

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5264099号
(P5264099)

(45) 発行日 平成25年8月14日 (2013. 8. 14)

(24) 登録日 平成25年5月10日 (2013. 5. 10)

(51) Int. Cl.

F 1

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0587 (2010. 01)

H O 1 M 10/0587

H O 1 M 10/0585 (2010. 01)

H O 1 M 10/0585

H O 1 M 10/0566 (2010. 01)

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 4/48 (2010. 01)

H O 1 M 4/48

請求項の数 6 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-105183 (P2007-105183)
 (22) 出願日 平成19年4月12日 (2007. 4. 12)
 (65) 公開番号 特開2008-262832 (P2008-262832A)
 (43) 公開日 平成20年10月30日 (2008. 10. 30)
 審査請求日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)

(73) 特許権者 000005821
 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 110001427
 特許業務法人前田特許事務所
 (74) 代理人 100077931
 弁理士 前田 弘
 (74) 代理人 100110939
 弁理士 竹内 宏
 (74) 代理人 100110940
 弁理士 嶋田 高久
 (74) 代理人 100113262
 弁理士 竹内 祐二
 (74) 代理人 100115059
 弁理士 今江 克実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体と、前記正極集電体の表面に設けられ正極活物質を含む正極合剤層とを有する正極と、

負極集電体と、前記負極集電体の表面に設けられ負極活物質を含む負極合剤層とを有する負極と、

前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、

前記正極と前記負極との間に前記セパレータを配置して捲回又は積層してなる極板群が、電解液と共に収納される電池ケースとを備え、

充電後に、前記セパレータを取り外して前記正極合剤層の表面と前記負極合剤層の表面とを互いに接触させ、端子を前記正極集電体及び前記負極集電体にそれぞれ設けて前記端子間の抵抗値を測定したときに、前記抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であり、

前記電池ケースが、前記正極及び前記負極と電氣的に絶縁されており、

前記正極活物質は、一般式が $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ で表される化合物であり、

前記一般式を構成する x 値は、 $0.7 < x < 1.0$ の関係を満たしており、

前記一般式を構成する y 値は、 $0.0 < y < 0.3$ の関係を満たしていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記電池ケースの一端には、前記正極と正極リードを介して接続する正極端子が配置さ

10

20

れる一方、

前記電池ケースの他端には、前記負極と負極リードを介して接続する負極端子が配置され、

前記正極端子及び前記負極端子は、前記電池ケースと電氣的に絶縁されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記電池ケースは金属ケースであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の非水電解質二次電池において、

前記金属ケースはアルミニウムを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記電池ケースはラミネートケースであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記負極活物質は、一般式が SiO_x で表される化合物であり、

前記一般式を構成する x 値は、 $0 < x < 2$ の関係を満たしていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池に関し、電池が内部短絡したとき、又は電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されたときに、電池の異常発熱を防止する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題から自動車搭載用への要望、又は大型工具の DC 化の要望に対して、急速充電及び大電流放電可能な小型・軽量の二次電池が要求されている。そのような要求を満たす典型的な電池として、特にリチウム金属若しくはリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質（ここで「ホスト物質」とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、 LiClO_4 又は LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池が挙げられる。

【0003】

この非水電解質二次電池は、上記の負極材料をその支持体である負極集電体に保持させてなる負極、リチウムコバルト複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質をその支持体である正極集電体に保持させてなる正極、及び電解液を保持すると共に負極と正極との間に介在して両極の短絡を防止するセパレータからなる。

【0004】

そして、シート状又は箔状に成形された正極及び負極が、セパレータを介して順に積層される、又はセパレータを介して渦巻き状に捲回されて、発電要素となる。そして、この発電要素が、ステンレス製、ニッケルメッキが施された鉄製、又はアルミニウム製等の金属からなる電池ケースに収納される。そして、電解液を電池ケース内に注液した後、電池ケースの開口端部に蓋板を密封固着して、電池が構成される。

【0005】

しかし、リチウムイオン二次電池は、過充電等の電氣的要因、高温放置等の環境的要因、又は重量物の落下に伴う衝撃等の機械的要因により、異常発熱するおそれがある。機械的要因により異常発熱するかどうかを試験する方法には、電池への重量物の落下、及び電池への振動の付加の他に、最も過酷な状態を想定して、充電状態のリチウムイオン二次電

10

20

30

40

50

池に釘（φ 5）を刺して内部短絡をおこさせる方法がある（SBA規格、電池を木箱等に梱包する際、誤って釘等が刺し込まれるような誤用を想定している）。このような過酷な試験ではリチウムイオン二次電池は異常発熱する可能性を有していた。

【0006】

電氣的要因又は機械的要因による電池の異常発熱を抑える手段として、活物質の電気抵抗を高める方法が提案されている（例えば特許文献1参照）。具体的には、正極活物質として、粉体充填密度が 3.8 g/cm^3 のときの抵抗係数が $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のリチウムコバルト複合酸化物を用いる方法が提案されている。

【特許文献1】特開2001-297763号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、正極活物質の電気抵抗を高めても、正極合剤層中の導電剤量を増加させた場合又は極板を薄型化させた場合には、短絡時に流れる短絡電流が大きくなるため、電池の異常発熱を効果的に抑えることは困難である。一方、極板厚みを厚くすると、正極活物質の電気抵抗が高いが故に極板の抵抗が高過ぎて、放電性能の著しい低下が起こる。

【0008】

また、電池の軽量化を目的に例えばアルミニウムからなる電池ケースを用いた電池において、特許文献1に提案されているような技術を採用すると、アルミニウムからなる電池ケースは電位を有するため、釘刺し及び圧壊等の機械的要因によって電池が破壊された場合、極板群内の短絡点に流れる短絡電流は小さくなるが、その一方で電位を有する電池ケースに短絡電流が集中して流れるため、電池が異常発熱するという課題を有していた。

