

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3683181号
(P3683181)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月3日(2005.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 M 2/12

H O 1 M 2/12 1 O 1

H O 1 M 2/02

H O 1 M 2/02 F

H O 1 M 2/04

H O 1 M 2/04 F

H O 1 M 2/30

H O 1 M 2/30 D

H O 1 M 2/36

H O 1 M 2/36 1 O 1 F

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-37737 (P2001-37737)
 (22) 出願日 平成13年2月14日(2001.2.14)
 (65) 公開番号 特開2001-345084 (P2001-345084A)
 (43) 公開日 平成13年12月14日(2001.12.14)
 審査請求日 平成14年9月30日(2002.9.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-94233 (P2000-94233)
 (32) 優先日 平成12年3月30日(2000.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (72) 発明者 榎本 明夫
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 河村 賢司
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 鬼頭 賢信
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

円筒状の巻芯の外周壁を圍繞するように正極及び負極が配設されるとともに、非水電解液が含浸された内部電極体と、前記内部電極体を内部に収容した、両端が開放された円筒状の電池ケースと、電池蓋、内部端子及び外部端子を有する、前記電池ケースの開放両端でそれぞれ前記内部電極体を封止した2つの電極蓋とを備えたリチウム二次電池であって、

少なくとも一方の前記電極蓋が、前記巻芯の中心軸に対応する位置に放圧孔を有してなり、

前記内部電極体の容量(C)が2Ah以上であり、

前記放圧孔の断面積(S_1)及び前記巻芯の中空部の断面積(S_2)が、ともに 0.3 cm^2 より大であり、

前記巻芯の肉厚が、 0.8 mm 以上であり、かつ

前記放圧孔の断面積(S_1)及び前記巻芯の中空部の断面積(S_2)のそれぞれを前記内部電極体の電池容量(C)により除した値(S_1/C 及び S_2/C)が、ともに $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記巻芯の中心軸が、前記電池ケースの中心軸と同軸である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

10

20

前記外部端子が中空部分を有し、この中空部分を前記放圧孔の放圧通路としてなる請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記巻芯の中空部の断面積 (S_2) の大きさが、前記放圧孔の断面積 (S_1) 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記巻芯が、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

電池容量が 2 Ah 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項 7】

車載用電池である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

エンジン起動用である請求項 7 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

電気自動車又はハイブリッド電気自動車である請求項 7 又は 8 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、リチウム二次電池（以下、単に「電池」ともいう）及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、安全性及び生産性に優れたリチウム二次電池、及び製造が簡易で生産性に優れた製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源として広く用いられている。また、国際的な地球環境の保護のための省資源化や省エネルギー化の要請が高まり、電気自動車やハイブリッド電気自動車（以下、単に「電気自動車等」ともいう）のモータ駆動用バッテリーとして、リチウム二次電池の開発が進められている。

30

【0003】

このリチウム二次電池は、高い作動電圧及び高いエネルギー密度を有し、大電流の放電ができるという利点を有するものの、充放電時の異常、例えば出力端子の短絡による過放電、充電装置の故障による過充電等により温度が上昇し、それに伴い内圧が上昇して破裂するという不都合を有している。従って、リチウム二次電池は、この破裂を防ぐための安全機構として、その構成部品である電極蓋に放圧孔を備え、放圧孔の内周壁又は端部に放圧弁を配設している。図 10 に示すように、従来、この放圧孔 18 は、電池ケース 24 の中心軸上を離れた、電極蓋の外縁部近傍に配設される。

【0004】

しかし、放圧孔を電極蓋の外縁部近傍に配設すると、巻芯の中空部分（内圧上昇の原因となる気体を多く含む）から気体の抜けが悪く、正極と負極の電極蓋の両方に配設しなければ、電池の破裂を防止することができないという問題があった。また、電極蓋の外縁部近傍に放圧孔を配設すると、電解液注入口を別に配設しなければならない、電極蓋に孔を 2 つ必要とするために、シールしなければならない部分の面積が大きくなり、電解液が漏れ易くなるという問題があった。

40

尚、従来、電解液注入口は、電解液注入が巻芯の中空部分に注入ノズルを挿入して行われるために、電極蓋の巻芯の中心軸に対応する位置に配設される。

【0005】

また、従来、放圧弁は、図 11 に示すように、電池ケース 41 に孔部 42 を設け、そこに気密リング 44 を圧着リング 43 により圧接して構成される（特開平 11 - 49217 号

50

公報等を参照)。しかし、特開平 11 - 49217 号公報記載の放圧弁は、部品点数を減らしているため電池を軽量化することができるものの、放圧弁の構成部品の具体的形状や組み立てる際の圧接力等の解決手段は開示されず、放圧作動性については必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、放圧孔を電極蓋の巻芯の中心軸に対応する位置に配設することにより、安全性及び生産性の向上を図ったりリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

10

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、円筒状の巻芯の外周壁を囲繞するように正極及び負極が配設されるとともに、非水電解液が含浸された内部電極体と、前記内部電極体を内部に収容した、両端が開放された円筒状の電池ケースと、電池蓋、内部端子及び外部端子を有する、前記電池ケースの開放両端でそれぞれ前記内部電極体を封止した2つの電極蓋とを備えたりリチウム二次電池であって、少なくとも一方の前記電極蓋が、前記巻芯の中心軸に対応する位置に放圧孔を有してなり、前記内部電極体の容量(C)が2Ah以上であり、前記放圧孔の断面積(S_1)及び前記巻芯の中空部の断面積(S_2)が、ともに 0.3 cm^2 より大であり、前記巻芯の肉厚が、 0.8 mm 以上であり、かつ前記放圧孔の断面積(S_1)及び前記巻芯の中空部の断面積(S_2)のそれぞれを前記内部電極体の電池容量(C)により除した値(S_1/C 及び S_2/C)が、ともに $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

