

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4178884号
(P4178884)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	2/04 (2006.01)	HO 1 M	2/04 A
HO 1 M	2/02 (2006.01)	HO 1 M	2/02 A
HO 1 M	2/06 (2006.01)	HO 1 M	2/06 A
HO 1 M	2/30 (2006.01)	HO 1 M	2/30 B

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-254355 (P2002-254355)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成14年8月30日(2002.8.30)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-95321 (P2004-95321A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年3月25日(2004.3.25)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成17年8月17日(2005.8.17)		弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	西岡 努
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	竹内 康弘
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 角形電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発電要素の入った有底角形外装缶と、その開口部内側に挿入され外装缶との境界に沿ってレーザ溶接された封口板とを備え、前記封口板は蓋板と金属端子と封着部とからなり、前記蓋板の中央部分には矩形または小判形の貫通孔が設けられていて、この貫通孔には矩形柱状または小判形柱状の金属端子が貫通し、貫通孔周壁面と金属端子との間に低融点封着用組成物を封入充填することにより前記金属端子は蓋板と電氣的に絶縁封着されており、この金属端子の缶内側に向いた端面には前記発電要素から導出されたリードの先端が接続されている角形電池であって、

前記蓋板および前記外装缶の材質がアルミニウムまたはアルミニウム合金であり、前記低融点封着用組成物は、2~4wt%のZnO, 20~30wt%のB₂O₃, 30~40wt%のSiO₂, Li₂Oを主体とする30~40wt%のアルカリを含み、ZnO, B₂O₃, SiO₂, Li₂Oを主体とするアルカリの合計含有量が95%以上であり、さらにPbOを含む場合には前記PbOの含有量が0.7wt%以下であり、さらに前記低融点封着用組成物の融点がアルミニウムまたはアルミニウム合金のそれよりも低く、前記矩形柱状の金属端子の長辺部側壁面もしくは前記小判形柱状の金属端子の直線部側壁面と貫通孔周壁面との距離をaとし、矩形柱状の金属端子の短辺部側壁面もしくは小判形柱状の金属端子の曲線部側壁面と貫通孔周壁面との距離をbとしたとき、b > aである角形電池。

【請求項2】

低融点封着用組成物はさらに Fe_2O_3 を含む請求項 1 記載の角形電池。

【請求項 3】

前記アルミニウム合金が、0.12wt%のCuおよび1.2wt%のMnを含むアルミニウム合金、1.2wt%のMnおよび1.0wt%のMgを含むアルミニウム合金、からなる群より選択される請求項 1 記載の角形電池。

【請求項 4】

1.05 < b / a < 1.30であることを特徴とする請求項 1 記載の角形電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、角形電池に関するものであって、中でも封口板の改良が発明の主体である。詳しくは低融点封着用組成物を用いて金属端子を蓋板の貫通孔部分に封着した封口板に関するものであり、とくに金属端子および封着部の形状と封着用組成物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

これまでの角形電池、中でも角形のリチウムイオン電池用封口板の一般的構造を図5および図6に示す。図5および図6において蓋板1はアルミニウム合金製であり、合成樹脂7は蓋板1とその中央部に取り付けられた正負いずれか一方極の端子を兼ねたリベット8とを電氣的に絶縁しており、短冊状のワッシャー9には発電要素から導出されたリードの先端が接続されている。封口板は蓋板の中央孔部に絶縁用合成樹脂、短冊状ワッシャー、リベットを取り付け、リベット先端をかしめることにより構成されている。液密および気密はかしめたりベットで樹脂を圧縮することにより保たれている。また、この形式の封口板ではリベットのかしめ部の面積が小さく、かしめ部に直接リードを溶接することができないので、通常は短冊状ワッシャーをリベットのかしめ部に挟み込むことで、リード取り付け部を確保している。

【0003】

ところで、最近の携帯機器の発展に伴って、その駆動用電源としての電池への特性、形状要求はますます厳しくなっている。とくに携帯電話等用の角形電池においてはその傾向が顕著である。携帯機器の高機能化による消費電力の増大に伴って電池の高容量化および高出力化が、携帯機器の薄型化に伴って電池の薄型化が、それぞれ強く求められている。

