

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-170957

(P2016-170957A)

(43) 公開日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 J	5 H O 1 1
HO 1 M 2/04 (2006.01)	HO 1 M 2/04 J	5 H O 2 1
HO 1 M 2/08 (2006.01)	HO 1 M 2/08 W	5 H O 2 9
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	5 H O 5 0
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-49562 (P2015-49562)
 (22) 出願日 平成27年3月12日 (2015.3.12)

(71) 出願人 000002325
 セイコーインスツル株式会社
 千葉県千葉市美浜区中瀬 1 丁目 8 番地
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100126664
 弁理士 鈴木 慎吾
 (74) 代理人 100161207
 弁理士 西澤 和純
 (72) 発明者 澤山 拓海
 千葉県千葉市美浜区中瀬 1 丁目 8 番地 セ
 イコーインスツル株式会社内
 Fターム(参考) 5H011 AA03 AA09 AA10 AA17 BB03
 CC06 DD15 GG02 HH02 JJ11
 JJ27 KK01 KK03
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】高温環境下においても電池特性が劣化せず十分な放電容量を維持することが可能であり、放電容量が高く、優れた保存特性を備える非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】有底円筒状の正極缶 1 2 と、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a にガスケット 4 0 を介して固定される負極缶 2 2 とを備え、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a を負極缶 2 2 側にかしめることで収容空間が密封され、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a におけるかしめ先端部 1 2 b が、負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置され、非水電解質二次電池 1 の直径が 6 . 6 ~ 7 . 0 mm、高さ h 1 が 1 . 9 ~ 2 . 3 mm の範囲であり、且つ、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d が曲面状に形成されるとともに曲率半径 R が 0 . 8 ~ 1 . 1 mm の範囲とされ、なお且つ、正極缶 1 2 の高さ h 2 が非水電解質二次電池 1 の高さ h 1 に対して 6 5 ~ 7 3 % の範囲である。

【選択図】図 2

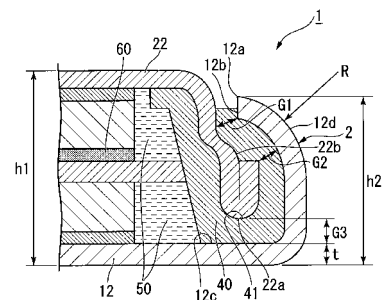


図2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有底円筒状の正極缶と、
前記正極缶の開口部にガasketを介在して固定され、前記正極缶との間に收容空間を形成する負極缶と、を備え、

前記正極缶の開口部を前記負極缶側にかしめることで前記收容空間が密封されてなる非水電解質二次電池であって、

前記正極缶の開口部におけるかしめ先端部が、前記負極缶の先端部よりも、前記負極缶の内側方向に配置されるようにかしめられており、

前記非水電解質二次電池の直径 d が $6.6 \sim 7.0$ mm、高さ h_1 が $1.9 \sim 2.3$ m の範囲であり、且つ、前記正極缶の側面部が、前記開口部側の少なくとも一部が曲面状に形成されるとともに、該曲面の曲率半径 R が $0.8 \sim 1.1$ mm の範囲とされており、なお且つ、前記正極缶の高さ h_2 が、前記非水電解質二次電池の高さ h_1 に対して $65 \sim 73\%$ の範囲であること、を特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記ガasketが、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニルサルファイド (PPS)、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK) のうちの何れかからな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】

前記收容空間に、
前記正極缶側に設けられ、正極活物質としてリチウム化合物を含む正極と、
前記負極缶側に設けられ、負極活物質として SiO_x ($0 < x < 2$) を含む負極と、
前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、
前記收容空間内に充填されるとともに、少なくとも有機溶媒及び支持塩を含む電解液と、
が收容されてなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記正極活物質が、リチウムマンガ氧化物、又は、チタン酸リチウムからなることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記負極の容量と前記正極の容量とから表される容量バランス { 負極容量 (mAh) / 正極容量 (mAh) } が、 $1.43 \sim 2.51$ の範囲であることを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記負極活物質が、リチウム (Li) と SiO_x ($0 < x < 2$) とを含み、これらのモル比 (Li / SiO_x) が $3.9 \sim 4.9$ の範囲であることを特徴とする請求項 3 ~ 請求項 5 の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記電解液は、前記有機溶媒が、環状カーボネート溶媒であるプロピレンカーボネート (PC)、環状カーボネート溶媒であるエチレンカーボネート (EC)、及び、鎖状エーテル溶媒であるジメトキシエタン (DME) を含有してなる混合溶媒であることを特徴とする請求項 3 ~ 請求項 6 の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記有機溶媒は、前記プロピレンカーボネート (PC)、前記エチレンカーボネート (EC) 及び前記ジメトキシエタン (DME) の混合比が、体積比で { PC : EC : DME } = $0.5 \sim 1.5 : 0.5 \sim 1.5 : 1 \sim 3$ の範囲であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記電解液は、前記支持塩がリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド (Li(CF₃SO₂)₂N) であることを特徴とする請求項 3 ~ 請求項 8 の何れか一項に記載の

10

20

30

40

50

非水電解質二次電池。

【請求項 10】

前記セパレータがガラス繊維からなることを特徴とする請求項 3～請求項 9 の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、電子機器の電源部、発電装置の発電量の変動を吸収する蓄電部などに利用されている。特に、コイン型（ボタン型）などの小型の非水電解質二次電池は、従来から、時計機能のバックアップ電源や、半導体のメモリのバックアップ電源、マイクロコンピュータや IC メモリ等の電子装置予備電源、ソーラ時計の電池の他、モーター駆動用の電源等、携帯型のデバイスなどに広く採用されている（例えば、特許文献 1 を参照）。このようなコイン型の非水電解質二次電池は、例えば、有底円筒状の正極缶および負極缶に囲まれた収容空間に、正極、負極、及び電解質が収容された構造が採用され、正極缶に正極が電氣的に接続されるとともに、負極缶に負極が電氣的に接続されて構成される。また、正極缶と負極缶との間にはガスケットが介在され、正極缶と負極缶との間をかしめ加工することにより、非水電解質二次電池の収容空間が密封される。

10

20

【0003】

また、近年では、コイン型の非水電解質二次電池を、例えば、電気自動車の電源やエネルギー変換・貯蔵システムの補助貯電ユニット等に適用することも検討されている。特に、正極活物質にリチウムマンガン酸化物、負極活物質にシリコン酸化物（ SiO_x ）を用いた場合には、高エネルギー密度で充放電特性に優れるとともに、サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を得ることができる。

【0004】

ここで、従来のノンリフロータイプの非水電解質二次電池は、携帯電話やデジカメ等のメモリのバックアップ用途として用いられる場合には、 $-20 \sim 60$ までが動作保証温度の範囲とされていた。一方、近年では、ドライブレコーダー等の車載用品の電子部品用途として、 80 以上の高温環境下で使用可能な非水電解質二次電池の実現が期待されている。しかしながら、このような高温環境下で非水電解質二次電池を使用すると、電池内の電解液が揮発し、また、電池内への水分の侵入によってリチウムが劣化することから、容量が大きく劣化するという問題がある。

30

【0005】

上述のような、高温環境下における非水電解質二次電池の内部からの電解液の揮発や、電池内部への水分の侵入を抑制するため、正極缶と負極缶との間に介在されるガスケットの圧縮率が所定の範囲内とされる領域を、このガスケットの全周において 2 箇所以上とすることが提案されている（例えば、特許文献 2 を参照）。

【0006】

また、非水電解質二次電池において、正極缶と負極缶との間に介在されるガスケットの圧縮率を、正極缶の先端部と負極缶との間、負極缶先端部と正極缶との間、及び、負極缶の折り返し先端部と正極缶との間の 3 点の位置で所定範囲としたうえで、3 点の位置における各々の圧縮率の大きさを、上記の順とすることが提案されている（例えば、特許文献 3 を参照）。

40

【0007】

特許文献 2、3 によれば、正極缶と負極缶との間に介在されるガスケットの圧縮率を所定範囲とすることにより、非水電解質二次電池の封止性が高められ、電解液が漏れ出すのを抑制でき、また、水分の侵入も抑制できることが記載されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2000-243449号公報

【特許文献2】特開昭58-135569号公報

【特許文献3】特開平9-283102号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献2、3に記載のようにガスケットの圧縮率を規定するだけでは、高温環境下で非水電解質二次電池を使用又は保管した場合において、正極缶又は負極缶とガスケットとの間に、図6の模式断面図に示すような隙間が生じ、依然として、電解液の揮発や、電池内部への水分の侵入を効果的に防止することはできなかった。

10

【0010】

一方、例えば、正極缶と負極缶との間の隙間をより狭く構成することで、ガスケットの圧縮率を高め、電池の封止性をさらに高めることも考えられる。しかしながら、ガスケットの圧縮率を高くし過ぎると、特に高温環境下においてはガスケットが破断するおそれがあり、ガスケットの破断によって逆に電池の封止性が低下する等の問題がある。即ち、正極缶と負極缶との間に介在されるガスケットの圧縮率を単純に高めるだけでは、高温環境下で使用又は保管した際の電池の封止性を向上させるのは難しいことから、従来は、電解液の揮発や、電池内部への水分の侵入等を効果的に防止することが可能な技術は、何ら提案されていなかった。

20

【0011】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、正極缶又は負極缶とガスケットとの間に隙間が生じるのを抑制して電池の封止性を向上させることで、電解液の揮発や電池内部への水分の侵入を効果的に防止でき、高温環境下においても電池特性が劣化せず十分な放電容量を維持することが可能であり、放電容量が高く、且つ、優れた保存特性を備え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】

【0012】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意実験検討を積み重ねた。この結果、従来のような、正極缶と負極缶との間に介在されるガスケットの圧縮率を規定するのではなく、二次電池を構成する正極缶の開口部におけるかしめ先端部の位置、正極缶の側面部の形状及び寸法、並びに、当該非水電解質二次電池と正極缶の各々のサイズの間接関係を規定することで、正極缶と負極缶との間に介在されるガスケットの圧縮率も適正化され、封止性を効果的に向上できることを知見した。これにより、電解液の揮発や、電池内部への水分の侵入を防止でき、高温環境下においても高い電池特性を維持できることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0013】

