

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610065488.1

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/64 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年2月10日

[11] 授权公告号 CN 100589273C

[22] 申请日 2006.3.22

[21] 申请号 200610065488.1

[30] 优先权

[32] 2005.3.23 [33] JP [31] 2005-082999

[73] 专利权人 日立麦克赛尔株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 阿部敏浩 樋口勇人 片山秀昭

[56] 参考文献

JP200269221A 2002.3.8

CN1525591A 2004.9.1

US2004126654A1 2004.7.1

CN1400682A 2003.3.5

EP1020943A1 2000.7.19

审查员 何理

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 雒纯丹

权利要求书2页 说明书13页 附图4页

[54] 发明名称

非水电解质电池及其制造方法

[57] 摘要

一种非水电解质电池，具有正极、负极和隔膜，所述正极在集电体上形成有正极活性物质含有层，所述负极在集电体上形成有负极活性物质含有层，所述隔膜介于所述正极和负极之间。该非水电解质为了防止正极集电体露出部与负极发生短路、提高安全性，所用的手段是，在正极集电体露出部和所述负极活性物质含有层隔着隔膜相对的部分，在它们之间与所述隔膜一起配置有绝缘性树脂膜，所述绝缘性树脂膜是以耐热温度为150℃或其以上的耐热性树脂为基体的树脂膜，其内部含有热塑性树脂。

1. 一种非水电解质电池，其特征在于：具有正极、负极和隔膜，其中，正极在集电体上形成有正极活性物质含有层，负极在集电体上形成负极活性物质含有层，隔膜介于所述正极与负极之间；

所述正极集电体在其一部分上设有未形成正极活性物质含有层的集电体露出部，

所述正极集电体露出部与所述负极活性物质含有层隔着所述隔膜相对，

进而，在所述正极集电体露出部上、与正极集电体露出部相对的所述负极活性物质含有层上、或者介于正极集电体露出部与负极活性物质含有层之间的所述隔膜上形成有绝缘性树脂膜，

所述绝缘性树脂膜是以耐热温度为 150℃或其以上的耐热性树脂为基体的树脂膜，在其内部含有热塑性树脂。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池，其中所述耐热性树脂是熔点为 150℃或其以上的树脂。

3. 如权利要求 2 所述的非水电解质电池，其中所述正极集电体为金属箔，所述耐热性树脂的熔点低于所述金属箔的熔点。

4. 如权利要求 2 所述的非水电解质电池，其中所述耐热性树脂为选自聚偏氟乙烯及其衍生物中的至少 1 种。

5. 如权利要求 2 所述的非水电解质电池，其中所述热塑性树脂为熔点低于所述耐热性树脂的树脂。

6. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池，其中所述热塑性树脂为选自聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物及其衍生物中的至少 1 种。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解质电池，其中所述热塑性树脂为近似球形的粒子。

8. 如权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解质电池，其中在所述绝缘性树脂膜中含有的热塑性树脂的比例为 1~80 wt%。

9. 如权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解质电池，其特征在于所述

绝缘性树脂膜的厚度为  $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

10. 如权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解质电池，其特征在于所述负极集电体在其一部分上设有未形成负极活性物质含有层的集电体露出部，在所述负极集电体露出部与所述正极集电体露出部隔着隔膜相对的部分，在它们之间也配置有所述绝缘性树脂膜。

11. 一种非水电解质电池的制造方法，其特征在于，该非水电解质电池具有正极、负极和隔膜，正极在集电体上形成有正极活性物质含有层、在一部分上设有未形成正极活性物质含有层的集电体露出部，负极在集电体上形成有负极活性物质含有层，隔膜介于所述正极与负极之间；

该制造方法具有如下工序：

在溶剂中溶解耐热温度为  $150^{\circ}\text{C}$  或其以上的耐热性树脂的工序，使热塑性树脂分散在溶解有所述耐热性树脂的溶液中而制作浆料的工序，

将所述浆料涂布在正极集电体露出部、负极和隔膜中的至少一个上并使其干燥的工序；

其中，所述正极集电体露出部与所述负极活性物质含有层隔着所述隔膜相对，

进而，在所述正极集电体露出部上、与正极集电体露出部相对的所述负极活性物质含有层上、或者介于正极集电体露出部与负极活性物质含有层之间的所述隔膜上形成有绝缘性树脂膜，

所述绝缘性树脂膜以所述耐热性树脂为基体，其内部含有热塑性树脂。

12. 如权利要求 11 所述的非水电解质电池的制造方法，其特征在于，加热所述绝缘性树脂膜，使其粘接在正极集电体露出部、负极和隔膜中的至少一个上。

## 非水电解质电池及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及非水电解质电池及其制造方法，更详细地说是涉及适于作为便携电子器械、电动汽车、载荷均衡装置（ロードレベリング）等的电源使用的非水电解质电池及其制造方法。

### 背景技术

锂离子二次电池是非水电解质电池的一种，由于能量密度高的特点而被广泛用作移动电话、笔记本型个人电脑等便携器械的电源。并且，从环境问题角度考虑，能够反复充电的二次电池的重要性正在提高，除了便携器械外，还在研究汽车、电动椅用或家庭用、业务用电力贮存系统。

