

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5209896号  
(P5209896)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl. F 1  
H 0 1 M 10/04 (2006.01) H O 1 M 10/04 Z

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-114631 (P2007-114631)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成19年4月24日 (2007.4.24)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-270090 (P2008-270090A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(73) 特許権者	000002185
審査請求日	平成22年3月30日 (2010.3.30)		ソニー株式会社
			東京都港区港南1丁目7番1号
		(73) 特許権者	000001889
			三洋電機株式会社
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
		(74) 代理人	100072431
			弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池の内部短絡安全性評価方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、正負極を電氣的に絶縁する絶縁層とを捲回、または積層した電極群と、電解質と、これらを内包する外装体と、電極群と外装体とを電氣的に接続する集電端子とを含む電池の内部短絡の発生を検知する内部短絡安全性評価方法であって、

前記内部短絡を、電池の電極群内部の正極と負極が対向する箇所に異物を混入させ、加圧子による加圧力で混入部をプレスし、正負極間に介在する絶縁層を局所的に破壊することによって発生させ、かつ前記プレスの際の電極群と加圧子との接触面積が異物の外接四角形面積よりも大きい、電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項2】

前記加圧子の電極群との接触部形状がU字状もしくは平板状からなる請求項1記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項3】

前記加圧子の電極群との接触部が、熱伝導率  $15 \text{ W / m} \cdot \text{K}$  以下の材料である請求項1記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項4】

前記加圧子の電極群との接触部がゴム材料である請求項1記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項5】

前記異物は断面形状が四角形である金属線を切断することで作製され、非切断面が前記

電極もしくは前記絶縁層と対面する請求項 1 記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項 6】

前記異物の前記絶縁層との対向面が屈曲状もしくは湾曲状である請求項 1 記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項 7】

前記異物が平板の一部に突起部を有した形状である請求項 1 記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

【請求項 8】

電池温度または電池電圧の変化に基づいて、前記内部短絡の発生を検知する、請求項 1 記載の電池の内部短絡安全性評価方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の評価法に関し、特に内部短絡時の安全性を評価する方法、及び安全性が特定された電池及び電池パックに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、軽量で、高エネルギー密度を有することから、主にポータブル機器用の電源として実用化されている。また、現在は、大型で高出力な電源（例えば車載用の電源）としても、リチウム二次電池が注目されており、開発が盛んに行われている。

20

リチウム二次電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電気的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつ絶縁層がある。リチウム二次電池を極度な高温環境に長時間保持した場合、上述した絶縁層は収縮しやすいために、正極と負極とが物理的に接触して内部短絡が発生する傾向があった。特に近年、リチウム二次電池の高容量化に伴う絶縁層の薄型化の傾向と相まって、内部短絡の課題はより一層重大なものになりつつある。一旦内部短絡が発生すると、短絡電流に伴うジュール熱によって短絡部はさらに拡大し、電池が過熱に至る場合もある。

【0003】

電池に内部短絡が生じた場合においても、その安全性を確保することは非常に重要で、電池の内部短絡時の安全性を高める技術について、従来から盛んに開発が進められている。

例えば、正極または負極の集電体露出部に絶縁性テープを貼付し集電体間の内部短絡を防ぐ技術（特許文献 1 参照）や、極板上にイオン透過性のセラミック粒子とバインダーからなる絶縁層を印刷する技術（特許文献 2 参照）などが提案されている。

30

【0004】

一方、内部短絡が生じた際の安全性を確保するためには、内部短絡が発生した際の電池の安全性を正しく評価することも非常に重要である。従来、リチウム二次電池などの電池の安全性項目として内部短絡時の発熱挙動を評価する電池評価試験がリチウム電池のための UL 規格（UL 1642）、電池工業会からの指針（SBA G 1101 - 1997 リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン）などで制定されている（特許文献 3 参照）。

40

【0005】

これらの評価試験の中には、例えば、釘刺し試験、圧壊試験などがある。釘刺し試験は電池側面に釘を突き刺すことにより、電池内部の正極と負極と釘の間で短絡部に短絡電流が流れることで発生するジュール発熱に基づく電池温度や電池電圧などの変化を観察するものである。また圧壊試験は丸棒、角棒、平板などにより電池を物理的に変形させて正極、負極間での内部短絡を発生させ電池温度や電池電圧などの変化を観察するものである。

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 247064 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 106530 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 102729 号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

電池の使用用途を考慮する上で、内部短絡が発生したときに「全く発熱しない」もしくは「多少の発熱が存在する」など、どのレベルの安全性能を有しているかを知る必要がある。しかしながら、従来は内部短絡の安全性が正確に評価できていなかったために、安全性のレベルも特定されていなかった。そこで電池ごとに内部短絡に関する安全性レベルを特定することが切望されていた。

## 【0008】

まず、内部短絡に対する安全性について、本発明者らの鋭意研究により、電池内の短絡箇所（電池表面からの距離、集電体の露出部や活物質形成部、ないしは電池の形状など）によって電池に内部短絡が発生した際の安全性が大きく変化することが明らかとなった。例えば、電池表面近くで発生した短絡は、内部で発生した短絡よりも放熱の影響で見かけ上安全性は高くなる。また、電極の集電体などの抵抗の低い部材の対向した箇所と、電極活物質等の抵抗の高い部材の対向した箇所で同時に短絡が起こった際、短絡に伴う短絡電流は抵抗の低い集電体対向箇所にその多くが流れる。その結果、熱的な安定性の高くない活物質対向部ではなく、集電体の対向部でジュール熱の多くが発生するため、見かけ上内部短絡の安全性が高くなる。

