

(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2004-111186

(P2004-111186A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 2/34

H01M 2/16

H01M 10/40

F I

H01M 2/34

H01M 2/16

H01M 10/40

H01M 10/40

A

P

B

Z

テーマコード (参考)

5H021

5H022

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-271233 (P2002-271233)

(22) 出願日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(71) 出願人 596036924

マクセル北陸精器株式会社

富山県婦負郡八尾町福島5丁目88番地

(74) 代理人 100080193

弁理士 杉浦 康昭

(72) 発明者 山道 裕司

富山県婦負郡八尾町福島5丁目88番地

マクセル北陸精器株式会社内

(72) 発明者 森井泉 仁

富山県婦負郡八尾町福島5丁目88番地

マクセル北陸精器株式会社内

(72) 発明者 高島 敏晴

富山県婦負郡八尾町福島5丁目88番地

マクセル北陸精器株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC05 HH02

最終頁に続く

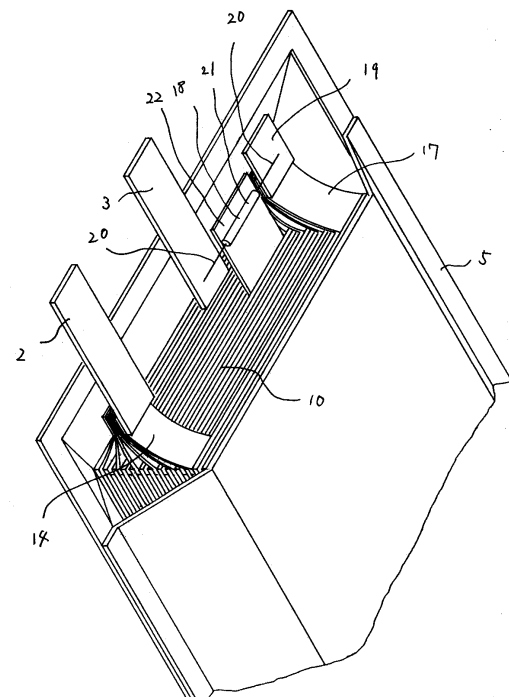
(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】放電容量が、5 A H以上の高放電容量を有する非水二次電池においても、過充電時の内部短絡等による発熱を早期検出して十分に発火を抑えることが可能な非水二次電池を提供しようとするものである。

【解決手段】負極リード支持部19と負極リード端子3とに、定格電流15 A、動作温度が82℃の富士端子工業社製S082J温度ヒューズ21のリード線20がそれぞれスポット溶接されて直列に接続されている。この温度ヒューズ21は、その温度検出部18が、積層電極体10の中間部の負極集電体16の上端から負極活物質塗膜が存在しない状態で温度ヒューズ21の温度検出部18の幅で延出された被検出部22上に接触して設置されている。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体の少なくとも一面に正極活物質含有塗膜を形成してなる正極と、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して積層した電極体を容器内に収納してなる非水二次電池であって、前記セパレータの一部に、このセパレータよりその開孔率が大きい又は機械的強度が小さい第2のセパレータを配設し、この第2のセパレータの近傍に、温度ヒューズを配置し、この温度ヒューズを、前記正極集電体と電氣的に接続された正極リードまたは、前記負極集電体と電氣的に接続された負極リードと、正極または負極リード端子とに電氣的に接続したことを特徴とする非水二次電池。

10

【請求項 2】

前記非水二次電池は、5 A H 以上 50 A H 以下の放電容量を有する請求項 1 記載の非水二次電池。

【請求項 3】

前記非水二次電池は、ポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池である請求項 1 または 2 記載の非水二次電池。

【請求項 4】

正極集電体の少なくとも一面に正極活物質含有塗膜を形成してなる正極と、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して積層した電極体を容器内に収納してなるポリマー固体電解質リチウム二次電池であって、前記正極集電体または、負極集電体の一部に、温度ヒューズに近接して当該集電体の発熱温度が前記温度ヒューズによって検出される被検出部を設けたことを特徴とするポリマー固体電解質リチウム二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水二次電池に係り、特に、5 A H 以上の高放電容量を有する非水二次電池において、過充電時のデントライト等による内部短絡が生じても安全性を確保できる非水二次電池に関するものである。