现有的锂离子二次电池是通过下述工序制成的：将正极、负极和隔膜卷绕成圆筒状或扁平状，形成螺旋形的卷绕体，插入铝、不锈钢等的金属罐中后，注入电解液，封口。一般，对于构成卷绕体的正负极薄片而言，为了使充电时从正极向负极移动的锂不会以金属状态析出，使对置的负极薄片的长度和宽度都比正极大，而且增大绝缘用隔膜的宽度。

为了实现电池的高容量化，锂离子二次电池采用厚度为  $20\mu\text{m}$  或其以下的非常薄的隔膜。因此，如果隔膜有损伤、或者隔膜因电池受到异常冲击而错位，则正负极有可能相接触而短路。

由于正极活性物质含有层的电阻较大，因此，即使因短路而使负极（负极活性物质含有层或负极集电体）与正极活性物质含有层相接触，短路电流也小、因短路产生的发热量也小，但是，由于负极活性物质含有层的电阻比正极低，因此，如果负极与正极集电体的露出面相接触，则短路电流增大、发热量也增大。

锂离子二次电池中，在上述卷绕体的卷绕开始端和卷绕结束端中的至少一端，由于正极集电体露出部与负极相对，所以一旦这部分发生短路，则发生着火和破裂等异常情况的可能性提高。

为了避免上述正极集电体露出部与负极的相对部位的问题，已经提出了采用涂布干燥等方法形成聚偏氟乙烯等的绝缘层的方法（专利文献1），或用粘结剂将氧化铝等具有耐热性的粉体粘结而形成绝缘性覆膜的方法（专利文献2）。

[专利文献1] 日本特开 2004-259625 号公报

[专利文献2] 日本特开 2004-63343 公报

但是，仅用聚偏氟乙烯等结晶性高的树脂形成绝缘层时，干燥涂液时树脂分子收缩，覆膜本身发生收缩，导致与集电箔的粘接性降低。因此，绝缘层变得容易从集电箔上剥离。此外，绝缘性覆膜中含有氧化铝那样的硬粒子时，虽然认为对抑制覆膜收缩有一定效果，但由于覆膜变脆，仍然存在绝缘性覆膜发生剥离的问题。这一现象在集电箔的边缘尤为显著，因而无法获得预期的绝缘效果。

#### 发明内容

本发明是鉴于上述问题完成的，通过在正极集电体露出部与负极之间配置稳定性高的绝缘性树脂膜，以提高非水电解质电池的安全性。

为解决上述技术问题，本发明提供一种非水电解质电池，具有正极、负极和隔膜，正极在集电体上形成有正极活性物质含有层，负极在集电体上形成有负极活性物质含有层，隔膜介于上述正极与负极之间；其中，上述正极在其一部分上设有未形成正极活性物质含有层的集电体露出部，在上述正极的集电体露出部与上述负极活性物质含有层隔着隔膜相对的部分，在它们之间与上述隔膜一起配置有绝缘性树脂膜，该绝缘性树脂膜是以耐热温度为150℃或其以上的耐热性树脂为基体的树脂膜，在其内部含有热塑性树脂。

此外，本发明提供一种非水电解质电池的制造方法，所述非水电解质电池具有正极、负极和隔膜，正极在集电体上形成有正极活性物质含有层、在其一部分上设有未形成正极活性物质含有层的集电体露出部，负极在集电体上形成有负极活性物质含有层，隔膜介于上述正极与负极之间；该制造方法具有下述工序：在溶剂中溶解耐热温度为150℃或其以上的耐热性树脂的工序，在溶解有上述耐热性树脂的溶液中分散热塑性树脂而制作浆料的工序，和在正极的集电体露出部、负极和隔膜中的至少一个上涂布上述浆料并使其

干燥的工序，其中，在上述正极的集电体露出部与上述负极活性物质含有层隔着隔膜相对的部分，在它们之间形成绝缘性树脂膜，该绝缘性树脂膜以上述耐热性树脂为基体，其内部含有热塑性树脂。

本发明能够得到防止正极的集电体露出部与负极之间发生短路的、安全性高的非水电解质电池。

#### 附图说明

图1是本发明实施例1中构成非水电解质电池的卷绕体的主要部分截面图。

图2是本发明实施例1中绝缘性树脂膜表面的电子显微镜照片。

图3是本发明实施例4中绝缘性树脂膜表面的电子显微镜照片。

图4是本发明实施例14中构成非水电解质电池的卷绕体的主要部分截面图。

#### 附图标记说明

- 1 正极集电体
- 2 正极活性物质含有层
- 3 正极
- 4 负极集电体
- 5 负极活性物质含有层
- 6 负极
- 7 隔膜
- 8 正极集电体露出部
- 9 绝缘性树脂膜
- 10 正极接头（タブ）
- 11 耐热性树脂
- 12 热塑性树脂
- 13 负极集电体露出部

