

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年1月31日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/014833 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002888
- (22) 国際出願日: 2012年4月26日(26.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-161682 2011年7月25日(25.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石橋 達也 (ISHIBASHI, Tatsuya). 遠藤 一樹 (ENDO, Kazuki). 杉田 康成 (SUGITA, Yasunari). 藤川 万郷 (FUJIKAWA, Masato).
- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町2丁目5番7号 大阪丸紅ビル5階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

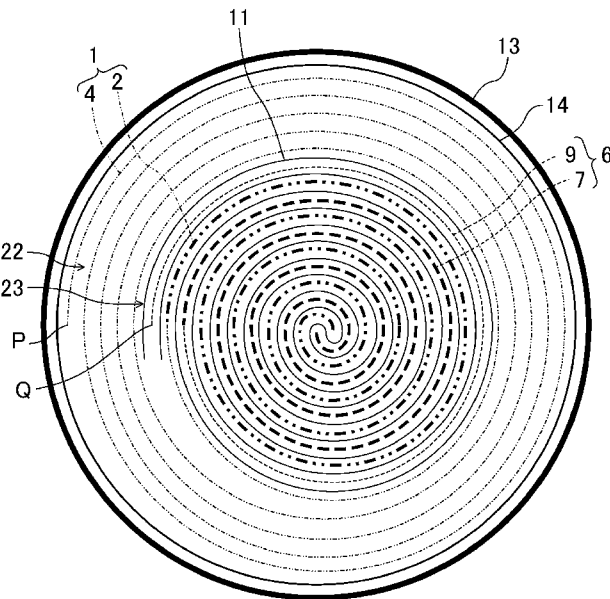
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

[図2]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a high-capacity lithium ion secondary battery capable of readily improving safety against internal short-circuiting caused by nail penetration or crushing. This lithium ion secondary battery comprises an electrode group wherein a positive electrode (1), including a positive electrode collector and a positive electrode active material layer, and a negative electrode (6), including a negative electrode collector and a negative electrode active material layer, are wound interposed by a separator (11). At least one loop of a heteropolar collector facing section (23), being a section wherein a positive electrode collector exposed section (4) and a negative electrode collector exposed section (9) are wound so as to face each other interposed by the separator (11), is disposed in the electrode group and at least one loop of a homopolar collector facing section (22), being a section wherein positive electrode collector exposed sections (4) or negative electrode collector exposed sections (9) are facing either directly or interposed by the separator (11), are disposed in the electrode group.

(57) 要約: 本発明の目的は、釘刺し又は圧壊による内部短絡に対する安全性を容易に向上できる高容量のリチウムイオン二次電池を提供することにある。本発明のリチウムイオン二次電池は、正極集電体及び正極活物質層を含む正極(1)と、負極集電体及び負極活物質層を含む負極(6)とが、セパレータ(11)を介して捲回された電極群を備えている。正極集電体露出部(4)と負極集電体露出部(9)とがセパレータ(11)を介してそれぞれ対向するように捲回されている部分である異極集電体対向部(23)は、電極群において1周以上設けられ、正極集電体露出部(4)同士又は負極集電体露出部(9)同士が直接に又はセパレータ(11)を介して互いに対向するように捲回されている部分である同極集電体対向部(22)は、電極群において、1周以上設けられている。

パレータ(11)を介して捲回された電極群を備えている。正極集電体露出部(4)と負極集電体露出部(9)とがセパレータ(11)を介してそれぞれ対向するように捲回されている部分である異極集電体対向部(23)は、電極群において1周以上設けられ、正極集電体露出部(4)同士又は負極集電体露出部(9)同士が直接に又はセパレータ(11)を介して互いに対向するように捲回されている部分である同極集電体対向部(22)は、電極群において、1周以上設けられている。

WO 2013/014833 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、特に、正極及び負極が捲回された電極群を有するリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、及び非水電解質を備えている。正極には、例えばアルミニウム等からなる正極集電体の表面にリチウム複合酸化物等の正極活物質を含む正極活物質層が形成され、負極には、例えば銅等からなる負極集電体の表面に炭素系物質等の負極活物質を含む負極活物質層が形成されている。また、このような正極と負極とがセパレータを介して捲回されることにより電極群が構成され、電極群が非水電解質と共に電池ケースに収容されることによりリチウムイオン二次電池が構成される。

[0003] 一般に、リチウムイオン二次電池の内部で正極活物質層及び負極活物質層を經由した内部短絡が発生すると短絡点に大電流が流れ、電池の発熱が進んで過熱に至るおそれがある。このような現象を回避するために、リチウムイオン二次電池には内部短絡時の発熱により、セパレータに設けられた細孔が閉塞するシャットダウン機能が設けられている。

[0004] しかしながら、電池が外力により押し潰された場合（圧壊）、又は釘のような径の大きい導電体が電池を貫通した場合（釘刺し）は、セパレータが破断して内部短絡の起こる面積が大きくなり、過熱が起こりやすくなる。さらにこのような場合、短絡点付近が急激に発熱するため、周囲のセパレータが熔融及び収縮するメルトダウンが発生し、更なる内部短絡が生じて過熱に至るおそれがある。

[0005] このような問題を解決するために、電池内に、正極と等電位の露出金属部分、及び負極と等電位の露出金属部分を設け、それらを対向して配置するこ

とにより異極金属対向部を形成することが提案されている（例えば、特許文献1を参照。）。特に、捲回型電池においては、電極群における正極及び負極のそれぞれの外周部に活物質層が形成されていない正極集電体露出部及び負極集電体露出部を設け、それらに対向して配置する異極集電体対向部を設けることが提案されている。この他に、集電体露出部、及び該集電体露出部とは異なる極が電氣的に接続された電池ケースからなる異極金属対向部を配置することも提案されている。これらにより、圧壊又は釘刺し時に短絡抵抗が低い内部短絡を起こし、過熱を防ぐことができる。この内部短絡が発生した後には圧壊又は釘刺しが進行し、活物質層間において短絡点が発生しても、比抵抗が小さい金属間の短絡抵抗は活物質層間の短絡抵抗よりも小さいため、活物質層間に流れる電流を低減し、電池の過熱を防ぐことができる（例えば、特許文献1及び特許文献2を参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平08-153542号公報
特許文献2：特開平09-180761号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、電池の高容量化に伴い、電池の内部短絡時に流れる電流は増大しており、従来の方法では活物質層間を流れる電流を十分に小さくすることができないおそれがある。
- [0008] 本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、釘刺し又は圧壊による内部短絡に対する安全性を容易に向上できる高容量のリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 前記の目的を達成するために、本発明は、リチウムイオン二次電池において、正極集電体又は負極集電体が露出した正極集電体露出部同士又は負極集

