

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4591012号
(P4591012)

(45) 発行日 平成22年12月1日 (2010. 12. 1)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/12 (2006. 01)

H O 1 M 2/12 1 O 1

H O 1 M 2/34 (2006. 01)

H O 1 M 2/34 A

H O 1 M 10/05 (2010. 01)

H O 1 M 10/40 Z

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-281202 (P2004-281202)
 (22) 出願日 平成16年9月28日 (2004. 9. 28)
 (65) 公開番号 特開2006-99977 (P2006-99977A)
 (43) 公開日 平成18年4月13日 (2006. 4. 13)
 審査請求日 平成18年11月30日 (2006. 11. 30)

(73) 特許権者 000001203
 新神戸電機株式会社
 東京都中央区明石町8番1号
 (74) 代理人 100104721
 弁理士 五十嵐 俊明
 (72) 発明者 三谷 貴之
 東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
 新神戸電機株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 克典
 東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
 新神戸電機株式会社内
 (72) 発明者 相羽 恒美
 東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
 新神戸電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正負極及び非水電解液が収容された有底電池容器が上蓋で密閉されており、前記上蓋に、導電性ダイヤフラムを有する電流遮断機構を備えた密閉型リチウム二次電池において、前記ダイヤフラムには所定圧で開裂する第1の開裂溝が形成されており、前記電池容器の底部には、少なくとも前記第1の開裂溝の開裂後に開裂可能な第2の開裂溝が形成されているとともに、前記ダイヤフラムの反転圧を A (MPa)、前記第1の開裂溝の開裂圧を B (MPa)、前記第2の開裂溝の開裂圧を C (MPa) としたときに、前記反転圧 A 、開裂圧 B 及び開裂圧 C が、下記式 (1) および下記式 (2) を満たすことを特徴とする密閉型リチウム二次電池。

【数 1】

$$A < B < C \cdots (1)$$

$$0.2 \leq (B - A) < 0.8 \cdots (2)$$

【請求項 2】

前記ダイヤフラムは中央に平面部を有する皿状であり、前記平面部には、上方に突起が形成され中央に平面部を有する導電性接続板の該平面部が電氣的・機械的に接続されており、前記ダイヤフラム及び接続板間には、貫通穴が形成された導電性スプリッタが挟持さ

れていることを特徴とする請求項 1 に記載の密閉型リチウム二次電池。

【請求項 3】

前記反転圧 A は $0.8 \text{ MPa} \sim 1.2 \text{ MPa}$ の範囲であり、前記開裂圧 B は $1.2 \text{ MPa} \sim 1.8 \text{ MPa}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の密閉型リチウム二次電池。

【請求項 4】

前記第 2 の開裂溝は、円弧状溝および放射状溝により形成されることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の密閉型リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は密閉型リチウム二次電池に係り、特に、正負極及び非水電解液が収容された有底電池容器が上蓋で密閉されており、上蓋に、導電性ダイヤフラムを有する電流遮断機構を備えた密閉型リチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、密閉型電池は家電製品に汎用されており、最近では、密閉型電池の中でも特にリチウム二次電池が数多く用いられるに至っている。また、リチウム二次電池はエネルギー密度が高いことから、電気自動車 (EV) やハイブリッド車 (HEV) の車載電源としても開発が進められている。ところが、密閉型電池では、充電装置の故障等で過充電状態に陥ると、正負極間の内部短絡が生じて電解液の分解によるガスが発生するため、電池内圧が極端に上昇することがある。これを解決するため、例えば、薄板金属板の中央部を下方に突出させた突起部が厚板金属板に溶接されており、これらの金属板の周部がカシメ固定された防爆装置を有する電池が開示されている (特許文献 1 参照。)。また、特に有機 (非水) 溶媒を電解液として用いるリチウム電池においては、水系電解液を用いる電池と比較して電池性能が高くなるので、より確実な防爆動作 (安全性の確保) が要求される。

20

【0003】

本発明者らは、図 3 に示すように、防爆装置を内蔵した上蓋 40 を備えた密閉円筒型リチウム二次電池 50 を先に提案した (特許文献 2 参照。)。密閉円筒型リチウム二次電池 50 は、有底円筒状の電池缶 10 内に電極捲回群 11 が収容されている。電極捲回群 11 の上部には円環状の正極集電リング 14 が配置されている。正極集電リング 14 は、正極リード板 32 を介して上蓋 40 を構成するスプリッタ 24 の底面に接続されている。上蓋 40 は電池缶 10 にカシメ固定されている。

30

【0004】

図 4 に示すように、上蓋 40 は、円板状の上蓋キャップ 21 を有している。上蓋キャップ 21 の周縁部は、下方に底部が形成された皿状のダイヤフラム 22 の周縁部でカシメ固定されている。ダイヤフラム 22 には、中央部と周縁部との間に電池内圧の上昇で開裂する開裂溝 18 が形成されている。ダイヤフラム 22 の底部は中央部が平面状であり、この中央部の底面と、接続板 6 の中央部で上方に平面状に突出した上面とが抵抗溶接で電氣的・機械的に接合されている。ダイヤフラム 22 と接続板 6 の周縁部との間には、平板状で中央に貫通穴が形成されたスプリッタ 24 が挟持されている。スプリッタ 24 の周部は、断面略 T 字状の絶縁リング 23 により係止されている。このリチウム二次電池 50 では、電池内圧の上昇時に、ダイヤフラム 22 が反転して接続板 6 との接続が破断するため、電流が遮断され電池を使用不能状態とすることができる。

