

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6085566号
(P6085566)

(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)

(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	2/12	(2006.01)	HO 1 M	2/12	1 O 1
HO 1 M	2/02	(2006.01)	HO 1 M	2/02	K
HO 1 G	11/14	(2013.01)	HO 1 G	11/14	
HO 1 G	11/78	(2013.01)	HO 1 G	11/78	
HO 1 G	9/12	(2006.01)	HO 1 G	9/12	B

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2013-543435 (P2013-543435)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月26日(2013.3.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/058835
 (87) 国際公開番号 W02013/146803
 (87) 国際公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)
 審査請求日 平成27年7月8日(2015.7.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-75207 (P2012-75207)
 (32) 優先日 平成24年3月28日(2012.3.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 396026710
 株式会社オプトニクス精密
 栃木県足利市富士見町26
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 絹田 精鎮
 栃木県足利市富士見町26番地 株式会社
 オプトニクス精密内
 (72) 発明者 西野 敦
 大阪府寝屋川市南水苑町19番9号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安全弁および電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気化学素子の内部に発生するガスを透過させるガス透過膜と、
 電気化学素子の内部の圧力が予め定められた所定の圧力を超えたときに開き、前記ガスを、前記ガス透過膜を通して前記電気化学素子の外部に逸散させる弁と、
 前記弁と前記ガス透過膜とを内部に収納する収納ケースと、
 内部が中空であって、開口した一端側において前記電気化学素子の外装体のガス排出口に固定される中空ケースと、を備え、
 前記収納ケースは、前記中空ケースと連通して設けられ、
 前記外装体のガス排出口から排出された前記ガスは、前記中空ケースの前記内部を通じ、前記ガス透過膜を通して前記弁へと順に供給される安全弁。

【請求項2】

電気化学素子の内部に発生するガスを透過させるガス透過膜と、
 電気化学素子の内部の圧力が予め定められた所定の圧力を超えたときに開き、前記ガスを、前記ガス透過膜を通して前記電気化学素子の外部に逸散させる弁と、
 前記弁と前記ガス透過膜とを内部に収納する収納ケースと、
 前記収納ケースと連通して一体とされ、内部が中空であって一端側開口が前記電気化学素子の外装体のガス排出口に取り付けられる接合部と、を備え、
 前記ガス排出口から排出された前記ガスは、前記接合部の前記内部を通じ、前記ガス透過膜を通して前記弁へと順に供給される安全弁。

10

20

【請求項 3】

前記弁は、ガス逸散孔が形成された弁座、弁体、および前記弁体を前記弁座のガス逸散孔に押圧するばね手段を備え、

前記ばね手段は、

面状かつ棒状に形成された基部と、

前記基部の面方向内側に、複数のばね素子部を介して弾性的に支持される荷重受け部と

を有する面状ばねであり、

前記弁体は、前記面状ばねにおける荷重受け部によって前記ガス逸散孔に押圧されている

10

請求項 1 または 2 に記載の安全弁。

【請求項 4】

ガス排出口が形成された外装体を有し、

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の安全弁が前記外装体のガス排出口に取り付けられ、

前記外装体がラミネート型外装体である電気化学素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、安全弁にかかり、特に、リチウム二次電池やニッケル水素二次電池等の二次電池、および電解コンデンサや、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタのようなコンデンサ等の電気化学素子に最適な自己復帰型の安全弁、およびこの安全弁を有する電気化学素子に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話やスマートフォン等、比較的小電力の用途だけでなく、電気自動車や電気バス、ハイブリッド自動車（HEV）、燃料電池自動車のバックアップ用など中電力～大電力の用途にもリチウムイオン電池が広く使用されている。また、2009年にはプラグインハイブリッド車（PEV）が実用化されたが、PEVにも中型～大型のリチウムイオン電池が使用されている。また、2008年には、業務用高速複写機における溶着ドラムの急速加熱用電源として大型電気二重層キャパシタが実用化されている。

30

【0003】

近年、HEV用やPEV用のリチウムイオン電気や、大型電気二重層キャパシタのような中型～大型の電気化学素子として、軽量化および低価格の点からラミネート外装型の電気化学素子が注目されている。しかしながら、ラミネート型電気化学素子は内圧に対する強度が弱いため、内部に生じたガスを逃がすための安全弁を設ける必要がある。

【0004】

ラミネート電池において、外装のラミネートシートに形成された排気孔にゴム又はコイルスプリングなどの弾性体からなる弁体を設け、電池の内部圧力が所定レベルに上昇したときに電池の内部のガスを外部に排出する安全機構が提示されている（特開2007-157678号公報）。

40

【0005】

又、リチウム電池等において、ガス抜きと同時に電解液の漏れを防止するために、リチウム電池の外装缶にガス抜きの小孔を設け、フッ素樹脂（PTFE）のフィルムを延伸して製造した連続気泡を有する多孔質膜をこの小孔に配した構造が開示されている（特開平5-159765号公報）。

【0006】

しかしながら、外装のラミネートシートに排気孔を形成し、この排気孔に弁体を設け、電気化学素子の内部圧が所定レベル以上に達したときにこの弁体を開放して内部のガスを排出する形態の安全弁においては、弁体解放時における電解液の漏れの防止を考慮しないと、弁体解放時の電解液の漏れによって電池の寿命が短くなるという問題がある。

50

【0007】

また、外装缶に設けられたガス抜きの小孔にフッ素樹脂の多孔質フィルムを配した構造においては、多孔質フィルムの歩留まりの点で課題を有するとともに、通常使用時におけるガスの逸散時にガスだけでなく電解液も同時に噴出させ、電池特性の劣化を生じさせる可能性があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題を解決すべく成されたものであり、電気化学素子、特にラミネート外装体を有する電気化学素子において、外装体のガス排出口に取り付けるのに最適な安全弁、およびこの安全弁を外装体のガス排出口に取り付けた電気化学素子の提供を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の態様は安全弁に関し、電気化学素子の内部に発生するガスを透過させるガス透過膜と、電気化学素子の内部の圧力が予め定められた所定の圧力を超えたときに開き、前記ガスを、前記ガス透過膜を通して前記電気化学素子の外部に逸散させる弁と、前記弁と前記ガス透過膜とを内部に収納するとともに、前記電気化学素子の外装体に形成されたガス排出口に取り付けられる収納ケースと、を備えることを特徴とする。

