

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2018-14160
(P2018-14160A)

(43) 公開日 平成30年1月25日 (2018.1.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/12 (2006.01)	HO 1 M 2/12 1 O 1	5 H O 1 1
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 F	5 H O 1 2
HO 1 M 2/04 (2006.01)	HO 1 M 2/04 F	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-239672 (P2014-239672)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成26年11月27日 (2014.11.27)		三洋電機株式会社
			大阪府大東市三洋町 1 番 1 号
		(74) 代理人	110001210
			特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
		(72) 発明者	森 敏彦
			大阪府門真市大字門真 1 O O 6 番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	原口 心
			大阪府門真市大字門真 1 O O 6 番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	山上 雄史
			大阪府門真市大字門真 1 O O 6 番地 パナ
			ソニック株式会社内

最終頁に続く

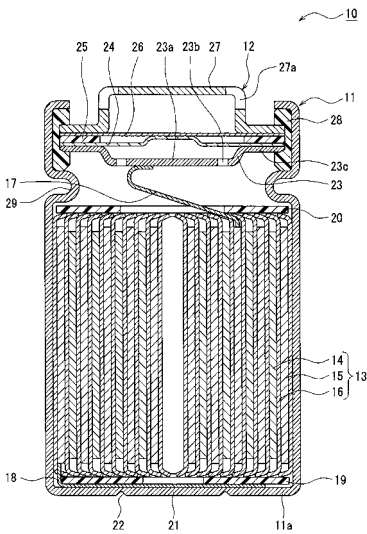
(54) 【発明の名称】 円筒形非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に、電池ケース本体の底部側及び封口体側の両方からより確実にガスを排出させることができ、電池ケースの破裂等を高度に防止することである。

【解決手段】 円筒形非水電解質二次電池 1 0 は、内圧が所定圧力に達したときに開口するガス排出口 2 1 が底部 1 1 a に設けられた有底筒状の電池ケース本体 1 1 と、電池ケース本体 1 1 の開口部を塞ぐ封口体 1 2 とを備える。封口体 1 2 は、貫通孔が形成された底板と、底板上に配置される弁体とを有する。そして、ガス排出口 2 1 の開口面積に対する底板に形成された貫通孔の面積の比が 0. 0 0 1 ~ 0. 3 である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池内圧が所定圧力に達したときに開口するガス排出口が底部に設けられた有底筒状の電池ケース本体と、

前記電池ケース本体の開口部を塞ぐ封口体と、
を備え、

前記封口体は、貫通孔が形成された底板と、前記底板上に配置される弁体とを有し、

前記ガス排出口の開口面積に対する前記貫通孔の合計の面積の比が、 $0.001 \sim 0.3$ である、円筒形非水電解質二次電池。

【請求項 2】

体積エネルギー密度が 700 Wh/L 以上である、請求項 1 に記載の円筒形非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記貫通孔の合計の面積が 15 mm^2 以下である、請求項 2 に記載の円筒形非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記底板の少なくとも一部は、前記弁体から離間しており、

前記貫通孔は、前記底板の前記弁体から離間した部分に複数形成されている、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の円筒形非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記ガス排出口は、前記電池ケース本体の底部に環状の薄肉部を形成することで当該薄肉部に囲まれた部分に設けられ、

前記電池ケース本体の底部の厚みに対する前記薄肉部の厚みの比が、 0.15 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の円筒形非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記電池ケース本体の底部の面積に対する前記ガス排出口の開口面積の比が、 $0.07 \sim 0.55$ である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の円筒形非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、内圧が所定圧力に達したときに開口するガス排出口（安全弁）を備えた円筒形非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に電池ケースの破裂等を防止すべく、電池ケース本体の底部に安全弁を備えた電池が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、体積エネルギー密度が 500 Wh/L 以上の円筒形電池において、電池ケース本体の底部に設けられた安全弁の面積を当該底部の面積の 10% 以上とし、さらに封口体を構成するフィルタの開口部面積を 30 mm^2 以上とすることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 WO 2014/045569 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、熱暴走時の急峻なガス発生に対し電池ケースの破裂等を十分に防止するためには、電池ケース本体の底部側及び封口体側の両方からガスを排出させることが重要である。しかし、従来の電池では、例えば電池ケース本体の底部に設けられた安全弁が作動せ

