

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5566671号  
(P5566671)

(45) 発行日 平成26年8月6日 (2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日 (2014.6.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A
HO 1 M 2/18 (2006.01)	HO 1 M 2/18 Z
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-269417 (P2009-269417)	(73) 特許権者	000005810
(22) 出願日	平成21年11月27日 (2009.11.27)		日立マクセル株式会社
(65) 公開番号	特開2011-113826 (P2011-113826A)		大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号
(43) 公開日	平成23年6月9日 (2011.6.9)	(74) 代理人	100078064
審査請求日	平成24年3月19日 (2012.3.19)		弁理士 三輪 鐵雄
		(74) 代理人	100115901
			弁理士 三輪 英樹
		(72) 発明者	高井 徳
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		審査官	國島 明弘
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 扁平形非水二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外装ケースと封口ケースとが絶縁ガasketを介してカシメ封口されて形成された空間内に、複数の正極と複数の負極とがセパレータを介して交互に積層された電極群および非水電解液を有している扁平形非水二次電池であって、

前記正極は、本体部と、平面視で、前記本体部から突出した、前記本体部よりも幅の狭い集電タブ部とを有しており、前記正極の本体部には、集電体の片面または両面に正極活物質を含む正極合剤層が形成されており、前記正極の集電タブ部では、前記集電体に正極合剤層が形成されておらず、

前記負極は、本体部と、平面視で、前記本体部から突出した、前記本体部よりも幅の狭い集電タブ部とを有しており、前記負極の本体部には、集電体の片面または両面に負極活物質を含む負極合剤層が形成されており、前記負極の集電タブ部では、前記集電体に負極合剤層が形成されておらず、

少なくとも、両側が負極と対向している正極の両面には、任意の方向Aにおける100での熱収縮率Caが1～20%であり、かつ前記方向Aに直交する方向Bにおける100での熱収縮率をCb(%)としたとき、熱収縮率Caと熱収縮率Cbとの比Ca/Cbが1.5以上である熱可塑性樹脂製の微多孔膜からなるセパレータが配置されており、

前記正極の両面に配置された2枚のセパレータは、前記正極の本体部全面を覆う主体部と、前記主体部から突出し、前記正極の集電タブ部の、少なくとも本体部との境界部を含む部分を覆う張り出し部とを有していて、それらの方向Bが、前記正極の集電タブ部が本

10

20

体部から突出する方向に平行となるように配置されており、かつ前記 2 枚のセパレータは、その主体部の周縁部の少なくとも一部において、互いに直接溶着された接合部を有して

いて袋状であり、

前記 2 枚のセパレータの、前記主体部における外縁の全長さのうちの 40 % 以上が前記接合部であることを特徴とする扁平形非水二次電池。

【請求項 2】

前記 2 枚のセパレータの、前記主体部における外縁の全長さのうちの 70 % 以上が前記接合部である請求項 1 に記載の扁平形非水二次電池。

【請求項 3】

セパレータを構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンである請求項 1 または 2 に記載の扁平形非水二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安全性が良好な扁平形非水二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般にコイン形電池やボタン形電池と称される扁平形の非水二次電池では、正極と負極とがセパレータを介して対向して構成された電極体と、非水電解液とを、外装ケースと封

20

口ケースとガasketとで形成された空間内に収容した構造を有している。

【0003】

前記のような扁平形非水二次電池では、正極および負極に、集電体の片面または両面に正極合剤層や負極合剤層を形成し、かつ集電体の一部を、正極合剤層や負極合剤層を形成せずに露出させ、これを集電タブとして利用し、この集電タブを折り曲げるなどして端子を兼ねる外装ケースや封口ケースとの電氣的接続に利用しているものがある。

【0004】

また、前記のような正極を袋状に成形したセパレータ内に挿入し、負極と積層して構成した電極群を有する扁平形非水二次電池も知られている（特許文献 1、2）。これらの電池では、袋状のセパレータを形成するにあたり、2 枚のセパレータの間にポリエステル樹脂フィルムなどの絶縁性高分子フィルムを配置し、このフィルムの表面に設けた接着成分によって、フィルムとセパレータとを接着したり（特許文献 1）、2 枚のセパレータ同士を溶着したり（特許文献 2）している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特表 2004 - 509443 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 91100 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

ところで、非水二次電池には、通常、ポリエチレンなどのポリオレフィンで構成された微多孔膜（微孔性フィルム）をセパレータとして使用することが一般的である。こうした微多孔膜は、通常、一軸延伸や二軸延伸を行う工程を経て製造されるが、延伸によってひずみが生じているため、高温に曝されると収縮が生じやすい。非水二次電池内が高温状態となって、セパレータに収縮が起こると、正極と負極とが直接接触して短絡が生じてしまう虞がある。

【0007】

一方、前記の袋状のセパレータを用いた電池の場合、正極を包む 2 枚のセパレータ同士が接合しているため、高温下においてもセパレータの収縮が生じ難い。しかしながら、実

50

際には、高温下における短絡の抑制効果が、必ずしも良好でないことが本発明者の検討により明らかとなった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温下における安全性が良好な扁平形非水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】

