



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101276943 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200810009441.2

H01M 10/04 (2006.01)

(22) 申请日 2008.02.02

H01M 2/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

G01R 31/36 (2006.01)

026741/2007 2007.02.06 JP

审查员 朱科

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 笠松真治 西野肇 藤川万乡

岛田干也

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 6/50 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

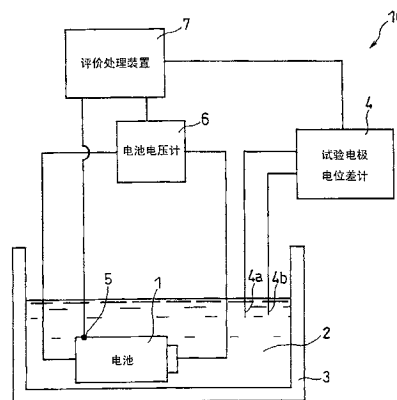
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

(54) 发明名称

电池的安全性测试方法及测试装置以及电池

(57) 摘要

本发明涉及电池的安全性评价方法及评价装置以及电池。本发明提供一种电池评价方法及评价装置,由此可以了解当电池内部混入了异物、经化学过程使内部短路发生时的安全性的水平,另外,还提供通过所述评价方法及评价装置指定了安全性水平的电池及电池包。所述评价方法是:将被充电到规定电压、同时在与正极板接触而不与负极板接触的状态下混入了导电性异物的电池浸渍在电解液(2)中。根据试验电极电位差计(4)的测定值指定混入电池中的导电性异物开始向所述电解液溶解的溶解开始时期。根据电池电压计(6)的测定值可检测出在电池中发生了内部短路。从上述溶解开始时期和内部短路发生时期运算出短路发生所需时间并输出。



1. 一种测试方法,是测试具有包括正极板、负极板和插入在两者间的隔膜的电极组的电池的安全性的测试方法,其中包括以下工序:

将所述电池充电到规定电压的工序;

在所述已充电的电池中,以与所述正极板接触而不与所述负极板接触的状态混入导电性异物的工序;

将混入了所述导电性异物的电池浸渍在电解液中,使所述导电性异物溶解、析出,从而使所述电池发生内部短路的工序;

将有关发生了所述内部短路的电池的发热行为的规定信息作为安全性的指标而输出的工序。

2. 如权利要求 1 所述的测试方法,其中,所述导电性异物包括以比所述电池的开路中的正极电位低的位置溶解于电解液的金属或合金。

3. 如权利要求 2 所述的测试方法,其中,所述导电性异物是选自铜、镍、锌、铁及钴中的至少 1 种金属或其合金。

4. 如权利要求 1~3 的任何一项所述的测试方法,其中,所述安全性的指标是发生所述内部短路时的所述电池的最高温度。

5. 如权利要求 1~3 的任何一项所述的测试方法,其中,所述安全性的指标是起因于所述内部短路的所述电池的发热量。

6. 如权利要求 1~3 的任何一项所述的测试方法,其中,所述安全性的指标是从所述导电性异物开始向所述电解液溶解到发生所述内部短路为止的短路发生所需时间。

7. 如权利要求 1~3 的任何一项所述的测试方法,其中,至少混入所述导电性异物的工序是在干燥空气中、或者不活泼气氛下进行的。

8. 如权利要求 1~3 的任何一项所述的测试方法,其中,至少使所述电池发生内部短路的工序是在 -10°C 以上且 60°C 以下的环境温度下进行的。

9. 一种测试装置,是测试具有包括正极板、负极板和插入在两者间的隔膜的电极组的电池的安全性的测试装置,其具备:

容器,用于保持电解液,被充电到规定电压、同时在与所述正极板接触而不与所述负极板接触的状态下混入了导电性异物的所述电池浸渍在该电解液中;

溶解开始时期指定机构,用于指定混入所述电池中的导电性异物开始向所述电解液溶解的溶解开始时期;

短路发生检测机构,可检测出在所述电池中发生了内部短路;

短路发生所需时间运算机构,其基于所述溶解开始时期指定机构及所述短路发生检测机构的检测结果,运算出从所述导电性异物开始向所述电解液溶解到发生所述内部短路为止的短路发生所需时间;

发热程度检测机构,用于检测起因于所述内部短路的电池发热程度;

安全性指标输出机构,其将所述短路发生所需时间运算机构的运算结果及所述发热程度检测机构的检测结果作为安全性指标而输出。

10. 如权利要求 9 所述的测试装置,其中,所述短路发生检测机构通过检测因发生所述内部短路而造成的所述电池的电压变化,从而检测所述内部短路的发生。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的测试装置,其中,所述发热程度检测机构检测发生所述内

部短路时的所述电池的最高温度作为所述发热程度。

12. 如权利要求9或10所述的测试装置,其中,所述发热程度检测机构检测起因于所述内部短路的所述电池的发热量作为所述发热程度。

电池的安全性测试方法及测试装置以及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池的安全性测试方法（下文也称为“评价方法”）及测试装置（下文也称为“评价装置”）、以及通过该评价方法及该评价装置求出了关于安全性的指标的电池，尤其涉及评价发生了内部短路时的电池的安全性评价方法及评价装置、以及通过该评价方法及该评价装置求出了关于安全性的指标的电池。

背景技术

[0002] 作为评价锂离子二次电池及碱性干电池等电池的安全性时的评价项目之一，有发生内部短路时的发热行为。用于研究该行为的试验方法例如通过锂电池用 UL 标准 (UL1642)、及来自电池工业会的方针 (SBA G1101-1997 锂二次电池安全性评价标准准则) 等确定了内容。另外，这些试验正在灵活运用于各种电池的开发中（例如参照专利文献 1，尤其是段落 [0048]）。

[0003] 作为这些试验之一，有使钉子从电池的侧面刺穿而贯通的钉刺试验。该试验方法是通过刺穿电池的钉子在电池内部造成短路部、观察因在该短路部发生的焦耳热而造成的电池温度及电池电压等的变化的方法。此外，有通过圆棒、方棒及平板等使电池物理地变形的压坏试验。此种试验方法是通过上述物理变形在电池内部发生短路、观察因其造成的电池温度及电池电压等的变化的方法。

[0004] 专利文献 1：特开平 11-102729 号公报

[0005] 本发明者们就上述钉刺试验及压坏试验分析了发生内部短路时的发热行为。根据其结果，表明了在这些试验中，在电池内部的多个部位同时发生短路。此外，在这些试验中，不可避免地有意地使电极及隔膜等电极组构成物的变形或损伤加大。结果是，在这些试验中不能评价有关局部发生的内部短路的安全性。

[0006] 这些试验都是研究因物理上的原因而发生的、而且以非常极端的方式发生的内部短路时的发热行为的试验。但是，电池的安全性在实际上成为问题的是以看上去难以分辨的状态发生的内部短路，这样的内部短路大多经过其中的化学过程而发生。例如，微小的导电性异物混入电池内部，其通过电解液溶解后析出，从而发生内部短路，此时的发热行为不能用上述试验方法研究。

[0007] 此外，这些试验还不能了解经上述化学过程使内部短路发生时的安全性的水平，例如称为“完全不发热”或“多少有一些发热”的安全性的水平。了解这样的安全性的水平，与电池的用途有关，是非常重要的（例如如果是便携式电话用，要求发热为低水平等）。因此，迫切希望一种能够按每种电池的种类而指定发生内部短路时的安全性的水平的评价方法。