20

【0008】

このとき、巻芯の中心軸としては、電池ケースの中心軸と同軸であることが好ましく、外部端子が中空部分を有し、この中空部分を放圧孔の放圧通路としてなることが好ましい。

【0009】

巻芯の中空部の断面積(S_2)の大きさとしては、前記放圧孔の断面積(S_1)以上であることが好ましい。さらに、巻芯としては、アルミニウム又はアルミニウム合金からなることが好ましい。

【0015】

30

本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が2Ah以上である電池に好適である。また、車載用電池として好適に用いることができ、エンジン起動用として、さらに、電気自動車又はハイブリッド電気自動車として好適に用いることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0018】

本発明のリチウム二次電池は、円筒状の巻芯の外周壁を囲繞するように正極及び負極が配設されるとともに、非水電解液が含浸された内部電極体と、前記内部電極体を内部に収容した、両端が開放された円筒状の電池ケースと、電池蓋、内部端子及び外部端子を有する、前記電池ケースの開放両端でそれぞれ前記内部電極体を封止した2つの電極蓋とを備えたりリチウム二次電池であって、少なくとも一方の前記電極蓋が、前記巻芯の中心軸に対応する位置に放圧孔を有してなり、前記内部電極体の容量(C)が2Ah以上であり、前記放圧孔の断面積(S_1)及び前記巻芯の中空部の断面積(S_2)が、ともに 0.3 cm^2 より大であり、前記巻芯の肉厚が、 0.8 mm 以上であり、かつ前記放圧孔の断面積(S_1)及び前記巻芯の中空部の断面積(S_2)のそれぞれを前記内部電極体の電池容量(C)により除した値(S_1/C 及び S_2/C)が、ともに $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であることを特徴とする。図1に示すように、中空状である巻芯13が、電池ケース24の中央に配置され、放圧孔18が巻芯の軸の延長上に配置されている放圧孔であれば、内圧を極め

40

50

て速やかに抜くことができる。このことより、放圧孔を少なくとも一方の電極蓋のみに配設すれば、電池の破裂を防ぐことが可能となる。従って、従来、正極及び負極の電極蓋の両方に放圧孔を配設していたが、一方で足りることになり、放圧孔が不要な片方の電極蓋の構造はさらに簡単になって製造コストを削減することができる。もちろん、正極及び負極の両方の電極蓋に本発明の放圧孔を備えてもよい。

【0019】

このとき、巻芯の中心軸が、電池ケースの中心軸と同軸であることが好ましい。このことにより、電池の内圧を最も均一に開放することができ、電池の破裂を防ぐことができる。また、外部端子が中空部分を有し、この中空部分を放圧孔の放圧通路としてなることが好ましい。このことにより、放圧機能を保持しつつ、電極蓋をより簡便な構造とすることができる。図1に示すように、リチウム二次電池14において、捲回型の内部電極体1を電池ケースの中央に配置すると、巻芯13は電極蓋の中央に位置する。この場合に、放圧孔の位置を電極蓋の中央に配置すると、放圧孔は外部端子とも容易に一体化した構造をとることができる。外部端子と放圧孔を一体化するには、放圧孔に備えられた放圧弁が、外部端子中に収まるよう、簡単かつ放圧作動性をもつ構造を実現しなければならない。本発明は、これを実現し、全体として電極蓋の構造を簡単にしたものである。

【0020】

また、本発明においては、内部電極体の容量(C)が2Ah以上であって、放圧孔の断面積(S_1)と、巻芯の中空部の断面積(S_2)とが、ともに 0.3 cm^2 より大であることが必要である。2Ah以上の容量の大きな電池では、短絡等の電池反応の異常が起こった際に大量のガスを発生する。図2(a)、図2(b)に示すように、放圧孔を電極蓋の一方にのみ設ける場合には巻芯中空部が主たる放圧通路となるが、後述する実施例の結果から、2Ah以上の容量の電池においても、放圧孔の断面積32と、巻芯の中空部の断面積33とが、ともに 0.3 cm^2 より大きければ問題なく放圧可能であることがわかった。

ここで、「放圧孔の断面積」とは、図2に示すように、電池の内側から電極蓋を見た際に眺めることのできる放圧孔の開口部である放圧孔端部の断面積をいう。

【0021】

また、本発明においては、巻芯の肉厚が0.8mm以上であることが必要である。例えば、釘等が電池に刺さり電池が短絡した場合、しかも、その釘が巻芯を貫通する形で刺さった場合においては、巻芯中空部が小さいと放圧通路が塞がれてしまい、放圧孔が設けられていない電池端面側ではガス圧によって破裂が起こりやすい状況となる。これを防ぐために、後述する釘差し試験を行ったところ、巻芯の肉厚は0.8mm以上であれば問題なく放圧可能であることがわかった。

