

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/38 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510097882.9

[45] 授权公告日 2008年2月6日

[11] 授权公告号 CN 100367559C

[22] 申请日 2005.9.2

[21] 申请号 200510097882.9

[30] 优先权

[32] 2004.9.3 [33] JP [31] 257210/2004

[32] 2004.9.24 [33] JP [31] 276835/2004

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 藤田秀明 畑中刚 林徹也 长崎显

福本友祐 铃木刚平

[56] 参考文献

JP2004-63343A 2004.2.26

CN1280399A 2001.1.17

CN1316787A 2001.10.10

US5965290A 1999.10.12

JP7-220759A 1995.8.18

审查员 马 磊

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

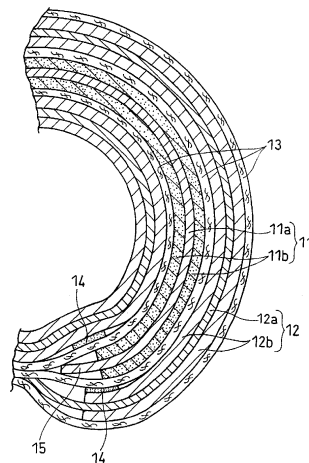
权利要求书 5 页 说明书 38 页 附图 5 页

[54] 发明名称

锂离子二次电池

[57] 摘要

一种锂离子二次电池，它具有带状的正极、带状的负极和隔膜，具有将通过隔膜分隔的正极和负极卷绕而成的电极组与收容电极组的有底罐，其中正极具有正极集电体和附载在正极集电体上的正极合剂层，负极具有负极集电体和附载在负极集电体上的负极合剂层，在正极合剂层和负极合剂层的至少一方与隔膜之间，部分地配置着多孔质耐热层。由于这样配置了多孔质耐热层，所以可以提供一种高性能的锂离子二次电池，它可以防止电池特性的降低，同时还能有效地防止因过热而产生的内部短路。



1、一种锂离子二次电池，其具有带状的正极、带状的负极和隔膜，具有将通过所述隔膜分隔的所述正极和所述负极卷绕而成的电极组与收容所述电极组的有底罐，其中，

所述正极具有正极集电体和附载在所述正极集电体上的正极合剂层；所述负极具有负极集电体和附载在所述负极集电体上的负极合剂层；

沿着所述带状正极的至少一方的短边，设置着没有附载所述正极合剂层的所述正极集电体的露出部；

沿着所述正极合剂层和所述露出部的边界部配置有多孔质耐热层。

2、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层以与所述正极合剂层和所述正极集电体的露出部之边界部隔着所述隔膜相对置的方式来进行配置。

3、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中所述正极集电体的露出部沿着所述正极卷绕终止侧的短边来设置。

4、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层设置在所述负极合剂层的上面。

5、根据权利要求4所述的锂离子二次电池，其中，当将所述多孔质耐热层的面积记为A、所述负极合剂层的面积记为B1时，面积A与面积B1的比值A/B1为0.02~0.3。

6、根据权利要求4所述的锂离子二次电池，其中所述负极合剂层的宽度比所述正极合剂层的宽度大。

7、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热

层的厚度为  $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

8、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层含有绝缘性填料和粘结剂。

9、根据权利要求8所述的锂离子二次电池，其中所述绝缘性填料含有选自矾土、氧化镁、二氧化钛、氧化锆以及硅石之中的至少1种。

10、根据权利要求8所述的锂离子二次电池，其中所述粘结剂含有包括丙烯腈单元的改性橡胶粒子以及聚偏二氟乙烯之中的至少1种。

11、根据权利要求8所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层相对于每100重量份的所述绝缘性填料，含有1~5重量份的所述粘结剂。

12、一种锂离子二次电池，其具有带状的正极、带状的负极和隔膜，具有将通过所述隔膜分隔的所述正极和所述负极卷绕而成的电极组与收容所述电极组的有底罐，其中，

所述正极具有正极集电体和附载在所述正极集电体上的正极合剂层；所述负极具有负极集电体和附载在所述负极集电体上的负极合剂层；

在所述带状的正极以及所述带状的负极的至少一方的电极中，沿着所述电极的至少一方的长边，设置着没有附载所述合剂层的所述集电体的露出部；

沿着所述合剂层和所述集电体的露出部之边界部的至少之一配置有多孔质耐热层。

13、根据权利要求12所述的锂离子二次电池，其中沿着所述带状正极的至少一方的长边，设置着没有附载所述正极合剂层的所述正极集电体的露出部，且所述多孔质耐热层沿着所述正极合剂层和所述正

极集电体的露出部之边界部的至少之一进行配置。

14、根据权利要求13所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层以与所述正极合剂层和所述正极集电体的露出部之边界部的至少之一隔着所述隔膜相对置的方式来进行配置。

15、根据权利要求12所述的锂离子二次电池，其中沿着所述带状负极的至少一方的长边，设置着没有附载所述负极合剂层的所述负极集电体的露出部，且所述多孔质耐热层沿着所述负极合剂层和所述负极集电体的露出部之边界部的至少之一进行配置。

16、根据权利要求15所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层以与所述负极合剂层和所述负极集电体的露出部之边界部的至少之一隔着所述隔膜相对置的方式来进行配置。

17、根据权利要求12所述的锂离子二次电池，其中在所述电极组的2个端面，分别配置着所述正极集电体的露出部和所述负极集电体的露出部，正极集电端子焊接在所述正极集电体的露出部，负极集电端子焊接在所述负极集电体的露出部。

18、根据权利要求12所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层设置在所述负极合剂层的上面。

19、根据权利要求18所述的锂离子二次电池，其中，当将所述多孔质耐热层的面积记为A、所述负极合剂层的面积记为B1时，面积A与面积B1的比值A/B1为0.02~0.3。

20、根据权利要求18所述的锂离子二次电池，其中所述负极合剂层的宽度比所述正极合剂层的宽度大。

21、根据权利要求12所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层的厚度为1~10 $\mu$ m。

22、根据权利要求12所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐

热层含有绝缘性填料和粘结剂。

23、根据权利要求 22 所述的锂离子二次电池，其中所述绝缘性填料含有选自矾土、氧化镁、二氧化钛、氧化锆以及硅石之中的至少 1 种。

24、根据权利要求 22 所述的锂离子二次电池，其中所述粘结剂含有包括丙烯腈单元的改性橡胶粒子以及聚偏二氟乙烯之中的至少 1 种。

25、根据权利要求22所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层相对于每100重量份的所述绝缘性填料，含有1~5重量份的所述粘结剂。

26、一种锂离子二次电池，其具有带状的正极、带状的负极和隔膜，具有将通过所述隔膜分隔的所述正极和所述负极卷绕而成的电极组与收容所述电极组的有底罐，其中，

所述正极具有正极集电体和附载在所述正极集电体上的正极合剂层；所述负极具有负极集电体和附载在所述负极集电体上的负极合剂层；

在所述正极合剂层和所述负极合剂层的至少一方的从卷绕起始侧的端部到预定位置的区域设置有多孔质耐热层；

当将所述多孔质耐热层的面积记为 A、所述合剂层的面积记为 B 时，面积 A 与面积 B 的比值 A/B 为 0.02~0.3。

27、根据权利要求 26 所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层设置在所述负极合剂层的上面。

28、根据权利要求 27 所述的锂离子二次电池，其中，当将所述多孔质耐热层的面积记为 A、所述负极合剂层的面积记为 B1 时，面积 A 与面积 B1 的比值 A/B1 为 0.02~0.3。

29、根据权利要求 27 所述的锂离子二次电池，其中所述负极合剂层的宽度比所述正极合剂层的宽度大。

30、根据权利要求 26 所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层的厚度为  $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

31、根据权利要求 26 所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层含有绝缘性填料和粘结剂。

32、根据权利要求 31 所述的锂离子二次电池，其中所述绝缘性填料含有选自矾土、氧化镁、二氧化钛、氧化锆以及硅石之中的至少 1 种。

33、根据权利要求 31 所述的锂离子二次电池，其中所述粘结剂含有包括丙烯腈单元的改性橡胶粒子以及聚偏二氟乙烯之中的至少 1 种。

34、根据权利要求31所述的锂离子二次电池，其中所述多孔质耐热层相对于每100重量份的所述绝缘性填料，含有1~5重量份的所述粘结剂。

## 锂离子二次电池

### 技术领域

本发明涉及安全性较高的锂离子二次电池，更详细地说，涉及能够有效维持电池特性的锂离子二次电池。

### 背景技术

锂离子二次电池由于是能量密度较高的蓄电池，因而可以用作各种便携式设备的主电源。锂离子二次电池之类的化学电池通常具有：正极、负极以及配置在正极和负极之间的隔膜。该隔膜所具有的作用是对正极和负极进行电绝缘并保持电解液。

在目前的锂离子二次电池中，主要采用的是将通过隔膜分隔的正极和负极卷绕而成的电极组。一般地说，这样的电极组中所使用的正极具有：铝箔之类的正极集电体和附载在其上的由锂复合氧化物等构成的正极合剂层。同样，负极具有铜箔之类的负极集电体和附载在其上的由石墨等构成的负极合剂层。作为隔膜，可以使用由聚乙烯等树脂构成的多孔性薄膜片等。

可是，如果由上述树脂构成的薄膜状隔膜因过热而熔化或收缩，就会发生内部短路。此时，由于瞬间短路而产生的反应热的作用，隔膜进一步收缩而使短路部分扩大，进而产生巨大的反应热。这样就存在异常过热受到促进的问题。

近年来，为避免这样的麻烦，有人提出了在正极合剂层和负极合剂层的表面形成多孔质耐热层的方案(参照特开平7-220759号公报)。多孔质耐热层是将含有微粒子和粘结剂的料浆涂敷在合剂层的表面并通过干燥来形成的。

而且已经知道，短路反应在正极集电体与负极集电体和负极合剂层相接触的情况下变得最为激烈。因此，提出了只在内部短路容易发

生的地方设置多孔质耐热层的方案。具体地说，提出如下方案：即在为焊接引线集电体而设置的正极集电体和负极集电体的露出部，形成由粉末和粘结树脂构成的多孔质耐热层（参照特开2004—63343号公报）。上述粉末具有500℃或以上的耐热性。

根据特开平7—220759号公报所记载的技术，可以获得耐短路性优良的锂离子二次电池。但是，即使上述多孔质耐热层具有离子传导性，也因该离子传导率较小，导致极板的离子传导性降低，从而反应阻抗增加。因此，如果将那样的多孔质耐热层设置在进行电极反应的整个区域，则充放电反应就会变得难以发生。

另外，正如上面所叙述地那样，在特开2004—63343号公报中，记载着只在容易因过热而引起内部短路的地方设置多孔质耐热层。但是，目前已经知道：在特开2004—63343号公报所记载的地方，发生内部短路的几率不太高。

## 发明内容

于是，本发明的目的在于提供一种高性能的锂离子二次电池，它能够有效防止因过热引起的内部短路、同时维持电池特性的方式，使电池反应的确保成为可能。

本发明涉及一种锂离子二次电池，它具有带状的正极、带状的负极和隔膜，具有将通过隔膜分隔的正极和负极卷绕而成的电极组与收容电极组的有底罐，其中正极具有正极集电体和附载在其上的正极合剂层，负极具有负极集电体和附载在其上的负极合剂层，在正极合剂层和负极合剂层的至少一方与隔膜之间，部分地配置着多孔质耐热层。

