

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 3 日(03.12.2015)

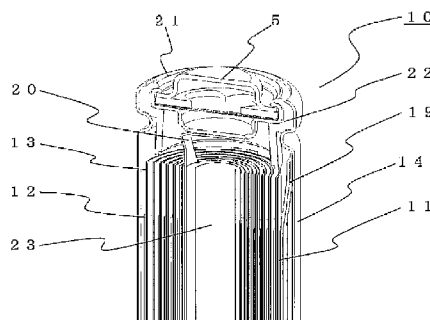


(10) 国際公開番号
WO 2015/182136 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/12 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/002681
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 27 日(27.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-112098 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014) JP
- (71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見 2 丁目 1 番 6 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 内田 紀幸(UCHIDA, Noriyuki). 古結 康隆(KOGETSU, Yasutaka). 井上 廣樹(INOUE, Koki). 西岡 努(NISHIOKA, Tsutomu).
- (74) 代理人: 藤井 兼太郎, 外(FUJII, Kentaro et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見 2 丁目 1 番 6 1 号 パナソニック IP マネジメント株式会社 内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CYLINDRICAL LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 円筒形リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a safety mechanism that releases pressure inside a battery when battery errors occur, in a small, cylindrical lithium ion secondary battery. This cylindrical lithium ion secondary battery has, housed inside a battery case, an electrolyte and an electrode group comprising a separator wound or laminated between a positive electrode and a negative electrode and is sealed by a sealing body. The cylindrical lithium ion secondary battery is characterized by: the external diameter of the battery case being no more than 10 mm; the sealing body having a ring having a through-hole and a sheet- or film-shaped valve body arranged so as to cover the ring through-hole; comprising a safety mechanism whereby the valve body cleaves when the battery interior reaches a prescribed pressure; the ring having a plurality of protrusions that protrude towards the inside of the through-hole; and the protrusions comprising a linear ridgeline.

(57) 要約: 小型の円筒形リチウムイオン二次電池において、電池異常時の電池内圧を開放する安全機構を提供することを目的とする。正極と負極との間にセパレータを介して巻回または積層して構成した電極群と、電解液とを電池ケースに收容し、封口体によって封口した円筒形リチウムイオン二次電池であって、電池ケースの外径が10mm以下であり、封口体が、貫通孔を有するリングと、リングの貫通孔を塞ぐように設置されたシート状あるいはフィルム状の弁体とを有し、電池内部が所定圧力に達したときに弁体が開裂する安全機構を備え、リングが、貫通孔内方に向かって突出する複数の突起を有し、突起が、直線の稜線で構成されたことを特徴とする。

WO 2015/182136 A1

明 細 書

発明の名称：円筒形リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池ケースの外径が10mm以下の円筒形リチウムイオン二次電池の安全機構に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートウォッチ、ウェアラブルヘルスマニター、スマートグラス等のウェアラブル機器に電力を供給する電池の需要が増加傾向にあり、小型・高容量で安全性の高いリチウムイオン二次電池の開発が要望されている。

[0003] ウェアラブル機器に搭載する電池として、小型のラミネートリチウムイオン二次電池や円筒形リチウムイオン二次電池などがあり、円筒形リチウムイオン二次電池では、動作異常時（例えば、活物質や電解液の分解によるガス発生時）の電池の内圧上昇による破裂の防止が要求されている。

[0004] 一般的なサイズ（18650サイズ等）の円筒形リチウムイオン電池では、特許文献1に示されるように、弁体と、弁体を開裂させるための貫通孔とを有するリングで構成された部分に、電池内圧の上昇に伴って加わる圧力により弁体が貫通孔に向かって変形し、所定の圧力に達したときに開裂する方法が開示されている。

[0005] このように、弁体を支えるリングの貫通孔内側に向かって突起を形成すると、内部圧力が上昇したときに弁体が突起先端で応力を集中して受けるため、適正な圧力で弁体が確実に破断することで、電池内部に発生したガスを解放させ、電池の破裂を回避することができる。この結果、弁体面積が狭くても作動圧を低下することができる。

[0006] また、角形リチウムイオン電池では、特許文献2に示されるように、一箇所突起配置が三層ラミネート被覆体と垂直な配置で、ラミネート被覆体の面方向に刺さるように作用させ開裂させる構造が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平7－130346号公報

特許文献2：特開平3－116651号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 引用文献1に記載されるように、リングの貫通孔の開口形状が貫通孔内方に向かって突出する尖頭部を有する形状であり、複数の円形孔の組合せにより突起部が形成されることを特徴とする構成では、突起は弁体を突き破るために鋭利で圧力に屈しない機械的強度を有する必要がある。

