

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6097030号
(P6097030)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02	A
HO 1 M 2/14 (2006.01)	HO 1 M 2/14	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	

請求項の数 24 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-177269 (P2012-177269)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府大東市三洋町1番1号
(22) 出願日	平成24年8月9日(2012.8.9)	(74) 代理人	110000039 特許業務法人アイ・ピー・ウィン
(65) 公開番号	特開2014-35937 (P2014-35937A)	(72) 発明者	奥谷 英治 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(43) 公開日	平成26年2月24日(2014.2.24)	(72) 発明者	横山 喜紀 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成27年4月8日(2015.4.8)	(72) 発明者	服部 高幸 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極板、負極板、及びセパレータを有する偏平状の電極体と、
 正極芯体露出部に接続された正極集電体と、
 負極芯体露出部に接続された負極集電体と、
 前記偏平状の電極体及び非水電解液を収納する開口部を有する有底筒状の角形外装缶と、
 前記角形外装缶の開口を封止する封口体と、を有する非水電解質二次電池であって、
 前記角形外装缶は、底部と、一对の大面積側壁と、一对の小面積側壁を有し、
 前記大面積側壁の面積は前記小面積側壁の面積よりも大きく、
 前記偏平状の電極体は前記封口体と対向する面を除いた部分が絶縁シートで覆われており、
 ジフルオロリン酸リチウム(LiPF₂O₂)を含有する非水電解液を用いて作製されたものであり、
 前記角形外装缶及び前記封口体により形成される電池外装体の外表面積は350cm²以上であり、
 前記偏平状の電極体の最外面は、前記セパレータにより覆われており、
 前記正極集電体は、前記正極芯体露出部の外面に接続されると共に、前記正極芯体露出部の外面と、前記一对の大面積側壁の一方との間に配置され、
 前記正極集電体と、前記一对の大面積側壁の一方との間には、前記絶縁シートが2重に

10

20

なって配置され、

前記負極集電体は、前記負極芯体露出部の外面に接続されると共に、前記負極芯体露出部の外面と、前記一对の大面積側壁の一方との間に配置され、

前記負極集電体と、前記一对の大面積側壁の一方との間には、前記絶縁シートが2重になって配置された非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記偏平状の電極体は、長尺状の前記正極板と、長尺状の前記負極板とを、長尺状の前記セパレータを介して巻回したものであり、一方の端部に巻回された前記正極芯体露出部を有し、他方の端部に巻回された前記負極芯体露出部を有し、

前記巻回された正極芯体露出部は、前記大面積側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第1外面と、他方側に位置する第2外面を有し、

前記正極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第1領域と、前記第1領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第1接続部と、前記第1領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第2接続部とを有し、

前記第1接続部は第1外面に接続され、

前記第2接続部は第2外面に接続され、

前記巻回された負極芯体露出部は、前記大面積側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第3外面と、他方側に位置する第4外面を有し、

前記負極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第2領域と、前記第2領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第3接続部と、前記第2領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第4接続部とを有し、

前記第3接続部は第3外面に接続され、

前記第4接続部は第4外面に接続され、

前記第1接続部と前記大面積側壁の間に前記絶縁シートが2重になって配置され、

前記第3接続部と前記大面積側壁の間に前記絶縁シートが2重になって配置された請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記第1接続部及び前記第3接続部の少なくとも一方には、前記封口体に対して垂直な方向において離れて配置された二つのリブが設けられ、

前記ジフルオロリン酸リチウムの含有量は、非水電解質二次電池の作製時において、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩を含有する非水電解液を用いて作製されたものであり、

前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩の含有量は、非水電解質二次電池の作製時において、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であり、

前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩は、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$)である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

正極板及び負極板を有する偏平状の電極体と、

正極芯体露出部に接続された正極集電体と、

負極芯体露出部に接続された負極集電体と、

前記偏平状の電極体及び非水電解液を収納する開口部を有する有底筒状の角形外装缶と、

前記角形外装缶の開口を封止する封口体と、を有する非水電解質二次電池であって、

前記角形外装缶は、底部と、一对の大面積側壁と、一对の小面積側壁を有し、

前記大面積側壁の面積は前記小面積側壁の面積よりも大きく、

10

20

30

40

50

前記偏平状の電極体は前記封口体と対向する面を除いた部分が絶縁シートで覆われており、

ジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) を含有する非水電解液を用いて作製されたものであり、

前記角形外装缶及び前記封口体により形成される電池外装体の外表面積は 350 cm^2 以上であり、

前記偏平状の電極体は、長尺状の前記正極板と、長尺状の前記負極板とを、長尺状のセパレータを介して巻回したものであり、一方の端部に巻回された前記正極芯体露出部を有し、他方の端部に巻回された前記負極芯体露出部を有し、

前記巻回された正極芯体露出部は、前記大面積側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第1外面と、他方側に位置する第2外面を有し、

前記正極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第1領域と、前記第1領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第1接続部と、前記第1領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第2接続部とを有し、

前記第1接続部は第1外面に接続され、

前記第2接続部は第2外面に接続され、

前記巻回された負極芯体露出部は、前記大面積側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第3外面と、他方側に位置する第4外面を有し、

前記負極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第2領域と、前記第2領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第3接続部と、前記第2領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第4接続部とを有し、

前記第3接続部は第3外面に接続され、

前記第4接続部は第4外面に接続された非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記第1接続部、前記第2接続部、前記第3接続部及び前記第4接続部にはそれぞれ、前記大面積側壁に向かって突出するリブが設けられている請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】

正極板、負極板、及びセパレータを有する偏平状の電極体と、

正極芯体露出部に接続された正極集電体と、

負極芯体露出部に接続された負極集電体と、

前記偏平状の電極体及び非水電解液を収納する開口部を有する有底筒状の角形外装缶と

、前記角形外装缶の開口を封止する封口体と、を有し、

前記角形外装缶は、底部と、一对の大面積側壁と、一对の小面積側壁を有し、

前記大面積側壁の面積は前記小面積側壁の面積よりも大きく、

前記偏平状の電極体は前記封口体と対向する面を除いた部分が絶縁シートで覆われており、

前記角形外装缶及び前記封口体により形成される電池外装体の外表面積は 350 cm^2 以上であり、

前記偏平状の電極体の最外面は、前記セパレータにより覆われており、

前記正極集電体は、前記正極芯体露出部の外面に接続されると共に、前記正極芯体露出部の外面と、前記一对の大面積側壁の一方との間に配置され、

前記正極集電体と、前記一对の大面積側壁の一方との間には、前記絶縁シートが2重になって配置され、

前記負極集電体は、前記負極芯体露出部の外面に接続されると共に、前記負極芯体露出部の外面と、前記一对の大面積側壁の一方との間に配置され、

前記負極集電体と、前記一对の大面積側壁の一方との間には、前記絶縁シートが2重に

10

20

30

40

50

なって配置された非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記角形外装缶にジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) を含有する非水電解液を注液する注液工程を有する非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 8】

前記正極集電体は、前記正極芯体露出部の外面に沿って配置される部分に、前記一对の大面积側壁の一方に向かって突出する正極リブを有し、

前記負極集電体は、前記負極芯体露出部の外面に沿って配置される部分に、前記一对の大面积側壁の一方に向かって突出する負極リブを有し、

前記正極リブと、前記一对の大面积側壁の一方との間には、前記絶縁シートが 2 重になって配置され、

前記負極リブと、前記一对の大面积側壁の一方との間には、前記絶縁シートが 2 重になって配置された請求項 7 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 9】