【0004】

図5および図6に示した一般的封口板構造においては、十分な面積のリード取り付け部を確保するために短冊状ワッシャーを取り付ける必要がある。このことにより部品点数が多くなり、封口板の厚さも厚くなる。ひいては電池の有効内容積が厚い封口板によって損なわれることにもなる。

【0005】

このような問題に鑑みて、電池の有効内容積および厚さに大きな影響を及ぼす封口板構造に関して様々な提案がなされている。

【0006】

封口板を薄型化し、かつ、充分なる気密性を確保する方法として、蓋板に金属ピン端子を絶縁封着した封口板を用いることが提案されている。

【0007】

このような例として特許文献1があり、ここでは低融点封着用組成物としてPbOを主成分とする低融点ガラスを用いた非水電解質電池の気密端子が開示されている。また、ここで具体的に開示されている電池は円筒形であり、金属ピン端子は円柱状である。

【0008】

特許文献2はアルミニウム外装缶を用いた角形電池に関するものであり、ハーメチックシールを採用した端子を備えた封口板において、その信頼性を高めることを目的として蓋

10

20

30

40

50

板を、2種以上の金属板から成るクラッド材とすることが提案されている。

【0009】

これらの提案により薄型で信頼性の高い封口板を得ることは可能になったが、昨今ではこれに加えて、大電流充放電に適した封口板構造が求められていた。

【0010】

【特許文献1】

特開平11-176399号公報

(第3～4頁, 図2)

【0011】

【特許文献2】

特開2000-67826号公報

(第2～3頁)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

携帯機器などの消費電力や消費電流が増大するにしたがって、電池の内部抵抗を低減する必要があり、そのためには金属端子の断面積を大きくすることで金属端子部の電気抵抗低減を図るとともに、幅の広いリードを接続することが有効である。しかしながら、とくにハメチックシールなどの封着技術を採用した角形電池、とりわけ薄型の角形電池においては、特許文献1および特許文献2に開示されているような円柱状の金属端子を採用した場合には、その金属端子の断面積を大きくすること、すなわち、金属端子を太い円柱状とすることは困難であった。なぜなら、円柱状金属端子の太さは電池厚さ、すなわち、封口板の幅寸法によっておのずから制限されるからである。

【0013】

本発明はこのような課題に鑑みて成されたものであって、大電流充放電時においても電圧降下の小さい低抵抗端子を備え、その端子部に幅の広いリードを接続することができる薄型封口板を用いた角形電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、発電要素の入った有底角形外装缶と、その開口部内側に挿入され外装缶との境界に沿ってレーザ溶接された封口板とを備え、封口板は蓋板と金属端子と封着部とからなり、蓋板の中央部分には矩形または小判形の貫通孔が設けられていて、この貫通孔には矩形柱状または小判形柱状の金属端子が貫通し、貫通孔周壁面と金属端子との間に低融点封着用組成物を封入充填することにより金属端子は蓋板と電氣的に絶縁封着されており、この金属端子の缶内側に向いた端面には発電要素から導出されたリードの先端が接続されている角形電池であって、蓋板および外装缶の材質がアルミニウムまたはアルミニウム合金であり、低融点封着用組成物は、 $2 \sim 4 \text{ wt} \% \text{ の } \text{ZnO}$ 、 $20 \sim 30 \text{ wt} \% \text{ の } \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $30 \sim 40 \text{ wt} \% \text{ の } \text{SiO}_2$ 、 Li_2O を主体とする $30 \sim 40 \text{ wt} \% \text{ のアルカリ}$ を含み、 ZnO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Li_2O を主体とするアルカリの合計含有量が95%以上であり、さらに PbO を含む場合には PbO の含有量が0.7wt%以下であり、さらに低融点封着用組成物の融点がアルミニウムまたはアルミニウム合金のそれよりも低く、矩形柱状の金属端子の長辺部側壁面もしくは小判形柱状の金属端子の直線部側壁面と貫通孔周壁面との距離をaとし、矩形柱状の金属端子の短辺部側壁面もしくは小判形柱状の金属端子の曲線部側壁面と貫通孔周壁面との距離をbとしたとき、 $b > a$ であることを特徴とする。

