

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3765094号
(P3765094)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006.4.12)

(24) 登録日 平成18年2月3日(2006.2.3)

(51) Int.C1.

F 1

HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40	Z
HO 1 M 4/64	(2006.01)	HO 1 M 4/64	Z
HO 1 M 6/16	(2006.01)	HO 1 M 6/16	Z

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-358331

(22) 出願日

平成8年12月28日(1996.12.28)

(65) 公開番号

特開平10-199574

(43) 公開日

平成10年7月31日(1998.7.31)

審査請求日

平成15年12月24日(2003.12.24)

(73) 特許権者 304021440

株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 寺崎 正直

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

審査官 小川 進

(56) 参考文献 特開平06-231749 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質が導電性基体に保持された電極を備える非水電解液電池において、導電性基体表面に導電性基体よりも高い抵抗値を有する抵抗体層が形成され、前記抵抗体層の抵抗値が $0.1 \sim 100 \text{ } \cdot \text{cm}^2$ であることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】

前記抵抗体層の厚さが $0.001 \sim 0.2 \text{ mm}$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】

前記抵抗体層の比抵抗が $20 \text{ } \text{cm} \sim 1 \text{M } \text{cm}$ であることを特徴とする請求項1もしくは2記載の非水電解液電池。

【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電池に関するもので、釘刺しや電池破壊のような極めて厳しい状況下での安全性の向上を可能とするものである。

【0002】

【従来の技術】

大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題や、エネルギーの有効利用の観点から、電気自動車の実用化や夜間発電エネルギーの貯蔵が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー

一密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池が望まれている。かかる観点から、従来の水溶液系電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有する、電解液に非水溶媒を使用した非水電解液二次電池の実用化が待たれている。

【0003】

非水電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンや、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、酸化バナジウム、硫化モリブデン、酸化モリブデン等、種々のものが検討されている。そして、これらの活物質をアルミニウム、タンタル、ステンレス鋼等の箔材に保持させることにより、正極として用いている。(特開平5-290854号、特開平4-121962号)。

【0004】

非水電解液二次電池の負極活物質としては、従来より様々な物質が検討されてきたが、高エネルギー密度が期待されるものとして、リチウム系の負極が注目を浴び、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを保持させた炭素やリチウムイオンを吸蔵・放出可能な酸化物や硫化物等が検討されている。そして、これら活物質を、ステンレス鋼箔材(特開平5-29021号)、黄銅、燐青銅、アルミニウム青銅の箔材(特開平5-36401号)、銅箔(特開平7-192724号)等に保持させ、負極として用いている。

【0005】

非水電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解質となる金属塩を溶解させたものが用いられている。例えば、リチウム塩に関しては、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃等をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、-ブチロラクトン、スルホン、スルホラン、ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等に溶解させたものが使用されている。

【0006】

図1に、円筒形非水電解液二次電池の構成例を示す。この図において、1は負極端子を兼ねるケース、2は正極板、3は負極板、4はセパレータ、5は正極リード、7は正極端子、8は安全弁、9はPTC素子、10はガスケット、11は絶縁板であり、正極板2とセパレータ4と負極板3とは巻回されてケース内に収納されている。尚、この図では電解液の記載は省略されている。また、この図は円筒形リチウム二次電池のものであるが、角形非水電解液二次電池も本質的に類似の構成である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

非水電解液電池は高エネルギー密度であり、用いられている非水電解液の多くは可燃性である。電池の短絡や誤使用により大電流が流れると、異常な発熱を生じて、発火や電池破裂のおそれがあった。

【0008】

従来、このような現象を防ぐために、電気回路にヒューズやPTC素子を用いて大電流の通電を防止したり、電池容器内圧を下げるための安全弁が用いられたりしていた。また、電池内部での短絡や釘刺し試験のような、電池内での異常な大電流に対しては、シャットダウン機能と呼ばれる、ある特定温度で作動して電池の放電電流を減少させる作用のある特殊なセパレータが用いられていた。

