



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I787478 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：108108787

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/131 (2010.01)**H01M4/133 (2010.01)**H01M10/0563 (2010.01)**B32B15/08 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)**C01G51/00 (2006.01)**C04B35/01 (2006.01)**B42D25/305 (2014.01)*

(30)優先權：2018/03/28 日本

2018-063174

(71)申請人：日商日本碍子股份有限公司 (日本) NGK INSULATORS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大塚春男 OTSUKA, HARUO (JP)；藤田雄樹 FUJITA, YUKI (JP)；下野真弘 SHIMONO, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

US 2009/0098281A1

US 2015/0380763A1

US 2016/0359165A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 38 頁

(54)名稱

鋰二次電池及內建電池的卡片

(57)摘要

本發明之課題係提供一種薄膜外裝形態之鋰二次電池，具備作為正極板之鋰複合氧化物燒結體板，且即使重複彎曲也不易在電極端部產生皺摺。該課題之解決方法係一種鋰二次電池，具備為鋰複合氧化物燒結體板之正極板、負極、隔離膜、電解液、及外周緣彼此密封而形成容納電池元件之內部空間的 1 對外裝薄膜，外周緣之合計厚度  $T_1$  係  $110\mu\text{m}$  以下，外裝薄膜之正極板側之隆起高度  $T_{2p}$  符合  $T_{2p} \geq 1.3T_1$  之關係，外裝薄膜之負極側之隆起高度  $T_{2n}$  符合  $T_{2n} \geq 1.3T_1$  之關係，在隔離膜之正極板側表面，正極板端部與外裝薄膜的間隔距離  $W_p$  為  $200\mu\text{m}$  以下，在隔離膜之負極側表面，負極端部與外裝薄膜之間隔距離  $W_n$  為  $200\mu\text{m}$  以下。

指定代表圖：

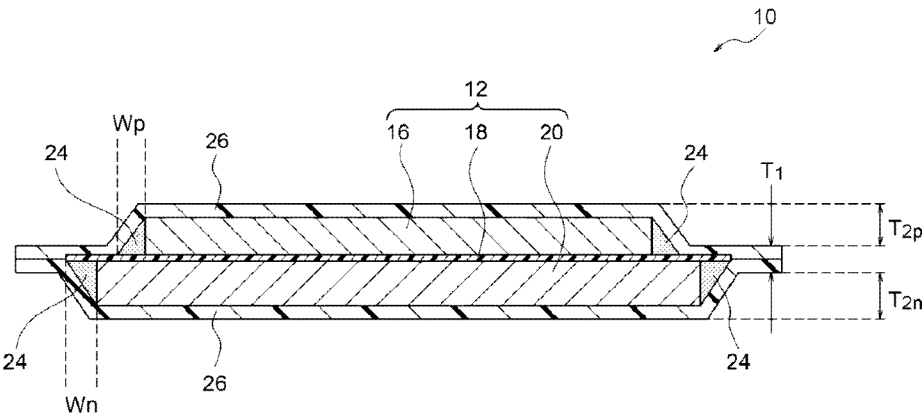


圖 1

符號簡單說明：

- 10 . . . 鋰二次電池
- 12 . . . 電池元件
- 16 . . . 正極板
- 18 . . . 隔離膜
- 20 . . . 負極
- 24 . . . 電解液
- 26 . . . 外裝薄膜
- T<sub>1</sub> . . . 外周緣之合計厚度
- T<sub>2n</sub> . . . 外裝薄膜之負極側之隆起高度
- T<sub>2p</sub> . . . 外裝薄膜之正極板側之隆起高度
- W<sub>n</sub> . . . 負極端部與外裝薄膜之間隔距離
- W<sub>p</sub> . . . 正極板端部與外裝薄膜之間隔距離



I787478

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰二次電池及內建電池的卡片

【中文】

本發明之課題係提供一種薄膜外裝形態之鋰二次電池，具備作為正極板之鋰複合氧化物燒結體板，且即使重複彎曲也不易在電極端部產生皺摺。該課題之解決方法係一種鋰二次電池，具備為鋰複合氧化物燒結體板之正極板、負極、隔離膜、電解液、及外周緣彼此密封而形成容納電池元件之內部空間的1對外裝薄膜，外周緣之合計厚度 $T_1$ 係 $110\mu\text{m}$ 以下，外裝薄膜之正極板側之隆起高度 $T_{2p}$ 符合 $T_{2p} \geq 1.3T_1$ 之關係，外裝薄膜之負極側之隆起高度 $T_{2n}$ 符合 $T_{2n} \geq 1.3T_1$ 之關係，在隔離膜之正極板側表面，正極板端部與外裝薄膜的間隔距離 $W_p$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下，在隔離膜之負極側表面，負極端部與外裝薄膜之間隔距離 $W_n$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 10 鋰二次電池
- 12 電池元件
- 16 正極板
- 18 隔離膜
- 20 負極
- 24 電解液
- 26 外裝薄膜
- $T_1$  外周緣之合計厚度

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

- $T_{2n}$  外裝薄膜之負極側之隆起高度
- $T_{2p}$  外裝薄膜之正極板側之隆起高度
- $W_n$  負極端部與外裝薄膜之間隔距離
- $W_p$  正極板端部與外裝薄膜之間隔距離

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰二次電池及內建電池的卡片

【技術領域】

【0001】

本發明係關於鋰二次電池及內建電池的卡片。

【先前技術】

【0002】

近年來，內建電池之智慧卡(smart card)逐漸實用化。就內建一次電池之智慧卡的例子而言，可舉例如具有一次性密碼顯示功能的信用卡。就內建二次電池之智慧卡的例子而言，可列舉具備無線通訊IC、指紋分析用ASIC及指紋感測器之具有指紋認證及無線通訊功能的卡片。對於智慧卡用電池，一般而言會要求厚度未達0.45mm、高容量且低電阻、具有耐彎曲性、能承受處理溫度等之特性。

【0003】

有人提案適合該用途之二次電池或搭載二次電池之卡片。例如，專利文獻1(日本特開2017-79192號公報)中，揭示一種二次電池，係內建於卡片等板狀構件之二次電池，即使在板狀構件產生彎曲變形的情況下仍具有充分的強度。該二次電池具備包括正極及負極的電極體、在覆蓋電極體之狀態下外周側經熔接之片狀的層合薄膜外裝體、及一側連接該電極體且另一側從層合薄膜外裝體朝外側方向延伸出去之正極連接端子及負極連接端子。此外，專利文獻2(日本特開2006-331838號公報)中，揭示於表面不易產生大的皺褶，耐彎曲性優良的薄型電池。該薄型電池具備在正極集電體與負極集電體之間容納隔離膜、正極層及負極層的電池本體部、及包含密封該電池本體部周圍之樹脂製的框架構件的密封

部，令密封部之厚度為D1，電池中央部之最大厚度為D2時，符合 $100\mu\text{m} \leq D1 \leq 320\mu\text{m}$ ，且 $D1/D2 \leq 0.85$ 。此等專利文獻1及2揭示之二次電池中，係採用將含有正極活性物質、導電助劑、黏結劑等之正極合劑予以塗布及乾燥所製作而得的粉末分散型之正極。

#### 【0004】

然而，一般而言，粉末分散型之正極含有相對較大量(例如約10重量%)之對於容量沒有貢獻的黏結劑，故作為正極活性物質之鋰複合氧化物的填充密度變低。因此，粉末分散型之正極就容量、充放電效率的方面仍有很大的改善餘地。因此，有人嘗試藉由以鋰複合氧化物燒結體板構成正極或正極活性物質層，以改善容量或充放電效率。該情況，因為於正極或正極活性物質層不含有黏結劑，鋰複合氧化物之填充密度變高，期待能獲得高容量或良好之充放電效率。例如，專利文獻3(日本專利第5587052號公報)中，揭示一種鋰二次電池之正極，具備正極集電體、及介隔導電性接合層而與正極集電體接合的正極活性物質層。該正極活性物質層係由厚度為 $30\mu\text{m}$ 以上，空隙率為3~30%，開放氣孔比率為70%以上之鋰複合氧化物燒結體板構成。此外，專利文獻4(國際公開第2017/146088號)中，揭示使用配向燒結體板作為具備固體電解質之鋰二次電池的正極，該配向燒結體板含有以鈷酸鋰( $\text{LiCoO}_2$ )等鋰複合氧化物構成之多個一次粒子，且多個一次粒子相對於正極板之板面以超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下之平均配向角度進行配向。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0005】

[專利文獻1]日本特開2017-79192號公報

[專利文獻2]日本特開2006-331838號公報

[專利文獻3]日本專利第5587052號公報

第 2 頁，共 26 頁(發明說明書)

[專利文獻4]國際公開第2017/146088號

【發明內容】

【0006】

然而，如專利文獻3或4中揭示之內建鋰複合氧化物燒結體板(正極板)之卡片，在實施JIS(日本工業標準)中予以標準化的達數百次之重複彎曲試驗時，有卡片表面容易產生皺摺的問題。亦即，若使用剛性高的陶瓷燒結體板作為電極，則將卡片彎曲時的形狀並不會成為圓弧狀，而會成為接近梯形的形狀，結果電極板端部之曲率增加，容易產生皺褶。

【0007】

本案發明者們在本次研究中得知，在具備正極燒結體板之薄膜外裝電池之形態的鋰二次電池中，藉由使外周緣之合計厚度 $T_1$ 、外裝薄膜之正極板側之隆起高度 $T_{2p}$ 、外裝薄膜之負極側之隆起高度 $T_{2n}$ 、正極板端部與外裝薄膜之間隔距離 $W_p$ 、及負極端部與外裝薄膜之間隔距離 $W_n$ 符合既定之條件，則即使重複彎曲，仍不易於電極端部產生皺摺。且得知，尤其，即使在對符合上述條件之薄膜外裝鋰二次電池以內建電池之卡片之形態實施JIS中予以標準化的達數百次之重複彎曲試驗的情況下，仍不易於電池端部產生皺摺。

