

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4011635号  
(P4011635)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 0 8
HO 1 M	2/34	(2006.01)	HO 1 M	2/34	A

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-545587 (86) (22) 出願日 平成10年6月25日(1998.6.25) (86) 国際出願番号 PCT/JP1998/002853 (87) 国際公開番号 W01999/067835 (87) 国際公開日 平成11年12月29日(1999.12.29) 審査請求日 平成17年4月15日(2005.4.15)	(73) 特許権者 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 (74) 代理人 弁理士 高橋 省吾 (74) 代理人 弁理士 稲葉 忠彦 (74) 代理人 弁理士 村上 加奈子 (74) 代理人 弁理士 中鶴 一隆 (72) 発明者 吉瀬 万希子 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  最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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し、温度が上昇するとともにその抵抗が増加する電子導電性材料を粉砕する工程(b) 上記粉砕した電子導電性材料の微粒子とバインダとを分散媒に分散させることによりペーストを製造する工程

(c) 上記ペーストを乾燥させることにより電子導電性材料層を形成する工程

(d) 活物質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

(e) 上記活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に塗布した後、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2】

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し、温度が上昇するとともにその抵抗が増加する電子導電性材料を粉砕する工程(b) 上記粉砕した電子導電性材料の微粒子とバインダとを分散媒に分散させることによりペーストを製造する工程

(c) 上記ペーストを乾燥させた後、第1の温度、第1の圧力でプレスすることにより電子導電性材料層を形成する工程

(d) 活物質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

(e) 上記活物質ペーストを乾燥させる工程

(f) 上記乾燥させた活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に重ね合せた後、第2の温度、第2の圧力でプレスすることにより、電子導電性材料層の上に活物質層を形成する工程

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3】

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1項に記載の電極の製造方法。

【請求項4】

第1の温度または第2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2項に記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

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、抵抗が変化する電極の製造方法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、

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。

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)未満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。

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熔融することにより、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熔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熔融、流動することにより、正負極を電氣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。

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<sub>2</sub>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

10

20

30

40

50

(例えばKS-6)などである。

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熔融、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の製造方法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の電極の製造方法は、

(a) 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電子導電性材料を粉砕する工程 10

(b) 上記粉砕した電子導電性材料の微粒子とバインダとを分散媒に分散させることによりペーストを製造する工程

(c) 上記ペーストを乾燥させることにより電子導電性材料層を形成する工程

(d) 活物質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

(e) 上記活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に塗布した後、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)~(e)の工程を有するので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が高くなるため、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が低くすることができ、製造される電極の抵抗を低くすることができる。 20

この発明に係る第2の電極の製造方法は、

(a) 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電子導電性材料を粉砕する工程

(b) 上記粉砕した電子導電性材料の微粒子とバインダとを分散媒に分散させることによりペーストを製造する工程

(c) 上記ペーストを乾燥させた後、第1の温度、第1の圧力でプレスすることにより電子導電性材料層を形成する工程

(d) 活物質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

(e) 上記活物質ペーストを乾燥させる工程 30

(f) 上記乾燥させた活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に重ね合せた後、第2の温度、第2の圧力でプレスすることにより、電子導電性材料層の上に活物質層を形成する工程

なる工程を有することを特徴とする。

これによれば(a)~(f)の工程を有するので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が高くなるため、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が低くすることができ、製造される電極の抵抗を低くすることができる。

この発明に係る第3の電極の製造方法は、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、電子導電性材料層と活物質層との密着性が更に高くなり、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が更に低くすることができるとともに、電子導電性材料層の電子導電性材料同士のつながりが良くなり、電子導電性材料層の抵抗を低くすることができるため、製造される電極の抵抗を更に低くすることができる。 40

この発明に係る第4の電極の製造方法は、第1の温度または第2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、第1の温度または第2の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が更に高くなり、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が更に低くすることができるとともに、電子導電性材料層の電子導電性材料同士のつながりが更に良くなり、電子導電性材料層の抵抗を更に低くすることができ 50

