

JP2014225326A NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Data originating from sources other than the EPO may not be accurate, complete, or up to date.

Nonaqueous electrolyte secondary batteries

The present invention relates to a non-aqueous electrolyte secondary battery, and particularly to a non-aqueous electrolyte secondary battery in which an electrode plate structure and a current collecting structure are suitable.

In recent years, with the spread of portable devices such as notebook personal computers and mobile phones, the demand for batteries as power sources thereof has been increasing. In particular, there is an increasing demand for a secondary battery that is small, lightweight, has a high energy density, and can be repeatedly charged and discharged. In addition, recently, new demand as a driving power source for electric tools, hybrid cars, electric vehicles, and the like has been increasing.

In response to such demand, research and development of non-aqueous electrolyte secondary batteries represented by lithium ion secondary batteries have been actively conducted. As the performance and output of devices are increased, non-aqueous electrolyte secondary batteries have been designed to retain a larger amount of energy, and the amount of heat generated during an abnormality is also large. The abnormal heat generation of the battery is, for example, heat generation during internal short circuit or overcharging of the battery. Among internal short circuits of the battery, when a short circuit between the positive electrode and the negative electrode occurs in the electrode group due to deformation of the battery can and the electrode group due to external foreign substances such as nail penetration, safety of the battery becomes a problem due to heat generation due to a short-circuit current to the positive electrode active material.

Various studies have been conducted on improvement of safety of a high-capacity and high-output non-aqueous electrolyte secondary battery.

For example, Patent Document 1 or 2 proposes that in a non-aqueous electrolyte secondary battery in which a battery can accommodates a circulating electrode group, 1 or more of the current collector exposed portions of the negative electrode are formed so as to face the current collector exposed portions of the positive electrode current collector. In particular, it is described that a configuration in which the positive electrode current collector exposed portion and the opposing negative electrode current collector exposed portion are formed on the outermost peripheral portion of the winding type electrode group is highly useful for impact on the battery can by external foreign substances. It is considered that the exposed portions of the positive electrode and the negative electrode current collector provided on the outermost peripheral side of the electrode group first come into contact with each other and short-circuits the exposed portions, thereby short-circuiting metals having low electrical resistance, and thus suppressing a rapid temperature rise of the battery.

Patent Document 3 proposes forming an exposed metal portion on which a positive electrode mixture layer is not applied on a side edge portion of a positive electrode current collector, and forming a plurality of positive electrode leads on the exposed metal portion.

特開平 0 8-1 5 3 5 4 2 号公報 特開平 0 9-1 8 0 7 6 1 号公報 特開平 0 9-3 0 6 4 7 0 号公報

In recent years, with the increase in capacity and output of non-aqueous electrolyte secondary batteries, the short-circuit current in the case where an internal short-circuit of the battery occurs also increases, and it is not possible to sufficiently cope with only the above-described measures.

In a non-aqueous electrolyte secondary battery in which a wound electrode group is housed in a battery can, when foreign matter such as nails pierces the outside of the battery can, stress is applied to the electrode group after the battery can deforms, and short-circuiting between the positive electrode and the negative electrode on the outermost peripheral side of the electrode group is likely to occur. Further, when stress from the outside is applied, short circuits sequentially occur from the outer peripheral side of the electrode group toward the inside. In this case, as proposed in Patent Documents 1 and 2, in a case where the current collector exposed portion of the negative electrode facing the current collector exposed portion of the positive electrode of the electrode

group is formed on the outer peripheral portion side, it is considered that short-circuiting between the metal current collectors on the outer peripheral portion side has a smaller resistance than short-circuiting between the positive electrode mixture and the negative electrode mixture inside, and thus a short-circuiting current is intensively generated. However, even when short-circuiting occurs between the metal current collectors on the outer peripheral portion side, the active material on the inner peripheral portion side of the electrode group has a potential, that is, electric energy, and thus a short-circuit current flows toward the short-circuit location through the metal current collectors of the positive electrode and the negative electrode. That is, a short-circuit current is generated in a direction from the inner peripheral portion side toward the short-circuit point through the current collector. At this time, it was found that it was difficult to secure the safety of the battery because the short-circuit current was concentrated through the current collector at the short-circuit location generated inside the electrode group, which was considered to be a resistance larger than the resistance on the outer peripheral portion side, and large heat was locally generated.

In Patent Document 3, the output characteristics are improved by forming a current collecting tab structure in which a plurality of positive electrode leads are formed in an exposed metal portion to which a positive electrode mixture layer formed on a side edge portion of a positive electrode current collector is not applied. However, the exposed metal portion of the negative electrode current collector is not opposed to the exposed metal portion formed on the side edge portion of the positive electrode current collector in the positive electrode current collector and the negative electrode current collector that are opposed to each other via the separator, and an effect of improving safety such as internal short-circuiting cannot be found.

An object of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery capable of securing high safety even when an internal short circuit occurs in a battery in the event of an abnormality.

The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention is composed of an electrode group wound or laminated between a positive electrode plate having a positive electrode active material layer coated on both surfaces of a positive electrode current collector and a negative electrode plate having a negative electrode active material layer coated on both surfaces of a negative electrode current collector via a separator, a battery can forming a terminal of any one of the electrodes of the electrode group, and a sealing plate forming a terminal of the other electrode to be sealed to the battery can via an insulator, and in an electrode plate connected to the sealing plate, the electrode plate connected to the sealing plate includes a 1st exposed current collector portion in which a current collector is exposed without coating an active material layer over a length of 1 circumference or more on an outermost peripheral side of the electrode group, and a 2nd exposed current collector portion in which a current collector is exposed without coating an active material layer, the 1st exposed current collector portion is provided with a 1st current collector tab, the 2nd exposed current collector portion is provided with a 2nd current collector tab, and the 1st current collector tab and the 2nd current collector tab are connected outside the electrode group.

By using the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention, even if an internal short circuit occurs in the electrode group due to stress applied to the battery can by external foreign substances such as nails, the internal short circuit due to a small resistance occurs in the 1st exposed current collector portion, and at the same time, the short circuit current generated in the electrode group can be diverted from the 2nd exposed current collector portion to the 1st exposed current collector portion, so that a battery with high safety can be provided even in a battery with high capacity and high output.

According to the present invention, it is possible to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery capable of securing high safety even when an internal short circuit occurs in a battery in the event of an abnormality. Further, even when the technical innovation for increasing the capacity and the output of the non-aqueous electrolyte secondary battery has advanced, the non-aqueous electrolyte secondary battery having a high capacity, a high output, and a high safety can be provided by using the configuration of the present invention.

While the novel features of the invention are set forth in the appended claims, the invention, both as to organization and content, together with other objects and features of the invention, will be better understood by the following detailed description when read in conjunction with the drawings.

collector part and the 2nd exposed current collector part. Also in this case, in addition to the short circuit of the small resistance in the 1st exposed current collector part, the internal short circuit part of the small resistance can be distributed and provided in the electrode group.

In the electrode plate connected to the battery can, the current collector portion facing the outermost exposed current collector portion or the inner exposed current collector portion may be exposed. In this case, an internal short circuit with a small resistance is formed, and thus safety can be ensured.

In the electrode plate connected to the battery can, the current collector is exposed on one of the innermost peripheral side and the outermost peripheral side of the electrode group, and the portion where the current collector is exposed and the battery can are connected via the current collecting tab. When the current collecting tab is connected to the battery can from both the innermost peripheral side and the outermost peripheral side, the output current on the inner peripheral side at the time of short-circuiting can be diverted to the exposed core material on the outermost peripheral side through the current collecting tab and the battery can.

In the electrode plate connected to the battery can, the current collector may be exposed at the center of the electrode plate end portion to which the active material layer is applied, and the portion where the current collector is exposed and the battery can may be connected via the current collector tab.

When a battery can is connected to a negative electrode plate, the 1st exposed current collector part and the 2nd exposed current collector part are provided in a positive electrode plate, and each is connected by the conductor of a current collector tab. By shunting the short-circuit current at the time of internal short-circuiting separately from a current collector, it is possible to suppress abnormal heat generation of a battery caused by heat generation of a positive electrode active material. When the battery can is connected to the positive electrode plate, the positive electrode plate may be provided with an exposed current collector portion on the innermost peripheral side or the center portion of the electrode plate end portion, and the exposed current collector portion and the battery can may be connected to each other.

Even in a case where the battery can is a non-aqueous electrolyte secondary battery that is made of an insulating material such as a laminate film and is not electrically connected to either the positive electrode plate or the negative electrode plate, by using the technical idea of the present invention, it is possible to suppress abnormal heat generation due to an internal short circuit caused by an external foreign substance such as nail penetration, and to provide a battery with high safety.

Hereinafter, the non-aqueous electrolyte secondary battery according to the embodiment of the present invention will be described with reference to the drawings of a cylindrical lithium ion battery having the most significant effect, but the present invention is not limited to the following embodiment.

FIG. 1 is a schematic longitudinal sectional view of a cylindrical lithium ion battery according to an embodiment of the present invention.

In FIG. 1, the cylindrical lithium ion battery includes a positive electrode plate 1 in which a positive electrode mixture is applied to an aluminum foil current collector, a negative electrode plate 2 in which a negative electrode mixture is applied to a copper foil current collector, and a cylindrical electrode group 4 wound in a spiral shape by disposing a separator 3 having a thickness of 16 μm between both electrodes. A positive electrode lead current collector 5 is resistance-welded to the aluminum foil current collector. The positive electrode lead current collector 5 is formed on a mixture-uncoated portion formed at substantially the center of 2 end portions of the positive electrode active material layer coated on the current collector. A negative electrode lead current collector 6 is resistance-welded to the negative electrode plate 2. The negative electrode lead current collector 6 is formed on a mixture-uncoated portion formed on the copper foil current collector. The positive electrode lead current collector 5 and the negative electrode lead current collector 6 are connected to the respective electrode plates so as to be in opposite directions in the circumferential axis direction of the electrode group 4. The electrode group 4 is housed in a battery can 7. The battery can 7 is made of iron and has a bottom portion and an open end portion, and the inside thereof is plated with nickel. Upper insulating plates 10 and lower insulating plates 10 are disposed on the upper and lower portions of the electrode group 4. The negative electrode lead current collector 6 is resistance-welded and electrically connected to the bottom portion of the battery can 7. The positive electrode lead current collector 5 is laser-welded and electrically connected to the metal filter 9 of the sealing plate 8 from the open end of the battery can 7. A non-aqueous electrolyte solution is injected from the open end of the battery can 7. A groove is formed in the open end of the battery can 7 to form

a seat, the positive electrode lead current collector 5 is bent, a resin gasket 10c and a sealing plate 8 are attached to the seat portion of the battery can 7, and the entire open end of the battery can 7 is sealed by swaging.

FIG. 2 is a schematic plan view showing a positive electrode plate 1 according to an embodiment of the present invention. The positive electrode lead current collector 5 is provided in the place which is located in the inner peripheral side of the electrode group 4 in the positive electrode plate 1a of FIG. 2. The 1st exposed current collector part 21 which the aluminum foil current collector was exposed without coating a positive electrode mixture in the part which covers 1 or more circumference of the outermost peripheral side surface of the electrode group 4 in the outermost peripheral end part of a current collector is provided, and the 1st current collector tab 11 is formed. Further, the 2nd exposed current collector part 22 which the aluminum foil current collector was exposed without coating a positive electrode mixture is provided in the positive electrode plate 1, and the 2nd current collector tab 12 is formed. The 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are protruded from the positive electrode plate 1 in the same direction as the winding axis direction of the electrode group 4. The 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 which protruded from the positive electrode plate 1 are resistance-welded or laser-welded at the end part of the electrode group 4, and are electrically connected.

The 1st exposed current collector part 21 and the 2nd exposed current collector part 22 become a structure electrically connected by the 1st current collector tab 11 and the 2nd current collector tab 12 separately from the aluminum foil current collector existing between them and the positive electrode active material layer coated on it. When an internal short circuit occurs in the 1st exposed current collector part 21, the short circuit current generated in the electrode group 4 flows through the aluminum foil current collector and the positive electrode active material layer coated on it in the case of the normal battery which does not have the 1st current collector tab 11 and the 2nd current collector tab 12. When an internal short circuit occurs at a portion of the electrode group 4 where the active material layer is further applied due to an external foreign substance such as a nail, a short circuit current generated inside the electrode group flows also at the short circuit portion, heat is generated, and a problem may arise in safety of the battery. In the positive electrode plate 1 of the present invention, the short-circuit current generated in the electrode group 4 can be diverted to the 1st exposed current collector part 21 via the 1st current collector tab 11 and the 2nd current collector tab 12 separately from flowing to the aluminum foil current collector and the positive electrode active material layer coated thereon. Therefore, even when the short-circuit portion proceeds from the outer peripheral side of the electrode group 4 to the inside by an external foreign substance such as a nail, abnormal heat generation can be suppressed by suppressing the short-circuit current at the short-circuit portion flowing through the positive electrode mixture by shunting the short-circuit current to the first exposed current collector portion 21.

FIG. 3 is a schematic plan view showing a positive electrode plate 1 according to another embodiment of the present invention. In the positive electrode plate 1b of FIG. 3, in the 2nd exposed current collector portion 22 of the positive electrode plate 1a of FIG. 2, the current collector portion is exposed so as to have a length of 1 round or more in the winding direction of the electrode group 4. When a short circuit occurs in this 2nd exposed current collector part 22, since an active material is not coated, safety can be enhanced by generating a short circuit with small resistance inside the electrode group 4.

