

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3552377号
(P3552377)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 2/02

HO 1 M 2/02

A

HO 1 M 10/40

HO 1 M 10/40

Z

請求項の数 7 (全 12 頁)

| | |
|--|--|
| <p>(21) 出願番号 特願平8-3296 (22) 出願日 平成8年1月11日(1996.1.11) (65) 公開番号 特開平9-199087 (43) 公開日 平成9年7月31日(1997.7.31) 審査請求日 平成14年8月8日(2002.8.8)</p> | <p>(73) 特許権者 000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号 (74) 代理人 100122884 弁理士 角田 芳末 (74) 代理人 100113516 弁理士 磯山 弘信 (74) 代理人 100080883 弁理士 松隈 秀盛 (72) 発明者 小丸 篤雄 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地 の1 株式会社ソニー・エナジー・テック 内</p> |
|--|--|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な負極材料を含有してなる負極混合物を帯状の箔の両面に塗布し、成形した帯状負極と、

$Li_x MO_y$ (但し、MはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiの少なくとも1種を表す。)よりなる正極材料を含有してなる正極混合物を帯状の箔の両面に塗布し、成形した帯状正極と、

セパレータで正極と負極とが絶縁されてなる電極素子を有し、扁平な形状の電池缶に上記電池素子を収納し、電解液を注入してなる二次電池において、外部方向に向いた周囲の形状が略円形の凸部を電池ケースの広幅面に一つ以上有することを特徴とする二次電池。

10

【請求項2】

樹脂製多孔質セパレータで正極と負極とが絶縁されてなる電極素子を有し、非水電解液を注入してなる請求項1記載の二次電池。

【請求項3】

リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と、 $Li_x MO_y$ (但し、MはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiの少なくとも1種を表す。)よりなる正極と、非水電解液から構成されることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項4】

リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な黒鉛材料よりなる負極と、 $Li_x MO_y$ (但し

20

、MはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiの少なくとも1種を表す。)よりなる正極と、非水電解液から構成されることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項5】

セパレータで正極と負極とが絶縁されてなる電極素子を有し、電解液を注入してなる二次電池において、

外部方向に向いた凸部を電池ケースの広幅面に一つ以上有することを特徴とする二次電池。

【請求項6】

セパレータで正極と負極とが絶縁されてなる電極素子を有し、電解液を注入してなる二次電池において、

外部方向に向いた凸部を、角形電池ケースの広幅面に一つ以上有することを特徴とする二次電池。

【請求項7】

セパレータで正極と負極とが絶縁されてなる電極素子を有し、電解液を注入してなる二次電池において、

外部方向に向いた凸部を、扁平角形電池ケースの広幅面に一つ以上有することを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池に関し、特に電池ケースおよびこれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等の新しいポータブル電子機器が次々に出現し、ますますその小型軽量化が図られ、それに伴って、携帯可能なポータブル電源として二次電池が脚光を浴び、さらに高いエネルギー密度を得るため活発な研究開発がなされている。

【0003】

そのような中、鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水系電解液二次電池よりも高いエネルギー密度を有する二次電池として非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池が提案され、実用化が始まった。

【0004】

リチウムイオン二次電池の電池形態としては、スパイラル状に巻回した電極を円筒形ケースに挿入した筒形電池と、折り込んだ電極や矩形状積層電極、また楕円状に巻回した電極を角形のケースに挿入した角形電池がある。後者の角形電池は、筒形電池よりもスペース効率が高く、近年の機器薄形化に伴い要求が高まっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記の小型二次電池は通常の使用はもちろんのこと、真夏の車中においても使用され、高い信頼性が要求される。特に角形の電池ケースは円筒形と比べ強度が弱いので電池内圧の上昇にともない変形しやすい。そのため、機器内部に収納するようなタイプの電池の場合、高温に曝すと電池の膨張によって取り出せなくなったり、機器を破損してしまうことがあった。予め寸法に余裕を持たせようとするればエネルギー密度が低下し十分な作動時間が得られなかった。

