(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/111742 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/12 (2006.01) *H01M 2/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053646

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012)

(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 2011-030436 2011 年 2 月 16 日(16.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新神戸電機株式会社 (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 明 (TANAKA Akira). 新東 連(SHINTO Murashi). 星野桂司(HOSHINO Keiji).

(74) 代理人: 西浦 ▲嗣▼晴 (NISHIURA Tsuguharu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目９番１３号三会堂ビルディング８階 西浦特許事務所 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

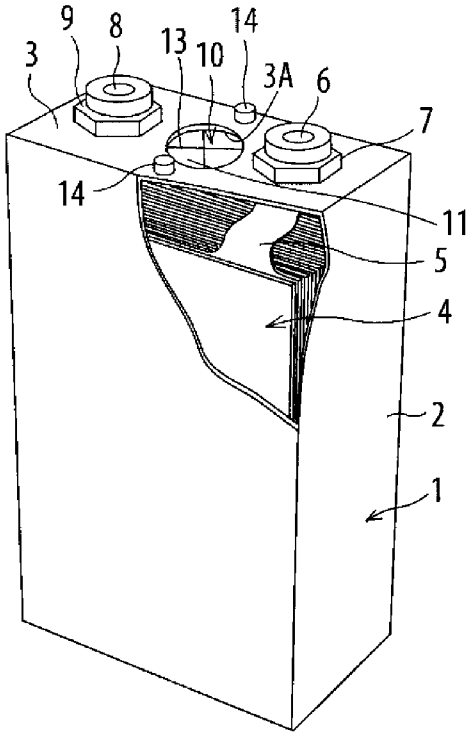
[続葉有]

WO 2012/111742 A1

(54) **Title**: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池

[図1]



(57) **Abstract**: In order to increase battery capacity and high-energy density, operation of a safety valve is definitively performed within the limited internal battery space of a large-capacity secondary battery having excellent safety for quickly discharging gas produced within the battery. The present invention is a high-capacity secondary battery with a battery capacity of 100Ah or greater and having a cleavage valve (10) formed in a manner such that the opening pressure thereof is a value between 0.2 and 1.5MPa. The region (safety valve region) in which the cleavage valve (10) is provided has the cleavage valve (10) configured in a manner such that each 1Ah of battery capacity has an area of 0.025-0.066cm^2.

(57) 要約: 電池の大容量化、高エネルギー密度化のために、限られた電池空間内において、安全弁の動作を確実に行い、電池内で発生したガスを迅速に排出する安全性に優れた、大容量の二次電池を提案する。本発明では、電池容量が１００Ａｈ以上である高容量タイプの二次電池では、開口圧が０．２～１．５ＭＰａの値になるように開裂弁１０が形成されている。そして開裂弁１０を設ける領域（安全弁領域）が、電池容量１Ａｈ当たり０．０２５～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有するように開裂弁１０を構成している。

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、安全弁を有する二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題を背景にして、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）、電気自動車（ＥＶ）、フォークリフト、ショベルカー等の移動体のみならず、ＵＰＳ（無停電電源装置）、太陽光発電の電力貯蔵などの産業用用途にも、リチウムイオン電池を代表とする二次電池の適用が図られている。このような二次電池の用途拡大に伴い大容量化、高エネルギー密度化が求められている。また、これら高性能化に加え、安全性も重要な課題となっている。二次電池としては、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池等がある。ニッケルカドミウム電池はカドミウムが有毒であることなどから、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池への転換が進んでいる。現存する二次電池の中でも特にリチウムイオン二次電池は高エネルギー密度化に適しており、現在でもその開発が盛んに進められている。

[0003] このニッケル水素電池やリチウムイオン二次電池の主要な構成は、金属集電体の表面に負極活物質層を形成した負極板と、電解質を保持するセパレータと、金属集電体の表面に正極活物質層を形成した正極板とから成っている。ニッケル水素電池は、正極にニッケル酸化物を有しており、負極に水素吸蔵合金を有している。また、リチウムイオン二次電池は、正極にリチウム金属酸化物を有しており、負極に黒鉛などのカーボン材料を有している。

[0004] 電池構造としては、帯状の負極板、セパレータ、正極板を渦巻き状に巻いた捲回型の極板群を有する捲回型二次電池と、短冊状の負極、セパレータ、正極を交互に配置した積層型の極板群を有する積層型二次電池とに大別される。帯状の負極、セパレータ、正極を巻き取るための軸芯等の発電に関与しない体積部分が多くある捲回型二次電池よりも、短冊状の負極、セパレータ

、正極を交互に配置した積層型二次電池の方が、一般的に高体積エネルギー密度化に適している。これは、積層型二次電池は、巻取りのための軸芯が不要であることや、外部出力用の正極端子及び負極端子を電池缶の同一面に形成し易いことから、発電に寄与する部分以外の体積を少なくできるからである。

