

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4782266号  
(P4782266)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日 (2011.7.15)

(51) Int. Cl. F 1  
HO 1 M 10/05 (2010.01) HO 1 M 10/40 B

請求項の数 4 (全 13 頁)

|           |                               |           |                |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-357710                  | (73) 特許権者 | 000002185      |
| (22) 出願日  | 平成11年12月16日 (1999.12.16)      |           | ソニー株式会社        |
| (65) 公開番号 | 特開2001-176549 (P2001-176549A) |           | 東京都港区港南1丁目7番1号 |
| (43) 公開日  | 平成13年6月29日 (2001.6.29)        | (74) 代理人  | 100067736      |
| 審査請求日     | 平成18年2月13日 (2006.2.13)        |           | 弁理士 小池 晃       |
| 審判番号      | 不服2009-23499 (P2009-23499/J1) | (74) 代理人  | 100096677      |
| 審判請求日     | 平成21年11月30日 (2009.11.30)      |           | 弁理士 伊賀 誠司      |
|           |                               | (74) 代理人  | 100106781      |
|           |                               |           | 弁理士 藤井 稔也      |
|           |                               | (74) 代理人  | 100113424      |
|           |                               |           | 弁理士 野口 信博      |
|           |                               | (74) 代理人  | 100150898      |
|           |                               |           | 弁理士 祐成 篤哉      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極集電体と、上記電極集電体上に電極材料を塗布して形成される活物質層と、上記活物質層上に、マトリクス高分子中に電解質を相溶させた高分子複合体からなるゲル状電解質又は固体電解質で形成された電解質層とを有する負極及び正極を有する電池素子を備え、

上記負極及び上記正極のそれぞれにおいて、上記活物質層の外周縁が上記電極集電体の外周縁よりも後退しているとともに、上記活物質層の周囲において負極合剤又は正極合剤が塗布されていない未塗布部が設けられ、該未塗布部の幅が0.1mm乃至2mmとなっており、

上記電極集電体の一端は、電極リード端子が取り付けられるリード取付部を有し、

上記活物質層の外周端面を含む全体及び上記リード取付部を除く上記未塗布部が上記電解質層によって覆われている非水電解質電池。

【請求項2】

上記高分子としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマー、フッ素系ポリマーのポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)及びこれらの混合物から選ばれる

請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

上記電池素子は、上記負極と、上記負極に比して大きな外形形状の上記電極集電体を有する上記正極とが積層して構成される請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

上記高分子は、ポリ(ビニリデンフルオロライド)又はポリ(ビニリデンフルオロライド-c-o-ヘキサフルオロプロピレン)である請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子を收容してなる非水電解質電池に関し、特にゲル電解質電池、固体電解質電池等における電池素子電極の構造の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型のビデオテープレコーダや携帯型電話機、携帯型のパーソナルコンピュータ等のポータブル電子機器が数多く登場し、その小型軽量化が図られている。そして、これらポータブル電子機器の駆動電源として、電池、特に二次電池、そのなかでも非水電解質二次電池(いわゆるリチウムイオン二次電池)について、軽量、薄型化や、形状の自由度が高い電池の研究開発が活発に進められている。

【0003】

上述したような電池に使用する電解質としては、固体化した電解液の研究が盛んであり、特に可塑剤を含んだ固体電解質であるゲル状の電解質や、高分子にリチウム塩を溶かし込んだ高分子固体電解質が注目を浴びている。このような固体電解質を使用する電池では、電解液の漏液のおそれがないため、プラスチックフィルムや、プラスチックと金属とを張り合わせたいわゆるラミネートフィルムを外装材として使用し、このラミネートフィルム内に電池素子を封入することができ、薄型、軽量化や形状の自由度の向上を達成することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

非水電解質二次電池等の非水電解質電池においては、上述した薄型軽量かつ形状の自由度が高いというメリットを活かし、ポータブル電子機器内にあるスペースを有効に利用することができる。このようなポータブル機器内のできるスペースは様々であり、これに伴って非水電解質電池にも様々な形状に対応することが要請され、その電池素子を構成する電極形状も複雑化している。

