

(21)申請案號：100115801

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 05 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)*

(30)優先權：2010/09/28 日本

2010-217321

(71)申請人：大日本網屏製造股份有限公司 (日本) DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：松田健 MATSUDA, TAKESHI (JP)；真田雅和 SANADA, MASAKAZU (JP)；平松
賢太 HIRAMATSU, KENTA (JP)；金村聖志 KANAMURA, KIYOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：9 共 36 頁

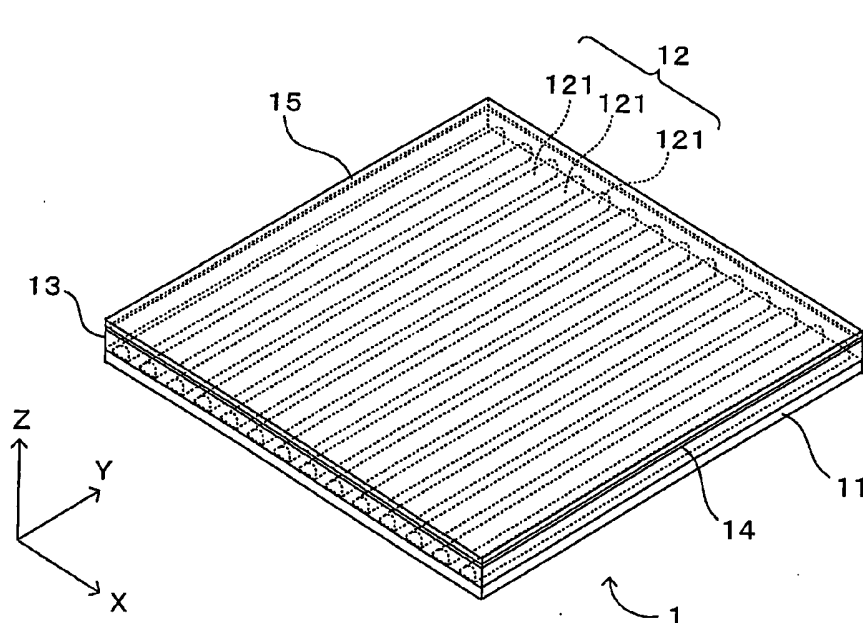
(54)名稱

鋰離子二次電池、車輛、電子機器及鋰離子二次電池之製造方法

LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, VEHICLE, ELECTRONIC DEVICE AND
MANUFACTURING METHOD OF LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明在於提供一種小型且電化學特性良好之鋰離子二次電池，及以優良之生產性製造該電池之技術。負極活性物質層 12 包含作為負極活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，而正極活性物質層 14 包含作為正極活性物質材料之 LiCoO_2 。又，固體電解質層 13 包含作為電解質材料之聚氧化乙烯與聚苯乙烯。從負極集電體 11 之表面觀察，構成負極活性物質層 12 之直線狀圖案 121 之表面之梯度小於 90 度。藉由如此之構成，可構成相對於活性物質之使用量之電容較大，且充放電特性亦良好之電池。



1：鋰離子二次電池

11：負極集電體

12：負極活性物質層

13：電解質層

14：正極活性物質層

15：正極集電體

121：負極活性物質之
直線狀圖案

(21)申請案號：100115801

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 05 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)*

(30)優先權：2010/09/28 日本

2010-217321

(71)申請人：大日本網屏製造股份有限公司 (日本) DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：松田健 MATSUDA, TAKESHI (JP)；真田雅和 SANADA, MASAKAZU (JP)；平松
賢太 HIRAMATSU, KENTA (JP)；金村聖志 KANAMURA, KIYOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：9 共 36 頁

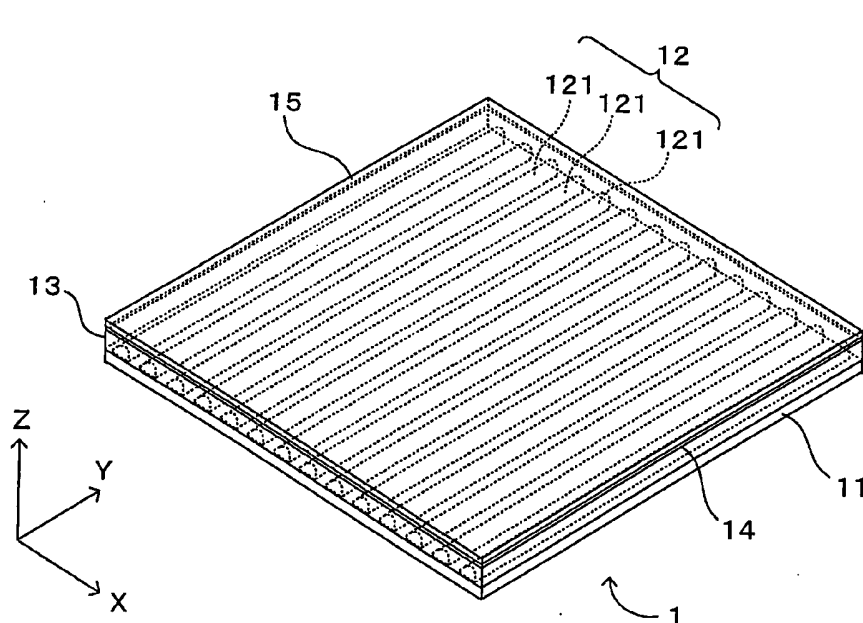
(54)名稱

鋰離子二次電池、車輛、電子機器及鋰離子二次電池之製造方法

LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, VEHICLE, ELECTRONIC DEVICE AND
MANUFACTURING METHOD OF LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明在於提供一種小型且電化學特性良好之鋰離子二次電池，及以優良之生產性製造該電池之技術。負極活性物質層 12 包含作為負極活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，而正極活性物質層 14 包含作為正極活性物質材料之 LiCoO_2 。又，固體電解質層 13 包含作為電解質材料之聚氧化乙烯與聚苯乙烯。從負極集電體 11 之表面觀察，構成負極活性物質層 12 之直線狀圖案 121 之表面之梯度小於 90 度。藉由如此之構成，可構成相對於活性物質之使用量之電容較大，且充放電特性亦良好之電池。



1：鋰離子二次電池

11：負極集電體

12：負極活性物質層

13：電解質層

14：正極活性物質層

15：正極集電體

121：負極活性物質之
直線狀圖案

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於於正負兩極活性物質之間介存電解質層而成之鋰離子二次電池、具備該電池之車輛及電子機器、以及該電池之製造方法。

【先前技術】

作為具有於正負兩極活性物質之間積層電解質層而成之構造之鋰離子二次電池，已知有使作為分別附著有正極活性物質及負極活性物質之集電體之金屬箔，介隔間隔件重合，且使電解液含浸於間隔件者。在此種電池之技術領域中，要求進一步小型化·大輸出化，為響應如此之要求，提案有各種之技術。

例如，於專利文獻1，揭示有以使正極活性物質層與電解質層之接觸面，及電解質層與負極活性物質層之接觸面為立體之凹凸構造的方式，藉由噴墨法於作為集電體之金屬箔上積層形成各功能層之技術。又，於專利文獻2，揭示有藉由經由配置於集電體上方之網格之真空蒸鍍法或濺鍍法，於集電體表面堆積柱狀活性物質薄膜作為二次電池用電極之構造。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2005-116248號公報(例如，段落0029)

[專利文獻2]日本特開2002-279974號公報(例如，圖1)

【發明內容】**[發明所欲解決之問題]**

然而，上述之專利文獻1及2雖揭示有能夠製造具有立體構造之電池之可能性，但用於製造期望之構造之電池之步驟複雜。又，關於所製造之電池之特性(電化學特性)並未詳細記載。如此，關於電化學特性良好，且可以優良之生產性製造之電池之具體的構造及其製造方法至今仍未實用化。

本發明係鑑於上述問題而完成者，其目的在於提供一種小型且電化學特性良好之鋰離子二次電池，及以優良之生產性製造該電池之技術。

[解決問題之技術手段]

為達成上述目的，本發明之鋰離子二次電池，其特徵為具有依序積層以下而成之構造：負極集電體層、包含作為活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之負極活性物質層、包含聚氧化乙烯及聚苯乙烯之固體電解質層、包含作為活性物質材料之 LiCoO_2 之正極活性物質層、及正極集電體層；上述負極活性物質層具有包含隔離配置於上述負極集電體層表面、且相互平行之複數個直線狀圖案之條紋構造；在上述直線狀圖案與上述負極集電體層之接觸點處，與上述負極活性物質層相切之切線與上述負極集電體層表面所成之角中、包含上述負極活性物質層之側之角小於90度。

