

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7613476号  
(P7613476)

(45)発行日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日 令和7年1月6日(2025.1.6)

|                          |         |          |
|--------------------------|---------|----------|
| (51)国際特許分類               | F I     |          |
| H 0 1 M 50/164 (2021.01) | H 0 1 M | 50/164   |
| H 0 1 M 50/159 (2021.01) | H 0 1 M | 50/159   |
| H 0 1 M 50/152 (2021.01) | H 0 1 M | 50/152   |
| H 0 1 M 50/184 (2021.01) | H 0 1 M | 50/184 D |
| H 0 1 M 50/107 (2021.01) | H 0 1 M | 50/107   |

請求項の数 6 (全20頁) 最終頁に続く

|                   |                             |          |  |
|-------------------|-----------------------------|----------|--|
| (21)出願番号          | 特願2022-557276(P2022-557276) | (73)特許権者 | 000006231<br>株式会社村田製作所<br>京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 |
| (86)(22)出願日       | 令和3年9月10日(2021.9.10)        | (74)代理人  | 110002147<br>弁理士法人酒井国際特許事務所                  |
| (86)国際出願番号        | PCT/JP2021/033278           | (74)代理人  | 110001357<br>弁理士法人つばさ国際特許事務所                 |
| (87)国際公開番号        | WO2022/080050               | (72)発明者  | 袖山 国雄<br>京都府長岡京市東神足1丁目10番1号<br>株式会社村田製作所内    |
| (87)国際公開日         | 令和4年4月21日(2022.4.21)        | 審査官      | 村岡 一磨  |
| 審査請求日             | 令和5年2月28日(2023.2.28)        |          |  |
| (31)優先権主張番号       | 特願2020-173645(P2020-173645) |          |  |
| (32)優先日           | 令和2年10月15日(2020.10.15)      |          |  |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                     |          |  |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電池素子を内部に収容する器状構造の電池缶と、  
 ガasketを介して前記電池缶の開口面に取り付けられる蓋部材と  
 を備え、  
 前記蓋部材は、ニッケルめっきが施されたステンレス鋼で構成され、  
 前記ニッケルめっきは、柱状結晶を含み、  
 前記柱状結晶とは、前記ニッケルめっきの厚み方向に縦成長した結晶構造であって、前記  
 ニッケルめっきの厚み方向の結晶高さが前記ニッケルめっきの面内方向の結晶幅よりも大  
 10  
 大きく、かつ前記ニッケルめっきの断面において、前記ニッケルめっきの厚み方向の結晶高  
 さが前記ニッケルめっきの厚みの1/3以上、かつ前記ニッケルめっきの面内方向の結晶  
 幅が前記ニッケルめっきの厚みの1/10以上の結晶であり、  
 前記ニッケルめっきの面内方向の幅を前記ニッケルめっきの厚みの3倍として、前記ニッ  
 ケルめっきの厚みおよび前記ニッケルめっきの面内方向の幅の積で表される矩形形状の断  
 面における前記柱状結晶の面積割合は、80%以上となる、二次電池。

【請求項2】

前記ニッケルめっきは、前記ステンレス鋼の端面を含む全面に施される、  
 請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記ニッケルめっきは、前記ステンレス鋼の上に形成された厚み0.2μm以上0.8

μm以下の下地層と、前記下地層の上に形成された厚み2.1μm以上4.0μm以下の主要層とを含む、

請求項1または請求項2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記蓋部材は、開口部を備え、

前記開口部の開口面積の割合は、前記電池缶および前記蓋部材にて形成される内部空間の断面積に対して、9%以上12%以下である、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記電池缶は、円筒型形状である、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

10

【請求項6】

リチウムイオン二次電池である、

請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話機などの多様な電子機器の普及に伴って、小型、軽量および高エネルギー密度の電源として二次電池の開発が進められている。二次電池の各構成は、電池特性に影響を及ぼすため、様々な検討が行われている（例えば、特許文献1および2参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2012/153728号

【文献】特開2016-39034号公報

【発明の概要】

【0004】

このような二次電池は、高エネルギー密度であり、かつ長期に亘って使用されるため、より高い信頼性を有することが望まれる。

30

【0005】

よって、信頼性をより向上させた二次電池を提供することが望ましい。

【0006】

本技術の一実施形態に係る二次電池は、電池素子を内部に收容する器状構造の電池缶と、ガasketを介して電池缶の開口面に取り付けられる蓋部材とを備え、蓋部材は、ニッケルめっきが施されたステンレス鋼で構成され、ニッケルめっきは、柱状結晶の割合が80%以上となる結晶構造を有する。

【0007】

40

本技術の一実施形態に係る二次電池によれば、電池素子を内部に收容する電池缶に取り付けられる蓋部材は、柱状結晶を80%以上で含むニッケルめっきが施されたステンレス鋼で構成される。これにより、二次電池は、蓋部材におけるニッケルめっきの剥離強度をより高める共に、蓋部材に対する溶接の接合強度をより高めることができる。したがって、二次電池は、蓋部材に対する配線接続の接合強度をより高めることができるため、信頼性をより高めることが可能である。

【0008】

なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【 図 2 】 図 1 に示したリチウムイオン二次電池の主要部の構成を拡大して表す断面図である。

【 図 3 】 図 1 に示したリチウムイオン二次電池の蓋部材の近傍を拡大した断面図である。

【 図 4 】 蓋部材の平面構成を示す上面図である。

【 図 5 】 蓋部材が有するめっき層の結晶構造を示す模式的な断面図である。

【 図 6 】 二次電池の適用例の一例である電池パックの構成を示すブロック図である。

【 発明を実施するための形態 】

10

【 0 0 1 0 】

以下、本技術に係る一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、以下のとおりである。

1. 二次電池

1 - 1. 全体構成

1 - 2. 詳細構成

1 - 3. 動作

1 - 4. 製造方法

1 - 5. 作用および効果

2. 変形例

20

3. 二次電池の用途

【 0 0 1 1 】

< 1. 二次電池 >

まず、本技術の一実施形態に係る二次電池に関して説明する。

【 0 0 1 2 】

ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量を得る二次電池であり、正極、負極および電解液を備える。二次電池では、充電途中に負極の表面に電極反応物質が析出することを防止するために、負極の充電容量は、正極の放電容量よりも大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きくなっている。

30

【 0 0 1 3 】

電極反応物質は、特に限定されないが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどである。アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。

【 0 0 1 4 】

以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵放出を利用して電池容量を得る二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

【 0 0 1 5 】

< 1 - 1. 全体構成 >

40

図 1 は、二次電池の断面構成を示す断面図である。図 2 は、図 1 に示した二次電池のうちの主要部（巻回電極体 2 0）の断面構成を拡大して示す断面図である。ただし、図 2 では、巻回電極体 2 0 のうちの一部だけを示す。

【 0 0 1 6 】

図 1 に示す二次電池は、円筒状の電池缶 1 1 の内部に、電池素子である巻回電極体 2 0 が収納された円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 7 】