FIG. 4 is a schematic plan view showing a positive electrode plate 1 according to another embodiment of the present invention. In the positive electrode plate 1c of FIG. 4, in the positive electrode plate 1a of FIG. 2, the 3rd exposed current collector part 23 in which the aluminum foil current collector is exposed without the positive electrode mixture being applied so that the positive electrode mixture has a length of 1 round or more in the winding direction of the electrode group 4 is formed. Even when a short circuit occurs in the 3rd exposed current collector part 23, since the active material is not applied, a short circuit with a small resistance is generated inside the electrode group 4, thereby enabling safety to be enhanced.

In the positive electrode plate (1a, 1b, 1c) of the present invention shown in FIG. 2 to FIG. 4, the positive electrode lead current collector 5 is located on the innermost peripheral side of the electrode group 4, that is, on the side opposite to the first exposed current collector portion in the positive electrode plate 1, but the present invention is not limited thereto, and may be provided in any of the insides of the positive electrode plate 1. A schematic plan view showing a positive electrode plate 1 according to another embodiment of the present invention in which a positive electrode lead current collector 5 is formed substantially at the center of the positive electrode plate 1 is shown in a positive electrode plate 1d of FIG. 5.

The 2nd current collecting tab 12 may have a structure which also serves as the positive electrode lead current collector 5. In this case, the 1st current collecting tab 11 connected to the 2nd current collecting tab 12 on the

outside of an electrode group may be connected directly to the positive electrode lead current collector 5 or via the metal filter 9 of the sealing plate 8. FIG. 6 and FIG. 7 show schematic plan views showing a positive electrode plate 1 of another embodiment of the present invention in which the second current collector tab 12 also serves as the positive electrode lead current collector 5. FIG. 2 shows a case where the second collector tab 13 serving as a positive electrode lead collector is provided on the innermost peripheral side of the electrode group, and FIG. 7 shows a case where the second collector tab is provided in the electrode plate, as shown in the positive electrode plate 1 of FIG. 6. When the 2nd current collector tab 12 also serves as the positive electrode lead current collector 5 and the 2nd current collector tab 13 also serves as a positive electrode lead current collector is used, the number of parts and the number of process steps can be reduced.

A schematic plan view showing the positive electrode plate 1 of another embodiment of the present invention in a case where the 2nd exposed current collector portion 22 in which the current collector is exposed with a length of 1 round or more in the winding direction is formed by providing the 2nd current collector tab 13 serving as a positive electrode lead current collector and the 2nd current collector tab 13 serving as a positive electrode lead current collector 5 at the central portion of the electrode plate, and a schematic plan view showing the positive electrode plate 1 of another embodiment of the present invention in a case where the 3rd exposed current collector portion 23 is formed on the positive electrode plate 1 of FIG. 8 is shown in the positive electrode plate 1 of FIG. 9. When the 2nd current collector tab 13 which also serves as a positive electrode lead current collector which also serves as the 2nd current collector tab 12 and the positive electrode lead current collector 5 is used, the number of parts and the process man-hour can be reduced.

Although the case where the 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are connected by the open end side of the battery can 7, i.e., the case where the 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are formed in the same direction as the positive electrode lead current collector 5 and the winding axis is shown above, the present invention is also achieved by connecting by the bottom part side of the battery can 7. The positive electrode lead current collector 5 and the current collecting tabs are formed in directions different from the winding axis. In this case, another positive electrode plate 1 of Embodiment 1 of the present invention is shown in a positive electrode plate 1i of FIG. 10 and a positive electrode plate 1j of FIG. 11. The 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are formed in the side opposite to the positive electrode lead current collector 5, i.e., the same side as the negative electrode lead current collector 6, and are electrically connected by resistance welding, laser welding, or the like at the end part of the electrode group 4. The connected current collecting tab may be insulated so as not to electrically interfere with the negative electrode lead current collector 6.

The 2nd current collecting tab 12 is preferably provided at any position in the range of $3/4L$ from the innermost peripheral mixture end portion when the length of the outermost peripheral mixture end portion from the innermost peripheral mixture end portion of the electrode group 4 which is the 2 end portions obtained by applying the positive electrode mixture on the current collector is L . When the amount of the short-circuit current is within this range, the shunt effect of the short-circuit current to the short-circuit location generated in the first exposed current collector portion 21 is high, and even when a short-circuit location occurs inside the electrode group 4 due to, for example, a nail or the like traveling into the electrode group 4, the flow of the short-circuit current to the location can be avoided, and safety can be enhanced.

In the negative electrode plate 2 connected to a battery can, the 1st exposed current collector part of the positive electrode plate 1 or the current collector part which opposes the 2nd exposed current collector part may be exposed. In particular, in the negative electrode plate 2 facing the first exposed current collector portion, the negative electrode active material layer is not applied and the copper foil current collector is exposed, so that small resistance between the metal foils is generated. In this case, an internal short circuit with a small resistance is formed, and thus safety can be ensured.

In the negative electrode plate 2 connected to the battery can, the current collector may be exposed on one of the innermost peripheral side and the outermost peripheral side of the electrode group, and the portion where the current collector is exposed and the battery can may be connected via the current collecting tab 16. In addition, the current collector may be exposed at the center of the electrode plate end portion of the negative electrode plate 2 where the active material layer is formed, and the portion where the current collector is exposed and the battery can may be connected via the current collector tab. The current collecting tab 16 connected to the battery can 7 can be regarded as a configuration that also serves as the negative electrode lead current collector 6.

When an internal short circuit occurs in the outer peripheral portion of the electrode group 4 due to an external foreign substance such as a nail, the electrode group is electrically connected to the outermost peripheral side

current collector portion of the negative electrode plate 2 via the current collector tab 16 provided on the negative electrode plate 2, the battery can 7, and the external foreign substance such as a nail. Therefore, the short-circuit current generated in the negative electrode plate 2 in the inner peripheral portion of the electrode group 4 can be diverted to the short-circuit point on the outer peripheral portion side through the current collecting tab 16 connected to the battery can 7 and the battery can 7 separately from flowing between the copper foil current collector and the short-circuit point on the outer peripheral portion side. When an internal short circuit occurs further inside the electrode group 4, the short circuit current flowing through the copper foil current collector can be shunted and the short circuit current can be shunted to the short circuit point having a low resistance on the outer peripheral side, so that even when a short circuit occurs inside the electrode group 4, it is possible to suppress the occurrence of abnormal heat generation, and it is possible to provide a safe battery even in the event of an abnormality. In particular, it is more preferable that the negative electrode lead current collector 6 is provided on the outermost peripheral side of the negative electrode plate 2, and the current collecting tab 16 is provided at any position of the inner peripheral portion. Even if there is no electrical connection by an external foreign substance such as a nail, since the electrical connection between the second current collecting tab 12, the battery can 7, and the negative electrode lead current collector 6 is formed, shunting of the short-circuit current can be effectively expressed.

FIG. 12 shows a negative electrode plate 2 according to an embodiment of the present invention. The negative electrode lead current collector 6 and the current collecting tab 16 are formed at respective positions where the copper foil current collector is exposed on the outermost peripheral side and the innermost peripheral side of the electrode group 4 to form a negative electrode plate 2 as shown in FIG. 12, and these are electrically connected by resistance welding at the bottom portion of the battery can 7.

Another negative electrode plate 2 according to an embodiment of the present invention in a case where the current collecting tab 16 also serves as the negative electrode lead current collector 6 and the negative electrode lead current collector 6 is provided at the center portion of the negative electrode plate 2 is shown in the negative electrode plate 2 in FIG. 13. Here, the central portion of the electrode plate in the negative electrode plate 2 indicates a portion located within 2/3 of the length of the negative electrode active material layer applied from each of the outermost periphery and the innermost periphery to which the negative electrode active material layer is applied.

Next, each component of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention will be described in more detail.

The positive electrode plate 1 includes a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer.

As the positive electrode active material, a lithium-containing transition metal composite oxide, specifically, lithium cobalt oxide, lithium nickel oxide, lithium manganate, a modified product thereof, or the like can be used. The modified product may contain an element such as magnesium, barium, scandium, yttrium, titanium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, tungsten, copper, zinc, boron, aluminum, or lead. In addition, cobalt, nickel, and manganese elements may be mixed and contained.

Examples of the conductive agent include graphites of natural graphite and artificial graphite that are stable under a positive electrode potential, carbon blacks such as acetylene black, Ketjen black, channel black, furnace black, lamp black, and thermal black, conductive fibers such as carbon fibers and metal fibers, metal powders such as fluorocarbon and aluminum, conductive whiskers such as zinc oxide and potassium titanate, conductive metal oxides such as titanium oxide, and organic conductive material metal powders such as phenylene derivatives.

As the binder, polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), or the like that is stable under the positive electrode potential is used.

As the positive electrode current collector, a metal foil, a perforated body, or the like containing aluminum, an aluminum alloy, stainless steel, titanium, or the like is used. Among these, aluminum foil and aluminum alloy foil are preferable. The thickness of the positive electrode current collector is not particularly limited, but is preferably 1 to 500 μm , and more preferably 10 to 40 μm . By setting the thickness of the current collector within the above range, the weight can be reduced while maintaining the strength of the electrode plate.

The amounts of the binder and the conductive agent to be added can be appropriately selected according to the design of the positive electrode plate 1 and the non-aqueous electrolyte secondary battery. The binder and the conductive agent can be used individually by 1 type or in combination of 2 or more types, respectively.

The positive electrode active material layer can be applied, for example, by applying the positive electrode mixture slurry to the surface of the positive electrode current collector, drying, and rolling. The positive electrode mixture slurry can be prepared by dissolving or dispersing a positive electrode active material, a binder, a conductive agent, and the like in an organic solvent or water. As the organic solvent, N-methyl-2-pyrrolidone or the like can be used.

The positive electrode plate 1 is manufactured by providing an uncoated portion at a desired position of the positive electrode current collector and welding and attaching the positive electrode lead current collector 5, the 1st current collector tab 11, and the 2nd current collector tab 12. The positive electrode lead current collector 5, the 1st current collector tab 11, and the 2nd current collector tab 12 formed in a positive electrode current collector are formed from aluminum or the like.

The negative electrode plate 2 includes a negative electrode current collector and a negative electrode active material layer.

In the present embodiment, the negative electrode current collector is provided on both surfaces in the thickness direction of the negative electrode current collector, but may be provided on one surface. The negative electrode active material layer contains a negative electrode active material, and may further contain a binder, a conductive agent, a thickener, and the like.

As the negative electrode active material, those commonly used in the field of non-aqueous electrolyte secondary batteries can be used. Specific examples thereof include a carbon material, an element capable of alloying with lithium, a silicon compound, a tin compound, a lithium metal, and an alloy.

Examples of the carbon material include natural graphite, artificial graphite, and hard carbon.

Examples of elements capable of alloying with lithium include Al, Si, Zn, Ge, Cd, Sn, Ti, Pb, and the like. Among these, Si and Sn are preferable. Examples of the silicon compound include silicon oxides represented by the formula SiO_x ($0 < x < 2$). Tin compounds include tin oxides such as SnO . Examples of the alloy include lithium alloys such as Li-Al alloys, and lithium-free alloys such as Ni-Si alloys and Ti-Si alloys.

The negative electrode active material may be used in 1 type alone or in combination of 2 or more types. Examples of the binder include polyvinylidene fluoride, styrene butadiene rubber (BM-500B) containing an acrylic acid monomer, styrene butadiene rubber (BM-400B), polyacrylic acid, and the like.

The same conductive agent as the conductive agent contained in the positive electrode active material layer can be used as the conductive agent.

Examples of the thickener include carboxymethyl cellulose, polyethylene oxide, and modified polyacrylonitrile rubber. The modified polyacrylonitrile rubber is, for example, a product name BM-720H (manufactured by Zeon (Japan Corporation)).

The amounts of the binder, the conductive agent, and the thickener to be added can be appropriately selected according to the design of the negative electrode and the non-aqueous electrolyte secondary battery.

As the negative electrode current collector, for example, a metal foil such as stainless steel, nickel, or copper, a perforated body, or the like is used. The thickness of the negative electrode current collector is not particularly limited, but is preferably 1 to 500 μm , and more preferably 5 to 20 μm . By setting the thickness of the current collector within the above range, the weight can be reduced while maintaining the strength of the electrode plate.

The negative electrode active material layer can be formed, for example, by applying a negative electrode mixture slurry to the surface of a negative electrode current collector, drying, and rolling. The negative electrode mixture slurry can be prepared by dissolving or dispersing a negative electrode active material, a binder, a conductive agent, a thickener, and the like in an organic solvent or water. As the organic solvent, NMP or the like can be used.

When the negative electrode active material is an element capable of alloying with lithium, a silicon compound, a tin compound, or the like, the negative electrode active material layer may be applied by a gas phase method. Examples of the vapor phase method include a chemical vapor deposition method (CVD), a vacuum deposition method, and a sputtering method.

The negative electrode plate 2 is produced by providing an uncoated portion at a desired position of the negative electrode current collector and welding and attaching the negative electrode lead current collector 6 and the current collecting tab 16.