【0005】

従来の非水電解質電池においては、電極集電体となる金属箔の原反に活物質層と電解質層とを塗工した後、金型を使用した押し抜き等によって、所定形状に切り抜くことにより電池素子を構成する負極及び正極を作製している。このように作製される負極及び正極においては、電極集電体とともに、この電極集電体に形成された活物質層と電解質層も裁断されるため、活物質層の切断面が露出する。従来の非水電解質電池は、この活物質層の切断面から活物質が脱落し、内部ショート等の電池の故障の原因となっており、電池自体の品質を低下させている。

【0006】

そこで、本発明は、電池素子を構成する電池電極からの活物質の脱落を防止して、品質、安全性が向上した非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を有する本発明に係る非水電解質電池は、電極集電体と、電極集電体上に電極材料を塗布して形成される活物質層と、活物質層上に、マトリクス高分子中に電解質

10

20

30

40

50

を相溶させた高分子複合体からなるゲル状電解質又は固体電解質で形成された電解質層とを有する負極及び正極を有する電池素子を備え、負極及び正極のそれぞれにおいて、活物質層の外周縁が電極集電体の外周縁よりも後退しているとともに、活物質層の周囲において負極合剤又は正極合剤が塗布されていない未塗布部が設けられ、該未塗布部の幅が0.1 mm乃至2 mmとなっており、電極集電体の一端は、電極リード端子が取り付けられるリード取付部を有し、活物質層の外周端面を含む全体及びリード取付部を除く未塗布部が電解質層によって覆われている。

【0008】

上述した構成を有する本発明に係る非水電解質電池は、電解質層の外周縁を電極集電体の外周縁よりも後退させて形成することで、電極集電体を所定の形状に切り抜く際に、活物質層を切断せずに負極及び正極が作製される。また、本発明に係る非水電解質電池では、負極活物質層及び正極活物質層の周囲において、負極集電体上の負極合剤及び正極集電体の正極合剤が塗布されていない未塗布部を設け、この未塗布部の幅が0.1 mm乃至2 mmとなるようにする。また、本発明に係る非水電解質電池は、電極集電体の一端は、電極リード端子が取り付けられるリード取付部が設けられ、電極集電体上に形成された活物質層の外周端面を含む全体及びリード取付部を除く未塗布部が電解質層によって被覆される。このような本発明に係る非水電解質電池によれば、活物質層からの活物質の脱落を有効に防ぐことができ、内部ショートの原因となる電池の故障を防止して、電池の品質、安全性を向上させる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解質電池の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。本発明に係るリチウムイオン二次電池は、例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池である。

【0010】

具体的には、リチウムイオン二次電池1は、図1及び図2に示すように、正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質、又はゲル状電解質が配設されてなる電池素子2と、シート状のラミネートフィルムが二つに折り畳まれてなる外装材3とを備える。リチウムイオン二次電池1は、電池素子2が外装材3内に収容され、この外装材3の周囲を熱溶着することにより電池素子3が密封されてなるものである。

【0011】

電池素子2は、図3に示すように、負極11と正極21とが積層されて構成される。負極11は、図4に示すように、負極集電体12上に、この負極集電体12の外周縁よりも後退した位置に外周縁がくるように負極合剤が塗布されてなる活物質層13と、この活物質層13の外周端面を覆うようにゲルポリマーが塗布されてなる電解質層14とが形成されている。また、負極11には、後述する負極端子リード4が取り付けられるリード取付部16が設けられる。

【0012】

このように、負極11においては、活物質層13の外周縁が負極集電体12の外周縁よりも後退した位置にくるように塗布されることで、活物質層13の周囲に亘って負極合剤が塗布されていない未塗布部15が設けられる。この未塗布部15は、後述する負極11の作製の際に負極集電体12の原反となるシート状の銅箔から所定形状に切り抜く際に、この銅箔上に塗布、形成された活物質層13からの活物質の脱落、剥離を防ぐことができ、内部ショート等の電池の故障を防止する。

