

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 2/16

H01M 10/40



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01112218.8

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1197181C

[22] 申请日 2001.3.30 [21] 申请号 01112218.8

[30] 优先权

[32] 2000.3.31 [33] JP [31] 98409/2000

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 砂野泰三

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

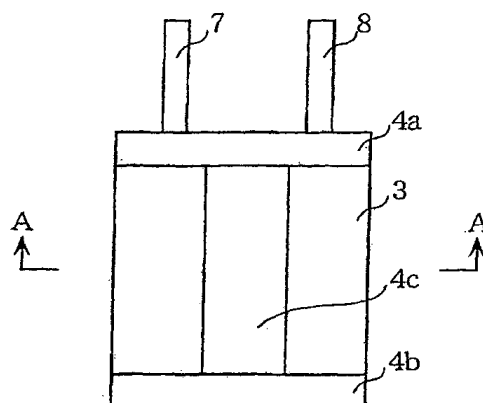
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 4 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池及其制造方法

[57] 摘要

在具有介入隔膜将能够吸收、放出锂离子的正极和负极卷绕成扁平螺旋状的电极体,同时该电极体容纳在叠片外装体内,而且在上述正极和上述隔膜之间存在含非水电解液的凝胶状聚合物,由该凝胶状聚合物粘接正极和隔膜的结构非水电解质二次电池中,由上述凝胶状聚合物粘接的正极和隔膜的粘接强度是 0.02N/10mm 以上。该电池过充电发生气体时,由于防止正极和隔膜粘接部剥离引起电池破裂,故能提高安全性。



ISSN 1008-4274

1. 非水电解质二次电池，它是在具有介入隔膜将能够吸收、放出锂离子的正极和负极进行叠层的电极体的同时，该电极体容纳在由电池内压的上升而变形的装体内，而且在上述正极和上述隔膜之间存在含有非水电解液的凝胶状聚合物，利用该凝胶状聚合物粘接正板和隔膜的构造的非水电解质二次电池，其特征在于，利用上述凝胶状聚合物粘接的正极和隔膜的粘接强度是 0.0213N/10mm 以上 0.0283N/10mm 以下。

2. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，作为上述电极体，使用介入隔膜将正极和负极卷绕成扁平螺旋状的电极体。

3. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，作为由于上述电池内压上升而变形的装体，使用叠片装体。

4. 权利要求 2 所述的非水电解质二次电池，其中，作为由于上述电池内压上升而变形的装体，使用叠片装体。

5. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，上述隔膜的气孔率是 40-60%，而且，上述凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是 5 质量%以上 30%质量以下。

6. 权利要求 3 所述的非水电解质二次电池，其中，上述隔膜的气孔率是 40-60%，而且，上述凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是 5 质量%以上 30%质量以下。

7. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池，其中，上述隔膜的气孔率是 45-60%，而且，上述凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是 5 质量%以上不到 30 质量%。

8. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池，其中，上述隔膜的气孔率是 45-60%，而且，上述凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是 5 质量%以上不到 30 质量%。

9. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

10. 权利要求 2 所述的非水电解质二次电池，其中，上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

11. 权利要求 3 所述的非水电解质二次电池，其中，上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

12. 权利要求 4 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

13. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

5 14. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

15. 权利要求 7 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

10 16. 权利要求 8 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述凝胶状聚合物的氧化电位基于 Li/Li^+ 是 4.8V 以上。

17. 非水电解质二次电池的制造方法, 其特征在于, 该方法具有以下步骤:

介入隔膜将能够吸收、放出锂离子的正极和负极卷绕, 制作扁平螺旋状的电极体的第 1 步骤;

15 将上述电极体容纳在由于电池内压上升而变形的外装体内的第 2 步骤;

在将由电解液和聚合物前体构成的预凝胶注入上述外装体内之后, 通过加热进行交联、聚合而凝胶化, 正极和隔膜的粘接强度成为 0.0213N/10mm 以上 0.0283N/10mm 以下地使正极和隔膜及负极一体化的第 3 步骤。

20

非水电解质二次电池及其制造方法

技术领域

5 本发明是关于具有介入隔膜将能够吸收、放出锂离子的正极和负极卷绕成扁平螺旋状的电极体的同时,该电极体容纳在由电池内压稍微的上升而发生变形的外包装体内,而且在上述正极和上述隔膜之间存在包含非水电解液的凝胶状聚合物,利用该凝胶状聚合物粘结正极和隔膜的结构非水电解质二次电池及其制造方法。