[0009] しかしながら、引用文献1に記載される構成で電池の小型化（小径化）を進めた場合、弁体を開裂させるには所定の貫通孔の面積を要するため、リングにおける貫通孔の開口面積比が大きくなり、リング強度の確保が困難となる。

[0010] また、電池の外径を小さくすると、リングと弁体も小さくする必要があり、内圧上昇時に弁体が圧力を受ける面積が小さくなる。その結果、弁体を開裂させるための圧力が大きくなり、適度な圧力での確実な電池内圧の解放が困難となり、電池の破裂を引き起こす恐れがある。

[0011] さらに、2つの円形の孔を開けることによりリングに突起を有する貫通孔を形成しているため、弁体を開裂させるために必要な突起の大きさを確保するためには、リングの貫通孔を形成する孔を大きくしなければならず、小型化が困難である。また、貫通孔を形成する円形の孔の数を増やしてリングの貫通孔を形成する場合、加工回数が増え、貫通孔の形成時にリングを变形させる恐れがある。

[0012] 一方、引用文献2に記載される方法は、一箇所の突起配置が三層ラミネート被覆体と垂直な配置で、ラミネート被覆体の面方向に刺さるように作用させ開裂させる構造で、主にテーパ開口部による勘合部の密閉性向上の方法であり、ラミネート被覆体を切断するための効果的な方法は示されていない。

[0013] 本発明は上記課題を解決するために、ウェアラブル機器に搭載するような

小型の円筒形リチウムイオン二次電池において、電池異常時の電池内圧を開放する安全機構を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、正極と負極との間にセパレータを介して巻回または積層して構成した電極群と、電解液とを電池ケースに收容し、封口体によって電池ケースと絶縁ガasketを封口した円筒形リチウムイオン二次電池であって、電池ケースの外径が10mm以下であり、封口体は、貫通孔を有するリングと、リングの貫通孔を塞ぐように設置されたシート状あるいはフィルム状の弁体とを有し、電池内部が所定圧力に達したときに弁体が開裂する安全機構を備え、リングが、貫通孔内方に向かって突出する複数の突起を有し、突起が、直線の稜線で構成される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、電池ケースの外径が10mm以下という小さな電池において、種々の部材も小さくせざるを得ない状況下であっても、良好なシール性及び強度を有する弁体を用いて適度な圧力で電池内圧を開放し、信頼性の高い円筒形リチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態における円筒形リチウム二次電池の上部断面図
[図2]本発明の一実施形態における円筒形リチウム二次電池の断面図
[図3]本発明の一実施形態における封口体の断面図
[図4] (a) 発明の一実施形態におけるリングの模式図 (b) 本発明の一実施形態におけるリングの面積およびリングの貫通孔面積を説明するための模式図
[図5]本発明の実施例における各電池のリングの形状を示す模式図

発明を実施するための形態

[0017] 本発明は、正極と負極との間にセパレータを介して巻回または積層して構成した電極群と、電解液とを電池ケースに收容し、封口体によって封口した

円筒形リチウムイオン二次電池であって、電池ケースの外径が10mm以下であり、封口体が、貫通孔を有するリングと、リングの貫通孔を塞ぐように設置されたシート状あるいはフィルム状の弁体とを有し、電池内部が所定圧力に達したときに弁体が開裂する安全機構を備え、リングが、貫通孔内方に向かって突出する複数の突起を有し、突起が、直線の稜線で構成されたことを特徴とする。

[0018] 本発明によると、外径が小さく開口部の大きいリングに複数の突起を設け、突起の稜線を直線とすることにより、突起の機械的強度を確保でき、小さな電池においても、電池内部が所定圧力に達したときに弁体を確実に破断させることができる。

[0019] このように、複数の突起を設けることにより、内部圧力の上昇時に弁体の歪みや、異方変形に対して、弁体を確実に破断させ弁作動させることができる。また、突起の稜線を直線とすることにより鋭利な先端を持つ突起の高さの高い突起を設置でき、突起を強固にリング周囲に支持させることができる。

[0020] すなわち、外径が10mm以下の電池において、リングに設けられた複数の突起の稜線を直線とすることにより、突起先端を鋭利にすることと、突起の幅を確保し強度を保つことを両立させることができ、弁体を確実に破断させ安全性を確保できる。

[0021] なお、突起の稜線が曲線である場合、突起先端の角度が小さくなりすぎて強度が保てなくなったり、十分な突起の高さを設けることができなかったり、貫通孔の面積が確保できないなど、確実に弁体を破断させることができない場合がある。

