

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 10/38 H01M 4/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00132112.9

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1168172C

[22] 申请日 2000.12.14 [21] 申请号 00132112.9

[30] 优先权

[32] 1999.12.15 [33] JP [31] 355852/1999

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中沟紫织 渡边浩志 生川训

审查员 庞东成

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

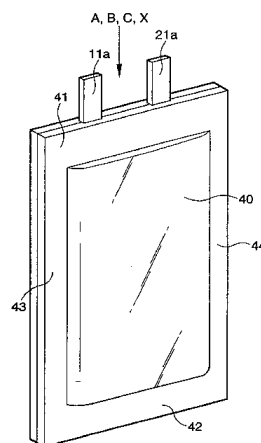
代理人 黄永奎

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 非水电解质蓄电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种提高电解液的保持性并具有优良高温保存特性及过充电特性的非水电解质蓄电池。该蓄电池包括可吸附与解吸附锂离子的负极(10)和以含锂金属氧化物为正极活性物质的正极(20)、非水电解质,以及隔离正极与负极的隔板(30)。在正极(20)的表面或负极(10)的表面或者这两极(10)、(20)的表面具有聚偏氟乙烯层。该聚偏氟乙烯层保液性优良,因此高温保存性的容量损失少,提高了高温保存性。



ISSN 1008-4274

- 5 1. 一种非水电解质蓄电池，包括可吸附与解吸附锂离子的负极、以含锂金属氧化物为正极活性物质的正极、非水电解质、其特征是至少在所述正极或负极的一个表面上形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下的聚偏氟乙烯树脂层。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电池，其特征是在所述正极
10 与负极之间具有隔离两者的隔板。
3. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电池，其特征是在所述的正极及所述负极的表面上形成所述的聚偏氟乙烯层。
4. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电池，其特征是只在所述正极的表面上形成所述的聚偏氟乙烯层。
- 15 5. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电池，其特征是所述聚偏氟乙烯树脂层使用偏氟乙烯均聚物或从二偏氟乙烯、三偏氟乙烯、四偏氟乙烯、六偏氟乙烯、乙烯中选择的一种以上偏氟乙烯共聚物。
6. 根据权利要求2所述的非水电解质蓄电池，其特征是所述隔板是由纤维状的基础材料构成的。
- 20 7. 根据权利要求6所述的非水电解质蓄电池，其特征是所述纤维基础材料为无纺布。
8. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电池，其特征是所述正极含有以含锂的钴氧化物作为正极的活性物质；所述负极含有以石墨作为负极的活性物质。
- 25 9. 根据权利要求1所述的非水电解质蓄电池，其特征是所述非水电解质是凝胶状电解质。
10. 一种非水电解质蓄电池的制造方法，包括可吸附与解吸附锂离子的负极、以含锂金属氧化物为正极活性物质的正极和非水电解质，其特征是包括：形成含正极活性物质层的正极工序；形成含负极活性物质层的负极工序；至少在所述正极或负极的一方形形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下的
30

聚偏氟乙烯树脂层的工序；使所述正极及负极叠合夹持电解质而形成电池的工序。

5 11. 根据权利要求 10 所述的非水电解质蓄电池，其特征是包括：形成聚偏氟乙烯树脂层工序；使聚偏氟乙烯树脂与溶剂混合形成溶液的工序；将所述溶液涂布在正极或负极上的工序；除去所述溶剂的干燥工序；所述叠合工序是在所述干燥工序之后实行的。

10 12. 根据权利要求 10 所述的非水电解质蓄电池，其特征是包括：形成聚偏氟乙烯树脂层的工序；使聚偏氟乙烯树脂溶解在丙酮中的形成溶液的工序；用刮均涂浆法将所述溶液涂布在所述正极或负极上的工序；在真空中热处理的工序。