【0009】

釘刺し試験とは日本蓄電池工業会指針「リチウム二次電池の安全性評価基準ガイドラインSBAG1101」や日本乾電池工業会の「カメラ用リチウム電池の安全評価のためのガイドライン」に規定された試験方法であり、電池の破損による最も激しい内部短絡を想定したものである。

【0010】

図2は釘刺し試験の概要を示す図であり、水平に保持された非水電解液二次電池20に、油圧駆動手段やモーター駆動手段を用いて、先端が鋭利に加工された金属製の棒状体(例えば、釘)を突き刺し、その結果生ずる内部短絡にともなう発熱や電池内圧上昇の度合い

10

20

30

40

50

により、電池の安全性を評価しようとするものである。

【0011】

図3は、釘刺し試験により内部短絡が生じた状態を示す模式図である。正極板2と負極板3とセパレータ4とを釘21が貫通することにより、両面に正極活性物質2bを有する正極基体2aと、両面に負極活性物質3bを有する負極基体3aとが釘21を介して電気的に接続され、短絡状態になる。現在、一般に市販されている小形非水電解液二次電池は、このような状況下でも安全性が確保されるよう構成されている。

【0012】

しかしながら、特に電気自動車用のような大形の非水電解液二次電池では、内部短絡が起ると、小形電池とは比較にならないような局所的に極めて異常な大電流が流れるために、従来よりも信頼性の高い安全機構を備えた非水電解液電池の出現が期待されていた。本発明の目的は、そのような要請に答えうる非水電解液電池を提供することである。

10

【0013】

【課題を解決するための手段】

そこで、活性物質が導電性基体に保持された電極を備える非水電解液電池において、導電性基体表面に、導電性基体よりも高い抵抗値を有する抵抗層が形成されていることを特徴とする非水電解液電池の発明により、上記従来の課題を解決するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

シャットダウン機能を有するセパレータは、高温にさらされると溶融破損してシャットダウン機能を喪失してしまう。大容量を有する非水電解液電池の場合、電池の破損が生じたり釘刺し試験を行ったりすると、正極と負極の導電性基体同士が接触して、いわゆる内部短絡状態となり、局所的に大電流が流れ、スパークが発生したり異常温度上昇が生じたりするので、シャットダウン機能を有するセパレータのみでは、完全に短絡電流を低減させることはできなかった。

20

【0015】

これに対して、導電性基体よりも高い抵抗値を有する抵抗層が表面に形成された導電性基体を用いた非水電解液電池とすれば、例え内部短絡等が生じても導電性基体の表面の抵抗層が抵抗になり、大電流が流れることを防止しえるので、大容量の非水電解液電池でも安全性は著しく改善される。

30

【0016】

抵抗層を導電性基体に設けることは電池の内部抵抗を増加させる作用を有しているが、抵抗値は接触部の面積に反比例して変化するために、活性物質からの集電の妨げになることはほとんどない。釘刺し試験や局所的なセパレータの破損による接触面積はわずかであり、極めて大きな抵抗値となるが、導電性基体と活性物質との集電面積（いわゆる作用面積）は極めて大きいために、電池の内部抵抗の増加は極めてわずかである。

【0017】

【実施例】

正極にリチウムコバルト複合酸化物を、負極にリチウムイオンを吸収させた炭素を、非水電解液としてLiPF₆をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの1:1混合溶媒に溶解させたものを使用して、図1に示す円筒形非水電解液電池を構成した。安全弁として直径15mmの金属箔を使用し、電池内の圧力が異常に上昇した場合は、外部に対して内圧を解放するようにした。電池寸法は直径52mm、高さ200mmであり、電池重量は900gである。この電池の平均電圧は3.6V、公称容量は30Ahである。これを基本構成として、各種の正負極基体を用いて電池を構成し、釘刺し試験を行った。

