

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-59571

(P2009-59571A)

(43) 公開日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/64 (2006.01)	HO 1M 4/64 A	5HO17
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 115	5HO29
HO 1M 2/34 (2006.01)	HO 1M 10/00 102	5HO43
HO 1M 2/30 (2006.01)	HO 1M 2/34 A	
HO 1M 4/66 (2006.01)	HO 1M 2/30 B	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-225625 (P2007-225625)  
 (22) 出願日 平成19年8月31日 (2007.8.31)

(71) 出願人 00001889  
 三洋電機株式会社  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
 (74) 代理人 100126963  
 弁理士 来代 哲男  
 (74) 代理人 100131864  
 弁理士 田村 正憲  
 (72) 発明者 小笠原 毅  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
 (72) 発明者 銚谷 伸宏  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

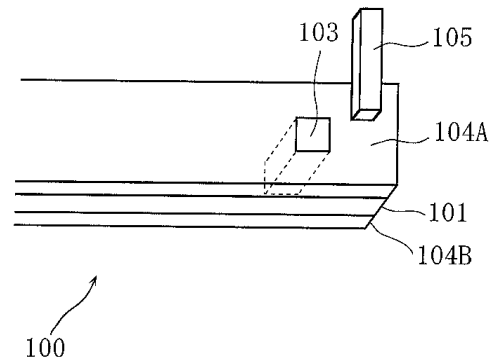
(54) 【発明の名称】 電池用集電体及びこれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電のような、電流を流したまま電池の温度が上昇する可能性がある状況下において、より効率的に、より安全に電池を高温度で不活性化する方策を提案すること。

【解決手段】 温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断/抵抗増大機構を有する導電経路103および該導電経路103における導通遮断/抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する絶縁体部101が形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された2つの金属層104A、104Bとを有する3層構造を成し、且つ、上記2つの金属層104A、104Bのうち一方の金属層104Aにのみ集電リード105が取り付けられている電池用集電体100とする。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面に活物質層が形成されて当該活物質層の集電をつかさどると共に、外部取り出し端子に電氣的接続するための集電リードが取り付けられた電池用集電体であって、

温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断 / 抵抗増大機構を有する導電経路および該導電経路における導通遮断 / 抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する絶縁体部が形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された 2 つの金属層とを有する 3 層構造を成し、且つ、上記 2 つの金属層のうち一方の金属層にのみ上記集電リードが取り付けられていることを特徴とする電池用集電体。

10

## 【請求項 2】

表面に活物質層が形成されて当該活物質層の集電をつかさどると共に、外部取り出し端子に電氣的接続するための集電リードが取り付けられた電池用集電体であって、

温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断 / 抵抗増大機構を有し、該導通遮断 / 抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する導電経路が全体に形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された 2 つの金属層とを有する 3 層構造を成し、且つ、上記 2 つの金属層のうち一方の金属層にのみ上記集電リードが取り付けられていることを特徴とする電池用集電体。

## 【請求項 3】

上記絶縁体部は、融点が 150 以上の樹脂から成り、導電経路における導通遮断 / 抵抗増大機構の作動温度が 150 未満である、請求項 1 に記載の電池用集電体。

20

## 【請求項 4】

上記導通遮断制御層における導電経路の導通遮断 / 抵抗増大機構が、温度変化に対して不可逆的に作動するものであり、該導通遮断 / 抵抗増大機構の作動温度が 120 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電池用集電体。

## 【請求項 5】

上記導通遮断制御層における導電経路の導通遮断 / 抵抗増大機構が、温度変化に対して可逆的に作動するものであり、該導通遮断 / 抵抗増大機構の作動温度が 60 以上 120 未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電池用集電体。

## 【請求項 6】

上記請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池用集電体の両面に正極活物質層が形成されると共に電池用集電体の一方の金属層にのみ正極集電リードが取り付けられた正極と、上記請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池用集電体の両面に負極活物質層が形成されると共に電池用集電体の一方の金属層にのみ負極集電リードが取り付けられた負極とを備えることを特徴とする電池。

30

## 【請求項 7】

上記正極集電リードが取り付けられた金属層と、上記負極集電リードが取り付けられた金属層とが対向配置されており、且つ、上記正極において、電池用集電体の両面に形成された正極活物質層の面積が異なる場合には、正極集電リードが取り付けられた金属層に形成された正極活物質層の面積が、正極集電リードが取り付けられていない金属層に形成された正極活物質層の面積よりも小さくなるように規制される、請求項 6 に記載の電池。

40

## 【請求項 8】

上記正極集電リードが取り付けられた金属層と、上記負極集電リードが取り付けられた金属層とが対向配置されていない、請求項 6 に記載の電池。

## 【請求項 9】

上記正極に用いられる電池用集電体の両金属層には、アルミニウムを主体とする金属が用いられる、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電池。

## 【請求項 10】

上記負極に用いられる電池用集電体の両金属層には、銅を主体とする金属が用いられる、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電池。