#### 具体实施方式

本发明中，在所述正极集电体露出部与负极活性物质含有层之间配置的绝缘性树脂膜，以耐热温度高于等于 150℃的耐热性树脂为基体，其内部含有热塑性树脂。

作为基体的树脂的耐热温度为 150℃或其以上，是为了在高温下也能稳定地维持绝缘膜的性能，为了至少达到比发生隔膜闭合的温度（约 100～140℃）更高的高温下也能确保其稳定性。作为这样的树脂，使用熔点高于等于 150℃的树脂。此外，优选绝缘性优异，应对电极卷绕时受到的挤压、摩擦等的强度以及应对电池落下时受到的冲击的强度优异的树脂，优选对于非水电解质也具有优异的稳定性的树脂。

这样的树脂宜采用分子量大、结晶性高的树脂，适于采用聚偏氟乙烯及其羧酸改性物或马来酸改性物等衍生物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、环氧系树脂、聚酰胺系树脂等。

此外，电极的集电体为金属箔时，使耐热性树脂的熔点比上述金属箔的熔点还低，由此，将集电用的接头（タブ）焊接在金属箔上时，即使在接头与金属箔之间夹有耐热性树脂，采用超声波焊接等方法也能够在熔解耐热性树脂的同时将接头与金属箔焊接在一起。

此外，能用作耐热性树脂的不仅限于上述高熔点树脂，即使是熔点没有明确规定的树脂，只要能够在 150℃或其以上的温度下稳定存在就可以使用。例如，可以使用聚苯砜及聚醚砜等聚砜系树脂、聚酰亚胺系树脂等软化点在 150℃或其以上的树脂等。

这里，由上述耐热性树脂形成绝缘性树脂膜时，一般是将上述树脂溶解于可溶性溶剂中，在集电体等上面实施涂布·干燥处理，然而，上述这样的结晶性高的树脂，由于溶剂干燥时的收缩较大而且柔软性不足，因而容易产生从涂布对象物上剥离的问题。因此，本发明使热塑性树脂分散于以耐热性树脂为基体的绝缘性树脂膜内部，以缓和上述溶剂干燥时的收缩，同时赋予膜柔软性，从而提高绝缘性树脂膜的耐久性。

上述热塑性树脂适于采用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物及其衍生物，为提高耐溶剂性，也可使用上述树脂的一部分的交联物。

热塑性树脂优选采用能在绝缘性树脂膜中尽可能均匀分散的状态，例如，优选每个热塑性树脂粒子的周围均被耐热性树脂覆盖、呈海岛状结构的树脂。由此能维持耐热性树脂具有的成膜性和强度，这是由于易于得到由热塑性树

脂产生的收缩抑制效果和柔软性赋予效果。

热塑性树脂采用粒径小于绝缘性树脂膜厚度的树脂，更具体而言，优选数均粒径为  $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ，更适合采用  $30\mu\text{m}$  或其以下的粒径。并且，其形状不受限制，各种形状均可使用，不过从均匀分散这点考虑，优选使用近似球状的粒子。

通过使分散于绝缘性树脂膜中的热塑性树脂的比例为 1wt%或其以上，能够容易获得上述收缩抑制效果和柔软性赋予效果，通过使该比例为 5wt%或其以上能获得更好的柔软性，因而优选。另一方面，通过使该比例为 80wt%或其以下，能提高绝缘性树脂膜的强度，如果使该比例为 50wt%或其以下则更适合。

如果考虑卷绕体的厚度，则绝缘性树脂膜的厚度最好薄，但是太薄则强度不足，作为绝缘层的性能将受到损害，因此优选  $5\mu\text{m}$  或其以上，更优选  $10\mu\text{m}$  或其以上，另一方面，优选  $30\mu\text{m}$  或其以下，更优选  $20\mu\text{m}$  或其以下。

上述绝缘性树脂膜例如可以用下述方法形成。在溶解耐热性树脂而不溶解热塑性树脂的溶剂中溶解耐热性树脂，接着，使热塑性树脂分散于其中，制成浆料。在正极集电体露出部、与正极集电体露出部相对的负极活性物质含有层和介于它们之间的隔膜中的至少一个，涂布该浆料，随后使其干燥，从而可以在正极集电体露出部上或与其相对的负极活性物质含有层上或介于它们之间的隔膜上形成绝缘性树脂膜。

本发明中，在正极集电体露出部和负极活性物质含有层隔着隔膜处于相对状态下，只要在上述正极集电体露出部与负极活性物质含有层之间配置绝缘性树脂膜即可，因而，不限于如图 1 所示的在正极集电体露出部上形成绝缘性树脂膜的方式，也可以在与正极集电体露出部相对的负极活性物质含有层上或在介于正极集电体露出部与活性物质含有层之间的隔膜上形成绝缘性树脂膜。此外，也可以越过正极活性物质含有层的边缘，用绝缘性树脂膜覆盖正极活性物质含有层的一部分。而且，正极集电体露出部与负极集电体露出部相对时，即使在该相对部分也优选使上述绝缘性树脂膜介于正极集电体露出部和负极集电体露出部之间，由此可以使安全性进一步提高。

