

(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2003-51340

(P2003-51340A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 7
4/58		4/58	5 H 0 2 9
4/64		4/64	A 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-238662(P2001-238662)	(71) 出願人	000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
(22) 出願日	平成13年8月7日 (2001.8.7)	(72) 発明者	原 賢二 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内
		(73) 発明者	鈴木 克典 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内
		(74) 代理人	100104721 弁理士 五十嵐 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池容量のバラツキが小さく長寿命なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 円筒型リチウムイオン二次電池は、マンガン酸リチウムを含有する正極合剤層をアルミニウム箔上に形成した正極と、非晶質炭素を含有する負極合剤層を電解銅箔上に形成した負極とを備えている。負極集電体に単位面積当たりの重量のバラツキが2%以下、かつ負極合剤層をプレスするときの伸び率が5%以下の電解銅箔を用いた。負極集電体の厚さのバラツキが抑制され、電解銅箔の歪みが小さく微小短絡の発生が防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物を含有した正極と、充放電によりリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材を含有した負極合剤層を負極集電体上に形成した負極と、前記リチウムイオンの移動を許容する有機電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極集電体は、単位面積当たりの重量バラツキが2%以下かつ前記負極合剤層を所定かさ密度にプレスしたときの伸びがプレス前の5%以下の電解銅箔であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記負極集電体は、厚さが $7\mu\text{m}$ 乃至 $25\mu\text{m}$ 、かつ表面粗さ R_z が $2.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【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係り、特に、リチウム複合酸化物を含有した正極と、充放電によりリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材を含有した負極合剤層を負極集電体上に形成した負極と、前記リチウムイオンの移動を許容する有機電解液とを備えたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、高エネルギー密度であるメリットを活かして、主にVTRカメラやノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器の電源に使用されている。この電池の内部構造は通常以下に示されるような捲回式にされる。電極は正負極共に活物質が金属箔に塗着された帯状であり、セパレータを挟んで正負極が直接接触しないように断面が渦巻き状に捲回され、捲回群を形成してある。そして、電池容器となる円筒状の缶に捲回群が収容され、電解液注液後、封口されている。

【0003】一般的な円筒型リチウム二次電池の寸法は、18650型と呼ばれる、直径が18mm、高さが65mmとなっており、小形民生用リチウム二次電池として広く普及している。18650型のリチウム二次電池の正極活物質には、高容量、長寿命を特徴とするコバルト酸リチウムが主として用いられており、電池容量は、約1.3Ah~1.7Ah、出力は約10W程度である。

【0004】一方、自動車産業界においては環境問題に対応すべく、排出ガスのない、動力源を完全に電池のみにした電気自動車(EV)と、内燃機関エンジンと電池との両方を動力源とするハイブリッド(電気)自動車(HEV)の開発が加速され、一部実用化の段階にきている。

【0005】EV用等の電源となる電池には当然高容量、高出力が得られる特性が要求され、この要求にマッチした電池としてリチウム二次電池が目ざされている。高容量、高出力な電池を得るために、電極ディメンジョンの工夫がなされている。

【0006】リチウム二次電池の負極集電体には、引張強度が大きく、かつ伸びにくく、電極作製時のプレス工程での耐ストレス性に優れ、表裏でほぼ同じ表面粗さであることから、負極合剤層の密着強度もほぼ等しい負極を作製することができる圧延銅箔が多く採用されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、EV用等の大型のリチウム二次電池は、大電流で充電、放電が繰り返され、かつ高容量、高出力を確保するために、正極及び負極を薄くして対向面積を大きくしたり、負極合剤層のかさ密度を大きくして導電ネットワークをより強固にして抵抗を小さくする必要がある。そのため、正極及び負極は長く、捲回回数の多い。圧延銅箔の厚さが薄くなるほど圧延回数が増大し、圧延方向の厚さのバラツキが大きくなると共に圧延銅箔の歪みも大きくなるので、電池容器への収容が困難になったり、電池容量にバラツキが生じたり、電極反応が不均一となって早期寿命に至ったり、電流の集中により発熱して電池の安全性を損ねる恐れがある。従って、均一かつ平滑な電極を作製することが重要である。

