

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03148314.3

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1285133C

[22] 申请日 2003.6.27 [21] 申请号 03148314.3

[30] 优先权

[32] 2002.9.27 [33] JP [31] 283568/2002

[71] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 饭岛刚 佐野笃史 丸山哲

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 陈海红

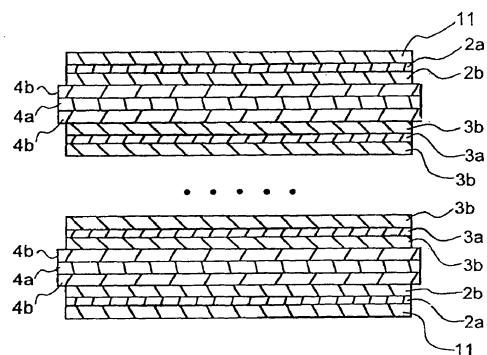
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供一种不牺牲电池特性，即使在异常情况时，其自身安全性的功能仍保持优异的锂二次电池。该锂二次电池具有正极 3a、3b，负极 2a、2b，电解液和隔膜，其构成为，在配置有多个上述正极 3a、3b 和负极 2a、2b 的电极结构体的最外层的电极上形成有保护层 11。



1. 一种锂二次电池，具有正极、负极、电解液和隔膜，其特征在于，在配置有多个上述正极和负极的电极结构体的最外层的电极上，通过涂布形成有保护层；上述保护层至少含有作为填充剂的无机物材料和/或电化学惰性的材料。

2. 如权利要求1所述的锂二次电池，其特征在于，上述的最外层的电极为负极。

3. 如权利要求2所述的锂二次电池，其特征在于，上述的保护层为与上述负极的负极活性物质含有层不同的材料。

4. 如权利要求2所述的锂二次电池，其特征在于，上述的保护层为与上述负极的负极活性物质含有层相同的材料。

5. 如权利要求1所述的锂二次电池，其特征在于，上述电化学惰性的材料是树脂。

6. 如权利要求1所述的锂二次电池，其特征在于，上述填充剂是与电极活性物质相同的材料。

7. 如权利要求1所述的锂二次电池，其特征在于，上述隔膜的抗穿刺强度在50gf或以上。

8. 如权利要求1所述的锂二次电池，其特征在于，上述保护层的厚度为50~500μm。

9. 如权利要求1所述的锂二次电池，其特征在于，上述电极结构体为层压结构。

## 锂二次电池

### 技术领域

本发明涉及锂离子二次电池等的锂二次电池的安全机构。

### 背景技术

近年来，便携式设备的发展异常迅速，作为其原动力之一主要是以锂离子二次电池为首的高能量电池的贡献。现在，锂离子二次电池的市场已超过每年 3000 亿，可以预测今后各种各样便携设备的发展，伴随这种发展，也要求电池制造技术的进步。

这类锂离子二次电池通常由正极、液体或固体状的电解质层、负极构成。这种正负极电极材料可通过分别将正极活性物质、负极活性物质与导电助剂、粘结剂混合并将其涂布在集电极上来获得。在这类锂离子二次电池中，作为开发方向，要求电池的高能量密度化，而作为开发的策略，是进行薄型电池的开发。

作为用于获得这类薄型轻量电池的手段，有通过将原先呈溶液状的电解质部分制成固体状，实现了薄型化的聚合物电池。该技术虽然已是公知技术，例如美国专利 US5418091 等，但是随着近年来对电池特性的改善，其电池特性已提高到了该技术最初公开时无法相比的程度。

使用这类固体状电解质的电池虽有各种各样的形态，但大体上可分为下述的 3 个种类。

- (1) 作为电解质使用聚合物高分子中的锂离子传导的类型；
- (2) 作为电解质使用塑性化的聚合物高分子中的锂离子传导的类型；
- (3) 作为电解质使用利用有机溶剂、增塑剂来达到塑性化的聚合物高分子中的锂离子传导的类型。

其中，由于属于(3)类型的通过将溶剂成分、有机高分子成分、电解质盐混合并使其凝胶化(固体化)制成的电池显示出不比溶液系电池差的特

性，因此其实用化正在普及。

作为用于制造(3)的类型的凝胶化固体状电池的方法的代表性例子，可以举出例如在美国专利第5296318号和第5418091号中记载的电池的制造方法。该方法是首先制备固体状的聚偏氟乙烯系的固体电解质介质，使其与正极、负极接合，再从全部电极子(电池素体)中将增塑剂抽出来，最后注入电解液并使其整体凝胶化。