在上述锂离子二次电池中，优选的是，在正极合剂层和负极合剂层的至少一方，沿着上述合剂层的至少一边配置着多孔质耐热层。

在上述锂离子二次电池中，优选的是，沿着带状正极的至少一方的短边，设置着没有附载正极合剂层正极集电体的露出部，上述多孔质耐热层沿着上述正极合剂层和所述露出部的边界部进行配置。



在上述锂离子二次电池中，所优选的是，沿着上述带状正极的至少一方的短边，设置着没有附载上述正极合剂层的上述正极集电体的露出部，且上述多孔质耐热层以与上述正极合剂层和上述正极集电体的露出部之边界部隔着上述隔膜相对置的方式来进行配置。

在上述锂离子二次电池中，上述正极集电体的露出部优选沿上述正极卷绕终止侧的短边来设置。

在上述锂离子二次电池中，优选的是，沿着上述带状正极的至少一方的长边，设置着没有附载上述正极合剂层的上述正极集电体的露出部，且上述多孔质耐热层沿着上述正极合剂层和上述正极集电体的露出部之边界部的至少1方进行配置。

在上述锂离子二次电池中，优选的是，沿着上述带状正极的至少一方的长边，设置着没有附载上述正极合剂层的上述正极集电体的露出部，且上述多孔质耐热层以与上述正极合剂层和上述正极集电体的露出部之边界部的至少1方隔着上述隔膜相对置的方式来进行配置。

在上述锂离子二次电池中，所优选的是，沿着上述带状负极的至少一方的长边，设置着没有附载上述负极合剂层的上述负极集电体的露出部，且上述多孔质耐热层沿着上述负极合剂层和上述负极集电体的露出部之边界部的至少1方进行配置。

在上述锂离子二次电池中，优选的是，沿着上述带状负极的至少一方的长边，设置着没有附载上述负极合剂层的上述负极集电体的露出部，且上述多孔质耐热层以与上述负极合剂层和上述负极集电体的露出部之边界部的至少1方隔着上述隔膜相对置的方式来进行配置。

在上述锂离子二次电池中，优选的是，在电极组的2个端面，分别配置着正极集电体的露出部和负极集电体的露出部，正极集电端子焊接在正极集电体的露出部，负极集电端子焊接在负极集电体的露出部。

在上述锂离子二次电池中，多孔质耐热层优选设置在正极合剂层和负极合剂层至少一方的从卷绕起始侧的端部到预定位置的区域。在此，将多孔质耐热层的面积设定为A、合剂层的面积设定为B时，面积

A与面积B的比值A/B优选为0.02~0.3。在这里，所谓合剂层的面积指的是与多孔质耐热层接触的整个合剂层的面积。

在上述锂离子二次电池中，多孔质耐热层优选设置在负极合剂层的上面。

在上述锂离子二次电池中，当将多孔质耐热层的面积设定为A、负极合剂层的面积设定为B1时，面积A与面积B1的比值A/B1优选为0.02~0.3。

在上述锂离子二次电池中，负极合剂层的宽度优选比正极合剂层的宽度大。

在上述锂离子二次电池中，多孔质耐热层的厚度优选为1~10 $\mu\text{m}$ 。

在上述锂离子二次电池中，多孔质耐热层优选含有绝缘性填料和粘结剂。

在上述锂离子二次电池中，绝缘性填料优选含有选自矾土、氧化镁、二氧化钛、氧化锆以及硅石之中的至少1种。

在上述锂离子二次电池中，粘结剂优选含有包括丙烯腈单元的改性橡胶粒子以及聚偏二氟乙烯之中的至少1种。

在上述锂离子二次电池的中，多孔质耐热层优选相对于每100重量份的绝缘性填料，含有1~5重量份的粘结剂。

#### 附图说明

图1是示意表示本发明的一实施方案的锂离子二次电池所使用的电极组的横截面图。

图2是示意表示本发明的另一实施方案的锂离子二次电池所使用的电极组的横截面图。

图3a是示意表示本发明的又一实施方案的锂离子二次电池所使用的负极的第1侧视图。

图3b是图3a的负极的第2侧视图。

图4是示意表示使用图3a和图3b所示的负极而形成的电极组的纵

截面图。

图5a是示意表示本发明的又一实施方案的锂离子二次电池的电极组所使用的正极、负极以及隔膜的截面图。

图5b是图5a所示的负极的侧视图。

### 具体实施方式

以下，参照附图就本发明进行说明。

本发明的锂离子二次电池具有带状的正极、带状的负极和隔膜，而且具有将通过隔膜分隔的上述正极和上述负极卷绕而成的电极组、以及收容上述电极组的有底罐。正极具有正极集电体和附载在正极集电体上的正极合剂层，负极具有负极集电体和附载在负极集电体上的负极合剂层。在正极合剂层和负极合剂层的至少一方与隔膜之间，部分地配置着多孔质耐热层。此时，多孔质耐热层例如可以沿合剂层的至少一边进行配置。根据该构成，可以不降低电池特性而抑制因过热引起的内部短路的发生。

下面说明本发明优选的实施方案。正如以下所示的那样，本发明在容易因过热而引起内部短路的地方，有效地设置着多孔质耐热层。

### 实施方案 1

图1表示本发明的一实施方案的锂离子二次电池所使用的电极组的卷绕终止侧的一部分。

图1的电极组具有带状的正极11、带状的负极12以及配置在正极和负极之间的隔膜13。在图1的电极组中，正极11由正极集电体11a和附载在其两面上的正极合剂层11b构成。负极12由负极集电体12a和附载在其两面上的负极合剂层12b构成。另外，正极11和负极12通过隔膜的分隔而卷绕在一起。再者，不存在正极合剂层11b的正极集电体11a的露出部15，沿着正极的卷绕终止侧的短边进行设置。

在图1的电极组中，以与正极合剂层11b和正极集电体11a的露出部15之边界部相对置的方式，通过隔膜13的分隔在负极合剂层12b上设置有多孔质耐

热层14。另外，在图2中，表示了沿着正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部设置多孔质耐热层14的情况。此外，在图2中，对与图1相同的构成要素标上相同的序号。

在民用电池中，通常沿着正极短边的至少一方，如上述那样设置不存在正极合剂层的集电体的露出部。在这种情况下，在正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部及其周边，往往容易因过热而发生短路。这是基于以下的理由：也就是说，例如将铝箔用作正极集电体，由于该铝箔比较柔软，所以不产生须状的突出物（以下也称切割毛刺）而进行切割往往是很困难的。为此，在不产生切割毛刺便可以切割的正极合剂层和集电体露出部之间就会产生切割性的不平衡，在正极集电体和正极合剂层的边界部，正极集电体的切割毛刺就变得容易产生。

再者，正极例如可以通过在集电体的两面上形成合剂层而得到正极板、再沿长度方向切割该正极板来制造。在这种情况下，长距离地切割正极合剂层后，为了切割集电体的露出部，上述的不平衡变得更加显著，从而切割毛刺更容易产生。

因此，当正极集电体由铝箔之类的柔软材料构成时，切割毛刺更加容易发生。该切割毛刺通过扎破隔膜而与相向的负极合剂层接触，这样内部短路就变得容易发生了。

在这种情况下，优选的是沿着正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部设置多孔质耐热层，或者如图1所示的那样，以与上述边界部相对置的方式，通过隔膜的分隔在负极上、特别在负极合剂层上配置多孔质耐热层。这样，通过在切割毛刺容易产生的部位配置多孔质耐热层，即使在切割毛刺扎破了隔膜13的情况下，由于该切割毛刺也不会达到负极合剂层，因而可以避免因过热引起的内部短路。再者，例如即使隔膜产生熔化，也由于存在多孔质耐热层，因而可以防止正极集电体（切割毛刺）和负极合剂层的接触。

另外，即使沿着上述边界部设置多孔质耐热层，或者以与上述边界部隔着隔膜相对置的方式设置多孔质耐热层，也可以抑制电池特性

的降低。这是因为：由于在正极集电体的露出部设置有集电端子，该周边的电子传导性提高，即使存在多孔质绝缘层，电子的授受也活跃地进行，从而可以抑制离子传导性的降低。

如上所述，根据本发明，可以不降低电池特性而有效地防止因过热引起的内部短路。为此，可以极大地提高锂离子二次电池的可靠性。

另外，多孔质耐热层进一步优选以与上述边界部相对置的方式、通过隔膜配置在负极合剂层上。这是因为，较之于正极合剂层，负极合剂层通常具有更高的孔隙率，所以即使在负极合剂层上设置多孔质耐热层，也能良好地保持离子传导性的平衡。

当在负极合剂层上设置多孔质耐热层时，当将多孔质耐热层的面积设定为  $A$ ，负极合剂层的面积设定为  $B1$  时，多孔质耐热层面积  $A$  相对于负极合剂层面积  $B1$  之比值  $A/B1$  优选为  $0.02\sim 0.3$ 。如果比值  $A/B1$  大于  $0.3$ ，则由于离子的移动受到多孔质耐热层的阻碍，往往引起电池特性降低。如果比值  $A/B1$  小于  $0.02$ ，则往往引起耐内部短路性能降低。因此，通过将比值  $A/B1$  设定为  $0.02\sim 0.3$ ，就可以使电池特性和耐内部短路性能保持良好的平衡。

此外，在设置了多孔质耐热层的各负极合剂层中，比值  $A/B1$  优选在上述范围内。

另外，在多孔质耐热层设置在负极合剂层上的情况下，负极合剂层的宽度方向的长度优选比正极合剂层的宽度方向的长度更大。这是因为：在锂离子二次电池中，由于正极是容量控制极，所以将负极合剂层的宽度方向的长度设计得比正极合剂层的宽度方向的长度更长，由此可以避免电池容量的损失。

另外，多孔质耐热层也可以沿着正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部设置在正极上。这种情况也与上述的情况同样，即使产生了切割毛刺，也可以防止该切割毛刺达到负极合剂层。

上述正极集电体的露出部既可以沿着正极卷绕起始侧的短边进行设置，也可以如图 1 所示的那样，沿着正极卷绕终止侧的短边进行设置。

多孔质耐热层的厚度优选为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。如果多孔质耐热层的厚度比 $1\ \mu\text{m}$ 更薄，则往往使内部短路的抑制效果降低。如果多孔质耐热层的厚度超过 $10\ \mu\text{m}$ ，则反应阻抗增加，电池特性往往多少有些降低。因此，通过将多孔质耐热层的厚度调节为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ ，则可以借助于多孔质耐热层抑制内部短路的发生，同时也可以使在电池特性和耐内部短路性之间保持良好的平衡。

作为多孔质耐热层14，可以使用的是，将高耐热性树脂例如熔化温度为 $250^\circ\text{C}$ 或以上的芳族聚酰胺或聚酰胺-酰亚胺成形为滤纸状的材料，以及由绝缘性填料和粘结剂构成的材料等。

由滤纸状的高耐热性树脂构成的多孔质耐热层，例如配置在正极和负极之间。由绝缘性填料和粘结剂构成的多孔质耐热层，例如配置在正极合剂层和 / 或负极合剂层的上面。

此外，即使在上述的多孔质耐热层中，也优选由绝缘性填料和粘结剂构成的多孔质耐热层。这是因为：以绝缘性填料为主材料，用粘结剂使它们相互结合在一起，因而提高了结构强度。

