

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4177612号  
(P4177612)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int. Cl. F 1  
 HO 1 M 10/36 (2006.01) HO 1 M 10/00 1 1 8  
 HO 1 M 4/02 (2006.01) HO 1 M 10/00 1 0 2  
 HO 1 M 4/02 1 0 1

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-221878 (P2002-221878)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成14年7月30日(2002.7.30)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2004-63343 (P2004-63343A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成16年2月26日(2004.2.26)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成17年7月20日(2005.7.20)		弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100070437
			弁理士 河井 将次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体に活物質層を形成した正極および集電体に活物質層を形成した負極をそれらの間にセパレータを介在して捲回した電極群を備え、  
 前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部に500以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定したことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記粉体は、アルミナ、シリカ、ゼオライトおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも1つの無機物粉体であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記粉体は、平均粒径が30μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記絶縁性被膜を構成する前記粉体と前記バインダ樹脂の混合比率は、重量割合で前記粉体100に対して前記バインダ樹脂が5~35であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記絶縁性被膜は、5μm以上、前記活物質層の厚さ以下であることを特徴とする請求項

10

20

1 ないし 4 いずれか記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記粉体は、球状であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は、炭素材料のようなリチウムイオンをドープ且つ脱ドープが可能な物質を負極として使用し、正極にリチウムコバルト複合酸化物のようなリチウム複合酸化物を使用し、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、さらに優れたサイクル特性を有する。

【0003】

前記リチウムイオン二次電池、例えば角形リチウムイオン二次電池は、帯状の正極集電体の両面に活物質層を形成した正極と、帯状の負極集電体の両面に活物質層を形成した負極とを、ポリエチレンフィルムのようなセパレータを介して捲回して電極群とし、この電極群の上下に絶縁体を載置した状態で容器に収納した構造を有する。なお、充電時にリチウムが析出して内部で短絡を生じるのを防止するために、正極にセパレータを介在して対向する負極の幅および長さを大きくするのが一般的である。

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池では、前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少なくとも一方に位置する正極の集電体の露出面と負極の活物質層とがセパレータを介して対向する部分において、極めてまれなケースであるが、それら正負極がセパレータを貫通して短絡を生じ、高温の発熱に至る問題があった。

【0005】

本発明者らは、前記発熱に至った二次電池を解体し、その発熱部分を調べた結果、何らかの原因で薄いセパレータに傷が発生し、正極の集電体の露出面と負極の活物質層との間で小さな内部短絡が起き、そのジュール発熱によりセパレータがさらに損傷して大きな電流が流れて、発熱に至ったものと推定するに至った。このような発熱は、正極の集電体材料であるアルミニウムをも溶解するほどの高温に達する場合があります、電池使用者に火傷を負わせる危険性がある。

【0006】

リチウムイオン二次電池において、発熱に至る事故が極めて稀であってもユーザにとっては重大で未然に回避することが切望されている。

【0007】

ところで、特開平 7 - 130389 号公報には帯状の金属箔の表裏両面に正極に対向する負極の長さが該正極より大きくなるように電極合剤が塗布された正極及び負極をセパレータを介して対向させて捲回してなる巻回電極体を有し、巻回電極体の巻き始め及び/又は巻き終わりに位置する負極又は正極の非対向部分の少なくとも一部に電解液に不溶の絶縁性樹脂を被覆することによって、前記被覆部分を外部との接触が絶たれた状態に維持できるため、電池の充電時において電解液中のリチウムイオンとの反応に殆ど関与しない状態で保持して前記被覆部分へのリチウムイオンの拡散を防止したリチウムイオン二次電池のような非水電解液二次電池が開示されている。

【0008】

このような非水電解液二次電池において、巻回電極体の巻き始め及び/又は巻き終わりに位置する負極と正極との間で例えば比較的大きな電極片のような異物によるセパレータおよび絶縁性樹脂被膜の突き抜け等により短絡を生じる場合がある。このとき、前記被膜は絶縁性樹脂により作られているため、前記短絡に伴うジュール発熱により溶融してその絶