きるため、製造される電極の抵抗を更に低くすることができる。

【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、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第3図は電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第4図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第5図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第6図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第7図は電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量に対する電池の放電容量および短絡電流値の関係を示すグラフ図、第8図は円筒型のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面

10

模式図、第9図は第8図の部分拡大図である。

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と電子導電性材料層に対応するPTC層8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PTC（Positive Temperature Coefficient）層8を形成し、更にPTC層8の表面に正極活物質層6を形成したものである。

20

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）の表面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。

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、導電助剤をバインダで成形した層である。

正極活物質とは、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<sub>2</sub>結晶、またはLiCoO<sub>2</sub>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。

PTC層8は導電性充填材と樹脂とを有する電子導電性材料を含む層である。電子導電性材料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、例えば温度が90（度）～160（度）範囲内の所定の温度に付近で、その抵抗値の変化率が急激に大きくなり、これによりその抵抗が急激に上昇するPTC特性を有するものである。

30

電子導電性材料の形状としては特に限定はしないが、球形状、楕円状、ファイバー状、鱗片状があげられる。また、これらの形状の電子導電性材料が加熱によって軟化もしくは融解した後固化した形状でもよい。

電子導電性材料に含まれる導電性充填材の割合は、55重量部～70重量部とするのが望ましい。

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。

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。

40

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<sub>2</sub>C、WC、B<sub>4</sub>C、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>等である。

金属窒化物とは、例えばTiN、ZrN、VN、NbN、TaN、Cr<sub>2</sub>N等である。

金属ホウ化物とは、例えばTiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、NbB<sub>2</sub>、TaB<sub>2</sub>、CrB、MoB、WB等である。

50

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。

PTC層8に含まれる電子導電性材料において、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。

また所定の温度（つまりPTCの機能が発現する温度）付近での正極1（特にPTC層8）の抵抗変化率は50～10000となるのが望ましい。

10

電子導電性材料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。

このPTC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PTC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よい。

このPTCの機能が発現する温度が90（度）未満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PTCの機能が発現する温度が160（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。

20

従って、電子導電性材料において、PTCの機能が発現する温度は90（度）から160（度）の範囲にあるように設計することが望ましい。

PTCの機能が発現する温度は電子導電性材料に含まれる樹脂の融点に依存するため、樹脂はその融点が90（度）から160（度）の範囲にあるものを選択している。

この電子導電性材料は、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、電子導電性材料自身の抵抗値が上昇するため、PTCの機能が発現する。

また、電子導電性材料において、正常時（つまり、PTCの機能が発現する温度よりも低い温度）における正極1の抵抗の大きさは、正極1に対する電子導電性材料9の割合（またはPTC層8の厚さ）をえることにより調節することができる。

PTC層8の厚さを1（ $\mu\text{m}$ ）～200（ $\mu\text{m}$ ）とすれば正常時の電極の抵抗の値が低く、かつ異常時（PTCの機能が発現する温度よりも高い温度）の電極の抵抗を大きくすることができる。

30

更にPTC層8の厚さを5（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）とすれば、より望ましいものにするることができる。

また、電子導電性材料の粒径は0.05（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）とするのが望ましい。本発明の電池の正極1は、PTC層8に含まれる電子導電性材料自身がPTC特性を有するので、正極1の温度がPTCの機能が発現する温度よりも高くなると、PTC層8の抵抗値が増大する。

従って、このようなPTC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PTC特性が発現する温度（ここでは樹脂の融点付近の温度）以上に上昇するような異常時において、電極（特にPTC層8）自体の抵抗値が高くなるので、電池内部に流れる電流が減少する。

40

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といった場合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にPTC層8を設けたものを例に説明したが、これに限定されるものではなく、負極2にPTC層を設けても上述した効果と同様の効果を奏する。

次に、図に示した正極、負極、電池の製造方法について述べる。

（正極の製造方法）

50

室温における体積固有抵抗が十分低く、90(度)~160(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子を得る方式をジェットミル方式と称す)。