【0008】また、負極は合剤(スラリー)を塗布した後プレスすることで、一定体積により多くの活物質を含有させて負極合剤層のかさ密度を大きくして高容量化したり、負極内の導電ネットワークをより強固にして高出力化、長寿命化を図れるが、同時にプレス工程で延伸される。負極の伸びが大きくなると負極の幅方向にうねりを生じ、特に捲回工程でしわがでたり、対向する正負極がずれる等の不具合を生ずる。

【0009】更に、充放電を繰り返すと負極合剤層が膨張・収縮を繰り返すため、負極集電体の表面粗さの違いにより負極集電体と負極合剤層との密着強度が不均一であったり、プレス時の負極集電体の延性と負極合剤層の延性との差があると、負極集電体と負極合剤層との界面で剥離を生じ、早期寿命に至る。特に、過充電になった場合、負極合剤層の膨張が増大するため、負極集電体と負極合剤層との界面で剥離のみならず、負極集電体が破断して電池の安全性を低下させることもある。また、複数個の電池を接続して用いるときでは、個々電池の容量のバラツキが大きいと個々電池への負荷に偏りが生じ、寿命を縮めることとなる。なお、歪みの小さい箔として電解銅箔が挙げられるが、圧延銅箔に比べ引張強度が小さく、耐ストレス性に劣る。

【0010】本発明は、上記事案に鑑み、電池容量のバラツキが小さく長寿命な電池を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、リチウム複合酸化物を含有した正極と、充放電によりリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な

炭素材を含有した負極合剤層を負極集電体上に形成した負極と、前記リチウムイオンの移動を許容する有機電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極集電体は、単位面積当たりの重量バラツキが2%以下かつ前記負極合剤層を所定かさ密度にプレスしたときの伸びがプレス前の5%以下の電解銅箔であることを特徴とする。

【0012】本発明では、負極集電体に単位面積当たりの重量バラツキが2%以下の電解銅箔を用いたので、負極集電体の厚さのバラツキを抑制でき、電極反応を均一にできると共に、負極合剤層を所定かさ密度にプレスしたときの伸びがプレス前の5%以下の電解銅箔を用いたので、所定かさ密度にプレスしたときの歪みが小さく微短絡の発生を防止し、電池容量のバラツキが小さく長寿命の電池とすることができる。

【0013】この場合において、負極集電体の厚さを7 μm 乃至25 μm 、かつ表面粗さ R_z を2.0 μm 以下とすることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明をHEV用の円筒型リチウムイオン二次電池に適用した実施の形態について説明する。

【0015】(正極)活物質のリチウム複合酸化物としてのマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)粉末と、導電材として鱗片状黒鉛(平均粒径:20 μm)と、アセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを80:8:2:10(重量%)で混合し、これに分散溶媒のN-メチル-2-ピロリドンを追加、混練してスラリーを得た。このスラリーを厚さ20 μm の正極集電体のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させて、表面温度120°Cに設定したロールプレス機を用いてプレスして正極合剤層を形成し、裁断して幅300mm、所定長さ、正極合剤層(活物質塗布部)の厚さ(集電体の厚さは含まない。)が260 μm の正極を得た。このとき正極の長手方向の一側に幅50mmの未塗布部を残し未塗布部に切り欠きを入れた。切り欠き残部はリード片とした。隣り合うリード片は、20mm間隔で設けた。またリード片の幅は10mmとした。正極合剤層のかさ密度は2.65g/cm³とした。

【0016】(負極)活物質の炭素材としての非晶質炭素である呉羽化学工業株式会社製カーボトロンP粉末92重量部に、結着剤としてポリフッ化ビニリデン8重量部を追加し負極合剤とし、これに分散溶媒のN-メチル-2-ピロリドンを追加、混練してスラリーを得た。このスラリーを単位面積当たりの重量バラツキが2%以下で、所定厚さの電解銅箔(負極集電体)の両面に塗布し、乾燥させて、表面温度120°Cに設定したロールプレス機を用いて所定圧でプレスして負極合剤層を形成し、裁断して幅305mm、所定長さ、所定かさ密度、負極合剤層(活物質塗布部)が所定厚さ(集電体の厚さは含ま