## 【0009】

すなわち、従来の評価方法では短絡の発生する箇所によっては、より危険な状態になる可能性のある電池においても、安全な電池であると間違った評価を下してしまう可能性がある。したがって、電池の内部短絡安全性を正しく評価するためには、電池の形状や構成要素を鑑み、見かけ上安全に評価されてしまう箇所を避けた、任意の場所で内部短絡を発生させることが重要である。

## 【0010】

しかしながら、釘刺し試験においては、短絡箇所が電池の最表面に限られており、その評価結果は最外周部の構成に大きく左右される。例えば、短絡部において発生する熱量  $W$  ( $W$ ) は、電池の電圧を  $V$  ( $V$ )、短絡部の抵抗を  $R_1$  ( $\Omega$ )、電池の内部抵抗を  $R_2$  ( $\Omega$ ) とすると、

$$W = V^2 \times R_1 / (R_1 + R_2)^2$$

で表される。従って、短絡部の抵抗が電池の内部抵抗と同等であるとき短絡部での発熱量は極大を示すことに対して、短絡部の抵抗が小さくなると発熱量は小さくなる。つまり、釘刺し試験においては、短絡の発生する最外周部に抵抗の小さな箇所、具体的には活物質の存在しない集電体の露出部等を設けることによりジュール熱の発生量が低くなり、見かけ上内部短絡の安全性が高くなる。

## 【0011】

しかしながら、仮に電池内に異物が混入した場合は、そのサイズや形状、硬さ等によっては、電池内の任意の場所で内部短絡が発生する可能性がある。すなわち、従来の釘刺し試験法で、市場において起こりうる内部短絡に対する安全性を正確に評価できない場合がある。

また、圧壊試験法においても、圧壊試験時の短絡挙動の解析から、一度に複数の点が短絡していることまたは短絡の発生箇所が試験によってばらつきがあることが明らかとなり、内部短絡に対する安全性を正確には評価できていない場合がある。

これらのことより、電池内部の任意の場所で短絡試験を行い、電池の内部短絡安全性を総合的に評価するための評価手法、評価装置及び電池の安全性レベルの特定が切望されている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、内部短絡時の安全性を正確に評価する方法に係る。

10

20

30

40

50

すなわち、本発明は、

正極と、負極と、正負極を電氣的に絶縁する絶縁層とを捲回、または積層した電極群と、電解質と、これらを内包する外装体と、電極群と外装体とを電氣的に接続する集電端子とを含む電池の内部短絡の発生を検知する内部短絡安全性評価方法であって、

内部短絡を、電池の電極群内部の正極と負極が対向する箇所に異物を混入させ、加圧子による加圧力で混入部をプレスし、正負極間に介在する絶縁層を局所的に破壊することによって発生させ、かつ前記プレスの際の電極群と加圧子との接触面積が異物の外接四角形面積よりも大きい、電池の内部短絡安全性評価方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

加圧子の電極群との接触部形状はU字状または平板状であることが好ましい。 10

加圧子の電極群との接触部が、熱伝導率  $15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下の材料を含むことが好ましい。

加圧子の電極群との接触部が、ゴム材料を含むことがさらに好ましい。

異物は断面形状が四角形である金属線を切断することで作製され、非切断面が電極（正極および/または負極）または絶縁層に対面または対向するように異物を混入させることが好ましい。

異物の絶縁層との対向面は、屈曲状または湾曲状の面形状を有することが好ましい。

別形態の異物は、平板である板状物の表面の少なくとも一部に、該表面から外方に延びる突起部を有する形状であることが好ましい。

内部短絡の発生を、電池温度または電池電圧の変化に基づいて検知することが好ましい 20

【 発明の 効 果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の電池の内部短絡安全性評価方法により、内部短絡時の電池の安全性を正確に評価することが可能となる。したがって、得られた電池を、その電池の安全性のレベルに適合した用途に使用できるため、電池の使用時の安全性が一層高まる。

また、本発明の電池の内部短絡安全性評価方法により安全性のレベルが確認された電池の製造手順に基づいて電池を製造することによって、電池の内部短絡安全性レベルを同様に保証することができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】 30

【 0 0 1 6 】

本発明は、電池の電極群内部の正極と負極が対向する箇所に異物を混入させ、加圧子による加圧力で混入部をプレスし、正負極間に介在する絶縁層を局所的に破壊することによって内部短絡を発生させ、かつ前記プレスの際の電極群と加圧子との接触面積が異物の外接四角形面積よりも大きい電池の内部短絡安全性評価方法を用いるものである。

本発明の電池の内部短絡時の安全性評価方法を用いることによって、任意の箇所に短絡電流を集中させることができることから、内部短絡に対する安全性を正しく評価することができる。

かつプレスの際の電極群と加圧子との接触面積を、異物の外接四角形面積よりも大きくすることで、異物現物だけでなく異物近傍の正極板 - 絶縁層 - 負極板間も同等にプレスすることができる。この場合には内部短絡発生により生じた熱の異物近傍への熱拡散が異物現物のみでのプレスに対して均等に行われやすくなり、内部短絡発生時に電極群の内部に均等に群内圧力が印加されている実使用時の電池に近い状態を維持した内部短絡試験を実施することができる。安定性の高い評価方法とすることができる。 40

【 0 0 1 7 】

電池内に異物を混入させる方法としては、完成した電池を分解して外装体から取り出した電極群内部の、正極と負極が対向する箇所に異物を混入し、再度構成した後に、加圧子によってプレスする方法が挙げられる。なお、異物は、具体的には、たとえば、正極と負極とが対向する箇所であって、正極と絶縁層との間、負極と絶縁層との間などに混入される。これによって電池作製後に異物を混入させることによって、電池作製の工程中に内部 50

