

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7320738号
(P7320738)

(45)発行日 令和5年8月4日(2023.8.4)

(24)登録日 令和5年7月27日(2023.7.27)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/0587(2010.01)	H 0 1 M	10/0587
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M	10/04 (2006.01)	H 0 1 M	10/04 W
請求項の数 6 (全14頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 特願2020-552998(P2020-552998)		(73)特許権者 314012076	
(86)(22)出願日 令和1年9月24日(2019.9.24)		パナソニックIPマネジメント株式会社	
(86)国際出願番号 PCT/JP2019/037365		大阪府門真市元町2番6号	
(87)国際公開番号 WO2020/084986		(74)代理人 110001210	
(87)国際公開日 令和2年4月30日(2020.4.30)		弁理士法人Y K I 国際特許事務所	
審査請求日 令和4年7月8日(2022.7.8)		(72)発明者 奥田 泰之	
(31)優先権主張番号 特願2018-202181(P2018-202181)		大阪府門真市大字門真1006番地 パ	
(32)優先日 平成30年10月26日(2018.10.26)		ナソニック株式会社内	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		(72)発明者 武澤 秀治	
		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 小川 裕子	
		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 徳田 夕輝	
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 円筒型二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体上に正極活物質層が配置された正極と、負極集電体上に負極活物質層が配置された負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータとを巻回した電極体、前記正極に接続された正極タブ、前記電極体及び前記正極タブを収容する、円筒型のケース本体、前記ケース本体の開口部を封口する封口体、を備え、前記負極は、負極の巻き終わり端部に前記負極活物質層が配置されていない負極集電体露出部を有し、前記負極集電体露出部が前記ケース本体の内面に接触し、前記電極体は、前記電極体の巻回断面の領域において、半径方向の前記正極の積層数が他の領域より少ない領域Aを有し、前記正極タブは、前記正極の長手方向の中央部に位置され、且つ前記電極体の巻回断面の領域において、半径方向の前記正極の積層数が他の領域より少ない前記領域Aに位置されている、円筒型二次電池。

【請求項2】

前記領域Aの一端と前記正極の巻回中心とを結ぶ直線と、前記領域Aの他端と前記正極の巻回中心とを結ぶ直線とのなす角度は、10°～120°の範囲である、請求項1に記載の円筒型二次電池。

【請求項3】

前記電極体の直径L1と前記ケース本体の内径L2との比(L1/L2)が、0.97

～ 1 . 0 3 の範囲である、請求項 1 又は 2 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 4】

前記電極体の巻回断面における真円度が 0 . 9 8 以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の円筒型二次電池。

【請求項 5】

前記正極活物質層は、N i、C o 及び L i を含み、且つ M n 及び A l のうちの少なくともいずれか一方を含む複合酸化物を含み、

前記複合酸化物中の前記 N i 含有量は、前記複合酸化物中の前記 L i を除く金属元素の総モル数に対して 9 1 モル % 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の円筒型二次電池。

10

【請求項 6】

前記負極活物質層は、黒鉛及び S i 化合物を含む負極活物質を含み、

前記負極活物質の総質量に対する前記 S i 化合物の割合は、5 . 5 質量 % 以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の円筒型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、円筒型二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

20

従来の円筒型二次電池は、正極集電体上に正極活物質層が配置された正極と、負極集電体上に負極活物質層が配置された負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータとを巻回した巻回型電極体が、円筒型のケース本体に收容され、ケース本体の開口部が封口体により封口された構造をなしている。