細節容後述，若根據本申請案者等人所獲得之新的發現，則可以相對較少之製造步驟製造具有如上所述之組成

及構造之鋰離子二次電池，又，儘管小型·薄型，電化學特性卻依舊良好。具體而言，本發明之鋰離子二次電池具有高電容及良好之充放電特性。

此處，亦可例如在直線狀圖案與負極集電體層之接觸點處，以負極集電體層與固體電解質層接觸的方式構成。在如此之構成中，在接觸點附近夾有非常薄之負極活性物質層地使負極集電體層與固體電解質層對向，充放電特性尤其良好。

例如，正交於直線狀圖案之延設方向之剖面之直線狀圖案的剖面形狀之構成亦可為與負極集電體層接觸之部分之寬度為20 μm 至300 μm ，高度為10 μm 至300 μm ，高度對寬度之比為0.5以上。根據本申請案發明者等之實驗，於如此之尺寸形成負極活性物質層時，作為電池之性能尤其良好。

又，例如複數個直線狀圖案之各自中，除與負極集電體層接觸之部分外之表面亦可為平滑之曲面。具有包含固體電解質之電解質層之鋰離子二次電池由於不使用主要包含有機溶媒之電解液，故容易操作。在該情形下，若負極活性物質層之直線狀圖案之表面為平滑之曲面，則可使固體電解質層與負極活性物質層之密接性增高，使作為電池之性能穩定。

具有如上所述之構造之鋰離子二次電池考慮有各種之應用領域，例如可作為電動車等之各種車輛之電源，又，適用於具備以該鋰離子二次電池為電源進行動作之電子電路

部之各種電子機器。更具體而言，由於可以薄型構成高性能之電源，故能夠尤佳地適用於例如如IC卡般，具備保持電池與電子電路部之卡片型框體之電子機器。

又，為達成上述目的，本發明之鋰離子二次電池之製造方法，其特徵為具備以下步驟：第1步驟，於作為負極集電體層之基材之表面，形成含有作為負極活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 且包含相互隔離之平行之複數個直線狀圖案之條紋構造之負極活性物質層；第2步驟，藉由包含聚氧化乙烯及聚苯乙烯之固體電解質，形成一起覆蓋上述負極活性物質層之表面及未由上述負極活性物質層覆蓋之上述基材之露出表面的固體電解質層；及第3步驟，於上述固體電解質層之表面，積層含有作為正極活性物質材料之 LiCoO_2 之正極活性物質層、與正極集電體；且在上述第1步驟中，在上述直線狀圖案與上述負極集電體層之接觸點處，使與上述負極活性物質層相切之切線與上述負極集電體層表面所成之角中、包含上述負極活性物質層之側之角小於90度。

在如此構成之發明中，適宜地控制構成負極活性物質層之直線狀圖案之剖面形狀，藉此可以優良之生產性製造具有上述之條紋構造之特性良好之鋰離子二次電池。又，藉由如此之製造方法製造之鋰離子二次電池如上所述，為小型·薄型且電性特性良好者。

在上述之第1步驟中，亦可例如由噴嘴噴出含有負極活性物質材料之塗布液，並塗布於基材表面，從而形成負極

活性物質層。針對如此之所謂的噴嘴分配方式之塗布技術進行研究，適宜地調整塗布液之組成，從而可控制性良好地形成具有上述之條紋構造之負極活性物質層。再者，亦可使噴嘴相對於基材表面向特定方向相對移動將塗布液直線狀地塗布於基材表面。根據如此之構成，可形成直線寬度或高度穩定之圖案，從而可穩定製造性能良好之電池。

又，例如在第2步驟中，亦可於第1步驟中形成之積層基材與負極活性物質層而成之積層體之表面，塗布含有電解質材料之塗布液，從而形成固體電解質層。在本發明中，由於在直線狀圖案與負極集電體層之接觸點處，兩者之表面所成之角小於90度，故藉由塗布含有電解質材料之塗布液，可不會於集電體層、活性物質層及電解質層之接觸點形成空隙地積層該等。

[發明之效果]

根據本發明，使用分別含有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為負極活性物質、含有 LiCoO_2 作為正極活性物質、含有聚氧化乙烯與聚苯乙烯作為固體電解質之材料。且採用包含將負極活性物質層相互隔離配置之複數個直線狀圖案之條紋構造。與其同時，在直線狀圖案與負極集電體層之接觸點處，使與負極活性物質層相切之切線與負極集電體層表面所成之角小於90度。藉此，可提供一種小型且電化學特性良好，且生產性亦優良之鋰離子二次電池及具備該電池之各種機器。

【實施方式】

圖1A係顯示作為本發明之一實施形態之鋰離子二次電池

模組之剖面構造圖，圖1B係其之概觀立體圖。該鋰離子二次電池模組1具有於負極集電體11之表面依序積層負極活性物質層12、固體電解質層13、正極活性物質層14及正極集電體15之構造。在本說明書中，X、Y及Z座標方向分別如圖1A所示定義。

如圖1B所示，負極活性物質層12呈將沿著Y方向延伸之直線狀圖案121隔以一定間隔複數並列於X方向之直線與空間構造(條紋構造)。又，固體電解質層13係藉由固體電解質形成，其下面呈對應於負極活性物質層12之凹凸之凹凸形狀，另一方面，上面為大致平坦。

且如此，於大致平坦地形成之固體電解質層13積層正極活性物質層14及正極集電體15，從而形成鋰離子二次電池模組1。於該鋰離子二次電池模組1設置適當側片電極，或積層複數個模組，從而構成鋰離子二次電池。

此處，作為構成各層之材料，可分別使用例如銅箔、鋁箔作為負極集電體11、正極集電體15。又，可分別使用例如以 LiCoO_2 (LCO)為主體者作為正極活性物質，例如以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)為主體者作為負極活性物質。又，可使用例如聚氧化乙烯及聚苯乙烯，作為固體電解質層13。

具有如此之構成(組成及構造)之鋰離子二次電池模組1為薄型且容易彎曲。又，由於將負極活性物質層12設為具有圖示之凹凸之立體構造，使表面積相對於其體積增大，故可大幅取得與介隔薄固體電解質層13之正極活性物質層14之對向面積，獲得高效率·高輸出。如此，具有上述構

造之鋰離子二次電池為小型且可獲得高性能者。

其次，說明製造上述之鋰離子二次電池模組1之方法。先前，此種之模組係藉由積層對應於各功能層之薄膜材料而形成，而在本製造方法中，模組之高密度化具有有限界。又，在上述之專利文獻1所記載之製造方法中，步驟多且製造需花費時間，且難以進行各功能層間之分離。相對於此，在以下說明之製造方法中，可以較少之步驟，且使用既存之處理裝置，製造如上所述之構造之鋰離子二次電池模組1。

圖2係顯示圖1A之電池之製造方法之一例的流程圖。在該製造方法中，首先，準備作為負極集電體11之金屬箔，例如銅箔(步驟S101)。薄銅箔搬送或操作較難。因此，較佳為例如預先藉由將單面貼附於玻璃板或樹脂薄片等載體等，從而提高搬送性。

其次，藉由噴嘴分配法，其中例如使噴出塗布液之噴嘴相對於塗布對象面相對移動之噴嘴掃描法，於銅箔之一面塗布含負極活性物質材料之塗布液(步驟S102)。作為塗布液，可使用例如含有上述之負極活性物質之有機系LTO材料。塗布液中除負極活性物質以外，可使用混合有作為導電助劑之乙炔黑(AB)、或導電碳黑(Ketjen Black)，作為結著劑之聚偏氟乙烯(PVDF)、丁苯橡膠(SBR)、聚乙烯吡咯啉(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、或聚四氟乙烯(PTFE)，作為溶劑之N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等者。再者，在後述之實施例之試製所使用之塗布液中，係將LTO：AB：PVDF之

組成比大致設為8:1:1。

圖3A係從X方向觀察利用噴嘴掃描法之塗布之情況之圖，圖3B及圖3C係分別從Y方向、斜上方觀察相同之情況之圖。由於藉由噴嘴掃描法將塗布液塗布於基材之技術眾所周知，亦可在本方法中適用如此之已知技術，故就裝置構成省略說明。