20

【0009】

前記に鑑み、本発明の目的は、特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池においても、電池が内部短絡したとき、又は電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されたときに、電池の異常発熱を防止することが可能な非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極集電体と、正極集電体の表面に設けられ正極活物質を含む正極合剤層とを有する正極と、負極集電体と、負極集電体の表面に設けられ負極活物質を含む負極合剤層とを有する負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、正極と負極との間にセパレータを配置して捲回又は積層してなる極板群が、電解液と共に収納される電池ケースとを備え、充電後に、セパレータを取り外して正極合剤層の表面と負極合剤層の表面とを互いに接触させ、端子を正極集電体及び負極集電体にそれぞれ設けて端子間の抵抗値を測定したときに、抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であり、電池ケースが、正極及び負極と電氣的に絶縁されており、正極活物質は、一般式が $\text{LiNixCo}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ で表される化合物であり、一般式を構成する x 値は、 $0.7 < x < 1.0$ の関係を満たしており、一般式を構成する y 値は、 $0.0 < y < 0.3$ の関係を満たしていることを特徴とする。

30

40

【0011】

本発明に係る非水電解質二次電池によると、正極集電体と負極集電体間の抵抗が比較的大きい（具体的には、 $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上を満たす）ため、電池が内部短絡したとき、又は電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されたときに、セパレータが溶融されて消失することがあっても、正極集電体と負極集電体間に大きな短絡電流が流れることを抑制することができるので、ジュール熱による極板群内の温度上昇を招くことがない。

【0012】

更に、電池ケースが正極及び負極と電氣的に絶縁されているため、特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池において、電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されることがあっても、電池ケースを通じて短絡電流が流れること

50

を抑制することができるので、ジュール熱による電池ケースの温度上昇を招くことがない。

【0013】

従って、ジュール熱による電池全体の温度上昇を招くことなく、電池の異常発熱を抑制することができるので、高い安全性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【0014】

本発明に係る非水電解質二次電池は、前述のようにジュール熱による電池全体の温度上昇を招くことがないため、低温で燃える特性を示す正極活物質を安全に活用することができる。

10

【0015】

本発明に係る非水電解質二次電池において、電池ケースの一端には、正極と正極リードを介して接続する正極端子が配置される一方、電池ケースの他端には、負極と負極リードを介して接続する負極端子が配置され、正極端子及び負極端子は、電池ケースと電氣的に絶縁されていることが好ましい。

【0016】

このようにすると、電池ケースを正極及び負極と電氣的に絶縁させることができる。

【0017】

本発明に係る非水電解質二次電池において、電池ケースは金属ケースであることが好ましい。

20

【0018】

本発明に係る非水電解質二次電池において、金属ケースはアルミニウムを含むことが好ましい。

【0019】

このようにすると、アルミニウムは軽量で化学的に安定であり、電池特性に悪影響を及ぼすような副反応を起こすこともない。

【0020】

本発明に係る非水電解質二次電池において、電池ケースはラミネートケースであることが好ましい。

【0021】

30

本発明に係る非水電解質二次電池において、負極活物質は、一般式が SiO_x で表される化合物であり、一般式を構成する x 値は、 $0 < x < 2$ の関係を満たしていることが好ましい。

【0022】

本発明に係る非水電解質二次電池は、前述のようにジュール熱による電池全体の温度上昇を招くことがないため、低温で燃える特性を示す負極活物質を安全に活用することができる。

【発明の効果】

【0023】

40

本発明に係る非水電解質二次電池によると、正極集電体と負極集電体間の抵抗が比較的大きい（具体的には、 $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上を満たす）ため、電池が内部短絡したとき、又は電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されたときに、セパレータが溶融されて消失することがあっても、正極集電体と負極集電体間に大きな短絡電流が流れることを抑制することができるので、ジュール熱による極板群内の温度上昇を招くことがない。

【0024】

更に、電池ケースが正極及び負極と電氣的に絶縁されているため、特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池において、電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されることがあっても、電池ケースを通じて短絡電流が流れることを抑制することができるので、ジュール熱による電池ケースの温度上昇を招くことがない。

50

【0025】

従って、ジュール熱による電池全体の温度上昇を招くことなく、電池の異常発熱を抑制することができるので、高い安全性を有する非水電解質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】

【0026】

以下に、本発明に係る非水電解質二次電池について説明する。尚、以下の説明では、非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池を具体例に挙げて説明する。

【0027】

本発明に係る非水電解質二次電池の特徴点は、以下に示す2点である。

10

- 1) 正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に設定する
- 2) 電池ケースを正極及び負極と電気的に絶縁する

このように、1) 正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に設定することにより、電池が内部短絡したとき、又は電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されたときに、セパレータが熔融されて消失することがあっても、正極合剤層及び負極合剤層を通じて正極集電体と負極集電体間を流れる短絡電流が抑制されるので、ジュール熱による極板群内の温度上昇を招くことがない。

【0028】

また、2) 電池ケースを正極及び負極と電気的に絶縁することにより、特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池において、電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されることがあっても、電池ケースを通じて流れる短絡電流が抑制されるので、ジュール熱による電池ケースの温度上昇を招くことがない。

20

【0029】

従って、1) 及び2) 双方の対策を講じることにより、ジュール熱による電池全体の温度上昇を招くことなく、電池の異常発熱が抑制され、高い安全性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【0030】

－正極集電体と負極集電体間の抵抗について－

ここで、正極集電体と負極集電体間の抵抗の定義について次に説明する。「正極集電体と負極集電体間の抵抗」とは、正極と負極とをセパレータを介さずに密着させ、 $9.8 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の加圧をかけた状態での正極集電体と負極集電体間の1 KHz 時インピーダンスをいう。尚、セパレータ中又は電解液中に添加剤が添加されている場合は、「正極集電体と負極集電体間の抵抗」とは、正極と負極との間に添加剤を所定量だけ介在させ、 $9.8 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の加圧をかけた状態での正極集電体と負極集電体間の1 KHz 時インピーダンスをいう。

30

【0031】

この正極集電体と負極集電体間の抵抗は、正極集電体と合剤層との接触抵抗成分、正極合剤層の電子抵抗成分、正極と負極間の接触抵抗成分、負極合剤層の電子抵抗成分、及び負極集電体と合剤層との接触抵抗成分に分離することができる。

【0032】

40

本発明において、抵抗の内訳、すなわち各抵抗成分については特に限定されず、各抵抗成分の総抵抗が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であればよい。

【0033】

$1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の正極集電体と負極集電体間の抵抗を具現化するには、下記に示すa)～d)の方法が考えられる。

