

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5767407号
(P5767407)

(45) 発行日 平成27年8月19日 (2015. 8. 19)

(24) 登録日 平成27年6月26日 (2015. 6. 26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 2/08 (2006. 01)	HO 1 M 2/08 S
HO 1 M 2/34 (2006. 01)	HO 1 M 2/34 B
	HO 1 M 2/34 A

請求項の数 16 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-520140 (P2014-520140)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成24年7月13日 (2012. 7. 13)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2014-524118 (P2014-524118A)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
(43) 公表日	平成26年9月18日 (2014. 9. 18)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2012/005630	(74) 代理人	230104019
(87) 国際公開番号	W02013/009148		弁護士 大野 聖二
(87) 国際公開日	平成25年1月17日 (2013. 1. 17)	(74) 代理人	100167933
審査請求日	平成26年1月8日 (2014. 1. 8)		弁理士 松野 知紘
(31) 優先権主張番号	10-2011-0069510	(74) 代理人	100173185
(32) 優先日	平成23年7月13日 (2011. 7. 13)		弁理士 森田 裕
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100109841
(31) 優先権主張番号	10-2012-0076626		弁理士 堅田 健史
(32) 優先日	平成24年7月13日 (2012. 7. 13)	(72) 発明者	リー、ジェージュン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国テジョン、トング、チュンムー
			ロ、204-20、8/2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円筒型二次電池

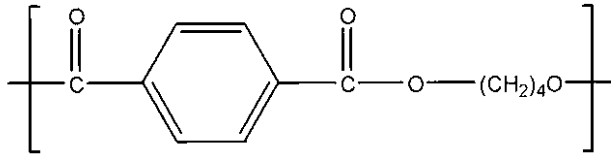
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

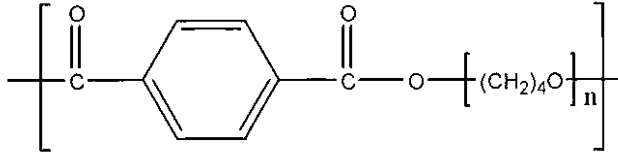
円筒型二次電池であって、
 カソード板及びアノード板がセパレータを挟んで配置された電極組立体と、
 前記電極組立体が収納されるケースと、
 前記ケースの開放端が密封可能なキャップ組立体と、
 前記ケースと前記キャップ組立体との間に対向する2つの横方向面を持つように折り曲げられて介在されるガスケットとを備えてなり、
 前記ガスケットの一の横方向面に凹凸部が形成されており、他の横方向面に突出部が形成されており、前記凹凸部と前記突出部との間に前記キャップ組立体のエッジが挿入されて挟持されてなり、
 前記ガスケットが、高分子樹脂から形成されてなり、
 前記高分子樹脂が、融点が200以上であり、ショア硬さ基準で硬度が100D以下であり、下記化学式1で表示される繰り返し単位10～30モル%及び下記化学式2で表示される繰り返し単位70～90モル%を含むものであり、又は、テトラフルオリドパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)であることを特徴とする、円筒型二次電池。

【化 1】

[化 1]



[化 2]



10

〔上記式において、nは、100～250の整数である〕

【請求項 2】

前記ガスケットの表面上にアスファルト塗布層をさらに備えてなることを特徴とする、請求項 1 に記載の円筒型二次電池。

20

【請求項 3】

前記高分子樹脂が、前記化学式 1 で表示されるハードセグメントと、前記化学式 2 で表示されるソフトセグメントとが、規則的に又は不規則に交互に繰り返されてなることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 4】

前記ハードセグメントが、1,4-ブチレングリコール及びテレフタル酸又はジメチルフタレートから製造される結晶性ポリブチレンテレフタレートを含んであり、及び前記ソフトセグメントが、ポリテトラメチレングリコールである非晶質のポリエーテルを含んでなることを特徴とする、請求項 1～3 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

30

【請求項 5】

前記キャップ組立体が、
前記ケースの開放端を密封し前記ガスケットの突出部に接触するように配置されたトップキャップと、
前記トップキャップに接触するように配置された PTC 素子と、
一面は前記 PTC 素子に接触し他面の一部が前記ガスケットの凹凸部に接触するように配置され、前記電極組立体に電氣的に連結された安全ベントとを備えることを特徴とする、請求項 1～4 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

【請求項 6】

前記キャップ組立体が、
前記ケースの開放端を密封するトップキャップと、
一面は前記トップキャップの側面、上面、及び下面に共に接触され、他面はガスケットの内周面の凹凸部及び突出部に接触するように折り曲げられて配置され、前記電極組立体に電氣的に連結された安全ベントとを備えてなることを特徴とする、請求項 1～4 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

40

【請求項 7】

前記キャップ組立体が、上部が前記安全ベントの下端に溶接されてなり、下部が電極組立体と連結可能な電流遮断素子をさらに備えてなることを特徴とする、請求項 1～4 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

【請求項 8】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケット以外に、前記電流遮断素子の

50

外周面を包む補助ガスケットをさらに備えてなることを特徴とする、請求項 7 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 9】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケットが、前記補助ガスケット及び前記電流遮断素子の下部面を包むことを特徴とする、請求項 8 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 10】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケットが、前記補助ガスケット及び前記電流遮断素子の上部面を包むことを特徴とする、請求項 8 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 11】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケット以外に、前記安全ベントと前記電流遮断素子との間に介在されて相互嵌合状態で固定させる補助ガスケットをさらに備えてなることを特徴とする、請求項 7 に記載の円筒型二次電池。

10

【請求項 12】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケットが傾斜部又は階段部を有してなり、

前記電流遮断素子の末端部が前記ガスケットの傾斜部又は階段部に位置することで、前記電流遮断素子が前記安全ベントと前記ガスケットとの間にさらに固定されることを特徴とする、請求項 11 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 13】

前記凹凸部及び前記突出部が、それぞれ独立して、三角形、四角形、台形、又は半円形の断面構造を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

20

【請求項 14】

前記凹凸部又は前記突出部がかかり部をさらに備えてなることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

【請求項 15】

前記安全ベントが金属材質であることを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の円筒型二次電池。

【請求項 16】

前記高分子樹脂の重量平均分子量が、10,000 ~ 500,000であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の円筒型二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、円筒型二次電池に関するものであって、より詳しくは、高耐熱性高分子樹脂からなるガスケットを備えた円筒型リチウムイオン/ポリマー二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2011年7月13日出願の韓国特許出願第10 2011 006951 0号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書および図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

