

(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2011-198742

(P2011-198742A)

(43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/12 (2006.01)	H 0 1 M 2/12 1 0 1	5 H 0 1 1
H 0 1 M 2/02 (2006.01)	H 0 1 M 2/02 K	5 H 0 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-257533 (P2010-257533)	(71) 出願人	511084555
(22) 出願日	平成22年11月18日 (2010.11.18)		日立マクセルエナジー株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-41316 (P2010-41316)		京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地
(32) 優先日	平成22年2月26日 (2010.2.26)	(72) 発明者	上野 友裕
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	吉川 博和
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	川合 徹夫
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		Fターム(参考)	5H011 AA13 CC02 CC06 CC10 DD06
			DD07 DD12 DD13
			5H012 AA03 BB04 CC01 DD05 DD06
			EE01 EE04 FF01 JJ02

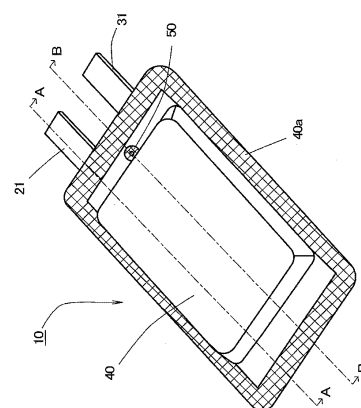
(54) 【発明の名称】 ラミネート形電池

(57) 【要約】

【課題】 内圧が異常に上昇した際に特定箇所が優先的に開放して安全性を確保できるラミネート形電池を提供する。

【解決手段】 ラミネートフィルム外装体の内部に、シート状正極とシート状負極とセパレータとを有する電極体を収容したラミネート形電池であって、前記外装体は、2枚の金属ラミネートフィルムにより構成されているか、または1枚の金属ラミネートフィルムを二つ折りにして構成されていて、その周縁部が、上下の金属ラミネートフィルム同士が固着することにより封口されており、外装体の周縁部における固着部よりも内方に、前記固着部とは独立して上下の金属ラミネートフィルム同士が固着することによりベント部が形成されており、ベント部には、上下の金属ラミネートフィルムの少なくとも一方を貫通する孔が設けられているラミネート形電池により、前記課題を解決する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも金属層と樹脂層とを積層した金属ラミネートフィルムからなる外装体を有し、前記外装体の内部に、正極外部端子が接続されたシート状正極と負極外部端子が接続されたシート状負極とセパレータとを有する電極体を収容したラミネート形電池であって、

前記外装体は、2枚の金属ラミネートフィルムにより構成されているか、または1枚の金属ラミネートフィルムを二つ折りにして構成されており、

前記正極外部端子および前記負極外部端子が前記外装体から外部に引き出された状態で、前記外装体の周縁部が、上下の金属ラミネートフィルム同士が固着することにより封口されており、

前記外装体の周縁部における固着部よりも内方に、前記固着部とは独立して上下の金属ラミネートフィルム同士が固着することによりベント部が形成されており、

前記ベント部には、上下の金属ラミネートフィルムの少なくとも一方を貫通する孔が設けられていることを特徴とするラミネート形電池。

【請求項 2】

ベント部の形状が、平面視で略円形である請求項 1 に記載のラミネート形電池。

【請求項 3】

外装体の有する樹脂層が熱融着樹脂を含有しており、ベント部が、外装体における上下の金属ラミネートフィルム同士が樹脂層を利用した熱融着により固着して形成されている請求項 1 または 2 に記載のラミネート形電池。

【請求項 4】

外装体の有する樹脂層が熱融着樹脂を含有しており、外装体の周縁部が、上下の金属ラミネートフィルム同士が樹脂層を利用した熱融着により固着して封口されている請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のラミネート形電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内圧が異常に上昇した際の安全性が良好なラミネート形電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では、電池の用途が拡大するにつれて、高容量化や、高エネルギー密度化、高出力化といった電池の特性向上を目的とした開発が盛んに行われている。特に、自動車用途などの高出力、高容量が要求される用途への電池の適用も求められるようになっており、例えばリチウムイオン二次電池の適用が検討されている。

【0003】

こうした用途へ適用される電池の外装体には、形状自由度が高く軽量であるといった利点から、金属ラミネートフィルムで構成される外装体（ラミネートフィルム外装体）が使用される場合が多い。

