

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6037713号
(P6037713)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 A
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 18 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-177258 (P2012-177258)	(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2014-35936 (P2014-35936A)	(72) 発明者	戸出 晋吾 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	藤原 豊樹 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3月10日(2015.3.10)	(72) 発明者	能間 俊之 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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偏平状の巻回電極体と、

前記偏平状の巻回電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、

オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩及びジフルオロリン酸リチウム(LiPF₂O₂)の少なくとも一方を含有する非水電解液を用いて作製された非水電解質二次電池であって、

前記偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部が8層以上存在し、

前記正極板は長手方向に沿って正極芯体露出部が形成され、

前記負極板は長手方向に沿って負極芯体露出部が形成され、

前記偏平状の巻回電極体は、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、

前記正極芯体露出部及び前記負極芯体露出部の少なくとも一方には集電体が溶接され、

前記集電体の溶接部は、前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸からずれている非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記外装体は、開口部を有する有底筒状の角形外装体と、前記開口部を封止する封口体からなり、

前記溶接部は、1箇所であって、前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸から前記封口体

側にずれ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】

前記外装体は、開口部を有する有底筒状の角形外装体と、前記開口部を封止する封口体からなり、

前記溶接部は、2箇所であり、それぞれ前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸から前記封口体側及び前記角形外装体の底部側にずれ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 4】

前記正極板及び前記負極板の巻回数はそれぞれ 30 以上であり、

電池容量が 20 A h 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 5】

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])であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記負極芯体露出部は前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記正極板及び前記負極板の少なくとも一方の表面には、金属酸化物粒子及び結着剤からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 8】

前記負極芯体露出部は前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って形成され、前記負極板において前記負極板の幅方向における中央に形成された負極活物質合剤層の表面には金属酸化物粒子及び結着剤からなる保護層が形成され、前記保護層は前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って形成され前記負極芯体露出部の両方の表面にも形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

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偏平状の巻回電極体と、

前記偏平状の巻回電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、

オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩及びジフルオロリン酸リチウム(LiPF₂O₂)の少なくとも一方を含有する非水電解液を用いて作製された非水電解質二次電池であって、

前記偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部が 8 層以上存在し、

前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って、負極芯体の表面に負極活物質合剤層が形成されていない負極芯体露出部が形成されている非水電解質二次電池。

30

【請求項 10】

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])であることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解質二次電池。

40

【請求項 11】

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偏平状の巻回電極体と、

前記偏平状の巻回電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、

前記偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部が 8 層以上存在し、

前記正極板は長手方向に沿って正極芯体露出部が形成され、

前記負極板は長手方向に沿って負極芯体露出部が形成され、

前記偏平状の巻回電極体は、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

50

部に巻回された負極芯体露出部を有し、

前記正極芯体露出部及び前記負極芯体露出部の少なくとも一方には集電体が溶接され、
前記集電体の溶接部は、前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸からずれている非水電解質二次電池の製造方法であって、

オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩及びジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) の少なくとも一方を含有する非水電解液を前記外装体内に注液する工程を有する非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 2】

前記外装体は、開口部を有する有底筒状の角形外装体と、前記開口部を封止する封口体からなり、

前記溶接部は、1箇所であって、前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸から前記封口体側にずれていることを特徴とする請求項 1 1 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 3】

前記外装体は、開口部を有する有底筒状の角形外装体と、前記開口部を封止する封口体からなり、

前記溶接部は、2箇所であり、それぞれ前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸から前記封口体側及び前記角形外装体の底部側にずれていることを特徴とする請求項 1 1 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 4】

非水電解質二次電池の作製時において、前記非水電解液は少なくとも前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩を含み、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が $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である、

又は、

非水電解質二次電池の作製時において、前記非水電解液は少なくとも前記ジフルオロリン酸リチウムを含み、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が $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である、

請求項 1 1 ~ 1 3 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 1 5】

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 ($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$) であることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 4 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 1 6】

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偏平状の巻回電極体と、

前記偏平状の巻回電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、

前記偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部が 8 層以上存在し、

前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って、負極芯体の表面に負極活物質合剤層が形成されていない負極芯体露出部が形成されている非水電解質二次電池の製造方法であって、

オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩及びジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) の少なくとも一方を含有する非水電解液を前記外装体内に注液する工程を有する非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 7】

非水電解質二次電池の作製時において、前記非水電解液は少なくとも前記オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩を含み、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が $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である、