10

20

30

40

50

ず、封口体側のみからの排気となる場合が想定される。特に電池のエネルギー密度が高くなるほど、電池ケース本体の底部側及び封口体側の各安全弁を確実に作動させることの重要性は高まるが、当該各安全弁の作動性を確保することは難しくなる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一態様である電池は、電池内圧が所定圧力に達したときに開口するガス排出口が底部に設けられた有底筒状の電池ケース本体と、電池ケース本体の開口部を塞ぐ封口体とを備え、封口体は、貫通孔が形成された底板と、底板上に配置される弁体とを有し、ガス排出口の開口面積に対する貫通孔の面積の比が、0.001～0.3であることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0006】

本開示の一態様である電池によれば、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に、電池ケース本体の底部側及び封口体側の両方からより確実にガスを排出させることができ、電池ケースの破裂等を高度に防止することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施形態の一例である円筒形非水電解質二次電池の断面図である。

【図2】図1に示す円筒形非水電解質二次電池の底面図である。

【図3A】実施形態の他の一例である円筒形非水電解質二次電池の底面図である。

20

【図3B】実施形態の他の一例である円筒形非水電解質二次電池の底面図である。

【図4】図1に示す円筒形非水電解質二次電池の封口体を底板側から見た図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、図面を参照しながら、実施形態の一例について詳細に説明する。

実施形態において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

【0009】

図1は、実施形態の一例である円筒形非水電解質二次電池10の断面図である。

30

円筒形非水電解質二次電池10は、有底筒状の電池ケース本体11と、電池ケース本体11の開口部を塞ぐ封口体12とを備える。ケース本体11及び封口体12により、電池内部を密閉する電池ケースが構成される。電池ケース本体11の底部11aには、電池内圧が所定圧力に達したときに開口するガス排出口21が設けられており、封口体12にもガス排出機構が設けられている。封口体12は、貫通孔23bが形成された底板であるフィルタ23と、フィルタ23上に配置される弁体（下弁体24及び上弁体26）とを有する。即ち、円筒形非水電解質二次電池10は、電池ケース本体11の底部11a及び封口体12に安全弁を備える。

【0010】

円筒形非水電解質二次電池10は、電池ケース本体11内に收容される電極体13及び電解質（図示せず）を備える。電極体13は、例えば正極14と負極15がセパレータ16を介して巻回されてなる巻回型構造を有する。正極14には正極リード17が、負極15には負極リード18がそれぞれ取り付けられている。円筒形非水電解質二次電池10は、電極体13とケース本体11の底部11aとの間に配置される底部絶縁板19と、電極体13と封口体12との間に配置される上部絶縁板20とを備える。図1に示す例では、正極リード17が上部絶縁板20の貫通孔を通して封口体12側に延び、負極リード18が底部絶縁板19の外側を通してケース本体11の底部11a側に延びている。

40

【0011】

円筒形非水電解質二次電池10は、例えば体積エネルギー密度が700Wh/L以上である。このような高いエネルギー密度においては、電池ケース本体11の底部11a側及

50

び封口体 1 2 側の各安全弁の作動性を確保することが特に困難であり、本開示の効果が顕著に発現する。また、詳しくは後述するように、円筒形非水電解質二次電池 1 0 は、正極活物質にリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料を用いる。

【0012】

正極 1 4 は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極 1 4 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材及び結着材を含むことが好適である。正極 1 4 は、例えば正極集電体上に正極活物質、結着材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

10

【0013】

正極活物質としては、一般式 $Li_aNi_xM_{1-x}O_2$ ($0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x < 1$ 、M は Co、Mn、Al からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素) で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物が例示できる。これらの中でも、Ni-Co-Mn 系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、出力特性に加え回生特性にも優れること等から好適であり、Ni-Co-Al 系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、高容量且つ出力特性に優れるためさらに好適である。

【0014】

導電材は、正極合材層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電材の例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0015】

