

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4815845号  
(P4815845)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z
HO 1 M 6/18 (2006.01)	HO 1 M 6/18 E

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-107177 (P2005-107177)  
 (22) 出願日 平成17年4月4日(2005.4.4)  
 (65) 公開番号 特開2006-286496 (P2006-286496A)  
 (43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)  
 審査請求日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100082762  
 弁理士 杉浦 正知  
 (72) 発明者 梅原 将一  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内  
 (72) 発明者 町田 昌紀  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内  
 審査官 佐武 紀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面にポリマー電解質が形成された正極および負極を積層し、巻回して作製した電池素子を有するポリマー電池において、

上記正極および上記負極の巻回終端部に電池素子最外周1周分以上の正極集電体露呈部および負極集電体露呈部がセパレータを介して対向する集電体対向部を有し、

上記正極集電体露呈部および上記負極集電体露呈部の少なくとも一方の該正極集電体露呈部または該負極集電体露呈部と対向する部分全体が、フッ素系ポリマーを含有する皮膜もしくは保護フィルムからなる被覆材で覆われており、かつ該皮膜もしくは該保護フィルムが正極活物質層上から該正極集電体露呈部の端部を全てまたは負極活物質層上から該負極集電体露呈部の端部を全て覆うように連続して形成されたポリマー電解質で覆われており、

上記正極集電体露呈部または上記負極集電体露呈部のうち、上記電池素子の最外層として露出する一部分には、上記被覆材が設けられていない

ポリマー電池。

【請求項2】

表面にポリマー電解質が形成された正極および負極を積層し、巻回して作製した電池素子を有するポリマー電池において、

上記正極および上記負極の巻回終端部に電池素子最外周1周分以上の正極集電体露呈部および負極集電体露呈部がセパレータを介して対向する集電体対向部を有し、

上記正極集電体露呈部および上記負極集電体露呈部の少なくとも一方の該正極集電体露呈部または該負極集電体露呈部と対向する部分全体が、フッ素系ポリマーを含有する皮膜もしくは保護フィルムからなる被覆材で覆われており、

上記正極集電体露呈部または上記負極集電体露呈部のうち、上記電池素子の最外層として露出する一部分には、上記被覆材が設けられていない  
ポリマー電池。

【請求項 3】

上記皮膜を構成するフッ素系ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体、またはポリフッ化ビニルから選択される少なくとも一種である  
請求項 2 に記載のポリマー電池。

10

【請求項 4】

上記フッ素系ポリマーは、変性物質を含有する  
請求項 3 に記載のポリマー電池。

【請求項 5】

上記変性物質が、エチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、マレイン酸モノメチル、またはイソブレンから選択される少なくとも一種である  
請求項 4 に記載のポリマー電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、ゲル状電解質または高分子固体電解質等のポリマー電解質層を有するポリマー電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートブック型パソコンなどをはじめとする電子機器のコードレス化、ポータブル化が進み、薄型、小型、軽量の携帯電子機器が次々と開発されている。また、機器や機能の多様化によって電力使用量が増加しており、それら電子機器のエネルギー源である電池、特に二次電池の高容量化に対する要求が高まっている。

30

【0003】

従来から使用されてきた二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム (Ni - Cd) 電池があり、新たな二次電池としてはニッケル水素 (Ni - MH) 電池やリチウムイオン (Li - ion) 電池が実用化されている。

【0004】

さらに、従来電池外装としてはステンレス (SUS) 管やアルミ (Al) 缶が使われていたが、近年、ゲル状電解質や高分子固体電解質を用いることにより、ラミネートフィルムを外装とした電池の製品化が可能となった。このラミネートフィルムを用いたリチウムポリマー二次電池は、液状の電解質 (電解液) を用いた電池と異なり、漏液の心配がなく、小型、軽量、薄型で高エネルギー密度を有する二次電池が実現可能となった。

40

【0005】

リチウムイオン二次電池は、両面に正極活物質層が形成された帯状の正極と、両面に負極活物質層が形成された帯状の負極とを、セパレータを介して巻回して電池素子とし、これを外装材に収容して電池とする。上述のようリチウムポリマー電池の場合は、正極および負極のそれぞれの両面にポリマー電解質層を形成し、巻回後に扁平にして電池素子とし、これをラミネートフィルムで外装して電池とする。

【0006】

これらの電池は保護回路などで過充電を防止することにより、内部短絡を防止する対策がとられている。また、通常の内部短絡では電池が発熱するだけで、熱暴走には至らない

50

ように設計されている。ところが、電池外部からの圧力による圧壊時や釘刺し時には電池内部に異常発熱が起こり、安全性に欠ける場合のあることが判明した。

【0007】

そこで、以下の特許文献1に、帯状の正極と、帯状の負極のそれぞれにおいて、電極の長さ方向の一端部に両面とも集電体が露呈した正極集電体露呈部および負極集電体露呈部を設け、この正極集電体露呈部および負極集電体露呈部がセパレータを介して電池の外周部を1周以上覆った構成が記載されている。

