(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-54099
(P2012-54099A)
(43)公開日　平成24年3月15日(2012.3.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/24	***(2006.01)***	H01M	10/24		5E034
H01M 2/34	***(2006.01)***	H01M	2/34	A	5H028
H01C 7/02	***(2006.01)***	H01C	7/02		5H043

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 11 頁）

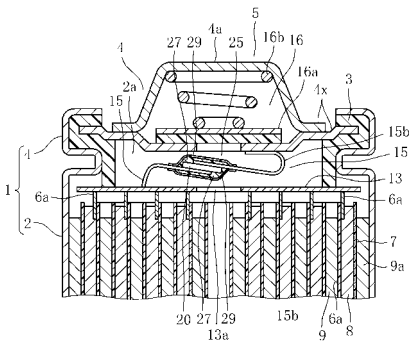
(21)出願番号　特願2010-195822 (P2010-195822)
(22)出願日　平成22年9月1日 (2010.9.1)

(71)出願人　510206213
ＦＤＫトワイセル株式会社
群馬県高崎市小八木町３０７番２号
(74)代理人　100090022
弁理士　長門　侃二
(72)発明者　泉　康士
群馬県高崎市小八木町３０７番２号　ＦＤＫトワイセル株式会社内
(72)発明者　長井　達也
群馬県高崎市小八木町３０７番２号　ＦＤＫトワイセル株式会社内
(72)発明者　和田　聖司
群馬県高崎市小八木町３０７番２号　ＦＤＫトワイセル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池

(57)【要約】　（修正有）
【課題】通常の使用性能を低下させることなく、外部短絡時における発熱を抑制して安全性の向上を図った電池を提供する。
【解決手段】電池の内部抵抗を７０mΩ以下に抑え、周辺温度２３±２℃での電池の外部短絡時の温度上昇が４５℃を越えないように構成したＰＴＣサーミスタ２０を備えるニッケル水素電池である。前記ＰＴＣサーミスタ２０は柔軟な保護層２５を表面に備えており、電池ケース内に満たされる酸素成分とアルカリ成分より保護されている。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
内部抵抗が７０ｍΩ以下であり、周辺温度２３±２℃での外部短絡時の温度上昇が４５℃を越えないことを特徴とする電池。
【請求項２】
単三型電池であることを特徴とする、請求項１記載の電池。
【請求項３】
ニッケル水素電池であることを特徴とする、請求項１または２記載の電池。
【請求項４】
前記ニッケル水素電池であって、外面部に正極端子、負極端子を備えたケースを有し、同ケースの内部に正極板、負極板およびセパレータが収容され、少なくとも一方の端子と当該端子に対応する極板との間が前記ケース内に配置された導電部材で導通されてなり、
前記導電部材は、ケース空間に露出する部分にＰＴＣサーミスタが介在され、
前記ＰＴＣサーミスタは、前記ケース空間を満たすガス雰囲気に含まれる酸素成分とアルカリ成分から保護する柔軟性をもつ保護層で被膜されることを特徴とする、請求項３記載の電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電池に係り、詳しくは市場にて広く使用される単三型電池等の小型電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電化製品や玩具等の市場において、単三型電池の小型電池が極めて広く使用されている。このような小型電池としては、例えばマンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池、ニッケル乾電池、ニッケル水素電池等のアルカリ蓄電池が有る。
ところで、このような小型電池では、電池が外部短絡するようなことがあると、電池内部において過剰電流が流れ、発熱することが知られている。
そこで、電池が外部短絡した場合であっても、抵抗素子によって過剰電流を防止でき、発熱を抑えるようにした電池が種々開発されている（特許文献１～３参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開昭５８－１８８０６６号公報
【特許文献２】特開平１０－２７５６１２号公報
【特許文献３】特開２００２－１１０１３７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、上記特許文献１～３に開示されるような電池では、抵抗素子の抵抗値が高い場合には電池の通常の使用性能が低下するという問題がある。
また、上記特許文献２に開示されるような電池では、電池外部に抵抗素子を配設するような構造になることから、抵抗素子による電池外部での発熱が大きく、好ましいことではない。
また、抵抗素子としてのＰＴＣ（positive temperature coefficient）サーミスタを他の硬質な部材に沿わせて組み込むようにしているが、かかる構成では、ＰＴＣサーミスタにおける絶縁性ポリマーの膨張変化が妨げられ、過剰電流を十分に防止できず、やはり発熱を十分に抑制することができないという問題がある。
【０００５】
また、上記特許文献３に開示されるような、電極郡にＰＴＣサーミスタが配置される構