具体的には、二次電池は、電池缶 1 1 の内部に、一对の絶縁板 1 2、1 3 と、巻回電極体 2 0 とを備える。巻回電極体 2 0 は、セパレータ 2 3 を介して互いに積層された正極 2 1 および負極 2 2 が巻回されることにより形成された電極体である。巻回電極体 2 0 には

50

、液状の電解質である電解液が含浸される。

【 0 0 1 8 】

電池缶 1 1 は、鉄 ( F e )、アルミニウム ( A l ) およびそれらの合金などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含み、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造にて設けられる。電池缶 1 1 の表面には、ニッケル ( N i ) めっきなどが施されてもよい。絶縁板 1 2、1 3 の各々は、巻回電極体 2 0 の巻回周面に対して交差する方向に延在し、互いに巻回電極体 2 0 を挟むように対向して配置される。

【 0 0 1 9 】

電池缶 1 1 の開放端部には、ガスケット 1 7 を介して、蓋部材 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 ( P T C 素子 ) 1 6 がかしめられる。これにより、電池缶 1 1 の開放端部は密閉される。ガスケット 1 7 は、絶縁性材料を含む。ガスケット 1 7 の表面には、アスファルトなどが塗布されてもよい。

10

【 0 0 2 0 】

蓋部材 1 4 は、表面にニッケル ( N i ) めっきが施されたステンレス鋼で構成される。蓋部材 1 4 の構成の詳細については後述する。

【 0 0 2 1 】

安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 は、蓋部材 1 4 の内側に設けられる。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して蓋部材 1 4 と電氣的に接続される。安全弁機構 1 5 は、内部短絡または外部加熱などに起因して電池缶 1 1 の内圧が一定以上になった際に、ディスク板 1 5 A を反転させることで、蓋部材 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断する。熱感抵抗素子 1 6 は、温度の上昇に応じて抵抗が増加する素子である。熱感抵抗素子 1 6 は、大電流に起因する異常な発熱を防止するために設けられる。

20

【 0 0 2 2 】

巻回電極体 2 0 の巻回中心に設けられた空間には、センターピン 2 4 が挿入される。ただし、センターピン 2 4 は、場合によっては設けられなくともよい。正極 2 1 には、アルミニウムなどの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含む正極リード 2 5 が接続される。正極リード 2 5 は、安全弁機構 1 5 を介して蓋部材 1 4 と電氣的に接続される。一方、負極 2 2 には、ニッケルなどの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含む負極リード 2 6 が接続される。負極リード 2 6 は、電池缶 1 1 と電氣的に接続される。

30

【 0 0 2 3 】

[ 正 極 ]

正極 2 1 は、図 2 に示すように、正極集電体 2 1 A と、正極集電体 2 1 A の両面に設けられた 2 つの正極活物質層 2 1 B とを含む。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の片面にのみ設けられてもよい。

【 0 0 2 4 】

正極集電体 2 1 A は、アルミニウム、ニッケル、又はステンレス鋼などの導電性材料のうちのいずれか 1 種又は 2 種以上を含む。正極集電体 2 1 A は、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。

【 0 0 2 5 】

正極活物質層 2 1 B は、リチウムを吸蔵及び放出可能な正極活物質を 1 種又は 2 種以上含む。正極活物質は、リチウム含有複合酸化物、又はリチウム含有リン酸化合物などのリチウム含有化合物であってもよい。リチウム含有複合酸化物は、リチウムと、1 種又は 2 種以上の他元素とを構成元素として含む酸化物であり、層状岩塩型、又はスピネル型などのいずれかの結晶構造を有する酸化物である。リチウム含有リン酸化合物は、リチウムと、1 種又は 2 種以上の他元素とを構成元素として含むリン酸化合物であり、オリビン型などの結晶構造を有する化合物である。上記の他元素とは、リチウム以外の任意の元素の 1 種類又は 2 種類以上である。他元素とは、好ましくは長周期型周期表における 2 族 ~ 1 5 族に属する元素であり、より好ましくはニッケル ( N i )、コバルト ( C o )、マンガン ( M n )、又は鉄 ( F e ) のいずれか 1 つ以上である。これらの他元素を含むリチウム含

40

50

有化合物が正極活物質として用いられることにより、電池素子は、より高い電圧を発生させることができる。

【0026】

この他、正極活物質は、酸化チタン、酸化バナジウム、又は二酸化マンガンなどの酸化物であってもよく、二硫化チタン又は硫化モリブデンなどの二硫化物であってもよく、セレン化ニオブなどのカルコゲン化合物であってもよく、硫黄、ポリアニリン、又はポリチオフェンなどの導電性高分子であってもよい。

【0027】

また、正極活物質層21Bは、結着材、又は導電材のいずれか1つ以上をさらに含んでもよい。結着材は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、又はエチレンプロピレンジエン合成ゴムなどの合成ゴムであってもよく、ポリフッ化ビニリデン、又はポリイミドなどの高分子化合物のいずれか1種又は2種以上であってもよい。導電材は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、又はケッチェンブラックなどの炭素材料の1種又は2種以上を含んでもよく、金属材料又は導電性高分子などを含んでもよい。

10

【0028】

[負極]

負極22は、負極集電体22Aと、負極集電体22Aの両面又は片面に設けられた負極活物質層22Bとを含む。

【0029】

負極集電体22Aは、銅、アルミニウム、ニッケル、又はステンレス鋼などの導電性材料のいずれか1種又は2種以上を含む。負極集電体22Aは、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。

20

【0030】

なお、負極集電体22Aの表面は、電解法などを用いて粗面化されていてもよい。このような場合、負極集電体22Aは、いわゆるアンカー効果を利用して負極活物質層22Bに対する密着性を向上させることができる。

【0031】

また、充電可能である負極活物質の容量は、充電途中において意図せずにリチウム金属が負極22の表面に析出することを防止するために、正極21の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、負極活物質の電気化学当量は、正極21の電気化学当量よりも大きいことが好ましい。

30

【0032】

負極活物質層22Bは、リチウムを吸蔵及び放出可能な負極活物質を1種又は2種以上含む。負極活物質は、炭素材料、金属系材料、又は炭素材料と金属系材料との混合物であってもよい。

【0033】

炭素材料は、炭素を構成元素として含む材料であり、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、又は黒鉛などである。具体的には、炭素材料は、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭、カーボンブラック類、低結晶性炭素、又は非晶質炭素などである。炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状、又は鱗片状などである。炭素材料は、リチウムの吸蔵時およびリチウムの放出時において結晶構造をほとんど変化させないため、高いエネルギー密度を安定に得ることが可能である。また、炭素材料は、負極導電剤としても機能するため、負極活物質層22Bの導電性を向上させることができる。