電体露出部同士が対向している部分を、電極群において1周以上の範囲に設けた構成とする。

[0010] 具体的に、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極集電体の両面に形成された正極活物質層を含む正極と、負極集電体の両面に形成された負極活物質層を含む負極とが、セパレータを介して捲回された電極群が非水電解質と共に電池ケースに収容されたりチウムイオン二次電池であって、正極は、正極活物質層が形成されずに正極集電体が露出した正極集電体露出部を有し、負極は、負極活物質層が形成されずに前記負極集電体が露出した負極集電体露出部を有し、正極集電体露出部同士又は負極集電体露出部同士が直接に又はセパレータを介して互いに対向するように捲回されている部分である同極集電体対向部が、捲回された電極群において1周以上の範囲に設けられている。

[0011] 本発明に係るリチウムイオン二次電池によると、同極集電体対向部が、捲回された電極群において1周以上の範囲に設けられているため、同極集電体対向部は1層の正極集電体又は負極集電体よりも実質的な厚さが大きいので、正極と負極との間において内部短絡が発生した際の短絡抵抗をより低くすることができる。また、同極集電体対向部を設けることにより、正極集電体又は負極集電体の厚みを変更することなく、電池が外力により押し潰された場合（圧壊）、又は釘のような径の大きい導電体が電池を貫通した場合（釘刺し）に内部短絡を起こす部分の厚みを容易に大きくできて、短絡抵抗を低減できる。また、同極集電体対向部の集電体同士がセパレータを介して対向している場合、同極集電体対向部におけるセパレータを取り除く必要がないため、電池の製造プロセスを大きく変更することなく電池の安全性を向上できる。さらに、同極集電体対向部にセパレータを設けることにより、同極集電体露出部を捲回する際の物理的強度を向上し、集電体の破損等を防ぐことができる。

[0012] 本発明に係るリチウムイオン二次電池において、正極集電体露出部と負極集電体露出部とがセパレータを介してそれぞれ対向するように捲回されてい

る部分である異極集電体対向部が、電極群において1周以上の範囲に設けられていることが好ましい。

[0013] このようにすると、圧壊又は釘刺しの際に、正極集電体露出部と負極集電体露出部との内部短絡を容易に起こすことができる。

[0014] 本発明に係るリチウムイオン二次電池において、電池ケースは、正極又は負極と電氣的に接続され、同極集電体対向部は、電池ケースと反対の極の集電体露出部が捲回されて構成され、且つ、電極群の最外周部に設けられ、電池ケースと同極集電体対向部との間には、絶縁層が設けられていることが好ましい。

[0015] このようにすると、圧壊又は釘刺しの際に、電池ケースと電極群の最外周部において内部短絡を起こすことができる。

[0016] 本発明に係るリチウムイオン二次電池において、異極集電体対向部は、同極集電体対向部の内側に、セパレータを介して同極集電体対向部と反対の極の集電体露出部が形成されて構成されていることが好ましい。

[0017] このようにすると、正極集電体露出部と負極集電体露出部との間で内部短絡を起こすことができるため、電池の発熱を低減できる。

[0018] 本発明に係るリチウムイオン二次電池において、同極集電体対向部における同極集電体露出部は、捲回された前記電極群において3周以上5周以下の範囲に設けられていることが好ましい。

[0019] このようにすると、正極集電体露出部と負極集電体露出部との間において内部短絡が発生した際の短絡抵抗を十分に低くすることができる。

[0020] 本発明に係るリチウムイオン二次電池において、同極集電体対向部における正極集電体露出部又は負極集電体露出部の総厚に対するリチウムイオン二次電池の容量の比は、 $40\text{mAh}/\mu\text{m}$ 以上 $100\text{mAh}/\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0021] このようにすると、電池容量の変化に応じて内部短絡が発生した際の短絡抵抗を変化させることができる。

発明の効果

[0022] 本発明に係るリチウムイオン二次電池によると、正極と負極との間において内部短絡が発生した際の短絡抵抗を容易に低減することができるため、安全性を向上できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態の変形例に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

[図4]図4は、本発明の実施例及び比較例に用いた正極を示す平面図及び側面図である。

[図5]図5は、本発明の実施例及び比較例に用いた負極を示す平面図及び側面図である。

[図6]図6は、本発明の実施例及び比較例から得られた正極集電体対向部にある正極集電体露出部の総厚に対する電池容量の比に対して、釘刺し試験30秒後の電池表面温度をプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。また、本発明の効果を奏する範囲を逸脱しない範囲で、適宜変更は可能である。

[0025] まず、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池について図1を参照しながら説明する。図1は、本発明の一実施形態をリチウムイオン二次電池を模式的に示す断面図である。

[0026] 図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池において、正極1と負極6とがセパレータ11を介して捲回された電極群12が、非水電解質と共に、電池ケース13に収容されている。電極群12の上及び下には、それぞれ上部絶縁板20及び下部絶縁板21が設けられている。上部絶

縁板 20 の上においては、フィルタ 17 がインナーキャップ 18 に接続され、インナーキャップ 18 の突起部が金属製の弁体 19 に接続されている。また、弁体 19 は、正極端子を兼ねる端子板 15 に接続されている。そして、端子板 15、弁体 19、インナーキャップ 18 及びフィルタ 17 が一体となって、ガスケット 16 を介して、電池ケース 13 の開口部を封口している。

[0027] 正極 1 は、正極リード 5 を介してフィルタ 17 に接続され、負極 6 は、負極リード 10 を介して負極端子を兼ねる電池ケース 13 の底部に接続されている。

[0028] 正極 1 は、正極集電体 3 及びそれに担持された正極活物質層 2 からなる。正極活物質層 2 を構成する正極合剤は、正極活物質の他に、結着剤及び導電剤等を含むことができる。正極 1 は、例えば正極活物質と任意成分からなる正極合剤を液状成分と混合して正極合剤スラリーを調製し、得られたスラリーを正極集電体 3 に塗布し、乾燥させて作製する。

[0029] 負極 6 は、負極集電体 8 及びそれに担持された負極活物質層 7 からなる。負極活物質層 7 を構成する負極合剤は、負極活物質の他に、結着剤及び導電剤等を含むことができる。負極 6 は、例えば負極活物質と任意成分からなる負極合剤を液状成分と混合して負極合剤スラリーを調製し、得られたスラリーを負極集電体 8 に塗布し、乾燥させて作製する。

[0030] 正極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離することのできる公知の正極活物質材料を用いることができる。

[0031] 負極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離することのできる公知の負極活物質材料を用いることができる。

[0032] 正極 1 及び負極 6 に用いる結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン又はアラミド樹脂等が用いられ得る。