【0010】

20

前記安全弁においては、電気化学素子の外装体内部のガスが弁体に及ぼす力がばね手段からの押圧力を超えたときに、弁体がばね手段からの押圧力に打ち勝って弁座から離れ、ガス逸散孔からガスが逸散する。したがって、この安全弁においては、外装体内部のガス圧が一定値を超えたときにガスが逸散される。

【0011】

前記安全弁は、弁体とガス透過膜とを収納する収納ケースを備え、この収納ケースを電気化学素子の外装体のガス排出口に取り付けているので、電気化学素子の外装体に容易に取り付けられ、特に外装体が強度の弱いラミネート外装体の場合においても、強固に取り付けられる。

【0012】

30

本発明の第2の態様は、第1の態様の安全弁において、前記収納ケースが、前記外装体のガス排出口に直接固定されることを特徴とする。

【0013】

前記安全弁においては、収納ケースが電気化学素子の外装体のガス排出口に直接固定されるから、収納ケースをガス排出口に取り付けるための部材は不要である。したがって、収納ケースをガス排出口に取り付けるための部材を有する場合と比較して、構造を簡略化できる。

【0014】

本発明の第3の態様は、第1の態様の安全弁において、内部が中空であって、前記外装体のガス排出口に固定される中空ケースを備え、前記収納ケースが、前記中空ケースを介して前記ガス排出口に取り付けられていることを特徴とする。

40

【0015】

前記安全弁は、中空ケースを介して外装体のガス排出口に取り付けられるから、安全弁を外装体のガス排出口に直接固定する場合と比較して安全弁のガス排出口への取り付けが更に容易かつ確実になる。

【0016】

本発明の第4の態様は、第3の態様の安全弁において、前記中空ケースが、前記収納ケースと接合される第1中空ケースと、前記外装体のガス排出口に固定されるとともに、前記第1中空ケースが接合される第2中空ケースと、を備えることを特徴とする。

【0017】

50

前記安全弁においては、第2中空ケースを予め外装体のガス排出口に固定しておき、第1中空ケースを第2中空ケースに接合することによって安全弁を外装体のガス排出口に取り付けることができるから、中空ケースが第1中空ケースと第2中空ケースとに分かれていない場合と比較して安全弁のガス排出口への取り付けが更に容易になる。

【0018】

本発明の第5の態様は、第1～第4の態様の安全弁において、前記弁が、ガス逸散孔が形成された弁座、弁体、および前記弁体を前記弁座のガス逸散孔に押圧するばね手段を備え、前記ばね手段が、面状かつ棒状に形成された基部と、前記基部の面方向内側に、複数のばね素子部を介して弾性的に支持される荷重受け部と、を有する面状ばねであり、弁体が、面状ばねにおける荷重受け部によってガス逸散孔に押圧されていることを特徴とする。

10

【0019】

前記安全弁においては、弁体が、面状ばねにおける荷重受け部によってガス逸散孔に押圧される構成とすることにより、弁体とばね手段との重ねあわせ方向の寸法を小さくできる。

【0020】

本発明の第6の態様は、第1～第5の態様の安全弁において、ガス透過膜が、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリアクリロニトリル樹脂とを紡糸した繊維からなる不織布または織物から形成されていることを特徴とする。

【0021】

前記安全弁においては、ガス透過膜は、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリアクリロニトリル樹脂とを紡糸した繊維からなる不織布または織物から形成されているから、ガス透過膜は来秋的強度が高く、長期間の使用に耐えられる。そして、電気化学素子の内部に発生する種々のガスのうち、電解液を電気化学素子の内部に残し、副生ガスのみを外部に逸散させることができる。

20

【0022】

本発明の第7の態様は、第6の態様の安全弁において、ガス透過膜が、第7の態様における不織布または織物の片面または両面にフッ素樹脂層を設けた複合フィルムであることを特徴とする。

【0023】

前記安全弁においては、ガス透過膜として第7の態様における不織布または織物の片面または両面にフッ素樹脂層を設けた複合フィルムを用いているから、ガス透過膜が、第7の態様における不織布または織物のみからなる場合と比較して、ガス透過膜の機械的強度が増加し、更に長期間の使用に耐えられる。

30

【0024】

本発明の第8の態様は、第6または第7の態様の安全弁において、ガス透過膜の厚さが15～60 μm であることを特徴とする。

【0025】

前記安全弁においては、ガス透過膜の厚さを15～60 μm とすることにより、ガス透過膜の機械的強度は維持され、しかもガス逸散時のガス透過抵抗が少ない。

40

【0026】

本発明の第9の態様は、第6～第8の態様の安全弁において、ガス透過膜における繊維径が0.1～0.6 μm であり、細孔径は0.25～0.35 μm であることを特徴とする。

【0027】

前記安全弁においては、ガス透過膜において繊維径を0.1～0.6 μm とし、細孔径を0.25～0.35 μm とすることにより、ガス透過膜においては、機械的強度が維持されるとともに、ガス透過抵抗が小さくなり、ガス逸散速度が確保される。

【0028】

本発明の第10の態様は電気化学素子に関し、ガス排出口が形成された外装体を有し、

50

第 1 ~ 9 の態様の安全弁が前記外装体のガス排出口に取り付けられていることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

前記電気化学素子においては、内部にガスが発生した場合には、外装体に取り付けられた安全弁からガスが逸散する。したがって、内部のガスによる外装体の膨れや電解液の漏れが効果的に防止される。

【 0 0 3 0 】

本発明の第 1 1 の態様は、第 1 0 の態様の電気化学素子において、外装体がラミネート型外装体であることを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

前記電気化学素子においては、外装体がラミネート外装体のように強度が比較的弱いものである場合においても、内部のガスによる外装体の膨れや電解液の漏れが効果的に防止される。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 2 】

以上説明したように、本発明によれば、電気化学素子の外装体のガス排出口に取り付けるのに最適な安全弁、およびこの安全弁を外装体のガス排出口に取り付けた電気化学素子が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る安全弁を取り付けたラミネート型電池の一部破断斜視図である。

【 図 2 】 図 2 は、図 1 に示すラミネート型電池を切断線 A - A に沿って切断した断面を示す断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、本発明の第 1 実施形態に係る安全弁に用いた面状ばねの平面図である。