[0008] 异物在电池内部的混入不仅发生在电池的制造中，而且也发生在作为制品投放市场后，尤其在投放市场后，了解因混入异物发生内部短路时的发热行为，对于防止事故的发生是非常重要的。

发明内容

[0009] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于,提供一种能够了解在电池内部混入异物、经化学过程使内部短路发生时的安全性的水平的电池评价方法及评价装置。另外,本发明的目的在于提供一种利用所述评价方法及评价装置指定了安全性水平的电池。

[0010] 为了达到上述目的,本发明的电池的安全性评价方法是评价具有包括正极板、负极板和插入在两者间的隔膜的电极组的电池的安全性评价方法,其中包括以下工序:

[0011] 将所述电池充电到规定电压的工序;

[0012] 在所述已充电的电池中,以与所述正极板接触而不与所述负极板接触的状态混入导电性异物的工序;

[0013] 将混入了所述导电性异物的电池浸渍在电解液中,使所述导电性异物溶解、析出,从而使所述电池发生内部短路的工序;

[0014] 评价发生了所述内部短路的电池的发热行为,将其评价结果作为安全性指标而输出的工序。

[0015] 此处,所述导电性异物优选由比所述电池的开路中的正极电位低的电位溶解于电解液的金属或合金构成,更优选是选自铜、镍、锌、铁及钴中的至少 1 种金属或其合金。

[0016] 所述输出的安全性的指标之一优选是发生所述内部短路时的所述电池的最高温度、起因于所述内部短路的所述电池的发热量、或从所述导电性异物开始向所述电解液溶解到发生所述内部短路为止的短路发生所需时间。

[0017] 此外,为了达到上述目的,本发明的电池与利用上述任一评价方法求出了安全性指标的电池由相同的工序制造得到。

[0018] 此外,为了达到上述目的,本发明的电池的安全性评价装置是用于评价具有包括正极板、负极板和插入在两者间的隔膜的电极组的电池的安全性评价装置,其具备:

[0019] 容器,用于保持电解液,被充电到规定电压、同时在与所述正极板接触而不与所述负极板接触的状态下混入了导电性异物的所述电池浸渍在该电解液中;

[0020] 溶解开始时期指定机构,用于指定混入所述电池中的导电性异物开始向所述电解液溶解的溶解开始时期;

[0021] 短路发生检测机构,用于检测在所述电池中发生内部短路;

[0022] 短路发生所需时间运算机构,其基于所述溶解开始时期指定机构及所述短路发生检测机构的检测结果,运算出从所述导电性异物开始向所述电解液溶解到发生所述内部短路为止的短路发生所需时间;

[0023] 发热程度检测机构,用于检测起因于所述内部短路的电池发热程度;

[0024] 安全性指标输出机构,其将所述短路发生所需时间运算机构的运算结果及所述发热程度检测机构的检测结果作为安全性指标而输出。

[0025] 此处,优选所述短路发生检测机构通过检测因发生所述内部短路而造成的所述电池的电压变化,从而检测所述内部短路的发生。

[0026] 优选地,所述发热程度检测机构检测发生所述内部短路时的所述电池的最高温度作为所述发热程度。

[0027] 优选地,所述发热程度检测机构检测起因于所述内部短路的所述电池的发热量作为所述发热程度。

[0028] 此外,为了达到上述目的,本发明的电池与利用上述任何一项评价装置求出了安全性指标的电池由相同的工序制造得到。

[0029] 根据本发明的评价方法,能够评价当微小的导电性异物混入电池内部、经化学过程使内部短路发生时的电池的安全性。因此,在从外观上难以分清是否发生了内部短路的状态下,能够评价发生内部短路时的电池的安全性。此外,能够了解在制造的电池投放到市场上后、导电性异物混入电池内部而发生内部短路时的安全性。

[0030] 此外,根据本发明的更优选的方式,能够按照每种电池的种类及制造方法来了解安全性的水平。由此,能够选择与电池的使用目的相适应的电池种类及制造方法。随之,可为电池的用户提供更确切的指标来根据使用目的来选择电池。

附图说明

[0031] 图 1 是表示本发明的一个实施方式的电池的安全性评价装置的概略结构的框图。

[0032] 图 2 是表示评价处理装置的具体例子的框图。

[0033] 图 3 是示意地表示评价对象的电池的电极组的结构的立体图。

[0034] 图 4 是表示实施例 1 中的电池电压、电池温度及试验电极电位差的变化了的曲线图。

[0035] 符号说明:

[0036] 图中:1- 电池,2- 电解液,3- 容器,4- 试验电极电位差计,5- 电池温度传感器,6- 电池电压计,7- 评价处理装置,21- 电极组,27- 正极板,28- 负极板,29- 隔膜。

具体实施方式

[0037] 本发明涉及一种评价方法,是用于评价具有包括正极板、负极板和插入在两者间的隔膜的电极组的电池的安全性的评价方法,其中包括以下工序:将电池充电到规定电压的工序;在已充电的电池中,以与正极板接触且不与负极板接触的状态混入导电性异物的工序;将混入了导电性异物的电池浸渍在电解液中,使导电性异物溶解、析出,从而使电池发生内部短路的工序;评价发生了内部短路的电池的发热行为,将该评价结果作为安全性指标而输出的工序。

[0038] 如此,通过将电池充电到规定电压后混入导电性异物,能够评价在电池的通常使用时的电压下发生内部短路时的发热行为。

[0039] 此处,在电池的制造工序中,例如将长条带状的正极板、负极板及隔膜卷绕等来制作电极组的电极组制作工序中,也有可能通过混入导电性异物使内部短路发生。这是因为,在电极组制作工序之后,进行注入电解液并使其浸渗的工序、及在高温环境下使其老化的工序等,此时开始了导电性异物的溶解及析出反应。但是,在通过这样使内部短路发生的情况下,会发生电压不良或容量下降等电池的初期不良现象,不能将电池充电到通常的使用状态的电压。因此,不能了解在电池的通常使用时的电压下发生内部短路时的发热行为。

[0040] 此处,对电池充电的电压不特别限定,但如果是锂离子二次电池,从了解实际使用的电池的安全性方面考虑,优选为通常的电池的工作电压范围即 4.2V、或由控制电路控制的界限电压即 4.3 ~ 4.4V。

[0041] 本发明不是使用在电池的制造时混入导电性异物的电池、而是使用按通常的工艺制造的并充分进行了充电的电池来评价安全性。更详细地讲,是将制作后的电池分解等以

使导电性异物混入后再次组装电池,评价该电池的安全性。由此,能够正确地评价在制品投放市场后发生的因微小异物的混入而造成的内部短路发生时的安全性。

[0042] 如果对导电性异物的更详细的混入方法进行说明,则是:分解电池,从外装体中取出电极组,使导电性异物附着在电极组内部的正极板上的任意的点上,再次卷绕构成电极组。此时,必须将电极组开卷到使导电性异物附着的位置。因此,有正极板及负极板与空气中的水分发生反应的顾虑。所以,该作业优选在干燥空气中、或氮气及氩气等不活泼气氛下进行。

[0043] 此外,此时由于至少直到附着导电性异物的部分的正极板暴露在作业场的气氛下,因此该部分的电解液因蒸发而消失。因此,导电性异物不进行溶解析出反应。为了避免此现象的发生,在本发明中,将电池浸渍在电解液中,使电解液含浸在导电性异物中。由此,可进行导电性异物的溶解、析出反应。

