

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4986021号
(P4986021)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 7
HO 1 M 2/02 (2006. 01)	HO 1 M 2/02 K
HO 1 M 2/16 (2006. 01)	HO 1 M 2/16 P

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-252218 (P2006-252218)	(73) 特許権者	511084555
(22) 出願日	平成18年9月19日 (2006. 9. 19)		日立マクセルエナジー株式会社
(65) 公開番号	特開2008-77846 (P2008-77846A)		京都府乙訓郡大山崎町小泉 1 番地
(43) 公開日	平成20年4月3日 (2008. 4. 3)	(74) 代理人	100078064
審査請求日	平成21年5月19日 (2009. 5. 19)		弁理士 三輪 鐵雄
		(74) 代理人	100115901
			弁理士 三輪 英樹
		(72) 発明者	有島 康夫
			大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	福永 浩
			大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
		審査官	市川 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート形非水二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体上に正極活物質含有層が形成されてなる正極シートと負極集電体上に負極活物質含有層が形成されてなる負極シートとがセパレータを介して積層されてなる積層電極体、および非水電解質が、上端および下端が溶着封止された円筒状のラミネートフィルム外装体内に収容されており、

上記セパレータは、融点が 200℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が 140℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有しており、

正極シートの両面に、上記セパレータにおける方形の不織布が配置されており、正極シートの下側の不織布と上側の不織布とは、少なくとも 3 辺で固定されており、

正極シートの両面に配置されている方形の不織布の少なくとも一方に、上記セパレータにおける方形の多孔質フィルムが、その 1 辺で固定されていることを特徴とするラミネート形非水二次電池。

【請求項 2】

正極シートの下側の不織布と上側の不織布とが、間欠溶着または全面溶着により固定されている請求項 1 に記載のラミネート形非水二次電池。

【請求項 3】

セパレータにおける不織布と多孔質フィルムとが、間欠溶着または全面溶着により固定されている請求項 1 または 2 に記載のラミネート形非水二次電池。

【請求項 4】

10

20

セパレータにおける不織布が、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選択される少なくとも1種の材料により構成されている請求項1～3のいずれかに記載のラミネート形非水二次電池。

【請求項5】

セパレータにおける不織布は、透気度が $300\text{ s}/100\text{ ml}$ 以下、空孔率が $30\sim 80\%$ 、厚みが $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1～4のいずれかに記載のラミネート形非水二次電池。

【請求項6】

セパレータにおける多孔質フィルムは、透気度が $600\text{ s}/100\text{ ml}$ 以下、空孔率が $30\sim 80\%$ 、厚みが $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1～5のいずれかに記載のラミネート形非水二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラミネート形非水二次電池に関し、更に詳しくは、携帯用電子機器、電気自動車、電動アシスト自転車、電動バイク、ロードレベリングなどの電源として使用するのに適したラミネート形非水二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。また、環境問題への配慮から繰り返し充電できる二次電池の重要性が増大しており、携帯機器以外にも、自動車、電動車椅子や家庭用、業務用の電力貯蔵システムへの適用が検討されている。

20

【0003】

近年、環境問題などにより電池とガソリンを併用したハイブリッド自動車（HEV）、動力を電池で補助したアシスト自転車、全ての動力を電池で賄う電気自動車や電気バイクが普及している。携帯電話などの小型携帯機器の電源に比べ、これら中型、大型の機器の電源には、容量が大きい高出力二次電池が必要とされている。

【0004】

30

リチウムイオン二次電池の形状には、筒形電池とラミネート形電池がある。ラミネート形電池は、金属シートの片面側に封止樹脂層（熱融着性樹脂層、例えば、ポリエチレン層）、他面側に機械的強度に優れた樹脂層（例えば、ポリエチレンテレフタレート層）を積層してなるラミネートフィルムを用い、その封止樹脂層側が内側となるように構成されたラミネートフィルム外装体内に、シート状の正極とシート状の負極とをセパレータを介して重ね合わせた積層電極体などを封入してなるものであり、筒形電池よりも重量当たりのエネルギー密度が高く、また、サイズや厚みに自由度が大きいことから、様々な形状のものが製造されている。

【0005】

ラミネート形電池では、ラミネートフィルム外装体内に上記の電極体や非水電解質（非水電解液）を収容した後の封止を、通常は、外装体内側の封止樹脂層同士の溶着により行っている。そのため、溶着封止を行った箇所では、封止樹脂層の端部が電池外に露出するが、この封止樹脂層を通じて、外気中の水分や酸素が電池内に流入したり、電池内の非水電解質が電池外に蒸散したりすることがある。

40

【0006】

電池内の非水電解質が蒸散すると、電極反応面積が減少するなどして内部抵抗の上昇を招き、電池特性が低下してしまう。また、水分が電池内に流入すると、例えば、 LiPF_6 や LiBF_4 などのフッ素原子含有リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を用いている場合には、これらのリチウム塩と水分との反応によってフッ化水素が発生する。このフッ化水素は強酸性であり、電極端子表面などを腐食させて非水電解質の漏出を引き

50

起こすなど、電池の信頼性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0007】

上記のような封止樹脂層の外端部を通じた電池内外間での物質（電池外の水分や酸素、電池内の非水電解質）の移動による悪影響は、ラミネート形非水二次電池の使用期間が長期化するほど顕著となる。従来では、ラミネート形非水二次電池の使用期間との関係で、上記の悪影響もあまり問題とはならなかったが、最近のラミネート形非水二次電池の用途では、その使用期間が非常に長期化している。そのため、ラミネート形非水二次電池では、上記の悪影響を防止して、十分な信頼性を確保し、その寿命を長期化することが要求されている。

【0008】

このような事情の下、上記のような封止樹脂層の外端部を通じた電池内外間での物質の移動を抑制する各種の方法が提案されている。

【0009】

例えば、特許文献1～3には、ラミネートフィルム外装体の封止部分を特殊な構造とすることで、電池外部からの水分の侵入を抑制したり、電池内の非水電解液の散逸を防止したりする技術が開示されている。

【0010】

また、特許文献4～7には、ラミネートフィルム外装体の封止部分を通じた電池外の水分の侵入や電池内の非水電解液の蒸散を防止し得る材料を、封止樹脂層や上記封止部分に配置などする技術が開示されている。

【0011】

すなわち、特許文献4にはラミネートフィルム外装体における熱融着性フィルム（封止樹脂層）の金属箔側に金属または無機系酸化物を蒸着する技術が、特許文献5には熱可塑性樹脂ラミネート層（封止樹脂層）に水捕獲剤を配合する技術が、特許文献6には封止部に吸水部材を配設する技術が、特許文献7にはラミネートフィルム外装体の封止部の外縁端面に特定の表面張力を有する撥水性物質を塗布する技術が、それぞれ記載されている。

【0012】

しかしながら、特許文献1～3で提案されている技術では、ラミネートフィルム外装体の封止部分を特殊な構造とする以上、電池の生産性のある程度犠牲にせざるを得ず、簡便な方法であるとはいえない。

【0013】

また、ラミネート形非水二次電池では、ラミネートフィルム外装体の封止部分における電池内外間での物質の移動を抑制すると共に、上記封止部分における機械的強度の確保も要求されるが、特許文献4～7に提案されているように、各種の材料を封止樹脂層や上記封止部分に配置などする場合には、上記封止部分の機械的強度確保のために検討すべきパラメータが非常に多くなるため、やはり簡便な方法であるとはいえない。

