

(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2015-122321  
(P2015-122321A)

(43) 公開日 平成27年7月2日(2015.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34 A	5HO29
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	5HO43
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-7871 (P2015-7871)  
 (22) 出願日 平成27年1月19日 (2015.1.19)  
 (62) 分割の表示 特願2014-505033 (P2014-505033) の分割  
 原出願日 平成25年3月15日 (2013.3.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-59024 (P2012-59024)  
 (32) 優先日 平成24年3月15日 (2012.3.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-59025 (P2012-59025)  
 (32) 優先日 平成24年3月15日 (2012.3.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-59026 (P2012-59026)  
 (32) 優先日 平成24年3月15日 (2012.3.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100119035  
 弁理士 池上 徹真  
 (74) 代理人 100141036  
 弁理士 須藤 章  
 (74) 代理人 100088487  
 弁理士 松山 允之  
 (72) 発明者 高橋 賢一  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
 (72) 発明者 間明田 博清  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

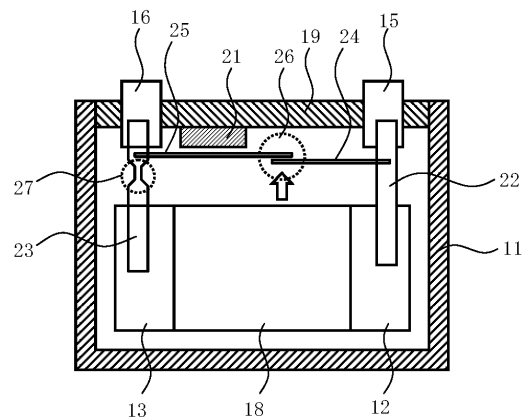
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 過充電による電池の損傷を回避し、安全性、信頼性の高い二次電池の提供。

【解決手段】 電池缶 11 内部に、正極 12、セパレータ、及び負極 13 を捲回して形成した電極組立体 18、及び過充電防止機構などを内蔵し、過充電防止機構が、正負極 12, 13 間の電圧が所定値以上であることを検知する電圧検出部 21 と、正極リード 24 若しくは負極リード 23 に設けられたヒューズ体 27 と、スイッチ部材とを備え、ヒューズ体 27、スイッチ部材が直列に接続されて電極組立体 18 の短絡回路 26 を構成し、充電時に正負極間の電圧が所定値以上となった場合に電圧検出部 21 が、スイッチ部材を閉路することにより、ヒューズ体を電極組立体に蓄積されたエネルギーで溶断するリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電池缶内部に、正極、セパレータ、および負極を捲回して形成した電極組立体、有機電解液、前記正極に接続された正極リード、前記負極に接続された負極リード、および過充電防止機構を内蔵し、前記電池缶がキャップ体によって封止され、前記キャップ体に固定され前記正極リードに接続された正極端子部と、前記キャップ体に固定され前記負極リードに接続された負極端子部とを備えたりチウムイオン二次電池であって、

前記過充電防止機構は、リチウムイオン二次電池の正負極間の電圧が所定値以上であることを検知する電圧検出部と、ヒューズ体と、短絡回路閉路機構と、抵抗体とを有し、

前記抵抗体は、前記ヒューズ体と並列に接続され、

10

前記正極リードと、前記負極リードと、前記ヒューズ体と、前記短絡回路閉路機構とが短絡回路を構成し、

リチウムイオン二次電池の充電時に正負極間の電圧が所定値以上になった場合に前記電圧検出部からの信号により前記短絡回路閉路機構を駆動して、前記短絡回路を閉路させることで前記ヒューズ体を溶断することによって前記ヒューズ体を流れる電流を遮断して、前記抵抗体で前記リチウムイオン二次電池に蓄えられたエネルギーを消費することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 2】

前記抵抗体の抵抗値は、前記ヒューズ体の抵抗値の 10000 倍以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年二酸化炭素排出量の削減や、ガソリンのような化石燃料の枯渇の懸念などから、エネルギー源として二次電池を使用した自動車実用化されて来ている。この二次電池としては、高出力、高エネルギー密度、小型軽量化、低価格などが求められるほか、安全性、耐久性の改善も必要不可欠である。

30

## 【0003】

高エネルギー密度の自動車用二次電池としては、リチウムイオン二次電池が知られている。この高エネルギー密度リチウムイオン二次電池は、セパレータを介して積層した正極および負極を巻回した電極組立体を、有機電解液に含浸し電池缶に封入したものが典型的である。

## 【0004】

リチウムイオン二次電池は、有機電解液を使用しているため、過充電状態になると、電池電圧が上昇するばかりでなく、電池内部のガスの圧力が上昇し、さらに、電池内温度が上昇し、電解液の漏液や、缶の破裂といった事態に至る可能性もある。自動車用二次電池としては、頻りに充放電が繰り返されることが予測されるため、安全性を確保する過充電の対策が講じられている。