又は、

非水電解質二次電池の作製時において、前記非水電解液は少なくとも前記ジフルオロリン酸リチウムを含み、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が $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である、

10

20

30

40

50

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])であることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液の粘度が高くても、偏平状の巻回電極体の内部に非水電解液が浸透しやすい構成とした非水電解質二次電池に関する。

10

【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】

20

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体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。

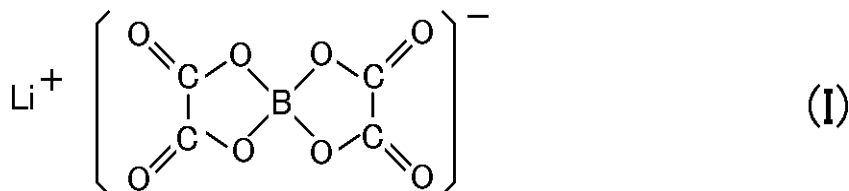
【0004】

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ラ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。また、下記特許文献 2 及び 3 には、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の 1 種である下記構造式(I)で示されるリチウムビス(オキサラト)ホウ酸塩(Li[B(C₂O₄)₂])、以下「LiBOB」と表すことがある)を添加することが示されている。

30

【0005】

【化 1】



40

【0006】

さらに、下記特許文献 4 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(LiPF₂O₂)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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2009 - 129541 号公報

50

【特許文献2】特表2010-531856号公報

【特許文献3】特開2010-108624号公報

【特許文献4】特許第3439085号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

非水電解液中に上記特許文献1に開示されている環状フオ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。また、非水電解液中に上記特許文献2及び3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。

10

【0009】

さらに、上記特許文献4に開示されている非水電解質二次電池によれば、LiPF₂O₂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。

【0010】

20

一方、高容量及び高出力特性を有する非水電解質二次電池では、極板幅が広い正極板、負極板、及びセパレータを巻回することによって作製される偏平状の巻回電極体を用いられている。このような極板幅が広い構成の偏平状の巻回電極体を用いた非水電解質二次電池においては、極板幅方向への非水電解液の浸透が困難であり、内周側は外周側よりもさらに浸透し難くなる。特に、非水溶媒として環状カーボネートの含有比率が高いものを用いたり、非水溶媒中にオキサト錯体をアニオンとするリチウム塩ないしLiPF₂O₂等を添加した非水電解液を用いた非水電解質二次電池では、非水電解液の粘度が高くなるため、さらに偏平状の巻回電極体の内部へ電解液が浸透し難くなる。また、偏平状の巻回電極体を作製する際に、正極板、負極板及びセパレータを巻回した後に、加圧成形することにより偏平状の巻回電極体とした場合には、正極板、負極板及びセパレータが互いに密に接しているため、非水電解液の粘度の影響は大きく現れる。

30

【0011】

本発明は、非水電解質二次電池の非水電解液として非水溶媒中にオキサト錯体をアニオンとするリチウム塩ないしLiPF₂O₂等を添加した非水電解液を用いても、偏平状の巻回電極体の中心部に非水電解液が浸透し易くして、非水電解液の注液に要する時間が長くないようにした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】

【0012】

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、
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偏平状の巻回電極体と、
前記偏平状の巻回電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、
オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩及びジフルオロリン酸リチウムの少なくとも一方を含有する非水電解液を用いて作製された非水電解質二次電池であって、
前記偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部が8層以上存在することを特徴とする。

40

【0013】

偏平状の巻回電極体では極板幅方向への非水電解液の浸透が困難であり、偏平状の巻回電極体の中央部にまで非水電解液が入り難い。また、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及びLiPF₂O₂の少なくとも一方が含有されている場合、非

50

水電解液の粘度が高くなるので、より偏平状の巻回電極体の中央部まで非水電解液が入り難くなる。本発明の非水電解質二次電池においては、偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部を8層以上設けたため、粘度の高い非水電解液であっても、偏平状の巻回電極体の中央部まで非水電解液が浸透し易くなるとともに、充放電時に非水電解液が不足した際には偏平状の巻回電極体の外部に存在する余剰の非水電解液が偏平状の巻回電極体の内部に導入され易くなる。そのため、本発明の非水電解質二次電池によれば、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ないし LiPF_2O_2 を添加したことの効果が良好に奏されるようになる。