前記偏平状の電極体は、長尺状の前記正極板と、長尺状の前記負極板とを、長尺状の前記セパレータを介して巻回したものであり、一方の端部に巻回された前記正極芯体露出部を有し、他方の端部に巻回された前記負極芯体露出部を有し、

前記巻回された正極芯体露出部は、前記大面积側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第 1 外面と、他方側に位置する第 2 外面を有し、

前記正極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第 1 領域と、前記第 1 領域の前記大面积側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第 1 接続部と、前記第 1 領域の前記大面积側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第 2 接続部とを有し、

前記第 1 接続部は第 1 外面に接続され、

前記第 2 接続部は第 2 外面に接続され、

前記巻回された負極芯体露出部は、前記大面积側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第 3 外面と、他方側に位置する第 4 外面を有し、

前記負極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第 2 領域と、前記第 2 領域の前記大面积側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第 3 接続部と、前記第 2 領域の前記大面积側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第 4 接続部とを有し、

前記第 3 接続部は第 3 外面に接続され、

前記第 4 接続部は第 4 外面に接続され、

前記第 1 接続部と前記大面积側壁の間に前記絶縁シートが 2 重になって配置され、

前記第 3 接続部と前記大面积側壁の間に前記絶縁シートが 2 重になって配置された請求項 7 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 接続部、前記第 2 接続部、前記第 3 接続部及び前記第 4 接続部にはそれぞれ、前記大面积側壁に向かって突出するリブが設けられている請求項 9 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 11】

前記注液工程において、前記非水電解液中の前記ジフルオロリン酸リチウムの含有量は、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 12】

前記注液工程において、前記非水電解液はオキサト錯体をアニオンとするリチウム塩を含有することを特徴とする請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 13】

前記注液工程において、前記非水電解液中の前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩の含有量は、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であり、

10

20

30

40

50

前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩は、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩(Li[B(C₂O₄)₂])である請求項12に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項14】

前記偏平状の電極体は、前記正極板において正極活物質合剤層が形成された領域と、前記負極板において負極活物質合剤層が形成された領域とが、前記セパレータを介して積層された本体部を有し、

前記一对の小面積側壁の一方と、前記本体部との間に、前記絶縁シートと別部品からなる樹脂部材が配置された請求項7～13のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

10

【請求項15】

前記正極芯体露出部に前記正極集電体を超音波溶接により接続する工程と、

前記負極芯体露出部に前記負極集電体を超音波溶接により接続する工程を有する請求項7～14のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項16】

正極板、負極板、及びセパレータを有する偏平状の電極体と、

正極芯体露出部に接続された正極集電体と、

負極芯体露出部に接続された負極集電体と、

前記偏平状の電極体及び非水電解液を収納する開口部を有する有底筒状の角形外装缶と

20

、前記角形外装缶の開口を封止する封口体と、を有し、

前記角形外装缶は、底部と、一对の大面積側壁と、一对の小面積側壁を有し、

前記大面積側壁の面積は前記小面積側壁の面積よりも大きく、

前記偏平状の電極体は前記封口体と対向する面を除いた部分が絶縁シートで覆われており、

前記偏平状の電極体の最外面は、前記セパレータにより覆われており、

前記角形外装缶及び前記封口体により形成される電池外装体の外表面積は350cm²以上であり、

前記偏平状の電極体は、長尺状の前記正極板と、長尺状の前記負極板とを、長尺状の前記セパレータを介して巻回したものであり、一方の端部に巻回された前記正極芯体露出部を有し、他方の端部に巻回された前記負極芯体露出部を有し、

30

前記巻回された正極芯体露出部は、前記大面積側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第1外面と、他方側に位置する第2外面を有し、

前記正極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第1領域と、前記第1領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第1接続部と、前記第1領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第2接続部とを有し、

前記第1接続部は第1外面に接続され、

前記第2接続部は第2外面に接続され、

前記巻回された負極芯体露出部は、前記大面積側壁に対して垂直な方向において、一方側に位置する第3外面と、他方側に位置する第4外面を有し、

40

前記負極集電体は、前記封口体と前記偏平状の電極体の間に配置される第2領域と、前記第2領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における一方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第3接続部と、前記第2領域の前記大面積側壁に対して垂直な方向における他方端から前記偏平状の電極体に向かって延びる第4接続部とを有し、

前記第3接続部は第3外面に接続され、

前記第4接続部は第4外面に接続された非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記角形外装缶にジフルオロリン酸リチウム(LiPF₂O₂)を含有する非水電解液を注液する注液工程を有する非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項17】

50

前記第 1 接続部、前記第 2 接続部、前記第 3 接続部及び前記第 4 接続部にはそれぞれ、前記大面積側壁に向かって突出するリブが設けられている請求項 16 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 18】

前記第 1 接続部及び前記第 3 接続部の少なくとも一方には、前記封口体に対して垂直な方向において離れて配置された二つのリブが設けられた請求項 16 又は 17 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 19】

前記第 1 接続部と、前記一対の大面積側壁の一方との間には、前記絶縁シートが 2 重になって配置され、

10

前記第 3 接続部と、前記一対の大面積側壁の一方との間には、前記絶縁シートが 2 重になって配置された請求項 16 ~ 18 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 20】

前記偏平状の電極体は、前記正極板において正極活物質合剤層が形成された領域と、前記負極板において負極活物質合剤層が形成された領域とが、前記セパレータを介して積層された本体部を有し、

前記一対の小面積側壁の一方と、前記本体部との間に、前記絶縁シートと別部品からなる第 1 樹脂部材が配置され、

前記一対の小面積側壁の他方と、前記本体部との間に、前記絶縁シートと別部品からなる第 2 樹脂部材が配置された請求項 16 ~ 19 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

20

【請求項 21】

前記絶縁シートを、上方に開口を有する箱状に折り曲げ加工する工程を有し、

前記上方に開口を有する箱状に折り曲げ加工された前記絶縁シートは、長方形の側面を有し、

前記長方形の側面は前記小面積側壁に対向するように配置される請求項 16 ~ 20 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 22】

前記注液工程において、前記非水電解液中の前記ジフルオロリン酸リチウムの含有量は、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である請求項 16 ~ 21 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

30

【請求項 23】

前記注液工程において、前記非水電解液はオキサト錯体をアニオンとするリチウム塩を含有し、

前記注液工程において、前記非水電解液中の前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩の含有量は、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である請求項 16 ~ 22 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 24】

前記正極芯体露出部に前記正極集電体を超音波溶接により接続する工程と、

前記負極芯体露出部に前記負極集電体を超音波溶接により接続する工程を有する請求項 16 ~ 23 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低温環境下での出力特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

スマートフォンを含む携帯電話機、携帯型コンピュータ、PDA、携帯型音楽プレイヤー等の携帯型電子機器の駆動電源として、ニッケル - 水素電池に代表されるアルカリ二次

50

電池やリチウムイオン電池に代表される非水電解質二次電池が多く使用されている。さらに、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）の駆動用電源、太陽光発電、風力発電等の出力変動を抑制するための用途や夜間に電力をためて昼間に利用するための系統電力のピークシフト用途等の定置用蓄電池システムにおいても、アルカリ二次電池や非水電解質二次電池が多く使用されている。