[0022] さらに、リングの貫通孔の開口面積比が0.2以上、0.7以下であると、リング外径が10mm以下であっても弁体が内部圧力から受ける面積が確保され、適切な作動圧で弁体を確実に破断させることができ好ましい。

[0023] ここで、リングの貫通孔の開口面積比が0.2未満であると、弁体を開裂させるための十分な圧力を得られない恐れがあり、0.7を超えると強度の

低下によりリングが変形し弁体を開裂させられない恐れがある。

[0024] なお、貫通孔の開口面積比は、

$$\text{開口面積比} = \text{貫通孔面積} / (\text{リング面積} + \text{貫通孔面積})$$

により求められる。

[0025] また、リングの材質は、金属、セラミックスおよび金属化合物からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましく、リングの強度を確保するとともに、電解質への耐腐食性を備えることができる。

[0026] また、弁体は、樹脂と金属の積層体であると、リングと弁体界面および弁体と下蓋界面のシール性を確保する点で好ましい。

[0027] また、リングの突起の数を2個以上、8個以下とすると適切な突起の高さと突起の強度を確保することができるため好ましい。

[0028] リングに突起が無い場合、開裂の起点を特定の場所に設けることができず、弁体が開裂する圧力が上昇する。また、リングに突起が1個設けられている場合、弁体が内部圧力上昇時に、リングの突起から弁体を受ける応力集中が1点のみとなるため、作動圧を十分に低下させることができない。また弁体が内部圧力上昇時に、異方変形することがあり1個の突起先端に十分な応力集中が起こらず弁の作動圧が不安定となる。

[0029] 一方、リングに突起が9個以上設けられている場合、突起の高さが低くなり弁体の突起先端への応力集中が低減され、弁作動圧が高くなったり、突起を形成するためのスペースが狭くなったりし、リングへの加工が困難となるため好ましくない。

[0030] また、リングに形成された複数の突起が、回転対称に配置されていると、突起が均等に配置されることとなり、内部圧力上昇時に弁体がリング周囲で均等に応力集中を受けるため、弁体の破断が確実となり、安定した弁作動圧が得られるため好ましい。一方、複数の突起が回転対称に配置されていない場合、弁体が突起の無いエリアに異方変形することが有り、弁作動圧が高くなる恐れがある。

[0031] また、リングに形成された突起の先端角度が、 60° 以上、 120° 以下

であると、弁体に内部圧力上昇を受け、突起の先端に圧力集中を受けても突起先端が変形しない突起の強度が得られ、弁体が内部圧力上昇時に突起先端で応力集中を受け起点効果が得られるため好ましい。

[0032] ここで、突起の先端角度が 60° 未満の場合、突起の変形により弁体を開裂させる起点効果が低下し、突起の先端角度が 150° を超えた場合、弁体が内部圧力上昇時に突起先端で十分な応力集中が得られず弁作動圧の上昇が起こり、起点効果が低下するため好ましくない。

[0033] また、リングの突起の高さが、 0.25 mm 以上、 2.5 mm 以下であると、弁体が内部圧力上昇時に突起先端で応力集中を受けやすくなり、弁作動圧が低下し安定化するため好ましい。

[0034] 一方、突起の高さが、 0.25 mm 未満であれば、突起先端での応力集中が十分でなく弁作動圧が上昇し、突起の高さが 2.5 mm を超える場合は、電池の外径に対し突起が大きくなり、小型化が困難となるため好ましくない。

[0035] また、電池内部が所定圧力に達したときに弁体が開裂する圧力は、 1 MPa 以上、 10 MPa 以下が好ましい。弁体が開裂する圧力を 1 MPa 以上とすると、電池の異常発生時に早期に内部圧力上昇を回避することができ、 10 MPa 以下にすると、電池ケースの破裂を回避できる。電池の使い方やサイズによっては、弁作動時のガス放出で電池が飛散しない圧力に設定することが好ましい。

[0036] 以下、本発明を実施した形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0037] また、参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、参照する各図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。また、図面相互間においても、物体の寸法比率などが異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率などは、以下の

説明を参酌して判断されるべきである。

[0038] (円筒形リチウムイオン二次電池の構成)

図1および図2を参照しながら本発明の円筒形リチウム二次電池の一実施形態の構成を説明する。

[0039] 円筒形リチウムイオン二次電池10は、負極11と正極12とこれらを隔離するセパレータ13とを巻回してなる電極群23と、リチウムイオン伝導性を有する電解質（以下、単に「電解液」という）とを備える。電極群23と、電解液とは、電池ケース14の内部に收容されている。

