

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3677975号
(P3677975)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int.CI.⁷

F 1

H01M 4/62

H01M 4/62

Z

H01M 4/02

H01M 4/02

B

H01M 10/40

H01M 10/40

Z

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-345066

(22) 出願日

平成9年12月15日(1997.12.15)

(65) 公開番号

特開平10-241665

(43) 公開日

平成10年9月11日(1998.9.11)

審査請求日 平成16年6月4日(2004.6.4)

(31) 優先権主張番号

特願平8-347598

(32) 優先日

平成8年12月26日(1996.12.26)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

(73) 特許権者 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(74) 代理人 100113077

弁理士 高橋 省吾

(74) 代理人 100112210

弁理士 稲葉 忠彦

(74) 代理人 100108431

弁理士 村上 加奈子

(74) 代理人 100128060

弁理士 中鶴 一隆

(72) 発明者 塩田 久

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電極及びこれを用いた電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質と、この活物質に接触する電子伝導性材料と、上記活物質および上記電子伝導性材料を結合するバインダーとを具備する活物質層を備えた電極であって、上記電子伝導性材料は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつものであることを特徴とする電極。

【請求項2】

電子伝導性材料は、カーボンとポリエチレンの混合物であることを特徴とする請求項1に記載の電極。

【請求項3】

活物質を具備する活物質層を備えた電極であって、上記活物質は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつ粒子であって、複数の活物質粒子にポリマを絡ませた二次粒子であることを特徴とする電極。

【請求項4】

電子伝導性材料は、導電性材料と、軟化温度が150℃以下の高分子ポリマの混合物であることを特徴とする請求項1に記載の電極。

【請求項5】

請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の電極を正極、負極の少なくともいずれかに用い、上記正極と負極との間にセパレータを備えたことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電極及びこの電極を用いた電池に関するもので、特にリチウムイオン二次電池の安全性を向上させるものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年における電子機器性能の向上にともなって、この電子機器の電源として用いる電池、特に再充電可能な二次電池に対して性能向上が求められてきた。電子機器をより長時間駆動することができ、軽量で持ち運びが容易で、かつ高容量な電池としてリチウムイオン二次電池が注目されている。このリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いという利点の反面、リチウム金属および非水電解液を使用することから安全性に対する十分な対応策が必要になる。10

【0003】

従来、安全に対する対応策として、安全弁により内部圧力の上昇を逃がす、あるいは外部短絡による発熱に応じて抵抗が上昇し電流を遮断するPTC素子を電池に組み込むなどが提案されていた。

【0004】

例えば、特開平4-328278号公報に開示されているように、円筒型電池の正極キャップ部分に安全弁とPTC素子を装着する。しかし、安全弁が動作すると、大気中の水分が電池内部に侵入し、負極に存在するリチウムと反応する恐れがあるため安全弁はなかなか動作しないように設定されるのが通常である。20

【0005】

一方、PTC素子は外部短絡回路を遮断し、動作による弊害もない。このPTC素子は、例えば、短絡によって電池が120℃以上の温度になると動作するように設計することによって、電池の異常時にまず最初に動作する安全部品とすることができる。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

ところが、電池内部で短絡が発生した場合には、PTC素子が動作して外部回路を遮断しても、電池内部の短絡を遮断したことにはならない。このような電池内部における短絡が発生し温度が上昇した時に、正極と負極の間に配置した、ポリエチレンやポリプロピレン製のセパレータが溶融し、この溶融によって、セパレータに含有された非水電解液を押し出したり、封じ込めたりしてセパレータ部分のイオン伝導性が低下し、短絡電流が減衰する機能がセパレータに期待されている。30

【0007】

しかしながら、発熱部分から離れたところのセパレータはかならずしも溶融するとは限らない。このような問題を解決する試みとして、特開平7-161389号公報では、正極活性物質粒子自身がPTC特性を有するものを用いることを提案している。

