

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-296256

(P2004-296256A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z 5HO 1 1
HO 1 M 2/02	HO 1 M 2/02	K 5HO 1 7
HO 1 M 2/22	HO 1 M 2/22	D 5HO 2 2
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	C 5HO 2 9
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/02	D 5HO 5 0

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-86799 (P2003-86799)  
 (22) 出願日 平成15年3月27日 (2003.3.27)

(71) 出願人 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100083161  
 弁理士 外川 英明  
 (72) 発明者 稲垣 浩貴  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内  
 (72) 発明者 高見 則雄  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内  
 Fターム(参考) 5H011 AA13 CC02 CC06 CC10  
 5H017 AA03 AS02 CC01 CC05 EE05  
 HH05  
 5H022 AA09 AA18 CC12 EE04  
 最終頁に続く

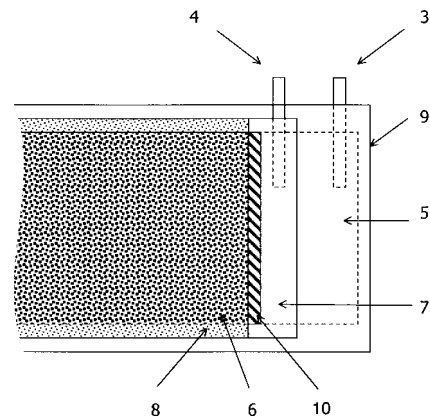
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 過充電時の安全性、信頼性を向上させることが可能な非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 外装材と、前記外装材内に収納される正極活物質が担持された正極と、負極活物質が担持された負極と、セパレータ9と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体7と、前記集電体に担持されると共に、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含有する負極層8とを含み、前記負極集電体7の一部と、正極活物質層6がセパレータ9を介して対向する。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

外装材と、この外装材内に収納される正極活物質層が担持された正極と、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる負極集電体の表面に担持され、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の負極活物質層を有する負極と、前記正極及び前記負極の間に介在し非水電解質が保持されたセパレータとを具備する非水電解質二次電池において、前記負極集電体における表面に前記負極活物質層が形成されていない領域が前記セパレータを介して前記正極活物質層と対向することを特徴とする非水電解質二次電池。

**【請求項 2】**

前記正極の電気容量が前記負極の電気容量よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

10

**【請求項 3】**

前記負極活物質層は、リチウムの電極電位に対して 0.4 V 以上の電位でリチウムを吸蔵することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 4】**

負極活物質は、チタン酸リチウムあるいは硫化鉄であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 5】**

前記外装材は、樹脂層を含有するシートから構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

20

**【請求項 6】**

外装材と、前記外装材内に収納される正極活物質層が担持された正極と、金属の負極集電体の表面に担持され、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の負極活物質層を有する負極と、前記負極に接続されアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるリードと、前記正極及び前記負極の間に介在し非水電解質が保持されたセパレータとを具備する非水電解質二次電池において、前記リードの一部が前記セパレータを介して前記正極活物質層と対向することを特徴とする非水電解質二次電池。

**【請求項 7】**

前記正極の電気容量が前記負極の電気容量よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

30

**【請求項 8】**

前記負極活物質層は、リチウムの電極電位に対して 0.4 V 以上の電位でリチウムを吸蔵することを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 9】**

負極活物質は、チタン酸リチウムあるいは硫化鉄であることを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 10】**

前記外装材は、樹脂層を含有するシートから構成されることを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

40

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、負極集電体にアルミニウムあるいはアルミニウム合金を用いた非水電解質電池に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、高エネルギー密度を有することから、一体型ビデオカメラ、CDプレーヤー、MDプレーヤー、パソコン、携