通过如此使电极子(电池素体)整体凝胶化，可以使得电池内部不再存在游离的电解液。因此可以说成为了与以往的溶液系电池完全不同的形态。进而，从该美国专利第5296318号、第5418091号所公开的内容来看，其电池特性也是优良的。

然而，在使用上述固体状的凝胶化电解质的场合，虽然在通常使用时不会发生问题，但是在异常时就会发生一些必须加以解决的问题。即，在电池的安全性试验中，可以举出过充电试验、模拟内部短路(所谓硬短路(hard short))的针刺试验、加热试验等。其中，内部短路试验是在满充电状态下通过插针来强制性地引起内部短路的试验，特别是随着电池容量的增大，短路电流也随之增大，其结果引起了电池温度的剧烈上升，以至于使电池本身发生热失控。作为其对策，例如可以举出使用具有电流遮断功能的隔膜的方法，但是由于该方法依赖于隔膜的遮断应答性，因此对于引起硬短路的针刺试验，只用该方法是有限的。

另外，虽然可以考虑使用提高电池内部阻抗的对策，但是在此情况下就要牺牲电池的充放电特性，即使根据其用途可以实施，但在现实中也是有限的。

与电极结构体为卷绕型的锂二次电池相比，电极结构体为层压型的锂二次电池的特征是形状自由度大，可以构成薄型、大面积的电池。

电极层压体的最外层是负极或正极，但是，当把在集电极的一侧表面上涂布电极活性物质而形成的电极用于最外层的情况下，最外层的电极容易发生翘曲。特别是当构成集电极的金属箔比 $30\mu\text{m}$ 薄，而电极活性物质层比 $50\mu\text{m}$ 厚的场合，电极的翘曲更为显著，从而在电极结构体的制造上成为很大的问题。而且，在最外层的电极上一旦发生翘曲，电极之间的密合性

就变差，从而成为循环特性等的电池特性劣化的原因。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种不牺牲电池特性，并且即使在异常情况时其自身安全性的功能也优异的锂二次电池。

另外，本发明提供一种具备层压结构的电极结构体的锂二次电池，该电池能够防止最外层的电极翘曲，其制造工艺中的操作容易，而且其循环特性优异。

上述的目的可以通过下面的本发明的构成来达到。

(1) 一种锂二次电池，具有正极、负极、电解液和隔膜，其中，在上述配置有多个正极和负极的电极结构体的最外层的电极上形成有保护层。

(2) 如上述(1)的锂二次电池，其中，上述的保护层具有防止电极间短路的短路防止功能。

(3) 如上述(1)或(2)的锂二次电池，其中，上述的保护层具有防止电极翘曲的功能。

(4) 如上述(1)～(3)中任一项的锂二次电池，其中，上述的保护层至少含有作为填充剂的无机物材料和/或树脂。

(5) 如上述(1)～(4)中任一项的锂二次电池，其中，上述的填充剂是与电极活性物质相同的材料。

(6) 如上述(1)～(5)中任一项的锂二次电池，其中，上述隔膜的抗穿刺强度在50gf以上。

(7) 如上述(1)～(6)中任一项的锂二次电池，其中，上述保护层的厚度为50～500μm。

(8) 如上述(1)～(7)中任一项的锂二次电池，其中，上述的电极结构体为层压结构。

如上所述，按照本发明，可以提供一种不牺牲电池特性，并且即使在异常情况时，其自身安全性的功能仍保持优异的锂二次电池。

另外还可以提供一种具有层压结构的电极结构体的锂二次电池，这种锂二次电池能够防止最外层电极的翘曲，在制造工艺上的操作性良好，而

且其循环特性优良。

### 附图说明

图 1 是表示本发明电池的基本构成的概略剖面图。

在图 1 中各符号的定义如下：

- 2a 负极集电极
- 2b 负极活性物质含有层
- 3a 正极集电极
- 3b 正极活性物质含有层
- 4a 隔膜
- 4b 固体电解质
- 11 保护层

### 具体实施方式

本发明的锂二次电池具有正极、负极、电解液或固体状电解质，其中，在配置有多个上述正极和负极的电极结构体的最外层的电极上形成有保护层。

另外，优选该保护层含有电极活性物质和/或无机绝缘材料。

这样，通过在电极结构体最外层部分的电极上设置保护层，可以获得一种即使在假定的针刺试验那样的异常状态下，也不会发生硬短路，而是安全地进行内部放电，安全性极高的锂二次电池。而且，由于保护层只设置在电极结构体的最外层，因此不会牺牲电池特性。总之，保护层作为电池构成要素不具功能。