【特許文献1】特開平11-233149号公報

【0008】

一般に短絡部位の抵抗が十分小さい場合、ジュールの法則より流れる電流は大きくなるが、発熱量は小さくなる。電池系で短絡部位の抵抗が大きいのは正負極の活物質を介した短絡であり、抵抗が小さくなるのは正負極の集電体同士の短絡である。したがって、抵抗が小さい正極集電体 - 負極集電体の短絡を確実に起こすことができれば、異常発熱することなく電池の安全性が確保される。

【0009】

集電体同士の対向が可能な部位は活物質の塗布端部である最外周または最内周である。外部から損傷が起こることを想定すると、最外周でこの構造をとる必要がある。最外周で正極集電体と負極集電体とを対向させる場合、正負極の絶縁を確保するためセパレータを集電体間に配置させることになる。

【0010】

特許文献1の電池構成では、外部から圧力がかかった場合に、電池最外周部の正極集電体露呈部および負極集電体露呈部が短絡し、熱を拡散して電池内部の損傷を最小限に抑えることができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上述のように電極端部に集電体露呈部を設ける電極構造であって、活物質が塗布された反応部分のみにポリマー電解質を塗布して巻回する電池素子構造である場合、ポリマー電解質塗布時等に電解質が飛び散って集電体露呈部に付着する場合がある。活物質層上に塗布されたポリマー電解質とつながっていない電解質の付着部分は、正負極をセパレータを介して積層した後に局部電池として振る舞い、負極集電体から溶解した銅イオンが析出する。このため、自己放電による電圧低下が起こり、電池特性が低下する。また、析出した銅イオンがセパレータを突き破り、正極集電体と接触して短絡が起こる。

【0012】

したがって、この発明は上記問題点に鑑み、電池性能および安全性の高いポリマー電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、この発明によるポリマー電池では、表面にポリマー電解質が形成された正極および負極を積層し、巻回して作製した電池素子を有するポリマー電池において、正極および負極の巻回終端部に電池素子最外周1周分以上の正極集電体露呈部および負極集電体露呈部がセパレータを介して対向する集電体対向部を設け、この正極集電体露呈部および負極集電体露呈部の少なくとも一方の正極集電体露呈部または負極集電体露呈部と対向する部分全体が、フッ素系ポリマーを含有する皮膜からなる被覆材で覆われており、かつ皮膜が正極活物質層上から正極集電体露呈部の端部を全てまたは負極活物質層上から負極集電体露呈部の端部を全て覆うように連続して形成されたポリマー電解質で覆われており、正極集電体露呈部または負極集電体露呈部のうち、電池素子の最外層として露出する一部分には、被覆材が設けられていない構成とする。

【0014】

また、この発明によるポリマー電池では、表面にポリマー電解質が形成された正極およ

10

20

30

40

50

び負極を積層し、巻回して作製した電池素子を有するポリマー電池において、正極および負極の巻回終端部に電池素子最外周1周分以上の正極集電体露呈部および負極集電体露呈部がセパレータを介して対向する集電体対向部を設け、この正極集電体露呈部および負極集電体露呈部の少なくとも一方の正極集電体露呈部または負極集電体露呈部と対向する部分全体が、フッ素系ポリマーを含有する皮膜からなる被覆材で覆われており、正極集電体露呈部または負極集電体露呈部のうち、電池素子の最外層として露出する一部分には、被覆材が設けられていない

構成とする。

【発明の効果】

【0015】

この発明によれば、電池電圧の低下を防ぎ内部短絡などの異常時にも電池の急激な発熱を防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0017】

図1に、この発明を適用して作製した非水電解質電池の構成を示す。図2に詳細に示すように、この電池1は電池素子10がラミネートフィルム4に形成された凹部に收容されて外装されており、電池素子10の周辺部を封止することにより作製されている。以下、電池素子10の構成について説明する。

【0018】

図3に、ラミネートフィルム4に收容される電池素子10の構造を示す。この電池素子10は、帯状の正極11と、セパレータ13aと、正極11と対向して配された帯状の負極12と、セパレータ13bとを順に積層し、長手方向に巻回されており、正極11および負極12の両面にはポリマー電解質14が塗布されている。電池素子10からは正極11と接続された正極端子2aおよび負極12と接続された負極端子2bが導出されており（以下、特定の端子を指さない場合は電極端子2とする）、正極端子2aおよび負極端子2bには後に外装するラミネートフィルム4との接着性を向上させるために、樹脂片であるシーラント3aおよび3b（以下、特定のシーラントを示さない場合はシーラント3と適宜称する）が被覆されている。

【0019】

〔正極〕

正極は、正極活物質を含有する正極活物質層が、正極集電体の両面上に形成されたものである。正極集電体としては、例えばアルミニウム（Al）箔、ニッケル（Ni）箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0020】

