

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-123722
(P2024-123722A)

(43)公開日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	50/124 (2021.01)	H O 1 M	50/124	5 H O 1 1	
H O 1 M	50/103 (2021.01)	H O 1 M	50/103	5 H O 3 1	
H O 1 M	50/119 (2021.01)	H O 1 M	50/119	5 H O 4 0	
H O 1 M	50/209 (2021.01)	H O 1 M	50/209	5 H O 5 0	
H O 1 M	50/204 (2021.01)	H O 1 M	50/204	4 O 1 H	
		審査請求 有	請求項の数 7	O L	(全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-31356(P2023-31356)	(71)出願人	520184767
(22)出願日	令和5年3月1日(2023.3.1)		プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社
			東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
		(74)代理人	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74)代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(74)代理人	100130605
			弁理士 天野 浩治
		(72)発明者	島村 治成
			東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
			プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
		F ターム (参考)	5H011 AA13 BB03 CC06 DD03
			最終頁に続く

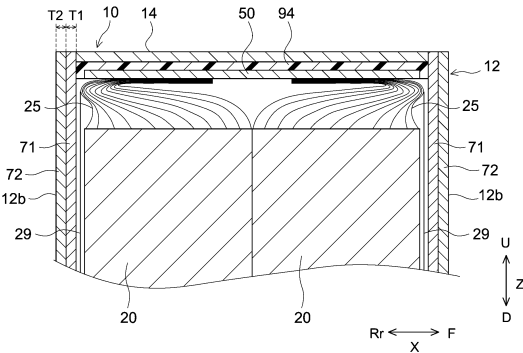
(54)【発明の名称】 二次電池および電池モジュール

(57)【要約】

【課題】放熱性が向上した二次電池を提供すること。

【解決手段】ここに開示される二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して積層された電極体20と、電極体20を収容する電池ケース10と、を備える二次電池である。上記電池ケース10は、金属製であって、封口板14と、封口板14と対向し、長辺と短辺とを有する略矩形状の底面と、該底面の長辺から延び相互に対向する一対の長側壁12bと、該底面の短辺から延び相互に対向する一対の短側壁と、を有する角型のケース本体12と、を備えている。電池ケース10のケース本体12の少なくとも一面は、該ケース本体12の内面側に配置される第1層71と、外面側に配置される第2層72と、から構成される2層構造を有しており、第2層72の熱伝導率が、第1層71の熱伝導率よりも高い。

【選択図】図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とがセパレータを介して積層された電極体と、
前記電極体を収容する電池ケースと、を備える二次電池であって、
前記電池ケースは、金属製であって、
封口板と、

前記封口板と対向し、長辺と短辺とを有する略矩形状の底面と、該底面の長辺から延び相互に対向する一対の長側壁と、該底面の短辺から延び相互に対向する一対の短側壁と、を有する角型のケース本体と、
を備えており、

10

前記電池ケースのケース本体の少なくとも一面は、該ケース本体の内面側に配置される第 1 層と、外面側に配置される第 2 層と、から構成される 2 層構造を有しており、

前記第 2 層の熱伝導率が、前記第 1 層の熱伝導率よりも高い、二次電池。

【請求項 2】

前記ケース本体は、少なくとも前記一対の長側壁において前記 2 層構造を有している、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記第 1 層の厚み T_1 と前記第 2 層の厚み T_2 との比率は、 $4 : 1 \sim 1 : 4$ である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

20

前記第 2 層は、前記ケース本体の外面側から内面側に向けて所定の凹部深さ D_1 で凹んだ複数の凹部を有しており、

前記第 2 層の厚み T_2 に対する前記凹部の凹部深さ D_1 の比 (D_1 / T_2) が、 0.1 以上 0.9 以下である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記第 1 層は、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄および鉄合金からなる群から選択される少なくとも 1 種から構成され、

前記第 2 層は、銅、銀および銅合金からなる群から選択される少なくとも 1 種から構成される、請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

【請求項 6】

30

前記正極は、正極集電体と、該正極集電体上に配置される正極活物質層と、を備えており、

前記正極活物質層は、正極活物質として、 Ni および Li を含む複合酸化物を含み、該複合酸化物中の Li を除く金属元素の合計を 100 モル%としたときに、 Ni の含有量が 70 モル%以上である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の二次電池が所定の配列方向に沿って複数配列された組電池と、

前記組電池を冷却するように構成された冷却部と、

を備える電池モジュールであって、

前記冷却部と、前記二次電池の前記第 2 層とが接するように配置された、電池モジュール。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池および電池モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池）は、パソコン、携帯端末等のポータブル電源や、ハイブリッド車（HEV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）、電気自動車（BEV）等の車両に搭載される駆動用電源として好適に用いられている。これ

50

に関連する従来技術文献として、特許文献 1 および 2 が挙げられる。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、複数の孔部に複数の単電池要素を収容する平板状の組電池であって、複数の孔部に配置された単電池要素を密閉するとともに、隣接する単電池要素を接続する封止板を備える組電池が開示されている。かかる平板状の組電池は、放熱性に優れることが記載されている。また、特許文献 2 には、有底筒状のアルミニウム製の電池ケースまたはアルミニウム製の封口板の外面に、ニッケル、鉄、クロム、金、銀および銅の内少なくとも一つを用いた金属薄膜層が接続端子として形成されている非水電解液電池が開示されている。かかる非水電解液電池は、これを複数個接続して電池モジュール等を構成する際に、当該金属薄膜層にニッケル製の外部接続リードを接合して複数個の電池を接続することが開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許 6 1 5 3 7 9 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 5 7 4 1 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

角型の二次電池においては、耐久性などの観点から一般的にアルミニウムやアルミニウム合金から構成されるケースが用いられている。アルミニウムは比較的熱伝導率が高いものの、例えば二次電池において何らかの不安全事象が生じた際に、放熱性の観点からは未だに改善の余地がある。

20

【0006】

また、二次電池を複数個所定の配列方向に配列させる組電池においては、複数の二次電池の内、1つの二次電池が発熱した場合、熱が隣接する二次電池に伝播して組電池全体が過度に発熱する虞がある。このため、より放熱性が高い二次電池が求められている。

【0007】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、放熱性が向上した二次電池を提供することにある。また、他の目的は、より安全性が向上した電池モジュールを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を実現するため、ここに開示される二次電池が提供される。ここに開示される二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して積層された電極体と、前記電極体を収容する電池ケースと、を備える二次電池である。前記電池ケースは、金属製であって、封口板と、前記封口板と対向し、長辺と短辺とを有する略矩形状の底面と、該底面の長辺から延び相互に対向する一対の長側壁と、該底面の短辺から延び相互に対向する一対の短側壁と、を有する角型のケース本体と、を備えている。前記電池ケースのケース本体の少なくとも一面は、該ケース本体の内面側に配置される第 1 層と、外面側に配置される第 2 層と、から構成される 2 層構造を有しており、前記第 2 層の熱伝導率が、前記第 1 層の熱伝導率よりも高い。

40

【0009】

かかる構成の二次電池は、熱伝導率が高い第 2 層を含む 2 層構造を有していることにより、二次電池の放熱性が向上する。したがって、充放電や何らかの不安全事象が生じたことにより二次電池が発熱したとしても、二次電池内部の熱を速やかに放熱することができる。このため、二次電池の安全性が好適に向上する。

【0010】

上記他の目的を実現するため、ここに開示される電池モジュールが提供される。ここに開示される電池モジュールは、上記に記載の二次電池が所定の配列方向に沿って複数配列

50

された組電池と、前記組電池を冷却するように構成された冷却部と、を備える電池モジュールであって、前記冷却部と、前記二次電池の前記第２層とが接するように配置される。

【００１１】

かかる構成の電池モジュールによれば、熱伝導率が高い第２層と冷却部とが接していることにより、二次電池内部の熱を速やかに放熱することができる。これにより、隣接する二次電池に熱が伝播することを抑え、電池モジュール全体が過度に発熱することを抑制することができる。したがって、安全性の高い電池モジュールを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】図１は、一実施形態に係る二次電池の模式的な斜視図である。

10

【図２】図２は、一実施形態に係る二次電池の内部構造を模式的に示す縦断面図である。

【図３】図３は、図１のIII-III線に沿う模式的な横断面図である。

【図４】図４は、電極体の構成を模式的に示す図である。

【図５】図５は、図２のV-V線に沿う模式的な縦断面図である。

【図６】図６は、２層構造の一例を模式的に示す図である。

【図７】図７は、２層構造の他の一例を模式的に示す図である。

【図８】図８は、２層構造の他の一例を模式的に示す図である。

【図９】図９は、第２層の表面形状を模式的に示す縦断面図である。

【図１０】図１０は、一実施形態に係る電池モジュールを模式的に示す斜視図である。

【図１１】図１１は、図１０のXI-XI線に沿う模式的な断面図である。

20

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、ここで開示される二次電池の一実施形態を説明する。ここで説明される実施形態は、当然ながら特にここで開示される技術を限定することを意図したものではない。ここで開示される技術は、特に言及されない限りにおいて、ここで説明される実施形態に限定されない。各図面は模式的に描かれており、必ずしも実物を反映していない。また、各図面において、同じ作用を奏する部材、部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において範囲を示す「A～B」（A，Bは任意の数値）の表記は、A以上B以下を意味する。

