

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3675673号
(P3675673)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.C1.⁷

F 1

H01M 2/08

H01M 2/08

T

H01M 2/36

H01M 2/36

101D

H01M 10/40

H01M 10/40

Z

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平11-191812

(22) 出願日

平成11年7月6日(1999.7.6)

(65) 公開番号

特開2001-23586(P2001-23586A)

(43) 公開日

平成13年1月26日(2001.1.26)

審査請求日

平成14年2月15日(2002.2.15)

(73) 特許権者 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1

(73) 特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 渡辺 吾朗

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 正木 英之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電解液内蔵電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極及び負極と、該正極と該負極の電気化学的反応を媒介する電解液と、該電解液を注入するための注入口と該注入口を封止する封止手段とを有し、該正極、該負極及び該電解液を収納保持する電池ケースとを有する電解液内蔵電池において、

前記封止手段は、前記注入口に挿着される雄ねじ部と、該雄ねじ部と一体的に形成され、該注入口及びその周囲を覆う頭部とを有するボルトと、

該ボルトの該雄ねじ部の周囲を間隔を隔てて取り囲み、該ボルトの該頭部と該注入口を区画する前記電池ケースの表面部分との間に狭持された輪状の隔壁部と、

該雄ねじ部の外周面と該隔壁部及び該ボルトの該頭部と該電池ケースの該表面部分とで区画される空間に加圧状態で封入された弾性材料よりなるシールとからなることを特徴とする電解液内蔵電池。

【請求項 2】

前記シールは、前記隔壁部に一体的に結合され、非加圧状態で該シールの加圧される方向の肉厚は該隔壁部の肉厚より厚い請求項1記載の電解液内蔵電池。

【請求項 3】

前記隔壁部は、前記ボルトの前記頭部に一体的に形成されている請求項1または請求項2記載の電解液内蔵電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解液内蔵電池に関する。更に詳しくは内蔵した電解液の漏洩を防止する手段を有する電解液内蔵電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

電解液を内蔵した電池を製造する場合には、電解液を注入した後、電解液が漏洩しないよう電解液注入口を密閉する必要がある。電解液が漏洩すると電池として機能しなくなるからである。

【0003】

電解液の漏洩を防止する手段として、特開平9-092242号公報には比較的容量の大きい非水電解液二次電池について、電解液注入口の内側の側面に雌ねじを切っておき、電解液注入口を密閉するための栓ボルトと電解液注入口との間にメタルシールを配置して、栓ボルトを電解液注入口にメタルシールを介して締め付けることにより、電解液注入口を密閉する手法が開示されている。

10

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしメタルシールを電解液注入口と栓ボルトとの間に配置して、栓ボルトをメタルシールを介して電解液注入口に締め付けることによって、密閉性を確保しようとする場合には、例えばM4の六角ボルトを栓ボルトとして用いた場合には、締め付けトルクが50kgf·cm程度必要となる。メタルシールを介して締め付ける場合には、メタルシールには弾性がないためそれだけ大きな締め付けトルクで締め付ける必要があるからである。その結果、雌ねじのねじ山を確保するためには、例えばステンレス製電池ケースでは、ケースの蓋の板厚が3mm程度必要となる。しかしこれでは電池重量が増加してしまい、重量エネルギー密度、重量出力密度等の電池特性を低下させることになる。

20

【0005】

またメタルシールが接する金属表面を研磨して、平滑にしないと密閉性が得られないため、電池ケースの蓋、栓ボルト等の部品コストが増大するという問題が生じた。更には部品洗浄工程等でできた傷が密閉性を阻害するという問題も生じた。

【0006】

本発明は、上記問題点を鑑みて、なされたものである。即ち本発明は、電解液注入口を密閉するために電解液注入口に螺着されるボルトの締め付けトルクの低減を可能とする封止手段を有した電解液内蔵電池を提供することを目的とする。

30

【0007】

また締め付けトルクの低減によって、電池ケースの板厚を薄くすることができ、電池重量を軽量化することを目的とする。即ち特に電解液が大量に必要となる大型電池の重量を軽量化することを目的とする。

【0008】

更に電解液注入口を封止する部材の変更により、部品の表面の粗さ及び部品洗浄などで生ずる傷について許容できる範囲を拡大でき、その結果として部品コストの低下、生産性の向上を図ることを目的とする。