ない。)の負極を得た。このとき負極の長手方向の一側に幅50mmの未塗布部を残した。その後、未塗布部に正極と同様に切り欠きを入れた。切り欠き残部はリード片とした。隣り合うリード片は、20mm間隔で設けた。またリード片の幅は10mmとした。

【0017】この電解銅箔に所定かさ密度の負極合剤層を形成するために、負極表面をプレスしたときの電解銅箔の長手方向の伸び s が、プレス前の電解銅箔の長手方向の長さ L の5%以下($s \leq 0.05L$)のものを用いた。長さ L に対する伸び s の割合(以下、伸び率という。)は、プレス前後の電解銅箔の長手方向の長さ L 、 $L+s$ を測定し、 $s/L \times 100(\%)$ で算出した。プレス前後で、それぞれ電解銅箔の両端に長さが分かるように印を付けて、印と印との間の長さをステンレス鋼尺で測定し、長さ L 、 $L+s$ を求めた。

【0018】また、正極及び負極への活物質仕込量は、セパレータを介して対向する単位面積あたりで、正極の充電終止電位4.5V(Li/Li^+ 基準)までの充電可能容量と負極の終止電圧0V(Li/Li^+ 基準)までの充電可能容量とが同じになるようにした。ちなみに、正極活物質ではマンガン酸リチウムの単位活物質重量あたりの充電可能容量は105mAh/gであり、負極活物質の充電可能容量は450mAh/gであった。

【0019】(電池の作製)上記作製した正極と負極が直接接触しないように厚さ40 μm のポリエチレン製セパレータを介して捲回した。このとき、図1に示すように、正極及び負極のリード片9が、それぞれ捲回群6の互いに反対側の両端面に位置するようにした。正極、負極及びセパレータの長さを調整し、捲回群6の外径を65 $\pm$ 0.1mmとした。また、正極と負極とを捲回したときに、捲回最内周では捲回方向に正極が負極からはみ出すことがなく、また、最外周でも捲回方向に正極が負極からはみ出すことがないように、負極の長さは正極の長さよりも18cm長くした。捲回方向に垂直の方向においても正極合剤層が負極合剤層からはみ出すことがないように、負極合剤層の幅を、正極合剤層の幅よりも5mm長くした。

【0020】正極から導出されているリード片9を変形させ、その全てを、軸芯11のほぼ延長線上にある極柱(正極外部端子1)周囲から一体に張り出している鍔部7周面付近に集合、接触させた後、リード片9と鍔部7周面とを超音波溶接してリード片9を鍔部7周面に接続し固定した。また、負極外部端子1'と負極から導出されているリード片9との接続操作も、正極外部端子1と正極から導出されているリード片9との接続操作と同様に行った。

【0021】その後、正極外部端子1及び負極外部端子1'の鍔部7周面全周に絶縁被覆8を施した。この絶縁被覆8は、捲回群6外周面全周にも及ぼした。絶縁被覆8には、基材がポリイミドで、その片面にヘキサメタア

クリレートからなる粘着剤を塗布した粘着テープを用いた。この粘着テープを鋸部7周面から捲回群6外周面に亘って何重にも巻いて絶縁被覆8とした。捲回群6の最大径部が絶縁被覆8存在部となるように巻き数を調整し、該最大径をステンレス製の電池容器5の内径よりも僅かに小さくして、捲回群6を電池容器5内に挿入する。電池容器5の外径は67mm、内径は66mmである。

【0022】そして、アルミナ製で円盤状電池蓋4裏面と当接する部分の厚さ2mm、内径16mm、外径25mmの第2のセラミックワッシャ3'を、先端が正極外部端子1を構成する極柱、先端が負極外部端子1'を構成する極柱にそれぞれ嵌め込んだ。また、アルミナ製で厚さ2mm、内径16mm、外径28mmの平板状の第1のセラミックワッシャ3を電池蓋4に載置し、正極外部端子1、負極外部端子1'をそれぞれ第1のセラミックワッシャ3に通した。その後、電池蓋4周端面を電池容器5開口部に嵌合し、双方の接触部全域をレーザ溶接した。このとき、正極外部端子1、負極外部端子1'は、電池蓋4の中心に形成された穴を貫通して電池蓋4外部に突出している。そして、第1のセラミックワッシャ3、金属製ナット2底面よりも平滑な金属ワッシャ14を、この順に正極外部端子1、負極外部端子1'にそれぞれ嵌め込んだ。なお、電池蓋4には電池の内圧上昇に応じて開裂する開裂弁10が設けられている。開裂弁10の開裂圧は、 $1.3 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^6$ Paとした。