30

【００１４】

なお、本明細書において「二次電池」とは、正極と負極との間を電荷担体が移動することによって、充放電を繰り返すことができる電池をいう。また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電荷担体としてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。

【００１５】

<二次電池>

図１は、一実施形態に係る二次電池の斜視図であり、図２は、二次電池の内部構造を模式的に示す縦断面図である。図３は、図１のIII-III線に沿う模式的な横断面図である。

40

以下、図１～図３を参照しながら、ここに開示される二次電池について説明する。なお、以下の説明において、図面中の符号L、R、F、Rr、U、Dは、左、右、前、後、上、下を表す。また、以下の説明において、図面中の符号Xは二次電池１００の「短辺方向」を示し、符号Yは「長辺方向」を示し、符号Zは「上下方向」を示すものとする。「短辺方向X」は、図１０および図１１において二次電池１００の配列方向でもある。ただし、これらは説明の便宜上の方向に過ぎず、二次電池の設置形態を何ら限定するものではない。

【００１６】

図１および図２に示すように、二次電池１００は、電池ケース１０と、電極体２０と、正極端子３０と、負極端子４０と、を備えている。図示は省略するが、二次電池１００は、ここではさらに電解質を備えている。二次電池１００は、非水電解液を備えた非水電解

50

液二次電池であることが好ましく、二次電池１００は、リチウムイオン二次電池であることがより好ましい。

【００１７】

二次電池１００は、１個または複数個の電極体２０を有している。図３に示すように、ここでは、二次電池１００は、電池ケース１０内に２個の電極体２０が収容されている。ただし、１つの電池ケース１０内に配置される電極体２０の数は特に限定されず、３個以上であってもよいし、１個であってもよい。複数の電極体２０は、ここでは樹脂製シートからなる電極体ホルダ２９に覆われた状態で、電池ケース１０の内部に配置されている。

【００１８】

図４は、電極体２０の構成を模式的に示す図である。図４に示すように、電極体２０は、ここでは、帯状の正極２２と帯状の負極２４とが帯状のセパレータ２６を介して絶縁された状態で積層され、捲回軸ＷＬを中心として長手方向に捲回されて構成された捲回電極体である。図２に示すように、二次電池１００において、電極体２０の両端面（すなわち、正極２２と負極２４とが積層された積層面、図４の捲回軸方向ＷＤの両端）は、底面１２ａおよび封口板１４と対向している。図２に示すように、電極体２０の上部には、後述する正極タブ群２５と負極タブ群２７とが突出している。二次電池１００は、電極体２０の上方に正極タブ群２５と負極タブ群２７とが位置する、所謂、上タブ構造である。ただし、電極体２０は、ケース本体の短側壁と対向する側の両端部において、正極タブ群と負極タブ群とが設けられており、捲回軸方向と電池の長辺方向とが一致するようにケース本体に収容された、所謂、横タブ構造の捲回電極体であってもよい。あるいは、電極体２０は、セパレータシートを介在させつつ、矩形状の正極と矩形状の負極とが交互に所定の枚数積層された積層電極体であってもよい。

【００１９】

正極２２は、図４に示すように、帯状の部材である。正極２２は、帯状の正極集電体２２ｃと、正極集電体２２ｃの少なくとも一方の表面上に固着された正極活物質層２２ａおよび正極保護層２２ｐと、を備えている。正極活物質層２２ａは、電池性能の観点から、正極集電体２２ｃの両面に形成されていることが好ましい。ただし、正極保護層２２ｐは必須ではなく、他の実施形態において省略することもできる。

【００２０】

正極２２を構成する各部材には、一般的な電池（例えば、リチウムイオン二次電池）で使用され得る従来公知の材料を特に制限なく使用できる。例えば、正極集電体２２ｃは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレス鋼等の導電性金属からなることが好ましく、ここでは金属箔、具体的にはアルミニウム箔である。

【００２１】

正極２２では、図４に示すように、捲回軸方向ＷＤの一方の端辺から外側（図４の上下方向ＺにおけるＵ方向）に向かって複数の正極タブ２２ｔが突出している。複数の正極タブ２２ｔは、長手方向ＬＤに沿って所定の間隔を空けて（間欠的に）設けられている。正極タブ２２ｔは、ここでは正極２２の一部である。正極タブ２２ｔは、正極活物質層２２ａが形成されていない領域である。正極タブ２２ｔの少なくとも一部には、正極集電体２２ｃが露出している。複数の正極タブ２２ｔは、相互にサイズや形状が異なってもよい。

【００２２】

図５は、図２のＶ-Ｖ線に沿う模式的な縦断面図である。図５に示すように、複数の正極タブ２２ｔは、上下方向Ｚの一方の端部（図５の上端部）で積層され、正極タブ群２５を構成している。複数の正極タブ２２ｔは、折り曲げられて湾曲している。複数の正極タブ２２ｔの先端部は、正極集電部材５０と接合されている。複数の正極タブ２２ｔ（正極タブ群２５）は、正極集電部材５０を介して正極端子３０と電氣的に接続されている。

【００２３】

図４に示すように、正極活物質層２２ａは、正極集電体２２ｃの長手方向ＬＤに沿って、帯状に設けられている。正極活物質層２２ａは、電荷担体を可逆的に吸蔵および放出可

10

20

30

40

50

能な正極活物質を含んでいる。正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物等が挙げられる。例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムニッケル系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム系複合酸化物、リチウム鉄ニッケルマンガン系複合酸化物等や、一般式が LiMPO_4 (MはCo、Ni、MnおよびFeのうちの少なくとも一種以上の元素；例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4) で表記されるオリビン型のリチウム含有リン酸化合物等が挙げられる。なかでも、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物が好ましい。なお、本明細書において「リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物」とは、Li、Ni、Co、Mn、Oを構成元素とする酸化物の他に、それら以外の1種または2種以上の添加的な元素を含んだ酸化物をも包含する用語である。かかる添加的な元素の例としては、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Na、Fe、Zn、Sn等の遷移金属元素や典型金属元素等が挙げられる。また、添加的な元素は、B、C、Si、P等の半金属元素や、S、F、Cl、Br、I等の非金属元素であってもよい。このことは、上記したリチウムニッケル系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム系複合酸化物、リチウム鉄ニッケルマンガン系複合酸化物等についても同様である。また、上記した正極活物質には、Ni、Co、Mnの一部をAl、Ti、P、B、Si、Nb、C等で置換したものや、正極活物質粒子表面をAl、Ti、P、B、Si、Nb、C等が含まれた化合物で覆われる場合も含まれる。置換量および添加量としては、合わせて、0.1モル%～7モル%程度であるとよい。

10

【0024】

20

特に限定されないが、二次電池100の高容量化を図る観点からは、正極活物質層22aは、正極活物質として、NiおよびLiを含む複合酸化物であって、当該複合酸化物中のLiを除く金属元素の合計（総モル数）に対して、Niの含有量が70モル%～100モル%の範囲である複合酸化物を含むことが好ましい。より好ましくは、正極活物質層22aは、正極活物質として、NiおよびLiを含む複合酸化物であって、当該複合酸化物中のLiを除く金属元素の合計に対して、Niの含有量が70モル%～92モル%の範囲である複合酸化物を含むとよい。ここに開示される二次電池100では、後述するようにケース本体12が2層構造であることにより、このようなNiの含有量が比較的高い正極活物質を含む二次電池100であっても、何らかの不安全事象が生じた際に効果的に放熱することができる。

30

【0025】

正極活物質層22aは、正極活物質以外の任意成分、例えば、バインダ、導電材、各種添加成分等を含んでもよい。バインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、導電材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。特に限定されないが、正極活物質層中の導電材の含有量（すなわち、正極活物質層22aの全質量に対する導電材の含有量）は、例えば、0.4質量%～5質量%が好ましく、0.5%～1.5%がより好ましい。

40

【0026】

特に限定されないが、正極活物質層22aの密度は、高い体積エネルギー密度の観点から、好ましくは $3\text{ g/cm}^3 \sim 4\text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $3.5\text{ g/cm}^3 \sim 4\text{ g/cm}^3$ である。

【0027】

正極保護層22pは、正極活物質層22aよりも電気伝導性が低くなるように構成された層である。正極保護層22pは、図4に示すように、正極集電体22cの長手方向LDに沿って、帯状に設けられている。正極保護層22pを備えることで、セパレータ26が破損した際に正極22が負極活物質層24aと直接接触して二次電池100が内部短絡す

50

ることを防止できる。正極保護層 22p は、絶縁性の無機フィラー（例えば、アルミナ等のセラミック粒子）を含み得る。

【0028】

負極 24 は、図 4 に示すように、帯状の部材である。負極 24 は、帯状の負極集電体 24c と、負極集電体 24c 少なくとも一方の表面上に固着された負極活物質層 24a と、を備えている。負極活物質層 24a は、電池性能の観点から、負極集電体 24c の両面に形成されていることが好ましい。負極 24 を構成する各部材には、一般的な電池（例えば、リチウムイオン二次電池）で使用され得る従来公知の材料を特に制限なく使用できる。例えば、負極集電体 24c は、銅、銅合金、ニッケル、ステンレス鋼等の導電性金属からなることが好ましく、ここでは金属箔、具体的には銅箔である。

