

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5331333号
(P5331333)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/058
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M	4/131
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525

請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-322018 (P2007-322018)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成19年12月13日(2007.12.13)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-198591 (P2008-198591A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年8月28日(2008.8.28)	(74) 代理人	110001427
審査請求日	平成22年12月1日(2010.12.1)		特許業務法人前田特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2007-6648 (P2007-6648)	(74) 代理人	100077931
(32) 優先日	平成19年1月16日(2007.1.16)		弁理士 前田 弘
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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】

導電性の正極集電体と、前記正極集電体の表面に設けられリチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極合剤層とを有する正極と、

導電性の負極集電体と、前記負極集電体の表面に設けられリチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出可能な負極活物質を含む負極活物質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多孔質絶縁層と、

前記正極と前記負極との間に保持された非水電解質とを備え、

前記正極集電体と前記正極合剤層との界面、および、前記負極集電体と前記負極活物質層との界面のうち少なくとも一方の界面に、金属酸化物からなる絶縁部材が存在しており

10

、
充電後に、前記多孔質絶縁層を取り外して前記正極合剤層の表面と前記負極活物質層の表面とを互いに接触させ、端子を前記正極集電体およ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 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記抵抗値は、 $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

C o と、N i と、C o および N i 以外の元素 M とを含むリチウム複合酸化物が、前記正

20

極活物質として、前記正極合剤層に5wt%以上含まれており、

前記元素Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBのうち少なくとも1つである、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記絶縁部材は、粒径が0.1μm以上10μm以下である粒子状部材、複数の前記粒子状部材が鎖状に配置されて形成された鎖状部材、および、繊維状部材のうち少なくとも1つである、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明はリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池に関し、非水電解質二次電池の安全性技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題の点からクリーンなエネルギーが要求されており、また、自動車搭載用電源および大型工具用電源などを直流電源とすることが要求されている。これらの要求を満たすために、急速に充電が可能であり、且つ、大電流を放電可能な小型且つ軽量の二次電池が要望されている。このような要望を満たす典型的な二次電池としては、非水電解質二次電池が挙げられる。非水電解質二次電池では、一般に、負極材料として、特にリチウム金属もしくはリチウム合金等の活物質を用いたり、または、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）である炭素にリチウムインターカレーション化合物が吸蔵されたものを用いている。また、電解液として、LiClO₄やLiPF₆等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を用いている。

20

【0003】

詳しくは、この非水電解質二次電池は、負極板と、正極板と、セパレータとを有している。負極板では上記負極材料が負極集電体に保持されており、正極板では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（例えば、リチウムコバルト複合酸化物）が正極集電体に保持されている。セパレータは、電解液を保持するとともに負極板と正極板との間に介在されて負極板と正極板との間に短絡が生じることを防止する。

【0004】

30

このような非水電解質二次電池を製造する方法としては、まず、正極板および負極板を薄膜シートまたは箔状にそれぞれ成形し、セパレータを介して正極板および負極板を積層または渦巻き状に捲回して発電要素を形成する。次に、ステンレスまたはニッケルメッキを施した鉄またはアルミニウムなどの金属からなる電池容器内に収納し、非水電解質を電池容器内に注液する。その後、蓋板を電池容器に固着させて電池容器を密封する。これにより、非水電解質二次電池が組み立てられる。

【0005】

ところで、一般的に、リチウムイオン二次電池を過充電すると、または、リチウムイオン二次電池内で内部短絡が発生すると、リチウムイオン二次電池は発熱し高温となってしまう。リチウムイオン二次電池は高温下では熱暴走を起こしてしまう虞があるので、安全性の向上が要求されている。特に、大型且つ高出力なリチウムイオン二次電池では、熱暴走の発生確率が高くなるので、その発生確率を低くする等の安全性を向上させる工夫が必要である。

40

【0006】

リチウムイオン二次電池が高温下に放置された場合に熱暴走に至る主な原因としては、正極活物質が充電状態且つ高温下では不安定である、ということが挙げられている。つまり、充電状態且つ高温下では、正極活物質（一般的には、リチウム複合酸化物）から酸素が脱離し、その脱離した活性な酸素は電解液等と反応する。この反応により反応熱が発生するので、正極活物質は更に高温となる。そして、正極活物質が更に高温となれば、正極活物質からの酸素の脱離が激しくなって電解液などとの反応を起こしやすくなり、反応熱

50

が発生し易くなる。以上より、正極活物質が高温となれば活性酸素が電解液などと反応して反応熱が発生し易くなり、反応熱が発生すれば正極活物質がさらに高温となる。このような連鎖的な発熱により、リチウムイオン二次電池は熱暴走に至ると考えられている。

【0007】

リチウムイオン二次電池が高温になる理由としては、以下に示すことが考えられている。過充電時または内部短絡の発生等により電池が異常状態となると、ポリエチレン製のセパレータが溶融または収縮して正極と負極とが短絡する。この短絡により大電流が流れ、その結果、温度が急激に上昇する。温度が急激に上昇すると、上述のように、リチウムイオン二次電池が熱暴走する。

【0008】

リチウムイオン二次電池の安全性を向上させるための手段として、正極活物質の熱安定性を向上させる方法が考えられている。具体的には、正極活物質であるコバルト酸リチウムのCoの一部をAlなどの元素で置換することにより、コバルト酸リチウムの熱安定性の向上を図っている（特許文献1）。

【0009】

また、リチウムイオン二次電池の熱安定性を向上させる別の手段として、活物質の電気抵抗を大きくすることにより、短絡時の電池の発熱を抑える方法が考えられている。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使用することにより、短絡時の電池の発熱を抑えている（特許文献2）。

【0010】

また、リチウムイオン二次電池の熱安定性を向上させるまた別の手段として、集電体の表面に集電体よりも高抵抗な抵抗体層を設けるという方法が考えられている。具体的には、抵抗値が $0.1 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である抵抗体層を設けることにより、たとえ内部短絡が発生した場合であっても大電流が流れることを防止できる（特許文献3）。

【特許文献1】特開平11-7958号公報

【特許文献2】特開2001-297763号公報

【特許文献3】特開平10-199574号公報

【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、特許文献1に提案されている技術では、コバルト酸リチウムのCoの一部をAlなどの元素で置換すると、リチウムイオン二次電池の出力特性の低下を招く虞がある。同じく、特許文献3に提案されている技術のように集電体の表面に抵抗体層を設けると、集電率の低下を招来し、リチウムイオン二次電池の出力特性の低下を招く虞がある。

【0012】

また、特許文献2に提案されている技術では、正極活物質の抵抗が高くても極板を薄型化していった場合または合剤層に含まれる導電剤の量が多い場合には、短絡時に流れる電流が多くなり、短絡時の発熱量を抑えることが難しい。

【0013】

そこで本発明はこのような課題を解決し、電池の出力特性の低下を伴わないとともに、過充電状態または内部短絡などの異常な状態になった場合であっても電池が危険な状態となることを抑制できる安全性に優れた非水電解質二次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】

【0014】

本発明の非水電解質二次電池は、導電性の正極集電体と、正極集電体の表面に設けられリチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極合剤層とを有する正極と、導電性の負極集電体と、負極集電体の表面に設けられリチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出可能な負極活物質を含む負極活物質層とを有する負極と、正極と