【0002】

30

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池で代表される非水二次電池は、電解液の主溶媒として有機溶媒を用いる二次電池であり、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度のため、自動車等の車両用電源として利用され始めている。この電池は、正極活物質として活性な LiCoO_2 (コバルト酸リチウム) が使用され、引火性の有機溶媒が使用されるため、発火や爆発に対する安全性が要求され、従来からもこの安全性を確保するため、種々の試みが提案されている。

【0003】

この試みの一つとして、外装缶内に収納され、正極と負極との間にセパレータを介して渦巻状に巻回した積層電極体と、前記外装缶内に収納された非水電解液とを備えた非水二次電池において、積層電極体の巻き芯部に温度ヒューズを配置して、過充電や短絡等による温度上昇に伴う発火を防止した非水二次電池が提案されている。(例えば、特許文献 1 参照)

40

この提案によれば、過充電や短絡等によって、電池が発熱した際、この発熱による温度上昇を、温度ヒューズが検知して電池外部に取り出す電流を切断して、以後の発熱を防止することが可能であるが、放電容量が 5 A H 以上の車両用動力電源として使用する場合には、高電流で使用する場合には、温度の上昇が早く、温度ヒューズが所定温度を検知して、使用電流を遮断しても、発熱を抑制することができず、遂には、発火を生じる事態が発生する問題が生じた。

【0004】

50

【特許文献 1】

特開平 6 - 2 0 3 8 2 7 号 公 報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような問題点を解決しようとするもので、放電容量が、5 A H 以上の高放電容量を有する非水二次電池においても、過充電時の内部短絡等による発熱を早期検出して十分に発火を抑えることが可能な非水二次池を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決するため、種々検討した結果、放電容量が 5 A H 以上の高放電容量を有する非水二次電池においては、過充電時の内部短絡等による電池の発熱に伴う温度上昇を早期に検出して使用電流を早期に遮断し、さらなる温度上昇を抑制してやればよいことを究明した。

【0007】

この究明に基づき検討の結果、本発明による第 1 の発明においては、正極集電体の少なくとも一面に正極活物質含有塗膜を形成してなる正極と、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して積層した電極体を容器内に収納してなる非水二次電池であって、前記セパレータの一部に、このセパレータよりその開孔率が大きい又は機械的強度が小さい第 2 のセパレータを配設し、この第 2 のセパレータの近傍に、温度ヒューズを配置し、この温度ヒューズを、前記正極集電体と電氣的に接続された正極リードまたは、前記負極集電体と電氣的に接続された負極リードと、正極または負極リード端子とに電氣的に接続したことを特徴とする非水二次電池とすることにより、過充電時の内部短絡が発生しやすい第 2 のセパレータを部分的に使用し、このセパレータ部分で過充電時に、早期に内部短絡が発生させ、この内部短絡に伴う温度上昇を、温度ヒューズで検出して、早期に温度上昇を検出できるようにして発火を防止したものである。

【0008】

本発明の第 2 の発明においては、前記非水二次電池は、5 A H 以上 5 0 A H 以下の放電容量を有する非水二次電池に、第 2 のセパレータを使用することによって、車両用電源として好適な非水二次電池において、過充電時の内部短絡に伴う急激な温度上昇による電池の発火を確実に抑制できるようにしたものである。

【0009】

本発明の第 3 の発明においては、前記非水二次電池は、ポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池である非水二次電池とすることにより、上記発火を抑制して、5 A H 以上の車両用電源として、有効に使用可能な電池としたものである。

【0010】

本発明の第 4 の発明においては、正極集電体の少なくとも一面に正極活物質含有塗膜を形成してなる正極と、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して積層した電極体を容器内に収納してなるポリマー固体電解質リチウム二次電池であって、前記正極集電体または、負極集電体の一部に、温度ヒューズに近接して当該集電体の発熱温度が前記温度ヒューズによって検出される被検出部を設けたことを特徴とするポリマー固体電解質リチウム二次電池とすることにより、1 個ないし 2 個以上の正極または負極集電体に形成された被検出部で、温度ヒューズによる温度上昇の検出を早期に行えるようにしたものである。

【0011】

本発明者らの検討によれば、車両用電源などの 5 A H 以上の高放電容量を有する非水二次電池において、前述の公知技術のように、積層電極体の巻き芯部に温度ヒューズを配置した構造にしても、2 A 以上の高電流を流して充電する場合には、部分的に過充電による内部短絡が生じた場合に、その部分で発熱が生じる場合があるがこの発熱に伴い、高電流での使用のため、内部短絡が拡大し、急激な温度上昇を伴い、温度ヒューズで、所定温度を

