

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) JAPANESE UNEXAMINED PATENT  
APPLICATION PUBLICATION (A)(11) Patent Application  
Publication No.  
2007-335294  
(P2007-335294A)

(43) Publication Date: December 27, 2007 (Heisei 19)

| (51) Int. Cl. |       |           | FI   | Theme Code (Reference) |      |       |
|---------------|-------|-----------|------|------------------------|------|-------|
| H01M          | 10/40 | (2006.01) | H01M | 10/40                  | ZHVZ | 5H021 |
| H01M          | 4/02  | (2006.01) | H01M | 4/02                   | C    | 5H029 |
| H01M          | 2/16  | (2006.01) | H01M | 2/16                   | P    | 5H050 |

Examination Request: Not Yet

Total No. of Claims: 10 OL (Total 31 pages)

(21) Application No. 2006-167498 (P2006-167498)  
 (22) Date of Filing Jun 16, 2006 (Heisei 18)

(71) Applicant 000003997  
 Nissan Motor Company, Ltd.  
 2 Takara-cho, Kanagawa-ku,  
 Yokohama-shi, Kanagawa-ken  
 100072349  
 (74) Agent Mikio Hatta, Patent Attorney  
 100110995  
 (74) Agent Yasuo Nara, Patent Attorney  
 100114649  
 (74) Agent Katsuyuki Utani, Patent Attorney  
 (72) Inventor Kazuki Miyatake  
 c/o Nissan Motor Company, Ltd.  
 2 Takara-cho, Kanagawa-ku,  
 Yokohama-shi, Kanagawa-ken  
 (72) Inventor Osamu Shimamura  
 c/o Nissan Motor Company, Ltd.  
 2 Takara-cho, Kanagawa-ku,  
 Yokohama-shi, Kanagawa-ken

Continued on final page

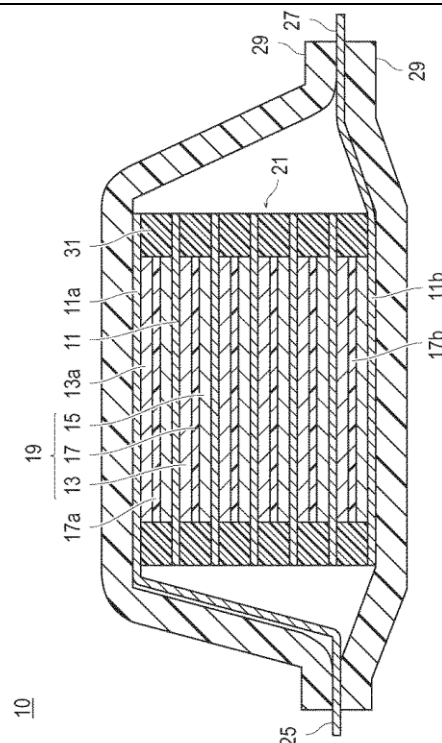
(54) [Title of Invention] LAMINATED BATTERY

(57) [Abstract] (Revised)

[Problem] To provide a laminated rechargeable lithium ion battery having excellent durability and heat resistance.

[Resolution Means] A laminated battery having a battery element formed by laminating, in order, a positive electrode composed of a positive electrode active material layer formed on a surface of a current collector, a separator, and a negative electrode composed of a negative electrode active material layer formed on a surface of a current collector, wherein at least one of the positive electrode active material layer and the separator include a heat resistant material. By disposing a material having high heat resistance in the positive electrode active material layer and the separator, it is possible to sufficiently suppress heat generation and temperature increases due to short circuits and the like.

[Selected Drawing] FIG. 1



[Scope of Patent Claims]

[Claim 1]

A laminated battery having a battery element formed by laminating, in order, a positive electrode composed of a positive electrode active material layer formed on a surface of a current collector, a separator, and a negative electrode composed of a negative electrode active material layer formed on a surface of a current collector, wherein at least one of the positive electrode active material layer and the separator include a heat-resistant material.

[Claim 2]

The laminated battery according to claim 1, further comprising a battery element formed by laminating three or more single cell layers, wherein the positive electrode active material layer and the separator in at least one of the single cell layers other than the uppermost and lowermost layers include a heat-resistant material.

[Claim 3]

The laminated battery according to claim 2, further comprising a battery element formed by laminating three or more single cell layers, wherein the positive electrode active material layer and the separator in at least the central single cell layer of the battery element include a heat-resistant material.

[Claim 4]

The laminated battery according to any one of claims 1 to 3, wherein heat resistance of the positive electrode active material and the separator increases toward the center single cell layer of the battery element.

[Claim 5]

The laminated battery according to claim 3 or 4, further comprising a battery element formed by laminating three or more single cell layers, wherein the positive electrode active material layer and the separator in all single cell layers other than the uppermost and lowermost layers include a heat-resistant material.

[Claim 6]

The laminated battery according to any one of claims 1 to 5, wherein the heat-resistant material used in the positive electrode active material layer has a thermal decomposition temperature of 200°C or higher.

[Claim 7]

The laminated battery according to any one of claims 1 to 6, wherein the heat-resistant material used in the separator has a thermal shrinkage of 0 to 25% in all regions of a temperature range of 100 to 200°C when heated in this temperature range for one hour.

[Claim 8]

The laminated battery according to any one of claims 1 to 7, being a bipolar rechargeable lithium ion battery.

[Claim 9]

A battery pack using the laminated battery according to any one of claims 1 to 8.

[Claim 10]

A vehicle equipped with the laminated battery according to any one of claims 1 to 8 or the battery pack according to claim 9 as a motor driving power supply.

[Detailed Description of Invention]

[Technical Field]

[0001]

The present invention relates to a laminated battery, particularly a lithium ion rechargeable battery. In particular, the present invention relates to a laminated battery, particularly a lithium ion rechargeable battery, which suppresses battery temperature increase during internal short circuits and external short circuits and has excellent durability and heat resistance.

[Background Art]

[0002]

In recent years, hybrid vehicles, electric vehicles, and fuel cell vehicles have been manufactured and sold from the environmental viewpoint of dealing with air pollution and global warming and from the viewpoint of fuel efficiency, and new development continues. In these so-called electric vehicles, it is essential to utilize power supply devices that can be discharged and charged. However, the heat radiation effect of heat generated in the battery is small in these large equipment batteries for automobiles, and thus there are problems in that temperature increase in the battery is intense, and the durability of the battery is markedly reduced due to the shutdown of the separator, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between poles due to gas conversion of the electrolyte solution. Furthermore, the battery temperature increases due to current flowing into the battery during internal short circuits and external short circuits, and the temperature inside the battery increases further due to the above-described melting of the separator and generation of gas from the electrolyte solution and the positive electrode, thus the problems are further accelerated.

[0003]

In conventional batteries, polyethylene (PE) and polypropylene (PP) microporous films which can be wound at a low cost are used as separators. These separators have the property of shrinking at about 150°C when abnormal heat is generated causing a problem of the peripheral edge part of the electrode being exposed when abnormal heat is generated, which induces short circuits between electrodes.

[0004]

Furthermore, in conventional wound batteries, strength in order to not to be broken during winding with respect to the separator is required, and nonwoven fabrics having low tensile strength cannot be used. Thus, a porous film composed of an organic polymer which includes a nonwoven fabric sheet and a porous inorganic filler, swells in an electrolyte solution, and can retain such is proposed as a nonaqueous rechargeable battery separator (for example, see patent document 1). However, in conventional separators such as the porous films disclosed in the above patent document 1, the retention performance of the electrolyte solution, short circuit prevention, mechanical properties, and the like are considered, but there is a risk that they may shrink when abnormal heat is generated as described above. Note, it is possible to enlarge conventional PE and PP microporous film separators assuming that they will shrink more than those previous, but since the coefficient of shrinkage of these separators is large at about 20%, the energy density of the battery is markedly reduced when using a separator larger than those previous assuming that shrinkage is greater than those previous.

[0005]

To resolve the foregoing problems, a battery having a separator configured by a fiber aggregate having a melting point of 150°C or higher has been reported (for example, see patent document 2).

[Patent Document 1] JP 2003-7279 A

[Patent Document 2] JP 2006-59717 A

[Disclosure of Invention]

[Problem to Be Solved by Invention]

[0006]

However, although using a battery having the separator disclosed in patent document 2 prevents the shrinkage of the separator even if the internal temperature of the battery reaches about 200°C, this does not sufficiently suppress temperature increase itself inside the battery, and in particular, in large batteries, there are problems in that the constituent members of the separator are melted due to excessive internal temperature increase, and the electrolyte solution and active material deteriorate and decompose. In addition to the foregoing problems, phenomena such as

those described above are exothermic reactions, and thus the foregoing phenomena accelerate internal temperature increase, causing a vicious cycle. Thus, when the battery taught in patent document 2 is applied to a large equipment battery for a hybrid vehicle, electric vehicle, or fuel cell vehicle, battery internal temperature increase cannot be sufficiently suppressed, and the problem of phenomena such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between poles due to gas conversion of the electrolyte solution occurring cannot be avoided. Therefore, the problem of battery durability still remains now.

[0007]

Accordingly, the present invention has been created in consideration of the foregoing circumstances, and an object thereof is to provide a laminated battery having excellent battery durability.

[0008]

Another object of the present invention is to provide a laminated battery capable of suppressing temperature increase due to heat generation during battery internal short circuits and battery external short circuits and which has excellent battery characteristics.

[Means for Solving Problem]

[0009]

As a result of careful research to resolve the foregoing problems, the present inventors have learned that by also using a heat-resistant material for the positive electrode active material layer in addition to the separator among the constituent members of a laminated battery, it is possible to synergistically suppress battery internal temperature increase, whereby, even when using such a laminated battery for a large battery such as for a hybrid vehicle or an electric vehicle, it is possible to effectively suppress excessive internal battery increase, and thus it is possible to lessen and prevent phenomena such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between poles due to gas conversion of the electrolyte solution, thereby completing the present invention.

[0010]

That is, the foregoing object is achieved by a laminated battery having a battery element formed by laminating, in order, a positive electrode composed of a positive electrode active material layer formed on a surface of a current collector, a separator, and a negative electrode composed of a negative electrode active material layer formed on a surface of a current collector, wherein at least one of the positive electrode active material layer and the separator include a heat-resistant material.

[Effects of Invention]

[0011]

According to the present invention, by disposing a battery material having high heat resistance in the positive electrode active material layer and the separator, it is possible to sufficiently suppress temperature increase due to heat generation during battery internal short circuits and battery external short circuits. Therefore, the laminated battery of the present invention has excellent durability.

[Best Mode for Carrying Out the Invention]

[0012]

Embodiments of the present invention will be described below.

[0013]

The first of the present invention is a laminated battery having a battery element formed by laminating, in order, a positive electrode composed of a positive electrode active material layer formed on a surface of a current collector, a separator, and a negative electrode composed of a negative electrode active material layer formed on a surface of a current collector, wherein at

least one of the positive electrode active material layer and the separator include a heat-resistant material. The present invention is characterized by using a heat-resistant material in both the positive electrode active material layer and the separator. Thus, by suppressing or preventing battery internal temperature increase, melting of the constituent members of the separator and deterioration and decomposition of the electrolyte solution and active materials is effectively suppressed or prevented. Simultaneously, further acceleration of internal temperature increase induced by the foregoing phenomena is effectively suppressed or prevented. Accordingly, the laminated battery of the present invention does not cause excessive battery internal temperature increase, and thus, even when applied to a large equipment battery for a hybrid vehicle, electric vehicle, or fuel cell vehicle, battery internal temperature increase is sufficiently suppressed or prevented, and the phenomena such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between poles due to gas conversion of the electrolyte solution can be resolved. Furthermore, the laminated battery of the present invention also effectively suppresses or prevents battery temperature increase during internal short circuits and external short circuits, and thus is a battery having excellent durability and heat resistance, and application to large batteries which have not been capable of conventional application due to the foregoing problems can be expected.

[0014]

Embodiments of the present invention will be described in detail below using the bipolar laminated laminate exterior lithium ion rechargeable battery (bipolar battery) of FIG. 1 as an example. However, the technical scope of the present invention is not limited to such a mode.

[0015]

FIG. 1 is an outline cross section schematically representing the entire structure of the bipolar battery, which is a favorable embodiment of the laminated battery of the present invention. As illustrated in FIG. 1, a bipolar battery 10 has a structure in which a substantially rectangular battery element 21 in which a charge/discharge reaction actually proceeds is sealed inside a laminate sheet 29 which is an exterior. This battery element 21 has a structure in which a bipolar electrode in which a positive electrode active material layer 13 and a negative electrode active material layer 15 are formed on respective surfaces of a current collector 11 is laminated about an electrolyte layer 17 formed using a separator (in the present Specification, the electrolyte layer is also called a "separator" to more clearly describe the features of the present invention). In this case, each bipolar electrode and electrolyte layer 17 are laminated such that the positive electrode active material layer 13 of one bipolar electrode and the negative electrode active material layer 15 of another bipolar electrode adjacent to the one bipolar electrode oppose each other about an electrolyte layer 17.

[0016]

Also, the adjacent positive electrode active material layer 13, separator 17, and negative electrode active material layer 15 constitute one single cell layer 19. Accordingly, the bipolar battery 10 can be said to have a configuration in which the single cell layer 19 is formed by lamination. Furthermore, an insulating layer 31 for insulating between adjacent current collectors 11 is provided on the outer periphery of the single cell layer 19. Note, either the positive electrode active material layer 13 (positive electrode side outermost layer current collector 11a) or the negative electrode active material layer 15 (negative electrode side outermost layer current collector 11b) is formed only on one side of current collectors positioned on the outermost layer of the battery element 21 (outermost layer current collectors) (11a, 11b), and these are included in the "single cell layer" in the present Specification.

[0017]

Additionally, in the bipolar battery 10 illustrated in FIG.1, the positive electrode side outermost layer current collector 11a is extended to form a positive electrode tab 25 which leads out of the

laminate sheet 29 which is the exterior. Meanwhile, the negative electrode side outermost layer current collector 11a is extended to form a negative electrode tab 27, which similarly leads out of the laminate sheet 29.

[0018]

As illustrated in FIG. 1, the laminated battery of the present invention has a structure formed by laminating a plurality of the single cell 19 composed of a positive electrode formed from the positive electrode active material layer 13 on a surface of the current collector 11, a separator 17, and a negative electrode formed from the negative electrode active material layer 15 on a surface of the current collector 11, and in the single cell layer 19, a heat-resistant material is used for at least one positive electrode active material layer and at least one separator. In this case, the number of laminations of the single cell layer is not particularly limited and is appropriately selected according to a desired application (for example, an automobile application such as a hybrid vehicle or an electric vehicle), a desired capacity, and the like. For example, in the case of an automobile application such as a hybrid vehicle or an electric vehicle, the number of laminations is usually 1 to 100, preferably 5 to 50, and more preferably 10 to 30. Furthermore, the positive electrode active material layer in which a heat-resistant material is used (also referred to as "heat-resistant positive electrode active material layer" in the present Specification) and the separator in which a heat-resistant material is used (also referred to as "heat-resistant separator" in the present Specification) may be present in the same single cell layer or may be present in different single cell layers, preferably present in the same single cell layer.

[0019]

Moreover, in the laminated battery of the present invention, the respective locations of disposition of the heat-resistant positive electrode active material layer and the heat-resistant separator are not particularly limited, but locations which can effectively suppress battery internal temperature increase, particularly temperature increase due to heat generation during battery internal short circuits and battery external short circuits are preferable. For example, when the laminated battery of the present invention has a battery element formed by laminating three layers or more of each of the positive electrode, the separator, and the negative electrode in that order, that is, when the laminated battery of the present invention has a battery element formed by laminating three or more single cell layers, the positive electrode active material layer and separator in at least one of the single cell layers other than the uppermost and lowermost layers, that is, at least one positive electrode active material layer other than the uppermost positive electrode active material layer 13a and at least one separator other than the uppermost and lowermost layer electrolyte layers (separators) 17a and 17b in FIG. 1, preferably include a heat-resistant material. Generally, in the battery element constituting the laminated battery, the battery temperature increases during internal short circuits and external short circuits, but even in such a case, near the uppermost and lowermost single cell layers, heat is efficiently dissipated externally via the laminate sheet 29, and heat increase does not regularly occur, but in the single cell layers near the center, compared to near the uppermost and lowermost layers, heat is more readily confined in the middle, and heat dissipation less readily occurs. Thus, heat increase is marked, particularly near the center. Accordingly, by using a heat-resistant material for the positive electrode active material layer and separator of the single cell layers other than the uppermost and lowermost layers, dissolution of the constituent members of the separator, deterioration and decomposition of the electrolyte solution or active material, and further acceleration of internal temperature increase induced by these phenomena can be effectively suppressed or prevented. A laminated battery having a structure such as that described above has improved heat resistance and particularly improved durability during high temperature storage, which enables the effective suppression or prevention of various problems, such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and

increase in resistance caused by increase in the distance between the electrodes due to gas conversion of the electrolyte solution; therefore, it is possible to construct a battery having excellent battery life and excellent battery characteristics.

[0020]

As described above, when using a heat-resistant material for at least one positive electrode active material layer and at least one separator of a single cell layer other than the uppermost and lowermost layer, the positions of the positive electrode active material layer and separator using the heat-resistant material are not particularly limited, but it is preferable that the positive electrode active material layer and the separator in at least the single cell layer in the center of the battery element include a heat-resistant material. This is in consideration of heat readily increasing near the center, and by using a heat-resistant material for the positive electrode active material layer and separator of the single cell layers near the center, where the heat dissipation effect is least prominent and temperature is most likely to increase, dissolution of the constituent members of the separator, deterioration and decomposition of the electrolyte solution or active material, and further acceleration of internal temperature increase induced by these phenomena can be more effectively suppressed or prevented. Accordingly, a laminated battery having such a structure has further improved heat resistance, particularly improved durability during high temperature storage, and can more effectively suppress battery temperature increase during internal short circuits and external short circuits. Furthermore, durability during high temperature storage is particularly improved, which enables the effective suppression or prevention of various problems, such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between the electrodes due to gas conversion of the electrolyte solution. Therefore, it is possible to construct a battery having excellent battery life and more excellent battery characteristics. Note, in the present Specification, “positive electrode active material layer and separator in the single cell layer(s) in the center of the battery element” means the positive electrode active material layer and separator of the single cell layer(s) located in the very center of the thickness direction of the battery element. For example, when the battery element is composed of five single cell layers, this is the positive electrode active material layer and separator of the middle single cell layer, that is, the third single cell layer from the uppermost layer. When the battery element is composed of six single cell layers, the positive electrode active material layer and separator of the third and fourth single cell layers from the uppermost layer correspond to the positive electrode active material layer and the separator in the single cell layer(s) in the center of the battery element.

[0021]

Thus, the heat-resistant material is used at least in the positive electrode active material layer and separator in the single cell layer in the center of the battery element and is preferably used in the positive electrode active material layer and separator near this position. More preferably, when the laminated battery of the present invention is composed of  $n$  ( $n$  is an integer 5 or higher) single cell layers or more, the heat-resistant material is preferably used in at least the positive electrode active material layer and separator of the single cell layers from the  $n/4$ th (decimals rounded up) layer to the  $3n/4$ th (decimals rounded up) layer, more preferably used in at least the positive electrode active material layer and separator of the single cell layers from the  $3n/10$ th (decimals rounded up) layer to the  $7n/10$ th (decimals rounded up) layer, and most preferably used in at least the positive electrode active material layer and separator of the single cell layers from the  $7n/20$ th (decimals rounded up) layer to the  $13n/20$ th (decimals rounded up) layer. When using a heat-resistant material for the positive electrode active material layer and separator at a position where such temperature increase is particularly large, dissolution of the constituent members of the separator, deterioration and decomposition of the electrolyte solution or active material, and further acceleration of internal temperature increase induced by these

phenomena can be more effectively suppressed or prevented. As a result, a laminated battery having a structure such as that described above has improved heat resistance and particularly improved durability during high temperature storage, which enables the effective suppression or prevention of various problems, such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between the electrodes due to gas conversion of the electrolyte solution; therefore, it can form a battery having excellent battery life and excellent battery characteristics. Note, when there is a plurality of single-battery layers from the  $n/4$ th (decimals rounded up) layer to the  $3n/4$ th (decimals rounded up) layer, the heat-resistant material may be used in all the positive electrode active material layers and/or separators of the plurality of single cell layers or may be used in some of the positive electrode active material layers and/or separators of the plurality of single cell layers, but it is preferably all. Furthermore, in the foregoing case, the heat-resistant material may be used for the positive electrode active material layer and separator of the same single cell layer, or may be used for the positive electrode active material layer and separator of different single cell layers, but it is preferably used for the positive electrode active material layer and separator of the same single cell layer.

[0022]

Instead of the foregoing or in addition to the foregoing, the heat-resistant material is preferably disposed in the positive electrode active material layer and separator such that the heat resistance of the positive electrode active material layer and the separator increases toward the single cell layer in the center of the battery element. As described above, heat increase occurs in particular near the center of the battery element, and the uppermost and lowermost layers have a strong heat dissipation effect, and thus temperature increase decreases in readiness toward the uppermost and lowermost layers. Therefore, according to a disposition such as that described above, the heat-resistant material may be disposed proportionately to the readiness of temperature increase, and thus, by more significantly improving heat resistance of the battery, it is possible to more effectively suppress dissolution of the constituent members of the separator, deterioration and decomposition of the electrolyte solution or active material, further acceleration of internal temperature increase induced by these phenomena, and battery temperature increase during internal short circuits and external short circuits. As a result, a laminated battery having a structure such as that described above has improved heat resistance and particularly improved durability during high temperature storage, which enables the effective suppression or prevention of various problems, such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between the electrodes due to gas conversion of the electrolyte solution. Therefore, the laminated battery of the present invention may be a battery having excellent battery life and excellent battery characteristics. In this case, the gradient of each amount of heat-resistant material disposed in the positive electrode active material layer and the separator may be appropriately set in consideration of readiness of temperature increase and the like, but, for example, when the battery element is composed of  $n$  ( $n$  is an integer 5 or higher) single cell layers or more, the amount of the heat-resistant material is preferably gradually reduced toward the uppermost and lowermost layers such that, assuming that the heat-resistant material in the positive electrode active material layer of the center (when  $n$  is an odd number, layer number  $(n+1)/2$ ; when  $n$  is an even number, layer numbers  $n/2$  and  $(n/2)+1$ ) is 100 parts by mass, the amount added to the positive electrode active material layer in the next two layers (when  $n$  is an odd number, layer numbers  $[(n+1)/2] - 1$  and  $[(n+1)/2] + 1$ ; when  $n$  is an even number, layer numbers  $(n/2)-1$  and  $(n/2)+2$ ) is 50 to 99 parts by mass, more preferably 80 to 90 parts by mass. In this case, when  $n$  is an even number, the amounts of heat-resistant material added to the positive electrode active material layer in layer number  $n/2$  and layer number  $(n/2)+1$  may each be the same or different amounts, and when they are different, the

amount of the heat-resistant material may be gradually reduced toward the uppermost and lowermost layers at ratios such as described above, and even in such cases, the degree of decrease in the amount of the heat-resistant material added may be the same or different in each of the vertical directions. Furthermore, regarding the amount of heat-resistant material added to the separator in the foregoing case, assuming the heat-resistant material in the separator in the center to be 100 parts by mass, the amount of heat-resistant material is preferably gradually reduced toward the uppermost and lowermost layers such that the amount added to the separator in the next two layers (when  $n$  is an odd number, layer numbers  $[(n+1)/2] - 1$  and  $[(n+1)/2] + 1$ ; when  $n$  is an even number, layer numbers  $(n/2) - 1$  and  $(n/2) + 2$ ) is 80 to 99 parts by mass, more preferably 85 to 99 parts by mass. In this case, when  $n$  is an even number, the amounts of heat-resistant material added to the separator in layer number  $n/2$  and layer number  $(n/2) + 1$  may each be the same or different amounts, and when they are different, the amount of the heat-resistant material may be gradually reduced toward the uppermost and lowermost layers at ratios such as described above, and even in such cases, the degree of decrease in the amount of the heat-resistant material added may be the same or different in each of the vertical directions. In the foregoing case, for the gradient of the heat-resistant material in the positive electrode active material layer and the separator, the amount of heat-resistant material added to each of next two layers is preferably in the foregoing range when assuming the previous two layers to be 100 parts by mass.

