

(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2007-200795

(P2007-200795A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/02 (2006.01)	H01M 4/02 C	5H029
H01M 10/40 (2006.01)	H01M 10/40 Z	5H050
	H01M 4/02 D	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-20268 (P2006-20268)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成18年1月30日 (2006.1.30)		松下電器産業株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100097445
			弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	畑中 剛
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	藤田 秀明
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		最終頁に続く	

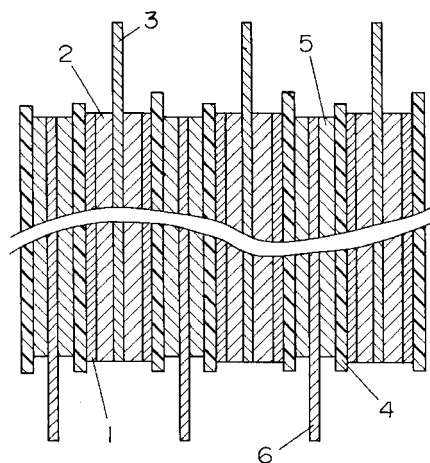
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池を使用中に内部短絡が発生しても発煙に至らない高い安全性を有し、さらに出力特性だけでなく入力特性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、負極集電体上に負極合剤層を形成した帯状の負極と正極集電体上に正極合剤層を形成した帯状の正極とセパレーターとからなる極板群と、電解液とを金属製ケースあるいは金属ラミネートの外装に挿入してなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極合剤層の多孔度が35%から55%の範囲にあって、前記正極合剤層、前記負極合剤層および前記セパレーターの少なくともいずれかに耐熱性多孔層が形成されていることを特徴とし、耐熱性多孔層により短絡部の拡大を抑制することが可能となるとともに、入出力特性の向上を図ることができる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体上に負極合剤層を形成した帯状の負極と正極集電体上に正極合剤層を形成した帯状の正極とセパレーターとからなる極板群と、電解液とを金属製ケースあるいは金属ラミネートの外装に挿入してなるリチウムイオン二次電池であって、
前記正極合剤層の多孔度が 35 % から 55 % の範囲にあって、
前記正極合剤層、前記負極合剤層および前記セパレーターの少なくともいずれかに耐熱性多孔層が形成されているリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記耐熱性多孔層が負極合剤層に形成されている請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。 10

【請求項 3】

前記負極集電体に形成される負極合剤層の多孔度が 35 % から 50 % である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記耐熱性多孔層が負極合剤層表面全体に形成されている請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記耐熱性多孔層の厚みが 3 μm 以上 40 μm 以下である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。 20

【請求項 6】

前記耐熱性多孔層が無機酸化物フィラーを主材とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高出力型リチウムイオン二次電池に関し、内部短絡時の安全性を向上しうる電極構造に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度の高い蓄電池として、各種ポータブル機器の主電源として用いられている。特に近年では、電極構造や集電構造の工夫によりハイブリッド電気自動車（HEV）への展開が期待されている。これらリチウムイオン二次電池は、合剤層と集電体からなる帯状の正負極と、これら極板を電氣的に絶縁しつつ電解液を保持する役目を持つセパレーターを捲回して、電極群が構成される。ここでセパレーターには主にポリエチレンからなる厚み数十 μm の微多孔性薄膜シートが使われる。 30

【0003】

リチウムイオン二次電池を高出力用途へ展開させる工夫として、ポータブル機器用途の場合より正負極の厚みを小さくかつ面積を大きくしている。また正負極とも合剤層が存在しない集電体の露出部を長辺側の少なくとも一端に連続して設け、これら正負極の集電体の露出部を電極群の上下端に位置するようにし、双方の集電体の露出部に集合溶接するが採られる。帯状の電極に対して万遍なく電子の伝達経路を確保することにより、出力特性を向上することができるというものである。 40

【0004】

このように高出力電池は極板が大面積化されているために、ポータブル機器用のリチウムイオン二次電池に比べて

- 1) 異物混入の危険性が高い、
 - 2) 捲回数が多くなるので極板の僅かな湾曲によって巻きずれが発生する、
- などのことから内部短絡が発生することが考えられる。

