

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5002927号
(P5002927)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int. Cl.	F 1
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-243861 (P2005-243861)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成17年8月25日(2005.8.25)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2007-59230 (P2007-59230A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成19年3月8日(2007.3.8)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成20年5月22日(2008.5.22)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	永山 雅敏
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	中嶋 琢也
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池及びこれを用いた電池パック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芯材上に合剤層を形成した正極および負極と、前記正極と前記負極とを電氣的に絶縁する絶縁層とを巻回した電極群を備えた非水電解液二次電池であって、前記正極または/および前記負極は、巻回方向に対して平行に連続した芯材露出部を有し、かつ前記合剤層は芯材露出部の隣接部に平行して単位面積当りの合剤量が芯材露出部側で減少する重量傾斜域(B)と前記重量傾斜域(B)に隣接した単位面積当りの合剤量が一定の重量一定域(A)を持ち、前記重量傾斜域(B)の幅は前記合剤層(A+B)の幅に対し0.2以下であり、かつ前記重量傾斜域(B)の合剤密度は前記重量一定域(A)の合剤密度に対して40%以上99%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項2】

前記絶縁層はセパレータと耐熱層が含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記耐熱層は熱変形温度200以上の耐熱樹脂からなることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記耐熱層は、アラミド樹脂からなることを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

20

前記耐熱層は、絶縁性フィラーを含有することを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記絶縁性フィラーは、無機酸化物であることを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記耐熱層は、前記正極または / および前記負極の合剤層上に担持されていることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 記載の非水電解液二次電池を用いた電池パック。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高出力用途における非水電解液二次電池に関して、特に安価でかつ、高い安全性に寄与するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、他の蓄電池と比べてエネルギー密度が高いことから、ポータブル機器電源などの民生用途に加え、電動工具電源などのパワーツール用途へと市場が拡大しつつある。例えばハイブリッド電気自動車用非水電解液二次電池の場合、スタートや加速の時に瞬時に大電流を取り出すことができれば、その後は内燃機関により自動車を駆動させることが可能である。また電動工具用非水電解液二次電池の場合、駆動源が電池のみであり、モータ起動時に大きな負荷が必要となり、特に作業対象物に接した状態からの起動はさらに大きな出力が要求される。

20

【0003】

よってこれら高出力用二次電池は、出力特性を高めることが必須であり、それには電池内部抵抗の低減が不可欠である。内部抵抗の低減には、極板における集電構成が大きく影響する。具体的には、芯材上に合剤を塗布しない芯材露出部に対して、集電体をその芯材露出部に集合接合することにより低抵抗化を図ることが可能である。この技術は、電動工具用途やハイブリッド電気自動車用途のニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池において既に実用されているが、これらの電池系は電極基材の厚みが 300 ミクロン以上と厚いため、極板端部での集合接合が可能である。

30

【0004】

一方、非水電解液二次電池に関しては、電極基材が数十ミクロンと非常に薄いため、集合接合するための芯材露出部を端部に形成させ、その部位を集合接合することが必要である。そのため電極に芯材露出部を形成する方法としては、さまざまな提案がなされている。例えば特許文献 1 の場合には、合剤層形成後の極板に対して合剤層の剥離を行うことで未芯材露出部を形成させることを提案しており、また特許文献 2 の場合には、あらかじめ芯材露出部となる箇所をテープで保護し、合剤層の塗工後にテープを剥離することにより芯材露出部を形成する。また特許文献 3 は極板端部に芯材露出部を残して合剤層を塗布形成させるが、芯材露出部と合剤層の境目はその合剤が盛り上がるように形成し、その後の圧延工程により平準化させるというものである。

40

【特許文献 1】特開平 10 - 144301 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 354110 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 208890 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 及び 2 の場合、剥離という工程が加わり生産性に課題が生じる。また消耗品であるマスキング部材を使用することも同様に、接着、剥離の工程が加わ

50

るばかりかコスト面でも不利である。また、特許文献3にあるような極板を形成する場合は、上記の工程削減や消耗品の使用はないが、安全性に関する課題を有する。その理由は、特に正極合剤の未塗工部と塗工部の境目で合剤が盛り上がるように形成させることは、この部位での正極重量が増加し、その対極にある負極の負荷設計値を上回ることになり、場合によっては負極内に収納できなくなったりリチウムが表面に析出する可能性がある。負極に収納するリチウム量が多くなることにより、その熱安定性が低下することが知られており、この点から負極の負荷設計は非常に重要である。特に高出力用二次電池は、出力特性を高めるために電池を大型化する必要があるが、高出力化大型化することにより、非水電解液二次電池の内部エネルギーが増加し、熱安定性が低下することから、電極設計は非常に重要となっている。