10

20

30

40

50

縁機能が喪失され、同時にセパレータをも損傷し、大きな電流が流れて前述したような発熱事故に至る問題があった。

【0009】

一方、特開平10-241655号公報には正極、負極およびこれらの中に介在されるセパレータを備えた電池において、前記正極の活物質層および前記負極の活物質層の少なくともいずれか一方に特定の比表面積を持つ絶縁性物質粒子とこの粒子同士を結合するバインダからなる絶縁性物質粒子集合体層を固定してセパレータを形成した電池が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少なくとも一方に位置する正極および負極の間で短絡が生じても高温の発熱に至る事故を未然に防止することが可能なりリチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、集電体に活物質層を形成した正極および集電体に活物質層を形成した負極をそれらの中にセパレータを介在して捲回した電極群を備え、前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における他方の極に対向する露出面の一部または全部に500以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定したことを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池は、集電体に活物質層を形成した正極および集電体に活物質層を形成した負極をそれらの中にセパレータを介在して捲回した電極群を備える。この電極群は、例えば金属製外装缶のような外装部材に非水電解液とともに収納されている。

【0014】

前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部に500以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定している。ここで、露出面の一部とは他方の極に対向する領域を少なくとも含むことを意味する。

【0015】

次に、前記正極、負極、セパレータ、非水系電解液および絶縁性被膜を説明する。

【0016】

1) 正極

この正極は、集電体の例えば両面に活物質および結着剤を含む活物質層を形成した構造を有する。なお、正極は集電体の片面に正極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0017】

前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、アルミニウムメッシュ等を挙げることができる。

【0018】

前記活物質としては、エネルギー密度の高いリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$  (ただし、 $x$ は、電池の充電状態で異なり、通常は $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.0$ である。)、 $Li_xCo_ySn_zO_2$  (ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。)が挙げられる。リチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケル等の炭酸塩

10

20

30

40

50

、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所定の組成で混合粉碎し、酸素雰囲気下で600～1000の温度で焼成することにより得ることができる。

【0019】

前記結着剤としては、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)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0020】

前記正極活物質層には、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有することを許容する。

【0021】

2) 負極

この負極は、集電体の例えば両面に活物質および結着剤を含む活物質層を形成した構造を有する。なお、負極は集電体の片面に負極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0022】

前記集電体としては、例えば銅、ニッケルの箔またはメッシュ等を挙げることができる。

【0023】

前記活物質は、リチウムをドーブ・脱ドーブできるものであればよく、例えばグラファイト類、コークス類(石油コークス、ピッチコークス、ニードルコークス等)、熱分解炭素類、有機高分子化合物の焼成体(フェノール樹脂等を適切な温度で焼成し、炭化したもの)あるいはポリアセチレン、ポリピロール等があげられる。

【0024】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等の結着剤を含有することが好ましい。

【0025】

3) セパレータ

このセパレータとしては、例えば20～30μmの厚さを有するポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0026】

4) 非水系電解液

この非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。

【0027】

電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、四フッ化硼酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、六フッ化砒素酸リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、リチウムビス[5-フルオロ-2オラト-1-ベンゼン-スルホナト(2-)]ポレート等を用いることができる。

【0028】

非水溶媒としては、例えばγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0029】

前記非水溶媒中の前記電解質の濃度は、0.5モル/L以上にすることが好ましい。

【0030】

5) 絶縁性被膜

この絶縁性被膜は、500以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着した構造を有する。

【0031】

10

20

30

40

50

前記粉体としては、例えばアルミナ、シリカ、ゼオライトおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも1つの無機物粉体を挙げることができる。

【0032】

前記粉体は、平均粒径が30 μm以下、より好ましくは0.005 ~ 5 μmであることが望ましい。前記粉体の平均粒径が30 μmを超えると、塗布工程での絶縁性被膜の形成が困難になるばかりか、電極群を作製する際に適した比較的薄い絶縁性被膜の形成が困難になる虞がある。

【0033】

前記粉体として球状のものを用いる場合には、塗工スラリの流動性の向上や塗布装置の磨耗防止を図ることが可能になる。この球状粉体としては、アルミナやシリカなどが市販されている。