13. 根据权利要求 12 所述的非水电解质蓄电池，其特征是所述热处理工序为加热到 60—150℃的工序。

5

非水电解质蓄电池及其制造方法

技术领域

本发明涉及包括可吸附与解吸附锂离子的负极、以含锂金属氧化物为正极活性物质的正极和非水电解质，以及隔离正极与负极的隔板的非水电解质蓄电池。

背景技术

近年来，电子设备的小型化、轻量化发展显著，随之对于成为电源的电池提出小型轻量化的要求也是颇为强烈。因此，小型轻量且高容量的可充放电的电池，即以锂离子电池为代表的非水电解质蓄电池正在实用化，并正用于小型摄像机、便携式电话、笔记本电脑等便携式的电子和通讯设备等。

15

这种非水电解质蓄电池是这样一种电池，即使用于可吸附与解吸附锂离子的碳系材料作为负极活性物质，使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质，使用在有机溶液中作为溶质溶解锂盐的电解液组成电池之后，通过初次充电，来自正极活性物质的锂离子进入碳粒子内而可进行充电放电。

20

但是，在这样的非水电解质蓄电池的情况下，由于使用非水电解质，所以作为隔离正极与负极的隔板使用了与有机溶剂反应性低、且价格便宜的聚烯烃树脂，例如聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP）等多微孔膜。

25

然而，聚乙烯和聚丙烯等的多微孔膜只是在多微孔膜的空孔部分保持电解液，所以有保液性低且内部阻抗大、高温保存后的电池容量下降大的问题。

30

因此，为了改善保液性，采用聚丙烯（PP）和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等无纺布作为隔板，但是聚丙烯（PP）和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等无纺布与多微孔膜相同，存在高温保存后的电池容量降低大的问题。

于是，便提出利用保液性良好的聚偏氟乙烯树脂（PVDF）膜作隔

板。该聚偏氟乙烯树脂膜由于电解液保持性良好，可与电极密合，因此电池内部阻抗降低并提高电池特性。

然而，这种非水电解质蓄电池通常是在正极与负极之间将隔板在中间复合并卷绕成螺旋形作成电极组，将其插入圆筒形的电池外壳内而制造的，但是，由于聚偏氟乙烯树脂膜机械强度小，所以卷绕成螺旋状时，膜被破损了，产生内部短路的问题。

因此，本发明是为解决上述问题而提出的，其目的在于提供一种提高电解液的保持性，同时防止内部短路的发生、高温保持特性及过充电特性均优的非水电解质蓄电池。

发明内容 为了达到上述目的，本发明的非水电解质蓄电池具有在正极表面或负极的表面或者在这两极的表面上形成聚偏氟乙烯树脂层。该聚偏氟乙烯树脂层的保液性优良，因此通过在电极表面形成聚偏氟乙烯树脂层而使高温保存时的容量损失变少，提高了高温保持特性。

于是，作为聚偏氟乙烯树脂，最好是使用偏氟乙烯均聚物，或者从二偏氟乙烯、三偏氟乙烯、四偏氟乙烯、六偏氟乙烯、乙烯中选择一种以上的偏氟乙烯共聚物。

此外，在电极表面形成有聚偏氟乙烯树脂时，则与提高保液性相反，聚偏氟乙烯树脂层的厚度变厚而内部阻抗增加，因此需要控制聚偏氟乙烯树脂层的厚度。这里，若聚偏氟乙烯树脂层厚度超过 $10\mu\text{m}$ ，则内部阻抗增大，这可由实施例确认，因此聚偏氟乙烯树脂层的厚度最好为 $10\mu\text{m}$ 以下。还有，若聚偏氟乙烯树脂层的厚度过薄，则不能提高保液性，因此需要只是提高保液性的厚度，其下限值最好为 $2\mu\text{m}$ 以上。

还有，若对在电极表面上形成有聚偏氟乙烯的树脂层的非水电解质蓄电池进行过充电，使用由微孔膜制的隔板，则发生了热狂流，而使用由纤维状基础材料制的隔板时，不会发生这种情况。由此看来，作为在电极表面上形成聚偏氟乙烯层的非水电解质蓄电池的隔板最好由纤维状基础材料构成，而且作为该纤维基础材料最好使用无纺布。

还有，本发明的非水电解质蓄电池的制造方法是，在形成含有电极活性物质的正极及负极之后，至少在该正极和负极的一方电极表面上涂布聚偏氟乙烯层，除去溶剂，进而使正极及负极叠合夹住电解质。