【0014】

このようなことから、ラミネート形非水二次電池において、ラミネートフィルム外装体の封止部分における電池内外間での物質の移動を抑制するに当たっては、その効果の確保に加えて、簡便な方法であることが求められる。

【0015】

例えば、ラミネートフィルム外装体の封止部分の封止面積（電池平面視での封止面積）を増やして、封止部分の端部から電池内部までの距離を長くすれば、簡便な手法で電池内外間での物質の移動を抑制できるが、この場合、封止部分の増大に伴って、電池の体積当たりのエネルギー密度が低下してしまうという問題もある。

【0016】

【特許文献1】特開2000-223090号公報

【特許文献2】特開2001-60453号公報

【特許文献3】特開2004-31288号公報

【特許文献4】特開2002-25511号公報

10

20

30

40

50

【特許文献5】特開2002-134074号公報

【特許文献6】特開2003-187762号公報

【特許文献7】特開2005-196979号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、信頼性が良好で、長寿命であり、また、高いエネルギー密度を有するラミネート形非水二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0018】

本発明のラミネート形非水二次電池は、下記の(1)または(2)の態様を有することを特徴とするものである。

【0019】

(1) 正極集電体上に正極活物質含有層が形成されてなる正極シートと負極集電体上に負極活物質含有層が形成されてなる負極シートとがセパレータを介して積層されてなる積層電極体、および非水電解質が、上端および下端が溶着封止された円筒状のラミネートフィルム外装体内に收容されてなるラミネート形非水二次電池。

【0020】

(2) 正極集電体上に正極活物質含有層が形成されてなる正極シートと負極集電体上に負極活物質含有層が形成されてなる負極シートとがセパレータを介して積層されてなる積層電極体、および非水電解質が、少なくとも3辺が溶着封止された方形のラミネートフィルム外装体内に收容されてなるラミネート形非水二次電池であって、上記ラミネートフィルム外装体における封止樹脂が電池外に露出している部分の面積を A (cm^2)、電池容量を C (mAh) としたとき、 $A/C \leq 1/30$ であるラミネート形非水二次電池。

20

【0021】

封止樹脂が電池外に露出している面積が一定である場合には、電池内に侵入する水分や酸素の時間当たりの量、および電池外に蒸散する非水電解質(非水電解液)の時間当たりの量は、ある程度の範囲内に納まり、電池内に侵入した水分や酸素および電池外に蒸散した非水電解質により、電池内に存在する電極および非水電解質が劣化する程度も、ある程度

30

【0022】

本発明の(1)の態様では、通常のラミネートフィルム外装体よりも封止部分を小さくできる円筒状のラミネートフィルム外装体を使用して電池を構成することで、封止樹脂が電池外に露出する面積を減らし、時間当たりの電池内外間での物質(電池外の水分や酸素および電池内の非水電解質)の移動量を低減して、電池内に存在する電極および非水電解質のうち、時間当たりに劣化する部分の割合を小さくしている。

【0023】

また、本発明の(2)の態様では、封止部分を小さくし難い通常のラミネートフィルム外装体を使用する一方で、封止樹脂が電池外に露出している面積の、電池容量当たりの量を所定値以下に制限している。電池容量を大きくするには、電池内における電極や非水電解質の量を多くする必要がある。そのため、封止樹脂が電池外に露出している面積の、電池容量当たりの量を所定値以下に制限することで、時間当たりの電池内外間での物質の移動量と、電池内における電極や非水電解質の量とのバランスを調整して、電池内に存在する電極および非水電解質のうち、時間当たりに劣化する部分の割合を小さくしている。

40

【0024】

本発明では以上の作用によって、良好な信頼性を有し、使用寿命の長いラミネート形非水二次電池の提供を可能としている。

【0025】

また、本発明の電池では、上記の通り、発電に関与しない封止部分を電池容量との関係

50

で可及的に小さくしつつ、信頼性の向上および長寿命化を達成していることから、電池体積当たりのエネルギー密度を高めることもできる。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、信頼性が良好で、長寿命であり、また、高いエネルギー密度を有するラミネート形非水二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明のラミネート形非水二次電池は、正極シートと負極シートとをセパレータを介して積層してなる積層電極体が、ラミネートフィルム外装体内に封入されてなるものである。ラミネートフィルム外装体としては、通気遮断性を有する金属シートの片面または両面に、絶縁熱融着性樹脂からなる封止樹脂フィルムの層（封止樹脂層）を少なくとも1層積層した構造のラミネートフィルムにより構成されたものが挙げられる。

【0028】

ラミネートフィルムを構成する金属シートには、電池内外間での物質の移動を防ぐことができるものであれば特に制限はなく、公知の金属材料からなるシートを使用することができる。具体的には、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、銅などの金属材料で構成されたシートが挙げられる。

【0029】

電池内外間での物質の移動をより良好に防止する観点からは、ラミネートフィルムに係る金属シートの厚みは、10 μm 以上、より好ましくは30 μm 以上であることが好ましい。ただし、金属シートが厚すぎると、ラミネートフィルム外装体の溶着封止の際に、封止樹脂層に十分に熱を伝えることができずに、溶着封止後の気密信頼性が低下することがあり、また、ラミネートフィルム外装体自体が厚くなって、電池のエネルギー密度が低下する傾向にある。そのため、金属シートの厚みは、150 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以下であることがより好ましい。

【0030】

封止樹脂層を形成するための絶縁熱融着性樹脂としては、熱融着（溶着）によりラミネートフィルム外装体を封止できるものであれば特に制限はなく、公知の絶縁熱融着性樹脂を用いることができる。具体的には、ポリエチレン、マレイン酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン；熱融着性ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；熱融着性ポリイミド；ポリメタクリル酸メチル；アイオノマー樹脂；などの樹脂や、これらの樹脂を形成するためのモノマーの2種以上からなる共重合体（エチレン-プロピレン共重合体など）が挙げられる。

【0031】

ラミネートフィルムに係る封止樹脂層の厚みは、溶着後の機械的強度をより高める観点から、20 μm 以上であることが好ましく、30 μm 以上であることがより好ましい。ただし、封止樹脂層が厚すぎると、溶着後において、電池外に露出する封止樹脂の面積が大きくなり、気密信頼性が低下することがある。そのため、封止樹脂層の厚みは、100 μm 以下であることが好ましく、80 μm 以下であることがより好ましい。

【0032】

上記のような構成のラミネートフィルム外装体は、金属シートにより良好なガスバリア性や光遮断性を有しており、また、封止樹脂層により容易に溶着封止することができる。

【0033】

また、ラミネートフィルム外装体を構成するラミネートフィルムは、金属シートの片面（電池内側となる面）に上記の封止樹脂層を有し、他面（電池外側となる面）には、機械的強度に優れた樹脂で構成された層（外層）を有していることが好ましい。このような外層を有するラミネートフィルム外装体を用いることにより、電池の耐久性を高めることができる。この場合の外層を構成し得る樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ナイロン66などのナイロン、などが挙げられる。

【0034】

外層の厚みは、これを設けることによる作用をより有効に発揮させる観点からは、20 μm 以上であることが好ましく、30 μm 以上であることがより好ましい。ただし、外層が厚すぎると、電池のエネルギー密度が低下する傾向にあることから、その厚みは、100 μm 以下であることが好ましく、80 μm 以下であることがより好ましい。