10

【0029】

負極 24 では、図 4 に示すように、捲回軸方向 WD の一方の端辺から外側（図 4 の上下方向 Z における U 方向）に向かって複数の負極タブ 24t が突出している。複数の負極タブ 24t は、長手方向 LD に沿って所定の間隔を空けて（間欠的に）設けられている。捲回軸方向 WD において、負極タブ 24t は正極タブ 22t と同じ側（図 4 の上下方向 Z における U 方向）の端部に設けられている。負極タブ 24t は、ここでは負極 24 の一部である。負極タブ 24t は、負極活物質層 24a が形成されず、負極集電体 24c が露出した領域である。複数の負極タブ 24t は、相互にサイズや形状が異なってもよい。

【0030】

複数の負極タブ 24t は、上下方向 Z の一方の端部で積層され、正極タブ群 25 を構成している。図示は省略するが、複数の負極タブ 24t は、正極タブ 22t と同様に、折り曲げられて湾曲している。複数の負極タブ 24t の先端部は、負極集電部材 60 と接合されている。複数の負極タブ 24t（負極タブ群 27）は、負極集電部材 60 を介して負極端子 40 と電氣的に接続されている。

20

【0031】

負極活物質層 24a は、図 4 に示すように、負極集電体 24c の長手方向 LD に沿って、帯状に設けられている。負極活物質層 24a は、電荷担体を可逆的に吸蔵および放出可能な負極活物質を含んでいる。負極活物質としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、アモルファスコートグラファイト、非晶質炭素（低結晶性炭素、アモルファス炭素、例えば、ファーンズブラックやケッチェンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン）等の炭素材料、粒子構造が結晶質や非晶質（低結晶質やアモルファス）状の Si や SiO や SiC 等の非炭素材料、および一つの粒子内に非炭素材料とケイ化物とが混在している非炭素材料、炭素材料と非炭素材料の混合物等が挙げられる。Si や SiO は、その粒子表面を非晶質炭素（低結晶性炭素、アモルファス炭素など）で覆われていることが好ましい。ケイ化物は、 $MeSi_x$ （Me が第 1 族元素，第 2 族元素，遷移金属元素等， $0 < x$ ）であって、例えば、 Mg_2Si ， $TiSi$ ， $TiSi_2$ ， $NiSi$ ， $NiSi_2$ ， $CoSi$ ， $CoSi_2$ ， Fe_3Si ， $FeSi_2$ ， Mn_3Si ， WSi_2 ， $MoSi_2$ などが挙げられる。ケイ化物単体のみの場合や、それらが複合している場合や、また Me と $MeSi_2$ からなる場合のように、一部不完全な化合物も含まれ得る。

30

40

【0032】

負極活物質層 24a は、負極活物質以外の任意成分、例えば、バインダ、分散剤、各種添加成分等を含んでもよい。バインダとしては、例えばスチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）またはその塩、ポリビニルアルコール（PVA）を使用し得る。負極活物質層 24a に含まれるバインダは、正極活物質層 22a に含み得るとして例示したものと同一であってもよい。分散剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロール類を使用し得る。

【0033】

セパレータ 26 は、図 4 に示すように、帯状の部材である。セパレータ 26 は、正極 2 の正極活物質層 22a と、負極 24 の負極活物質層 24a と、を絶縁する部材である。

50

セパレータ 26 は、ここでは電極体 20 の最外周を構成している。セパレータ 26 は、電荷担体が通過し得る微細な貫通孔が複数形成された絶縁シートである。セパレータ 26 は、ここでは 1 つの電極体 20 に 2 枚使用されている。

【0034】

セパレータ 26 は、多孔性シートからなってもよい。多孔性シートは、イオン透過性および絶縁性を有している。多孔性シートの具体例として、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。多孔性シートの材質は、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) 等のオレフィン系樹脂、セルロース等の樹脂が好適である。多孔性シートは、単層構造であってもよく、2 層以上の構造、例えば 3 層構造であってもよい。例えば、PE 層からなってもよく、PP 層 / PE 層 / PP 層のような積層構造であってもよい。多孔性シートの厚みは、5 μm ~ 30 μm が好ましい。多孔性シートが PP 層 / PE 層 / PP 層の積層構造を有する場合、PP 層の厚みは 1 μm ~ 10 μm が好ましく、PE 層の厚みは 2 μm ~ 10 μm が好ましい。

10

【0035】

セパレータ 26 は、樹脂製の多孔性シートからなる基材部と、基材部の少なくとも一方の表面上に形成された耐熱層 (Heat Resistance Layer: HRL) と、を有していてもよい。耐熱層は、基材部の正極 22 側および / または負極 24 側の表面に設けられ得る。正極 22 および / または負極 24 との接着性や密着性を向上する目的等から、耐熱層の上には、例えばドット状、ライン状等、種々の形状で接着剤を付与した接着層がさらに設けられていてもよい。

20

【0036】

耐熱層は、無機フィラーとバインダとを含む層である。無機フィラーとしては、例えば、ベーマイト、アルミナ、チタニア (ルチル型またはアナターゼ型、ただし、アナターゼ型の場合は、耐熱層が負極 24 に接触しないように配置。)、ジルコニア、マグネシア、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛等を使用し得る。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、アクリル樹脂、アラミド、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を使用し得る。耐熱層の厚みは、特に限定されないが、例えば 2 μm ~ 12 μm であってよい。なお、耐熱層上に接着層を設けない場合は、耐熱層中のバインダの割合を高めて、正極 22 および / または負極 24 との密着性を向上してもよい。

30

【0037】

上記したとおり、二次電池 100 は、電解質を含んでいる。電解質としては、一般的な電池 (例えば、リチウムイオン二次電池) で使用されるものを特に制限なく使用できる。一例として、非水系溶媒に支持塩を溶解させた非水電解液が挙げられる。非水系溶媒の一例として、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート系溶媒が挙げられる。支持塩の一例として、LiPF₆ 等のフッ素含有リチウム塩が挙げられる。電解液は、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。

【0038】

図 2 に示すように、二次電池 100 は、電極体 20 を収容する電池ケース 10 を備えている。電池ケース 10 は、電極体 20 を収容する筐体である。電池ケース 10 は、開口 12 h を有するケース本体 12 と、開口 12 h を封口する封口板 (蓋体) 14 と、を備えている。ケース本体 12 および封口板 14 は、電極体 20 のサイズや、収容数 (1 つまたは複数。ここでは複数。) 等に応じた大きさを有している。

40

【0039】

封口板 14 は、開口 12 h を塞ぐようにケース本体 12 に取り付けられた板状部材である。封口板 14 は、ケース本体 12 の底面 12 a と対向している。封口板 14 は、略矩形状である。電池ケース 10 は、ケース本体 12 の開口 12 h の周縁に封口板 14 が接合 (例えば溶接接合) されることによって、一体化されている。これによって、電池ケース 10 は気密に封止 (密閉) されている。

【0040】

50

図 2 に示すように、封口板 14 には、注液孔 15 と、ガス排出弁 17 と、端子引出孔 18、19 と、が設けられている。注液孔 15 は、ケース本体 12 に封口板 14 を組み付けた後、電池ケース 10 の内部に電解液を注液するための貫通孔である。注液孔 15 は、電解液の注液後に封止部材 16 によって封止されている。ガス排出弁 17 は、電池ケース 10 内の圧力が所定値以上になったときに破断して、電池ケース 10 内のガスを外部に排出するように構成された薄肉部である。端子引出孔 18、19 は、封口板 14 の長辺方向 Y の両端部にそれぞれ形成されている。端子引出孔 18、19 は、封口板 14 を上下方向 Z に貫通している。

【0041】

正極端子 30 は、封口板 14 の長辺方向 Y の一方の端部（図 1、図 2 の左端部）に取り付けられている。負極端子 40 は、封口板 14 の長辺方向 Y の他方の端部（図 1、図 2 の右端部）に取り付けられている。正極端子 30 および負極端子 40 は、端子引出孔 18、19 に挿通され、一部が封口板 14 の表面に露出している。正極端子 30 および負極端子 40 は、バスバー等の外部接続部材を介して、他の二次電池や外部機器と接続される。

【0042】

正極端子 30 は、図 2 に示すように、電池ケース 10 の内部で、正極集電部材 50 を介して電極体 20 の正極 22 と電氣的に接続されている。正極端子 30 は、金属製であることが好ましく、例えばアルミニウムまたはアルミニウム合金からなることがより好ましい。また、負極端子 40 は、電池ケース 10 の内部で、負極集電部材 60 を介して電極体 20 の負極 24 と電氣的に接続されている。負極端子 40 は、金属製であることが好ましく、例えば銅または銅合金からなることがより好ましい。

【0043】

正極集電部材 50 は、電極体 20 の正極タブ群 25 と正極端子 30 とを電氣的に接続している。正極集電部材 50 は、図 2 に示すように、封口板 14 の内側面に沿って長辺方向 Y に延びている。正極集電部材 50 の長辺方向 Y の一方（図 2 の右側）の端部は、正極タブ群 25、すなわち、積層された複数の正極タブ 22 と電氣的に接続されている。正極集電部材 50 の長辺方向 Y の他方（図 2 の左側）の端部は、正極端子 30 の下端部 30c と電氣的に接続されている。正極集電部材 50 は、導電性に優れた金属から構成されていることが好ましく、例えばアルミニウムやアルミニウム合金で構成されている。正極集電部材 50 は、正極タブ 22 および／または正極端子 30 と同種の金属で構成されていてもよい。