【0004】

ところで、円筒形や角形の金属容器（電池缶）を外装体とする電池では、例えば、電池内圧が異常に上昇した場合の安全性を確保するために、金属容器の一部を薄肉にするなどしてベント部を設けることが通常である。

【0005】

これに対し、ラミネート形電池は、外装体の強度が円筒形や角形の金属容器（電池缶）に比べると小さく、また、金属ラミネートフィルムの有する熱融着樹脂を熱融着させて封止することから、金属容器を有する電池に比べて耐圧力性が低く、内圧のわずかな上昇で膨らんだり、開封したりする。そのため、ラミネート形電池ではベント部の設置は特に必要がない、といった考えもあった。

【0006】

しかしながら、近年の機器では、充放電の管理や安全性の確保のために、精密な回路を電池近傍に設置する機会が増えており、これらの回路や基板に電池内部の電解液などが付着すると、腐食によって機器の誤動作や発火などに至る虞がある。このようなことから、ラミネート形電池においても、ベントを設けて、仮に内部からの液漏れやガス漏れが発生しても、電池近傍に配置された回路や基板の存在しない方向に導く工夫が必要となっている。特に最近の電池では、高容量化に伴って各発電要素が増量されており、また、高負荷特性が要求される用途に対応するために、液状の電解液をゲル化などさせずに、そのまま用いることも行われるようになってきていることから、ベントの必要性が増している。

【0007】

従来から、ラミネート形電池にベントを設ける技術は多数提案されている。例えば、外装体の熱シール部の一部について、その端部を他の部分よりも電池内方側とし、当該部分に貫通孔を設け、これをベントとして機能させる方法が提案されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007-220409号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1に記載の電池では、ベントとして機能させる箇所が熱シール部に限定されるため、これを適用する機器においても設計上の制約が大きくなる。

【0010】

このようなことから、ラミネート形電池では、電池内圧が異常に上昇した際には、特定箇所のみが開封できるとともに、前記特定箇所の配置の自由度を高め得る技術の開発が求められる。

【0011】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、内圧が異常に上昇した際に特定箇所が優先的に開放して安全性を確保できるラミネート形電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記目的を達成し得た本発明のラミネート形電池は、少なくとも金属層と樹脂層とを積層した金属ラミネートフィルムからなる外装体を有し、前記外装体の内部に、正極外部端子が接続されたシート状正極と負極外部端子が接続されたシート状負極とセパレータとを有する電極体を収容したラミネート形電池であって、前記外装体は、2枚の金属ラミネートフィルムにより構成されているか、または1枚の金属ラミネートフィルムを二つ折りにして構成されており、前記正極外部端子および前記負極外部端子が前記外装体から外部に引き出された状態で、前記外装体の周縁部が、上下の金属ラミネートフィルム同士が固着することにより封口されており、前記外装体の周縁部における固着部よりも内方に、前記固着部とは独立して上下の金属ラミネートフィルム同士が固着することによりベント部が形成されており、前記ベント部には、上下の金属ラミネートフィルムの少なくとも一方を貫通する孔が設けられていることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、内圧が異常に上昇した際に特定箇所が優先的に開放して安全性を確保し得るラミネート形電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明のラミネート形電池の一例を模式的に表す斜視図である。

【図2】図1のA-A線断面の要部拡大図である。

10

20

30

40

50

【図 3】図 1 の B－B 線断面の要部拡大図である。

【図 4】本発明のラミネート形電池の別の例を模式的に表す斜視図である。

【図 5】本発明のラミネート形電池のさらに別の例を模式的に表す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図 1、図 2 および図 3 に、本発明のラミネート形電池の一例を模式的に示す。図 1 は、ラミネート形電池 1 の斜視図、図 2 は図 1 の A－A 線断面の要部拡大図、図 3 は図 1 の B－B 線断面の要部拡大図である。

【0016】

ラミネート形電池 10 では、複数のシート状正極 20 と複数のシート状負極 30 とがセパレータ 60 を介して積層された積層電極体、および電解液（図示しない）が、平面視で多角形（図 1 では角を曲線状にした矩形）の外装体 40 内に収容されている。そして、外装体 40 の周縁部の同一辺から、正極外部端子 21 および負極外部端子 31 が引き出されている。正極外部端子 21 および負極外部端子 31 は、いずれも平面状で、外装体 40 内において、それぞれ、シート状正極 20、シート状負極 30 と直接またはリード体などを介して接続している。