40

## 【0005】

これまで過充電対策として、ツェナーダイオードにより、端子間の電圧が所定の範囲を超えた場合、発熱手段によって外装部材に形成された開口を解放し、過充電により発生したガスを外装部材内から排出することが知られている。

## 【0006】

また、他の過充電対策として、電池内部に温度ヒューズを設け、電極組立体の温度が上昇した場合、温度ヒューズが溶断し、充電電流を遮断する過充電防止機構を設けて、安全性を確保することも知られている。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-185708

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述のように、過充電によって生じたガスを排出しても、電池内圧は減少するものの、電池が外部充電電源に接続されている限り、過充電状態が解消されたことにはならない。また、温度ヒューズによる過充電防止対策は、過充電による温度上昇が顕著でない種類の電池に適用しても実効を期待することは難しい。

10

【0009】

本実施の形態は、過充電による電池の損傷を回避し、安全性、信頼性の高い二次電池を実現することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、電池缶内部に、正極、セパレータ、および負極を捲回して形成した電極組立体、有機電解液、前記正極に接続された正極リード、前記負極に接続された負極リード、および過充電防止機構を内蔵し、前記電池缶がキャップ体によって封止され、前記キャップ体に固定され前記正極リードに接続された正極端子部と、前記キャップ体に固定され前記負極リードに接続された負極端子部とを備えている。

20

かかる本実施の形態において、前記過充電防止機構は、リチウムイオン二次電池の正負極間の電圧が所定値以上であることを検知する電圧検出部と、ヒューズ体と、短絡回路閉路機構と、抵抗体とを有し、前記抵抗体は、前記ヒューズ体と並列に接続され、前記正極リードと、前記負極リードと、前記ヒューズ体と、前記短絡回路閉路機構とが短絡回路を構成し、リチウムイオン二次電池の充電時に正負極間の電圧が所定値以上になった場合に前記電圧検出部からの信号により前記短絡回路閉路機構を駆動して、前記短絡回路を閉路させることで前記ヒューズ体を溶断することによって前記ヒューズ体を流れる電流を遮断して、前記抵抗体で前記リチウムイオン二次電池に蓄えられたエネルギーを消費することが好ましい。

【図面の簡単な説明】

30

【0011】

【図1】図1は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池の一例を示す一部切断斜視図である。

【図2】図2は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

【図3】図3は、本実施の形態の過充電防止機構の動作を説明するための概念図である。

【図4】図4は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池の一例をより詳細に示す断面図である。

【図5】図5は、図4の短絡回路閉路機構の一例を示す要部拡大断面図である。

【図6】図6は、図4の短絡回路閉路機構の他の一例を示す要部拡大断面図である。

【図7】図7は、第2の実施の形態のリチウムイオン二次電池を示す断面図である。

40

【図8】図8は、第2の実施の形態のリチウムイオン二次電池の動作を示す回路図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[第1の実施の形態]

この実施の形態のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池において、電池缶内部に過充電防止機構を配置させることによって、安全性、信頼性の高い電池を実現するものである。

すなわち、このリチウムイオン二次電池は、電池缶内部に、正極、セパレータ、および負極を捲回して形成した電極組立体、有機電解液、前記正極に接続された正極リード、前

50

記負極に接続された負極リード、および過充電防止機構を内蔵し、前記電池缶がキャップ体によって封止され、前記キャップ体に固定され前記正極リードに接続された正極端子部と、前記キャップ体に固定され前記負極リードに接続された負極端子部とを備えたりチウムイオン二次電池である。

そして、前記過充電防止機構は、リチウムイオン二次電池の正負極間の電圧が所定値以上であることを検知する電圧検出部と、この電圧検出部の信号により起動される駆動部と、スイッチ部と、前記正極リードもしくは前記負極リードに設けられたヒューズ体とを備え、前記ヒューズ体、前記スイッチ部材が直列に接続されて前記電極組立体の短絡回路を構成し、充電時に正負極間の電圧が所定値以上となった場合に前記電圧検出部からの信号により、駆動部が作動して前記スイッチ部を閉路することにより、前記ヒューズ体を前記電極組立体に蓄積されたエネルギーで溶断することを特徴としている。

10

#### 【0013】

前記過充電防止装置の電圧検出部は、ツェナーダイオード、整流ダイオードまたはコンパレータを含む回路からなっている。

#### 【0014】

また、前記スイッチ部は、たとえば相対向する正極リードと負極リードと、その間の絶縁性の樹脂フィルムからなり、前記正極リードと前記負極リードとの間には常に押圧力が働いており、電圧検出部によって、過充電状態が検知された場合、前記樹脂フィルムの近傍に配置した抵抗加熱線のような抵抗加熱手段が、前記電圧検出部からの電流により発熱し、前記絶縁樹脂フィルムを軟化もしくは溶融させ前記正極リードと前記負極リードが接触することによって前記短絡回路が閉路し、前記ヒューズ体が溶断して、充電電流を遮断することによって実現することができる。