即ち、本発明の非水電解質二次電池は、有底円筒状の正極缶と、前記正極缶の開口部にガスケットを介在して固定され、前記正極缶との間に收容空間を形成する負極缶と、を備え、前記正極缶の開口部を前記負極缶側にかしめることで前記收容空間が密封されてなる非水電解質二次電池であって、前記正極缶の開口部におけるかしめ先端部が、前記負極缶の先端部よりも、前記負極缶の内側方向に配置されるようにかしめられており、前記非水電解質二次電池の直径 d が $6.6 \sim 7.0$ mm、高さ h_1 が $1.9 \sim 2.3$ mmの範囲であり、且つ、前記正極缶の側面部が、前記開口部側の少なくとも一部が曲面状に形成されるとともに、該曲面の曲率半径 R が $0.8 \sim 1.1$ mmの範囲とされており、なお且つ、前記正極缶の高さ h_2 が、前記非水電解質二次電池の高さ h_1 に対して $65 \sim 73$ %の範囲であること、を特徴とする。

40

【0014】

本発明によれば、上記サイズの非水電解質二次電池において、正極缶の開口部における

50

かしめ先端部を負極缶の先端部よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池のサイズ、正極缶の側面部の曲率半径 R 、非水電解質二次電池と正極缶とのサイズの関係の各々を上記範囲とすることで、正極缶によって負極缶を確実に押さえ込むことができ、また、ガスケットを十分な圧縮率で圧縮することができることから、封止条件が適正範囲に規定される。これにより、非水電解質二次電池を高温環境下で使用又は保管した場合においても、正極缶又は負極缶とガスケットとの間に隙間が生じるのを抑制して電池の封止性を向上させることができることから、電解液の揮発や、大気中に含まれる水分が電池内部に侵入するのを防止することが可能となり、保存特性に優れた非水電解質二次電池が実現できる。

【 0 0 1 5 】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記ガスケットが、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニルサルファイド (P P S)、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (P E E K) のうちの何れかからなる構成を採用してもよい。

【 0 0 1 6 】

ガスケットを上記樹脂材料の何れかから構成することにより、高温環境下における使用や保管時にガスケットが著しく変形するのを防止でき、非水電解質二次電池の封止性がさらに向上する。

【 0 0 1 7 】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記収容空間に、前記正極缶側に設けられ、正極活物質としてリチウム化合物を含む正極と、前記負極缶側に設けられ、負極活物質として $S i O_x$ ($0 < x < 2$) を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、前記収容空間内に充填されるとともに、少なくとも有機溶媒及び支持塩を含む電解液とが収容されてなる構成を採用することができる。

【 0 0 1 8 】

上記構成のように、正極活物質としてリチウム化合物を含み、また、負極活物質として $S i O_x$ ($0 < x < 2$) 又はリチウム化合物を含む構成を採用することで、高温環境下で使用又は保管した場合においても、より高い放電容量を得ることが可能な非水電解質二次電池が実現できる。

【 0 0 1 9 】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記正極活物質が、リチウムマンガノ酸化物、又は、チタン酸リチウムからなることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

正極活物質に上記化合物を用いることで、高温環境下で使用又は保管した場合においても、充放電サイクルにおける電解液と電極との反応が抑制され、容量の減少を防止でき、さらに高い放電容量が得られる非水電解質二次電池が実現できる。

【 0 0 2 1 】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記負極の容量と前記正極の容量とから表される容量バランス { 負極容量 (m A h) / 正極容量 (m A h) } が、 $1.43 \sim 2.51$ の範囲である構成を採用することができる。

【 0 0 2 2 】

正極と負極との容量バランスを上記範囲とし、負極側の容量に所定の余裕を確保しておくことで、万が一、電池反応による分解が早く進んだ場合であっても、一定以上の負極容量を確保できる。これにより、仮に、非水電解質二次電池を、過酷な高温多湿環境下において保管・長期使用した場合であっても、放電容量が低下することがなく、保存特性が向上する。

【 0 0 2 3 】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記負極活物質が、リチウム (L i) と $S i O_x$ ($0 < x < 2$) とを含み、これらのモル比 (L i / S i O_x) が $3.9 \sim 4.9$ の範囲である構成を採用することができる。

【 0 0 2 4 】

負極活物質をリチウム (Li) と SiO_x とから構成し、これらのモル比を上記範囲とすることにより、充電異常等を防止できるとともに、高温環境下で長期間にわたって使用又は保管した場合においても、放電容量が低下することがなく、保存特性が向上する。

【0025】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記電解液は、前記有機溶媒が、環状カーボネート溶媒であるプロピレンカーボネート (PC)、環状カーボネート溶媒であるエチレンカーボネート (EC)、及び、鎖状エーテル溶媒であるジメトキシエタン (DME) を含有してなる混合溶媒であることが好ましい。

【0026】

上記構成のように、電解液に用いる有機溶媒を、上記各組成物の混合溶媒とすることにより、高温環境下も含めた幅広い温度範囲において十分な放電容量を維持できる。

具体的には、まず、環状カーボネート溶媒として、誘電率が高く、支持塩の溶解性が高い PC 及び EC を用いることにより、大きな放電容量を得ることが可能となる。また、PC 及び EC は、沸点が高いことから、高温環境下で使用又は保管した場合でも揮発し難い電解液が得られる。

また、環状カーボネート溶媒として、EC よりも融点が高い PC を、EC と混合して用いることにより、低温特性を向上させることが可能となる。

また、鎖状エーテル溶媒として、融点の低い DME を用いることにより、低温特性が向上する。また、DME は低粘度なので、電解液の電気伝導性が向上する。また、DME は、Li イオンに溶媒和することにより、非水電解質二次電池として大きな放電容量が得られる。

【0027】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記有機溶媒は、前記プロピレンカーボネート (PC)、前記エチレンカーボネート (EC) 及び前記ジメトキシエタン (DME) の混合比が、体積比で {PC : EC : DME} = 0.5 ~ 1.5 : 0.5 ~ 1.5 : 1 ~ 3 の範囲であることが、より好ましい。

【0028】

上記構成のように、電解液に用いる有機溶媒の配合比率を適正範囲に規定することにより、上述したような、高温下での容量維持率を損なうことなく、低温特性を改善できる効果がより顕著に得られる。

【0029】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記電解液は、前記支持塩がリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド (Li(CF₃SO₂)₂N) であることが好ましい。

【0030】

電解液に用いられる支持塩を、上記のリチウム化合物とすることにより、高温環境下も含めた幅広い温度範囲において十分な放電容量が得られ、非水電解質二次電池の特性が向上する。

【0031】

また、上記構成の非水電解質二次電池において、前記セパレータがガラス繊維からなる構成を採用してもよい。

【0032】

セパレータをガラス繊維から構成することにより、機械強度に優れるとともに、大きなイオン透過度を有するセパレータが得られることから、非水電解質二次電池の内部抵抗が低減されて放電容量がさらに向上する。

【発明の効果】

【0033】

本発明の非水電解質二次電池によれば、上述のように、正極缶の開口部におけるかしめ先端部を負極缶の先端部よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池のサイズ、正極缶の側面部の曲率半径 R、非水電解質二次電池と正極缶とのサイズの関係の各々を

10

20

30

40

50

上記範囲とすることで、正極缶によって負極缶を確実に押さえ込むことができ、また、ガasketを十分な圧縮率で圧縮することができることから、封止条件が適正範囲に規定される。

これにより、直径 d が $6.6 \sim 7.0$ mm、高さ h_1 が $1.9 \sim 2.3$ mmのサイズである非水電解質二次電池を高温環境下で使用又は保管した場合であっても、正極缶又は負極缶とガasketとの間に隙間が生じるのを抑制して電池の封止性を向上させることができることから、電解液の揮発や、大気中に含まれる水分が内部に侵入するのを効果的に防止することが可能となる。

従って、高温環境下においても電池特性が劣化せず、十分な放電容量を維持することが可能であり、放電容量が高く、且つ、優れた保存特性を備える非水電解質二次電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、本発明の実施形態である非水電解質二次電池を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態である非水電解質二次電池を模式的に示す断面図であり、図1中に示した要部の拡大図である。

【図3】図3は、本発明の実施形態である非水電解質二次電池の実施例について説明する模式断面図である。

【図4】図4は、従来の構成の非水電解質二次電池である比較例について説明する模式断面図である。

【図5】図5は、非水電解質二次電池に備えられる正極缶の側面部の曲率半径 R を適宜変化させて高温高湿試験を行った後の、電池内部の状態を示す模式断面図である。

【図6】図6は、従来の非水電解質二次電池について説明する模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明の実施形態である非水電解質二次電池の例を挙げ、その構成について図1及び図2を参照しながら詳述する。なお、本発明で説明する非水電解質二次電池とは、具体的には、正極または負極として用いる活物質と電解液とが容器内に収容されてなる非水電解質二次電池である。

【0036】

[非水電解質二次電池]

図1及び図2に示す本実施形態の非水電解質二次電池1は、いわゆるコイン(ボタン)型の電池である。この非水電解質二次電池1は、収納容器2内に、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極10と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極20と、正極10と負極20との間に配置されたセパレータ30と、少なくとも支持塩及び有機溶媒を含む電解液50とを備える。

より具体的には、非水電解質二次電池1は、有底円筒状の正極缶12と、正極缶12の開口部12aにガasket40を介在して固定され、正極缶12との間に収容空間を形成する有蓋円筒状(ハット状)の負極缶22とを有し、正極缶12の開口部12aの周縁を内側、即ち負極缶22側にかしめることで収容空間を密封する収納容器2を備える。

【0037】

収納容器2によって密封された収容空間には、正極缶12側に設けられる正極10と、負極缶22側に設けられる負極20とがセパレータ30を介して対向配置され、さらに、電解液50が充填されている。また、図1に示す例においては、負極20とセパレータ30との間にリチウムフoil60が介装されている。

また、図1に示すように、ガasket40は、正極缶12の内周面に沿って狭入されるとともに、セパレータ30の外周と接続され、セパレータ30を保持している。

また、正極10、負極20及びセパレータ30には、収納容器2内に充填された電解液50が含浸している。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