【0008】

しかしながら、上記PTC特性を有する正極活性物質の抵抗は、使用温度（室温付近）で 10^{-5} S/cm程度であるので、実施例にも開示されているように、PTC特性を有する正極活性物質に導電助剤を添加した電極を形成しなければ電池として機能しない。このよう 40 に、PTC特性をもたない導電助剤が添加されていると、正極活性物質がPTC特性を有していても、導電助剤を経由して短絡電流が流れる。

【0009】

この発明は、上記のような問題を解決を解決し、外部および内部短絡によって発生する発熱を抑制し、安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供すること目的とするものである。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

第1の構成に係る電極は、活性物質と、この活性物質に接触する電子伝導性材料と、上記活性物質および上記電子伝導性材料を結合するバインダーとを具備する活性物質層を備えた電極

であって、上記電子伝導性材料は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつ電極である。

【0011】

第2の構成に係る電極は、第1の構成において、電子伝導性材料は、カーボンとポリエチレンの混合物であるものである。

【0012】

第3の構成に係る電極は、活物質を具備する活物質層を備えた電極であって、上記活物質は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつ粒子であって、複数の活物質粒子にポリマを絡ませた二次粒子である上記活物質は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつ粒子であって、複数の活物質粒子にポリマを絡ませた二次粒子であるものである。

10

【0017】

第4の構成に係る電極は、第1に記載の構成において、電子伝導性材料が、導電性材料と、軟化温度が150以下の高分子ポリマの混合物であるものである。

【0018】

第1の構成に係る電池は、請求項1ないし請求項4いずれかに記載の電極を正極、負極の少なくともいずれかに用い、上記正極と負極との間にセパレータを備えたものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下に、図に従って本発明の実施の形態を説明する。

図1は、本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図である。図において、1は正極で、正極集電体5の上に、正極活物質11と正極活物質に接触する電子伝導性材料12をバインダ14で成形した正極活物質層を形成してなる。2は負極で、銅などの金属からなる負極集電体6の上に、カーボン粒子などの負極活物質7をバインダーで成形した負極活物質層を形成してなる。3はリチウムイオンを含有する電解液を保持したセパレータである。

20

【0020】

本発明は、上記図1に示した構成において、正極活物質11、正極集電体5あるいは正極活物質11と接触する電子伝導性材料12をPTC特性（温度上昇とともに抵抗が増大する特性）を有するものとする。

【0021】

上記図1は、正極1の詳細な構成を示しているが、負極2を同様の構成としてもよい。すなわち、粒子状の負極活物質7に接触する電子伝導性材料をバインダで成形して負極2を形成し、負極活物質7、負極活物質7に接触する電子伝導性材料または負極集電体6をPTC特性を有するものとする。

30

【0022】

図2は、電池の内部短絡状態における動作を説明する模式断面図である。図に示すように、例えば、負極2に金属リチウムがデンドライト状に析出した介在物4が内部短絡を引き起こしたとき、短絡電流51、52が矢印の経路に沿って内部短絡部分に集中して流れる。ここで、短絡電流51は電子伝導性の電流であり、短絡電流52はイオン伝導性の電流である。短絡電流51、52が集中した部分は、ジュール損によって発熱し、温度が上昇する。すなわち、介在物4による短絡部分の近傍の短絡電流51、52が流れる部分の温度が、集中的に上昇するようになる。

40

【0023】

短絡電流51の経路にあたる正極活物質11、電子伝導性材料12あるいは正極集電体5を構成する電子伝導性材料13はPTC特性を有するものであるので、短絡により発熱しても、自律的に短絡電流51を減衰させることができる。

【0024】

通常使用する電流の場合における電池の内部抵抗による電圧損は、電池電圧の1～5%である。短絡が発生した場合、全電圧が内部抵抗部分にかかるとすれば、短絡電流は通常電流の100～20倍流れることが想定される。したがって、PTC機能により短絡部分の

