

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3786973号
(P3786973)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(51) Int. Cl.	F I				
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M	4/62		Z	
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M	2/34		A	
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M	4/02		B	
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M	10/40		Z	

請求項の数 15 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平11-517649	(73) 特許権者	三菱電機株式会社
(86) (22) 出願日	平成10年6月25日(1998.6.25)		東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1998/002854	(74) 代理人	弁理士 高橋 省吾
(87) 国際公開番号	W01999/040640	(74) 代理人	弁理士 稲葉 忠彦
(87) 国際公開日	平成11年8月12日(1999.8.12)	(74) 代理人	弁理士 村上 加奈子
審査請求日	平成16年6月8日(2004.6.8)	(74) 代理人	弁理士 中鶴 一隆
(31) 優先権主張番号	PCT/JP98/00488	(72) 発明者	吉瀬 万希子
(32) 優先日	平成10年2月6日(1998.2.6)		東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
(33) 優先権主張国	世界知的所有権機関(WO)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池

(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導電性材料とを有する電極であって、
上記電子導電性材料は、導電性充填材と樹脂とを含有し、温度が上昇するとともに、その抵抗が増加するように構成し、上記電子導電性材料の粒径は0.05(μm)~100(μm)としたことを特徴とする電極。

【請求項2】

電子導電性材料の樹脂は90(度)~160(度)の範囲内で融点を有するものを用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項3】

電子導電性材料を活物質層の全固形分100重量部に対し0.5~1.5重量部含有した特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項4】

電子導電性材料の導電性充填材の割合が40重量部~70重量部としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項5】

導電性充填材はカーボン材料または導電性非酸化物としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項6】

電極は電子導電性を高めるものであって、温度の上昇に伴いその抵抗がほとんど変化しない導電助剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項7】

少なくとも種類の異なる2つの電子導電性材料を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項8】

電子導電性材料は少なくとも種類の異なる2つの導電性充填材を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。

【請求項9】

電子導電性材料は少なくとも種類の異なる2つの樹脂を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。 10

【請求項10】

正極と、
負極と、

上記正極および上記負極の間にセパレータを備え、

上記正極または上記負極に特許請求の範囲第1項から第9項のいずれかに記載の電極を用いたことを特徴とする電池。

【請求項11】

電極の製造方法であって、

(a) 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程 20

(b) 上記粉砕した電子導電性材料を分散させることにより活物質ペーストを製造する工程

(c) 上記活物質ペーストを乾燥させたものを所定の温度、所定の圧力でプレスする工程なる工程を有することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項12】

所定の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の電極の製造方法。

【請求項13】

導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程は、超音速流にのせた上記電子導電性材料を壁面にあてるかまたは上記電子導電性材料を互いに衝突させることにより、上記電子導電性材料を粉砕することを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の電極の製造方法。 30

【請求項14】

導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程は、上記電子導電性材料に剪断力、磨砕力および衝撃力を複合的に与えることにより上記電子導電性材料を粉砕することを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の電極の製造方法。

【請求項15】

電子導電性材料を冷却しながら粉砕することを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】 40

技術分野

この発明は、電極、この電極の製造方法、およびこの電極を用いた電池に関するものであり、詳しくは温度の上昇に伴い、その抵抗が大きくなる電極、この電極の製造方法および、この電極を用いた電池に関するものである。

背景技術

近年、電子機器の発達にともない電源として使用されている電池の高容量化および高出力密度化が進みつつある。これらの要求を満たす電池として、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、非水電解液を使用することなどから安全性に対する十分な対応策が必要とされる。

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 50

短絡による発熱に応じて抵抗が上昇して電流を遮断する PTC 素子を電池に組み込むなどが提案されていた。

たとえば、特開平 4 - 3 2 8 2 7 8 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 素子を装着する方法が知られている。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、リチウムが負極に存在すると発熱反応が起こる恐れがある。

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、外部短絡によって電池が 90 (度) 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。

従来のリチウム二次電池は上述のような構成を有しているため、以下に示すような問題を有している。

10

従来のリチウム二次電池はリチウム二次電池内部に短絡が発生し温度が上昇したとき、この短絡電流の増加を抑制できないことである。

リチウム二次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軟化または溶融することにより、セパレータの孔部が閉塞され、これ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電導性が低下し、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。

しかし、発熱部分から離れたところのセパレータは必ずしも溶融するとは限らない。また、さらに温度が上昇した場合にはセパレータが溶融、流動することにより、正負極を電気的に絶縁する機能が失われ、短絡につながることも考えられる。

20

また、特にリチウムイオン二次電池の場合、負極は集電体となる銅箔などの基材上に黒鉛などの負極活物質と、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) などのバインダーと、溶剤とを含むスラリーを塗布し、乾燥して薄膜を形成している。正極も同様に集電体となるアルミ箔などの基材上に薄膜として形成される。

ただし、正極は LiCoO_2 などの正極活物質とバインダーと導電助剤とを含むものである。

導電助剤とは正極活物質の電子導電性が悪いとき、正極の電子導電性をより高くするためのものである。導電助剤は例えばカーボンブラック (例えばアセチレンブラック)、黒鉛 (例えば KS - 6) などである。

30

このような電池は内部短絡などで電池温度がセパレータが溶融、流動するような温度以上に上昇したとき、セパレータが流動した部分では正極と負極との間に大きな短絡電流が発生するため、発熱により電池の温度が更に上昇し、短絡電流が更に増大するといった問題がある。

この発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、温度の上昇に伴い抵抗が上昇する電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池を得ることを目的とするものである。

発明の開示

この発明に係る第 1 の電極は、活物質と、

この活物質に接触する電子導電性材料とを有する電極であって、

40

上記電子導電性材料は、導電性充填材と樹脂とを含有し、温度が上昇するとともに、その抵抗が増加するように構成し、上記電子導電性材料の粒径は $0.05 (\mu\text{m}) \sim 100 (\mu\text{m})$ としたことを特徴とするものである。

これによれば、上記電子導電性材料は、導電性充填材と樹脂とを含有し、温度が上昇するとともに、その抵抗が増加するように構成したので、温度が上昇したとき、電極に流れる電流の増大を抑制することができる。また、電子導電性材料の粒径を $0.05 (\mu\text{m}) \sim 100 (\mu\text{m})$ としたので、電極の抵抗の変化率が増大する現象が生じる前の電極の抵抗を低くし、かつこの電極を電池に適用したときの放電容量を大きくすることができる。

この発明に係る第 2 の電極は、電子導電性材料の樹脂は 90 (度) \sim 160 (度) の範囲内で融点を有するものを用いたことを特徴とするものである。

50

これによれば、電子導電性材料の樹脂は90(度)~160(度)の範囲内で融点を有するものを用いたので、電子導電性材料は90(度)~160(度)の範囲内の所定の温度付近で抵抗が増大する。

この発明に係る第3の電極は、電子導電性材料を活物質層の全固形分100重量部に対し0.5~15重量部含有したものである。

これによれば、電子導電性材料を0.5~15重量部含有したものを用いたので、電極の抵抗の変化率が増大する現象が生じる前の電極の抵抗を低くすることができる。

この発明に係る第4の電極は、電子導電性材料の導電性充填材の割合が40重量部~70重量部としたことを特徴とするものである。

これによれば、電子導電性材料の導電性充填材の割合が40重量部~70重量部としたので、所定の温度付近での電極の抵抗の変化率が大きく、かつこの電極を電池に適用したときの電池の放電容量を大きくすることができる。