[0005] このような二次電池は、この極板群を収納する電池缶本体の開口部を外部出力用の正極端子及び負極端子を有する蓋板で密閉している。従来一般的にこのような二次電池の組立は、電池缶本体を蓋板で封止する前に、外部出力用の正極端子及び負極端子と、負極板、セパレータ、正極板からなる極板群との電気的接続を行う。外部出力用の正極端子及び負極端子は、端子本体と端子本体の基部に形成された端子基体部とを備えている。電池缶の外部に露出している部分を端子本体と呼び、電池缶内部に納まっている部分を端子基体部と呼ぶ。通常、この端子基体部において、電極群との電気接続を行う。その後、蓋板に設けられた外部出力用の正極端子及び負極端子と極板群とが組みつけられて一体となった構造物を電池缶本体に収納する。そして蓋板を電池缶本体の開口部に絶縁性部材を介して取り付ける。電池缶の中では、極板群を構成するセパレータ、正極、負極には電解液が含浸されている。

[0006] この種の二次電池では、電池の安全性を高めるため、従来から安全弁が設けられていた。従来の安全弁としては、例えば、特許文献１に示されるように、捲回型二次電池において、安全弁を設ける領域（以下安全弁領域）の面積を電池容量（Ａｈ）当たり０．１５～１．２ｃｍ^{2}とすることが提案されている。また、特許文献２には、巻芯空間部分に排気用パイプを配置した捲回型二次電池において、安全弁領域の面積を、電池容量、電池の充電制御最大電圧、電池の断面積から、規定する技術が提案されている。また、特許文献３の実施例においては、捲回型電極を角形の電池缶に収納した電池容量１００Ａｈの電池において、φ３０ｍｍの開裂弁が配置されているものが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平６－１８７９５７号公報

特許文献2：特開２００７－７３２１２号公報

特許文献3：特開２００７－２２０５０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 大容量電池の場合、異常時に発生するガス量は多くなるため、安全弁領域の面積を大きく取ることが必要である。安全弁領域の面積が電池容量に対して小さ過ぎると、生成ガス量に対して電池缶外に放出されるガス量が小さいため、安全弁が作動しても電池缶の内圧上昇が止まらず、電池缶自体の破損に至る恐れがある。また、高い内圧で破損するほど、破損時の衝撃などにより、周囲環境に及ぼす影響が大きくなる。よって、大容量化するほど、安全弁領域の面積は広くとるとともに、適切な内圧で開放することが求められる。

[0009] また、大容量電池においては、放電時の温度上昇を抑えるため、正極板及び負極板の外部出力端子等の通電部品を大きくする必要がある。これは、大容量になるほど、放電時の電流が大きくなるため、正極板及び負極板の外部出力端子等の通電部品の電気抵抗を小さくしないと、通電部品部分での発熱が増大し、電池の許容安全温度までの余裕が少なくなってしまうからである。このように、二次電池の大容量化に伴い安全弁や通電部品を大型化することが必要となってきている。

[0010] 一方、エネルギー密度を高めるためには、なるべく電池体積を小さくする必要があり、発電要素以外、すなわち、安全弁や端子等の通電部品はなるべく小さくする必要がある。このように、大容量電池においては、大容量化と、高エネルギー密度化の両方に対応するためには、安全弁や端子等の通電部品の大きさに対して相反する要求がある。特に、１００Ａｈ以上の大容量の電池の場合、蓄えられているエネルギー量が大きいことから、電池はコンパクトでありながら、発生するガスを速やかに排出するため、安全弁はなるべ

く大きいことが望まれる。しかしながら、安全弁領域の面積を広く取りすぎると、安全弁が開裂した際に、雰囲気の空気が缶の中に流入して電極板や電解液の燃焼を増長させる懸念がある。また、安全弁領域の面積が増大するにつれ、電池内圧に対して安全弁が変形し易くなるため、安全弁の破損強度が低下し、場合によっては、初充電などの通常使用状態で安全弁が動作する可能性がある。このように、安全弁領域の面積は、大きいことが望まれるが容量に則した適切な面積がある。

[0011] 通常、帯状の負極板、セパレータ、正極板を重ねたものを渦巻き状に巻いた捲回型極板群では、極板間で発生したガスが極板間の隙間を通って捲回軸の長手方向に沿って排出されるため、その捲回軸芯の長手方向に位置する電池缶の蓋や電池缶本体の周壁に安全弁が配置される。このため、特許文献２に記載の二次電池では、捲回軸芯が位置するところにガス排出用パイプを配置し、ガス排出用パイプの断面積を規定することで、電池が破裂すること無しに、ガスの排出をスムーズに行っている。しかしながら、短冊状の負極板、セパレータ、正極板を交互に配置した積層型極板群においては、捲回軸芯がない。そのため、特許文献２のように、ガス排出用パイプ等のガス流出空間を設けることができないため、捲回型極板群に比べ、板群からのガス排出空間の確保が難しい。特許文献１に記載の二次電池においては、安全弁領域の面積を電池容量（Ａｈ）当たり０．１５～１．２ｃｍ^{2}にする技術が提案されている。しかし、この技術を用いると、大容量電池、例えば、１００Ａｈ電池では、安全弁領域を円形領域とみなしたときの直径はφ４３．７ｍｍ～φ１２３．６ｍｍとなり、大きな直径の安全弁が必要となる。正極板及び負極板の外部出力用端子を有する蓋板に、このような大きい直径の安全弁を設けた場合、蓋板が大きくなり、体積エネルギー密度の低下をまねく。