40

【0005】

【特許文献 1】特開平 8 - 7866 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 134204 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

しかしながら、特許文献 1、特許文献 2 の技術では、低レート充電による過充電時は、電流遮断機構（防爆装置）の作動で電池を使用不能状態とするため、安全性を確保することができるが、1 C 以上（大電流）の高レート充電による過充電時は、急激な温度上昇により非水電解液の分解が加速度的に進行して大量のガスが発生するため、電池内圧が急激に上昇するので、安全性の確保が難しくなる。また、電池への外力による電池容器の急激な変形時には、変形に伴い正負極間の内部短絡が生じてガス発生を引き起こし電池内圧が急激に上昇するため、電流遮断機構の作動前に開裂溝が開裂してガスが排出されることがある。この場合には、電流が遮断されていないため、非水電解液の分解反応が促進され電池内圧が更に上昇する。このような過充電時、外力による変形時、異物突き刺し時等の電池異常時に、リチウム二次電池の挙動が、人に身体的損害を与えないことは当然のことながら、家財等への損傷を最小限に抑えて安全性を確保することは、非常に重要な電池特性である。

10

【0007】

上記事案に鑑み本発明は、電池異常時に安全性を確保することができる密閉型リチウム二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は、正負極及び非水電解液が収容された有底電池容器が上蓋で密閉されており、前記上蓋に、導電性ダイヤフラムを有する電流遮断機構を備えた密閉型リチウム二次電池において、前記ダイヤフラムには所定圧で開裂する第 1 の開裂溝が形成されており、前記電池容器の底部には、少なくとも前記第 1 の開裂溝の開裂後に開裂可能な第 2 の開裂溝が形成されているとともに、前記ダイヤフラムの反転圧を A (MPa)、前記第 1 の開裂溝の開裂圧を B (MPa)、前記第 2 の開裂溝の開裂圧を C (MPa) としたときに、前記反転圧 A 、開裂圧 B 及び開裂圧 C が、下記式 (1) および下記式 (2) を満たすことを特徴とする。

20

【0009】

【数 2】

$$A < B < C \cdots (1)$$

30

$$0.2 \leq (B - A) < 0.8 \cdots (2)$$

【0010】

本発明では、電池異常時に正負極の内部短絡が生じて非水電解液の分解によるガスが発生しても、ダイヤフラムに形成された第 1 の開裂溝が所定圧で開裂することで電池容器内のガスが排出されるので、電池内圧を低減することができ、非水電解液の分解が加速度的に進行して更に電池内圧が上昇しても、少なくとも第 1 の開裂溝の開裂後に電池容器の底部に形成された第 2 の開裂溝が開裂可能なため、第 2 の開裂溝が開裂しガス発生源の非水電解液が排出されるので、安全性を確保することができ、式 (1) を満たすことで、第 1 の開裂溝が開裂する前に電流が遮断されてガス発生が抑制されるので、第 1 の開裂溝からのガス排出を穏やかにすることができると共に、第 1 の開裂溝の開裂で電池内圧が低減したときは第 2 の開裂溝が開裂しないので、非水電解液の排出を防止することができ、式 (2) を満たすことで、電池内圧が急激に上昇しても、電流遮断後に第 1 の開裂溝が確実に開裂するので、ガスを確実に、かつ、円滑に排出することができる。

40

【0011】

この場合において、ダイヤフラムが中央に平面部を有する皿状であり、平面部には、上方に突起が形成され中央に平面部を有する導電性接続板の該平面部が電氣的・機械的に接続されており、ダイヤフラム及び接続板間には、貫通穴が形成された導電性スプリッタが挟持されているようにすれば、過充電時に電池内圧の上昇に伴うダイヤフラムの反転で電流が遮断されるので、ガス発生の促進を抑止することができる。反転圧 A を 0.8 MPa

50

～ 1 . 2 M P a の範囲、開裂圧 B を 1 . 2 M P a ～ 1 . 8 M P a の範囲としてもよい。また、第 2 の開裂溝を円弧状溝および放射状溝により形成されるようにすることができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、電池異常時に正負極の内部短絡が生じて非水電解液の分解によるガスが発生しても、第 1 の開裂溝が所定圧で開裂することで電池容器内のガスが排出されるので、電池内圧を低減することができ、非水電解液の分解が加速度的に進行して更に電池内圧が上昇しても、少なくとも第 1 の開裂溝の開裂後に第 2 の開裂溝が開裂可能なため、第 2 の開裂溝が開裂しガス発生源の非水電解液が排出されるので、安全性を確保することができ、式 (1) を満たすことで、第 1 の開裂溝が開裂する前に電流が遮断されてガス発生が抑制されるので、ガス排出を穏やかにすることができると共に、第 1 の開裂溝の開裂で電池内圧が低減したときは第 2 の開裂溝が開裂しないので、非水電解液の排出を防止することができ、式 (2) を満たすことで、電池内圧が急激に上昇しても、電流遮断後に第 1 の開裂溝が確実に開裂するので、ガスを確実に、かつ、円滑に排出することができる、という効果を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、図面を参照して、本発明が適用可能な密閉円筒型リチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