【0017】

外装体（ラミネートフィルム外装体）40 は、電池内側となる面に樹脂層を有する金属ラミネートフィルム 41、41 により構成されている。より具体的には、外装体 40 に係る金属ラミネートフィルム 41、41 は、例えば、電池外側から順に、外装樹脂層、金属層および内装樹脂層が積層されて構成されており、その固着部 40a（図 1 では格子模様で表示）では、上側の金属ラミネートフィルム 41 に係る内装樹脂層と、下側の金属ラミネートフィルム 41 に係る内装樹脂層とが固着することで一体化し、これにより外装体 40 内が密閉されている。

【0018】

そして、図 1、図 2 および図 3 に示す電池では、外装体 40 の周縁部における固着部 40a よりも内方に、固着部 40a とは独立して、上側の金属ラミネートフィルム 41 と下側の金属ラミネートフィルム 41 とが固着することによりベント部 50 が形成されており、ベント部 50 には、上側の金属ラミネートフィルム 41 および下側の金属ラミネートフィルム 41 のうちの少なくとも一方（図 3 では両方）を貫通する孔（以下、「貫通孔」という）50a が形成されている。

【0019】

ラミネート形電池 10 の内圧が上昇した場合、それによる応力は、外装体 40 に係る固着部 40a の電池内方側端部およびベント部 50 にかかるが、ベント部 50 が固着部 40a よりも電池内方側に配置されていることで、ベント部 50 は固着部 40a よりも応力を受けやすく、更にベント部 50 には、固着部 40a とは異なり、その全面に応力がかかるため、固着した金属ラミネートフィルム間の剥離が、固着部 40a よりも低い圧力で進行しやすい。そして、ベント部 50 における金属ラミネートフィルム間の剥離が進行し、貫通孔 50a に到達することで内圧が開放される。本発明のラミネート形電池では、このような機構によって、外装体の周縁部における固着部よりも優先的にベント部から内圧が開放される。

【0020】

また、従来のラミネート形電池では、外装体のうち、上下の金属ラミネートフィルム同士を固着した固着部の強度が最も小さくなるため、ベント部として機能させ得る箇所は、固着部が形成される外装体の周縁部に限られていた。しかし、本発明のラミネート形電池では、ベント部を、外装体の周縁部に形成される固着部とは独立して形成できるため、ベント部の形成箇所の自由度が高く、ラミネート形電池の使用機器の要求に応じた箇所にベント部を設けることができる。

【0021】

すなわち、図 4 に、本発明のラミネート形電池の他の例を模式的に表す斜視図を示して

いるが、図1や図4に示すように、本発明のラミネート形電池は、ベント部50の形成箇所の変更が容易で、その自由度が高い。なお、例えば、ベント部の形成による電池容量の低下を可及的に抑制するには、図1に示すように、外装体における正極外部端子および負極外部端子が引き出されている辺の近傍とすることが好ましい。

【0022】

ベント部の平面視での形状については、特に制限はなく、図1に示すような略円形（真円形を含む）の他、楕円形、多角形（三角形、四角形、五角形、六角形など）のいずれでもよいが、略円形であることが好ましく、この場合には、電池内圧が上昇した際に、ベント部の外周にわたって比較的均一に応力がかかるため、ベント部をより安定に作動させることが可能となる。

10

【0023】

ベント部に形成する貫通孔は、ベント部にかかる上下の金属ラミネートフィルムのいずれか一方にのみ設けられていてもよいが、両方の金属ラミネートフィルムに設けられていてもよい。例えば、ベント部の作動安定性をより高めたり、作動圧力をより低くする観点からは、上下の金属ラミネートフィルムの両方に貫通孔を形成し、これを形成した部分の強度を小さくしておくことが好ましい。

【0024】

なお、ベント部に貫通孔を形成することで、これを通じた外気中の水分の電池内への侵入や電解液溶媒の蒸発によって、例えば電池を長期に貯蔵した場合に電池特性が低下する虞もあるが、このような問題を回避するには、ベント部に係る上下の金属ラミネートフィルムのうち、いずれか一方に、貫通孔を形成することが好ましい。