【0035】

図1に、(1)の態様に係る本発明のラミネート形非水二次電池の一例を模式的に示す。図1の(a)は平面図、(b)は側面図である。図1の電池では、円筒状で、その胴部に封止樹脂層に係る封止樹脂が露出している箇所のないラミネートフィルム外装体10を用い、このラミネートフィルム外装体10内に積層電極体および非水電解質を収容し、ラミネートフィルム外装体10の上端および下端の封止部20、20で溶着封止している。図1中、30は正極端子、40は負極端子である。

10

【0036】

図2に、図1の電池の側面の一部拡大図を示している。図2中、11はラミネートフィルム外装体に係る金属シート、12はラミネートフィルム外装体に係る封止樹脂層、13はラミネートフィルム外装体に係る外層で、封止樹脂層12は、図中上側の金属シート11の下側に設けられた封止樹脂層と図中下側の金属シート11の上側の設けられた封止樹脂層とが溶着封止されることで、単一の層となっている。この図2に示すように、ラミネートフィルム外装体の封止箇所では、その側面において、封止樹脂が電池外に露出した部分が存在しており、これが、電池内外間での物質移動の経路となっている。

20

【0037】

図1に示すように、(1)の態様の電池で使用するラミネートフィルム外装体は、その上端および下端のみを溶着することで封止できる。そのため、(1)の態様の電池では、電池内外での物質(電池外の水分や酸素および電池内の非水電解質)の経路となる封止樹脂が電池外に露出する部分の面積を小さくすることが可能となる。そのため、上記部分を通じた外気中の水分や酸素の侵入量および非水電解質の蒸散量を抑えて、電池内に存在する電極および非水電解質のうち、時間当たりに劣化する部分の割合を小さくすることができる。

【0038】

(1)の態様の電池で使用するラミネートフィルム外装体は、溶着封止後に封止樹脂が電池外に露出する部分の面積をより小さくする観点から、溶着封止後における平面視で、封止部の長さが胴部の高さよりも短いことが好ましい。

30

【0039】

なお、(1)の態様の電池で使用するラミネートフィルム外装体は、例えば、特開平7-132949号公報、特開平7-132950号公報、特開平8-91397号公報、特開平8-104340号公報、特開平8-151059号公報などに開示の方法により製造することができる。

【0040】

図3に、(2)の態様に係る本発明のラミネート形非水二次電池の一例を模式的に示す。図3の(a)は平面図、(b)は側面図である。図3中、図1と機能が共通する構成要素については、同一の符号を付している(後記の各図面についても同じ)。

40

【0041】

図3の電池では、ラミネートフィルム外装体において、図中縦の2辺および端子30、40側の辺の3辺を封止部20として溶着封止している。図中端子30、40側の辺に対向する辺の部分は、ラミネートフィルムの折り曲げ部(折り返し部)であるが、この端子30、40側の辺に対向する辺も封止部とする4辺封止タイプのラミネートフィルム外装体を用いてもよい。

【0042】

(2)の態様に係る本発明のラミネート形非水二次電池では、図2に示すような3辺を溶着封止するタイプの方形のラミネートフィルム外装体、または4辺を溶着封止するタイ

50

プの方形のラミネートフィルム外装体を用いるが、これらのラミネートフィルム外装体では封止箇所が多くなるため、封止樹脂が電池外に露出する部分を低減し難い。そこで、(2)の態様に係る電池では、封止樹脂が電池外に露出している部分の面積 A (cm^2)と電池容量 C (mAh)との関係を、 $A/C \leq 1/30$ に制御することで、封止樹脂の電池外に露出した部分を通じた電池内外間での物質の時間当たりの移動量(すなわち、電池内の電極や非水電解質を劣化させる原因となる物質の時間当たりの移動量)に対して、電池容量を大きくして電池内の電極や非水電解質の量を多くすることで、時間当たりに劣化する電極や非水電解質の部分の割合を小さくしている。

【0043】

すなわち、(2)の態様の電池において、 A/C が $1/30$ を上回ると、時間当たりに劣化する電極などの割合が大きくなって、電池の信頼性が損なわれ、寿命が短くなってしまう。 A/C の値は、 $1/50$ 以下であることがより好ましい。なお、 A/C の値は小さいほどよいが、面積 A はラミネートフィルム外装体の形態に依存し、他方、特定の形態のラミネートフィルム外装体で確保できる電池容量には限りがあるため、 A/C の値の下限値は、通常、 $1/300$ 程度となる。

【0044】

なお、(2)の態様のラミネート形非水二次電池では、平面視で方形のラミネートフィルム外装体を用いるが、この「方形」には、正方形および長方形が含まれる他、例えば、4隅の1つ以上を曲線とした形状のものや、4隅の1つ以上を切り落とした形状のものも含まれる。

【0045】

また、(1)の態様の電池においても、(2)の態様の電池と同じ理由から、 A/C の値は、 $1/30$ 以下、より好ましくは $1/100$ 以下であって、 $1/400$ 以上であることが望ましい。

【0046】

なお、これまで本発明の非水二次電池の構成を、図1～図3を用いて説明したが、本発明のラミネート形非水二次電池の構成・構造は、これら図1～図3に図示されたものに限定される訳ではない。また、図1～図3では、あくまで本発明のラミネート形非水二次電池の構成の理解を容易にする目的で図示したものであって、各構成要素のサイズについては、必ずしも正確ではない。

【0047】

本発明のラミネート形非水二次電池に係る正極(正極シート)は、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極活物質含有層が集電体上(集電体の片面または両面)に形成されてなるものである。正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物で例示されるリチウム複合酸化物が好適に用いられる。これら活物質の Co 、 Mn または Ni は、それぞれ他の元素で置換されていてもよい。また、これらの活物質は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。

【0048】

正極集電体としては、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔が好適である。正極タブは、正極集電体の一部に正極活物質含有層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこを正極タブとしてもよく、正極集電体に、アルミニウム箔などを後から接続して設けてもよい。

【0049】

正極を作製するにあたっては、上記の正極活物質と、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのバインダなどを含む正極合剤を、 N -メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤を用いて均一に分散させたペースト状やスラリー状の組成物を調製し(バインダは、溶剤に溶解していてもよい)、この組成物を正極集電体上に塗布して乾燥し、必要に応じてプレス処理により正極活物質含有層の厚みや密度を調整する方法が採用できる。ただし、本発明に係る正極の作製方法は上記の方法に限られず、他の方法を採用しても構わない。

【0050】

正極における正極活物質含有層の厚みは、片面あたり、30～300 μm とすることが好ましい。また、正極活物質含有層における各構成成分の含有量は、正極活物質：85～95質量%、導電助剤：1～5質量%、バインダ：2～5質量%とすることが好ましい。

【0051】

本発明のラミネート形非水二次電池に係る負極（負極シート）は、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助剤などを含有する負極活物質含有層が集電体上（集電体の片面または両面）に形成されてなるものである。負極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブ可能な黒鉛類、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類などの炭素材を使用するのが好ましい。

10

【0052】

負極集電体には、5～60 μm 厚の銅箔を用いるのが好適である。負極タブは、負極集電体の一部に負極活物質含有層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこを負極タブとしてもよく、負極集電体に、銅箔などを後から接続して設けてもよい。

【0053】

負極を作製するにあたっては、上記の負極活物質と、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのバインダと、必要に応じて黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤などを含む負極合剤を、NMPなどの溶剤を用いて均一に分散させたペースト状やスラリー状の組成物を調製し（バインダは、溶剤に溶解していてもよい）、この組成物を負極集電体上に塗布して乾燥し、必要に応じてプレス処理により負極活物質含有層の厚みや密度を調整する方法が採用できる。ただし、本発明に係る負極の作製方法は上記の方法に限られず、他の方法を採用しても構わない。

