(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 10 月 26 日(26.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/143995 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/12 (2006.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 10/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059536

(22) 国際出願日: 2011 年 4 月 18 日(18.04.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立ビークルエナジー株式会社(HITACHI VEHICLE ENERGY, LTD.) [JP/JP]; 〒3120061 茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 綱木 拓郎(TSUNAKI, Takuro) [JP/JP]; 〒3120061 茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地 日立ビークルエナジー株式会社内 Ibaraki (JP). 岩佐 正明(IWASA, Masaaki) [JP/JP]; 〒3120061 茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地 日立ビークルエナジー株式会社内 Ibaraki (JP). 佐々木 孝(SASAKI, Takashi) [JP/JP]; 〒3120061 茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地 日立ビークルエナジー株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 永井 冬紀(NAGAI, Fuyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町２丁目２番２号 富国生命ビル 永井特許事務所 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, RO, RS, RU, 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.

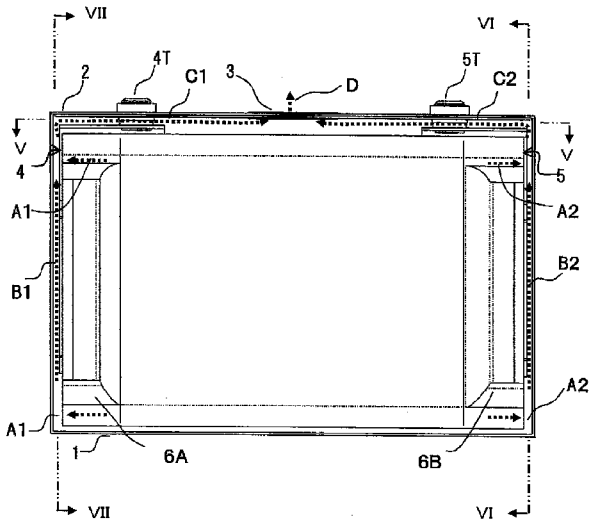
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池

[図4]



(57) **Abstract**: A secondary battery represented by a lithium-ion secondary battery comprises: a battery exterior can on which a gas discharge valve and external positive/negative electrode terminals are provided; an electrode assembly in which positive/negative electrode plates are stacked with a separator interposed therebetween and collector portions are provided on both ends thereof; and positive/negative electrode collectors constituting current paths reaching the external positive/negative electrode terminals from the collector portions of the electrode assembly. A gas discharge path along which gas generated inside the electrode assembly is discharged from a gas discharge valve has a cross section that is set to increase toward the downstream.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池に代表される二次電池は、ガス排出弁と正負極外部端子が設けられた電池外装容器と、セパレータを介在させて正負極板を積層し、両端に集電部を設けた電極群と、電極群の集電部から正負極外部端子に至る電流経路を構成する正負極集電体とを備え、電極群の内部で発生したガスがガス排出弁から排出されるまでのガス排出流路は、下流に向かうほど断面積が大きく設定されている。

WO 2012/143995 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池に関する。

背景技術

[0002] シート状の正極、負極をセパレータを介在させて積層して電極群を作製し、この電極群を電解液が充填された金属あるいは樹脂製の密閉容器内に納め、電極群の両極と接続した外部端子を設けたリチウムイオン二次電池が広く知られている。

[0003] 上記二次電池では、異常な動作で電極群が発熱したときに、多量のガスが発生し、電池内部圧力が上昇することがある。異常な動作とは、過充電、加熱、外部からの荷重による内部短絡等である。

[0004] 従来から、ガス排出弁を電池容器に設け、容器内圧が上昇するとガス排出弁からガスを排出して電池容器の破裂を防止している。しかし、ガス発生時に容器内圧により電極群が移動してガス排出弁が塞がれるおそれがある。

[0005] 特許文献１には、容器側面にガス排出弁を設けた二次電池において、電極体から発生したガスにより電極群が移動してもガス排出弁が塞がれないよう、電極群と容器側面との間の隙間の断面積（第１の断面積）を、電極群と容器底面との隙間の断面積（第２の断面積）よりも大きくしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００７−２２０４１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１記載の二次電池では、電極群が移動してもガス排出弁が塞がれないようにしてガス排出弁が確実に開裂することができる。しかし、ガス排出弁の開口面積と第１および第２の断面積との相対的な大きさによっては、

ガス排出弁開裂後に発生し続けるガスにより電池容器内の内圧低減効果が充分でないことがある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第１の態様による二次電池は、ガス排出弁と正負極外部端子が設けられた電池外装容器と、セパレータを介在させて正負極板を積層し、両端に集電部を設けた電極群と、前記電極群の前記集電部から前記正負極外部端子に至る電流経路を構成する正負極集電体とを備え、前記電極群の内部で発生したガスが前記ガス排出弁から排出されるまでのガス排出流路は、下流に向かうほど断面積が大きく設定されている二次電池である。

本発明の第２の態様による二次電池は、第１の態様による二次電池において、前記ガス排出弁の開裂時の開口面積が、前記電極群からガス排出弁まで至るガス排出流路の断面積よりも大きく設定したものである。

本発明の第３の態様による二次電池は、第１または２の態様による二次電池において、前記ガス排出流路は、前記電池外装容器と電極群との間に形成され、前記電極群から排出されるガスが前記ガス排出弁まで到達する際に垂直方向に流れる第１ガス排出流路と、前記第１ガス排出流路から流れ込んだガスが水平方向に流れる第２ガス排出流路とを有し、前記第１ガス排出流路の断面積をＳ１、前記第２ガス排出流路の断面積をＳ２、ガス排出弁の開口の断面積をＳ３とするとき、Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３に設定したものである。

本発明の第４の態様による二次電池は、第３の態様による二次電池において、前記電極群は、前記セパレータを介在させて正負極板を捲回して構成され、表裏一対の平面部と前記平面部を連続する湾曲部とを有する薄型形状であり、前記集電部は圧縮された積層体とされ、前記電極群内部で発生したガスは前記湾曲部の端面から排出されるものである。

本発明の第５の態様による二次電池は、第１または２の態様による二次電池において、前記電極群は、前記セパレータを介在させて正負極板を捲回して構成され、表裏一対の平面部と前記平面部を連続する湾曲部とを有する薄型形状であり、前記集電部は圧縮された積層体とされ、前記電極群内部で発

生したガスは前記湾曲部の端面から排出されるものである。

本発明の第６の態様による二次電池は、第５の態様による二次電池において、前記外装容器は、表裏一対の幅広面と左右一対の幅狭面と底面で形成される薄型直方体形状の電池缶と、前記底面と対向する電池缶の開口を覆って当該開口を封口し、前記ガス排出弁を有する電池蓋とを有し、前記薄型形状の電極群の前記平面部は前記幅広面と対向し、前記電極群の両端面は前記幅狭面と対向し、前記電極群の湾曲部は前記電池蓋と対向し、前記第１ガス排出流路は、前記電極群の両端面と前記幅狭面とが対向する空間に形成された垂直流路であり、前記第２ガス排出流路は、前記電極群の湾曲部と前記電池蓋とが対向する空間に形成された水平流路である。

