

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3988901号
(P3988901)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 8

H O 1 M 4/58 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/00 1 0 3

H O 1 M 4/58 1 0 3

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-363525
 (22) 出願日 平成9年12月15日(1997.12.15)
 (65) 公開番号 特開平11-176478
 (43) 公開日 平成11年7月2日(1999.7.2)
 審査請求日 平成15年9月2日(2003.9.2)

(73) 特許権者 000005810
 日立マクセル株式会社
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
 (74) 代理人 100078064
 弁理士 三輪 鐵雄
 (72) 発明者 岩崎 美奈子
 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 弓場 秀章
 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 喜多 房次
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属箔からなる正極集電体の少なくとも一方の面に活物質含有塗膜を形成してなる正極と、金属箔からなる負極集電体の少なくとも一方の面に活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して巻回した巻回構造の電極体、および有機電解液を電池缶に収容してなり、正極活物質が、充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物であり、有機電解液中に鎖状エステルが全電解液溶媒中で50体積%を超えて含まれている有機電解液二次電池であって、上記巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部に活物質含有塗膜を形成せず正極集電体のみの部分を設け、かつ上記巻回構造の電極体における負極の少なくとも最外周部に活物質含有塗膜を形成せず負極集電体のみの部分を設け、上記部分の正極集電体と負極集電体とをセパレータを介して配置し、かつ、上記巻回構造の電極体の巻回外径の最小値が放電状態において電池缶の内径より0.4~0.7mm小さいことを特徴とする有機電解液二次電池。

10

【請求項2】

満充電での負極の充放電可能な容量が電池の単位体積あたり96mAh/cm³以上であり、かつ上記活物質含有塗膜を形成していない正極集電体および上記活物質含有塗膜を形成していない負極集電体が巻回構造の電極体においてそれぞれ1周以上存在する請求項1記載の有機電解液二次電池。

【請求項3】

負極活物質として用いる炭素材料が、その(002)面の層間距離d₀₀₂が3.5

20

以下で、かつ、c 軸方向の結晶子の大きさが 30 以上である請求項 1 または 2 記載の有機電解液二次電池。

【請求項 4】

有機電解液中に含まれる鎖状エステルが、メチル基を有している請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機電解液二次電池。

【請求項 5】

有機電解液中に誘電率が 30 以上の環状構造エステルが全電解液溶媒中の 40 体積%未満含まれている請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電解液二次電池に関するものであり、さらに詳しくは、安全性を確保するための特定の構造を有する有機電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機電解液二次電池は電解液の溶媒として有機溶媒を用いた二次電池であり、この有機電解液二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】

そして、この電池の有機電解液（以下、電池を表すとき以外は、単に「電解液」という）の溶媒としては、これまで、エチレンカーボネートなどの環状エステルやそれにジメチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどのエステルを混合したものが用いられてきた。

20

【0004】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、この有機電解液二次電池は、今後さらに高容量化を図った場合やユーザーから要求される仕様によっては、電池の構造についてさらに工夫をしていかないと、安全性が低下するおそれのあることが判明した。これを詳しく説明すると、通常、この種の電池では、保護回路などで過充電を防止することによって内部短絡を起こさないようにする対策がとられているし、また通常の内部短絡では電池が発熱するだけで異常事態には至らないようにされているが、異常使用を想定して釘刺し試験を行って見たところ、安全性に欠ける場合のあることが判明した。すなわち、釘刺し試験では、電池の圧壊や外部短絡に比べて少ない部分で電池を確実に短絡させるので、短絡部位に電流が集中し、より発熱しやすくなり、電池が部分的に急速に高温になりやすいため、セパレータのフューズ（溶融による目づまり）のばらつきが生じやすく、また短絡部位での電解液と負極との反応による発熱が多くなるので、この釘刺し試験は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得るほどに苛酷な安全性確認試験である。従って、この釘刺し試験で安全性が確認できれば、異常使用に遭遇した場合でも安全性が確保されるものと考えられる。