[0033] 正極 1 及び負極 6 に用いる導電剤には、例えば天然黒鉛及び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、ファーネスブラック、ランプブラック及びサーマルブラック等のカー

ボンブラック類、炭素繊維及び金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛及びチタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、又はフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が用いられ得る。

[0034] 正極集電体 3 には、長尺の多孔性構造の導電性基板、又は無孔の導電性基板が用いられる。導電性基板に用いられる材料としては、例えばアルミニウムが用いられる。正極集電体 3 の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。正極集電体 3 の厚さを上記範囲とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化し、電池に占める体積を少なくすることができる。

[0035] 負極集電体 8 にも同様に、長尺の多孔性構造の導電性基板、又は無孔の導電性基板が用いられる。導電性基板に用いられる材料としては、例えば銅、ニッケル又はステンレス鋼等が用いられる。負極集電体 8 の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。負極集電体 8 の厚さを上記範囲とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化し、電池に占める体積を少なくすることができる。

[0036] 正極リード 5 の材料は、正極集電体 3 と同様に、例えばアルミニウムが用いられる。

[0037] 負極リード 10 の材料は、負極集電体 8 と同様に、例えば銅又はニッケル等が用いられる。

[0038] 正極 1 と負極 6 との間に介在するセパレータ 11 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、織布又は不織布等が用いられる。セパレータ 11 の材料には、例えばポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィンを用いることが好ましい。このような材料は、耐久性に優れ且つシャットダウン機能を有しているため、リチウムイオン電池の安全性の観点から好ましい。セパレータ 11 の厚さは、一般に $10\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ であるが、 $40\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、 $15\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ の範囲とするのがより好ましい。

[0039] 非水電解質としては、液状、ゲル状又は固体（高分子固体電解質）状の物

質を使用することができる。

[0040] 電池ケース13の材料としては、負極6がとりうる電位において化学的及び電気化学的に安定であればよく、例えば鉄、ニッケル又はステンレス鋼等を用いることができる。この電池ケース13には、めっき等が施されていてもよい。

[0041] 次に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極群について図2を参照しながら説明する。図2は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の横断面を示す断面図である。

[0042] 図2に示すように、本実施形態では、捲回された正極1の外周端Pから電極群12の5周分に相当する部分に、正極集電体の両面が露出した正極集電体露出部4が設けられている。また、正極集電体露出部4同士の間には、負極6及びセパレータ11は設けられていない。これにより、正極集電体露出部4同士が直接対向している正極集電体対向部（同極集電体対向部）22が形成されている。一方、捲回された負極6の外周端Qから電極群12の1周分に相当する部分に、負極集電体の正極集電体露出部4と対向する側の面が露出した負極集電体露出部9が設けられている。なお、負極集電体露出部9は、正極集電体対向部22の内側にセパレータ11を介して設けられており、具体的に、正極集電体露出部4と負極集電体露出部9とは、セパレータ11を介して対向するように設けられ、これにより、異極集電体対向部23が形成されている。

[0043] 本実施形態では、電極群12の最外周部に正極集電体対向部22を設けているため、正極集電体対向部22と、負極6と電氣的に接続している電池ケース13との間に絶縁層14が配置されている。絶縁層14としては、前記セパレータ11のようなイオン透過度をもつ物質のほか、イオン絶縁性の物質を用いることもでき、例えば、空孔を持たないポリオレフィンフィルム等が使用できる。

[0044] このような構成とすると、釘刺し又は圧壊が発生すると、互いに活物質を含まない負電位を有する電池ケース13と正電位を有する正極集電体対向部

22との間で、短絡抵抗の低い内部短絡が発生する。さらに釘刺し又は圧壊が進行すると、正極集電体対向部22と負極集電体露出部9との間でも内部短絡が発生し、短絡抵抗はさらに低くなる。このため、さらに釘刺し又は圧壊が進行して活物質層間での短絡が発生しても、先に短絡が生じた電池の外周部における短絡部に電流が流れ続け、活物質層間にはほとんど電流が流れず、過熱を効果的に防ぐことができる。

[0045] また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池によると、正極集電体対向部22が、捲回された電極群12において1周以上の範囲に設けられているため、正極集電体対向部22は1層の正極集電体よりも実質的な厚さが大きいので、短絡抵抗をより低くすることができる。また、正極集電体対向部22を設けることにより、正極集電体又は負極集電体の厚みを変更することなく、圧壊又釘刺しが生じた場合に内部短絡を起こす部分の厚みを容易に大きくできて、短絡抵抗を低減できる。

[0046] 次に、本発明の一実施形態の変形例に係るリチウムイオン二次電池について図3を参照しながら説明する。図3は、本変形例に係るリチウムイオン二次電池の横断面を示す断面図である。

[0047] 本発明の一実施形態と比較して、本変形例は、正極集電体対向部22の長さ、及びセパレータ11の長さ等が異なる。具体的に、図3に示すように、正極1の外周端Pから3周分に相当する部分に、正極集電体の両面が露出した正極集電体露出部4が設けられている。また、正極集電体露出部4同士の間にはセパレータ11が設けられており、本変形例では、正極集電体露出部4同士がセパレータ11を介して対向している正極集電体対向部22が形成されている。また、負極6の外周端Qから1周分に相当する部分に、負極集電体の正極集電体対向部22と対向する側の面が露出した負極集電体露出部9が設けられている。これにより、正極集電体露出部4と負極集電体露出部9とがセパレータ11を介して対向している異極集電体対向部23が形成されている。

[0048] このようにすると、釘刺し又は圧壊等の際にはまず電池ケース13と最外

周の正極集電体露出部4とが短絡した後、釘刺し又は圧壊の進行に伴い正極集電体対向部22間のセパレータ11が破断する。さらに釘刺し等が進行すると、内側の正極集電体露出部4を貫通するため、上記と同様に短絡抵抗が低い内部短絡が発生する。それからさらに釘刺し又は圧壊が進行すると、正極集電体対向部22と負極集電体露出部9との間でも内部短絡が発生し、短絡抵抗はさらに低くなる。このため、さらに釘刺し又は圧壊が進行して活物質層間での短絡が発生しても、先に短絡が生じた電池の外周部における短絡部に電流が流れ続け、活物質層間にはほとんど電流が流れず、過熱を効果的に防ぐことができる。また、このような構成においては、正極集電体対向部22間のセパレータ11を取り除く必要がないため、電池の製造プロセスを大きく変更することなく電池の安全性を向上させることができる。さらに、セパレータ11を設けることにより、正極集電体露出部4を捲回する際の物理的強度を向上し、正極集電体の破損等を防ぐことができる。

