

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4313992号
(P4313992)

(45) 発行日 平成21年8月12日 (2009. 8. 12)

(24) 登録日 平成21年5月22日 (2009. 5. 22)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/36 (2006. 01)

HO 1 M 10/00 1 1 5

HO 1 M 10/02 (2006. 01)

HO 1 M 10/00 1 0 3

HO 1 M 10/30 (2006. 01)

HO 1 M 10/00 1 0 9

HO 1 M 10/00 1 1 7

HO 1 M 10/00 1 1 8

請求項の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-204562 (P2002-204562)
 (22) 出願日 平成14年7月12日 (2002. 7. 12)
 (65) 公開番号 特開2004-47332 (P2004-47332A)
 (43) 公開日 平成16年2月12日 (2004. 2. 12)
 審査請求日 平成17年3月8日 (2005. 3. 8)

前置審査

(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
 (73) 特許権者 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (74) 代理人 110000110
 特許業務法人快友国際特許事務所
 (72) 発明者 野崎 耕
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 哲
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 角型二次電池の設計方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極シートと絶縁シートと負極シートと絶縁シートの組を多層に積層した偏平電極体を角型容器内に収容した角型二次電池の設計方法であって、

その角型二次電池の偏平電極体は、幅 (H) が 5 0 ~ 1 0 0 mm であり、

奥行 (W) が 1 0 0 ~ 1 5 0 mm であり、

その偏平電極体の積層方向に $3 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の押圧力をかけた状態で測定した積層高さ (T) が 1 0 ~ 4 0 mm であり、

幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) が $- 2 \sim + 2 \text{ mm}$ であり、

その角型二次電池の設計方法は、

その偏平電極体の幅 (H) と、奥行 (W) と、その偏平電極体の積層方向に $3 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の押圧力をかけた状態で測定した積層高さ (T) と、幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) を、 $W H C / T$ の値が $- 5 . 6 \sim 4 6 . 9$ となるという条件下で選択することを特徴とする角型二次電池の設計方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、偏平な角型二次電池の設計方法に関するものであり、特に、好ましい寸法を選

択する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

角型二次電池は、正極シートと絶縁シートと負極シートと絶縁シートの組を多層に積層した偏平電極体を、角型容器内に収容して構成される。一般に、偏平電極体を角型容器に収容して電解液を含浸させると偏平電極体が積層高さ方向に膨張する。また充電すると偏平電極体が膨張する。

角型容器の場合、一对の偏平面の中央部では両者間の距離が広がり易いのに対し、辺に近い角に近い部分では広がりにくい。このために、偏平電極体が膨張すると、角型容器によって、偏平面の中央部では弱く圧縮され、辺に近い部分では強く圧縮されがちである。

圧縮力が弱い部分では電極体の内部抵抗が増加しがちであり、その結果、圧縮力が強い部分に偏って電池反応が進行することがある。電池反応が偏って進行すると、電池性能が短時間で低下しやすい。例えば、充電完了後の電池容量が、充放電サイクルを繰返すことによって急速に低下してしまう。偏平電極体が均一に圧縮されて均一に電池反応が進行すると、充電完了後の電池容量が充放電サイクルを繰返すことによって低下していく速度を遅くすることができるのに対し、不均一に圧縮されると、電池反応が不均一に進行して充電完了後の電池容量が充放電サイクルを繰返すことによって急速に低下してしまう。

偏平電極体の寸法と角型容器の内寸の関係は、偏平電極体の圧縮状態に密接に関係するために電池性能を維持する上で極めて重要であり、正しく選択する必要がある。

【 0 0 0 3 】

正極シートと絶縁シートと負極シートと絶縁シートの組を巻回して積層した偏平電極体が多用される。図 1 に、巻回された偏平電極体 10 を例示する。巻回された偏平電極体 10 の場合には、コーナー部（幅 H 方向の両端に位置する部分）では、シート群が積層高さ T 方向に向いて伸びており、積層高さ T 方向に膨張しづらい。一方、電極体の平坦面の中央部（幅 H 方向の中央付近に位置する部分）では比較的フリーな状態にある。この特性の差が、偏平電極体の圧縮状態を不均一にしやすい、電池性能の低下速度を早めやすい。