図 1 に示す例の非水電解質二次電池 1 においては、正極 1 0 が、正極集電体 1 4 を介して正極缶 1 2 の内面に電氣的に接続され、負極 2 0 が、負極集電体 2 4 を介して負極缶 2 2 の内面に電氣的に接続されている。本実施形態においては、図 1 に例示するような正極集電体 1 4 及び負極集電体 2 4 を備えた非水電解質二次電池 1 を例に挙げて説明しているが、これには限定されず、例えば、正極缶 1 2 が正極集電体を兼ねるとともに、負極缶 2 2 が負極集電体を兼ねた構成を採用しても構わない。

【 0 0 3 9 】

本実施形態の非水電解質二次電池 1 は、上記のように概略構成されることにより、正極 1 0 と負極 2 0 の一方から他方へリチウムイオンが移動することで、電荷を蓄積（充電）したり電荷を放出（放電）したりすることができるものである。

10

【 0 0 4 0 】

（正極缶及び負極缶）

本実施形態において、収納容器 2 を構成する正極缶 1 2 は、上述したように、有底円筒状に構成され、平面視で円形の開口部 1 2 a を有する。このような正極缶 1 2 の材質としては、従来公知のものを何ら制限無く用いることができ、例えば、N A S 6 4 等のステンレス鋼が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

また、負極缶 2 2 は、上述したように、有蓋円筒状（ハット状）に構成され、その先端部 2 2 a が、開口部 1 2 a から正極缶 1 2 に入り込むように構成される。このような負極缶 2 2 の材質としては、正極缶 1 2 の材質と同様、従来公知のステンレス鋼が挙げられ、例えば、S U S 3 0 4 - B A 等を用いることができる。また、負極缶 2 2 には、例えば、ステンレス鋼に銅やニッケル等を圧接してなるクラッド材を用いることもできる。

20

【 0 0 4 2 】

図 1 に示すように、正極缶 1 2 と負極缶 2 2 とは、ガスケット 4 0 を介在させた状態で、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a の周縁を負極缶 2 2 側にかしめることで固定され、非水電解質二次電池 1 を、収容空間が形成された状態で密封保持する。このため、正極缶 1 2 の最大内径は、負極缶 2 2 の最大外径よりも大きい寸法とされている。

【 0 0 4 3 】

そして、本実施形態の非水電解質二次電池 1 においては、図 2 に示すような、ガスケット 4 0 を介して固定された正極缶 1 2 と負極缶 2 2 との封口形状を、非水電解質二次電池 1、正極缶 1 2 及び負極缶 2 2 の配置関係及び寸法関係を適正化して構成したものであり、具体的には、以下に示す（１）～（３）の配置関係及び寸法関係を全て満足する構成とされる。

30

（１）正極缶 1 2 の開口部 1 2 a におけるかしめ先端部 1 2 b が、負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも、負極缶 2 2 の内側方向に配置される。

（２）非水電解質二次電池 1 の直径 d が $6.6 \sim 7.0$ mm、高さ h_1 が $1.9 \sim 2.3$ mm の範囲である。

（３）正極缶 1 2 の側面部 1 2 d が、開口部 1 2 a 側の少なくとも一部が曲面状に形成されるとともに、該曲面の曲率半径 R が $0.8 \sim 1.1$ mm の範囲であり、且つ、正極缶 1 2 の高さ h_2 が、非水電解質二次電池 1 の高さ h_1 に対して $65 \sim 73\%$ の範囲である。

40

【 0 0 4 4 】

本実施形態の非水電解質二次電池 1 は、図 2 中に示すように、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a におけるかしめ先端部 1 2 b を負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置し、また、正極缶 1 2 のかしめ先端部 1 2 b を負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池 1 のサイズ、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R 、非水電解質二次電池 1 と正極缶 1 2 とのサイズの関係の各々を上記範囲とすることで、ガスケット 4 0 の配置及び封止条件が適正範囲に規定される。これにより、高温環境下で長期使用又は保管した場合においても、正極缶 1 2 又は負極缶 2 2 とガスケット 4 0 との間

50

に隙間が生じるのが抑制され、非水電解質二次電池 1 の封止性が向上する。従って、電解液 50 の電池外部への揮発や、大気中に含まれる水分の電池内部への侵入を確実に防止でき、高温環境下における容量維持率が高く、保存特性に優れた非水電解質二次電池 1 が得られる。

【0045】

より具体的には、上記(1)に示したように、正極缶 12 の開口部 12a がかしめ封口されたときに、正極缶 12 のかしめ先端部 12b が、負極缶 22 の最大外径部よりも内側方向に位置することにより、正極缶 12 によって負極缶 22 を確実に押さえ込むことができ、また、ガスケット 40 を十分な圧縮率で圧縮することができる。

【0046】

また、上記(2)に示したように、非水電解質二次電池 1 の全体の寸法を規定したうえで、上記(3)に示すように、正極缶 12 の側面部 12d の曲率半径 R を上記範囲とすることにより、上述のような、正極缶 12 によって負極缶 22 を確実に押さえ込み、ガスケット 40 を十分な圧縮率で圧縮できる効果が顕著に得られる。

ここで、側面部 12d の曲率半径 R が 1.1 mm を超えると、正極缶 12 が負極缶 22 を上方から押さえる力が弱くなり、底部 12c の位置におけるガスケット 40 の圧縮率が低下する。さらに、正極缶 12 の高さ h2 が変動しやすくなることにより、内部抵抗のばらつきが大きくなる。

また、側面部 12d の曲率半径 R が 0.8 mm 未満だと、正極缶 12 が負極缶 22 を側方から押さえる力が弱くなり、負極缶の側面部 22b の位置におけるガスケット 40 の圧縮率が低下する。

【0047】

また、上記(2)に示したように、非水電解質二次電池 1 の全体の寸法を規定したうえで、上記(3)に示すように、正極缶 12 の高さ h2 が、非水電解質二次電池 1 の高さ h1 に対して上記範囲とされることで、上述のような、正極缶 12 によって負極缶 22 を確実に押さえ込み、ガスケット 40 を十分な圧縮率で圧縮できる効果がさらに顕著に得られる。

ここで、非水電解質二次電池 1 の高さ h1 に対する正極缶 12 の高さ h2 の比率が 73 % を超えると、本実施形態の電池サイズである場合に、正極缶 12 が負極缶 22 を上方から押さえる力が弱くなり、底部 12c の位置におけるガスケット 40 の圧縮率が低下するおそれがある。

また、非水電解質二次電池 1 の高さ h1 に対する正極缶 12 の高さ h2 の比率が 65 % 未満だと、ガスケット 40 の圧縮率が高くなりすぎて破断が生じ、正極缶 12 と負極缶 22 との短絡等が発生する可能性がある。

【0048】

なお、本実施形態の非水電解質二次電池 1 において、正極缶 12 や負極缶 22 に用いられる金属板材の板厚は、一般に 0.1 ~ 0.3 mm 程度であり、例えば、正極缶 12 や負極缶 22 の全体における平均板厚 t で 0.15 mm 程度として構成することができる。

【0049】

また、図 1 及び図 2 に示す例においては、負極缶 22 の先端部 22a が折り返し形状とされているが、これには限定されず、例えば、金属板材の端面が先端部 22a とされた、折り返し形状を有しない形状においても、本発明を適用することが可能である。

【0050】

また、上述のように、非水電解質二次電池 1、正極缶 12 及び負極缶 22 の配置関係及び寸法関係によって封止条件を規定する本発明の構成は、直径 d が 6.6 ~ 7.0 mm、高さ h1 が 1.9 ~ 2.3 mm の範囲であるコイン型(621 サイズ)の非水電解質二次電池に適用されるものである。

【0051】

ここで、本実施形態で説明する上記電池サイズとされた非水電解質二次電池 1 においては、特に、正極缶 12 の高さ h2 が、非水電解質二次電池 1 の全体の高さ h1 に対して 6

10

20

30

40

50

5 ~ 73 % の範囲である構成とすることで、封口時、正極缶 12 をかしめることによる負極缶 22 の押さえ込みを確実にする作用がより顕著となる。即ち、非水電解質二次電池 1 において、(正極缶の高さ h_2) / (非水電解質二次電池の高さ h_1) の比を上記規定範囲内とすることで、高温環境下で長期使用又は保管した場合においても、正極缶 12 又は負極缶 22 とガスケット 40 との間に隙間が生じるのが抑制され、非水電解質二次電池 1 の封止性が向上する効果がより顕著に得られる。

【0052】

(ガスケット)

ガスケット 40 は、図 1 に示すように、正極缶 12 の内周面に沿って円環状に形成され、その環状溝 41 の内部に負極缶 22 の先端部 22a が配置される。

10

また、ガスケット 40 は、例えば、その材質が、熱変形温度が 230 以上の樹脂であることが好ましい。ガスケット 40 に用いる樹脂材料の熱変形温度が 230 以上であれば、非水電解質二次電池 1 を高温環境下で使用又は保管した場合や、非水電解質二次電池 1 の使用中における発熱が生じた場合でも、ガスケットが著しく変形して電解液 50 が漏出するのを防止できる。

【0053】

このようなガスケット 40 の材質としては、例えば、ポリプロピレン樹脂 (PP)、ポリフェニルサルファイド (PPS)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド、液晶ポリマー (LCP)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA)、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK)、ポリエーテルニトリル樹脂 (PEN)、ポリエーテルケトン樹脂 (PEK)、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT)、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂 (PES)、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フッ素樹脂等のプラスチック樹脂が挙げられる。これらの中でも、ガスケット 40 に、PP、PPS、PEEK のうちの何れかを用いることが、高温環境下における使用や保管時にガスケットが著しく変形するのを防止でき、非水電解質二次電池の封止性がさらに向上する観点から好ましい。

20

【0054】

また、ガスケット 40 には、上記材料にガラス繊維、マイカウイスキー、セラミック微粉末等を、30 質量 % 以下の添加量で添加したのも好適に用いることができる。このような材質を用いることで、高温によってガスケットが著しく変形し、電解液 50 が漏出するのを防止できる。

30

【0055】

また、ガスケット 40 の環状溝の内側面には、さらに、シール剤を塗布してもよい。このようなシール剤としては、アスファルト、エポキシ樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチルゴム系接着剤等を用いることができる。また、シール剤は、環状溝 41 の内部に塗布した後、乾燥させて用いる。