【0014】

なお、正極板及び負極板をセパレータを介して互いに絶縁した状態で偏平状の巻回電極体を形成する場合には、通常セパレータは2枚使用される。したがって、2枚のセパレータが2周以上巻回されることにより、偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部が8層以上形成されることになる。また、2枚のセパレータの巻き始め位置が異なり各セパレータの積層数が異なる場合は、各セパレータの総積層数が8層以上となるようにすればよい。このセパレータのみの巻回部が8層未満であると、少なくなるに従って非水電解液が偏平状の巻回電極体の中央部に入り難くなる。また、セパレータのみの巻回部の上限は任意であるが、12層程度に止めることが好ましい。

【0015】

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。

【0016】

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(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。

【0017】

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。このようなリチウム塩としては、 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、 $0.8\sim1.5\text{mol/L}$ とするのが好ましい。

【0018】

本発明の非水電解質二次電池における非水電解液中のオキサト錯体をアニオンとする

10

20

30

40

50

リチウム塩の含有量は、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、 $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ とすることがより好ましい。また、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オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩ないし LiPF_2O_2 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ないし 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、非水電解液中のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩ないし 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、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩ないし LiPF_2O_2 を添加物として少量、例えば 0.1 mol/L 程度となるように添加するとよい。なお、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩ないし 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ないし LiPF_2O_2 が、正極板上ないし負極板上の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ないし 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、非水電解液中にオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩ないし LiPF_2O_2 が含有されていれば本発明に含まれる。

【0019】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、
前記正極板は長手方向に沿って正極芯体露出部が形成され、
前記負極板は長手方向に沿って負極芯体露出部が形成され、
前記偏平状の巻回電極体は、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、
前記正極芯体露出部及び前記負極芯体露出部の少なくとも一方には集電体が溶接され、
前記正極芯体露出部及び前記負極芯体露出部の少なくとも一方と前記集電体との溶接部は、前記巻回電極体の巻回中心軸からずれているものとすることが好ましい。

【0020】

このような構成を備えていると、巻回中心軸に対応する領域より巻回電極体の中央部に非水電解液が入り易くなる。

【0021】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記外装体は、開口部を有する有底筒状の角形外装体と、前記開口部を封止する封口体からなり、

前記溶接部は、1箇所であって、前記巻回電極体の巻回中心軸から封口体側にずれているものとすることが好ましい。

【0022】

このような構成を備えていると、巻回中心軸に対応する領域及び外装体の底部側の領域より巻回電極体の中央部に非水電解液が入り易くなる。

【0023】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記外装体は、開口部を有する有底筒状の角形外装体と、前記開口部を封止する封口体からなり、前記溶接部は、2箇所であり、それぞれ前記偏平状の巻回電極体の巻回中心軸から前記封口体側及び前記角形外装体の底部側にずれていることが好ましい。

【0024】

このような構成を備えていると、巻回中心軸に対応する領域より巻回電極体の中央部に非水電解液が浸透し易くなる。

【0025】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記正極板及び前記負極板の巻回数はそれぞれ30以上とすることが好ましい。また、電池容量は 20 Ah 以上とすることが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0026】

正極板及び負極板の巻回数が多い場合には偏平状の巻回電極体の中央部に非水電解液が入り難く、また、電池容量が大きい場合にはたとえ正極板及び負極板の巻回数が少なくても偏平状の巻回電極体の極板幅方向の中央部への非水電解液の浸透が困難である。そのため、正極板及び負極板の巻回数が多い場合ないし電池容量が大きい場合には、本発明の上記効果が良好に現れる。

【0027】

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($(\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2])$ 、以下「LiBOB」と表すことがある)であることが好ましい。

10

【0028】

オキサ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。なお、LiBOBの好ましい含有量は $0.01 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ である。

【0029】

また、本発明においては、前記負極芯体露出部は前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って形成されていることが好ましい。係る場合においては、負極芯体露出部は一方側が他方側よりも幅広に形成されており、前記幅広側の芯体露出部が前記負極集電体に接続されているものとするのが好ましい。

20

【0030】

このような構成を備えていると、電極体内部で発生した熱が負極芯体露出部の幅方向の両端側から放熱され易くなり、電極体内部の温度上昇が抑制される。

【0031】

また、前記正極板及び前記負極板の少なくとも一方の表面には、金属酸化物粒子及び結着剤からなる保護層が形成されていることが好ましい。ここで金属酸化物としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア等を用いることが好ましい。また、結着剤としては、アクリレート系樹脂を用いることが好ましい。

