

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5340922号
(P5340922)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34 A
HO 1 M 2/12 (2006.01)	HO 1 M 2/12 I O 1

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-512145 (P2009-512145)	(73) 特許権者	397043422
(86) (22) 出願日	平成19年5月23日 (2007. 5. 23)		エバレダイ バッテリ カンパニー イン
(65) 公表番号	特表2009-538505 (P2009-538505A)		コーポレーテッド
(43) 公表日	平成21年11月5日 (2009. 11. 5)		アメリカ合衆国 ミズーリ州 6 3 1 4 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/012379		セントルイス メアリービル ユニバー
(87) 国際公開番号	W02007/139879		シテイ ドライブ 5 3 3
(87) 国際公開日	平成19年12月6日 (2007. 12. 6)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成22年5月24日 (2010. 5. 24)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	11/439, 853	(74) 代理人	100067013
(32) 優先日	平成18年5月24日 (2006. 5. 24)		弁理士 大塚 文昭
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜
		(74) 代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用電流遮断装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

開口部を備えた容器と、
 正極と、負極と、セパレータ及び電解質とを有する少なくとも1つの電気化学セルであって、前記容器内部に配置された電気化学セルと、
 前記開口部内に整合する端子カバーと、
 該端子カバーの近傍の絶縁ワッシャと、
 前記端子カバーと前記正極または負極のいずれか一方との間に電気回路を形成する密閉板であって、圧力逃しベントと、前記絶縁ワッシャの開口を介して延びる中央領域と、前記端子カバーと接触する部分とを有する密閉板と、
 前記容器と密閉板との間に圧縮されたガスケットとを有し、
 前記密閉板は前記ガスケットおよび絶縁ワッシャと協働して所定の温度で形状を変化させ、前記電気回路を破断し、かつ、
 前記密閉板はその形状とは無関係に前記正極または負極のいずれかとの接触を維持するようになっており、
 前記絶縁ワッシャは前記端子カバーの周辺フランジと前記密閉板との間に配置される絶縁材料からなり、
 接触部材が前記密閉板に取り付けられており、前記正極または負極のいずれかとの電気回路を確立しており、
 前記接触部材が締め込みによって前記密閉板の中央領域に付着されており、

10

20

前記圧力逃しベントは前記密閉板の形状を変化させるのに必要な所定の温度より高い温度で開くようになっている、
ことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記接触部材が前記正極または負極のいずれかに対してバネ力を発揮して内部抵抗を最小化していることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記端子カバーの周辺フランジと前記密閉板との間に配置された、電氣的に不正な状態下での電流の流れを制限するための発熱要素をさらに含む、
ことを特徴とする請求項 2 に記載の電池。

10

【請求項 4】

前記発熱要素は、ツェナー (Z e n e r) ダイオード、ショットキー (S c h o t t k y) ダイオード、および電流整流器からなるグループから選択される、
ことを特徴とする請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記端子カバーの周辺フランジと前記密閉板との間に配置された、電氣的に不正な状態下での電流の流れを制限するための少なくとも 1 つの発熱要素をさらに含み、該発熱要素は、ツェナー (Z e n e r) ダイオード、ショットキー (S c h o t t k y) ダイオード、および電流整流器からなるグループから選択される、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学電池のための装置に関し、該装置は、温度の上昇に反応してセル内部の電気回路を切断することにより電流の流れを止め、セル内部の圧力が望ましくないレベルまで上昇することを防ぐ。

【背景技術】

【0002】

電気エネルギーを発生させて電子装置を動作させるために電池が使用される。電池が誤用されたり、或いは不正な状態にさらされたりした場合、電池により生成され得るエネルギーによって潜在的に危険な状態が生じることがある。例えば、高温にさらすことにより高い内部圧力が生じる可能性があり、内部圧力が過大になると電池ハウジングがこじ開けられ、ハウジング及び内部部品が激しく飛び出ることがある。リチウム電池などの比較的融点の低い金属を含む電池は、その金属が溶融するほど加熱されることにより、内部でショートが起き、発熱反応が止まらなくなる可能性もある。電氣的に異常な、又は不正な状態にさらすことにより、大量の熱が発生する場合もある。

30

【0003】

電槽の破裂及び電池内部の部品が激しく飛び出ることを防ぐために、電池は圧力逃し機構又はベントを有することが多く、これらが開いて、内部圧力がより低いレベルで逃がされる。しかし、これにより（腐食性電解質などの）潜在的に危険な流体の放出が必ずしも防がれるわけではなく、或いはセル内部の熱の継続的な発生が必ずしも防がれるわけではない。セル容器内に圧力逃しベントを有する電池の例が、米国特許出願第 2 0 0 4 / 0 1 5 7 1 1 5 号 A 1、並びに米国特許第 6, 3 4 8, 2 8 1 号、第 6, 3 4 6, 3 4 2 号及び第 4, 8 0 3, 1 3 6 号に開示されており、これら特許の全ては引用により本明細書に組み入れられる。

40

【0004】

圧力ベントの不必要な開放を防ぐために、一部の電池、特に（ニッケル／カドミウム電池などの充電式アルカリ電池、様々な活性正極材料を有する一次及び充電式リチウム電池、及び充電式リチウムイオン電池のような）高エネルギー電池にはヒューズが組み込まれてきた。しかしながら、ヒューズは電気回路を恒久的に切断し、たとえ電池が損傷してい