【 図 4 】 図 4 は、本発明の第 1 実施形態に係る安全弁に用いたガス透過膜の平面写真である。

【 図 5 】 図 5 は、本発明の第 1 実施形態に係る安全弁に用いたガス透過膜の断面写真である。

【 図 6 】 図 6 は、本発明の第 1 実施形態に係る安全弁に用いたガス透過膜の断面図である

【 図 7 】 図 7 は、本発明の第 1 実施形態に係る安全弁に用いたガス透過膜の他の例を示す断面図である。

【 図 8 】 図 8 は、発明の第 2 実施形態に係る安全弁を取り付けたラミネート型電池の一部破断斜視図である。

【 図 9 】 図 9 は、図 8 に示すラミネート型電池を接断線 B - B に沿って切断した断面を示す断面図である。

【 図 1 0 】 図 1 0 は、発明の第 3 実施形態に係る安全弁を取り付けたラミネート型電池の斜視図である。

【 図 1 1 】 図 1 1 は、図 1 0 に示すラミネート型電池を接断線 C - C に沿って切断した断面を示す断面図である。

【 図 1 2 】 図 1 2 は、発明の第 3 実施形態に係る安全弁の収納ケースの斜視図である。

【 図 1 3 】 図 1 3 は、発明の第 4 実施形態に係る安全弁を取り付けたラミネート型電池の一部破断斜視図である。

【 図 1 4 】 図 1 4 は、発明の第 4 実施形態に係る安全弁の収納ケースの斜視図である。

【 図 1 5 】 図 1 5 は、図 1 4 に示す収納ケースを切断線 D - D に沿って切断した断面を示す断面図である。

【 図 1 6 】 図 1 6 は、本発明の第 4 実施形態に係る安全弁の備える中空ケースの斜視図である。

【 図 1 7 】 図 1 7 は、図 1 6 に示す中空ケースを切断線 E - に沿って切断した断面を示す

10

20

30

40

50

断面図である。

【図 1 8】図 1 8 は、発明の第 5 実施形態に係る安全弁を取り付けたラミネート型電池の一部破断斜視図である。

【図 1 9】図 1 9 は、図 1 8 に示すラミネート型電池を切断線 F - F に沿って切断した断面を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

【0035】

[第 1 実施形態]

図 1 および図 2 に示すように、第 1 実施形態に係る安全弁 1 は、電気化学素子であるラミネート型電池 2 の内部に発生するガスを外部に逸散させる弁 3 と、ガスを透過させるガス透過膜 4 と、を有する自己復帰型の安全弁である。

【0036】

図 2 に示すように、安全弁 1 は、弁 3 とガス透過膜 4 とを収納する収納ケース 5 を有する。収納ケース 5 は、直径に比較して高さの低い有底円筒状であって、円筒状の本体 5 4 と、本体 5 4 の一端に形成された底面 5 1 と、本体 5 4 における底面 5 1 が形成された側とは反対側の端部に形成された開口部 5 0 と、開口部 5 0 側の端部において、半径方向に沿って外側に延在するフランジ部 5 2 と、を有する。なお、収納ケース 5 においては、底面 5 1 には底面開口部 5 3 が形成されている。ラミネート側電池 2 のラミネート外装体 2 1 には、副生ガスを排出するためのガス排出口 2 4 が形成されており、収納ケース 5 は、全体がラミネート外装体 2 1 の内側に位置するとともに、ラミネート外装体 2 1 の内側面におけるガス排出口 2 4 が形成された位置に、フランジ部 5 1 において接着剤 6 で固定されている。

【0037】

なお、図 1 に示すように、ガス排出口 2 4 は、ラミネート型電池 2 における陰極端子 2 2 と陽極端子 2 3 との間に設けられているから、当然のことながら、安全弁 1 も陰極端子 2 2 と陽極端子 2 3 との間に位置する。

【0038】

図 2 (A) に示すように、弁 3 は、ラミネート型電池 2 の内部に発生するガスを逸散させるためのガス逸散孔 3 3 が形成された弁座 3 2 と、ガス逸散孔 3 3 を閉じるための球状の弁体 3 4 と、弁体 3 4 を挟んで弁座 3 2 の反対側に位置し、弁体 3 4 を弁座 3 2 に押圧してガス逸散孔 3 3 を閉止する面状ばね 3 1 と、を有する。なお、弁座 3 2 と面状ばね 3 1 との間にはガスケット 3 5 が配設されている。

【0039】

図 3 に示すように、面状ばね 3 1 は、面状かつ棒状に形成された基部 3 1 1 と、基部 3 1 1 の面方向内側に複数のばね素子部 3 1 2 を介して弾性的に支持される荷重受け部 3 1 3 と、を有している。面状ばね 3 1 において、基部 3 1 1 とばね素子部 3 1 2 と荷重受け部 3 1 3 とは一体的に形成されている。弁体 3 4 は、荷重受け部 3 1 3 において、弁座 3 2 のガス逸散孔 3 3 に押圧されている。

【0040】

以下、ガス透過膜 4、および弁 3 を構成する部材の収納ケース 5 への収納順について説明する。

収納ケース 5 の内部には、底面 5 1 から開口部 5 0 に向かって順にガス透過膜 4、弁座 3 2、弁体 3 4、ガスケット 3 5、面状ばね 3 1 の順で各部材が収納されている。そして、ガス透過膜 4 と弁 3 の各構成部材とは、円環状のばね状固定具 3 6 で収納ケース 5 内部に固定されている。

なお、収納ケース 5 の外側には、ガス透過膜 4 および弁 3 を外部からの機械的衝撃による破損や外部からの汚染に対して保護する多孔性金属箔体 3 7 が配置されている。

【0041】

10

20

30

40

50

図4、図5、および図6に示すように、ガス透過膜4としては、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリアクリロニトリル樹脂との繊維からなる不織布または織物である基布41の両面にフッ素樹脂層42を形成した複合フィルム43が使用される。フッ素樹脂層42は、基布41の両面にポリフッ化ビニリデン樹脂等のフッ素樹脂を塗布またはコーティングすることにより形成される。

また、図7に示すように、ガス透過膜4としては、基布41の片面にフッ素樹脂層42を形成した複合フィルム44も使用される。

【0042】

フッ素樹脂層42に使用されるフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン樹脂のほか、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、およびポリフッ化ビニル樹脂などがある。