【0056】

さらに、本実施形態の非水電解質二次電池 1 においては、正極缶 12 のかしめ先端部 12b を負極缶 22 の先端部 22a よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池 1 のサイズ、正極缶 12 の側面部 12d の曲率半径 R、非水電解質二次電池 1 と正極缶 12 とのサイズの関係の各々を上記のように規定したうえで、ガスケット 40 の圧縮率を適正化することが好ましい。具体的には、図 2 中に示す G1 ~ G3 の位置、即ち、以下に示す各箇所におけるガスケット 40 の圧縮率が 50 % 以上であることが好ましい。

40

G1 : 正極缶 12 の開口部 12a における正極缶 12 のかしめ先端部 12b と負極缶 22 との間の最短距離の位置。

G2 : 負極缶 22 の先端部 22a と正極缶 12 との間の最短距離の位置。

G3 : 負極缶 22 の先端部 22a と正極缶 12 の底部 12c との間の位置。

【0057】

本実施形態においては、上述のような、非水電解質二次電池 1、正極缶 12 及び負極缶

50

22の配置関係及び寸法関係の規定に加え、さらに、ガスケット40の圧縮率を適正化することで、非水電解質二次電池の封止性をより確実に向上でき、特に、高温環境下において使用又は保管した場合に、より顕著な封止性が得られる。

【0058】

なお、ガスケット40の圧縮率の上限は、特に限定されるものではないが、95%以下とすれば、高温環境下においてガスケット40が破断したりすることがなく、良好な封止性を維持することができる。

【0059】

(電解液)

本実施形態の非水電解質二次電池1は、電解液50として、少なくとも有機溶媒及び支持塩を含むものを用いる。そして、電解液50は、有機溶媒として、環状カーボネート溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)、環状カーボネート溶媒であるエチレンカーボネート(EC)、及び、鎖状エーテル溶媒であるジメトキシエタン(DME)を含有してなる混合溶媒を用いることが好ましい。

このような電解液は、通常、支持塩を、有機溶媒等の非水溶媒に溶解させたものからなり、電解液に求められる耐熱性や粘度等を勘案して、その特性が決定される。

【0060】

一般に、有機溶媒を用いた電解液を非水電解質二次電池に使用した場合、リチウム塩の溶解性が乏しいことから導電性の温度依存性が大きくなり、常温下における特性に較べて、低温下における特性が大きく低下するという問題がある。一方、低温特性を向上させるために、例えば、鎖状炭酸エステルである非対称構造のエチルメチルカーボネートや酢酸エステル類を電解液の有機溶媒に用いた場合には、逆に、高温下における非水電解質二次電池としての特性が低下するという問題がある。また、エチルメチルカーボネート等の有機溶媒を電解液に用いた場合でも、やはり、リチウム塩の溶解性が乏しく、低温特性を向上させるのには限界があった。

【0061】

これに対して、本実施形態では、電解液50に用いる有機溶媒を、環状カーボネート溶媒であるPC、EC、及び、鎖状エーテル溶媒であるDMEを含有してなる混合溶媒とすることにより、高温環境下も含めた幅広い温度範囲において十分な放電容量を維持可能な非水電解質二次電池1が実現できる。

具体的には、まず、環状カーボネート溶媒として、誘電率が高く、支持塩の溶解性が高いPC及びECを用いることにより、大きな放電容量を得ることが可能となる。また、PC及びECは、沸点が高いことから、高温環境下で使用又は保管した場合でも揮発し難い電解液が得られる。

また、環状カーボネート溶媒として、ECよりも融点が高いPCを、ECと混合して用いることにより、低温特性を向上させることが可能となる。

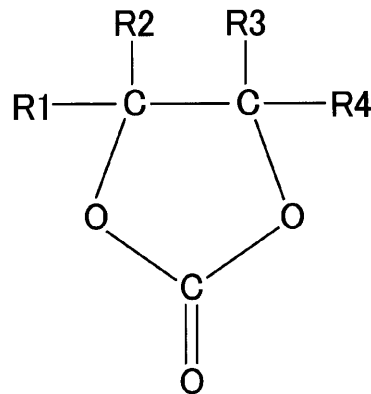
また、鎖状エーテル溶媒として、融点の低いDMEを用いることにより、低温特性が向上する。また、DMEは低粘度なので、電解液の電気伝導性が向上する。また、DMEは、Liイオンに溶媒和することにより、非水電解質二次電池として大きな放電容量が得られる。

【0062】

環状カーボネート溶媒は、下記(化学式1)で表される構造を有してなり、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、トリフロロエチレンカーボネート(TFPC)、クロロエチレンカーボネート(CLEC)、トリフロロエチレンカーボネート(TFEC)、ジフロロエチレンカーボネート(DFEC)、ビニレンカーボネート(VEC)等が挙げられる。本実施形態においては、特に、負極20上への電極上の皮膜形成の容易性や、低温特性向上の観点に加え、さらに、高温下における容量維持率を向上させる観点から、下記(化学式1)で表される構造の環状カーボネート溶媒として、PC及びECの2種類を用いる。

【0063】

【化 1】



・・・ (化学式 1)

10

【0064】

但し、上記 (化学式 1) 中において、R 1、R 2、R 3、R 4 は、水素、フッ素、塩素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フッ素化されたアルキル基の何れかを表す。また、上記 (化学式 1) 中における R 1、R 2、R 3、R 4 は、それぞれ同一であっても、異なっているても良い。

【0065】

20

本実施形態では、上述したように、環状カーボネート溶媒として、誘電率が高く、支持塩の溶解性が高い PC 及び EC を用いることにより、大きな放電容量を得ることが可能となる。また、PC 及び EC は沸点が高いことから、高温環境下で使用又は保管した場合でも揮発し難い電解液が得られる。さらに、環状カーボネート溶媒として、EC よりも融点が高い PC を、EC と混合して用いることにより、優れた低温特性が得られる。

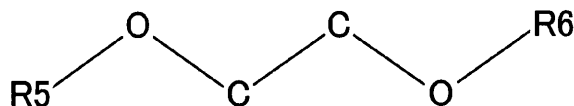
【0066】

鎖状エーテル溶媒は、下記 (化学式 2) で表される構造を有してなり、例えば、1, 2 - ジメトキシエタン (DME)、1, 2 - ジエトキシエタン (DEE) 等が挙げられる。本実施形態においては、特に、導電率向上の観点に加え、さらに、常温下における容量を確保しながら、特に、低温特性を向上させる観点から、下記 (化学式 2) で表される構造

30

【0067】

【化 2】



・・・ (化学式 2)

【0068】

40

但し、上記 (化学式 2) 中において、R 5、R 6 は、水素、フッ素、塩素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フッ素化されたアルキル基の何れかを表す。また、R 5、R 6 はそれぞれ同一であっても、異なっているても良い。

【0069】

本実施形態では、上述したように、鎖状エーテル溶媒として融点の低い DME を用いることで低温特性が向上する。また、DME は低粘度であることから、電解液の電気伝導性が向上する。さらに、DME は、Li イオンに溶媒和することから、非水電解質二次電池として大きな放電容量が得られる。

【0070】

電解液 50 において、有機溶媒中の各溶媒の配合比率は、特に限定されないが、例えば

50

、体積比で $\{PC:EC:DME\} = 0.5 \sim 1.5 : 0.5 \sim 1.5 : 1 \sim 3$ の範囲であることがより好ましく、 $0.8 \sim 1.2 : 0.8 \sim 1.2 : 1.5 \sim 2.5$ の範囲であることがさらに好ましく、概ね $\{PC:EC:DME\} = \{1:1:2\}$ であることが最も好ましい。

有機溶媒の配合比率が上記範囲であると、上述したような、高温下での容量維持率を損なうことなく、低温特性を改善できる効果がより顕著に得られる。

【0071】

詳細には、環状カーボネート溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)の配合比率が上記範囲の下限以上であれば、ECよりも融点が高いPCと、ECとを混合して用いることで低温特性を向上できる効果が顕著に得られる。

一方、PCは、ECに較べて誘電率が低いことから支持塩の濃度を高められないため、含有量が多過ぎると大きな放電容量が得られ難くなる可能性があることから、その配合比率を上記範囲の上限以下に制限することが好ましい。

【0072】

また、有機溶媒中において、環状カーボネート溶媒であるエチレンカーボネート(EC)の配合比率が上記範囲の下限以上であれば、電解液50の誘電率及び支持塩の溶解性が高められ、非水電解質二次電池としての大きな放電容量を得ることが可能となる。

一方、ECは、粘度が高いことから電気伝導性に乏しく、また、融点が高いことから含有量が多過ぎると低温特性が低下する可能性があるため、その配合比率を上記範囲の上限以下に制限することが好ましい。

【0073】

また、有機溶媒中において、鎖状エーテル溶媒であるジメトキシエタン(DME)の配合比率を上記範囲の下限以上とすれば、融点の低いDMEが所定量で有機溶媒中に含まれることにより、低温特性を向上できる効果が顕著に得られる。また、DMEは粘度が低いことから電気伝導性が向上するとともに、Liイオンに溶媒和することによって大きな放電容量を得ることが可能となる。

一方、DMEは誘電率が低いことから支持塩の濃度を高められないため、含有量が多過ぎると大きな放電容量が得られ難くなる可能性があることから、その配合比率を上記範囲の上限以下に制限することが好ましい。

【0074】

電解液50に用いられる支持塩としては、非水電解質二次電池において、電解液に支持塩として添加される公知のLi化合物を用いることができ、特に限定されない。例えば、支持塩としては、熱的安定性等を考慮し、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(Li(CF₃SO₂)₂N)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)等が挙げられる。これらの中でも、特に、Li(CF₃SO₂)₂N、又は、LiPF₆を支持塩として用いることが、電解液の耐熱性が高められ、高温時の容量の減少が抑制できる点から好ましい。

また、支持塩は、上記のうちの1種を単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0075】

電解液50中の支持塩の含有量は、支持塩の種類等を勘案するとともに、後述の正極活物質の種類を勘案して決定でき、例えば、 $0.1 \sim 3.5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $1 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。また、正極活物質にリチウムマンガニ酸化物を用いた場合には、概ね 1 mol/L 程度、チタン酸リチウムを用いた場合には、概ね 1.4 mol/L 程度とすることが好ましい。