在噴嘴掃描法中，係將穿設有1個或複數個用於噴出上述有機系LTO材料作為塗布液之噴出口311之噴嘴31，配置於銅箔11之上方。且一面從噴出口311噴出一定量之塗布液32，一面使噴嘴31以一定速度，相對於銅箔11向箭頭方向Dn相對掃描移動。藉此，使塗布液32沿著Y方向直線狀地塗布於銅箔11上。藉由於噴嘴31設置複數個噴出口311，可以1次掃描移動形成複數個條紋。因應需要，重複掃描移動，藉此可於銅箔11之整面直線狀地塗布塗布液。使其乾燥硬化，藉此於銅箔11之上面形成負極活性物質之直線狀圖案121。又，亦可於塗布後進行加熱促進乾燥，或於塗布液添加光硬化性樹脂，於塗布後進行光照射使其硬化。

在該時點，係呈負極活性物質層12相對於大致平坦之銅箔11之表面局部隆起之狀態。相較於單純使上面平坦的方式塗布塗布液之情形，可使相對活性物質之使用量之表面積增大。因此，可使與後形成之正極活性物質之對向面積增大，從而獲得高輸出。

繼續說明圖2之流程圖。藉由適宜之塗布方法，例如刮

刀塗布法或棒塗層法，對如此形成之於銅箔11積層負極活性物質層12而成之積層體之上面，塗布電解質塗布液(步驟S103)。作為電解質塗布液，可使用混合有上述之高分子電解質材料，例如聚氧化乙烯、聚苯乙烯等之樹脂、作為載體鹽之例如 LiPF_6 及作為溶劑之例如二甘醇碳酸酯等者。作為此處之塗布方法並不限定於上述，較佳為可使塗布後之表面大致平坦之方法。

其次，積層正極活性物質層14及作為正極集電體之鋁箔15。此處，說明其中一例。首先，於作為正極集電體之鋁箔15預先塗布包含正極活性物質之塗布液，於鋁箔15之表面形成大致相同之正極活性物質層14。作為含有正極活性物質之塗布液，可使用例如混合有上述之正極活性物質、作為導電助劑之例如乙炔黑、作為結著劑之SBR、作為分散劑之羧甲基纖維素(CMC)及作為溶劑之純水等之水系LCO材料。又，作為塗布方法，除上述之刮刀塗布法或棒塗層法以外，可適宜採用如旋轉塗布法般，可於平面上形成平坦之膜之眾所周知之塗布方法。

且，在步驟S103中，在所塗布之電解質塗布液硬化前，貼合形成有正極活性物質層14之鋁箔15，使正極活性物質層14與電解質塗布液密接(步驟S104)。此時，為進一步提高密接性，亦可於鋁箔15表面之正極活性物質層14預先塗布電解質塗布液。

藉此，形成依序積層有負極集電體11、負極活性物質層12、固體電解質層13、正極活性物質層14及正極集電體15

而成之鋰離子二次電池模組1。再者，除上述方法以外，亦可例如在塗布電解質塗布液後，使其硬化形成固體電解質層13後，塗布含有正極活性物質之塗布液，形成正極活性物質層14，進而貼合正極集電體15。

其次，一面參照圖4至圖7C，一面詳細地說明鋰離子二次電池模組1之負極活性物質層之構造。圖4係顯示負極活性物質層之剖面形狀之放大剖面圖。又，圖5A、圖5B、圖6A及圖6B係顯示本實施形態之電池之特性之實測資料的圖表。又，圖7A、圖7B及圖7C係模式性顯示本發明之電池之構造、與先前之電池模組之構造的差異之圖。

如圖1B所示，本實施形態之負極活性物質層12具有於Y方向延伸之複數個直線狀圖案121於X方向相互隔離配置之島狀構造。圖4顯示有以X-Z平面切斷之直線狀圖案121之剖面。如圖4所示，直線狀圖案121之表面向上(Z方向)呈凸之平滑之曲面。

本申請案發明者等試製之電池模組1之各部分之代表性尺寸係直線狀圖案121之寬度Da為大約170 μm ，高度Ha為大約100 μm 。又，鄰接之直線狀圖案121、121間之距離S為大約160 μm 。又，固體電解質層13之厚度Hd為大約200 μm 。

又，在圖4中由符號 θ 所示之負極集電體11、負極活性物質之直線狀圖案121及固體電解質層13三者相互接觸之「接觸點」P之「接地角」小於90度。在本說明書中，接觸點P是指直線狀圖案121從負極集電體11立起之位置。

又，接地角 θ 是指接觸點P之直線狀圖案121表面之梯度、換而言之，為在接觸點P處，與直線狀圖案121相切之切線與負極集電體層11所成之角中，包含直線狀圖案121之側之角。

本申請案發明者等在各種實驗之結果，發現若由以使該接地角 θ 小於90度之值(在該例中為約60度)的方式形成之直線狀圖案121構成負極活性物質層12，則可獲得作為電池之良好之特性。具體而言，本申請案發明者等在常溫(30℃)下，首次成功製作了同時具有良好之充放電特性及高電容之電池。以下所揭示之實測結果均為在常溫(30℃)下測定者。

試製之電池模組1係使用分別以銅箔作為負極集電體11，以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主體者作為負極活性物質層12；於高分子材料(聚氧化乙烯及聚苯乙烯)含有作為載體鹽之 LiPF_6 者作為固體電解質層13；以 LiCoO_2 為主體者作為正極活性物質層14，且以鋁箔作為正極集電體層15者。

圖5A及圖5B顯示有在試製之電池模組1中經實測之循環伏安圖。更詳細而言，圖5A係顯示在具有上述之尺寸之本實施形態之電池模組1中之實測結果(CV曲線)。又，圖5B係另行準備之比較例之實測結果。該比較例各功能層之組成與本實施形態相同，但並非為如本實施形態般之條紋構造，而是於負極集電體層表面形成有厚度大致相同之負極活性物質膜者，其膜厚為大約43 μm 。

具體而言，使對電池模組施加之電壓慢慢增加後逐漸減

少，測定其間之電流密度。施加電壓之最大值係設為理論上不會破壞電池之3 V。在圖5A、圖5B及後面之圖6A、圖6B中，實線箭頭表示施加電壓增大時，即，充電時之繪圖，另一方面，虛線箭頭表示施加電壓降低時，即放電時之繪圖。

在圖5A及圖5B所示之循環伏安圖中，本實施形態之電池模組1與比較例並無大差異。即，如圖5A一點鏈線A所示，觀察到充電時(實線箭頭)之曲線之上升及放電時(虛線箭頭)之曲線之下降，施加電壓在大約2.35 V附近。此電壓相當於該電池模組之電動勢。再者，若能確認在分別以假想線B1、B2表示之各電位之中間值，即半波電位之位置曲線之上升、下降，則亦可將此時之電位設為電動勢。在本次之結果中，如此求得之值亦與上述之值(2.35 V)大致一致。

所獲得之電動勢之值2.35 V與從正極活性物質(LCO)與負極活性物質(LTO)之組合獲得之理論上之電動勢一致。根據圖5A，可確認本實施形態之電池模組1產生與理論值相同之電動勢。

所獲得之電流密度在本實施形態與比較例中大致相同。然而，負極活性物質(LTO)之使用量在比較例中為10.26 mg/cm²，與此相對在採用條紋構造之本實施形態中為4.08 mg/cm²，約為其40%左右。因此，若從負極活性物質之利用效率來看，本實施形態相較於比較例，具有大約2.5倍之高度。這表示本實施形態之構造之電池只需要很少之活

性物質之使用量即可獲得相同之理論電流密度。再者，在重複複數次進行之測定中(各圖中，將3次測定結果分別設為「1st」、「2nd」、「3rd」)，未發現顯著之差。

圖6A及圖6B顯示充放電特性，圖6A顯示本實施形態之實測結果，而圖6B顯示與上述相同之比較例之實測結果。從電流源對電池施予電流密度一定之電流，測定電池之動作電壓之變化。於注入電流之充電時，時間與動作電壓一起上升。而當電池之動作電壓一達到3 V時，使電流之方向反轉。由於動作電壓轉變成降低，故在動作電壓降低至1 V為止進行測定。充放電之電容係對從放電開始至動作電壓變成1 V為止之時間乘以電流密度，並將其除以活性物質之使用量，藉此求得每1 g活性物質使用量之電容。在圖6B所示之比較例中，以0.1 C放電速率下電容為25 mAh至40 mAh左右，與此相對，在圖6A所示之本實施形態中，以更嚴格之0.3 C放電速率，可獲得60 mAh至80 mAh左右之高電容。

