

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875868号
(P4875868)

(45) 発行日 平成24年2月15日 (2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日 (2011.12.2)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 2/02 (2006.01) HO 1 M 2/02 F
 HO 1 M 10/0566 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 1 1

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-247016 (P2005-247016)	(73) 特許権者	505083999 日立ビークルエナジー株式会社
(22) 出願日	平成17年8月29日 (2005.8.29)		茨城県ひたちなか市稲田1410番地
(65) 公開番号	特開2007-66530 (P2007-66530A)	(74) 代理人	100104721 弁理士 五十嵐 俊明
(43) 公開日	平成19年3月15日 (2007.3.15)	(72) 発明者	森川 拓是 茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日 立ビークルエナジー株式会社内
審査請求日	平成19年7月20日 (2007.7.20)	(72) 発明者	多田 明德 茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日 立ビークルエナジー株式会社内
		(72) 発明者	小石川 佳正 茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日 立ビークルエナジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属製で非水電解液に不溶性の金属メッキが施された電池容器の一側に電池蓋がカシメ固定された非水電解液二次電池において、前記電池容器は、電極と接続されることでマイナスの極性を持ち、かつ、少なくとも前記電池蓋がカシメ固定された部分の内面に前記金属メッキを被覆するコート材が配されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】

前記電池容器は、前記一側端から内底面近傍までの内面に前記コート材が配されていることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】

前記コート材は、前記非水電解液に不溶性であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】

前記コート材は、有機化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】

前記有機化合物は、アスファルトであることを特徴とする請求項4に記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】

前記コート材は、絶縁性を有することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1

項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】

前記電池容器は、更に前記一側端から底面近傍までの外面及び前記一側の端面に前記コーティング材が配されていることを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液二次電池に係り、特に、金属製で非水電解液に不溶性の金属メッキが施された電池容器の一側に電池蓋がカシメ固定された非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、再充電可能な二次電池の分野では、鉛電池、ニッケル - カドミウム電池、ニッケル - 水素電池等の水溶液系電解液を用いた電池が主流であった。しかしながら、電気機器の小型化、軽量化が進むにつれて、高エネルギー密度を有する非水電解液を用いた電池が着目され、研究・開発・商品化が進み、現在では、携帯電話やノートパソコン向けの小型民生用に非水電解液二次電池が広く普及している。また、例えば、電気自動車用の大型の非水電解液二次電池や複数の非水電解液二次電池を接続した組電池も実用化に至っている。

【0003】

非水電解液二次電池では、通常、鉄を主成分とする鋼材等の金属製で、一側（上側）に開口部が形成された電池容器が使用されている。電池容器は、正負極を捲回又は積層した電極群が収容され、非水電解液が注液された後、開口部に電池蓋がカシメ固定されることで密閉される。すなわち、電池容器に電極群を収容した後、電池容器の内面側で電極群の上方に電池蓋を載せるための段付け部を形成する段付け加工を電池容器に施し、非水電解液注液後、段付け部より上側に電池蓋がカシメ固定される。

20

【0004】

このような金属製の電池容器では、非水電解液に電池容器の金属（地金）が溶解して金属イオンが溶出することがある。溶出した金属イオンは電池を充放電した際に負極表面に金属として析出し成長するため、正負極間を離隔するセパレータを貫通して正負極間の微小短絡が発生し、微小短絡が発生すると電池電圧の低下を招くこととなる。これを回避するためには、電池容器の金属の溶解を防止することが必要である。このため、電池容器には非水電解液に溶解する鉄等の金属を使用しないことが好ましいが、電池容器を負極と接続しマイナスの極性にして使用する場合は、非水電解液二次電池を充電した後、電池容器が電氣的影響により還元されることで鉄等の金属が溶解しにくくなるため、コスト面も踏まえ鉄等の金属が電池容器の材質として使用されている。