根据这样的结构，可构成使电极表面与电解质密合，可提供一种保液性高、返回容量大的电池。

附图说明

以下对附图作简单说明。

图 1 为示出本发明一实施例的正极板的模式图；图 1 (a) 为示出涂布聚偏氟乙烯层的负极板的剖视图。

图 2 示出本发明一实施例的正极模式图；图 2 (a) 为示出涂布聚偏氟乙烯层的正极板的剖视图；图 2 (b) 为示出未涂布聚偏氟乙烯层的正极板的剖视图。

图 3 示出将扁平压制螺旋形电极体所形成的板状体插入外装体内并以热封所形成的非水电解质蓄电池的模式图。

具体实施方式

实施例

以下参照图 1 至图 3 说明本发明的非水电解质蓄电池一实施例。其中，图 1 示出负极板的模式图；图 1 (a) 为示出涂布聚偏氟乙烯层的负极板的剖视图；图 1 (b) 为示出未涂布聚偏氟乙烯层的负极板的剖视图。图 2 示出正极板的模式图；图 2 (a) 为示出涂布聚偏氟乙烯层的正极板的剖视图；图 2 (b) 为示出涂布聚偏氟乙烯层的正极板的剖视图。图 3 示出使隔板在中间叠合的正极板与负极板经过卷绕在层压板外装体内所形成的非水电解质蓄电池的模式图。

1. 负极板的制作

将天然石墨 ($d=3.36\text{\AA}$) 制的负极活性物质与作为粘胶剂的氟树脂按质量比 95:5 的比例混合，将其溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 制的有机溶剂中而制成浆料 12。然后用刮均涂浆机将该浆料全面而均匀地涂布在金属芯体 (例如，厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铜箔) 11 的两面上。接着，将其通过已加热的干燥机中，并在 $100-150^\circ\text{C}$ 的温度下进行真空热处理，除去制作浆料时所使用的有机溶剂，然后用辊压机压成 0.14mm 的厚度，作成负极板 10。

接着，将聚偏氟乙烯 (PVDF) 与丙酮按质量比 5:95 的比例混合，用刮均涂浆法将其涂布在负极板 10 的表面上，然后在 $60-100^\circ\text{C}$ 的温度下进行真空热处理，形成聚偏氟乙烯层 13。所形成的聚偏氟乙烯层 13 的厚度为 $2\mu\text{m}$ 。于是，作为聚偏氟乙烯可使用偏氟乙烯的均聚物，或者

从二偏氟乙烯、三偏氟乙烯、四偏氟乙烯、六偏氟乙烯、乙烯中选择一种以上的偏氟乙烯共聚物。

这里，将涂布聚偏氟乙烯层 13 的负极板 10 作为负极板 a，将未涂布聚偏氟乙烯层 13 的负极板 10 作为负极板 b。

5 2. 正极板的制作

将在 700—900℃ 的温度下热处理的含锂的二氧化钴 (LiCoO_2) 制的正极活性物质，作为导电剂的石墨以及 Kitchen 碳黑、作为胶粘剂的氟树脂按质量比 90: 3: 2: 5 的比例混合，并将其溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮制的有机溶剂等中，作成浆料 22。

10 利用刮均涂浆法等将该浆料 22 均匀地涂布在金属芯体（例如厚度为 22 μm 的铝箔）21 的两上面。接着，使其通过已加热的干燥机中，并在 100—150℃ 的温度下进行真空热处理，除去制作浆料时所使用的有机溶剂，然后用辊压机压成 0.17mm 的厚度，作成正极板 20。

接着，将聚偏氟乙烯 (PVDF) 与丙酮按质量比 5: 95 的比例混合，15 用刮均涂浆法将其均匀地涂布在正极板 20 的表面上，然后在 60—100℃ 的温度下进行真空热处理而形成聚偏氟乙烯层 23。所形成的聚偏氟乙烯层 23 的厚度为 2 μm 。于是，作为聚偏氟乙烯与上述相同，也可以使用偏氟乙烯的均聚物，或者从二偏氟乙烯、三偏氟乙烯、四偏氟乙烯、六偏氟乙烯、乙烯中选择一种以上的偏氟乙烯共聚物。

