

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6124399号
(P6124399)

(45) 発行日 平成29年5月10日(2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日(2017.4.14)

| | |
|--------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| HO 1 M 2/02 (2006.01) | HO 1 M 2/02 J |
| HO 1 M 2/04 (2006.01) | HO 1 M 2/04 J |
| HO 1 M 10/058 (2010.01) | HO 1 M 10/058 |
| HO 1 M 10/0566 (2010.01) | HO 1 M 10/0566 |
| HO 1 M 10/052 (2010.01) | HO 1 M 10/052 |

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-35779 (P2013-35779) | (73) 特許権者 | 000002325 |
| (22) 出願日 | 平成25年2月26日(2013.2.26) | | セイコーインスツル株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2014-165054 (P2014-165054A) | | 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 |
| (43) 公開日 | 平成26年9月8日(2014.9.8) | (74) 代理人 | 100142837 |
| 審査請求日 | 平成27年12月8日(2015.12.8) | | 弁理士 内野 則彰 |
| | | (74) 代理人 | 100123685 |
| | | | 弁理士 木村 信行 |
| | | (74) 代理人 | 100166305 |
| | | | 弁理士 谷川 徹 |
| | | (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 |

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】

正極ケースと、

前記正極ケースと固定され、前記正極ケースとの間に收容空間を形成する負極ケースと

、
前記收容空間における前記正極ケースに設けられ、正極活物質としてリチウム化合物を含む正極部と、

前記收容空間における前記負極ケースに設けられ、負極活物質として SiO_x ($0 < x < 2$) を含む負極部と、

前記收容空間に收容された非水電解質と、を備え、

前記負極ケースは、

ステンレス鋼からなるベース層と、

前記ベース層に対して前記收容空間と反対側に配置され、前記ベース層よりも熱伝導率が高く、厚みが $2.6 \mu m$ 以上のニッケル層と、

を含む厚みが $130 \mu m$ 以上のクラッド材からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記收容空間の外部における前記負極ケースに熱処理により接合された端子を備え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】

前記端子は、前記負極ケースとの剥離強度が2 kgf以上になるように、前記負極ケースと溶接されていることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記クラッド材の厚みに占める前記ニッケル層の厚みの比率は、2%以上であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記クラッド材の厚みが200 μm以下であって、前記ニッケル層の厚みが16 μm以上であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【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。例えば、コイン型（ボタン型）などの小型の非水電解質二次電池は、携帯型のデバイスなどに広く利用されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

特許文献1の非水電解質二次電池は、正極ケースおよび負極ケース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である。正極ケースと負極ケースのそれぞれは、正極あるいは負極と電氣的に接続されている。正極ケースと負極ケースの一方または双方には、外部との電氣的な接続を容易にするための端子などが溶接されることがある。

20

【0004】

ところで、非水電解質二次電池の特性は、電極活物質の種類、電解質の種類や濃度などに依存する。例えば、負極活物質として SiO_x ($0 < x < 2$)を用いると、十分な放電容量を取り出すことができる。また、例えば、電解質として非水溶媒に支持塩を溶解した電解液を用いる場合に、支持塩の濃度を高くすることで内部抵抗が低くなり、特性の改善が見込まれる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-162828号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、 SiO_x 含有の負極活物質、および支持塩の濃度が高い電解質を用いた非水電解質二次電池は、特性の改善が見込まれる。しかしながら、このような非水電解質二次電池は、負極ケースに溶接などの熱処理を行うと、電池の破裂、漏液などの不具合が発生することがある。そのため、不具合の発生を抑制する観点では、支持塩の濃度を特性改善の観点で好ましい値よりも低くせざるを得ない場合がある。本発明は、上記の事情に鑑み成されたものであって、優れた特性の非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第1の態様の非水電解質二次電池は、正極ケースと、前記正極ケースと固定され、前記正極ケースとの間に収容空間を形成する負極ケースと、前記収容空間における前記正極ケースに設けられ、正極活物質としてリチウム化合物を含む正極部と、前記収容空間における前記負極ケースに設けられ、負極活物質として SiO_x ($0 < x < 2$)を含む

50

負極部と、前記収容空間に収容された非水電解質と、を備え、前記負極ケースは、ステンレス鋼からなるベース層と、前記ベース層に対して前記収容空間と反対側に配置され、前記ベース層よりも熱伝導率が高く、厚みが2.6 μm以上のニッケル層と、を含む厚みが130 μm以上のクラッド材からなる。