【0023】次いで、ナット2を正極外部端子1、負極外部端子1'にそれぞれ螺着し、第2のセラミックワッシャ3'、第1のセラミックワッシャ3、金属ワッシャ14を介して電池蓋4を鋸部7とナット2の間で締め付けにより固定した。このときの締め付けトルク値は7N・mとした。なお、締め付け作業が終了するまで金属ワッシャ14は回転しなかった。この状態で、電池蓋4裏面と鋸部7の間に介在させたゴム(EPDM)製Oリング16の圧縮により電池容器5内部の発電要素は外気から遮断される。

【0024】その後、電池蓋4に設けた注液口15から有機電解液を所定量電池容器5内に注入し、その後注液口15を封止することにより円筒型リチウムイオン二次電池20を完成させた。

【0025】有機電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1:1の混合溶液中へ6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットル溶解したものをを用いた。なお、円筒型リチウムイオン電池20には、電池容器5の内圧の上昇に応じて電流を遮断する電流遮断機構は設けられていない。

【0026】

【実施例】次に、上述した本実施形態に従って作製した

実施例の円筒型リチウムイオン二次電池20について説明する。比較のために作製した比較例の電池についても併記する。

【0027】(実施例1)下表1に示すように、実施例1では、負極集電体に平均厚さ $10 \mu\text{m}$ (89 g/m^2)、単位面積当たりの重量のバラツキが1.0%の電解銅箔(例えば古河サーキットフォイル(株)製WS箔)を用いた。線圧 $3.9 \times 10^5 \text{ N/m}$ 、ベント圧 $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ で負極表面をプレスして、負極合剤層の厚さ $60 \mu\text{m}$ 、かさ密度 1.00 g/cm^3 の負極を得た。本実施例の電池3個の容量(A・h)のバラツキは1%であった。

【0028】

【表1】

	バラツキ(%)	
	集電体重量	容量
実施例1	1.0	1
実施例2	2.0	3
比較例1	3.0	8
比較例2	4.0	12

【0029】(実施例2)表1に示すように、実施例2では、負極集電体に、単位面積当たりの重量のバラツキが2.0%の電解銅箔を用いて、実施例1と同様に電池を作製した。本実施例の電池3個の容量(A・h)のバラツキは3%であった。

【0030】(比較例1、2)表1に示すように、比較例1、2では、負極集電体に、単位面積当たりの重量のバラツキがそれぞれ3.0、4.0%の電解銅箔を用いて、実施例1と同様に電池を作製した。本比較例の電池3個の容量(A・h)のバラツキはそれぞれ8、12%であった。

【0031】(実施例3)下表2に示すように、実施例3では、負極集電体に表面粗さR_Z(表面の十点平均粗度) $=1.5 \mu\text{m}$ 、厚さ $7 \mu\text{m}$ の電解銅箔を用いた。線圧 $5.9 \times 10^5 \text{ N/m}$ 、ベント圧 $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ で負極表面をプレスして、負極合剤層の厚さ $55 \mu\text{m}$ 、かさ密度 1.05 g/cm^3 、伸び率4.8%の負極を用いて電池を作製した。なお、後述する不具合(短絡)の発生率を調べるために捲回群を複数個作製した(以下の実施例及び比較例についても同じ。)

【0032】

【表2】

	負極集電体	
	厚さ(μm)	伸び率(%)
比較例3	6	6.0
実施例3	7	4.8
実施例4	10	3.5
実施例5	15	2.5
実施例6	20	2.2
実施例7	25	2.0

【0033】(実施例4~7)表2に示すように、実施

例4～実施例7では、負極集電体に、厚さがそれぞれ10、15、20、25 μm 、伸び率がそれぞれ3.5、2.5、2.2、2.0%の電解銅箔を用いた以外は実施例3と同様に電池を作製した。