10

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、電子導電性材料を剪断し、電子導電性材料を磨砕し、かつ電子導電性材料に衝撃を与えるといった複合作用によっ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、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)。

20

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、第1のバインダー(例えば、P V D F)を第1の分散媒(例えばN-メチルピロリドン(以下、N M Pと略す))に分散させることにより調整した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)上に塗布した後、所定の温度で乾燥させることによりP T C層8を得た。

30

次に、正極活物質、導電助剤、第2のバインダー(例えば、P V D F)を第2の分散媒(例えばN M P)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P T C層8の上に塗布した後、所定の温度で乾燥させた。

次に、P T C層8の上に塗布した正極活物質ペーストを所定の温度、所定の圧力でプレスすることにより、正極集電体4の上に所望の厚さを有するP T C層8、所望の厚さを有する正極活物質層を有する正極1を得た。

この方法では、正極活物質ペーストを所定の温度、所定の圧力でプレスすることにより、P T C層8と正極集電体4との密着性、P T C層8と正極活物質層6との密着性が良くなるので、P T C層8と正極集電体4との間の接触抵抗、P T C層8と正極活物質層6との間の接触抵抗が低くなる。

40

更に、P T C層8の電子導電性材料同士のつながり、正極活物質層6の導電助剤同士のつながりが良くなるのでP T C層8、正極活物質層6のそれぞれに集電ネットワークが多く形成される。

これにより、正常時の電極(ここでは正極1)自体の抵抗が低くなる。

このとき、プレスするときの温度をP T C層8の電子導電性材料に含まれる樹脂の融点またはその付近の温度とすれば、P T C層8と正極集電体4との密着性、P T C層8と正極活物質層6との密着性が更に良くなるので、P T C層8と正極集電体4との間の接触抵抗、P T C層8と正極活物質層6との間の接触抵抗が更に低くなる。

更に、P T C層8の電子導電性材料のつながりが更に良くなるため、P T C層8に集電ネ

50

ットワークが更に多く形成される。

これにより、正常時の電極の抵抗を更に低くすることができる。次に、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ビーズ(以下、MCMBと略す)、PVD 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。

次に電池の製造方法について説明する。

(電池の製造方法)

上述の方法により得られた正極 1 と負極 2 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 1、負極 2 を有する一対の電池を得た。

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、短絡電流を減少させるため、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  $0.2 (\cdot \text{cm})$ 、 $135 (\text{度})$  における体積固有抵抗が  $20 (\cdot \text{cm})$  となる特性を有する導電性ポリマーである電子導電性材料(カーボンブラックとポリエチレンを  $60:40$  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粉碎し、平均粒径が  $9.1 (\mu\text{m})$  の電子導電性材料の微粒子を得た。

ジェットミル方式により粉碎するとき、ジェットミル装置(日本ニューマチック工業社製)を用いて粉碎した。

次にこの電子導電性材料を  $90$  重量部、バインダーとして PVD F を  $10$  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たペーストを正極集電体 4 となる厚さ  $20 (\mu\text{m})$  のアルミニウム箔上にドクターブレード法にて塗布した後、 $80 (\text{度})$  で乾燥させることにより、PTC 層 8 を形成した。

次に正極活物質(例えば  $\text{LiCoO}_2$ )  $91$  重量部、導電助剤として KS - 6 (ロンザ社製)  $6$  重量部、PVD F  $3$  重量部を 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、PTC 層 8 の上にドクターブレード法にて塗布した後、 $80 (\text{度})$  で乾燥した。

その後、室温でかつ、 $2.0 (\text{ton}/\text{cm}^2)$  の圧力でプレスすることにより、正極集電体 4 の上に厚さが約  $50 (\mu\text{m})$  の PTC 層 8、PTC 層 8 の上に厚さが約  $100 (\mu\text{m})$  の正極活物質層 6 を有する正極 1 を得た。