検出して、使用電流を遮断しても温度上昇に伴う化学反応が継続し、発火現象を抑制できないことを究明した。

【0012】

この究明に基づきさらに検討を進めた結果、部分的な内部短絡に伴う温度上昇を早期に検出して、使用電流を遮断すれば、他の部分への温度上昇の拡大を抑制して、発火を防止できることに着目し、意図的に、内部短絡が生じやすい第2のセパレータを、本来の正極活物質含有塗膜と負極活物質塗膜とを分離する第1のセパレータの一部に配置し、小面積の第2セパレータの部分で、最初に、意図的に、内部短絡を生じさせ、この部分を温度ヒューズで早期に検出できるようにしたものである。

【0013】

この第2セパレータは、前述のように、意図的に第1のセパレータより早期に内部短絡が起き易いように設定する必要があるが、そのためには、第1のセパレータよりも開孔率を大きくするか、機械的強度を弱くして内部短絡が生じ易いようにすればよい。通常、第1セパレータとしては、厚さが10～50μmで、開孔率が30～50%のポリプロピレン製、ポリエチレン製またはエチレンとプロピレンのコポリマー製の微孔性フィルムや不織布等が使用されるが、第2セパレータは、前記のような第1セパレータの開孔率より大きい開孔率のものを使用すれば、第2セパレータ部分での過充電時の内部短絡が生じやすくなり、早期に検知可能となる。この場合、第2セパレータの開孔率は、55%以上あれば十分で、この開孔率が大きくなるにつれ早期検知が容易となるが、余り開孔率が大きすぎると逆にこの部分で簡単に内部短絡を生じ、電池性能を低下させるので、80%以下とするのが望ましい。

10

20

【0014】

また、第2セパレータの内部短絡が生じやすくするには、第1セパレータより機械的強度を低下したものを使用することによっても発揮されるが、この機械的強度は、セパレータの厚みや材質等を適宜選定することによって容易に得ることができる。例えば、厚みについていえば、第2セパレータと第1セパレータの材質が同じであっても、第2セパレータの厚みを第1セパレータの厚みより薄くすると、過充電によって発生し易いLi化合物のデントライト物がセパレータを容易に突き破ることで、容易に内部短絡が起こりやすくなることができ、所期の目的を達成できる。この場合の第2セパレータの厚みは、第1セパレータの4/5以下の厚みとすれば、十分である。

30

【0015】

同様に、同じ厚みであっても、第2セパレータの材質を第1セパレータの材質より機械的強度が弱いものを使用することで、前記デントライトによる内部短絡が第1セパレータより先に第1セパレータで起きるようにすることができる。

【0016】

この場合、第2セパレータの使用面積は、この第2セパレータの近傍に配置される温度ヒューズの温度検出部分の大きさであれば十分である。

【0017】

一方、ポリマー固体電解質リチウムイオン電池では、その構造的長から箔状の正極及び負極集電体を使用し、これらの集電体上に、正極活物質含有塗膜または負極活物質含有塗膜を形成し、セパレータを介して正極活物質塗膜と負極活物質塗膜とが対向するように積層し、正極及び負極集電体の上端に突出させた正極リード及び負極リードをそれぞれ電気的に並列に接続し、これらの正極リード及び負極リードを電池の外部に露出される正極及び負極リード端子に、それぞれ電気的に接続した構造のものが汎用されるが、この場合、正極または負極の集電体の一部を延出させて被検出部を形成し、この被検出部に近接して、温度ヒューズを配置し、熱伝導性のよい集電体からの昇温を容易に検出可能として、内部短絡による昇温を早期に検出することによって、電池の発火を抑制することができる。

40

【0018】

この場合、前述のように、内部短絡が起き易い第2セパレータを使用し、この第2セパレータに対向する集電体に前記被検出部を設けても良いが、第2セパレータを使用せず、前

50

記被検出部を、蓄熱し易い積層電極体の中間部や発熱集電体が接続される正極リードまたは負極リードに近接する部分に配設すれば、容易に、早期に内部短絡による温度上昇を検知し、電池の発火を抑制することができる。

