(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3603290号

(P3603290)

(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 2/12	H01M	2/12	101
H01M 2/02	H01M	2/02	A
H01M 2/10	H01M	2/02	F
H01M 10/40	H01M	2/10	A
	H01M	10/40	Z

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平8-53831
(22)出願日　平成8年2月16日(1996.2.16)
(65)公開番号　特開平9-223491
(43)公開日　平成9年8月26日(1997.8.26)
審査請求日　平成15年2月12日(2003.2.12)

(73)特許権者　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町1番地
(72)発明者　福永　孝夫
京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

審査官　植前　充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】密閉式有機電解液電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

発電要素を収納した電池ケース（２）の底部に、伸縮可能なジャバラ（７）からなる均圧装置が具備されており、該ジャバラ（７）の内部と電池ケース内部とが連通している密閉式有機電解液電池（１）において、

該ジャバラ（７）の底部には、安全弁（１０）が設けられていることを特徴とする密閉式有機電解液電池。

【請求項２】

均圧装置を有する密閉容器に、絶縁油とともに請求項１記載の電池を収納したことを特徴とする電池装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、深海等の高圧下で使用される機器の駆動用電源として使用される、密閉式有機電解液電池に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

深海用電池としては、これまで鉛蓄電池や酸化銀－亜鉛電池等が使用されてきた。これらの電池では、希硫酸や水酸化カリウム溶液等の水溶液が電解液として使用されているが、充電時に水の電気分解によってガスが発生する。

【０００３】
深海という高圧下で使用する場合には、電解液やガスが圧縮されて収縮するため、特に電池が密閉型であるときには、電池全体に高圧がかかり、電池が変形して破損してしまうといったことが考えられ、密閉型構造とすることができない。
【０００４】
それゆえに、これらの深海用電池においては、密閉型とはせずに開放型とし、深海での高圧が電池の構成部品すべてに均一にかかるような特別の工夫がなされている。これは、水と油が互いに混合しないという性質を利用して、電解液と海水との間に絶縁油の層を設けるものであり、実際には、開放型電池全体を絶縁油の中に浸漬した、いわゆる油漬電池という形を採っている。この場合、水溶液電解液と海水とが直接接触して互いに混じり合い、電解液濃度が薄くなって電池特性が劣化することもない。
【０００５】
しかし、水溶液電解液を使用した深海用電池は、エネルギー密度が小さい、充放電サイクル寿命が短い等の欠点があった。そこで、このような水溶液電解液を使用した深海用電池の欠点を取り除き、エネルギー密度が高く、充放電サイクル寿命の長い電池を得ることが求められ、深海用電池として有機電解液電池が提案された。
【０００６】
ところが、この電池を深海で使用する場合、開放型として油漬とすることが考えられたが、有機電解液が油と接触すると、有機電解液を構成する有機溶媒と油とが互いに混じり合うため、水溶液電池と同様な均圧構造は採用できず、高圧下での使用においても電池が破損しない新規な均圧構造の必要性が生まれた。
【０００７】
この新規な均圧構造に関し、有機電解液電池が通常の充電反応および放電反応ではガスが発生しないことに着目し、電池を密閉式構造とし、高圧下での電解液の収縮に対して、伸縮可能な構造を有するジャバラを電池に設置するといった均圧構造が提案されている。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
一方、この種の電池は、過充電や高温にさらされた時、電解液の分解や気化によりガスが発生して電池の内圧が著しく上昇し、電池を破損に至らしめるといったことが考えられる。
【０００９】
この電池の破損を未然に防ぐため、電池の内圧を電池外に放出するための安全弁を取り付ける必要があり、この電池の内圧を速やかに外部に放出するため電池の内圧放出用の弁孔を大きくする必要がある。そして、この種の電池は、電池上部に安全弁を設けようとすると、電池上部に具備されている電極端子が障害となって、安全弁の大きさが制限され、電池内圧を十分に外部放出できるだけの弁孔の面積がとれないという問題がある。
【００１０】
さらには、内圧上昇による電池の破損が防止し得たとしても、電池内および極板間に電解液が残存し、端子間での短絡を引き起こすことも考えられる。
【００１１】
そこで、本発明の目的とするところは、過充電や高温にさらされた時、万一、電解液の分解や気化によるガスが発生し、電池の内圧が上昇しても、安全弁の作動によって速やかに電池の内圧の放出を行い、電池の破損を防止するとともに端子間での短絡を極力少なくすることを目的とする。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
本発明になる密閉式有機電解液電池は、発電要素を収納した電池ケース（２）の底部に、伸縮可能なジャバラ（７）からなる均圧装置が具備されており、
該ジャバラ（７）の内部と電池ケース内部とが連通しており、
該ジャバラ（７）の底部には、安全弁（１０）が設けられていることを特徴とする。