【0034】

a) 正極活物質として、例えば LiFePO_4 若しくは LiMn_2O_4 等に代表される高抵抗正極活物質を用いる

b) 負極活物質として、例えば SiO_x ($0 < x < 2$) 等の高抵抗負極活物質を用いる

c) 正極中に含まれる導電剤量を減らす

50

d) 正極及び負極の少なくとも一方に、電池の充放電に寄与しない絶縁性物質を添加する（具体的には例えば、正極中に含まれる結着剤量を増やす、又は負極中に含まれる結着剤量を増やす）

絶縁性物質として添加可能な正極又は負極の結着剤には、例えばP V D F、ポリテトラフルオロエチレン、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、又はカルボキシメチルセルロース等が使用可能である。また、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、及びヘキサジエンのうちから選択された2種以上の単量体が結合してなる共重合体を用いる、又はこれらのうちから選択された2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0035】

また、耐熱性の優れた絶縁性物質としては、酸化物、窒化物、及び炭化物等を単独で用いる、又はこれらのうちから選択された2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうちでは、入手が容易である等の点で酸化物が好ましい。酸化物としては、アルミナ（酸化アルミニウム）、チタニア（酸化チタン）、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、マグネシア（酸化マグネシウム）、酸化亜鉛、又はシリカ（酸化ケイ素）等を用いることができる。

20

【0036】

ー電池ケースと正負極との電気的な絶縁についてー

極板群が収納される電池ケースを正極及び負極と電気的に絶縁することによって、特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池において、釘刺し又は圧壊等の機械的要因によって電池が破壊された場合であっても、電池ケースを通じて流れる短絡電流が抑制される。

【0037】

金属ケースの材質としては、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス、又はマグネシウム等からなる金属を用いることができるが、その中でアルミニウムは軽量で化学的に安定であり、電池特性に悪影響を及ぼすような副反応を起こすこともないため、最も好ましい。

30

【0038】

尚、電池ケースが正極と絶縁された電池（後述の比較例1において作製された電池5参照）が、電池ケースが負極と絶縁された電池（後述の比較例2において作製された電池6参照）と比較して、電池ケースを通じて流れる短絡電流の抑制効果が大きい理由について、以下に説明する。

【0039】

一般的にリチウムイオン二次電池は、正極集電体にアルミニウム、負極集電体に銅が用いられている。ここで、アルミニウムの融点は660℃、銅の融点は1100℃であり、正極集電体であるアルミニウムの方が、負極集電体である銅よりも低融点である。そのため、電池に例えば釘を刺した場合、正極集電体のアルミニウムは、負極集電体の銅と比較して、短絡電流によるジュール熱によってより短時間で溶融し、釘との電気的導通が遮断される。

40

【0040】

このため、負極電位を有する電池ケースが採用された電池（言い換えれば、電池ケースが正極と絶縁された電池）の場合、正極集電体のアルミニウムの融点が比較的低いいため、釘を介して正極集電体と電池ケース間に流れる短絡電流は比較的小さくなるので、電池の発熱量も小さくなる。一方、正極電位を有する電池ケースが採用された電池（言い換え

50

ば、電池ケースが負極と絶縁された電池)の場合、負極集電体の銅の融点が比較的高いため、釘を介して負極集電体と電池ケース間に流れる短絡電流は比較的大きくなるので、電池の発熱量も大きくなる。従って、電池ケースが正極と絶縁された電池は、電池ケースが負極と絶縁された電池と比較して、電池ケースを通じて流れる短絡電流の抑制効果が大きい。

【0041】

以上のように、本発明に係る非水電解質二次電池は、下記に示す1)及び2)

1) 正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に設定する

2) 電池ケースを正極及び負極と電気的に絶縁する

の構成に特徴を有し、その他の構成については特に限定されない。

10

【0042】

以下に、本発明に係る非水電解質二次電池を構成する正極、負極、セパレータ、及び非水電解質について、詳細に説明する。

【0043】

－正極－

正極は、通常、正極集電体及びそれに担持された正極合剤層からなる。正極合剤層は、正極活物質の他に、結着剤、及び導電剤等を含むことができる。正極は、正極合剤スラリーを調製し、この正極合剤スラリーを正極集電体に塗布・乾燥させることによって作製される。

【0044】

20

本発明に係る非水電解質二次電池の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としては、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、及び $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ が挙げられる。ここで、 $\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、及び B のうちから選択される少なくとも一種であり、 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ である。尚、 Li のモル比を示す x 値は、正極活物質の作製直後の値であり、充放電により増減する。また、これらのリチウム複合金属酸化物に含まれる Li の一部を異種元素で置換してもよい。また、表面を金属酸化物、リチウム酸化物、及び導電剤等で表面処理する、又は表面を疎水化処理してもよい。

30

【0045】

導電剤には、例えば天然黒鉛若しくは人造黒鉛のグラファイト類、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、若しくはサーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維若しくは金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛若しくはチタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、又はフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が用いられる。

【0046】

正極集電体には、長尺の多孔の導電性基板、又は無孔の導電性基板が用いられる。導電性基板に用いられる材料としては、例えばステンレス鋼、アルミニウム、又はチタン等が用いられる。正極集電体の厚さは特に限定されないが、 $1\sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、更には $5\sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内がより好ましい。正極集電体の厚さを上記範囲内とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化を図ることができる。

40

【0047】

正極活物質、導電剤、及び結着剤の配合割合はそれぞれ、正極活物質 $80\sim 99$ 重量%、導電剤 $0.3\sim 20$ 重量%、結着剤 $0.7\sim 10$ 重量%の範囲内とすることが好ましい。

【0048】

－負極－

負極は、通常、負極集電体及びそれに担持された負極合剤層からなる。負極合剤層は、

50

負極活物質の他に、結着剤等を含むことができる。負極は、負極合剤スラリーを調製し、この負極合剤スラリーを負極集電体に塗布・乾燥させることによって作製される。

【0049】

本発明に係る非水電解質二次電池の負極活物質としては、例えば金属、金属繊維、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、又は各種合金材料等を用いることができる。特に、錫（Sn）若しくは珪素（Si）等の単体、又は錫化合物若しくは珪素化合物等の合金、化合物、固溶体が容量密度の大きい点から好ましい。ここで、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、又は非晶質炭素等を用いることができる。また、珪素化合物としては、 SiO_x （ $0.05 < x < 1.95$ ）、又はSiの一部をB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、及びSnからなる群から選択された少なくとも1種以上の元素で置換した合金、化合物、若しくは固溶体等を用いることができる。また、錫化合物としては、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x （ $0 < x < 2$ ）、 SnO_2 、又は SnSiO_3 等を用いることができる。負極活物質は、1種を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。