10

【0043】

なお、基布41のみでもガス分離膜4として実用上は問題なく使用できるが、長期間の使用に耐えるためには、基布41の両面にフッ素樹脂層42を形成した複合フィルム43または片面にフッ素樹脂層42を形成した接合フィルム44とすることが好ましい。

【0044】

ガス透過膜4の膜厚は15~60 μm が好ましい。膜厚が15 μm 未満の場合はガス透過膜4の機械的強度が不足し、安全弁1から噴出するガスの圧力で破損する可能性がある。一方、膜厚が60 μm を超えるとガス透過抵抗が過大になる。なお、フッ素樹脂層42の厚さは0.5~5 μm が好ましい。フッ素樹脂層42の厚さが0.5 μm に満たないときは、得られるガス透過膜4は長期間の使用に耐えられない可能性があり、フッ素樹脂層42の厚さが5 μm を超えると、得られるガス透過膜4のガス透過抵抗が過大になる恐れがある。

20

【0045】

基布41としては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリアクリロニトリル樹脂とを適宜に溶媒に溶解させて調製した紡糸溶液を用いて電気紡糸した繊維からなる不織布または織物が使用される。基布41を構成する繊維中のポリフッ化ビニリデン樹脂の割合は、30重量%~70重量%の範囲が好ましい。繊維中のポリフッ化ビニリデン樹脂の割合が30重量%未満の場合には耐熱性に劣るという問題があり、ポリフッ化ビニリデン樹脂の割合が70重量%を超える場合は柔軟性や可撓性の点で好ましくない。

30

【0046】

また、繊維径は、0.1 μm 以上が好ましく、特に0.1 μm ~0.6 μm の範囲が好ましい。繊維径が0.1 μm 未満の場合は、このような繊維を製造するための電気紡糸用ノズルが高価になる上、得られる繊維が細すぎて十分な強度のガス透過膜4が得られない可能性がある。

【0047】

ガス透過膜4の細孔径は0.25~0.3 μm が好ましい。細孔径が0.25 μm 未満の場合はガスの透過速度が遅すぎ、細孔径が0.3 μm を超えると、ラミネート型電池2の内部で発生するガスのうち、副生ガスを電解液と分離させるのが困難になる。

【0048】

40

なお、ポリフッ化ビニリデン樹脂のみでガス透過膜4を形成することもでき、この場合、ガス透過膜4の膜厚は10~30 μm が好ましいが、ポリフッ化ビニリデン樹脂単体のフィルムは、この膜厚では機械的強度が十分ではなく、安全弁1から噴出するガスの圧力で破損する可能性がある。

【0049】

次に、図2(A)および図2(B)に基づいて安全弁1の作用について説明する。

ラミネート型電池2の通常使用時には、内圧が設定圧力(例えば0.4~0.7MPa)未満であれば、図2(A)に示すように、弁体34は、面状ばね31の荷重受け部313により弁座32のガス逸散孔33に押圧され、これにより、ガス逸散孔33は密閉される。

50

【 0 0 5 0 】

一方、ラミネート型電池 2 の内部圧力が設定圧力以上になると、図 2 (B) に示すように、ラミネート外装体 2 1 内部のガスの圧力によって弁体 3 4 はラミネート型電池 2 の外側に押し出される方向の力を受ける。したがって、面状ばね 3 1 の荷重受け部 3 1 3 が弁体 3 4 によってラミネート型電池 2 の外側に向かって押されてばね素子部 3 1 2 が伸長する。これにより、弁体 3 4 が弁座 3 2 のガス逸散孔 3 3 から離れてガス逸散孔 3 3 が開口され、ラミネート型電池 2 の内部のガスがガス透過膜 4 を通過して外部に逸散される。ガスの逸散は、ラミネート型電池 2 の内部のガス圧が正常範囲に戻るまで継続する。

【 0 0 5 1 】

本実施形態においては、ガス透過膜 4 として、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリアクリロニトリル樹脂とを電気紡糸して得られる不織布または織物の片面または両面にフッ素樹脂層 4 2 を形成したものをを用いているから、ラミネート型電池 2 内で発生したガスを逸散させる際、このガスに含まれる電解液をラミネート型電池の内部に残し、副生ガスのみを外部に逸散させることができる。

10

【 0 0 5 2 】

また、安全弁 1 は、弁 3 とガス透過膜 4 とが収納ケース 5 に収納されて一体化された状態でラミネート外装体 2 1 の内部におけるガス排出口 2 4 の部分に取り付けられているから、強度の弱いラミネート外装体 2 1 に容易に且つ強固に取り付けることができる。

【 0 0 5 3 】

[第 2 実施形態]

図 8 および図 9 に示すように、第 2 実施形態に係る安全弁 1 もまた、第 1 実施形態の安全弁 1 と同様、ラミネート型電池 2 の内部に発生するガスを外部に逸散させる弁 3 と、ガスを透過させるガス透過膜 4 と、を有する自己復帰型の安全弁である。なお、第 1 実施形態の安全弁 1 と同一の部材、構造については、特に断りがない限り、図 1 ~ 図 7 で用いたのと同じの符号で示す。

20

【 0 0 5 4 】

第 2 実施形態の安全弁 1 においては、収納ケース 5 は、第 1 実施形態の安全弁 1 における収納ケース 5 と同様、開口部 5 0 と底面 5 1 とフランジ部 5 2 と底面開口部 5 3 と本体 5 4 とを有しているが、第 1 実施形態の安全弁 1 とは逆向き、具体的には、本体 5 4 および底面 5 1 が、ラミネート外装体 2 1 におけるガス排出口 2 4 からラミネート外装体 2 1 の外側に向かって突出する方向に取り付けられているとともに、ラミネート外装体 2 1 の内側面のガス排出口 2 4 が形成された部分に、フランジ部 5 2 において接着剤 6 で固定されている。