【0005】

内部短絡を起こすと短絡電流が流れ、この発熱によって正極活物質の熱分解反応が発生する。この反応によって新たな発熱が生じてセパレーターを溶解し短絡面積が拡大する。このように短絡と発熱を繰り返し電池の内部温度が上昇して、最終的には正極活物質の連鎖的な熱分解に至り、多量のガスが発生することになる。

【0006】

この対策として、電池を構成し初期充放電を行った後、約40の環境下で電池を放置し内部短絡などの不具合が発生する電池を事前に取り除くなどの予防措置。さらには正極や負極の集電体厚みを厚くして電池自身の放熱性を向上させる、また電池が内部短絡を起こしても、発火に至らないような電流遮断機構や電池内部で発生したガスを外部に排出する安全弁などの安全構造が考えられている。

10

【0007】

さらに、HEV用途としては、電池が過充電や過放電状態などの異常な状態に至ることが無いような電池制御システムの構築や、電池自身を物理的な衝撃から守る遮蔽板の設置などが実施されている。

【0008】

またセパレーター上に、アラミド等の耐熱性樹脂からなる多孔膜を形成することも提案されている。このような多孔膜は電池の内部短絡を防止するための安全対策を意図したものである（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平9-208736号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

高出力用途の電池では使用中に内部短絡が発生した場合、もともと電池の内部抵抗が低いことから短絡時に流れる短絡電流が大きくなる。そのため、短絡時の発熱によって活物質の熱分解反応に至り大量のガスを発生する可能性がある。HEV用途の電池では走行中にこのような発煙に至る状況を引き起こした場合にも安全を確保するため、車両室内にガスが流入しないような排煙機構が必要になり、電池システムの大型化や高コスト化につながってしまう。このことから、HEV用電池に求められる基本的な性能、つまり10年以上の長寿命と高い出力特性を犠牲にすることなく、さらには入力特性にも優れる、高安全な電池の開発が産業上非常に重要である。

30

【0010】

上記のような従来提案では電池の内部抵抗が上昇するため、求められる出力特性を得るためには、電池が大型化してしまうという課題があった。

【0011】

さらに、HEV用電池は高い出力特性が求められ、そのために正極合剤の多孔度を高くする設計が取り入れられるが、このような設計では電池内部での電解液の分布が正極側に偏って負極側の電解液が少なくなり、出力に比べ入力特性が小さくなるという課題が存在した。

【0012】

本発明はこれら従来課題を解決するものであり、電池を使用中に内部短絡が発生しても発煙に至らない高い安全性を有し、さらに出力特性だけでなく入力特性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するために本発明は、負極集電体上に負極合剤層を形成した帯状の負極と正極集電体上に正極合剤層を形成した帯状の正極とセパレーターとからなる極板群と、電解液とを金属製ケースあるいは金属ラミネートの外装に挿入してなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極合剤層の多孔度が35%から55%の範囲にあって、前記正極合剤層、前記負極合剤層および前記セパレーターの少なくともいずれかに耐熱性多孔層が形成されていることを特徴とし、耐熱性多孔層により短絡部の拡大を抑制することが可能

50

となるとともに、出入力特性の向上を図ることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、異物混入や巻きずれなどによる内部短絡が発生しても短絡面積の拡大を防ぐことが可能となり、電池が発煙に至ることを回避できるため、リチウムイオン二次電池の信頼性を飛躍的に向上させ、さらに入力特性や出力特性に優れた、H E V用リチウムイオン二次電池を供給することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、負極集電体上に負極合剤層を形成した帯状の負極と正極集電体上に正極合剤層を形成した帯状の正極とセパレーターとからなる極板群と、電解液とを金属製ケースあるいは金属ラミネートの外装に挿入してなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極合剤層の多孔度が35%から55%の範囲にあって、前記正極合剤層、前記負極合剤層および前記セパレーターの少なくともいずれかに耐熱性多孔層が形成されていることを特徴とし、耐熱性多孔層により短絡部の拡大を抑制することが可能となるとともに、出入力特性の向上を図ることができる。

