



Espacenet

JPH10172608A SHEET-LIKE LITHIUM SECONDARY BATTERY

Applicants: MITSUBISHI CABLE IND LTD

Inventors: IJIRI YASUO, ZUSHI TOSHIHIRO

Classifications:

IPC **H01M10/05; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M4/02; H01M4/36;** (IPC1-7): H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58;

CPC Y02E60/10 (EP);

Priorities: JP32548896A 1996-12-05

Application: JP32548896A 1996-12-05

Publication: JPH10172608A 1998-06-26

Published as: JPH10172608A

SHEET-LIKE LITHIUM SECONDARY BATTERY

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the weight and thickness of a battery by the quantity corresponding to the reduced quantity of a negative electrode active substance layer by setting the effective capacity of the negative electrode active substance layer consisting of graphite of a negative electrode sheet to be in the prescribed range smaller than the conventional relative to the effective capacity of a positive electrode active substance layer of a positive electrode sheet. **SOLUTION:** A negative electrode sheet 1 having a negative electrode active substance layer 11 and a positive electrode sheet 2 having a positive electrode active substance layer 22 are laminated through a separator 3 in which the nonaqueous liquid electrolyte is filled, and sealed in a housing body 4 to constitute a battery. When the effective capacity of the negative electrode active substance layer 11 is excessive relative to that of the positive electrode active substance layer 22, the weight and thickness of the battery is increased. While the it is excessively small, possibility of generation of dendrite is increased. Thus, the effective capacity of the negative electrode active substance layer 11 is 80-120, more preferably, 100-110 relative to the effective capacity of the positive electrode active substance layer 11. The battery more excellent in space factor, weight and safety than conventional ones can be provided.

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

CLAIMS JPH10172608A

1.

¹³ A negative electrode sheet having a negative electrode active material layer made of graphite and a positive electrode sheet are laminated with an electrolyte layer interposed therebetween. A sheet-shaped lithium secondary battery having a capacity of 80-120.

¹⁷ 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとがその間に電解質の層を介在した状態にて積層されており、且つ正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は80～120であることを特徴とするシート状リチウム二次電池。

2.

²⁵ The sheet-like lithium secondary battery according to claim 1, wherein the effective capacity of the negative electrode active material layer is 100-110 with respect to the effective capacity of 100 of the positive electrode active material layer.

²⁹ 正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は100～110である請求項1記載のシート状リチウム二次電池。

3.

³⁶ The sheet-like lithium secondary battery according to claim 1, wherein the electrolyte is a non-aqueous liquid electrolyte.

39 電解質が非水系の液体電解質である請求項 1 または 2 記載のシート状リチウム二次電池。

4.

45 The sheet-like lithium secondary battery according to any one of claims 1 to 3, wherein the positive electrode active material layer comprises a lithium-containing transition metal oxide.

48 正極活物質層がリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のシート状リチウム二次電池。

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION JPH10172608A

[0001]

¹³ TECHNICAL FIELD The present invention relates to a lithium secondary battery, and more particularly to a sheet-like lithium secondary battery.

¹⁶ 【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関し、特にシート状のリチウム二次電池に関する。

[0002]

²³ 2. Description of the Related Art Lithium secondary batteries having a large discharge capacity are attracting attention as batteries for electronic devices such as portable telephones and personal computers.

²⁷ 【従来の技術】 携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として放電容量の大きいリチウム二次電池が脚光を浴びている。

³¹ Conventionally, three-dimensional batteries, such as columnar and box-shaped batteries, have mainly been used as lithium secondary batteries. Recently, however, interest in sheet-shaped lithium secondary batteries has increased because of their small discharge capacity compared to three-dimensional batteries, but their space factor and light weight. A sheet-like lithium secondary battery basically has a structure in which positive and negative electrode sheets are sealed with an appropriate exterior sheet without being wound with an electrolyte interposed therebetween. As for the electrolyte, solid and liquid electrolytes have been proposed, as in the

case of the three-dimensional battery. The liquid electrolyte is used in a state in which the separator is impregnated with it, as in the case of the three-dimensional battery.

- 41 このリチウム二次電池として、従来は主として円柱状や箱型など、立体型電池が主流をなしてきた。しかし近時、立体型電池と比較して放電容量が小さいがスペースファクター並びに軽量の点から、シート状のリチウム二次電池にも関心が高まっている。シート状リチウム二次電池は、基本的には、正負両極シートの間に電解質を介在させた状態にて巻回されることなく適当な外装シートにて封止した構造を有する。電解質については、立体型電池と同様に、固体のものと液体のものとの提案されている。液体電解質は、立体型電池の場合と同様に、これをセパレータに含浸した状態で使用される。

[0003]

- 53 By the way, in recent years, the demand for further reduction in weight and thickness of sheet-like lithium secondary batteries has been increasing, but conventional products are practically unimproved in these respects.
-

- 57 ところで、最近におけるシート状リチウム二次電池の一層の軽量化や薄化の要求は益々強くなっているにも拘らず、従来品はそれらの点において實際上未改良の状態にある。

- 61 The reason for this will be explained below.
-

- 63 以下、その理由について説明する。

[0004]

- 69 In a three-dimensional lithium secondary battery such as a cylindrical or box-shaped battery, a negative electrode sheet and a positive electrode sheet are housed in an outer container in a state in which an electrolyte layer is interposed therebetween and the sheet is rolled many times. there is
-

- 74 円柱状や箱型などの立体型のリチウム二次電池においては、負極シートと正極シートとがその間に電解質層を介在して、且つ多数回ロール巻きされた状態にて外装容器内に収容されている。

- 79 Due to the multi-roll winding structure, the inside of the battery has poor heat dissipation.

Therefore, if an abnormal accident occurs inside the battery for some reason and an overcurrent flows, this causes local overheating, which in turn causes overheating. There is a danger that it will propagate cumulatively and cause the battery to catch fire. In particular, if the effective capacity of the negative electrode active material layer is too small with respect to the effective capacity of the positive electrode active material layer, the risk of explosion tends to increase. For example, in the Technical Report of the Institute of Electrical Communication, PE94-57, CPM94-100 (1995-01), which reported a battery ignition test by a nail penetration test, in a lithium secondary battery having a negative electrode active material layer made of graphite, It has been pointed out that it is necessary to set the effective capacity of the negative electrode active material layer to at least 170 with respect to that of the positive electrode active material layer of 100 in order to prevent dangers such as ignition.