【0013】

負極11においては、上述した未塗布部15の幅寸法xが0.1 mm乃至2 mmとなるように、好ましくは0.5 mm乃至1 mmとなるように負極合剤が塗布される。未塗布部15の幅が0.1 mm未満であると上述した内部ショート等の原因となる活物質の脱落、剥離が有効に防止できず、また未塗布部15の幅が2 mmよりも大きいと電池素子2のデッドスペースが大きくなり体積当たりの電池容量が低下する。なお、負極11は、未塗布部

10

20

30

40

50

15がその幅寸法 $x$ が、上述した寸法の範囲内であればその全周に亘って一様である必要はない。

【0014】

また、負極11は、活物質層12の外周端面を含む全体が電解質層13により覆われているため、一層活物質の脱落、剥離を防ぐことができ、内部ショート等の電池の故障を防止する。

【0015】

なお、正極12も、上述した負極11と同様の構成を有する。すなわち、正極21は、正極集電体22上に、この正極集電体22の外周縁よりも後退した位置に外周縁がくるように正極合剤が塗布されてなる活物質層23と、この活物質層23の外周端面を含む全体を覆うようにゲルポリマーが塗布されてなる電解質層24とが形成されている。また、正極12は、活物質層23の周囲に未塗布部25が設けられるとともに、後述する正極リード端子5が取り付けられるリード取付部26が設けられる。

10

【0016】

電池素子2においては、非水電解質電池の原理と安全性の観点から、通常、図3に示すように、負極11に比して正極21が小さく形成されている。しかしながら、塗布された活物質層の脆さという点では、負極11の活物質層13に比して正極21の活物質層23の方が弱い。また、正極21は、その集電体である金属箔に、通常アルミニウム箔が使用されており、シート状の原反から切り抜く際に切断面に生じるバリ22aが、図5に示すように負極11の集電体である銅箔の切断面に生じるバリ12aに比して大きくなりやすい。

20

【0017】

上述した理由から、図6及び図7に示すように、正極21を構成する正極集電体22を負極11の形状に比して大きく、具体的にはその全周に亘って正極21の縁部が負極11の縁部よりもはみ出るように形成してもよい。このように、正極集電体22を負極11より大きく形成することで、正極集電体22のバリが負極集電体12に触れ難くなり、さらに活物質の脱落、剥離を防ぐための電解質層24の量も増やすことができるため、内部ショート等の電池の故障防止の効果も向上し、安全性の高いリチウムイオン二次電池1を作製することができる。

30

【0018】

このとき、正極21は、負極11との差分寸法 $y$ が0.1mm乃至0.5mmとなるように形成することが望ましい。リチウムイオン二次電池1においては、正極21が負極11からはみ出る量が0.1mm未満であると内部ショートを有効に防止することができず、また0.5mmよりも大きくはみ出るようにすると単位体積当たりの電池容量が低下する。なお、正極21は、負極11からはみ出る負極11との差分寸法 $y$ が、上述した寸法の範囲内であればその全周に亘って一様である必要はない。

【0019】

電池素子2は、該電池素子2を構成する負極と電氣的に接続される負極端子リード4及び正極と電氣的に接続される正極端子リード5が設けられている。これら負極端子リード4及び正極端子リード5は、外装材3の外方へと引き出され、リチウムイオン二次電池1を駆動電源とするポータブル電子機器等の機器本体と電氣的に接続される。

40

【0020】

負極端子リード4及び正極端子リード5は、詳しい図示を省略する負極及び正極を構成するそれぞれの集電体に接合されており、その材質としては、負極端子リードは銅、ニッケル、又はこれらの合金を用いることができる。また、正極端子リードには、高電位で溶解しないもの、例えばアルミニウム、チタン、或いはこれらの合金等が挙げられる。

【0021】

電池素子2には、固体電解質として、溶媒を一切含まない固体電解質を用いることができる。

50

## 【0022】

溶媒を含まない固体電解質としては、イオン伝導性高分子を用いた高分子固体電解質、さらにはイオン伝導性セラミクス、或いはイオン伝導性ガラスを用いた無機固体電解質等を用いることができる。