20 这里，将涂布聚偏氟乙烯层 23 的正极板 20 作为正极板 c，将未涂布聚偏氟乙烯层 23 的正极板 20 作为正极板 d。

3. 电板体的制作

将负极集电薄片 11a 安装在上述所制作的负极板 10 (a, b) 的芯体 11 上，将正极集电薄片 21a 安装在正极板 20 (a, b) 的芯体 21 上，制25 成与有机溶剂反应性低且价格便宜、空隙率为 50% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 无纺布 (纤维状基础材料) 的隔板 (例如厚度为 0.025mm)，将其放置在中间进行叠合之后，利用未图示的卷取机进行卷绕并使带停止在最外周而作成螺旋形电极体，然后扁平地压制该螺旋形电极体，制成板状体。

30 4. 电解液的调制

在将碳酸乙烯酯 (EC) 与碳酸二乙酯 (DEC) 按体积比 3: 7 混合的混合溶剂中, 溶解电解质盐, 如 LiPF_6 0.05 摩尔 / 升和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 0.95 摩尔 / 升, 调制成电解液。

5. 非水电解质蓄电池的制作

5 接着, 从外侧依次将含有聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、胶粘剂、铝、胶粘剂、聚丙烯制胶粘剂层的五层结构的层压板材的端部叠合, 并将其一对的端部之间热封而形成封口部 43、44, 制作筒形外装体 40。

接着, 如图 3 所示, 负极集电薄片 11a 及正极集电薄片 21a 从外装体 40 的一方开口部突出, 将扁平压制螺旋电极体所形成的板状体插入外
10 装体内, 在该开口部在夹住负极集电薄片 11a 及正极薄片 21a 的状态下, 将该开口部热封而形成封口部 41。

接着, 由该外装体的另一方开口部注入上述调制的电解液, 然后将该开口热封, 形成封口部 42 并密封而分别制成丁四种非水电解质蓄电池 A、B、C、X。这样制作的各非水电解质蓄电池 A、B、C、X 的容量为
15 500mAh。

此外, 电极 A 为用负极 10 (a) 正极 20 (c) 所形成的非水电解质蓄
20 电池; 电极 B 为用负极 10 (a) 正极 20 (d) 所形成的非水电解质蓄
电池; 电极 C 为用负极 10 (b) 正极 20 (c) 所形成的非水电解质蓄电
池; 电极 X 为利用负极 10 (b) 正极 20 (d) 所形成的非水电解质蓄电
池。

6. 高温保存试验

对上述所制作的四种各非水电解质蓄电池 A、B、C、X 以 500mA (1C) 的充电电流进行恒电流充电, 使电池电压达到 4.1V, 然后以 4.1V 的恒电压进行 3 小时充电而达到充满电的状态。此后, 在室温下停止 10 分钟,
25 在室温下以 500mA (1C) 的放电电流进行放电到终止电压 2.75V, 根据
放电时间求出了高温保持前的放电容量 (mAh)。

接着, 再度成为满充电状态后, 在 80°C 的高温气氛中保持 4 日, 再进行一次充电和放电之后, 以 500mA (1C) 的放电电流进行放电达到 2.75V, 根据放电时间求出高温保存后的放电容量。将此时的保存前的放
30 电容量与保存后的放电容量作为返回容量, 并根据下列式 (1) 求出, 其

结果如下列表 1 所示。

$$\text{返回容量 (\%)} = (\text{保存后的放电容量} / \text{保存前的放电容量}) \times 100 (\%) \dots\dots\dots (1)$$

5

表 1

电池种类	负极总类	正极总类	返回容量%
A	a(有 PVDF 层)	c(有 PVDF 层)	75
B	a(有 PVDF 层)	d(无 PVDF 层)	73
C	b(无 PVDF 层)	c(有 PVDF 层)	75
X	b(无 PVDF 层)	d(无 PVDF 层)	65