【0044】

負極集電部材 60 は、電極体 20 の負極タブ群 27 と負極端子 40 とを電氣的に接続している。負極集電部材 60 は、図 2 に示すように、封口板 14 の内側面に沿って長辺方向 Y に延びている。負極集電部材 60 の長辺方向 Y の一方（図 2 の左側）の端部は、負極タブ群 27、すなわち、積層された複数の負極タブ 24 と電氣的に接続されている。負極集電部材 60 の長辺方向 Y の他方（図 2 の右側）の端部は、負極端子 40 の下端部 40c と電氣的に接続されている。負極集電部材 60 は、導電性に優れた金属から構成されていることが好ましく、例えば銅や銅合金で構成されている。負極集電部材 60 は、負極タブ 24 および／または負極端子 40 と同種の金属で構成されていてもよい。

【0045】

ここに開示される二次電池 100 は、電極体 20 と電池ケース 10 との導通を防止するために、種々の絶縁部材が取り付けられている。具体的には、複数の電極体 20 は、電極体ホルダ 29 に覆われた状態で、ケース本体 12 の内部に収容される。これによって、複数の電極体 20 がケース本体 12 と直接接触することが防止されている。正極端子 30 および負極端子 40 は、ガasket 92 によって封口板 14 と絶縁されている。また、正極集電部材 50 および負極集電部材 60 は、内部絶縁部材 94 によって封口板 14 の内側面と絶縁されている。電極体ホルダ 29、ガasket 92 および内部絶縁部材 94 の材質は、所定の絶縁性を有する限りにおいて特に限定されない。所定の絶縁性を有する材質の一例として、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）等のポリオレフィン樹脂、パ

10

20

30

40

50

ーフルオロアルコキシアルカン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂等の合成樹脂が挙げられる。

【0046】

図1に示すように、ケース本体12は、封口板14と対向し、長辺および短辺を有する略矩形状の底面12aと、該底面12aの長辺から延び互いに対向する一対の長側壁12bと、該底面12aの短辺から延び互いに対向する一対の短側壁12cとを有する角型形状である。長側壁12bの面積は、底面12aおよび短側壁12cの面積よりも大きい。底面12a、長側壁12bおよび短側壁12cの平均厚み（平均板厚み）は、いずれも0.5mm～3mmであることが好ましい。なお、底面12a、長側壁12bおよび短側壁12cの平均厚み（平均板厚み）は、全て異なる厚みであってもよく、少なくとも2つ以上が同じ厚みであってもよい。

10

【0047】

図5に示すように、ここに開示される二次電池100は、ケース本体12の底面12a、長側壁12bおよび短側壁12cのうち、少なくとも一面において、ケース本体12の内面側に配置される第1層71と、外面側に配置される第2層72と、から構成される2層構造を有している。第2層72の熱伝導率は、第1層71の熱伝導率よりも高い。これにより、二次電池100の放熱性を向上させることができる。例えば、何らかの原因により二次電池100の内部で不安全事故が生じて発熱した場合、放熱性が高いことにより二次電池内部の熱を速やかに逃がすことができる。したがって、二次電池100の安全性向上を実現することができる。

20

【0048】

ケース本体12は、少なくとも一面において、板厚方向（図5の短辺方向Xと一致する方向）に沿って、2層の金属層（第1層71および第2層72）が積層された2層構造を有している。図5に示すように、第1層71は、ケース本体12の板厚方向において電極体20に近い部分であり、第2層72は、相対的に電極体20から遠い部分である。第1層71は、短辺方向Xと直交する一対の面のうちの一方が第2層72と当接し、他方が電極体20と対向している。第2層72は、短辺方向Xと直交する一対の面のうちの一方が第1層71と当接し、他方がケース本体12の外壁面を構成している。図5に示す例では、第1層71の表面（第2層72と当接していない側の表面）および第2層72の表面（第1層71と当接していない側の表面）はフラット（平面状）である。

30

【0049】

特に限定されないが、ケース本体12は、少なくとも一対の長側壁12bにおいて第1層71と第2層72とを含む2層構造を有していることが好ましい。長側壁12bは、電極体20と対向する面積が大きい部分である。また、長側壁12bは、ケース本体12に占める面積の割合が大きい。このため、一対の長側壁12bが2層構造を有することで、二次電池内部の熱をより効果的に放熱することができる。放熱性をさらに高める観点からは、ケース本体12は、一対の長側壁12bに加えて、底面12aにおいても2層構造を有しているとよい。さらに好ましくは、一対の長側壁12b、一対の短側壁12cおよび底面12aにおいて2層構造を有しているとよい。

【0050】

ここに開示される二次電池100において第2層72は、熱伝導率が第1層71の熱伝導率よりも高い部分である。言い換えれば、第2層72は、第1層71よりも放熱性が高い部分である。かかる第2層72を設けることにより、充放電時や何らかの不安全事故が生じた際に二次電池100が発熱しても、速やかに放熱することができる。なお、本明細書において、熱伝導率とは、JIS R 1611（レーザーフラッシュ法）に基づいて測定された値をいう。

40

【0051】

第1層71の熱伝導率は、第2層72の熱伝導率よりも低い限りにおいて、特に限定されない。具体的には、第1層71の熱伝導率は、 $240\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることが好ましく、 $200\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることがより好ましく、 $100\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

50

以下であってもよい。第1層71の熱伝導率の下限は、例えば、 $50\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であるとよい。

【0052】

第1層71は、金属材料から構成される。例えば、第1層71は、アルミニウム、鉄、アルミニウム合金（例えば、 $\text{Al}-\text{Mn}-\text{Cu}$ 系合金等）、鉄合金（例えば、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}$ 系合金等）等の金属材料から構成されることが好ましい。これらの金属材料は、耐久性が高く、加工が容易であるため、第1層71を構成する金属材料として好ましく採用され得る。

【0053】

第2層72の熱伝導率は、第1層71の熱伝導率よりも高い限りにおいて、特に限定されない。具体的には、第2層72の熱伝導率は、 $300\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましく、 $390\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることがより好ましく、 $425\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であってもよい。第2層72の熱伝導率の上限は、例えば、 $450\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であるとよい。第2層72が上記した範囲の熱伝導率を有することにより、二次電池100の放熱性を好適に向上させることができる。

【0054】

第2層72は、金属材料から構成される。例えば、第2層72は、銅、銀、銅合金、銀合金等の金属材料から構成されることが好ましい。これらの金属材料は、熱伝導率が高く、加工が容易であるため、第2層72を構成する金属材料として好ましく採用され得る。

【0055】

特に限定されないが、第1層71の厚み T_1 と第2層72の厚み T_2 との比率は、 $T_1 : T_2 = 4 : 1 \sim 1 : 4$ であることが好ましい。すなわち、第1層71の厚み T_1 に対する第2層72の厚み T_2 の比（ T_2 / T_1 ）が0.25以上4以下であることが好ましい。放熱性をより向上させる観点からは、第2層72の厚み T_2 の割合がより高い方が好ましい。かかる観点からは、 $T_1 : T_2 = 1 : 1 \sim 1 : 4$ であることがより好ましい。すなわち、第1層71の厚み T_1 に対する第2層72の厚み T_2 の比（ T_2 / T_1 ）が1以上4以下であることがより好ましい。なお、第1層71および第2層72の厚みとは、ケース本体12の板厚方向（図5の短辺方向X）に沿ったそれぞれの最大長さのことをいう。

【0056】

図6～図8は、2層構造の一例を模式的に示す図である。図6に示すように、ケース本体12は、一面全て（言い換えれば、外面側全面）が第2層72によって構成されていてもよい。これにより、第2層72の面積を大きくすることができるため、より効果的に放熱することができる。あるいは、図7および図8に示すように、ケース本体12は、外面側の一部が第2層72を有していてもよい。例えば、図7に示すように、ケース本体12の内面側全面が第1層71で構成され、外面側の一部に所定の幅で第2層72が形成され、その他の部分が第1層71と同じ材質から構成されていてもよい。また、例えば図8に示すように、ケース本体12の内面側全面が第1層71で構成され、外面側の一部に所定の面積で第2層72が形成され、その他の部分が第1層71と同じ材質で構成されていてもよい。放熱性を高める観点からは、図6に示すように、ケース本体12のいずれかの面において、外面側全面が第2層72から構成されているとよい。

【0057】

上記したような2層構造を有するケース本体12は、第1層71と第2層72とが所定の厚みとなるように調整したクラッド材を、第1層71側から深絞りすることにより、作製することができる。あるいは、第1層71と第2層72とが所定の厚みとなるように調整したクラッド材を用意し、所望する構造となるように溶接などによって張り合わせることで2層構造を有するケース本体12を作製してもよい。また、第2層72は、第1層71の表面にメッキや蒸着によって形成することもできるが、強度や一定の厚みを確保する観点からクラッド材によって形成することが好ましい。

