

(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2014-199714

(P2014-199714A)

(43) 公開日 平成26年10月23日 (2014. 10. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 4	5 H O 5 O
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-173518 (P2011-173518)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成23年8月9日 (2011.8.9)		パナソニック株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	遠藤 一樹
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		Fターム (参考)	5H050 AA15 BA17 CA01 CA08 CA09
			CB03 CB07 CB08 CB11 DA03
			DA09 EA12 FA02 FA12 HA04

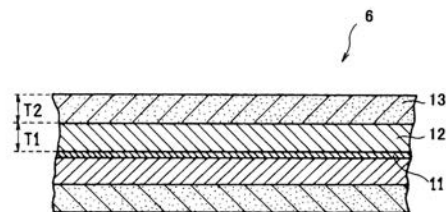
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極およびその非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 釘のような異物が刺さるような内部短絡の場合、主活物質層表面に絶縁性を担う層が配置されていたとしても、負極に大きな応力がかかるため、集電体と主活物質層との密着性が不十分となり、集電体表面から主活物質層と絶縁性を担う層と一緒に剥離して集電体が露出しやすく、このために絶縁性が確保し難い。

【解決手段】 絶縁性を担う層に若干の導電性を持たし、高抵抗層として、集電体表面側に配置した負極を用いるようにする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、前記集電体の表面に形成された第 1 層と、前記第 1 層上に積層された第 2 層を備え、前記第 1 層には無機固体酸化物粒子を含み、前記第 2 層には炭素材料を含み、前記第 1 層の厚みを T_1 とし、前記第 2 層の厚みを T_2 とすると、 T_2 が T_1 より厚いことを特徴とする、非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】

前記第 1 層の厚み T_1 と、前記第 2 層の厚み T_2 との比 T_1 / T_2 が、 0.15 以上 0.55 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 3】

前記無機固体酸化物粒子は、スピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムである、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】

前記第 1 層の厚み T_1 が、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極を用いた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用負極に関し、詳しくは、安全性が改良された非水電解質二次電池用負極に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器および車載用電源などに用いる二次電池に対する高エネルギー密度化が要求されており、この観点から高エネルギー密度化が可能な非水電解質二次電池が広く普及している。非水電解質二次電池は、正極、負極、これらの間に介在するセパレータおよび非水電解質を具備する。正極、負極およびセパレータは、捲回されて電極群を構成しているものが多い。

【0003】

一般的に電池の内部で比較的抵抗値が低い短絡が発生した場合、短絡点に大電流が集中して流れるため、電池の発熱が加速して過熱に至ることがある。エネルギー密度の高いリチウムイオン電池ではこのような現象を回避するために、製造上の観点のほかに、電池構成上の観点からも様々な安全対策がなされている。

【0004】

一般的には、電池が内部短絡を起こしたときの発熱により、細孔が閉塞してイオン電流の遮断を行うシャットダウン機能が付与されたセパレータが用いられている。シャットダウン機能により短絡電流が流れなくなり発熱が停止するというものであるが、短絡部の発熱が大きい場合、シャットダウンが機能する前にセパレータを溶融させてセパレータに大きな穴を開けるメルトダウンを引き起こす。メルトダウンにより正極と負極とが短絡すると、更なる過熱を引き起こし、場合によっては電池が発火又は発煙し非常に危険である。

【0005】

そこで、アルミナなどの無機酸化物フィラーと水溶性高分子からなる多孔膜を、活物質層上に形成する技術が提案されている（特許文献 1 参照）。特許文献 1 の技術を用いれば、過熱環境下でも正負極間の絶縁を保つ能力が高いと考えられる。

【0006】

さらに、リチウムを吸蔵・放出可能なリチウムチタン複合酸化物からなる表面層を主負極層上に形成する技術が提案されている（特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平9-147916号公報