[0012] また、特許文献３の実施例では電池容量１００Ａｈで安全弁の直径はφ３０ｍｍであり、安全弁領域の面積は電池容量（Ａｈ）当たり０．０７ｃｍ^{2}である。特許文献３においては、安全弁は電池缶本体の周壁に設けてあるが、正極端子及び負極端子が配置されている蓋板以外にも、電池缶本体に穴あけ

加工等が必要になりコスト高につながる。また、安全弁が配置されている電池缶の面と外部端子が配置されている電池缶の面の外部の周囲には、ガスを開放する空間や配線空間を設ける必要がある。しかしながら、特許文献３では、安全弁と外部出力用の端子をそれぞれ別々の電池缶の面に配置してある。そのため２面の周囲に自由空間を設ける必要が生じ、安全弁と外部端子とが同一の電池缶の面に配置される場合に比べて、電池の設置等に著しく制約が生じることになる。また、特許文献３に記載の二次電池の場合も、特許文献１の場合と同様に、外部出力用端子を有する蓋板に、このような大口径の安全弁を設けた場合、蓋板が大きくなり、体積エネルギー密度の低下をまねく。

[0013] また、特許文献１～３は、いずれも帯状の正極板及び負極板を渦巻状に巻き取った捲回型極板群であるため、異常に発生するガスの流出方向は軸芯に沿った一軸方向となる。これに対して、矩形の正極板及び負極板を積層した積層型極板群においては、電池缶に内包される極板群の四方にガスが流出可能である。そのため、積層型極板群を用いる場合には、より速やかにガスを排出することが求められる。

[0014] このように、安全性を確保しながら、さらに高エネルギー密度化を行うためには、より精密に安全弁領域の面積を規定する必要がある。本発明者らは、電池容量１００Ａｈ以上の大容量積層型二次電池を種々検討した結果、安全性を確保しながら、電池容量当たりの安全弁領域の面積をさらに小さく適切な大きさにできることを見出した。

[0015] 本発明の目的は、安全弁が作動した際、電池内部のガス放出がより確実に行える安全性に優れた大容量でエネルギー密度の高い電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、開口部を有する電池缶本体及び開口部を塞ぐ蓋板を有する電池缶と、複数の正極板と複数の負極板とがそれぞれ電解質を保持するセパレータを介して交互に積層されて構成されて電池缶本体の内部に収納された極板

群と、極板群中の複数の正極板に電気的に接続されて蓋板に設けられた正極外部出力端子と、極板群中の複数の負極板に電気的に接続されて蓋板に設けられた負極外部出力端子と、蓋板の１以上の所定の安全弁領域に形成されてなる１以上の安全弁とを備えた二次電池を改良の対象とする。本発明においては、１以上の安全弁領域が、電池容量１Ａｈ当たり０．０２５～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有する。これにより、電池容量に対して安全弁の面積が小さいにもかかわらず、過充電や短絡等による異常時に発生するガスをスムースに電池缶外へ排出し、安全性を高めた大容量の二次電池を提供できる。

[0017] 安全弁は、極板群の積層方向に対して直角方向に配置されている構成とするのが好ましい。これにより、極板群の各極板間で発生したガスは、各極板間を通り、積層方向と直角方向に排出される。そのため、ガスの放出がスムースに行われ、安全性が確保でき、安全性を高めた二次電池を提供できる。

[0018] また安全弁の開口圧は、電池缶の溶接強度などを考慮すると、０．２～１．５ＭＰａであることが好ましい。これにより、初充電による電池内圧上昇では、安全弁は開裂せず、また、過電圧等の異常時による電池内圧が上昇した場合でも、電池缶の溶接部が破損する以前に安全弁が開裂することで、安全性が確保でき、安全性を高めた二次電池を提供できる。

[0019] 特に本発明は、二次電池の電池容量が、１００Ａｈ以上である二次電池に適用するのに適している。本発明によれば、電池容量１００Ａｈ以上の大容量電池においても、過電圧等の異常時において安全弁が開口した場合、大量に発生するガスはスムースに流出し、電池缶の内圧上昇により電池が破損しなく、安全性が確保でき、安全性を高めた二次電池を提供できる。

[0020] 大容量電池においては、前述の二次電池の安全弁の開口圧を、０．２～０．７５ＭＰａとするのが好ましい。安全弁の開口圧を０．２～０．７５ＭＰａとして、前述した好ましい開口圧の範囲より開口圧の範囲を小さくすると、例えば、電池缶の溶接部の強度に大きなバラツキがあった場合でも、そのバラツキが２倍程度までならば、確実に、電池缶の溶接部が破損する以前に安全弁を開口することで、安全性が確保でき、安全性を高めた二次電池を提

