

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 2/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801279.0

[43]公开日 1999 年 12 月 1 日

[11]公开号 CN 1237275A

[22]申请日 98.9.2 [21]申请号 98801279.0

[30]优先权

[32]97.9.8 [33]JP [31]243120/97

[86]国际申请 PCT/JP98/03942 98.9.2

[87]国际公布 WO99/13520 日 99.3.18

[85]进入国家阶段日期 99.5.4

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72]发明人 森胁良夫 岩濑彰 北冈进

饭田守 松本功

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

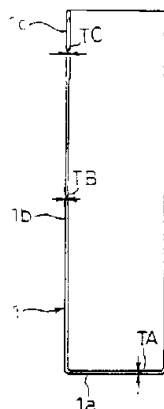
代理人 刘立平

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 电池及其制造方法

[57]摘要

本发明提供一种将放电要素装入金属外壳(1)内的电池。所述金属外壳(1)为具有圆筒形、方形或类似形状的、底厚/侧壁厚比为1.2~4.0的有底金属外壳,上述金属外壳(1)由以铝为主体的材料构成。又;比较理想的是,所述金属外壳(1)至少在其内侧表面形成无数垂直于底面的浅沟槽;并在所述电池内侧面设置镍层。金属外壳藉由深冲和减薄拉深的DI加工,将以铝为主体的金属外壳(1)的底厚/侧壁厚之比作成以往所没有的1.2~4.0的数值。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种将放电要素装入金属外壳(1)中的电池, 其特征在于, 上述金属外壳(1)是圆筒形、方形或者类似形状的、其底厚(TA)/侧壁厚(TB)之比为 1.2~4.0 的有底金属壳体, 该金属外壳(1)由以铝为主体的金属材料、或由以铝为主体的合金材料构成。
2. 如权利要求 1 所述的电池, 其特征在于, 至少在所述金属外壳(1)的电池内侧面上形成了无数与底面垂直的浅沟槽。
3. 如权利要求 2 所述的电池, 其特征在于, 形成于所述电池内侧面上的无数垂直于底面的浅沟槽深为 0.5 ~ 10.0 μ m。
4. 如权利要求 1 所述的电池, 其特征在于, 所述金属外壳(1)由以铝为主体的金属材料、或由以铝为主体的合金材料构成, 且, 至少在其电池内侧面或外侧面之任一侧面上设置厚度为 30 μ m 以下的镍层。
5. 如权利要求 1 所述的电池, 其特征在于, 对于使用于所述金属外壳(1)材料的以铝为主体的金属材料、或由以铝为主体的合金材料的维氏硬度 HV 值, 金属外壳成形后的金属外壳(1)的侧壁部(1b)的 HV 值为上述 HV 值的 1.2 倍以上。
6. 如权利要求 1 所述的电池, 其特征在于, 对所述金属外壳(1)的侧壁部(1b)的壁厚(TB)来说, 电池封口部周边(1c)的侧壁厚度(TC)至少比其他部分的侧壁厚度(TB)要厚 10 ~ 30 %。
7. 如权利要求 1 所述的电池, 其特征在于, 上述金属外壳(1)具有方形、或者类似形状, 该金属外壳(1)的纵切剖面、横切剖面上的电池内侧面的拐角部分(8)呈曲率半径在 0.5mm 以下的弯曲形状(R)。
8. 一种电池的制造方法, 其特征在于, 所述方法系将以铝为主体的金属材料板(2)、或以铝为主体的合金材料板(2)拉深成形为有底筒状(3), 对所述成型为有底筒状外壳(4)的侧壁以减薄拉深率在 10 % ~ 80 % 的范围内连续进行减薄拉深, 同时, 在其电池内侧面形成有无数垂直于底面的浅沟槽, 从而制成具有圆筒形、方形或类似形状、底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的金属外壳(1), 用来制作电池。
9. 如权利要求 8 所述的电池制造方法, 其特征在于, 所述方法系在以铝为主体的金属材料板(2)、或以铝为主体的合金材料板(2)上, 在其电池内侧面或外侧面之任一侧面上设置镍层。
10. 如权利要求 8 或 9 所述的电池制造方法, 其特征在于, 所述减薄拉深系以 10 % ~ 80 % 范围内的减薄拉深率连续进行。

电池及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及一次电池、二次电池等的电池。特别是，本发明涉及关于圆筒形和方形电池的金属外壳(金属壳体)的改良。

背景技术

10 近年来，随着便携式机器的更加普及，对小型的一次电池以及二次电池的需要不断增加。作为一次电池，以锰干电池、碱锰干电池、还有锂电池为主的一次电池被广泛使用于各种用途。又，作为二次电池，过去多使用将碱水溶液作为电解液使用的碱性蓄电池、即镍镉蓄电池；还有，使用将贮氢合金作为负极使用的镍氢蓄电池。然而，最近，以重量更轻、高能量密度为其特征的使用有机电解液的锂离子二次电池正迅速
15 打开市场。

又，以便携式机器用小型二次电池为主的电池形状也除了以往有代表性的圆筒形、硬币形外，近年开始增加方形电池。最近，更有纸状的薄形电池渐渐在市场亮相。

这类电池所寻求的性能中，作为最近的重要倾向是电池的高能量密度化。电池的能量密度大致有两种表示方法：其一是体积能量密度(wh/l)，它通常是用作电池小型
20 化的指标；另一是重量能量密度(wh/kg)，它通常是用作为电池轻量化的指标。

作为小型化和轻量化指标的体积能量密度(wh/l)和重量能量密度(wh/kg)大的电池，因其适应市场的需求而受到重视。在各种电池系列中，有关改进电池能量密度的竞争达到白热化。

25 决定电池能量密度高低的因素虽然是以构成放电要素的正极及负极的电池活性物质为主，但是，除此之外，电解质和隔膜也很重要。现在，为了提高这些电池的能量密度，非常积极地对其进行改良。