[0049] 本実施形態及びその変形例では、正極1に、それぞれ正極集電体対向部22を電極群12の5周分及び3周分設けているが、これに限られず1周以上であればよい。1周以上の範囲に正極集電体対向部22を設けるためには、捲回によって正極集電体露出部4が電極群12を少なくとも2周以上するように正極集電体露出部4の長さを定める必要がある。正極集電体対向部22を設けるための正極集電体露出部4は、より長くすることにより、電池の安全性がより向上するが、正極集電体露出部4を長くすると電池体積に占める正極集電体露出部4の比率が増大し、電池の容量が低下する。また、電池容量が大きい場合、正極集電体露出部4が短いと活物質層間を流れる電流が比較的大きくなり、十分に電池の安全性を高めることができないおそれがあるため、電池の用途等によって適当な長さに調整することが好ましい。

[0050] 正極集電体対向部22は、捲回によって容易に設けることができるように、電極群12の最内周部又は最外周部に設けることが好ましい。また、釘刺し又は圧壊において最初に短絡する箇所は電極群12の最外周部であり、負極6と接続された電池ケース13と正極集電体対向部22との対向部を同時

に設けることで電池の安全性がさらに向上するため、電極群12の最外周部に正極集電体対向部22を設けることがより好ましい。

[0051] また、本実施形態及びその変形例で示す場合と、正極と負極とを逆に構成しても構わない。すなわち、電池ケースと正極とが電氣的に接続されていてもよく、同極集電体対向部として、負極集電体対向部が設けられていてもよい。このようにしても、上記と同様の効果を得ることができる。

実施例

[0052] 以下に、本発明の実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[0053] (実施例1)

(1) 正極1の作製

正極活物質である LiCoO_2 を97重量%と、導電剤であるアセチレンブラックを1重量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを2重量%とを混合した。混合したものを、適量のN-メチル-2-ピロリドン中に分散させ、双腕式練合機を用いて混合することにより正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを正極集電体3である厚さが $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後にローラープレスによって圧延を行った。これを幅57mmに裁断して、正極1を作製した。但し、正極1には、図4に示すように長さ方向の外周端から107mm部分は、その両面に正極活物質層2を形成せず、正極集電体露出部4を設けた。また、正極1の中央部分に正極リード5を超音波溶接した。

[0054] (2) 負極6の作製

負極活物質である人造黒鉛を98重量%と、結着剤であるスチレン-ブタジエンゴムを1重量%と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを1重量%とを混合した。混合したものを、適量の水中に分散させ、双腕式練合機を用いて混合することにより負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを負極集電体8である厚さが $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥後にローラープレスによって圧延を行った。これを幅58mmに裁断し、負極6を作製した。但し、負極6には、図5に示すように長さ方向の外周端にお

いて、正極 1 と共に捲回した際に、正極活物質層 2 と対向しない部分はその片面又は両面に負極活物質層 7 を形成せず、負極集電体露出部 9 を設けた。また、負極集電体露出部 9 に負極リード 10 を超音波溶接した。

[0055] (3) 非水電解質の調製

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを体積比 25 : 25 : 50 で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.2 mol/L の濃度で溶解して、非水電解質を調製した。

[0056] (4) 電池の組立

上記の通りに作製した正極 1 及び負極 6 を、厚みが 16 μm のポリエチレン樹脂の単層からなるセパレータ 11 を介して捲回し、電極群 12 を構成した。その際に、正極集電体露出部 4 は電極群 12 の最外周を 2 周して、正極集電体対向部 22 を構成した。正極集電体対向部 22 からはセパレータ 11 を切除した。電極群 12 の最外周には絶縁層 14 として前記セパレータ 11 を全周捲回した。電極群 12 の長手方向の両端に上部絶縁板 20 及び下部絶縁板 21 を装着した後、それらを有底円筒形の電池ケース 13 (直径 18 mm、高さ 65 mm、内径 17.85 mm) に挿入した。正極リード 5 及び負極リード 10 を、各々、フィルタ 17 の下部及び電池ケース 13 の内底面に接続した。その後、上述した非水電解質 5.0 g を電池ケース 13 内に注液した。電池ケース 13 の開口部に端子板 15 を装着し、開口端部を端子板 15 に向けてかしめつけ、電池ケース 13 を封口した。こうして、設計容量 2750 mAh の円筒形リチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例 1 の電池とする。

[0057] (実施例 2)

実施例 2 では、正極集電体露出部 4 の長さを 162 mm とした以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 12 の最外周部に 3 周分設けた。これを実施例 2 の電池とする。

[0058] (実施例 3)

実施例 3 では、正極集電体露出部 4 の長さを 2 1 8 m m とした以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 4 周分設けた。これを実施例 3 の電池とする。

[0059] (実施例 4)

実施例 4 では、正極集電体露出部 4 の長さを 2 6 5 m m とした以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 5 周分設けた。これを実施例 4 の電池とする。

[0060] (実施例 5)

実施例 5 では、正極集電体露出部 4 の長さを 3 2 3 m m とした以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 6 周分設けた。これを実施例 5 の電池とする。

[0061] (実施例 6)

実施例 6 では、正極集電体露出部 4 の長さを 3 8 2 m m とした以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 7 周分設けた。これを実施例 6 の電池とする。

[0062] (実施例 7)

実施例 7 では、電極群 1 2 を構成する際に正極集電体対向部 2 2 にあるセパレータ 1 1 を切除しなかった以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例 7 の電池とする。

[0063] (実施例 8)

実施例 8 では、電極群 1 2 を構成する際に正極集電体対向部 2 2 にあるセパレータ 1 1 を切除しなかった以外は実施例 3 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例 8 の電池とする。

[0064] (実施例 9)

実施例 9 では、電極群 1 2 を構成する際に正極集電体対向部 2 2 にあるセパレータ 1 1 を切除しなかった以外は実施例 5 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例 9 の電池とする。

[0065] (実施例 1 0)

実施例 1 0 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の厚さを変更して設計容量を 3 0 5 0 m A h とした以外は実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを実施例 1 0 の電池とする。

[0066] (実施例 1 1)

実施例 1 1 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の長手方向の長さを変更して設計容量を 3 0 0 0 m A h とし、正極集電体露出部 4 の長さを 1 6 2 m m とした以外は実施例 1 0 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 3 周分設けた。これを実施例 1 1 の電池とする。

[0067] (実施例 1 2)

実施例 1 2 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の長手方向の長さを変更して設計容量を 2 9 5 0 m A h とし、正極集電体露出部 4 の長さを 2 1 8 m m とした以外は実施例 1 0 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 4 周分設けた。これを実施例 1 2 の電池とする。

[0068] (実施例 1 3)

実施例 1 3 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の長手方向の長さを変更して設計容量を 2 9 0 0 m A h とし、正極集電体露出部 4 の長さを 2 6 5 m m とした以外は実施例 1 0 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 1 2 の最外周部に 5 周分設けた。これを実施例 1 3 の電池とする。