40

【0034】

金属系材料は、金属元素又は半金属元素のいずれか1種又は2種以上を構成元素として含む材料である。金属系材料は、単体、合金、又は化合物であってもよく、これらの2種以上の混合物であってもよい。また、金属系材料は、2種以上の金属元素からなる材料に加えて、1種又は2種以上の金属元素と1種又は2種以上の半金属元素とからなる材料も含んでもよい。さらに、金属系材料は、1種又は2種以上の非金属元素を構成元素として

50

含んでもよい。金属系材料の組織は、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、又はこれらの2種以上の共存物などである。

【0035】

金属系材料に含まれる金属元素又は半金属元素は、リチウムと合金を形成可能な元素である。金属系材料に含まれる金属元素又は半金属元素は、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）、又は白金（Pt）などである。

【0036】

金属系材料は、ケイ素およびスズが好ましく、ケイ素がより好ましい。ケイ素およびスズは、リチウムの吸蔵能力が優れると共にリチウムの放出能力が優れるため、負極22は、著しく高いエネルギー密度を得ることが可能である。具体的には、金属系材料は、ケイ素の単体でもよく、ケイ素の合金でもよく、ケイ素の化合物でもよく、スズの単体でもよく、スズの合金でもよく、スズの化合物でもよく、それらの2種類以上の混合物でもよく、それらの1種類または2種類以上の相を含む材料でもよい。

【0037】

負極活物質は、以下で説明する理由により、炭素材料および金属系材料の双方を含むことが好ましい。具体的には、金属系材料、特に、ケイ素またはスズを構成元素として含む材料は、理論容量が高いものの、充放電時において激しく膨張および収縮しやすい。一方、炭素材料は、理論容量が低いものの、充放電時において膨張および収縮しにくい。よって、負極活物質は、炭素材料と金属系材料とを併用することにより、高い理論容量（すなわち電池容量）を得つつ、充放電時において負極活物質層22Bの膨張および収縮を抑制することができる。

【0038】

また、負極活物質層22Bは、結着材、又は導電材のいずれか1つ以上をさらに含んでもよい。結着材は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、又はエチレンプロピレンジエン合成ゴムなどの合成ゴムであってもよく、ポリフッ化ビニリデン、又はポリイミドなどの高分子化合物のいずれか1種又は2種以上であってもよい。導電材は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、又はケッチェンブラックなどの炭素材料の1種又は2種以上を含んでもよく、金属材料又は導電性高分子などを含んでもよい。

【0039】

[セパレータ]

セパレータ23は、正極21と負極22との間に介在し、リチウムイオンを通過させつつ、正極21及び負極22の接触による短絡を防止する多孔質膜である。具体的には、セパレータ23は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、又はポリエチレンなどの合成樹脂で構成されてもよく、セラミックなどで構成されてもよい。セパレータ23は、単層膜であってもよく、2種以上の多孔質膜を積層した多層膜であってもよい。

【0040】

また、セパレータ23の片面又は両面には、高分子化合物層がさらに設けられてもよい。高分子化合物層は、セパレータ23に対する正極21および負極22の各々の密着性を向上させることができるため、巻回電極体20をより歪みにくくすることができる。巻回電極体20が歪みにくくなることで、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏れも抑制されるため、二次電池は、充放電を繰り返した際の抵抗の上昇、および膨れを抑制することができる。高分子化合物層は、物理的強度及び化学的安定性が高い高分子化合物（ポリフッ化ビニリデンなど）の1種又は2種以上を含んでもよい。さらに、高分子化合物層は、安全性を向上させるために、酸化アルミニウム又は窒化アルミニウムなどの無機粒子を1種又は2種以上含んでもよい。

【0041】

[電解液]

10

20

30

40

50

電解液は、溶媒及び電解質塩を含み、正極 2 1 及び負極 2 2 を巻回された巻回電極体 2 0 に含浸される。

【0042】

溶媒は、有機溶剤などの非水溶媒を 1 種又は 2 種以上含む。非水溶媒は、炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、ラクトン、又はニトリル化合物の 1 種又は 2 種以上を含む。炭酸エステルは、環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステルの両方を意味する。環状炭酸エステルは、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、又は炭酸ブチレンなどである。鎖状炭酸エステルは、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、又は炭酸メチルプロピルなどである。鎖状カルボン酸エステルは、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、又はトリメチル酢酸エチルなどである。ラクトンは、 $\gamma$ -ブチロラクトン又は $\gamma$ -バレロラクトンなどである。ニトリル化合物は、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、又は 3 - メトキシプロピオニトリルなどである。

【0043】

この他、溶媒は、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、1, 4 - ジオキサソ、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリジノン、N - メチルオキサゾリジノン、N, N' - ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、又はジメチルスルホキシドなどをさらにも含む。

【0044】

特に、より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などを得るためには、溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどの炭酸エステルのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含むことが好ましい。

【0045】

具体的には、溶媒は、高粘度（高誘電率）溶媒（比誘電率 30）である炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどの環状炭酸エステルと、低粘度溶媒（粘度 1 mPa · s）である炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸ジエチルなどの鎖状炭酸エステルとを併せて含むことがより好ましい。これによれば、溶媒は、電解質塩の解離性およびイオンの移動度を向上させることができる。

【0046】

さらに、溶媒は、添加剤として、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルホン酸エステル、酸無水物、ジニトリル化合物、ジイソシアネート化合物、又はリン酸エステルなどのいずれか 1 種又は 2 種以上を含んでもよい。これによれば、溶媒は、電解液の化学的安定性を向上させることができる。

【0047】

電解質塩は、リチウム塩などの 1 種又は 2 種以上の塩を含む。ただし、電解質塩は、軽金属塩などのリチウム塩以外の塩を含んでもよい。リチウム塩は、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、テトラフェニルホウ酸リチウム ( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )、メタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、テトラクロロアルミン酸リチウム ( $\text{LiAlCl}_4$ )、六フッ化ケイ酸二リチウム ( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ )、又は臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) などである。

【0048】

特に、電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含むことが好ましく、六フッ化リン酸リチウムを含むことがより好ましい。このような場合、電解質塩は、内部抵抗を低下させることができるため、二次電池の電池特性をより向上させることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、高いイオン伝導性を得るためには、電解質塩の含有量は、溶媒に対して  $0.3 \text{ mol/kg} \sim 3.0 \text{ mol/kg}$  であることが好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

なお、正極、負極、セパレータ、及び電解液の各材料は、上記に示した例に限定されず、他の材料を用いることも可能である。

## 【 0 0 5 1 】

< 1 - 2 . 詳細構成 >

続いて、図 3 ~ 図 5 を参照して、本実施形態に係る二次電池が備える蓋部材 1 4 についてより具体的に説明する。図 3 は、図 1 の蓋部材 1 4 の近傍を拡大した断面図である。図 4 は、蓋部材 1 4 の平面構成を示す上面図である。図 5 は、蓋部材 1 4 が有するめっき層 1 4 1 の結晶構造を示す模式的な断面図である。

10

## 【 0 0 5 2 】

図 3 および図 4 に示すように、本実施形態に係る二次電池が備える蓋部材 1 4 は、ステンレス鋼で構成された基材 1 4 0 と、ニッケルめっきで構成されためっき層 1 4 1 とを含む。