20

【0054】

負極における負極活物質含有層の厚みは、片面あたり、30～300 μm とすることが好ましい。また、負極活物質含有層における各構成成分の含有量は、負極活物質：85～95質量%、バインダ：2～5質量%とすることが好ましく、導電助剤を使用する場合には、負極活物質含有層における導電助剤の含有量を、1～5質量%とすることが好ましい。

【0055】

本発明のラミネート形非水二次電池に用いる非水電解質としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 などの溶質を溶解したものを用いることができる。

30

【0056】

また、上記の非水電解質は、樹脂、架橋剤などを混合して、ゲル状化または固形化させて用いることもできる。電解液をゲル状化することによって、電池を過充電した際に電解液の成分が分解してガスが発生するが、このガスにより、セパレータの層間で剥離したり（例えば、後記の不織布と多孔質フィルムとから構成されたセパレータの場合）、セパレータと負極との間に隙間が生じるなどするため、電池の安全性をより高めることができる。

40

【0057】

更に、非水電解質には、ベンゼン環を有する芳香族化合物およびホスファゼン誘導体より選択される少なくとも1種の添加剤を添加してもよい。ベンゼン環を有する芳香族化合物としては、4.2～4.7V付近で分解してガスを発生し、かつ正極表面にポリマー重合して被膜を形成するものであれば特に限定はされず、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼンなどを代表とするアルキルベンゼン、芳香族ハロゲン、芳香族アミン、芳香族カルボン酸、ビフェニルなどを例示することができる。上記の芳香族化合物の中でも、被膜形成能の点から、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼンまたはこれらの誘導体（フッ素置換体など）が好ましく用いられる。ベンゼン環を有する芳香族化合物は、上記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

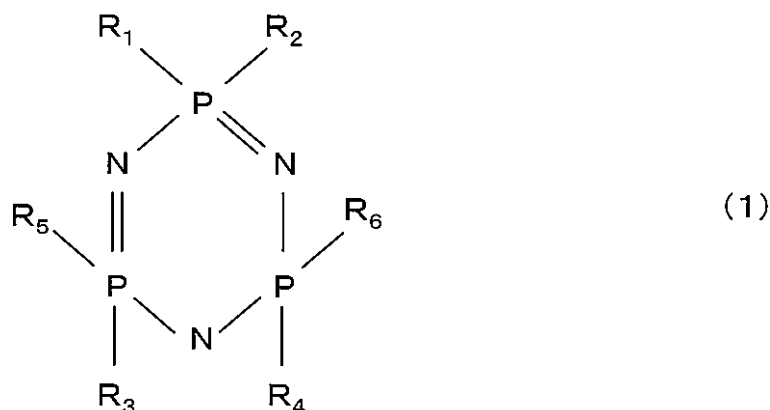
50

【0058】

電解液に添加し得るホスファゼン誘導体としては、環状型のものと鎖状型のもののいずれも用い得るが、負荷特性などの電池特性を考慮した場合、特に、下記一般式（1）で表される環状の構造のものが好ましく用いられる。

【0059】

【化1】



10

【0060】

20

なお、上記一般式（1）において、側鎖 $R_1 \sim R_6$ は、

（1） $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ などの炭素数1～10のアルキル基（ただし、水素の一部または全部がフッ素などのハロゲン元素で置換されていてもよい）；

（2） $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ などの炭素数1～10のアルコキシ基（ただし、水素の一部または全部がフッ素などのハロゲン元素で置換されていてもよい）；

（3） $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}_6\text{H}_5$ などの炭素数1～10のカルボキシル基（ただし、水素の一部または全部がフッ素などのハロゲン元素で置換されていてもよい）；

（4） $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COC}_6\text{H}_5$ などの炭素数1～10のカルボニル基（ただし、水素の一部または全部がフッ素などのハロゲン元素で置換されていてもよい）；

30

（5） $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ などの炭素数1～12のアリール基（ただし、水素の一部または全部がフッ素などのハロゲン元素で置換されていてもよい）；

（6） $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ などの炭素数1～10のビニル基（ただし、水素の一部または全部がフッ素などのハロゲン元素で置換されていてもよい）；

（7）水素またはフッ素、塩素などのハロゲン元素；

のいずれかであって、互いに同じであっても異なってもよい。

40

【0061】

上記の添加剤を用いる場合、電解液中の添加量は、芳香族化合物では、電解液全量中3～15質量%とするのがよく、ホスファゼン誘導体では、電解液全量中1～15質量%とするのがよい。上記の添加剤は、それぞれ1種単独で用いてもよく、異なる2種以上のものを併用しても構わない。

【0062】

本発明の電池に係るセパレータには、公知のセパレータ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンとの融合体などのポリオレフィンなどにより構成された多孔質フィルムや不織布からなるセパレータを用いることができる。

【0063】

50

また、本発明の電池では、セパレータが、融点が200℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が140℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有しており、正極シートの両面にセパレータにおける方形の不織布が配置されており、正極シートの下側の不織布と上側の不織布とが少なくとも3辺で固定されており、正極シートの両面に配置されている方形の不織布の少なくとも一方に、セパレータにおける方形の多孔質フィルムが、その1辺で固定されていることが好ましい。

【0064】

融点が200℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が140℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有するセパレータを上記のように配置して用いた場合には、例えば、150℃程度の高温環境下となっても、セパレータのうち、正極シートを包み込むように存在している不織布は、融点の高い材料で構成されており、熱収縮しない。そのため、上記のような高温環境下においても、正極がむき出しになって負極と接触することによる短絡の発生が抑えられて、電池の熱暴走が抑制される。また、上記のような高温環境下では、セパレータを構成する多孔質フィルムが溶融して、多孔質フィルムの空孔や不織布の空隙を埋め、セパレータ内のリチウムイオンの移動を遮断する、所謂シャットダウン機能が発揮される。しかも、多孔質フィルムは、不織布とその1辺のみで固定されているため、溶融前に多孔質フィルムに収縮が生じて、正極と接する不織布は多孔質フィルムの収縮に追従して収縮したり変形したりすることがなく、その形状が保たれる。よって、上記のセパレータを用いた電池では、これらの作用によって、その安全性をより高めることができる。

【0065】

しかも、上記のセパレータでは、正極の下側の不織布と上側の不織布が、少なくとも3辺で固定されており、かつこれらの不織布の少なくとも一方と多孔質フィルムが固定されている。そのため、電池の製造時において、正極、負極、およびセパレータを積層して積層電極体とする際に、正極がセパレータ中で位置ずれすることが無いため、歩留まりよく電池を製造することが可能であり、電池の生産性を高めることもできる。

【0066】

融点が200℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が140℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有するセパレータにおいて、上記不織布は、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定される融解温度が200℃以上の材料で構成されるものであり、正極シートの上下面に配される。不織布を構成する材料としては、具体的には、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが好ましく、これらのうちの1種のみで不織布を構成してもよく、2種以上を併用して不織布を構成してもよい。

【0067】

不織布の厚みは、短絡の発生をより有効に防止する観点から、5μm以上であることが好ましい。他方、不織布が厚すぎると、電池が厚くなって、体積あたりのエネルギー密度が低下したり、高率放電特性の低下を招くことがあるため、不織布の厚みは、50μm以下であることが好ましく、25μm以下であることがより好ましい。