40

【0003】

また、本出願は、2012年7月13日出願の韓国特許出願第10 2012 0076626号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書および図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0004】

一般に、二次電池とは、充電が不可能な一次電池とは異なり、充電及び放電が可能な電池を意味し、携帯電話、ノートパソコン、カムコーダーなどの電子機器又は電気自動車な

50

どの電源として広く使われている。特に、リチウム二次電池は、作動電圧が3.6V以上であって、電子装備の電源として多く使われるニッケルカドミウム電池又はニッケル水素電池よりも約3倍の容量を有し、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、その使用が急速に増加している成り行きである。

【0005】

このようなリチウム二次電池は、主にリチウム系酸化物と炭素材とをそれぞれ正極活物質と負極活物質として使用する。また、リチウム二次電池は、角型電池、円筒型電池、ポーチ型電池に分けられる。

【0006】

リチウムイオン二次電池は、正極/セパレータ/負極が順次配置された電極組立体と、電極組立体を電解液とともに密封収納する外装材とを備える。特に、角型又は円筒型二次電池の外装材は、開放端が形成されたケースと、ケースの開放端に密封結合されるキャップ組立体とを備える。

10

【0007】

電極組立体は、それぞれ活物質が塗布されたシート型のカソードとアノードとの間にセパレータを介在して巻き取ったゼリーロール型と、所定大きさの多数のカソードとアノードとの間にセパレータを介在して順次積層したスタック型とに分類される。ここで、ゼリーロール型の電極組立体は、製造が容易であり、重量当たりのエネルギー密度が高いという長所があり、特に、円筒型又は角型電池のケースに収納が容易であることから、ゼリーロール型の電極組立体が広く用いられている。一方、スタック型電極組立体は、ポーチ型電池に広く用いられている。

20

【0008】

ところで、二次電池の充放電時、電極組立体は、反復的な膨脹や収縮を経ながら変形される傾向があり、このような過程で、ゼリーロール型電極組立体の場合、応力が中心部に集中されて電極がセパレータを貫通して金属センターピンに接触して内部短絡が発生する傾向がある。このような内部短絡は、電池の発熱に繋がって有機溶媒が分解されてガスを発生させるようになり、電池内部の圧力を上昇させて外装材が破裂される恐れもある。もちろん、電池内部のガス圧力上昇は、外部からの衝撃による内部短絡によっても発生し得る。

【0009】

このような電池の安全性問題を解決するために、二次電池は、基本的にPTC(Positive Temperature Coefficient)素子(安全素子)を備える。特に、円筒型電池は、高圧ガスを排出する安全ベント、電池の内圧上昇時、電流を遮断する電流遮断素子(Current Interrupt Device: CID)などの安全装置と、これら装置を保護する突出型端子を形成するトップキャップ(top cap)を含むキャップ組立体を備え、キャップ組立体は、ガスケットによってケースと密封結合される。

30

【0010】

しかし、従来の二次電池において、ガスケットを介してキャップ組立体とケースとを組み立てる工程で、ガスケットとキャップ組立体との間、又は、ガスケットとケースとの間にそれぞれ隙間が発生する恐れが高いため、電池の気密性が低下する問題点があった。すなわち、クランピング工程などによって、ガスケットがケースによって押されて変形されながらケースとキャップ組立体とが密着される。しかし、従来の構造によるガスケットは、ケースとキャップ組立体との間に密着される面が単純な平面状であるので、気密性が低下するようになる。特に、ケースのクランピング工程でガスケットが均一に加圧されない場合には、ガスケットの平らな面が不均一に変形されながらガスケットの一部がケース又はキャップ組立体と密着できず、その隙間が空く現象が発生して、ケースとの機密性を低下させるようになる。したがって、キャップ組立体とガスケットとの密封構造に対する開発が求められていた。

40

【0011】

50

また、電池ケースの厚さに比べて電池の断面が大きい円筒型電池を高温環境に置く場合、電解液の中で低沸点溶媒が気化して電池の内部圧力を増加させて電池ケースを膨脹させ、これと共に、電解液そのものの漏出及び外部からの空気や湿気の流入による内部抵抗の増加を含む電池特性の劣化などの問題点が発生し得る。

【0012】

このような問題点を解決するために、耐熱性の高いガスケット、密封材などの有機電気材料の耐熱性を向上させる努力も求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、高耐熱性の高分子樹脂からなるガスケットを備えることで、二次電池の内部温度の上昇によりガスケットが高温環境に露出したときにも熱変形によるショート発生が防止され、シーリング力が改善した円筒型二次電池を提供することである。

【0014】

また、本発明が解決しようとする課題は、電解液及びノ又はガスが最初に漏液又は漏洩される部分、すなわち、ガスケットと安全ベントとを含むキャップ組立体の界面間をより完璧に密封可能な構造が追加的に導入された円筒型二次電池を提供することである。

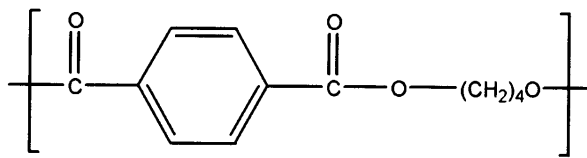
【課題を解決するための手段】

【0015】

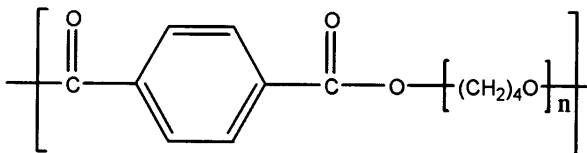
前記課題を解決するために、本発明の一側面によれば、
 カソード板及びアノード板がセパレータを挟んで配置された電極組立体と、
 前記電極組立体が収納されるケースと、
 前記ケースの開放端が密封可能なキャップ組立体と、
 前記ケースと前記キャップ組立体との間に介在されるガスケットと、を含み、
 前記ガスケットが、融点が200以上であり硬度が100D以下であり、下記化学式1で表示される繰り返し単位10～30モル%及び下記化学式2で表示される繰り返し単位70～90モル%を含む高分子樹脂から形成される円筒型二次電池が提供される：

【化1】

[化1]



[化2]