92 かかる多数回ロール巻きの構造の故に電池の内部は放熱性が悪く、このために電池内部で何等かの理由で異常事故が生じて過電流が流れると、それによる局所的な過熱が生じ、ついでそれが累積伝播して電池が発火する危険がある。特に、正極活物質層の実効容量に対して負極活物質層のそれが過少であると、爆発の危険が増大する傾向がある。例えば、釘貫通実験による電池の発火試験を報じた電気通信学会技報、P E 9 4 - 5 7、C P M 9 4 - 1 0 0 (1 9 9 5 - 0 1) には、黒鉛からなる負極活物質層を有するリチウム二次電池においては、発火などの危険防止のために該負極活物質層の実効容量を正極活物質層のそれ100に対して少なくとも170とすることの必要性が指摘されている。

[0005]

105 The effective capacity ratio in such a three-dimensional lithium secondary battery has also been adopted in conventional sheet-like lithium secondary batteries.

108 かかる立体型のリチウム二次電池における実効容量比が、従来のシート状リチウム二次電池にも採用されてきた。

112 As will be described later, the effective capacity of the negative electrode active material layer is proportional to the amount of the negative electrode active material used to form the layer, so an increase in the negative electrode active material layer leads to increased weight and thickness of the negative electrode active material layer and thus the battery itself. ing.

117 負極活物質層の実効容量は、後記する通り、該層を形成する負極活物質の使用量に比例するので、その増大は負極活物質層の、ひいては電池自体の高重量、高厚さに繋がっている。

[0006]

124 By the way, when the inventors of the present invention conducted nail penetration experiments and other local destruction experiments on sheet-like lithium secondary batteries having negative electrode active material layers made of graphite with various effective capacities, unexpectedly, the negative electrode active material layers However, even in the case of a considerably low effective capacity, no substantial temperature rise was observed not only in other parts of the battery, but also in local breakdown parts, and it was found to be extremely safe.

132 ところで、本発明者らは実効容量が種々の黒鉛からなる負極活物質層を有するシート状リチウム二次電池について釘貫通実験やその他の局所破壊実験を行ったところ、予想外にも負極活物質層がかなり低実効容量の場合でも、電池の他所は勿論のこと局所破壊箇所すら実質的な温度上昇は見られず頗る安全であることが判明した。

138 The reason for this safety is that sheet-like lithium secondary batteries are generally thin and have excellent heat dissipation properties, so even if local overheating occurs inside the battery, it will cool down within a very short period of time.

142 かく安全なる理由は、シート状リチウム二次電池が一般的に薄くて放熱性が極めて良好なために、電池内部で局部的な過熱が生じても極く短時間内に冷却するからである。

[0007]

149 SUMMARY OF THE INVENTION The present invention has been completed based on the above-mentioned new findings, and an object of the present invention is to provide a seat that is safe and further improved in terms of space factor and light weight. It is an object of the present invention to provide a lithium secondary battery having a shape.

154 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の新知見に基づいて完成したものであって、本発明の課題は、安全であり、しかもスペースファクター並びに軽量の点において一層改善されたシート状のリチウム二次電池を提供することにある。

[0008]

162 The present invention has the following features.

(1)

170 A negative electrode sheet having a negative electrode active material layer made of graphite and a positive electrode sheet are laminated with an electrolyte layer interposed therebetween. A sheet-shaped lithium secondary battery having a capacity of 80-120.

174 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとがその間に電解質の層を介在した状態にて積層されており、且つ正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は80～120であることを特徴とするシート状リチウム二次電池。

(2)

182 The sheet-like lithium secondary battery according to (1) above, wherein the effective capacity of the negative electrode active material layer is 100 to 110 with respect to the effective capacity of 100 of the positive electrode active material layer.

186 正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は100～110である上記(1)記載のシート状リチウム二次電池。

(3)

193 The sheet-like lithium secondary battery according to (1) or (2) above, wherein the electrolyte is a non-aqueous liquid electrolyte.

196 電解質が非水系の液体電解質である上記(1)または(2)記載のシート状リチウム二次電池。

(4)

202 The sheet-like lithium secondary battery according to any one of the above (1) to (3), wherein the positive electrode active material layer comprises a lithium-containing transition metal oxide.

206 正極活物質層がリチウム含有遷移金属酸化物からなる上記(1)～(3)のいずれかに記載のシート状リチウム二次電池。

[0009]

213 [Function] It is not necessary to increase the effective capacity of the negative electrode active material layer with respect to the effective capacity of the positive electrode active material layer as in the conventional case.

217 【作用】正極活物質層の実効容量に対して負極活物質層のそれを従来のように大きくする必要がなく、例えば正極活物質層と等量とすることも可能である。

221 Therefore, the weight and thickness of the sheet-like lithium secondary battery can be reduced by the amount that can reduce the amount of the negative electrode active material layer.

225 よって負極活物質層の量を少なくし得る分量だけシート状リチウム二次電池の重量や厚みを小さくすることができる。

[0010]

232 BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION In the present invention, the positive electrode active material, positive and negative current collectors, solid and liquid electrolytes, and separators required when liquid electrolytes are used are all lithium secondary batteries or lithium ion batteries. It may be one conventionally known in the field of secondary batteries.

238 【発明の実施の形態】本発明において、正極活物質、正負の各集電体、固体や液体の電解質、および液体電解質を用いる場合に必要なセパレータなどは、いずれもリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池の分野で従来から知られているものであってよい。

[0011]

246 Only graphite is used as the negative electrode active material, and this may be conventionally known in the field of lithium secondary batteries or lithium ion secondary

batteries.

250 負極活物質のみ黒鉛からなるものが採用されるが、これとてリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池の分野で従来から知られているものであってよい。

254 Preferable examples of graphite include various natural graphites and artificial graphites such as fibrous graphite, flake graphite, and spherical graphite. They include polyethylene, ethylene-propylene-diene based polymers, and the like.

258 黒鉛の好ましい例を挙げると、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類であり、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどである。

263 The amount of the negative electrode active material used is about 80 to 96 parts by weight per 100 parts by weight of the total amount of the negative electrode active material and the binder.