【0022】

また、放圧孔の断面積(S_1)及び巻芯の中空部の断面積(S_2)のそれぞれを内部電極体の電池容量(C)により除した値(S_1/C 及び S_2/C)が、ともに $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であることが必要である。その値が0.024未満であると、すなわち、電池容量に対して放圧孔の断面積、巻芯の中空部の断面積が小さい場合には、内部圧力の放圧時に内部電極体を構成する部材等により目詰まりを起こして圧力解放が十分に行われず、電池の破裂や発火といった事故をまねくおそれがある。また、速やかな放圧能力を確保するためには一定以上の放圧面積が必要である。このような本発明のリチウム二次電池によれば、内部短絡はもちろんのこと、外部短絡等による過充電に起因して電池温度が上昇し、電池の内部圧力が上昇した場合でも、放圧孔なる圧力解放機構が電池容量に見合った適正な形状で配設されているために、電池全体の破裂、爆発が起こらず、優れた安全性を有することになる。

【0023】

さらに、巻芯の中空部の断面積(S_2)の大きさが、放圧孔の断面積(S_1)以上であることが好ましい。これは放圧時のガスの流れ、圧力バランスを考慮してのことである。図2(b)に示すように、片側放圧孔の場合、放圧孔が無い側のガス34は巻芯の中空部分を

10

20

30

40

50

通って放圧される。このため、巻芯の中空部分を通して、スムーズな放圧が必須となる。まず、放圧時に安全性を決定するのは放圧孔自身の断面積である。放圧孔の断面積が小さい場合には、巻芯の中空部の断面積が放圧孔の断面積以上であっても内圧はスムーズに開放されず、電池は破裂する危険を有する。また、巻芯の中空部の断面積が小さい場合も、巻芯の中空部の断面積が放圧孔の断面積以上であっても同様である。従って、放圧孔の断面積と巻芯の中空部の断面積とが、ともに 0.3 cm^2 より大きく、さらに、巻芯の中空部の断面積が放圧孔の断面積以上であると、巻芯の中空部分のガスの流れは十分であり、そして放圧孔自身の面積が律速する状態となり好ましい放圧機能を有することとなる。

【0024】

尚、放圧する際に、図2(c)に示すように、最悪、内部電極体が電池端部まで移動してしまっても、本発明のように、放圧孔18が電極蓋の中央部で且つ巻芯13の軸の延長上に設けられていれば、確実に放圧通路は確保されるので、電池内部の内圧上昇による破裂は極力防ぐことができる。図2(d)に示すように、電極蓋の端部に放圧孔18が設けられている場合には、内部電極体1の移動により放圧孔18が塞がれることになり、内圧が上昇し破裂を引き起こすことになる。

また、巻芯としては、アルミニウム又はアルミニウム合金からなることが好ましい。これらの材質は適当な硬度をもち、且つよい成形性を有するからである。

【0025】

本発明のリチウム二次電池は、中空円筒状の巻芯の外周壁を圍繞するように正極及び負極を配設し、非水電解液が含浸された、内部電極体と、この内部電極体を内部に収容した、両端が開放された円筒状の電池ケースと、少なくとも一方に放圧孔を有する、この電池ケースの開放両端で前記内部電極体を封止した電極蓋を備えたリチウム二次電池であり、放圧孔の内周壁又は端部に、スペーサにより弾性体と金属箔とを圧接して放圧弁を配設し、電池ケースを密閉する構成とすることが好ましい。このような簡便な放圧弁構造は組立作業性がよいことから、リチウム二次電池のコストを下げることができる。

【0026】

このとき、金属箔が 980 kPa 以上の面圧を有するように形成することが好ましい。この面圧を規定することにより、放圧弁の各構成部品に対する圧接力を規定することにつながり、實際上、金属箔により電池ケースは密閉されていることから、その気密性を確保できることになる。

【0027】

ハイブリッド電気自動車等用のリチウム二次電池は、大電流を放出する等のため、電池の温度が上昇し、電池内部が過度に高圧になる可能性があるため、高性能な放圧弁を必要とする。リチウム二次電池は -40 前後の低温下で使用される場合もあり、放圧弁は、その低温下でも適切に機能する必要がある。従って、放圧弁の構成部品であるスペーサ、弾性体、金属箔の物性が問題となる。

【0028】

そこで、本発明において、スペーサとしては、 170 GPa 以上のヤング率を有する金属材料により形成されることが好ましい。これは、スペーサの圧入により圧接・固定する際に、スペーサ自体が伸縮して、弾性体及び金属箔に十分な圧力がかからなくなることを回避する為である。

【0029】

さらに、スペーサとしては、リング状部材、又は弾性体に対し一定以上の応力がかからないためのストッパー構造を有するリング状部材であることが好ましい。電極蓋は、図3に示すように、放圧孔18上部から下部へ向かって角度をつけ、スペーサ26を圧入すると、弾性体17及び金属箔19を圧接・固定し、金属箔19に適当な面圧がかかるように設計されている。また、図4に示すように、スペーサ26に、ストッパー構造が備えられているのは、スペーサ26が放圧孔内部に必要以上に押し込まれ、弾性体等に過度な圧力がかかり破損することがないようにするためである。

これらのスペーサはリング状であるが、となりあう構成部品である弾性体及び金属箔を損

10

20

30

40

50

傷させず、機能を維持するために、スペーサの内側エッジ部に曲率加工を施すことは、更に好ましい。この際に、スペーサの内側エッジ部における曲率半径が、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上で、スペーサの厚みの $1/2$ 以下であると放圧弁の機能を問題なく保持できる。

【0030】

また、金属箔としては、フッ素樹脂によりコーティングされた、Al、Cu、Ni、又はこれらのそれぞれの合金からなるものが好適に用いられる。金属箔は直接に電解液と接することとなるため、耐電解液腐食性に優れる高純度のものを用いることが好ましく、表面をフッ素樹脂コーティングされたものを用いると、耐久性の向上が図られ安全性に優れたものとなる。