形成上述浆料所用的溶剂没有特别的限制，例如，使用聚偏氟乙烯作为



耐热性树脂、使用聚乙烯等作为热塑性树脂时，可以使用 N-甲基吡咯烷酮等用途广泛的溶剂。此外，浆料涂布可以采用模涂机、凹版涂布机、逆辊涂布机、喷涂机等。

此外，为了提高绝缘性树脂膜与电极或隔膜的粘接性，也可以将绝缘性树脂膜加热至热塑性树脂加热变形或熔解的温度。另外，也可以用压延辊等进行加压代替加热，若在加热的同时加压，则可使绝缘性树脂膜与电极或隔膜的粘接性进一步提高，因而优选。在进行上述加热时，为以更低的温度获得粘接性提高的效果，在绝缘性树脂膜中所用的热塑性树脂优选熔点低于作为基体的耐热性树脂的树脂。

此外，本发明的耐热性树脂或热塑性树脂的熔点是根据 JIS K7121 的规定，采用示差扫描量热计（DSC）测定的熔解温度。

下面对构成本发明所述非水电解质电池的其它部件进行说明。本发明的非水电解质电池包括一次电池和二次电池，下面举例说明作为特别主要用途的二次电池的结构。作为正极，只要是以往公知的用于非水电解质电池的正极，就没有特别限制。例如，作为活性物质，适宜采用以  $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$  ( $-0.1 \leq x \leq 0.1$ , M 为 Co、Ni、Mn、Zr、Ti 等过渡金属元素和 Al 等) 表示的含锂过渡金属氧化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等和其 Li 或 Mn 的一部分被其它元素 (Mg、Ni、Co、Al 等) 置换的锂锰氧化物、橄榄石型  $\text{LiMPO}_4$  (M: Co、Ni、Mn、Fe 等) 等。上述含锂过渡金属氧化物具体可举出： $\text{Li}_{(1+a)}\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ )、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  等层状氧化物。

上述正极活性物质与根据需要适当添加的公知导电助剂（炭黑、石墨等碳材料等）、或聚偏氟乙烯（PVDF）等粘结剂一起构成正极活性物质含有层，配置在铝箔等集电体上形成正极。

正极集电体除了采用铝等金属箔以外，也可以使用冲压金属等板状物，通常适合采用厚度为  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  的铝箔。

在集电体露出部上，为了将电流排出到电池系统外而焊接集电用接头形成引线部，但也可以不从后面接续铝等的接头，将集电体的一部分用作引线部。

此外,作为负极,如果是以往公知的用于非水电解质电池的负极,则没有特别限制。例如,作为活性物质,可以使用石墨、热分解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧成体、中间相炭微球(MCMB)、碳纤维等能够吸附、放出锂的碳系材料中的1种或2种或2种以上的混合物。并且,也可以使用Si、Sn、Ge、Bi、Sb、In等元素或其合金或其氧化物、含锂氮化物或锂金属或锂-铝合金作为负极活性物质。在这些负极活性物质中适当添加导电助剂(炭黑等碳材料等)和PVDF等粘结剂等而在集电体上形成负极活性物质含有层,除了使用这种负极以外,也可以使用通过电镀等方法在集电体上形成上述各种材料的薄膜的负极。

在负极上使用集电体时,作为集电体,可以使用铜制或镍制箔、冲压金属、网、延展金属等,通常使用铜箔。为了获得高能量密度的电池而使负极整体厚度较薄时,该负极集电体的厚度上限优选 $30\mu\text{m}$ ,下限优选 $5\mu\text{m}$ 。而且,负极侧的引线部也可以用与正极侧的引线部相同的方式形成。

非水电解质使用,例如,在从碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、丙酸甲酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、乙二醇亚硫酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧杂戊环、四氢呋喃、2-甲基-四氢呋喃、二乙醚等中选择的至少1种有机溶剂中溶解例如从 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ )、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$  [此处Rf表示氟代烷基]等锂盐中选择的至少1种盐而配制成的电解液,或优选使用以凝胶化剂将该电解液凝胶化后的电解质。该锂盐电解液中的浓度优选 $0.5 \sim 1.5\text{mol/L}$ ,更优选 $0.9 \sim 1.25\text{mol/L}$ 。

本发明的非水电解质电池的形态可举出,将钢罐或铝罐等用作外包装材料的方形电池或圆筒形电池,并且,也可以制成将蒸镀了金属的层压薄膜用作外包装材料的软包装电池。

#### [实施例]

下面根据实施例对本发明进行详细说明。但是,下述实施例对于本发明并不产生限制,在不脱离本发明主旨的范围内可能作出适当的变更。

#### (实施例1)

### <正极的制作>

将 80 质量份正极活性物质  $\text{LiCoO}_2$ 、10 质量份导电助剂乙炔黑和 5 质量份粘结剂 PVDF 以 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂进行均匀地混合, 配制成含有正极合剂的浆料。将该浆料间歇地涂布在作为正极集电体的  $15\mu\text{m}$  厚的铝箔 1 的两面, 使得活性物质涂布长度为: 表面 281mm, 里面 212mm (集电体露出部 8 为 69mm), 干燥后进行研光处理, 将正极活性物质含有层 2 的厚度调整成整体厚度为  $150\mu\text{m}$ , 按照宽度为 43mm 进行切割, 制成长 281mm、宽 43mm 的正极 3。然后在正极 3 的集电体露出部 8 上焊接铝制的接头 10。