【 0 0 0 9 】

前記目的を達成し得た本発明の扁平形非水二次電池は、外装ケースと封口ケースとが絶縁ガasketを介してカシメ封口されて形成された空間内に、複数の正極と複数の負極とがセパレータを介して交互に積層された電極群および非水電解液を有している扁平形非水二次電池であって、前記正極は、本体部と、平面視で、前記本体部から突出した、前記本体部よりも幅の狭い集電タブ部とを有しており、前記正極の本体部には、集電体の片面または両面に正極活物質を含む正極合剤層が形成されており、前記正極の集電タブ部では、前記集電体に正極合剤層が形成されておらず、前記負極は、本体部と、平面視で、前記本体部から突出した、前記本体部よりも幅の狭い集電タブ部とを有しており、前記負極の本体部には、集電体の片面または両面に負極活物質を含む負極剤層が形成されており、前記負極の集電タブ部では、前記集電体に負極剤層が形成されておらず、少なくとも、両側が負極と対向している正極の両面には、任意の方向Aにおける100°での熱収縮率Caが1～20%であり、かつ前記方向Aに直交する方向Bにおける100°での熱収縮率をCb(%)としたとき、熱収縮率Caと熱収縮率Cbとの比Ca/Cbが1.5以上である熱可塑性樹脂製の微多孔膜からなるセパレータが配置されており、前記2枚のセパレータは、前記正極の本体部全面を覆う主体部と、前記主体部から突出し、前記正極の集電タブ部の、少なくとも本体部との境界部を含む部分を覆う張り出し部とを有していて、それらの方向Bが、前記正極の集電タブ部が本体部から突出する方向に略平行となるように配置されており、かつ前記2枚のセパレータは、その主体部の周縁部の少なくとも一部において、互いに直接溶着された接合部を有していることを特徴とするものである。

【 0 0 1 0 】

なお、電池業界においては、高さより径の方が大きい扁平形電池をコイン形電池と呼んだり、ボタン形電池と呼んだりしているが、そのコイン形電池とボタン形電池との間に明確な差はなく、本発明の扁平形非水二次電池には、コイン形電池、ボタン形電池のいずれもが含まれる。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、高温下における安全性が良好な扁平形非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】本発明の扁平形非水二次電池の一例を模式的に表す縦断面図である。

【図2】図1の要部断面拡大図である。

【図3】本発明の扁平形非水二次電池に係る正極の一例を模式的に表す平面図である。

【図4】本発明の扁平形非水二次電池に係るセパレータの一例を模式的に表す平面図である。

【図5】実施例の扁平形非水二次電池に用いたセパレータの平面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

図1および図2に、本発明の扁平形非水二次電池の一例を模式的に示す。図1は、扁平形非水二次電池の電池ケース（外装ケース2および封口ケース3）および絶縁ガasket4部分の断面を表す縦断面図であり、図2は図1の要部を拡大し、更に電極群の部分の断面にしたものである。図1および図2に示すように、扁平形非水二次電池1は、正極5および負極6を、それらの平面が電池の扁平面に略平行（平行を含む）となるように積層し

た積層型の電極群と、非水電解液（図示しない）とが、外装ケース２、封口ケース３および絶縁ガスケット４により形成される空間（密閉空間）内に収容されている。封口ケース３は、外装ケース２の開口部に絶縁ガスケット４を介して嵌合しており、外装ケース２の開口端部が内方に締め付けられ、これにより絶縁ガスケット４が封口ケース３に当接することで、外装ケース２の開口部が封口されて電池内部が密閉構造となっている。外装ケース２および封口ケース３は、ステンレス鋼などの金属製であり、絶縁ガスケット４は、ナイロンなどの絶縁性を有する樹脂製である。

【００１４】

図３に正極５の平面図を模式的に示しているが、正極５は、本体部５ａと、平面視で、本体部５ａから突出した、本体部５ａよりも幅（図３中上下方向の長さ）の狭い集電タブ部５ｂとを有している。

10

【００１５】

正極５の本体部５ａは、集電体（図２中５２）の片面または両面に、正極合剤層５１が形成されている。そして、正極５の集電タブ部５ｂは、集電体５２表面に正極合剤層が形成されておらず、集電体５２が露出している。

【００１６】

また、負極についても、正極５と同様に、本体部と、平面視で、本体部から突出した、本体部よりも幅の狭い集電タブとを有しており、図１や図２に示すように、負極６の本体部６ａは、集電体６２の片面または両面に、負極剤層６１が形成されている。また、負極６の集電タブ部６ｂは、集電体６２表面に負極剤層が形成されておらず、集電体６２が露出している。

20

【００１７】

図１および図２に示す電池では、電極群の上下両端が負極６Ｂ、６Ｂとなっており、これらの負極６Ｂ、６Ｂは、集電体６２の片面（電池内側の面）にのみ、負極剤層６１を有している。そして、電極群における図中上側の負極６Ｂの集電体６２の露出面が、封口ケース３の内面と溶接されるか、または溶接されずに直接接することで、電氣的に接続している。すなわち、図１および図２に示す電池では、封口ケース３は負極端子を兼ねている。

【００１８】

そして、電極群の有する全ての負極６（集電体６２の両面に負極剤層６１が形成された負極６Ａおよび集電体６２の片面に負極剤層６１が形成された負極６Ｂ）は、それらの集電タブ部６ｂを介して互いに電氣的に接続している。なお、各負極６の集電タブ部６ｂの接続は、例えば溶接により行うことができる。