【0031】

10

さらに、弾性体にかかる圧接力が、 980 kPa 以上であり、且つ弾性体に 95% 以上の弾性維持率を維持させる力の大きさ以下であることが好ましい。これにより、金属箔の面圧が確保され、気密性を保つことができ、電解液の漏れが防止される。このとき、弾性体としては、予め所定の寸法に加工された弾性体、即ち、パッキンを用いることが好ましく、具体的な材料としては、エチレンプロピレンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、耐蝕性に優れており、非水電解液に炭酸エステル系有機溶剤を含むものが用いられている場合であっても、信頼性が確保される。

【0032】

弾性体の弾性維持率は、例えば、外径 $10\text{ mm}\phi\times$ 内径 $7\text{ mm}\phi\times 1\text{ mm}$ の弾性体をオートグラフを用いて圧接力をかけ、所定時間経過後に圧接力を解放したときの、圧接力印加前後での厚みの変化で表される。つまり、圧接力印加前の弾性体の厚みを A_1 、圧接力印加後の弾性体の厚みを B_1 とすると、弾性維持率 D は、 $D = B_1 / A_1 \times 100$ で与えられる。

20

【0033】

図6(a)～(d)は、外径 $10\text{ mm}\phi\times$ 内径 $7\text{ mm}\phi\times 1\text{ mm}$ に加工された各種の弾性体(a)エチレンプロピレンゴム、(b)フッ素樹脂、(c)ポリエチレン、(d)ポリプロピレンについて、弾性維持率と変位量を、加えられた圧接力との関係で示した説明図であり、各図に示された斜線枠の部分が、上述した本発明にかかる好適な範囲であり、良好な面圧が得られる領域である。すなわち、弾性体にかかる圧接力が 980 kPa 以上であり、且つ弾性維持率が 95% 以上であれば、弾性を確保すると共に面圧が確保され、放圧弁が作動する圧力以下で放圧孔からの漏れが生じないような圧接力である。

30

【0034】

次に、上述した電極蓋に配設した放圧弁について、詳細に説明する。図3は、図1に示した放圧弁20の構造を拡大して示した断面図である。この放圧弁20は、電極蓋の下部から、金属箔19/弾性体17/リング状金属スペーサ26、の構成となっている。これは本発明における基本構成であるが、この場合においても、電極蓋に角度が設けられ、弾性体の変形量を一定に制御するために、電極蓋にストッパー部27を設け、スペーサ26が一定量以上は弾性体17側に押し込まれない構造としている。これにより、適当な弾性体への応力及び必要な金属箔の面圧を確保することができ、放圧弁の気密性を保持することができる。この際に、使用される低温度下においても確実に気密性を確保するために、金属スペーサを接着剤28により固定することは、さらに好ましい。この接着剤には、嫌気性接着剤が好適に用いられる。

40

【0035】

放圧弁の別の実施形態を図4に示す。この放圧弁20は、電極蓋の下部から、金属箔19/弾性体17/ストッパー構造を有するリング状金属スペーサ26、の構成となっている。これは、金属箔19にかかる面圧をより確実に制御し、放圧弁としての機能を高めたものである。すなわち、本発明は、弾性体であるパッキンに圧力をかけ潰した状態としているため、弾性体は常に応力がかかっている状態であり、それが、過度にかかり過ぎると、弾性を失い、全体として放圧弁の機能を失うことになる。そこで、応力の受け部をつくり、応力をより確実に一定以下にしたものである。

50

【0036】

放圧弁の別の実施形態を図5に示す。この放圧弁20は、電極蓋の下部から、弾性体17 / 金属箔19 / ストッパー構造を有するリング状金属スペーサ26、の構成になっている。このように金属箔19を弾性体17と金属スペーサ26の間に挟む構成も可能であり、この組み合わせにおいては、図7に示すように、放圧弁の各構成部品を放圧孔ユニット29として、事前に一体化させておくことが可能となる。

【0037】

図3、図4、図5のような放圧弁20を用いた場合には、いずれの場合であっても、電池を組み立てる前の電極蓋単体の状態において、金属箔と弾性体を載置し、金属スペーサを圧入等するだけで、放圧作動性をもつ放圧弁を備えた放圧孔を形成することが可能であり、さらなる設備コストの低減、電池組立作業の簡素化及び製造歩留まりの向上といった優れた効果を得ることが可能となる。

10

【0038】

さらに、電極蓋が巻芯の中心軸に対応する位置に放圧孔を備えることが好ましい。このように、上述した放圧弁を有する放圧孔を、電極蓋の巻芯の軸の延長上に配設することによって、効率よく放圧させることができる。

【0039】

また、本発明のリチウム二次電池は、中空円筒状の巻芯の外周壁を囲繞するように正極及び負極を配設し、非水電解液が含浸された内部電極体と、この内部電極体を内部に収容した、両端が開放された円筒状の電池ケースと、少なくとも一方に放圧孔を有する、この電池ケースの開放両端で前記内部電極体を封止した電極蓋とを備えたリチウム二次電池であり、放圧孔が、電解液注入口と兼用される構成とすることが好ましい。上述のように、放圧孔を電極蓋の中央に配置したことで、放圧孔を電解液注入口として使用することができる。すなわち、図1に示すように、放圧孔を外部端子と一体化し電極蓋の中央に配置して、さらに、内部電極体の巻芯を電池の中央に位置させると、その放圧孔を用いて電解液を注入できるのである。このことで、電解液注入の時間短縮や電解液の口スの削減を可能とし、電池の孔面積を減少できることから、電解液洩れの確率を大きく減少させることも可能となる。