【0006】

そこで本発明は、このような従来の実情を鑑みて提案されたものであって、高温に曝された場合でも電池ケースの膨張を抑え機器を破損させることのない、高い信頼性と高エネルギー密度を有する非水電解液の二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

上述の目的を達成するために、発明者らが鋭意検討したところ、電池側面に凸部を設けることにより、高温に曝された場合でも電池厚みの膨張を抑え機器の破損を防止できることを見い出した。

【0008】

本発明は、角形電池などの扁平な形状の電池において、最も面積の大きい面（以後広幅面と略す）に一つ以上の凸部を有することで、広幅面に強度を与え電池内圧の上昇に対して膨れにくくするものである。

【0009】

本発明はいかなる二次電池においても適用可能ではあるが、一例として以下非水電解液二次電池について説明する。

10

【0010】

非水電解液二次電池を構成できるいかなる正負極材料も使用可能であるが、充放電による活物質の膨張度合いや、電解液に使用する非水溶媒の沸点などを考慮して凸部の形状、寸法、その個数が適宜選択可能である。

【0011】

また、本発明に用いる電池ケースの材質は強度や、その加工性を考慮し適宜選択可能である。利用可能なものとしては、鉄、ニッケル、ステンレス、アルミ等であり、非水電解液などで腐食が起こる場合はメッキ等を施すことにより使用可能となる。

【0012】

本発明の扁平形状を有する電池ケースは、いかなる方法によっても製造可能である。例えば、前記種々の材質からなる鋼板等を少なくとも一組以上の雄雌からなる金型を用いて、何段階かにわけてしぼり成形加工をすることによって作製することができる。そして、さらにしぼり成形前あるいは成形後に別な金型によって型押し成形することにより本発明の凸形変形された缶とすることができる。

20

【0013】

但し、凸部を設けることにより電池全体積に対する正負極を充填できる有効な体積の比率は減少し、エネルギー密度のロスとなるので、この点を考慮し寸法を決定する必要がある。

【0014】

さらに、本発明の二次電池について詳細な説明を行う。

30

本発明の二次電池は正極と負極とが樹脂製多孔質セパレータで絶縁された電極素子を有し、非水電解液を注入してなり、電池ケースの広幅面に一つ以上の凸部を有することを特徴とする。

【0015】

本発明の二次電池には、平板な正負極の組み合わせを複数積み重ねてなる積層式電極素子や、短冊状の正負極を楕円形に巻き回してなる楕円式電極素子を使用することができる。

【0016】

本発明の負極材料として利用可能な材料は、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン等の比較的電位が卑な酸化物やその他酸化物や炭素材料などが上げられる。

40

【0017】

負極に用いる炭素材料は、この種の二次電池に用いられるものはいずれも使用可能であるが、特に以下に列挙される炭素材料が好適である。

【0018】

まず第一に、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料である。

【0019】

出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することが出来る。

50

【0020】

その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物を主成分とする各種ピッチ、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体も使用可能である。

【0021】

また、特にフルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂も好適である。このフラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、(002)面の面間隔が0.370nm以上、真密度1.7g/cc以下かつDTAで700以上に酸化発熱ピークを持たず、電池の負極材料として非常に良好な特性を示す。

10

【0022】

これら有機材料を焼成する温度としては、出発原料によっても異なり、通常は500~2000とされる。

あるいは、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）したのも前記フラン樹脂と同様、炭素化したときに優れた特性を発揮することから、前記有機材料として使用することが可能である。

【0023】

前記石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。

20

【0024】

このとき、石油ピッチのH/C原子比が重要で、難黒鉛化性炭素とするためにはこのH/C原始比を0.6~0.8とする必要がある。

これらの石油ピッチに酸素を含む官能基を導入する具体的な手段は限定されないが、例えば硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、あるいは酸化性ガス（空気、酸素）による乾式法、さらに硫黄、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応などが用いられる。

【0025】

例えば、上記の手法により石油ピッチに酸素を導入した場合、炭素化の過程（400以上）で溶融することなく固相状態で最終の炭素質材料が得られ、それは難黒鉛化炭素の生成過程に類似する。