【0008】

因此，本發明之目的係提供一種薄膜外裝形態之鋰二次電池，具備鋰複合氧化物燒結體板作為正極板，且即使(尤其以內建電池之卡片的形態)重複彎曲仍不易於電極端部產生皺摺。

【0009】

根據本發明之一態樣，提供一種鋰二次電池，具備：

正極板，為鋰複合氧化物燒結體板；

第3頁，共26頁(發明說明書)

負極，具有比該正極板之尺寸更大之尺寸，且含有碳；

隔離膜，介隔於該正極板與該負極之間，且尺寸比該正極板及該負極板之尺寸更大；

電解液，含浸至該正極板、該負極、及該隔離膜；以及

一對外裝薄膜，其外周緣彼此密封而形成內部空間，於該內部空間中容納該正極板、該負極、該隔離膜及該電解液；

該隔離膜之外周部分至少與該正極板側之外裝薄膜的該外周緣或其附近之周邊區域密接，將容納該正極板的區域與容納該負極的區域予以隔離，

該一對外裝薄膜之密封之外周緣的合計厚度 $T_1$ 為 $110\mu\text{m}$ 以下，

該外裝薄膜之該正極板側之隆起的高度 $T_{2p}$ 符合 $T_{2p} \geq 1.3T_1$ 之關係，

該外裝薄膜之該負極側之隆起的高度 $T_{2n}$ 符合 $T_{2n} \geq 1.3T_1$ 之關係，

在該隔離膜之該正極板側表面，該正極板端部與該外裝薄膜之間隔距離 $W_p$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下，

在該隔離膜之該負極側表面，該負極端部與該外裝薄膜之間隔距離 $W_n$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下。

#### 【0010】

根據本發明之其他一態樣，提供一種電池內藏卡片，具備：樹脂基材，及埋設於該樹脂基材內之上述鋰二次電池。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0011】

[圖1]本發明之鋰二次電池之一例的示意剖面圖。

[圖2A]展示鋰二次電池之製造步驟之一例的前半的圖。



[圖2B]展示為鋰二次電池之製造步驟之一例的後半，接續圖2A表示之步驟後的步驟的圖。在圖2B之右端包括薄膜外狀電池的圖像。

[圖3]展示配向正極板之垂直於板面之剖面的一例的SEM圖像。

[圖4]在圖3所示之配向正極板之剖面的EBSD圖像。

[圖5]將在圖4之EBSD圖像中之一次粒子之配向角度的分布以面積基準表示的直方圖。

[圖6]用以說明重複彎曲試驗所致之於卡片表面產生之凸狀部之高度H的表面輪廓的示意圖。

[圖7]用以說明在具備正極燒結體板之薄膜外裝電極之皺褶的產生機制的圖，將如圖中左側所示般在將薄膜外裝電池彎曲時電極端部附近(以圓圈起的部分)產生皺褶的模樣以示意剖面圖(圖中右側)的形式表示。

## 【實施方式】

### 【0012】

#### [鋰二次電池]

圖1中示意性地展示本發明之鋰二次電池的一例。圖1中表示之鋰二次電池10具備正極板16、隔離膜18、負極20、電解液24、及一對外裝薄膜26。正極板16係鋰複合氧化物燒結體板。負極20係含有碳，且具有比該正極板16之尺寸更大之尺寸。隔離膜18係介隔於正極板16與負極20之間，且具有比正極板16及負極板20之尺寸更大之尺寸。電解液24係含浸至正極板16、負極20、及隔離膜18。一對外裝薄膜26它們的外周緣彼此密封而形成內部空間，於該內部空間中容納正極板16、負極20、隔離膜18及電解液24。隔離膜18之外周部分至少與正極板16側之外裝薄膜26的外周緣或其附近之周邊區域密接，將容納正極板16的區域與容納負極20的區域予以隔離。而，一對外裝薄膜26之密封之外周緣的合計厚

度 $T_1$ 為 $110\mu\text{m}$ 以下。此外，外裝薄膜26之正極板16側之隆起高度 $T_{2p}$ 符合 $T_{2p} \geq 1.3T_1$ 之關係，另一方面外裝薄膜26之負極20側之隆起高度 $T_{2n}$ 符合 $T_{2n} \geq 1.3T_1$ 之關係。另外，在隔離膜18之正極板16側表面，正極板16端部與外裝薄膜26之間隔距離 $W_p$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下，另一方面，在隔離膜18之負極20側表面，負極20端部與外裝薄膜26之間隔距離 $W_n$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下。如此方式，在具備正極燒結體板之薄膜外裝電池之形態的鋰二次電池10中，藉由使外周緣之合計厚度 $T_1$ 、外裝薄膜26之正極板16側之隆起高度 $T_{2p}$ 、外裝薄膜26之負極20側之隆起高度 $T_{2n}$ 、正極板16端部與外裝薄膜26之間隔距離 $W_p$ 、及負極20端部與外裝薄膜26之間隔距離 $W_n$ 符合規定之條件，即使重複彎曲仍不易於電極端部產生皺摺。尤其，即使對符合上述條件之鋰二次電池10以內建電池之卡片的形態實施JIS中予以標準化的達數百次之重複彎曲試驗的情況下，於電極端部仍不易產生皺摺。

### 【0013】

亦即，如同前述，如專利文獻3或4所揭示般的內建鋰複合氧化物燒結體板(正極板)之卡片，在實施JIS中予以標準化的達數百次之重複彎曲試驗的情況下，有著會容易於卡片表面產生皺摺的問題。亦即，若使用剛性高的陶瓷燒結體板作為電極，將卡片彎曲時的形狀不會成為圓弧狀而會成為接近梯形的形狀，結果，如圖7所示之薄膜外裝電池100般，電極板端部之曲率變大，容易產生皺摺W。而且，所述薄膜外裝電池100之皺摺產生，就連將薄膜外裝電池100埋設於樹脂基材而成的內建電池的卡片也會在表面產生皺摺。該點，藉由本發明之鋰二次電池，可有效地抑制此等皺摺。因此，本發明之鋰二次電池10係可內建於卡片中之薄型二次電池較為理想，更宜為用以埋設於樹脂基材中使其卡片化的薄型二次電池。亦即，根據本發明之其他理想態樣，提供一種內建電池之卡片，具備樹脂基材、及埋設於該樹脂基材之鋰二次電池。該內建電池之卡片典型係具

備1對樹脂薄膜、及夾持於該1對之樹脂薄膜中的鋰二次電池，藉由加熱壓接將樹脂薄膜彼此熱熔接較為理想。

#### 【0014】

正極板16係鋰複合氧化物燒結體板。正極板16為燒結體板係指正極板16不含有黏結劑之含意。這是因為即使於生版(Green Sheet)含有黏結劑，在煅燒時黏結劑便會消失或被燒去。而，藉由正極板16不含有黏結劑，有可避免電解液24所致之正極之劣化的優點。例如，以往在鋰電池之正極廣泛地使用為聚偏二氟乙烯(PVDF)的黏結劑，但該PVDF極容易溶解於某些種類的電解液成分(例如 $\gamma$ -丁內酯(GBL))，會使得作為黏結劑之功能劣化。就該點而言，本發明中使用之正極板16因為係不含有如此之黏結劑的燒結體，故不會產生如上述之問題。此外，構成燒結體板之鋰複合氧化物特別宜為鈷酸鋰(典型為 $\text{LiCoO}_2$ (以下有時簡稱為LCO))。可使用已知之各種鋰複合氧化物燒結體板或LCO燒結體板，例如可使用專利文獻3(日本專利第5587052號公報)或專利文獻4(國際公開第2017/146088號)中揭示者。

#### 【0015】

根據本發明之理想態樣，正極板16，亦即鋰複合氧化物燒結體板，係一種配向正極板，包含以鋰複合氧化物構成之多個的一次粒子，多個的一次粒子相對於正極板之板面以超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下之平均配向角度進行配向。圖3係展示配向正極板16之垂直於板面之剖面的SEM圖像的一例，另一方面，圖4中展示配向正極板16之垂直於板面之剖面的電子背向散射繞射(EBSD：Electron Backscatter Diffraction)圖像。此外，圖5係展示將在圖4之EBSD圖像中之一一次粒子11之配向角度的分布以面積基準表示的直方圖。在圖4展示之EBSD圖像中，可觀測到結晶方位之不連續性。圖4中，各一次粒子11之配向角度係以顏色的濃淡來表示，顏色越濃表示配向角度越小。配向角度係各一次粒子11之(003)面相對於板面方

向形成之傾斜角度。此外，圖3及4中，在配向正極板16之內部以黑色表示之處為氣孔。

#### 【0016】

配向正極板16係以彼此連接之多個一次粒子11所構成的配向燒結體。各一次粒子11主要為板狀，亦可包含形成為長方體狀、立方體狀及球狀等者。各一次粒子11之剖面形狀係沒有特別之限制，亦可為矩形、矩形以外之多邊形、圓形、橢圓形、或此等以外之複雜形狀。

#### 【0017】

各一次粒子11係以鋰複合氧化物構成。鋰複合酸化物係以 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (為 $0.05 < x < 1.10$ ，M係至少1種之過渡金屬，M典型係包含Co、Ni及Mn之1種以上)表示之氧化物。鋰複合氧化物具有層狀岩鹽結構。層狀岩鹽結構係鋰層與鋰以外之過渡金屬層夾持氧之層交替地疊層而得的結晶結構，亦即過渡金屬離子層與鋰單獨層介隔氧化物離子交替疊層而得的結晶結構(典型為 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結構，亦即於立方晶岩鹽型結構之[111]軸方向過渡金屬與鋰規則地排列而得之結構)。就鋰複合氧化物之例子而言，可列舉 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ (鈷酸鋰)、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ (鎳酸鋰)、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ (錳酸鋰)、 $\text{Li}_x\text{NiMnO}_2$ (鎳錳酸鋰)、 $\text{Li}_x\text{NiCoO}_2$ (鎳鈷酸鋰)、 $\text{Li}_x\text{CoNiMnO}_2$ (鈷鎳錳酸鋰)、 $\text{Li}_x\text{CoMnO}_2$ (鈷錳酸鋰)等，尤其宜為 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ (鈷酸鋰，典型為 $\text{LiCoO}_2$ )。鋰複合酸化物中亦可含有選自Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Bi、及W中之1種以上的元素。