【0008】

この非水電解質二次電池は、ベース層よりも熱伝導率が高く厚みが2.6 μm以上のニッケル層が、ベース層に対して収容空間と反対側に配置されているので、ベース層を介した収容空間へ熱の伝わりが抑制される。そのため、収容空間に収容された物体の熱膨張、この物体からのガスの発生などが抑制され、電池の破裂などの不具合の発生を抑制できる。結果として、熱による不具合の発生を抑制しつつ、非電解質における支持塩の濃度を高めることができるので、優れた特性の非水電解質二次電池を実現できる。

10

また、この非水電解質二次電池は、負極ケースの強度を確保しやすい。

【0009】

第1の態様の非水電解質二次電池は、前記収容空間の外部における前記負極ケースに熱処理により接合された端子を備えていてもよい。この非水電解質二次電池は、端子を介して充放電することができるので、使い勝手がよい。

【0010】

第1の態様の非水電解質二次電池において、前記端子は、前記負極ケースとの剥離強度が2 kgf以上になるように、前記負極ケースと溶接されていてもよい。この非水電解質二次電池は、負極ケースからの端子の脱離が抑制される。

20

【0012】

第1の態様の非水電解質二次電池において、前記クラッド材の厚みに占める前記ニッケル層の厚みの比率は、2%以上であってもよい。この非水電解質二次電池は、ベース層を介した収容空間への熱の伝わりを格段に抑制できる。

【0013】

第1の態様の非水電解質二次電池において、前記クラッド材の厚みが200 μm以下であって、前記ニッケル層の厚みが16 μm以上であってもよい。この非水電解質二次電池は、ベース層を介した収容空間への熱の伝わりを格段に抑制できる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、優れた特性の非水電解質二次電池を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態の非水電解質二次電池を示す平面図である。

【図2】本実施形態の非水電解質二次電池を示す断面図である。

【図3】負極ケースと端子を拡大して示す断面図である。

【図4】実施例と比較例の不具合の発生率の違いを示すグラフである。

【図5】ニッケル層の厚みの違いによる不具合の発生率の違いを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

次に、実施形態について説明する。図1は、本実施形態の非水電解質二次電池1を示す平面図、図2は非水電解質二次電池1を示す断面図である。

40

【0017】

図1に示す非水電解質二次電池1（以下、電池1と略記する）は、いわゆるコイン型のリチウムイオン二次電池である。この電池1は、図2に示すように、電池ケース2と、電池ケース2に収容された電池要素3と、電池ケース2に接合された端子4および端子5とを備える。電池1は、端子4および端子5を介して、電池要素3を充電したり放電したりすることができる。

【0018】

電池ケース2は、概ね円盤状であり、円形状の一对の面と円筒状の側面とを有する。こ

50

ここでは、説明の便宜上、円形状の一对の面の一方を底面 2 a、他方を頂面 2 b という。電池ケース 2 は、底面 2 a を含む正極ケース 6 と、頂面 2 b を含む負極ケース 7 と、ガスケット 8 とを含む。

【 0 0 1 9 】

正極ケース 6 と負極ケース 7 は、それぞれ有底円筒状であり、正極ケース 6 の最大内径が負極ケース 7 の最大外径よりも大きい。負極ケース 7 は、頂面 2 b と反対側（開口側）を正極ケース 6 に向けて、正極ケース 6 に挿入されている。正極ケース 6 は、その開口の周縁部が内側に向かってかしめられており、負極ケース 7 が正極ケース 6 の開口から抜けないようになっている。負極ケース 7 は、正極ケース 6 の開口を塞ぐ蓋状の部材であり、負極ケース 7 と正極ケース 6 との間に収容空間 1 0 が形成される。

10

【 0 0 2 0 】

正極ケース 6 は、底面 2 a を含む底部 6 a と、内周面 6 b（側面）を含む側壁部 6 c とを有する。正極ケース 6 は、その少なくとも底部 6 a が導電性である。正極ケース 6 は、ステンレス鋼などの金属材料からなり、底部 6 a と側壁部 6 c とが一体的に形成されている。

【 0 0 2 1 】

負極ケース 7 は、頂面 2 b を含む蓋部 7 a と、外周面 7 b（側面）を含む側壁部 7 c とを有する。負極ケース 7 は、その少なくとも蓋部 7 a が導電性である。負極ケース 7 は、その厚み方向に複数の金属層が積層された構造であり、複数の金属層の熱伝導率が互いに異なっている。負極ケース 7 の構造については、後に図 3 などを参照しつつ、より詳しく説明する。