造の電池では、電池の充放電による発熱がＰＴＣ物性に影響を与える懸念がある。即ち、極板部にＰＴＣサーミスタが配置されることで、ＰＴＣサーミスタは逆に発熱体に近くなり、電池の充放電による温度影響を受ける。このため、ＰＴＣサーミスタは、通常の充放電でTrip(抵抗上昇)に近くなる。こうなると、ＰＴＣサーミスタは、初期時の抵抗が使用中に緩やかに上昇する傾向を受け、Trip後の抵抗回復が悪化するという問題がある。

本発明は上述の事情に基づきなされたもので、その目的とするところは、通常の使用性能を低下させることなく、外部短絡時における発熱を抑制して安全性の向上を図った電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

上記目的を達成するため、請求項１の電池は、内部抵抗が７０ｍΩ以下であり、周辺温度２３±２℃での電池の外部短絡時の温度上昇が４５℃を越えないことを特徴とする。

また、請求項２の電池は、請求項１において、単三型電池であることを特徴とする。

また、請求項３の電池は、請求項１または２において、ニッケル水素電池であることを特徴とする。

【０００７】

また、請求項４の電池は、請求項３において、前記ニッケル水素電池であって、外面部に正極端子、負極端子を備えたケースを有し、同ケースの内部に正極板、負極板およびセパレータが収容され、少なくとも一方の端子と当該端子に対応する極板との間が前記ケース内に配置された導電部材で導通されてなり、前記導電部材は、ケース空間に露出する部分にＰＴＣサーミスタが介在され、前記ＰＴＣサーミスタは、前記ケース空間を満たすガス雰囲気に含まれる酸素成分とアルカリ成分から保護する柔軟性をもつ保護層で被膜されることを特徴とする。

【発明の効果】

【０００８】

請求項１の電池によれば、電池の内部抵抗を７０ｍΩ以下に抑えることにより、通常の電池使用時における７４０ｍＡ放電時の作動電圧を１．２０Ｖ以上確保して通常の使用性能を低下させないようにできるとともに、周辺温度２３±２℃での電池の外部短絡時の温度上昇が４５℃を越えないよう抑えることにより、安全性の高い電池を実現することができる。

請求項２の電池によれば、電池は単三型電池であるので、単三型電池は、電化製品や玩具等の市場において極めて広く使用されているが、このように極めて広く使用されている電池に本発明を好適に適用することができる。

請求項３の電池によれば、電池はニッケル水素電池であるので、ニッケル水素電池は、電化製品や玩具等の市場において極めて広く使用されているが、このように極めて広く使用されている電池に本発明を好適に適用することができる。

【０００９】

請求項４の電池によれば、電池がニッケル水素電池である場合において、膨張変化がしやすいケース空間にＰＴＣサーミスタを配置する構造と柔軟性の保護層で被膜させる構造との組み合わせにより、抵抗値の増大をもたらすＰＴＣサーミスタの膨張変化を妨げることなく、ガス雰囲気に含まれる酸素成分、アルカリ成分を要因としたＰＴＣサーミスタの劣化をも防ぐことができる。

このように、ニッケル水素電池のケース空間に柔軟性の保護層で被膜させたＰＴＣサーミスタを配設することで、通常の使用性能を低下させることなく、且つ、外部短絡時における発熱を抑制しつつ、安全性の高い電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明の一実施形態に係るニッケル水素電池の全体構造を示す部分切欠き斜視図。