【0032】

さらに、本発明においては、前記負極芯体露出部は前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って形成され、前記負極板表面には金属酸化物粒子及び結着剤からなる保護層が形成され、前記保護層は前記負極板の幅方向の両端に長手方向に沿って形成され前記負極芯体露出部の両方の表面にも形成されていることが好ましい。

30

【0033】

このような構成を備えていると、保護層は、金属酸化物粒子の存在のため、多孔性かつ絶縁性を有しているから、負極板とセパレータの間に微細な隙間が生じた状態となり、より巻回電極体の中央部に非水電解液が浸透し易くなる。加えて、正極芯体露出部とセパレータを介して対向する側の負極芯体露出部と正極芯体露出部との間の絶縁性が良好となるので、信頼性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0034】

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

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

【図3】図3Aは、実施形態1の角形の非水電解質二次電池で用いた偏平状の巻回電極体の巻回中心部分の拡大断面図である。

【図4】図4Aは実施形態2の角形の非水電解質二次電池の図2Aに対応する図であり、

50

図4Bは図4AのIVB-IVB線に沿った断面図である。

【図5】図5Aは実施形態3の角形の非水電解質二次電池の図2Aに対応する図であり、図5Bは図5AのVB-VB線に沿った断面図である。

【図6】変形例の角形の非水電解質二次電池で用いた負極板の平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下に本発明の各種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。

10

【0036】

[実施形態1]

最初に、実施形態1の角形の非水電解質二次電池を図1～図3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3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。この偏平状の巻回電極体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。また、正極板11及び負極板12をセパレータ13を介して互いに絶縁した状態で偏平状の巻回電極体14を形成する場合には、通常セパレータは2枚使用される。そして、ここでは偏平状の巻回電極体14の中央部は、非水電解液が内部に入り易くするようにするため、2枚のセパレータ13だけを2周巻回した状態、すなわち、個々のセパレータ13が計8層積層された状態となされている。なお、図3における「CP」は、偏平状の巻回電極体14の巻回中心位置を示している。

20

【0037】

正極板11は、アルミニウム箔からなる正極芯体11b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、銅箔からなる負極芯体12b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。

30

【0038】

なお、負極板12の負極活物質合剤層12aの幅及び長さは正極活物質合剤層11a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10～20μm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5～15μm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11a及び負極活物質合剤層12aの具体的組成については、後述する。

【0039】

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2A及び図2Bに示したように、一方の端には複数枚重なった正極芯体露出部15を備え、他方の端には複数枚重なった負極芯体露出部16を備えた偏平状の巻回電極体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微多孔性膜が使用される。

40

【0040】

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

50

及び図 2 A に示したように、それぞれ絶縁部材 2 1、2 2 を介して例えばアルミニウム材からなる封口体 2 3 に固定されている。また、正極端子 1 8、負極端子 2 0 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。

【 0 0 4 1 】

上述のようにして作製された偏平状の巻回電極体 1 4 は、封口体 2 3 側を除く周囲に絶縁性の樹脂シート 2 4 が介在され、一面が開放された例えばアルミニウム材からなる角形外装体 2 5 内に挿入される。その後、封口体 2 3 を角形外装体 2 5 の開口部に嵌合し、封口体 2 3 と角形外装体 2 5 との嵌合部をレーザ溶接し、さらに、電解液注液口 2 6 から非水電解液を注液し、この電解液注液口 2 6 を密閉することにより実施形態 1 の非水電解質二次電池 1 0 が作製されている。

10

【 0 0 4 2 】

なお、正極集電体 1 7 と正極端子 1 8 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 2 7 が設けられている。また、封口体 2 3 には、電流遮断機構 2 7 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 2 8 も設けられている。そのため、非水電解質二次電池 1 0 の内部は密閉されている。この非水電解質二次電池 1 0 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 1 0 を複数個を直列ないし並列に接続して使用する際には、別途正極外部端子及び負極外部端子を設けてそれぞれの電池をバスバーで接続するとよい。実施形態 1 の角形の非水電解質二次電池 1 0 で用いた偏平状の巻回電極体 1 4 は、電池容量が 2 0 A h 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 1 1 の巻回数が 4 3 回、すなわち、正極板 1 1 の総積層枚数は 8 6 枚と多くなっている。