20

【 0 0 2 2 】

ガスケット 8 は、正極ケース 6 の内周面 6 b と負極ケース 7 の外周面 7 b との間に設けられている。ガスケット 8 は、いわゆるシール部材であり、正極ケース 6 と負極ケース 7 とを互いに固定するとともに、収容空間 1 0 を気密に封止する。ガスケット 8 は、絶縁材料からなり、正極ケース 6 と負極ケース 7 とが短絡しないように設けられている。

【 0 0 2 3 】

ガスケット 8 の材質としては、例えば、ポリプロピレン（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（PA）、液晶ポリマー（LCP）、テトラフルオロエチレン - パーフ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、フッ素樹脂等が挙げられる。ガスケット 8 の材質は、リフロー処理などの熱処理が施される場合には、熱処理のプロセス温度（熱処理における耐熱性）を勘案して選択される。

30

【 0 0 2 4 】

電池要素 3 は、負極ケース 7 と正極ケース 6 との間の収容空間 1 0 に収容（密封）されている。電池要素 3 は、正極部 1 1、負極部 1 2、セパレータ 1 3、及び非水電解質 1 4 を含む。電池要素 3 は、正極部 1 1 と負極部 1 2 の一方から他方へリチウムイオンが移動することにより、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。

40

【 0 0 2 5 】

正極部 1 1 は、収容空間 1 0（電池ケース 2 の内側）における正極ケース 6 に設けられており、正極ケース 6 に接触している。図 1 および図 2 に示した端子 4（正極側端子）は、正極ケース 6 の底面 2 a に接合されており、正極ケース 6 の底部 6 a を介して正極部 1 1 と導通している。

【 0 0 2 6 】

正極部 1 1 は、正極活物質としてリチウム化合物を含む。このリチウム化合物は、例え

50

ばチタン酸リチウムやマンガン酸リチウムなどのように、リチウムと遷移金属とを含む複酸化物である。本実施形態における正極部 11 は、チタン酸リチウムを含むペレット（正極ペレット）であり、正極ケース 6 の底部 6 a に圧着されている。

【0027】

正極ペレット（正極部 11）は、例えば、正極合剤を任意の形状に加圧成形することで製造される。正極合剤は、例えば粒状の正極活物質を含み、導電助剤と正極バインダの一方または双方を含んでいてもよい。加圧成形時の圧力は、例えば、導電助剤の種類等を勘案して決定され、 $0.2 \sim 5 \text{ ton/cm}^2$ であってもよい。

【0028】

正極ペレット（正極合剤）に占める正極活物質の比率（含有量）は、電池 1 に要求される放電容量等を勘案して決定され、 $50 \sim 95$ 質量%でもよく、 $70 \sim 88$ 質量%でもよい。この下限値以上にすると放電容量を確保しやすくなり、この上限値以下にすると、正極部 11 を成形しやすい。

10

【0029】

導電助剤は、ファーネスブラック、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材料の 1 種または 2 種以上を含んでいてもよい。正極ペレット（正極合剤）に占める導電助剤の含有量は、 $4 \sim 40$ 質量%でもよいし、 $10 \sim 20$ 質量%でもよい。この下限値以上であれば正極部 11 の導電性を確保しやすく、また正極部 11 をペレット状に成形しやすい。この上限値以下であれば、正極部 11 の放電容量を確保しやすい。

【0030】

20

正極バインダは、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）等のポリマー、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）のうち 1 種または 2 種以上を含んでいてもよい。

【0031】

例えば、正極バインダは、ポリアクリル酸を含んでいてもよいし、特に架橋型のポリアクリル酸を含んでいてもよい。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 $\text{pH} 3 \sim 10$ に調整しておいてもよい。 pH の調整には、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てもよい。正極ペレット（正極合剤）に占める正極バインダの含有量は、 $1 \sim 20$ 質量%であってもよい。

30

【0032】

なお、正極部 11 は、炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤、アルミニウム、銅などの導電材料からなる集電材上に、正極合剤からなる層が形成された構成でもよい。この集電材は、正極ケース 6 と別の部材でもよいし、正極ケース 6 の少なくとも一部であってもよい。例えば、正極部 11 は、正極ケース 6 の表層を集電材として、この上に正極合剤からなる層を作り込んだ構成でもよい。