【 0 0 0 4 】

偏平電極体の圧縮状態の均一化を図る技術が、特開 2 0 0 1 - 6 7 8 2 1 号公報に記載されている。この技術では、角型容器に偏平電極体を挿入した後に、角型容器の偏平面を内側へ押込んで凹んだ形状とする。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

特開 2 0 0 1 - 6 7 8 2 1 号公報に記載されているように、偏平電極体の偏平面と角型容器の内面との間のクリアランスを調整することによって、偏平電極体の圧縮状態の均一化を図ることができることがわかっていても、そのクリアランスをいくらにすればよいのかわからない。クリアランスを大きくしすぎると、偏平電極体の圧縮状態の均一化が図られない。クリアランスを小さくしすぎても、偏平電極体の圧縮状態の均一化が図られない。さらには、角型容器が変形してしまうこともある。

現状では、新しい種類の電池を設計するたびに、多数回の実験を繰返して試行錯誤的に最適クリアランスを探索しており、最適クリアランスを探索するまでに多くの工数と時間を費やしている。

電池性能に密接に関係する偏平電極体の偏平面と角型容器の内壁との間の良好なクリアランス（C）の大きさを短時間に探索する技術が必要とされている。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段と作用】

本発明では、偏平電極体を角型容器内に収容した角型二次電池の設計に際して、偏平電極体の幅（H）および奥行（W）によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス（C）の大きさを短時間で決定できる方法を創作した。

本発明者らの研究によって、角型二次電池の偏平電極体の幅（H）が 5 0 ～ 1 0 0 mmであり、奥行（W）が 1 0 0 ～ 1 5 0 mmであり、その偏平電極体の積層方向に 3 k g f

10

20

30

40

50

$/\text{cm}^2$ の押圧力をかけた状態で測定した積層高さ (T) が $10 \sim 40 \text{ mm}$ であり、幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) が $-2 \sim +2 \text{ mm}$ である場合には、電池の種類によって、偏平電極体の幅 (H) と、奥行 (W) と、積層高さ (T) が種々に変わっても、 WHC/T の値が $-5.6 \sim 46.9$ となるという条件下で偏平電極体の幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) の大きさを選択すると、電池種類によらないで、良好な結果をもたらすクリアランスの大きさを選択できることが判明した。

【0007】

請求項 1 に係る角型二次電池の設計方法では、偏平電極体の幅 (H) と、奥行 (W) と、偏平電極体の積層方向に $3 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の押圧力をかけた状態で測定した積層高さ (T) と、その偏平電極体の幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) を、 WHC/T の値が $-5.6 \sim 46.9$ となるという条件下で選択する。即ち、図 1 (a) と図 1 (b) に例示するように、設計する角型二次電池に用いる偏平電極体 10 の幅 (H) と奥行 (W) と積層高さ (T) を、幅 (H) が $50 \sim 100 \text{ mm}$ であり、奥行 (W) が $100 \sim 150 \text{ mm}$ であり、その偏平電極体の積層方向に $3 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の押圧力をかけた状態で測定した積層高さ (T) が $10 \sim 40 \text{ mm}$ であり、幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) が $-2 \sim +2 \text{ mm}$ である範囲内で求め、それから計算される $\{46.9 \times T / WH\}$ の値よりも小さく、 $\{-5.6 \times T / WH\}$ よりも大きい範囲内で偏平電極体の幅 (H) および奥行 (W) によって規定される偏平面とその偏平面に対向する角型容器の内壁との間のクリアランス (C) の大きさを求めると、良好な結果をもたらすクリアランスを選択することができる。