即，虽然在通常的状态下，电极结构体的最外层完全不能赋予电池特性，但是，在针刺等，内部的电极结构体陷入硬短路时，该最外层能够防止内部各构成要素(特别是电极相互之间)的短路。尤其是在电池结构为层压型电池的场合，以及只是以金属集电极作为最外层的场合，当试图通过针刺等来强制性地引起硬短路时，金属集电极的金属箔就与针一起卷入从而引起内部短路。与此相对，在本发明的结构中，由于外侧层的表面用能

够防止硬内部短路的材料层覆盖，因此，即便进行针刺时，集电极金属箔的卷入也变少，从而不会引起硬短路。

本发明的锂二次电池的基本构成示于图1中。图中示例的电池配置有构成负极的负极集电极2a和负极活性物质含有层2b，构成正极的正极集电极3a和正极活性物质含有层3b，在这些电极之间夹持着隔膜4a且含有固体电解质4b的电解质。而且，它们按照负极/电解质/正极/电解质/负极…负极/电解质/正极/电解质/负极的次序依次地层压。而且，在该电极层压体的最外层(图中的最上端和最下端)上，形成·配置有保护层11。应予说明，在图1的电池中，省略了用于收纳层压体的外壳。

在针刺试验中，在集电极金属箔上开孔时，保护层具有防止发生电火花的功能。该保护层优选直接在电极的集电极上形成。另外，保护层可以在电极结构体的最外层，即如果电极结构体为层压型的，可以在上下端的集电极的表面上形成，而其里面侧可以是任何极的电极。然而，为了进一步提高安全性和制造效率，优选在负极集电极的最表面上形成保护层。

作为保护层的材料，只要是电化学惰性的材料，特别是对于电池电解液有耐溶剂性的材料即可，具体地可以举出，作为电池的固体电解质材料或电极粘合剂使用的树脂，例如优选为PVDF等。

但是，在只使用树脂材料形成保护层的场合，有时形成的膜不够厚，防止短路的功能降低。因此，保护层优选含有由给定的无机材料构成的填充剂。

作为填充剂，可以使用与电极活性物质相同的材料。具体地可以列出炭黑或石墨等碳材料。

保护层，为了方便起见，可以是与电极，特别是与负极材料为同一种组成，即可以是与电极活性物质含有层为相同的层。具体地说，可以是碳质材料和树脂的混合体。特别优选可以减少摩擦、增加润滑性的石墨与树脂的复合物。另外，如果从生产性方面考虑，更优选是不需特意制备最外层用的特殊的电极，而是使用能够获得该效果的两面涂布的负极。

另一方面，在将电极活性物质材料用于不能作为电池起作用的保护层的情况下，有可能产生各种弊病。特别是在将碳质材料作为保护层中的填

充剂使用的场合，随所用的电解液的种类的不同，有时会促进碳质材料，特别是石墨，尤其是块状石墨的分解，导致循环特性恶化。这种现象特别是在以碳酸丙烯酯(PC)为主溶剂中或者在PC含量较多的混合溶剂等中更为显著。

这样，在将电极活性物质材料作为填充剂使用困难的场合，或者在重视循环特性等电池特性的场合，也可使用无机绝缘材料作为填充剂。

作为无机绝缘材料，可以举出：硅灰石、绢云母、高岭土、云母、粘土，膨润土、石棉、滑石、硅铝酸盐等的硅酸盐；氧化铝、氯化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛等的金属化合物；碳酸钙、碳酸镁、碳酸锂、白云石等的碳酸盐；硫酸钙、硫酸钡等的硫酸盐；氮化硼、氮化铝、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等的氮化物；玻璃珠、碳化硅和二氧化硅等，这些材料也可以是中空的。

这些填充剂可以是球状的，也可以是破碎粉那样的不定形状，任一种形状都可以，但优选是球状或块状的。填充剂可以是原始粒子，也可以是2次粒子。

作为填充剂的粒径，虽然根据其形状或材质的不同而异，但是当将上述无机绝缘材料换算为球形时的平均粒径优选在 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ ，特别优选在 $0.5 \sim 6\mu\text{m}$ 的范围内。另外，作为 BET 比表面积，优选为 $0.1 \sim 60\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选为 $0.5 \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。另外，当使用乙炔黑等碳质材料的场合，平均粒径优选在 $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ ，特别优选在 $10 \sim 200\text{nm}$ 的范围内。另外，作为 BET 比表面积，优选为 $10 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选为 $20 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

这些填充剂可以两种或以上合并使用，在按质量比计将树脂成分作为100时，填充剂的添加量优选为20~99质量%，特别优选为50~98质量%左右。另外，根据需要，可以对其进行乙烯单体接枝处理或用硅烷系、铬系和钛系等各种偶合剂进行表面处理后使用。如果添加量过少，则会导致保护层的膜厚过薄，从而难以获得抑制翘曲和在针刺时防止内部短路的效果。填充剂如果过多，则难以将其载持在集电极上。