この発明に係る第5の電極は、導電性充填材はカーボン材料または導電性非酸化物としたことを特徴とするものである。

これによれば、導電性充填材はカーボンまたは導電性非酸化物としたので、電極の導電性を高めることができる。

この発明に係る第6の電極は、電極は電子導電性を高めるものであって、温度の上昇に伴いその抵抗がほとんど変化しない導電助剤を含むことを特徴とするものである。

これによれば、第6の電極は電子導電性を高めるものであって、温度の上昇に伴いその抵抗がほとんど変化しない導電助剤を含むので、電子導電性材料の電子導電性が低いものを用いても電極の抵抗を適切なものに調節することができる。

この発明に係る第7の電極は、少なくとも種類の異なる2つの電子導電性材料を含有することを特徴とするものである。

これによれば、少なくとも種類の異なる2つの電子導電性材料を含有するので、所定の温度よりも低い温度での抵抗が低く、柔軟性の高い電極が得られるとともに、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の内部の温度が所定の温度以上に上がったとき電極の抵抗が大きくなり、電池内部に流れる電流が減少するので電池の安全性が向上する。

この発明に係る第8の電極は、電子導電性材料は少なくとも種類の異なる2つの導電性充填材を含有することを特徴とするものである。

これによれば、電子導電性材料は少なくとも種類の異なる2つの導電性充填材を含有するので、所定の温度よりも低い温度での抵抗が低く、柔軟性の高い電極が得られるとともに、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の内部の温度が所定の温度以上に上がると、電極の抵抗が大きくなり、電池内部に流れる電流が減少するので電池の安全性が向上する。

この発明に係る第9の電極は、電子導電性材料は少なくとも種類の異なる2つの樹脂を含有することを特徴とするものである。

これによれば、電子導電性材料は少なくとも種類の異なる2つの樹脂を含有するので、所定の温度よりも低い温度での抵抗が低い電極が得られるとともに、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の内部の温度が所定の温度以上に上がったとき電極の抵抗が大きくなり、電池内部に流れる電流が減少するので電池の安全性が向上する。

この発明に係る第1の電池は、正極と、負極と、上記正極および上記負極の間セパレータを備え、

上記正極または上記負極に第1電極から第9の電極のいずれかを用いたことを特徴とするものである。

これによれば、上記正極または上記負極に第1の電極から第9の電極のいずれかを用いたので、電池の内部の温度が所定の温度以上に上がったとき電極の抵抗が大きくなり、電池内部に流れる電流が減少するので、電池の安全性が向上する。

この発明に係る第1の電極の製造方法は、

(a) 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉碎する工程

(b) 粉碎した電子導電性材料と活物質とを分散させることにより活物質ペーストを製

10

20

30

40

50

造する工程

(c) 上記活物質ペーストを乾燥させたものを所定の温度、所定の圧力でプレスする工程

なる工程を有することを特徴とする。

これによれば、(a)～(c)の工程を有するので、電子導電性材料同士のつながりが良くなるので、所定の温度よりも低い温度での電極の抵抗を低くすることができる。

この発明に係る第2の電極の製造方法は、第1の電極の製造方法において、所定の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする。

これによれば、所定の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたので、電子導電性材料同士のつながりが更に良くなり、所定の温度よりも低い温度での電極の抵抗を更に低く

10

することができる。
この発明に係る第3の電極の製造方法は、第1の電極の製造方法において、導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程は、超音速流にのせた上記電子導電性材料を壁面にあてるかまたは上記電子導電性材料を互いに衝突させることにより、上記電子導電性材料を粉砕することを特徴とする。

これによれば、超音速流にのせた上記電子導電性材料を壁面にあてるかまたは上記電子導電性材料を互いに衝突させることにより、上記電子導電性材料を粉砕するため、粒径が小さい電子導電性材料を得ることができ、この電子導電性材料を用いて電極を製造すると、所定の温度よりも低い温度での電極の抵抗を更に低くすることができる。

この発明に係る第4の電極の製造方法は、第1の電極の製造方法において、導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程は、上記電子導電性材料に剪断力、磨砕力および衝撃力を複合的に与えることにより上記電子導電性材料を粉砕することを特徴とする。

20

これによれば、上記電子導電性材料に剪断力、磨砕力および衝撃力を複合的に与えることにより上記電子導電性材料を粉砕するので、粒径のばらつきが少ない電子導電性材料を得ることができ、この電子導電性材料を用いて電極を製造すると、柔軟性が高い電極を得ることができるため、電極の加工が容易になる。

この発明に係る第5の電極の製造方法は、第4の電極の製造方法において、電子導電性材料を冷却しながら粉砕することを特徴とする。

これによれば、電子導電性材料を冷却しながら粉砕するので、粒径のばらつきが更に少ない電子導電性材料を得ることができ、この電子導電性材料を用いて電極を製造すると、柔軟性が更に高い電極を得ることができるため、電極の加工が更に容易になる。

30

【図面の簡単な説明】

第1図は電池の構成を説明するための図、第2図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電池の放電容量を示す表図、第3図は釘刺し試験を行ったとき経過時間と電池の温度との関係を示すグラフ図、第4図は釘刺し試験を行ったとき経過時間と電池の温度との関係を示すグラフ図、第5図は電極の体積固有抵抗、温度上昇時の抵抗変化率、電池の放電容量、および釘刺し試験開始10分後の電池の温度を示す表図、第6図は電子導電性材料の割合と電極の抵抗値との関係および電子導電性材料の割合と放電容量との関係を示すグラフ図、第7図は電子導電性材料の粒径と電極の体積固有抵抗との関係及び電子導電性材料の粒径と放電容量との関係を示すグラフ図、第8図は電子導電性材料の平均粒径、電極の抵抗、及び電池の放電容量を示す表図、第9図は電極の気孔率、体積固有抵抗、放電容量を示す表図、第10図は電極の体積固有抵抗、電池の放電容量、釘刺し試験開始10分後の電池の温度を示す表図、第11図は電極に用いる電子導電性材料の平均粒径を示す表図、第12図は複合粉砕方式により粉砕する前の電子導電性材料の粒径、複合粉砕方式により粉砕した後の電子導電性材料の粒径を示す表図、第13図は電極の体積固有抵抗値、電極の柔軟性、電池の短絡電流値を示す表図、第14図は電極の体積固有抵抗値、電極の柔軟性、電池の短絡電流値を示す表図、第15図は電極の体積固有抵抗値、電極の柔軟性、短絡電流値を示す表図、第16図は電池の短絡電流値を示す表図、第17図は電池の短絡電流値を示す表図、第18図は円筒型の電池の一例を示した図である。

40

50

発明を実施するための最良の形態

第1図は本発明の電池を説明するための図であり、詳しくは電池の縦断面図である。図において、1は正極、2は負極、3は正極1と負極2との間に設けられたセパレータである。

正極1は正極集電体4と正極活物質層6とを有する。

負極2は負極集電体5と負極活物質層7とを有する。

正極1は正極集電体4となる金属膜（例えばアルミニウムなどの金属膜）の表面に正極活物質層6を形成したものである。

負極2は負極集電体5となる金属膜（例えば銅などの金属膜）の上に、カーボン粒子などの負極活物質をバインダで成形した負極活物質層7を形成したものである。

10

セパレータ3は例えばリチウムイオンを含有する電解液を保持したものである。

正極活物質層6は正極活物質8と電子導電性材料9とバインダ10とを有する。

正極活物質8は例えば、コバルト系酸化物、マンガン系酸化物、鉄系酸化物等である。コバルト系酸化物とは、例えば LiCoO_2 結晶、または LiCoO_2 結晶において、一部のCo原子が遷移金属原子（例えばNi原子、Mn原子など）に置き換えられたものである。

マンガン系酸化物とは、例えば LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$ （M：Cr、Co、Niなど）である。

鉄系酸化物とは、例えば、 LiFeO_2 、 Li_5FeO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ である。