#### 【0018】

如圖4及5所示。各一次粒子11之配向角度的平均值，亦即平均配向角度係超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下。藉此，可獲得以下之各種優點。第一點，因為各一次粒子11係相對於厚度方向處於傾斜方向的狀態，故可改善各一次粒子彼此的密接

性。其結果，可改善某個一次粒子11與鄰接於該一次粒子11之長邊方向兩側的其他一次粒子11之間的鋰離子傳導性，故可改善速率特性。第二點，可進一步改善速率特性。該點係如上述，在鋰離子進出之時，就配向正極板16而言，在厚度方向之膨脹收縮會比在板面方向之膨脹收縮更具優勢，故配向正極板16之膨脹收縮變得平順，與此相伴，鋰離子的進出也變得平順。

#### 【0019】

一次粒子11之平均配向角度可藉由以下方法獲得。首先，如圖4所示，在 $95\mu\text{m}\times 125\mu\text{m}$ 之矩形區域以1000倍之倍率觀察而得的EBSD圖像中，畫出將配向正極板16沿厚度方向分成四等分的3條橫線、及將配向正極板16沿板面方向分成四等分的3條縱線。然後，將與3條橫線及3條縱線中之至少1條線相交的一次粒子11之全部的配向角度予以算術平均，獲得一次粒子11之平均配向角度。一次粒子11之平均配向角度，考慮到更進一步改善速率特性之觀點，宜為 $30^\circ$ 以下，更宜為 $25^\circ$ 以下。一次粒子11之平均配向角度，考慮更進一步改善速率特性之觀點，宜為 $2^\circ$ 以上，更宜為 $5^\circ$ 以上。

#### 【0020】

如圖5所示，各一次粒子11之配向角度可在 $0^\circ$ 至 $90^\circ$ 間廣泛地分布，其大部分分布於超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下之區域較為理想。亦即，構成配向正極板16之配向燒結體，在將其剖面藉由EBSD進行分析時，經分析之剖面中含有之一一次粒子11之中相對於配向正極板16之板面之配向角度為超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下之一一次粒子11(以下，稱為低角度一次粒子)之合計面積，相對於剖面中含有之一一次粒子11(具體而言係用以算出平均配向角度的30個一次粒子11)之總面積，為70%以上較為理想，宜為80%以上。藉此，可使相互密接性高之一一次粒子11的比例增加，故可進一步改善速率特性。此外，低角度一次粒子之中配向角度為 $20^\circ$ 以下者的合計面積，相對於用以算出平均配向角度之30個之一一次粒子11的總面積，為50%以上

更為理想。進一步地，低角度一次粒子之中配向角度為 $10^{\circ}$ 以下者之合計面積，相對於用以算出平均配向角度之30個之一次粒子11的總面積，為15%以上更為理想。

#### 【0021】

各一次粒子11因為主要為板狀，故如圖3及4所示，各一次粒子11之剖面係各別朝預定之方向延伸，典型會成為約略為矩形的形狀。亦即，配向燒結體在將其剖面藉由EBSD進行分析時，分析之剖面中含有之一一次粒子11之中縱橫比為4以上之一一次粒子11之合計面積，相對於剖面中含有之一一次粒子11(具體而言係用以算出平均配向角度之30個一次粒子11)之總面積，宜為70%以上，更宜為80%以上。具體如圖4所示之EBSD圖像，藉此可進一步改善一次粒子11彼此的相互密接性，其結果可進一步改善速率特性。一次粒子11之縱橫比係一次粒子11之最大費雷特(Feret)徑除以最小費雷特徑而得之值。最大費雷特徑係在觀察剖面時之EBSD圖像上，將一次粒子11以平行之2條直線夾持時的該直線之間的最大距離。最小費雷特徑係在EBSD圖像上，將一次粒子11以平行之2條直線夾持時的該直線之間的最小距離。

#### 【0022】

構成配向燒結體之多個一次粒子之平均粒徑宜為 $5\mu\text{m}$ 以上。具體而言，用以算出平均配向角度之30個一次粒子11的平均粒徑宜為 $5\mu\text{m}$ 以上，更宜為 $7\mu\text{m}$ 以上，進一步宜為 $12\mu\text{m}$ 以上。藉此，在鋰離子進行傳導之方向上一次粒子11彼此之粒界數變少，就整體而言改善鋰離子傳導性，故可進一步地改善速率特性。一次粒子11之平均粒徑係將各一次粒子11之等效圓直徑進行算術平均而得之值。等效圓直徑係指和EBSD圖像中的各一次粒子11有相同面積之圓的直徑。

#### 【0023】

構成配向正極板16之配向燒結體之緻密度宜為70%以上，更宜為80%以上，進一步宜為90%以上。藉此，因為可更改善一次粒子11彼此的相互密接性，可更改善速率特性。配向燒結體之緻密度係將正極板之剖面藉由CP(剖面拋光機)研磨，經研磨後以1000倍率進行SEM觀察，藉由將獲得之SEM圖像二值化後算出。形成於配向燒結體之內部中的各氣孔之平均等效圓直徑並沒有特別之限制，宜為 $8\mu\text{m}$ 以下。各氣孔之平均等效圓直徑越小，可更改善一次粒子11彼此之相互密接性，其結果，可更改善速率特性。氣孔之平均等效圓直徑係將EBSD圖像中之10個氣孔之等效圓直徑進行算術平均而得之值。等效圓直徑係指和EBSD圖像中的各氣孔有相同面積之圓的直徑。形成於配向燒結體內部之各氣孔可為連接至配向正極板16之外部的開放氣孔，宜不貫穿配向正極板16。此外，各氣孔亦可為封閉氣孔。

#### 【0024】

正極板16之厚度，考慮提高每單位面積之活性物質容量並改善鋰二次電池10之能量密度的觀點，宜為 $30\mu\text{m}$ 以上，更宜為 $40\mu\text{m}$ 以上，進一步宜為 $50\mu\text{m}$ 以上，最好宜為 $55\mu\text{m}$ 以上。厚度之上限值係沒有特別之限定，考慮抑制重複充放電所伴隨之電池特性的劣化(尤其是電阻的上升)的觀點，正極板16之厚度宜為未達 $200\mu\text{m}$ ，更宜為 $150\mu\text{m}$ 以下，進一步宜為 $120\mu\text{m}$ 以下，尤其宜為 $100\mu\text{m}$ 以下，最好宜為 $90\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下或 $70\mu\text{m}$ 以下。此外，正極板16之尺寸宜為 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 平方以上，更宜為 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\sim 200\text{mm}\times 200\text{mm}$ 平方，進一步宜為 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\sim 100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 平方，若以其他表現方式，宜為 $25\text{mm}^2$ 以上，更宜為 $100\sim 40000\text{mm}^2$ ，進一步宜為 $100\sim 10000\text{mm}^2$ 。

#### 【0025】

負極20含有碳作為負極活性物質。就碳的例子而言，可列舉石墨、熱分解碳、煤焦(coke)、樹脂煅燒體、中間相碳微球、中間相系瀝青等，宜為石墨。石

墨可為天然石墨及人造石墨之任一者。負極20宜更含有黏結劑。就黏結劑之例子而言，可列舉苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺醯亞胺(PAI)等，宜為苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)或聚偏二氟乙烯(PVDF)。尤其，在使用耐熱性優良之 $\gamma$ -丁內酯(GBL)作為電解液24的情況下，使用苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)作為黏結劑的話，就不易溶解於GBL可避免黏結劑之功能因加熱導致劣化的觀點更為理想。

#### 【0026】

隔離膜18宜為聚烯烴、聚醯亞胺、聚酯(聚對苯二甲酸乙二酯，PET)或纖維素製之隔離膜。就聚烯烴之例子而言，可列舉聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、及此等之組合等。若考慮價格低之觀點，宜為聚烯烴或纖維素製之隔離膜。此外，隔離膜18之表面也可被覆有氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化鎂( $\text{MgO}$ )、氧化矽( $\text{SiO}_2$ )等陶瓷。另一方面，考慮耐熱性優良之觀點，宜為聚醯亞胺或纖維素製之隔離膜。聚醯亞胺、聚酯(聚對苯二甲酸乙二酯，PET)或纖維素製之隔離膜和已被廣泛利用的耐熱性差之聚烯烴製隔離膜不同，不僅其本身的耐熱性優良，而且對於為耐熱性優良之電解液成分的 $\gamma$ -丁內酯(GBL)的潤濕性也優良。因此，使用含有GBL之電解液時，可使電解液充分地滲透(不會被排斥)至隔離膜。考慮耐熱性之觀點，特別理想的隔離膜為聚醯亞胺製隔離膜。聚醯亞胺製隔離膜有在市面上販售，因為具有極為複雜的微細結構，故有如下優點：可更有效地阻止或延遲過度充電時析出之鋰枝晶的延伸及其所造成的短路。

#### 【0027】

電解液24係沒有特別之限定，使用使鋰鹽(例如 $\text{LiPF}_6$ )溶解於有機溶劑(例如碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲乙酯(MEC)之混合溶劑、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)之混合溶劑、或碳酸仲乙酯(EC)及碳酸乙基甲酯(EMC)之混合溶劑)而得之液體等鋰電池用之市售電解液即可。