【0058】

図9は、第2層72の表面形状の一例を模式的に示す縦断面図である。図9に示すよう

10

20

30

40

50

に、第２層７２は、その表面に複数の凹部７３ａおよび複数の凸部７３ｂからなる凹凸形状７３を有していてもよい。第２層７２が凹凸形状７３を有していることにより、比表面積が大きくなり放熱性が向上する。複数の凹部７３ａおよび複数の凸部７３ｂは、第２層７２の外壁面（第１層７１と当接しない側の面）に設けられている。第２層７２が凹凸形状７３を有していることにより、第２層７２の比表面積が増加することや、第２層７２の合計体積が減少するため、電極体２０が発熱した場合であっても、より速やかに放熱することができる。

【００５９】

複数の凹部７３ａは、図９に示すように、ケース本体１２の外側から内側側に向けて所定の凹部深さＤ１で凹んだ形状である。複数の凸部７３ｂの凹部深さＤ１は、特に限定されないが、例えば、第２層７２の最大厚みＴ２に対する凹部深さＤ１の比（ $D1/T2$ ）が、０．０５以上であることが好ましく、０．１以上であることがより好ましい。これにより、第２層７２の表面に凹凸形状７３を設けたことにより放熱性の向上がより好適に発揮され得る。一方で、最大厚みＴ２に対する凹部深さＤ１の比（ $D1/T2$ ）は、０．９５以下であることが好ましく、０．９以下であることがより好ましい。これにより、ケース本体１２が一定の強度を有することができ、不安全事故が生じた際に、ケース本体１２に亀裂や穴が開くことを好適に抑制し得る。

【００６０】

凹部７３ａの断面形状は、ここでは、図９に示すように四角形状である。ただし、他の実施形態において、凹部７３ａの断面形状は、三角形上、台形状、半円状等であってもよい。また、凸部７３ｂの断面形状は、ここでは、図９に示すように四角形状である。ただし、他の実施形態において、凸部７３ｂの断面形状は、三角形上、台形状、半円状等であってもよい。また、凸部７３ｂの頂部は、フラット（平面状）であってもよいし、微小な凹凸を有していてもよい。複数の凹部７３ａおよび複数の凸部７３ｂは同一の形状およびサイズであることが好ましい。

【００６１】

特に限定されないが、製造効率や構造力学的な観点から、凹部７３ａの底面部分の面積と、凸部７３ｂの頂部の面積との比は、２：８～８：２であることが好ましく、４：６～６：４であることがより好ましい。

【００６２】

上記した凹凸形状７３は、例えば、第２層７２よりも硬い材料をからなる切削工具を用いて、切削することにより形成することができる。あるいは、第２層７２の表面にマスクをして、当該マスク以外の箇所にメッキや蒸着、溶射等によって凸部７３ｂを形成することにより、凹凸形状７３を形成してもよい。

【００６３】

<電池モジュール>

図１０は、一実施形態に係る電池モジュール５００を模式的に示す斜視図である。図１１は、図１０のXI-XI線に沿う模式的な断面図である。図１０および図１１に示すように、電池モジュール５００は、ここでは、上記した二次電池１００が所定の配列方向に沿って複数配列された組電池２００と、該組電池２００を冷却する冷却部２１０と、複数のスペーサ２５０と、該組電池２００および複数のスペーサを収容するモジュールケース３００と、を備えている。

【００６４】

組電池２００は、上記した二次電池１００が所定の配列方向Ｘ（言い換えれば、二次電池１００の短辺方向Ｙ）に沿って、複数配列されることにより構成される。ここでは、二次電池１００は、電極体２０の積層方向に沿って複数配列されている。複数の二次電池１００は、モジュールケース３００によって拘束されていることが好ましい。なお、図１０および図１１では、図示を省略しているが、組電池２００の使用時には、複数の二次電池１００がバスバー等の導電部材によって電氣的に接続される。

【００６５】

モジュールケース 300 は、図 10 に示すように、一対のエンドプレート 310 と、一対のサイドプレート 320 と、ボトムプレート 330 と、複数のビス 340 とで、構成されている。モジュールケース 300 は、複数の二次電池 100 および複数のスペーサ 250 に対して、電極体 20 の積層方向に沿って所定の拘束圧を印加するように構成されている。例えば、モジュールケース 300 は、一対のエンドプレート 310 が一対のサイドプレート 320 によって架橋されており、当該一対のエンドプレート 310 の間に所定の配列方向 X に沿って、複数の二次電池 100 および複数のスペーサ 250 が配列されている。これにより、複数の二次電池 100 と複数のスペーサ 250 とに対して配列方向 X から拘束荷重が付与され、組電池 200 が一体的に保持されている。特に限定されないが、一対のサイドプレート 320 は、例えば、拘束荷重が概ね 10 ～ 15 kN 程度となるように、複数のビス 340 によってエンドプレート 310 に固定されている。また、複数の二次電池 100 は、底面 12a がモジュールケース 300 のボトムプレート 330 と接するように、配置されている。

10

【0066】

一対のエンドプレート 310、一対のサイドプレート 320 およびボトムプレート 330 は、金属製であることが好ましい。ただし、一対のエンドプレート 310、一対のサイドプレート 320 およびボトムプレート 330 は、一部が樹脂製であってもよい。

【0067】

冷却部 210 は、冷媒（例えば水等）を通過させる冷媒流路 212 と、冷媒を供給する冷却器（図示せず）と、から構成され得る。冷却部 210 は、例えば、一対のサイドプレート 320 および／またはボトムプレート 330 に設けられていることが好ましい。例えば、図 11 に示すように、ボトムプレート 330 は、冷媒を通過させる冷媒流路 212 を備えているとよい。

20

【0068】

冷媒としては、二次電池 100 が所定の温度以上になった場合に、冷却効果が大きい水を含有了たものが好ましい。冷媒としては、水と不燃性かつ絶縁性の溶媒とを混合したものであってもよい。不燃性かつ絶縁性の溶媒としては、ジイソプロピルナフタレン、1-フェニル-1-(3,4-ジメチルフェニル)エタン、液体セルロース、エチレングリコールやプロピレングリコールなどのグリコール、四塩化炭素等が挙げられる。また、冷媒は、防錆剤を混合してもよい。防錆剤としては、リン酸塩系物質（リン酸カリ塩、無機カリ塩等のリン酸塩系物質が挙げられる。水と上記した不燃性かつ絶縁性の溶媒との混合割合（質量比）は、1：9～9：1であってよい。また、防錆剤は 0.5～3 質量％程度含まれ得る。ただし、冷媒は液体に限らず、気体（例えば外気）を取り込むように構成されていてもよい。

30

【0069】

ここに開示される電池モジュール 500 では、上記した冷却部 210 と二次電池 100 の第 2 層 72 とが接触するように配置される。上記したとおり、第 2 層 72 は熱伝導率が比較的高い材料で構成されているため、冷却部 210 と第 2 層 72 とが接触していることにより、二次電池 100 が発熱した際に、速やかに冷却することができる。また、複数の二次電池 100 のうち、いずれか一つの二次電池 100 が発熱しても、冷却部 210 によって二次電池 100 が速やかに冷却されるため、隣接する二次電池 100 に熱が伝わることを抑制でき、組電池 200 の連鎖的な発熱を抑えることができる。したがって、電池モジュール 500 全体が過度な高温になることを防止でき、より安全性の高い電池モジュール 500 を提供することができる。

40

【0070】

以上のようにして構成される二次電池 100 は、第 1 層 71 と、第 1 層 71 よりも熱伝導率が高い第 2 層 72 と、を備えていることにより、放熱性が好適に向上している。このため、二次電池 100 で何らかの不安全事象が生じ、二次電池が発熱した場合でも速やかに放熱することができる。かかる二次電池 100 の好適な用途としては、ハイブリッド車（HEV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）、電気自動車（BEV）等の車両に

50

搭載される駆動用電源が挙げられる。また、上記したとおり複数個の二次電池 100 を所定の配列方向に配列してなる組電池 200 と冷却部 210 とを備える電池モジュール 500 の形態でも使用され得る。かかる電池モジュール 500 において複数の二次電池 100 のうち一つの二次電池 100 が発熱した場合でも、二次電池 100 の放熱性が高いことにより、電池モジュール 500 全体が過度に高くなることを抑制することができる。

【0071】

<試験例>

以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0072】

1. 第1試験

(1) 評価用二次電池の用意

本試験では、ケース本体において、第1層と第2層とを有する面を配置する面について検討した。

【0073】

<実施例1>

まず、正極活物質粉末としてのリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、導電材としてのアセチレンブラック (AB) と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) と、を用意した。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、リチウム以外の金属元素の合計に対するニッケルの含有量 (以下、単に「ニッケルの含有量」という。) が、70mol%であるものを用意した。上記した材料を、溶媒としてのN-メチルピロリドン (NMP) と混合し、正極活物質層形成用スラリーを調整した。このスラリーを長尺状のアルミニウム箔の両面に帯状に塗布して、乾燥した後プレスすることにより、正極シートを作製した。

次いで、負極活物質としての天然黒鉛 (C) と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム (SBR) と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース (CMC) と、を用意した。上記した材料を、溶媒としてのイオン交換水と混合し、負極活物質層形成用スラリーを調整した。このスラリーを長尺状の銅箔の両面に帯状に塗布して、乾燥した後プレスすることにより、負極シートを作製した。