30

【 0 0 5 5 】

収納ケース 5 の内部には、底面 5 1 から開口部 5 0 に向かって、弁 3 の各部材、即ち面状ばね 3 1、弁体 3 4、ガスケット 3 5、および弁座 3 2 がこの順で収納され、更に弁座 3 2 の開口部 5 0 側にガス透過膜 4 が収納されている。面状ばね 3 1 と弁体 3 4 とガスケット 3 5 とガス透過膜 4 とは、環状のばね状固定具 3 6 で収納ケース 5 内部に固定されている。なお、収納ケース 5 の底面 5 3 の外側の面には、多孔性金属箔体 3 7 が接着、固定され、この多孔性金属箔体 3 7 によって安全弁 1 は外部からの機械的衝撃や汚染に対して保護される。

40

【 0 0 5 6 】

第 2 実施形態の安全弁 1 は、これらの点を除いては第 1 実施形態の安全弁 1 と同様である。したがって、面状ばね 3 1、弁体 3 4、ガスケット 3 5、弁座 3 2、およびガス透過膜 4 の構成については第 1 実施形態のところで述べたとおりである。また、安全弁 1 の作用についても第 1 実施形態 1 で述べたとおりである。

【 0 0 5 7 】

第 2 実施形態の安全弁 1 も、第 1 実施形態の安全弁 1 と同様、弁 3 とガス透過膜 4 とが収納ケース 5 に収納されて一体化された状態でフランジ部において、ラミネート外装体 2 1 の内側面におけるガス排出口 2 4 の部分に取り付けられているから、強度の弱いラミネ

50

ート外装体 2 1 に容易に且つ強固に取り付けることができる。

【 0 0 5 8 】

また、収納ケース 5 は、本体 5 4 と底面 5 1 とがガス排出口 2 4 からラミネート外装体 2 1 の外側に突出した形態で、フランジ部 5 2 においてラミネート外装体 2 1 の内側の面に固定されているため、接着剤 6 が劣化してラミネート外装体 2 1 に対する接着力が低下した場合においても、安全弁 1 全体がラミネート電池 2 の内部に脱落することが効果的に防止される。

【 0 0 5 9 】

[第 3 実施形態]

図 1 0 ~ 図 1 2 に示すように、第 3 実施形態の安全弁 1 は、第 2 実施形態 1 の安全弁 1 と同様の構成を有する。しかしながら、中空ケース 7 が、ラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に固定されている点、および、安全弁 1 が、中空ケース 7 を介してラミネート外装体 2 1 に固定されている点で、第 2 実施形態の安全弁 1 とは異なる。

【 0 0 6 0 】

図 1 0 ~ 図 1 2 に示すように、中空ケース 7 は、一端が開口し、他端が閉じた扁平角柱状の中空体であって、ラミネート型電池 2 内部のガスを放出するためのガス排出口 7 0 が他端近傍に形成されている。なお、中空ケース 7 は、他端が丸められた形状とすることができる。中空ケース 7 は、一端側、即ち開口端部側において、ラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に接着剤 6 2 で固定されている。

【 0 0 6 1 】

安全弁 1 は、収納ケース 5 のフランジ部 5 2 において、中空ケース 7 の外側の面におけるガス排出口 7 0 が形成された部分に接着剤 6 1 で固定されている。なお、図 1 0 ~ 図 1 2 に示す例では、収納ケース 5 と中空ケース 7 とは別体として形成されているが、収納ケース 5 と中空ケース 7 とは一体的に形成されていてもよい。

【 0 0 6 2 】

実施形態 3 においては、安全弁 1 は、中空ケース 7 を介してラミネート外装体 2 1 に固定されているため、中空ケース 7 とラミネート外装体 2 1 との間の接着面積を、安全弁 1 をラミネート外装体 2 1 に直接取り付ける場合の収納ケース 5 とラミネート外装体 2 1 との接着面積と比較して大きく取ることができる。

したがって、安全弁 1 をラミネート外装体 2 1 に直接接着、固定する場合と比較して、安全弁 1 をより確実にラミネート外装体 2 1 に取り付けることができる。

また、安全弁 1 を接着、固定する前の中空ケース 7 の開口部を、ラミネート外装体 2 1 の内部に電解液を注入するための開口部として利用できる。

【 0 0 6 3 】

[第 4 実施形態]

図 1 3 ~ 図 1 7 に示すように、第 4 実施形態は、中空ケース 8 が、安全弁 1 が収納された第 1 中空ケース 8 1 と、ラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に固定された第 2 中空ケース 8 2 とを備える点で第 3 実施形態とは異なる。

【 0 0 6 4 】

図 1 4 および図 1 5 に示すように、第 1 中空ケース 8 1 は、全体が L 字型に屈曲した扁平な角パイプ状であり、一端部が第 2 中空ケース 8 2 に嵌装される第 1 接合部とされ、他端部が、安全弁 1 が収納される収納ケース 8 1 2 とされている。

【 0 0 6 5 】

収納ケース 8 1 2 は、上面が開口してガス排出口 8 1 3 とされているとともに、底面 8 1 4 を有する。なお、底面 8 1 4 の中央部にも、ガスが通過するガス通過孔 8 1 5 が形成されている。収納ケース 8 1 2 には、下方から上方に向かってガス透過膜 4、弁座 3 2、弁体 3 4、および面状ばね 3 1 がこの順で収納されている。なお、弁座 3 2 と面状ばね 3 1 との間にはガスケット 3 5 が挿入されている。また、面状ばね 3 1 の上方には、ばね状固定具 3 6 が嵌装され、これによって、ガス透過膜 4、弁座 3 2、弁体 3 4、ガスケット 3 5、および面状ばね 3 1 は収納ケース 8 1 2 の内部に固定されている。なお、ガス排出

10

20

30

40

50

口 8 1 3 には、多孔性金属箔体 3 7 が固定されている。

【 0 0 6 6 】

図 1 6 および図 1 7 に示すように、第 2 中空ケース 8 2 は、全体として扁平なパイプ状とされているとともに、一端部は、第 1 中空ケース 8 1 の第 1 接合部 8 1 1 が挿入される第 2 接合部 8 2 1 とされ、他端部は、ラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に固定される第 3 接合部 8 2 2 とされている。図 1 7 に示すように、第 3 接合部 8 2 2 は、ラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に接着剤 6 3 で固定される。なお、第 1 中空ケース 8 1 の第 1 接合部 8 1 1 は、第 2 中空ケース 2 の第 2 接合部 8 2 1 に嵌合された状態で接着、固定されていてもよいし、着脱自在に嵌合されていてもよい。