【0033】

負極部 12 は、収容空間 10 における負極ケース 7 に設けられており、負極ケース 7 に接触している。図 1 および図 2 に示した端子 5（負極側端子）は、負極ケース 7 の頂面 2 b に接合されており、負極ケース 7 の蓋部 7 a を介して負極部 12 と導通している。

40

【0034】

負極部 12 は、 SiO_x ($0 < x < 2$) 含有の負極活物質を含む。本実施形態における負極部 12 は、 SiO_x を含有するペレット（負極ペレット）であり、負極ケース 7 の蓋部 7 a に圧着されている。

【0035】

負極ペレットは、例えば、負極合剤を任意の形状に加圧成形することで製造される。負極合剤は、例えば粒状の負極活物質を含み、導電助剤と負極バインダの一方または双方を含んでいてもよい。負極ペレット（負極合剤）に占める負極活物質の割合（含有量）は、例えば、 $40 \sim 85$ 質量%であってもよい。負極ペレットにおける負極活物質の含有量は、例えば負極活物質の導電性などに応じて決定されるが、導電性の低い負極活物質である

50

場合には、表面を炭素で被覆することなどで実質的な導電性を高めたものを用いることで含有量を高めることもできる。

【0036】

導電助剤は、ファーネスブラック、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材料の1種または2種以上を含んでいてもよい。

【0037】

負極バインダは、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)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)のうち1種または2種以上を含んでいてもよい。

【0038】

例えば、バインダは、ポリアクリル酸を含んでいてもよいし、特に、架橋型のポリアクリル酸を含んでいてもよい。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pH3~10に調整しておいてもよい。pHの調整には、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てもよい。

【0039】

セパレータ13は、正極部11と負極部12との間に設けられており、リチウムイオンを通す特性を有する。セパレータ13は、ガラス製不織布と樹脂製不織布の一方または双方を含んでいてもよい。ガラス製不織布は、機械強度に優れると共に、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れる。セパレータ13の厚みは、電池1の大きさやセパレータ13の材質等を勘案して決定され、例えば、5~300μmとされる。

【0040】

セパレータ13に用いられるガラス製不織布の材料は、ホウ珪酸ガラス、アルカリガラス、石英ガラス、鉛ガラスの1種または2種以上を含んでいてもよい。セパレータ13に用いられる樹脂製不織布の材料は、ポリプロピレン(PP)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリイミド(PI)の1種または2種以上を含んでいてもよい。

【0041】

本実施形態における非水電解質14は、支持塩を非水溶媒に溶解させた電解液である。正極部11の少なくとも一部と、負極部12の少なくとも一部と、セパレータ13の少なくとも一部は、非水電解質14に浸漬されている。電池1において電荷の移動を担うリチウムイオンは、非水電解質14を介して正極部11と負極部12との間を移動する。

【0042】

非水電解質14に用いられる非水溶媒は、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等のカーボネート、γ-ブチロラクトン(GBL)、スルホラン(SL)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、1,2-エトキシメトキシエタン(EME)、テトラヒドロフラン(THF)、1,3-ジオキソラン(DOL)のうち1種または2種以上を含んでいてもよい。

【0043】

非水電解質14に用いられる支持塩は、有機酸リチウム塩と無機酸リチウム塩の一方または双方を含んでいてもよい。この有機酸リチウム塩は、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ の1種または2種以上を含んでいてもよい。無機酸リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr の1種または2種以上を含んでいてもよい。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiBF_4 の少なくとも1つを用いた非水電解質14は、リチウムイオン導電性に優れる。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた非水電解質14は、耐

10

20

30

40

50

熱性に優れ、水分との反応性が低いので保存特性がよい。

【0044】

非水電解質14中の支持塩の含有量(濃度)は、例えば、支持塩の種類、非水電解質14に求められる導電性などを勘案して決定される。リチウム塩を支持塩に用いる場合の、非水電解質14における支持塩の濃度は、例えば、0.5~3.5mol/Lであってもよく、0.5~3.0mol/Lであってもよいし、1~2.5mol/Lであってもよい。

【0045】

次に、図1および図2に示した電池ケース2、端子4、及び端子5について説明する。図1に示すように、端子4および端子5のそれぞれは、平面視した場合に、電池ケース2の輪郭の外側へ突出している。ここでは、端子4および端子5のそれぞれについて、平面視した電池ケース2の輪郭の外側に配置される端を先端、先端の反対側の端を基端という。本実施形態において、平面視とは電池ケース2を厚み方向(各図中のZ軸方向)から見ることに相当する。

