

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4359941号
(P4359941)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 10/36 (2006.01)
 HO 1 M 10/00 1 1 5
 HO 1 M 10/00 1 1 8
 HO 1 M 10/00 1 1 1

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-37494
 (22) 出願日 平成10年2月19日(1998.2.19)
 (65) 公開番号 特開平11-233148
 (43) 公開日 平成11年8月27日(1999.8.27)
 審査請求日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(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 100067736
 弁理士 小池 晃
 (74) 代理人 100086335
 弁理士 田村 榮一
 (74) 代理人 100096677
 弁理士 伊賀 誠司
 (72) 発明者 重富 潤一
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
 の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
 内

審査官 松岡 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

帯状負極集電体上に、負極合剤層が形成されてなる負極と、帯状正極集電体上に、正極合剤層が形成されてなる正極とを有し、上記負極及び上記正極の長手方向にリードが接続されており、

上記負極又は上記正極のいずれか一方の電極に3本以上の第1リードが等間隔で接続され、そのうち2本は電極端部に接続され、他方の電極に2本以上の第2リードが接続され

隣合う第2リード同士の間の中点と当該第2リードとの第1距離と、上記他方の電極端部と上記他方の電極端部側の第2リードとの第2距離と、上記一方の電極に接続された隣合う第1リード同士の間の中点と当該第1リードとの第3距離とが等しくなされている非水電解液二次電池。

【請求項2】

上記一方の電極は負極であり、上記他方の電極は正極である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】

上記負極合剤層は、炭素材料を含有する請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】

上記正極合剤層は、 Li_xMO_2 (但し、MはCo, Ni, Mn, Cr, Fe, V, Alのいずれか1種類以上であり、 $1.1 > x > 0.4$ である。)で表されるリチウム遷移金

属複合酸化物を含有する請求項3記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解液二次電池に関し、特にハイブリッド型電気自動車用の電源のような大きな出力密度で用いられる電源として好適な非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニッケルカドミウム電池等の水溶液二次電池に代わるものとして、エネルギー密度が高く、また軽量であることから非水電解液二次電池の開発が進められている。

10

【0003】

この非水電解液二次電池は、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極と正極、及び非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いる電池である。負極の材料としては例えば炭素材料等が用いられ、正極の材料としては例えばLiCoO₂等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。

【0004】

この非水電解液二次電池には、コイン型や円筒型等、各種形態のものがあり、電極の形状はその電池形態に応じて選択される。例えば、円筒型の非水電解液二次電池の場合には、負極集電体の両面または片面に負極合剤層が形成されてなる帯状の負極と、正極集電体の両面または片面に正極合剤層が形成されてなる帯状の正極とを、セパレータを介して積層し、この積層体を巻回した巻回電極体が用いられる。ここで、負極集電体、正極集電体にはそれぞれ負極リード、正極リードが1箇所に取り付けられ、これらリードを通じて電流が取り出されるようになっている。

20

【0005】

ところで、電池の容量や出力密度は電極の形状によって異なる。例えば電極合剤層の厚さを厚くすれば、電池内に充填される活物質量が増えるため、電池容量は大きくなる。しかし、電極合剤層の厚さを厚くすると、電池内に収容できる電極の長さが短くなるため反応表面積は小さくなり、出力密度は小さくなる。

【0006】

ここで、これまでの円筒型非水電解液二次電池では、片面での正極合剤層の厚さが80～90μmと比較的厚めとされている。これは、非水電解液二次電池が、主にポータブル機器の電源として用いられているためである。ポータブル機器に用いられる電源としては、使用時間が長いこと、すなわち放電容量が大きいことが重視される。

30

【0007】

これに対して、最近、非水電解液二次電池の軽量性に着目して、ハイブリッド型電気自動車用やエンジン始動用の電源に、非水電解液二次電池を利用することが検討されている。これらに用いられる電源は、放電・充電がともに数秒程度の短時間で且つ大電力で行われることが多く、容量よりも出力密度が大きいことが重要になる。したがって、この場合には、反応表面積が大きくなるように、電極合剤層の厚さを薄くして電池内に収容される電極の長さを長くすることが必要である。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のような巻回電極体において、電極の長さをそのまま長くした場合、集電体での電気抵抗が増加し、出力が低下するといった問題が生じてしまう。集電体の電気抵抗を低減する方法として集電体の厚さを厚くすることも考えられるが、そうすると、電池内に充填できる活物質量が減少して電池容量が小さくなったり、電池重量が増加する等の不都合を招いてしまう。

