

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4201517号
(P4201517)

(45) 発行日 平成20年12月24日 (2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日 (2008.10.17)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 M 10/36	(2006.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8
HO 1 M 2/16	(2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 2/26	(2006.01)	HO 1 M 2/26 A

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-94660 (P2002-94660)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成14年3月29日 (2002.3.29)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2003-297429 (P2003-297429A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成15年10月17日 (2003.10.17)	(74) 代理人	100103735
審査請求日	平成17年3月7日 (2005.3.7)		弁理士 鈴木 隆盛
		(74) 代理人	100102635
			弁理士 浅見 保男
		(74) 代理人	100106459
			弁理士 高橋 英生
		(74) 代理人	100105500
			弁理士 武山 吉孝
		(72) 発明者	廣田 洋平
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

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】

正極板と負極板の間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回された渦巻状電極体を角形外装缶内に備えた非水電解質二次電池であって、

前記渦巻状電極体は加圧成形により扁平状電極体に成形されていて、加圧方向に集電タブが設けられていたり極板の積層枚数が多い部分が存在し、

前記扁平状電極体の前記正極板と前記負極板との間に介在する前記セパレータは、加圧方向に設けられた集電タブや極板の積層枚数が多い部分で強く圧縮されて厚みが最も薄い部分となるとともに、

前記厚みが最も薄い部分の厚みが最も厚い部分の厚みに対して70%以上で95%以下になるように成形されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記セパレータの空孔率は40%以上、55%以下であ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】

前記扁平状電極体の中心部に負極集電タブが配置されており、

前記負極集電タブの幅は、前記扁平状電極体における負極の巻始め端部から数えて第1折り目から第2の折り目までの長さの60%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、正極板と負極板の間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回された渦巻状電極体を角形外装缶内に備えた非水電解質二次電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等の電源として、小型軽量でかつ高容量な非水電解質二次電池が用いられるようになった。このような非水電解質二次電池は、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な黒鉛を負極活物質として用い、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム含有マンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用いて構成される電池である。

10

【 0 0 0 3 】

ところで、この種の非水電解質二次電池が使用される機器においては、電池を収容するスペースが角形であることが多いことから、発電要素を角形外装缶に収容して形成した角形電池が使用されることが多い。このような角形電池は以下のようにして作製されるのが一般的である。即ち、まず、正極集電体（正極芯体）に正極活物質を含有する正極合剤を塗布して正極板を作製するとともに、負極集電体（負極芯体）に負極活物質を含有する負極合剤を塗布して負極板を作製する。この後、これらの正極板と負極板をセパレータを介して相対向させた後、これらを渦巻状に巻回して渦巻状電極体とする。この渦巻状電極体を加圧成形して、扁平な渦巻状電極体とした後、これを扁平な角形外装缶に収容し、非水電解液を注液して非水電解質二次電池とする。

20

【 0 0 0 4 】

この場合、扁平な渦巻状電極体を扁平な角形外装缶に挿入できるように加圧する必要があるが、この加圧時にセパレータは圧縮されて、加圧前の厚みに比較して厚みが薄くなる。ところが、渦巻状電極体を強く加圧するほどセパレータが圧縮されて、セパレータのイオン透過性が低下して、電池の放電特性や、高率放電特性を低下させるとともに、充放電サイクル寿命も短くなる。このため、セパレータの圧縮度合が所定の範囲内になるように制御しなければならないこととなる。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、この種の非水電解質二次電池に対する高容量化の要求は高く、この要求に応えるために、同サイズの電池に充填される活物質の充填量が増大する傾向にある。このため、以前にも増して強い力で渦巻状電極体を加圧しなければ、角形外装缶内に電極体を挿入するのが困難になってきた。ところが、このように渦巻状電極体を強く加圧して作製した電池は、活物質の充填量が多い割には電池容量が低く、充放電サイクル寿命も短くなるという問題を生じた。

30

【 0 0 0 6 】

そこで、この原因を調査するために、渦巻状電極体を強く加圧して作製した電池から電極体を取り出し、取り出した電極体を分解して調査した結果、以下のことが明らかになった。即ち、分解した電極体から取り出したセパレータの厚みを測定すると、セパレータの厚みが場所によって、薄くなっている所とそうでない所があって、大きく異なっていることが分かった。これは、渦巻状電極体を強く加圧すると、電極体の内部にある集電タブ、極板、セパレータの位置関係により、セパレータが強く圧縮されている部分と、そうでない部分が生じたためと考えられる。そして、セパレータが強く圧縮された部分では、セパレータの厚みが薄くなり、圧縮が強くない部分ではセパレータの厚みがそれほど薄くなっていないことが分かった。