[0023]

Alternatively, in the present invention, the positive electrode active material layer and separator in all battery elements other than the uppermost and lowermost layers also preferably include a heat-resistant material. As described above, although the heat dissipation effect of the uppermost and lowermost layers during battery use or short circuits is high due to being near the outside, as illustrated in FIG. 1, the inside of the battery has little heat dissipation effect, and thus a high temperature state is maintained, whereby phenomena such as described above occur, and battery durability deteriorates. However, according to the present invention, when the heat-resistant material is disposed in the positive electrode active material layer and the separator in all battery elements other than the uppermost and lowermost layers, battery internal heat increase is suppressed during the foregoing battery use or short circuits, and thus it is possible to improve battery durability. Thus, a laminated battery having a structure such as that described above has improved heat resistance and particularly improved durability during high temperature storage, which enables the effective suppression or prevention of various problems, such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between the electrodes due to gas conversion of the electrolyte solution; therefore, it can form a battery having excellent battery life and excellent battery characteristics. In this case, the abundance of the heat-resistant material of each positive electrode active material layer in each single cell layer may be the same amount or a different amount, but in the latter case, as described above, it is preferable that the heat-resistant material is disposed such that the heat resistance increases toward the positive electrode active material layer and the separator in the single cell layer in the center of the battery element, and an amount that is the same as described above can be applied for the amount of the heat-resistant material in each layer in this case. Similarly, for the separator as well, the amount of the heat-resistant material present in the separator of each single cell layer may be the same or different, and in the latter case, as described above, it is preferable that the heat-resistant material is disposed such that the heat resistance increases toward the separator in the center of the battery element, and an amount that is the same as described above can be applied for the amount of the heat-resistant material in each layer in this case.

[0024]

In the present invention, the heat-resistant material that can be used in the positive electrode

active material layer, as described above, can suppress or prevent temperature increase inside the battery. In the present Specification, the heat-resistant material that can be used for the positive electrode active material layer preferably have a thermal decomposition temperature of 200°C or higher. In consideration of the effect of suppression of battery temperature increase during internal short circuits and external short circuits, heat-resistant material that can be used for the positive electrode active material layer preferably has a thermal decomposition temperature of 200°C or more, preferably 250°C or more, more preferably 300°C or more. When the heat-resistant material has such a thermal decomposition temperature, even the positive electrode active material layer near the center, which has a poor heat dissipation effect, can effectively suppress or prevent temperature increase. Note, in the present Specification, the thermal decomposition temperature is the value measured for the positive electrode material in a positive electrode fully charged state and in the presence of an electrolyte solution using DSC (differential scanning calorimetry: differential scanning calorimetry) and specifically means the value measured by the following method.

[0025]

<Method for Measuring Thermal Decomposition Temperature>

Prepare a coin cell using a positive electrode (current collector Al foil), an opposite electrode Li metal, and a 1 M LiPF<sub>6</sub>/PC+EC electrolyte solution. After preparing the battery, hold in a fully charged state for 12 hours, and disassemble the cell. After disassembly, peel the foregoing positive electrode off the current collecting foil, and seal the positive electrode material in an aluminum can. Measure the thermal decomposition temperature of the foregoing aluminum can using a differential scanning calorimeter. The measurement conditions are a nitrogen atmosphere and a temperature increase rate of 10°C/min.

[0026]

As described above, the heat-resistant material that can be used for the positive electrode active material layer used in the present invention is not particularly limited, provided it has a thermal decomposition temperature of 200°C or higher and can suppress or prevent temperature increase inside the battery, but it preferably has the foregoing thermal decomposition temperature and is more preferably a positive electrode active material layer having the foregoing thermal decomposition temperature. Specifically, examples include transition metal phosphates such as LiFePO<sub>4</sub> (thermal decomposition temperature: 400°C or higher), LiMnPO<sub>4</sub> (thermal decomposition temperature: 400°C or higher), LiNiPO<sub>4</sub> (thermal decomposition temperature: 400°C or higher), and LiCoPO<sub>4</sub> (thermal decomposition temperature: 400°C or higher); transition metal oxides such as LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (thermal decomposition temperature: 300°C); composite transition metal oxides such as LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (thermal decomposition temperature: 250°C); and the like. Among these, LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> and LiFePO<sub>4</sub> are preferably used. These heat-resistant materials may be used alone or in the form of a mixture of two or more kinds. Furthermore, when a heat-resistant material is used for a plurality of positive electrode active material layers, the same heat-resistant material or a different heat-resistant material may be used for each positive electrode active material layer.

[0027]

The compounding amount of the heat-resistant material in the positive electrode active material layer is not particularly limited, provided that it can suppress or prevent temperature increase inside the battery such as described above. Generally, the compounding amount of the heat-resistant material is preferably 10 to 60% by mass with respect to the total amount of material forming the positive electrode active material layer (expressed as solid content), more preferably 15 to 50% by mass, and most preferably 25 to 45% by mass. Provided that the compounding amount is within such a range, the heat-resistant material is able to exhibit heat resistance in the positive electrode active material layer sufficiently. Furthermore, when a heat-resistant material is used for a plurality of positive electrode active material layers, the same amount of heat-

resistant material or a different amount of heat-resistant material may be used for each positive electrode active material layer.

[0028]

In the present invention, possible shapes of the heat-resistant material differ according to the type, manufacturing methods, and the like thereof, and examples include spherical (powdery), plate-shaped, needle-shaped, columnar, or angular shapes, but they are not limited thereto, and any shape may be used without any problem. Preferably, in consideration of the effect of suppressing and preventing temperature increase inside the battery, it is desirable to select a suitable shape. Note, when measuring the average particle size of the positive electrode active material described above, the shape of particles is not uniform, and thus this is expressed as absolute maximum length, and when sieving, a sieve mesh (mesh through size or mesh pass size) may be used. Here, absolute maximum length refers to taking the maximum length among distances between any two points on a contour line of a particle.

[0029]

The size of the heat-resistant material according to the present invention is not particularly limited, provided that it can suppress or prevent temperature increase inside the battery such as described above. For example, when the heat-resistant material is granular, in consideration of the effect of suppressing or preventing temperature increase inside the battery, the average particle size of the heat-resistant material is preferably in the range of 0.01 to 50  $\mu\text{m}$ , more preferably 1 to 20  $\mu\text{m}$ , but is not necessarily limited to these ranges. Note, when the heat-resistant material is secondary particles, the average particle size of the primary particles constituting the secondary particles is not particularly limited, but generally, it is preferably in a range of 0.01 to 1  $\mu\text{m}$ . However, it depends on the manufacturing method, but it goes without saying that the heat-resistant material may be converted to secondary particles by aggregation, clumping, or the like. The average particle size and primary particle size of such positive electrode active material may, for example, be measured by SEM (scanning electron microscope) observation or TEM (transmission electron microscope) observation.

[0030]

A preferable method for manufacturing the positive electrode active material layer of the present invention using a heat-resistant material will be described below. However, the present invention is not limited to the following method.

[0031]

In addition to the foregoing heat-resistant material (positive electrode active material), the constituent material of the positive electrode active material layer may contain a conductive material having electron conductivity, a binder, and the like. The composite oxide of a transition metal and lithium (lithium-transition metal composite oxide) itself preferably used as the heat-resistant material does not have electron conductivity, and thus a conductive material having electron conductivity and a binder are generally used.

[0032]

In the present invention, in addition to the foregoing heat-resistant material, a generally used, known positive electrode active material may be used in conjunction to manufacture the positive electrode active material layer. By using such in conjunction, it is possible to improve reactivity, increase capacity, and the like. The mixing ratio of the other positive electrode active material in such a case is preferably such that the heat resistance of the positive electrode active material layer of the present invention is not impaired, and it is usually 50% by mass or less with respect to the total weight (the total weight of the heat-resistant material and the other positive electrode active material).

[0033]

As described above, the positive electrode active material that can be used when using a heat-resistant material and a known positive electrode active material is not particularly limited, and a

positive electrode active material used in conventionally known lithium ion batteries may be used. Specifically, it may be selectively used among Li metal oxides, such as concurrently using Li·Co-based composite oxides such as  $\text{LiCoO}_2$ ; Li·Ni-based composite oxides such as  $\text{LiNiO}_2$ ; Li·Cr-based oxides such as  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  or  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ; Li·Fe-based composite oxides such as  $\text{LiFeO}_2$ ; sulfate compounds of transition metals and lithium; transition metal oxides and sulfides such as  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Tis}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , and  $\text{MoO}_3$ ;  $\text{PbO}_2$ , Ago, and  $\text{NiOOH}$ ; and those in which some of the transition metals are substituted with other elements, but it is not limited to these materials. These other positive electrode active materials are materials having excellent reactivity and cycle durability and low cost. Thus, by using these materials for the electrode, it is possible to impart excellent output characteristics to the battery. Furthermore, the average particle size of the other positive electrode active material in the foregoing case depends on the manufacturing method, but from the viewpoint of capacity increase, reactivity, and cycle durability of the positive electrode active material, it can be said to be desirable to be in the range of 0.1 to 20  $\mu\text{m}$ , but it is not necessarily limited to these ranges. Note, when the positive electrode material is secondary particles, the average particle size of the primary particles constituting the secondary particles is not particularly limited, but generally, it is preferably in a range of 0.1 to 5  $\mu\text{m}$ . However, it depends on the manufacturing method, but it goes without saying that the positive electrode material may be converted to secondary particles by aggregation, clumping, or the like. The average particle size and primary particle size of such positive electrode active material may, for example, be measured by SEM (scanning electron microscope) observation or TEM (transmission electron microscope) observation. Furthermore, the shape of the other positive electrode active material differs according to the type, manufacturing methods, and the like thereof, and examples include spherical (powdery), plate-shaped, needle-shaped, columnar, or angular shapes, but it is not limited thereto, and any shape may be used without any problem. Preferably, it is desirable to appropriately select a shape optimal for being able to improve battery characteristics such as charging and discharging characteristics. Note, when measuring the average particle size of the positive electrode active material described above, the shape of particles is not uniform, and thus this is expressed as absolute maximum length, and when sieving, a sieve mesh (mesh through size or mesh pass size) may be used. Here, absolute maximum length refers to taking the maximum length among distances between any two points on a contour line of a particle. Furthermore, the density of the other positive electrode active material is determined by the type (composition), shape (structure), and the like of the positive electrode active material and may be measured using, for example, a pycnometer.

[0034]

The conductive material that can be used for forming the positive electrode active material layer according to the present invention is not particularly limited, and a conductive material used in a conventionally known lithium ion battery may be used. Specifically, examples include acetylene black, carbon black, graphite, vapor phase grown carbon fiber (VGCF), metal powder materials, and the like. However, it is not limited thereto.

[0035]

The average particle size of the conductive material should not be particularly limited. To achieve high output and high capacity, it is desirable to set this to 0.1  $\mu\text{m}$  or less. Note, although the lower limit value is not particularly specified, in light of ease of manufacturing, it is preferably set to 1 nm or more. From the viewpoint of ease of handling, the range is about 25 to 50 nm. The average particle size of the conductive material may be measured, for example, by SEM observation or TEM observation. Note, when measuring the average particle size of the conductive material described above, the shape of particles is not uniform, and thus this is expressed as absolute maximum length, and when sieving, a sieve mesh (mesh through size or mesh pass size) may be used. Furthermore, the shape of the conductive material differs according to the type, manufacturing methods, and the like thereof, and examples include

spherical (powdery), plate-shaped, needle-shaped, columnar, or angular shapes, but it is not limited thereto, and any shape may be used without any problem. Preferably, it is desirable to appropriately select a shape optimal for being able to improve battery characteristics such as charging and discharging characteristics. Furthermore, the density of the conductive material is determined by the type (composition), shape (structure), and the like of the conductive material and may be measured using, for example, a pycnometer

[0036]

The compounding amount of the conductive material with respect to the total amount of the positive electrode material should be determined to be the active material and conductive material amounts of the optimum ratio in consideration of the purpose of use of the battery (emphasis on output, emphasis on energy, or the like) and ionic conductivity.

[0037]

Furthermore, examples of a binder that can be used in forming the positive electrode active material layer of the present invention include polyvinylidene fluoride (PVdF), SBR, polyimide, and the like. However, it is not limited thereto. The compounding amount of the binder with respect to the total amount of the positive electrode material should be determined in consideration of the purpose of use of the battery (emphasis on output, emphasis on energy, or the like) and ionic conductivity.

[0038]

A supporting electrolyte salt (lithium salt), a polymer gel electrolyte (host polymer, electrolyte solution, or the like), and the like for increasing ionic conductivity may be further used for forming the positive electrode active material layer of the present invention.

[0039]

The foregoing polymer gel electrolyte contains an electrolyte solution used in a conventionally known nonaqueous electrolyte lithium ion battery in a solid polymer electrolyte having ionic conductivity and also contains a similar electrolyte solution held in a polymer backbone lacking lithium ionic conductivity.

[0040]

Here, the electrolyte solution (supporting electrolyte salt and plasticizer) contained in the polymer gel electrolyte is not particularly limited, and various conventionally known electrolyte solutions may be appropriately used. For example, that containing at least one type of lithium salt (supporting electrolyte salt) selected from inorganic acid anionic salts such as  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiTaF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , and  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  and organic acid anionic salts such as  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  and  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  and using a plasticizer such as an aprotic solvent (organic solvent) of one type or a mixture of two or more types selected from cyclic carbonates such as propylene carbonate and ethylene carbonate; chain carbonates such as dimethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, and diethyl carbonate; ethers such as tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,2-dimethoxyethane, and 1,2-dibutoxyethane; lactones such as  $\gamma$ -butyrolactone; nitriles such as acetonitrile; esters such as methyl propionate; amides such as dimethylformamide; and methyl acetate and methyl formate may be used. However, it is not limited thereto.

[0041]

Examples of a solid polymer electrolyte having ionic conductivity include known solid polymer electrolytes such as polyethylene oxide (PEO) and polypropylene oxide (PPO) and copolymers thereof.

[0042]

Examples of polymers lacking lithium ionic conductivity used in polymer gel electrolytes include polyvinylidene fluoride (PVdF), polyvinyl chloride (PVC), polyacrylonitrile (PAN), polymethyl methacrylate (PMMA), and the like. However, it is not limited thereto. Note, PAN, PMMA, and the like, if anything, fit into a category having substantially no ionic conductivity,

and thus they can be used as the foregoing polymer having ionic conductivity, but here they have been listed as examples of the polymer lacking lithium ionic conductivity used in a polymer gel electrolyte.

[0043]

For example, inorganic acid anionic salts such as  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiTaF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , and  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ , organic acid anionic salts such as  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  and  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ , mixtures of these, and the like may be used as the foregoing supporting electrolyte salt for increasing ionic conductivity. However, it is not limited thereto.

[0044]

The ratio (mass ratio) of the host polymer and the electrolyte solution in the polymer gel electrolyte may be determined according to the purpose of use or the like and is preferably in the range of 2:98 to 90:10 but application is possible even when the ratio is out of the range.

[0045]

The compounding amount of the polymer electrolyte (host polymer, electrolyte solution, and the like), lithium salt, and the like in the positive electrode material of the present invention should be determined in consideration of the purpose of use of the battery (emphasis on output, emphasis on energy, and the like) and ionic conductivity.

[0046]

The thickness of the positive electrode active material layer is not particularly limited, but it should be determined in consideration of the purpose of use of the battery (emphasis on output, emphasis on energy, or the like) and ionic conductivity. The coating film thickness of a typical positive electrode active material layer is about 10 to 200  $\mu\text{m}$ , and even the present invention is sufficiently usable even in this range, but to effectively realize the function of the positive electrode material of the present invention, it is preferably 20 to 150  $\mu\text{m}$ , more preferably 50 to 120  $\mu\text{m}$ . Regarding this, there is competition in improving the amount of energy per unit volume of general consumer lithium ion batteries, and while the thickness of the electrode active material layer is tending to become thicker, the electrode current collector and electrolyte layer having the separator of the present invention are rapidly advancing in the direction of becoming thinner (advancing in a direction where more active materials are being put in and other components are being removed), but in the present invention, the thickness of the electrode active material layer generating heat should also be determined from the viewpoint of providing a battery also having safety during an abnormality based on these factors.

[0047]

Furthermore, in the present invention, the heat-resistant material that can be used in the separator, as described above, can suppress or prevent temperature increase inside the battery. In the present Specification, the heat-resistant material that can be used in the separator preferably has a thermal shrinkage of 0 to 30% in all regions within a temperature range of 100 to 200°C when heated for one hour. In consideration of the effect of suppressing battery temperature increase during internal short circuits and external short circuits, the heat-resistant material that can be used as the separator has a thermal shrinkage of 0 to 30% in all regions within a temperature range of 100 to 200°C when heated for one hour and is preferably a material with 0 to 25%, 0 to 20%, 0 to 10%, and 0 to 5%, in that order. This is because a heat-resistant material having such thermal shrinkage can prevent shrinkage during abnormal heat generation to effectively prevent induction of shorts between electrodes of the battery, and even the separator near the center, which has a poor heat dissipation effect, can effectively suppress or prevent temperature increase. Note, in the present Specification, thermal shrinkage means both longitudinal thermal shrinkage and longitudinal thermal shrinkage when heated in a temperature range of 100 to 200°C for one hour and specifically means both the longitudinal thermal shrinkage and longitudinal thermal shrinkage measured by the following method falling within the foregoing prescribed range.

[0048]

## &lt;Method of Measuring Thermal Shrinkage&gt;

The separator was cut into a 10 cm square, held at predetermined temperatures between 100 to 200°C (100, 120, 150, 180, 200°C) for two hours in a hot air circulation type oven, the separator was then sufficiently cooled, and the horizontal and vertical dimensions of the separator were measured. The thermal shrinkage was defined as follows.

[0049]

[Math. 1]

Vertical direction thermal shrinkage [%]  $= (L_1^0 - L_1) / L_1^0 \times 100$

Horizontal direction thermal shrinkage [%]  $= (L_2^0 - L_2) / L_2^0 \times 100$

[0050]

$L_1^0$  is the vertical dimension of the separator before drying;  $L_1$  is the vertical dimension of the separator after drying;  $L_2^0$  is the horizontal dimension of the separator before drying; and  $L_2$  is the horizontal dimension of the separator after drying.

[0051]

The heat-resistant material that can be used for the separator used in the present invention is not particularly limited, provided that it is capable of suppressing or preventing a temperature increase in the battery as described above, but the heat-resistant material preferably has the foregoing thermal shrinkage. Examples of this kind of heat-resistant material that can be used include aramid (thermal shrinkage: 1% or less), polyimide (PI) (thermal shrinkage: 1% or less), a copolymer of aramid and polyimide (thermal shrinkage: 1% or less), ceramic (thermal shrinkage: 1% or less), polyethylene terephthalate (PET) (thermal shrinkage: 3%), cellulose material (thermal shrinkage: 1% or less), and a polyolefin separator such as polyethylene or polypropylene, in which insulating particles (for example, alumina) are supported (thermal shrinkage: 1% or less). Among these, aramid and ceramic are preferably used. These heat-resistant materials may be used alone or in the form of a mixture of two or more kinds. Furthermore, when a heat-resistant material is used for a plurality of separators, the same or different heat-resistant materials may be used for each separator.

[0052]

The compounding amount of the heat-resistant material in the separator is not particularly limited, provided that it is possible to suppress or prevent a temperature increase in the battery as described above. Generally, the compounding amount of the heat-resistant material is preferably 0.5 to 30% by mass to the total amount of the material forming the separator, more preferably 1 to 20% by mass, and most preferably 2 to 10% by mass. Provided that the compounding amount is within such a range, the heat-resistant material is able to exhibit sufficient heat resistance in the separator. When a heat-resistant material is used for a plurality of separators, the amount of the heat-resistant material used may be the same or different for each separator.

[0053]

The heat-resistant material that can be used for the separator may be used in any form, and the shape that may be obtained differs depending on the type, the manufacturing method, and the like thereof. For example, fibrous, spherical (powdery), plate-shaped, needle-shaped, columnar, or angular shapes are given as non-limiting examples thereof, and any shape may be used without any problem. The shape is preferably fibrous or spherical (powdery), and fibrous is the most preferable. A preferable method for manufacturing the separator according to the present invention from a fiber aggregate using the heat-resistant material is described below. However, the present invention is not limited to the following method.

[0054]

In the foregoing forms, the fiber aggregate that can be used in the separator is not particularly limited, but examples include nonwoven fabric, woven fabric, knitted fabric, a combination of

these, or the like. The form (shape) of the fiber aggregate is not particularly limited, provided that it is a form (shape) that can be used as a battery separator, and examples include sheet-shaped, bag-shaped, and the like. That is, a fiber aggregate such as a nonwoven fabric sheet, a woven fabric sheet, a knitted fabric sheet, a bag-shaped nonwoven fabric (nonwoven fabric bag), a bag-shaped woven fabric (woven fabric bag), a bag-shaped knitted fabric (knitted fabric bag), and the like may be used. A nonwoven fabric sheet and a bag-shaped nonwoven fabric (nonwoven fabric bag) are especially advantageous in that productivity is good and they may be produced in large quantities at a low cost. In addition to improved handling property, a bag-shaped nonwoven fabric (nonwoven fabric bag) is excellent in terms of the effect of preventing displacement between the electrodes and separators of the battery element.

[0055]

In the present invention, in addition to the heat-resistant material, a resin material for a conventional well-known separator such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (nylon) or the like may be used in combination to manufacture the separator. By using these in combination, chemical reaction stability (reaction inert), chemical resistance, resistance when potential is applied, mechanical properties, retention performance of the electrolyte solution, short circuit prevention, and the like required for the material of the separator may be imparted. The mixing ratio of the other resin materials above in such a case is preferably such that the heat resistance of the separator according to the present invention is not impaired, and it is usually 50% by mass or less with respect to the total weight (the total weight of the heat-resistant material and the other resin materials).

[0056]

The thickness of the fiber (fiber diameter) configuring the fiber aggregate is not particularly limited, provided that the thickness is capable of exhibiting sufficient heat resistance. Generally, it may be used provided that the thickness of the fiber (fiber diameter) is about 5 to 10  $\mu\text{m}$ , but when the object, in particular, is to contribute to the improvement of battery output by thinning the film of the separator, it is desirable to use ultrafine fibers having a fiber diameter ( $\phi$ ) of 5  $\mu\text{m}$  or less and more preferably 1 to 5  $\mu\text{m}$ . That is, a fiber aggregate such as a nonwoven fabric ( $\phi$  1  $\mu\text{m}$  and about 5  $\mu\text{m}$  thick) thinner than a nonwoven fabric (thickness of 20  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$ ) produced using conventional fibers (about  $\phi$  5  $\mu\text{m}$ ) may be produced by using ultrafine fibers of  $\phi$  5  $\mu\text{m}$  or less, and the output of the battery is remarkably improved. Furthermore, a fiber aggregate may be produced by using ultrafine fibers (for example, polyimide fibers) of  $\phi$  5  $\mu\text{m}$  or less and conventional fibers (PE, PP-based fibers) of  $\phi$  5  $\mu\text{m}$  or more, each having different thicknesses, in an appropriate compounding ratio.