10

【0006】

本発明は上記の課題に基づいてなされたものであり、高出力用途の電源として放電特性を鑑みた構造を形成させる際に、高い安全性を有した生産性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明は、芯材上に合剤層を形成した正極および負極と、前記正極と前記負極とを電気的に絶縁する絶縁層とを巻回した電極群を備えた非水電解液二次電池であって、正極または/および負極は、巻回方向に対して平行に連続した芯材露出部を有し、かつ前記合剤層は芯材露出部の隣接部に平行して単位面積当りの合剤量が芯材露出部側で減少する重量傾斜域(B)と前記重量傾斜域(B)に隣接した単位面積当りの合剤量が一定の重量一定域(A)を持ち、前記重量傾斜域(B)の幅は前記合剤層(A+B)の幅に対し0.2以下であり、かつ前記重量傾斜域(B)の合剤密度は前記重量一定域(A)の合剤密度に対して40%以上99%以下とすることを特徴とする。

20

【0008】

本発明は、正極または/および負極に芯材露出部を形成させる際に、合剤層の重量傾斜域において合剤量に傾斜を設けることにより、剥離工程や消耗品を削減することで安価に製造できることに加え、特に正極板に関しては、塗工端付近の正極重量を少なくさせることにより、対向極である負極の設計負荷を確保でき安全性を高めることができる。

【発明の効果】

30

【0009】

本発明の電池構成では、生産性が高く、高い安全性を有した非水電解液二次電池を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0010】**

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図を用いて説明する。

【0011】

本発明は芯材上に合剤層を形成した正極および負極と、前記正極と前記負極とを電気的に絶縁する絶縁層とを巻回した電極群を備えた非水電解液二次電池であって、正極または/および負極は、巻回方向に対して平行に連続した芯材露出部を有し、かつ前記合剤層は芯材露出部の隣接部に平行して単位面積当りの合剤量が芯材露出部側で減少する重量傾斜域(B)と前記重量傾斜域(B)に隣接した単位面積当りの合剤量が一定の重量一定域(A)を持ち、前記重量傾斜域(B)の幅は前記合剤層(A+B)の幅に対し0.2以下であり、前記重量傾斜域(B)の合剤密度は前記重量一定域(A)の合剤密度に対して40%以上99%以下とすることを特徴とする。

40

【0012】

図1は本発明の芯材露出部を形成した正極1及び負極3、セパレータ4の構成に関わる概略図を示す。合剤層(A+B)の幅に対し重量傾斜域(B)の幅が0.2以下となるように合剤層を形成する。重量傾斜域(B)の合剤密度は重量一定域(A)の合剤密度に対し(B)/(A)が40~99%と成るよう圧延をすることで制御する。合剤層(A+B)

50

の幅に対し重量傾斜領域(B)の幅が0.2以上になる場合には、電池容量が低下するという課題が生じるため0.2以下にすることが必要である。また合剤密度の比(B)/(A)が40%未満になる場合には、圧延後の芯材と合剤層との接着強度が低下することにより、過度の振動や衝撃が加わった際には、合剤脱落の危険性が高くなる。

【0013】

また本発明は絶縁層にセパレータと耐熱層が含まれていることを特徴とする。通常非水電解質二次電池で用いるセパレータは高分子樹脂の多孔膜からなる。このセパレータは温度上昇により収縮する性質があり、特に使用環境が厳しい車両用途等の場合放電時に発生する熱に加えて、セパレータが収縮することによって電極間がショートし、場合によっては発熱や発煙等の危険性がある。よって、絶縁層に耐熱層を用いることで、セパレータ収縮を抑制することができ、安全性の面でより好ましい。また、さらに電池の高温異常時に電流を遮断させる機能を持たせるために、耐熱層中に融点の低い樹脂ビーズを混合してもよく、または積層形成することで設けてもよい。これらの耐熱層は、前駆体溶液を双腕式練合機などで攪拌してペースト化した後、このペーストをドクターブレードやダイコートなどの方法で下地となる電極、またはセパレータ上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。

10

【0014】

また本発明は耐熱層が熱変形温度200以上の耐熱樹脂を用いることが好ましい。例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリフェニレンサルファイド、またはポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾール等を用いることができる。特にアラミド樹脂は高い熱変形温度を有している観点で好ましい。