(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、PVD F  $10$  重量部を NMP に分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ約  $18 (\mu\text{m})$  の銅箔からなる負極集電体 5 上に、ドクターブレード法にて塗布し、 $80 (\text{度})$  で乾燥させた後、室温でかつ  $2.0 (\text{ton}/\text{cm}^2)$  の圧力でプレスして負極活物質層 7 を形成した負極 2 を得た。

実施例 1 の電極、電極を用いた電池の性能を確認するために以下に示すような試験を行った。

(電極の抵抗測定)

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・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、 $5.0 (\text{度}/\text{分})$  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を求めた。

(容量試験)

作製した電極の正極、負極ともに  $14 (\text{mm}) \times 14 (\text{mm})$  の大きさに切断し、セパレ

10

20

30

40

50

ータ3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）を、正極と負極の間にはさみ両極を貼りあわせたものを素電池とした。

この素電池の正極、負極の集電端子をそれぞれスポット溶接にて取り付け、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 $1.0 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$ 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。

（短絡試験）

上述の方法により得られた正極1、負極2のそれぞれを $38 \text{ (mm)} \times 65 \text{ (mm)}$ の大きさに切断し、セパレータ3として用いるポリプロピレンシート（ヘキスト社製セルガード#2400）を、正極1と負極2との間に置き、両側から厚さ約 $1 \text{ (mm)}$ のテフロン板ではさんでテープでとめ、正極集電体4、負極集電体5のそれぞれの端部に超音波溶接によって集電タブを接続して素電池を得た。

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 $1.0 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$ 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、 $80 \text{ (mA)}$ で $4.2 \text{ (V)}$ 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、 $145 \text{ (度)}$ において短絡させた時の電流値を測定した。

第2図は、実施例1の電極（ここでは正極1）について、体積固有抵抗、抵抗変化率および短絡試験を行ったときの短絡電流値を示す表図である。

ここで、抵抗変化率とは、PTCの機能が発現し、抵抗が増大した後の電極の抵抗をPTCの機能が発現する前の電極の抵抗で除した値としたものである。

図において、比較例1の正極の製造方法は、 $\text{LiCoO}_2$ からなる活物質91重量部、導電助剤（例えば、KS-6（ロンザ製））6重量部、PVDf 3重量部を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、正極集電体4となる厚さ $20 \text{ (}\mu\text{m)}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法にて塗布した後、 $80 \text{ (度)}$ で乾燥させ、更に室温で $2.0 \text{ (ton/cm}^2\text{)}$ の圧力でプレスすることにより、厚さ約 $100 \text{ (}\mu\text{m)}$ の正極活物質層を形成したものである。

また比較例1の負極の製造方法は実施例1に同じである。

また、図において比較例2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、乾燥させた正極活物質ペーストを室温で、プレスする工程を行わずに正極1を得たものである。

また、比較例2の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、実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1の電極（ここでは正極1）は正極集電体4と正極活物質層6との間にPTC層8を有するので、PTCの機能が発現した後の電極の抵抗が発現する前の抵抗の約100倍になっているのが分かる。

一方、比較例1では樹脂を含む電子導電性材料を有するPTC層がないため、抵抗変化率が大きくならないのが分かる。

また、実施例1と比較例2とを比較すると、比較例2は正極を製造するとき、乾燥させた正極活物質ペーストをプレスをしていないので、正極集電体4とPTC層8との密着性、PTC層8と正極活物質層6との密着性が悪くなり、体積固有抵抗が高く、また抵抗変化率も低いのが分かる。

従って、比較例2の電極を用いて電池を構成すると短絡時の短絡電流値が大きくなるのが分かる。

これに対し、実施例1の電極は、乾燥させた正極活物質ペーストをプレスしたので、正極集電体4とPTC層8との密着性、PTC層8と正極活物質層6との密着性、PTC層8の電子導電性材料同士のつながり、正極活物質層6の導電助剤同士のつながりが良くなり、体積固有抵抗が低く、また抵抗変化率も高いのが分かる。

従って、実施例 1 の電極を用いて電池を構成すると、所定の温度よりも大きくなると PTC の機能が発現するので、短絡時の短絡電流が減少し、安全性の高い電池を得ることができる。