另一方面，以往，常常忽视装入这些放电要素的电池壳体、即电池的金属外壳的小型化和轻量化的问题。近年来，重新认识到该问题的重要性，人们正在力图积极对其进行改进。如能制作出壳壁更薄的电池外壳，则可在其形状与以往形状相同、但壳体变薄的电池部分中装入更多的电池活性物质，从而，能够藉此提高电池整体的体积
30 能量密度。又，如果电池外壳能用比重更轻的材料来制造的话，则藉由将电池壳体作成其形状与以往电池形状相同、而重量更轻的壳体，可以减轻电池的整体重量，从而

提高电池整体的重量能量密度。

以往，作为可提高体积能量密度而值得特别提及的电池外壳的技术有 DI 制造方法。以往，为利用铁系金属材料制作电池壳体，主要是使用冲压加工方法，但是，最近采用冲压和减薄拉深两种方法的 DI(drawing 和 ironing)工艺引人注目。作为已往电

5 池壳体的制造方法已经知道两种方法。一种，是以利用压机作多次反复深冲制成规定形状的电池外壳的工艺方法(下称“单独深冲工艺”)。另一种是从特公平 7-99686 号公报等知道的，是作多次反复深冲，制成杯状中间产品之后，再利用减薄拉深机，对上述杯状中间产品进行减薄拉深、制成规定形状的圆筒型电池壳体的工序，即，所谓的“DI 工艺”。

10 所述“DI 工艺”与自动连续深冲工艺方式相比较，其具有的特点是：因其工序道数减少，生产率得以提高；因其外壳侧壁厚减小而得以减轻重量、提高容量及减轻其应力腐蚀等，藉此，使得其利用率得以提高。而且以往在上述制造方法中，为确保电池外壳的耐压强度和封口部的强度，电池外壳材料须采用较高硬度的镀镍钢板。可以认为，藉由利用该 DI 工艺来谋求金属外壳的薄壁化，可以使电池的体积能量密度

15 提高了约 5 %。

又，作为用比重更轻的材料制作电池外壳的例子，有名的例子是，采用其比重可以更轻的铝合金板(比重：约 2.8g/cc)，取代以往的轧钢板(比重：约 7.9g/cc)而制成的方形锂离子电池外壳。为使得携带电话用电池的轻量化，已知例子有：改变材料，这种情况也是使用铝合金，藉此减轻电池外壳重量，将整个电池的重量能量密度提高约

20 10 %。使用铝制电池外壳的二次电池举例有，特开平 8-329908 号专利公开公报等所示的例子。迄今为止，作为使用铝或铝合金的电池壳体的制造方法，多使用冲挤及深冲压加工方法。

又，在迄今为止实际使用的电池中，金属外壳在整个电池重量中所占的重量比例，虽然因电池尺寸等的不同而略有偏差，但对使用冷轧钢板制得的外壳，在圆筒形的镍氢蓄电池和锂离子二次电池中，其所占重量比例为 10 ~ 20 重量% 左右，在方形的镍氢蓄电池和锂离子二次电池中，其所占重量比例为 30 ~ 40 重量% 左右，约为圆筒形的二倍大小。特别是，若方形的锂二次电池的电池外壳材料使用了铝或铝合金，则可藉此将该重量比例降低至 20 ~ 30 重量% 左右。

25

这些电池壳体、即电池外壳的小型化、轻量化的倾向对于上述电池能量密度的提

30 高是有效的。但在另一方面，电池系利用在充电或放电的反应过程中所伴随物质变化的化学反应的装置，所以在使用中，作为与能量密度同样重要、不能忽视的性能有质量可靠性以及安全性。在专门用于放电的一次电池中，长期保存时确保容量、防止漏

液和稳定的放电特性等质量的可靠性是不可欠缺的。在可反复充放电的二次电池中，除了上述一次电池所要求的特性之外，循环使用寿命和安全性等性能更加重要。

以往，这种电池的外壳要同时满足高能量密度化和质量可靠性、安全性这两方面的要求是非常困难的。即，追求电池外壳的高能量密度化，往往会造成电池的变形和在异常情况下产生破裂而发生电解液漏液等麻烦。另一方面，如果选择牢固的外壳，则往往会牺牲高能量密度化。难以找到兼顾这两者的有效办法。

在制作前面所述的电池外壳的方案中，虽然，利用深冲和减薄拉深工艺的 DI 方案是一种较能同时满足薄壁轻量电池的高能量密度化和电池的质量可靠性、安全性这两方面要求的好方法，但是人们仍在寻求其性能的进一步提高和质量可靠性、安全性的改善。

在如上所述的一次电池、二次电池的市场中，对电池小型化、轻量化的要求十分强烈，要求其使用更加方便。另一方面，这类电池的质量可靠性及安全性又是不可欠缺的。以往，能够实现小型化、轻量化的电池还不足以同时满足电池能量密度的提高及电池的质量可靠性及安全性两个方面。

又，在用铝系金属材料制作外壳的方案中，按以往的方法不能外壳的壁足够薄，其结果，不能使电池足够小型化、轻量化。

本发明目的在于提供一种电池及其制造方法，所述电池及其制造方法可以改善上述缺点，力图使一次电池、二次电池用的圆筒形和方形或与此类似形状的外壳小型化和轻量化，藉此提高电池的能量密度，同时满足电池质量可靠性及安全性。

发明揭示

本发明系一种将放电要素装入金属外壳中的电池，本发明的电池的特征在于：所述金属外壳是具有圆筒形、方形或与其类似形状、底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的有底金属外壳，该金属外壳由以铝为主体的金属材料、或以铝为主体的合金材料构成；又，在所述电池中，至少在所述金属外壳的电池内侧面，形成有无数垂直于底面的浅沟槽；或者，形成于电池内侧面上的前述沟槽深为 $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 。