20

【0015】

また本発明の耐熱層は、絶縁性フィラーからなることを特徴とする。絶縁性フィラーを含有させることで、多孔性を上げることが可能となり電解液の保持性があがることから電池特性の観点からも好ましい。特に絶縁性フィラーを主材料とし、これを結着剤にて相互に結着させた構成がより好ましい。この絶縁性フィラーを結着させる結着剤としては、PVDFのほかに、ポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略記)、変性アクリロニトリルゴム粒子(日本ゼオン株式会社製BM-500B:商品名)などを用いることができる。PTFEやBM-500Bを採用する場合、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(以下CMCと略記)、ポリエチレンオキシド(以下PEOと略記)、変性アクリロニトリルゴム(日本ゼオン株式会社製BM-720H:商品名)などと組み合わせる用いることが好ましい。これらの樹脂は非水電解液との親和性が高いため、程度の大小はあるものの、電解液を吸って膨潤する性質を有する。この膨潤により、多孔質耐熱層が適度に体積膨張し、本発明の効果を発揮するものと考えられる。また、絶縁性フィラーとしては、樹脂製ビーズ、無機酸化物等を用いることができるが、特に無機酸化物が比熱の観点から好ましい。特にアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアが、比熱、熱伝導率および耐熱衝撃性が高く好ましい。また、絶縁性フィラーと耐熱性樹脂は耐熱性の観点で独立しても用いることができるが、それぞれを混合してもよく、または積層をして用いてもよい。

30

40

【0016】

さらに本発明は耐熱層が前記正極または/および前記負極の合剤層上に担持されていることを特徴とするものである。

【0017】

多孔質耐熱層は正極1と負極3との双方に設けられていてもよいが、製造工程を削減する観点から、どちらか一方に設けられるのが好ましい。またこの場合、正極1に対し面積が大きい負極3に多孔質耐熱層を設ける方が、正極1と負極3との間の絶縁をより強固にする観点から好ましい。

50

【 0 0 1 9 】

本発明を適用した非水電解液二次電池の負極材料に含有される負極活物質としては、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物等が用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類等が挙げられ、具体的には、熱分解炭素類、コークス類、(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、及び活性炭等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

負極に含有される結着剤としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が考えられる。通常この種の電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。また、負極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加してもよい。

10

【 0 0 2 1 】

本発明を適用した非水電解液二次電池の正極活物質としては、リチウムの吸蔵・放出が可能であり、十分な量のリチウムを含んでいる従来公知の正極材料であれば、何れであっても良い。具体的には、一般式 LiM_xO_y (但し、 $1 < x < 2$ であり、 $2 < y < 4$ であり、MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiのうち少なくとも1種類以上を含有する。) で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物等を用いることが好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

正極に含有される結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が考えられる。また、正極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加してもよい。具体的にはカーボンブラック等を添加してもよい。

【 0 0 2 3 】

非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されているものである。

【 0 0 2 4 】

非水溶媒には、比較的誘電率が高く、負極を構成する黒鉛により分解されにくいエチレンカーボネート(以下、ECと称する。)等を主溶媒として用いる。特に、負極に黒鉛材料を用いる場合、主溶媒としては、ECを用いることが好ましいが、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物を用いることも可能である。

30

【 0 0 2 5 】

また、PCのように黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物等に対して、その一部を第2成分溶媒で置換することにより、より良好な特性が得られる。

【 0 0 2 6 】

この第2成分溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。

40

【 0 0 2 7 】

さらに、非水溶媒には、低粘度溶媒を併用し、導電率を向上させて電流特性を改善し、リチウム金属との反応性を低下させて安全性を改善することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称である鎖状炭酸エステ

50

ルや、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステルや、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル等を使用できる。これらの低粘度溶媒は1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0029】

電解質としては、非水溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等を使用できる。特に、電解質として LiPF_6 を用いることが好ましい。これらの電解質は、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0030】

なお、本発明に係る非水電解質電池は、上述のように電解質として非水電解液を用いた非水電解液二次電池に限定されず、電解質として固体電解質やゲル状の電解質を用いることも可能である。また、本発明に係る非水電解質電池では、円筒型、角型、その形状については特に限定されず、また、薄型、大型等、何れの大きさとしてもよい。

【0031】

電池缶の材質としては、Fe、Ni、ステンレス、Al、Ti等を使用できる。この電池缶には、電池の充放電にともなう電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、メッキ等が施されていても良い。

