

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5122169号
(P5122169)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/34 (2006. 01)

H O 1 M 2/34 B

H O 1 G 11/00 (2013. 01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 Z

H O 1 G 9/12 (2006. 01)

H O 1 G 9/12 A

H O 1 M 10/0587 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 8

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-88203 (P2007-88203)
 (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007. 3. 29)
 (65) 公開番号 特開2007-294440 (P2007-294440A)
 (43) 公開日 平成19年11月8日 (2007. 11. 8)
 審査請求日 平成22年2月19日 (2010. 2. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-94006 (P2006-94006)
 (32) 優先日 平成18年3月30日 (2006. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100067828
 弁理士 小谷 悦司
 (74) 代理人 100096150
 弁理士 伊藤 孝夫
 (74) 代理人 100109438
 弁理士 大月 伸介
 (72) 発明者 西野 肇
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 (72) 発明者 上田 智通
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とがセパレータを介して積層された電極群が、開口部を有するケースに収納され、前記ケースの開口部が封口板によって封口された電気化学素子であって、

前記ケース内の内圧が所定圧に達した時に作動し、前記ケース内の発生ガスを外部へ開放する排気弁と、

孔部を有し、前記電極群と前記排気弁との間に設けられた穿孔板と、を備え、

前記穿孔板は、前記孔部を除く面積が前記開口部の面積に対して20%以上50%以下であり、

前記孔部として、前記穿孔板の中央に位置する第2の孔部と、前記第2の孔部からずれたところに位置する第1の孔部と、が形成されていることを特徴とする電気化学素子。

10

【請求項 2】

前記排気弁は前記封口板に設けられている請求項1記載の電気化学素子。

【請求項 3】

前記穿孔板は、前記電極群と前記封口板とを電氣的に絶縁する機能を有することを特徴とする請求項2記載の電気化学素子。

【請求項 4】

前記穿孔板は、前記電極群と前記ケースとを電氣的に絶縁する機能を有することを特徴とする請求項1記載の電気化学素子。

【請求項 5】

20

前記穿孔板は、硬質な絶縁材料によって構成されていることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の電気化学素子。

【請求項 6】

前記穿孔板は、少なくとも片面に絶縁材料が配置された金属板によって構成されていることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の電気化学素子。

【請求項 7】

前記正極の活物質として、リチウムニッケル複合酸化物が用いられていることを特徴とする請求項 1 記載の電気化学素子。

【請求項 8】

前記電極群は捲回構造であることを特徴とする請求項 1 記載の電気化学素子。

10

【請求項 9】

前記電極群には、発生ガスが通過可能な間隙が設けられており、

前記排気弁から見たときの前記間隙の面積を S_0 とし、前記排気弁から見たときの前記間隙が前記穿孔板によって塞がれている面積を S_1 とすると、 $(S_0 - S_1) / S_0$ で表される開口面積比が、0.45 以上である、ことを特徴とする請求項 1 記載の電気化学素子。

【請求項 10】

前記電極群には、発生ガスが通過可能な内孔を有するガス排出体が設けられており、

前記排気弁から見たときの前記内孔の面積を S_2 とし、前記排気弁から見たときの前記内孔が前記穿孔板によって塞がれている面積を S_3 とすると、 $(S_2 - S_3) / S_2$ で表される開口面積比が、0.3 以上である、ことを特徴とする請求項 1 記載の電気化学素子。

20

【請求項 11】

前記穿孔板の孔部の周縁には、前記排気弁から見て前記ガス排出体の内孔の一部を塞ぐように突起部が設けられている、ことを特徴とする請求項 10 記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、密閉型の電気化学素子に関し、より詳しくは電気化学素子内部でガス発生時による内圧の急激な上昇が発生しても、ガス流路を確保することで排気弁を有効に機能させる技術に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電気化学素子、特に充放電が可能でエネルギー密度が高い非水電解質二次電池は、さらなるエネルギー密度の向上を目指し、新規な高容量活物質の導入が盛んに検討されている。具体例として、正極については、リチウムコバルト酸化物からリチウムニッケル酸化物へ、負極については黒鉛からケイ素やスズなどを含む合金材料へと、活物質の展開が進みつつある。

【0003】

40

これらの活物質を用いた非水電解質二次電池は、通常は正極と負極とをセパレータを介して積層して電極群を構成し、この電極群をケース内に収納した後、ケースの開口部を封口板で封口することにより、密閉構造とすることが多い。このように密閉構造を採る場合、次の 2 つの安全機構を設けることになる。第 1 に、内部短絡や高温保存などの不慮時に発生するガスをケースの外部へ排出するべく、ケース内の内圧が所定圧に達した時に作動する排気弁を例えば封口板に内蔵する。第 2 に、封口板に設けられた端子を正極あるいは負極のいずれかの電極と電氣的に接続し、ケースをもう一方の電極と電氣的に接続するので、封口板とケースとを電氣的に絶縁するだけでなく、電極群と封口板との間に穿孔板を配置してこれら二者を電氣的に絶縁する（例えば、特許文献 1 参照）。穿孔板は、例えば、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂や、ガラスクロス