本発明の第７の態様による二次電池は、第６の態様による二次電池において、前記第１ガス排出流路の断面積をＳ１、前記第２ガス排出流路の断面積をＳ２、ガス排出弁の開口断面積をＳ３とするとき、Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３に設定したものである。

発明の効果

[0009] 本発明の電池は、ガス排出弁開裂後にも電池外装容器内部圧力の上昇を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明による二次電池の第１実施形態を示す外観斜視図。

[図2]図１の二次電池の分解斜視図。

[図3A]図１の二次電池における捲回型電極群を示す斜視図。

[図3B]集電体と接続する際に予め未塗工部を圧縮した図３Ａの捲回型電極群を示す斜視図。

[図4]図１の二次電池におけるガス排出弁開裂時のガスの流れを示す縦断面図。

[図5]図４のＶ－Ｖ矢視線に沿う横断面図。

[図6]図４のＶＩ－ＶＩ矢視線に沿う縦断面図。

[図7]図４のＶＩＩ－ＶＩＩ矢視線に沿う縦断面図。

[図8]図４の平面図。

[図9]第１実施形態におけるガス流路の流路断面積がＳ１＜Ｓ２＜Ｓ３であることを示す概念図。

[図10]ガス流路の流路断面積をＳ１＞Ｓ２＞Ｓ３と変化させた比較例を示す概念図。

[図11]二次電池を強制内部短絡させた時の電池内部圧力の変化を示すグラフ。

[図12]本発明による薄型リチウムイオン二次電池の第２実施形態におけるガス排出弁開裂時のガスの流れを示す縦断面図。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明をハイブリッド自動車用のリチウムイオン二次電池に適用した実施形態を図面を参照して説明する。

[0012] ［第１実施形態］

図１および図２に示すように、薄型リチウムイオン二次電池は、外観が略直方体の薄型形状を呈している。この二次電池は、有底の金属製の電池缶１と、電池缶１の開口部に輪郭が合致する平板状の金属製の電池蓋２とを有している。電池缶１は、例えばアルミニウム合金の素材から、一対の幅広面１Ｗと、一対の細長い幅狭面１Ｎと、底面１Ｂとを有する薄型直方体に作製される。

[0013] 電池蓋２は本例ではアルミニウム合金製である。電池蓋２は、その外周輪郭が電池缶１の開口部１０の内周部にレーザ（ビーム）溶接で接合され、電池缶１の開口部１０が封止される。電池缶１と電池蓋２により電池外装容器が構成される。

[0014] 電池蓋２の中央には、電池外装容器内の圧力が上昇したときに予め設定された圧力で開裂し、ガスを外部放出するためのガス排出弁３が設けられている。ガス排出弁３は、電池蓋２と略同一の金属材で構成した薄膜部材であり、レーザ溶接等により電池蓋２に接合されている。

[0015] 電池外装容器の内部空間には、包袋状の絶縁シート１２が収容され、捲回

型電極群６は絶縁シート１２内に収容されている。これによって、電池外装容器に対して捲回型電極群６が絶縁されている。さらに、電池外装容器内には、電解液等が収納されている。

なお、本実施形態の二次電池は、電池缶１および電池蓋２が極性を持たない中性である。

[0016] 図３Ａに示すように、捲回型電極群６は、帯状のセパレータ６Ｃ、帯状の負極板６Ｅ、帯状のセパレータ６Ｃ、帯状の正極板６Ｄを、順次重ねて捲回した扁平捲回構造を有する。捲回型電極群６の捲回開始端部にはセパレータ６Ｃが数周捲回され、その周面に正負極板６Ｄ，６Ｅがセパレータ６Ｃを介在して捲回されている。捲回型電極群６の捲回終了端部においては、セパレータ６Ｃが数周捲回され、巻き解け防止のため、セパレータ６Ｃの最外周（図２の最下面）が接着テープ（不図示）によって止められている。

[0017] 正極板６Ｄは、アルミニウム合金箔の両面に正極活物質合剤が塗布されて作製される。例えば、マンガン酸リチウム等のリチウム含有遷移金属複酸化物を含む正極活物質合剤が略均等かつ略均一に塗着（塗工）されている。アルミニウム合金箔の長手方向（捲回方向）に沿う捲回軸方向の一端部には、両面に、正極活物質合剤が未塗工の正極未塗工部６Ａが形成されている。すなわち、正極未塗工部６Ａにおいては、アルミニウム合金箔（正極集電体）が露出している。

[0018] 負極板６Ｅは、銅合金箔の両面に負極活物質合剤が塗布されて作製される。例えば、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛等の炭素材を含む負極活物質合剤が略均等かつ略均一に塗着されている。銅合金箔の長手方向（捲回方向）に沿う捲回軸方向の他端部には、両面に、負極活物質合剤が未塗工の負極未塗工部６Ｂが形成されている。すなわち、負極未塗工部６Ｂにおいては、銅合金箔（負極集電体）が露出している。

[0019] セパレータ６Ｃは、リチウムイオンが通過可能な微多孔性シート材で構成されている。本例では、数十μｍ厚のポリエチレンシートが用いられている。

[0020] 図２に示すように、電池蓋２の左右両端部には電池内部と外部を連結するための貫通孔（図示省略）が穿設され、貫通孔には正極導電部材４、負極導電部材５がそれぞれ絶縁性のシール材７を介して装着されている。電池蓋２の外部に露出する正極導電部材４、負極導電部材５はそれぞれ正負極外部端子４Ｔ，５Ｔとされ、捲回型電極群６と電池外部の電気的負荷や充電電源を接続する。電池缶内部に延在する正極導電部材４、負極導電部材５は、正極集電体４Ｓ、負極集電体５Ｓとされる。正極集電体４Ｓは、平面状の正極側接合部４Ａにおいて正極未塗工部６Ａに接合され、負極集電体５Ｓは、平面状の負極側接合部５Ａにおいて負極未塗工部６Ｂに接合されている。

捲回型電極群６は、正負極導電部材４、５により電池蓋２と一体化され、電池蓋２に片持ち状態で支持されている。

[0021] 図３Ｂは、未塗工部６Ａ，６Ｂの中央領域を圧縮した電極群６の斜視図である。電極群６は、中央部に平面部６Ｐが形成され、両端部中央領域には圧縮された積層体圧縮平面部６Ｓが形成されている。電極群６の平面部６Ｐの上下には捲回に伴う湾曲部６Ｗが形成されている。湾曲部６Ｗは、捲回時に正負極箔が折り曲げられて形成され、正負極箔が積層されているが、圧縮はされない。図３Ｂにおいて、湾曲部６Ｗの四隅を積層体湾曲端部６Ｅと呼ぶ。

[0022] 図３Ｂの電極群６は電池缶１内にて、表裏の平面部６Ｐが電池缶１の一対の幅広面１Ｗと所定の間隙で対向し、４つの湾曲端部６Ｅが電池缶１の左右の幅狭面１Ｎと所定の間隙で対向する。また、湾曲部６Ｗの上面が電池蓋２の内面と所定の間隙で、湾曲部６Ｗの下面が電池缶１の底面１Ｂと所定の間隙で対向して配置される。これら４つの間隙は、電極群６の内部で発生したガスの流路となり得る箇所である。ガス流路については後述する。