【0068】

また、不織布の透気度は、JIS P 8117に規定の方法により測定されるガーレー値で、300s/100ml以下であることが好ましく、250s/100ml以下であることがより好ましい。不織布の透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなることがある。他方、透気度が小さすぎると、不織布の強度が小さくなることから、不織布の透気度は、100s/100ml以上であることが好ましい。なお、不織布の透気度は、不織布の厚みと空孔率とを調整することで、制御できる。

【0069】

更に、不織布の空孔率は、良好なイオン透過性を確保する観点から、30%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましい。他方、空孔率が大きすぎると、不織布の強度が不足することがあるため、不織布の空孔率は、80%以下であることが好

ましく、70%以下であることがより好ましい。

【0070】

なお、本明細書でいう不織布の空孔率、および後記の多孔質フィルムの空孔率は、一定面積の試料を切り出してその重量と厚みを測定し、これらの測定値から算出することで求められる値である。

【0071】

融点が200℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が140℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有するセパレータにおいて、上記多孔質フィルムは、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定される融解温度が140℃以上の材料で構成されるものであり、正極の上下面に配置される不織布の少なくとも一方の上に配され、固定される。なお、多孔質フィルムの構成材料の融点は、あまり低すぎると、電池の使用温度領域においてシャットダウン現象が発現する虞があることから、例えば100℃以上であることが好ましい。

【0072】

多孔質フィルムを構成する材料の具体例としては、ポリエチレン、共重合ポリプロピレン(エチレン-プロピレン共重合体など)などのポリオレフィンなどが挙げられ、多孔質フィルムは、これらの材料の1種のみで構成されていてもよく、2種以上で構成されていてもよい。

【0073】

多孔質フィルムの厚みは、短絡の発生をより有効に防止する観点から、5μm以上であることが好ましい。他方、多孔質が厚すぎると、電池が厚くなって、体積あたりのエネルギー密度が低下したり、高率放電特性の低下を招くことがあるため、多孔質の厚みは、50μm以下であることが好ましく、25μm以下であることがより好ましい。

【0074】

また、不織布の透気度は、JIS P 8117に規定の方法により測定されるガーレー値で、600s/100ml以下であることが好ましく、500s/100ml以下であることがより好ましい。多孔質フィルムの透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなる可能性がある。他方、透気度が小さすぎると、多孔質フィルムの強度が小さくなることから、多孔質フィルムの透気度は、300s/100ml以上であることが好ましい。なお、多孔質フィルムの透気度は、多孔質フィルムの厚みと空孔率とを調整することで、制御できる。

【0075】

更に、多孔質フィルムの空孔率は、良好なイオン透過性を確保する観点から、30%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましい。他方、空孔率が大きすぎると、多孔質フィルムの強度が不足することがあるため、多孔質フィルムの空孔率は、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。

【0076】

多孔質フィルムは、1枚のみを不織布上に固定してもよいが、多孔質フィルムを2枚以上積層して、不織布上に固定してもよい。多孔質フィルムを複数枚積層する場合には、その作業性を良好にする観点から、5枚以下とすることが好ましい。また、セパレータ中の全積層枚数(セパレータを構成する不織布と多孔質フィルムの全枚数)は、2~5枚であることが好ましい。

【0077】

次に、本発明のラミネート形非水二次電池の製造方法を、融点が200℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が140℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有するセパレータを用いた場合を例にとり、図面を用いつつ説明する。図4は、セパレータに正極シートを収容した状況を示す平面模式図である。50はセパレータに係る方形の不織布で、正極シートの上面側に配置されており、正極シートの下面側に配置されている方形の不織布(図示しない)と、固定部70において固定されている。そして、不織布50の上に方形の多孔質フィルム60が配置されており、多孔質フィルム60と不

10

20

30

40

50

織布 50 とは、正極タブ 31 側の辺と対向する辺における固定部 71 で固定されている。なお、図 4 では、各構成要素の理解を容易にするために、多孔質フィルム 60 を透明であるように表している。80 は、不織布 50 を正極シートに固定するための耐熱テープ（例えば、ポリイミドテープ）である。

【0078】

固定部 70 は、方形の不織布 50 の 3 辺（図中縦の 2 辺および正極タブ 31 側の 1 辺）に設けられており、ここでは、間欠溶着により正極シートの上側の不織布 50 と下側の不織布とが固定されている。正極シートの上側の不織布と下側の不織布との固定は、図 4 に示すように間欠溶着により行ってもよく、例えば、辺の一端から他端にわたって溶着する全面溶着により行ってもよい。なお、図 4 では、上記の通り、不織布 50 と多孔質フィルム 60 とが、正極タブ 31 側の辺に対向する辺において、溶着により固定されているが、これと同時に、不織布 50 と正極シートの下側の不織布についても、当該箇所溶着されている。すなわち、図 4 に示す構成は、正極シートの上側の不織布 50 と下側の不織布とを 4 辺で固定した例に該当する。正極シートの上側の不織布 50 と下側の不織布との固定は、3 辺で行ってもよい。

【0079】

また、正極シートの上側の不織布と下側の不織布とを 1 枚の不織布とし、固定部 70 のうちの 1 辺を、上記 1 枚の不織布を折り返した部分としてもよい。すなわち、正極シートの 2 倍以上の面積を有する不織布を用い、この上に正極シートを配置した後、正極シートを包み込むように不織布を折り返し、その後に固定されていない 3 辺のうち 2 辺以上を溶着するなどして固定しても構わない。

【0080】

不織布 50 と多孔質フィルム 60 との固定は、例えば、図 4 に示すように、辺の一端から他端にわたって溶着する全面溶着により行ってもよく、間欠溶着により行ってもよい。

【0081】

なお、溶着代（溶着部の幅）は、0.5～2mm とすることが好ましい。溶着代を小さくしすぎると、作業性や信頼性が低下することがある。他方、溶着代を大きくしすぎると、積層電極体のサイズが大きくなり、電池の体積あたりのエネルギー密度が低下する傾向にある。また、正極シートの上側の不織布 50 と下側の不織布とを間欠溶着により固定する場合や、不織布 50 と多孔質フィルム 60 とを間欠溶着により固定する場合では、溶着の間隔を、2～5mm とすることが好ましい。

【0082】

上記セパレータを構成する不織布および多孔質フィルムは方形であり、長方形（矩形）および正方形が含まれ、これらの中から、正極シートおよび負極シートの形状に合わせて好適な形状を選択すればよい。なお、本明細書でいう不織布および多孔質フィルムの「方形」には、例えば、4 隅の 1 つ以上を曲線とした形状や、4 隅の 1 つ以上を切り落とした形状のものも含まれる。

【0083】

図 4 に示すように、正極シートの上側の不織布 50 と下側の不織布とを少なくとも 3 辺で固定し、更に、上側の不織布 50 または下側の不織布と多孔質フィルム 60 とを 1 辺で固定した後は、図 5 に示すように、多孔質フィルム 60 の自由端を、耐熱テープ（ポリイミドテープなど）80 などで正極（正極タブ 31）に固定することが好ましい。

【0084】

このようにして得られた正極シートとセパレータの一体化物と負極シートとを交互に積層して、図 6 に示すように積層電極体とする。なお、図 6 では、各構成要素の配置の理解を容易にするために、一部の構成要素について、透明であるように示している。図 6 中、41 は負極タブである。なお、積層した正極シートとセパレータの一体化物と負極シートとは、その各辺の 1～3 箇所を、耐熱テープ（ポリイミドテープなど）80 で固定する。耐熱テープ 80 での固定箇所を 1 辺あたり 4 箇所以上とすると、電極中への非水電解質の浸透性が低下して、非水電解質の注液時間が増加し、作業性が低下することがある。他方