【0016】

ここで、正極合剤層の多孔度が35%から55%の範囲に制限されるのは、本電池がH E V用途などのような高出力特性を求められるからである。つまり電解液を正極にできるだけ保持させることによって、放電中のリチウムイオンの活物質表面への供給を行いやすくすることを目的としている。この多孔度を下回ると出力特性が低下し、高出力用との電池としてはそぐわない。またこの多孔度を上回ると、合剤層自身の強度が弱くなり活物質の脱落によるリーク不良の発生や、正極作製時の歩留まりの低下などをまねき、実際の電池製造にとって好ましくない領域となる。

【0017】

特に耐熱性多孔層を負極合剤層上に形成することで、負極の電解液保持量を増加させることができ、これによって電解液の分布が均一化され入出力のバランスが取れた電池を供給できる。

【0018】

また、高出力特性の観点から負極集電体に形成される負極合剤層の多孔度が35%から50%であることが好ましい。

【0019】

さらに、耐熱性多孔層が負極合剤層表面全体に形成されていることによって、セパレーターを従来よりも薄くすることができ、これが出力特性の向上を図ることができる。セパレーターは通常、ポリプロピレン(P P)とポリエチレン(P E)製の薄膜であり、リチウムイオンがこの薄膜を通り極板間を行き来している。リチウムイオンはセパレーター内の細孔を通して移動するが、これ自体が抵抗となっている。特にH E V用電池の場合はこのセパレーター厚みがポータブル機器用に用いられるリチウムイオン電池に比べて厚く設計されている。これは10年以上の寿命を確保するためである。

【0020】

また、耐熱性多孔層は保液機能も有していることが分かった。H E V用電池の場合、高出力特性を得るために正極の多孔度が35%から55%と非常に高い。対する負極の多孔度は約35%程度であり、この多孔度の差によって相対的に正極側に電解液が多く分布することになる。その結果、負極側に電解液が少ないと電池の入力特性の低下につながる。しかしながら、上記の無機酸化物フィラー層を負極上に設けることで、この層が液を保持し負極側の電解液量を増加することができる。これによって電解液の分布が均一化され入出力のバランスが取れた電池を供給できる。

【0021】

また、H E V用などの高出力用途の電池では多孔層の厚みは3 μ mから40 μ mの範囲であることが好ましい。3 μ mを下回った場合には、電解液の保液効果を十分に発揮でき

10

20

30

40

50

なくなる。一方40 μ mを上回った場合には、多孔層の保液量が多くなり正極の電解液が不足することになり、充放電反応の付近いつかが発生してサイクル寿命が短くなるという問題が顕著化する。

【0022】

さらに、負極合剤層上に形成された耐熱性多孔層が高耐熱性材料である無機酸化物フィラーからなり、異物や巻きずれなどによる内部短絡が発生し短絡電流が流れたとしても、耐熱性の高い無機酸化物が負極合剤上に残るため、樹脂製のセパレーターは溶融しても、無機酸化物フィラーによって短絡部の拡大を抑制することができる。

【0023】

以下、図面を参照しながら説明する。

10

【0024】

図1(a)および(b)は本発明の多孔層を形成させた負極の模式図である。この負極集電体の上に負極合剤層が形成された負極は、電極群構成後の溶接を鑑みて、長辺側の一端に連続して負極集電体の露出部が設けられている。

【0025】

図2は本発明の極板群の縦断面模式図である。正極集電体の上に正極合剤層が形成された正極と上述した負極とが、セパレーターを介して対抗するように捲回されている。すでに述べたように容量規制極である正極に対し負極の面積を大きくするため負極合剤層は正極合剤層の全てと対向するように構成されている。

【0026】

20

従来の電池では内部短絡が発生した場合、セパレーターは短絡電流によって溶融して新たに正極と負極が直接接触することになるが、本発明の電池では負極合剤層上に上述した多孔層を形成することによって、内部短絡が発生しても耐熱性の高い無機酸化物フィラーが残り、短絡面積の拡大を抑制することができる。さらには、負極上に設けられた多孔質層は電解液を保持する能力を有するため、電池内での電解液が均一化されて、入出力特性に優れた電池が供給できる。

