

(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2018-10848
(P2018-10848A)

(43) 公開日 平成30年1月18日(2018.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5HO24
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5HO28
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z	5HO29
HO 1 M 6/18 (2006.01)	HO 1 M 6/18 Z	5HO31
HO 1 M 10/613 (2014.01)	HO 1 M 10/613	5HO43

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-158093 (P2016-158093)
 (22) 出願日 平成28年8月10日 (2016. 8. 10)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-130462 (P2016-130462)
 (32) 優先日 平成28年6月30日 (2016. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (72) 発明者 戎崎 英世
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 西村 英晃
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

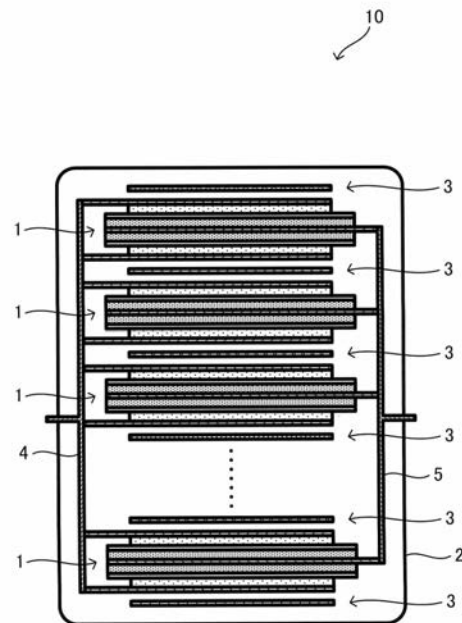
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時に電池の温度上昇を抑制することが可能な電池を提供する。

【解決手段】 積層された複数の単位電池を備える電池であって、該単位電池は、積層方向の両端にそれぞれ配置された一対の集電体と、該一対の集電体の間に配置された、第1極の活物質層及び該第1極とは異なる第2極の活物質層、並びに、これらの間に配置された固体電解質層、を備える少なくとも1つの電極体と、を具備し、一対の集電体は、第1極の活物質層又は第2極の活物質層と接触しており、積層方向に隣接する単位電池の間に、吸熱材を含む吸熱層を備える、電池とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層された複数の単位電池を備える電池であって、
前記単位電池は、積層方向の両端にそれぞれ配置された一对の集電体と、該一对の集電体の間に配置された、第 1 極の活物質層及び該第 1 極とは異なる第 2 極の活物質層、並びに、これらの間に配置された固体電解質層、を備える少なくとも 1 つの電極体と、を具備し、
前記一对の集電体は、前記第 1 極の活物質層又は前記第 2 極の活物質層と接触しており、前記積層方向に隣接する単位電池の間に、吸熱材を含む吸熱層を備える、電池。

【請求項 2】

前記吸熱層が、前記第 1 の活物質層と接触している、前記積層方向に隣接する前記集電体の間、又は、前記第 2 の活物質層と接触している、前記積層方向に隣接する前記集電体の間に備えられる、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記一对の集電体が、いずれも、前記第 1 極の活物質層、又は、前記第 2 極の活物質層と接触している、請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記単位電池は、
前記積層方向の両端にそれぞれ配置された、一对の第 1 極の集電体、
前記一对の第 1 極の集電体の、互いに対向する面に接触するようにそれぞれ配置された、
一对の第 1 極の活物質層、
前記一对の第 1 極の活物質層の、前記第 1 極の集電体に接触する面とは反対側の面にそれぞれ接触するように配置された、一对の固体電解質層、
前記一对の固体電解質層の、前記第 1 極の活物質層に接触する面とは反対側の面にそれぞれ接触するように配置された、一对の、前記第 1 極とは異なる第 2 極の活物質層、及び、
前記一对の第 2 極の活物質層の間に、前記一对の第 2 極の活物質層のそれぞれと接触するように配置された、第 2 極の集電体、を具備する、請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記積層方向に隣接する単位電池の間、及び、前記積層方向の端に配置された前記単位電池の表面に、前記吸熱層を備え、
前記積層方向の中央に備えられる前記吸熱材が、前記積層方向の端に備えられる前記吸熱材よりも多い、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 6】

前記積層方向の中央に配置された前記単位電池に備えられる前記電極体の数が、前記積層方向の端に配置された前記単位電池に備えられる前記電極体の数よりも少ない、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 7】

さらに、前記第 1 極の活物質層と接触している前記集電体の、前記第 1 極の活物質層側の表面、又は、
前記第 2 極の活物質層と接触している前記集電体の、前記第 2 極の活物質層側の表面、又は、
前記第 1 極の活物質層と接触している前記集電体の、前記第 1 極の活物質層側の表面、及び、前記第 2 極の活物質層と接触している前記集電体の、前記第 2 極の活物質層側の表面に、
導電材及び樹脂を有する P P T C 膜を備える、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 8】

前記樹脂が、100 よりも高温で溶融する熱可塑性樹脂である、請求項 7 に記載の電池。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層された複数の固体電池と吸熱層とを備える電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電池は釘刺し等の外部衝撃による短絡等で急激に発熱する場合がある。この場合、電池の一部に吸熱材を用いることで、熱を適切に吸収して、温度上昇を抑制することが可能になる。

【0003】

このような吸熱材を用いた電池に関する技術として、例えば特許文献1には、正極及び負極の少なくとも一方に吸熱材が設けられた非水電解液二次電池が開示されている。また、特許文献2には、電池の昇温時に吸熱反応を起こして、電池の熱暴走を抑制する吸熱物質を含有させたリチウム二次電池が開示されている。この特許文献2には、正極や負極に、吸熱物質を含有させることができると記載されており、固体電解質中に吸熱物質を混入させる形態についても開示されている。

また、特許文献3には、正極及び負極の少なくとも一方が、集電体と電極合剤との間に介在された導電層を有し、該導電層が、導電材と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを含む、非水電解液を備えた非水二次電池が開示されている。そして、この特許文献3には、導電材としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとの質量比を28:72にすることが記載されている。また、特許文献4には、正極と、負極と、正極及び負極間に配設された電解液を保持するセパレータとを有するリチウム二次電池に、融点が65以上100未満、及び融解熱が吸熱である吸熱剤を添加することが開示されている。さらに、この特許文献4の図1には、正極とセパレータとの間に吸熱剤層が配置された形態が開示され、同図3には、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間に吸熱剤層が配置された形態が開示されている。また、特許文献4には、正極及び/又は負極内に吸熱剤が混合される形態も開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平10-233237号公報

【特許文献2】特開平11-233150号公報

【特許文献3】特開2012-104422号公報

【特許文献4】特開2009-238705号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1や特許文献4に開示されているように、電解液を用いる二次電池に吸熱材を用いる場合には、イオン伝導性能を大きく低下させることなく、熱を適切に吸収することが可能になると考えられる。これに対し、特許文献2に開示されているように、難燃性の固体電解質を用いた固体電解質層を有する電池（例えば、リチウムイオン二次電池等。以下において「固体電池」ということがある。）の、正極、負極、又は固体電解質層に吸熱材を含有させると、熱を吸収することは可能と考えられる一方で、吸熱材は一般的にイオン伝導性及び電子伝導性がともに低いため、イオン伝導度及び電子伝導度が著しく低下すると考えられる。イオン伝導度や電子伝導度が低下すると固体電池の出力性能が低下するため、従来技術では、固体電池においては、吸熱材を用いて、出力性能低下を抑制しつつ短絡等の電池発熱時に電池の温度上昇を抑制することは困難であった。また、特許文献3に開示されている導電層は、短絡等による異常発熱時に高抵抗化することにより、電池反応を停止させることが可能になると考えられる。しかしながら、この導電層は、電池反