【0015】

なお、アルミニウム合金としては、 $0.12 \text{ wt} \% \text{ の } \text{Cu}$ および $1.2 \text{ wt} \% \text{ の } \text{Mn}$ を含むアルミニウム合金、 $1.2 \text{ wt} \% \text{ の } \text{Mn}$ および $1.0 \text{ wt} \% \text{ の } \text{Mg}$ を含むアルミニウム合金、のいずれかが望ましい。

【0016】

また、さらに好ましくは、 $1.05 < b/a < 1.30$ である。

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

図 1 は本発明の一例である角形電池の発電要素から引き出したリード先端が封口板に設けられた金属端子に接続されている状態を示す斜視図である。図 1 において、アルミニウム合金製の蓋板 1 の中央部分に小判形の貫通孔が設けられている。この封口板の材質はアルミニウム合金であるが、ニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム電池用途の場合にはニッケル鍍金を施した鋼板等を用いてもよい。低融点封着用組成物による封着部 2 (シール部) によって、小判形の孔を貫通した小判形柱状の金属端子 3 と蓋板 1 との間は電氣的に絶縁を保って固定されており、これら全体で電池用封口板を成している。ここで金属端子 3 の材質はニッケル鍍金を施した鋼板であるが、その他の材質 (たとえばステンレス、コバルト、ニッケル) を用いてもよい。封着部 2 に用いる低融点封着用組成物には約 3 w t % の ZnO 、約 2 5 w t % の B_2O_3 、約 3 5 w t % の SiO_2 、 Li_2O を主体とする約 3 5 w t % のアルカリを含み、さらに少量、例えば 2 w t % 程度の Fe_2O_3 を副成分として含み、 PbO 含有量が 0 w t % であり、融点がアルミニウムまたはアルミニウム合金のそれよりも低いものを用いている。発電要素 5 から引き出されたリード 4 は 0 . 1 m m、幅 4 m m のアルミニウム製であり、その先端は金属端子 3 の缶内側に向いた端面に複数箇所レーザ溶接されている。角形外装缶 6 は発電要素 5 を内部に収容している。

10

【 0 0 1 8 】

次に封口板の製造方法について説明する。図 2、3 はそれぞれ封口板を示す上面図、断面図である。まずアルミニウム合金製の蓋板の小判形貫通孔に板厚よりも厚く外形寸法が貫通孔よりも小さい小判形柱状の金属端子を貫通させるように配置し、貫通孔周壁と金属端子側壁との間に、中空で小判形柱状に成型された低融点封着用組成物タブレットを挿入する。なお、ここでの配置および挿入の順序は入れ替わってもよい。蓋板、金属端子、タブレットを組み合わせた後、これを電気炉に入れ、5 8 0 の窒素・水素混合雰囲気中で約 1 0 分間加熱する。このとき窒素・水素混合ガスの組成は窒素 8 0 v o l %、水素 2 0 v o l % とした。加熱終了後には、蓋板の貫通孔と金属端子との間隙は融解して再凝固した低融点封着用組成物 2 で封着され、液密、気密を確保している。

20

【 0 0 1 9 】

図 2 において、小判形柱状金属端子の直線部側壁面と貫通孔周壁面との距離 a、小判形柱状端子の曲線部側壁面と貫通孔周壁面との距離 b は $b > a$ なる関係を有しており、さらに詳しくは b は a の約 1 . 1 倍である。

30

【 0 0 2 0 】

【 実施例 】

以下、本発明の実施例についてさらに詳しく説明する。

【 0 0 2 1 】

(実施例 1)