50

なかったとしても、不正な状態が解除された時点でこの電池が使用可能となることはない。セル内にもヒューズを組み込んだ電池の例が、米国特許第4,879,187号及び第4,188,460号に開示されており、これらの特許は引用により本明細書に組み入れられる。

【0005】

ヒューズの代替として、他の種類の電流遮断器が使用されてきた。これらの中には内部圧力に反応するものもあれば、熱に反応するものもある。熱に反応する電流遮断器は、これらの電流遮断器の温度が所定値を超えると形状が変化するバイメタル部品又は形状記憶合金部品を利用することができ、中にはZener、Schottky、又は整流ダイオードなどのダイオードを組み込んで、電流フローが所望の最高値を超えると付加的な熱を発生させるものもある。電流遮断器には恒久的に電気回路を切断するものもあるが、可逆的なものもある。このような電流遮断器の例が、以下の米国特許、第6,037,071号、第5,998,051号、第5,766,793号、第5,766,790号及び第5,747,187号に開示されており、これらの特許は全て引用により本明細書に組み入れられる。さらなる例が、日本公開特許第05-205,727号にも開示されている。これらの参考文献において開示される電池は1又はそれ以上の欠点を有する。これにより追加の部品が必要となり、電池コストが増大し、製造工程が複雑化し、多くの場合内部抵抗が増大し、この結果、特に（低抵抗、高電流、及び高電力などの）高い放電状態下での電池性能に悪影響が与えられる。圧力逃しベントを含まないものもあるため、別個のベントが必要となる。中には、電流遮断器の動作が圧力逃しベントの動作と同時に起こり、このため内部回路の切断が潜在的に有害な流体の排出防止に役立たないものもある。

【0006】

電池によっては、ヒューズ又は可逆的回路切断装置の代わりに、或いはこれらと組み合わせさせて正温度係数（PTC）装置を使用してきたものもある。PTC装置において電流の流れが限界値を超えるか、或いはPTC装置がしきい値温度を超えた場合、PTC装置の抵抗が急速に増加して電流の流れを超低レベルに低下させる。これにより、外部ショート、過充電及び強制放電などの電氣的不正使用に対して保護が行われる。しかしながら、これにより正極と負極との間の電気回路が完全に切断されるわけではない。電池にPTC装置を追加することにより、可逆的電流遮断器の欠点と同様の欠点、すなわちコスト、製造の複雑性、及び内部抵抗が増大するという欠点も生じることになる。

【0007】

従来技術による、圧力逃しベント及びPTCを含むセルの例として、図1に示すセルのような、非水電解質を有する一次Li/FeS₂セルがある。セル10はFR6型円筒形Li/FeS₂電池セルである。セル10は、閉鎖した底部と、内部セルカバー、すなわち密閉板14及びガスケット16で閉鎖される開放した上端部とを有する缶12の形態の容器を含むハウジングを有する。缶12は、ガスケット16及び密閉板14を支持するために、上端部の近くにリード又は小径のステップを有する。ガスケット16は、缶12と密閉板14との間で圧縮されて、セル10内に陰極18、陽極20及び電解質を密封する。陰極18、陽極20及びセパレータ26が一体に螺旋状に巻かれて電極アセンブリを形成する。陽極20は金属集電体22を有し、この金属集電体22は、電極アセンブリの上端部から延び、接触パネ24で密閉板14の内面に接続される。陰極18は、金属リード（又はタブ）36（図2）により缶12の内面に電氣的に接続される。リード36は、陰極18に締結され、電極アセンブリの底部から延び、底部を横切り、電極アセンブリの側面に沿って折り重ねられる。リード36は缶12の側壁内面に圧接する。電極アセンブリが巻かれた後、製造過程においてツーリングを挿入する前にこのアセンブリを一体に保持するか、或いは（セパレータ又はポリマーフィルムの外側ラップ38などの）材料の外端部を、例えばヒートシール、接着又はテーピングにより締結することができる。電極アセンブリの上端周辺部の周囲に絶縁コーン46が設置されて、陽極集電体22が缶12に接触するのを防ぎ、セパレータ26の内側に折り曲げた延長部及び缶12の底部に位置付けられた電気絶縁用底部ディスク44により、陽極20の底縁と缶12の底部との間の接触

が防がれる。セル 10 は独立した正極端子カバー 40 を有し、このカバーは缶 12 の内側に丸められた上端部とガスケット 16 とによって所定位置に保持されると共に 1 又はそれ以上のベント開口部（図示せず）を有する。缶 12 は負極接触端子として機能する。缶 12 の側壁に接着ラベル 48 などの絶縁ジャケットを取り付けることができる。端子カバー 40 の周辺フランジと密閉板 14 との間に正温度係数（PTC）装置 42 が配置され、この装置が電氣的に不正な状態下での電流の流れを実質的に制限する。セル 10 はまた、圧力逃しベントも含む。セル密閉板 14 は内側に突出する中央ベントウェル 28 を備えた開口部を有し、このウェル 28 の底部にベント孔 30 が存在する。開口部は、ベントボール 32 と薄肉熱可塑性材料のブッシング 34 とにより密閉され、このブッシング 34 は、ベントウェル 28 の垂直壁とベントボール 32 の周辺部との間で圧縮される。セルの内部圧力が所定のレベルを超えた場合、ベントボール 32、又はボール 32 とブッシング 34 との双方が開口部から押し出され、セル 10 から加圧ガスが放出される。