50

内部抵抗が通常の 100 倍以上になれば、短絡電流も通常電流のレベル以下になるものと考えられる。

【0025】

熱暴走は電池を構成する材料によって異なるが、電池温度が 150 以上になるとその可能性が増大すると考えられる。PTC 機能が動作開始する動作温度は、熱暴走を抑制する温度である 150 とするのが望ましく、動作開始から完了までの時間遅れを考慮すると、120 から動作するのが好ましい。

【0026】

上記図 1において、集電体 5、6 または活物質 7、11 または電子伝導性材料 12 の少なくとも 1 つが PTC 特性を有するものであればよい。

10

【0027】

短絡電流の源は、正極 1 および負極 2 の活物質 7、11 であるから、活物質 7、11 自身が PTC 特性を有するものであることが、もっとも効果的である。短絡による温度上昇によって、活物質 7、11 の反応抵抗が上昇し短絡電流が減少する。

【0028】

活物質の反応抵抗とは、活物質内部の電子伝導抵抗、イオン伝導抵抗、活物質 7、11 表面における電荷移動抵抗の総和と考えられる。活物質 11 の電子伝導抵抗はもともと高いものが多く、通常、活物質 11 内部のイオン伝導抵抗、活物質 11 表面における電荷移動抵抗が反応抵抗の主な成分である。本発明の 1 つの構成は、上記反応抵抗が PTC 特性を示すものとするものである。具体的には、活物質粒子表面に PTC 特性を有する電子伝導性粒子を絡ませ、活性部分と PTC 特性を有する非活性部分を形成した二次粒子の活物質 7、11 を形成する。

20

【0029】

また、電子伝導性材料が PTC 特性をもつことも効果的である。通常、正極活物質 11 自体の電子伝導性が低いため、電子伝導性材料 12 を混入し正極活物質 11 と電子伝導性材料 12 が接触するように正極 1 を形成する。電子伝導性材料が PTC 特性をもつことによって短絡電流を減衰することができる。

【0030】

正極集電体 5 が PTC 特性を有するようにするためには、図 1 に示したように例えば金属からなる導電性プレート 15 に PTC 特性を有する電子伝導性材料 13 を接合したものとする。負極集電体 6 も同様にして PTC 特性を有するものとすることができる。なお、導電性プレートとしてはカーボンからなるものを用いてもよい。

30

【0031】

集電体 5、6 のみに PTC 特性を与え、活物質 11、7 をそれぞれバインダ 14 で成形して得られた活物質層の横方向の電子伝導性がよい場合は、短絡時に集電体 5、6 の抵抗が増大しても、上記活物質層が短絡電流のバイパスとなり、充分に短絡電流を減衰できない場合がある。そこで図 3 に説明図を示すように、電極活物質層 20 を電子絶縁体 21 によって複数の領域に分割する。

このような構成をとることにより、短絡電流（図中矢印で示す）の迂回が阻止され、電極集電体 23 の表面に形成された PCT 特性を有する層（PTC 層）22 による PTC 機能の働きにより遮断ゾーン 24 で短絡電流は早期に遮断される。従って、短絡によるエネルギーの放出は少なくてすむため、安全が確保される。

40

なお、活物質層 20 を複数の領域に電子的に絶縁分離するのに、電子絶縁体 21 のかわりに空間を設けてもよく、活物質層 20 を分割する空間もしくは電子絶縁体 21 の大きさおよび配置間隔、電子絶縁体の種類、空間に充填される物質材料については、特に限定を加えない。物質材料については、該電極が用いられる環境、例えばリチウムイオン二次電池の内部であれば、リチウムイオン二次電池で用いられる電子絶縁性の材料物質が好ましいことは明かである。空間もしくは電子絶縁体の大きさは、短絡電流の迂回を遮断するという機能を確保できる範囲内においてできるだけ小さい方がよく、また配置間隔については極力広い方が、電極本来の機能を損なわない点では望ましいことも明かである。