40

【 0 0 0 7 】

このように、セパレータの厚みが場所によって異なることにより、充放電時の電極反応は不均一になり、電池容量の低下を招く恐れがある。これは、セパレータが強く圧縮されて

50

厚みが薄くなっている部分では、そうでない部分に比べて、多孔度が減少するためにイオンの透過性が低下し、電極反応が不均一になるからである。また、充放電反応での活物質の利用のされ方にも偏りが生じ、電極反応が特定の部分に集中して、充放電サイクルによる劣化も早くなるからである。

そこで、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであって、電極体全体が均一に反応できるようにして、高容量で充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、正極板と負極板の間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回された渦巻状電極体を角形外装缶内に備えている。そして、渦巻状電極体は加圧成形により扁平状電極体に成形されていて、加圧方向に集電タブが設けられていたり極板の積層枚数が多い部分が存在し、扁平状電極体の正極板と負極板との間に介在するセパレータは、加圧方向に設けられた集電タブや極板の積層枚数が多い部分で強く圧縮されて厚みが最も薄い部分となるとともに、厚みが最も薄い部分の厚みが最も厚い部分の厚みに対して70%以上で95%以下になるように成形されていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

ここで、正極板と負極板の間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回した渦巻状電極体の内部は、集電タブが設けられた場所や、極板の積層枚数が多い場所がある。このような渦巻状電極体を加圧成形して扁平状電極体とすると、セパレータが強く圧縮される部分や、そうでない部分が生じる。このため、集電タブの上下に位置するセパレータや、極板の積層枚数が多い場所のセパレータは、それ以外の場所のセパレータに比べてより強く圧縮されることとなる。

【 0 0 1 0 】

この場合、加圧成形時の加圧力は、集電タブが設けられた場所や極板の積層枚数が多い場所に集中し、それ以外の場所のセパレータはそれほど加圧力が集中しないために、セパレータが潰れることはない。そこで、加圧力を種々に変更してセパレータの最大厚みと最小厚みを測定したところ、加圧力によって変動するのは最小厚みであって、最大厚みは大きく変わることがないという実験結果が得られた。したがって、渦巻状電極体を加圧成形するに際して、加圧力を制御することにより、セパレータの最大厚みに対する最小厚みの比率を制御することが可能となる。

【 0 0 1 1 】

そこで、種々の実験を行った結果、渦巻状電極体を加圧成形した際に、セパレータの最大厚みに対する最小厚みの比率が70%以上であれば、放電容量が向上するとともに、充放電サイクル特性も向上することが分かった。一方、セパレータの加圧力をできるだけ小さくした方が、セパレータ潰れを防止できるようになる。ところが、電極体の加圧力が弱すぎると、スプリングバック現象が生じて、この電極体を角形外装缶へ挿入することが困難になるということが分かった。

【 0 0 1 2 】

そこで、スプリングバック現象が生じない加圧力を求めた結果、セパレータの最大厚みに対する最小厚みの比率が95%以下になるような加圧力であれば、スプリングバック現象が生じないことが分かった。以上のことから、扁平状電極体内に介在するセパレータは、最も薄い部分の厚みが最も厚い部分の厚みに対して70%以上で95%以下になるように成形される必要があるということが出来る。

【 0 0 1 3 】

この場合、空孔率が40%未満のセパレータを用いると充放電サイクル特性が低下し、また、空孔率が55%を超えたセパレータの場合は、ショート発生が起こりやすく、品質面で問題があることが明らかになった。一般にセパレータの空孔率が小さいほどイオンの透過性が低下する傾向があり、セパレータの空孔率が40%未満の場合、圧縮率が大きい部

10

20

30

40

50

分でのイオン透過性が著しく小さくなり、電極反応が不均一になって充放電サイクルによる劣化も早くなったものと考えられる。また空孔率が55%を超えるセパレータは、高分子膜の強度が低下するため、ショートが発生しやすくなり、品質面や安全面で問題がある。このため、空孔率が40%以上で55%以下のセパレータを用いるのが好ましい。