短絡が発生することを避けることが可能となることから好ましい。

また、異物を混入させる際に、絶縁シート及び異物を重ねて設置し、再度構成した後に絶縁シートを引き抜き、さらにプレスして短絡が発生させることがより好ましい。こうすることにより、異物混入後の再構成する際に短絡が発生することを防ぐことができる。絶縁シートの材質としては耐熱性、絶縁性を有することが好ましい。

【0018】

プレスを行う装置条件は、上記試験を行うことができるものであればどのようなものでもよいが、例えば、サーボモータを用いたスクリュウ式、ポストガイドスクリュウ式、フリコ式、テコ式、クランク式、メカニカルプレス式、油圧プレス式、エアプレス式などの加圧装置が用いられ、これらを一定速度または一定加圧の条件下でプレスを行う方法が

10

【0019】

なお、プレスの際には、加圧子と電極群との接触面積を、異物の外接四角形面積よりも大きくする。ここで、外接四角形面積とは、異物を完全に囲む最小の長方形を示すものである。異物の混入部をプレスした際に、異物と絶縁層との対向部で加圧、変形が起るために絶縁層破壊が起こって内部短絡が発生する。そのときに、絶縁層を構成する絶縁膜は延伸性を有するために、実際に加圧、変形が起こる面積は異物の外接四角形面積に近いと考えられる。

そのためプレス加圧力が異物局部に集中せず均等に加圧させて安定性（または再現性）の高い評価が可能となるためには、電極群と加圧子との接触面積が異物の外接四角形面積よりも大きいことが必要となる。

20

【0020】

加圧子の大きさは電池の大きさ、異物の大きさなどにより適宜決定することができる。また、加圧子の電極群との接触部の形状を、U字状もしくは平板状とすることで、加圧時の加圧子と電極群との接触面積を大きくすることができる。

U字状の加圧子とは、電極群に対向する部分（接触する部分）が凸型でU字状となった加圧子であり、断面形状は半円、楕円状であることを示す。平板状の加圧子とは電極群に対向する部分が平面状となった加圧子であり、その平面の形状は長方形、正方形、円形、楕円形などが用いられる。

【0021】

30

また、加圧子の電極群との接触部は熱伝導率  $15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下の材料を含むことが好ましく、熱伝導率  $15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下の材料からなることがさらに好ましい。加圧子により異物の混入部を加圧するため、内部短絡の発生時に生じる発熱量の一部が直上に存在する加圧子との接触部より放熱される。放熱性が大きいことが特徴である金属材料（鉄、炭素鋼、ステンレスなど熱伝導率  $50 \sim 16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）よりも低い熱伝導性を有する材料を接触部に用いることで、異物混入部の発熱から接触部を経て加圧子への放熱が抑制され発熱量が短絡部に集中してばらつきを低減することができる。

熱伝導率  $15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下の材料としては、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロブレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、ハイパロンなどのゴム材料、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、テフロン（登録商標）、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリイミドなどの樹脂材料、アルミナ、窒化珪素、ジルコニアなどのセラミック材料などが挙げられる。これらの材料は1種を単独で使用でき、または必要に応じて2種以上を組み合わせ使用できる。

40

【0022】

また、加圧子の電極群との接触部はゴム材料を含むことが好ましく、ゴム材料からなることが特に好ましい。ゴム材料を用いた接触部はゴム弾性を有することから、プレスの際の電極群の異物混入部と加圧子の接触部にてゴム材料が弾性変形し、電極群の表面形状に対応して密着した接触状態を得ることができ、他の材料と同様の加圧子形状であってもよ

50

り大きな接触面積とすることができる点から好ましい。またゴム材料は熱伝導率が  $0.2 \sim 2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  と極めて低く、短絡部の放熱性をより抑制できる。

【0023】

また異物は、断面形状が四角形である金属線を切断することで作製され、非切断面が前記電極もしくは前記絶縁層と対面するものであることが好ましい。すなわち、長手方向に垂直な方向の断面の形状が四角形である金属線を切断することによって得られる異物を、その切断面が電極（正極または負極）或いは絶縁層に対向しないように混入させるのが好ましい。

異物は金属線を機械加工により切断した異物片を材料として用いることによって、大量に安定して作製することができる。さらに非切断面を電極もしくは絶縁層と対面させることで、異物の切断面に存在する切断バリが電極もしくは絶縁層と接触することを防ぐことができる。それによってプレスの際に切断バリ部による電極の損傷や絶縁層の破壊を防ぐことができる。

【0024】

なお、断面形状が四角形である金属線の加工方法は、所定の厚さの金属板をスリットして形成するスリット加工、金属線を所定の幅の圧延ロールに加工して四角形の断面を形成する押し出し加工などが挙げられる。

さらに断面形状が四角形である金属線の切断方法は、機械加工、レーザー加工、金属疲労による切断加工、電熱線による熱切断加工などが挙げられる。なお機械加工にてはさみ、カッターなどで切断する方法が切断バリのサイズを小さくできることから特に好ましい。

【0025】

また、異物の絶縁層との対向面は、屈曲状もしくは湾曲状であることが好ましい。このような形状を有する異物は外接四角形面積が大きくなる傾向を有しており、そのために安定した絶縁層破壊を起こすことができる。さらには電極上に異物を設置する際に、電極と対向する面に複数の支点を得ることができ、異物の転倒、転落を防止し、作業上容易かつ再現よく安定して設置することができる。