20

【0040】

その電解液注入方法としては、図9に示すように、放圧弁により電池ケース24を密閉する前に、放圧孔を電解液注入口31として用いるものであり、巻芯13の中空部に電解液注入ノズル25を挿入して行うものである。この方法をとることにより、電解液注入ノズル25の先端を、電池14の他端まで挿入することが可能となり、電解液の注入を良好に行うことができる。

30

【0041】

この際、電池14は、グローブボックス等の雰囲気調整が可能な空間に載置される。グローブボックス等内を真空ポンプを用いて真空雰囲気とすると、電池14は電解液注入口を兼用した放圧孔が開放された状態となっているので、電池14の内部も真空雰囲気となる。ここでは真空度を0.1 torr (13.3 Pa) 程度より高真空の状態となるようにすることが好ましい。

40

【0042】

この状態において、ノズル25の先端を、電解液注入口31を通し、次に巻芯13の中空部を通して、電池の底部側における内部電極体1の端面の位置、すなわち図9中の破線A-A'で示される位置にまで挿入した後に、電解液を少なくとも内部電極体1が浸漬されるまで、すなわち図9中の破線B-B'で示される位置まで注入する。ここで、ノズル25の先端を電池14内の最下部まで挿入すると、電解液の跳ねを抑え、確実に内部電極体1の底面部の端面から電解液の含浸を開始することができる。

【0043】

なお、電解液の含浸処理中は、電解液が沸騰しない程度の真空度に保つことが好ましく、このときの真空度は使用する電解液を構成する溶媒の物性に大きく依存する。また、注入

50

ノズル 25 の材質としては、電解液による腐食を受けない金属あるいは樹脂が用いられ、注入ノズル 25 はチューブやパイプ等を介してグローブボックス等外に置かれた電解液貯蔵タンクと接続され、定量ポンプ等を用いて電解液貯蔵タンクから電解液が送られる。

【 0 0 4 4 】

このようにして電解液を電池 14 の下部から満たしていくことにより、内部電極体 1 は下部から上部へと含浸し、内部電極体 1 から発生する気泡は、電解液の含浸していない空間を抜けることができるようになるため、電解液の含浸を効率的に行うことができるようになる。こうして、電解液の注入時間を短縮することが可能となり、この場合、電解液に揮発性の高い溶媒が含まれている場合であっても、その蒸発量は最小限に抑えられ、電解液特性の低下が回避される。

10

【 0 0 4 5 】

また、本発明のリチウム二次電池は、中空円筒状の巻芯の外周壁を囲繞するように正極及び負極を配設し、非水電解液が含浸された、内部電極体と、この内部電極体を内部に収容した、両端が開放された円筒状の電池ケースと、この電池ケースの開放両端で前記内部電極体を封止した電極蓋を備えたリチウム二次電池であり、電極蓋が、電池ケースの中心軸を中心として、略回転対称の形状を有するように構成することが好ましい。上述のように、電極蓋が巻芯の中心軸に対応する位置に放圧孔を備え、巻芯を電池ケースの中心軸上に配設し、放圧孔が外部端子と一体化された構造をもち、上述のように、放圧孔が電解液注入口を兼用するものであれば、図 8 (a) に示すように、電池ケースの中心軸を中心として、電極蓋を略回転対称に形成できることとなる。

20

【 0 0 4 6 】

リチウム二次電池においては、電解液の注入作業において液の内部電極体への浸透を早めるため、内部電極体の上部から電解液を注ぐことがある。この場合、図 8 (b) に示すように、電極蓋の内部端子部を切り欠けさせたスリット 30 があることが好ましい。このスリットの数、図 8 (c)、(d)、(e) に示すように、必要に応じて設けることができ、その数や位置に制限はないものである。ここで、本発明における電極蓋の略回転対称とは、完全な回転対称なものから図 8 (b) に示すようなスリットが形成されたものまで含む広い意味である。

【 0 0 4 7 】

電極蓋は、回転対称形であることから、その回転軸を中心にして旋盤等の回転加工のみで、電極蓋を形成していくことも可能となることから、製造が極めて容易となり、加工コストを大きく削減することができる。

30

【 0 0 4 8 】

また、本発明のリチウム二次電池の製造方法としては、例えば、内部電極体を電池ケースに収納し、電極蓋で封止するリチウム二次電池の製造方法であって、作製後に蓋としての機能を有する板状部材、予め所定の寸法に加工された弾性体、金属箔、及びスペーサを用意し、前記弾性体と前記金属箔とを所定の位置に載置し、前記スペーサと組み合わせて放圧孔ユニットを形成し、次いで、前記板状部材に前記放圧孔ユニットを嵌め込むことにより作製した電極蓋を用いることを挙げることができる。このことにより、放圧孔は、放圧孔ユニットを電極蓋にはめ込むだけで完成させることができ、リチウム二次電池の生産性の向上を図ることができる。

40

【 0 0 4 9 】

以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【 0 0 5 0 】

リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の一つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したセパレータを挟んだ単セル構造である。

【 0 0 5 1 】

コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の 1 つの構造は捲回型である。図 12 の斜視図に示されるように、捲回型電極体 1 は、正極板 2 と

50

負極板 3 とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ 4 を介して正極板 2 と負極板 3 とが直接に接触しないように巻芯 1 3 の外周に捲回して構成される。正極板 2 及び負極板 3 (以下、「電極板 2・3」と記す。)に取り付けられている電極リード 5・6 の数は最低 1 本あればよく、複数の電極リード 5・6 を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0052】