## 【0028】

製為耐熱性優良之鋰二次電池時，電解液24宜為非水溶劑中含有四氟硼酸鋰( $\text{LiBF}_4$ )者。此時，非水溶劑可為由 $\gamma$ -丁內酯(GBL)構成之單一溶劑，亦可為由 $\gamma$ -丁內酯(GBL)及碳酸亞乙酯(EC)構成之混合溶劑。非水溶劑藉由含有 $\gamma$ -丁內酯(GBL)而可使沸點上升，大幅地改善耐熱性。考慮該觀點，非水溶劑中之EC：GBL的體積比宜為0：1~1：1(GBL比率50~100體積%)，更宜為0：1~1：1.5(GBL比率60~100體積%)，進一步宜為0：1~1：2(GBL比率66.6~100體積%)，尤其宜為0：1~1：3(GBL比率75~100體積%)。溶解於非水溶劑中之四氟硼酸鋰( $\text{LiBF}_4$ )係分解溫度高的電解質，其亦可大幅地改善耐熱性。電解液24中之 $\text{LiBF}_4$ 濃度宜為0.5~2mol/L，更宜為0.6~1.9mol/L，進一步宜為0.7~1.7mol/L，尤其宜為0.8~1.5mol/L。

## 【0029】

電解液24宜更含有碳酸伸乙烯酯(VC)及/或氟化碳酸亞乙酯(FEC)及/或碳酸乙烯基亞乙酯(VEC)作為添加劑。VC及FEC均為耐熱性優良。因此，藉由使電解液24含有該等添加劑，可於負極20表面形成耐熱性優良的SEI膜。

## 【0030】

鋰二次電池10之厚度宜為0.45mm以下，更宜為0.1~0.45mm，進一步宜為0.2~0.45mm，尤其宜為0.3~0.40mm。若為如此範圍內的厚度，可製成適合用於內建在智慧卡等薄型裝置中的薄型鋰電池。

## 【0031】

就一對外裝薄膜26而言，係它們的外周緣彼此密封而形成內部空間，並於該內部空間中容納電池元件12及電解液24。亦即，如圖1所示，為鋰二次電池10之內容物的電池元件12及電解液24係以一對外裝薄膜26予以包裝且密封，其結果，鋰二次電池10成為所謂薄膜外裝電池的形態。此處，定義電池元件12係包

括正極板16、隔離膜18及負極20，典型上更包括正極集電體(圖中未表示)及負極集電體(圖中未表示)。正極集電體及負極集電體係沒有特別之限定，宜為銅箔或鋁箔等金屬箔。正極集電體宜介隔於正極板16與外裝薄膜26之間，負極集電體宜介隔於負極20與外裝薄膜26之間。此外，正極端子宜以從正極集電體延伸出去之形態設置於正極集電體，負極端子宜以從負極集電體延伸出去之形態設置於負極集電體。鋰二次電池10之外緣宜以外裝薄膜26彼此熱熔接之方式密封。藉由熱熔接之密封係於熱封用途中一般所使用者，宜使用熱封桿(亦稱為加熱桿)來進行。典型而言，為鋰二次電池10之四邊形之形狀，且一對外裝薄膜26之外周緣係外周4個邊全部被密封較為理想。

### 【0032】

外裝薄膜26係使用市售之外裝薄膜即可。外裝薄膜26之厚度宜為20~160 $\mu\text{m}$ ，更宜為40~120 $\mu\text{m}$ ，進一步宜為40~65 $\mu\text{m}$ 。理想之外裝薄膜26係包含樹脂薄膜及金屬箔的層合薄膜，更宜為包含樹脂薄膜及鋁箔之鋁層合薄膜。層合薄膜係於鋁箔等金屬箔之兩面設置樹脂薄膜較為理想。此時，金屬箔之一側的樹脂薄膜(以下，稱為表面保護膜)係以尼龍、聚醯胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯等補強性優良的材料構成，金屬箔之另一側之樹脂薄膜以聚丙烯等熱封材料構成較為理想。

### 【0033】

如前述，負極20係具有比正極板16之尺寸更大的尺寸，另一方面，隔離膜18具有比正極板16及負極20之尺寸更大的尺寸。而，隔離膜18之外周部分至少與正極板16側之外裝薄膜26之外周緣或其附近之周邊區域密接，隔離容納正極板16之區域與容納負極20之區域。此外，隔離膜18之外周部分亦可與負極20側之外裝薄膜26之外周緣或其附近之周邊區域密接。一對外裝薄膜26之經密封之

外周緣的合計厚度 $T_1$ (亦即包含2片之外裝薄膜26的密封厚度)為 $110\mu\text{m}$ 以下,宜為 $90\sim 110\mu\text{m}$ ,更宜為 $95\sim 110\mu\text{m}$ ,尤其宜為 $100\sim 110\mu\text{m}$ ,最好宜為 $100\sim 105\mu\text{m}$ 。

#### 【0034】

外裝薄膜26之正極板16側之隆起高度 $T_{2p}$ 係符合 $T_{2p} \geq 1.3T_1$ 之關係,宜為 $1.3T_1 \leq T_{2p} \leq 2.0T_1$ ,更宜為 $1.3T_1 \leq T_{2p} \leq 1.9T_1$ ,進一步宜為 $1.3T_1 \leq T_{2p} \leq 1.8T_1$ ,尤其宜為 $1.3T_1 \leq T_{2p} \leq 1.7T_1$ ,最好宜符合 $1.3T_1 \leq T_{2p} \leq 1.6T_1$ 之關係。此外,外裝薄膜26之負極20側之隆起高度 $T_{2n}$ 係符合 $T_{2n} \geq 1.3T_1$ 之關係,宜為 $1.3T_1 \leq T_{2n} \leq 2.4T_1$ ,更宜為 $1.3T_1 \leq T_{2n} \leq 2.2T_1$ ,進一步宜為 $1.3T_1 \leq T_{2n} \leq 2.1T_1$ ,尤其宜為 $1.7T_1 \leq T_{2n} \leq 2.0T_1$ ,最好宜符合 $1.8T_1 \leq T_{2n} \leq 2.0T_1$ 之關係。此處,外裝薄膜26之正極板16側(或負極20側)之隆起高度 $T_{2p}$ (或 $T_{2n}$ )係如圖1所示,係指將正極板16側(或負極20側)之外裝薄膜26之外周緣(亦即密封之平坦部分)的表面作為基準,正極板16側(或負極20側)之外裝薄膜26之凸起成為梯形形狀部分的高度。

#### 【0035】

在隔離膜18之正極板16側的表面,正極板16端部與外裝薄膜26之間隔距離 $W_p$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下,宜為 $50\sim 200\mu\text{m}$ ,更宜為 $70\sim 200\mu\text{m}$ ,進一步宜為 $100\sim 200\mu\text{m}$ ,尤其宜為 $100\sim 180\mu\text{m}$ ,最好宜為 $100\sim 150\mu\text{m}$ 。此外,在隔離膜18之負極20側表面,負極20端部與外裝薄膜26之間隔距離 $W_n$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下,宜為 $50\sim 200\mu\text{m}$ ,更宜為 $70\sim 200\mu\text{m}$ ,進一步宜為 $100\sim 200\mu\text{m}$ ,尤其宜為 $100\sim 180\mu\text{m}$ ,最好宜為 $100\sim 150\mu\text{m}$ 。此處,在隔離膜18之正極板16側表面(或負極20側表面),正極板16端部(或負極20端部)與外裝薄膜26之間隔距離 $W_p$ (或 $W_n$ )係如圖1所示,係指從在隔離膜18之正極板16側表面(或負極20側表面)之外裝薄膜26將升起分離之位置(亦即外裝薄膜26與隔離膜18之最內側之接觸位置),至離該位置最近之正極板16端部(或負極20端部)為止的距離。

#### 【0036】

### [鈷酸鋰配向燒結板之製造方法]

本發明之鋰二次電池中理想使用之配向正極板或配向燒結板可藉由任意製造方法來製造，宜如下述示例般，經由以下步驟製得：(1)LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之製作、(2)基質粒子之製作、(3)生版之製作、及(4)配向燒結板之製作。

#### 【0037】

##### (1)LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之製作

混合Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>原料粉末與Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>原料粉末。將獲得之混合粉末以500~900℃煅燒1~20小時，合成LiCoO<sub>2</sub>粉末。將獲得之LiCoO<sub>2</sub>粉末藉由球磨機粉碎成為體積基準D50粒徑0.1~10μm，獲得可沿與板面平行來傳導鋰離子之板狀的LiCoO<sub>2</sub>粒子。獲得之LiCoO<sub>2</sub>粒子係成為容易沿著解理面解理之狀態。藉由將LiCoO<sub>2</sub>粒子粉碎使其解理，製作LiCoO<sub>2</sub>模板粒子。如此之LiCoO<sub>2</sub>粒子亦可藉由使使用了LiCoO<sub>2</sub>粉末漿液的生版進行晶粒成長後再予以碎解之方法、助熔劑法、水熱合成法、使用了熔融液之單晶生長、溶膠凝膠法等合成板狀結晶之方法來獲得。

#### 【0038】

本步驟中，如同下述，可控制構成配向正極板16之一次粒子11的輪廓。

-藉由至少調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之縱橫比及粒徑之至少一者，可控制配向角度為超過0°且在30°以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之縱橫比越大，或LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之粒徑越大，則可提高低角度一次粒子之合計面積比例。LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之縱橫比及粒徑係各別可藉由調整Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>原料粉末及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>原料粉末之粒徑、粉碎時之粉碎條件(粉碎時間、粉碎能量、粉碎方法等)、及粉碎後之分級中之至少一者來進行控制。

-藉由調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之縱橫比，可控制縱橫比為4以上之一次粒子11之合計面積比例。具體而言，LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之縱橫比越大，則可提高縱橫

比為4以上之一次粒子11之合計面積比例。調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之縱橫比的方法係如同上述。

-藉由調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之粒徑，可控制一次粒子11之平均粒徑。

-藉由調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之粒徑，可控制配向正極板16之緻密度。具體而言，LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之粒徑越小，則可提高配向正極板16之緻密度。