[0044] 另外,根据本发明求出电池的安全性的指标,由此能够指定该电池的最佳的使用用途,同时能够最优地设计使采用该电池的设备工作的应用软件。此处,作为求出的安全性指标的实际利用方法,可考虑在产品目录中明示、或直接标在制品上的方法。

[0045] 此外,在本发明中,上述导电性异物由以比电池的开路中的正极电位低的位置溶解于电解液的金属或合金构成,同时以与正极板接触且不与负极板接触的状态混入电池。

[0046] 此处,更具体地讲,导电性异物是选自铜、镍、锌、铁及钴中的至少1种金属或其合金。

[0047] 如果使上述材质的导电性异物以上述状态混入电池,则导电性异物在正极电位的作用下容易地溶解,产生其在负极板上析出的反应。结果是,可以使正极板和负极板导通,发生内部短路。

[0048] 此外,在本发明中,上述安全性的指标是发生内部短路时的电池的最高温度、起因于内部短路的电池的发热量、或者从导电性异物开始向电解液溶解到发生内部短路为止的短路发生所需时间。

[0049] 此外,本发明涉及与利用上述评价方法求出安全性指标的电池由相同的工序制造得到的电池。

[0050] 由同一工序制造得到的电池都具有大致相等的安全性。因此,如果与利用本发明的评价方法求出安全性指标的电池由相同的工序制造电池,则能够同样保证所有制品的安全性。

[0051] 此外,本发明涉及一种评价装置,是用于评价具有包含正极板、负极板和插入在两者间的隔膜的电极组的电池的安全性的评价装置,其具备:容器,用于保持电解液,被充电到规定电压、同时在与正极板接触且不与负极板接触的状态混入了导电性异物的电池浸渍在其中;溶解开始时期指定机构,用于指定混入电池中的导电性异物开始向电解液溶解的溶解开始时期;短路发生检测机构,检测在电池中发生了内部短路;短路发生所需时间运算机构,其基于溶解开始时期指定机构及短路发生检测机构的检测结果,运算出从导电性异物开始向电解液溶解到发生内部短路为止的短路发生所需时间;发热程度检测机构,用于检测起因于内部短路的电池发热程度;安全性指标输出机构,其将短路发生所需时间运算机构的运算结果及发热程度检测机构的检测结果作为安全性指标而输出。

[0052] 此处,短路发生检测机构通过检测发生内部短路时的电池的电压变化来检知内部

短路的发生。发热程度检测机构检测发生内部短路时的电池的最高温度作为发热的程度，或者检测起因于发生内部短路的电池的发热量作为发热的程度。

[0053] 以下，参照附图来说明本发明的实施方式。图 1 是表示采用本发明的实施方式的电池安全性评价方法的电池安全性评价装置的一例的框图。

[0054] 图 1 的评价装置 10 是用于评价电池的安全性的、尤其是发生内部短路时的电池的安全性的装置，其中包含水槽 3，用于保持将评价对象的电池 1 整体浸渍所需量的非水电解液（以下简称为电解液）2。此外，评价装置 10 包括试验电极电位差计 4、检测电池 1 的温度的电池温度传感器 5 及测定电池 1 的电压的电池电压计 6。另外，评价装置 10 还包括评价处理装置 7，其基于试验电极电位差计 4、电池温度传感器 5 及电池电压计 6 的各自的输出数据，进行有关电池 1 的安全性评价的处理，将其处理结果作为安全性指标而输出。

[0055] 此处，电池 1 是包括锰干电池、碱性干电池及锂一次电池等一次电池、以及铅蓄电池、镍镉蓄电池、镍氢蓄电池、及锂离子二次电池等二次电池的各种电池。

[0056] 电解液 2 只要是具有金属离子传导性的非水电解液就不特别限定，但优选采用与电池 1 所使用的电解液具有相同组成的电解液。

[0057] 试验电极电位差计 4 用于测定与电池 1 同时浸渍在非水电解液 2 中的一对试验电极（工作电极 4a、对电极 4b）的电位差。试验电极电位差计 4 的输出信号被输入给评价处理装置 7。

[0058] 此处，上述试验电极只要将相对于电解液 2 在化学上稳定、并且通过在电解液 2 中的浸渍产生电位差的物质用于工作电极 4a 和对电极 4b，由怎样的材料构成都可以。例如，工作电极 4a 可由不锈钢、镍、铁、铂及银等金属丝构成。另一方面，对电极 4b 可以是锂、不锈钢、镍、铁、铂及银等、且与工作电极 4a 不同的金属丝构成。

[0059] 电池温度传感器 5 例如由热电偶构成，以能够检测电池 1 的温度的方式与电池 1 的外装体接触地配设。电池温度传感器 5 的输出信号被输入给评价处理装置 7。评价处理装置 7 将在电池 1 中发生内部短路时由电池温度传感器 5 检测的电池 1 的最高温度作为安全性指标而输出（例如，利用显示器的显示、印刷）（安全性指标输出处理）。

[0060] 此处，电池温度传感器 5 也可以由热电偶以外的温度传感器、例如红外热摄像机等构成。此外，评价处理装置 7，也可以不输出发生内部短路时的电池 1 的温度而计算发热量，将算出的发热量输出作为安全性指标。

[0061] 具体地讲，评价处理装置 7 由计算机构成。图 2 通过框图示出作为评价处理装置 7 使用的计算机 20 的概略结构。

[0062] 该计算机 20 由 CPU (Central Processing Unit : 中央处理器) 11、存储器 12、键盘 13、鼠标 14 及显示器 15 构成。CPU 11 通过存储在存储器 12 中的评价处理程序，进行溶解开始时期指定处理、短路发生识别处理、短路发生所需时间运算处理及安全性指标输出处理等有关电池的安全性评价的各种处理。显示器 15 显示评价处理的处理结果。此外，键盘 13 及鼠标 14 是操作者用于操作计算机 20、或输入数据的操作工具。

[0063] 以下，对在评价处理装置 7 中进行的各种处理进行说明。

[0064] 在溶解开始时期指定处理中，如图 4 所示，在由试验电极电位差计 4 测定的工作电极 4a 与对电极 4b 的电位差（由虚线 14 表示）超过溶解开始判断用阈值 V_1 时（时刻 t_0 ），判断为电解液 2 向上述导电性异物的含浸开始。由此指定了上述导电性异物的溶解开始时

期。此处,溶解开始判断用阈值可根据工作电极 4a 和对电极 4b 的材质而设定。

[0065] 在短路发生识别处理中,如图 4 所示,在由电池电压计 6 测定的电池 1 的电压(由实线 12 表示)从初期电压 V_0 急剧下降的时刻 t_1 ,可识别为在电池 1 发生了内部短路。

[0066] 此外,在短路发生所需时间运算处理中,可从通过溶解开始时期指定处理而指定的导电性异物的溶解开始时期、和通过短路发生识别处理而识别的内部短路的发生时期的时间差,运算出短路发生所需时间。

[0067] 以下,对将导电性异物混入电池 1 中的混入方法进行具体的说明。图 3 示意地表示作为电池 1 的一例的圆筒型锂离子二次电池的电极组的结构。该电极组 21 通过将隔膜 29 夹在正极板 27 和负极板 28 之间的方式将长条带状的正极板 27、负极板 28 及隔膜 29 卷绕而构成。