30

【0005】

ところが、非水電解液二次電池を充電する前、すなわち、電池容器に電極群を収容し非水電解液を注液してから充電するまでは電池容器の金属が溶解する。非水電解液を注液してから充電するまでの期間としては、正負極の面積や非水電解液の注液方法等にもよるが、非水電解液を正負極表面全体に行きわたらせ初期の充放電特性の安定化を図るため、数日間程度あることが好ましい。電池容器の金属の溶解を抑制する技術として、電池容器を非水電解液に溶解しにくい（不溶性又は難溶性の）金属や樹脂で被覆する方法がある。例えば、電池容器に合成樹脂で被覆したアルミニウム合金を用いる技術が開示されている（特許文献 1 参照）。また、鉄製の電池容器の表面に、耐腐食性に優れるフッ素樹脂の微粉末を含有させたニッケルメッキ層を形成する技術が開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。

40

【0006】

【特許文献 1】特開平 8 - 167401 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 231195 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献 1、特許文献 2 の技術では、電池容器に段付け加工を施すときや電池蓋をかシメ固定するときに電池容器が変形するため、段付け部やかシメ固定部分で電池容器を被覆する合成樹脂やニッケルメッキ層に高頻度でひび割れが生じる。合成樹脂やニッケルメッキ層のひび割れが生じた部分では、電池容器の地金、すなわち、アルミニウム合金や鉄が非水電解液と接触するため、地金が溶解して非水電解液中に金属イオンが溶出する。地金から溶出した金属イオンにより上述した正負極間の微小短絡が発生するため、電池電圧の低下を招く、という問題がある。

【 0 0 0 8 】

本発明は上記事項に鑑み、金属製電池容器の溶解による電池電圧の低下を抑制することができる非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するために、本発明は、金属製で非水電解液に不溶性の金属メッキが施された電池容器の一側に電池蓋がかシメ固定された非水電解液二次電池において、前記電池容器は、電極と接続されることでマイナスの極性を持ち、かつ、少なくとも前記電池蓋がかシメ固定された部分の内面に前記金属メッキを被覆するコート材が配されていることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

本発明では、金属製で非水電解液に不溶性の金属メッキが施された電池容器が、少なくとも電池蓋がかシメ固定された部分の内面に金属メッキを被覆するコート材が配されているため、電池容器に電池蓋をかシメ固定するときに電池容器の変形により金属メッキにひび割れが生じても、コート材が電池容器の内面を被覆するので、電池容器の地金に非水電解液が接触せず、地金の溶解を防止することができる。従って、正負極間の微小短絡が抑制されるので、電池電圧の低下を抑制することができる。

20

【 0 0 1 1 】

この場合において、電池容器が一側端から内底面近傍までの内面にコート材が配されていれば、電池使用時に外力により金属メッキにひび割れが生じても電池容器の地金の溶解を防止することができる。また、コート材が非水電解液に不溶性であることが好ましい。更に、コート材を有機化合物としてもよい。このとき、有機化合物をアスファルトとしてもよい。また、コート材が絶縁性を有することが好ましい。このとき、更に電池容器の一側端から底面近傍までの外面及び一側の端面にコート材が配されていれば、組電池作製時等にマイナス極性の電池容器と、隣り合う電池のプラス極性の電池蓋との接触等によるショート発生を抑制することができる。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、電池容器が、少なくとも電池蓋をかシメ固定された部分の内面に金属メッキを被覆するコート材が配されているため、電池容器の変形により金属メッキにひび割れが生じても、コート材が電池容器の内面を被覆するので、電池容器の地金に非水電解液が接触せず、地金の溶解を防止することができ電池電圧の低下を抑制することができる、という効果を得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

以下、図面を参照して、本発明を適用した円筒型リチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

【 0 0 1 4 】

(構成)

図 1 に示すように、本実施形態の円筒型リチウムイオン二次電池 20 は、有底円筒状で上側が電池蓋で封口された電池容器 7 及び帯状の正負極板がセパレータを介して断面渦巻状に捲回された電極群 6 を有している。