10

【0034】

前記バインダ樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0035】

前記絶縁性被膜を構成する前記粉体と前記バインダ樹脂の混合比率は、重量割合で前記粉体100に対して前記バインダ樹脂が5 ~ 35であることが好ましい。前記バインダ樹脂の混合比率を5未満にすると、前記絶縁性被膜を塗布手段で形成する際の塗布性が低下したり、前記絶縁性被膜の強度が低下したり、前記集電体の露出面への前記絶縁性被膜の固定性が低下する虞がある。一方、前記バインダ樹脂の混合比率が35を超えると、前記絶縁性被膜に占めるバインダ樹脂量が多くなりすぎて正負極化での短絡に伴うジュール発熱による絶縁性被膜の熔融、損傷を防ぐことが困難になる虞がある。

20

【0036】

前記絶縁性被膜は、5 μm以上、前記活物質層の厚さ以下の厚さを有することが好ましい。前記絶縁性被膜の厚さを5 μm未満にすると、塗布ばらつきにより正負極間での短絡に伴うジュール発熱による絶縁性被膜の熔融、損傷を防ぐことが困難になる虞がある。一方、前記絶縁性被膜の厚さが活物質層の厚さを超えると、電極群を作製するための捲回操作に支障をきたしたり、それら活物質層の電極群に占める割合が低下する虞がある。最も好ましい前記絶縁性被膜の厚さは、20 ~ 60 μmである。

30

【0037】

前記絶縁性被膜は、例えば次のような方法により形成される。

【0038】

前記粉体と前記バインダ樹脂を適切な溶媒、例えばN-メチルピロリドンに添加し、攪拌して前記バインダ樹脂を溶解すると共に前記粉体をバインダ樹脂溶解液に分散させて塗工スラリを調製する。つづいて、塗工スラリを前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分の少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部にスプレーするか、刷毛塗りした後、乾燥して絶縁性被膜を形成し固定する。

【0039】

なお、製造工程数の削減を図るために前記正極または負極の作製に際し、集電体に活物質および結着剤を含む塗工スラリを塗布する工程に引き続いて前記粉体およびバインダ樹脂を含む塗工スラリを集電体の露出面にスプレー法により塗布し、その後これらの塗工膜を乾燥して活物質層および絶縁性被膜を形成することが好ましい。

40

【0040】

次に、本発明に係るリチウムイオン二次電池、例えば角形リチウムイオン二次電池を図1および図2を参照して説明する。

【0041】

金属からなる有底矩形筒状をなし、例えばアルミニウムから作られる外装缶1は、例えば正極端子を兼ね、底部内面に絶縁フィルム2が配置されている。電極群3は、前記外装缶1内に収納されている。この電極群3は、図1および図2に示すように例えば銅箔のよう

50

な集電体 4 の両面に活物質層 5 を形成した構造の負極 6 とセパレータ 7 と例えばアルミニウム箔のような集電体 8 の両面に活物質層 9 を形成した構造の正極 10 とを前記正極 10 が最外周に位置するように渦巻状に捲回した後、扁平状にプレス成形することにより作製したものである。なお、前記負極 6 は捲き始め端部付近において前記集電体 4 の外面のみに活物質層 5 が形成されている。また、前記正極 10 は捲き終わり端部付近において前記集電体 8 の内面のみに活物質層 9 が形成され、この箇所の集電体 8 外面部分で前記外装缶 1 の内面と直接接触している。

#### 【0042】

前記電極群 3 の捲き始め端部および捲き終わり端部に位置する前記負極 6 および正極 10 の集電体 4, 8 はいずれも活物質層 5, 9 が形成されずに露出されている。500 以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜 11a, 11b, 11c, 11d は例えば前記正極 10 の集電体 8 における露出面 8a, 8b, 8c, 8d の一部にそれぞれ固定されている。なお、前記絶縁性被膜は前記露出面の全部を覆うように固定してもよい。

10

#### 【0043】

中心付近にリード取出穴を有する例えば合成樹脂からなるスペーサ 12 は、前記外装缶 1 内の前記電極群 3 上に配置されている。アルミニウムのような金属からなる蓋体 13 は、前記外装缶 1 の上端開口部に例えばレーザ溶接により気密に接合されている。前記蓋体 13 の中心付近には、負極端子の取出し穴が開口されている。負極端子 14 は、前記蓋体 13 の穴 9 にガラス製または樹脂製の絶縁材（図示せず）を介してハーメティックシールされている。前記負極端子 14 下端面には、リード 15 が接続され、かつこのリード 15 の他端は前記電極群 3 の負極 6 に接続されている。