## 【0023】

例えば高分子固体電解質を形成するには、ポリエチレンオキサイドに代表されるようなエーテル結合を有する高分子マトリクス中に電解質を相溶させた高分子複合体を使用することができる。このとき、電解質としては、やはり通常の電池電解液に用いられる電解質を使用することができ、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 等のリチウム塩を使用することができる。

10

## 【0024】

高分子マトリクスとしては、上述したポリエチレンオキシドのような直鎖状の高分子だけでなく、側鎖構造を有したくし型高分子、あるいは主鎖にシロキサン構造、ポリフォスファゼン構造等の無機高分子構造を有したもの等も使用することができるが、勿論、これらに限られるものではない。

## 【0025】

あるいは、通常のゲル状電解質電池とすることも可能である。例えばゲル状電解質電池を考えた場合、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマー等、もしくはフッ素系ポリマーとして、例えばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)等及びこれらの混合物が各種使用できるが、勿論これらに限定されるものではない。

20

## 【0026】

正極活物質層または負極活物質層に積層されている固体電解質、またはゲル状電解質は、高分子化合物と電解質塩と溶媒、(ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤)からなる溶液を正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化したものである。正極活物質層または負極活物質層に積層された固体電解質、またはゲル状電解質は、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて固体化されている。架橋系の場合は、その後、光または熱で架橋して固体化される。

30

## 【0027】

ゲル状電解質は、リチウム塩を含む可塑剤と2重量%以上~30重量%以下のマトリクス高分子からなる。このとき、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の成分として用いることができる。

## 【0028】

ゲル状電解質を調整するにあたり、このような炭酸エステル類をゲル化するマトリクス高分子としては、ゲル状電解質を構成するのに使用されている種々の高分子が利用できるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

40

## 【0029】

高分子固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系、アクリレート系、ポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレ

50

ン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0030】

このようなゲル状電解質または高分子固体電解質に含有させるリチウム塩として通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができ、リチウム化合物(塩)としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドリチウム、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 等を挙げることができる。

10

【0032】

これらリチウム化合物は単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中で $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が酸化安定性の点から望ましい。

【0033】

リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル状電解質なら、可塑剤中に0.1~3.0モルで実施できるが、好ましくは0.5から2.0モル/リットルで用いることができる。

【0034】

リチウムイオン二次電池1の負極としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を負極活物質として使用することができる。このような負極の構成材料としては、例えば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。この他、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や $\text{SnO}_2$ 等の酸化物を使用することもできる。このような負極活物質を使用して負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

20

【0035】

また、リチウムイオン二次電池1の負極には、上述した材料が調製された負極合剤が塗布される電極集電体として金属箔、例えば銅箔等が使用される。

30

【0036】

正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活物質として用いて構成することができる。例えばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 $\text{LiMO}_2$ (式中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上1.10以下である。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種を併せて使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

40

【0037】

また、リチウムイオン二次電池1の正極には、上述した材料が調製された正極合剤が塗布される電極集電体として金属箔、例えばアルミニウム箔等が使用される。

【0038】

なお、リチウムイオン二次電池1は、電池素子2の構造として、上述した積み重ね型の他、正極及び負極を固体電解質を挟んで重ね合わせ、これを巻き取った巻き取り型、正極及び負極を固体電解質を挟んで重ね合わせ、これを交互に折り畳んだ折り畳み型等を挙げる

50

ことができ、任意に選択することができる。

【0039】

外装材3は、例えば外装保護層、アルミニウム層及び熱溶着層（ラミネート最内層）の3層からなるヒートシールタイプのシート状ラミネートフィルムを使用する。熱溶着層は、電池素子を封入する際の熱溶着による封入を目的としたもので、プラスチックフィルムが使用されている。プラスチックフィルムには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテフタレート等が用いられるが、熱可塑性のプラスチック材料であればその原料を問わない。

【0040】

本発明は、一次電池、二次電池のいずれにも適用可能であるが、特に上述したリチウムイオン二次電池1や、リチウム金属を負極材料として使用するリチウム二次電池等の如き非水電解質二次電池へ適用することで、大きな効果を得ることができる。