結着材は、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、且つ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着材の例としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルローズ (CMC) 又はその塩 (CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄ 等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリエチレンオキシド (PEO) 等が併用されてもよい。これらは、単独

30

【0016】

負極 1 5 は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成される。負極集電体には、銅などの負極 1 5 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。負極 1 5 は、例えば負極集電体上に負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

【0017】

負極活物質としては、リチウムイオンの挿入脱離が可能な炭素材料などを用いることができる。炭素材料は、黒鉛を含む粒子が好適である。負極活物質は、炭素材料である負極活物質と、ケイ素及び／又はケイ素化合物である負極活物質とを備えることが好ましい。ケイ素化合物は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) で表されるケイ素酸化物の粒子であることが好ましい。また、ケイ素化合物は表面が炭素を含む材料で被覆されていることがさらに好ましい。この炭素被膜は、主に非晶質炭素から構成されることが好ましい。非晶質炭素を用いることで、ケイ素化合物表面に良好且つ均一な被膜を形成することが可能となり、ケイ素化合物へのリチウムイオンの拡散をより促進させることが可能となる。上記炭素材料とケイ素化合物との質量比は、99:1~70:30 であることが好ましく、97:3~90:10 であることがより好ましい。

40

【0018】

50

結着材としては、正極の場合と同様にフッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて負極合材スラリーを調製する場合は、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、CMC又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（PVA）等を用いることが好ましい。

【0019】

セパレータ16には、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ16の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ16は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。

10

【0020】

また、高温条件下での放電時の正極の発熱によるセパレータの劣化を抑制するという観点からは、セパレータ16の正極14と対向する表面に耐熱性材料を含む耐熱層が形成されていることがさらに好ましい。例えば、耐熱層はエンジニアプラスチックなどの耐熱性に優れた樹脂やセラミックスなどの無機化合物などが挙げられる。より具体的な例を挙げると、脂肪族系ポリアミド、芳香族系ポリアミド（アラミド）などのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド、ポリイミドなどのポリイミド樹脂などがより好ましい。また、無機粒子の例としては、金属酸化物及び金属水酸化物が挙げられる。中でもアルミナ、チタニア及びベーマイトがより好ましく、アルミナ及びベーマイトがさらに好ましい。なお、2種以上の無機粒子を用いてもよい。微少な短絡が生じた場合に短絡電流が流れることで熱が発生するが、耐熱層を有していることで耐熱性が改善され、熱によるセパレータ16の溶融を軽減することができるため有利である。

20

【0021】

電解質は、例えば非水溶媒と、非水系溶媒に溶解した電解質塩とを含む非水電解質である。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

【0022】

非水系溶媒としては、例えば鎖状カーボネートや環状カーボネートが用いられる。鎖状カーボネートとしてはジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。特に、低粘度、低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として鎖状カーボネートと環状カーボネートの混合溶媒を用いることが好適である。また、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸カーボネートを用いることもできる。

30

【0023】

また、出力向上を目的として酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステルを含む化合物を上記の溶媒を添加することができる。また、フッ素化鎖状炭酸エステルやフルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることもできる。

40

【0024】

また、サイクル性向上を目的としてプロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物を上記の溶媒に添加することができる。

【0025】

また、ブチロニトリル、バレロニトリル、n-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチ

50

ルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒に添加することもできる。また、これらの水素原子（H）の一部がフッ素原子（F）により置換されている溶媒も用いることができる。

【0026】

電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ （ $1 < x < 6$ ， n は1又は2）、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ 〔リチウムービスオキサレートボレート（ LiBOB ）〕、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ （ l, m は1以上の整数）等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、少なくともフッ素含有リチウム塩を用いることが好ましく、例えば LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1L当り0.8～1.8molとすることが好ましい。

10

【0027】

以下、図2～図4を適宜参照しながら、ケース本体11の底部11a及び封口体12の構成について詳説する。

20

【0028】

ケース本体11は、例えば電極体13と電解質を収容する有底円筒形状の金属製容器である。本実施形態では、負極リード18がケース本体11の底部11aの内面に溶接等で接続されており、ケース本体11が負極端子となる。正極リード17は、封口体12の底板であるフィルタ23の下面、例えば後述する凸状部23aに溶接等で接続されており、フィルタ23と電氣的に接続された封口体12のキャップ27が正極端子となる。ケース本体11と封口体12との間には、ガスケット28が配置されている。