## 【 0 0 5 3 】

基材 1 4 0 は、蓋部材 1 4 の形状を構成する部材であり、円形の平面形状で設けられる。基材 1 4 0 は、中央部 1 4 C を点対称に囲むように開口部 1 4 H が設けられ、中央部 1 4 C が電池缶 1 1 と反対側に凸となるように設けられる。

20

## 【 0 0 5 4 】

めっき層 1 4 1 は、基材 1 4 0 の表面を覆い、基材 1 4 0 の両主面及び端面を含む全面に設けられる。具体的には、めっき層 1 4 1 は、基材 1 4 0 の円形の平面形状の両主面、端面、及び開口部 1 4 H の内部端面を含む全面に設けられる。このようなめっき層 1 4 1 は、基材 1 4 0 に開口部 1 4 H 等を形成し、基材 1 4 0 を形状加工した後、基材 1 4 0 全体を電気めっき槽内のめっき液に浸漬することで形成することができる。なお、めっき液の組成は、特に限定されないが、一例を挙げると、スルファミン酸ニッケル =  $450 \text{ g/l}$  (=  $450 \text{ g/dm}^3$ )、ホウ酸 =  $30 \text{ g/l}$  (=  $30 \text{ g/dm}^3$ )、S (硫黄) =  $8 \text{ mg/l}$  (=  $8 \text{ mg/dm}^3$ ) 以下である。スルファミン酸ニッケルの溶解度は、硫酸ニッケルの溶解度よりも大きいため、そのスルファミン酸ニッケルを用いることにより、ニッケル成分を多く含むめっき液(めっき浴)が得られる。

30

## 【 0 0 5 5 】

二次電池では、過度の充放電反応によって電池燃焼に至った場合、電池内部でガスが発生することがあり得る。このような場合、二次電池では、電池内部で発生したガスを排出するために、蓋部材 1 4 側の電池缶 1 1 の密閉が破壊され、電池内部で発生したガスが蓋部材 1 4 の開口部 1 4 H を介して排出される。

## 【 0 0 5 6 】

近年、二次電池の性能向上に伴い、電池燃焼時のガス発生量が増加している。そのため、蓋部材 1 4 は、開口部 1 4 H の面積を拡大すると共に、基材 1 4 0 をより高強度のステンレス鋼で構成することで、蓋部材 1 4 の強度を維持しつつ、電池燃焼時に電池内部のガスをより効率的に排出することができる。

40

## 【 0 0 5 7 】

具体的には、二次電池は、蓋部材 1 4 の基材 1 4 0 をステンレス鋼で構成することで、後述する実施例で実証されるように、落下試験 ( J I S C 8 7 1 2 に準ずる落下試験 ) において、より優れた成績を得ることができる。すなわち、基材 1 4 0 がステンレス鋼で構成された二次電池は、落下時の電解液の漏液をより抑制することができるため、上記の落下試験における合格率をより高めることができる。

## 【 0 0 5 8 】

また、開口部 1 4 H は、電池缶 1 1 および蓋部材 1 4 にて形成される二次電池の内部空

50

間の断面積に対して9%以上12%以下の面積で設けられることが好ましい。このような場合、二次電池は、後述する実施例で実証されるように、燃焼試験（UL Standard 1642 projectile試験）において、より優れた成績を得ることができる。すなわち、上記範囲の面積割合の開口部14Hを有する二次電池は、上記の燃焼試験における合格率をより高めることができる。

【0059】

具体的には、開口部14Hの面積割合が二次電池の内部空間の断面積に対して9%以上の場合、開口部14Hからのガスの排出能力が好適となるためより好ましい。また、開口部14Hの面積割合が二次電池の内部空間の断面積に対して12%以下の場合、落下試験での電解液の漏液を顕著に抑制可能となる程度まで蓋部材14の強度を向上させることができるため好ましい。

10

【0060】

また、蓋部材14では、比較的電気抵抗値が高いステンレス鋼で構成された基材140は、電気抵抗値が低いニッケルめっきで構成されためっき層141で全面を覆われる。これによれば、蓋部材14は、端面に形成されためっき層141を介して両主面の間の電気抵抗値をより低く保つことができる。したがって、蓋部材14は、巻回電極体20の正極21から取り出した電流を二次電池の外部により低抵抗に伝送することができる。

【0061】

さらに、本実施形態に係る二次電池では、めっき層141は、柱状結晶の割合を80%以上含む結晶構造を有するように形成される。

20

【0062】

柱状結晶は、ニッケルめっきの厚み方向に縦成長した結晶構造であり、ニッケルめっきを少ない電流値で長時間かけて形成した際に生じやすい結晶構造である。柱状結晶を多く含むめっき層141は、不純物をトラップした結晶粒界が少ないため、溶接時の熱及び加圧力に起因する結晶粒界の剥離強度の低下が生じにくくなる。したがって、柱状結晶を多く含むめっき層141は、剥離強度をより高めることができると共に、溶接による接合強度をより高めることができる。

【0063】

一方、ニッケルめっきを大電流で短時間にて形成した場合、ニッケルめっきは、柱状結晶よりも微細な粒状結晶を多く含んで形成される。粒状結晶を多く含むめっき層141は、不純物をトラップした結晶粒界が多くなるため、溶接時の熱及び加圧力に起因する結晶粒界の剥離強度の低下が生じやすくなる。したがって、粒状結晶を多く含むめっき層141は、めっき層141の剥離強度が低くなりやすく、かつ溶接による接合強度が低くなりやすい。

30

【0064】

本実施形態に係る二次電池は、蓋部材14のめっき層141を柱状結晶の割合が80%以上となるように設けることで、めっき層141の剥離強度をより高めることができると共に、蓋部材14に対する接合強度をより高めることができる。

【0065】

具体的には、図5に示すように、めっき層141は、基材140の上に形成された下地層141Aと、下地層141Aの上に形成された主要層141Bとを含む。

40

【0066】

下地層141Aは、ステンレス鋼で構成された基材140の表面に形成され、粒状結晶を主として含む層である。下地層141Aは、ステンレス鋼で構成された基材140の表面の酸化膜を除去した後に薄膜として形成される。

【0067】

主要層141Bは、下地層141Aの上に形成され、柱状結晶を主として含む層である。主要層141Bは、めっき層141の大部分を占める層であり、下地層141Aの上に下地層141Aよりも厚く形成される。

【0068】

50

下地層 141A と、主要層 141B との境界は、柱状結晶が生じ始めた厚みとしてもよい。すなわち、下地層 141A は、めっき層 141 のうち粒状結晶のみで形成された層を表してもよく、主要層 141B は、めっき層 141 のうち一部でも柱状結晶を含んで形成された層を表してもよい。