30

【0026】

前述の手法により酸素を含む官能基を導入した石油ピッチを炭素化して負極材とするが、炭素化の際の条件は問わず、(002)面の面間隔が0.370nm以上、真密度1.7g/cc以下かつDTAで700以上に酸化発熱ピークを持たないという特性を満足する炭素質材料が得られるように設定すれば、単位重量あたりのリチウムドープ量の大きなものが得られる。これは、例えば石油ピッチを酸素架橋した前駆体の酸素含有量を10重量%以上とすることで、(002)面の面間隔を0.370nm以上とすることが出来る。したがって、前記前駆体の酸素含有量は10重量%以上にすることが好ましく、実用的には10~20重量%の範囲である。

40

【0027】

以上の原料有機材料を用いて炭素質材料を得る場合、例えば、窒素気流中、300~700で炭化した後、窒素気流中、昇温速度毎分1~20、到達温度900~1300、到達温度での保持時間0~5時間程度の条件で焼成すれば良い。勿論、場合によっては炭化操作を省略しても良い。

【0028】

さらには、前記フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際にリン化合物、或いはホウ素化合物を添加することで、リチウムドープ量の大きな特殊な負極化合物も使用可能である。

50

【0029】

リン化合物としては、五酸化リンなどのリンの酸化物や、オルトリン酸等のオキソ酸やその塩等が挙げられるが、取扱やすさ等の点からリン酸化物及びリン酸が好適である。

【0030】

添加するリン化合物の量は、有機材料もしくは炭素質材料に対してリン換算で0.2～30重量%、好ましくは0.5～15重量%、また負極材料中に残存するリンの割合は0.2～9.0重量%、好ましくは0.3～5重量%とする。

【0031】

ホウ素化合物としては、ホウ素の酸化物或いはホウ酸を水溶液の形で添加することができる。添加するホウ素化合物の量は、有機材料もしくは炭素質材料に対してホウ素換算で0.2～30重量%、好ましくは0.5～15重量%、また負極材料中に残存するホウ素の割合は0.2～9.0重量%、好ましくは0.3～5重量%とする。

10

【0032】

また、黒鉛類はコークスやガラス状炭素等の低温処理炭素質材料と比較して真密度が高いため、活物質としての電極充填性が高く、それ故設計上においては高エネルギー密度の二次電池が可能となる。

【0033】

高い電極充填性を与える真密度の大きい材料としては、黒鉛類の炭素材料が好適である。そのなかでも、より高い電極充填性を得るには、真密度が 2.1 g/cm^3 以上が好ましく、 2.18 g/cm^3 以上がさらに好ましい。そのような真密度を得るには、X線回折法で得られる(002)面間隔が好ましくは0.339 nm未満、さらに好ましくは0.335 nm以上、0.337 nm以下を満足し002面のC軸結晶子厚みが16.0 nm以上、さらに好ましくは300 nm以上であることが必要である。

20

【0034】

前記物性を示す炭素材料の代表としては、天然黒鉛があげられる。また、有機材料を炭素化し、さらに高温処理された人造黒鉛も前記結晶構造パラメータを示す。

【0035】

上記人造黒鉛を生成するに際して出発原料となる有機材料としては、石炭やピッチが代表的である。

ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等もある。

30

【0036】

さらにピッチとなる出発原料としてはポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0037】

これら石炭、ピッチは、炭素化の途中最高400程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後500程度以上の温度になると固体の炭素前駆体則ちセミコークスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化性炭素の典型的な生成過程である。

40

【0038】

その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体(例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等)、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も原料として使用可能である。

【0039】

以上の有機材料を出発原料として所望の人造黒鉛を生成するには、例えば、上記有機材料

50

を窒素等の不活性ガス気流中、300～700 で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100、到達温度900～1500、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件でか焼し、さらに2000以上、好ましくは2500以上で熱処理されることによって得られる。勿論、場合によっては炭化やか焼操作を省略しても良い。