【0029】

ケース本体11は、封口体12が載せられる支持部29を有することが好適である。支持部29は、ケース本体11の上部に形成され、ケース本体11の内面の一部が内側に突出した形状を有し、突出した部分の上面で封口体12を支持する。支持部29は、ケース本体11の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、例えばケース本体11の側面部を外側からプレスして形成される。

30

【0030】

図2は、円筒形非水電解質二次電池10の底面図、即ち電池ケース本体11の底部11aを円筒形非水電解質二次電池10の外側から見た図である。図2に例示するように、ケース本体11の底部11aには、例えば環状の溝22が形成され、溝22に囲まれた部分が、内圧が所定圧力に達したときに開口するガス排出口21となる。つまり、環状の溝22に囲まれた部分が内圧上昇時の開口予定部であって、安全弁として機能する。

【0031】

溝22は、底部11aの外側側から形成された刻印であって、底部11aの溝22が形成された部分が他の部分よりも厚みが薄い薄肉部となる。即ち、ガス排出口21は、底部11aに環状の薄肉部を形成することで当該薄肉部に囲まれた部分に設けられる。底部11aの厚みに対する薄肉部の厚みの比は、通常使用時の耐久性及び内圧上昇時の安全弁の作動性を考慮して、0.15以下であることが好ましい。ガス排出口21は、例えば底面視真円形状を有し、底部11aの外面の中央部を中心として1つ設けられる。

40

【0032】

図3Aに例示するように、底面視C字状に形成された溝22xによりガス排出口21xが設けられてもよい。この場合、溝22xとその両端をつなぐ仮想直線αとに囲まれた部分が内圧上昇時に開口するガス排出口21xとなる。図3Bに示す例では、複数のガス排

50

出口 2 1 y が設けられている。各ガス排出口 2 1 y は、底面視半円状に形成された溝 2 2 y により設けられている。ガス排出口の形状は特に限定されず、例えば底面視真円形状、半円形状、多角形状等であってもよいが、通常使用時の耐久性及び内圧上昇時の安全弁の作動性等の観点から、好ましくは真円形状である。

【0033】

電池ケース本体 1 1 の底部 1 1 a の面積に対するガス排出口 2 1 の開口面積の比は、0.07~0.55 であることが好ましく、0.14~0.45 であることがより好ましい。ガス排出口 2 1 の開口面積とは、溝 2 2 に囲まれた部分の面積（開口予定部の面積）である。ガス排出口 2 1 の開口面積は、例えば $15\text{ mm}^2 \sim 150\text{ mm}^2$ である。詳しくは後述するように、ガス排出口 2 1 の開口面積に対する封口体 1 2 を構成するフィルタ 2 3 の貫通孔 2 3 b の面積の比は 0.001~0.3 である。即ち、円筒形非水電解質二次電池 1 0 は封口体 1 2 側に比べて電池ケース本体 1 1 の底部 1 1 a 側からの排気量を多くした設計である。

10

【0034】

封口体 1 2 は、貫通孔 2 3 b が形成された底板であるフィルタ 2 3 と、フィルタ 2 3 上に配置される弁体とを有する。弁体は、フィルタ 2 3 の貫通孔 2 3 b を塞いでおり、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に破断する。本実施形態では、弁体として、下弁体 2 4 及び上弁体 2 6 が設けられている。封口体 1 2 は、下弁体 2 4 と上弁体 2 6 の間に配置される絶縁板 2 5 と、天板であるキャップ 2 7 とをさらに有することが好適である。図 1 に示す例では、下から順に、フィルタ 2 3、下弁体 2 4、絶縁板 2 5、上弁体 2 6、及びキャップ 2 7 を重ね合わせて封口体 1 2 が構成されている。