20

【0025】

ベント部に貫通孔を形成する際には、外装体を構成する金属ラミネートフィルムの、ベント部となることが予定される箇所に、金属ラミネートフィルム全体を貫通する孔を予め形成しておき、この金属ラミネートフィルムを用いてラミネート形電池を製造する際に、ベント部となる箇所において、上下の金属ラミネートフィルム同士を固着する方法が採用できる。また、ベント部となる箇所において、上下の金属ラミネートフィルム同士を固着した後に、貫通孔を形成する方法を採ってもよい。

【0026】

ベント部に形成する貫通孔の形状については特に制限はなく、例えば、平面視で、直線状（直線状の溝や筋）、略円状（真円状、楕円状を含む）、略三角形状（三角形状を含む）、略四角形状（四角形状を含む）などが挙げられる。

30

【0027】

なお、ベント部の作動圧力は、ベント部や貫通孔のサイズの調整により制御することができる。具体的には、例えばベント部が略円形の場合には、0.12～0.4MPaの圧力で作動させるために、ベント部の外径を1～5mm程度とし、貫通孔の径を0.1～4mm程度（ただし、貫通孔はベント部に設けられるため、貫通孔の径はベント部の外径よりも小さくする）とすればよい。

【0028】

ラミネート形電池の外装体は、前記の通り、金属ラミネートフィルムで構成されたものであり、かかる金属ラミネートフィルムとしては、少なくとも金属層と樹脂層（電池内側に配置される内装樹脂層となる）とを有していればよく、これらの層のみを有する2層構造のものでもよいが、外装樹脂層／金属層／内装樹脂層からなる3層構造の金属ラミネートフィルムが、より好ましく使用される。

40

【0029】

前記3層構造の金属ラミネートフィルムを用いる場合、ベント部での内圧開放を補助し、ベント部の作動をより容易にするために、ベント部50の周辺の外装樹脂層に、図5に示すような切れ込み60を形成してもよい。外装樹脂層の表面における切れ込みの目視形状は、特に限定されるものではなく、直線状であっても、点線状であっても、曲線状であってもよいが、ベント部50を起点とすることが望ましい。また、本数も特に限定されず

50

、1本であっても複数本であってもよい。

【0030】

切れ込みの断面形状も特に限定はされないが、切れ込みの深さは、その効果を高めるために、外装樹脂層の厚みの $1/4$ 以上とするのが好ましく、一方、金属ラミネートフィルムの強度の低下を避けるために、金属層表面に達するまでの深さ以下にするのが望ましい。また、切れ込みの長さは、特に限定されないが、およそ1mm以上で、20mm以下程度に設定すればよい。

【0031】

金属ラミネートフィルムにおける金属層としては、アルミニウムフィルム、ステンレス鋼フィルムなどで形成したものが挙げられる。また、樹脂層（内装樹脂層）としては、ポリオレフィンフィルム（ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなど）、変性ポリオレフィンフィルム（変性ポリオレフィンアイオノマーフィルム）などで形成したものが挙げられる。更に、金属ラミネートフィルムが外装樹脂層を有する場合、その外装樹脂層としては、ナイロンフィルム（ナイロン66フィルムなど）、ポリエステルフィルム〔ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなど〕などが挙げられる。

【0032】

なお、外装体の周縁部における固着部やベント部の固着方法については、固着部やベント部において、上下の金属ラミネートフィルム同士を良好に固着できる方法であれば特に制限はなく、例えば、上下の金属ラミネートフィルムに係る樹脂層（内装樹脂層）を利用した熱融着により固着する方法や、上下の金属ラミネートフィルムに係る樹脂層（内装樹脂層）同士を接着することにより固着する方法が採用できる。

【0033】

固着部やベント部を、金属ラミネートフィルムに係る内装樹脂層を利用した熱融着により固着して形成する場合には、樹脂層は、変性ポリオレフィンフィルムなどの熱融着性樹脂製のフィルムで形成することが好ましい。

【0034】

また、固着部やベント部を、上下の金属ラミネートフィルムに係る内装樹脂層同士を接着することで固着して形成する場合に使用し得る接着剤としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などの汎用の樹脂接着剤などが、好ましいものとして挙げられる。