(前記式において、nは、100～250の整数である)。

【0016】

前記ガスケットの表面上にアスファルト塗布層がさらに備えられ得る。

【0017】

本発明の一側面によれば、

カソード板及びアノード板がセパレータを挟んで配置された電極組立体と、

10

20

30

40

50

前記電極組立体が収納されるケースと、
前記ケースの開放端が密封可能なキャップ組立体と、
前記ケースと前記キャップ組立体との間に対向する2つの横方向面を持つように折り曲げられて介在されるガスケットと、を含み、
前記ガスケットの一横方向面に凹凸部が形成されており、他の横方向面に突出部が形成されており、前記凹凸部と前記突出部との間に前記キャップ組立体のエッジが挿入されて挟まれており、
前記ガスケットが、融点が200以上であり硬度が100D以下である高分子樹脂から形成される円筒型二次電池が提供される。

【0018】

10

前記高分子樹脂は、熱可塑性ポリエステルエラストマー（TPEE）、テトラフルオリドパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、及びポリブチレンテレフタレート（PBT）からなる群より選択される1種以上であり得る。

【0019】

前記キャップ組立体は、前記ケースの開放端を密封し、前記ガスケットの突出部に接触するように配置されたトップキャップと、前記トップキャップに接触するように配置されたPTC素子と、一面は前記PTC素子に接触し他面の一部が前記ガスケットの凹凸部に接触するように配置され、前記電極組立体に電氣的に連結された安全ベントと、を備え得る。

【0020】

20

前記キャップ組立体は、前記ケースの開放端を密封するトップキャップと、一面は前記トップキャップの側面、上面、及び下面に共に接触され、他面はガスケットの内周面の凹凸部及び突出部に接触するように折り曲げられて配置され、前記電極組立体に電氣的に連結された安全ベントと、を備え得る。

【0021】

前記キャップ組立体は、上部が前記安全ベントの下端に溶接され、下部が電極組立体と連結可能な電流遮断素子をさらに含み得る。

【0022】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケット以外に、前記電流遮断素子の外周面を包む補助ガスケットをさらに含み得る。

30

【0023】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケットが、前記補助ガスケット及び前記電流遮断素子の下部面を包み得る。

【0024】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケットが、前記補助ガスケット及び前記電流遮断素子の上部面を包み得る。

【0025】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケット以外に、前記安全ベントと前記電流遮断素子との間に介在されて相互嵌合状態で固定させる補助ガスケットをさらに含み得る。

40

【0026】

前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケットが傾斜部又は階段部を有し、前記電流遮断素子の末端部が前記ガスケットの傾斜部又は階段部に位置されることで、前記電流遮断素子が前記安全ベントと前記ガスケットとの間にさらに固定され得る。

【0027】

前記凹凸部及び前記突出部が、それぞれ独立して、三角形、四角形、台形、又は半円形の断面構造を有し得る。

【0028】

前記凹凸部又は前記突出部は、かかり部をさらに含み得る。

【0029】

50

前記安全ベントは、金属材質であり得る。

【発明の効果】

【0030】

本発明の一側面による円筒型二次電池は、ガスケットの材料として高耐熱性でありながらも過度な硬度を有しない高分子樹脂を使用することで、二次電池の内部温度の上昇によりガスケットが高温環境に露出したときにも熱変形によるショート発生及びシーリング力低下が防止でき、電解液又はガスなどが漏液される部分、すなわち、キャップ組立体と接触するガスケットの対向する内周面の下面及び上面に凹凸部及び突出部を設けることで、接触面の結合力を高め、その部分を通じたガス又は電解液の移動距離を増加させることで、外部からの衝撃及び内圧の増加時にも二次電池の気密性を大きく向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

本明細書に添付される下記の図面は本発明の望ましい実施例を例示するものであって、発明の詳細な説明とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を果たすものであるため、本発明はそのような図面に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはいけない。

【図1】本発明の一実施例による円筒型二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の他の一実施例による円筒型二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

20

【図3】本発明の一実施例による円筒型二次電池に使われるガスケットを示す断面図である。

【図4】本発明のまた他の一実施例による円筒型二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

【図5】本発明のまた他の一実施例による円筒型二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

【図6】本発明のまた他の一実施例による円筒型二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

【図7】本発明のまた他の一実施例による円筒型二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0032】

本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ず意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

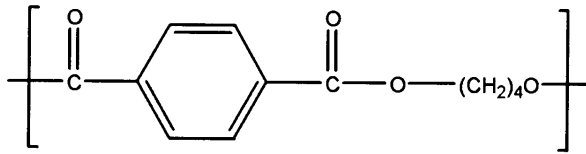
【0033】

40

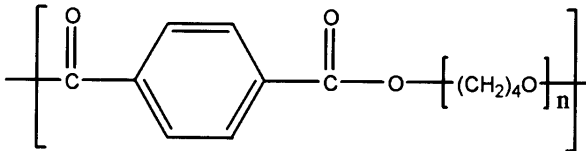
本発明の一側面による円筒型二次電池は、カソード板及びアノード板がセパレータを挟んで配置された電極組立体と、前記電極組立体が収納されるケースと、前記ケースの開放端が密封可能なキャップ組立体と、前記ケースと前記キャップ組立体との間に介在されるガスケットと、を含み、前記ガスケットが、融点が200以上であり硬度が100D以下であり、下記化学式1で表示される繰り返し単位及び下記化学式2で表示される繰り返し単位を含む高分子樹脂から形成される：

【化2】

【化1】



【化2】



(前記式において、nは、100～250の整数である)。

【0034】

前記ガスケットは、電気絶縁性の弾力的な高分子樹脂から構成され、このような高分子樹脂は、電気絶縁性、耐衝撃性、弾力性、及び耐久性を有する必要がある。特に、ガスケットは、電解液の漏出防止のために電解液に対する耐化学性に優れているべきであり、電池内部の高温高湿の過酷な条件でガスケットの気密性を維持するためには、高耐熱性を備えることが求められる。

【0035】

したがって、本発明の一側面による円筒型二次電池のガスケットを形成する高分子樹脂は、200以上、又は200～350、又は200～310の融点を持つ。

【0036】

前記高分子樹脂の融点がこのような範囲を満たす場合、二次電池内部の電氣的短絡や外部環境による異常過熱時にも融点以下では高分子樹脂の流動性が発現しないため、ガスケットがキャップ組立体と接触する部分での構造の変形などが抑制されて、ガスケットの気密性が改善できる。

【0037】

また、前記高分子樹脂は、ショア硬さ(Shore Hardness)基準で100D以下、又は40～100D、又は60～90Dの硬度を持つ。

【0038】

ショア硬さとは、1906年米国のA.F.ショアによって考案されたものであって、一定の重さ及び形状を有し、先端に球状のダイヤモンドを打ち込んだ鋼製ハンマーを一定の高さから試料面に垂直自由落下させて跳ね上がる高さで硬度を示す。