50

これに対し、図4に示したように、集電体のみにPTC特性を与え、活物質をそれぞれバインダで成形して得られた活物質層20を集電体のPTC層22表面全体に一様に形成した比較例による電極構造では、活物質層20の横方向の電子伝導性がよい場合は、何らかの理由で活物質層に短絡が発生した場合、発熱を伴う短絡電流(図中矢印で示す)が流れれる。このとき短絡発生部近傍は温度上昇が大きく、集電体のPTC機能が働き、ここを流れていた短絡電流は減衰する。しかしながら、活物質層20内の電子伝導抵抗が小さい場合、図4に示すようにPTC機能が働いてできた遮断ゾーン24を迂回して短絡電流が流れ続けることになる。このように短絡電流が流れ続けることで、発熱範囲も広がり、その結果遮断ゾーン24も広がり、さらに短絡電流は迂回を余儀なくされる。従って短絡電流の迂回が困難になる範囲のPTC層が働くまで短絡電流は流れ続け、電池の場合、その間に多大なエネルギーが放出されてしまうことになる。

従って、集電体にPTC機能を持たせる場合には、上記活物質層を分割しておくなど活物質層の横方向への電子伝導性を制限しておく必要がある。

【0032】

活物質あるいは上記二次粒子を形成する活物質粒子そのものには、正極活物質11として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 などの粒子、また負極活物質7としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、グラファイト、アセチレンブラックなどのカーボン粒子のようにPTC特性をもたない材料を用いる。

【0033】

また、PTC特性を有する電子伝導性材料または電子伝導性粒子として、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムにSrあるいはPbなどをドープした複合酸化物、ポリエチレンにカーボンブラックを混合した導電性ポリマなどが用いられるが、これらに限られるものではない。

【0034】

上記導電性ポリマのPTC機能は、プラスチックとカーボンブラックなどの導電性材料との混合比で制御される。この導電性ポリマを使用した場合には、短絡による発熱によりプラスチックが融解し、上記二次粒子からなる活物質においては電子伝導経路およびイオン伝導経路の両方を絶つことによって電子伝導抵抗を大きくすることができます。また、電子伝導性材料12、13に適用した場合には、電子伝導経路を絶つことができる。

【0035】

【実施例】

以下に、図1に示した本発明のリチウムイオン二次電池の実施例について詳細に説明する。

実施例1.

(正極の作製)

室温における導電率が5S/cm、動作温度120℃における導電率が5μS/cmのPTC特性を有する電子伝導性物質の微粒子(平均粒子径10μm)10重量部、 LiCoO_2 からなる活物質85重量部、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFと略す)5重量部をN-メチルピロリドン(以下、NMPと略す)に分散することにより調整した正極活物質ペーストを、正極集電体2となる厚さ20μmのアルミニウム箔上にドクターブレード法にて厚さ150μmに塗布して正極活物質膜を形成した。さらに、80℃で乾燥した後、プレスして厚さ100μmの正極活物質層3を形成した正極1を作製した。

上記PTC特性を有する電子伝導性物質として、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムにSr(ストロンチウム)をドープしたもの、チタン酸バリウムにPb(鉛)をドープしたもの、およびグラファイト・ポリエチレン混合物をそれぞれ用いた。

【0036】

(負極の作製)

メソフェーズカーボンマイクロビーズ(以下、MCMBと略す)95重量部、PVDF5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ20μmの銅箔からなる負極集電体上に、ドクターブレード法にて厚さ300μmに塗布して負極活物質薄膜を形

10

20

30

40

50

成した。さらに、80で乾燥後、プレスして厚さ100μmの負極括物質層6を形成した負極4を作製した。

【0037】

(電池の作製)

セパレータ7として用いる多孔性のポリプロピレンシート(ヘキスト製商品名セルガード#2400)の両面にPVDF5重量部溶解したNMP溶液を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に上記製作した正極および負極をセパレータを挟んで対向するようにそれぞれ密着させ、貼り合わせることにより、正極1、セパレータ7および負極4を接合した後、80で乾燥させ、1対の素電池体を形成した。

【0038】

10

上記素電池体を10対重ね、正極及び負極集電体それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポット溶接することによって、上記素電池体を電気的に並列に接続して1つの電池体を形成した。