20

前記押圧力は、パネ材、磁石または圧力スイッチ等の手段によって、発生させることが適している。

#### 【0015】

前記絶縁樹脂フィルムは、一端が固定され、他端はパネ材によって引張力が印加された状態とすることが好ましい。これによって前記絶縁樹脂フィルムの軟化もしくは溶融を促進させ、正極リードと負極リードとの接触を確実にすることが出来る。

#### 【0016】

前記電圧検出部は、耐溶剤性であってかつ絶縁性の樹脂により被覆されていることが好ましい。これによって、電池缶内の有機電解液環境下でも腐食等の恐れもなく信頼性の高い過充電防止装置を実現することが出来る。

30

#### 【0017】

以下、本実施の形態のリチウムイオン二次電池について、図面を用いて詳細に説明する。

#### 【0018】

##### [構造]

本実施の形態のリチウムイオン二次電池の構造の一例を、一部切断斜視図である図1および断面図である図2に示す。図1および図2において、共通する部材は同一の符号を付与している。

40

#### 【0019】

図1、図2に見られるように、この電池10の電池缶11は、開口部を有する中空有底円筒状もしくは中空有底直方体ないし中空有底立方体をしており、開口部には、開口を封止するキャップ体19が配置されている。このキャップ体19には、電流取り出し用の端子15, 16が設けられており、アルミニウム箔などの電極リード22, 23を介して内部の正極12と負極13に接続されている。正極12と負極13は、薄い金属箔の表面にそれぞれ正極活物質、負極活物質が塗布形成されている。これらの両極間には絶縁のためのイオン透過性のあるセパレータ14をそれぞれに重ね合わせて捲回し、缶体11に収容できるように成形して電極組立体18を構成し、図示しない電解液とともに電池缶11に収容されている。

50

## 【 0 0 2 0 】

電池缶 1 1 の開口部のキャップ体 1 9 には、さらに、電池内圧が上昇した場合に内部気体を排出できるようにガス排出弁 1 7 を設けることもできる。

また、前記過充電防止機構の少なくとも一部を構成する電子回路（電圧検出部）2 1 が、電池缶内部に充填されている有機電解液によって悪影響を受けないように被覆され、キャップ体 1 9 に固定され電池缶の内部に配置されている。

以下、各構成要件についてさらに説明する。

## 【 0 0 2 1 】

（電池缶）

電池缶 1 1 は、開口部を有する中空有底円筒状もしくは中空有底直方体ないし中空有底立方体をしており、アルミニウムなどの金属を成形して得られる。この電池缶 1 1 内部には、有機電解液が充填されており、この有機電解液と化学的に反応しないような材料とするか、あるいは電池缶内部に絶縁のための樹脂コーティングを施すことも出来る。

10

## 【 0 0 2 2 】

（キャップ体）

キャップ体 1 9 は、アルミニウムなどの金属の板材からなる外装を備えており、さらに、ポリプロピレンなどの絶縁性の板材からなる内装を形成することもできる。電池缶 1 1 の開口部に、レーザ溶接などの手段で密封固着される。キャップ体 1 9 には少なくとも 2 個の開口が形成されており、それぞれ正極端子 1 5、負極端子 1 6 が設けられている。さらに、必要に応じて、内部圧力が高まった場合ガスを排出するガス排出弁 1 7 が設けられていてもよい。

20

キャップ体の電池缶内側には、過充電防止機構の少なくとも一部を構成する電子回路が、固定されている。この電子回路を固定することによって、電池使用時の振動による配線の断線等の恐れを解消することが出来る。

キャップ体 1 9 には、電池組み立て工程の前に、正負極リードが接合一体化されていてもよい。これによって、製造工程の作業効率を上げることが出来る。また同様に、過充電防止機構も、一体化しておくことが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

（電極組立体）

電極組立体 1 8 は、前述のように、正極 1 2 と負極 1 3、およびセパレータ 1 4 が重ね合わされ捲回され、電池缶 1 1 に収容できるよう成形されている。

30

電極組立体 1 8 の正負極 1 2、1 3 の端部は、セパレータ 1 4 からはみ出すように巻回形成されており、はみ出した正負極に、電極取り出し用のリード 2 2、2 3 が溶接などの手段で電氣的に接続され、このリード 2 2、2 3 が前記キャップ体の正負極端子 1 5、1 6 に電氣的に接続されている。

## 【 0 0 2 4 】

（正極）

正極は、例えば、正極活物質を含むスラリーをアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔からなる集電体に塗着することにより作製される。

正極活物質としては、特に限定されるものではないが、リチウムを吸蔵放出できる酸化物や硫化物、ポリマーなどが使用できる。好ましい活物質としては、高い正極電位が得られるリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウム燐酸鉄等が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 5 】

（負極）

負極は、負極活物質を含むスラリーをアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔からなる集電体に塗着することにより作製される。

負極活物質としては、特に限定されるものではないが、リチウムを吸蔵放出できる金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、合金等が使用でき、好ましくは、リチウムイオンの吸蔵放出電位が金属リチウム電位に対して 0.4 V 以上貴となる物質である。このようなり