【0026】

なお屈曲状もしくは湾曲状とは、具体的には、たとえば、L字状、V字状、U字状、C字状、S字状、Z字状、W字状、I字状、コの字状などの形状が挙げられる。これらの形状は、異物を絶縁層に対向させる際に、異物を絶縁層側から見た形状である。図3および図4に異物の具体例を示す。図3および図4は、異物の形状を模式的に示す斜視図である。図3(a)に示す異物10は、絶縁層との対向面がC字状の形状を有している。図3(b)に示す異物11は、絶縁層との対向面がL字状の形状を有している。図4(a)に示す異物12は、絶縁層との対向面がコの字型の形状を有している。図4(b)に示す異物13は、絶縁層との対向面がI字状の形状を有している。

【0027】

また、異物として、平板の一部に突起部を有した形状を用いると、異物だけでなく異物近傍のプレスを行うことができ好ましい。すなわち、平板である板状物の表面の少なくとも一部に、該表面から外方に延びる突起部が設けられる形状である。該形状の具体例としては、例えば、画鋏型、T字状などの形状が挙げられる。T字状とは、例えば、長方形の板状物における一方の表面に、長方形の一辺またはその近傍から該辺に対向する辺またはその近傍まで延びる板状の突起部を設けた形状において、板状の突起部が延びる方向に垂直な方向の断面形状がT字状であることを意味している。突起部を絶縁層に押し付けることで絶縁層の破壊による内部短絡の発生を行うとともに、平板部により異物近傍の加圧を実施することができる。また、画鋏型とは、円形板状物の表面のほぼ中心に、突起部を設けた形状である。図5に、突起部を有する異物の具体例を挙げる。図5は、突起部を有する異物の形状を模式的に示す斜視図である。図5(a)に示す異物14は、画鋏型の形状を有している。図5(b)に示す異物15は、板状の突起部が延びる方向に垂直な方向の断面形状がT字状の形状を有している。

10

20

30

40

50

画鋸型もしくはT字状の異物は平板形状の金属棒を機械加工によって削りだす方法、平板に突起部の直径の金属棒をかしめあるいは接着あるいは溶着させる方法、平面の一部を切り欠いて突起部とする方法などによって作製することができる。

【0028】

また、これら内部短絡評価方法によって、内部短絡に関する安全レベルが特定された製造法に於いて電池を製造することが好ましい。同じ製造方法によって電池を製造することにより、内部短絡安全性レベルを同様に保証することができる。

さらに、これら内部短絡評価方法によって、内部短絡に関する安全レベルが特定された製造法に於いて電池パックを製造することが好ましい。同じ製造方法によって電池パックを製造することにより、内部短絡安全性レベルを同様に保証することができる。

10

また、これら製造方法によって製造された電池であることが好ましい。これにより電池の内部短絡安全性レベルを同様に保証することができる。

さらに、これら製造方法によって製造された電池パックであることが好ましい。これにより電池パックの内部短絡安全性レベルを同様に保証することができる。

【0029】

なお、上述した本発明の電池評価装置は特定の電池種に限定されるものではなく、たとえばマンガン乾電池、アルカリ乾電池、リチウム一次電池のような一次電池、また鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル-水素電池、リチウム二次電池などの二次電池への適用が可能である。

【実施例】

20

【0030】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

<電池の作製>

内部短絡安全性を評価する電池として、以下に示すような円筒型リチウム二次電池を作製した。

(i)正極の作製

正極活物質であるコバルトリチウム酸化物粉末(メディアン径 $15\mu\text{m}$ ) $3\text{kg}$ と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を $12$ 重量%含むN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液(呉羽化学工業株式会社製) $1\text{kg}$ と、導電剤であるアセチレンブラック $90\text{g}$ と、分散媒である適量のNMPとを、双腕式練合機で攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。正極合剤ペーストを、厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる帯状の正極集電体の両面に塗布した後、乾燥させ、圧延ロールで活物質形成部の厚さが $180\mu\text{m}$ になるように圧延し、正極活物質層を形成した。得られた電極を $56\text{mm}$ に裁断して、正極を得た。なお、電極群の最内周部にあたる部分に集電体露出部を設け、アルミニウムからなる接続端子を溶接した。また電池の正極の最外周の正極合剤終端部より集電体の露出部を約1周分設けた。

30

【0031】

(ii)負極の作製

負極活物質である人造黒鉛粉末(メディアン径 $20\mu\text{m}$ ) $3\text{kg}$ と、結着剤である変性スチレンブタジエンゴム粒子を $40$ 重量%含む水分散液(日本ゼオン株式会社製) $75\text{g}$ と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC) $30\text{g}$ と、分散媒である適量の水とを、双腕式練合機で攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。負極合剤ペーストを、厚み $20\mu\text{m}$ の銅箔からなる帯状の負極集電体の両面に塗布した後、乾燥させ、圧延ロールで活物質形成部の厚さが $180\mu\text{m}$ になるように圧延し、負極活物質層を形成した。得られた極板を $57.5\text{mm}$ に裁断して、負極を得た。なお、電極群の最外周部にあたる部分に約1周分の長さの集電体露出部を設け、その端部にニッケルからなる接続端子を溶接し負極板とした。