[0023] 捲回型電極群６が未塗工部６Ａ，６Ｂで正負極集電体４Ｓ，５Ｓと接合される領域は、上述した積層体圧縮平面部６Ｓである。複数回捲回された正負極箔の積層体圧縮平面部６Ｓは正負極集電体４Ｓ，５Ｓと超音波接合され、正負極箔同士の隙間も接合されている。したがって、捲回型電極群６の内部

での短絡、発熱等により発生したガスは、積層体圧縮平面部６Ｓから電極群外にほとんど排出されない。

[0024] 一方、電極群６の湾曲部６Ｗは圧縮されないので、湾曲部６Ｗの４つの端部６Ｅでは、積層体を構成する正負極箔同士の間には微小の間隙が形成されている。これら微小の隙間は、電極群内部で発生したガスの排出流路となり得る。したがって、電極群６の四隅の積層体湾曲端部６Ｅはガス排出部として機能する。

[0025] 捲回型電極群６の内部での短絡等に起因した発熱によりガスが発生した場合、電池外装容器の内部圧力が上昇し、ガス排出弁３が開裂する。これによって電池外装容器の破裂が防止され、発生したガスは、以下のようなガス排出流路を経て、ガス排出弁３から排出される。

[0026] 電池缶１内で発生したガスがガス排出弁３から排出されるまでのガス排出流路について説明する。

湾曲部端部６Ｅには、積層された複数枚の箔同士の間にガスが流れる微小な隙間が存在する。破線矢印Ａ１は正極側湾曲端部６Ｅ内の微小隙間の流れを、破線矢印Ａ２は負極側ガス排出部６Ｅ内の微小隙間流れを示す。すなわち、図４に破線矢印Ａ１，Ａ２で示すように、捲回型電極群６の内部で発生したガスは、湾曲部端部６Ｅ内で捲回型電極群６の捲回軸方向に流れる。

[0027] 電極群６の湾曲端部６Ｅから排出されるガスは、電極群６の４つの湾曲端部６Ｅが電池缶１の左右の幅狭面１Ｎと所定の間隙で対向して形成される垂直流路に流れ込み、電池蓋２に向かってガスＢ１，Ｂ２として流れる。この垂直流路を第１ガス排出流路ＦＬ１と呼ぶ。

第１ガス排出流路ＦＬ１を流れたガスは、湾曲部６Ｗの上面が電池蓋２の内面と所定の間隙で対向して形成される水平流路を経由してガス排出弁３に至る。この水平流路を第２ガス排出流路ＦＬ２と呼ぶ。

[0028] 電極群６の内部のガスＡ１，Ａ２は、電極群６の両端面と電池缶幅狭面１Ｎとの間の空間に到達し、第１ガス排出流路ＦＬ１を垂直に電池蓋２に向って流れる。さらに、このガス流は、電極群６の湾曲部６Ｗと電池蓋２との間

の第２ガス排出流路ＦＬ２である水平流路に流れ込み、ガス排出弁３に向かって流れる。図４では、正極側、負極側における電池蓋２に向かう垂直ガスを破線矢印Ｂ１、Ｂ２で示す。また、正極側、負極側におけるガス排出弁３に向かう水平ガスを破線矢印Ｃ１、Ｃ２で示す。ガス排出弁３に向かう矢印Ｃ１、Ｃ２で示す水平ガスは、最終的に、ガス排出弁３の開裂開口から外部に矢印Ｄで示すように排出される。

[0029] 図４、図５に示すように、電極群６の両端面と電池缶幅狭面１Ｎとの間の空間に形成される第１ガス排出流路ＦＬ１の断面積をＳ１Ａ、Ｓ１Ｂ、その合計をＳ１とすると、

Ｓ１＝Ｓ１Ａ＋Ｓ１Ｂ　　式（１）

と表される。

[0030] 図６は、図４のＶＩ－ＶＩ切断線で切断して示す要部断面図、図７は、図４のＶＩＩ－ＶＩＩ切断線で切断して示す要部断面図である。電極群６の湾曲端部６Ｅからガス排出弁３までのガス排出流路のうち、水平ガスＣ１，Ｃ２が流れる第２ガス排出流路ＦＬ２には、正負極導電部材４、５が流路と直交して延在し、さらにシール材７も突出しており、多くの障害物を含む狭隘な空間である。したがって、第２ガス排出流路ＦＬ２の最小流路断面積は水平流路の有効断面積となる。ここで、この有効断面積は、電極群６の湾曲部６Ｗと電池蓋２とで区画された流路の断面積から、水平流路に突出する上記障害物の面積を除外した値である。障害物の面積とは、流路と直交する障害物の面積である。

[0031] 図６、図７に示すように、図４の破線矢印Ｃ１、Ｃ２で示す水平ガスが流れる第２ガス排出流路ＦＬ２の最小流路断面積をそれぞれＳ２Ａ、Ｓ２Ｂ、その合計をＳ２とすると、

Ｓ２＝Ｓ２Ａ＋Ｓ２Ｂ　　式（２）

と表される。

[0032] 図８に示すように、電池蓋２の中央に設けられたガス排出弁３の開口面積はＳ３であり、開裂開口の最大面積となる。開裂開口は、必ずしも開口面積

Ｓ３にまで開口しないが、通常、開口面積Ｓ３またはそれに近い値となる。

[0033] 本発明の実施形態による二次電池では、流路断面積Ｓ１、Ｓ２、Ｓ３は、Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３となるように設定され、流路断面積は下流に向かって順次拡大している。

[0034] 捲回型電極群６が発熱するとガスが発生して電池外装容器内部の圧力が上昇する。ガス圧力がガス排出弁３の開裂圧力以上となったときに、ガス排出弁３が開裂する。これによって、電池外装容器内部の圧力は一旦降下する。ガス排出弁３が開裂した後も、電極群６からガスが発生し続ける。このガスは、破線矢印Ａ１，Ａ２，Ｂ１，Ｂ２，Ｃ１，Ｃ２，Ｄで示されるガスとして、第１ガス排出流路ＦＬ１から第２ガス排出流路ＦＬ２を流れ、ガス排出弁３の開裂した開口を通って電池缶1の外部に排出される。

[0035] 図９に示すように、本実施形態の二次電池では、ガス排出弁３の開裂後のガス排出に際して、破線矢印Ｃ１，Ｃ２で示すガスが流れる第２ガス排出流路ＦＬ２のガス排出能力は、破線矢印Ｂ１、Ｂ２で示すガスが流れる第1ガス排出流路ＦＬ１のガス排出能力よりも高い。また、ガス排出弁３の開裂した開口によるガス排出能力は、破線矢印Ｃ１，Ｃ２で示すガスが流れる第２ガス排出流路ＦＬ２よりも高い。そのため、破線矢印Ｃ１，Ｃ２で示すガス流が破線矢印Ｄで示すようにガス排出弁３から外部へ向かう際に、第２ガス排出流路ＦＬ２の圧力上昇を抑制することができる。これによって、電池外装容器内部の圧力上昇が抑えられ、電池外装容器の破裂等の事故が防止される。