20

【0035】

封口体 1 2 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有している。下弁体 2 4 及び上弁体 2 6 には、電池の内圧が上昇した時に破断する薄肉部（図示せず）が形成されている。キャップ 2 7 は、封口体 1 2 の最上部（最外部）に設けられる部材であって、正極端子として機能する。キャップ 2 7 には、ガスを排出するためのキャップ開口部 2 7 a が形成されている。キャップ開口部 2 7 a の面積はフィルタ 2 3 に形成された貫通孔 2 3 b の面積よりも十分大きいため、貫通孔 2 3 b の面積が封口体 1 2 側からの排気量に大きく影響する。貫通孔 2 3 b の面積は、例えば 15 mm^2 以下であり、好ましくは 10 mm^2 以下、より好ましくは 5 mm^2 以下、特に好ましくは $0.5\text{ mm}^2 \sim 2\text{ mm}^2$ である。

30

【0036】

封口体 1 2 を構成する各部材（絶縁板 2 5 を除く）は、互いに電氣的に接続されている。具体的には、フィルタ 2 3 と下弁体 2 4 が各々の周縁部で互いに接合されており、上弁体 2 6 とキャップ 2 7 も各々の周縁部で互いに接合されている。下弁体 2 4 と上弁体 2 6 は、各々の中央部で互いに接触しており、各周縁部の間には絶縁板 2 5 が介在している。例えば、下弁体 2 4 の中央部及びその近傍が上弁体 2 6 側に膨出し、上弁体 2 6 の下面に接触している。各弁体の接触部分は、溶接等により接合されていることが好ましい。

【0037】

フィルタ 2 3 は、少なくとも一部が下弁体 2 4 から離間している。本実施形態では、フィルタ 2 3 の中央部を含む部分（例えば、フィルタ 2 3 の周縁部 2 3 c を除く部分）に、電池ケース本体 1 1 の底部 1 1 a 側に向かって凸となるように膨出した凸状部 2 3 a が形成されている。そして、フィルタ 2 3 の凸状部 2 3 a が下弁体 2 4 から離間している。フィルタ 2 3 は、上記のように、周縁部 2 3 c が下弁体 2 4 の下面と接触している。

40

【0038】

図 4 は、封口体 1 2 をフィルタ 2 3 側から見た図（フィルタ 2 3 の底面図）である。図 4 に例示するように、フィルタ 2 3 は底面視円形状を有し、周縁部 2 3 c を除く広範囲に凸状部 2 3 a が形成されている。貫通孔 2 3 b は、フィルタ 2 3 の下弁体 2 4 から離間した部分である凸状部 2 3 a に複数形成されていることが好適である。図 4 に示す例では、底面視真円形状の貫通孔 2 3 b が 3 つ、同心円上に形成されているが、貫通孔 2 3 b の形状、個数、配置等は特に限定されない。

50

【0039】

円筒形非水電解質二次電池10では、ガス排出口21の開口面積 A_{21} に対するフィルタ23の貫通孔23bの面積 A_{23} の比、即ち A_{23}/A_{21} が0.001~0.3である。 A_{23}/A_{21} は、0.002~0.28がより好ましく、0.005~0.26が特に好ましい。 A_{23}/A_{21} が当該範囲内であれば、円筒形非水電解質二次電池10のエネルギー密度が高い場合（例えば、体積エネルギー密度が700Wh/L以上）であっても、電池ケース本体11の底部11a側及び封口体12側の各安全弁の作動性を十分に確保することができる。

【0040】

なお、図3Bに示す例のようにガス排出口21yが複数形成される場合、ガス排出口21yの合計の面積が上記開口面積 A_{21} となる。貫通孔23bについても、複数の貫通孔23bの合計の面積が上記面積 A_{23} となる。

【0041】

上記構成を備えた円筒形非水電解質二次電池10によれば、内部短絡等による発熱で内圧が上昇すると、例えば下弁体24が薄肉部で破断し、これにより上弁体26がキャップ27側に膨れて下弁体24から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇した場合には、上弁体26が薄肉部で破断して、電池内部で発生したガスがキャップ開口部27aを通して外部へ排出される。そして、封口体12側からガスが排出される前後で或いは略同時に、ガス排出口21が開口して、電池ケース本体11の底部11a側からもガスが排出される。つまり、上記構成を備えた円筒形非水電解質二次電池10によれば、電池ケース本体11の底部11a側及び封口体12側の各安全弁をより確実に作動させることができ、熱暴走時における電池ケースの破裂等を十分に抑制することが可能となる。