267 負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量 100 重量部あたり 80～96 重量部程度である。

[0012]

274 Preferred examples of the positive electrode active material include those having a potential difference of at least 1 V with respect to the negative electrode, such as V_2O_5 , MnO_2 , $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$, $LiNiO_2$, and Li-Co-P system composite oxides. substances ($LiCo_{0.5}P_{0.5}O_2$, $LiCo_{0.4}P_{0.6}O_2$, $LiCo_{0.6}P_{0.4}O_2$, $LiCo_{0.3}Ni_{0.3}P_{0.4}O_2$, $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}P_{0.6}O_2$, etc.), Lithium-containing transition metal oxides such as TiS_2 , MoS_2 and MoO_3 .

281 正極活物質として好ましい例を挙げると、負極との電位差が少なくとも 1 V であるもの、例えば V_2O_5 、 MnO_2 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、Li-Co-P 系複合酸化物 ($LiCo_{0.5}P_{0.5}O_2$ 、 $LiCo_{0.4}P_{0.6}O_2$ 、 $LiCo_{0.6}P_{0.4}O_2$ 、 $LiCo_{0.3}Ni_{0.3}P_{0.4}O_2$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}P_{0.6}O_2$ など)、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などのリチウム含有遷移金属酸化物である。

288 Among these, Li-Co-P-based composite oxides are particularly preferable because they can particularly increase the electromotive force and charge/discharge voltage of the secondary

battery.

292 これらのうちでも、二次電池の起電力や充放電電圧を特に高くすることができる
L i - C o - P系複合酸化物が特に好ましい。

296 Examples of binders include polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene-based polymers.

299 結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどである。

303 As the conductive agent, various types of conductive graphite, conductive carbon black, and the like may be used. The amount of the positive electrode active material used is about 80 to 95 parts by weight per 100 parts by weight of the total amount of the positive electrode active material, the binder, and the conductive agent, and the amount of the binder used is 1 part per 100 parts by weight of the positive electrode active material. 10 parts by weight, and the amount of the conductive agent used is about 3 to 15 parts by weight per 100 parts by weight of the positive electrode active material.

311 導電剤としては、各種の導電性黒鉛や導電性カーボンブラックなどでよい。正極活物質の使用量は、正極活物質、結着剤、および導電剤の合計量 100 重量部あたり 80～95 重量部程度であり、結着剤の使用量は正極活物質 100 重量部あたり 1～10 重量部程度であり、また導電剤の使用量は正極活物質 100 重量部あたり 3～15 重量部程度である。

[0013]

320 As the negative electrode current collector, a foil or perforated foil having a thickness of about 5 to 100 μm , particularly about 8 to 50 μm , made of a conductive metal such as copper, nickel, silver, or SUS, or a foil or a perforated foil having a thickness of about 20 to 300 μm , particularly 25 to 50 μm , is used. Expanded metal having a thickness of about 100 μm is preferable.

326 負極集電体としては、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属の、厚さ 5～100 μm 程度、特に 8～50 μm 程度の箔や穴あき箔、厚さ 20～300 μm 程度、特に 25～100 μm 程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

331 As the positive electrode current collector, a conductive metal such as aluminum, an

aluminum alloy, or titanium may be used. A degree of expanded metal or the like is preferred.

- 335 正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属の、厚さ 10～100 μm 程度、特に 15～50 μm 程度の箔や穴あき箔、厚さ 25～300 μm 程度、特に 30～150 μm 程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

[0014]

- 343 The negative electrode sheet is formed by applying a mixed composition of a negative electrode active material and a binder on one or both sides of a negative electrode current collector, drying the mixture sufficiently, and rolling it to a thickness of about 20 to 500 μm , particularly 50 to 200 μm . Examples include those having a negative electrode active material layer of about the same.
-

- 349 負極シートは、負極集電体の片面または両面に負極活物質と結着剤との混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成した厚さ 20～500 μm 程度、特に 50～200 μm 程度の負極活物質層を有するものが例示される。

- 354 On the other hand, the positive electrode sheet is formed by coating a mixed composition of a positive electrode active material and a binder on one or both sides of a positive electrode current collector, drying the composition sufficiently, and rolling the positive electrode sheet to a thickness of 20 to 500 μm . Examples include those having a positive electrode active material layer with a thickness of about 50 to 200 μm , particularly about 50 to 200 μm .
-

- 360 一方、正極シートは、正極集電体の片面または両面に正極活物質と結着剤との混合組成物を塗布し、十分に乾燥して形成、圧延して形成した厚さが、20～500 μm 程度、特に 50～200 μm 程度の正極活物質層を有するものが例示される。

[0015]

- 368 Solid electrolytes include one or a mixture of two or more of organic polymers such as polyethylene oxide, modified polyethylene oxide, polyacrylonitrile, polyphosphazene, acrylic resin, polymethylsiloxane, polyvinyl compound, polyvinylidene fluoride, and various rubbers. Alternatively, a gel-like substance composed of one or a mixture of two or more of the organic polymers and a non-aqueous liquid electrolyte, which will be described later, is exemplified.

375 固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、変性ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフォスファゼン、アクリル樹脂、ポリメチルシロキサン、ポリビニル化合物、ポリビニリデンフルオリド、および各種ゴムなどの有機高分子の一種または二種以上の混合物、あるいは該有機高分子の一種または二種以上の混合物と後記する非水系の液体電解質とからなるゲル状物などが例示される。

382 As the non-aqueous liquid electrolyte, an electrolytic solution obtained by dissolving a salt in an organic solvent can be used. Examples of the salts include LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and the like, and one or a mixture of two or more thereof is used. Organic solvents include ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylmethyl carbonate, dimethyl sulfoxide, sulfolane, γ -butyrolactone, 1,2-dimethoxyethane, N,N-dimethylformamide, tetrahydrofuran, 1,3-Dioxolane, 2-methyltetrahydrofuran, diethyl ether and the like are exemplified, and one or a mixture of two or more thereof is used. The appropriate concentration of the salt in the electrolytic solution is about 0.1 to 3 mol/liter.

392 非水系の液体電解質としては、塩類を有機溶媒に溶解させた電解液が使用できる。該塩類としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。また電解液中における上記塩類の濃度は、0.1～3モル／リットル程度が適当である。

[0016]

406 In the present invention, the effective capacity (mAh) of each positive and negative active material layer is given by the following formula (1).