30

【0005】

また、釘刺し試験は室温で行うよりも 45 の高温状態で行う方が、電池がより高温にまで上昇しやすく、電池の熱暴走反応が生じやすい。さらに、1 / 2 釘刺しのように、釘を電池の途中で止める方が、短絡部分が少なくなり電流がより集中して発熱しやすい。従って、この釘刺し試験を 45 で行い、1 / 2 釘刺しにすると、安全性を確認するための試験として非常に苛酷な試験となり、そのような苛酷な条件下の試験で安全性が確認できれば、実使用で十分な安全性が確保できるものと考えられる。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、カーボンなどのリチウムを脱挿入できる化合物を負極活物質として用いた場合、金属リチウムを用いる場合よりも高温での電解液との反応性ははるかに低下し、電池の安全性が改善される。しかし、最近の高容量化への流れにより電池のエネルギー密度は今後ますます高くなる傾向にあるため、苛酷な安全性確認試験である釘刺し試験においても

50

優れた安全性を示し得るようにしておくことが必要であり、そのためには電池の内部構造を発火しにくい構造に変更しておくことが必要であることがわかってきた。

【0007】

従って、本発明は、今後の高容量化に備え、苛酷な安全性確認試験である釘刺し試験においても十分に安全性が確認できるように電池の構造を改良し、安全性の優れた有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属箔からなる正極集電体の少なくとも一方の面に活物質含有塗膜を形成してなる正極と、金属箔からなる負極集電体の少なくとも一方の面に活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して巻回した巻回構造の電極体、および有機電解液を電池缶に収容してなり、正極活物質、充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物であり、有機電解液中に鎖状エステルが全電解液溶媒中で50体積%を超えて含まれている有機電解液二次電池において、上記巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部に活物質含有塗膜を形成せず正極集電体のみの部分を設け、かつ上記巻回構造の電極体における負極の少なくとも最外周部に活物質含有塗膜を形成せず負極集電体のみの部分を設け、上記部分の正極集電体と負極集電体とをセパレータを介して配置させ、かつ上記巻回構造の電極体の巻回外径の最小値を放電状態において電池缶の内径より0.4~0.7mm小さくすることによって、上記課題を解決したものである。

【0009】

以下、本発明を完成するに至った経過および上記構成にすることによって安全性を向上させることができる理由を詳細に説明する。

【0010】

一般に現在の有機電解液二次電池の巻回構造の電極体は、正極集電体となるアルミニウム箔の両面に活物質含有塗膜を形成したシート状の正極と、負極集電体となる銅箔の両面に活物質含有塗膜を形成したシート状の負極と2枚のセパレータとを、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積み重ね、負極が正極より外周側になるように渦巻状に巻回したものである。

【0011】

本発明者らは、有機電解液二次電池として最も普及しているリチウムイオン二次電池を入手し、釘刺し試験を行ったところ、通常の市販のリチウムイオン二次電池では危険性が低いのに対し、電池のエネルギー密度を上げていくと危険性が高くなっていくことが判明した。これらの電池の負極には通常炭素材料などのリチウムを脱挿入できる化合物が使用されているが、負極が過充電されてリチウムが多少でも電着した場合、約100μm付近から電解液と電着リチウムやリチウムが挿入された炭素材料との間で発熱反応が生じる。

【0012】

また、正極でも、リチウムが脱離することによって、電解液との反応開始温度が低くなり、負極の反応熱により正極の熱暴走温度に達すると、電池は異常発熱を起こす。このような連続反応を伴う発熱現象があるため、通常使用条件での電池の負極の充放電可能な容量が電池の単位体積あたり96mAh/cm³（満充電において）を越えた場合には、電池が過充電された時の安全性が低下する。つまり、負極の単位体積あたりの放電可能な容量が多いほど、過充電時に発熱が生じた場合に電池の単位体積あたりの発熱量が多くなり、電池温度が正極の熱暴走温度にまで上昇する可能性が高くなる。従って、本発明では、負極の単位体積あたりの容量が大きい電池において、負極と電解液との発熱反応が生じた場合でも、その発熱によって電池の温度が正極の熱暴走反応にまで上昇しないように電池の構造を改良して、負極の単位体積あたりの容量が大きい高容量の電池でも、十分な安全性を確保できるようにしたのである。

【0013】

本発明において、巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部に活物質含有塗膜を形成せずに正極集電体のみの部分を設け、かつ巻回構造の電極体における負極の少なく

