

(21)申請案號：108108793

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)**H01M10/0585(2010.01)**B42D25/305 (2014.01)*

(30)優先權：2018/03/28 日本

2018-063173

(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：鈴木千織 SUZUKI, CHIORI (JP)；藤田雄樹 FUJITA, YUKI (JP)；大塚春男

OTSUKA, HARUO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：8 共 42 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，雖然具備鋰複合氧化物燒結體板作為正極板，但即使重複彎曲，在正極板端部附近仍不易發生皺摺。

該課題之解決方法係一種鋰二次電池，具備：正極板，係鋰複合氧化物燒結體板；負極層；分隔件；正極集電箔；負極集電箔；電解液；一對外裝薄膜，其外周緣互相密封而形成容納電池元件之內部空間；正極接線端子；及負極接線端子；其中，就密封正極接線端子的邊而言，外裝薄膜之密封部分之內周緣與正極板之外周緣的間隔距離  $W_p$  為 2.0 ~ 4.0mm，且電解液的容量為正極板、分隔件及負極層之合計空隙容量的 1.05 ~ 1.25 倍。

指定代表圖：

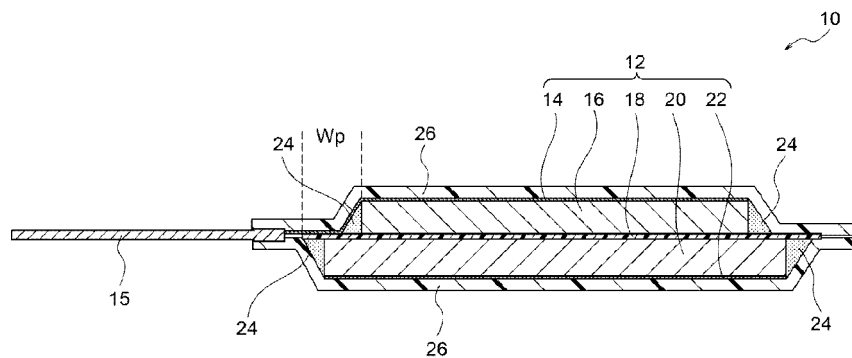


圖 1

符號簡單說明：

10 . . . 鋰二次電池

12 . . . 電池元件

14 . . . 正極集電箔

15 . . . 正極接線端子

16 . . . 正極板

18 . . . 分隔件

20 . . . 負極

22 . . . 負極集電箔

24 . . . 電解液

26 . . . 外裝薄膜

 $W_p$  . . . 間隔距離

## 【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】

本發明關於鋰二次電池及內建電池的卡片。

【先前技術】

【0002】

近年，內建電池的智慧卡片逐漸實用化。內建了一次電池的智慧卡片之例可舉附設有一次性密碼顯示功能之信用卡。內建了二次電池的智慧卡片之例可舉具備無線通信IC、指紋分析用ASIC及指紋感測器之附設有指紋認證-無線通訊功能的卡片。智慧卡片用電池一般而言要求厚度未達0.45mm、高容量且低電阻、具有耐彎曲性、能耐受製程溫度等特性。

【0003】

有人提出如此用途取向之二次電池乃至搭載二次電池的卡片。例如，專利文獻1(日本特開2017-79192號公報)揭示一種二次電池，係內建於卡片等板狀構件，即使板狀構件發生彎曲變形時其仍具有足夠的強度。該二次電池設置成具備：包含正極及負極之電極體、以包覆電極體之狀態將外周側熔接而成的片狀之層合薄膜外裝體、其中一端連接於前述電極體且另一端從層合薄膜外裝體延伸而出至外側之正極連接端子及負極連接端子。又，專利文獻2(日本特開2006-331838號公報)揭示一種薄型電池，其不易於表面產生較大的皺摺且耐彎曲

性優良。該薄型電池具備在正極集電體與負極集電體之間容納有分隔件、正極層及負極層之電池本體部、及包含密封該電池本體部的周圍之樹脂製框架構件之密封部，且令密封部之厚度為D1，並令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 $D1/D2 \leq 0.85$ 。這些專利文獻1及2所揭示的二次電池係採用塗佈包含正極活性物質、導電助劑、黏結劑等之正極組合劑並使其乾燥而製得的粉末分散型的正極。

#### 【0004】

然而，一般而言，粉末分散型的正極因為含有較多量(例如10重量%程度)之對容量無貢獻的成分(黏結劑、導電助劑)，故作為正極活性物質之鋰複合氧化物的填充密度會變低。因此，粉末分散型的正極在容量、充放電效率方面有很大的改善餘地。於是，有人嘗試藉由以鋰複合氧化物燒結體板來構成正極乃至正極活性物質層來改善容量、充放電效率。此時，正極或正極活性物質層中不含黏結劑、導電助劑，從而鋰複合氧化物的填充密度變高，故期待能獲得高容量、良好的充放電效率。例如，專利文獻3(日本專利第5587052號公報)揭示一種鋰二次電池的正極，具備：正極集電體、憑藉導電性接合層而和正極集電體接合之正極活性物質層。該正極活性物質層係由厚度 $30\mu\text{m}$ 以上、空隙率3~30%且開放氣孔比率70%以上之鋰複合氧化物燒結體板構成。又，專利文獻4(國際公開第2017/146088號)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，該配向燒結體板包含以鈷酸鋰( $\text{LiCoO}_2$ )等鋰複合氧化物構成之多個一次粒子，且多個一次粒子係相對於正極板之板面以超過 $0^\circ$ 且為 $30^\circ$ 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

[專利文獻4]國際公開第2017/146088號

【發明內容】

【0006】

但是，內建有具備如專利文獻3、4所揭示之鋰複合氧化物燒結體板(正極板)之薄膜外裝電池之卡片，在實施JIS標準(日本工業標準)所要求達數百次之重複彎曲試驗時，會有卡片表面之正極接線端子所在的邊附近容易產生皺摺的問題。

【0007】

本發明人們如今獲得如下見解：在具備正極燒結體板之薄膜外裝電池的形態之鋰二次電池中，藉由使外裝薄膜之密封部分的內周緣與正極板的外周緣之間隔距離及電解液的量符合預定條件的話，即使重複彎曲，在正極接線端子附近仍不易產生皺摺。尤其獲得如下見解：即使對符合上述條件之薄膜外裝鋰二次電池，以內建電池的卡片的形態實施JIS標準所要求達數百次之重複彎曲試驗時，在正極接線端子附近仍不易產生皺摺。

【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，雖然具備鋰複合氧化物燒結體板作為正極板，但即使(尤其是以內建電池的卡片的形態)重複彎曲，在正極板端部附近仍不易產生皺摺。

**【0009】**

根據本發明之一態樣係提供一種鋰二次電池，具備：

正極板，係鋰複合氧化物燒結體板；

負極層，具有比起前述正極板之尺寸更大之尺寸且含有碳；

分隔件，插入在前述正極板與前述負極層之間，且該分隔件之尺寸比起前述正極板及前述負極層之尺寸更大；

正極集電箔，黏接在前述正極板之遠離前述分隔件側之面；

負極集電箔，黏接在前述負極層之遠離前述分隔件側之面；

電解液，含浸前述正極板、前述負極層及前述分隔件；

一對外裝薄膜，其外周緣互相密封而形成內部空間，並於該內部空間中容納前述正極板、前述正極集電箔、前述負極層、前述負極集電箔、前述分隔件及前述電解液；

正極接線端子，連接於前述正極集電箔，並從前述一對外裝薄膜之密封部分延伸而出至外側；及

負極接線端子，連接於前述負極集電箔，並從前述一對外裝薄膜之密封部分延伸而出至外側；

其中，

前述分隔件之外周部分至少和前述正極板側之外裝薄膜之前述外周緣或其附近之周圍區域密接，並隔離出容納前述正極板之區間與容納前述負極層之區間；

前述正極接線端子及前述負極接線端子係從前述外裝薄膜之密封部分的共同邊之不同的位置或從不同的邊延伸而出；

就密封前述正極接線端子的邊而言，前述外裝薄膜之前述密封部分之內周緣與前述正極板之外周緣的間隔距離 $W_p$ 為2.0~4.0mm；

前述電解液的容量為前述正極板、前述分隔件及前述負極層之合計空隙容量的1.05~1.25倍。

#### 【0010】

根據本發明之另一態樣係提供一種內建電池的卡片，具備：

樹脂基材；及

埋設於該樹脂基材內之前述鋰二次電池。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0011】

[圖1]係本發明之鋰二次電池之一例之示意剖面圖。

[圖2A]係顯示鋰二次電池之製造步驟之一例的前半之圖。

[圖2B]係顯示鋰二次電池之製造步驟之一例的後半，即接在圖2A所示步驟之後的步驟之圖。圖2B的右端包含薄膜外裝電池的照片。

[圖3]係顯示配向正極板的與板面垂直之剖面之一例之SEM圖像。

[圖4]係圖3所示之配向正極板的剖面之EBSD圖像。

[圖5]係以面積基準顯示圖4之EBSD圖像中的一次粒子之配向角度的分佈之直方圖。

[圖6]係對例1所製得的鋰二次電池拍攝其剖面而得的雷射顯微鏡圖像。

[圖7]係用以說明因重複彎曲試驗而在卡片表面產生之凸狀部的高度H之表面概貌示意圖。

[圖8]係對例1所製得的鋰二次電池利用電池電壓3.8V之交流阻抗法測得的Cole-Cole圖。

## 【實施方式】

### 【0012】

#### [鋰二次電池]

於圖1示意性地顯示本發明之鋰二次電池之一例。圖1所示之鋰二次電池10具備：正極板16、分隔件18、負極層20、正極集電箔14、負極集電箔22、電解液24、正極接線端子15、負極接線端子(未圖示)及一對外裝薄膜26。正極板16為鋰複合氧化物燒結體板。負極層20含有碳且具有比正極板16之尺寸更大之尺寸。分隔件18插在正極板16與負極層20之間，且具有比正極板16及負極層20之尺寸更大之尺寸。正極集電箔14係黏接於正極板16之遠離分隔件18之側的面，另一方面，負極集電箔22係黏接於負極層之遠離分隔件18之側的面。電解液24含浸有正極板16、負極層20及分隔件18。一對外裝薄膜26係將它們的外周緣互相密封而形成內部空間，並於該內部空間容納正極板16、正極集電箔14、負極層20、負極集電箔22、分隔件18及電解液24。分隔件18的外周部分至少和正極板16側之外裝薄膜26的外周緣或其附近的周圍區域密接，並隔離出容納正極板