【0003】

図 5 は、円筒型二次電池において、巻回型電極体をケース本体に收容した状態の一例を示す模式断面図である。図 5 に示す正極 6 0 を構成する正極活物質層 6 4 は正極集電体 6 2 の両面に配置されている。また、正極 6 0 には、正極タブ 6 6 が接続されている。そして、正極タブ 6 6 は、正極 6 0 の巻き始め端部における正極活物質層 6 4 の一端部 6 4 a、及び正極 6 0 の巻き終わり端部における正極活物質層 6 4 の他端部 6 4 b の両方と、電極体 8 0 の巻回断面の半径方向において重なっている。なお、正極タブ 6 6 は、正極 6 0 から延びて、二次電池に設けられる正極端子（不図示）に接続されている。また、図 5 に示す負極 6 8 を構成する負極活物質層 7 2 は負極集電体 7 0 の両面に配置されている。そして、負極 6 8 の巻き終わり端部には、負極集電体 7 0 上に負極活物質層 7 2 が形成されていない負極集電体露出部 7 0 a が設けられており、負極集電体露出部 7 0 a がケース本体 7 4 の内面に接触している。すなわち、ケース本体 7 4 が負極端子となる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2 0 0 6 - 2 4 4 6 4 号公報
特許第 6 0 2 4 7 5 4 号公報

40

【発明の概要】

【0005】

ところで、二次電池は、充電時において、負極活物質層が膨張するため、それに応じて電極体の応力が増大する。特に円筒型二次電池を構成する巻回型電極体では、正極タブ付近において、応力が著しく増大する。そして、負極の巻き終わり端部に形成された負極集電体露出部がケース本体の内面に接触する電池構造を採用した円筒型二次電池においては、この巻回型電極体の著しい応力の増大が、充放電サイクル特性の低下に繋がる場合がある。

【0006】

50

そこで、本開示は、巻回型電極体を備え、負極の巻き終わり端部に形成された負極集電体の露出部がケース本体の内面に接触する電池構造の円筒型二次電池において、充放電サイクル特性の低下を抑制することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

本開示の一態様に係る円筒型二次電池は、正極集電体上に正極活物質層が配置された正極と、負極集電体上に負極活物質層が配置された負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータとを巻回した巻回型電極体、前記正極に接続された正極タブ、前記電極体及び前記正極タブを収容する、円筒型のケース本体、前記ケース本体の開口部を封口する封口体、を備え、前記負極は、負極の巻き終わり端部に前記負極活物質層が配置されていない負極集電体露出部を有し、前記負極集電体露出部が前記ケース本体の内面に接触し、前記電極体は、前記電極体の巻回断面の領域において、半径方向の前記正極の積層数が他の領域より少ない領域 A を有し、前記正極タブは、前記正極の長手方向の中央部に配置され、且つ前記電極体の巻回断面の領域において、半径方向の前記正極の積層数が他の領域より少ない前記領域 A に配置されている。

10

【 0 0 0 8 】

本開示によれば、巻回型電極体を備え、負極の巻き終わり端部に形成された負極集電体の露出部がケース本体の内面に接触する電池構造の円筒型二次電池において、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

20

【図 1】実施形態に係る円筒型二次電池の外観を示す斜視図である。

【図 2】図 1 における線 L 1—L 1 に沿った断面図である。

【図 3】巻回する前の状態の負極を示す模式平面図である。

【図 4】巻回する前の状態の正極を示す模式平面図である。

【図 5】円筒型二次電池において、巻回型電極体をケース本体に収容した状態の一例を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下に、本開示の一態様である円筒型二次電池の一例について説明する。以下の実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。

30

【 0 0 1 1 】

図 1 は、実施形態に係る円筒型二次電池の外観を示す斜視図である。図 2 は、図 1 における線 L 1—L 1 に沿った断面図である。本実施形態に係る円筒型二次電池 1 は、電極体 3 と、電解液、正極タブ 4、ケース本体 5、封口体 6 とを備える。電極体 3 は、正極 1 1、負極 1 2、セパレータを備える。

【 0 0 1 2 】

ケース本体 5 は、電極体 3、電解液、正極タブ 4 等を収容するものであり、例えば、開口部を有する有底円筒形状を有する。ケース本体 5 の上部には、図 1 に示すように、周方向に沿って内側に凹んだ溝部 5 c が形成されている。溝部 5 c が形成された部分では、ケース本体 5 の内面が突出しており、封口体 6 は当該突出部に支持され、ケース本体 5 の開口部を封口している。ケース本体 5 と封口体 6 との間には、ガasket を設けることが望ましい。