50

基材として無機添加剤を含ませたフェノール樹脂などによりできている。

【特許文献１】特開２００２－２３１３１４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかし上述した高容量活物質はポテンシャルが高い分、不慮時に発生するガスの量や発生速度も著しい。加えてこれらの高容量活物質を用いた非水電解質二次電池は、さらなるエネルギー密度の向上のために、ケース内部の余剰体積が可能な限り削られていることが多く、著しい勢いでガスが発生した場合、排気弁までのガスの経路が制約されるために、ケースの外部へガスを円滑に排出できないという課題が生じるようになった。

10

【０００５】

本発明は上記課題を鑑みてなされたものであり、エネルギー密度が高い非水電解質二次電池などの電気化学素子を密閉構造で実用化する際に、ケース内部の構造を適正化することにより、不慮時においても安全機構を正常に作動させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

前記の目的を達成するため、発明者らは、不慮時にケース内部で急速にガスが発生した場合に安全機構が正常に作動しない主因について詳細に解析を試みた。その結果、ケース内で急激に内圧が上昇した場合に、電極群と封口板との間に無作為に設けた穿孔板が変形し、封口板に内蔵された排気弁の近傍の変形を誘発することにより、ガスが効率的に排気弁にたどり着けなくなって排出効率が低下することが解明できた。本発明はこの解明結果に基づいてなされたものである。

20

【０００７】

具体的に本発明は、正極と負極とがセパレータを介して積層された電極群が、開口部を有するケースに収納され、前記ケースの開口部が封口板によって封口された電気化学素子であって、前記ケース内の内圧が所定圧に達した時に作動し、前記ケース内の発生ガスを外部へ開放する排気弁と、孔部を有し、前記電極群と前記排気弁との間に設けられた穿孔板と、を備え、前記穿孔板は、前記孔部を除く面積が前記開口部の面積に対して２０％以上５０％以下であり、前記孔部として、前記穿孔板の中央に位置する第２の孔部と、前記第２の孔部からずれたところに位置する第１の孔部と、が形成されていることを特徴とする電気化学素子である。

30

【０００８】

本発明では、孔部を除く穿孔板の面積がケース開口部の面積に対して２０～５０％となっているので、落下等の衝撃が加わったときでも穿孔板の破損を防止できる一方、孔部を通した発生ガスの排出を適切に行うことができる。

【０００９】

ここで、前記排気弁は、前記封口板に設けられていてもよい。

【００１０】

前記穿孔板は、前記電極群と前記封口板とを電氣的に絶縁する機能を有していてもよい。この態様では、穿孔板以外に絶縁性部品を設けなくてもよくなるので、部品点数を低減することができる。

40

【００１１】

また、前記穿孔板は、前記電極群と前記ケースとを電氣的に絶縁する機能を有していてもよい。

【００１２】

また、前記穿孔板は、硬質な絶縁材料によって構成されていてもよい。

【００１３】

また、前記穿孔板は、少なくとも片面に絶縁材料が配置された金属板によって構成されていてもよい。この態様では、十分な強度と絶縁性を有する穿孔板を安価に作成すること

50

ができる。

【 0 0 1 4 】

前記正極の活物質として、リチウムニッケル複合酸化物が用いられていてもよい。この態様では、正極の活物質としてガス発生量の多いリチウムニッケル複合酸化物が用いられる場合であっても、穿孔板の孔部の面積を規定することにより、排気弁を通じたガス放出を適切に行うことができる。

【 0 0 1 5 】

前記電極群は、捲回構造であってもよい。

【 0 0 1 6 】

前記電極群には、発生ガスが通過可能な間隙が設けられており、前記排気弁から見たときの前記間隙の面積を S_0 とし、前記排気弁から見たときの前記間隙が前記穿孔板によって塞がれている面積を S_1 とすると、 $(S_0 - S_1) / S_0$ で表される開口面積比が、0.45 以上であるのが好ましい。この態様では、穿孔板によって発生ガスの流れが阻害されるのを防止することができる。

10

【 0 0 1 7 】

前記電極群には、発生ガスが通過可能な内孔を有するガス排出体が設けられており、前記排気弁から見たときの前記内孔の面積を S_2 とし、前記排気弁から見たときの前記内孔が前記穿孔板によって塞がれている面積を S_3 とすると、 $(S_2 - S_3) / S_2$ で表される開口面積比が、0.3 以上であるのが好ましい。この態様では、穿孔板によって発生ガスの流れが阻害されるのを防止することができる。

20

【 0 0 1 8 】

前記穿孔板の孔部の周縁には、前記排気弁から見て前記ガス排出体の内孔の一部を塞ぐように突起部が設けられているのが好ましい。この態様では、穿孔板の孔部によって発生ガスの排出を許容しつつ、突起部によって衝撃時やガス排出時にガス排出体が飛び出るのを防止することができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

以上説明したように、本発明によれば、不慮時にケース内部で急速にガスが発生した場合においても排気弁が円滑に作動でき、かつ電氣的絶縁が強固な高エネルギー密度の電気化学素子を提供できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