50

チウムイオン吸蔵放出電位を有する負極活物質は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金とリチウムとの合金反応を抑えられることから、負極集電体および負極関連構成部材へのアルミニウムもしくはアルミニウム合金の使用を可能とする。たとえば、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、タングステン酸化物、アモルファススズ酸化物、スズ珪素酸化物、酸化珪素などがあり、中でもリチウムチタン複合酸化物が好ましい。

#### 【0026】

(セパレータ)

セパレータとしては、微多孔性の膜、織布、不織布、これらのうち同一材または異種材の積層物等を用いることができる。セパレータを形成する材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー等を挙げることができる。

10

#### 【0027】

(電解液)

電解液は、非水溶媒に電解質(例えば、リチウム塩)を溶解させることにより調製された非水電解液が用いられる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ過リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)等のリチウム塩を挙げることができる。電解質は単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.2 mol/L~3 mol/Lとすることが望ましい。

20

#### 【0028】

上記正極、負極、セパレータ、あるいは有機電解液において示した材料は、あくまでも例示であって、本実施の形態においては、これらに限定されるものではない。

#### 【0029】

(過充電防止機構)

リチウムイオン二次電池においては、過充電などの状態においては、電池の安全を確保するために、電流を速やかに遮断することが求められている。過充電時の現象としては、電圧の上昇、電池内温度の上昇、あるいは内圧の上昇などの現象が生じる。そこで、これらの現象をセンサーによって検知し、これに対応して電流を遮断することによって、過充電防止機構を実現することができる。

この実施の形態の過充電防止機構は、過充電状態監視手段である電圧検出部と、過充電を検知した後、短絡回路を閉路することによってヒューズ体を遮断するための短絡回路閉路機構とを備えている。この短絡回路閉路機構は、回路を開閉するスイッチ部と、このスイッチ部を駆動する駆動部を含む構成となっている。

40

これらの手段の少なくとも一部は、電子部品を回路配線基板に実装して所要の機能を実現する電子回路として構成することが出来る。

#### 【0030】

この過充電防止機構の各手段がそれぞれ電子回路によって構成される場合、この電子回路をラミネート材によって包囲被覆し、密封した上でキャップ体に固着する。これによって、過充電防止機構を有機電解液の影響を受けることなく電池缶内に配置することができ、過充電状態を速やかに検知し、安全装置の確実な作動を可能にする。

本実施の形態のリチウムイオン二次電池において、前記ラミネート材は、電解液耐食性、バリア性を有し、単層もしくは多層からなる樹脂フィルム、もしくはアルミニウム箔を基材とし単層もしくは多層の樹脂フィルムを積層した複合材料積層フィルムからなるもの

50

であることが好ましい。

このラミネートフィルム被覆に代えて、電子回路の所要部分を絶縁性樹脂によって塗着し、絶縁フィルムを形成することも出来る。さらに、樹脂モールドによって絶縁することも出来る。また、過充電防止機構自体を電解液から隔離する方法もある。例えば、電池缶を２部屋に分割し、電解液を含んだ電極組立体と過充電防止機構を別の部屋に配置する方法や電解液を含んだ電極組立体をラミネートフィルムで被覆し保護する方法などによっても同様の効果を期待できる。

#### 【 0 0 3 1 】

( 電圧検出部 )

過充電状態の検知は、前述のように、充電電圧の上昇、電池内の温度上昇、あるいは電池内圧の上昇などを検出することによって行うことができる。これらの検出は、電圧検出装置や、温度測定装置、圧力センサーなどによって行なわれる。

本実施の形態においては、過充電の状態を検知する手段として、充電電圧によって判定する手段を採用する。上記本実施の形態におけるチタン酸リチウム負極と二酸化マンガン系正極とからなるリチウムイオン二次電池においては、過充電状態となっても、温度上昇および内圧上昇は顕著ではなく、これらの異常が検知された時点では、過充電状態が、かなり進行している可能性があり、信頼性の高い過充電状態の検知を実現することが困難だからである。

この電圧検出部としては、このリチウムイオン二次電池の本体の端子間電圧を測定し、基準電圧を上回った場合、過充電状態となっていることと判断するものである。このような手段は、たとえばツェナーダイオード、整流ダイオード、またはコンパレータなどで実現することが出来る。

#### 【 0 0 3 2 】

( 短絡回路閉路機構 )

本実施の形態のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である図 4 において、点線で囲んでいる領域 4 1 が短絡回路閉路機構の主要部である。図に見られるように、この短絡回路閉路機構は、電池の平常時には非接触状態にある正極リード 2 4 と負極リード 2 5 とで形成されるスイッチ部と、過充電状態において接触状態にさせるスプリング材などの駆動部および駆動部の動作を制御する駆動部制御装置とから構成することができる。要は駆動部およびその制御装置は、電圧検出部からの信号により、スイッチ部を作動させ、短絡回路を閉路するように構成されるものである。