【0019】

被検出部に配置される温度ヒューズは、被検出部に温度ヒューズの温度検出部分が接触していることが好ましいが、必ずしも接触せず、わずかに離隔していてもよい。

【0020】

本発明で使用する温度ヒューズは、60～100 で作動して導通を遮断するものであれば、どのようなものであっても良いが、特に電解質や電解液によって侵されにくいものが好ましく、ポリマー固体電解質リチウムイオン電池においては、富士端子工業株式会社製 F T F - S 1 5 A 等が好適に使用できる。

10

【0021】

温度ヒューズは、前記正極リードと正極リード端子間、または負極リードと負極リード端子間のいずれか一方又は、両方に、電氣的に接続されるが、前述のデントライトの生成は、負極で起こりやすいため、前記被検出部も負極集電体に形成し、この被検出部上に温度ヒューズを配置して負極リードと負極リード端子間に電氣的に接続されるのが推奨される。

【0022】

さらに、本発明においては、放電容量が、5 A H 以上であれば、有効に作用するが余り大きい放電容量の電池では、電極の体積が相当大きくする必要があり、電動車椅子用電源としては、50 A H 以下の放電容量の電池が実用的である。放電容量は、正極及び負極活物質の使用量に応じて大きくすることができる。

20

【0023】

本発明で言う放電容量とは、所定電流で充電して満充電させた後、所定電流で放電して終止電圧に達するまでの時間と放電時の所定電流とを乗じた値をいう。

【0024】

また、本発明で言う非水二次電池としては、有機溶媒を使用するものを言うが、特に、正極活物質として、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル酸化物を、また、負極活物質として、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブできる黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類を、さらに、電解質として有機溶媒系の液状電解質、ゲル状電解質、固体電解質を使用するものが好ましい。

30

【0025】

電解質としては、特開 2001-176555 号に記載されているように、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等の溶質を溶解し、エポキシ樹脂とその架橋材、ポリイソシアネート化合物又はウレタンプレポリマーとその架橋材、アクリル系モノマーとラジカル重合開始剤、エポキシ基含有ラジカル共重合ポリマーとカチオン重合開始剤等を混合したものが好適であり、これらを、正極及び負極活物質、セパレータに含浸、固化した固体電解質を使用するポリマー固体電解質リチウムイオン電池とした場合、種々の形状を採用でき、電動車椅子用電源等に好適である。

40

【0026】

正極集電体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の電気伝導性及び熱伝導性の良好な材質のものが使用でき、5～60 μm 厚のアルミニウム箔が好適で、この集電体の少なくとも片面に、前記正極活物質と鱗状黒鉛やカーボンブラック等の導電助剤とポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のバインダーを溶剤でペースト状にして塗布、乾燥して30～300 μm 厚の正極活物質含有塗膜を形成したものを使用できる。

【0027】

50

負極集電体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の電気伝導性及び熱伝導性の良好な材質のものが使用でき、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 厚の銅箔が好適で、この集電体の少なくとも片面に、前記負極活物質とポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のバインダーを溶剤でペースト状にして塗布、乾燥して $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 厚の負極活物質含有塗膜を形成したものを使用できる。

【0028】

本発明では、正極集電体上に正極活物質含有塗膜を有する正極と負極集電体上に負極活物質含有塗膜を有する負極とを、第1のセパレータを介して積層した構造とする必要があるが、この積層構造は、シート状の正極とセパレータと負極を短冊状に積層する構造に限らず、渦巻状に巻回した構造であっても良い。

10

【0029】

また、本発明においては、釘を刺して意図的に内部短絡を生じさせても電池の発火を抑制できる構造とすることもできる。この構造としては、正極集電体の表面に、正極活物質含有塗膜を形成した正極と負極集電体の表面に、負極活物質含有塗膜を形成した負極を積層した積層電極体の最外層に、前記正極集電体と電氣的に接続され、少なくとも最外層の正極活物質含有塗膜を被覆し得る正極電極と、前記負極集電体と電氣的に接続され、少なくとも最外層の負極活物質含有塗膜を被覆し得る負極電極とを開孔率が小さく絶縁性のよい第3セパレータを介して積層してなり、前記正極電極と負極電極のそれぞれの体積を、放電容量1A当たり $150 \sim 2500 \text{ mm}^3$ とする構造を採用することができる。