正極活物質層は、例えば正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有して構成されている。ここで、正極活物質、導電剤、結着剤および溶剤は、均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0021】

正極活物質としては、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用いることができる。例えばリチウムイオン電池を構成する場合、 $Li_xMO_2$ （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、リチウムと遷移金属との複合酸化物が用いられる。リチウム複合酸化物を構成する遷移金属としては、コバルト（Co）、Ni、マンガン（Mn）等が用いられる。

【0022】

このようなリチウム複合酸化物として、具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ （ $0 < y < 1$ ）等が挙げられる。また、遷移金属元素の一部を他の元素に置換した固溶体も使用可能である。 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_0$

10

20

30

40

50

.8  $C_{0.2}O_2$ 等がその例として挙げられる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度が優れたものである。さらに、正極活物質として  $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$ 、 $V_2O_5$ 等のリチウムを有しない金属硫化物または酸化物を使用しても良い。これらの正極活物質は、単独で用いるか、もしくは複数種を混合して用いてもよい。

【0023】

また、導電剤としては、例えばカーボンブラックあるいはグラファイトなどの炭素材料等が用いられる。また、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等が用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が用いられる。

【0024】

上述の正極活物質、結着剤、導電剤を均一に混合して正極合剤とし、この正極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。次いで、このスラリーをドクターブレード法等により正極集電体上に均一に塗布する。

【0025】

このとき、図4に示すように、巻回前の正極11において、正極集電体11aの両面の一部分に正極合剤の未塗布部(以下、正極集電体露呈部と適宜称する)15aを設ける。図4において、A側を巻回体の巻始め端部、B側を巻回終端部とすると、巻回終端部に正極集電体露呈部15aが形成されるようにして正極合剤が塗布される。この正極集電体露呈部15aは、負極12およびセパレータ13と共に積層し、巻回した電池素子10において、正極集電体露呈部15aが最外周部分を1周以上覆うようにして形成される。

【0026】

このようにするために、正極11の一方の面には1周分以上の正極集電体露呈部15aを設け、もう一方の面にはさらに1周分以上の正極集電体露呈部15aを設ける。これにより、巻回後の電池素子10において、正極集電体露呈部15aおよび負極集電体露呈部15bの対向部分が1周分以上形成される。

【0027】

このようにして正極集電体露呈部15aを設けるようにして正極合剤を塗布した後、高温で乾燥させて溶剤を飛ばすことにより正極活物質層が形成される。

【0028】

正極11は正極集電体11aの一端部にスポット溶接または超音波溶接で接続された正極端子2aを有している。この正極端子は金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的および化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。正極端子の材料としては、例えばAl等が挙げられる。

【0029】

[負極]

負極は、負極活物質を含有する負極活物質層が、負極集電体の両面上に形成されたものである。負極集電体としては、例えば銅(Cu)箔、Ni箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0030】

負極活物質層は、例えば負極活物質と、必要であれば導電剤と、結着剤とを含有して構成されている。これらを均一に混合して負極合剤とし、この負極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。次にこのスラリーをドクターブレード法等により負極集電体上に均一に塗布し、高温で乾燥させて溶剤を飛ばすことにより形成される。ここで、負極活物質、導電剤、結着剤および溶剤は、正極活物質と同様に、その混合比は問わない。

【0031】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料または金属系材料と炭素系材料との複合材料が用いられる。具体的に、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料としてはグラファイト、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等が挙げられる。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

10

20

30

40

50

(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。さらに、リチウムをドープ、脱ドープ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ができる。

【0032】

また、リチウムを合金化可能な材料としては多様な種類の金属等が使用可能であるが、スズ(Sn)、コバルト(Co)、インジウム(In)、Al、ケイ素(Si)およびこれらの合金がよく用いられる。金属リチウムを使用する場合は、必ずしも粉体を結着剤で塗布膜にする必要はなく、圧延したLi金属箔を集電体に圧着する方法でも構わない。

【0033】

結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、メチルエチルケトン等が用いられる。

【0034】

上述の負極活物質、結着剤、導電剤を均一に混合して負極合剤とし、溶剤中に分散させてスラリー状にした後、正極と同様の方法により負極集電体上に均一に塗布する。

【0035】

このとき、図4に示す正極11の場合と同様に、負極集電体12aの両面の一部分に負極合剤の未塗布部(以下、負極集電体露呈部と適宜称する)15bを設ける。この負極集電体露呈部15bは巻回後の電池素子10において、最外周部分を1周以上覆うようにして形成される。

【0036】

負極12も正極11と同様に、集電体の一端部にスポット溶接または超音波溶接で接続された負極端子2bを有しており、この負極端子2bは電気化学的および化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。負極端子の材料としては、例えば銅、Ni等が挙げられる。

【0037】

なお、正極端子2aおよび負極端子2bは同じ方向から導出されていることが好ましいが、短絡等が起こらず電池性能にも問題がなければ、どの方向から導出されていても問題はない。また、正極端子2aおよび負極端子2bの接続箇所は、電気的接触がとれているのであれば取り付け場所、取り付けの方法は上記の例に限られない。