【 0 0 1 5 】

20

(構成)

図 1 (A) に示すように、本実施形態の密閉円筒型リチウムイオン二次電池 3 0 は、電極捲回群 1 1 を有している。電極捲回群 1 1 は、正極板と負極板とがポリエチレン製微多孔薄膜のセパレータを介してガラス入り樹脂製軸芯の周りに捲回されており、負極端子を兼ねる有底円筒状の電池缶 1 0 内の略中央に収容されている。電池缶 1 0 は、電流遮断機構を備えた上蓋 2 0 で密閉されている。

【 0 0 1 6 】

図 2 に示すように、上蓋 2 0 は、正極端子を兼ねる鉄製でニッケルメッキが施された円板状の上蓋キャップ 1、アルミニウム合金製で導電性を有し下方に底部が形成された皿状のダイヤフラム 2、アルミニウム合金製で中央に開口が形成された扁平ドーナツ状のスプリッタ 4、及び、アルミニウム合金製で中央部が上方に平面状に突出した接続板 6 を有している。ダイヤフラム 2、スプリッタ 4 及び接続板 6 で電流遮断機構が構成されている。

30

【 0 0 1 7 】

上蓋キャップ 1 の中央には上方に向けて突出した円筒状の突起が形成されている。突起の上面には開口が形成されている。上蓋キャップ 1 の周縁部は、ダイヤフラム 2 の周縁部でカシメ固定されている。ダイヤフラム 2 の底部は平面状の中央部を形成している。ダイヤフラム 2 の中央部と周縁部との間には、開裂溝 8 (第 1 の開裂溝) が形成されている。開裂溝 8 は、薄肉化されており電池内圧が開裂圧 B (単位 M P a、詳細後述) に達したときに開裂するように溝幅、溝深さが設定されている。ダイヤフラム 2 の中央部の底面と接続板 6 の中央部の上面とが抵抗溶接で電氣的・機械的に接合されている (以下、この抵抗溶接箇所を接合部 7 という。)。ダイヤフラム 2 は、リチウムイオン二次電池 3 0 の内圧が反転圧 A (単位 M P a、詳細後述)、すなわち電流遮断機構の電流遮断圧になったときに作動 (ダイヤフラム 2 が上蓋キャップ 1 側に反転) するように接合部 7 の接合強度が設定されている。ダイヤフラム 2 及び接続板 6 間には、フランジ部がダイヤフラム 2 の底面に当接する円環状でポリプロピレン樹脂製のブッシュ 5 を介してスプリッタ 4 が挟持されている。スプリッタ 4 は、ダイヤフラム 2 の底部に沿うように配置されている。スプリッタ 4 の中央に形成された開口には、接続板 6 の中央部が貫通している。スプリッタ 4 の中央部と周縁部との間には、電池缶 1 0 内のガスを電池外に排出するための貫通穴 9 が形成されている。

40

【 0 0 1 8 】

50

スプリッタ 4 の外周部は、断面略 T 字状の樹脂製絶縁リング 3 によりダイヤフラム 2 の底面と所定間隔を隔てて係止されている。絶縁リング 3 には、内面側にスプリッタ 4 の外周部を支持するツメ 1 5 が 3 箇所以上に突設されており、絶縁リング 3 及びツメ 1 5 は一体成形されている。なお、ダイヤフラム 2、スプリッタ 4、上蓋キャップ 1 及び接続板 6 は、プレス加工により形成されている。

【 0 0 1 9 】

図 1 (B) に示すように、電池缶 1 0 の底面には、底面の直径より小さい直径で 2 つの円弧状の弧状溝 1 7 a が底面の中心に対して対称となるように形成されている。開裂溝 1 7 a の両端及び中央部には、底面の外周側に放射状の放射溝 1 7 b が形成されている。弧状溝 1 7 a、放射溝 1 7 b を合わせて開裂溝 1 7 (第 2 の開裂溝) を構成している。開裂溝 1 7 は、薄肉化されており電池内圧が開裂圧 C (単位 M P a) に達したときに開裂するように溝幅、溝深さが設定されている。

10

【 0 0 2 0 】

ダイヤフラム 2 の反転圧 A、開裂溝 8 の開裂圧 B 及び開裂溝 1 7 の開裂圧 C は、下記式 (1)、(2) を満たすように設定されている。すなわち、開裂圧 B は反転圧 A より大きく設定されており、開裂圧 C は開裂圧 B より大きく設定されている。また、開裂圧 B と反転圧 A との圧力差は、 0.2 MPa 以上 0.8 MPa 未満に設定されている。