【0039】

続いて、上記電池体を、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(モル比で1:1)に6フッ化リン酸リチウムを1.0mol/dm³の濃度で溶解させた電解液中に浸した後、アルミラミネートフィルムで作製した袋に熱融着で封入し電池とした。

【0040】

20

作製した電池を、500mAで4.2Vになるまで充電した。充電時における周囲温度は25であった。充電終了後、電池の中心部分に直径2.5mmの鉄釘を刺し、内部短絡状態を模擬した試験を行った。図5は、上記模擬試験における電池電圧および電池温度が時間経過とともに変化する様子を示す図である。図に示されているように、鉄釘を刺した瞬間(時間0)、端子電圧は0Vまで下がるが、時間経過とともに徐々に回復する。この回復は、短絡直後に短絡部分で発生した熱のため、短絡部分近傍のPTC特性をもった電子伝導性粒子が機能し、短絡電流を減衰していったためと考えられる。同図に示した電池温度は、短絡後から上昇し始めるが約5分後にはピークに達し、その後徐々に室温まで下がる。このピーク温度のすれば、測温点と発熱点(短絡部分)が異なるため熱移動に要した時間によるものと考えられる。

【0041】

30

本実施例と比較するため、電子伝導性粒子として人造黒鉛KS-6(ロンザ製)を用い、他は本実施例と同様にして組み立てたPTC機能を有していない電池を作製し、上記と同様、鉄釘を刺す模擬試験を行ったところ、ピーク温度は150を超える電池電圧の回復も認められなかった。

【0042】

実施例2.

(正極の作製)

平均粒子径1μmのLiCoO₂からなる活物質を軟化点120の高密度ポリエチレンを絡めながら平均粒子径50μmの粒子にしたもの85重量部、電子伝導性粒子として人造黒鉛KS-6(ロンザ製)10重量部、バインダーとしてPVDF5重量部をNMPに分散することにより調整した正極活物質ペーストを、正極集電体2となる厚さ20μmのアルミニウム箔上にドクターブレード法にて厚さ150μmに塗布して正極活物質膜を形成した。さらに、80で乾燥した後、プレスして厚さ100μmの正極活物質層3を形成した正極1を作製した。

40

【0043】

(負極の作製)

MCMB95重量部、バインダーとしてPVDF5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ20μmの銅箔からなる負極集電体上に、ドクターブレード法にて厚さ150μmに塗布して負極活物質薄膜を形成した。さらに、80で乾燥後、プレスして厚さ100μmの負極括物質層6を形成した負極4を作製した。

【0044】

50

(電池の作製)

セパレータ7として用いる多孔性のポリプロピレンシート(ヘキスト製商品名セルガード#2400)の両面にPVDF5重量部を溶解したNMP溶液を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に上記製作した正極および負極をセパレータを挟んで対向するようにそれぞれ密着させ、貼り合わせることにより、正極1、セパレータ7および負極4を接合した後、80で乾燥させ、1対の素電池体を形成した。

【0045】

上記素電池体を10対重ね、正極及び負極集電体それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポット溶接することによって、上記素電池体を電気的に並列に接続して1つの電池体を形成した。10

【0046】

続いて、上記電池体を、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(モル比で1:1)に6フッ化リン酸リチウムを1.0mol/dm³の濃度で溶解させた電解液中に浸した後、アルミラミネートフィルムで作製した袋に熱融着で封入し電池とした。

【0047】

作製した電池を、500mAで4.2Vになるまで充電した。充電時における周囲温度は25であった。充電終了後、電池の中心部分に直径2.5mmの鉄釘を刺し、内部短絡状態を模擬した試験を行った。図5と同様、鉄釘を刺した瞬間(時間0)、端子電圧は0Vまで下がるが、時間経過とともに徐々に回復する。この回復は、短絡直後に短絡部分で発生した熱のため、短絡部分近傍の活物質に絡まっている高密度ポリエチレンが軟化膨張し、活物質に至る電子伝導経路を遮断したため、短絡電流を減衰していったものと考えられる。20

【0048】

実施例3.