正極活物質8と電子導電性材料9とはバインダ10により結合しているため、これらの一部は互いに接触している。

20

正極活物質8は粒子状のものであり、電子導電性材料9は正極活物質8よりも小さな形状を有する粒子状のものである。

電子導電性材料9は例えば導電性充填材と樹脂とを含有するものである。

電子導電性材料9は温度の上昇とともにその抵抗が上昇する特性を有するものであり、特に温度が90（度）～160（度）範囲内の所定の温度付近で、その抵抗値の変化率が大きくなり、これによりその抵抗が上昇するPTC特性を有するものである（以後この特性をPTC（Positive Temperature Coefficient）と称す）。

導電性充填材とは、例えばカーボン材料、導電性非酸化物といったものである。

30

カーボン材料とは、例えばカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー等である。

カーボンブラックとは、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等である。

導電性非酸化物とは、例えば金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素化物、金属ホウ化物といったものである。

金属炭化物とは例えば、 TiC 、 ZrC 、 VC 、 NbC 、 TaC 、 Mo_2C 、 WC 、 B_4C 、 Cr_3C_2 等である。

金属窒化物とは、例えば TiN 、 ZrN 、 VN 、 NbN 、 TaN 、 Cr_2N 等である。

金属ホウ化物とは、例えば TiB_2 、 ZrB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 、 MoB 、 WB 等である。

40

また、樹脂とは、例えば高密度ポリエチレン（融点：130（度）～140（度））、低密度ポリエチレン（融点：110（度）～112（度））、ポリウレタンエラストマー（融点：140（度）～160（度））、ポリ塩化ビニル（融点：約145（度））等の重合体であり、これらはその融点が90（度）～160（度）の範囲にある。

電子導電性材料9において、PTCの機能が発現する温度は電子導電性材料9に含まれる樹脂の融点に依存するため、樹脂の材質または種類を変えることにより、PTCの機能が発現する温度を90（度）～160（度）の間の温度に調節することが可能である。

また、電子導電性材料9に含まれる樹脂を結晶性樹脂とすれば、電子導電性材料9のPTCの機能が発現する温度付近での抵抗変化率を更に大きくすることができる。

50

この P T C 特性は、2 回以上複数回発現できるような可逆性のあるものでもよいし、一度 P T C の機能が発現した後に温度を下げたときに、もとの抵抗値にもどらないような可逆性が無いものでも良い。

この P T C の機能が発現する温度が 9 0 (度) 以下であることは安全性の確保という観点からは好ましいが、電池が通常使用される温度範囲において電極の抵抗値が上昇することになるので、負荷率特性などにおいて電池の性能低下が起こる。

また、この P T C の機能が発現する温度が 1 6 0 (度) を越す場合には、電池の内部温度がこの温度まで上昇することになり、安全面の観点から好ましくない。

従って、電子導電性材料 9 において、P T C の機能が発現する温度は 9 0 (度) から 1 6 0 (度) の範囲にあるように設計することが望ましい。

10

P T C の機能が発現する温度は樹脂の融点に依存するため、樹脂はその融点が 9 0 (度) から 1 6 0 (度) の範囲にあるものを選択している。

また、電子導電性材料 9 において、正常時 (つまり、P T C の機能が発現する前) における電極の抵抗の大きさは、正極活物質層 6 全体に対する電子導電性材料 9 の割合を変えることにより調節することができる。

この電子導電性材料 9 は、その中に含まれる樹脂が軟化、溶融し、体積膨張することにより、電子導電性材料 9 自身の抵抗値が上昇するため、P T C の機能が発現する。

本発明の電池の正極 1 は、正極活物質層 6 に含まれる電子導電性材料 9 自身が P T C 特性を有するので、正極 1 の温度が電子導電性材料 9 において、P T C の機能が発現する温度よりも大きくなると、正極活物質層 6 の抵抗値が増大する。

20

従って、このような特性を有する電極 (ここでは電池の正極 1 に適用) を電池に適用したとき、電池の外部または内部における短絡により電流が増大し、電池もしくは電極の温度がある程度以上に上昇した場合において正極活物質層 6 自体の抵抗値が高くなるので、電池内部に流れる電流が抑制される。

従って、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の安全性は飛躍的に向上し、厳しい条件上での短絡、逆充電あるいは過充電等の異常時においても電池の安全性が保たれるという効果を奏する。

ここでは、正極活物質層 6 は正極活物質 8 と電子導電性材料 9 とバインダ 1 0 とを有するものを例に説明したがこれに限定されるものではない。

例えば、正極活物質層 6 に含まれる正極活物質 6 の電子導電性が低いような材質を用いている場合、正極活物質層 6 に更に導電助剤を加えることにより、これを補うことが可能となる。

30

また、電子導電性材料 9 は粒子状としたが、その形状はファイバー状、鱗片状の小片であっても良い。要は、隣り合う正極活物質 8 の間に電子導電性材料 9 が位置することができるような大きさを有するものであればその形状はどのようなものであっても良い。

ここでは正極 1、特に正極活物質層 6 に導電性充填材と樹脂とを含む電子導電性材料の構成を開示したが、これに限定される必要はなく、負極 2 に上述の構成を適用し、これを用いて電池を構成しても同様の効果を奏する。

次に、正極 1 の製造方法、負極 2 の製造方法の一例、正極 1 と負極 2 を用いた電池の製造方法の一例を説明する。

40

(正極の製造方法)

室温における体積固有抵抗が十分低く、9 0 (度) ~ 1 6 0 (度) の間の所定の温度よりも大きい温度での体積固有抵抗が大きな電子導電性材料 (例えば導電性充填材と樹脂とを所定の割合で含むペレット) を細かく粉砕し、電子導電性材料の微粒子を得る。

電子導電性材料を粉砕する方法として、圧縮した空気または圧縮した窒素またはアルゴン等の不活性ガスを使用して粉砕する方法がある。

この方法を具体的に実現する手段として、上述したものにより超音速の気流を発生させ、この気流中において、電子導電性材料の粉体を互いに衝突させるか、もしくはこの気流中にある粉体を壁面 (図示せず) に衝突させることにより、電子導電性材料を粉砕し、粒径の小さい電子導電性材料の微粒子を得ることができる (これにより電子導電性材料の微粒

50

子を得る方式をジェットミル方式と称す)。

特に、得られる電子導電性材料の粒径を小さくするには、ジェットミル方式により電子導電性材料を粉砕するのが望ましい。

また、電子導電性材料を粉砕する他の方法として、電子導電性材料に剪断力、磨砕力および衝撃力を複合的に与えることにより、粉砕する方法がある。

この方法を具体的に実現する手段として、例えば、高速回転するローター(図示せず)とステーター(図示せず)との凹凸の刃により、電子導電性材料を粉砕することにより、電子導電性材料の微粒子を得ることができる(これにより電子導電性材料の微粒子を得る方式を複合粉砕方式と称する)。

また、電子導電性材料を粉砕する他の方法として、電子導電性材料をボールミルに入れて回転して電子導電性材料を剪断することにより、粉砕する方法がある(これにより電子導電性材料の微粒子を得る方式をボールミル方式と称す)。

特に、複合粉砕方式またはボールミル方式により電子導電性材料を粉砕した後、ジェットミル方式により粉砕すれば、得られる電子導電性材料の微粒子の粒径、および粒径のばらつきを小さくすることができる。

更に、電子導電性材料を冷却しながら粉砕すれば、得られる電子導電性材料の粒径を小さくすることができる。

次に、この電子導電性材料の微粒子、正極活物質(例えば LiCoO_2)、バインダー(例えば、P V D F)を分散媒(例えばN-メチルピロリドン(以下、NMPと略す))に分散させることにより調整し、正極活物質ペーストを得た。

次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体4となる集電体基材(例えば所定の厚さを有する金属膜)上に塗布した。