第 3 図は短絡試験を行ったときの短絡電流の値を示す表図である。

図において、比較例 3 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、PTC 層 8 に含まれる電子導電性材料として、カーボンブラックとポリプロピレン樹脂（融点：168）との含むものを用いたこと以外は同様の方法により正極を得たものである。

図に示されるように実施例 1 の電極を用いて構成した電池は 145（度）で PTC の機能が発現し、短絡電流値が減少した。これに対し、比較例 3 の電極を用いて構成した電池は 145（度）では、まだポリプロピレンの融点に達していないので PTC の機能が発現しないため、短絡電流値が高い。

10

これにより、実施例 1 の電極を用いて電池を構成すると 90（度）～160（度）の間で PTC の機能が発現するので、短絡時の短絡電流が減少し、安全性の高い電池を得ることができる。

実施例 2 .

（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（ $\cdot \text{cm}$ ）となる特性を有する導電性ポリマーである電子導電性材料（カーボンブラックとポリエチレンを 60：40 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粉碎し、平均粒径が 9.1（ $\mu\text{m}$ ）の電子導電性材料の微粒子を得た。

20

この電子導電性材料を 90 重量部、バインダーとして P V D F を 10 重量部を N M P に分散させることにより調整したペーストを正極集電体 4 となる厚さ約 20（ $\mu\text{m}$ ）のアルミニウム箔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（ $\text{ton} / \text{cm}^2$ ）の圧力でプレスし、正極集電体 4 の上に PTC 層 8 を形成した。

次にマイラーシート上に、 $\text{LiCoO}_2$  からなる正極活物質 91 重量部、導電助剤（例えば、KS-6（ロンザ社製））6 重量部、P V D F 3 重量部を N M P 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、ドクターブレード法にて塗布して 80（度）で乾燥させた後、PTC 層 8 の上に重ね合せ、室温で、2.0（ $\text{ton} / \text{cm}^2$ ）の圧力でプレスした後、マイラーシートを正極活物質層からはがして、PTC 層 8 の上に正極活物質層 6 を形成した正極 1 を得た。

30

また、負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

第 4 図は電極（ここでは正極 1）の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図である。

図に示すように実施例 2 の電極（ここでは正極 1）の体積固有抵抗、抵抗変化率は実施例 1 のそれと同程度であり、かつ実施例 2 の電極を用いて電池を構成したときの電池の特性は実施例 1 のそれと同程度であるのが分かる。

従って、実施例 1 の効果と同程度の効果を得ることができる。

更に実施例 2 の電極（ここでは正極 1）は、正極活物質ペーストをプレスする工程を有しているため、形成される PTC 層 8、正極活物質層 6 の厚さを独立に調節することができる。さらに PTC 層 8 と正極集電体 4 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性を独立して調節することができる。

40

また、プレスする工程における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れば、PTC 層 8 と正極集電体 4 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性が更に高くなりこれらの間の接触抵抗が低くなるとともに、PTC 層 8 中の電子導電性材料同士のつながりが更に良くなり、PTC 層 8 に集電ネットワークが更に多く形成されるため、正常時の PTC 層 8 の抵抗を更に低くすることができ、正常時の電極の抵抗を更に低くすることができる。

実施例 3 .

（正極の製造方法）

実施例 1 の正極の製造方法において、正極集電体 4 となるアルミニウム箔上に PTC 層を

50

形成し、その上に正極活物質ペーストをドクターブレード法にて塗布し、80（度）で乾燥させた後、135（度）で、2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスして、正極集電体4の上に厚さ約50（ $\mu\text{m}$ ）のPTC層8、PTC層8の上に厚さ約100（ $\mu\text{m}$ ）の正極活物質層6を有する正極1を得た。

また負極の製造方法は実施例1に同じである。

第5図は電極（ここでは正極1）の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図である。

図に示すように、実施例3の電極（ここでは正極1）の体積固有抵抗は実施例1のそれと比べて低くなっているのが分かる。

これは正極を製造するときにおいて、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が、PTC層8の電子導電性材料に含まれる樹脂（ここではポリエチレン（融点：130（度）～140（度））の融点付近の温度としたからである。