10

20

30

40

50

応を停止させるシャットダウン機能が発現するまでの時間が長いため、電池の温度上昇を抑制する効果が限定される。それゆえ、特許文献1～4に開示されている技術を組み合わせても、電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時に電池の温度上昇を抑制することは困難であった。

【0006】

そこで本発明は、電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時に電池の温度上昇を抑制することが可能な電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、正極活物質層、負極活物質層、正極活物質層と負極活物質層との間に設けられた固体電解質層を有する電極体を複数備える電池において、イオン伝導性や電子伝導性の低い吸熱材を、電極体の内部ではなく、電極体の外側に配置することを検討した。その結果、少なくとも1つの隣接する電極体間に少なくとも2つの集電体を備えて、単位電池を構成し、前記単位電池の間、つまり、前記2つの集電体間に吸熱材を配置することにより、電池の出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時における電池の温度上昇を抑制することが可能になることを知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

10

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、積層された複数の単位電池を備える電池であって、該単位電池は、積層方向の両端にそれぞれ配置された一对の集電体と、該一对の集電体の間に配置された、第1極の活物質層及び該第1極とは異なる第2極の活物質層、並びに、これらの間に配置された固体電解質層、を備える少なくとも1つの電極体と、を具備し、一对の集電体は、第1極の活物質層又は第2極の活物質層と接触しており、積層方向に隣接する単位電池の間に、吸熱材を含む吸熱層を備える、電池である。

20

【0009】

ここに、本発明において、「第1極」とは、正極又は負極を言う。また、「第1極とは異なる第2極」とは、第1極が正極である場合には第2極が負極であることを言い、第1極が負極である場合には第2極が正極であることを言う。また、本発明において、一对の集電体は、その両方が第1極の活物質層と接触していても良く、その両方が第2極の活物質層と接触していても良く、その一方が第1極の活物質層と接触し且つ他方が第2極の活物質層と接触していても良い。

30

電池の積層方向に単位電池が複数形成され、単位電池間に吸熱層が備えられることにより、電池の通常使用時には固体電池内部のイオン伝導や電子伝導を妨げることがないので電池の出力性能を維持できる。また、短絡等の電池発熱時には、電池内部（例えば積層方向中央）の電極体で発生した発熱についても、吸熱層によって吸熱することができるため、迅速に温度上昇を抑制することができる。これにより、電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時における電池の温度上昇を抑制することができる。

【0010】

また、上記本発明において、上記吸熱層が、上記第1の活物質層と接触している、積層方向に隣接する集電体の間、又は、上記第2の活物質層と接触している、積層方向に隣接する集電体の間に備えられていても良い。これにより、隣接する集電体が同一の極となっており、集電体間の絶縁性を考慮しなくてよいため、上記効果に加えて、吸熱層の厚さなどの設計自由度を高くすることができる。

40

【0011】

また、上記本発明において、上記一对の集電体が、いずれも、第1極の活物質層、又は、第2極の活物質層と接触していることが好ましい。このような形態にすることにより、単位電池に偶数個（2個、4個、6個、...）の電極体が備えられる形態にすることができる。これにより、線対称な形状とすることができる。その結果、上記効果に加えて、単位電池形成時、特にプレス成型時に反りを少なくすることができるので、反りが少ない電池

50

を提供することができる。

【0012】

また、上記一対の集電体が、いずれも、第1極の活物質層、又は、第2極の活物質層と接触している上記本発明において、上記単位電池は、積層方向の両端にそれぞれ配置された一対の第1極の集電体、該一対の第1極の集電体の、互いに対向する面に接触するようにそれぞれ配置された一対の第1極の活物質層、該一対の第1極の活物質層の、第1極の集電体に接触する面とは反対側の面にそれぞれ接触するように配置された一対の固体電解質層、該一対の固体電解質層の、第1極の活物質層に接触する面とは反対側の面にそれぞれ接触するように配置された、一対の、上記第1極とは異なる第2極の活物質層、及び、該一対の第2極の活物質層の間に、一対の第2極の活物質層のそれぞれと接触するように配置された第2極の集電体、を具備することが好ましい。このような形態にすることにより、単位電池に2個の電極体が備えられる形態にすることができる。これにより、電極体あたりの吸熱材の量が多いので、上記効果に加えて、電極体で発生した熱をより効果的に吸熱層で吸収することができる。また、単位電池を構成する電極体数が少ないことで、製造しやすいという利点もある。

10

【0013】

また、上記本発明において、積層方向に隣接する単位電池の間、及び、積層方向の端に配置された単位電池の表面に、吸熱層を備え、積層方向の中央に備えられる吸熱材が、積層方向の端に備えられる吸熱材よりも多いことが好ましい。ここで、「積層方向の端に配置された単位電池の表面」とは、積層方向の上端に配置された単位電池の上面、及び、積層方向の下端に配置された単位電池の下面を言う。積層された複数の単位電池を備える電池は、短絡等により通常時よりも発熱すると、積層方向の端よりも積層方向の中央に、熱が籠りやすい。積層方向の端よりも熱が籠りやすく高温になりやすい積層方向の中央に、より多くの吸熱材を配置することにより、短絡等の電池発熱時に電池の温度上昇を抑制しやすくなる。

20

【0014】

また、上記本発明において、積層方向の中央に配置された単位電池に備えられる電極体の数が、積層方向の端に配置された単位電池に備えられる電極体の数よりも少ないことが好ましい。単位電池に備えられる電極体の数を少なくすることにより、短絡等の電池発熱時に発熱量を低減することが可能になる。また、上述のように、積層方向の中央は積層方向の端よりも熱が籠りやすく高温になりやすいので、熱が籠りやすい積層方向の中央に配置された単位電池に備えられる電極体の数を少なくすることにより、単位電池の間、つまり、吸熱層を配置できる部分を多くすることができるので、電池の温度上昇を抑制しやすくなる。

30

【0015】

また、上記本発明において、さらに、第1極の活物質層と接触している集電体の、第1極の活物質層側の表面、又は、第2極の活物質層と接触している集電体の、第2極の活物質層側の表面、又は、第1極の活物質層と接触している集電体の、第1極の活物質層側の表面、及び、第2極の活物質層と接触している集電体の、第2極の活物質層側の表面に、導電材及び樹脂を有するPPTC膜を備えることが好ましい。ここで、「PPTC(Polymer Positive Temperature Coefficient)膜」とは、PPTC素子として機能する膜(PPTC素子である膜)を言う。PPTC膜は、高抵抗化するまでに所定の時間が必要である。本発明では、吸熱層とともにPPTC膜を用いるので、PPTC膜が高抵抗化するまでの間も、吸熱層によって、電池の温度上昇を抑制できる。そして、PPTC膜が高抵抗化することにより電池反応が停止された後は、電池内で発生している熱を吸熱層で吸収することが可能なので、電池の温度を低下させることが可能になる。

40

【0016】

また、PPTC膜を備える上記本発明において、上記樹脂は、100よりも高温で溶融する熱可塑性樹脂である。

【発明の効果】

50

【0017】

本発明によれば、電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時における電池の温度上昇を抑制することが可能な電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の電池10を説明する図である。