【0038】

[ポリマー電解質]

ポリマー電解質としては、高分子固体電解質またはゲル状電解質等を用いることができる。以下、電解質について詳細に説明する。

【0039】

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、溶媒を除去して固体化またはゲル化したものである。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またはゲル化されている。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。

【0040】

ゲル状電解質は、可塑剤に電解質塩を添加し、2重量%以上30重量%以下のマトリクス高分子および溶媒を混合した後、電極に塗布し、溶媒を除去することにより得られる。

【0041】

ゲル状電解質に用いられる可塑剤としては、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類を単独で用いてもよいし、複数種を所定の組成で混合してもよい。具体的には、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジブロピルカーボ

10

20

30

40

50

ネート、エチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0042】

また、リチウム塩としては通常の電池電解液に用いられる材料を使用することが可能である。具体的には、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 等を挙げる事ができるが、酸化安定性の点から $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が望ましい。これらリチウム塩は単独で用いても複数種を混合して用いても良い。リチウム塩を溶解する濃度として、可塑剤中に $0.1 \sim 3.0 \text{ mol}$ で実施できるが、好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ で用いることができる。

10

【0043】

ゲル状電解質を調整するにあたり、このような可塑剤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。中でも酸化還元安定性から、たとえばポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0044】

また、溶媒としては揮発しやすい低沸点の溶媒が望ましい。具体的には、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられる。

【0045】

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、たとえばたとえばポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

20

【0046】

また、リチウム塩としてはゲル状電解質で用いた材料と同様のものを用いることができる。

【0047】

[セパレータ]

セパレータは、例えばポリプロピレン(PP)あるいはポリエチレン(PE)などのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリエチレン、ポリプロピレンの多孔質フィルムが最も有効である。

30

【0048】

一般的にセパレータの厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好適に使用可能であるが、 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。セパレータは、厚すぎると活物質の充填量が低下して電池容量が低下するとともに、イオン伝導性が低下して電流特性が低下する。逆に薄すぎると、膜の機械的強度が低下する。

40

【0049】

[電池素子の作製]

上述のようにして作製したポリマー電解質溶液を正極11および負極12に均一に塗布し、正極活物質層および負極活物質層に含浸させた後、常温で保存するか、もしくは乾燥工程を経てポリマー電解質層14を形成する。この時、図5に示すように、ポリマー電解質層14は正極活物質層11b上から正極集電体露呈部15aの端部を全て覆うように連続して形成される。また、正極集電体露呈部15aが全て覆われるようにポリマー電解質を塗布するのは負極12と対向する片面のみでよい。また、他方の面は最外周1周分が巻回した電池素子10とラミネートフィルム4との対向部であるため、ラミネートフィルム

50

4と対向する部分にはポリマー電解質14を塗布しなくて良い。さらに、負極12は正極11と異なり、図6に示すように負極活物質層12b上のみポリマー電解質14を塗布すればよい。

【0050】

上述のように、正極11および負極12でポリマー電解質14の塗布部を変えたのは、ポリマー電解質14を活物質塗布部から連続して塗布することで局部電池化を防ぎ、銅の析出を抑制するためであり、正極11および負極12を積層することによりポリマー電解質層14が正極11および負極12のそれぞれに密着するため、いずれか一方の電極にポリマー電解質14を塗布すればよい。今回の電池では巻回終端部分において負極12よりも正極11を長く取る構造としたため、正極集電体露呈部15a部分にポリマー電解質14を塗布した。

10

【0051】

次いで、ポリマー電解質層14を形成した正極11および負極12を用い、正極12、セパレータ13a、負極12、セパレータ13bの順に積層して巻回し、図7に示すような電池素子10とする。この時、正極集電体露呈部15aおよび負極集電体露呈部15bが対向して配置され、電池素子10の外周部を1周以上覆っている。

【0052】

このような電池素子10を、外装材であるラミネートフィルム4に収容し、電池素子10の周囲を熱溶着等で封止して電池とする。ラミネートフィルム4は、金属箔の両面が絶縁性の樹脂材料で覆われた防湿性、絶縁性を有する多層フィルムからなる。

20

【0053】

金属箔は、外装材の強度向上の他、水分、酸素、光の進入を防ぎ内容物を守る最も重要な役割を担っており、ステンレスあるいはニッケルメッキを施した鉄等を材料として適宜用いることができるが、軽さ、伸び性、価格、加工のしやすさからアルミニウム(Al)が最も好適である。

【0054】

また、電池内側に位置する樹脂層は熱や超音波で溶け、互いに融着する部分であり、ポリエチレン(PE)、無軸延伸ポリプロピレン(CPP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン(Ny)の他、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が使用可能であり、これらから複数種類選択して用いることも可能である。