40

【0032】

(iii)電池の組み立て

50

正極と、負極とを、厚さ20 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン - ポリエチレン - ポリプロピレンの三層からなる絶縁層(セルガード社製)を介して捲回し、電極群を作製した。ニッケルめっきを施した鉄製の円筒型の外装体(直径18mm、高さ65mm、内径17.85mm)に、電極群を挿入した後、電解質を5.0g外装体内に注液し、外装体の開口部を蓋体で封口して、容量2400mAhのリチウム二次電池を完成させた。電解質には、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度で溶解したものをを用いた。混合溶媒におけるECとDMCとEMCとの体積比は、1:1:1とした。電解質には3重量%のビニレンカーボネート(VC)を添加した。

まず、慣らし充放電を二度行い、次いで400mAの電流値で4.1Vに達するまで充電した。その後、45℃環境下で7日間保存した。

#### 【0033】

以上のような手順で電池を作製し、以下の条件で充電した電池を用いて内部短絡安全性の評価を行った。

定電流充電：電流値1575mA / 充電終止電圧4.25V

定電圧充電：充電電圧4.25V / 充電終止電流100mA

図1に、本実施例で作製した電池の縦断面図を示す。図1の電池は、鉄製の電池ケース1とその電池ケース1内に収容された電極群4を含む。電極群4は正極5と負極6とセパレータ7とからなり、正極5と負極6がセパレータ7を介して渦巻状に捲回されている。その極板群の上部および下部には上部絶縁板8aおよび下部絶縁板8bが配置されている。電池ケース1の開口端部は、ガasket 3を介して封口板2をかしめつけることにより、封口されている。また、正極5にはアルミニウム製の正極リード5cの一端がとりつけられており、その正極リード5cの他端が、正極端子を兼ねる封口板2に接続されている。負極6にはニッケル製の負極リード6cの一端が取り付けられており、その負極リード6cの他端は、負極端子を兼ねる電池ケース1に接続されている。

#### 【0034】

(内部短絡安全性評価)

図2は、本発明の電池の内部短絡安全性評価方法の一実施形態を説明するための斜視図である。図2には電極群4および電極群4内に混入するように配置された異物9が示されている。図2に示す電極群4は、上記で得られた充電した電池を露点が-25℃以下のドライ環境で分解して取り出した電極群を、その最外周部を正負極活物質が見える部分まで一部巻きほぐしたものである。

次いで、巻き終わりの最外周の正極集電体(以下A1箔と称す)を活物質塗工部とA1箔との境界部で切断し、正極活物質層と負極活物質層の対向する箇所、正極5の正極活物質層と絶縁層7との間に異物9を配置し、異物9を混入させた。すなわち、異物9は、図2に示すように、正極活物質層 - セパレータ(絶縁層7)間の正極活物質塗工端部より内周側へ20mmの位置に置いた。異物9としては、断面が200 $\mu\text{m}$ ×50 $\mu\text{m}$ の四角形状のNi製金属線を、はさみで2mm長さに切断した後、絶縁層7との対向面がC字状(全長2mm、外径0.9mm)となるようにして成型して得られるものをを用いた。異物9の外接四辺形面積は0.8mm<sup>2</sup>で、電極面に対して垂直な方向の長さ(高さ)方向は200 $\mu\text{m}$ であった。

異物9部分と対向する絶縁層7と負極6の間に試験前の短絡を防止するために厚み50 $\mu\text{m}$ ×幅15mmのポリイミドテープを挟んで再度電極群4を再度捲回した。なお電極群4の異物9混入部の表面部に異物9の混入部が判別できる様にマジックで印をつけた。

#### 【0035】

内部短絡試験には、予備加熱用恒温槽と圧力印加のできる装置を内部設置した試験用恒温槽を用いた。

試験温度よりも5℃高めに設定した予備加熱用恒温槽に、電極群4が入った密閉パックを投入し、所定の温度になるまで30分~60分放置した。その後、電極群4を密閉状態で60℃の恒温槽内に入れ、電池温度が60℃に達するまで放置した。密閉パックより電

10

20

30

40

50

極群4を取り出し、あらかじめ60に設定した試験用恒温槽内で電圧測定端子・熱電対の端子を取り付け、マジックで印をつけた箇所電極群4と加圧子とが接触するように、電極群を圧力印加装置の架台上に設置した。その後、短絡防止のポリイミドテープを引き抜き恒温槽を閉じ、電極群4の温度が60になった時に、加圧子による加圧力で混入部をプレスし、正負極間に介在する絶縁層7を局部的に破壊し、内部短絡を発生させた。加圧条件は0.1mm/sの一定速度とし、開回路電圧よりも0.07V低下した瞬間に短絡を停止した。

【0036】

加圧子には幅10mm×10mmの炭素鋼(熱伝導率58W/mK)製の平板状の角棒を用いた。加圧子と電極群4の接触面積の測定は、別の未充電群上に感圧紙(富士フィルム製富士プレスケール、超低压タイプ)を加圧子との接触部に貼り付け、50Nの圧力を印加することにより行った。加圧により感圧紙が変色するので、変色部分の面積を測定し、接触面積とした。なお、本実施例における加圧子の接触面積は14mm<sup>2</sup>(1.4mm×10mm)であった。

10

【0037】

内部短絡試験の結果は、10個の電池について内部短絡の発生後の電極群の表面温度が170以上に到達するような発熱発生の有無を確認し、5個以上が異常発熱発生となるような評価結果であるとき、内部短絡の発生箇所にて短絡電流を集中でき、安全性レベルを十分実施評価できたと判断した。

【0038】

20

(実施例2)

加圧子として直径10mmのU字状に加工した丸棒を使用した以外は実施例1と同様の電池を作製して内部短絡試験を実施した。このときの加圧子の接触面積は6mm<sup>2</sup>(3mm×2mm)であった。