### <绝缘性树脂膜的形成>

将 100g 耐热性树脂聚偏氟乙烯 (PVDF) 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 溶液 (固体成分浓度: 12wt%) 和 1.3g 热塑性树脂聚乙烯 (PE) 粉末 (平均粒径:  $6\mu\text{m}$ ) 加入容器中, 以 2800rpm 的条件搅拌分散 1 小时, 得到液态组合物。采用具有  $90\mu\text{m}$  间距的模涂机把该浆料涂布在上述正极集电体露出部 8 上, 以正极活性物质含有层 2 的端缘为一端, 沿正极 3 的长度方向涂布成 10mm 长度, 之后, 进行干燥, 形成厚  $15\mu\text{m}$  的绝缘性树脂膜 9。绝缘性树脂膜表面的电子显微镜照片 (SEM 像) 如图 2 所示。从图 2 可知, 上述绝缘性树脂膜 9 形成了下述结构: 以耐热性树脂 11 为基体, 热塑性树脂 12 分散于内部使表面被该耐热性树脂 11 覆盖。

### <负极的制作>

将 90 质量份负极活性物质石墨和 5 质量份粘结剂 PVDF 以 NMP 作为溶剂进行均匀地混合, 配制成含负极合剂的浆料。将该含负极合剂的浆料间歇地涂布在铜箔制成的  $10\mu\text{m}$  厚的负极集电体 4 的两面上, 使活性物质的涂布长度为: 表面 287mm、里面 228mm (负极集电体露出部为 59mm), 干燥后, 进行研光处理, 将负极活性物质含有层 5 的厚度调整至整体厚度为  $142\mu\text{m}$ , 按照宽度为 45mm 进行切割, 制成长 287mm、宽 45mm 的负极 6。然后, 在该负极 6 的集电体露出部上焊接铜制的接头。

在形成有上述绝缘性树脂膜 9 的正极 3 和负极 6 之间放入由聚乙烯制微孔薄膜制成的隔膜 7, 制成卷绕体, 插入金属罐内, 注入电解液, 进行密封

从而组装成非水电解质二次电池。此时，上述卷绕体外周侧的主要部分截面图如图1所示。此外，在上述卷绕体中，负极的集电体露出部位于最内周侧，图1未示。

(实施例2)

除了聚乙烯粉末的用量为3g之外，使用与实施例1相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例3)

除了聚乙烯粉末的用量为5.14g之外，使用与实施例1相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例4)

除了对形成的绝缘性树脂膜再以120℃加热3分钟以提高绝缘性树脂膜与正极集电体露出部的粘接性之外，使用与实施例1相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。经上述加热处理的绝缘性树脂膜表面的电子显微镜照片(SEM像)如图3所示。与图2所示的未进行加热处理的绝缘性树脂膜相比，PVDF及聚乙烯的形状发生了变化，二者难以区别，但是保持着聚乙烯粉末分散于PVDF基体中的形态。

(实施例5)

除了使用12g聚苯砜树脂(PPS)溶解于88gNMP中形成的溶液来代替聚偏氟乙烯的NMP溶液之外，使用与实施例1相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例6)

除了使用1.3g聚丙烯(PP)粉末(平均粒径:6 $\mu$ m)来代替聚乙烯粉末之外，使用与实施例1相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例7)

除了再使用加热到130℃的研光辊对形成的绝缘性树脂膜进行加压处理以提高绝缘性树脂膜与正极集电体露出部之间的粘接性之外，使用与实施例6相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例8)

除了使用1.3g交联聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA)粉末来代替聚乙烯

粉末之外，使用与实施例 1 相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例 9)

除了使用 92g 聚偏氟乙烯的羧酸改性物的 NMP 溶液（固态成分浓度：13wt%）来代替聚偏氟乙烯的 N-甲基吡咯烷酮溶液、使用 6g 交联聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末来代替聚乙烯粉末之外，使用与实施例 1 相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例 10)

除了交联聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末的用量为 12g 之外，使用与实施例 9 相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例 11)

除了交联聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末的用量为 24g 之外，使用与实施例 9 相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(实施例 12)

除了使交联聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末的用量为 24g、还使用 0.4g 聚乙烯粉末之外，使用与实施例 9 相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

(比较例 1)

除了不使用聚乙烯粉末之外，使用与实施例 1 相同的方法制作正极，但是，干燥后绝缘性树脂膜从正极集电体上剥离。使用这种状态的正极组装成非水电解质二次电池。

(比较例 2)

除了在正极集电体露出部上不形成绝缘性树脂膜之外，使用与实施例 1 相同的方法制作正极，组装成非水电解质二次电池。

针对上述实施例 1~12 和比较例 1~2 制成的各正极和非水电解质二次电池，进行下述特性的评价。

<绝缘性树脂的粘接性评价>

将各实施例及比较例制成的电极体分解，通过目测观察绝缘性树脂膜从正极集电体上剥离的程度，对绝缘性树脂膜的粘接性以下述标准进行评价：

◎：特别良好，○：良好，×：有问题。

<电池的短路试验>

取各实施例和比较例的非水电解质二次电池各 10 个，分别使它们从 1.7m 的高度向混凝土地面上落下 100 次，检查内部有无短路。即使 10 个电池中有 1 个被确认为电压降低也被评价为×，电压无变化的评价为○。