40

【 0 0 1 3 】

本実施形態に係る電極体 3 は、正極 1 1 と、負極 1 2 と、正極 1 1 及び負極 1 2 との間に介在するセパレータとを巻回した巻回型電極体である。なお、図 2 では、電極体 3 を構成するセパレータを不図示としている。

【 0 0 1 4 】

図 3 は、巻回する前の状態の負極を示す模式平面図である。図 3 では、負極 1 2 の長手方向左端部が、巻回型の電極体 3 を形成する際の負極 1 2 の巻き始め端部であり、電極体

50

3の内周部となる。そして、負極12の長手方向右端部が、巻回型の電極体3を形成する際の負極12の巻き終わり端部であり、電極体3の外周部となる。

【0015】

図2及び3に示すように、負極12は、負極集電体14と、負極集電体14上に配置された負極活物質層16と、を備える。なお、図2に示すように、負極活物質層16は、負極集電体14の両面に配置されることが望ましい。

【0016】

また、負極12は、負極集電体14上に負極活物質層16が配置されておらず、負極集電体14が露出した負極集電体露出部14a、14bを有する。図3に示す負極集電体露出部14aは、負極12の巻き始め端部に配置されており、電極体3を形成した際には、図2に示すように、電極体3の内周側に位置する。また、図3に示す負極集電体露出部14bは、負極12の巻き終わり端部に配置されており、電極体3を形成した際には、図2に示すように、電極体3の最外周に位置する。そして、図2に示すように、電極体3の最外周に位置する負極集電体露出部14bが、ケース本体5の内面と接触する。これにより、ケース本体5が負極端子となる。なお、本実施形態においては、負極集電体露出部14a、14bのうち、少なくとも負極12の巻き終わり端部に配置される負極集電体露出部14bを有していればよい。負極集電体露出部14bの長さは、特に制限されるものではないが、ケース本体5との良好な接触状態を得る点で、例えば、電極体3の外周を1周以上周回する長さとするのが望ましい。また、本実施形態においては、負極集電体露出部14bがケース本体5の内面と接触する構造であるが、この構造に加え、負極タブの一端を負極12に接続し、他端をケース本体5（例えば底部）に接続する構造を有していてもよい。

【0017】

図4は、巻回する前の状態の正極を示す模式平面図である。図4では、正極11の長手方向左端部が、巻回型の電極体3を形成する際の正極11の巻き始め端部であり、電極体3の内周部となる。そして、正極11の長手方向右端部が、巻回型の電極体3を形成する際の正極11の巻き終わり端部であり、電極体3の外周部となる。

【0018】

図2及び4に示すように、正極11は、正極集電体18と、正極集電体18上に配置された正極活物質層20と、を備える。なお、図2に示すように、正極活物質層20は、正極集電体18の両面に配置されることが望ましい。

【0019】

また、正極11は、正極集電体18上に正極活物質層20が配置されておらず、正極集電体18が露出した正極集電体露出部18aを有する。図4に示す正極集電体露出部18aは、正極11の長手方向中央部に配置されている。ここで、正極11の長手方向中央部とは、正極11の長手方向の長さを三等分したときの1/3～2/3までの領域である。

【0020】

正極タブ4は、正極11の長手方向中央部に配置されている正極集電体露出部18aに接続されている。正極タブ4は、正極11から延びて、封口体6の下面に接続されている。これにより、封口体6が正極端子となる。

【0021】

また、正極タブ4は、図2に示すように、電極体3の巻回断面の領域において、電極体3の半径方向の正極11の積層数が他の領域より少ない領域3aに配置されている。ここで、電極体3の半径方向の正極11の積層数とは、正極集電体18上に正極活物質層20が配置された状態の積層数であり、正極活物質層20が配置されていない正極集電体18が電極体3の半径方向に積層していてもその積層数は含まれない。したがって、図2に示す領域3aの正極11の積層数は2であり、その他の領域の正極11の積層数は3である。なお、正極11の巻き始め端部における正極活物質層20の一端部と、正極11の巻き終わり端部における正極活物質層20の他端部が、電極体3の巻回断面の半径方向において重ならないように、正極11を設計することにより、電極体3の巻回断面の領域におい