50

【 0 0 1 5 】

電池容器 7 の材質には鉄が用いられており、内部および外部の全面には非水電解液に不溶性のニッケルメッキが施されている。図 2 に示すように、電池容器 7 の表面には、可撓性を有するコート材がコートされることで被膜 2 5 が形成されている。コート材には、非水電解液に不溶性で電気絶縁性を有する、例えば、ブローンアスファルト等の有機化合物が使用されている。被膜 2 5 は、少なくとも電池蓋をカシメ固定する部分で、電池容器 7 の内面に形成されていけばよいが、本例では、電池容器 7 の上端から電極群 6 の下端面に対応する位置までの内面および外面、並びに、電池容器 7 の上端面に形成されている。電池容器 7 の底部の内面および外面には被膜 2 5 が形成されず、ニッケルメッキが露出している。

10

【 0 0 1 6 】

図 1 に示すように、電極群 6 の上側には、軸芯 1 のほぼ延長線上に正極板からの電位を集電するためのアルミニウム製の正極集電リング 4 が配置されている。正極集電リング 4 は、軸芯 1 の上端部に固定されている。正極集電リング 4 の周囲から一体に張り出している鍔部周縁には、正極板から導出された正極リード片 2 の端部が超音波溶接で接合されている。正極集電リング 4 の上方には、正極外部端子となる円盤状の電池蓋が配置されている。電池蓋は、アルミニウム製の蓋ケース 1 2 と、蓋キャップ 1 3 と、気密を保つ弁押え 1 4 と、内圧上昇により開裂する開裂弁 1 1 とで構成されており、これらが積層されて蓋ケース 1 2 の周縁をカシメ固定することで組立てられている。正極集電リング 4 の上部には複数枚のアルミニウム製リボンを重ね合わせて構成した 2 本の正極リード 9 のうち 1 本の一端が固定されており、蓋ケース 1 2 の下面には他の 1 本の一端が溶接されている。2 本の正極リード 9 の他端同士は溶接で接合されている。

20

【 0 0 1 7 】

一方、電極群 6 の下側には負極板からの電位を集電するための銅製の負極集電リング 5 が配置されている。負極集電リング 5 の内周面には軸芯 1 の下端部外周面が固定されている。負極集電リング 5 の外周縁には、負極板から導出された負極リード片 3 の端部が溶接で接合されている。負極集電リング 5 の下部には電氣的導通のための銅製の負極リード板 8 が溶接されており、負極リード板 8 は電池容器 7 の内底面に溶接で接合されている。電池容器 7 の寸法は、本例では、高さ 1 1 3 . 5 mm、外径 4 0 mm、内径 3 9 mm に設定されている。

30

【 0 0 1 8 】

電池蓋は、絶縁性及び耐熱性の E P D M 樹脂製ガスケット 1 0 を介して電池容器 7 の上側にカシメ固定されている。このため、リチウムイオン二次電池 2 0 の内部は密封されており、電池容器 7 が負極外部端子を兼ね、電池蓋が正極外部端子を兼ねている。また、電池容器 7 内には、非水電解液が注液されている。非水電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒中にリチウム塩として 6 フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆) を 1 モル / リットル溶解したものが用いられている。

【 0 0 1 9 】

電極群 6 は、正極板と負極板とが、これら両極板が直接接触しないようにセパレータを介し、軸芯 1 の周囲 (外側) に捲回されている。セパレータには、本例では、幅 9 0 . 5 mm、厚さ 4 0 μ m の多孔質ポリエチレン製フィルムが使用されている。正極リード片 2 と負極リード片 3 とは、それぞれ電極群 6 の互いに反対側の両端面に配置されている。電極群 6 及び正極集電リング 4 の鍔部周面全周には、絶縁被覆が施されている。絶縁被覆には、ポリイミド製の基材の片面にヘキサメタアクリレートの粘着剤が塗布された粘着テープが用いられている。粘着テープは鍔部周面から電極群 6 の外周面に亘って一重以上巻かれている。正極板、負極板、セパレータの長さを調整することで、電極群 6 の直径が 3 8 ± 0 . 1 mm に設定されている。

40

【 0 0 2 0 】

電極群 6 を構成する負極板は、負極集電体として厚さ 1 0 μ m の圧延銅箔を有している。圧延銅箔の両面には、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素