409 本発明において、正負の各活物質層の実効容量 (mAh) は、下式 (1) にて与えられる。

412 Effective capacity = $C \times W$ (1) where C is the unit capacity (mAh/g) per 1 g of active material present in each of the positive and negative active material layers, and W is the total capacity of the active material in the active material layer. Weight (g). Since the unit capacity and effective capacity of each positive and negative active material layer differ depending on the

active material of the counter electrode and the type of electrolyte used, in the present invention, the effective capacity is a value measured by the following method. [Measurement method of effective capacity] According to the three-electrode method described in Akira Fujishima et al., "Electrochemical measurement method (top), P6, Gihodo Publishing, 1991 (Tokyo)", metallic lithium was used as a counter electrode and a reference electrode. Measure using When a solid electrolyte is used as the electrolyte, a sheet having a thickness equal to the interval between the positive and negative electrode sheets is hermetically interposed. The gap between the positive and negative electrode sheets is maintained in a state in which the liquid electrolyte is airtightly impregnated.

426 実効容量 = $C \times W$ (1) ここに、 C は正負の各活物質層中に存在する活物質 1 g あたりの単位容量 (mA h / g) であり、 W は活物質層中の合計活物質の重量 (g) である。正負の各活物質層の単位容量や実効容量は、対抗電極の活物質並びに使用する電解質の種類によって異なるので、本発明においては実効容量は、下記の方法で測定された値とする。〔実効容量の測定方法〕藤島 昭ら著の「電気化学測定法 (上)、P 6、技報堂出版、1991 年 (東京)」に記載の三電極方式に準拠し、対電極および参考電極として金属リチウムを用いて測定する。電解質として固体電解質を使用する場合には、上記正負極シート間の間隔に等しい厚さのシートを気密に介在させ、一方、液体電解質を用いる場合には、任意の材料からなるセパレータシート内に該液体電解質が気密に含浸された状態にて上記の正負極シート間の間隔を保持するようにする。

[0017]

441 If the effective capacity of the negative electrode active material layer is too large relative to the effective capacity of the positive electrode active material layer, the object of the present invention cannot be achieved.

445 正極活物質層の実効容量に対する負極活物質層の実効容量が過大であると、本発明の課題が達成されず、一方、過少であるとデンドライトが発生する可能性が増大する。

449 Therefore, the effective capacity of the negative electrode active material layer is set to 80 to 120, preferably 100 to 110, with respect to 100 of the effective capacity of the positive electrode active material layer.

453 したがって負極活物質層の実効容量は、正極活物質層の実効容量 100 に対して 80 ~ 120、好ましくは 100 ~ 110 とする。

[0018]

460 BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION The present invention will now be described in more detail with reference to the drawings.

463 【実施例】 以下、本発明を図例を用いて一層詳細に説明する。

466 FIG. 1 is a top view of an embodiment of the invention, and FIG. 2 is a cross-sectional view taken along line X--X in FIG. 1 and 2, 1 is a negative electrode sheet, 11 is a negative electrode current collector, 12 is a negative electrode active material layer, 2 is a positive electrode sheet, 21 is a positive electrode current collector, 22 is a positive electrode active material layer, and 3 is a negative electrode sheet 1. and the positive electrode sheet 2, 4 is an exterior body composed of two exterior sheets 42 and 43, 41 is a sealing portion of the exterior body 4, 5 is a negative electrode terminal, and 6 is a positive electrode terminal. The separator 3 and the exterior body 4 are airtightly filled with a non-aqueous liquid electrolyte.

475 図1は本発明の実施例の上面図であり、図2は図1におけるX-X線に沿った断面図である。図1、図2において、1は負極シート、11は負極集電体、12は負極活物質層、2は正極シート、21は正極集電体、22は正極活物質層、3は負極シート1と正極シート2との間に介在されたセパレータ、4は2枚の外装シート42、43からなる外装体、41は外装体4の封止部、5は負極ターミナル、6は正極ターミナルである。セパレータ3および外装体4内には、非水系の液体電解質が気密に充填されている。

[0019]

486 The exterior sheets 42 and 43 are preferably those that are impermeable to gas and water, for example, composite sheets having a thermoplastic resin laminate layer such as polyester or polypropylene on both sides of a metal foil such as copper or aluminum. The contents can be heat-sealed using the plastic resin laminate layer.

491 外装シート42、43としては、気体および水に対して非透過性のもの、例えば銅、アルミニウムなどの金属箔の両面にポリエステルやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂ラミネート層を有する複合シートが好ましく、該熱可塑性樹脂ラミネート層を利用して内容物を熱融着封止することができる。

[0020]

500 The entire edge of the cathode active material layer 22 does not protrude beyond the edge of the anode active material layer 12, as shown, but in the embodiment of FIG. 22, the effective capacities of the positive and negative active material layers measured by the method described above are within the range described above.

505 正極活物質層 22 の全端縁は、図示する通り、負極活物質層 12 の端縁より外に出ておらず、しかして図 1 の実施例においては負極活物質層 12 は正極活物質層 22 よりも広面積を有するが、前記した方法で測定した正負の各活物質層の実効容量は前記した範囲内にある。

510 In the present invention, it is not always necessary to prevent the entire edge of the positive electrode active material layer 22 from protruding beyond the edge of the negative electrode active material layer 12, but it is preferable from the viewpoint of preventing the generation of dendrites.

515 なお本発明において、正極活物質層 22 の全端縁が、負極活物質層 12 の端縁より外に出ないようにすることは必ずしも必要ではないが、デンドライト発生防止の点から好ましい。

519 In that case, the difference between the edges of the positive and negative electrode active material layers is preferably at least about 0.5 mm, particularly about 0.5 to 5 mm. The distance between the negative electrode active material layer 12 and the positive electrode active material layer 22 is about the same as the distance in a normal three-dimensional lithium secondary battery, for example 10 to 100 μ m.