背景技术

10 以往,作为非水电解质电池的外装体,全都使用由不锈钢等金属构成的外装体。然而,使用这样的外装体的电池,不得不使金属制的外装体变厚,而且伴随外装体的变厚,电池质量增大。其结果,具有在电池的薄型化变得困难的同时,电池的质量能量密度变小的问题。

15 因此,本发明人过去提出了,将通过粘结剂层在铝等构成的金属层的两面形成树脂层的铝叠片材制成袋状,而构成叠片外装体,将电极体容纳在该叠片外装体的容纳空间的薄型电池。如果是这样的结构的电池,就能够飞跃地达到电池的小型化,而且具有电池的质量能量密度变大的优点。

20 但是,使用上述叠片外装体的电池,与使用金属制的外装体的电池相比,外装体是柔软的,因而在过充电的情况下,有以下所示的不合适情况。即,如果使该电池过充电至电池容量的约200%左右,在正极上就开始电解液或凝胶状聚合物的氧化分解,而产生气体,电池的温度开始上升。于是,由于产生气体,发生正极和隔膜的粘结部的剥离,过电压上升(即,有效电极面积减少),每单位面积的充电速率上升,结果隔膜部分地发生断路。在发生这样现象的状态下,如果再继续充电,有效电极面积就更加减少,导致电流在极板上进一步集中,因此局部地发生异常量的热。其结果,隔膜发生熔融,在电池内发生短路,因而往往成为电池的安全性降低的问题。

25 因此,本发明的目的是,即使在使电池过充电,而在电池内发生气体的情况下,通过防止由于正极和隔膜的连接部的剥离引起的电池内的短路,来提供能够谋求安全性提高的非水电解质二次电池。

30 另外,本发明的其他目的是,提供能够容易制造能谋求安全性提

高的非水电解质二次电池的非水电解质二次电池制造方法。

发明内容

在具有介入隔膜将能够吸附、放出锂离子的正极和负极卷成扁平螺旋状的电极体，同时该电极体容纳在由电池内压稍微的上升而发生变形的5 外装体内，而且在上述正极和上述隔膜之间存在包含非水电解液的凝胶状聚合物，利用该凝胶状聚合物粘接正极和隔膜的结构的非水电解质二次电池中，利用上述凝胶状聚合物粘结的正极和隔膜的粘结强度是0.02N/10mm以上，借此达到上述的目的。

电池的过充电水平（在过充电中称为不成问题的电流值水平），如下述式（1）所述，与叠层强度（电极和隔膜的接触强度）成正比，与气体发生量成反比。因此，如上述的构成，电极和隔膜的粘接强度如果是0.02N/10mm以上（2gf/10mm以上），即使过充电，在正极开始10 电解液或凝胶的氧化分解而发生气体的情况下，因为叠层强度大，所以能够抑制正极和隔膜的连接部发生剥离。因此，能够确实地防止由于有效电极面积减少而产生的隔膜断路或由隔膜的熔融而产生的15 电池内的短路发生，从而提高过充电水平。

$$\begin{aligned} \text{过充电水平} &\propto \frac{(\text{叠层强度})}{(\text{气体发生量})} \\ &\propto \frac{(\text{隔膜的表面积}) * (\text{凝胶状聚合物的强度})}{1/(\text{凝胶状聚合物的氧化电位})} \\ &\propto \frac{[1/(\text{隔膜的气孔率})] * (\text{凝胶中聚合物含有比})}{1/(\text{凝胶状聚合物的氧化电位})} \dots (1) \end{aligned}$$

另外，权利要求2所述的发明，其特征是，在权利要求1所述的发明中，作为由上述电池内压稍微的上升而变形的20 外装体，使用叠片外装体。

另外，权利要求3或4所述的发明，其特征是，在权利要求1或2中，上述隔膜的气孔率是60%以下，而且上述凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是5质量%以上。

如上述数学式（1）所示，叠层强度与隔膜的气孔率成反比，而且与凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例（在表1中，简称为聚合物25

含有比)成正比。因此,在本发明人进行实验时发现,如果隔膜的气孔率是60%以下,凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是5质量%以上时,正极和隔膜的粘结强度就是0.02N/10mm以上。因此,希望如上所述地限制隔膜的气孔率和凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例。