[0068] 此处,正极板 27 由正极集电体 27b 和形成于其两面的正极合剂部 27a 构成。负极板 28 由负极集电体 28b 和形成于其两面的负极合剂部 28a 构成。在正极板 27 及负极板 28 的长度方向两端部露出各自的集电体。

[0069] 在正极集电体 27b 的电极组 21 内侧的露出部分焊接有铝制的正极引线 27c。在负极集电体 28b 的电极组 21 外侧的露出部分焊接有铝制的负极引线 28c。

[0070] 另外,在图示例中,导电性异物 30 被配置在正极板 27 的电极组 21 外侧的露出部分和隔膜 29 之间。

[0071] 此处,导电性异物 30 必须使用以比电池 1 的开路中的正极电位低的电位溶解于非水电解液中的金属或合金,这是为了在低于正极板的电位下引起导电性异物 30 的溶解反应,同时使其析出在负极板上。更具体地讲,优选导电性异物 30 是选自铜、镍、锌、铁及钴中的至少 1 种金属或合金。对于各种金属或合金,如果在电解液中外加正的电位,则显示出该材料特有的开始溶解反应的电压。此电压可通过以调查对象的各种金属或合金作为工作电极、以金属锂作为极板、以及以充电状态的负极板作为基准电极并浸渍在电解液中进行的循环伏安极谱法得知。

[0072] 上述金属或合金是在非水电解液二次电池的通常的使用电压区域开始溶解的材料。此外,是用作电极制作或电池制作的设备部件的主要金属种类,由于在制造时混入的可能性高,因此优选选择这些金属或合金作为导电性异物 30。另外,导电性异物 30 的混入部位不局限于图 3 的部位,能够使其混入在任意的部位。

[0073] 此处,在图 3 所示的电极组中,具有正极板及负极板、它们的合剂部、没有合剂的露出部、引线接合部、保护带粘贴部等。作为在这些部位中短路的各部分的例子,可列举出:正极板的合剂部-负极板的合剂部间、正极板的露出部-负极板的露出部间、正极板的露出部-负极板的合剂部间等。尤其,在使导电性异物附着在正极板的露出部上时,由于不通过电子传导性低正极板合剂而形成短路部,因此有短路电阻降低、大电流流过的可能性。在此种情况下,可以观察到因发生内部短路而造成的电池的异常发热。此外,正极板及负极板的露出部可形成在电极板的最外周部、最内周部、宽度方向的端部等处。保护带粘贴部被设置在例如引线接合部、合剂端部等处。

[0074] 此外,根据图 1 的评价装置 10,可从与电池 1 的规格、开路电压、内部短路发生部位、环境温度以及与导电性异物的大小及形状的关联性来实施有关电池电压变化、电池温度变化以及短路所需时间的评价。此处,所谓电池 1 的规格,可列举出正极合剂及负极合剂

的组成、正极板及负极板的厚度、隔膜的材质及厚度、电极结构（卷绕形状、叠层形状等的区别）等。

[0075] 电池 1 的规格及异物混入部位与短路电阻有关。因此，能够基于电池电压及电池温度来评价电池 1 的每种规格及每种异物混入部位的安全性。

[0076] 此外，使导电性异物溶解于电解液中的溶解电压和电池的开路电压的电位差与导电性异物溶解的溶解速度有关。因此，可根据短路发生所需时间来评价上述每种电位差的安全性。

[0077] 环境温度与导电性异物溶解于电解液中的溶解速度有关。因此，可根据短路发生所需时间来评价上述每种环境温度的安全性。

[0078] 作为本发明的评价方法的实施条件，优选将环境温度设为假设的电池的使用温度区域的范围内进行评价。例如，在锂离子二次电池时，优选在 -10°C 以上、 60°C 以下的环境温度下进行评价。另外，更优选接近实际的使用状态，即在 20°C 以上 60°C 以下的环境温度下进行评价。

[0079] 导电性异物的尺寸与溶解及析出反应的反应量、溶解的金属离子的扩散性等有关。因此，能够通过电池电压变化、电池温度变化及短路所需时间来评价导电性异物的每种尺寸的安全性。此外，导电性异物的量必须至少是可通过其溶解及析出使内部短路得以发生的量。更详细地讲，必须是具有大于等于正极板与负极板之间的距离的最大高度的导电性异物。

[0080] 对导电性异物的具体的尺寸不特别限定，但是，例如如果考虑到溶解析出时的金属离子的扩散造成的损失，则优选最大高度在 $0.020\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 。另外，如果最大高度达到 1mm 以上，则电极的变形加大，有可能因物理上的损伤而造成内部短路，因而不优选。

[0081] 导电性异物的形状与溶解析出的导通物的形状、在电解液中溶解的溶解速度、以及因导通物造成的正极板和负极板之间的短路面积有关。因此，可通过电池电压、电池温度及短路发生所需时间来评价导电性异物的每种形状的安全性。对导电性异物的形状不特别限定，但优选可在实际的制造工序中混入的形状。例如优选为球状、块状、针状、鳞片状、丝状、突起状及 L 字状。

[0082] 实施例 1

[0083] 以下，基于实施例来具体地说明本发明的评价方法。

[0084] (1) 正极板的制作

[0085] 作为正极活性物质，使用中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 的镍 / 锰 / 钴 / 锂氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 的粉末。作为粘合剂，使用含有 12 重量% 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 溶液 (吴羽化学工业 (株) 制的 #1320)。作为导电剂，使用乙炔黑，作为分散介质，使用 NMP。

[0086] 将 3kg 上述正极活性物质、 1kg 上述粘结剂、 90g 上述导电剂、适量的上述分散介质在双臂式混合机中搅拌，配制成正极合剂浆料。将该正极合剂浆料涂布到厚度为 $20\mu\text{m}$ 的由铝箔构成的带状的正极集电体的两面。使涂布的正极合剂浆料干燥，通过压延辊压延在正极集电体的两面，形成总厚度为 $180\mu\text{m}$ 的正极合剂部。将形成有正极合剂部的正极集电体裁切成能够插入到圆筒型的电池壳 (直径 18mm 、高 65mm 、内径 17.85mm) 中的宽度 (56mm)，得到正极板。

[0087] 此处,在正极板的位于电极组的最内周部的部分上设置集电体露出部,焊接铝制的引线。另外,从正极板的上述电极组的最外周的合剂终端部开始设置大约 1 周的集电体露出部。如此,制作成正极板。

[0088] (2) 负极板的制作

[0089] 作为负极活性物质,使用中值粒径为 $20\ \mu\text{m}$ 的人造石墨粉末。作为粘结剂,使用含有 40 重量%的改性丁苯橡胶粒子的水分散液(日本 Zeon(株)的 BM-400B)。作为增粘剂,使用羧甲基纤维素(CMC)。作为分散介质,使用水。

[0090] 将 3kg 上述负极活性物质、75g 上述粘结剂、30g 上述增粘剂、适量的上述分散介质在双臂式混合机中搅拌,配制成负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布到厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的由铜箔构成的带状的负极集电体的两面。使涂布的负极合剂浆料干燥,通过压延辊压延,在负极集电体的两面形成总厚度为 $180\ \mu\text{m}$ 的负极合剂部。将形成有负极合剂部的负极集电体裁切成能够插入到上述电池壳中的宽度(57.5mm),得到负极板。