これにより、PTC層8と正極集電体4との密着性、PTC層8と正極活物質層6との密着性が更に良くなるので、PTC層8と正極集電体4との間の接触抵抗、PTC層8と正極活物質層6との間の接触抵抗が更に低くなる。

更に、PTC層8の電子導電性材料のつながりが更に良くなり、PTC層8に集電ネットワークが更に多く形成されるため、正常時のPTC層8の抵抗が更に低くなる。

これにより、正常時の電極の抵抗を更に低くすることができる。

実施例4．

（正極の製造方法）

正極活物質（例えば $\text{LiCoO}_2$ ）91重量部、導電助剤（例えば人造黒鉛KS-6（ロンザ社製））6重量部、PVDF3重量部を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正極集電体4となる厚さ

20（ $\mu\text{m}$ ）のアルミニウム箔上にドクターブレード法により塗布し、80（度）で乾燥させた後、室温で2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスすることにより、正極集電体4の上に正極活物質層6を形成した正極1を得た。

（負極の製造方法）

室温における体積固有抵抗が0.2（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）、135（度）における体積固有抵抗が20（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）となる特性を有する導電性ポリマーである電子導電性材料（カーボンブラックとポリエチレンを60：40重量部の割合で混練したものを）をジェットミル方式により粉砕し、平均粒径が9.1（ $\mu\text{m}$ ）の電子導電性材料の微粒子を得た。

次に、この電子導電性材料を90重量部、バインダーとしてPVDFを10重量部をNMPに分散させることにより調整したペーストを負極集電体5となる厚さ約18 $\mu\text{m}$ の銅箔上にドクターブレード法にて塗布し、80（度）で乾燥させることにより、負極集電体5の上にPTC層を形成した。

次に、MCMB90重量部、PVDF10重量部をNMPに分散させることにより得られる負極活物質ペーストを、PTC層の上に、ドクターブレード法にて塗布し、80（度）で乾燥後、室温で2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスすることにより、負極集電体5の上にPTC層を形成し、PTC層の上に負極活物質層7を形成した負極2を得た。

第6図は電極（ここでは負極2）の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図である。

図に示すように、負極集電体5と負極活物質層7との間にPTC層を設け、電極を構成しても、実施例1と同程度の効果を得ることができるのが分かる。

実施例5．

第7図は、電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量に対する電池の放電容量の関係（図中（a））および電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量に対する短絡電流値の関係（図中（b））を示すグラフ図である。

図に示すようにカーボンブラックの含有量が55重量部より少なくなると、電極（特にPTC層8）の抵抗が高くなり、電池の放電容量が低くなるのが分かる。

一方、カーボンブラックの含有量が70重量部より多くなると、電極（特にPTC層8）

10

20

30

40

50

の抵抗変化率が少なくなり、短絡電流値が高くなってしまふのが分かる。

従って電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量は55重量部以上70重量部以下とすることにより、電極の抵抗変化率を大きくすることができるため、所定の温度よりも小さいときの電極の抵抗を低くかつ、所定の温度よりも大きいときの電極の抵抗を高くすることができる。

従って、この電極を用いて電池を構成すれば、正常時の放電容量を高くし、かつ異常時の短絡電流を減少させることができる。

実施例6.

第8図は、上述の実施例に示した電極、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、具体的には円筒型のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面模式図である。

10

第9図は第8図の(A)の部分の拡大図である。

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。

正極1は正極集電体4と正極活物質層6と第1の電子導電性材料層であるPTC層8とを有する。

負極2は負極集電体5と負極活物質層7と第2の電子導電性材料層であるPTC層9とを有する。

正極集電体4と正極活物質層6との間にはPTC層8があり、負極集電体5と負極活物質層7との間にはPTC層9がある。

20

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、正極1または負極2の温度がある程度以上に上昇した場合においてPTC層8、PTC層9自体の抵抗値が高くなるので、電池体100内部に流れる電流が減少する。