【0035】

金属ラミネートフィルムにおいては、金属層の厚みが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましく、内装樹脂層の厚みが $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、金属ラミネートフィルムが外装樹脂層を有する場合、その厚みは、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0036】

外装体の形状は、平面視で多角形（三角形、四角形、五角形、六角形、七角形、八角形）であってもよく、平面視で円形や楕円形であってもよい。なお、平面視で多角形の外装体の場合、正極外部端子および負極外部端子は、同一辺から外部へ引き出してもよく、それぞれを異なる辺から外部へ引き出しても構わない。

【0037】

なお、本発明のラミネート形電池では、1枚の金属ラミネートフィルムを二つ折りにして構成した外装体を用いてもよく、また、2枚の金属ラミネートフィルムを重ねて構成した外装体を用いてもよい。

【0038】

本発明の電池では、例えば、外装体の周縁部に係る固着部を、内装樹脂層の熱融着を利用して固着することにより形成する場合、正極外部端子や負極外部端子と、外装体の内装樹脂層との間に、内装樹脂層に含まれる熱融着樹脂と同種の樹脂を含有する接着層を設け、この接着層を介して、正極外部端子や負極外部端子と外装体（その内装樹脂層）とを接着することができる。正極外部端子や負極外部端子が引き出されている辺は、通常固着部

の強度が小さくなりやすいが、このような方法によって正極外部端子や負極外部端子が引き出されている辺の固着部の強度を高めることができる。

【0039】

外装体の周縁部の固着部の幅は、5～20mmとすることが好ましい。

【0040】

ラミネート形電池を構成するシート状正極は、例えば、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合剤からなる層（正極合剤層）を、集電体の片面または両面に形成したものが使用できる。

【0041】

正極活物質としては、例えば、本発明のラミネート形電池がリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンを吸蔵・放出できる活物質が使用される。このような正極活物質の具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ （ $-0.1 < x < 0.1$ 、M：Co、Ni、Mn、Al、Mgなど）で表される層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 LiMn_2O_4 やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、 LiMPO_4 （M：Co、Ni、Mn、Feなど）で表されるオリビン型化合物などが挙げられる。前記層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{x-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ （ $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.2$ ）などの他、少なくともCo、NiおよびMnを含む酸化物（ $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ など）などを例示することができる。

【0042】

正極の集電体としては、アルミニウム箔やアルミニウム合金箔が好適である。集電体の厚みは、電池の大きさや容量にもよるが、例えば、0.01～0.02mmであることが好ましい。

【0043】

正極を作製するにあたっては、前記の正極活物質と、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、繊維状炭素などの導電助剤と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）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合剤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前記の方法に限られず、他の方法を採用しても構わない。

【0044】

シート状正極における正極合剤層の厚みは、片面あたり、30～100μmとすることが好ましい。また、正極合剤層における各構成成分の含有量は、正極活物質：90～98質量%、導電助剤：1～5質量%、バインダ：1～5質量%とすることが好ましい。

【0045】

正極外部端子には、使用機器との接続の容易さなどの関係から、アルミニウムまたはアルミニウム合金製のものを用いることが好ましい。正極外部端子の厚みは、50～300μmが好適である。すなわち、正極外部端子の厚みを50μm以上にするによって、正極外部端子溶接時の切断の防止、並びに引っ張りおよび折り曲げによる断裂の防止を図ることができる。また、正極外部端子の厚みを300μm以下にするによって、外装体の固着部に厚み方向の隙間が生じるのを防止することができる。なお、前記の通り、外装体の周縁部のうち、正極外部端子が引き出された辺における固着部の強度を高めるために、外装体と正極外部端子との間に接着層を介在させることができるが、正極外部端子における固着部に位置することが予定される箇所に、予め前記接着層を設けてもよい。

【0046】

シート状正極と正極外部端子の接続は、シート状正極の集電体と正極外部端子とを直接接続することで行ってもよいが、例えば、アルミニウム製のリード体を介してシート状正極の集電体と正極外部端子とを接続することで行うこともできる。アルミニウム製のリー

ド体の厚みは、正極外部端子と同様に、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このようなリード体は、特に正極集電体であるアルミニウム箔が薄く、正極外部端子と直接接続するには強度が不足するような場合に用いることが好ましい。