本方法によると、最適クリアランス (C) を探索する範囲が絞り込まれるために、最適クリアランス (C) を探索するための実験数が少なく済み、短時間で最適クリアランス (C) を探索することができる。

【0008】

上記の方法によると、最適クリアランス (C) を探索する範囲が明確に絞り込まれるために、最適クリアランス (C) を探索するための実験数が少なく済み、短時間で最適クリアランス (C) を探索することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

この発明はまた、下記の形態で好適に実施される。

(形態 1) 本発明の角型二次電池がリチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池では、電池反応の偏りに起因して電池性能が低下しやすいという問題がある。このため本発明の適用効果が大きい。

【0010】

(形態 2) 偏平電極体の幅 (H) は $50 \sim 100 \text{ mm}$ の範囲から選択し、奥行 (W) は $100 \sim 150 \text{ mm}$ の範囲から選択し、積層高さ (T) は $10 \sim 40 \text{ mm}$ の範囲から選択し、偏平電極体の偏平面と角型容器の内壁との間のクリアランス (C) は $-2 \sim +2 \text{ mm}$ の範囲から選択される。

この電池は、電池性能 (容量等) や各種装置 (車両等) への搭載性等の観点から実用性が高い。

【0011】

【実施例】

以下、本発明を具現化した一実施例を説明する。なお下記の記載は例示であり、発明を説明するものでない。

図 2 は、実施例の設計方法で設計することができる二次電池を例示する斜視図であり、図 3 はその中央縦断面図である。図示するように、この二次電池 1 は、正極シートと絶縁シ

10

20

30

40

50

ートと負極シートと絶縁シートの組が偏平状に巻回された偏平電極体 10 と、偏平電極体 10 を収容する偏平な角型容器 20 とを備える。

【0012】

まず、偏平電極体 10 の構成および作製方法を説明する。偏平電極体 10 を構成する正極シート 12 の巻回前の平面図を図 4 に示す。長尺状アルミニウム箔からなる正極集電体 12 a の両面に正極活物質を含有するペーストを塗布して、正極集電体 12 a の両面に正極活物質層 12 b が形成されている。ここで、正極シート 12 の一方の長辺には、いずれの面にも正極活物質層 12 b が形成されていない活物質未塗工部 12 c が設けられている。

【0013】

負極シート 14 の構造は正極シート 12 と同様であるので、この負極シート 14 についても図 4 を用いて説明する。図 4 において括弧内に記された符号は負極シート 14 に対応するものである。長尺状銅箔からなる負極集電体 14 a の両面に負極活物質を含有するペーストを塗布して、負極集電体 14 a の両面に負極活物質層 14 b が形成されている。負極シート 14 の一方の長辺には、いずれの面にも負極活物質層 14 b が形成されていない活物質未塗工部 14 c が設けられている。

【0014】

なお、偏平電極体 10 の製造に使用する正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の従来のリチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイトカーボン等の従来のリチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。このような活物質を含有するペーストを調製するにあたっては、従来公知の結着剤、導電化剤、溶剤等を適宜使用することができる。これらペーストの集電体への塗布は、コンマコーター、ダイコーター等を用いて行うことができる。

【0015】

絶縁シート 16 としては多孔質ポリプロピレン樹脂シートを使用した。絶縁シート 16 の材質は、ポリプロピレン樹脂の他、ポリエチレン樹脂もしくはポリプロピレン樹脂とポリエチレン樹脂の混合物も用いることができる。この絶縁シート 16 の平面形状は、図 4 に示す正極シート 12 の正極活物質層 12 b、および負極シート 14 の負極活物質層 14 b が形成されている領域よりも幅、長さともに大きな形状とする。