【図２】同ニッケル水素電池の正極タブに介在させたＰＴＣサーミスタを示す断面図。

【図３】同ＰＴＣサーミスタの保護構造を示す斜視図。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明を図１乃至図３に示す一実施形態に基づいて説明する。
図１は本発明に適用される電池、例えば単三型アルカリ蓄電池の一つである単三型ニッケル水素電池の部分切欠き斜視図を示し、図２は同ニッケル水素電池の正極側の構造を拡大した断面図を示している。ここに、単三型ニッケル水素電池の寸法は、高さ４９．２～５０．５㎜、外径１３．５～１４．５㎜である。同図中１はニッケル水素電池の円筒型のケースである。
図１，２に示されるようにケース１は、導電性の円筒形の外装缶２と、外装缶２の開口部を塞ぐように設けた導電性を有する円盤形の封口モジュール４（各種部材４を組合わせたもの）と、外装缶２の開口縁と封口モジュール４の外周部間を絶縁する環状の絶縁部材３で形成される。ケース１は密閉化してある。
【００１２】
ケース１を構成する外装缶２の内部には、電極群が収められている。図１，２に示されるように電極群は、例えば水酸化ニッケル粒子が充填された帯形の正極板６、例えば水素吸蔵合金が充填された帯形の負極板７との間に、アルカリ電解液を保持した絶縁性のセパレータ８を介在させて渦巻き状に巻回した積層板９から構成される。むろん、巻回した各部は、短絡しないよう絶縁部材９ａで絶縁してある。そして、負極板７の側縁部、ここでは負極板７の下側の縁部に形成される集電端子７ａは、プレート状の負極集電部材１０を介して外装缶２と導通している。これで、外装缶２の底面部に負極端子１２を形成している。
【００１３】
また図１，２に示されるように正極板６の側縁部、ここでは正極板６の上側の縁部に形成される集電端子６ａは、通孔１３ａを有するプレート状の正極集電部材１３と導通している。正極集電部材１３は、電極群の直上の地点に組み付けられる部品である。この正極集電部材１３が、電極群と封口モジュール４との間に形成されるケース空間２ａ内に配置された導電部材、ここでは正極タブ１５を介して、封口モジュール４と接続されている。これで、封口モジュール４の外面中央に形成してある凸部４ａを正極端子５としている。この正極端子５をなす凸部４内には、電池の内圧が発生するガスで所定の圧力以上に上昇したとき、当該ガスを逃がす安全弁１６が組み込んである。図中１６ａは同安全弁１６の弁体、１６ｂは同じくばねを示している。この安全弁１６は、ばね弁式でなく、ゴム弁式などそれ以外の弁構造でもよく、ガスを逃がせる安全弁構造であればよい。
【００１４】
正極タブ１５のうち、ケース空間２ａに配置されるタブ部分には、図１，２に示されるように薄板状のＰＴＣ（positive temperature coefficient）サーミスタ２０が介在されている。具体的には正極タブ１５は、例えば中央部分から分かれている。即ち、正極タブ１５は、正極集電部材１３から延びる逆Ｌ形状のタブ部分１５ａと、封口モジュール４から延びるＵ形状のタブ部分１５ｂとに分かれている。この分かれた各タブ部分１５ａ，１５ｂの離間対向している先端部間にＰＴＣサーミスタ２０が配置されている。そして、重なり合うＰＴＣサーミスタ２０の上・下面部（側部）と各タブ部分１５ａ，１５ｂの先端部とが、接着、例えば半田付けで接続され、正極タブ１５中にＰＴＣサーミスタ２０を直列に介装している。特にＰＴＣサーミスタ２０の固定は、接着性を高めるために、図３（ｂ）に示されるように各タブ部分１５ａ，１５ｂの先端部とＰＴＣサーミスタ２０の端子を形成する一対の金属板（図示しない）とを、ニッケル薄膜２１を介して半田２２で半田付けさせる固定構造が用いてある。
【００１５】
ＰＴＣサーミスタ２０は、例えば導電性粒子を分散させた絶縁性ポリマーを用いている。これで、外部短絡など大電流が流れる際に生ずる発熱により、絶縁性ポリマー全体が膨張し、同膨張により導電性粒子の接触が減少して急激に抵抗値が上昇するという特性を利