#### 【0039】

##### (2)基質粒子之製作

使用Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>原料粉末作為基質粒子。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>原料粉末之體積基準D50粒徑係沒有特別之限制，例如可為0.1~1.0μm，宜比LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之體積基準D50粒徑更小。該基質粒子可藉由將Co(OH)<sub>2</sub>原料以500~800℃進行1~10小時之熱處理來獲得。又，基質粒子除使用Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之外，也可使用Co(OH)<sub>2</sub>粒子，亦可使用LiCoO<sub>2</sub>粒子。

#### 【0040】

本步驟中，如同下述，可控制構成配向正極板16之一次粒子11的輪廓。

-藉由調整基質粒子之粒徑相對於LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之粒徑的比(以下，稱為「基質/模板粒徑比」。)，可控制配向角度為超過0°且在30°以下之低角度一次粒子之合計面積比例。具體而言，基質/模板粒徑比越小，亦即基質粒子之粒徑越小，在後述之煅燒步驟中基質粒子越容易納入至LiCoO<sub>2</sub>模板粒子，故可提高低角度一次粒子之合計面積比例。

-藉由調整基質/模板粒徑比，可控制縱橫比為4以上之一次粒子11之合計面積比例。具體而言，基質/模板粒徑比越小，亦即基質粒子之粒徑越小，可提高縱橫比為4以上之一次粒子11之合計面積比例。

-藉由調整基質/模板粒徑比，可控制配向正極板16之緻密度。具體而言，基質/模板粒徑比越小，亦即基質粒子之粒徑越小，越可提高配向正極板16之緻密度。

#### 【0041】

##### (3)生版之製作

將 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子與基質粒子以100：0~3：97混合獲得混合粉末。邊將該混合粉末、分散介質、黏結劑、塑化劑及分散劑予以混合，邊在減壓下進行攪拌、消泡且調整為期望之黏度而製成漿液。然後，藉由使用可對於 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子施加剪切力之成形方法，將製得之漿液予以成形來形成成形體。以如此方式，可使各一次粒子11之平均配向角度成為超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下。就可對於 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子施加剪切力之成形方法而言，適宜為刮刀法。使用刮刀法時，藉由將製得之漿液成形於PET薄膜上，可形成作為成形體之生版。

#### 【0042】

本步驟中，如下述，可控制構成配向正極板16之一次粒子11的輪廓。

-藉由調整成形速度，可控制為配向角度超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，成形速度越快，越可提高低角度一次粒子之合計面積比率。

-藉由調整成形體之密度，可控制一次粒子11之平均粒徑。具體而言，成形體之密度越大，一次粒子11之平均粒徑越大。

-藉由調整 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子與基質粒子之混合比，可控制配向正極板16之緻密度。具體而言， $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子越多，越可使配向正極板16之緻密度下降。

#### 【0043】

##### (4)配向燒結板之製作

將漿液之成形體載置於氧化鋯製托架，以 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 進行1~10小時之加熱處理(一次煅燒)，獲得作為中間體之燒結板。在以鋰片(例如含 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 之片)上下夾持該燒結板的狀態下予以載置於氧化鋯托架上並進行二次煅燒，獲得 $\text{LiCoO}_2$ 燒結板。具體而言，將載置有經以鋰片夾持之燒結板的托架放入至氧化鋁鞘中，於空氣中以 $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ 煅燒1~20小時後，再以鋰片上下夾持該燒結板並於 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 煅燒1~40小時，獲得 $\text{LiCoO}_2$ 燒結板。該煅燒步驟可分成2次進行，亦能以一次進行。分成2次進行煅燒時，第1次的煅燒溫度係比第2次之煅燒溫度低。此外，就二次煅燒中之鋰片的總使用量而言，使生版及鋰片中之Li量相對於生版中之Co量的莫耳比即Li/Co比成為1.0即可。

#### 【0044】

本步驟中，如以下述，可控制構成配向正極板16之一次粒子11的輪廓。

-藉由調整煅燒時之升溫速度，可抑制配向角度為超過 $0^{\circ}$ 且在 $30^{\circ}$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，升溫速度越快，越可抑制基質粒子彼此之燒結，可提高低角度一次粒子之合計面積比例。

-藉由調整中間體之加熱處理溫度，可控制配向角度為超過 $0^{\circ}$ 且在 $30^{\circ}$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，中間體之加熱處理溫度越低，越可抑制基質粒子彼此之燒結，可提高低角度一次粒子之合計面積比率。

-藉由調整煅燒時之升溫速度及中間體之加熱處理溫度之至少一者，可控制一次粒子11之平均粒徑。具體而言，升溫速度越快，或中間體之加熱處理速度越低，可使一次粒子11之平均粒徑越大。

-藉由調整煅燒時之Li(例如 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )量及燒結助劑(例如硼酸、氧化鉍)量之至少一者，可控制一次粒子11之平均粒徑。具體而言，Li量越多，或燒結助劑量越多，可使一次粒子11之平均粒徑越大。

-藉由調整煅燒時之設定，可控制配向正極板16之緻密度。具體而言，煅燒溫度越高，或煅燒時間越長，可使配向正極板16之緻密度越高。

[實施例]

【0045】

藉由以下例子來具體地說明本發明。

【0046】

[例1]

(1) 鋰二次電池之製作

按圖2A及2B所示之步驟製作如圖1示意性所表示之薄膜外裝電池之形態的鋰二次電池10。具體而言係如同下述。

【0047】

首先，準備厚度 $90\mu\text{m}$ 之 $\text{LiCoO}_2$ 燒結體板(以下稱為LCO燒結體板)。該LCO燒結體板係依循上述鋰複合氧化物燒結體板之製造方法所製得者，符合上述鋰複合氧化物燒結體板之理想的各條件。將該燒結體板以雷射加工機切割為 $10.5\text{mm}\times 9.5\text{mm}$ 之矩形，獲得多個晶片狀之正極板16。

【0048】

作為外裝薄膜26，準備2片鋁層合薄膜(SHOWA DENKO K.K.製，厚度 $61\mu\text{m}$ ，聚丙烯薄膜/鋁箔/尼龍薄膜之3層結構)。如圖2A所示，於1片之外裝薄膜26介隔正極集電體14(厚度 $9\mu\text{m}$ 之鋁箔)疊層多個晶片狀正極板16，製成正極組裝品17。圖2A中，展示多個晶片狀之正極板16，但不限定於此形式，亦可使用不切割成晶片狀之1片之正極板16來形成正極組裝品17。此時，正極集電體14係以黏接劑固定在外裝薄膜26。此外，正極端子15藉由熔接而以從正極集電體14延伸出去的形式固定於正極集電體14。另一方面，於另1片外裝薄膜26介隔負極集電體22(厚度 $10\mu\text{m}$ 之銅箔)疊層負極20(厚度 $130\mu\text{m}$ 之碳層)，製成負極組裝品19。

第 20 頁，共 26 頁(發明說明書)



此時，負極集電體22係以黏接劑固定於外裝薄膜26。此外，負極端子23藉由熔接而以從負極集電體22延伸出去的形式固定於負極集電體22。此外，作為負極20之碳層，係含有作為活性物質之石墨、及作為黏結劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)之混合物的塗覆膜。

#### 【0049】

作為隔離膜18，準備多孔質聚丙烯膜(Polypore International, Inc.製，厚度 $25\mu\text{m}$ ，氣孔率55%)。如圖2A所示，將正極組裝品17、隔離膜18及負極組裝品19以使正極板16及負極20與隔離膜18相互面對面之方式按順序進行疊層，獲得兩面覆有外裝薄膜26且外裝薄膜26之外周部分自電池元件12之外緣突出的疊層體28。如此，建構於疊層體28內的電池元件12(正極集電體14、正極板16、隔離膜18、負極20及負極集電體22)之厚度 $0.33\text{mm}$ ，該形狀及尺寸係 $2.3\text{cm}\times 3.2\text{cm}$ 之四邊形。

#### 【0050】

如圖2A所示，對獲得之疊層體28之3邊A實施密封。該密封係藉由使用經調整以使密封寬度成為 $2.0\text{mm}$ 的冶具(加熱桿)，將疊層體28之外周部分以 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $1.5\text{MPa}$ 之條件加熱壓接10秒鐘，於外周部分使外裝薄膜26(鋁層合薄膜)彼此熱熔接來實施。3邊A經密封後，將疊層體28放入至真空乾燥器34，在除去水的同時使黏接劑乾燥。

#### 【0051】

圖2B所示，於手套箱38內，在外緣3邊A被密封之疊層體28的剩下未密封的1邊B形成一對外裝薄膜26間間隙，於間隙插入注入器材36並注入電解液24，在絕對壓力 $5\text{kPa}$ 之減壓環境下使用簡易封口機將邊B暫時密封。作為電解液，係使用在以3：7(體積比)含有碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲乙酯(MEC)的混合溶劑中，使 $\text{LiPF}_6$ 溶解成為 $1.0\text{mol/L}$ 之濃度，且使碳酸仲乙酯溶解(VC)成為2重量%之濃度

而得者。對於以如此方式將邊B暫時密封的疊層體實施初始充電，進行七天的老化(aging)處理。最後切除經密封之剩餘1邊B的外周部分(不包括電池元件之末端部分)，實施脫氣。

#### 【0052】

如圖2B所示，在手套箱38內，在絕對壓力5kPa之減壓環境下，對因暫時密封的切除而產生的邊B'實施密封。該密封亦藉由將疊層體28之外周部分以200℃、1.5MPa之條件進行10秒鐘之加熱壓接，於外周部分使外裝薄膜26(鋁層合薄膜)彼此熱熔接來進行。以如此方式將邊B'以一對外裝薄膜26進行密封，製成薄膜外裝電池之形態的鋰二次電池10。將鋰二次電池10從手套箱38取出，切除外裝薄膜26之外周之多餘處，修整鋰二次電池10之形狀。以如此方式，獲得電池元件12之外緣4邊以一對外裝薄膜26密封且經注入電解液24的鋰二次電池10。獲得之鋰二次電池10係尺寸38mm×27mm之長方形，厚度0.45mm以下，容量30mAh。