[0040] 負極11および正極12には、それぞれ負極リード19および正極リード20の一端が接続されており、負極リード19は電池ケース14に、正極リード20は封口体5に接続され電池ケース14の外部に導出されている。電池ケース14は金属製であり、その開口部21は、樹脂材料からなるガスケット22と電池内部の圧力上昇を緩和する機構を備えた封口体5によって封止されており、正極端子としての機能を有している。

[0041] 封口体5は、キャップ形状の上蓋2と、貫通孔を有するリング1と、弁体4と、下蓋3とを備え、上蓋2のつば部にリング1が接し、リング1の貫通孔を塞ぐようにリング1の下面に弁体4が接し、弁体4の下面に下蓋3が接している。すなわち、弁体4はリング1と下蓋3で挟み込まれ、下蓋3と上蓋2とは電氣的に導通するようにかしめ固定されて、封口体5は正極端子としての機能を有している。

[0042] 電池ケース14の開口部21から電解液を注入し、電極群23に電解液を浸漬させ、開口部21に封口体5とガスケット22挿入してかしめ固定し密閉状態の円筒形リチウムイオン電池が構成される。

実施例

[0043] 本発明について、実施例を用いて説明する。

[0044] (実験例1)

[正極の作製]

正極活物質のコバルト酸リチウムと、アセチレンブラック粉末と、ポリフ

ッ化ビニリデンとを、質量比で95 : 2.5 : 2.5の割合になるように、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液中で混練し正極合剤スラリーを調製した。次いで、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させ、圧延ローラにより圧延することにより正極12を作製した。

[0045] [負極の作製]

負極活物質の人造黒鉛と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを98 : 1 : 1の質量比で水溶液中において混合し、負極合剤スラリーを調製した。次いで、この負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させ、圧延ローラにより圧延することにより負極11を得た。

[0046] [電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とジエチルカーボネート（DEC）とを、3 : 5 : 2の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.0モル/リットルの濃度になるように溶解させて、非水電解液を調製した。

[0047] [封口体の作製]

SUS板材をプレス加工して成型した上蓋2（外径：3.9mm、厚み：0.1mm）と下蓋3（外径：3.9mm、厚み：0.1mm）、変性ポリプロピレン（厚み：25μm）／アルミニウム箔（厚み：25μm）／変性ポリプロピレン（厚み：25μm）の三層ラミネート材をプレス加工して成型したフィルム状の弁体4（外径：3.5mm、厚み：75μm）、およびSUS板材をプレス加工して成型してリング1（外径：3.5mm、厚み：0.2mm）を得た。

[0048] リング1は、貫通孔1a（開口面積比：0.35）と、貫通孔内方に向かって突出する突起1b（突起先端角度（1f）：90°、突起の高さ（1c）：0.37mm）を回転対称に4個有し、突起1bの稜線を直線で構成するようにした。なお、突起の高さ1cとは、直線の稜線1dで形成された突

起 1 b を頂点とした二辺と、打ち抜きにより生じ二辺に接する左右の半円形状の接線 1 e を底辺とする三角形の高さとする。

[0049] そして、図 3 に示されるように、下蓋 3 の上面に弁体 4 を配し、弁体 4 の上面にリング 1 を配し、リング 1 の上面に上蓋 2 を配した後、かしめ封口により封口体 5 を得た。

[0050] [電池の作製]

電極群の作製には、正極を 1 枚、負極 1 枚、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ 2 枚を用いた。まず、正負極それぞれにリードを取り付け、正極 1 2 と負極 1 1 とをセパレータ 1 3 を介して互いに絶縁した状態で対向させ、巻き芯を用いて渦巻き状に巻回して電極群 2 3 を作製した。

[0051] このようにして作製した電極群 2 3 と電解液を、外径が 4.5 mm で肉厚が 0.1 mm の電池ケース 1 4 に挿入し、電池ケース 1 4 の開口部にガスケット 2 2 を介して封口体 5 を備えた後かしめ封口し、電池 1 を作製した。

[0052] (実験例 2)

突起の数を 2 個とし、リングの開口面積比、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 2 とした。

[0053] (実験例 3)

突起の数を 6 個とし、リングの開口面積比、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 3 とした。

[0054] (実験例 4)

突起の数を 8 個とし、リングの開口面積比、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 4 とした。

[0055] (実験例 5)

突起の数を 1 個とし、リングの開口面積比、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 5 とした。

[0056] (実験例 6)

突起の数を 0 個とし、リングの開口面積比を電池 1 と同様にして作製した電池を電池 6 とした。

[0057] (実験例 7)

電池ケース外径を 10 mm とし、リングの開口面積比、突起の数、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 7 とした。

[0058] (実験例 8)

電池ケース外径を 18 mm、電池高さを 65 mm とし、リングの開口面積比、突起の数、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 8 とした。