20

#### 【0044】

なお、本発明に係るリチウムイオン二次電池は前述した角形リチウムイオン二次電池に限らず、円筒形リチウムイオン二次電池、ラミネートフィルムを外装部材として用いる薄形リチウムイオン二次電池にも同様に適用できる。

#### 【0045】

以上説明したように本発明によれば、電極群の捲き始め端部および捲き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部に 500 以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定しているため、前記電極群の捲き始め端部および捲き終わり端部の例えば正極の集電体の露出面と負極の活物質層とがセパレータを介して対向する部分でセパレータを貫通して微小短絡を生じて、高温の発熱に至る事故を防ぐことができる。

30

#### 【0046】

すなわち、極めて稀なケースであるが、前記電極群の捲き始め端部および捲き終わり端部の例えば正極の集電体の露出面と負極の活物質層とがセパレータを介して対向する部分でセパレータを貫通して微小な内部短絡を生じる。このとき、前記露出面の一部または全部に固定された絶縁性被膜は 500 以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された構造を有するため、前記短絡に伴うジュール発熱による前記絶縁性被膜の溶融を前記粉体で食い止め、溶融に起因する絶縁性被膜の孔開きの拡大を防ぐことができる。その結果、正極の集電体と負極の活物質層との間の短絡パスとして作用する正極の集電体の表出面積を初期の微小短絡の状態にほぼ維持できるため、正負極間で大きな電流が流れるのを防止できる。したがって、前述したよう全体が発熱に至る事故を未然に防止で、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を実現できる。

40

#### 【0047】

特に、前記絶縁被膜を構成する粉体として、平均粒径が 30  $\mu\text{m}$  以下のものを用いれば、その粉体がより均一に分散された絶縁性被膜を前記集電体の露出面に固定できるため、塗布加工性が良好で前述した短絡に伴うジュール発熱による前記絶縁性被膜の溶融を前記粉体で効果的に食い止め、溶融に起因する絶縁性被膜の孔開きの拡大をより確実に防ぐことができる。

50

## 【0048】

また、前記絶縁性被膜を構成する前記粉体と前記バインダ樹脂の混合比率を重量割合で前記粉体100に対して前記バインダ樹脂が5～35になるように設定すれば、前記粉体が高密度で分散された絶縁性被膜を前記集電体の露出面に強固に固定できるため、前述した短絡に伴うジュール発熱による前記絶縁性被膜の溶融を前記粉体で一層効果的に食い止め、溶融に起因する絶縁性被膜の孔開きの拡大をさらに確実に防ぐことができる。

## 【0049】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を前述した図1に示すような角型非水電解液二次電池を参照して詳細に説明する。

10

## 【0050】

## (実施例1)

## &lt;正極の作製&gt;

まず、活物質としての平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>粉末89重量部、導電フィラーとしてのグラファイト粉末(ロンザ社製商品名;KS6)8重量部および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂(呉羽化学社製商品名;#1100)3重量部をN-メチルピロリドン50重量部にデゾルバーおよびビーズミルを用いて攪拌、混合して活物質含有ペーストを調製した。

## 【0051】

また、平均粒径0.5 $\mu$ mのアルミナ粉体100重量部およびポリフッ化ビニリデン(PVdF)15重量部をN-メチルピロリドン235重量部にデゾルバーおよびビーズミルを用いて攪拌、混合して絶縁性被膜用ペーストを調製した。

20

## 【0052】

次いで、前記集電体であるAl箔の両端を除く両面に前記活物質含有ペーストをそれぞれ塗工した。なお、電極群としたときの巻き終わり端部付近ではAl箔の片面のみ塗工した。つづいて、電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する前記Al箔の露出面に前記絶縁性被膜用ペーストをそれぞれ塗工した。この後、乾燥させて前記Al箔に片面厚さが80 $\mu$ mの活物質層および厚さ5 $\mu$ mの絶縁性被膜を形成し、さらにプレス、スリット加工を施してリール状正極を作製した。