本発明に従う電気化学素子の一実施形態は、正極と負極とをセパレータを介して積層した電極群がケースに収納され、このケースの開口部が封口板で封口されたものである。そして、このケース内の内圧が所定圧に達した時に作動してケース内の発生ガスを外部へ開放する機能を有する排気弁と、電極群と排気弁との間に配置される穿孔板とが設けられている。以下、本実施形態による電気化学素子の具体的な構成について説明する。

40

【 0 0 2 2 】

図1は本実施形態による電気化学素子を表す概略図であり、図2は封口板で封口する前の状態をケースの開口部から見た時の一例を表す概略図である。図3は電気化学素子を部分的に示す縦断面図である。

【 0 0 2 3 】

ケース4内には電極群3と穿孔板2とが収納される。電極群3は、正極板と負極板とをセパレータを介して積層して渦巻状に捲回したものである。この電極群3がケース4に収納された後、電極群3の上部に穿孔板2が配置されて、封口板1でケース上端の開口部を封口することにより、本実施形態による電気化学素子が構成される。なお、図3に示すように、電極群3の上面から突出させた正極リード12が、後述する穿孔板2の孔部5bに

50

挿通され、封口板 1 に溶接されている。

【 0 0 2 4 】

穿孔板 2 は、電極群 3 と封口板 1 との間に配置されるものであり、穿孔板 2 は、図 1 に示すように封口板 1 よりも少し小径の円板状に形成されていてもよく、あるいは図 2 に示すように、両端が円弧状に形成された細長形状の板状に形成されていてもよい。また、穿孔板 2 はこれ以外の形状であってもよい。

【 0 0 2 5 】

どちらのタイプの穿孔板 2 においても、穿孔板 2 には孔部が設けられている。本実施形態では、孔部として、第 1 の孔部 5 a と第 2 の孔部 5 b とが設けられている。第 2 孔部 5 b は、例えば円形状の貫通孔であり、穿孔板 2 の中央部に形成されている。第 2 孔部 5 b は電極群 3 の中心と同軸上に配置されている。第 1 孔部 5 a は第 2 孔部 5 b を挟むように第 2 孔部 5 b を両側にそれぞれ形成される貫通孔からなる。両第 1 孔部 5 a は互いに対称な形状となっている。

【 0 0 2 6 】

第 1 孔部 5 a および第 2 孔部 5 b は、不慮時にケース 4 内で急激に発生したガスの抜け道となる。このため、封口板 1 に設けられた排気弁 1 1 に向かってガスが円滑に誘導されやすくなる。さらに、第 1 孔部 5 a および第 2 孔部 5 b を除く穿孔板 2 の面積が、ケース 4 の開口部の面積に対して 2 0 % 以上 5 0 % 以下とされているため、不慮時に急激に発生したガスを着実に排気弁 1 1 へ誘導しつつ、一定の機械的強度をもって電極群 3 と封口板 1 との電氣的絶縁を強固に維持することができる。

【 0 0 2 7 】

ここで、ケース開口部の面積に対する孔部 5 a および 5 b を除いた穿孔板 2 の面積の比率を、穿孔板面積比と定義する。つまり、穿孔板面積比は、開口部の面積に対してガスを遮断する面積の割合を意味している。穿孔板面積比が 2 0 % 未満であると、電気化学素子に落下などの衝撃が加わったときに穿孔板 2 が破損する虞が生ずる。このため、穿孔板面積比が 2 0 % 未満であれば電極群 3 と封口板 1 との電氣的絶縁を保てなくなる虞がある。逆に、穿孔板面積比が 5 0 % を超えると、不慮時に急激に発生したガスを着実に排気弁 1 1 へ誘導するための経路が不足するので、穿孔板 2 の変形を誘発することになる。

【 0 0 2 8 】

なお、穿孔板 2 に加えて、電極群 3 と封口板 1 との間に絶縁性部品を配置することも可能である。ただしこの場合、この絶縁性部品によって不慮時の発生ガスの経路を塞ぐことはあってはならないので、その機械的強度が穿孔板 2 に比べてはるかに低いもの、あるいは穿孔板 2 と同様の面積を有する孔部を有したものである必要がある。

【 0 0 2 9 】

穿孔板 2 における第 1 孔部 5 a および第 2 孔部 5 b の位置および形状は任意に選択できる。また図 2 では第 1 孔部 5 a と第 2 孔部 5 b の双方が設けられた構成を示している。第 1 孔部 5 a については、必ずしも 2 つ形成する必要はなく、例えば第 1 孔部 5 a を 1 つだけ設けるとともに、この第 1 孔部 5 a が第 2 孔部 5 b の周囲で周方向に延びる形状にしてもよい。この場合には、第 1 孔部 5 a が半周程度以上に形成されるのが好ましい。また、第 1 孔部 5 a は 3 つ以上形成されていてもよい。

【 0 0 3 0 】

穿孔板 2 の厚みは、十分な機械的強度を持たせつつこの厚みそのものがエネルギー密度低下の要因とならないようにするのが好ましい。具体的には、3 . 0 A h 以下の容量の電気化学素子では、穿孔板 2 の厚みは 0 . 2 ~ 1 . 0 m m の範囲とするのが好ましい。この好適範囲は電気化学素子の容量に比例して適宜変化する。