[0059] (実験例 9)

リングの開口面積比を 0.2 とし、突起の数、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 9 とした。

[0060] (実験例 10)

リングの開口面積比を 0.7 とし、突起の数、突起の先端角度、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 10 とした。

[0061] (実験例 11)

リングの開口面積比を 0.1、突起の高さを 0.24 mm とし、突起の数、突起の先端角度を電池 1 と同様にして作製した電池を電池 11 とした。

[0062] (実験例 12)

突起の先端角度を 30° とし、リングの開口面積比、突起の数、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 12 とした。

[0063] (実験例 13)

突起の先端角度を 60° とし、リングの開口面積比、突起の数、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 13 とした。

[0064] (実験例 14)

突起の先端角度を 120° とし、リングの開口面積比、突起の数、突起高さを電池 1 と同様にして作製した電池を電池 14 とした。

[0065] (実験例 15)

突起の先端角度を 150°、突起の高さを 0.24 mm とし、リングの開口面積比、突起の数を電池 1 と同様にして作製した電池を電池 15 とした。

[0066] (実験例 16)

突起の高さを 0.2 mm とし、リングの開口面積比、突起の数、突起の先端角度を電池 1 と同様にして作製した電池を電池 16 とした。

[0067] (実験例 17)

突起の高さを 0.5 mm とし、リングの開口面積比、突起の数、突起の先端角度を電池 1 と同様にして作製した電池を電池 17 とした。

[0068] (実験例 18)

突起の高さを 0.8 mm とし、リングの開口面積比、突起の数、突起の先端角度を電池 1 と同様にして作製した電池を電池 18 とした。

[0069] [評価方法]

作製した電池の電池ケース下面に電池ケース底穴を設け、電池ケース底穴を包み密閉するように、圧力表示器を備えた加圧器を接続し、ガス又は液体を用い電池ケース底穴から電池ケース 14 の内側を加圧し、弁体 4 が開裂した際の圧力表示器の表示値を作動圧とした。

[0070] 電池 1 ～ 18 の弁体の作動圧および評価結果を表 1 に示す。

[0071] なお、評価結果は弁体の作動圧の数値で評価し、弁体の作動圧が 1 MPa 以上、10 MPa 以下を適正範囲として「B」で表記し、特に、弁体の作動圧が 2 MPa 以上、9 MPa 以下をより好ましい適正範囲として「A」で表記した。なお、前述の弁体の作動圧以外については、適正範囲外として「C」で表記した。

[0072]

[表1]

電池	ケース外径 (mm)	リング開口面積比	突起の数 (個)	突起先端角度 (°)	突起高さ (mm)	作動圧 (Mpa)	評価
1	4.5	0.35	4	90	0.37	3.8	A
2	↑	↑	2	↑	↑	4.3	A
3	↑	↑	6	↑	↑	4	A
4	↑	↑	8	↑	↑	4.3	A
5	↑	↑	1	↑	↑	11	C
6	↑	↑	0	-	-	12	C
7	10	↑	4	90	0.37	1.2	B
8	18	↑	↑	↑	↑	0.4	C
9	4.5	0.2	↑	↑	↑	7.5	A
10	↑	0.7	↑	↑	↑	5.5	A
11	↑	0.1	↑	↑	0.24	10	B
12	↑	0.35	↑	30	0.37	10	B
13	↑	↑	↑	60	↑	4	A
14	↑	↑	↑	120	↑	5	A
15	↑	↑	↑	150	0.24	8	A
16	↑	↑	↑	90	0.2	7.5	A
17	↑	↑	↑	↑	0.5	4	A
18	↑	↑	↑	↑	0.8	4.5	A

[0073] 電池1～電池4で示されるように、リングの突起の数を2個以上、8個以下とすると、弁体の作動圧が3.8MPa～4.3MPaの範囲で安定している。この範囲では適切な突起の高さと突起の強度を確保しているため、内部圧力上昇時に弁体に対し多点の応力集中を受けるため、安定した弁作動圧が得られた。

[0074] 一方、電池5で示されるように、リングに突起が1個設けられている場合、弁体の作動圧は11MPaと上昇した。これは内部圧力上昇時に、リングの突起から弁体を受ける応力集中が1点のみとなるため、作動圧を十分に低下させることができないことや、弁体の異方変形により十分な応力集中が起これば作動圧が不安定となったためと考えられる。