#### 【0069】

めっき層 141 は、下地層 141A が  $0.2\ \mu\text{m}$  以上  $0.8\ \mu\text{m}$  以下の厚みで設けられ、かつ主要層 141B が  $2.1\ \mu\text{m}$  以上  $4.0\ \mu\text{m}$  以下の厚みで設けられることが好ましい。このような場合、めっき層 141 では、粒状結晶を主として含む下地層 141A と、柱状結晶を主として含む主要層 141B とのバランスが好適となるため、めっき層 141 の剥離強度を高めると共に、蓋部材 14 に対する溶接の接合強度をより高めることができる。

10

#### 【0070】

具体的には、下地層 141A の厚みが  $0.2\ \mu\text{m}$  未満の場合、下地層 141A と主要層 141B との剥離強度が過度に低くなるため好ましくない。下地層 141A の厚みが  $0.8\ \mu\text{m}$  超の場合、下地層 141A と主要層 141B との剥離強度が過度に強く、めっき層 141 との他の部材との溶融及び溶接が困難になるため好ましくない。また、主要層 141B の厚みが  $2.1\ \mu\text{m}$  未満の場合、主要層 141B が過度に柔らかく、剥離強度が過度に低くなるため好ましくない。主要層 141B の厚みが  $4.0\ \mu\text{m}$  超の場合、主要層 141B が過度に硬く、めっき層 141 との他の部材との溶融及び溶接が困難になるため好ましくない。

20

#### 【0071】

なお、めっき層 141 の結晶構造における柱状結晶とは、図 5 に示すように、めっき層 141 の全体の厚みを  $t$  とした場合に、めっき層 141 の厚み方向の結晶高さ  $T$  が  $1/3t$  以上であり、かつめっき層 141 の面内方向の結晶幅  $W$  が  $1/10t$  以上である結晶を表してもよい。また、粒状結晶とは、上記の柱状結晶の条件を満たさなかった結晶を表してもよい。

#### 【0072】

すなわち、本実施形態に係る二次電池では、めっき層 141 は、下地層 141A および主要層 141B を含むめっき層 141 の断面全体での柱状結晶の割合が 80% 以上となるように設けられる。一例を挙げると、本実施形態に係る二次電池では、めっき層 141 は、めっき層 141 の全体の厚み  $t$ 、およびめっき層 141 の面内方向の幅  $w$  ( $=3t$ ) の積で表される矩形形状の断面における柱状結晶の面積割合が 80% 以上となるように設けられてもよい。

30

#### 【0073】

##### < 1-3. 動作 >

本実施形態に係る二次電池は、以下のように充放電動作を行うことができる。

#### 【0074】

充電時の二次電池では、正極 21 からリチウムイオンが放出されると共に、電解液を介してリチウムイオンが負極 22 に吸蔵される。一方、放電時の二次電池では、負極 22 からリチウムイオンが放出されると共に、電解液を介してリチウムイオンが正極 21 に吸蔵される。すなわち、二次電池では、電解液を介してリチウムイオンが正極 21 及び負極 22 の間を移動することで充放電を行うことができる。

40

#### 【0075】

##### < 1-4. 製造方法 >

本実施形態に係る二次電池は、以下で説明する手順により製造することができる。具体的には、正極 21 の作製および負極 22 の作製が行われた後、リチウムイオン二次電池の組み立てが行われる。

#### 【0076】

##### [ 正極の作製 ]

まず、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などを混合すること

50

により、正極合剤を調製する。続いて、正極合剤を有機溶剤などに分散または溶解させることにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。次に、正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層 2 1 B を形成する。正極活物質層 2 1 B は、ロールプレス機などを用いて圧縮成型されてもよい。このような場合、正極活物質層 2 1 B は加熱されてもよく、複数回繰り返して圧縮成型されてもよい。

【 0 0 7 7 】

[ 負極の作製 ]

上記した正極 2 1 の作製手順と同様の手順により、負極 2 2 を作製することができる。

【 0 0 7 8 】

具体的には、まず、負極活物質と、必要に応じて負正極結着剤および負極導電剤などとを混合することにより、負極合剤を調製する。続いて、負極合剤を有機溶剤などに分散または溶解させることにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。次に、負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層 2 2 B を形成する。負極活物質層 2 2 B は、圧縮成型されてもよい。

【 0 0 7 9 】

[ 二次電池の組み立て ]

まず、溶接法などを用いて正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を接続すると共に、同様に溶接法などを用いて負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を接続する。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 および負極 2 2 を互いに積層させたのち、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を巻回することにより、巻回体を形成する。次に、巻回体の巻回中心に設けられた空間にセンターピン 2 4 を挿入する。

【 0 0 8 0 】

続いて、一对の絶縁板 1 2、1 3 により巻回体が挟まれた状態となるように、巻回体を絶縁板 1 2、1 3 と共に電池缶 1 1 の内部に収納する。このとき、溶接法などを用いて正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に接続すると共に、溶接法などを用いて負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に接続する。次に、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入することにより、電解液を巻回体に含ませる。これにより、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 の各々に電解液が含まれ、巻回電極体 2 0 が形成される。

【 0 0 8 1 】

その後、ガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 の開放端部をかしめ、電池缶 1 1 の開放端部に蓋部材 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 を取り付け。これにより、電池缶 1 1 の内部に巻回電極体 2 0 が封入されることで、二次電池が完成する。

【 0 0 8 2 】

< 1 - 5 . 作用および効果 >

本実施形態に係る二次電池では、結晶構造中に柱状結晶を 8 0 % 以上の割合で含むニッケルめっき（めっき層 1 4 1）が施されたステンレス鋼（基材 1 4 0）で蓋部材 1 4 が構成される。これによれば、二次電池は、めっき層 1 4 1 の剥離強度をより高めることができると共に、蓋部材 1 4 に対する溶接の接合強度をより高めることができる。また、二次電池は、蓋部材 1 4 の基材 1 4 0 が高強度のステンレス鋼で構成されることで、落下時の電解液の漏液をより抑制することができる。したがって、本実施形態に係る二次電池は、信頼性を向上させることが可能である。

【 0 0 8 3 】

また、二次電池では、めっき層 1 4 1 は、0 . 2  $\mu\text{m}$  以上 0 . 8  $\mu\text{m}$  以下の厚みの下地層 1 4 1 A と、2 . 1  $\mu\text{m}$  以上 4 . 0  $\mu\text{m}$  以下の厚みの主要層 1 4 1 B とを含むように設けられることが好ましい。このような場合、二次電池は、めっき層 1 4 1 の剥離強度を高めると共に、蓋部材 1 4 に対する溶接の接合強度をより高めることができるため、信頼性を向上させることが可能である。

【 0 0 8 4 】

また、二次電池では、蓋部材 1 4 に設けられた開口部 1 4 H の面積割合は、電池缶 1 1

10

20

30

40

50

および蓋部材 1 4 にて形成される二次電池の内部空間の断面積に対して 9 % 以上 1 2 % 以下であることが好ましい。このような場合、二次電池は、開口部 1 4 H からのガスの排出能力と、蓋部材 1 4 の強度とを両立させることができるため、信頼性をより向上させることができる。