蓋板は 0 . 1 2 w t % の Cu および 1 . 2 w t % の Mn を含むアルミニウム合金 ($AL3003$) 製とし、封着部には 3 w t % の ZnO 、2 5 w t % の B_2O_3 、3 5 w t % の SiO_2 、 Li_2O を主体とする 3 5 w t % のアルカリを含み、さらに 2 w t % の Fe_2O_3 を添加副成分として含み、 PbO 含有量が 0 w t % の封着用組成物を用い、金属端子 3 の材質はニッケル鍍金鋼板とした。蓋板の寸法は厚さ 1 m m、幅 4 . 9 m m、長さ 2 9 . 4 m m であり、金属端子の寸法は厚さ 2 m m、幅 2 m m、長さ 6 m m とし、この金属端子の形状が小判形柱状のものと矩形柱状のものの二種類を用意し、封口板を作製した。

40

【 0 0 2 2 】

二種類の封口板を各 5 個ずつ作製し、次いで得られた封口板の封着部の封着強度評価を実施した。強度評価に際しては、引張圧縮試験機を用い、1 m m / 分の速度で封口板に平面加重を加え、封着部が破壊されるピーク加重を測定した。各 5 個の封口板全てについて強度試験を実施し、その結果の平均値を表 1 に示した。

【 0 0 2 3 】

【 表 1 】

50

金属端子形状	封着強度
小判形柱状	5. 8MPa
矩形柱状	4. 5MPa

【0024】

この結果より、封着部の封着強度はいずれも3.5MPa以上の値を示しており、電池用封口板として充分なる封着強度を確保できていることが確認できた。また、金属端子の形状は矩形柱状よりも小判形柱状のほうが封着強度が高いことも確認できた。この結果より、端子形状は矩形柱状、小判形柱状のいずれでも良いが、小判形柱状の方がより好ましいことが明らかとなった。

10

【0025】

(実施例2)

次に、封着用組成物のPbO含有率を(1)0wt%、(2)0.5wt%、(3)0.7wt%、(4)1.0wt%とした他は実施例1と同様にして封口板を作製した。なお、ここでは金属端子の形状は小判形柱状とした。得られた4種類の封口板を用いて図1に示したのと同様のリチウムイオン電池を作製し、その電気化学特性を測定した。なお、作製した電池の正極板、負極板、電解液は公知のものを用い、外装缶としては蓋板と同材質のアルミニウム合金製のものを用いた。電池の寸法は厚さ5.3mm、幅30mm、高さ48mmとし、公称容量を700mAhとした。

20

【0026】

電気化学特性の測定方法は以下の通りである。雰囲気温度20において、まず電池電圧4.2Vまで140mAで充電した後、1時間休止し、その後140mAで終止電圧3.0Vまで放電した。この方法で充放電を5回繰り返した。

【0027】

5回目の放電曲線を図4に示した。(1)すなわちPbO含有率が0wt%の場合がもっとも大きな放電容量を示し、(2)、(3)、(4)の状態のごとくPbO含有率が増加するにしたがって放電容量が小さくなる傾向がみられた。とくに(4)の場合、すなわちPbO含有率が1.0wt%の場合には所定の放電容量が得られないことが確認できた。これは電池を充放電する際にPbOが電解液中に溶出し、電極反応を阻害したことが原因であると推定される。

30

【0028】

蓋板に形状変化、損傷を与えないために、封着用組成物の融点は蓋板材質の融点よりも低いことが肝要である。本実施例の場合、封着用組成物の融点は蓋板のそれよりも低くすることが重要である。具体的には、封着用組成物の融点は600以下が望ましい。封着用ガラス等の封着用組成物の融点を600以下に下げるには、PbOを大量に含有させることが有効である。しかしながら、本実施例で明らかのようにPbO含有率を0.7wt%よりも大きくすると所定の放電容量が得られない。PbO含有量が少なくても融点を低くでき、かつ、強度、気密性などの信頼性を確保できる封着用組成物について検討した結果、その組成はZnO、B₂O₃、SiO₂、Li₂Oを主成分として含み、さらにPbOを含む場合にはPbOの含有量を0.7wt%以下としたものが優れていることが見いだされたのである。また、添加副成分として少量のFe₂O₃を含有すればさらに優れた結果が得られる。さらに詳しくは2~4wt%のZnO、20~30wt%のB₂O₃、30~40wt%のSiO₂、Li₂Oを主体とする30~40wt%のアルカリを含み、ZnO、B₂O₃、SiO₂、Li₂Oを主体とするアルカリの合計含有量が95%以上であり、PbO含有量が0.7wt%以下であるものが好適である。なお、添加副成分としてFe₂O₃を1~3wt%含むものがさらに好適である。