【0014】

また、電極体の中心部に配置される負極板に負極集電タブを設ける場合、この負極集電タブの幅が電極体中心部空間の幅（負極板の巻始め部の端部から数えて第1の折り目から第2の折り目までの長さに等しい）の60%未満であると、電極体中心部空間の幅に対する負極集電タブの幅は相対的に小さくなる。このため、この部分の極板厚みは他の部分の極板厚みよりも厚くなるため、この部分に配置されるセパレータは強く圧縮されることとなる。

10

【0015】

一方、負極集電タブの幅が電極体中心部空間の幅に対して60%以上になると、電極体中心部空間の幅に対する負極集電タブの幅は相対的に大きくなる。このため、この部分の極板厚みが他の部分の極板厚みと均一化されるようになる。これにより、この部分に配置されるセパレータは均一に圧縮されるようになるので、渦巻状電極体を加圧成形したときにセパレータの厚みの場所による変動が小さくなる。この結果、加圧成形後の電極体内でのセパレータの厚みを均一にすることが可能になる。

【0016】

【発明の実施の形態】

20

ついで、本発明の実施の形態を図1～図3に基づいて説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、図1は本発明の正極板を示す図であり、図1(a)は正面図を示し、図1(b)は断面図を示す。また、図2は本発明の負極板を示す図であり、図2(a)は正面図を示し、図2(b)は断面図を示す。さらに、図3は本発明のセパレータを示す図であり、図3(a)は正面図を示し、図3(b)は断面図を示す。

【0017】

1. 正極板の作製

まず、正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO_2)粉末が85質量部で、導電剤としての人造黒鉛粉末とカーボンブラックをそれぞれ5質量部ずつ混合して正極合剤を調製した。この正極合剤と、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)よりなる結着剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤に5質量%溶解した結着剤溶液とを、固形分の質量比で95:5になるように混合、混練して正極活物質スラリーを調製した。

30

【0018】

この正極活物質スラリーを正極集電体（例えば、長さが324mmで、幅が37.5mmで、厚みが20 μm のアルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔）11の両面に塗布して正極活物質層12を形成した後、この正極活物質層12を乾燥させた。その後、乾燥正極板をロールプレス機により圧延して、所定の充填密度の正極板10を作製した。なお、正極集電体11の後端部（渦巻状電極体の巻終わり部となる部分）から約50mmの部分の片面には正極活物質スラリーを塗布せずに、正極集電体11を露出させた露出部11aを形成するようにした。また、後端部から約25mmの部分の両面には正極活物質スラリーを塗布せずに、正極集電体11を露出させるようにしている。

40

【0019】

2. 負極の作製

一方、負極活物質としての天然黒鉛(Lc値が1000で、 d_{002} 値が3.356で、平均粒径が20 μm のもの)粉末95質量部に、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)よりなる結着剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤に5質量%溶解した結着剤溶液を、固形分の質量比で95:5になるように混合、混練して負極活物質スラリーを調製した。得られた負極活物質スラリーを負極集電体（例えば、長さが3

50

20 mmで、幅が39.5 mmで、厚みが15 μ mの銅箔) 21の両面に塗布して負極活物質層22を形成した後、この負極活物質層22を乾燥させた。

【0020】

その後、乾燥負極板をロールプレス機により圧延して、所定の充填密度の負極板20を作製した。なお、負極集電体21の先端部(渦巻状電極体の巻始め部となる部分)から20 mm($w = 20$ mm)の部分の両面には負極活物質スラリーを塗布せずに、負極集電体21を露出させている。そして、この部分に幅が5 mmで、厚みが80 μ mのニッケル金属製の負極集電タブ23を超音波溶接した。なお、図2(a)に示された一点鎖線は、この負極板20が渦巻状に巻回された後の加圧の際に生じる折り目を表しており、先端部 t_0 から約等間隔 w で第1の折り目 t_1 、第2の折り目 t_2 となるように折り目が形成されることとなる。

10

【0021】

3. 電池の作製

(1) 電極体の作製

ついで、上述のようにして作製した正極板10と負極板20との間に、微多孔のポリエチレン製セパレータ30を挟み込んで、渦巻状に巻回して渦巻状電極体を作製した。この場合、セパレータ30としては、幅が41.5 mmで、空孔率が40%で、加圧前の厚みが30 μ mのものを使用した。そして、渦巻状に巻回する際に正極板10は負極板20よりも遅らせて巻き取るようにしている。これにより、正極板10の先端部(巻始め部)は、負極板20の先端部(巻始め部)よりも約20 mm位ずれることとなる。即ち、負極板20の第1の折曲部 t_1 (図2参照)に正極板10が位置しないようにしている。また、正極板10は正極集電体11の露出部11aを電極体の最外周部に位置させるようにして、後に外装缶の内表面に接触させて電気接続できるようにしている。