供できる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、安全弁が作動した場合に、電池内部に発生したガスの電池外部への放出が、より確実に、より安全に行え、大容量でエネルギー密度が高く、より安全な二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施例を説明する電池の破断斜視図である。

[図2]本発明の一実施例を説明する電池を蓋板方向から見た平面図である。

[図3]本発明の一実施例を説明する電池を蓋板方向から見た平面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 電池の安全性を確保するため、二次電池には、安全弁などの安全機構部が設けられている。エネルギー密度が高い大容量のリチウムイオン二次電池（１００Ａｈ以上）では、過充電等の誤使用や異物の混入などによる短絡等によって、従来のリチウムイオン二次電池に比べて、破裂、発火等が生じた場合の被害規模が大きくなる。このため、エネルギー密度が高い大容量リチウムイオン二次電池は、熱暴走など異常時が生じた場合、破裂、発火が生じないように、内在するエネルギーを電池外部に開放する必要がある。この機能を担うのが安全弁であり、電池容量や電池構造に適した安全弁を設ける領域の面積（安全弁領域の面積）や開口圧等の仕様が要求される。

[0024] 以下、この要求に応える本発明の二次電池の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

[0025] 図１は、本発明の実施形態による電池容量１００Ａｈの積層型リチウムイオン二次電池電池の一部破断斜視図である。図２は図１の二次電池を蓋方向から見た平面図である。図３は、本発明の二次電池の他の実施の形態において、安全弁が２個ある場合の蓋方向から見た電池容量１００Ａｈの積層型リチウムイオン二次電池の平面図である。

[0026] 図１に示した実施の形態では、電池缶１が開口部を有する電池缶本体２と開口部を塞ぐ蓋板３とから構成されている。電池缶本体２及び蓋板３は、そ

れぞれＳＵＳ３０４のステンレス板により形成されている。電池缶本体２及び蓋板３の材質は、例えばアルミニウムやステンレス鋼などの金属材料が機械的強度の面から好ましい。しかし、金属材料に限らず、電解液に侵食されない樹脂、例えば、フッ素系、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ系、ポリアセタール（ＰＯＭ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）などの樹脂を用いてもよい。樹脂系の電池缶は、金属系の電池缶に比べ、材質の密度が小さいため軽くなる利点がある。一方、樹脂系は強度的に弱く、また、熱伝導性が小さいため放熱性に劣るなどの欠点がある。樹脂系の電池缶材料は、強度を高めるため、ガラス繊維等で強化したものでもよい。用いる強化繊維はガラス繊維以外にも炭素繊維でもよいし、強度のより高いポリアミド系樹脂等の繊維を用いてもよい。

[0027] 電池缶本体２の内部には、複数枚の正極板と複数枚の負極板との間にそれぞれセパレータが配置され、セパレータに非水電解液が保持された積層型の極板群４が収納されている。極板群４の厚み等の寸法や複数枚の正極板と複数枚の負極板の積層枚数は、必要な電池容量によって決まる。電解液は蓋板３に開口された注液孔から注入され、注液栓１４で密閉される。電池缶１は直方体状の極板群４を内包するため、角形をしている。積層型二次電池は、帯状の正極板、セパレータ、負極板を円柱状に巻いて捲回形の電池缶に入れた捲回型二次電池に比べ、巻き取るための軸芯等がないため、体積エネルギー密度を高くできる利点がある。

[0028] 極板群４の複数の正極板から延びる複数枚のタブ５は蓋板３の裏面側に固定されたアルミニウム製の正極集電体に接続されている。正極集電体には蓋板３を液密に貫通する正極端子部６が一体に設けられている。これら正極端子部６は、気密を保つために絶縁樹脂製のガスケット、パッキン（図示せず）を介して、蓋板３に固定されており、蓋板３と端子部との絶縁を確保している。正極端子部６の先端にはネジが形成されており、このネジに正極出力端子を構成するナット７が螺合されている。極板群４の複数の負極板から延びる複数枚のタブは蓋板３の裏面側に固定された銅製の負極集電体に接続さ

れている。負極集電体には蓋板３を液密に貫通する負極端子部８が一体に設けられている。負極端子部８は、正極端子部６と同様にガスケット等を介して蓋板３に固定されている。負極端子部８の先端にはネジが形成されており、このネジに負極出力端子を構成するナット９が螺合されている。極板群４が有するタブ５の枚数は、電池容量によって決まる。数十Ａｈから数百Ａｈの容量のリチウムイオン二次電池では、数十枚から数百枚のタブ枚数を有する。本実施例の図では、複数に束ねたタブを簡便に表すため、例えば、図１のタブ５のように、模式的に１枚だけで表している。タブ５と通電部品は、超音波接合により固着されている。