【 0 0 6 7 】

実施形態 4 においては、安全弁 1 は、中空ケース 8 を介してラミネート外装体 2 1 に固定されているため、中空ケース 8 (第 2 中空ケース 8 2) とラミネート外装体 2 1 との間の接着面積を、安全弁 1 をラミネート外装体 2 1 に直接取り付ける場合の収納ケース 5 とラミネート外装体 2 1 との接着面積と比較して大きく取ることができる。

したがって、安全弁 1 をラミネート外装体 2 1 に直接接着、固定する場合と比較して、安全弁 1 をより確実にラミネート外装体 2 1 に取り付けることができる。

しかも、第 2 中空ケースの第 3 接合部 8 2 2 をラミネート型電池 2 のラミネートが遺贈体 2 1 に設けられたガス排出口 2 4 に固定後、第 1 中空ケース 8 1 の第 1 接合部 8 1 1 を第 2 中空ケース 8 2 の第 2 接合部 8 2 1 に嵌合して第 1 中空ケース 8 1 を第 2 中空ケース 2 に接合する前に、第 2 中空ケース 8 2 を通してラミネート型電池 2 の内部に電解液を注入することができる。

【 0 0 6 8 】

[第 5 実施形態]

図 1 8 および図 1 9 に示すように、第 5 実施形態の安全弁 1 は、ラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に固定された筒状の収納ケース 1 0 の内側にガス透過膜 4 と弁 3 とを収納した構成とされている。

【 0 0 6 9 】

図 1 8 および図 1 9 に示すように、収納ケース 1 0 は他端部から一端部に向かってテーパが設けられた略円筒状であり、縮小側端部である接合部 1 3 において接着剤 6 4 でラミネート外装体 2 1 のガス排出口 2 4 に固定されている。なおラミネート外装体 2 1 の内側面との間の接着力を確保するため、接合部 1 3 の表面は粗面化加工されている。

【 0 0 7 0 】

図 1 9 に示すように、収納ケース 1 0 の内部には、ガス透過膜 4、環状固定具 9 1、弁座 3 2、弁体 3 4 およびガスケット 3 5、面状ばね 3 1、環状固定具 9 2、多孔性金属箔体 3 7、および環状固定具 9 3 が、収納ケース 1 0 の縮小端部から拡大端部に向かってこの順で順次収納されている。収納ケース 1 0 の内壁面には、半径方向内側に向かって突出する円環状のストッパ 1 2 が設けられている。ガス透過膜 4 はストッパ 1 2 と環状固定具 9 1 とによって所定位置に固定され、弁座 3 2 と弁体 3 4 とガスケット 3 5 と面状ばね 3 1 とで構成される弁 3 は、環状固定具 9 1 と環状固定具 9 2 とによって、ガス透過膜 4 との間に隙間 1 1 を介した状態で固定されている。

【 0 0 7 1 】

第 5 実施形態の安全弁 1 においては、弁 3 とガス透過膜 4 とが収納ケース 1 0 によって一体化され、収納ケース 1 0 がラミネート側電池 2 のラミネート外装体 2 1 に固定される構成とされているため、強度の低いラミネート外装体 2 1 に安全弁 1 を容易に、且つ強固に取り付けることができる。

【 0 0 7 2 】

また、ガス透過膜 4 と弁 3 との間に隙間 1 1 が形成されているため、ガス透過膜 4 と弁 3 とが密着した第 1 実施形態 ~ 第 4 実施形態の安全弁 1 と比較して、ガスが逸散するときの圧力損失を更に低くできるという特長もある。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

さらに、安全弁 1 の収納ケース 10 は、接合部 13 に向かって縮小するテーパ状とされているから、収納ケース 10 の外周面がテーパ状とされていない場合と比較してラミネート外装体 21 のガス排出口 24 への接合部 13 の挿入がより容易に行えるという特長もある。

【実施例】

【0074】

[試験例]

本発明の効果を確認するため、1200Fのシート型電気二重層キャパシタを、10個試作した。活性炭としては、ガスの発生し易いアルカリ賦活活性炭を用い、電解液としては、ジフルオロエーテル中に電解質としてTEABF(テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート)を1.2mol/lの濃度で溶解させたものを用いた。そして、この10個の電気二重層キャパシタのうち5個にはラミネート外装体に第5実施形態の安全弁1を取付け、残りの5個には安全弁1を取り付けることなく、試験を実施した。

【0075】

また、ラミネート型リチウム二次電池として、陽極がLiCoO_xであり、陰極が人口黒鉛であって電動スクータで使用される容量20AH/個の標準品10個について試験を行った。

上記10個のリチウム二次電池のうち、5個に、第5実施形態の安全弁1を装着し、残りの5個には安全弁1を装着することなく、試験を実施した。

【0076】

安全弁1においては、収納ケース10における接合部13の外径を4mmとし、シート型電気二重層キャパシタを収納するラミネート外装体21において、収納ケース10の接合部13が挿入されるガス排出口24の内径を4mm、外径を6mmとした。

多孔性金属箔体37としては、ニッケル水素二次電池スポンジ状の厚さ1mmのものを用いた。面状ばね31としては、図3に示す構成の株式会社オプトニクス精密製の厚さ50μm、調圧0.6kg/cm²のものを用いた。

ガス透過膜4としては、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリアクリロニトリル樹脂とを電気紡糸して得られた繊維径3.0μmの不織布で不織布の生地厚が20μmである基布41の両面に、ポリフッ化ビニリデンを厚さ2μmでコーティングした株式会社オプトニクス精密製の製品を用いた。

【0077】

試験条件は以下の通りである。電気二重層キャパシタについては、45℃で40mA/Fの条件で5回/日充電を行う条件で試験を25日間実施し、ガスの発生および液漏れの有無を調べた。一方、リチウム二次電池については、45℃で2回/日の頻度で5サイクル、SOC80%の条件で充放電を行う条件で試験を25日実施し、ガスの発生および液漏れの有無を調べた。

結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

	安全弁の有無	定格仕様		耐久試験(45℃)	
	自己復帰型安全弁	容量	電圧	漏れ	漏液
電気二重層 キャパシタ	有り	1200F	2.9V	0/5	0/5
	無し	1200F	2.9V	5/5	5/5
リチウム イオン電池	有り	20AH	4.3V	0/5	0/5
	無し	20AH	4.3V	5/5	5/5