#### 【 0 0 3 3 】

図 2 に示すようにこの実施の形態のリチウムイオン二次電池において、スイッチ部 2 6 は、正極リード 2 4 と負極リード 2 5 を、空間的に隔離するか、もしくは、絶縁性フィルムを介在させて対向配置して構成される。スイッチ部に近接して、バネ材などで形成される駆動部が配置され、短絡回路閉路機構作動時にはスイッチ部が閉路される。

#### 【 0 0 3 4 】

スイッチ部が、隔離によって非接触となっている場合には、短絡回路閉路機構作動時に駆動部の付勢によって接触状態とされる。

また、スイッチ部のリード間に絶縁フィルムが介在している場合には、あらかじめバネ材のような付勢手段で、正極リードと負極リードとを圧接しておく。そして、過充電状態が検知され、上記抵抗加熱手段によってこの樹脂フィルムが加熱溶融ないし軟化し、正極リードと負極リードとが接触・短絡するように構成するか、あるいは、絶縁フィルムが移動することによって接触・短絡するように構成することが出来る。

上記実施の形態において、バネ材の代わりに、一对の磁石を用いて両リードを圧接してもよい

スイッチ部として、前述のように正極リードと負極リードを直接接触させて閉回路を形成する以外に、電池缶を介して正極リードと負極リードを電氣的に接続させ、閉回路を形成する方法もある。また、スイッチの接触抵抗を低減させるため、表面処理、例えばめっき処理を施すこともできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 5 】

この短絡回路閉路機構の具体例については、図 5、6 に示すが、その詳細については、後述の実施例において詳述する。

## 【 0 0 3 6 】

(ヒューズ体)

ヒューズ体は、市販の低融点金属線材からなるヒューズでもよいし、あるいは、図 2 に示すように正極リード 2 3、あるいは負極リード 2 2 の一部に狭隘部を設け、このリードの電気抵抗によって溶断するように形成してもよい。

## 【 0 0 3 7 】

(過充電防止機構の動作)

過充電防止機構の動作について、図 3 を用いて、説明する。

この過充電防止機構は、ヒューズ体 3 4、スイッチ 3 5、スイッチを駆動する駆動部 3 6、電圧検出部 3 7 などから構成されており、本実施の形態のリチウムイオン二次電池発電体 3 1 に接続されている。このリチウムイオン二次電池の充電の平常時には、外部端子 1 5、1 6 に外部充電電源が接続され、電極組立体に充電電力が供給されている。このとき、スイッチ 3 5 は開路されている。

このリチウムイオン二次電池発電体 3 1 が、過充電状態になった場合、過充電状態監視手段である電圧検出部 3 7 からの過充電状態であることを示す信号が駆動部 3 6 に供給され、駆動部の作用によってスイッチ部 3 5 を駆動して短絡回路を閉路する。

これによって、リチウムイオン二次電池発電体 3 1 から、スイッチ 3 5、ヒューズ体 3 4 を経由する短絡回路が形成され、リチウムイオン二次電池に蓄えられているエネルギーによって瞬間的に大電流がこの回路を流れ、ヒューズ体 3 4 の抵抗発熱によってヒューズ体 3 4 が溶断し、充電電流が遮断されることになる。

## 【 0 0 3 8 】

[ 第 2 の実施の形態 ]

上記実施の形態においては、リチウムイオン二次電池の充電時に過充電状態陥った場合、過充電防止機構の働きによって充電電流が遮断されるようヒューズ体を溶断したが、かかる措置を施しても、このリチウムイオン二次電池の発電体には、充電エネルギーが蓄積されて残存している。このような電池を廃棄処分する場合、電池電極間の短絡等の事態が発生した場合、急激にエネルギーの放出が起こり、火災発生の恐れがある。

本実施の形態は、過充電状態のリチウムイオン二次電池において、残存エネルギーを安全に放出させる機構を実現するものである。

## 【 0 0 3 9 】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、図 7 に示すように、図 2 に示す第 1 の実施の形態の電池の構成に加えて、ヒューズ体 2 7 に並列に抵抗素子 7 1 を接続する点に特徴を有している。

## 【 0 0 4 0 】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池の動作について、回路図である図 8 を用いて説明する。図 8 ( a ) は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池の通常の充電状態を示している。また、図 8 ( b ) は、過充電状態で、過充電防止機構が作動した後の回路の状態を示している。図 8 ( a ) において、上述のように、ヒューズ体 2 7 と並列に抵抗体 7 1 が接続されている。この抵抗体 7 1 の抵抗は、ヒューズ体 2 7 より遙かに大きいため、端子 1 5、1 6 に接続される電源の充電電流は、抵抗体 7 1 を通過することなくヒューズ体 2 7 を経由して発電体 3 1 に供給される。

## 【 0 0 4 1 】

一方、発電体 3 1 が過充電状態となったことが検知されると、前述のように、過充電防止機構の働きによって、ヒューズ体 2 7 が溶断され、発電体 3 1、スイッチ部 3 5、抵抗体 7 1 を直列に接続した回路が形成される。

この回路において、発電体 3 1 に蓄えられているエネルギーは、抵抗体 3 6 を経由して消費され、リチウムイオン二次電池のエネルギーは放出されることになる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 2 】