10

【0050】

負極集電体には、長尺の多孔の導電性基板、又は無孔の導電性基板が用いられる。導電性基板に用いられる材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、又は銅等が用いられる。負極集電体の厚さは特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、更には $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内がより好ましい。負極集電体の厚さを上記範囲内とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化を図ることができる。

20

【0051】

負極活物質及び結着剤の配合割合はそれぞれ、負極活物質93～99.5重量%、結着剤0.5～10重量%の範囲内とすることが好ましい。

【0052】

—セパレーター—

正極と負極との間に介在するセパレータとしては、大きなイオン透過度を有し、所定の機械的強度と、絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布、又は不織布等が用いられる。セパレータの材質としては、例えばポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィンが、耐久性に優れ且つシャットダウン機能を有しているため、電池の安全性の観点から好ましい。セパレータの厚さは、一般的に $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるが、 $40 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、セパレータの厚さは、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内とすることがより好ましく、更には、 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内とすることがより一層好ましい。ここで、微多孔薄膜は、1種の材料からなる単層膜であってもよく、1種又は2種以上の材料からなる複合膜又は多層膜であってもよい。また、セパレータの空孔率は、30～70%の範囲内が好ましく、更には、35～60%の範囲内がより好ましい。ここで「空孔率」とは、セパレータの全体積に占める孔部の体積比を示す。

30

【0053】

—非水電解質—

非水電解質としては、液状、ゲル状又は固体状の非水電解質を用いることができる。

40

【0054】

液状非水電解質（非水電解液）は、電解質（例えばリチウム塩）と、この電解質を溶解させる非水溶媒とを含む。

【0055】

ゲル状非水電解質は、非水電解質と、この非水電解質を保持する高分子材料とを含む。この高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、又はポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン等が好適に用いられる。

【0056】

固体状非水電解質は、高分子固体電解質を含む。

50

【0057】

ここで、非水電解液について、以下に詳細に説明する。

【0058】

電解質を溶解させる非水溶媒としては、公知の非水溶媒を用いることができる。この非水溶媒の種類は特に限定されないが、例えば環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、又は環状カルボン酸エステル等が用いられる。ここで環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、及びエチレンカーボネート（EC）等が挙げられる。また、鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジメチルカーボネート（DMC）等が挙げられる。また環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、及び γ -バレロラクトン（GVL）等

10

【0059】

非水溶媒に溶解させる電解質には、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiB₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、又はイミド塩類等を用いることができる。ここでホウ酸塩類としては、ビス（1，2-ベンゼンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，3-ナフタレンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，2'-ビフェニルジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、及びビス（5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O，O'）ホウ酸リチウム等が挙げられる。また、イミド塩類としては、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（（CF₃SO₂）₂NLi）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（LiN（CF₃SO₂）（C₄F₉SO₂））、及びビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（（C₂F₅SO₂）₂NLi）等が挙げられる。電解質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2モル/Lの範囲内とすることが好ましい。

20

【0060】

また、非水電解液には、負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成し、電池の充放電効率を高める添加剤を含有させてもよい。このような機能を有する添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（VC）、4-メチルビニレンカーボネート、4，5-ジメチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4，5-ジエチルビニレンカーボネート、4-プロピルビニレンカーボネート、4，5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-フェニルビニレンカーボネート、4，5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、及びジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらの化合物を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、これらの化合物のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及びジビニルエチレンカーボネートからなる群から選択された少なくとも1種を用いることが好ましい。尚、これらの化合物は、水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。

30

40

【0061】

更に、非水電解液には、過充電時に分解して極板上に被膜を形成し、電池を不活性化する公知のベンゼン誘導体を含有させてもよい。このような機能を有するベンゼン誘導体としては、フェニル基及びフェニル基に隣接する環状化合物基を有するものが好ましい。ここで、環状化合物基としては、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、及びフェノキシ基等が挙げられる。ベンゼン誘導体の具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル、及びジフェニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。但し、ベンゼン誘導体の非水溶媒に対する含有量は、非水溶媒全体の10体積%以下であることが好ましい。

【0062】

50

－非水電解質二次電池－

以下に、本発明に係る非水電解質二次電池の構造について、円筒型の非水電解質二次電池を具体例に挙げて、図1を参照しながら説明する。図1は、本発明に係る非水電解質二次電池の構造について示す断面図である。

【0063】

図1に示す非水電解質二次電池は、金属製の電池ケース1と、その電池ケース1内に収納された極板群7とを含む。極板群7は、正極4と負極6とポリエチレン製のセパレータ5とからなり、正極4と負極6とがセパレータ5を介して渦巻状に捲回されている。その極板群7の上端には正極絶縁板8Aが配置されている一方、その極板群の下端には負極絶縁板8Bが配置されている。電池ケース1の開口上端部にはガスケット3A（詳細には、ガスケット3Aは、アウターガスケット3aとインナーガスケット3bとからなる）を介して正極封口板2A（詳細には、正極封口板2Aは、金属製キャップ2aと、金属製防爆弁体2bと、金属製薄肉弁体2cと、金属フィルター2dとからなる）がレーザー溶接されている一方、電池ケース1の開口下端部にはガスケット3B（詳細には、ガスケット3Bは、アウターガスケット3cとインナーガスケット3dとからなる）を介して負極封口板2B（詳細には、負極封口板2Bは、金属製キャップ2eと、金属製防爆弁体2fと、金属製薄肉弁体2gと、金属フィルター2hとからなる）がレーザー溶接されている。また、正極4にはアルミニウム製の正極リード4aの一端が取り付けられており、その正極リード4aの他端が正極端子を兼ねる正極封口板2Aに接続されている。一方、負極6には銅製の負極リード6aの一端が取り付けられており、その負極リード6aの他端が負極端子を兼ねる負極封口板2Bに接続されている。