50

## 【請求項 1 1】

上記請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池用集電体が、上記正負両極のうち一方の極にのみ用いられた場合には、電池の内部圧力上昇に伴い作動して電流を遮断できる弁機構を有したものを電池の外装体に有するものを用いることを特徴とする電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解液電池等の電池に用いられる集電体に関するものであり、特に過充電時における安全性に優れる電池用集電体ならびに電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、金属リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、若しくは炭素材料などを負極活物質とし、化学式： $LiMO_2$ （Mは遷移金属）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を正極材料とする非水電解液二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

## 【0003】

この非水電解液二次電池においては、設定の電圧や容量以上に充電してしまう過充電の状態に至ると、負極上に析出したリチウムが正極とショートして電池の燃焼などを生じる可能性のあることが知られており、それに対する対策が必要となっている。

## 【0004】

その対策の一つとして、非水電解液二次電池では、封口体の部分に、PTC素子と称される、正の温度係数（Positive Temperature Coefficient）を有するサーミスタを設けることがなされている。電池内に前記PTC素子が設けられていない電池の場合には、外付けの回路部分にPTC素子が設けられて、電池パックの形態となっていることが一般的である。

## 【0005】

しかしながら、電池内に前記PTC素子が設けられる場合には、そのぶん活物質の量が減少することとなるという問題があり、一方、電池外に前記PTC素子が設けられる場合には、電池パックが大型化するという問題がある。

## 【0006】

特許文献1では、正極及び負極の少なくとも一方に、130 ~ 170 の融点を有する低融点樹脂フィルムからなる低融点層の表面に金属層を備え、その表面に活物質を備えたものを用いることにより、温度上昇時にフィルムが溶融し、電極が破損して電極の体をなさなくなるので、電流遮断できるようになることが開示されている。

## 【0007】

さらに、特許文献2では、特許文献2と同様な樹脂フィルムの表面に金属薄膜を塗着したものの内部に、その樹脂内に金属粉を含ませて導通させたり、樹脂フィルム内にスルーホールを設けて両面を導通させたものであって、その金属薄膜の表面にPTC素子を取り付けたものを正極または負極板に用い、さらにPTC接続部を特に巻き取り体の最内となるように設置することにより、PTC素子による温度上昇時の電流遮断、ならびに、樹脂フィルム（ポリオレフィン樹脂など）の溶融による130 ~ 170 での電池極板の電流遮断が可能となることが記載されている。

## 【0008】

【特許文献1】特開平11-102711号公報

## 【0009】

【特許文献2】特開2004-311146号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

以上のように、特許文献1や特許文献2では、温度上昇時に樹脂フィルム層の溶融によ

10

20

30

40

50

って電流が遮断できる機構が提案されている。ところが、セパレータのシャットダウンのような安全機構にみられるように、シャットダウン後にさらに温度が上昇してしまうと、メルトダウンが生じて正極と負極が短絡してしまうことが知られている。このように、樹脂の溶融によって導通をコントロールしようとする、溶融した樹脂は均一に分散するのではなく、部分的に微小なホールができて樹脂の両面に存在する物質が接触してしまう可能性が高く、このため樹脂層の表裏に作製した金属層の導通を遮断することは困難である。

#### 【0011】

また、特許文献1や特許文献2では、正極または負極の個々において電流を遮断する機構を設けることが記載されているのみであって、正極の構成と負極の構成とをいかに組み合わせさせて効率よく電池を不活性化するかといったことについては何ら考慮されておらず、この点で、電池の安全対策として十分に満足し得るものとは言い難い。

10

#### 【0012】

したがって、本発明の目的は、過充電のような、電流を流したまま電池の温度が上昇する可能性がある状況下において、より効率的に、より安全に電池を高温度で不活性化する方法を提案することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

上記目的を達成するために、本発明に係る電池用集電体は、表面に活物質層が形成されて当該活物質層の集電をつかさどると共に、外部取り出し端子に電気的接続するための集電リードが取り付けられた電池用集電体であって、

20

温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断/抵抗増大機構を有する導電経路および該導電経路における導通遮断/抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する絶縁体部が形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された2つの金属層とを有する3層構造を成し、且つ、上記2つの金属層のうち一方の金属層にのみ上記集電リードが取り付けられていることを特徴とする。

#### 【0014】

上記構成によれば、絶縁体部が溶融しない温度領域内で導電経路の導通遮断/抵抗増大機構が作動するので、絶縁体部が溶融してその両面の金属層が接触し導通してしまうという不具合を生じることなく、その前に導通遮断/抵抗増大機構により導通が遮断される。

30

したがって、両金属層の間の導通を確実に遮断することができ、電池をより効率的かつ安全に不活性化することができる。

また、導電経路はPTC素子等のような導通遮断/抵抗増大機構を備えるものであるものでコストが比較的高くつきやすいが、上記のように導通遮断制御層を導電経路および絶縁体部が形成された構成とすること、即ち導電経路を部分的に形成するようにすることで、導通遮断制御層を安価に形成することができる。