20

【0022】

この後、上述のように作製した渦巻状電極体の両側から加圧して、角形外装缶の開口部から電極体を挿入できるように成形した。このとき、加圧力を制御して渦巻状電極体を加圧成形すると、極板の積層枚数が多い部分や、負極集電タブ23がある場所のセパレータ30は強く圧縮され、加圧後にセパレータ30の厚みを測定すると、この部分の厚みが最小になっており、その他の部分ではあまり強く圧縮されることがなく、圧縮前の厚み(30 μ m)とあまり変わらない厚みであることが分かった。このことは、加圧力を変更するだけで、セパレータ30の最大厚みをほとんど変えることなく、最小厚みを制御できることを意味する。そこで、渦巻状電極体を加圧成形する際の加圧力を変化させて、下記の表1に示すようなセパレータ厚みとなるように加圧して各電極体a1~a9を作製した。

30

【0023】

【表1】

電極体の種類	セパレータの厚み		最大厚みに対する最小厚みの割合
	最大厚み	最小厚み	
a 1	29 μ m	28 μ m	97 %
a 2	30 μ m	27 μ m	90 %
a 3	29 μ m	25 μ m	86 %
a 4	28 μ m	23 μ m	82 %
a 5	29 μ m	21 μ m	72 %
a 6	28 μ m	18 μ m	64 %
a 7	29 μ m	16 μ m	55 %
a 8	27 μ m	12 μ m	49 %
a 9	28 μ m	11 μ m	42 %

【0024】

(2) 非水電解液二次電池の作製

ついで、肉厚が0.5mmで、外形寸法の高さが48mmで、幅が29mmで、厚みが5mmのアルミニウム製の角形外装缶を用意した。なお、角形外装缶の大きさ、材質、肉厚はこれに限ることはなく、例えば、鉄あるいは鉄合金製のものを用いるようにしてもよい。ついで、これらの各電極体a1～a9を、各角形外装缶の開口部から挿入して、各電極体a1～a9の正極集電体11を露出させた露出部11aを外装缶の内面に接触させた。

【0025】

また、各電極体a1～a9の負極板20より延出する負極集電タブ23を封口体(図示せず)の内底部に設けた端子板(図示せず、封口板とは電氣的に絶縁されている)に抵抗溶接した。なお、電池表面の封口板上には、封口板とは電氣的に絶縁された負極端子(図示せず)を設け、この端子板は封口板に開けた透孔を通じて負極端子と電氣的に接続している。ついで、これらの各角形外装缶内に非水電解液(エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を等体積比で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)からなる電解質を1mol/リットル溶解させた非水溶液)をそれぞれ注入した。この後、外装缶の開口部を封口体で液密に封口して、設計容量が600mAhの非水電解質二次電池A1～A9をそれぞれ作製した。

【0026】

なお、電極体a1を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A1とし、電極体a2を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A2とし、電極体a3を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A3とし、電極体a4を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A4とし、電極体a5を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A5とし、電極体a6を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A6とし、電極体a7を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A7とし、電極体a8を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A8とし、電極体a9を用いて作製した非水電解質二次電池を電池A9とした。

【 0 0 2 7 】

4．非水電解液二次電池の負荷特性試験

ついで、上述のように作製した各電池 A 1 ～ A 9 をそれぞれ、室温（約 2 5 ）で、6 0 0 m A（1 I t m A、1 I t は電池容量を 1 時間で放電する電流値）の定電流で電池電圧が 4 . 1 0 V になるまで充電し、ついで、4 . 1 0 V の定電圧で電流値が 1 0 m A になるまで充電した。この後、6 0 0 m A（1 I t m A）の放電電流で電池電圧が 2 . 7 5 V になるまで放電させて、放電時間から放電容量（m A h）を求めると、下記の表 2 に示すような結果となった。