電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図 13 に示すように、積層型電極体 7 は、所定形状の正極板 8 と負極板 9 とをセパレータ 10 を挟み交互に積層したもので、1 枚の電極板 8・9 に少なくとも 1 本の電極リード 11・12 を取り付け。電極板 8・9 の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体 1 における電極板 2・3 等と同様である。

10

【0053】

次に、捲回型電極体 1 を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板 2 は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ(網)を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)やコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0054】

20

正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコート法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0055】

負極板 3 は、正極板 2 と同様にして作成することができる。負極板 3 の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0056】

セパレータ 4 としては、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のポリエチレンフィルム(PEフィルム)を、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレンフィルム(PPフィルム)で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約 130 で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、この PE フィルムをより軟化温度の高い PP フィルムで挟持することによって、PE フィルムが軟化した場合においても、PP フィルムが形状を保持して正極板 2 と負極板 3 の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

30

【0057】

この電極板 2・3 とセパレータ 4 の捲回作業時に、電極板 2・3 において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード 5・6 がそれぞれ取り付けられる。電極リード 5・6 としては、それぞれの電極板 2・3 の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード 5・6 の電極板 2・3 への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図 12 に示されるように、電極体 1 の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード 5・6 をそれぞれ取り付けると、電極リード 5・6 間の接触を防止することができ、好ましい。

40

【0058】

電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード 5・6 との導通を確保しつつ、作製された電極体 1 を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

50

【0059】

次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0060】

このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）やホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い LiPF_6 を用いることが好ましい。

10

【0061】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～4、比較例1～4）

実施例1～4及び比較例1～4に係る電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極剤スラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 $100\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した正極板と、これと同様の方法に加え、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した負極板とを用いて捲回型電極体を作製し、外径 $50\text{mm}\phi$ の電池ケースに収容後、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した非水電解液を充填して作製したものである。なお、巻芯としては、Alパイプを用い、パッキンとしては、厚さ 1mm のエチレンプロピレンゴムを用いて作製した。

20

【0062】

上記実施例及び比較例において、後述する釘差し試験を用いて評価した結果を表1に示す。ここで、実施例1～4及び比較例1～4の電池容量は、電極板の幅を変えることにより容量に差が生ずるように調整して作製した。このときの放圧孔の直径、巻芯の内径及び肉厚は、表1に示す通りである。また、その他の部材、試験環境はすべての試料において同じとした。

30

【0063】

ここで行った釘差し試験とは、日本蓄電池工業会の規定によるものであり、リチウム二次電池安全性評価基準ガイドラインの機械的試験（誤用試験）として、充電容量一杯に満充電されたりチウム二次電池の電極板どうしが重なりあう面（積層面）に垂直に電極板を貫通するように釘（金属性の棒）を打ち込んで電極を内部短絡させ、異常放電電流が急激に流れた場合にも電池が破裂、発火せず、安全性が確保されることを確認する試験である。

【0064】

40

【表1】

	放圧孔 直径 (mm)	放圧孔 の断面積 S_1 (cm ²)	巻芯 内径 (mm)	巻芯の 中空部断面積 S_2 (cm ²)	巻芯 肉厚 (mm)	電池容量 C (Ah)	S_1/C (cm ² /Ah)	S_2/C (cm ² /Ah)	釘差し 試験結果
実施例 1	7.0	0.38	9.0	0.64	1.0	16	0.024	0.040	○
実施例 2	7.0	0.38	9.0	0.64	1.0	8	0.048	0.080	○
実施例 3	7.0	0.38	9.0	0.64	0.8	16	0.024	0.040	○
実施例 4	7.0	0.38	7.0	0.38	1.0	16	0.024	0.024	○
比較例 1	7.0	0.38	9.0	0.64	0.5	16	0.024	0.040	×
比較例 2	7.0	0.38	5.0	0.20	1.0	16	0.024	0.013	×
比較例 3	5.0	0.20	9.0	0.64	1.0	16	0.013	0.040	×
比較例 4	5.0	0.20	9.0	0.64	1.0	8	0.025	0.080	×

【 0 0 6 5 】

釘差し試験の評価については、実施例及び比較例について、それぞれ 100 本の電池を作製し、発火、放圧孔以外の部分での破裂の有無を観察することにより、放圧孔作動を評価している。表 1 においては、1 本でも発火、若しくは放圧孔以外の部分での破裂が観察さ

10

20

30

40

50

れた場合には×、100本すべての電池において放圧孔が作動し、該放圧孔から電解液蒸気が放出された場合は、○とした。

【0066】

(評価)

表1から分かるように、放圧孔の断面積および巻芯の中空部の断面積の一方が、 0.3 cm^2 以下である比較例2, 3, 4では、電池の発火や放圧孔以外の部分での破裂が観察された。このなかで、比較例2は、巻芯の中空部の断面積を内部電極体の電池容量により除した値が $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ より小さく、比較例3は、放圧孔の断面積を内部電極体の電池容量により除した値が $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ より小さいが、比較例4のように、それらの値がともに $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ より大きい場合でも、放圧孔の断面積が 0.3 cm^2 以下であると、電池の破裂が観察される結果となった。

10

また、比較例2では、釘差し後の電池を分解観察すると、内部電極体の移動が起こっていた。

更に、巻芯の肉厚が 0.8 mm より小さい比較例1では、試験を行った電池を観察したところ、釘差し部で巻芯が潰れ、巻芯の中空部分が閉塞されていた。この為、放圧孔が設けられていない側からのガスの流れが遮断されてしまい破裂する結果となった。