20

【 0 0 4 3 】

このように正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 の総積層枚数が多いと、正極芯体露出部 1 5 に正極集電体 1 7 を、負極芯体露出部 1 6 に負極集電体 1 9 を、それぞれ抵抗溶接により取り付けの際に、多数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な溶接痕 1 5 a、1 6 a を形成するには多大な溶接電流が必要である。

【 0 0 4 4 】

そのため、図 2 A ~ 図 2 C に示すように、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 が 2 分割されてその間に導電性の正極用導電部材 2 9 を複数個、ここでは 2 個保持した樹脂材料からなる正極用中間部材 3 0 が挟まれている。同様に、負極板 1 2 側では、積層された複数枚の負極芯体露出部 1 6 が 2 分割されてその間に導電性の負極用導電部材 3 1 を 2 つ保持した樹脂材料からなる負極用中間部材 3 2 が挟まれている。また、正極用導電部材 2 9 の両側に位置する正極芯体露出部 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、負極用導電部材 3 1 の両側に位置する負極芯体露出部 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。なお、正極用導電部材 2 9 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 3 1 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 2 9 及び負極用導電部材 3 1 の形状は、同じであっても異なってもよい。

30

40

【 0 0 4 5 】

このように正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 を 2 分割すると、多数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な溶接痕 1 5 a、1 6 a 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 1 4 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 1 7 と正極芯体露出部 1 5 との間及び正極芯体露出部 1 5 と正極用導電部材 2 9 との間は共に抵抗溶接されており、また、負極集電体 1 9 と負極芯体露出部 1 6 との間及び負極芯体露出部 1 6 と負極用導電部材 3 1 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 1 7 には抵抗溶接により形成された 2 箇所の溶接跡 3 3 が示され

50

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。

【0046】

以下、実施形態 1 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 1 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。

【0047】

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。

【0048】

ここで、実施形態 1 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。

【0049】

なお、正極用導電部材 29 は、複数個、たとえば 2 個が樹脂材料からなる正極用中間部材 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 は互いに並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。

【0050】

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、20 mm ~ 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ればよい。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。

【0051】

次いで、一對の抵抗溶接用電極（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、一對の

10

20

30

40

50

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。

【0052】

次に、実施形態 1 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 2 A 及び図 2 B 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。

10

【0053】

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ップ 17 a 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ップ 19 a が形成されている。

20

【0054】

正極集電体 17 のリップ 17 a 及び負極集電体 19 のリップ 19 a 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、これらのリップ 17 a、19 a 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。

【0055】

なお、実施形態 1 の角形非水電解質二次電池 10 においては、正極集電体 17 のリップ 17 a 及び負極集電体 19 のリップ 19 a 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、幅方向の両側にリップが形成されているものを用いてもよい。幅方向の両側にリップ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が好ましい。

30

【0056】

また、実施形態 1 の角形の非水電解質二次電池 10 では、偏平状の巻回電極体 14 に対する正極集電体 17 及び負極集電体 19 の溶接接続位置がそれぞれ 2 箇所ずつ形成されており、これらの 2 箇所の溶接接続位置は巻回中心位置 C P を跨ぐように形成される。したがって、巻回中心位置 C P に対応する領域においては、芯体露出部同士が溶接接続されていないため、巻回中心位置 C P に対応する領域から巻回電極体の中央部に非水電解液が入り易くなる。

40

【0057】

[正極板の作製]

次に、実施形態 1 の角形の非水電解質二次電池 10 で用い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 (PV

50

d F)とを、それぞれ質量比で88 : 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15 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NMP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15が形成されるようにスリットし、図3Aに示した構成の正極板11を得た。

【0058】

[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98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10 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16が形成されるようにスリットし、図3Bに示した構成の負極板12を得た。

【0059】

[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 (25 、 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LiPF₆を1mol/Lとなるように添加し、さらにオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩としてのLiBOBを0.1mol/L及びLiPF₂O₂を0.05mol/Lとなるように添加したものをを用いた。なお、添加されたLiBOBは、初期の充電時に負極板の表面で反応して保護被膜を形成するため、実施形態1の角形の非水電解質二次電池10内では非水電解液中に添加されたLiBOBの全てがLiBOBの形で存在しているわけではない。同様に、LiPF₂O₂も初期の充放電時に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1の角形の非水電解質二次電池10内では非水電解液中に添加されたLiPF₂O₂の全てがLiPF₂O₂の形で存在しているわけではない。