なお、電解液50中の支持塩濃度が高過ぎても、あるいは低過ぎても、電導度の低下が起き、電池特性に悪影響を及ぼすおそれがあることから、上記範囲とすることが好ましい。

【0076】

本実施形態の非水電解質二次電池 1 は、正極缶 1 2 のかしめ先端部 1 2 b を負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池 1 のサイズ、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R、非水電解質二次電池 1 と正極缶 1 2 とのサイズの関係の各々を上記のように規定したうえで、上記組成の電解液 5 0 を用いることにより、高温環境下で長期使用又は保管した場合であっても高い放電容量を維持することができ、保存特性に優れたものとなる。

【0077】

なお、本実施形態の非水電解質二次電池 1 においては、上記組成とされた電解液 5 0 に代えて、例えば、PC、EC 及び DME を上記同様の配合比率で混合した有機溶媒を用いたうえで、支持塩として、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)又はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)の少なくとも何れかを合計で 0.8 ~ 1.2 (mol/L) で含有するものを採用しても良い。このような電解液を用いることで、高温下あるいは常温での容量維持率を損なうことなく、低温特性を改善できる効果がより顕著に得られる。また、支持塩としては、上記のうち、特に導電性に優れている LiFSI を単独で用い、電解液 5 0 中において 0.8 ~ 1.2 (mol/L) で含有される構成とすることが、放電初期の電圧降下を抑制することができ、また、低温環境下における放電特性も改善でき、幅広い温度範囲において十分な放電容量が得られる点から、より好ましい。

【0078】

(正極)

正極 1 0 としては、正極活物質の種類は特に限定されず、リチウム化合物を含み、従来からこの分野で公知の正極活物質を用い、さらに、結着剤としてポリアクリル酸を、導電助剤としてグラファイト等を混合したものをを用いることができる。特に、正極活物質として、リチウムマンガン酸化物(Li₄Mn₅O₁₂)、チタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)、MoO₃、LiFePO₄、Nb₂O₃ のうちの少なくとも何れかを含有してなることが好ましく、これらの中でも、リチウムマンガン酸化物、又は、チタン酸リチウムを含有してなることがより好ましい。また、上記のリチウムマンガン酸化物において、例えば、Li_{1+x}Co_yMn_{2-x-y}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.33、0 < y ≤ 0.2) で表されるような、リチウムマンガン酸化物に Co や Ni 等の遷移金属元素を添加したものを用いることができる。

【0079】

正極 1 0 に、上記の正極活物質を用いることで、特に、高温環境下での充放電サイクルにおける電解液 5 0 と正極 1 0 との反応が抑制され、容量の減少を防止でき、容量維持率が高められる。

また、本実施形態では、正極活物質として、上記の材料のうちの 1 種のみならず、複数含有していても構わない。

【0080】

また、上記材料からなる粒状の正極活物質を用いる場合、その粒子径(D50)は、特に限定されず、例えば、0.1 ~ 100 μm が好ましく、1 ~ 10 μm がより好ましい。

正極活物質の粒子径(D50)が、上記好ましい範囲の下限値未満であると、非水電解質二次電池が高温に曝された際に反応性が高まるために扱いにくくなり、また、上限値を超えると、放電レートが低下するおそれがある。

なお、本発明における「正極活物質の粒子径(D50)」とは、レーザー回折法を用いて測定される粒子径であってメジアン径を意味する。

【0081】

正極 1 0 中の正極活物質の含有量は、非水電解質二次電池 1 に要求される放電容量等を勘案して決定され、50 ~ 95 質量% が好ましい。正極活物質の含有量が、上記好ましい範囲の下限値以上であれば、十分な放電容量が得られやすく、好ましい上限値以下であれば、正極 1 0 を成形しやすい。

【0082】

10

20

30

40

50

正極 10 は、導電助剤（以下、正極 10 に用いられる導電助剤を「正極導電助剤」ということがある）を含有してもよい。

正極導電助剤としては、例えば、ファーンスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、グラファイト等の炭素質材料が挙げられる。

正極導電助剤は、上記のうちの 1 種を単独で用いてもよく、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、正極 10 中の正極導電助剤の含有量は、4 ~ 40 質量% が好ましく、10 ~ 25 質量% がより好ましい。正極導電助剤の含有量が、上記好ましい範囲の下限值以上であれば、十分な導電性が得られやすい。加えて、電極をペレット状に成型する場合に成型しやすくなる。一方、正極 10 中の正極導電助剤の含有量が、上記好ましい範囲の上限値以下であれば、正極 10 に十分な放電容量が得られやすい。

10

【0083】

正極 10 は、バインダ（以下、正極 10 に用いられるバインダを「正極バインダ」ということがある。）を含有してもよい。

正極バインダとしては、従来公知の物質を用いることができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられ、中でも、ポリアクリル酸が好ましく、架橋型のポリアクリル酸がより好ましい。

また、正極バインダは、上記のうちの 1 種を単独で用いてもよく、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

なお、正極バインダにポリアクリル酸を用いる場合には、ポリアクリル酸を、予め、pH 3 ~ 10 に調整しておくことが好ましい。この場合の pH の調整には、例えば、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物や水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物を用いることができる。

正極 10 中の正極バインダの含有量は、例えば、1 ~ 20 質量% とすることができる。

【0084】

正極 10 の大きさは、非水電解質二次電池 1 の大きさに応じて決定される。

また、正極 10 の厚さも、非水電解質二次電池 1 の大きさに応じて決定され、非水電解質二次電池 1 が、各種電子機器向けのバックアップ用のコイン型のものであれば、例えば、300 ~ 1000 μm 程度とされる。

30

【0085】

正極 10 は、従来公知の製造方法により製造できる。

例えば、正極 10 の製造方法としては、正極活物質と、必要に応じて正極導電助剤、及び / 又は、正極バインダとを混合して正極合剤とし、この正極合剤を任意の形状に加圧成形する方法が挙げられる。

上記の加圧成形時の圧力は、正極導電助剤の種類等を勘案して決定され、例えば 0.2 ~ 5 ton/cm^2 とすることができる。

【0086】

正極集電体 14 としては、従来公知のものを用いることができ、炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤等が挙げられる。

40

【0087】

（負極）

負極 20 としても、負極活物質の種類は特に限定されないが、例えば、炭素、Li-Al 等の合金系負極や、シリコン酸化物等、従来からこの分野で公知の負極活物質を用い、さらに、適当なバインダと、結着剤としてポリアクリル酸を、導電助剤としてグラファイト等を混合したものをを用いることができる。特に、負極活物質として、 SiO 、 SiO_2 、 Si 、 WO_2 、 WO_3 及び Li-Al 合金のうちの少なくとも何れかを含有してなることが好ましい。負極 20 に、負極活物質として上記材料を用いることで、充放電サイクルにおける電解液 50 と負極 20 との反応が抑制され、容量の減少を防止でき、サイクル特

50

性が向上する。

【0088】

また、負極20は、負極活物質が SiO 又は SiO_2 、即ち、 SiO_x ($0 < x < 2$) で表されるシリコン酸化物からなることがより好ましい。負極活物質に上記組成のシリコン酸化物を用いることで、非水電解質二次電池1を高電圧で使用することが可能になるとともに、サイクル特性が向上する。また、負極20は、負極活物質として、上記の SiO_x ($0 < x < 2$) に加え、上記の他の負極活物質のうちの何れかを含有していても良い。

【0089】

負極活物質として上記材料を用いる場合、その粒子径(D50)は、特に限定されず、例えば、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。負極活物質の粒子径(D50)が、上記好ましい範囲の下限値未満であると、非水電解質二次電池が高温に曝された際に反応性が高まるために扱いにくくなり、また、上限値を超えると、放電レートが低下するおそれがある。

10

【0090】

なお、本実施形態においては、負極20中の負極活物質が、リチウム(Li)と SiO_x ($0 < x < 2$) とを含み、これらのモル比(Li/SiO_x)が $3.9 \sim 4.9$ の範囲であることが好ましい。このように、負極活物質をリチウム(Li)と SiO_x とから構成し、これらのモル比を上記範囲とすることにより、充電異常等を防止できる効果が得られる。また、非水電解質二次電池1を高温環境下で長期間にわたって使用又は保管した場合においても、放電容量が低下することがなく、保存特性が向上する効果が得られる。

20

【0091】

上記のモル比(Li/SiO_x)が 3.9 未満だと、Liが少な過ぎることから、高温環境下で長期間にわたって使用又は保管した後にLi不足となり、放電容量が低下する。

一方、上記のモル比(Li/SiO_x)が 4.9 を超えると、Liが多過ぎることから、充電異常が発生する可能性がある。また、金属Liが SiO_x に取り込まれずに残存することから、抵抗が上昇して放電容量が低下する可能性がある。

【0092】

さらに、本実施形態においては、上記範囲とされたモル比(Li/SiO_x)を、上述した正極10に含まれる正極活物質の種類に応じて、さらに適正な範囲を選択して設定することがより好ましい。例えば、正極活物質にチタン酸リチウムを用いた場合には、負極活物質中における上記のモル比(Li/SiO_x)を $4.0 \sim 4.7$ の範囲とすることがより好ましい。また、正極活物質にリチウムマンガン酸化物を用いた場合には、上記同様、負極活物質中におけるモル比(Li/SiO_x)を $3.9 \sim 4.9$ の範囲とする。このように、負極活物質のモル比(Li/SiO_x)を、正極活物質の種類に応じた範囲で設定することにより、上述したような、初期抵抗の上昇を抑制して充電異常等を防止できる効果や、高温環境下で長期間にわたる使用又は保管の後も放電容量が低下することがなく、保存特性が向上する効果がより顕著に得られる。

30

【0093】

負極20中の負極活物質の含有量は、非水電解質二次電池1に要求される放電容量等を勘案して決定され、 50 質量%以上が好ましく、 $60 \sim 80$ 質量%がより好ましい。

40

負極20において、上記材料からなる負極活物質の含有量が、上記好ましい範囲の下限値以上であれば、十分な放電容量が得られやすく、また、上限値以下であれば、負極20を成形しやすい。

【0094】

負極20は、導電助剤(以下、負極20に用いられる導電助剤を「負極導電助剤」ということがある)を含有してもよい。負極導電助剤は、正極導電助剤と同様のものである。

負極20は、バインダ(以下、負極20に用いられるバインダを「負極バインダ」ということがある)を含有してもよい。

負極バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリル酸(PA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリイ

50

ミド (P I)、ポリイミドアミド (P A I) 等が挙げられ、中でも、ポリアクリル酸が好ましく、架橋型のポリアクリル酸がより好ましい。

また、負極バインダは、上記のうちの 1 種を単独で用いてもよく、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、負極バインダにポリアクリル酸を用いる場合には、ポリアクリル酸を、予め、 $pH\ 3 \sim 10$ に調整しておくことが好ましい。この場合の pH の調整には、例えば、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物や水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物を用いることができる。

負極 20 中の負極バインダの含有量は、例えば $1 \sim 20$ 質量 % とされる。

【0095】

なお、負極 20 の大きさ、厚さについては、正極 10 の大きさ、厚さと同様である。

10

また、図 1 に示す非水電解質二次電池 1 においては、負極 20 の表面、即ち、負極 20 と後述のセパレータ 30 との間に、リチウムフォイル 60 を設けた構成を採用している。

【0096】

負極 20 を製造する方法としては、例えば、負極活物質として上記材料を用い、必要に応じて負極導電助剤、及び / 又は、負極バインダとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を任意の形状に加圧成形する方法を採用することができる。

この場合の加圧成形時の圧力は、負極導電助剤の種類等を勘案して決定され、例えば $0.2 \sim 5\ t\ o\ n / c\ m^2$ とすることができる。

【0097】

また、負極集電体 24 は、正極集電体 14 と同様の材料を用いて構成することができる。

20

【0098】

(セパレータ)

セパレータ 30 は、正極 10 と負極 20 との間に介在され、大きなイオン透過度を有するとともに耐熱性に優れ、かつ、所定の機械的強度を有する絶縁膜が用いられる。

セパレータ 30 としては、従来から非水電解質二次電池のセパレータに用いられ、上記特性を満たす材質からなるものを何ら制限無く適用でき、例えば、アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、石英ガラス、鉛ガラス等のガラス、ポリフェニレンサルファイド (P P S)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリアミドイミド (P A I)、ポリアミド、ポリイミド (P I)、アラミド、セルロース、フッ素樹脂、セラミックス等の樹脂からなる不織布や繊維等が挙げられる。セパレータ 30 としては、上記の中でも、ガラス繊維からなる不織布を用いることがより好ましい。ガラス繊維は、機械強度に優れるとともに、大きなイオン透過度を有するため、内部抵抗を低減して放電容量の向上を図ることが可能となる。

30

セパレータ 30 の厚さは、非水電解質二次電池 1 の大きさや、セパレータ 30 の材質等を勘案して決定され、例えば $5 \sim 300\ \mu m$ 程度とすることができる。

【0099】

(負極と正極との容量バランス)

本実施形態の非水電解質二次電池 1 においては、負極 20 の容量と正極 10 の容量とから表される容量バランス { 負極容量 ($m A h$) / 正極容量 ($m A h$) } が、 $1.56 \sim 2.51$ の範囲であることがより好ましい。

40

負極 20 と正極 10 との容量バランスを上記範囲とすることで、負極側の容量に所定の余裕を確保しておくことができ、例えば、電池反応による負極活物質の分解が早く進んだ場合であっても、一定以上の負極容量を確保することが可能となる。従って、仮に、非水電解質二次電池 1 を過酷な高温多湿環境下において保管・長期使用した場合であっても、放電容量の低下が抑制され、保存特性が向上する効果が得られる。

【0100】

負極 20 と正極 10 との容量バランスが 1.56 未満だと、高温環境下で長期使用した際の劣化が大きくなり、容量維持が困難になる。一方、負極 20 と正極 10 との容量バランスが 2.51 を超えると、十分な放電容量が得られない。

50

【 0 1 0 1 】

本実施形態の非水電解質二次電池 1 においては、正極缶 1 2 のかしめ先端部 1 2 b を負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池 1 のサイズ、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R、非水電解質二次電池 1 と正極缶 1 2 とのサイズの関係の各々を上記のように規定したうえで、負極 2 0 と正極 1 0 との容量バランスを上記の適正範囲で構成することにより、高温環境下で長期使用又は保管した場合であっても高い放電容量を維持することができ、保存特性に優れたものとなる。

【 0 1 0 2 】

[非水電解質二次電池の用途]

本実施形態の非水電解質二次電池 1 は、上述したように高い封止性を備え、高温環境下で長期使用又は保管した場合であっても高い放電容量を維持することができ、幅広い温度範囲において十分な放電容量が得られ、保存特性に優れたものなので、例えば、電圧値 2 ~ 3 V のバックアップ用の電源に好適に用いられる。

【 0 1 0 3 】

[作用効果]

以上説明したように、本発明の実施形態である非水電解質二次電池 1 によれば、上述の如く、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a におけるかしめ先端部 1 2 b を負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池 1 のサイズ、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R、非水電解質二次電池 1 と正極缶 1 2 とのサイズの関係の各々を上記範囲とすることで、正極缶 1 2 によって負極缶 2 2 を確実に押さえ込むことができ、また、ガasket 4 0 を十分な圧縮率で圧縮することができることから、封止条件が適正範囲に規定される。

これにより、直径 d が 6 . 6 ~ 7 . 0 mm、高さ h 1 が 1 . 9 ~ 2 . 3 mm のサイズである非水電解質二次電池 1 を高温環境下で使用又は保管した場合でも、正極缶 1 2 又は負極缶 2 2 とガasket 4 0 との間に隙間が生じるのを抑制して電池の封止性を向上させることができることから、電解液の揮発や、大気中に含まれる水分が内部に侵入するのを効果的に防止することが可能となる。

従って、高温環境下においても電池特性が劣化せず、十分な放電容量を維持することが可能であり、放電容量が高く、且つ、優れた保存特性を備える非水電解質二次電池 1 を提供することが可能となる。

【 実施例 】

【 0 1 0 4 】

次に、実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお本発明は、本実施例によってその範囲が制限されるものではなく、本発明に係る非水電解質二次電池は、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【 0 1 0 5 】

[実施例 1 ~ 4]

実施例 1 においては、非水電解質二次電池として、図 1 に示すようなコイン型の非水電解質二次電池を作製した。なお、本実施例では、正極活物質としてチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、負極活物質として SiO を用いて、図 1 に示す断面図において、外径 (直径 d) が 6 . 8 mm、厚さ (高さ h 1) が 2 . 1 mm のコイン型 (6 2 1 サイズ) の非水電解質二次電池 (リチウム二次電池) を作製し、高温高湿環境下における封止性を評価した。

【 0 1 0 6 】

(電池の作製)

正極 1 0 として、まず、市販のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) に、導電助剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を、チタン酸リチウム : グラファイト : ポリアクリル酸 = 9 0 : 8 : 2 (質量比) の割合で混合して正極合剤とした。

次いで、得られた正極合剤 1 8 m g を、2 t o n / c m ² の加圧力で加圧成形し、直径 3 . 7 m m の円盤形ペレットに加圧成形した。

【0107】

次に、得られたペレット（正極10）を、ステンレス鋼（NAS64：平均板厚 $t = 0.20\text{ mm}$ ）製の正極缶12の内面に、炭素を含む導電性樹脂接着剤を用いて接着し、これらを一体化して正極ユニットを得た。その後、この正極ユニットを、大気中で $120 \cdot 11$ 時間の条件で減圧加熱乾燥した。

そして、そして、正極ユニットにおける正極缶12の開口部12aの内側面にシール剤を塗布した。

【0108】

次に、負極20として、まず、市販のSiOを粉砕したものを負極活物質として準備し、この負極活物質に、導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を、それぞれ54：44：2（質量比）の割合で混合して負極合剤とした。

次いで、得られた負極合剤6.4mgを、 2 ton/cm^2 加圧力で加圧成形し、直径3.8mmの円盤形ペレットに加圧成形した。

【0109】

次に、得られたペレット（負極20）を、ステンレス鋼（SUS304-BA： $t = 0.20\text{ mm}$ ）製の負極缶22の内面に、炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤を用いて接着し、これらを一体化して負極ユニットを得た。その後、この負極ユニットを、大気中で $160 \cdot 11$ 時間の条件で減圧加熱乾燥した。

そして、ペレット状の負極20上に、さらに、直径3.6mm、厚さ0.42mmに打ち抜いたリチウムフォイル60を圧着し、リチウム-負極積層電極とした。

【0110】

上述したように、本実施例においては、図1中に示す正極集電体14及び負極集電体24を設けず、正極缶12に正極集電体の機能を持たせるとともに、負極缶22に負極集電体の機能を持たせた構成として、非水電解質二次電池作製した。

【0111】

次に、ガラス繊維からなる不織布を乾燥させた後、直径4.9mmの円盤型に打ち抜いてセパレータ30とした。そして、このセパレータ30を負極20上に圧着されたりチウムフォイル60上に載置し、負極缶22の開口部に、ポリプロピレン製のガasket40を配置した。

【0112】

次に、以下の配合比率（体積％）に従って有機溶媒を調整し、この有機溶媒に支持塩を溶解させることで電解液を調整した。この際、有機溶媒として、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、及び、ジメトキシエタン（DME）を、体積比で $\{PC : EC : DME\} = \{1 : 1 : 2\}$ の割合で混合することで、混合溶媒を調整した。次いで、得られた混合溶媒に、支持塩として、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ を 1 mol/L の濃度で溶解させることで電解液50を得た。

そして、正極缶12及び負極缶22に、上記手順で調整した電解液50を、電池1個あたりの合計で $15\text{ }\mu\text{L}$ 充填した。

【0113】

次に、セパレータ30が正極10に当接するように、負極ユニットを正極ユニットにかしめた。この際、正極缶12の開口部12aにおけるかしめ先端部12bを、負極缶22の先端部22aよりも、負極缶22の内側方向に配置するとともに、正極缶12の側面部12dが、開口部12a側において曲面状となるようにかしめ加工を行った。この際、側面部12dの曲率半径 $R\text{ (mm)}$ が、下記表1に示す寸法となるよう加工を行った。また、正極缶12の高さ h_2 が、非水電解質二次電池1の高さ h_1 に対して、下記表1に示す比率 (h_2/h_1) となるよう加工を行った。なお、下記表1中に示すように、実施例1～4においては、正極缶12の側面部12dの曲率半径 $R\text{ (mm)}$ を、全て 1.0 mm とした。