10

20

30

40

50

て、電極体 3 の半径方向の正極 1 1 の積層数が他の領域より少ない領域 3 a を形成することができる。

【 0 0 2 2 】

前述したように、円筒型二次電池は、充電時における負極活物質層の膨張に応じて、電極体の応力が増大する。特に正極タブ付近において応力が著しく増大する。しかし、本実施形態のように、正極タブ 4 が、正極 1 1 の長手方向中央部に配置され、且つ電極体 3 の巻回断面の領域において、電極体 3 の半径方向の正極 1 1 の積層数が他の領域より少ない領域 3 a に配置されることで、電極体 3 の半径方向の正極 1 1 の積層数が領域 3 a より多い他の領域に配置される場合に比べて、正極タブ 4 付近での応力の増大が緩和される。また、図 5 に示すように、正極タブ 6 6 が、電極体 8 0 の巻回断面の半径方向において、正極 6 0 の巻き始め端部における正極活物質層 6 4 の一端部 6 4 a 及び正極 6 0 の巻き終わり端部における正極活物質層 6 4 の他端部 6 4 b と重なるように配置される場合に比べて、正極タブ 6 6 付近での応力の増大が緩和される。その結果、本実施形態の円筒型二次電池によれば、充放電サイクル特性の低下が抑制される。

10

【 0 0 2 3 】

電極体 3 の円周方向における領域 3 a の幅が広過ぎると、正極活物質層 2 0 の量が減るため、二次電池のエネルギー密度の低下に繋がり、電極体 3 の円周方向における領域 3 a の幅が狭すぎると、充電時の電極体 3 の応力増加に繋がる場合がある。そこで、本実施形態においては、図 2 に示すように、領域 3 a の一端と正極 1 1 の巻回中心 C とを結ぶ直線 R 1 と、領域 3 a の他端と正極 1 1 の巻回中心 C とを結ぶ直線 R 2 とのなす角度 θ が、 $10^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の範囲であることが好ましく、 $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の範囲がより好ましい。角度 θ を上記範囲とすることで、電極体 3 の円周方向における領域 3 a の幅が適切な範囲となり、二次電池のエネルギー密度の低下を抑え、また、充電時の電極体 3 の応力増加が抑えられる。

20

【 0 0 2 4 】

また、電極体 3 の直径 (L 1) とケース本体 5 の内径 (L 2) との比 (L 1 / L 2) は、 $0.95 \sim 1.05$ の範囲であることが好ましく、 $0.97 \sim 1.03$ の範囲であることがより好ましい。なお、電極体 3 の直径 (L 1) は電極体 3 の最大直径である。L 1 / L 2 が上記範囲を満たす場合、L 1 / L 2 が 0.97 未満の場合と比べて、二次電池のエネルギー密度が高くなり、L 1 / L 2 が 1.03 超の場合と比べて、充電時の電極体 3 の応力増加が抑えられる。

30

【 0 0 2 5 】

電極体 3 の巻回断面における真円度は、 0.98 以上であることが好ましい。電極体 3 の真円度が上記範囲を満たす場合、電極体 3 の真円度が 0.98 未満の場合と比べて、充電時の電極体 3 の応力増加が抑えられる。電極体 3 の真円度は、正極タブ 4 の位置に大きく依存するが、本実施形態のように、電極体 3 の巻回断面の領域において、電極体 3 の半径方向の正極 1 1 の積層数が他の領域より少ない領域 3 a に正極タブ 4 を配置することで、電極体 3 の巻回断面における真円度を 0.98 以上とすることが可能となる。電極体 3 の巻回断面における真円度は、電極体断面の最小径 / 電極体断面の最大径により測定される。