【0032】

また本発明に係る非水電解質二次電池を組み合わせた電池パックを用いることで、安全性に優れた電池パックを得ることができる。なお、電池パックの外装樹脂としては、ABS(アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン)、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PP(ポリプロピレン)等の耐熱性及び機械的強度が高い材質を使用でき、電池間を接続する連絡板の材質には、Fe、Ni、ステンレス、Al、Ti、Cu等を使用できる。

【実施例1】

【0033】

(実施例1)

(1) 正極極板の作製

正極の作製に関して、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を正極活物質とした。正極材料は、原材料として炭酸リチウム(Li_2CO_3)とニッケル・マンガン・コバルトからなる水酸化物($(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{OH}_2$)を所定のモル数で混合し、900 空気雰囲気下において10時間焼成することで得られた。

【0034】

ニッケル・マンガン・コバルトからなる水酸化物の合成は、硝酸ニッケル、硝酸マンガン、硝酸コバルトを所定量溶解し、その中に水酸化ナトリウムを加え、その共沈物を水洗し、150 で乾燥させたものを用いた。

【0035】

この正極活物質100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリフッ化ピニリデンが5重量部になるようにポリフッ化ピニリデンのN-メチルピロリドン溶液を調整し、攪拌混合してペースト状の正極合剤を得た。次に、厚さ15 μm のアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布するが、そのとき集電体の端部を20mm未塗工部として形成した。塗工端周辺の重量傾斜に関しては、本実施例では $B/(A+B)$ を0.1となるように塗工を行った。その測定方法としては、塗工後厚み測定を行い、厚み差によりその傾斜幅Bを求めた。なお全塗工幅は50mmとし、傾斜幅が5mmとなった。

【0036】

その重量傾斜を実現させる方法としては、塗料の粘度及び、塗工時のスピードで調整を行った。具体的には塗料の粘度に関しては、B型粘度計において、室温で8000~20000 cPs(センチポイズ)の範囲であり、または毎分5mから15mの間で塗工を行

10

20

30

40

50

いながら、その重量傾斜を形成させた。その後、乾燥後圧延ローラーで圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

【 0 0 3 7 】

次に、合剤密度の算出であるが、塗工端部の合剤密度をその合剤部の厚みと塗工重量から算出し、また塗工時に重量傾斜を設けなかった重量一定域についても同様の方法で合剤密度を求めた。本実施例はその合剤密度比率 B / A は 7 0 % とした。

【 0 0 3 8 】

(2) 負極極板の作製

負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約 2 0 μm になるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン/ブタジエンゴム 3 重量部を混合した後、黒鉛に対しカルボキシメチルセルロースが 1 % となるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ 1 0 μm の銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

10

【 0 0 3 9 】

(3) 非水電解液の作製

非水電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 3 0 : 7 0 の割合で調整した溶媒に 1 . 0 mol / l の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【 0 0 4 0 】

(4) 非水電解液二次電池の作製

上記の正極極板、負極極板、非水電解液を用いて、図 2 に示す円筒型非水電解液二次電池 (直径 1 8 mm 、高さ 6 5 mm) を作製した。その正極板 1 と負極板 3 とを、そしてポリエチレン製のセパレータ 4 を介して捲回した電極群 5 を構成する。その際正極合剤端に対して負極合剤端が 2 mm 大きくなるように構成した。その後正極板 1 に形成した未塗工部に集電体 6 を集合溶接した。負極についても同様に負極板 3 と集電体を接合し、その後電池缶 7 に挿入した後に各集電体とケース及び蓋板に結合した。最後に電解液を注入し、蓋板とケースを封口し、非水電解液二次電池を作製し電池 1 とした。

20

【 0 0 4 1 】

(実施例 2)

正極塗工幅 5 0 mm に対して傾斜幅 1 0 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0 . 2 になるように重量傾斜塗工を行った以外は、上記電池 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 2 とした。

30

【 0 0 4 2 】

(比較例 1)

正極塗工幅 5 0 mm に対して傾斜幅 1 5 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0 . 3 になるように重量傾斜塗工を行った以外は、上記電池 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 3 とした。

【 0 0 4 3 】

(比較例 2)

正極塗工幅 5 0 mm の端部に耐有機溶剤性の発泡材を設置し、端部の塗工厚みを増加させ、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 1 0 5 とした以外は、上記電池 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 4 とした。