如此，確認本實施形態之鋰離子二次電池模組1兼具高電容與良好之充放電特性。

再者，根據本申請案發明者等之發現，獲得作為電池良好之特性之各部分之尺寸之較佳範圍大概如下所示。即，直線狀圖案121之寬度Da為20 μm 至300 μm ，其高度Ha為大約10 μm 至300 μm ，且剖面之縱橫比，即高度Ha相對於寬度Da之比較佳為0.5以上。

針對本實施形態之電池顯示良好之特性之理由，本申請

案發明者等如下般考慮。如圖7A所示，考慮有於本實施形態之鋰離子二次電池模組1連接外部直流電源Vc，對正極集電體15施予較負極集電體11高之電位之情形。該狀態，相當於由外部直流電源Vc將鋰離子二次電池模組1進行充電之情形。此時，正極活性物質14內之鋰原子釋放電子(圖中以「 e^- 」表示)成為鋰離子(圖中以「 Li^+ 」表示)，在固體電解質層13內泳動到達至負極活性物質層12(直線狀圖案121)。且經由負極集電體11，與供給至負極活性物質層12之電子再結合。如此將鋰原子存儲於負極活性物質層12，從而若從外部觀察，鋰離子二次電池模組1在充電。

在本實施形態中，接觸點P之接地角 θ 小於90度。因此，直線狀圖案121之厚度在接觸點P處極小。尤其在本實施形態中，由於在接觸點P處，負極集電體11與固體電解質層13接觸，故厚度為零，隨著與接觸點P遠離而厚度逐漸增大。因此，在接觸點P之附近，負極集電體11與固體電解質層13夾著非常薄之負極活性物質層12而對向。因此，由於在負極活性物質層12內鋰離子與電子會再結合，故只需要很短的移動距離。相反的，負極活性物質層12內之鋰原子在釋放電子之放電時亦相同。其係認為有助於充放電特性之提高。另一方面，在與接觸點P遠離之區域內，由於負極活性物質層12具有充分之厚度，故可存儲較多之鋰原子，從而可獲得大電容。如此，本實施形態之鋰離子二次電池模組1可同時實現良好之充放電特性與大電容。

在上述之先前技術之電池中，亦考慮有例如如圖7B所

示，藉由極薄地形成負極活性物質層而可獲得良好之充放電特性。然而，由於在如此之構成中所使用之負極活性物質之量(體積)較少，故可存儲之鋰原子之量有限，而難以高電容化。又，如圖7C所示，若加厚負極活性物質層，則可增加電容。但在接地角 θ 為90度或90度以上之情形，由於在負極活性物質層內之離子或電子之移動距離變長，故使得充放電特性劣化。

又，尤其是在藉由塗布含有電解質材料之塗布液而形成固體電解質層之情形，若接地角 θ 為90度以上，則塗布液無法順利地繞入負極集電體與負極活性物質之接觸點，於接觸點P有產生空隙之虞。相對於此，若如本實施形態般，將接地角 θ 設為小於90度，則電解質材料可確實地繞入於負極集電體與負極活性物質之接觸點。藉此，可使負極集電體、負極活性物質及固體電解質在接觸點P相互接觸，從而可如上所述獲得特性優良之電池。

如上所述，在本實施形態中，在依序積層負極集電體11、負極活性物質層12、固體電解質層13、正極活性物質層14及正極集電體15而成之鋰離子二次電池模組1中，分別以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主材料作為負極活性物質、以聚氧化乙烯及聚苯乙烯為主材料作為固體電解質、以 LiCoO_2 為主材料作為正極活性物質使用。且將負極活性物質層12設為配置有複數個直線狀圖案121之條紋構造。且使直線狀圖案121相對於負極集電體11之接地角 θ 小於90度。藉由如此之構造，可構成在常溫下動作、高電容且充放電特性亦良好之

電池。

此處，構成負極活性物質層12之直線狀圖案121，係藉由使噴出含有負極活性物質之塗布液之噴嘴31相對於基材(負極集電體11)表面於Y方向相對移動而形成者。在如此之利用所謂的噴嘴掃描法之圖案形成中，可以短時間、控制性良好地形成相互平行之複數個直線狀圖案，亦可形成微細之圖案。因此，可以優良之生產性且低製造成本製造電性特性良好且穩定之電池。

又，將直線狀圖案121之表面設為無銳角之平滑的曲面，從而可提高負極集電體11及負極活性物質層12所形成之負極側構造體與固體電解質層13之密接度。藉此，可構成不易受到例如因彎曲電池模組而使得該等之界面剝離等之損傷、特性穩定之電池。藉此，可構成能夠彎曲之電池，對各種形狀之容器之收納亦變得容易。且上述之利用噴嘴掃描法之塗布係尤其適宜形成具有如此之剖面形狀之直線狀圖案121的方法。

其次，說明如上所述構成之電池之用途。由於本實施形態之鋰離子二次電池模組1係在常溫下為高電容且充放電特性良好者，故如下所示例，考慮對各種機器之應用。再者，以下係示例能夠應用本實施形態之電池之機器之態樣之一部分，本發明之電池之適用範圍並不限定於此。

圖8係模式性顯示作為搭載有本發明之電池之機器之一例的車輛，具體而言係電動車之圖。該電動車70具備車輪71、驅動該車輪71之馬達72、及對該馬達72供給電力之電

池73。作為該電池73，可採用串並聯連接有多個上述之鋰離子二次電池模組1之構成。如此構成之電池73由於小型、具有高電流供給能力，且可進行短時間內之充電，故適宜作為電動車70等之車輛之驅動用電源。

圖9係模式性顯示作為搭載有本發明之電池之機器之另一例的電子機器，具體而言為IC卡(智慧卡)之圖。該IC卡80具備藉由相互重合而構成卡片型封裝體之1對框體81、82、收容於該框體內之電路模組83及作為該電路模組83之電源之電池84。其中，電路模組83具備用於與外部通信之環狀天線831，與包含執行經由該天線831與外部機器進行資料交換及各種運算、記憶處理之積體電路(IC)的電路塊832。又，作為電池84，亦可使用具備1組或複數組上述之鋰離子二次電池模組1者。

根據如此之構成，相較於其自身不具備電源之一般之IC卡，可擴大與外部機器之可通信距離，且可進行更複雜之處理。由於本發明之電池84係小型、薄型且可獲得大電容，故能夠較佳地適用於如此之卡片型機器。

除此以外，對電動輔助自行車、電動工具、機械人等之機械類，或個人電腦、行動電話、行動型音樂播放器、數位相機、攝像機等之移動機器、遊戲機、可攜式測定機器、通信機器及玩具等各種之電子機器，亦可採用本發明之電池。

如上所說明，在上述實施形態中，圖2之流程圖之步驟S101及S102相當於本發明之「第1步驟」，另一方面，步驟S103相當於本發明之「第2步驟」。又，步驟104相當於本

發明之「第3步驟」。且，本實施形態之噴嘴31係作為本發明之「噴嘴」發揮功能。

又，上述實施形態之電動車70相當於本發明之「車輛」。再者，上述實施形態之IC卡80相當於本發明之「電子機器」。其中，框體81、82作為本發明之「框體」，電路模組83作為本發明之「電子電路部」分別發揮功能。

再者，本發明並不限定於上述之實施形態，只要不脫離其主旨之範圍內，除上述者以外，可進行各種之變更。例如，在上述實施形態中，負極活性物質層係以利用噴嘴掃描法之塗布形成，而固體電解質層係以利用刮刀塗布法或棒塗層法之塗布形成。然而，各層之形成方法並不限定於此，可適用眾所周知之各種塗布方法。

又，在上述實施形態中，係藉由對包含負極集電體、負極活性物質層及固體電解質層之積層體，貼合另行形成之包含正極活性物質層及正極集電體之積層體，製造電池，但並不限定於此。例如，亦可於包含負極集電體、負極活性物質層及固體電解質層之積層體，塗布包含正極活性物質材料之塗布液，形成正極活性物質層，並對其貼合正極集電體。

[產業上之可利用性]