【 0 0 2 1 】

【 数 3 】

$$A < B < C \cdots (1)$$

20

$$0.2 \leq (B - A) < 0.8 \cdots (2)$$

【 0 0 2 2 】

図 1 (A) に示すように、電極捲回群 1 1 の軸芯の下端には、集電用の負極集電リングが固定されており、負極集電リングの周縁部には電極捲回群 1 1 から導出された負極タブが超音波溶接されている。負極集電リングは、電池缶 1 0 の内底部に抵抗溶接されている。一方、軸芯の上端には集電用の正極集電リング 1 4 が固定されており、正極集電リング 1 4 の周縁部には正極タブが超音波溶接されている。正極集電リング 1 4 には、短冊状の正極リード板 1 6 の一端が溶接されている。正極リード板 1 6 の他端は、短冊状の正極リード板 1 2 の一端に接続されており、正極リード板 1 2 の他端は、電極捲回群 1 1 の上部に配置された上蓋 2 0 を構成するスプリッタ 4 の下面に溶接されている。ダイヤフラム 2 のスプリッタ 4 が沿う部分とスプリッタ 4 とが、正極集電リング 1 4 内に收容されている。スプリッタ 4 の底面と正極集電リング 1 4 の内面とで画定された空間 S には、正極リード片 1 6 が空間 S の周部近傍で折り曲げられて收容されている。

30

【 0 0 2 3 】

電極捲回群 1 1 を構成する正極板は、正極集電体のアルミニウム箔を有している。アルミニウム箔の両表面には、正極活物質のリチウムマンガン複合酸化物 (LiMnO_2) 粉末を含む正極合剤が略均一に塗着されている。正極合剤には、導電材の炭素材料、結着剤のポリフッ化ビニリデン (以下、P V D F と略記する。) が混合されている。正極合剤は、塗着時に粘度調整溶媒として N - メチルピロリドン (以下、N M P と略記する。) が混合され、コーネルデSPAで略均一に分散、混練される。アルミニウム箔の長寸方向一側の側縁には正極合剤の未塗着部が残されている。正極板は、乾燥後、プレスされ、短冊状に裁断されている。正極合剤の未塗着部には正極タブが形成されている。一方、負極板は、負極集電体の銅箔を有している。銅箔の両表面には、負極活物質の黒鉛を含む負極合剤が略均一に塗着されている。負極合剤には、結着剤の P V D F が混合されている。負極合剤は、塗着時に粘度調整溶媒 N M P が混合され、コーネルデSPAで略均一に分散、混練される。銅箔の長寸方向一側の側縁には負極合剤の未塗着部が残されている。負極板は、乾燥後、プレスされ、短冊状に裁断されている。負極合剤の未塗着部には負極タブが形成され

40

50

ている。正極タブ及び負極タブは電極捲回群 11 の互いに反対側の両端面に配置されている。

【0024】

電池缶 10 内には、図示を省略した非水電解液が注液されている。非水電解液には、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に 6 フッ化リン酸リチウムを 1 モル/リットル溶解させた電解液が用いられている。上蓋 20 の周縁部は電池缶 10 の上部にガスケット 13 を介してカシメ固定されており、リチウムイオン二次電池 30 は密閉されている。

【0025】

(作用等)

次に、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 の作用等について説明する。

【0026】

本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 は、上蓋 20 に、ダイヤフラム 2 を有する電流遮断機構を備えている。過充電等の電池異常時には、正負極間の内部短絡が生じて非水電解液が分解するため、ガスが発生して電池内圧が上昇する。電池内圧が反転圧 A に達するとダイヤフラム 2 が反転する。このとき、接続板 6 はスプリッタ 4 で移動が抑制されるため、接合部 7 が破断して電流が遮断される。また、ダイヤフラム 2 の反転圧 A は大気圧より大きいので、一旦ダイヤフラム 2 が反転すれば、大気圧でダイヤフラム 2 は元の形状には戻らず、接続板 6 がダイヤフラム 2 に再度電氣的に接触することはない。従って、非水電解液の分解が抑止されガス発生が促進されなくなるので、電池内圧の上昇を抑制して優れた安全性を確保することができる。

【0027】

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 は、ダイヤフラム 2 に開裂溝 8 が形成されている。電池異常時に、電池内圧が更に上昇し開裂圧 B を越えると、開裂溝 8 が開裂する。電池缶 10 内のガスは、スプリッタ 4 に形成された貫通穴 9、開裂溝 8 の開裂箇所、上蓋キャップ 1 に形成された開口を経て外部へ排出される。開裂圧 B は反転圧 A より大きく設定されているため、開裂溝 8 の開裂時には電流が遮断されている。このため、ガス発生が促進されなくなっているため、電池缶 10 内のガスを速やかに排出することができる。