40

【0018】

[実施例1] 正極基体として、両面に抵抗層を設けた0.02mm厚のアルミニウムを使用した。抵抗層は炭素粉末とポリイミド樹脂との混合物を前記基体に塗布することにより形成した。抵抗層の抵抗値としては、0.1、1.0、10.0、20.0、100...cm²になるよう設定した。（本発明品）。このときの抵抗層の厚さは0.001~0.50

0.1 mm の間で変化させた。比較のため、表面に抵抗層を設けていない正極基体（従来品）も準備した。尚、負極基体としては、0.02 mm 厚の銅を用いた。用いたアルミニウム基体の抵抗値は $5.5 \times 10^{-9} \cdot \text{cm}^2$ であり、銅基体の抵抗値は $3.5 \times 10^{-9} \cdot \text{cm}^2$ である。

【0019】

これらの非水電解液電池を完全充電状態とし、室温で釘刺し試験に供した。従来品は、釘刺し後30秒で、安全弁から電解液が噴出し、電池表面温度が370まで上昇した。一方、表面に抵抗層を設けた本発明品は全て、7~12分で最大115まで上昇した程度であり、いずれも電解液の噴出は認められなかった。

【0020】

[実施例2] 負極基体として、両面に抵抗層を設けた0.02 mm 厚の銅を使用した。抵抗層は炭素粉末とポリイミド樹脂との混合物を前記基体に塗布することにより形成した。抵抗層の抵抗値としては、0.1、1.0、10.0、20.0、100 $\cdot \text{cm}^2$ になるよう設定した。（本発明品）。このときの抵抗層の厚さは0.001~0.01 mm であった。比較のため、表面に抵抗層を設けていない負極基体（従来品）も準備した。尚、正極基体としては、0.02 mm 厚のアルミニウムを用いた。用いたアルミニウム基体の抵抗値は $5.5 \times 10^{-9} \cdot \text{cm}^2$ であり、銅基体の抵抗値は $3.5 \times 10^{-9} \cdot \text{cm}^2$ である。

【0021】

これらの非水電解液電池を完全充電状態とし、室温で釘刺し試験に供した。従来品は、釘刺し後29秒で、安全弁から電解液が噴出し、電池温度が380まで上昇した。一方、表面に抵抗層を設けた本発明品は、6~12分で最大116まで上昇した程度であり、いずれも電解液の噴出は認められなかった。

【0022】

[実施例3] 両面に抵抗層を設けた実施例1の正極基体と、両面に抵抗層を設けた実施例2の負極基体とを用いて、非水電解液電池を構成し、同様に釘刺し試験に供した。これらの電池は、いずれも釘刺し後10~17分で最大118に到達した程度で、いずれも安全弁からの電解液の噴出は認められなかった。

【0023】

以上の通り、本発明によれば、釘刺し試験のような過酷な条件においても、極めて安全性の高い非水電解液電池を提供することができる。その理由としては、図4の短絡状態拡大模式図に示すように、正極基体2a表面の抵抗層2c、ないし／及び、負極基体3a表面の抵抗層3cにより、釘21との接触部の抵抗が増大したことにより、短絡時の大電流放電が抑制されたことによると推察される。

【0024】

尚、本発明では、基体表面への抵抗層の形成を、炭素粉末とポリイミド樹脂との混合物を塗布することにより形成したが、これに限らず、電解液や活物質に耐食性のある樹脂が使用可能であり、炭素粉末の代わりに金属粉末を使用したり、あるいは炭素粉末と金属粉末の混合物を使用しても良い。また抵抗層は高抵抗の合金を使用して集電金属とのバイメタル構成（高抵抗合金／導電性基体金属／高抵抗合金）としても良い。