本发明，特别是在构成层压型电池的场合，能对硬短路有效地发挥作用。

对保护层的厚度虽没有特殊限定，但是如果保护层过薄，就难以获得

防止短路的效果，而如果保护层过厚，则会产生使得对电池特性没有贡献的部分的专有堆积增大等的弊病。具体地说，与电极同样地优选为 50~500 $\mu\text{m}$  左右，更优选为 80~200 $\mu\text{m}$ 。

作为保护层的制造方法，首先将无机物质分散于粘合剂溶液中，制成浆液。将所得浆液涂布于电极的最外层部分。作为涂布浆液的手段，可以按照与下述的电极制造方法同样地进行。可以在涂布保护层之后，再在保护层相反一侧的表面上涂布电极活性物质层；也可以在涂布电极活性物质之后涂布保护层。

本发明的锂二次电池的结构没有特殊限定，它通常由正极、负极和固体电解质·隔膜构成，对层压型电池或卷绕型电池等皆适用。

另外，用于与高分子固体电解质组合的电极，可以从公知的锂二次电池的电极中适宜地选择使用，优选使用电极活性物质与凝胶电解质，以及根据需要与导电助剂一起构成的组合物。

在负极中，优选使用碳质材料、锂金属、锂合金或氧化物材料等负极活性物质；在正极中，优选使用那些能够嵌入·脱嵌锂离子的氧化物或碳质材料等正极活性物质。通过使用这样的电极，可以获得具有良好特性的锂二次电池。

作为电极活性物质使用的碳质材料，例如以从中间相微珠碳 (mesocarbon microbead) (MCMB)、天然或人造石墨、树脂烧结碳质材料、炭黑、碳纤维等中适宜地选择。这些材料可以以粉末的形式使用。其中，优选是石墨，特别是为了实现高容量化，优选块状石墨，其平均粒径优选为 1~30 $\mu\text{m}$ ，特别优选为 5~25 $\mu\text{m}$ 。而且，优选人造石墨。平均粒径如果过小，就会使充放电循环寿命变短，而且其容量的偏差(个体差)有增大的倾向。平均粒径如果过大，则容量的偏差显著地增大，使得平均容量变小。平均粒径过大时会导致发生容量偏差的原因，可以认为是由于石墨与集电极的接触或石墨相互间的接触发生偏差的缘故。

作为能够嵌入·脱嵌锂离子的氧化物，优选含锂的复合氧化物，可以举出例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  等。这些氧化物粉末的平均粒径优选为 1~40 $\mu\text{m}$  左右。

根据需要，可以向电极中添加导电助剂。作为导电助剂，优选可列举石墨、炭黑、碳纤维、镍、铝、铜、银等的金属，特别优选的是石墨、炭黑。

以质量比计的电极组成，在正极中优选为活性物质：导电助剂：粘合剂=80~94: 2~8: 2~18 的范围；在负极中优选为活性物质：导电助剂：粘合剂=70~97: 0~25: 3~10 的范围。

作为粘合剂，可以使用氟系树脂、聚烯烃树脂、苯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂那样的热塑性弹性体系树脂，或氟橡胶那样的橡胶系树脂。具体地可以举出：聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、丁腈橡胶、聚丁二烯、丁烯橡胶、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、多硫化橡胶、硝基纤维素、氯乙基纤维素、羧甲基纤维素等。

关于电极的制造，首先将活性物质以及根据需要加入的导电助剂分散于粘合剂溶液中，配制成涂布液。

然后将该电极涂布液涂布在集电极上。涂布的方法没有特殊限定，可以根据集电极的材质和形状等的情况适宜地决定。通常可以使用金属掩模印刷法、静电涂布法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮刀涂布法、雕刻滚筒涂布法、丝网印刷法等。然后，根据需要，利用平板压力机、辊式压延机等进行压延处理。

作为集电极，可以根据使用电池的设备的形状，或者将集电极装入壳体内的配置方法等，从通常适宜的集电极中选择。通常，在正极中，可以使用铝等；在负极中，可以使用铜、镍等。另外，作为集电极，通常可以使用金属箔、金属网等。与金属箔相比，金属网与电极的接触电阻更小，但即使是金属箔，也能获得充分小的接触电阻。

然后将溶剂蒸发掉，从而制成电极。涂布层的厚度优选为 50~400 $\mu\text{m}$  左右。

作为用于构成固体电解质的基体树脂，可以举出：

- (1) 聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等的聚氧化烯；
- (2) 氧化乙烯与丙烯酸酯的共聚物；
- (3) 氧化乙烯与缩水甘油基醚的共聚物；