40

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明の電解液内蔵電池は、正極及び負極と、該正極と該負極の電気化学的反応を媒介する電解液と、該電解液を注入するための注入口と該注入口を封止する封止手段とを有し、該正極、該負極及び該電解液を収納保持する電池ケースとを有する電解液内蔵電池であつて、前記封止手段は、前記注入口に挿着される雄ねじ部と、該雄ねじ部と一体的に形成され、該注入口及びその周囲を覆う頭部とを有するボルトと、該ボルトの該雄ねじ部の周囲を間隔を隔てて取り囲み、該ボルトの該頭部と該注入口を区画する前記電池ケースの表面部分との間に狭持された輪状の隔壁部と、該雄ねじ部の外周面と該隔壁部及び該ボルトの該頭部と該電池ケースの該表面部分とで区画される空間に加圧状態で封入された弾性材料

50

よりなるシールとからなることを特徴とする。

【0010】

即ち電解液注入口の封止は、円形の穴が設けられたワッシャーと該円形の穴の内側の壁面（輪状の隔壁部）に内接する弾性材料とを電解液注入口に配設して、ボルトを隔壁部を有するワッシャーと弾性材料からなるシールとを介して、電解液注入口に挿着することによって行われる。ボルトの挿着によってワッシャーの隔壁部とボルトの頭部と電池ケースの表面部分とで区画される空間に弾性材料が加圧状態で封入されるので、密閉性が確実になる。ここで輪状の隔壁部とはワッシャーに設けられた円形の穴の内壁面を言い、雄ねじの周囲を間隔を隔てて取り囲み、弾性材料からなるシールをシールの外周面において加圧するものである。

10

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の電解液内蔵電池の実施の形態として、比較的容量の大きいリチウムイオン二次電池を例にとって、図を参照しつつ、説明する。なお比較的容量の大きいものを実施形態として採用したのは、本発明の目的の一つが電池の大型化にも対応することだからである。但し大型電池に限定されるものではなく、小型電池であってもよい。また本発明の電解液内蔵電池はリチウムイオン二次電池に限られない。即ち正極及び負極と、電解液と、該電解液を注入するための注入口と該注入口を封止する封止手段とを有し、該正極、該負極及び該電解液を収納保持する電池ケースを有する電解液内蔵電池であればよい。電解液注入口を封止する手段を必要とするからである。例えばニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等の他の種類の電池であってもよい。更に本発明の電解液内蔵電池の封止手段は、活性炭を活物質として含む電極合材を集電体の表面に層状に形成させた電極を有する電気二重層キャパシタにも適用できる。従って本発明の電解液内蔵電池には、「キャパシタ」をも含むことを意味する。

20

【0012】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、正極及び負極と、電解液と、該電解液を注入するための注入口と該注入口を封止する封止手段とを有し、該正極、該負極及び該電解液を収納保持する電池ケースを有する。本リチウムイオン二次電池の断面の模式図を図1に示す。

【0013】

30

図2において捲芯を中心にして捲回された電極体の模式図を、図3に正極、負極、セパレータ等を展開した図を示す。本リチウムイオン二次電池においては、シート状の正極10a、シート状の負極10bが、セパレータ30を介し、捲芯40を中心に捲回されている。捲芯40、正極シート10a、負極シート10b、セパレータ30、正極シート10a及び正極集電端子部41aをつなぐ正極リード20a、負極シート10b及び負極集電端子部41bをつなぐ負極リード20bとから電極体が構成されている。かかる電極体は、円筒型電池ケースに挿設され、電池ケースには電解液が内蔵される。捲芯40は正極集電端子部41aと負極集電端子部41bと絶縁部44からなる。

【0014】

40

なお本リチウムイオン二次電池では、電極体の捲回端面（正極シート10a及び負極シート10bが捲回されて層状構造をなしている部分の端面）より捲芯40の先端である集電端子部41a、41bが突出している。またこの捲芯40はその両端にある集電端子部41a、41bの先端部が、電池ケースの蓋体75を外部へ挿通することにより、その集電端子部41a、41bの先端部が外部端子部42a、42bを兼用する態様のものとなっている。更に本リチウムイオン二次電池においては電極体を電池ケースに保持するため外部端子部42a、42bにそれぞれナット45a、45bが締結されている。

【0015】

正極シート10aは、帯状金属箔製の正極集電体11aとその両面に塗工される正極活物質を含む正極合材とから構成され、正極合材が塗工された正極合材塗工部12aと正極集電体11aの幅方向の一端部にある正極合材未塗工部13aを有している。負極シート1

50

0 b は帯状金属箔製の負極集電体 11 b とその両面に塗工される負極活物質を含む負極合材とから構成され、負極合材が塗工された負極合材塗工部 12 b と負極集電体 11 b の幅方向の一端部にある負極合材未塗工部 13 b を有している。正極合材未塗工部 13 a および負極合材未塗工部 13 b は、正極シート 10 a 及び負極シート 10 b の幅方向の一端部に所定幅で全長にわたって、それぞれ設けられている。