The negative electrode lead current collector 6 and the current collector tab 16 formed on the negative electrode current collector are formed of nickel, a nickel alloy, copper, copper coated with nickel, or the like.

The positive and negative electrode plates (positive electrode plate 1 and negative electrode plate 2) are wound so that the positive electrode lead current collector 5 and the negative electrode lead current collector 6 are taken out from different directions via the separator 3, thereby forming the electrode group 4 of the present invention. Thereafter, the electrode group 4 is inserted into the battery can 7, and the negative electrode lead current collector 6 and the current collecting tab 16 are welded to the bottomed portion of the battery can 7 to be electrically connected.

As the separator 3, a microporous thin film, a woven fabric, a nonwoven fabric, or the like having a large ion permeability and having both a predetermined mechanical strength and an insulating property is used. As a material of the separator, for example, polyolefin such as polypropylene or polyethylene is preferable from the viewpoint of safety of the nonaqueous electrolyte secondary battery because it has excellent durability and a shutdown function. The thickness of the separator is generally 10 to 300 μm , but is preferably 40 μm or less. Further, the thickness of the separator is more preferably in the range of 15 to 30 μm , and further preferably in the range of 10 to 25 μm . Further, the microporous film may be a single layer film made of 1 type of material, or may be a composite film or a multilayer film made of 1 type or 2 or more types of materials. The porosity of the separator is preferably in a range of 30 to 70%. Here, the porosity refers to a volume ratio of pores to a separator volume. A more preferable range of porosity of the separator is 35 to 60%.

The liquid non-aqueous electrolyte (non-aqueous electrolyte solution) is obtained by dissolving an electrolyte (for example, a lithium salt) in a non-aqueous solvent. The gel-like nonaqueous electrolyte contains a nonaqueous electrolyte and a polymer material in which the nonaqueous electrolyte is held. As the polymer material, for example, polyvinylidene fluoride, polyacrylonitrile, polyethylene oxide, polyvinyl chloride, polyacrylate, polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene, and the like are suitably used.

As the non-aqueous solvent for dissolving the electrolyte, a known non-aqueous solvent can be used. The type of the nonaqueous solvent is not particularly limited, and for example, a cyclic carbonate ester, a chain carbonate ester, a cyclic carboxylic acid ester, or the like is used. Examples of the cyclic carbonate ester include propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), and the like. Examples of the chain carbonate ester include diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC), dimethyl carbonate (DMC), and the like. Examples of the cyclic carboxylic acid ester include γ -butyrolactone (GBL), γ -valerolactone (GVL), and the like. The non-aqueous solvent may be used alone by 1 type, or may be used in combination of 2 or more types.

Examples of the electrolyte to be dissolved in the non-aqueous solvent include LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , $\text{LiB}(\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{O})_2)_4$, lower aliphatic lithium carboxylate, LiCl , LiBr , LiI , chloroborane lithium, borate salts, imide salts, and the like. Examples of the borate include lithium bis(1,2-benzenediolate (2-)-O,O') borate, lithium bis(2,3-naphthalenediolate (2-)-O,O') borate, lithium bis(2,2'-biphenyldiolate (2-)-O,O') borate, and lithium bis(5-fluoro-2-olate-1-benzenesulfonic acid-O,O') borate. Examples of the imide salt include lithium bistrifluoromethanesulfonate imide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$), lithium trifluoromethanesulfonate nonafluorobutanesulfonate imide ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$), and lithium bispentafluoroethanesulfonate imide ($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$). The electrolyte may be used alone by 1 type, or may be used in combination of 2 or more types.

The non-aqueous electrolyte solution may contain a material that can decompose on the negative electrode to form a coating film having high lithium ion conductivity and increase charge and discharge efficiency as an additive. Examples of the additive having such a function include vinylene carbonate (VC), 4-methylvinylene carbonate, 4,5-dimethylvinylene carbonate, 4-ethylvinylene carbonate, 4,5-diethylvinylene carbonate, 4-propylvinylene carbonate, 4,5-dipropylvinylene carbonate, 4-phenylvinylene carbonate, 4,5-diphenylvinylene

carbonate, vinyl ethylene carbonate (VEC), and divinyl ethylene carbonate. These may be used alone, or 2 or more types may be used in combination. Among these, at least 1 selected from the group consisting of vinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, and divinyl ethylene carbonate is preferable. In the above compound, a part of hydrogen atoms may be substituted with fluorine atoms. The amount of the electrolyte dissolved in the nonaqueous solvent is 0. It is desirable that the content be in the range of 5 to 2 mol/L.

Further, the non-aqueous electrolyte solution may contain a known benzene derivative that decomposes during overcharge to form a film on the electrode and deactivate the battery. The benzene derivative preferably has a phenyl group and a cyclic compound group adjacent to the phenyl group. The cyclic compound group is preferably a phenyl group, a cyclic ether group, a cyclic ester group, a cycloalkyl group, a phenoxy group, or the like. Specific examples of the benzene derivative include cyclohexylbenzene, biphenyl, diphenyl ether, and the like. These may be used alone, or 2 or more types may be used in combination. However, the content of the benzene derivative is preferably 10% by volume or less of the total non-aqueous solvent.

Through the above-described procedure, the positive electrode lead current collector 5 taken out from the opening of the battery can 7 is welded and electrically connected to the metal filter 9 of the sealing plate 8. When the 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are taken out in the same direction of a winding axis as the positive electrode lead current collector 5, the 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are welded directly or to the metal filter 9. When the 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are protruded in the direction of a winding axis different from the positive electrode lead current collector 5, the 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 are welded and electrically connected before inserting the electrode group 4 into the battery can 7. A non-aqueous electrolyte solution is injected from the open end of the battery can 7. A groove is formed in the open end of the battery can 7 to form a seat, and the sealing plate 8 is attached to the battery can 7, and the periphery of the battery can 7 is crimped and sealed via a resin gasket 10 c, thereby forming the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention.

Although the form and the configuration procedure of the cylindrical non-aqueous electrolyte secondary battery including the wound electrode group have been described above, the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention is not limited thereto, and includes various forms of secondary batteries. Examples of the above-described embodiments include a rectangular battery including a wound electrode group, a rectangular battery including a flat electrode group obtained by pressure-molding the wound electrode group, a laminated film battery including a laminated electrode group housed in a laminate film pack, and a rectangular battery including a laminated electrode group. The effects of the present invention can be utilized in the non-aqueous electrolyte secondary batteries of these various forms as described above.

Hereinafter, examples of the present invention will be described in detail, but the present invention is not limited to these examples.

In order to evaluate the safety of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention, a positive electrode plate, a negative electrode plate, a nonaqueous electrolyte solution, and a cylindrical nonaqueous electrolyte secondary battery were produced and evaluated by the following procedures.

(Example 1) (1) Preparation of positive electrode plate The positive electrode plate was prepared as follows. To 100 parts by weight of a lithium cobalt oxide powder positive electrode active material, 3 parts by weight of acetylene black as a conductive agent and a solution in which 4 parts by weight of polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder was dissolved in a solvent of N-methylpyrrolidone (NMP) were mixed to obtain a paste containing a positive electrode mixture. This paste was applied to both surfaces of an aluminum foil having a thickness of 15 μm serving as a current collector, dried, and then rolled to a thickness of 172 μm . The 1st exposed current collector part 21 was formed on both surfaces of the outermost peripheral part of an electrode group so that an aluminum foil current collector was exposed with the length of 1 circumference of the electrode group outer periphery.

In addition, the 2nd exposed current collector part 22 in which the aluminum foil current collector was exposed was formed on both surfaces of the central part where the positive electrode active material layer connected the innermost peripheral part and the outermost peripheral part of the electrode group.

The resultant was cut into dimensions of a width of 58 mm and a length of 630 mm to prepare a positive electrode plate 1. One end of the 1st current collector tab 11 and the 2nd current collector tab 12 which consist of aluminum was connected to each location of the 1st exposed current collector part 21 and the 2nd exposed

current collector part 22 of the positive electrode plate 1. A portion where the aluminum foil current collector was exposed was provided at the innermost peripheral portion of the electrode group 4 of the positive electrode plate 1, and one end of the aluminum positive electrode lead current collector 5 was connected to the portion so that the two current collecting tabs and the positive electrode lead current collector were in the same direction as the winding axis, thereby obtaining a positive electrode plate 1 as shown in FIG. 2.

(2) Preparation of Negative Electrode Plate The negative electrode plate is prepared as follows. As a negative electrode mixture, 100 parts by weight of artificial graphite powder and 1 part by weight of a 40% by mass aqueous dispersion (trade name: BM-400B, manufactured by Zeon Corporation) of styrene-butadiene rubber particles, 1 part by weight of carboxymethyl cellulose, and an appropriate amount of water were mixed and stirred to prepare a slurry-shaped negative electrode mixture. The negative electrode mixture slurry was applied to both surfaces of a copper foil current collector having a thickness of 8 μm , dried, and then rolled to a thickness of 174 μm . On both surfaces of the outermost peripheral portion of the electrode group, an outermost peripheral exposed current collector portion in which the copper foil current collector is exposed is formed at a length equal to or longer than a length facing the outermost peripheral exposed current collector portion in which the aluminum foil current collector is exposed.

The resultant was cut into dimensions having a width of 59 mm and a length of 685 mm to prepare a negative electrode plate 2. One end of a nickel negative electrode lead current collector was connected to a portion of the outermost peripheral portion of the negative electrode plate 2 where the negative electrode current collector was exposed, thereby obtaining the negative electrode plate 2.

(3) Preparation of non-aqueous electrolyte solution The non-aqueous electrolyte solution is prepared as follows. As a non-aqueous solvent, 1 part by weight of vinylene carbonate was added to 99 parts by weight of a mixed solvent of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate in a volume ratio of 1:1, and the mixture was added to the mixture to obtain a non-aqueous solvent having a weight ratio of 1. Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) was dissolved at a concentration of 0 mol/L to obtain a non-aqueous electrolyte solution.

(4) Preparation of Nonaqueous electrolyte secondary battery A separator made of a microporous polyethylene film having a thickness of 16 μm was disposed between the positive electrode plate 1 and the negative electrode plate 2 and wound to prepare a cylindrical electrode group 4. After the upper insulating plate 10 and the lower insulating plate 10 bare attached to both ends of the electrode group 4 in the gyration axis direction, the negative electrode lead current collector 6 was welded and inserted into the battery can 7. The 1st current collecting tab 11 and the 2nd current collecting tab 12 were resistance-welded and connected. The positive electrode lead current collector 5 was welded to the metal filter 9 of the sealing plate 8. Thereafter, 5 g of a non-aqueous electrolyte solution was injected into the battery can 7 by a pressure reduction method. Finally, the open end of the battery can 7 was crimped to the sealing plate 8 via the gasket 10 to complete the battery A. The resulting cylindrical cell had a diameter of 18. The battery capacity was 2860 mAh, which was 2 mm and 65 mm in height.

(Example 2) A battery produced in the same manner as the battery A was used as the battery B, except that the second exposed current collector portion 22 in Example 1 was formed to have a length of 1 round in the winding direction to obtain the positive electrode plate 1 as shown in FIG. 3. The battery capacity of the battery B was 2750 mAh.

(Example 3) A battery produced in the same manner as the battery A was used as the battery C, except that the exposed portion of the aluminum foil current collector was not provided in the innermost peripheral portion of the electrode group 4 in Example 1 and the positive electrode plate 1f as shown in FIG. 7 in which the second current collector tab 12 also serves as the positive electrode lead current collector 5 was obtained. The battery capacity of the battery C was 2860 mAh.

(Example 4) A battery produced in the same manner as the battery C was used as the battery D except that the 3rd exposed current collector portion 23 in which the aluminum foil current collector was exposed on one side was formed between the 1st exposed current collector portion 21 and the 2nd exposed current collector portion 22 in Example 3 so as to have a length of 1 round in the winding direction to obtain the positive electrode plate 1g as shown in FIG. 8. The battery capacity of the battery D was 2740 mAh.

(Example 5) In the negative electrode plate of Example 3, a portion where the copper foil current collector was exposed was provided at the innermost peripheral portion of the electrode group 4, and a nickel current collector

tab 16 was connected to the portion to obtain a negative electrode plate 2 as shown in FIG. 12. A battery produced in the same manner as in the battery C was used as the battery E, except that the nickel current collecting tab 16 of the negative electrode plate 2 was newly connected to the battery can. The battery capacity of the battery E was 2860 mAh.

(Example 6) A battery produced in the same manner as in the battery E was used as the battery F except that the 2nd exposed current collector portion 22 in Example 5 was formed to have a length of 1 round in the winding direction to produce a positive electrode plate 1 as shown in FIG. 9, and the negative electrode plate facing the 2nd exposed current collector portion 22 was obtained as the negative electrode plate 2 in which the copper foil current collector was exposed without being coated with the negative electrode active material layer. The battery capacity of the battery F was 2640 mAh.

(Comparative Example 1) A battery produced in the same manner as the battery A except that the 2nd exposed current collector portion 22, the 1st current collector tab 11, and the 2nd current collector tab 12 in Example 1 were not formed was used as the battery X. The battery capacity of the battery X was 2860 mAh.

(Comparative Example 2) A battery produced in the same manner as battery A except that the 1st current collecting tab 11 was not formed in the 1st exposed current collector part 21 in Example 3 was used as battery Y. The battery capacity of the battery Y was 2860 mAh.