【0067】

また、放圧孔の断面積、巻芯の中空部の断面積が 0.3 cm^2 より大きく、電池容量に対する放圧孔の断面積、巻芯の中空部の断面積の大きさがともに $0.024\text{ cm}^2/\text{Ah}$ より大きい実施例1~4の場合には、放圧機能は正常に作動し、電解液蒸気を速やかに放出でき、電池の発火や破裂等は見られなかった。

20

【0068】

以上、本発明について、捲回型電極体を用いたリチウム二次電池における発明であるが、本発明はそれ以外の電池構造を問うものでない。このような本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が 2 Ah 以上であるものに好適に採用される。また、電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、大電流の放電が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、及び電気自動車用又はハイブリッド電気自動車用に特に好適に用いることができる。

【0069】

【発明の効果】

30

以上説明したように、本発明のリチウム二次電池は、放圧孔を電極蓋の巻芯の中心軸に対応する位置に配設することにより、安全性及び生産性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム二次電池の一実施形態を示す断面図である。

【図2】 内圧異常を起こした電池が放圧を行う際の内部電極体の移動の一例(a)正常時、(b)放圧後、(c)電池ケース端面まで移動した場合、(d)放圧孔が電極蓋端面に設けられている場合、を示す説明図である。

【図3】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構造の実施形態を示す断面図である。

【図4】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構造の別の実施形態を示す断面図である。

40

【図5】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構造の更に別の実施形態を示す断面図である。

【図6】 各種弾性体についての弾性維持率と変位量との関係を示す説明図である。

【図7】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構成部品の一実施形態を示す斜視図及び断面図である。

【図8】 本発明のリチウム二次電池における電極蓋の構造の模式図である。

【図9】 本発明のリチウム二次電池の電解液充填方法と電極蓋の一実施形態を示す断面図である。

【図10】 従来のリチウム二次電池の一実施形態を示す断面図である。

50

【図 1 1】 従来のリチウム二次電池の別の実施形態を示す断面図である。

【図 1 2】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

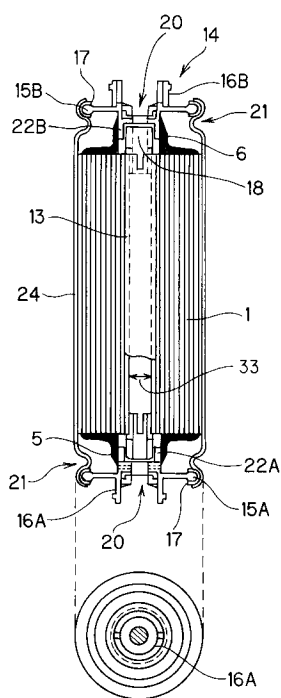
【図 1 3】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

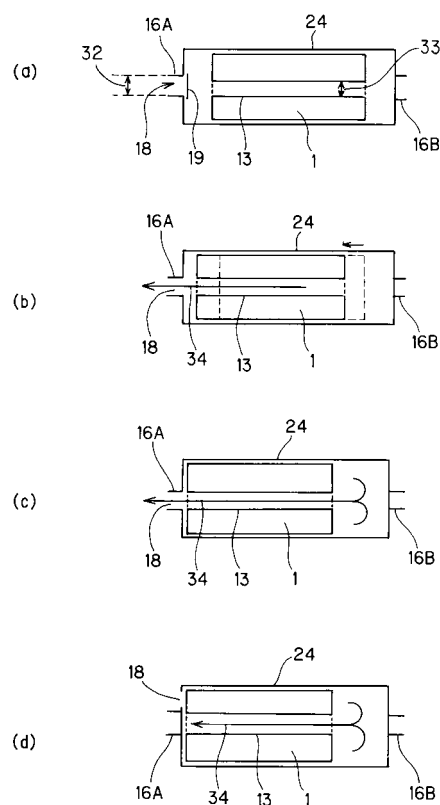
1 ... 捲回型電極体、2 ... 正極板、3 ... 負極板、4 ... セパレータ、5 ... タブ（電極リード）、6 ... タブ、7 ... 積層型電極体、8 ... 正極板、9 ... 負極板、10 ... セパレータ、11 ... タブ、12 ... タブ、13 ... 巻芯、14 ... 電池、15 A ... 正極電池蓋、15 B ... 負極電池蓋、16 A ... 正極外部端子、16 B ... 負極外部端子、17 ... 弾性体、18 ... 放圧孔、19 ... 金属箔、20 ... 放圧弁、21 ... くびれ部、22 A ... 正極内部端子、22 B ... 負極内部端子、23 ... 絶縁性ポリマーフィルム、24 ... 電池ケース、25 ... 注入ノズル、26 ... スペース、27 ... ストッパー部、28 ... 接着剤、29 ... 放圧孔ユニット、30 ... スリット、31 ... 電解液注入口、32 ... 放圧孔の断面積、33 ... 巻芯の中空部の断面積、34 ... ガス、41 ... 電池ケース、42 ... 孔部、43 ... 圧着リング、44 ... 気密リング。