50

帯情報データ端末機、携帯電話等のコードレスの携帯型電子機器の電源として注目されている。

【0003】

特に、非水電解液二次電池は電解液の電位窓が広く取れ、単セルで高電圧を取り出すことができるため、小型、軽量の携帯電子機器の電源として需要が伸びている。

【0004】

前記非水電解液二次電池は、単セルの形態で使用されるほかに直列および/または並列に接続した組電池として使用されている。このような組電池は、高電圧・高容量であるために、その充電器には高出力の電源が通常使用されている。高出力の電源を有する充電器で組電池を充電すると、過充電を生じ易くなる。

10

【0005】

このようなことから、過充電時の安全性確保のために電池内部に各種の保護素子が設けられている。例えば、(特許文献1)には、過充電時の発熱を利用して電流を遮断する安全機構では、通電によるジュール発熱や過充電時の電解液の分解反応熱などにより素子が高温になった時点で電流遮断機構が動作するが、充電の電流値や電池の内部抵抗によりジュール発熱が変動し、作動タイミングが不揃いになる。

【0006】

特に、発熱を利用して電流を遮断する安全機構を有する二次電池を使用して組電池を構成、例えば3直、3パラの合計9個の二次電池を組み合わせた場合、組電池の中心部に位置する電池ほど周囲の電池からの発熱の影響を受けて温度が高くなる。このため、この電池が優先的に安全機構が作動する。その結果、電流パスはこの電池と並列接続になる左右の電池を流れ、いずれかが同様に安全機構が作動するという挙動が起こる。つまり、単電池毎に安全機構の作動にばらつきを生じ、漏液やガス噴出に至るケースが起こって信頼性の低下を招く。

20

【0007】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、過充電時の安全性、信頼性を向上させることが可能な非水電解質電池を提供しようとするものである。

【0008】

【特許文献1】

特開平1-197963号公報

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従来非水電解質電池では、通電によるジュール発熱や過充電時の電解液の分解反応熱などにより素子が高温になった時点で電流遮断機構が動作するが、充電の電流値や電池の内部抵抗によりジュール発熱が変動し、作動タイミングが不揃いになる。つまり、単電池毎に安全機構の作動にばらつきを生じ、漏液やガス噴出に至るケースが起こって信頼性の低下を招く。

【0010】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、過充電時の安全性、信頼性を向上させることが可能な非水電解質電池の提供を課題とする。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1に係る非水電解質二次電池は、外装材と、この外装材内に収納される正極活物質層が担持された正極と、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる負極集電体の表面に担持され、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質層を有する負極と、前記正極及び前記負極の間に介在し非水電解質が保持されたセパレータとを具備する非水電解質二次電池において、前記負極集電体における表面に前記負極活物質層が形成されていない領域が前記セパレータを介して前記正極活物質層と対向することを特徴とする。

【0012】

50

また、請求項 6 に係る非水電解質二次電池は、外装材と、前記外装材内に収納される正極活物質層が担持された正極と、金属の負極集電体の表面に担持され、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の負極活物質層を有する負極と、前記負極に接続されアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるリードと、前記正極及び前記負極の間に介在し非水電解質が保持されたセパレータとを具備する非水電解質二次電池において、前記リードの一部が前記セパレータを介して前記正極活物質層と対向することを特徴とする。

【0013】

過充電状態になると、正極活物質層に対向するアルミニウムまたはアルミニウム合金の負極集電体、あるいは正極活物質層に対向するアルミニウムまたはアルミニウム合金の負極リードは、正極や電解液より供給されるリチウムと反応し、リチウムアルミニウム合金を形成する。この合金がアルミニウムに比べて高比抵抗層となるために、電流遮断が確実に生じ、組電池の場合には作動タイミングが揃うことになる。

10

【0014】

さらに、請求項 1 及び請求項 6 に係る非水電解質二次電池は、前記正極の電気容量が前記負極の電気容量よりも大きい事、前記負極活物質層は、リチウムの電極電位に対して 0.4 V 以上の電位でリチウムを吸蔵することを特徴とする事、負極活物質が、チタン酸リチウムあるいは硫化鉄であることを特徴とする事、前記外装材が、樹脂層を含有するシートから構成される事がより望ましい。