【0003】

特に、EV、HEV、PHEV用途ないし定置用蓄電池システムでは、高容量及び高出力特性が要求されるので、個々の電池が大型化されていると共に、多数の電池が直列ないし並列に接続されて使用される。そのため、これらの用途においては、スペース効率の点から非水電解質二次電池が汎用的に使用されている。更に、物理的強度が必要とされる場合、電池の外装体としては、一般的に、一面が開口した金属製の角形外装缶及びこの開口を封口するための金属製の封口体が採用されている。

10

【0004】

上述のような用途で使用するための非水電解質二次電池では、長寿命化が必須であることから、劣化防止のために非水電解液中に種々の添加剤を添加することが行われている。例えば、下記特許文献1には、充電保存時の自己放電を抑制し、充電後の保存特性を向上させる目的で、非水電解液中にジフルオロリン酸リチウム（ LiPF_2O_2 ）を添加した非水電解質二次電池の発明が開示されている。また、した記特許文献2には、サイクル特性と低温出力が良好な非水電解質二次電池を得る目的で、非水電解液中に LiPF_2O_2 を添加した例が示されている。

20

【0005】

また、下記特許文献3には非水電解質二次電池の非水電解液中に環状フォスファゼン化合物と各種のオキサト錯体をアニオンとする塩を添加することが示されている。さらに下記特許文献4及び5には、オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩の1種であるリチウムビス（オキサト）ホウ酸塩（ $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、以下「LiBOB」と表すことがある）を添加することが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3439085号公報

30

【特許文献2】特開2007-227367号公報

【特許文献3】特開2009-129541号公報

【特許文献4】特表2010-531856号公報

【特許文献5】特開2010-108624号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

非水電解液中に上記特許文献1に開示されている非水電解質二次電池によれば、 LiPF_2O_2 とリチウムとが反応して正極活物質及び負極活物質の界面に良質な保護被膜が形成され、この保護被膜が充電状態の活物質と有機溶媒との直接の接触を抑制するため、活物質と非水電解液との接触に起因する非水電解液の分解が抑制され、充電保存特性が向上するという優れた作用効果を奏する。また、上記特許文献2に開示されている非水電解質二次電池によれば、 LiPF_2O_2 によって形成される保護被膜に存在によって、サイクル特性が良好となり、しかも、低温特性に優れた非水電解質二次電池が得られるという優れた効果を奏する。

40

【0008】

また、上記特許文献3に開示されている環状フォスファゼン化合物と各種のオキサト錯体をアニオンとする塩とを添加すると、非水電解液の難燃性が向上し、優れた電池特性と高い安全性を備えた非水電解質二次電池が得られる。さらに、非水電解液中に上記特許文献4及び5に開示されているLiBOBを添加すると、非水電解質二次電池の炭素負極

50

活物質の表面上に薄くて極めて安定したリチウムイオン伝導層からなる保護層を形成し、この保護層は高温でも安定しているため、炭素負極活物質による非水電解液の分解反応が抑制され、良好なサイクル特性が得られると共に、電池の安全性が向上するという優れた効果を奏する。

【0009】

一方、EVやHEV、PHV等は、屋外で使用されるものであるため、非水電解質二次電池も低温環境下で使用されることがある。しかしながら、非水電解質二次電池は、低温環境下では非水電解液の粘度が高くなり、出力特性が低下するという課題がある。特に、EVやHEV、PHV等に使用される高容量、高出力特性を有する非水電解質二次電池は、大型のものが使用されているが、電池外装缶の表面積が大きい場合、外部の低温環境の影響を受け易い。

10

【0010】

本発明は、上述のような課題を解決し、優れた低温出力特性を有する非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、

正極板及び負極板を有する偏平状の電極体と、

前記偏平状の電極体及び非水電解液を収納する開口部を有する有底筒状の角形外装缶と

20

、
前記角形外装缶の開口を封止する封口体とを有する非水電解質二次電池であって、
前記偏平状の電極体は前記封口体と対向する面を除いた部分が絶縁シートで覆われており、

ジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) を含有する非水電解液を用いて作製されたものであり、

前記角形外装缶及び前記封口体により形成される電池外装体の外表面積は 350cm^2 以上であることを特徴とする。

【0012】

角形外装缶及び封口体により形成される電池外装体の外表面積が 350cm^2 以上と大きい場合、外部が低温の場合はその影響を受けて電池内部も低温となり易い。しかしながら、本発明の非水電解質二次電池においては、 LiPF_2O_2 を含有する非水電解液を用いているため、低温環境下における出力特性が改善される。さらに、偏平状の電極体は前記封口体と対向する面を除いた部分が絶縁シートで覆われており、この絶縁シートが断熱材の機能を有するので、偏平状の電極体が外部の低温の影響を受け難くなるため、低温環境下における出力特性がより改善される。なお、絶縁シートは、1枚の絶縁シートを折り曲げて箱状としたものでも良いし、1枚の絶縁シートを折り返して両側辺を接着した袋状のものであってもよい。

30

【0013】

なお、本発明の非水電解質二次電池で使用し得る正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な化合物であれば適宜選択して使用できる。これらの正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な LiMO_2 (但し、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種である) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($y=0.01\sim0.99$)、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) や、 LiMn_2O_4 又は LiFePO_4 などが一種単独もしくは複数種を混合して用いることができる。さらには、リチウムコバルト複合酸化物にジルコニウムやマグネシウム、アルミニウム等の異種金属元素を添加したものも使用し得る。

40

【0014】

また、本発明の非水電解質二次電池の非水電解液に使用し得る非水溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (

50

BC)などの環状炭酸エステル、フッ素化された環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、 γ -バレロラクトン(γ -VL)などの環状カルボン酸エステル、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ジブチルカーボネート(DBC)などの鎖状炭酸エステル、フッ素化された鎖状炭酸エステル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネートなどの鎖状カルボン酸エステル、N、N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノンなどのアミド化合物、スルホランなどの硫黄化合物などを例示できる。これらは2種以上混合して用いることが望ましい。

【0015】

また、本発明においては、非水溶媒中に溶解させる電解質塩として、非水電解質二次電池において一般に電解質塩として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなりチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 (ヘキサフルオロリン酸リチウム)が特に好ましい。前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、 $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

【0016】

本発明の非水電解質二次電池における非水電解液中の LiPF_2O_2 の含有量は、非水電解質二次電池作製時において、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とすることが好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ とすることがより好ましい。本発明の非水電解質二次電池における非水電解液中の LiPF_2O_2 の添加量は、 LiPF_2O_2 自体を主成分の電解質塩として添加することもできる。しかしながら、非水電解液中の LiPF_2O_2 の添加量が多くなると、非水電解液の粘度が大きくなるので、上述した各種電解質塩を主成分として用いるとともに、 LiPF_2O_2 を添加物として少量、例えば 0.05 mol/L 程度となるように添加するとよい。なお、 LiPF_2O_2 を添加物として添加する場合、その添加量によっては初期の充放電時に全ての LiPF_2O_2 が保護被膜形成に消費されてしまい、非水電解液中に実質的に LiPF_2O_2 が存在しない場合が生じることがあるが、この場合も本発明に含まれる。従って、非水電解質二次電池に対して初回の充電を行なう前の状態で、非水電解液中に LiPF_2O_2 が含有されていれば本発明に含まれる。

【0017】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記角形外装缶はアルミニウム又はアルミニウム合金製であり、前記絶縁シートはポリオレフィン製であることが好ましい。この場合において、前記角形外装缶は純アルミニウム製であり、前記封口体はアルミニウム合金製であることが好ましい。