【0039】

前記高分子樹脂の硬度がこのような範囲を満たす場合、ガスケットとキャップ組立体とが接触する時、隙間が空かず、密着性が改善し、二次電池の組立時にも破損の危険性が少なくなる。

【0040】

前記高分子樹脂は、熱可塑性ポリエステルエラストマーの一例として、前記化学式1で表示されるハードセグメントと、前記化学式2で表示されるソフトセグメントとが規則的に又は不規則に交互に繰り返され得る。

【0041】

すなわち、前記ハードセグメントは、1,4-ブチレングリコール及びテレフタル酸又はジメチルフタレートから製造される結晶性ポリブチレンテレフタレートを含み、前記ソフトセグメントは、ポリテトラメチレングリコールである非晶質のポリエーテルを含み得る。

10

20

30

40

50

【0042】

前記高分子樹脂は、一般に知られた重合及び縮合法により製造し得る。

【0043】

前記化学式1で表示される繰り返し単位10～30モル%及び前記化学式2で表示される繰り返し単位70～90モル%、又は前記化学式1で表示される繰り返し単位12.5～27.5モル%及び前記化学式2で表示される繰り返し単位72.5～87.5モル%、又は前記化学式1で表示される繰り返し単位15～25モル%及び前記化学式2で表示される繰り返し単位75～85モル%である。

【0044】

前記化学式1で表示される繰り返し単位及び前記化学式2で表示される繰り返し単位のモル%がこのような範囲を満たす場合、高分子樹脂の硬度が高すぎるようになることを防止して低硬度特性を発揮することができ、高分子樹脂の重合時間が適切に調節できる。

10

【0045】

前記高分子樹脂の重量平均分子量は、例えば、10,000～500,000、又は20,000～300,000、又は50,000～250,000である。

【0046】

前記高分子樹脂の重量平均分子量がこのような範囲を満たす場合、このような高分子樹脂からなったガスケットとキャップ組立体とが接触する部分での構造の変形などが抑制されて、ガスケットの気密性が改善できる。

【0047】

20

前記ガスケットは、キャップ組立体と接触する表面上にアスファルト塗布層がさらに備えられ得る。

【0048】

前記アスファルト塗布層には、水分の浸透又は電解液の漏液が防止できるように所定の密封性を有するアスファルト材料であれば、特に制限されずに適用できる。

【0049】

但し、前記アスファルト材料は、ガスケットの上に塗布されるので、展性の非常に大きいアスファルト素材である場合、これを塗布する過程でガスケットの上に形成された凹凸部及び突出部を覆うようになって、ガスケットとキャップ組立体との緊密な締結を難しくする恐れがあることから、電池の気密性をむしろ損なう可能性がある。したがって、前記アスファルト材料は、所定の粘性を持つことで、あまり大きくない展性を持つ必要もある。

30

【0050】

このようなアスファルト材料としては、コールタールピッチ、ストレートアスファルトピッチ、及びブローンアスファルトピッチからなる群より選択される少なくとも1種を使用し得るが、これに特に限定されない。

【0051】

本発明の一側面による円筒型二次電池は、カソード板及びアノード板がセパレータを挟んで配置された電極組立体と、前記電極組立体が収納されるケースと、前記ケースの開放端が密封可能なキャップ組立体と、前記ケースと前記キャップ組立体との間に対向する2つの横方向面を持つように折り曲げられて介在されるガスケットと、を含み、前記ガスケットの一横方向面に凹凸部が形成されており、他の横方向面に突出部が形成されており、前記凹凸部と前記突出部との間に前記キャップ組立体のエッジが挿入されて挟まれており、前記ガスケットが、融点が200以上であり硬度が100D以下である高分子樹脂から形成される。

40

【0052】

このような高分子樹脂の例としては、熱可塑性ポリエステルエラストマー(TPEE)、テトラフルオライドパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、及びポリブチレンテレフタレート(PBT)からなる群より選択される1種以上であり得るが、これに限定されない。

50

【0053】

本発明の一実施例によるキャップ組立体は、ケースの開放端を密封し、前記ガスケットの突出部に接触するように配置されたトップキャップと、前記トップキャップに接触するように配置されたPTC素子と、一面は前記PTC素子に接触し他面の一部が前記ガスケットの凹凸部に接触するように配置され、前記電極組立体に電氣的に連結された安全ベントと、を備える。

【0054】

前記キャップ組立体とガスケットとの間の界面部分、特に、ガスケットと安全ベントとの間の界面部分は、前述のように、電解液又はガスなどの漏出可能性が高いことから、凹凸部を形成することで、安全ベントが短絡するまでそれらの界面で電解液又はガスなどが漏出することを防止して、電池の安全性を大きく向上させることができる。

10

【0055】

前記凹凸部は、機械的プレス工程（クラムピング工程）によってキャップ組立体がガスケットを介在して電池のケースと組み立てられるとき、キャップ組立体とガスケットとの間の結合力を向上させる。その理由は、ガスケットの上面と下面とに凹凸を形成させて金属性のトップキャップと安全ベントとの接触面積を増加させることで、キャップ組立体とガスケットとの密着性がさらに高くなるからである。

【0056】

前記ガスケットに形成されている凹凸部は、ガスケットに接触されるキャップ組立体の面にもさらに形成され得る。このように接触するガスケットとキャップ組立体のすべての面に凹凸部が形成されれば、両者間の結合性はさらに増加し得る。

20

【0057】

前記凹凸部は、ガスケットとキャップ組立体との結合力を堅固にすることができる構造であればよく、その位置、大きさ、形状などを特に制限してはいけない。但し、凹凸部は、三角形、四角形、台形又は半円形の断面構造を有し得る。

【0058】

また、前記突出部は、断面が三角形、四角形、台形又は半円であり得、電池のケースと組み立てられるとき、ガスケットとキャップ組立体の上面、すなわち、トップキャップと接触して、突出部によってガスケットとの接触面積が増加し、突出部が他の部分に比べて多く圧縮されることから、接触される界面間の結合力、密着性（固定性）、形態交合性を向上させることができる。また、突出部は、界面間の結合力及び/又は密着性をさらに向上させるために、突起の端部分に通常の釣り針形態のかかり部が形成され得る。

30

【0059】

本発明のまた他の実施例による二次電池は、ガスケットと接触するケースの面とこれに接触するガスケットの面のうち何れか一つの面に形成された缶部分漏液防止のための凹凸部をさらに備え得る。このような追加的な凹凸部は、前述の凹凸部とは別途で、ケースとガスケットとの界面を通じて電解液又はガスが漏出することを防止するためのものである。