40

【 0 0 2 6 】

本実施形態の円筒型二次電池は、リチウムイオン二次電池、アルカリ系二次電池等特に限定されないが、以下では、リチウムイオン二次電池を例に、リチウムイオン二次電池で使用される正極 1 1、負極 1 2、電解液、セパレータについて詳述する。

【 0 0 2 7 】

正極 1 1 を構成する正極集電体 1 8 は、例えば、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。

【 0 0 2 8 】

正極 1 1 を構成する正極活物質層 2 0 は、正極活物質を含む。また、正極活物質層 2 0 は、正極活物質の他に、導電材及び結着材を含むことが好適である。

50

【 0 0 2 9 】

正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物等が挙げられ、例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物等が挙げられる。二次電池の高容量化を図る点で、正極活物質は、例えば、N i、C o及びL iを含み、且つM n及びA lのうちの少なくともいずれか一方を含む複合酸化物であって、当該複合酸化物中のN i含有量が、当該複合酸化物中のL iを除く金属元素の総モル数に対して9 1モル%以上である複合酸化物を含むことが好ましい。なお、複合酸化物は、T i、Z r、N b、B、W、M g、M o、F e等の元素を含んでいてもよい。

【 0 0 3 0 】

導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素粉末等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 3 1 】

結着材としては、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。例えば、フッ素系高分子としてポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレン-プロピレン-イソブレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

正極タブ4の素材は、アルミニウム、チタン等の金属等、特に制限されるものではない。

【 0 0 3 3 】

負極12を構成する負極集電体14は、例えば、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。

【 0 0 3 4 】

負極12を構成する負極活物質層16は、例えば、負極活物質を含む。負極活物質層16は、負極活物質の他に、増粘材、結着材を含むことが好適である。

【 0 0 3 5 】

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、黒鉛、難黒鉛性炭素、易黒鉛性炭素、繊維状炭素、コークス及びカーボンブラック等の炭素材料、S i、S n等のL iと合金化する金属、S i、S n等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。二次電池の高容量化を図る点で、負極活物質は、例えば、黒鉛及びS i化合物を含み、負極活物質の総質量に対するS i化合物の割合が5 . 5質量%以上であることが好ましい。S i化合物は、例えば、S i O_x (0 . 5 x 1 . 6) 等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

結着材としては、正極の場合と同様にP T F E等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエン共重合体(S B R)又はこの変性体等を用いてもよい。増粘材としては、カルボキシメチルセルロース(C M C)等を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

【 0 0 3 8 】

上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート(E C)、プロピレンカーボネート(P C)、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート(D M C)、エチルメチルカーボネート(E M C)、ジエチルカーボネート(D E C)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート

10

20

30

40

50

等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル(MP)、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0039】

上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

10

【0040】

上記ニトリル類の例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、n-ヘプタニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,5-ペンタントリカルボニトリル等が挙げられる。

20

【0041】

上記ハロゲン置換体の例としては、フルオロエチレンカーボネート(FEC)等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル(FMP)等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0042】

電解質塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)\{1, m \text{は} 0 \text{以上の整数}\}$ 等のイミド塩類などが挙げられる。電解質塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。電解質塩の濃度は、例えば非水溶媒1L当り0.8~1.8モルである。

30

【0043】

セパレータには、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

40

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】

<実施例1>

50

〔正極の作製〕

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.045}\text{Al}_{0.045}\text{O}_2$ と、
1.0 質量部のアセチレンブラック（導電材）と、0.9 質量部のポリフッ化ビニリデン
（結着材）と、適量の NMP を混合して、正極合材スラリーを調製した。得られた正極合
材スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後
、圧延して、帯状の正極を作製した。但し、正極の長手方向の中央部に、正極集電体露出
部を設けた。正極集電体露出部上に、正極タブを溶接した。

【0046】

〔負極の作製〕

負極活物質である黒鉛及び Si 化合物（質量比 $94.5 : 5.5$ ）の混合物を準備した
。Si 化合物は SiO を用いた。当該混合物を 100 質量部と、1 質量部のスチレンブタ
ジエンゴム（結着材）と、1 質量部のカルボキシメチルセルロース（増粘材）と、水とを
混合して、負極合材スラリーを調製した。得られた負極合材スラリーを、負極集電体とな
る厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、圧延して、帯状の負極を作製した。
但し、負極の巻き終わり側の端部の両面に、負極集電体露出部を設けた。