【0041】

上述したリチウムイオン二次電池1の製造方法について、以下に説明する。

【0042】

まず、リチウムイオン二次電池1においては、電池素子2を構成する負極及び正極が製造される。

【0043】

負極は、図8に示すように、負極集電体12となる銅箔の原反シート12A上にスラリー状に調製された負極合剤が塗布されて活物質層13が形成される活物質塗布工程が行われる。活物質層13は、例えばダイコータ等の塗布装置を用いて負極集電体12の原反シート12A上に、負極合剤が所定間隔ごとに間欠塗布され、その後塗布された負極合剤を乾燥させ、ロールプレス機等で圧縮して成形される。

【0044】

次に、上述した活物質塗布工程にて活物質層13が形成された原反シート12Aから所定の電極形状に負極集電体12を切り抜く切抜き工程が行われる。切抜き工程においては、図8に示す点線に沿って、すなわち負極集電体12が未塗布部15を有するように負極集電体12の外周縁よりも活物質層13の外周縁が後退した位置にくるように切り抜かれる。切抜き工程では、所定の電極形状に対応する金型を使用した押し切りや、レーザカット等の方法で、原反シート12Aから負極集電体12が切り抜かれる。

【0045】

そして、切り抜き工程において図9に示す形状に切り抜かれた負極集電体12と、この負極集電体12に形成された活物質層13上に、ゲルポリマーを塗布して電解質層13を形成するポリマー塗布工程が行われる。ポリマー塗布工程では、負極集電体12上に形成された活物質層12の外周端面を含む全体を覆うようにゲルポリマーが塗布され、図4に示すように活物質層13全体を覆う電解質層が形成される。

【0046】

また、正極は、詳しい図示を省略するが上述した負極11と同様の工程を経て製造される。すなわち、正極集電体となるアルミニウム箔の原反シート上に活物質層を形成する活物質塗布工程と、活物質層が形成されたアルミニウム箔の原反シートを所定の電極形状に切り抜く切抜き工程とが行われ、その後電解質層を形成するポリマー塗布工程が行われて正極が作製される。

【0047】

なお、上述した負極11と正極21の作製に際しては、所定の電極形状に切り抜き後に、電解質層を形成したが、ゲルポリマーを塗布して電解質層を形成後に所定の電極形状への切り抜きを行ってもよい。

【0048】

リチウムイオン二次電池1においては、上述したように作製された負極及び正極を、それぞれの活物質層12同士が対向するように積層して電池素子2とされる。リチウムイオン二次電池1は、負極と正極とを積層してなる電池素子2を外装材3内に収納し、この外装

10

20

30

40

50

材3の周囲部を熱溶着して内部の電池素子3を密封することにより完成する。

【0049】

【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づき説明する。

【0050】

まず、以下に示すように実施例のサンプル電池及び比較例のサンプル電池を作製した。

【0051】

実施例1

まず、負極を以下のようにして作製した。

【0052】

粉碎した黒鉛粉末を90重量部と、結着剤としてポリ(ピリリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。

【0053】

そして、このスラリー状の負極合剤を負極集電体である厚さ10 $\mu$ mの帯状銅箔の片面に均一に、未塗布部が1mmとなるように塗布し、乾燥させてロールプレス機で圧縮成形し、所定形状に切り抜いて負極を作製した。

【0054】

一方、正極を以下のようにして作製した。

【0055】

正極活物質として使用するLiCoO<sub>2</sub>を得るため、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルの比率で混合し、空気中の900 $^{\circ}$ C条件下で5時間焼成した。

【0056】

上述した方法で得られたLiCoO<sub>2</sub>を91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリ(ピリリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)10重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。

【0057】

そして、このスラリー状の正極合剤を正極集電体である厚さ20 $\mu$ mの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥させてロールプレス機で圧縮成形し、所定形状に切り抜いて正極を作製した。