10

【0008】

圧力逃しベント、PTC 装置、及び熱反応式の形状記憶合金電流遮断器を各々が有する Li / Fe S₂ セルの例が、米国特許第 4,975,341 号及び第 4,855,195 号に開示されており、これらの両特許は引用により本明細書に組み入れられる。PTC 装置を含むセルの欠点としては、PTC 動作前の温度が上昇した状態でのセルの内部抵抗の増加、PTC が最初に動作し、その後リセット（「通常の」抵抗への復帰）した後の内部抵抗の増加、及び加熱源が排除された後、PTC が冷却及びリセットするための過度の時間を挙げることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】米国特許出願第 2004/0157115 号 A1

【特許文献 2】米国特許第 6,348,281 号公報

【特許文献 3】米国特許第 6,346,342 号公報

【特許文献 4】米国特許第 4,803,136 号公報

【特許文献 5】米国特許第 4,879,187 号公報

【特許文献 6】米国特許第 4,188,460 号公報

【特許文献 7】米国特許第 6,037,071 号公報

30

【特許文献 8】米国特許第 5,998,051 号公報

【特許文献 9】米国特許第 5,766,793 号公報

【特許文献 10】米国特許第 5,766,790 号公報

【特許文献 11】米国特許第 5,747,187 号公報

【特許文献 12】日本公開特許第 05-205,727 号公報

【特許文献 13】米国特許第 4,975,341 号公報

【特許文献 14】米国特許第 4,855,195 号公報

【特許文献 15】米国特許出願第 2005/0112462 号 A1

【特許文献 16】米国特許出願第 2005/0079413 号 A1

【特許文献 17】米国特許出願第 2005/0233214 号 A1

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記に照らして、本発明の目的は、不正な状態下でも安全であり、製造が容易かつ経済的であり、内部電気回路を完全に切断して過剰な圧力上昇及び圧力逃しベントの不必要な開放を避けるのに役立つことができ、高い放電状態下でも良好な電氣的特性を有する電池を提供することにある。回路の切断は、内部抵抗を著しく増加させることなく、迅速かつ完全に可逆的であることも望ましい。

【0011】

圧力逃しベントを含み、高温にさらされた場合に変形できることにより圧力逃しベント

50

が開く前の温度でセル内の電気回路を遮断する密閉板で閉鎖されたセルを有する電池を提供することにより上記の目的が達成され、上記の従来技術の欠点が克服される。

【課題を解決するための手段】

【0012】

従って、本発明の1つの態様は、少なくとも1つの電気化学セルを備えた電気化学電池であり、このセルは、開口部を有する容器と、容器内に配置された正極、負極、セパレータ及び電解質と、容器の開口部を閉鎖する密閉板と、対応する正極及び負極にそれぞれ電気接触する正極端子及び負極端子とを備える。密閉板は、セルの内面の一部であり、通常の状態下では閉鎖してセル内部の流体を密閉する圧力逃しオリフィスを備え、通常の状態下では電極の1つとその対応する端子との間の電気回路の一部であり、密閉板の温度が正常レベルから所定の第1の温度値を超える異常レベルに上昇した場合、第1の通常の状態から第2の形状に変化して、圧力逃しオリフィスを開放させることなく、電極とその対応する端子との間の電気回路を切断することができ、第1の形状から第2の形状へ移行した後、密閉板の温度が所定の第1の温度値以下の通常レベルに戻ると、第1の形状に戻って切断した回路を回復させることができる。

10

【0013】

本発明の第2の態様は、少なくとも1つの電気化学セルを備えた電気化学電池であり、このセルは、開口部を有する容器と、容器内に配置された硫化鉄を含む正極、リチウム金属又はリチウム合金を含む負極、セパレータ及び非水電解質と、容器の開口部を閉鎖する密閉板と、対応する正極及び負極にそれぞれ電気接触する正極端子及び負極端子とを備える。密閉板は、セルの内面の一部であり、通常の状態下では閉鎖してセル内部の流体を密閉する圧力逃しオリフィスを備え、通常の状態下では電極の1つとその対応する端子との間の電気回路の一部であり、密閉板の温度が正常レベルから所定の第1の温度値を超える異常レベルに上昇した場合、第1の通常の状態から第2の形状に変化して、圧力逃しオリフィスを開放させることなく、電極とその対応する端子との間の電気回路を切断することができ、第1の形状から第2の形状へ移行した後、密閉板の温度が所定の第1の温度値以下の通常レベルに戻ると、第1の形状に戻って切断した回路を回復させることができる。

20

【0014】

当業者であれば、以下の明細書、特許請求の範囲及び添付図面を参照することにより、本発明のこれらの及びその他の特徴、利点及び目的をさらに理解し、評価することができるであろう。

30

【0015】

別途定めない限り、本明細書では以下の定義及び方法が使用される。

セル内面とは、内部に電極及び電解質を配置するセル内のキャビティを定める面、及び電極又は電解質内部から発生する流体と接触することができる面のことを意味し、

初期変形時間とは、室温で密閉板に電流を印加したときから、密閉板が変形することにより電気回路が切断されるまでに要する時間のことを意味する。

【0016】

本明細書では別途定めない限り、開示する特性及び範囲はすべて室温(20~25)で測定される。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】従来技術によるセルの全断面図である。

【図2】本発明によるセルの上端部の通常状態における部分断面図である。

【図3】図2に示したセルの上端部の異常状態における部分断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