(正極の作製)

平均粒子径1μmのLiCoO₂からなる活物質85重量部、電子伝導性粒子として人造黒鉛KS-6(ロンザ製)10重量部、バインダーとしてPVDF5重量部をNMPに分散することにより調整した正極活物質ペーストを作製した。次に、厚さ20μmのアルミニウム網上に、室温における導電率が5S/cm、動作温度120における導電率が5μS/cmのPTC特性を有するシート状の導電性ポリマ(厚さ50μm)を張り付けた正極集電体2上に、5mm角の穴を開口率70%であけたスリットを有するマスクをかけ、このマスクの上から上記正極活物質ペーストをドクターブレード法にて厚さ150μmに塗布して複数の領域に分割された正極活物質膜を形成した。さらに、80で乾燥した後、プレスして厚さ100μmの正極活物質層3を形成した正極1を作製した。ここで使用したシート状の導電性ポリマは、ポリエチレン30wt%にカーボンブラック70wt%を混合したものである。30

【0049】

(負極の作製)

MCMB95重量部、バインダーとしてPVDF5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ20μmの銅箔からなる負極集電体上に、ドクターブレード法にて厚さ150μmに塗布して負極活物質薄膜を形成した。さらに、80で乾燥後、プレスして厚さ100μmの負極括物質層6を形成した負極4を作製した。40

【0050】

(電池の作製)

セパレータ7として用いる多孔性のポリプロピレンシート(ヘキスト製商品名セルガード#2400)の両面にPVDF5重量部を溶解したNMP溶液を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に上記製作した正極および負極をセパレータを挟んで対向するようにそれぞれ密着させ、貼り合わせることにより、正極1、セパレータ7および負極4を接合した後、80で乾燥させ、1対の素電池体を形成した。

【0051】

10

20

30

40

50

上記素電池体を10対重ね、正極及び負極集電体それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポット溶接することによって、上記素電池体を電気的に並列に接続して1つの電池体を形成した。

【0052】

続いて、上記電池体を、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（モル比で1:1）に6フッ化リン酸リチウムを 1.0 mol/dm^3 の濃度で溶解させた電解液中に浸した後、アルミラミネートフィルムで作製した袋に熱融着で封入し電池とした。

【0053】

作製した電池を、 500 mA で 4.2 V になるまで充電した。充電時における周囲温度は25であった。充電終了後、電池の中心部分に直径 2.5 mm の鉄釘を刺し、内部短絡状態を模擬した試験を行った。図5と同様の電池温度と電池電圧の変化が観測された。鉄釘を刺した瞬間（時間0）、端子電圧は 0 V まで下がるが、時間経過とともに徐々に回復する。この回復は、短絡直後に短絡部分で発生した熱のため、短絡部分近傍のPTC特性をもった導電性ポリマが機能し、活物質に至る電子伝導経路を遮断したため、短絡電流を減衰していったものと考えられる。10

【0054】

実施例4.

(正極の作製)

平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のLiCoO₂からなる活物質85重量部、電子伝導性粒子として人造黒鉛KS-6（ロンザ製）10重量部、バインダーとしてPVDF5重量部をNMPに分散することにより調整した正極活物質ペーストを作製した。次に、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム網からなる集電体2上に、上記正極活物質ペーストをドクターブレード法にて厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ に塗布して正極活物質膜を形成した。さらに、 80 で乾燥した後、プレスして厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層3を形成した正極1を作製した。20

【0055】

(負極の作製)

MCMBに軟化温度120の高密度ポリエチレンを絡めながら平均粒子径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の粒子としたもの95重量部、バインダーとしてPVDF5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体上に、ドクターブレード法にて厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ に塗布して負極活物質薄膜を形成した。さらに、 80 で乾燥後、プレスして厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の負極括物質層6を形成した負極4を作製した。30