40

【0029】

(実施例3)

50

次に、図2に示した蓋板の材質をアルミニウム単独（AL1050）、0.12wt%のCuおよび1.2wt%のMnを含むアルミニウム合金（AL3003）、1.2wt%のMnおよび1.0wt%のMgを含むアルミニウム合金（AL3004）、2.5wt%のMgおよび0.25wt%のCrを含むアルミニウム合金（AL5052）、0.7wt%のMnおよび4.4wt%のMgおよび0.15wt%のCrを含むアルミニウム合金（AL5083）として、実施例1と同様に、5種類の封口板を各20個作製した。なお、ここでは金属端子の形状は小判形柱状とした。得られた封口板の封着強度を実施例1と同様に測定した。また、光学顕微鏡により封着部のクラック有無を観察した。その結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

材質	添加物	添加量 (wt%)	合計添加量 (wt%)	封着強度 (MPa)	クラック有無
AL1050	なし	0	0	5.4	無
AL3003	Cu Mn	0.12 1.2	1.32	5.8	無
AL3004	Mn Mg	1.2 1.0	2.2	6.2	まれに有
AL5052	Mg Cr	2.5 0.25	2.75	6.2	有
AL5083	Mn Mg Cr	0.7 4.4 0.15	5.25	6.4	有

【0031】

表2より、アルミニウムへの添加物含有量が多い方が、封着用組成物のアルミニウムもしくはアルミニウム合金へのなじみが良いので封着強度は高くなることが判る。しかしながら添加物が多い場合にはクラック発生の確率が高くなる。これらの結果より、蓋板の材質としてはアルミニウム単独（AL1050）、0.12wt%のCuおよび1.2wt%のMnを含むアルミニウム合金（AL3003）、1.2wt%のMnおよび1.0wt%のMgを含むアルミニウム合金（AL3004）が好ましい。

【0032】

また、蓋板の材質をニッケル鍍金鋼板として同様の評価を実施したところ、封着強度は6.0MPaであり、クラックの発生も見られなかった。蓋板の材質としてはニッケル鍍金鋼板も優れている。

【0033】

（実施例4）

実施例1で詳しく述べた2種類の封口板において、矩形柱状金属端子の長辺部側壁面もしくは小判形柱状金属端子の直線部側壁面と貫通孔周壁面との距離a、および、矩形柱状金属端子の短辺部側壁面もしくは小判形柱状端子の曲線部側壁面と貫通孔周壁面との距離b、とを変化させて様々な封口板を作製した。具体的にはbを0.8mmとし、aを0.76, 0.80, 0.84, 0.88, 0.92, 0.96, 1.00, 1.04, 1.08とした封口板を各20個作製した。得られた封口板について、実施例1と同様の封着強度評価を実施した。また、光学顕微鏡によりクラックもしくはピンホールの有無を観察した。

【0034】

その結果、 $b > a$ の場合に封着強度が高く、クラック、ピンホールの発生確率が低かった。とくに、 $1.05 < b/a < 1.30$ の場合にはクラック、ピンホールの発生が全く見られなかった。

【0035】

蓋板の貫通孔および金属端子の形状が円形で、かつ、同心円状に配置される場合には封着のために加熱する際に、融解した封着用組成物が貫通孔周壁面と金属端子側壁面との間隙に均等に行き渡り、良好な封着が実現される。これに対し、貫通孔および金属端子が矩