【0016】

正極集電体 11 a は、アルミニウム等の金属箔を用いればよい。幅及び長さは電池の容量に応じて任意のものとすることができます。正極合材は、リチウム複合酸化物粉末等からなる正極活物質に黒鉛等の導電材、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤を混合し、n-メチルピロリドン等の溶剤を適量加えたもので、塗工前はペースト状となっているものを用いればよい。負極集電体 11 b は、銅等の金属箔を用いればよい。幅及び長さは電池の容量に応じて任意のものにすることはできるのは、正極集電体 11 a の場合と同様である。負極合材は、黒鉛等の炭素材料粉末からなる負極活物質に、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤を混合し、n-メチルピロリドン等の溶剤を適量加えたもので、塗工前はペースト状となっているものを用いればよい。

【0017】

正極シート 10 a、負極シート 10 b に電極合材塗工部 12 a、12 b を形成させる工程、つまり集電体 11 a、11 b の表面に電極合材を塗工する工程は、種々の方法によって行うことができるが、連続的に塗布、乾燥が行えるコータと呼ばれる塗工機を用いて行うのが好ましい。この場合集電体 11 a、11 b の幅方向の一端部に未塗工部 13 a、13 b を設ければよい。

【0018】

集電のための正極リード 20 a 及び負極リード 20 b は、通常、集電体 11 a、11 b と同種類の金属を用いるのがよく、従って正極ではアルミニウム等、負極では銅等を用いればよい。その形態は短冊状にすればよい。リード 20 a、20 b は、正極シート 10 a、負極シート 10 b の電極合材未塗工部 13 a、13 b に接合される。接合方法は、超音波接合、抵抗溶接、かしめ等いずれの方法も可能である。但し未塗工部 13 a、13 b を幅広くして、プレス、レーザー切断等の手段を用いて切り欠くことにより、集電体と一緒に形成されるものであってもよい。リード 14 a、14 b の長さは外部端子部 41 a、41 b までの集電処理方式に応じて適切な長さとすればよい。なお本リチウムイオン二次電池では、リード 14 a、14 b は集電端子部 41 a、41 b のフランジ部の外周面に 43 a、43 b に接続されている。

【0019】

捲芯 40 は、上述したように正極集電端子部 41 a と、負極集電端子部 41 b と、この正極集電端子部 41 a と負極集電端子部 41 b との間に介在し両集電端子部を電気的に絶縁する絶縁部 44 とからなる。本リチウムイオン二次電池の場合、捲芯 40 は円柱棒状の形状である。

【0020】

本リチウムイオン二次電池の場合、正極集電端子部 41 a および負極集電端子部 41 b の絶縁部を介し背向する先端部が、電極体を収納する電池ケースよりも突出している。この電池ケースから突出する先端部が、正極および負極の外部端子 42 a、42 b の役割を果たしている。

【0021】

正極集電端子部 41 a 及び負極集電端子部 41 b と、絶縁部 44 との連結は絶縁部 44 の連結端部に雌ねじを形成し、正極集電端子部 41 a、負極集電端子部 41 b の連結端部に雄ねじを形成し、この雄ねじと雌ねじを螺合することにより行われている。

【0022】

正極集電端子部 41 a および負極集電端子部 41 b は、正極リード 20 a および負極リード 20 b の良好な接合及び各極における電気化学的安定性を考慮し、正極集電端子部 41 a にはアルミニウム等を、また負極集電端子部 41 b には銅、ニッケルメッキされたステ

10

20

30

40

50

ンレス等を用いるのがよい。

【0023】

絶縁部44の材質については、特に限定するものでない。電気的な絶縁を確保でき、電解液に対して腐食、溶解等しない化学的に安定なものであればよい。電池の軽量化を考えれば、例えば、ポリプロピレンあるいはテフロン系等の樹脂から形成するのが望ましい。

【0024】

このように形成された正極シート10a、負極シート10bを、正極リード20a、負極リード20bがそれぞれ背向するようにし、2枚のセパレータ30を介して積重し、これらを一体として捲芯40に渦巻状に捲回する。セパレータ30は、正極シート10aおよび負極シート10bを物理的に隔離し、電解液を保持する役割を果たすもので、厚さ20~40μm程度のポリエチレン等の微多孔質膜を用いるのがよい。

10

【0025】

本リチウムイオン二次電池においては、正極集電端子部41aのフランジ42aには正極リード20aが、負極集電端子部41bのフランジ42bには負極リード20bがそれぞれ接合される。接合は超音波接合等により行うことができる。集電処理が完了した電極体は、電池ケースに挿設されて組付けに供され、電池ケースには電極体と電解液が収納保持される。