#### 【0015】

また、本発明に係る電池用集電体は、表面に活物質層が形成されて当該活物質層の集電をつかさどると共に、外部取り出し端子に電気的接続するための集電リードが取り付けられた電池用集電体であって、

40

温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断/抵抗増大機構を有し、該導通遮断/抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する導電経路が全体に形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された2つの金属層とを有する3層構造を成し、且つ、上記2つの金属層のうち一方の金属層にのみ上記集電リードが取り付けられていることを特徴とする。

#### 【0016】

上記構成によれば、導電経路自体が溶融しない温度領域内で該導電経路の導通遮断/抵抗増大機構が作動するので、導電経路が溶融してその両面の金属層が接触し導通してしまうという不具合を生じることなく、その前に導通遮断/抵抗増大機構により導通が遮断される。したがって、両金属層の間の導通を確実に遮断することができ、電池をより効率的

50

かつ安全に不活性化することができる。

また、導通遮断制御層の全体に導電経路を形成することで、導通時における該導電経路の抵抗を低く抑えることができる。

【0017】

上記絶縁体部は、融点が150以上の樹脂から成るものであり、導電経路における導通遮断/抵抗増大機構の作動温度が150未満であることが望ましい。

絶縁体部の融点が150以上で、導通遮断/抵抗増大機構の作動温度が150未満であれば、導通遮断/抵抗増大機構により導通が遮断される前に絶縁体部が溶融してその両面の金属層が接触し導通してしまうという不具合を避けることができる。

【0018】

上記導通遮断制御層における導電経路の導通遮断/抵抗増大機構が、温度変化に対して不可逆的に作動するものである場合、該導通遮断/抵抗増大機構の作動温度が120以上であることが望ましい。

非水電解液電池の作製においては、電解液を注液する前に、100~110程度の熱で水分(結晶水)を除去する乾燥工程が行われるが、このとき、この乾燥工程における熱によって導通遮断/抵抗増大機構が不可逆的に作動してしまうと、電池が作製段階で不活性化してしまうこととなる。そこで、導通遮断/抵抗増大機構の作動温度を120以上に設定しておくことにより、上記のような電池の作製段階における不活性化を防止することができる。

ただし、導通遮断/抵抗増大機構の作動温度が過度に高いと安全性の点で好ましくないため、導通遮断/抵抗増大機構の作動温度は130以下とすることが望ましい。

【0019】

上記導通遮断制御層における導電経路の導通遮断/抵抗増大機構が、温度変化に対して可逆的に作動するものである場合、該導通遮断/抵抗増大機構の作動温度が60以上120未満であることが望ましい。

導通遮断/抵抗増大機構が、温度変化に対して可逆的に作動するものである場合には、前記乾燥工程における熱によって作動しても、温度が下がれば再度導電経路が導通状態に戻るため問題はない。この場合、導通遮断/抵抗増大機構の作動温度を60以上120未満に設定しておくことにより、通常の携帯機器の使用温度域を超えた範囲において安全に導通を遮断し電池を不活性化することができる。

【0020】

上記導電経路の導通遮断/抵抗増大機構としては、例えば、前述のPTC素子で導電経路を構成したものや、あるいは、バイメタル等の感温素子を用いたスイッチ(サーモスタット)、ヒューズ、ブレーカ等を導電経路内に配設したもの等が挙げられる。

上記PTC素子としては、例えば、炭素、金属、金属炭化物等の導電性化合物等の導電性材料と高分子材料とを混合してなるもの、さらに具体的な例としては、カーボンブラック60重量部およびポリエチレン40重量部を含んでなり、150程度で導電性を喪失するもの(WO99/40640参照)、結晶性樹脂と金属炭化物粉末と有機化合物とを含み、抵抗が $10^5$ 倍以上に変化するもの(特開平11-176561号参照)、15~60重量部のカーボンブラックをマトリクスポリマーに分散してなり、60程度で急激に抵抗が上昇するもの(特開平1-127318号参照)等が挙げられる。さらには、例えば、米国特許第5,206,482号(Smuckler)、同第5,181,006号(Shafe et al.)、同第5,174,924号(Yamada et al.)、同第5,093,036号(Shafe et al.)、同第4,935,156号(van Konynenburg et al.)、同第4,818,439号(Blackledge et al.)、同第4,591,700号(Sopory)、同第4,560,524号(Smuckler)、同第4,426,633号(Taylor)、同第4,400,614号(Sopory)、同第4,388,607号(Toy et al.)、同第4,237,441号(van Konynenburg et al.)、同第4,124,747号(Murer et al.)、J. Me

10

20

30

40

50

yer in Polymer Engineering and Science (1973年11月、No. 6、462～468頁)、米国特許第4,857,880号(Auet al.)、同第4,775,778号(van Konynenburg et al.)、同第4,727,417号(Auet al.)、同第4,658,121号(Horsma et al.)、同第4,560,498号(Horsma et al.)、同第4,534,889号(van Konynenburg et al.)、および英国特許第1,604,735号(Raychem Corporation)に開示されているように、ポリマー種を変えて設計された各種の組成物がいずれも使用できる。