10

20

30

40

50

とも最外周部に活物質含有塗膜を形成せずに負極集電体のみの部分を設け、上記部分の正極集電体と負極集電体とをセパレータを介して配置させることによって安全性を向上させることができる理由は、現在のところ必ずしも明確でないが、次のように考えられる。

【0014】

前記のように、負極活物質として炭素材料のようなりチウムを脱挿入できる化合物を用いることによって、電解液と負極との高温での反応性は負極活物質としてリチウムを用いていた場合よりも低くなっているが、負極の充放電可能な容量が増えることにより電解液との反応性が増加して、発熱量が多くなり、電池の温度が上昇しやすくなる。しかし、巻回構造の電極体における正極および負極のそれぞれの少なくとも最外周部に活物質含有塗膜を形成せず正極集電体と負極集電体の部分のみを設けておくと、それらの集電体のみの部分によって放熱が早くなり、正極が熱暴走温度に達しにくくなって、電池が異常発熱を起こしにくくなり、電池の安全性が向上する。

10

【0015】

【発明の実施の形態】

上記のように、巻回構造の電極体における正極と負極のそれぞれの最外周部に設ける正極集電体と負極集電体のみの部分は、巻回構造の電極体において1周以上であることが好ましく、また2周以下であることが好ましい。すなわち、上記のような正極集電体と負極集電体のみの部分を1周以上にすることによって、放熱を早くし、電池の安全性を充分に向上させることができ、また、それらの集電体のみの部分を2周以下にすることによって、電池のエネルギー密度の大幅な低下を防止することができる。

20

【0016】

また、巻回構造の電極体の最外周部におけるセパレータをなくすと、負極集電体が直接電池缶の内壁と接触することになって放熱がより早くなり、電池の安全性を向上させる効果がより一層顕著に発現する。

【0017】

本発明において、正極活物質としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を用いる。

【0018】

正極活物質として充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を用いることで、高エネルギー密度が得られる。また、充電した LiCoO_2 や LiNiO_2 は電解液との反応開始温度が LiMn_2O_4 などより低く、負極の発熱によって正極の熱暴走温度に達しやすいので、正極活物質として LiCoO_2 や LiNiO_2 を用いる場合には、本発明の効果が特に顕著に発現する。

30

【0019】

そして、正極は、たとえば、上記の正極活物質にたとえば鱗片状黒鉛やカーボンブラックなどの導電助剤や、たとえばポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加し、溶剤で塗材化した活物質含有塗材をアルミニウム箔などの金属箔からなる正極集電体に塗布し、乾燥して、活物質含有塗膜を形成することによって作製される。ただし、本発明においては、前記のように巻回構造の電極体において正極の少なくとも最外周部となる部分には活物質含有塗膜を形成せず正極集電体のみの部分を残しておく。

40

【0020】

本発明において、負極に用いる材料としては、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであればよく、本発明においては、そのようなりチウムイオンをドーブ、脱ドーブできる物質を負極活物質という。そして、この負極活物質としては、特に限定されることはないが、たとえば、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、炭素繊維、活性炭などの炭素材料、Si、Sn、Inなどの合金、またはLiに近い低電位で充放電できるSi、Sn、Inなどの酸化物などを用いるのが好ましい。

【0021】

50

負極活物質として炭素材料を用いる場合、該炭素材料としては下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、その(002)面の層間距離 d_{002} は、3.5以下が好ましく、より好ましくは3.45以下、さらに好ましくは3.4以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ L_c は、30以上が好ましく、より好ましくは80以上、さらに好ましくは250以上である。そして、平均粒径は8~15 μm 、特に10~13 μm が好ましく、純度は99.9%以上が好ましい。

【0022】

負極は、たとえば、上記の負極活物質にたとえばポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤を適宜添加し、さらに要すれば導電助剤を適宜添加し、溶剤で塗材化し、この活物質含有塗材を銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して、活物質含有塗膜を形成することによって作製される。ただし、本発明においては、前記のように巻回構造の電極体において負極の最外周部となる部分には活物質含有塗膜を形成せず、負極集電体のみの部分を残しておく。

10

【0023】

上記正極や負極の集電体となる金属箔としては、たとえば、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔などが用いられるが、正極集電体となる金属箔としては特にアルミニウム箔が好ましく、また負極集電体となる金属箔としては特に銅箔が好ましい。