【 0 0 2 8 】

【表 2】

10

電 池 の 種 類	セパレータの厚み		最大厚みに 対する最小 厚みの割合	放電容量 (m A h)
	最大厚み	最小厚み		
A 1	2 9 μ m	2 8 μ m	9 7 %	5 9 6
A 2	3 0 μ m	2 7 μ m	9 0 %	5 9 9
A 3	2 9 μ m	2 5 μ m	8 6 %	5 9 8
A 4	2 8 μ m	2 3 μ m	8 2 %	5 9 7
A 5	2 9 μ m	2 1 μ m	7 2 %	5 9 1
A 6	2 8 μ m	1 8 μ m	6 4 %	5 5 5
A 7	2 9 μ m	1 6 μ m	5 5 %	5 0 2
A 8	2 7 μ m	1 2 μ m	4 9 %	4 4 6
A 9	2 8 μ m	1 1 μ m	4 2 %	4 3 0

20

30

【 0 0 2 9 】

上記表 2 の結果から明らかなように、電池 A 6 , A 7 , A 8 , A 9 のように、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合が 7 0 % 未満であると、放電容量が減少していることが分かる。これに対して、電池 A 1 , A 2 , A 3 , A 4 , A 5 のように、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合が 7 0 % 以上であると、放電容量が増加することが分かる。なお、電池 A 1 のように、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合が 9 7 % の電極体とすると、電極体の作製時のスプリングバック現象が生じて、この電極体を角形外装缶内に挿入するのは困難であった。

40

【 0 0 3 0 】

このため、スプリングバック現象が生じないようにして、電極体を角形外装缶内に容易に挿入できるようにするためには、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合が 9 5 % 以下になるようにする必要がある。これらのことから、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合を 7 0 % 以上にするとともに、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合が 9 5 % 以下になるようにする必要があるということが出来る。

50

【 0 0 3 1 】

5 . セパレータの空孔率の検討

ついで、使用するセパレータの空孔率について検討した。ここで、空孔率が約 3 0 % ~ 約 6 0 % までの間で、約 5 % おきに空孔率を変化させたセパレータを用いて、上述と同様に渦巻状電極体を作製した。このとき、電極体内のセパレータ 3 0 の最大厚みに対する最小厚みの割合が 7 0 % 以上になるような圧力を付加して加圧成形して、上述と同様に設計容量が 6 0 0 m A h の非水電解質二次電池 B 1 ~ B 7 を作製した。

【 0 0 3 2 】

ここで、空孔率が 3 0 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 1 とし、空孔率が 3 5 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 2 とし、空孔率が 4 0 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 3 とし、空孔率が 4 5 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 4 とし、空孔率が 5 0 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 5 とし、空孔率が 5 5 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 6 とし、空孔率が 6 0 % のセパレータを用いて作製したものを電池 B 7 とした。

【 0 0 3 3 】

ついで、上述のように作製した各電池 B 1 ~ B 7 をそれぞれ、室温 (約 2 5) で、6 0 0 m A (1 I t m A) の定電流で電池電圧が 4 . 1 0 V になるまで充電し、ついで、4 . 1 0 V の定電圧で電流値が 1 0 m A になるまで充電した。この後、6 0 0 m A (1 I t m A) の放電電流で電池電圧が 2 . 7 5 V になるまで放電させて、放電時間から 1 サイクル目の放電容量を測定した。同様にこのような充放電サイクルを繰り返して、3 0 0 サイクル目の放電容量 (m A h) を求めた後、1 サイクル目の放電容量に対する 3 0 0 サイクル目の放電容量の割合 (%) を求めると、下記の表 3 に示すような結果となった。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

電 池 の 種 類	セパレータの厚み		最大厚みに 対する最小 厚みの割合	セパレー タの空孔 率 (%)	1 サイクル目容量 に対する 3 0 0 サ イクル目容量 (%)
	最大厚み	最小厚み			
B 1	3 0 μ m	2 7 μ m	9 0 %	3 0	8 0
B 2	3 0 μ m	2 7 μ m	9 0 %	3 5	8 7
B 3	2 9 μ m	2 7 μ m	9 3 %	4 0	9 3
B 4	2 8 μ m	2 6 μ m	9 3 %	4 5	9 5
B 5	2 9 μ m	2 6 μ m	9 0 %	5 0	9 6
B 6	2 9 μ m	2 5 μ m	8 6 %	5 5	9 8
B 7	2 7 μ m	2 4 μ m	8 9 %	6 0	8 7