【0018】

ポリオレフィン断熱性が良好であり、しかも、アルミニウム又はアルミニウム合金よりも非水電解液に対する濡れ性が小さい(接触角が大きい)。そのため、絶縁シートをポリオレフィン製とし、角形外装缶をアルミニウム又はアルミニウム合金製とすると、絶縁シートの非水電解液に対する濡れ性が角形外装缶の非水電解液に対する濡れ性よりも小さくなるから、非水電解液が電極体内部に浸透し易くなるとともに、低温における電池特性が良好な非水電解質二次電池が得られる。なお、絶縁シートとしては、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、ポロプロピレンとポリエチレンの混合物製又はポロプロピレンとポリエチレンの多層シート等を使用し得る。なお、純アルミニウム、例えばJIS-A1000系(JIS-A1050、JIS-A1100、JIS-A1070、JIS-A1085等)のものをを用いると、熱伝導性が向上するため、本発明の効果がより顕著に得られる。また、アルミニウム合金としては、JIS-A3003、JIS-A3004等が好ましい。

【0019】

10

20

30

40

50

また、本発明の非水電解質二次電池においては、偏平状の電極体の最外面はセパレータにより覆われていることが好ましい。

【0020】

このような構成を備えていると、最外面のセパレータによっても断熱性の向上が期待できるので、より低温環境下における電池特性が良好となる。

【0021】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記絶縁シートの厚みは0.1~0.5mmであることが好ましい。

【0022】

また、本発明の角形非水電解質二次電池においては、前記角形外装缶及び前記封口体の内表面は、90%以上が前記絶縁シートと対向していることが好ましい。

10

【0023】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記偏平状の電極体は、長尺状の正極板と、長尺状の負極板とを、長尺状のセパレータを介して巻回したものであり、一方の端部に巻回された正極芯体露出部を有し、他方の端部に巻回された負極芯体露出部を有し、前記巻回された正極芯体露出部の両最外面には正極集電体が接続され、前記巻回された負極芯体露出部の両最外面には負極集電体が接続されているものとするのが好ましい。

【0024】

このような構成を備えていると、大容量及び高出力特性を有する角形の非水電解質二次電池が得られる。しかしながら、低温環境下においては、電極体内部が低温になり易くなるため、本発明の効果がより顕著となる。

20

【0025】

また、本発明の非水電解質二次電池は、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩を含有する非水電解液を用いて作製されたものであることが好ましい。この場合、前記オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の含有量は、非水電解質二次電池の作製時において、0.01~2.0mol/Lであることが好ましく、0.05~0.2mol/Lとすることがより好ましい。

【0026】

電解液中に添加されたオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩は、初期の充電時にリチウムと反応して負極表面に高温でも安定な保護被膜を形成するため、サイクル特性が良好となり、また、安全性に優れた非水電解質二次電池が得られる。さらに、非水電解液中のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の添加量は、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩自体を主成分の電解質塩として添加することもできる。しかしながら、非水電解液中のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の添加量が多くなると、非水電解液の粘度が大きくなるので、上述した各種電解質塩を主成分として用いるとともに、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩を添加物として少量添加するとよい。

30

【0027】

なお、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩を添加物として添加する場合、その添加量によっては初期の充電時に全てのオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩が保護被膜形成に消費されてしまい、非水電解液中に実質的にオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩が存在しない場合が生じることがあるが、この場合も本発明に含まれる。

40

【0028】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩はリチウムビス(オキサラト)ホウ酸塩(Li[B(C₂O₄)₂])、以下「LiBOB」と表すことがある)であることが好ましい。

【0029】

オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩としてLiBOBを用いると、より良好なサイクル特性を達成し得る非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

50

【図 1】図 1 A は実施形態の角形の非水電解質二次電池の平面図であり、図 1 B は同じく正面図である。

【図 2】図 2 A は図 1 A のII A - II A 線に沿った部分断面図であり、図 2 B は図 2 A のII B - II B 線に沿った部分断面図であり、図 2 C は図 2 A のII C - II C 線に沿った断面図である。

【図 3】図 3 A は実施形態の角形の非水電解質二次電池で用いた正極板の平面図であり、図 3 B は同じく負極板の平面図である。

【図 4】図 2 B のIV - IV 線に沿った部分拡大断面図である。

【図 5】組み立てられた絶縁シート内に偏平状の巻回電極体を装入する状態を示す図である。

10

【図 6】図 6 A は変形例の角形の非水電解質二次電池の図 2 A に対応する部分断面図であり、図 6 B は図 6 A のVI B - VI B 線に沿った断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下に本発明の実施形態を図面を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す各実施形態は、本発明の技術思想を理解するために例示するものであって、本発明をこの実施形態に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。なお、本発明で使用し得る偏平状の電極体は、正極板と負極板とをセパレータを介して積層又は巻回することにより、一方の端部に複数枚の正極芯体露出部が形成され、他方の端部に複数枚の負極芯体露出部が形成された偏平状のものに適用できるが、以下においては、偏平状の巻回電極体に代表させて説明する。

20

【0032】

[実施形態]

最初に、実施形態の角形の非水電解質二次電池を図 1 ~ 図 4 を用いて説明する。この角形の非水電解質二次電池 10 は、図 4 に示したように、正極板 11 と負極板 12 とがセパレータ 13 を介して互いに絶縁された状態で巻回された偏平状の巻回電極体 14 を有している。この巻回電極体 14 の最外面側はセパレータ 13 で被覆されているが、負極板 12 が正極板 11 よりも外周側となるようになされている。

30

【0033】

正極板 11 は、図 3 A に示したように、アルミニウム箔からなる正極芯体の両面に正極活物質合剤を塗布し、乾燥及び圧延した後、幅方向の一方側の端部に沿ってアルミニウム箔が帯状に露出するように正極板 11 をスリットすることにより作製されている。この帯状に露出したアルミニウム箔部分が正極芯体露出部 15 となる。また、負極板 12 は、図 3 B に示したように、銅箔からなる負極芯体の両面に負極活物質合剤を塗布し、乾燥及び圧延した後、幅方向の一方側の端部に沿って銅箔が帯状に露出するように負極板 12 をスリットすることによって作製されている。この帯状に露出した銅箔部分が負極芯体露出部 16 となる。

【0034】

なお、負極板 12 の負極活物質合剤層 12 a の幅及び長さは、正極活物質合剤層 11 a の幅及び長さよりも大きくなっている。ここで、正極芯体としてはアルミニウム又はアルミニウム合金からなる厚さが 10 ~ 20 μm 程度のものを用い、負極芯体としては銅又は銅合金からなる厚さが 5 ~ 15 μm 程度のものを用いることが好ましい。また、正極活物質合剤層 11 a 及び負極活物質合剤層 12 a の具体的組成については、後述する。

40

【0035】

そして、上述のようにして得られた正極板 11 及び負極板 12 を、正極板 11 のアルミニウム箔露出部と負極板 12 の銅箔露出部とがそれぞれ対向する電極の活物質合剤層と重ならないようにずらし、セパレータ 13 を介して互いに絶縁した状態で巻回することにより、図 2 A 及び図 2 B に示したように、一方の端には複数枚積層された正極芯体露出部 15 を備え、他方の端には複数枚積層された負極芯体露出部 16 を備えた偏平状の巻回電極

