

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4348492号  
(P4348492)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 2/12 (2006.01)	HO 1 M 2/12 I O 1
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-201653	(73) 特許権者	000000284
(22) 出願日	平成11年7月15日(1999.7.15)		大阪瓦斯株式会社
(65) 公開番号	特開2001-35466(P2001-35466A)		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(43) 公開日	平成13年2月9日(2001.2.9)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成16年12月10日(2004.12.10)		弁理士 三枝 英二
前置審査		(74) 代理人	100114616
			弁理士 眞下 晋一
		(74) 代理人	100124028
			弁理士 松本 公雄
		(72) 発明者	加藤 史朗
			大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
			株式会社関西新技術研究所内
		(72) 発明者	木下 肇
			大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
			株式会社関西新技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備え、扁平形状を有する電池容器にて密閉されエネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上の扁平形状の非水系二次電池であって、

作動圧が0.05kg/cm<sup>2</sup>以上1.2kg/cm<sup>2</sup>未満である少なくとも一つ以上の圧力開放機構を具備しており、

前記圧力開放機構は、前記扁平形状をなす電池容器の広平面部に配置され容器外周から該広平面部の重心に至る距離の60%以内の外周寄りの範囲に少なくともその一部分を含むように形成され、

前記圧力開放機構は、前記電池容器に所定作動圧により破断する薄肉部で形成され、

前記薄肉部は、前記電池容器の広平面部に形成された少なくとも一つの直線状又は曲線状の溝であり、

前記電池容器が多角形の扁平形状をなし、前記溝は、該多角形の重心及び角部を結ぶ仮想直線を横切るように配置されており、前記溝のなす直線又は曲線の前記仮想直線との交点における接線が、前記仮想直線の垂線に対して±60度以内の角度をなすように設けられており、

前記電池容器の広平面部の形状は、矩形である非水系二次電池。

【請求項2】

前記圧力開放機構の作動圧は、0.05kg/cm<sup>2</sup>以上0.8kg/cm<sup>2</sup>未満である

ことを特徴とする請求項 1 に記載の非水系二次電池。

【請求項 3】

前記非水系二次電池は、厚さが 1.2 mm 未満の扁平形状であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水系二次電池。

【請求項 4】

前記電池容器の板厚は、0.2 mm 以上 1 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系二次電池に関し、特に、蓄電システム用非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、省資源を目指したエネルギーの有効利用及び地球環境問題の観点から、深夜電力貯蔵及び太陽光発電の電力貯蔵を目的とした家庭用分散型蓄電システム、電気自動車のための蓄電システム等が注目を集めている。例えば、特開平 6 - 86463 号公報には、エネルギー需要者に最適条件でエネルギーを供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。このような蓄電システムに用いられる二次電池は、エネルギー容量が 10 Wh 以下の携帯機器用小型二次電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要とされる。このため、上記の蓄電システムでは、複数の二次電池を直列に積層し、電圧が例えば 50 ~ 400 V の組電池として用いるのが常であり、ほとんどの場合、鉛電池を用いていた。

【0003】

一方、携帯機器用小型二次電池の分野では、小型及び高容量のニーズに応えるべく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、180 Wh/l 以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特に、リチウムイオン電池は、350 Wh/l を超える体積エネルギー密度の可能性を有すること、及び、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べ優れることから、その市場を飛躍的に延ばしている。

【0004】

これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池をターゲットとし、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合 (LIBES) 等で精力的に開発が進められている。

【0005】

これら大型リチウムイオン電池のエネルギー容量は、100 Wh から 400 Wh 程度であり、体積エネルギー密度は、200 ~ 300 Wh/l と携帯機器用小型二次電池並のレベルに達している。その形状は、直径 50 mm ~ 70 mm、長さ 250 mm ~ 450 mm の円筒型、厚さ 35 mm ~ 50 mm の角形又は長円角形等の扁平角柱形が代表的なものである。

【0006】

また、薄型のリチウム二次電池については、薄型の外装に、例えば、金属とプラスチックをラミネートした厚さ 1 mm 以下のフィルムを収納したフィルム電池 (特開平 5 - 159757 号公報、特開平 7 - 57788 号公報等)、厚さ 2 mm ~ 15 mm 程度の小型角型電池 (特開平 8 - 195204 号公報、特開平 8 - 138727 号公報、特開平 9 - 213286 号公報等) が知られている。これらのリチウム二次電池は、いずれも、その目的が携帯機器の小型化及び薄型化に対応するものであり、例えば携帯用パソコンの底面に収納できる厚さ数 mm で JIS A4 サイズ程度の面積を有する薄型電池も開示されているが (特開平 5 - 283105 号公報)、エネルギー容量が 10 Wh 以下であるため、蓄電