50

粉末を含む負極合剤が塗着されている。負極合剤には、例えば、非晶質炭素粉末の90重量部に対して、バインダ（結着材）のポリフッ化ビニリデン（以下、P V D Fと略記する。）の10重量部が配合されている。圧延銅箔に負極合剤を塗着するときには、分散溶媒のN - メチル - 2 - ピロリドン（以下、N M Pと略記する。）が用いられる。圧延銅箔の長寸方向一側の側縁には、幅30mmの負極合剤の未塗着部が形成されている。未塗着部は櫛状に切り欠かれており、切り欠き残部で負極リード片3が形成されている。隣り合う負極リード片3の間隔が50mm、負極リード片3の幅が5mmに設定されている。負極板は、乾燥後、厚さ70 μ mとなるように、加熱可能なロールプレス機でプレス加工され、幅88mmに裁断されている。

【0021】

一方、正極板は、正極集電体として厚さ20 μ mのアルミニウム箔を有している。アルミニウム箔の両面には、正極活物質としてリチウム遷移金属複酸化物を含む正極合剤が塗着されている。正極合剤には、例えば、リチウム遷移金属複酸化物の100重量部に対して、導電材の鱗片状黒鉛の10重量部及びバインダのP V D Fの5重量部が配合されている。アルミニウム箔に正極合剤を塗着するときには、分散溶媒のN M Pが用いられる。アルミニウム箔の長寸方向一側の側縁には、負極板と同様に幅30mmの正極合剤の未塗着部が形成されており、正極リード片2が形成されている。隣り合う正極リード片2の間隔が50mm、正極リード片2の幅が5mmに設定されている。正極板は、乾燥後、厚さ90 μ mとなるように、負極板と同様にプレス加工され、幅84mmに裁断されている。

【0022】

（電池組立）

リチウムイオン二次電池20の組立は以下の手順で行う。まず、電池容器7の表面にコート材をコートし被膜25を形成する（図2参照）。このとき、開口が形成された電池容器7の上端を下側にし上端から100mmの範囲をコート材の液中に浸漬した後乾燥するディップコート法を用いる。乾燥は、25 $^{\circ}$ Cの真空状態で1日間行う。上端から100mmの範囲にコートすることで、皮膜25が電極群6の下端面に対応する位置まで形成される。一方、正負極板をセパレータを介して軸芯1の周囲に捲回装置で捲回し電極群6を作製し、電極群6の両端面からそれぞれ導出されている正極リード片2及び負極リード片3を正極集電リング4及び負極集電リング5にそれぞれ溶接する。図3に示すように、被膜25を形成した電池容器7内に電極群6を挿入し、負極集電リング5に予め溶接しておいた負極リード板8を電池容器7の内底面に溶接する。電池容器7の上端から9mm下方の位置の内側に、電池蓋を載せるための段付け部28を形成する段付け加工を施す。正極集電リング4及び電池蓋を正極リード板9で接続した後、電池容器7内に非水電解液を軸芯1の中空部分から注液して電極群6を非水電解液に浸潤させる。正極リード板9を折りたたむようにして電池容器7内に収容し、電池蓋を段付け部28に載せた後、段付け部28より上側で電池蓋をガスケット10を介してカシメ固定することで、リチウムイオン二次電池20の組立を完成させる。

【0023】

次に、本実施形態のリチウムイオン二次電池20の作用等について説明する。

【0024】

本実施形態のリチウムイオン二次電池20では、ニッケルメッキが施された電池容器7の上端から電極群6の下端面に対応する位置までの内面に被膜25が形成されている。被膜25には、非水電解液に不溶性で可撓性を有する有機化合物のプローンアスファルトが用いられている。このため、電池容器7に段付け部28を形成するときや電池蓋をカシメ固定するとき、電池容器7の変形によりニッケルメッキにひび割れが生じて（割れて）も被膜25がひび割れを生じることなく変形し電池容器7の内面を被覆する。これにより、ニッケルメッキのひび割れが生じた部分で電池容器7の地金の鉄と非水電解液との接触が被膜25により妨げられるので、鉄が非水電解液に溶解せず鉄イオンの非水電解液中への溶出を防止することができる。また、皮膜25が非水電解液に不溶性のため、電池容器7の内面を長期間安定に被覆することができる。従って、リチウムイオン二次電池20を