10

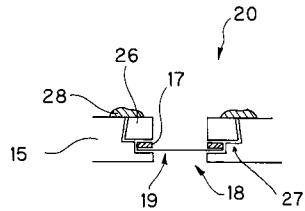
【図 1】



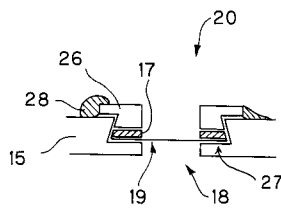
【図 2】



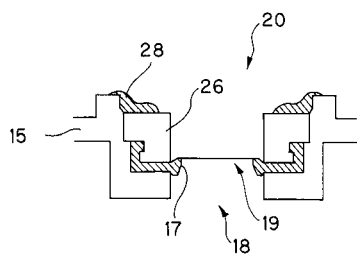
【図 3】



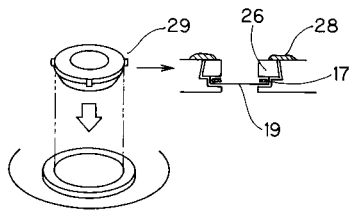
【図 4】



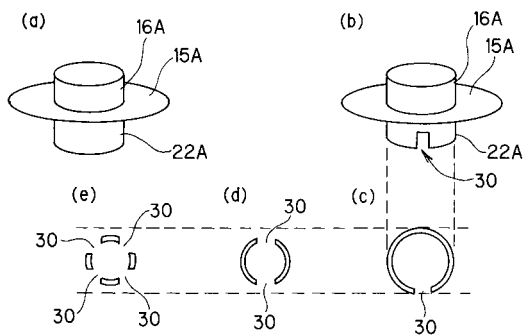
【図 5】



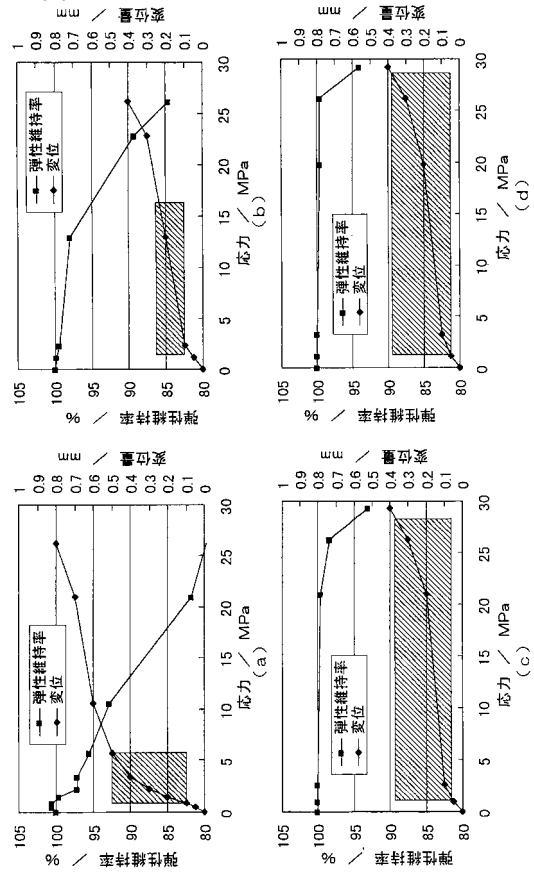
【図 7】



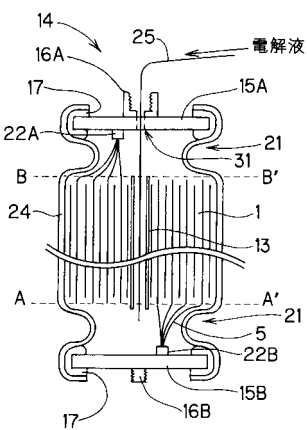
【図 8】



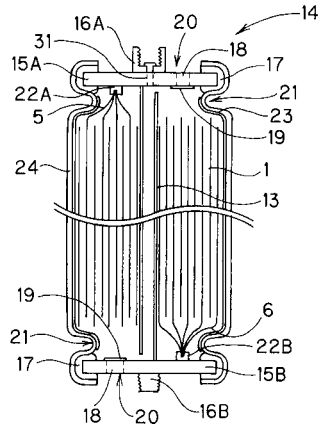
【図 6】



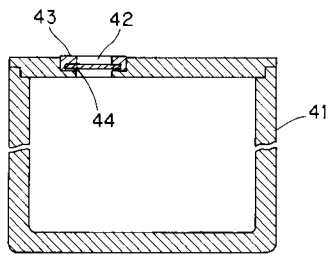
【図 9】



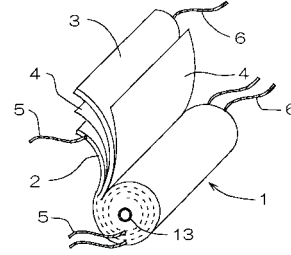
【図 10】



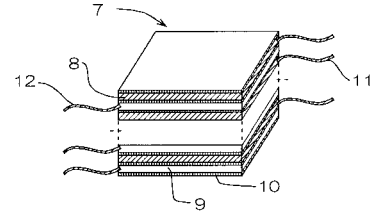
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
H 0 1 M 10/40 H 0 1 M 10/40 Z

(72)発明者 吉田 俊広
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 0 2 0 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 6 7 9 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 0 3 7 2 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 7 6 4 4 7 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 5 4 5 0 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 4 9 2 1 7 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 9 3 4 9 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 8 7 8 9 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 5 0 0 8 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 6 9 4 5 2 (J P , A)
実開昭 6 3 - 0 0 9 7 6 6 (J P , U)
実開昭 5 9 - 0 4 1 8 6 7 (J P , U)
実開平 0 3 - 0 0 4 6 5 1 (J P , U)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

H01M 2/12 101
H01M 2/02
H01M 2/04
H01M 2/30
H01M 2/36 101
H01M 10/40