【0034】(比較例3)表2に示すように、比較例3では、負極集電体に、厚さが6 μm 、伸び率が6.0%の電解銅箔を用いた以外は実施例3と同様に電池を作製した。

【0035】(実施例8)下表3に示すように、実施例8では、負極集電体に表面粗さ R_z が0.8 μm 、平均厚さ10 μm の電解銅箔を用いた。線圧 $3.9 \times 10^5 \text{ N/m}$ 、ペント圧 $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ で負極表面をプレスして、負極合剤層の厚さ60 μm 、かさ密度1.00 g/cm^3 の負極を得た。電析条件を変えて、電解銅箔の表面粗さ R_z を変化させた。電解銅箔の表面粗さは、JIS C 6511 10項に準拠して測定した。なお、この負極は後述するピーリング試験にも供するため複数個作製した(以下の実施例、比較例についても同じ。)。

【0036】

【表3】

	$R_z (\mu\text{m})$
実施例8	0.8
実施例9	1.2
実施例10	1.5
実施例11	2.0
比較例4	2.5

【0037】(実施例9～11)表3に示すように、実施例9～実施例11では、負極集電体に表面粗さ R_z が、それぞれ1.2、1.5、2.0 μm の電解銅箔を用いた以外は実施例8と同様に電池を作製した。

【0038】(比較例4)表3に示すように、比較例4では、負極集電体に表面粗さ R_z が、2.5 μm の電解銅箔を用いた以外は実施例8と同様に電池を作製した。

【0039】(試験・評価)次に、以上のように作製した実施例及び比較例の各負極、捲回群及び電池について、下記要領にて負極のピーリング試験、捲回群の不具合(短絡)の発生率の算出及び電池の寿命を判定するサイクル寿命試験を行った。

【0040】<ピーリング試験>実施例8～実施例11及び比較例4では、各負極の負極合剤層と電解銅箔とが接する界面の密着強度を測定するために、180°ピーリング試験も実施した。

【0041】<短絡発生率算出>実施例3～実施例11及び比較例3、4では、正極及び負極の捲回組立後に、捲回群の抵抗を交流抵抗計で測定し、セバレータの短絡の発生率を調べた。

【0042】<サイクル寿命試験>作製した各電池を、室温で充電した後放電し、放電容量を測定した。充電条件は、4.2V定電圧、制限電流80A、3.5時間と

した。放電条件は、20A定電流、終止電圧2.5Vとした。その後、作製した電池を50°Cに設定した恒温槽内で、上記同様の充放電を繰り返し、初期容量の70%に至った時点を寿命と判断した。

【0043】下表4～表6にサイクル寿命試験の試験結果を、下表5、表6に短絡発生率算出結果を、下表6にピーリング試験の試験結果を示す。

【0044】

【表4】

	サイクル数
実施例1	500
実施例2	450
比較例1	200
比較例2	100

【0045】

【表5】

	短絡発生率(%)	サイクル数
比較例3	5	150
実施例3	0	450
実施例4	0	500
実施例5	0	500
実施例6	0	500
実施例7	0	500

【0046】

【表6】

	密着強度 (9.8N/m)	短絡発生率 (%)	サイクル数 (回)
実施例8	200	0	370
実施例9	190	0	350
実施例10	180	0	350
実施例11	150	0	300
比較例4	100	2	200

【0047】表4に示すように、負極集電体の重量のバラツキが2%を超える比較例1、2の電池は、電池容量のバラツキが8%以上となり、この電池を直列に接続した組電池では、早期に寿命に至っている。原因を調査した結果、最も容量の小さい電池の容量が著しく低下しており、その結果組電池が寿命に至っていた。個々電池の容量のバラツキが大きい場合、容量の小さい電池に負荷がかかり、例えば過放電、過充電状態となり、容量が著しく低下したものと考えられる。また、この結果は、組電池の安全性及び信頼性を損ねている。

【0048】一方、負極集電体の重量のバラツキを2%以下に抑えた実施例1～実施例3の電池は、電池容量のバラツキは3%以下で、この電池を直列に接続した組電池では、450サイクル以上のサイクル寿命特性を示した。従って、負極集電体に重量のバラツキが2%以下の電解銅箔を用いることで、サイクル寿命特性に優れた電池を実現することができる。例えば電気自動車用の大型