[0036] 図１０に示す比較例のように、流路断面積Ｓ１、Ｓ２、Ｓ３が、Ｓ１＞Ｓ２＞Ｓ３となるように設定されていたとすると、破線矢印Ｃ１，Ｃ２で示すガスが流れる第２ガス排出流路ＦＬ２のガス排出能力が、破線矢印Ｂ１、Ｂ２で示されるガスが流れる第１ガス排出流路ＦＬ１のガス排出能力よりも低くなる。さらに、破線矢印Ｄで示されるガス排出弁３の開口によるガス排出能力が、第２ガス排出流路ＦＬ２のガス排出能力よりも低くなる。

[0037] 比較例のように電極群（ガス発生源）６からガス排出弁３に向かう複数の流

路のガス排出能力が設定されると、以下のように電池缶内圧を効果的に低減することができない。

例えば、破線矢印Ｂ１，Ｂ２で示されるガスの第１ガス排出流路ＦＬ１における最大ガス排出流量が１０L/Ｓ、発生ガス量、すなわち、破線矢印Ａ１、Ａ２で示されるガスの流量が１０L/Ｓであったとき、第２ガス排出流路ＦＬ２における最大ガス排出流量は１０L/Ｓよりも少ないので、第１ガス排出流路ＦＬ１の圧力が上昇する。

同様に、ガス排出弁３の最大ガス排出量は、破線矢印Ｃ１，Ｃ２で示される第２ガス排出流路ＦＬ２における最大ガス排出量よりも少ないので、第２ガス排出流路ＦＬ２の圧力が上昇する。

[0038] 従って、異常発生時に発生したガスによって電池外装容器内部の圧力が上昇し、ガス排出弁３が開裂しているにもかかわらず、電池外装容器の内圧が低下しない惧れがある。

[0039] それに対し、本実施形態の二次電池では、それらのガス流路の断面積がＳ１＜Ｓ２＜Ｓ３と、ガス流路の断面積が下流に向かって順次拡大している。これにより、ガス排出能力は下流ほど大きくなり、ガスは極めて円滑に排出され、ガス排出弁３の開裂後に、電池外装容器内部の圧力が上昇する恐れはない。

[0040] ［強制内部短絡試験］

ガス排出流路面積を変化させたリチウムイオン電池を製造し、異常な動作を想定した強制内部短絡試験を行い、本発明の効果を確認した。

[0041] 強制内部短絡試験では、流路断面積がＳ１＜Ｓ２＜Ｓ３である薄型リチウムイオン二次電池を作製して試料１（実施形態）とし、流路断面積がＳ１＜Ｓ２およびＳ３＜Ｓ２である薄型リチウムイオン二次電池を作製して試料２とした。そして、電池幅広面中央に、直径５ｍｍ、先端角度６０°の釘を貫通させて短絡を生じさせ、その後、ガス発生事象が終了するまで内部圧力を測定した。なお、試料１，２で使用する電極群６の電池容量は略等しい。

[0042] 図１１に示すように、試料２の薄型リチウムイオン二次電池においては、

強制内部短絡により発生した多量のガスで内圧が上昇し、予め設定された開裂圧力でガス排出弁３が開裂した。しかし、その後、ガス排出が円滑に行われないため、電池外装容器内部の圧力がガス排出弁３の開裂圧力を若干超える圧力に上昇した。

一般に薄型リチウムイオン二次電池は開裂圧力近くの圧力に対しては安全であるが、長期間の繰り返し過熱、繰り返し応力等に曝された場合、開裂圧力近傍の圧力上昇により、電池外装容器の耐久性が低下する惧れがある。

[0043] 一方、試料１の薄型リチウムイオン二次電池では、強制内部短絡により発生した多量のガスで圧力が上昇し、開裂圧力でガス排出弁３が開裂し、その後も、ガス排出が円滑に行われたため、圧力上昇が抑制された。

[0044] なお、試料１、試料２のガス排出弁３の開裂圧力は相違するが、これは製品のバラつきである。

[0045] ［第２実施形態］

本発明による薄型リチウムイオン二次電池の第２実施形態を、図１２を参照して説明する。なお、図中、第１実施形態と同一もしくは相当部分には同一符号を付し、説明を省略する。第２実施形態は、第１実施形態におけるガス排出弁の位置を電池蓋の中央から偏倚させたものである。

[0046] 図１２に示すように、薄型リチウムイオン二次電池はガス排出弁３が電池蓋２の中央から偏倚している。このため、電池蓋２に沿ったガス流路において、破線矢印Ｃ１の流路と、破線矢印Ｃ２の流路の長さが異なる。しかし、ハイブリッド自動車用の実用的な薄型リチウムイオン二次電池のサイズでは、電池蓋２上のガス排出弁３の偏倚がガス排出性能に与える影響は無視し得る範囲であった。すなわち、第２実施形態は第１実施形態と同様の効果を奏する。

[0047] ［変形例］

以上の説明は一実施形態であり、本発明の趣旨に逸脱しない種々の構造の二次電池に本発明を適用することができる。本発明の主たる特徴は、電極群６の内部で発生したガスがガス排出弁３から排出されるまでのガス排出流路

について、下流ほど断面積を大きく設定した点である。したがって、この主たる特徴を有する二次電池は、たとえば、以下のように変形して実施することができる。

[0048] （１）電極群６の捲回開始端部ではセパレータ６Ｃを複数回捲回して電極群６の軸芯の代用とした。しかし、軸芯の外周面にセパレータ、負極板、セパレータ、正極板を捲回した電極群にも本発明を適用できる。

[0049] （２）以上の実施形態では、電極群６の未塗工部６Ａ、６Ｂに正負極導電部材４，５の一端を接合し、電池蓋２を貫通して容器外に突出した導電部材４，５の他端を外部端子４Ｔ，５Ｔとした。しかしながら、本発明による二次電池はこのような導電部材の形状、構成に限定されない。

[0050] （３）以上の実施形態では、電池缶底面１Ｂと対向する細長い矩形開口を電池蓋２で覆うようにし、この電池蓋２にガス排出弁３を設けた。しかし、電池缶１の幅広面１Ｗを電池蓋２で封口し、電池蓋２にガス排出弁３を設けた二次電池にも本発明を適用できる。

[0051] （４）実施形態では、第１ガス排出流路ＦＬ１の断面積が第２ガス排出流路ＦＬ２の断面積よりも大きいものとして説明した。しかし、第１ガス排出流路ＦＬ１の断面積と第２ガス排出流路ＦＬ２との断面積が略等しいものも本発明に含まれる。したがって、本発明は、電極群で発生するガスがガス排出弁から排出され、ガス排出弁の開裂時の開口面積が、電極群からガス排出弁まで至るガス排出流路の断面積よりも大きく設定したあらゆる二次電池に適用することができる。

[0052] （５）本発明はリチウムイオン二次電池以外、ニッケル水素二次電池など、捲回型電極群を有する種々の二次電池に適用できる。また、捲回型電極群を有する種々のリチウムイオンキャパシタにも適用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ガス排出弁と正負極外部端子が設けられた電池外装容器と、