10

【0046】

図1において、端子4と端子5は、概ね帯状に伸びる板状の部材であり、互いにほぼ平行である。端子4と端子5は、電池ケース2の輪郭から同じ向きに突出している。端子4と端子5は、それぞれ、基端から先端に向かって幅が狭くなっており、平面視した場合に先端が互いに重ならない形状である。端子4と端子5のそれぞれは、例えば、ステンレス鋼などの導電材料からなり、その厚みが100 μ m~150 μ m程度である。端子4、端子5の形状、寸法については適宜変更できる。

20

【0047】

負極側の端子5は、負極ケース7と溶接により接合されている。ここでは、端子5は、レーザー溶接によるスポット溶接で、負極ケース7の頂面2bと溶接されている。溶接点15は、端子5の基端から先端に向かう方向(長手方向、図中X軸方向)に複数並んでいる。複数の溶接点15は、それぞれ、端子5の長手方向に対する短手方向のほぼ中央に配置されている。なお、正極側の端子4についても同様に、正極ケース6の底面2aにレーザー溶接により、スポット溶接されている。

【0048】

端子5は、例えば負極ケース7との剥離強度が2~4kgfになるように、負極ケース7と溶接されている。ここでは、負極ケース7との剥離強度が3kgf程度である。負極ケース7との剥離強度を2kgf以上にすることで、負極ケース7からの端子5の脱離を抑制でき、4kgf以下にすることで、溶接による負極ケース7への入熱を減らすことができる。

30

【0049】

一般的に、電解質の導電性は、支持塩の種類などで定まる支持塩の濃度で極大となることから、電解質の低抵抗化という観点で支持塩の濃度には最適値がある。しかしながら、不具合の発生を抑制する観点では、支持塩の濃度を、特性改善の観点で好ましい値(最適値)よりも低くせざるを得ない場合がありえる。

【0050】

本実施形態における電池1は、次に図3を参照して説明するような負極ケース7の構造により、熱処理での熱が收容空間10へ伝わりにくくなる。そのため、熱による不具合の発生が抑制され、例えば支持塩の濃度を特性改善の観点での最適値に近づくように高く設定できるので、優れた特性の非水電解質二次電池を実現できる。

40

【0051】

図3は、負極ケース7と端子5を拡大して示す断面図である。負極ケース7は、ベース層20と、ベース層20に対して收容空間10(負極部12)と反対側に配置されたニッケル層21とを含む。

【0052】

ベース層20は、導電材料からなり、例えば端子5と同じ材質(ステンレス鋼)からな

50

る。以下の説明において、ベース層 20 をステンレス層ということがある。本実施形態におけるベース層 20 は、負極ケース 7 に含まれる複数の金属層のうちで最も厚みがある。ベース層 20 の厚みは、例えば負極ケース 7 のサイズ、強度などを勘案して決定され、負極ケース 7 の板厚に対して 70 ~ 98 % の範囲内に設定されていてもよい。

【0053】

ニッケル層 21 は、ベース層 20 (ステンレス層) よりも熱伝導率が高いニッケルからなり、その厚みが 2.6 μm 以上である。本実施形態におけるニッケル層 21 は、負極ケース 7 に含まれる複数の金属層のうち、負極ケース 7 と端子 5 との境界に最も近い金属層である。ニッケル層 21 は、厚み方向の片面がベース層 20 に隣接しており、もう片面が端子 5 に隣接している。すなわち、ニッケル層 21 は、端子 5 と溶接される面を含む。

10

【0054】

なお、負極ケース 7 の厚みに対するニッケル層 21 の厚みの比率は、2% 以上であってもよい。例えば、負極ケース 7 の厚みが 130 μm であってニッケル層 21 の厚みの比率が 2% であれば、ニッケル層 21 の厚みが 2.6 μm となる。この条件から負極ケース 7 の厚みとニッケル層 21 の厚みの比率の一方または双方が増した場合に、ニッケル層 21 の厚みは 2.6 μm よりも大きくなる。

【0055】

なお、負極ケース 7 の厚みに対するニッケル層 21 の厚みの比率は、8% 以上であってもよい。例えば、負極ケース 7 の厚みが 200 μm であってニッケル層 21 の厚みが 16 μm である場合に、ニッケル層 21 の厚みの比率は 8% である。この条件から負極ケース 7 の厚みを減らしたりニッケル層 21 の厚みを増したりすると、ニッケル層 21 の厚みの比率は 8% よりも大きくなる。