另外,权利要求5或6所述的发明,其特征是,在权利要求3或4所述的发明中,上述隔膜的气孔率是45%以上,而且上述凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例是不到30质量%。

之所以这样的限制,是因为如果隔膜的气孔率不到45%,或凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例成为30质量%以上时,正极和隔膜的粘结强度就变得非常强,但负荷特性等的电池特性降低。因此,希望如上所述地限制隔膜的气孔率和凝胶状聚合物中的聚合物成分的比例。

另外,权利要求7~12所述的发明,其特征是,在权利要求1~6所述的发明中,上述凝胶状聚合物的氧化电位是4.8V(vs Li/Li⁺)以上。

如上述数学式(1)所示,气体发生量与凝胶状聚合物的氧化电位成正比。另外,在本发明人进行实验时发现,如果凝胶状聚合物的氧化电位是4.8V(vs Li/Li⁺)以上时,就能够充分地抑制气体发生量。因此,希望如上所述地限制凝胶状聚合物的氧化电位。

此外,为了达到上述目的,在本发明中,权利要求13所述的发明,其特征是,介入隔膜将能够吸收、放出锂离子的正极和负极卷绕而制作扁平螺旋状的电极体的第1步骤;将上述电极体容纳在由于电池内压稍微的上升而变形的封装体内的第2步骤;以及在上述封装体内注入由电解液和聚合物前体构成的预凝胶后,通过加热进行交联、聚合,而发生凝胶化,使正极和隔膜的粘结强度成为0.02N/10mm以上地使正极和隔膜及负极形成一体化。

按照上述制造方法,能够容易地制作权利要求1所述的非水电解质二次电池。

附图说明

图1是有关本发明的非水电解质二次电池的正面图。

图2是沿图1的A-A线的箭头方向观察的断面图。

图3是在有关本发明的非水电解质二次电池中使用的叠片封装

体的断面图。

图 4 是在有关本发明的非水电解质二次电池中使用的电极体的斜视图。

具体实施方式

5 以下，基于图 1~图 4 说明本发明的实施例。

图 1 是有关本发明的非水电解质二次电池的正面图，图 2 是沿图 1 的 A-A 线的箭头方向观察的断面图，图 3 是在有关本发明的非水电解质二次电池中使用的叠片外装体的断面图。图 4 是在有关本发明的非水电解质二次电池中使用的电极体的斜视图。

10 如图 2 所示，本发明的薄型电池具有电极体 1，该电极体 1 配置在容纳空间 2 内。如图 1 所示，分别用密封部 4a、4b、4c 将叠片外装体 3 的上下端部和中央部封口而形成该容纳空间 2。另外，如图 4 所示，将以 LiCoO_2 构成的正极活性物质为主体的电极 5、以天然石墨构成的负极活性物质为主体的负极 6、以及隔离这两个电极的隔膜（在图 4 中未图示）卷绕成扁平螺旋状而制作上述电极体 1。

15 在上述电极 5 和隔膜之间，以及在上述负极 6 和隔膜之间存在凝胶状聚合物，该凝胶状聚合物是通过在由 30 质量%的碳酸亚乙酯（EC）和 70 质量%的碳酸二乙酯（DEC）构成的混合溶剂中以摩尔比 5:95 的比例添加作为电解质盐的 LiPF_6 和 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 并混合而成的电解液中，加热使由混合聚乙二醇二丙烯酸酯构成的预凝胶形成的混合物进行聚合形成的。再者，使用 CV 调查上述碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的氧化电位（vs Li/Li^+ ），分别是大约 4.9V、大约 5.0V。

20 另外，如图 3 所示，上述叠片外装体 3 的具体结构，是在铝层 11（厚度：30 μm ）的两面分别通过改性聚丙烯构成的粘结剂层 12·12（厚度：5 μm ）使聚丙烯构成的树脂层 13·13（厚度：30 μm ）进行粘结的结构。