後述するように、本発明の実施形態は一次円筒形Li/FeS₂電池である。この電池は、図1のものと同様のセル容器及び電極アセンブリを有するが、図2に示すようにセルの上端部が変更されている。

50

【 0 0 1 9 】

(容器の側壁周りのラベル又はジャケットを省いて図示した) セル 1 1 0 は、ガスケット 1 6 及び変更した密閉板 1 1 4 で閉鎖される開放した上端部を備えた缶 1 2 を有する。正極端子カバー 4 0 の周辺フランジは、絶縁ワッシャ 1 5 0 により密閉板 1 1 4 の周辺部と隔てられ、このため正極 2 0 と正極端子カバー 4 0 との間の電気回路は、集電体 2 2、接触バネ 1 2 4 及び密閉板 1 1 4 を経由しており、密閉板 1 1 4 と端子カバー 4 0 との間の電気接触は、絶縁ワッシャ 1 5 0 の径方向内側の環状区域内で行われる。後述するように、セル 1 1 0 は、正極 2 0 と正極端子カバー 4 0 との間に流れる電流が所定値を超えた場合に熱を発する抵抗性材料 1 5 2 を任意で含む。代替の実施形態では、密閉板 1 1 4 と正極端子カバー 4 0 との間に、正極 2 0 と端子カバー 4 0 との間の電気回路の一部として P T C 装置 (図示せず) を配置することができる。図 2 には示していないが、セル 1 1 0 はまた、密閉板 1 1 4 内、好ましくは中央領域 1 1 5 に圧力逃しベントも有する。圧力逃しベントは、前述した図 1 のセル 1 0 のものと同様のものであってもよいが、密閉板 1 1 4 の中心部 1 1 5 にベント開口部を形成すべく裂けるか、或いは別様に破壊することができる (引用により本明細書に組み入れられる、米国出願第 2 0 0 5 / 0 2 4 4 7 0 6 号 A 1 に開示されるような) 破裂膜又は (成形溝 (c o i n e d g r o o v e) などの) 薄肉領域で閉鎖された中央開口部のような異なる設計のものであることが好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

図 2 のセル 1 1 0 は通常の状態を示している。図 3 に示すように、密閉板 1 1 4 は、所定の温度を超えて加熱すると、端子カバー 4 0 との電気接触を切断するように変形する材料で作製される。この所定の温度は、セルの内部圧力により圧力逃しベントが開く温度未満になるように選択されることが好ましい。このようにして、外部ショート、異常充電又は不自然な過放電などの、セル内に内部加熱をもたらす可能性のある異常な又は電氣的に不正な状態にセルがさらされた場合、セルベントが開く前に電気回路を切断して発熱を止めることができる。密閉板 1 1 4 が、所定の温度以下に冷却した後に通常の形状に戻る材料で作製されている場合、異常状態が解除されれば、セルの通常使用を継続することもできる。

20

【 0 0 2 1 】

セル 1 1 0 が P T C も含む場合、超過すると密閉板 1 1 4 が変形する所定の温度は、抵抗が著しく増加し始める温度よりも高いことが好ましい。P T C を含むことによりさらなる電流制限特性が得られるが、本発明の変形可能な密閉板 1 1 4 は、密閉板 1 1 4 と端子カバー 4 0 との間の電気接触を完全に切断するので、P T C を含むことによる付加的な複雑性とコストとが必要でなくなる可能性がある。

30

【 0 0 2 2 】

密閉板は、正極と端子カバーとの間の電気接続の一部であるため、導電率のよい材料で作製される。電気接続を切断するために、この材料は、セル内部又は外部の別の熱源から生じる熱にさらされるか、或いは密閉板を通る異常に高い率の電流フローから生じる過剰な I 2 R の加熱のいずれかにより、密閉板の温度が所定の最大温度を超えた場合に密閉板を変形させる材料でもある。適当な材料には、形状記憶合金及びバイメタルが含まれる。

【 0 0 2 3 】

形状記憶合金とは、ある温度で変形することができるが、加熱或いは冷却されると以前の形状に戻る合金のことである。この特性は、マルテンサイト相とオーステナイト相との間の固体相変態に起因する。好ましい形状記憶合金は、2 方向形状記憶を有し、すなわち変態が加熱と冷却との両方で可逆的となる。形状記憶合金の例には、ニッケル - チタン、銅 - 亜鉛 - アルミニウム及び銅 - アルミニウム - ニッケル合金が含まれ、ニッケル - チタンが好ましい。ニッケル - チタン及び他の形状記憶合金の製造業者として、S p e c i a l t y M e t a l s、S h a p e d M e m o r y A l l o y D e v i s i o n (米国ニューヨーク州ニューハートフォード)、M e m r y C o r p o r a t i o n (米国コネチカット州ベテル)、及び D y n a l l o y , I n c . (米国カリフォルニア州メーサ) が挙げられる。