又，本发明电池的特征在于：在上述电池中，所述金属外壳由以铝为主体的金属材料、或以铝为主体的合金材料构成；至少在所述金属外壳的电池内侧面或其外侧面的任一面，设置有厚度为 $30 \mu\text{m}$ 以下的镍层。

再有，本发明系一种电池的制造方法，所述方法系将以铝为主体的金属材料板、或以铝为主体的合金材料板深冲成形为有底筒状，对成型为所述有底筒状外壳的侧壁以减薄拉深率在 10 % ~ 80 % 的范围内连续地进行减薄拉深(DI 加工)(其中减薄拉深率

(%)定义如下: 减薄拉深率(%) = (原厚度-减薄拉深后的厚度) × 100/原厚度), 同时, 制作出在其电池内侧面形成有无数的垂直于底面的浅沟槽的圆筒形、方形或与其类似形状、底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的金属外壳, 用来制作电池。此时, 最好使用的是, 以铝为主体的金属材料板、或以铝为主体的合金材料板使用至少在其电池内侧面或外
5 侧面之任一侧面设置以镍层的金属材料板或合金材料板, 及进行减薄拉深率为 30 % ~ 80 % 范围内的连续的减薄拉深加工。

附图的简单说明

图 1 所示为本发明实施例中使用的有底圆筒形金属外壳的剖面图。

10 图 2 所示为上述金属外壳的制作工序图。

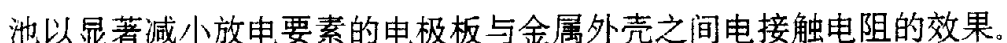
图 3 所示为本发明实施例中所使用的电池 A 和比较例的电池 B 的高倍率放电特性的比较图。

图 4 所示为本发明的其它实施例中所使用的方形有底金属外壳, 其中, (a)为正面纵剖视图, (b)为侧面纵剖视图, (c)为平面图, (d)为(c)中 P 所示部分的放大剖视图,
15 (e)为(a)、(b)中分别以 Q1、Q2 所示部分的放大剖视图。

本发明的最佳实施方式

本发明的电池是一种将放电要素装入金属外壳内的电池, 其特征在于, 所述金属外壳为圆筒形、方形或类似形状、其底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的有底金属外壳,
20 该金属外壳是由以铝为主体的金属材料、或由以铝为主体的合金材料构成。以往, 未见有由以铝为主体的金属材料构成的金属外壳、且所述金属外壳为圆筒形、或类似形状的、底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的电池。虽已知有若干种由具有方形或类似形状的金属外壳组成的电池的例子, 但这些已知电池金属外壳的底厚/侧壁厚之比皆不到 1.2, 而未知有其底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的金属外壳的电池。本发明的特征特别是
25 在于, 对金属外壳进行包括深冲及减薄拉深在内的 DI 加工, 藉此, 可以实现以往所没有的底厚/侧壁厚之比。本发明首次可以同时满足薄壁、轻量的电池对电池能量的高密度化及电池的质量可靠性及安全性两方面的要求。

又, 本发明的电池系这样一种电池: 其特征在于, 至少在所述金属外壳的电池内侧面, 形成有无数垂直于底面的浅沟槽; 换言之, 在所述金属外壳的电池内侧面上,
30 沿金属外壳的轴向形成有平行的、无数的浅沟槽。此时, 前述沟槽的深度以 0.5 ~ 10.0 μm 左右为宜。以往, 金属外壳的电池内侧面形成为较为平坦的表面状态, 但本发明是在金属外壳的电池内侧面, 形成有无数垂直于底面的浅沟槽; 藉此, 可赋予所述电



又, 本发明的电池系这样一种电池: 其特征在于, 在所述电池中, 所述金属外壳的构成是: 所述金属外壳由以铝为主体的金属材料、或以铝为主体的合金材料构成, 至少在所述电池内侧面或外侧面的任一侧配置以厚度在 $30\ \mu\text{m}$ 以下的镍层。藉由在所述电池内侧面配置以厚度在 $30\ \mu\text{m}$ 以下的镍层, 可以不让材料铝与电解液直接接触, 其结果, 可以具有能提高金属外壳的耐腐蚀性的效果。又, 藉由在所述电池外侧面配置以厚度在 $30\ \mu\text{m}$ 以下的镍层, 可以在连接多个电池、构成电池组的时候, 提高引线连接的强度。

又,在上述电池中,限定金属外壳的加工硬度值为:对于金属外壳用的、以铝为主体的金属材料、或以铝为主体的合金材料表示维氏硬度的HV值,在金属外壳形成以后,金属外壳侧壁部分的HV值具有1.2倍以上的值。

再有，本发明的特征在于，在上述电池中，关于金属外壳侧壁部的壁厚，电池封口部周边的侧壁厚度比其他部分的侧壁厚度至少厚 10 ~ 30 %。这是由于电池在使用的情况下，电池内的压力上升，对耐压强度而言，最薄弱的地方是在电池封口部的周围。因此，藉由将耐压性能差的电池封口部周边的侧壁厚度至少比其他部分的侧壁厚度加厚 10 ~ 30 %，能够藉此维持密封强度。

再有，本发明的特征在于，在上述电池中，金属外壳具有方形、或类似的形状，该金属外壳的纵剖视面、横剖视面上电池的内侧面的拐角部呈半径为 0.5mm 以下的弯曲状。藉由将电池内侧面的拐角部作成半径为 0.5mm 以下的弯曲状，可以在提高电池内的耐压强度的同时，更经济、有效地将正极、负极及隔膜等的放电要素装入电池内。