【0079】

[電気二重層キャパシタ]

一般に、電気二重層キャパシタの特性の改善にはアルカリ賦活法を採用しており、アルカリ賦活法は高価ではあるものの、単位当たりの容量を改善するには効果的である。しかしながら、その反面、降温使用時には微量に残留したアルカリが触媒となり、2.5～2.9Vの使用では活性炭が酸化してガスが大量に発生し、自己復帰型安全弁が無いと使用できないとされている。

表1に示す結果においても、安全弁を設けない場合には、ガスの発生による膨れと電解液の漏れが生じた。

これに対して安全弁1を使用した場合には、45でもガスの発生による膨れや電解液の漏れが見られないことが確認できた。

【0080】

[リチウム二次電池]

一般に、リチウム二次電池において陽極にLiCoO_xを使用すると容量、電圧、放電レートが改善されることは高知であるが、45のような高温での保存においては、ガスの発生や発火の危険が予測される。

しかしながら、表1に示すように、安全弁1を使用した場合には、ガスの発生による膨れや電解液の漏れは認められなかった。

【産業上の利用可能性】

【0081】

上述したように、本発明によれば、電気二重層キャパシタおよびリチウム二次電池のようなラミネート型の電気化学素子において、強度の弱いラミネート外装体に確実に強固に取り付けることのできる安全弁が提供される。

そして、ラミネート外装体に本発明の安全弁を取り付けた電気化学素子においては、内部の圧力が予定の圧力になれば、安全弁が作動し、電解液と副生ガスとを分離させる気液分離作用が働いて、内部で発生したガスを瞬時に逸散させ、内部のガス圧を正常に戻すことができる。

【0082】

このように、本発明の安全弁は、従来の安全弁と比較して、(1)低圧の内部ガス圧で駆動する、(2)気液分離が速やかに行われる、(3)応答速度が速い、(4)薄型化、小型化が可能である、(5)低価格で信頼性が高い、(6)量産性に優れているなどの特長がある。

したがって、HEVやPEVなどの大型機器で使用される電気化学素子、建機やブルドーザなど厳しい条件で使用される機器で使用される電気化学素子、および大型スマートフォンのような機器で使用される電気化学素子用として、本発明の安全弁は好適である。

【符号の説明】

【0083】

- 1 安全弁
- 2 ラミネート型電池
- 3 弁
- 4 ガス透過膜
- 5 収納ケース
- 7 中空ケース
- 8 中空ケース
- 10 収納ケース
- 21 ラミネート外装体
- 24 ガス排出口
- 31 面状ばね
- 34 弁体
- 41 基布
- 42 フッ素樹脂層