50

体 14 が作製される。なお、セパレータ 13 としては、好ましくはポリオレフィン製の多孔性膜が使用される。

【0036】

複数枚積層された正極芯体露出部 15 は、アルミニウム材からなる正極集電体 17 を介して同じくアルミニウム材からなる正極端子 18 に電氣的に接続され、同じく複数枚積層された負極芯体露出部 16 は銅材からなる負極集電体 19 を介して同じく銅材からなる負極端子 20 に電氣的に接続されている。正極端子 18、負極端子 20 は、図 1A、図 1B 及び図 2A に示したように、それぞれ絶縁部材 21、22 を介して例えばアルミニウム材からなる封口体 23 に固定されている。また、正極端子 18、負極端子 20 は、それぞれ必要に応じて、正極外部端子及び負極外部端子（何れも図示省略）に接続される。

10

【0037】

上述のようにして封口体 23 に設けられた正極端子 18 及び負極端子 20 にそれぞれ正極集電体 17 及び負極集電体 19 が取り付けられた偏平状の巻回電極体 14 は、図 5 に示したように、封口体 23 側が開口となるように箱型に組み立てられた例えばポリプロピレン製の絶縁シート 24 内に装入される。これにより、偏平状の巻回電極体 14 は、封口体 23 側を除いて絶縁シート 24 で覆われ、この絶縁シート 24 とともに一面が開放された例えば純アルミニウム（JIS A1000）からなる角形外装缶 25 内に挿入される。その後、封口体 23 を角形外装缶 25 の開口部に嵌合し、封口体 23 と角形外装缶 25 との嵌合部をレーザ溶接し、さらに、電解液注液口 26 から非水電解液を注液し、この電解液注液口 26 を密閉することにより実施形態の非水電解質二次電池 10 が作製される。従

20

【0038】

なお、正極集電体 17 と正極端子 18 との間には電池の内部で発生したガス圧によって作動する電流遮断機構 27 が設けられている。また、封口体 23 には、電流遮断機構 27 の作動圧よりも高いガス圧が加わったときに開放されるガス排出弁 28 も設けられている。そのため、非水電解質二次電池 10 の内部は密閉されている。この非水電解質二次電池 10 は、単独であるいは複数個が直列ないし並列に接続されて各種用途で使用される。なお、この非水電解質二次電池 10 を複数個直列ないし並列に接続して使用する際には、別

30

【0039】

実施形態の角形の非水電解質二次電池 10 で用いた偏平状の巻回電極体 14 は、電池容量が 20 Ah 以上の高容量及び高出力特性が要求される用途に用いられるものであり、例えば正極板 11 の巻回数が 43 回、すなわち、正極板 11 の総積層枚数は 86 枚と多くなっている。なお、巻回数が 30 以上、すなわち、総積層枚数が 60 枚以上であれば、容易に電池サイズを必要以上に大型化せずに電池容量を 20 Ah 以上とすることができる。

【0040】

このように正極芯体露出部 15 ないし負極芯体露出部 16 の総積層枚数が多いと、正極芯体露出部 15 に正極集電体 17 を、負極芯体露出部 16 に負極集電体 19 を、それぞれ抵抗溶接により取り付ける際に、多数積層された正極芯体露出部 15 ないし負極芯体露出部 16 の全積層部分にわたって貫通するような溶接痕 15a、16a を形成するには多大な溶接電流が必要である。

40

【0041】

そのため、図 2A ~ 図 2C に示すように、正極板 11 側では、積層された複数枚の正極芯体露出部 15 が 2 分割されてその間に導電性の正極用導電部材 29 を複数個、ここでは 2 個保持した樹脂部材からなる正極用中間部材 30 が挟まれている。同様に、負極板 12 側では、積層された複数枚の負極芯体露出部 16 が 2 分割されてその間に導電性の負極用導電部材 31 を複数個、ここでは 2 個保持した樹脂部材からなる負極用中間部材 32 が挟まれている。また、正極用導電部材 29 の両側に位置する正極芯体露出部 15 の最外側の

50

両側の表面にはそれぞれ正極集電体 17 が配置されており、負極用導電部材 31 の両側に位置する負極芯体露出部 16 の最外側の両側の表面にはそれぞれ負極集電体 19 が配置されている。なお、正極用導電部材 29 は正極芯体と同じ材料であるアルミニウム製であり、負極用導電部材 31 は負極芯体と同じ材料である銅製であるが、正極用導電部材 29 及び負極用導電部材 31 の形状は、同じであっても異なってもよい。

【0042】

このように正極芯体露出部 15 ないし負極芯体露出部 16 を 2 分割すると、多数積層された正極芯体露出部 15 ないし負極芯体露出部 16 の全積層部分にわたって貫通するような溶接痕 15a、16a を形成するために必要な溶接電流は、2 分割しない場合と比べると小さくて済むので、抵抗溶接時のスパッタの発生が抑制されるため、スパッタに起因する巻回電極体 14 の内部短絡等のトラブルの発生が抑制される。このように、正極集電体 17 と正極芯体露出部 15 との間及び正極芯体露出部 15 と正極用導電部材 29 との間は共に抵抗溶接されており、また、負極集電体 19 と負極芯体露出部 16 との間及び負極芯体露出部 16 と負極用導電部材 31 との間も共に抵抗溶接によって接続されている。なお、図 2 には、正極集電体 17 には抵抗溶接により形成された 2 箇所溶接跡 33 が示されており、負極集電体 19 にも 2 箇所の溶接跡 34 が示されている。

【0043】

以下、実施形態の偏平状の巻回電極体 14 における正極芯体露出部 15、正極集電体 17、正極用導電部材 29 を有する正極用中間部材 30 を用いた抵抗溶接方法、及び、負極芯体露出部 16、負極集電体 19、負極用導電部材 31 を有する負極用中間部材 32 を用いた抵抗溶接方法を詳細に説明する。しかしながら、実施形態においては、正極用導電部材 29 と正極用中間部材 30 との形状及び負極用導電部材 31 と負極用中間部材 32 との形状は実質的に同一とすることができ、しかも、それぞれの抵抗溶接方法も実質的に同様であるので、以下においては正極板 11 側のものに代表させて説明することとする。

【0044】

まず、上述のようにして作製された偏平状の巻回電極体 14 の正極芯体露出部 15 を、巻回中央部分から両側に 2 分割し、電極体厚みの $1/4$ を中心として正極芯体露出部 15 を集結させた。そして、正極芯体露出部 15 の最外周側の両面に正極集電体 17、内周側に正極用導電部材 29 を有する正極用中間部材 30 を、正極用導電部材 29 の両側の突起部がそれぞれ正極芯体露出部 15 と当接するように、2 分割された正極芯体露出部 15 の間に挿入した。また、正極集電体 17 は例えば厚さ 0.8 mm のアルミニウム板からなる。

【0045】

ここで、実施形態の正極用中間部材 30 に保持された正極用導電部材 29 は、円柱状の本体の対向する二つの面のそれぞれにたとえば円錐台状の突起（プロジェクション）が形成されている。この正極用導電部材 29 としては、円筒状だけでなく、角柱状、楕円柱状等、金属製のブロック状のものであれば任意の形状のものを使用することができる。また、正極用導電部材 29 の形成材料としては、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、タングステン、モリブデン等からなるものを使用することができ、更に、これらの金属からなるもののうち、突起部にニッケルメッキを施したものの、突起部とその根本付近までをタングステンもしくはモリブデン等の発熱を促進する金属材料に変更し、銅、銅合金、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる円筒状の正極用導電部材 29 の本体に口ウ付け等によって接合したもの等も使用し得る。