【 0 0 3 5 】

上記表 3 の結果から明らかなように、電池 B 1 , B 2 のようにセパレータの空孔率が小さいセパレータを用いた場合、1 サイクル目の放電容量に対する 3 0 0 サイクル目の放電容量の割合が小さくなるのが分かる。これはセパレータの空孔率が 4 0 % 未満の場合、圧縮率が大きい部分でのイオン透過性が著しく小さくなり、充放電サイクルによる劣化が早

くなったためである。また、空孔率が60%の電池B7では充放電サイクルの途中でショートが発生した。これは空孔率が大き過ぎるために、セパレータの強度が低く、サイクル時の耐ショート性が低いためである。このことから、空孔率が40%以上で55%以下のセパレータを用いるのが好ましいことが分かる。

【0036】

6. 集電タブの幅の検討

ついで、負極集電タブの幅（以下ではタブ幅（mm）という）と、電極体中心部空間の幅との関係について検討した。なお、電極体中心部空間の幅は、渦巻状電極体を加圧成形した際に電極体の中心部に形成される空間の幅であって、加圧成形時に極板に形成される折り目間の長さを意味する。具体的には、図2においては、負極板の巻始め部（先端部）（ t_0 ）から数えて第1の折り目（ t_1 ）から第2の折り目（ t_2 ）までの長さ（ $w = t_2 - t_1$ ）となる。

10

【0037】

ここで、図2に示すように、負極集電体21の先端部（ t_0 ）から第1の折り目（ t_1 ）までの部分（ $w = 20\text{ mm}$ ）には、上述と同様に負極活物質スラリーを塗布せずに、負極集電体21が露出した露出部が形成されるようにした。そして、この部分に厚みが $80\text{ }\mu\text{m}$ で、タブ幅を $10\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ （即ち、電極体中心部空間の幅 w に対して50%～100%）まで変化させた負極集電タブ23を超音波溶接して負極板20を作製した。この場合、負極板20の巻始め部（ t_0 ）から第1の折り目（ t_1 ）までの長さ w と、第1の折り目（ t_1 ）から第2の折り目（ t_2 ）までの長さ w がほぼ等しくなるようにした。即ち、負極板20を折りたたんだ際に負極板20の巻始め部（ t_0 ）と第2の折り目（ t_2 ）が重なるようにした。

20

【0038】

そして、タブ幅が50%（電極体の中心部の負極板の極板幅（ $w = t_2 - t_1$ ）に対して：以下では同様である）の負極板を用いて作製したものを電池C1とした。この場合、セパレータとしては空孔率が40%で、加圧前の厚みが $30\text{ }\mu\text{m}$ のものを使用した。同様に、タブ幅が55%の負極板を用いて作製したものを電池C2とし、タブ幅が60%の負極板を用いて作製したものを電池C3とし、タブ幅が65%の負極板を用いて作製したものを電池C4とし、タブ幅が70%の負極板を用いて作製したものを電池C5とし、タブ幅が75%の負極板を用いて作製したものを電池C6とした。また、タブ幅が80%の負極板を用いて作製したものを電池C7とし、タブ幅が85%の負極板を用いて作製したものを電池C8とし、タブ幅が90%の負極板を用いて作製したものを電池C9とし、タブ幅が95%の負極板を用いて作製したものを電池C10とし、タブ幅が100%の負極板を用いて作製したものを電池C11とした。

30

【0039】

ついで、上述のように作製した各電池C1～C11をそれぞれ、室温（約25℃）で、 600 mA （ 1 It mA ）の定電流で電池電圧が4.10Vになるまで充電し、ついで、4.10Vの定電圧で電流値が 10 mA になるまで充電した。この後、 600 mA （ 1 It mA ）の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させて、放電時間から放電容量（ mAh ）を求めると、下記の表4に示すような結果となった。

40

【0040】

【表4】

電池 の種類	セパレータの厚み		最大厚みに 対する最小 厚みの割合	タブ幅 の割合 (%)	放電容量 (mA h)
	最大厚み	最小厚み			
C 1	28 μ m	18 μ m	64 %	50	523
C 2	28 μ m	19 μ m	68 %	55	563
C 3	28 μ m	25 μ m	89 %	60	590
C 4	27 μ m	25 μ m	93 %	65	596
C 5	29 μ m	27 μ m	93 %	70	598
C 6	30 μ m	27 μ m	90 %	75	599
C 7	29 μ m	27 μ m	93 %	80	600
C 8	30 μ m	27 μ m	90 %	85	601
C 9	28 μ m	26 μ m	93 %	90	601
C 10	29 μ m	27 μ m	93 %	95	599
C 11	30 μ m	28 μ m	93 %	100	597