10

20

30

40

50

負極との間に配置された多孔質絶縁層と、正極と負極との間に保持された非水電解質とを備え、正極集電体と前記正極合剤層との界面、および、前記負極集電体と前記負極活物質層との界面のうち少なくとも一方の界面に、金属酸化物からなる絶縁部材が存在している。充電後に、多孔質絶縁層を取り外して正極合剤層の表面と負極活物質層の表面とを互いに接触させ、端子を正極集電体およ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 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。

【0015】

上記構成では、電池が異常状態となった結果多孔質絶縁層が消失してしまっても、正極と負極との間の抵抗が大きいので正極と負極との間に大電流が流れてしまうことを抑制できる。

【0016】

本発明の非水電解質二次電池では、抵抗値は、 $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0017】

後述の好ましい実施形態では、Coと、Niと、CoおよびNi以外の元素Mとを含むリチウム複合酸化物が、正極活物質として、正極合剤層に5wt%以上含まれており、元素Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBのうち少なくとも1つである。さらに、後述の好ましい実施形態では、絶縁部材は、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である粒子状部材、複数の粒子状部材が鎖状に配置されて形成された鎖状部材、および、繊維状部材のうち少なくとも1つであることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、安全性に優れ、且つ放電性能に優れた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】

【0019】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

【0020】

本発明の実施形態では、非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池を例に挙げ、その構成を示す。

【0021】

図1は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の構成を示す縦断面図である。図2は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池が有する電極群9の構成を示す拡大図である。

【0022】

本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池は、図1に示すように、例えばステンレス鋼製の電池ケース1と、電池ケース1内に収容された電極群9とを備えている。

【0023】

電池ケース1の上面には開口1aが形成されている。開口1aにはガスケット3を介して封口板2がかしめつけられており、封口板2をかしめつけることにより開口1aは封じられている。

【0024】

電極群9は、正極5と、負極6と、例えばポリエチレン製の多孔質絶縁層7とを有しており、正極5と負極6とが多孔質絶縁層7を介して渦巻状に捲回されて形成されている。なお、正極5と負極6との間には、非水電解質（不図示）が保持されている。その電極群9の上方には上部絶縁板8aが配置されており、電極群9の下方には下部絶縁板8bが配置されている。

【0025】

正極 5 にはアルミニウム製の正極リード 5 a の一端がとりつけられており、その正極リード 5 a の他端は正極端子を兼ねる封口板 2 に接続されている。負極 6 にはニッケル製の負極リード 6 a の一端が取り付けられており、その負極リード 6 a の他端は負極端子を兼ねる電池ケース 1 に接続されている。

【 0 0 2 6 】

正極 5 は、図 2 に示すように、正極集電体 5 1 と正極合剤層 5 2 とを有している。正極集電体 5 1 は、導電性の板状部材である。正極合剤層 5 2 は、正極集電体 5 1 の両表面に設けられ、正極活物質（例えばリチウム複合酸化物、図 2 には不図示）を含んでおり、正極活物質以外に結着剤および導電剤などを含んでいることが好ましい。負極 6 は、負極集電体 6 1 と負極活物質層 6 2 とを有している。負極集電体 6 1 は、導電性の板状部材である。負極活物質層 6 2 は、負極集電体 6 1 の両表面に設けられ、負極活物質（不図示）を含んでおり、負極活物質以外に結着剤などを含んでいることが好ましい。そして、正極 5 と負極 6 との間の抵抗は $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上である。このように抵抗が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば、過充電時または内部短絡の発生によって多孔質絶縁層 7 が熔融または収縮して消失しても、正極 5 と負極 6 との間に大量の電流が流れてしまうことを防止できるため、リチウムイオン二次電池内における発熱を抑制することができる。その結果、リチウムイオン二次電池の安全性の向上を図ることができる。

【 0 0 2 7 】

本明細書において、正極 5 と負極 6 との間の抵抗とは、以下に示す方法に従って測定して得られた抵抗を意味する。その測定方法とは、まずリチウムイオン二次電池を充電し、次に多孔質絶縁層 7 を取り除いて正極合剤層 5 2 の表面と負極活物質層 6 2 の表面とを接触させ、その後正極集電体 5 1 に正極端子を取り付け負極集電体 6 1 に負極端子を取り付け、そして正極端子と負極端子との間の直流抵抗値を測定する、というものである。正極合剤層 5 2 の表面と負極活物質層 6 2 の表面とを確実に接触させるためには、圧力（例えば、 $9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 以上 $9.8 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 以下）を正極 5 および負極 6 に加えることが好ましい。また、正極端子と負極端子との間の直流抵抗値を測定する方法として、例えば四端子法を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

正極 5 と負極 6 との間の抵抗には、正極集電体 5 1 と正極合剤層 5 2 との界面 5 3 における抵抗、正極合剤層 5 2 における電子抵抗、正極合剤層 5 2 と負極活物質層 6 2 とが互いに接触することにより発生する接触抵抗、負極活物質層 6 2 における電子抵抗、負極集電体 6 1 と負極活物質層 6 2 との界面 6 3 における抵抗などが含まれている。正極 5 と負極 6 との間の抵抗が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であればよく、内訳は特に限定されない。

【 0 0 2 9 】

正極 5 と負極 6 との間の抵抗値が小さすぎると、多孔質絶縁層 7 が消失したときに正極 5 と負極 6 との間に大量の電流が流れてしまうことを防止できない場合があるのであまり好ましくない。逆にその抵抗値が大きすぎると、リチウムイオン二次電池の性能（充電性能、電池容量またはエネルギー密度等）の低下を招来してしまう場合があるのであまり好ましくない。換言すると、正極 5 と負極 6 との間の抵抗値は、リチウムイオン二次電池の性能を確保するためには小さい方が好ましいが、電池が異常状態となったときに正極 5 と負極 6 との間に大量の電流が流れることを防止するためには大きい方が好ましい。本願発明者らは、上記のことをふまえて抵抗値を検討した結果、正極 5 と負極 6 との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば、好ましくはその抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であれば、さらに好ましくはその抵抗値が $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であれば、リチウムイオン二次電池の性能を低下させることなく安全性の向上を図ることができることを見いだした。

【 0 0 3 0 】

正極 5 と負極 6 との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とするために、本実施形態では、正極集電体 5 1 と正極合剤層 5 2 との界面 5 3 および負極集電体 6 1 と負極活物質層 6 2 との界面 6 3 に絶縁部材 10, 10, ... を点在させている。本願発明者らは、正極 5 と

負極 6 との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とするために絶縁部材 10, 10, ... を正極合剤層 52 内および負極活物質層 62 内に混在させることを検討したが、以下に示す理由から、絶縁部材 10, 10, ... を正極合剤層 52 内および負極活物質層 62 内に混在させるのではなく上記界面 53, 63 に点在させる方が好ましいという結論に至った。図 2 および図 3 を用いて、その理由を示す。図 3 は本実施形態の比較の形態における電極群 19 の構成を示す図である。なお、図 2 では、界面 63 に点在している絶縁部材の図示を省略しており、図 3 では、負極活物質層 62 中の絶縁部材の図示を省略している。