40

50

【 0 0 2 4 】

バイメタルとは、熱膨張係数の異なる異種金属からなる少なくとも2つの層を有する材料のことである。例として、熱膨張係数の高いニッケル - クロム - 鉄合金の層と、より熱膨張係数の低いニッケル - 鉄合金の層とを有する材料が挙げられる。バイメタルスイッチの製造業者として、Texas Instruments (米国テキサス州ダラス)、Madison Company (米国コネチカット州ブランフォード)、及びOtter Control Limited (英国ダービーシャー) が挙げられる。通常最高温度を超えて加熱されると変形し、少なくとも密閉板が変形する温度よりも低い温度では比較的低い抵抗も有する密閉板を提供すべく材料を選択することができる。選択される材料は、電解質などのセル内に含まれる流体に触れると安定する。或いは、内部セル環境において安定する材料で密閉板をコーティングして所望の安定性を提供することもできる。このコーティングは、任意の適当な処理により加えられる、正極と端子カバーとの間の電気回路内に受け入れ難いほど高い抵抗を設けることなく密閉板の内面を十分に保護する任意の適当な材料であってもよい。本発明の好ましい実施形態では、密閉板用に選択される材料により、密閉板が所定の最高温度を超えてから急速に変形するようになる。必要であれば、選択される材料は、密閉板が通常温度に冷却された後に正常な形状に戻る材料であってもよい。

10

【 0 0 2 5 】

電池が良好な放電特性及び良好な高い電流放電特性及び高い電力放電特性を有するためには、密閉板の抵抗は比較的低いことが望ましい。密閉板の抵抗値は室温で約 0 . 0 4 オーム以下であることが好ましく、約 0 . 0 3 オーム以下であることがより好ましい。密閉板の抵抗値は温度の上昇と共に増加する可能性があり、室温に比べて変形温度では 1 0 0 % を超えないことが好ましく、6 0 % を超えないことがより好ましい。一定の電流が印加されたときに、プレート全体にわたる電圧降下を測定することにより、密閉板の抵抗を測定することができる。例えば、セル内で密閉板が接触するカバーアセンブリ部品をシミュレートする形状、寸法及び間隔を有する導電性固定具内に密閉板を置くことができる。固定具の上端に(導電性で電圧を感知する)1組のリードを溶接することができ、固定具の底部に別の組を溶接することができる。電源装置を使用して、導電リードを通じて密閉板を著しく加熱しない(0 . 1 アンペアなどの)定電流を印加し、電圧感知リードに接続されたマルチメータを使用して電圧降下を測定する。

20

30

【 0 0 2 6 】

密閉板は、セルペントを開くほど高いセルの内部圧力を生じない温度で変形するが、通常の保存温度又は動作温度では変形しないことが望ましい。本発明のいくつかの実施形態では、密閉板は十分に变形して、約 7 0 から 1 2 0 までの間の温度で電極とセル端子との間の回路を切断することが望ましい。密閉板が変形する最低温度は約 8 0 であることが好ましく、約 8 5 であることがより好ましい。密閉板は、その温度が 1 0 0 に達するときまでに変形することが好ましい。密閉板の変形する温度が低過ぎると、電池の使用が不必要に妨げられる。密閉板の変形する温度が高過ぎると、セルのペントが開いたり、或いは発火が生じる可能性がある。

【 0 0 2 7 】

40

セルの圧力逃しペントが不必要に開くことを避けるために、密閉板は素早く変形することが望ましい。密閉板が定電流にさらされた場合、初期変形時間を計測することができる。消費者により交換可能な電池に使用されるセルであれば、初期変形時間(試験電流を最初に印加したときから、密閉板が十分変形して電極とセル端子との間の回路を切断するまでの時間)は、1 0 アンペアの定電流で試験した場合、約 1 . 0 秒以下であることが好ましく、約 0 . 7 5 秒以下であることがより好ましい。上述の抵抗試験固定具を使用して、初期変形時間及び後続する変形時間を計測することができる。0 . 1 オームの抵抗器を直列に設けた状態で電源装置を導電リードに接続し、取得速度をポイント当たり 0 . 1 秒以下に設定した状態で(例えば A G L E N T (登録商標) 3 4 9 7 0 A A c q u i s i t i o n / S w i t c h U n i t などの)データロガーを 0 . 1 オームの抵抗器の両端に

50

接続して、抵抗器を流れる電流を測定する。データロガーのスイッチが入った直後に10アンペアの定電流を印加する。初期変形時間とは、最初の電流の印加から抵抗器を流れる電流が実質的に低下するまでの継続時間のことである。試験を続けることにより、リセット時間（密閉板を冷却し、通常形状に戻すことにより回路が回復する時間）及び後続する変形時間も測定される。長時間にわたる平均電流を、個々のセル形式に関して設定することができる臨界値よりも低くして、例えばセルの放出を導く可能性のある過熱を防ぐことが望ましい。

【0028】

端子カバーの周辺フランジと密閉板との間の絶縁ワッシャは、任意の適当な絶縁材料で作製することができる。このワッシャは、端子カバー及び密閉板と圧縮密閉を行うことができる弾性材料で作製されることが好ましい。例として、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリマー材料が挙げられ、ポリプロピレンが好ましいポリマー材料である。

10

【0029】

自身を流れる電流が所定値を超えたときに熱を発生させることができる抵抗性材料の例には、Zener、Schottky及び整流型ダイオードなどのダイオードが含まれる。

【0030】

接触パネは、セルの内部環境で化学的に安定するニッケルメッキを施したステンレススチールなどの低い抵抗性を有する導電性金属で作製することができる。この接触パネは、良好なパネ特性も有することが望ましい。パネ力定数（剛性）は、集電体又は他のセル部品を損傷するほど高くなく、パネが正極集電体に少なくとも最少限の力を加えて接触抵抗を最小化するのに足りるものであることが好ましい。良好な電氣的接触を維持する任意の適当な態様で、パネを密閉板に取り付けることができる。例えば、密閉板の下向きに突出した部分の周囲に接触パネの中央開口部を締め込みによって取り付けことができ、或いは密閉板の内面に接触パネを溶接することができる。締め込みは製造を単純化することができる。一方、溶接接続は内部抵抗をより低くすることができる。