[0091] 此处,在位于负极板的电极组的最外周部的部分上设置比正极合剂部长 30mm 的负极合剂部,另外,设置大约 1 周长度的集电体露出部,在其端部上焊接镍制的引线。如此,制作成负极板(N1)。

[0092] 此外,利用以下的方法在负极合剂的表面整体上形成多孔质耐热层,制作成负极板(N2)。

[0093] 将 970g 中值粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的氧化铝(绝缘性填料)、375g 日本 Zeon(株)制的 BM-720H(含有 8 重量%的改性聚丙烯腈橡胶(粘合剂)的 NMP 溶液)、适量的 NMP 在双臂式混合机中搅拌,配制成原料浆料。将该原料浆料涂布到负极合剂的表面上,在温度 120°C 的真空减压下干燥 10 小时,形成厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的多孔质耐热层。该多孔质耐热层的空隙率为 48%。其中,空隙率是通过从利用断面 SEM 摄影求出的多孔质耐热层的厚度、利用荧光 X 射线分析求出的一定面积的多孔质耐热层中存在的氧化铝量、氧化铝及粘结剂的实际比重、氧化铝和粘结剂的重量比而计算求出的。

[0094] (3) 电池的组装

[0095] 将上述正极板和负极板(N1)夹着厚 $20\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯制的树脂多孔膜(旭化成(株)制的ハイポア)卷绕而制作电极组。在实施了镀镍的铁制的圆筒型的电池壳(直径 18mm、高 65mm、内径 17.85mm)中插入电极组后,将 5.0g 的非水电解液注入电池壳内,用盖体将电池壳的开口封口,完成了容量为 2400mAh 的锂二次电池。

[0096] 此处,作为非水电解液,采用在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂中,按 1 摩尔/L 的浓度溶解了 LiPF_6 的非水电解液。混合溶剂中 EC、DMC 和 EMC 的体积比规定为 1 : 1 : 1。在非水电解液中添加了 3 重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)。将该非水电解液作为电解液 S1。

[0097] 按以上方式,制作采用了正极板和负极板(N1)的电池(K1)。接着,使用实施方式的评价装置 10 按下述要领评价电池(K1)的安全性。

[0098] <安全性的评价>

[0099] (1) 首先,进行 2 次活化充放电,接着以 400mA 的电流值充电到达到 4.1V(最大充电时间 7 小时)。然后,作为老化工序,在 45°C 环境下保存 7 天。

[0100] (2) 然后,按以下的条件对电池进行充电。

[0101] 恒流充电 : 电流值 1500mA/ 充电终止电压 4. 25V

[0102] 恒压充电 : 充电电压 4. 25V/ 充电终止电流 100mA

[0103] 另外, 电池电压通过测定充电结束后的开路电压而求出。

[0104] (3) 在露点 - 20℃ 以下的干燥空气环境下实施以下的作业。

[0105] 将充电到开路电压 4. 2V 的电池分解, 取出电极组, 将其最外周部开卷一部分。在距正极合剂终端部 5mm 的最外周侧的正极集电体露出部与负极合剂部相对置的部位上的、正极集电体露出部与隔膜之间, 放置直径 500 μ m、长 5mm 的铜丝 (溶解开始电压为 3. 6V)。此时, 与极板面相垂直方向上的长度 (高度) 为 500 μ m。

[0106] < 评价结果 >

[0107] 图 4 表示实施例 1 中的电池电压、电池温度及试验电极电压的时间系列变化。由该图得知, 试验电极电位差计 14 在时间为 0 分钟时超过阈值 V1, 在该时刻导电性异物开始溶解, 电池电压 12 在时间为 5 分钟时急剧下降, 在该时刻发生内部短路。此外, 电池温度 13 在发生内部短路后急剧上升, 在时间经过 6 分钟时达到 125℃。

[0108] 其结果如下表 1 所示。

[0109] 实施例 2

[0110] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除了作为导电性异物采用直径 100 μ m、长 5mm 的铜丝 (溶解开始电压为 3. 6V) 以外, 与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0111] 实施例 3

[0112] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除了作为导电性异物采用直径 50 μ m、长 5mm 的铜丝 (溶解开始电压为 3. 6V) 以外, 与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0113] 实施例 4

[0114] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除了作为导电性异物采用直径 500 μ m、长 5mm 的锌丝 (溶解开始电压为 3. 1V) 以外, 与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0115] 实施例 5

[0116] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除了作为导电性异物采用直径 500 μ m、长 5mm 的铁丝 (溶解开始电压为 3. 8V) 以外, 与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0117] 实施例 6

[0118] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除了作为导电性异物采用直径 500 μ m、长 5mm 的钴丝 (溶解开始电压为 3. 9V) 以外, 与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0119] 实施例 7

[0120] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除将充电电压规定为 4. 4V 及作为导电性异物采用直径 500 μ m、长 5mm 的镍丝 (溶解开始电压为 4. 3V) 以外, 与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0121] 实施例 8

[0122] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除将设置导电性异物的部位设定在距电极组的最外周侧的正极合剂涂敷终端部 20mm 内部的正极合剂上、以及作为导电性异物采用直径 100 μm 、长 5mm 的铜丝 (溶解开始电压为 3.6V) 以外,与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。其结果如下表 1 所示。

[0123] 实施例 9

[0124] 作为评价内部短路的电池,制作以下所示的圆筒型的镍氢蓄电池。

[0125] 采用组成由 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Mm 为稀土类元素的混合物) 表示的储氢合金,用球磨机将该储氢合金粉碎,得到平均粒径为 24 μm 的粉末。然后,将 100 重量份的该储氢合金粉末、0.15 重量份的作为增粘剂的羧甲基纤维素、0.3 重量份的作为导电剂的碳黑、0.8 重量份的作为粘结剂的苯乙烯丁二烯共聚物与作为分散介质的水混合,制作了储氢合金浆料。将该储氢合金浆料涂敷在作为支持体的冲孔金属上,在进行了干燥、压延后切断,制作了储氢合金负极板。

[0126] 接着,以隔膜夹在正极板和负极板之间的方式将正极板、负极板及隔膜卷绕成螺旋状,构成电极组。将该电极组插入在 SC 尺寸的电池壳中,在注入了碱性电解液后,用兼作正极端子的封口板密封电池壳的上部,制作了公称容量为 3000mAh 的镍氢蓄电池。

[0127] 作为正极板,采用宽 3.5cm、长 26cm、厚 0.57mm 的公知的浆料式镍正极板,作为隔膜,采用赋予了亲水基的聚丙烯制无纺布,作为电解液,采用在比重 1.30 的氢氧化钾水溶液中按 40g/L 的比例溶解了氢氧化锂的电解液。

[0128] <安全性的评价>

[0129] 将充电到开路电压 1.45V 的电池分解,取出电极组,将其最外周部开卷一部分。在距正极合剂终端部 5mm 的最外周侧的正极集电体露出部和负极合剂部相对置的部位上的正极集电体露出部与隔膜之间,放置直径 500 μm 、长 5mm 的铜丝。除此以外,采用与实施例 1 相同的方法进行评价。其结果如下表 1 所示。