#### 【0021】

上記絶縁体部の厚みは、7～15 $\mu\text{m}$ 、好ましくは8～12 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。絶縁体部の厚みが7～15 $\mu\text{m}$ であれば、導電経路を形成しやすく絶縁性も十分とすることができるとともに、機械的強度やエネルギー密度、コストの点でも好ましい。

また、金属層の厚みは、0.3 $\mu\text{m}$ 以上であれば、層内の金属ネットワークが十分となって導電性が十分に確保できる。

#### 【0022】

上記絶縁体部を構成する材料としては、例えば紙等であっても使用できるが、通常は樹脂が好ましく、なかでも、高い融点を有するポリエチレンテレフタレート(PET; 融点250～280程度)、ポリプロピレン(PP; 融点150～180程度)、ポリフェニレンサルファイド(PPS; 融点280程度)、ポリエチレンナフタレート(PEN; 融点265～270程度)等の樹脂が特に好適なものとして挙げられる。

#### 【0023】

また、本発明に係る電池は、上記電池用集電体の両面に正極活物質層が形成されると共に電池用集電体の一方の金属層にのみ正極集電リードが取り付けられた正極と、上記電池用集電体の両面に負極活物質層が形成されると共に電池用集電体の一方の金属層にのみ負極集電リードが取り付けられた負極とを備えることを特徴とする。

上記構成により、正極集電体ないし負極集電体において両金属層の間の導通を確実に遮断することができ、したがってより効率的かつ安全に不活性化することが可能な電池とすることができる。

#### 【0024】

上記正極集電リードが取り付けられた金属層と、上記負極集電リードが取り付けられた金属層とが対向配置されており、且つ、上記正極において、電池用集電体の両面に形成された正極活物質層の面積が異なる場合には、正極集電リードが取り付けられた金属層に形成された正極活物質層の面積が、正極集電リードが取り付けられていない金属層に形成された正極活物質層の面積よりも小さくなるように規制されることが望ましい。

#### 【0025】

なお、以下の説明においては、便宜的に区別するため、集電リードが取り付けられた金属層を「甲側金属層」とも称し、集電リードが取り付けられていない金属層を「乙側金属層」とも称することとし、この呼称は正極および負極のいずれにおいても適用することとする。

#### 【0026】

正極集電体の甲側金属層と負極集電体の甲側金属層とが対向配置されている場合、正極集電体の導電経路および負極集電体の導電経路で電流が遮断された後も、甲側金属層の側では正極と負極は反応できる。このとき、例えば定電流で充電していた場合には、その反応面に電流が集中するため、過電圧が大きくなり、電解液の分解といった、ガス発生を伴いやすい反応が起きやすい。従って、例えば後述するような、電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構を電池の構成に組み入れておくことにより、効果的に電池の安全性を確保することができる。

#### 【0027】

またこのとき、正極の甲側金属層に形成された正極活物質層の面積が、乙側金属層に形

10

20

30

40

50

成された正極活物質層の面積よりも小さくなるように規制することにより、反応面積が小さくなって電流密度が高くなり、電池抵抗も大となって、上記電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構等の安全機構が作動しやすくなる。

【0028】

上記正極集電リードが取り付けられた金属層と、上記負極集電リードが取り付けられた金属層とが対向配置されていないことが望ましい。

正極集電体の甲側金属層と負極集電体の甲側金属層とが対向配置されていない、即ち、正極集電体の甲側金属層と負極集電体乙側金属層とが対向している場合、温度が上昇し正極集電体の導電経路および負極集電体の導電経路で電流が遮断されると、どの対向部分においても電流が遮断され、充放電反応ができなくなるため、さらに安全性が確保される。

10

【0029】

上記正極に用いられる電池用集電体の両金属層には、アルミニウムを主体とする金属が用いられることが望ましい。また、上記負極に用いられる電池用集電体の両金属層には、銅を主体とする金属が用いられることが望ましい。

【0030】

上記電池用集電体が、上記正負両極のうち一方の極にのみ用いられた場合には、電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構を電池の構成に組み入れておくことが望ましい。

上記電池用集電体が、上記正負両極のうち一方の極にのみ用いられた場合には、前記したように正極集電リードが取り付けられた金属層と負極集電リードが取り付けられた金属層とが対向配置されている場合と同様に、各集電体における両金属層の間の電流が遮断された後も、集電リードが取り付けられた金属層の側では正極と負極は反応できる。従って、前記の場合と同様に、電解液の分解といった、ガス発生を伴いやすい反応が起きやすいため、例えば以下に示すような、電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構を電池の構成に組み入れておくことにより、効果的に電池の安全性を確保することができる。

20

【0031】

上記電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構としては、例えば、特開平11-283600号公報、実用新案登録第2563831号等に記載されたものが挙げられる。これらの文献に記載された弁機構は、正極または負極に電氣的に接続されたタブと、該タブに接触して導通する突起部を有する電流遮断弁と、該電流遮断弁に電氣的に接続された外部端子とを備え、電池内部の圧力上昇にともない前記突起部が突起方向とは反対方向に反転して前記タブとの接触が破断する機構となっている。