作为多孔质耐热层所使用的绝缘性填料，优选使用选自矾土、氧化镁、二氧化钛、氧化锆和硅石之中的至少一种。这是因为：如这些矾土、氧化镁、二氧化钛、氧化锆和硅石之类的无机氧化物，其热传导性较高，且电化学性能安定。另外，也可以将在 $1000^\circ\text{C}$ 或以下的温度不熔化或者不燃烧的高耐热性的树脂小球（beads）等作为绝缘性填料加以使用。

一般地说，由于粘结剂在构成电池后吸入电解液而溶胀，所以其添加量越少越好。因此，作为多孔质耐热层所使用地粘结剂，优选的是即使少量也就显示出粘结效果的材料。作为这样的粘结剂，优选使用聚偏二氟乙烯（以下简记为PVDF）、以及含有丙烯腈单元的改性橡胶之中的至少一种。

作为含有丙烯腈单元的改性橡胶的一个例子，可列举出粒子状的物质（例如，具有芯-壳（core-shell）结构的日本 ZEON（株）制作

的 BM-500B)，以及在制作多孔质耐热层时所使用的溶剂中可溶的物质（例如，由丙烯腈单元和  $\text{CH}_2$  单元构成的日本 ZEON（株）制作的 BM-720H）等。

例如，在使用 PVDF 作为粘结剂的情况下，优选使作为前驱体的浆糊具有适度的粘性。通过使用这样的浆糊，可以形成均匀的多孔质耐热层。

另外，粒子状的含有丙烯腈单元的改性橡胶（例如 BM-500B），优选与具有增粘性的粘结剂、具体来说与 PVDF 和羧甲基纤维素（以下简称为 CMC）、聚环氧乙烷（以下简称为 PEO）、其它含有丙烯腈单元的改性橡胶（例如 BM-720H）等组合使用。

多孔质耐热层中所含有的粘结剂的量，优选相对于每 100 重量份的绝缘性填料为 1~5 重量份。如上所述，在构成电池后，粘结剂由于吸入电解液而发生溶胀，所以当粘结剂的量超过 5 重量份时，多孔质耐热层内的孔穴减小，往往导致离子传导性的降低。当粘结剂的量少于 1 重量份时，往往导致多孔质耐热层的机械强度的降低。因此，通过将粘结剂的量调节到上述范围，可以使多孔质耐热层具有适度的离子传导性，同时还能提高多孔质耐热层的构造强度。

作为正极合剂层中所含有的正极活性物质，例如可以使用锂复合氧化物。作为锂复合氧化物的例子，可列举出用组成式  $\text{LiMO}_2$  或  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  表示的物质。在这里，元素 M 是 Co、Mn、Ni、Fe 之类的过渡金属元素中的至少 1 种。另外，也可以将上述过渡金属元素的一部分用 Al、Mg 等典型元素置换而作为正极活性物质加以使用。

作为正极集电体，可以不加特别限定地使用由在正极电位下稳定的材料构成的物质。作为那样的正极集电体，例如可以使用由铝箔构成的物质。

作为负极合剂层中所含有的负极活性物质，例如可以使用能够嵌入或者插入锂以及脱嵌或者脱插锂的材料。作为其例子，可列举出石墨、硅化物、钛合金材料等。它们既可以单独使用，也可以组合 2 种或

更多种使用。

作为负极集电体，可以不加特别限定地使用由在负极电位下稳定的材料构成的物质。作为那样的负极集电体，例如可以使用由铜箔构成的物质。

作为隔膜，可以使用由多孔性薄膜构成的材料，该多孔性薄膜具有较高的电解液的保持力，在正极和负极的任一电极的电位下都很稳定。作为这样的隔膜，例如可以列举出由聚丙烯（以下简记为PP）构成的物质、由聚乙烯构成的物质，由聚酰亚胺构成的物质、由聚酰胺构成的物质等。

## 实施方案 2

图3a和图3b表示本发明的另一实施方案的锂离子二次电池中所使用的负极的第1侧视图和第2侧视图。另外，图4表示使用图3a和图3b所示的负极所制作的电极组的纵截面图。在本实施方案中，多孔质耐热层等也使用与上述实施方案1同样的物质。

在本实施方案中，带状的正极21由正极集电体21a和在其两面上所附载的正极合剂层21b构成。带状的负极22由负极集电体22a和在其两面上所附载的负极合剂层22b构成。在这里，沿着正极一方的长边，设置着没有设计正极合剂层正极集电体的露出部25。同样，如图3a和图3b所示，沿着负极一方的长边，设置着没有设计负极合剂层的负极集电体的露出部26。正极集电端子焊接在正极集电体的露出部25上，负极集电端子焊接在负极集电体的露出部26上。

将这样的通过隔膜分隔的正极21和负极22卷绕起来，便构成图4所示的电极组。在这里，卷绕负极使得图3a所示的第1侧面面向内周侧，图3b所示的第2侧面面向外周侧，β侧的端部成为卷绕起始侧的端部，α侧的端部成为卷绕终止侧。此外，负极合剂层的宽度方向的长度比正极合剂层的宽度方向的长度更长。

在高输出用途等的电池中，如上面所叙述得那样，没有附载正极



合剂层的正极集电体的露出部沿着正极长边的至少一方形成为带状，没有附载负极合剂层的负极集电体的露出部沿着负极长边的至少一方设置成带状。在这种情况下，正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部的至少一方、以及负极合剂层和负极集电体的露出部之边界部的至少一方，容易因过热而产生短路。一般认为这是基于以下理由：即在集电体的露出部与集电端子的焊接条件不完备的情况下，焊接时往往发生热的传播，从而使隔膜溶化。在该热传播的程度较大的情况下，有时隔膜的熔化越过集电体的露出部而达到合剂层的端部。在这样的情况下，正极合剂层和负极合剂层往往大范围地发生接触，从而导致大规模的内部短路。

于是，优选的是，沿着设置在负极集电体的两面的各负极合剂层和负极集电体的露出部之边界部设置多孔质耐热层24，或者以与该边界部隔着隔膜相对置的方式设置多孔质耐热层24。同样，优选的是，沿着设置在正极集电体的两面的各正极合剂层和正极集电体之边界部设置多孔质耐热层24，或者以与该边界部隔着隔膜相对置的方式设置多孔质耐热层24。在图3a和图3b中，表示了沿着设置在负极集电体的两面的各负极合剂层和负极集电体的露出部之边界部设置多孔质耐热层24的情况。

由于这样地设置了多孔质绝缘层，所以，即使在集电端子与集电体的露出部进行焊接时的热传播使得隔膜熔化或收缩的情况下，也能防止正极合剂层和负极合剂层的直接接触。也就是说，可以避免因过热引起的内部短路。

此外，在本实施方案中，即使在合剂层上的预定的位置设置多孔质耐热层，电池特性也几乎不会降低。这是基于与上述实施方案1同样的理由。

在本实施方案中，多孔质耐热层既可以在正极或负极的一方进行设置，也可以在正极和负极的双方进行设置。

在正极和 / 或负极中，在分别沿着2个长边设置集电体的露出部的

情况下, 优选沿着合剂层和集电体的露出部之各边界部设置多孔质耐热层, 或者以与各边界部隔着隔膜相对置的方式设置多孔质耐热层。

另外, 在正极的各面和 / 或负极的各面中, 当只沿着一方的长边设置集电体的露出部、而在另一方的长边侧没有设置集电体的露出部时, 也可以沿着没有设置集电体的露出部的一方的合剂层的长边, 设置多孔质耐热层。例如, 在图3a和图3b所示的负极中, 沿着合剂层和集电体的露出部之边界部以及没有设置露出部的一方的合剂层的长边, 设置多孔质耐热层24。

另外, 例如当负极出现在电极组的最外周时, 在负极的第2侧面侧, 在不隔着隔膜且不与正极相对置的部分, 可以设置多孔质耐热层24, 或者如图3b和图4所示的那样, 也可以不设置多孔质耐热层24。

另外, 在负极合剂层上设置多孔质耐热层的情况下, 与上述实施方案1同样, 比值A/B1优选为0.02~0.3。

另外, 在本实施方案中, 正如图4所示的那样, 优选在电极组一方的端面配置正极集电体的露出部, 在另一方的端面配置负极集电体的露出部。这样, 就可以设置正极集电端子和负极集电端子而不使它们互相接触。

此外, 在本实施方案中, 电极例如可以按如下的方法来制造。首先, 在带状的集电体的长度方向设置合剂层, 以便沿着平行的边形成集电体的露出部, 从而得到电极板。其次, 沿该带状集电体的宽度方向的平行线切割电极板, 由此可以制造预定大小的电极。在这种情况下, 由于切割的距离较短, 即应力施加影响的距离较短, 所以与上述实施方案1的情况不同, 切割毛刺产生的影响可以忽略不计。

### 实施方案 3

图5a表示本发明的另一实施方案的锂离子二次电池所使用的正极、隔膜以及负极的横截面图。此外, 在本实施方案中, 多孔质耐热层等也与上述实施方案1同样。

如图5a所示，正极31包括正极集电体31a和附载在其两面的正极合剂层31b。负极32包括负极集电体32a和附载在其两面的负极合剂层32b。再者，在正极31和负极32的各合剂层的上面，从卷绕起始侧的端部到预定的位置，设置多孔质绝缘层34。作为一个例子，图5b是表示负极的一个面的示意图，该面位于负极的接触隔膜的面相反侧。

不管用途和构成，卷绕通过隔膜分隔的正极和负极而构成的电极组的芯部周边，容易因过热而引起短路。这是基于以下的理由：即正极和负极采用导电性高的材料来制造。再者，其制造设备也使用导电性高的材料。这些材料的碎片（以下也称为导电性异物）有时像附着在正极、负极或隔膜上那样，照例错误地残留在电极组中。导电性异物的直径大小约为几个 $\mu\text{m}$ ，如果正极和负极之间的间隔能够确保像隔膜的初始厚度（ $10\sim 30\mu\text{m}$ ）那样，则难以产生内部短路。但是，电极组的芯部周边即正极和负极的开始卷绕起始侧，最容易受到因充放电引起的急剧的膨胀收缩的影响。因此，隔膜往往被挤破，从而不能维持其初始厚度。如此一来，即使是仅仅几个 $\mu\text{m}$ 左右的直径，如果导电性异物存在于电极组的芯部附近，则在该部位周边，导电性异物也会扎破隔膜，以致正极合剂层和负极合剂层相接触，从而发生内部短路。于是，因短路而发热，招致隔膜熔化，从而短路进一步扩大。

如上所述，在本实施方案中，从各合剂层的起始卷绕侧的端部到预定的位置设置多孔质耐热层。在这里，当将多孔质耐热层的面积设为A、将合剂层的面积设为B时，面积A相对于面积B的比值A/B优选为0.02~0.3。这是基于与上述同样的理由。

这样一来，通过从电极卷绕起始侧的端部到预定的位置设置多孔质耐热层，即使在因各种的应力的作用而使隔膜的厚度变薄的情况下，也能防止因导电性异物引发的正极和负极的短路。再者，多孔质耐热层代替厚度变薄、电解液的保持变得困难的隔膜来保持电解液，也可以确保离子传导性。因此，即使在合剂层上设置了多孔质耐热层，也能抑制电池特性的降低。

在本实施方案中，多孔质耐热层既可以在正极或负极的一方进行设置，也可以在正极和负极的双方进行设置。另外，在本实施方案中，负极合剂层的宽度方向的长度优选比正极合剂层的宽度方向的长度更长。