本发明的电池的制造方法是：将以铝为主体的金属材料板、或以铝为主体的合金材料板深冲成形为有底筒状，对所述成型为有底筒状的外壳的侧壁以 10 % ~ 80 % 范围内的减薄拉深率连续地进行减薄拉深，制作出在其电池内侧面上形成无数垂直于底面的浅沟槽的圆筒形、方形或与其类似形状的、底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的金属外壳，用来制作电池。此时，若铝为主体的金属材料板、或以铝为主体的合金材料板至少在其电池内侧面或外侧面至任一侧面上配置以镍层的金属材料板或合金材料板构成，则更有效。又，更理想的是，进行减薄拉深率为 30 % ~ 80 % 范围内的连续的减薄拉深加工。

根据本发明的电池的制造方法有这样的效果, 即可将以铝为主体的金属材料板、或以铝为主体的合金材料板, 以高的减薄拉深率, 制得底厚/侧壁厚之比为 1.2~4.0 的有底金属外壳。

下面，说明本发明的具体实施例。

实施例 1

作为本发明的实施例 1，是其金属外壳的材料是以铝为主体的合金材料、至少在电池外壳的电池内侧面形成无数与底面垂直的浅沟槽的圆筒形锂离子二次电池，下面就此进行说明。

首先，参照图 1、图 2，就这种电池中使用的金属外壳进行说明。作为以铝为主体的合金材料，从非热处理型合金的形变合金材料的 Al-Mn 系合金(3000 系列)中选用 3003 合金。将厚为 0.5mm 的 3003 合金板 2 首先冲制成圆形，其后，由压机作深冲加工，制得外径 21.5mm、高 15.5mm 的杯状有底金属壳体 3。在所述杯状状态下，其底厚、侧壁厚比起原材料来，看不出有什么变化。

再将该杯状有底金属壳体 3 放入 DI 金属模里，利用连续的减薄拉深加工制作出外径 13.8mm、高为 54.0mm 的 DI 有底金属外壳 4。在这种状态中，由于金属外壳的上侧部(突缘部)5 并不平整，因加工而多少有些变形，因此通过切断上侧部 5，做成外径 13.8mm、高为 49.0mm 的 DI 有底金属壳体，即，金属外壳 1。该有底的金属外壳 1 的剖面图如图 1 所示。

图 1 中所示的该金属外壳 1 底部 1a 的厚度即底厚(TA)为 0.5mm，侧壁部 1b 的厚度即侧壁厚(TB)为 0.35mm，减薄拉深率为 30 %。又，底厚(TA)/侧壁厚(TB) = 1.43。这里所示的侧壁厚(TB)是在金属外壳 1 的半高度处的侧壁厚，表示侧壁厚的平均值。另外还给出，在金属外壳 1 中，从作为封口周边部 1c 的上部的开口处向下 5mm 的位置处的侧壁厚度(TC，又把这叫做封口周边侧壁厚度)。出于提高封口强度的目的，制成的金属外壳 1，使其封口周边侧壁厚度较中间部的侧壁厚度(TB)约厚出 11 % 即厚 0.39mm。

表示该金属外壳 1 加工前的 3003 合金板的维氏硬度的 HV 值是 30，金属外壳成形后的侧壁部(1b)的 HV 值是 71。由于 DI 加工，HV 值提高到 2.37 倍。

本发明是在连续进行减薄拉深加工的 DI 外壳制作过程中，在电池外壳内表面一侧形成无数垂直于底面的浅沟槽。在该电池外壳内表面一侧所形成的无数与底面垂直的浅沟槽是在 DI 外壳制作过程中的金属模拉痕。所述拉痕可以通过使氧化铝等比较硬的颗粒在 DI 加工时介入其间而容易形成。因此，采用让氧化铝粉末强制分散于有底杯状金属外壳的内侧表面上，通过 DI 加工，可以容易地形成无数的垂直于底面的浅沟槽。

用扫描型电子显微镜观察 DI 加工的有底金属外壳的电池内侧面表面，结果可以确认，其上清晰地形成了无数、垂直于底面的浅沟槽。此时，所述沟槽的深度特别在

0.5 ~ 3 μ m 左右。如上所述，完成本发明的电池用金属外壳的制作。

下面用如上所述方法制得的金属外壳来制作圆筒型的锂离子二次电池。首先准备好作为放电要素的正极、隔膜、负极。正极是将由 LiCoO_2 、乙炔碳黑组成的导电剂、氟树脂粘结剂等混合成糊状，涂敷于铝箔基板上，经过烘干、加压、切断，成形为规定的尺寸，以此作为电极。而且，在该正极板上设置仅由正极的铝箔基板构成的部分，使其能够与电池金属外壳直接接触。隔膜使用厚度为 0.027mm 的聚乙烯多孔膜。负极是在球状石墨中添加苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)粘结剂和羧甲基纤维素(CMC)增粘剂等，作成糊状，涂敷于铝箔基板上，经过烘干、加压、切断，成形为规定的尺寸，作为电极。

接着将正极与负极夹着隔膜卷绕成涡卷状，装入到前述金属外壳中。在该情况下卷绕成涡卷状的最外围部分为仅由正极的铝箔基板构成的部分，金属外壳的正极端子和正极板作直接的电气接触。又，作为密封电池的封口盖部分的负极端子和负极板之间采用镍引片连接。

电解液系以 1 摩尔/升的比例，将六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的、摩尔比为 1 : 3 的混合溶液中，作成电解液。将该电解液注入电池内，利用通常的激光封口方法对金属外壳和封口盖进行封口，做成密封电池。该电池为直径 14mm、高 50mm 的圆筒型(AA)尺寸(5 号)电池。电池的容量为 600mAh。该电池作为本实施例的电池，即电池 A。