【0015】

20

【発明の実施の形態】

本発明に係る非水電解質二次電池は、外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納される非水電解質とを具備する。

【0016】

前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体と、前記集電体に担持され、かつリチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の負極活物質を含有する負極層とを備える。

【0017】

前記非水電解質には、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、前記液状非水電解質と高分子材料を複合化したゲル状電解質、または電解質と高分子材料を複合化した固体電解質を使用することができる。前記電解質及び前記有機溶媒には、後述する液状非水電解質の欄で説明するものを使用することができる。また、前記高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエチレンオキサイド (PEO) 等を挙げることができる。

30

【0018】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池の一例を詳細に説明する。

この非水電解質二次電池は、正極と負極の間にセパレータを介在した電極群と、前記電極群に含浸される液状非水電解質と、前記電極群が収納される外装材とを具備する。

【0019】

以下、正極、負極、セパレータ、液状非水電解質及び外装材について説明する。

40

1) 正極

この正極は、正極集電体と、前記正極集電体の片面もしくは両面に担持され、活物質及び結着剤を含む正極層とを有する。

前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば、 $LiNiO_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば、 $LiCoO_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 、但し、モル比  $x$  は  $0 < x < 1$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば、 $LiMn_xCo_{0.1-x}O_2$ 、但し、モル比  $x$  は  $0 < x < 1$ )、バナジウム酸化物 (例えば、 $V_2O_5$ ) などが挙げられる。また、前記正極活物質として、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系

50

ポリマー材料などの有機材料を使用しても良い。正極活物質のうちより好ましいのは、高い電池電圧が得られるリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば、 $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ) である。

【0020】

前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム等を用いることができる。

前記正極層は、さらに導電剤を含んでいてもよい。かかる導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。 10

【0021】

正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 80 ~ 95 重量%、導電剤 3 ~ 20 重量%、結着剤 2 ~ 7 重量% の範囲にすることが好ましい。

【0022】

前記正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物をアルミニウム箔などの集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。

2) 負極

この負極の集電体は、アルミニウムまたはアルミニウム合金である。前記アルミニウム合金としては、Mg、Mn、Cr、Zn、Si、Fe 及び Ni よりなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を含有するものが好ましい。かかるアルミニウム合金からなる集電体は、強度を向上することができるため、厚さを薄くすることが可能になる。 20

【0023】

前記集電体は、多孔質構造 (例えばメッシュ) にしても良いし、無孔 (例えば、箔) でも良い。

【0024】

前記集電体の厚さは、5 ~ 50  $\mu\text{m}$  の範囲内にすることが好ましい。

前記集電体の片面もしくは両面に、リチウムを吸蔵放出する金属または合金と、リチウムを吸蔵放出する化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の負極活物質を含有する負極層が担持される。 30

【0025】

前記金属または合金としては、例えば、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si 及び Se よりなる群から選択される 1 種類以上の元素を含有するものを挙げることができる。中でも、Sb、Bi、SnSb、 $\text{CoSb}_x$  (但し、モル比  $x$  は  $0 < x < 3$ )、 $\text{NiSb}_x$  (但し、モル比  $x$  は  $0 < x < 3$ )、 $\text{FeSb}_x$  (但し、モル比  $x$  は  $0 < x < 3$ ) が好ましい。

【0026】

前記化合物としては、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、Se、B、S、C 及び N よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含有するものを挙げることができる。かかる化合物としては、例えば、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co 及び Si よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の金属の酸化物、前記少なくとも 1 種類の金属の硫化物、前記少なくとも 1 種類の金属の窒化物、前記少なくとも 1 種類の金属の硫化物、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、Se、B、S 及び N よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素の炭素化合物、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、B、S 及び N よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素のセレン化合物等を挙げることができる。前記金属酸化物としては、 $\text{SnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$  が好ましい。前記金属硫化物としては、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{2-y}\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{MnS}_2$  が好ましい。前記金属窒化物としては、 $\text{Li}_3$  . 40