セパレータを介在させて正負極板を積層し、両端に集電部を設けた電極群と、

前記電極群の前記集電部から前記正負極外部端子に至る電流経路を構成する正負極集電体とを備え、

前記電極群の内部で発生したガスが前記ガス排出弁から排出されるガス排出流路は、下流に向かうほど断面積が大きく設定されている二次電池。

[請求項2] 請求項１に記載の二次電池において、

前記ガス排出弁の開裂時の開口面積が、前記電極群からガス排出弁まで至るガス排出流路の断面積よりも大きく設定した二次電池。

[請求項3] 請求項１または２に記載の二次電池において、

前記ガス排出流路は、前記電池外装容器と電極群との間に形成され、前記電極群から排出されるガス流が前記ガス排出弁まで到達する際に垂直方向に流れる第１ガス排出流路と、前記第１ガス排出流路から流れ込んだガスが水平方向に流れる第２ガス排出流路とを有し、

前記第１ガス排出流路の断面積をＳ１、前記第２ガス排出流路の断面積をＳ２、ガス排出弁の開口の断面積をＳ３とするとき、Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３に設定した二次電池。

[請求項4] 請求項３に記載の二次電池において、

前記電極群は、前記セパレータを介在させて正負極板を捲回して構成され、表裏一対の平面部と前記平面部を連続する湾曲部とを有する薄型形状であり、

前記集電部は圧縮された積層体とされ、前記電極群内部で発生したガスは前記湾曲部の端面から排出される二次電池。

[請求項5] 請求項１または２に記載の二次電池において、

前記電極群は、前記セパレータを介在させて正負極板を捲回して構

成され、表裏一対の平面部と前記平面部を連続する湾曲部とを有する薄型形状であり、

前記集電部は圧縮された積層体とされ、前記電極群内部で発生したガスは前記湾曲部の端面から排出される二次電池。

[請求項6] 請求項５に記載の二次電池において、

前記外装容器は、

表裏一対の幅広面と左右一対の幅狭面と底面で形成される薄型直方体形状の電池缶と、前記底面と対向する電池缶の開口を覆って当該開口を封口し、前記ガス排出弁を有する電池蓋とを有し、

前記薄型形状の電極群の前記平面部は前記幅広面と対向し、前記電極群の両端面は前記幅狭面と対向し、前記電極群の湾曲部は前記電池蓋と対向し、

前記第１ガス排出流路は、前記電極群の両端面と前記幅狭面とが対向する空間に形成された垂直流路であり、

前記第２ガス排出流路は、前記電極群の湾曲部と前記電池蓋とが対向する空間に形成された水平流路である二次電池。

[請求項7] 請求項６に記載の二次電池において、

前記第１ガス排出流路の断面積をＳ１、前記第２ガス排出流路の断面積をＳ２、ガス排出弁の開口の断面積をＳ３とするとき、Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３に設定した二次電池。

補正された請求の範囲
[2011年10月31日 (31.10.2011) 国際事務局受理]