【特許文献2】特開2010-97720号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来の技術では表面側に短絡時の絶縁性を担う層を配置し集電体側に主活物質層を配置しているが、このような構成の負極を用いたとしても、釘などの大きな異物による極板の破壊を伴う内部短絡の際には、絶縁性を担う層が下層の主活物質層ともども集電体から剥離してしまう結果、絶縁効果が十分に発揮できない場合があった。

10

【0009】

言い換えると、釘のような異物が刺さるような内部短絡の場合、主活物質層表面に絶縁性を担う層が配置されていたとしても、負極に大きな応力がかかるため、集電体と主活物質層との密着性が不十分となり、集電体表面から主活物質層と絶縁性を担う層と一緒に剥離して集電体が露出しやすく、このために絶縁性が確保し難いことがわかった。しかし、集電体と主活物質層との間の密着性が十分に確保できるように主活物質層中の結着剤量を増やすと、リチウムイオンの受け入れ性が悪くなり、電池特性が著しく低下する。

【0010】

本発明の目的は、釘のような大きな異物が刺さって内部短絡が起こった場合でも電池温度の過度な上昇を抑制しうる、安全性に優れた負極およびその負極を備えた電池を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らが鋭意研究を行った結果、絶縁性を担う層に若干の導電性を持たし、高抵抗層として、集電体表面側に配置した場合、高抵抗層に適量の結着剤を含むことにより、負極に大きな応力がかかっても高抵抗層が集電体から剥離しにくく、結果として高抵抗性を保ち、安全性に優れることが明らかとなった。

【0012】

本発明の一局面は、集電体と、前記集電体の表面に形成された第1層と、前記第1層上に積層された第2層を備え、前記第1層には無機固体酸化物粒子を含み、前記第2層には炭素材料を含み、前記第1層の厚みを T_1 とし、前記第2層の厚みを T_2 とすると、 T_2 が T_1 より厚いことを特徴とする、非水電解質二次電池用負極に関する。

30

【0013】

本発明の他の局面は、上記負極を含む非水電解質二次電池に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の非水電解質二次電池用負極は、釘などの大きな異物による極板の破壊を伴う内部短絡が起きた際にも、無機固体酸化物粒子を含む第1層が集電体との結着性を維持しやすい。その結果、正負極間の高抵抗性が保ちやすく、電池温度の過度な上昇を抑制しうる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池用負極の断面図

【図2】本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の構成を概略的に示す縦断面図

【発明を実施するための形態】

【0016】

図1に、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の縦断面概念図を示す。負極6は、負極集電体11の表面に形成された第1層12および第1層12に積層された第2層13を備え、第1層12には無機固体酸化物粒子を含み、第2層13には炭素材料

50

を含み、第1層12の厚みを T_1 とし、第2層13の厚みを T_2 とすると、 T_2 が T_1 より厚い。

【0017】

第1層12に含む無機固体酸化物粒子には、アルミナ、シリカ、マグネシアなどリチウムイオンを吸蔵・放出しない絶縁性酸化物も使用できるが、リチウムイオン吸蔵時には電子伝導性を有する点などからスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムが特に好ましい。チタン酸リチウムは、リチウムイオンの受け入れ性が高く、電極の拡散抵抗を低減しやすい。更に、チタン酸リチウムは、リチウムイオンを吸蔵しない状態では導電性を有さず、炭素材料に比べて、熱安定性も高い。よって、内部短絡が発生した場合には、放電に伴い吸蔵していたリチウムイオンを放出することで導電性を失い絶縁層として機能するため、発熱も抑制される。典型的なスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムは、式： $Li_4Ti_5O_{12}$ で表される。ただし、一般式： $Li_xTi_{5-y}M_yO_{12+z}$ で表されるチタン酸リチウムも同様に用いることができる。ここで、Mは、バナジウム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン、ビスマス、ナトリウム、ガリウムおよび希土類元素よりなる群から選択された少なくとも1種であり、 x は合成直後または完全放電状態におけるチタン酸リチウムの値であって、 $3 \leq x \leq 5$ であり、 $0.005 \leq y \leq 1.5$ であり、 $-1 \leq z \leq 1$ である。