由於本發明之鋰離子二次電池兼具小型・薄型仍高電容，與良好之充放電特性，且生產性亦優良，故可較佳地適用於搭載電池之車輛或各種電子機器。

【圖式簡單說明】

圖 1A 係顯示本發明之電池之一實施形態之鋰離子二次電池模組之剖面構造圖。

圖 1B 係本實施形態之鋰離子二次電池模組之概觀立體圖。

圖 2 係顯示圖 1A 之電池之製造方法之一例的流程圖。

圖 3A 係從 X 方向觀察利用噴嘴掃描法之塗布之情況之圖，圖 3B 及圖 3C 係分別從 Y 方向、斜上方觀察相同之情況之圖。

圖 4 係顯示負極活性物質層之剖面形狀之放大剖面圖。

圖 5A、圖 5B、圖 6A 及圖 6B 係顯示本實施形態之電池之特性之實測資料的圖表。

圖 7A、圖 7B 及圖 7C 係模式性顯示本發明之電池之構造與先前之電池模組之構造的差異之圖。

圖 8 係模式性顯示作為搭載有本發明之電池之機器之一例的電動車之圖。

圖 9 係模式性顯示作為搭載有本發明之電池之機器之另一例的 IC 卡之圖。

【主要元件符號說明】

1、53、74	鋰離子二次電池
11	(作為負極集電體之)銅箔
12	負極活性物質層
13	電解質層
14	正極活性物質層
15	(作為正極集電體之)鋁箔

31	噴嘴
32	負極活性物質塗布液
70	電動車(車輛)
80	IC卡(電子機器)
81、82	卡片框體(框體)
83	電路模組(電子電路部)
121	(負極活性物質之)直線狀圖案

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100 115 801

※申請日： 100.5.5

※IPC 分類： H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池、車輛、電子機器及鋰離子二次電池之製造方法

LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, VEHICLE, ELECTRONIC
DEVICE AND MANUFACTURING METHOD OF LITHIUM-ION
SECONDARY BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明在於提供一種小型且電化學特性良好之鋰離子二次電池，及以優良之生產性製造該電池之技術。負極活性物質層12包含作為負極活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，而正極活性物質層14包含作為正極活性物質材料之 LiCoO_2 。又，固體電解質層13包含作為電解質材料之聚氧化乙烯與聚苯乙烯。從負極集電體11之表面觀察，構成負極活性物質層12之直線狀圖案121之表面之梯度小於90度。藉由如此之構成，可構成相對於活性物質之使用量之電容較大，且充放電特性亦良好之電池。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池，其特徵為：

具有依序積層以下而成之構造：負極集電體層、包含作為活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之負極活性物質層、包含聚氧化乙烯及聚苯乙烯之固體電解質層、包含作為活性物質材料之 LiCoO_2 之正極活性物質層、及正極集電體層；

上述負極活性物質層具有包含隔離配置於上述負極集電體層表面且相互平行之複數個直線狀圖案之條紋構造；

在上述直線狀圖案與上述負極集電體層之接觸點處，與上述負極活性物質層相切之切線與上述負極集電體層表面所成之角中、包含上述負極活性物質層之側之角小於90度。

2. 如請求項1之鋰離子二次電池，其中在上述直線狀圖案與上述負極集電體層之接觸點處，上述負極集電體層與上述固體電解質層接觸。
3. 如請求項2之鋰離子二次電池，其中正交於上述直線狀圖案之延設方向之剖面之上述直線狀圖案的剖面形狀，其與上述負極集電體層接觸之部分之寬度為20 μm 至300 μm ，其高度為10 μm 至300 μm ，上述高度對上述寬度之比為0.5以上。
4. 如請求項1之鋰離子二次電池，其中在上述直線狀圖案中，與上述負極集電體層接觸之部分除外之表面為平滑

之曲面。

5. 一種車輛，其特徵為搭載如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池。

6. 一種電子機器，其特徵為包含：

如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池，及

以上述鋰離子二次電池為電源而動作之電子電路部。

7. 如請求項6之電子機器，其具備保持上述鋰離子二次電池與上述電子電路部之卡片型框體。

8. 一種鋰離子二次電池之製造方法，其特徵為包含以下步驟：

第1步驟，於作為負極集電體層之基材之表面，形成含有作為負極活性物質材料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 且包含相互隔離之平行之複數個直線狀圖案之條紋構造的負極活性物質層；

第2步驟，藉由包含聚氧化乙烯及聚苯乙烯之固體電解質，形成一起覆蓋上述負極活性物質層之表面及未由上述負極活性物質層覆蓋之上述基材之露出表面的固體電解質層；及

第3步驟，於上述固體電解質層之表面，積層含有作為正極活性物質材料之 LiCoO_2 之正極活性物質層，及正極集電體；且

在上述第1步驟中，在上述直線狀圖案與上述負極集電體層之接觸點處，使與上述負極活性物質層相切之切線與上述負極集電體層表面所成之角中、包含上述負極

活性物質層之側之角小於90度。

9. 如請求項8之鋰離子二次電池之製造方法，其中在上述第1步驟中，使含有上述負極活性物質材料之塗布液從噴嘴噴出並塗布於上述基材表面，而形成上述負極活性物質層。
10. 如請求項9之鋰離子二次電池之製造方法，其中在上述第1步驟中，使上述噴嘴相對於上述基材表面於特定方向相對移動，並將上述塗布液直線狀地塗布於上述基材表面。
11. 如請求項8至10中任一項之鋰離子二次電池之製造方法，其中在上述第2步驟中，在上述第1步驟中形成之積層上述基材與上述負極活性物質層而成之積層體之表面，塗布含有上述固體電解質之材料之塗布液而形成上述固體電解質層。