【0031】

リチウムイオン二次電池では、充電時には、リチウムイオンは、正極集電体 51 へ向かって正極合剤層 52 中を移動する。図 2 に示す場合では、絶縁部材 10, 10, ... は正極集電体 51 と正極合剤層 52 との界面 53 にのみ点在しているので、正極 5 を局所的に高抵抗化することが出来る。そのため、少量の絶縁部材 10, 10, ... を用いて正極 5 の高抵抗化が可能であるので、正極活物質の量を減らすことなく正極 5 の高抵抗化が可能である。一方、図 3 に示す場合では、絶縁部材 10, 10, ... は正極合剤層 52 中に混在しているので、正極活物質間の導電性を低下させるためには正極活物質間のそれぞれに絶縁部材を設ける必要がある。そのため、正極と負極との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とするためには、多量の絶縁部材 10, 10, ... を添加させる必要がある。以上より、図 3 に示す場合では、図 2 に示す場合よりも多くの絶縁部材 10, 10, ... を添加させなければ正極 5 と負極 6 との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることができず、換言すると、図 2 に示す場合と図 3 に示す場合とにおいて絶縁部材 10, 10, ... の添加量を略同一としたとき、図 2 に示す場合では正極と負極との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることができても、図 3 に示す場合では正極と負極との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることができない場合がある。さらに、たとえ多量の絶縁部材 10, 10, ... を添加させた結果その抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上となっても、正極合剤層 52 における正極活物質の量が減少するので、電池容量の低下が懸念される。

【0032】

同様に考えると、絶縁部材 10, 10, ... が負極活物質層 62 中に混在している場合に比べて、絶縁部材 10, 10, ... が負極集電体 61 と負極活物質層 62 との界面 63 に存在している場合の方が、多量の絶縁部材を添加させなくても正極と負極との間の抵抗を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることができる。

【0033】

以上より、絶縁部材 10, 10, ... が正極合剤層 52 および負極活物質層 62 中に混在している場合には、正極 5 と負極 6 との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば、正極 5 と負極 6 とが接触した場合であっても正極 5 と負極 6 との間に大電流が流れてしまうことを抑制できるが、電池の容量が低下してしまう。一方、絶縁部材 10, 10, ... が界面 53 および界面 63 に点在している場合には、正極 5 と負極 6 との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば、電池性能の低下を招来することなく正極 5 と負極 6 との間に大電流が流れてしまうことを抑制できる。

【0034】

本願発明者らは、図 2 に示す電極群 9 および図 3 に示す電極群 19 をそれぞれ作製して、その電極群の断面をそれぞれ観察した。図 4 には図 2 に示す電極群 9 の断面を観察したときの様子を示し、図 5 には図 3 に示す電極群 19 の断面を観察したときの様子を示している。

【0035】

本実施形態にかかる電極群 9 の断面を観察すると、図 4 に示すように、一部の絶縁部材 10, 10, ... は正極集電体 51 と正極活物質 11, 11, ... との間に存在しており、一部の絶縁部材 10, 10, ... は正極活物質 11, 11, ... の表面に点在しており、一部の絶縁部材 10, 10, ... は互いに隣接して存在していた。本明細書において、「絶縁部材 10, 10, ... は、正極集電体 51 と正極合剤層 52 との界面 53、および、負極集電体 61 と負極活物質層 62 との界面 63 に点在している」とは、絶縁部材 10, 10, ... が

界面 5 3 および界面 6 3 にのみ点状している場合のみならず、図 4 に示すように一部の絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... が正極活物質 1 1 , 1 1 , ... もしくは負極活物質（不図示）の表面に点状している場合および絶縁部材 1 0 , 1 0 同士が互いに隣接している場合も含まれている。

【 0 0 3 6 】

同様に、図 3 に示す電極群 1 9 の断面を観察すると、図 5 に示すように、一部の絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... は正極集電体 5 1 と正極活物質 1 1 , 1 1 , ... との間に存在していたが、多くの絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... は隣り合う正極活物質 1 1 , 1 1 の間に点状していた。

【 0 0 3 7 】

また、本願発明者らは、上記界面 5 3 , 6 3 に絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... を点状させると正極 5 と負極 6 との間の抵抗値が大きくなる理由として、上記界面に絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... を点状させることにより、正極合剤層 5 2 が正極集電体 5 1 に接触する面積および負極活物質層 6 2 が負極集電体 6 1 に接触する面積が小さくなるからである、と考えている。絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の量としては、集電体の厚み、合剤層中に含まれる導電剤の量ならびに比表面積および活物質として用いられている材料の抵抗値などに依存するため一概には言えず、正極 5 と負極 6 との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上となるように絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の量を調整することが好ましい。絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の量の目安としては、正極合剤層 5 2 の抵抗値が小さい場合には正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 の表面積 1 m^2 あたり 1 cm^3 以上 2 cm^3 以下であることが好ましく、正極合剤層 5 2 の抵抗値が大きい場合には正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 の表面積 1 m^2 あたり 0.3 cm^3 以上 2 cm^3 以下であることが好ましい。例えば、正極活物質としてニッケルおよびコバルトを含むリチウム複合酸化物を用いた場合には、正極合剤層 5 2 の抵抗値が小さくなる場合が多いため、絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の量を正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 の表面積 1 m^2 あたり 1 cm^3 以上 2 cm^3 以下とすることが好ましい。絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の量が上記の下限値よりも小さければ、絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... を塗布した効果（正極 5 と負極 6 とが接触したときに正極 5 と負極 6 との間に大電流が流れてしまうことを抑制でき、その結果、リチウムイオン二次電池内での発熱を防止すること）が得られない場合が多いため、好ましくない。一方、絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の量が上記の上限値を上回ると、絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... を塗布した効果を得ることができるが、電池性能（放電性能、電池容量またはエネルギー密度など）の著しい低下を招来してしまうので、好ましくない。

【 0 0 3 8 】

絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の形状としては、粒子状、鎖状、繊維状および膜状などが考えられるが、粒子状、鎖状または繊維状であることが好ましい。絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... として絶縁膜を用いると、界面 5 3 , 6 3 全体を覆ってしまう虞があるので界面 5 3 , 6 3 における抵抗が大きくなる虞があり、その結果、リチウムイオン二次電池の性能低下を招来してしまうので好ましくない。よって、絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... として粒子状の絶縁材料、鎖状の絶縁材料または繊維状の絶縁材料を用いた場合であっても、界面 5 3 , 6 3 全体を覆わないように絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... を設けることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

粒子状としては、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子状であればさらに好ましく、粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。粒子の形状は、完全な球形に限定されず、若干いびつであっても良い。また、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、粒径が異なる粒子が界面 5 3 および界面 6 3 に点状していてもよい。

【 0 0 4 0 】

粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であれば、正極 5 と負極 6 との間の抵抗をコントロールすることが難しくなるので好ましくない。その理由を以下に示す。絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の粒径が小さいほど、絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... の塗布量が少量であっても絶縁部材 1 0 , 1 0 , ... が正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 の表面を被覆する割合（被覆率）が高くなるので、正極 5 と負極 6 との間の抵抗を大きくすることができる。しかし、絶縁部材 1 0 , 1

10

20

30

40

50

0, ...の塗布量が少なすぎると絶縁部材10, 10, ...を正極集電体51および負極集電体61の表面に均一に塗布することが困難になり、塗布された絶縁部材10, 10, ...の粒子数が大きくばらついてしまう。よって、絶縁部材10, 10, ...が正極集電体51および負極集電体61に接触する面積が大きくなり、その結果、正極5と負極6との間の抵抗をコントロールすることが難しくなる。