40

【 0 0 4 4 】

(実施例 3、実施例 4)

圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A をそれぞれ 9 9、4 0 とした以外は、電池 2 と同様に非水電解液二次電池を作製しそれぞれ電池 5、電池 6 とした。

【 0 0 4 5 】

(比較例 3)

50

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A をそれぞれ 30 とした以外は、上記電池 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 7 とした。

【0046】

(実施例 5 ~ 実施例 9)

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、それぞれアラミド樹脂、アルミナ多孔質、チタニア多孔質、ジルコニア多孔質、マグネシア多孔質からなる絶縁膜を用いて電池を構成した以外は、上記電池 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 8 ~ 電池 12 とした。

10

【0047】

(実施例 10)

負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 5.4 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.1 になるように重量傾斜塗工を行い圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A の比率を 70 とした負極板を作製した。その後この負極板に形成した未塗工部に集電体を集合溶接した。正極に関しても同様に正極板と集電体を接合し、上記電池 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 13 とした。

【0048】

(実施例 11)

負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした以外は、上記電池 13 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 14 とした。

20

【0049】

(比較例 4)

負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 16.2 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.3 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした以外は、上記電池 13 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 15 とした。

【0050】

(比較例 5)

負極塗工幅 54 mm の端部に耐有機溶剤性の発泡材を設置し、端部の塗工厚みを増加させ、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 105 とした以外は、上記電池 13 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 16 とした。

30

【0051】

(比較例 6)

負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 30 とした以外は、上記電池 13 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 19 とした。

40

【0052】

(実施例 12、実施例 13)

圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A をそれぞれ 99, 40 とした以外は、電池 19 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 17、電池 18 とした。

【0053】

(実施例 14 ~ 実施例 18)

負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、それぞれアラミド樹脂、アルミナ多孔質、チタニア多孔質、

50

ジルコニア多孔質、マグネシア多孔質からなる絶縁膜を用いて電池を構成した以外は、上記電池 13 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 20 ~ 電池 24 とした。

【0054】

(実施例 19)

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした正極板と、負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした負極板を用いそれぞれの極板に形成した未塗工部に集電体を集合溶接した以外は、上記電池 1

10

と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 25 とした。

【0055】

(比較例 7)

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 15 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.3 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした正極板を用いた以外は、上記電池 25 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 26 とした。

【0056】

(比較例 8)

負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 16.2 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.3 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした負極板を用いた以外は、上記電池 25 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 27 とした。

20

【0057】

(比較例 9)

正極塗工幅 50 mm の端部に耐有機溶剤性の発泡材を設置し、端部の塗工厚みを増加させ、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 105 とした正極板と、負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした負極板を用いた以外は、上記電池 25 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 28 とした。

30

【0058】

(比較例 10)

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 30 とした正極板と負極塗工幅 54 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした負極板以外は、上記電池 28 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 31 とした。

【0059】

(実施例 20、実施例 21)

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A をそれぞれ 99、40 とした正極板を用いた以外は電池 31 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 29、電池 30 とした。

40

【0060】

(比較例 11)

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B / (A + B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域 (A) の密度に対して、重量傾斜域 (B) の密度の比率 B / A を 70 とした正極板と負極塗工幅 54 mm の端部に耐有機溶剤性の

50

発泡材を設置し、端部の塗工厚みを増加させ、圧延後電極の重量一定域（A）の密度に対して、重量傾斜域（B）の密度の比率 B/A を 1.05 とした負極板を用いた以外は、上記電池 28 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 32 とした。

【0061】

（比較例 12）

正極塗工幅 50 mm に対して傾斜幅 10 mm とし、 $B/(A+B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域（A）の密度に対して、重量傾斜域（B）の密度の比率 B/A を 7.0 とした正極板と負極塗工幅 5.4 mm に対して傾斜幅 10.8 mm とし、 $B/(A+B)$ が 0.2 になるように重量傾斜塗工を行い、圧延後電極の重量一定域（A）の密度に対して、重量傾斜域（B）の密度の比率 B/A を 3.0 とした負極板を用いた以外は、上記電池 28 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 35 とした。

10

【0062】

（実施例 22、実施例 23）

負極に圧延後電極の重量一定域（A）の密度に対して、重量傾斜域（B）の密度の比率 B/A をそれぞれ 9.9、4.0 とした負極板を用いた以外は、上記電池 35 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 33、電池 34 とした。