## 【0053】

## &lt;負極の作製&gt;

まず、グラファイト(ロンザ社製商品名;KS15)100重量部にスチレン/ブタジエンラテックス(旭化成社製商品名;L1571、固形分48重量%)4.2重量部、カルボキシメチルセルロース(第一製薬社製商品名;BSH12)の水溶液(固形分1重量%)130重量部および水20重量部を添加し、混合してペーストを調製した。つづいて、このペーストを集電体であるCu箔に塗工し、乾燥して片面厚さが90 $\mu$ mの活物質層を形成した後、プレス、スリット加工を施してリール状負極を作製した。

30

## 【0054】

次いで、前記正負極の間にポリエチレン製微多孔膜を挟んだ後、捲回機により渦巻き状に捲回し、つづいて、この円筒状物を10kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮して偏平状電極群を作製した。ひきつづき、有底矩形筒状をなすアルミニウム製外装缶内に前記偏平状電極群を挿入し、前記外装缶の開口部にアルミニウム製蓋体をレーザ溶接し、さらに非水電解液を前記アルミニウム製蓋体に開口した注入口を通して注入し、封止することにより前述した図1および図2に示す構造の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。なお、前記非水電解液としてはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを1:2の体積比で混合した混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を1モル/L溶解した組成のものをを用いた。

40

## 【0055】

## (実施例2～16)

電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する前記Al箔の露

50

出面に下記表 1 に示す組成、形態の絶縁性被膜を形成、固定した以外、実施例 1 と同様で、前述した図 1 および図 2 に示す構造の 15 種の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。

【0056】

なお、粉体としてゼオライト、酸化チタンを用いた実施例 13 ~ 16 では A1 箔に予め活物質層を形成した後、絶縁性被膜用ペーストの塗工を刷毛塗りを採用して行なった。

【0057】

(比較例 1)

電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する正極の集電体である A1 箔の露出面に絶縁性被膜を形成しない以外、実施例 1 と同様で、前述した図 1 に示す構造の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。

10

【0058】

(比較例 2)

電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する正極の集電体である A1 箔の露出面に下記表 1 に示す組成、形態の絶縁性被膜を形成、固定した以外、実施例 1 と同様で、前述した図 1 に示す構造の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。このとき、絶縁性被膜を形成するための塗工は、刷毛塗りを採用した。

【0059】

得られた実施例 1 ~ 16 および比較例 1, 2 の二次電池について、外部から針を外装缶を貫通して電極群の巻き終わり端部に位置する正極の集電体の露出部と負極の活物質層とに亘って差し込み強制的に短絡を起こさせた。このとき、正極の集電体である A1 箔に溶融が認められる場合を発熱防止効果がなし、正極の集電体 (A1 箔) に溶融が認められない場合を発熱防止効果が有り、として評価した。この結果を下記表 1 に併記する。

20

【0060】

【表 1】

	絶縁性被膜					発熱防止効果の有無
	粉体		バインダ樹脂	厚さ(μm)	粉体/樹脂の混合比率	
	種類	平均粒径(μm)				
実施例 1	アルミナ	0.5	PVdF	5	100/15	有
実施例 2	アルミナ	1.0	PVdF	15	100/10	有
実施例 3	アルミナ	1.0	PVdF	35	100/10	有
実施例 4	アルミナ	1.0	PVdF	50	100/15	有
実施例 5	アルミナ	1.0	PVdF	75	100/20	有
実施例 6	アルミナ	2.0	PVdF	60	100/20	有
実施例 7	アルミナ	3.5	PVdF	50	100/15	有
実施例 8	球状アルミナ	0.7	PVdF	45	100/15	有
実施例 9	球状アルミナ	0.01	PVdF	30	100/15	有
実施例 10	シリカ	2.0	PVdF	30	100/15	有
実施例 11	シリカ	2.0	PVdF	70	100/15	有
実施例 12	雲霧状シリカ	0.01	PVdF	70	100/15	有
実施例 13	ゼオライト	140*	フッ素樹脂	35	100/35	有
実施例 14	ゼオライト	320*	フッ素樹脂	35	100/5	有
実施例 15	酸化チタン	1.5	PVdF	15	100/25	有
実施例 16	酸化チタン	1.5	PVdF	40	100/25	有
比較例 1	なし	—	なし	—	—	無
比較例 2	なし	—	PVdF	10	0/100	無