- (4) 氧化乙烯、缩水甘油基醚、烯丙基缩水甘油基醚的共聚物；
- (5) 聚丙烯酸酯类；
- (6) 聚丙烯腈；
- (7) 聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-一氯三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶、偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶等的氟系高分子等。

在这些树脂中，优选聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氧化乙烯、聚丙烯腈等，其中特别优选聚偏氟乙烯均聚物。PVDF 均聚物的氧化还原窗口宽，电化学稳定，具有优良的长期稳定性。

用于形成隔膜的隔膜片，其构成材料有聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类的一种或两种或以上(在两种或以上的场合，有时是两层或以上薄膜的粘合物等)；聚对苯二甲酸乙二醇酯那样的聚酯类；乙烯-四氟乙烯共聚物那样的热塑性氟树脂类；纤维素类等。薄膜的形态是按 JIS-P8117 规定的方法测得的通气度为 5~2000 秒/100cc 左右，其厚度为 5~100 $\mu\text{m}$  左右的微多孔膜、织造布、无纺布等。

按照本发明，作为隔膜特别优选使用所谓遮断性隔膜。通过使用遮断性隔膜，可以随着电化学器件内部的温度上升，使隔膜的微孔关闭，抑制离子导通，抑制电流，从而可以防止热失控。作为这类遮断性隔膜，可以举出，例如在日本专利第 2642206 号公报中记载的，由含有低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE) 中的至少一种并具有微细孔的合成树脂薄膜构成的隔膜。另外还可列举在日本专利第 2520310 号公报中记载的锂电池用隔膜的制造方法中记载的隔膜，该方法是由含有 1 重量% 或以上的重均分子量为  $7 \times 10^5$  或以上的超高分子量聚乙烯，其重均分子量/数均分子量为 10~300 的聚乙烯组合物构成的微多孔膜制成的，厚度为 0.1~25 $\mu\text{m}$ ，孔隙率为 40~95%、平均贯通孔径为 0.001~0.1 $\mu\text{m}$ ，以及 10mm 宽度的抗断强度在 0.5kg 或以上的锂电池用隔膜的制造方法，其特征在于，将上述聚乙烯组合物加热溶解于由脂肪烃、环状烃或矿物油馏分构成的非挥发性溶剂中，形成均匀的溶液，利用模具将上述溶液挤出以使其成为凝胶状片，在除去上述非挥发性溶剂后，至少在单轴方

向拉伸2倍或以上。

通过在这样的隔膜中使用固体电解质，可以获得同时具有作为隔膜所固有的特征和作为固体电解质所固有的特征的高性能的电化学器件。即，可以获得一种与电极的密合性良好，同时又能维持膜强度，在环境变化或机械强度方面的性能均优良的电化学器件。特别是在制造工序中，通过使用按湿式相分离法形成的固体电解质和遮断性隔膜，可以获得安全性高，电学特性良好的器件。

作为其他实施方式，可以使对有机溶剂类材料不溶胀，并在某一定温度溶融的粒子层介在于在固体状电解质层内或在层表面。

作为基体树脂的涂布方法没有特殊限定，可以使用公知的涂布方法。具体地可以使用金属掩模印刷法、静电涂布法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮刀涂布法、雕刻滚筒涂布法、丝网印刷法等。这时，从改善隔膜与基体树脂的密合性的目的考虑，可以使用表面活性剂等能够改善润湿性的添加剂。

然后，根据需要，使用平板压力机、压延机等进行压延处理。

在形成基体树脂之后，只需在最适宜的温度下加热和干燥即可。

在干燥工序之后，可以通过加热处理来使基体树脂与隔膜片热熔合。作为这时的加热温度，随所用基体树脂的不同而异，但具体地为100~120℃左右。

将所得的凝胶电解质薄片的前体夹持在正极与负极之间，进行层压，制成层压体。将该层压体装入铝层压膜等外壳中之后，向其中灌注入电解液并使其浸渗入基体树脂中。在按照该后续工序进行的凝胶化处理中，如上所述，必须使基体树脂具有足够的开口。

最后将外壳密封并进行热压，得到固体电解质状电化学器件。

作为本发明的锂二次电池的结构，虽然对卷绕型和层压型中的任一种结构都能适用，但是在层压型结构的场合，由于形成依次层压正极、负极、固体状电解质层和隔膜层的结构，因此可以容易地在其最外层配置保护层。而且，不需要在卷绕型中所必需达到的膜强度，对于隔膜，材料的机械制约较少。