【0041】

一方、粒径が10 μm を越える場合には、活物質の粒子径によるが、正極活物質および負極活物質が隣り合う絶縁部材10, 10の間に入り込むようになる。そのため、正極集電体51の表面には、隣り合う絶縁部材10, 10と、その隣り合う絶縁部材10, 10の間に存在している正極活物質とが存在する。同様に、負極集電体61の表面には、隣り合う絶縁部材10, 10と、その隣り合う絶縁部材10, 10の間に存在している負極活物質とが存在する。よって、正極合剤層52および負極活物質層62における絶縁部材10, 10, ...が占める体積が大きくなり、その結果、正極合剤層52における正極活物質の量および負極活物質層62における負極活物質の量が少なくなってしまう。これにより、電池のエネルギー密度が低下してしまう。

【0042】

鎖状としては、粒径が0.1 μm 以上10 μm 以下の粒子が鎖状に配置されたものであればさらに好ましく、隣接する粒子が結着剤などを介して接着されていてもよく、複数の粒子が例えば糸状のものに刺し通されていてよい。繊維状としては、文字通り繊維状のもの以外に、絶縁性の短尺な繊維が互いに絡み合ったものであってもよい。

【0043】

絶縁部材10, 10, ...は、過充電時または内部短絡によって多孔質絶縁層7が消失して局所的に高温となり電解液などに引火され、その結果、電池内部の温度が高温に達した場合であっても、抵抗体として絶縁性を維持できることが好ましく、抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である材質、具体的には金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物または融点が200以上の耐熱性有機材料等からなることが好ましい。その中でも、金属酸化物は、発熱反応を伴う分解反応の発生を抑制するので更なる発熱を防止でき、また、高温であっても固体として存在できるので火の伝播を抑制できるので、絶縁部材10, 10, ...として金属酸化物を用いることが好ましい。金属酸化物としては、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）、酸化亜鉛またはシリカ（酸化ケイ素）等を用いることができる。

【0044】

このような絶縁部材10, 10, ...を正極集電体51の表面および負極集電体61の表面に点在させる方法としては、例えば、まず絶縁部材10, 10, ...と結着剤と溶媒とを混合してペーストを作製し、次にそのペーストを正極集電体51の表面および負極集電体61の表面に塗布した後に乾燥するという方法を挙げることができる。

【0045】

本実施形態において、正極集電体51、負極集電体61、正極合剤層52、負極活物質層62および多孔質絶縁層7等としては特に限定することなく公知の材質を用いることができるが、正極合剤層52中の正極活物質としてはCoとNiとM（Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBのうち少なくとも一つ）とを含むリチウム複合酸化物を用いることが好ましい。このような正極活物質は、高温において分解する可能性が高く、その分解反応時には多くの熱および酸素を発生する。そのため、このようなリチウム複合酸化物を正極活物質として用いると、高い確率で内部短絡が発生する。しかし、このようなリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合でも、正極集電体51と正極合剤層52との界面に絶縁部材10, 10, ...を点在させることにより正極5と負極6との間の抵抗値を $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上、好ましくは $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とすることができる。よって、多孔質絶縁層7が消失した場合であっても、正極5と負極6との間に大電流が流れることを防止でき、リチウムイオン二次電池内での発熱を防止することができる。

【0046】

正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiCoNiO_2 、 LiCoMO_2 、 LiNiMO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnMO_4 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb および B のうち少なくとも1つ)が挙げられ、さらには、これら含リチウム化合物の一部元素が異種元素で置換されたものであってもよい。また、正極活物質は、金属酸化物、リチウム酸化物および導電剤などで表面処理されたものを用いても良く、表面処理としては例えば疎水化処理を挙げることができる。

【0047】

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、珪素化合物または各種合金材料等を用いることができる。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、各種人造黒鉛または非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。また、珪素(Si)もしくは錫(Sn)などの単体、珪素化合物または錫化合物は容量密度が大きいので、負極活物質として珪素(Si)もしくは錫(Sn)などの単体、珪素化合物または錫化合物を用いることが好ましい。例えば珪素化合物としては、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、 B 、 Mg 、 Ni 、 Ti 、 Mo 、 Co 、 Ca 、 Cr 、 Cu 、 Fe 、 Mn 、 Nb 、 Ta 、 V 、 W 、 Zn 、 C 、 N および Sn からなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素で Si の一部を置換した珪素合金、珪素化合物または珪素固溶体などを用いることができる。錫化合物としては、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 または SnSiO_3 などを適用

10

20

【0048】

正極合剤層52は、上記のリチウム複合酸化物以外に、結着剤および導電剤を含んでいることが好ましい。また、負極活物質層62は、上記の負極活物質以外に、結着剤を含んでいることが好ましい。

【0049】

結着剤には、例えばPVD F (poly(vinylidene fluoride))、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、ポリエーテルサルホン、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またはカルボキシメチルセルロースなどを使用可能である。また、結合剤には、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、アクリル酸およびヘキサジエンより選択された2種以上の材料からなる共重合体を用いてもよく、選択された2種以上を混合して用いてもよい。

30

40

【0050】

導電剤には、例えば、天然黒鉛もしくは人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック(AB ; acetylene black)、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンエスブラック、ランプブラックもしくはサーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維もしくは金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛もしくはチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物またはフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを用いることができる。

【0051】

正極合剤層52における活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、特に限定されず、

50

公知の合剤層における配合割合を用いても良い。同様に、負極活物質層 6 2 における活物質および結着剤の配合割合は、特に限定されず、公知の合剤層における配合割合を用いてよい。

【 0 0 5 2 】

正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 としては、長尺の多孔性構造の導電性基板、または、無孔の導電性基板が使用される。導電性基板に用いられる材料としては、正極集電体 5 1 としては、例えばステンレス鋼、アルミニウムまたはチタンなどが用いられる。また、負極集電体 6 1 としては、例えばステンレス鋼、ニッケルまたは銅などが用いられる。正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 の厚さは、どちらも特に限定されないが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればさらに好ましい。正極集電体 5 1 および負極集電体 6 1 の厚さを上記範囲とすれば、正極 5 および負極 6 の強度を保持しつつ正極 5 および負極 6 を軽量化することができる。

10

【 0 0 5 3 】

正極 5 は、例えば、まず任意の成分からなる正極合剤（正極合剤には結着剤や導電剤が含まれている）と正極活物質とを液状成分に混合させて正極合剤スラリーを調製し、次に得られた正極合剤スラリーを正極集電体 5 1 の表面に塗布して乾燥させることにより、作製される。負極 6 は、同様に、例えば、まず任意の成分からなる負極合剤（負極合剤には結着剤が含まれている）と負極活物質とを液状成分に混合させて負極合剤スラリーを調製し、次に得られた負極合剤スラリーを負極集電体 6 1 の表面に塗布して乾燥させることにより、作製される。

20

【 0 0 5 4 】

ペースト中における結着剤としては、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またはカルボキシメチルセルロースなどを使用可能である。また、結着剤としては、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、アクリル酸およびヘキサジエンより選択された 2 種以上の材料からなる共重合体を用いてもよく、また、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。

30

【 0 0 5 5 】

また、ペースト中には導電剤が含まれていても良い。ペースト中の導電剤としては、例えば、天然黒鉛も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、ファーンズブラック、ランプブラックおよびサーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維もしくは金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛もしくはチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物またはフェニレン誘導体などの有機導電性材料などが用いられる。