八、圖式：

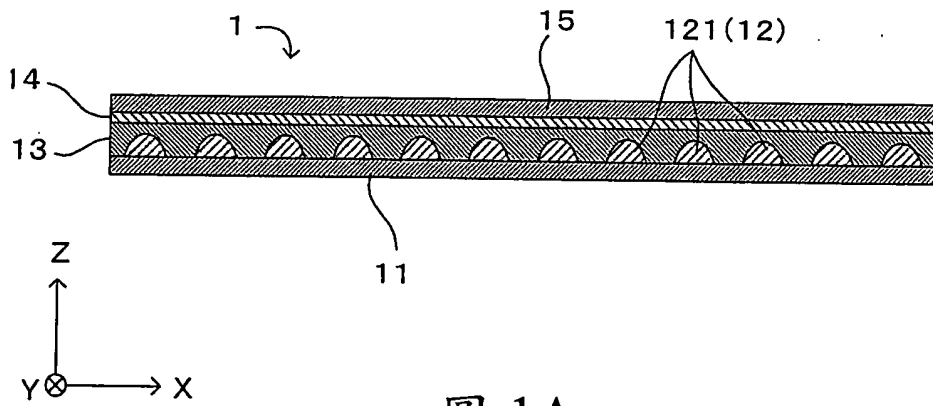


圖 1A

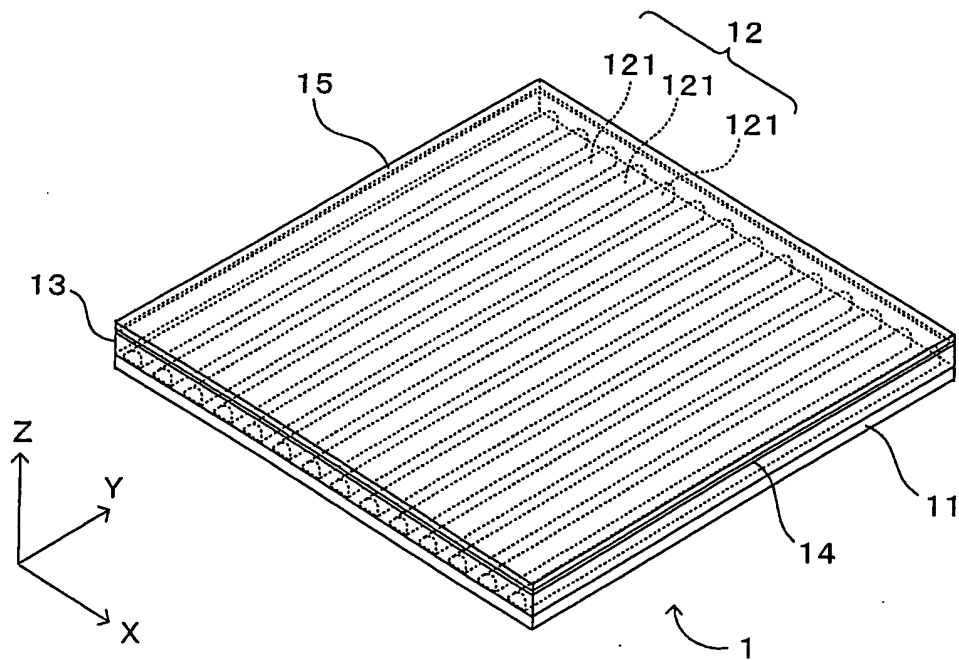


圖 1B

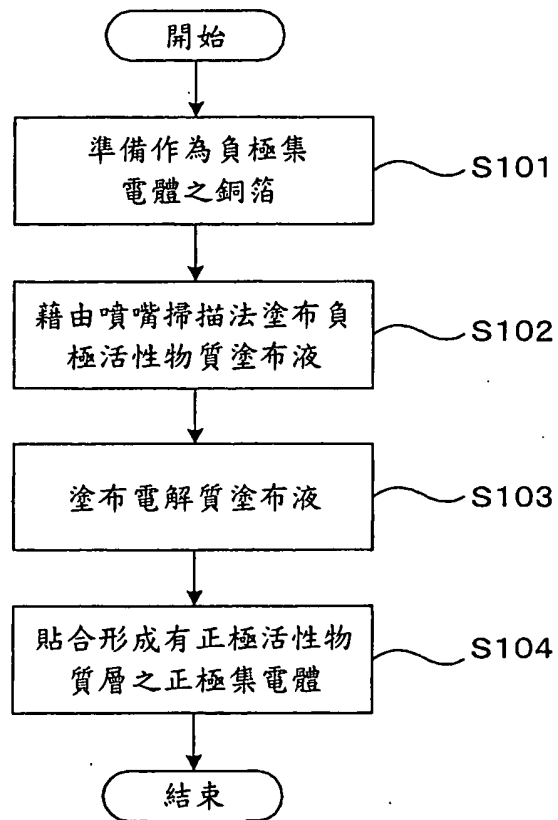


圖 2

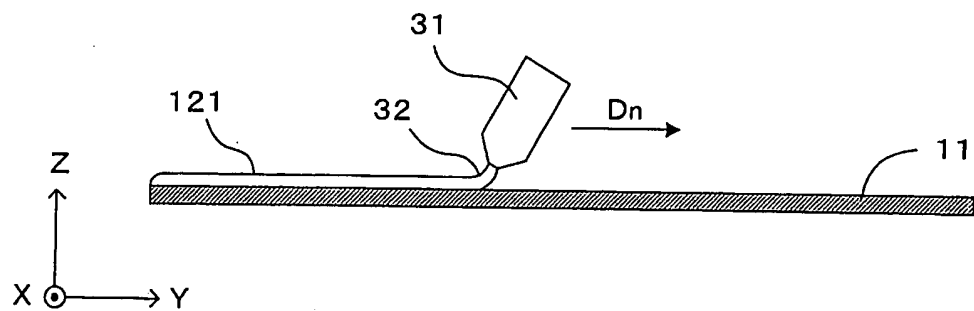


圖 3A

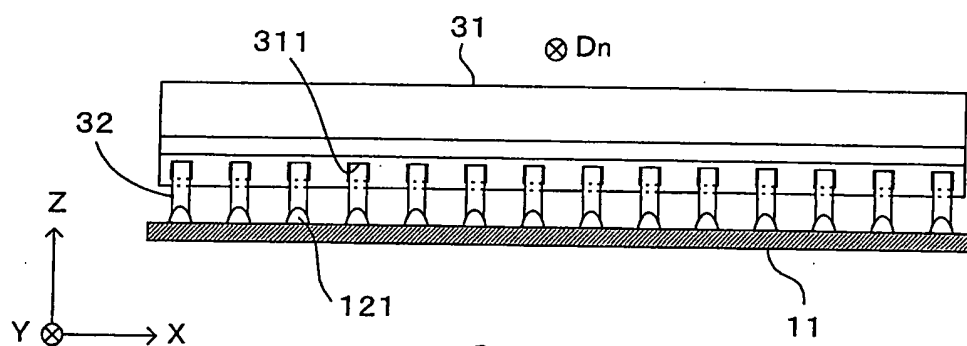


圖 3B

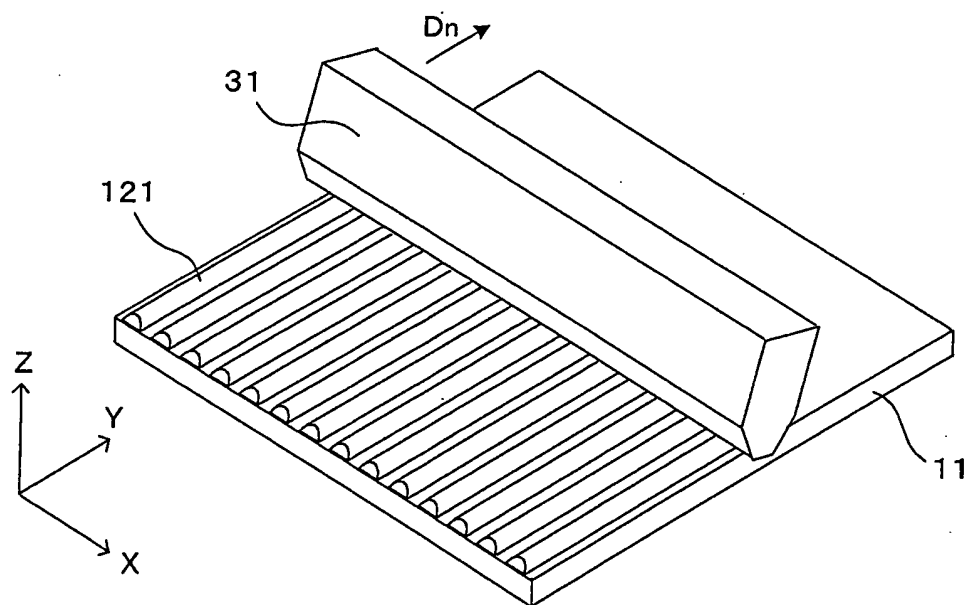


圖 3C

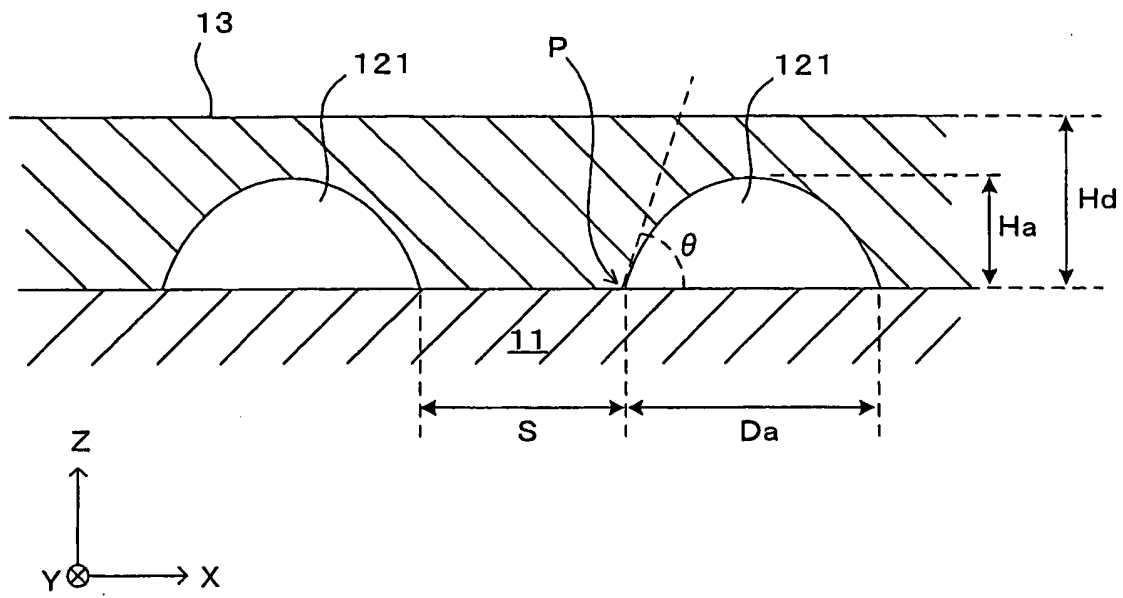