【 0 0 8 5 】

さらに、二次電池では、基材 1 4 0 の端面を含む全面にニッケルめっきのめっき層 1 4 1 が設けられてもよい。このような場合、二次電池は、蓋部材 1 4 の両主面間の電気伝導性をより高めることができるため、電池素子からの電流の取り出しをより低抵抗で行うことが可能である。

【 0 0 8 6 】

< 2 . 変形例 >

次に、本実施形態に係る二次電池の変形例に関して説明する。二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例のうちの任意の 2 種類以上は、互いに組み合わせられてもよい。

【 0 0 8 7 】

[ 変形例 1 ]

上記実施形態では、セパレータ 2 3 は、多孔質膜であるとして説明した。しかしながら、セパレータ 2 3 は、高分子化合物層を含む積層膜であってもよい。

【 0 0 8 8 】

具体的には、セパレータ 2 3 は、上記した多孔質膜である基材層と、基材層の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んで構成されてもよい。高分子化合物層は、物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定なポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含む。これによれば、セパレータ 2 3 は、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれに対する密着性を向上させることができるため、巻回電極体 2 0 の内部での位置ずれを抑制することができる。したがって、二次電池は、電解液の分解反応などが発生した場合でも、膨れの発生を抑制することができる。

【 0 0 8 9 】

セパレータ 2 3 の基材層および高分子化合物層のうち的一方または双方は、複数の粒子を含んでもよい。複数の粒子の種類は、無機粒子および樹脂粒子などの粒子のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上であってもよい。これによれば、二次電池は、発熱時に複数の粒子にて放熱することができるため、耐熱性および安全性を向上させることができる。無機粒子は、特に限定されないが、酸化アルミニウム（アルミナ）、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン（チタニア）、酸化マグネシウム（マグネシア）および酸化ジルコニウム（ジルコニア）などの粒子であってもよい。

【 0 0 9 0 】

なお、高分子化合物層を含む積層膜のセパレータ 2 3 は、高分子化合物および有機溶剤などを含む前駆溶液を調製したのち、基材層の片面または両面に前駆溶液を塗布することで作製することができる。

【 0 0 9 1 】

このようなセパレータ 2 3 を用いた場合でも、正極 2 1 と負極 2 2 との間においてリチウムが移動可能になるため、二次電池は、同様の効果を得ることができる。

【 0 0 9 2 】

[ 変形例 2 ]

上記実施形態では、巻回電極体 2 0 の素子構造は、シート状の正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を積層した積層型であるとして説明した。しかしながら、巻回電極体 2 0 の素子構造は上記実施形態に限定されない。具体的には、巻回電極体 2 0 の素子構造は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 がジグザグに折り畳まれた九十九折り型の素子構造であってもよく、スタックアンドフォールディング型の素子構造であってもよい。

【 0 0 9 3 】

< 3 . 二次電池の用途 >

10

20

30

40

50

二次電池の用途（適用例）は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などの主電源として用いられてもよく、補助電源として用いられてもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源であり、補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源、または主電源から切り替えられる電源である。

【 0 0 9 4 】

二次電池の用途の具体例は、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器、バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置、電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具、電子機器などに搭載される電池パック、ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器、電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両、ならびに非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

10

【 0 0 9 5 】

電池パックは、単電池を用いて構成されてもよく、組電池を用いて構成されてもよい。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、二次電池以外の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車であってもよい。家庭用の電力貯蔵システムは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して家庭用の電気製品などを稼働させることが可能である。

20

【 0 0 9 6 】

ここで、二次電池の適用例の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する適用例の構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。

【 0 0 9 7 】

図6は、電池パックのブロック構成を示す。ここで説明する電池パックは、1個の二次電池を用いた電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。

【 0 0 9 8 】

電池パックは、図6に示すように、電源111と、回路基板116とを備える。回路基板116は、電源111に接続されていると共に、正極端子125、負極端子127および温度検出端子126を含む。

30

【 0 0 9 9 】

電源111は、1個の二次電池を含む。二次電池では、正極が正極端子125に接続されていると共に、負極が負極端子127に接続されている。電源111は、正極端子125および負極端子127を介して外部と接続可能であり、正極端子125および負極端子127を介して充放電可能である。回路基板116は、制御部121と、スイッチ部122と、PTC素子123と、温度検出部124とを含む。ただし、PTC素子123は省略されてもよい。

【 0 1 0 0 】

制御部121は、中央演算処理装置（CPU：Central Processing Unit）およびメモリなどを含み、電池パック全体の動作を制御する。制御部121は、必要に応じて電源111の使用状態の検出および制御を行う。

40

【 0 1 0 1 】

なお、制御部121は、電源111（二次電池）の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達した場合、スイッチ部122を切断することにより、電源111の電流経路に充電電流が流れないようにすることができる。過充電検出電圧および過放電検出電圧は、特に限定されない。一例を挙げると、過充電検出電圧は、 $4.2\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であり、過放電検出電圧は、 $2.4\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

【 0 1 0 2 】

スイッチ部122は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび

50

放電用ダイオードなどを含み、制御部 1 2 1 の指示に応じて電源 1 1 1 と外部機器との接続の有無を切り換える。スイッチ部 1 2 2 は、金属 - 酸化物 - 半導体を用いた電界効果トランジスタ ( M O S F E T : M e t a l - O x i d e - S e m i c o n d u c t o r F i e l d - E f f e c t T r a n s i s t o r ) などを含む。充放電電流は、スイッチ部 1 2 2 の ON 抵抗に基づいて検出される。

#### 【 0 1 0 3 】

温度検出部 1 2 4 は、サーミスタなどの温度検出素子を含み、温度検出端子 1 2 6 を用いて電源 1 1 1 の温度を測定すると共に、温度の測定結果を制御部 1 2 1 に出力する。温度検出部 1 2 4 により測定される温度の測定結果は、異常発熱時に制御部 1 2 1 が電源 1 1 1 の充放電制御を行う場合、および残容量の算出時に制御部 1 2 1 が電源 1 1 1 の残容量の補正処理を行う場合などに用いられる。

10

#### 【 実施例 】

#### 【 0 1 0 4 】

以下では、実施例および比較例を参照しながら、本実施形態に係る二次電池について、より詳細に説明する。なお、以下に示す実施例は、本実施形態に係る二次電池の実施可能性及び効果を示すための一例であり、本技術が以下の実施例に限定されるわけではない。

#### 【 0 1 0 5 】

( 二次電池の製造 )

以下の手順によって、実施例および比較例に係る二次電池を製造した。

#### 【 0 1 0 6 】

20

まず、正極活物質、正極結着剤および正極導電剤を混合することで正極合剤とした後、正極合剤を有機溶剤に投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。調製した正極合剤スラリーを正極集電体 ( アルミニウム箔 ) の両面に塗布し、加熱乾燥することにより、正極活物質層を形成した。その後、ロールプレス機を用いて正極活物質層を圧縮成型することで正極を作製した。