30

【0055】

さらに、電池外側に位置する樹脂層には、電池には外観の美しさや強靭さ、柔軟性などからナイロン(Ny)、またはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン(PE)が用いられ、これらから複数種類選択して用いることも可能である。

【0056】

このようにして図1のような外観のポリマー電池が作製される。この電池では局部電池化を防ぎ、負極集電体露呈部15bで銅の析出を抑制することができる。この方法を用いた場合、ポリマー電解質14の塗布のみで問題点の解消が可能であり、製造コスト、生産タクトの観点から非常に好適である。

40

【0057】

また、第2の実施形態として、負極集電体12である銅箔と、ポリマー電解質14の接触を防止して銅の析出を抑制する方法が挙げられる。

【0058】

この方法では第1の実施形態と同様に、正極集電体11aおよび負極集電体12a上の巻回終端部が正極集電体露呈部15aおよび負極集電体露呈部15bとなるようにして正極活物質層11bおよび負極活物質層12bを設け、正極集電体露呈部15aにポリマー皮膜20を形成する。

【0059】

フッ素系のポリマーをNMP(N-メチル-2-ピロリドン)などの溶媒に1~5%程

50

度の濃度で混合し、この混合溶液を正極 1 1 の両面に設けられた正極集電体露呈部 1 5 a に塗布する。この後、1 2 0 程度の高温で乾燥することにより、図 8 に示すように正極集電体露呈部 1 5 a 上にポリマー皮膜 2 0 が形成される。

【 0 0 6 0 】

このとき、ポリマー皮膜 2 0 は正極活物質層 1 1 b の端部に乗せるようにして形成し、正極活物質層 1 1 b の端部付近に隙間ができないようにする。また、巻回時に負極 1 2 の端部よりも長くなるようにし、正極 1 1 および負極 1 2 が接触しないよう構成する。

【 0 0 6 1 】

フッ素系ポリマーとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体、またはポリフッ化ビニルなどを用いることができる。

10

【 0 0 6 2 】

また、銅箔との接着性を向上させるために、上述のフッ素系ポリマーに変性物質を混合することも可能である。変性物質としては、具体的に、エチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、マレイン酸モノメチル、またはイソプレンなどを用いることができる。

【 0 0 6 3 】

このようにして作製した負極 1 2 と、正極 1 1 のそれぞれに、ポリマー電解質溶液を塗布後、常温で保存するか、もしくは乾燥工程を経てポリマー電解質層 1 4 を形成する。ポリマー電解質溶液は正極活物質 1 1 b および負極活物質 1 2 b 上に形成すればよい。

20

【 0 0 6 4 】

次いで、正極 1 1、セパレータ 1 3 a、負極 1 2、セパレータ 1 3 b を順に積層して巻回し、図 9 に示すような電池素子 1 0 とする。さらにこの電池素子 1 0 をラミネートフィルムにて外装し、周囲を封止して電池とした。

【 0 0 6 5 】

このように、正極および負極の接触を抑制することにより電池内部での自己放電を防止することができる。この方法では、フッ素系ポリマー混合溶液を塗布後に乾燥させるため、2 ~ 8  $\mu\text{m}$  程度の非常に薄い皮膜を形成することができ、電池の体積効率を向上させる。

30

【 0 0 6 6 】

さらに、第 3 の実施形態として、図 1 0 に示すように正極集電体露呈部 1 5 a を保護フィルム 2 1 で被覆し、銅箔とポリマー電解質の接触を防ぐ方法もある。保護フィルム 2 1 としては粘着テープを用いることができ、ポリマー電解質 1 4 により損傷を受けにくい材料を用いたものであれば任意のものが使用可能である。具体的には、ポリプロピレン ( P P ) またはポリエチレン ( P E ) からなる粘着テープが好適である。

【 0 0 6 7 】

これらの実施形態は単独で用いることが可能であるが、第 1 の実施形態および第 2 の実施形態または第 1 の実施形態および第 3 の実施形態を組み合わせることで、より電圧低下が起こりにくく、安全性の高い電池が得られる。

40

【実施例】

【 0 0 6 8 】

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明する。まず、以下のようにして試験用電池を作製する。

【 0 0 6 9 】

< 実施例 1 >

[ 正極の作製 ]

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を用いて正極を作製する。まず、 $\text{LiCoO}_2$  を得るために炭酸リチウムと炭酸コバルトを 0 . 5 mol : 1 mol の比率で混合し、9 0 0 の空气中で 5 時間焼成した。次いで、得られた  $\text{LiCoO}_2$  9 1 重量部と、導電剤として黒鉛

50

6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体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てスラリー状とした。

【0070】

次いで、このスラリー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両面に均一に塗布した。このとき、正極集電体の一端部の両面に電池素子最外周1周分の正極集電体露呈部を設けた。次いで、乾燥工程を経てロールプレス機で圧縮成形し、正極とした。

【0071】

[負極の作製]

粉砕した人造黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体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。