【0024】

本発明において、電解液は、主溶媒として鎖状エステルを用いる。これにより、電解液の粘度を下げ、イオン伝導度を高めることができる。このような鎖状エステルとしては、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状の COO -結合を有する有機溶媒が挙げられる。主溶媒というのは、これらの鎖状エステルを含んだ全電解液溶媒中で鎖状エステルが50体積%を超えることを意味する。鎖状エステルが65体積%を超えると、従来技術では4.4V充電後の釘刺し試験での電池の安全性が低下するが、本発明によれば、そのように鎖状エステルが65体積%を超える場合でも安全性を確保でき、本発明の効果が顕著に発現する。

20

【0025】

そして、鎖状エステルが70体積%を超えると、従来技術では電池の安全性がより低下しやすくなるので、本発明の効果がより一層顕著に発現するようになり、鎖状エステルが75体積%を超えると、従来技術では電池の安全性がさらに低下しやすくなるので、本発明の効果がさらに一層顕著に発現するようになる。また、鎖状エステルがメチル基を有する場合も従来技術では電池の安全性が低下しやすくなるので、本発明の効果がより一層顕著に発現する。

30

【0026】

また、上記鎖状エステルに下記の誘電率が高いエステル(誘電率30以上)を混合して用いると、鎖状エステルだけで用いる場合よりも、サイクル特性や電池の負荷特性が向上するので、電池としてはより好ましいものとなる。このような誘電率の高いエステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ガンマーブチロラクトン(γ -BL)、エチレングリコールサルファイト(EGS)などが挙げられ、特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネート(EC)が最も好ましい。

40

【0027】

上記誘電率の高いエステルは電解液の全溶媒中の40体積%未満が好ましく、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。そして、これらの誘電率の高いエステルによる安全性の向上は、上記誘電率の高いエステルが電解液の全溶媒中で10体積%以上になると顕著になり、20体積%に達するとさらに顕著になる。

【0028】

上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、たとえば1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,3-ジオキソラン(DO)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチル-テトラヒドロフラン(2Me-THF)、ジエチルエーテル(DEE)などが

50

挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0029】

電解液の電解質としては、たとえば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n=2$)、 $\text{LiN}(\text{Rf}_3\text{OSO}_2)_2$ (ここで、Rfはフルオロアルキル基)などが単独でまたは2種以上混合して用いられるが、特に LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが充放電特性が良好なことから好ましい。電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、濃度を 1mol/l 以上にすると安全性が向上するので好ましく、 1.2mol/l 以上がさらに好ましい。また、電解液中における電解質の濃度が 1.7mol/l 以下であると良好な電気特性が保たれるので好ましく、 1.5mol/l 以下であることがさらに好ましい。

10

【0030】

本発明は、電池の形状のいかにかわらず適用でき、どのような形状の電池にも適用可能であるが、特に円筒形、楕円筒形、角筒形などの筒形電池に適用するのが適している。そして、巻回構造の電極体を上記のような円筒形電池や楕円筒形電池に適するように円筒状や楕円筒状にしたときに、前記のように、その巻回外径の最小値を放電状態において電池缶の内径より $0.4\sim 0.7\text{mm}$ 小さくする。すなわち、巻回構造の電極体の巻回外径の最小値を放電状態において電池缶の内径より 0.4mm 以上小さくすることによって、電池の容量が高くなっても釘刺し試験での安全性が確保でき、また、巻回構造の電極体の巻回外径の最小値を放電状態において電池缶の内径より 0.7mm 以下で小さくすることによって、電池の容量が大きく減少するのを防止することができる。

20

【0031】

【実施例】

つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0032】

実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比 $3:1$ で混合し、この混合溶媒に対して LiPF_6 を 1.0mol/l 溶解させて、組成が 1.0mol/l $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}$ ($1:3$ 体積比)で示される電解液を調製した。上記電解液における EC はエチレンカーボネートの略称であり、MEC はメチルエチルカーボネートの略称である。従って、上記電解液を示す 1.0mol/l $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}$ ($1:3$ 体積比)は、体積比でメチルエチルカーボネート3に対してエチレンカーボネート1の割合の混合溶媒に LiPF_6 を 1.0mol/l 相当溶解させたものであることを示している。