16之區間與容納負極層20之區間。正極接線端子15連接於正極集電箔14，並從一對外裝薄膜26之密封部分延伸而出至外側，另一方面，負極接線端子連接於負極集電箔22，並從一對外裝薄膜26之密封部分延伸而出至外側。又，正極接線端子15及負極接線端子係從外裝薄膜26之密封部分的同一邊之不同的位置或從不同的邊(後者的情況必然為不同的位置)延伸而出。另外，圖1中並未繪製負極接線端子(及其和負極集電箔22之連接)，這是因為負極接線端子存在於正極接線端子15之垂直於紙面方向之內側被遮擋而看不見的位置(參照圖2所示之負極接線端子23)。而且，就密封正極接線端子15的邊而言，外裝薄膜26之密封部分之內周緣與正極板16之外周緣的間隔距離 $W_p$ 為2.0~4.0mm。又，電解液24的容量為正極板16、分隔件18及負極層20之合計空隙容量的1.05~1.25倍。如此般在具備正極燒結體板之薄膜外裝電池的形態之鋰二次電池10中，使外裝薄膜26的密封部分之內周緣與正極板16之外周緣的間隔距離及電解液24的量符合預定條件的話，即使重複彎曲，在正極接線端子15附近仍不易產生皺摺。尤其是即使對符合上述條件之薄膜外裝鋰二次電池10，以內建電池的卡片的形態實施JIS標準所要求達數百次之重複彎曲試驗時，在正極接線端子15附近仍不易產生皺摺。

### 【0013】

亦即，如前所述，內建了具備如專利文獻3、4所揭示般之鋰複合氧化物燒結體板(正極板)之薄膜外裝電池的卡片，在實施JIS標準所要求達數百次之重複彎曲試驗時，會有卡片表面之正極接線端子所在的邊附近容易產生皺摺的問題。針對此點，根據本發明之鋰二次電池可有效果地抑制這些皺摺。其理由尚未闡明，但據推測如下。亦即，據認為隨著採用正極燒結體板，在正極接線端子所在的邊附近容易產生電解液會停留的多餘空間，此即皺摺主要的發生原

因，然而據認為藉由符合本發明之上述條件，可適度地減少如此的多餘空間乃至停留於其中之多餘的電解液(至不使內部電阻過度地上昇之程度)並有效地實現減少皺摺的發生。因此，本發明之鋰二次電池10宜為能內建於卡片之薄型二次電池，為用以埋設於樹脂基材而卡片化之薄型二次電池更佳。亦即，根據本發明之另一理想態樣係提供一種內建電池的卡片，具備：樹脂基材、及埋設於該樹脂基材之鋰二次電池。該內建電池的卡片具代表性為具備：一對樹脂薄膜、及該一對樹脂薄膜所挾持之鋰二次電池，且宜利用加熱壓製將樹脂薄膜彼此予以熱熔接。

#### 【0014】

鋰二次電池10之內部電阻宜低。尤其在本發明之鋰二次電池10中，藉由使電解液24的量符合上述預定的條件，會對所期望之低內部電阻的確保有所貢獻。例如，鋰二次電池10利用交流阻抗法所測得的1Hz之電阻宜未達 $25\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，未達 $21\Omega \cdot \text{cm}^2$ 更佳，未達 $18\Omega \cdot \text{cm}^2$ 再更佳。1Hz之電阻的下限值並無特別限制，具代表性為 $12\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。

#### 【0015】

正極板16為鋰複合氧化物燒結體板。正極板16為燒結體板意指正極板16不含黏結劑。此係由於即使生片(green sheet)含有黏結劑，黏結劑也會在煅燒時消失或燒掉。而且，藉由使正極板16不含黏結劑，會具有能迴避電解液24所導致之正極的劣化之優點。另外，構成燒結體板之鋰複合氧化物為鈷酸鋰(具代表性為 $\text{LiCoO}_2$ (以下有時會簡稱為LCO))特佳。目前已知有各種鋰複合氧化物燒結體板乃至LCO燒結體板，例如可使用專利文獻3(日本專利第5587052號公報)、專利文獻4(國際公開第2017/146088號)所揭示者。

**【0016】**

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，係配向正極板，包含以鋰複合氧化物構成之多個一次粒子，且多個一次粒子係相對於正極板之板面以超過0°且為30°以下之平均配向角度進行配向。圖3係顯示配向正極板16之與板面垂直的剖面的SEM圖像之一例，另一方面，圖4係顯示配向正極板16之與板面垂直的剖面的電子背向散射繞射(EBSD：Electron Backscatter Diffraction)圖像。又，圖5係以面積基準顯示圖4之EBSD圖像中的一次粒子11之配向角度的分佈之直方圖。在圖4所示之EBSD圖像可觀測到晶向的不連續性。在圖4中，各一次粒子11的配向角度係以顏色濃淡表示，顏色愈濃表示配向角度愈小。配向角度係指各一次粒子11之(003)面相對於板面方向所成之傾斜角度。另外，圖3及4中，於配向正極板16的內部顯示黑色的位置係氣孔。

**【0017】**

配向正極板16係以互相黏結的多個一次粒子11構成之配向燒結體。各一次粒子11主要為板狀，但也可含有形成為直方體狀、立方體狀及球狀等者。各一次粒子11之剖面形狀並無特別限制，可為矩形、矩形以外的多角形、圓形、橢圓形、或它們以外的複雜形狀。

**【0018】**

各一次粒子11係以鋰複合氧化物構成。鋰複合氧化物係以 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $0.05 < x < 1.10$ ，M為至少1種過渡金屬，M具代表性為包含Co、Ni及Mn中之1種以上)表示之氧化物。鋰複合氧化物具有層狀岩鹽結構。層狀岩鹽結構係指鋰層與鋰以外之過渡金屬層挾持氧層並交替地疊層而成的結晶結構，亦即指過渡金屬離子層與鋰單層經由氧化物離子而交替地疊層而成的結晶結構(具代表性為

$\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型結構，亦即過渡金屬與鋰沿立方晶岩鹽型結構的[111]軸方向規則排列而成的結構。就鋰複合氧化物之例而言，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，為 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ (鈷酸鋰，具代表性為 $\text{LiCoO}_2$ )特佳。鋰複合氧化物中也可含有選自於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。

### 【0019】

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 $0^\circ$ 且為 $30^\circ$ 以下。藉此可帶來如下之各種優點。第一，由於各一次粒子11係處在相對於厚度方向為傾斜的方向之狀態，故可使各一次粒子彼此的密接性改善。其結果，由於可使某一次粒子11與鄰接於該一次粒子11之縱向兩側之另外的一次粒子11之間的鋰離子傳導性改善，故能使速率特性改善。第二，可使速率特性更為改善。此係由於如上所述，在鋰離子進出時，就配向正極板16而言，比起板面方向，於厚度方向的膨脹收縮較具優勢，故配向正極板16的膨脹收縮較平順，並隨此而鋰離子的進出也變得平順所致。

### 【0020】

一次粒子11的平均配向角度可利用如下方法獲得。首先，在如圖4所示之以1000倍之倍率觀察 $95\mu\text{m}\times 125\mu\text{m}$ 之矩形區域而得的EBSD圖像中，拉出將配向正極板16沿厚度方向分成四等分之3條橫線，以及拉出將配向正極板16沿板面方向分成四等分之3條縱線。然後，對和3條橫線與3條縱線中之至少1條線交叉之一一次粒子11全部的配向角度進行算術平均，藉此獲得一次粒子11之平均配向角

度。考慮更為改善速率特性的觀點，一次粒子11的平均配向角度宜為30°以下，為25°以下更佳。考慮更為改善速率特性的觀點，一次粒子11的平均配向角度宜為2°以上，為5°以上更佳。