【0030】

20

前記積層電極体、正極電極、負極電極、第3セパレータ等からなる電池ユニットを収納する容器は、ステンレス、ニッケル、アルミニウム等からなる缶を使用できるが、アルミニウム箔の両面をプラスチック絶縁シートでラミネートした袋状物を使用した場合には、軽量化が可能となり、好ましい。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下本発明の非水二次電池の1種であるポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池について、図面を参照しながら説明する。

【0032】

(実施例1)

30

図1、図2、は、本発明の一実施例であるポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池の表面の外装部分を取り除いて切り欠いた平面図及び図1の上方から見た斜視図を示し、このポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池は、アルミニウム箔の両面をプラスチックフィルムでラミネートされた幅 15 cm 、長さ 25 cm 、厚み 0.44 cm の長方形袋状の可撓性の収納容器1に、後述する電池ユニットが収納され、上部に正極リード端子2と負極リード端子3が露出された状態で密封されている。

【0033】

このポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池は、表面外装部分の断面を示す図3から明らかなように、 $40 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔4を $25 \mu\text{m}$ 厚のナイロン樹脂シートからなる外装絶縁シート5と $30 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンからなる内装絶縁シート6とでラミネートされた可撓性の収納容器1内に、 0.3 mm 厚、電極体積が 7134 mm^3 の銅板からなる負極電極7と同一厚み及び電極体積を有するアルミニウム板からなる正極電極8を、後述する第1セパレータ9を介して8層積層された積層電極体10と共にその最外周上に、 $25 \mu\text{m}$ 厚みの開孔のほとんどないポリエチレンテレフタレートフィルムからなる第3セパレータ11を介して積層して固体電解質(図示せず)と共に密封された構造となっている。

40

【0034】

後述する積層電極体10の各正極12の正極集電体13と正極電極8とは、図1及び図2上の上端で正極集電体13から延設された $15 \mu\text{m}$ 厚みのアルミニウム箔及び正極電極8から延設された 0.3 mm 厚みのアルミニウム板からなる正極リード14によって並

50

列に電氣的に接続されて0.1mm厚のアルミニウム板からなる正極リード端子2上で溶着して電氣的に接続され、この溶着部分を、負極との短絡を防止するため、ポリイミドからなる絶縁テープ(図示せず)で巻回されて保護されている。また、0.1mm厚のニッケル板からなる負極リード端子3は、積層電極体10の各負極15の10μm厚みの銅箔からなる負極集電体16と負極電極7とが、図1及び図2上の上端で、負極集電体16から延設された銅箔及び負極電極7から延設された0.3mm厚みの銅板からなる負極リード17が負極リード支持部19上で電氣的に並列に接続されており、負極リード支持部19と負極リード端子3とに、定格電流15A、動作温度が82℃の富士端子工業社製S082J温度ヒューズ21のリード線20がそれぞれスポット溶接されて直列に接続されている。この温度ヒューズ21は、その温度検出部18が、積層電極体10の中間部の負極集電体16の上端から負極活物質塗膜が存在しない状態で、温度ヒューズ21の温度検出部18の幅で延出された被検出部22上に接触して設置されている。

10

【0035】

正極12は、図4に分解斜視図で示すように、15μm厚み、縦長さ、202mm、横幅、113mmのアルミニウム箔からなる正極集電体13の両面全面に、下記組成の正極活物質含有塗膜23が約74μm厚みで形成され、負極15は、10μm厚、縦長さ、205mm、横幅、116mmの銅箔からなる負極集電体16の両面全面に、下記組成の負極活物質含有塗膜24が約69μm厚みで形成され、これらの正極12と負極15が、25μm厚、縦長さ、210mm、横幅、121mmのポリプロピレン-ポリエチレン-ポリプロピレンの3層構造(開孔率41%)の第1セパレータ9を介して積層され、これら正極活物質含有塗膜23、負極活物質含有塗膜24及び第1セパレータ9に下記組成の固体電解質が含浸、固化されて1対の電極体が構成されている。これらの電極体の8対が積層されて積層電極体10が構成されている。

20

【0036】

また、積層電極体10のほぼ中間層の負極集電体16の上端に配設された被検出部22に近接する第1セパレータ9の上端部に、25μm厚、縦長さ、17mm、横幅、121mmの開孔率62%のポリブチレンテレフタレートフィルムからなる第2セパレータが配設されている。そのため、この第2セパレータ部分で過充電時に内部短絡が起こり易く、発熱しやすい構造となっており、この内部短絡に伴う発熱によってこれに隣接する負極集電体16が昇温し、これを被検出部22に配置された温度ヒューズ21が検出し、この負極集電体16の温度が82℃を超えると負極リード支持部19と負極リード端子3間の電氣的接続が遮断され、通電しなくなる。その結果、過充電時の内部短絡による発熱が抑制され、電池の発火を防止することができる。