【0026】

本リチウムイオン二次電池においては、電池ケースは中空円筒状ケースのパイプ部76と、該パイプ部76の両端を閉塞する2つの蓋体75からなる。蓋体75の中央部には、端子用孔が設けられており、この端子用孔に、外部端子42a、42bが挿入される。電池ケースの蓋体75とパイプ部分76との接合は溶接等によって行えばよい。また電池ケースの蓋体75の端子用孔の部分と捲芯40との間には、電池の密閉を確保し電極間の絶縁を確保するためのシール材(ガスケット50)を介在させ、雄ねじが形成されている外部端子部42a、42bにナット45a、45bを締め付けている。

20

【0027】

電解液は、電極体が電池ケースに挿設された後、電解液注入口70より注入し、正極シート10a、負極シート10b、セパレータ30に含浸させる。

【0028】

本リチウムイオン二次電池の場合、電解液には、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、-ブチロラクトン(-BL)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジメトキシエタン(DMC)等の一種又は二種以上を混合したものを溶媒として用い、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化リリン酸リチウム(LiPF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)等を支持電解質として用いることができる。

30

【0029】

なお一般に電解液内蔵電池においては、過充電等の場合のガス発生による内部圧の異常上昇を考慮し、電池ケースの一部(一般には平面を有することで蓋体)にガス抜きのための安全弁を設けている。本リチウムイオン二次電池においても、電池ケースにはガス抜き穴にニッケル箔を溶接して安全弁60が設けられている。本リチウムイオン二次電池においては、電解液注入口70より電解液を注入した後該電解液注入口70を封止する電解液注入口封止手段を有している。電解液を注入するための注入口70は、本リチウムイオン二次電池においては電池ケースの蓋体75に穿設されている。図4に輪状の隔壁部を有する金属製ワッシャー72と弾性材料からなるシール(以下「弾性体シール」という)73とを、また該ワッシャー72と該弾性体シール73とが栓ボルト71頭部と蓋体75の表面に狭持された状態を示す。

40

【0030】

本リチウムイオン二次電池では、栓ボルト71が輪状の隔壁部を有する金属製ワッシャー72と弾性体シール73を介して、電解液注入口70に挿着されている。栓ボルト71の

50

頭部と電解液注入口 7 0 を区画する電池ケースの表面部分との間に、隔壁部を有する金属製ワッシャー 7 2 と当該隔壁部 7 3 に内接した弾性体シール 7 3 が設置されており、栓ボルト 7 2 の頭部と電池ケースの蓋体 7 5 の表面部分が金属製ワッシャー 7 2 と弾性体シール 7 3 を狭持し、その結果金属製ワッシャー 7 2 の隔壁部と栓ボルト 7 1 の頭部と栓ボルト 7 1 の雄ねじ部の外周面と電池ケースの表面部分とで区画された空間に、弾性体シール 7 3 が加圧され、封入されることによって、密閉性が確保されるようになっている。

【0031】

また取り扱いの容易性の点からは、ワッシャー 7 2 と弾性体シール 7 3 が一体的に結合されているのが好ましい。結合方法は、例えば焼付成形による方式或いは接着剤等による方式により結合すればよい。更に密閉性の点で非加圧状態で弾性体シール 7 3 の肉厚が隔壁部を有するワッシャー 7 2 の肉厚より厚いのが好ましい。

10

【0032】

なお電解液注入口の封止手段については、以下に挙げるような別の態様とすることもできる。

【0033】

図 5 にナットの抵抗溶接の概要を表した図、図 6 に栓ボルト 7 1 とナット 7 4 の締め付け前の概要を表した図、そして図 7 に栓ボルト 7 1 とナット 7 4 による締め付けの概要を表した図を示すが、栓ボルト 7 1 の挿着強度の点からは、電解液注入口 7 0 が位置する蓋体 7 5 の裏にナット 7 4 を予め溶接しておき、ナット 7 4 と栓ボルト 7 1 の頭部によって、電池ケースの蓋体 7 5 及び金属製ワッシャー 7 2 と弾性体シール 7 3 を狭持するのが好ましい。電池ケースの蓋体 7 6 の裏面にナット 7 5 を抵抗溶接機によって加圧通電を行って、蓋体 7 5 とナット 7 4 を溶接すればよい。例えばクロム銅電極を用いて、抵抗溶接すればよい。電解液を注入した後、金属製ワッシャー 7 2 と弾性体シール 7 3 を介して栓ボルト 7 1 とナット 7 4 の締め付けを行って封止する。ナット 7 4 を蓋体 7 5 の裏側に溶接して用いることにより、ねじを蓋体に形成しなくても良く、板厚のより薄い蓋体 7 5 を使用することができ、電池重量の軽量化に資することになる。更に栓ボルト 7 1 とナット 7 4 を用いているので締め付けがそれだけ確実になっている。