【0047】

〔非水電解質の調製〕

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との混
合溶媒（体積比 $1 : 1 : 8$ ）に、 LiPF_6 を 1.4 mol/L の濃度となるように溶解
させて非水電解質を調製した。

【0048】

〔円筒型二次電池の作製〕

正極と負極とを、セパレータを介して積層し、巻回して巻回型の電極体を形成した。こ
のとき、電極体の最外周部に負極集電体露出部が配置され、また、電極体の巻回断面の領
域において、半径方向の正極の積層数が他の領域より少ない領域（以下、積層数少領域）
に正極タブが配置された。

【0049】

この電極体の上下に絶縁板を配置した上で、内面にニッケルメッキを施した鉄製のケー
ス本体に収納した。そして、電極体から突出している正極タブを、周縁部にガasket を
具備する封口体の内面に溶接した。ケース本体内に非水電解質を注液した後、封口体でケー
ス本体の開口を塞ぎ、ケース本体の開口端部を、ガasket を介して封口体の周縁部に
かしめ、円筒型二次電池を作製した。X 線 CT 解析により、電極体の巻回断面を観察した
ところ、電極体の最外周部に位置する負極集電体露出部がケース本体の内面に接触してい
ることを確認した。また、積層数少領域の一端と正極の巻回中心 C とを結ぶ直線 R1 と、
積層数少領域の他端と正極の巻回中心 C とを結ぶ直線 R2 とのなす角度 θ は、 100° で
あった。なお、積層数少領域に配置された正極タブと正極の巻回中心とを結ぶ直線と直線
R1 及び直線 R2 とのなす角度はそれぞれ 60° 、 40° であった。また、電極体の直径
L1 とケース本体の内径 L2 との比（ $L1/L2$ ）は 0.993 であった。

【0050】

<実施例 2>

積層数少領域の一端と正極の巻回中心 C とを結ぶ直線 R1 と、積層数少領域の他端と正
極の巻回中心 C とを結ぶ直線 R2 とのなす角度 θ を 210° 、積層数少領域に配置された
正極タブと正極の巻回中心とを結ぶ直線と直線 R1 及び直線 R2 とのなす角度 θ をそれぞ
れ 170° 、 40° にしたこと以外は実施例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極
体の直径 L1 とケース本体の内径 L2 との比（ $L1/L2$ ）は 0.995 であった。

【0051】

<実施例 3>

負極活物質として Si 化合物を用いないこと以外は実施例 1 と同様に円筒型二次電池を
作製した。電極体の直径 L1 とケース本体の内径 L2 との比（ $L1/L2$ ）は 0.994
であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

< 実施例 4 >

負極活物質として S i 化合物を用いないこと以外は実施例 2 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 5 であった。

【 0 0 5 3 】

< 実施例 5 >

正極活物質として L i N i _{0.88} C o _{0.09} A l _{0.03} O ₂ を用いたこと以外は実施例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 2 であった。

10

【 0 0 5 4 】

< 実施例 6 >

正極活物質として L i N i _{0.88} C o _{0.09} A l _{0.03} O ₂ を用いたこと以外は実施例 2 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 4 であった。

【 0 0 5 5 】

< 実施例 7 >

負極活物質として S i 化合物を用いないこと、正極活物質として L i N i _{0.88} C o _{0.09} A l _{0.03} O ₂ を用いたこと以外は実施例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 3 であった。

20

【 0 0 5 6 】

< 実施例 8 >

負極活物質として S i 化合物を用いないこと、正極活物質として L i N i _{0.88} C o _{0.09} A l _{0.03} O ₂ を用いたこと以外は実施例 2 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 4 であった。