10

20

30

40

50

システム用二次電池としては容量が小さ過ぎる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

扁平形状の電池の場合、放熱性を向上させる目的から電池の厚みを薄くするに従い、電池表裏面積は大きくなる。又高いエネルギー密度を達成しようとする場合、特に、蓄電システムに用いられる大型リチウム二次電池（エネルギー容量30Wh以上）において扁平形状の電池を実現しようとする場合は、その傾向が強い。例えば、100Wh級の厚さ6mmのリチウムイオン電池の場合、電池表裏面の大きさは、600cm<sup>2</sup>（片面）と非常に大きい。

【0008】

一般的に携帯機器用の小型リチウムイオン電池においては、機器の故障による誤作動や使用者側の誤用によって過充電や外部短絡といった状態になると、電池内部が加熱されて電解液が分解されたり蒸発したりすることにより内部でガスが発生する。したがって、内圧上昇に伴う事故を防止するためには、例えば特開平6-36752に記載されているように動作圧が高い範囲10~20kg/cm<sup>2</sup>で設計されている安全弁が容器の蓋や底に備えられている。

【0009】

しかしながら電池表裏面が大きくかつ容器厚さが薄い大型電池に上述のような一般的な安全機構を設けると、電池内部でガスが発生し内圧が上昇するような異常事態が発生した場合に、小型電池では問題にならない低い圧力であっても、容器、特にその表裏面が容易に膨らみ、安全機構が十分に働かないまま発火や爆発を誘発しかねない危険な状態におちいるという問題があった。

【0010】

本発明の目的は、上記問題点を解決すべく、異常時に発火や爆発といった事故を確実に防止できる安全性の高い扁平形状の非水系二次電池を提供することにある。

【0011】

本発明の更なる目的は、30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、放熱特性に優れた安全性の高い非水系二次電池を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備え、扁平形状を有する電池容器にて密閉されエネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上の扁平形状の非水系二次電池であって、作動圧が0.05kg/cm<sup>2</sup>以上1.2kg/cm<sup>2</sup>未満である少なくとも一つ以上の圧力開放機構を具備しており、前記圧力開放機構は、前記扁平形状をなす電池容器の広平面部に配置され容器外周から該広平面部の重心に至る距離の60%以内の外周寄りの範囲に少なくともその一部分を含むように形成されることを特徴とする非水系二次電池を提供するものである。

【0013】

圧力開放機構の作動圧は、圧力開放機構が開放動作をするときの電池内部の上昇した圧力と大気圧との差をいう。

【0014】

【発明の実施形態】

以下、本発明の一実施形態に係る非水系二次電池について図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る扁平な矩形（ノート型）の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図であり、図2は、図1に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

【0015】

図1及び図2に示すように、本実施形態の非水系二次電池は、上蓋1及び底容器2からなる電池容器と、該電池容器の中に収納されている複数の正極101a、負極101b、1

10

20

30

40

50

01c、及びセパレータ104からなる電極積層体を備えている。本実施形態のような扁平型非水系二次電池の場合、正極101a、負極101b（又は積層体の両外側に配置された負極101c）は、例えば、図2に示すように、セパレータ104を介して交互に配置されて積層されるが、本発明は、この配置に特に限定されず、積層数等は、必要とされる容量等に応じて種々の変更が可能である。

#### 【0016】

各正極101aの正極集電体105aは、正極端子3に電氣的に接続され、同様に、各負極101b、101cの負極集電体105bは、負極端子4に電氣的に接続されている。正極端子3及び負極端子4は、電池容器すなわち上蓋1と絶縁された状態で取り付けられている。上蓋1及び底容器2は、図1中の拡大図に示したA点で全周を上蓋を溶かし込み、溶接されている。上蓋1には、電解液の注液口5が開けられており、電解液注液後、アルミニウム-変性ポリプロピレンラミネートフィルム、アルミニウム-変性ポリエチレンラミネートフィルムに代表される水分透過率の低い熱可塑性フィルム6を用いて、熱融着にて封口される。

10

#### 【0017】

封口工程においては、電池内の圧力を大気圧未満とすることが好ましい。好ましくは650torr以下、更に好ましくは550torr以下で行う。この圧力は、使用するセパレータ、電解液の種類、電池容器の素材、厚み、電池の形状等を加味して決定される。内圧が大気圧以上の場合、電池が設計厚みより大きくなる、あるいは、厚みバラツキが大きくなり、電池の内部抵抗、容量がばらつく原因となる。

20

#### 【0018】

図1及び図2に示す非水系二次電池は、例えば縦300mm×横210mm×厚さ6mmの直方体状であり、正極101aに $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極101b、101cに炭素材料を用いたリチウム二次電池であって、蓄電システムに用いることができるものである。

#### 【0019】

正極101aに用いられる正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることができ、高電圧、高容量の電池が得られることから、好ましい。また、安全性を重視する場合、熱分解温度が高いマンガン酸化物が好ましい。このマンガン酸化物としては $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウム複合マンガン酸化物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系、さらにはリチウム、酸素等を量論比よりも過剰にした $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が挙げられる。