さらに、これを乾燥させた後、所定の温度でかつ所定の面圧でプレスし、所望する厚さを有する正極活物質層6を形成し、正極1を得た。

ここで示した電極(詳しくは正極1)の製造方法では、所定の温度、所定の面圧でプレスしているため、正極集電体4と正極活物質層6との密着性が良くなり、正極集電体4と正極活物質層6との間の接触抵抗が低くなる。

更に、電子導電性材料9同士のつながりが良くなるので、集電ネットワークが多く形成され、正常時の正極活物質層6の抵抗を低くすることができる。

これにより、正常時における電極の抵抗を低くすることができる。

つまり、電極をプレスするときの温度、圧力(ここでは面圧)を調節することにより、製造される電極の抵抗を調節することができる。

特に、所定の温度を電子導電性材料9に含まれる樹脂の融点または融点付近の温度にすると、正極集電体4と正極活物質層6との密着性が更に良くなるので、正極集電体4と正極活物質層6との間の接触抵抗を更に低くすることができる。

更に、電子導電性材料9が変形し、正極活物質の間に入りこむとともに、電子導電性材料9同士のつながりが更に良くなるので、集電ネットワークがより多く形成され、正常時における電極の抵抗を更に低くすることができる。

ここでは、乾燥させた正極活物質ペーストを所定の温度でかつ所定の面圧でプレスする例を説明したが、乾燥させた正極活物質ペーストを所定の面圧でプレスした後、この正極活物質ペーストを所定の温度(望ましくは融点または融点付近の温度)で加熱することにより、正極1を得るによようにしてもよい。

次に、本発明の電池の負極2の製造方法について説明する。

(負極の製造方法)

メソフェーズカーボンマイクロピーズ(以下、M C M Bと略す)、P V D FをNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、負極集電体となる集電体基材(例えば所定の厚さを有する金属膜)上に塗布し、乾燥させた後、所定の温度、所定の圧力でプレスし、負極活物質層7を形成した負極2を得ることができる。

次に本発明の電池の製造方法について説明する。

(電池の製造方法)

10

20

30

40

50

上述の方法により得られた正極と負極との間にセパレータ（例えば多孔性のポリプロピレンシート）を挟み両極を貼りあわせた後、電解液を注液し、正極、負極を有する一对の電池を得た。

上述の方法により得られる電池は、正極が温度の上昇に伴い抵抗が上昇する特性を有するものであるため、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、短絡電流の上昇を抑制するため、電池自身の安全性が向上する。

実施例 1 .

（正極の製造方法）

室温における体積固有抵抗が 0.2 ($\cdot \text{cm}$)、 135 (度) における体積固有抵抗が 20 ($\cdot \text{cm}$) の特性を有する電子導電性材料（例えばカーボンブラックを 60 重量部、ポリエチレンを 40 重量部の割合で含むペレット）をジェットミル方式により細かく粉碎し、電子導電性材料の微粒子を得た。

10

次に、この微粒子を 6 重量部、正極活物質（例えば LiCoO_2 ）を 91 重量部、バインダー（例えば PVDF ）を 3 重量部を分散媒である NMP に分散させることにより調整し、正極活物質ペーストを得た。

次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体 4 となる厚さ 20 (μm) の金属膜（ここではアルミニウム箔）上にドクターブレード法にて塗布した。

更に、 80 (度) で乾燥した後、所定の温度（例えば室温）でかつ所定の面圧（例えば 2 (ton/cm^2)) でプレスし、正極集電体 4 の上に厚さ約 100 (μm) の正極活物質層 6 を形成した正極 1 を得た。

20

（負極の製造方法）

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（以下、 MCMB と略す） 90 重量部、 PVDF 10 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 (μm) 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塗布し、 80 (度) で乾燥させた後、室温で、 2.0 (ton/cm^2) 圧力でプレスし、負極集電体 5 の上に負極活物質層 7 を形成した負極 2 を得た。

（電極及び電池の評価）

本発明の電極、この電極を用いた電池の評価を行うため以下に示すような方法を用いて評価を行った。

（電極の抵抗測定）

30

電極の両面にアルミニウム箔を融着し、一方のアルミニウム箔の片面にプラス側の電圧端子、電流端子を、もう一方のアルミニウム箔にマイナス側を接続した。端子にはヒーターが接しており、 5 (度/分) の昇温速度で電極を昇温しながら、定電流を流した素子の電圧降下を測定することにより抵抗値（ここでは体積固有抵抗 ($\cdot \text{cm}$)) を求めた。

（容量試験）

上述の方法により得られる正極 1、負極 2 をともに 14 (mm) \times 14 (mm) の大きさに切断した。

次に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 ）をセパレータ 3 とし、これを正極 1 と負極 2 との間にはさみ両極を貼りあわせたものを単電池とした。

40

単電池の正極集電体 4、負極集電体 5 をそれぞれスポット溶接することにて取り付け、これをアルミラミネートシートより作製した袋に入れて、エチレンカーボネートとジエ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) の濃度で溶解した電解液を注液した後、熱融着で封口し電池とした。

この電池の室温での充放電試験を実施し、 $2C$ (C : 時間率) における放電容量を測定した。

（釘刺し試験）

上述の方法により得られる正極 1、負極 2 をともに 50 (mm) \times 50 (mm) に切断した。

次に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 ）をセパレ

50

ータ3とし、これを正極1と負極2との間にはさみ両極を貼りあわせたものを素電池とした。

この素電池を10対重ね、正極集電体4、負極集電体5の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、各電池を電氣的に並列に接続して一つの組電池を形成した。

これをアルミラミネートシートより作製した袋に入れて、エチレンカーボネートとジエ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/dm³)の濃度で溶解した電解液を注液した後、熱融着で封口し電池とした。

この電池を、800(mA)で4.2(V)になるまで室温で充電した。

充電終了後、電池の中心部分に直径2.5(mm)の鉄釘を刺し、電池温度の測定を行った。 10

第2図は電極、この電極を用いた電池の特性を示した表図であり、詳しくは実施例1の電極(ここでは正極)、比較例1の電極(ここでは正極)の体積固有抵抗、体積固有抵抗の変化率、実施例1の電極を用いた電池、比較例1の電極を用いた電池の放電容量を示した表図である。

図において、比較例1における正極は実施例1の正極の製造方法において、電子導電性材料として人造黒鉛KS-6(ロンザ社製)を用いて正極を製造したものである。

なお、比較例1における負極は実施例1に示した負極の製造方法により製造したものである。

また図において、抵抗変化率とは、PTCの機能が発現した後の体積固有抵抗をPTCの機能が発現する前の体積固有抵抗で除した値としたものである。 20

図に示すように、比較例1では電子導電性材料は樹脂を含まないため、実施例1に比べ抵抗変化率が小さいことが解る。

また、放電容量は、比較例1と実施例1とは同程度であるのが分かる。

実施例1には電極中、特に正極1の正極活物質層6の電子導電性材料9に樹脂を含むので、PTCの機能が発現した後の抵抗が発現する前の抵抗の50倍にも増加しているのが解る。

従って、この電極を用いて電池を構成すると、電池の内部の温度が所定の温度よりも大きくなるとPTCの機能が発現するため、短絡電流の増加を抑制し、電池の安全性、信頼性が更に向上する。 30

実施例1では抵抗変化率が50のものを例に説明したが、これに限定される必要はなく、抵抗変化率は1.5~10000程度とすれば上述の効果をj得ることができる。

第3図は電極を用いた電池の特性を示す図であり、具体的には実施例1の電極を用いた電池および比較例1の電極を用いた電池に対して釘刺し試験を行ったとき、電池の温度と時間経過との関係を示すグラフ図である。

実施例1の電極を用いた電池はその温度が所定の温度付近まで上昇したとき、PTCの機能が働くため、150(度)付近まで温度が上昇した後、5分以内に温度が下がり始めているが、比較例1の電極を用いた電池は時間とともに温度が上昇し続ける。