【0028】

更に、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 は、電池缶 10 の底面に開裂溝 17 が形成されている。高レート充電による過充電時や外力による電池缶 10 の急激な変形時等の電池異常時には、正負極間の内部短絡による発熱が大きくなり、非水電解液の分解が加速度的に進行して大量のガスが発生するため、電池内圧が急激に上昇する。開裂溝 8 の開裂箇所を通じてガスを排出しても電池内圧が更に上昇して開裂圧 C を越えると、開裂溝 17 が開裂する。このため、電池缶 10 内の非水電解液が開裂溝 17 の開裂箇所を通じて外部へ排出されガス発生源の非水電解液が消失するので、ガス発生が抑止される。また、非水電解液の排出後には、電池缶 10 内のガスは、開裂溝 8、開裂溝 17 の両方から排出される。従って、非水電解液及びガスが速やかに排出されるので、安全にリチウムイオン二次電池 30 を使用不能状態とすることができる。

【0029】

また更に、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 では、開裂圧 C が開裂圧 B より大きく設定されているため、開裂溝 8 の開裂によりガスが排出されて電池内圧が低下したときは、開裂溝 17 が開裂しないので、非水電解液を排出することなく安全性を確保することができる。

【0030】

更にまた、反転圧 A と開裂圧 B との圧力差 (B - A) が 0.2 MPa に満たないと、電池異常時に電池内圧が急激に上昇したときに、電流遮断機構の作動前に開裂溝 8 が開裂することがあるため、電流が遮断されずにガス発生が継続して電池内圧が上昇する。反対に、圧力差が 0.8 MPa 以上になると、電流を遮断しても開裂溝 8 が開裂せずガスが排出

10

20

30

40

50

されないため、電池内圧が上昇する。このため、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 では、圧力差が 0.2 MPa 以上 0.8 MPa 未満に設定されている。これにより、電池内圧が急激に上昇しても、電流を遮断した後に開裂溝 8 が確実に開裂されるので、ガスを確実に、かつ、円滑に排出することができる。

【0031】

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 では、ダイヤフラム 2 と電池缶 10 の底面とにそれぞれ開裂溝 8、開裂溝 17 が形成されている。このため、例えば、外力の作用でダイヤフラム 2 が反転しない場合でも、電池内圧の上昇で 2 つの開裂溝 8、17 が開裂してガス及びガス発生源の非水電解液が排出されるので、安全性を確保することができる。

10

【0032】

従来のリチウムイオン二次電池では、電池異常時に電池内圧が上昇すると、電流遮断機構で電流を遮断し、電池蓋に形成された開裂溝の開裂で電池缶内のガスを放出させるため、低レートでの充電による過充電時には安全性の確保が可能となる。ところが、1C 以上の高レートの充電による過充電時や、外力による電池缶の急激な変形時には、電池内圧が急激に上昇するため、電池蓋の開裂溝が開裂しても十分にガスを排出することができないことがある。また、電池内圧の上昇が急激なため、電流遮断機構が作動する前に開裂溝が開裂することがある。この場合には、ガスの排出が開始されても電流が遮断されていないため、電池温度が急激に上昇して継続的にガスが発生するので、電池内圧の高い状態が持続して安全性を損なうこととなる。本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 は、これらの問題を解決するものである。

20

【0033】

なお、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 では、開裂溝 17 として円弧状溝 17a、放射状溝 17b を電池缶 10 の底面に 2 力所形成する例を示したが、本発明はこれに限定されるものではない。開裂溝 17 は、例えば、円弧状のみ、放射状のみの溝を形成してもよく、円環状の溝としてもよい。また、開裂溝 8 についても特に制限されるものではない。更に、本実施形態では、ダイヤフラム 2 の反転圧を接合部 7 の溶接強度で設定する例を示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、ダイヤフラム 2 の厚さや強度を変えることで設定してもよい。

【0034】

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池 30 では、ダイヤフラム 2、接続板 6 及びスプリッタ 4 の材質にアルミニウム合金を用いた例を示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、アルミニウム、ニッケル合金、導電性プラスチック等の他の導電性材質を使用するようにしてもよい。

30

【0035】

更に、本実施形態では、正極活物質にリチウムマンガン複合酸化物 (LiMnO_2) 粉末を例示したが、本発明はこれに限定されるものではない。本実施形態以外で 사용할ことができる正極活物質としては、化学式 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物、これらリチウムマンガン複合酸化物のリチウムサイト又はマンガンサイトを Fe、Co 等の他の金属元素で置換又はドーブしたリチウムマンガン遷移金属複合酸化物を挙げることができる。このようなリチウムマンガン遷移金属複合酸化物は、化学式 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M は、Mn、Fe、Co、Ni 等から選ばれる 1 種以上の遷移金属) で表すことができるものである。また、リチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) やリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) 等を用いてもよい。また、本実施形態では、負極活物質に黒鉛を例示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、非晶質炭素等の炭素質材を使用することができる。

40

【0036】

また更に、本実施形態では、非水電解液に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に 6 フッ化リン酸リチウムを 1 モル/リットル溶解させたものを例示したが、本発明はこれに制限されるものではない。例えば、有機溶媒としては、通常リチウ

50

ムイオン二次電池に使用されるものであればよく、リチウム塩としても6フッ化リン酸リチウムや4フッ化ホウ酸リチウム等を挙げることができる。また、有機溶媒の混合比やリチウム塩の含有量にも特に制限されるものではない。