【0041】

上記表4の結果から明らかなように、電池C1, C2のようにタブ幅の割合が60%未満であると放電容量が低く、電池C3～C11のようにタブ幅の割合が60%以上になると放電容量が向上することが分かる。これは、タブ幅の割合が60%未満であると、電極体中心部空間の幅（第1の折り目 t_1 から第2の折り目 t_2 までの長さ w ）に対する負極集電体の幅（タブ幅）が相対的に小さくなるため、この部分の極板厚みが他の部分の極板厚みよりも厚くなる。このため、この部分に配置されるセパレータが強く圧縮されるためである。

【0042】

一方、タブ幅の割合が60%以上になると、電極体中心部空間の幅（第1の折り目 t_1 から第2の折り目 t_2 までの長さ w ）に対する負極集電体の幅（タブ幅）が相対的に大きくなるため、この部分の極板厚みが他の部分の極板厚みと均一化されるようになる。このため、この部分に配置されるセパレータは均一に圧縮されるようになって、渦巻状電極体を加圧成形したときにセパレータの厚みの場所による変動が小さくなる。この結果、加圧成形後の電極体内のセパレータの厚みを均一にすることが可能になったためと考えられる。

【0043】

上述したように、本発明においては、渦巻状電極体を加圧成形した際に、セパレータの最大厚みに対する最小厚みの比率が70%以上になるようにしているため、放電容量が向上するとともに、充放電サイクル特性も向上する。また、セパレータの加圧力をできるだけ小さくした方が、セパレータ潰れを防止できるようになるが、電極体の加圧力が弱すぎると、スプリングバック現象が生じて、この電極体を角形外装缶へ挿入することが困難にな

る。このため、本発明においては、セパレータの最大厚みに対する最小厚みの比率を95%以下になるような加圧力にして、スプリングバック現象が生じないようにしている。

【0044】

なお、上述した実施の形態においては、図4(a)に示すように、負極板40aの巻始め部(t_0)から第1の折り目(t_1)までの長さ $w_1(=t_1-t_0)$ と、第1の折り目(t_1)から第2の折り目(t_2)までの長さ $w_2(=t_2-t_1)$ がほぼ等しく($w=w_1=w_2$)なるようにし、この部分に負極集電タブ43を超音波溶接するようにした。しかしながら、これらの長さ w_1, w_2 は必ずしも等しい長さである必要はない。例えば、図4(b)に示すように、負極板40bの巻始め部(t_0)から第1の折り目(t_1)までの長さ $w_1(=t_1-t_0)$ を、第1の折り目(t_1)から第2の折り目(t_2)までの長さ $w_2(=t_2-t_1)$ よりも短くなるようにしてもよい。

10

【0045】

この場合、巻始め部(t_0)から第1の折り目(t_1)までの長さ $w_1(=t_1-t_0)$ の部分に取り付けられる負極集電タブ43の幅が $w_1(=t_1-t_0)$ よりも大きく、かつ、 $w_2(=t_2-t_1)$ の60%以上であってもよい。これは、負極集電体41の厚み(例えば15 μm)は負極集電タブ43の厚み(例えば80 μm)に比べて十分に小さいために、負極集電体41の厚みはセパレータの圧縮厚みに影響を与えないからである。

結局、負極集電タブのタブ幅が、電極体の中心部に配置される負極板の第1の折り目から第2の折り目までの長さ(図2、図4における t_2-t_1 間の距離)、即ち、電極体中心部空間の幅に対して60%以上であり、且つ負極集電タブと負極集電体が電氣的に十分接合

20

【0046】

また、上述した実施の形態においては、電極体の中心部に配置される極板を負極板としてこの負極板に負極集電タブを設け、電極体の最外周に配置される極板を正極板としてこの部分の正極集電体を外装缶の表面に接触するように露出させる例について説明したが、この関係が逆になるようにしてもよい。即ち、電極体の中心部に配置される極板を正極板としてこの正極板に正極集電タブを設け、電極体の最外周に配置される極板を負極板としてこの部分の負極集電体を外装缶の表面に接触するように露出させる。そして、正極集電タブのタブ幅の割合、即ち、電極体の中心部に配置される正極板の幅(即ち、渦巻状電極体を加圧成形した際に形成れる正極板の第1の折り目から第2の折り目までの長さ)に対す