各非水电解质二次电池的上述评价结果如表 1 所示。

[表 1]

	耐热性树脂	热塑性树脂及其比例		热处理	加压处理	粘接性	短路
		热塑性树脂	wt%				
实施例 1	PVDF	PE	10	无	无	○	○
实施例 2	PVDF	PE	20	无	无	○	○
实施例 3	PVDF	PE	30	无	无	○	○
实施例 4	PVDF	PE	10	120℃	无	◎	○
实施例 5	PPS	PE	20	无	无	○	○
实施例 6	PVDF	PP	10	无	无	○	○
实施例 7	PVDF	PP	10	130℃	有	◎	○
实施例 8	PVDF	交联 PMMA	10	无	无	○	○
实施例 9	羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	33	无	无	○	○
实施例 10	羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	50	无	无	○	○
实施例 11	羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	66	无	无	○	○
实施例 12	羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	66	无	无	◎	○
		PE	1				
比较例 1	PVDF	-	0	无	无	×	×
比较例 2	-	-	-	-	-	-	×

从表 1 的结果可知，本发明中实施例 1~12 的非水电解质二次电池与仅用 PVDF 形成绝缘性树脂膜的比较例 1 的非水电解质二次电池相比，绝缘性树脂膜在正极集电体上的粘接性优良，不用说也优于没有形成绝缘性树脂膜

的比较例 2 的电池，即使与比较例 1 的非水电解质二次电池相比，也是安全性高的电池。

(实施例 13)

除进行上述评价外，还进行下述剥离试验，测定对电极热处理的适应性。

<剥离试验>

在 15 $\mu$ m 厚的铝箔表面上形成如表 2 所示成分的 15 $\mu$ m 厚的绝缘性树脂膜，由此制作成剥离试验用试验片。每种绝缘性树脂膜各准备 2 个试验片，通过使绝缘层彼此重合而使各个试验片相对，观察热处理后的各种绝缘性树脂膜之间的剥离难易程度。将上述绝缘层彼此重叠的试验片夹在 2 片玻璃之间，以压力为 200N、温度为 120 $^{\circ}$ C、时间为 15 小时的加热条件加热上述试验片，加热结束后冷却，绝缘性树脂膜彼此无阻力地剥离时以○表示，稍有阻力地剥离时以△表示。绝缘性树脂膜彼此容易剥离时，即使在电极重叠状态下进行热处理，也不会发生绝缘性树脂膜重新粘接于邻接绝缘性树脂膜的活性物质含有层或集电体上，无法分离电极的问题。因此，适于在所谓扁平状态下对制造的电极进行热处理，批量生产性优异。另一方法，对在多个集电体露出部上分别形成了绝缘性树脂膜的长尺形正极进行卷绕，制成扁平状，对其实际在 120 $^{\circ}$ C 下进行热处理，热处理后，确认也未发生绝缘性树脂膜与相邻的活性物质含有层或集电体粘接、不剥离的问题。

[表 2]

耐热性树脂	热塑性树脂及其比例		剥离性
	热塑性树脂	wt%	
PVDF	PE	5	○
PVDF	PE	10	○
PVDF	PE	20	△
PVDF	PP	10	○
PVDF	交联 PMMA	10	○
羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	33	○
羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	50	○
羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	66	○
羧酸改性 PVDF	交联 PMMA	66	○
	PE	1	

可以看出,聚乙烯的比例为 20wt%或其以上时对剥离稍有阻力,对电极在扁平状态下进行热处理时,聚乙烯的比例低于 20wt%是较好的。另一方面可以看出,使用交联 PMMA 时能够容易剥离而与其比例无关,成为适于热处理的绝缘性树脂膜。此外,虽然在表中仅示出了以 10wt%比例使用聚丙烯的结果,但是使用聚丙烯时也与其比例无关,容易剥离。

(实施例 14)

在负极 6 的端部形成集电体露出部 13,该负极集电体露出部 13 与正极集电体露出部 8 隔着隔膜 7 相对的非水电解质二次电池的例子如图 4 所示。当在负极集电体露出部与正极集电体露出部相对的这种结构的情况下,此时有发生短路的危险。如果上述露出部之间发生短路,与负极活性物质含有层和正极集电体露出部之间的短路相比,由于流过更大的电流,因而发热量大,电池容易处于危险状态。但是,如图 4 所示,通过不仅在正极集电体露出部 8 和负极活性物质含有层 5 之间配置绝缘性树脂膜 9,而且在负极集电体露出部 13 与正极集电体露出部 8 之间也配置绝缘性树脂膜 9,不仅可以防止正极集电体 1 和负极活性物质含有层 5 之间的短路,也可以防止正极集电体 1 和负极集电体 4 之间的短路,因此,可以使安全性进一步提高。