由上述表 1 可看出，在负极 10 的表面上形成的聚偏氟乙烯 (PVDF) 层 13 的电池 B、在正极 20 的表面上形成的聚偏氟乙烯 (PVDF) 层 23 的电池 C、以及在这两极上形成的聚偏氟乙烯 (PVDF) 层 13、23 的电池 A 的返回容量大，而在这两极上未形成、聚偏氟乙烯 (PVDF) 层的电池 X 的返回容量小。

这可以认为：在电池 X 的情况下，由于没有聚偏氟乙烯 (PVDF) 层，所以电解液的保液性下降，内部电阻增大，返回容量变小。另一方面，如电池 A、B、C 所示，可以看出：由于在负极 10 的表面或正极 20 的表面或者这两极双方存在着聚偏氟乙烯 (PVDF) 层 13、23，所以提高了电解液的保液性、降低了电池内部的阻抗，高温保持时的容量变坏减少了，返回容量增加了。

此外，只在正极表面形成 PVDF 层的电池 C 的返回容量，与在正极及负极双方表面形成 PVDF 层的电池 A 的返回容量是相同的，但是只在负极表面上形成 PVDF 层的电池 B 的返回容量稍低于所述电池 A 返回容量。这是由于负极本来导电性高，正极与负极相比导电性低，因此，通过介于 PVDF 层之间可提高密合性并可提高正极的利用效率。对此，负极本来导电性就高，在内部阻抗增加时，最好在负极一方不形成，而只在正极一方形形成 PVDF 层。

25 7. 对聚偏氟乙烯 (PVDF) 层的厚度的探讨

接着，研究了使聚对苯二甲酸乙二酯（PVDF）层厚度变化时内部阻抗的变化。

这里，使用在负极 10 及正极 20 一起形成聚偏氟乙烯（PVDF）层，同时使用与上述相同的聚对苯二甲酸乙二酯制无纺布制的隔板，构成与上述相同的螺旋形电极体并将其插入与上述相同的外装体 40，与上述相同制作了非水电解质蓄电池。

此外，将使用在负极 10 及正极 20 上的一起形成聚偏氟乙烯（PVDF）层的厚度为 $10\mu\text{m}$ 的非水电解质蓄电池作为电池 D；将使用在负极 10 及正极 20 的聚偏氟乙烯（PVDF）层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的非水电解质蓄电池作为电池 E。

接着，对这些电池的正极与负极端子之间外加频率为 1KHz 的交流电，测定各电池的内部阻抗（ $\text{m}\Omega / \text{cm}^2$ ），其测定结果如下列表 2 所示。还有，在下列表 2 中，上述电池 A [使用聚偏氟乙烯（PVDF）层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 的非水电解质蓄电池] 的内部阻抗也一并示出。

15

表 2

电池总类	PVDF 层的厚度		内部阻抗（ $\text{m}\Omega / \text{cm}^2$ ）
	负极（ μm ）	正极（ μm ）	
A	2	2	0.20
D	10	10	0.23
E	20	20	0.30

由上述表 2 可看出，PVDF 层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的电池 E 的内部阻抗大，为 $0.3 \text{ m}\Omega / \text{cm}^2$ ，而 PVDF 的厚度为 $2\mu\text{m}$ 的电池 A 以及 PVDF 层的厚度为 $10\mu\text{m}$ 的电池 D 的内部阻抗小，分别为 $0.2 \text{ m}\Omega / \text{cm}^2$ 及 $0.23 \text{ m}\Omega / \text{cm}^2$ 。这意味着：随着 PVDF 层的厚度变厚，电池内阻抗增加。

因此，PVDF 层的厚度愈薄，内部阻抗愈下降而愈好。但是，若过薄时，则电解液的保持性下降。为此，最好使 PVDF 层的厚度作成可使电池内部阻抗低并可很好地保持电解液的厚度。该厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下 $2\mu\text{m}$ 以上是理想的， $5-8\mu\text{m}$ 更为理想。

25

8. 对隔板的探讨

接着，使用形成上述聚偏氟乙烯（PVDF）层 13（层 13 厚度为 $2\mu\text{m}$ ）的负板 10（a）和形成聚偏氟乙烯（PVDF）层 23（层 23 的厚度为 $2\mu\text{m}$ ）的正极 20（C），使隔板材料变化，与上述同样，制作了非水电解质蓄电
5 池。