10

20

30

40

50

充放電しても、鉄の析出による正負極間の微小短絡が形成されず電池電圧の低下を抑制することができる。

【 0 0 2 5 】

また、被膜 2 5 が電極群 6 の下端面に対応する位置まで形成されているため、電池使用時等にリチウムイオン二次電池 2 0 の側面からの外力で電池容器 7 のニッケルメッキにひび割れが生じても、地金の鉄の溶解を防止することができる。これにより、外力による外観上の変形が認められない場合でも、鉄の析出に伴う微小短絡を防止し電池電圧の低下を抑制することができる。

【 0 0 2 6 】

更に、本実施形態のリチウムイオン二次電池 2 0 では、電池容器 7 の上端から電極群 6 の下端面に対応する位置までの外面にも被膜 2 5 が形成されている。被膜 2 5 は、電気絶縁性も有しているため、例えば、組電池を作製するときに、隣り合う 2 つのリチウムイオン二次電池 2 0 のうち、一方の電池の正極外部端子を兼ねる電池蓋と、他方の電池の負極外部端子を兼ねる電池容器 7 の側面とが接近しても、被膜 2 5 が介在するので、ショートが発生を防止することができる。これにより、不良電池の発生が減少するので、組電池作製の歩留りを向上させることができる。

【 0 0 2 7 】

また更に、本実施形態のリチウムイオン二次電池 2 0 では、電池容器 7 の上端面にも被膜 2 5 が形成されている。このため、電池蓋と、この電池蓋がカシメ固定された電池容器 7 の上端部との間に、ガスケット 1 0 に加えて被膜 2 5 が介在するので、リチウムイオン二次電池 2 0 の上面に金属が接触しても、正負極間の短絡を防止することができる。

【 0 0 2 8 】

従来リチウムイオン二次電池では、電池容器に用いられる鉄等の金属が非水電解液に溶解することを防ぐため、電池容器表面に非水電解液に不溶性のニッケル等でメッキが施されている。ところが、電池容器に電池蓋をカシメ固定するとき等に電池容器が変形するため、ニッケル等のメッキにひび割れが生じる。このひび割れが生じた部分で地金の鉄等が非水電解液と接触して溶解するため、鉄等の金属イオンを溶出する。溶出した金属イオンが電池の充放電に伴い負極表面に金属として析出し成長してデンドライトを形成するため、セパレータを貫通して正負極間の短絡を引き起こし、電池電圧の低下を招く。また、大型のリチウムイオン二次電池の場合には、複数のリチウムイオン二次電池を接続した組電池として販売されるため、組電池作製後に絶縁処理が施される。この場合、電池容器が負極外部端子を兼ねるリチウムイオン二次電池では、電池表面の大部分を電池容器が占めているため、正極外部端子を兼ねる電池蓋と電池容器とが接近することがある。このため、組電池作製中に個々の非水電解液二次電池が別の非水電解液二次電池や金属等に接触しショートしてしまうトラブルが発生するおそれがある。本実施形態は、これらの問題を解決するリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 2 9 】

なお、本実施形態では、被膜 2 5 を形成するコート材に、非水電解液に不溶性で可撓性を有する有機化合物のプローンアスファルトを例示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、可撓性を有していればよい。本実施形態以外で用いることができるコート材としては、ストレートアスファルト等のアスファルト、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂等を挙げることができる。コート材に非水電解液に不溶性の材料を用いれば、電池容器からの金属イオンの溶出防止効果を長期間持続することができる。また、コート材に有機化合物を用いれば、可撓性や非水電解液に対する不溶性を有する皮膜 2 5 を容易に得ることができる。更に、コート材が絶縁性を有していれば、電池同士の接触や金属との接触等による不測の（不注意による）短絡発生を防止することができる。