[0057]

The thickness of the separator constituted by the fiber aggregate is determined appropriately depending on the type, application, and the like of the battery, and should not be limited in particular, and the fiber aggregate may be used provided that the thickness is 5 to 200  $\mu\text{m}$  in general. Furthermore, 5 to 200  $\mu\text{m}$ , and preferably 20  $\mu\text{m}$  or less, is desirable in the application of a rechargeable battery for driving a motor or the like, such as electric vehicles (EVs), hybrid electric vehicles (HEVs), and fuel cell vehicles. When the thickness of the separator is within such a range, it is possible to suppress increased retention and resistance. Furthermore, there are effects such as the prevention of short circuits caused by the intrusion of fine particles into the separator, and the securing of mechanical strength in the thickness direction and high output performance due to it being desirable to narrow the distance between electrodes for high output. Furthermore, when connecting a plurality of batteries, since the electrode area is increased, it is desirable to use a thick separator in the above range to enhance the reliability of the batteries. On the other hand, by thinning the film of the separator further and narrowing the distance between electrodes, it is possible to further reduce the resistance therebetween, and in addition, when the object is to contribute to improving battery output, the thickness of the separator is 20  $\mu\text{m}$  or less

and preferably 10 to 20  $\mu\text{m}$ . In such a separator having a thinned film, it was found that when electrodes have dust or burrs, short circuits are easily induced, but these may be easily and reliably prevented by brushing the electrode surface. That is, even when a thin film separator is used, it may be used without problems such shorting due to dust or burrs. Note that although the lower limit value of the thickness of the separator is not particularly specified, it is desirable to be about 10  $\mu\text{m}$  as described above from the viewpoint of handling. On the other hand, when the thickness of the separator exceeds 20  $\mu\text{m}$ , the battery output is reduced. However, even if the thickness exceeds 20  $\mu\text{m}$ , there may also be cases where it may be used depending on the application of the battery as described above.

[0058]

Here, examples of a separator constituted of a fiber aggregate include separators constituted of various forms (shapes), such as sheet-shaped or bag-shaped, due to fiber aggregates being processed into various forms (shapes) such as sheet-shaped or the like as exemplified below, but the separator is not limited in any way to these. Examples include (1) a form wherein a sheet-shaped fiber aggregate is used as is as a separator, (2) a form wherein two or more sheet-shaped fiber aggregates are laminated or pasted together and used as a separator, (3) a form wherein two square sheet-shaped fiber aggregates 101a and 101b are joined at a heat welding point 103 by heat welding or heat fusing one portion of a peripheral edge portion, for example, only a corner portion of the four sides thereof (the temperature should be about 400 to 600°C so that the aramid fiber and the polyimide fiber can be heat fused), and used as a bag-shaped separator, as illustrated in FIGS. 3A to C, (4) a form wherein the entire peripheral edge portion of three of the four peripheral edges of two square sheet-shaped fiber aggregates are joined by being pasted together and heat welded, heat fused, or the like and used as a bag-shaped separator, (5) a form wherein a fiber aggregate processed into a bag shape is used as is as a bag-shaped separator, or the like. Note that as illustrated in FIGS. 3A to G, when a separator 101 is made into a bag shape (see FIGS. 3B and C) and an electrode (a positive electrode or a negative electrode of a non-bipolar electrode, or a bipolar electrode; FIG. 3D illustrates a positive electrode 109 in which a positive electrode active material layer 107 is formed on both sides of a current collector 105) is stored, since the bag-shaped separator 101 is located on both sides of an electrode (positive electrode or negative electrode of a non-bipolar electrode, or a bipolar electrode) 109 to sandwich it, the thickness and basis weight of the separator 101 in such a case is applied to each of separator portions 101a and 101b on one side of the electrode (see FIG. 3G).

[0059]

The basis weight of the separator constituted of the fiber aggregate is one of the physical properties expressed by the weight per unit area of the separator. The basis weight of such a separator is not particularly limited, provided that it is within a range that does not affect the effect of the present invention, which is to prevent shrinkage of the separator when abnormal heat is generated in a battery, but it is generally desirable to be 10  $\text{g}/\text{m}^2$ . When the basis weight of the separator exceeds 10  $\text{g}/\text{m}^2$ , the retention performance of the electrolyte solution and gel electrolyte or solid electrolyte is likely to deteriorate. Note that regarding the basis weight here, it is not always necessary to satisfy the above numerical values, provided that the separator thickness and the porosity, to be described below, are satisfied, and the numerical values are used as a guide.

[0060]

The porosity of the separator constituted of the fiber aggregate is one of the physical properties indicating how many holes are in the separator. The porosity of such a separator is not particularly limited, provided that it is within a range that does not affect the effect of the present invention, which is to prevent shrinkage of the separator when abnormal heat is generated in a battery, but it is preferably 40% or more from the viewpoint of ionic conductivity. The output of the battery is improved by using as a separator a fiber aggregate such as a nonwoven fabric

having large porosity and very low air permeability ( $\approx 0$ ). Furthermore, provided that the porosity is within the range above, it has the effect of ensuring both output and reliability due to the prevention of reduction in output due to resistance of the electrolyte (electrolyte solution) and prevention of short circuits due to fine particles penetrating the pores (micropores) of the separator. When the porosity of the separator is less than 40%, the retention performance of the electrolyte deteriorates, and the retention performance of the electrolyte solution and gel electrolyte or solid electrolyte and the output of the battery is likely to decrease. Furthermore, the upper limit of the porosity of the separator is preferably 60% or less from the viewpoint of short-circuit prevention, mechanical properties, and the like. However, even when the porosity of the separator falls outside the above range, there may also be cases where it may be used since sufficient battery output can be obtained depending on the application of the battery, or the like. Note that the porosity of the separator is a value determined as a volume ratio from the density of the raw material resin and the density of the separator of the final product.

[0061]

The Gurley value of the separator constituted of the fiber aggregate is one of physical properties indicating the air permeability of the separator. The Gurley value of such a separator is not particularly limited, provided that it is within a range that does not affect the effect of the present invention, which is to prevent shrinkage of the separator when abnormal heat is generated in a battery, but it is generally desirable to be 10 seconds or less. When the Gurley value of the separator is high, even if the aforementioned porosity is 40% or more, the movement of ions may be inhibited due to the complicated shape of the holes, for example, and provided that the mechanical strength is sufficiently kept at the aforementioned porosity of 60% or less, the lower limit value is not limited. However, even when the Gurley value of the separator falls outside the above range, there may also be cases where it may be used depending on the application of the battery. That is, the current PE or PP porous membrane separator usually has a Gurley value of about 200 to 300 seconds (however, it depends on the size of the holes of the porous membrane separator) and low penetration from the viewpoint of mechanical characteristics and short-circuit prevention. Note that the Gurley value of the separator is based on JIS P 8117, and indicates the number of seconds that 100 cc of air passes through the film at a pressure of 0.879 g/mm<sup>2</sup>.

[0062]

The bulk density of the separator constituted of the fiber aggregate (in particular, a nonwoven fabric separator) does not need to be particularly limited, provided that sufficient battery characteristics can be obtained by an impregnated electrolyte (liquid electrolyte solution, gel electrolyte, solid electrolyte). That is, when the bulk density of the nonwoven fabric separator or the like is too large, the ratio of the non-electrolyte material in the electrolyte layer becomes too large, and the ionic conductivity and the like in the electrolyte layer is likely to be damaged.

[0063]

The method for manufacturing the fiber aggregate constituting the separator of the present invention may be a well-known method for manufacturing nonwoven fabric, woven fabric, and knitted fabric, and for woven and knitted fabrics, a method of weaving or knitting on a loom or knitting machine may be widely applied. Depending on the method of weaving, plain weave, twill weave, mashaori weave, or knitting may be used for Jacquard, Tricot, and the like. Furthermore, nonwoven fabric may be manufactured by, for example, a wet method (for example, a wet papermaking method), a dry method, a spunbond method, a water needle method, or the like. Such a nonwoven fabric is made into a sheet shape by arranging and stacking tens of thousands of threads extruded from a spinneret and using heat pressing, a high-pressure water flow method, or the like to increase the strength and fix the fibers, and basically, in the case of a long-fiber nonwoven fabric, the fibers are arranged in an approximate longitudinal direction and there are no threads corresponding to the weft. Even in the case of a

nonwoven fabric having short fibers, the fibers are arranged in an approximate vertical direction by various methods, and a cloth layer system is used for one portion, such as a cloth sticking agent, in which a product including warp and weft may be manufactured. In this way, a nonwoven fabric is advantageous due to the fact that productivity is very good and it may be produced in large quantities at a low cost. Furthermore, in the case of a short-fiber nonwoven fabric, an adhesive is useful for increasing the strength of the nonwoven fabric.

[0064]

As described above, in the positive electrode active material layer and separator according to the present invention, the dissolution of the constituent elements of the separator; the deterioration and decomposition of the electrolyte solution or active material, and further acceleration of internal temperature increase induced by these phenomena may be effectively suppressed or prevented. Accordingly, laminated battery having a structure such as that described above has improved heat resistance and in particular, improved durability during high temperature storage, which enables the effective suppression or prevention of various problems, such as separator shutdown, generation of gas due to decomposition of the positive electrode active material, and increase in resistance caused by increase in the distance between the electrodes due to gas conversion of the electrolyte solution; therefore, it is possible to construct a battery having excellent battery life and excellent battery characteristics, and this battery may be widely used for various kinds of batteries requiring high safety even when generating abnormal heat.

[0065]

Thus, the battery according to the present invention may be a battery characterized as using the positive electrode active material layer and the separator described above, and other configuration requirements should not be restricted at all. The positive electrode active material layer and the separator of the present invention are used to achieve the above effect.

Furthermore, using a heat-resistant material for the separator makes it possible to effectively suppress or prevent shrinkage of the separator, especially when the battery generates abnormal heat, and thus short circuits between electrodes due to shrinkage of the separator may also be prevented.

[0066]

For example, when the battery is distinguished according to its usage form, such a battery may be applied in a usage form for either a primary battery or a rechargeable battery. For example, a rechargeable battery is suitable when used as a power source for vehicle mounting.

[0067]

The form and structure of the battery of the present invention is a laminated (flat) battery, but by adopting a laminated (flat) battery structure, long-term reliability may be ensured by a sealing technique such as simple thermocompression bonding or the like, which is advantageous in terms of cost and workability. In the present invention, a nonwoven fabric separator which cannot be used conventionally due to problems of tensile strength and shrinkage when abnormal heat is generated may be applied as a battery separator. Since tensile strength such as that of a wound battery is not required in a laminated battery, a nonwoven fabric separator constituted of a fiber aggregate using a thermosetting resin fiber having high heat resistance is used as a laminated battery separator so that a battery is formed wherein the separator is not pulled and torn in the manufacturing stage, productivity (yield) is high, and reliability when there is an abnormality is high.

[0068]

When distinguished by battery exterior material, application to any of the conventionally known forms and structures is possible, such as a laminate exterior battery represented by a laminate film (for example, an aluminum laminate film exterior material) including a polymer-metal composite, used often in laminated batteries according to usage, form, structure, or the like. In particular, from the viewpoint of reducing the thickness and weight of the battery, a laminate

exterior battery is desirable. On the other hand, from the viewpoint of battery strength, a cylindrical can (exterior) battery is superior, but even a laminate exterior battery is capable of being provided with sufficient vibration resistance and impact resistance against vibration and impact incurred when mounted on a vehicle, for example.

[0069]

Furthermore, when distinguished by the electrolyte layer in the battery, application to any of an electrolyte solution (liquid electrolyte) battery, a gel electrolyte battery, and a solid (solid polymer) electrolyte battery is possible. In the present invention, the separator may be held, laminated, and the like by using a technique such as impregnating, applying, spraying (spraying), or the like various kinds of electrolytes or electrolyte solutions (including a precursor solution before crosslinking) on the separator of the present invention described above. Gel electrolyte batteries and a solid electrolyte batteries are referred to as polymer batteries, but since liquid leakage is unlikely to occur in such polymer batteries, it is advantageous in that a battery having excellent output characteristics may be formed having high reliability and a simple configuration without problems of liquid leakage. From among polymer batteries, this point is particularly striking in solid electrolyte batteries.

[0070]

When viewed in terms of metal ions moving between electrode materials or electrodes of a battery, these should not be particularly limited to lithium ion rechargeable batteries, sodium ion rechargeable batteries, potassium ion rechargeable batteries, nickel hydrogen rechargeable batteries, nickel cadmium rechargeable batteries, nickel hydrogen rechargeable batteries, and the like, but may be applicable to any of the conventionally known electrode materials and the like. Preferably, it is a lithium ion rechargeable battery. This is because in a lithium ion rechargeable battery, the voltage of the cell (single cell layer) is high, high energy density and high output density may be achieved, and it may be suitably used as a driving power supply, an auxiliary power supply, or the like for a vehicle, and additionally, it may also be sufficiently applied to a lithium ion battery for portable equipment such as a cellular phone. Moreover, in a battery using a lithium-transition metal composite oxide as the positive electrode active material, there is an advantage where an excellent battery may be formed due to the output characteristics by using these materials for the positive electrode because it is excellent in reactivity and cycle durability and is a low-cost material.

[0071]

Accordingly, in the description below, a bipolar laminated laminate exterior lithium-ion rechargeable battery (hereinafter simply described as a bipolar battery) using the positive electrode active material layer and separator according to the present invention is described in a very simple manner using drawings, but by no means should it be limited to these. That is, the configuration requirements other than the positive electrode active material layer and the separator described above should not be limited at all.

[0072]

First, in a bipolar battery, the battery has a general form, wherein a power generation element (laminated type), in which both a positive electrode (for example, a coating film of a positive electrode current collector aluminum foil + positive electrode active material layer) and a negative electrode (for example, a coating film of a negative electrode current collector copper foil + negative electrode active material layer) are laminated so as to face each other via an electrolyte layer formed by using a separator, is housed and sealed in a laminate exterior (for example, an aluminum laminate film pack). However, the form is not limited to these, and, for example, the taking-out direction of the positive electrode and negative electrode tab portions of the positive electrode current collector aluminum foil and the negative electrode current collector copper foil may be taken out from the same side (direction), and the positive electrode tab and the negative electrode tab may be taken out from the sides (directions) in which they are

facing opposite, respectively.

[0073]

Note that the number of lamination layers of bipolar electrodes (including a single cell layer on the uppermost and lowermost layers) is adjusted according to a desired voltage. Furthermore, since the separator film may be made thinner to contribute to the improvement of the battery output, the bipolar battery has advantages in that sufficient output may be easily secured even if the thickness of the entire battery is made as thin as possible, and even further thinning may be achieved by reducing the number of lamination layers of the bipolar electrode. Furthermore, the bipolar battery of the present invention should have a structure wherein the electrode laminated body portion is sealed under reduced pressure in the battery exterior material (preferably a laminate film including a polymer-metal complex) and the electrode lead is taken out to the outside of the battery exterior material to prevent impact and environmental deterioration from the outside when used. It may be said that the basic constitution of the bipolar battery has a structure wherein a plurality of laminated single cell layers (single cells) are connected in series. The following describes a summary of each constituent element.

[0074]

[Electrode Current Collector]

The electrode current collector that can be used in the present invention is not particularly limited, but it is possible to use a conventionally known type. For example, an aluminum foil, a stainless steel (SUS) foil, a nickel and aluminum cladding material, a copper and aluminum cladding material, an SUS and aluminum cladding material, a plating material of a combination of these metals, or the like may be preferably used. Furthermore, the metal surface of the current collector may be coated with aluminum. Furthermore, in some cases, a current collector formed by sticking two or more metal foils together may be used. When a composite current collector is used, a conductive metal such as, for example, aluminum, aluminum alloy, SUS, titanium, or the like may be used as the material of a positive electrode current collector, but aluminum is particularly preferable. On the other hand, a conductive metal such as, for example, copper, nickel, silver, SUS, or the like may be used as the material of a negative electrode current collector, but SUS, nickel, and the like are particularly preferable. Furthermore, in the composite current collector, the positive electrode current collector and the negative electrode current collector may be electrically connected to each other directly or through an intermediate layer composed of a third material having conductivity. Furthermore, the positive electrode current collector and the negative electrode current collector may be formed of a material composed of a plate wherein a mesh space is formed by expanding a glass plate, that is, a plate with a notch in it, in addition to a flat plate (foil).

[0075]

The thickness of the current collector is not particularly limited, but it is usually about 5 to 50  $\mu\text{m}$ . Since many cells may be packed within the same volume when the current collector is made thin, capacity and output per battery volume may be enhanced. In doing so, a battery excellent in both safety and battery performance may be provided to reduce the thickness of the current collector within the above range.

[0076]

[Negative Electrode Active Material Layer]

The negative electrode active material layer includes a negative electrode material active material. In addition, a conductive material for enhancing electron conductivity, a binder, an electrolyte support salt (lithium salt) for enhancing ionic conductivity, a polymer gel or a solid electrolyte (host polymer, electrolyte solution, or the like), or the like may be included. Since the details other than the type of negative electrode active material are basically the same as the details of the already described positive electrode active material layer, the description is omitted here.

[0077]

The negative electrode active material used in a conventionally known solution-based lithium ion battery may be used as the negative electrode active material. Specifically, it is desirable to use a negative electrode active material containing, as a main material, at least one type selected from carbon materials such as natural graphite, artificial graphite, amorphous carbon, coke and mesophase pitch-based carbon fibers, graphite, hard carbon which is amorphous carbon, or the like, but the material is not particularly limited. In addition, a metal oxide (in particular, a transition metal oxide, and specifically, a titanium oxide), a composite oxide of a metal (in particular, a transition metal, and specifically, titanium) and lithium, or the like may be used.

[0078]

Moreover, the electrolyte contained in the negative electrode active material layer may contain a film forming material. Thus, a capacity drop associated with the charge and discharge cycle of the battery may be suppressed. The film forming material is not particularly limited, and a conventionally known material such as, for example, the film forming material as described in JP 2000-123880 A, may be used.

[0079]

The coating film thickness of the negative electrode active material layer is not particularly limited, but it should be determined in consideration of the purpose of use of the battery (emphasis on output, emphasis on energy, or the like) and ionic conductivity. The coating film thickness of the general negative electrode active material layer is about 20 to 200  $\mu\text{m}$ , and provided that the thickness is within this range, it is sufficiently usable even in the present invention, but 30  $\mu\text{m}$  or less is preferable. Regarding this, there is competition in improving the amount of energy per unit volume of general consumer lithium ion batteries, and while the coating film thickness of the active material layer tends to become thick, the current collector and electrolyte layer having the separator of the present invention are rapidly advancing in the direction of becoming thinner (advancing in a direction where more active materials are being put in and other elements are being removed), but in the present invention, the thickness of the electrode active material layer generating heat should be determined from the viewpoint of providing a battery also having safety during an abnormality based on these factors.

[0080]

Note that in the present invention, although using a heat-resistant material for at least one positive electrode active material layer is an essential configuration requirement, a heat-resistant material may also be used for the negative electrode active material layer.

[0081]

[Electrolyte Layer]

The electrolyte layer is not particularly limited, provided that it is formed using the separator of the present invention, and in addition to being able to use an electrolyte solution-containing separator having excellent ionic conductivity as the electrolyte layer according to the purpose of use thereof, an electrolyte layer formed by impregnating, coating, spraying, or the like, a polymer gel electrolyte or the like, which is called a polymer electrolyte, onto the separator may also be preferably used.

[0082]

(a) Electrolyte Solution-Containing Separator

Since the same electrolyte solution as the electrolyte solution (electrolyte salts and plasticizers) contained in the polymer gel electrolyte in a section of the positive electrode active material layer of the present invention already described may be used as the electrolyte solution that may be allowed to penetrate the separator of the present invention, a description here is omitted; however, if illustrating one optimum example of the electrolyte solution, at least one type of  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_5$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  is used as the electrolyte, at least one type from ethers consisting of ethylene carbonate (EC), propylene carbonate, diethyl

carbonate (DEC), dimethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, and  $\gamma$ -butyl lactone is used as a solvent, and the concentration of the electrolyte is adjusted to 0.5 to 2 mol/liter by dissolving the electrolyte in the solvent, but the present invention should not be limited in any way to these.

[0083]

In the present invention, although the separator of the present invention described above is used in at least one single cell layer, when a plurality of separators is used in an overlapping manner, the separator of the present invention and a conventionally known separator such as PE, PP, or the like may be used in an overlapping manner, provided that they are within a range where the action effect of the present invention is not impaired. For example, the separator of the present invention for absorbing and retaining the electrolyte solution and a porous sheet composed of a polymer for absorbing and retaining the electrolyte solution (for example, a polyolefin-based microporous separator or the like), or existing nonwoven fabric separator or the like may be used in combination. This is because the polyolefin-based microporous separator having a property of being chemically stable with respect to an organic solvent has an excellent effect of being able to suppress reactivity to an electrolyte (electrolyte solution) to a low level. A laminated body or the like having a three-layer structure of PE, PP, and PP/PE/PP is given as an example of the material of a porous sheet such as the polyolefin-based microporous separator. A conventionally known material such as, for example, cotton, rayon, acetate, nylon, polyester, and polyolefin such as polypropylene, polyethylene, or the like may be used as the material of the existing nonwoven fabric separator.

[0084]

The amount of electrolyte solution retained by impregnation or the like in the separator may be impregnated, coated, or the like, up to the liquid retaining capacity range of the separator, but it may also be impregnated beyond the liquid retaining capacity range. With regard to this, for example, in the case of a bipolar battery, since seepage of the electrolyte solution from the electrolyte layer may be prevented by injecting resin into the electrolyte seal portion, it is possible to impregnate in a range where the electrolyte solution may be retained in the separator of the electrolyte layer. Similarly, in the case of a non-bipolar battery, since seepage of the electrolyte solution from the inside of the battery exterior material may be prevented by sealing the battery element into the battery exterior material, it is possible to impregnate in a range where the electrolyte solution may be retained in the inside of the battery exterior material. The electrolyte solution may be impregnated into the separator by a conventional and well-known method, such as being able to completely seal the separator after the electrolyte solution is injected by a vacuum injection method or the like.

[0085]

#### (b) Gel Electrolyte Layer

In the gel electrolyte layer of the present invention, a polymer gel electrolyte is retained by being impregnated in, coated on, or the like, the separator of the present invention.

[0086]

Since the same electrolyte as the polymer gel electrolyte in a section of the positive electrode active material layer described previously may be used as the polymer gel electrolyte, the description here is omitted.

[0087]

Furthermore, the polymer gel electrolyte may be included in the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer in addition to the electrolyte layer, but when doing so, the same polymer gel electrolyte may be used or a different polymer gel electrolyte may be used in each layer.