### 【0021】

如圖5所示般，各一次粒子11的配向角度也可廣泛地分佈於從0°到90°之範圍，但其大部分宜分佈在超過0°且為30°以下之區域。亦即，利用EBSD分析構成配向正極板16之配向燒結體的剖面時，經分析之剖面所含的一次粒子11之中，相對於配向正極板16之板面之配向角度為超過0°且為30°以下之一次粒子11(以下稱為低角度一次粒子)的合計面積相對於剖面所含的一次粒子11(具體而言係用於計算平均配向角度之30個一次粒子11)之總面積，宜為70%以上，更佳為80%以上。藉此，可使相互密接性高的一次粒子11之比例增加，故可使速率特性更為改善。又，低角度一次粒子之中，配向角度為20°以下者之合計面積相對於用於計算平均配向角度之30個一次粒子11之總面積為50%以上的話更佳。此外，低角度一次粒子之中，配向角度為10°以下者之合計面積相對於用於計算平均配向角度之30個一次粒子11之總面積為15%以上的話再更佳。

### 【0022】

由於各一次粒子11主要為板狀，故如圖3及4所示般，各一次粒子11之剖面係各別沿預定方向延伸，具代表性係成為大致矩形之形狀。亦即，利用EBSD分析配向燒結體之剖面時，經分析之剖面所含的一次粒子11之中，縱橫比為4以上之一次粒子11之合計面積相對於剖面所含的一次粒子11(具體而言係用於計算平均配向角度之30個一次粒子11)之總面積，宜為70%以上，為80%以上更佳。具體而言係在如圖4所示之EBSD圖像中，藉此能更為改善一次粒子11彼此之相互

密接性，其結果可使速率特性更為改善。一次粒子11之縱橫比係將一次粒子11之最大費雷特直徑(Feret diameter)除以最小費雷特直徑而得的值。最大費雷特直徑係於剖面觀察時之EBSD圖像中，以平行的2條直線挾持一次粒子11時之該直線間的最大距離。最小費雷特直徑係於EBSD圖像中，以平行的2條直線挾持一次粒子11時之該直線間的最小距離。

#### 【0023】

構成配向燒結體之多個一次粒子的平均粒徑宜為 $5\mu\text{m}$ 以上。具體而言，用於計算平均配向角度之30個一次粒子11的平均粒徑宜為 $5\mu\text{m}$ 以上，為 $7\mu\text{m}$ 以上更佳，為 $12\mu\text{m}$ 以上再更佳。藉此，在鋰離子傳導的方向中之一次粒子11彼此的晶界數減少，整體而言之鋰離子傳導性改善，故可使速率特性更為改善。一次粒子11的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的值。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。

#### 【0024】

構成配向正極板16之配向燒結體的緻密度宜為70%以上，為80%以上更佳，為90%以上再更佳。換句話說，構成配向正極板16之配向燒結體的空隙率宜為30%以下，為20%以下更佳，為10%以下再更佳。藉此可更為改善一次粒子11彼此之相互密接性，故可使速率特性更為改善。配向燒結體的緻密度係藉由利用CP(截面拋光機)研磨來對正極板之剖面進行研磨後，於1000倍率進行SEM觀察，並將得到的SEM圖像進行二值化而算出。配向燒結體之內部所形成的各氣孔之平均等效圓直徑並無特別限制，但宜為 $8\mu\text{m}$ 以下。各氣孔之平均等效圓直徑愈小，則可更進一步改善一次粒子11彼此之相互密接性，其結果可使速率特性更進一步改善。氣孔之平均等效圓直徑係將EBSD圖像上之10個氣孔之等效圓直

徑進行算術平均而得的值。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。配向燒結體之內部所形成的各氣孔可為連接到配向正極板16之外部之開放氣孔，但不將配向正極板16貫穿較理想。另外，各氣孔也可為封閉氣孔。

#### 【0025】

正極板16的厚度並無特別限制，但宜為70~120 $\mu\text{m}$ ，為80~100 $\mu\text{m}$ 更佳，為80~95 $\mu\text{m}$ 再更佳，為85~95 $\mu\text{m}$ 特佳。落在如此範圍內的話，會提高每單位面積的活性物質容量而改善鋰二次電池10的能量密度，同時會抑制重複充放電所伴隨之電池特性的劣化(尤其是電阻值的上昇)，此外對於抑制重複彎曲所導致之皺摺的產生也有貢獻。又，正極板16的尺寸宜為5mm×5mm以上，為10mm×10mm~200mm×200mm更佳，為10mm×10mm~100mm×100mm再更佳，以另外一種表現方式的話，宜為25mm<sup>2</sup>以上，為100~40000mm<sup>2</sup>更佳，為100~10000mm<sup>2</sup>再更佳。

#### 【0026】

負極層20含有碳作為負極活性物質。就碳之例而言可列舉：石墨(graphite)、熱解碳、焦炭、樹脂煅燒體、中間相小球體、中間相系瀝青等，宜為石墨。石墨可為天然石墨及人造石墨中任一者。負極層20宜更含有黏結劑。就黏結劑之例而言可列舉：苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等，宜為苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)或聚偏二氟乙烯(PVDF)。尤其是使用耐熱性優良的 $\gamma$ -丁內酯(GBL)作為電解液24的情況，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且可迴避黏結劑功能因加熱導致之劣化方面較理想。

**【0027】**

負極層20的厚度並無特別限制，但宜為70~160 $\mu\text{m}$ ，為80~150 $\mu\text{m}$ 更佳，為90~140 $\mu\text{m}$ 再更佳，為100~130 $\mu\text{m}$ 特佳。落在如此範圍內的話，會提高每單位面積的活性物質容量而改善鋰二次電池10的能量密度，同時對於抑制重複彎曲所導致在正極接線端子15附近之皺摺的產生也有貢獻。

**【0028】**

分隔件18宜為聚烯烴、聚醯亞胺、聚酯(聚對苯二甲酸乙二酯，PET)或纖維素製之分隔件，聚烯烴製分隔件也可為在單面塗佈有陶瓷而成者。就聚烯烴之例而言可列舉：聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)及它們的組合等。就價格便宜之觀點而言，宜為聚烯烴或纖維素製之分隔件。另一方面，考慮耐熱性優良的觀點，宜為聚醯亞胺、聚酯(聚對苯二甲酸乙二酯，PET)或纖維素製之分隔件。聚醯亞胺或纖維素製之分隔件與受到廣泛使用之耐熱性差的聚烯烴製分隔件不同，不僅其本身的耐熱性優良，且對於耐熱性優良的電解液成分即 $\gamma$ -丁內酯(GBL)之浸潤性亦優良。因此，使用包含GBL之電解液時，可使電解液充分地滲透到分隔件中(不會出現排斥)。考慮耐熱性的觀點，特別理想的分隔件係聚醯亞胺製分隔件。聚醯亞胺製分隔件已有市售，由於具有極為複雜的微細結構，故具有如下優點：能更有效地阻止或延遲過充電時析出之鋰枝晶的伸展及因鋰枝晶的伸展所造成的短路。

**【0029】**

電解液24並無特別限制，使用將鋰鹽(例如 $\text{LiPF}_6$ )溶解於有機溶劑(例如碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲基乙酯(MEC)之混合溶劑、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸二乙酯

(DEC)之混合溶劑、或碳酸伸乙酯(EC)及碳酸乙基甲酯(EMC)之混合溶劑)而成的液體等鋰電池用之市售電解液即可。

### 【0030】

製成耐熱性優良的鋰二次電池時，就電解液24而言，宜在非水溶劑中含有四氟硼酸鋰(LiBF<sub>4</sub>)。此時，非水溶劑可為由γ-丁內酯(GBL)構成的單一溶劑，也可為由γ-丁內酯(GBL)及碳酸伸乙酯(EC)構成的混合溶劑。非水溶劑藉由含有γ-丁內酯(GBL)而沸點會上昇，並帶來耐熱性的大幅改善。考慮該觀點，非水溶劑中的EC：GBL之體積比宜為0：1～1：1(GBL比率50～100體積%)，為0：1～1：1.5(GBL比率60～100體積%)更佳，為0：1～1：2(GBL比率66.6～100體積%)再更佳，為0：1～1：3(GBL比率75～100體積%)特佳。非水溶劑中所溶解的四氟硼酸鋰(LiBF<sub>4</sub>)係分解溫度高的電解質，此亦更帶來耐熱性的大幅改善。電解液24中的LiBF<sub>4</sub>濃度宜為0.5～2mol/L，為0.6～1.9mol/L更佳，為0.7～1.7mol/L再更佳，為0.8～1.5mol/L特佳。

### 【0031】

就電解液24而言，宜更含有碳酸伸乙酯(VC)及/或氟代碳酸伸乙酯(FEC)及/或碳酸乙基伸乙酯(VEC)作為添加劑。VC及FEC均為耐熱性優良。因此，電解液24藉由含有該添加劑，可使耐熱性優良的SEI膜形成於負極層20表面。

### 【0032】

正極集電箔14係黏接於正極板16之遠離分隔件18之側的面，另一方面，負極集電箔22係黏接於負極層之遠離分隔件18之側的面。因此，正極集電箔14係插入在正極板16與外裝薄膜26之間，另一方面，負極集電箔22係插入在負極層20與外裝薄膜26之間。正極集電箔14與外裝薄膜26的其中一者黏接，且負極集