10

20

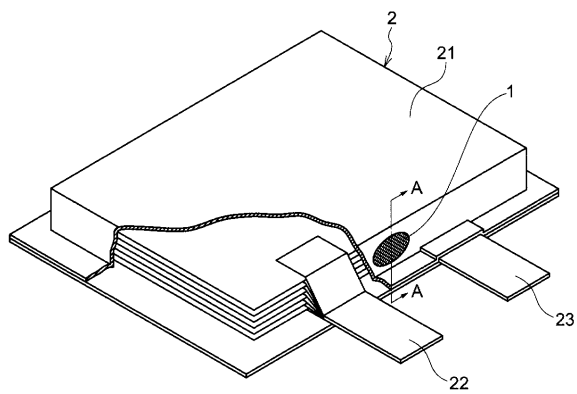
30

40

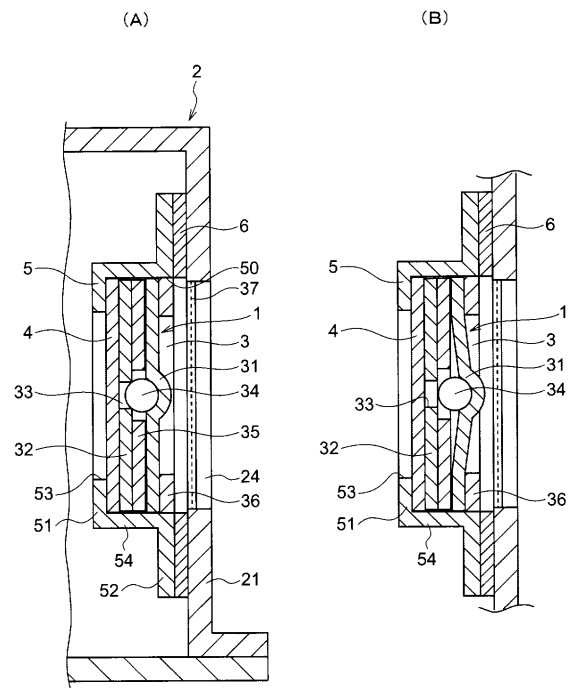
50

- 4 3 複合フィルム
- 4 4 複合フィルム

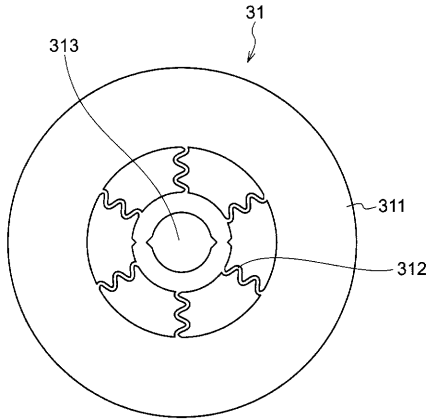
【図 1】



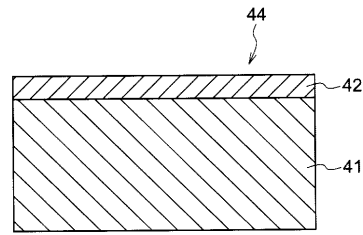
【図 2】



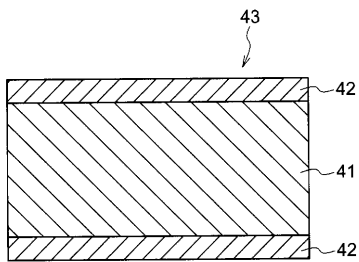
【図 3】



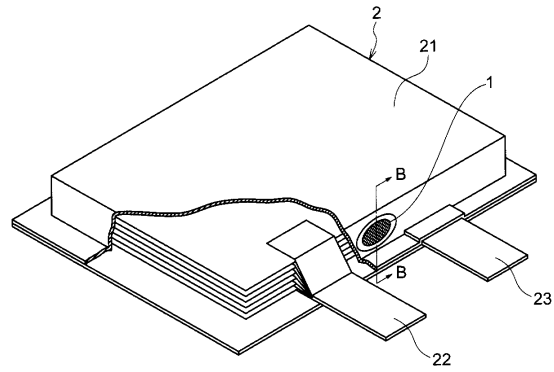
【図 7】



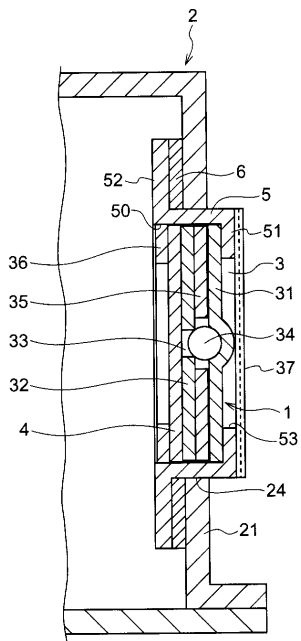
【図 6】



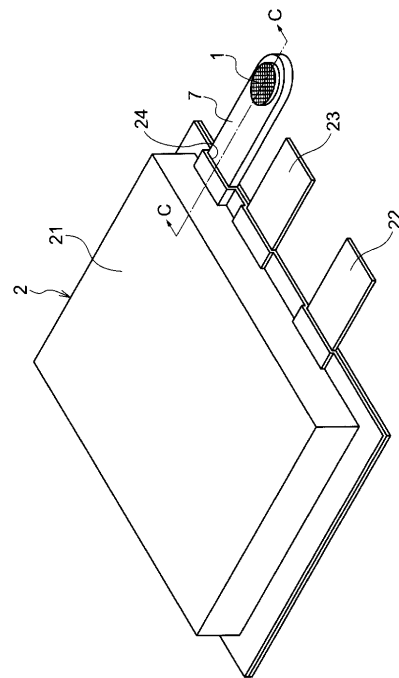
【図 8】



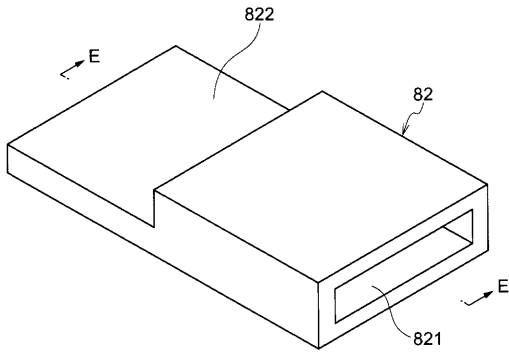
【図 9】



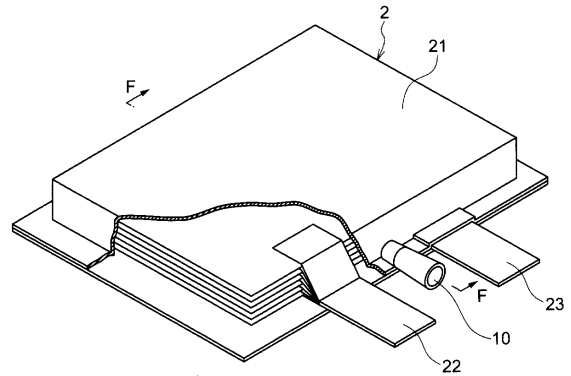
【図 10】



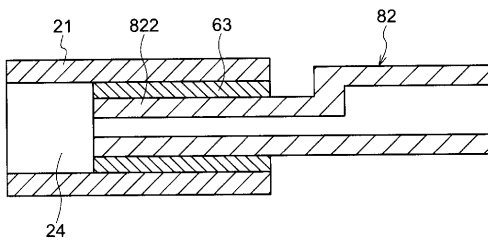
【図16】



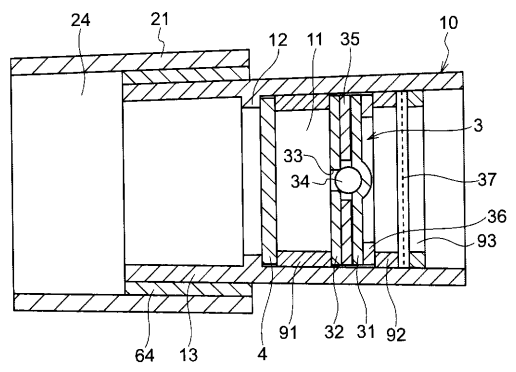
【図18】



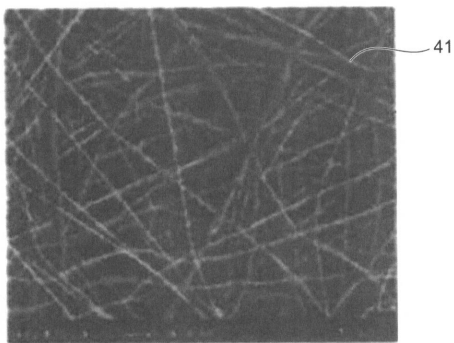
【図17】



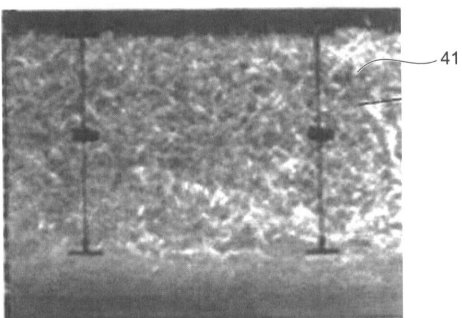
【図19】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 市野沢 義行
栃木県足利市富士見町2番地 株式会社オプトニクス精密内
- (72)発明者 小林 将士
栃木県足利市富士見町2番地 株式会社オプトニクス精密内

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2008-198664(JP,A)
特開2010-255757(JP,A)
特開2003-37028(JP,A)
特開2008-166833(JP,A)
特開2006-156868(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	2/12
H01M	2/02
H01G	9/12
H01G	11/14
H01G	11/78