按照正极、固体电解质·隔膜、负极的顺序层压，并压合，从而构成电极子（电池素体）。

另外，在将本发明用于卷绕型的场合，要将负极制成比正极长，以便在卷绕时仅用负极形成最外层，卷绕一圈以上即可。

用于浸渗固体电解质·隔膜的电解液一般由电解质盐和溶剂构成。作为电解质盐，可以使用例如 LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等的锂盐。

作为电解液的溶剂，只要是与上述的高分子固体电解质、电解质盐的相溶性良好的溶剂即可，对此没有特别的限制，但是优选在锂电池等中，即使在高的工作电压下也不会引起分解的极性有机溶剂，例如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等的碳酸酯类；四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃等的环状醚；1,3-二氧杂戊烷、4-甲基二氧杂戊烷等的环状醚；γ-丁内酯等的内酯；环丁砜等。也可以使用3-甲基环丁砜、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、乙基二甘醇二甲醚等。

当考虑使用溶剂和电解质盐来构成电解液的场合，电解质盐的浓度优选为0.3~5mol/l。通常在0.8~1.5mol/l附近时显示最高的离子传导性。

外壳可由，例如在铝等的金属层的两面层压作为热熔粘性树脂层的聚丙烯、聚乙烯等的聚烯烃树脂层或耐热性的聚酯树脂层得到的层压体构成。外壳可按下述方法形成，即，将两片层压膜的3边端面的热熔粘性树脂层分别相互热熔粘合，形成第1密封部，即形成一边开口的袋状。或者将一片层压膜从中间折回，将其两边的端面进行热熔粘合以形成密封部从而形成袋状。

本发明在构成层压型电池的场合，或者在构成层压型且高容量的电池的场合是特别有效果的。

另外，如果将本发明与遮断性隔膜组合，或者与高阻抗的方案组合，则可以获得安全性更高的电池。

## 实施例

下面列举具体的实施例来更详细地说明本发明。

### (实施例 1)

将 90 重量份作为正极活性物质的 LiCoO<sub>2</sub>、6 重量份作为导电助剂的炭黑和 4 重量份作为粘合剂的 PVDF: Kynar761A 混合，作为正极合剂，再以 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂将其分散，制成浆液状。将所得浆液涂布在作为集电极的 Al 箔上，并将其干燥，形成正极。

将 90 重量份作为负极活性物质的人造石墨粉末和 10 重量份作为粘合剂的 PVDF: Kynar761A 用 N-甲基-2-吡咯烷酮分散，制成浆液状。将该浆液涂布在作为负极集电极的 Cu 箔上，并将其干燥，形成负极。

作为固体电解质成分，使用下述材料。

基体聚合物: Kynar761A

聚烯烃薄膜：旭化成制的聚乙烯 (PE) H6022, 25μm

成膜原液: 2wt%Kynar761A/NMP+1wt%L-77 (日本工二力一(株)制)

将上述聚烯烃薄膜浸渍于成膜原液中，然后将浸渍物用辊压机滚压，除去多余的成膜原液。通过将该薄片投入水中来使成膜原液中的聚合物在聚烯烃薄膜上以多孔质状态凝胶化。

将上述的正极、负极、固体电解质隔膜进行层压，层压时，使两面涂布的负极作为最下层，在其上面是隔膜，接着是两面涂布的正极、隔膜、两面涂布的负极……，如此重复地层压，以形成在最上层为两面涂布的负极的层压结构。电极和隔膜粘合，使用了乙烯 - 甲基丙烯酸的共聚物。

在所得层压体的正极上连接 Al 导线，在负极上连接 Ni 导线，然后用铝层压膜按照只在一边开口的状态将上述层压体包起来。

作为电解液，将 70 体积份碳酸乙烯酯和 30 体积份碳酸二乙酯作为混合溶剂，将作为溶质的 LiPF<sub>6</sub> 按照 2mol dm<sup>-3</sup> 的比例配制成非水电解液，将其从上述铝层压膜的开口部按规定量注入，浸渗后进行真空密封。

然后在 80℃ 施加热压处理，制成了层压型固体电解质锂电池。

### (实施例 2)

使用 LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 作为正极活性物质。以下与实施例 1 同样地制成了层压型固体电解质锂电池。

### (实施例 3)

在与实施例 1 同样地制成的正极的里面上，涂布与实施例 1 同样地制成的负极浆液。层压电极、隔膜，以形成所得单面正极/单面负极的电极处于最下层和最上层，并且使负极朝向外侧的结构。以下与实施例 1 同样地制成层压型固体电解质电池。