【0039】

(実施例3)

加圧子として直径5mmの円板状に加工した平板を使用した以外は実施例1と同様の電池を作製して内部短絡試験を実施した。このときの加圧子の接触面積は25mm<sup>2</sup>(4.5×5.5mm)であった。

【0040】

30

(実施例4)

加圧子として幅10mm×10mmのステンレス304(熱伝導率16W/mK)製の平板状の角棒を用いた以外は実施例1と同様の電池を作製して内部短絡試験を実施した。このときの加圧子の接触面積は6mm<sup>2</sup>(3mm×2mm)であった。

【0041】

(実施例5)

加圧子の表面にアルミナ(ソディック製、SA610、熱伝導率14W/m·K)を設置した以外は実施例1と同様の電池を作製して内部短絡試験を実施した。このときの加圧子の接触面積は25mm<sup>2</sup>(4.5×5.5mm)であった。

【0042】

40

(実施例6)

加圧子の表面にニトリルゴム(入間川ゴム株式会社製、IN-80、厚み2mm、熱伝導率0.3W/m·K)を貼り付けた以外は実施例1と同様の電池を作製して内部短絡試験を実施した。このときの加圧子の接触面積は40mm<sup>2</sup>(4mm×10mm)であった。

【0043】

(実施例7)

異物として絶縁層との対向面が一辺1mmで直角に折れ曲がった屈曲状を有するL字となるように成形したものを、実施例5と同様の電池を作製して内部短絡試験を実施した。なおこの異物の外接四辺形面積は1.0mm<sup>2</sup>(1.0×1.0mm)であった。

50

## 【 0 0 4 4 】

( 比較例 1 )

実施例 1 と同様の電池に対して、次のような評価を行った。4.25 V に充電した電池を、分解することなく 60 の恒温槽内に入れ、電池温度が 60 に達するまでキープした。加圧子に鉄製の釘 ( 3 mm ) を用いて電極群に突き刺した。加圧条件は 0.1 mm / s の一定速度とした。そして短絡によって電池電圧が 4.15 V 以下となった後、さらに 200 μm 釘を移動させた後に停止させた。以上の結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 5 】

【表 1】

	実施例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	1
加圧子	平板	U字	平板	平板	平板	平板	平板	φ 3 釘
加圧子形状	10mm 角柱	10mm 丸棒	φ 5 円板	10mm 角柱	10mm 角柱	10mm 角柱	10mm 角柱	釘
接触部形状	炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼	ステン レス*1	アル ミナ	炭素鋼 + ニトリルゴム		鉄
熱伝導率 W / m · k	5.8	5.8	5.8	1.6	1.4	0.3	0.3	8.3
異物形状	C字	C字	C字	C字	C字	C字	L字	—
外接四角形 mm <sup>2</sup>	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	—
接触部面積 mm <sup>2</sup>	1.4	6	2.5	2.5	2.5	4.0	4.0	—
異物高さ μm	200	200	200	200	200	200	200	—
異物幅 μm	50	50	50	50	50	50	50	—
異物長さ mm	2	2	2	2	2	2	2	—
異物切断方法	機械切断側面							
発熱セル数	7 / 10	6 / 10	7 / 10	7 / 10	8 / 10	9 / 10	9 / 10	0 / 10

\* 1 ステンレス鋼 304

## 【 0 0 4 6 】

比較例 1 で見られるように、釘刺し試験においては 170 以上の異常発熱は観察されなかった。これは正極の最外周部に正極集電体が存在するために、突き刺さった釘と正極板と負極板との間で短絡が発生し、最外周部に抵抗の小さな箇所に短絡電流が集中して評価結果が安全になったものと考えられる。

## 【 0 0 4 7 】

これに対し、実施例 1 ~ 7 に関しては、異物の混入部をプレスし正負極間に介在する絶縁層を局所的に破壊することによって内部短絡を発生させたことで、異常発熱の発生が確認された。このように実施例 1 ~ 7 では内部短絡試験による安全性のレベルを評価することができることがわかった。さらに実施例 1 ~ 7 の結果のようにプレスの際の電極群と加圧子との接触面積が異物の外接四角形面積よりも大きくなるに従って、さらに電池の異常発熱セル数が増加し安定した安全性試験となることがわかった。

## 【 0 0 4 8 】

実施例 5 に示されるように熱伝導率が 1.4 W / m K であるアルミナ材を用いることでさらに電池の異常発熱セル数が増加し安定した安全性試験となることがわかった。

また実施例 6 および 7 に示されるようにゴム材はゴム弾性を有することからプレスの際の電極群と加圧子との接触面積の増加することができるためにさらに電池の異常発熱セル

10

20

30

40

50

数が増加し安定した安全性試験となることがわかった。

【 0 0 4 9 】

( 実施例 8 )

断面が  $2\text{ mm} \times 50\text{ }\mu\text{ m}$  の四角形である Ni 製の金属線をはさみで  $200\text{ }\mu\text{ m}$  の長さに切断して異物を作製し、絶縁層との対向面が C 字状 ( 全長  $2\text{ mm}$ 、外径  $0.9\text{ mm}$  ) となるようにして異物を成形したものを、正極活物質 - セパレータ間の正極合剤塗工端部より内周側へ  $20\text{ mm}$  の位置に置いた以外は実施例 1 と同様にして内部短絡試験を実施した。なおこの異物の外接四辺形面積は  $1\text{ mm}^2$  であった。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