40

【 0 0 5 6 】

正極 5 と負極 6 との間に介在される多孔質絶縁層 7 としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度と絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布または不織布などが用いられる。多孔質絶縁層 7 の材質として例えばポリプロピレンまたはポリエチレンなどのポリオレフィンを用いると、ポリオレフィンは耐久性に優れ且つシャットダウン機能を有しているので、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させることができるので好ましい。多孔質絶縁層 7 の厚さは、一般的に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。また、多孔質絶縁層 7 の厚さは、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 30

50

μm 以下であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であればさらに好ましい。また、多孔質絶縁層7として微多孔薄膜を用いる場合には、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種または2種以上の材料からなる複合膜または多層膜であってもよい。また、多孔質絶縁層7の空孔率は、30%以上70%以下であることが好ましく、35%以上60%以下であればさらに好ましい。ここで空孔率とは、多孔質絶縁層体積に対する孔部の体積の比率を示す。

【0057】

非水電解質としては、液状非水電解質、ゲル状非水電解質または固体電解質（高分子固体電解質）を使用することができる。

【0058】

液状非水電解質は、非水溶媒に電解質（例えば、リチウム塩）を溶解させることにより得られる。また、ゲル状非水電解質は、非水電解質と、この非水電解質が保持される高分子材料とを含むものである。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、ポリアクリレートまたはポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン等が好適に使用される。

【0059】

電解質を溶解する非水溶媒としては、公知の非水溶媒を使用することが可能である。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、鎖状炭酸エステルまたは環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC；propylene carbonate）またはエチレンカーボネート（EC；ethylene carbonate）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC；diethyl carbonate）、エチルメチルカーボネート（EMC；ethylmethyl carbonate）またはジメチルカーボネート（DMC；dimethyl carbonate）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL；gamma-butyrolactone）または γ -バレロラクトン（GVL；gamma-valerolactone）などが挙げられる。非水溶媒は、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。

【0060】

非水溶媒に溶解させる電解質には、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、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、ホウ酸塩類およびイミド塩類などを用いることができる。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'）ホウ酸リチウムおよびビス（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。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（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）、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（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）およ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（ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）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用いてもよい。

【0061】

非水電解質には、添加剤として、負極6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充放電効率を高くすることができる材料が含まれていてもよい。このような機能を持つ添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC；vinylene carbonate）、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；vinyl ethylene carbonate）およびジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。添加剤としてこれらを単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記

10

20

30

40

50

添加剤のうちでは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。なお、上記化合物は、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。電解質の非水溶媒に対する溶解量は、 0.5 mol/m^3 以上 2 mol/m^3 以下であることが望ましい。

【００６２】

さらに、非水電解質には、過充電時に分解して電極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。前記ベンゼン誘導体としては、フェニル基および前記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。前記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、シクロアルキル基およびフェノキシ基などが好ましい。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、ピフェニルおよびジフェニルエーテルなどが挙げられる。ベンゼン誘導体は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。ただし、ベンゼン誘導体の含有量は、非水溶媒全体の１０体積％以下であることが好ましい。

【００６３】

なお、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池は、以下に示す構成であってもよい。

【００６４】

リチウムイオン二次電池の構成は、図１に示す形状に限定されない。具体的には、リチウムイオン二次電池は、角筒型であってもよく、タブを介することなく集電可能な構成であってもよい。また、正極と負極とが多孔質絶縁層を介して渦巻き状に捲回されているとしたが、多孔質絶縁層を介して正極と負極とが積層されていても良い。

【００６５】

絶縁部材は、正極集電体と正極合剤層との界面および負極集電体と負極活物質層との界面に点在しているとしてが、どちらか一方の界面に点在していてもよい。絶縁部材をどちらか一方の界面または両界面に点在させることにより、正極と負極との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上となればよい。

【００６６】

正極集電体、負極集電体、正極活物質、負極活物質、導電剤、結着剤、非水電解質の溶媒、非水電解質の溶質および多孔質絶縁層の材質、正極集電体、負極集電体および多孔質絶縁層の厚み、さらには正極合剤層および負極活物質層における配合割合などは、上記記載に限定されない。本実施形態では、正極と負極との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば、材質等には限定されない。

【実施例】

【００６７】

<実施例１>

実施例１では、正極と負極との間の抵抗値が相異なるリチウムイオン二次電池を８種類（電池１～電池８）作製し、そのリチウムイオン二次電池に対して安全性評価試験をそれぞれ行った。

１．電池１～電池８の作製方法

（電池１）

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用い、正極と負極との間の抵抗値が $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である電池１を作製した。以下に、電池１の作製方法を示す。

【００６８】

（正極の作製）

まず、平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ である多結晶アルミナ粒子（絶縁部材）１００重量部に、ポリアクリル酸誘導体（結着剤）を４重量部と、適量のＮ－メチル－２－ピロリドン（N-Methyl-2-Pyrrolidone, 以下、「NMP」と記す）（分散媒）とを混合して、不揮発分３０重量％のスラリーを調製した。ここでは、エムテック（株）製のメディアレス分散機「クレアミックス（商品名）」を用いて多結晶アルミナ粒子と結着剤と分散媒との混

10

20

30

40

50

合物を攪拌し、多結晶アルミナ粒子と結着剤とをNMPに均一になるまで分散させた。

【0069】

次に、グラビアロールを用いて厚さ15 μm のアルミニウム箔（正極集電体）の両面にこのスラリーを塗布し、120 で乾燥させ、正極集電体の表面にアルミナ粒子を点在させた。なお、正極集電体の表面に点在しているアルミナ粒子の塗布量は、正極集電体の表面積1 m^2 あたり1 cm^3 であった。

【0070】

続いて、N-メチルピロリドン（NMP）の溶剤に1.7重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）（結着剤）を溶解した溶液と1.25重量部のアセチレンブラックとを混合して、導電剤を作製した。その後、100重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （正極活物質）に導電剤を混合し、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し、乾燥後、圧延し、厚み0.125 mm、幅57 mm、長さ667 mmに裁断して正極を得た。

【0071】

（負極の作製）

まず、平均粒子径が約20 μm になるように、100重量部の鱗片状人造黒鉛を粉碎および分級した。

【0072】

次に、鱗片状人造黒鉛に、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%含む水溶液100重量部とを加えて混合し、負極合剤を含むペーストを得た。その後、このペーストを厚さ8 μm の銅箔（負極集電体）の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、厚み0.156 mm、幅58.5 mm、長さ750 mmに裁断して、負極を得た。

【0073】

（非水電解質の調製）

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比が1:3である混合溶媒に、5 wt %のビニレンカーボネートを添加し、1.4 mol / m^3 の濃度で LiPF_6 を溶解し、非水電解質を得た。

【0074】

（円筒型電池の作製）

まず、正極集電体にアルミニウム製の正極リードを取り付け、負極集電体にニッケル製の負極リードを取り付けた。その後、正極集電体と負極集電体との間にポリエチレン製の多孔質絶縁層を介して捲回し、電極群を構成した。

【0075】

次に、電極群の上と下とに絶縁板をそれぞれ配置し、負極リードを電池ケースに溶接すると共に、正極リードを内圧作動型の安全弁を有する封口板に溶接して、電池ケースの内部に収納した。