20

【0034】

なおナット 7 4 を抵抗溶接した際に電池ケースの蓋体 7 5 に若干のゆがみ・変形が生じることもあるが、弾性体シール 7 3 の変形により歪みを吸収することができる。それ故に密閉性を充分に確保することが可能である。更に注液口を安価な貫通穴方式とし、雌ネジには安価な市販ナットを用いて高速処理可能な抵抗溶接をすることにより電解液注入口を封止することができるので、コストを下げることも可能となる。

30

【0035】

また別の態様も可能である。図 8 に電解液注入口 7 0 にバーリング加工を施した図を示すが、栓ボルト 7 1 の挿着強度の点からは、電解液注入口 7 0 にバーリング加工を施して、蓋体 7 5 の内側に曲げられた部分に雌ねじを形成して、金属製薄板 7 2 と弾性体シール 7 3 を介して栓ボルト 7 1 を挿着することにより、電解液注入口 7 0 を封止するのも好ましい。バーリング加工を施して、内側に曲げられた蓋体 7 5 の部分に雌ねじを形成しているので、栓ボルト 7 1 の締め付けが確実になっている。またバーリング加工を施して、蓋体の内側に曲げられた部分に雌ねじを形成しているので、蓋体 7 5 の厚さを薄くすることができ、ナットがないことにより更に電池の軽量化を図ることができる。

40

【0036】

更に別の態様も可能である。取り扱いの容易性の点から、金属製薄板 7 2 は栓ボルト 7 1 の頭部の雄ねじが突き出ている側の面に予め接着しておくのが好ましい。このようにすれば栓ボルト 7 1 の雄ねじ部分を弾性体シール 7 3 の穴に差し込んで栓ボルト 7 1 を電解液注入口 7 0 に螺着すればよいからである。

【0037】

また図 9 に隔壁部 7 2 と栓ボルト 7 1 の頭部が一体的に形成されたものによって電解液注入口 7 0 を封止した図を示すが、取り扱いの容易性及び密閉性の点からは、輪状の隔壁部

50

を有する金属製ワッシャー72を栓ボルト71の頭部に一体的に形成しておくのも好ましい。金属製ワッシャー72と栓ボルト71の頭部とが予め一体的に形成されているので、弾性体シールが加圧されるとときに金属製ワッシャー72の表面と栓ボルト71の頭部の間に弾性体シールの一部が挟まれることがなくなり、その分だけ密閉性が確実になる。また上述したように栓ボルト71の雄ねじ部分を弾性体シール73の穴に差し込んで栓ボルト71を電解液注入口70に螺着すればよいので、取り扱いが容易になる。

【0038】

なおここではリチウムイオン二次電池を例にして、実施の形態を示したが、上述したように、電解液を内蔵し、電解液封止手段を必要とする電池であれば他の種類の電池であってもよい。例えばニッケル水素電池、ニッケルカドニウム電池等であってもよい。なお電解液は、ニッケル水素電池の場合には、主として水酸化カリウムを主成分とする水溶液が用いられ、ニッケルカドニウム電池の場合には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等が用いられる。また正極シート、負極シート、セパレータ等の材質も電池の種類に応じて異なる。

10

【0039】

またリチウムイオン二次電池においても、電池の形状は必ずしも円筒型である必要はない。他の形状であってもよい。例えば断面が楕円形、多角形を有する筒型電池であってもよい。

【0040】

更に本リチウムイオン二次電池においては、正極シートと負極シートをセパレータを介して、捲芯を中心に捲回した電極体を用いたが、必ずしも捲回した電極体でなくても、他の形態、例えば複数の正極シートと負極シートを平行に並べたものであってもよい。

20

【0041】

また集電処理方式、電極体、捲芯及び外部端子部等の構造、形態等はここで示したものに限定されない。

【0042】

更に電解液注入口はここでは蓋体に設けられた形態を示したが、必ずしも蓋体に設けられなければならないというわけではなく、電池ケースのパイプ部分であっても良い。

【0043】

要するに正極及び負極と、該正極と該負極の電気化学的反応を媒介する電解液と、該電解液を注入するための注入口と該注入口を封止する封止手段とを有し、該正極、該負極及び該電解液を収納保持する電池ケースを有する電解液内蔵電池であれば、その構造、形態、材質はここで示したものに限定されない。

30

【0044】

なお隔壁部を有するワッシャー72は、強度の点からは金属製が好ましく、さらに耐食性の点ではステンレス製が好ましい。また電池ケースの軽量化の点からはアルミニウム製が好ましい。ワッシャー自体の形状は特に輪状でなくてもよく、隔壁部が輪状であればよい。弾性体シール73の材質は弾性を有するものであればよいが、リチウムイオン二次電池の電解液を考慮すると、エチレンプロピレン等のゴム製シールが好ましい。更にゴム製シールを使用することにより、部品の表面粗さ及び部品洗浄などで生ずる傷について許容できる範囲を拡大でき、その結果部品コストの低下、生産性の向上を図ることができるという効果を有する。