还有，将使用由聚丙烯（PP）制无纺布（纤维状基础材料）制的隔板的非水电解质蓄电池作为电池 F；将使用由聚乙烯（PE）制多微孔膜制的隔板的非水电解质蓄电池作为电池 G；将使用由聚丙烯（PP）制多微孔膜制的隔板的非水电解质蓄电池作为电池 H。

接着，使用这些各电池 F、G、H 及上述电池 A（在负电极及正电极的表面上形成 PVDF 层并将 PET 制无纺布作隔板使用的电池）和电池 X（在负电极及正电极的表面上来形成 PVDF 层并将 PET 制无纺布作隔板用的电池），以 500mA （1C）的充电电流，以电池容量的 4 倍的电量（ 2000mAh ）进行连续恒电流充电，求出内部短路、电池的燃烧等发生
15 异常的比例（%），其结果如下列表 3 所示。

表 3

电池总类	隔板种类	发生异常的比例（%）	异常状态
A	PET 制无纺布	0	无
F	PP 制无纺布	0	无
G	PE 制多微孔膜	100	燃烧
H	PP 制多微孔膜	100	燃烧
X	PE 制无纺布	100	内部短路、燃烧

由上述表 3 可看出，在负极及正极的表面上形成 PVDF 层并将 PET 制无纺布（纤维状基础材料）作为隔板用的电池 A，以及在负极及正极的表面上形成 PVDF 层并将 PP 制无纺布（纤维状基础）作为隔板用的
20 电池 F 的情况下，电池电压及电池的表面温度为一定，未发生异常。

另一方面，在负极及正极的表面上形成 PVDF 层并用 PE 制多微孔膜作隔板的电池 G、以及在负极及正极的表面上形成 PVDF 层并用 PP

制多微孔膜作隔板用的电池 H 中，虽然其理由尚不清楚，但发生了热狂流而使电池燃烧。另外，在负极及正极的表面上未形成 PVDF 层并用 PET 制无纺布作隔板用的电池 X 的情况下，其理由虽不清楚，但有 50% 发生内部短路，其余的 50% 发生热狂流而电池被燃烧了。

5 由上述可看出，通过在负极表面、正极表面或者在两极的表面上形成聚偏氟乙烯 (PVDF) 层，以无纺布等的纤维状基础材料作隔板用的构成，可以得到电解液保持性高、高温保存时容量破坏小且高温保存性提高了的非水质蓄電池。

如上所述，在本发明中，在负极 10 的表面或在正极 20 的表面，或者在这两极 10、20 的表面上具有聚偏氟乙烯层 13、23；该聚偏氟乙烯 13、23 保液性优良，因而降低了高温保存时的容量损失并提高了高温保存特性。

此外，在电极的表面具有聚偏氟乙烯层时，与提高保液性相反，在聚偏氟乙烯层的厚度变厚时内部阻抗增加，因此需要控制聚偏氟乙烯层的厚度。

15 这里，若聚偏氟乙烯层的厚度超过 $10\mu\text{m}$ ，通过实验证实内部阻抗增大，因此最好将聚偏氟乙烯层的厚度定为 $10\mu\text{m}$ 以下。此外，若聚偏氟乙烯层的厚度过薄，则不能提高保液性。因此，聚偏氟乙烯层需要有只为提高保液性的厚度，其下限值最好为 $2\mu\text{m}$ 以上。所述聚偏氟乙烯树脂层的厚度最好为 $5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下。若过薄，容易引起由内部短路所造成的电压降低，因此最好为 $5\mu\text{m}$ 以上。另一方面，若过厚，则在低温下的离子导电性显著下降和低温下的放电容量下降，因此最好定为 $8\mu\text{m}$ 以下。

25 还有，关于热处理的温度，最好为 60°C — 150°C 。在 60°C 以下，PVDF 溶液充分残留，因此具有电池周期性和保存特性降低的问题。若在 150°C 以上，则 PVDF 自身发生分解，因此具有电特性显著降低的问题。