【 表 2 】

10

	実施例 1	実施例 8
加圧子	平板	U 字
加圧子形状	10 mm 角柱	10 mm 角柱
接触部形状	炭素鋼	炭素鋼
熱伝導率 $W/m \cdot k$	58	58
異物形状	C 字	C 字
外接四角形 $\text{mm}^2$	0.8	0.8
接触部面積 $\text{mm}^2$	1.4	1.4
異物高さ $\mu\text{ m}$	200	200
異物幅 $\mu\text{ m}$	50	50
異物長さ $\text{mm}$	2	2
異物切断方法	機械切断側面	機械切断絶縁層面
発熱セル数	7 / 10	5 / 10

20

30

【 0 0 5 1 】

表 2 より、異物は断面形状が四角形である金属線を切断することで作製され、非切断面が前記電極もしくは前記絶縁層と対面することでさらに電池の異常発熱セル数が増加し安定した安全性試験となることがわかった。

これは非切断面が電極もしくは絶縁層と対面することで切断バリによる局所短絡が抑制され異物全体を加圧することができ、より安定した安全性試験を行うことができたためと考えられる。

【 0 0 5 2 】

( 実施例 9 )

異物形状として異物の前記絶縁層との対向面が一辺  $1\text{ mm}$  で直角に折れ曲がった屈曲状を有する L 字となるように整形したものをを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の内部短絡試験を実施した。この異物の外接四辺形面積は  $1.0\text{ mm}^2$  であった。

40

【 0 0 5 3 】

( 実施例 10 )

異物の絶縁層との対向面が一辺  $0.67\text{ mm}$  で 2 箇所直角に折れ曲げ凹型となるように整形したものをを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の内部短絡試験を実施した。この異物の外接四辺形面積は  $0.1\text{ mm}^2$  であった。

【 0 0 5 4 】

( 実施例 11 )

異物の絶縁層との対向面が長さ  $2\text{ mm}$  で直線上の I 字となるように整形したものをを用い

50

たこと以外は、実施例 1 と同様の内部短絡試験を実施した。この異物の外接四辺形面積は  $0.4 \text{ mm}^2$  であった。

【 0 0 5 5 】

( 実施例 1 2 )

異物を厚み  $100 \mu\text{m}$ 、直径  $2 \text{ mm}$  のニッケル円板に突起部として直径  $0.5 \text{ mm}$ 、長さ  $200 \mu\text{m}$  のニッケル棒を円板中央部に抵抗溶接にて接着し、画鋏型の形状を有する異物を作製した。この異物を正極活物質層と負極活物質層の対向する箇所、負極活物質と絶縁層との間に突起部を絶縁層側となるように異物をセットしたこと以外は実施例 1 と同様の内部短絡試験を実施した。この異物のニッケル円板大きさから外接四辺形面積を算出し、 $4.0 \text{ mm}^2$  であった。

10

【 0 0 5 6 】

( 実施例 1 3 )

異物を厚み  $200 \mu\text{m}$ 、一辺  $1 \text{ mm}$  のニッケル正方形板から、エンドミルによる切削方法で正方形板の中央部に幅  $100 \mu\text{m}$ 、長さ  $1 \text{ mm}$ 、高さ  $150 \mu\text{m}$  の突起部を形成するように削りだした。これによって平板部は大きさ  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 、厚み  $50 \mu\text{m}$  の正方形板の一部に幅  $100 \mu\text{m}$ 、長さ  $1 \text{ mm}$ 、高さ  $150 \mu\text{m}$  の突起部を有する T 字状の異物を作製した。この異物を正極活物質層と負極活物質層の対向する箇所、負極活物質と絶縁層との間に突起部を絶縁層側となるように異物をセットしたこと以外は実施例 1 と同様の内部短絡試験を実施した。この異物のニッケル正方形板大きさから外接四辺形面積を算出し、 $1.0 \text{ mm}^2$  であった。これらの結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 5 7 】

【表 3】

	実施例					
	1	9	10	11	12	13
加圧子	平板	平板	平板	平板	平板	平板
加圧子形状	10mm 角柱	10mm 角柱	10mm 角柱	10mm 角柱	10mm 角柱	10mm 角柱
接触部形状	炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼
熱伝導率 W/m・k	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
異物形状	C字	L字	凹字	I字	画鋸型	T字
外接四角形 mm <sup>2</sup>	0.8	1.0	0.4	0.1	3.1	1.0
接触部面積 mm <sup>2</sup>	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
異物高さμm	200	200	200	200	200	200
異物幅μm	50	50	50	50	50	50
異物長さmm	2	2	2	2	2	2
異物切断方法	機械切断側面					切削
発熱セル数	7/10	6/10	7/10	5/10	7/10	8/10

10

20

30

## 【0058】

異物形状として実施例1のC字状、実施例9のL字状、実施例10の凹字状を用いた場合、屈曲状もしくは湾曲状であるために異物の外接四角形面積を大きくすることができ、局所的ではなく異物全体をプレスするようになり、安定した絶縁層破壊を起こすことができる。また、異物をセットする場合にI字状では電極に垂直な高さ方向を規定した設置が横転しやすく作業性にも困難であった。それに対して、実施例1、実施例9および実施例10では容易に所定の場所に異物をセットすることが可能であった。

40

また実施例12および実施例13に示すように画鋸型およびT字状の異物を用いると電池の異常発熱セル数が増加し安定した安全性試験を行えることがわかった。これは突起部を絶縁層に押し付けることで絶縁層の破壊による内部短絡の発生を行うとともに、平板により異物近傍の加圧を実施することができたものと考えられる。