- [0075] また、電池 6 で示されるように、リングに突起が無い場合、弁体の作動圧は 12 MPa とさらに上昇した。これは突起が無いため、弁体開裂の起点効果が得られにくいためであると考えられる。
- [0076] 電池 1 および電池 7 で示されるように、電池ケースの外径を 10 mm 以下とすると、弁体の作動圧が、電池 1 では 3.8 MPa、電池 7 では 1.2 MPa と、いずれも電池の異常発生時に早期に内部圧力の上昇を回避することができる圧力であった。
- [0077] 一方、電池 8 では、リングの開口面積が大きく、かつ突起を有するため、弁体の作動圧が 0.4 MPa と低くなり、円筒形リチウムイオン二次電池の通常使用時でも電池の温度上昇等で起こりうる圧力で弁体の開裂が起こってしまい好ましくない。
- [0078] 電池 1、電池 9 および電池 10 で示されるように、リングの開口面積比が 0.2 以上、0.7 以下であると、弁体の作動圧が 3.8 MPa ~ 7.5 MPa と電池ケースの破裂を回避できる圧力となった。
- [0079] 一方、電池 11 で示されるように、リングの開口面積比が 0.1 の場合、弁体の作動圧が 10 MPa となった。これは、弁体を開裂させるための十分な圧力を得られない恐れがあり、電池の使い方やサイズによっては、弁作動時のガス放出で封口体の弁体が作動する前に電池が破裂する恐れがある。
- [0080] 電池 1、電池 13 および電池 14 で示されるように、突起の先端角度が 60°、90°、120° であると、弁体の作動圧はそれぞれ 4 MPa、3.8 MPa、5 MPa となった。これは弁体が内部圧力上昇を受け、突起の先端に圧力集中を受けても突起先端が変形しない突起の強度が得られ、弁体が内部圧力上昇時に突起先端で応力集中を受け起点効果が得られたためと考えられる。
- [0081] 一方、電池 12 で示されるように、突起の先端角度が 30° の場合、作動圧は 10 MPa と基準を満たしているものの、突起の強度不足によりリングの変形が見られた。
- [0082] また、電池 15 で示されるように、突起の先端角度が 150° の場合、弁

体の作動圧が8 MP aと上昇した。これは、弁体が内部圧力上昇時に突起先端で十分な応力集中が得られず、起点効果が低下したためと考えられる。

[0083] 電池1、電池17および電池18で示されるように、リングの突起の高さが0.37 mm、0.5 mm、0.8 mmであると、弁体の作動圧はそれぞれ3.7 MP a、4 MP a、4.5 MP aとなった。これは弁体が内部圧力上昇時に突起先端で応力集中を受けやすくなり、弁作動圧が低下し安定化したためと考えられる。

[0084] 一方、電池16で示されるように、リングの突起の高さが0.2 mmであると、弁体の作動圧が7.5 MP aとなった。これは突起先端での応力集中が十分でなく弁体の作動圧が上昇したためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、電池の異常が発生した場合、電池内部の圧力上昇を緩和する機構を備えたことで、電池容器本体の破裂の危険のない小型金属円筒型リチウムイオン電池の提供が可能となり、安全性が確保された信頼性の高いウェアラブル機器に有用である。

符号の説明

- [0086]
- 1 リング
 - 1 a 貫通孔
 - 1 b 突起
 - 1 c 突起の高さ
 - 1 d 稜線
 - 1 e 半円形状の接線
 - 1 f 突起先端角度
 - 2 上蓋
 - 2 a 上蓋内高さ
 - 3 下蓋
 - 4 弁体
 - 5 封口体

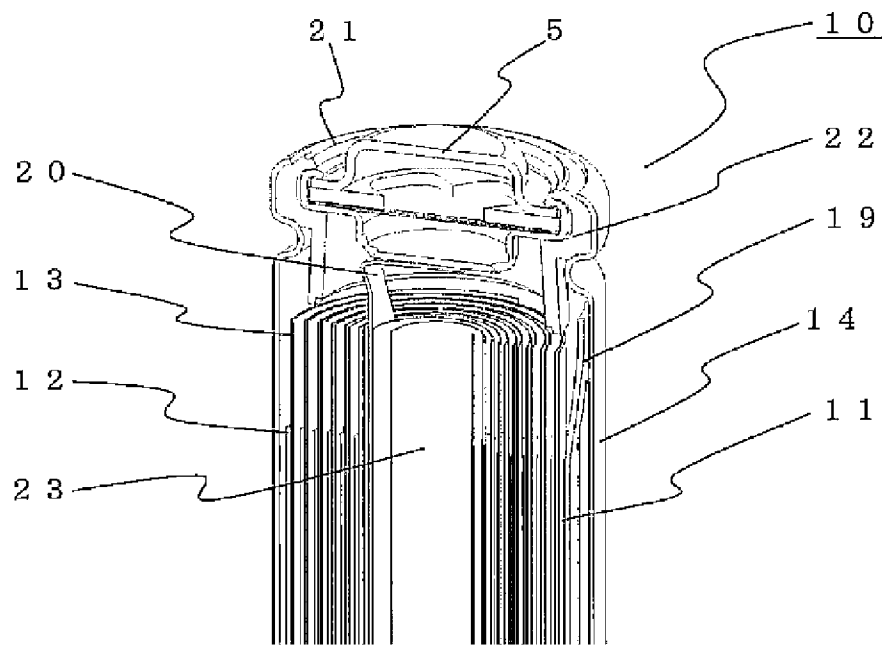
- 1 0 円筒形リチウムイオン二次電池
- 1 1 負極
- 1 2 正極
- 1 3 セパレータ
- 1 4 電池ケース
- 1 9 負極リード
- 2 0 正極リード
- 2 1 開口部
- 2 2 ガスケット
- 2 3 電極群