【0027】

ここで多孔層は無機酸化物フィラーと、必要に応じ少量のバインダーで形成される。無機酸化物フィラーとしては、アルミナ、チタニアマグネシアなどを選択することができる。またバインダーとしては、正負極双方の電位下で安定な材料、たとえばポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFと略記)やアクリルゴムなどを選択することができる。さらに多孔層の形成方法としては、上述した絶縁性フィラーやバインダーを適量の溶剤を用いて分散した後、コンマコートやダイコートで負極上に塗布する方法が挙げられる。

30

【0028】

電池が内部短絡を起こした場合に発煙にいたる経緯は、まず異物や巻きずれなどによって内部短絡が発生すると短絡電流によって周辺のセパレーターが溶解するとともに、正極活物質の熱分解、場合によっては正極集電体のアルミニウム箔の溶解が起こる。正極活物質が熱分解を起こすと、その反応熱によってさらに広い範囲のセパレーターが溶解し、短絡面積の拡大、短絡部分での発熱、正極活物質の熱分解、と連鎖的に反応が進んでいくと考えられる。このような状況になると、電池内部で電解液の蒸発や正極活物質の熱分解に伴う気化などによってガス発生にいたる。本発明の負極表面に前述の多孔層を形成することによって、短絡面積の拡大を防ぎガス発生にいたる上記の連鎖反応を抑制することができる。

40

【0029】

正極は次のようにして作製する。ニッケル酸リチウムやコバルト酸リチウムなどのリチウム複合酸化物(正極活物質)を、導電材およびバインダーと混練され、正極ペーストとして正極集電体に塗布乾燥され、所定圧に圧延された後、所定寸法に切断されて正極となる。ここで導電材としてはアセチレンブラック(以下、ABと略記)などのカーボンブラックや、黒鉛材料、正極電位下において安定な金属粉末を用いることができる。また、バインダーとしては正極電位下において安定な材料、たとえばPVDFや変性アクリルゴム

50

、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いることができる。さらにはペーストを安定化させる増粘剤として、カルボキシメチルセルロース（以下N、CMCと略記）などのセルロース樹脂を用いても良い。さらに正極集電体としては、正極電位下において安定な材料、一般的にはアルミニウム箔が用いられるが、これには限らない。

【0030】

負極は活物質にリチウムを吸蔵できる材料を用いることができる。具体的には黒鉛、シリサイド、チタン合金材料などから少なくとも一種類を選択することができる。

【0031】

上述した負極活物質はバインダーと混練され、負極ペーストとして負極集電体に塗布乾燥され、所定厚に圧延された後、所定寸法に切断されて負極となる。ここでバインダーとしては、負極電位下において安定な材料、たとえばPVDFやスチレン-ブタジエンゴム共重合体（以下、SBRと略記）などを用いることができる。さらにはペーストを安定化させる増粘剤として、CMCなどのセルロース樹脂を用いても良い。さらに負極集電体としては、負極電位下において安定な材料、一般的には銅箔が用いられるが、これには限らない。

10

【0032】

セパレーターは電解液の保持力を有し、正負極いずれの電位下においても安定な微多孔性フィルムを用いるのが一般的である。具体的にはPP、PE、ポリイミド、ポリアミドなどを用いることができる。

【実施例1】

20

【0033】

以下、本発明の実施例について詳細に述べる。

【0034】

（実施例1）

Li、Ni、Mn、Coの複合酸化物100重量部に対し、PVDFを4重量部、ABを5重量部加え、適量のNMPとともに双腕式錬合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペースト（乾燥によって正極合剤層となる）を15 μ m厚のアルミニウム箔（正極集電体）に塗布乾燥し、長辺方向の一端に連続して5mm幅のアルミニウム箔露出部ができるように作製した。その後総厚が80 μ mとなるように圧延し、幅53mm（合剤層幅48mm）、長さ960mmに切断して正極を作製した。この正極合剤層の多孔度は45%であった。