【0058】

このとき、正極は、負極に比して大きく、具体的には図6に示す電池素子3の如く正極の縁部と負極の縁部との差分寸法yが0.5mmとなるように作製した。

【0059】

さらに、ゲル状電解質(電解質層)を以下のようにして得た。

【0060】

活物質層が形成されかつ所定形状にレーザカットされた負極、正極上に、炭酸エチレン(EC)42.5重量部、炭酸プロピレン(PC)42.5重量部及びLiPF<sub>6</sub>15重量部からなる可塑剤30重量部に、重量平均分子量Mw60万のポリ(ピリリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)を10重量部、そして炭酸ジエチルを60重量部混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去した。

【0061】

そして、上述して作製した負極及び正極に対してアルミニウムからなる正極端子リード、及びニッケルからなる負極端子リードをそれぞれ溶接した後、負極と正極とをそれぞれの活物質層が電解質層を介して対向するように積層して電池素子3を作製した。この電池素子をラミネートフィルムからなる外装材内に収納し、その外周部分を200 $^{\circ}$ Cの温度条件下で10秒間、シール機によりシール幅5mmで熱融着して、サンプル電池を作製した。

【0062】

10

20

30

40

50

実施例 2

正極を負極に比して小さく、具体的には図 3 に示す如く、負極の端部が正極の端部よりも内側に来る形状に電極を作製し、負極と同様正極の未塗布部も 1 mm とする以外、上述した実施例と同様に作製した。

【 0 0 6 3 】

比較例 1

負極及び正極は、実施例 1 と同様の組成のものを使用し、その他は以下のようにして作製した。

【 0 0 6 4 】

まず、図 1 0 に示すように、負極 3 1 と正極 3 2、及びこれら負極 3 1 と正極 3 2 との間に介在させる多孔質膜（架橋ポリマーシート）3 3 を積層させた状態で、所定の電極形状に裁断する。そして、多孔質膜 3 3 に電解質溶液を含浸させて膨張させ、負極 3 1 と正極 3 2 の活物質層 3 1 a、3 2 a の切断面が膨張してはみ出した電解質で覆われるにして電池素子 3 0 を作製した。なお、この比較例 1 のサンプル電池においては、活物質層 3 1 a、3 2 a の切断面を覆う電解質の厚さは 0.5 mm である。

【 0 0 6 5 】

上述したように作製された電池素子 3 0 を実施例 1 と同様にラミネートフィルムからなる外装材内に収納し、その外周部分を 2 0 0 の温度条件下で 1 0 秒間、シール機によりシール幅 5 mm で熱融着して、サンプル電池を作製した。

【 0 0 6 6 】

比較例 2

負極、正極及びゲル状電解質（電解質層）は、実施例 1 と同様の組成のものを使用し、その他は以下のようにして作製した。

【 0 0 6 7 】

まず、電極集電体となる金属箔原反上に活物質層と電解質層とを形成した後に所定の電極形状に裁断した負極 4 1 と正極 4 2 とを、図 1 1 に示すように、それぞれの電解質層 4 1 a、4 2 a を挟んで互いの活物質層 4 1 b、4 2 b が対向するように積層し、電池素子 4 0 を作製した。

【 0 0 6 8 】

上述したように作製された電池素子 4 0 を実施例 1 と同様にラミネートフィルムからなる外装材内に収納し、その外周部分を 2 0 0 の温度条件下で 1 0 秒間、シール機によりシール幅 5 mm で熱融着して、サンプル電池を作製した。

【 0 0 6 9 】

上述したような構成のサンプル電池を各実施例、比較例についてそれぞれ 5 0 個ずつ作製し、充放電を行って内部ショートが発生の有無を調べた。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

|           | 実施例 1  | 実施例 2  | 比較例 1  | 比較例 2  |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 内部ショート発生数 | 0 / 50 | 1 / 50 | 5 / 50 | 7 / 50 |

【 0 0 7 1 】

表 1 に示すように、各比較例の方が、各実施例に比べて、内部ショートを起こしたサンプル電池を多く確認することができた。

【 0 0 7 2 】

比較例 1 においては、活物質層 3 1 a、3 2 a の切断面を電解質で覆ってはいるものの、電池素子 3 0 の作成段階で切断面を被覆する電解質が設けられる前に活物質層 3 1 a、3