[0069] (実施例 1 4)

実施例 1 4 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の長手方向の長さを変更して設計容量を 2 8 5 0 m A h とし、正極集電体露出部 4 の長さを 3 2 3 m m と

した以外は実施例 10 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 12 の最外周部に 6 周分設けた。これを実施例 14 の電池とする。

[0070] (実施例 15)

実施例 15 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の長手方向の長さを変更して設計容量を 2800mAh とし、正極集電体露出部 4 の長さを 382mm とした以外は実施例 10 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 を電極群 12 の最外周部に 7 周分設けた。これを実施例 15 の電池とする。

[0071] (比較例 1)

比較例 1 では、正極集電体露出部 4 を 53mm とした以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 は電極群 12 の最外周部を 1 周し、正極集電体対向部 22 は形成されなかった。これを比較例 1 の電池とする。

[0072] (比較例 2)

比較例 2 では、正極集電体露出部 4 を 53mm とした以外は実施例 10 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 は電極群 12 の最外周部を 1 周し、正極集電体対向部 22 は形成されなかった。これを比較例 2 の電池とする。

[0073] (比較例 3)

比較例 3 では、正極 1 と負極 6 の活物質層の厚さを変更して設計容量を 2300mAh とした以外は比較例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極集電体露出部 4 は電極群 12 の最外周部を 1 周し、正極集電体対向部 22 は形成されなかった。これを比較例 3 の電池とする。

[0074] [釘刺し試験]

各電池に対して、以下の条件で充電を行った。そして、20℃環境下で、充電状態の電池の側面から、直径 3mm の鉄釘を 10mm/秒の速度で貫通するまで突き刺し、内部短絡を発生させた。その際の電池の 30 秒後の到達

温度を、釘刺し位置から離れた電池の側面に配置した熱電対で測定した。その結果を表1に示す。

- [0075] 充電条件：
 定電流充電；電流値1000mA／充電終止電圧4.3V
 定電圧充電；電圧値4.3V／充電終止電流100mA

[0076] [表1]

	正極集電体露出部の周回数	正極集電体対向部にある正極集電体露出部の総厚みに対する電池容量の比 (mAh/μm)	正極集電体露出部間のセパレータ	電池表面温度 (°C)
実施例1	2	9.2	無し	6.5
実施例2	3	6.1		5.2
実施例3	4	4.6		4.5
実施例4	5	3.7		3.7
実施例5	6	3.1		3.6
実施例6	7	2.6		3.8
実施例7	2	9.2		有り
実施例8	4	4.6	4.4	
実施例9	6	3.1	3.9	
実施例10	2	10.2	無し	7.2
実施例11	3	6.7		5.4
実施例12	4	4.9		4.8
実施例13	5	3.8		4.3
実施例14	6	3.2		4.0
実施例15	7	2.7		3.9
比較例1	1	18.3	-	13.4
比較例2	1	20.3		15.4
比較例3	1	14.7		10.9

[0077] 表1に示すように、正極集電体対向部22を形成し、それを負極集電体露出部9と対向させた実施例1～15は、いずれも正極集電体対向部22を形成しなかった比較例1～3よりも釘刺し後の電池表面温度が30℃以上低下した。これは、正極集電体対向部22と負極集電体露出部9との間の短絡抵抗が単層の正極集電体露出部4と負極集電体露出部9との間よりも低いためと考えられる。

[0078] また、正極集電体対向部22にセパレータ11が存在する実施例7～9とセパレータ11の存在しない実施例1、3及び5を比較すると、有意な温度

差は見られなかった。これは、釘刺しの進行に伴い正極集電体対向部 2 2 のセパレータ 1 1 が破断し、短絡抵抗に影響を与えなかったためと考えられる。

[0079] 正極集電体露出部 4 の周回数が 2 周のときは比較的電池表面の温度が高くなったが、正極集電体露出部 4 の周回数を大きくするにつれて電池表面の温度は低下し、正極集電体露出部 4 の周回数が 6 周以上となると有意な温度差は見られなくなった。従って、正極集電体対向部 2 2 を形成する正極集電体露出部 4 の周回数は 3 周以上 5 周以下とすることがより好ましい。

[0080] また、実施例 1～9 よりも容量が大きい実施例 10～15 では、比較的電池表面温度が高くなったが、正極集電体対向部 2 2 の厚さに対する電池容量の比を比較すると、この比に近い実施例同士の電池表面温度は近くなった。

[0081] 図 6 に、実施例及び比較例から得られた正極集電体対向部 2 2 における正極集電体露出部の総厚に対する電池容量の比に対して釘刺し試験 30 秒後の電池表面温度をプロットした図を示す。図 6 に示すように、それらは正の相関が認められる。これは、正極集電体対向部 2 2 にある正極集電体露出部の総厚に対する電池容量の比を一定にすることで、電池容量が変化してもそれに対応して短絡抵抗を低くすることができるためと考えられる。すなわち、安全性を維持するために、電池容量に応じて、正極集電体対向部 2 2 の厚さ、言い換えると正極集電体露出部 4 の周回数を決定することができる。

[0082] 図 6 のプロットのうち、実施例について最小二乗法により直線近似を行うと、正極集電体対向部 2 2 にある正極集電体露出部の総厚に対する電池容量の比 x ($\text{mAh}/\mu\text{m}$) と釘刺し試験 30 秒後の電池表面温度 y ($^{\circ}\text{C}$) との関係は、

$$y = 0.5424x + 21.127 \quad (\text{式 1})$$

となる。また、比較例について同様に直線近似を行うと

$$y = 0.7426x + 0.9821 \quad (\text{式 2})$$

となる。式 1 と式 2 とを比較するとその傾きが異なっており、実施例と比較例との結果には有意差があると考えられる。また、式 1 と式 2 とから 2 直線

の交点を求めると

$$x = 100.6 \text{ (mA h / } \mu\text{m)}$$

となる。xの値がこの値よりも大きいとき、釘刺し試験30秒後の電池表面温度の上昇が大きいと考えられるため、xの値は100 mA h / μ m以下であることが好ましい。また、xの値が40 mA h / μ mよりも小さいとき、釘刺し試験30秒後の電池表面温度は40℃程度でほぼ一定となった。xの値を必要以上に小さくすると電池内に占める正極集電体露出部4の比率が大きくなり、電池容量が減少するため、xの値は40 mA h / μ m以上であることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、高容量であっても釘刺し又は圧壊に対する安全性を向上できるため、携帯電子機器等の小型電源のみならず、電気自動車等の大型電源へも展開できる技術として有用である。