[0029] 図示しない正極集電体と正極端子部６とナット７等とにより、正極側の通電部品が構成される。また図示しない負極集電体と負極端子部８とナット９等とにより負極側の通電部品が構成される。より具体的には、通電部品とは、正極及び負極の外部出力端子（正極端子部６及び負極端子部８）及びタブ５を接合したタブ融着板（負極集電体及び正極集電体）やタブ融着板（集電体）を外部出力端子に押し付ける押し板やナット、ワッシャ、ボルト等の金属製締結部材などの副通電部品から構成され、電気的接続がなされている部品類のことである。正極端子部６及び負極端子部８は、電池缶１から外部に露出している部分の端子本体部と電池缶１内部に納まっている部分の端子基体部とに大別される。タブ５の枚数が多い場合は、通電部品は複数の副通電部品（図示せず）を用い、各副通電部品に分けてタブ５を超音波接合してもよい。タブ５と通電部品の接続は、超音波接合以外にも、カシメや圧着などの電気的接続方法を用いてもよい。

[0030] 図１においては、蓋板３には正極端子部６及び負極端子部８を通る穴があいており、シール部品（図示せず）、絶縁部品（図示せず）やナット７及び９の締結部品を介して正極端子部６及び負極端子部８が蓋板３に固定される。もちろん、蓋板３と通電部品との接続方法はこれに限らず、蓋板３の一部と通電部品とをモールド成形等により一体に成形してもよい。なお、通電部品は蓋板３とは電気的に絶縁されている。

[0031] 蓋板３には、安全弁を構成する開裂弁１０を収納する貫通孔３Ａが形成されている。開裂弁１０は、ＳＵＳ３０４からなるステンレス製の弁体１１を含んで構成される。なお弁体１１の裏面の外周縁部を図示しないリング部材に重ねて、リング部材をレーザ溶接により弁体１１に溶接して開裂弁１０を構成してもよい。図１に示すように弁体１１には、適宜のパターンの開裂溝１３が形成されている。なお開裂溝は、必ずしも必要なものではない。開裂弁１０は、貫通孔３Ａに嵌合された状態で、貫通孔３Ａの裏面側開口部の周囲に位置する蓋板３の裏面部分にレーザ溶接により固定されている。

[0032] 電池容量が１００Ａｈ以上である高容量タイプの二次電池である本実施の形態では、安全弁（開裂弁）の開口圧が０．２～１．５ＭＰａの値になるように開裂弁が形成されている。そして開裂弁１０を設ける領域（安全弁領域）が、電池容量１Ａｈ当たり０．０２５～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有するように開裂弁１０を構成している。

[0033] 図２に示されるように、本実施の形態のように、安全弁を構成する開裂弁１０が１つである場合、開裂弁１０は蓋板３の中心線上に１つ配置されている。開裂弁１０は、円形のステンレス鋼薄板にエッチングによって開裂溝１３を形成して構成されている。開裂弁１０は、所定の圧力で溝の部分から破断し、開裂溝１３に沿って開口する方式となっている。開裂弁１０の溝形成方式としては、エッチング以外にも、加圧によって溝を形成してもよいし、レーザーや切削加工により溝を形成してもよい。

[0034] 開裂弁を蓋板３に設ける方法としては、本実施例に限らず、例えば、蓋板３に直接、開裂弁１０を切削や加圧により機械的に形成してもよく、安全弁を構成する開裂弁の形成方法は任意である。また、開裂弁１０の材質もステンレス鋼以外にもアルミニウム、ニッケル等の金属やフッ素系、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂化合物でも良く、水分を通さず、蓋板３の材質と同じ材質や接合しやすい材質から選んで用いることができる。本実施の形態では、開裂弁１０の開裂溝１３の溝パターン形状は、Ｘの字型であるが、この溝パターン以外でも所定の圧力で破断する形状であればどのようなパタ

ーンでも良い。

[0035] 電池内部で気化したガスにより電池内圧が上昇し、開裂弁１０の耐圧よりも大きくなると、開裂弁１０が開裂溝１３に沿って開裂し、電池内部のガスが安全弁を通して電池缶１外に開放される。開裂弁１０は、極板群４内における極板の積層方向と直角方向に配置されており、発生したガスは、極板の層間を通り、スムースに開裂弁より排出される。

[0036] 図３は、安全弁（開裂弁１０´）が２個ある場合の蓋板３´方向から見た平面図である。２つの通電部品中心を結ぶ線を分割線ＰＬとして、分割されたそれぞれの蓋領域に同じ面積の開裂弁１０´が１個ずつ配置されている。開裂弁１０´を２個と複数にすることにより、１個当たりの開裂弁を設ける領域の面積（１個当たりの安全弁領域）の面積が小さくてすむ。そのため、安全弁の配置位置が１個の場合よりも任意になるとともに、安全弁の総面積（安全弁領域の面積）を大きくとれる。安全弁を２個設ける場合でも、電池容量が１００Ａｈ以上である高容量タイプの二次電池であれば、安全弁（開裂弁）の開口圧が０．２～１．５ＭＰａの値になるように開裂弁１０´が形成されている。そして２個の開裂弁１０´を設ける領域（安全弁領域）が、電池容量１Ａｈ当たり０．０２５～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有するように、２つの開裂弁１０´を構成している。