30

【0035】

人造黒鉛100重量部に対し、SBRを固形分で1重量部、CMCを固形分で1重量部加え、適量の水とともに双腕式錬合機にて攪拌し、負極ペーストを作製した。このペースト（乾燥によって負極合剤層となる）を10 μ m厚の銅箔（負極集電体）に塗布乾燥し、長辺方向の一端に連続して5mm幅の銅箔露出部ができるように作製した。その後双厚が100 μ mになるように圧延し、幅55mm（合剤層幅50mm）、長さ1020mmに切断して負極を作製した。この負極合剤層の多孔度は35%となるように調整した。

【0036】

この負極の表面に、図1に示す多孔層を連続して一体形成した。この多孔層は、平均粒子径0.5 μ mのアルミナ粒子100重量部に対し4重量部のPVDFを加え、適量のN-メチルピロリドン（以下、NMPと略記）とともに双腕式錬合機にて攪拌した後、直径0.2mmのジルコニアビーズを用いてビーズミル分散したペーストを、負極合剤層上に塗布して厚みが3 μ mの無機酸化物フィラー層を形成した。

40

【0037】

前述の正極と負極とを、セパレーター（PP・PE製微多孔性フィルム、20 μ m厚）を介して捲回することにより電極群を得た。

【0038】

この電極群の上端に正極集電端子を、下端に負極集電端子を各々抵抗溶接し、直径18mm、高さ65mmの円筒形有底金属ケースに挿入し、EC：DEC：DMC=20：4

50

0 : 4 0 (体 積 %) の 溶 媒 に L i P F 6 を 1 モ ル / リ ッ ト ル 溶 解 さ せ た 電 解 液 を 加 え た 後、 金 属 缶 の 開 口 部 を 封 口 し、 容 量 1 . 3 A h の リ チ ウ ム イ オ ン 二 次 電 池 を 作 製 し、 実 施 例 1 の 電 池 と し た。

【 0 0 3 9 】

(実 施 例 2)

無 機 酸 化 物 フ ィ ラ ー 層 の 厚 み を 1 0 μ m と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 実 施 例 2 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 0 】

(実 施 例 3)

無 機 酸 化 物 フ ィ ラ ー 層 の 厚 み を 2 5 μ m と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 10
実 施 例 3 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 1 】

(実 施 例 4)

無 機 酸 化 物 フ ィ ラ ー 層 の 厚 み を 4 0 μ m と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を
実 施 例 4 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 2 】

(実 施 例 5)

無 機 酸 化 物 フ ィ ラ ー 層 の 厚 み を 1 . 5 μ m と し た 以 外 は、 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電
池 を 実 施 例 5 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 3 】

20

(実 施 例 6)

無 機 酸 化 物 フ ィ ラ ー 層 の 厚 み を 5 0 μ m と し た 以 外 は、 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池
を 実 施 例 6 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 4 】

(実 施 例 7)

正 極 合 剤 層 の 多 孔 度 を 3 5 % と し た 以 外 は 実 施 例 2 と 同 様 に 電 池 を 作 製 し た 電 池 を 実 施
例 7 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 5 】

(実 施 例 8)

正 極 合 剤 層 の 多 孔 度 を 5 5 % と し た 以 外 は 実 施 例 5 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 実 施 例 8 の 30
電 池 と し た。

【 0 0 4 6 】

(比 較 例 1)

負 極 上 に 無 機 酸 化 物 フ ィ ラ ー 層 を 設 け な か っ た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を
比 較 例 1 の 電 池 と し た。

【 0 0 4 7 】

(比 較 例 2)

正 極 合 剤 層 の 多 孔 度 を 3 0 % と し た 以 外 は 実 施 例 5 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 比 較 例 2 の
電 池 と し た。

【 0 0 4 8 】

40

(比 較 例 3)

正 極 合 剤 層 の 多 孔 度 を 6 0 % と し た 以 外 は 実 施 例 5 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 比 較 例 3 の
電 池 と し た。

【 0 0 4 9 】

(実 施 例 9)

負 極 合 剤 層 の 多 孔 度 を 4 2 . 5 % と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 実 施 例
9 の 電 池 と し た。

【 0 0 5 0 】

(実 施 例 1 0)

負 極 合 剤 層 の 多 孔 度 を 5 0 % と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に 作 製 し た 電 池 を 実 施 例 1 0 50

の電池とした。

【0051】

(実施例11)