【 0 0 3 1 】

なお、前記の「開口部」とは、実質的にはケース 4 の内径と同義である。具体的には、ケース 4 に電極群 3 および穿孔板 2 を収納した後、前加工としてケース 4 の上部付近の径を縮小してから封口板 1 を配置してかしめ封口を行うが、この「開口部」とは、ケースの上部付近では縮小後のものではなく縮小前のものを指し、ケース 4 の上部以外の場所にお

10

20

30

40

50

けるケース 4 内径と同一となっている。

【 0 0 3 2 】

また、本実施形態では、排気弁 11 が封口板 1 に内蔵されている例を示しているが、これに限られるものではない。例えば、電極群 3 の軸が封口板 1 の方向と異なる方向を向いている電池では、排気弁が封口板に内蔵されていなくてもよい。この場合でも、穿孔板 2 は、電極群と排気弁との間に配置される。

【 0 0 3 3 】

穿孔板 2 は、電極群 3 と封口板 1 とを電氣的に絶縁する機能を有する。これにより、上述した絶縁性部品が不要になる。穿孔板 2 に絶縁機能を持たせるには、例えば、穿孔板 2 を硬質な絶縁材料で構成することが可能である。この絶縁材料として、例えば、ペークラ
10
ライトなどの耐熱性樹脂、ガラスフェノールなどのガラス繊維強化樹脂や強化プラスチックなどを挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

また、穿孔板 2 に絶縁機能を持たせるには、穿孔板 2 を、絶縁材料を少なくとも片面に配置した金属板によって構成することも可能である。穿孔板 2 を硬質な絶縁材料で構成する場合には、穿孔板 2 の成型が難しく高価となる。このため、金属板の少なくとも片面に絶縁材料を配置する構成にすれば、十分な強度と絶縁性を有する穿孔板 2 を安価に作製することができる。

【 0 0 3 5 】

金属板の少なくとも片面に絶縁材料を配置させる構成の具体例としては、SUS や鉄などの金属板の少なくとも片面に、ポリプロピレンやポリエチレンなどの樹脂材料を接着等によって固定する構成、金属板に絶縁性塗料を塗布してコートする構成等を挙げることができる。このコート方法としてはスプレー塗布やディッピングなどを挙げることができる。電極群 3 と封口板 1 との電氣的絶縁を強固に維持する観点から、絶縁材料は金属板の両面に配置されているのが最も好ましい。なお、金属板の片面にのみ絶縁材料を設ける場合には、正極電位下で金属板が溶出する可能性に配慮して、正極と接触する可能性のある封口板 1 の下面と、絶縁材料が配置された面とを対峙させるのが好ましい。また、穿孔板 2 の孔部 5a, 5b は、正極あるいは負極の集電リードを通す孔として利用される場合もあるので、金属板の穿孔断面にも絶縁材料が配置されている方が好ましい。

【 0 0 3 6 】

なお、例えば、電極群 3 の軸が封口板 1 の方向と異なる方向を向いている電池では、穿孔板 2 は、電極群 3 とケース 4 とを電氣的に絶縁する機能を有していてもよい。この場合の穿孔板の具体的構成は、前述した穿孔板 2 自体を硬質な絶縁材料で構成したものや、絶縁材料を少なくとも片面に配置した金属板によって穿孔板 2 を構成したものが挙げられる。
30

【 0 0 3 7 】

正極は、活物質としてリチウムニッケル複合酸化物が用いられている。電気化学素子として非水電解質二次電池を選択した場合、正極の活物質にはリチウムコバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、M は任意の金属元素、 $0 < x < 1$) やリチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ あるいは $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 、M は任意の金属元素、 $0 < x < 1$) などを用いることができるが、中でもリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、M は任意の金属元素、 $0 < x < 1$) は不慮時のガス発生量が極めて多い。しかしながら、穿孔板 2 が設けられることにより、不慮時にケース内で発生したガスを着実に排気弁に誘導することができる。

【 0 0 3 8 】

電極群 3 は、前述したように捲回構造となっている。電極群 3 は、帯状の正極と負極とをセパレータを挟んだ状態で捲回した捲回構造であっても、短冊状の正極と負極とをセパレータを介して積み上げた多層積層構造であっても構わない。ただし、捲回構造であれば電極群 3 の内部の隙間がケース 4 の上下方向にしか形成されないため、不慮時に発生したガスが横方向に拡散せずに封口板 1 に向かうようになる。このため、捲回構造とすること
50

で、穿孔板 2 による効果がより発揮され易くなる。なお、捲回構造の電極群 3 は、円筒型であっても角筒型であってもよい。どちらの構成でも同様の効果を得ることができる。

【 0 0 3 9 】

穿孔板 2 は、電極群 3 から排出されるガスの流路のうち、最も流量が多いと想定されるガス流路を遮蔽しないようにするのが好ましい。この流路が遮蔽される割合が小さいほど、ガスの排出がより効率よく行われることになる。この流路は、円筒形の巻回式電池の場合、極板を捲回して構成する際に用いた巻芯を、極板の捲回後に抜き取ることで形成される巻芯穴、あるいはこの巻芯穴に挿入された中芯の内孔（ガス排出手段）が該当する。なお、中芯は、ガスを排出する時にセパレータなどの目詰まりが発生する場合に対処できるようにすべく、巻芯穴に挿入されるものである。中芯の存在により、目詰まりを抑制しガスの排出を確実に行うことが出来るようになる。なお、角形電池の場合の流路は、巻芯部と電極群との間の隙間、ケースのコーナーと電極群との間の隙間等が該当する。