請求の範囲

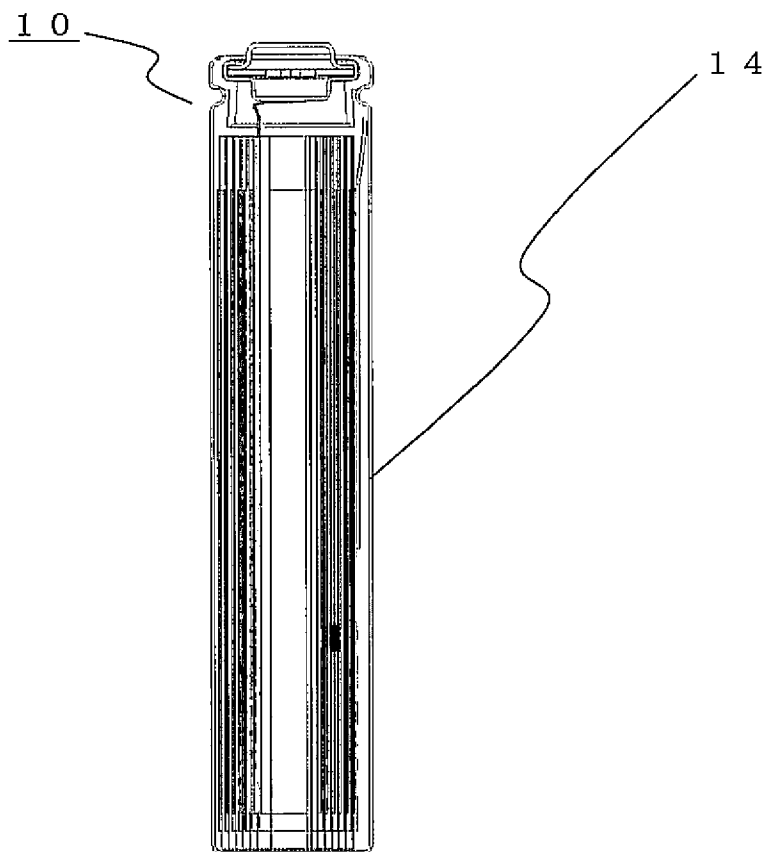
- [請求項1] 正極と負極との間にセパレータを介して巻回または積層して構成した電極群と、電解液とを電池ケースに収容し、封口体によって封口した円筒形リチウムイオン二次電池であって、
- 前記電池ケースの外径が10mm以下であり、
- 前記封口体が、貫通孔を有するリングと、前記リングの貫通孔を塞ぐように設置されたシート状あるいはフィルム状の弁体とを有し、電池内部が所定圧力に達したときに前記弁体が開裂する安全機構を備え、
- 前記リングが、貫通孔内方に向かって突出する複数の突起を有し、
- 前記突起が、直線の稜線で構成された円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記貫通孔の開口面積比が0.2以上、0.7以下である請求項1に記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記リングの材質が、金属、セラミックスおよび金属化合物からなる群より選択される少なくとも一種である請求項1または2に記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記弁体が、樹脂と金属の積層体である請求項1～3のいずれかに記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記リングが、2個以上、8個以下の突起を有する請求項1～4のいずれかに記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記突起が、回転対称に配置されている請求項1～5のいずれかに記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記突起の先端角度が、60°以上、120°以下である請求項1～6のいずれかに記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記突起の高さが、0.25mm以上、2.5mm以下である請求項1～7のいずれかに記載の円筒形リチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 前記所定圧力が、1MPa以上、10MPa以下である請求項1～