[0130] 实施例 10

[0131] 作为评价内部短路的电池,制作以下所示的圆筒型的有机电解液一次电池。

[0132] 将由 80 重量%的作为活性物质的二氧化锰、10 重量%的作为导电剂的科琴碳黑、以及 10 重量% (固体成分) 的作为粘结剂的 PTFE 乳液 D-1 (ダイキン工业 (株) 制) 构成的混合物,充填在芯材即 SUS444 制膨胀金属中,制作了宽 44mm、厚 400 μm 的正极带。将该正极带切断成 165mm,在从芯材的一部分剥离了混合物后,焊接正极引线。另外,在后续的卷绕工序中成为最外周端部的侧边的、卷绕后成为内侧的一侧遍及长度 8mm 地粘贴芳香族聚酰胺树脂制的带,卷绕后成为外侧的一侧遍及长度 2mm 地粘贴芳香族聚酰胺树脂制的带,制作在最外周端部的内侧具有长 6mm 的反应抑制层的带状正极。

[0133] 另一方面,将兼作活性物质和芯材的宽 42mm、厚 150 μm 的锂箔切断成 190mm,将负极引线压接在后续的卷绕工序中成为最外周端部的侧边上。在该引线压接部上粘贴芳香族聚酰胺树脂制的带,制作带状负极。

[0134] 在上述正负极间,作为隔膜夹入厚 30 μm 的 PP 制微孔性薄膜,从最外侧朝内侧按隔膜、负极、隔膜、正极的顺序重复地螺旋状卷绕以构成电极组装体。用绝缘板夹着该电极组装体的上下,在插入铁制的有底圆筒状电池壳后,注入在按 1 : 1 的比例混合了碳酸亚丙酯和 1,2-二甲氧基乙烷的溶剂中以 0.5 摩尔 /L 的浓度溶解有三氟甲烷磺酸锂的电解液,

密封盖部,制作圆筒形有底电解液一次电池。另外,电池的开路电压为 3.25V。

[0135] <安全性的评价>

[0136] 将制作的上述电池分解,取出电极组,将其最外周部开卷一部分。在距正极合剂终端部 5mm 的最外周侧的正极集电体露出部和负极合剂部相对置的部位上的正极集电体露出部与隔膜之间,放置直径 500 μm 、长 5mm 的铜丝。除此以外,采用与实施例 1 相同的方法进行评价。其结果如下表 1 所示。

[0137] (比较例 1)

[0138] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除了作为导电性异物采用直径 500 μm 、长 5mm 的不锈钢丝 (到电压 5.0V 以上不溶解) 以外,与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。在该比较例 1 中,未观察到因发生内部短路而造成的电池电压及电池温度的变化。其结果如下表 1 所示。

[0139] (比较例 2)

[0140] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。除将充电电压规定为 4.2V,及作为导电性异物采用直径 500 μm 、长 5mm 的镍丝 (溶解开始电压为 4.3V) 以外,与实施例 1 同样地评价该电池的安全性。在该比较例 2 中,未观察到因发生内部短路而造成的电池电压及电池温度的变化。其结果如下表 1 所示。

[0141] (比较例 3)

[0142] 与实施例 1 同样地制作电池 (K1)。在该电池的内部与实施例 1 同样地混入导电性异物后,放在没有装入电解液 2 的图 1 的容器中,测定电池电压及电池温度。在该比较例 3 中,未观察到因发生内部短路而造成的电池电压及电池温度的变化。其结果如下表 1 所示。

[0143] (比较例 4)

[0144] 在制作电池 (K1) 时,将正极板及负极板间夹着聚乙烯制的树脂多孔膜地卷绕,在制作成电极组后混入导电性异物 (直径 100 μm 、长 5mm 的铜丝。然后,与实施例 1 同样地制作电池。即,在电池的制造过程的电极组的制作工序中混入导电性异物。

[0145] 该电池在活化充放电工序中,即使充电到最大充电时间,也达不到 4.1V。此外,然后,观察到电压下降行为,作为初期不良,不能完成电池。其结果如下表 1 所示。

[0146] 表 1

[0147]

	导电性异物 混入时期	电池开 路电压 (V)	异物 设置部位	异物 材质	异物 直径 (μm)	溶解 电压 (V)	短路发生 所需时间 (分钟)	电池最 高温度 ($^{\circ}\text{C}$)
实施例 1	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	铜	500	3.6	5	125

	导电性异物 混入时期	电池开路电压 (V)	异物 设置部位	异物 材质	异物 直径 (μm)	溶解 电压 (V)	短路发生 所需时间 (分钟)	电池最 高温度 ($^{\circ}\text{C}$)
实施例 2	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	铜	100	3.6	8	105
实施例 3	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	铜	50	3.6	15	105
实施例 4	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	锌	500	3.1	5	115
实施例 5	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	铁	500	3.8	15	130
实施例 6	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	钴	500	3.9	20	115
实施例 7	电池完成后	4.4	正极集电体露 出部 - 负极合剂	镍	500	4.3	12 (小时)	135
实施例 8	电池完成后	4.2	合剂 - 合剂	铜	500	3.6	2	50
实施例 9	电池完成后	1.45	合剂 - 合剂	铜	500	0.6	3	55
实施例 10	电池完成后	3.25	合剂 - 负极	铜	500	3.6	2	70

	导电性异物 混入时期	电池开 路电压 (V)	异物 设置部位	异物 材质	异物 直径 (μm)	溶解 电压 (V)	短路发生 所需时间 (分钟)	电池最 高温度 ($^{\circ}\text{C}$)
比较例 1	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	不锈钢	500	到 5V 未溶解	未短路	
比较例 2	电池完成后	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	镍	500	4.3	未短路	
比较例 3	电池完成后 电解液浸渗前	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	铜	100	3.6	未短路	
比较例 4	电极组制作时	4.2	正极集电体露 出部 - 负极合剂	铜	100	3.6	初期不良	

[0148] 如表 1 所示,在实施例 1~8 中,确认了通过导电性异物的溶解析出反应使正极板和负极板间导通,从而发生内部短路。

[0149] 此外,在实施例 1~3 中,因混入的导电性异物的大小不同,到发生内部短路的所需时间产生变化。因此可知,导电性异物的尺寸影响短路发生所需时间。

[0150] 此外,在实施例 1、5 及 7 中,短路发生所需时间及最高电池温度大不相同。因此可知,导电性异物的材质影响短路发生所需时间及最高电池温度。认为这是导电性异物的溶解开始电压及溶解速度的差异影响短路发生所需时间及最高电池温度的结果。

[0151] 此外,在实施例 8 中,导电性异物的混入部位为正极合剂和负极合剂之间,但是即使在此种情况下也发生内部短路。此外,观察到电池的最大温度与实施例 1 中的 125°C 相比较相差较大,为 50°C 。认为这是因为在内部短路时发生经由正极合剂和负极合剂的短路,因而电子传导性低的正极合剂的存在成为高的短路电阻,使短路电流减小。如此可知,导电性异物的混入部位影响发热行为。

[0152] 相对于以上的各实施例,在比较例 1~4 中未发生内部短路。其原因可认为是,在比较例 1 及 2 中,由于导电性异物的溶解电压比电池的开路电压高,因而不能使内部短路发生。