【 0 0 4 0 】

以下、電極群の内側に中芯が配設される場合のガスを排出するための流路と穿孔板との関係について、図 4 を参照しつつ説明する。図 4 は、穿孔板 5 A を排気弁側から見た図である。図 4 に示すように、電極群 3 の内側には、巻芯を抜き取った後の巻芯穴 5 B が形成されており、この巻芯穴 5 B に中芯 5 C が配設されている。中芯 5 C は円筒状の部材によって構成され、内孔を有するガス排出体である。このため、電極群 3 の底部より排出されたガスは、中芯 5 C の内孔を通して上昇し、排気弁へと導かれる。

【 0 0 4 1 】

穿孔板 5 A の中央部分に形成される孔部の周縁部には、中芯 5 C が衝撃やガス排出時に飛び出ないように突起部 5 D が設けられている。この突起部 5 D は、中芯 5 C の内孔や巻芯穴 5 B から排出されるガスの流れを部分的に遮蔽するため、出来るだけ小さい面積であることが望ましい。しかし、突起部 5 D が小さすぎると中芯 5 C を押さえるのに十分な強度を確保できなくなる。このため、突起部 5 D の寸法をある程度規制する必要がある。

【 0 0 4 2 】

巻芯穴 5 B の内径によって算出される内周円の面積、即ち巻芯穴 5 B の断面積を S_0 とし、排気弁側から見て巻芯穴 5 B 内に存在する穿孔板 5 A の突起部 5 D の面積を S_1 とする。つまり、面積 S_1 は、巻芯穴 5 B のうち、突起部 5 D によって塞がれる面積である。ここで、巻芯部開口面積比 R_1 を以下の式（ 1 ）の通り、

$$R_1 = (S_0 - S_1) / S_0 \quad \cdots \quad (1)$$

と定義する。また、中芯 5 C の内径によって算出される内周円の面積、即ち内孔の断面積を S_2 とし、排気弁側から見て中芯 5 C よりも内側に存在する穿孔板の突起部 5 D の面積を S_3 とする。つまり、面積 S_3 は、内孔の断面積のうち、突起部 5 D によって塞がれる面積である。ここで、中芯部開口面積比 R_2 を以下の式（ 2 ）の通り、

$$R_2 = (S_2 - S_3) / S_2 \quad \cdots \quad (2)$$

と定義する。巻芯部開口面積比 R_1 は、0.45 以上であるのが好ましい。一方、中芯部開口面積比 R_2 は 0.3 以上であるのが好ましい。この範囲にあれば、ガスが排気弁から排出され易くすることができる。

【 0 0 4 3 】

電気化学素子が非水電解質二次電池によって構成される場合の具体的な構成について、さらに詳細に説明する。

【 0 0 4 4 】

正極は、アルミニウム箔などの芯材の上に合剤層が設けられた構成である。合剤層は、上述した活物質に、黒鉛やカーボンブラックなどの導電剤、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤、及び、必要に応じてカルボキシメチルセルロース（C M C）などの増粘剤を加えてなる層である。

【 0 0 4 5 】

負極は、銅箔などの芯材の上に合剤層が設けられた構成である。合剤層は、黒鉛やリチウムと合金化可能な材料などの活物質に、必要に応じてカーボンナノファイバーやカーボ

ンブラックなどの導電剤、P V D F スチレン - ブタジエン共重合体 (S B R) などの結着剤、必要に応じてC M C などの増粘剤を加えてなる層である。

【 0 0 4 6 】

セパレータには、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンからなる微多孔膜を用いることができる。電解液 (非水電解質) としては、鎖状カーボネートおよび / あるいは環状カーボネートの単体あるいは混合体である溶媒に、 LiPF_6 や LiBF_4 などの電解質を溶解させたものを用いることができる。電池ケースとしては、円筒型あるいは角型の鉄やアルミニウムからなる成型物を用いることができる。

【 0 0 4 7 】

以下に非水電解質二次電池としての実施例を示すが、本発明の電気化学素子はこの実施例に限られるものではない。

【実施例】

【 0 0 4 8 】

(負極)

活物質である塊状人造黒鉛 (日立化成製 M A G - D / 商品名) を 9 6 重量部と、結着剤である S B R を固形分比で 3 重量部と、増粘剤である C M C (第一工業製薬 (株) 製) を 1 重量部と、適量の水とを、ブラネタリーミキサーを用いて混合し、負極合剤用ペーストを調製した。このペーストを、銅箔からなる集電体 (厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$) の両面に塗布し、乾燥後に圧延して切断することにより、負極 ($58\text{ mm} \times 600\text{ mm}$ 、厚み $170\text{ }\mu\text{m}$) を得た。

【 0 0 4 9 】

(正極)