【0072】

次いで、このスラリーを負極集電体である厚さ10 $\mu$ mの帯状銅箔の両面に均一に塗布した。このとき、負極集電体の一端部の両面に電池素子最外周1周分の負極集電体露呈部を形成した。次いで、乾燥工程を経て、ロールプレス機で圧縮成形し、負極とした。

【0073】

[ゲル状電解質]

エチレンカーボネート(EC)50重量部とプロピレンカーボネート(PC)50重量部とを混合し、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を0.7mol/kgを溶解させた後、重量平均分子量60万であるポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を10重量部混合した。さらに、ジメチルカーボネートを混合溶解させて電解質溶液を作製した。

【0074】

この電解質溶液を正極および負極の表面に均一に塗布し、正極活物質層および負極活物質層に含浸させた。この時、正極は正極活物質層および正極集電体露呈部が連続して覆われるように電解質溶液を塗布した。また、負極は負極活物質層上のみ電解質液を塗布した。次いで、常温で8時間放置し、ジメチルカーボネートを気化・除去してゲル状電解質膜を得た。

【0075】

次いで、ゲル状電解質膜を形成した正極および負極を、セパレータを介して積層し、巻回して電池素子を作製した。この電池素子は、厚さ100 $\mu$ mのアルミラミネートフィルムにより外装し、正極端子および負極端子をアルミラミネートフィルムから導出した後、電池素子周辺を封止して図7に示すような試験用電池を作製した。なお、図7以下に示す試験用電池の断面図は実際の巻回数よりも少ない巻回数で示されており、実際は例えば10~20回程程度巻回されたものを用いる。

【0076】

<実施例2>

実施例1と同様に正極および負極を作製した後、正極両面の正極集電体露呈部にポリマー皮膜を形成する。ポリマー皮膜は、N-メチル-2-ピロリドン97重量部にポリフッ化ビニリデン3重量部を混合した溶液を正極集電体露呈部に塗布後、120 $\mu$ m雰囲気下で乾燥して形成した。

【0077】

正極集電体露呈部にポリマー皮膜を形成した後、正極活物質層および負極活物質層上にポリマー電解質を塗布し、正極および負極をセパレータを介して積層、巻回し、電池素子を作製した。その後電池素子をラミネートフィルムで外装して図9に示すような試験用電池とした。

【0078】

<実施例3>

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に正極および負極を作製した後、正極両面の正極集電体露呈部に保護フィルムを被覆した。保護フィルムはポリプロピレンからなる厚さ 20  $\mu\text{m}$  の粘着テープを使用した。次いで、正極活物質層および負極活物質層上にポリマー電解質を塗布した後、正極および負極をセパレータを介して積層、巻回し、電池素子を作製した。その後電池素子をラミネートフィルムで外装して図 10 に示すような試験用電池とした。

【 0 0 7 9 】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同様に正極および負極を作製した後、正負極共に活物質層部分のみにポリマー電解質層を形成し、セパレータを介して積層、巻回し、電池素子とした後、ラミネートフィルムで外装して図 11 に示すような試験用電池とした。この電池は、最外周の正極集電体露呈部および負極集電体露呈部の対向部分にセパレータのみが存在する電池である。

【 0 0 8 0 】

< 比較例 2 >

実施例 1 と同様の材料を用い、正極集電体露呈部および負極集電体露呈部が設けられていない正極および負極を作製した。ポリマー電解質は正極活物質層および負極活物質層上に塗布し、セパレータを介して積層、巻回して電池素子とした後、ラミネートフィルムで外装して図 12 に示すような試験用電池とした。

【 0 0 8 1 】

( 1 ) 釘刺し安全試験

各試験用電池をそれぞれ 10 個ずつ用い、25 雰囲気下で釘刺し安全試験を行った。この試験では、各試験用電池を 1 C の電流で 4 . 5 V まで定電流充電を行った後、4 . 5 V での定電圧充電を合計 3 時間行った。次いで各試験電池について鉄釘を 6 0 0 0 mm / s e c で貫通させ、その後の電池の発熱状態を観察した。

【 0 0 8 2 】

釘刺し試験は、圧壊時や外部短絡時に比べて短絡面積が小さく電流が集中するため、急激に発熱が起り、通常の使用条件では生じ得ないような安全性の欠如も見出しうるほどに苛酷な安全性試験である。したがって、釘刺し試験で安全性が確認できれば、異常使用時でも十分に安全性が確保されるものと考えられる。

【 0 0 8 3 】

以下の表 1 に、釘刺し安全試験の試験結果を示す。各試験用電池は実用の観点から発熱温度が 150 未満のものを良品とし、150 以上になった電池の個数を測定した。