【0018】

第1層12には無機固体酸化物粒子のほかに、結着剤および導電材を含むことが好ましい。結着剤には、例えば、P V D F、P T F E、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴムまたはカルボキシメチルセルロースなどを使用可能である。また、結着剤には、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸およびヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体を用いてもよい。また、結着剤には、例えば、上記材料から選択された2種以上を混合して用いてもよい。結着剤の量は第1層12と集電体間の密着性を確保できれば特に限定されないが、無機固体酸化物粒子100重量部あたり、0.5～10重量部が好ましい。導電材は、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類であってもよく、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラックまたはサーマルブラックなどのカーボンブラック類であってもよく、炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維類であってもよく、フッ化カーボンであってもよい。導電材の量は特に限定されないが、第2層13と集電体間の導通をとりつつ、釘などの異物による短絡発生時には抵抗層として機能するために、無機固体酸化物粒子100重量部あたり、1～5重量部が好ましい。

【0019】

第2層13に含む炭素材料としては、例えば各種天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、各種人造黒鉛または非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。また、第2層13には珪素(Si)もしくは錫(Sn)などの単体、珪素化合物(例えば、珪素合金、珪素を含む固溶体)または錫化合物(例えば、錫合金、錫を含む固溶体)を含んでいてもよい。第2層13には結着剤を含むことが好ましい。第2層13には導電材を含んでもよい。第1層12と第2層13の積層方法は特に限定されないが、例えば、第1層12を塗工・乾燥により形成した後、第1層12表面に積層して塗工・乾燥してもよいし、吐出スリットを2つ以上具備したダイコーター等を用いて第1層12の塗料と第2層

10

20

30

40

50

1 3 の塗料とを同時に塗工した後乾燥させてもよい。

【0020】

第1層12の厚み T_1 が第2層13の厚み T_2 に対して相対的に厚くなりすぎると、負極全体のエネルギー密度が下がるとともに、第1層12中の結着剤が乾燥時に表層側にマイグレーションし集電体との密着性を損なうため、第2層13の厚み T_2 との比 T_1/T_2 は1より小さいことが必要である。第1層12の厚み T_1 は $1 \leq T_1 \leq 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 T_1 が $1 \mu\text{m}$ より小さいと短絡時の高抵抗性を損なう恐れがあり、 T_1 が $30 \mu\text{m}$ より大きいと集電体との密着性とエネルギー密度の点で好ましくない。

【0021】

負極集電体11は銅箔、銅合金箔またはニッケル箔が好ましい。集電体の厚さは、例えば $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるが、特に限定されない。

【0022】

本発明の負極と組み合わせる正極は、通常、正極集電体と、正極集電体に担持された正極合剤層とを備えている。正極合剤層は、正極活物質の他に、結着剤および導電剤などを含んでいればよい。正極活物質としては、リチウム複合金属酸化物を用いることができる。リチウム複合金属酸化物は、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb およびBのうち少なくとも1種)である。ここで、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示す x 値は、活物質作製直後の値であり、充放電により増減する。また、正極活物質は、上記リチウム複合金属酸化物中の金属元素の一部が異種元素で置換されたものであってもよい。さらに、正極活物質は、上記リチウム複合金属酸化物が金属酸化物、リチウム酸化物または導電剤などで表面処理されたものであってもよいし、上記リチウム複合金属酸化物の表面が疎水化処理されたものであってもよい。

【0023】

リチウムイオン伝導性を有する電解質層は、非水溶媒および非水溶媒に溶解するリチウム塩を含む。電解質層は、ポリオレフィン製の微多孔質フィルムをセパレータとして含んでもよく、この場合、微多孔質フィルムの細孔内に、リチウム塩が溶解した非水溶媒が含まれる。非水溶媒としては、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)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。リチウム塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiCl およびリチウムイミド塩が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【実施例】