$z C o_x N$  (但し、モル比  $x$  は  $0 < x < 3$ )、 $L i_7 M n N_4$  が好ましい。前記炭素化合物としては、 $B C N$ 、 $B_{1-y} C_y$  (但し、モル比  $y$  は  $0 < y < 1$ ) が好ましい。前記セレン化合物としては、 $V S e_2$  が好ましい。

#### 【0027】

前記負極活物質は、 $L i$  の電極電位に対して  $0.4 V$  以上の電位でリチウムを吸蔵することが好ましい。リチウム吸蔵電位が  $0.4 V$  より低くなると、リチウムアルミニウム合金の形成反応が進行し易くなって集電体の微粉化を生じる恐れがある。負極活物質のリチウム吸蔵電位 ( $L i$  の電極電位に対する) は、 $0.4 V \sim 3 V$  の範囲内にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は  $0.4 V \sim 2 V$  である。

#### 【0028】

このような観点から、本発明に用いる負極活物質は、チタン酸リチウム、あるいは硫化鉄であることが好ましい。

#### 【0029】

前記負極は、例えば、負極活物質、導電材及び結着剤を溶媒の存在下で混合し、得られたスラリーを集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製される。

#### 【0030】

前記導電材としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。集電体とリチウムとの反応に与える影響はほとんどない。前記導電材の配合割合は、前記負極活物質 100 重量部に対して  $3 \sim 20$  重量部の範囲内にすることが好ましい。

#### 【0031】

前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム等を用いることができる。

#### 3) セパレータ

セパレータには多孔質セパレータを用いる。

多孔質セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルローズ、またはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を挙げることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

#### 4) 液状非水電解質

この液状非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される。前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム ( $L i C l O_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $L i P F_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $L i B F_4$ )、六フッ化砒素リチウム ( $L i A s F_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $L i C F_3 S O_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミトリチウム [ $L i N (C F_3 S O_2)_2$ ] などのリチウム塩が挙げられる。

#### 【0032】

前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF) などの環状エーテル、ジメトキシエタン (DME) などの鎖状エーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン (BL) 等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独または 2 種以上の混合物の形態で用いることができる。

#### 【0033】

前記有機溶媒のうち好ましい混合溶媒としては、EC と PC、EC と BL、EC と PC と VC、EC と BL と VC、EC と PC と BL、EC と PC と BL と VC を挙げることができる。中でも、EC と PC、EC と BL、EC と PC と BL が好ましく、この場合、有機溶媒中の BL の体積比率を 50 体積% 以上にすることが望ましい。

#### 5) 外装材

この外装材は、例えば、金属板、樹脂層を有するシート等から形成することができる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

前記金属板は、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。前記金属板の厚さは、0.05～0.25mmの範囲内にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は0.05～0.2mmである。

## 【0035】

前記シートとしては、金属層と、前記金属層を被覆する樹脂層とから構成されることが好ましい。前記シートの厚さは、0.05～0.25mmの範囲内にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は0.05～0.2mmである。前記金属層は、厚さが0.01～0.15mmのアルミニウム箔から形成することが好ましい。一方、前記樹脂層は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂から形成することができる。前記樹脂層は、

10

## 【0036】

本発明に係る非水電解質二次電池の一例を図1に示す。

## 【0037】

図1は本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

電極群1は、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回した構造を有する。

## 【0038】

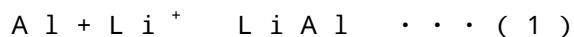
前記電極群1は、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回した後、加熱プレスを施すことにより作製される。

20

## 【0039】

本発明では、負極集電体であるアルミニウムあるいはアルミニウム合金の一部、あるいは負極リードであるアルミニウムあるいはアルミニウム合金の一部がセパレータを介して正極活物質と対向することを特徴としている。このような構造にすることによって、電池が過充電になった場合、正極活物質と対向するアルミニウム(合金)製の負極集電体あるいは負極リードが負極電位0.3V(対Li)付近で選択的に反応し、以下の式(1)の反応が生じ、リチウム-アルミニウム合金に変質する。