【0060】

[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12及び正極板11を、最外面側が負極板12となるようにして、それぞれセパレータ13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14を作製した。この偏平状の巻回電極体14は、正極板11及び負極板12の巻回数がそれぞれ43回、44回となっており、すなわち、正極板11及び負極板12の総積層枚数はそれぞれ86枚、88枚であり、設計容量が20Ahのものである。また、正極芯体露出部15及び負極芯体露出部16の総積層枚数はそれぞれ86枚、88枚である。この偏平状の巻回電極体14を用いて、非水電解液が注入されていない角形の非水電解質二次電池を作製した。その後、角形外装体25内を真空脱気した後、上述のようにして作製された非水電解液を封口体23に設けられた電解液注液口26から所定量注液し、電解液注液口26をブラインドリベットにより封止し、図1～図3に記載した構成を備える実施形態1の角形の非水電解質二次電池10を作製した。なお、非水電解液を注液した後、電解液注液口26を封止する前に予備充電を行うことが好ましい。

【0061】

実施形態1の非水電解質二次電池では、偏平状の巻回電極体の中央部にセパレータのみの巻回部分が8層以上形成されているため、偏平状の巻回電極体の幅方向への非水電解液の注入速度の向上に効果的である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

なお、上記実施形態 1 の角形の非水電解質二次電池 1 0 においては、非水電解液中に添加剤として L i B O B を添加した例を示したが、本発明においては、オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩として、他に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）リン酸塩等も用いることができる。

【 0 0 6 3 】

[実施形態 2]

上記の実施形態 1 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 4 】

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実施形態 2 の角形の非水電解質二次電池 1 0 A を図 4 を用いて説明する。なお、図 4 においては、図 2 に示した実施形態 1 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、実施形態 2 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 4 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。

【 0 0 6 5 】

この実施形態 2 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 は、実施形態 1 の角形の非水電解質二次電池 1 0 の場合と同様に、偏平状の巻回電極体 1 4 の中央部にセパレータのみの巻回部分が 8 層形成されている。また、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 1 よりも多くするとともに、正極板 1 1 及び負極板 1 2 の巻回数をそれぞれ 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、束ねら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 4 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。また、正極集電体 1 5 に形成されているリブ 1 5 a 及び負極集電体 1 6 に形成されているリブ 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 6 】

[実施形態 3]

実施形態 1 及び 2 の角形の非水電解質二次電池 1 0 、1 0 A では、束ねられた正極芯体露出部 1 5 ないし負極芯体露出部 1 6 に正極集電体 1 7 ないし負極集電体 1 9 をそれぞれ 2 箇所ずつ抵抗溶接することによって溶接接続した例を示したが、この溶接接続箇所は 1 箇所でもよい。そこで、実施形態 2 の角形の非水電解質二次電池 1 0 A に対して溶接箇所を 1 箇所とした実施形態 3 の角形の非水電解質二次電池 1 0 B を図 5 を用いて説明する。なお、図 5 においては、図 4 に示した実施形態 2 の角形の非水電解質二次電池 1 0 A 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、実施形

10

20

30

40

50

態3の偏平状の巻回電極体14における正極芯体露出部15と正極集電体17との抵抗溶接部の構成及び負極芯体露出部16と負極集電体19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5Bとして正極芯体露出部15側の側面図を例示し、負極芯体露出部16側の側面図の図示は省略した。

【0067】

この実施形態3の角形の非水電解質二次電池10Bで用いた偏平状の巻回電極体14は、実施形態2の角形の非水電解質二次電池10Aの場合と同様の構成である。そして、正極板11側では、積層された複数枚の正極芯体露出部15の最外側の両側の表面にそれぞれ正極集電体17が偏平状の巻回電極体14の中心位置CPよりも封口体23側にずれて配置されている。また、負極板12側では、積層された複数枚の負極芯体露出部16の最外側の両側の表面にそれぞれ負極集電体19が偏平状の巻回電極体14の中心位置CP封口体23側にずれて配置されている。そして、束ねら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に溶接痕(図示省略)が形成されるように、それぞれ1箇所ずつ抵抗溶接を行っている。なお、図5には、正極集電体17には抵抗溶接により形成された1箇所の溶接跡33が示されており、負極集電体19にも1箇所の溶接跡34が示されている。