#### 【0053】

##### (2)評價

對於製得之鋰二次電池，進行以下評價。

#### 【0054】

##### <重複彎曲試驗>

將獲得之薄膜外裝電池埋設至環氧樹脂中，製作厚度0.76mm、尺寸86mm×54mm之長方形的內建電池的卡片。對於該內建電池之卡片依循JIS X 6305-1進行彎曲試驗。具體而言，將卡片設置於彎曲試驗機之卡片夾持器，對於卡片實施沿長邊方向使正面凸起的彎曲250次、沿短邊方向使正面凸起的彎曲250次、沿長邊方向使背面凸起的彎曲250次、沿短邊方向使背面凸起的彎曲250次之合計1000次之彎曲試驗。之後，使用表面粗糙度測量器(TAYLOR HOBSON

製，Talysurf)，測定卡片之電池埋設部之表面輪廓。亦即，經重複彎曲試驗後，於卡片之電池埋設部附近的外裝薄膜會產生凸狀部，但程度大小會有所不同，故測定其高度。具體而言，如圖6中示意性地展示般，在獲得之表面輪廓，特定出相當於是凸狀部的峰部，拉出該峰部之基礎線BL，測定從基礎線BL沿垂直方向至峰頂部PT為止的距離作為凸狀部的高度H，依循以下基準判定有無皺褶。結果如同表1所示。

-無皺褶：凸狀部之高度H未達 $40\mu\text{m}$

-有皺褶：凸狀部之高度H為 $40\mu\text{m}$ 以上

#### 【0055】

[例2]

使外裝薄膜熱熔接時之密封寬度製成 $1.9\text{mm}$ ，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池之製作及評價。結果如同表1所示。

#### 【0056】

[例3](比較)

將正極板之厚度製成 $70\mu\text{m}$ ，且負極之厚度製成 $100\mu\text{m}$ ，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池的製作及評價。結果如同表1所示。

#### 【0057】

[例4](比較)

將使外裝薄膜熱熔接時之加熱壓接時間設為5秒鐘，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池之製作及評價。結果如同表1所示。

#### 【0058】

[例5](比較)

將使外裝薄膜熱熔接時之密封寬度設為 $1.85\text{mm}$ ，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池的製作及評價。結果如同表1所示。

**【0059】****[例6]**

將使外裝薄膜熱熔接時之密封時間設為20秒鐘，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池的製作及評價。結果如同表1所示。

**【0060】****[例7]**

將使外裝薄膜熱熔接時之密封時間設為8秒鐘，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池的製作及評價。結果如同表1所示。

**【0061】****[例8]**

將正極板之厚度製成70 $\mu\text{m}$ ，負極之厚度製成140 $\mu\text{m}$ ，且使外裝薄膜熱熔接時之密封時間設成20秒鐘，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池的製作及評價。結果如同表1所示。

**【0062】****[例9]**

將正極板之厚度製成80 $\mu\text{m}$ ，且負極之厚度製成90 $\mu\text{m}$ ，除此以外，以與例1同樣的方式進行電池的製作及評價。結果如同表1所示。

**【0063】**

【表1】

|     | 製作條件               |                   |                  |                 | 1對之外裝<br>薄膜之經密<br>封的外周緣<br>的合計厚度<br>T <sub>1</sub><br>(μm) | 外裝薄膜之隆起<br>高度<br>(μm)  |                        | 外裝薄膜之隆起<br>高度相對於外周<br>緣之合計厚度T <sub>1</sub><br>的比 |                                        | 隔離膜表面之電<br>極端部與外裝薄<br>膜之間隔距離<br>(μm) |                       | 重複彎曲試驗                              |                           |
|-----|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------|
|     | 正極板<br>之厚度<br>(μm) | 負極之<br>厚度<br>(μm) | 密封寬<br>度<br>(mm) | 密封時<br>間<br>(秒) |                                                            | 正極側<br>T <sub>2p</sub> | 負極側<br>T <sub>2n</sub> | 正極側<br>T <sub>2p</sub> /T <sub>1</sub>           | 負極側<br>T <sub>2n</sub> /T <sub>1</sub> | 正極側<br>W <sub>p</sub>                | 負極側<br>W <sub>n</sub> | 於卡片表<br>面產生之<br>凸狀部的<br>高度H<br>(μm) | 於卡<br>片表<br>面有<br>無皺<br>褶 |
|     |                    |                   |                  |                 |                                                            |                        |                        |                                                  |                                        |                                      |                       |                                     |                           |
| 例1  | 90                 | 130               | 2.0              | 10              | 101                                                        | 151                    | 195                    | 1.50                                             | 1.93                                   | 100                                  | 100                   | 28                                  | 無                         |
| 例2  | 90                 | 130               | 1.9              | 10              | 102                                                        | 150                    | 189                    | 1.47                                             | 1.85                                   | 180                                  | 195                   | 37                                  | 無                         |
| 例3* | 70                 | 100               | 2.0              | 10              | 105                                                        | 130                    | 162                    | 1.24                                             | 1.54                                   | 100                                  | 100                   | 53                                  | 有                         |
| 例4* | 90                 | 130               | 2.0              | 5               | 115                                                        | 135                    | 180                    | 1.17                                             | 1.57                                   | 100                                  | 100                   | 61                                  | 有                         |
| 例5* | 90                 | 130               | 1.85             | 10              | 102                                                        | 150                    | 193                    | 1.47                                             | 1.89                                   | 210                                  | 250                   | 72                                  | 有                         |
| 例6  | 90                 | 130               | 2.0              | 20              | 96                                                         | 148                    | 194                    | 1.54                                             | 2.02                                   | 100                                  | 100                   | 25                                  | 無                         |
| 例7  | 90                 | 130               | 2.0              | 8               | 109                                                        | 144                    | 193                    | 1.32                                             | 1.77                                   | 100                                  | 100                   | 33                                  | 無                         |
| 例8  | 70                 | 140               | 2.0              | 20              | 95                                                         | 126                    | 222                    | 1.33                                             | 2.34                                   | 100                                  | 100                   | 30                                  | 無                         |
| 例9  | 80                 | 90                | 2.0              | 10              | 101                                                        | 133                    | 135                    | 1.32                                             | 1.34                                   | 100                                  | 100                   | 35                                  | 無                         |

\*表示比較例

【符號說明】

【0064】

- 10
- 鋰二次電池
- 11
- 一次粒子
- 12
- 電池元件
- 14
- 正極集電體
- 15
- 正極端子
- 16
- 正極板
- 17
- 正極組裝品
- 18
- 隔離膜
- 19
- 負極組裝品
- 20
- 負極
- 22
- 負極集電體
- 23
- 負極端子
- 24
- 電解液

|                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 26              | 外裝薄膜            |
| 28              | 疊層體             |
| 34              | 真空乾燥器           |
| 36              | 注入裝置            |
| 38              | 手套箱             |
| 40              | 充電器             |
| 100             | 薄膜外裝電池          |
| A               | 邊               |
| B               | 邊               |
| B'              | 邊               |
| BL              | 基礎線             |
| H               | 凸狀部的高度          |
| PT              | 峰頂部             |
| T <sub>1</sub>  | 外周緣之合計厚度        |
| T <sub>2n</sub> | 外裝薄膜之負極側之隆起高度   |
| T <sub>2p</sub> | 外裝薄膜之正極板側之隆起高度  |
| W               | 皺摺              |
| W <sub>n</sub>  | 負極端部與外裝薄膜之間隔距離  |
| W <sub>p</sub>  | 正極板端部與外裝薄膜之間隔距離 |

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種鋰二次電池，具備：

正極板，為鋰複合氧化物燒結體板；

負極，具有比該正極板之尺寸更大之尺寸，且含有碳；

隔離膜，介隔於該正極板與該負極之間，且尺寸比該正極板及該負極板之尺寸更大；

電解液，含浸至該正極板、該負極、及該隔離膜；以及

一對外裝薄膜，其外周緣彼此密封而形成內部空間，於該內部空間中容納該正極板、該負極、該隔離膜及該電解液；

該隔離膜之外周部分至少與該正極板側之外裝薄膜的該外周緣或其附近之周邊區域密接，將容納該正極板的區域與容納該負極的區域予以隔離，

該一對外裝薄膜之密封之外周緣的合計厚度 $T_1$ 為 $110\mu\text{m}$ 以下，

該外裝薄膜之該正極板側之隆起的高度 $T_{2p}$ 符合 $T_{2p} \geq 1.3T_1$ 之關係，

該外裝薄膜之該負極側之隆起的高度 $T_{2n}$ 符合 $T_{2n} \geq 1.3T_1$ 之關係，

在該隔離膜之該正極板側表面，該正極板端部與該外裝薄膜之間隔距離 $W_p$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下，

在該隔離膜之該負極側表面，該負極端部與該外裝薄膜之間隔距離 $W_n$ 為 $200\mu\text{m}$ 以下。

### 【第2項】

如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，係可內藏於卡片中之薄型二次電池。

### 【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該厚度 $T_1$ 為 $90\sim 110\mu\text{m}$ 。

### 【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，符合 $1.3T_1 \leq T_{2p} \leq 2.0T_1$ 、及 $1.3T_1 \leq T_{2n} \leq 2.4T_1$ 之關係。

**【第5項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該間隔距離 $W_p$ 為50~200 $\mu\text{m}$ ，且該間隔距離 $W_n$ 為50~200 $\mu\text{m}$ 。

**【第6項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該外裝薄膜係包含樹脂薄膜與金屬箔的層合薄膜。

**【第7項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該隔離膜係聚烯烴、聚醯亞胺、或纖維素製。

**【第8項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該鋰二次電池之厚度為0.45mm以下。

**【第9項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該鋰複合氧化物係鈷酸鋰。

**【第10項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該鋰複合氧化物燒結體板係配向正極板，含有以該鋰複合氧化物構成的多個一次粒子，該多個一次粒子相對於該正極板之板面以超過 $0^\circ$ 且在 $30^\circ$ 以下之平均配向角度進行配向。