図 5 に示すように、負極シート 14 と絶縁シート 16 と正極シート 12 と絶縁シート 16 を重ね合わせる。このとき、負極シート 14 の負極活性物質 14 b が塗布されている領域は、正極シート 12 の正極活性物質 12 b が塗布されている領域よりも幅、長さともに大きく、絶縁シート 16 は負極シート 14 の負極活性物質 14 b が塗布されている領域よりもさらに大きくなるようにしておく。ここで、正極シート 12 の活物質未塗工部 12 c と負極シート 14 の活物質未塗工部 14 c とが、絶縁シート 16 の一方の長辺および他方の長辺からそれぞれはみ出すように、両シート 12, 14 を配置する。次いで、重ね合わせたシート 12, 16, 14, 16 の組を巻回機等を用いて長辺方向に巻回する。この巻回体を径方向にプレスして、図 1 (a) に例示した横断面が偏平状の電極体 10 を作製する。ここで、偏平電極体 10 の幅 (H) は 50 ~ 100 mm、奥行 (W) は 100 ~ 150 mm、積層高さ (T) は 10 ~ 40 mm、その電極体 10 の偏平面と角型容器の内壁との間のクリアランス (C) は -2 ~ +2 mm の範囲で適当に組み合わせる。

なお、積層高さ (T) は、得られた偏平電極体 10 の厚さ方向に所定の (例えば 1 ~ 5 kgf/cm² (9.8 × 10⁴ ~ 4.9 × 10⁵ Pa)、ここでは 3 kgf/cm² (2.94 × 10⁵ Pa) の) 押圧力をかけた状態で測定した値を用いる。したがって、積層高さ (T) の測定時よりも大きな押圧力を偏平電極体 10 に加えながら角型容器 20 に収容した場合には、クリアランス (C) がマイナスの値となり得る。

【0016】

図 2 に示すように、角型容器 20 はアルミニウム製であって、有底四角筒状の電極体ケース 22 と、電極体ケース 22 の上端開口部を封止する蓋 24 とを備える。この容器 20 は

10

20

30

40

50

6つ(3対)の平面部201~206からなる直方体状である。平面部201と202、平面部203と204、平面部205と206(この平面部206は蓋24により形成されている)とはそれぞれ対向している。

図3に示すように、偏平電極体10は、その巻回中心(巻回軸)Gが横倒しとなるように容器20に収容されている。容器20の有する6つの平面部のうち最も面積の広い一对の平面部(最大平面部)201、202の内壁に、偏平電極体10の積層方向の両面(偏平面)が対面している。

この偏平電極体10には図示しない電解液が含浸されている。電解液としてはジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの7:3(体積比)混合溶媒に1mol/リットルのLiPF₆を溶解させたもの等を用いることができる。

10

偏平電極体10を構成する正極シート12は、活物質未塗工部を利用して、角型容器20から突出する正極端子26に接続されている。負極シート14は、活物質未塗工部を利用して、負極端子28に接続されている。

【0017】

上記構成を有するリチウムイオン二次電池であって、その各部の寸法(H、T、WおよびCのうち一または二以上)が異なる何種類かのものにつき、それらの最大面圧(電池の満充電時において、電極体の偏平面中央付近と容器内壁との間に生じた面圧をいう。)と容量維持率Rとの関係を検討した。その結果、図6に示す特性図が得られた。ここで容量維持率Rとは、初期の充電完了後の電池容量を100%として、充放電を500サイクル繰返した後での充電完了後の電池容量の比率を示すものであって、電池性能の低下速度の目安とすることができる。

20

【0018】

円筒型に巻回された電極体を円筒容器に収容した電池の場合、偏平巻電極体のコーナー部や平坦面に相当する部分がなく、電極体に加わる圧縮力を均一化しやすい傾向にある。円筒型電極体を用いた電池では、偏平電極体を用いた電池に比べて電池反応の偏りが起こり難い。円筒型電池の場合、充放電を500サイクル繰返した後における容量維持率はほぼ80%程度である。角型電池の場合、500サイクル後の容量維持率をほぼ70%以上(より好ましくは80%以上)とすることができれば、円筒型電池と同等程度に電池反応が均一化されていると言える。