10

【0068】

この実施形態3の角形の非水電解質二次電池10Bにおいては、正極集電体17及び負極集電体19の下端部(角形外装体25側端部)を巻回電極体14の中心位置CPより封口体23側としているため、巻回電極体14の中央部に非水電解液が更に入り易くなる。なお、正極集電体17及び負極集電体19の一方の下端部を巻回電極体14の中心位置CPより封口体23側とすることもできる。

20

【0069】

[変形例]

変形例として、幅方向(短辺方向)の両端部に負極芯体露出部を形成した例を図6を用いて説明する。

【0070】

上記の実施形態1~3に示した非水電解質二次電池10、10A、10Bでは、負極板12として、負極芯体露出部16が負極板12の幅方向の一方端に長手方向に沿って形成されているものを使用している(図示省略)。変形例の負極板12Aは、図6に示したように、幅方向の負極芯体露出部16が形成された側とは反対側にも、長手方向に沿って一定幅で別の負極芯体露出部16bを両面に形成したものである。なお、負極芯体露出部16bは負極板12の両面に形成されている。なお、正極板11は、上記の実施形態1~3に示した非水電解質二次電池10、10A、10Bで使用した通常の正極板11と同一サイズでかつ同一構成のもの(図示省略)を使用する。

30

【0071】

このような構成の負極板12Aを用いれば、偏平状の巻回電極体14の内部で発生した熱が負極芯体露出部16、16bの幅方向の両端側から放熱され易くなり、偏平状の巻回電極体14の内部の温度上昇が抑制される。

【0072】

この場合において、負極活物質合剤層12aの表面、新たに形成された負極芯体露出部16bの表面及び負極芯体露出部16の負極活物質合剤層12aの形成部分に沿った一部に、両面とも、金属酸化物粒子及び結着剤からなる保護層16c(図6における斜線部分)を形成することが好ましい。なお、金属酸化物としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア等を用いることが好ましく、結着剤としてはアクリレート系樹脂を用いることが好ましい。

40

【0073】

このような構成を備えていると、保護層16cは、金属酸化物粒子の存在のため、多孔性かつ絶縁性を有するようになるので、偏平状の巻回電極体14における負極板12とセパレータ13の間に微細な隙間が生じた状態となり、偏平状の巻回電極体14の中央部に

50

非水電解液が浸透し易くなる。加えて、正極芯体露出部 1 5 とセパレータ 1 3 を介して対向する側の新たに形成された負極芯体露出部 1 6 b と正極芯体露出部 1 5 との間の絶縁性が良好となるので、信頼性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

【 0 0 7 4 】

なお、上記実施形態 1 ~ 3 の角形の非水電解質二次電池 1 0、1 0 A、1 0 B においては、溶接部をずらす構成を正極板 1 1 側及び負極板 1 2 側ともに設けた例を示したが、正極板 1 1 側のみ又は負極板 1 2 側だけに設けてもよい。また、上記実施形態 1 ~ 3 の角形の非水電解質二次電池 1 0、1 0 A、1 0 B においては、非水電解液中に L i B O B 等のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩及び L i P F ₂ O ₂ が添加されている場合について説明したが、本発明は非水電解液の粘度が高くなる場合に適用すると良好な作用効果が奏される。そのため、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩のみ、あるいは、L i P F ₂ O ₂ のみを含有させた場合も、非水電解液の粘度が高くなるため、同様に適用可能である。

10

【 0 0 7 5 】

なお、上記実施形態 1 ~ 3、変形例の角形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ー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。