40

【0045】

【実施例】

リチウムイオン二次電池の電解液注入口の封止手段の密閉性を確認するために、円筒型リチウムイオン二次電池を製造して、試験を行った。

【0046】

(円筒型リチウムイオン二次電池の製造)

円筒型リチウム二次電池を製造した。製造方法は、実施の形態で示したとおりである。即ち正極シート10a、負極シート10b、セパレータ30を製造し、正極シート10a、

50

負極シート 10 b、セパレータ 30 を捲芯 40 に捲回させて、電極体を作成する。正極シート、負極シートに接合された正極リード 20 a、負極リード 20 b はそれぞれ集電端子部 41 a、41 b のフランジ 43 a、43 b に接合される。構成された電極体を電池ケースに挿着した後、電解液注入口 70 より非水電解液を注入する。非水電解液を電解液注入口 70 より注入した後、金属製薄板 72 とゴム製シール 73 を配設し、金属製薄板 72 とゴム製シール 73 を介して栓ボルト 71 を電解液注入口 70 に挿着した。栓ボルト 71 の締め付けトルクは 30 kgf · cm とした。

【0047】

電池ケースはステンレス (SUS304 (JISG4311)) で作製した。ケースの蓋体 75 の肉厚が 1.5 mm、パイプ部分 76 の肉厚が 0.3 mm であった。蓋体 75 の表面粗さは十点平均粗さ (JISB0601) で 25 μ mRz であった。蓋体 75 に取り付けた電解液注入口 70 には M4 の雌ねじを 0.7 mm ピッチで形成した。電子ケースの形状は直径 30 mm、長さ 180 mm の円筒型である。

【0048】

隔壁部を有する金属製ワッシャー 72 及びゴム製シール 73 の形状は、図 4 で示す。金属製ワッシャーは SUS304 で作製した。ゴム製シール 73 はエチレンプロピレンゴムにより作成した。金属製ワッシャー 72 の外径は 7.4 mm、内径は 5.3 mm、厚さは 1.0 mm であった。ゴム製シール 73 の内径は 4.3 mm であった。栓ボルト 72 は M4 の六角ボルトで、SUS304 で作製した。栓ボルト 71 のシール面外径は 6.7 mm であった。

【0049】

(試験 1・シール耐圧試験)

実施例で製造された円筒型リチウマイオン二次電池について、密閉性を確認すべき、シール耐圧試験を行った。試験方法の概要は図 10 で示す。試験条件は表 1 で示す。但し本試験では電池ケースに電解液を注入しなかった。また本試験の電池ケースには電池ケースの中の空気を加圧するためにエアー注入ポートを設けた。

【0050】

【表 1】

電池ケース	エアー注入ポート付き上記電池ケース
金属製ワッシャー	上記金属製ワッシャー
ゴム製シール	上記ゴム製シール
栓ボルト	上記 M4 の六角ボルト
締め付けトルク	30 kgf · cm
サンプル個数	10 個
試験方法	水中試験
試験装置	高圧エアー注入器
圧力	2.4 MPa
時間	1 分間

10

20

30

40

【0051】

電池ケースに取り付けたエアーポートを通してエアーを注入し、電解液注入口からのエア漏れを調べた。安全弁の開放圧力設計値 2 MPa より大きい 2.4 MPa の圧力で 1 分間加圧した。試験は 10 個で行った。10 個について、気泡の有無を目視で行った。サンプル 10 個とも漏れはなかった。

【0052】

50

(試験2・電解液浸漬後のシール耐圧試験)

実施例で製造された円筒型リチウムイオン二次電池について電解液浸漬後のシール耐圧試験を行った。電解液に浸漬された後でも密閉性が確保されているかどうかを試験した。試験方法の概要は図11で示す。試験条件は表2で示す。但し本試験では試験1と同様に、電池ケースに電解液を注入せず、また電池ケースにはエアー注入ポートを設けた。

【0053】

【表2】

電池ケース	上記電池ケース
金属製ワッシャー	上記金属製ワッシャー
ゴム製シール	上記ゴム製シール
栓ボルト	上記M4の六角ボルト
締め付けトルク	30 kgf·cm
電解液	LiPF ₆ / EC (エチレンカーボネート) + DEC (ジエチルカーボネート)
浸漬条件	大気中ビーカ内に浸漬し、そのまま8週間放置した。
サンプル	10個