30

【発明の効果】

【0032】

本発明の電池用集電体によれば、温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断/抵抗増大機構を有する導電経路および該導電経路における導通遮断/抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する絶縁体部が形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された2つの金属層とを有する3層構造を成し、且つ、上記2つの金属層のうち一方の金属層にのみ上記集電リードが取り付けられている構成としたことにより、絶縁体部が溶融しない温度領域内で導電経路の導通遮断/抵抗増大機構が作動するので、絶縁体部が溶融してその両面の金属層が接触し導通してしまうという不具合を生じることなく、その前に導通遮断/抵抗増大機構により導通が遮断される。したがって、両金属層の間の導通を確実に遮断することができ、電池をより効率的かつ安全に不活性化することができる。

40

【0033】

また、温度変化に感応して導通を遮断するかまたは抵抗を増大させる導通遮断/抵抗増大機構を有し、該導通遮断/抵抗増大機構の作動温度よりも高い溶融温度を有する導電経路が全体に形成された導通遮断制御層と、この導通遮断制御層の両面にそれぞれ形成された2つの金属層とを有する3層構造を成し、且つ、上記2つの金属層のうち一方の金属層にのみ上記集電リードが取り付けられている構成としたことにより、導電経路自体が溶融しない温度領域内で該導電経路の導通遮断/抵抗増大機構が作動するので、導電経路が溶

50

融してその両面の金属層が接触し導通してしまうという不具合を生じることなく、その前に導通遮断/抵抗増大機構により導通が遮断される。したがって、両金属層の間の導通を確実に遮断することができ、電池をより効率的かつ安全に不活性化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の最良の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0035】

[第1実施形態]

10

〔正極集電体の作製〕

図1に示すように、ポリエチレンテレフタレートフィルム（融点：250、膜厚：15 $\mu\text{m}$ ）を用意し、絶縁体部101とした。この両面に、片面0.5 $\mu\text{m}$ となるようにアルミニウムを蒸着して金属層104を形成した。ついで、この絶縁体部101および金属層104よりなる複合層の一部を図のように入り貫き、貫通孔102を設置した。ついで、カーボンブラックと、ポリエチレンを混合して、抵抗の上昇温度が130となるPTC組成物を上記複合層の貫通孔102に充填して導電経路103を形成し、正極集電体とした。

【0036】

〔正極の作製〕

20

まず、Li：Coの原子比が1：1となるように、出発原料としての $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CoCO}_3$ とを秤量して乳鉢で混合し、これを直径17mmの金型でプレスして加圧成形した後、空气中において800で24時間焼成することにより、 $\text{LiCoO}_2$ の焼成体を得た。次に、この焼成体を乳鉢で粉砕することにより得た $\text{LiCoO}_2$ 粉末（平均粒径20 $\mu\text{m}$ の正極活物質）と、導電剤として人造黒鉛粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、質量比が94：3：3となるように秤量した後、これらを溶媒としてのN-メチルピロリドンと混合し、正極活物質スラリーを得た。得られた正極活物質スラリーを、前述の金属層を形成した集電体の両面に塗布し、乾燥し、圧延し、さらに、金属層104側の正極活物質を塗布していない部分に、アルミニウムよりなる集電リード105を溶着により取り付けて、正極集電体100及び正極を得た。

30

【0037】

〔負極集電体及び負極の作製〕

アルミニウムに代えて銅を蒸着して金属層を形成し、負極活物質として、20 $\mu\text{m}$ のグラファイトに1%のCMC（カルボキシメチルセルロース）水溶液、SBR（スチレンブタジエンゴム）を重量比で98：1（CMC固形分）：1にて混合したものに所定の水を加えて、負極活物質スラリーを作製して塗布及び乾燥、圧延し、アルミニウムからなる集電リードに代えて、ニッケルよりなる集電リードを取り付けたものを負極集電体及び負極としたこと以外は上記の正極と同様にして作製した。なお、絶縁層の素材はポリエチレンテレフタレートフィルム（融点：250、膜厚：15 $\mu\text{m}$ ）であって、銅の蒸着厚みは片面0.5 $\mu\text{m}$ とした。PTC組成物は正極と同じものを用いた。

40

【0038】

〔電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを容積比で3：7の割合で混合した混合溶媒に、主として $\text{LiPF}_6$ を1.0モル/リットルの割合で溶解させて、電解液を調製した。

【0039】

〔電池の組立〕

まず、上記正極1と負極2との間に、ポリエチレン多孔質体からなる厚さ20 $\mu\text{m}$ のセパレータ3を配置した。このとき、正極用集電体の甲側金属層と負極用集電体の甲側金属層とが対向配置されるようにした。この後、これを渦巻状に巻回して巻取電極体5を作製