为了与本实施例的电池 A 作一性能比较，作为比较例，并加以评价，试制了电池 B。电池 B 与本实施例电池 A 的不同之处在于，它们的金属外壳的结构不同。

即，在使用 3003 合金、厚为 0.5mm 的合金板这一点上，电池 B 与电池 A 相同。但金属外壳的制作是采用单独深冲加工的方法。由该深冲加工的有底金属外壳的底厚虽然为 0.5mm，但侧壁厚为 0.43mm，此时，其底厚/侧壁厚 = 1.16。又，电池 B 的金属外壳的电池内侧面没有形成无数、垂直于底面的浅沟槽，所以，其表面较为平坦。

比较上述两个电池 A、B，可以得出如下的结论：第一，就金属外壳的侧壁厚而言，电池 B 比较电池 A，其侧壁厚多出 0.08mm，其结果，电池 B 可装入电池放电要素的有效体积比较电池 A 减少 2.5 %；电池 B 的电池容量为 585mAh，其体积能量密度也减少约 2.5 %。

第二，其高倍率放电特性不同。图 3 所示为在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时的高倍率(1CmA)放电的特性比较图。如从图 3 中可以看到，在中间放电电压以 1CmA 放电时，电池 B 比电池 A 放电电压低约为 30 ~ 50mV。其结果，在实际电池使用中产生的高倍率放电状态下，上述情况成为很大的问题。近年来，非常重视这些锂离子二次电池实际使用中的高倍

率放电特性，在恒功率放电时电压的降低较大的问题成为很大的问题。这一点，通过本实施例的电池 A 可以确认：藉由在金属外壳的电池内侧面形成无数垂直于底面的浅沟槽，可以具有抑止高效放电时放电电压降低的效果。

可以确认：在如上所述的电池能量密度、高效放电的特性方面，本实施例的电池 A 比起比较例的电池 B，具有更优异的性能。在有关其它性能的评价方面，上述二种电池并未发现有显著的差异。

藉此，本发明与以往大多使用的作为有底金属外壳的铁制钢板等比较，其金属外壳自身的重量减轻，可以大幅度地提高电池的重量能量密度。又，可以明白，藉由提高底厚/侧壁厚度的比值，可以促进原材料的加工硬化，获得高强度而又薄型化。由此，就作为目的的电池的高能量密度与高可靠性而言，本发明是一种可兼顾上述两者目的的电池。

实施例 2

作为本发明的实施例 2，是其对金属外壳的材料以铝为主体的合金材料、至少在金属外壳的电池内侧面形成无数垂直于底面的浅沟槽、且在其电池内侧面配置镍层而构成的方形的锂离子二次电池，下面就此作一说明。

电池中使用的金属外壳，作为以铝为主体的合金材料，从非热处理型合金的形变合金材料的 Al-Mn 系合金(3000 系列)中选用 3003 合金。将厚为 0.6mm 的 3003 合金板的二面镀以 5 μ m 厚的镍层，将该镍镀板由压机进行冲压加工，制成杯状有底金属外壳。在所述杯状状态下，其底厚、侧壁厚比起原材料来，看不出有什么大变化。

再将该杯状有底金属外壳放入 DI 金属模，通过连续减薄拉深制作出具有宽度为 22mm、高度为 52mm、厚度为 8mm 的外部尺寸的 DI 有底金属外壳。在这种状态下，由于金属外壳的上侧部(突缘部)并不平整，因加工而多少有些变形，所以通过切断上侧部，做成高度为 48mm 的有底金属外壳。如图 4 所示，该金属外壳 7 的底厚(TA)为 0.6mm，侧壁厚(TB)为 0.45mm，减薄拉深率是 25 %。又，底厚/侧壁厚为 1.33。而且，在这里所示的侧壁厚(TB)是金属外壳 7 半高度处的侧壁厚，表示侧壁厚的平均值。

另外还给出，在金属外壳 7 中，从作为封口周边部的上部开口部往下 5mm 位置处的侧壁厚度(TC，又把这叫做封口周边侧壁厚度)。为达到提高封口强度的目的，制成的金属外壳 7，使封口周边侧壁厚度(TC)较中间部的侧壁厚度(TB)约厚 11 % 即厚 0.5mm。

加工成该金属外壳 7 之前的 3003 合金板的维氏硬度(HV)值是 30，金属外壳成型



后的侧壁部的 HV 值是 58，由于 DI 加工，HV 值提高到 1.93 倍。

本发明在该连续减薄拉深加工的 DI 外壳制作过程中，其电池的内表面一侧，沿平行于金属外壳 7 的轴向、即与底面成垂直方向，形成无数的浅沟槽。

又，在 DI 外壳制作过程中，藉由金属模，将电池内侧面的拐角部 8，即存在于底面 9 和侧面 10 的拐角部及存在于侧面 10 和侧面 10 的拐角部作成弯曲形状，其曲率半径为 0.4mm。通常，在方形电池中，该曲率半径 R 的值越大，则虽然对电池内压强度越有效，但为了在有限的有效体积内有效地保持内压强度、且有效地装入放电要素等，应该使上述弯曲形状的曲率半径为 0.5mm 以下。在本实施例中，如图 4 所示，这些拐角部 8 的曲率半径 R 作成 0.4mm。由此，即使金属外壳薄壁化也能够维持电池内的耐压强度。

接着使用根据上述方法制作的金属外壳制成方形的锂离子二次电池。首先，准备好作为放电要素的正极、隔膜和负极。正极是将由 LiCoO_2 、乙炔炭黑组成的导电剂、氟树脂粘结剂等混合成糊状，涂敷在铝箔基板上，经过烘干、加压、切断，成形为规定的尺寸，作为电极。