[請求項１]（補正後）　ガス排出弁と正負極外部端子が設けられた電池外装容器と、

セパレータを介在させて正負極板を積層し、両端に集電部を設けた電極群と、

前記電極群の前記集電部から前記正負極外部端子に至る電流経路を構成する正負極集電体とを備え、

前記電極群の内部で発生したガスが前記ガス排出弁から排出されるガス排出流路は、前記電池外装容器と前記電極群との間に形成され、

前記電極群から排出されるガスが前記ガス排出弁まで到達する際に垂直方向に流れる第１ガス排出流路と、

前記第１ガス排出流路から流れ込んだガスが水平方向に流れる第２ガス排出流路と、を有し、

前記第１ガス排出流路の断面積をＳ１、

前記第２ガス排出流路の最小流路断面積をＳ２、

前記ガス排出弁の開裂時の開口面積をＳ３とするとき、

Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３に設定されている二次電池。

[請求項２]（削除）

[請求項３]（削除）

[請求項４]（削除）

[請求項５]（補正後）　請求項１に記載の二次電池において、

前記電極群は、前記セパレータを介在させて正負極板を捲回して構成され、表裏一対の平面部と前記平面部を連続する湾曲部とを有する薄型形状であり、

前記集電部は圧縮された積層体とされ、

前記電極群内部で発生したガスは前記湾曲部の端面から排出される二次電池。

[請求項６]　請求項５に記載の二次電池において、

前記外装容器は、

表裏一対の幅広面と左右一対の幅狭面と底面で形成される薄型直方体形状の電池缶と、

前記底面と対向する電池缶の開口を覆って当該開口を封口し、前記ガス排出弁を有する電池蓋とを有し、

前記薄型形状の電極群の前記平面部は前記幅広面と対向し、

前記電極群の両端面は前記幅狭面と対向し、

前記電極群の湾曲部は前記電池蓋と対向し、

前記第１ガス排出流路は、前記電極群の両端面と前記幅狭面とが対向する空間に形成された垂直流路であり、

前記第２ガス排出流路は、前記電極群の湾曲部と前記電池蓋とが対向する空間に形成された水平流路である二次電池。

[請求項７]（削除）

条約第１９条（１）に基づく説明書

１．補正の内容

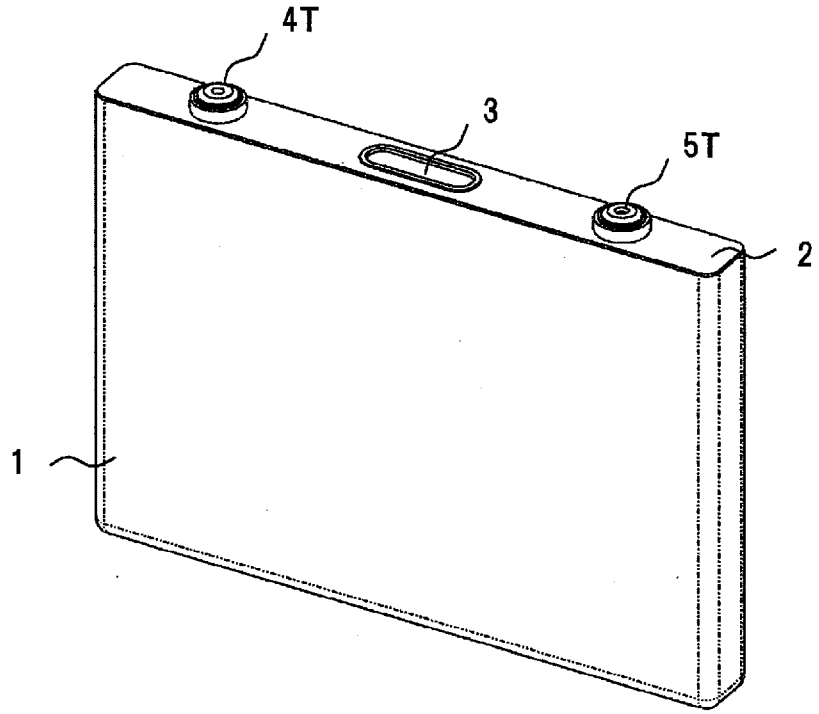
請求項１の補正の根拠は本願図６、７、［００３０］等にあります。

２．説明

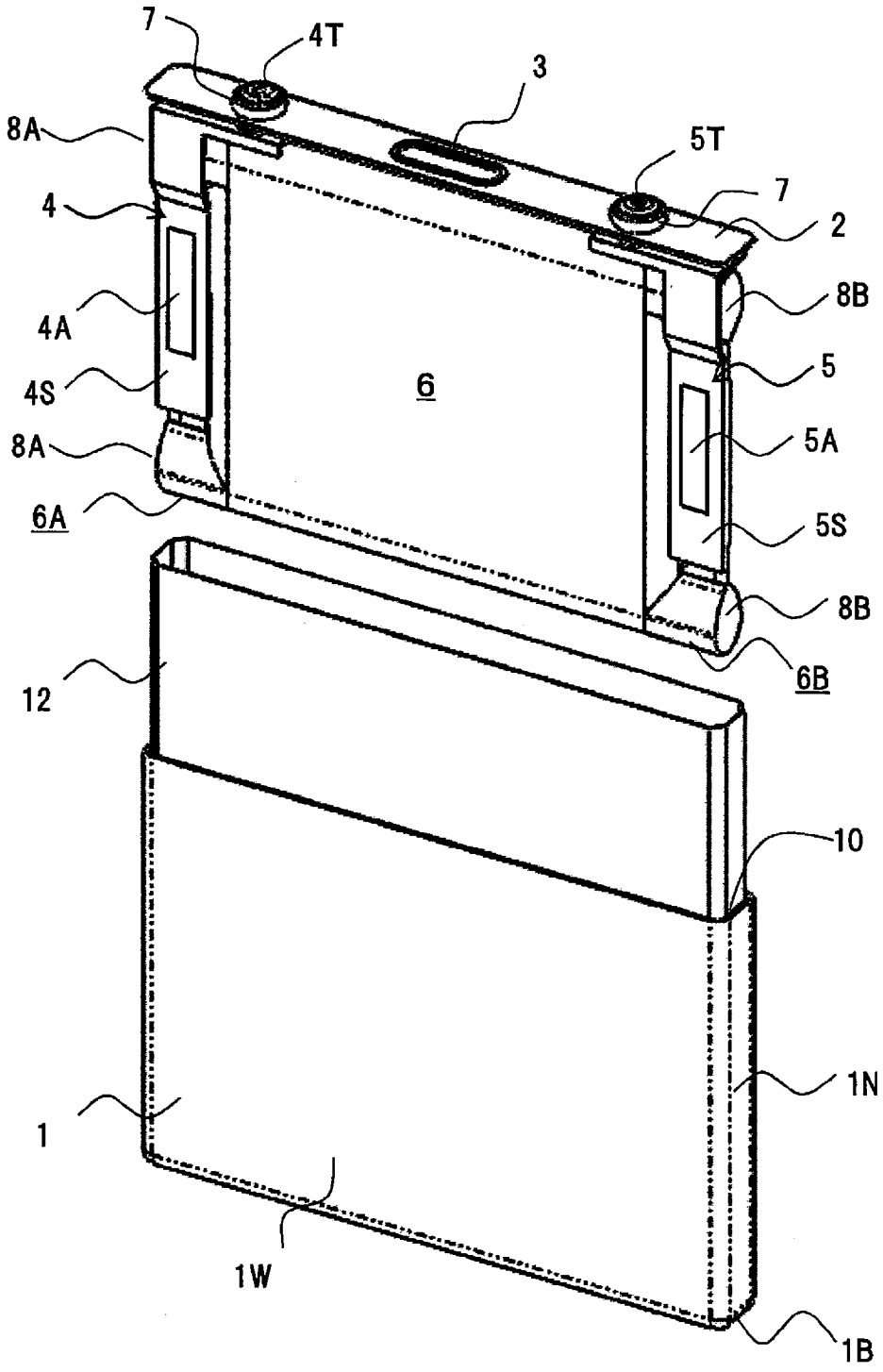
いずれの引用文献についても「前記電極群の内部で発生したガスが前記ガス排出弁から排出されるガス排出流路は、前記電池外装容器と前記電極群との間に形成され、前記電極群から排出されるガスが前記ガス排出弁まで到達する際に垂直方向に流れる第１ガス排出流路と、前記第１ガス排出流路から流れ込んだガスが水平方向に流れる第２ガス排出流路と、を有し、前記第１ガス排出流路の断面積をＳ１、前記第２ガス排出流路の最小流路断面積をＳ２、前記ガス排出弁の開裂時の開口面積離をＳ３とするとき、Ｓ１＜Ｓ２＜Ｓ３に設定されている」であることを開示、示唆、動機づける記載はありません。

以上

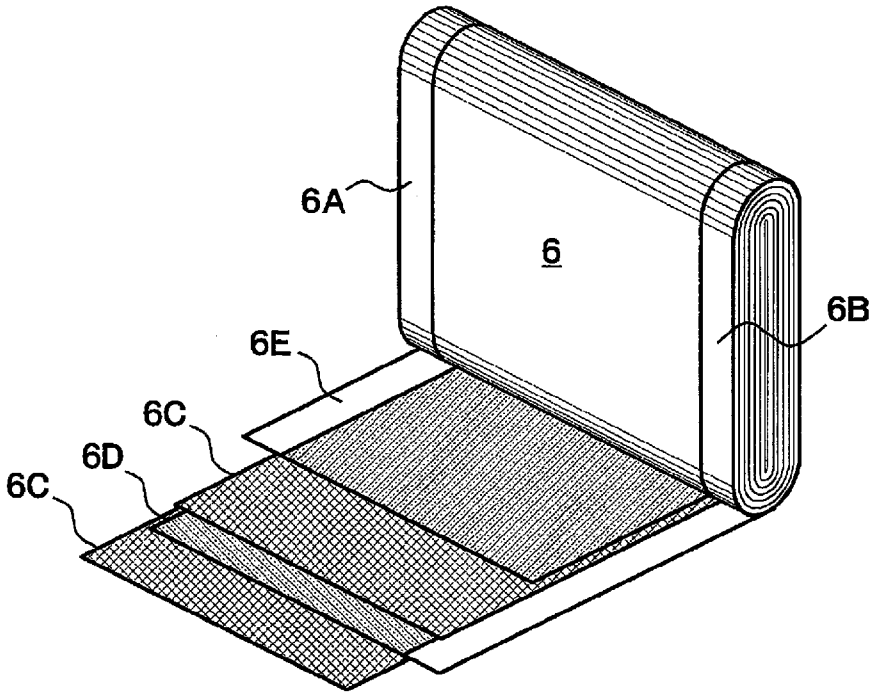
[図1]