50

し、図 3 に示すように、この巻取電極体 5 を、上部に開口部を有する有底円筒状の外装缶 4 の収納空間内に配置した。次いで、負極集電リードを缶底に、正極集電リードを封口蓋 6 にそれぞれ溶接した。この後、外装缶 4 内に電解液を注入し、封口部をかしめて、電池を作製した。なお、図 3 において、9 および 10 は巻取電極体 5 の上面および下面をそれぞれ覆う上部絶縁板および下部絶縁板であり、11 は封口蓋 6 と外装缶 4 との間に介装されて該封口蓋 6 と外装缶 4 とを絶縁する絶縁パッキングである。

#### 【0040】

##### 〔電池の作用〕

上記第 1 実施形態の電池においては、正極用集電体および負極用集電体における絶縁体部の融点が 250 であり、PTC 組成物の抵抗上昇温度  $T_1 = 130$  よりも高いので、電池温度が上昇していくと、絶縁体部が溶融する前に PTC 組成物の抵抗が上昇して電流が遮断され、電池温度も上昇から下降に転じる。このため、絶縁体部が溶融することはない、両面の金属層が接触し導通することもない。したがって、両金属層の間の導通を確実に遮断して電池を効率的かつ安全に不活性化することができる。

10

#### 【0041】

また、導電経路の PTC 組成物がポリエチレンをマトリクスポリマーとするものであり、したがって温度上昇により抵抗が不可逆的に変化するものとなっているが、その抵抗上昇温度  $T_1$  は 130 で、非水電解液電池の作製における乾燥工程の温度 100 ~ 110 程度よりも高いので、この乾燥工程を経ても PTC 組成物の抵抗が不可逆的に変化することはない。したがって、電池が作製段階で不活性化してしまうこともない。

20

#### 【0042】

図 4 は、正極用集電体の甲側金属層と負極用集電体の甲側金属層とが対向配置された構成を模式的に示す図である。同図においては、正極 31 の集電体 310 が、導電経路 313 が一部に形成された導通遮断制御層 311 と、この導通遮断制御層 311 の両面にそれぞれ形成された 2 つの金属層 314 A、314 B とを有する 3 層構造を成し、上記 2 つの金属層 314 A、314 B のうち一方の金属層 314 A にのみ集電リード 315 が取り付けられた構成となっている。また、負極 32 の集電体 320 は、上記正極 31 の集電体 310 と同様に、導電経路 323 が一部に形成され導通遮断制御層 321 と、この導通遮断制御層 321 の両面にそれぞれ形成された 2 つの金属層 324 A、324 B とを有する 3 層構造を成し、上記 2 つの金属層 324 A、324 B のうち一方の金属層 324 A にのみ集電リード 325 が取り付けられた構成となっている。同図に示す構成では、正極集電体 310 の甲側金属層 314 A と、負極集電体 320 の甲側金属層 324 A とが対向配置されている。この場合、正極集電体 310 の導電経路 313 および負極集電体 320 の導電経路 323 で電流が遮断された後も、甲側金属層 314 A、324 A の側では正極 31 と負極 32 は反応できる。このとき、例えば定電流で充電していた場合には、その反応面に電流が集中するため、過電圧が大きくなり、電解液の分解といった、ガス発生を伴いやすい反応が起きやすい。従って、例えば後述するような、電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構を電池の構成に組み入れておくことにより、効果的に電池の安全性を確保することができる。

30

#### 【0043】

### 〔第 2 実施形態〕

##### 〔電池の作製〕

エチレンエチル共重合体とポリエチレンとカーボンブラックを用いて PTC 組成物（抵抗上昇温度  $T_2 = 80$ ）を調製し、この PTC 組成物を用いる以外は前記第 1 実施形態と同様にして、正極集電体を作製し、さらにこの正極集電体を用いて電池を作製した。

#### 【0044】

##### 〔電池の作用〕

上記第 2 実施形態の電池においては、導電経路の PTC 組成物がポリエチレンとエチルエチレン共重合体をマトリクスポリマーとするものであり、したがって温度上昇により抵抗が可逆的に変化するものとなっているので、前記乾燥工程における熱によって抵抗が増

50

大しても、温度が下がれば再度抵抗が減少して導電性が回復されるため問題はない。ここで、該 P T C 組成物の抵抗上昇温度 T 2 は 80 となっており、通常の携帯機器の使用温度域を超えた範囲において安全に導通を遮断し電池を不活性化することができる。

【 0 0 4 5 】

[ 第 3 実施形態 ]

〔電池の作製〕

正極用集電体の甲側金属層と負極用集電体の甲側金属層とが対向配置されないようにした以外は前記第 1 実施形態と同様にして、電池を作製した。

【 0 0 4 6 】

〔電池の作用〕

図 5 は、上記第 3 実施形態の電池の場合と同様に、正極用集電体の甲側金属層と負極用集電体の甲側金属層とが対向配置されていない構成を模式的に示す図である。同図においては、正極 3 1 および負極 3 2 のそれぞれの構成は前記図 4 に示すものと同様であるが、正極集電体 3 1 0 の甲側金属層 3 1 4 A と、負極集電体 3 2 0 の甲側金属層 3 2 4 A とが対向配置されていない。即ち、正極集電体 3 1 0 の甲側金属層 3 1 4 A と負極集電体 3 2 0 の乙側金属層 3 2 4 B とが対向しているのであるが、この場合、温度が上昇し正極集電体 3 1 0 の導電経路 3 1 3 および負極集電体 3 2 0 の導電経路 3 2 3 で電流が遮断されると、どの対向部分においても電流が遮断され、充放電反応ができなくなるため、さらに安全性が確保される。