【0063】

（実施例 24～実施例 28）

絶縁膜にそれぞれアラミド樹脂、アルミナ多孔質、チタニア多孔質、ジルコニア多孔質、マグネシア多孔質からなる絶縁膜を用いて電池を構成した以外は、上記電池 25 と同様に非水電解液二次電池を作製し電池 36～電池 40 とした。

20

【0064】

（5）非水電解液二次電池パックの作製

上記の非水電解液二次電池を 1 mm の間隔の隔離板を用いて、電池間距離維持し 5 セルを横方向に直列配列した。電池間の接続に関しては、ニッケル製の連絡板 8 を用い抵抗溶接により接続を行った。またさらに中央に配置された非水電解液二次電池には、充放電中の温度測定を行う目的で、温度監視用の測定部 9（熱電対）を非水電解液二次電池の絶縁チューブ上に密着させ、制御部については充放電を停止させる温度を 60℃ に設定した。最後に非水電解液二次電池の正極端子 10 と負極端子 11 を接続し、最後にこの組電池を ABS（アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン）樹脂製の外装ケース 12 でカバーし、図 3 に示すような非水電解液二次電池パックを作製した。

30

【0065】

（非水電解液二次電池の放電容量の確認）

上記の非水電解液二次電池パックに関して、25℃ 環境下で充放電試験を行った。充放電制御に関しては、与えた電流値と休止時間以外は、電池パックに搭載した制御部で行った。充電条件は、定電流定電圧方式を用い、充電電圧を制御し、4.2 V に達するまでは充電電流 2 A で定電流充電を行い、定電圧充電に移行した後は、充電電流が 200 mA まで減少した所で充電完了とした。また放電に関しては、電流値 1.0 A で 2.5 V まで放電を行った。また充電、放電間の休止時間は各 20 分とした。その際の 5 セルの平均放電容量を表 1 に示す。

40

【0066】

（低温サイクル試験後のリチウム析出の確認）

本試験の目的は、極板端部周辺の密度違いによるリチウム受け入れ性の確認することであり、上記電池 1 から 40 からなる電池パックを用いて、0℃ 環境下において、200 サイクルの充放電を行った。充電条件は、定電流定電圧方式を用い、充電電圧を制御し、4.25 V に達するまでは充電電流 2 A で定電流充電を行い、定電圧充電に移行した後は、充電電流が 200 mA まで減少した所で充電完了とした。また放電に関しては、電流値 1.0 A で 2.5 V まで放電を行った。また充電、放電間の休止時間は各 20 分とした。200 サイクル終了後、充電状態においてパック内における中心電池を分解し、正極端部の対向する負極部位にリチウムが析出しているかどうかを確認した。目視上の変化の有無を、

50

「析出あり」「析出なし」として表1に示す。

【0067】

(電池パックでの振動試験)

上記の電池を用いた各電池パックに対して、20Gで50Hzのパルス幅の振動を、10時間加える試験を行った。この試験前後における開回路電圧(OCV)の差を表1に記す。

【0068】

(電池パック保存試験)

上記の電池を用いた各電池パックに対して、25℃環境下で4.2Vに達するまでは充電電流2Aで定電流充電を行い、定電圧充電に移行した後は、充電電流が200mAまで減少した所で完了とする充電を行った後に電流値10Aで2.5Vまで放電し、放電状態において80℃環境下で3日、また100℃環境下で6時間保存した。それぞれの保存後に1セルずつ分解を行い、絶縁膜の最大収縮率を求めた。その結果を表1に記す。