【0064】

以下に、各実施例について説明する。

【0065】

（実施例1）

以下に、実施例1に係る電池について説明する。本実施例に係る電池の特徴点は次に示す点である。正極活物質として低抵抗正極活物質である $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ （低温で燃え易い特性を示す）を用いて、導電剤として1.25重量部以下のアセチレンブラックを用いることにより、正極集電体と負極集電体間の抵抗値を $1.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ に設定する点と、電池ケースを正極及び負極と電氣的に絶縁する点とである。

【0066】

（1）正極の作製

導電剤として0.6重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドン（NMP）の溶剤に結着剤として2.7重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を溶解した溶液とを混合した。その後、この混合溶液に正極活物質として100重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を混合し、正極合剤を含むペースト（正極合剤スラリー）を得た。このペーストを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ 0.125mm 、裁断して幅 57mm 、長さ 667mm の正極を得た。

【0067】

（2）負極の作製

まず、平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ になるように、100重量部の鱗片状人造黒鉛を粉碎及び分級した。

【0068】

次に、負極活物質として鱗片状人造黒鉛を100重量部、及び結着剤としてスチレンブタジエンゴムを3重量部とカルボキシメチルセルロースを1重量%に水を加えて混合し、負極合剤を含むペースト（負極合剤スラリー）を得た。このペーストを厚さ $8\mu\text{m}$ の銅箔（負極集電体）の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ 0.156mm 、裁断して幅 58.5mm 、長さ 750mm の負極を得た。

【0069】

（3）非水電解液の調製

非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との体積比が1：3である混合溶媒に、添加剤として5wt%のビニレンカーボネート（VC）を添加し、電解質として LiPF_6 を濃度が 1.4 mol/m^3 となるように溶解し、非水電解液を得た。

【0070】

（4）非水電解質二次電池の作製

まず、正極（図1：4参照）にアルミニウム製の正極リード（図1：4a参照）を取り付け、負極（図1：6参照）にニッケル製の負極リード（図1：6a参照）を取り付けた。その後、正極と負極との間にポリエチレン製のセパレータ（図1：5参照）を介して捲回し、極板群（図1：7参照）を構成した。

10

【0071】

次に、この極板群を、上下端に開口端部を有する3003系アルミニウム合金製の円筒型の電池ケース（図1：1参照）に挿入した。その後、極板群の上端部に正極絶縁板（図1：8A参照）を配置する一方、極板群の下端部に負極絶縁板（図1：8B参照）を配置し、電池ケースの負極端子側の開口端部にガスケット（図1：3B参照）を介して負極封口板（図1：2B参照）をレーザー溶接した。その後、電池ケースの正極端子側の開口端部から電池ケース内に非水電解液を減圧方式により注入した。その後、電池ケースの正極端子側の開口端部にガスケット（図1：3A参照）を介して正極封口板（図1：2A参照）をレーザー溶接し、円筒型の非水電解質二次電池を得た。以上のようにして、作製した電池を電池1と称する。

20

【0072】

（実施例2）

以下に、実施例2に係る電池について説明する。本実施例に係る電池の特徴点は次に示す点である。正極活物質として低抵抗正極活物質である $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を用いて、導電剤として1.25重量部以下のアセチレンブラックを用いると共に、結着剤として2.7重量部以上のポリフッ化ビニリデンを用いることにより、正極集電体と負極集電体間の抵抗値を $4.0\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定する点と、電池ケースを正極及び負極と電氣的に絶縁する点とである。すなわち、正極活物質として低抵抗正極活物質である $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ （低温で燃え易い特性を示す）を用いて、正極集電体と負極集電体間の抵抗値を、前述の実施例1では $1.6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定したのに対し、本実施例では、 $4.0\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定した。

30

【0073】

具体的には、導電剤として0.6重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドンの溶剤に結着剤として3.7重量部のポリフッ化ビニリデンを溶解した溶液とを混合した。その後、この混合溶液に正極活物質として100重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を混合し、正極合剤を含むペーストを得た。このペーストを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ 0.125 mm 、裁断して幅 57 mm 、長さ 667 mm の正極を得たこと以外（すなわち、実施例1における（1）正極の作製において、結着剤として2.7重量部ではなく3.7重量部のポリフッ化ビニリデンを用いたこと以外）は、実施例1と同様にして作製した電池を電池2と称する。

40

【0074】

（実施例3）

以下に、実施例3に係る電池について説明する。本実施例に係る電池の特徴点は次に示す点である。負極活物質として高抵抗負極活物質である SiO を用いることにより、正極集電体と負極集電体間の抵抗値を $1.6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定する点と、電池ケースを正極及び負極と電氣的に絶縁する点とである。

【0075】

（1）正極の作製

導電剤として1.2重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドンの溶剤に結着剤として1.7重量部のポリフッ化ビニリデンを溶解した溶液とを混合した。その後、

50

この混合溶液に正極活物質として100重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を混合し、正極合剤を含むペーストを得た。このペーストを厚さ15 μm のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ0.125mm、裁断して幅57mm、長さ667mmの正極を得た。

【0076】

(2) 負極の作製

負極活物質として SiO を100重量部、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを2重量部を加えて混合し、負極合剤を含むペーストを得た。このペーストを厚さ8 μm の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ0.156mm、裁断して幅58.5mm、長さ750mmの負極を得た。

10

【0077】

上記(1)正極の作製、及び(2)負極の作製以外は、実施例1における(3)非水電解液の調製、及び(4)非水電解質二次電池の作製と同様にして作製した電池を電池3と称する。

【0078】

(実施例4)

以下に、実施例4に係る電池について説明する。本実施例に係る電池の特徴点は次に示す点である。正極活物質として高抵抗正極活物質である LiFePO_4 を用いることにより、正極集電体と負極集電体間の抵抗値を $1.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ に設定する点と、電池ケースを正極及び負極と電氣的に絶縁する点とである。