在上述实施方案2以及实施方案3中，作为多孔质耐热层，可以与实施方案1同样。另外，多孔质耐热层的厚度、多孔质耐热层所含有的粘结剂的量等，也与实施方案1的情况同样。

下面就正极、负极和多孔质耐热层的制作方法进行说明。

正极例如可以按下述的方法来制造。

将上述的正极活性物质与导电剂、粘结剂、分散剂等混炼，调制成正极浆糊。然后以正极集电体的预定位置存在露出部的方式，将得到的正极浆糊涂敷在正极集电体上并进行干燥，便得到在正极集电体上形成了正极合剂层的正极板。将得到的正极板轧制成预定的厚度，切割成预定的尺寸，便可以得到正极。在这里，作为上述导电剂，可以使用乙炔黑（以下简记为AB）等碳黑、石墨材料、在正极电位下稳定的金属微细粉末。作为粘结剂，可以使用在正极电位下稳定的材料，例如PVDF、含有丙烯腈单元的改性橡胶、聚四氟乙烯等。再者，为使正极浆糊实现稳定化，也可以将羧甲基纤维素（以下简记为CMC）等的纤维素衍生物作为增粘剂添加到正极浆糊中。

负极例如可以按下述的方法来制造。

将上述的负极活性物质与粘结剂、分散剂等混炼，调制成负极浆糊。然后以负极集电体的预定位置存在露出部的方式，将得到的负极浆糊涂敷在负极集电体上并进行干燥，便得到在负极集电体上形成了负极合剂层的负极板。将得到的负极板轧制成预定的厚度，切割成预定的尺寸，便可以得到负极。在这里，作为粘结剂，可以使用在负极电位下稳定的材料，例如PVDF、丁苯橡胶共聚物（以下简记为SBR）等。另外，为使负极浆糊实现稳定化，也可以将CMC等纤维素衍生物作为增粘剂添加在负极浆糊中。

由绝缘性填料和粘结剂构成的多孔质耐热层，例如可以按下述的方法来制造。

使用双腕式混炼机等搅拌绝缘性填料、粘结剂、分散剂等，便得到浆糊。用刮板（doctor blade）和模头涂覆（die coat）等方法将得到的浆糊涂敷在上述实施方案1~3所示的部分上，通过采用远红外线和热风等干燥该涂敷的浆糊，便可以形成多孔质耐热层。

下面以实施例为基础就本发明进行说明。

### 实施例 1

（电池 1-1）

（正极的制作）

用双腕式混炼机将100重量份的钴酸锂、4重量份的PVDF、3重量份的AB和适量的N-甲基-2-吡咯烷酮（以下也称NMP）进行混合，便制作出正极浆糊。将得到的正极浆糊涂敷在由铝箔构成的正极集电体（厚度15  $\mu\text{m}$ ）的两面，干燥、轧制后，便得到具有集电体和附载在其两面上的合剂层正极板。此时，在切割得到的正极的卷绕终止侧，以形成正极集电体的露出部的方式，在正极集电体上涂敷了正极浆糊。进行轧制使正极板的总厚度为160  $\mu\text{m}$ 。

其次，将得到的正极板按宽度53mm、总长580mm的尺寸进行切割，便得到正极。在此，在集电体的两面形成的合剂层的长度，在2个表面各自均为550mm，这样便使得集电体的露出部出现在正极卷绕终止侧的端部。另外，在切割正极的时候，将2片切割刀刃的间隔设定为200  $\mu\text{m}$ ，便在正极集电体露出部的切割部产生高度为50~100  $\mu\text{m}$ 的切割毛刺。

（负极的制作）

用双腕式混炼机将100重量份的人工石墨、1重量份的SBR、1重量份的CMC和适量的水进行混合，便制作出负极浆糊。将得到的负极浆糊涂敷在由铜箔构成的集电体（厚度为10  $\mu\text{m}$ ）的两面，干燥、轧制

后，便得到具有集电体和附载在其两面上的合剂层的负极板。进行轧制使负极板的总厚度为 $180\ \mu\text{m}$ 。

其次，将得到的负极板按宽度 $55\text{mm}$ 、总长 $650\text{mm}$ 的尺寸进行切割，便得到负极。在此，在集电体的两面形成的合剂层的长度，在2个表面各自均为 $620\text{mm}$ ，这样便使得集电体的露出部出现在负极卷绕终止侧的端部。

#### （多孔质耐热层的形成）

如图1所示，在构成电极组的时候，以与正极的卷绕终止侧所设置的正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部隔着隔膜相对置的方式，在负极合剂层上形成多孔质耐热层。多孔质耐热层按下述的方法来形成。

相对于每100重量份的平均粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的矾土粒子，加入3重量份的PVDF，再添加适量的NMP，便得到混合物。用双腕式混炼机搅拌该混合物后，使用直径为 $0.2\text{mm}$ 的氧化锆小球，进行玻璃珠研磨 (bead mill)以分散矾土粒子和PVDF，从而得到浆糊。在构成电极组时，以与上述边界部相对置的方式，通过隔膜的分隔，将得到的浆糊以 $10\text{mm}$ 的长度涂敷在负极合剂层上，干燥后便得到多孔质耐热层。在此，多孔质耐热层的厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 。另外，多孔质耐热层的宽度设定为与负极合剂层的宽度相同。

#### （电池的组装）

卷绕如上述那样得到的、通过由PP制的多孔性薄膜构成的隔膜（厚度 $23\ \mu\text{m}$ ）分隔的正极和负极，便得到电极组。

其次，将得到的电极组插入直径为 $18\text{mm}$ 、高度为 $65\text{mm}$ 的圆筒型有底金属罐内，并加入电解液。在此，作为电解液，使用在以20:40:40（重量比）的比率混合有EC、DEC和DMC的混合溶剂中、以1摩尔/升的浓度溶解 $\text{LiPF}_6$ 而得到的溶液。

其次，用封口板对金属罐的开口部进行封口，便制作出锂离子二次电池。得到的电池的公称容量为 $2\text{Ah}$ 。将这样制造的电池设为电池1

—1。

(电池 1—2~1—5)

将多孔质耐热层的厚度设定为 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $12\mu\text{m}$ ，除此以外，与电池1—1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池1—2~1—5。

(电池 1—6~1—10)

制造多孔质耐热层时，用与矾土粒子直径相同的由氧化镁、二氧化钛、氧化锆、硅石或芳族聚酰胺构成的填料代替矾土粒子，除此以外，与电池1—1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池1—6~1—10。

(电池 1—11)

制造多孔质耐热层时，使用与PVDF同重量的、含有丙烯腈单元的改性橡胶混合物（日本ZEON（株）制作的BM—500B和BM—720H的混合物（混合比（重量比）为1：1））（以下也称改性橡胶混合物）代替PVDF，除此以外，与电池1—1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为电池1—11。

(电池 1—12~1—15)

制造多孔质耐热层时，除了将每100重量份的矾土粒子中的PVDF的量分别设定为0.8重量份、1重量份、5重量份或7重量份以外，其余与电池1—1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池分别设为1—12~1—15。

(实施例 1—16~1—19)

除了多孔质耐热层的长度设定为12.4mm、49.6mm、186mm或248mm以外，其余与电池1—1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池1—16~1—19。

(参考电池 1—1)

除了在负极合剂层的整个表面形成多孔质耐热层以外，其余与电池 1—1 的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为参

考电池 1-1。

（比较电池 1-1）

除了不设置多孔质耐热层以外，其余与电池1-1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池1-1。

（比较电池 1-2）

除了只在正极集电体的露出部设置多孔质耐热层以外，其余与电池1-1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池1-2。

（比较电池 1-3）

除了只在负极集电体的露出部设置多孔质耐热层以外，其余与电池1-1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池1-3。

（比较电池 1-4）

使用PP制树脂胶带（厚度为 $25\mu\text{m}$ ）代替多孔质耐热层，沿着正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部设置PP制树脂胶带，除此以外，与电池1-1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池1-4。

对得到的各电池进行如下的评价。

（短路检查）

对各电池（各20个）以400mA的电流值充电至电池电压达到4.1V后，在45℃的环境下保存7天。将因保存而使开电路电压降低300mV或以上的电池设为短路电池。以百分率表示的短路电池的比率如表1~5所示。

（容量确认）

将各电池中经上述短路检查没有观察到异常的 1 个电池，以400mA 的电流值放电至电池电压达到 3.0V。

其次，将放电后的电池以2A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V，然后，以4.2V的恒定电压充电到电流值减少到50mA为止。接着



将充电后的电池以400mA的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V。将这样的充放电循环重复2次。表1~5 表示了第2循环的放电容量（放电容量）。

（高速率特性评价）

对上述容量确认后的电池，进行下述的充放电。

将各电池以2A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V，然后，以4.2V的恒定电压值充电至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以4A的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V，求出高速率放电容量。以百分率表示的高速率放电容量相对于在上述容量确认中求出的放电容量的比率（高速率放电容量比）如表1~5所示。

（异常升温试验）

将上述进行过高速率特性评价的各电池以400mA的电流值充电至电池电压达到4.25V，然后在120℃的环境下放置6小时。此时，电池外部的温度超过130℃的情况被判定为发生了过热。各电池过热的有无如表1~3和5所示。

（循环寿命特性）

对电池1-16~1-19进行了容量维持率的测量。

在45℃的环境下，将各电池以2A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V，然后，以4.2V的恒定电压值充电直至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以2A的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V。将这样的充放电循环重复500次。以百分率表示的第500循环的放电容量相对于上述容量确认时的放电容量的比率（容量维持率）如表4所示。

此外，在表2~3也表示了电池1-1的数据。另外，在表4中同时表示了比值A/B1。

表1

	多孔质耐热层的厚度 ( $\mu\text{m}$ )	短路电池的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比(%)	过热的有无
电池1-1	5	5	1989	89	无
电池1-2	0.8	60	1991	90	有
电池1-3	1	5	1990	89	无
电池1-4	10	5	1990	88	无
电池1-5	12	0	1988	84	无

表2

	填料的种类	短路电池的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比(%)	过热的有无
电池1-1	矾土	5	1989	89	无
电池1-6	氧化镁	5	1992	88	无
电池1-7	二氧化钛	5	1980	86	无
电池1-8	氧化锆	5	1988	89	无
电池1-9	硅石	5	1985	90	无
电池1-10	芳族聚酰胺	5	1991	88	无

表3

	粘结剂的种类	粘结剂的量 (重量份)	短路电池的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比(%)	过热的有无
电池1-1	PVDF	3	5	1989	89	无
电池1-11	改性橡胶混合物	3	0	1992	91	无
电池1-12	PVDF	0.8	40	1992	93	有
电池1-13	PVDF	1	5	1990	92	无
电池1-14	PVDF	5	5	1987	88	无
电池1-15	PVDF	7	0	1990	82	无

表4

	多孔质耐热层的长度 (mm)	比值 A/B1	短路电池的比率 (%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比 (%)	容量维持率 (%)
电池1-16	12.4	0.02	5	1984	89	83
电池1-17	49.6	0.08	5	1990	88	84
电池1-18	186	0.30	0	1988	89	84
电池1-19	248	0.40	0	1992	85	85

表5

	短路电池的比率 (%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比 (%)	过热的有无
参考电池1-1	5	1981	83	无
比较电池1-1	95	1995	90	有
比较电池1-2	80	1997	91	有
比较电池1-3	85	1992	89	有
比较电池1-4	5	1958	87	有