【 0 0 8 4 】

【表 1】

	150℃以上電池個数
実施例1	0
実施例2	0
実施例3	0
比較例1	0
比較例2	9

【 0 0 8 5 】

以上の結果より、電池素子最外周に正極集電体露呈部、負極集電体露呈部を対向させた構造の電池は急激な温度上昇が認められず、安全性が高いことが分かる。

【 0 0 8 6 】

( 2 ) 内部ショート率の測定

各試験用電池をそれぞれ 100 個ずつ用い、ショートが発生した個数から内部ショート率を求めた。なお、内部ショートの判断基準は、各試験用電池を 1 C の電流で 4 . 2 V まで定電流充電を行った後、4 . 2 V での定電圧充電を合計 3 時間行った。その後 25 雰

10

20

30

40

50

囲気下で一週間保存し、電池電圧が4.10V以下に低下したものをショート発生とみなし、内部ショート率を測定した。

【0087】

以下の表2に、内部ショート率の測定結果を示す。

【0088】

【表2】

	内部ショート率[%]
実施例1	0.00
実施例2	0.00
実施例3	0.00
比較例1	4.50
比較例2	0.00

10

【0089】

以上の結果より、電池素子最外周の正極集電体、負極集電体の対向部にセパレータのみが存在する電池は内部ショートが発生するのに対し、正極集電体、負極集電体の対向部にポリマー電解質層やポリマー皮膜、粘着テープ、正負極活物質層が形成された電池は内部ショートの発生が見られなかった。

20

【0090】

以上の釘刺し安全試験および内部ショート率の測定結果から、電池素子最外周部に正極集電体露呈部および負極集電体露呈部を設け、かつ負極集電体露呈部に被覆材を用いることにより、電池電圧の低下を防ぎ内部短絡などの異常時にも電池の急激な発熱を防ぐことができる。

【0091】

以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0092】

例えば、上述の実施形態において挙げた数値はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値を用いてもよい。

30

【0093】

また、正極集電体露呈部および負極集電体露呈部を対向させた部分は、電池素子最内周部に設けても良い。この場合も、上記第1、第2および第3の実施形態の各方法により正極集電体露呈部および負極集電体露呈部を被覆することにより、電圧低下が起こりにくい電池が得られる。

【0094】

また、セパレータを用いない電池構造としてもよい。さらに、電池素子はラミネートフィルムのみならず、電池缶で外装された場合でも適用することができる。

【0095】

また、被覆材は必ずしも正極集電体露呈部に形成する必要はなく、負極集電体露呈部を完全に覆うことができれば負極に被覆材を設ける構造でも良い。

40

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】この発明を適用して作製した非水電解質電池の外観の一例を示す模式図である。