上記実施の形態において、抵抗体の抵抗値は、ヒューズ体の抵抗値と比較して、1000倍以上であることが好ましい。

抵抗体の抵抗値が、この範囲以下であると、スイッチ部35がオンになった場合、ヒューズ体32を流れる電流の一部が、抵抗体36を流れることになり、ヒューズ体の発熱が低下し、電流遮断の機能が損なわれる可能性があるからである。さらに、この抵抗値が大きい場合には、エネルギーの放出時の発熱量が大きく、想定していない事象が発生する恐れも否定できず、安全にエネルギー放出を行うためには、抵抗値を大きくすることが好ましい。

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 4 3 】

以下、図4および図4の短絡回路閉路機構部を拡大した図5を用いて実施例によって前記実施の形態を詳細に説明する。

本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、過充電状態を電圧の上昇によって検知するものである。

## 【 0 0 4 4 】

まず、以下の方法で、電極組立体を作成した。

$LiCoO_2$  からなる正極活物質と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合して、ペースト状の正極塗料を調整した。このペースト状の正極塗料は、70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ12 $\mu m$ の带状のアルミニウム箔からなる正極集電体の表裏両面に集電タブ部分を除いて塗布し、乾燥して塗膜を形成した。乾燥後の带状体にプレス成形を施し、所定の寸法に切断することにより、正極を得た。

## 【 0 0 4 5 】

$Li_4Ti_5O_{12}$  からなる負極活物質を、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に混合してペースト状の負極塗料を調整した。このペースト状の負極塗料は、70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ12 $\mu m$ の带状のアルミニウム箔からなる負極集電体の表裏両面に集電タブ部分を除いて塗布し、乾燥して塗膜を形成した。乾燥後の带状体にプレス成形を施し、所定の寸法に切断することにより、負極を得た。

## 【 0 0 4 6 】

上記のように得られた带状の正極と負極の間にポリエチレン樹脂製セパレータを配置しこれらを捲回して、電極組立体18を作製した。

## 【 0 0 4 7 】

次いで、アルミニウム製のキャップ体19の蓋部分となる板材に、正負極リード22, 23となるアルミニウム板材を接合した。正極リード24には長さ70mm断面積10 $mm^2$ 、負極リード25には長さ20mm断面積10 $mm^2$ を使用した。負極リードの一箇所断面積の小さい部分(断面積が3 $mm^2$ )を設け、ヒューズ体27を形成した。正負極端子にはアルミニウムを使用した。

キャップ体19には、充電電圧の上昇を検出する電子回路(電圧検出部)21を、アルミラミネートフィルム材によって被覆し、密封して、固定した。この電子回路は、基準電圧と印加充電電圧を比較するコンパレータによって実現している。

## 【 0 0 4 8 】

このヒューズ体27と負極端子16との間から負極リード25を引き出し、一方正極リード22から正極リード24を引き出し、これらのリードを接触可能にして、スイッチ部とした。このスイッチ部は、常時開放されているが、電池が過充電状態となった場合、電子回路19からの駆動信号により図示しないアクチュエータによって導通される。その結果、電極組立体18の正極12から、正極リード、正極リード24、スイッチ部26、負極リード25、負極リード23、ヒューズ体27、負極リード23、負極13を経由する短絡回路が形成され、この電池からの大電流が流れることによってヒューズ体が溶断し、

10

20

30

40

50

充電電流を遮断することができる。

【0049】

上記スイッチ部および駆動部の一例の詳細を図5に示す。図5は、スイッチ部および駆動部の要部拡大図である。図5において、正極リード24と負極25が一部対向して配置されている。正極リード24と負極リード25との間には、加熱溶断可能な樹脂絶縁フィルム54が配置されており、正極リード24と負極25との接触を阻止している。この樹脂絶縁フィルム54の一端は、固定されており、他端はバネ材53によって引っ張り力が付加されている。樹脂絶縁フィルム54の固定端付近には、ニクロム線のような抵抗加熱線51が配置されており、この抵抗加熱線51は、前記駆動回路に接続されており、過充電時の駆動信号によって通電加熱されるようになっている。また、正極リード24および負極リード25とは、バネ材52によって、常時押圧されている。

過充電時に駆動電力が抵抗加熱線51に供給されると、樹脂絶縁フィルム54が加熱され溶断し、樹脂絶縁フィルム54は図5の右端部に移動し、正極リード24と負極リード25とが接触し、正極リード24と負極リード25とが導通状態となり、ヒューズ体に大電流が供給されることとなる。

バネ材には耐電解液性のSUS304を用いた。絶縁樹脂には、耐電解液性を有し、バネ材の引っ張り力による負荷でも伸びにくいPPS樹脂を用いた。

【0050】

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比1:2で混合し、得られた混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度で溶解し、非水電解質を調製した。得られた非水電解質を角型のアルミニウム製電池缶11に注液した。