没有设置多孔质耐热层的比较电池1-1的结果是，受到有意设置的切割毛刺的影响，结果几乎全部发生短路了。另外，在正极集电体的露出部设置有多孔质耐热层的比较电池1-2和在负极集电体的露出部设置有多孔质耐热层的比较电池1-3，与比较电池1-1比较，尽管短路稍有减少，但是几乎没有看到防止短路的效果。作为其理由，可以列举出在比较电池1-2和比较电池1-3中，在与容易产生切割毛刺的部位相对置的适当的位置，没有设置多孔质耐热层。

以与正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部相对置的方式，在负极合剂层上设置有多孔质耐热层的电池1-1~1-19，其短路电池的比率较低。这是因为：通过多孔质耐热层的作用，可以降低切割毛刺到达负极合剂层的程度。

用氧化镁、二氧化钛、氧化锆或硅石代替矾土以用作绝缘性填料的电池1-6~1-9, 容量虽然稍有差异, 但短路电池的比率较低, 具有充分的耐热性。另外, 使用芳族聚酰胺作为绝缘性填料的电池1-10, 其短路电池的比率也较低。

用树脂胶带代替多孔质耐热层的比较电池1-4的电池容量与其它电池的电池比较, 大大低于公称容量(2Ah)。一般认为这是因为: 用树脂胶带覆盖的正极合剂层的部分不可能进行离子传导, 与该面积部分相对应, 电池容量相应地减少了。

在负极合剂层的整个表面设置有多孔质耐热层的参考电池1-1与电池1-1~1-19比较, 高速率特性降低了。一般认为这是因为: 由于在负极合剂层的整个表面上设置了多孔质耐热层, 因而导致反应阻抗明显上升。

多孔质耐热层的厚度为 $0.8\mu\text{m}$ 的电池1-2, 其短路电池的比率多少有些增加, 但也可以看到异常升温时的过热现象。一般认为这是因为: 多孔质耐热层较薄, 进而在该多孔质耐热层上观察到有许多微细的针孔, 所以短路部位增多, 从而不能充分抑制内部短路的发生。因此, 如果多孔质耐热层的厚度很薄, 则往往不能得到充分的耐热性。

另一方面, 多孔质耐热层的厚度为 $12\mu\text{m}$ 的电池1-5, 其高速率放电特性稍有降低。一般认为这是因为: 形成的多孔质耐热层的厚度较厚, 导致反应阻抗增加。因此, 多孔质耐热层的厚度优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

用改性橡胶混合物代替PVDF以用作粘结剂的电池1-11, 具有充分的耐热性。另外, 也可以看到因上述改性橡胶的溶胀产生的电池特性的恶化。再者, 在电池1-11中, 短路电池的比率极小。一般认为这是因为: 通过使用改性橡胶混合物, 多孔质耐热层的柔软性多少有些提高。

另外, 每100重量份绝缘性填料中的粘结剂的量为0.8重量份的电池1-12, 其短路电池的比率多少有些提高, 另外也可以看到异常升温

试验时的过热现象。因此，如果粘结剂的量很少，往往不能得到充分的耐热性。此外，在异常升温试验中，拆解产生异常过热的电池（电池1-2和电池1-12）进行观察的结果，确认多孔质耐热层从负极合剂层开始大范围地产生剥落，且在这些部分产生了短路。

另一方面，粘结剂的量为7重量份的电池1-15，虽然有充分的耐热性，但高速率放电特性多少有些降低。一般认为这是因为：多孔质耐热层中所含有的粘结剂的量较多，导致反应阻抗增加。因此，粘结剂的量相对于每100重量份的绝缘性填料优选为1~5重量份。

电池1-16~电池1-19由于在电极组的最外周部设置有多孔质耐热层，所以即使改变多孔质耐热层的长度，也没有太多地观察到容量维持率的改善。但是，与多孔质耐热层的长度无关，短路电池的比率得以降低。另外，高速率放电特性维持在较高的水平上。

## 实施例 2

（电池 2-1）

（正极的制作）

用双腕式混炼机将100重量份的钴酸锂、4重量份的PVDF、3重量份的AB和适量的NMP进行混合，便制作出正极浆糊。将得到的正极浆糊涂敷在由铝箔构成的正极集电体（厚度15 $\mu$ m）上，干燥、轧制后，便得到具有集电体和附载在其两面上的合剂层的正极板。此时，沿正极板的一方的长边，以在集电体的两面连续形成宽度5mm的集电体露出部的方式，在正极集电体上涂敷了正极浆糊。进行轧制使正极板的总厚度为80 $\mu$ m。

其次，将该正极板按宽度53mm、长度960mm的尺寸进行切割，便得到正极。此外，在得到的正极中，集电体露出部的宽度是5mm，正极合剂层宽度方向的长度是48mm。

（负极的制作）

用双腕式混炼机将100重量份的人工石墨、1重量份的SBR、1重量

份的CMC和适量的水进行混合，便制作出负极浆糊。将得到的负极浆糊涂敷在由铜箔构成的集电体（厚度为 $10\mu\text{m}$ ）上，干燥、轧制后，便得到具有集电体和附载在其两面上的合剂层的负极板。此时，沿负极板的一方的长边，以在集电体的两面连续形成宽度 $5\text{mm}$ 的露出部的方式，在负极集电体上涂敷了负极浆糊。另外，进行轧制使负极板的总厚度为 $100\mu\text{m}$ 。

其次，将得到的负极板按宽度为 $55\text{mm}$ 、长度为 $1020\text{mm}$ 的尺寸进行切割，便得到负极。此外，在得到的负极中，集电体露出部的宽度是 $5\text{mm}$ ，负极合剂层宽度方向的长度是 $50\text{mm}$ 。

#### （多孔质耐热层的形成）

构成电极组时，以与正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部以及正极合剂层的另一方的长边相对置的方式，分别沿着各负极合剂层的2条长边，如图3a及3b所示的那样，通过隔膜的分隔连续形成多孔质耐热层。多孔质耐热层的形成按如下方法进行。

相对于每 100 重量份的平均粒子直径为  $0.5\mu\text{m}$  的矾土粒子，加入 3 重量份的 PVDF，再添加适量的 NMP，便得到混合物。用双腕式混炼机搅拌该混合物后，使用直径为  $0.2\text{mm}$  的氧化锆小球，进行玻璃珠研磨以分散矾土粒子和 PVDF，从而得到浆糊。将得到的浆糊沿着各负极合剂层各自的 2 条长边、以  $5\text{mm}$  的宽度进行涂敷，干燥后便得到多孔质耐热层。在此，多孔质耐热层的厚度设定为  $5\mu\text{m}$ 。

卷绕如上述那样得到的、通过由PP制的多孔性薄膜构成的隔膜（厚度 $23\mu\text{m}$ ）分隔的正极和负极，便得到电极组。这时，如图3所示，卷绕正极和负极使得正极集电体的露出部配置在电极组上侧的端面，负极集电体的露出部配置在电极组下侧的端面那样。

其次，各自采用电阻焊将正极集电端子焊接在正极集电体的露出部，将负极集电端子焊接在负极集电体的露出部。此时，在电阻焊接用电极上附着氧化铜粉末，作为焊接时容易产生电火花条件。

使用焊接这样的集电端子的电极组，与上述电池1-1的制作方法

同样地制造锂离子二次电池。得到的电池设为电池2-1。此外，得到的电池的公称容量是1.3Ah。

(电池 2-2~2-5)

将多孔质耐热层的厚度设定为 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $12\mu\text{m}$ ，除此以外，与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池2-2~2-5。

(电池 2-6~2-10)

制造多孔质耐热层时，使用由同一直径的氧化镁、二氧化钛、氧化锆、硅石或芳族聚酰胺构成的填料代替矾土粒子，除此以外，与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为2-6~2-10。

(电池2-11)

制造多孔质耐热层时，使用与PVDF同重量的、含有丙烯腈单元的改性橡胶混合物（日本ZEON（株）制作的BM-500B和BM-720H的混合物（混合比（重量比）为1:1））代替PVDF，除此以外，与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为电池2-11。

(电池 2-12~2-15)

制造多孔质耐热层时，除了将每100重量份的矾土粒子中的PVDF的量设定为0.8重量份、1重量份、5重量份或7重量份以外，其余与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池2-12~2-15。

(电池 2-16~2-20)

除多孔质耐热层的宽度为0.5mm、1mm、10mm、15mm或20mm以外，其余与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池2-16~2-20。

(参考电池 2-1)

除了在负极合剂层的整个表面形成多孔质耐热层以外，其余与电

池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为参考电池2-1。

（比较电池 2-1）

除了不设置多孔质耐热层以外，其余与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池2-1。

（比较电池 2-2）

除了只在正极集电体的露出部设置多孔质耐热层以外，其余与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池2-2。

（比较电池 2-3）

除了在负极集电体的露出部设置多孔质耐热层以外，其余与电池2-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池2-3。

（比较电池 2-4）

使用聚酰亚胺制树脂胶带（5mm宽、厚度为25 $\mu$ m）代替多孔质耐热层，沿着正极合剂层和正极集电体的露出部之边界部设置该PP制树脂胶带，除此以外，与电池2-1的制作方法同样地制作锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池2-4。

对得到的各电池进行如下的评价。

（短路检查）

对各电池（各20个）以260mA的电流值充电至电池电压达到4.1V后，在45℃的环境下保存7天。将因保存而使开电路电压降低300mV或以上的电池设为短路电池。以百分率表示的短路电池的比率如表6~10所示。

（容量确认）

将各电池中经上述短路检查没有观察到异常的 1 个电池，以260mA的电流值放电至电池电压达到 3.0V。

其次，将放电后的电池以1.3A的恒定电流值充电至电池电压达到



4.2V, 然后, 以4.2V的恒定电压充电至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以260mA的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V。将这样的充放电循环重复2次。表6~10 表示了第2循环的放电容量(放电容量)。

(高速率特性评价)

对上述容量确认后的电池, 进行下述的充放电。

将各电池以1.3A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V, 然后, 以4.2V的恒定电压值充电至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以5.2A的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V, 求出高速率放电容量。以百分率表示的高速率放电容量相对于在上述容量确认中求出的放电容量的比率(高速率放电容量比)如表6~10所示。

此外, 在表7~9也表示了电池2-1的数据。另外, 在表9也同时表示了比值A/B1的数值。

表6

	多孔质耐热层的厚度( $\mu\text{m}$ )	短路电池的比率(%)	放电容量(mAh)	高速率放电容量比(%)
电池2-1	5	5	1293	86
电池2-2	0.8	40	1290	90
电池2-3	1	5	1288	88
电池2-4	10	5	1289	86
电池2-5	12	0	1290	80

表7

	填料的种类	短路电池的比率(%)	放电容量(mAh)	高速率放电容量比(%)
电池2-1	矾土	5	1293	86
电池2-6	氧化镁	0	1292	91
电池2-7	二氧化钛	5	1282	85
电池2-8	氧化锆	5	1288	88
电池2-9	硅石	5	1289	86
电池2-10	芳族聚酰胺	5	1290	86

表8

	粘结剂的种类	粘结剂的量 (重量份)	短路电池的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比(%)
电池2-1	PVDF	3	5	1293	86
电池2-11	改性橡胶混合物	3	0	1292	86
电池2-12	PVDF	0.8	30	1290	85
电池2-13	PVDF	1	5	1288	84
电池2-14	PVDF	5	5	1288	86
电池2-15	PVDF	7	0	1289	79