[0088]

Coincidentally, the host polymer for the polymer gel electrolyte which is preferably used at

present is a polyether polymer such as PEO and PPO. Therefore, oxidation resistance on the positive electrode side is weak under high temperature conditions. Accordingly, when using a positive electrode material having a high oxidation-reduction potential, the capacity of the negative electrode active material layer is preferably smaller than the capacity of the opposing positive electrode active material layer through the polymer gel electrolyte layer. When the capacity of the negative electrode active material layer is smaller than the opposing positive electrode active material layer, the positive electrode potential may be prevented from rising too much at the end of charging. The capacities of the positive electrode active material layer and negative electrode active material layer mentioned here may be obtained from the manufacturing conditions as a theoretical capacity for when manufacturing the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer. The capacity of the finished product may be directly measured by a measuring device. However, when the capacity of the negative electrode active material layer is smaller than the capacity of the opposing positive electrode active material layer, the negative electrode potential may be lowered too much, and the durability of the battery will likely be impaired, so it is necessary to pay attention to charge and discharge voltage. For example, the average charging voltage of one cell (single cell layer) is set to an appropriate value with respect to the oxidation-reduction potential of the positive electrode active material used to prevent durability from deteriorating. [0089]

Although the thickness of the electrolyte layer constituting the battery is not particularly limited, it is basically substantially the same as or slightly thicker than the thickness of the separator of the present invention and may usually be used in the range of about 5 to 30  $\mu\text{m}$ . To obtain a compact battery, it is preferable to make the battery as thin as possible within a range capable of securing a function as an electrolyte layer, and to contribute to improvement of battery output by thinning it in a similar manner to the separator, the thickness of the electrolyte layer is 15  $\mu\text{m}$  or less, and preferably 5 to 10  $\mu\text{m}$ . [0090]

Note that in the present invention, the electrolyte solution of the electrolyte layer may contain various conventionally known additives, provided that they are within a range where the action effect of the present invention is not impaired. [0091]

#### [Insulating Layer]

Insulating layers are mainly used for bipolar batteries. This insulating layer is formed around each electrode to prevent adjacent current collectors in the battery from contacting each other or prevent short circuits caused by slight mismatching at the end portion of the laminated electrode. In the present invention, the insulating layer may be provided around the electrode as necessary. This is necessary to completely prevent short circuits (liquid leakage) due to the electrolyte solution when used as a vehicle driving or auxiliary power supply. Moreover, vibration and impact to the battery is loaded for a long time. Therefore, from the viewpoint of extending battery life, it is desirable to install an insulating layer to ensure reliability and safety for a longer period of time, and this is because it is desirable to be able to provide a high quality and high capacity power supply. [0092]

The insulating layer may have insulating properties, sealing properties against dropping of the solid electrolyte, sealing properties against moisture permeating from the outside (sealing properties), heat resistance under the operating temperature of the battery, and the like, and examples such as an epoxy resin, rubber, polyethylene, polypropylene, polyimide, and the like may be used, but an epoxy resin is preferable from the viewpoint of corrosion resistance, chemical resistance, ease of making (film making properties), economic efficiency, and the like. [0093]

[Positive Electrode and Negative Electrode Terminal Plates]

Positive electrode and negative electrode terminal plates should be used as appropriate. For example, in the case of a bipolar lithium ion battery, the electrode terminal may be taken out directly from the outermost current collector depending on the lamination (or winding) structure, and in this case, positive electrode and the negative electrode terminal plates need not be used.

[0094]

When using positive electrode and negative electrode terminal plates, in addition to having a function as a terminal, they should be as thin as possible from the viewpoint of thinning, but since the laminated electrodes, the electrolyte, and the current collector are all weak in mechanical strength, it is desirable to have enough strength to hold them and support them from both sides. Moreover, from the viewpoint of suppressing internal resistance at the terminal portion, it may be said that the desirable thickness of the positive electrode and negative electrode terminal plates is usually about 0.1 to 2 mm.

[0095]

Materials used in conventionally known lithium ion batteries may be used as the materials of the positive electrode and negative electrode terminal plates. For example, aluminum, copper, titanium, nickel, stainless steel (SUS), alloys of these, and the like may be used. Aluminum is preferably used from the viewpoint of corrosion resistance, ease of making, economical efficiency, and the like.

[0096]

The material of the positive electrode terminal plate and the negative electrode terminal plate may be the same material or different materials. Moreover, these positive electrode and negative electrode terminal plates may be formed by laminating different materials in multiple layers.

[0097]

[Positive Electrode and Negative Electrode Leads]

Leads the same as those used in conventionally known lithium ion batteries may be used as the positive electrode and negative electrode leads. Note, it is preferable that the portion taken out of the battery exterior material (battery case) is covered with a heat-resistant insulating heat-shrinkable tube or the like so as not to affect the product (for example, automobile parts, in particular, electronic equipment, or the like) due to leakage of electricity by contacting peripheral equipment, wiring, or the like.

[0098]

[Battery Exterior Material (Battery Case)]

In lithium ion batteries, to prevent impact and environmental deterioration from the outside when used, it is desirable to house a battery laminate body, which is the power generation element of the battery, in a battery exterior material or a battery case. From the viewpoint of weight reduction, it is preferable to create a structure wherein the battery laminated body is housed and sealed by joining by thermally fusing one portion or all of the peripheral portions thereof using a conventionally known battery exterior material such as a polymer-metal composite laminate film wherein both surfaces of the metal (including an alloy) such as aluminum, stainless steel, nickel, copper, and the like are coated with an insulator (preferably a heat-resistant insulator) such as a polypropylene film or the like. In this case, the structure should be such that the positive electrode and negative electrode leads are sandwiched by the thermal fusion portion and exposed to the outside of the battery exterior material. Furthermore, using a polymer-metal composite laminate film having excellent thermal conductivity is preferable in that heat is efficiently transmitted from a heat source of an automobile and the inside of the battery may be quickly heated to a battery operating temperature. The polymer-metal composite laminate film should not be particularly limited, and a conventionally known laminate obtained by disposing a metal film between polymer films and laminating and integrating the whole may be used. A specific example includes an example wherein an exterior

protective layer (lamine outermost layer) composed of a polymer film, a metal film layer, and a thermally-fused layer (lamine innermost layer) composed of a polymer film are disposed and the whole is laminated and integrated. More specifically, the polymer-metal composite laminate film used for the exterior material is obtained by first forming a heat-resistant insulating resin film as a polymer film on both surfaces of the metal film, and then laminating the thermally-fused insulating film on at least one side of the heat-resistant insulating resin film. The laminate film is thermally fused by an appropriate method so that the thermally-fused insulating film portion is fused and bonded to form a thermally-fused portion. An aluminum film or the like may be exemplified as the metal film. Furthermore, a polyethylene terephthalate film (heat-resistant insulating film), a nylon film (heat-resistant insulating film), a polyethylene film (thermally-fused insulating film), a polypropylene film (thermally-fused insulating film), or the like may be exemplified as the insulating resin film. However, the external material of the present invention should not be limited to these. In such a laminate film, it is possible to bond a one-to-one sheet (bag-shaped) of the laminate film easily and reliably by heat fusion by using a thermally-fused insulating film using ultrasonic welding or the like. Note, to maximize the long-term reliability of the battery, metal films which are constituent elements of the laminate sheet, may be directly bonded to each other. Ultrasonic welding may be used for bonding the metal films by removing or breaking the thermally-fusible resin between the metal films.

[0099]

Next, the battery of the present invention may be widely used for various applications. For example, it may be suitably used as a power source for portable electronic equipment such as a portable telephone or a portable personal computer requiring safety because they are often carried in a relatively familiar place, such as a clothes pocket or a bag. Furthermore, it may be suitably used as a large-capacity power supply for an electric vehicle (EV), a hybrid electric vehicle (HEV), a fuel cell vehicle, a hybrid fuel cell vehicle, or the like for a vehicle driving power supply and an auxiliary power supply requiring high energy density and high output density. In this case, it is desirable to use a battery pack constituted by connecting a plurality of non-bipolar or bipolar lithium ion rechargeable batteries of the present invention. That is, a plurality of the lithium ion batteries may be a battery pack (vehicle sub-module) created by using at least one from among a parallel connection, series connection, parallel-series connection, or series-parallel connection. Thus, the demand for capacity and voltage for each of the various vehicles may be handled using a combination of basic batteries. As a result, design selectivity of necessary energy and output may be facilitated. Therefore, it is not necessary to design and produce different batteries for each of the various vehicles, mass production of basic batteries is possible, and cost reductions are possible due to mass production. A representative embodiment of the battery pack (vehicle sub-module) is described in a simple manner below using drawings.

[0100]

FIG. 4 illustrates a schematic diagram of a battery pack (42 V1Ah) having the bipolar battery of the present invention (24 V, 50 mAh) connected; two in series, twenty in parallel. The tabs of the parallel portions are connected by copper bus bars 56 and 58 and the series portions are connected by vibration welding of tabs 48 and 49. The end portions of the series portions are connected to terminals 62 and 64 to constitute positive and negative terminals. Detection tabs 60 for detecting the voltage of each layer of a bipolar battery 41 are taken out from both sides of the battery, and detection lines 53 for such are taken out from the front part of a battery pack 51. Specifically, to form the battery pack 51 illustrated in FIG. 4, five bipolar batteries 41 are connected in parallel by the bus bars 56, five bipolar batteries 41 arranged in parallel are further connected using electrode tabs in two series, and these are laminated in four layers and connected in parallel by bus bars 58 to be housed in a metal battery pack case 55. Thus, by connecting any number of bipolar batteries 41 in series and in parallel, the battery pack 51

capable of coping with a desired current, voltage, and capacity may be provided. In the battery pack 51, a positive electrode terminal 62 and a negative electrode terminal 64 are formed in front of a side surface of the metal battery pack case 55, and after the batteries are connected in series and in parallel, for example, each bus bar 56, each positive electrode terminal 62, and each negative electrode terminal 64 are connected by a terminal lead 59. Furthermore, in the battery pack 51, a detection tab terminal 54 is installed in front of a side surface on which the positive electrode terminal 62 and the negative electrode terminal 64 of the metal battery pack case 55 are provided to monitor battery voltages (each single cell layer and also the inter-terminal voltage of the bipolar batteries). Also, each voltage detection tab 60 of each bipolar battery 41 is connected to a detection tab terminal 54 via the detection line 53. Furthermore, an external elastic body 52 is attached to a bottom portion of the battery pack case 55, and when a plurality of battery packs 51 are laminated to form a composite battery pack, the distance between the battery pack 51 is maintained, and vibration-proof property, impact resistance, insulation property, heat radiation property, and the like may be improved.

[0101]

Furthermore, in addition to the detection tab terminal 54, various measuring devices and control devices may be provided to the battery pack 51 according to the purpose of use thereof. Moreover, ultrasonic welding, heat welding, laser welding, or electron beam welding, or bus bars 56 and 58 such as rivets, or a riveting technique may be used for connecting the electrode tabs (48 and 49) of the bipolar battery 1 or the detection tab 60 and the detection line 53. Moreover, ultrasonic welding, thermal welding, laser welding, or electron beam welding may be used for connecting the bus bars 56 and 58 and the terminal lead 59 or the like, but the connection technique is not particularly limited.

[0102]

The same material as the resin group used in the battery of the present invention may be used for the external elastic body 52, but it is not limited to these.

[0103]

Furthermore, in the battery pack of the present invention, the bipolar battery of the present invention and the non-bipolar battery of the present invention having the same positive and negative electrode materials as the bipolar battery and the same voltage by connecting the number of constituent units of the bipolar battery in series are connected in parallel. That is, the batteries forming the battery pack may mix the bipolar battery and the non-bipolar battery of the present invention (although all the batteries may not necessarily be the batteries of the present invention). Thus, a battery pack can be made for compensating for the mutual weak points by combining a bipolar battery having an emphasis on output and a non-bipolar battery having an emphasis on energy, and the weight and size of the battery pack may be reduced. The proportion of which to mix respective bipolar batteries and the non-bipolar batteries is determined according to the safety performance and output performance required as a battery pack.

[0104]

As described above, some preferable embodiments of the present invention have been illustrated, but the present invention is not limited to the above embodiments, and various modifications, omissions, and additions by a person having ordinary skill in the art are possible. For example, a bipolar (internal series connection type) lithium ion rechargeable battery (bipolar battery) has been described as an example above, but the technical range of the battery of the present invention is not limited to only a bipolar battery, and, for example, the present invention may be applied similarly to a non-bipolar (internal parallel connection type) lithium ion rechargeable battery (non-bipolar battery) 30 as illustrated in FIG. 2. In a bipolar battery, the voltage of a single cell is higher than that of a normal battery, and since a battery having excellent capacity and output characteristics may be constituted, a bipolar lithium ion rechargeable battery is particularly preferable in the present invention. Alternatively, the battery

pack of the present invention may be a battery pack in which a bipolar battery and a non-bipolar battery are connected in parallel, or a composite battery pack (vehicle battery pack) in which at least two or more battery packs (vehicle sub-modules) are connected in series, in parallel, or in series and parallel.

[0105]

Furthermore, a vehicle of the present invention is characterized as being equipped with the laminated battery and the battery pack of the present invention. Thus, an automobile having high output and excellent durability can be obtained, and a light and small battery may be made to meet the demands of a vehicle having a demand for a large space. By reducing the space of the battery, the weight of the vehicle may also be reduced. In the case of automobiles, the laminated battery and battery pack are used for hybrid vehicles and electric vehicles as illustrated in FIG. 5, and in order to load a composite battery pack 70 into a vehicle (for example, an electric vehicle), the laminated battery and battery pack are loaded into a seat (seat) in the central portion of the car body of an electric vehicle 80. This is because if they would take up a large space in the vehicle and trunk space if loaded under a seat. Note that the place where the battery is loaded is not limited to under a seat; it may be under the floor of the vehicle, behind the seat back, or under the rear trunk space, or in the engine compartment at the front of the vehicle.

[0106]

Note that in the present invention, not only a composite battery pack, but also a battery pack may be loaded into a vehicle depending on the purpose of use, and the composite battery pack and battery pack may be loaded in combination. Furthermore, the foregoing electric vehicle, fuel cell vehicle, and or hybrid vehicles thereof are preferable as the vehicle capable of being equipped with the composite battery pack or the battery pack of the present invention as the driving power source or auxiliary power source, but the vehicle is not limited to these.

Furthermore, a hybrid vehicle (a hybrid of a gasoline engine and the battery pack and/or the composite battery pack of the present invention), an electric vehicle, a hybrid electric vehicle, a fuel cell vehicle, a hybrid fuel cell vehicle, or the like is preferable as the vehicle capable of being equipped with the battery pack and/or the composite battery pack of the present invention as the driving power supply, auxiliary power supply, or the like, but the vehicle is not limited to these.

[Examples]

[0107]

The effect of the present invention will be described using the following examples and comparative examples. However, this does not mean that the technical range of the present invention is limited to the following examples only.

[0108]

Example 1

#### 1. Production of Positive Electrode (1)

Nickel manganese lithium cobalt oxide ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) having a particle size of 20  $\mu\text{m}$  (thermal decomposition temperature: 250°C), acetylene black, and vinylidene fluoride (PVdF) as a binder were mixed at a weight ratio of 80:10:10. N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) was then added to the mixture as a solvent until the viscosity became 4,000 cP to produce a slurry for a positive electrode.

[0109]

The positive electrode slurry prepared above was coated on both surfaces of an Al foil (thickness of 20  $\mu\text{m}$ ), which is a positive electrode current collector, using a self-propelled doctor blade and heat dried at 120°C using a hot plate, then this was pressed so that the coated film thickness became 65  $\mu\text{m}$ , thereby producing a positive electrode.

[0110]

#### 2. Production of Negative Electrode

Hard carbon having a particle size of 20  $\mu\text{m}$  and PVdF were mixed so as to have a weight ratio of 90:10, and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was added to the mixture to produce a slurry for a negative electrode. The negative electrode slurry prepared above was coated on both surfaces of a Cu foil (thickness of 10  $\mu\text{m}$ ), which is a negative electrode current collector, using a self-propelled doctor blade and then this was pressed so that the coated film thickness became 75  $\mu\text{m}$ , thereby producing a negative electrode.

[0111]

### 3. Production of Electrolyte Solution

$\text{LiPF}_6$  of 1 M was dissolved in a mixed solvent of EC (ethylene carbonate) and PC (propylene carbonate) (volume ratio=1:1) and this was used as an electrolyte solution.

[0112]

### 4. Production of Battery

The positive electrode (1) produced in 1. above and the negative electrode produced in 2. above were made to face each other via an aramid separator (thermal shrinkage: 1% or less) (film thickness of 30  $\mu\text{m}$ ) for a lithium ion battery, forming a battery base element, and this battery base element was laminated into five layers to obtain a battery element.

[0113]

The battery element obtained in this way was inserted into a three-way sealed exterior material aluminum laminate. Next, the electrolyte solution for the lithium ion battery prepared in 3. above was injected into this aluminate, and vacuum sealing was performed to make the tab come out from the external material and obtain a sealed laminated laminate exterior lithium ion rechargeable battery.

[0114]

### Example 2

#### 1. Production of Positive Electrode (1)

A positive electrode (1) was produced in the same manner as the method described in 1. of example 1.

[0115]

#### 2. Production of Positive Electrode (2)

Lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) having a particle size of 20  $\mu\text{m}$ , acetylene black, and vinylidene fluoride (PVdF) as a binder were mixed at a weight ratio of 80:10:10. N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) was then added to the mixture as a solvent until the viscosity became 4,000 cP to produce a slurry for a positive electrode. Note that the thermal decomposition temperature of the lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) used in this process is 190°C.

[0116]

The positive electrode slurry prepared above was coated on both surfaces of an Al foil (thickness of 20  $\mu\text{m}$ ), which is a positive electrode current collector, using a self-propelled doctor blade and heat dried at 120°C using a hot plate, then this was pressed so that the coated film thickness became 65  $\mu\text{m}$ , thereby producing a positive electrode (2).

[0117]

#### 3. Production of Negative Electrode

A negative electrode was produced in the same manner as the method described in 2. of example 1.

[0118]

#### 4. Production of Electrolyte Solution

The electrolyte solution was produced in the same manner as the method described in 3. of example 1.

[0119]

#### 5. Production of Battery

The positive electrodes (1) and (2) produced in 1. and 2. above and the negative electrode

produced in 3. above were made to face each other as seen below via an aramid separator (film thickness of 30  $\mu\text{m}$ ) for a lithium ion battery and a polyethylene (PE) separator (film thickness of 30  $\mu\text{m}$ ) for a lithium ion battery, forming a battery base element, and this battery base element was laminated into five layers to obtain a battery element:

Positive electrode (2) and PE separator facing the first and fifth battery base elements;

Positive electrode (2) and aramid separator facing the second and fourth battery base elements;  
and

Positive electrode (1) and aramid separator facing the third battery base element.

[0120]

The battery element obtained in this way was inserted into a three-way sealed exterior material aluminum laminate. Next, the electrolyte solution for the lithium ion battery prepared in 4. above was injected into this aluminate, and vacuum sealing was performed to make the tab come out from the external material and obtain a sealed laminated laminate exterior lithium ion rechargeable battery.

[0121]

Comparative Example 1

1. Production of Positive Electrode (2)

A positive electrode (2) was produced in the same manner as the method described in 2. of example 2.

[0122]

2. Production of Negative Electrode

A negative electrode was produced in the same manner as the method described in 2. of example 1.

[0123]

3. Production of Electrolyte Solution

The electrolyte solution was produced in the same manner as the method described in 3. of example 1.

[0124]

4. Production of Battery

The positive electrode (2) produced in 1. above and the negative electrode produced in 2. above were made to face each other via a polyethylene (PE) separator (film thickness of 30  $\mu\text{m}$ ) for a lithium ion battery, forming a battery base element, and this battery base element was laminated into five layers to obtain a battery element.

[0125]

The battery element obtained in this way was inserted into a three-way sealed exterior material aluminum laminate. Next, the electrolyte solution for the lithium ion battery prepared in 3. above was injected into this aluminate, and vacuum sealing was performed to make the tab come out from the external material and obtain a sealed laminated laminate exterior lithium ion rechargeable battery.

[0126]

Comparative Example 2

1. Production of Positive Electrode (2)

A positive electrode (2) was produced in the same manner as the method described in 2. of example 2.

[0127]

2. Production of Negative Electrode

A negative electrode was produced in the same manner as the method described in 2. of example 1.

[0128]

3. Production of Electrolyte Solution

The electrolyte solution was produced in the same manner as the method described in 3. of example 1.

[0129]

#### 4. Production of Battery

The positive electrode (2) produced in 1. above and the negative electrode produced in 2. above were made to face each other as seen below via an aramid separator (film thickness of 30  $\mu\text{m}$ ) for a lithium ion battery and a polyethylene (PE) separator (film thickness of 30  $\mu\text{m}$ ) for a lithium ion battery, forming a battery base element, and this battery base element was laminated into five layers to obtain a battery element:

PE separator facing the first, second, fourth, and fifth battery base elements; and

Aramid separator facing the third battery base element.

[0130]

The battery element obtained in this way was inserted into a three-way sealed exterior material aluminum laminate. Next, the electrolyte solution for the lithium ion battery prepared in 3. above was injected into this aluminate, and vacuum sealing was performed to make the tab come out from the external material and obtain a sealed laminated laminate exterior lithium ion rechargeable battery.

[0131]

#### Evaluation Method

The respective batteries obtained in the examples 1 and 2 and the comparative examples 1 and 2 were aged for one week in a fully charged state (4.2 V) after initial charge/discharge at 0.5C.

The capacity after aging for one week was confirmed at a current of 1C at 25°C (initial capacity). Next, a storage test was performed at full charge (4.2 V) for 60 days, and the capacity on the 60th day was confirmed similarly at a 1C current at 25°C (capacity on the 60th day). The rate (%) of the capacity on the 60th day divided by initial capacity was calculated as “capacity utilization ratio to initial capacity (%)” (in Table 1 below, “capacity maintenance ratio for endurance test (%)”). The results are illustrated in the following Table 1 and FIG. 7.

Furthermore, the relative maintenance ratio of each example and comparative example when the capacity utilization ratio of comparative example 1 is one is illustrated in the following Table 1.

[0132]

[Table 1]

| Layer                                               | Comparative Example 1 |           |              | Example 1          |           |              | Example 2          |           |              | Comparative Example 2 |           |              |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------|--------------|--------------------|-----------|--------------|--------------------|-----------|--------------|-----------------------|-----------|--------------|
|                                                     | Positive electrode    | Separator | Electrolyte  | Positive electrode | Separator | Electrolyte  | Positive electrode | Separator | Electrolyte  | Positive electrode    | Separator | Electrolyte  |
| 1 (Uppermost layer)                                 | LiCoO2                | PE        | LiPF6 /EC+PC | Li(Ni-Mn-Co) O2    | Aramid    | LiPF6 /EC+PC | LiCoO2             | PE        | LiPF6 /EC+PC | LiCoO2                | PE        | LiPF6 /EC+PC |
| 2                                                   |                       |           |              |                    |           |              | Aramid             |           |              |                       |           |              |
| 3                                                   |                       |           |              |                    |           |              |                    |           |              |                       |           |              |
| 4                                                   |                       |           |              |                    |           |              |                    |           |              |                       |           |              |
| 5 (Lowermost layer)                                 |                       |           |              |                    |           |              |                    | PE        |              |                       | PE        |              |
| Capacity maintenance ratio of durability test       | 63                    |           |              | 78                 |           |              | 76                 |           |              | 68                    |           |              |
| Relative maintenance ratio to comparative example 1 | 1                     |           |              | 1.24               |           |              | 1.21               |           |              | 1.08                  |           |              |

(32)

JP 2007-335294 A 2007.12.27

[0133]

By comparing the results of examples 1 and 2 in Table 1 to the results of comparative example 2, it was confirmed that the capacity utilization ration during storage at high temperature is significantly improved in the laminated battery of the present invention, wherein the heat-resistant material is disposed in both the positive electrode active material layer and the separator as compared to the laminated battery of comparative example 2, wherein the heat-resistant material is disposed only in the separator.

[Brief Description of Drawings]

[0134]

FIG. 1 is a cross-sectional view illustrating an outline of a battery of a first embodiment, which is a bipolar battery.

FIG. 2 is a cross-sectional view illustrating an outline of a lithium ion rechargeable battery which is not a bipolar battery.

FIG. 3A is a plane schematic representing one portion of two square sheet-shaped fiber aggregates (nonwoven fabric), shown stacked, prepared to produce a bag-shaped separator.

FIG. 3B is a plane schematic schematically representing a state of a bag-shaped separator produced by stacking and thermally fusing the two square sheet-shaped fiber aggregates (nonwoven fabric) prepared in FIG. 3A.

FIG. 3C is a cross-sectional view of the X-X line of FIG. 3B.

FIG. 3D is a plane schematic schematically representing a state of a positive electrode prepared for storage in the bag-shaped separator in FIGS. 3B and C.

FIG. 3E is a cross-sectional view of the Y-Y line of FIG. 3D.