用して、電流の流れを抑制する。なお、絶縁性ポリマーは、発熱が解消され冷めると、収縮し、再び抵抗が小さい状態に戻る。

【００１６】

ケース空間２ａ内に配置されたＰＴＣサーミスタ２０は、直近に干渉をもたらすような硬質の部品や部材が無いため、膨張変化がしやすい環境となっている。さらに同ＰＴＣサーミスタ２０は、ＰＴＣ物性に影響を与えたり作動に影響を与えたりしにくい環境ともなっている。反面、ＰＴＣサーミスタ２０は、ケース空間２ａに満たされるガス雰囲気、詳しくは充放電時の化学反応で生ずる酸素成分（高圧酸素雰囲気）と、電池内の電解液（図示しない）がもたらすアルカリ成分（アルカリ雰囲気）との両方が混合したガス雰囲気に晒されるため、劣化を招くおそれがある。

【００１７】

そこで、ＰＴＣサーミスタ２０には、同サーミスタ２０の機能を損なったり影響を与えたりせずに、ＰＴＣサーミスタ２０の劣化を防ぐ手段が講じてある。この手段には、図１，２に示されるようにＰＴＣサーミスタ２０の周囲を柔軟性の有る保護層２５で被膜し、ＰＴＣサーミスタ２０をガス雰囲気中の酸素成分とアルカリ成分から保護する構造が用いられている。このＰＴＣサーミスタ２０の詳しい保護構造が図２および図３（ａ），（ｂ）に示されている。被膜構造をわかりやすくするため、同図では、保護層２５の各部は、若干、大きくして記載してある。

【００１８】

保護構造を説明すると、図２および図３（ａ）に示されるように保護層２５は、ＰＴＣサーミスタ２０の周囲を覆うように設けた、ガス雰囲気中の酸素成分に耐える耐酸素保護層２７と、同耐酸素保護層２７の周りを覆うように設けた、ガス雰囲気中のアルカリ成分に耐える耐アルカリ保護層２９との複層構造で形成されている。さらに述べれば、耐酸素保護層２７は、重なるタブ部分を含むＰＴＣサーミスタ２０の周りに、例えば柔軟性の有るエポキシ樹脂部材２７ａ［図３（ｂ）のみ図示］を塗布した構造が用いられる。つまり、耐酸素保護層２７は、タブ部分を含んだＰＴＣサーミスタ２０の全体を覆ったエポキシ樹脂部材２７ａのコートで形成してある。むろん、柔軟性をもち酸素成分に耐える特性をもつ合成樹脂部材であれば、エポキシ樹脂部材２７ａ以外の他の合成樹脂部材でも構わない。

【００１９】

耐アルカリ保護層２９は、例えば柔軟なポリプロピレン製の薄膜のテープ３０、ここでは２枚のポリプロピレン製のテープ３０［図３（ｂ）に図示］を用い、エポキシ樹脂部材２７ａのコート層を上下から挟み込むように張り合わせて、エポキシ樹脂部材２７ａのコート層の周囲全体を覆う構造が用いられている。つまり、耐アルカリ保護層２９は、ポリプロピレンのテープ層で形成してある。むろん、テープ３０でなくポリプロピレンのコートでも、他の、柔軟性をもちアルカリ成分に耐える部材、例えばナイロン６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン６Ｔ，ナイロン９Ｔ、ナイロンＭ５Ｔ、ナイロン６１２などナイロン系部材や、ポリアミド系樹脂、耐アルカリ性ゴム、鉱物合成樹脂（アスファルト）などで形成しても構わない。