【0046】

なお、正極用導電部材 29 は、複数個、たとえば 2 個が正極用中間部材 30 によって一体に保持されている。この場合、それぞれの正極用導電部材 29 は互いに平行になるように保持されている。この正極用中間部材 30 の形状は角柱状、円柱状等任意の形状をとることができるが、2 分割した正極芯体露出部 15 内で安定的に位置決めして固定されるようにするためには、横長の角柱状とすることが望ましい。ただし、正極用中間部材 30 の角部は、軟質の正極集電体露出部 12 と接触しても正極芯体露出部 15 に傷が付いたり変

10

20

30

40

50

形したりしないようにするため、面取りすることが好ましい。この面取り部分は、少なくとも2分割された正極芯体露出部15内に挿入される部分であればよい。

【0047】

そして、角柱状の正極用中間部材30の長さは、角形の非水電解質二次電池10のサイズによっても変化するが、20mm～数十mmとすることができる。この角柱状の正極用中間部材30の幅は正極用導電部材29の高さと同じ程度となるようにすればよいが、少なくとも溶接部となる正極用導電部材29の両端が露出していけばよい。なお、正極用導電部材29の両端は、正極用中間部材30の表面から突出していることが望ましいが、必ずしも突出していなくてもよい。このような構成であると、正極用導電部材29は正極用中間部材30に保持されており、しかも、正極用中間部材30は2分割された正極芯体露出部15の間に安定的に位置決めされた状態で配置される。

10

【0048】

次いで、一对の抵抗溶接用電極（図示省略）間に正極集電体17及び正極用導電部材29を保持した正極用中間部材30が配置された偏平状の巻回電極体14を配置し、一对の抵抗溶接用電極をそれぞれ正極芯体露出部15の最外周側の両面に配置された正極集電体17に当接させる。そして、一对の抵抗溶接用電極間に適度の圧力を印加し、予め定めた一定の条件で抵抗溶接を実施する。この抵抗溶接においては、正極用中間部材30は2分割された正極芯体露出部15の間に安定的に位置決めされた状態で配置されているので、正極用導電部材29と一对の抵抗溶接用電極間の寸法精度が向上し、正確にかつ安定した状態で抵抗溶接することが可能となり、溶接強度がばらつくことが抑制される。

20

【0049】

次に、実施形態に係る正極集電体17及び負極集電体19の具体的構成について、図2を用いて説明する。正極集電体17は、図2A及び図2Bに示したように、偏平状の巻回電極体14の一方の側端面側に積層配置された複数枚の正極芯体露出部15に抵抗溶接法によって電氣的に接続されており、この正極集電体17は正極端子18に電氣的に接続されている。同じく負極集電体19は、偏平状の巻回電極体14の他方の側端面側に積層配置された複数枚の負極芯体露出部16に抵抗溶接法によって電氣的に接続されており、この負極集電体19は負極端子20に電氣的に接続されている。

【0050】

正極集電体17は、例えばアルミニウム板を所定形状に打ち抜いた後、折り曲げ成形して製造されたものである。この正極集電体17には、束ねられた正極芯体露出部15へ抵抗溶接する箇所である本体部分に、リブ17aが形成されている。また、負極集電体19は、例えば銅板を所定形状に打ち抜いた後、折り曲げ成形して製造されたものである。この負極集電体19も、束ねられた負極芯体露出部16へ抵抗溶接する箇所である本体部分に、リブ19aが形成されている。

30

【0051】

正極集電体17のリブ17a及び負極集電体19のリブ19aは、いずれも抵抗溶接時に発生したスパッタが偏平状の巻回電極体14の内部に飛び込まないようにするための遮蔽の役割と、抵抗溶接時に発生する熱によって正極集電体17及び負極集電体19の抵抗溶接部以外の部分が溶融しないようにするための放熱フィンの役割を有している。なお、これらのリブ17a、19aは、それぞれ正極集電体17及び負極集電体19の本体から垂直に設けられているが、必ずしも垂直である必要はなく、垂直から±10°程度傾いていても同様の作用効果を奏する。

40

【0052】

なお、実施形態の角形非水電解質二次電池10においては、正極集電体17のリブ17a及び負極集電体19のリブ19aとして長さ方向に抵抗溶接位置に対応して2箇所設けたものを用いた例を示したが、これに限らず、一つのものとしても良いし、幅方向の両側にリブが形成されているものを用いてもよい。幅方向の両側にリブが形成されているものを用いる場合には、両方の高さが同じであっても異なってもよく、両方の高さが異なる場合は、偏平状の巻回電極体14付近の方が高さが高い方とすることが好ましい。

50

【 0 0 5 3 】

[正極板の作製]

次に、実施形態の角形の非水電解質二次電池 1 0 で用いた正極活物質合剤層 1 1 a 及び負極活物質合剤層 1 2 a の具体的組成及び非水電解液の具体的組成について説明する。正極活物質としては、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いた。このリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (P V d F) とを、それぞれ質量比で 8 8 : 9 : 3 となるように秤量し、分散媒としての N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) と混合して正極活物質合剤スラリーを調製した。この正極活物質合剤スラリーを、例えば厚さ 1 5 μm のアルミニウム箔からなる正極芯体の両面にダイコーターによって塗布し、正極活物質合剤層を正極芯体の両面に形成し、次いで、乾燥させて有機溶媒となる N M P を除去し、ロールプレスによって所定厚さとなるように圧縮した。得られた極板を極板の幅方向の一方端に長さ方向全体にわたって一定幅で正極活物質合剤層が両面に形成されていない正極芯体露出部 1 5 が形成されるようにスリットし、図 3 A に示した構成の正極板 1 1 を得た。

10

【 0 0 5 4 】

[負極板の作製]

負極板は次のようにして作製した。黒鉛粉末 9 8 質量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース (C M C) 1 質量部、結着剤としてのスチレン - ブタジエンゴム (S B R) 1 質量部を水に分散させ負極活物質合剤スラリーを調整した。この負極活物質合剤スラリーを厚さ 1 0 μm の銅箔からなる負極集電体の両面にダイコーターによって塗布し、乾燥して負極集電体の両面に負極活物質合剤層を形成し、次いで、圧縮ローラーを用いて所定厚さに圧縮した。その後、得られた極板を極板の幅方向の一方端に長さ方向全体にわたって一定幅で負極活物質合剤層が両面に形成されていない負極芯体露出部 1 6 が形成されるようにスリットし、図 3 B に示した構成の負極板 1 2 を得た。

20

【 0 0 5 5 】

[非水電解液の調製]

非水電解液としては、溶媒としてエチレンカーボネート (E C) とメチルエチルカーボネート (M E C) とを体積比 (2 5 、 1 気圧) で 3 : 7 の割合で混合した混合溶媒に電解質塩として LiPF_6 を 1 mol/L となるように添加し、さらに LiPF_2O_2 を 0 . 0 5 mol/L となるように添加したものをを用いた。なお、 LiPF_2O_2 は、初期の充放電に際して正極板及び負極板の表面に保護被膜を形成するため、実施形態の角形の非水電解質二次電池 1 0 内では非水電解液中に添加された LiPF_2O_2 の全てが LiPF_2O_2 の形で存在しているわけではない。

30

【 0 0 5 6 】

[角形の非水電解質二次電池の作製]