30

【0033】

これとは別に、正極活物質としての LiNiO_2 に対して導電助剤として燐片状黒鉛を重量比 $100:7$ で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ピニリデンを N-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリー状の塗材にした。この正極活物質含有塗材を 70メッシュ の網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗付し、加熱して乾燥した。ただし、これより作られる正極を負極やセパレータなどと共に巻回構造の電極体にした時に、正極の最外周部となる部分には上記活物質含有塗材の塗布を行わず、無地部、つまり、正極集電体のみの部分を 50mm とした。このシート状の電極体を圧縮成形した後、切断し、幅 3mm のリード体を溶接して、シート状の正極を作製した。

40

【0034】

つぎに、黒鉛系炭素材料(ただし、 002 面の層間距離 $d_{002}=3.37$ 、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c=950$ 、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、純度 99.9% という特性を持つ炭

50

素材料)を、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリー状の塗材にし、その負極活物質含有塗材を厚さ10 μ mの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗付して乾燥した。ただし、これより作られる負極を前記正極やセパレータなどと共に巻回構造の電極体にした時に、負極の最外周部となる部分には上記負極活物質含有塗材の塗布を行わず、無地部、つまり、負極集電体のみの部分を50mmとした。このシート状の電極体を圧縮成形後、切断した後、幅3mmのリード体を溶接して、シート状の負極を作製した。

【0035】

上記シート状の正極を厚さ25 μ mの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して上記シート状の負極に積み重ねて、電極板積層体にし、これを負極が正極より外周側になるようにしつつ渦巻状に巻回して渦巻状の巻回構造の電極体とした。ただし、上記巻回構造の電極体における最外周部分にはセパレータを配置しなかった。従って、この巻回構造の電極体の最外周部は負極集電体の銅箔で構成されている。この巻回構造の電極体を外径18mmの有底円筒状の電池缶内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。つぎに電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に概略構造を示す筒形の有機電解液二次電池を作製した。また、その電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍の詳細を図2に示した。

【0036】

なお、この電池の負極の充放電容量は、この電池の通常充電条件(1600mAで充電し4.2Vに達した後は4.2Vの定電圧で充電する操作を2時間30分行う)では、96mAh/cm³であった。また、この電池を2.75Vまで1600mAで放電した後、分解し、巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ最小値が16.4mmであり、その最小値部分と電池缶の内径との差は0.5mmであった。

【0037】

ここで、この電池の概略構造を図1に基づいて説明すると、1は前記のシート状の正極で、2はシート状の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状の巻回構造の電極体として上記の電解液4と共に電池缶5内に収容されている。

【0038】

電池缶5はステンレス鋼製で、負極端子を兼ねており、電池缶5の底部には上記渦巻状の巻回構造の電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7はアルミニウム製で、円板状をしていて、中央部に薄肉部7aを厚み方向の両端面より内部側に設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0039】

端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鍔状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出孔8aが設けられている。防爆弁9は、アルミニウム製で、円板状をしており、その中央部には発電要素側(図1では、下側)に先端部を有する突出部9aが設けられ、その突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を構成している。絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で、環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置してあり、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12はポリプロピレン製で、リ

10

20

30

40

50

ード体 13 はアルミニウム製で、前記封口板 7 と正極 1 とを接続し、渦巻状電極体の上部には絶縁体 14 が配置され、負極 2 と電池缶 5 の底部とはニッケル製のリード体 15 で接続されている。

【0040】

前記のように、電池缶 5 の底部には絶縁体 6 が配置され、前記正極 1、負極 2 およびセパレータ 3 からなる渦巻状の巻回構造の電極体や、電解液 4、電極体上部の絶縁体 14 などは、この電池缶 5 内に収容され、それらの収容後、電池缶 5 の開口端近傍部分に底部が内方に突出した環状の溝が形成される。そして、上記電池缶 5 の開口部に、封口板 7、絶縁パッキング 10、防爆弁 9 が挿入された環状ガスケット 12 を入れ、さらにその上から端子板 8 を挿入し、電池缶 5 の溝から先の部分を内方に締め付けることによって、電池缶 5 の開口部が封口されている。ただし、上記のような電池組立にあたっては、あらかじめ負極 2 と電池缶 5 とをリード体 15 で接続し、正極 1 と封口板 7 とをリード体 13 で接続しておくことが好ましい。