30

【００１９】

また、図１および図２に示す電池では、各正極５の集電タブ部５ｂが互いに電氣的に接続し、かつ外装ケース２の内面と溶接されるか、または溶接されずに直接接することで、電氣的に接続している。すなわち、図１および図２に示す電池では、外装ケース２は正極端子を兼ねている。なお、図１および図２に示す電池では、電極群の最下部に位置する負極６Ｂと、正極端子を兼ねる外装ケース２とを絶縁する目的で、これらの間にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）やポリイミドなどで形成されたテープなどからなる絶縁シール８が配置されている。

40

【００２０】

図４に、本発明の電池に係るセパレータの平面図を模式的に示す。なお、図４では、セパレータ７とともに、正極、負極およびセパレータが積層された積層型の電極群とした場合を想定して、セパレータ７の下に配置される正極５を点線で示し、それらの更に下側に配置される負極に係る集電タブ部６ｂを一点鎖線で示し、電極群に係る各構成要素の位置ずれを抑えるための結束テープ９を二点鎖線で示している。また、図４に示す正極５は、電極群において、その両側（両面）が負極と対向するものであり、図４では図示していないが、電極群とした場合、セパレータ７の上側（図中手前方向）には、少なくとも負極が配置される。

50

## 【0021】

図4に示すように、セパレータ7と、正極5（図中点線で表示）を介してその下側（図中奥行き方向）に配置される他のセパレータとは、その周縁部において互いに直接溶着した接合部7c（図中、格子模様で表示）を有している。すなわち、セパレータ7と、その下側に配置されたセパレータとは、周縁部で互いに直接溶着されて袋状となっており、その内部に正極5を収容している。

## 【0022】

セパレータ7は、正極5の本体部5a全面を覆う主体部7a（すなわち、正極5の本体部5aよりも平面視での面積が大きな主体部7a）と、主体部7aから突出し、正極5の集電タブ部5bの、本体部5aとの境界部を少なくとも含む部分を覆う張り出し部7bとを有している。そして、セパレータ7の主体部7aの周縁部の少なくとも一部に、正極5の両面に配置された2枚のセパレータ（セパレータ7と、正極5の下側に配置されたセパレータ）同士を互いに直接溶着した接合部7cを設けている。

10

## 【0023】

セパレータ7には、任意の方向Aにおける100%での熱収縮率Caが1～20%であり、かつ方向Aに直交する方向Bにおける100%での熱収縮率をCb（%）としたとき、熱収縮率Caと熱収縮率Cbとの比Ca/Cbが、1.5以上、好ましくは2以上である熱可塑性樹脂製の微多孔膜を使用する。なお、セパレータ（セパレータを構成する微多孔膜）の熱収縮率Cbは、0～10%であることが好ましい。

## 【0024】

20

なお、本明細書でいうセパレータ（セパレータを構成する微多孔膜）の熱収縮率CaおよびCbは、100%の恒温槽にセパレータを1時間投入し、その前後でのセパレータの寸法を投影機で測定し、下記式により算出する。

$$\text{熱収縮率（\%）} = 100 \times (\text{投入前寸法} - \text{投入後寸法}) / (\text{投入前寸法})$$

## 【0025】

前記の通り、微多孔膜は、通常、延伸工程を経て製造されるが、一般には、その製造方向（MD方向）におけるひずみが、製造方向に直交する方向（TD方向）に比べて大きくなる。そのため、こうした微多孔膜では、熱収縮率に異方性があり、MD方向に相当する方向の熱収縮率が大い一方で、TD方向では熱収縮率が小さくなる。すなわち、通常、微多孔膜に係る前記方向AはMD方向に相当し、前記方向BはTD方向に相当する。

30

## 【0026】

図4では、セパレータ7を構成する微多孔膜における前記方向Aを点線の矢印で、前記方向Bを実線の矢印で示しているが、この図4に示すように、本発明の電池では、正極5の両面に存在するセパレータ7を、前記方向Bが、正極5の集電タブ部5bが本体部5aから突出する方向（図中横方向）に略平行（平行を含む。以下同じ。）となるように配置する。

## 【0027】

図4にも示している通り、本発明の電池では、正極5の両面に配置される2枚のセパレータ7は、主体部7aの周縁部の少なくとも一部を接合部7cとしているが、張り出し部7bの周縁部のうち、少なくとも正極5の集電タブ部5bが突出する部分は、接合部とすることができない。そのため、例えば、セパレータ7の熱収縮率が大い方向（前記方向A）が、正極5の集電タブ部5bが本体部5aから突出する方向に略平行となるようにセパレータ7を配置した場合には、電池内が高温となった際に、張り出し部7bにおいて大きな収縮が生じ、正極5の集電タブ部5bにおける本体部5aとの境界部近傍（すなわち、正極5と隣接する負極の近傍）が露出し、かかる部分が負極と接して短絡が生じる虞がある。

40

## 【0028】

しかしながら、セパレータ7における前記方向Bを、正極5の集電タブ部5bが本体部5aから突出する方向に略平行とした場合には、電池内が高温となった際にも、張り出し部7bにおける収縮が抑制されるため、正極5の集電タブ部5bと負極との接触を防止で

50

き、短絡の発生を抑えることが可能となる。

【 0 0 2 9 】

なお、セパレータ 7 における前記方向 B を、正極の集電タブ部 5 b が本体部 5 a から突出する方向に略平行とした場合、より熱収縮しやすい前記方向 A は、図 4 中点線の矢印で示す方向となるが、かかる方向では、セパレータ 7 の周縁部に形成する接合部 7 c によって高温時の収縮が抑制される。