(Evaluation Test) Using the non-aqueous electrolyte secondary batteries obtained in Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 and 2, the following nail penetration test was performed to evaluate safety.

[Nail penetration test] Each battery was charged under the following conditions. Then, under an environment of 60° C., an iron nail having a diameter of 3 mm was pierced and penetrated from the side surface of the battery in a charged state at a speed of 10 mm/second to a depth of 20 mm, and an internal short circuit was generated. The same test was performed for each 5 cells to confirm whether abnormal overheating occurred. The results are shown in the "number of abnormally overheated batteries" in (Table 1).

Charging conditions: constant current charging; current value of 0.5C/charge termination voltage 4.3 V
Constant voltage charging; voltage value 4.3 V/charge stop current 100 mA.

The following is clear from (Table 1). In Examples 2 and 4 to 6, a battery having a high battery capacity without abnormal overheating at the time of nail penetration was obtained. In Examples 1 and 3, abnormal overheating occurred in the nail penetration by 1 cell out of 5 cells. In Examples 1 and 3, the center portion of the positive electrode plate and the outer peripheral foil were connected by the current collecting tab, but it is considered that the output was high in the center portion of the positive electrode plate and the heat generation inside the electrode group was increased in an unexpected manner. It is considered that in Examples 2, 4, and 6 in which the second exposed current collector portion 22 was provided inside the positive electrode plate, safety was improved due to a low resistance short circuit at that portion. In Examples 5 and 6, the current collecting tab 16 provided on the negative electrode plate and the negative electrode lead current collector 6 were connected to each other, thereby further improving safety.

In Comparative Examples 1 and 2, abnormal overheating occurred in a large amount. In Comparative Example 1, although a short circuit between the current collectors occurred in the outer peripheral portion, the shunt effect of the short-circuit current to the outer peripheral portion did not occur, and thus safety was low.

As described above, it was found that the non-aqueous electrolyte secondary batteries A to F of Examples 1 to 6 of the present invention have higher safety against internal short-circuiting due to external foreign substances due to nail penetration or the like than the non-aqueous electrolyte secondary batteries X to Y of Comparative Examples 1 and 2.

The non-aqueous electrolyte secondary battery according to the present invention can provide a secondary battery having a low heat generation temperature and high safety even if an internal short circuit occurs in the battery due to an abnormality. The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention can be used for the same applications as conventional non-aqueous electrolyte secondary batteries, and is particularly useful as a power source for portable electronic devices. Examples of the portable electronic device include a personal computer, a mobile phone, a mobile device, a personal digital assistant (PDA), a portable game device, and a video camera.

The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention can also be applied to applications such as a main power source or an auxiliary power source for driving an electric motor in an electric vehicle, a hybrid electric vehicle, a plug-in HEV, or the like, an auxiliary power source in a fuel cell vehicle, a driving power source for an electric tool, a vacuum cleaner, a robot, or the like, and a power source for power storage.

1 Positive electrode plate 2 Negative electrode plate 3 Separator 4 Electrode group 5 Positive electrode lead current collector 6 Negative electrode lead current collector 7 Battery can 8 Sealing plate 9 Metal filter 10a Upper insulating plate 10b Lower insulating plate 10c Gasket 11 1st current collecting tab 12 2nd current collecting tab 13 Positive electrode current collector lead and 2nd current collecting tab 16 Current collecting tab 21 1st exposed current collector portion 22 2nd exposed current collector portion 23 3rd exposed current collector portion

1. A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising: an electrode group wound between a positive electrode plate having a positive electrode active material layer coated on both surfaces of a positive electrode current collector and a negative electrode plate having a negative electrode active material layer coated on both surfaces of a negative electrode current collector via a separator; a battery can forming a terminal of one of electrodes of the electrode group; and a sealing plate forming a terminal of the other electrode to be sealed via the battery can and an insulator, wherein the electrode plate connected to the sealing plate includes a first exposed current collector portion in which the current collector is exposed without coating the active material layer over a length of 1 or more cycles on an outermost peripheral side of the electrode group, and a second exposed current collector portion in which the current collector is exposed without coating the active material layer, the first exposed current collector portion is provided with a first current collector tab, the second exposed current collector portion is provided with a second current collector tab, and the first current collector tab and the second current collector tab are connected outside the electrode group.

2. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein the second exposed current collector portion has a length of 1 or more round in the winding direction.

3. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 2, wherein the current collector is also exposed in the current collector portion on the opposite surface of the 2nd exposed current collector portion.

4. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 3, wherein the current collector is also exposed in the current collector portion on the opposite surface of the first exposed current collector portion.

5. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 4, wherein the electrode plate connected to the sealing plate comprises a 3rd exposed current collector portion in which a current collector is exposed without being coated with an active material layer having a length of 1 or more round in the winding direction, separately from the 1st exposed current collector portion and the 2nd exposed current collector portion.

6. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 5, wherein a current collector portion of a portion of an electrode plate having the same polarity as that of the battery can, which faces the first exposed current collector portion, is exposed.

7. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to claim 2 or 3, wherein a current collector portion of a portion of the electrode plate of the same polarity as that of the battery can, which faces the 2nd exposed current collector portion, is exposed.

8. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to claim 5, wherein a current collector portion of a portion of the electrode plate of the same polarity as that of the battery can, which faces the 3rd exposed current collector portion, is exposed.

(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2014-225326

(P2014-225326A)

(43) 公開日 平成26年12月4日(2014.12.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/20 (2006.01)	HO 1 M 2/20 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A	5 H O 4 3
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-200480 (P2011-200480)	(71) 出願人	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成23年9月14日 (2011.9.14)	(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151 弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156 弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	杉田 康成 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 一樹 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内

最終頁に続く

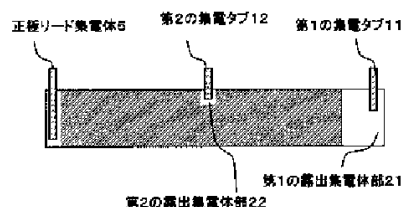
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 異常時に電池内で内部短絡が生じた場合でも高い安全性を確保することが可能な非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 電池缶の極とは異なる極板において、電極群の最外周側で1周以上の長さにわたって活物質層が塗着されずに集電体が露出した第1の露出集電体部と、第1の露出集電体部には第1の集電タブが設けられ、封口板に接続された極板にはさらに活物質層が塗着されずに集電体が露出した第2の露出集電体部と第2の露出集電体部には第2の集電タブが設けられており、第1の集電タブと第2の集電タブが電極群外で接続されていること非水電解質二次電池。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体上の両面に正極活物質層が塗着された正極板と負極集電体上の両面に負極活物質層が塗着された負極板との間にセパレータを介して巻回した電極群と、電極群のいずれか一方の極の端子をなす電池缶と、電池缶と絶縁体を介して封口する他方極の端子をなす封口板からなる非水電解質二次電池において、

前記封口板に接続された極板は、電極群の最外周側で 1 周以上の長さにわたって活物質層が塗着されずに集電体が露出した第 1 の露出集電体部と、さらに活物質層が塗着されずに集電体が露出した第 2 の露出集電体部とを備え、前記第 1 の露出集電体部には第 1 の集電タブが設けられ、前記第 2 の露出集電体部には第 2 の集電タブが設けられており、前記第 1 の集電タブと前記第 2 の集電タブが電極群外で接続されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記第 2 の露出集電体部は巻回方向に 1 周以上の長さを有していることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記第 2 の露出集電体部の反対面の集電体部も集電体が露出していることを特徴とする請求項 1 から 2 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記第 1 の露出集電体部の反対面の集電体部も集電体が露出していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 5】

前記封口板に接続された極板は前記第 1 の露出集電体部と前記第 2 の露出集電体部とは別に、巻回方向に 1 周以上の長さの活物質層が塗着されずに集電体が露出した第 3 の露出集電体部を具していることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記第 1 の露出集電体部に対向する、電池缶と同極の極板の部分はその集電体部分が露出していることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記第 2 の露出集電体部に対向する、電池缶と同極の極板の部分はその集電体部分が露出していることを特徴とする請求項 2 または 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 8】

前記第 3 の露出集電体部に対向する、電池缶と同極の極板の部分はその集電体部分が露出していることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関し、特に極板構造と集電構造を好適にしたものに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の普及により、その電源である電池の需要が高まっている。特に、小型かつ軽量で、エネルギー密度が高く、繰り返し充放電が可能な二次電池の需要が高まっている。また、最近では、電動工具、ハイブリッドカー、電気自動車などの駆動用電源としての新しい需要が増加しつつある。

【0003】

このような需要に対して、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池の研究開発が活発に行われている。非水電解質二次電池は、機器の高性能化および高出力化

50

に伴って、より大きなエネルギーを保有するようになってきており、異常時に発生する熱量も大きなものとなっている。電池の異常な発熱とは、例えば、電池の内部短絡または過充電時の発熱である。電池の内部短絡の中でも釘刺し等の外部異物による電池缶および電極群の変形により電極群内で正極と負極の短絡が生じた場合、正極活物質への短絡電流による発熱に起因して電池の安全性が問題になる。

【0004】

高容量および高出力の非水電解質二次電池の安全性の向上に対して様々な検討が行われている。

【0005】

例えば、特許文献1または2では、巻回型電極群を電池缶に収容した非水電解質二次電池において、正極集電体の集電体露出部分に対向するように負極の集電体露出部分を1周以上形成することが提案されている。特に正極集電体露出部分および対向する負極集電体露出部分が巻回型電極群の最外周部に形成されている構成は、外部異物による電池缶への衝撃に対して有用性が高いと述べられている。

10

電極群の最外周側に設けられた正極および負極集電体露出部分がまず接触し、短絡することで、電気抵抗の小さな金属同士の短絡のため、電池の急激な温度上昇を抑制すると考えられている。

【0006】

特許文献3では、正極集電体の側縁部に正極合剤層を塗布しない露出金属部分を形成し、その露出金属部分に正極リードを複数本形成することが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平08-153542号公報

【特許文献2】特開平09-180761号公報

【特許文献3】特開平09-306470号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

近年の非水電解質二次電池の高容量化・高出力化に伴って、電池の内部短絡が生じた場合の短絡電流も増大しており、上記の対策のみでは十分に対応できない。

30

【0009】

巻回型電極群を電池缶に収容した非水電解質二次電池において、釘等の異物が電池缶の外部に刺さった場合、電池缶が変形したのちに、電極群に応力が加わり、電極群の最外周側の正極と負極の短絡が生じやすい。さらに外部からの応力が加わることで、電極群の外周側から内部に向かって短絡が順次生じる。この場合、特許文献1、2で提案されているように、電極群の正極の集電体露出部分と対向する負極の集電体露出部分が外周部側に形成されている場合、この外周部側の金属集電体同士の短絡のほうで内部の正極合剤と負極合剤同士の短絡によりも抵抗が小さいため、集中的に短絡電流が生じると考えられる。しかしながら、外周部側で金属集電体同士の短絡が生じた場合でも、電極群の内周部側の活物質は電位、即ち電気エネルギーを有しているため、正極、負極それぞれの金属集電体を通じて短絡箇所の方に短絡電流が流れる。つまり内周部側から集電体を通じて短絡箇所へ向かう方向に短絡電流が生じる。そのとき外周部側での抵抗よりも比較的大きな抵抗と考えられる電極群内部で生じた短絡箇所において、集電体を通じて短絡電流が集中し、局所的に大きな発熱が生じるため、電池の安全性を確保することが難しいことが分かった。

40

【0010】

特許文献3では正極集電体の側縁部に形成した正極合剤層を塗布しない露出金属部分に正極リードを複数本形成した集電タブ構造とすることで出力特性の向上を図っている。しかしながら、セパレータを介して対向する正極集電体と負極集電体において正極集電体の側縁部に形成された露出金属部分に対して負極集電体の露出金属部分が対向した構造では

50

なく、内部短絡などの安全性の向上を図る効果は見出せない。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の目的は、異常時に電池内で内部短絡が生じた場合でも高い安全性を確保することが可能な非水電解質二次電池を提供することにある。

【0012】

本発明の非水電解質二次電池は、正極集電体上の両面に正極活物質層が塗着された正極板と負極集電体上の両面に負極活物質層が塗着された負極板との間にセパレータを介して巻回または積層した電極群と、電極群のいずれか一方の極の端子をなす電池缶と、電池缶に対して絶縁体を介して封口する他方極の端子をなす封口板からなり、前記封口板に接続された極板において、前記封口板に接続された極板は、電極群の最外周側で1周以上の長さにならねて活物質層が塗着されずに集電体が露出した第1の露出集電体部と、さらに活物質層が塗着されずに集電体が露出した第2の露出集電体部とを備え、前記第1の露出集電体部には第1の集電タブが設けられ、前記第2の露出集電体部には第2の集電タブが設けられており、前記第1の集電タブと前記第2の集電タブが電極群外で接続されているというものである。

10

【0013】

本発明の非水電解質二次電池を用いることによって、釘等の外部異物による電池缶への応力が加わることで電極群に内部短絡が生じてても、第1の露出集電体部で小さな抵抗による内部短絡が発生すると同時に、電極群内部に生じる短絡電流を第2の露出集電体部より第1の露出集電体部へ分流できるため、高容量・高出力化した電池においても安全性の高い電池を提供することができる。