【0056】

(電池の作製)

セパレータ7として用いる多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製商品名セルガード#2400）の両面にPVDF5重量部を溶解したNMP溶液を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に上記製作した正極および負極をセパレータを挟んで対向するようにそれぞれ密着させ、貼り合わせることにより、正極1、セパレータ7および負極4を接合した後、 80 で乾燥させ、1対の素電池体を形成した。

【0057】

上記素電池体を10対重ね、正極及び負極集電体それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポット溶接することによって、上記素電池体を電気的に並列に接続して1つの電池体を形成した。40

【0058】

続いて、上記電池体を、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（モル比で1:1）に6フッ化リン酸リチウムを 1.0 mol/dm^3 の濃度で溶解させた電解液中に浸した後、アルミラミネートフィルムで作製した袋に熱融着で封入し電池とした。

【0059】

作製した電池を、 500 mA で 4.2 V になるまで充電した。充電時における周囲温度は25であった。充電終了後、電池の中心部分に直径 2.5 mm の鉄釘を刺し、内部短絡状態を模擬した試験を行った。図5と同様の電池温度と電池電圧の変化が観測された。鉄50

釘を刺した瞬間（時間0）、端子電圧は0Vまで下がるが、時間経過とともに徐々に回復する。この回復は、短絡直後に短絡部分で発生した熱のため、短絡部分近傍のPTC特性をもった導電性ポリマが機能し、活物質に至る電子伝導経路を遮断したため、短絡電流を減衰していったものと考えられる。

なお、上記各実施例では電池について説明したが、電池に限定されることなく、電気分解用電極、めっき用電極、液晶用電極などにも適用可能であることは言うまでもない。

【0060】

【発明の効果】

以上のように、本発明の電極は、活物質と、この活物質に接触する電子伝導性材料と、上記活物質および上記電子伝導性材料を結合するバインダーとを具備する活物質層を備えた電極であって、上記電子伝導性材料は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつので、電極内部で短絡が発生したとき、短絡電流の経路にあたる上記電子伝導性材料のPTC機能によって、自律的に短絡電流を減衰させることができ、温度上昇を抑制できる。10

【0061】

また、活物質を備えた電極であって、上記活物質は、温度上昇とともに抵抗が増大する特性をもつ粒子であって、複数の活物質粒子にポリマを絡ませた二次粒子であるので、短絡発生時に上記活物質の反応抵抗を大きくし、温度上昇を抑制できる。10

【0062】

また、電子伝導性集電体が、温度上昇と共に抵抗が増大する特性を有し、活物質を含有する電極活物質層が、電子的に絶縁分離された複数の領域で構成されているので、短絡発生時に活物質層が短絡電流のバイパスとなって短絡電流減衰の妨げとなるのを防止できる。20

【0063】

また、電子伝導性材料が、軟化温度が150以下の中分子ポリマであるものであることによって、短絡による発熱によりプラスチックが融解し、活物質においては電子伝導経路およびイオン伝導経路の両方を絶つことによって電子伝導抵抗を大きくすることができ、また、電子伝導性材料に適用した場合には、電子伝導経路を絶つことができる。20

【0064】

また、本発明の電池は、正極または負極に、上記PTC特性を付与した電極を用いることによって、電池内部における短絡発生による温度上昇を抑制する安全性の高い電池とすることができる。30

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図である。

【図2】 電池の内部短絡状態における動作を説明する模式断面図である。

【図3】 一実施の形態による電極の構造および内部短絡状態における動作を説明する図である。

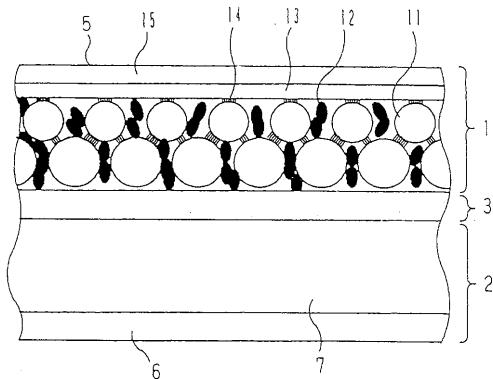
【図4】 比較例による電極の構造および内部短絡状態における動作を説明する図である。