電箔22與外裝薄膜26之另一者黏接較理想。正極集電箔14及負極集電箔22並無特別限制，但宜為銅箔、鋁箔等金屬箔。

### 【0033】

正極接線端子15連接於正極集電箔14，並從一對外裝薄膜26之密封部分延伸而出至外側，另一方面，負極接線端子23連接於負極集電箔22，並從一對外裝薄膜26之密封部分延伸而出至外側。更具體而言，正極接線端子15及負極接線端子23係從外裝薄膜26之密封部分的同一邊之不同的位置或不同的邊延伸而出。正極接線端子15及負極接線端子23並無特別限制，可各別為和正極集電箔14及負極集電箔22相同或不同的材料，宜為銅箔、鋁箔等金屬箔。又，正極接線端子15與正極集電箔14之連接，及負極接線端子23與負極集電箔22之連接若利用銲接、黏接劑等公知的連接方法實施即可，並無特別限制。或也可為正極接線端子15及正極集電箔14、或負極接線端子23及負極集電箔22係以相同材料製成的單件式產品。

### 【0034】

鋰二次電池10的厚度宜為350~500 $\mu\text{m}$ ，為380~450 $\mu\text{m}$ 更佳，為400~430 $\mu\text{m}$ 再更佳。若為如此範圍內之厚度的話，可製成適於內建在智慧卡片等薄型器件之薄型鋰電池，同時對於抑制重複彎曲所導致之正極接線端子15附近產生皺摺也有貢獻。

### 【0035】

一對外裝薄膜26其外周緣互相密封而形成內部空間，並於該內部空間容納電池元件12及電解液24。亦即，如圖1所示，鋰二次電池10的內容物即電池元件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即

為所謂薄膜外裝電池的形態。在此，電池元件12係定義為包含正極板16、正極集電箔14、分隔件18、負極層20及負極集電箔22。鋰二次電池10之外緣宜藉由和外裝薄膜26彼此予以熱熔接而進行密封。熱熔接所為之密封宜使用常用於熱封用途之熱棒(也稱為加熱棒)來實施。具代表性為鋰二次電池10之四邊形的形狀，且一對外裝薄膜26之外周緣係達到外周四邊全部都被密封較理想。

### 【0036】

外裝薄膜26使用市售之外裝薄膜即可。外裝薄膜26的厚度宜為每1片50~80 $\mu\text{m}$ ，為55~75 $\mu\text{m}$ 更佳，為55~65 $\mu\text{m}$ 再更佳。理想的外裝薄膜26係包含樹脂薄膜與金屬箔之層合薄膜，為包含樹脂薄膜與鋁箔之鋁層合薄膜更佳。就層合薄膜而言，宜在鋁箔等金屬箔的雙面設置樹脂薄膜。此時，金屬箔之其中一側的樹脂薄膜(以下稱為表面保護膜)宜以尼龍、聚醯胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯等強化性優良的材料構成，金屬箔之另一側的樹脂薄膜宜以聚丙烯等熱封材料構成。

### 【0037】

如前所述，負極層20具有比正極板16之尺寸更大之尺寸，另一方面，分隔件18具有比正極板16及負極層20之尺寸更大之尺寸。而且，分隔件18的外周部分至少和正極板16側之外裝薄膜26的外周緣或其附近的周圍區域密接，並隔離出容納正極板16之區間與容納負極層20之區間。又，分隔件18的外周部分也和負極層20側之外裝薄膜26的外周緣或其附近的周圍區域密接較佳。

### 【0038】

就密封正極接線端子15的邊而言，外裝薄膜26之密封部分之內周緣與正極板16之外周緣的間隔距離 $W_p$ 為2.0~4.0mm，宜為2.5~3.5mm，為2.5~3.0mm更

佳。在此，外裝薄膜26之密封部分之內周緣與正極板16之外周緣的間隔距離 $W_p$ 意指如圖1所示般，就密封正極接線端子15的邊而言，從一對外裝薄膜26密接之最內側的位置到靠近它的正極板16之端部之距離。

#### 【0039】

電解液24的容量為正極板16、分隔件18及負極層20之合計空隙容量的1.05~1.25倍，宜為1.10~1.25倍，為1.10~1.20倍更佳，為1.12~1.20倍再更佳，為1.12~1.18倍特佳。電解液24的容量可事先測定鋰二次電池10的重量後，將鋰二次電池10開封，並測定使其進行真空乾燥(例如於120°C加熱12小時)而乾燥後的重量，再藉由測定乾燥前後的重量變化而測得。而且，藉由將得到的電解液量除以正極板16、分隔件18及負極層20之合計空隙容量，可計算電解液量相對於合計空隙容量之比率(倍)。另外，正極板16、分隔件18及負極層20之各構件的空隙容量，可藉由將各構件之外形尺寸所算出之外形容積(包含空隙之構件容積)乘以各構件的空隙率來算出。而且，正極板16、負極層20及分隔件18之各構件的空隙率宜藉由如下方式測定：針對構件之剖面SEM圖像(反射圖像)互相不重複的三個視野進行拍攝，並針對各視野以能區別構件與空隙的方式實施對比度的調整及二值化來算出空隙率，再計算三個視野所算出的空隙率之平均值。

#### 【0040】

[鈷酸鋰配向燒結板之製造方法]

宜使用於本發明之鋰二次電池之配向正極板乃至配向燒結板雖然可利用任何製法來製造，但宜為如下所例示般經由(1)LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之製作、(2)基質粒子之製作、(3)生片之製作及(4)配向燒結板之製作來製造。

#### 【0041】

### (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。將得到的混合粉末於500~900°C煅燒1~20小時，合成LiCoO<sub>2</sub>粉末。利用罐磨機將得到的LiCoO<sub>2</sub>粉末粉碎成體積基準D50粒徑為0.1~10μm，獲得能與板面平行地傳導鋰離子之板狀的LiCoO<sub>2</sub>粒子。得到的LiCoO<sub>2</sub>粒子係處於容易沿解理(cleavage)面解理之狀態。藉由將LiCoO<sub>2</sub>粒子破碎而使其解理，製得LiCoO<sub>2</sub>模板粒子。如此的LiCoO<sub>2</sub>粒子也可利用如下方法獲得：對使用了LiCoO<sub>2</sub>粉漿體之生片使其進行晶粒成長(grain growth)後予以破碎之方法、或助熔劑法、水熱合成、使用了熔融液體的單結晶育成、溶膠凝膠法等合成板狀結晶之方法。

#### 【0042】

本步驟係如下所述可控制構成配向正極板16之一次粒子11的概貌。

- 藉由調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的縱橫比及粒徑之至少一者，可控制配向角度為超過0°且為30°以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，將LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的縱橫比調整得愈大，且將LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的粒徑調整得愈大，則可提高低角度一次粒子的合計面積比例。LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的縱橫比與粒徑可藉由分別調整Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>原料粉末及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>原料粉末的粒徑、粉碎時的粉碎條件(粉碎時間、粉碎能量、粉碎方法等)、以及粉碎後的分級中之至少1者來控制。

- 藉由調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的縱橫比，可控制縱橫比為4以上之一次粒子11的合計面積比例。具體而言，將LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的縱橫比調整得愈大，則可提高縱橫比為4以上之一次粒子11的合計面積比例。LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的縱橫比之調整方法係如上所述。

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

- 藉由調整LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的粒徑，可控制配向正極板16的緻密度。具體而言，將LiCoO<sub>2</sub>模板粒子的粒徑調整得愈小，則可提高配向正極板16的緻密度。

#### 【0043】

##### (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粒徑並無特別限制，例如可設定為0.1~1.0 $\mu$ m，宜為比起LiCoO<sub>2</sub>模板粒子之體積基準D50粒徑更小。該基質粒子也可藉由將Co(OH)<sub>2</sub>原料於500~800 $^{\circ}$ C實施1~10小時熱處理來獲得。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。

#### 【0044】

本步驟係如下所述可控制構成配向正極板16之一次粒子11的概貌。

- 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 $^{\circ}$ 且為30 $^{\circ}$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，將基質/模板粒徑比調整得愈小，亦即基質粒子之粒徑愈小，則在後述煅燒步驟中，基質粒子愈容易納入到LiCoO<sub>2</sub>模板粒子中，故可提高低角度一次粒子的合計面積比例。

- 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的合計面積比例。具體而言，將基質/模板粒徑比調整得愈小，亦即基質粒子之粒徑愈小，則可提高縱橫比為4以上之一次粒子11的合計面積比例。

- 藉由調整基質/模板粒徑比，可控制配向正極板16的緻密度。具體而言，將基質/模板粒徑比調整得愈小，亦即，基質粒子之粒徑愈小，則可提高配向正極板16的緻密度。

**【0045】****(3)生片之製作**

將 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子與基質粒子混合成100：0~3：97來獲得混合粉末。將該混合粉末、分散介質、黏結劑、塑化劑及分散劑邊混合邊於減壓下進行攪拌並消泡，且調整成期望的黏度來製成漿體。然後，藉由使用能對 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子施加剪切力的成形方法，將製得的漿體予以成形，來形成成形體。以此方式可將各一次粒子11的平均配向角度調整為超過 $0^\circ$ 且為 $30^\circ$ 以下。就能對 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子施加剪切力的成形方法而言，理想為刮刀法。使用刮刀法時，藉由將製得的漿體成形於PET薄膜之上，會形成成形體形式之生片。