20

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、異常時に電池内で内部短絡が生じた場合でも高い安全性を確保することが可能な非水電解質二次電池を提供することができる。さらに非水電解質二次電池の高容量化・高出力化の技術革新が進んだ場合においても、本発明の構成を用いることで、高容量・高出力・高安全な非水電解質二次電池を提供することができる。

【0015】

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施の形態の円筒型リチウムイオン電池の概略縦断面図

【図2】本発明の一実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図3】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図4】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図5】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図6】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図7】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図8】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図9】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図10】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図11】本発明の別の実施の形態の正極板を示した模式平面図

【図12】本発明の一実施の形態の負極板を示した模式平面図

【図13】本発明の別の実施の形態の負極板を示した模式平面図

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、正極集電体上の両面に正極活物質層が形成された正極板と負極集電体上の両

40

50

面に負極活物質層が塗着された負極板との間にセパレータを介して巻回または積層した電極群と、電極群のいずれか一方の極の端子をなす電池缶と、電池缶と絶縁体を介して封口する他方極の端子をなす封口板からなる非水電解質二次電池に関する。前記封口板と接続した極板は、電極群の最外周側で1周以上の長さにわたって活物質層が塗着されずに集電体が露出した第1の露出集電体部と、前記第1の露出集電体部には第1の集電タブが設けられ、前記封口板に接続された極板にはさらに活物質層が塗着されずに集電体が露出した第2の露出集電体部と前記第2の露出集電体部には第2の集電タブが設けられており、第1の集電タブと第2の集電タブが電極群外で接続されている。

【0018】

釘等の外部異物により、電池缶への応力が加わることで、電極群に内部短絡が生じたとき、電極群の最外周側に設けられた第1の露出集電体部と対向する極板との間で小さな抵抗による内部短絡が発生する。このとき第1の露出集電体部と第2の露出集電体部とは第1の集電タブと第2の集電タブとで電極群外で接続されているため、電極群の外周側で内部短絡が生じた場合、電極群内部に発生する電流を第2の露出集電体部より第1の集電タブおよび第2の集電タブを介して第1の露出集電体部へ集電体とは別に分流することができる。従って、電極群の内部でさらに内部短絡が発生した場合でも、その箇所への集電体を通じての短絡電流を小さくすることができることにより、異常発熱を抑制することが可能となる。一方、第1の集電タブと第2の集電タブのない通常の電池の場合、電極群内部で短絡時に生じる電流は集電体を通じて第1の露出集電体部の内部短絡点に流れる。従って、電極群のさらに内部で内部短絡が発生した場合では、その箇所での短絡電流の流れ込みによる異常発熱を回避することが困難となる場合が生じてしまう。

【0019】

第2の露出集電体部は巻回方向に1周以上の長さを有してもよいし、反対面の集電体部も露出していてもよい。この場合、第1の露出集電体部で生じた抵抗の低い短絡に加えて、抵抗の小さな内部短絡箇所を電極群内に分散して設けることができる。

【0020】

第1の露出集電体部の背面側の一部もしくは全部に活物質層が塗着されずに集電体が露出してもよい。最外周露出集電体部で生じる短絡抵抗を小さくすることができる。

【0021】

封口板に接続された極板において、第1の露出集電体部と第2の露出集電体部とは別に、巻回方向に1周以上の長さで活物質層が塗着されずに片側面、もしくは両側面に集電体が露出した第3の露出集電体部を具していてもよい。この場合も、第1の露出集電体部での抵抗の小さな短絡に加えて、抵抗の小さい内部短絡箇所を電極群内に分散して設けることができる。

【0022】

電池缶に接続された極板において、最外周露出集電体部または内部露出集電体部に対向するその集電体部分が露出していてもよい。この場合、抵抗の小さな内部短絡となるため、より安全性を確保することができる。

【0023】

電池缶に接続された極板において、電極群の最内周側と最外周側のいずれか一方に集電体が露出しており、集電体が露出した箇所と電池缶が集電タブを介して接続しているとよい。最内周側と最外周側の両方から集電タブが電池缶に接続している場合は、短絡時ににおける内周側の出力電流を、集電タブと電池缶を通じて最外周側の露出芯材へと分流することができることからさらによい。

【0024】

電池缶に接続された極板において、活物質層が塗着されている極板端部の中央部に集電体が露出しており、集電体が露出した箇所と電池缶が集電タブを介して接続する構成でもよい。

【0025】

電池缶が負極板に接続されている場合、正極板に第1の露出集電体部と第2の露出集電

10

20

30

40

50

体部を設け、それぞれを集電タブの導電体で接続することで、内部短絡時の短絡電流を集電体とは別に分流することで、正極活物質の発熱に起因する電池の異常発熱を抑制することが可能となる。電池缶が正極板に接続されている場合、正極板は最内周側もしくは極板端部の中央部に露出集電体箇所を設け、そこ箇所と電池缶を接続する構成とすると、電池缶を通じた短絡電流の分流ができるのでさらによい。

【0026】

なお、電池缶が例えばラミネートフィルムのような絶縁材料から構成され、正極板および負極板のどちらも電氣的に接続されていない非水電解質二次電池の場合でも、本発明の技術的思想を用いることで、釘刺しなどの外部異物に起因した内部短絡による異常発熱を抑制し、安全性の高い電池を提供することができる。

10

【0027】

以下、本発明の実施の形態における非水電解質二次電池について、効果が最も顕著な円筒型リチウムイオン電池の図面を参照しながら説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0028】

図1は本発明の実施の形態における円筒型リチウムイオン電池の概略縦断面図である。

【0029】

図1において円筒型リチウムイオン電池は、アルミニウム箔集電体に正極合剤が塗着された正極板1と、銅箔集電体に負極合剤が塗着された負極板2と、それら両極間に厚み16 μ mのセパレータ3を配置して、渦巻き状に巻かれた円筒状の電極群4を備えている。アルミニウム箔集電体には正極リード集電体5が抵抗溶接されている。正極リード集電体5は集電体上に塗着されている正極活物質層の2つの端部のほぼ中央部に形成された合剤未塗着部上に形成されている。負極板2には負極リード集電体6が抵抗溶接されている。負極リード集電体6は銅箔集電体に形成された合剤未塗着部上に形成されている。正極リード集電体5と負極リード集電体6は電極群4の巻回軸方向にそれぞれ違方向になるようにそれぞれの極板に接続されている。電極群4は電池缶7に収納されている。電池缶7は鉄製で底部と開口端部を有しており、内部はニッケルめっきが施されている。電極群4の上部および下部には上部絶縁板10aおよび下部絶縁板10bが配置されている。負極リード集電体6は電池缶7の底部と抵抗溶接され電氣的に接続されている。正極リード集電体5は電池缶7の開口端から封口板8の金属製フィルター9にレーザ溶接され電氣的に接続されている。電池缶7の開口端から非水電解液を注入する。電池缶7の開口端には溝を入れて座が形成され、正極リード集電体5を折り曲げ、電池缶7の座部に樹脂製のガasket10cと封口板8が装着され、電池缶7の開口端全周囲をかしめて封口されている。

20

30

【0030】

図2に本発明の一形態の正極板1を示した模式平面図を示す。図2の正極板1aには電極群4の内周側に位置する箇所に正極リード集電体5が設けられており、集電体の最外周端部に電極群4の最外周側面の1周以上にわたる部分に正極合剤が塗着されずにアルミニウム箔集電体が露出した第1の露出集電体部21を設け、第1の集電タブ11が形成されている。さらに正極板1には正極合剤が塗着されずにアルミニウム箔集電体が露出した第2の露出集電体部22を設け、第2の集電タブ12が形成されている。第1の集電タブ11と第2の集電タブ12は電極群4の巻回軸方向と同方向に正極板1から突設されている。正極板1から突設された第1の集電タブ11と第2の集電タブ12は電極群4の端部で抵抗溶接またはレーザ溶接されて電氣的に接続される。

40

【0031】

第1の露出集電体部21と第2の露出集電体部22はそれらの間に存在するアルミニウム箔集電体やその上に塗着された正極活物質層とは別に第1の集電タブ11と第2の集電タブ12により電氣的に接続された構造となる。第1の露出集電体部21で内部短絡が生じた場合、電極群4内部で生じる短絡電流は、第1の集電タブ11と第2の集電タブ12がない通常の電池の場合は、アルミニウム箔集電体とその上に塗着された正極活物質層を流れる。釘等の外部異物により、電極群4のさらに内部の活物質層が塗着された箇所内で

50

部短絡が生じると、その短絡箇所にも電極群内部で生じる短絡電流が流れて発熱が生じて、電池の安全性に問題が生じる場合がある。本発明の正極板 1 では、電極群 4 の内部で生じる短絡電流を、アルミニウム箔集電体とその上に塗着された正極活物質層に流れるのとは別に、第 1 の集電タブ 1 1 と第 2 の集電タブ 1 2 を介して第 1 の露出集電体部 2 1 へ分流することができる。従って、釘等の外部異物により電極群 4 の外周側から短絡箇所が内部へ進行する場合でも、第 1 の露出集電体部 2 1 への短絡電流の分流により、正極合剤に流れる短絡箇所での短絡電流を抑制することで異常発熱を抑えることができる。

【0032】

図 3 に本発明の別の実施の形態の正極板 1 を示した模式平面図を示す。図 3 の正極板 1 b は図 2 の正極板 1 a の第 2 の露出集電体部 2 2 において、電極群 4 の巻回方向に 1 周以上の長さを有するように集電体部が露出している。この第 2 の露出集電体部 2 2 で短絡が生じた場合、活物質が塗着されていないため抵抗の小さな短絡を電極群 4 内部で生じさせることで安全性を高めることができる。

10

【0033】

図 4 に本発明の別の実施の形態の正極板 1 を示した模式平面図を示す。図 4 の正極板 1 c は、図 2 の正極板 1 a において、電極群 4 の巻回方向に 1 周以上の長さを有するように正極合剤が塗着されずにアルミニウム箔集電体が露出した第 3 の露出集電体部 2 3 が形成されている。この第 3 の露出集電体部 2 3 で短絡が生じた場合でも、活物質が塗着されていないため抵抗の小さな短絡を電極群 4 内部で生じさせることで安全性を高めることができる。

20

【0034】

図 2 から図 4 に示した本発明の正極板 (1 a、1 b、1 c) において、正極リード集電体 5 は電極群 4 の最内周側、即ち、正極板 1 において第 1 の露出集電体部と反対側に位置する場合を示しているが、それに限定されることは無く、正極板 1 の内部のいずれかに設けられていても、もちろん良い。正極リード集電体 5 が正極板 1 のほぼ中央部に形成された本発明の別の実施の形態の正極板 1 を示した模式平面図を図 5 の正極板 1 d に示す。

【0035】

第 2 の集電タブ 1 2 は正極リード集電体 5 を兼用する構造であってもよい。この場合、第 2 の集電タブ 1 2 に電極群の外側で接続する第 1 の集電タブ 1 1 は正極リード集電体 5 と直接もしくは封口板 8 の金属製フィルター 9 を介して接続してもよい。図 6、図 7 に第 2 の集電タブ 1 2 が正極リード集電体 5 を兼用した本発明の別の実施の形態の正極板 1 を示した模式平面図を示す。正極リード集電体兼第 2 の集電タブ 1 3 が電極群の最内周側に設けられた場合を図 6 の正極板 1 e に、極板内に設けられた場合を図 7 の正極板 1 f に示す。第 2 の集電タブ 1 2 が正極リード集電体 5 を兼用して正極リード集電体兼第 2 の集電タブ 1 3 を用いる場合、部品点数やプロセス工数を減らすことが出来る。

30

【0036】

第 2 の集電タブ 1 2 と正極リード集電体 5 を兼用する正極リード集電体兼第 2 の集電タブ 1 3 を極板中央部に設け、巻回方向に 1 周以上の長さで集電体が露出する第 2 の露出集電体部 2 2 を形成した場合の本発明の別の実施の形態の正極板 1 を示した模式平面図を図 8 の正極板 1 g に、第 3 の露出集電体部 2 3 を形成した場合の本発明の別の実施の形態の正極板 1 を示した模式平面図を図 9 の正極板 1 h に示す。第 2 の集電タブ 1 2 と正極リード集電体 5 を兼用する正極リード集電体兼第 2 の集電タブ 1 3 を用いる場合、部品点数やプロセス工数を減らすことが出来る。

40

【0037】

以上では、第 1 の集電タブ 1 1 と第 2 の集電タブ 1 2 を電池缶 7 の開放端側で接続する場合、即ち、第 1 の集電タブ 1 1 と第 2 の集電タブ 1 2 が正極リード集電体 5 と巻回軸と同方向に形成された場合示したが、電池缶 7 の底部側で接続することでも本発明は達成される。正極リード集電体 5 とこれら集電タブが巻回軸と異方向に形成される。この場合の本発明の 1 形態の別の正極板 1 を図 10 の正極板 1 i に、図 11 の正極板 1 j に示す。第 1 の集電タブ 1 1 と第 2 の集電タブ 1 2 が正極リード集電体 5 と反対側、すなわち負極リ

50

ード集電体6と同じ側に形成され、電極群4の端部で抵抗溶接やレーザー溶接などにより電氣的に接続される。接続された集電タブが負極リード集電体6と電氣的に干渉しないように絶縁を施すようにするとよい。