【００２０】

このように構成されたニッケル水素電池は、例えば外部短絡（または過度の大電流充放電）が生じたとする。すると、ＰＴＣサーミスタ２０は、その短絡時の大電流が流れる際に生ずる発熱により、絶縁性ポリマー全体が膨張し、導電性粒子の接触を減少させ、急激に抵抗値を上昇させる。ここで、絶縁性ポリマーの膨張は、周囲に干渉する硬質の部材の無いケース空間２ａで行われるから、速やかに、要求される抵抗値まで上昇する。これにより、電流の流れは抑制され、電池の発熱が防止される。なお、電流が正常に回復(または電池の放電が終了)すれば、ＰＴＣサーミスタ２０の抵抗値は再び小さい状態に戻る。

【００２１】

このとき、ケース空間２ａ内は、充放電時の化学反応で生ずる酸素成分（高圧酸素雰囲気）と、電池内の電解液がもたらすアルカリ成分（アルカリ雰囲気）との両方が混合した

ガス雰囲気で満たされるため、ＰＴＣサーミスタ２０自身（樹脂）やＰＴＣサーミスタ２０の接着部（半田付け部）が当該成分により侵食されることが懸念される。

【００２２】

ここで、ＰＴＣサーミスタ２０全体は、図２および図３（ａ），（ｂ）に示されるように耐酸素保護層２７で覆われているから、ＰＴＣサーミスタ自身の酸素成分による侵食は防御される。また耐酸素保護層２７の周囲は、耐アルカリ保護層２９で覆われているから、耐酸素保護層２７はアルカリ成分による侵食から保護され、ＰＴＣサーミスタ２０とタブ部分とを接着している半田付け部の侵食を防御する。

【００２３】

このことは、保護層２５により、ＰＴＣサーミスタ２０自身（樹脂）やＰＴＣサーミスタ２０の半田付け部は、ガス雰囲気に含まれる酸素成分、アルカリ成分から保護される。しかも、保護層２５は、柔軟性を有しているから、ＰＴＣサーミスタ２０の膨張変化を妨げずにすむ。

それ故、ＰＴＣサーミスタ２０は、膨張変化がしやすく、ＰＴＣ物性に影響を与えたり抵抗回復に影響を与えたりせずにすむケース空間２ａでの配置と、柔軟性の保護層２５による被膜との組み合わせより、ケース空間２ａを満たすガス雰囲気に含まれる酸素成分、アルカリ成分に影響されずに、さらにはＰＴＣ物性や作動に支障を与えずに、大電流を抑制する性能を十分に発揮させることができ、ニッケル水素電池の発熱を抑制することができる。

したがって、ＰＴＣサーミスタ２０を用いて、ニッケル水素電池の安全性を十分に確保することができる。

【実施例】

【００２４】

以下に上記本発明に係る電池の実施例を挙げる。併せて比較例として従来の各種電池を挙げる。

ここでは、下記表１、表２に示すように、電池の種類、内部抵抗、ＰＴＣサーミスタの有無、結線短絡抵抗を変えて、７４０ｍＡ放電時の作動電圧、周辺温度２３±２℃での電池外部の充電状態短絡時温度上昇、短絡後漏液の有無、短絡後の再使用の可否について調査を行った。表１は結線短絡抵抗が２．５ｍΩの場合を示し、表２は結線短絡抵抗が１００ｍΩの場合を示す。