30

#### 【0020】

負極101b、101cに用いられる負極活物質としては、リチウム系の負極材料であれば、特に限定されず、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料であることが、安全性、サイクル寿命などの信頼性が向上し好ましい。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料としては、公知のリチウムイオン電池の負極材として使用されている黒鉛系物質、炭素系物質、錫酸化物系、ケイ素酸化物系等の金属酸化物、或いはポリアセン系有機半導体に代表される導電性高分子等が挙げられる。特に、安全性の観点から、150 前後の発熱が小さいポリアセン系物質又はこれを含んだ材料が望ましい。

40

#### 【0021】

セパレータ104の構成は、特に限定されるものではないが、単層又は複層のセパレータを用いることができ、少なくとも1枚は不織布を用いることが好ましく、サイクル特性が向上する。また、セパレータ104の材質は、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、クラフト紙、ガラス等が挙げられ、ポリエチレン、ポリプロピレンが、コスト、含水などの観点から好ましい。また、セパレータ104として、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いる場合、セパレータの目付量は、好ましくは $5\text{ g/m}^2$ 以上 $30\text{ g/m}^2$ 以下であり、より好ましくは $5\text{ g/m}^2$ 以上 $20\text{ g/m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $8\text{ g/m}^2$ 以上 $20\text{ g/m}^2$ 以下である

50

。セパレータの目付量が  $30 \text{ g/m}^2$  を越える場合、セパレータが厚くなり過ぎたり、又は気孔率が低下し、電池の内部抵抗が高くなるので好ましくなく、 $5 \text{ g/m}^2$  未満の場合、実用的な強度が得られないので好ましくない。

#### 【0022】

本実施形態の非水系二次電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的には  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  等のリチウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら2種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。また、電解液の濃度は特に限定されるものではないが、一般的に  $0.5 \text{ mol/l}$  から  $2 \text{ mol/l}$  が実用的であり、該電解液は当然のことながら、水分が  $100 \text{ ppm}$  以下のものを用いることが好ましい。なお、本明細書で使用する非水系電解質とは、非水系電解液、有機電解液を含む概念を意味するものであり、また、ゲル状又は固体の電解質も含む概念を意味するものである。

10

#### 【0023】

上記のように構成された非水系二次電池は、家庭用蓄電システム（夜間電力貯蔵、コージェネレーション、太陽光発電等）、電気自動車等の蓄電システム等に用いることができ、大容量且つ高エネルギー密度を有することができる。この場合、エネルギー容量は、好ましくは  $30 \text{ Wh}$  以上、より好ましくは  $50 \text{ Wh}$  以上であり、且つエネルギー密度は、好ましくは  $180 \text{ Wh/l}$  以上、より好ましくは  $200 \text{ Wh/l}$  である。エネルギー容量が  $30 \text{ Wh}$  未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が  $180 \text{ Wh/l}$  未満の場合は、蓄電システムに用いるには容量が小さく、十分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、また、コンパクトな設計が困難となることから蓄電システム用としては好ましくない。

20

#### 【0024】

ところで、一般に、蓄電システム用の大型リチウム二次電池（エネルギー容量  $30 \text{ Wh}$  以上）においては、高エネルギー密度が得られるものの、その電池設計が携帯機器用小型電池の延長にあることから、直径又は厚さが携帯機器用小型電池の3倍以上の円筒型、角型等の電池形状とされる。この場合には、充放電時の電池の内部抵抗によるジュール発熱、或いはリチウムイオンの出入りによって活物質のエントロピーが変化することによる電池の内部発熱により、電池内部に熱が蓄積されやすい。このため、電池内部の温度と電池表面付近の温度差が大きく、これに伴って内部抵抗が異なる。その結果、充電量、電圧のバラツキを生じ易い。また、この種の電池は複数個を組電池にして用いるため、システム内での電池の設置位置によっても蓄熱されやすさが異なって各電池間のバラツキが生じ、組電池全体の正確な制御が困難になる。更には、高率充放電時等に放熱が不十分な為、電池温度が上昇し、電池にとって好ましくない状態におかれることから、電解液の分解等による寿命の低下、更には電池の熱暴走の誘起など信頼性、特に、安全性に問題が残されていた。

30

#### 【0025】

本実施形態の扁平形状の非水系二次電池は、放熱面積が大きくなり、放熱に有利であるため、上記のような問題も解決することができる。すなわち、本実施形態の非水系二次電池は、扁平形状をしており、その厚さは、好ましくは  $12 \text{ mm}$  未満、より好ましくは  $10 \text{ mm}$  未満、さらに好ましくは  $8 \text{ mm}$  未満である。厚さの下限については電極の充填率、電池サイズ（薄くなれば同容量を得るためには面積が大きくなる）を考慮した場合、 $2 \text{ mm}$  以上が実用的である。電池の厚さが  $12 \text{ mm}$  以上になると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱することが難しくなること、或いは電池内部と電池表面付近での温度差が大きくなり、内部抵抗が異なる結果、電池内での充電量、電圧のバラツキが大きくなる。なお、具体的な厚さは、電池容量、エネルギー密度に応じて適宜決定されるが、期待する放熱特性が得られる最大厚さで設計するのが、好ましい。