【 0 0 4 7 】

[ 第 4 実施形態 ]

〔電池の作製〕

負極用集電体として、厚さ 10 μ m の電解銅箔を用い、図 6 に示す、電池内圧の上昇により電流遮断する弁機構を電池の構成に組み入れたこと以外は前記第 1 実施形態と同様にして、電池を作製した。

上記弁機構においては、図 6 に示すように、封口体 5 1 が、弁孔 5 9 を開口している金属製の底板 5 2 に、ガスケット 5 3 を介して気密に端子板 5 4 を固定している。端子板 5 4 と底板 5 2 との間には、電池の内圧が設定圧よりも高くなったときに、矢印 A 1 に示すように反転して開弁する弁体 5 5 を備える。底板 5 2 の上面に、弁孔 5 9 を閉塞するように、電池の内圧で破壊されるシール被膜 5 7 を密着している。シール被膜 5 7 は、弁孔 5 9 が開弁されない状態で弁孔 5 9 を気密に閉塞している。シール被膜 5 7 が破壊されて、弁体 5 5 が開弁されると、異常に上昇した電池内のガスが排気される。

【 0 0 4 8 】

〔電池の作用〕

上記第 4 実施形態の電池においては、本発明の集電体の構成すなわち導電経路を形成した絶縁体部の両面に金属層を形成した構成が、正極集電体のみに適用され、負極集電体としては一般に使用される銅箔が使用されている。図 7 は、上記第 4 実施形態の電池の場合と同様に、本発明の集電体の構成が正極のみに適用された構成を模式的に示す図である。同図においては、正極 3 1 の構成は前記図 4 および図 5 に示すものと同様であるが、負極 3 3 の集電体 3 3 0 が、1 枚の銅箔すなわち単一の金属層に集電リード 3 3 5 が取り付けられた構成となっている。この電池構成においては、前記図 4 に示すように正極集電体 3 1 0 の甲側金属層 3 1 4 A と負極集電体 3 2 0 の甲側金属層 3 2 4 A とが対向配置された構成の場合と同様に、正極集電体 3 1 0 の導電経路 3 1 3 で電流が遮断された後も、甲側金属層 3 1 4 A の側では正極 3 1 と負極 3 3 は反応できる。従って、前記第 1 実施形態の場合と同様に、電解液の分解といった、ガス発生を伴いやすい反応が起きやすいため、上記図 6 に示す弁機構により、効果的に電池の安全性を確保することができるようになっている。

【 0 0 4 9 】

〔その他の事項〕

( 1 ) 集電体の金属層を構成する金属としては、上記のように正極集電体の金属層として

10

20

30

40

50

アルミニウムを、負極集電体の金属層として銅をそれぞれ用いる以外にも、例えば、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金等を正極集電体および負極集電体のいずれの金属層としても用いることができる。

【0050】

(2) 正極活物質としては、上記コバルト酸リチウムに限定するものではなく、コバルト-ニッケル-マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム-ニッケル-マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム-ニッケル-コバルトの複合酸化物等のコバルト或いはマンガンを含むリチウム複合酸化物や、スピネル型マンガン酸リチウム等でも構わない。また、これらの正極活物質は単独で用いても良く、他の正極活物質と混合されていても良い。

10

【0051】

(3) 負極活物質としては、上記グラファイト以外にも、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、及びそれらの混合物等、リチウムイオンを挿入脱離できうるものであればその種類は問わない。

【0052】

(4) 電解液のリチウム塩としては、上記  $LiPF_6$  以外にも、 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$  [但し、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$  又は  $2$ ] 等でも良く、これら 2 種以上を混合して使用することもできる。リチウム塩の濃度は特に限定されないが、電解液 1 リットル当り  $0.8 \sim 1.5$  モルに規制するのが望ましい。また、電解液の溶媒としては上記エチレンカーボネート (EC) やジエチルカーボネート (DEC) に限定するものではないが、プロピレンカーボネート (PC)、  
- ブチロラクトン (GBL)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC) 等のカーボネート系溶媒が好ましく、更に好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せが望ましい。

20

【0053】

(5) 本発明は液系の電池に限定するものではなく、ゲル系のポリマー電池にも適用することができる。この場合のポリマー材料としては、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、オキセタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー及びこれらの 2 種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子若しくは PVDf が例示され、このポリマー材料とリチウム塩と電解質を組合せてゲル状にした固体電解質を用いることができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源等の用途に好適に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明の第1実施形態に係る正極用集電体の製造工程を示す図である。