、耐熱テープ８０での固定を行わないと、積層した電極にずれが生じ易くなり、短絡の発生する確率が増大することがある。

【００８５】

このようにして得られた積層電極体に、図７に示すように端子を溶接する。正極端子３０としては、例えばアルミニウム製の端子を用いることが好ましく、また、負極端子４０としては、例えばニッケルメッキした銅製の端子を用いることが好ましい。正極端子３０は正極タブに、負極端子４０は負極タブに、それぞれ超音波溶接などにより溶接することができる。また、正極端子３０の溶接箇所（その両面）、および負極端子４０の溶接箇所（その両面）は、耐熱テープ（ポリイミドテープなど）８０で保護する。なお、図７では、耐熱テープ８０に斜線を付した上で透明であるように表しているが、これは、耐熱テープ８０の存在と、その下部の構造の理解を容易にするためであり、耐熱テープ８０の断面を示したものではない。

10

【００８６】

正極端子および負極端子を溶接した積層電極体を、非水電解質と共にラミネートフィルム外装体に収容し、該外装体を封止して、ラミネート形非水二次電池とする。

【００８７】

本発明の電池のように、ラミネートフィルム外装材を用いるラミネート形電池の場合には、通常の筒形電池などで採用されている安全弁、遮断バント、開裂バントなどの安全装置を、電池の収容容器に設けることが困難である。しかし、融点が２００℃以上の材料で構成された方形の不織布と、融点が１４０℃以下の材料で構成された方形の多孔質フィルムとを有するセパレータを上記のように配置して用いたラミネート形非水二次電池であれば、電池の収容容器に安全装置を設けなくても、電池の熱暴走を抑制して、その安全性を確保することができる。

20

【００８８】

なお、図４～図７に示すラミネート形非水二次電池は、本発明の好適な一例を示したものに過ぎず、例えば、上述したように、本発明のラミネート形非水二次電池は、従来公知のセパレータを用いて構成することもできる。また、図４～図７は、あくまでラミネート形非水二次電池の構成の理解を容易にする目的で図示したものであって、各構成要素のサイズについては、必ずしも正確ではない。

【００８９】

本発明のラミネート形非水二次電池は、良好な信頼性を有し、寿命も長く、更に高エネルギー密度であることから、これらの特性を生かして、ハイブリッド自動車、電動アシスト自転車、電気自動車、電気バイク、電気椅子、家庭用や業務用の電力貯蔵システム、ロードレベリングなどの大容量の電池が要求される装置の電源用途を始めとして、携帯電話、ノート型パーソナルコンピューターなどの携帯用電子機器の電源など、非水二次電池が用いられている各種用途に用いることができる。

30

【実施例】

【００９０】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

40

【００９１】

実施例１

<正極シートの作製>

コバルト酸リチウム、炭素質導電助剤、およびポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を、９０：５：５の質量比でＮ－メチルー２－ピロリドン（ＮＭＰ）内に入れて混合分散させ、攪拌して正極合剤含有スラリーとした。ＮＭＰの添加量はスラリーが適当な粘度になるように調整した。この正極合剤含有スラリーを正極集電体となる厚みが１５μｍのアルミニウム箔の両面に、未塗布部が一致するように塗布し、乾燥させた後、ロールプレスをした。その後、未塗布部を端子リード部とする形で矩形に切り出して、正極シートを得た。

50

【0092】

＜負極シートの作製＞

メソカーボンマイクロビーズとPVDFとを、95：5の質量比でNMP内に入れて混合分散させ、攪拌して負極合剤含有スラリーとした。NMPの添加量はスラリーが適当な粘度になるように調整した。この負極合剤含有スラリーを負極集電体となる厚みが8 μ mの銅箔の両面に、未塗布部が一致するように塗布し、乾燥させた後、ロールプレスをした。その後、未塗布部を端子リード部とする形で矩形に切り出し、負極シートを得た。負極シートは、正極シートよりも縦横2mmずつ大きいサイズに切り出した。

【0093】

＜積層電極体の作製＞

透気度が7s/100mlで、厚みが25 μ m、空孔率が70%のポリアリレート（融点：250℃）製の方形の不織布を、正極シートの上下に配して、図4に示すように、正極タブ31側の辺と対向する辺を除いた3辺を2mm間隔で間欠溶着した。その際の溶着代は1mmとした。その後、不織布50と正極タブ31部分とをポリイミドテープ80で固定した。上記不織布50の上に、透気度が500s/100mlで、厚みが25 μ m、空孔率が54%の方形の共重合ポリプロピレン（融点：140℃）製多孔質フィルムを配し、図4に示すように、この多孔質フィルム60と不織布50とを、正極タブ31側の辺と対向する辺において、溶着代を1mmとして全面溶着した。この際、多孔質フィルム60と不織布50との溶着と同時に、不織布50と正極シート下側の不織布も溶着した。すなわち、正極シートの上側の不織布50と下側の不織布とを、4辺で溶着したことになる。その後、図5に示すように、多孔質フィルム60の自由端を、ポリイミドテープ80（2mm×3mm）を用いて正極タブ31部分に固定した。このようにして得られた正極シートとセパレータの一体化物において、図4および図5中、p：3mm、q：1mmである。

【0094】

上記の正極シートとセパレータの一体化物を14枚用意し、15枚の負極シートと交互に重ねて、図6に示すように積層電極体を作製した。この積層電極体では、負極シートが両最外層となっている。積層電極体を構成する正極シートとセパレータの一体化物および負極シートの固定には、10mm×15mmのポリイミドテープ80を用い、図6に示すように、図中縦の辺では各3箇所、図中横の辺では各1箇所固定した。なお、得られた積層電極体では、図6中のr：10mm、s：5mm、t：67mm、u：30mm、v：30mm、w：60±2mm、x：121mm、である。

【0095】

次に、図7に示すように、上記の積層電極体の正極タブに、幅15mm、厚み0.2mmのアルミニウム製の正極端子30を、負極タブに、幅15mm、厚み0.2mmのニッケルメッキした銅製の負極端子40を、それぞれ超音波溶接により溶接し、それぞれの溶接箇所に15mm×25mmのポリイミドテープ80を貼り付けて保護した。正極端子30および負極端子40を取り付けた後の積層電極体では、図7中のy：143±0.5mmである。

【0096】

＜ラミネート形非水二次電池の組み立て＞

ラミネート形非水二次電池の外装体には、円筒状で、その胴部に封止樹脂の露出している箇所のないラミネートフィルム外装体を用いた。

【0097】

ラミネートフィルム外装体は、厚みが25 μ mのナイロンシート（ナイロン層）13、厚みが40 μ mのアルミニウムシート11、および厚みが80 μ mのポリプロピレンシート（ポリプロピレン層）12が順次積層されてなるラミネートフィルムを用いて作製した。図8に示すように、上記のラミネートフィルムを円筒状にするための接合部となる両端部15、16を、表面に対して約40°の角度で斜めに切断し、ナイロン層13が外側となるようにして、これらの両端部15、16を合わせて210℃で熱圧着して接合し、胴