【 0 0 3 0 】

また、本実施形態では、被膜 2 5 を電池容器 7 の上端から電極群 6 の下端面に対応する位置までの内面および外面、並びに、電池容器 7 の上端面に形成する例を示したが、本発明はこれに限定されるものではない。被膜 2 5 が、少なくとも電池蓋をカシメ固定する部

10

20

30

40

50

分の内面に形成されていればよく、これにより、段付け加工時やカシメ固定時のニッケルメッキのひび割れによる地金の溶解を防止することができる。皮膜25を電池容器7の内面の上端から内底面近傍まで形成しておけば、電池使用時の外力に対しても電池容器7の地金の溶解を防止することができる。また、皮膜25を電池容器7の外面上端から底面近傍まで形成しておけば、電池同士の接触による短絡発生を防止ことができ、電池容器7の上端面に形成しておけば、電池上面に金属が接触することによる短絡発生を防止することができる。

【0031】

更に、本実施形態では、電池容器7にニッケルメッキを施した鉄を用いる例を示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、金属製で非水電解液に不溶性の金属メッキが施された電池容器を使用することができる。本実施形態以外で使用することができる電池容器の地金としては、鉄と炭素とを含む炭素鋼、更にニッケルやクロムを含む特殊鋼等を挙げることができる。また、金属メッキとしては、ニッケル合金メッキ等を挙げることができる。

10

【0032】

また更に、本実施形態では、被膜25の形成に、電池容器7をコート材の液中に浸漬することで、内面および外面を同じコート材で同時にコートするディップコート法を例示したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、スプレ法等としてもよく、電池容器7にコート材を膜状に形成することができる方法であればよい。また、例えば、電池容器7の内面と外面とをそれぞれ異なるコート材で別々にコートしてもよい。

20

【0033】

更にまた、本実施形態では、円筒型リチウムイオン二次電池20を例示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解液を用いる二次電池であれば適用することができる。また、電池形状についても制限はなく、例えば、角形や多角形であってもよい。更に、正極および負極がセパレータを介して捲回された電極群6以外に積層された電極群を用いてもよい。

【実施例】

【0034】

次に、本実施形態に従い作製したリチウムイオン二次電池20の実施例について説明する。なお、比較のために作製した比較例のリチウムイオン二次電池についても併記する。

30

【0035】

(実施例1)

実施例1では、ニッケルメッキを施した鉄製で、内面および外面をブローンアスファルトでコートし被膜25を形成した電池容器7を用いて電池を作製した。コートは電池容器7の上端から100mmの範囲とした。被膜25の下端は、電極群6の下端面に対応する位置となる。

【0036】

(比較例1)

比較例1では、ニッケルメッキを施した鉄製の電池容器を何もコートせずにそのまま用いた以外は実施例1と同様にした。従って、比較例1の電池は、従来のリチウムイオン二次電池である。

40

【0037】

(比較例2)

比較例2では、ニッケルメッキを施した鉄製で、内面および外面をシリカでコートしシリカ被膜を形成した電池容器を用いて電池を作製した。コート範囲は実施例1と同様に電池容器の上端から100mmとした。

【0038】

(比較例3)

比較例3では、ニッケルメッキを施した鉄製で、内面および外面を植物油でコートし植物油被膜を形成した電池容器を用いて電池を作製した。コート範囲は実施例1と同様に電

50

池容器の上端から100mmとした。

【0039】

<試験・評価>

1. 鉄イオン溶出量の測定

実施例及び比較例の各電池について、充電をせずに1週間放置した後、電池蓋のアルミニウム部分にチタン製の棒を用いて穴を開け非水電解液をとりだし、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析により非水電解液中の鉄イオン濃度を測定した。電池容器に注液する前の非水電解液中の鉄イオン濃度は0.1ppm以下であること、電池内部では電池容器以外に鉄を含む材料を使用していないことから、測定した鉄イオン濃度は電池容器から溶出した鉄イオン量に対応すると考えられる。鉄イオン濃度の測定結果を下表1に示す。