負極合剤層の多孔度を30%とした以外は実施例1と同様に作製した電池を実施例11の電池とした。

【0052】

(実施例12)

負極合剤層の多孔度を55%とした以外は実施例1と同様に作製した電池を実施例12の電池とした。

【0053】

(内部短絡試験)

各電池5個を、260mAの電流値で4.2Vまで充電した後に分解し極板群を取り出す。この捲回された極板群の最外周を開き、正極上に幅1mm、長さ5mm、厚さ0.1mmのニッケル製金属片を入れ、再び捲回し元の状態に戻した。この極板群の上記金属片を挿入した部分に外部から圧力をかけることによって、強制的に内部短絡を発生させ、その時の電池挙動を観察した。なお、電池分解や金属片の挿入は、露点-40以下のドライ雰囲気下で行った。また、内部短絡が発生したかどうかは電池電圧を測定し、電圧が低下することによって確認した。

【0054】

(出力試験)

電池の出力特性試験は充電状態(State of Charge: SOC)が60%、環境温度25で行った。中間SOCで試験を行うの理由は、HEV用電池はその制御システムにもよるが、およそSOC60%を中心として使用されるからである。試験条件としては電池をSOC60%にまで充電後25°Cの環境下で10時間以上放置し、1C、2C、5C、10C、20C、30C、40Cの定電流で、初めに1C放電を5s間、次に無負荷状態30s間を経て、放電と同じ電流値で充電を5s間行なった。さらに充電終了後に30s間無負荷として、次に電流値2Cから40Cの順に上記と同様に放電と充電を交互に行なった。ただし放電の下限電圧は2.0Vとして放電中にこの電圧を下回った場合はそこで試験を終了した。また上限電圧は4.3Vとしたが、電流値が20Cを超えるような高負荷では分極が大きく5s間の充電ができない場合がある。そこで充電電流は10Cを最大電流とし、20C以上の放電後は10Cで充電を行い、充電時間を調整することによって放電電気量と同じ電気量を充電した。そして、各電流値で放電中の5s後の電圧を読み取り、電流-電圧特性(I-V特性)図を作製した。I-V特性図の一例を図3に示す。電池の出力特性としてはこのI-V特性図を用いて任意の電圧(V)における電流値(I)を読み取り、その積($V \times I$)がこの電池の出力とした。今回は負荷印加時から5秒後の電圧で出力を測定したが、これは車両の加速や登坂によって5秒程度の出力要求があるからである。この時間はHEV車両側からの要求によって変わることがある。

【0055】

(入力試験)

前記の出力試験と同様の充放電を行い、各電流値で充電中の5s後の電圧を読み取り、電流-電圧特性(I-V特性)図を作製した。I-V特性図の一例を図4に示す。電池の入力特性としてはこのI-V特性図を用いて任意の電圧(V)における電流値(I)を読み取り、その積($V \times I$)をこの電池の入力特性とした。

【0056】

各例の電池の評価結果について、以下に詳述する。

【0057】

まず内部短絡試験の結果を(表1)に示す。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

電池	発煙に至った割合 (%)
実施例 1	0
実施例 2	0
実施例 3	0
実施例 4	0
実施例 5	40
実施例 6	0
実施例 7	0
実施例 8	0
比較例 1	80
比較例 2	0
比較例 3	0

10

図中の数字は発煙に至った電池の割合を示す。無機酸化物フィラー層を設けなかった比較例 1 とでは、内部短絡が発生すると高い確率で発煙にいたる電池があった。一方、無機酸化物フィラー層の厚みが $1.5\ \mu\text{m}$ の実施例 5 の電池では、発煙にいたる確率を抑制することができ、無機酸化物フィラー層を設けた実施例 1 ~ 4、6 ~ 8 および比較例 2、3 の電池では発煙を起こさなくなった。このことから無機酸化物フィラー層の厚みが $3\ \mu\text{m}$ を超えると内部短絡に対する安全性向上の効果が顕著に現れたことがわかる。

20

【0059】

このように、耐熱性の高い無機酸化物フィラー層を負極表面に設けることによって、電池が内部短絡を起こしたとしても、破裂・発火の抑制はいうまでもなく発煙にも至らない、安全性の高いリチウムイオン二次電池を供給できる。