**【第11項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，更包含正極集電體及負極集電體。

**【第12項】**



一種電池內藏卡片，具備：樹脂基材，及埋設於該樹脂基材內之如申請專利範圍第1至11項中任一項之鋰二次電池。

【發明圖式】

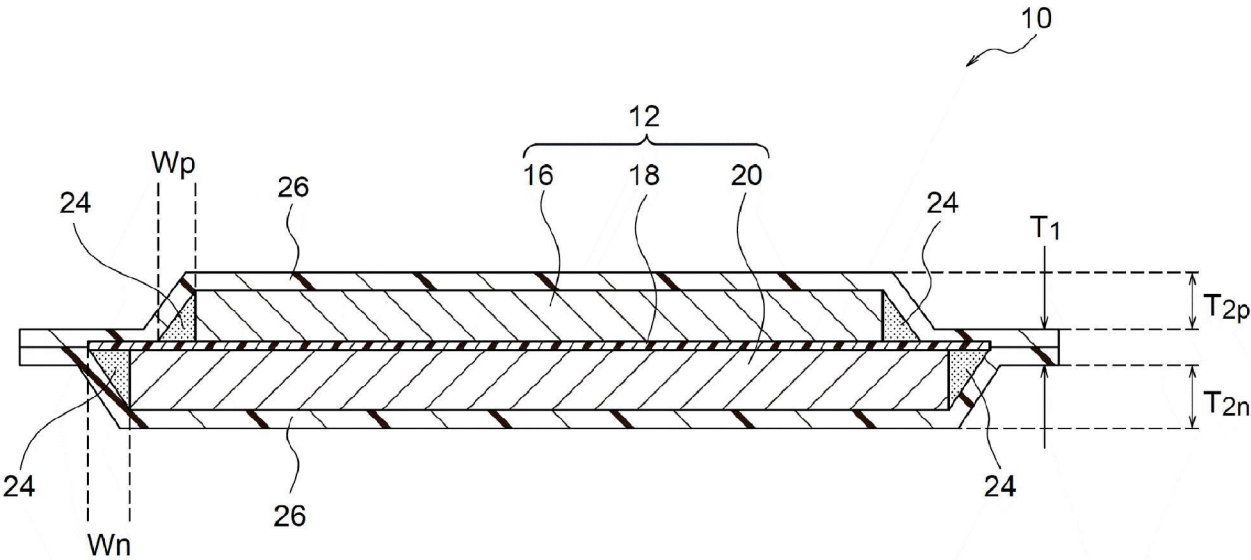


圖 1

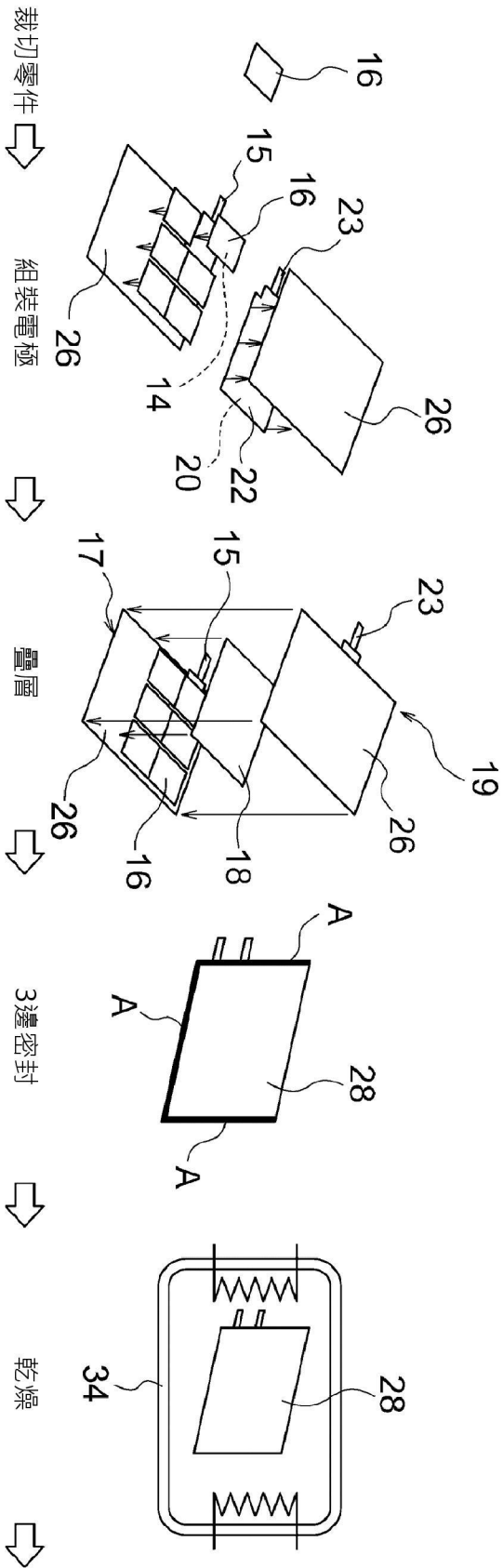


圖 2A