【0009】

そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、集電抵抗が低く抑えられ、高い出力が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

50

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、帯状負極集電体上に、負極合剤層が形成されてなる負極と、帯状正極集電体上に、正極合剤層が形成されてなる正極とを有し、上記負極及び上記正極の長手方向にリードが接続されており、上記負極又は上記正極のいずれか一方の電極に3本以上の第1リードが等間隔で接続され、そのうち2本は電極端部に接続され、他方の電極に2本以上の第2リードが接続され、隣合う第2リード同士の間の中点と当該第2リードとの第1距離と、上記他方の電極端部と上記他方の電極端部側の第2リードとの第2距離と、上記一方の電極に接続された隣合う第1リード同士の間の中点と当該第1リードとの第3距離とが等しくなされている。

10

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明にかかる非水電解液二次電池の一例を図1に示す。

【 0 0 1 4 】

この非水電解液二次電池は、図1に示すように、負極集電体1の両面に負極合剤層2を形成してなる負極3と、正極集電体4の両面に正極合剤層5を形成してなる正極6とを、ポリプロピレンやポリエチレン等よりなる微多孔膜セパレータ7を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁体8を載置した状態で電池缶9に収納してなるものである。

20

【 0 0 1 5 】

前記電池缶9には、電池蓋10が封口ガスケット11を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極あるいは正極と電氣的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。

【 0 0 1 6 】

但し、この電池では、安全装置として電流遮断用薄板が設けられ、上記正極リード13は、この電流遮断用薄板14に溶接されて取り付けられ、この電流遮断用薄板14を介して電池蓋10との電氣的接続が図られている。

【 0 0 1 7 】

このような構成を有する電池においては、電池内部の圧力が上昇すると、前記電流遮断等薄板14が押し上げられて変形する。すると、正極リード13が電流遮断用薄板14と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

30

【 0 0 1 8 】

ここで、上記負極3及び正極6の展開図を図2に示す。上記負極3及び正極6には、上述の如く電流を取り出すための負極リード12a, 12b, 12c、正極リード13a, 13bがそれぞれ接続されている。この負極リード12a, 12b, 12c、正極リード13a, 13bの接続部分は、合剤層が形成されずに集電体が露出しており、この露出している集電体に負極リード12a, 12b, 12c、正極リード13a, 13bは直接溶接されている。

【 0 0 1 9 】

そして、この非水電解液二次電池では特に、負極リード12a, 12b, 12cは式1で示されるXaのうち整数に対応する本数で負極の長手方向に並列に接続され、

$$Xa = \left\{ (1.72 \times 10^{-4} \times La) / (Wa \times ta) \right\}^{1/2} \cdots \text{式1}$$

(但し、Laは負極の長さ(cm)、Waは負極の幅(cm)、taは負極集電体の厚さ(cm)である。)

また、正極リード13a, 13bは、次式で示されるXcのうち整数に対応する本数で正極の長手方向に並列して接続されている。

【 0 0 2 0 】

$$Xc = \left\{ (2.75 \times 10^{-4} \times Lc) / (Wc \times tc) \right\}^{1/2} \cdots \text{式2}$$

(但し、Lcは正極の長さ(cm)、Wcは正極の幅(cm)、tcは正極集電体の厚さ

40

50

(cm)である。)

このように電極の寸法や集電体の厚さに応じた本数で負極リード12a, 12b, 12c、正極リード13a, 13bが接続されていると、電極の長さを長くした場合でも集電抵抗が5m以下に低減し、電流密度の向上を図りながら大きな出力を得ることができる。なお、このような負極リード12a, 12b, 12cと正極リード13a, 13bの接続条件は、いずれか一方が満たされていても効果は得られるが、両方の条件が満たされているとより効果が高い。