【0076】

その後、電池ケースの内部に非水電解質を減圧方式により注入した。最後に、電池ケースの開口端部をガasketを介して封口板にかしめることにより電池を完成させた。電池の電池容量は2.8 Ahであった。（なお、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の電気容量は191 mAh/gであった。）ここで、電池容量は、25 環境下で、4.2 Vになるまで1.4 Aの定電流で充電を行い、その後4.2 Vの定電圧で電流値が50 mAになるまで充電を行った後、0.56 Aの定電流値で2.5 Vになるまで放電を行った時の容量であった。

（電池2）

正極活物質として LiCoO_2 を用いたこと以外は電池1と同様にして電池2を作製した。電池2の電池容量は2.1 Ahであった。（なお、 LiCoO_2 の電気容量は151 mAh/gであった。）

（電池3）

10

20

30

40

50

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ を用いたこと以外は電池 1 と同様にして電池 3 を作製した。電池 3 の電池容量は 2.2 Ah であった。(なお、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の電気容量は 151 mAh/g であった。)

(電池 4)

集電体表面に点在しているアルミナ粒子の塗布量を集電体表面の表面積 1 m^2 当たり 1.5 cm^3 としたこと以外は電池 1 と同様にして電池 4 を作製した。電池 4 の電池容量は 2.78 Ah であった。

(電池 5)

集電体表面に点在しているアルミナ粒子の塗布量を集電体表面の表面積 1 m^2 当たり 2.0 cm^3 としたこと以外は電池 1 と同様にして電池 5 を作製した。電池 5 の電池容量は 2.75 Ah であった。

(電池 6)

集電体と合剤層との界面にアルミナ粒子を点在させていないこと以外は電池 1 と同様にして電池 6 を作製した。電池 6 の電池容量は 2.82 Ah であった。

(電池 7)

集電体と合剤層との界面にアルミナ粒子を点在させていないこと以外は電池 2 と同様にして電池 7 を作製した。電池 7 の電池容量は 2.12 Ah であった。

(電池 8)

集電体と合剤層との界面にアルミナ粒子を点在させていないこと以外は電池 3 と同様にして電池 8 を作製した。電池 8 の電池容量は 2.22 Ah であった。

2. 評価方法

(正極集電体と負極集電体との間の抵抗の評価)

以上のようにして得られた電池 1 に対して、正極と負極との間の抵抗を測定した。

【0077】

まず、電池 1 を充電した。具体的には、電圧が 4.2 V に至るまで 1.45 A の電流を流して定電流で充電を行い、4.2 V に達した後に定電圧で電流が 50 mA になるまで充電を行った。

【0078】

次に、電池 1 を分解して多孔質絶縁層などを取り除いた。具体的には、正極板及び負極板を取り出し、ジメチルカーボネートを用いて EC と電解質とを取り除いた後に常温で真空乾燥した。

【0079】

続いて、正極と負極との間の抵抗値を測定した。具体的には、 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ の正極の合剤層の表面と負極の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時の電圧を測定し、直流抵抗を算出した。同様にして、電池 2 ~ 電池 8 に対しても正極と負極との間の抵抗を測定した。

(安全性評価)

以上のようにして得られた電池 1 に対して、釘刺し法を用いて安全性の評価を行った。

【0080】

まず、電池 1 を充電した。具体的には、電圧が 4.25 V に至るまで 1.45 A の電流を流して定電流で充電を行い、4.25 V に達した後に定電圧で電流が 50 mA になるまで充電を行った。

【0081】

その後、30、45、60 および 75 の環境下で、 2.7ϕ の釘を電池の中心部に貫通させた時の外観の変化を確認した。30、45 および 60 では釘を 5 mm/s の速度で刺した。75 の環境下では、釘を 150 mm/s の速度で刺した。そして電池からの発煙の有無について評価した。同様にして、電池 2 ~ 電池 8 に対しても安全性を評価した。

3. 結果と考察

得られた結果を表 1 に示す。ここで、表 1 において、A B 量は正極中の A B 量であり、その単位は % である。絶縁部材の粒径の単位は μm であり、絶縁部材の塗布量の単位は cm^3 / m^2 であり、抵抗値の単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$ である。容量は電池容量であり、その単位は A h である。また、釘刺し試験の結果では、分母が試験を行った母体数であり、分子が発煙した個数である。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	正極活物質	A B 量	絶縁部材			抵抗値	容量	釘刺し試験			
			材質	粒径	塗布量			30℃	45℃	60℃	75℃
電池 1	LiNiCoAlO ₂	1.25	粒子 アルミ	0.3	1	1.6	2.80	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 2	LiCoO ₂	1.25	粒子 アルミ	0.3	1	1.7	2.10	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 3	LiNiMnCoO ₂	1.25	粒子 アルミ	0.3	1	2	2.20	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 4	LiNiCoAlO ₂	1.25	粒子 アルミ	0.3	1.5	5	2.78	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 5	LiNiCoAlO ₂	1.25	粒子 アルミ	0.3	2	10	2.75	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 6	LiNiCoAlO ₂	1.25	なし	なし	なし	0.1	2.82	0/5	5/5	5/5	4/5
電池 7	LiCoO ₂	1.25	なし	なし	なし	0.2	2.12	0/5	5/5	5/5	3/5
電池 8	LiNiMnCoO ₂	1.25	なし	なし	なし	0.5	2.22	0/5	5/5	5/5	2/5

【 0 0 8 3 】

表 1 に示すように、正極と負極との間の抵抗値については、電池 1 ～ 電池 5 では $1.6 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であったが、電池 6 ～ 電池 8 では $0.1 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であった。これにより、正極集電体の表面に絶縁部材を点在させると、正極と負極との間の抵抗を大きくすることができた。また、電池 1、電池 4 および電池 5 より、絶縁部材の塗布量が多くなればなるほど、正極と負極との間の抵抗が大きくなった。

【 0 0 8 4 】

また、電池容量については、正極活物質が同一の場合には、絶縁部材が設けられていない方が若干大きな値を示した。具体的には、電池 1 と電池 6 とを比較すると電池 6 の電池容量の方が若干大きく、電池 2 と電池 7 とを比較すると電池 7 の電池容量の方が若干大きく、電池 3 と電池 8 とを比較すると電池 8 の電池容量の方が若干大きかった。また、電池容量は電池 1 ～ 電池 3 において相異なるが、その理由は正極活物質の利用率が相異なるためである、と考えられる。さらに、絶縁部材の塗布量は電池 5 で最も大きい、電池 5 であっても実用可能な程度の電池容量の値を示した。

【 0 0 8 5 】

また、釘刺し試験については、電池 1 ～ 電池 5 では電池 6 ～ 電池 8 に比べて電池からの発煙が抑制されていた。ここで、発煙とは、電池の防爆弁が作動し電池内部より煙が観測されたことを意味する。この結果から、電池 6 ～ 電池 8 では、多孔質絶縁層が消失すると正極と負極との間には大電流が流れてしまうが、電池 1 ～ 電池 5 では、多孔質絶縁層が消失しても正極と負極との間には大電流が流れないことがわかった。

【 0 0 8 6 】

さらに、電池 4 および電池 5 では、電池 1 ～ 電池 3 に比べて発煙した電池の個数を低減

させることができた。特に、電池 5 では、75 の雰囲気下においても発煙した電池の数は 0 個であった。この結果から、絶縁部材の塗布量を多くすればするほど、正極と負極との間に大電流が流れることを防止できることがわかった。