活物質である LiCoO_2 粉末を 9 3 重量部と、導電剤であるアセチレンブラック (A B) を 4 重量部とを混合した。得られた粉末に、結着剤である P V D F の N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶液 (呉羽化学工業 (株) 製 # 1 3 2 0 / 商品名) を固形分比で 3 重量部となるように混合した。得られた混合物に適量の N M P を加えて、正極合剤用ペーストを調製した。このペーストを、アルミニウム箔からなる集電体 (厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$) の両面に塗布し、乾燥後に圧延し、さらに 8 5 °C で十分に脱水させて切断することにより、正極 A ($57\text{ mm} \times 550\text{ mm}$ 、厚み $180\text{ }\mu\text{m}$) を得た。

【 0 0 5 0 】

一方、活物質として $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を使い、アルミニウム箔に対する塗布量を減らすとともに圧延も緩やかにを行い、単位面積当たりの理論容量および厚みを揃えた以外は、正極 A と同様の処方正極 B を作製した。

【 0 0 5 1 】

(電極群)

正極 A と上述した負極とをセパレータ (セルガード社製 # 2 3 2 0 / 商品名、厚み 0.02 mm) を介して、巻芯を中心にして円筒型に捲回した。その後、電極群から巻芯を抜き取り、直径 17.6 mm 、高さ 60 mm の電極群 A (理論容量 2550 mAh) を構成した。これにより、電極群の中心には巻芯穴が存在する。一方、正極 A を正極 B としたこと以外は電極群 A と同様に電極群 B を構成した。

【 0 0 5 2 】

(穿孔板)

直径 18 mm のガラスフェノール板 (厚み 0.5 mm) を加工し、図 2 に示すデザインの穿孔板 2 を作製した。そして、孔部を相似的に変化させることにより、7 種類の穿孔板 2 を作製した。これら 7 種類の穿孔板 2 では、孔部を除く面積がそれぞれ、 0.38 cm^2 (穿孔板 A)、 0.50 cm^2 (穿孔板 B)、 0.75 cm^2 (穿孔板 C)、 0.87 cm^2 (穿孔板 D)、 1.00 cm^2 (穿孔板 E)、 1.25 cm^2 (穿孔板 F) および 1.38 cm^2 (穿孔板 G) となっている。また、穿孔板 D について、第 1 孔部 5 a の面積をそのままとして、第 2 孔部 5 b の面積のみを小さくした穿孔板 I、J、K を作製した。孔部を除く穿孔板 I、J、K の面積は、それぞれ 0.87 cm^2 、 0.99 cm^2 、1

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

【 0 0 5 4 】

直径18.30mm、内径17.85mm（開口部面積2.50cm²）、高さ68mmの鉄からなる円筒型のケースに電極群Aを収納した後、電極群Aの下面から突出させた負極リードをケースの底面に溶接した。その後、電極群の巻芯穴にガス排出体としての中芯を挿入した。このとき電極群の巻芯穴の内径は、3.5mm、中芯の内径は2.8mmとした。なお、中芯の厚みは0.25mmである。さらに電極群Aの上側に穿孔板A（電池AA）、穿孔板B（電池AB）、穿孔板C（電池AC）、穿孔板D（電池AD）、穿孔板E（電池AE）、穿孔板F（電池AF）、穿孔板G（電池AG）、穿孔板H（電池AH）、穿孔板I（電池AI）、穿孔板J（電池AJ）、および穿孔板K（電池AK）を配置し、電極群Aの上面から突出させた正極リードをこれら穿孔板の孔部を挿通させて封口板に溶接した。封口板には、作動圧が14.7MPaの排気弁が内蔵されている。

一方、電池 A A ~ A G と同じケースに電極群 B を収納した後、電極群 B の下面から突出させた負極リードをケースの底面に溶接した。さらに電極群 B の上側に穿孔板 A (電池 B A)、穿孔板 B (電池 B B)、穿孔板 C (電池 B C)、穿孔板 D (電池 B D)、穿孔板 E (電池 B E)、穿孔板 F (電池 B F)、穿孔板 G (電池 B G)、穿孔板 H (電池 B H)、穿孔板 I (電池 B I)、穿孔板 J (電池 B J)、および穿孔板 K (電池 B K) を配置し、電極群 B の上面から突出させた正極リードをこれら穿孔板の孔部に挿通させて封口板に溶接した。封口板には、作動圧が 14.7 MPa の排気弁が内蔵されている。

これらのケースの上部の直径を機械加工で縮小した後、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比１：３で含む非水溶媒の混合物にＬｉＰＦ₆を１．２Ｍ溶解させた非水電解質を注入し、ケース上部の縮小させた箇所の上に封口板を配置してかしめることにより封口した。これにより、非水電解質二次電池が完成する。これらのうち、電池ＡＢ～ＡＦ、ＡＨ～ＡＪ、ＢＡ～ＢＦ、ＢＨ～ＢＪが実施例となり、電池ＡＡ、ＡＧ、ＡＫ、ＢＡ、ＢＧ、ＢＫが比較例となる。

これらの非水電解質二次電池に対し、500 mAで終止電圧が4.1 Vの定電流充電と、500 mAで終止電圧が3.0 Vの定電流放電とを2回繰り返した後、以下の評価を行った。