【0021】

ここで、集電抵抗を5m以下にすることは、特に動力源としてガソリンと電気を用いるハイブリッド型車両に使用する電池において必要条件となる。

10

【0022】

すなわち、ハイブリッド型車両に使用する電池は、できる限り小型且つ高出力であることが望ましい。ここで、一般的に小型車の場合、車両として20kW程度の出力が必要とされる。また、必要とされる電圧は、モーターの動作電圧から決まり、このことと電流効率や安全性などを考慮するとセルの直列数は約100セルとなる。したがって、車両に使用する電池は、セルあたりで約200Wの出力が必要となる。

【0023】

一方、電池の開放電圧は約3.8Vであり、この場合200Wの出力を得るためには、内部抵抗が16m以下であることが必要である。

【0024】

20

ここで、電池の内部抵抗は、電池反応に係る反応抵抗と、電解液やセパレータに由来する抵抗と、集電抵抗に分けられ、このうち反応抵抗は約7~8m、電解液やセパレータに由来する抵抗は約4mであり、これらを変えずに電池の内部抵抗を16m以下にするためには集電抵抗はおおよそ5m以下であることが必要である。このように、ハイブリッド型車両に使用する電池では、集電抵抗が5m以下であることが必要である。

【0025】

負極リード12a, 12b, 12c、正極リード13a, 13bはこのように所定の本数で接続されるが、この場合、これらの接続位置も重要になる。例えば、負極のリード本数を正極のリード本数よりも1本多くし、図2に示すように、負極では負極リード12a, 12b, 12cを等間隔で接続し、そのうち2本は電極端部3a, 3bに接続する。一方、正極リード13a, 13bは、負極リード同士の間の中点Ca, Cbに対応する位置に接続すれば良い。この場合、隣り合った正極13a, 13b同士の間の中点Ccと正極リード13aまたは13bとの距離、及び電極端部6aまたは6bと前記正極リード13aまたは13bとの距離が等しいことになる。

30

【0026】

なお、ここでは負極リードを3本、正極リードを2本接続した場合を例にしているが、上記条件を満たす範囲であれば、この他のリード数にした場合でも同様である。

【0027】

本発明では、このような条件で負極3, 正極6にそれぞれ負極リード12と正極リード13を接続するが、負極3, 正極6を構成する合剤層や集電体には通常用いられている材料がいずれも使用可能である。

40

【0028】

まず、負極合剤層は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極材料と結着剤を含有して構成される。

【0029】

負極材料としては、例えば、炭素質材料等が用いられる。この炭素質材料としては、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、石油コークス等)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子を前駆体とした炭素類(フラン樹脂などを適当な温度で焼成したもの等)、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。

【0030】

50

負極材料を正極集電体に保持するための結着剤及び正極集電体としては通常用いられているものが使用できる。例えば、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、集電体としては銅箔等が使用される。

【0031】

また、正極合剤層は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な正極材料と導電剤及び結着剤を含有して構成される。

【0032】

正極材料としては、例えば Li_xMO_2 (但し、Mは1種以上の遷移金属、好ましくはMn、Co、Ni、Feの少なくとも1種である。また、 $0.05 < x < 1.10$ である)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が使用される。

10

【0033】

正極に導電性を付与するための導電剤、正極材料を正極集電体に保持するための結着剤及び正極集電体としては通常用いられているものが使用できる。

【0034】

例えば導電剤としてはグラファイト、カーボンブラック、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、正極集電体としてはアルミニウム箔がそれぞれ使用される。

【0035】

また、この電池では、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液が用いられる。

【0036】

非水溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン等の環状カーボネート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸エチルメチル等の鎖状カーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、スルホラン類等が単独もしくは混合して用いられる。

20

【0037】

また、電解質塩としては $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 等のリチウム塩が使用される。

【0038】

【実施例】

本発明の実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0039】

30

〔実験例1〕

実施例1

この実施例1は、負極の長さ L_a : 485.5 cm、負極の幅 W_a : 7.65 cm、負極集電体の厚さ t_a : 0.0015 cmとし、負極に負極リードを3本取り付け、正極の長さ L_c : 470.0 cm、正極の幅 W_c : 7.25 cm、正極集電体の厚さ t_c : 0.0020 cmとし、正極に正極リードを2本取付けた非水電解液二次電池の例である。