40

50

## 【0026】

また、本実施形態の非水系二次電池の形状としては、例えば、扁平形状の表裏面が角形、円形、長円形等の種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに、肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚がここでいう厚さとなる。また、製造の容易性の観点から、電池の扁平形状の表裏面が矩形であり、図1に示すようなノート型の形状が好ましい。

## 【0027】

電池容器となる上蓋1及び底容器2に用いられる材質は、電池の用途、形状により適宜選択され、特に限定されるものではなく、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム等が一般的であり、実用的である。また、電池容器の厚さも電池の用途、形状或いは電池容器の材質により適宜決定され、特に限定されるものではない。好ましくは、その電池表面積の80%以上の部分の厚さ(電池容器を構成する一番面積が広い部分の厚さ)が0.2mm以上である。上記厚さが0.2mm未満では、電池の製造に必要な強度が得られないことから望ましくなく、この観点から、より好ましくは0.3mm以上である。また、同部分の厚さは、1mm以下であることが望ましい。この厚さが1mmを超えると、電極面を押さえ込む力は大きくなるが、電池の内容積が減少し十分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは0.7mm以下である。

## 【0028】

上記のように、非水系二次電池の厚さを12mm未満に設計することにより、例えば、該電池が30Wh以上の大容量且つ180Wh/lの高エネルギー密度を有する場合、高率充放電時等においても、電池温度の上昇が小さく、優れた放熱特性を有することができる。従って、内部発熱による電池の蓄熱が低減され、結果として電池の熱暴走も抑止することが可能となり信頼性、安全性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

## 【0029】

次に、上記の様に構成された本発明の非水系二次電池に具備する圧力開放機構(安全弁)について詳細に説明する。この安全弁の作動圧は、下限が、好ましくは、 $0.05 \text{ kg/cm}^2$ 以上、より好ましくは $0.2 \text{ kg/cm}^2$ 以上、特に好ましくは $0.2 \text{ kg/cm}^2$ 以上であり、上限が、好ましくは $5 \text{ kg/cm}^2$ 未満、より好ましくは $1.2 \text{ kg/cm}^2$ 未満、特に好ましくは $0.8 \text{ kg/cm}^2$ 未満である。この作動圧は、電池の形状、厚み、電池容器の素材、電池の容量、使用するセパレータ、電解液の種類等により適宜設計されるが、作動圧が上記下限未満であると通常使用時にも作動してしまう可能性があり好ましくない。又作動圧が上記上限以上の場合、電池内部にガスが発生する異常事態においても安全弁が働かず容易に電池が膨張変形し発火や爆発を誘発させる危険性がある。本発明において安全弁の個数は、少なくとも1個以上であればよく、特に2個以上の複数の安全弁を設けてもよい。

## 【0030】

安全弁を配置させる場所については、図3中斜線領域51に示すように扁平形状をなす電池容器の広平面部に配置し、広平面部の外周から所定距離の範囲に少なくともその一部分を含むように設けるのが望ましい。その外周寄りの範囲は、容器外周から該広平面部の重心に至る距離の60%以内の外周寄りの範囲とするのが望ましく、40%以内の範囲とするのがさらに望ましい。電池の広平面部が大きくかつ容器厚さが薄い場合、上述の通り容器は膨らみ易い。その度合いは、使用する電池の形状、厚み、電池容器の素材に依存するが、特に容器外周から広平面部の重心に至る距離の60%以内の外周寄りの範囲に容器の膨らみに伴う歪みが発生し易い。この歪みは、外周から重心に至る距離の40%以内の外周寄りの範囲においてさらに大きくなる傾向を示す。これは、上記範囲において、容器壁を変形させる力が大きく作用していることを意味する。また、内圧の上昇に伴って容器壁全体に作用する応力が、この範囲に伝搬して集中的に作用しているとも言える。したがって、これらの範囲に安全弁を設けると、容器内圧が低圧でも、安全弁を設けた箇所には集中した大きな応力が作用し、確実に作動させることができる。逆に、上記範囲より重心

10

20

30

40

50

寄りの範囲にのみ安全弁を設けると、その範囲は、容器が膨らんだときにあまり変形せずにそのまま持ち上げられる傾向を示し、変形曲率が小さく平らに近い状態を保つため、安全弁を作動させる力が作用し難い。

【0031】

電池容器の広平面部の形状が矩形等、多角形の場合には、そのコーナー部近傍に設けると、そこに歪みが集中するので、その歪みを有効に利用でき、確実な作動を得る上で好ましい。