【 0 0 5 7 】

< 比較例 1 >

図 5 に示すように、正極タブを、正極の巻き始め端部における正極活物質層の一端部、及び正極の巻き終わり端部における正極活物質層の他端部の両方と、電極体 8 0 の巻回断面の半径方向において重なるように配置したこと以外は、実施例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 6 であった。

30

【 0 0 5 8 】

< 比較例 2 >

負極活物質として S i 化合物を用いないこと以外は比較例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 4 であった。

【 0 0 5 9 】

< 比較例 3 >

正極活物質として L i N i _{0.88} C o _{0.09} A l _{0.03} O ₂ を用いたこと以外は比較例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 5 であった。

40

【 0 0 6 0 】

< 比較例 4 >

負極活物質として S i 化合物を用いないこと、正極活物質として L i N i _{0.88} C o _{0.09} A l _{0.03} O ₂ を用いたこと以外は比較例 1 と同様に円筒型二次電池を作製した。電極体の直径 L 1 とケース本体の内径 L 2 との比 (L 1 / L 2) は 0 . 9 9 5 であった。

【 0 0 6 1 】

[サイクル特性]

作製した円筒型二次電池において、以下の充放電条件での充放電サイクルを、温度 2 5

50

で 300 回繰り返した。

【0062】

〔充放電条件〕

1.0 It (800 mA) 電流で電池電圧が 4.2 V となるまで定電流充電を行った後、4.2 V の電圧で電流値が 0.05 It (40 mA) となるまで定電圧充電を行った。10 分間休止した後、1.0 It (800 mA) 電流で電池電圧が 2.75 V となるまで定電流放電を行った。

【0063】

〔300 サイクルでの容量維持率〕

上記充放電条件における 1 サイクル目の放電容量と、300 サイクル目の放電容量を測定し、下式により 300 サイクルでの容量維持率を求めた。その結果を表 1 に示す。

10

【0064】

300 サイクルでの容量維持率 (%) = (300 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100

【0065】

20

30

40

50

【表 1】

	積層数少領域		L1/L2	正極活物質 のNiの割合 (mol%)	負極活物質中の Si化合物の割合 (質量%)	300サイクルで の容量維持率 (%)
	積層数少領域に 正極タブ配置	R1とR2の なす角度				
実施例 1	○	100°	0.993	91	5.5	75.8
実施例 2	○	210°	0.995	91	5.5	72.1
実施例 3	○	100°	0.994	91	0	72.4
実施例 4	○	210°	0.995	91	0	71.3
実施例 5	○	100°	0.992	88	5.5	72.3
実施例 6	○	210°	0.994	88	5.5	70.9
実施例 7	○	100°	0.993	88	0	70.1
実施例 8	○	210°	0.994	88	0	69.8
比較例 1	×	—	0.996	91	5.5	70.2
比較例 2	×	—	0.994	91	0	70.3
比較例 3	×	—	0.995	88	5.5	70.2
比較例 4	×	—	0.995	88	0	69.6

【0066】

同じ正極活物質及び同じ負極活物質を使用した実施例と比較例を比べると、実施例 1 及び 2 は比較例 1 と比べて、実施例 3 及び 4 は比較例 2 と比べて、また、実施例 5 及び 6 は比較例 3 と比べて、また、実施例 7 及び 8 は比較例 4 と比べて、300 サイクルでの容量維持率が高く、充放電サイクル特性の低下が抑制された。