【0040】

この非水電解液二次電池は以下のようにして作製した。

【0041】

まず、負極は次のようにして作製した。

40

【0042】

石油ピッチを、不活性ガス気流中で焼成することによって炭素材料を合成し、この炭素材料を粉砕することによって平均粒径 $20 \mu m$ の炭素材料粉末を得た。

【0043】

この炭素材料粉末90重量部と、結着剤となるフッ化ビニリデン樹脂10重量部を混合することで負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチルピロリドンに分散させることで負極合剤スラリーを得た。次に、この負極合剤スラリーを、厚さ0.0015 cmの銅箔よりなる負極集電体の両面にリード溶接部を除いて塗布した。そして、この負極集電体をロールで両面から圧縮することによって負極原板を作製し、幅7.65 cm、長さ485.0 cmに裁断した。ここで、 $\left\{ (1.72 \times 10^{-4} \times L_a) / (W_a \times t_a) \right\}^{1/2}$ は2

50

、70である。この負極に、図2に示すように両端部と両端部同士の間の midpoint 位置の3箇所に負極リードを溶接した。なお、負極リードは、幅13mm、厚さ0.1mmのCu製リードである。

【0044】

正極は次のようにして作製した。

【0045】

平均粒径10 μ mのLiCoO₂粉末95重量部と、導電剤となるグラファイト1.5重量部とカーボンブラックを0.5重量部及び、結着材となるフッ化ビニリデン樹脂3重量部を混合することによって正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチルピロリドンに分散させることで正極合剤スラリーを得た。そして、この正極合剤スラリーを厚さ0.0020cmのアルミ箔よりなる正極集電体の両面にリード溶接部を除いて塗布した。そして、この正極集電体をロールで両面から圧縮することによって正極原板を作製し、幅7.25cm、長さ470.0cmに裁断した。ここで、 $\{(2.75 \times 10^{-4} \times Lc) / (Wc \times tc)\}^{1/2}$ は2.99である。この正極に、図2に示すように2本の正極リード同士の間の midpoint と前記正極の距離及び、電極端部と前記電極端部側の正極の距離が等しくなるように2箇所に正極リードを溶接した。なお、正極リードは、幅15mm、厚さ0.2mmのAl製リードである。

【0046】

このようにして作製された負極と正極及びセパレータを、負極・セパレータ・正極・セパレータの順で重ね、正極よりも負極が内側となるようにポリプロピレン製の内芯(外径:7mm、長さ81mm)に巻取ることによって電極素子を作製した。セパレータは、幅80.5mm、長さ5100mmのポリプロピレン製の微多孔性シートであり、このセパレータを電極間に2枚重ねて配するようにした。

【0047】

なお、負極の負極合剤が塗布されていない部分(リード溶接部)と対向する正極部分には、ポリイミド製テープを貼り、電極間のイオンの移動が疎外されるようにした。また、負極リードと正極リードは、それぞれ電極素子の異なる端面から導出した。

【0048】

次に、作製された電極素子の上下にインシュレータを配し、これをニッケルめっきが施された鉄製円筒缶に挿入した。そして、負極リードを缶底に溶接するとともに、正極リードを電流遮断用薄板に溶接した。

【0049】

続いて、円筒缶の中に、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒にLiBF₄を1.5モル/リットルなる濃度で溶解させた電解液を注入した。そして、円筒缶の開放側にトップカバーを載せ、絶縁封口用のガスケットを介してかしめ、密閉することで円筒型非水電解液二次電池(直径40mm、高さ90mm)を作製した。

【0050】

比較例1

図3に示すように、負極14に溶接する負極リード15の本数を1本、正極16に溶接する正極リード17の本数を1本にし、負極リード15を負極14の端部に溶接し、正極リード17を正極16の反対側の端部に溶接したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0051】