【図2】この発明を適用して作製した非水電解質電池の構成を詳細に示す模式図である。

【図3】ラミネートフィルム外装材に収容される電池素子の構造を示す模式図である。

【図4】今回の発明を適用した正極の構成を示す模式図である。

【図5】第1の実施形態における正極の様子を示す模式図である。

【図6】第1の実施形態における負極の様子を示す模式図である。

50

【図 7】第 1 の実施形態における電池素子の構造を示す断面図である。

【図 8】第 2 の実施形態における正極の様子を示す模式図である。

【図 9】第 2 の実施形態における電池素子の構造を示す断面図である。

【図 10】第 3 の実施形態における電池素子の構造を示す断面図である。

【図 11】比較例 1 における電池素子の構造を示す断面図である。

【図 12】比較例 1 における電池素子の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 9 7 】

1 . . . 電池

2 . . . 電極端子

10

2 a . . . 正極端子

2 b . . . 負極端子

3 a , 3 b . . . シーラント

4 . . . ラミネートフィルム

1 0 . . . 電池素子

1 1 . . . 正極

1 1 a . . . 正極集電体

1 1 b . . . 正極活物質層

1 2 . . . 負極

1 2 a . . . 負極集電体

20

1 2 b . . . 負極活物質層

1 3、1 3 a , 1 3 b . . . セパレータ

1 4 . . . ポリマー電解質

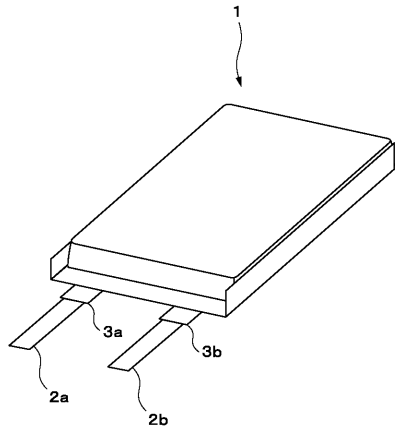
1 5 a . . . 正極集電体露呈部

1 5 b . . . 負極集電体露呈部

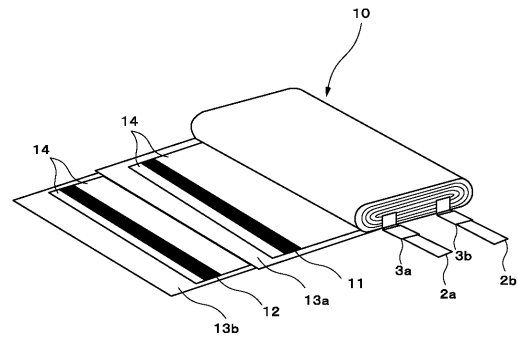
2 0 . . . ポリマー皮膜

2 1 . . . 粘着テープ

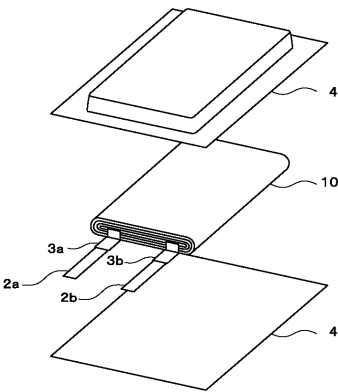
【図1】



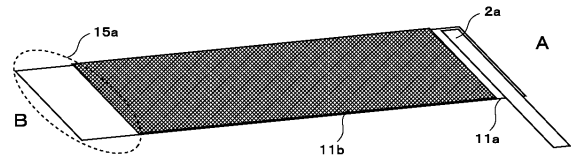
【図3】



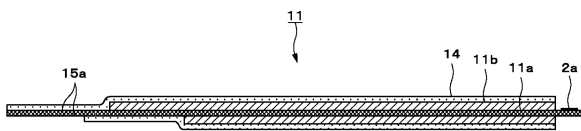
【図2】



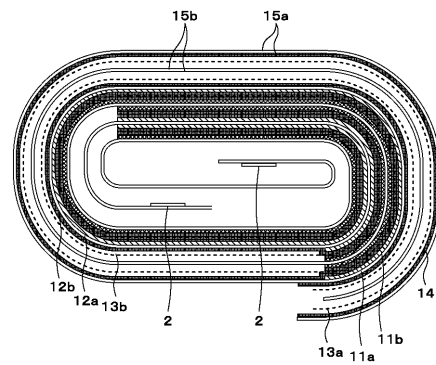
【図4】



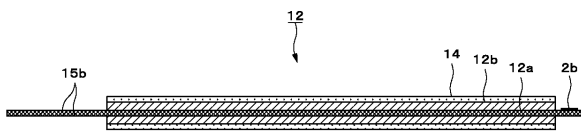
【図5】



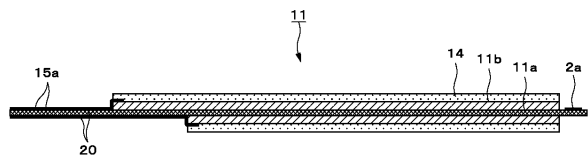
【図7】



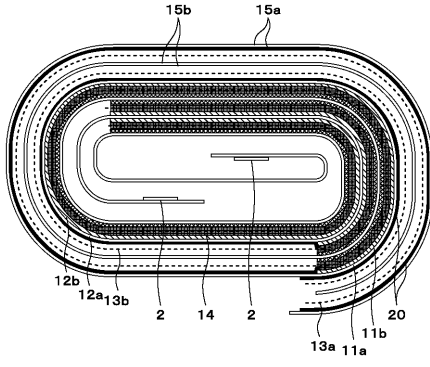
【図6】



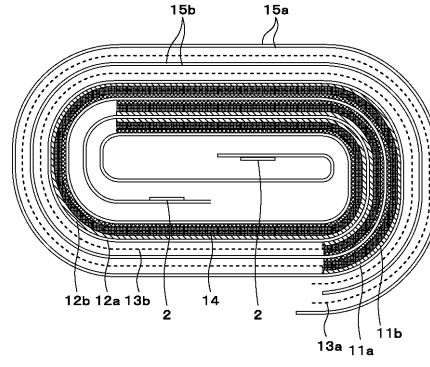
【図8】



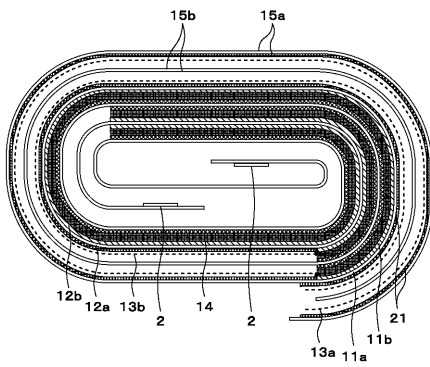
【図 9】



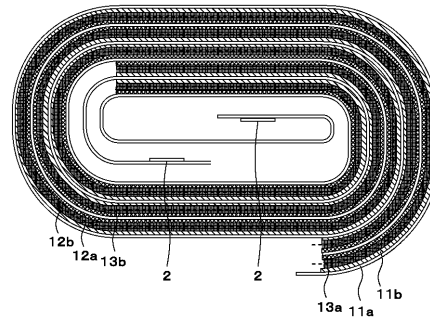
【図 11】



【図 10】



【図 12】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-167798(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-0587