## 【0040】



変質したリチウム-アルミニウム合金は、変質前のアルミニウムに比べて、電気抵抗が大きい。このように、過充電時に、負極集電対あるいは負極リードが高抵抗体に変化することによって、電流を低減・遮断させることができる。この結果、過充電に対しても安全で信頼性の高い電池を提供することができる。

30

## 【0041】

このとき、正極の電気容量を負極の電気容量より大きくすることで、過充電時に(1)式によるリチウムアルミ合金が形成しやすくなり、本発明の効果はより高まる。一方で、この比率が大きくなりすぎると、正極の容量が下がり、電池容量の低下に繋がる。したがって、本発明では、正極の電気容量に対する負極の電気容量の比(正極/負極)を1.0より大きく1.5以下にすることが好ましく、更には1.05以上1.25以下にすることが好ましい。

40

## 【0042】

液状非水電解質は、前記電極群1に含浸されている。このような電極群1は、例えば樹脂層を含むシート製の袋形状をなす外装材2内に収納されている。帯状の正極リード3は、一端が電極群1の正極に接続され、かつ他端が外装材1から延出されている。一方、帯状の負極リード4は、一端が電極群1の負極に接続され、かつ他端が外装材1から延出されている。

## 【0043】

なお、前述した図1においては、電極群における正極、負極及びセパレータの一体化を加熱プレスによって行ったが、接着性を有する高分子により正極、負極及びセパレータを一体化させることができる。

50

## 【0044】

本発明に係る二次電池によれば、高容量を得ることができると共に、過放電サイクルにおいても長寿命を維持することができる。

すなわち、負極の集電体としてアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるものを用いると、過放電状態におかれても前記集電体が溶解しないため、0Vまでの過放電が繰り返されても良好なサイクル特性を得ることができる。

## 【0045】

また、本発明に係る二次電池において、前記外装材として樹脂層を含むシートを用いることによって、前記負極の集電体が軽量のアルミニウムまたはアルミニウム合金から形成されていることに併せ、外装材を軽量にすることができるため、二次電池を軽量にすることができ、重量エネルギー密度を向上させることができる。特に、前記シートを、厚さが0.01~0.15mmのアルミニウム箔と前記アルミニウム箔の片面もしくは両面に形成される樹脂層とから構成することによって、二次電池をより軽量にすることができると共に、過放電サイクルにおける外装材の溶解や腐食を防止することができる。

10

## 【0046】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

## (実施例1)

## &lt;正極の作製&gt;

まず、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )粉末91重量%、アセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)4重量%をN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーとし、このスラリーを15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し後、乾燥し、プレスすることにより電極密度が3.0g/cm<sup>3</sup>の正極を作製した。

20

## &lt;負極の作製&gt;

負極活物質として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と、導電材として黒鉛と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを重量比90:5:5になるようにN-メチルピロリドン(NMP)溶液に加えて混合し、得られたスラリーを厚さが15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより負極を作製した。

30

## &lt;電極群の作製&gt;

前記正極、厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製の多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、前記セパレータの順番に積層した後、渦巻き状に捲回した。このとき、図2に示すように負極集電対の一部をセパレータを介して正極活物質に対向させた。以下の図中の符号の説明には、図1と同一部分は同一番号を付し、その詳細な説明を省略している。ここで、5は正極集電体、6は正極活物質層(大きな黒点でハッチングされた領域及び斜線のハッチングがされた領域)、7は負極集電体、8は負極活物質層(小さな黒点で囲まれた領域)、9はセパレータである。負極集電体7における表面に負極活物質層8が形成されていない領域(負極集電体7でハッチングされていない領域と斜線のハッチングがされた領域)がセパレータ9を介して正極活物質層6と対向する。リチウムアルミニウム合金層10(斜線のハッチングがされた領域)は、負極集電体7における負極活物質層8が形成されていない領域と正極活物質層6と対向する領域に形成されている。