**【0046】**

本步驟係如下所述可控制構成配向正極板16之一次粒子11的概貌。

-藉由調整成形速度，可控制配向角度為超過 $0^\circ$ 且為 $30^\circ$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，成形速度愈快，則可提高低角度一次粒子的合計面積比例。

-藉由調整成形體的密度，可控制一次粒子11的平均粒徑。具體而言，將成形體的密度調整得愈大，則可將一次粒子11的平均粒徑控制得愈大。

-藉由調整 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子與基質粒子之混合比，也可控制配向正極板16的緻密度。具體而言，將 $\text{LiCoO}_2$ 模板粒子調整得愈多，則可愈降低配向正極板16的緻密度。

**【0047】****(4)配向燒結板之製作**

將漿體之成形體承載於氧化鋯製承載器，並於 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 進行 $1\sim 10$ 小時加熱處理(一次煨燒)，獲得中間體形式之燒結板。在利用鋰片(例如 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 含有片)上下挾持該燒結板的狀態下予以承載於氧化鋯承載器上並進行二次煨燒，藉此獲得 $\text{LiCoO}_2$ 燒結板。具體而言，將承載有經以鋰片挾持的燒結板之承載器放入氧化鋁鞘中，於大氣中以 $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ 煨燒 $1\sim 20$ 小時後，再以鋰片上下挾持該燒結板並於 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 煨燒 $1\sim 40$ 小時，獲得 $\text{LiCoO}_2$ 燒結板。此煨燒步驟可分成2次實施，也可1次性實施。分成2次煨燒時，第1次的煨燒溫度比起第2次的煨燒溫度宜較低。另外，就二次煨燒中的鋰片之總使用量而言，使生片及鋰片中的Li量相對於生片中的Co量之莫耳比即Li/Co比成為1.0即可。

#### 【0048】

本步驟係如下所述可控制構成配向正極板16之一次粒子11的概貌。

-藉由調整煨燒時的昇溫速度，可控制配向角度為超過 $0^{\circ}$ 且為 $30^{\circ}$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，將昇溫速度調整得愈快，則基質粒子彼此之燒結受到抑制，並可提高低角度一次粒子的合計面積比例。

-藉由調整中間體的加熱處理溫度，也可控制配向角度為超過 $0^{\circ}$ 且為 $30^{\circ}$ 以下之低角度一次粒子的合計面積比例。具體而言，將中間體的加熱處理溫度調整得愈低，則基質粒子彼此之燒結受到抑制，並可提高低角度一次粒子的合計面積比例。

-藉由調整煨燒時的昇溫速度及中間體的加熱處理溫度中之至少一者，可控制一次粒子11的平均粒徑。具體而言，將昇溫速度調整得愈快且將中間體的加熱處理溫度調整得愈低，則可增大一次粒子11的平均粒徑。

-藉由調整煅燒時的Li(例如 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )量及燒結助劑(例如硼酸、氧化鋇)量中之至少一者，也可控制一次粒子11的平均粒徑。具體而言，將Li量調整得愈多且將燒結助劑量調整得愈多，則可增大一次粒子11的平均粒徑。

-藉由調整煅燒時的概貌，可控制配向正極板16的緻密度。具體而言，將煅燒溫度調整得愈高且將煅燒時間調整得愈長，則可提高配向正極板16的緻密度。

[實施例]

**【0049】**

利用如下之例更具體地說明本發明。

**【0050】**

[例1~9]

(1)鋰二次電池之製作

利用如圖2A及2B所示之程序製得如圖1所示意性地表示之薄膜外裝電池之形態之鋰二次電池10。本例所製得之鋰二次電池係能耐受高溫(例如 $135^\circ\text{C}$ )的高溫製程(例如熱層合)之具備優良的耐熱性者。具體的程序如下所述。

**【0051】**

首先，準備厚度 $90\mu\text{m}$ 及空隙率30%之 $\text{LiCoO}_2$ 燒結體板(以下稱LCO燒結體板)。此LCO燒結體板係依循前述鋰複合氧化物燒結體板之製造方法而製得，並符合前述鋰複合氧化物燒結體板之理想各條件者。以雷射加工機將該燒結體板裁切成 $10.5\text{mm}\times 9.5\text{mm}$ 見方之正方形，獲得多個芯片狀之正極板16。另外，圖2A係顯示多個芯片狀之正極板16，但不限於此，也可使用未分割成芯片狀之1片正極板16來形成後述正極組件17。

**【0052】**

準備2片鋁層合薄膜(昭和電工包裝製，厚度61 $\mu\text{m}$ ，聚丙烯薄膜/鋁箔/尼龍薄膜之3層結構)作為外裝薄膜26。如圖2A所示般，於1片外裝薄膜26經由正極集電箔14(厚度9 $\mu\text{m}$ 之鋁箔)疊層多個芯片狀正極板16，製成正極組件17。此時，芯片狀正極板16係以黏接劑固定於正極集電箔14，另一方面，正極集電箔14係以黏接劑固定於外裝薄膜26。另外，正極接線端子15係利用銲接以從正極集電箔14延伸而出的形式固定於正極集電箔14。另一方面，於另1片外裝薄膜26經由負極集電箔22(厚度10 $\mu\text{m}$ 之銅箔)疊層負極層20(厚度130 $\mu\text{m}$ 之碳層)，製成負極組件19。此時，負極層20利用其所含之黏結劑固定於負極集電箔22，另一方面，負極集電箔22係以黏接劑固定於外裝薄膜26。另外，負極接線端子23係利用銲接以從負極集電箔22延伸而出的形式固定於負極集電箔22。又，作為負極層20之碳層係以石墨：CMC：SBR=98：1：1(重量比)含有作為活性物質之石墨粉末、作為增黏劑之羧甲基纖維素(CMC)及作為黏結劑之苯乙烯丁烯橡膠(SBR)之混合物的塗覆膜。負極層20的密度為1.4g/cm<sup>3</sup>，單位面積重量為19mg/cm<sup>2</sup>。

#### 【0053】

準備多孔質聚醯亞胺膜(東京應化股份有限公司製，厚度23 $\mu\text{m}$ ，空隙率80%)作為分隔件18。如圖2A所示般，將正極組件17、分隔件18及負極組件19，以正極板16及負極層20與分隔件18面對面的方式按順序疊層，獲得雙面係以外裝薄膜26包覆且外裝薄膜26之外周部分突出於電池元件12之外緣之疊層體28。以此方式在疊層體28內所構築而成的電池元件12(正極集電箔14、正極板16、分隔件18、負極層20及負極集電箔22)之厚度為0.33mm，其形狀及尺寸為2.3cm×3.2cm之四角形。

#### 【0054】

如圖2A所示般，實施所得到的疊層體28之三邊A的密封。該密封係利用如下方式實施，使用將密封寬度調整成如表1所示之值的壓夾治具(熱棒)，對疊層體28的外周部分以200°C、1.5MPa條件加熱壓製10秒鐘，於外周部分使外裝薄膜26(鋁層合薄膜)彼此熱熔接。在三邊A密封後，將疊層體28放入真空乾燥器34中，去除水分同時使黏接劑乾燥。

#### 【0055】

如圖2B所示般，於手套式操作箱38內，對外緣三邊A被密封之疊層體28的未密封而殘留的一邊B，形成一對外裝薄膜26間之間隙，並於該間隙插入輸注器具36來輸注電解液24，再於絕對壓力5kPa之減壓環境下使用簡易封口機將邊B暫時密封。就電解液而言，係使用於以1：3(體積比)含有碳酸仲乙酯(EC)及 $\gamma$ -丁內酯(GBL)之混合溶劑中，以LiBF<sub>4</sub>成為1.5mol/L之濃度的方式使其溶解，並更以碳酸仲乙酯(VC)成為5.3重量%之濃度的方式使其溶解而成者。對以此方式將邊B暫時密封而成的疊層體施以初始充電，並實施7天之熟成。最後將已密封之殘留的一邊B之外周部分(不含電池元件之末端部分)切除，實施脫氣。

#### 【0056】

如圖2B所示般，於手套式操作箱38內，並於絕對壓力5kPa之減壓環境下，實施因暫時密封的切除所產生的邊B'之密封。該密封也是藉由對疊層體28的外周部分以200°C、1.5MPa條件加熱壓製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。以此方式將邊B'以一對外裝薄膜26進行密封，製成薄膜外裝電池之形態之鋰二次電池10。將鋰二次電池10從手套式操作箱38取出，並將外裝薄膜26之外周的多餘位置切除，修整鋰二次電池10的形狀。以此方式獲得電池元件12之外緣四邊被一對外裝薄膜26密封，且輸注有電解液24之