20

【0056】

本実施形態における負極ケース 7 は、ベース層 20 に対して収容空間 10 と同じ側に配置された銅層 22 を含む。すなわち、負極ケース 7 は、ベース層 20 とニッケル層 21 と銅層 22 とからなる 3 層構造である。

【0057】

銅層 22 は、厚み方向の片面がベース層 20 に隣接しており、もう片面が負極部 12 に隣接している。本実施形態において、銅層 22 は、負極ケース 7 に含まれる複数の金属層のうち最も導電率が高い。銅層 22 は、例えば、負極ケース 7 を厚み方向において低抵抗化すること、負極部 12 の集電体の少なくとも一部として機能させることなどができる。なお、銅層 22 は、省略されることがある。

30

【0058】

本実施形態における負極ケース 7 は、クラッド材を曲げ加工することなどにより、形成されている。クラッド材は、異なる金属を張り合わせた複合材料である。クラッド材は、例えば、表面活性化処理された複数の金属層 (金属板あるいは金属箔) を重ね合わせて、互いに圧接することなどで製造される。クラッド材は、異種の金属層の間に互いの金属原子が拡散した合金層を含む場合がある。そのため、クラッド材における金属層の厚みは、圧接前の複数の金属層の総厚に占める金属層の厚みの比率を、圧接後のクラッド材の総厚に乘算した値であるものとする。

40

【0059】

例えば、本実施形態における負極ケース 7 の母材になるクラッド材は、ステンレス材 (ベース層 20) に対して、その片面に銅材 (銅層 22) を重ねるとともに、もう片面にニッケル材 (ニッケル層 21) を重ねて、これら金属材を圧接することで製造される。ここで、圧接前のニッケル材、ステンレス材、銅材の厚みの比が 16 : 76 : 8 であって、製造されたクラッド材の層厚が 200 μm であるとする。圧接前の複数の金属材の総厚に占めるニッケル材の比率は 8 / 100 であることから、クラッド材におけるニッケル層の厚みは 16 μm (200 μm × 8 / 100) に相当する。

【0060】

次に、実施例について説明する。図 4 は、実施例と比較例の不具合の発生率の違いを示

50

すグラフである。図4のグラフにおいて、横軸は、負極ケースに端子を溶接する際の熱量を示し、縦軸は電池ケースが破裂した頻度（破裂発生率）を示す。破裂発生率は、N個の試料に対して試験してM個が破裂した場合に、 $M/N \times 100$ （%）で表される。

【0061】

図4中の実施例において、負極ケース7の厚みが $200\mu\text{m}$ 、銅層22とステンレス鋼のベース層20とニッケル層21の厚みの比が $16:76:8$ 、ステンレス鋼の端子5の厚みが $100\mu\text{m}$ である。すなわち、実施例においては、負極ケース7（クラッド材）の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であって、ニッケル層21の厚みが $16\mu\text{m}$ 以上である。図4中の比較例においては、負極ケースの厚みおよび端子の厚みは実施例と同じであるが、ニッケル層がめっきで形成された厚み $1\mu\text{m}$ の層である点が実施例と異なる。

10

【0062】

ニッケル層の厚みが $1\mu\text{m}$ である比較例では、溶接の熱量が 1.6J 以上になると電池ケースの破裂が発生しており、線形補間によれば熱量が 1.5J 程度を超えると電池ケースの破裂が発生するものと推測される。なお、負極ケースと端子との剥離強度を確保できるように溶接する際の熱量は、例えば、 1.65J である。比較例において、電池ケースと端子との剥離強度を確保する観点で溶接の熱量を 1.65J にすると、破裂発生率が 50% 程度になるものと推測される。

【0063】

本実施形態に則した実施例では、溶接の熱量が 1.5J を超えても少なくとも 2.0J までは電池ケース2の破裂がほぼ発生していない。そのため、電池ケース2と端子5との剥離強度を確保するように溶接の熱量を 1.65J にした場合においても、電池ケース2の破裂がほぼ発生しないと推測される。このように、本実施形態によれば、溶接の熱による電池ケースの破裂の発生を抑制できることが分かる。

20

【0064】

図5は、ニッケル層の厚みの違いによる不具合の発生率の違いを示すグラフである。図5のグラフにおいて、横軸はニッケル層の厚みを示し、縦軸は電池ケースが破裂した頻度（破裂発生率）を示す。図5のグラフの元になるデータの取得に際して、溶接の熱量は、負極ケースと端子との剥離強度を所定値以上に確保できる所定の熱量に設定されている。剥離強度の所定値は、例えば $2\sim 4\text{kgf}$ であるが、ここでは 3kgf にした。