525 その場合、正負極活物質層の端縁間の差は、少なくとも 0.5 mm 程度、特に 0.5 ～ 5 mm 程度とすることが好ましい。負極活物質層 12 と正極活物質層 22 との間隔は、通常の立体状リチウム二次電池における間隔と同程度、例えば 10 ～ 100 μ m である。

[0021]

533 The embodiment shown in FIGS. 1 and 2 can be manufactured by the method example shown below.

536 図 1、2 に示す実施例は、つぎに示す方法例により製造することができる。

539 An assembly obtained by laminating the negative electrode sheet 1 to which the negative electrode terminal 5 is welded, the separator 3, and the positive electrode sheet 2 to which the positive electrode terminal 6 is welded is placed between the two outer sheets 42 and 43,

and the outer sheets 42 and 43 are separated. An envelope-shaped exterior body 4 is obtained in which three sides are sealed by heat-sealing and only one side is left unsealed. Then, the exterior body 4 is filled with a non-aqueous liquid electrolyte under reduced pressure, and the remaining one side of the exterior body 4 is sealed by heat sealing while maintaining the decompressed state to obtain a sheet-like lithium secondary battery.

548 負極ターミナル 5 を溶接した負極シート 1、セパレータ 3、および正極ターミナル 6 を溶接した正極シート 2 を重ねて得たアセンブリを 2 枚の外装シート 4 2、4 3 の間に設置し、外装シート 4 2、4 3 の 3 方を熱融着にて封止して一方だけ未封止のままとした封筒状の外装体 4 を得る。ついで減圧下において外装体 4 内に非水系の液体電解質を充満し、減圧状態を保持したままで外装体 4 の残る一方を熱融着にて封止してシート状リチウム二次電池を得る。

[0022]

558 In the present invention, two sheets of a negative electrode sheet and a positive electrode sheet may be simply stacked as shown in FIG. A long negative electrode sheet having negative electrode active material layers on both sides may be folded two or more times, and the positive electrode sheet may be inserted between each folded layer.

563 本発明においては、負極シートと正極シートとの二シートを図 2 に示すように単純に重ねるだけでもよいが、シート状リチウム二次電池の単位面積あたりの電池の容量を大きくするために、例えば両面に負極活物質層を有する 1 枚の長尺の負極シートを 2 回以上折り畳み、その各折り畳み層間に正極シートを挿入設置させるもよい。

569 At that time, as the positive electrode sheet, one having positive electrode active material layers on both sides of a positive electrode current collector is used. Moreover, when the electrolyte is liquid, both sides of the positive electrode sheet are placed with separators interposed therebetween.

574 その際、該正極シートとしては、正極集電体の両面に正極活物質層を有するものが用いられる。また電解質が液体の場合、正極シートはその両面ともセパレータを介して設置されることになる。

[0023]

582 A 60 μ m thick negative electrode active material layer made of a composition of 90 parts by weight of fibrous graphite and 10 parts by weight of polyvinylidene fluoride was formed on

the entire surface of one side of a copper foil having a length of 30 cm, a width of 4.1 cm and a thickness of 14 μ m. 90 parts by weight of LiCoO₂ and 7 parts by weight of conductive graphite on both sides of a negative electrode sheet, a polypropylene separator having a length and width greater than the negative electrode sheet, and an aluminum foil having a length of 14 cm, a width of 3.9 cm and a thickness of 20 μ m. and 3 parts by weight of polyvinylidene fluoride, respectively.

591 長さ30 cm、幅4.1 cm、厚さ14 μ mの銅箔の片面の全面に、繊維状黒鉛90重量部とポリビニリデンフルオリド10重量部との組成物からなる厚さ60 μ mの負極活物質層を有する負極シート、該負極シート以上の長さと同幅とを有するポリプロピレン製のセパレータ、並びに長さ14 cm、幅3.9 cm、厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面全面にLiCoO₂ 90重量部、導電性黒鉛7重量部、ポリビニリデンフルオリド3重量部との組成物からなる厚さ73 μ mの正極活物質層を有する正極シートをそれぞれ用意した。

599 An envelope-shaped package was also prepared by heat-sealing two composite sheets each having a polyester laminate layer on one side of a 10 μ m thick aluminum foil and a polypropylene laminate layer on the other side. The effective capacities of the negative electrode active material layer and the positive electrode active material layer measured by the above method were 260 mAh and 250 mAh, respectively, and the ratio was 1.04:1. Then, the negative electrode sheet and the separator were stacked and folded in half at the center with the separator on the inside, and the positive electrode sheet was inserted between the folded layers. The thus-obtained assembly was placed in the outer casing, and a non-aqueous liquid electrolyte having a composition in which 1 mol of LiPF₆ was dissolved in 1 liter of a mixed solvent of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate (volume ratio) of 1:1 was added. After impregnation, the pressure was reduced to 50 mmHg or less, and while the pressure was maintained, the remaining one of the exterior bodies was sealed by heat sealing to obtain a sheet-like lithium secondary battery of Example.

613 また厚さ10 μ mのアルミニウム箔の一面にポリエステルラミネート層を、他面にポリプロピレンラミネート層を有する複合シートの2枚の3方を熱融着して封筒状とした外装体をも用意した。なお、前記の方法で測定した負極活物質層および正極活物質層の実効容量は、それぞれ260 mAh、250 mAhであり、その比は1.04:1であった。ついで上記の負極シートとセパレータとを重ね、且つ該セパレータを内側としてその中央で二つ折りし、正極シートをその二つ折りの層間に挿入設置した。かくして得たアセンブリを上記の外装体中に装填し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの1:1（容量比）混合溶媒1リットルあたりに1モルのLiPF₆を溶解した組成の非水系の液体電解質を含浸し、50 mmHg以下に減圧下し、この減圧状態を保持したままで外装体の残る一方を熱融着にて封止して実施例のシート状リチウム二次電池を得た。

[0024]

628 The only difference from the above example is that the thickness of the negative electrode active material layer in the negative electrode sheet used was 200 μm (the effective capacity ratio between the negative electrode active material layer and the positive electrode active material layer was 2.5:1). A sheet-like lithium secondary battery of Example was obtained.

633 上記の実施例とは、使用した負極シートにおける負極活物質層の厚みを200 μm （負極活物質層と正極活物質層との実効容量比は、2.5 : 1）としたことのみが異なる比較例のシート状リチウム二次電池を得た。

[0025]

641 The features of the sheet-shaped lithium secondary batteries of the above Examples and Comparative Examples are as follows.

644 上記の実施例および比較例のシート状リチウム二次電池の特長は、つぎの通りである。

647 [Initial Discharge Capacity] Example: 250 mAh, Comparative Example: 250 mAh.