鋰二次電池10。得到的鋰二次電池10為尺寸38mm×27mm之長方形，厚度為0.45mm以下，容量為30mAh。

#### 【0057】

##### (2)評價

對製得的鋰二次電池實施如下評價。

#### 【0058】

##### <間隔距離 $W_p$ 的測定>

以雷射顯微鏡拍攝鋰二次電池的剖面，就密封正極接線端子15的邊而言，測定外裝薄膜26之密封部分之內周緣與正極板16之外周緣的間隔距離 $W_p$ 。結果如表1所示。又，圖6係顯示對例1所製得的鋰二次電池拍攝其剖面而得的雷射顯微鏡圖像。

#### 【0059】

##### <正極板、分隔件及負極層的合計空隙容量>

正極板16、負極層20及分隔件18之各構件的空隙率之測定係藉由對構件剖面SEM圖像(反射圖像)互不重複的三個視野進行拍攝，並針對各視野以能區別構件與空隙的方式實施對比度的調整及二值化來算出空隙率，再計算三個視野所算出的空隙率之平均值來實施。而且，針對正極板16、分隔件18及負極層20之各構件，藉由將外形尺寸所算出的外形容積(包含空隙之構件容積)乘以空隙率來算出各構件之空隙容量。藉由將得到的各構件之空隙容量相加，獲得正極板16、分隔件18及負極層20之各構件的合計空隙容量。結果如表1所示。

#### 【0060】

##### <電解液量的測定>

測定鋰二次電池的初始重量。將薄膜外裝電池開封，並於120°C之真空乾燥下使其乾燥12小時並測定乾燥後之重量。從乾燥前後之重量變化計算電解液量。又，藉由將得到的電解液量除以正極板16、分隔件18及負極層20的合計空隙容量，算出電解液量相對於合計空隙容量之比率。結果如表1所示。

### 【0061】

#### <重複彎曲試驗>

將鋰二次電池埋設於環氧樹脂，製成厚度0.76mm、尺寸86mm×54mm之長方形的內建電池的卡片。對於該內建電池的卡片依據JIS X 6305-1實施彎曲試驗。具體而言，實施將卡片安置於彎曲試驗機的卡片固定器，並對卡片實施沿縱向使正面凸起之彎曲250次、沿橫向使正面凸起之彎曲250次、沿縱向使背面凸起之彎曲250次、沿橫向使背面凸起之彎曲250次之合計1000次的彎曲試驗。其後，使用表面粗糙度計(TAYLOR HOBSON製，TALYSURF)，測定卡片的電池埋設部之表面概貌。亦即，因重複彎曲試驗而在卡片的電池埋設部附近之外裝薄膜會產生相應於程度差異之凸狀部，故測定其高度。具體而言，如圖7所示意性地表示般，在得到的表面概貌中，指定相當於凸狀部之峰部，拉出該峰部的基線BL，令從基線BL沿垂直方向到峰頂PT為止的距離為凸狀部的高度H並進行測定，依循如下基準判定是否有皺摺。結果如表1所示。

-無皺摺：凸狀部的高度H未達40 $\mu$ m

-有皺摺：凸狀部的高度H為40 $\mu$ m以上

### 【0062】

#### <1Hz電阻的測定>

對鋰二次電池於電池電壓3.8V，利用交流阻抗法測定內部電阻，並由得到的Cole-Cole圖讀取1Hz的電阻值( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )。此時若無法測得剛好為1Hz的資料時，則使用線性內插值。另外，接觸電阻設定為未達 $5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。結果如表1所示。又，圖8係顯示對例1所製得的薄膜外裝電池，利用電池電壓3.8V之交流阻抗法測得的Cole-Cole圖。如表1所示般，例9中於1Hz的電阻值為 $32.9\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，此係比起例1~8更高電阻，因此代表電池特性相對不良。

### 【0063】

#### [例10~18]

使用如下所示者作為負極層(碳層)、分隔件及電解液，以及將各種製作條件設定成表1所示的值，除此之外，和例1~9同樣地實施電池之製作及評價。另外，本例所製得的鋰二次電池比起例1~9之鋰二次電池係耐熱性不良，但能以低成本的材料製得。結果如表2所示。另外，如表2所示，例18中1Hz的電阻值為 $29.9\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，此係比起例10~17更高電阻，因此代表電池特性相對不良。

-負極層(碳層)：以石墨：PVDF=90：10之(重量比)含有作為活性物質之石墨粉末、作為黏結劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)之塗覆膜

-分隔件：多孔質聚丙烯膜(Polypore公司製，厚度 $25\mu\text{m}$ ，空隙率55%)

-電解液：使用於以3：7(體積比)含有碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲基乙酯(MEC)之混合溶劑中，以 $\text{LiPF}_6$ 成為 $1.0\text{mol/L}$ 之濃度的方式使其溶解，並更以碳酸仲乙酯(VC)成為2重量%之濃度的方式使其溶解而成者。

### 【0064】

#### [表1]

	製作條件						1Hz 電阻 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	重複彎曲試驗	
	密封 寬度 ( $\mu\text{m}$ )	注液 量 (ml)	間隔距 離 $W_p$ (mm)	正極板、分隔件及負極層 的合計空隙容量( $\mu\text{L}$ )	電解 液量 ( $\mu\text{L}$ )	電解 液量 (倍)		產生在卡片表面之凸狀部 的高度 $H(\mu\text{m})$	是否有卡 片表面的 皺摺
例1	2.0	80	3.3	63.6	75	1.18	20.9	25	無
例2	3.3	80	2.0	63.6	75	1.18	19.8	28	無
例3	1.3	80	4.0	63.6	75	1.18	21.5	35	無
例4	2.3	72	3.0	63.6	67	1.05	22.1	21	無
例5	2.0	84	3.3	63.6	79	1.24	18.0	32	無
例6*	3.5	80	1.8	63.6	75	1.18	19.2	48	有
例7*	1.1	80	4.2	63.6	75	1.18	19.8	71	有
例8*	2.0	90	3.3	63.6	85	1.34	18.6	65	有
例9*	2.1	65	3.2	63.6	60	0.94	32.9	20	無

\*表示比較例。

### 【0065】

[表2]

	製作條件						1Hz 電阻 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	重複彎曲試驗	
	密封 寬度 ( $\mu\text{m}$ )	注液 量 (ml)	間隔距 離 $W_p$ (mm)	正極板、分隔件及負極層 的合計空隙容量( $\mu\text{L}$ )	電解 液量 ( $\mu\text{L}$ )	電解 液量 (倍)		產生在卡片表面之 凸狀部的高度 $H(\mu\text{m})$	是否有卡 片表面的 皺摺
例10	2.0	100	3.3	58.3	65	1.11	13.8	28	無
例11	3.3	100	2.0	58.3	65	1.11	13.2	30	無
例12	1.3	100	4.0	58.3	65	1.11	15.0	36	無
例13	2.2	96	3.1	58.3	61	1.05	16.2	24	無
例14	1.9	108	3.4	58.3	73	1.25	12.6	35	無
例15*	3.6	100	1.7	58.3	65	1.11	13.8	52	有
例16*	1.0	100	4.3	58.3	65	1.11	15.6	80	有
例17*	2.0	115	3.3	58.3	80	1.37	12.6	71	有
例18*	2.1	90	3.2	58.3	55	0.94	29.9	22	無

\*表示比較例。

### 【符號說明】

#### 【0066】

10 鋰二次電池

11 一次粒子

12	電池元件
14	正極集電箔
15	正極接線端子
16	正極板
17	正極組件
18	分隔件
19	負極組件
20	負極
22	負極集電箔
23	負極接線端子
24	電解液
26	外裝薄膜
28	疊層體
34	真空乾燥器
36	輸注器具
38	手套式操作箱
40	充電器
A、B、B'	邊
BL	基線
H	高度
PT	峰頂
$W_p$	間隔距離



201943140

**【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，雖然具備鋰複合氧化物燒結體板作為正極板，但即使重複彎曲，在正極板端部附近仍不易發生皺摺。

該課題之解決方法係一種鋰二次電池，具備：正極板，係鋰複合氧化物燒結體板；負極層；分隔件；正極集電箔；負極集電箔；電解液；一對外裝薄膜，其外周緣互相密封而形成容納電池元件之內部空間；正極接線端子；及負極接線端子；其中，就密封正極接線端子的邊而言，外裝薄膜之密封部分之內周緣與正極板之外周緣的間隔距離 $W_p$ 為2.0~4.0mm，且電解液的容量為正極板、分隔件及負極層之合計空隙容量的1.05~1.25倍。