表9

	多孔质耐热层的宽度 (mm)	比值A/B1	短路电池的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比(%)
电池2-1	5	0.10	5	1293	86
电池2-16	0.5	0.01	15	1292	89
电池2-17	1	0.02	5	1296	87
电池2-18	10	0.20	0	1288	87
电池2-19	15	0.30	0	1290	84
电池2-20	20	0.40	0	1290	80

表10

	短路电池的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电容量比(%)
参考电池2-1	0	1290	77
比较电池2-1	95	1297	90
比较电池2-2	50	1296	89
比较电池2-3	45	1297	90
比较电池2-4	0	1052	58

没有设置多孔质耐热层的比较电池2-1, 几乎全部的电池都发生了短路。这是因为受到将集电端子往集电体露出部上进行焊接时有意发生的电火化的影响, 导致隔膜熔化。另外, 在正极集电体的露出部设置多孔质耐热层的比较电池2-2和在负极集电体的露出部设置多孔质耐热层的比较电池2-3, 与比较电池2-1比较, 虽然短路电池的比率稍有降低, 但没有观察到防止短路的明显的效果。一般认为这是因为: 在比较电池2-2和比较电池2-3中, 由于多孔质耐热层的形成位置不合适, 所以因电火花产生的隔膜的熔化到达正极合剂层的端部和负极合剂层的端部, 不能保持正极和负极的绝缘。

另一方面, 在图3a、3b和4中所示的位置上设置有多孔质耐热层的电池2-1~2-20, 可以降低电池短路的可能性。一般认为这是因为: 即使在因电火花产生的隔膜的熔化到达正极合剂层的端部和 / 或负极合剂层的端部的情况下, 也由于多孔质耐热层所含有的矾土的耐热性较高, 使多孔质耐热层残留在负极合剂层上, 因而能够保持正极和负极的绝缘。

使用树脂胶带代替多孔质耐热层的比较电池2-4的电池容量, 与其它电池相比较, 大大低于公称容量(1.3Ah)。一般认为这是因为: 用树脂胶带覆盖的正极合剂层的部分不可能进行离子传导, 与该面积部分相对应, 电池容量相应地减少了。

多孔质耐热层的宽度为0.5mm的电池2-16, 尽管胜过比较电池2-1~3, 但短路电池的比率稍有提高。一般认为这是因为: 由于多孔质耐热层的宽度过于狭小, 不能充分地发挥它的作用(因耐热性提高而确保绝缘)。另一方面, 多孔质耐热层的宽度为20mm的电池2-19, 尽管胜过参考电池2-1, 但高速率放电特性稍有降低。一般认为这是因为: 由于多孔质耐热层的宽度很宽, 反应阻抗成分相应地得以增加。因此, 比值A/B1优选为0.02~0.3。

用氧化镁、二氧化钛、氧化锆或硅石代替矾土以用作绝缘性填料的电池2-6~2-9, 尽管容量多少有些差异, 但短路电池的比率降低,

并具有充分的耐热性。另外，在使用芳族聚酰胺作为绝缘性填料的电池2-10中，短路电池的比率也下降了。

多孔质耐热层的厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的电池2-2，短路电池的比率多少有些提高，而且异常升温试验时观察到过热现象。一般认为这是因为：多孔质耐热层较薄，进而在该多孔质耐热层上观察到有许多微细的针孔，所以在电池2-2中，短路部位增多，从而不能充分抑制内部短路的发生。因此，如果多孔质耐热层的厚度很薄，则往往不能得到充分的耐热性。

另一方面，多孔质耐热层的厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 的电池2-5，其高速率放电特性多少有些降低。一般认为这是因为：由于多孔质耐热层的厚度很厚，招致反应阻抗增加。因此，多孔质耐热层的厚度优选为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

用改性橡胶混合物代替PVDF以用作粘结剂的电池2-11，具有充分的耐热性。另外，也可以看到因上述改性橡胶的溶胀产生的电池特性的恶化。再者，在电池2-11中，短路电池的比率极小。一般认为这是因为：通过使用改性橡胶混合物，多孔质耐热层的柔软性多少有些提高。

另外，每100重量份绝缘性填料中的粘结剂的量为0.8重量份的电池2-12，其短路电池的比率多少有些提高，另外也没有充分的耐热性。此外，拆解产生短路的电池进行观察的结果，确认多孔质耐热层从负极合剂层开始大范围地产生剥落，且在这些部分产生了短路。

另一方面，粘结剂的量为7重量份的电池2-15，虽然有充分的耐热性，但高速率放电特性多少有些降低。一般认为这是因为：多孔质耐热层中所含有的粘结剂的量较多，导致反应阻抗增加。因此，粘结剂的量相对于每100重量份的绝缘性填料优选为 $1\sim 5$ 重量份。

### 实施例 3

#### (电池 3-1)

### （正极的制作）

用双腕式混炼机将100重量份的钴酸锂、4重量份的PVDF、3重量份的AB和适量的NMP进行混合，便制作出正极浆糊。将得到的正极浆糊涂敷在由铝箔构成的正极集电体（厚度 $15\mu\text{m}$ ）上，干燥、轧制后，便得到具有集电体和附载在其两面上的合剂层正极板。此时，进行轧制使正极板的总厚度为 $160\mu\text{m}$ 。

其次，将得到的正极板按宽度53mm、总长630mm的尺寸进行切割，便得到正极。此时，在集电体的两面形成的合剂层的长度在2个表面分别设定为600mm。

### （负极的制作）

用双腕式混炼机将100重量份的人造石墨、1重量份的丁苯橡胶共聚物粘结剂（日本ZEON（株）制作的BM-400B（固体成分为40重量%））、1重量份的CMC和适量的水进行混合，便制作出负极浆糊。将得到的负极浆糊涂敷在由铜箔构成的集电体（厚度为 $10\mu\text{m}$ ）上，干燥、轧制后，便得到具有集电体和附载在其两面上的合剂层的负极板。在此，进行轧制使负极板的总厚度为 $180\mu\text{m}$ 。

其次，将得到的负极板按宽度55mm、总长650mm的尺寸进行切割，便得到负极。此时，在集电体的两面形成的合剂层的长度，在2个表面分别为620mm。

### （多孔质耐热层的形成）

在本实施方案中，只在负极两方的合剂层上形成多孔质耐热层。多孔质耐热层的形成按下述方法进行。

在每100重量份平均粒子直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的矾土粒子中，加入3重量份的PVDF，再添加NMP，使用分散机进行混合，调制成混合物。这时，使固体成分为50重量%。然后，用不使用溶剂的分散机分散该混合物中所含有的矾土粒子和PVDF，便得到浆糊。

将得到的浆糊在两方的负极合剂层，从卷绕起始侧的端部开始进行长度为124mm的涂敷，干燥后便得到多孔质耐热层。在此，使多孔

质耐热层的宽度和负极合剂层的宽度相同。另外，多孔质耐热层的厚度设定为 $5\mu\text{m}$ 。

以多孔质耐热层出现在电极组的芯部那样的方式，卷绕通过由PP制的多孔性薄膜构成的隔膜（厚度 $23\mu\text{m}$ ）分隔的正极和负极，便得到电极组。这时，在距负极卷绕起始侧的端部 $5\text{mm}$ 的地方，在配置有直径 $8\mu\text{m}$ 的Ni粉作为导电性异物的状态下进行卷绕。

使用这样得到的电极组，与电池1-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为电池3-1。在此，得到的电池的公称容量是 $2\text{Ah}$ 。

（电池 3-2~3-5）

除多孔质耐热层的厚度设定为 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $12\mu\text{m}$ 以外，其余与实施方案3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池3-2~3-5。

（电池 3-6~3-10）

制造多孔质耐热层时，用由同一直径的氧化镁、二氧化钛、氧化锆、硅石或芳族聚酰胺构成的填料代替矾土粒子，除此以外，与电池3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池3-6~3-10。

（电池 3-11）

制造多孔质耐热层时，用与PVDF同重量的、含有丙烯腈单元的改性橡胶混合物（日本ZEON（株）制的BM-500B和BM-720H的混合物（混合比（重量比）为1:1））代替PVDF，除此以外，与电池3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为电池3-11。

（电池 3-12~3-15）

制造多孔质耐热层时，除了将每100重量份的矾土粒子中的PVDF的量设定为0.8重量份、1重量份、5重量份或7重量份以外，其余与电池3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设

为电池3-12~3-15。

(实施例 3-16~3-20)

从负极合剂层的卷绕起始侧的端部开始,将多孔质耐热层的长度设定为10mm、12.4mm、49.6mm、186mm或248mm,除此以外,与电池3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池分别设为电池3-16~3-20。

(参考电池 3-1)

除在负极合剂层的整个表面形成多孔质耐热层以外,其余与电池3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为参考电池3-1。

(比较电池 3-1)

除了不设置多孔质耐热层以外,其余与电池3-1的制作方法同样地制造锂离子二次电池。将得到的电池设为比较电池3-1。

对得到的各电池进行如下的评价。

(短路检查)

对各电池(各20个)以260mA的电流值充电至电池电压达到4.1V后,在45℃的环境下保存7天。将因保存而使开路电压降低300mV或以上的电池设为短路电池。以百分率表示的短路电池的比率如表11~15所示。

(容量确认)

将各电池中经上述短路检查没有观察到异常的1个电池,以400mA的电流值放电至电池电压达到3.0V。

其次,将放电后的电池以2A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V,然后,以4.2V的恒定电压充电至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以400mA的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V。将这样的充放电循环重复2次。表11~15表示了第2循环的放电容量(放电容量)。

(高速率特性评价)

对上述容量确认后的电池，进行下述的充放电。

将各电池以2A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V，然后，以4.2V的恒定电压值充电至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以4A的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V，求出高速率放电容量。以百分率表示的高速率放电容量相对于在上述容量确认中求出的放电容量的比率（高速率放电容量比）如表11~15所示。

（循环寿命特性）

在45℃的环境下，将各电池以2A的恒定电流值充电至电池电压达到4.2V，然后，以4.2V的恒定电压值充电直至电流值减少到50mA为止。接着将充电后的电池以2A的恒定电流值放电至电池电压达到3.0V。将这样的充放电循环重复500次。以百分率表示的第500循环的放电容量相对于上述容量确认时的放电容量的比率（容量维持率）如表11~15所示。

在此，在表12~14也同时表示电池3-1的结果。另外，在表14中同时表示了比值A/B1。

表11

	多孔质耐热层的厚度( $\mu\text{m}$ )	短路电池的比率(%)	放电容量(mAh)	高速率放电容量比(%)	容量维持率(%)
电池3-1	5	5	1992	86	91
电池3-2	0.8	15	1990	90	82
电池3-3	1	5	1988	88	86
电池3-4	10	5	1986	89	90
电池3-5	12	0	1990	75	90



表12

	填料的种类	短路电池的 比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电 容量比(%)	容量维持率 (%)
电池3-1	矾土	5	1992	86	91
电池3-6	氧化镁	0	1992	88	90
电池3-7	二氧化钛	5	1983	86	86
电池3-8	氧化锆	5	1988	90	88
电池3-9	硅石	5	1986	87	88
电池3-10	芳族聚酰胺	5	1990	87	86

表13

	粘结剂 的种类	粘结剂的量 (重量份)	短路电池 的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电 容量比(%)	容量维持 率(%)
电池3-1	PVDF	3	5	1992	86	91
电池3-11	改性橡胶 混合物	3	0	1994	89	91
电池3-12	PVDF	0.8	20	1986	90	92
电池3-13	PVDF	1	5	1988	88	90
电池3-14	PVDF	5	5	1990	87	90
电池3-15	PVDF	7	0	1986	85	86