20

【0079】

具体的には、導電剤として3重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドンの溶剤に結着剤として1.7重量部のポリフッ化ビニリデンを溶解した溶液とを混合した。その後、この混合溶液に正極活物質として100重量部の LiFePO_4 を混合し、正極合剤を含むペーストを得た。このペーストを厚さ15 μm のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ0.125mm、裁断して幅57mm、長さ667mmの正極を得たこと以外(すなわち、実施例1における(1)正極の作製において、正極活物質として低抵抗正極活物質ではなく高抵抗正極活物質を用いて、導電剤として0.6重量部ではなく3重量部のアセチレンブラックを用いると共に、結着剤として2.7重量部ではなく1.7重量部のポリフッ化ビニリデンを用いたこと以外)は、実施例1と同様にして作製した電池を電池4と称する。

30

【0080】

(比較例1)

ここで、本比較例と前述の実施例1との相違点は次に示す点である。実施例1では、電池ケースが正極及び負極の双方と絶縁された電池を作製するのに対し、本比較例では、電池ケースが正極のみと絶縁された電池を作製する。

【0081】

具体的には、実施例1における(1)正極の作製、(2)負極の作製、及び(3)非水電解液の調製の後、実施例1における(4)非水電解質二次電池の作製と同様にして極板群を構成した。

40

【0082】

次に、この極板群を、一端に開口端部を有する冷間圧延鋼板SPCD製の円筒型の電池ケースに挿入した。その後、極板群の上端部に正極絶縁板を配置する一方、極板群の下端部に負極絶縁板を配置し、負極リードを電池ケースに溶接する一方、正極リードを正極封口板に溶接した。その後、電池ケースの正極端子側の開口端部から電池ケース内に非水電解液を減圧方式により注入した。その後、電池ケースの正極端子側の開口端部にガスケットを介して正極封口板をかしめ、円筒型の非水電解質二次電池を得た。このように、極板群の電池ケースへの収納構成が異なる点以外は、実施例1と同様にして作製した電池を電池5と称する。

【0083】

50

(比較例 2)

ここで、本比較例と前述の実施例 1 との相違点は次に示す点である。実施例 1 では、電池ケースが正極及び負極の双方と絶縁された電池を作製するのに対し、本比較例では、電池ケースが負極のみと絶縁された電池を作製する。

【0084】

具体的には、実施例 1 における (1) 正極の作製、(2) 負極の作製、及び (3) 非水電解液の調製の後、実施例 1 における (4) 非水電解質二次電池の作製と同様にして極板群を構成した。

【0085】

次に、この極板群を、一端に開口端部を有する 3003 系アルミニウム合金製の円筒型の電池ケースに挿入した。その後、極板群の上端部に正極絶縁板を配置する一方、極板群の下端部に負極絶縁板を配置し、正極リードを電池ケースに溶接する一方、負極リードを負極封口板に溶接した。その後、電池ケースの負極端子側の開口端部から電池ケース内に非水電解液を減圧方式により注入した。その後、電池ケースの負極端子側の開口端部にガasket を介して負極封口板をかしめ、円筒型の非水電解質二次電池を得た。このように、極板群の電池ケースへの収納構成が異なる点以外は、実施例 1 と同様にして作製した電池を電池 6 と称する。

【0086】

(比較例 3)

ここで、本比較例と前述の実施例 1 との相違点は次に示す点である。正極集電体と負極集電体間の抵抗値を、実施例 1 では $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定したのに対し、本比較例では $1.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定した。

【0087】

具体的には、導電剤として 0.6 重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドンの溶剤に結着剤として 1.7 重量部のポリフッ化ビニリデンを溶解した溶液とを混合した。その後、この混合溶液に正極活物質として 100 重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を混合し、正極合剤を含むペーストを得た。このペーストを厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ 0.125mm 、裁断して幅 57mm 、長さ 667mm の正極を得たこと以外（すなわち、実施例 1 における (1) 正極の作製において、結着剤として 2.7 重量部ではなく 1.7 重量部のポリフッ化ビニリデンを用いたこと以外）は、実施例 1 と同様にして作製した電池を電池 7 と称する。

【0088】

(比較例 4)

ここで、本比較例と前述の実施例 1 との相違点は次に示す点である。正極活物質として $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を用いて、正極集電体と負極集電体間の抵抗値を、実施例 1 では $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定したのに対し、本比較例では $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に設定した。

【0089】

具体的には、導電剤として 1.2 重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドンの溶剤に結着剤として 1.7 重量部のポリフッ化ビニリデンを溶解した溶液とを混合した。その後、この混合溶液に正極活物質として 100 重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を混合し、正極合剤を含むペーストを得た。このペーストを厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、圧延して厚さ 0.125mm 、裁断して幅 57mm 、長さ 667mm の正極を得たこと以外（すなわち、実施例 1 における (1) 正極の作製において、導電剤として 0.6 重量部ではなく 1.2 重量部のアセチレンブラックと、結着剤として 2.7 重量部ではなく 1.7 重量部のポリフッ化ビニリデンとを用いたこと以外）は、実施例 1 と同様にして作製した電池を電池 8 と称する。

【0090】

<集電体間の抵抗の評価>

実施例 1 ～ 4 において作製した電池 1 ～ 4 と、比較例 1 ～ 4 において作製した電池 5 ～

10

20

30

40

50

8 について、正極集電体と負極集電体間の抵抗を測定した。この抵抗の測定条件について以下に簡単に説明する。

【0091】

各電池 1～8 を、1.45 A の定電流で 4.25 V に至るまで充電を行い、定電圧で 50 mA の電流まで充電を行った後、各電池 1～8 を分解し、正極及び負極を取り出す。そして、ジメチルカーボネート（DMC）を用いて、正極及び負極に付着しているエチレンカーボネート（EC）と電解質とを取り除いた後に、常温の下、正極及び負極を真空乾燥し、2.5 cm×2.5 cm の正極合剤層の表面と、2.5 cm×2.5 cm の負極合剤層の表面とを互いに接触させた。その後、湿度を 20 % 以下とし環境温度を 20℃として $9.8 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の加圧状態で、四端子法を用いて正極集電体と負極集電体との間に電流を流したときの電圧を測定し、直流抵抗を算出した。その結果を以下に示す表 1 に記す。

10

【0092】

< 釘刺し試験の評価 >

実施例 1～4 において作製した電池 1～4 と、比較例 1～4 において作製した電池 5～8 について、SBA 規格に基づく釘刺し試験を行い、電池の安全性の評価を行った。釘刺し試験の測定条件について以下に簡単に説明する。