**【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
- 14 正極集電箔
- 15 正極接線端子
- 16 正極板
- 18 分隔件
- 20 負極

22 負極集電箔

24 電解液

26 外裝薄膜

$W_p$  間隔距離

【特徵化學式】 無

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種鋰二次電池，具備：

正極板，係鋰複合氧化物燒結體板；

負極層，具有比起該正極板之尺寸更大之尺寸且含有碳；

分隔件，插入在該正極板與該負極層之間，且該分隔件之尺寸比起該正極板及該負極層之尺寸更大；

正極集電箔，黏接在該正極板之遠離該分隔件側之面；

負極集電箔，黏接在該負極層之遠離該分隔件側之面；

電解液，含浸該正極板、該負極層及該分隔件；

一對外裝薄膜，其外周緣互相密封而形成內部空間，並於該內部空間中容納該正極板、該正極集電箔、該負極層、該負極集電箔、該分隔件及該電解液；

正極接線端子，連接於該正極集電箔，並從該一對外裝薄膜之密封部分延伸而出至外側；及

負極接線端子，連接於該負極集電箔，並從該一對外裝薄膜之密封部分延伸而出至外側；

其中，

該分隔件之外周部分至少和該正極板側之外裝薄膜之該外周緣或其附近之周圍區域密接，並隔離出容納該正極板之區間與容納該負極層之區間；

該正極接線端子及該負極接線端子係從該外裝薄膜之密封部分的同一邊之不同的位置或從不同的邊延伸而出；

就密封該正極接線端子的邊而言，該外裝薄膜之該密封部分之內周緣與該正極板之外周緣的間隔距離 $W_p$ 為2.0~4.0mm；

該電解液的容量為該正極板、該分隔件及該負極層之合計空隙容量的1.05~1.25倍。

**【第2項】**

如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，係能內建於卡片之薄型二次電池。

**【第3項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該正極集電箔與該外裝薄膜之其中一者黏接，且該負極集電箔與該外裝薄膜之另一者黏接。

**【第4項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，利用交流阻抗法所確定之於1Hz之電阻未達 $25\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

**【第5項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該鋰二次電池的厚度為350~500 $\mu\text{m}$ 。

**【第6項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該正極板的厚度為70~120 $\mu\text{m}$ 。

**【第7項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該外裝薄膜的厚度為每1片50~80 $\mu\text{m}$ 。

**【第8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之層合薄膜。

**【第9項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該分隔件係聚烯烴、於單面塗佈有陶瓷之聚烯烴、纖維素或聚醯亞胺製。

**【第10項】**

如申請專利範圍第1或2項之鋰二次電池，其中，該鋰複合氧化物係鈷酸鋰。

**【第11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，含有以鋰複合氧化物構成之多數一次粒子，且該多數一次粒子係相對於該正極板之板面以超過 $0^\circ$ 且為 $30^\circ$ 以下之平均配向角度進行配向。