FIG. 3F is a plane schematic schematically representing a state wherein the positive electrode of FIGS. 3D and E is stored in the bag-shaped separator of FIGS. 3B and C.

FIG. 3G is a cross-sectional view of the Z-Z line of FIG. 3F.

FIG. 4 is a schematic diagram illustrating one example of a battery pack connecting the bipolar battery of the present invention with two in series and twenty in parallel. FIG. 4(a) is a plane diagram of the battery pack, FIG. 4(b) is a front view of the battery pack, FIG. 4(c) is a right side view of the battery pack, and in FIGS. 4(a) to (c), the inside of the battery pack is represented to be visible through the outer case to be able to understand the state in which the bipolar batteries are connected in a mixture of in series and parallel.

FIG. 5 is a schematic diagram of an automobile equipped with the battery pack of the present invention.

FIG. 6 is a graph illustrating a capacity utilization rate (%) with respect to the initial stage of the battery of Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 and 2 in an evaluation method.

[Description of Reference Numerals]

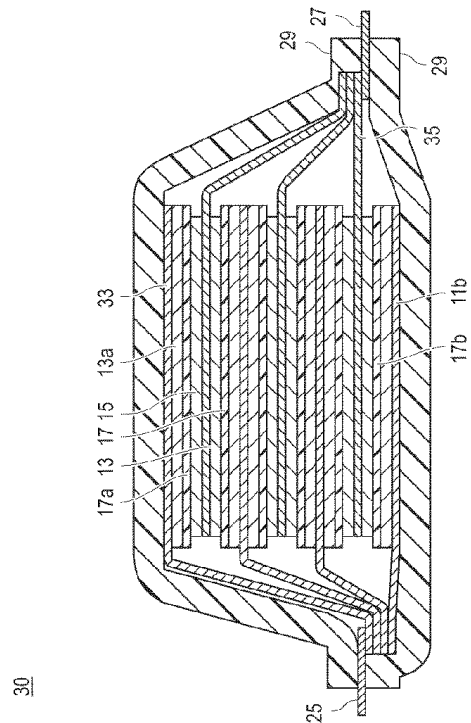
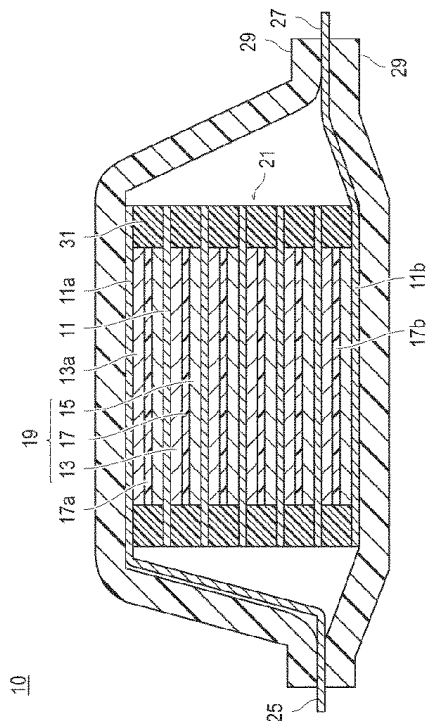
[0135]

- 10 Bipolar battery,
- 11 Current collector,
- 13 Positive electrode active material layer,
- 13a Uppermost layer positive electrode active material layer,
- 15 Negative electrode active material layer,
- 17 Electrolyte layer (separator),
- 17a, 17b Uppermost and lowermost layer electrolyte layer (separator),
- 19 Single cell layer,
- 21 Battery element,
- 25 Positive electrode tab,
- 27 Negative electrode tab,
- 29 Laminate sheet,
- 30 Non-bipolar type lithium ion rechargeable battery,

- 31 Insulating layer,
- 33 Positive electrode current collector,
- 35 Negative electrode current collector,
- 41 Bipolar battery,
- 42 Current collector,
- 43 Positive electrode active material layer,
- 44 Negative electrode active material layer,
- 45 Bipolar electrode,
- 45a Electrode of uppermost layer of electrode laminated body,
- 45b Electrode of lowermost layer of electrode laminated body,
- 50 Battery exterior material (exterior package),
- 51 Battery pack,
- 52 External elastic body,
- 53 Detection line,
- 54 Detection tab terminal,
- 55 Battery pack case,
- 56, 58 Bus bar,
- 59 Terminal lead,
- 62 Positive electrode terminal,
- 64 Negative electrode terminal,
- 70 Composite battery pack,
- 80 Electric vehicle.

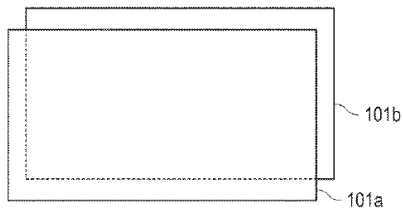
[FIG. 1]

[FIG. 2]

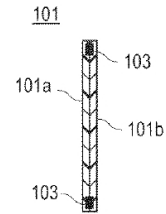


[FIG. 3A]

State before thermal fusion of two separator sheets

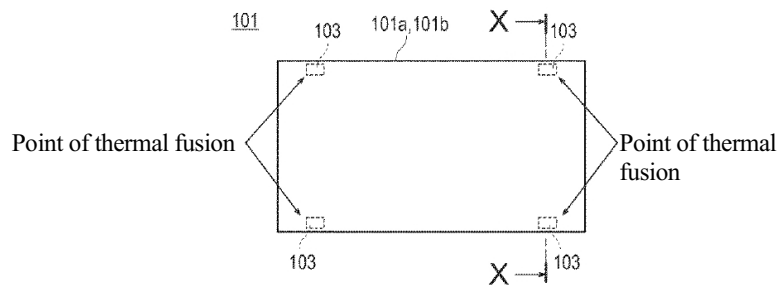


[FIG. 3C]

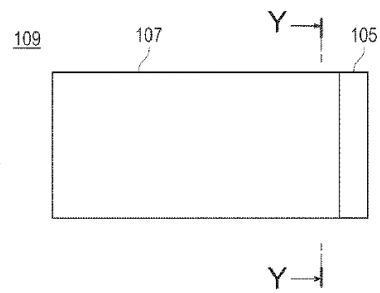


[FIG. 3B]

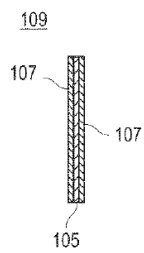
State after thermal fusion of two separator sheets



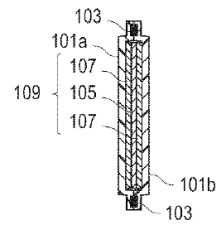
[FIG. 3D]



[FIG. 3E]

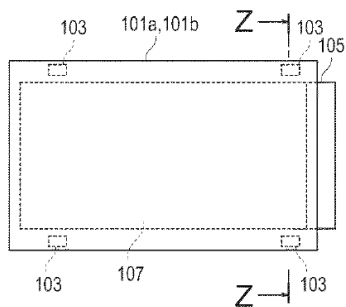


[FIG. 3G]

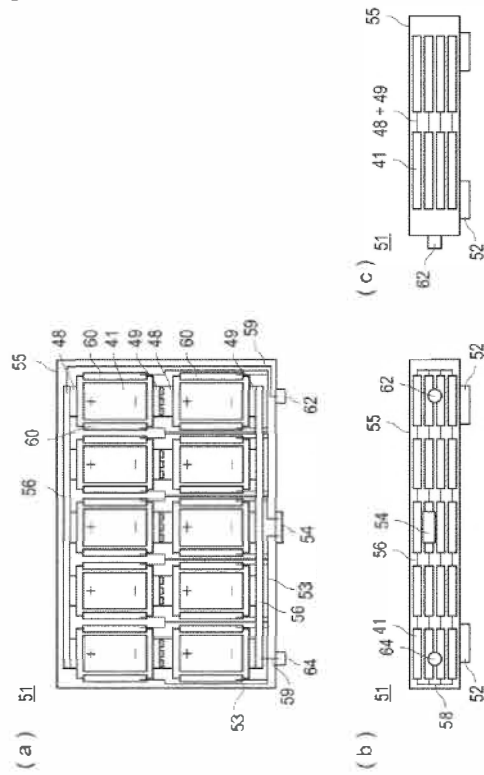


[FIG. 3F]

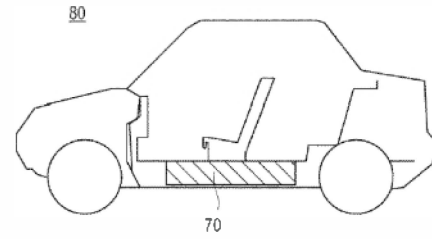
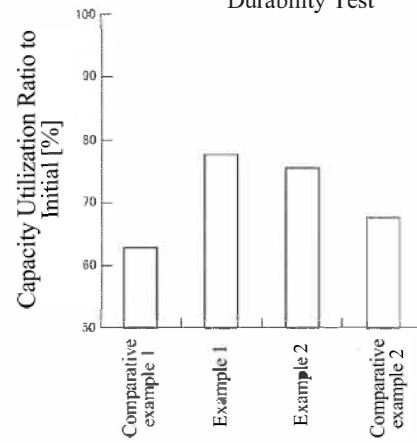
State where positive electrode is placed in a bag-shaped separator



[FIG. 4]



[FIG. 5]

[FIG. 6]  
Capacity Maintenance Ratio After  
Durability Test

---

Continued from first page

(72) Inventor     Hideaki Horie  
                      c/o Nissan Motor Company, Ltd.. 2 Takara-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,  
                      Kanagawa-ken

(72) Inventor     Shigeo Watanabe  
                      c/o Nissan Motor Company, Ltd.. 2 Takara-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,  
                      Kanagawa-ken

F Term (Reference)   5H021 CC02 CC04 CC08 EE02 EE04 EE11 EE21 EE31 HH01 HH06  
                                  HH10  
                                  5H029 AJ01 AJ12 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AM03 AM04  
                                  AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ06 BJ17 DJ04 DJ12 EJ03 EJ12  
                                  HJ00 HJ12 HJ14  
                                  5H050 AA01 AA05 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03  
                                  CB07 CB08 CB09 DA02 DA19 FA03 FA12 HA00 HA12 HA14



### **DECLARATION OF TRANSLATOR**

I, Lorelle Knowles, hereby declare as follows:

1. I personally performed the attached translation from Japanese into English of paragraph 0048 to the end of the patent that is entitled “積層型電池” in Japanese and “Laminated Battery” in English (also attached).

2. The attached translation is, to the best of my knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Japanese document.

3. I am competent to perform this translation because I have a Masters of Interpreting and Translation, I have been working as a patent translator for more than five years, and have been actively working as a translator for more than eight years.

4. I declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that I am aware that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 1001 of Title 18 of the United States Code.

Dated: November 11, 2022

A handwritten signature in purple ink, appearing to read "Lorelle Knowles", positioned above a horizontal line.

***Lorelle Knowles***



### **DECLARATION OF TRANSLATOR**

I, Eric Vance, hereby declare as follows:

1. I personally performed the attached translation from Japanese into English of page 1 to paragraph 0047 of the patent that is entitled “積層型電池” in Japanese and “Laminated Battery” in English (also attached).

2. The attached translation is, to the best of my knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Japanese document.

3. I am competent to perform this translation, because I have a baccalaureate degree in Japanese and five years of experience as a professional translator.

4. I declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that I am aware that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 1001 of Title 18 of the United States Code.

Dated: November 11, 2022

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Eric Vance", written over a horizontal line.

Eric Vance

(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2007-335294

(P2007-335294A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007. 12. 27)

| (51) Int. Cl.                  | F I                   | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| <b>H O 1 M 10/40 (2006.01)</b> | H O 1 M 10/40 Z H V Z | 5 H O 2 1   |
| <b>H O 1 M 4/02 (2006.01)</b>  | H O 1 M 4/02 C        | 5 H O 2 9   |
| <b>H O 1 M 2/16 (2006.01)</b>  | H O 1 M 2/16 P        | 5 H O 5 0   |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁)

|           |                              |          |                     |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-167498 (P2006-167498) | (71) 出願人 | 000003997           |
| (22) 出願日  | 平成18年6月16日 (2006. 6. 16)     |          | 日産自動車株式会社           |
|           |                              |          | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地    |
|           |                              | (74) 代理人 | 100072349           |
|           |                              |          | 弁理士 八田 幹雄           |
|           |                              | (74) 代理人 | 100110995           |
|           |                              |          | 弁理士 奈良 泰男           |
|           |                              | (74) 代理人 | 100114649           |
|           |                              |          | 弁理士 宇谷 勝幸           |
|           |                              | (72) 発明者 | 宮竹 一希               |
|           |                              |          | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 |
|           |                              |          | 自動車株式会社内            |
|           |                              | (72) 発明者 | 嶋村 修                |
|           |                              |          | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 |
|           |                              |          | 自動車株式会社内            |
|           |                              |          | 最終頁に続く              |

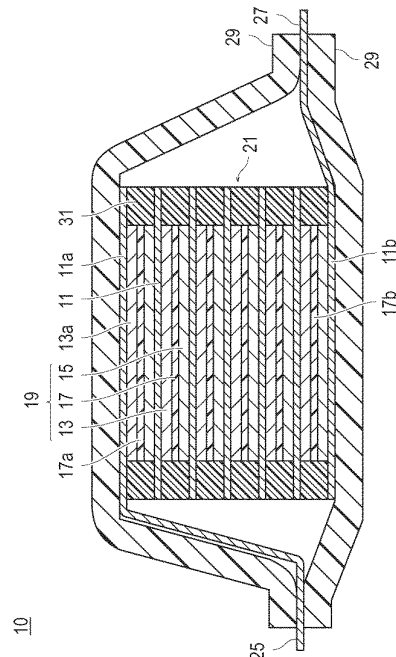
(54) 【発明の名称】 積層型電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性及び耐熱性に優れる積層型リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む事を特徴とする。正極活物質層及びセパレータに耐熱性の高い材料を配置する事によって、短絡等による発熱・温度上昇を十分抑制する事が可能となる。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、積層型電池。

## 【請求項 2】

前記積層型電池は単電池層が 3 層以上積層されてなる電池要素を有し、かつ最上下層以外の単電池層の少なくとも一における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、請求項 1 に記載の積層型電池。

10

## 【請求項 3】

前記積層型電池は単電池層が 3 層以上積層されてなる電池要素を有し、かつ電池要素の少なくとも中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、請求項 2 に記載の積層型電池。

## 【請求項 4】

電池要素の中央の単電池層に向かって正極活物質層及びセパレータの耐熱性が高くなる、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の積層型電池。

## 【請求項 5】

前記積層型電池は単電池層が 3 層以上積層されてなる電池要素を有し、かつ最上下層以外のすべての単電池層における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、請求項 3 または 4 に記載の積層型電池。

20

## 【請求項 6】

前記正極活物質層で使用される耐熱性材料は、200℃以上の熱分解温度を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の積層型電池。

## 【請求項 7】

前記セパレータで使用される耐熱性材料は、100～200℃の温度範囲で 1 時間加熱した際の熱収縮率が前記温度範囲内のすべての領域において 0～25%である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の積層型電池。

## 【請求項 8】

バイポーラ型リチウムイオン二次電池である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層型電池。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の積層型電池を用いた組電池。

## 【請求項 10】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の積層型電池、または請求項 9 に記載の組電池をモータ駆動用電源として搭載した車両。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層型電池、特にリチウムイオン二次電池に関するものである。特に、本発明は、内部短絡や外部短絡時の電池温度上昇を抑制して、耐久性及び耐熱性に優れる積層型電池、特にリチウムイオン二次電池に関するものである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、大気汚染や地球温暖化に対処するという環境の観点、さらには燃費の観点から、ハイブリッド自動車、電気自動車や燃料電池自動車が製造・販売され、新たな開発が続けられている。これらのいわゆる電動車両においては、放電・充電ができる電源装置の活用が不可欠である。しかしながら、これらの自動車用の大型機器用電池は、電池内部で発生した熱の放熱効果が小さいため、電池内部での温度上昇が激しく、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大に

50

より引き起こされる抵抗の増大などにより、耐久性が著しく低下するという問題がある。また、内部短絡時または外部短絡時に電池内に流れる電流により電池温度が上昇し、上記したようなセパレータの熔融、電解液や正極からのガス発生により電池内部の温度はさらに上昇するため、上記問題はさらに加速されてしまう。

【0003】

従来の電池では、低コストで捲回可能なポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）微多孔膜がセパレータとして用いられている。これらのセパレータは、異常発熱時に150℃ぐらいで収縮するという特性があり、異常発熱時に電極周縁部が剥き出しになり、これが電極間ショートを誘発するという問題があった。

【0004】

また、従来の捲回型電池では、セパレータに対して捲回時に破れない強度が必要とされており、引っ張り強度の弱い不織布を用いる事は出来なかった。そこで、非水系二次電池用セパレータとして、不織布状シートと多孔性無機フィラーを含み、電解液に膨潤しこれを保持することができる有機高分子からなる多孔膜が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、上記特許文献1に開示されている多孔膜などの従来のセパレータにおいては、電解液の保持性能、短絡防止性、機械物性などが考慮されているものの、上記したような異常発熱時に収縮してしまう恐れがあった。なお、従来のPEやPP微多孔膜セパレータを、これまでのものよりも収縮することを想定して大きくすることは可能であるが、これらのセパレータの収縮率が20%程度と大きいため、これまでのものよりも収縮することを想定して大きいものを用いると電池のエネルギー密度が格段に低下してしまうという問題があった。

【0005】

上記問題を解消するために、セパレータを融点が150℃以上である繊維集合体で構成した電池が報告された（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2003-7279号公報

【特許文献2】特開2006-59717号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献2に開示されたセパレータを有する電池を用いると、電池内部温度が200℃程度にまで達してもセパレータの収縮は防止できるものの、電池内部の温度上昇自体を十分抑えるには至らず、特に大型の電池では、内部の過度の温度上昇により、セパレータの構成部材が溶けたり、電解液や活物質が劣化・分解するという問題が生じる。上記問題に加え、上記したような現象は発熱反応であるため、上記現象は内部の温度上昇を加速してしまい、悪循環が生じる。このため、特許文献2に記載の電池がハイブリッド自動車、電気自動車や燃料電池自動車用の大型機器用電池に適用された場合には、電池内部での温度上昇を十分抑制しきれず、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの現象が生じるという問題を十分回避できない。このため、電池の耐久性の問題が依然として残っているのが現状である。

【0007】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、電池耐久性に優れた積層型電池を提供することを目的とする。

【0008】

本発明の他の目的は、電池内部短絡、電池外部短絡時の発熱による温度上昇を抑制することが可能でかつ電池特性に優れた積層型電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究を行なった結果、積層型電池の構成部材のうち、セパレータに加えて、さらに正極活物質層に耐熱性材料を使用することによ

10

20

30

40

50

て、電池内部の温度上昇を相乗的に抑制することができ、これによりこのような積層型電池をハイブリッド自動車、電気自動車などの大型の電池に使用しても、内部の過度の温度上昇を有効に抑制でき、ゆえにセパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの現象を軽減・防止することができることを知得し、これにより本発明を完成した。

【0010】

すなわち、上記目的は、集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、積層型電池によって達成される。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、正極活物質層及びセパレータに耐熱性の高い電池材料を配置することによって、電池内部短絡、電池外部短絡時の発熱による温度上昇を十分抑制することが可能となる。したがって、本発明の積層型電池は優れた耐久性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0013】

本発明の第一は、集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、積層型電池である。本発明は、正極活物質層及びセパレータの双方に耐熱性材料を使用することを特徴とする。これにより、電池内部の温度上昇を抑制・防止することにより、セパレータの構成部材が溶けたり、電解液や活物質が劣化・分解したりすることを効果的に抑制・防止する。同時に、従来、上記現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速をも有効に抑制・防止する。したがって、本発明の積層型電池は、電池内部の過度の温度上昇を引き起こさないの、ハイブリッド自動車、電気自動車や燃料電池自動車用の大型機器用電池に適用する場合であっても、電池内部での温度上昇を十分抑制・防止して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの現象が解消されうる。また、本発明の積層型電池は、内部短絡、外部短絡時の電池温度上昇をも有効に抑制・防止するため、耐久性、耐熱性に優れた電池であり、上記問題により従来適用するにいたらなかった大型の電池への適用が期待できる。

20

30

【0014】

以下、本発明の実施の形態を、図1のバイポーラ型の積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池（バイポーラ電池）を例にとって詳細に説明する。しかしながら、本発明の技術的範囲はかような形態のみに制限されない。

【0015】

図1は、本発明の積層型電池の好ましい実施形態であるバイポーラ電池の全体構造を模式的に表わした概略断面図である。図1に示されるように、バイポーラ電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の電池要素21が、外装であるラミネートシート29の内部に封止された構造を有する。この電池要素21は、正極活物質層13と、負極活物質層15とが集電体11のそれぞれの面に形成されたバイポーラ電極が、セパレータを用いて形成した電解質層17（本明細書中では、本発明の特徴をより明確に記載するために、電解質層を「セパレータ」とも称する）を介して積層される構造を有する。この際、一のバイポーラ電極の正極活物質層13と前記一のバイポーラ電極に隣接する他のバイポーラ電極の負極活物質層15とが電解質層17を介して向き合うように、各バイポーラ電極および電解質層17が積層されている。

40

【0016】

50

そして、隣接する正極活物質層 13、セパレータ 17 及び負極活物質層 15 は、一つの単電池層 19 を構成する。したがって、バイポーラ電池 10 は、単電池層 19 が積層されてなる構成を有するともいえる。また、単電池層 19 の外周には、隣接する集電体 11 間を絶縁するための絶縁層 31 が設けられている。なお、電池要素 21 の最外層に位置する集電体（最外層集電体）（11a、11b）には、片面のみに、正極活物質層 13（正極側最外層集電体 11a）または負極活物質層 15（負極側最外層集電体 11b）のいずれか一方が形成されており、本明細書中では、これらは「単電池層」に包含される。

#### 【0017】

さらに、図 1 に示されるバイポーラ電池 10 では、正極側最外層集電体 11a が延長されて正極タブ 25 とされ、外装であるラミネートシート 29 から導出している。一方、負極側最外層集電体 11b が延長されて負極タブ 27 とされ、同様にラミネートシート 29 から導出している。

#### 【0018】

本発明の積層型電池は、図 1 に示されるように、集電体 11 の表面に正極活物質層 13 が形成されてなる正極、セパレータ 17、及び集電体 11 の表面に負極活物質層 15 が形成されてなる負極から構成される単電池層 19 が複数積層されてなる構造を有し、単電池層 19 中、少なくとも一の正極活物質層及び少なくとも一のセパレータに耐熱性材料が使用される。この際、単電池層の積層数は、特に制限されず、所望の用途（例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用途など）や所望の容量などによって適宜選択される。例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用途の場合には、積層数は、通常、1～100 であり、好ましくは 5～50、より好ましくは 10～30 である。また、耐熱性材料が使用される正極活物質層（本明細書中では、「耐熱性正極活物質層」とも称する）と、耐熱性材料が使用されるセパレータ（本明細書中では、「耐熱性セパレータ」とも称する）は、同一の単電池層に存在する場合であってもあるいは異なる単電池層に存在する場合であってもいずれでもよいが、好ましくは同一の単電池層中に存在する。