次いで、上記工程で得られた電極組立体18をキャップ体19に一体化されている正負極リードと電氣的に接続し、電池缶11に収納した後、封止した。

【0051】

以上によって容量が20Ahの非水電解質リチウムイオン二次電池を製作した。

【0052】

得られたリチウムイオン二次電池について、25℃環境下にて、SOC100%(2.7V)の状態から、電流1C相当(20A)を供給する過充電試験を行った。電圧検知部には、コンパレータを用いて、検出電圧の閾値を3.5Vに設定した。

この充電試験の結果、充電開始後、2分40秒で電圧上昇を検知し、ヒューズ体溶断によって充電が停止した。このときの電池缶の温度上昇は、10℃に満たず(温度は35℃以下)、ヒューズ体溶断以外には、電池の形状に変化はなかった。

一方、ガス排出弁を備えたキャップ体を用い、他の過充電防止機構を省略したこと以外は、上記実施例と同様の電池を用いて、比較実験を行った。その結果、電池缶の最高温度は、342℃に達し、充電開始後40分で、ガス排出弁が作動し、電池の破裂が生じた。

【実施例2】

【0053】

上記実施例1において採用しているスイッチ駆動機構に代えて、短絡プレートを用いたスイッチ機構を採用することも出来る。この実施例2を図6に示す。図6は、上記過充電防止機構の短絡回路閉路機構部分を示す一部断面図である。

図6において、19がキャップ体である。キャップ体19の電池缶内部に正極リード24、負極リード25が相互に離間するように配置されている。前記キャップ体19の底面には、バネ材64が固着されており、このバネ材64は、短絡プレート61をキャップ体19から離間する方向に押しつけている。短絡プレート61は、金属片でできており、正極リード24、負極リード25と接触して、正極リード24、短絡プレート61、負極リード25を経由する導通路を形成する。短絡プレート61は、平常時は、樹脂フィルムのような溶断可能部材62で、正極リード24、負極リード25とは接触しないように、バネ材64の押圧力に対抗してキャップ体19側に引きつけられている。前記溶断可能部材61の近傍には、抵抗加熱線63が配置されている。この抵抗加熱線は、図示しない駆動部制御回路に接続されており、過充電時には駆動部制御回路から供給される電力によって

10

20

30

40

50

発熱し、溶断可能部材 6 2 を加熱溶断する。その結果、短絡プレート 6 1 は、バネ材 6 4 の弾力により、正極リード 2 4、負極リード 2 5 と接触し、導通路を形成する。これによって、前記実施例 1 と同様にして、図示しないヒューズ体をリチウムイオン二次電池に蓄えられている電力により大電流が流れ、ヒューズ体を溶断して、充電電流を遮断することになる。

【 0 0 5 4 】

以上、本発明のいくつかの実施の形態および実施例を説明したが、これらの実施の形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これらの実施の形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