**【第12項】**

一種內建電池的卡片，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】

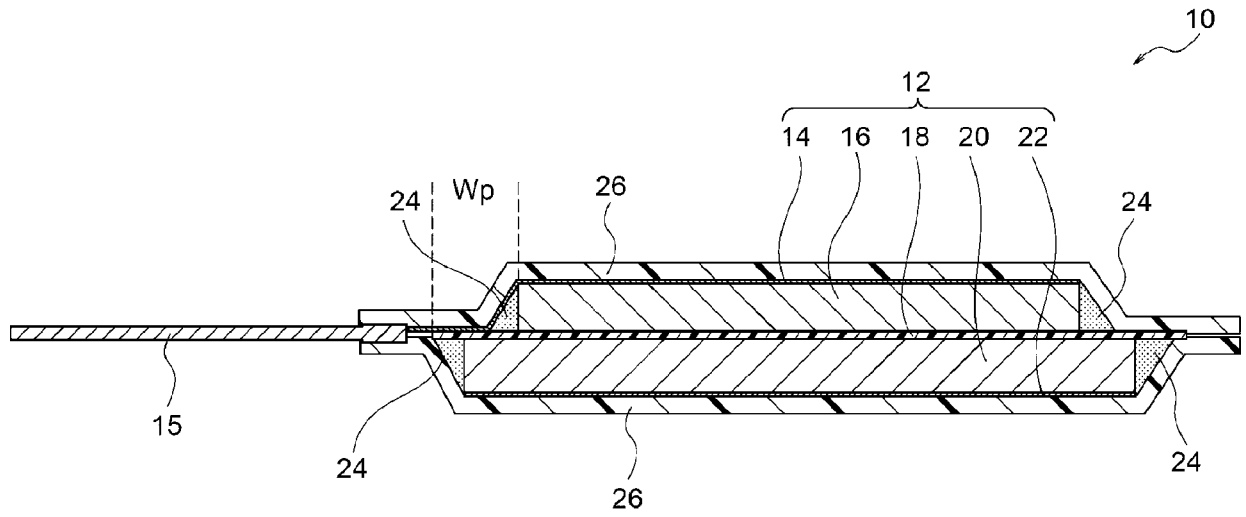


圖 1

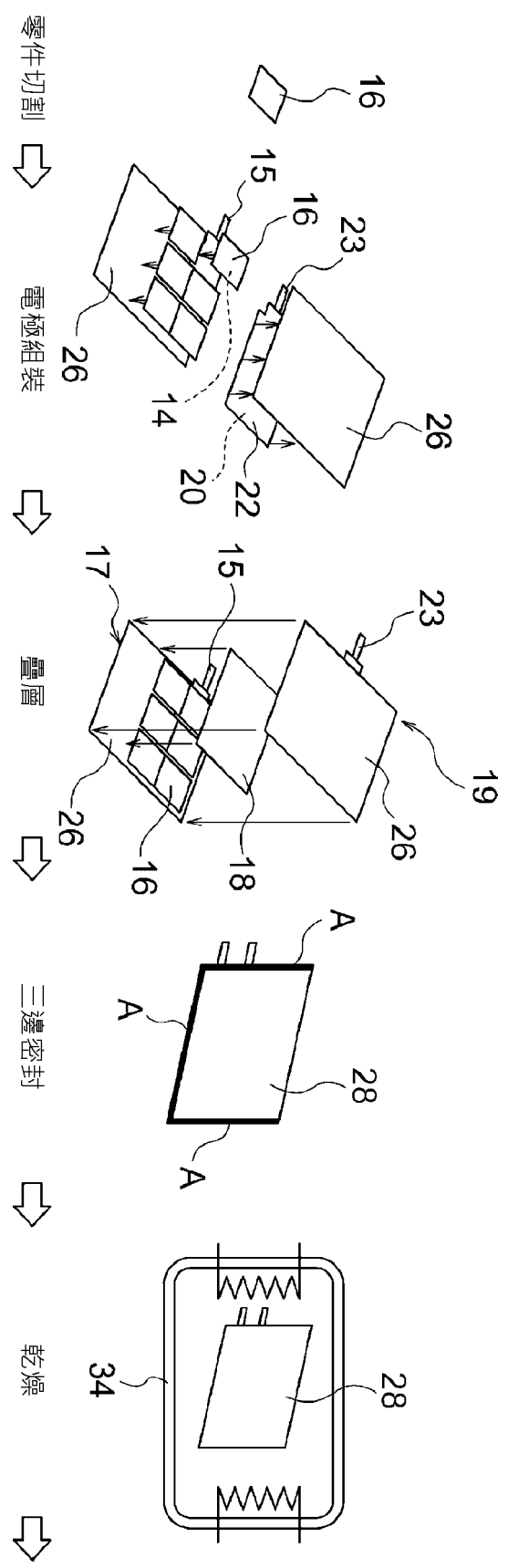


圖 2A

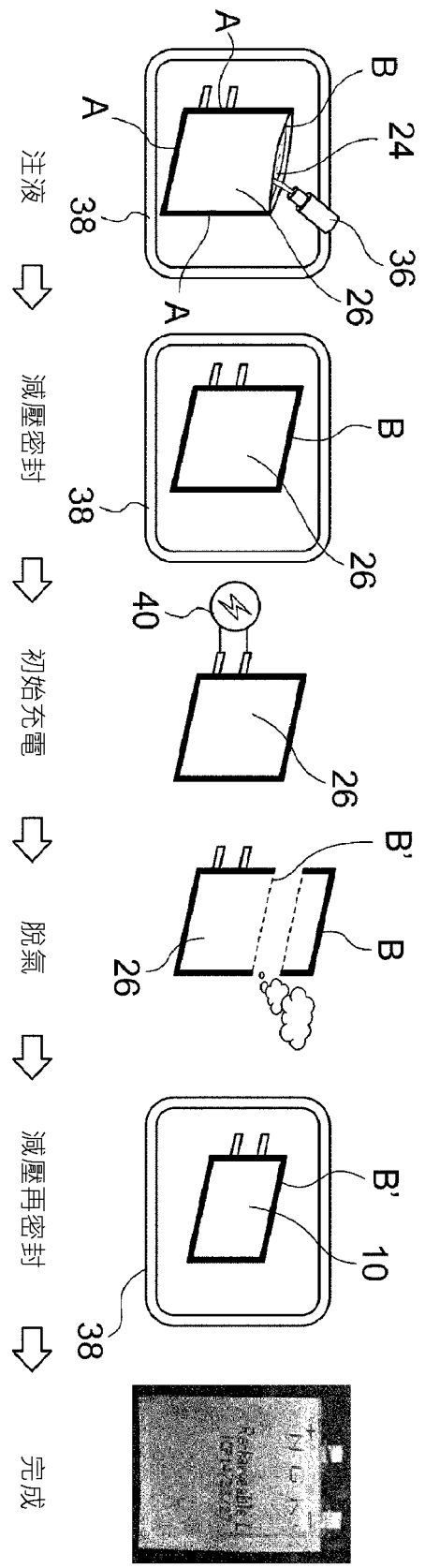


圖 2B

SEM圖像

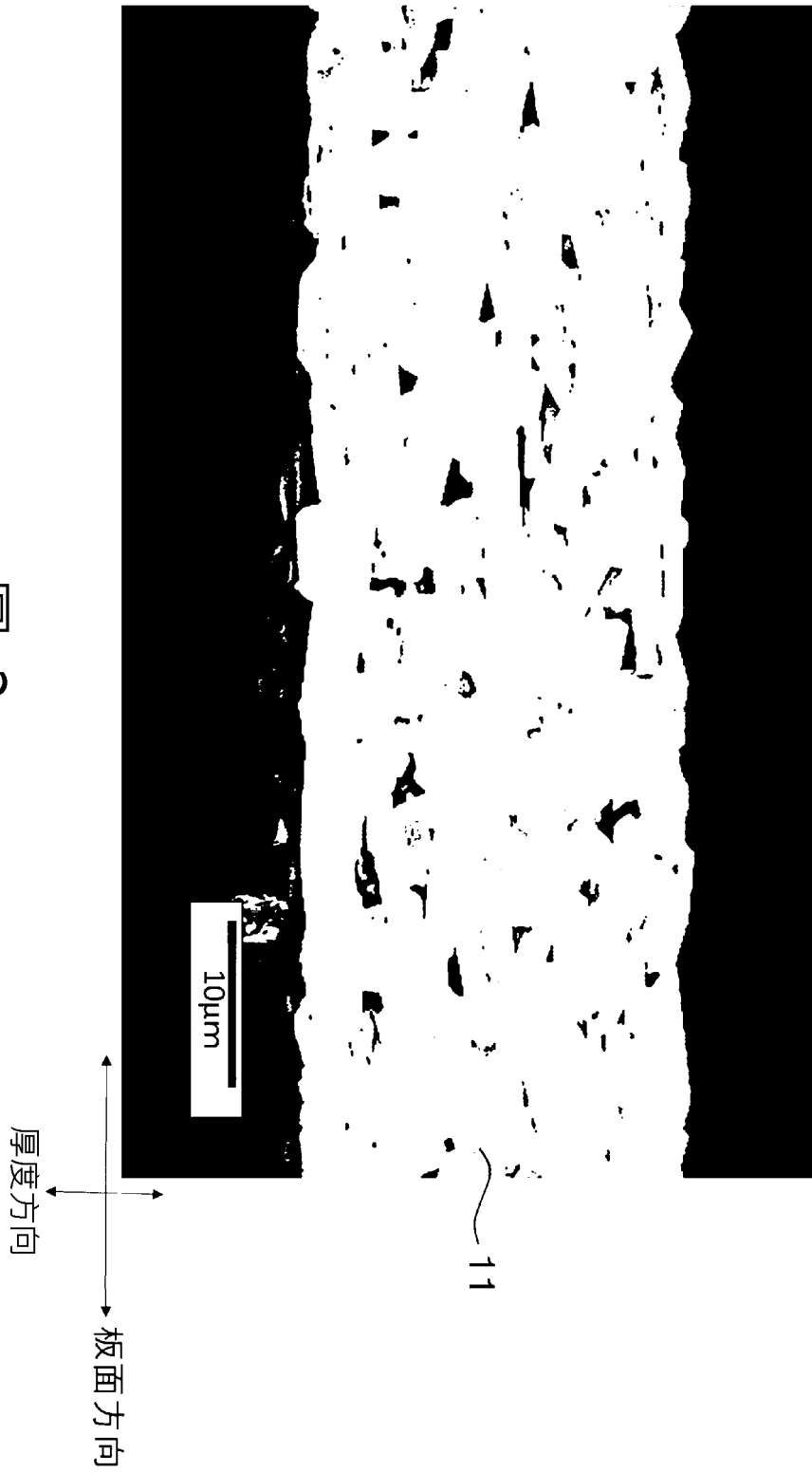


圖 3

EBSD圖像



圖 4

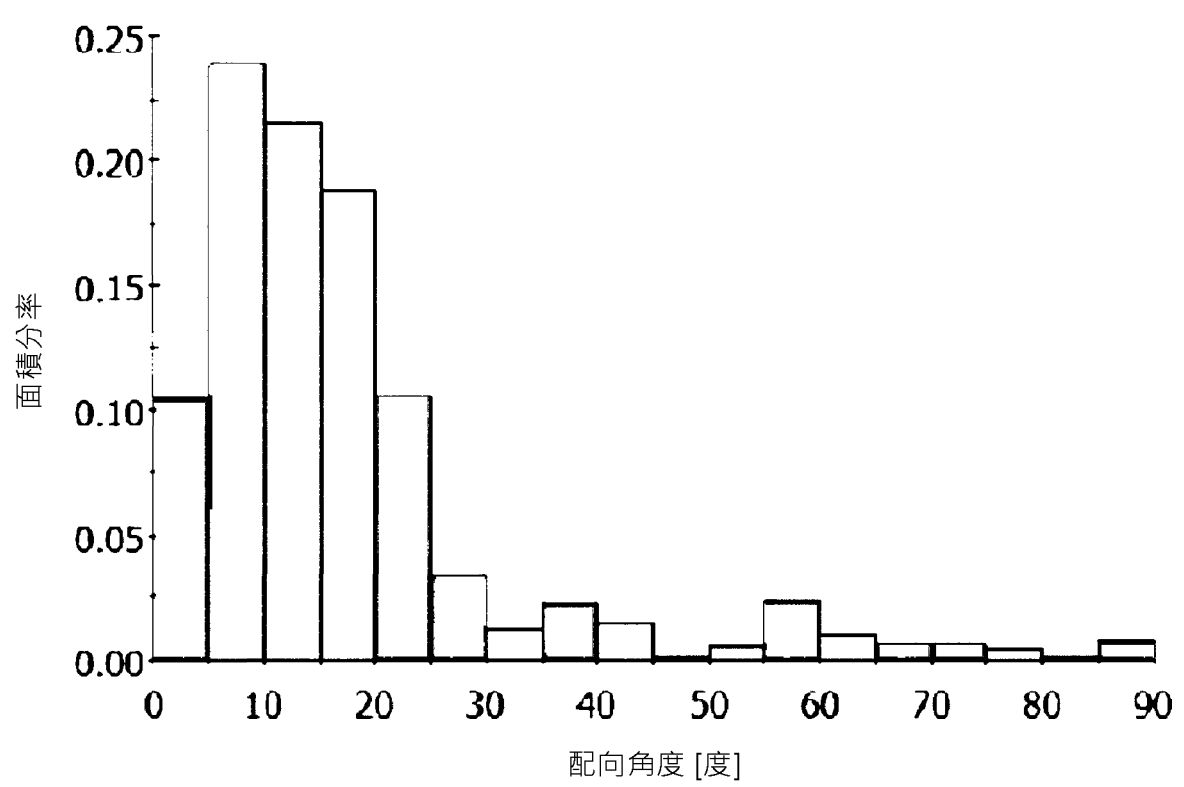


圖 5

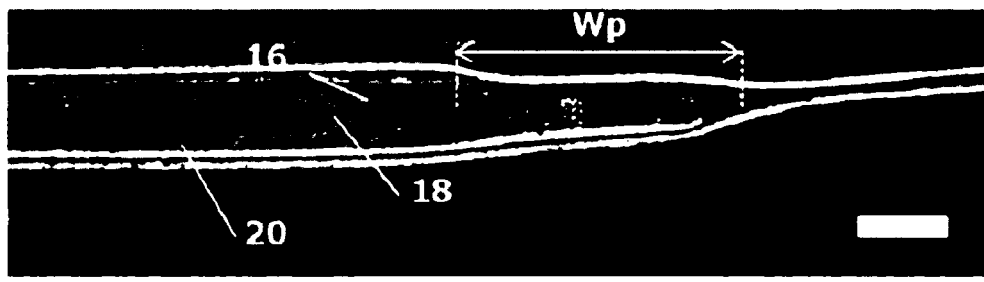


圖 6



圖 7

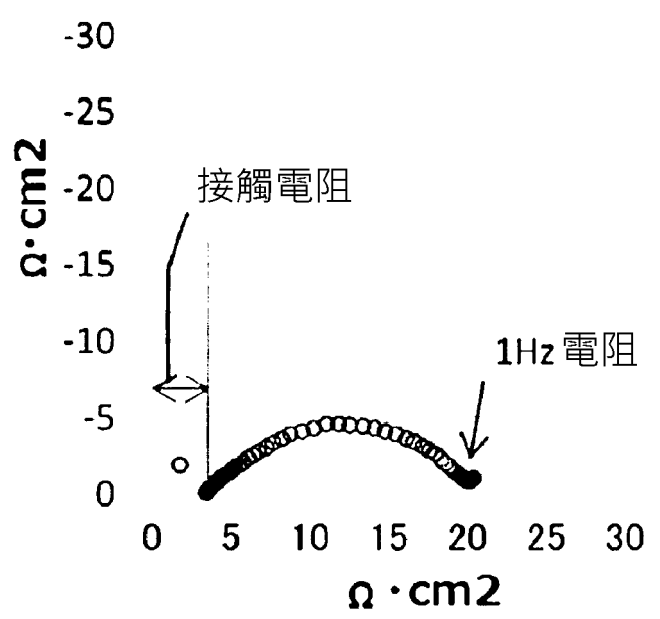


圖 8