【００１３】
第二の発明は、均圧装置を有する密閉容器に、絶縁油とともに請求項１記載の電池を収納したことを特徴とする電池装置である。
【００１４】
【発明の実施の形態】
本発明では、電池ケース底部に設けられた均圧装置であるジャバラの底部に安全弁を具備することにより、万一、電池が過充電や高温にさらされた時に発生する電解液の分解や気化によるガスにより上昇した電池の内圧を速やかに電池外に放出し、電池の破損を防ぐことができる。また、電池の内圧を速やかに電池外に放出しうるだけの弁孔の面積が確保できる。
【００１５】
さらに、本電池が高圧下、例えば深海等で使用される場合、海水等の浸入により端子間で短絡することが考えられるため、均圧装置及びガス抜け装置を有し、かつ絶縁油を満たした密閉容器、例えば金属容器中に本電池を収納して使用する。（図３参照）
尚、通常、組電池として使用するが、場合によっては単電池での使用もある。
【００１６】
そのため、本発明になる電池の最下部（ここではジャバラの底面部）に安全弁を設けることにより、安全弁が作動して電池の内圧が電池外に放出されると同時に、電池内の電解液と電池外の絶縁油とが比重差によって瞬時に、かつ効果的に置換し、電池内および極板間が絶縁油で満たされることになる。これにより、電池内および極板間に電解液が残存することに起因する端子間での短絡を引き起こすこともない。
【００１７】
【実施例】
［実施例１］
以下、本発明を好適な実施例に基づき詳述する。
【００１８】
図１は、本発明における一実施例にかかる密閉式有機電解液電池の断面図とその電池の平面図および底面図である。
【００１９】
図１において、１は直径が６６ｍｍ、高さが２００ｍｍの電池容量５０Ａｈの円筒型有機電解液電池、７は外圧により上下に伸縮する均圧装置であって、ここでは外径６０ｍｍ、高さが５０ｍｍの略円筒状のジャバラである。８は、貫通孔であり、電池ケース内部とジャバラ内部とを連通させるものである。９は、ジャバラ７の他の一端に設けられた弁孔である。１０は直径４０ｍｍの安全弁である。
【００２０】
２は電池ケース、３は蓋板、４は正極端子、５は負極端子であり、ここではいずれもステンレス鋼よりなる。
【００２１】
電池ケース２には、発電要素（図示せず）である正極、負極およびセパレータが収納されている。正極は、厚み０．　０３ｍｍのアルミ箔の両面にコバルト酸リチウムと導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、ペースト状にしたものを被着したものである。負極は、厚み０．　０２ｍｍの銅箔の両面にリチウムをドープ・脱ドープ可能な天然黒鉛を被着したものである。また、セパレータとしては、厚み０．　０３５ｍｍのポリエチレン樹脂製微多孔膜を使用している。
【００２２】
そして、正極と負極とがセパレータを介して巻回され、電池ケース２内に挿入され、電極リードを正極端子４と負極端子５に取り付け、電解液を注液後、蓋板３をレーザー溶接にて密封固着した。この電極端子の固定は、絶縁部材であるガラス６によるハーメチックシールとした。
【００２３】

電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒の中に六フッ化リン酸リチウムを１モル／ｌの割合で溶解したものを用いた。尚、電池内は電解液で満たされている。

【００２４】

ジャバラ７は、外圧により上下に伸縮可能なようにステンレス鋼のパイプを成形して作製したものである。このジャバラ７の一端は、貫通孔８を有する電池底部とレーザー溶接にて電池底部と密封固着し、電池ケース内部とジャバラ７内部とが連通するように構成されている。そして、ジャバラ７の他の一端は、弁孔９を有し、レーザー溶接により安全弁１０が弁孔９に密封固着されている。

【００２５】

この安全弁１０は、厚み０．　２ｍｍのステンレス鋼に十字のエッチングを施し、電池内圧が５ｋｇ／ｃｍ^{2}になったら十字のエッチング部１１が開裂し、電池内圧を外部に放出するようになっている。