10

20

【0054】

電解液中への浸漬放置を行った。その後再度試験1・シール耐圧試験を実施した。サンプル10個とも漏れはなかった。従って封止に使用した各部品の劣化はなく、本発明構造の耐電解液性が良好であることが確認できた。

【0055】

(試験3・電池振動試験)

30

実施例で製造された円筒型リチウム二次電池について、電池振動試験を行った。振動によって密閉性が失われるか否かを調べるためにある。試験方法の概要は図12で示す。試験条件は表3で示す。但し本試験では電池ケースに電解液を注入しなかった。

【0056】

【表3】

電池ケース	上記電池ケース
金属製ワッシャー	上記金属製ワッシャー
ゴム製シール	上記ゴム製シール
栓ボルト	上記M 4 の六角ボルト
締め付けトルク	30 kgf · cm
振動条件	5 G
振動方向	Z 方向と Y 方向の 2 種類
振動回数	200 万回
サンプル数	2 個 (Z 方向について 1 個と Y 方向について 1 個)

10

【0057】

まず予備実験として、30 kgf · cm で締め付けた栓ボルトの戻しトルクを調べた。電池 10 個について戻しトルクを調べた結果、若干ばらつきがあるものの全て 21 ~ 23 kgf · cm の範囲内であった。 20

【0058】

振動試験は Z 方向と Y 方向について各 1 個行った。振動試験後戻りトルクを調べた。その結果 Z 方向では 22.0 kgf · cm であった。Y 方向では 21.5 kgf · cm となつた。いずれも初期状態での戻りトルクの範囲内であった。従つて、振動によって封止部の弛み等が生じることはなく、本発明構造の耐震動性は良好であることが確認できた。

【0059】

【発明の効果】

即ち本発明の電解液内蔵電池は、電解液注入口を密閉するために電解液注入口に螺着されるボルトの締め付けトルクの低減を可能とするという効果を有する。 30

【0060】

また締め付けトルクの低減によって、電池ケースの板厚を薄くすることができ、電池重量の軽量化に資することができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の電解液内蔵電池の一実施形態であるリチウムイオン二次電池の断面の模式を表す図である。

【図 2】 本実施形態のリチウムイオン二次電池の正極シート、負極シート及びセパレータを捲芯を中心に捲回した電極体の模式図である。

【図 3】 本実施形態のリチウムイオン二次電池の正極シート、負極シート及びセパレータを展開した図である。 40

【図 4】 隔壁部を有する金属製ワッシャーと弾性体シールを表した図及び栓ボルトによって狭持された状態を表した図である。

【図 5】 ナットの抵抗溶接の概要を表した図である。

【図 6】 金属製ワッシャーと弾性体シールを栓ボルトとナットによる締め付け前の概要を表した図である。

【図 7】 金属製ワッシャーと弾性体シールを栓ボルトとナットにより締め付けて、封止した状態を表した図である。

【図 8】 バーリング加工を施して、金属製ワッシャーと弾性体シールを栓ボルトにより締め付けて、封止した状態を表した図である。

【図 9】 金属製ワッシャーと栓ボルトが一体的に形成されたもので弾性体シールを締め

40

50

付けた状態を表した図である。

【図10】 シール耐圧試験の概要を表した図である。

【図11】 電解液浸漬後のシール耐圧試験の概要を表した図である。

【図12】 電池振動試験の概要を表した図である。

【符号の説明】

10a : 正極シート(正極) 10b : 負極シート(負極)