10

20

30

40

50

2 a が裁断されるため、この裁断時に脱落した活物質により内部ショートが発生している。

【0073】

また、比較例 2 においては、活物質層 4 1 b , 4 2 b の切断面が露出しているため、比較例 1 よりも活物質の脱落しやすく、内部ショートも多数発生している。

【0074】

これに対し、実施例 1 及び実施例 2 においては、活物質層を電極集電体に比して小さく形成することで活物質層を裁断せずに電池素子を作製するとともに、活物質層が電解質層により覆われている。このため、活物質層からの活物質の脱落が無く、この活物質の脱落による内部ショートが防止されている。なお、実施例 2 において 1 個のサンプル電池に内部

10

ショートが発生しているのは、原反シートからの切り抜きの際に生じた負極集電体のバリが正極集電体に接触したためである。

【0075】

以上から、実施例 1 及び実施例 2 のように活物質層を電極集電体に比して小さく形成することで電池電極作製の際に活物質層を裁断しないようにすること、及び活物質層全体を電解質層で覆うようにすることで、活物質層の脱落による電池の内部ショートの発生を有効に防止し得ると判断できる。

【0076】

また、負極と正極との集電体同士が接触して生じる内部ショートの発生を防止するには、実施例 1 の如く正極を負極に比して大きく形成し、正極の縁部を負極の全周に亘ってはみ

20

出すようにして電池素子を形成することが望ましい。

【0077】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明に係る非水電解質電池は、電解質層の外周縁を電極集電体の外周縁よりも後退した位置にくるように形成することで、電極集電体を所定の形状に切り抜く際に、活物質層を切断せずに負極及び正極を作製することができる。また、本発明に係る非水電解質電池では、負極活物質層及び正極活物質層の周囲において、負極集電体上の負極合剤及び正極集電体の正極合剤が塗布されていない未塗布部を設け、この未塗布部の幅が 0 . 1 mm 乃至 2 mm となるようにする。また、本発明に係る非水電解質電池は、電極集電体の一端は、電極リード端子が取り付けられるリード取付部が設けられ、電極集電体上に形成された活物質層の外周端面を含む全体及びリード取付部を除く未塗布部が電解質層によって被覆される。このような本発明に係る非水電解質電池によれば、活物質層からの活物質の脱落を有効に防ぐことができ、内部ショートの発生による電池の故障を防止して、電池の品質、安全性を向上させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】リチウムイオン二次電池の斜視図である。

【図 2】リチウムイオン二次電池の図 1 中 A - A 線で切断した状態を示す縦断面図である。

。

【図 3】負極と正極とが積層された電池素子の縦断面図である。

【図 4】負極の斜視図である。

40

【図 5】電池素子の要部拡大縦断面図である。

【図 6】他の電池素子の縦断面図である。

【図 7】他の電池素子の要部拡大縦断面図である。

【図 8】リチウムイオン二次電池の製造工程を説明する図であり、銅箔のシート状原反に活物質層を形成した状態を示す要部斜視図である。

【図 9】リチウムイオン二次電池の製造工程を説明する図であり、シート状原反から切り抜いた状態を示す斜視図である。

【図 10】比較例 1 に使用した電池素子の要部拡大縦断面図である。

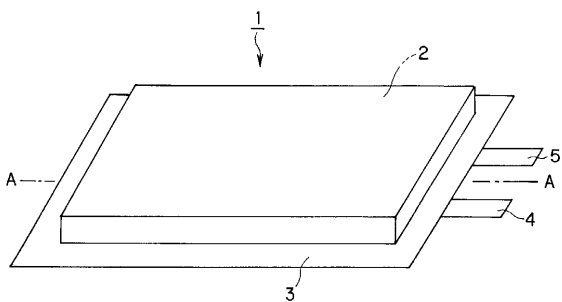
【図 11】比較例 2 に使用した電池素子の縦断面図である。

【符号の説明】

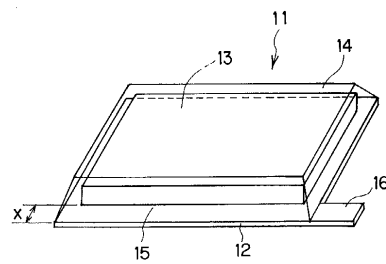
50

1 リチウムイオン二次電池, 2 電池素子, 3 外装材, 4 負極端子リード, 5 正極端子リード, 11 負極, 12 負極集電体, 13 活物質層, 14 電解質層, 15 未塗布部