10

【0041】

上記のようにして組み立てられた電池においては、封口板 7 の薄肉部 7a と防爆弁 9 の突出部 9a とが溶接部分 11 で接触し、防爆弁 9 の周縁部と端子板 8 の周縁部とが接触し、正極 1 と封口板 7 とは正極側のリード体 13 で接続されているので、正極 1 と端子板 8 とはリード体 13、封口板 7、防爆弁 9 およびそれらの溶接部分 11 によって電氣的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0042】

そして、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、防爆弁 9 の中央部が内圧方向（図 1 では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分 11 で一体化されている薄肉部 7a に剪断力が働いて、該薄肉部 7a が破断するか、または防爆弁 9 の突出部 9a と封口板 7 の薄肉部 7a との溶接部分 11 が剥離し、それによって、正極 1 と端子板 8 との電氣的接続が消失して、電流が遮断できるように設計されている。

20

【0043】

なお、上記防爆弁 9 には薄肉部 9b が設けられており、たとえば、充電が極度に進行して電解液や活物質などの発電要素が分解し、大量のガスが発生した場合は、防爆弁 9 が変形して、防爆弁 9 の突出部 9a と封口板 7 の薄肉部 7a との溶接部分 11 が剥離した後、この防爆弁 9 に設けた薄肉部 9b が開裂してガスを端子板 8 のガス排出孔 8a から電池外部に排出させて電池の破裂を防止することができるよう設計されている。

30

【0044】

つぎに、上記電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍（すなわち、図 1 の A の近傍に相当する部分）を図 2 に基づいて説明すると、正極 1 はアルミニウム箔からなる正極集電体 1a の両面に活物質含有塗膜 1b を形成することによって作製されているが、その最外周部では活物質含有塗膜 1b を形成せず正極集電体 1a のみの部分が設けられている。また、負極 2 は銅箔からなる負極集電体 2a の両面に活物質含有塗膜 2b を形成することによって作製されているが、その最外周部では活物質含有塗膜 2b を形成せず負極集電体 2a のみの部分が設けられている。

40

【0045】

セパレータ 3 は正極 1 と負極 2 との間およびそれら正極 1 と負極 2 の最外周部における正極集電体 2a と負極集電体 2b との間に配置しているが、巻回構造の電極体の最外周部には配置しておらず、負極集電体 2a が直接電池缶 5 の内壁に接触している。なお、前記のように、放電状態においては、巻回構造の電極体の巻回外径の最小値と電池缶の内径との間には 0.5 mm の差があるが、充電時には電極が膨張することと、渦巻状の巻回構造の電極体では真正な円形ではないこともあって、電極体の最外周部の負極集電体 2a は電池缶 5 の内壁に直接接触している。

【0046】

この実施例 1 の電池における正極 1 の最外周部の活物質含有塗膜 1b を形成せず正極集電

50

体 1 a のみの部分は巻回構造の電極体の外周部において約 1 周に相当し、また負極 2 の最外周部の活物質含有塗膜 2 b を形成せず負極集電体 2 a のみの部分は巻回構造の電極体の外周部において約 1 周に相当する。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

正極 1 の最外周部における活物質含有塗膜 1 b を形成しない部分を正極集電体 1 a の外面側にし、その内面側には活物質含有塗膜 1 b を形成した以外は、実施例 1 と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【 0 0 4 8 】

この実施例 2 の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を図 3 に基づいて説明すると、正極 1 の最外周部においては外面側のみが活物質含有塗膜 1 b を形成せず正極集電体 1 a のみになっていて、その内面側には活物質含有塗膜 1 b が形成されている。そして、それ以外は図 2 に示す場合と同様に構成されている。

10

【 0 0 4 9 】

この実施例 2 の電池を 2 . 7 5 V まで 1 6 0 0 m A で放電した後、分解し、その巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ最小値が 1 6 . 4 m m であり、その最小値部分と電池缶 5 の内径との差は 0 . 5 m m であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 3

巻回構造の電極体の最外周部にセパレータ 3 が配置するようにした以外は、実施例 1 と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