上述のようにして作製された負極板 1 2 及び正極板 1 1 を、最外面側が負極板 1 2 となるようにして、それぞれセパレータ 1 3 を介して互いに絶縁された状態で巻回した後、偏平状に成形して偏平状の巻回電極体 1 4 を作製した。ただし、最外面の負極板 1 2 の表面はセパレータ 1 3 により覆われている。この偏平状の巻回電極体 1 4 は、正極板 1 1 及び負極板 1 2 の巻回数がそれぞれ、 4 3 回、 4 4 回となっており、すなわち、正極板 1 1 及び負極板 1 2 の総積層枚数はそれぞれ 8 6 枚、 8 8 枚であり、設計容量が 2 0 A h のものである。また、正極芯体露出部 1 5 及び負極芯体露出部 1 6 の総積層枚数はそれぞれ 8 6 枚、 8 8 枚である。この偏平状の巻回電極体 1 4 を用いて、図 1、図 2 及び図 5 に示したように、正極芯体露出部 1 5 に正極集電体 1 7 を抵抗溶接により溶接接続し、また、負極芯体露出部 1 6 に負極集電体 1 9 を溶接接続した。なお、正負極の芯体露出部と正負極の集電体をそれぞれ接続する前に、予め正極集電体 1 7 を電流遮断機構 2 7 を介して正極端子 1 8 に電氣的に接続し、正極集電体 1 7、電流遮断機構 2 7、及び正極端子 1 8 を、封口体 2 3 に電氣的に絶縁された状態に取り付けておくことが好ましい。また、予め負極集電体 1 9 を負極端子 2 0 に電氣的に接続し、封口体 2 3 に電氣的に絶縁された状態に取り

40

50

付けておくことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

上述のようにして封口体 2 3 に設けられた正極端子 1 8 及び負極端子 2 0 にそれぞれ正極集電体 1 7 及び負極集電体 1 9 が取り付けられた偏平状の巻回電極体 1 4 は、図 5 に示したように、封口体 2 3 側が開口となるように箱型に組み立てた例えば厚さが 0 . 2 mm のポリプロピレン製の絶縁シート 2 4 内に装入した。これにより、偏平状の巻回電極体 1 4 は、封口体 2 3 側を除いて絶縁シート 2 4 で覆われた状態となる。次いで、この絶縁シート 2 4 で覆われた偏平状の巻回電極体 1 4 を一面が開放された純アルミニウム金属製の角形外装缶 2 5 内に挿入し、封口体 2 3 を角形の角形外装缶 2 5 の開口部に嵌合し、封口体 2 3 と角形外装缶 2 5 との嵌合部をレーザ溶接し、さらに、角形外装缶 2 5 内に上述した非水電解液を注入することにより、図 1 及び図 2 に記載した構成を備えている実施形態の角形の非水電解質二次電池を作製した。この実施形態の角形の非水電解質二次電池 1 0 における角形外装缶 2 5 及び封口体 2 3 の内表面が絶縁シート 2 4 と対向している部分の割合は、角形外装缶 2 5 及び封口体 2 3 の全内表面の 9 2 % となるようにした。なお、作製された実施形態の角形非水電解質二次電池のサイズは、幅 2 . 6 c m × 長さ 1 5 c m × 高さ 9 . 1 c m であり、角形外装缶 2 5 及び封口体 2 3 により形成される電池外装体の外表面積は約 4 0 0 c m ² である。

10

【 0 0 5 8 】

実施形態の角形の非水電解質二次電池によると、低温環境下においても出力特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

20

【 0 0 5 9 】

[変形例]

上記の実施形態の非水電解質二次電池 1 0 では、複数枚が積層された正極芯体露出部 1 5 及び負極芯体露出部 1 6 をそれぞれ 2 分し、その間に正極用導電部材 2 9 ないし負極用導電部材 3 1 を有する正極用中間部材 3 0 ないし負極用中間部材 3 2 を配置した例を示した。しかしながら、本発明は複数枚が積層された正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 を 2 分しなくてもよい。

【 0 0 6 0 】

積層された正極芯体露出部 1 5 及び積層された負極芯体露出部 1 6 を共に 2 分割せず、正極用導電部材及び負極用導電部材を使用しない構成の変形例の角形の非水電解質二次電池 1 0 A を図 6 を用いて説明する。図 6 においては、図 2 に示した実施形態の角形の非水電解質二次電池 1 0 と同一の構成部分には同一の参照符号を付与して、その詳細な説明は省略する。また、変形例の偏平状の巻回電極体 1 4 における正極芯体露出部 1 5 と正極集電体 1 7 との抵抗溶接部の構成及び負極芯体露出部 1 6 と負極集電体 1 9 との抵抗溶接部の構成は、それぞれの形成材料が相違する他は実質的に同様の構成を備えているので、図 6 B として正極芯体露出部 1 5 側の側面図を例示し、負極芯体露出部 1 6 側の側面図の図示は省略した。

30

【 0 0 6 1 】

この変形例の角形の非水電解質二次電池 1 0 A で用いた偏平状の巻回電極体 1 4 においては、正極板 1 1 及び負極板 1 2 のそれぞれについて単位面積当たりの正極活物質合剤層 1 1 a 及び負極活物質合剤層 1 2 a の量を実施形態よりも多くするとともに、正極板 1 1 及び負極板 1 2 の巻回数それぞれ 3 5 回、3 6 回とし、すなわち、正極板 1 1 及び負極板 1 2 の総積層枚数をそれぞれ 7 0 枚、7 2 枚とし、設計容量を 2 5 A h としている。また、正極芯体露出部 1 5 及び負極芯体露出部 1 6 の総積層枚数はそれぞれ 7 0 枚、7 2 枚である。正極板 1 1 側では積層された複数枚の正極芯体露出部 1 5 の最外側の両側の表面にはそれぞれ正極集電体 1 7 が配置されており、また、負極側では積層された複数枚の負極芯体露出部 1 6 の最外側の両側の表面にはそれぞれ負極集電体 1 9 が配置されている。そして、積層された正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 の全積層部分にわたって貫通するように溶接痕（図示省略）が形成されるようにそれぞれ 2 箇所ずつ抵抗溶接を行っている。なお、図 6 には、正極集電体 1 7 には抵抗溶接により形成された 2 箇所の溶接

40

50

跡 3 3 が示されており、負極集電体 1 9 にも 2 箇所の溶接跡 3 4 が示されている。

【 0 0 6 2 】

変形例の角形の非水電解質二次電池 1 0 A で用いた偏平状の巻回電極体 1 4 では、正極集電体 1 5 に形成されているリップ 1 5 a 及び負極集電体 1 6 に形成されているリップ 1 6 a として、2 箇所の抵抗溶接箇所に跨がって形成されたものを使用している。

【 0 0 6 3 】

なお、上記実施形態及び変形例の角形の非水電解質二次電池 1 0、1 0 A においては、非水電解液中に LiPF_2O_2 が添加されている場合について説明したが、非水電解液中にさらにオキサト錯体をアニオンとするリチウム塩を添加することが好ましい。

【 0 0 6 4 】

この非水電解液中にオキサト錯体をアニオンとするリチウム塩としては、 LiBOB 以外にも、リチウムジフルオロ(オキサト)ホウ酸塩、リチウムトリス(オキサト)リン酸塩、リチウムジフルオロ(ビスオキサト)リン酸塩、リチウムテトラフルオロ(オキサト)リン酸塩等が知られているが、特に LiBOB を用いると、より良好なサイクル特性を達成し得る非水電解質二次電池が得られる。