また、セパレータとしては、PP/PE/PPの三層構造の多孔質ポリオレフィンシートを使用した。

上記作製した正極シートおよび負極シートと、2枚の上記用意したセパレータとを積層し、捲回した後に側面方向から押圧することにより、扁平形状の捲回電極体を作製した。

【0074】

次に、電池ケースを用意した。実施例1の電池ケースでは、安全弁および注液孔を有する封口板と、一对の短側壁が第1層および第2層を有する2層構造であり、その他の面は1層構造であるケース本体と、を用意した。実施例1では、第1層はアルミニウム (熱伝導率: $237 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) から構成され、第2層は銅 (熱伝導率: $398 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) から構成されている。第1層と第2層の厚みの比は、第1層:第2層 = 4:1とした。第2層の表面はフラット (平面状) とした。また、用意したケース本体は、短側壁の厚みが1.5mm、長側壁の厚みが1mm、底面の厚みが2mmであった。

【0075】

上記作製した捲回電極体に正極端子および負極端子を接続し、上記用意した電池ケースの内部に収容した。このとき、捲回電極体は、捲回軸が底面と直交する向きで収容した。続いて、電池ケースの注液孔から非水電解液を注液し、当該注液孔を気密に封止した。なお、非水電解液には、エチレンカーボネート (EC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) と、ジメチルカーボネート (DMC) とを $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DMC} = 3:3:4$ の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を、 $1.1 \text{ mol}/\text{L}$ の濃度で溶解したものを用意した。その後、活性化処理を行って、実施例1の評価用二次電池を得た。

【0076】

10

20

30

40

50

＜実施例 2 ～ 7＞

実施例 2 ～ 7 では、2 層構造を有する面を表 1 に示すように変更した。このこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ～ 7 の評価用二次電池を得た。

【0077】

＜比較例 1＞

比較例 1 では、アルミニウムから構成されるケース本体を用意した。すなわち、比較例 1 では、2 層構造を有しないケース本体を用意した。このこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の評価用二次電池を得た。

【0078】

（2）安全性の評価（釘刺し試験）

各例（実施例 1 ～ 7 および比較例 1）の評価用二次電池に対し、安全性の評価をするために釘刺し試験を実施した。各例につき、2 つの評価用二次電池を用意した。用意した 2 つの評価用二次電池を充電し、SOC 100 % の充電状態に調整した。アルミニウムの金属板（厚さ 5 mm）の上に、2 つの評価用二次電池の長側壁が対向するように、2 mm の隙間を設けて平行に配置し、固定した。25 °C の環境下において、一方の二次電池の長側壁であって、2 つの評価用二次電池が対向していない側の長側壁に鉄製の丸釘を 1 mm / sec の速度で貫通させて、強制的に内部短絡させた。なお、丸釘は、株式会社ダイドーハント製、N 6 5、長さ 65 mm、φ 3 mm のものを使用した。このとき、釘刺しを実施していない方の電池の長側壁であって、2 つの評価用二次電池が対向していない側の長側壁の中央部の最高到達温度を測定した。

【0079】

また、穴あき数と穴面積率とから、安全性を 6 段階で評価した。まず、釘刺し試験によって意図的に形成した穴を除く、穴あき数と穴面積率とを求めた。「穴あき数（個）」は、裂ける等によりオープンな形状になったものは除き、クローズした形状のもののみを数えることによって求めた。また、「穴面積率（%）」は、以下のようにして算出した。試験前のケース本体（底面と一对の長側壁と一对の短側壁）の合計面積 A から、試験後のケース本体として残存している部分の面積を差し引くことにより穴面積 B を求めた。そして、合計面積 A に対する穴面積 B の比（ B/A ）から「穴面積率（%）」を算出した。なお、穴面積 B を求める際には、オープンな形状となっている穴も含めている。穴あき数が 10 個以上または穴面積率が 50 % 以上であるものを「5」、穴あき数が 8 個以上 10 個未満または穴面積率が 40 % 以上 50 % 未満であるものを「4」、穴あき数が 6 個以上 8 個未満または穴面積率が 30 % 以上 40 % 未満であるものを「3」、穴あき数が 4 個以上 6 個未満または穴面積率が 20 % 以上 30 % 未満であるものを「2」、穴あき数が 2 個以上 4 個未満または穴面積率が 10 % 以上 20 % 未満であるものを「1」、穴あき数が 2 個未満または穴面積率が 10 % 未満であるものを「0」として、安全性を評価した。すなわち、数字が小さいほど、二次電池の安全性が高いと言える。結果を表 1 に示す。

【0080】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	2 層構造を有する面	第 1 層の材質	第 2 層の材質	短側壁の 厚み (mm)	長側壁の 厚み (mm)	底面の 厚み (mm)	T1 : T2	最高到達温度 (°C)	安全性試験 評価
比較例 1	—	アルミニウム	—	1.5	1	2	—	300	5
実施例 1	短側壁	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	4
実施例 2	長側壁	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	3
実施例 3	底面	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	4
実施例 4	短側壁と長側壁	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	1
実施例 5	短側壁と底面	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	2
実施例 6	長側壁と底面	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	1
実施例 7	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	1.5	1	2	4 : 1	250	0

【0081】

表 1 に示すように、比較例 1 と実施例 1 ～ 7 とを比較すると、ケース本体のいずれかの面において 2 層構造を有することにより、最高温度が低下し、安全性評価が向上することがわかる。すなわち、底面と一対の長側壁と一対の短側壁と、を有するケース本体の少なくとも一面が、ケース本体の内面側に配置される第 1 層と、外面側に配置される第 2 層と、から構成される 2 層構造を有しており、第 2 層の熱伝導率が、第 1 層の熱伝導率よりも高いことにより、二次電池の安全性を向上させることができる。

【0082】

また、実施例 1 ～ 3 を比較すると、電極体と第 1 層を挟んで対向する面積の割合が大き

10

20

30

40

50

く、かつ、ケース本体に占める面積が大きい長側壁において2層構造が配置されていることにより、より安全性が向上していることがわかる。実施例4～6を比較すると、ケース本体において、2層構造を3面以上配置する場合は、長側壁と底面または長側壁と短側壁とに配置することにより、安全性をより向上していることがわかる。また、実施例7と比較例1とを比較すると、ケース本体の全ての面において2層構造を有することにより、安全性が顕著に向上することがわかる。

【0083】

2. 第2試験

(1) 評価用二次電池の用意

本試験では、第1層および第2層の材質、第2層の表面形状、第1層と第2層との最大厚みの比率、正極活物質におけるニッケルの含有量をそれぞれ異ならせて、二次電池の安全性を検討した。

【0084】

<実施例8～10>

実施例8～10では、第1層と第2層の材質を、表2に示すように変更した。このこと以外は、実施例7と同様にして、実施例8～10の評価用二次電池を得た。なお、鉄の熱伝導率は $80.3 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であり、 Al-Mn-Cu 合金 ($\text{Al}: 1.2\%$ 、 $\text{Cu}: 0.12\%$) の熱伝導率は $193 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であり、銀の熱伝導率は $427 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であり、 Fe-C-Mn 合金 ($\text{Fe}: 0.23\%$ 、 $\text{C}: 0.6\%$) の熱伝導率は $51.6 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ である。

【0085】

<実施例11～15>

実施例11～15では、第2層の表面に凹凸形状をそれぞれ形成した。このとき、第2層の厚み T_2 に対する凹部深さ D_1 の比 (D_1 / T_2) を、表2に示すようにそれぞれ変更した。このこと以外は、実施例7と同様にして、実施例11～15の評価用二次電池を得た。

【0086】

<実施例16～18>

実施例16～18では、第1層と第2層との厚み (mm) の比 ($T_1 : T_2$) を表2に示すように変更した。このこと以外は、実施例7と同様にして、実施例15～18の評価用二次電池を得た。

【0087】

<実施例19～22>

実施例19～22では、ニッケルの含有量 (モル%) を表2に示すように変更した。このこと以外は、実施例7と同様にして、実施例19～22の評価用二次電池を得た。

【0088】

(2) 安全性の評価 (釘刺し試験)

各例 (実施例8～22) の評価用二次電池に対し、安全性の評価をするために釘刺し試験を実施した。釘刺し試験は、第1試験と同様の方法で実施した。また、第1試験と同様の方法によって、安全性の評価を行った。結果を表2に示す。なお、表2には、比較のために実施例7と比較例1の結果も記載している。