【0032】

また、このように、電池容器の内圧の集中による歪みを利用して作動する安全弁であるので、内部ガスにより容器が膨らむというような異常事態でない通常状態においては、多少の外圧によっては不用意な開口は起こらない。

【0033】

上記安全弁の構造としては、容器の一定以上の内部圧力によって破断する薄肉部を備えた構造が好ましい。薄肉部を備えた安全弁としては、薄い金属箔を冷間圧接させたラプチャーディスク部品を取り付ける方式や、容器の一部を薄肉加工して弱くさせる方法等を採用することができるが、好ましくは前記薄肉部が、容器広平面部側に形成された少なくとも一つの直線又は曲線の溝とされる。この溝は、例えば切溝加工により形成することができる。

【0034】

図4を用いて、線状溝の配置を説明する。図4に示す電池容器は広平面部が矩形であり、直線状溝63又は曲線状溝64の接線64aは、矩形の重心(中心)G及び角部を結ぶ直線61を横切るように配置されており、前記溝のなす直線又は曲線の接線が、前記直線の垂線に対して±60度以内の角度をなすように設けられているのが望ましい。これは、容器が膨らむときに生じる広平面部での歪みは、直線61を横切る方向において大きいからである。したがって、角62を上記範囲とすることにより、大きな歪みが生じる方向に溝を沿わすことができ、その結果低い容器内圧で破断開口し易い安全弁とすることができるのである。溝のなす角62が30度未満では、容器が膨らむときに大きな歪みを生じずに持ちあがることとなり、低圧で確実に作動させることが難しい。この例のように容器広平面部が矩形の場合は、その重心と角部とを結ぶ直線は、勿論対角線となる。なお、容器広平面部が、矩形以外の多角形の場合でも、直線状溝又は曲線状溝の接線が、多角形の重心(中心)及び角部を結ぶ直線を横切るように配置され、前記溝のなす直線又は曲線の接線が、前記直線の垂線に対して±60度以内の角度をなすように設けられることにより、上記と同様の作用が得られる。

【0035】

前述のように広平面部側に上記の角度範囲内で安全弁の溝を形成することにより、弁開放時に電池内容物が周囲へ飛散することも防止できる。安全弁の溝は、その形状、薄肉部厚さの設計により予め決定された前記所定内圧の範囲で開口させることができる。また、安全弁を容器広平面部側に設けることにより大きな開口面積を持たせて素早く内部ガスを放出することが可能となる。さらに、保護カバーが必要でかつ設備投資も大きいラプチャーディスクと比較して、コストを低減することができる点でもより好ましい。

【0036】

安全弁の製造方法は特に限定されないが、前述した溝方式の場合エッチングやプレスなどにより、任意の形状で所定の厚さを残し薄肉部の溝加工を行うことができる。図5は、溝方式の安全弁の種々の例を示す。上蓋1表面の周囲近傍でかつコーナー付近71に大きな溝72を設けると、低い圧力でかつ大きな開口面積を持つ安全弁となる。図中72aは直線状、72bは円弧状、72cは円のごく一部のみを残した形状、72dはX字形状の溝方式安全弁である。

【0037】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

10

20

30

40

50

(実施例1)

(1) 図1に示すように、底容器2は、0.5mmのSUS304製薄板を深さ5mmに絞り作成し、電池の上蓋1も厚さ0.5mmのSUS304製薄板で作成した。電池外形寸法は短辺側で210mm、長辺側で300mmとおよそJIS規格A4サイズと同等とした。該上蓋には、アルミ製の正極端子及び銅製の負極端子3、4(6mm、先M3のねじ切り)を取り付けるた。正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製ガスカートで上蓋1と絶縁した。該底容器2内へ電極積層体を挿入せずに上蓋1を配置し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接して電池外装体のみの組立品を作製した。

【0038】

(2) 該上蓋1のコーナー部(図5のコーナー部71)に、図5に溝72aとして示した形状及び幅0.5mm深さ0.04mm長さ60mmの寸法の直線状溝をエッチング加工により形成し安全弁とした。この溝は、コーナー部の両辺より10mmずつ内側を結び、矩形状上蓋の重心及び角部を結ぶ直線を横切るように形成されており、前記直線状溝が、前記直線(対角線)の垂線に対して短辺側で角部の方へ10度の角度をなすように設けられている。

10

【0039】

(3) 上記のようにして得られた電池外装体のみの組立品に、注液口5を使って電池内圧を上昇させていき安全弁の開口試験を行ったところ、 $0.4 \text{ kg/cm}^2$ と低い内圧で素早く作動し電池の膨らみ時の厚さも18mmでとどまった。

【0040】

20

(実施例2)