【0069】

【表 1】

電池	正極		負極		絶縁膜	放電容量 (Ah)	4.25V500サイクル経過後のリチウム析出の有無	電池パックでの振動試験前後でのOCV低下(V)	電池パックでの80°C3日保管後の絶縁膜収縮率(%)	電池パックでの100°C6時間保管後の絶縁膜収縮率(%)
	幅 B/(A+B)	合剤密度 B/A	幅 B/(A+B)	合剤密度 B/A						
電池1	0.1	70			ポリエチレン	1.61	なし	0.000	0	4.5
電池2	0.2	70			ポリエチレン	1.48	なし	0.001	0	4.5
電池3	0.3	70			ポリエチレン	1.23	なし	0.001	0	4.6
電池4	0	105			ポリエチレン	1.48	あり	0.000	0	4
電池5	0.2	99			ポリエチレン	1.48	なし	0.000	0	4
電池6	0.2	40			ポリエチレン	1.49	なし	0.001	0	4.5
電池7	0.2	30			ポリエチレン	1.48	なし	0.023	0	4.7
電池8	0.2	70			アラミド樹脂	1.48	なし	0.000	0	0.2
電池9	0.2	70			アルミナ多孔膜	1.48	なし	0.000	0	0
電池10	0.2	70			チタニア多孔膜	1.48	なし	0.001	0	0
電池11	0.2	70			ジルコニア多孔膜	1.48	なし	0.001	0	0
電池12	0.2	70			マグネシア多孔膜	1.49	なし	0.000	0	0
電池13			0.1	70	ポリエチレン	1.48	なし	0.000	0	4.5
電池14			0.2	70	ポリエチレン	1.48	なし	0.000	0	4.5
電池15			0.3	70	ポリエチレン	1.48	あり	0.000	0	4.6
電池16			0	105	ポリエチレン	1.48	あり	0.000	0	4.1
電池17			0.2	99	ポリエチレン	1.48	なし	0.000	0	4.2
電池18			0.2	40	ポリエチレン	1.48	なし	0.001	0	4.5
電池19			0.2	30	ポリエチレン	1.48	あり	0.021	0	4.8
電池20			0.2	70	アラミド樹脂	1.48	なし	0.001	0	0.2
電池21			0.2	70	アルミナ多孔膜	1.48	なし	0.001	0	0
電池22			0.2	70	チタニア多孔膜	1.49	なし	0.002	0	0
電池23			0.2	70	ジルコニア多孔膜	1.49	なし	0.002	0	0
電池24			0.2	70	マグネシア多孔膜	1.48	なし	0.001	0	0
電池25	0.2	70	0.2	70	ポリエチレン	1.48	なし	0.000	0	4.6
電池26	0.3	70	0.2	70	ポリエチレン	1.25	なし	0.000	0	4.6
電池27	0.2	70	0.3	70	ポリエチレン	1.49	あり	0.000	0	4.7
電池28	0	105	0.2	70	ポリエチレン	1.48	あり	0.000	0	4.2
電池29	0.2	99	0.2	70	ポリエチレン	1.49	なし	0.000	0	4.2
電池30	0.2	40	0.2	70	ポリエチレン	1.48	なし	0.002	0	4.4
電池31	0.2	30	0.2	70	ポリエチレン	1.48	なし	0.025	0	4.9
電池32	0.2	70	0	105	ポリエチレン	1.48	あり	0.000	0	4.3
電池33	0.2	70	0.2	99	ポリエチレン	1.48	なし	0.000	0	4.3
電池34	0.2	70	0.2	40	ポリエチレン	1.49	なし	0.001	0	4.7
電池35	0.2	70	0.2	30	ポリエチレン	1.49	なし	0.022	0	5.1
電池36	0.2	70	0.2	70	アラミド樹脂	1.48	なし	0.001	0	0.1
電池37	0.2	70	0.2	70	アルミナ多孔膜	1.49	なし	0.002	0	0
電池38	0.2	70	0.2	70	チタニア多孔膜	1.48	なし	0.002	0	0
電池39	0.2	70	0.2	70	ジルコニア多孔膜	1.49	なし	0.003	0	0
電池40	0.2	70	0.2	70	マグネシア多孔膜	1.48	なし	0.002	0	0

10

20

30

40

電池1から電池3より、正極板における $B / (A + B)$ が 0.2 を超える場合には、傾斜幅が大きくなることにより正極重量が減少し、放電容量が低下する。また、電池4から7より、正極端部の密度が大きくなることによって、負極の負荷が増加する。長期間かつ低温環境下での使用を想定した試験後、電池を分解して観察したところリチウム受け入れ性が低下していることが確認できた。この現象は、場合によっては、電極間でのショートにより発熱や発煙といった危険性を有する。

【0070】

一方、合剤密度比率 B / A が 40 未満になると、振動試験によるOCVが低下し、一部極板の遊離や浮きといった現象が認められた。これは、密度の低下によるアルミニウム芯

50

材と正極合剤の密着性が低下したことが原因だと考えられる。

【0071】

次に電池2および電池8～電池12から、ポリエチレン絶縁膜と耐熱性絶縁膜とを比較すると、80環境下ではその収縮率に差はなく共に良好な結果が得られるが、100環境下においては、耐熱性絶縁膜を用いた電池において絶縁性に対する信頼性がより向上することが明らかとなった。したがって、絶縁層として耐熱性絶縁膜を備えることでさらなる安全性の向上を図ることができる。