8のいずれかに記載の円筒形リチウムイオン二次電池。

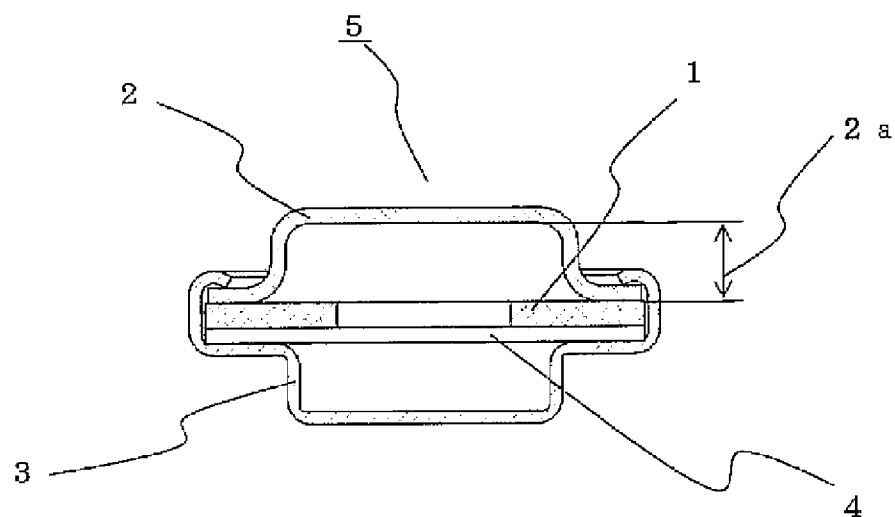
[図1]



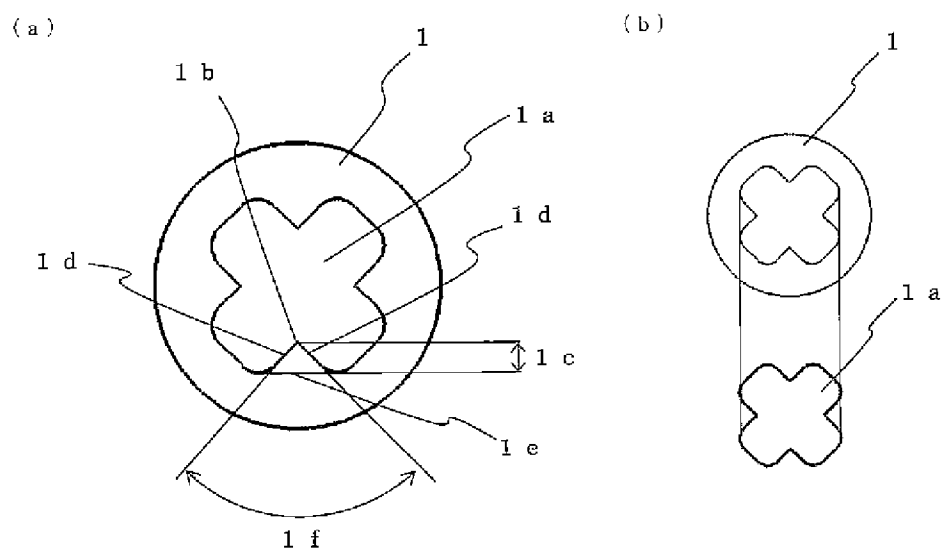
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

電池1	電池2	電池3	電池4	電池5	電池6
電池7	電池8	電池9	電池10	電池11	電池12
電池13	電池14	電池15	電池16	電池17	電池18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/04(2006.01)i, H01M2/12(2006.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/04, H01M2/12, H01M2/34, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-130346 A (Sony Corp.), 19 May 1995 (19.05.1995), paragraphs [0016] to [0019]; fig. 3 (Family: none)	1-9
A	JP 10-172528 A (Sony Corp.), 26 June 1998 (26.06.1998), paragraphs [0029], [0033], [0044], [0053]; fig. 5 (Family: none)	1-9
A	JP 2014-71987 A (Panasonic Corp.), 21 April 2014 (21.04.2014), claim 1; paragraphs [0022], [0087]; fig. 1 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August 2015 (10.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-193862 A (Komatsu Lite Mfg. Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/04(2006.01)i, H01M2/12(2006.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/04, H01M2/12, H01M2/34, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-130346 A（ソニー株式会社）1995.05.19, 【0016】～【0019】, 【図3】（ファミリーなし）	1-9
A	JP 10-172528 A（ソニー株式会社）1998.06.26, 【0029】, 【0033】, 【0044】, 【0053】, 【図5】（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2014-71987 A（パナソニック株式会社）2014.04.21, 【請求項1】, 【0022】, 【0087】, 【図1】（ファミリーなし）	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 6 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-193862 A (株式会社小松ライト製作所) 2009.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-9