649 〔初期放電容量〕 実施例：250 mAh、比較例：250 mAh。

652 [Battery Total Weight] Example: 11 g, Comparative Example: 15 g. [Battery Thickness] Example: 0.65 mm, Comparative Example: 0.85 mm. [Nail Penetration Test] Example: No ignition, Comparative Example: No ignition.

656 〔電池総重量〕 実施例：11 g、比較例：15 g。〔電池厚み〕 実施例：0.65 mm、比較例：0.85 mm。〔釘貫通試験〕 実施例：発火なし、比較例：発火なし。

[0026]

663 INDUSTRIAL APPLICABILITY The sheet-shaped lithium secondary battery of the present invention is superior to conventional products in terms of space factor and light weight, and is highly safe. preferred.

667 【発明の効果】 本発明のシート状リチウム二次電池は、従来品以上にスペースファクター、軽

量の点で優れ、しかも安全性が高いので、携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として好適である。

[0027]

675 Brief description of the drawing

677 図面の簡単な説明

[0028]

683 1 is a top view of an embodiment of the present invention; FIG.

685 図 1 本発明の実施例の上面図である。

[0029]

691 < Drawing 2 >It is the cross section diagram of the XX section in drawing 1.

693 図 2 図 1 における X－X 部の断面図である。

[0030]

699 Code explanation

701 符号の説明

[0031]

707 1 Negative Electrode Sheet 12 Negative Electrode Active Material Layer 2 Positive Electrode Sheet 22 Positive Electrode Active Material Layer 3 Separator 4 Exterior Body 5 Negative Electrode Terminal 6 Positive Electrode Terminal

711 1 負極シート 1 2 負極活物質層 2 正極シート 2 2 正極活物質層 3 セパレータ 4 外装体 5 負
極ターミナル 6 正極ターミナル

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平10-172608

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

(51)Int.Cl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
				D
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 40 L (全 5 数)

(21)出願番号	特願平8-325488	(71)出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22)出願日	平成8年(1996)12月5日	(72)発明者	井尻 康夫 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	厨子 敏博 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線工業株式会社伊丹製作所内
		(74)代理人	弁理士 高島 一

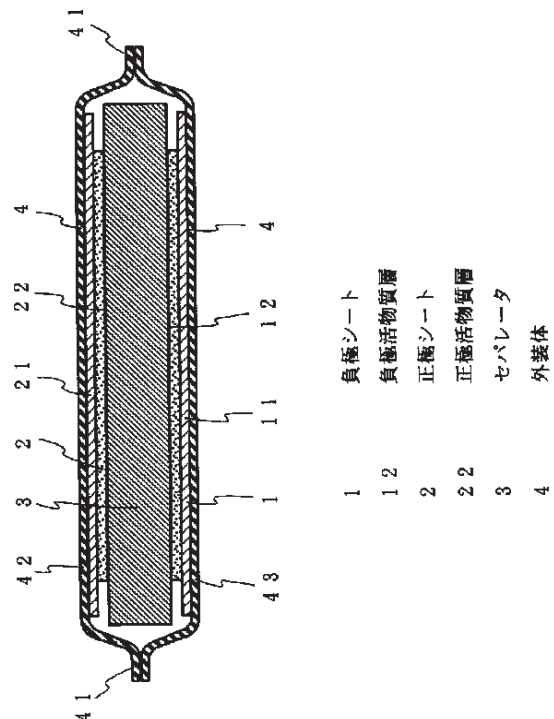
(54)【発明の名称】 シート状リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全であり、しかもスペースファクター並びに軽量の点において一層改善されたシート状のリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとを用い、正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層のそれは80～120であることを特徴とする。

【効果】 従来品以上にスペースファクター、軽量の点で優れ、しかも安全性が高いので、携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとがその間に電解質の層を介在した状態にて積層されており、且つ正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は80～120であることを特徴とするシート状リチウム二次電池。

【請求項2】 正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は100～110である請求項1記載のシート状リチウム二次電池。

【請求項3】 電解質が非水系の液体電解質である請求項1または2記載のシート状リチウム二次電池。

【請求項4】 正極活物質層がリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1～3のいずれかに記載のシート状リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、特にシート状のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として放電容量の大きいリチウム二次電池が脚光を浴びている。このリチウム二次電池として、従来は主として円柱状や箱型など、立体型電池が主流をなしてきた。しかし近時、立体型電池と比較して放電容量が小さいがスペースファクター並びに軽量の点から、シート状のリチウム二次電池にも関心が高まっている。シート状リチウム二次電池は、基本的には、正負両極シートとの間に電解質を介在させた状態にて巻回されることなく適当な外装シートにて封止した構造を有する。電解質については、立体型電池と同様に、固体のものと液体のものとの提案されている。液体電解質は、立体型電池の場合と同様に、これをセパレータに含浸した状態で使用される。

【0003】ところで、最近におけるシート状リチウム二次電池の一層の軽量化や薄化の要求は益々強くなっているにも拘らず、従来品はそれらの点において實際上未改良の状態にある。以下、その理由について説明する。

【0004】円柱状や箱型などの立体型のリチウム二次電池においては、負極シートと正極シートとがその間に電解質層を介在して、且つ多数回ロール巻きされた状態にて外装容器内に収容されている。かかる多数回ロール巻きの構造の故に電池の内部は放熱性が悪く、このために電池内部で何等かの理由で異常事故が生じて過電流が流れると、それによる局所的な過熱が生じ、ついではそれが累積伝播して電池が発火する危険がある。特に、正極活物質層の実効容量に対して負極活物質層のそれが過少であると、爆発の危険が増大する傾向がある。例えば、釘貫通実験による電池の発火試験を報じた電気通信学会技報、PE94-57、CPM94-100(1995-01)には、黒鉛からなる負極活物質層を有するリチ

ウム二次電池においては、発火などの危険防止のために該負極活物質層の実効容量を正極活物質層のそれ100に対して少なくとも170とすることの必要性が指摘されている。

【0005】かかる立体型のリチウム二次電池における実効容量比が、従来のシート状リチウム二次電池にも採用されてきた。負極活物質層の実効容量は、後記する通り、該層を形成する負極活物質の使用量に比例するので、その増大は負極活物質層の、ひいては電池自体の高重量、高厚さに繋がっている。