【 0 0 3 0 】

本発明の電池では、前記の構成を採用することによるこれらの作用によって、高温下においても良好な安全性を確保することができる。

【 0 0 3 1 】

セパレータの接合部 7 c は、2 枚のセパレータの周縁部同士を直接溶着して形成する。例えば、セパレータ間に樹脂で構成された層を別途介在させ、この層と 2 枚のセパレータとを溶着したり、この層の両面に接着剤などを塗布し、この接着剤を介して 2 枚のセパレータと接着したりして接合部を形成した場合には、セパレータの他の部分に比べて接合部の強度が小さくなりやすいため、例えば電池内が高温となってセパレータに収縮が生じた際に、接合部が剥離して正極と負極とが直接接触する虞がある。

【 0 0 3 2 】

これに対し、本発明の電池では、前記の通り、2 枚のセパレータの周縁部同士を直接溶着して接合部を形成することから、接合部の強度がセパレータ自身の強度とほぼ同等となる。そのため、電池内温度が、セパレータに収縮が生じ得るような高温となっても、接合部の剥離が良好に抑制されて、セパレータの収縮が抑えられ、正極と負極との接触が防止されることから、安全性の高い電池となる。

【 0 0 3 3 】

なお、セパレータの主体部に係る周縁部は、全てが接合部となっていてよいが、例えば、図 4 に示すように、周縁部の一部を、セパレータ同士を溶着せずに非溶着部 7 d、7 d として残してもよい。2 枚のセパレータを溶着して袋状とした後に、その中に正極を收容したり、1 枚のセパレータの上に正極を配置し、その正極の上に更にセパレータを配置して、セパレータの周縁部を溶着して袋状としたセパレータの中に正極を收容したりした場合、セパレータ内に空気が残留することがある。しかし、このような正極を用いて電池を製造する場合、外装ケースと封口ケースとをかしめる際に、前記の残留空気が、非溶着部 7 d、7 d を通じてセパレータ外へ良好に排出されるため、セパレータ内の残留空気による問題（発電時の反応が不均一になって容量が低下するなどの問題）の発生を防止できる。

【 0 0 3 4 】

セパレータの周縁部に非溶着部を設ける場合、電池の生産性の低下を抑える観点から、その個数は 1 ～ 5 個程度とすることが好ましい。また、セパレータの周縁部に非溶着部を設ける場合、セパレータの主体部に係る非溶着部の外縁の長さが、セパレータの主体部に係る外縁の全長さ（張り出し部を除く外縁の全長さ）の 15 ～ 60 % 程度とすることが好ましい。すなわち、セパレータの主体部においては、その外縁の全長さのうちの 40 % 以上（好ましくは 70 % 以上）が接合部であることが好ましく、これにより、セパレータ同士の接合強度を良好に確保することができる。

【 0 0 3 5 】

2 枚のセパレータの周縁部に接合部を形成するとともに、これらのセパレータの間に正極を收容するには、例えば、1 枚のセパレータ上に正極を重ね、更にその上にセパレータを重ねた後、これらのセパレータの周縁部を溶着する方法が採用できる。また、2 枚のセパレータを重ね、これらの周縁部を溶着してセパレータ同士を接合し、その後、これらのセパレータ間に正極を挿入する方法を採用することもできる。

【 0 0 3 6 】

セパレータの周縁部の溶着は、例えば、加熱プレスにより行うことができる。この場合、加熱温度は、セパレータを構成する熱可塑性樹脂の融点よりも高い温度であればよいが

10

20

30

40

50

、例えば、融点より10～50 高い温度で行うことが好ましい。また、加熱プレスの際については、良好に接合部が形成できれば特に制限はないが、通常は、1～10秒程度とする。

【0037】

図1および図2に示した電池では、電極群に係る上下両端の電極（最外部の2つの電極）がいずれも負極であるが、本発明の電池では、図1や図2に示す態様とは異なり、電極群に係る上下両端の電極（最外部の2つの電極）のうち、一方または両方を正極としてもよい。また、電極群の最外部の電極のうち、正極端子を兼ねる電池ケース（例えば外装ケース）に近い側の電極を正極とした場合、この正極は、集電体の両面に正極合剤層を有し、集電タブ部のみで正極端子を兼ねる電池ケース（例えば外装ケース）と接していてもよく、集電体の片面（電池内側となる面）のみに正極合剤層を有し、集電体の露出面が、正極端子を兼ねる電池ケース（例えば外装ケース）の内面と溶接されるか、または溶接されずに直接接触することで、電氣的に接続していてもよい。

10

【0038】

なお、電極群に係る上下両端の電極（最外部の2つの電極）の両方を正極とした場合、負極端子を兼ねる電池ケース（例えば封口ケース）と負極との接続は、各負極の集電タブ部を互いに電氣的に接続し、かつこれらを、負極端子を兼ねる電池ケース（例えば封口ケース）の内面と溶接するか、または溶接せずに直接接触させる方法で行うことができる。

【0039】

また、本発明の電池では、少なくとも両側が負極と対向している正極の両面にはセパレータを配置するが、電極群の最外部に配置される正極、すなわち片側（片面）のみが負極と対向している正極については、その両面にセパレータを配置してもよく（更に、これらの2枚のセパレータに接合部を形成してもよい）、負極と対向する面にのみセパレータを配置しても構わない。更に、電極群に係る最外部の電極の両方を正極とし、これらの正極の両面にセパレータを配置しない場合には、負極端子を兼ねる電池ケースと電極群の最外部の正極との間には、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリイミドなどで形成されたテープなどからなる絶縁シールなどの絶縁体を配置する。