【0040】

高温で熱処理された炭素材料あるいは黒鉛材料は粉碎・分級して負極材料に供されるが、この粉碎は炭化、か焼、高温熱処理の前後あるいは昇温過程の間いずれで行っても良い。

【0041】

さらに、より実用的な性能を有する黒鉛材料を得るには以下の物性値を満足する材料を用いることが好ましい。

【0042】

黒鉛材料として真密度 2.1 g/cm^3 以上であり、且つ嵩比重が 0.4 g/cm^3 以上の黒鉛材料を用いることが好ましい。黒鉛材料は真密度が高いため、これで負極を構成すると、電極充填性が高められ、電池のエネルギー密度が向上する。また、黒鉛材料のうち特に嵩比重が 0.4 g/cm^3 以上の黒鉛材料を用いると、このように嵩比重が大きな黒鉛材料は負極合剤層中に比較的均一に分散されることができるとの理由により、電極構造が良好なものとなつて、サイクル特性が改善される。

【0043】

さらに、嵩比重が 0.4 g/cm^3 以上であつて且つ平均形状パラメータ x_{ave} が1.25以下である扁平度の低い材料を用いると、さらに電極構造が良好なものとなり、さらにサイクル特性が改善される。

【0044】

上記の黒鉛材料を得るには、炭素が成型体とされた状態で黒鉛化のための熱処理を行う方法が好ましく、この黒鉛化成型体を粉碎することによって、より嵩比重が高く、平均形状パラメータ x_{ave} の小さい黒鉛材料が可能となる。

【0045】

また、黒鉛材料として嵩比重、平均形状パラメータ x_{ave} が前記の範囲であつて、比表面積が $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の黒鉛粉末を用いた場合、黒鉛粒子に付着したサブミクロンの微粒子が少なく、嵩比重が高くなり、電極構造が良好なものとなつて、さらにサイクル特性が改善される。

【0046】

また、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積50%粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積90%粒径が $70 \mu\text{m}$ 以下である黒鉛粉末を用いることにより安全性、信頼性の高い非水電解液二次電池が得られる。粒度の小さい粒子は比表面積が大きくなるが、この含有率を制限することにより、比表面積の大きい粒子による過充電時などの異常発熱を抑制するとともに、粒度の大きい粒子の含有率を制限することにより、初充電時における粒子の膨張に伴う内部ショートを抑制することができ、高い安全性、信頼性を有する実用的な非水電解液二次電池が可能となる。

【0047】

また、粒子の破壊強度の平均値が 6.0 kgf/mm^2 以上である黒鉛粉末を用いることにより、電極中に電解液を含有させるための空孔を多く存在させることができ、負荷特性の良好な非水電解液二次電池が可能となる。

【0048】

一方、前記の負極材料からなる負極と組み合わせて用いられる正極材料は特に限定されないが、十分な量のLiを含んでいることが好ましく、例えば一般式 LiMO_2 （ただしMはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiの少なくとも1種を表す。）で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物やLiを含んだ層間化合物等が好適である。

【0049】

本発明の非水電解液二次電池に用いる非水電解液において、電解液としては電解質が非水溶媒に溶解されてなる非水電解液が用いられる。

10

20

30

40

50

【0050】

電解質を溶解する非水溶媒としては、EC等の比較的誘電率の高いものを主溶媒に用いることが前提となるが、本発明を完成させるにはさらに複数成分の低粘度溶媒を添加する必要がある。

【0051】

高誘電率溶媒としては、PC、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、スルホラン類、ブチロラクトン類、バレロラクトン類等が好適である。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称の鎖状炭酸エステルが好適であり、さらに2種以上低粘度溶媒を混合して用いても良好な結果が得られる。

10

【0052】

特に負極に黒鉛材料を用いる場合、非水溶媒の主溶媒として好適なのはECがまず挙げられるが、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物も好適である。

【0053】

また、PCのように黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物等に対して、その一部を極く少量第2成分溶媒で置換することにより、良好な特性が得られる。その第2成分溶媒としては、PC、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が使用可能であり、その添加量としては10vol%未満が好ましい。