従って、図に示した正極1または負極2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。

この実施例では、正極集電体4と正極活物質層6との間にPTC層8を設け、負極集電体5と負極活物質層7との間にPTC層9を設けたものを例に述べたが、これに限定される必要はない。

30

正極集電体4と正極活物質層6との間だけにPTC層8を設けるかまたは、負極集電体5と負極活物質層7との間だけにPTC層9を設けたものであっても電池体100内部に流れる電流を抑制することができる。

また、PTC層8は正極集電体4の片面だけに設けても良い。

また、PTC層9は負極集電体5の片面だけに設けても良い。

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。

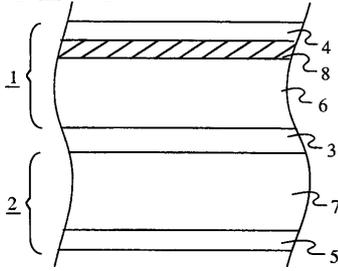
40

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。

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】

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例1	106	100	0.2
比較例1	60	0.9	13
比較例2	940	10	2.6

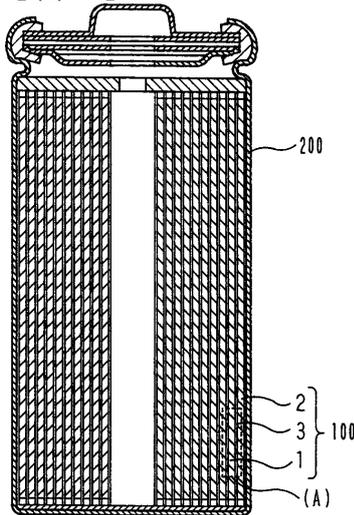
【図3】

	短絡電流値(A)
実施例1	0.2
比較例3	10.3

【図4】

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例2	114	105	0.3

【図8】



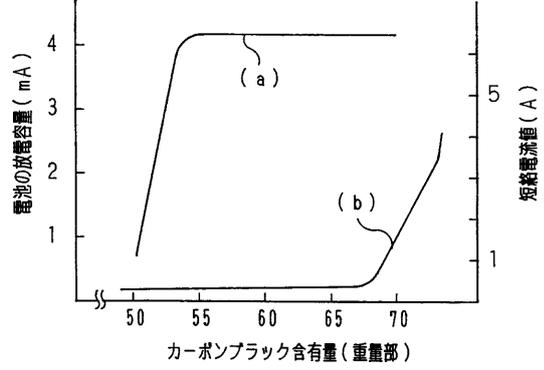
【図5】

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例3	91	97	0.2

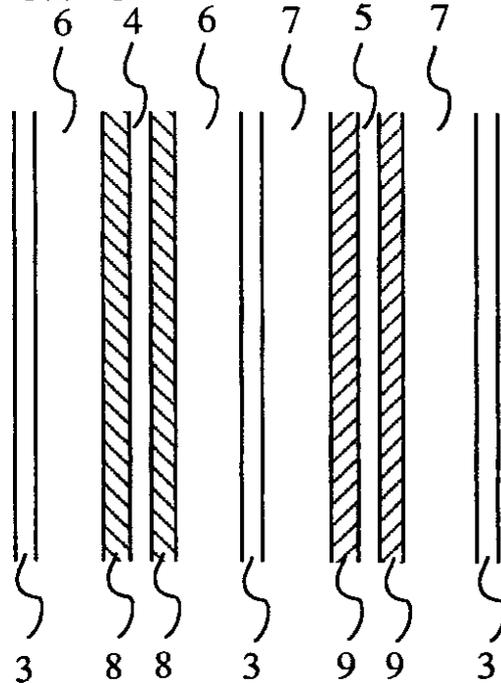
【図6】

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例4	61	103	0.2

【図7】



【図9】



---

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 西村 隆  
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04-058455(JP,A)  
特開平07-220755(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00 - 4/62  
H01M 10/36 - 10/40  
H01M 2/34