【0060】

前記安全ベントは、電池内部の圧力上昇時、電流を遮断するかガスを排気する役割を果たし、金属材質であることが望ましい。安全ベントの厚さは、素材や構造などによって多様にすることができ、電池内部の所定の高圧発生時、破裂されながらガスなどを排出できれば、特に制限されるのではなく、例えば、0.2～0.6mmであり得る。

40

【0061】

前記PTC素子は、電池内部の温度上昇時、電池抵抗が大きく増加して電流を遮断する役割を果たし、このようなPTC素子の厚さも素材や構造などによって多様にする事ができ、例えば、0.2～0.4mmであり得る。但し、PTC素子の厚さが厚すぎれば、内部抵抗が上昇し、電池の大きさを増加させて同一の規格に対して電池の容量を減少させる恐れがある。逆に、PTC素子の厚さが薄すぎれば、高温で所望の電流遮断効果を発揮し難く、外部からの弱い衝撃によっても破壊される恐れがある。したがって、PTC素子の

50

厚さは、このような点を複合的に考慮して、前述の厚さ範囲内で適切に決定できる。

【0062】

P T C素子と接触するトップキャップ部分の厚さは、外部から印加される圧力からキャップ組立体の構成要素を保護できる範囲であれば特に制限されず、例えば、0.3～0.5mmであり得る。トップキャップ部分の厚さが薄すぎれば、所定の機械的剛性を発揮し難く、逆に、厚すぎれば、大きさ及び重量の増加によって同一規格に対して電池の容量を減少させ得るので望ましくない。

【0063】

このように、トップキャップ、P T C素子、及び安全ベントを備えたキャップ組立体を含む二次電池は、一定の出力を安定的に提供する携帯電話、ノートパソコンなどの電源として使用し得る。

10

【0064】

但し、トップキャップ、P T C素子、及び安全ベントを備えた構造のリチウム二次電池は、瞬間的に高い出力が提供し難い場合もあり、振動などのような外部からの衝撃時、接触面の抵抗が変化されるので、均一な出力を提供するのに多少難しい場合がある。具体的に見れば、P T C素子は、一般に常温でも約7～32m程度の電気抵抗を示し、また温度の上昇による急な抵抗上昇を誘発し、その結果、瞬間的に高い出力を提供するのに大きい阻害要因として作用する恐れがあるからである。また、振動などの外部からの衝撃時、トップキャップ、P T C素子、安全ベントの接触面は、抵抗の変化が非常に大きくなるので、均一な出力が提供できないからである。

20

【0065】

したがって、本発明の他の実施例によるキャップ組立体は、前記ケースの開放端を密封するトップキャップと、一面は、前記トップキャップの側面、上面、及び下面に共に接触され、他面は、ガスケットの凹凸部及び突出部に接触するように折り曲げられて配置され、前記電極組立体に電氣的に連結された安全ベントと、を備える。

【0066】

このようなキャップ組立体を備えた二次電池は、電動ドリルなどのようなパワーツールの動力源として使用される場合には、瞬間的に高い出力を提供することができ、振動、落下などのような外部からの物理的衝撃に対しても安定的である。

【0067】

この場合にも、前記ガスケットの凹凸部は、ガスケットとキャップ組立体との結合力を堅固にし、突出部は、トップキャップを包みながら折り曲げられて、トップキャップの上面と接触されている安全ベントと、ガスケットの界面との結合力、密着性、形態交合性を向上させる役割を果たす。特に、安全ベントが折り曲げられてトップキャップを包む形態のキャップ組立体では、安全ベントとトップキャップとの接触面は、1ヶ所以上の溶接部を形成し得、放射状の対称位置に同時に形成できるように、例えば、2ヶ所、4ヶ所、6ヶ所、8ヶ所に対称構造で形成される。本発明に使われた用語「溶接」は、レーザー溶接、超音波溶接、抵抗溶接などの文言的意味での溶接だけでなく、半田付けなどの締結方法なども含む概念として使われている。溶接は、キャップ組立体そのものの組立工程で行われ得、キャップ組立体を缶に実装した状態でも行われ得る。

30

40

【0068】

このような溶接部を持つ安全ベントの上面は、平滑な表面を持つことができず、多少不規則な凹凸表面を呈するので、前記ガスケットの上端縦横面に備えられた突出部は、このような凹凸表面と堅固に結合して電解液などの漏洩を有効に防止できる。

【0069】

また、前記キャップ組立体を備えた二次電池の場合にも、ガスケットと接触するケースの面とこれに接触するガスケットの面のうち何れか一つの面に形成された缶部分漏液防止のための凹凸部をさらに備え得る。

【0070】

一般に、円筒型二次電池において、ゼリーロール型の電極組立体のカソードホイルに溶

50

接されたカソードリードは、キャップ組立体と電氣的に連結されてトップキャップ上端の突出端子に連結され、アノードホイルに溶接されたアノードリードは、ケースの密閉端に溶接されてケースそのものがアノード端子を構成する。ケースの素材は特に制限されず、ステンレススチール、スチール、アルミニウム又はその等価物のうち何れか一つから形成できる。電極組立体がケースに収納された状態で電解液が注入され、ケースの開放端にキャップ組立体を装着して密封させれば、二次電池の組み立てが完成される。

【0071】

本発明の一実施例による二次電池は、高いエネルギー密度、放電電圧、及び出力安定性の高いリチウム（イオン）二次電池であり得る。このようなリチウム二次電池は、カソード、アノード、セパレータ、リチウム塩を含有した非水電解液などで構成される。カソードは、例えば、カソード集電体上にカソード活物質、導電材、及びバインダーの混合物を塗布した後乾燥して製造され、必要に応じて、充填剤をさらに添加する場合もある。アノードは、アノード集電体上にアノード活物質を塗布、乾燥して製作され、必要に応じて、前述の成分がさらに含まれ得る。セパレータは、アノードとカソードとの間に介在され、高いイオン透過度及び機械的強度を持つ絶縁性の薄い薄膜が使われる。リチウム塩含有非水系電解液は、非水電解液とリチウム塩とから構成され、非水電解液は、液状非水電解液、固体電解質、無機固体電解質などが使われる。ここで、集電体、電極活物質、導電材、バインダー、充填剤、セパレータ、電解液、リチウム塩などは当業界に広く知られているので、それに対する詳細な説明は省略する。