表14

	多孔质耐热 层的长度 (mm)	比值 A/B1	短路电池 的比率(%)	放电容量 (mAh)	高速率放电 容量比(%)	容量维持 率(%)
电池3-1	124	0.20	5	1992	86	91
电池3-16	10	0.016	5	1988	90	83
电池3-17	12.4	0.02	5	1986	88	85
电池3-18	49.6	0.08	5	1992	89	87
电池3-19	186	0.30	0	1986	90	89
电池3-20	248	0.40	0	1990	83	90

表15

	短路电池的比率(%)	放电容量(mAh)	高速率放电容量比(%)	容量维持率(%)
参考电池3-1	5	1981	80	90
比较电池3-1	95	1995	90	80

在负极合剂层的整个表面上设置多孔质耐热层的参考电池3-1和没有设置多孔质耐热层的比较电池3-1,其电池容量没有太大的差别。另外,参考电池3-1与比较电池3-1相比较,其高速率放电特性低下。一般认为其原因在于多孔质耐热层对于锂离子的扩散具有阻碍作用。

关于容量维持率即循环寿命特性,与比较电池3-1相比较,参考电池3-1要好一些。拆解循环试验后的电池,调查极板上电解液的分布,结果表明没有设置多孔质耐热层的比较电池3-1,在电极组的内周侧几乎没有保持电解液。另一方面,可知在合剂层的整个表面设置多孔质耐热层的参考电池3-1,尽管与电极组的外周侧相比,其电解液的保持量较少,但在电极组的内周侧保持有比较多的电解液。

另外,与比较电池3-1的耐短路性低下相对照,参考电池3-1和电池3-1~3-20的耐短路性得以提高。如上所述,由于在电极组的芯部附近因各种应力使隔膜的厚度减小,所以,当将导电性异物混入该芯部中时,其影响容易表现出来。但是,在参考电池3-1和电池3-1~3-20中,由于在电极组的芯部存在多孔质耐热层,所以可以避免导电性异物的影响。

电池3-1~3-20与参考电池3-1相比,高速率放电特性得以提高。一般认为这是因为:电池3-1~3-20与整个表面设置多孔质耐热层的参考电池3-1相比,多孔质耐热层的面积较少,因而降低了锂离子的扩散阻抗。另外,循环特性也与高速率特性同样,优选的是多孔质耐热层具有较少的面积。而且在比值A/B1为0.02~0.3的情况下,循环特性最低的电池,涂敷多孔质耐热层的面积比为85%,即使这样,

与在合剂层的整个表面上设置多孔质耐热层的参考电池相比，也可以得到良好的结果。一般认为这是因为：在隔膜充分地作为电解液保持材料发挥作用的外周侧和多孔质耐热层作为电解液保持材料发挥作用的内周侧，电解液的保持处于良好的平衡状态。即设置在芯部附近的多孔质耐热层的面积无论是不足还是过多，虽然上述的电解液的保持量的平衡能够暂时得以维持但终究会破坏。不过，通过将比值A/B1设定为0.02~0.3，可以防止电池特性的降低。

用氧化镁、二氧化钛、氧化锆或硅石代替矾土的电池3-6~3-9，尽管容量稍有差异，但短路电池的比率较低，具有充分的耐热性。在使用芳族聚酰胺作为绝缘性填料的电池3-10中，短路电池的比率也得以降低。

多孔质耐热层的厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的电池3-2，其短路电池的比率为15%，有些偏高，不能得到充分的耐热性。另外，电池3-2的容量维持率与比较电池3-1的容量维持率相比没有太大变化。一般认为这是因为：在多孔质耐热层的厚度很薄的情况下，抑制内部短路或提高保液效果都是很困难的。

另一方面，多孔质耐热层的厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 的电池3-5，容量维持率表示出90%的高值，但是高速率放电特性稍有降低。一般认为这是因为：多孔质耐热层的厚度很厚，导致了反应阻抗的增加。因此，多孔质耐热层的厚度优选为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

另外，使用改性橡胶混合物作为粘结剂以代替PVDF的电池3-11具有充分的耐热性。另外，没有观察到因上述改性橡胶溶胀而引起的电池特性的恶化，而且也极少发生电池的短路。一般认为这是因为：通过使用改性橡胶混合物，多孔质耐热层的柔软性多少有些提高。

另外，每100重量份绝缘性填料中的粘结剂的量为0.8重量份的电池3-12，其短路电池的比率多少有些提高。因此，对于粘结剂的量很少的情况，往往不能得到充分的耐热性。此外，拆解短路的电池进行观察的结果，确认多孔质耐热层从负极合剂层开始大范围地产生剥落，

且在这些部分产生了短路。

另一方面，粘结剂的量为7重量份的电池3-15，虽然有充分的耐热性，但高速率放电特性多少有些降低。一般认为这是因为：多孔质耐热层所含有的粘结剂的量很多，导致了反应阻抗的增加。因此，粘结剂的量相对于每100重量份的绝缘性填料优选为1~5重量份。