进而，上述电极 5 与铝构成的电极引线 7 连接，并且负极 6 与镍构成的负极引线 8 连接，以便在电池内部产生的化学能作为电能，能够向外部输出。

30 在此，像以下所述地制作上述结构的电池。

正极的制作

首先，90 质量%的 LiCoO_2 构成的正极活性物质和 5 质量%的乙炔炭黑和石墨等构成的碳系导电剂与 5 质量%的偏二氟乙烯（PVDF）

构成的粘结剂溶解于N-甲基吡咯烷酮构成的有机溶剂中形成的混合物进行混合,调制成活性物质浆料或者活性物质糊。

- 接着,在浆料的情况下,使用模具涂、刮涂等,在糊的情况下,采用辊涂法等将这些活性物质的浆料或糊均匀地涂布在铝箔或者铝网构成的正极芯体(厚度:20 μm)的两面上,然后,在干燥机中进行干燥,去除制作浆料或者糊时必要的有机溶剂。然后,使用辊式压力机轧制该极板,就制成厚度0.17mm的正极5。

负极的制作

- 首先,将由天然石墨($d_{(002)}$ 值=3.36埃)构成的负极活性物质与偏二氟乙烯(PVDF)构成的粘结剂溶解于含N-甲基吡咯烷酮构成的有机溶剂中形成的混合物进行混合,制作活性物质浆料或者活性物质糊。

- 接着,在浆料的情况下,使用模具涂、刮涂等,在糊的情况下,采用辊涂法等将这些活性物质的浆料或糊均匀地涂布在遍及铜箔构成的负极芯体(厚度:20 μm)的整个两面上,然后,在干燥机中进行干燥,去除制作浆料或者糊时必要的有机溶剂。然后,使用辊式压力机轧制该极板,就制成厚度0.14mm的负极6。

电极体的制作

- 在如上述制成的正极5和负极6上分别装上正极引线7或者负极引线8后,介入与有机溶剂的反应性低、而且廉价的聚烯烃系树脂构成的微多孔膜(厚度:0.025mm,气孔率:50%)形成的隔膜使两极5·6重合。此时,使正负两极5·6的宽度方向的中心线一致。然后,使用卷绕机进行卷绕,再用带将最外周固定,就制成扁平螺旋状的电极体1。

25 电池的制作

- 首先,准备薄片状的铝叠层材,然后使该铝叠层材中的端部附近相互重叠,再使重叠部熔融粘接,形成封止部4c。接着,在该筒状的铝叠层材的容纳空间2内插入电极体1。此时,使两个集电薄片7、8从筒状的铝叠层材的一方开口部突出地配置电极体1。接着,在此状态下,使两个集电薄片7、8突出的开口部的铝叠层材熔融粘接而封止,形成了封止部4a。此时,使用高频感应熔融粘接装置进行熔融。

接着,在容纳空间2中注入电解液和由聚乙二醇二丙烯酸酯构成的预凝胶(电解液是70质量%,聚乙二醇二丙烯酸酯是30质量%),上述的电解液是在混合30质量%的碳酸亚乙酯和70质量%的碳酸二乙酯形成的混合溶剂中,以摩尔比5:95添加作为电解质盐的 LiPF_6 和 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 混合而成的,然后,使与上述封止部相反侧的铝叠片材的端部熔融粘接,形成封止部4b。最后,加热叠片外装体,使叠片外装体内部的预凝胶发生凝胶化,就制成非水电解质二次电池。