【図2】単位電池1を説明する図である。

【図3A】短絡時の放熱メカニズムを説明する概念図である。

【図3B】高容量型電池の放熱メカニズムを説明する概念図である。

【図4】PPTC膜の配置を説明するための概略図である。

10

【図5】吸熱層の作製方法を説明するための概略図である。

【図6】試験用サンプルの形態を説明する図である。

【図7】釘刺し試験の条件を説明する図である。

【図8】釘刺し後の経過時間と温度との関係を説明する図である。

【図9】電池の充放電性能を説明する図である。

【図10】釘刺し後の経過時間と温度との関係を説明する図である。

【図11】PPTC膜特性評価試験の結果を説明する図である。

【図12】釘刺し後の経過時間と温度との関係を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

20

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

【0020】

図1は、本発明の電池10を説明する図である。図1の紙面上下方向が積層方向であり、図1では電池10を簡略化して示している。図1に示したように、本発明の電池10は、複数の単位電池1と、シート状の吸熱層3（以下において、「吸熱シート3」と称することがある。）と、これらを収容する外装体2と、を有している。外装体2に収容されている複数の単位電池1及び吸熱シート3は、交互に配置されるように積層されており、吸熱シート3は、積層方向の上端、積層方向に隣接する単位電池1の間、及び、積層方向の下端に配置されている。それぞれの単位電池1は、正極集電体が正極リード4に、負極集電体が負極リード5に、それぞれ接続されており、正極リード4及び負極リード5の一端は、外装体2の外側へと導かれている。正極リード4や負極リード5が外装体2を貫通する箇所には、図示しないシール部材が配置されており、これにより、外装体2の密閉性が保たれている。

30

【0021】

図2は、単位電池1を説明する図である。図2の紙面上下方向が積層方向であり、図2では単位電池1を簡略化して示している。図2に示したように、単位電池1は、積層方向の両端にそれぞれ配置された一对の正極集電体1a、該一对の正極集電体1aの、互いに対向する面に接触するようにそれぞれ配置された一对の正極活物質層1b、該一对の正極活物質層1bの、正極集電体1aに接触する面とは反対側の面にそれぞれ接触するように配置された一对の固体電解質層1c、該一对の固体電解質層1cの、正極活物質層1bに接触する面とは反対側の面にそれぞれ接触するように配置された、一对の負極活物質層1d、及び、該一对の負極活物質層1dの間に、一对の負極活物質層1dのそれぞれと接触するように配置された負極集電体1eを備えている。すなわち、単位電池1は、互いに接触するように配置された正極活物質層1b及び負極活物質層1d並びにこれらの間に配置された固体電解質層1cを具備する電極体1fを、負極集電体1eの上側及び下側のそれぞれに備えている。

40

【0022】

上述のように、本発明の電池10では、積層方向に隣接する単位電池1の間や積層方向の端に、吸熱シート3を配置している。この理由を以下に説明する。

50

【 0 0 2 3 】

図 3 A は釘刺しにより発生した短絡時の放熱メカニズムを説明する概念図であり、図 3 B は釘刺しにより高容量型電池に発生した短絡時の放熱メカニズムを説明する図である。図 3 A は、正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、及び、負極集電体をこの順に備える 2 つの固体電池 9 の、積層方向上側から釘 X が刺さることにより短絡が生じ、これにより発熱した様子を簡略化して示している。一方、図 3 B は、積層された複数の単位電池 1 の、積層方向上側から釘 X が刺さることにより短絡が生じ、これにより発熱した様子を簡略化して示している。図 3 A 及び図 3 B の紙面上下方向が、積層方向である。

【 0 0 2 4 】

図 3 A に示したように、釘刺し時に電池が発熱すると、熱は固体電池 9 の集電体を介して、面内方向（積層方向に交差する方向）へと拡散するとともに、正極活物質層や負極活物質層を介して積層方向（電池の最表面方向）にも拡散していく。

【 0 0 2 5 】

図 3 B に示したように、積層された多数の単位電池 1 に釘 X が刺さることにより短絡が生じて発熱すると、図 3 A と同様に、熱は面内方向及び積層方向へと拡散していく。この際、積層方向の中央に配置された単位電池 1 で生じた熱は、積層方向の端に配置された単位電池 1 で生じた熱と比較して、積層方向の端へと逃げ難い。そのため、図 3 B に示した形態の電池では、積層方向の中央に熱が籠りやすい。本発明では、吸熱シート 3 を用いることにより、この熱の籠りを抑制する。吸熱シート 3 を、単位電池 1 の内部ではなく、積層方向に隣接する単位電池 1 の間や積層方向の端、すなわち、単位電池 1 に備えられる集電体の表面に配置するのは、単位電池 1 の内部におけるイオン及び電子の移動を妨げないようにするためである。積層方向に隣接する単位電池 1 の間や積層方向の端に吸熱シート 3 を配置することにより、単位電池 1 の内部におけるイオンの移動を妨げることなく、吸熱することが可能なので、これにより、電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡等の電池発熱時における温度上昇を抑制することが可能になる。

【 0 0 2 6 】

電池 10 に使用可能な材料、各層の形態や作製方法について、以下に説明する。

【 0 0 2 7 】

1 . 吸熱層

本発明に係る電池は吸熱層の配置に一つの特徴を有する。本発明において、吸熱層は、所定の温度領域（例えば 60 以上 250 以下の温度領域）において吸熱性能を発現する物質（吸熱材料）を有していれば、その形態は特に限定されない。本発明における吸熱層は、吸熱性能を向上させやすい形態にする観点から、糖アルコール及び炭化水素から選ばれる少なくとも一種の有機吸熱材料と、無機水和物とを含んでいることが好ましい。また、成形性を向上させやすい形態にする観点から、吸熱層は、さらにバインダーを含んでいることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

1 . 1 . 有機吸熱材料

本発明において、吸熱層は、糖アルコール及び炭化水素から選ばれる少なくとも一種の有機吸熱材料を含むことが好ましい。当該有機吸熱材料は、電池の通常時は固体として存在する一方で、短絡等の電池発熱（以下において、「異常発熱」と称することがある。）時は融解することで熱を吸収する。これにより、電池の釘刺し試験時に、釘まわりに融解した有機吸熱材料を付着させることができるので、釘刺し時に釘に流れる電流量を低減することができる。結果として電池の異常発熱を抑制する効果（以下において、この効果を「シャットダウン効果」と称することがある。）が得られる。このような効果は有機吸熱材料を含む吸熱層により奏される特有の効果であり、無機水和物や無機水酸化物からなる吸熱層ではこのような効果は得られない。

【 0 0 2 9 】

本発明者の知見によれば、糖アルコールや炭化水素はいずれも（I）融解により吸熱す

10

20

30

40

50

る材料であり、(II)無機水和物よりも軟らかく成形時に塑性変形が可能であり、(III)無機水和物と反応し難い。そのため、吸熱層に糖アルコール及び炭化水素のいずれを含ませた場合であっても、吸熱層の緻密度を適切に増大させることができるとともに、無機水和物との相乗効果によって吸熱層の単位体積当たりの吸熱量を大きく増大させることができる。好ましくは、糖アルコール及び炭化水素のうち、吸熱温度(融解温度)が高温であり、且つ、単位体積当たりの吸熱量の大きなものを選択する。本発明者が確認した限りでは、炭化水素よりも糖アルコールが好ましい。

【0030】

電池の異常発熱時において、より適切に吸熱できる観点から、有機吸熱材料は60以上250以下に吸熱開始温度及び吸熱ピーク温度を有するものが好ましい。或いは、有機吸熱材料は、示差走査熱量測定(アルゴン雰囲気下、昇温速度10/分)によって得られるDSC曲線において、60以上250以下で吸熱反応が完了するものが好ましい。このような炭化水素としてはヘクタン、アントラセンが挙げられる。一方、糖アルコールとしては、マンニトール、キシリトール、エリスリトール、ラクチトール、マルチトール、ソルビトール、ガラクトール等が挙げられる。最も好ましい糖アルコールはマンニトールである。本発明者が確認した限りでは、マンニトールは90以上200以下における吸熱量が他の糖アルコールに比べて大きい。また、マンニトールを用いることで、電池の異常発熱時の発熱温度と吸熱層の吸熱温度とを一致させることができる。