30

【0037】

[正極活物質含有塗膜組成]

正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)に導電助剤として鱗状黒鉛を重量比92:4.5の割合で加えて混合し、この混合物とポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液を混合してペーストを形成し、これを正極集電体13に塗布、乾燥する。

【0038】

[負極活物質含有塗膜組成]

負極活物質としての黒鉛系炭素材料(002面の面間距離=3.37Å、C軸方向の結晶子の大きさL_c=950Å、平均粒径10μm、純度99.9%以上の特性を有する炭素材料)を、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してペーストを調整し、このペーストを負極集電体16に塗布、乾燥する。

【0039】

[固体電解質組成]

CH₂=CHCOO{CH₂CH(CH₃)O}₂CH₃ 177.3重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート59.1重量部、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル3.9重量部、ラウリルメルカプタン0.4重量部を反応させて得られるエポ

40

50

キシ基含有ラジカル共重合ポリマー 12 重量部とヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を 1 モル濃度に溶解したエチレンカーボネート / ジエチルカーボネート (1 / 1、重量比) の混合溶媒溶液 88 重量部を混合して液状組成物を調整する。このようにして調整した組成物を、第 1 セパレータ及び第 2 セパレータを含む前記リチウムイオン二次電池用積層電極体、正極電極、第 3 セパレータ、負極電極等のユニットを組み込んだ収納容器に、35 g を注入し、真空含浸を行った後密封し、70 で 30 分間過熱してゲル化を行い、ポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池を作製する。

【0040】

なお、上記実施例において、正極 12 の縦長さと横幅は、202 mm 及び 113 mm で、また、負極 15、正極電極 8 及び負極電極 7 の縦長さと横幅は、それぞれ、205 mm 及び 116 mm のものが使用された。この電池の放電容量は、10 A で充電し、4.2 V に達した後は、4.2 V の電圧で、2 時間充電を行って満充電とし、その後、2 A で 3.0 V に達するまで放電を行った結果、5 時間を要したので、10 A H であった。

【0041】

このようにして作製した電池 20 個について、10 A の電流を流し、過充電試験を実施し、発火の有無を調べた結果、温度ヒューズが途中で作動して、通電が遮断され、わずかに温度上昇が認められたものの、発火は、生じなかった。またこの電池について、釘を差し込み、意図的に内部短絡を生じさせる釘刺し試験を行ったが、発火は、生じなかった。

【0042】

(実施例 2)

上記実施例 1 中、第 2 セパレータの使用を止め、第 1 セパレータのみを使用した以外は、同様にして電池を 20 個製作し、前述の過充電試験を行った。結果、実施例 1 の場合に比べ温度上昇が認められ、80 近傍まで電池の温度上昇が認められたものの発火までは至らなかった。

【0043】

(実施例 3)

図 5 に示すように、ステンレス製の円筒形の外装缶 26 に、実施例 1 で使用した材料組成と同一のもので製作された正極 12 と負極 15 を、実施例 1 で使用した第 1 セパレータと同一材質の第 1 セパレータ 9 を介して巻回した積層電極体 10 と、メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比 2 : 1 で混合した混合溶媒に、LiPF₆ を 1.2 モル / l で溶解した電解液を収納した電池において、その巻き芯部 29 に、実施例 1 で使用した温度ヒューズ 21 を配置し、そのリード線 20 をそれぞれ正極リード端子 2 及び正極 12 の正極集電体 13 と電気的に接続すると共に、温度ヒューズ 21 に近接する第 1 セパレータの最内周の上端部に、温度ヒューズ 21 の温度検出部 18 を取り巻くように、実施例 1 で使用したポリブチレンテレフタレートフィルムからなる第 2 セパレータ 25 を配設して電池を作製した。この電池の放電容量は、10 A H であった。この電池を 20 個製作し、2 A の充電電流を流して過充電試験を行った。結果、通電が遮断され、わずかに温度上昇が認められたものの、発火するものは皆無であった。

【0044】

なお、図 5 中、28 は、積層電極体 10 と外装缶 26 とを電気的に絶縁する絶縁体で、30 は、負極集電体 13 と電気的に接続された外装缶 26 と正極リード端子 2 とを電気的に絶縁する絶縁ガasket である。