<実施例 2>

実施例 2 では、アルミナ粒子を点在させる箇所を最適化した。

【0087】

本実施例では、アルミナ粒子を正極合剤層中に混在させること以外を電池 5 と同様にして電池 9 を作製した。そして、上記実施例 1 における測定方法に従って、電池 9 に対して電池容量および正極と負極との間の抵抗値を測定した。結果を表 2 に示す。ここで、表 2 において、抵抗値の単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、電池容量の単位は Ah である。

10

【0088】

【表 2】

	抵抗	電池容量
電池 5	10	2.75
電池 9	0.1	2.75

【0089】

20

表 2 に示すように、電池容量は、電池 5 と電池 9 とではどちらも 2.75 Ah であった。しかし、正極と負極との間の抵抗値は、電池 5 では $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であったが電池 9 では $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。以上より、リチウムイオン二次電池の電池性能は電池 5 と電池 9 とでは同等であったが、電池 5 では多孔質絶縁層が消失しても大電流が正極と負極との間に流れてしまうことを防止できるが、電池 9 では多孔質絶縁層が消失すると大電流が正極と負極との間に流れてしまうことを防止できず、リチウムイオン二次電池の安全性が低下することがわかった。

<実施例 3>

実施例 3 では、絶縁部材を最適化した。

【0090】

30

具体的には、本実施例では、絶縁部材以外は電池 4 と同様にして電池 10 ~ 電池 20 を用意した。電池 10 ~ 電池 17 では、絶縁部材としてアルミナ粒子を用いた。表 3 に示すように、アルミナ粒子の粒径は、電池 10 ~ 電池 17 では順に、 $0.05 \mu\text{m}$, $0.09 \mu\text{m}$, $0.1 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $11 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ であった。電池 18 では、絶縁部材として、乾燥ゲルを 1200 で 3 時間焼成した α -アルミナの焼成体（セラミックス前駆体）であって、 α -アルミナの単結晶からなる核の平均粒子径が約 $0.2 \mu\text{m}$ のアルミナ鎖を用いた。電池 19 では、絶縁部材として、繊維径が $2 \mu\text{m}$ であり繊維長が $40 \mu\text{m}$ であるアルミナ繊維を用いた。電池 20 では、絶縁部材として、アセチレンブラックとポリエチエンとからなり抵抗値が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の抵抗層を用いた。そして、上記実施例 1 における方法に従って、抵抗値および電池容量を測定し、釘刺し試験を行った。結果を表 3 に示す。

40

【0091】

ここで、表 3 において、抵抗値の単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、電池容量の単位は Ah である。また、釘刺し試験の結果では、分母が試験を行った母体数であり、分子が発煙した個数である。

【0092】

【表 3】

	絶縁部材	抵抗値	電池容量	釘刺し試験			
				30℃	45℃	60℃	75℃
電池 1 0	粒子 (0.05 μ m)	30	2	0/5	1/5	1/5	2/5
電池 1 1	粒子 (0.09 μ m)	15	2.76	0/5	1/5	1/5	1/5
電池 1 2	粒子 (0.1 μ m)	10	2.78	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 4	粒子 (0.3 μ m)	5	2.78	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 1 3	粒子 (1 μ m)	3.2	2.78	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 1 4	粒子 (5 μ m)	2.3	2.78	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 1 5	粒子 (10 μ m)	1.7	2.78	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 1 6	粒子 (11 μ m)	1.3	2.78	0/5	0/5	1/5	3/5
電池 1 7	粒子 (20 μ m)	0.3	2.78	0/5	5/5	5/5	5/5
電池 1 8	鎖	2.5	2.78	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 1 9	繊維	1.9	2.78	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 2 0	抵抗層	0.2	2.78	0/5	5/5	5/5	5/5

【 0 0 9 3 】

電池 1 0 および電池 1 1 では、低い温度で発熱に至る電池が観測された。

【 0 0 9 4 】

電池 1 6、電池 1 7 および電池 2 0 では、正極と負極との間の抵抗値が小さく、その結果、リチウムイオン二次電池の安全性の低下が確認された。

【 0 0 9 5 】

一方、電池 4、電池 1 2 ~ 電池 1 5、電池 1 8 および電池 1 9 では、電池容量、正極と負極との間の抵抗値および安全性評価はいずれも好ましかった。

【 0 0 9 6 】

以上より、絶縁部材として、粒径が 0 . 1 μ m 以上 1 0 μ m 以下のアルミナ粒子、アルミナ粒子からなるアルミナ鎖またはアルミナ繊維を用いれば、絶縁部材を設けても二次電池の性能低下を抑制でき、多孔質絶縁層が消失した場合であっても正極と負極との間に大電流が流れてしまうことを防止でき、さらにはリチウムイオン二次電池を量産可能であることがわかった。

< 実施例 4 >

実施例 4 では、アルミナ粒子の塗布量を最適化した。

【 0 0 9 7 】

本実施例では、アルミナ粒子の塗布量以外を電池 1 と同様にして、電池 2 1 ~ 電池 2 5 を用意した。電池 2 1 ~ 電池 2 5 におけるアルミナ粒子の塗布量は、それぞれ、表 4 に示

す値であった。そして、上記実施例 1 における測定方法に従って、電池 2 1 ~ 電池 2 5 に対して電池容量および正極と負極との間の抵抗値を測定し、安全性評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 8 】

ここで、表 4 において、塗布量はアルミナの塗布量であり、その単位は cm^3 / m^2 である。抵抗値の単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、電池容量の単位は Ah である。また、釘刺し試験の結果では、分母が試験を行った母体数であり、分子が発煙した個数である。

【 0 0 9 9 】

【表 4】

	塗布量	抵抗値	電池容量	釘刺し試験			
				30 °C	45 °C	60 °C	75 °C
電池 2 1	0.5	0.3	2.8	0/5	5/5	5/5	2/5
電池 2 2	0.8	0.7	2.8	0/5	0/5	4/5	2/5
電池 1	1.0	1.6	2.8	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 4	1.5	5	2.78	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 2 3	2.0	10	2.75	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 2 4	2.2	15	2.62	0/5	0/5	0/5	0/5
電池 2 5	3.0	30	2.0	0/5	0/5	0/5	0/5

10

20

【 0 1 0 0 】

表 4 に示すように、電池 2 1 および電池 2 2 では、アルミナ粒子を設けたことによる電池容量の低下を抑制できたが、正極と負極との間の抵抗値が小さく安全性評価の結果は良好ではなかった。

【 0 1 0 1 】

また、電池 2 4 および電池 2 5 では、正極と負極との間の抵抗値を大きくすることができたので安全性評価の結果は良好であったが、アルミナ粒子を設けたことによる電池容量の低下を抑制できなかった。特に、電池 2 7 における電池容量の低下は顕著であった。

【 0 1 0 2 】

一方、電池 1、電池 4 および電池 2 3 では、安全性評価の結果が良好であり、また、アルミナ粒子を設けたことによる電池容量の低下を抑制できた。以上より、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた場合には、アルミナ粒子の塗布量としては $1 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 以上 $2 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 以下であることが好ましい、といえる。

< 実施例 5 >

実施例 5 では、正極合剤層における正極活物質の材料の違いによる効果を確認した。

【 0 1 0 3 】

具体的には、本実施例では、正極合剤層における正極活物質の種類及び混合比以外は電池 1 と同様にして電池 2 6 ~ 電池 3 1 を用意した。

【 0 1 0 4 】

電池 2 6 ~ 電池 2 8 では、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ および LiMnO_4 を用い、その混合比は表 5 に示す通りであった。