符号の説明

- [0084] 1 正極
2 正極活物質層
3 正極集電体
4 正極集電体露出部
5 正極リード
6 負極
7 負極活物質層
8 負極集電体
9 負極集電体露出部
10 負極リード
11 セパレータ
12 電極群
13 電池ケース
14 絶縁層

- 15 端子板
- 16 ガスケット
- 17 フィルタ
- 18 インナーキャップ
- 19 弁体
- 20 上部絶縁板
- 21 下部絶縁板
- 22 正極極集電体対向部（同極集電体対向部）
- 23 異極集電体対向部

請求の範囲

[請求項1] 正極集電体の表面に形成された正極活物質層を含む正極と、負極集電体の表面に形成された負極活物質層を含む負極とが、セパレータを介して捲回された電極群が非水電解質と共に電池ケースに收容されたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、前記正極活物質層が形成されずに前記正極集電体が露出した正極集電体露出部を有し、

前記負極は、前記負極活物質層が形成されずに前記負極集電体が露出した負極集電体露出部を有し、

前記正極集電体露出部同士又は前記負極集電体露出部同士が直接に又は前記セパレータを介して互いに対向するように捲回されている部分である同極集電体対向部が、捲回された前記電極群において1周以上の範囲に設けられているリチウムイオン二次電池。

[請求項2] 請求項1において

前記正極集電体露出部と前記負極集電体露出部とが前記セパレータを介してそれぞれ対向するように捲回されている部分である異極集電体対向部が、前記電極群において1周以上の範囲に設けられているリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 請求項1又は2において、

前記電池ケースは、正極又は負極と電氣的に接続され、

前記同極集電体対向部は、前記電池ケースと反対の極の集電体露出部が捲回されて構成され、且つ、前記電極群の最外周部に設けられ、

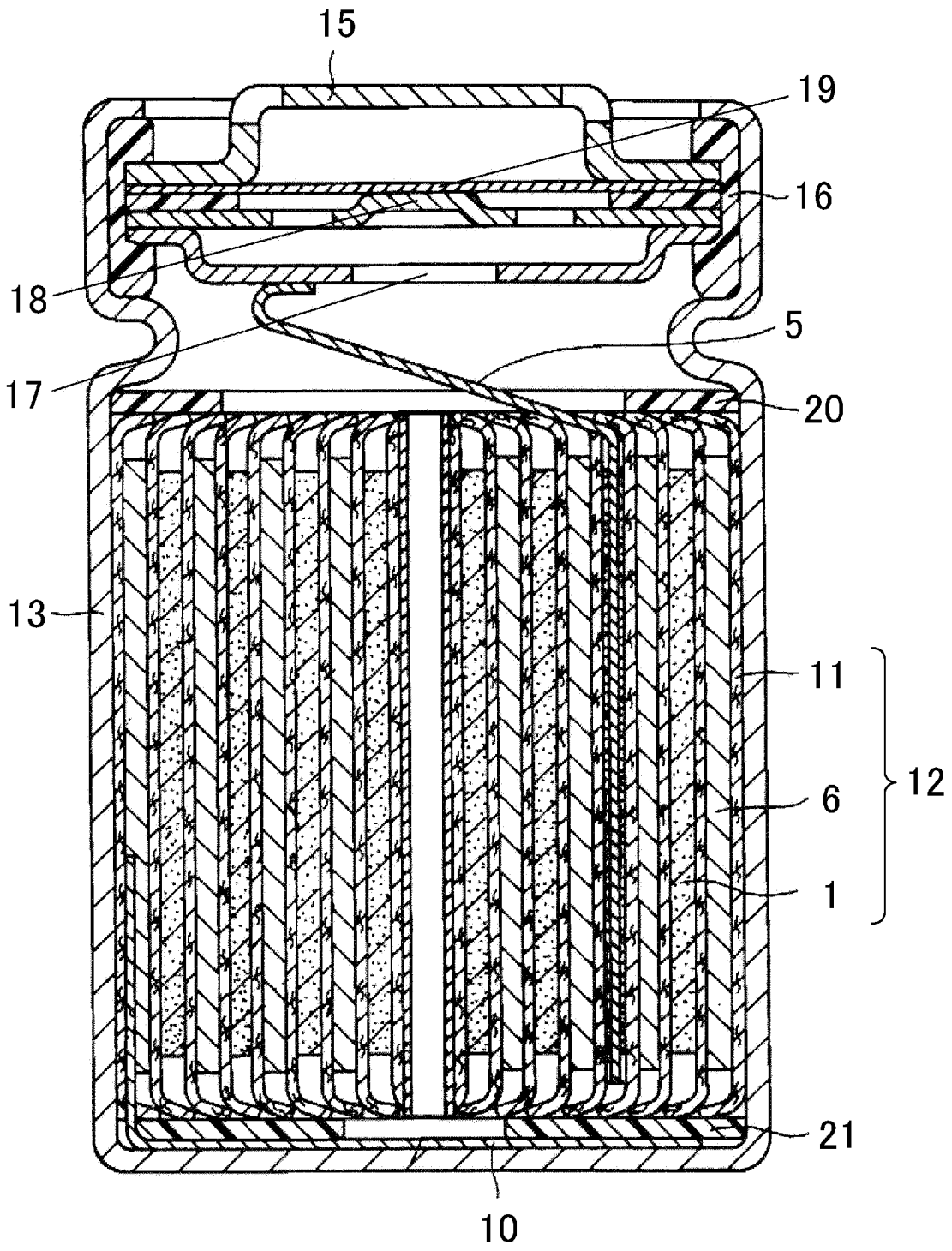
前記電池ケースと前記同極集電体対向部との間には、絶縁層が設けられているリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 請求項2又は3において、