【0114】

そして、正極缶12の開口部を嵌合することで正極缶12と負極缶22とを密封した後

10

20

30

40

50

、25 で7日間静置して、実施例1～4の非水電解質二次電池を作製した。

【0115】

(高温高湿保存試験：封止性の評価)

上記手順で得られた実施例1～4の非水電解質二次電池に対して、以下に説明するような高温高湿保存試験(HHTS)を行うことにより、高温高湿環境下での封止性(保存特性)を評価した。

具体的には、まず、得られた非水電解質二次電池を、25 の環境下、定電流5 μ A(放電電流)で電圧1.5Vになるまで放電し、次いで、25 の環境下、電圧2.3Vで48時間印加した。その後、25 の環境下、定電流5 μ A(放電電流)で電圧1.5Vになるまで放電した際の容量を測定し、この値を初期容量(mAh)として下記表1中に示した。また、得られた非水電解質二次電池の内部抵抗(Ω)について、LCRメーターを用いて、交流1kHzにおけるインピーダンスを測定することにより、正極と負極との間の内部抵抗を測定し、初期抵抗(Ω)として下記表1中に示した。

【0116】

次に、上記の非水電解質二次電池を、高湿恒温試験機を用いて、80・90%RHの高温高湿環境に曝しながら30日間放置した(HHTS)。

そして、上記条件の高温高湿環境に曝された非水電解質二次電池について、25 の環境下、定電流5 μ A(放電電流)で電圧1.0Vになるまで放電した際の容量を測定し、この値を試験後(30日保存後)容量(mAh)として下記表1中に示した。また、上記条件の高温高湿環境に曝された非水電解質二次電池の、正極と負極との間の内部抵抗を上記方法で測定し、この値を試験後(30日保存後)抵抗(Ω)として下記表1中に示した。

本実施例における高温高湿保存試験では、特に、初期容量に対する試験後容量の変化(減少状態)をもって保存特性、即ち、高温環境下における電池の封止性の指標とした。

【0117】

【表1】

	正極缶の寸法(mm)		h2/h1 (%)	内部抵抗(Ω)		放電容量(mAh)		容量 維持率
	側面部のR	高さh2		初期	30日保存後	初期	30日保存後	
実施例1	1.0	1.44	68.6	43.8	86.3	2.63	2.32	88.0%
実施例2	1.0	1.47	70.0	41.8	81.1	2.60	2.45	94.3%
実施例3	1.0	1.51	71.9	45.9	90.0	2.60	2.53	97.2%
実施例4	1.0	1.52	72.4	46.9	95.0	2.57	2.31	90.0%
比較例1	1.0	1.54	73.3	42.9	105.1	2.61	2.25	86.0%

【0118】

[比較例1]

比較例1においては、実施例1における電池の作製条件に対し、正極缶12の高さh2が、非水電解質二次電池1の高さh1に対して、表1に示す比率(h2/h1)となるようにかしめ加工を行った点を除き、上記の実施例1と同じ条件及び手順により、非水電解質二次電池を作製し、上記同様の条件で封止性を評価し、結果を表1に示した。

【0119】

[実施例5～7]

(電池の作製)

実施例5～7においては、上記の実施例4における電池の作製条件に対し、正極缶12

の側面部 1 2 d の曲率半径 R (mm) を下記表 2 中に示す寸法に変化させた点を除き、その他の条件や手順については実施例 1 等と同様として、図 1 に示すようなコイン型の非水電解質二次電池を作製した。

【0120】

(内部抵抗の評価)

上記手順で得られた実施例 5、6 の非水電解質二次電池に対して、以下に説明するような高温保存試験を行うことにより、高温環境下での内部抵抗の変化を評価した。

具体的には、まず、得られた非水電解質二次電池の正極と負極との間の内部抵抗 (Ω) を、上記同様の方法で測定し、初期抵抗 (Ω) として下記表 2 中に示した。

【0121】

次に、上記の非水電解質二次電池を、高湿恒温試験機を用いて、80・90%RH の高温高湿環境に曝しながら 30 日間放置した (HHTS)。

そして、上記条件の高温高湿環境に曝された非水電解質二次電池について、正極と負極との間の内部抵抗を上記方法で測定し、この値を試験後 (30 日保存後) 抵抗 (Ω) として下記表 2 中に示した。

本実施例における高湿恒温試験では、初期抵抗に対する試験後抵抗の変化 (抵抗増加状態) をもって、高温環境下における電池特性の指標とした。

【0122】

【表 2】

	正極缶の 側面部のR	内部抵抗 (Ω)		抵抗増加率
		初期	30日保存後	
実施例5	0.8	35.0	72.8	208%
実施例6	1	36.0	90.4	251%
実施例7	1.1	35.1	91.2	260%
比較例2	1.2	37.8	107.5	285%

【0123】

[比較例 2]

比較例 2 においては、上記の実施例 5～7 における電池の作製条件に対し、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R (mm) を表 2 中に示す寸法に変化させた点を除き、その他の条件や手順については、実施例 5～7 と同様として、図 1 に示すようなコイン型の非水電解質二次電池を作製した。

そして、得られた非水電解質二次電池に対して、上記実施例 5～7 と同様の条件で高温保存試験を行うことにより、高温環境下での内部抵抗の変化を評価した。

【0124】

[実施例 8～11、試験例 1]

実施例 8～11 及び試験例 1 においては、負極 20 に用いる負極活物質としてリチウム (Li) と SiO を含むものを用い、且つ、これらのモル比 (Li/SiO) を下記表 3 に示す比とした。

また、実施例 8～11 及び試験例 1 においては、図 1 に示す断面図において、外径が 6.8mm (直径 d)、厚さが 2.1mm (高さ h_1) のコイン型 (621 サイズ) とし、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R (mm)、及び、正極缶 1 2 の高さ h_2 と非水電解質二次電池 1 の高さ h_1 との比が本発明の請求項 1 で規定する範囲を満たすように各寸法を調整した。

【0125】

さらに、実施例 8 ～ 11 及び試験例 1 では、負極 20 の容量と正極 10 の容量との容量バランス { 負極容量 (mAh) / 正極容量 (mAh) } が 1.95 になるように各容量を設定し、その他の条件や手順については上記の実施例 1 と同様として、図 1 に示すようなコイン型の非水電解質二次電池を作製した。

【0126】

そして、上記手順で得られた実施例 8 ～ 11 及び試験例 1 の非水電解質二次電池に対して、以下に説明するような高温高湿保存試験 (HHTS) を行うことにより、高温高湿環境下での保存特性を評価した。

具体的には、まず、得られた非水電解質二次電池を、25 の環境下、30 kΩ の抵抗を電流制限用抵抗として用い、電圧 1.0 V になるまで放電し、次いで、25 の環境下、330 Ω の定抵抗を用いて、電圧 2.3 V で 72 時間印加した。

その後、25 の環境下、30 kΩ の抵抗を電流制限用抵抗として用い、電圧 1.0 V になるまで放電した際の容量を測定し、この値を初期容量 (mAh) として下記表 3 中に示した。

【0127】

次に、上記の非水電解質二次電池を、高湿恒温試験機を用いて、80 ・ 90 % RH の高温高湿環境に曝しながら 30 日間放置した (HHTS)。

そして、上記条件の高温高湿環境に曝された非水電解質二次電池について、25 の環境下、30 kΩ の抵抗を電流制限用抵抗として用い、電圧 1.0 V になるまで放電した際の容量を測定し、この値を試験後 (30 日保存後) 容量 (mAh) として下記表 3 中に示した。

本実施例における高温高湿保存試験では、特に、初期容量に対する試験後容量の変化 (減少状態) をもって高温環境下における電池の保存特性の指標とした。

【0128】

【表 3】

	モル比 (Li/SiO)	放電容量 (mAh)		容量維持率
		初期	30日保存後 (80°C・90%)	
試験例1	3.81	2.46	1.62	65.6%
実施例8	4.04	2.52	1.94	76.8%
実施例9	4.27	2.50	1.97	78.7%
実施例10	4.44	2.54	1.98	78.1%
実施例11	4.63	2.50	2.36	94.4%

【0129】

【実施例 12 ～ 15、試験例 2】

実施例 12 ～ 15 及び試験例 2 においては、負極 20 に用いる負極活物質としてリチウム (Li) と SiO を含むものを用い、且つ、これらのモル比 (Li / SiO) を下記表 4 に示す比とした。また、実施例 11 ～ 14 及び試験例 2 では、正極に用いられる正極活物質について、上記のチタン酸リチウム (Li₄Ti₅O₁₂) に代えてリチウムマンガ氧化物 (Li₄Mn₅O₁₂) を用いた。

【0130】

さらに、実施例 12 ～ 15 及び試験例 2 では、負極 20 の容量と正極 10 の容量との容量バランス { 負極容量 (mAh) / 正極容量 (mAh) } が 2.03 になるように各容量を設定し、その他の条件や手順については上記の実施例 7 等と同様として、図 1 に示すよ

うなコイン型の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 3 1 】

そして、上記手順で得られた実施例 1 2 ~ 1 5 及び試験例 2 の非水電解質二次電池に対して、以下に説明するような高温保存試験を行うことにより、高温環境下での容量維持率を評価した。

具体的には、まず、得られた非水電解質二次電池を、25 °C の環境下、47 k Ω の抵抗を電流制限用抵抗として用い、2.0 V になるまで定電流放電し、次いで、25 °C の環境下、330 Ω の定抵抗を用いて、電圧 3.1 V で 72 時間、印加した。

その後、25 °C の環境下、47 k Ω の抵抗を電流制限用抵抗として用いて 2.0 V になるまで放電した際の容量を測定し、この値を初期容量 (mAh) として下記表 4 中に示した。

10

【 0 1 3 2 】

次に、上記の非水電解質二次電池を、高温試験機を用いて、85 °C の高温環境に曝しながら 80 日間放置した。

そして、上記条件の高温環境に曝された非水電解質二次電池について、25 °C の環境下、47 k Ω の抵抗を電流制限用抵抗として用い、2.0 V になるまで定電流放電した際の容量を測定し、この値を試験後 (80 日後) 容量 (mAh) として下記表 4 中に示すとともに、容量維持率についても下記表 4 中に示した。