### (实施例 4)

除了使用由 30 重量份天然石墨和 70 重量份纤维状人造石墨 (MCF) 形成的混合物作为负极活性物质和保护层的填充剂之外，其余与实施例 2 同样地制成了电池。

### (实施例 5)

除了使用块状人造石墨作为负极活性物质和保护层的填充剂，以及使用抗穿刺强度为 600gf 的聚乙烯制隔膜作为固体电解质隔膜基材之外，其余与实施例 2 同样地制成电池。

### (实施例 6)

下面对使用石墨以外的填充剂作为保护层的情况进行说明。

将 90 重量份作为填充剂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 10 重量份作为粘合剂的 PVdF: Kynar 761A 分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮中，将其混合，制成浆液状。将所得浆液涂布在作为集电极的 Cu 箔上，干燥，制成了保护层。该保护层在干燥后形成一层厚度为 55 μm 的涂膜。

在已涂布了保护层的集电极的相反表面上涂布负极活性物质层。将作为负极活性物质的 90 重量份人造石墨粉末 (MCF) 和作为粘结剂的 10 重量份 PVdF: Kynar 761A 用 N-甲基-2-吡咯烷酮分散，制成浆液状。将该浆液涂布在与已涂布了保护层侧相反一侧的表面上，进行干燥。

将涂布了负极活性物质层和保护层的电极压延，将其作为用于电极层压体最外层的电极。

最外层以外的负极，使用在集电极的两面涂布了负极活性物质层的电极，与实施例 2 同样地制造了电池。

### (实施例 7)

除了使用 SiO<sub>2</sub> 作为保护层的填充剂以外，其余与实施例 6 同样进行，

制造了电池。

(实施例 8)

除了使用乙炔黑作为保护层的填充剂以外，其余与实施例 6 同样进行，制造了电池。

(实施例 9)

作为电解液，使用将碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)按体积比 2:1:7 混合而成的混合液作为溶剂，将作为溶质的 LiPF<sub>6</sub>按 1.5mol dm<sup>-3</sup> 的比例溶解而获得的非水电解液，除此之外，其余与实施例 6 同样进行，制造了电池。

(实施例 10)

除了使用 PVdF 的微多孔膜作为固体电解质隔膜以外，其余与实施例 2 同样进行，制造了电池。

(比较例 1)

在与实施例 1 同样地制造的负极中，准备一种只在一侧表面涂布的负极，层压电极、隔膜，以形成该单面涂布的负极配置在最外层，且其未涂布部分朝向外侧的结构。以下与实施例 1 同样，制造了层压型固体电解质电池。

(比较例 2)

除了使用纤维素制的隔膜作为隔膜以外，其余与实施例 2 同样进行，制造了电池。

(比较例 3)

除了使用含有 SiO<sub>2</sub> 作为填充剂的 PVdF 作为隔膜以外，其余与实施例 2 同样，制造了电池。

(比较例 4)

除了使用单面涂布的负极作为电池层压体的最外层，且不设置保护层以外，其余与实施例 9 同样地制造了电池。

对在上述实施例 1~10、比较例 1~4 中得到的电池进行初期评价后，进行恒电流、恒电压的充电直至电压达到 4.2V，然后使用一枚直径为 1.5mm 的针进行针刺试验。另外，作为隔膜的抗穿刺强度试验，将一枚直径为 3mm，

前端为 2.5mm 的圆锥状尖钉，按照穿刺速度 200mm/min 进行贯穿隔膜的抗穿刺强度试验。在试验时，将隔膜固定于一个开有 12mm 直径小孔的夹具上，从其中心部分进行穿刺并加以测定。另外，电池容量在实施例和比较例的情况下，皆为 2.5Ah (IC 放电)。结果示于表 1 中。

表1

样品 No.	填充剂	负极活性物质	正极活性物质	电解液(体积比)	隔膜	抗穿刺 强度(gf)	针刺试验
实施例 1	MCF	MCF	LiCoO <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 2	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 3	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 4	天然石墨 +MCF	天然石墨 +MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 5	块状人造石墨	块状人造石墨	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	600	不破裂，不着火
实施例 6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 7	SiO <sub>2</sub>	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 8	乙炔黑	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	PC+EC+DEC (2:1:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
实施例 10	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	PVdF 很多孔隙	71	不破裂，不着火
实施例 11	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	PC+EC+DEC (2:1:7)	聚乙烯	101	不破裂，不着火
比较例 1	—	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	聚乙烯	101	立即破裂，着火
比较例 2	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	纤维素	30	立即破裂，着火
比较例 3	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	含有SiO <sub>2</sub> 的 PVdF	7	立即破裂，着火
比较例 4	—	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	PC+EC+DEC(2:1:7)	聚乙烯	101	立即破裂，着火