実施例1の(2)の安全弁構造以外は実施例1と同様に電池外装体のみの組立品を作製した。電池上蓋1のコーナー部に、図5のコーナー部71部における溝72bのような位置及び形状、幅0.5mm、深さ0.04mmの寸法で、両辺より50mm内側の点を中心とし半径40mm内角90度の、コーナー側へ凸をなす円弧状溝をエッチング加工して安全弁を作製した。上記のようにして得られた電池外装体のみの組立品に、注液口5を使って電池内圧を上昇させ安全弁の開口試験を行ったところ、 $0.5 \text{ kg/cm}^2$ と低い圧力で素早く作動し電池の膨らみ時の厚さも22mmでとどまった。

【0041】

(実施例3)

30

実施例1の(2)の安全弁構造を電池上蓋1のコーナー部に作製して実際の電池を以下のように組み立てた。

【0042】

(1) LiCo2O4 100重量部、アセチレンブラック8重量部、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン(NMP)100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図2は電極の説明図である。本実施例において正極101aの塗布面積( $W1 \times W2$ )は、 $262.5 \times 192 \text{ mm}^2$ であり、 $20 \mu\text{m}$ の集電体105aの両面に $103 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ $t$ は $226 \mu\text{m}$ となっている。また、電極の短辺側には電極が塗布されていない耳部分があり、3の穴が開けられている。

40

【0043】

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28)100重量部、PVDF10重量部をNMP90重量部と混合し、負極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、負極を得た。図4を用いて説明する。負極101b又は101cの塗布面積( $W1 \times W2$ )は、 $267 \times 195 \text{ mm}^2$ であり、 $18 \mu\text{m}$ の集電体105bの両面に $108 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ $t$ は $234 \mu\text{m}$ となっている。また、電極の短辺側には電極が塗布されていない耳部分があり、3の穴が開けられている。更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $126 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片

50



面電極は(3)項の電極積層体において外側に配置される(図2中101c)。

【0044】

(3)上記(1)項で得られた正極8枚、負極9枚(内片面2枚)を図2に示すようにセパレータ104a(ポリプロピレン不織布:目付 $10\text{g}/\text{m}^2$ )とセパレータ104b(ポリエチレン製微孔膜:目付 $13.3\text{g}/\text{m}^2$ )を介して(図2中104として標記されている)、交互に積層し電極積層体を作成した。セパレータ104bは正極側に配置した。また、容器との絶縁の為、積層体の外側の負極板101cの更に外側にセパレータ104bを配置した。

【0045】

(4)電池の底容器2(図1参照)は、 $0.5\text{mm}$ のSUS304製薄板を深さ $5\text{mm}$ に絞り作成した。また、電池の上蓋1も厚さ $0.5\text{mm}$ のSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、アルミ製の正極端子及び銅製の負極端子3、4( $6\text{mm}$ 、先M3のねじ切り)を取り付けるた。正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製ガスケットで上蓋1と絶縁されている。

10

【0046】

(5)上記(3)項で作成した電極積層体の各正極耳の穴を正極端子3に、各負極耳1の穴を負極端子4に入れ、それぞれ、アルミ、銅のボルトで接続した。電極積層体を絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、電解液注液孔5( $6\text{mm}$ )から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に $1\text{mol}/\text{l}$ の濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を注液した。この電池を、 $12\text{mm}$ に打ち抜いた厚さ $0.08\text{mm}$ のアルミ箔-変性ポリプロピレンラミネートフ

20

【0047】

(6)上記のようにして得られた電池を $5\text{A}$ の電流で $4.1\text{V}$ まで充電し、その後 $4.1\text{V}$ の定電圧を印加する定電流定電圧充電を12時間行い、続いて $5\text{A}$ の定電流で $2.5\text{V}$ まで放電したところ、放電容量は $23.5\text{Ah}$ であり、エネルギー容量は $85\text{Wh}$ であった。容量を確認後再び上記同様の充電を行い充電末状態とした。次に安全性を確認するため、 $10\text{A}$ の定電流充電での過充電試験を社団法人電池工業会指針SBA-G1101に準じて行った。約70%分過充電した時点で電池内部でのガス発生によるためか電池容器が膨らみ出したが、図5中コーナー部71の安全弁72aが開口し蒸気が発生し、大容量型電池であるにもかかわらず発熱発火等には至らず安全性の高いことがわかった。電池の膨らみ時の厚さも $18\text{mm}$ でとどまっていた。

30

【0048】

(比較例1)

実施例3で使用した安全弁構造以外は実施例3と同様に電池を作製した。該上蓋1のコーナー部に、図5のコーナー部71における溝72aのような位置及び形状、幅 $1\text{mm}$ 深さ $0.048\text{mm}$ 長さ $60\text{mm}$ の寸法の直線状溝をエッチング加工により形成した。この溝は、コーナー部の両辺より $10\text{mm}$ ずつ内側を結び、矩形状上蓋の重心及び角部を結ぶ直線(対角線)を横切るように形成されており、前記直線状溝が、前記直線の垂線に対して短辺側で角部の方へ $10$ 度の角度をなすように設けられ、作動圧 $0.01\text{kg}/\text{cm}^2$ の安全弁を形成した。しかしレーザー溶接工程において、取り付けしていた放熱板などの冶具を脱着する際に既に安全弁の一部が破損して開口していた。作動圧がこの様に低すぎると、通常使用時にも容易に開口してしまうことが予想された。