#### 【0019】

また、本発明の積層型電池において、耐熱性正極活物質層及び耐熱性セパレータのそれぞれの配置位置は、特に制限されないが、電池内部の温度上昇、特に電池内部短絡、電池外部短絡時の発熱による温度上昇を有効に抑制できる位置であることが好ましい。例えば、本発明の積層型電池が正極、セパレータ及び負極がこの順でそれぞれ 3 層以上積層されてなる電池要素を有する場合、すなわち、本発明の積層型電池は単電池層が 3 層以上積層されてなる電池要素を有する場合には、最上下層以外の単電池層の少なくとも一における正極活物質層及びセパレータ、即ち、図 1 中の最上層正極活物質層 13a 以外の少なくとも一の正極活物質層、および最上下層電解質層（セパレータ）17a、17b 以外の少なくとも一のセパレータが、耐熱性材料を含むことが好ましい。一般に、積層型電池を構成する電池要素では、内部短絡や外部短絡時に電池温度が上昇するが、このような場合でも、最上下層の単電池層付近では、ラミネートシート 29 を介して外部に効率よく放熱が行なわれ、熱上昇が起こりにくい。このため、特に中央付近で熱の上昇が顕著に起こる。したがって、最上下層以外の単電池層の正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料を使用することによって、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速が有効に抑制・防止できる。上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池が構築できる。

#### 【0020】

上述したように、最上下層以外の単電池層の少なくとも一の正極活物質層及び少なくとも一のセパレータに耐熱性材料を使用する場合の、耐熱性材料を使用する正極活物質層及びセパレータの位置は、特に制限されないが、電池要素の少なくとも中央の単電池層にお

10

20

30

40

50

ける正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含むことが好ましい。これは、中央付近で熱の上昇が起りやすいことを考慮したものであり、放熱効果が最も少なく熱上昇が最も起りやすい中央付近の単電池層の正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料を使用することによって、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速をより有効に抑制・防止できる。したがって、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性がより向上し、特に高温保存時での耐久性がより向上して、内部短絡や外部短絡時の電池温度上昇をより有効に抑制できる。また、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できる。このため、電池寿命に優れた電池特性により優れた電池が構築できる。なお、本明細書において、「電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータ」とは、電池要素の厚み方向の真ん中に位置する単電池層の正極活物質層及びセパレータを意味する。例えば、電池要素が5つの単電池層から構成される場合には、真ん中の単電池層、即ち、最上層から3番目の単電池層の正極活物質層及びセパレータとなる。また、6つの単電池層から構成される場合には、最上層から3及び4番目の単電池層の正極活物質層及びセパレータが電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータに該当する。

10

#### 【0021】

このため、耐熱性材料は、電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータでは少なくとも使用され、当該位置付近の正極活物質層及びセパレータでも使用されることが好ましい。より好ましくは、本発明の積層型電池が $n$ （ $n$ は5以上の整数である）以上の単電池層から構成される場合には、最上層を1層目として、耐熱性材料は、 $n/4$ （小数点は繰り上げ）層目から $3n/4$ （小数点繰り上げ）層目までの単電池層の正極活物質層及びセパレータに少なくとも使用されることが好ましく、 $3n/10$ （小数点は繰り上げ）層目から $7n/10$ （小数点繰り上げ）層目までの単電池層の正極活物質層及びセパレータに少なくとも使用されることがより好ましく、 $7n/20$ （小数点は繰り上げ）層目から $13n/20$ （小数点繰り上げ）層目までの単電池層の正極活物質層及びセパレータに少なくとも使用されることが最も好ましい。このような温度上昇が特に大きい位置の正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料が使用されていれば、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速をより有効に抑制・防止できる。その結果、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れた電池特性に優れた電池となりうる。なお、 $n/4$ （小数点繰り上げ）層目から $3n/4$ （小数点繰り上げ）層目までの単電池層が複数存在する場合、耐熱性材料は、上記複数の単電池層の正極活物質層および／またはセパレータすべてに使用されてもあるいは上記複数の単電池層の正極活物質層および／またはセパレータの一部に使用されてもよいが、好ましくはすべてである。また、上記場合において、耐熱性材料は、同一の単電池層の正極活物質層及びセパレータに使用されてもあるいは異なる単電池層の正極活物質層及びセパレータに使用されてもいずれでもよいが、好ましくは同一の単電池層の正極活物質層及びセパレータに使用される。

20

30

40

#### 【0022】

上記に代えてまたは上記に加えて、本発明では、電池要素の中央の単電池層に向かって正極活物質層及びセパレータの耐熱性が高くなるように、耐熱性材料を正極活物質層及びセパレータに配置することが好ましい。上述したように、電池要素の中央付近で特に熱の上昇が起り、最上下層は放熱効果が高いため最上下層に向かって温度の上昇が起きにくい。このため、上記したような配置によると、温度上昇の起りやすさに比例して耐熱性材料を配置できるため、電池の耐熱性をより有意に向上させて、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさ

50

らなる加速；ならびに内部短絡や外部短絡時の電池温度上昇をより有効に抑制できる。その結果、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できる。したがって、本発明の積層型電池は、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池となりうる。この際、正極活物質層及びセパレータへの、耐熱性材料の各配置量の勾配は、温度上昇の起こりやすさなどを勘案して適宜設定されればよいが、例えば、電池要素が $n$ （ $n$ は5以上の整数である）以上の単電池層から構成される場合には、中央（ $n$ が奇数である場合には、 $(n+1)/2$ 層目； $n$ が偶数である場合には、 $n/2$ 及び $(n/2)+1$ 層目）の正極活物質層での耐熱性材料を100質量部とすると、次の2層（ $n$ が奇数である場合には、 $[(n+1)/2]-1$ 及び $[(n+1)/2]+1$ 層目； $n$ が偶数である場合には、 $(n/2)-1$ 及び $(n/2)+2$ 層目）中の正極活物質層への添加量が50～99質量部、より好ましくは80～90質量部となるように、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていくことが好ましい。この際、 $n$ が偶数である場合には、 $n/2$ 層目及び $(n/2)+1$ 層目における正極活物質層への耐熱性材料の添加量は、それぞれ、同じであってもあるいは異なる量であってもよく、また、異なる場合においては、それぞれが上記したような割合で、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていけばよく、この場合においても、耐熱性材料の添加量の減少度合いは上下方向それぞれにおいて、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、上記場合におけるセパレータへの耐熱性材料の添加量に関しては、中央のセパレータでの耐熱性材料を100質量部とすると、次の2層（ $n$ が奇数である場合には、 $[(n+1)/2]-1$ 及び $[(n+1)/2]+1$ 層目； $n$ が偶数である場合には、 $(n/2)-1$ 及び $(n/2)+2$ 層目）中のセパレータへの添加量が80～99質量部、より好ましくは85～99質量部となるように、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていくことが好ましい。この際、 $n$ が偶数である場合には、 $n/2$ 層目及び $(n/2)+1$ 層目におけるセパレータへの耐熱性材料の添加量は、それぞれ、同じであってもあるいは異なる量であってもよく、また、異なる場合においては、それぞれが上記したような割合で、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていけばよく、この場合においても、耐熱性材料の添加量の減少度合いは上下方向それぞれにおいて、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。上記場合において、正極活物質層及びセパレータ中の耐熱性材料の勾配は、次の2層への耐熱性材料の添加量が、それぞれ、前の2層を100質量部としたときに、上記範囲内であることが好ましい。

#### 【0023】

または、本発明では、最上下層以外のすべての電池要素における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含むこともまた好ましい。上述したように、最上下層は図1に示されるように外部と近接しているため電池使用時または短絡時の放熱効果が高いものの、電池内部は放熱効果が少ないため、高温状態に保持され、これにより上記したような現象が起り、電池耐久性が劣化してしまう。しかしながら、本発明によるように、最上下層以外のすべての電池要素における正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料を配置すれば、上記電池使用時または短絡時の電池内部の熱上昇を抑えられるため、電池耐久性を向上することができる。ゆえに、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池となりうる。この際、各単電池層における正極活物質層の耐熱性材料の存在量は、同一であってもあるいは異なる量であってもいづれでもよいが、後者の場合には、上述したように電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータに向かって耐熱性が高くなるように耐熱性材料が配置されることが好ましく、この場合の各層中の耐熱性材料の量は上述と同様の量が適用できる。同様にして、セパレータについても、各単電池層のセパレータに存在する耐熱性材料の量は、同一であってもあるいは異なるものであつて

10

20

30

40

50

もよく、後者の場合には、上述したように、電池要素の中央におけるセパレータに向かって耐熱性が高くなるように耐熱性材料が配置されることが好ましく、この場合の各層中の耐熱性材料の量は上述と同様の量が適用できる。

#### 【0024】

本発明において、正極活物質層に使用できる耐熱性材料は、上記したように、電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものである。本明細書では、正極活物質層に使用できる耐熱性材料とは、200℃以上の熱分解温度を有するものが好ましい。内部短絡、外部短絡時の電池温度上昇の抑制効果を考慮すると、正極活物質層に使用できる耐熱性材料は、200℃以上であり、好ましくは250℃以上、より好ましくは300℃以上の熱分解温度を有することが好ましい。このような熱分解温度を有する耐熱性材料であれば、放熱効果の小さい中央付近の正極活物質層であっても、温度上昇を有効に抑制・防止できるからである。なお、本明細書において、熱分解温度は、DSC（示差走査熱分析：Differential Scanning Calorimetry）法を用いて正極満充電状態でかつ電解液共存下で正極材料について測定した値であり、具体的には下記方法によって測定した値を意味する。

10

#### 【0025】

##### ＜熱分解温度の測定方法＞

正極（集電体Al箔）、対極Li金属、電解液1M LiPF<sub>6</sub>/PC+ECを用いコイン型セルを作製する。電池作製後満充電状態の電圧で12時間保持し、セルを解体する。解体後、集電箔から上記正極を剥がしとり、正極材料をアルミ缶に封入する。上記アルミ缶を示差走査熱量計で熱分解温度を測定する。測定条件は窒素雰囲気条件で昇温速度は10℃/minで行なう。

20

#### 【0026】

本発明において使用される正極活物質層に使用できる耐熱性材料は、上記したように200℃以上の熱分解温度を有し電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されないが、上記熱分解温度を有するものであるものが好ましく、より好ましくは上記熱分解温度を有する正極活物質である。具体的には、LiFePO<sub>4</sub>（熱分解温度：400℃以上）、LiMnPO<sub>4</sub>（熱分解温度：400℃以上）、LiNiPO<sub>4</sub>（熱分解温度：400℃以上）、LiCoPO<sub>4</sub>（熱分解温度：400℃以上）等の、遷移金属リン酸化合物；LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（熱分解温度：300℃）等の、遷移金属酸化合物；LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>（熱分解温度：250℃）等の、複合遷移金属酸化合物などが挙げられる。これらのうち、LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>が好ましく使用される。これらの耐熱性材料は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、複数の正極活物質層に耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料は、各正極活物質層で同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

30

#### 【0027】

正極活物質層への耐熱性材料の配合量は、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されない。通常、耐熱性材料の配合量は、正極活物質層を形成する材料全量（固形分換算）に対して、10～60質量%が好ましく、より好ましくは15～50質量%、最も好ましくは25～45質量%である。このような範囲にあれば、耐熱性材料は、正極活物質層中で十分耐熱性を発揮できる。複数の正極活物質層に耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料の量は、各正極活物質層で同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

40

#### 【0028】

本発明において、耐熱性材料の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、電池内部での温度上昇の抑制・防止効果を考慮して、適当な形状を選択するのが望ましい。なお、上記でいう正極活物質の平均粒径を測定する際には、粒子の形状が一様でないことから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目（メッシュルー

50

サイズまたはメッシュパスサイズ)を用いてもよい。ここで、絶対最大長とは、粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の長さをとるものをいう。

【0029】

本発明に係る耐熱性材料の大きさは、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されない。例えば、耐熱性材料が粒状である場合には、電池内部での温度上昇の抑制・防止効果を考慮すると、耐熱性材料の平均粒径は、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましいが、必ずしもこれらの範囲に制限されるものではない。なお、耐熱性材料が2次粒子である場合には該2次粒子を構成する1次粒子の平均粒径は、特に制限されるものではないが、通常 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましい。ただし、製造方法にもよるが、耐熱性材料が凝集、塊状などにより2次粒子化したものでなくとも良いことはいうまでもない。かかる正極活物質の平均粒径および1次粒子の粒径は、例えば、SEM(走査電子顕微鏡)観察、TEM(透過電子顕微鏡)観察により測定することができる。

10

【0030】

以下、耐熱性材料を用いて本発明に係る正極活物質層を製造する好ましい方法を記載する。しかしながら、本発明は、下記方法に限定されるものではない。

【0031】

正極活物質層の構成材料(正極材料ともいう)としては、上記耐熱性材料(正極活物質)のほか、電子伝導性を有する導電材、バインダ等を含有するものであってもよい。上記耐熱性材料として好適に使用される遷移金属とリチウムとの複合酸化物(リチウム-遷移金属複合酸化物)自体は電子伝導性を有するものでないことから、電子伝導性を有する導電材およびバインダが通常用いられる。

20

【0032】

本発明では、上記耐熱性材料に加えて、通常使用されている公知の正極活物質を併用して、正極活物質層を製造してもよい。併用することによって、反応性の向上、容量の増大などが達成できる。このような場合の上記他の正極活物質の混合比は、本発明に係る正極活物質層の耐熱性が損なわれない程度であることが好ましく、通常、合計重量(耐熱性材料と他の正極活物質との合計重量)に対して、50重量%以下であることが好ましい。

【0033】

上記したように耐熱性材料と公知の正極活物質とを併用する場合に使用できる他の正極活物質としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のリチウムイオン電池で使用される正極活物質を用いることができる。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物;  $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物;  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ などの $\text{Li} \cdot \text{Cr}$ 系複合酸化物;  $\text{LiFeO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物; 遷移金属とリチウムの硫酸化合物;  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ などの遷移金属酸化物や硫化物;  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、ならびにこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したものなどが併用できるなど、 $\text{Li}$ 金属酸化物から選択し使用できるが、これらの材料に限定されるものではない。これら他の正極活物質は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、電池に優れた出力特性を付与することができる。また、上記場合の他の正極活物質の平均粒径としては、その製造方法にもよるが、正極活物質の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましいといえるが、必ずしもこれらの範囲に制限されるものではない。なお、該正極活物質が2次粒子である場合には該2次粒子を構成する1次粒子の平均粒径は、特に制限されるものではないが、通常 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましい。ただし、製造方法にもよるが、正極活物質が凝集、塊状などにより2次粒子化したものでなくとも良いことはいうまでもない。かかる正極活物質の平均粒径および1次粒子の粒径は、例えば、SEM(走査電子顕微鏡)観察、TEM(透過電子顕微鏡)観察により測定することができる。また、他の正極活物質の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状(粉末状)、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではない

30

40

50

く、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。なお、上記でいう正極活物質の平均粒径を測定する際には、粒子の形状が一樣でないことから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目（メッシュスルーサイズまたはメッシュパスサイズ）を用いてもよい。ここで、絶対最大長とは、粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の長さをとるものをいう。また、上記他の正極活物質の密度は、正極活物質の種類（組成）や形状（構造）等によって決定されるものであり、例えば、ピクノメータにより測定することができる。

#### 【0034】

本発明に係る正極活物質層の形成に用いることのできる導電材としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のリチウムイオン電池で使用される導電材を用いることができる。具体的には、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボンファイバー（VGCF）、金属粉末材料等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

10

#### 【0035】

導電材の平均粒径は、特に制限されるべきものではない。高出力化、高容量化を達成するには、 $0.1\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。なお下限値に関しては特に規定されないが、製造容易性などの点から、 $1\text{nm}$ 以上とするのがよい。取り扱い容易性の観点からは $25\sim 50\text{nm}$ 程度の範囲である。かかる導電材の平均粒径は、例えば、SEM観察、TEM観察により測定することができる。なお、上記でいう導電材の平均粒径を測定する際には、粒子の形状が一樣でないことから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目（メッシュスルーサイズまたはメッシュパスサイズ）を用いてもよい。また、導電材の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。また、上記導電材の密度は、導電材の種類（組成）や形状（構造）等によって決定されるものであり、例えば、ピクノメータにより測定することができる。

20

#### 【0036】

上記導電材の正極材料全量に対する配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して、最適比の活物質と導電材量となるように決定すべきである。

30

#### 【0037】

また、本発明に係る正極活物質層の形成に用いることのできるバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、SBR、ポリイミドなどが挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。上記バインダの正極材料全量に対する配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

#### 【0038】

本発明に係る正極活物質層の形成に、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子ゲル電解質（ホストポリマー、電解液など）などをさらに使用してもよい。

40

#### 【0039】

上記高分子ゲル電解質は、イオン伝導性を有する固体高分子電解質に、従来公知の非水電解質リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン伝導性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

#### 【0040】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質支持塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来既知の各種電解液を適宜使用することができるものである。例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$

50

6、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質支持塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン等のエーテル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の可塑剤（有機溶媒）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

10

#### 【0041】

イオン伝導性を有する固体高分子電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。

#### 【0042】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン伝導性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン伝導性を持たない高分子として例示したものである。

20

#### 【0043】

上記イオン伝導性を高めるための電解質支持塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

30

#### 【0044】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよく、好ましくは2：98～90：10の範囲であるが、かかる範囲を外れる場合でも適用し得る。

#### 【0045】

本発明の正極材料における高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩等の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

#### 【0046】

正極活物質層の厚さは、特に限定するものではなく、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極活物質層の塗膜厚さは10～200  $\mu\text{m}$ 程度であり、この範囲であれば本発明でも十分に利用可能であるが、本発明の正極材料の持つ機能を有効に発現するには、好ましくは20～150  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは50～120  $\mu\text{m}$ である。これは、一般的な民生用のリチウムイオン電池は、単位体積当たりのエネルギー量の向上を競っており、電極活物質層の厚さは厚くなる傾向にある一方、電極集電体や本発明のセパレータを有する電解質層はどんどん薄くなる方向に進んでいる（如何に活物質を多く入れ、他の成分は取り除くかという方向に進んでいる）が、本発明では、これらを踏まえたうえで、更に異常時安全性を備えてなる電池を提供する観点から、発熱する電極活物質層の厚さを決定すればよい。

40

#### 【0047】

また、本発明において、セパレータに使用できる耐熱性材料は、上記したように、電池

50

内部での温度上昇を抑制・防止できるものである。本明細書では、セパレータに使用できる耐熱性材料とは、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1時間加熱した際の熱収縮率が前記温度範囲内のすべての領域において $0 \sim 30\%$ であることが好ましい。内部短絡、外部短絡時の電池温度上昇の抑制効果を考慮すると、セパレータに使用できる耐熱性材料は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1時間加熱した際の熱収縮率が、前記温度範囲内のすべての領域において、 $0 \sim 30\%$ であり、 $0 \sim 25\%$ 、 $0 \sim 20\%$ 、 $0 \sim 10\%$ 、 $0 \sim 5\%$ である材料の順で好ましい。このような熱収縮率を有する耐熱性材料であれば、異常発熱時の収縮を防止して電池の電極間ショートの誘発を効果的に防ぎ、また、放熱効果の小さい中央付近のセパレータであっても、温度上昇を有効に抑制・防止できるからである。なお、本明細書において、熱収縮率は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1時間加熱した際の縦方向熱収縮率及び縦方向熱収縮率双方を意味し、具体的には下記方法によって測定した縦方向熱収縮率及び縦方向熱収縮率双方が上記所定の範囲に入ることを意味する。

10

## 【0048】

## ＜熱収縮率の測定方法＞

セパレータを縦横 $10\text{cm}$ 角に切断し、熱風循環型オーブンで $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 間の所定温度（ $100$ 、 $120$ 、 $150$ 、 $180$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ ）に2時間保持し、その後、上記セパレータを十分冷却し、セパレータ縦横の寸法測定を行った。熱収縮率は以下のように定義した。

## 【0049】

## 【数1】

20

$$\text{縦方向熱収縮率} [\%] = (L^0_1 - L_1) / L^0_1 \times 100$$

$$\text{横方向熱収縮率} [\%] = (L^0_2 - L_2) / L^0_2 \times 100$$

## 【0050】

ただし、 $L^0_1$ は、乾燥前のセパレータ縦寸法であり； $L_1$ は、乾燥後のセパレータ縦寸法であり； $L^0_2$ は、乾燥前のセパレータ横寸法であり；および $L_2$ は、乾燥後のセパレータ横寸法である。

## 【0051】

本発明において使用されるセパレータに使用できる耐熱性材料は、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されないが、上記熱収縮率を有するものであるものが好ましい。このような耐熱性材料としては、アラミド（熱収縮率： $1\%$ 以下）、ポリイミド（PI）（熱収縮率： $1\%$ 以下）、アラミドとポリイミドとの共重合体（熱収縮率： $1\%$ 以下）、セラミック（熱収縮率： $1\%$ 以下）、ポリエチレンテレフタレート（PET）（熱収縮率： $3\%$ ）、セルロース材料（熱収縮率： $1\%$ 以下）、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系セパレータに絶縁性粒子（例えば、アルミナ）を担持させたもの（熱収縮率： $1\%$ 以下）などが使用できる。これらのうち、アラミド、セラミックが好ましく使用される。これらの耐熱性材料は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、複数のセパレータに耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料は、各セパレータで同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

30

40

## 【0052】

セパレータへの耐熱性材料の配合量は、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されない。通常、耐熱性材料の配合量は、セパレータを形成する材料全量に対して、 $0.5 \sim 30$ 質量％が好ましく、より好ましくは $1 \sim 20$ 質量％、最も好ましくは $2 \sim 10$ 質量％である。このような範囲にあれば、耐熱性材料は、セパレータ中で十分耐熱性を発揮できる。複数のセパレータに耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料の量は、各セパレータで同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

## 【0053】

セパレータに使用できる耐熱性材料は、いずれの形態で使用されてもよく、その種類や

50

製造方法等によって取り得る形状が異なる。例えば、繊維状、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、繊維状、球状（粉末状）であり、繊維状が最も好ましい。以下、耐熱性材料による繊維集合体から本発明に係るセパレータを製造する好ましい方法を記載する。しかしながら、本発明は、下記方法に限定されるものではない。

【0054】

上記形態において、セパレータに用いることのできる繊維集合体としては、特に制限されるものではなく、不織布、織布、編布、さらにこれらを組み合わせたものなどが挙げられる。上記繊維集合体の形態（形状）としては、電池用セパレータとして利用できる形態（形状）であれば、特に制限されるものではなく、例えば、シート状、袋状などが挙げられる。すなわち、不織布シート、織布シート、編布シート、袋状不織布（不織布袋）、袋状織布（織布袋）、袋状編布（編布袋）などの繊維集合体を利用できる。とりわけ、生産性が良く、安価で大量に生産できる点で、不織布シート、袋状不織布（不織布袋）が有利である。袋状不織布（不織布袋）では、ハンドリング性が向上するほか、電池要素の電極、セパレータ間のずれ防止効果の面でも優れている。

10

【0055】

本発明では、上記耐熱性材料に加えて、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（ナイロン）などの従来公知のセパレータ用の樹脂材料を併用して、セパレータを製造してもよい。併用することによって、セパレータの材質に求められる化学的な反応安定性（反応不活性）、耐薬品性、電位をかけた時の耐性、機械的特性、電解液の保持性能、短絡防止性などを付与できる。このような場合の上記他の樹脂材料の混合比は、本発明に係るセパレータの耐熱性が損なわれない程度であることが好ましく、通常、合計重量（耐熱性材料と他の樹脂材料との合計重量）に対して、50重量%以下であることが好ましい。

20

【0056】

上記繊維集合体を構成する繊維の太さ（繊維径）としては、十分な耐熱性が発揮できる太さであれば特に制限されるものではない。通常、繊維の太さ（繊維径）は、5～10 $\mu$ m程度であれば使用可能であるが、セパレータを薄膜化して電池出力の向上に寄与することを特に目的とする場合には、繊維径（ $\phi$ ）が5 $\mu$ m以下、より好ましくは1～5 $\mu$ mの極細繊維を用いることが望ましい。すなわち、 $\phi$ 5 $\mu$ m以下の極細繊維を用いることによって、従来繊維（ $\phi$ 5 $\mu$ m程度）で作製した不織布（厚さ20 $\mu$ m～30 $\mu$ m）よりも薄い不織布（ $\phi$ 1 $\mu$ mで厚さ5 $\mu$ m程度）などの繊維集合体を作製することができ、電池の出力が大幅に向上する。また、太さの異なる、 $\phi$ 5 $\mu$ m以下の極細繊維（例えば、ポリイミド繊維）と、 $\phi$ 5 $\mu$ m以上の従来繊維（PE、PP系繊維）とを適当な配合比率で用いて繊維集合体を作製してもよい。