【0093】

各電池 1～8 をそれぞれ 10 セルずつ用意し、各電池 1～8 を 1.45 A の定電流で 4.25 V に至るまで充電を行い、定電圧で電流が 50 mA になるまで充電を行った。そして、10 セルのうちの 5 セルの電池に対して、釘刺し速度が 5 mm/sec、60℃の環境の下、電池の円周面中央部に 2.7 φ の釘を直径方向に貫通させた。一方、残りの 5 セルの電池に対して、釘刺し速度が 5 mm/sec、70℃の環境の下、電池の円周面中央部に 2.7 φ の釘を直径方向に貫通させた。その結果を以下に示す表 1 に記す。

20

【0094】

【表 1】

	集電体間の抵抗	ケース電位	60℃	70℃
電池1	1.6 Ω・cm ²	なし	0/5	0/5
電池2	4.0 Ω・cm ²	なし	0/5	0/5
電池3	1.6 Ω・cm ²	なし	0/5	0/5
電池4	1.6 Ω・cm ²	なし	0/5	0/5
電池5	1.6 Ω・cm ²	負極	0/5	2/5
電池6	1.6 Ω・cm ²	正極	3/5	5/5
電池7	1.2 Ω・cm ²	なし	2/5	5/5
電池8	0.2 Ω・cm ²	なし	5/5	5/5

30

【0095】

表 1 に示すように、電池 1～4 の中には、60℃、及び 70℃の何れの環境下での釘刺し試験においても、発煙に至る電池は存在しない。これに対し、電池 5～8 の中には、70℃の環境下での釘刺し試験において、発煙に至る電池が存在する。

40

【0096】

60℃、及び 70℃の何れの環境下での釘刺し試験においても、電池 5 のうち発煙に至る電池数（60℃：0セル、70℃：2セル）と、電池 6 のうち発煙に至る電池数（60℃：3セル、70℃：5セル）との間に差異が確認されたのは、電池ケースの電位の違いによるものである。

【0097】

60℃の環境下での釘刺し試験において、電池 7 のうち発煙に至る電池数（2セル）と、電池 8 のうち発煙に至る電池数（5セル）との間に差異が確認されたのは、正極集電体

50

と負極集電体間の抵抗の違いによるものである。

【0098】

電池1～4の場合、正極集電体と負極集電体間の抵抗が高い（正極集電体と負極集電体間の抵抗が $1.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上を満たす）ため、極板群内の短絡点を流れる短絡電流が抑制されると共に、電池ケースが正極及び負極の双方と絶縁されているため、電池ケースを通じて流れる短絡電流が抑制されるので、発煙に至る電池は確認されず、高い安全性が確認された。

【0099】

電池5, 6の場合、正極集電体と負極集電体間の抵抗が高いため、極板群内の短絡点を流れる短絡電流は抑制されるものの、電池ケースが正極電位又は負極電位を有するため、電池ケースを通じて流れる短絡電流が大きいので、発煙に至る電池が確認された。

10

【0100】

電池7, 8の場合、電池ケースが正極及び負極の双方と絶縁されているため、電池ケースを通じて流れる短絡電流は抑制されるものの、正極集電体と負極集電体間の抵抗が低い場合、極板群内の短絡点を流れる短絡電流が大きいので、発煙に至る電池が確認された。

【0101】

ここで、実施例1～4において作製した電池1～4について、以下に詳細に説明する。

【0102】

実施例1において作製した電池1では、正極活物質として、低温で燃える特性を示す $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を用いる。そして、正極合剤層中に含まれる導電剤量を減らす（具体的には例えば、0.6重量部（1.25重量部以下）のアセチレンブラックを用いる）ことにより、1）正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上に設定する。それと共に、図1に示す構成を採用することにより、2）電池ケースを正極及び負極の双方と絶縁する。

20

【0103】

このように、上記1）の対策を講じることにより、極板群内の短絡点に流れる短絡電流を抑制すると共に、上記2）の対策を講じることにより、電池ケースを通じて流れる短絡電流を抑制することができるので、電池全体の温度上昇を招くことがない。そのため、正極活物質として、低温で燃える特性を示す $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を安全に活用することができる。

30

【0104】

実施例2において作製した電池2では、正極活物質として、電池1と同様に低抵抗正極活物質である $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ を用いる。そして、電池1と同様に正極合剤層中に含まれる導電剤量を減らす（具体的には例えば、0.6重量部（1.25重量部以下）のアセチレンブラックを用いる）のに加えて、正極合剤層中に含まれる結着剤量を増やす（具体的には例えば、3.7重量部（2.7重量部以上）のポリフッ化ビニリデンを用いる）ことにより、1）正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上（詳細には $4.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ ）に設定することができる。

【0105】

このように、導電剤量を減らすのに加えて、結着剤量を増やすことにより、正極集電体と負極集電体間の抵抗をより効果的に高めることができる。

40

【0106】

実施例3において作製した電池3では、負極活物質として、低温で燃える特性を示す SiO （高抵抗負極活物質）を用いる（具体的には例えば、100重量部（70重量部以上）の SiO を用いる）ことにより、1）正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上に設定する。それと共に、図1に示す構成を採用することにより、2）電池ケースを正極及び負極の双方と絶縁にする。

【0107】

このように、上記1）の対策を講じることにより、極板群内の短絡点に流れる短絡電流を抑制すると共に、上記2）の対策を講じることにより、電池ケースを通じて流れる短絡

50

電流を抑制することができるので、電池全体の温度上昇を招くことがない。そのため、負極活物質として、低温で燃える特性を示す SiO を安全に活用することができる。

【0108】

実施例4において作製した電池4では、正極活物質として、 LiFePO_4 （高抵抗正極活物質）を用いる（具体的には例えば、100重量部（70重量部以上）の LiFePO_4 を用いる）ことにより、1）正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に設定する。それと共に、図1に示す構成を採用することにより、2）電池ケースを正極及び負極の双方と絶縁する。