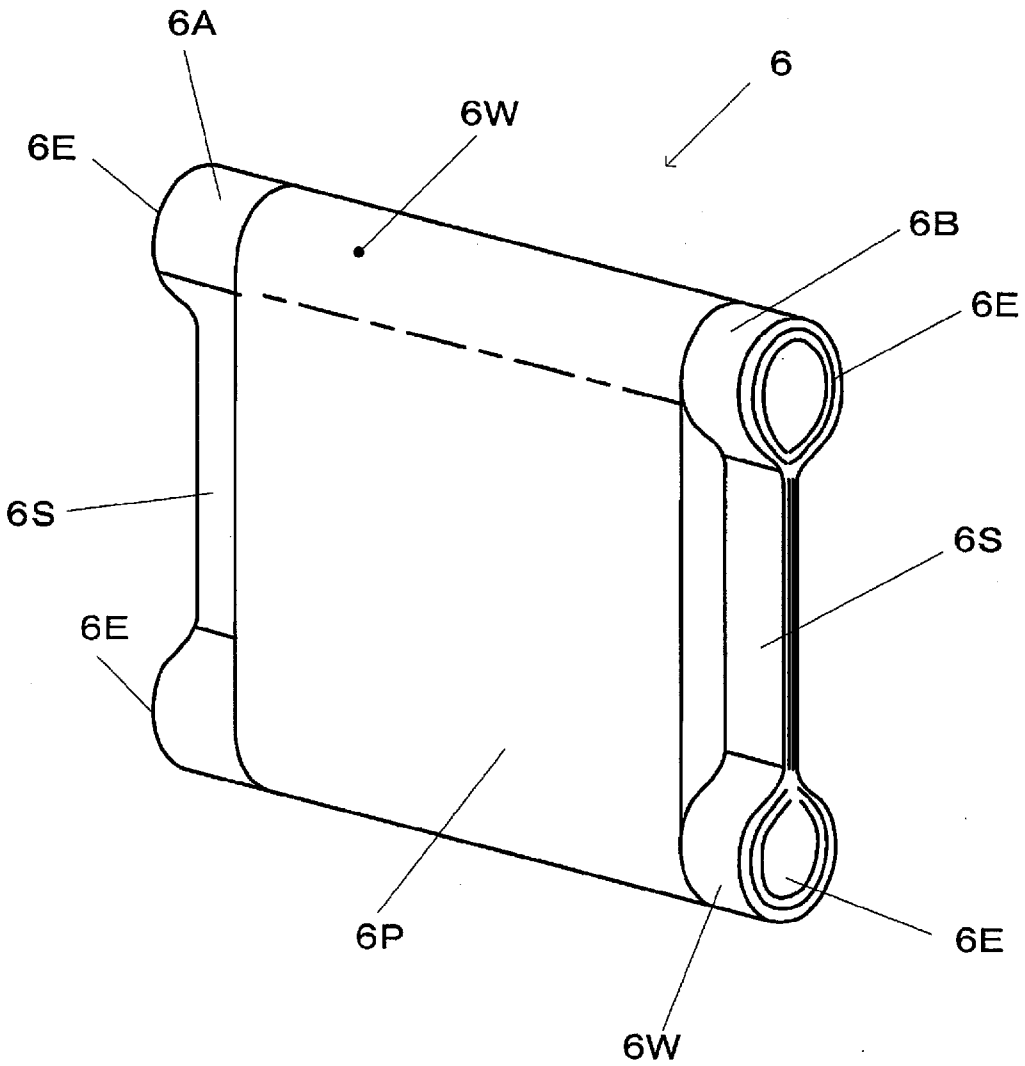
[図2]



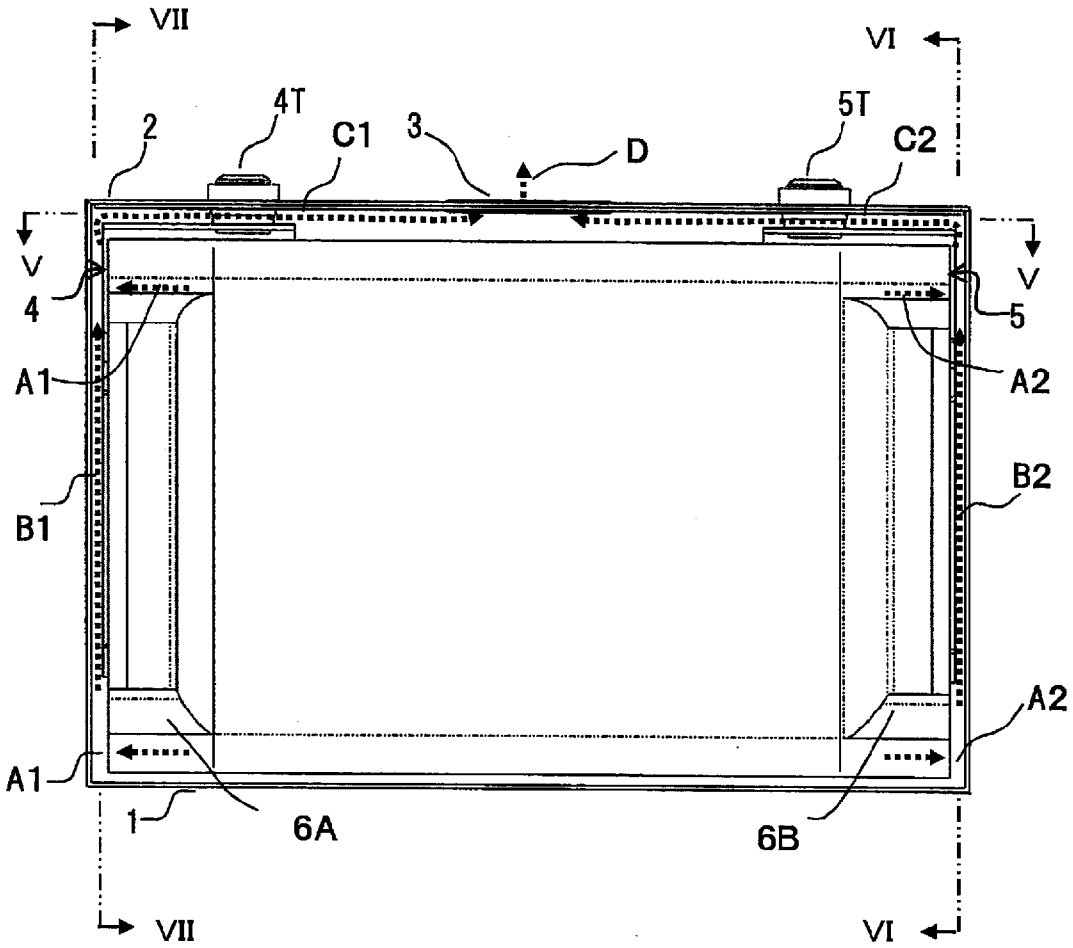
[図3A]