[0037] 表１に、実施例１～７と比較例１～５について、後述する過充電試験を行った評価結果を示す。実施例１～７と比較例１～５は、極板群を構成する正極版、負極板セパレータの材質は同じである。極板群４を構成する極板の枚数を変えることで電池容量を変化させた。このときに適用した安全弁（開裂弁）の直径、安全弁（開裂弁）の個数は表１に示すとおりである。安全弁（開裂弁１０）の個数が１個の場合は、図２に示すように、蓋板３の中央に配置し、安全弁が２個の場合は図３に示すように２つの通電部品中心を結ぶ線を分割線ＰＬとして、分割されたそれぞれの蓋領域に同じ面積の安全弁（開裂弁１０´）が１個ずつ配置されている。その他の部材材質、試験環境はすべての試料において同じとした。

[表1]

	電池容量C(Ah)	安全弁直径(mm)	安全弁の数(個)	1個当たりの安全弁の面積S1(cm^2/個)	安全弁の総面積S(cm^2)	S/C(cm^2/Ah)	安全弁動作時の圧力(MPa)	過充電試験結果
実施例1	100	18	1	2.5	2.5	0.025	1.30	○
実施例2	100	25	1	4.9	4.9	0.049	0.75	◎
実施例3	100	18	2	2.5	5.1	0.051	1.40	○
実施例4	200	35	1	9.6	9.6	0.048	0.60	◎
実施例5	200	41	1	13.2	13.2	0.066	0.45	◎
実施例6	500	45	1	15.9	15.9	0.032	0.40	◎
実施例7	500	33	2	8.6	17.1	0.034	0.65	◎
比較例1	100	15	1	1.8	1.8	0.018	1.60	×
比較例2	100	10	2	0.8	1.6	0.016	2.00	×
比較例3	200	22	1	3.8	3.8	0.019	1.00	×
比較例4	200	55	1	23.8	23.8	0.119	0.19	×
比較例5	500	70	1	38.5	38.5	0.077	0.10	×

[0038] 過充電試験では、満充電状態の電池に０．５Ｃの電流値で充電し続けたときの電池の挙動を観察した。そのとき、安全弁（開裂弁）以外の破損が観察された場合は×、安全弁以外の破損が観察されなかった場合は○とした。また、初充電等の電池内圧が低い通常使用状態や熱暴走する以前で安全弁が動作したときも×とした。

[0039] また安全動作時の圧力、すなわち開口圧が、０．２～０．７５ＭＰａの場合を◎とした。○と◎との違いは、以下の理由による。電池缶本体２と蓋板３とが溶接されており、電池缶本体２と蓋板３との嵌め合い寸法誤差等によって生じる溶接深さのバラツキによって溶接強度にもバラツキが生じる。このため、溶接強度に対してより高い安全性を確保するためには、安全率を２とした。すなわち、安全弁の開口圧の上限の２倍が溶接強度に相当する圧力が開口圧であることが望ましい。溶接強度は１．５ＭＰａであった。初充電等の電池内圧が低い通常状態の内圧は０．１ＭＰａ以下と推測されるので、開口圧の範囲は、下限が０．２ＭＰａ程度である点は変わりないが、上限は０．７５ＭＰａであることが望ましく、◎とした。

[0040] 表１の比較例１～３に示されるように、安全弁の総面積（安全弁領域の面積）と電池容量の比（Ｓ／Ｃ）が０．０２５ｃｍ^2／Ａｈ未満のときは安全弁（開裂弁）以外のところで破損が観察された。このうち、比較例１及び２は

、安全弁（開裂弁）が動作するよりも先に電池缶が破裂した。これは、安全弁動作時の圧力が１．６ＭＰａや２．０ＭＰａと高く、電池缶の溶接面が破損する圧力よりも大きく、電池缶が破裂したものと推察される。比較例３は、安全弁動作時の圧力は１．０ＭＰａと、比較例１及び２に比較して低く、安全弁は電池缶破損圧力よりも小さい圧力で動作したが、電池容量が実施例１～３及び比較例１～２の１００Ａｈと比べて２倍の容量の２００Ａｈのため、容量に対して安全弁領域の面積または開裂弁の直径寸法が小さく、端子や極板群等の電池内容物が電池缶内で詰まってしまい、安全弁（開裂弁）が開口してからしばらくして電池缶の破損に至ったものと思われる。試験後の電池を観察したところ、電池缶の溶接部や蓋近傍の電池缶側面に破損が生じていた。

[0041] また、比較例４～５に示されるように、安全弁の総面積（安全弁領域の面積）と電池容量の比（Ｓ／Ｃ）が０．０７ｃｍ^2／Ａｈ以上のときは過充電試験で熱暴走する以前に安全弁（開裂弁）の動作が観察された。このときの安全弁（開裂弁）の動作圧は０．２ＭＰａ未満であった。