[0153] 此外,在比较例 3 中,认为是由于没有将混入了导电性异物的电池浸渍在电解液中,从而不能使导电性异物溶解,因此内部短路没有发生。

[0154] 此外,在比较例 4 中,认为是由于在制作电池时混入了导电性异物,因而不能完成活化充放电,结果成为初期不良。

[0155] 此外,如实施例 9 及实施例 10 所示,可知,即使在锂离子二次电池以外的电池中,

同样也能使内部短路发生。

[0156] <安全水平的指定>

[0157] 对使用实施例 1 的负极板 (N2) 制作的电池 (K2), 与实施例 1 同样地评价了安全性。其结果是, 尽管短路时间为 5 分钟, 但是最大电池温度为 55°C 左右。由于电池 (K2) 在负极的表面采用了陶瓷多孔膜, 因此提高了内部短路的安全性。这是因为即使发生内部短路, 由于存在耐热性的绝缘膜, 短路点也立即烧掉, 可恢复绝缘状态。由此, 在短路点几乎不会发生伴随短路电流的焦耳发热, 从而更加提高电池的安全性。

[0158] 如上所述, 根据本发明的评价方法, 能够明确了解电池发生内部短路时的安全性的水平。判明的安全性的水平可被表示出来, 以灵活用于确定电池的最佳的使用用途、或进行使用设备的应用设计。例如, 认为可以象下述那样标记在对电池、电池包、或电池特性进行明确分类的产品目录等中。

[0159] <表示例 1>

[0160] “Internal short circuit 45°C - 铜 500 μm 直径 125°C”

[0161] <表示例 2>

[0162] “Internal short circuit 45°C - 铜 500 μm 直径 55°C”

[0163] 安全性的水平的表示不局限于上述表现方法, 有多种表示方式。在上述例中, 通过文字及数字直接地表示了试验的条件及结果。除此以外, 也可以用预先确定的规格用符号或文字来表示安全性的水平。

[0164] 以上, 通过实施方式及实施例说明了本发明, 但本发明可进行多种变更。例如, 在用图 1 的装置评价安全性时, 也可以一边从外部外加电流一边评价。由此, 能够评价利用外部设备对电池进行充电时的安全性, 以及评价向负载放电时的安全性。此外, 通过流通充电电流, 也可以与安全性的评价同时实施使电池电压达到导电性异物开始溶解的电压以上的充电反应。

[0165] 根据本发明的评价方法, 能够正确地评价起因于在电池投放市场后发生的导电性异物的混入、尤其起因于导电性异物混入电极组内部而发生内部短路时的安全性。因此, 能够向市场供给安全性高的电池。