【0089】

10

20

30

40

50

【表 2】

	2層構造を有する面	第1層の材質	第2層の材質	第2層の形状	D1/T2	短側壁の 厚み (mm)	長側壁の 厚み (mm)	底面の 厚み (mm)	T1:T2	ニッケルの含有量 (モル%)	最高到達温度 (°C)	安全性試験 評価
比較例 1	—	アルミニウム	—	—	—	1.5	1	2	—	70	300	5
実施例 7	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	70	250	0
実施例 8	短側壁と長側壁と底面	鉄	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	70	250	0
実施例 9	短側壁と長側壁と底面	Al-Mn-Cu合金	銀	平面状	—	1.5	1	2	4:1	70	250	0
実施例 10	短側壁と長側壁と底面	Fe-C-Mn合金	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	70	255	0
実施例 11	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	短側壁表面が凹凸状	0.05	1.5	1	2	4:1	70	250	0
実施例 12	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	短側壁表面が凹凸状	0.1	1.5	1	2	4:1	70	240	0
実施例 13	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	短側壁表面が凹凸状	0.5	1.5	1	2	4:1	70	240	0
実施例 14	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	短側壁表面が凹凸状	0.9	1.5	1	2	4:1	70	240	0
実施例 15	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	短側壁表面が凹凸状	0.95	1.5	1	2	4:1	70	240	1
実施例 16	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	1:1	70	200	0
実施例 17	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	1:2	70	190	0
実施例 18	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	1:4	70	180	0
実施例 19	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	75	250	0
実施例 20	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	80	255	0
実施例 21	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	85	270	0
実施例 22	短側壁と長側壁と底面	アルミニウム	銅	平面状	—	1.5	1	2	4:1	92	275	0

表 2

【0090】

表 2 の実施例 7 ～ 10 に示すように、第 1 層と第 2 層の材質を異ならせても、第 2 層の熱伝導率が第 1 層の熱伝導率よりも高いことにより、最高到達温度が低下し、安全性評価が向上することがわかる。また、表 2 の実施例 11 ～ 15 に示すように、第 2 層の表面に凹凸形状を形成し、(D1 / T2) の比を 0.1 ～ 0.95 とすることで、さらに最高到達温度が低下することがわかる。特に (D1 / T2) が 0.1 ～ 0.9 とすることで、最高到達温度を低減しつつ、安全性評価が向上することがわかる。これは、(D1 / T2) が 0.95 であるときには、厚み方向の強度がやや低下するため、穴があきやすくなったためと推測される。

【0091】

表2の実施例16～18に示すように、第2層の厚み比率が増加することにより、さらに最高到達温度が低下することがわかる。これは、熱伝導率が高い第2層の厚みを第1層に対して増加させることにより、放熱効果がより好適に発揮されるためと推測される。また、比較例1と実施例19～22に示すように、Niの含有量が増加しても、第1層よりも熱伝導率が高い第2層を有することにより、放熱効果が発揮され、比較例1よりも最高到達温度が低下し、安全性評価が向上することがわかる。

【0092】

3. 第3試験

(1) 評価用二次電池の用意

2層構造を有する二次電池を、冷却部を有するモジュールケースに収容した場合の安全性について検討した。

【0093】

<実施例23～24>

実施例23では、2層構造を有する面を底面のみとし、当該底面のみをモジュールケースの冷却部と接触させた。このこと以外は、実施例3と同様にした。また、実施例24では、2層構造を有する面を、底面、長側壁、短側壁とした。そして、底面と短側壁とを冷却部と接触させた。このこと以外は実施例7と同様にした。

【0094】

(2) 安全性の評価（釘刺し試験）

各例（実施例23および24）に対し、安全性の評価をするために釘刺し試験を実施した。釘刺し試験は、第1試験と同様の方法で実施した。また、第1試験と同様の方法によって、安全性の評価を行った。結果を表3に示す。なお、表3には、比較のために実施例3および7と比較例1の結果も記載している。

【0095】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	2 層構造を有する面	モジュールケース 有無	冷却部と 接触する面	最高到達温度 (°C)	安全性試験 評価
比較例 1	—	無	—	300	5
実施例 3	底面	無	—	250	4
実施例 2 3	底面	有	底面	210	2
実施例 7	短側壁と長側壁と底面	無	—	250	0
実施例 2 4	短側壁と長側壁と底面	有	底面と短側壁	190	0

【0096】

表 3 に示すように、実施例 2 3 は実施例 3 よりもさらに最高到達温度が低くなり、かつ、安全性評価が向上することがわかる。また、実施例 2 4 は、実施例 7 よりもさらに最高到達温度が低くなり、かつ、安全性評価が向上することがわかる。すなわち、2 層構造を有する面と冷却部とが接触していることにより、放熱効果がより好適に発揮される。

【0097】

以上、ここで開示される技術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。

【0098】

以上のとおり、ここに開示される技術の具体的な態様として、以下の各項に記載のものが挙げられる。

項 1：正極と負極とがセパレータを介して積層された電極体と、前記電極体を収容する電池ケースと、を備える二次電池であって、前記電池ケースは、金属製であって、封口板と、前記封口板と対向し、長辺と短辺とを有する略矩形状の底面と、該底面の長辺から延び相互に対向する一対の長側壁と、該底面の短辺から延び相互に対向する一対の短側壁と、を有する角型のケース本体と、を備えており、前記電池ケースのケース本体の少なくとも一面は、該ケース本体の内面側に配置される第 1 層と、外面側に配置される第 2 層と、から構成される 2 層構造を有しており、前記第 2 層の熱伝導率が、前記第 1 層の熱伝導率よりも高い、二次電池。

項 2：前記ケース本体は、少なくとも前記一対の長側壁において前記 2 層構造を有している、項 1 に記載の二次電池。

項 3：前記第 1 層の厚み T_1 と前記第 2 層の厚み T_2 の比率は、 $4:1 \sim 1:4$ である、項 1 または 2 に記載の二次電池。

項 4：前記第 2 層は、前記ケース本体の外面側から内面側に向けて所定の凹部深さ D_1 で凹んだ複数の凹部を有しており、前記第 2 層の厚み T_2 に対する前記凹部の凹部深さ D_1 の比 (D_1 / T_2) が、 0.1 以上 0.9 以下である、項 1 ～ 項 3 のいずれか一つに記載の二次電池。

項 5：前記第 1 層は、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄および鉄合金からなる群から選択される少なくとも 1 種から構成され、前記第 2 層は、銅、銀および銅合金からなる群から選択される少なくとも 1 種から構成される、項 1 ～ 項 4 のいずれか一つに記載の二次電池。

項 6：前記正極は、正極集電体と、該正極集電体上に配置される正極活物質層と、を備えており、前記正極活物質層は、正極活物質として、 Ni および Li を含む複合酸化物を含み、該複合酸化物中の Li を除く金属元素の合計を 100 モル%としたときに、 Ni の含有量が 70 モル%以上である、項 1 ～ 項 5 のいずれか一つに記載の二次電池。

項 7：項 1 ～ 項 6 のいずれか一つに記載の二次電池が所定の配列方向に沿って複数配列された組電池と、前記組電池を冷却するように構成された冷却部と、を備える電池モジュールであって、前記冷却部と、前記二次電池の前記第 2 層とが接するように配置された、電池モジュール。

【符号の説明】

【0099】

- 10 電池ケース
- 12 ケース本体
 - 12a 底面
 - 12b 長側壁
 - 12c 短側壁
 - 12h 開口
- 14 封口板（蓋体）
- 15 注液孔
- 16 封止部材
- 17 ガス排出弁
- 18 端子引出孔
- 19 端子引出孔
- 20 電極体
 - 22 正極
 - 22a 正極活物質層
 - 22c 正極集電体
 - 22p 正極保護層
 - 22t 正極タブ
 - 24 負極
 - 24a 負極活物質層

10

20

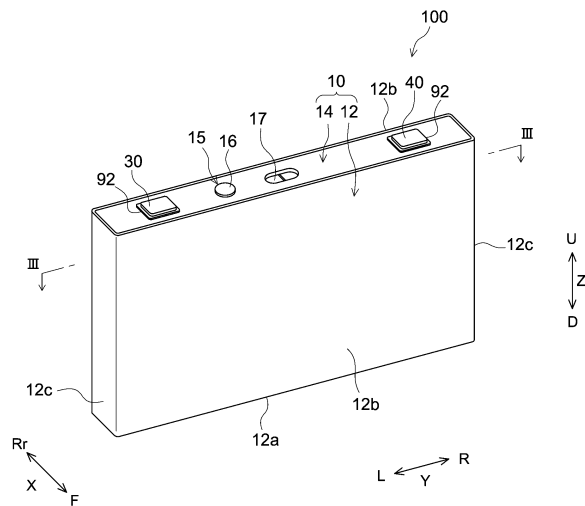
30

40

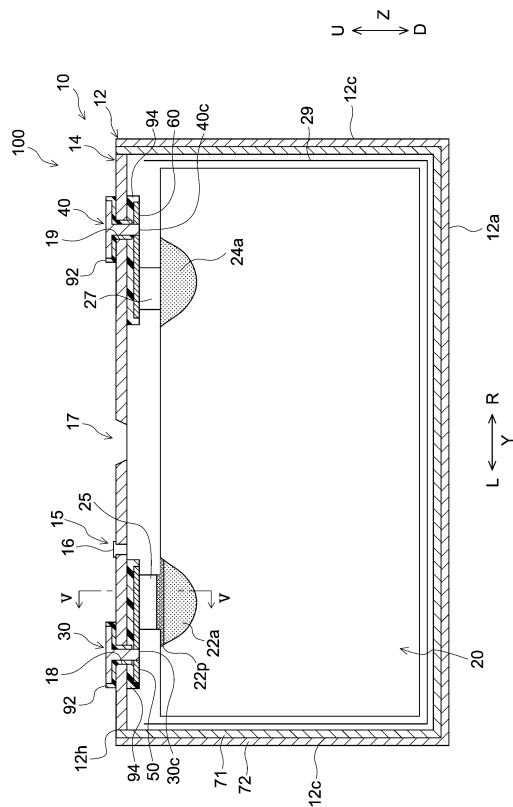
50

2 4 c	負極集電体	
2 4 t	負極タブ	
2 5	正極タブ群	
2 6	セパレータ	
2 7	負極タブ群	
2 9	電極体ホルダ	
3 0	正極端子	
3 0 c	下端部	
4 0	負極端子	
4 0 c	下端部	10
5 0	正極集電部材	
6 0	負極集電部材	
7 1	第 1 層	
7 2	第 2 層	
7 3	凹凸形状	
7 3 a	凹部	
7 3 b	凸部	
9 2	ガasket	
9 4	内部絶縁部材	
1 0 0	二次電池	20
2 0 0	組電池	
2 1 0	冷却部	
2 1 2	冷媒流路	
2 5 0	スペーサ	
3 0 0	モジュールケース	
3 1 0	エンドプレート	
3 2 0	サイドプレート	
3 3 0	ボトムプレート	
3 4 0	ビス	
5 0 0	電池モジュール	30