【００２５】

＜実施例１＞

上記構成のニッケル水素電池であって、内部抵抗が２５ｍΩのものを準備した。

＜実施例２＞

上記構成のニッケル水素電池であって、内部抵抗が７０ｍΩのものを準備した。

＜比較例１＞

ニッケル水素電池であって、ＰＴＣサーミスタを有し、内部抵抗が８０ｍΩのものを準備した。

＜比較例２＞

ニッケル水素電池であって、ＰＴＣサーミスタを有し、内部抵抗が１３０ｍΩのものを準備した。

【００２６】

＜比較例３＞

ニッケル水素電池であって、ＰＴＣサーミスタが無く、内部抵抗が２３ｍΩのものを準備した。

＜比較例４＞

アルカリマンガン乾電池であって、ＰＴＣサーミスタが無く、内部抵抗が１１０ｍΩのものを準備した。

＜比較例５＞

マンガン乾電池であって、ＰＴＣサーミスタが無く、内部抵抗が４００ｍΩのものを準

備した。
＜比較例６＞
ニッケル乾電池であって、ＰＴＣサーミスタが無く、内部抵抗が１００ｍΩのものを準備した。
【００２７】
【表１】

結線短絡抵抗 2.5ｍΩ	電池種類	内部抵抗 (ｍΩ)	PTC	作動電圧 (740mA放電時) (V)	充電状態短絡時温度上昇 (℃)	短絡後漏液	短絡後の再使用
実施例１	ニッケル水素電池	25	有	1.260	20	無	可
実施例２	ニッケル水素電池	70	有	1.200	15	無	可
比較例１	ニッケル水素電池	80	有	1.190	15	無	可
比較例２	ニッケル水素電池	130	有	1.140	25	無	可
比較例３	ニッケル水素電池	23	無	1.260	110	有	不可
比較例４	アルカリマンガン乾電池	110	無	1.172	100	有	－
比較例５	マンガン乾電池	400	無	1.100	60	無	－
比較例６	ニッケル乾電池	100	無	1.338	100	有	－

【００２８】

【表２】

結線短絡抵抗 100ｍΩ	電池種類	内部抵抗 (ｍΩ)	ＰＴＣ	作動電圧 (740mA放電時) (V)	充電状態短絡時温度上昇 (℃)	短絡後漏液	短絡後の再使用
実施例１	ニッケル水素電池	25	有	1.260	15	無	可
実施例２	ニッケル水素電池	70	有	1.200	11	無	可
比較例１	ニッケル水素電池	80	有	1.190	12	無	可
比較例２	ニッケル水素電池	130	有	1.140	30	無	可
比較例３	ニッケル水素電池	23	無	1.260	65	無	可
比較例４	アルカリマンガン乾電池	110	無	1.172	73	無	―
比較例５	マンガン乾電池	400	無	1.100	53	無	―
比較例６	ニッケル乾電池	100	無	1.338	85	無	―

【００２９】

このように、上記本発明に係る電池の実施例１、２によれば、内部抵抗を２５ｍΩ或いは７０ｍΩとしたことで、即ち内部抵抗を７０ｍΩ以下としたことで、通常の電池使用時における７４０ｍＡ放電時の作動電圧を１．２０Ｖ以上確保することができ、且つ、結線短絡抵抗が２．５ｍΩの場合であっても１００ｍΩの場合であっても、ＰＴＣサーミスタの機能により、周辺温度２３±２℃での外部短絡時における温度上昇が４５℃を越えないようにでき、公的基準値（例えば、日本玩具協会のＳＴ基準）を充分に満たすことができる。

また、上記本発明に係る電池の実施例１、２によれば、短絡後漏液も無く、短絡後の再使用についても何ら問題なく可能である。

【００３０】

従って、本発明の電池によれば、通常の使用性能を低下させることなく、且つ、外部短絡時における発熱を抑制しつつ、安全性の高い電池を実現することができる。

また、ニッケル水素電池、単三型電池、特に単三型ニッケル水素電池は、電化製品や玩具等の市場において広く使用されていることから、このように広く使用されている電池に本発明を好適に適用することができる。

以上で本発明に係る電池の説明を終えるが、本発明は上記実施形態に限られるものではない。

例えば、上記実施形態では、電池がニッケル水素電池である場合について説明しているが、ニッケル水素電池と同様の効果が得られれば、電池はニッケル水素電池に限られるものではない。