[0042] 一方、実施例１～７に示すように、安全弁の総面積（安全弁領域の面積）と電池容量の比（Ｓ／Ｃ）が０．０２５ｃｍ^2／Ａｈ以上０．０６６ｃｍ^2／Ａｈ以下の場合は安全弁が正常に動作し、発生するガスを速やかに排出でき、安全弁以外のところでの破損は見当たらなかった。また表１から開口圧が０．２～０．７５ＭＰａ（実施例２，４，５，６及び７）の場合は、安全弁の総面積（安全弁領域の面積）と電池容量の比（Ｓ／Ｃ）を０．０３２ｃｍ^2／Ａｈ以上０．０６６ｃｍ^2／Ａｈ以下の範囲に定めることにより、高い安全性（◎の結果）を維持することが判った。

[0043] 以上、本発明は大容量の積層型二次電池における発明であるが、特に、１００Ａｈ以上の電池容量を有するものに好適に採用される。また、電池の用途も限定されるものではないが、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）、電気自動車（ＥＶ）、フォークリフト、ショベルカー等の移動体のみならず、ＵＰＳ（無停電電源装置）、太陽光発電の電力貯蔵などの産業用用途など、大

容量の電池を必要とする用途に適している。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明によれば、過充電や短絡等による異常時に発生するガスを速やかに電池缶外へ排出し、より安全性が確保でき、より安全性を高めた大容量の二次電池を提供できる。

符号の説明

[0045] １ 電池缶
２ 電池缶本体
３ 蓋板
４ 極板群
５ タブ
６ 正極端子部
７ ナット
８ 負極端子部
９ ナット
１０ 開裂弁
１１ 弁体
１３ 開裂溝

請求の範囲

[請求項1] 開口部を有する電池缶本体及び前記開口部を塞ぐ蓋板を有する電池缶と、

複数の正極板と複数の負極板とがそれぞれ電解質を保持するセパレータを介して交互に積層されて構成され、積層面を前記蓋板に向けるようにして前記電池缶本体の内部に収納された極板群と、

前記極板群中の複数の正極板に電気的に接続されて前記蓋板に設けられた正極端子部と、

前記極板群中の複数の負極板に電気的に接続されて前記蓋板に設けられた負極端子部と、

前記蓋板の１以上の所定の安全弁領域に開裂弁が形成されてなる１以上の安全弁とを備えた、電池容量が１００Ａｈ以上である高容量タイプの二次電池であって、

前記安全弁の開口圧が０．２～１．５ＭＰａの値になるように前記開裂弁が形成されており、

前記１以上の安全弁領域が、前記電池容量１Ａｈ当たり０．０２５～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有することを特徴とする二次電池。

[請求項2] 前記安全弁の開口圧が０．２～０．７５ＭＰａの値になるように前記開裂弁が形成されており、

前記１以上の安全弁領域が、前記電池容量１Ａｈ当たり０．０３２～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有することを特徴とする請求項１に記載の二次電池。

[請求項3] 前記蓋板には、前記１以上の安全弁領域に相当する１以上の貫通孔が形成されており、

前記開裂弁は前記貫通孔を塞ぐように前記蓋板に固定された前記蓋板よりも厚みが薄い板材と、前記板材に形成された開裂溝とから構成されている請求項１または２に記載の二次電池。

[請求項4] 前記安全弁は、前記蓋板の前記１以上の安全弁領域に相当する部分

に、開裂溝が形成されて構成されている請求項１または２に記載の二次電池。

[請求項5] 前記開裂弁は、前記蓋板の外面側に開口している請求項１乃至４のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項6] 開口部を有する電池缶本体及び前記開口部を塞ぐ蓋板を有する電池缶と、