【0072】

以下、添付した図面を参照しながら本発明の一実施例による円筒型二次電池を詳しく説明する。

【0073】

図1は、本発明の一実施例による二次電池の構成を概略的に示す断面図である。

【0074】

図1を参照すれば、本実施例による二次電池100は、電極組立体10を電解液とともに収納する円筒型ケース20と、ケース20の開放端に密封結合されるキャップ組立体30と、ケース20とキャップ組立体30との間に介在されるガスケット40と、安全ベント36の下面に接触されるガスケット40の面に形成された凹凸部50と、トップキャップ32の上面に接触されるガスケット40の面に形成された突出部60とを備える。

【0075】

電極組立体10は、極性が相異なりロール状の広い板形を持つ二つの電極板11と、このような電極板11を相互絶縁させるために、電極板11の間に介在されるか、何れか一つの電極板11の左側又は右側に配置されるセパレータ12とを備え、いわゆる「ゼリーロール」状に巻き取られた構造が望ましい。もちろん、所定規格のカソード板とアノード板とがセパレータを挟んで積層された形態であり得る。

【0076】

二つの電極板11は、それぞれ、アルミニウムと銅とを含む金属ホイル又は金属メッシュ形態の集電体に活物質スラリーが塗布された構造である。スラリーは、通常、粒状の活物質、補助導体、バインダー、及び可塑剤などが溶媒の添加された状態で攪拌されて形成される。溶媒は、後続工程で除去される。電極板11が巻かれる方向に集電体の開始端と終了端とには、スラリーが塗布されていない非塗布部が存在し得る。非塗布部には、それぞれの電極板11に対応する一対のリードが付着される。電極組立体10の上端に付着される第1リード13は、キャップ組立体30に電氣的に連結され、電極組立体10の下端に付着される第2リード（図示せず）は、ケース20の底に連結される。もちろん、第1リード13と第2リードは、すべてキャップ組立体30の方向に引き出され得る。

【0077】

電極組立体10は、ケース20の底部に設けられた第1絶縁板（図示せず）の上に配置され、電極組立体10の上端には第2絶縁板（図示せず）が配置されることが望ましい。第1絶縁板は、電極組立体10とケース20の底部との間を絶縁させ、第2絶縁板は、電

10

20

30

40

50

極組立体 10 とキャップ組立体 30 との間を絶縁させる。

【0078】

前記ケース 20 は、アルミニウム又はアルミニウム合金のような軽量の伝導性金属材料から構成され、上端が開放された開放部と、これと対向する密閉された底部を持つ円筒構造を有する。ケース 20 の内部空間には、電極組立体 10 と電解液（図示せず）とが収容される。前記電解液は、二次電池 100 の充放電時、電極板 11 の電気化学的反応によって生成されるリチウムイオンを移動させるためのものである。このような電解液は、リチウム塩と高純度有機溶媒類との混合物である非水系有機電解液又は高分子電解質を用いたポリマーであり得るが、電解液の種類は制限されない。

【0079】

一方、ケース 20 の中央には、ゼリーロール状に巻き取られた電極組立体 10 が解けることを防止し、二次電池 100 内部のガスの移動通路の役割を果たすセンターピン（図示せず）を挿入し得る。ケース 20 の上部、すなわち、電極組立体 10 の上端の上部には、外部から内側に加圧され折り曲げられて形成されたピーディング部 24 が設けられて、電極組立体 10 の上下方向の動きを防止する。

【0080】

キャップ組立体 30 は、ガスケット 40 を介して密閉された状態で、ケース 20 の開放部に組み立てられるものであって、トップキャップ 32、PTC 素子 34、安全ベント 36、及び電流遮断素子 38 を含む。トップキャップ 32 は、外部と電氣的に接続されるように形成された電極端子（図示せず）を有する。PTC 素子 34 は、電池 100 の過熱によって電池内部の電流の流れを遮断するためのものである。安全ベント 36 は、中央に突出されて電流遮断素子（CID: Current Interrupt Device）38 に溶接され、電流遮断素子 38 は、二次電池 100 の内部圧力によって安全ベント 36 とともに変形できるものであって、CID ガスケットと CID フィルターとに分けられ得る。

【0081】

前記ガスケット 40 は、全体的に両端が開放された円筒状であり、ケース 20 の内面に向けて一側端は、ケース 20 の開放部、すなわち、クランピング部に置かれるように中心部に向けて直角に折り曲げられた構造が望ましい。ガスケット 40 の他方の先端は、最初には直線状になって円筒型ガスケット 40 の軸方向に向けており、ケース 20 との加圧工程時、中心部に向けて直角に折り曲げられて内周面と外周面とがそれぞれキャップ組立体 30 のトップキャップとケース 20 の内側面とに密着された状態で折れるようになる。ガスケット 40 は、電気絶縁性、耐衝撃性、弾力性、及び耐久性を有する素材であって、融点が 200 以上であり硬度が 100D 以下である高分子樹脂から製造される。

【0082】

前記凹凸部 50 は、安全ベント 36 と接触されるガスケット 40 の面に形成され、その断面が三角形である凹凸構造を示し、このとき、安全ベント 36 の下面にも凹凸部がさらに備えられ得る。また、前記突出部 60 は、トップキャップ 32 の上面に接触されるガスケット 40 の面に形成され、その断面が三角形である突出構造を示している。このような凹凸部及び突出部は、三角形以外に四角形、台形又は半円形の断面構造を有し得る。

【0083】

前記ガスケット 40 に設けられた凹凸部 50 及び突出部 60 は、ケース 20 の開放端のクランピング作業時、噛み合いながら密着結合されてキャップ組立体 30 とガスケット 40 との密封結合力をさらに強化させることができる。したがって、このような凹凸部 50 及び突出部 60 は、二次電池 100 で内圧が発生した場合、安全ベント 36 が破裂するまで電解液又はガスがキャップ組立体 30 の上部に漏出することを防止する。

【0084】

また、必要に応じて、前記キャップ組立体のエッジが挿入されているガスケット 40 以外に、補助ガスケット 42 をさらに含み得る。

【0085】

10

20

30

40

50

前記補助ガスケット42は、電流遮断素子38用のガスケットであって、電流遮断素子38の外周面を包むように構成される。特に、前記補助ガスケット42は、電流遮断素子38の外周面で上部と側面部とに接触され、電流遮断素子38の上部と側面部とを支持する。そして、補助ガスケット42は、安全ベント36の突出部分と電流遮断素子38とが接触する部分を除いては、電流遮断素子38と安全ベント36とが互いに電氣的に絶縁されるようにする役割をする。