20

【0040】

また、各正極の集電タブ部と正極端子を兼ねる電池ケースとの電氣的接続、および各負極の集電タブ部と負極端子を兼ねる電池ケースとの電氣的接続には、正極や負極とは別体のリード体（金属箔などで構成されたリード体）を介して行ってもよい。

30

【0041】

本発明の電池に係る正極の正極合剤層は、正極活物質、導電助剤、バインダなどを含有する層である。

【0042】

本発明の電池に係る正極活物質としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ などのリチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる（ただし、前記の各リチウム遷移金属複合酸化物において、Mは、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ である。）。これらの正極活物質は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。

40

【0043】

また、正極の導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、鱗片状黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、繊維状炭素などが挙げられる。更に、正極のバインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンラバーなどが挙げられる。

【0044】

正極は、例えば、正極活物質と導電助剤とバインダとを混合して得られる正極合剤を水

50

または有機溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調製し（この場合、バインダは予め水または溶剤に溶解または分散させておき、それを正極活物質などと混合して正極合剤含有ペーストを調製してもよい）、その正極合剤含有ペーストを金属箔、エキスパンドメタル、平織り金網などからなる集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後、加圧成形することによって正極合剤層を形成して作製される。ただし、正極の作製方法は、前記例示の方法のみに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0045】

正極の組成としては、例えば、正極を構成する正極合剤100質量%中、正極活物質を75～90質量%、導電助剤を5～20質量%、バインダを3～15質量%とすることが好ましい。また、正極合剤層の厚みは、例えば、30～200μmであることが好ましい。

10

【0046】

正極の集電体の素材としては、アルミニウムやアルミニウム合金が好ましい。なお、正極の総厚みを小さくし、電池内における正極および負極の積層数を増やすことで正極合剤層と負極合剤層との対向面積を大きくして、電池の負荷特性を高める観点からは、集電体には金属箔を使用することが好ましい。また、集電体の厚みは、例えば、8～20μmであることが好ましい。

【0047】

本発明の電池に係る負極としては、活物質に、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、チタン酸リチウムなどを有する負極が挙げられる。

20

【0048】

負極活物質に用い得るリチウム合金としては、例えば、リチウム-アルミニウム、リチウム-ガリウムなどのリチウムと可逆的に合金化するリチウム合金が挙げられ、リチウム含有量が、例えば1～15原子%であることが好ましい。また、負極活物質に用い得る炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、低結晶性カーボン、コークス、無煙炭などが挙げられる。

【0049】

負極活物質に用い得るチタン酸リチウムとしては、一般式 $Li_xTi_yO_4$ で表され、 $x$ と $y$ がそれぞれ、 $0.8 < x < 1.4$ 、 $1.6 < y < 2.2$ の化学量論数を持つチタン酸リチウムが好ましく、特に $x = 1.33$ 、 $y = 1.67$ の化学量論数を持つチタン酸リチウムが好ましい。前記一般式 $Li_xTi_yO_4$ で表されるチタン酸リチウムは、例えば、酸化チタンとリチウム化合物とを760～1100℃で熱処理することによって得ることができる。前記酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型のいずれも使用可能であり、リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムなどが用いられる。

30

【0050】

負極は、負極活物質がリチウムやリチウム合金の場合は、リチウムやリチウム合金を金属網などの集電体に圧着することで、集電体の表面にリチウムやリチウム合金などからなる負極合剤層を形成して得ることができる。他方、負極活物質として炭素材料やチタン酸リチウムを用いる場合は、例えば、負極活物質としての炭素材料やチタン酸リチウムとバインダ、更には必要に応じて導電助剤を混合して得られる負極合剤を水または有機溶剤に分散させて負極合剤含有ペーストを調製し（この場合、バインダは予め水または溶剤に溶解または分散させておき、それを負極活物質などと混合して負極合剤含有ペーストを調製してもよい）、その負極合剤含有ペーストを金属箔、エキスパンドメタル、平織り金網などからなる集電体に塗布し、乾燥した後、加圧成形することによって負極合剤層（負極合剤層）を形成して負極を作製することができる。ただし、負極の作製方法は、前記例示の方法のみに限られることなく、他の方法によってもよい。

40

【0051】

なお、負極に係るバインダおよび導電助剤としては、正極に用い得るものとして先に例示した各種バインダおよび導電助剤を用いることができる。

50



## 【 0 0 5 2 】

負極活物質に炭素材料を用いる場合の負極の組成としては、例えば、負極を構成する負極合剤 1 0 0 質量 % 中、炭素材料を 8 0 ~ 9 5 質量 %、バインダを 3 ~ 1 5 質量 % とすることが好ましく、また、導電助剤を併用する場合には、導電助剤を 5 ~ 2 0 質量 % とすることが好ましい。他方、負極活物質にチタン酸リチウムを用いる場合の負極の組成としては、例えば、負極を構成する負極合剤 1 0 0 質量 % 中、チタン酸リチウムを 7 5 ~ 9 0 質量 %、バインダを 3 ~ 1 5 質量 % とすることが好ましく、また、導電助剤を併用する場合には、導電助剤を 5 ~ 2 0 質量 % とすることが好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