40

【0049】

(比較例2)

実施例3ので使用した安全弁構造以外は実施例3と同様に電池を作製した。該上蓋1のコーナー部に、図5のコーナー部71における溝72aのような位置及び形状、幅 $0.8\text{mm}$ 深さ $0.046\text{mm}$ 長さ $60\text{mm}$ の直線状溝をエッチング加工により形成した。この溝は、コーナー部の両辺より $10\text{mm}$ ずつ内側を結び、矩形状上蓋の重心及び角部を結ぶ直線(対角線)を横切るように形成されており、前記直線状溝が、前記直線の垂線に対して短辺側で角部の方へ $10$ 度の角度をなすように設けられ、作動圧 $0.02\text{kg}/\text{cm}^2$ の

50

安全弁を形成した。しかし注液工程において、減圧状態から常圧に戻すことにより電解液を注入される際に安全弁の一部から液漏れし開口していることがわかった。作動圧がこの様に低すぎると一般的な製造工程においても容易に開口してしまうことが予想された。

【0050】

(比較例3)

実施例1の(2)の安全弁構造以外は実施例1と同様に電池外装体のみの組立品を作製した。図4に示すように、底容器2の側面部分81に幅0.5mm、深さ0.4mmで短辺5mm長辺40mmの十字刻印状の安全弁82を作製した。上記のようにして得られた電池外装体のみの組立品に、注液口5を使って電池内圧を上昇させ安全弁の開口試験を行ったところ、低圧では安全弁が作動せず5kg/cm<sup>2</sup>に到達した時点で厚さ120mmまで大きく膨らみ、変形歪みのためか突然溶接部の一部が開口した。電池内容物を含んでいた場合非常に危険な事態が予想された。

10

【0051】

【発明の効果】

以上から明らかな通り、本発明によれば、扁平型電池、特に、大容量且つ高体積エネルギー密度を有する扁平型電池において、低い内部圧力上昇によって開口する安全機構を具備し、安全性が高い非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図である。

20

【図2】図1に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

【図3】本発明の安全弁配置場所の説明図である。

【図4】本発明の切溝加工方式安全弁配置角度の説明図である。

【図5】本発明の非水系二次電池の実施例に用いた安全弁の説明図である。

【図6】本発明の非水系二次電池の比較例に用いた安全弁の説明図である。

【符号の説明】

1 上蓋

2 底容器

3 正極端子

4 負極端子

30

5 注液口

6 封口フィルム

51 安全弁配置範囲

61 矩形の重心及び角部を結ぶ直線(矩形の対角線)

62 直線状溝方式安全弁

63 矩形の重心及び角部を結ぶ直線と安全弁溝の直線とがなす角度

71 上蓋コーナー部

72 a、72 b、72 c、72 d 安全弁

81 底容器側面部分

82 安全弁

40

101 a 正極(両面)

101 b 負極(両面)

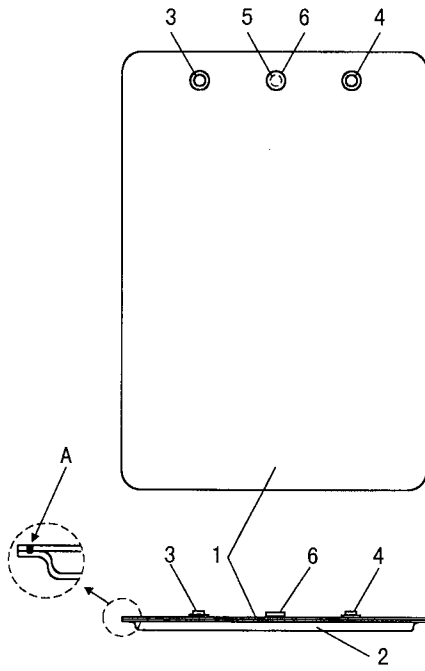
101 c 負極(片面)