【符号の説明】

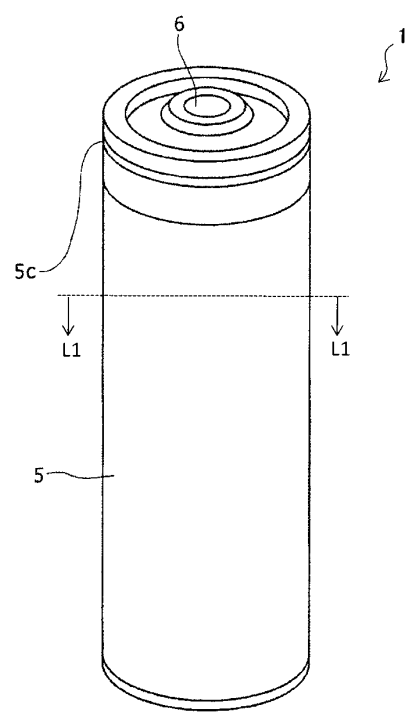
【0067】

- 1 円筒型二次電池
3, 80 電極体

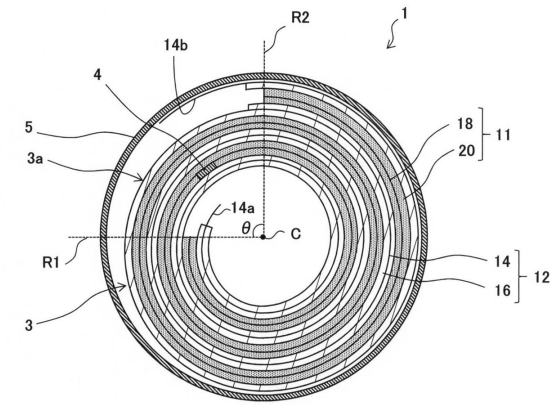
- 3 a 領域
- 4 , 6 6 正極タブ
- 5 , 7 4 ケース本体
- 5 c 溝部
- 6 封口体
- 1 1 , 6 0 正極
- 1 2 , 6 8 負極
- 1 4 , 7 0 負極集電体
- 1 4 a , 1 4 b , 7 0 a 負極集電体露出部
- 1 6 , 7 2 負極活物質層
- 1 8 , 6 2 正極集電体
- 1 8 a 正極集電体露出部
- 2 0 , 6 4 正極活物質層
- 6 4 a 一端部
- 6 4 b 他端部
- 8 0 電極体

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

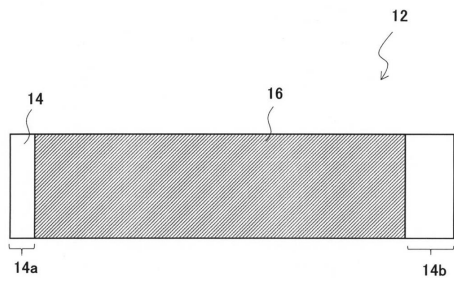
20

30

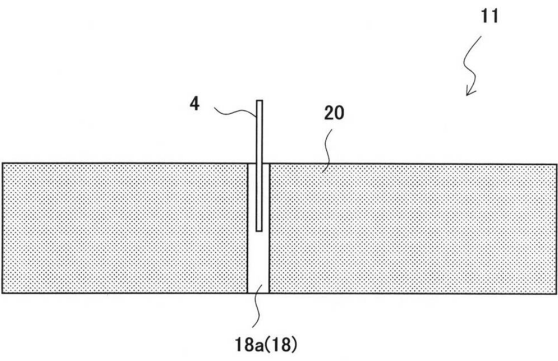
40

50

【図 3】

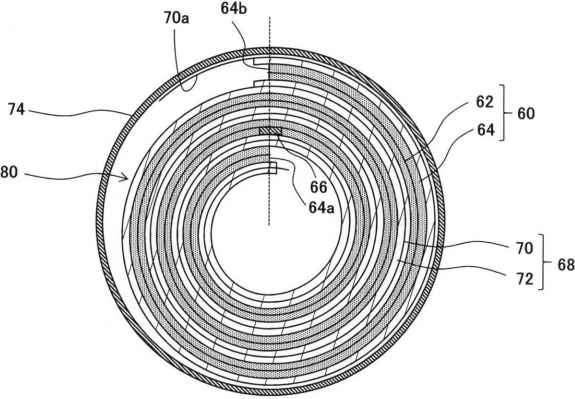


【図 4】



10

【図 5】



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	50/538(2021.01)	H 0 1 M	50/538	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587	

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

審査官 佐溝 茂良

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 6 / 1 4 7 5 6 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 2 2 2 5 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 1 4 6 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 1 0 2 8 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 9 1 0 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 8 8 5 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 6 4 8 0 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

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