10

【0040】

【表1】

	1週間放置後の電解液の鉄イオン濃度(ppm)
実施例1	0
比較例1	690
比較例2	520
比較例3	620

20

【0041】

表1に示すように、コートしない電池容器を用いた比較例1のリチウムイオン二次電池では、ニッケルメッキが電池容器内部および外部の全面を覆っていたにもかかわらず、ニッケルメッキの地金である鉄が溶解し鉄イオンの溶出が認められている。電池を解体し調査したところ、電池蓋をカシメ固定した部分(以下、カシメ固定部という。)およびその近傍のニッケルメッキが一部割れていた。このため、ニッケルメッキが割れた部分で非水電解液が地金の鉄と接触し鉄イオンが溶出したと考えられる。また、シリカ被膜を形成した電池容器を用いた比較例2のリチウムイオン二次電池では、比較例1に比べて若干鉄イオンの溶出が抑制されているが、シリカ被膜では鉄イオンの溶出防止には大きな効果が確認されなかった。電池を解体し調査したところ、カシメ固定部の近傍でニッケルメッキと共にシリカ被膜の一部も割れていた。このことから、可撓性に乏しいシリカでコートしてもシリカ被膜が割れてしまうため、鉄イオンの溶出を防止することはできないと考えられる。更に、植物油被膜を形成した電池容器を用いた比較例3のリチウムイオン二次電池では、比較例1に比べて若干鉄イオンの溶出が抑制されているが、植物油被膜では鉄イオンの溶出防止には大きな効果が確認されなかった。電池を解体したところ、電池容器の内面に植物油被膜は存在していなかった。このことから、非水電解液に易溶な植物油でコートしても、植物油が非水電解液に溶解してしまうため、ニッケルメッキが割れた部分から鉄イオンが溶出したと考えられる。

30

40

【0042】

これらの比較例に対して、ブローンアスファルトをコートし被膜25を形成した電池容器7を用いた実施例1のリチウムイオン二次電池20では、鉄イオンの溶出は確認されなかった。これは、段付け加工時やカシメ固定時に電池容器7の変形によりニッケルメッキが割れても、ニッケルメッキの上(内面)には非水電解液に不溶性で可撓性を有するブローンアスファルトの被膜25が形成されており、これが非水電解液と電池容器7の地金との接触を防いだためと考えられる。

【0043】

2. 電池の電圧低下量の測定

実施例および比較例の電池各10本について、非水電解液を注液し密閉してから1週間

50

放置した後、0.3Cの電流で4.1Vまで充電 1Cの電流で2.7Vまで放電 1Cの電流で3.7Vまで充電を行った。その後、温度22.5°Cで放置し、14日目電圧と21日目電圧とを測定した。測定した14日目電圧から21日目電圧を引いて電圧低下量を求め、電池10本の平均値を算出した。電圧低下量の測定結果を下表2に示す。

【0044】

【表2】

	電圧低下量(Δ mV)
実施例1	11.2
比較例1	11.7
比較例2	11.5
比較例3	11.6

10

【0045】

表1、表2に示すように、鉄イオンの溶出量が多い電池ほど電圧低下量が大きいことが判った。電圧低下量の測定終了後、電池を解体してセパレータを取り出し観察したところ、鉄イオンの溶出量が多い電池ほどセパレータが黒く変色していた。この黒く変色した部分の組成分析を実施した結果、鉄元素が観察された。このことから、電圧低下量の違いは、デンドライトの形成(成長)による微小短絡の箇所(発生数)の違いにより生じたと考えられる。従って、ニッケルメッキを施した鉄製電池容器の内面および外面を上端から電極群6の下端面に対応する位置までブローンアスファルトでコートすることで微小短絡が減少し電池電圧の低下を抑えることができることが判明した。

20

【0046】

3. 電池の短絡試験

実施例および比較例の各電池について、電池のプラス端子(電池蓋)と、ガスケットをはさんで近接する電池容器部分とを電気抵抗1mΩ以下の銅板に接触させ、短絡が発生するかを調査した。電池電圧は3.7Vとし、短絡は銅板に強く押し付けて実施した。短絡試験の結果を下表3に示す。