【0038】

第2の集電タブ12は、集電体上に正極合剤を塗着した2つの端部である電極群4の最内周合剤端部から最外周合剤端部の長さを L としたとき、最内周合剤端部から $3/4L$ の範囲のいずれかの箇所に設けるとよい。この範囲内であると第1の露出集電体部21で生じた短絡箇所への短絡電流の分流効果が高く、釘などが電極群4内部へ進行するなどして、電極群4の内部で短絡箇所が発生した場合でも、その箇所への短絡電流の流れ込みを回避して安全性を高めることができる。

10

【0039】

電池缶に接続された負極板2において、正極板1の第1の露出集電体部または第2の露出集電体部に対向するその集電体部分が露出しているもよい。特に第1の露出集電体部に対向する負極板2において負極活物質層が塗着されずに銅箔集電体が露出することにより、金属箔同士の小さな抵抗が生じる。この場合、抵抗の小さな内部短絡となるため、安全性を確保することができる。

【0040】

電池缶に接続された負極板2において、電極群の最内周側と最外周側のいずれか一方に集電体が露出しており、集電体が露出した箇所と電池缶が集電タブ16を介して接続してもよい。また、負極板2において活物質層が形成されている極板端部の中央部に集電体が露出しており、集電体が露出した箇所と電池缶が集電タブを介して接続しているもよい。電池缶7に接続された集電タブ16は負極リード集電体6を兼用した構成とみることができる。

20

【0041】

釘等の外部異物により電極群4の外周部で内部短絡が生じた場合、負極板2に設けられた集電タブ16、電池缶7、釘等の外部異物を介して負極板2の最外周側集電体部と電氣的に接続した状態となる。したがって、電極群4の内周部の負極板2で生じた短絡電流は、銅箔集電体と外周部側の短絡点との間で流れるのとは別に、電池缶7と接続された集電タブ16と電池缶7を通じて外周部側の短絡点へと分流することができる。電極群4のさらに内部で内部短絡が生じた場合、銅箔集電体を流れる短絡電流を分流すると同時に、外周側の抵抗の低い短絡点に短絡電流を分流することができるため、電極群4の内部で短絡が生じた場合でも、異常な発熱を生じることを抑制することができ、異常時でも安全な電池とすることができる。特に、負極リード集電体6が負極板2の最外周側に設けられると同時に、内周部のいずれかの箇所に集電タブ16が設けられているとなおよい。釘等の外部異物による電氣的な接続が無くても、第2の集電タブ12と電池缶7と負極リード集電体6との電氣的な接続が形成されるため、短絡電流の分流を効果的に発現することが可能となる。

30

【0042】

図12に本発明の一形態の負極板2を示す。電極群4における最外周側および最内周側に銅箔集電体が露出したそれぞれの箇所に負極リード集電体6と集電タブ16が形成され図12に示す負極板2aとなり、それらが電池缶7の底部で抵抗溶接により電氣的に接続されている。

40

【0043】

集電タブ16が負極リード集電体6を兼用して、負極板2の中央部に負極リード集電体6を設ける場合の本発明の一形態の別の負極板2を図13の負極板2bに示す。ここで負極板2における極板の中央部とは、負極活物質層が塗着されている最外周および最内周端部のそれぞれから負極活物質層が塗着されている長さの $2/3$ 以内に位置する部分を示している。

【0044】

次に、本発明の非水電解質二次電池の各構成要素について、さらに具体的に説明する。

50

【0045】

正極板1は、正極集電体と正極活物質層とを含む。

【0046】

正極活物質にはリチウム含有遷移金属複合酸化物、具体的にはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムや、それらの変性体などを用いることができる。変性体として、マグネシウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、タングステン、銅、亜鉛、ボロン、アルミニウム、鉛などの元素を含有させることができる。また、コバルト、ニッケルおよびマンガン元素を混合して含有させることもできる。

【0047】

導電剤としては、正極電位下で安定な天然黒鉛や人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料金属粉末などが用いられる。

【0048】

結着剤としては、正極電位下で安定なポリフッ化ビニリデン(PVDF)・ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などが用いられる。

【0049】

正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタンなどを含有する金属箔、穿孔体などが用いられる。中でも、アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔が好ましい。正極集電体の厚さは特に制限されないが、1~500 μ mが好ましく、10 μ m~40 μ mがより望ましい。集電体の厚さを上記範囲とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化することができる。

【0050】

結着剤および導電剤の添加量は、正極板1および非水電解質二次電池の設計に応じて適宜選択できる。結着剤および導電剤は、それぞれ、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0051】

正極活物質層は、たとえば、正極合剤スラリーを正極集電体表面に塗布し、乾燥し、圧延することにより塗着できる。正極合剤スラリーは、たとえば、正極活物質、結着剤、導電剤などを有機溶媒または水に溶解または分散させることにより調製できる。有機溶媒には、N-メチル-2-ピロリドンなどを使用できる。

【0052】

正極集電体の所望の箇所に未塗着部を設け正極リード集電体5および第1の集電タブ11、第2の集電タブ12を溶接し取りつけることにより正極板1が作製される。正極集電体に形成される正極リード集電体5および第1の集電タブ11、第2の集電タブ12は、アルミニウムなどから形成される。

【0053】

負極板2は、負極集電体と負極活物質層とを含む。

【0054】

本実施形態では負極集電体の厚さ方向における両方の表面に設けられるが、片方の表面に設けられてもよい。負極活物質層は、負極活物質を含有し、さらに結着剤、導電剤、増粘剤などを含有してもよい。

【0055】

負極活物質には、非水電解質二次電池の分野で常用されるものを使用できる。具体的には、炭素材料、リチウムと合金化可能な元素、珪素化合物、錫化合物、リチウム金属、合金などがある。

【0056】

10

20

30

40

50

炭素材料には、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボンなどがある。

【0057】

リチウムと合金化可能な元素には、Al、Si、Zn、Ge、Cd、Sn、Ti、Pbなどがある。これらの中でも、SiおよびSnが好ましい。珪素化合物には、式 SiO_x ($0 < x < 2$)で表される珪素酸化物などがある。錫化合物には、 SnO などの錫酸化物がある。合金には、Li-Al合金などのリチウム合金、Ni-Si合金、Ti-Si合金などのリチウムを含有しない合金などがある。

【0058】

負極活物質は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

結着剤には、ポリフッ化ビニリデン、アクリル酸モノマーを含むスチレンブタジエンゴム (BM-500B)、スチレンブタジエンゴム (BM-400B)、ポリアクリル酸などがある。

10

【0059】

導電剤には、正極活物質層に含まれる導電剤と同じものを使用できる。

【0060】

増粘剤には、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、変性ポリアクリロニトリルゴムなどがある。変性ポリアクリロニトリルゴムには、商品名BM-720H (日本ゼオン (株) 製) などがある。

【0061】

結着剤、導電剤および増粘剤の添加量は、負極および非水電解質二次電池の設計に応じて適宜選択できる。

20

【0062】

負極集電体としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅などの金属箔、穿孔体などが用いられる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu m$ が好ましく、 $5 \sim 20 \mu m$ がより望ましい。集電体の厚さを上記範囲とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化することができる。

【0063】

負極活物質層は、たとえば、負極合剤スラリーを負極集電体表面に塗布し、乾燥し、圧延することにより形成できる。負極合剤スラリーは、たとえば、負極活物質、結着剤、導電剤、増粘剤などを有機溶媒または水に溶解または分散させることにより調製できる。有機溶媒には、NMPなどを使用できる。

30

【0064】

また、負極活物質が、リチウムと合金化可能な元素、珪素化合物、錫化合物などである場合は、気相法により負極活物質層を塗着してもよい。気相法には、化学気相成長法 (CVD)、真空蒸着法、スパッタリング法などがある。

【0065】

負極集電体の所望の箇所に未塗着部を設け負極リード集電体6および集電タブ16を溶接し取りつけることにより負極板2が作製される。

【0066】

負極集電体に形成される負極リード集電体6および集電タブ16は、ニッケル、ニッケル合金、銅、ニッケルで被覆した銅などから形成される。

40

【0067】

これら正負極板 (正極板1、負極板2) を、セパレータ3を介して正極リード集電体5と負極リード集電体6が違方向から取り出されるように捲回することにより、本発明の電極群4が構成される。このあと電池缶7に上記電極群4を挿入し、負極リード集電体6と集電タブ16を電池缶7の有底部に溶接して電氣的に接続する。

【0068】

セパレータ3としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度と、絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布、不織布などが用いられる。セパレータの材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが耐久性に優れ、かつシャッ

50

トダウン機能を有しているため、非水電解質二次電池の安全性の観点から好ましい。セパレータの厚さは、一般的に $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるが、 $40 \mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。また、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲とするのがより好ましく、さらに好ましいセパレータ厚さの範囲は $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である。さらに微多孔フィルムは、1種の材料からなる単層膜であってもよく、1種または2種以上の材料からなる複合膜または多層膜であってもよい。また、セパレータの空孔率は、 $30 \sim 70\%$ の範囲であることが好ましい。ここで空孔率とは、セパレータ体積に占める孔部の体積比を示す。セパレータの空孔率のより好ましい範囲は、 $35 \sim 60\%$ である。

【0069】

液状非水電解質（非水電解液）は、非水溶媒に電解質（例えば、リチウム塩）を溶解させることにより得られる。また、ゲル状非水電解質は、非水電解質と、この非水電解質が保持される高分子材料とを含むものである。この高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、ポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン等が好適に使用される。

【0070】

電解質を溶解する非水溶媒としては、公知の非水溶媒を使用することが可能である。この非水溶媒の種類は特に限定されないが、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0071】

非水溶媒に溶解させる電解質には、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類などを用いることができる。ホウ酸塩類としては、ビス（1，2-ベンゼンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，3-ナフタレンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，2'-ビフェニルジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O，O'）ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）等が挙げられる。電解質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0072】

また非水電解液には、添加剤として負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成し、充放電効率を高くすることができる材料を含んでもよい。このような機能を持つ添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、4-メチルビニレンカーボネート、4，5-ジメチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4，5-ジエチルビニレンカーボネート、4-プロピルビニレンカーボネート、4，5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-フェニルビニレンカーボネート、4，5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。なお、上記化合物は、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。電

解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2モル/Lの範囲内とすることが望ましい。

【0073】

さらに、非水電解液には、過充電時に分解して電極上に被膜を形成し、電池を不活性化
する公知のベンゼン誘導体を含有させてもよい。前記ベンゼン誘導体としては、フェニル
基および前記フェニル基に隣接する環状化合物基を有するものが好ましい。前記環状化合
物基としては、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、フェ
ノキシ基などが好ましい。ベンゼン誘導体の具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、
ピフェニル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種
以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、ベンゼン誘導体の含有量は、非水溶媒全体の
10体積%以下であることが好ましい。

10

【0074】

以上の手順を経て電池缶7の開口部より取り出した正極リード集電体5は封口板8の金
属製フィルター9に溶接され電氣的に接続されている。第1の集電タブ11および第2の
集電タブ12が正極リード集電体5と巻回軸同方向に取り出されている場合は、第1の集
電タブ11と第2の集電タブ12を直接、もしくは金属製フィルター9に溶接する。第1
の集電タブ11と第2の集電タブ12が正極リード集電体5と巻回軸異方向に突設してい
る場合は、電極群4を電池缶7に挿入する前に、第1の集電タブ11と第2の集電タブ1
2を溶接して電氣的に接続しておく。電池缶7の開放端から非水電解液を注入する。電池
缶7の開放端には溝を入れて座が形成され封口板8を電池缶7に装着し、樹脂製のガスケ
ット10cを介して電池缶7の周囲をかきつけて封口することにより、本発明の非水電解質
二次電池が形成される。

20

【0075】

なお、上述したのは巻回型電極群を含む円筒型の非水電解質二次電池の形態および構成
手順について説明しているが、それに限定されず、本発明の非水電解質二次電池は、各種
形態の二次電池を包含する。前記形態には、巻回型電極群を含む角型電池、巻回型電極群
を加圧成形した扁平状電極群を含む角型電池、積層型電極群をラミネートフィルム製パッ
クに収容したラミネートフィルム電池、積層型電極群を含む角型電池などがある。これら
各種形態の非水電解質二次電池においても、上述内容と同様に本発明の効果を活用するこ
とができる。

【実施例】

30

【0076】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0077】

本発明の非水電解質二次電池の安全性を評価するため、以下の手順で、正極板、負極板
、非水電解液、円筒型非水電解質二次電池を作製し、評価した。

【0078】

(実施例1)

(1) 正極板の作製

正極板は以下のようにして作製した。100重量部のコバルト酸リチウム粉末正極活物
質に、導電剤として3重量部のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドン(NMP)
の溶剤に結着剤として4重量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶解した溶液とを
混合し、正極合剤を含むペーストを得た。このペーストを、集電体となる厚さ15μmの
アルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、圧延して厚みを172μmとした。
電極群の最外周部の両面に、電極群外周1周分の長さでアルミニウム箔集電体が露出する
ように第1の露出集電体部21を形成した。