負極における負極剤層（負極合剤層を含む）の厚みは、例えば、4 0 ~ 2 0 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

10

## 【 0 0 5 4 】

負極の集電体の素材としては、銅や銅合金が好ましい。なお、負極の総厚みを小さくし、電池内における正極および負極の積層数を増やすことで正極合剤層と負極剤層との対向面積を大きくして、電池の負荷特性を高める観点からは、集電体には金属箔を使用することが好ましい。また、集電体の厚みは、例えば、5 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

セパレータには、熱可塑性樹脂製の微多孔膜で構成されたものを使用する。セパレータを構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン - プロピレン共重合体、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィンが好ましく、セパレータ同士を溶着したり、セパレータ間にセパレータの構成樹脂と同種の樹脂を配置して溶着したりする観点からは、その融点、すなわち、J I S K 7 1 2 1 の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が、1 0 0 ~ 1 8 0 のポリオレフィンがより好ましい。

20

## 【 0 0 5 6 】

セパレータを構成する熱可塑性樹脂製の微多孔膜の形態としては、必要な電池特性が得られるだけのイオン伝導度を有していればどのような形態でもよいが、従来から知られている乾式または湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の微多孔膜（電池のセパレータとして汎用されている微多孔フィルム）が好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

セパレータの厚みは、例えば、5 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、また、空孔率は、例えば、3 0 ~ 7 0 % であることが好ましい。

30

## 【 0 0 5 8 】

前記の正極、負極およびセパレータは、図 1 や図 2 に示すように積層して積層型の電極群として使用するが、その際、各正極の集電タブ部が、電極群の平面視で同一方向を向くように配置され、かつ各負極の集電タブ部が、電極群の平面視で同一方向を向くように配置されていることが好ましい。これにより、正極および負極の集電がより容易となる。

## 【 0 0 5 9 】

更に、各正極の集電タブ部と、各負極の集電タブ部とは、電極群の平面視で互いに接触しないように配置されていればよいが、これらの接触をより良好に抑制し、かつ電池の生産をより良好にする観点からは、図 4 に示しているように、各正極の集電タブ部 5 b と各負極の集電タブ部 6 b とは、電極群の平面視で互いに対向する位置に配されていることがより好ましい。

40

## 【 0 0 6 0 】

また、正極、負極およびセパレータを積層して構成した電極群は、図 4 に示すように、その外周を、耐薬品性を有するポリプロピレンなどで構成された結束テープ 9 で結束して、各構成要素（セパレータに包まれた正極、および負極）の位置ずれを抑制することが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

電極群に係る正極および負極は、いずれも複数であり、電極の合計層数は、少なくとも

50

4層であるが、それ以上（5層、6層、7層、8層など）とすることも可能である。ただし、正極および負極の積層数をあまり多くすると、扁平状電池としてのメリットが小さくなる虞があることから、通常は、40層以下とすることが好ましい。

#### 【0062】

電池に係る非水電解液としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状炭酸エステル；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル；1,2-ジメトキシエタン、ジグリム（ジエチレングリコールメチルエーテル）、トリグリム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）、テトラグリム（テトラエチレングリコールジメチルエーテル）、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、テトラヒドロフランなどのエーテル；などの有機溶媒に、電解質（リチウム塩）を0.3～2.0mol/L程度の濃度に溶解させることによって調製した電解液を用いることができる。前記の有機溶媒は、それぞれ1種単独で用いてもよく、2種以上を併用しても構わない。

10

#### 【0063】

前記電解質としては、例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩が挙げられる。

#### 【0064】

本発明の扁平形非水二次電池の平面形状には特に制限は無く、従来から知られている扁平形電池の主流である円形その他、角形（四角形）などの多角形状でもよい。なお、本明細書でいう電池の平面形状としての角形などの多角形には、その角が切り落とされた形状や、角を曲線にした形状も包含される。また、正極および負極の本体部の平面形状は、電池の平面形状に応じた形状とすればよく、略円形としたり、長方形や正方形などの四角形などの多角形とすることもできるが、例えば、略円形とする場合には、対極の集電タブ部が配置される箇所に相当する部分は、対極の集電タブ部との接触を防止するために、図3に示すように切り落とした形状としておくことが好ましい。

20

#### 【0065】

図1や図2では、外装ケースを正極ケースとし、封口ケースを負極ケースとした例を示したが、本発明の電池はこれに限定されず、必要に応じて、外装ケースを負極ケースとし、封口ケースを正極ケースとすることもできる。

30

#### 【0066】

本発明の扁平形非水二次電池は、従来から知られている扁平形非水二次電池と同様の用途に適用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0067】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

#### 【0068】

##### 実施例1

40

##### <正極の作製>

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を、導電助剤としてカーボンブラックを、バインダとしてPVPDFを、それぞれ用いて正極を作製した。まず、 $\text{LiCoO}_2$ ：93部とカーボンブラック：3部とを混合し、得られた混合物とPVPDF：4部を予めN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させておいたバインダ溶液とを混合して正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にアプリケーションにより塗布した。なお、正極合剤含有ペーストの塗布に際しては、塗布部と未塗布部とが5cmおきに連続するように、かつ表面で塗布部とした箇所は、裏面でも塗布部となるようにした。続いて、塗布した正極合剤含有ペーストを乾燥して正極合剤層を形成し、その後、ロールプレスし、所定の大きさに切断して、帯状の正