10

20

30

40

50

形もしくは小判形であって、 $b = a$ もしくは $b < a$ である場合には、加熱する際に融解した封着用組成物が均等に行き渡らないことが多い。具体的には矩形柱状金属端子の長辺部側壁面もしくは小判形柱状金属端子の直線部側壁面と貫通孔周壁面との間隙に、融解した封着用組成物が偏在する場合が多い。その結果、封着強度の低下やクラック、ピンホールの発生などの問題が生ずることになる。貫通孔および金属端子が円形でないことに起因するこれらの不具合を簡便に解決するには $b > a$ とすることが有効であり、 $1.05 < b/a < 1.30$ とした場合にはとくに優れた結果、すなわち、高い信頼性が得られる。

【0036】

なお、本実施例では b の値を 0.8 mm としたが、この値はとくに限定されるものではなく蓋板材質および寸法によって適宜選択され得るものである。

10

【0037】

【発明の効果】

以上のとおり本発明によれば少ない部品点数で構成でき、大電流充放電時においても電圧降下の小さい低抵抗端子を備え、幅の広いリードを接続することができる薄型封口板を用いて放電特性に優れた角形電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一例である角形電池であって、リード接続を終えた封口板を備えた未封口の角形電池を示す斜視図

【図2】 本発明の封口板の上面図

【図3】 同封口板のA-A'断面図

20

【図4】 本発明電池の特性を示す放電曲線図

【図5】 かしめ式リチウムイオン電池用封口板の一般的構造を示す下面図

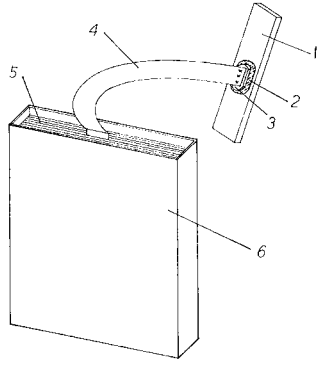
【図6】 同封口板のB-B'断面図

【符号の説明】

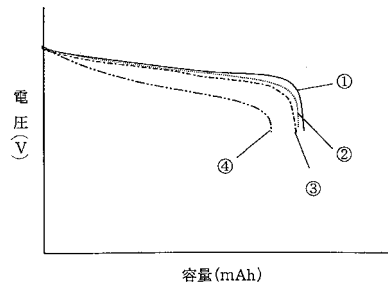
- 1 蓋板
- 2 封着部
- 3 金属端子
- 4 リード
- 5 発電要素
- 6 角形外装缶
- 7 電気絶縁用合成樹脂
- 8 リベット
- 9 ワッシャー

30

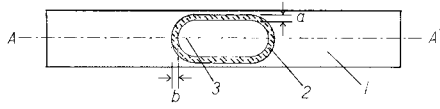
【図1】



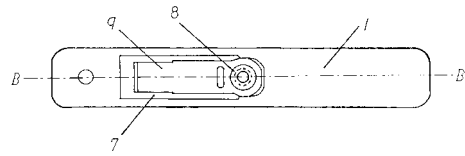
【図4】



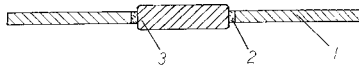
【図2】



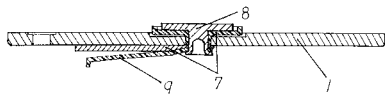
【図5】



【図3】



【図6】



フロントページの続き

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平09-306444(JP,A)
特開2000-149881(JP,A)
特開2002-167234(JP,A)
特開平08-208269(JP,A)
特開平06-150974(JP,A)
特開平11-147733(JP,A)
特開2000-106153(JP,A)
特開平08-329908(JP,A)
特開平11-350057(JP,A)
特開2000-017364(JP,A)
特開2002-134069(JP,A)
特開平11-176399(JP,A)
特開2000-067826(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/04
H01M 2/02
H01M 2/06
H01M 2/30