40

【0079】

また正極活物質層が電極群の最内周部と最外周部を結ぶ中央部の両面にアルミニウム箔
集電体が露出した第2の露出集電体部22を形成した。

【0080】

これを幅58mm、長さ630mmの寸法に裁断し、正極板1を作製した。正極板1の

50

第1の露出集電体部21と第2の露出集電体部22のそれぞれの箇所にアルミニウムからなる第1の集電タブ11と第2の集電タブ12の一端を接続した。正極板1の電極群4の最内周部にアルミニウム箔集電体が露出する箇所を設け、その箇所にアルミニウム製の正極リード集電体5の一端を接続して2つの集電タブと正極リード集電体が巻回軸同方向となるようにして図2に示すような正極板1aを得た。

【0081】

(2) 負極板の作製

負極板は以下のようにして作製する。負極合剤として人造黒鉛粉末を100重量部、及び1重量部のスチレン-ブタジエンゴム粒子の40質量%水性分散液（商品名：BM-400B、日本ゼオン（株）製）と1重量部のカルボキシメチルセルロースおよび適量の水とを混合攪拌してスラリー状の負極合剤を調整した。この負極合剤スラリーを厚み8 μ mの銅箔集電体の両面に、塗布、乾燥した後、圧延して厚みを174 μ mとした。電極群の最外周部の両面に、アルミニウム箔集電体が露出した最外周露出集電体部と対向する長さ以上で銅箔集電体が露出している最外周露出集電体部を形成する。

【0082】

これを幅59mm、長さ685mmの寸法に裁断し、負極板2を作製した。負極板2の最外周部に形成された負極集電体が露出する部分にニッケル製負極リード集電体の一端を接続して負極板2を得た。

【0083】

(3) 非水電解液の調整

非水電解液は以下のように調製する。非水溶媒として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートを体積比1:1:1の混合溶媒99重量部に1重量部のビニレンカーボネートを添加し、1.0mol/Lの濃度で六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解し、非水電解液を得た。

【0084】

(4) 非水電解質二次電池の作製

正極板1と負極板2の間に厚み16 μ mのポリエチレン製微多孔質フィルムからなるセパレータを配置して巻回し、円筒状の電極群4を作製した。この電極群4の巻回軸方向両端に上部絶縁板10aおよび下部絶縁板10bを装着した後、負極リード集電体6を電池缶7に溶接して挿入した。第1の集電タブ11と第2の集電タブ12を抵抗溶接して接続した。正極リード集電体5を封口板8の金属製フィルター9に溶接した。その後、電池缶7の内部に非水電解液5gを減圧方式により注入した。最後に、電池缶7の開口端部をガasket10cを介して封口板8にかしめることにより電池Aを完成させた。得られた円筒型電池は直径18.2mm、高さ65mmであり、電池容量は2860mAhであった。

【0085】

(実施例2)

実施例1における第2の露出集電体部22を巻回方向に1周の長さになるように形成して図3に示すような正極板1bを得たこと以外、電池Aと同様にして作製した電池を電池Bとした。電池Bの電池容量は2750mAhであった。

【0086】

(実施例3)

実施例1における電極群4の最内周部にアルミニウム箔集電体の露出箇所を設けずに、第2の集電タブ12が正極リード集電体5を兼用する図7に示すような正極板1fを得たこと以外、電池Aと同様にして作製した電池を電池Cとした。電池Cの電池容量は2860mAhであった。

【0087】

(実施例4)

実施例3における第1の露出集電体部21と第2の露出集電体部22との間に、巻回方向に1周の長さになるようにアルミニウム箔集電体が片側露出した第3の露出集電体部2

3を形成して図8に示すような正極板1gを得たこと以外、電池Cと同様にして作製した電池を電池Dとした。電池Dの電池容量は2740mAhであった。

【0088】

(実施例5)

実施例3の負極板において電極群4の最内周部に銅箔集電体が露出する箇所を設け、その箇所にニッケル製の集電タブ16を接続して図12に示すような負極板2aを得た。負極板2のニッケル製の集電タブ16を電池缶に新たに接続すること以外、電池Cと同様にして作製した電池を電池Eとした。電池Eの電池容量は2860mAhであった。

【0089】

(実施例6)

実施例5における第2の露出集電体部22を巻回方向に1周の長さになるように形成して図9に示すような正極板1hを作製し、第2の露出集電体部22に対向する負極板は負極活物質層が塗着されずに銅箔集電体が露出した負極板2を得たこと以外、電池Eと同様にして同様に作製した電池を電池Fとした。電池Fの電池容量は2640mAhであった。

【0090】

(比較例1)

実施例1における第2の露出集電体部22、第1の集電タブ11、第2の集電タブ12を形成しないこと以外、電池Aと同様にして作製した電池を電池Xとした。電池Xの電池容量は2860mAhであった。

【0091】

(比較例2)

実施例3における第1の露出集電体部21に第1の集電タブ11を形成しないこと以外、電池Aと同様にして作製した電池を電池Yとした。電池Yの電池容量は2860mAhであった。

【0092】

(評価試験)

実施例1～6および比較例1～2で得られた非水電解質二次電池を用いて、次に示す釘刺し試験を行い、安全性について評価した。

【0093】

[釘刺し試験]

各電池に対して、以下の条件で充電を行った。そして、60℃環境下で、充電状態の電池の側面から、直径3mmの鉄釘を10mm/秒の速度で20mmの深さまで突き刺し貫通して、内部短絡を発生させた。同じ試験を各5セルずつ行い、異常過熱に至るかどうか確認した。結果を(表1)における「異常過熱した電池数」に示す。

【0094】

充電条件:

定電流充電; 電流値0.5C/充電終止電圧4.3V

定電圧充電; 電圧値4.3V/充電終止電流100mA

【0095】

10

20

30

40

【表 1】

	異常過熱した電池数 (過熱数／試験数)
実施例 1	1／5
実施例 2	0／5
実施例 3	1／5
実施例 4	0／5
実施例 5	0／5
実施例 6	0／5
比較例 1	4／5
比較例 2	4／5

10

【0096】

(表 1) から、次のことが明らかである。実施例 2、4～6 は、釘刺し時の異常過熱もなく、電池容量も高い電池が得られた。実施例 1 および 3 は釘刺し時の異常過熱が 5 セル中 1 セル発生した。実施例 1 および 3 は正極板中央部と外周箔とを集電タブで接続しているが、正極板中央部は出力が高く、電極群内部での発熱がたまたま大きくなったと考えられる。正極板内部に第 2 の露出集電体部 22 を設けた実施例 2、4、6 ではその箇所での低抵抗短絡により安全性が向上したと考えられる。実施例 5、6 では負極板に設けた集電タブ 16 と負極リード集電体 6 とを接続した構成としたことでさらに安全性がした。

【0097】

比較例 1 および 2 は、異常過熱が多く発生した。比較例 1 は外周部での集電体間短絡は発生するものの、外周部への短絡電流の分流効果が生じないため安全性が低かった。

30

【0098】

以上より本発明の実施例 1～6 の非水電解質二次電池 A～F は、比較例 1～2 の非水電解質二次電池 X～Y に比べて、釘刺し等による外部異物による内部短絡に対する安全性が高いことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明に係る非水電解質二次電池は、万一異常により電池内で内部短絡が生じた場合でも、発熱温度が小さく安全性が高い二次電池を提供することができる。本発明の非水電解質二次電池は、従来の非水電解質二次電池と同様の用途に使用でき、特に、携帯用電子機器の電源として有用である。携帯用電子機器には、パーソナルコンピュータ、携帯電話、モバイル機器、携帯情報端末 (PDA)、携帯用ゲーム機器、ビデオカメラなどがある。

40

【0100】

また、本発明の非水電解質二次電池は、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグイン HEV などにおける電気モーター駆動用の主電源または補助電源、燃料電池自動車における補助電源、電動工具、掃除機、ロボットなどの駆動用電源、電力貯蔵用電源などの用途にも応用可能である。

【符号の説明】

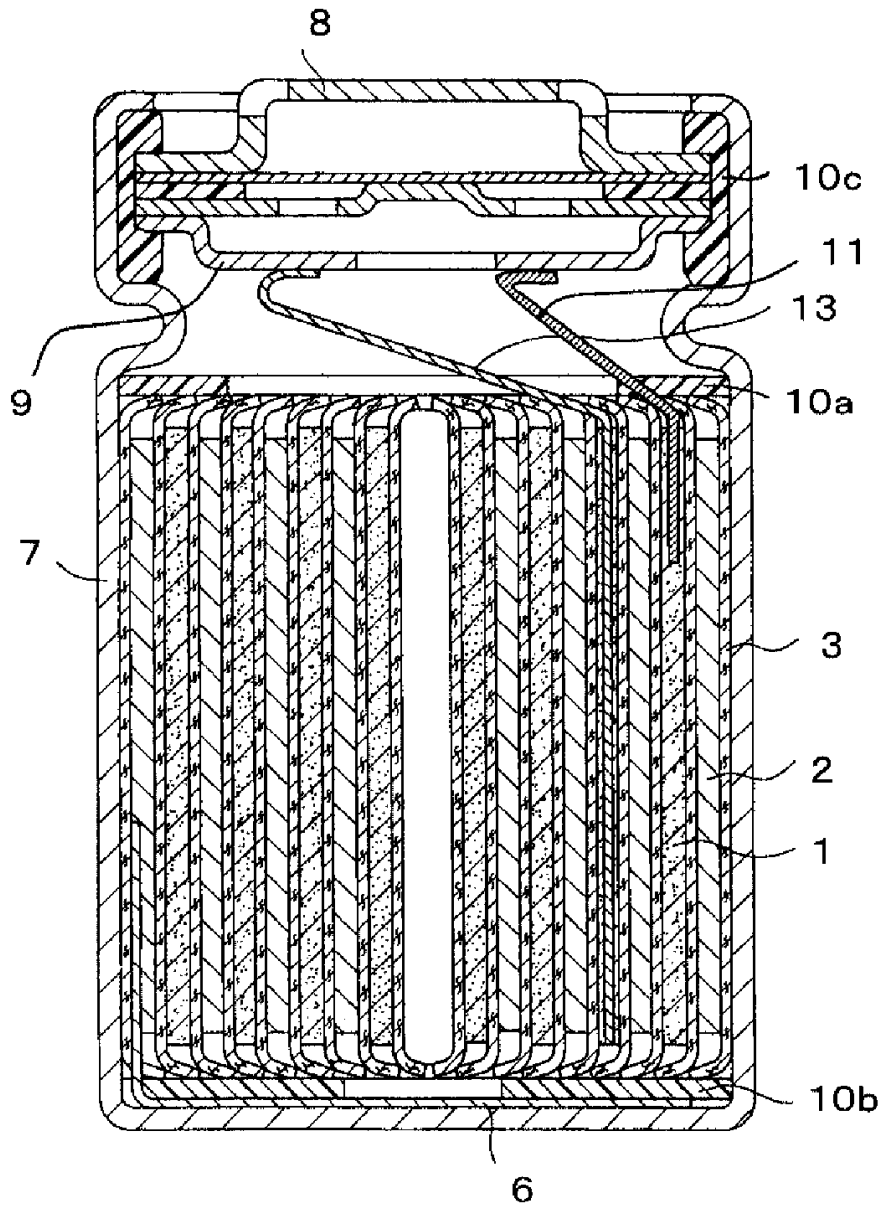
【0101】

1 正極板

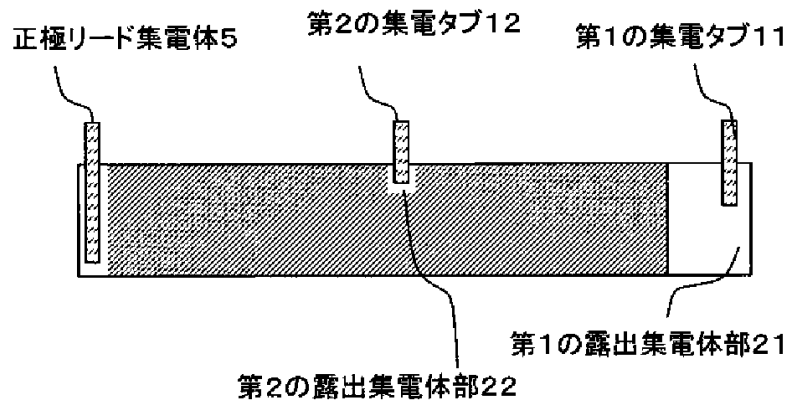
50

- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 電極群
- 5 正極リード集電体
- 6 負極リード集電体
- 7 電池缶
- 8 封口板
- 9 金属製フィルター
- 10 a 上部絶縁板
- 10 b 下部絶縁板
- 10 c ガasket
- 11 第1の集電タブ
- 12 第2の集電タブ
- 13 正極集電体リード兼第2の集電タブ
- 16 集電タブ
- 21 第1の露出集電体部
- 22 第2の露出集電体部
- 23 第3の露出集電体部