20

【0031】

セル容器は、多くの場合一体閉鎖された底部を有する金属缶であるが、金属プレートを金属チューブの一端に固定して閉鎖された底部を有する容器を実現することもできる。容器は、一般的にはスチールであり、少なくとも外側をニッケルでメッキして缶の外側を腐食から保護する。メッキの種類を変更して、様々な程度の耐食性を提供し、或いは所望の外観を提供することができる。スチールの種類は、容器が形成される態様に或る程度依存する。深絞り缶については、スチール缶は、拡散焼なましした、低炭素、アルミキルドの、SAE1006又は同等のスチールであってもよく、その粒径はASTM9から11で、粒形は等軸形よりもわずかに細長い。特殊なニーズを満たすために、ステンレススチールなどの他のスチールを使用することもできる。例えば、缶が陽極と電氣的に接触する場合、陽極及び電解質による腐食に対する抵抗性を向上させる目的でステンレススチールを使用することができる。

30

【0032】

端子カバーは、周囲環境の水による腐食に対する良好な抵抗性と、良好な導電性と、消費者用電池として見られる場合、魅力的な外観とを有することが望ましい。端子カバーは、多くの場合、ニッケルメッキされた冷延スチール、又はカバー形成後にニッケルメッキされたスチールで作製される。端子が圧力逃しベントの上に配置される場合、セルの放出を容易にするために端子カバーは一般に1又はそれ以上の穴を有する。

40

【0033】

ガスケットに含まれる熱可塑性材料は、（75以上などの）高温のコールドフローに対して抵抗性があり、セルの内部環境にさらされると化学的に安定し（溶解又は熱分解などの分解に対して抵抗性がある）、セル内への空気ガスの透過及びセルからの電解質蒸気の透過に対して抵抗性がある。ガスケットは熱可塑性樹脂で作製することができる。非水系セル用のガスケットの作製に使用する樹脂は、主剤としてポリフェニレンサルファイド

50

及びポリフタルアミド並びにこれらの組み合わせを含むことができる。主剤に改質剤を混合して、所望のガasket特性を実現することができる。ガasketの主剤に少量の他のポリマー、強化用無機充填剤及び／又は有機化合物を添加することもできる。好ましい主剤はポリフタルアミドである。1つの実施形態では、ポリフタルアミドを単独で 사용할ことができる。適切なポリフタルアミド樹脂の例には、米国ミネソタ州ウィノーナのRTP Companyが提供するRTP 4000がある。別の実施形態では、ポリフタルアミドに衝撃改質剤が添加される。例えば、5～40重量%の衝撃改質剤を添加することができ、このような材料は、米国ジョージア州アルファレッタのSolvay Advanced Polymers, LLCからAMODEL（登録商標）ET 1001 Lとして入手することができる。別の好ましい主剤はポリフェニレンサルファイドであり、この樹脂には、10を超え40以下、好ましくは10を超え30以下、より好ましくは少なくとも15重量%の衝撃改質剤が添加され、このような材料は、米国ニュージャージー州サミットのTicona-USからFORTRON（登録商標）SKX 382として入手することができる。ガasketと他のセル部品との間の境界面における密閉性を向上させるために、ガasketを適当な密封剤でコーティングすることができる。有機電解質溶媒を用いた実施形態で、EPDMなどのポリマー材料を使用することができる。

【0034】

FR6型セルの陰極は通常、シート又はフォイルストリップの形でリチウム金属を含む。リチウムの組成は様々であってよいが、純度は常に高い。リチウムをアルミニウムなどの他の金属と合金して、所望のセル電気性能を実現することができる。好ましいリチウム合金は、米国ノースカロライナ州キングスマウンテンのChemetal Footecorp.から入手可能な約0.5重量パーセントのアルミニウムを含む電池グレード・リチウム-アルミニウム合金である。陰極が強固なリチウムである場合、リチウム金属の導電率が非常に高いため、陰極内部の独立した集電体は通常使用されない。しかしながら、セル放電の終盤に、独立した集電体を使用して残りのリチウムのより多くに電気接触を行うこともできる。導電性がよいという理由で銅を使用することが多いが、セル内部で安定するのであれば他の導電性金属を使用することもできる。ニッケル又はニッケルメッキしたスチールの薄いストリップなどの導電性金属ストリップを使用して、リチウム陰極と缶との間の電気接触を実現することができる。リチウムフォイルの表面にこのストリップを圧入することができる。ストリップを内面に溶接するか、或いは缶にしっかりと保持して圧接することができる。リチウム及びリチウム合金は一般に導電性が高いため、リチウム及びリチウム合金の陰極では陰極内の独立した集電体は多くの場合不必要となる。陰極集電体が必要な場合、銅又は銅合金で集電体を作製することができる。