#### 【 0 1 0 7 】

次に、負極活物質、負極結着剤および負極導電剤を混合することで負極合剤とした後、負極合剤を有機溶剤に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。調製した負極合剤スラリーを負極集電体 ( 銅箔 ) の両面に塗布し、加熱乾燥することにより、負極活物質層を形成した。その後、ロールプレス機を用いて負極活物質層を圧縮成型

30

#### 【 0 1 0 8 】

続いて、溶媒に電解質塩を投入し、溶媒中に電解質塩を溶解させることで、電解液を調製した。

#### 【 0 1 0 9 】

その後、溶接法などを用いて正極に正極リードを接続すると共に、同様に溶接法などを用いて負極に負極リードを接続した。次に、セパレータを介して正極および負極を互いに積層させて巻回することにより、巻回体を形成し、形成した巻回体を外径が 2 6 m m の円筒形状の電池缶の内部に収納した。このとき、溶接法などを用いて正極リードを安全弁機構に接続すると共に、溶接法などを用いて負極リードを電池缶に接続し、電池缶の内部に電解液を注入することにより、電解液を巻回体に含ませた。続いて、ニッケルめっきを施したステンレス鋼で構成された蓋部材にてガスケットを介して電池缶の開放端部を密閉し、電池缶の内部に巻回体を封入することで、二次電池を製造した。

40

#### 【 0 1 1 0 】

( 二次電池の試験方法 )

上記にて製造した実施例および比較例に係る二次電池の各々に対して、めっき層における柱状結晶の割合を測定し、かつ溶接試験、落下試験、および燃焼試験の測定を行った。

#### 【 0 1 1 1 】

めっき層における柱状結晶の割合は、集束イオンビーム ( F o c u s e d I o n B e a m : F I B ) 装置を用いて、めっき層の断面を露出させた後、めっき層の露出された断

50

面を走査型イオン顕微鏡 ( Scanning Ion Microscope : SIM ) で倍率 30,000 倍にて観察することで算出した。

【 0 1 1 2 】

具体的には、めっき層の全体厚みを  $t$  とした場合に、めっき層の面内方向に  $3t$  分の幅のめっき層断面における柱状結晶の面積割合を算出した。なお、柱状結晶は、めっき層の全体厚み  $t$  に対して、めっき層の厚み方向の結晶高さが  $1/3t$  以上であり、かつめっき層の面内方向の結晶幅が  $1/10t$  以上である結晶とした。

【 0 1 1 3 】

溶接試験は、試験数を 32 として、以下の方法で行った。具体的には、蓋部材の中央部に、スズめっきを施された銅 ( 厚み  $t = 0.15 \text{ mm}$  ) で構成されたリードを抵抗溶接で溶接痕が直径  $1 \text{ mm}$  以上となるように溶接した。その後、固定された蓋部材から溶接したリードを所定の力で引き剥がした際に、リードに穴あき ( 材料破断 ) が生じるか否かを評価した。本試験では、リードに穴あきが生じた場合、リードが蓋部材に良好に溶接されていると判断し、「リードに穴あきが生じた試験数 / 総試験数」で結果を評価した。リードに穴あきが生じた試験数が多いほうが溶接試験の結果は良好である。

10

【 0 1 1 4 】

落下試験は、試験数を 30 として、JIS C 8712 に準じて行った。具体的には、蓋部材側を下にして高さ  $10 \text{ m}$  からコンクリートの床に二次電池を 3 回落下させた後に、二次電池からの電解液の漏液の有無を評価した。本試験では、落下後に二次電池からの電解液の漏液が生じていない場合を「A」と判断し、落下後に二次電池からの電解液の漏液が微量でも生じた場合を「B」と判断した。「A」のほうが「B」よりも良好である。

20

【 0 1 1 5 】

燃焼試験は、試験数を 10 として、UL Standard 1642 project ile 試験に準じて行った。本試験では、試験数に対して 90% 以上が合格となった場合を「A」と判断し、試験数に対して 10% 以上が不合格であった場合を「B」と判断した。「A」のほうが「B」よりも良好である。

【 0 1 1 6 】

( 評価結果 )

まず、上記にて製造した実施例に係る二次電池の蓋部材の電気抵抗を四端子法にて測定した。具体的には、蓋部材の二次電池の内側を向く一主面 ( 開口部の外側の領域 ) と、蓋部材の二次電池の外側を向く他主面 ( 中央部の領域 ) との間の電気抵抗を四端子法にて測定し、10 サンプルの算術平均値を算出した。

30

【 0 1 1 7 】

その結果、端面を含む全面にニッケルめっきが施された蓋部材の電気抵抗値は、 $1.55 \text{ m}$  であり、端面を除く両主面のみにニッケルめっきが施された蓋部材の電気抵抗値は、 $1.74 \text{ m}$  であった。したがって、端面を含む全面にニッケルめっきが施された蓋部材では、ステンレス鋼で構成された基材の表面を覆うめっき層を介して電流が流れるため、両主面間でニッケルめっきが連続して施されていない蓋部材に対して、電気抵抗値を低下させることができることがわかる。

【 0 1 1 8 】

次に、上記にて製造した実施例および比較例に係る二次電池の各々の溶接試験の評価結果を下記の表 1 に示す。

40

【 0 1 1 9 】

50

【表 1】

(表 1)

|       | 下地層の<br>厚み [μm] | 主要層の<br>厚み [μm] | 柱状結晶の<br>割合 [%] | 溶接試験  |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 実施例 1 | 0.2             | 2.1             | 80              | 32/32 |
| 実施例 2 | 0.2             | 2.1             | 95              | 32/32 |
| 実施例 3 | 0.2             | 4.0             | 80              | 32/32 |
| 実施例 4 | 0.8             | 2.1             | 80              | 32/32 |
| 実施例 5 | 0.8             | 4.0             | 80              | 32/32 |
| 実施例 6 | 0.1             | 2.0             | 80              | 30/32 |
| 実施例 7 | 0.9             | 2.1             | 80              | 30/32 |
| 実施例 8 | 0.2             | 5.0             | 80              | 30/32 |
| 比較例 1 | 0.2             | 2.1             | 79              | 28/32 |
| 比較例 2 | 0.2             | 2.1             | 50              | 10/32 |

10

20

## 【0120】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 8 に係る二次電池は、めっき層の柱状結晶の割合が 80 % 以上であるため、比較例 1 ~ 2 に係る二次電池に対して、溶接試験の結果が良好となることわかる。また、実施例 1 ~ 5 に係る二次電池は、めっき層における下地層および主要層の各々の厚みが上述した好適な範囲に含まれるため、実施例 6 ~ 8 に係る二次電池に対して、溶接試験の結果がさらに良好となることわかる。

## 【0121】

続いて、上記にて製造した実施例に係る二次電池の各々の落下試験および燃焼試験の評価結果を下記の表 2 に示す。なお、以下の実施例 10 ~ 14 に係る二次電池では、めっき層における柱状結晶の割合はそれぞれ 80 % であった。