10

【0031】

1.2. 無機水和物

本発明において、吸熱層には無機水和物が含まれていることが好ましい。無機水和物は、電池の通常時は固体として存在する一方で、電池の異常発熱時は水和水を放出することで熱を吸収する。

20

【0032】

電池の異常発熱時において、より適切に吸熱できる観点から、無機水和物は60以上250以下のいずれかの温度で水和水の少なくとも一部を失うものが好ましい。或いは、無機水和物は、示差走査熱量測定(アルゴン雰囲気下、昇温速度10/分)によって得られるDSC曲線において、60以上250以下に吸熱反応が完了するものが好ましい。このような無機水和物の具体例としては、硫酸カルシウム・二水和物、硫酸銅(II)・五水和物、硫酸リチウム・一水和物、塩化マグネシウム・二水和物、硫酸ジルコニウム(IV)・四水和物が挙げられる。最も好ましい無機水和物は硫酸カルシウム・二水和物である。硫酸カルシウム・二水和物は60以上250以下における吸熱量が大きい。また、硫酸カルシウム・二水和物を用いることで、電池の異常発熱時の発熱温度と吸熱層の吸熱温度とを一致させることができる。

30

【0033】

1.3. バインダー

本発明において、吸熱層にはバインダーが含まれていても良い。バインダーは、上記の有機吸熱材料と無機水和物とを結着する。バインダーは、有機吸熱材料及び無機水和物に対して化学反応を起こさないものであれば良い。ブタジエンゴム(BR)、アクリレートブタジエンゴム(ABR)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等の種々のバインダーを用いることができる。

40

【0034】

なお、本発明の効果を阻害しない範囲で、吸熱層には、上記の有機吸熱材料、無機水和物及びバインダー以外の成分が含まれていてもよい。

【0035】

1.4. 吸熱層における各成分の含有量

吸熱層は、上記の有機吸熱材料を5質量%以上95質量%以下、無機水和物を5質量%以上95質量%以下含むことが好ましい。また、吸熱層は、有機吸熱材料と無機水和物を合計で98質量%以上含むことが好ましい。一方で、吸熱層がバインダーを含む場合、その含有量は2質量%以下であることが好ましい。

50

【0036】

一方で、本発明者は、鋭意研究により、吸熱層において、質量基準で無機水和物よりも上記の有機吸熱材料が多量に含まれている場合に、吸熱層が所定の両立効果を発揮することを見出した。すなわち、吸熱層は、有機吸熱材料と無機水和物との合計を基準（100質量%）として、当該有機吸熱材料を50質量%以上含む、または、吸熱層が有機吸熱材料を10mg/cm²以上含むことが最も好ましい。これにより、吸熱層の緻密度が90%以上に増大するとともに、吸熱層がシャットダウン効果（例えば釘刺し試験時に、釘刺し時に釘に流れる電流量を低減することができ、結果として電池の異常発熱を抑制する効果。以下において同じ。）を発揮する。

【0037】

1.5. 吸熱層の形状

吸熱層の形状は、電池の形状に応じて適宜決定すれば良いが、シート状であることが好ましい。この場合、吸熱層の厚みは5μm以上500μm以下であることが好ましい。下限がより好ましくは0.1μm以上であり、上限がより好ましくは1000μm以下である。吸熱層をシート状とすることで、電池に占める吸熱層の体積比を小さくすることができる。なお、本発明に係る吸熱層は、塑性変形が可能な上記の有機吸熱材料が含まれることにより、無機水和物からなる吸熱層よりも、成形性に優れるとともに、柔軟性に優れた吸熱層にすることができる。すなわち、このような形態にすることにより、吸熱層を薄くしたとしても割れ難くすることが可能になる。

【0038】

吸熱層は緻密度が80%以上であることが好ましい。より好ましくは緻密度が85%以上である。本発明では、例えば吸熱層が上記の有機吸熱材料を含むことで、このような高い緻密度を達成できる。緻密度が高い場合、単位体積当たりの吸熱量を増加させることができる。また、電池からの熱を吸熱層内に素早く伝播させることができるため、電池の異常な発熱に対して、速やかに熱を吸収できるという効果も奏する。なお、吸熱層の「緻密度」は以下のようにして算出する。まず、吸熱層の重量と体積を測定し、密度を算出する。算出した密度を真密度で除することで緻密度を算出できる。

【0039】

1.6. 吸熱層の形成・作製方法

本発明では、例えば、上記の有機吸熱材料、無機水和物、及び、任意にバインダーを混合したものを種々の形状に成形することにより、吸熱層を作製することができる。成形は乾式であっても湿式であっても良い。例えば、湿式成形の場合、溶媒に上記の各成分を添加してスラリーとし、当該スラリーを基材上に塗布して乾燥し、任意にプレスすることで、上述したようなシート状の吸熱層を得ることができる。溶媒としては、例えば、ヘプタン、エタノール、N-メチルピロリドン、酢酸ブチル、酪酸ブチルを用いることができる。

【0040】

2. 外装体

外装体としては、単位電池及び吸熱層を収容可能なものであれば、材質や形状は特に限定されない。例えば、金属製の筐体や、積層された金属箔と樹脂フィルムとを有するラミネートフィルム等を、外装体として用いることができる。なお、単位電池を内包した外装体を複数用意し、これをさらに外装体に内包することで電池としても良い。

【0041】

3. 単位電池

本発明において、外装体の内部に収容される単位電池は、固体電池である。本発明における単位電池は、積層方向の両端にそれぞれ配置された一対の集電体と、該一対の集電体の間に互いに接触するように配置された、第1極の活物質層及び該第1極とは異なる第2極の活物質層、並びに、これらの間に配置された固体電解質層、を具備する電極体と、を具備していれば良い。図2には、2つの電極体を備える単位電池1を示したが、本発明における単位電池に備えられる電極体の数は、1以上の任意の数にすることができる。ただ

10

20

30

40

50

し、反りが少ない電池を提供しやすい形態にする等の観点からは、単位電池に備えられる電極体の数は、偶数個（2個、4個、6個、...）にすることが好ましい。

【0042】

以下、単位電池としてリチウム全固体電池を例示して説明するが、本発明において単位電池として適用可能な電池は、リチウム電池に限定されない。ナトリウム電池としても良いし、その他の金属イオン電池としても良い。また、単位電池は一次電池であっても良いし、二次電池であっても良い。ただし、電池の異常発熱は、充放電を繰り返して電池を長期間使用する場合に発生し易い。すなわち、本発明による効果がより顕著となる観点から、一次電池よりも二次電池が好ましい。

【0043】

3.1. 正極活物質層及び負極活物質層

正極活物質層及び負極活物質層は、少なくとも活物質を含み、さらに任意に固体電解質、バインダー及び導電助剤を含む。活物質はリチウムイオンを吸蔵放出することが可能な任意の活物質を用いることができる。活物質のうち、リチウムイオンを吸蔵放出する電位（充放電電位）の異なる2つの物質を選択し、貴な電位を示す物質を正極活物質とし、卑な電位を示す物質を後述の負極活物質として、それぞれ用いることができる。例えば、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、負極活物質としてグラファイトを用いることができる。固体電解質は無機固体電解質が好ましい。有機ポリマー電解質と比較してイオン伝導度が高いためである。また、有機ポリマー電解質と比較して、耐熱性に優れるためである。好ましい固体電解質としては、 Li_3PO_4 等の酸化物固体電解質や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物固体電解質を例示することができる。これらの中でも、特に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物固体電解質が好ましい。バインダーは吸熱層に用いられるバインダーと同様のものを用いることができる。導電助剤としてはアセチレンブラックやケッチェンブラック等の炭素材料や、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料を用いることができる。正極活物質層及び負極活物質層における各成分の含有量や正極活物質層及び負極活物質層の形状は、従来と同様にすることができる。なお、正極活物質層及び負極活物質層は、活物質と、任意に含有させる固体電解質、バインダー及び導電助剤を溶剤に入れて混練することによりスラリー状の電極組成物を得た後、この電極組成物を集電体の表面に塗布し乾燥する等の過程を経ることにより、作製することができる。