以下,将这样制成的电池称为本发明电池A1。

实施例2~13

- 10 除了变化下述表1所示混合溶剂的种类或预凝胶的种类,或者表2所示隔膜的气孔率的至少一种以外,和上述实施例1同样地进行操作,制作电池。

以下,将这样制成的电池分别称为本发明电池A2~A13。

比较例1~7

- 15 除了变化下述表1所示的混合溶剂的种类或预凝胶的种类,或者表2所示隔膜的气孔率的至少一种以外,和上述实施例1同样地进行操作,制作电池。

以下,将这样制成的电池分别称为比较电池X1~X7。

表 1

聚合物 种类	混合溶剂的种类 (比例)	预凝胶种类 (比例)	所使用的电池
I	碳酸亚乙酯 (30 质量%) + 碳酸二乙酯 (70 质量%)	聚乙二醇二丙烯酸酯 (30 质量%) + 电解液 (70 质量%)	本发明电池 A 1 本发明电池 A 4 本发明电池 A 7 本发明电池 A 10 本发明电池 A 13
II	碳酸亚乙酯 (30 质量%) + 碳酸二乙酯 (70 质量%)	聚乙二醇二丙烯酸酯 (10 质量%) + 电解液 (90 质量%)	本发明电池 A 2 本发明电池 A 5 本发明电池 A 8 本发明电池 A 11 比较电池 X 5
III	碳酸亚乙酯 (30 质量%) + 碳酸二乙酯 (60 质量%) + 乙酸乙酯 (10 质量%)	聚乙二醇二丙烯酸酯 (10 质量%) + 电解液 (90 质量%)	本发明电池 A 3 本发明电池 A 6 本发明电池 A 9 本发明电池 A 12 比较电池 X 6
IV	碳酸亚乙酯 (30 质量%) + 碳酸二乙酯 (70 质量%)	聚乙二醇二丙烯酸酯 (3 质量%) + 电解液 (97 质量%)	比较电池 X 1 比较电池 X 2 比较电池 X 3 比较电池 X 4 比较电池 X 7

表 2

	隔膜的气孔率	聚合物种类	剥离强度(N/10mm)	500mA过充电	1000mA过充电	1500mA过充电	负荷特性 1000mA/ 100mA比
本发明电池A 4	40%	I	0.0352	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	10%
本发明电池A 5		II	0.0242	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	40%
本发明电池A 6		III	0.0240	3/3 OK	1/3 OK	1/3 OK	70%
比较电池X 2		IV	0.0092	1/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	60%
本发明电池A 7	45%	I	0.0339	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	15%
本发明电池A 8		II	0.0233	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	60%
本发明电池A 9		III	0.0230	3/3 OK	1/3 OK	0/3 OK	80%
比较电池X 3		IV	0.0090	0/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	70%
本发明电池A 1	50%	I	0.0335	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	20%
本发明电池A 2		II	0.0228	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	75%
本发明电池A 3		III	0.0225	3/3 OK	1/3 OK	0/3 OK	85%
比较电池X 1		IV	0.0089	0/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	80%
本发明电池A 10	60%	I	0.0320	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	25%
本发明电池A 11		II	0.0217	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	80%
本发明电池A 12		III	0.0213	1/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	90%
比较电池X 4		IV	0.0088	0/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	85%
本发明电池A 13	70%	I	0.0283	3/3 OK	3/3 OK	3/3 OK	30%
比较电池X 5		II	0.0186	1/3 OK	1/3 OK	0/3 OK	85%
比较电池X 6		III	0.0184	0/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	95%
比较电池X 7		IV	0.0082	0/3 OK	0/3 OK	0/3 OK	90%

实验 1

- 5 在上述本发明电池 A1~A13 和比较电池 X1~X7 的电池表面安装热电偶后, 按定电流, 以电流值分别是 500mA、1000mA、1500mA 进行 3 小时充电的过充电试验, 其结果一并示于上述表 2 中。试样数各电池是 3 个。

正如上述表 2 所清楚地表明, 认为比较电池 X1~X7, 在过充电
10 时, 多数电池发生异常, 与此相反, 本发明电池 A1~A13, 在过充电

时,不发生异常,或者即使发生异常,也是少数。尤其,即使本发明
电池 A1~A12 中,随着剥离强度增加,将过充电时的电极卷绕体的变
形抑制至较小。认为这是由于不易发生正极和隔膜的剥离,能够抑制
有效电极面积的减少,因此能够防止由电流集中引起的电池异常的缘
故造成的。

进一步考察时,隔膜的气孔率是 60% 以下、聚合物种类是 I 或
者 II 的本发明电池 A1、A2、A4、A5、A7、A8、A10、A11,剥离强度
是 0.02N/10mm 以上,电池完全不发生异常,与此相反,隔膜的气孔
率是 70% 时、聚合物种类是 I 的本发明电池 A13,剥离强度是
0.02N/10mm 以上,电池不发生异常,但聚合物种类是 II 的比较电池
X5,剥离强度不到 0.02N/10mm,电池发生异常。因此,为了提高过
充电特性,希望隔膜的气孔率是 60% 以下。

另外,使用聚乙二醇二丙烯酸酯(聚合物成分)的比例是 3 质量
% 的聚合物种类(IV)的比较电池 X1~X4、X7,认为剥离强度全都
不到 0.02N/10mm。因此,希望聚合物成分的比例超过 3 质量%,另
外,虽然在上述表 2 中未示出,但如果聚合物成分的比例是 5 质量%
以上,通过实验证实剥离强度变得更强。因此,为了提高过充电特性,
希望聚合物成分的比例是 5 质量% 以上。