【0035】

FR6型セルの陽極は、活物質として二硫化鉄を含む。好ましい二硫化鉄は、米国ニュージャージー州カムデンのAmerican Mineral, Inc.、オーストリア、ウィーンのChemetal GmbH、米国マサチューセッツ州ノースグラフトンのWashington Mills、及び米国バージニア州ディルウィンのKyanite Mining Corp.から入手できる、純度レベルが95重量%以上の電池グレードFeS₂である。FeS₂を粉碎しふるい分けして、所望の粒径に区分し、セル内のセパレータに穴を開ける可能性のある大きな粒子を除去することができる。最も大きな粒子が、集電体上の陽極材料の最も薄いコーティングよりも小さくなることが望ましい。平均粒径は30 µm以下であることが好ましく、約20 µm未満であることがより好ましく、最も好ましい。また、多くの場合陽極は、金属、グラファイト及びカーボンブラック粉末などの1又はそれ以上の導電性材料を含む。適当な導電性材料の例として、米国オハイオ州ウェストレークのTimcal Americaから得られるKS-6及びTIMREX（登録商標）MX15グレードの合成グラファイト、及び米国テキサス州ヒューストンのChevron Phillips Company LPから得られるグレードC55アセチレンブラックが挙げられる。粒子状材料の結合にバインダを使用することもできる。Polymont Plastics Corp.（以前のPolysar, I

10

20

30

40

50

nc.) が製造し、米国オハイオ州アクロンの Standard Distribution Corp. から入手できるエチレン/プロピレン・コポリマー (PEPP) 及び米国テキサス州ヒューストンの Kraton Polymers から入手できる G1651 グレードのスチレン・エチレン/ブチレン・スチレン (SEBS) ブロック・コポリマーがバインダとしての使用に適している。少量の様々な添加物を使用して、処理及びセル性能を高めることができる。例として、米国ミネソタ州ミッドランドの Dow Chemical Company から得られる非イオン水溶性ポリエチレンオキサイドである POLYOX (登録商標)、米国ニューヨーク州タリタウンの Mycro Powders Inc. が製造する (米国オハイオ州クリーブランドの Dar-Tech Inc. から市販されている) FLUO HT (登録商標) 微粉ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、及び米国ニュージャージー州リッジフィールドの Degussa Corporation Pigment Group から市販されている AEROSIL (登録商標) 200 グレード・ヒュームドシリカが挙げられる。

10

【0036】

陽極集電体が必要な場合もある。アルミニウムホイルが一般的な材料である。ロールコーティング処理などの適当な処理を行った後に溶媒を蒸発させることにより、溶媒内の陽極材料の混合物をアルミニウムホイル上にコーティングすることができる。その後、例えばカレンダ加工により、コーティングされたアルミニウムホイルを圧縮することができ、また使用前に乾燥させることもできる。

【0037】

20

任意の適当なセパレータ材料を使用することもできる。適当なセパレータ材料とは、イオン通過性でかつ非導電性のものである。これらの材料は、通常、セパレータの細孔内に少なくとも多少の電解質を保持することができる。適当なセパレータ材料はまた、裂け目、分裂、穴、又はその他の隙間を生じさせることなく、セルの製造と、放電中にかかる可能性のある圧力とに耐えるほど頑丈なものである。適当なセパレータの例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン及び超高分子量ポリエチレンなどの材料で作られた微多孔膜が挙げられる。Li/FeS₂ セルの用の好ましいセパレータ材料として、米国ノースカロライナ州シャルロットの Celgard Inc. から得られる CELGARD (登録商標) 2400 微孔性ポリプロピレン膜、及び米国ニューヨーク州マセドニアの Exxon Mobile Chemical Co. から入手できる Tonen Chemical Corp. の Setella F20DHI 微孔性ポリエチレン膜が挙げられる。固体電解質又はポリマー電解質の層をセパレータとして使用することもできる。

30

【0038】

リチウム電池及びリチウムイオン用の電解質は非水電解質である。換言すれば、これらの電解質は、混入物質として (使用する電解質塩にもよるが、重量で約 500 ppm 以下などの) 極少量だけ水を含む。適当な非水電解質は、有機溶媒に溶かした 1 又はそれ以上の電解質塩を含む。陰極及び陽極の活性物質及び所望の電池性能に基づいて、任意の適当な塩を使用することができる。例として、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化リン酸カリウム、六フッ化ヒ酸塩リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム及びヨウ化リチウムが挙げられる。適当な有機溶媒として、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、1, 2 - 炭酸ブチレン、2, 3 - 炭酸ブチレン、ギ酸メチル、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、3, 5 - ジメチルイソオキサゾール、n, n - ジメチルホルムアミド及びエーテルのうちの 1 又はそれ以上が挙げられる。この塩/溶媒の組み合わせにより、所望の温度範囲にわたって電池の放電要件を満足させるのに十分な電解質伝導率及び導電率が得られる。他のいくつかの一般的な溶媒に比べて比較的導電率が高い上に、一般に粘度が低く、湿潤能力に優れ、低温での放電性能に優れ、高い率の放電性能に優れるという理由でエーテル類が望ましい場合も多い。これは、MnO₂ の陽極を使用する場合に比べてエーテルの方がより安定しているという理由で Li/FeS₂ セルにおいて特に当てはまるため、高いエーテル値を使用することができる。以下に限定されるわけではないが、適当な

40

50

エーテルとして、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、ジ（メトキシエチル）エーテル、トリグライム、テトラグライム、及びジエチルエーテルなどの非環状エーテルと、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン及び３－メチル－２－オキサゾリジノンなどの環式エーテルとが挙げられる。

【００３９】

例えば、米国特許出願第２００５／０１１２４６２号Ａ１に開示されるように、特定の陰極、陽極及び電解質の組成及び量を調整して、所望のセルの製造、性能及び保存特性を実現することができ、上記特許は引用により本明細書に組み入れられる。