40

## 【0047】

次いで、これを90 $^{\circ}$ で加熱プレスすることにより、幅が30mmで、厚さが3.0mmの偏平状電極群を作製した。得られた電極群を、厚さが40 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔と前記アルミニウム箔の両面に形成されたポリプロピレン層とから構成された厚さが0.1mmのラミネートフィルムからなるパックに収納し、80 $^{\circ}$ で24時間真空乾燥を施した。

## &lt;液状非水電解質の調製&gt;

エチレンカーボネート(EC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)の混合溶媒(体積比率25:75)に電解質としての四フッ化ホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )を1.5mol/L溶解することにより液状非水電解質(非水電解液)を調製した。

50



## 【0048】

前記電極群を収納したラミネートフィルムパック内に前記液状非水電解質を注入した後、前記パックをヒートシールにより完全密閉し、前述した図1に示す構造を有し、幅が35mmで、厚さが3.2mm、かつ高さが65mmの非水電解質二次電池を製造した。この電池の正極の電気容量は負極の電気容量よりも大きく1.1倍で形成されている。

## (実施例2)

正極厚さ25 $\mu$ mのポリエチレン製の多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、前記セパレータの順番に積層した後、図3に示すように負極リードの一部を正極活物質に対向させた以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を製造した。この図3では、図2と同一部分は同一番号を付しその詳細な説明を省略している。この図においても実施例1と同様に形成される場所こそ異なるが、アルミニウムのリード4の表面がセパレータ9を介して正極活物質層6と対向する領域にリチウムアルミニウム合金10が形成される。このアルミニウム合金10がアルミニウムと比較して高抵抗であるために、電池の過充電耐性を改善することが可能になり、過充電時の安全性、信頼性の高い非水電解質電池を提供できる。

10

## (比較例1)

負極集電体および負極リードをセパレータを介して正極活物質に対向させることなく、電極群を捲回し、実施例1と同様な非水電解質二次電池を製造した。

## 【0049】

実施例1、2および比較例1の電池に対して、3C電流-10Vの過充電試験を行った。その結果、実施例1、2の電池では、発熱のみで、安全に試験が終了したのに対して、比較例1の電池では、ガス噴出・発火に到った。実施例1および比較例1を過充電試験したときの、充電時間と電池電圧・電流の関係を図4に示す。

20

## 【0050】

このように、本発明の電池構造を採用することで、過充電時の安全性が改善されることが分かった。

## (実施例3)

正極活物質にリチウムニッケル酸化物(LiNiO<sub>2</sub>)を用いる以外、実施例1と同様な非水電解質二次電池を作製した。

## (比較例2)

負極集電体および負極リードをセパレータを介して正極活物質に対向させることなく、電極群を捲回し、実施例3と同様な非水電解質二次電池を製造した。

30

## (実施例4)

正極活物質にリチウムニッケルコバルト酸化物(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)を用いる以外、実施例1と同様な非水電解質二次電池を作製した。

## (比較例3)

負極集電体および負極リードをセパレータを介して正極活物質に対向させることなく、電極群を捲回し、実施例4と同様な非水電解質二次電池を製造した。

## (実施例5)

正極活物質にリチウムニッケルコバルトアルミ酸化物(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>)を用いる以外、実施例1と同様な非水電解質二次電池を作製した。