圖 4

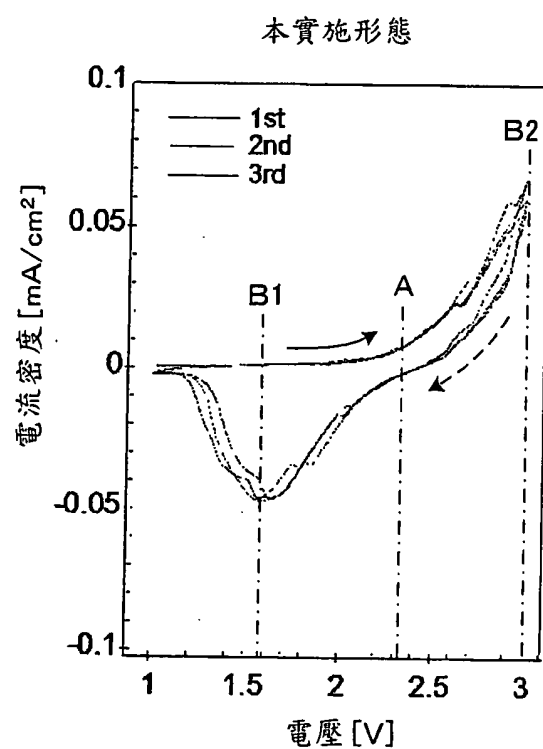


圖 5A

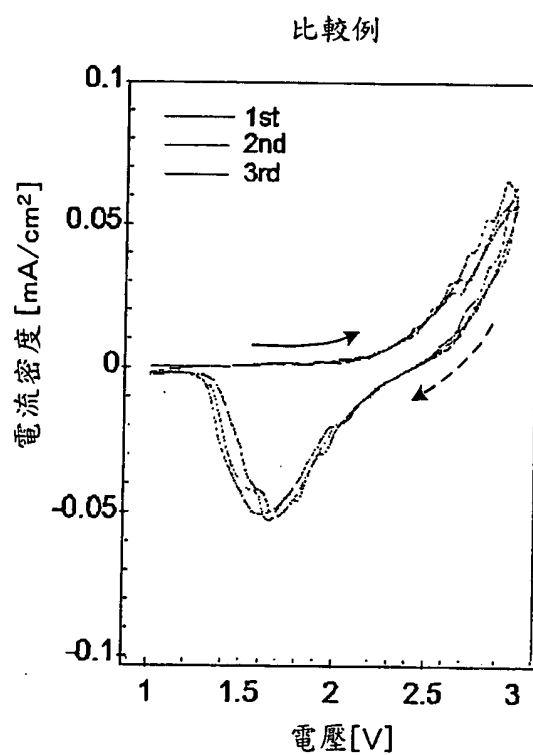


圖 5B

本實施形態

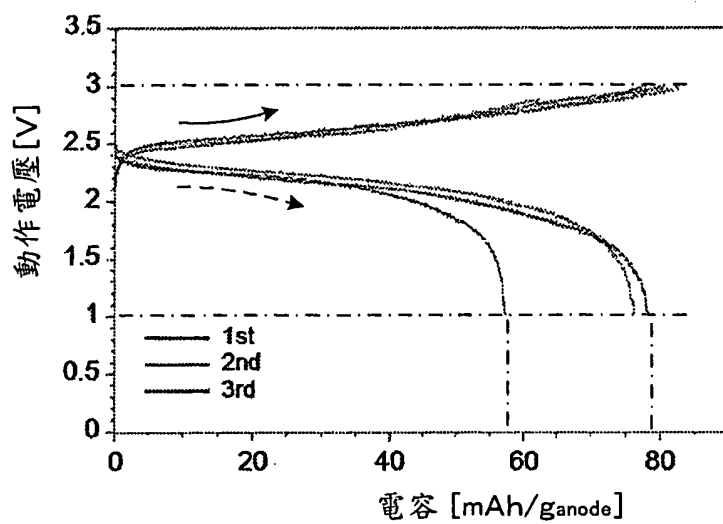


圖 6A

比較例

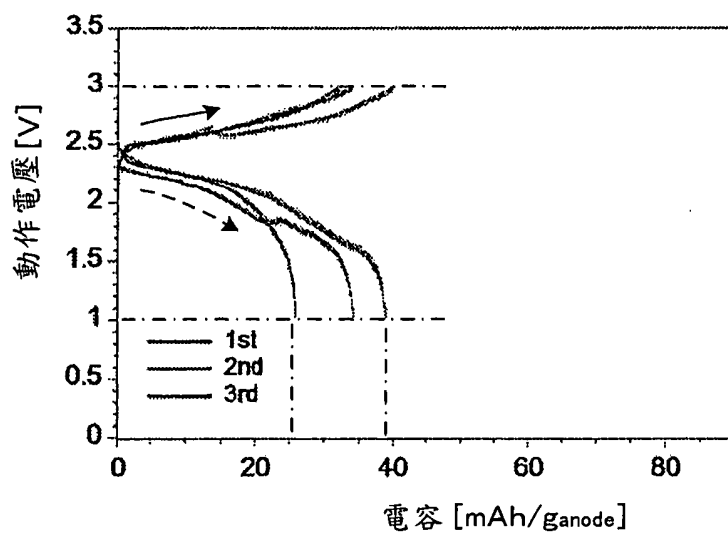
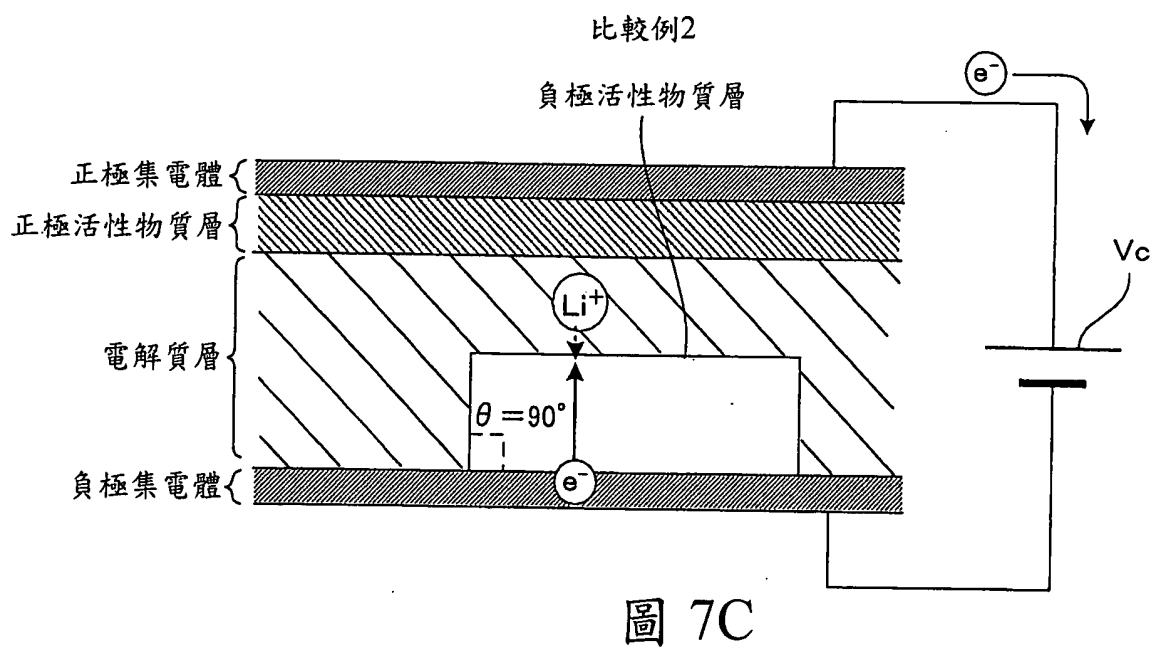
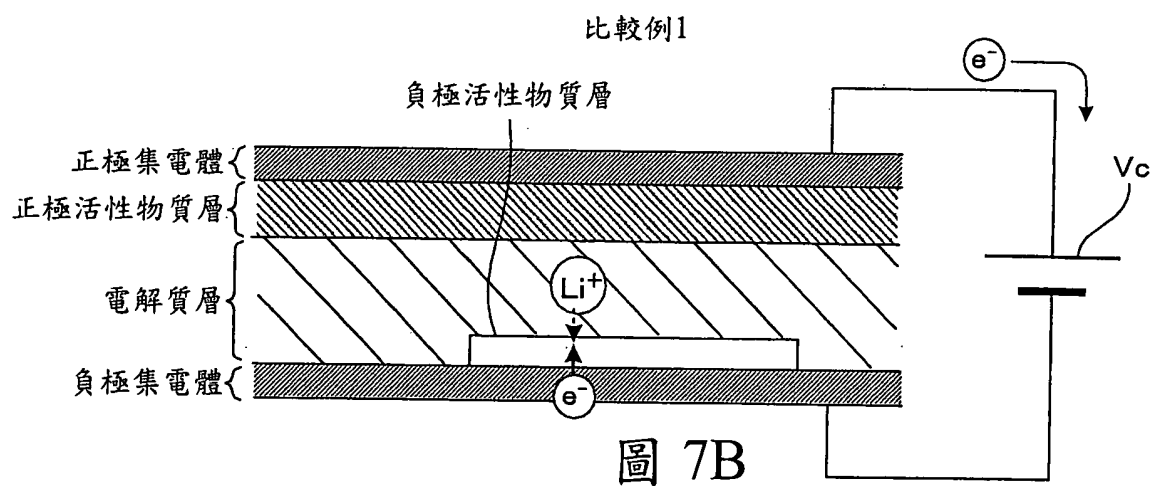
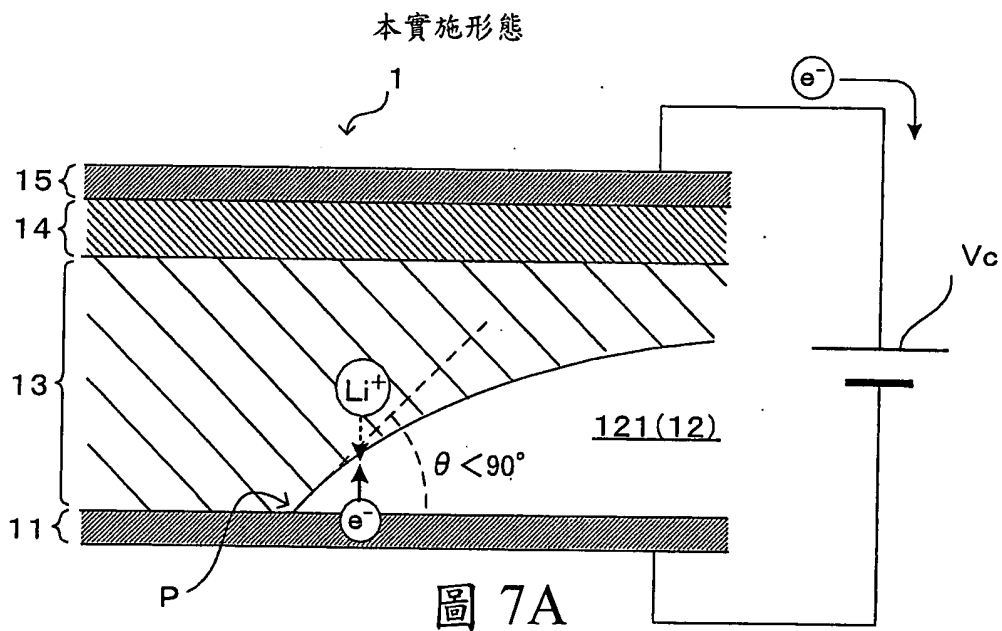