【0060】

次に、出力試験であるが、下限電圧を $3.0\ \text{V}$ とし、各電池の出力を前述の I - V 特性図から求めた。比較例 1 の出力を 100 としたときの実施例 1 ~ 8 および比較例 2、3 の出力特性の相対値を (表 2) に示す。

【0061】

30

【表 2】

電池	出力相対比較
実施例 1	100
実施例 2	99
実施例 3	97
実施例 4	96
実施例 5	100
実施例 6	96
実施例 7	98
実施例 8	100
比較例 1	100
比較例 2	80
比較例 3	105

40

この結果からわかるように、出力特性は正極合剤層の多孔度が一定であれば、無機酸化物フィラー層の厚みが厚くなれば徐々に低下する事がわかる。これは、無機酸化物フィラー層が厚くなると正極と負極間の距離が大きくなり、その距離に見合うだけ電解液抵抗が増加するからである。しかしながら、無機酸化物フィラー層を設けることによる出力特性の低下は僅かであり、この出力低下はセパレーターの薄膜化によって解消できる。またセ

50

パレーターの薄膜化によって一般的に予想される安全性低下やリーク不良の増加などの不具合は、無機酸化物フィラー層を設けることによって解消される。

【 0 0 6 2 】

次に、無機酸化物フィラー層の厚みが一定であれば、正極合剤層の多孔度によって出力特性が変化する。このときの正極合剤層の多孔度としては 3 5 % 以上の範囲が好ましいことが分かる。しかしながら、多孔度が 6 0 % の正極は実験的には作製することが可能であるが、極板強度が非常に弱く取り扱い中に合剤層の脱落が多く発生し、量産を考える上ではありえないと判断した。このことから正極合剤層の多孔度としては 3 5 % から 5 5 % の範囲が有効である。

【 0 0 6 3 】

次に入力特性であるが、上限電圧を 4 . 1 V とした時の各電池の入力を前述の I - V 特性図から求めた。比較例 1 の電池の入力特性を 1 0 0 としたときの実施例 1 ~ 6 の電池の入力特性の相対値を (表 3) に示す。

【 0 0 6 4 】

【 表 3 】

電池	入力相対比較
実施例 1	1 3 0
実施例 2	1 3 0
実施例 3	1 2 6
実施例 4	1 0 9
実施例 5	1 2 0
実施例 6	1 0 0
比較例 1	1 0 0

この結果から分かるように、無機酸化物フィラー層の厚みが 4 0 μm 以下であれば、無機酸化物フィラー層の無い電池に比べ入力特性が向上していくことが分かる。

【 0 0 6 5 】

無機酸化物フィラー層を設けた電池が入力特性に優れる理由は、無機酸化物フィラー層が電解液保持能力を有するためであると考えられる。充電反応においては、リチウムイオンが負極カーボンにインターカレートされる反応が進む。H E V 用などの高出力電池では正極合剤層の多孔度が高く設計されることになるため、電解液は正極側に多く、負極側に少ないという不均一な分布となる。しかし無機酸化物フィラー層を負極表面に設けることによって、この層に電解液が含まれることになり、負極側にも多量の電解液を含むことが可能となる。このことによって、充電反応において負極活物質の近傍へのリチウムイオン供給が容易となって入力特性が向上する。

【 0 0 6 6 】

入力特性に優れる電池は、回生電力の回収能力に優れることから、電力の有効活用を図ることができる。例えば H E V 用途では車の燃費向上に直結するなど、産業上非常に有用な電池であるといえる。

【 0 0 6 7 】

これら入力特性と出力特性および内部短絡時の安全性の結果を考慮し、無機酸化物フィラー層の厚みは 3 μm から 4 0 μm が好ましいと判断した。

【 0 0 6 8 】

次に、負極合剤層の多孔度による電池の入力特性を調査した。その結果を (表 4) に示す。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 4】

電池	入力相対比較
実施例 2	1 3 0
実施例 9	1 3 0
実施例 1 0	1 2 5
実施例 1 1	9 2
実施例 1 2	9 0
比較例 1	1 0 0