【0037】

更にまた、本実施形態では、円筒型リチウムイオン二次電池30を例示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、角型、多角形状としてもよい。また、電池容量、サイズ等についても特に制限されるものではない。

【実施例】

【0038】

次に、本実施形態に従い、反転圧A、開裂圧B及び開裂圧Cを変えて作製したリチウムイオン二次電池30の実施例について説明する。なお、比較のために作製した比較例のリチウムイオン二次電池についても併記する。また、各実施例及び比較例について、電池容量は9Ahとした。以下の実施例のうち、実施例3および実施例7は参考のために示したものである。

【0039】

(実施例1)

下表1に示すように、実施例1では、電流遮断圧Aを0.8MPa、開裂圧Bを1.2MPa、開裂圧Cを4.2MPaに設定した。反転圧Aと開裂圧Bとの圧力差(B-A)は0.4MPaとなる。なお、表1において、電流遮断圧A、上蓋開裂圧B、缶底開裂圧Cは、それぞれ反転圧A、開裂圧B、開裂圧Cを示す。

【0040】

【表1】

	電流遮断圧 A (MPa)	上蓋開裂圧 B (MPa)	缶底開裂圧 C (MPa)	圧力差 (B-A) (MPa)
実施例1	0.8	1.2	4.2	0.4
実施例2	0.8	1.4	4.0	0.6
実施例3	0.8	1.6	4.5	0.8
比較例1	0.8	1.8	4.0	1.0
比較例2	0.8	2.0	2.0	1.2
実施例4	1.0	1.2	4.2	0.2
実施例5	1.0	1.4	4.0	0.4
実施例6	1.0	1.6	4.5	0.6
実施例7	1.0	1.8	4.1	0.8
比較例3	1.0	2.0	4.0	1.0
比較例4	1.2	1.2	4.5	0.0
実施例8	1.2	1.4	4.0	0.2
実施例9	1.2	1.6	4.2	0.4
実施例10	1.2	1.8	4.5	0.6
比較例5	0.8	2.0	4.2	1.2
比較例6	4.0	2.0	3.8	-2.0
比較例7	2.0	4.0	3.8	2.0
比較例8	2.0	2.0	4.0	0.0
比較例9	2.2	2.1	4.0	-0.1
比較例10	1.1	1.2	3.2	0.1

【0041】

(実施例2～実施例3)

表1に示すように、実施例2～実施例3では、上蓋開裂圧B及び缶底開裂圧Cを変える

以外は実施例 1 と同様にした。実施例 2 では、上蓋開裂圧 B を 1 . 4 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 0 M P a とし、実施例 3 では、上蓋開裂圧 B を 1 . 6 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 5 M P a とした。圧力差 (B - A) は、実施例 2 では 0 . 6 M P a、実施例 3 では 0 . 8 M P a となる。

【 0 0 4 2 】

(実施例 4)

表 1 に示すように、実施例 4 では、電流遮断圧力 A を 1 . 0 M P a とする以外は実施例 1 と同様にした。圧力差 (B - A) は、0 . 2 M P a となる。

【 0 0 4 3 】

(実施例 5 ~ 実施例 7)

表 1 に示すように、実施例 5 ~ 実施例 7 では、上蓋開裂圧 B 及び缶底開裂圧 C を変える以外は実施例 4 と同様にした。実施例 5 では上蓋開裂圧 B を 1 . 4 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 0 M P a とし、実施例 6 では上蓋開裂圧 B を 1 . 6 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 5 M P a とし、実施例 7 では上蓋開裂圧 B を 1 . 8 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 1 M P a とした。圧力差 (B - A) は、実施例 5 では 0 . 4 M P a、実施例 6 では 0 . 6 M P a、実施例 7 では 0 . 8 M P a となる。

【 0 0 4 4 】

(実施例 8)

表 1 に示すように、実施例 8 では、電流遮断圧 A を 1 . 2 M P a、開裂圧 B を 1 . 4 M P a、開裂圧 C を 4 . 0 M P a に設定した。圧力差 (B - A) は 0 . 2 M P a となる。

【 0 0 4 5 】

(実施例 9 ~ 実施例 1 0)

表 1 に示すように、実施例 9 ~ 実施例 1 0 では、上蓋開裂圧 B 及び缶底開裂圧 C を変える以外は実施例 8 と同様にした。実施例 9 では上蓋開裂圧 B を 1 . 6 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 2 M P a とし、実施例 1 0 では上蓋開裂圧 B を 1 . 8 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 5 M P a とした。圧力差 (B - A) は、実施例 9 では 0 . 4 M P a、実施例 1 0 では 0 . 6 M P a となる。

【 0 0 4 6 】

(比較例 1 ~ 比較例 2)

表 1 に示すように、比較例 1 ~ 比較例 2 では、上蓋開裂圧 B 及び缶底開裂圧 C を変える以外は実施例 1 と同様にした。比較例 1 では、上蓋開裂圧 B を 1 . 8 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 0 M P a とし、比較例 2 では、上蓋開裂圧 B を 2 . 0 M P a、缶底開裂圧 C を 2 . 0 M P a とした。圧力差 (B - A) は、比較例 1 では 1 . 0 M P a、比較例 2 では 1 . 2 M P a となる。