还有，在上述实施例中已说明了将五层结构的层压板材用于外装体 40 的例子。外装体 40 除了上述层压板材之外，还可以使用不锈钢或铝制金属外装壳体。

30 还有，在上述实施例中，已说明了作为负极活性物质使用天然石墨

($d=3.36\text{\AA}$) 的例子, 但是除了天然石墨之外, 最好使用可吸附与解吸附的碳系材料, 例如碳黑、焦炭、无定形碳、碳纤维或它们的烧成物等。

还有, 在上述实施例中, 已说明了作为正极活性物质使用 LiCoO_2 例子。但除了 LiCoO_2 之外, 最好使用以锂离子为宿主的含锂过渡金属氧化物, 例如 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 LiCrO_3 、 LiVO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiTiO_2 、
5 LiScO_2 、 LiYO_2 、 LiMn_2O_4 等, 尤其是 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 可单独使用, 也可将两种以上混合使用。

还有, 作为电解液是在有机溶液中溶解作为溶质锂盐的离子导体, 凡是离子导率高、对正极与负极的各电极化学和电化学性质稳定、可使用的温度范围宽且安全性高并价格便宜的电解液均可使用。例如, 除上述有机溶剂之外, 最好使用碳酸丙烯酯 (PC)、环丁砜 (SL)、四氢呋喃 (THF)、 γ -丁内酯 (GBL) 等或它们的混合溶液。
10

此外, 也可以使用含有丙烯腈系聚合物, 或氨基甲酸基丙烯酸酯系聚合物等聚合性化合物的凝胶状电解质或固体电解质。

还有, 作为溶质使用电子吸引性强的锂盐, 除上述 LiPF_6 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 以外, 最好使用例如 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、
15 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSO}_3\text{C}_4\text{F}_9$ 等,

还有, 在上述实施例中, 已说明了形成隔板的问题, 但是, 也可以不在电极表面上形成, 而是在隔板表面上 PVDF 层。

还有, 不使用隔板, 而采用夹住固体电解质或凝胶状电解质的结构, 也有效。
20

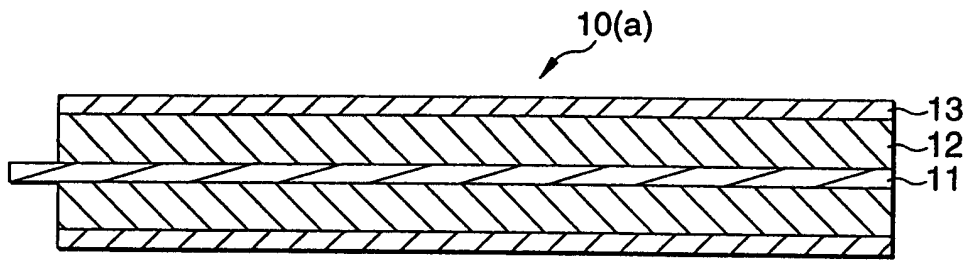


图 1 (a)

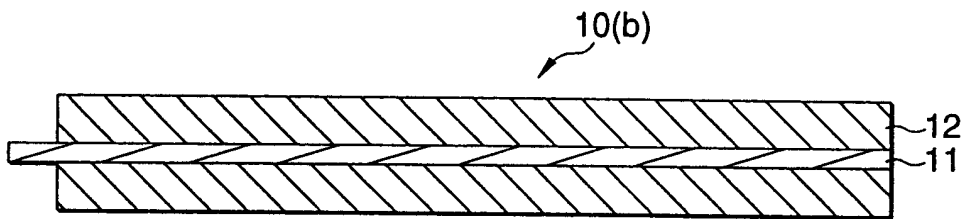


图 1 (b)