30

【0057】

上記繊維集合体により構成されるセパレータの厚さとしては、電池の種類や用途などに応じて適宜決定されるものであり、特に制限されるべきものではなく、通常5～200 $\mu$ m程度であれば使用可能である。また、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）や燃料電池自動車などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、5～200 $\mu$ m、好ましくは20 $\mu$ m以下であることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることで、保持性、抵抗が増大するのを抑制することができる。また、セパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパレータを用いることが望ましい。一方、よりセパレータを薄膜化し、電極間距離を狭めることで、この間の抵抗をより小さくすることができ、ひいては電池出力の向上に寄与することを目的とする場合には、セパレータの厚さは、20 $\mu$ m以下、好ましくは10～20 $\mu$ mである。こうした薄膜化セパレータでは、電極にゴミやバリがあるとショートを誘発し易いことが分かったが、これらは、電極表面

40

50

をブラシすることで簡単かつ確実に予防することができることがわかった。すなわち、薄膜化セパレータを用いても、ゴミやバリによるショートなどの問題なく使用することができる。なお、セパレータの厚さの下限値は、特に規定されないが、ハンドリングの観点から、上記したように $10\mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。一方、セパレータの厚さが $20\mu\text{m}$ を超える場合には、電池出力が低下する。ただし、 $20\mu\text{m}$ を超える場合でも、上記したように電池の用途によっては利用できる場合もある。

#### 【0058】

ここで、繊維集合体により構成されるセパレータとしては、以下に例示するような、シート状などの各種形態（形状）に加工された繊維集合体により、シート状、袋状などの各種形態（形状）に構成されたセパレータが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。（１）シート状の繊維集合体をそのままセパレータとして用いる形態、（２）シート状の繊維集合体を２枚以上積層ないし貼り合せてセパレータとして用いる形態、（３）図３Ａ～Ｃに示すように、２枚の方形のシート状の繊維集合体１０１ａ、１０１ｂを周縁部の一部、例えば、その４辺の内のコーナー部分のみを熱溶着ないし熱融着（アラミド繊維やポリイミド繊維が熱融着可能なように $400\sim600^{\circ}\text{C}$ 程度とするのがよい。）するなどして熱溶着点１０３にて接合して袋状のセパレートとして用いる形態、（４）２枚の方形のシート状の繊維集合体の周縁部同士の４辺の内の３辺の周縁部全体を貼り合せたり、熱溶着ないし熱融着するなどして接合して袋状のセパレートとして用いる形態、（５）袋状に加工した繊維集合体をそのまま袋状のセパレータとして用いる形態、などが挙げられる。なお、図３Ａ～Ｇに示すように、セパレータ１０１を袋状にして（図３Ｂ、Ｃ参照）、電極（非バイポーラ電極の正極若しくは負極、またはバイポーラ電極；図３Ｄは、集電体１０５の両面に正極活物質層１０７を形成した正極１０９を例示した。）を収納している場合には、当該袋状のセパレータ１０１は、電極（非バイポーラ電極の正極若しくは負極、またはバイポーラ電極）１０９を挟んで両面に位置するため、こうした場合のセパレータ１０１の厚さや目付けは、電極の片面側のセパレータ部分１０１ａ、１０１ｂごとに適用するものとする（図３Ｇ参照のこと）。

#### 【0059】

繊維集合体により構成されるセパレータの目付けは、セパレータの単位面積あたりの重さで表される物性値の１つである。かかるセパレータの目付けとしては、電池の異常発熱時におけるセパレータの収縮を防止するという本発明の効果に影響を及ぼさない範囲内であれば特に制限されるものではなく、通常 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下あることが望ましい。セパレータの目付けが $10\text{g}/\text{m}^2$ を超える場合には、電解液、ゲル電解質ないし固体電解質の保持性能が低下するおそれがある。なお、ここで目付けに関してはセパレータ厚さ及び後述する空孔率を満たしていれば必ずしも上記数値を満たす必要はなく、目安としての数値である。

#### 【0060】

繊維集合体により構成されるセパレータの空孔率は、セパレータにどれだけ孔が空いているかを示す物性値の１つである。かかるセパレータの空孔率としては、電池の異常発熱時におけるセパレータの収縮を防止するという本発明の効果に影響を及ぼさない範囲内であれば特に制限されるものではないが、イオン伝導性の観点から、好ましくは $40\%$ 以上である。空孔率が大きく透気度が非常に小さい（ $\approx 0$ ）不織布などの繊維集合体をセパレータとして用いる事で、電池の出力が向上する。また、空孔率が上記範囲内であれば、電解質（電解液）の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔（微細孔）を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。セパレータの空孔率が $40\%$ 未満の場合には、電解質の保持性が悪化し、電解液、ゲル電解質ないし固体電解質の保持性能や電池の出力が低下するおそれがある。また、セパレータの空孔率の上限は、短絡防止性、機械物性などの観点から、 $60\%$ 以下であることが望ましい。ただし、セパレータの空孔率が上記範囲を外れる場合であっても、電池の用途等によっては十分な電池の出力が得られるため利用できる場合もある。なお、セパレータの空孔率は、原材料樹脂の密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として求められ

10

20

30

40

50

る値である。

【0061】

上記繊維集合体により構成されるセパレータのガーレー値は、セパレータの透気度を示す物性値の1つである。かかるセパレータのガーレー値としては、電池の異常発熱時におけるセパレータの収縮を防止するという本発明の効果に影響を及ぼさない範囲内であれば特に制限されるものではなく、通常10秒以下であることが望ましい。セパレータのガーレー値が高い場合、前述の空孔率が40%以上であっても、例えば空孔の形状が複雑な為イオンの移動が阻害されている恐れがある、前述の空孔率60%以下で機械強度が十分保たれていれば、下限値に制限はない。ただし、セパレータのガーレー値が上記範囲を外れる場合であっても、電池の用途によっては利用できる場合もある。すなわち、現行のPE  
10  
ないしPP多孔膜製セパレータは、機械的特性や短絡防止の観点から、ガーレー値が通常200~300秒程度（但し、多孔膜セパレータの孔の大きさによっても異なる）であり、透過度が低くなっている。なお、セパレータのガーレー値は、JIS P8117に準拠し、0.879g/mm<sup>2</sup>圧で100ccの空気が膜を透過する秒数を示す。

【0062】

上記繊維集合体により構成されるセパレータ（特に不織布セパレータ）のかさ密度は、含浸させる電解質（液体電解液、ゲル電解質、固体電解質）により十分な電池特性を得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。すなわち、あまり不織布セパレータ等のかさ密度が大きすぎると、電解質層中の非電解質材料が占める割合が大きくなりすぎ、電解質層におけるイオン伝導度などを損なうおそれがある。  
20

【0063】

本発明の上記セパレータを構成する繊維集合体の製造方法としては、公知の不織布、織布、編布の製造方法により製造可能であり、織布、編布では、織機・編み機にかけて織ったり、編んだりする方法が広く適用できる。織り方により、平織・綾織・模沙織、編物はジャガード・トリコットなどにすることができる。また、不織布では、例えば、湿式（例えば、湿式の抄紙方式）、乾式、スパンボンド法、ウオーターニードル法などで製造できる。かかる不織布は、紡口から押し出された糸が数万本幅広く並べ、重ねられ、強度を出すためと繊維の固定に熱プレス・高圧水流法などにより、シート状に出来上がったものであり、基本的には長繊維不織布の場合、繊維はほぼ縦方向に並んでおり、横糸に相当する糸はない。短繊維の不織布の場合も繊維を色々な製法によりほぼ縦方向に繊維は並べられ、貼布剤用など一部にはクロスレイヤー方式で縦と横糸を混ぜ合わせたものも製造可能である。このように、不織布とは正に生産性が良く、安価で大量に生産できる点で有利である。また、短繊維不織布の場合は接着剤が不織布の強度を上げるのに有用である。  
30

【0064】

上述したように、本発明に係る正極活物質層及びセパレータは、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速が有効に抑制・防止できる。したがって、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命  
40  
に優れかつ電池特性に優れた電池が構築でき、当該電池は、異常発熱時であっても高い安全性が求められる各種電池に幅広く利用できるものである。

【0065】

よって、本発明に係る電池は、上述した正極活物質層及びセパレータを用いてなることを特徴とする電池であればよく、他の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではない。本発明の正極活物質層及びセパレータを用いることで、上記したような効果が達成できる。また、セパレータに耐熱性材料を使用することによって、特に電池が異常発熱した際のセパレータの収縮を効果的に抑制・防止できるため、かかるセパレータ収縮による電極間ショートを防止することもできる。

【0066】

10

20

30

40

50

かかる電池としては、例えば、電池を使用形態で区別する場合には、１次電池および２次電池のいずれの使用形態にも適用し得るものである。例えば、車両搭載用電源として用いるような場合には、２次電池が適している。

【００６７】

本発明の電池の形態・構造は、積層型（扁平型）電池であるが、積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。本発明では、従来、引っ張り強度の問題や異常発熱時の収縮の問題で使用できなかった不織布セパレータを電池用セパレータとして適用することができる。積層型電池では、捲回型電池のような引っ張り強度が必要とされないため、耐熱性が高い熱硬化性樹脂繊維による繊維集合体で構成された不織布セパレータを積層型電池用セパレータとして用いることで、製造段階でセパレータが引っ張られて裂ける恐れもなく、生産性（歩留まり）が高く、異常時信頼性が高い電池となる。

10

【００６８】

電池外装材で区別した場合、使用用途や上記形態・構造などに応じて、積層型電池によく使われる高分子－金属を複合したラミネートフィルム（例えば、アルミラミネートフィルム外装材）に代表されるラミネート外装電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。特に、電池の薄型、軽量化などの観点からは、ラミネート外装電池が望ましい。一方、電池強度の観点からは、円筒缶（外装）電池が優れているが、ラミネート外装電池でも、例えば、車両に搭載した場合に受ける振動や衝撃に対して十分な耐振動・衝撃性を備えることができるようになっている。

20

【００６９】

また、電池内の電解質層で区別した場合、電解液（液体電解質）型電池、ゲル電解質型電池、固体（固体高分子）電解質型電池のいずれにも適用し得るものである。本発明では、上述した本発明のセパレータに、こうした各種電解質ないし電解質溶液（架橋前の前駆体溶液を含む）を含浸、塗布、スプレー（吹き付け）などの手法を用いて、セパレータに保持、積層等させることができる。ゲル電解質型電池及び固体電解質型電池を称してポリマー電池というが、こうしたポリマー電池では、液漏れが生じにくいので、液絡の問題が無く信頼性が高く、かつ簡易な構成で出力特性に優れた電池を形成することができる点では有利である。この点は、ポリマー電池の中でも、特に固体電解質型電池で顕著である。

30

【００７０】

電池の電極材料ないし電極間を移動する金属イオンで見た場合には、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、ラニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素電池など特に制限されるべきものではなく、従来公知のいずれの電極材料等にも適用し得るものである。好ましくは、リチウムイオン二次電池である。これは、リチウムイオン二次電池では、セル（単電池層）の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用や補助電源用等として好適に利用できるほか、携帯電話などの携帯機器向けのリチウムイオン電池にも十分に適用可能なためである。更に、正極活物質としてリチウム－遷移金属複合酸化物を用いた電池では、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料であるから、これらの材料を正極電極に用いることにより、出力特性により優れた電池を形成することができる点では有利である。

40

【００７１】

したがって、以下の説明では、本発明に係る正極活物質層及びセパレータを用いてなるバイポーラ型の積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池（以下、単にバイポーラ電池とも略記する）につき図面を用いてごく簡単に説明するが、決してこれらに制限されるべきものではない。すなわち、上述した正極活物質層及びセパレータ以外の構成要件に関しては何ら制限されるべきものではない。

【００７２】

まず、バイポーラ電池では、共に、正極（例えば、正極集電体アルミ箔＋正極活物質層の塗膜）と負極（例えば、負極集電体銅箔＋負極活物質層の塗膜）とを、セパレータを用

50

いて形成した電解質層を介して対峙するように積層した発電要素（積層型）を、ラミネート外装（例えば、アルミラミネートフィルムパック）に収納し封止した電池の形態が一般的である。ただし、これらに何ら制限されるものではなく、例えば、正極集電体アルミ箔及び負極集電体銅箔の正極及び負極タブ部分の取り出し方向は、同じ辺（方向）から取り出してもよいし、正極タブと負極タブとをそれぞれ対峙する辺（方向）から取り出してもよい。

#### 【0073】

なお、バイポーラ電極（最上下層の単電池層を含む）の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、バイポーラ電池では、よりセパレータを薄膜化して電池出力の向上に寄与することができることから、電池全体の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保でき易く、バイポーラ電極の積層回数を少なくして、より薄型化を図ることができる点で有利である。また、本発明のバイポーラ電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電極積層体部分を電池外装材（好ましくは高分子－金属を複合したラミネートフィルム）に減圧封入し、電極リードを電池外装材の外部に取り出した構造とするのがよい。このバイポーラ電池の基本構成は、複数積層した単電池層（単セル）が直列に接続された構成ともいえるものである。以下、各構成要素につきまとめて説明する。

#### 【0074】

##### 〔電極集電体〕

本発明で用いることのできる電極集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス（SUS）箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電氣的に接続していれば良い。また、正極集電体及び負極集電体には、平板（箔）のほか、ラスプレート、すなわちプレートに切目を入れたものをエキスパンドすることにより網目空間が形成されるプレートにより構成されているものを用いることもできる。

#### 【0075】

集電体の厚さは共に、特に限定されないが、通常は5～50 $\mu$ m程度である。集電体を薄くすると、同じ体積内にたくさんのセルを詰め込むことができるため、電池体積当たりの容量及び出力を高めることができる。このことから、集電体厚さを上記範囲内で薄くするのが、安全性と電池性能の双方に優れた電池を提供することができる。

#### 【0076】

##### 〔負極活物質層〕

負極活物質層に関しては、負極材料活物質を含む。この他にも、電子伝導性を高めるための導電材、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子ゲルないし固体電解質（ホストポリマー、電解液など）などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に上記正極活物質層について既に説明した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

#### 【0077】

負極活物質としては、従来公知の溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、アモルファスカーボン、コークスおよびメソフェーズピッチ系炭素繊維、グラファイト、非晶質炭素であるハードカーボンなどの炭素材料から選ばれてなる少なくとも1種を主材料とする負極活物質を用い

10

20

30

40

50

ることが望ましいが、特に限定されない。この他にも金属酸化物（特に遷移金属酸化物、具体的にはチタン酸化物）、金属（特に遷移金属、具体的にはチタン）とリチウムとの複合酸化物などを用いることもできる。

【0078】

さらに、負極活物質層に含まれる電解質には、被膜形成材が含まれていてもよい。これにより、電池の充放電サイクルに伴う容量低下を抑制することができる。被膜形成材としては、特に限定されず、例えば、特開2000-123880号公報に記載されているような被膜形成材など従来公知のものを用いることができる。

【0079】

負極活物質層の塗膜厚さは、特に限定するものではなく、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な負極活物質層の塗膜厚さは20～200 $\mu\text{m}$ 程度であり、この範囲であれば本発明でも十分に利用可能であるが、好ましくは30 $\mu\text{m}$ 以下である。これは、一般的な民生用のリチウムイオン電池は、単位体積当たりのエネルギー量の向上を競っており、活物質層の塗膜厚さは厚くなる傾向にある一方、集電体や本発明のセパレータを有する電解質層はどんどん薄くする方向に進んでいる（如何に活物質を多く入れ、他の要素は取り除くかという方向に進んでいる）が、本発明では、これらを踏まえたうえで、更に異常時安全性を備えてなる電池を提供する観点から、発熱する電極活物質層の厚さを決定すればよい。

【0080】

なお、本発明では、少なくとも一の正極活物質層に耐熱性材料を使用することが必須の構成要件であるが、負極活物質層にも、耐熱性材料が使用されてよい。

【0081】

〔電解質層〕

電解質層に関しては、本発明のセパレータを用いて形成されているものであれば、特に制限されるものではなく、その使用目的に応じて、イオン伝導性に優れる電解液含有セパレータを電解質層として用いることができるほか、ポリマー電解質と称される高分子ゲル電解質等をセパレータに含浸、塗布、スプレーなどして形成した電解質層も好適に利用することができる。

【0082】

（a）電解液含有セパレータ

本発明のセパレータに染み込ませることのできる電解液としては、既に説明した本発明の正極活物質層の項の高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略するが、電解液の好適な1例を示せば、電解質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ および $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の少なくとも1種類を用い、溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランおよびγ-ブチラクトンよりなるエーテル類から少なくとも1種類を用い、前記電解質を前記溶媒に溶解させることにより、電解質の濃度が0.5～2モル/リットルに調整されているものであるが、本発明はこれらに何ら制限されるべきものではない。

【0083】

本発明では、上記した本発明に係るセパレータが少なくとも一の単電池層で使用されるが、セパレータを複数枚重ねて使用する場合には、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、本発明のセパレータと従来公知のPEやPPなどのセパレータとを重ねて利用してもよい。例えば、上記電解液を吸収保持する本発明のセパレータと、電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）や既存の不織布セパレータなどを併用することもできる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質（電解液）との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するためである。上記ポ

10

20

30

40

50

リオレフィン系微多孔質セパレータなどの多孔性シートの材質としては、例えば、PE、PP、PP/PE/PPの3層構造をした積層体などが挙げられる。既存の不織布セパレータの材質としては、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンなど従来公知のものをを用いることができる。

#### 【0084】

上記セパレータに含浸などにより保持させる電解液量は、セパレータの保液能力範囲まで含浸、塗布などさせればよいが、当該保液能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、例えば、バイポーラ電池の場合、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層のセパレータに保液できる範囲であれば含浸可能である。同様に、非バイポーラ電池の場合、電池要素を電池外装材に封入して電池外装材内部からの電解液の染み出しを防止できるため、該電池外装材内部に保液できる範囲であれば含浸可能である。該電解液は、真空注液法などにより注液した後、完全にシールすることができるなど、従来公知の方法でセパレータに電解液を含浸させることができる。

10

#### 【0085】

##### (b) ゲル電解質層

本発明のゲル電解質層では、本発明のセパレータに高分子ゲル電解質を含浸、塗布などにより保持させてなるものである。

#### 【0086】

高分子ゲル電解質としては、既に説明した正極活物質層の項の高分子ゲル電解質と同様のものをを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

20

#### 【0087】

また、高分子ゲル電解質は、電解質層のほか、正極活物質層、負極活物質層にも含まれるが、その際には、同一の高分子ゲル電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子ゲル電解質を用いてもよい。

#### 【0088】

ところで、現在好ましく使用される高分子ゲル電解質用のホストポリマーは、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、酸化還元電位の高い正極材料を使用する場合には、負極活物質層の容量が、高分子ゲル電解質層を介して対向する正極活物質層の容量より少ないことが好ましい。負極活物質層の容量が対向する正極活物質層の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。ここでいう正極活物質層および負極活物質層の容量は、正極活物質層および負極活物質層を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。ただし、負極活物質層の容量を対向する正極活物質層の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

30

#### 【0089】

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではないが、基本的には本発明のセパレータの厚さと略同等かあるいは若干厚い程度であり、通常5～30μm程度であれば使用可能である。コンパクトな電池を得るためには、電解質層としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましく、セパレータと同様に薄膜化して電池出力の向上に寄与するためには、電解質層の厚さは、15μm以下、好ましくは5～10μmである。

40

#### 【0090】

尚、本発明では、上記電解質層の電解液中には、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、従来公知の各種添加剤を含有していてもよい。

#### 【0091】

##### [絶縁層]

50

絶縁層は、主にバイポーラ型電池の場合に用いられる。この絶縁層は、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものである。本発明では、必要に応じて、電極の周囲に絶縁層を設けてもよい。これは、車両駆動用ないし補助用電源として利用するような場合には、電解液による短絡（液絡）を完全に防止する必要がある。さらに、電池への振動や衝撃が長期にわたり負荷される。そのため、電池寿命の長期化の観点からは、絶縁層を設置することがより長期間の信頼性、安全性を確保する上で望ましく、高品質の大容量電源を提供できる点で望ましいためである。

#### 【0092】

該絶縁層としては、絶縁性、固体電解質の脱落に対するシール性や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性などを有するものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

#### 【0093】

##### 〔正極および負極端子板〕

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。例えば、バイポーラ型のリチウムイオン電池の場合では、積層（ないし捲回）構造によっては、最外部の集電体から電極端子を直接取り出しても良く、この場合には正極および負極端子板は用いなくともよい。

#### 【0094】

正極および負極端子板を用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械的強度が弱いため、これらを両側から挟み支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常0.1～2mm程度が望ましいといえる。

#### 【0095】

正極および負極端子板の材質は、従来公知のリチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

#### 【0096】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

#### 【0097】

##### 〔正極および負極リード〕

正極および負極リードに関しては、従来公知のリチウムイオン電池で用いられるリードと同様のものを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆しておくのが好ましい。

#### 【0098】

##### 〔電池外装材（電池ケース）〕

リチウムイオン電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池の発電要素である電池積層体を電池外装材ないし電池ケースに収容するのが望ましい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）の両面をポリプロピレンフィルム等の絶縁体（好ましく耐熱性の絶縁体）で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成と

10

20

30

40

50

するのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また熱伝導性に優れた高分子－金属複合ラミネートフィルムなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。高分子－金属複合ラミネートフィルムとしては、特に制限されるべきものではなく、高分子フィルム間に金属フィルムを配置し全体を積層一体化してなる従来公知のものを使用することができる。具体例としては、例えば、高分子フィルムからなる外装保護層（ラミネート最外層）、金属フィルム層、高分子フィルムからなる熱融着層（ラミネート最内層）のように配置し全体を積層一体化してなるものが挙げられる。詳しくは、外装材に用いられる高分子－金属複合ラミネートフィルムは、上記金属フィルムの両面に、高分子フィルムとして、まず耐熱絶縁樹脂フィルムを形成し、少なくとも片面側の耐熱絶縁樹脂フィルム上に熱融着絶縁性フィルムが積層されたものである。かかるラミネートフィルムは、適当な方法にて熱融着させることにより、熱融着絶縁性フィルム部分が融着して接合し熱融着部が形成される。上記金属フィルムとしては、アルミニウムフィルム等が例示できる。また、上記絶縁性樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテトラフタレートフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ナイロンフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ポリエチレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）、ポリプロピレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）等が例示できる。ただし、本発明の外装材は、これらに制限されるべきものではない。こうしたラミネートフィルムでは、超音波溶着等により熱融着絶縁性フィルムを利用して１対ないし１枚（袋状）のラミネートフィルムの熱融着による接合を、容易かつ確実に行うことができる。なお、電池の長期信頼性を最大限高めるためには、ラミネートシートの構成要素である金属フィルム同士を直接接合してもよい。金属フィルム間にある熱融着性樹脂を除去もしくは破壊して金属フィルム同士を接合するには超音波溶着を用いることができる。