比較例2

図4に示すように、負極18に溶接する負極リード19a、19bの本数を2本、正極20に溶接する正極リード21の本数を1本にし、負極リード19a、19bを負極18の両端部に溶接し、正極リード21を正極20の中央部に溶接したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0052】

以上のようにして作製された電池について、電池の出力特性と内部抵抗解析を行った。そ

10

20

30

40

50

の結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

	抵抗解析値			出力密度 (W/kg)
	電解液及びセパレータの抵抗 (mΩ)	反応抵抗 (mΩ)	集電抵抗 (mΩ)	
実施例 1	4	8	3	1 1 0 0
比較例 1	4	8	3 7	3 5 0
比較例 2	4	8	1 0	7 5 0

10

【 0 0 5 4 】

表 1 に示すように、負極リードの本数が所定の条件を満たす実施例 1 の電池は、比較例 1 や比較例 2 の電池に比べて集電抵抗が小さく、電池の内部抵抗が小さく抑えられ、大きな出力密度が得られる。

【 0 0 5 5 】

このことから、リードの本数を、電極の長さや幅、集電体の厚さに応じて設定することは、電池の内部抵抗を下げ、大きな出力密度を得る上で有効であることがわかった。

20

【 0 0 5 6 】

さらに、負極リードと正極リードの両者を 3 本とし、実施例 1 と同様にして非水電解二次電池を作製した。なお、正極リードも負極リードと同様にして正極に取り付けることとした。そして、この非水電解二次電池の集電抵抗を測定したところ、前述の実施例 1 よりも更に 1 (mΩ) 程度低下して約 2 (mΩ) となり、負極リードと正極リードの本数の両方が所定の条件を満たす場合には、集電抵抗を更に抑えることが可能となることが確認された。

【 0 0 5 7 】

〔実験例 2〕

次に、正極リードの本数を 1 本に固定し、負極リードの本数を変更する以外は、実施例 1 と同様にして非水電解二次電池を作製し、これらの電池の集電抵抗、総抵抗、電池容量比を調査した。

30

【 0 0 5 8 】

結果を図 5 に示す。図 5 中横軸はリード本数を示し、縦軸は抵抗と電池容量比を示す。そして、図 5 中 $R_{集}$ は集電抵抗を示し、 $R_{総}$ は総抵抗を示し、 $C_{比}$ は電池容量比を示す。ただし、上記電池容量比は、負極リードが 1 本である電池の電池容量を 1 とした場合の比で示す。

【 0 0 5 9 】

図 5 の結果を見てわかるように、リード本数を多くするほど、集電抵抗は低下している。しかしながら、リード本数の増加に伴って電池容量は低下している。これは、電池内で電池反応に寄与しない部分が増加してしまうためである。そして、総抵抗はこれらの相関で増減し、リード数 3 本の場合に最小値をとり、それ以上の本数ではあまり変化がない。ただし、リード本数を更に増やすと、反応抵抗等の上昇によって総抵抗は上昇してしまう。

40

【 0 0 6 0 】

すなわち、これらの結果からリード本数を多くするほど集電抵抗を下げる効果があることが確認された。また、このリード本数は、総抵抗が上昇しない範囲とされることが好ましいことが確認された。

【 0 0 6 1 】

なお、ここでは、負極リードの本数を変更して調査を行ったが、正極リードの本数を変更して調査を行っても同様の結果が得られ、さらに、負極リードと正極リードの両者の本数を増加させれば、集電抵抗を低下させる効果がさらに顕著となる。

50

【 0 0 6 2 】

【 発 明 の 効 果 】

以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池では、正極または負極に接続するリードの本数を規制するので、内部抵抗が小さく抑えられ、高い出力を得ることができる。したがって、同じ出力を得るのに要する電池質量が従来のものに比べて小さくて済む。また、内部抵抗が低いことによって、充放電のエネルギー効率が非常に高くなり、さらに充放電に伴うジュール熱の発生も小さいため、放熱処理が容易になる。しかも、リード本数をいたずらに多くすることによる電池質量の増加、容量低下を防ぐことができる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明を適用した非水電解液二次電池の一例を示す縦断面図である。