【0044】

3.2. 正極集電体及び負極集電体

本発明では、正極集電体や負極集電体の表面（正極活物質層や負極活物質層とは反対側の表面）に、吸熱層が設けられる。正極集電体及び負極集電体は、金属箔や金属メッシュ等により構成すれば良い。特に金属箔が好ましい。集電体として金属箔を用いた場合、当該集電体の表面に吸熱層を設けたとしても、吸熱層が正極活物質層や負極活物質層と直接接触することがなく、吸熱層と電池材料とが反応することがない。正極集電体及び負極集電体を構成し得る金属としては、Cu、Ni、Al、Fe、Ti等を例示することができる。

【0045】

3.3. 固体電解質層

固体電解質層は、固体電解質と任意にバインダーとを含む。固体電解質は上述した無機固体電解質が好ましい。バインダーは吸熱層に用いられるバインダーと同様のものを用いることができる。固体電解質層における各成分の含有量は、従来と同様にすることができる。なお、固体電解質層は、固体電解質と、任意に含有させるバインダーとを溶剤に入れて混練することによりスラリー状の電解質組成物を得た後、この電解質組成物を基材の表面に塗布し乾燥する等の過程を経ることにより、作製することができる。固体電解質層の厚さは、例えば数十 μm 程度にすることができる。

【0046】

本発明に関する上記説明では、負極集電体の上下に電極体を1つずつ有する単位電池1

10

20

30

40

50

と吸熱層 3 とが交互に積層されている形態を例示したが、本発明の電池は当該形態に限定されない。2つの電極体を有する単位電池と吸熱層とを積層して本発明の電池を構成する場合、単位電池 1 における正極と負極とを逆にした形態（積層方向両端に一对の負極集電体を配置するとともに、それぞれの負極集電体に接触させるように負極活物質層を配置し、且つ、積層方向中央に正極集電体を配置するとともに当該正極集電体の上面及び下面に正極活物質層を配置する形態）の単位電池が備えられていても良い。

【0047】

また、上記説明では、2個の電極体を有する単位電池が備えられる形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明における単位電池に備えられる電極体の数は、1個のみであっても良く、3個以上であっても良い。

10

【0048】

また、上記説明では、電池に備えられるすべての単位電池に、同じ数の電極体（2個の電極体）が備えられる形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明の電池に備えられる単位電池は、それぞれ異なる数の電極体を有していても良い。それぞれ異なる数の電極体を有する複数の単位電池と吸熱層とを積層して本発明の電池を構成する場合、熱が籠りやすい積層方向中央における温度上昇を抑制しやすい形態にする観点からは、積層方向中央に配置される単位電池に備えられる電極体の数を、積層方向の端に配置される単位電池に備えられる電極体の数よりも少なくすることが好ましい。

【0049】

また、上記説明では、積層方向の上端及び下端、並びに、積層方向に隣接する単位電池の間に、吸熱層 3 が配置される形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。積層方向の上端及び／又は下端には吸熱層を配置しない形態にすることも可能である。ただし、熱が籠りやすい箇所に吸熱層を配置することにより、温度上昇を抑制しやすい形態にする観点からは、少なくとも積層方向に隣接する単位電池の間、より好ましくは少なくとも積層方向中央で隣接する単位電池の間に、吸熱層を配置することが好ましい。

20

【0050】

また、上記説明では、積層方向の上端及び下端、並びに、積層方向に隣接する単位電池の間に、同じ形態の吸熱層 3 が配置される形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明では、積層方向の位置に応じて、配置される吸熱層の形態を変えても良く、適切に吸熱しやすい形態の電池を提供する観点からは、熱が籠りやすい積層方向中央には、積層方向の端よりも多くの吸熱材を配置することが好ましい。ここで、積層方向の端よりも積層方向の中央に多くの吸熱材を配置する具体的な形態としては、

30

(1) 複数枚の同形態の吸熱層を準備したうえで、積層方向の中央に配置する吸熱層の枚数を、積層方向の端に配置する吸熱層の枚数よりも多くする（例えば、積層方向の中央で隣接する単位電池の間には 3～5 枚の吸熱層を配置し、積層方向の端には 1 枚の吸熱層を配置する。）

(2) 吸熱材の含有量を変えた複数枚の吸熱層を準備したうえで、積層方向の中央には複数枚の吸熱層の中で相対的に吸熱材の含有量が多い吸熱層を配置するとともに、積層方向の端には複数枚の吸熱層の中で相対的に吸熱材の含有量が少ない吸熱層を配置する

(3) 同じ原料を使って厚さが異なる複数枚の吸熱層を準備した上で、積層方向の中央には複数枚の吸熱層の中で相対的に厚さが厚い吸熱層を配置するとともに、積層方向の端には複数枚の吸熱層の中で相対的に厚さが薄い吸熱層を配置する

40

等を例示することができる。

【0051】

また、上記説明では、すべての単位電池に、2個の電極体が備えられる形態を例示したため、積層方向に隣接する単位電池にそれぞれ備えられる、正極集電体 1 a の間に、吸熱シート 3 が備えられていたが、本発明は当該形態に限定されない。例えば、単位電池 1 における正極と負極とを逆にした形態の単位電池が備えられる場合には、積層方向に隣接する単位電池にそれぞれ備えられる、負極集電体の間に、吸熱シートが備えられる形態にすることができる。このほか、例えば、本発明の電池に、奇数個の電極体を有する単位電池

50

が備えられる場合には、積層方向に隣接する一方の単位電池に備えられる正極集電体と、他方の単位電池に備えられる負極集電体との間に、吸熱シートが備えられる形態にすることができる。

【0052】

3.4. PPTC膜

図4は、本発明の好ましい形態を説明する図である。図4では、本発明の電池（吸熱層を備える電池）のうち、PPTC膜6が備えられる箇所を抽出し、これを拡大し簡略化して示している。なお、図4には、正極集電体1aの、正極活物質層1b側の表面にPPTC膜6が備えられる形態を示したが、本発明は当該形態に限定されない。PPTC膜は、負極集電体の、負極活物質層側の表面に備えられていても良く、正極集電体の正極活物質層側の表面、及び、負極集電体の負極活物質層側の表面に、備えられていても良い。

10

【0053】

図4に示したように、本発明の電池は、活物質層と接触している集電体の、当該活物質層側の表面（図4の例では、正極集電体1aの、正極活物質層1b側の表面）に、導電材と樹脂とを有するPPTC膜6が備えられることが好ましい。PPTC膜6は、100以上の所定の温度で高抵抗化する膜であり、高抵抗化することにより、電池反応を停止する。電池反応を停止することにより、電池の更なる発熱を防止することが可能になる。