【0042】

円筒形非水電解質二次電池10では、上記のように、 A_{23}/A_{21} が0.001~0.3であるため、ガス排出口21からの排気量が多くなるが、ガスの一部は封口体12側からも確実に排出される。複数の円筒形非水電解質二次電池10を並べて電池モジュールが構成される場合、例えば一方側からの排気熱量が高過ぎると隣接する円筒形非水電解質二次電池10が高温に曝される可能性があるが、円筒形非水電解質二次電池10によれば高温ガスが封口体12側とガス排出口21に分散して排出されるため、隣接する円筒形非水電解質二次電池10に対する熱影響を抑制することができる。特に、円筒形非水電解質二次電池10を用いて電池モジュールを構成する場合は、フィルタ23の貫通孔23bを凸状部23aに形成しておくことが好適である。

【実施例】

【0043】

以下、実験例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実験例に限定されるものではない。

【0044】

<実験例1>

[正極の作製]

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を100質量部と、導電剤としてのアセチレンブラック（AB）を1質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）を1質量部とを混合し、さらに、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えた後、正極合材スラリーを調製した。

次に、正極合材スラリーを、厚みが13 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥させた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて正極合材密度が3.6g/ccとなるように圧延して、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。

【0045】

〔負極の作製〕

負極活物質としての黒鉛粉末を 93 質量部と酸化ケイ素 SiO_2 を 7 質量部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース (CMC) を 1 質量部と、結着剤としてのスチレンーブタジエンゴム (SBR) を 1 質量部とを混合し、さらに水を適量加えた後、負極合材スラリーを調製した。

次に、負極合材スラリーを、厚みが $6\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて合材密度が $1.65\ \text{g/cc}$ となるように圧延して、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

【0046】

10

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、メチルエチルカーボネート (MEC) とを、20 : 75 : 5 の体積比で混合した。さらに、 LiPF_6 を混合溶媒に対して $1.4\ \text{mol/L}$ の濃度になるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0047】

〔電池の作製〕

上記正極にアルミニウムリードを、上記負極にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリエチレン製の微多孔膜の片面にポリアミドとアルミナのフィラーを分散させた耐熱層をコートしたセパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回することにより巻回型の電極体を作製した。この電極体を、外径 $18.2\ \text{mm}$ 、高さ $65\ \text{mm}$ で電池ケースの底部には外側から環状 (真円形状) の刻印 (溝) を有する円筒形の電池ケース本体に収容し (電極体の上下には絶縁板を配置)、上記非水電解液を注入した後、ガスケット及び封口体により電池ケース本体の開口部を封口して 18650 型、体積エネルギー密度が $739\ \text{Wh/L}$ の円筒形非水電解質二次電池を作製した。

20

【0048】

封口体は、下から順に、フィルタ、下弁体、絶縁板、上弁体、及びキャップを重ね合わせて構成されている。フィルタは下弁体から離間した凸状部を有し、3つの貫通孔が凸状部に形成されている。フィルタの貫通孔の合計の面積 A_1 は $0.6\ \text{mm}^2$ である。電池ケース本体の底部には、外側から直径 $12\ \text{mm}$ の環状 (真円形状) に、深さ $0.27\ \text{mm}$ の刻印 (溝) が形成されており、刻印が形成された部分 (薄肉部) の厚みは他の部分の厚みの 10% である。底部の刻印に囲まれた部分であるガス排出口の面積 (開口面積 A_2) は $113\ \text{mm}^2$ である。