【0047】

シート状正極における集電体または該集電体に接続したアルミニウム製のリード体と、正極外部端子との接続方法としては、例えば、抵抗溶接、超音波溶接、レーザー溶接、カシメ、導電性接着剤による方法など、各種の方法を採用することができるが、超音波溶接が特に適している。

【0048】

ラミネート形電池を構成するシート状負極には、例えば、本発明のラミネート形電池がリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンを吸蔵・放出できる活物質を含有するものが使用される。このような負極活物質としては、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、炭素繊維などの、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、または酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物($\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ など)、もしくはリチウム金属やリチウム／アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤(正極に係る導電助剤として例示した炭素材料など)やバインダ[PVDF、スチレンブタジエンゴム(SBR)のようなゴム系バインダとカルボキシメチルセルロース(CMC)との混合バインダなど]などを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体(負極合剤層)に仕上げたもの、または、前記の各種合金やリチウム金属の箔を集電体表面に積層したものなどが、シート状負極として用いられる。

【0049】

例えば、負極合剤層を有するシート状負極とする場合、前記の負極活物質と前記のバインダと、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合剤層の厚みや密度を調整する方法が採用できる。ただし、本発明に係るシート状負極の作製方法は前記の方法に限られず、他の方法を採用しても構わない。

【0050】

負極の集電体としては、銅箔が好適である。集電体の厚みは、電池の大きさや容量にもよるが、例えば、 $0.05 \sim 0.02 \text{ mm}$ であることが好ましい。

【0051】

シート状負極における負極合剤層の厚みは、片面あたり、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、負極合剤層における各構成成分の含有量は、負極活物質：90～98質量%、バインダ：1～5質量%とすることが好ましい。また、負極に導電助剤を用いる場合には、負極合剤層中の導電助剤の含有量は、1～5質量%とすることが好ましい。

【0052】

負極外部端子には、ニッケル、ニッケルメッキをした銅、ニッケルー銅クラッドなどの金属の箔やリボンなどが好ましい。また、負極外部端子の厚みは、正極外部端子と同様に $50 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。すなわち、負極外部端子の厚みを $50 \mu\text{m}$ 以上にするによって、負極外部端子溶接時の切断の防止、並びに引っ張りおよび折り曲げによる断裂の防止を図ることができる。また、負極外部端子の厚みを $300 \mu\text{m}$ 以下にすることによって、外装体の固着部に厚み方向の隙間が生じるのを防止することができる。なお、前記の通り、外装体の周縁部のうち、負極外部端子が引き出された辺における固着部の強度を高めるために、外装体と負極外部端子との間に接着層を介在させることができるが、負極外部端子における固着部に位置することが予定される箇所に、予め前記接着層を設けてもよい。

10

20

30

40

50

【0053】

シート状負極と負極外部端子の接続は、シート状負極の集電体と負極外部端子とを直接接続することで行ってもよいが、例えば、銅製のリード体を介してシート状負極の集電体と負極外部端子とを接続することで行うこともできる。銅製のリード体の厚みは、負極外部端子と同様に、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このようなリード体は、特に負極集電体である銅箔が薄く、負極外部端子と直接接続するには強度が不足するような場合に用いることが好ましい。

【0054】

シート状負極における集電体または該集電体に接続した銅製のリード体との接続方法としては、例えば、抵抗溶接、超音波溶接、レーザー溶接、カシメ、導電性接着剤による方法など、各種の方法を採用することができるが、超音波溶接が特に適している。

10

【0055】

本発明のラミネート形電池では、前記のシート状正極と前記のシート状負極とを、セパレータを介して積層した積層電極体や、セパレータを介して重ね合わせた後、渦巻き状に巻回した巻回電極体として使用することができる。なお、積層電極体や巻回電極体では、シート状正極やシート状負極を、必要に応じて複数枚使用することができる。また、巻回電極体の場合には、必要に応じて横断面が扁平状となるように成形してもよい。

【0056】

ラミネート形電池に係る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、ポリエチレンとポリプロピレンの融合体、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で構成された多孔質フィルムや不織布が挙げられる。セパレータの厚みは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、空孔率は $30 \sim 70\%$ であることが好ましい。また、多孔質フィルムと不織布とを重ねるなど、複数枚のセパレータを用いることにより、短絡を防止する効果を高め、電池の信頼性をより向上させることができる。