【0006】ところで、本発明者らは実効容量が種々の黒鉛からなる負極活物質層を有するシート状リチウム二次電池について釘貫通実験やその他の局所破壊実験を行ったところ、予想外にも負極活物質層がかなり低実効容量の場合でも、電池の他所は勿論のこと局所破壊箇所すら実質的な温度上昇は見られず頗る安全であることが判明した。かく安全なる理由は、シート状リチウム二次電池が一般的に薄くて放熱性が極めて良好なために、電池内部で局所的な過熱が生じても極く短時間内に冷却するからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の新知見に基づいて完成したものであって、本発明の課題は、安全であり、しかもスペースファクター並びに軽量の点において一層改善されたシート状のリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、つぎの特徴を有する。

(1) 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとがその間に電解質の層を介在した状態にて積層されており、且つ正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は80～120であることを特徴とするシート状リチウム二次電池。

(2) 正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は100～110である上記(1)記載のシート状リチウム二次電池。

(3) 電解質が非水系の液体電解質である上記(1)または(2)記載のシート状リチウム二次電池。

(4) 正極活物質層がリチウム含有遷移金属酸化物からなる上記(1)～(3)のいずれかに記載のシート状リチウム二次電池。

【0009】

【作用】正極活物質層の実効容量に対して負極活物質層のそれを従来のように大きくする必要がなく、例えば正極活物質層と等量とすることも可能である。よって負極活物質層の量を少なくし得る分量だけシート状リチウム二次電池の重量や厚みを小さくすることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、正極活物質、正

負の各集電体、固体や液体の電解質、および液体電解質を用いる場合に必要のセパレータなどは、いずれもリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池の分野で従来から知られているものであってよい。

【0011】負極活物質のみ黒鉛からなるものが採用されるが、これとてリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池の分野で従来から知られているものであってよい。黒鉛の好ましい例を挙げると、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類であり、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレンープロピレンージエン系ポリマーなどである。負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量100重量部あたり80～96重量部程度である。

【0012】正極活物質として好ましい例を挙げると、負極との電位差が少なくとも1Vであるもの、例えば V_2O_5 、 MnO_2 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li-Co-P$ 系複合酸化物($LiCo_{0.5}P_{0.5}O_2$ 、 $LiCo_{0.4}P_{0.6}O_2$ 、 $LiCo_{0.6}P_{0.4}O_2$ 、 $LiCo_{0.3}Ni_{0.3}P_{0.4}O_2$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}P_{0.6}O_2$ など)、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などのリチウム含有遷移金属酸化物である。これらのうちでも、二次電池の起電力や充放電電圧を特に高くすることができる $Li-Co-P$ 系複合酸化物が特に好ましい。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレンープロピレンージエン系ポリマーなどである。導電剤としては、各種の導電性黒鉛や導電性カーボンブラックなどでよい。正極活物質の使用量は、正極活物質、結着剤、および導電剤の合計量100重量部あたり80～95重量部程度であり、結着剤の使用量は正極活物質100重量部あたり1～10重量部程度であり、また導電剤の使用量は正極活物質100重量部あたり3～15重量部程度である。

【0013】負極集電体としては、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属の、厚さ5～100 μm 程度、特に8～50 μm 程度の箔や穴あき箔、厚さ20～300 μm 程度、特に25～100 μm 程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。正極集電体としては、アルミニ*

$$\text{実効容量} = C \times W$$

ここに、Cは正負の各活物質層中に存在する活物質1gあたりの単位容量(mAh/g)であり、Wは活物質層中の合計活物質の重量(g)である。正負の各活物質層の単位容量や実効容量は、対抗電極の活物質並びに使用する電解質の種類によって異なるので、本発明においては実効容量は、下記の方法で測定された値とする。

〔実効容量の測定方法〕藤島 昭著の「電気化学測定法(上)、P6、技報堂出版、1991年(東京)」に記載の三電極方式に準拠し、対電極および参考電極として金属リチウムを用いて測定する。電解質として固体電

*ウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属の、厚さ10～100 μm 程度、特に15～50 μm 程度の箔や穴あき箔、厚さ25～300 μm 程度、特に30～150 μm 程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

【0014】負極シートは、負極集電体の片面または両面に負極活物質と結着剤との混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成した厚さ20～500 μm 程度、特に50～200 μm 程度の負極活物質層を有するものが例示される。一方、正極シートは、正極集電体の片面または両面に正極活物質と結着剤との混合組成物を塗布し、十分に乾燥して形成、圧延して形成した厚さが、20～500 μm 程度、特に50～200 μm 程度の正極活物質層を有するものが例示される。

【0015】固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、変性ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフォスファゼン、アクリル樹脂、ポリメチルシロキサン、ポリビニル化合物、ポリビニリデンフルオリド、および各種ゴムなどの有機高分子の一種または二種以上の混合物、あるいは該有機高分子の一種または二種以上の混合物と後記する非水系の液体電解質とからなるゲル状物などが例示される。非水系の液体電解質としては、塩類を有機溶媒に溶解させた電解液が使用できる。該塩類としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ などが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。また電解液中における上記塩類の濃度は、0.1～3モル/リットル程度が適当である。

【0016】本発明において、正負の各活物質層の実効容量(mAh)は、下式(1)にて与えられる。

$$(1)$$

電解質を使用する場合には、上記正負極シート間の間隔に等しい厚さのシートを気密に介在させ、一方、液体電解質を用いる場合には、任意の材料からなるセパレータシート内に該液体電解質が気密に含浸された状態にて上記の正負極シート間の間隔を保持するようにする。

【0017】正極活物質層の実効容量に対する負極活物質層の実効容量が過大であると、本発明の課題が達成されず、一方、過少であるとデンドライトが発生する可能性が増大する。したがって負極活物質層の実効容量は、正極活物質層の実効容量100に対して80～120、

好ましくは100～110とする。

【0018】

【実施例】以下、本発明を図例を用いて一層詳細に説明する。図1は本発明の実施例の上面図であり、図2は図1におけるX-X線に沿った断面図である。図1、図2において、1は負極シート、11は負極集電体、12は負極活物質層、2は正極シート、21は正極集電体、22は正極活物質層、3は負極シート1と正極シート2との間に介在されたセパレータ、4は2枚の外装シート42、43からなる外装体、41は外装体4の封止部、5は負極ターミナル、6は正極ターミナルである。セパレータ3および外装体4内には、非水系の液体電解質が気密に充填されている。