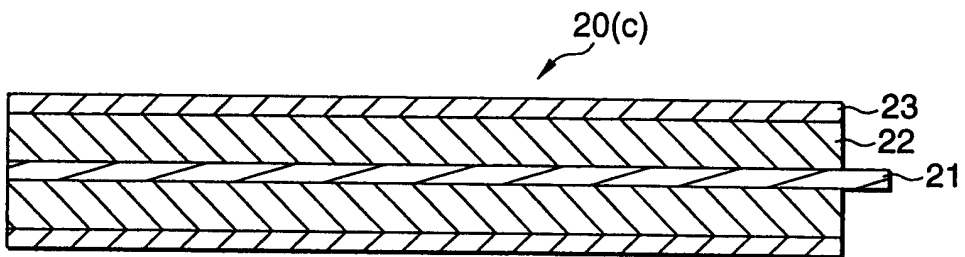


图 2 (a)

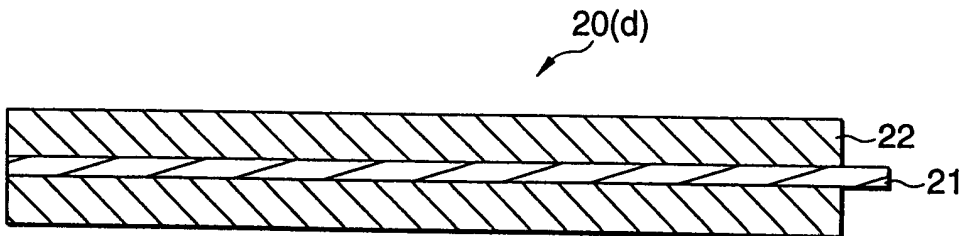


图 2 (b)

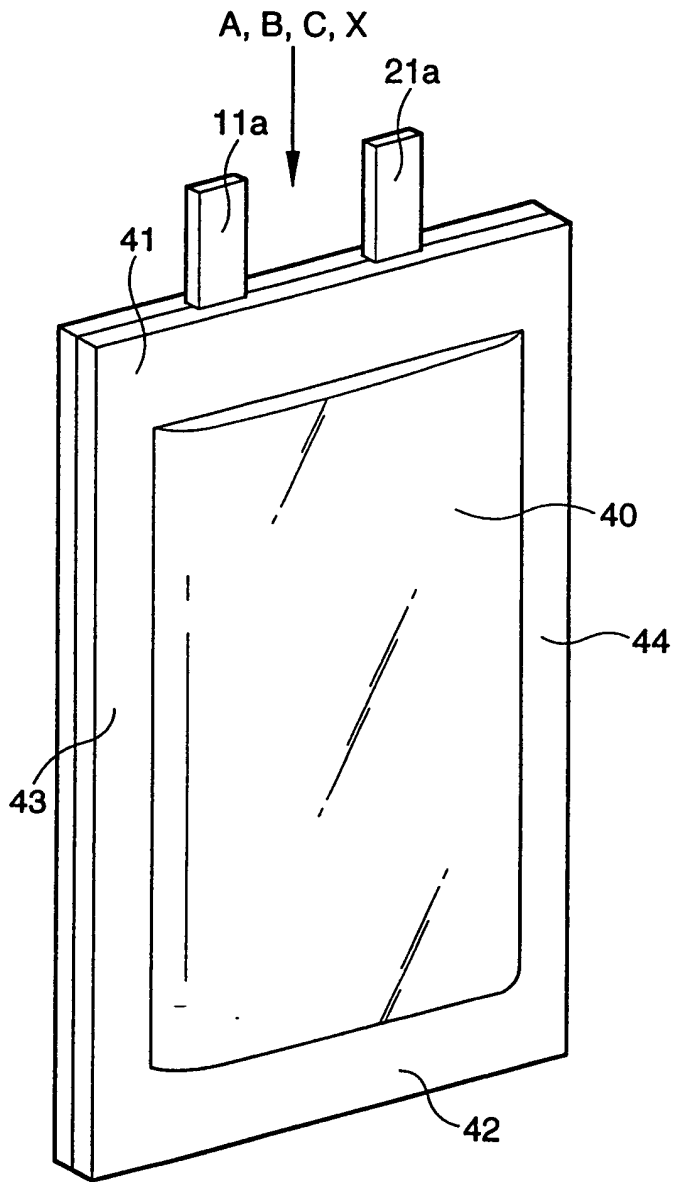


图 3