并且，在该正极板上安装引片，使其能够与电池的正极端子连接。隔膜采用厚度为 0.027mm 的聚乙烯多微孔膜。负极是在球状石墨中添加丁苯橡胶(SBR)粘结剂和羧甲基纤维素(CMC)粘结剂等，做成糊状，涂敷在铜箔基板上，经过烘干、加压、切断，成形为规定的尺寸，作为电极。又，在该负极板上仅设置以由负极的铜箔基板构成的部分，使其能够与电池金属外壳直接接触。

接着将正极与负极夹着隔膜卷绕成涡卷状，装入到前述金属外壳中。在该情况下卷绕成涡卷状的最外围部分为仅由负极的铜箔基板构成的部分，金属外壳的负极端子和负极板作直接的电气接触。又，作为密封电池盖部的正极端子和正极板的连接采用铝引片连接。

作为电解液系以 1 摩尔/升的比例，将六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的、摩尔比为 1:3 的混合溶液中，作成电解液。将该电解液注入电池内，利用通常的激光封口方法对金属外壳和封口盖进行封口，做成密封电池。该电池为宽 22mm、高 48mm、厚 8mm 的方形形状，电池重量约为 18g。电池容量为 600mAh。该电池作为本实施例的电池，即电池 C。

本实施例的电池，其金属外壳的极性与前述实施例 1 的极性不同。在前述实施例 1 中，金属外壳是作为正极，与正极板连接。在本实施例中，金属外壳作为负极，是与负极板连接。

为了与本实施例电池 C 进行性能比较，作为比较例试制了电池 D、E，并加以

评价。电池 D、E 与本实施例电池 C 的不同之处在于金属外壳的结构不同。即，电池 D 系用厚为 0.6mm 的、其表面未镀镍的 3003 合金板，直接加工成有底的金属外壳；而电池 E 系用厚为 0.6mm 的、其表面镀镍约 1 μ m 厚的 3003 合金板，加工成有底的金属外壳。这一点，与本实施例的电池 C 不同。又，电池 D、E 的金属外壳形状与本实施例的电池 C 相同，另外，在经过减薄拉伸的 DI 加工的外壳制作过程中，上述各个电池皆在电池内侧面上形成无数垂直于底面的浅沟槽，这一点，也是上述电池的共
5 同点。

已知，以往在上述锂离子二次电池领域，是使用石墨的电极作负极，与负极连接的金属外壳由铝、或铝合金材料组成；在电池的充电反应中，锂离子在一定的电位以下不是和石墨进行反应，而是和作为金属外壳的铝进行反应。容易想像，藉由所述反
10 应，金属外壳的金属铝会与锂形成化合物而崩坏，或者，锂经与铝的反应而稳定，难以放电，结果，无法发挥作为电池的性能。

使用电池 C、D、E，进行实际的充放电反应，调查所述情况。各个电池的充电是在 20℃ 下，进行电压达到 4.2V、最高为 0.5A 的恒定电压和恒定电流的充电，各个电池的放电是在 20℃ 下，进行终止电压达到 3V、电流为 120mA 的恒定电流的
15 放电，反复进行上述充、放电，评价电池的循环使用寿命。

其结果，本实施例的电池 C 在进行到所评价的 500 循环的寿命试验时，显示了稳定的性能。相比之下，电池 D 在第一循环的放电中，仅能进行相对于电池 C 为约 40 % 的放电容量比例的放电，在第二、三循环的放电中，仅能分别进行相对于电池 C 为约 15 %、及 3 % 的放电容量比例的放电，放电容量比例大大降低，简直无法使用。
20 另一方面，电池 E 在第一循环的放电中，能进行相对于电池 C 为约 95 % 的放电容量比例的放电，在其第二、三循环的放电中，能分别进行相对于电池 C 为约 89 %、83 % 的放电容量比例的放电，循环次数增加，则放电容量递减。在经约 15 个放电循环之后，放电容量几近于零。又，在这些电池中，电池 D 在经 5 个循环之后，电池 E 在经 19 个循环之后，其电解液都发生泄漏，金属外壳破损。
25

又，电池 E 是使用厚为 0.6mm 的 3003 合金板表面电镀以约 1 μ m 厚的镍的镀镍板，作为有底金属外壳使用，对该金属外壳进行组装电池之前的表面观察，其结果，发现，由于表面镀镍层过薄，在各处出现镍针孔。可以推论，电池 E 的容量下降及金属外壳的破损系因该针孔导致，锂离子与作为金属外壳的金属铝发生直接反应而产生。
30

从上述结果可以明白，作为锂离子二次电池，其铝制金属外壳是与负极板连接作为负极的，在这样结构的电池中，必须在其电池内侧面设置镍层。且，该镍层的厚度

必须使得电解液与包括针孔等在内的、金属外壳的金属铝不发生直接接触，可以认为，该厚度以 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 以上为宜。

以上为本发明的实施例，以下就上述实施例中尚未说明充分之处再作补充说明。

在本发明中，规定以铝为主体的金属外壳的底厚/侧壁厚为 $1.2 \sim 4.0$ 。从小型化和轻量化观点来说，该值以大为宜。但若该值过大，则其质量的可靠性、安全性产生问题。经若干试验的结果，该值较好的是在 4.0 以下的范围。又，如该值不到 1.2 ，则电池的高能量密度化的效果不理想。另外，有关这里所使用的以铝为主体的金属材料，在实施例中是使用从非热处理型合金的形变合金材料的 Al-Mn 系合金(3000 系列)中选用的 3003 合金。但在本发明中，可以使用如纯铝(JIS1000 号)，或使用铝的合金(JIS3000、4000 号等)等各种已知的铝材料。

其次，本发明的特征在于，在电池用金属外壳的电池内侧面上形成无数垂直于底面的浅沟槽，比较理想的是，上述沟槽深为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