【0025】

<実施例1>

(i) 負極の作製

(第1層)

スピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $3 \text{m}^2/\text{g}$) 2kg と、人造黒鉛(平均粒径 $10 \mu\text{m}$) 50g と、日本ゼオン(株)製のBM-400B(固形分40重量%の変性スチレン-ブタジエンゴムの分散液) 100g と、カルボキシメチルセルロース(CMC) 50g とを、適量の水とともに、双腕式練合機にて攪拌し、チタン酸リチウムを含む第1負極合剤スラリーを調製した。第1負極合剤スラリーを、厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥し、総厚が $30 \mu\text{m}$ となるように圧延して、第1層を形成した。すなわち、第1層の

10

20

30

40

50

厚さ (T_1) は、銅箔の片面あたり $10 \mu\text{m}$ 、第 1 層の密度は $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ とした。

【0026】

(第 2 層)

人造黒鉛 (平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$) 3 kg と、日本ゼオン (株) 製の BM-400B (固形分 40 重量%の変性スチレンーブタジエンゴムの分散液) 75 g と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 30 g とを、適量の水とともに、双腕式練合機にて攪拌し、黒鉛を含む第 2 負極合剤スラリーを調製した。第 2 負極合剤スラリーを、銅箔の両面に設けられた第 1 層の表面にそれぞれ塗布し、乾燥し、総厚が $160 \mu\text{m}$ となるように圧延して、第 2 層を形成した。すなわち、第 2 層の厚さ (T_2) は、銅箔の片面あたり $65 \mu\text{m}$ 、第 2 層の密度は $1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ とした。

10

【0027】

得られた極板を幅 58 mm 、長さ 750 mm に裁断し、負極を得た。この負極は、 $T_1 / T_2 = 0.15$ を満たす。

【0028】

(ii) 正極の作製

コバルト酸リチウム (LiCoO_2 、平均粒径 $10 \mu\text{m}$) 3 kg 、PVDF を 12 重量%含む N-メチルピロリドン (以下、NMP (N-methyl pyrrolidone)) 溶液 (商品名: PVDF #1320、(株)クレハ製) 1 kg 、アセチレンブラック 90 g および適量の NMP を双腕式練合機で攪拌し、正極合剤スラリーを調製した。正極合剤スラリーを、厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥し、総厚が $120 \mu\text{m}$ となるように圧延して、正極活物質層を形成した。得られた極板を幅 56 mm 、長さ 700 mm に裁断し、正極を得た。

20

【0029】

(非水電解質)

エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) との体積比 $1:1:1$ の混合溶媒に、1 モル/リットルの濃度で LiPF_6 を溶解させ、さらに全体の 3 重量%相当のビニレンカーボネートを添加して、非水電解質を得た。

【0030】

(電池の組立)

図 2 に示すような円筒型電池を作製した。

30

【0031】

上記の方法に従って作製された正極 5 と負極 6 との間にセパレータ 7 (厚み $20 \mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂の単層) を挟んで、正極 5 と負極 6 とセパレータ 7 とを捲回した。これにより、電極群 9 が作製された。この電極群 9 の長手方向の両端に上部絶縁板 8a および下部絶縁板 8b を配置した後、有底円筒型の電池ケース 1 (直径 18 mm 、高さ 65 mm 、内径 17.85 mm) に収容した。アルミニウム製の正極リード 5a の他端を正極端子の下面に接続し、ニッケル製の負極リード 6a の他端を電池ケース 1 の内底面に接続した。その後、上述した非水電解質 5.5 g を電池ケース 1 内に注液した。ガスケット 3 を介して、正極端子を支持する封口板 2 を電池ケース 1 の開口にかしめた。これにより、電池ケース 1 は封口された。このようにして、設計容量が 2150 mAh である円筒型非水電解質二次電池を作製した。この電池を実施例 1 の電池とする。