電池のように、接続する電池の個数が多数となる場合は、更に個々電池の容量のバラツキを抑えることで良好なサイクル寿命特性を維持することが可能である。

【0049】また、表5に示すように、プレス工程後の負極の長手方向の伸び率が5%を越えた比較例3の捲回群では、負極の歪みが非常に大きくなり、捲回後の捲回群の外径にバラツキが生ずる。捲回組立後に捲回群を交流抵抗計で測定すると、捲回群の抵抗は低く、正極のうねりにより負極との対向がずれ、セパレータでの絶縁が十分に行えていない。また、捲回時のテンションを大きくせざるを得なく、その結果巻き締りが起こり、捲回群がたけのこ状に変形したり、電極表面の凹凸の影響を鋭敏に受けてセパレータの貫通短絡が多発し、電池のサイクル寿命試験では早期に寿命に至っている。

【0050】一方、プレス工程後の負極の長手方向の伸び率が5%以下の負極を用いた実施例3～7の捲回群の抵抗は50MΩ以上の値を示し、セパレータにより絶縁されていることが確認でき、電池も450サイクル以上のサイクル寿命特性を示した。従って、負極集電体に重量のバラツキが2%以下、厚さが7μm～25μm、表面粗さR_Zが1.5μm、伸び率が5%以下の電解銅箔を用いることで、サイクル寿命特性に優れた電池を実現することができる。

【0051】更に、表6に示すように、負極集電体の表面粗さR_Zが大きくなると負極集電体と負極合剤層との接触面積が減少し、その結果負極集電体と負極合剤層との界面の密着強度が小さくなってサイクル特性が低下していることから、上記早期寿命の要因が示唆される。従って、負極集電体に重量のバラツキが2%以下、厚さが10μm、表面粗さR_Zが2.0μm以下の電解銅箔を用いることで、サイクル寿命特性に優れた電池を実現することができる。

【0052】本実施例の電池では、必要な負極合剤のかさ密度を得るプレス応力に耐え得る負極集電体を用いることで、負極の長手方向の伸び率を5%以下に抑制でき、歪みが小さくかつ合剤のかさ密度の大きい負極を得ることができる。従って、圧延銅箔に比べ引張り強度や耐ストレス性に劣る電解銅箔を用いても容量のバラツキが小さく長寿命の電池を得ることができる。このように高出力化及び高率放電特性に優れたリチウム二次電池は、特に、電気自動車及びハイブリッド電気自動車の電源等に適している。

【0053】なお、上記実施形態では、電気自動車用電源等に用いられる大型の二次電池について例示したが、電池の用途や大きさ及び電池容量に限定されるものでないことはいうまでもない。また、有底筒状容器(缶)に電池上蓋がカシメによって封口されている構造の円筒型リチウムイオン電池にも本発明の適用が可能である。しかしながら、電気自動車には比較的高容量、高出力の電池が要求されるので、本発明を適用した上記実施形態の

電池の搭載が特に好ましい。

【0054】また、上記実施形態では、電流遮断機構を備えない円筒型リチウムイオン二次電池について例示したが、本発明は電流遮断機構を備えた電池に適用するようにしてもよい。このようにすれば、車両衝突事故等の異常時に電気系の電流遮断機構が作動しなくても機械系の開裂弁10が作動するので、車載電池のより高い安全性が確保される。

【0055】更に、上記実施形態では、絶縁被覆8に、基材がポリイミドで、その片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着剤を塗布した粘着テープを用いたが、これに限定されるものではなく、例えば、基材がポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンで、その片面又は両面にヘキサメタアクリレートやブチルアクリレート等のアクリル系粘着剤を塗布した粘着テープや、粘着剤を塗布しないポリオレフィンやポリイミドからなるテープ等を好適に使用することができる。

【0056】また、上記実施形態では、リチウムイオン電池用の正極にマンガン酸リチウム、負極に非晶質炭素、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1:1の混合液中へ6フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解したものをを用いたが、本発明の電池の製造方法には特に制限はなく、また、負極活物質、非水電解液も通常用いられているいずれのものも使用可能である。電気自動車用途向け高容量、高出力の電池で、かつ安全性を確実に確保するためには、正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物を用いるよりも、リチウムマンガン複合酸化物であるマンガン酸リチウムを用いることがより望ましい。また、導電補助材としてアセチレンブラックを例示したが、他の導電補助材を使用するようにしてもよく、また、導電補助材を使用しなくてもよい。