圖 6B



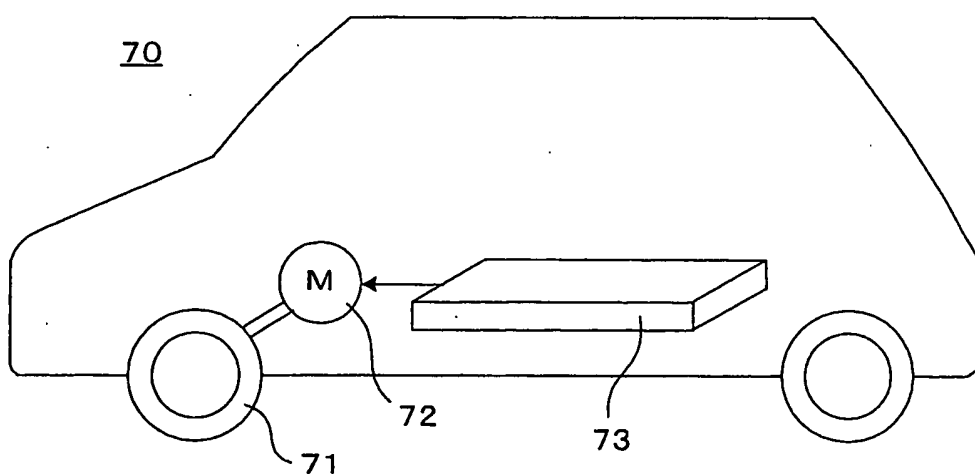


圖 8

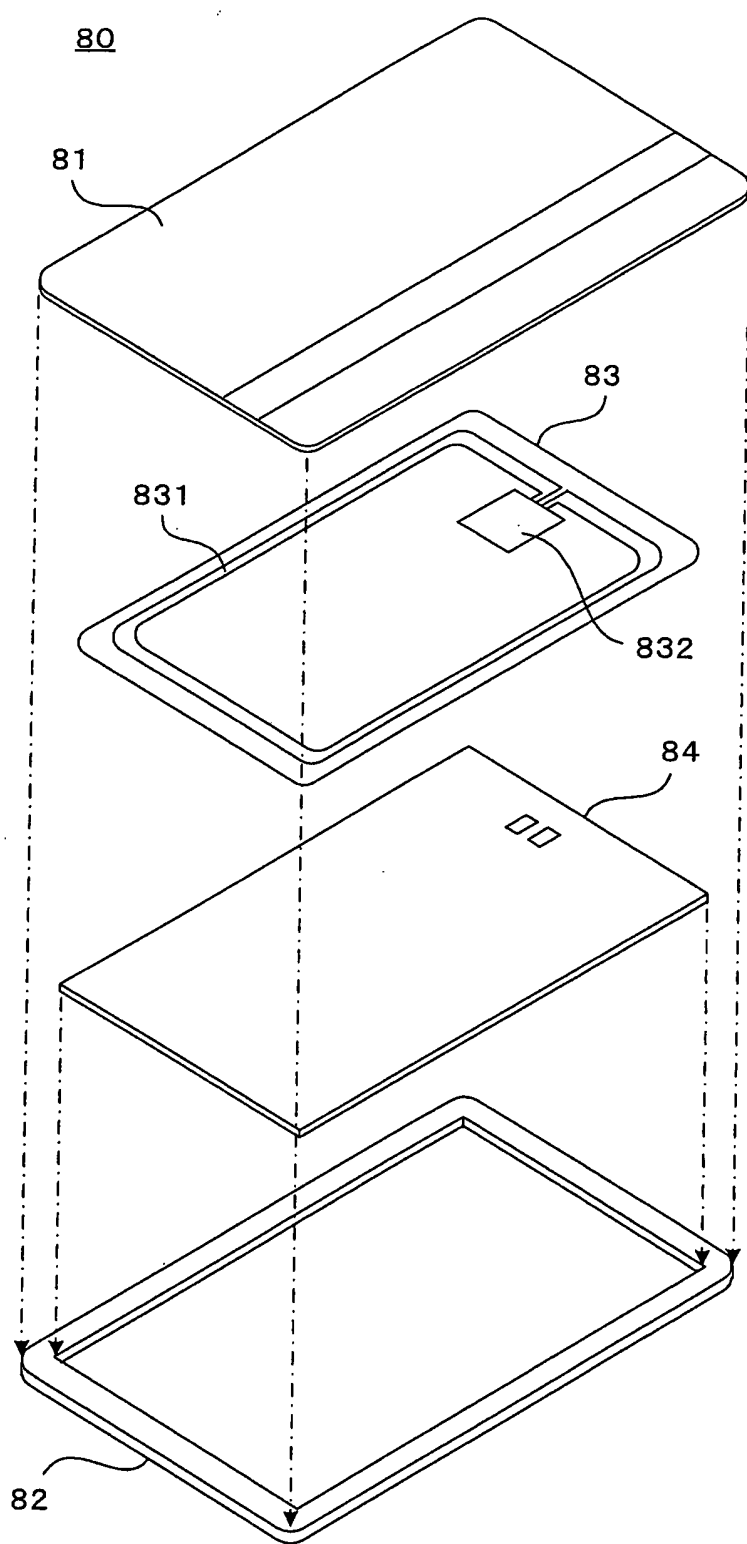


圖 9

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1B) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	鋰離子二次電池
11	負極集電體
12	負極活性物質層
13	電解質層
14	正極活性物質層
15	正極集電體
121	負極活性物質之直線狀圖案

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)