【００２６】

［実施例２］

図２は、電池形状が角型の場合に本発明を適用した実施例であり、角型有機電解液電池の断面図とその電池の平面図および底面図である。

【００２７】

図２において、１は、幅８０ｍｍ、厚み８０ｍｍ、高さが２５０ｍｍの電池容量が１００Ａｈの角型有機電解液電池であり、７は外径が７０ｍｍ、高さが８０ｍｍの略円筒状のジャバラである。

【００２８】

２は電池ケース、３は蓋板、４、５は正極および負極の電極端子であり、いずれもステンレス鋼よりなる。電極端子の固定は、絶縁部材であるガラス６によるハーメチックシールとしている。

【００２９】

８は電池底部に設けられた貫通孔、９はジャバラ７の他の一端に形成された弁孔であり、１０は直径５５ｍｍの安全弁、２２は切り込み部である。

【００３０】

電池１は、短冊状の正極と負極とがセパレータを介して積層された発電要素（図示せず）が電池ケース２内に収納され、電極リードを端子に取り付け、電解液を注液後、蓋板３をレーザー溶接にて密封されている。

【００３１】

電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒の中に六フッ化リン酸リチウムを１モル／ｌの割合で溶解したものを用いた。尚、電池内は電解液で満たされている。ここで、正極、負極およびセパレータは実施例１で用いたものと同じである。

【００３２】

ジャバラ７はステンレス鋼板を溶接して製作したものであり、このジャバラ７の一端は、貫通孔８を有する電池底部とレーザー溶接にて密封固着され、電池ケース内部とジャバラ内部とが連通するよう構成されている。そして、ジャバラ７の他の一端は、弁孔９を有しており、レーザー溶接により安全弁１０が弁孔９に密封固着されている。

【００３３】

この安全弁１０は、厚み０．　２ｍｍのステンレス鋼がドーム状に成形され、切り込み部２２がドーム周囲に設けられており、電池内圧が５ｋｇ／ｃｍ２になるとドームが反転して切り込み部２２が開裂して電池内圧を外部に放出するようになっている。

【００３４】

尚、本発明の実施例１では、ジャバラは成形により製作したものを用い、実施例２では、溶接にて製作したジャバラを用いたが、どちらを用いてもよい。

【００３５】

また、ジャバラの材質も、ステンレス鋼に限らず他の金属でもよく、例えばニッケルや鉄またはアルミ等でもよい。

【００３６】

安全弁は、本発明では、金属箔にエッチングを施したものや、ドーム状が反転するものを用いたが、金属箔にプレスで切り込みを付けたものや、ゴム板のフランジを用いてジャバラに取り付けてもよく、気密性が保持できて電池内圧上昇時に安全弁が開裂して内圧を安全に外部に放出しうるものであれば、この限りではない。

【００３７】

［実施例３］

図３は、本発明になる電池が絶縁油で満された密閉金属容器に収納された状態を示す断面図である。ここでは、６個の電池が収納されており、それぞれの電池が直列に接続されている。

【００３８】

図３において、２３は本発明になる密閉式有機電解液電池、３３は密閉金属容器（ステンレス製）であり、容器蓋３１と容器本体２４とから成る。２７は容器本体２４に形成された海水入出孔であり、２５は容器２４を密閉状態とし、かつ均圧装置として機能するブラダであり、３２は電池を固定支持するための架台である。２６は容器内に満たされた絶縁油、３０は容器蓋３１に設けられた集電端子である。

【００３９】

２８は電池間の接続をするためのステンレス製の端子接続板（接続かん）であり、２９は電池と集電端子とを接続するためのステンレス製のターミナル接続板である。容器蓋３１と容器本体３３とは、密閉構造となるよう、Ｏ－リングを介してボルト固定している（図示せず）。また、容器蓋３１にはガス抜き装置を設けている（図示せず）。これは、絶縁油の分子は通さないが、ガスは通すようなフィルターが挙げられる。

【００４０】

［実験結果］

実施例１、２の電池をそれぞれ６個作製し、比較例として安全弁の位置を電池側面上部にした以外は実施例１，２と同様の電池を作製し、油積中で連続充電試験を行った。その結果、実施例１の電池では５０Ａで２時間充電（２００％充電であり、過充電状態）したところで、安全弁が作動し、充電電流が流れなくなった。また、実施例２の電池では１００Ａで２時間充電（２００％充電であり、過充電状態）したところで、安全弁が作動し、充電電流が流れなくなった。このとき、両電池の全てにおいて破損は見られなかった。