【0086】

図2は、本発明の他の実施例による二次電池の構成を概略的に示す断面図である。図1で説明された部材番号と同一の構成要素は、同一の機能を持つ同一の部材である。

【0087】

図2を参照すれば、本発明の変形された実施例による二次電池100は、トップキャップと安全ベントとの間にPTC素子が介在されておらず、安全ベント36が折り曲げられてトップキャップ32を包む形態である。凹凸部50は、安全ベント36の下面と接触するガスケット40の一面に形成され、突出部60は、トップキャップ32の上面と接触するガスケット40の一面に形成され、これらは三角形の断面構造を含む。前述のように、このような凹凸部及び突出部は、三角形以外に、四角形、台形又は半円形の断面構造を有し得る。

【0088】

図3は、本発明の一実施例による二次電池のガスケットの加圧工程前後の断面を示している。すなわち、ガスケット40は、他方の先端は最初には直線状になって円筒型ガスケット40の軸方向に向けており(図3の左側図面参照)、ケース20との加圧工程時、中心部に向けて直角に折り曲げられて互いに対向する、下面上に2つ以上の凹凸構造からなった凹凸部50及び上面上に1つの突出部60を備えている(図3の右側図面参照)。前記凹凸部50及び突出部60は、電池の組立工程でトップキャップ又は安全ベントとの緊密な結着がなされて圧着されることから、実際には観察されないこともある。

【0089】

図4は、本発明の他の実施例による二次電池の構成を概略的に示す断面図である。図1で説明された部材番号と同一の構成要素は、同一の機能を持つ同一の部材である。図4を参照すれば、キャップ組立体30のエッジを包むガスケット40の内周面及びケースの一部に、アスファルト塗布層70を備えている。

【0090】

図5は、本発明の他の実施例による二次電池の構成を概略的に示す断面図である。図1で説明された部材番号と同一の構成要素は、同一の機能を持つ同一の部材である。図5を参照すれば、キャップ組立体30のガスケット40は、下端部が電流遮断素子38の下部まで延長され、ガスケット40の下端部が電流遮断素子38の下部を包む構造を有する。したがって、ガスケット40が補助ガスケット42と共に電流遮断素子38を支持すると同時に、これを保護するようになる。さらに、このようなガスケット40の構造によれば、ケース20の側面に衝撃が印加されてケース20が内側に変形される場合、ガスケット40の下端部が電流遮断素子38の下部よりさらに内側に移動するようになるので、ガスケット40が電流遮断素子38の下部をより確実に包んで支持するようになる。

【0091】

図6は、本発明の他の実施例による二次電池の構成を概略的に示す断面図である。図1及び5で説明された部材番号と同一の構成要素は、同一の機能を持つ同一の部材である。図6を参照すれば、キャップ組立体30のガスケット40は、下端部が電流遮断素子38の上部まで延長され、ガスケット40の下端部が電流遮断素子38の上部を包む構造を有し、補助ガスケット42は、電流遮断素子38の下部を包む構造を有する。したがって、ガスケット40が補助ガスケット42と共に電流遮断素子38を支持すると同時に、これを保護するようになる。

【0092】

図7は、本発明の他の実施例による二次電池の構成を概略的に示す断面図である。図1

10

20

30

40

50

で説明された部材番号と同一の構成要素は、同一の機能を持つ同一の部材である。図7を参照すれば、キャップ組立体30は、ケース20のピーディング部24に装着されるガスケット40の内部に、トップキャップ32、PTC素子34、安全ベント36、及び電流遮断素子38が密着されている構造である。また、補助ガスケット42は、安全ベント36と電流遮断素子38との間に相互嵌合状態で固定させる役割を果たすためにさらに付加し得る。すなわち、補助ガスケット42は、電流遮断素子38の上部面と安全ベント36の「Z」形状の突出された嵌め込み部との間に位置して、電流遮断素子38を支持すると同時に、これを保護するようになる。

【0093】

このとき、ガスケット40は、下端側に傾斜部又は階段部を有し得、電流遮断素子38の末端部38aがガスケット40の傾斜部又は階段部に位置されることで、前記電流遮断素子38が前記安全ベント36とガスケット40との間にさらに固定できる。

【0094】

以下、実施例を通じて本発明の内容を詳述するが、本発明の範疇がそれによって限定されるのではない。

【実施例】

【0095】

実施例1

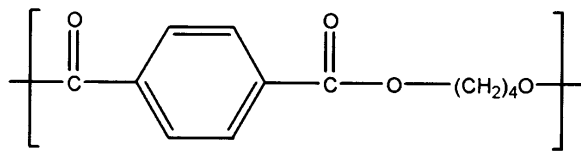
NiをメッキしたSPCE（冷間圧延鋼板）を用いてトップキャップ及び円筒型ケースを製作し、円筒型ケースに電極組立体を装着した後、電極組立体の上端部に対応する部分の円筒型ケースにピーディング工程を行ってクランピング部を形成し、クランピング部の内側面に融点が208でありショア硬さが65Dである熱可塑性ポリエステルエラストマー（TPEE）樹脂からなり、折り曲げられた内周面の下面上に三角形断面の凹凸を3つ有した凹凸部と、上面上に三角形断面の突出部とを備えたガスケットを挿入した。

【0096】

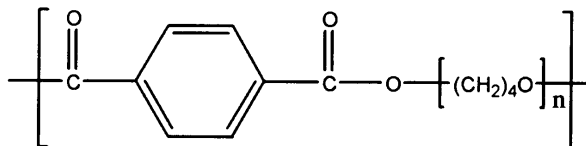
このとき、前記TPEE樹脂は、下記化学式1の繰り返し単位20モル%及び下記化学式2の繰り返し単位80モル%を含み、100、000の重量平均分子量を有する：

【化3】

[化1]



[化2]



(nは、200である)。

【0097】

その後、ここに電流遮断素子を装着し、レーザー溶接で安全ベントと結合した。このとき、溶接は、一般的な正格溶接パワーよりも約5%程度高いパワーで実施した。それから、PTC素子及びトップキャップを装着し、缶の上端を内側に折り曲げた後、クランピング及び加圧工程を行って18650規格（直径18mm、長さ65mm）の円筒型二次電池を10個製作した。

【0098】

実施例 2

ガスケットが、融点が 306 でありショア硬さが 60D であるテトラフルオライドパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) からなることを除いては、実施例 1 と同一の方法で円筒型二次電池を 10 個製作した。