20

【 0 0 5 1 】

この実施例 3 の電池缶の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を図 4 に基づいて説明すると、巻回構造の電極体の最外周部にセパレータ 3 が配置していて、負極集電体 2 a と電池缶 5 の内壁との間にセパレータ 3 が介在している。そして、それ以外は図 2 に示す場合と同様に構成されている。

【 0 0 5 2 】

実施例 4

実施例 3 と同様の構成であるが、その正極 1 の活物質含有塗膜 1 b の形成部分を 2 0 m m 短くし、かつ負極 2 の活物質含有塗膜 2 b の形成部分を 2 0 m m 短くした以外は、実施例 3 と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

30

【 0 0 5 3 】

この実施例 4 の電池を 2 . 7 5 V まで 1 6 0 0 m A で放電した後、分解し、巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ最小値が 1 6 . 2 m m であり、その最小値部分と電池缶 5 の内径との差は 0 . 7 m m であった。

【 0 0 5 4 】

比較例 1

活物質含有塗膜 1 b を形成しない部分を 2 m m 残して正極集電体 1 a に活物質含有塗膜 1 b を形成し、また、負極 2 側のリード体 1 5 を取り付けるために負極 2 の最外周部に活物質含有塗膜 2 b を形成しない部分を 5 m m 残して負極集電体 2 a に活物質含有塗膜 2 b を形成し、かつ巻回構造の電極体の最外周部にもセパレータ 3 が配置するようにした以外は、実施例 1 と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

40

【 0 0 5 5 】

この比較例 1 の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を図 5 に基づいて説明すると、正極 1 の最外周部も上記のように活物質含有塗膜 1 b が形成され、負極 2 の最外周部もリード体 1 5 との接触部となる部分を除き活物質含有塗膜 2 b が形成され、かつセパレータ 3 が巻回構造の電極体の最外周部に配置していて、電池缶 5 と負極 2 の最外周部との間にセパレータ 3 が介在している。

【 0 0 5 6 】

この比較例 1 の電池を 2 . 7 5 V まで 1 6 0 0 m A で放電した後、分解し、巻回構造の電

50

極体の巻回外径を調べたところ最小値が 16.4 mm であり、その最小値部分と電池缶 5 の内径との差は 0.5 mm であった。

【0057】

比較例 2

比較例 1 と同様の構成であるが、その正極 1 の活物質含有塗膜 1 b の形成部分を 20 mm 短くし、かつ負極 2 の活物質含有塗膜 2 b の形成部分を 20 mm 短くした以外は、比較例 1 と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0058】

この比較例 2 の電池を 2.75 V まで 1600 mA で放電した後、分解し、巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ最小値が 16.2 mm であり、その最小値部分と電池缶 5 の内径との差は 0.7 mm であった。

【0059】

上記実施例 1～4 および比較例 1～2 の電池を、1600 mA で 2.75 V まで放電した後 1600 mA で充電し、4.4 V に達した後は 4.4 V の定電圧に保つ条件で 2 時間 30 分充電を行った。その後、電池を 45 の恒温槽に入れて 2 時間後に取り出し、電池ホルダの上に置き、1/2 釘刺し試験を行った。すなわち、直径 3 mm のステンレス鋼製釘を電池の側面から電池の直径の 1/2 のところまで突き刺し、各電池 20 個中で異常発熱する電池の数を調べた。その結果を表 1 に示す。表 1 中において結果を示す数値の分母は試験に供した電池個数であり、分子は異常発熱した電池個数である。なお、上記の異常発熱とは電池表面温度が 150 以上になった場合をいう。

【0060】

【表 1】

	異常発熱の割合
実施例 1	0 / 20
実施例 2	1 / 20
実施例 3	2 / 20
実施例 4	0 / 20
比較例 1	16 / 20
比較例 2	14 / 20

【0061】

表 1 に示すように、実施例 1～4 は、比較例 1～2 に比べて、異常発熱する電池個数がはるかに少なく、高い安全性を有していた。すなわち、上記のような 45 で 2 時間放置し、1/2 釘刺しを行うという苛酷な条件下の釘刺し試験では、異常発熱する電池個数が 1/5 以下（上記のように 20 個試験した場合は異常発熱する電池個数が 4 個以下）であれば、十分に高い安全性を有していると判断されるが、実施例 1～4 は、いずれも、異常発