10

20

30

40

50

部に封止樹脂であるポリプロピレンの露出部がない円筒状のラミネートフィルム外装体を得た。

【0098】

上記の積層電極体を、上記のラミネートフィルム外装体内に収容し、端子30、40側の辺を溶着代10mmで溶着封止した。次いで、封止していない残りの1辺から非水電解質を注液し、溶着代を10mmとして残りの1辺を熱溶着により真空封止して、図1に示す構造のラミネート形非水二次電池を得た。図1中、a：70±1mm、b：15mm、c：25mm、d：10mm、e：143±1mm、f：158mm、g：5±0.1mm、である。非水電解質には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを50：50の割合（質量比）で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1mol/lの濃度で溶解し、芳香族化合物であるビフェニルを2質量%、ビニレンカーボネートを0.5質量%、ホスファゼン系化合物であるホスライトを5質量%添加し、更に、ゲル化剤である脂環エポキシアクリルを2質量%添加したものをを用いた。

10

【0099】

上記のラミネート形非水二次電池について、70℃で15時間保存し、ゲル化剤をポリマー化して非水電解質をゲル状とした。その後、室温まで冷却し、化成工程として、0.8A（0.2C）の定電流および4.2Vの定電圧にて満充電にした後、0.8Aの定電流により3Vまで放電した。

【0100】

実施例2

20

3辺を溶着して封止するタイプのラミネートフィルム外装体を用いた以外は、実施例1と同様にして、図3に示す構造のラミネート形非水二次電池を作製した。なお、使用したラミネートフィルム外装体に係るラミネートフィルムの層構成は、実施例1で用いたラミネートフィルム外装体に係るラミネートフィルムと同じである。実施例2の電池は、図3中、h：90±1mm、i：15mm、j：25mm、k：10mm、l：143±1mm、m：158mm、n：10mm、o：5±0.1mm、である。

【0101】

実施例3

セパレータと正極シートの一体化物7枚と負極シート8枚とを用いて積層電極体を作製し、この積層電極体を用いた以外は、実施例2と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。実施例3の電池は、図3中、o：2.6±0.1mmであり、その他のサイズは実施例2と同じである。

30

【0102】

実施例4

セパレータと正極シートの一体化物4枚と負極シート5枚とを用いて積層電極体を作製し、この積層電極体を用いた以外は、実施例2と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。実施例4の電池は、図3中、o：1.6±0.1mmであり、その他のサイズは実施例2と同じである。

【0103】

比較例1

40

セパレータと正極シートの一体化物2枚と負極シート3枚とを用いて積層電極体を作製し、この積層電極体を用いた以外は、実施例2と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。比較例1の電池は、図3中、o：1.0±0.1mmであり、その他のサイズは実施例2と同じである。

【0104】

比較例2

セパレータと正極シートの一体化物1枚と負極シート2枚とを用いて積層電極体を作製し、この積層電極体を用いた以外は、実施例2と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。比較例2の電池は、図3中、o：0.6±0.1mmであり、その他のサイズは実施例2と同じである。

50

【0105】

実施例1～4および比較例1～2の電池について、下記方法により、電池容量（初期容量）を測定し、更にこの初期容量を用いて出力密度を算出した。これらの結果を、電池外に露出している封止樹脂の面積 A （ cm^2 ）と電池容量 C （ mAh ）との比 A/C と併せて表1に示す。

【0106】

実施例1～4および比較例1～2の電池について、 $0.2C$ （ $0.8A$ ）で $4.2V$ まで充電を行う定電流充電および $4.2V$ での定電圧充電を行い（定電流充電と定電圧充電との充電時間の総計：6.5時間）、 $0.2C$ で $3V$ まで放電して放電容量を求め、この放電容量を初期容量とした。出力密度は、上記の初期容量（ Ah ）に電池作動時の平均電圧（ $3.8V$ ）を乗じて出力（ Wh ）を算出し、更にこの出力を電池の体積（ L ）で除して求めた。

【0107】

また、実施例1～4および比較例1～2の電池について、電池寿命特性として、電池容量維持率および直流抵抗（ DCR ）増加率を測定した。電池容量維持率および DCR 増加率は、実施例1～4および比較例1～2の電池を、 $0.2C$ （ $0.8A$ ）で $4.2V$ まで充電を行う定電流充電および $4.2V$ での定電圧充電（定電流充電と定電圧充電との充電時間の総計：6.5時間）の後、 50°C で所定日数貯蔵し、その後に $0.2C$ で $3V$ まで放電させたときの放電容量および DCR を求め、初期状態（貯蔵前）での放電容量および DCR との比から、所定日数貯蔵後の容量維持率（ $\%$ ）および DCR 増加率（ $\%$ ）を求めた。容量維持率の結果を図9に、 DCR 増加率の結果を図10に、それぞれ示す。

【0108】

【表1】

	初期容量（Ah）	A/C	出力密度（ Wh/L ）
実施例1	4.0	$1/285$	304
実施例2	4.0	$1/112$	237
実施例3	2.0	$1/56$	230
実施例4	1.2	$1/30$	217
比較例1	0.6	$1/16$	182
比較例2	0.3	$1/8$	140

【0109】

実施例1～4の電池は、比較例1、2の電池に比べて、貯蔵日数経過後の容量維持率が高く、 DCR 増加率が低くなっており、優れた寿命特性および信頼性を有している。また、表1から分かるように、実施例1～4の電池は出力密度（エネルギー密度）の点でも、比較例1、2の電池に比べて優れている。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】本発明のラミネート形非水二次電池の第1の態様の一例を示す模式図である。