此外，正如以上所说明的那样，本发明的锂离子二次电池，由于提高了耐短路性，且能够维持电池特性，所以可以用作要求具有特别高的可靠性的电子设备等的电源。

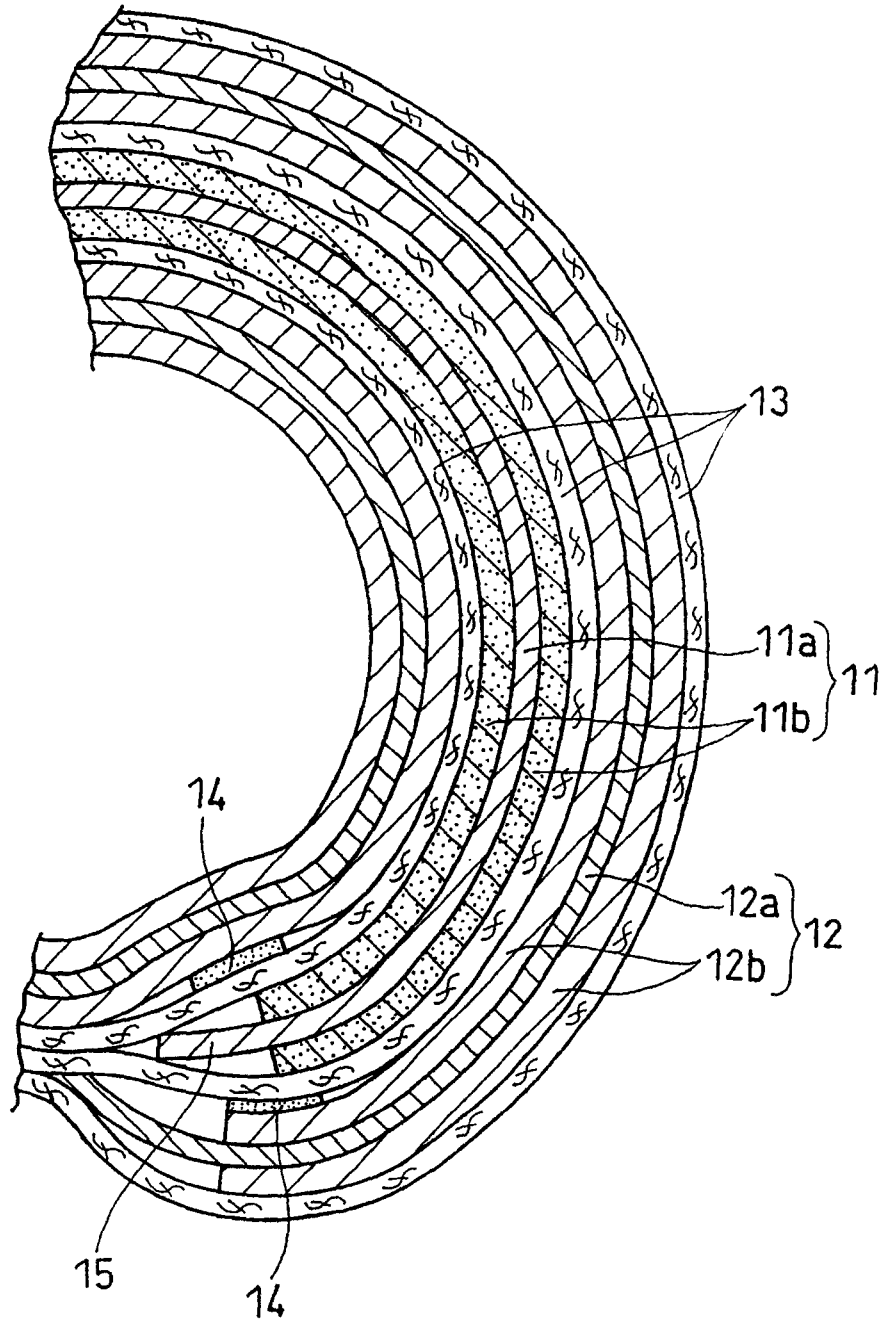


图1

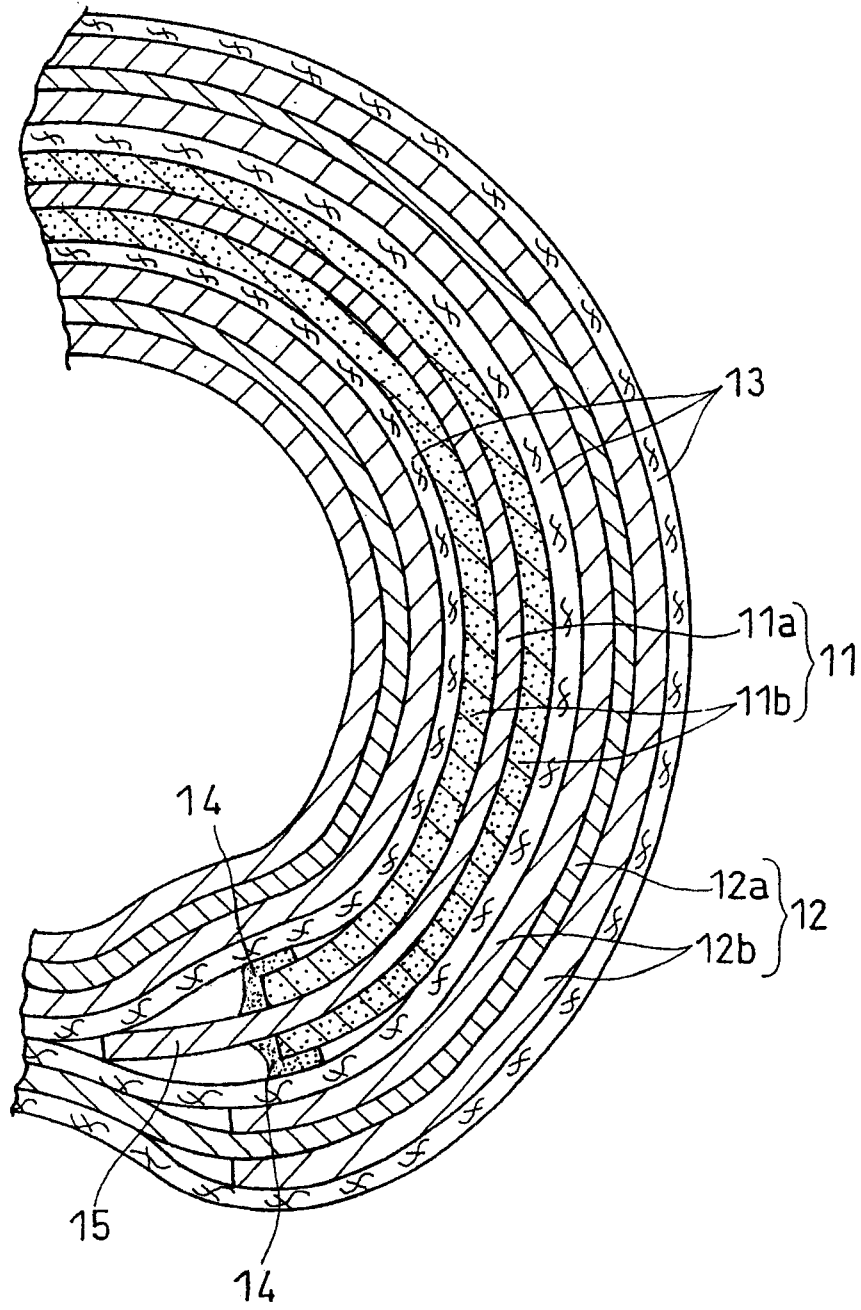


图2

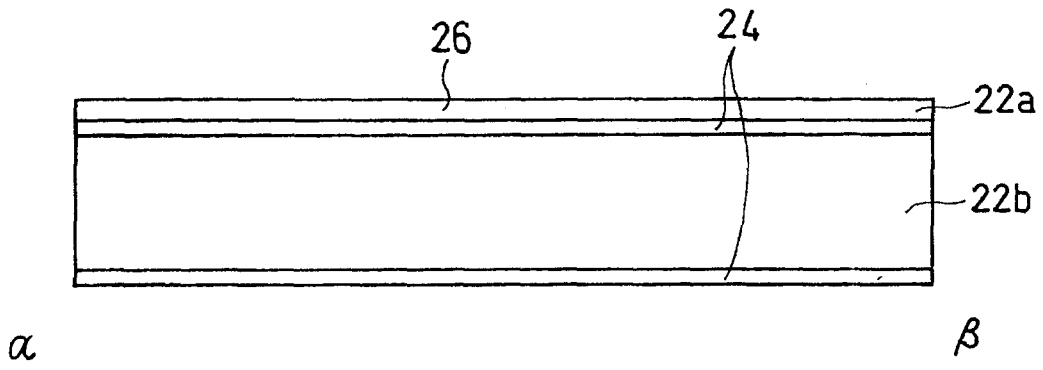


图3a

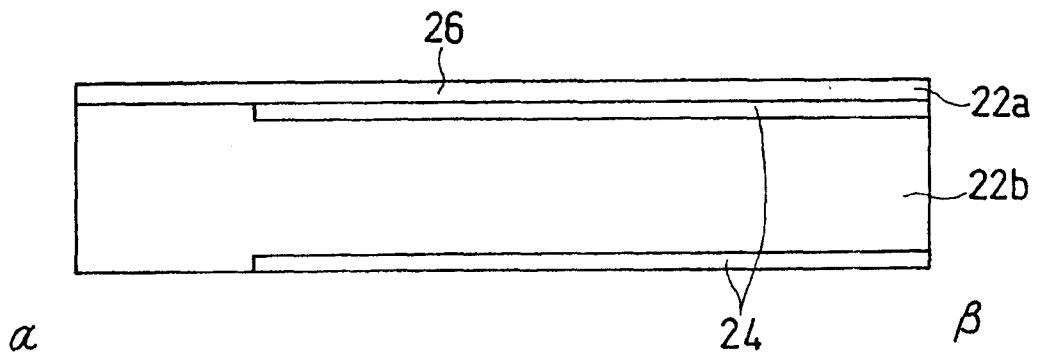


图3b

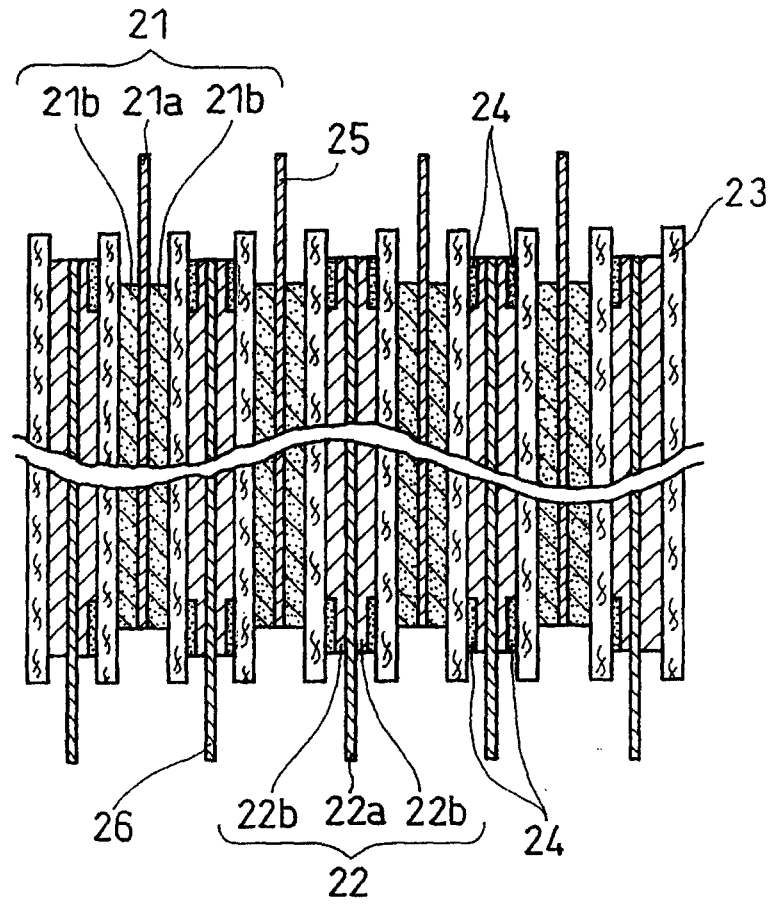


图4



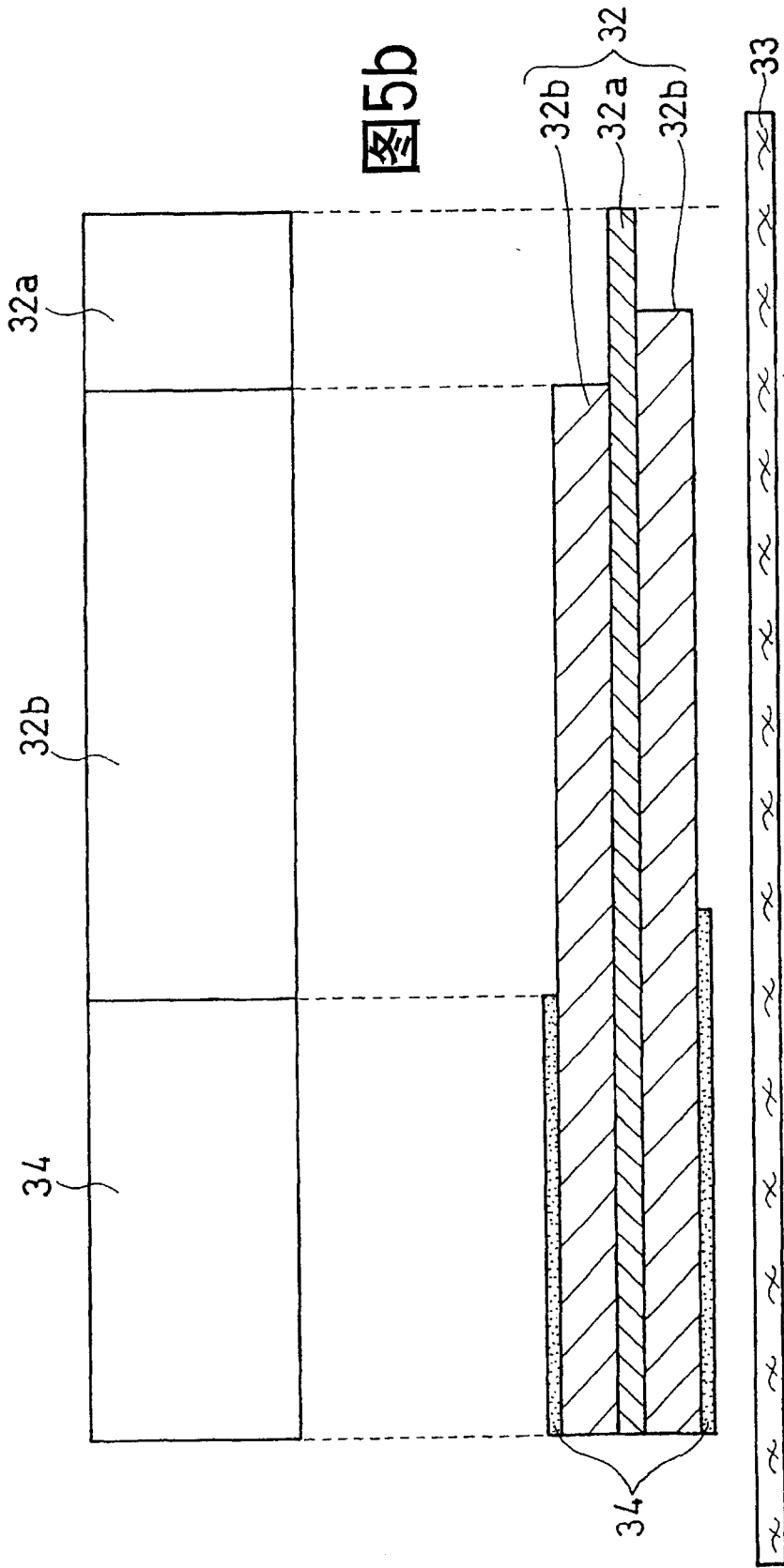


图5b

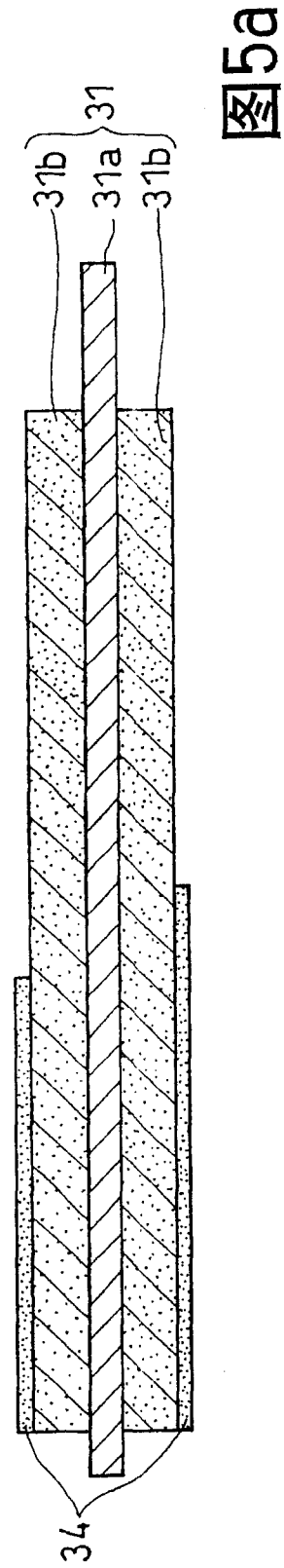


图5a