又，在以铝为主体的金属外壳的电池内侧面上设置 $30 \mu\text{m}$ 厚度以下的镍层也是有效的。这是因为，从耐腐蚀性观点来说，金属外壳的铝与电池内的电解液直接接触是不合适的。然而，如在这样的电池中，在电池内侧面设置 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以下的镍层，则可解决耐腐蚀性问题，也可发挥出使用轻量铝的效果。又，在以铝为主体的金属外壳的电池外侧面上设置 $30 \mu\text{m}$ 厚度以下的镍层也是有效的。藉此，在连接多个电池组成电池组时，可以提高引线连接的强度。

关于金属外壳侧壁部的壁厚，如电池封口部周边的壁厚(TC)作成比其它部分的侧壁厚(TB)至少厚出 $10 \sim 30\%$ 以上，则可以更加发挥本发明的效果。这是因为，即使将金属外壳的侧壁厚减至相当薄，仍可保持电池内的耐压强度在比较良好的水平。自然，在这些电池中，发生耐压强度问题的是在电池封口部的周边部位。为改善其耐压强度有问题的电池封口部的周边部位的耐压强度，将电池封口部周边的壁厚(TC)作成比其它部分的侧壁厚(TB)要厚是有效的。由将电池封口部周边的壁厚(TC)作成比其它部分的侧壁厚(TB)至少厚出 $10 \sim 30\%$ ，可以获得整个金属外壳的薄壁化，同时确保对于耐压强度是非常重要的电池封口部周边部位的侧壁厚，能够提高其整体的均衡性。

又，随着今后电池的日益高能量密度化，电池尺寸正渐渐地向着小型化、薄型化方向发展。此时，人们希望金属外壳的侧壁部厚度尽量减薄。在本发明的 DI 方法中，对这样的要求技术上是能够解决的。得到的结果是用以往的冲制方法、及连续自动拉深方法有一定限度的薄壁的侧壁厚度也能够实现。由此，可以将金属外壳侧壁厚的厚度减薄至以往未曾有过的水平，实现电池进一步的高能量密度化。



在前述实施例中，是以圆筒型及方形的锂离子二次电池为例举例说明，但本发明也可应用于其它的电池，例如，本发明可应用于如碱性锰干电池等的一次电池及锂一次电池、聚合物锂电池，及作为碱性蓄电池的镍镉蓄电池、镍氢蓄电池等。只要是将放电要素装入金属外壳中的电池，上述金属外壳可使用于圆筒型、方形、或具有与其类似形状的一次电池、二次电池。

工业应用性

如上所述，根据本发明，可以将以铝为主体的电池金属外壳的底厚/侧壁厚的比值提高至以往未曾有过的高值。藉此，可以提供一种以往电池所追求的、价廉、电池的高能量密度化与高可靠性、安全性兼顾的电池。所以，可以对于电池尺寸的小型化、薄型化的需求的是有用的技术措施。