20

【0054】

さらに本発明を完成させるには主溶媒に対して、あるいは主溶媒と第2成分溶媒の混合溶媒に対して、第3の溶媒を添加し導電率の向上、ECの分解抑制、低温特性の改善を図るとともにリチウム金属との反応性を低め、安全性を改善するようにしても良い。

【0055】

第3成分の溶媒としては、まずDEC(ジエチルカーボネート)やDMC(ジメチルカーボネート)等の鎖状炭酸エステルが好適である。また、MEC(メチルエチルカーボネート)やMPC(メチルプロピルカーボネート)等の非対称鎖状炭酸エステルが好適である。主溶媒あるいは主溶媒と第2成分溶媒の混合溶媒に対する第3成分となる鎖状炭酸エステルの混合比(主溶媒または、主溶媒と第2成分溶媒の混合溶媒:第3成分溶媒)は、容量比で15:85から40:60が好ましく、18:82から35:65がさらに好ましい。

30

【0056】

さらに、第3成分の溶媒としてはMECとDMCとの混合溶媒であってもよい。MEC-DMC混合比率は、MEC容量をm、DMC容量をdとしたときに、 $1/9 \leq d/m \leq 8/2$ で示される範囲とすることが好ましい。また、主溶媒あるいは主溶媒と第2成分溶媒の混合溶媒と第3成分の溶媒となるMEC-DMCの混合比率は、MEC容量をm、DMC容量をd、溶媒全量をTとしたときに、 $3/10 \leq (m+d)/T \leq 9/10$ で示される範囲とすることが好ましく、 $5/10 \leq (m+d)/T \leq 8/10$ で示される範囲とすることがさらに好ましい。

40

【0057】

このような非水溶媒に溶解する電解質としては、この主の電池に用いられるものであればいずれも1種以上混合し使用可能である。例えばLiPF₆が好適であるが、その他LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCl、LiBr等も使用可能である。

【0058】

本発明は角形などの扁平な形状の電池において、最も面積の広幅面に一つ以上凸部を設け強度を与えたものであり、電池を高温に曝しても電池内圧の上昇に対して電池厚みの膨張

50

を抑え機器の破損を防止することが可能な、高い信頼性と高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池を提供することとする。

【0059】

【発明の実施の形態】

以下、本発明二次電池の一実施例について図1および図2を参照しながら説明する。

【0060】

実施例1

本実施例で作製した非水電解液二次電池の構成を図1に示す。

まず、負極1を次のようにして作製した。

H/C原子比が0.6~0.8の範囲から適当に選んだ石油ピッチを粉砕し、空気気流中で酸化処理して炭素前駆体を得た。この炭素前駆体のキノリン不溶分(JIS遠心法:K2425-1983)は80%であり、また酸素含有率(有機元素分析法による)は15.4重量%であった。

【0061】

この炭素前駆体を窒素気流中で1000に昇温して熱処理した後、粉砕し、平均粒径10 μ mの炭素材料粉末とした。なおこのとき得られた難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は0.381nmであり真比重は1.54であった。

【0062】

この炭素材料粉末90重量部を、バインダーであるポリフッ化ビニリデン10重量部と混合して負極混合物を調製し、この負極混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にし、負極スラリーを調製した。

【0063】

そして、このようにして得られた負極スラリーを負極集電体となる厚さ10 μ mの帯状銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、帯状電極を作製した。この帯状電極を図2Aに示される矩形状に切断し負極1を得た。

【0064】

次に、正極2を以下のようにして作製した。

炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル:1.0モルなる比率で混合し、900, 5h空气中で焼成してLiCoO₂を得た。

【0065】

このようにして得られたLiCoO₂, 91重量部を、導電材であるグラファイト6重量部及びバインダーであるポリフッ化ビニリデン3重量部と混合して正極混合物を調製し、この正極混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にし、正極スラリーを調製した。

【0066】

そして、このようにして得られた正極スラリーを正極集電体となる厚さ20 μ mの帯状アルミ箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、帯状電極を作製した。この帯状電極を図2Bに点線で示される矩形状に切断し正極2を得た。