30

## 【0122】

【表 2】

(表 2)

|        | 開口部の<br>面積(A)<br>[mm <sup>2</sup> ] | 開口部の<br>数 | 開口部の<br>面積合計<br>[mm <sup>2</sup> ] | 電池の<br>断面積(B)<br>[mm <sup>2</sup> ] | 比率(A/B)<br>[%] | 落下試験 | 燃焼試験 |
|--------|-------------------------------------|-----------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------|------|------|
| 実施例 10 | 16.500                              | 4         | 66.000                             | 530.7                               | 12.4           | B    | A    |
| 実施例 11 | 15.900                              | 4         | 63.600                             | 530.7                               | 12.0           | A    | A    |
| 実施例 12 | 14.083                              | 4         | 56.333                             | 530.7                               | 10.6           | A    | A    |
| 実施例 13 | 12.000                              | 4         | 48.000                             | 530.7                               | 9.0            | A    | A    |
| 実施例 14 | 14.786                              | 3         | 44.358                             | 530.7                               | 8.4            | A    | B    |

40

## 【0123】

表 2 に示すように、実施例 10 ~ 13 に係る二次電池は、二次電池の断面積に対する開口部の面積合計の割合が 9 % 以上であるため、実施例 14 に対して、落下試験の結果が良好となることわかる。また、実施例 11 ~ 14 に係る二次電池は、二次電池の断面積に対する開口部の面積合計の割合が 12 % 以下であるため、実施例 10 に対して、燃焼試験

50

の結果が良好となることがわかる。すなわち、表 2 に示す結果から、二次電池の断面積に対する開口部の面積合計の割合は、9%以上12%以下が好ましいことがわかる。

【0124】

以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

【0125】

上記では、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記したように、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよく、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。このほか、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

10

【0126】

本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

20

30

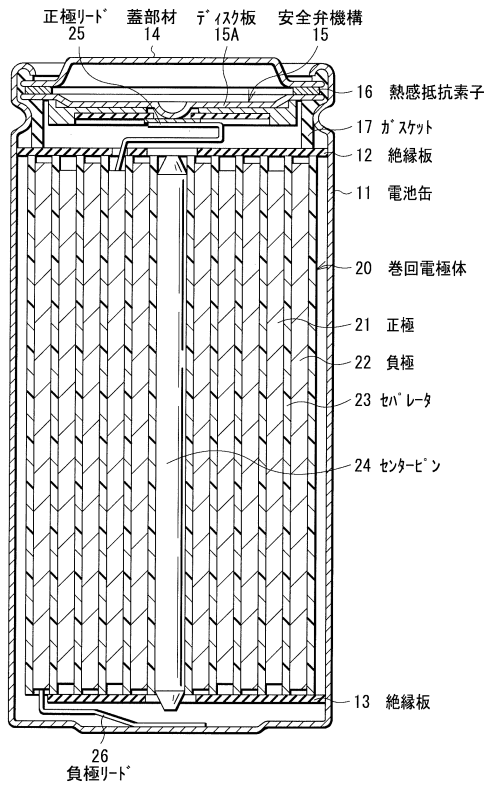
40

50

【図面】

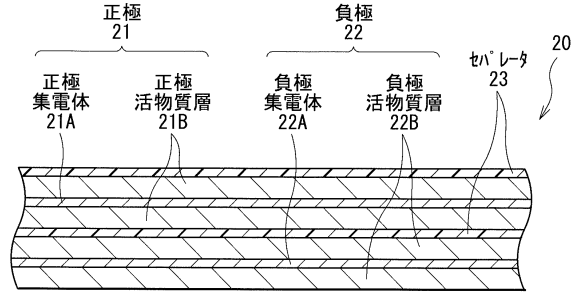
【図 1】

図1



【図 2】

図2

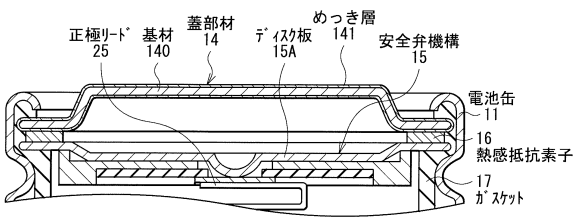


10

20

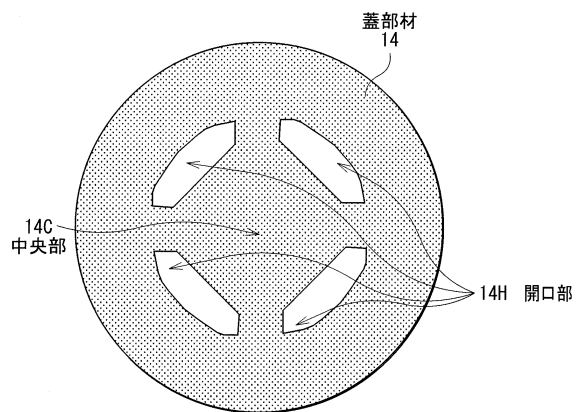
【図 3】

図3



【図 4】

図4

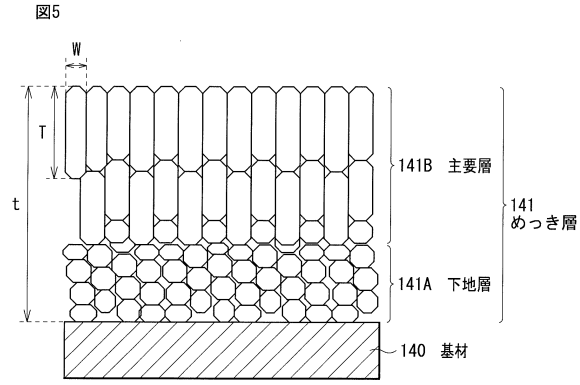


30

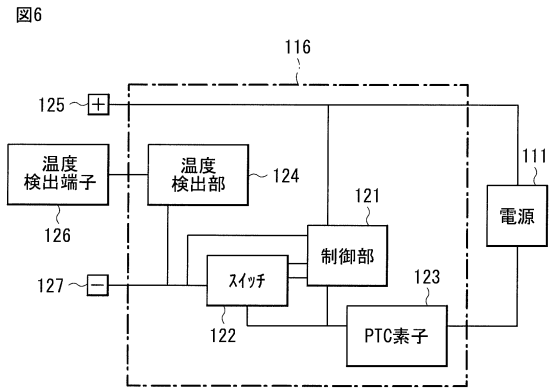
40

50

【図5】



【図6】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
H 0 1 M 50/30 (2021.01) H 0 1 M 50/30
- (56)参考文献 実開昭 5 8 - 1 4 4 7 5 9 ( J P , U )  
特開 2 0 1 9 - 1 8 1 7 1 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 3 2 3 8 6 9 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 5 0 / 1 0 - 5 0 / 1 9 8  
H 0 1 M 5 0 / 3 0