20

【0057】

ラミネート形電池に係る電解液としては、本発明のラミネート形電池がリチウムイオン二次電池の場合、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）、 γ -ブチロラクトン（BL）などの高誘電率溶媒や、直鎖状の、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）などの低粘度溶媒などの有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 などの溶質を溶解した溶液（非水電解液）が挙げられる。なお、電解液溶媒には、前記の高誘電率溶媒と、低粘度溶媒との混合溶媒を使用することがより好ましい。前記の溶液に、PVDfやゴム系の材料、脂環エポキシやオキセタン系の三次元架橋構造を有する材料などを混合して固化し、ポリマー電解液としてもよい。

30

【0058】

本発明のラミネート形電池は、自動車用途などの高出力、高容量の電池が要求される用途を始めとして、各種電子機器の電源用途など、従来から知られているラミネート形電池（特にラミネート形のリチウムイオン二次電池）が使用されている各種用途と同様の用途に用いることができる。

【実施例】

40

【0059】

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い。

【0060】

実施例1

<正極の作製>

LiCoO_2 ：96質量部、アセチレンブラック：2質量部、およびPVDf：2質量部を混合し、更にNMPを加えて正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを、厚みが $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス処理を施して正極合剤層を形成し、シート状正極を得た。得られたシート状正極

50

の正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後、得られたシート状正極を、正極合剤層の形成部分が幅 110 mm 、長さ 200 mm となり、更に集電タブとなる正極集電体の露出部も含む形状に裁断した。

【0061】

<負極の作製>

黒鉛：98質量%に、SBR：1.5質量%およびCMC：0.5質量%を加えて混合し、更に水を加えて負極合剤含有ペーストを調製した。得られた負極合剤含有ペーストを、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス処理を施して負極合剤層を形成し、シート状負極を得た。得られたシート状負極の負極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後、得られたシート状負極を、負極合剤層の形成部分が幅 117 mm 、長さ 205 mm となり、更に集電タブとなる負極集電体の露出部も含む形状に裁断した。

10

【0062】

<電池の組み立て>

前記のシート状正極15枚と、前記のシート状負極16枚とを、セパレータ（厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリオレフィン微孔性フィルム）を介して積層し、積層電極体とした。なお、積層電極体の両端は、いずれも負極となるように積層した。次に、前記の積層電極体に係る各シート状正極の集電タブをアルミニウム製の正極外部端子に超音波溶接し、更に各シート状負極の集電タブを銅製の負極外部端子に超音波溶接した。なお、正極外部端子および負極外部端子には、外装体の固着部に位置することが予定される箇所の両面に、外装体の内装樹脂層を構成する樹脂と同じ変性ポリオレフィンにより構成された接着層を配した。

20

【0063】

ポリエステルフィルム／アルミニウムフィルム／変性ポリオレフィンフィルムからなる厚み $150\text{ }\mu\text{m}$ の三層構造の金属ラミネートフィルム（矩形で、サイズ $200\text{ mm} \times 480\text{ mm}$ ）を用意し、ベント部となることが予定される箇所に、直径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の貫通孔を設けた。そして、金属ラミネートフィルムにおける変性ポリオレフィンフィルム層上に前記の積層電極体を、正極外部端子および負極外部端子の一部が図1に示すように金属ラミネートフィルムの同一辺から突出するように置き、積層電極体を包むように金属ラミネートフィルムを二つ折りにした。

【0064】

その後、正極外部端子および負極外部端子を引き出した辺、図1中手前側の縦辺、および折り畳み端を有する辺、並びにベント部となる箇所を熱融着により固着して外装体とし、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で15時間真空乾燥した。その後、図1中奥側の縦辺から非水電解液を注入し、減圧状態で前記の縦辺を熱融着により固着して封止した。なお、非水電解液には、ECとDECを体積比で1対3に混合した溶媒にLiPF₆を濃度 1.0 mol/l で溶解した溶液を用いた。また、外装体の周縁部の固着部の幅は、いずれも 10 mm とした。更に、ベント部は、外径が 3 mm で、その中央部に貫通孔が位置するようにし、外装体内において正極外部端子と負極外部端子とが位置する箇所の間（図1）で、貫通孔の中心が正極外部端子および負極外部端子の端から 25 mm 、ベント部の端と外装体の固着部との距離が 3 mm となる位置に設けた。