【0072】

また電池13から電池19に示したように、負極板に未塗工部を設けた場合には、 $B / (A + B)$ が0.2を超えた際、傾斜幅が大きくなることにより塗工量が減少し、対向する正極材料からのリチウムを完全に収容することができない。これは正極板及び負極板の端面位相差を電池設計上で回避することは可能であるが、その場合、電池容量の低下、エネルギー密度の低下等の課題が生じる。

【0073】

また合剤密度比に関しては、105となった電池16が示すように、負極密度が上昇することによって、本条件の場合リチウムの受け入れ性が低下し、リチウムの析出が確認された。一方、合剤密度比が30となった電池19は、正極板と同様、振動により極板から合剤が脱落した。

【0074】

負極に未塗工部を有する場合も同様、電池20から電池24と電池14を比較してわかるように100環境下でも耐熱性絶縁膜を使用することによって収縮を抑制することが可能である。

【0075】

さらに、電池25から電池40においても、正極板と負極板ともに未塗工部を設けた場合にも、上記に述べた効果により同様の現象と課題解決がなされている。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明にかかる非水電解液二次電池は、剥離工程や消耗品を削減することによって安価に製造できることに加え、特に正極板に関しては、塗工端付近の正極重量を少なくさせることにより、対向極である負極の設計負荷を確保できる。またセパレータ収縮を抑制するために耐熱樹脂を用いることや、万一セパレータが収縮した際でも電極間に形成した多孔質耐熱層によりショートしない構造とすることにより、高安全な高出力非水電解液二次電池及び電池パックを提供することができ、電動工具、アシスト自転車、電動スクーター、ロボット等の電源として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】本発明にかかる正極、負極およびセパレータの構成を示す概略図

【図2】本発明にかかる非水電解液二次電池の概略図

【図3】本発明にかかる非水電解液二次電池を用いた電池パックの概略図

【符号の説明】

【0078】

- 1 正極
- 2 芯材露出部
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電極群
- 6 集電体
- 7 電池缶
- 8 ニッケル製連絡板

10

20

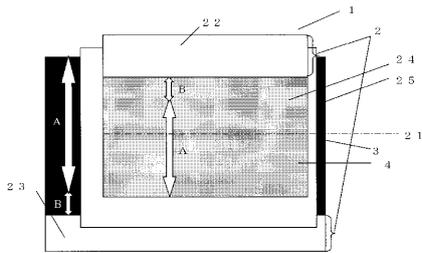
30

40

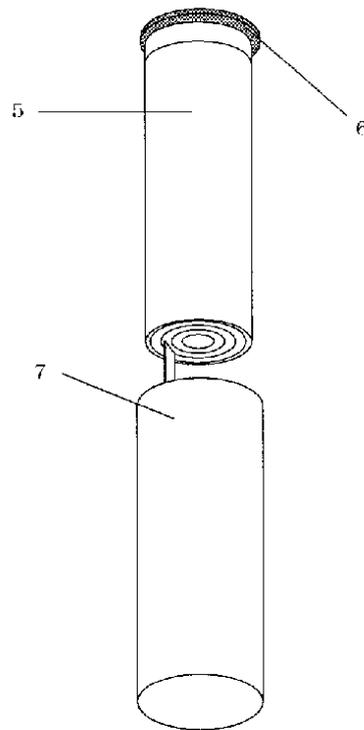
50

- 9 温度監視用測定部
- 10 正極端子
- 11 負極端子
- 12 外装ケース
- 21 中心部
- 22 正極芯材
- 23 負極芯材
- 24 正極合剤層
- 25 負極合剤層
- A 重量一定域
- B 重量傾斜域

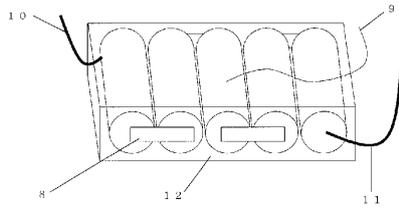
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 村岡 芳幸
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 市川 篤

(56)参考文献 特開2004-071267(JP,A)
特開2001-015146(JP,A)
特開2000-021386(JP,A)
特開平10-241663(JP,A)
特開平09-190814(JP,A)
特開2005-209570(JP,A)
特開2002-151044(JP,A)
特開2004-014127(JP,A)
特開平10-188952(JP,A)
特開2004-311282(JP,A)
特開2005-277064(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05 - 10/0587