【0025】

抵抗層の厚みについては、製造技術によって最適値が選定される。あまり薄いと極板を渦巻き状にするとき剥離したりひび割れしたりするし、あまり厚いと極板厚みが増大してエネルギー密度が低下してしまう。抵抗層の厚みは正極、負極ともに0.001~0.2 mm が使用可能であるが、試験結果では0.001~0.05 mm が好適である。

【0026】

抵抗層の抵抗値は0.1~100 $\cdot \text{cm}^2$ が使用可能であった。抵抗層の抵抗値はあまり大きすぎると、通常の使用で要求される高率放電性能の低下がもたらされる。電池の用途にもよるが、高率放電が要求されるような電気自動車用では20 $\cdot \text{cm}^2$ 以下が好適であった。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明における抵抗体層の抵抗値は単位面積当たりの抵抗値である。一般に物質の抵抗値は比抵抗で表示される。本発明で使用できる抵抗体の比抵抗は 20 cm ~ 1 M cm という広い範囲の比抵抗を示すものが使用できる。比抵抗の低いものは厚さが厚くてもよく、比抵抗の高いものは薄くする必要があり、抵抗体層の厚さは 0.001 ~ 0.2 mm の範囲で適宜変更可能である。

【0028】

【発明の効果】

以上、述べたように、本発明にかかる非水電解液電池は、活物質を保持する導電性基体表面に導電性基体よりも高い抵抗値を有する抵抗体層が形成されていることを特徴とする。これにより、釘刺し試験のような過酷な条件においても、集電体表面の抵抗層と釘との間の抵抗が増大し、短絡時の大電流放電を抑制することができるので、極めて安全性の改良された非水電解液電池が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】円筒形非水電解液電池の構成を示す図である。

【図 2】釘刺し試験の概要を示す図である。

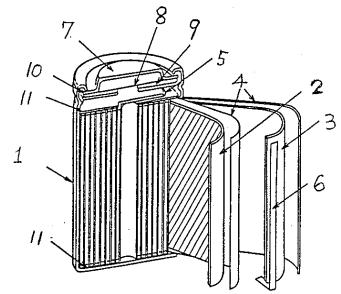
【図 3】釘刺し試験により内部短絡が生じた状態を示す模式図である。

【図 4】短絡状態拡大模式図である。

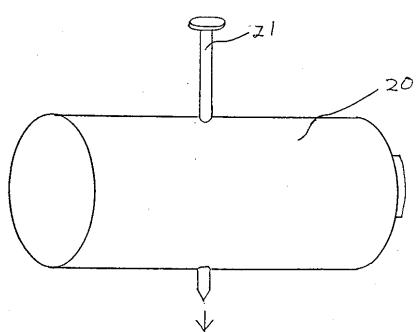
【符号の説明】

1	ケース	20
2	正極板	
2 a	正極基体	
2 b	正極活物質	
2 c	正極基体の抵抗層	
3	負極板	
3 a	負極基体	
3 b	負極活物質	
3 c	負極基体の抵抗層	
4	セパレータ	
2 1	釘	30

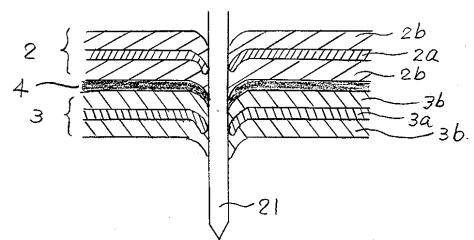
【図1】



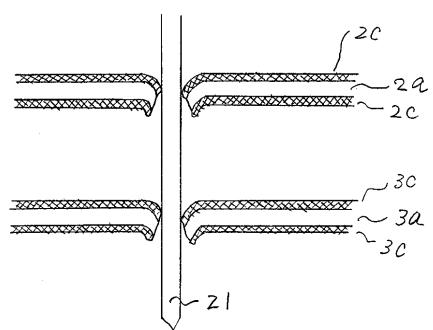
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01M 10/40

H01M 4/64

H01M 6/16