【図5】 本発明の一実施例になるリチウムイオン二次電池の内部短絡模擬試験における電池電圧および電池温度が時間経過とともに変化する様子を示す図である。40

【符号の説明】

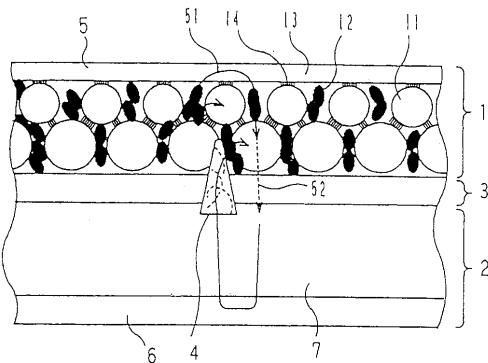
1 正極、2 負極、3 セパレータ、4 介在物、5 正極集電体、6 負極集電体、
7 負極活物質、11 正極活物質、12 および13 電子伝導性材料、14 バインダ
、15 金属、20 電極活物質層、21 電子絶縁体、22 PTC層、23 電極集電体。

【図1】

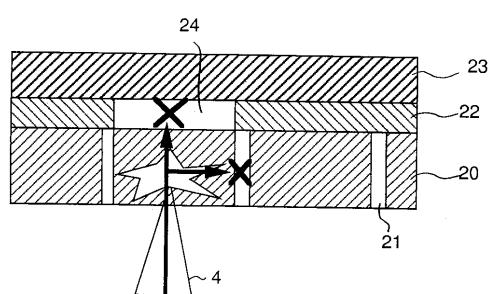


- | | |
|-------------|-----------------|
| 1 : 正極 | 11 : 正極活性物質 |
| 2 : 負極 | 12 : 電子伝導性材料（1） |
| 3 : セパレータ | 13 : 電子伝導性材料（2） |
| 5 : 正極集電体 | 14 : バインダ |
| 6 : 負極集電体 | 15 : 金属 |
| 7 : 負極活性物質層 | |

【図2】

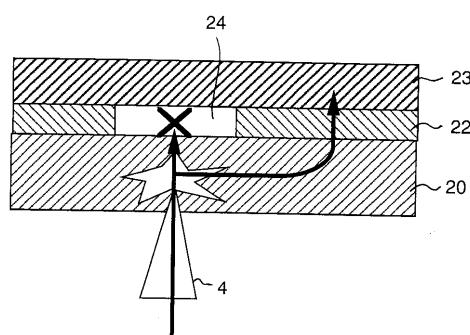


【図3】

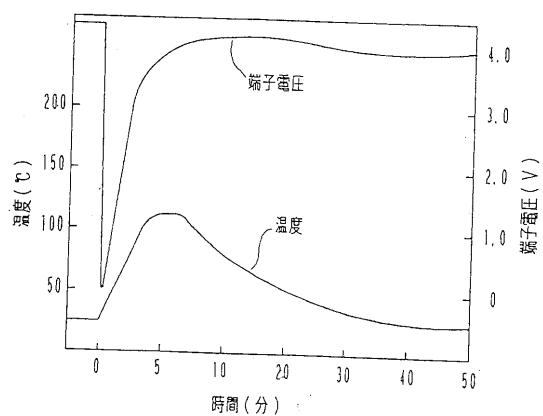


- | |
|--------------|
| 20 : 電極活性物質層 |
| 21 : 電子絶縁体 |
| 22 : P T C 層 |
| 23 : 電極集電体 |
| 24 : 遮断ゾーン |

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 漆畠 広明
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 三谷 徹男
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 内川 英興
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

審査官 高木 正博

(56)参考文献 特開平07-220755(JP,A)
特開平7-161389(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/36 - 10/40