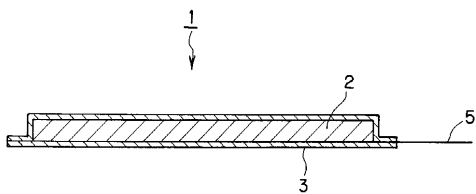
【図1】



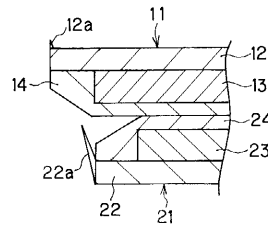
【図4】



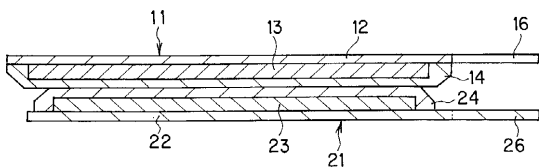
【図2】



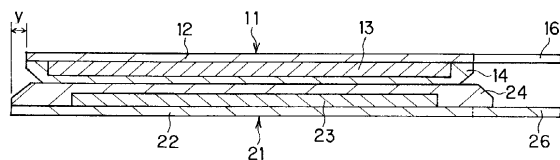
【図5】



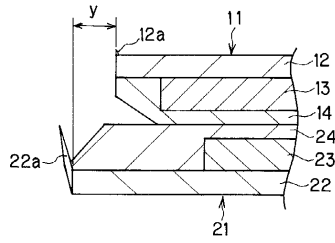
【図3】



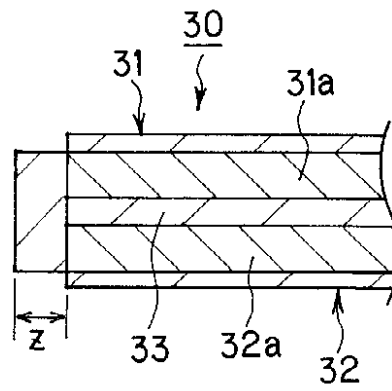
【図6】



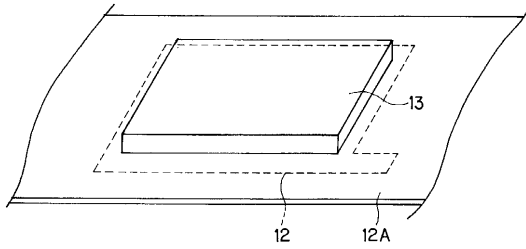
【図7】



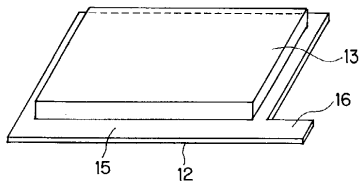
【図10】



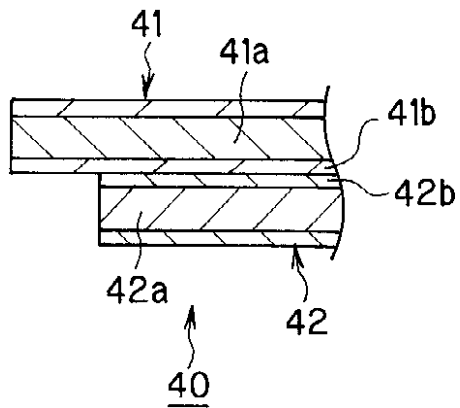
【図8】



【図9】



【図11】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 大輔  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 田中 則充

審判官 山田 靖

(56)参考文献 特開平11-283674(JP,A)  
特開平11-233142(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00-10/40