产业上的可利用性

本发明可以广泛应用于非水电解质电池。



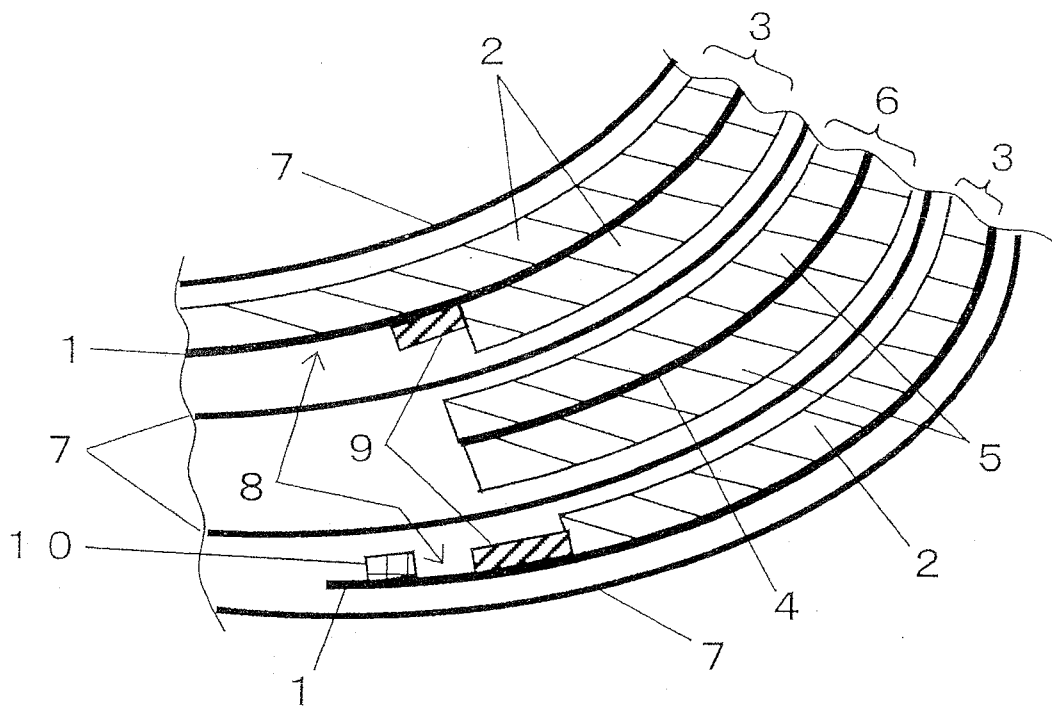


图 1

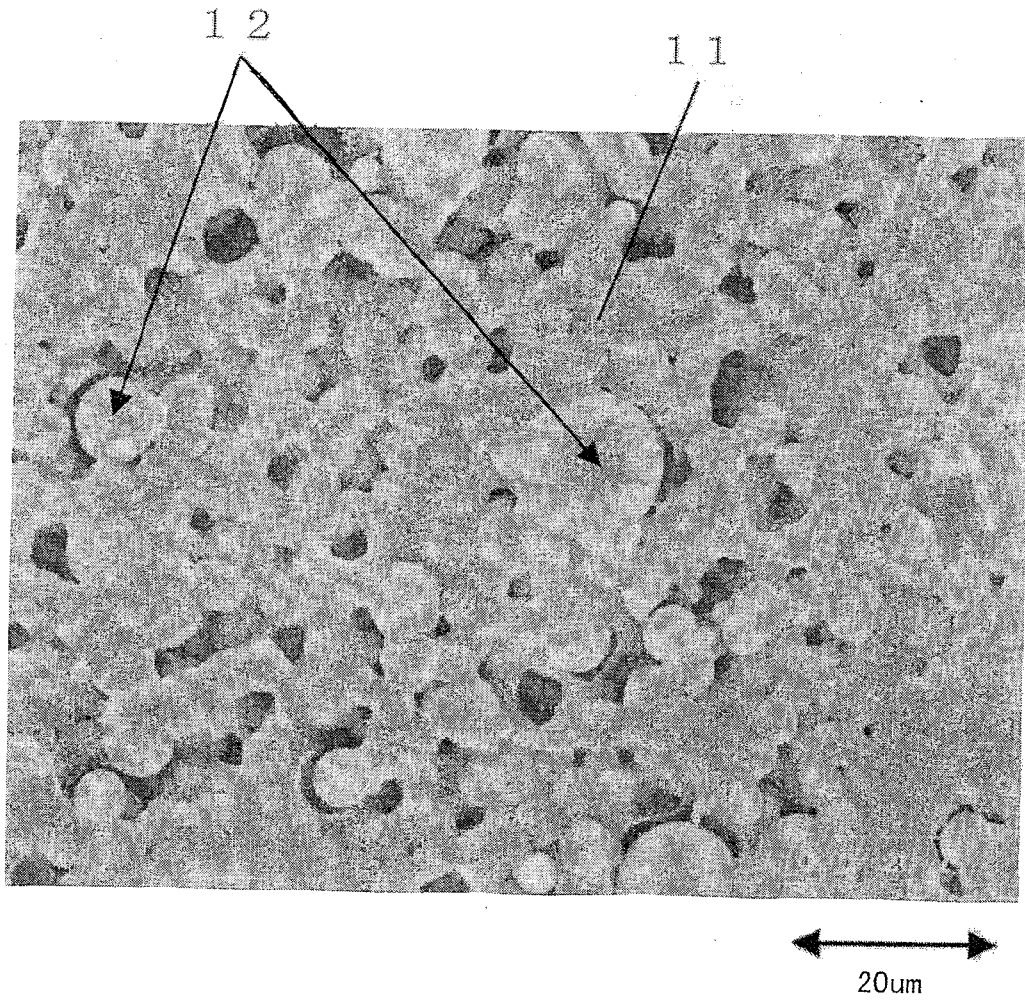