40

【0032】

<実施例 2>

第 1 層の厚み T_1 および第 2 層の厚み T_2 を、それぞれ $1 \mu\text{m}$ および $70 \mu\text{m}$ としたこと以外、実施例 1 と同様に負極を作成し、更に円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0033】

<実施例 3>

第 1 層の厚み T_1 および第 2 層の厚み T_2 を、それぞれ $5 \mu\text{m}$ および $70 \mu\text{m}$ としたこと以外、実施例 1 と同様に負極を作成し、更に円筒型非水電解質二次電池を作製した。

50

【0034】

<実施例4>

第1層の厚み T_1 および第2層の厚み T_2 を、それぞれ $30\mu\text{m}$ および $55\mu\text{m}$ とし、負極長さ 710mm 、正極長さ 660mm としたこと以外、実施例1と同様にして、更に円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0035】

<実施例5>

第1層の厚み T_1 および第2層の厚み T_2 を、それぞれ $40\mu\text{m}$ および $50\mu\text{m}$ とし、負極長さ 700mm 、正極長さ 650mm としたこと以外、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

10

【0036】

<実施例6>

第1層に含まれる無機固体酸化物粒子をアルミナ(Al_2O_3 、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)としたこと以外、実施例2と同様に負極を作成し、更に円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0037】

<比較例1>

第1層の厚み T_1 および第2層の厚み T_2 を、それぞれ $50\mu\text{m}$ および $40\mu\text{m}$ とし、負極長さ 680mm 、正極長さ 630mm としたこと以外、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

20

【0038】

<比較例2>

第1層の厚み T_1 および第2層の厚み T_2 を、それぞれ $5\mu\text{m}$ および $70\mu\text{m}$ としたこと以外、実施例6と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0039】

<比較例3>

第1層を形成しなかったこと以外、実施例2と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0040】

(電池の評価方法)

実施例1～6および比較例1～3の各電池に対して次に示す釘刺し試験および充放電試験を行って、各電池の安全性および各電池の電池特性を評価した。

30

【0041】

[釘刺し試験]

実施例1～6および比較例1～3の各電池に対して、以下の条件で充電した。そして、 20°C 環境下で、充電状態の電池の側面から直径 2.7mm の鉄釘を $5\text{mm}/\text{秒}$ の速度で 2mm の深さまで突き刺して、内部短絡を発生させた。釘刺し後 30秒 が経過してから、釘刺し位置から離れた電池の側面に配置された熱電対で電池の温度を測定した。結果を表1における「電池の表面温度」に示す。

【0042】

—充電条件—

定電流充電：電流値 0.5C ，充電終止電圧 4.3V

定電圧充電：電圧値 4.3V ，充電終止電流 100mA

[充放電試験]

実施例1～6および比較例1～3の各電池に対して、 25°C 環境下で以下の条件で 300 回充放電を繰り返した。初期放電容量に対する最終回の放電容量の割合の百分率(%)を求め、容量維持率とした。結果を表1における「容量維持率」に示す。

40

【0043】

—充放電条件—

定電流充電：電流値 1C ，充電終止電圧 4.2V

50

定電圧充電：電圧値 4.2 V，充電終止電流 100 mA

定電流放電：電流値 1 C，放電終止電圧 1.0 V

【0044】

【表 1】

	第1層中の 無機固体酸化物	T1 (μm)	T2 (μm)	T1/T2	電池容量 (mAh)	電池の 表面温度 ($^{\circ}\text{C}$)	容量維持率 (%)
実施例1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	10	65	0.15	2150	55	70
実施例2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	70	0.01	2150	81	70
実施例3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	5	70	0.07	2150	70	70
実施例4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	30	55	0.55	2050	52	70
実施例5	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	40	50	0.80	2000	48	60
実施例6	Al_2O_3	1	70	0.01	2100	75	60
比較例1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	50	40	1.25	1900	45	40
比較例2	Al_2O_3	5	70	0.07	1720	65	40
比較例3	なし	0	70	0.00	2150	130	70