【0054】

PPTC膜は、高抵抗化するまでに、所定の時間が必要である。本発明では、吸熱層（吸熱シート3）とともに、PPTC膜6が備えられるので、PPTC膜6が高抵抗化するまでの間も、吸熱層によって、電池の温度上昇を抑制できる。そして、PPTC膜6が高抵抗化することにより電池反応が停止された後は、電池内で発生している熱を吸熱層で吸収することが可能なので、電池の温度を低下させることが可能になる。

20

【0055】

PPTC膜6は、導電材及び樹脂を含有している。PPTC膜6に用いる導電材としては、PPTC素子に使用可能であり、且つ、電池10の使用時の環境に耐えることが可能な導電材であれば、特に限定されない。そのような導電材としては、ファーンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、銀等の金属、チタンカーバイド等の導電性セラミックス等を例示することができる。PPTC膜6に用いる導電材の形状は特に限定されず、例えば、PPTC膜6内に導電材を均一に分散させやすい形態にする等の観点から、導電材は粉末状であることが好ましい。

30

【0056】

また、PPTC膜6に用いる樹脂は、PPTC素子に使用可能であり、且つ、電池10の使用時の環境に耐えることが可能であり、且つ、100よりも高温で溶融する樹脂であれば、特に限定されない。そのような樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下において、「PVDF」と称する。）のほか、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等を例示することができる。これらの樹脂は、熱可塑性樹脂である。また、高温時に、集電体と活物質層との間にPPTC膜6が留まり続けることにより、内部短絡を長時間に亘って抑制しやすい形態にする等の観点から、上記樹脂の中でも、分子量の大きい樹脂を用いることが好ましい。そのような樹脂としては、超高分子量ポリエチレン、分子量が 1.0×10^5 以上を示すPVDF等を例示することができる。

40

【0057】

PPTC膜6の作製方法の一例を、以下に記載する。PPTC膜6を作製するには、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（以下において、「NMP」と称する。）等の有機溶剤に導電材である炭素材料を分散させることにより、炭素材料分散溶液を調製する。また、NMPにPVDFを分散させることにより、樹脂分散溶液を調製する。その後、炭素材料分散溶液と、樹脂分散溶液とを混合することにより調製した導電層形成用組成物を、集電体の表面（例えば表裏面）に塗布し、その後乾燥することにより、PPTC膜6を作製することができる。このようにして作製可能なPPTC膜6は、電池のエネルギー密度を高めやすい形態にする観点から、上記効果を発現可能な限りにおいて、その厚さを薄

50

くすることが好ましい。また、抵抗を高めやすい形態の P P T C 膜 6 にする観点から、導電層に P P T C 膜を形成した後に、120 以上 165 以下の範囲内の温度で熱処理をすることが好ましい。これにより、固体電池の正常作動時（例えば 100 以下）には抵抗が低く、且つ、固体電池が短絡することにより発熱して 150 以上になった後に抵抗を高めやすくなるので、電池反応を停止させやすくなる。これにより、正常作動時には P P T C 膜 6 の抵抗が低いことにより電池の性能が高く、且つ、高温時にのみ P P T C 膜 6 の抵抗が増大して、安全に電池反応を停止させることにより温度上昇を抑制することが可能な、電池を提供することができる。

【実施例】

【0058】

10

1. 吸熱層及び単位電池の作製

1.1. 吸熱層の作製

図 5 に示す方法にて、正極集電体の上に吸熱層を形成した。まず、有機吸熱材料（マンニトール）と無機水和物（硫酸カルシウム・二水和物）とバインダー（アクリレートブタジエンゴム、A B R）を含む溶媒（ヘプタン）とを準備し（図 5 の「秤量」）、これらを混合し、超音波ホモジナイザーを用いて溶媒中に固形物を分散させることにより、スラリーを得た（図 5 の「混練」）。得られたスラリーを正極集電体（アルミニウム箔）の上に塗工し、続いて乾燥させた後（図 5 の「塗工・乾燥」）、冷間等方圧プレス（C I P）により加圧（ $4 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ ）することにより（図 5 の「プレス工程」）、正極集電体の上に吸熱層を形成した。吸熱層における、有機吸熱材料と無機水和物とバインダーとの質量比は、有機吸熱材料：無機水和物：バインダー = 49 : 49 : 2 であった。

20

【0059】

1.2. 固体電解質の合成

特開 2012 - 48973 号公報に記載された方法にて、硫化物固体電解質である $\text{LiI} - 90$ ($0.75 \text{ Li}_2\text{S} - 0.25 \text{ P}_2\text{S}_5$) を合成した。合成した硫化物固体電解質を特開 2014 - 102987 号公報に記載の方法にて結晶化及び微粒子化した。

【0060】

1.3. 正極合剤スラリーの作製

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （日亜化学工業社製、平均粒径（ D_{50} ） = $5 \mu\text{m}$ ）に LiNbO_3 をコートして得られる正極活物質 52 g と、気相法炭素繊維（V G C F）（昭和電工社製）1 g と、上記硫化物固体電解質 17 g と、脱水ヘプタン（関東化学社製）15 g とを混合することにより、正極合剤スラリーを得た。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ への LiNbO_3 のコートについては、特開 2010 - 73539 号公報に記載の方法にしたがった。

30

【0061】

1.4. 負極合剤スラリーの作製

グラファイト（三菱化学社製）36 g と上記硫化物固体電解質 25 g と脱水ヘプタン（関東化学社製）32 g とを混合して負極合剤スラリーを得た。

【0062】

1.5. 単位電池の作製

40

正極集電体として吸熱層を塗工したアルミニウム箔、負極集電体として銅箔を用意し、それぞれに上述の正極合剤スラリー、負極合剤スラリーを塗工・乾燥し、正極集電体の表面に正極活物質層を有する一对の正極と、負極集電体の表裏面に負極活物質層を有する負極を得た。一对の正極活物質層と負極集電体の表裏面に形成された負極活物質層との間に上記の硫化物固体電解質（固体電解質層）を配置し、プレスして一体化することにより、2 個の電極体を有する単位電池を得た。同様の方法にて単位電池を複数作製した。

【0063】

2. 熱電対検証試験

上述の方法で作製した複数の単位電池と、熱電対とを用いて、図 6 に示す形態で温度を測定した。図 6 に示したように、熱電対は、単位電池の積層方向中央に 3 つ、積層方向上

50

端に2つ配置し、これを、一对のシリコンシート、ベーク板、及び、拘束板で挟むことにより固定した。この状態で単位電池を作動させた後、25の温度環境下で、一对の拘束板を貫通するように、直径8mm、先端角60°の釘を、速度25mm/sで刺した。図6に示したように、積層方向上端に配置した熱電対と釘との距離は16mmであり、積層方向中央に配置した熱電対のうち、釘に一番近い熱電対と釘との距離は14mmであった。釘刺し試験の条件を図7に、釘刺し後の経過時間と温度との関係を図8に、それぞれ示す。図8の縦軸が温度[]であり、横軸が釘刺し後の経過時間[s]である。

【0064】

図8に示したように、電池の積層方向中央の温度は、積層方向端の温度よりも高かった。積層方向中央の温度が高かったのは、熱が籠ったためである。

10

【0065】

3. 電池性能評価試験

上述の方法で作製した10個の単位電池及び吸熱層を用いて、図1に示す形態の本発明の電池を作製した。一方、吸熱層を使用しなかったほかは同様に、比較例の電池を作製した。使用する電池が異なるほかは、充放電の条件を同一にすることにより、本発明の電池及び比較例の電池の充放電性能を調査した。結果を図9に示す。図9の縦軸は電圧[V]であり、横軸は容量[mAh / g]である。

【0066】

図9に示したように、本発明の電池及び比較例の電池は、充電特性が一致し、放電特性もほぼ同等であった。この結果から、単位電池の表面や隣接する単位電池の間に絶縁性の吸熱層を配置しても、電池性能はほとんど変化しないことが分かった。