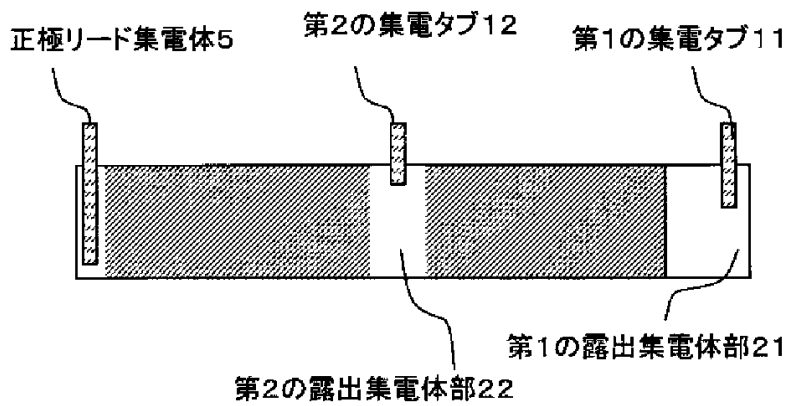
【図 1】



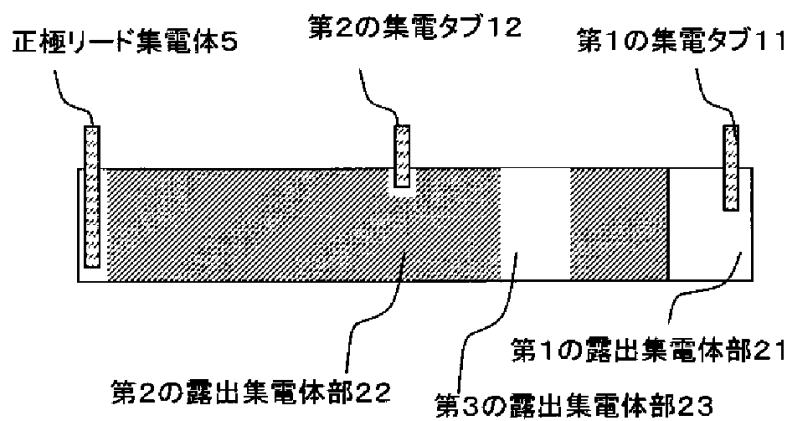
【図 2】



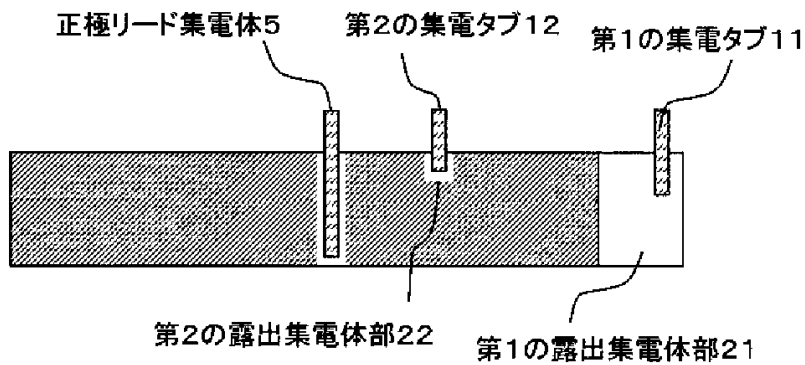
【図 3】



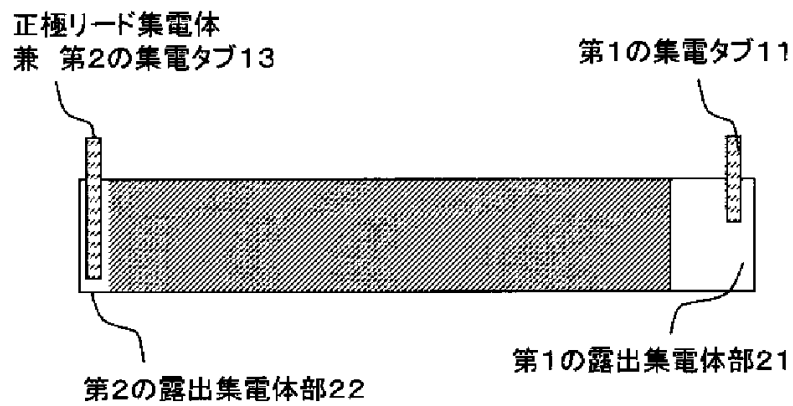
【図 4】



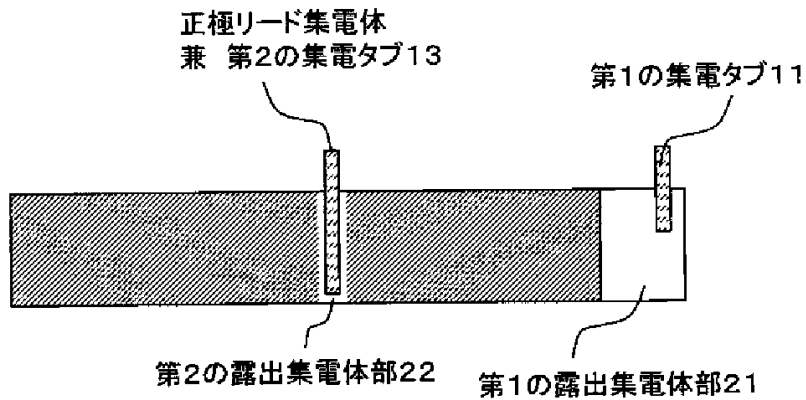
【図 5】



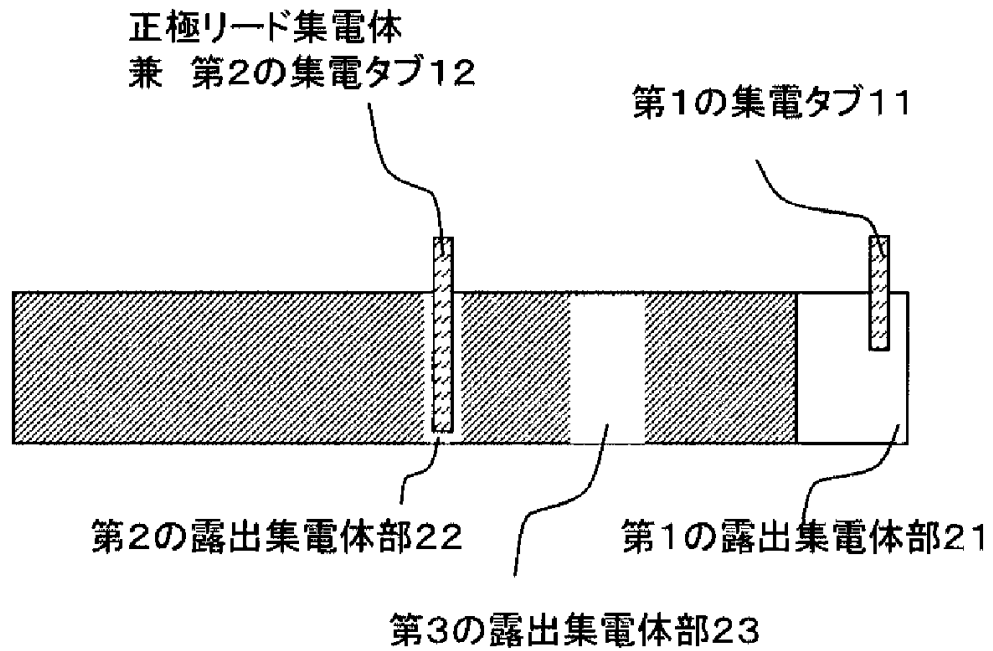
【図 6】



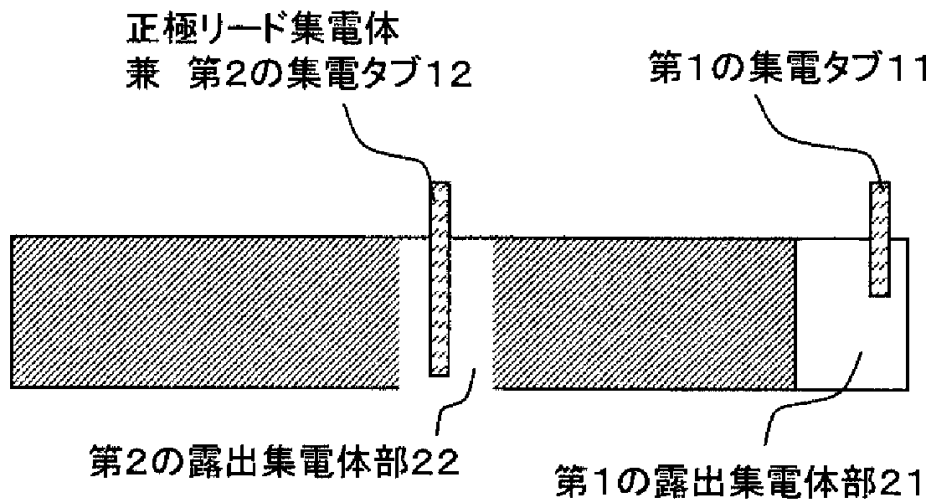
【図 7】



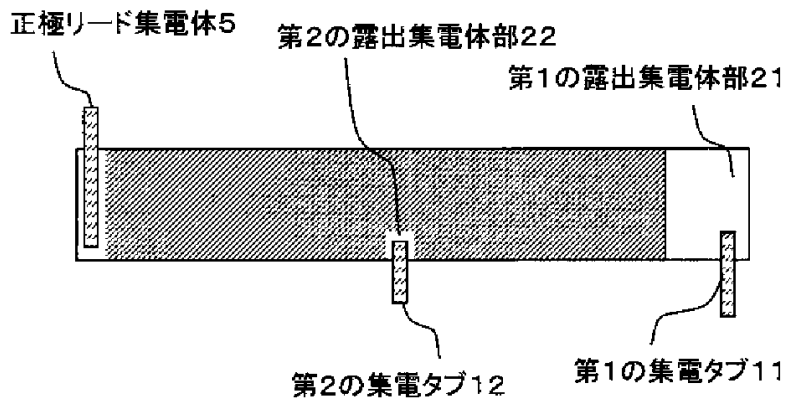
【図 8】



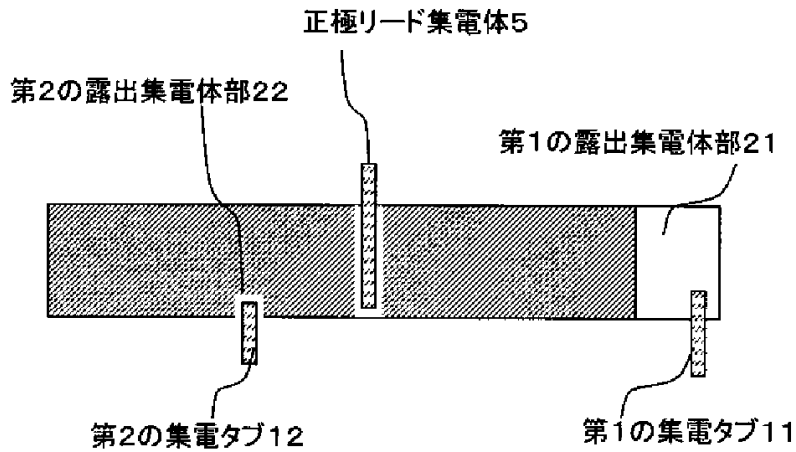
【図 9】



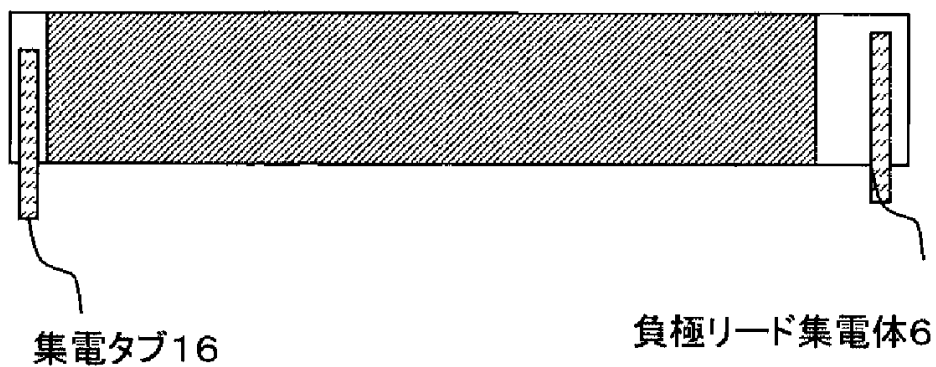
【図10】



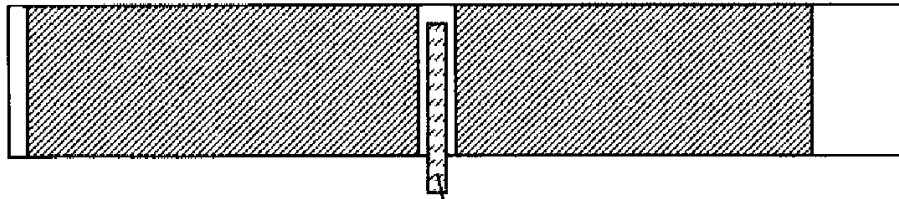
【図11】



【図12】



【図 13】



負極リード集電体6

フロントページの続き

(72)発明者 藤川 万郷

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 西野 肇

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07
AM16 BJ02 BJ14 CJ07 DJ02 DJ05 DJ07 EJ01 HJ04 HJ12
5H043 AA04 BA17 CA03 CA12 DA03 EA06 EA09 GA24 JA11D JA12E
KA08E KA09E LA21E
5H050 AA15 BA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11
CB12 DA07 DA08 DA20 EA10 EA24 EA27 EA28 FA05 GA09
HA04 HA12