【 図 2 】 負極に3本の負極リードを取付け、正極に2本の正極リードを取り付けた様子を示す平面図である。

【 図 3 】 負極に1本の負極リードを取付け、正極に1本の正極リードを取り付けた様子を示す平面図である。

【 図 4 】 負極に2本の負極リードを取付け、正極に1本の正極リードを取り付けた様子を示す平面図である。

【 図 5 】 リード本数と抵抗、電池容量比の関係を示す特性図である。

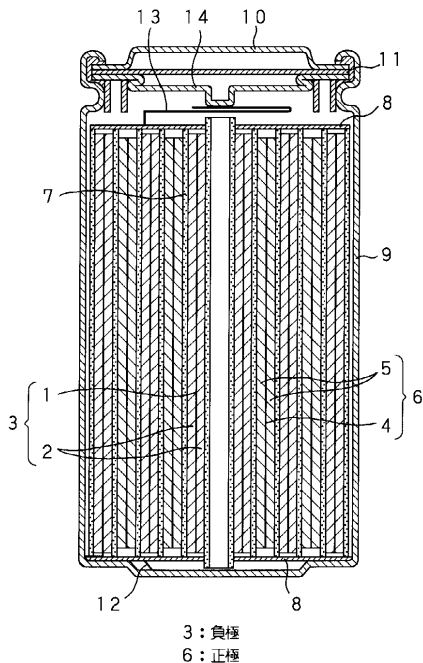
【 符 号 の 説 明 】

3 負極、6 正極、1 2 a , 1 2 b , 1 2 c 負極リード、1 3 a , 1 3 b 正極リード

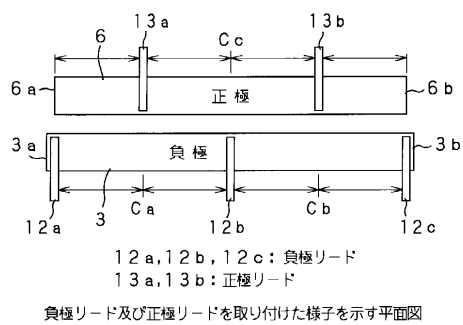
10

20

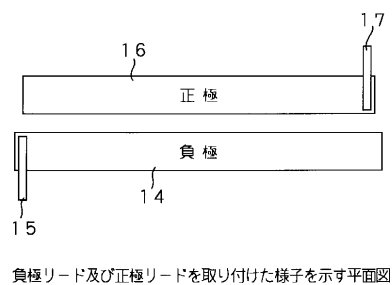
【 図 1 】



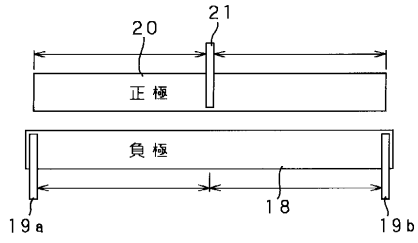
【 図 2 】



【 図 3 】

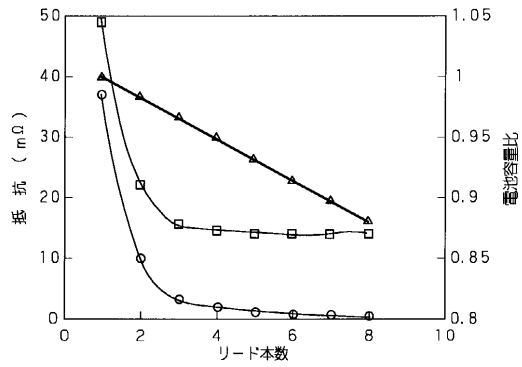


【図4】



負極リード及び正極リードを取り付けた様子を示す平面図

【図5】



リード本数と抵抗、電池容量比の関係を示す特性図

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07 - 192717 (JP, A)
特開平09 - 092335 (JP, A)
特開平09 - 092237 (JP, A)
特開平09 - 092257 (JP, A)
特開平10 - 189026 (JP, A)
特開平11 - 162444 (JP, A)
特開平11 - 111259 (JP, A)
登録実用新案第3015663 (JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00- 10/40
H01M 4/00- 4/62
H01M 2/20- 2/34