【 符号の説明 】

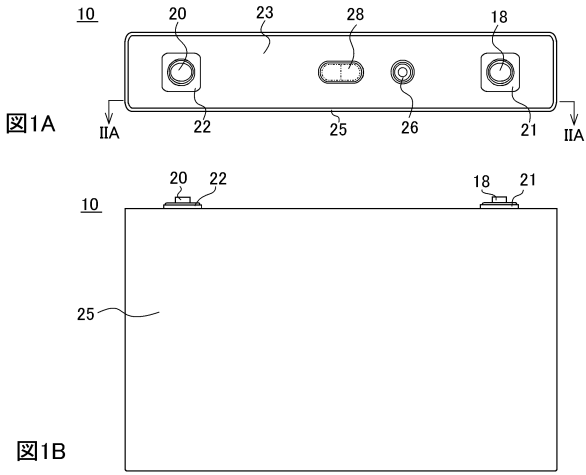
20

【 0 0 7 6 】

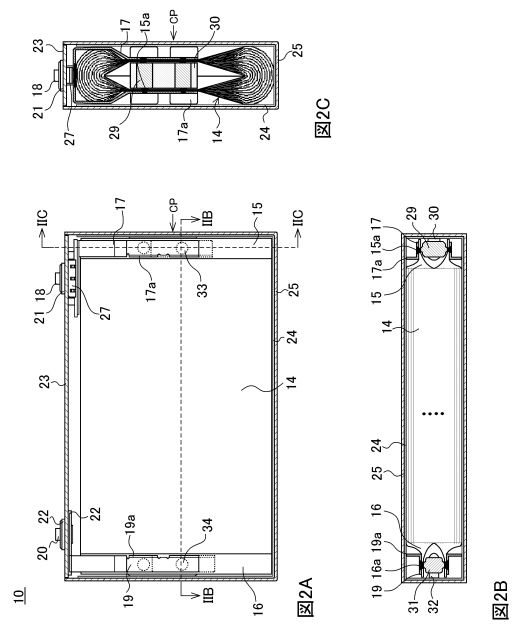
1 0、1 0 A、1 0 B ... 非水電解質二次電池 1 1 ... 正極板 1 1 a ... 正極活物質合剤層 1 1 b ... 正極芯体 1 2 ... 負極板 1 2 a ... 負極活物質合剤層 1 2 b ... 負極芯体 1 3 ... セパレータ 1 4 ... 巻回電極体 1 5 ... 正極芯体露出部 1 5 a ... 溶接痕 1 6、1 6 b ... 負極芯体露出部 1 6 a ... 溶接痕 1 6 c ... 保護層 1 7 ... 正極集電体 1 7 a ... リブ 1 8 ... 正極端子 1 9 ... 負極集電体 1 9 a ... リブ 2 0 ... 負極端子 2 1、2 2 ... 絶縁部材 2 3 ... 封口体 2 4 ... 樹脂シート 2 5 ... 角形外装体 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

30

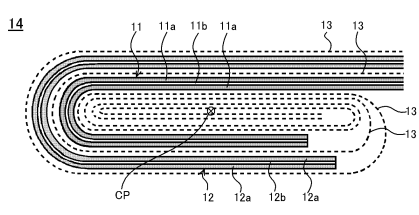
【 図 1 】



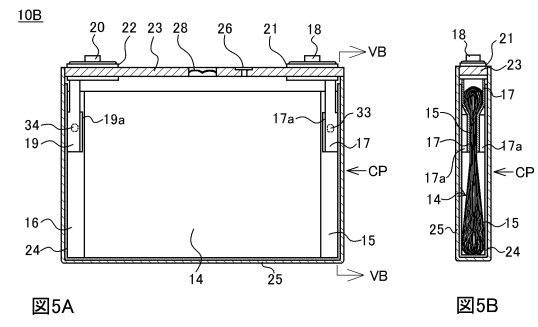
【 図 2 】



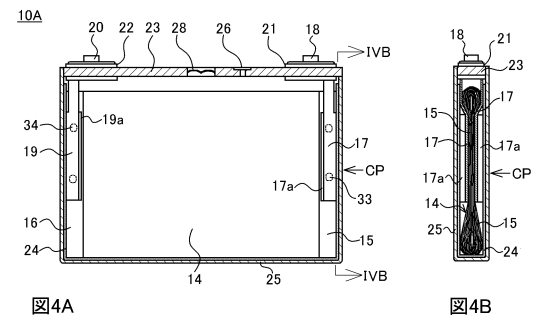
【 図 3 】



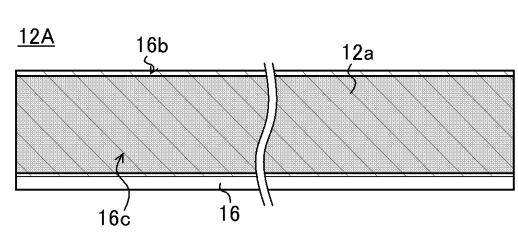
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/34 (2006.01) H 0 1 M 2/34 B
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

審査官 佐藤 知絵

(56)参考文献 国際公開第2011/016112(WO, A1)
特開2000-268877(JP, A)
特開2011-076785(JP, A)
特開2011-086406(JP, A)
国際公開第2010/116533(WO, A1)
特開2012-084322(JP, A)
特開2007-165125(JP, A)
特開2009-026705(JP, A)
特開2012-004079(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 4 / 1 3