実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1には電極中、特に正極1の正極活物質層6の電子導電性材料9に樹脂を混合したので、この電極を用いて電池を構成すると、電池の内部の温度が所定の温度よりも大きくなるとPTCの機能が発現し、電池の温度が160(度)を越える前に短絡電流の増加を抑制するため、電池の安全性、信頼性が更に向上する。 40

第4図は電極を用いた電池の特性を示す図であり、具体的には実施例1の電極を用いた電池および比較例2の電極を用いた電池に対して釘刺し試験を行ったとき、電池の温度と時間経過との関係を示す図である。

図において、比較例2の正極は、実施例1の正極の製造方法において、電子導電性材料9として、カーボンブラックとポリプロピレン樹脂(融点:168(度))を含むペレットを用いて正極を製造したものである。

なお、比較例2における負極は実施例1に示した負極の製造方法により製造したものである。 50

る。

図に示すように比較例 2 では、電子導電性材料 9 に含まれる樹脂に融点が 168 (度) であるポリプロピレン樹脂を用いたので、この樹脂を含む電極を用いて電池を構成したとき、PTC の機能が発現する温度は 160 (度) を越えてしまうと考えられる。

これに対し、実施例 1 では融点が 160 (度) よりも低いポリエチレンを樹脂としたので、電池の温度が 160 (度) を越える前に短絡電流の増加を抑制するため、電池の安全性、信頼性が更に向上する。

実施例 1 の電極を用いた電池は温度上昇時に PTC の機能が働いて、150 (度) 付近まで温度が上昇した後、温度が下がり始めているが、比較例 2 の電極を用いた電池は PTC の機能の発現する温度が高く、200 (度) 以上になっても温度が上昇し続ける。

10

これは電子導電性材料に含まれる樹脂(ここではポリプロピレン樹脂)の融点が 160 (度) よりも高いためである。

よって、電子導電性材料 9 に含まれる樹脂はその融点が 90 (度) ~ 160 (度) の範囲にあるものを選択すれば、電池の性能の低下を起さず、かつ PTC の機能が発現する温度を 160 (度) よりも小さくすることができる。

第 5 図は電極、この電極を用いた電池の特性を示す表図であり、具体的には電極の体積固有抵抗、温度上昇時の抵抗変化率、電池の 2C (C : 時間率) における放電容量の値、および釘刺し試験開始 10 分後の電池の温度を示す表図である。

図において、比較例 3 とは実施例 1 の正極の製造方法において、電子導電性材料 9 として、カーボンブラックを 38 重量部、ポリエチレンを 62 重量部の割合で含むペレットを用いて電極(ここでは正極 1) を製造するとともに、この電極を用いて電池を製造したものである。

20

なお、比較例 3 において、負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

また、比較例 4 とは実施例 1 の正極の製造方法において、電子導電性材料として、カーボンブラックを 71 重量部、ポリエチレンを 29 重量部の割合で含むものを用いて電極(ここでは正極 1) を製造するとともに、この電極を用いて電池を製造したものである。

なお、比較例 4 において、負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

図に示すように、比較例 3 は実施例 1 に比べ抵抗変化率は大きい、電極の抵抗値が高く、放電容量が低くなった。

また、比較例 4 は実施例 1 に比べ放電容量は高いが、カーボンブラックの割合が多すぎて PTC の機能の働きが不十分なため、釘刺し試験を行うと 10 分後の温度は非常に高くなった。

30

従って、電子導電性材料 9 に含まれる導電性充填材の割合を変えることにより、電極の抵抗変化率、および電池の放電容量を適切な値にすることが可能となる。

特に電極(ここでは正極 1) に含まれる導電性充填材の割合を 40 重量部 ~ 70 重量部とすることにより、正常時(PTC の機能が発現する前)の電極の抵抗を低くするとともに、電極の抵抗変化率を高いものにできるとともに、この電極を用いて電池を構成したときの放電容量を高いものにすることができる。

更には電子導電性材料に含まれる導電性充填材の割合を 50 重量部 ~ 68 重量部とすることにより、第 5 図に示した電極の特性、電池の特性を更に望ましいものにすることができる。

40

第 6 図は電極、この電極を用いた電池の特性を示す図であり、具体的には電子導電性材料の割合と電極の体積固有抵抗との関係および電子導電性材料の割合と放電容量との関係を示すグラフ図であり、詳しくは電池の正極活物質層の全固形分 100 重量部に対する電子導電性材料の割合と電極の体積固有抵抗(図中(a))との関係および電池の正極活物質層の全固形分 100 重量部に対する電子導電性材料の割合と放電容量との関係(図中(b))を示す図である。

図に示すように、電子導電性材料 9 の割合が 0.5 重量部以下であると正常時の電極自体の抵抗値が高すぎて放電容量が低く、電池の性能の面で問題がある。

また、15 重量部以上になると活物質量が減ることにより放電容量は低くなる。

50

従って、電極に含まれる電子導電性材料 9 の割合は 0.5 重量部 ~ 1.5 重量部とすることにより、正常時における電極の抵抗を低くし、かつこの電極を用いた電池の放電容量を高くすることができる。

更に好ましくは、電極（ここでは正極）の全固形分 100 重量部に対する電子導電性材料の割合を 0.7 重量部 ~ 1.2 重量部、更に好ましくは、1 重量部 ~ 1.0 重量部とすることにより上述の特性をより望ましいものにできる。

第 7 図は電子導電性材料の粒径と電極の抵抗との関係（図中（a））及び電子導電性材料の粒径と放電容量との関係を示す図（図中（b））である。

電子導電性材料 9 の粒径が 0.05 (μm) 以下になると、電子導電性材料 9 の充填率が下がり、正極活物質層 6 の単位体積当たりの電子導電性材料 9 の体積が増加すること、つまり正極活物質層 6 の単位体積当たりの正極活物質重量が減少することを意味する。このため、電子導電性材料 9 の粒径が 0.05 (μm) 以下になると、放電容量が低くなる。

また、電子導電性材料 9 の粒径が 100 (μm) 以上の粒径になると、電極自体の抵抗値が高く、放電容量は低くなる。

従って、電子導電性材料 9 の平均粒径を 0.05 (μm) ~ 100 (μm) とすれば正常時の電極の抵抗を低く、かつ放電容量を高くすることができる。

また、電子導電性材料 9 の平均粒径を 0.1 (μm) ~ 50 (μm)、更に好ましくは 0.5 (μm) ~ 20 (μm) とすれば、電子導電性材料 9 の体積分率、電極自体の体積固有抵抗、および放電容量をより望ましいものにすることができる。

第 8 図は、電子導電性材料の平均粒径、電極の抵抗、及び電池の放電容量を示す表図である。

図において、比較例 5 とはボールミル方式により電子導電性材料を粉碎したものをを用いて電極（ここでは正極 1）を製造したものである。

比較例 5 において、負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

比較例 5 はボールミル方式により電子導電性材料を粉碎しているため、得られる電子導電性材料 9 の粒子の平均粒径が大きくなり、その結果電極の体積固有抵抗が高く、放電容量が小さいことがわかる。

従って、正常時の電極の抵抗をより小さく、かつ電池の放電容量をより高くするためには、ジェットミル方式により電子導電性材料を粉碎するのが望ましいことが分かる。

実施例 2 .