进而,即使剥离强度是 0.02N/10mm 以上,使用含有乙酸乙酯
(EA)的电解液构成的聚合物种类(III)的本发明电池 A3、A6、A9、
A12,剥离强度是 0.02N/10mm 以上,但确认电池发生异常。认为这是
由于乙酸乙酯的氧化电位(vs Li/Li⁺)低(按使用 CV 的测定,约
4.6V),因而,在更早阶段发生气体,正极和隔膜的粘接部在更早阶
段开始发生剥离,产生电流集中的缘故造成的。因此,作为凝胶状聚
合物,希望是氧化电位高的凝胶状聚合物(尤其是 4.8V 以上的凝胶
状聚合物)。

实验 2

在上述本发明电池 A1~A13 和比较电池 X1~X7 中,在下述的条
件下进行充放电,调查负荷特性,其结果一并示于上述表 2 中。负荷
特性,从称为在电流 1000mA 放电时的放电容量/在电流 100mA 放电时
的放电容量×100(%)的式子计算出。

充电条件

是指在称为定电流定电压充电的条件下,以 500mA 的定电流充电至电池电压为 4.2V,达到 4.2V 后,转换成定电压充电,以总时间 3 小时结束充电的条件。

放电条件

- 5 是指以电流值 100mA 和电流值 1000mA,分别放电至电池电压为 2.7V 的放电条件。

正如上述表 2 所清楚地表明,在使用过充电试验中是良好的聚合物种类 (I) 的本发明电池 A1、A4、A7、A10、A13 中,看到负荷特性降低。认为这是由于在这些电池中,凝胶状聚合物中的聚合物成分
10 多 (30 质量%),因而引起离子导电率变低。因此,为了防止负荷特性的降低,希望将凝胶状聚合物中的聚合物成分限制在低于 30 质量%。

另外,在使用聚合物种类 (II) 时,隔膜的气孔率是 45% 以上的本发明电池 A2、A8、A11,显示良好的负荷特性,但在隔膜的气孔率是 40% 的本发明电池 A5 中,看到负荷特性降低。认为这是由于在
15 本发明电池 A5 中,隔膜的气孔率过低,因而电池的内部电阻变大引起的。因此,为了防止负荷特性的降低,希望将隔膜的气孔率限制在 45% 以上。

其他事项

- 20 (1) 作为正极材料,除了上述的 LiCoO_2 以外,例如适合使用 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 或者其复合体,或者聚苯胺、聚吡咯等导电性高分子等,另外,作为负极材料,除了天然石墨以外,适合使用碳黑、焦炭、玻璃状碳、碳纤维或者其烧成体等。

(2) 作为所使用的溶剂,不限于上述的溶剂,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯等比介电常数高的溶液和碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧杂戊环、2-甲氧基四氢呋喃、二乙基醚等低粘度低沸点溶剂以适当的比例混合的溶剂。但从抑制气体发生的观点出发,希望使用氧化电位是 4.8V (vs Li/Li^+) 以上的溶剂。并且,作为电解质盐,不限于
25 上述的 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$,也可以使用 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等。

(3) 作为聚合物成分,除了上述聚乙二醇二丙烯酸酯以外,例

如适合使用聚亚烷基二醇二丙烯酸酯（具体的是聚丙二醇二丙烯酸酯）、聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯（具体的是聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯）、醚系聚合物、碳酸酯系聚合物、丙烯腈系聚合物以及它们的2种以上构成的共聚物、或者交联的聚合物、氟系聚合物等。

（4）作为叠片外装体的树脂层，不限于上述聚丙烯，例如可举出聚乙烯等聚烯烃系高分子、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系高分子、聚偏氟乙烯、聚偏氯乙烯等聚乙烯叉系高分子、尼龙6、尼龙66、尼龙7等聚酰胺系高分子等。另外，作为叠片外装体的结构，也不限于上述的5层结构。