【0019】

この結果によれば、図6に示すように、最大面圧と容量維持率との間には一義的な関係がみられる。すなわち、最大面圧を400gf/cm²(3.92×10⁴Pa)程度以上とすると500サイクル後の容積維持率が70%に達する。最大面圧が400gf/cm²(3.92×10⁴Pa)未満であると、500サイクル後の容積維持率が70%に満たないことがわかる。

30

【0020】

上記構成を有するリチウムイオン二次電池の寸法を様々に変えて実験した結果を表1に示す。偏平電極体の幅(H)と、奥行(W)と、積層高さ(T)と、偏平電極体の偏平面と角型容器の内壁とのクリアランス(C)は、mmの単位である。本発明者らの研究によって、WHC/Tの値が重要であるとの知見が得られたので、表1には、WHC/Tの値が整理されている。それぞれの電池に対して500回の充放電サイクルを繰返して行い、サイクル試験前の電池容量(満充電後の電池容量)を100とし、サイクル試験後の電池容量(満充電後の電池容量)の比を求めるという方法で、容量維持率(R)を測定した。

40

【0021】

【表1】

	C	W	H	T	WHC/T	R(%)
実施例 1	0.001	113.8	76	12.90	0.67	87.0
実施例 2	0.03	114.5	77	12.90	20.5	80.1
実施例 3	0.08	114.5	78	15.21	46.9	72.2
実施例 4	-0.01	113.57	78	15.91	-5.6	72.4
比較例 1	0.12	114.41	77	15.78	67.0	61.5
比較例 2	0.15	114.45	77	15.75	83.9	62.7
比較例 3	0.66	114.2	50.59	15.24	250.2	48.7
比較例 4	0.66	114.09	60.71	15.24	300.0	31.4

10

【0022】

図7には、式 (WHC/T) により算出される形状係数 (F) の値と、容量維持率 (R) の関係がプロットされている。

実施例1～4では、 WHC/T の値が50以下であり、 WHC/T の値が50以下であれば容量維持率 (R) が70%以上となる。実施例1で用いた電池では87%という高い数値が得られた。一般に、容量維持率 (R) が70%以上となれば、実用上十分な耐久性を有しているといえる。比較例1～4では、 WHC/T の値が50以上であり、 WHC/T の値が50以上であれば容量維持率 (R) が70%以下にしかない。

20

式 (WHC/T) により算出される形状係数 (F) が50以下であれば、容量維持率 (R) が70%以上となり、電池反応が均一化され、電池として優れた特性を有することがわかる。 WHC/T の値を指標とし、これが基準値以下となる条件で各寸法を決定すると、電池性能の低下速度が遅くて耐久性が長い電池を設計できることがわかる。

【0023】

これらの実験例ではリチウムイオン二次電池を用いたが、本発明はニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等の他の種類の二次電池にも適用することができる。正極および負極の活物質、集電体および端子ならびに絶縁シート等の材質や電解液の組成等は、二次電池の種類に応じて適当に選択される。

30

【0024】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば、偏平電極体を、カットされた電極シートを多層に積層して形成することもできる。

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) および (b) はそれぞれ偏平電極体を例示する斜視図である。