【0045】

(比較例)

実施例 3 の電池において、第 2 セパレータを使用しなかった以外同様にして電池を作製し、過充電試験を行った。結果、20 個の試験電池の内、10 個は、発火が生じ、残りの 10 個についても温度ヒューズが作動して通電が遮断されたものの 80 程度に電池の温度が昇温しており、発火寸前であった。

【0046】

【発明の効果】

本発明の第1の発明である、第1セパレータの一部に、このセパレータよりその開孔率が大きい又は機械的強度が小さい第2のセパレータを配設し、この第2セパレータの近傍に、温度ヒューズを配置し、この温度ヒューズを、前記正極集電体と電氣的に接続された正極リードまたは、前記負極集電体と電氣的に接続された負極リードと正極または負極リード端子とに電氣的に接続したので、放電容量が5 A H以上の高放電容量の電池においても、過充電時の部分的な内部短絡に伴う温度上昇を早期に検出して、使用電流を遮断して他の部分への温度上昇の拡大を抑制し、電池の発火を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池の表面の外装部分上部の一部を取り除いて切り欠いた平面図である。

10

【図2】図1の上方から見た斜視図である。

【図3】図1で示すポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池の表面外装部分の断面図である。

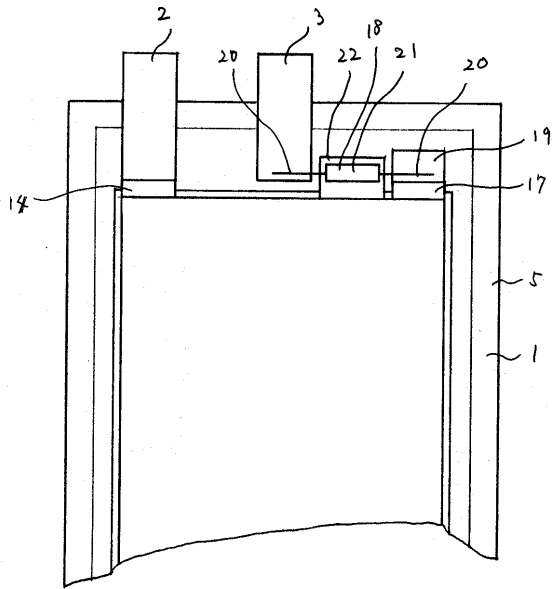
【図4】図2で示すポリマー固体電解質リチウムイオン二次電池の積層電極体の中間層部分の分解斜視図である。