【0109】

このように、上記1）の対策を講じることにより、極板群内の短絡点に流れる短絡電流を抑制するのに加えて、上記2）の対策を講じることにより、電池ケースを通じて流れる短絡電流をも抑制することができるので、電池が発煙に至ることがない。すなわち、 LiFePO_4 が採用された従来の電池（言い換えれば、上記1）の対策のみが講じられた電池であって、前述の比較例2と同様の、極板群の電池ケースへの収納構成を有す）の場合、電池ケースを通じて流れる短絡電流により、電池が発煙に至る可能性を有しているのに対し、電池4（言い換えれば、上記1）の対策に加えて上記2）の対策が講じられた電池）の場合、電池が発煙に至ることがない。

【0110】

以上のように、電池（特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池）の異常発熱を確実に防止するには、

1）正極集電体と負極集電体間の抵抗を $1.6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に設定する

2）電池ケースを正極及び負極の双方と絶縁にする

という2つの対策を講じる必要があり、上記1）及び2）のうちの一方の対策のみを講じただけでは、電池の異常発熱を確実に防止することはできない。尚、正極集電体と負極集電体間の抵抗について、その下限については「 $1.6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上」と定義したが、その上限については通常使用可能な非水電解質二次電池の範囲（例えば $40 \sim 100\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ）内に定義されることは言うまでもない。

【0111】

加えて、上記1）及び2）双方の対策を講じることにより、低温で燃える特性を示すが故に、従来の電池では用いることが不可能であった活物質（具体的には例えば、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ 及び SiO 等）を安全に活用することができる。

【0112】

尚、実施例1～4では、電池ケースとして例えばアルミニウム合金からなる金属ケースを用いた場合を具体例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス、又はマグネシウム等からなる金属ケースを用いてもよい。また、電池ケースとして金属ケースではなくラミネートケースを用いてもよい。

【0113】

また、実施例1～4では、電池ケースが正極及び負極と絶縁された電池の構成として、図1に示す構成を具体例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0114】

また、実施例1，2では、低温で燃える特性を示す正極活物質として、一般式が $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ $x=0.80$ ， $y=0.10$ ）で表される化合物を用いた場合を具体例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一般式を構成する x 値が $0.7 < x < 1.0$ の関係を満たすと共に、 y 値が $0.0 < y < 0.3$ の関係を満たす化合物であればよい。

【0115】

また、実施例3では、低温で燃える特性を示す負極活物質として、一般式が SiO_x （ $x=1$ ）で表される化合物を用いた場合を具体例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一般式を構成する x 値が $0 < x < 2$ の関係を満たす化合物であればよい。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明に係る非水電解質二次電池は、特に、軽量化等を目的に例えばアルミニウムを含む金属ケースが採用された電池において、電池が内部短絡したとき、又は電池が釘刺し若しくは圧壊によって破壊されたときに、電池の異常発熱を防止することができるので、高い安全性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。従って、この非水電解質二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、及びデジタルスチルカメラ等の電子機器の駆動源、更には、高出力を要求される電力貯蔵用又は電気自動車用の電源として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0117】

10

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の構造について示す断面図である。

【符号の説明】

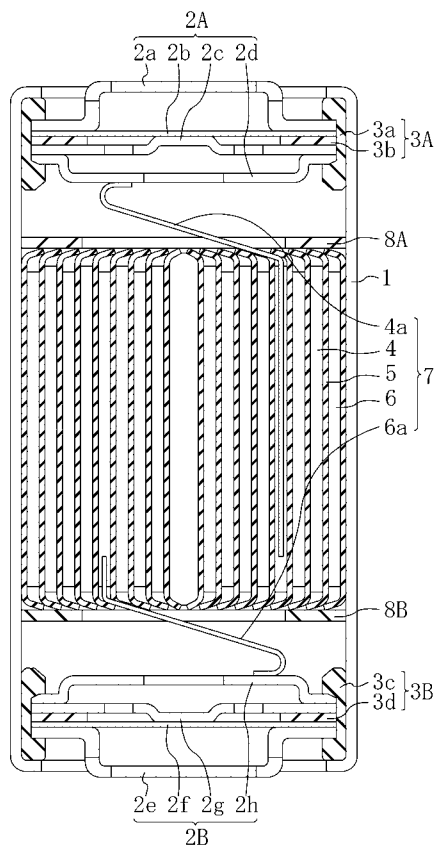
【0118】

- 1 電池ケース
- 2 A 正極封口板
- 2 a 金属製キャップ
- 2 b 金属製防爆弁体
- 2 c 金属製薄肉弁体
- 2 d 金属フィルター
- 2 B 負極封口板
- 2 e 金属製キャップ
- 2 f 金属製防爆弁体
- 2 g 金属製薄肉弁体
- 2 h 金属フィルター
- 3 A ガスケット
- 3 a アウターガスケット
- 3 b インナーガスケット
- 3 B ガスケット
- 3 c アウターガスケット
- 3 d インナーガスケット
- 4 正極
- 4 a 正極リード
- 5 セパレータ
- 6 負極
- 6 a 負極リード
- 7 極板群
- 8 A 正極絶縁板
- 8 B 負極絶縁板

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	4/525	(2010.01)	H01M	4/525	
H01M	4/13	(2010.01)	H01M	4/13	
H01M	4/131	(2010.01)	H01M	4/131	
H01M	2/26	(2006.01)	H01M	2/26	A
H01M	2/30	(2006.01)	H01M	2/30	B
H01M	2/02	(2006.01)	H01M	2/02	F

- (74)代理人 100115691
弁理士 藤田 篤史
- (74)代理人 100117581
弁理士 二宮 克也
- (74)代理人 100117710
弁理士 原田 智雄
- (74)代理人 100121728
弁理士 井関 勝守
- (74)代理人 100124671
弁理士 関 啓
- (74)代理人 100131060
弁理士 杉浦 靖也
- (72)発明者 村岡 芳幸
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 西野 肇
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 岡田 行広
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 中井 美有紀
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 宮部 裕一

- (56)参考文献 特開平07-161389 (JP, A)
特開2007-035488 (JP, A)
特開平11-195434 (JP, A)
特開平09-092250 (JP, A)
特開2007-080791 (JP, A)
特開2003-257387 (JP, A)
特開平06-231749 (JP, A)
特開2002-246012 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587
H01M 4/00-4/62