表中，MCF表示纤维状人造石墨；EC表示碳酸乙稀酯，DEC表示碳酸二乙酯；PC表示碳酸丙烯酯。

实施例 1~10 的电池在针刺试验时，即使将针插入，也不会引起硬短路，并且电池不会破裂和着火。与此相对照，比较例的电池在针刺的瞬间就发生了硬短路，并且电池立即破裂和着火。

如果根据以上结果推想，可以认为，在比较例 1~4 中制造的电池，在针刺时发生了作为集电极的金属箔的卷入，从而使电池发生硬短路，以至于发生电池破裂和着火。与此相对照，可以认为，在实施例中制造的电池，在针刺时作为集电极的金属箔的卷入被防止，不引起硬短路，可以安全地完成试验。

进而，在制成的电池中，实施例 9、11 和比较 4 反复进行充电放电循环，在 2.5A(IC) 和充电终的止电压 4.2V 进行恒电压恒电流充电，在 2.5A 的恒电流放电至 2.5V。以 200 个循环后的放电容量对于初次放电容量之比作为电容保持率。结果示于表 2 中。

表 2

样品 No.	200 个循环后的 电容保持率(%)
实施例 9	89
实施例 11	73
比较例 4	56

在实施例 1~4 中，任一种电池结构体的最外层电极的翘曲都很少，因此在制造工序上的操作优良。然而，比较例 1 的电池，由于没有设置保护层，因此最外层电极的翘曲大，操作有困难。另外，实施例 1~4 中的任一种电池的循环特性均优良，但是比较例 1 中的电池的循环特性低劣。这可认为是由于最外层的电极发生翘曲，伴随着循环的进行，最外层电极的密合性变差，导致了在正负极之间的极间距离发生不均匀造成的。

另外，实施例 5 中的电池在电池特性方面是有利的，虽然使用了在针刺试验中容易发生问题的块状石墨，但是由于使用了抗穿刺强度高的隔膜，因此即使在针刺试验中也不产生问题。从该结果可以看出，使用抗穿刺强

度高的隔膜，在针刺试验中是有效的。但是，抗穿刺强度高的隔膜，遮蔽功能低下，过充电保护功能降低，因此，从提高电池整体的安全性方面考虑，优选在保护层中使用无机绝缘性材料，并同时使用遮蔽功能优异的隔膜。与比较例4相比，实施例9的循环特性明显地提高。这可以认为是由于保护层能够防止最外层电极的翘曲，使电极间的距离均一，因此使电流密度均匀，从而提高了循环特性。

进而，在实施例9中，当  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : PVdF 为 80: 20(重量比) 时，压延前后的膜厚减半，导致其循环特性降低。另一方面，当  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : PVdF 为 95: 5(重量比) 时，压延前后的膜厚增加至近一倍，其循环特性也提高了。从这一点可以看出，填充剂的含量过少时，其膜厚降低，从而导致对翘曲的抑制效果降低和循环特性降低。

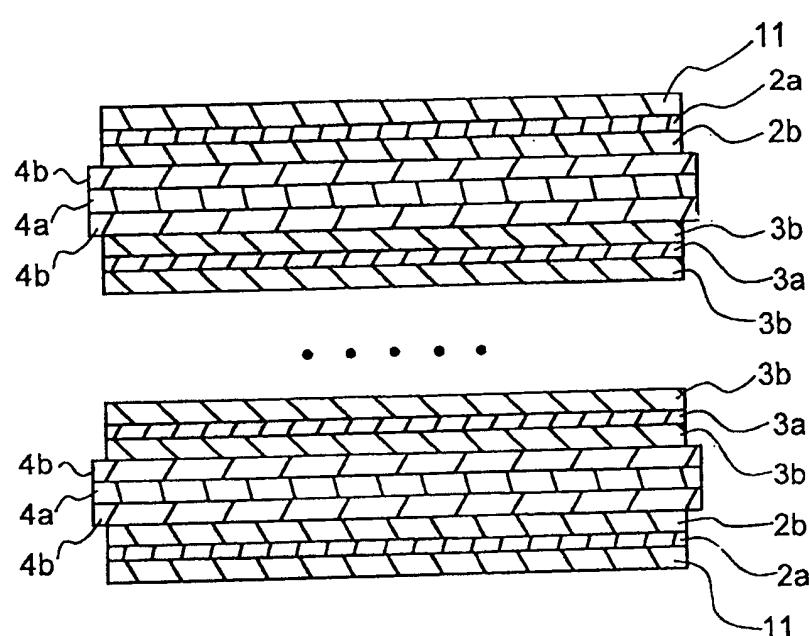


图 1