各電池を20個抜き取り、開回路電圧を測定した後、高さ150cmから10回落下させ、再び開回路電圧を測定した。落下前後の開回路電圧の差が20mV以上のものを「電圧異常」と認定した。電圧異常の発生率を表1に示す。

電池 A D および B D を各 1 個抜き取り、これらについて、25 の雰囲気下で、1500 mA で終止電圧が 4.2 V の定電流充電を行い、次いで 4.2 V で終止電流が 100 mA の定電圧充電を行った。この電池を図 5 に示す耐圧容器内に格納して 250 に加熱した。この強制的な条件下でガスが急激に発生する。そして、耐圧容器内の温度および圧力の変化を測定した。

具体的な測定法は以下に示す通りである。すなわち、加熱器 8、圧力計 9 および温度計

10を備えたチャンバー7の中に電池6を設置し、加熱器8によって電池6を加温し、250に達したところで温度を一定に保持した。250という高温に曝されることで電池6の中で発生したガスは、排気弁を通して電池6の外部(すなわちチャンバー7の中)に放出されるのだが、ここで圧力計9および温度計10によって測定されたチャンバー7の中の圧力および温度の変化を、理想気体の状態方程式($PV = nRT$ 、 P は圧力、 V は体積、 n は気体分子のモル数、 R は定数、 T は温度)を用いて20におけるガスの排気量に換算した。このガスの排気量の積算量を縦軸に取り、経過時間を横軸に取ったものを図6に示す。

【0061】

(ガス発生時の排気弁の作動確認)

10

各電池を20個抜き取り、「ガス発生の手動差の確認」と同じ要領で充電を行った後、この電池を図5に示す耐圧容器内に格納した後で250に加熱した。この強制的な条件下でガスが急激に発生するため、ガスがケース外部に放出された後に、耐圧容器内から電池を取り出して電池の外観を検査した。ガスが排気弁を通じて放出されたものを「合格」と認定した。その結果を表1に示す。

【0062】

【表 1】

電池	電極群	穿孔板		開口部	穿孔板	中芯部開口	巻芯部開口	電圧異常	排気弁作動
		形状	面積 (cm ²)	面積 (cm ²)	面積比 (%)	面積比 (%)	面積比 (%)	発生率 (%)	合格率 (%)
AA	A	A	0.38	2.50	15.2	95	61	70	100
AB		B	0.50		20.0	95	61	10	100
AC		C	0.75		30.0	95	61	5	100
AD		D	0.87		34.8	95	61	5	100
AE		E	1.00		40.0	95	61	0	95
AF		F	1.25		50.0	95	61	0	90
AG		G	1.38		55.1	95	61	0	80
AH		H	0.87		34.8	95	61	0	50
AI		I	0.87		34.8	95	61	5	100
AJ		J	0.99		39.5	47	30	5	100
AK		K	1.00		39.9	43	28	0	85
BA	B	A	0.38	2.50	15.2	95	61	80	95
BB		B	0.50		20.0	95	61	10	95
BC		C	0.75		30.0	95	61	5	95
BD		D	0.87		34.8	95	61	0	95
BE		E	1.00		40.0	95	61	0	90
BF		F	1.25		50.0	95	61	0	85
BG		G	1.38		55.1	95	61	0	80
BH		H	0.87		34.8	95	61	5	30
BI		I	0.87		34.8	95	61	5	100
BJ		J	0.99		39.5	47	30	5	90
BK		K	1.00		39.9	43	28	0	80

【 0 0 6 3 】

表 1 から分かるように、電圧異常（内部短絡）の発生が、穿孔板面積比が 20 % 未満になると急激に増加していることがわかる。該当する電池 A A および B A を分解して解析し

10

20

30

40

50

たところ、落下によって衝撃が加わったことで穿孔板が破損し、電極群と封口板との電氣的絶縁が保てなくなっていることが確認できた。

【 0 0 6 4 】

表 1 には、巻芯部開口面積比及び中芯部開口面積比が示されているが、この巻芯部開口面積比は、前記式 (1) によって導出される R 1 であり、中芯部開口面積比は、前記式 (2) によって導出される R 2 である。

【 0 0 6 5 】

中芯部開口面積比 R 2 が 4 5 % よりも低くなり、巻芯部開口面積比 R 1 が 3 0 % よりも低くなると排気弁作動合格率が低下する。この排気弁作動合格率が低いものは、ガス排出口の真上に位置する第 2 孔部 5 b の面積が小さいものであり、合格率低下の原因として、

10

【 0 0 6 6 】

一方、ガス発生時の排気弁の作動確認の結果から、穿孔板面積比が 5 0 % を超えると排気弁が正常に作動する合格率が極端に低下していることがわかる。該当する電池 A G および B G を分解して解析したところ、穿孔板が変形して電極群と排気弁との経路を塞いでいることが確認できた。

【 0 0 6 7 】

電極群 A、B とともに穿孔板面積比が 5 0 % を超える穿孔板 G を用いたときに合格率が極端に低下しているが、中でも電極群 B を用いた電池 B G の合格率が著しく低かった。この理由として、電池 A D および B D を用いて測定したガス発生の挙動差が影響したものと考えられる。すなわち、電極群 B に採用されているリチウムニッケル複合酸化物は熱分解後のガス発生量が極めて多いので、穿孔板面積比が不適切な穿孔板を用いると、不具合が顕著化すると考えられる。この結果から、電気化学素子として非水電解質二次電池を選択し、かつ正極の活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を用いた場合に、適切な穿孔板を用いることによる効果がより顕著に発揮されることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 8 】