10

表 4 は比較例 1 の電池の入力特性を 1 0 0 とした時の実施例 2、9 ~ 1 2 の電池の入力特性を相対値によって示している。この（表 4）から負極合剤層の多孔度は 3 5 % から 5 0 % の範囲にあることが好ましいと分かる。この理由も前述した通り、充電反応においては負極に多くの電解液が存在することが好ましいからであり、多孔度が大きいということはそれだけ多くの電解液を活物質近傍に含むことができるからである。しかし多孔度が 5 0 % を超えた場合は、負極の伝導度が低下してしまうため入力特性が劣化するものと考えられる。またこれらの電池の中で比較例 1 を除く他の電池の内部短絡による安全性は、無機酸化物フィラー層によって確保されていることが確認された。

【0 0 7 0】

以上の結果から、負極合剤層の多孔度は 3 5 % から 5 0 % の範囲にあることが好ましいといえる。

20

【産業上の利用可能性】

【0 0 7 1】

本発明により捲回状および積層状の電極群からなる高出力型リチウムイオン二次電池全般の安全性を高める技術として、その利用可能性および有用性は高い。

【図面の簡単な説明】

【0 0 7 2】

【図 1】（a）本発明の一実施例にかかる負極の断面模式図、（b）本発明の一実施例にかかる負極の上面模式図

【図 2】本発明の一実施例にかかる電極群の断面模式図

30

【図 3】電池の I - V 特性（出力）を示す一例の特性図

【図 4】電池の I - V 特性（入力）を示す一例の特性図

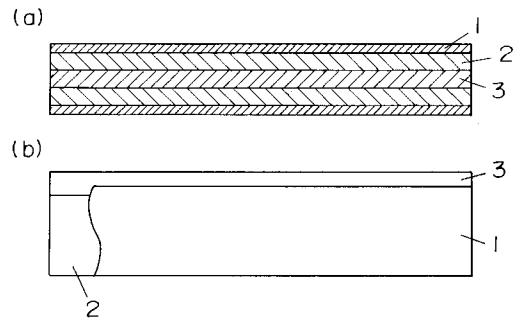
【符号の説明】

【0 0 7 3】

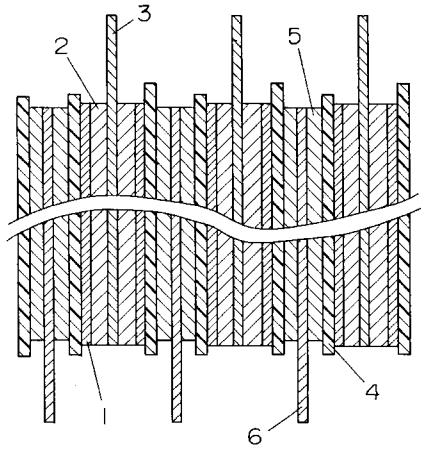
- 1 耐熱性多孔層
- 2 負極活物質層
- 3 負極集電体
- 4 セパレータ
- 5 正極活物質層
- 6 正極集電体

40

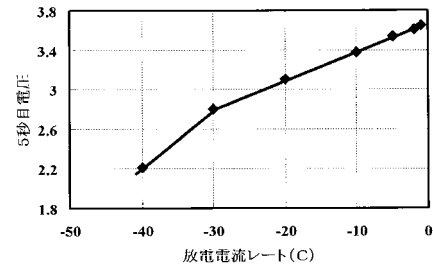
【図 1】



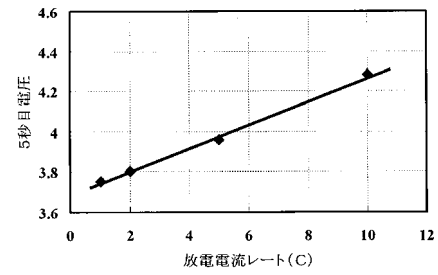
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL02 AL07 AL11 AM03 AM07 BJ13 BJ27
DJ17 HJ04 HJ09
5H050 AA15 BA17 CA08 CB02 CB08 CB11 DA09 DA19 EA12 FA04
FA18 HA04 HA09