40

【0065】

前記封止後の外装体（積層電極体および非水電解液を収容した外装体）について、24時間エージングし、その後、 0.1 C の電流値で1時間充電し、続いて総充電時間を4時間とする定電流一定電圧充電（定電流充電： 0.5 C 、定電圧充電： 4.2 V ）を実施することで化成処理を行い、幅（正極外部端子および負極外部端子を引き出した辺の長さ） 142 mm 、長さ 260 mm 、厚み 6.5 mm のラミネート形リチウムイオン二次電池を得た。

【0066】

実施例2

ベント部の形成位置を、外装体内に負極外部端子が位置する箇所よりも外側（正極外部

50

端子が位置する箇所の反対側)に変更した以外は、実施例1と同様にしてラミネート形リチウムイオン二次電池を作製した。

【0067】

実施例3

ベント部の形成位置を、図4に示すように、外装体の周縁部のうち、正極外部端子および負極外部端子を引き出した辺とは対向する辺側に変更した以外は、実施例1と同様にしてラミネート形リチウムイオン二次電池を作製した。

【0068】

比較例1

外装体にベント部を形成しなかった以外は、実施例1と同様にしてラミネート形リチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0069】

実施例1および比較例1のラミネート形リチウムイオン二次電池（非水電解液を注入した辺を熱シールする前の電池）について、非水電解液を注入した辺から圧縮空気を流入させることで外装体内に圧力をかけ、外装体が開封したときの圧力を測定した。なお、前記の試験は、各実施例、比較例とも、20個の電池について実施し、これらの開封圧力の平均値およびその標準偏差を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	開封圧力(MPa)	標準偏差(MPa)
実施例1	0.3	0.02
実施例2	0.35	0.04
実施例3	0.3	0.02
比較例1	0.5	0.05

20

【0071】

前記の試験では、実施例1～3の電池は、全てが、ベント部（前記部分50bの形成部）において外装体の開封が生じたが、比較例1の電池は開封位置が一定していなかった。また、表1から明らかなように、実施例1～3の電池では、ベント部の作動圧力（開封圧力）が安定している。

30

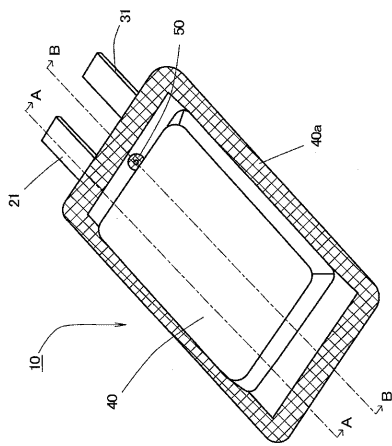
【符号の説明】

【0072】

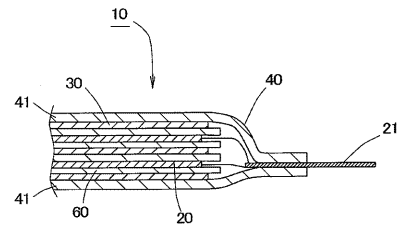
- 10 ラミネート形電池
- 21 正極外部端子
- 31 負極外部端子
- 40 外装体
- 40a 固着部
- 50 ベント部
- 50a 貫通孔
- 60 切れ込み

40

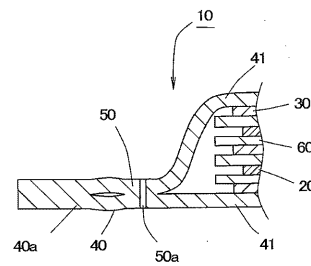
【図 1】



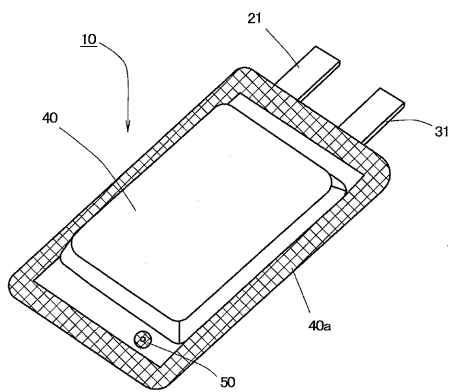
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