【0019】外装シート42、43としては、気体および水に対して非透過性のもの、例えば銅、アルミニウムなどの金属箔の両面にポリエステルやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂ラミネート層を有する複合シートが好ましく、該熱可塑性樹脂ラミネート層を利用して内容物を熱融着封止することができる。

【0020】正極活物質層22の全端縁は、図示する通り、負極活物質層12の端縁より外に出ておらず、しかして図1の実施例においては負極活物質層12は正極活物質層22よりも広面積を有するが、前記した方法で測定した正負の各活物質層の実効容量は前記した範囲内にある。なお本発明において、正極活物質層22の全端縁が、負極活物質層12の端縁より外に出ないようにすることは必ずしも必要ではないが、デンドライト発生防止の点から好ましい。その場合、正負極活物質層の端縁間の差は、少なくとも0.5mm程度、特に0.5～5mm程度とすることが好ましい。負極活物質層12と正極活物質層22との間隔は、通常の立体状リチウム二次電池における間隔と同程度、例えば10～100μmである。

【0021】図1、2に示す実施例は、つぎに示す方法例により製造することができる。負極ターミナル5を溶接した負極シート1、セパレータ3、および正極ターミナル6を溶接した正極シート2を重ねて得たアセンブリを2枚の外装シート42、43の間に設置し、外装シート42、43の3方を熱融着にて封止して一方だけ未封止のままとした封筒状の外装体4を得る。ついで減圧下において外装体4内に非水系の液体電解質を充填し、減圧状態を保持したままで外装体4の残る一方を熱融着にて封止してシート状リチウム二次電池を得る。

【0022】本発明においては、負極シートと正極シートとの二シートを図2に示すように単純に重ねるだけでもよいが、シート状リチウム二次電池の単位面積あたりの電池の容量を大きくするために、例えば両面に負極活物質層を有する1枚の長尺の負極シートを2回以上折り畳み、その各折り畳み層間に正極シートを挿入設置させるもよい。その際、該正極シートとしては、正極集電体*50

*の両面に正極活物質層を有するものが用いられる。また電解質が液体の場合、正極シートはその両面ともセパレータを介して設置されることになる。

【0023】長さ30cm、幅4.1cm、厚さ14μmの銅箔の片面の全面に、繊維状黒鉛90重量部とポリビニリデンフルオリド10重量部との組成物からなる厚さ60μmの負極活物質層を有する負極シート、該負極シート以上の長さおよび幅とを有するポリプロピレン製のセパレータ、並びに長さ14cm、幅3.9cm、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面全面にLiCoO₂90重量部、導電性黒鉛7重量部、ポリビニリデンフルオリド3重量部との組成物からなる厚さ73μmの正極活物質層を有する正極シートをそれぞれ用意した。また厚さ10μmのアルミニウム箔の一面にポリエステルラミネート層を、他面にポリプロピレンラミネート層を有する複合シートの2枚の3方を熱融着して封筒状とした外装体をも用意した。なお、前記の方法で測定した負極活物質層および正極活物質層の実効容量は、それぞれ260mAh、250mAhであり、その比は1.04:1であった。ついで上記の負極シートとセパレータとを重ね、且つ該セパレータを内側としてその中央で二つ折りし、正極シートをその二つ折りの層間に挿入設置した。かくして得たアセンブリを上記の外装体中に装填し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの1:1(容量比)混合溶媒1リットルあたりに1モルのLiPF₆を溶解した組成の非水系の液体電解質を含浸し、50mmHg以下に減圧下し、この減圧状態を保持したままで外装体の残る一方を熱融着にて封止して実施例のシート状リチウム二次電池を得た。

【0024】上記の実施例とは、使用した負極シートにおける負極活物質層の厚みを200μm(負極活物質層と正極活物質層との実効容量比は、2.5:1)としたことのみが異なる比較例のシート状リチウム二次電池を得た。

【0025】上記の実施例および比較例のシート状リチウム二次電池の特長は、つぎの通りである。

〔初期放電容量〕 実施例：250mAh、比較例：250mAh。

〔電池総重量〕 実施例：11g、比較例：15g。

〔電池厚み〕 実施例：0.65mm、比較例：0.85mm。

〔釘貫通試験〕 実施例：発火なし、比較例：発火なし。

【0026】

【発明の効果】本発明のシート状リチウム二次電池は、従来品以上にスペースファクター、軽量の点で優れ、しかも安全性が高いので、携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として好適である。

【図面の簡単な説明】

(5)

特開平10-172608

8

7

【図1】本発明の実施例の上面図である。

【図2】図1におけるX-X部の断面図である。

【符号の説明】

1 負極シート

1 2 負極活物質層

2 正極シート

* 2 2

正極活物質層

3

セパレータ

4

外装体

5

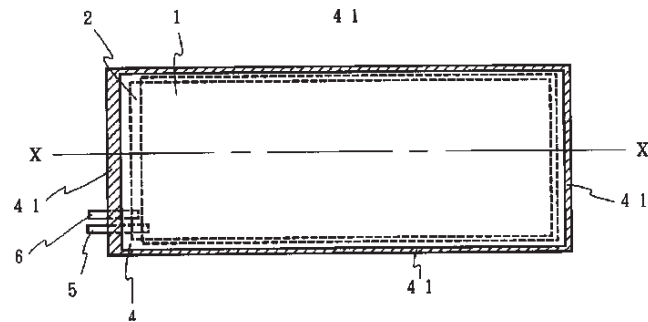
負極ターミナル

6

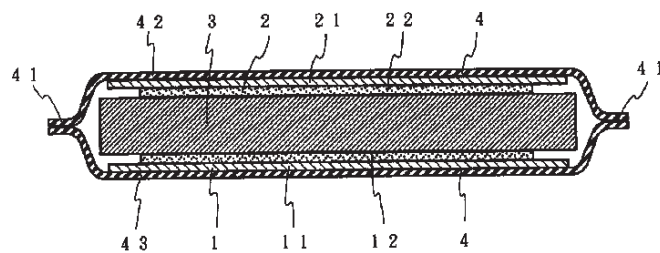
正極ターミナル

*

【図1】



【図2】



1 負極シート

1 2 負極活物質層

2 正極シート

2 2 正極活物質層

3 セパレータ

4 外装体