40

## (比較例4)

負極集電体および負極リードをセパレータを介して正極活物質に対向させることなく、電極群を捲回し、実施例5と同様な非水電解質二次電池を製造した。

## (実施例6)

負極活物質に硫化鉄(FeS)を用いる以外、実施例1と同様な非水電解質二次電池を作製した。

## (比較例5)

負極集電体および負極リードをセパレータを介して正極活物質に対向させることなく、電極群を捲回し、実施例6と同様な非水電解質二次電池を製造した。

50

## 【 0 0 5 1 】

実施例 3 ~ 6、比較例 2 ~ 5 の電池に対して、3 C 電流 - 1 0 V の過充電試験を行った。その結果、実施例 3 ~ 6 の電池では、発熱のみで、安全に試験が終了したのに対して、比較例 2 ~ 5 の電池では、ガス噴出・発火に到った。

## 【 0 0 5 2 】

このように、本発明の電池構造を採用することで、過充電時の安全性が改善されることが分かった。

## 【 0 0 5 3 】

なお、前記実施例では、薄型ラミネートタイプの電池を例にして説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、円筒型、コイン型、扁平型、ペーパー型の二次電池にも同様に適用することができる。

10

## 【 0 0 5 4 】

## 【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金の負極集電体と正極活物質間、アルミニウムまたはアルミニウム合金リード負極集電体間には、充電の電流値や電池の内部抵抗によりジュール発熱によってリチウムアルミニウム合金が形成され、この合金がアルミニウムに比べて高比抵抗層となるために、電流遮断が確実に生じ、組電池の場合には作動タイミングが揃うことになる。従って、電池の過充電耐性を改善することが可能になり、過充電時の安全性、信頼性の高い非水電解質電池を提供できる。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図である。

【 図 2 】実施例 1 の電池構造を示した模式図である。

【 図 3 】実施例 2 の電池構造を示した模式図である。

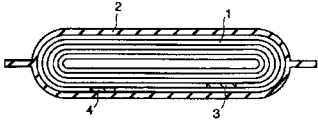
【 図 4 】実施例 1 および比較例 1 の過充電試験における試験時間と電池電圧・電流との関係を示した図である。

## 【 符号の説明 】

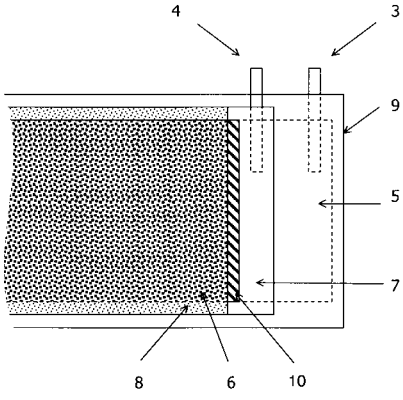
- 1 ... 電極群
- 2 ... 外装材
- 3 ... 正極リード
- 4 ... 負極リード
- 5 ... 正極集電体
- 6 ... 正極活物質層
- 7 ... 負極集電体
- 8 ... 負極活物質層
- 9 ... セパレータ
- 1 0 ... リチウムアルミ合金

30

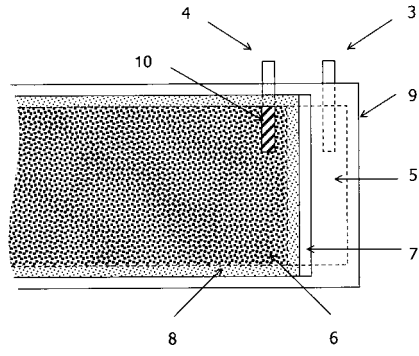
【図1】



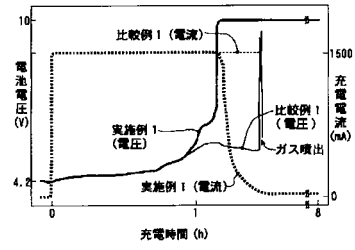
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 4/66

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/66

テーマコード(参考)

A

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AL01 AL02 AL03 AL04 AL12 AM03  
AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ14 DJ02 DJ05 DJ07 EJ04 EJ12  
HJ12 HJ18  
5H050 AA03 AA15 BA17 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09 CB01 CB02  
CB03 CB05 CB12 DA03 DA04 DA20 EA09 EA10 EA24 FA05  
HA12 HA18