50

極を得た。なお、この正極は、幅を40mmとし、正極合剤層形成部の厚みを140μmとなるようにした。

【0069】

前記の帯状の正極を、正極合剤層形成部が本体部（円弧の部分の直径15.1mm）とし、正極合剤層未形成部が集電タブ部となるように、図3に示す形状に打ち抜いて、電池用正極を得た。

【0070】

<電池用正極とセパレータとの一体化>

PE製微多孔膜セパレータ（厚み16μm、方向Aにおける熱収縮率Caが4%、方向Bにおける熱収縮率Cbが2%で、 $Ca/Cb=2$ ）を、図4および図5に示す形状（図5中iの長さが5mm、iiの長さが0.8mm）で、方向Bが、張り出し部が主体部から突出する方向に平行となるように切り出した。

【0071】

前記のセパレータを、前記の電池用正極の両面に配置し、図4に示す箇所を加熱プレス（温度170℃、プレス時間2秒）により溶着し、2枚のセパレータに係る主体部の周縁部の一部に接合部を形成して、電池用正極とセパレータとを一体化した。なお、2枚のセパレータに係る接合部の幅は0.3mmとした。また、2枚のセパレータの主体部の外縁のうち、90%の長さ部分を接合部とした。

【0072】

<負極の作製>

負極活物質として黒鉛を、バインダとしてPVDFを、それぞれ用いて負極を作製した。前記黒鉛：94部とPVDF：6部と予めNMPに溶解させておいたバインダ溶液とを混合して、負極合剤含有ペーストを調製した。得られた負極合剤含有ペーストを厚さ10μmの銅箔からなる負極集電体の片面または両面にアプリケーションにより塗布した。なお、負極合剤含有ペーストの塗布に際しては、塗布部と未塗布部とが5cmおきに連続するように、かつ集電体の両面に塗布したものでは、表面で塗布部とした箇所は、裏面でも塗布部となるようにした。続いて、塗布した負極合剤含有ペーストを乾燥して負極合剤層を形成し、その後、ロールプレスし、所定の大きさに切断して、帯状の負極を得た。なお、この負極は、幅を40mmとし、負極合剤層形成部の厚みを、集電体の両面に形成したものでは190μm、集電体の片面に形成したものでは100μmとなるようにした。

【0073】

前記の帯状の負極を、負極合剤層形成部が本体部（円弧の部分の直径16.3mm）とし、負極合剤層未形成部が集電タブ部となるように、正極と同様の形状に打ち抜いて、集電体の片面に負極合剤層を有する電池用負極と、集電体の両面に負極合剤層を有する電池用負極とを得た。なお、集電体の片面の負極合剤層を有する電池用負極の一部については、前記の帯状の負極の集電体の露出面に、厚みが100μmのPETフィルムを貼り付けた後に打ち抜いた。

【0074】

<電池の組み立て>

前記のセパレータと一体化した電池用正極7枚と、集電体の両面に負極合剤層を形成した電池用負極6枚と、集電体の片面に負極合剤層を形成した電池用負極2枚（このうち1枚は、集電体の露出面にPETフィルムを貼り付けたもの）とを用い、集電体の片面に負極合剤層を形成した電池用負極が最外部の電極になるように、電池用正極と電池用負極とを交互に重ねた。そして、各電池用正極の集電タブ部を纏めて溶接し、また、各電池用負極の集電タブ部を纏めて溶接して、電極群を形成した。外装ケース内に前記の電極群を、PETフィルムが外装ケース内面と対向するように入れ、纏められた正極の集電タブ部を外装ケース内面に溶接した。また、封口ケースに絶縁ガasketを装着し、非水電解液（LiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1：2の混合溶媒に、1.2mol/lの濃度で溶解した溶液）200mgを入れた後、電極群を収容した外装ケースを被せ、周囲をかしめて、直径20mm、厚み3.2mmの扁平形非水二

10

20

30

40

50

次電池を得た。なお、前記の扁平形非水二次電池は、電流値 14 mA での放電で、放電容量が 70 mAh となるように設計したものである。

【0075】

#### 実施例 2

PE 製微多孔膜セパレータに、厚み 16 μm で、方向 A における熱収縮率  $C_a$  が 3 %、方向 B における熱収縮率  $C_b$  が 2 % で、 $C_a / C_b = 1.5$  のものを使用した以外は、実施例 1 と同様にして扁平形非水二次電池を作製した。

【0076】

#### 比較例 1

PE 製微多孔膜セパレータに、厚み 16 μm で、方向 A における熱収縮率  $C_a$  が 4 %、方向 B における熱収縮率  $C_b$  が 4 % で、 $C_a / C_b = 1$  のものを使用した以外は、実施例 1 と同様にして扁平形非水二次電池を作製した。

【0077】

#### 比較例 2

実施例 1 と同じ PE 製微多孔膜セパレータを、図 4 および図 5 に示す形状（図 5 中 i の長さが 5 mm、ii の長さが 0.8 mm）で、方向 A が、張り出し部が主体部から突出する方向に平行となるように切り出して用いた以外は、実施例 1 と同様にして扁平形非水二次電池を作製した。