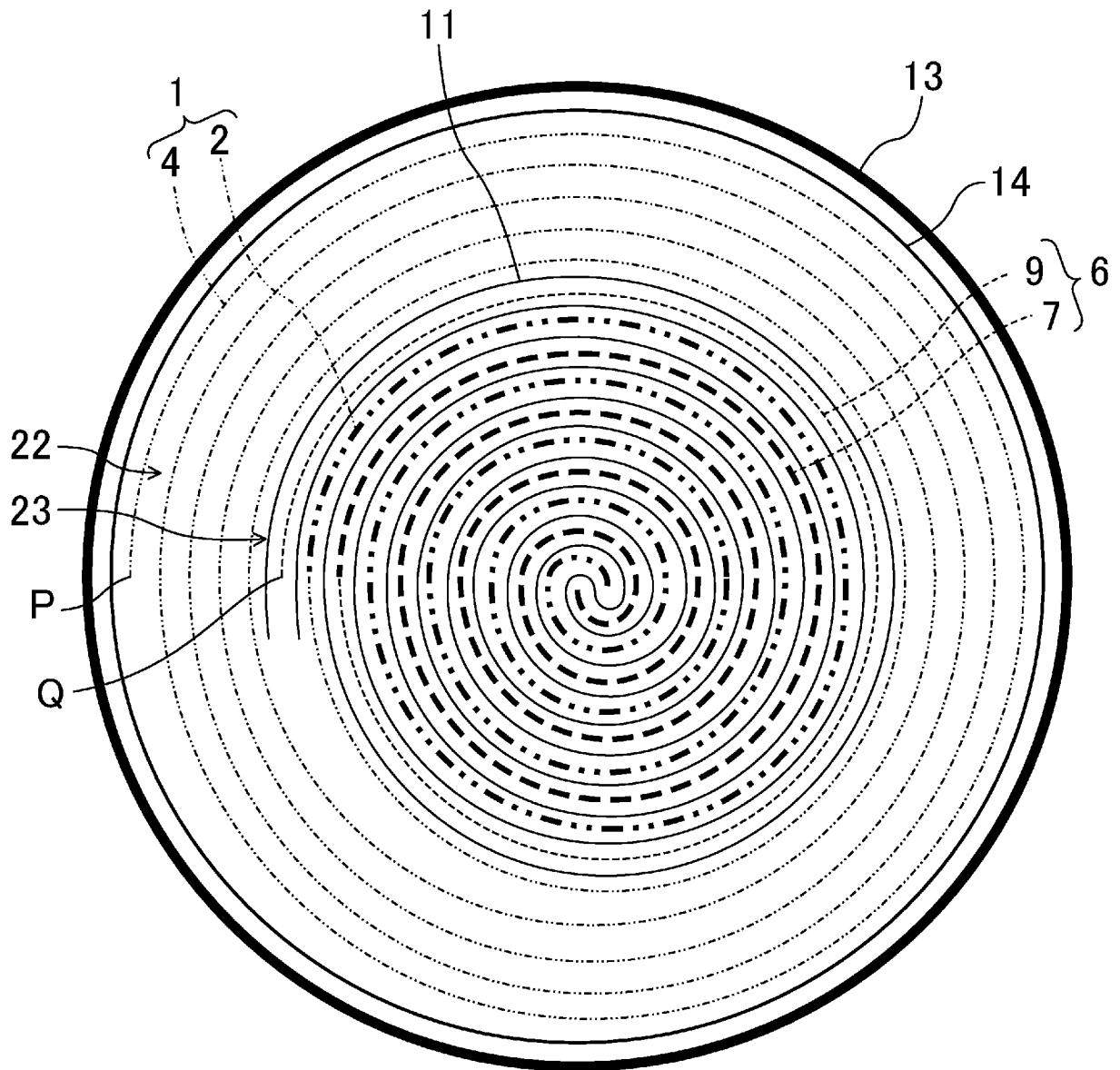
前記異極集電体対向部は、前記同極集電体対向部の内側に、前記セパレータを介して前記同極集電体対向部と反対の極の集電体露出部が形成されて構成されているリチウムイオン二次電池。

- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項において、
前記同極集電体対向部における前記同極集電体露出部は、捲回された前記電極群において3周以上5周以下の範囲に設けられているリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項において、
前記同極集電体対向部における前記正極集電体露出部又は前記負極集電体露出部の総厚に対する前記リチウムイオン二次電池の容量の比は、 $40\text{mAh}/\mu\text{m}$ 以上 $100\text{mAh}/\mu\text{m}$ 以下であるリチウムイオン二次電池。

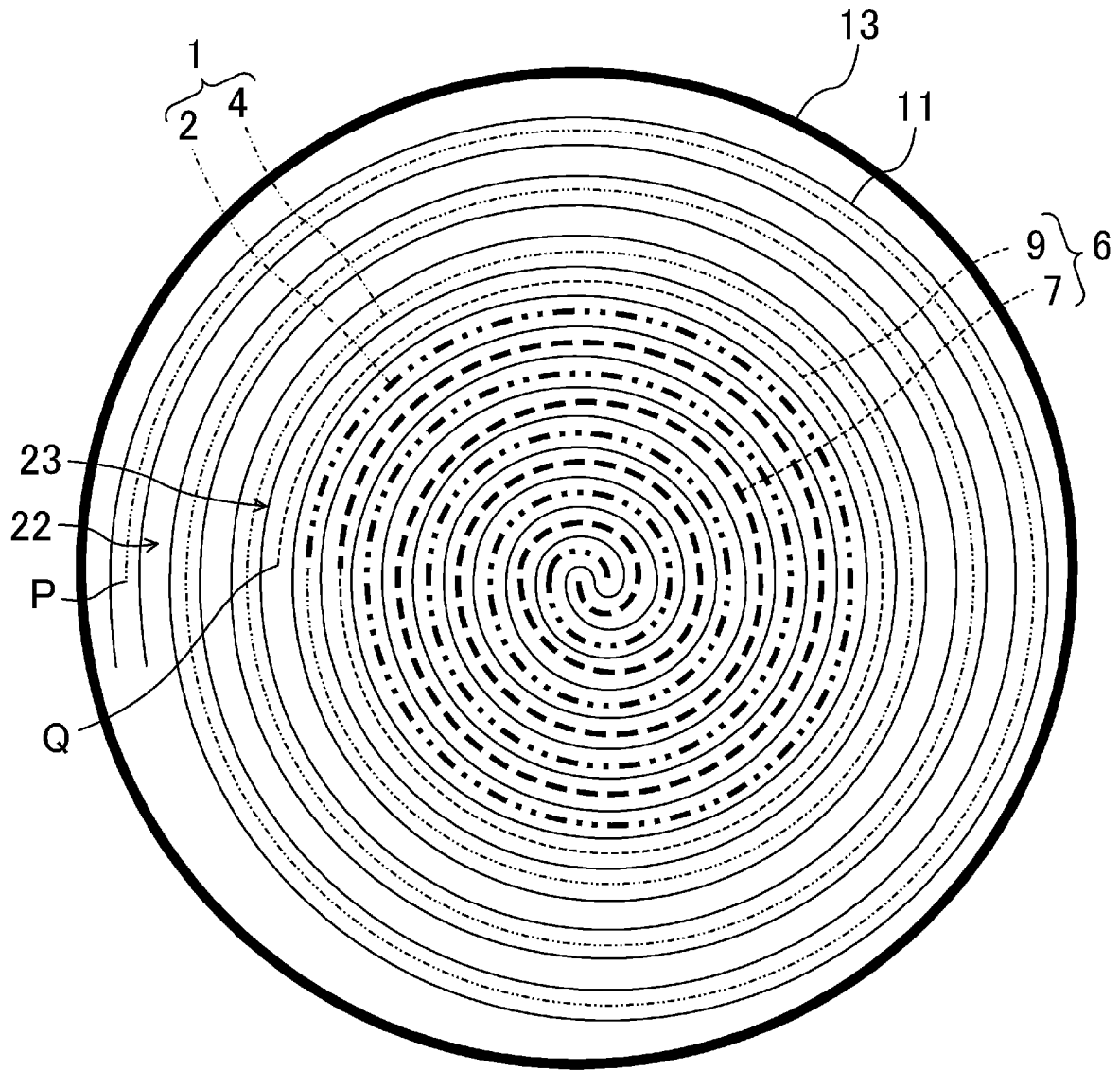
[図1]