【図2】 本実施例に係る二次電池を示す斜視図である。

【図3】 図2の中央縦断面図である。

【図4】 電極体を構成する正極シートを示す平面図である。

【図5】 巻回前の電極体シート配置を示す断面図である。

【図6】 偏平型電極体における最大面圧と容量維持率の関係を示す図である。

【図7】 形状係数 F と容量維持率 R の関係を示す図である。

【符号の説明】

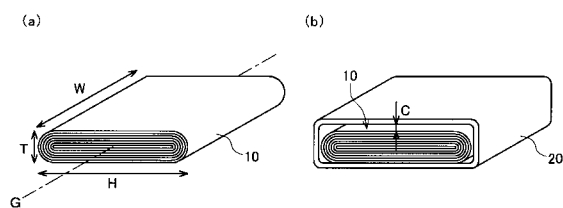
1：二次電池

50

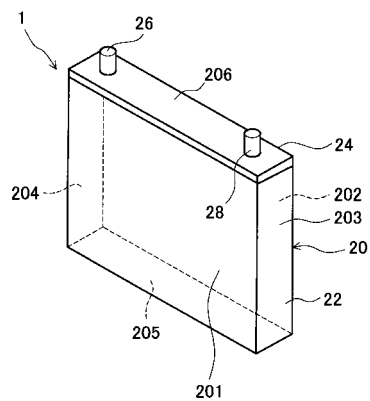
- 10 : 偏平電極体
 12 : 正極シート
 14 : 負極シート
 16 : 絶縁シート
 20 : 容器
 201, 202 : 最大平面部 (平坦面)
 H : 偏平電極体の幅
 W : 偏平電極体の奥行
 T : 偏平電極体の積層高さ
 C : 偏平電極体の偏平面と角型容器の内壁との間のクリアランス

10

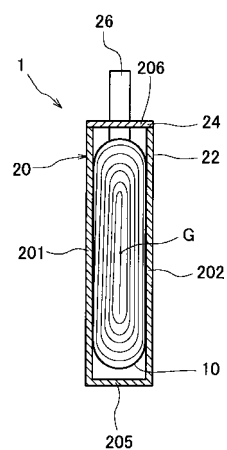
【図1】



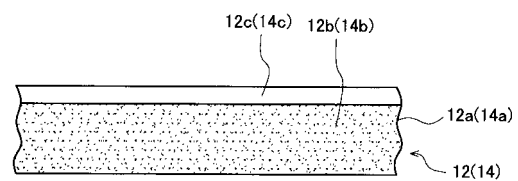
【図2】



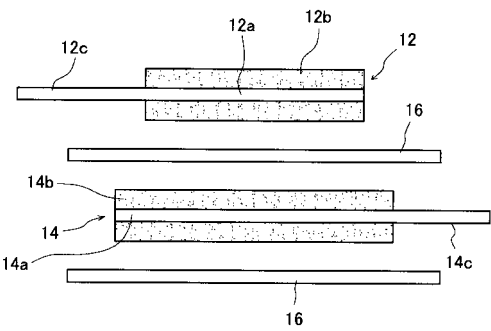
【図3】



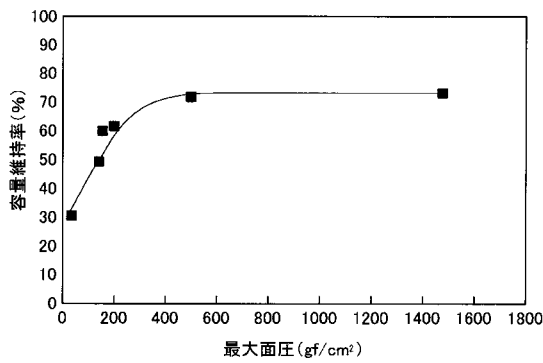
【図4】



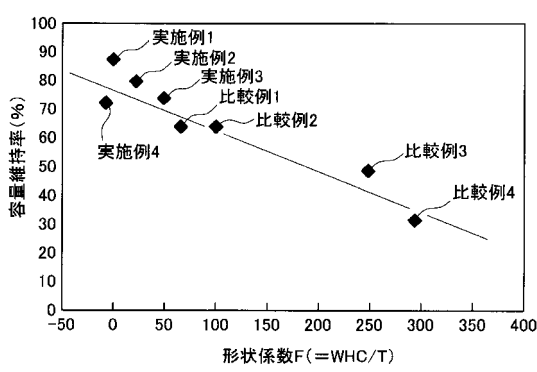
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/02
H 0 1 M 10/30

(72)発明者 山田 学
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

(72)発明者 鈴木 覚
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

審査官 後谷 陽一

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/00
H01M 10/40
H01M 10/02
H01M 10/30