【図2】本発明の第1実施形態に係る正極用集電体を示す部分斜視図である。

【図3】本発明の第1実施形態に係る電池の縦断面図である。

40

【図4】正極用集電体の甲側金属層と負極用集電体の甲側金属層とが対向配置された構成を示す模式図である。

【図5】正極用集電体の甲側金属層と負極用集電体の甲側金属層とが対向配置されていない構成を示す模式図である。

【図6】本発明の第4実施形態に係る電池に用いた弁機構を示す断面図である。

【図7】本発明の集電体の構成が正極のみに適用された構成を示す模式図である。

【符号の説明】

【0056】

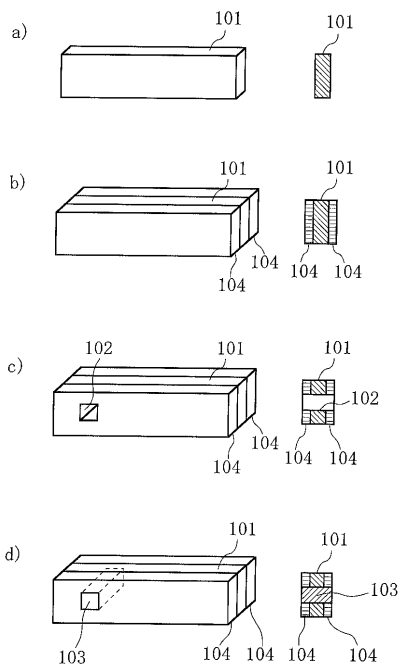
100 電池用集電体

101 絶縁体部

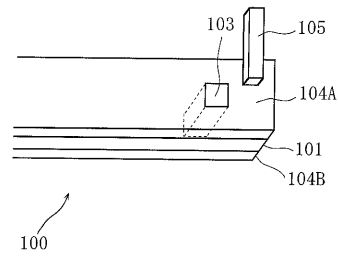
50

- 103 導電経路
- 104 A、104 B 金属層
- 105 集電リード

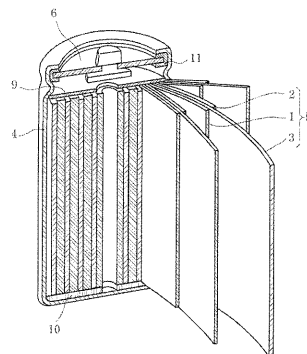
【図1】



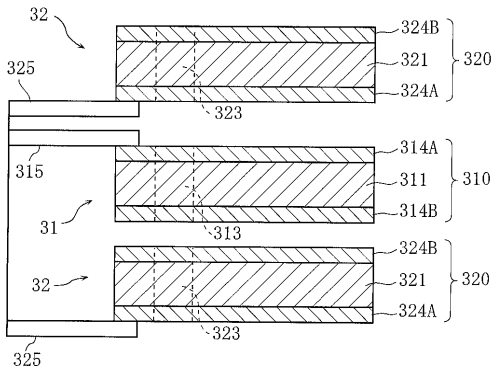
【図2】



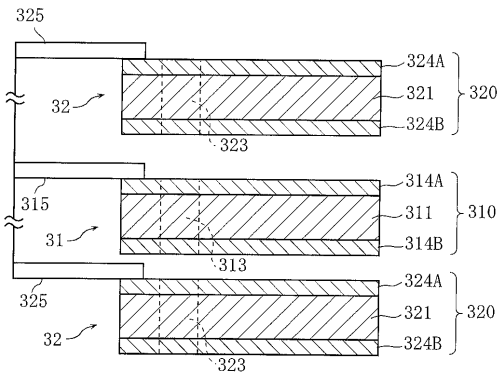
【図3】



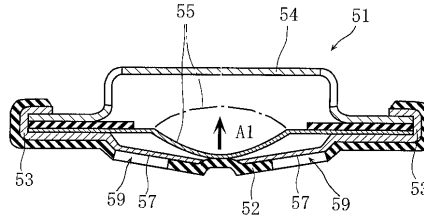
【 図 4 】



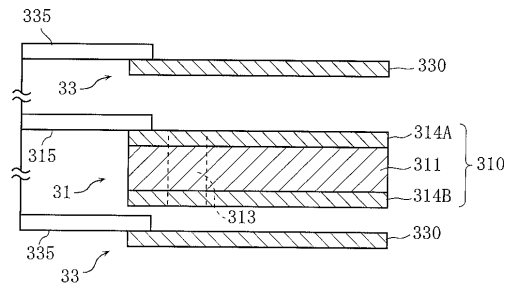
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/66 A

(72)発明者 井町 直希

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS05 BB08 BB11 CC01 DD05 DD06 DD08 EE01 EE05  
HH05 HH08  
5H029 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07  
AM16 BJ02 BJ14 BJ27 DJ02 DJ05 DJ07 DJ14 EJ01 EJ12  
HJ12 HJ14  
5H043 AA04 AA11 BA18 BA19 BA20 CA03 CA12 GA07