【図5】本発明による実施例3の液体電解質リチウムイオン二次電池の断面図である。

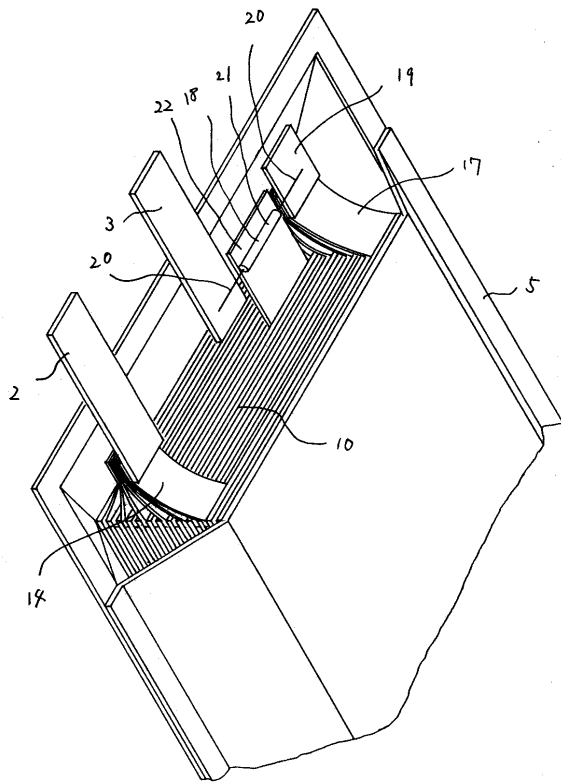
【符号の説明】

- | | | |
|----|-----------|----|
| 1 | 収納容器 | |
| 2 | 正極リード端子 | |
| 3 | 負極リード端子 | 20 |
| 7 | 負極電極 | |
| 8 | 正極電極 | |
| 9 | 第1セパレータ | |
| 10 | 積層電極体 | |
| 11 | 第3セパレータ | |
| 12 | 正極 | |
| 13 | 正極集電体 | |
| 14 | 正極リード | |
| 15 | 負極 | |
| 16 | 負極集電体 | 30 |
| 17 | 負極リード | |
| 18 | 温度検出部 | |
| 19 | 負極リード支持部 | |
| 20 | リード線 | |
| 21 | 温度ヒューズ | |
| 22 | 被検出部 | |
| 23 | 正極活物質含有塗膜 | |
| 24 | 負極活物質含有塗膜 | |
| 25 | 第2セパレータ | |
| 26 | 外装缶 | 40 |
| 28 | 絶縁体 | |
| 29 | 巻き芯部 | |
| 30 | 絶縁ガスケット | |

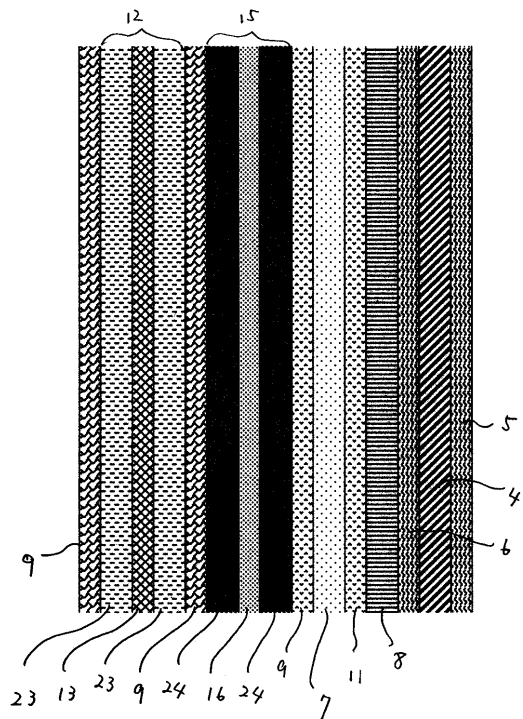
【図 1】



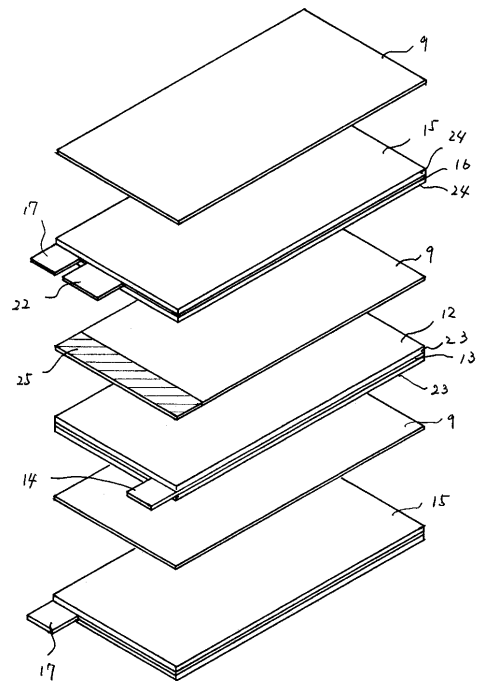
【図 2】



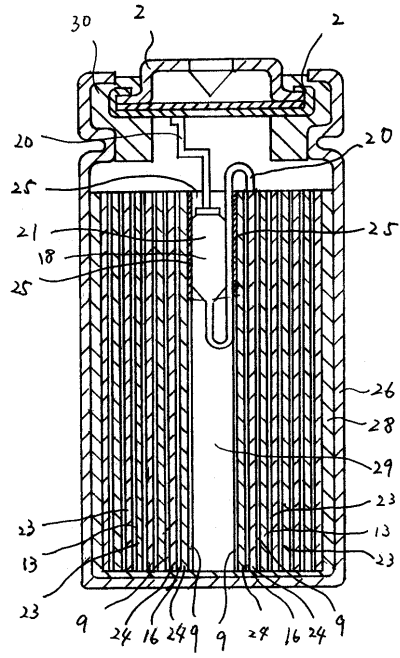
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H022 AA09 KK01

5H029 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM07 AM16 BJ02 BJ14 BJ27 DJ04
DJ05 DJ12 HJ09 HJ19