【図2】図1の側面の一部拡大図である。

【図3】本発明のラミネート形非水二次電池の第2の態様の一例を示す模式図である。

【図4】本発明のラミネート形非水二次電池の好適例における正極シートをセパレータに収容した状況を示す平面模式図である。

【図5】本発明のラミネート形非水二次電池の好適例における正極シートをセパレータに収容した状況を示す平面模式図である。

【図 6】本発明のラミネート形非水二次電池の好適例における積層電極体の構成を示す平面模式図である。

【図 7】本発明のラミネート形非水二次電池の好適例における積層電極体の構成を示す平面模式図である。

【図 8】実施例 1 のラミネートフィルム外装体の製造方法を説明するための断面模式図である。

【図 9】実施例および比較例のラミネート形非水二次電池の、貯蔵日数に対する容量維持率の結果を示すグラフである。

【図 10】実施例および比較例のラミネート形非水二次電池の、貯蔵日数に対する直流抵抗増加率の結果を示すグラフである。

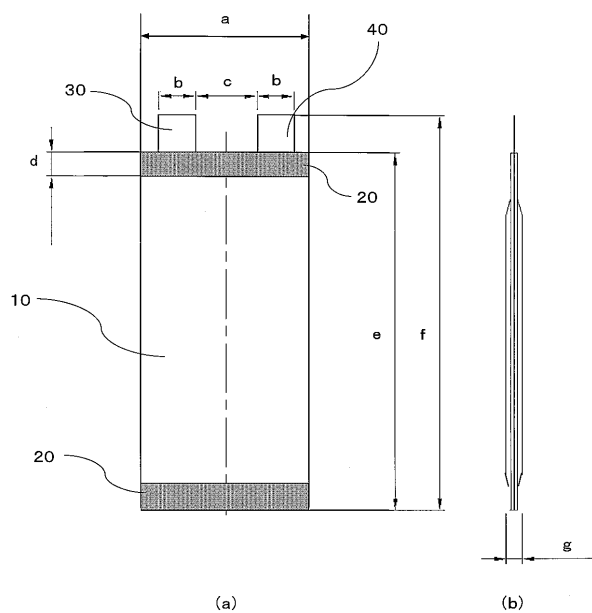
10

【符号の説明】

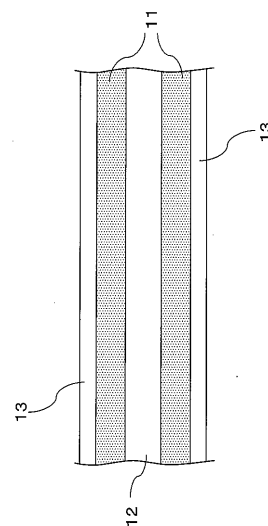
【0 1 1 1】

- 1 0、1 4 ラミネートフィルム外装体
- 2 0 封止部
- 3 0 正極端子
- 4 0 負極端子

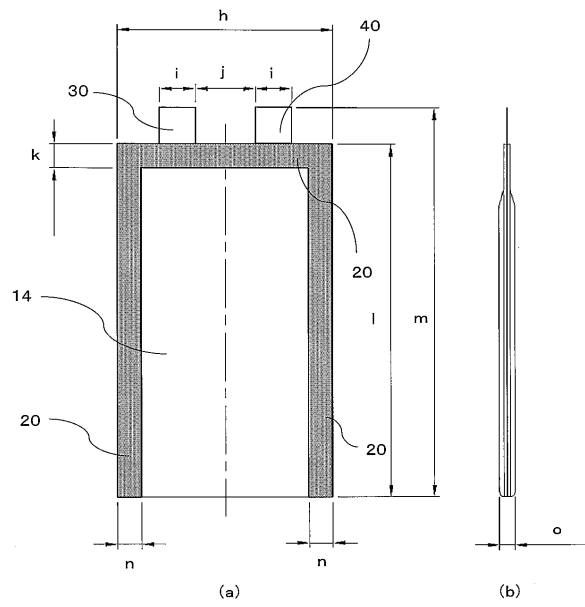
【図 1】



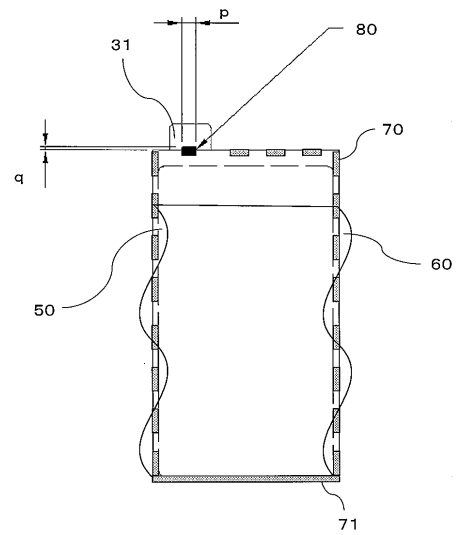
【図 2】



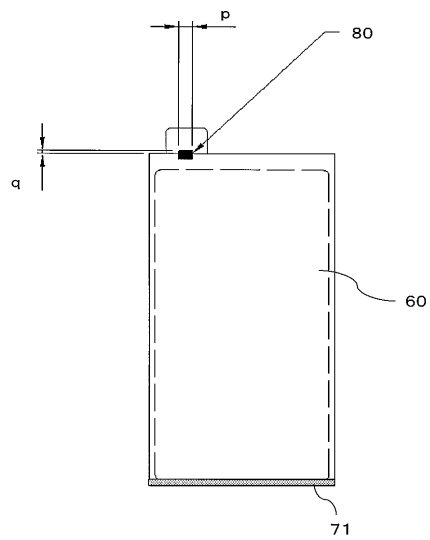
【図 3】



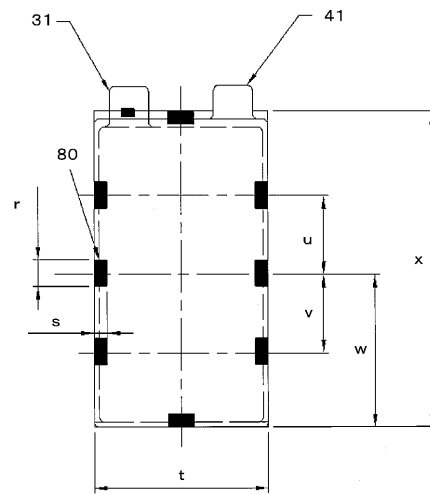
【図 4】



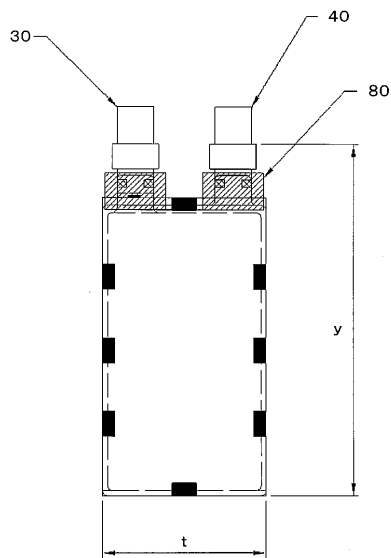
【図 5】



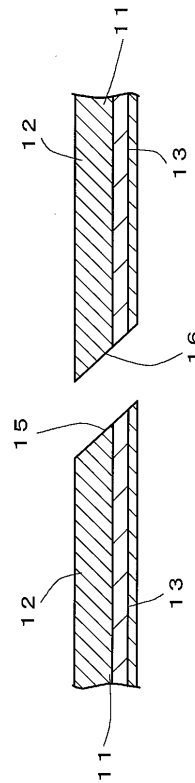
【図 6】



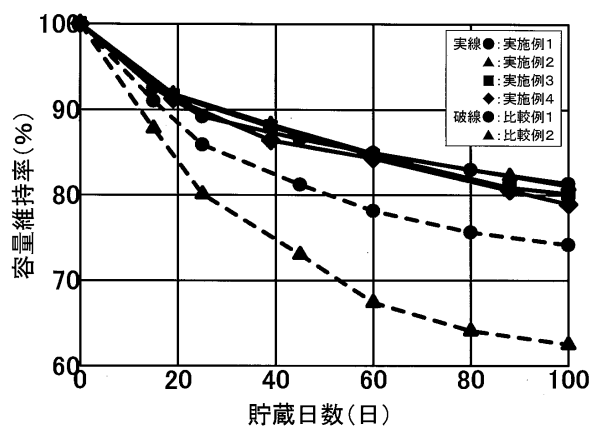
【図 7】



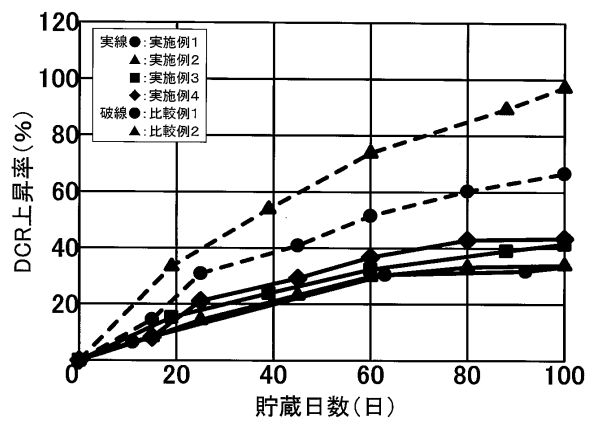
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-055154 (JP, A)
特開2000-306606 (JP, A)
国際公開第00/025373 (WO, A1)
特開平11-297280 (JP, A)
国際公開第99/060652 (WO, A1)
実開平03-084554 (JP, U)
特開2005-285681 (JP, A)
特開2001-102090 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/02
H01M 10/05-10/0587