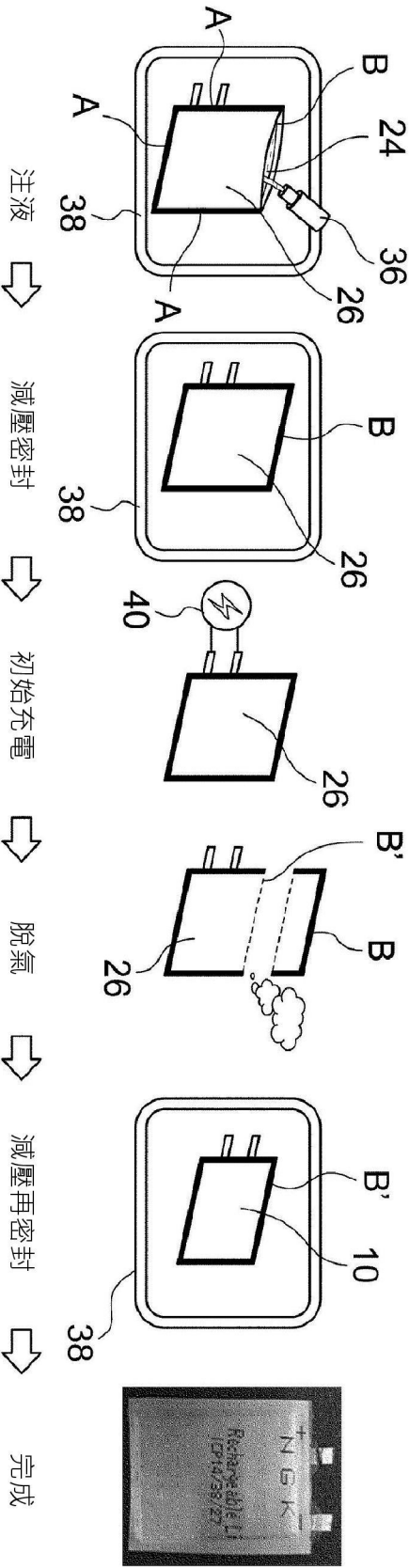


圖 2B

SEM圖像

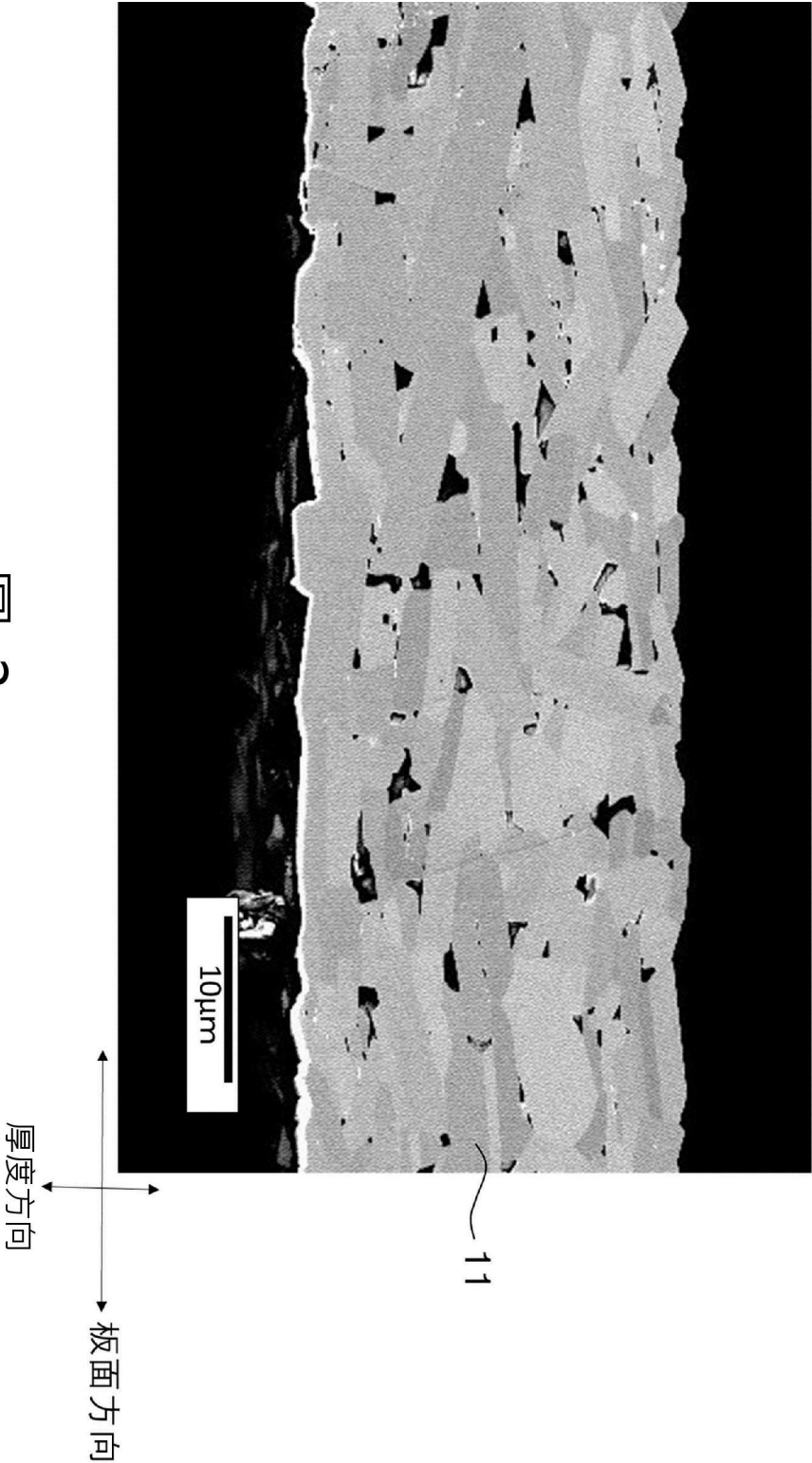


圖 3

EBSD圖像

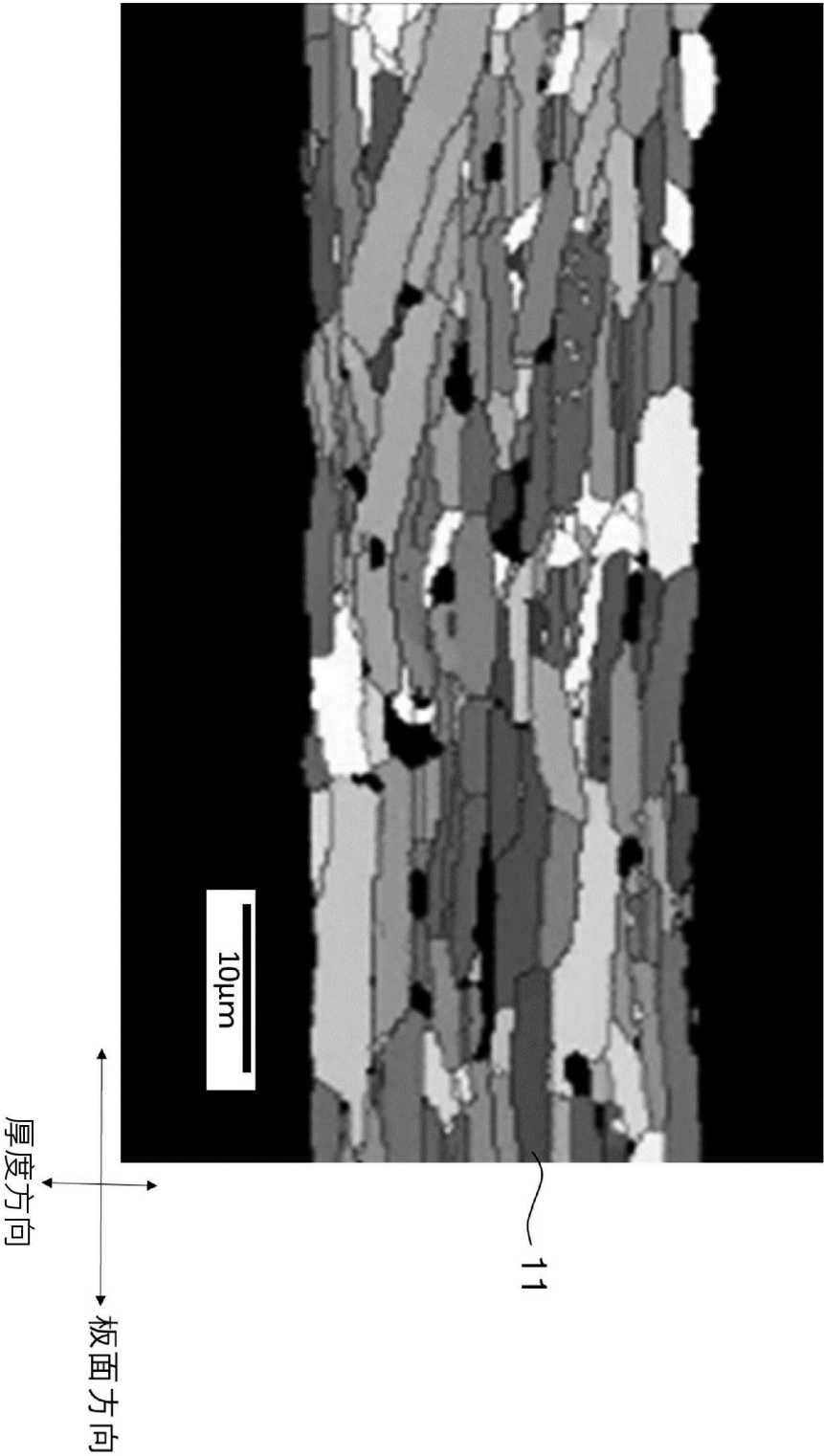


圖 4

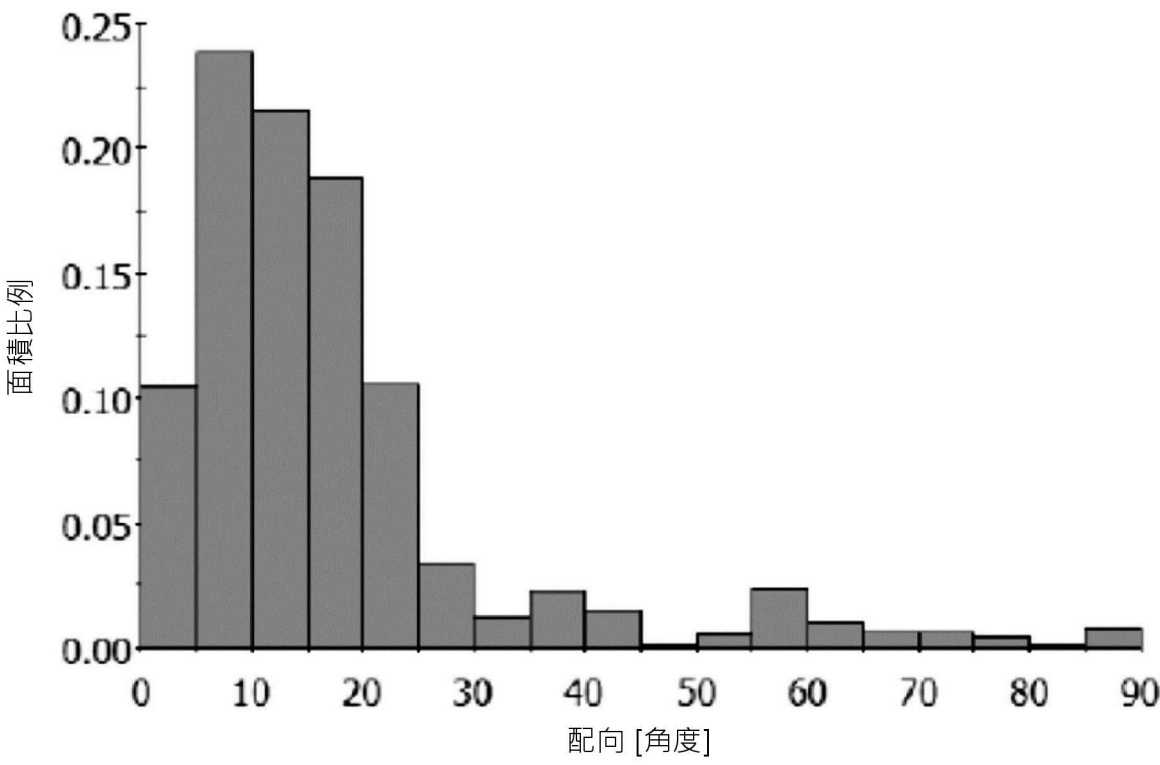


圖 5



圖 6

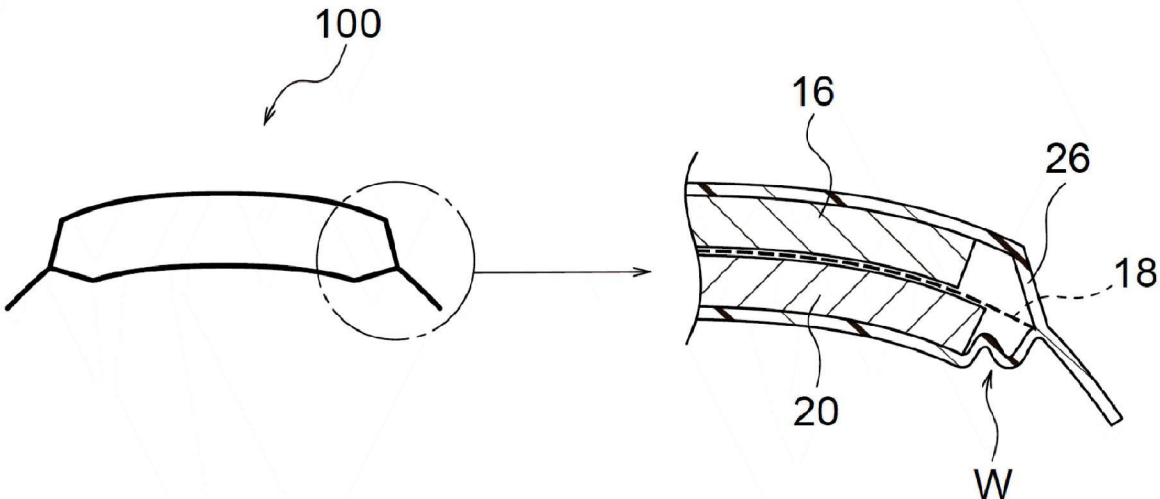


圖 7