【 0 0 4 7 】

(比較例 3)

表 1 に示すように、比較例 3 では、上蓋開裂圧 B を 2 . 0 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 0 M P a とする以外は実施例 4 と同様にした。圧力差 (B - A) は、1 . 0 M P a となる。

【 0 0 4 8 】

(比較例 4)

表 1 に示すように、比較例 4 では、上蓋開裂圧 B を 1 . 2 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 5 M P a とする以外は実施例 8 と同様にした。圧力差 (B - A) は、0 . 2 M P a となる。

【 0 0 4 9 】

(比較例 5)

表 1 に示すように、比較例 5 では、電流遮断圧力 A を 0 . 8 M P a、上蓋開裂圧 B を 2 . 0 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 2 M P a とした。圧力差 (B - A) は、1 . 2 M P a となる。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

50

(比較例 6)

表 1 に示すように、比較例 6 では、電流遮断圧力 A を 4 . 0 M P a、上蓋開裂圧 B を 2 . 0 M P a、缶底開裂圧 C を 3 . 8 M P a とした。圧力差 (B - A) は、 - 2 . 0 M P a となる。

【 0 0 5 1 】

(比較例 7)

表 1 に示すように、比較例 7 では、電流遮断圧力 A を 2 . 0 M P a、上蓋開裂圧 B を 4 . 0 M P a、缶底開裂圧 C を 3 . 8 M P a とした。圧力差 (B - A) は、 2 . 0 M P a となる。

【 0 0 5 2 】

10

(比較例 8)

表 1 に示すように、比較例 8 では、電流遮断圧力 A を 2 . 0 M P a、上蓋開裂圧 B を 2 . 0 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 0 M P a とした。圧力差 (B - A) は、 0 . 0 M P a となる。

【 0 0 5 3 】

(比較例 9)

表 1 に示すように、比較例 9 では、電流遮断圧力 A を 2 . 2 M P a、上蓋開裂圧 B を 2 . 1 M P a、缶底開裂圧 C を 4 . 0 M P a とした。圧力差 (B - A) は、 - 0 . 1 M P a となる。

【 0 0 5 4 】

20

(比較例 1 0)

表 1 に示すように、比較例 1 0 では、電流遮断圧力 A を 1 . 1 M P a、上蓋開裂圧 B を 1 . 2 M P a、缶底開裂圧 C を 3 . 2 M P a とした。圧力差 (B - A) は、 0 . 1 M P a となる。

【 0 0 5 5 】

< 試験 >

各実施例及び比較例の電池について、以下のように過充電試験、圧壊試験を行った。過充電試験では、電池に 1 C、3 C、5 C の電流値で充電し続けたときの電池の挙動を観察した。圧壊試験では、電池を S O C 1 0 0 % (満充電状態) まで充電した後、捲回軸が水平方向となるように横に寝かせて置き、電池長手方向と直交する向きにした半径 1 . 7 5 m m の圧壊治具を 1 . 6 m / 分の速度で垂直方向上側から電池長手方向の中心へ垂直な方向で降ろし外圧による破壊試験を行ったときの電池の挙動を観察した。各試験での観察結果を下表 2 に示した。

30

【 0 0 5 6 】

下表 2 に示すように、電流遮断圧 A、上蓋開裂圧 B、缶底開裂圧 C が $A < B < C$ (式 1) の条件を満たす実施例 1 ~ 実施例 1 0 の各電池では、1 C 過充電試験においてダイヤフラム 2 の反転がスムーズにおこり電流遮断機構が働き破裂発火が起こることなく充電電流の停止が見られた。これに対して式 1 の条件を満たさない比較例 6 の電池では、電流が遮断される前 (電流遮断圧に達する前) に開裂溝 8 が開裂して開裂溝 8 からガスが排出されたため、電流遮断できなくなり破裂発火が起こった。

40

【 0 0 5 7 】

また、3 C、5 C の大電流高レートでの過充電試験結果から、電流遮断圧 A と上蓋開裂圧 B との圧力差 (B - A) が 0 . 2 M P a より小さい電池、すなわち、式 (2) を満たさない $0 . 2 > (B - A)$ の比較例 4、比較例 6、比較例 8 ~ 比較例 1 0 の各電池では、急激な圧力上昇と温度上昇に伴い、ダイヤフラム 2 の反転がスムーズに起こらず電流が遮断される前に開裂溝 8 が開裂したため、電流遮断ができず破裂発火が起こった。

【 0 0 5 8 】

更に、圧壊試験の結果から、圧力差 (B - A) が 0 . 8 M P a 以上の電池、すなわち、式 (2) を満たさない $(B - A) < 0 . 8 M P a$ の比較例 1 ~ 比較例 3、比較例 5、比較例 7 の各電池では、圧壊時の急激な圧力上昇に対して開裂溝 8 の開裂が間に合わず上蓋 2