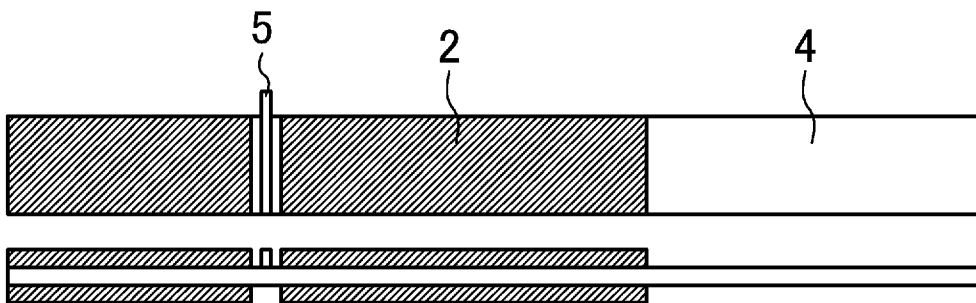
[図2]



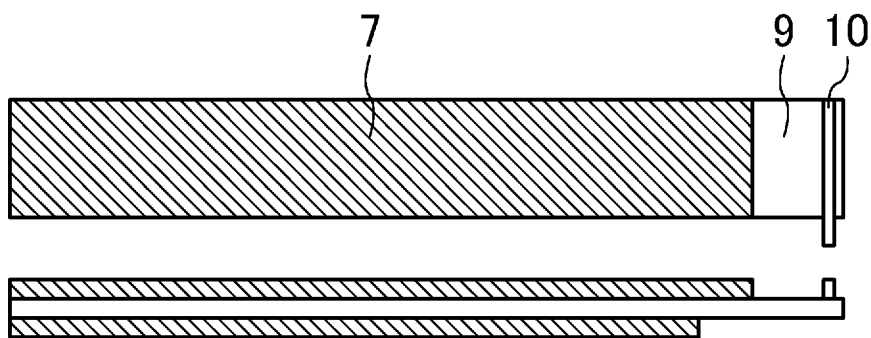
[図3]



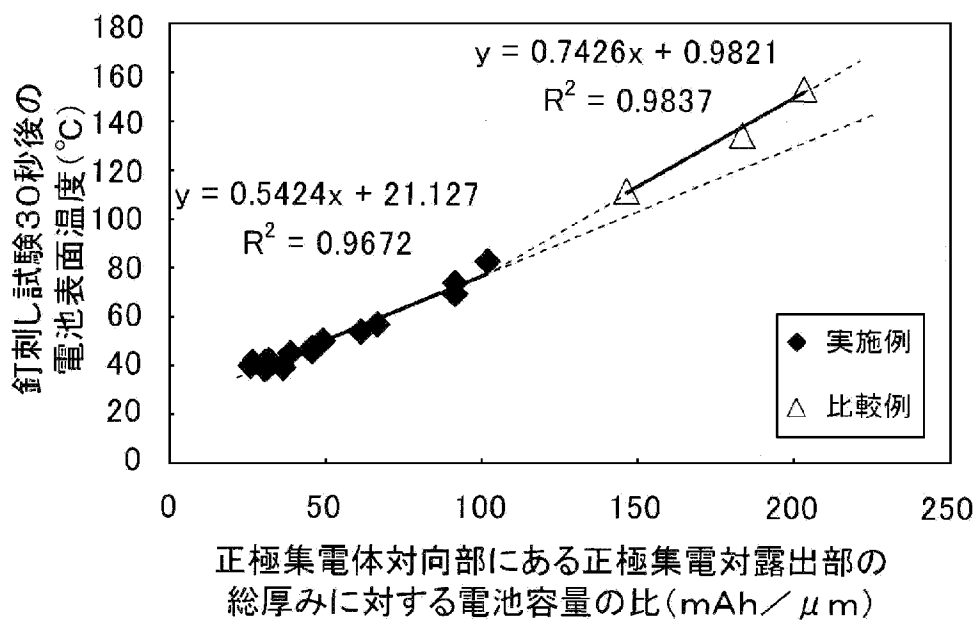
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0587, H01M2/34, H01M4/66, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 3200340 B2 (Asahi Kasei Corp.), 20 August 2001 (20.08.2001), paragraphs [0002] to [0006], [0060] to [0063]; fig. 5 & US 5989743 A & EP 780920 A1 & WO 1996/010273 A1 & DE 69535472 D & DE 69535472 T & CA 2201344 A & AT 360266 T	1-3, 5 6 4
Y	JP 2005-85674 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), paragraphs [0009], [0024] (Family: none)	6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2012 (13.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-150973 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 31 May 1994 (31.05.1994), claims 1, 2; paragraphs [0006] to [0010]; fig. 2 (Family: none)	1, 5
X	JP 2004-273153 A (Sony Corp.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims 1, 3; paragraphs [0014], [0016], [0021]; fig. 2 & US 2004/0265700 A1 & KR 10-2004-0079316 A & CN 1527433 A	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0587, H01M2/34, H01M4/66, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 3200340 B2 (旭化成株式会社) 2001. 08. 20, 【0002】 - 【0006】 【0060】 - 【0063】 【図 5】 & US 5989743 A & EP 780920 A1 & WO 1996/010273 A1 & DE 69535472 D & DE 69535472 T & CA 2201344 A & AT 360266 T	1 - 3, 5 6 4
Y	JP 2005-85674 A (松下電器産業株式会社) 2005. 03. 31, 【0009】 【0024】 (ファミリーなし)	6

C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13. 07. 2012	国際調査報告の発送日 24. 07. 2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-150973 A (日本電信電話株式会社) 1994. 05. 31, 【請求項 1】【請求項 2】【0006】 - 【0010】【図 2】 (ファミリーなし)	1, 5
X	JP 2004-273153 A (ソニー株式会社) 2004. 09. 30, 【請求項 1】【請求項 3】【0014】【0016】【0021】【図 2】 & US 2004/0265700 A1 & KR 10-2004-0079316 A & CN 1527433 A	1