実施例 2 は実施例 1 において、正極活物質ペーストをアルミニウム箔上に塗布し、これを 80 (度) で乾燥させた後、135 (度) で 0.5 (ton/cm^2) で 30 分加圧し、電極（ここでは正極 1）を製造したことを特徴とする。

実施例 2 において、負極の製造方法は、実施例 1 に同じである。

第 9 図は、実施例 2 の電極、この電極を用いた電池の特性を示す表図である。

図に示すように実施例 2 では乾燥させた正極活物質ペーストをプレスするとき、電子導電性材料 9 に含まれる樹脂の融点付近の温度でプレスするため、正極集電体 4 と正極活物質層 6 との密着性を高くすることができ、正極集電体 4 と正極活物質層 6 との間の接触抵抗を低くすることができる。

更に、電子導電性材料 9 が変形し、正極活物質 8 の間にゆきわたるとともに、電子導電性材料 9 同士のつながりが良くなるので、集電ネットワークが更に多く形成され、正常時の正極活物質層 6 の抵抗を低くすることができる。

これにより、正常時における電極（ここでは正極 1）の抵抗を更に低くすることができる。

これは、乾燥させた正極活物質ペーストをプレスするときの温度または圧力（ここでは面圧）を調節することにより、得られる電極の抵抗の値を調節できることを意味する。

特に乾燥させた正極活物質ペーストをプレスするときの温度を電子導電性材料に含まれる樹脂の融点または融点付近の温度とすると、圧力のある程度小さくしたとしても、樹脂の融点付近の温度でプレスしているため、得られる電極の正常時での体積固有抵抗の値を小

10

20

30

40

50

さくすることができる。

実施例 3 .

(正極の製造方法)

室温における体積固有抵抗が 0.2 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、動作温度 135 (度)における体積固有抵抗が 500 ($\Omega \cdot \text{cm}$) の特性を有する電子導電性材料 (例えばカーボンブラックとポリエチレンとが所定の割合で有するペレット) をジェットミル方式により粉碎し、平均粒径 9.0 (μm) の電子導電性材料の微粒子を得た。

この電子導電性材料の微粒子を 4.5 重量部、導電助剤として人造黒鉛 KS-6 (ロンザ社製) を 1.5 重量部、活物質 (例えば LiCoO_2) を 91 重量部、バインダー (例えば PVDF) を 3 重量部含むものを分散媒である NMP に分散させることにより調整した正極活物質ペーストを得た。

次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体 4 となる厚さ 20 (μm) の金属膜 (ここではアルミニウム箔) 上にドクターブレード法にて塗布した。さらに、 80 (度) で乾燥した後、所定の温度 (例えば室温) でかつ所定の面圧 (例えば 2 (ton/cm^2)) でプレスし、正極集電体 4 の上に厚さ約 100 (μm) の正極活物質層 6 を形成した正極 1 を得た。また、実施例 3 の負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

第 10 図は、電極、この電極を用いた電池の特性を示す図であり、具体的には実施例 1 の電極の体積固有抵抗、実施例 1 の電極を用いた電池の放電容量、釘差し試験開始 10 分後の電池の温度および実施例 3 の電極の体積固有抵抗、実施例 3 の電極を用いた電池の放電容量、釘差し試験開始 10 分後の電池の温度を示す表図である。

実施例 1 と比較して、実施例 3 の電極は放電容量が実施例 1 とほぼ同様の値を示した。つまり、体積固有抵抗が高い電子導電性材料を用いたときでも、導電助剤を加えることにより、正常時の電極の体積固有抵抗を低くするとともに、この電極を用いた電池の放電容量を高いものにすることができる。

ここで、導電助剤を黒鉛 (ここでは人造黒鉛 KS-6 (ロンザ社製)) としたがこれに限定する必要はなく、アセチレンブラック、ランプブラック等のカーボンブラックといったように電極の電子導電性を高めるものであって、温度の上昇に伴いその抵抗がほとんど変化しない物質 (または電子導電性を高めるものであって PTC の機能を有しない物質) であれば、導電助剤は何であってもよい。

実施例 4 .

実施例 4 の電池の正極は実施例 1 の正極の製造方法において、電子導電性材料を複合粉碎方式により粉碎した電子導電性材料の微粒子を更にジェットミル方式により粉碎し得られる電子導電性材料の微粒子を用いて、電極 (ここでは正極 1) を形成したことを特徴とする。

実施例 4 の負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

第 11 図は実施例 4 の電極 (ここでは、正極 1) に用いる電子導電性材料の平均粒径を示す表図である。

図によれば、実施例 1 に比べ実施例 4 の方が平均粒径が小さいのが分かる。

これは、複合粉碎方式により、予め電子導電性材料の粒径を小さくした後、更にジェットミル方式により電子導電性材料を粉碎したので、得られる電子導電性材料の粒径、粒径のばらつきをともに小さくできるとともに、電子導電性材料の粉碎に要する時間を短くすることもできる。

よって、この電子導電性材料を用いて電極を製造すると、柔軟性が高く、加工の容易な電極を得ることができる。

また、この実施例 4 では正極を例に説明をしたが、負極に適用しても同様の効果を奏する。

実施例 5 .

実施例 5 の正極は、実施例 4 において、電子導電性材料を冷却しながら複合粉碎方式により粉碎し、得られる電子導電性材料の微粒子を用いて電極 (ここでは正極 1) を形成したことを特徴とするものである。

実施例 5 の負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

第 1 2 図は複合粉碎方式により粉碎する前の電子導電性材料の粒径、複合粉碎方式により粉碎した後の電子導電性材料の粒径を示す表図である。

図によれば、複合粉碎方式により電子導電性材料を粉碎するとき、電子導電性材料を冷却しながら粉碎した方が粒径をより小さくすることができる。

従って電子導電性材料を冷却しながら粉碎すれば、得られる電子導電性材料の粒径、粒径のばらつきを更に小さくできるので、柔軟性が更に高く、加工が更に容易な電極を得ることができる。

実施例 6 .

実施例 6 の電極は、少なくとも 2 種類の電子導電性材料を有することを特徴とする。 10

ここでは、正極 1 の正極活物質層 6 が 2 種類の電子導電性材料を有するものを例に説明する。

以下に実施例 6 の正極の製造方法、負極の製造方法を説明する。

(正極の製造方法)

第 1 の電子導電性材料 (例えば、カーボンブラックを 7 0 重量部、ポリエチレンを 3 0 重量部を含むペレット) をジェットミル方式により細かく粉碎することにより、第 1 の電子導電性材料の微粒子を得た。

また、第 2 の電子導電性材料 (例えば、炭化ダングステンを 9 0 重量部、ポリエチレンを 1 0 重量部を含むペレット) をジェットミル方式により細かく粉碎することにより、第 2 20

次に、この第 1 の電子導電性材料の微粒子を 4 . 2 重量部、第 2 の電子導電性材料の微粒子を 1 . 8 重量部、正極活物質 (例えば LiCoO_2) を 9 1 重量部、バインダー (例えば P V D F) を 3 重量部を分散媒である N M P に分散させることにより調整することにより、正極活物質ペーストを得た。

次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体 4 となる厚さ 2 0 (μm) の金属膜 (ここではアルミニウム箔) 上にドクターブレード法にて塗布した。さらに、8 0 (度) で乾燥した後、所定の温度 (例えば室温) でかつ所定の面圧 (例えば $2 (\text{ton}/\text{cm}^2)$) でプレスし、正極集電体 4 の上に厚さ約 1 0 0 (μm) の正極活物質層 6 を形成した正極 1 を得た。

また、実施例 6 の負極の製造方法は実施例 1 に同じである。 30

実施例 6 の電極、この電極を用いた電池の性能を確認するために以下に示す試験を行った。

(短絡試験)

上述の方法により得られた正極 1、負極 2 をそれぞれ $3 8 (\text{mm}) \times 6 5 (\text{mm})$ の大きさに切断した。

ポリプロピレンシート (ヘキスト社製セルガード 2 4 0 0) をセパレータ 3 とし、このセパレータ 3 を正極と負極の間に挟むように置き、両側から厚さ約 1 (mm) のテフロン板で挟んでテープでとめ、正極集電体 4、負極集電体 5 それぞれの端部に集電タブを、超音波溶接によって取り付け、これをアルミラミネートシートにより作成した袋に入れ、エチレンカーボネートとジエ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 $1 . 0 (\text{mol}/\text{dm}^3)$ の濃度で溶解した電解液を注液した後、熱融着で封口し電池とした。 40