【0099】

実施例 3

ガスケットが、融点が 224 でありショア硬さが 90D であるポリブチレンテレフタレート (PBT) からなることを除いては、実施例 1 と同一の方法で円筒型二次電池を 10 個製作した。

【0100】

比較例 1

ガスケットが、融点が 165 でありショア硬さが 85D であるポリプロピレンからなることを除いては、実施例 1 と同一の方法で円筒型二次電池を 10 個製作した。

【0101】

耐熱性評価実験

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 で製作された円筒型二次電池を 200 で 1 時間高温保管チャンバに保管して耐熱性を評価した。

【0102】

その結果、既存のポリプロピレンガスケットを用いた比較例 1 の円筒型二次電池のサンプル 10 個すべてで、ガスケットが溶けてケースとトップキャップとが接触してショートが発生した。

【0103】

一方、実施例 1 ~ 3 の円筒型二次電池のサンプルはすべて、ガスケットの形状をそのまま維持し、ケースとトップキャップとの接触によるショートも発生しなかった。

【0104】

ドロップ評価実験

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 で製作された円筒型二次電池を 1 m の高さからコンクリート床に自由落下を 10 回繰り返したとき、これら二次電池からの非水電解液の漏液可否を評価した。このような漏液可否は、まず二次電池の外面を目視観察し、このような目視観察で漏液の可否判定が難しい場合、ドロップ評価前後の重さ変化を測定して判定した。その評価結果を下記表 1 に示した。

【表 1】

	評価結果
比較例 1	3 回の自由落下時、漏液現象が発生
実施例 1	10 回の自由落下後にも漏液現象が観察されない
実施例 2	10 回の自由落下後にも漏液現象が観察されない

【0105】

前記表 1 を参照すれば、融点が 200 以上であり硬度が 100D 以下である高分子樹脂からなったガスケットを採用した実施例 1 及び 2 の場合、ドロップ評価実験結果、10 回の自由落下でも漏液現象がまったく観察されなかったが、比較例 1 の場合には、3 回の自由落下でも漏液現象が発生した。

【0106】

以上のように、本発明は、たとえ限定された実施例と図面とによって説明されたが、本発明はこれによって限定されず、本発明が属する技術分野において通常の知識を持つ者により本発明の技術思想と特許請求範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能なのは言

10

20

30

40

50

うまでもない。

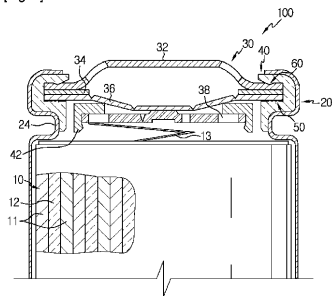
【符号の説明】

【0107】

- 10 ... 電極組立体
- 11 ... 電極板
- 12 ... セパレータ
- 13 ... 第1リード
- 14 ... 第2絶縁板
- 20 ... ケース
- 30 ... キャップ組立体
- 32 ... トップキャップ
- 34 ... PTC素子
- 36 ... 安全ベント
- 38 ... 電流遮断素子
- 40 ... ガasket
- 42 ... 補助ガスケット
- 50 ... 凹凸部
- 60 ... 突出部
- 70 ... アスファルト塗布層

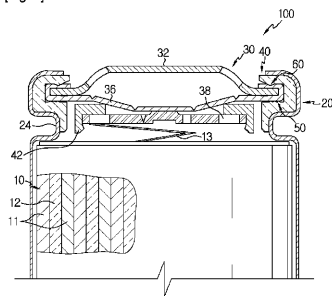
【図1】

[Fig. 1]



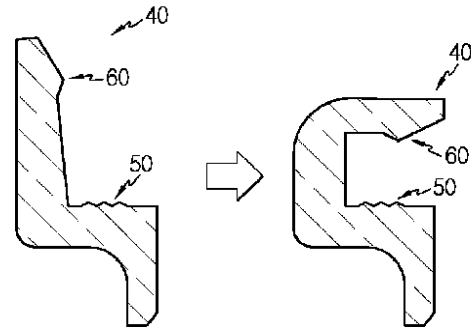
【図2】

[Fig. 2]



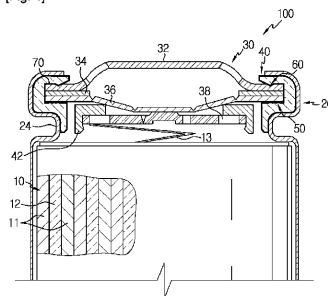
【図3】

[Fig. 3]



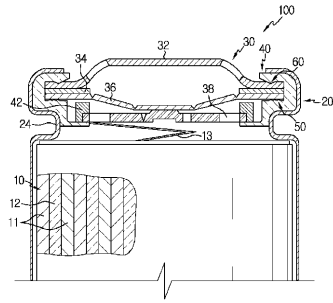
【図4】

[Fig. 4]



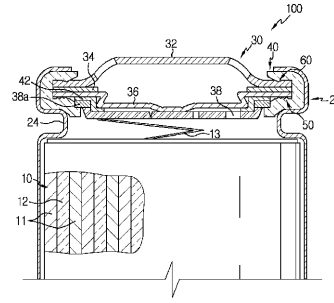
【 5 】

[Fig. 5]



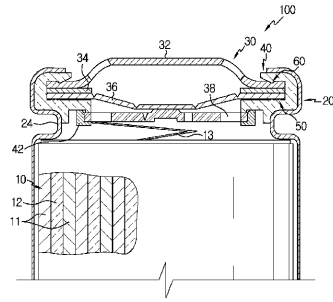
【 7 】

[Fig. 7]



【 6 】

[Fig. 6]



フロントページの続き

(72)発明者 キム、ソン - ジョン

大韓民国テジョン、テドク - グ、トンチュンダン - ロ、114ボン - ギル、60、309 - 140
2

(72)発明者 ク、チャ - フン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、テドク - デロ、590ボン - ギル、11 - 10、1 - 803

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開平10 - 302737 (JP, A)

特開2006 - 221909 (JP, A)

特開平10 - 199495 (JP, A)

特開2006 - 128121 (JP, A)

特開平11 - 283588 (JP, A)

米国特許出願公開第2011 / 0086251 (US, A1)

特開平10 - 261392 (JP, A)

特開平10 - 302745 (JP, A)

特開2010 - 282824 (JP, A)

特開2011 - 100690 (JP, A)

特開平02 - 297860 (JP, A)

特開2002 - 279953 (JP, A)

特開2010 - 040407 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2 / 08

H01M 2 / 30 - 34