说明书附图

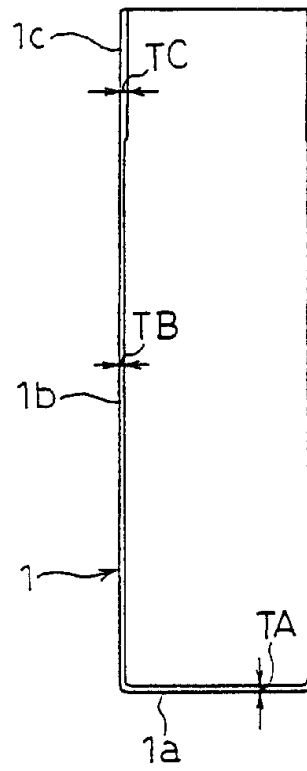


图 1

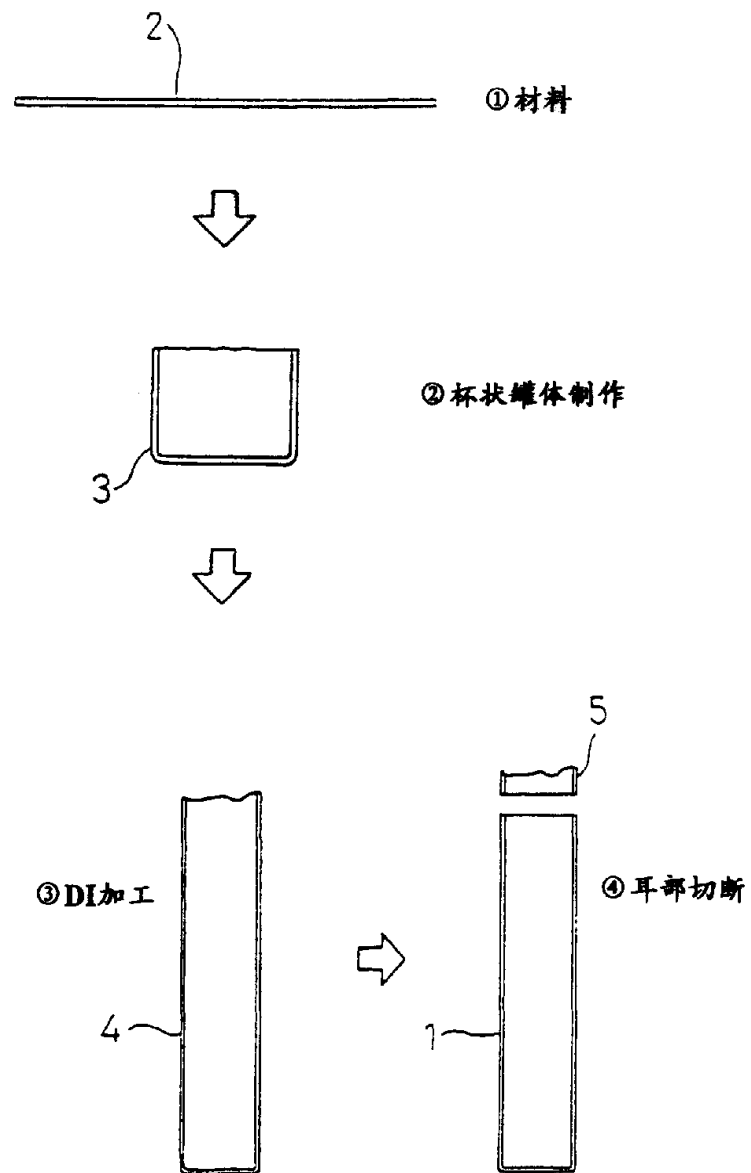


图 2

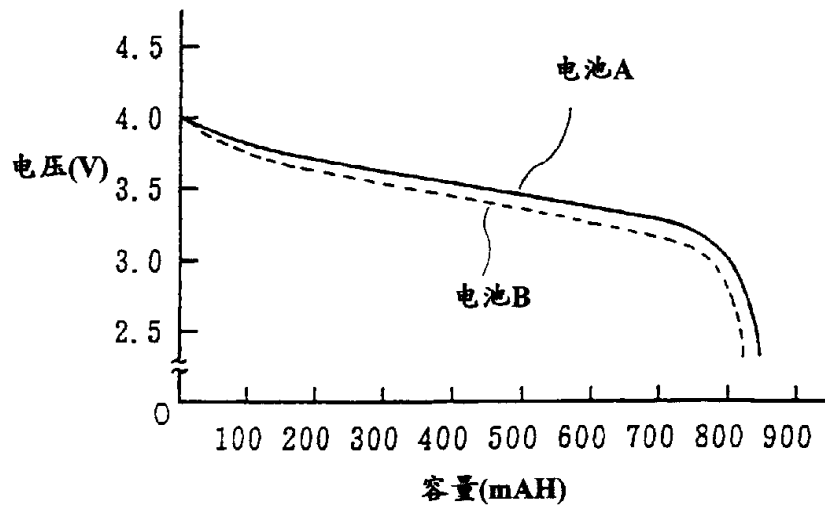


图 3

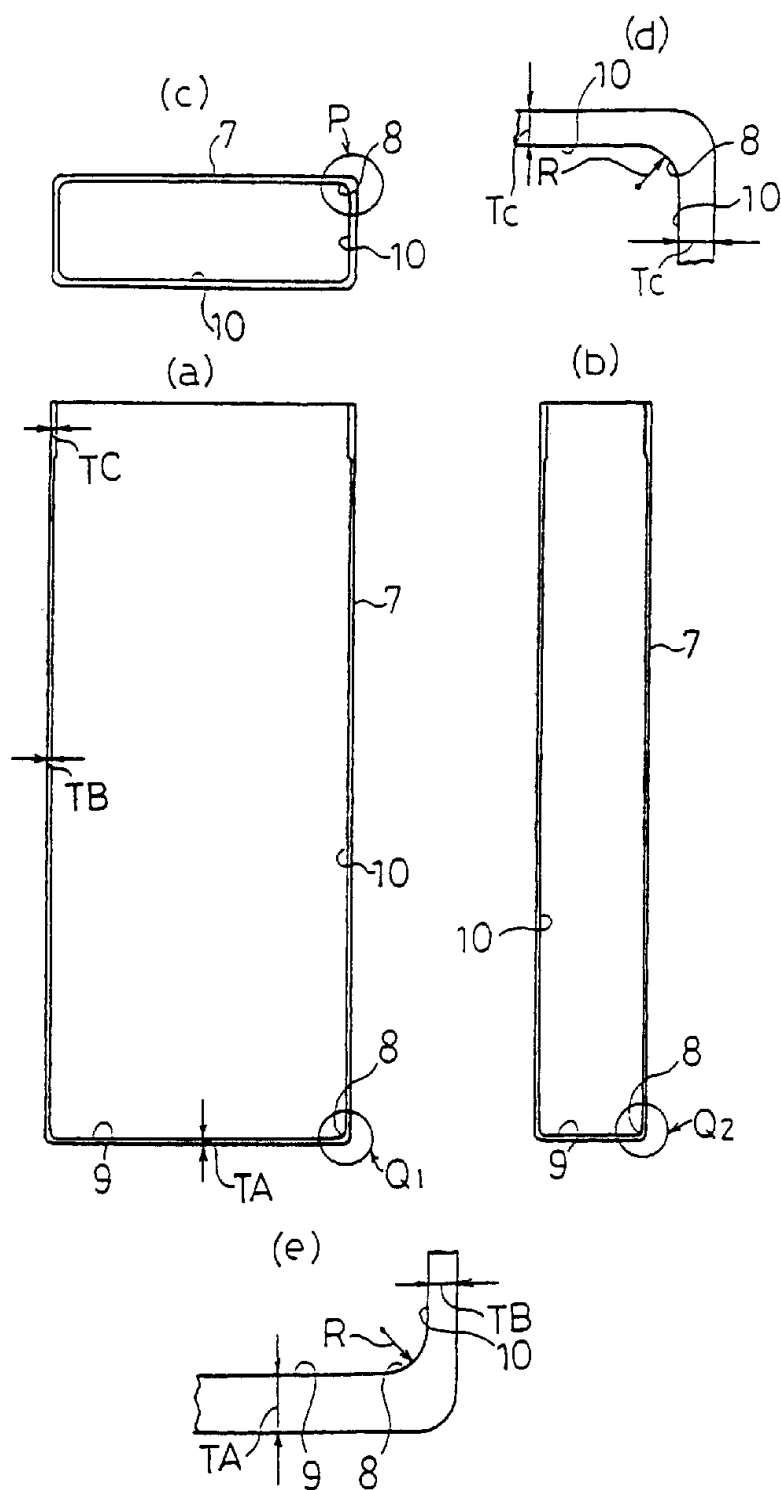


图 4