11a : 正極集電体 11b : 負極集電体

12a : 正極合材塗工部 12b : 負極合材塗工部

13a : 正極合材未塗工部 13b : 負極合材未塗工部

20a : 正極リード 20b : 負極リード

30 : セパレータ

40 : 捲芯

41a : 正極集電端子部 41b : 負極集電端子部

42a : 正極外部端子部 42b : 負極外部端子部

43a : 正極フランジ部 43b : 負極フランジ部

44 : 絶縁部 45a : ナット 45b : ナット

50 : ガスケット

60 : 安全弁

70 : 電解液注入口

71 : 栓ボルト

72 : 金属製ワッシャー

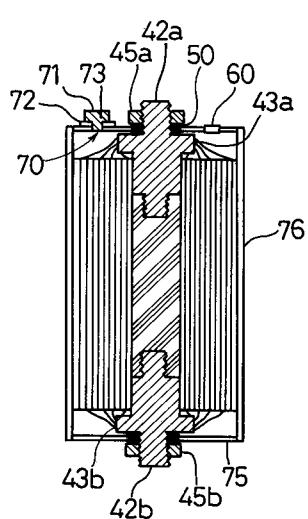
73 : 弹性体シール

74 : ナット

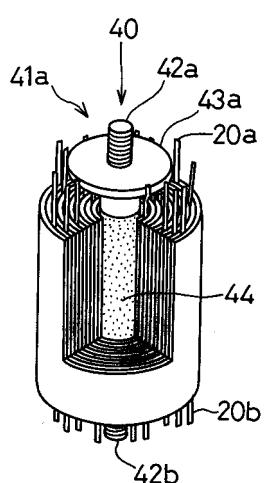
75 : 蓋体

76 : パイプ部分

【図1】



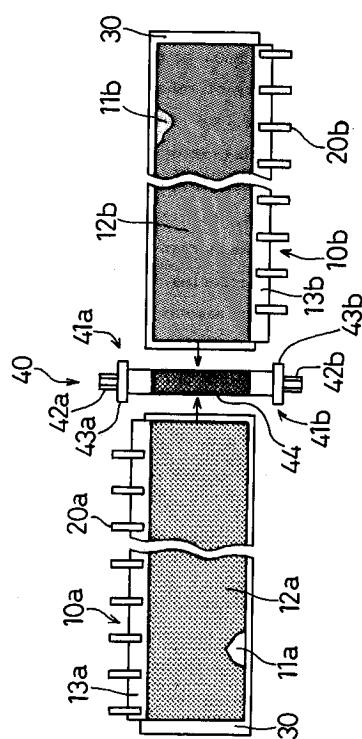
【図2】



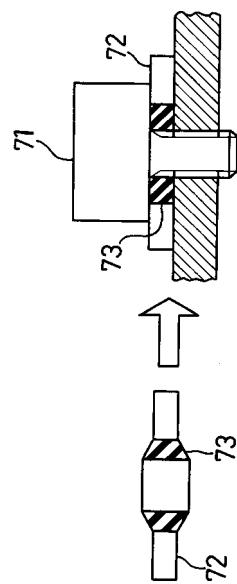
10

20

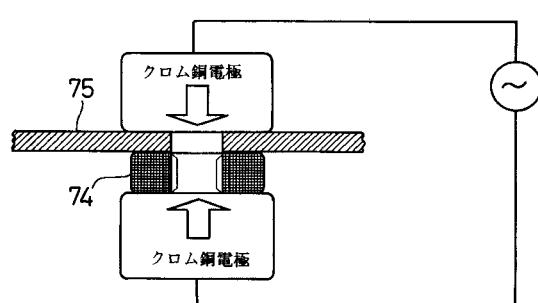
【図3】



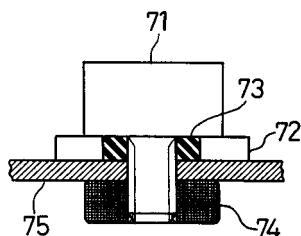
【 図 4 】



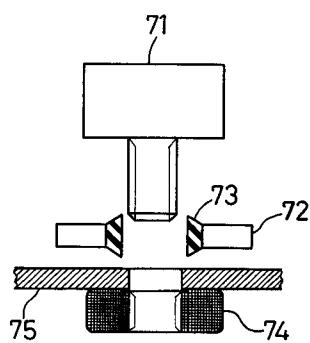
【図5】



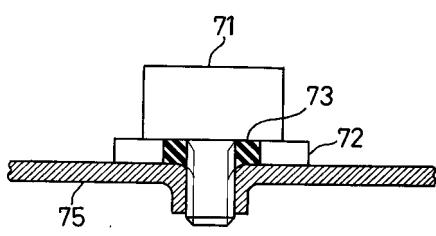
【 図 7 】



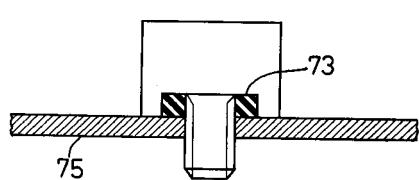
〔 四 6 〕



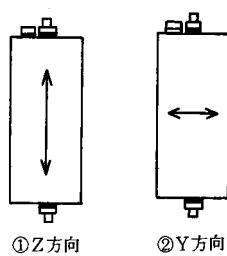
【 図 8 】



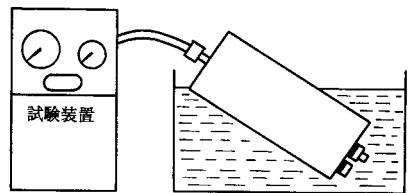
【図9】



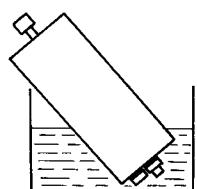
【図12】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 松井 正行

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 井上 俊彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 実公昭37-022954 (JP, Y1)

特開平09-092248 (JP, A)

実開平4-63559 (JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 2/00~2/08

H01M 2/36 101