30

【0049】

＜実験例 2＞

フィルタの貫通孔の合計の面積 A_1 を $1.6\ \text{mm}^2$ としたこと以外は、実験例 1 と同様の方法で電池を作製した。

【0050】

＜実験例 3＞

フィルタの貫通孔の合計の面積 A_1 を $10\ \text{mm}^2$ としたこと以外は、実験例 1 と同様の方法で電池を作製した。

40

【0051】

＜実験例 4＞

ガス排出口の開口面積 A_2 を $63.6\ \text{mm}^2$ としたこと以外は、実験例 1 と同様の方法で電池を作製した。

【0052】

＜実験例 5＞

ガス排出口の開口面積 A_2 を $63.6\ \text{mm}^2$ としたこと以外は、実験例 2 と同様の方法で電池を作製した。

【0053】

50

<実験例 6>

ガス排出口の開口面積 A 2 を 63.6 mm^2 としたこと以外は、実験例 3 と同様の方法で電池を作製した。

【0054】

<実験例 7>

ガス排出口の開口面積 A 2 を 38.5 mm^2 としたこと以外は、実験例 1 と同様の方法で電池を作製した。

【0055】

<実験例 8>

ガス排出口の開口面積 A 2 を 38.5 mm^2 としたこと以外は、実験例 2 と同様の方法で電池を作製した。

10

【0056】

<実験例 9>

ガス排出口の開口面積 A 2 を 38.5 mm^2 としたこと以外は、実験例 3 と同様の方法で電池を作製した。

【0057】

<実験例 10>

フィルタの貫通孔を下弁体と接するフランジ部に形成したこと以外は、実験例 6 と同様の方法で電池を作製した。

【0058】

20

<実験例 11>

貫通孔を有さないフィルタ（貫通孔の合計の面積 A 1 が 0 mm^2 ）を用いたこと以外は、実験例 4 と同様の方法で電池を作製した。

【0059】

<実験例 12>

フィルタの貫通孔の合計の面積 A 1 を 20 mm^2 としたこと以外は、実験例 4 と同様の方法で電池を作製した。

【0060】

<実験例 13>

フィルタの貫通孔の合計の面積 A 1 を 30 mm^2 としたこと以外は、実験例 4 と同様の方法で電池を作製した。

30

【0061】

<実験例 14>

フィルタの貫通孔の合計の面積 A 1 を 16 mm^2 としたこと以外は、実験例 7 と同様の方法で電池を作製した。

【0062】

実験例 1～14 の各電池について、以下の方法で釘差し試験による排気熱量比率の評価、及び底部ガス排出口作動率・電池ケース本体の亀裂発生率の評価を行った。評価結果は、フィルタ貫通孔の合計の面積 A 1 / 底部ガス排出口の開口面積 A 2 の値と共に、表 1, 2 に示した。

40

【0063】

[排気熱量比率の評価]

上記各電池について、下記の手順で評価を行った。

(1) 25°C の環境下で、 0.3 C (1050 mA) の定電流で電池電圧が 4.2 V になるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が 0.02 C (70 mA) になるまで充電を引き続き行った。

(2) 25°C の環境下で、(1) で充電した電池の側面中央部に $3 \text{ mm } \phi$ の太さの丸釘の先端を接触させ、 10 mm/sec の速度で電池の直径方向に丸釘を突き刺し、丸釘が完全に電池を貫通した時点で丸釘の突き刺しを停止させた。

(3) 安全弁作動時にケース本体の底部及び封口体から 10 mm 離れた位置の温度を測定

50

して、底部側及び封口体側の排気熱量をそれぞれ求め、排気熱量比率を算出した。

【0064】

〔底部ガス排出口作動率・電池ケース本体の亀裂発生率の評価〕

上記各電池について、下記の手順で評価を行った。

(1) 25℃の環境下で、0.3C(1050mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が0.02C(70mA)になるまで充電を引き続き行った。

(2) 700℃に設定した加熱炉内に、(1)で充電した電池を入れ、ガスが放出された後の電池ケースの状態(底部ガス排出口の開口の有無、及び電池ケース本体(底部以外の部分)の亀裂の有無)を確認した。