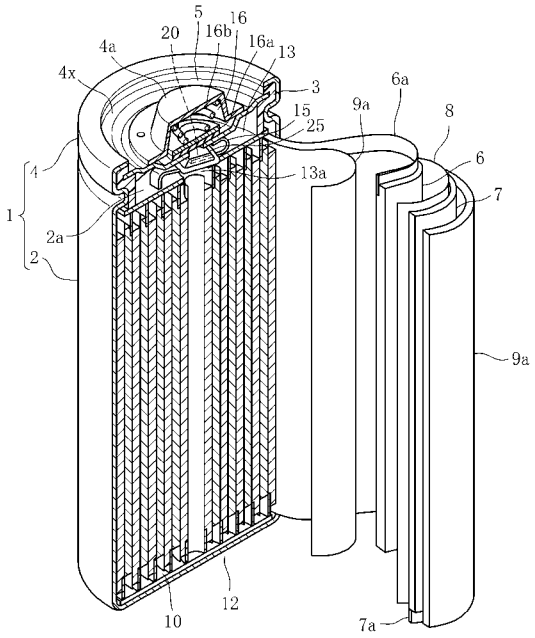
【符号の説明】

【００３１】

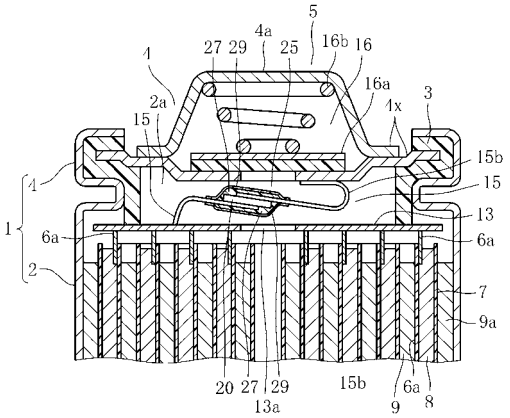
１　ケース
２ａ　ケース空間
５　正極端子
６　正極板

７　負極板
８　セパレータ
１２　負極端子
１５　正極タブ（導電部材）
２０　ＰＴＣサーミスタ
２５　保護層
２７　耐酸素保護層
２９　耐アルカリ保護層

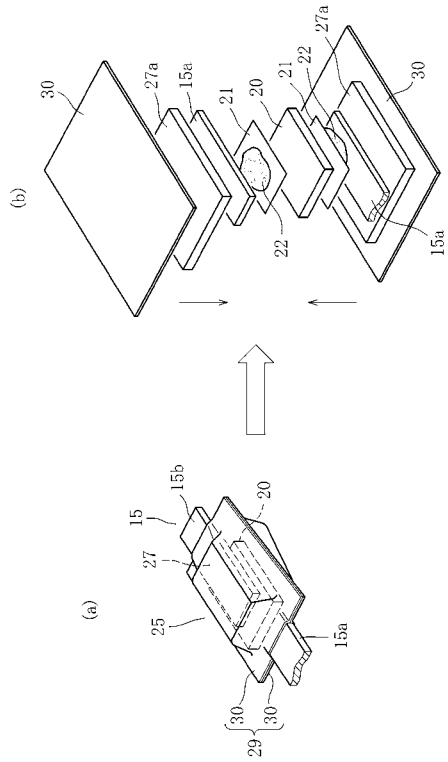
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　矢野　尊之
群馬県高崎市小八木町３０７番２号　ＦＤＫトワイセル株式会社内

Ｆターム(参考) 5E034 AA09 AB05 DA02 DC02
5H028 AA07 BB07 CC08 CC12 CC24 EE06 EE10 FF02 HH08
5H043 AA04 AA11 BA16 CA03 CA12 EA06 EA18 EA29 EA37 EA39
GA07 HA06E HA13E HA21E HA22E JA15E KA07E KA22E KA24E KA27E
KA29E LA01E LA21E LA43E