【0067】

そして、微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3で負極1および正極2を挟み、接着テープ10で固定して積層式電極素子を得た。

【0068】

次いで、図1に示すように厚み450 μ mのニッケルメッキを施した、外部方向に向いた凸部13及び14の二つを有する鉄製扁平角形電池ケース12の底に絶縁シート11を敷き、その中へ前記積層式電極素子を挿入した。

なお、凸部13および14は、図1において図面上左右方向からみたときに、その周囲の形状は円形である。

【0069】

次いで、サブリード6を予めガスケット7を介して電池フタ9に取付けられた正極端子8

10

20

30

40

50

に熔接した。ここで、前記積層式電極素の正極リードを束ね、サブリード6に熔接した。また、負極リードも束ね、電池ケース12に熔接した。

【0070】

PC50容量%とDMC50容量%の混合溶媒にLiPF₆を1モル/lなる割合で溶解させて調製した電解液を電池ケース12の中に注入し、レーザ熔接で電池フタ9を電池ケース12に固定して、扁平角形リチウムイオン二次電池を作製した。

【0071】

実施例2

凸部が一つである電池ケース使用する以外は、実施例1と同様に扁平角形リチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0072】

実施例3

負極材料として本実施例で用いる黒鉛化成型体から得られる黒鉛試料粉末の作製方法を示す。

【0073】

まず、フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダーとなるコールター系ピッチを30重量部を加え、約100で混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。この前駆体を1000以下で熱処理して得た炭素材料成型体に、さらに200以下で熔融させたバインダーピッチを含浸し、1000以下で熱処理するという、ピッチ含浸/焼成工程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性雰囲気中で2600にて熱処理し、黒鉛化成型体を得た後、粉碎分級し試料の黒鉛材料粉末を作製した。

20

【0074】

なおこのとき得られた黒鉛材料粉末は、真密度 = 2.23 g/cm^3 、嵩比重 = 0.83 g/cm^3 、平均形状パラメータ $X_{ave} = 10$ 、比表面積 = $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 = $31.2 \mu\text{m}$ 、累積10%粒径 = $12.3 \mu\text{m}$ 、累積50%粒径 = $29.5 \mu\text{m}$ 、累積90%粒径 = $53.7 \mu\text{m}$ であった。

【0075】

この黒鉛材料粉末を負極材料とし、EC50容量%とDEC50容量%の混合溶媒にLiPF₆を1モル/lなる割合で溶解させて調製した電解液を使用する以外は、実施例1と同様に扁平角形リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0076】

実施例4

負極材料は実施例3と同じものを用いた。また、電池ケースは、凸部が一つのものを用いた。これら以外は、実施例1と同様に扁平角形リチウムイオン二次電池を作製した。

【0077】

比較例1

凸部を持たない扁平角形電池ケースを使用する以外は、実施例1と同様に扁平角形リチウムイオン二次電池を作製した。

【0078】

比較例2

凸部を持たない扁平角形電池ケースを使用する以外は、実施例3と同様に扁平角形リチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0079】

以上のように作製された実施例1~4、比較例1~2のそれぞれについて、定電流400mA、4.2V、5h充電後、400mAの定電流で2.75Vまで放電し、電池初期容量を測定した。また、4.2V充電後、90に保存し、電池ケース厚みを測定した。その結果を表1に示した。

【0080】

【表1】

50

| | 初期容量 (mAh) | 4.2V充電後 電池厚み (mm) | 90℃1日保存後 電池厚み増加分 (mm) |
|------|---------------|-------------------------|-----------------------------|
| 実施例1 | 802 | 7.80 | 0.23 |
| 実施例2 | 802 | 7.70 | 0.43 |
| 実施例3 | 992 | 7.85 | 0.25 |
| 実施例4 | 993 | 7.75 | 0.42 |
| 比較例1 | 801 | 7.64 | 0.63 |
| 比較例3 | 990 | 8.15 | 0.55 |