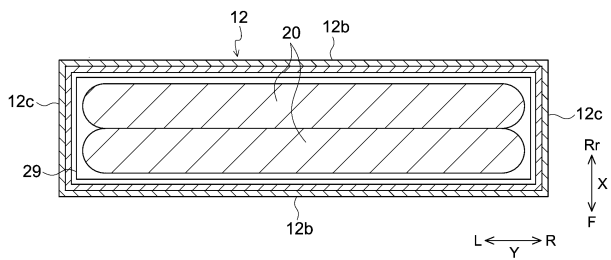
【図面】
【図 1】



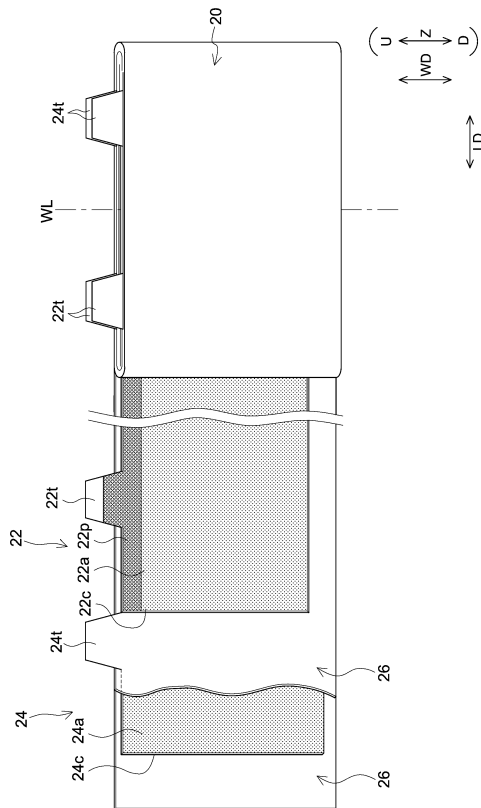
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

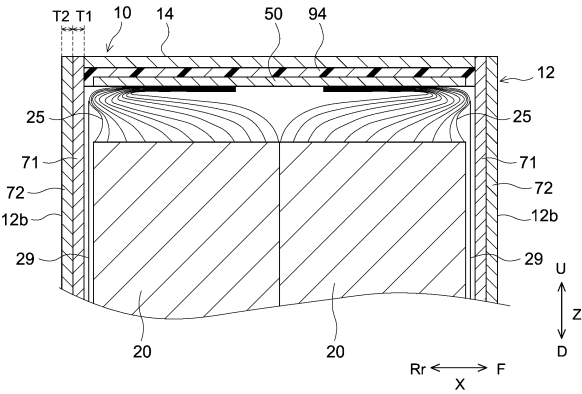
20

30

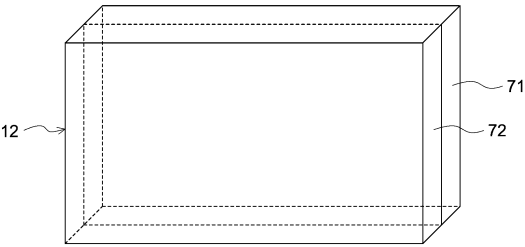
40

50

【図 5】

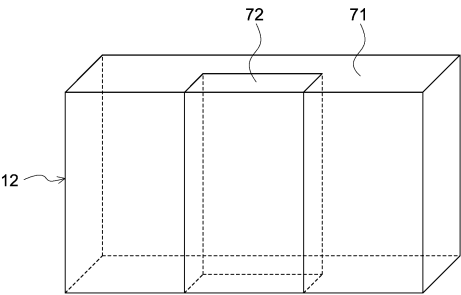


【図 6】

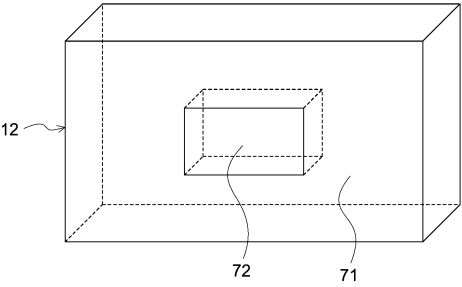


10

【図 7】



【図 8】



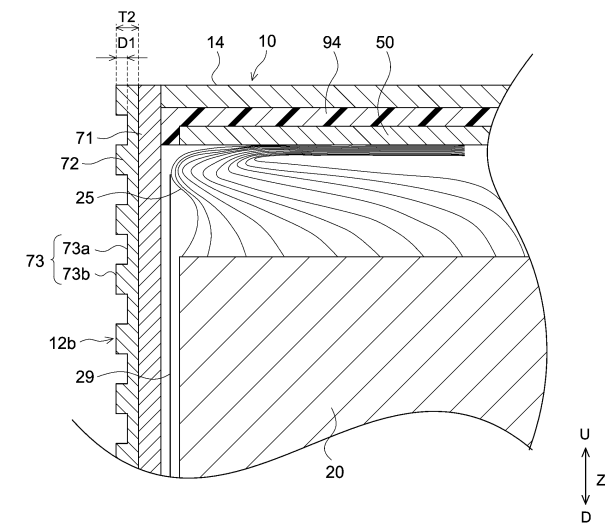
20

30

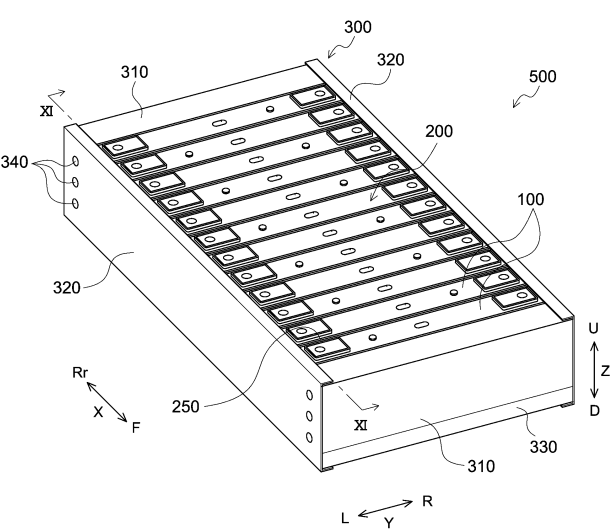
40

50

【図 9】



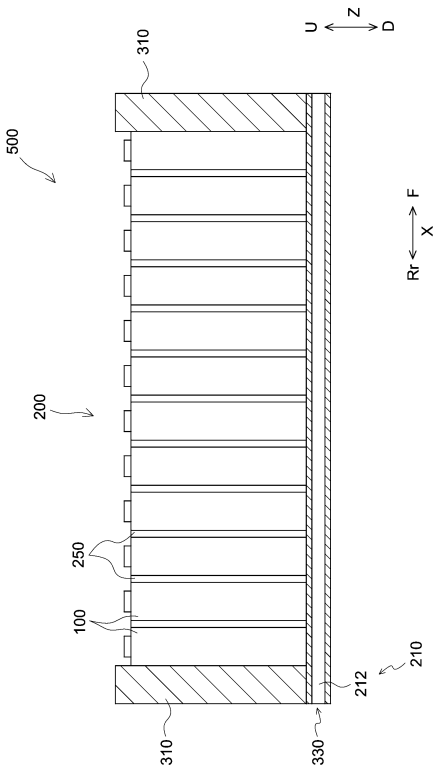
【図 10】



10

20

【図 11】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/613 (2014.01)	H O 1 M 10/613	
H O 1 M 10/647 (2014.01)	H O 1 M 10/647	
H O 1 M 10/6556 (2014.01)	H O 1 M 10/6556	
H O 1 M 10/6567 (2014.01)	H O 1 M 10/6567	
H O 1 M 50/131 (2021.01)	H O 1 M 50/131	
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	

F ターム (参考)	DD13
5H031	AA08 AA09 EE01 HH08 KK08
5H040	AA28 AS07 AT02 AT06 AY05 AY10 CC34 DD03 DD13 JJ03
	LL04
5H050	AA15 BA17 CA08 CB07 CB08 CB09 CB11 FA05 HA00 HA02
	HA04