【 0 1 0 5 】

また比較のために、アルミナを正極集電体の表面に点在させていないこと以外は電池 2 6 ~ 電池 2 8 と同様にして、それぞれ、電池 2 9 ~ 電池 3 1 を用意した。電池 2 9 ~ 電池 3 1 における正極活物質の組成は表 5 に示す通りであった。

【 0 1 0 6 】

そして、上記実施例 1 と同じく、電池 2 6 ~ 電池 3 1 に対して、電池容量および正極と負極との間の抵抗値を測定し、安全性評価を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 7 】

30

40

50

ここで、表 5 において、含有率の単位はどちらも wt % であり、抵抗値の単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、電池容量の単位は A h である。また、釘刺し試験の結果では、分母が試験を行った母体数であり、分子が発煙した個数である。

【 0 1 0 8 】

【表 5】

	含有率		絶縁部材	抵抗値	電池容量	釘刺し試験			
	LiNiCoAlO	LiMnO				30℃	45℃	60℃	75℃
電池 2 6	4	96	あり	2.5	1.72	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 2 7	5	95	あり	2.0	1.73	0/5	0/5	0/5	1/5
電池 2 8	50	50	あり	1.7	2.24	0/5	0/5	0/5	2/5
電池 2 9	4	96	なし	1.4	1.73	0/5	0/5	1/5	0/5
電池 3 0	5	95	なし	0.6	1.74	0/5	4/5	5/5	2/5
電池 3 1	50	50	なし	0.2	2.26	0/5	5/5	5/5	4/5

【 0 1 0 9 】

表 5 に示すように、電池 2 6 および電池 2 9 のように LiMn_2O_4 の含有率が 96 % 以上の電池では、 LiMn_2O_4 が高抵抗であるので、正極集電体の表面にアルミナを点在させなくても正極と負極との間の抵抗値は高く、リチウムイオン二次電池は安全性に優れていた。

【 0 1 1 0 】

一方、電池 2 7、電池 2 8、電池 3 0 および電池 3 1 のように LiMn_2O_4 の含有率が 96 % 未満の電池では、正極集電体の表面にアルミナを点在させなければ正極と負極との間の抵抗値を高くすることができなかった。そのため、 LiMn_2O_4 の含有率が 96 % 未満の電池では、集電体と合剤層との界面に絶縁部材を点在させたことにより得られる効果は大きかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 1 】

以上説明したように、本発明は、例えば自動車搭載用電源または大型工具用電源などに有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 2 】

【図 1】本発明の実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の構成を示す縦断面図である。

【図 2】本発明の実施形態における電極群の構成を示す断面図である。

【図 3】本発明の実施形態での比較の形態における電極群の構成を示す断面図である。

【図 4】本発明の実施形態における電極群の構成を示す拡大断面図である。

【図 5】本発明の実施形態での比較の形態における電極群の構成を示す拡大断面図である。

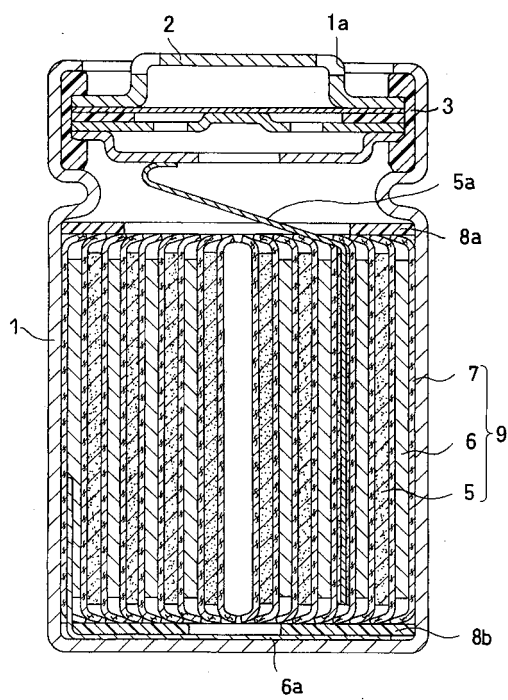
【符号の説明】

【 0 1 1 3 】

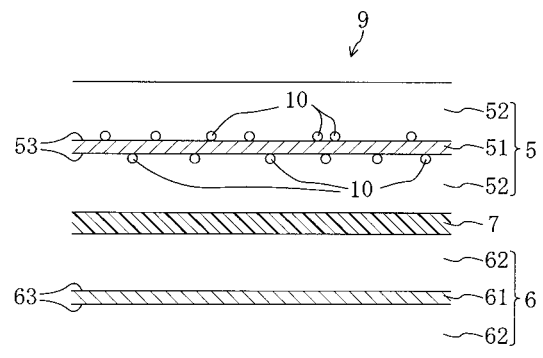
- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 ガスケット
- 5 正極
- 5 a 正極リード
- 6 負極
- 6 a 負極リード
- 7 多孔質絶縁層

- 8 a 上部絶縁板
- 8 b 下部絶縁板
- 9 電極群
- 10 絶縁部材
- 11 正極活物質
- 51 正極集電体
- 52 正極合剤層
- 61 負極集電体
- 62 負極活物質層

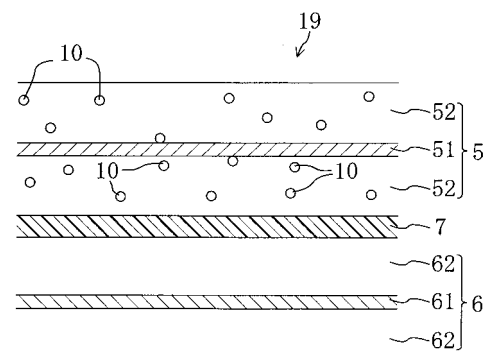
【図1】



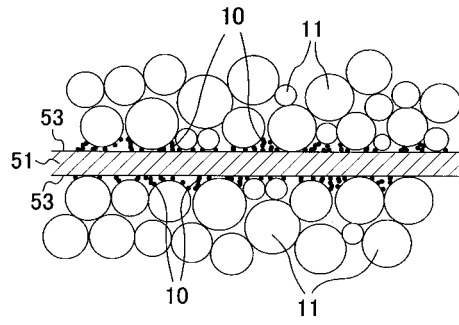
【図2】



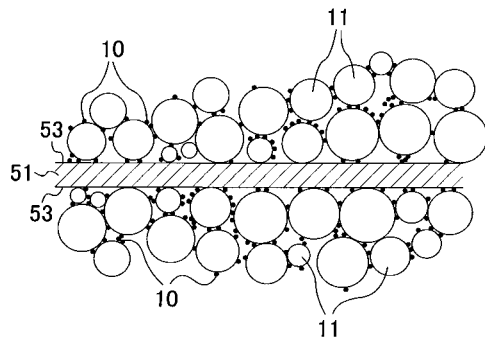
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/66 (2006.01) H 0 1 M 4/66 A

(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 嶋田 幹也
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
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 吉田 安子

(56)参考文献 特許第 3 7 6 5 0 9 4 (J P , B 2)
特開 2 0 0 6 - 0 7 9 9 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 7 8 9 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 6 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 4 / 6 2