20

【0067】

4. 吸熱性能調査

上記「3. 電池性能評価試験」で使用した本発明の電池、及び、比較例の電池を用いて、図7に示した条件にて電池の釘刺し試験を行い、釘刺し後の経過時間と積層方向中央に設置した熱電対で測定した温度との関係を調査することにより、吸熱層による吸熱性能を調べた。結果を図10に示す。図10の縦軸は温度[]、横軸は釘刺し後の経過時間[s]である。

【0068】

図10に示したように、本発明の電池(吸熱シート有り)は、釘刺し直後から温度が徐々に上昇し、釘刺しから30秒程度経過するまでは温度が上昇したが、その後は温度がほぼ一定であった。これは、本発明の電池に備えられていた吸熱層によって、電池の温度上昇が抑制されたためであると考えられる。

30

これに対し、図10に示したように、比較例の電池(吸熱シート無し)は、釘刺し直後から温度が急激に上昇し、釘刺しから15秒程度経過するまでの間に温度が上昇した。釘刺し後の温度最大値から釘刺し前の温度を引くことにより得られる温度上昇量で評価すると、比較例の電池の温度上昇量は、本発明の電池の温度上昇量の約5倍であった。

以上より、本発明によれば、釘刺し後の温度上昇を、吸熱層を用いない場合の1/5程度に低減できた。この結果と図9に示した結果とを合わせると、本発明によれば、電池出力性能の低下を抑制しつつ、短絡による電池発熱時における電池の温度上昇を抑制することが可能な電池を提供できることが確認された。

40

【0069】

5. PPTC膜の作製及び性能評価

5.1. PPTC膜の作製

導電材である平均一次粒子径66nmのファーネスブラック粉末(東海カーボン株式会社製)と、PVDF(クレハKFポリマーL#9130、株式会社クレハ製)とを、体積比で、導電材:PVDF=20:80となるように秤量した。そして、これらをNMP(日本リファイン株式会社製)と混合することにより、PPTC膜用のペースト状組成物を作製した。

次に、集電体である厚さ15µmのAl箔の表面へ、乾燥後のPPTC膜の厚さが10

50

μ mになるように、上記 P P T C 膜用ペースト状組成物を塗工した。その後、100 の定置乾燥炉内で1時間に亘って乾燥することにより、表面に P P T C 膜を有する、P P T C 膜付き集電体を作製した。

【0070】

5.2. P P T C 膜特性評価

このようにして作製した P P T C 膜付き集電体を、直径 11.28 mm (面積 1 c m ²) の円形状に打ち抜いた後、P P T C 膜側に A l 箔を重ね、これを同径の円柱状端子で挟んだ。その後、P P T C 膜付き集電体を挟んだ端子ごと、恒温槽内に設置し、一定の昇温速度で温度を 200 まで上昇させたときの電気抵抗を測定した。具体的には、端子間に 1 m A の定電流通電を行い、この時の端子間の電圧を測定して、抵抗値を算出した。結果を図 11 に示す。図 11 の横軸は温度 [] であり、同縦軸は抵抗 [・ c m ²] である。図 11 に示したように、P P T C 膜付き集電体は、160 を超えると抵抗が急激に増大した。

10

【0071】

5.3. 温度上昇検証試験

上記「3. 電池性能評価試験」で使用した本発明の電池 (P P T C 膜無し)、及び、正極集電体として正極活物質層側の表面に P P T C 膜を備える P P T C 膜付き集電体を使用し、且つ、吸熱層の厚さを P P T C 膜無しの電池よりも薄くしたほかは P P T C 膜無しの電池と同様に構成した本発明の電池 (P P T C 膜有り) を用いて、図 7 に示した条件にて電池の釘刺し試験を行った。そして、釘刺し後の経過時間と積層方向中央に設置した熱電対で測定した温度との関係を調査した。結果を図 12 に示す。図 12 の縦軸は温度 []、横軸は釘刺し後の経過時間 [s] である。また、P P T C 膜無しの電池における吸熱層の厚さ、ならびに、P P T C 膜有りの電池における吸熱層及び P P T C 膜の厚さを、表 1 に示す。

20

【0072】

【表 1】

	PPTC膜の厚さ[μm]	吸熱層の厚さ[μm]	合計の厚さ[μm]
PPTC膜有り	10	40	50
PPTC膜無し	-	90	90

30

【0073】

表 1 に示したように、P P T C 膜有りの電池における、P P T C 膜と吸熱層との合計厚さは 50 μ m であり、この厚さは、P P T C 膜無しの電池における吸熱層の厚さ 90 μ m よりも薄かった。一方で、図 12 に示したように、P P T C 膜有りの電池は、釘刺し後の昇温速度が P P T C 膜無しの電池よりも緩やかであり、且つ、釘刺し後の最高到達温度が P P T C 膜無しの電池よりも低かった。P P T C 膜有りの電池の方が昇温速度が緩やかであったのは、相変化による吸熱作用を利用している吸熱層による吸熱は、P P T C 膜の抵抗上昇よりも応答が早いためであると考えられる。この結果から、吸熱層とともに P P T C 膜が備えられる形態とすることにより、短絡等の電池発熱時における電池の温度上昇を抑制しやすくなることが確認された。

40

【0074】

また、吸熱層の吸熱量は吸熱材の量に比例するため、吸熱材を多量に用いることで、短絡等の電池発熱時における温度抑制を行いやすくなると考えられる。しかしながら、吸熱材を多量に用いると、電池体積が大きくなる懸念がある。これに対し、図 12 に示したように、P P T C 膜と吸熱層とを併用することにより、電池全体としての厚さを薄くして電池体積の増加を抑制しつつ、電池の温度上昇を抑制することが可能になる。それゆえ、P P T C 膜と吸熱層とを併用することにより、コンパクトに誤用安全性を高めることが可能な電池を提供できる。

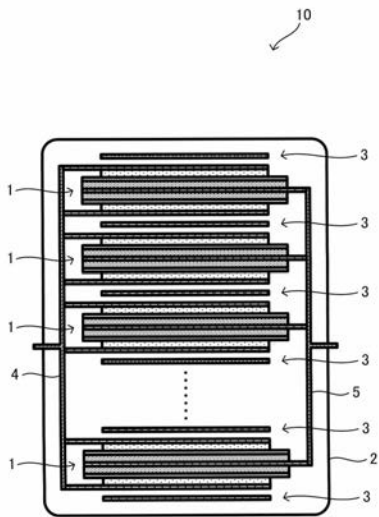
【符号の説明】

50

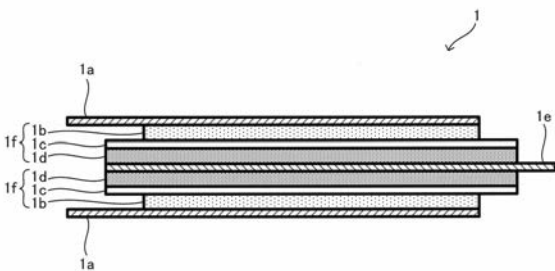
【 0 0 7 5 】

- 1 ... 単位電池
- 1 a ... 正極集電体
- 1 b ... 正極活物質層
- 1 c ... 固体電解質層
- 1 d ... 負極活物質層
- 1 e ... 負極集電体
- 1 f ... 電極体
- 2 ... 外装体
- 3 ... 吸熱層 (吸熱シート)
- 4 ... 正極リード
- 5 ... 負極リード
- 6 ... P P T C 膜
- 9 ... 固体電池
- 1 0 ... 電池