10

【0081】

表1において、「4.2V充電後の電池厚み」は、実施例1～4については、凸部の頂上を含む最大厚みを測定した値である。

【0082】

また、「90℃1日保存後電池厚み増加分」は、電池を90℃で1日保存した後に測定した電池厚みの値から、「4.2V充電後電池厚み」の値を引いたものである。

20

【0083】

表から明らかなように、比較例1および2では電池厚み増加分がそれぞれ0.63mmおよび0.55mmであるのに対して、実施例1～4では0.23～0.43mmと非常に小さい値を示している。

【0084】

電池を90℃で1日間保存すると、電解液中の溶媒の蒸気圧が上昇することにより電池内部の圧力が上昇する。また、電解液中の溶質が分解しガス化することによりさらに電池内部の圧力が上昇することになる。

【0085】

この結果、凸部を持っていない比較例1および2の電池では、電池厚みの増加分が比較的大きな値となる。これに対して、実施例1～4においては、電池ケースの側面に凸部があるので電池内部の圧力が上昇しても電池ケースの変形を抑えることになる。

30

【0086】

このように、本発明の電池ケースを用いた扁平角形非水電解液二次電池は90℃に保存した場合、電池ケースの厚み増加が小さく、高温保存時において高い信頼性が得られることがわかった。

【0087】

なお、本発明は上述の実施例に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

40

【0088】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明は角形などの扁平な形状の電池において、最も面積の大きい面（広幅面）に外部方向に向けた凸部を一つ以上設け強度を与えることにより、電池を高温に曝しても電池内圧の上昇に対して電池厚みの膨張を抑え機器の破損を防止することが可能となり、高い信頼性と高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明二次電池の一実施例を示す断面図である。

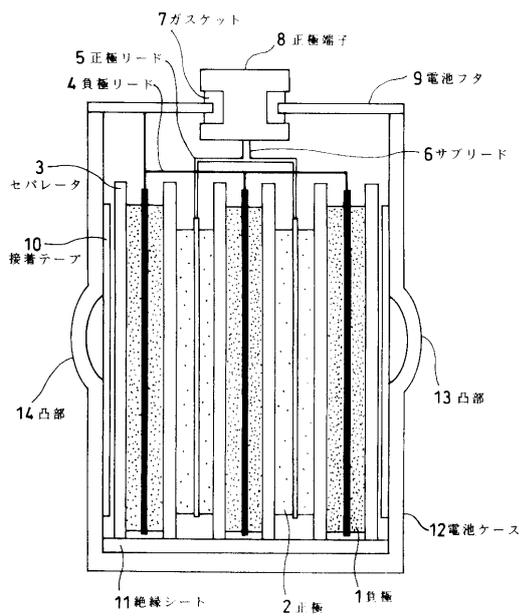
【図2】本発明二次電池に用いる負極、正極、およびセパレータを示す平面図である。

50

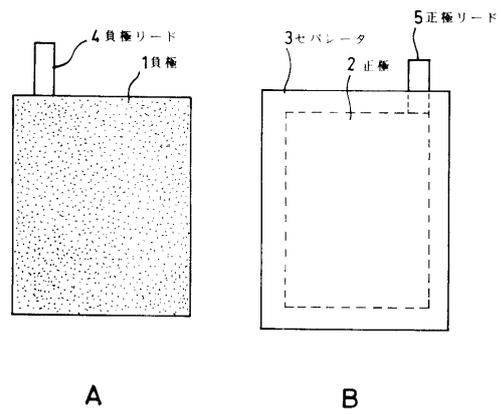
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極リード
- 5 正極リード
- 6 サブリード
- 7 ガasket
- 8 正極端子
- 9 電池フタ
- 10 接着テープ
- 11 絶縁シート
- 12 電池ケース
- 13, 14 凸部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 山口 晃
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
- (72)発明者 永峰 政幸
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平04-249073(JP,A)
特開平05-251076(JP,A)
特開平06-269891(JP,A)
特公昭41-019141(JP,B1)
特開平02-139850(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01M 2/02
H01M 10/40