この電池を、8 0 (mA) で 4 . 2 (V) になるまで室温で充電した。充電終了後、この電池をオープン内で昇温していき、1 4 5 (度) において短絡させた時の電流値を測定した。

第 1 3 図は、電極、この電極を用いた電池の特性を示す図であり、具体的には電極の体積固有抵抗値、電極の柔軟性、この電極を用いた電池の短絡電流値を示す表図である。

図において電極の柔軟性は がかなり良く、 は程々に良いことを示すものである。

図より、実施例 6 では比較例 1 に比べ、体積固有抵抗が低く、柔軟性が高く、短絡電流も低くなることが分かる。 50

従って、電極（ここでは正極 1 の正極活物質層 6）に少なくとも 2 種類の電子導電性材料を含むようにすれば、所定の温度よりも低い温度での抵抗が低く、柔軟性が高く、加工の容易な電極を得ることができる。

更にこの電極を用いて電池を構成すると、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、電池内部に流れる短絡電流が減少するので、安全性が高い電池を得ることができる。

実施例 6 では、電極に 2 種類の電子導電性材料を含むものを例に説明したがこれに限定されるものではない。

要は、電極に含まれる電子導電性材料を複数種類にすれば上述の効果を得ることができる。

10

実施例 7 .

実施例 7 の電極の中に含まれる電子導電性材料は、少なくとも 2 種類の導電性充填材を有することを特徴とする。

ここでは、正極 1 の正極活物質層 6 の電子導電性材料 9 が 2 種類の導電性充填材を有するものを例に説明する。

以下に実施例 7 の正極の製造方法、負極の製造方法を説明する。

（正極の製造方法）

導電性充填材として、カーボンブラックと炭化タンゲステンを含有したもの（混合比は例えば 75 重量部：25 重量部）を用い、この導電性充填材と樹脂（ここではポリエチレン）とを含むペレットを電子導電性材料とする。

20

この電子導電性材料を例えばジェットミル方式により粉碎し、電子導電性材料の微粒子を得た。

この電子導電性材料の微粒子を 6 重量部、正極活物質（例えば、 LiCoO_2 ）を 91 重量部、バインダー（例えば P V D F）を 3 重量部含むものを分散媒（例えば、N M P）に分散させることにより調整し、正極活物質ペーストを得た。

これ以降の正極の製造方法は実施例 1 に同じである。

また、負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

実施例 7 の電極、この電極を用いた電池の性能を確認するために試験を行った。

第 14 図は、電極、この電極を用いた電池の特性を示す表図であり、具体的には電極の体積固有抵抗値、電極の柔軟性、この電極を用いた電池の短絡電流値を示す表図である。

30

図において電極の柔軟性は がかなり良く、 は程々に良いことを示すものである。

図より、実施例 7 では比較例 1 に比べ、正常時における電極の体積固有抵抗が低くなる。また、電極の柔軟性が高くなる。また実施例 7 の電極を用いた電池の短絡電流の値も低くなる事が分かる。

従って、電子導電性材料 9 が少なくとも 2 種類の導電性充填材を含むようにすれば、所定の温度よりも低い温度での抵抗が低く、柔軟性が高く、加工の容易な電極を得ることができる。

更にこの電極を用いて電池を構成すると、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、電池内部に流れる短絡電流が減少するので、安全性が高い電池を得ることができる。

40

実施例 7 では、電子導電性材料 9 は、2 種類の導電性充填材を含むものを例に説明したがこれに限定されるものではない。

要は、電子導電性充填材 9 は複数種類の導電性充填材を有するようにすれば、上述の効果を得ることができる。

実施例 8 .

実施例 8 の電極は、種類の異なる樹脂を有することを特徴とする。

ここでは、正極 1 の正極活物質層 6 の電子導電性材料 9 が 2 種類の樹脂を有するものを例に説明する。

以下に実施例 8 の正極の製造方法、負極の製造方法を説明する。

（正極の製造方法）

50

樹脂として、ポリエチレンとポリプロピレンを所定の割合で混合したもの（例えば混合比は75重量部：25重量部）を用い電子導電性材料を構成したこと以外は実施例1に同じである。

また、実施例8の負極の製造方法は実施例1に同じである。

実施例8の電極、この電極を用いた電池の性能を確認するために試験を行った。

第15図は、電極、この電極を用いた電池の特性を示す図であり、具体的には電極の体積固有抵抗値、電極の柔軟性、この電極を用いた電池の短絡電流値を示す表図である。

図より、実施例8では比較例1に比べ、正常時の電極の体積固有抵抗が低くなる。また実施例8の電極を用いた電池の短絡電流値も低くなるのが分かる。

従って、電子導電性材料9が少なくとも2種類の樹脂を含むようにすれば、所定の温度よりも低い温度での抵抗が低い電極を得ることができる。 10

更にこの電極を用いて電池を構成すると、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、電池内部に流れる短絡電流が減少するので、安全性が高い電池を得ることができる。

実施例8では、電子導電性材料9は、2種類の樹脂を有するものを例に説明したがこれに限定されるものではない。

電子導電性充填材9は複数種類の樹脂を有するような構成にしても上述の効果を奏する。

またこれらの樹脂のうち、少なくとも1つの樹脂の融点が90(度)~160(度)の間であれば、この温度範囲においてPTCの機能が発現する。

従って、この樹脂以外の樹脂はその融点が上述の範囲にないものを用いても構わない。 20

また、複数種類の樹脂の割合を変えることにより、PTCの機能が発現する温度を任意に調節することが可能となる。

実施例9 .

実施例9の電極は、活物質として、マンガン系酸化物を用いて電極を構成したことを特徴とする。

ここでは、正極1に用いる正極活物質8として LiMn_2O_4 を用いて正極1を製造し、この正極1を用いて電池を構成したことを特徴とする。

実施例9の正極の製造方法は、実施例1の正極の製造方法において、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いたこと以外は実施例1に同じである。

また、実施例9の負極の製造方法は実施例1に同じである。 30

実施例9の電極、電池の性能を確認するために短絡試験を行った。

第16図は実施例1の電極を用いた電池、実施例9の電極を用いた電池の短絡電流値を示す表図である。

図に示すように活物質（ここでは正極活物質8）として、 LiMn_2O_4 を用いても短絡電流の値は、実施例1と同程度となるのが分かる。

従って、実施例9の電極を用いて電池を構成すると、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、電池内部に流れる短絡電流が減少するので、安全性が高い電池を得ることができる。

実施例10 .

実施例10の電極は、活物質として、鉄系酸化物を用いて電極を構成したことを特徴とする。 40

ここでは、正極に用いる正極活物質として $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いて正極を形成し、この正極を用いて電極を形成したことを特徴とする。

実施例10の正極の製造方法は、実施例1の正極の製造方法において、正極活物質として、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いたこと以外は実施例1に同じである。

また、実施例10の負極の製造方法は実施例1に同じである。

実施例10の電極、この電極を用いた電池の性能を確認するために短絡試験を行った。

第17図は実施例1の電極を用いた電池、実施例10の電極を用いた電池の短絡電流値を示す表図である。

図に示すように活物質（ここでは正極活物質8）として、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いても、 50

短絡電流の値は実施例 1 と同程度となるのが分かる。

従って、実施例 10 の電極を用いて電池を構成すると、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、電池内部に流れる短絡電流が減少するで、安全性が高い電池を得ることができる。

実施例 11 .