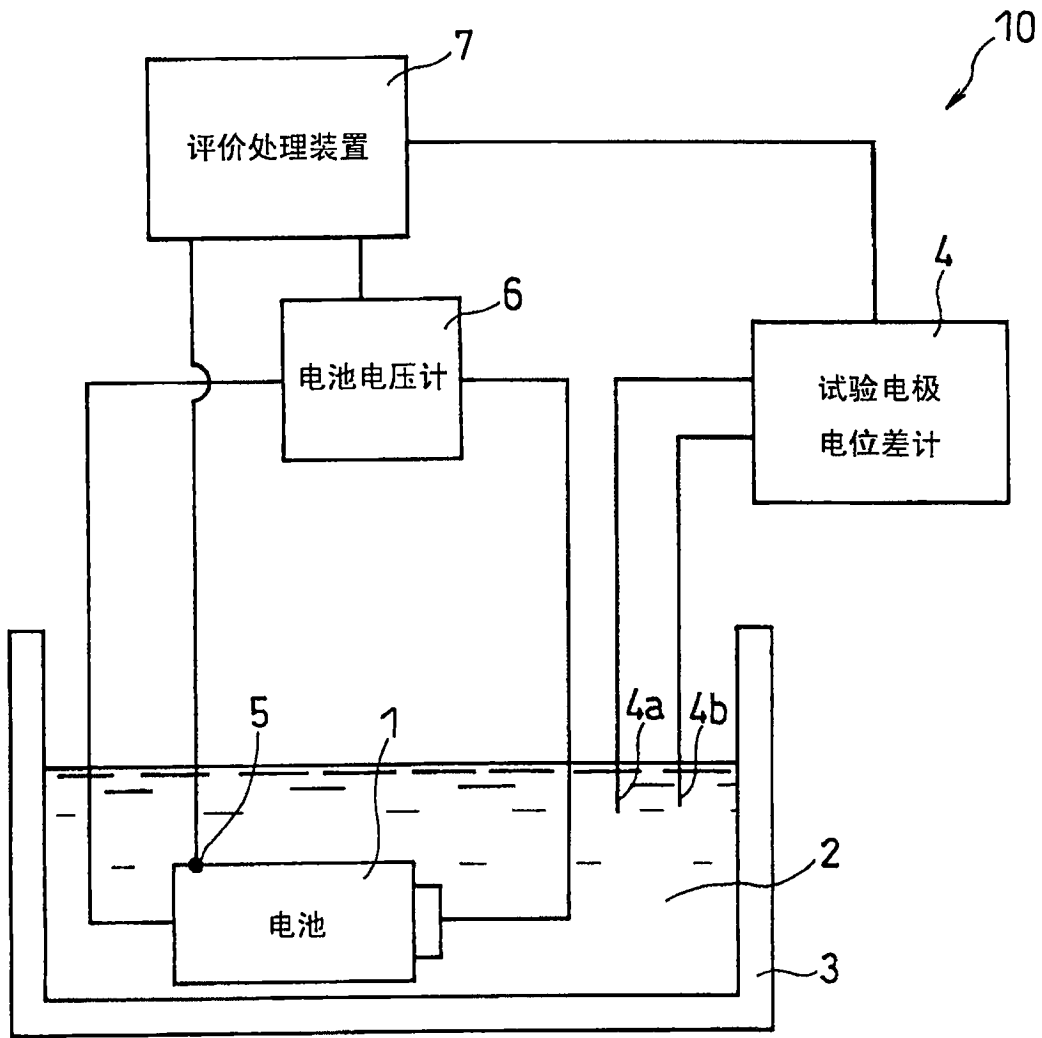


图 1

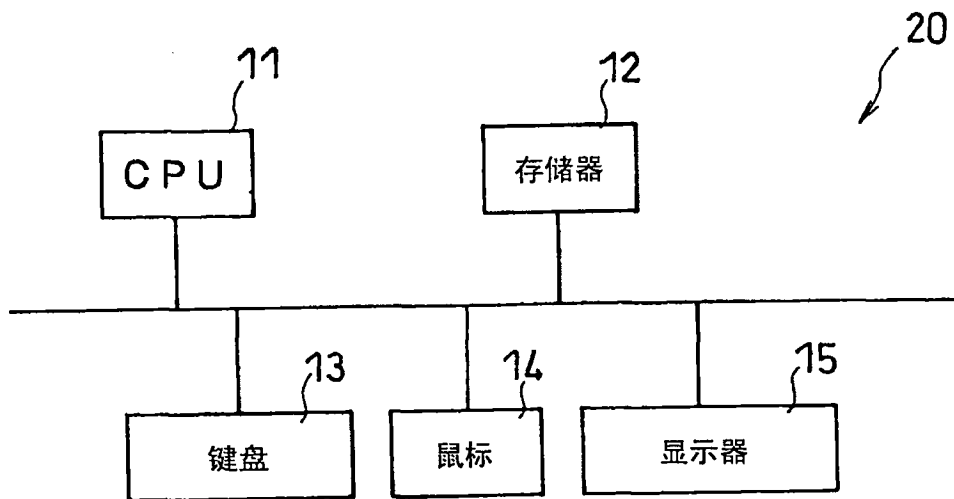


图 2

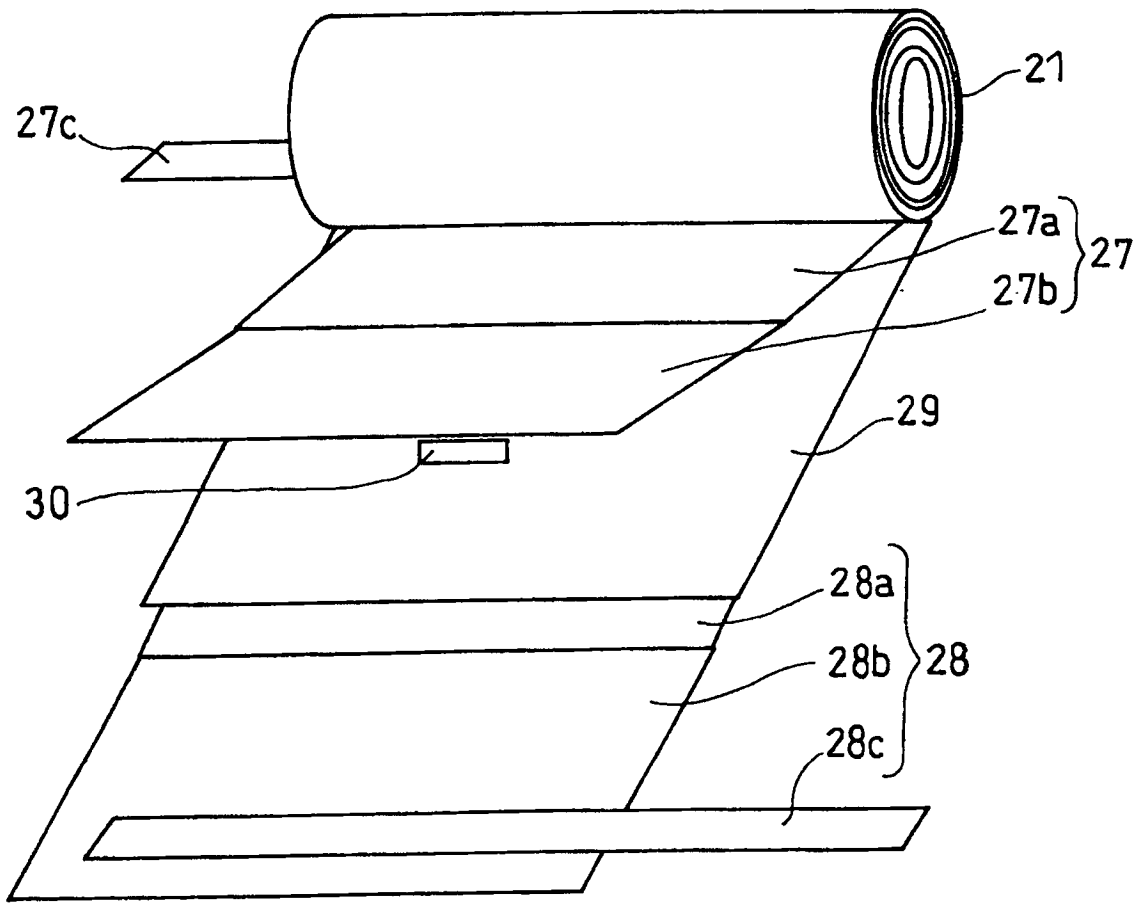


图 3

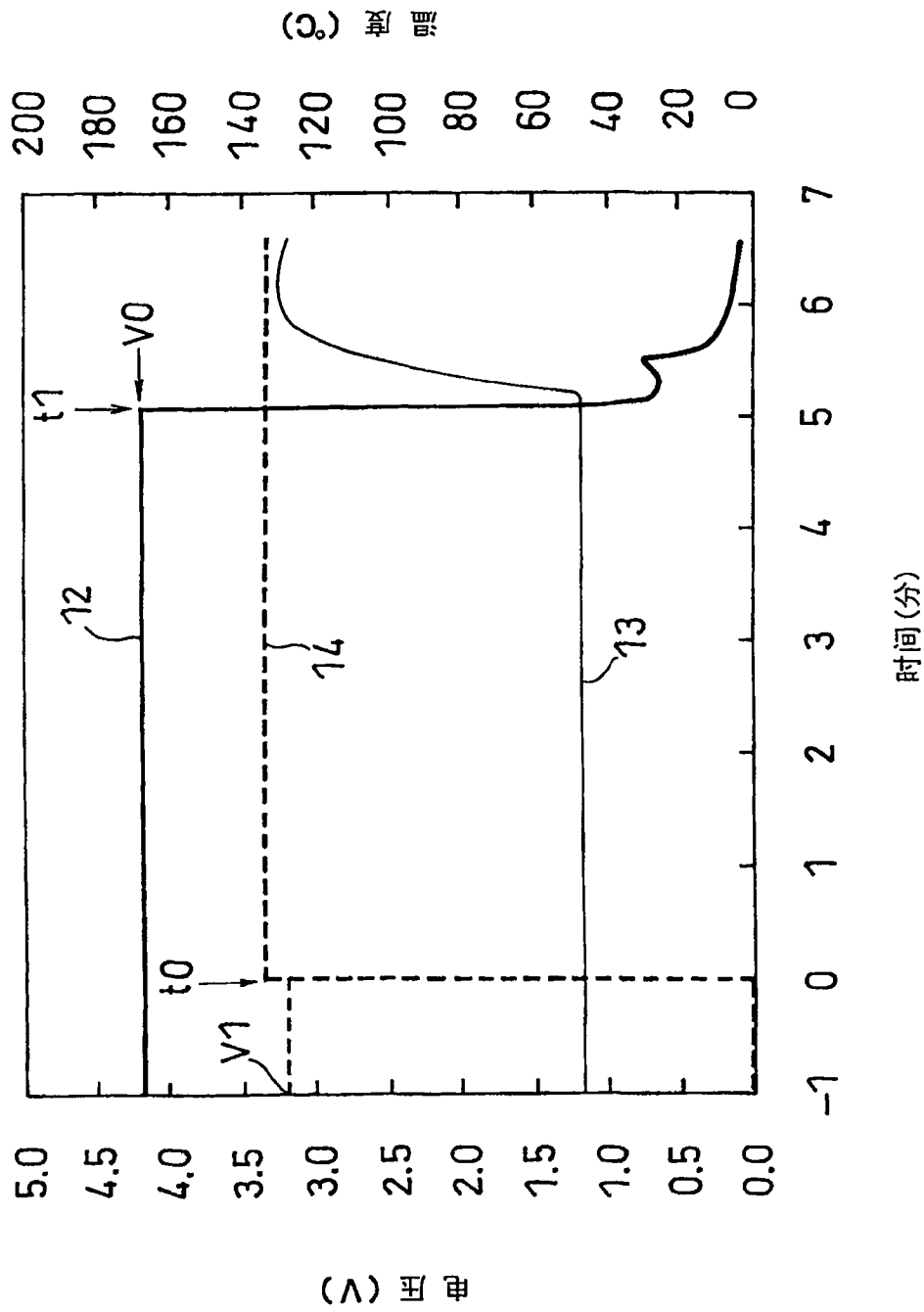


图 4