图 2

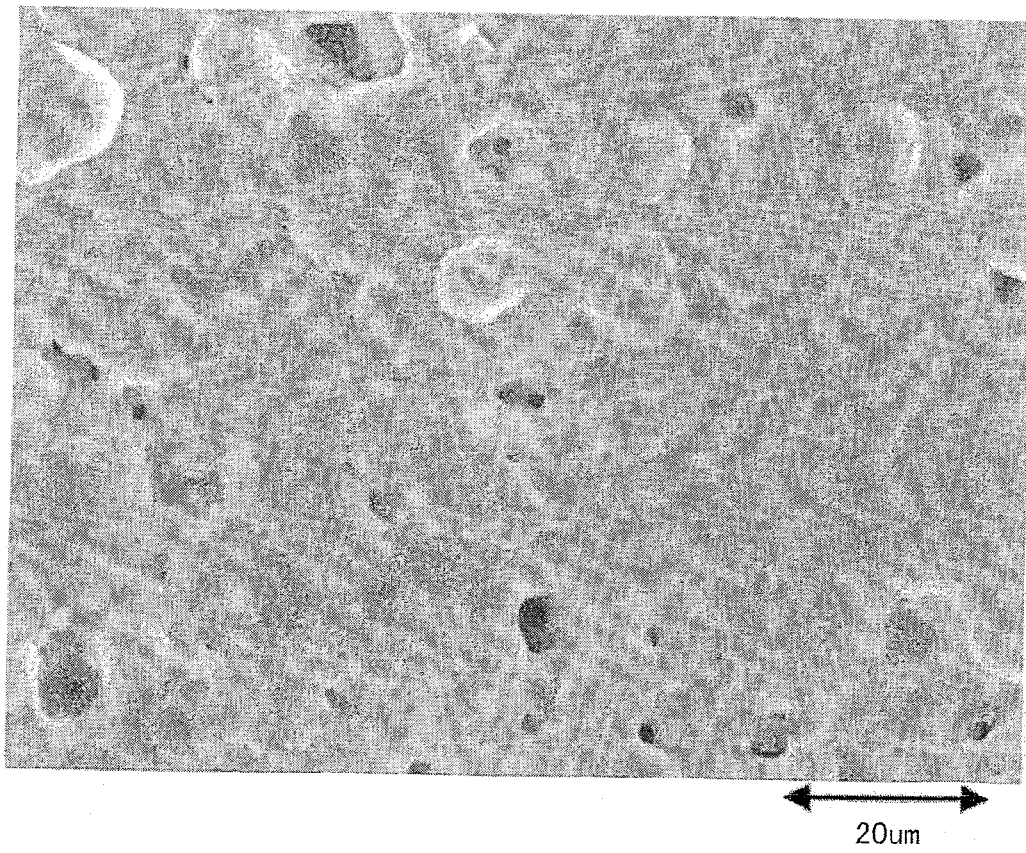


图 3

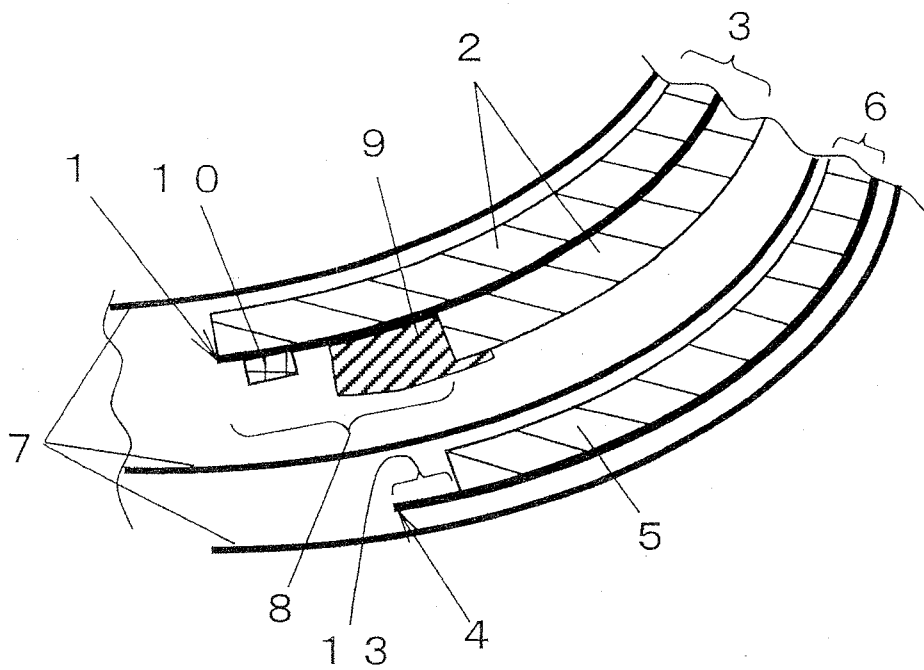


图 4