【００４０】

任意の好ましい処理により、セルを閉鎖及び密閉することができる。以下に限定されるわけではないが、このような処理として、クリンピング、リドローイング、コレクティング及びこれらの組み合わせを挙げることができる。

10

【００４１】

上記の説明は、特にＦＲ６型セルに関連したものであり、その例が米国特許出願第２００５／００７９４１３号Ａ１及び第２００５／０２３３２１４号Ａ１にさらに詳細に開示されており、これらの特許は引用により本明細書に組み入れられる。しかしながら、（ＦＲ０３及びＦＲ８Ｄ４２５などの）他のセルサイズ及び（角形などの）非円筒形セルのような他の種類のセル、他の圧力逃しベント設計を有するセル、及び他の電気化学システムを有するセルにも本発明を適応することができる。

【００４２】

20

本発明による電池は一次電池又は充電式電池であってもよい。これらの電池に含まれるセルは、リチウムセル、リチウムイオンセル、又は水系アルカリセルであってもよい。内部回路を完全に遮断することにより、セル内のリチウム金属の溶融と暴走する発熱反応を導く可能性のある継続的な内部発熱を防止できるため、本発明は特にリチウム電池において有用である。他のリチウムセルの例には、 Li/CuO 、 Li/CuS 、 Li/FeS 、 Li/MnO_2 、及び Li/MoS_2 が含まれる。より低電圧のセルでは、 PTC の除去により可能となる内部抵抗の低下がより重要であるため、 Li/FeS_2 及び Li/FeS 電池が特に好ましい。

【００４３】

本発明の実施者及び当業者であれば、開示した概念の思想を逸脱することなく、本発明に様々な修正及び改善を行うことができると理解するであろう。提供する保護範囲については、特許請求の範囲及び法律で許容される解釈の外延により決定すべきである。

30

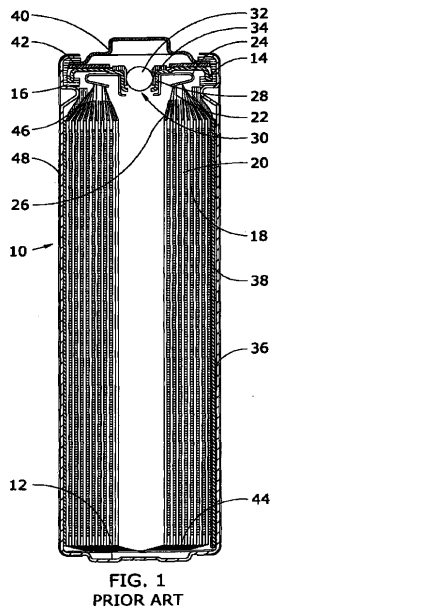
【符号の説明】

【００４４】

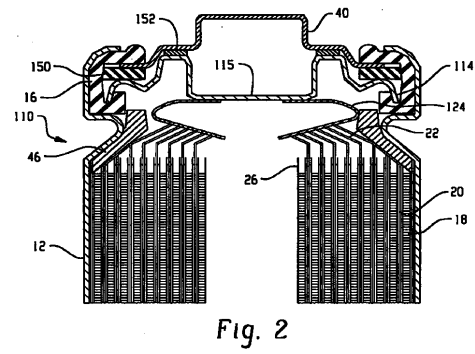
- １２ 缶
- １６ ガスケット
- １８ 陰極
- ２０ 陽極
- ２２ 金属集電体
- ２６ セパレータ
- ４０ 端子カバー
- ４６ 絶縁コーン
- １１０ セル
- １１４ 密閉板
- １１５ 中央領域
- １２４ 接触バネ
- １５０ 絶縁ワッシャ
- １５２ 抵抗性材料

40

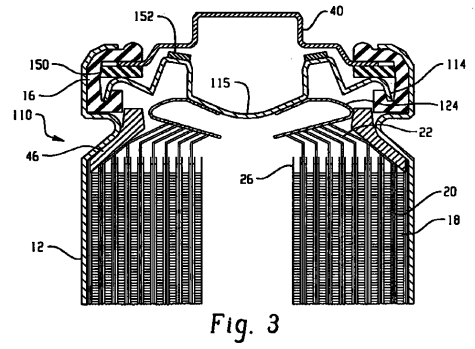
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 イゴリス ミシュセンコ
ロシア連邦 197371 サンクト ペテルスブルグ コメンダントスキー ピーアール 23
/ 1 アpartment 6
- (72)発明者 アルテムヴィッチ マルツィノフスキー
ロシア連邦 194017 サンクト ペテルスブルグ エンゲルサ アベニュー 69 アパー
トメント 82
- (72)発明者 コンスタンティノヴィッチ チェルノフ ボリス
ロシア連邦 195027 サンクト ペテルスブルグ スレドネオクティンスキー ピーアール
14 アpartment 12
- (72)発明者 グリゴリエヴィッチ ホレニアン ロスティスラフ
ロシア連邦 198215 サンクト ペテルスブルグ ボドヴォドニカ クズミナ ストリート
13 アpartment 6
- (72)発明者 シュコルニク ニコライ
アメリカ合衆国 コネチカット州 06117 ウェスト ハートフォード カークウッド ロー
ド 77

審査官 市川 篤

- (56)参考文献 特開平11-354100(JP, A)
特開2004-235044(JP, A)
特開平10-154530(JP, A)
特開平06-325751(JP, A)
特開平10-074500(JP, A)
特開平10-188945(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/34