30

【0047】

また、上述した実施の形態においては、負極活物質として天然黒鉛を用いた例について説明したが、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・放出し得るカーボン系材料、例えば、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体、人造黒鉛、非晶質酸化物等の公知のものを用いてもよい。また、リチウム、リチウムを主体とする合金を負極に用いるときには、正極に本発明を適用できるのは勿論である。

【0048】

また、上述した実施の形態においては、正極活物質にコバルト酸リチウムを用いた例について説明したが、コバルト酸リチウム以外に、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウム含有遷移金属複合酸化物あるいは二酸化マンガン(MnO_2)、五酸化バナジウム、五酸化ニオブなどの金属酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属カルコゲン化物等も使用できる。

40

また、上述した実施の形態においては、セパレータとしてポリエチレン製の微多孔膜を用いた例について説明したが、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜など、ポリオレフィン系の微多孔膜も使用できる。さらに、ポリオレフィン系の繊維を使用した不織布セパレータも使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の正極板を示す図であり、図1(a)は正面図を示し、図1(b)は断面図を示す。

50

【図 2】 本発明の負極板を示す図であり、図 2 (a) は正面図を示し、図 2 (b) は断面図を示す。

【図 3】 本発明のセパレータを示す図であり、図 3 (a) は正面図を示し、図 3 (b) は断面図を示す。

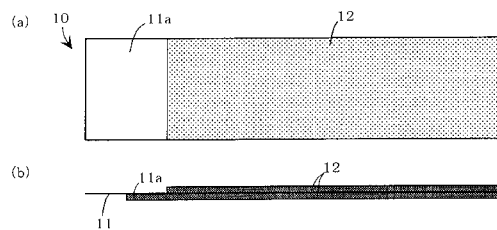
【図 4】 負極板に負極集電タブを溶接した状態を説明する図であり、図 4 (a) は、巻始め部から第 1 の折り目までの長さ、第 1 の折り目から第 2 の折り目までの長さが等しい負極板に負極集電タブを溶接した状態を示す正面図であり、図 4 (b) は、巻始め部から第 1 の折り目までの長を、第 1 の折り目から第 2 の折り目までの長さよりも短くした負極板に負極集電タブを溶接した状態を示す正面図である。

【符号の説明】

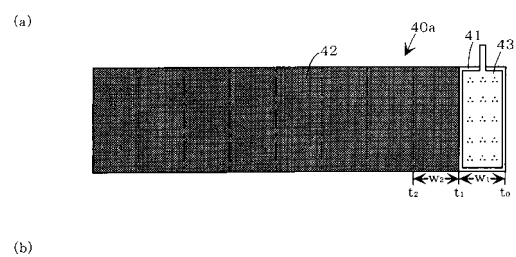
10 ... 正極板、11 ... 正極集電体、11a ... 露出部、12 ... 正極活物質層、20 ... 負極板、21 ... 負極集電体、22 ... 負極活物質層、23 ... 負極集電タブ、30 ... セパレータ、40a, 40b ... 負極板、41 ... 負極集電体、42 ... 負極活物質層、43 ... 負極集電タブ

10

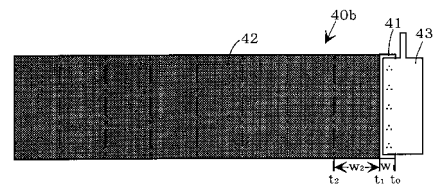
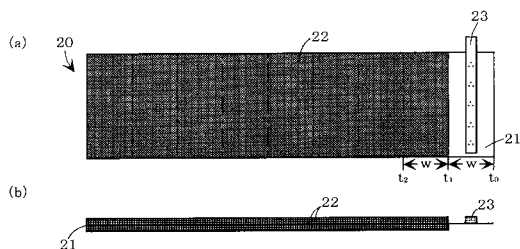
【図 1】



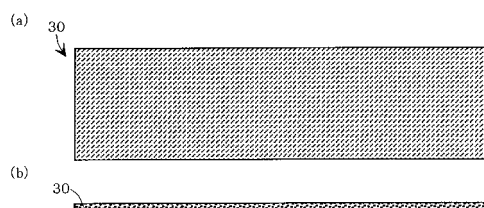
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 青木 千歌子

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/00-10/40

H01M 4/00- 4/62

H01M 2/14- 2/18

H01M 2/20- 2/34