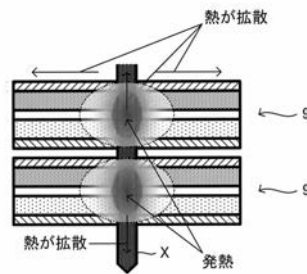
【 図 1 】



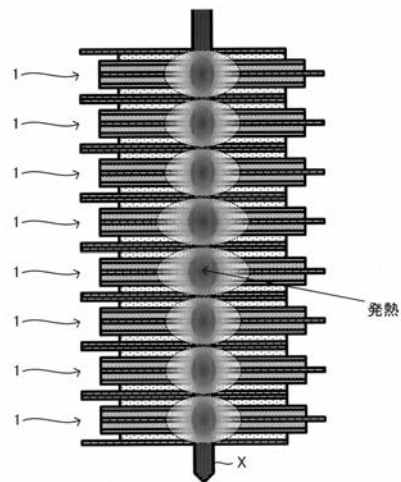
【 図 2 】



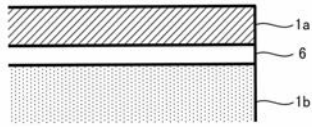
【 図 3 A 】



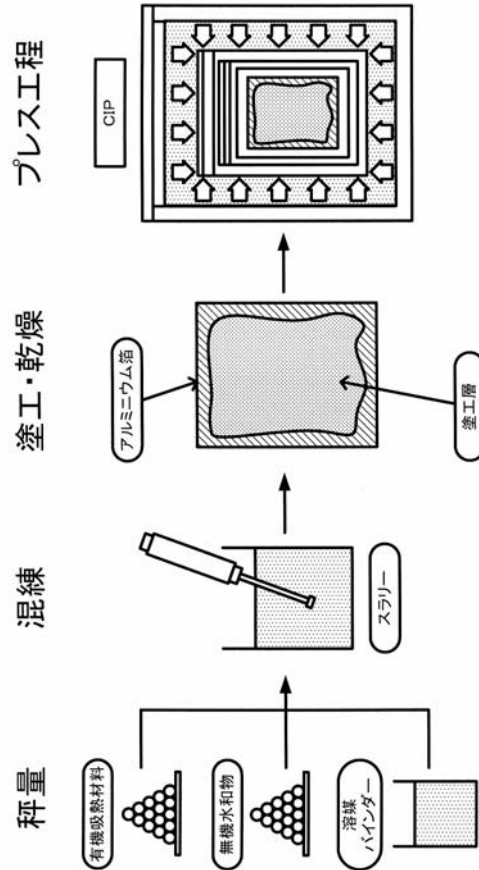
【 図 3 B 】



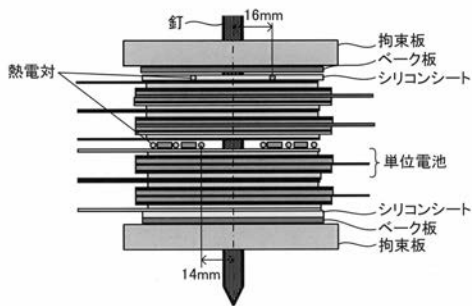
【 図 4 】



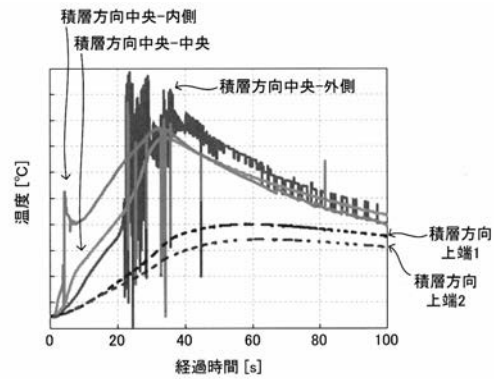
【 図 5 】



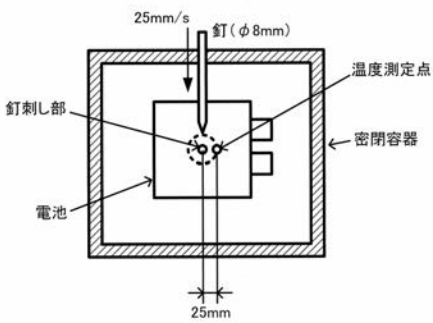
【 図 6 】



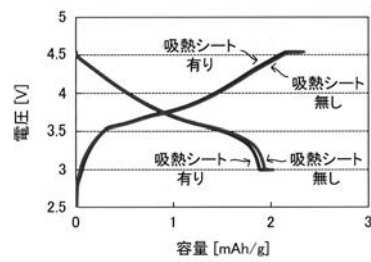
【 図 8 】



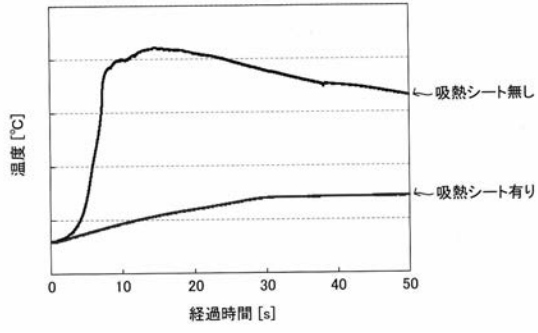
【 図 7 】



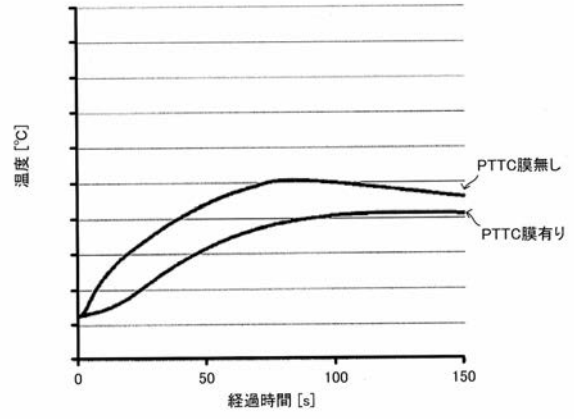
【 図 9 】



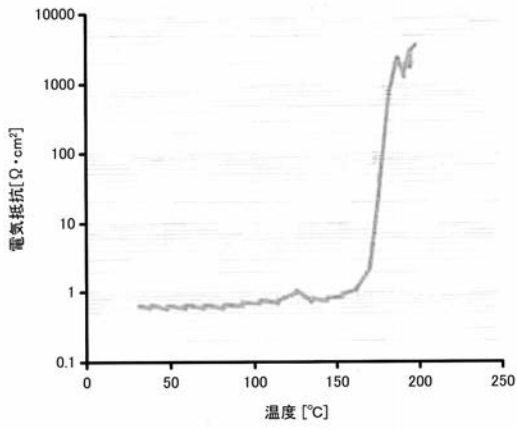
【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 10/659 (2014.01)</i>	H 0 1 M 10/659	
<i>H 0 1 M 10/637 (2014.01)</i>	H 0 1 M 10/637	
<i>H 0 1 M 2/34 (2006.01)</i>	H 0 1 M 2/34	A

(72)発明者 松下 祐貴

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H024 AA03 CC04 CC07 EE03 EE05 EE09
 5H028 AA05 CC01 CC02 CC08 EE04 EE06 HH08
 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL07 AM12 BJ04 BJ27 EJ04 EJ11 EJ12
 HJ12 HJ14
 5H031 CC05 EE02 EE04 HH06 KK02
 5H043 AA04 BA01 BA11 BA19 BA20 CA08 CA13 EA32 GA07 KA12
 KA22 LA21 LA41