【0047】

【表3】

	短絡の有無
実施例1	短絡なし
比較例1	短絡
比較例2	短絡なし
比較例3	短絡なし

30

【0048】

表3に示すように、比較例1のリチウムイオン二次電池では、電池蓋と電池容器とを銅板に接触させることで激しく短絡した。銅板を外して短絡箇所を観察したところ短絡痕が残っていた。一方、実施例1のリチウムイオン二次電池20および比較例2、比較例3のリチウムイオン二次電池では、短絡が発生しなかった。これは、ニッケルメッキを施した電池容器の表面に絶縁性を有するコート材がコートされている(被膜が存在する)ことにより電池容器と電池蓋とが直接接触せず電氣的に絶縁されたためと考えられる。従って、電池蓋をカシメ固定したときにプラス端子近傍に位置すると想定される電池容器部分に絶縁性の被膜を形成しておき、その電池容器に電池蓋をカシメ固定することで短絡を防止することができることが判明した。

40

【産業上の利用可能性】

50

【0049】

本発明は金属製電池容器の溶解による電池電圧の低下を抑制することができる非水電解液二次電池を提供するため、非水電解液二次電池の製造、販売に寄与するので、産業上の利用可能性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明を適用した実施形態の円筒型リチウムイオン二次電池を示す断面図である。

【図2】可撓性を有するコート材をコートした電池容器を示す断面図である。

【図3】可撓性を有するコート材をコートし電極群を挿入した後に段付け部を形成した電池容器を示す断面図である。

10

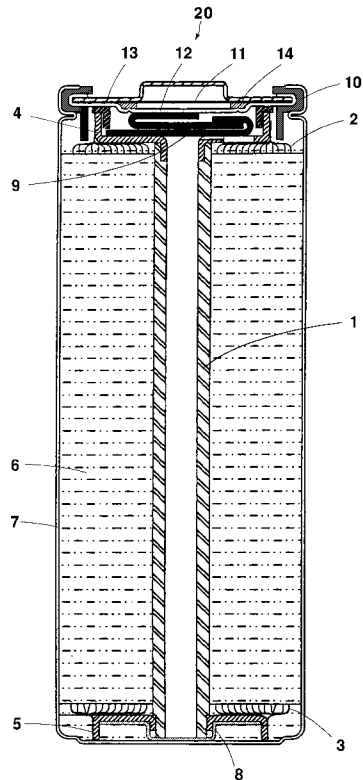
【符号の説明】

【0051】

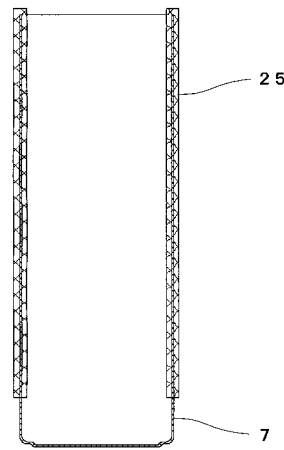
- 3 負極リード片
- 5 負極集電リング
- 6 電極群
- 7 電池容器
- 20 円筒型リチウムイオン二次電池
- 25 被膜
- 28 段付け部

20

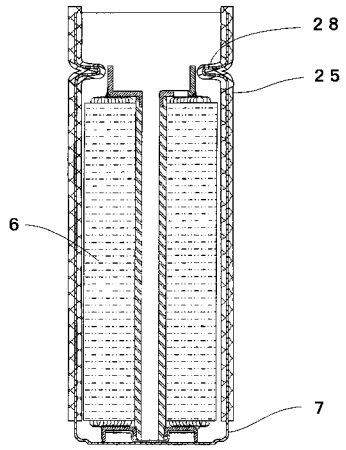
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 東本 晃二

茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日立ビークルエナジー株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平10-294093(JP,A)

特開平11-273738(JP,A)

特開平09-063549(JP,A)

特開平10-021888(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02

H01M 10/0566