【 0 0 6 5 】

また、実施形態及び変形例の非水電解質二次電池では、正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 の最外面の両側に一体物の正極集電体 1 7 ないし一体物の負極集電体 1 9 を接続した例を示したが、正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 の最外面の片側にのみ正極集電体 1 7 ないし負極集電体 1 9 を接続し、他の面には単なる集電受け部品を配置してもよい。なお、実施形態及び変形例の非水電解質二次電池においては、正極芯体露出部 1 5 と正極集電体 1 7 の間、及び負極芯体露出部 1 6 と負極集電体 1 9 の間をそれぞれ抵抗溶接により接続する例を示したが、超音波溶接やレーザ等の高エネルギー線の照射により接続してもよい。また、正極側と負極側で異なる接続方法を用いることもできる。

【 0 0 6 6 】

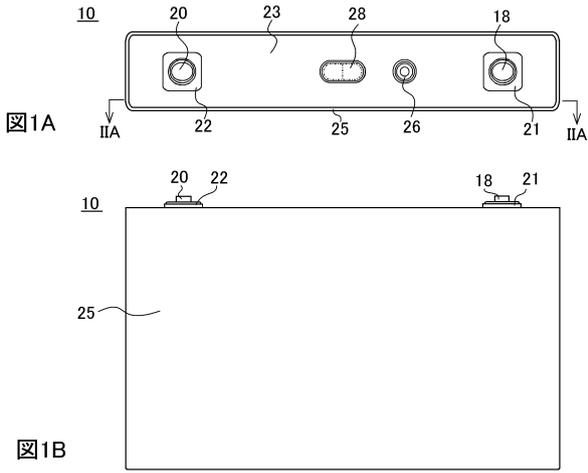
1 0、1 0 A ... 非水電解質二次電池 1 1 ... 正極板 1 1 a ... 正極活物質合剤層 1 2 ... 負極板 1 2 a ... 負極活物質合剤層 1 3 ... セパレータ 1 4 ... 巻回電極体 1 5 ... 正極芯体露出部 1 5 a ... 溶接痕 1 6 ... 負極芯体露出部 1 6 a ... 溶接痕 1 7 ... 正極集電体 1 7 a ... リップ 1 8 ... 正極端子 1 9 ... 負極集電体 1 9 a ... リップ 2 0 ... 負極端子 2 1、2 2 ... 絶縁部材 2 3 ... 封口体 2 4 ... 絶縁シート 2 5 ... 角形外装缶 2 6 ... 電解液注液口 2 7 ... 電流遮断機構 2 8 ... ガス排出弁 2 9 ... 正極用導電部材 3 0 ... 正極用中間部材 3 1 ... 負極用導電部材 3 2 ... 負極用中間部材 3 3、3 4 ... 溶接跡 C P ... 巻回中心位置

10

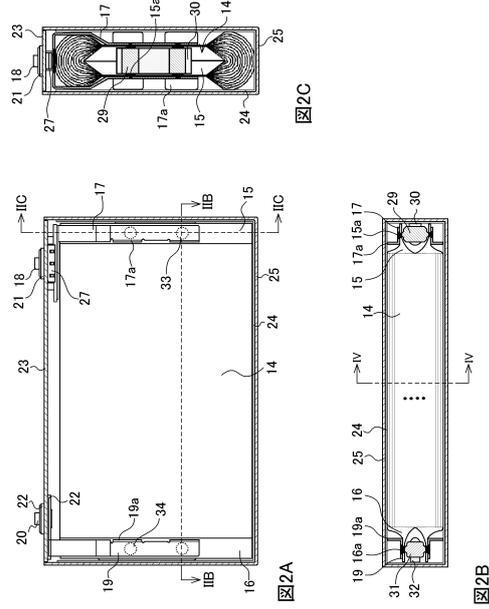
20

30

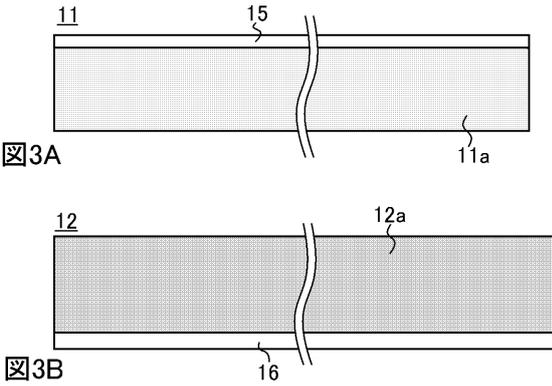
【 図 1 】



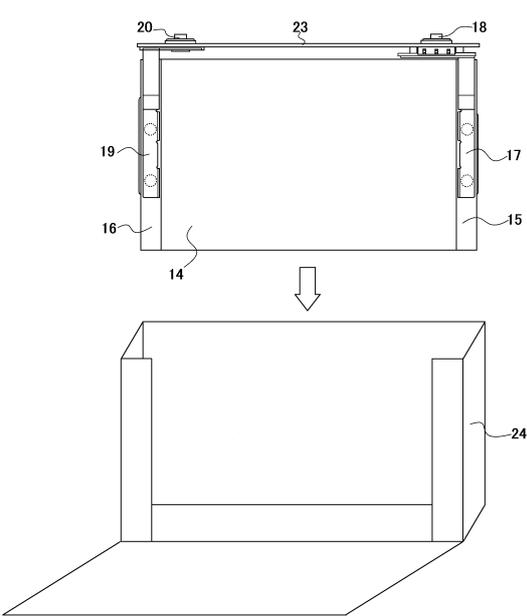
【 図 2 】



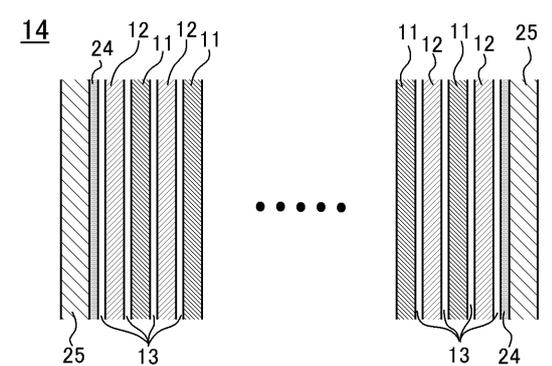
【 図 3 】



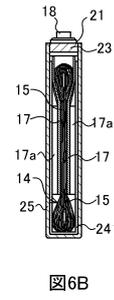
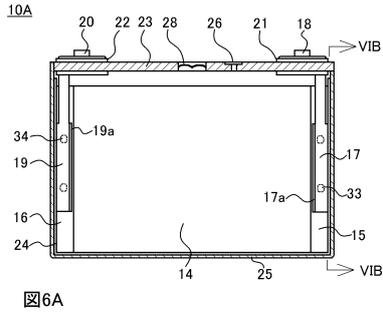
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	2/04	(2006.01)	H 0 1 M	2/04	A
H 0 1 M	2/16	(2006.01)	H 0 1 M	2/16	P
H 0 1 M	10/0587	(2010.01)	H 0 1 M	10/0587	
H 0 1 M	10/0568	(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	

(72)発明者 山内 康弘
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2010-287456(JP,A)
特開平10-340740(JP,A)
特開2007-180015(JP,A)
特開2012-079476(JP,A)
特開2009-026704(JP,A)
特開2007-165125(JP,A)
特開2009-170137(JP,A)
特開2003-208877(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M 2 / 0 2
H 0 1 M 2 / 0 4
H 0 1 M 2 / 1 4
H 0 1 M 2 / 1 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5