【0065】

図5のグラフに示す各プロットは、以下の試験条件で得られたデータに基づくものである。

30

【0066】

プロットP1において、負極ケースは、ステンレス層およびニッケル層からなり、ステンレス層の厚みが $200\mu\text{m}$ 、ニッケル層の厚みが $1\mu\text{m}$ である。

【0067】

プロットP2において、負極ケースは、銅層とステンレス層とニッケル層からなるクラッド材（厚みが $130\mu\text{m}$ ）で形成され、銅層の厚みが $9.1\mu\text{m}$ 、ステンレス層の厚みが $118.3\mu\text{m}$ 、ニッケル層の厚みが $2.6\mu\text{m}$ （厚みの比率が 2% ）である。

【0068】

プロットP3において、負極ケースは、銅層とステンレス層とニッケル層からなるクラッド材（厚みが $230\mu\text{m}$ ）で形成され、銅層の厚みが $9.1\mu\text{m}$ 、ステンレス層の厚みが $209.3\mu\text{m}$ 、ニッケル層の厚みが $4.6\mu\text{m}$ （厚みの比率が 2% ）である。

40

【0069】

プロットP4において、負極ケースは、銅層とステンレス層とニッケル層からなるクラッド材（厚みが $200\mu\text{m}$ ）で形成され、銅層の厚みが $32\mu\text{m}$ 、ステンレス層の厚みが $152\mu\text{m}$ 、ニッケル層の厚みが $16\mu\text{m}$ （厚みの比率が 8% ）である。

【0070】

図5に示すように、ニッケル層の厚みが $1\mu\text{m}$ のプロットP1では破裂発生率が 50% 程度であるが、ニッケル層の厚みが $2.6\mu\text{m}$ のプロットP2では破裂発生率が 1% 程度

50

になっており、ニッケル層の厚みを2.6 μm 以上にすることで破裂発生率が大幅に減少することが分かる。プロットP3については破裂発生率がほぼ0%であり、プロットP2とプロットP3からは、ニッケル層の厚みの比率を2%以上にするとよいことが分かる。また、プロットP4からは、ニッケル層厚みの比率を8%以上(16 μm 以上)にすることで、破裂発生率を格段に減少できることが分かる。

【0071】

なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態に限定されるものではない。例えば、上記の実施形態で説明した要素の1つ以上は、省略されることがある。また、上記の実施形態で説明した要素は、適宜組み合わせることができる。

【0072】

なお、非水電解質二次電池1は、端子4および端子5を備えているが、端子4と端子5の一方または双方を備えていなくてもよい。例えば、非水電解質二次電池1は、端子が取り付けられていない状態で出荷され、ユーザーが必要に応じて、端子を溶接などで取り付ける態様でもよい。また、非水電解質二次電池1は、端子を取り付けるための溶接による不具合の発生を抑制できる他に、リフロー処理などの熱処理による不具合の発生を抑制できる。

【0073】

なお、非水電解質二次電池1は、負極ケース7はクラッド材で形成されており、ニッケル層21がクラッド材に含まれる複数の金属層の1つであるが、ニッケル層21は、めっき法などで形成されていてもよい。また、負極ケース7に含まれるニッケル層21の数は、1つでもよいし2以上でもよい。ベース層20に対して収容空間10と反対側に複数のニッケル層が配置されている場合に、ニッケル層21の厚みは、複数のニッケル層の総厚により定義できる。

【0074】

なお、上述の実施形態においては、クラッド材における金属層の厚みを、圧接前の板厚比とクラッド材の厚みから算出することにしたが、蛍光X線膜厚計、X線回折装置(XRD)、X線光電子分光計(XPS)などで測定することにしてもよい。また、隣接する1対の金属層の境界の近傍が合金化している場合には、合金層において2つの金属の組成比(原子の数の比)の大小関係が逆転する位置を境界とし、この境界を基準として1対の金属層のそれぞれの厚みを定義してもよい。

【0075】

なお、非水電解質二次電池1は、コイン型構造であるが、この態様に限定されるものではない。例えば、非水電解質二次電池1は、熱処理が施されるものであれば、チップ型の電気二重層キャパシタ、その他の電気化学セルなどの態様であってもよい。これらの小型の非水電解質二次電池は、レーザー溶接などにより実装されることがあり、その際の熱による不具合の発生を抑制できる。