#### 【００９９】

次に、本発明の電池の用途としては、様々な用途に幅広く利用可能である。例えば、服ポケットや鞆等に入れて持ち歩くなど、比較的身近に所持することが多いことからその安全性が求められる携帯電話や携帯パソコンなどの携帯電子機器用電源として好適に利用することができる。更に、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）や燃料電池自動車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。この場合には、本発明の非バイポーラまたはバイポーラ型のリチウムイオン二次電池を複数個接続して構成した組電池とすることが望ましい。すなわち、本発明では、上記リチウムイオン電池を複数個、並列接続または直列接続または並列－直列接続または直列－並列接続の少なくとも一つを用いて組電池（車両用サブモジュール）とすることができる。これにより、種々の車両用ごとの容量・電圧の要望を基本の電池の組み合わせで対応が可能になる。その結果、必要エネルギー、出力の設計選択性を容易にすることが可能になる。そのため種々の車両用ごとに異なる電池を設計、生産する必要がなく、基本となる電池の大量生産が可能となり、量産化によるコスト削減が可能となる。以下に、当該組電池（車両用サブモジュール）の代表的な実施形態につき、図面を用いて簡単に説明する。

#### 【０１００】

図４に、本発明のバイポーラ電池（２４Ｖ、５０ｍＡｈ）を２直２０並に接続した組電池（４２Ｖ１Ａｈ）の模式図を示す。並列部分のタブは銅のバスバー５６、５８で接続し、直列部分はタブ４８、４９同士を振動溶着して接続した。直列部分の端部を端子６２、６４に接続して、正負の端子を構成している。電池の両側には、バイポーラ電池４１の各層の電圧を検知する検知タブ６０を取り出し、それらの検知線５３を組電池５１の前部に取り出ししている。詳しくは、図４に示す組電池５１を形成するには、バイポーラ電池４１を５枚並列にバスバー５６で接続し、５枚並列にしたバイポーラ電池４１をさらに電極タブ同士を接続して２枚直列にし、これらを４層積層して並列にバスバー５８で接続して金属製の組電池ケース５５に収納する。このように、バイポーラ電池４１を任意の個数直並列に接続することによって、所望の電流、電圧、容量に対応できる組電池５１を提供する

10

20

30

40

50

ことができる。該組電池 5 1 には、正極端子 6 2、負極端子 6 4 が金属製の組電池ケース 5 5 の側面前部に形成されており、電池を直並列に接続後、例えば、各バスバー 5 6 と各正極端子 6 2、負極端子 6 4 とが端子リード 5 9 で接続されている。また、該組電池 5 1 には、電池電圧（各単電池層、更にはバイポーラ電池の端子間電圧）を監視するために検知タブ端子 5 4 が金属製の組電池ケース 5 5 の正極端子 6 2 及び負極端子 6 4 が設けられている側面前部に設置されている。そして、各バイポーラ電池 4 1 の電圧検知タブ 6 0 が全て検知線 5 3 を介して検知タブ端子 5 4 に接続されている。また、組電池ケース 5 5 の底部には、外部弾性体 5 2 が取り付けられており、組電池 5 1 を複数積層して複合組電池を形成するような場合に、組電池 5 1 間距離を保ち、防振性、耐衝撃性、絶縁性、放熱性などを向上することができる。

10

#### 【0101】

また、この組電池 5 1 には、使用用途に応じて、上記検知タブ端子 5 4 以外にも各種計測機器や制御機器類を設けてもよい。さらにバイポーラ電池 1 の電極タブ（4 8、4 9）同士や検知タブ 6 0 と検知線 5 3 とを連結するためには、超音波溶接、熱溶接、レーザ溶接または電子ビーム溶接により、または、リベットのようなバスバー 5 6、5 8 を用いて、またはカシメの手法を用いて、連結するようにしてもよい。さらにバスバー 5 6、5 8 と端子リード 5 9 等とを連結するためにも、超音波溶接、熱溶接、レーザ溶接または電子ビーム溶接を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

#### 【0102】

上記外部弾性体 5 2 にも、本発明の電池で用いた樹脂群と同様の材料を用いることができるが、これらに制限されるものではない。

20

#### 【0103】

また、本発明の組電池では、本発明のバイポーラ電池と、該バイポーラ電池と正負極電極材料を同一とし該バイポーラ電池の構成単位数を直列することにより電圧を同一にした本発明の非バイポーラ電池とを並列に接続したものであってもよい。すなわち、組電池を形成する電池は、本発明のバイポーラ電池と非バイポーラ電池（但し、全ての電池が必ずしも本発明の電池でなくともよい）とを混在させても良い。これにより、出力重視のバイポーラ電池と、エネルギー重視のバイポーラ型でない電池の組み合わせでお互いの弱点を補う組電池ができ、組電池の重量・サイズを小さくすることができる。それぞれのバイポーラ電池とバイポーラ型でない電池をどの程度の割合で混在させるかは、組電池として要求される安全性能、出力性能に応じて決める。

30

#### 【0104】

以上のように、本発明の幾つかの好適な実施形態について示したが、本発明は、以上の実施形態に限られるものではなく、当業者によって種々の変更、省略、および追加が可能である。例えば、上記では、バイポーラ型（内部直列接続タイプ）のリチウムイオン二次電池（バイポーラ電池）を例にとって説明してきたが、本発明の電池の技術的範囲がバイポーラ電池のみに制限されることはなく、例えば、本発明は、図 2 に示されるようなバイポーラ型ではない（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池（非バイポーラ電池）3 0 についても同様にして適用しうる。バイポーラ型電池では、通常の電池に比べて単電池の電圧が高く、容量、出力特性に優れた電池を構成できるため、バイポーラ型リチウムイオン二次電池が本発明において特に好ましい。または、本発明の組電池は、バイポーラ電池と非バイポーラ電池を並列に連結した組電池であってもあるいは記の組電池（車両用サブモジュール）を少なくとも 2 以上直列、並列、または直列と並列の複合接続した複合組電池（車両用組電池）であってもよい。

40

#### 【0105】

また、本発明の車両は、本発明の積層型電池および組電池を搭載することを特徴とするものである。これにより、高出力でかつ耐久性に優れた自動車を得られ、また、軽く小さい電池にすることでスペース要望の大きな車両要望に合致できる。電池のスペースを小さくすることで、車両の軽量化も達成できる。積層型電池および組電池を、例えば自動車ならばハイブリット車、電気自動車に用いることによりとなる

50

図5に示したように、複合組電池70を、車両（例えば、電気自動車等）に搭載するには、電気自動車80の車体中央部の座席（シート）下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、電池を搭載する場所は、座席下に限らず、車両の床下、シートバック裏、後部トランクルームの下部でも良いし、車両前方のエンジンルームでも良い。

#### 【0106】

なお、本発明では、複合組電池だけではなく、使用用途によっては、組電池を車両に搭載するようにしてもよいし、これら複合組電池と組電池を組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明の複合組電池または組電池を駆動用電源や補助電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車、燃料電池自動車やこれらのハイブリッド車が好ましいが、これらに制限されるものではない。また、本発明の組電池および／または複合組電池を、例えば、駆動用電源や補助電源等として搭載することのできる車両としては、ハイブリッド車（ガソリンエンジンと本発明の組電池および／または複合組電池とをハイブリッド化したもの）、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド燃料電池自動車等が好ましいが、これらに制限されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0107】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

#### 【0108】

##### 実施例1

##### 1. 正極（1）の作製

粒径 $20\mu\text{m}$ のニッケルマンガンコバルト酸リチウム（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）（熱分解温度： $250^\circ\text{C}$ ）、アセチレンブラック、バインダとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を重量比で80：10：10となるように混合した。さらに、この混合物に、粘度が4000cPになるように、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて、正極用スラリーを作製した。

#### 【0109】

正極集電体であるAl箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）の両面に、上記で調製された正極用スラリーを自走型ドクターブレードで塗布し、ホットプレートにて $120^\circ\text{C}$ 程度で加熱乾燥した後、塗布膜厚 $65\mu\text{m}$ になるようにプレスを行ない、正極を作製した。

#### 【0110】

##### 2. 負極の作製

粒径 $20\mu\text{m}$ のハードカーボン、PVdFを重量比90：10となるように混合して、これにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて、負極用スラリーを作製した。負極集電体であるCu箔（膜厚 $10\mu\text{m}$ ）の両面に、上記で調製された負極用スラリーを自走型ドクターブレードで塗布し、塗布膜厚 $75\mu\text{m}$ になるようにプレスを行ない、負極を作製した。

#### 【0111】

##### 3. 電解液の作製

EC（エチレンカーボネート）+PC（プロピレンカーボネート）の混合溶媒（体積比＝1：1）に、1MのLiPF<sub>6</sub>を溶かして、これを電解液として用いた。

#### 【0112】

##### 4. 電池の作製

上記1. で作製した正極（1）と上記2. で作製した負極とを、リチウムイオン電池用アラミド製セパレータ（熱収縮率：1%以下）（膜厚 $30\mu\text{m}$ ）を介して対面させて電池素子を形成し、この電池素子を5層積層して、電池要素を得た。

#### 【0113】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記3. で調製したリチウムイオン電池用電解液を注

10

20

30

40

50

入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

#### 【0114】

##### 実施例 2

##### 1. 正極 (1) の作製

実施例 1 の 1. に記載の方法と同様にして、正極 (1) を作製した。

#### 【0115】

##### 2. 正極 (2) の作製

粒径  $20\mu\text{m}$  のコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、アセチレンブラック、バインダとしてポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を重量比で  $80:10:10$  となるように混合した。さらに、この混合物に、粘度が  $4000\text{cP}$  になるように、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン ( $\text{NMP}$ ) を加えて、正極用スラリーを作製した。なお、本工程で使用されたコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) の熱分解温度は、 $190^\circ\text{C}$  である。

10

#### 【0116】

正極集電体である Al 箔 (厚さ  $20\mu\text{m}$ ) の両面に、上記で調製された正極用スラリーを自走型ドクターブレードで塗布し、ホットプレートにて  $120^\circ\text{C}$  程度で加熱乾燥した後、塗布膜厚  $65\mu\text{m}$  になるようにプレスを行ない、正極 (2) を作製した。

#### 【0117】

##### 3. 負極の作製

実施例 1 の 2. に記載の方法と同様にして、負極を作製した。

20

#### 【0118】

##### 4. 電解液の作製

実施例 1 の 3. に記載の方法と同様にして、電解液を作製した。

#### 【0119】

##### 5. 電池の作製

上記 1. 及び 2. で作製した正極 (1) 及び (2)、ならびに上記 3. で作製した負極とを、リチウムイオン電池用のアラミド製セパレータ (膜厚  $30\mu\text{m}$ ) 及びリチウムイオン電池用のポリエチレン (PE) 製セパレータ (膜厚  $30\mu\text{m}$ ) を介して、以下のように対面させて電池素子を形成し、この電池素子を 5 層積層して、電池要素を得た：

30

1. 5 層目の電池素子に、正極 (2)、PE 製セパレータ；

2. 4 層目の電池素子に、正極 (2)、アラミド製セパレータ；および

3 層目の電池素子に、正極 (1)、アラミド製セパレータ。

#### 【0120】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記 4. で調製したリチウムイオン電池用電解液を注入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

#### 【0121】

##### 比較例 1

##### 1. 正極 (2) の作製

実施例 2 の 2. に記載の方法と同様にして、正極 (2) を作製した。

40

#### 【0122】

##### 2. 負極の作製

実施例 1 の 2. に記載の方法と同様にして、負極を作製した。

#### 【0123】

##### 3. 電解液の作製

実施例 1 の 3. に記載の方法と同様にして、電解液を作製した。

#### 【0124】

##### 4. 電池の作製

上記 1. で作製した正極 (2) と上記 2. で作製した負極とを、リチウムイオン電池用

50

のポリエチレン（PE）製セパレータ（膜厚  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を介して対面させて電池素子を形成し、この電池素子を5層積層して、電池要素を得た。

【0125】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記3. で調製したリチウムイオン電池用電解液を注入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

【0126】

比較例2

1. 正極（2）の作製

実施例2の2. に記載の方法と同様にして、正極（2）を作製した。

10

【0127】

2. 負極の作製

実施例1の2. に記載の方法と同様にして、負極を作製した。

【0128】

3. 電解液の作製

実施例1の3. に記載の方法と同様にして、電解液を作製した。

【0129】

4. 電池の作製

上記1. で作製した正極（2）及び上記2. で作製した負極とを、リチウムイオン電池用のアラミド製セパレータ（膜厚  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）及びリチウムイオン電池用のポリエチレン（PE）製セパレータ（膜厚  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を介して、以下のように対面させて電池素子を形成し、この電池素子を5層積層して、電池要素を得た：

20

1, 2, 4, 5層目の電池素子に、PE製セパレータ；

3層目の電池素子に、アラミド製セパレータ。

【0130】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記3. で調製したリチウムイオン電池用電解液を注入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

30

【0131】

評価方法

実施例1及び2、ならびに比較例1及び2でそれぞれ得られた電池について、0.5Cで初回充電放電後、満充電状態（4.2V）で1週間エージングした。1週間エージング後の容量を、25℃で1Cの電流で確認した（初期容量）。次に、保存試験を、満充電（4.2V）で60日間行ない、上記60日目の容量を、25℃で1Cの電流で同様にして確認した（60日目の容量）。60日目の容量を初期容量で除した割合（％）を、「初期に対する容量利用率（％）」（下記表1中では、「耐久試験の容量維持率（％）」）として、算出した。結果を下記表1及び図7に示す。また、下記表1において、比較例1の容量利用率を1とした場合の各実施例及び比較例の相対維持率を合わせて示す。

40

【0132】

【表 1】

| 層                 | 比較例1 |    |     | 実施例1 |    |     | 実施例2 |    |     | 比較例2 |    |     |
|-------------------|------|----|-----|------|----|-----|------|----|-----|------|----|-----|
|                   | 正極   | セパ | 電解質 | 正極   | セパ | 電解質 | 正極   | セパ | 電解質 | 正極   | セパ | 電解質 |
| 1(最上部層)           |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
| 2                 |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
| 3                 |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
| 4                 |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
| 5(最下部層)           |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
| 耐久試験の<br>容量維持率    |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
| 比較例1に対す<br>る相対維持率 |      |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |

【0133】

上記表 1 中、実施例 1 及び 2 の結果と、比較例 2 の結果とを比較することによって、正

50

極活物質層及びセパレータの双方に耐熱性材料が配置された本発明の積層型電池は、セパレータにのみ耐熱性材料が配置された比較例 2 の積層型電池に比して、高温保存時の容量利用率が有意に向上することが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】 バイポーラ電池である、第 1 実施形態の電池の概要を示す断面図である。

【図 2】 バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池の概要を示す断面図である。

【図 3 A】 袋状のセパレータを作製するために用意した 2 枚の方形シート状の繊維集合体（不織布）を一部重ねて表した平面概略図である。

【図 3 B】 図 3 A で用意した 2 枚の方形シート状の繊維集合体（不織布）を重ねて熱融着して作製した袋状のセパレータの様子を模式的に表した平面概略図である。 10

【図 3 C】 図 3 B の X-X 線断面概略図である。

【図 3 D】 図 3 B、C の袋状のセパレータに収納するために用意した正極の様子を模式的に表した平面概略図である。

【図 3 E】 図 3 D の Y-Y 線断面概略図である。

【図 3 F】 図 3 B、C の袋状のセパレータに図 3 D、E の正極を収納した様子模式的に表した平面概略図である。

【図 3 G】 図 3 F の Z-Z 線断面概略図である。

【図 4】 本発明のバイポーラ電池を 2 直 2 0 並に接続した組電池の一例を示す模式図である。図 4（a）は組電池の平面図であり、図 4（b）は組電池の正面図であり、図 4（c）は組電池の右側面図であって、これら図 4（a）～（c）では、いずれもバイポーラ電池を直列と並列の混合に接続した様子が見えるように外部ケースを透過して組電池内部を表わしたものである。 20

【図 5】 本発明の組電池を搭載する自動車の概略図である。

【図 6】 評価法において、実施例 1，2 ならびに比較例 1，2 の電池の初期に対する容量利用率（%）を示すグラフである。

【符号の説明】

【0135】

10 バイポーラ電池、

11 集電体、

13 正極活物質層、

13 a 最上層正極活物質層、

15 負極活物質層、

17 電解質層（セパレータ）、

17 a，17 b 最上下層電解質層（セパレータ）、

19 単電池層、

21 電池要素、

25 正極タブ、

27 負極タブ、

29 ラミネートシート、

30 バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池、

31 絶縁層、

33 正極集電体、

35 負極集電体、

41 バイポーラ電池、

42 集電体、

43 正極活物質層、

44 負極活物質層、

45 バイポーラ電極、

45 a 電極積層体の最上層の電極、

30

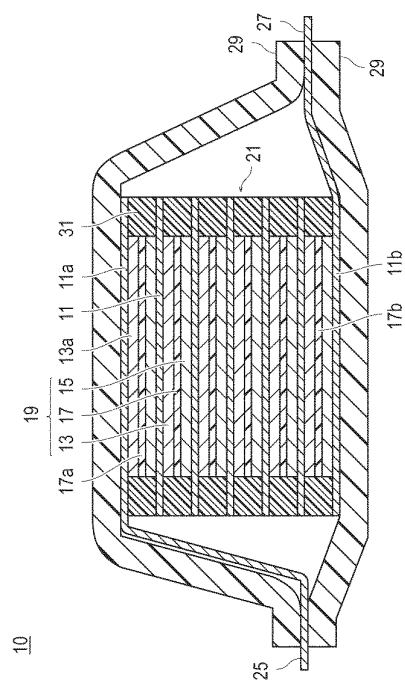
40

50

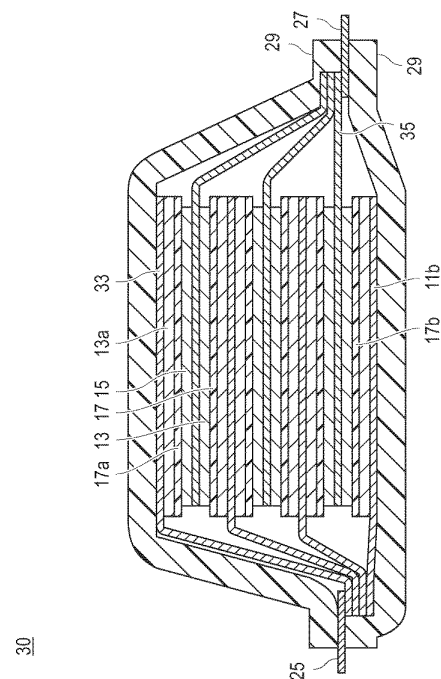
- 4 5 b 電極積層体の最下層の電極、  
 5 0 電池外装材（外装パッケージ）、  
 5 1 組電池、  
 5 2 外部弾性体、  
 5 3 検知線、  
 5 4 検知タブ端子、  
 5 5 組電池ケース、  
 5 6、5 8 バスバー、  
 5 9 端子リード、  
 6 2 正極端子、  
 6 4 負極端子、  
 7 0 複合組電池、  
 8 0 電気自動車。

10

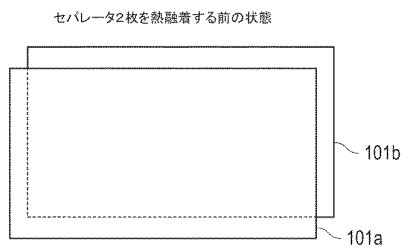
【図 1】



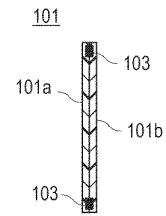
【図 2】



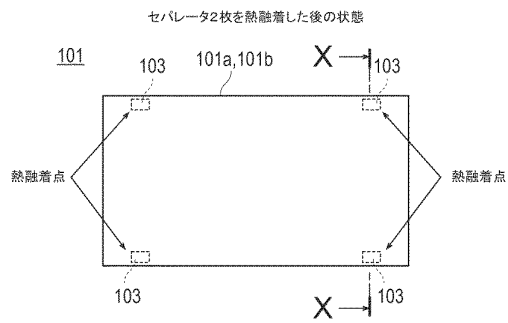
【図 3 A】



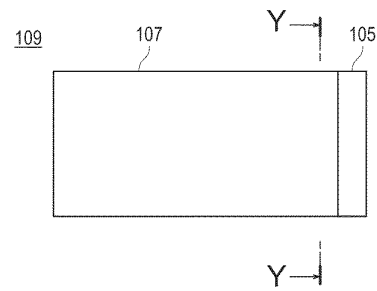
【図 3 C】



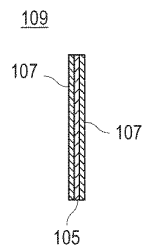
【図 3 B】



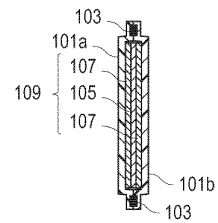
【図 3 D】



【図 3 E】

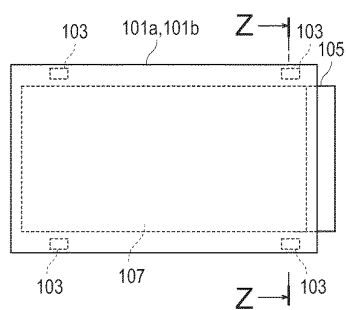


【図 3 G】

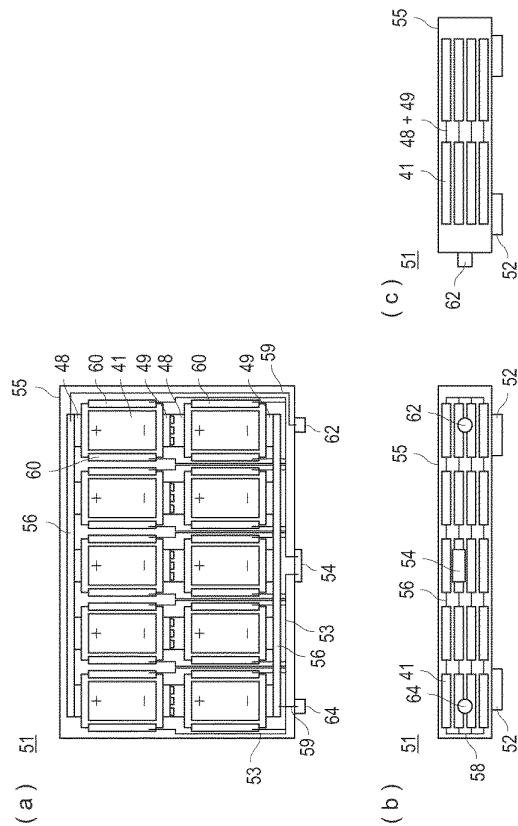


【図 3 F】

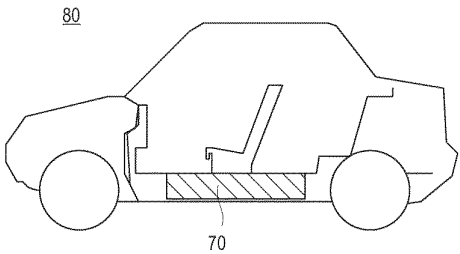
袋状にしたセパレータに正極を入れた状態



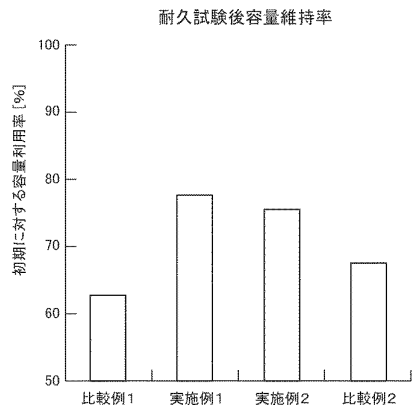
【図 4】



【図 5】



【図 6】



-----  
フロントページの続き

(72)発明者 堀江 英明

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 渡辺 茂雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC02 CC04 CC08 EE02 EE04 EE11 EE21 EE31 HH01 HH06  
HH10  
5H029 AJ01 AJ12 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ06 BJ17 DJ04 DJ12 EJ03 EJ12  
HJ00 HJ12 HJ14  
5H050 AA01 AA05 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03  
CB07 CB08 CB09 DA02 DA19 FA03 FA12 HA00 HA12 HA14