## 【0059】

このように、本発明の試験法を用いることによって、電池の内部短絡による安全性レベルを明確にすることができた。

そこで、電池の最適な使用用途や、アプリケーション機器の設計を行うことを目的とし、下記のような表記を、電池、電池パック、もしくは電池の特性を明確にするカタログなどに表記することによって電池や電池パックの安全レベルを特定した。例えば、実施例1

50

の場合、「Internal short circuit 60 - 7 / 10」、実施例2の場合、「Internal short circuit 60 - 6 / 10」と表現される。

安全レベルの特定は、上記表現方法に限られるものではなく、様々な形態が存在する。たとえば前記した試験の条件や結果を表した数字以外にも、あらかじめ決められた規格に従う記号や文字でも可能である。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の電池の内部短絡評価方法および電池および電池パックを用いることで、内部短絡に対する安全性を精度よく評価することが可能であるため、信頼性の高い電池を供給できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本実施例で作製した電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

【図2】本発明の電池の内部短絡評価方法を説明する斜視図である。

【図3】異物の具体例を示す斜視図である。

【図4】異物の具体例を示す斜視図である。

【図5】異物の具体例を示す斜視図である。

【符号の説明】

【0062】

20

1 電池ケース

2 封口板

3 ガスケット

4 電極群

5 正極

5 a 正極合剤部

5 b 正極集電体露出部

5 c 正極リード

6 負極

6 a 負極活物質部

30

6 b 負極集電体露出部

6 c 負極リード

7 セパレータ

8 a 上部絶縁板

8 b 下部絶縁板

9 異物

10 C字状異物

11 L字状異物

12 凹字状異物

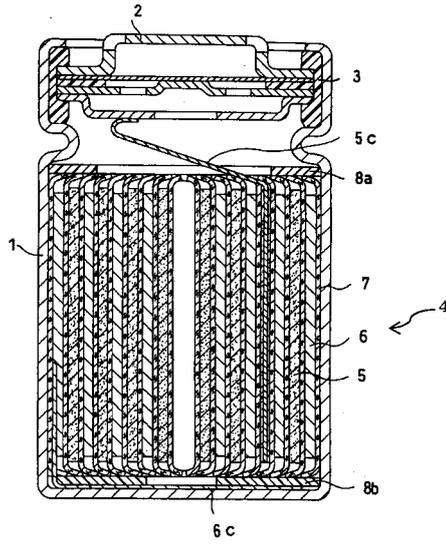
13 I字状異物

40

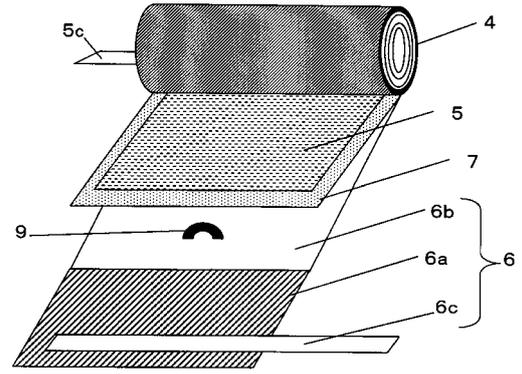
14 画鋸型異物

15 T字状異物

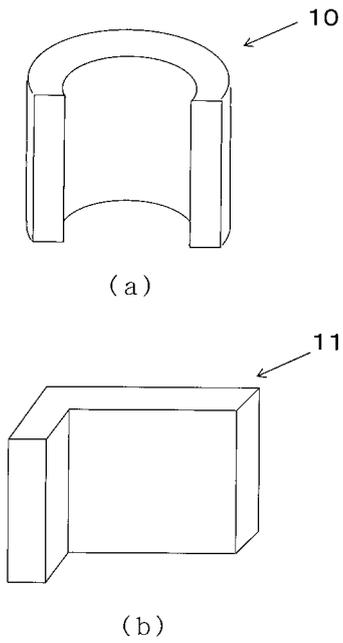
【図1】



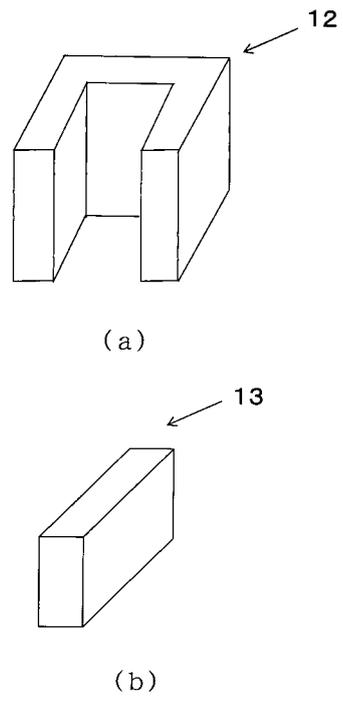
【図2】



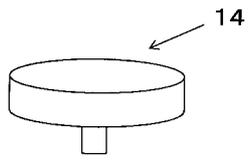
【図3】



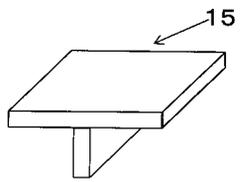
【図4】



【 5 】



(a)



(b)

## フロントページの続き

- (72)発明者 笠松 真治  
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 嶋田 幹也  
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 永峰 政幸  
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
- (72)発明者 深瀬 康夫  
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
- (72)発明者 高橋 昌利  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 岩永 征人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 市川 篤

- (56)参考文献 特開2008-192496(JP,A)  
特開2008-192495(JP,A)  
特開2005-327616(JP,A)  
特開2008-192497(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 10/04 - 10/0587