10

【0045】

以下、得られた結果について詳述する。

【0046】

実施例 1、3、4 は、釘刺し時の電池の表面温度も低く、容量維持率も高い電池が得られた。実施例 2 は釘刺し時の電池の表面温度がやや高かった。これは第 1 層の厚み T_1 が $1\mu\text{m}$ と薄いため、短絡時の高抵抗性がやや低下したためと考えられる。実施例 5 および 6 は容量維持率がやや低下した。実施例 5 は第 1 層の厚み T_1 が $40\mu\text{m}$ と厚く、実施例 6 は第 1 層中の無機固体酸化物粒子にリチウムイオンを吸蔵・放出しない絶縁性酸化物であるアルミナを用いたため、それぞれ充放電特性が低下したものと考えられる。

【0047】

比較例 1 および 2 は、容量維持率の低下が著しく、得られる電池容量も少なかった。比較例 1 は第 1 層の厚み T_1 が第 2 層の厚み T_2 より大きいため、充放電時に抵抗層として働くことによる特性の低下およびエネルギー密度の低下を招いたためと考えられる。比較例 2 はアルミナを含む第 1 層の抵抗が高いために初期から電池容量が得られず、特性の低下を招いたものと考えられる。比較例 3 は第 1 層が存在しないため釘刺し時の電池表面温度が高かった。

30

【0048】

以上の結果より、第 1 層の厚み T_1 と、第 2 層の厚み T_2 との比 T_1/T_2 が 1 より小さいことが必要であり、 $1 \leq T_1 \leq 30\mu\text{m}$ であることが好ましいことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明では、電池特性の低下を防ぎつつ優れた安全性を有する非水電解質二次電池を提供できる。よって、本発明は、携帯電子機器等の小型電源だけでなく EV (Electric Vehicle) などの大型電源へも展開できる技術として有用である。

40

【符号の説明】

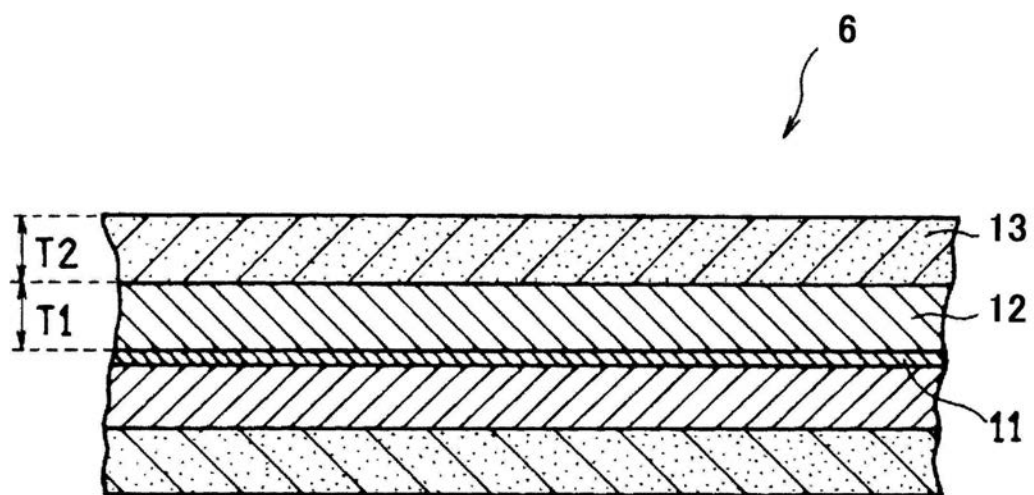
【0050】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 ガスケット
- 5 正極
- 5a 正極リード

50

- 6 負極
- 6 a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 a 上部絶縁板
- 8 b 下部絶縁板
- 9 電極群
- 1 1 負極集電体
- 1 2 第 1 層
- 1 3 第 2 層

【図 1】



【図 2】