104、104 a、104 b セパレータ

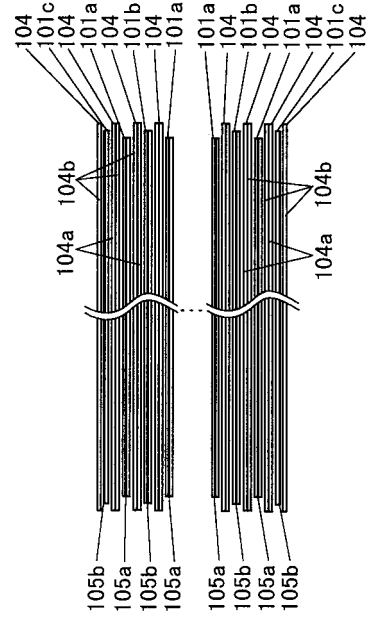
105 a 正極集電体

105 b 負極集電体

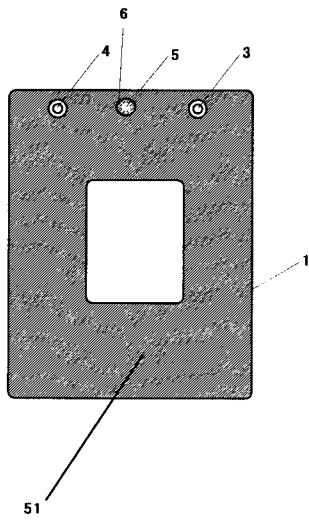
【図 1】



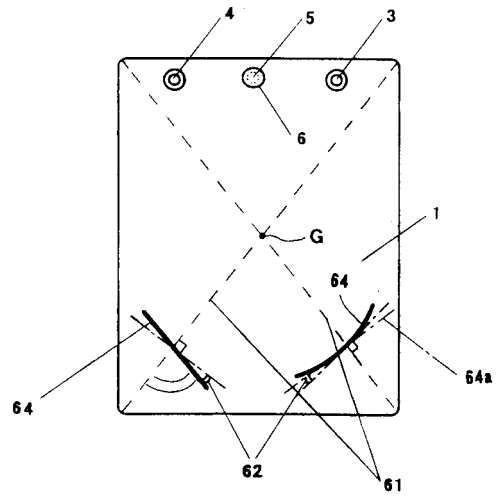
【図 2】



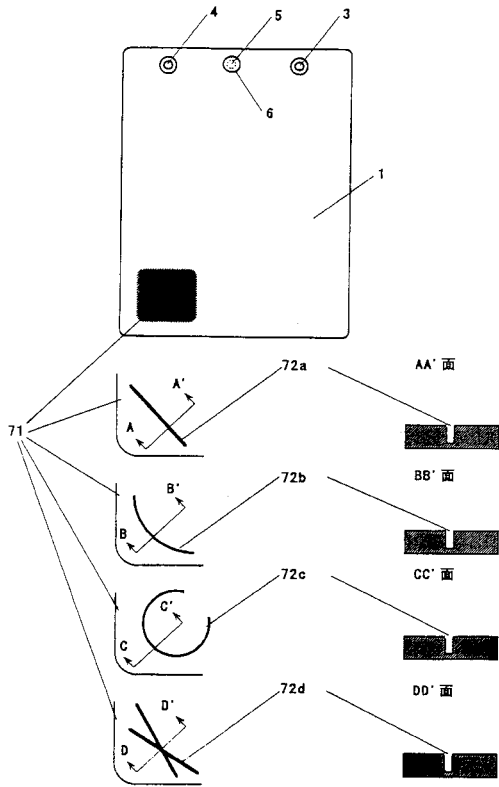
【図 3】



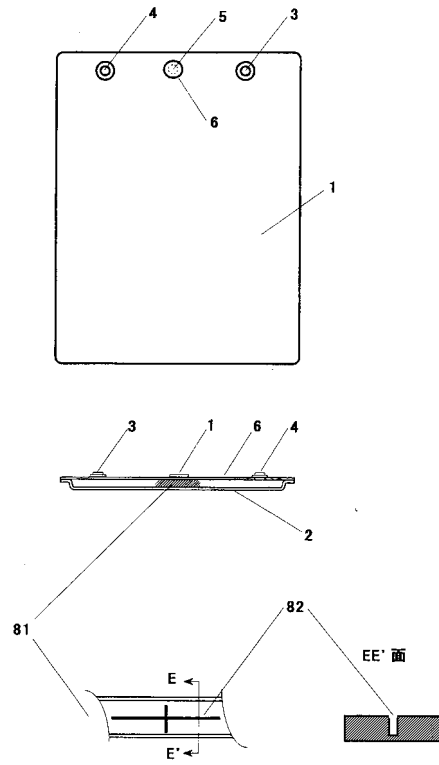
【図 4】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(72)発明者 菊田 治夫

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 矢田 静邦

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 株式会社関西新技術研究所内

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平11-185714(JP,A)  
特開平11-167909(JP,A)  
特開平11-126585(JP,A)  
特開平10-284036(JP,A)  
特開平10-261391(JP,A)  
特開平09-219181(JP,A)  
特開平09-213286(JP,A)  
特開平09-199173(JP,A)  
特開平09-199099(JP,A)  
特開平08-321293(JP,A)  
特開平08-195204(JP,A)  
特開平08-148184(JP,A)  
特開平08-138727(JP,A)  
特開平07-220753(JP,A)  
特開平07-057788(JP,A)  
特開平06-086463(JP,A)  
特開平06-036752(JP,A)  
特開平05-283105(JP,A)  
特開平05-159757(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/12

H01M 2/02

H01M 10/40