【0057】更に、上記実施形態ではポリフッ化ビニリデンを結着剤として使用したが、リチウムイオン電池用極板活物質結着剤としては、テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロプレン等の重合体及びこれらの混合体等を用いることができる。しかしながら、上述したようにフッ素樹脂を用いることが好ましい。

【0058】また更に、上記実施形態に示した以外のリチウム二次電池用正極活物質としては、リチウムを挿入・脱離可能な材料であり、予め十分量のリチウムを挿入したリチウムマンガン複合酸化物が好ましく、スピネル構造を有したマンガン酸リチウムや、結晶中のマンガンやリチウムの一部をそれら以外の元素で置換又はドーブ

した材料を使用するようにしてもよい。

【0059】また、上記実施形態に示した以外のリチウムイオン電池用負極活物質には、例えば、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛材、コークスなどの炭素質材料等があるが、これらを使用するようにしてもよく、その粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状等、特に本発明が制限されるものではない。

【0060】更にまた、電解液としては、一般的ナリチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を使用してもよく、リチウム塩や有機溶媒にも特に制限されるものではない。例えば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等やこれらの混合物を用いることができる。

【0061】また、上記実施形態以外の非水電解液有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等又はこれら2種類以上の混合溶媒を用いることができ、更に、混合配合比についても限定されるものではない。

【0062】そして、上記実施形態では、種々の寸法等について例示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、上述した特許請求の範囲において種々の態様を採ることができる。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、負極集電体に単位面積当たりの重量バラツキが2%以下の電解銅箔を用いたので、負極集電体の厚さのバラツキを抑制でき、電極反応を均一にできると共に、負極合剤層を所定かさ密度にプレスしたときの伸びがプレス前の5%以下の電解銅箔を用いたので、所定かさ密度にプレスしたときの歪みが小さく微突短絡の発生を防止し、電池容量のバラツキが小さく長寿命の電池とすることができる、という効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用可能な実施形態の円筒型リチウムイオン二次電池の断面図である。

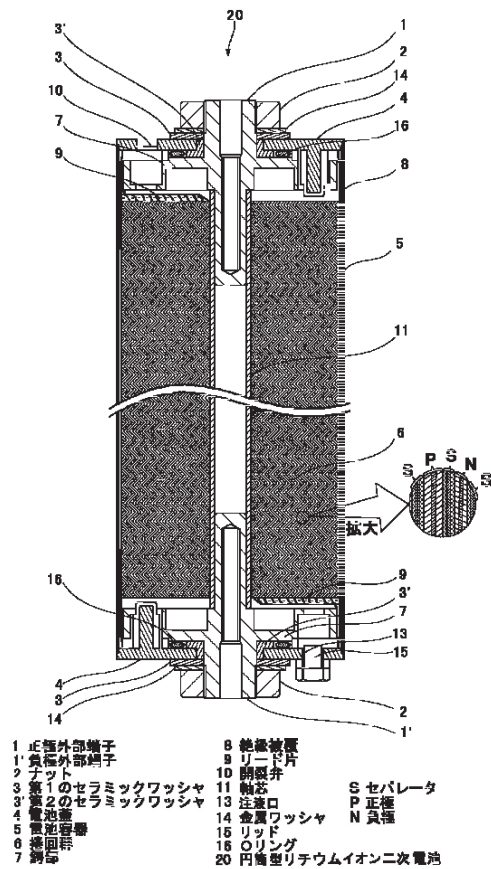
【符号の説明】

P 正極

N 負極

20 円筒型リチウムイオン二次電池（リチウム二次電池）

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 弘中 健介
東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS10 CC01 DD01 EE01
HH01 HH03
5H029 AJ01 AJ12 AJ14 AK03 AL06
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ07 DJ14 EJ01
HJ01 HJ03 HJ04
5H050 AA07 AA08 AA15 AA19 BA17
CA09 CB07 DA03 DA07 FA05
FA11 HA00 HA01 HA03 HA04