【００４１】

一方、比較例の電池では、実施例と同様な状態（２００％充電に達したとき）で、安全弁が作動したが、電池ケースと蓋との溶接部に剥がれを生じている電池が見られた。また、本発明になる電池では、充電電流が流れなくなったにもかかわらず、比較例の電池では安全弁作動後も充電電流が流れ続けた。

【００４２】

これは、電池の最下部（ここではジャバラの底面部）に安全弁を設けたことにより、安全弁が作動してガスが電池外に放出されると同時に、電池内の電解液と電池外の絶縁油とが瞬時にかつ効果的に置換し、電池内および極板間が絶縁油で満たされたためと考えられる。

【００４３】

【発明の効果】

本発明になる密閉式有機電解液電池は、発電要素を収納した電池ケース（２）の底部に、伸縮可能なジャバラ（７）からなる均圧装置が具備されており、該ジャバラ（７）の内部が電池ケース内部と連通しており、かつ該ジャバラ（７）底部には、安全弁（１０）が設けられていることを特徴とする。

【００４４】

第二の発明は、第一の発明にかかる密閉式有機電解液電池が、均圧装置を有し、かつ絶縁

油で満たされた密閉容器に収納されてなることを特徴とする。

【００４５】

本発明によれば、過充電や高温にさらされた時、万一、電解液の分解や気化によりガスが発生して電池の内圧が上昇しても、安全弁の作動によって速やかに電池の内圧の放出を行い、電池の破損を防止できる。

【００４６】

さらに、電池内および極板間に電解液が残存することに起因する端子間での短絡を極力少なくすることができる。以上の説明からも明らかなように、本発明のの工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明になる実施例１にかかる円筒型有機電解液電池の断面図及び平面図並びに底面図である。

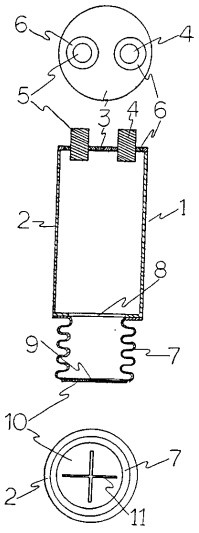
【図２】本発明になる実施例２にかかる角筒型有機電解液電池の断面図及び平面図並びに底面図である。

【図３】本発明になる電池が絶縁油で満した密閉容器に収納された一実施例の状態を示す断面図である。

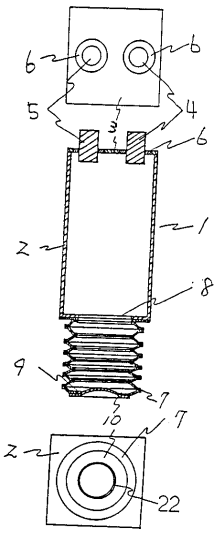
【符号の説明】

１　　円筒型有機電解液電池
２　　電池ケース
３　　蓋板
４　　正極端子
５　　負極端子
６　　ガラスの絶縁部材
７　　ジャバラ
８　　貫通孔
９　　弁孔
１０　安全弁
１１　　十字のエッチング
２２　　切り込み
３３　耐圧性密閉金属容器
２５　ブラダ
２６　絶縁油
２７　海水入出孔
３１　容器蓋
２４　容器本体
３２　架台

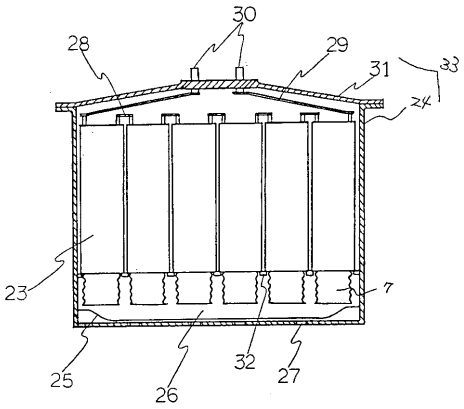
【図１】


6
4
5
3
4
6
2
1
8
9
7
10
7
2
11

【図２】


6
6
5
4
3
6
2
1
8
9
7
10
7
2
22

【図３】


30
28
29
31
33
24
23
7
25
26
32
27

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－１３９８５０（ＪＰ，Ａ）
実開平０５－０８４０２６（ＪＰ，Ｕ）
特開平０６－３３３５４８（ＪＰ，Ａ）
実開昭５６－０３８９７１（ＪＰ，Ｕ）
実開昭５６－０４６９６９（ＪＰ，Ｕ）
特開平０８－１３８７２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 2/12 101
H01M 2/02
H01M 2/10
H01M 10/40