本実施例における高温保存試験では、初期容量に対する試験後容量の変化 (減少状態) をもって、高温環境下における容量維持率の指標とした。

20

【 0 1 3 3 】

【表 4】

	モル比 (Li/SiO)	放電容量 (mAh)		容量維持率
		初期	85°C・80日 保存後	
試験例2	3.52	3.39	2.55	75.3%
実施例12	3.96	3.48	2.67	76.9%
実施例13	4.19	3.47	2.66	76.8%
実施例14	4.36	3.43	2.67	78.0%
実施例15	4.79	3.30	2.62	81.8%

30

【 0 1 3 4 】

[評価結果]

表 1 に示すように、正極缶 1 2 の開口部 1 2 a におけるかしめ先端部 1 2 b を負極缶 2 2 の先端部 2 2 a よりも内側方向に配置し、さらに、非水電解質二次電池 1 のサイズ、正極缶 1 2 の側面部 1 2 d の曲率半径 R、非水電解質二次電池 1 と正極缶 1 2 とのサイズの関係の各々が、本発明 (請求項 1) で規定する範囲とされた実施例 1 ~ 4 の非水電解質二次電池は、30 日間にわたる高温高湿試験後の容量維持率が 88.0 ~ 97.2 % と、比較例 1 (86.0 %) に比べて高く、高温高湿環境下における容量維持率に優れていることがわかる。また、実施例 1 ~ 4 の非水電解質二次電池は、高温高湿試験後の内部抵抗 (Ω) が 81.1 ~ 95.0 Ω と、比較例 1 (105.1 Ω) に比べて小さく、電池特性に優れていることがわかる。また、図 3 の模式断面図に示すように、実施例 1 の非水電解質二次電池は、高温高湿試験後も内部に隙間等が生じることなく、良好な封止性を維持していた。

40

この結果より、実施例 1 ~ 4 の非水電解質二次電池は、内部の電解質が外部に向けて揮

50

発することがなく、且つ、大気中の水分が内部に侵入することがなく、良好な封止性及び電池特性を有していることが明らかである。

【0135】

また、表2に示すように、正極缶12の開口部12aにおけるかしめ先端部12bを負極缶22の先端部22aよりも内側方向に配置し、非水電解質二次電池1のサイズ、非水電解質二次電池1と正極缶12とのサイズの関係を上記実施例1と同様とし、正極缶12の側面部12dの曲率半径Rを、本発明(請求項1)で規定する範囲で変化させた実施例5~7の非水電解質二次電池においては、高温高湿試験後の内部抵抗(Ω)が72.8~91.2 Ω と、比較例2(107.5 Ω)に比べて小さく、良好な封止性及び電池特性を有していることが明らかである。また、図5の模式断面図に示すように、正極缶12の側面部12dの曲率半径Rが0.8mmとされた実施例5の非水電解質二次電池では、高温高湿試験後も内部に大きな隙間等が生じることなく、比較的良好な封止性を維持していた。また、正極缶12の側面部12dの曲率半径Rが1.0mmとされた実施例6の非水電解質二次電池や、正極缶12の側面部12dの曲率半径Rが1.1mmとされた実施例7の非水電解質二次電池についても、図5の模式断面図に示した実施例5の場合と同様に、高温高湿試験後も内部に隙間等が生じることなく、非常に良好な封止性を維持していた。

10

【0136】

一方、表1に示す比較例1は、30日間にわたる高温高湿試験後の容量維持率が86.0%であり、実施例1~4に比べて低くなっている。また、図4の模式断面図に示すように、比較例1の非水電解質二次電池は、高温高湿試験後、正極缶とガスケットとの間に隙間が生じており、封止性が低下していることがわかる。

20

この結果より、比較例1は、本発明(請求項1)で規定する条件のうち、正極缶12の高さh2の非水電解質二次電池1の高さh1に対する比率($h2/h1$)が規定範囲外となっていることから、正極缶とガスケットとの間(あるいは、負極缶とガスケットとの間)に隙間等が生じ、電解液が外部に揮発するか、又は、大気中の水分が内部に侵入して、放電容量が低下したことが明らかである。

【0137】

また、表2に示す比較例2においては、高温高湿試験後の内部抵抗(Ω)が107.5 Ω と、実施例5~7に比べて増大している。比較例2の非水電解質二次電池は、図5の模式断面図に示すように、実施例1や実施例5等の場合と同様、高温高湿試験後、特に内部における隙間等は生じていなかったが、比較例2では、正極缶の側面部の曲率半径R(mm)が、本発明(請求項1)で規定する範囲を超えていることから、正極缶の高さh2に変動が生じやすくなり、内部抵抗の増加につながったものと考えられる。

30

【0138】

また、表3及び表4に示すように、正極缶12と負極缶22との間の封止条件を本発明(請求項1)で規定する範囲としたうえで、さらに、負極20に用いる負極活物質としてリチウム(Li)とSiOとを含むものを用い、これらのモル比(Li/SiO)を適正範囲(3.9~4.9)に制限した実施例8~15においては、高温高湿保存試験後の容量維持率が76.8~94.4%、高温保存試験後の容量維持率が76.8~81.8%と、それぞれ、Li量が少なめの試験例1又は試験例2に比べて高くなっており、高温高湿環境下及び高温環境下における容量維持率に優れていることがわかる。

40

【0139】

ここで、表3に示すように、例えば、正極10における正極活物質としてチタン酸リチウムを用いた場合には、負極活物質中におけるLiとSiO_xのモル比(Li/SiO_x)を4.0~4.7の範囲とすることで、高温高湿環境下においても優れた容量維持率が得られることがわかる。

また、表4に示すように、正極10における正極活物質としてリチウムマンガン酸化物を用いた場合には、負極活物質中におけるLiとSiO_xのモル比(Li/SiO_x)が、上記のような3.9~4.9の範囲であれば、高温環境下においても優れた容量維持率が得られることがわかる。

50

【 0 1 4 0 】

以上説明した実施例の結果より、本発明で規定する条件で、直径 d が $6.6 \sim 7.0$ mm、高さ h_1 が $1.9 \sim 2.3$ mm の範囲である非水電解質二次電池を構成することにより、電池の封止性を向上させることができ、高温環境下において、電解液の揮発や、大気中に含まれる水分の内部への侵入が生じるのを効果的に防止することが可能となることから、電池特性が劣化せず、放電容量が高く、且つ、優れた保存特性が得られることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 1 】

本発明の非水電解質二次電池によれば、上記構成を採用することで、高温環境下で使用又は保管した場合であっても電池特性が劣化せず、放電容量が高く、且つ、優れた保存特性が得られることから、本発明を、例えば、各種の電子機器等の分野において用いられる非水電解質二次電池に適用することで、各種機器類の性能向上にも貢献できるものである。

10

【符号の説明】

【 0 1 4 2 】

- 1 ... 非水電解質二次電池、
- 2 ... 収納容器、
- 1 0 ... 正極、
- 1 2 ... 正極缶、
- 1 2 a ... 開口部、
- 1 2 b ... かしめ先端部、
- 1 2 c ... 底部、
- 1 2 d ... 側面部、
- 1 4 ... 正極集電体、
- 2 0 ... 負極、
- 2 2 ... 負極缶、
- 2 2 a ... 先端部、
- 2 2 b ... 側面部、
- 2 4 ... 負極集電体、
- 3 0 ... セパレータ、
- 4 0 ... ガスケット、
- 4 1 ... 環状溝、
- 5 0 ... 電解液、
- 6 0 ... リチウムフォイル、
- d ... 直径（非水電解質二次電池）、
- h_1 ... 高さ（非水電解質二次電池）、
- h_2 ... 高さ（正極缶）、
- R ... 曲率半径

20

30

40

【 図 1 】

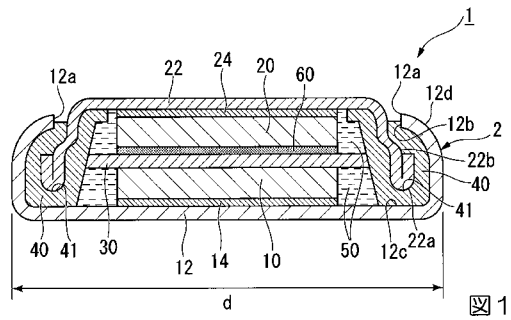


図 1

【 図 3 】

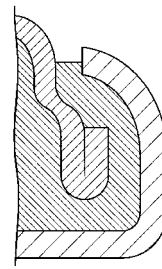


図 3

【 図 2 】

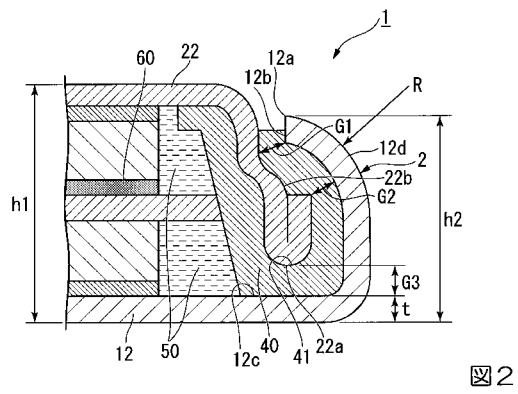


図 2

【 図 4 】

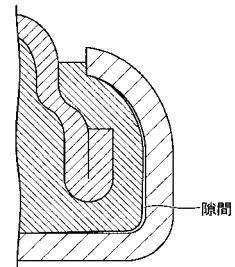


図 4

【 図 5 】

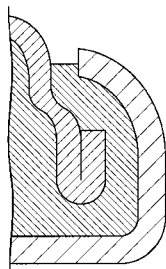


図 5

【 図 6 】

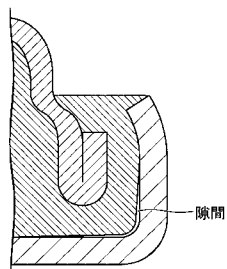


図 6

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M	10/0569	
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M	2/16	F

Fターム(参考)	5H021	CC01	EE28								
	5H029	AJ04	AJ14	AJ15	AK01	AK02	AK03	AL02	AL11	AL12	AM03
		AM04	AM05	AM07	BJ03	CJ03	CJ06	DJ02	DJ03	DJ04	EJ06
		EJ12	HJ02	HJ03	HJ04	HJ07	HJ19				
	5H050	AA09	AA10	AA19	AA20	BA16	BA17	CA01	CA02	CA07	CA08
		CA09	CB02	CB11	CB12	DA19	GA03	GA08	HA02	HA03	HA04
		HA07	HA19								