複数の正極板と複数の負極板とがそれぞれ電解質を保持するセパレータを介して交互に積層されて構成されて前記電池缶本体の内部に収納された極板群と、

前記極板群中の複数の正極板に電気的に接続されて前記蓋板に設けられた正極端子部と、

前記極板群中の複数の負極板に電気的に接続されて前記蓋板に設けられた負極端子部と、

前記蓋板の１以上の所定の安全弁領域に形成されてなる１以上の安全弁とを備えた二次電池であって、

前記１以上の安全弁領域が、前記電池容量１Ａｈ当たり０．０２５～０．０６６ｃｍ^{2}の面積を有することを特徴とする二次電池。

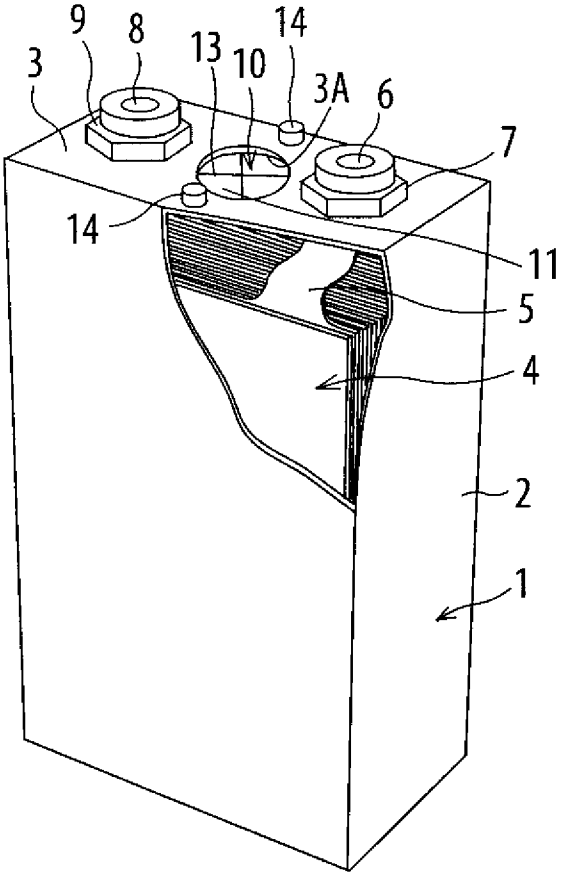
[請求項7] 前記安全弁は、前記極板群の積層方向に対して直角方向に配置されていることを特徴とする請求項６に記載の二次電池。

[請求項8] 前記安全弁の開口圧が、０．２～１．５ＭＰａであることを特徴とする請求項６または請求項７に記載の二次電池。

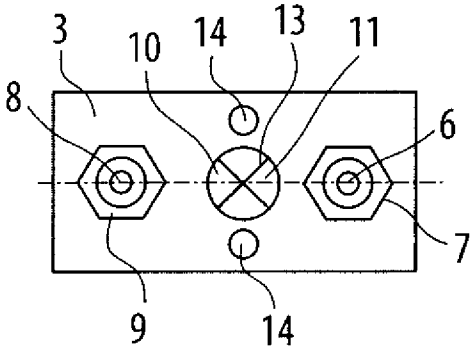
[請求項9] 前記電池容量が１００Ａｈ以上であることを特徴とする請求項６乃至請求項８に記載の二次電池。

[請求項10] 前記安全弁の開口圧が、０．２～０．７５ＭＰａであることを特徴とする請求項８または請求項９に記載の二次電池。

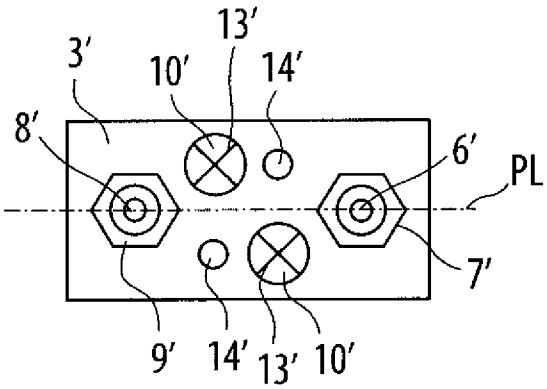
[図1]


9
8
13
14
3
10
3A
6
7
14
11
5
4
2
1

[図2]


3
10
14
13
11
8
6
7
9
14

[図3]


13′
3′
10′
14′
8′
6′
PL
7′
9′
14′
13′
10′

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/053646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/12(2006.01)i, *H01M2/04*(2006.01)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)
H01M2/12, H01M2/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y	JP 11-224660 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 August 1999 (17.08.1999), claims 6, 7; paragraphs [0059], [0060], [0069]; fig. 1 & EP 895297 A1 & US 2001/051297 A1	6-8,10 1-5,9
Y	JP 9-92249 A (Sony Corp.), 04 April 1997 (04.04.1997), claim 4; paragraphs [0040] to [0056]; fig. 1 (Family: none)	1-5,9
Y	JP 2000-149902 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 May 2000 (30.05.2000), claim 5; paragraphs [0014] to [0034] & US 6562508 B1	1-5,9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)	15 May, 2012 (15.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/053646

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 6-140010 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May 1994 (20.05.1994), claim 3; paragraphs [0010] to [0020] (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５３６４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/12(2006.01)i, H01M2/04(2006.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/12, H01M2/04

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
X Y	JP 11-224660 A(日本碍子株式会社)1999.08.17, 【請求項６】, 【請求項７】, 【００５９】, 【００６０】, 【００６９】, 【図１】 & EP 895297 A1 & US 2001/051297 A1	6-8,10 1-5,9
Y	JP 9-92249 A(ソニー株式会社)1997.04.04, 【請求項４】, 【００４０】～【００５６】, 【図１】(ファミリー無し)	1-5,9
Y	JP 2000-149902 A(三洋電機株式会社)2000.05.30, 【請求項５】, 【００１４】～【００３４】& US 6562508 B1	1-5,9

☑　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 ２４．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 １５．０５．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　３６４１ 渡部　朋也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 6-140010 A(松下電器産業株式会社)1994.05.20,【請求項３】,【００１０】～【００２０】(ファミリー無し)	1-10