熱する電池個数がそれ以下であり、十分に高い安全性を有していた。

【0062】

上記実施例では、円筒形の有機電解液二次電池について安全性を調べたが、角筒形の有機電解液二次電池など、円筒形以外の形状の電池についても、本発明によれば、上記円筒形の有機電解液二次電池と同様の高い安全性を得ることができる。

【0063】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明では、高容量化を図った場合においても、安全性の高い有機電解液二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

10

【図1】本発明に係る有機電解液二次電池の一例を概略的に示す断面図である。

【図2】実施例1の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を拡大して示す断面図である。

【図3】実施例2の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を拡大して示す断面図である。

【図4】実施例3の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を拡大して示す断面図である。

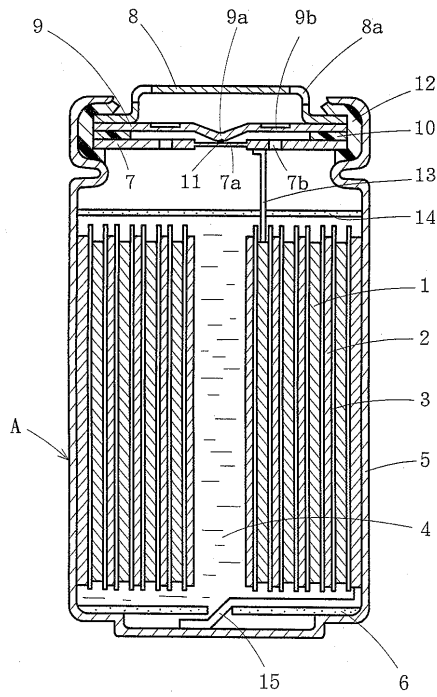
【図5】比較例1の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を拡大して示す断面図である。

【符号の説明】

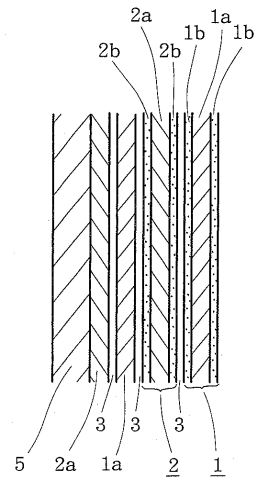
20

- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 1 b 活物質含有塗膜
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 2 b 活物質含有塗膜
- 3 セパレータ
- 4 電解液
- 5 電池缶

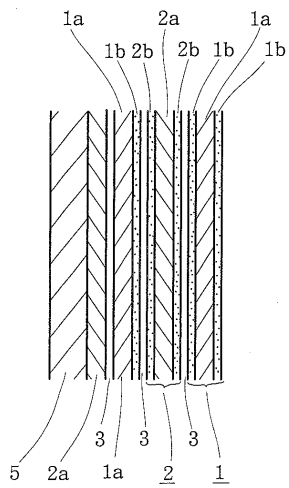
【図 1】



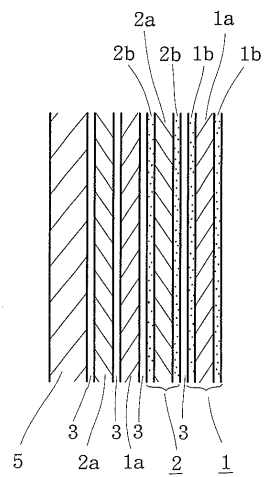
【図 2】



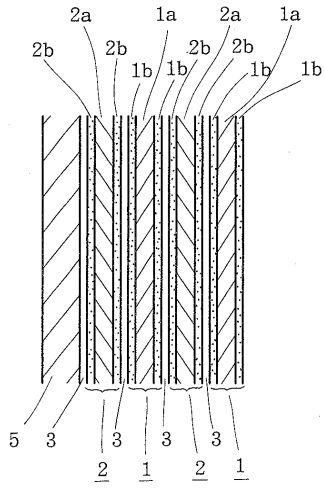
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 和伸
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

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平09-180761(JP,A)
特開平09-259866(JP,A)
特開平06-132028(JP,A)
特開平07-122296(JP,A)
特開平08-162158(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40
H01M 4/64
H01M 10/04
H01M 10/02