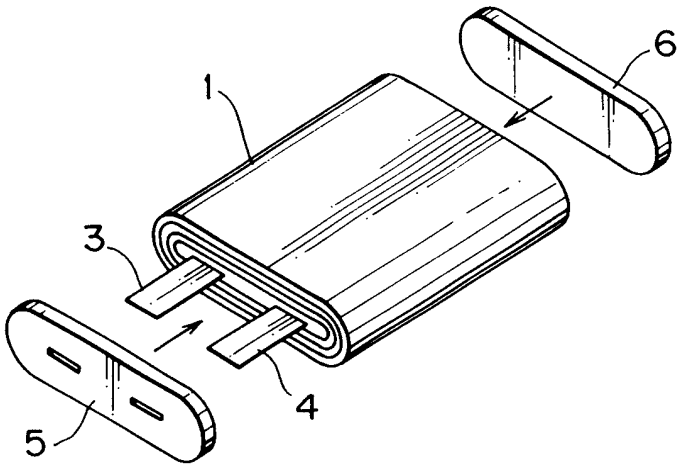


图 6

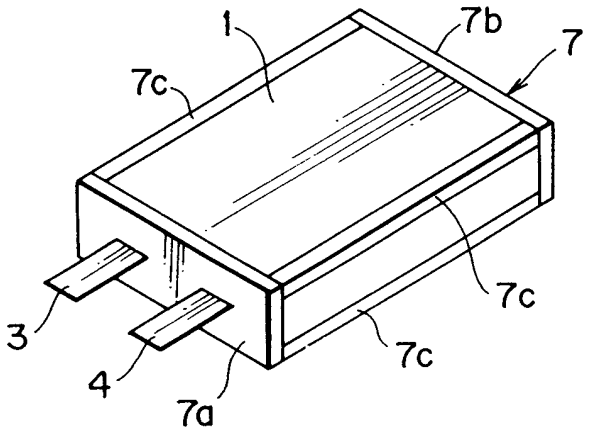


图 7

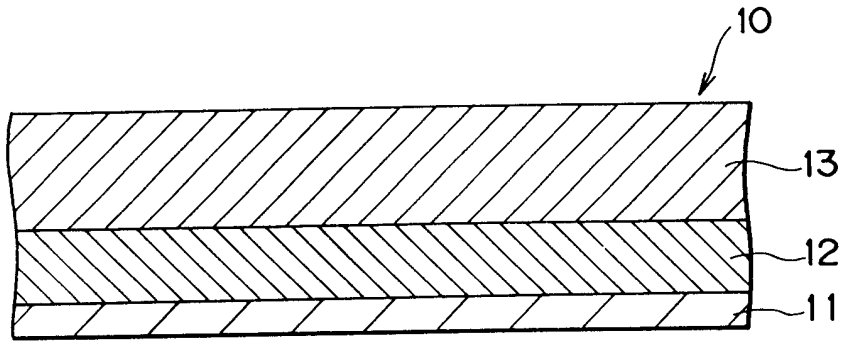


图 8

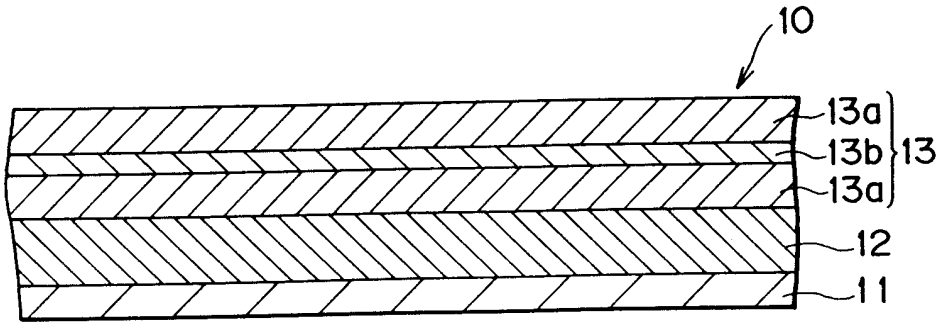


图 9

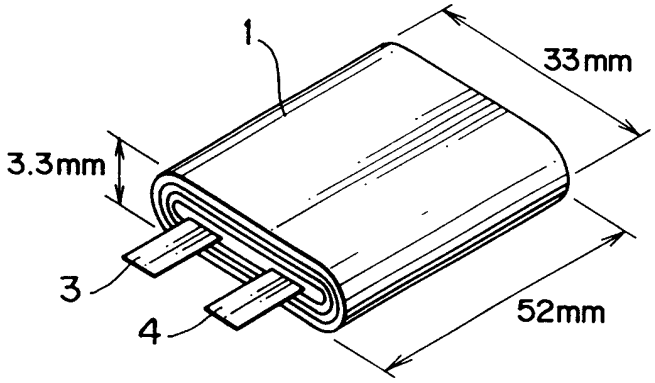


图 10