50

0のカシメ封口部の破損が見られた。このことから、式1を満たし、かつ、式(2)を満たす電池は高レートでの大電流充電に対して確実に電流遮断機構が作動して充電電流を遮断することができ、十分に安全な密閉型リチウムイオン二次電池を提供できることが判明した。

【0059】

【表2】

	1C過充電	3C過充電	5C過充電	圧壊
実施例1	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例2	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例3	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
比較例1	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	カシメ破損
比較例2	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	カシメ破損
実施例4	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例5	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例6	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例7	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	カシメ破損
比較例3	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	カシメ破損
比較例4	破裂発火無し	充電停止せず 破裂	充電停止せず 破裂	破裂発火無し
実施例8	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例9	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
実施例10	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し
比較例5	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	カシメ破損
比較例6	充電停止せず 破裂発火	充電停止せず 破裂	充電停止せず 破裂	破裂発火無し
比較例7	破裂発火無し	破裂発火無し	破裂発火無し	カシメ破損
比較例8	充電停止せず 破裂発火	充電停止せず 破裂発火	充電停止せず 破裂	破裂発火無し
比較例9	充電停止せず 破裂発火	充電停止せず 破裂発火	充電停止せず 破裂	破裂発火無し
比較例10	破裂発火無し	充電停止せず 破裂発火	充電停止せず 破裂	破裂発火無し

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明は、電池異常時に安全性を確保することができる密閉型リチウム二次電池を提供するため、リチウム二次電池の製造、販売に寄与するので、産業上の利用可能性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本発明が適用可能な実施形態の密閉円筒型リチウムイオン二次電池を示し、(A

10

20

30

40

50

）は断面図、（Ｂ）は底面図である。

【図２】実施形態の密閉円筒型リチウムイオン二次電池の上蓋を示す断面図である。

【図３】電池缶底部に開裂溝が形成されていない従来の密閉円筒型リチウムイオン二次電池を示す断面図である。

【図４】従来の密閉円筒型リチウムイオン二次電池の上蓋を示す断面図である。

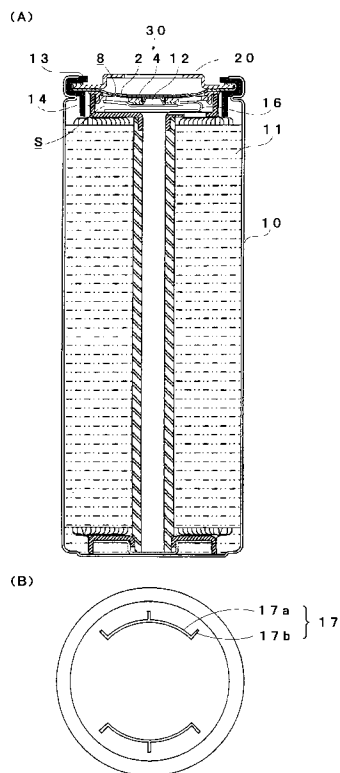
【符号の説明】

【００６２】

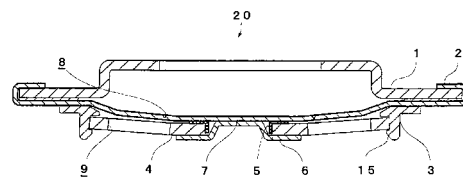
- ２ ダイヤフラム（電流遮断機構の一部）
- ４ スプリッタ（電流遮断機構の一部）
- ６ 接続板（電流遮断機構の一部）
- ８ 開裂溝（第１の開裂溝）
- １０ 電池缶（有底電池容器）
- １７ 開裂溝（第２の開裂溝）
- ２０ 上蓋
- ３０ 密閉円筒型リチウムイオン二次電池（密閉型リチウム二次電池）

10

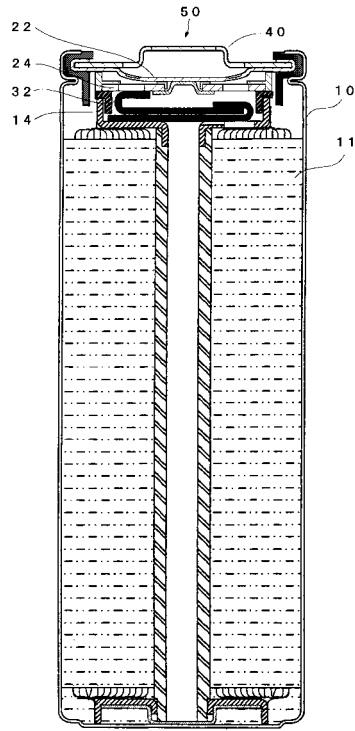
【図１】



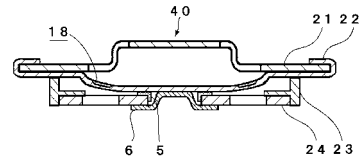
【図２】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 高塚 祐一

東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

審査官 長谷山 健

(56)参考文献 特開平 0 6 - 3 3 3 5 4 8 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 1 3 4 2 0 4 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 3 2 3 1 1 4 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 1 5 4 9 7 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 8 4 0 3 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 2 / 1 2

H 0 1 M 2 / 3 4