第 18 図は、上述した電極、電池をリチウムイオン二次電池に適用したものの一例を示す図であり、具体的にはの円筒型のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面図である。図において、200 は負極端子を兼ねるステンレス製などの外装缶、100 はこの外装缶 200 内部に収納された電池体であり、電池体 100 は正極 1、セパレータ 3 および負極 2 を渦巻状に巻いた構造になっている。

10

電池体 100 の正極 1 は上述した正極の構成を有する。

このようにすることにより、電池の外部または内部における短絡により電流が増大し、電池もしくは電極の温度がある程度以上に上昇した場合において正極 1 (特に正極活物質層) 自体の抵抗が大きくなるので、電池内部に流れる電流が減少する。

従って、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の安全性は飛躍的に向上し、厳しい条件下での短絡、逆充電あるいは過充電等の異常時においても電池の安全性が保たれるという効果を奏する。

ここでは、正極 1 が温度の上昇に伴いその抵抗が大きくなるものを例に説明したが、負極 2 (特に負極活物質層) に樹脂および導電性充填材を含有する電子導電性材料を含むようにすれば、負極 2 が温度の上昇に伴いその抵抗が大きくなるので、上述の効果と同じ効果を得ることが可能となる。

20

また、上述した実施例に示した電極、電池は、有機電解液型、固体電解質型、ゲル電解質型のリチウムイオン二次電池のみならず、リチウム/二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

更には、水溶液系一次電池、二次電池についても有効である。更には、電池形状によらず、積層型、及び巻き型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

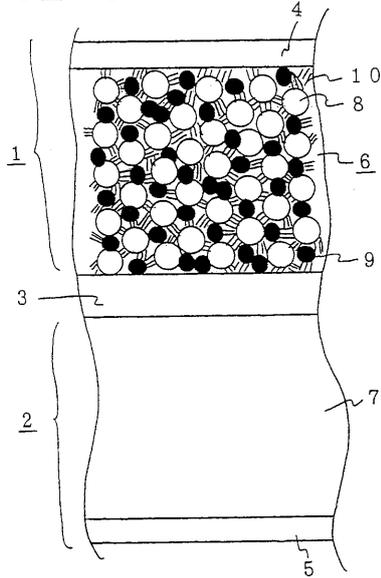
産業上の利用可能性

この発明による電極、電池は、有機電解液型、固体電解質型、ゲル電解質型のリチウムイオン二次電池のみならず、リチウム/二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

30

更には、水溶液系一次電池、二次電池についても有効である。更には、電池形状によらず、積層型、及び巻き型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

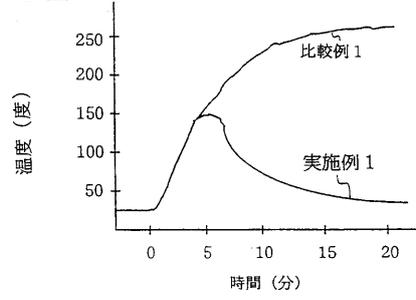
【図1】



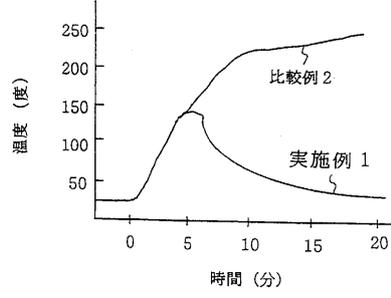
【図2】

	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	抵抗変化率	放電容量(mAh)
実施例1	100	50	4.3
比較例1	60	1.1	4.3

【図3】



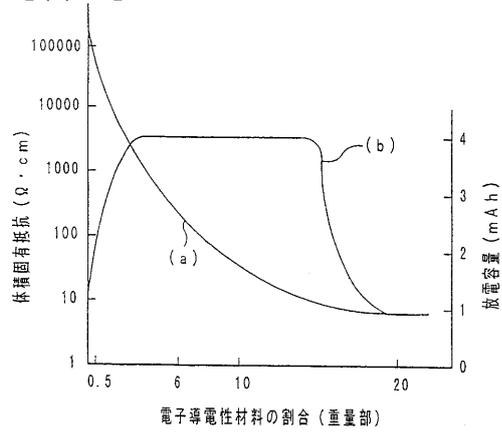
【図4】

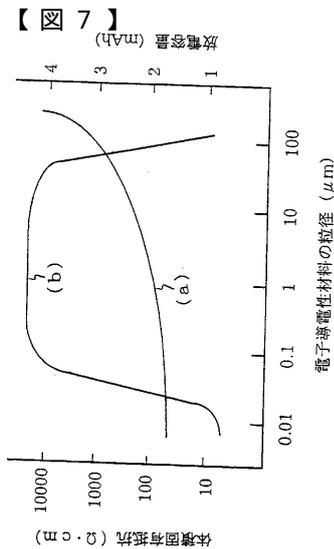


【図5】

	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	体積固有抵抗 昇温時の抵抗率 変化率	放電容量 (mAh)	充放電10分後の 電池の温度(度)
実施例1	100	50	4.3	62
比較例3	521	112	1.1	55
比較例4	62	1.7	4.3	151

【図6】





【図8】

	電子導電性材料の平均粒径 (μm)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	放電容量 (mAh)
実施例1	9.1	100	4.3
比較例5	52.3	932	2.8

【図9】

	気孔率 (%)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	放電容量 (mAh)
実施例1	30	100	4.3
実施例2	25	87	4.3

【図13】

	電極の体積固有抵抗 (Ω・cm)	電極の柔軟性	短絡電流値 (A)
実施例1	100	△	0.3
比較例1	60	△	13.2
実施例6	52	○	0.2

【図14】

	電極の体積固有抵抗 (Ω・cm)	電極の柔軟性	短絡電流値 (A)
実施例1	100	△	0.3
比較例1	60	△	13.2
実施例7	59	○	0.2

【図15】

	電極の体積固有抵抗 (Ω・cm)	電極の柔軟性	短絡電流値 (A)
実施例1	100	△	0.3
比較例1	60	△	13.2
実施例8	60	△	0.2

【図10】

	体積固有抵抗 (Ω・cm)	放電容量 (mAh)	釘刺し10分後の電池の温度 (度)
実施例1	100	4.3	62
実施例3	81	4.3	72

【図11】

	ジェットミル方式により粉砕した後の電子導電性材料の粒径 (μm)
実施例1	9.1
実施例4	5

【図12】

	複合粉砕方式により粉砕する前の電子導電性材料の粒径 (mm)	複合粉砕方式により粉砕した後の電子導電性材料の粒径 (μm)
実施例4	1	63
実施例5	1	49

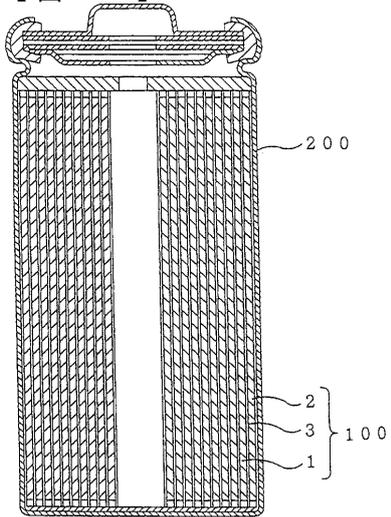
【図16】

	短絡電流値 (A)
実施例9	0.3
比較例1	13.2

【図17】

	短絡電流値 (A)
実施例10	0.3
比較例1	13.2

【 図 18 】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉岡 省二
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 荒金 淳
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 漆畑 広明
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 塩田 久
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 堀邊 英夫
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 相原 茂
東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 竹村 大吾
東京都千代田区丸の内2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4 - 58455 (JP, A)
特開平7 - 161389 (JP, A)
特開平7 - 220755 (JP, A)
特許第3677975 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62
H01M 2/34
H01M 10/40