本発明によれば、高温時の安全性に優れ、かつ電氣的絶縁が強固な高エネルギー密度の電気化学素子を提供できるので、産業上の利用可能性は高く、その効果も著しい。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 9 】

【図 1】本発明の実施形態による電気化学素子の構成の一例を表す概略図である。

【図 2】封口板で封口する前のケースの開口部の一例を表す概略図である。

【図 3】前記電気化学素子を部分的に示す縦断面図である。

【図 4】排気弁側より観察した穿孔板と電極群の巻芯穴および中芯を示す図である。

【図 5】高温下でのガス発生の挙動を確認する測定法を説明するための概略図である。

【図 6】正極活物質の違いによる高温下でのガス発生の挙動の差を示す特性図である。

【符号の説明】

40

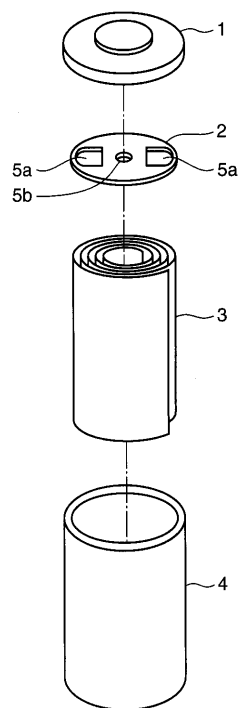
【 0 0 7 0 】

- 1 封口板
- 2 穿孔板
- 3 電極群
- 4 ケース
- 5 a 孔部
- 5 b 孔部
- 6 電池
- 7 チャンバー
- 8 加熱器

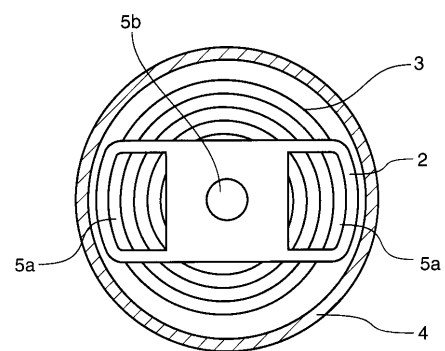
50

- 9 圧力計
- 10 温度計
- 11 排気弁
- 12 正極リード
- 5A 穿孔板
- 5B 巻芯穴
- 5C 中芯
- 5D 突起部

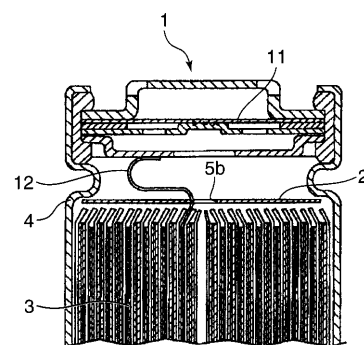
【図1】



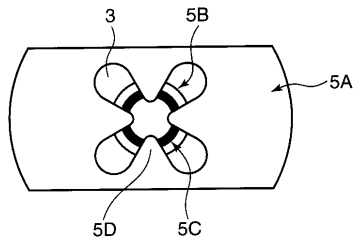
【図2】



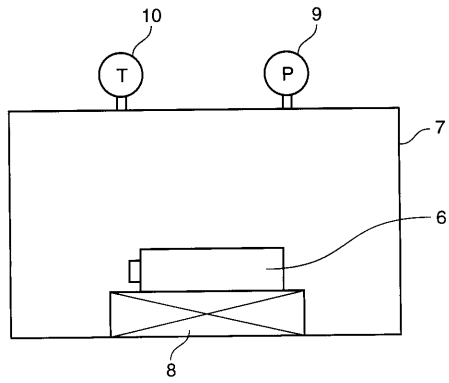
【図3】



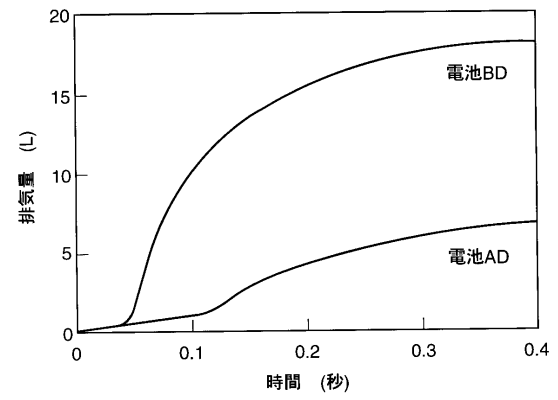
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 嶋田 幹也
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 宮田 恭介
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平09-283111(JP,A)
特開平08-153541(JP,A)
特開平09-259869(JP,A)
特開平09-199114(JP,A)
特開平01-294355(JP,A)
特開2001-273932(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	2/34
H01G	9/12
H01G	9/155
H01M	2/12
H01M	10/052
H01M	10/0587