（5）作为外装体，也不限于叠片外装体，如果是由电池内压的稍微上升而变形的的外装体，当然能够适用本发明。

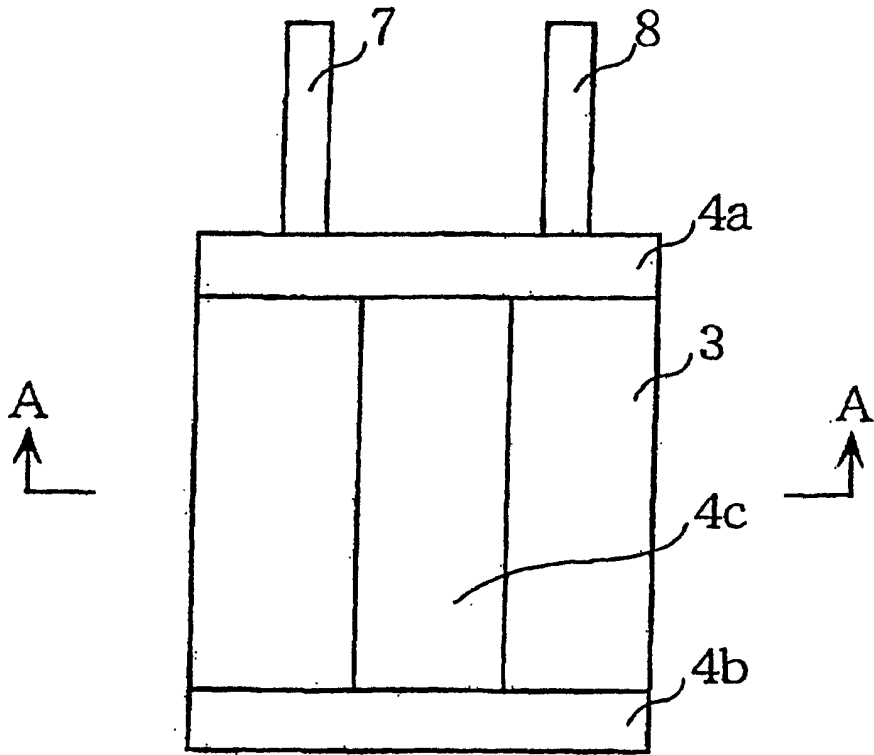


图 1

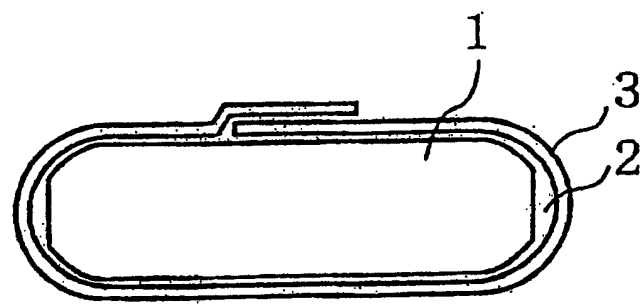


图 2

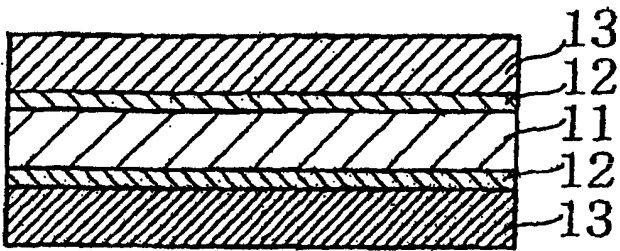


图 3

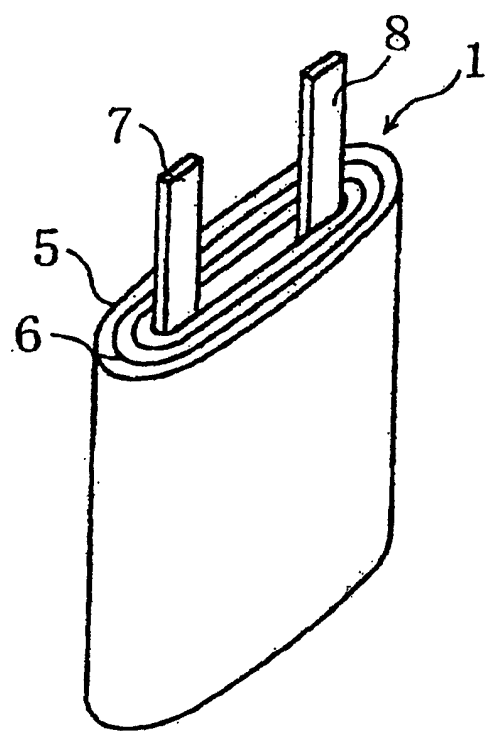


图 4