【符号の説明】

【0076】

1 非水電解質二次電池(電池)、2 電池ケース、4 端子、5 端子、6 正極ケース、7 負極ケース、10 収容空間、11 正極部、12 負極部、14 非水電解質、20 ベース層、21 ニッケル層

10

20

30

40

【図1】

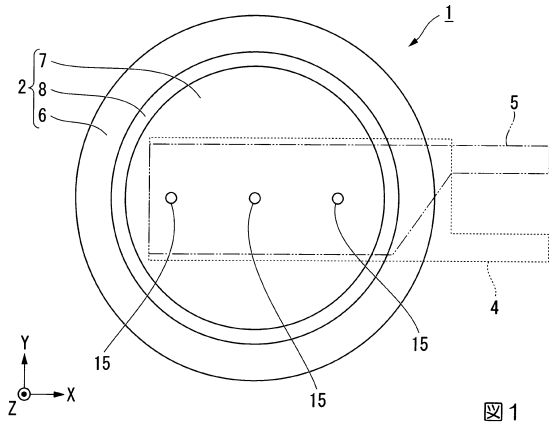


図1

【図3】

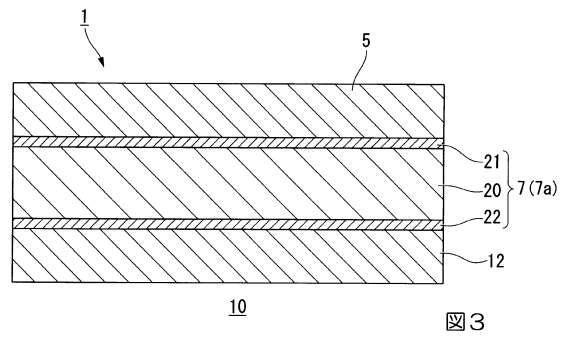


図3

【図2】

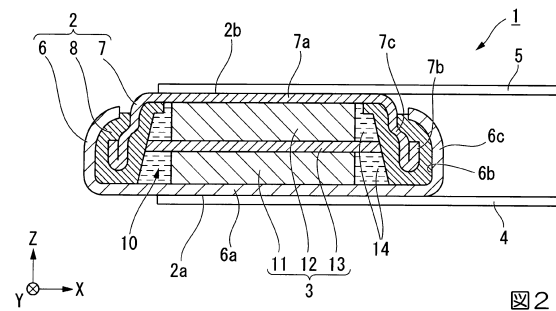


図2

【図4】

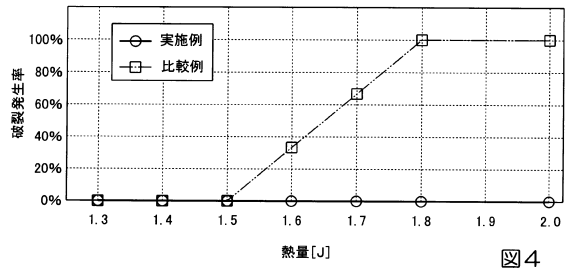


図4

【図5】

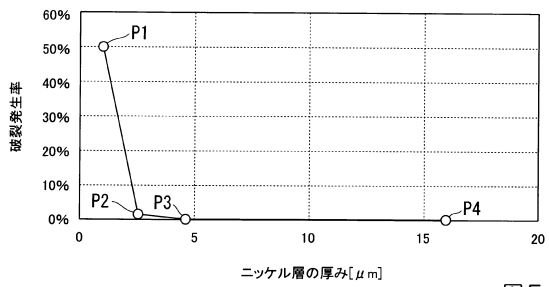


図5

フロントページの続き

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--------|
| (51)Int.Cl. | | F I | |
| H 0 1 M | 4/48 (2010.01) | H 0 1 M | 4/48 |
| H 0 1 M | 2/30 (2006.01) | H 0 1 M | 2/30 D |
| H 0 1 G | 11/78 (2013.01) | H 0 1 G | 11/78 |
| H 0 1 G | 11/74 (2013.01) | H 0 1 G | 11/74 |
| H 0 1 G | 11/30 (2013.01) | H 0 1 G | 11/30 |

- (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
- (72)発明者 鈴木 忠仁
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
- (72)発明者 三浦 研
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

審査官 高 橋 真由

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 3 7 7 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 4 3 4 4 9 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 7 9 0 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 2 7 6 5 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 8 5 8 1 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 0 4 8 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

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