\*が付された数値の単位は、比表面積 (m<sup>2</sup>/g) を示す。

#### 【0061】

前記表 1 から明らかなように絶縁性被膜として 500 以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された構造のものを用いた実施例 1 ~ 16 の二次電池は、針刺しによる強制短絡を起こさせても集電体である Al 箔が溶融せず、優れた信頼性、安全性を有することがわかる。

#### 【0062】

これに対し、正極の集電体の露出面に絶縁性被膜を形成しない比較例 1 の二次電池は勿論、正極の集電体の露出面に絶縁性被膜を固定した場合でも、その絶縁性被膜がポリフッ化ビニリデン (PVdF) のみの電解液に不溶の絶縁性樹脂から作られる比較例 2 では針刺しによる強制短絡を起こさせると、集電体である Al 箔が溶融し、信頼性、安全性が劣ることがわかる。

#### 【0063】

なお、本発明に用いる絶縁性被膜は正極、セパレータ、負極を交互に積み重ねる構造のリチウムイオン二次電池にも適用することが可能である。

#### 【0064】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少な

10

20

30

40

50

くとも一方に位置する正極および負極の間で短絡が生じても高温の発熱に至る事故を未然に防止することが可能な信頼性、安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

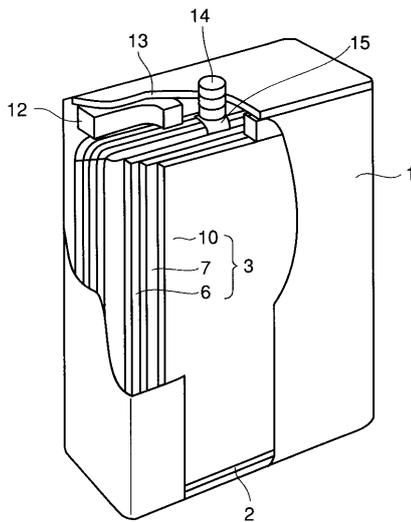
【図 1】本発明に係る角形リチウムイオン二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図 2】図 1 の二次電池に組み込まれる電極群の横断面図。

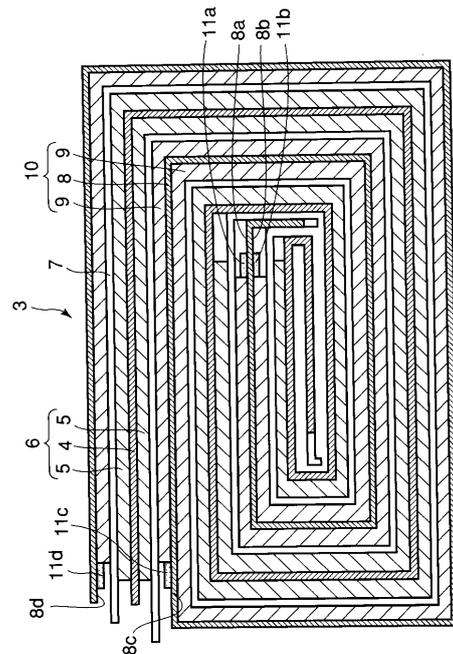
【符号の説明】

- 1 ... 外装缶、
- 3 ... 電極群、
- 4 , 8 ... 集電体、
- 5 , 9 ... 活物質層、
- 6 ... 負極、
- 7 ... セパレータ、
- 8 a , 8 b , 8 c , 8 d ... 正極集電体の露出面、
- 10 ... 正極、
- 11 a , 11 b , 11 c , 11 d ... 絶縁性被膜、
- 13 ... 蓋体、
- 14 ... 負極端子。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 溝川 将  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 中西 和彦  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 橋本 稔  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2004-055537(JP,A)  
特開2003-059540(JP,A)  
特開平10-326629(JP,A)  
特開平10-241655(JP,A)  
特開平11-307124(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 4/00-4/62