【0078】

実施例 1、2 および比較例 1、2 の扁平形非水二次電池各 10 個について、外部短絡試験を行った。外部短絡試験は、各電池を 24 °C の環境下で、抵抗 100 mΩ で 15 分外部短絡させることにより行い、その後 24 時間放置してから、各電池の開路電圧を測定した。そして、開路電圧が 0 V になっている電池を内部短絡品として、その発生個数を調べた。これらの結果を表 1 に示す。

【0079】

【表 1】

	内部短絡発生個数／全個数
実施例 1	0／10
実施例 2	0／10
比較例 1	2／10
比較例 2	4／10

【0080】

表 1 から明らかなように、セパレータを適切に配置した実施例 1、2 の扁平形非水二次電池は、外部短絡試験によって電池内温度が上昇しても、内部短絡の発生が良好に抑制されており、使用したセパレータ自体の特性や、セパレータの配置が適正でない比較例 1、2 の電池よりも高い安全性を有している。

【0081】

また、実施例 1、2 の電池を外部短絡試験後に分解したところ、セパレータの張り出し部における収縮は認められず、また、セパレータ間の接合部の剥離も生じていなかった。

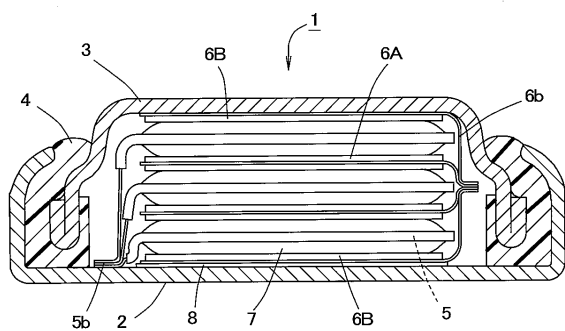
【符号の説明】

【0082】

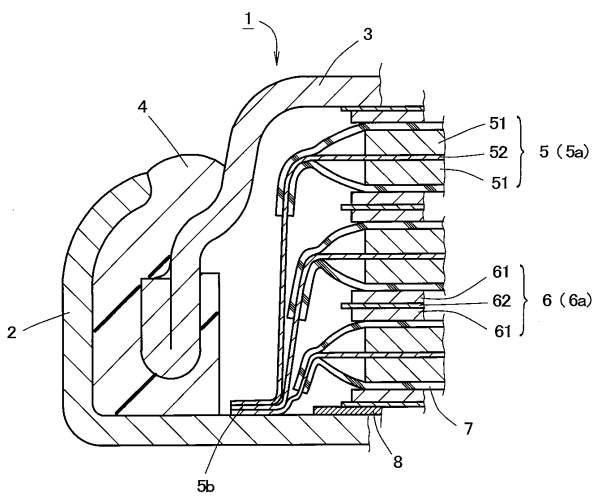
- 1 扁平形非水二次電池
- 2 外装ケース
- 3 封口ケース
- 4 絶縁ガasket
- 5 正極

- 5 a 正極の本体部
- 5 b 正極の集電タブ部
- 6 負極
- 6 a 負極の本体部
- 6 b 負極の集電タブ部
- 7 セパレータ
- 7 a セパレータの主体部
- 7 b セパレータの張り出し部
- 7 c 接合部

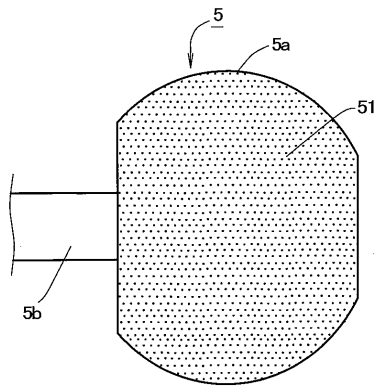
【 図 1 】



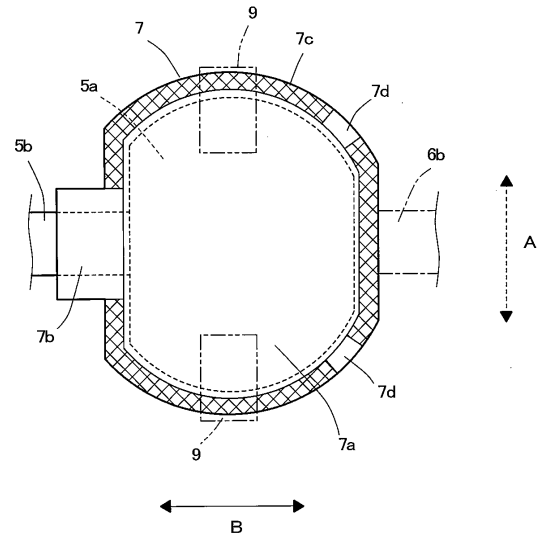
【圖 2】



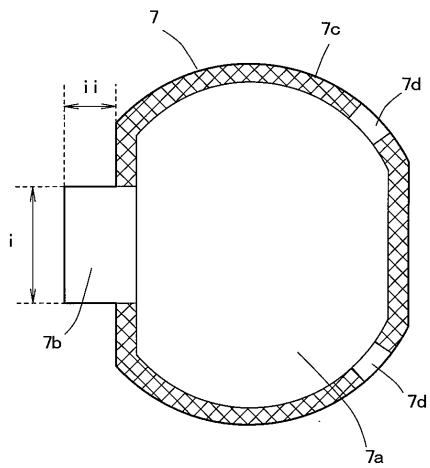
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-084300(JP,A)  
特開2009-138159(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16

H01M 2/18

H01M 2/26

H01M 10/0585