10

【符号の説明】

【 0 0 5 5 】

1 0 ... リチウムイオン二次電池

1 1 ... 電池缶

1 2 ... 正極

1 3 ... 負極

1 4 ... セパレータ

1 5 ... 正極端子

1 6 ... 負極端子

1 7 ... ガス排出弁

1 8 ... 電極組立体

1 9 ... キャップ体

2 1 ... 電圧検出部

2 2 ... 正極リード

2 3 ... 負極リード

2 4 ... 正極リード

2 5 ... 負極リード

2 6 ... 短絡回路閉路機構

2 7 ... ヒューズ体

3 1 ... リチウムイオン二次電池

3 2 ... 負極端子

3 3 ... 正極端子

3 4 ... ヒューズ体

3 5 ... スイッチ部

3 6 ... 駆動部

3 7 ... 電圧検出部

4 1 ... 短絡回路閉路機構

5 1 ... 抵抗加熱線

5 2 ... バネ材

5 3 ... バネ材

5 4 ... 絶縁フィルム

6 1 ... 短絡プレート

6 2 ... 溶断可能部材

6 3 ... 抵抗加熱線

6 4 ... バネ材

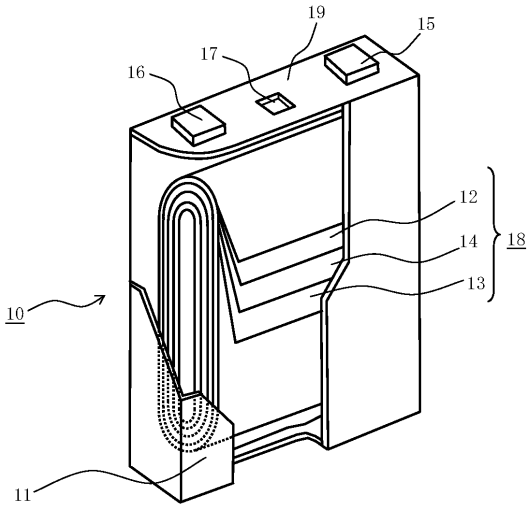
7 1 ... 抵抗素子

20

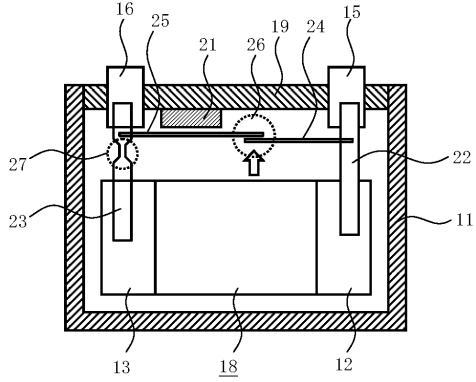
30

40

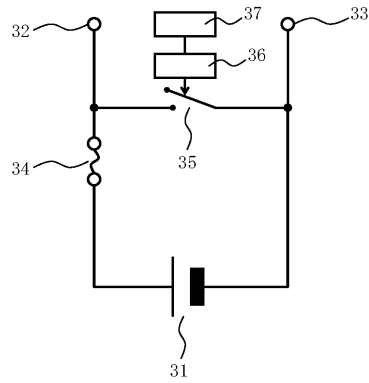
【 図 1 】



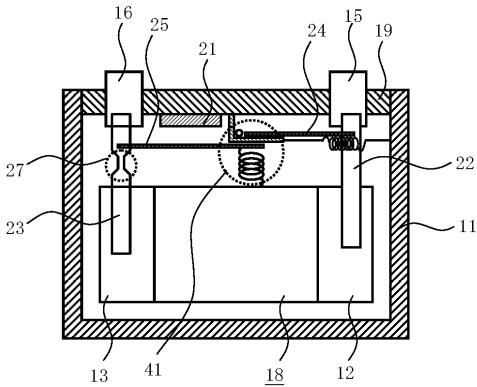
【 図 2 】



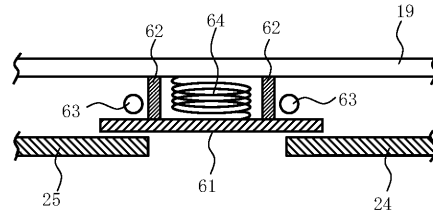
【 図 3 】



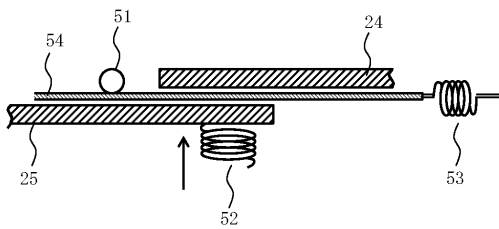
【 図 4 】



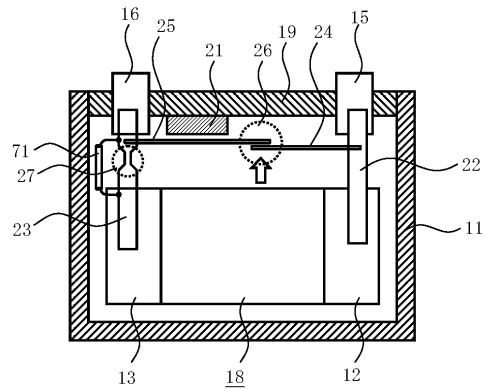
【 図 6 】



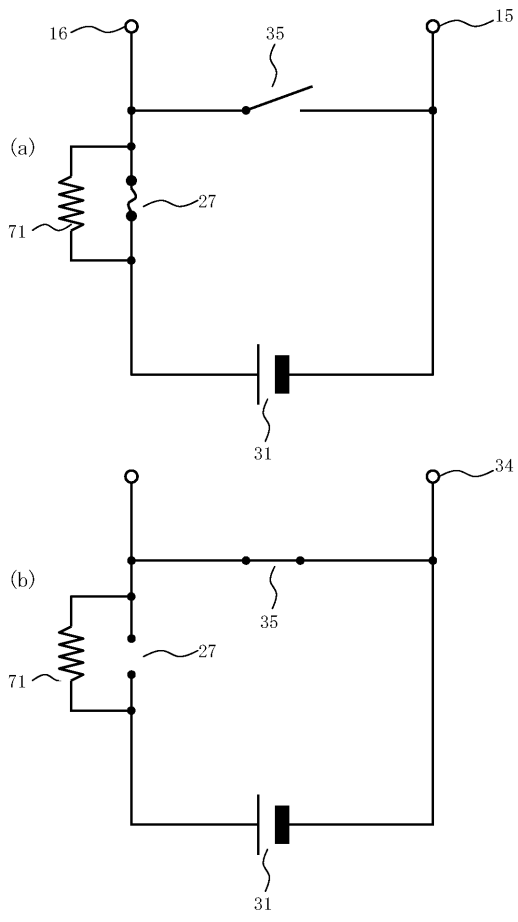
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 瀬上 清司

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 橋本 達也

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK01 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL03 AL04 AL11  
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ14 BJ27 DJ05 HJ18 HJ20  
5H043 AA04 AA13 BA19 CA12 EA11 EA51 EA53 EA58 GA02 GA03  
KA01 LA31 LA32