(3) 上記各手順を、各実験例について5回行い、底部ガス排出口作動率・電池ケース本体の亀裂発生率を求めた。

【0065】

【表 1】

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5	実験例 6	実験例 7
フィルタ貫通孔の合計面積 A 1	0.6 mm ²	1.6 mm ²	10 mm ²	0.6 mm ²	1.6 mm ²	10 mm ²	0.6 mm ²
底部ガス排出口の開口面積 A 2	113 mm ²	113 mm ²	113 mm ²	63.6 mm ²	63.6 mm ²	63.6 mm ²	38.5 mm ²
A 1 / A 2	0.005	0.014	0.088	0.009	0.025	0.157	0.016
排気熱量比率	封口体側				13		
	底部側				87		
底部ガス排出口作動率	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
電池ケースの亀裂発生率	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

【表 2】

	実験例 8	実験例 9	実験例 10	実験例 11	実験例 12	実験例 13	実験例 14
フィルタ貫通孔の合計面積 A1	1.6 mm ²	10 mm ²	1.6 mm ²	0 mm ²	20 mm ²	30 mm ²	16 mm ²
底部ガス排出口の開口面積 A2	38.5 mm ²	38.5 mm ²	63.6 mm ²	63.6 mm ²	63.6 mm ²	63.6 mm ²	38.5 mm ²
A1/A2	0.042	0.260	0.025	0	0.314	0.472	0.416
排気熱量比率			5				
封口体側							
底部側			95				
底部ガス排出口作動率	100%	100%	100%	100%	20%	40%	40%
電池ケースの亀裂発生率	0%	0%	0%	60%			
備考			弁体と接する 周縁部に貫通 孔を形成				

表 1, 2 に示すように、底部ガス排出口の開口面積 A_2 に対するフィルタ貫通孔の合計の面積 A_1 の比 (A_1 / A_2) が 0.005 ~ 0.260 である実験例 1 ~ 10 の電池は、いずれも底部ガス排出口の作動率が 100% であり、且つ電池ケースの亀裂発生率が 0% であった。これに対して、フィルタ貫通孔を有さず ($A_1 / A_2 = 0$)、底部ガス排出口のみを有する実験例 11 の電池では、電池ケースの亀裂発生率が 60% まで上昇した。このことから、特に体積エネルギー密度が 700 Wh/L 以上の円筒形非水電解質二次電池においては、高温ガスを電池ケースの底部側と封口体側の両方から排出させることが、電池ケースの亀裂を防止する上で重要であることが理解できる。一方、実験例 1 ~ 10 の電池と比較して A_1 / A_2 が大きい場合 (実験例 12 ~ 14 : 0.314 ~ 0.472) は、底部ガス排出口の作動率が 40% 以下まで低下した。即ち、封口体側の開口面積が大きくなり過ぎると、底部ガス排出口の作動率が悪くなり、高温ガスのスムーズな排出が困難になる。

10

【0068】

本発明者らは、上記実験結果等に基づいて検討した結果、特に体積エネルギー密度が 700 Wh/L 以上の円筒形非水電解質二次電池では、 A_1 / A_2 が 0.001 ~ 0.3 である場合にのみ、優れたガス排出性能が特異的に発現することを見出した。つまり、 A_1 / A_2 が 0.001 ~ 0.3 である場合にのみ、底部ガス排出口の作動率 100%、且つ電池ケースの亀裂発生率 0% を達成でき、熱暴走時における電池ケースの破裂等を十分に抑制することが可能となる。

【符号の説明】

20

【0069】

10 円筒形非水電解質二次電池、11 ケース本体、11a 底部、12 封口体、13 電極体、14 正極、15 負極、16 セパレータ、17 正極リード、18 負極リード、19 底部絶縁板、20 上部絶縁板、21, 21x, 21y ガス排出口、22, 22x, 22y 溝、23 フィルタ、23a 凸状部、23b 貫通孔、23c 周縁部、24 下弁体、25 絶縁板、26 上弁体、27 キャップ、27a キャップ開口部、28 ガスケット、29 支持部、 α 仮想直線

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA13 BB03 CC06 DD06 DD15 EE04 FF03 GG02 HH01 KK01
KK02
5H012 AA01 BB01 BB02 BB11 CC01 DD03 DD05 DD11 EE04 FF01
GG01 GG03 JJ10