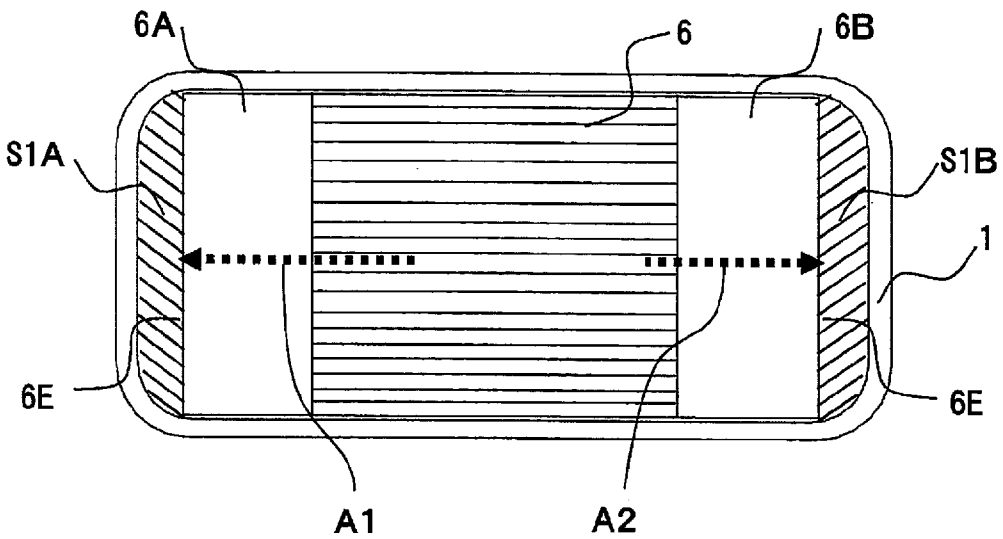
[図3B]



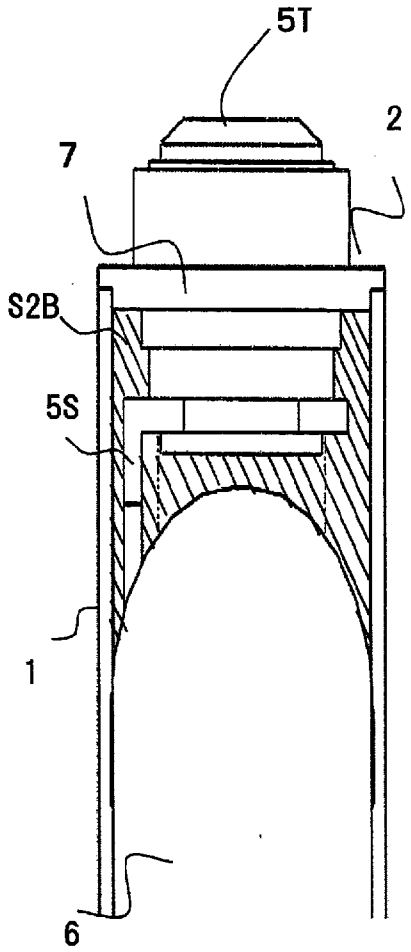
[図4]



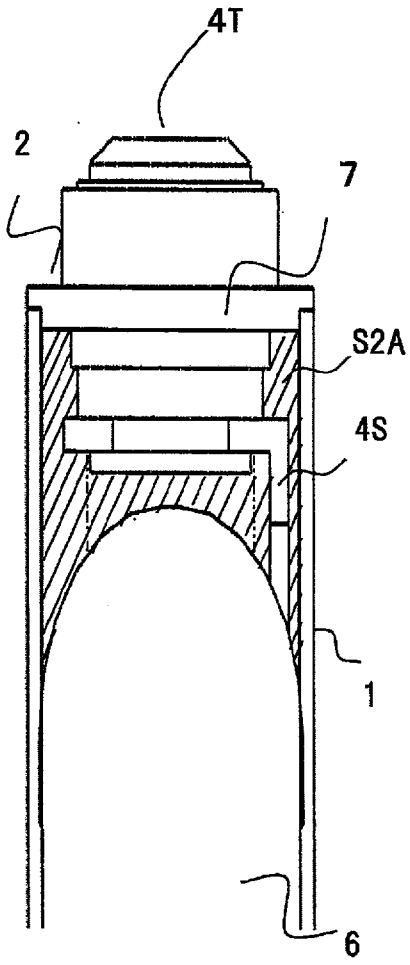
[図5]



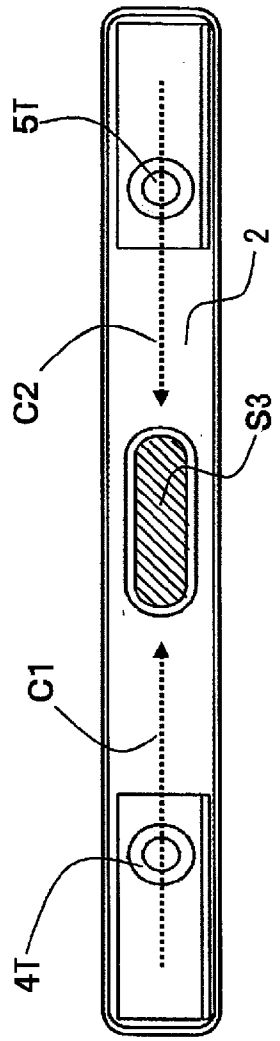
[図6]



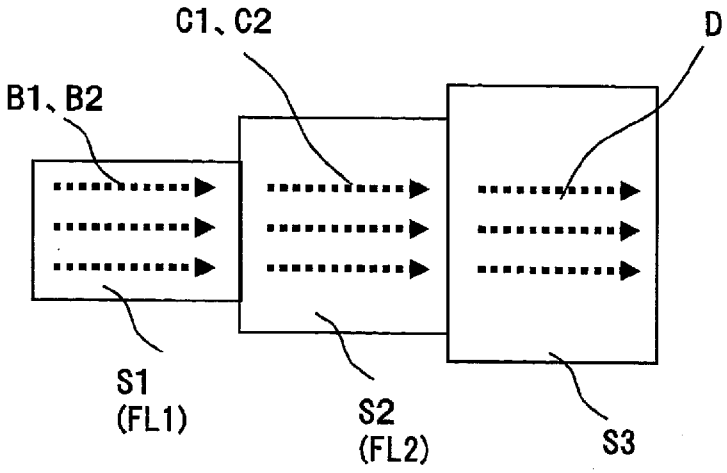
[図7]



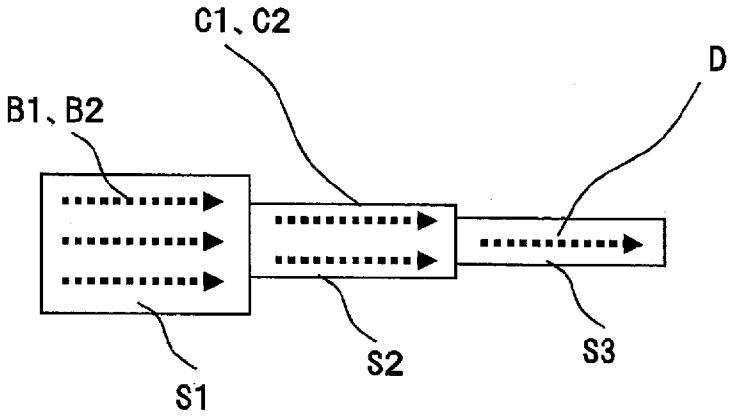
[図8]



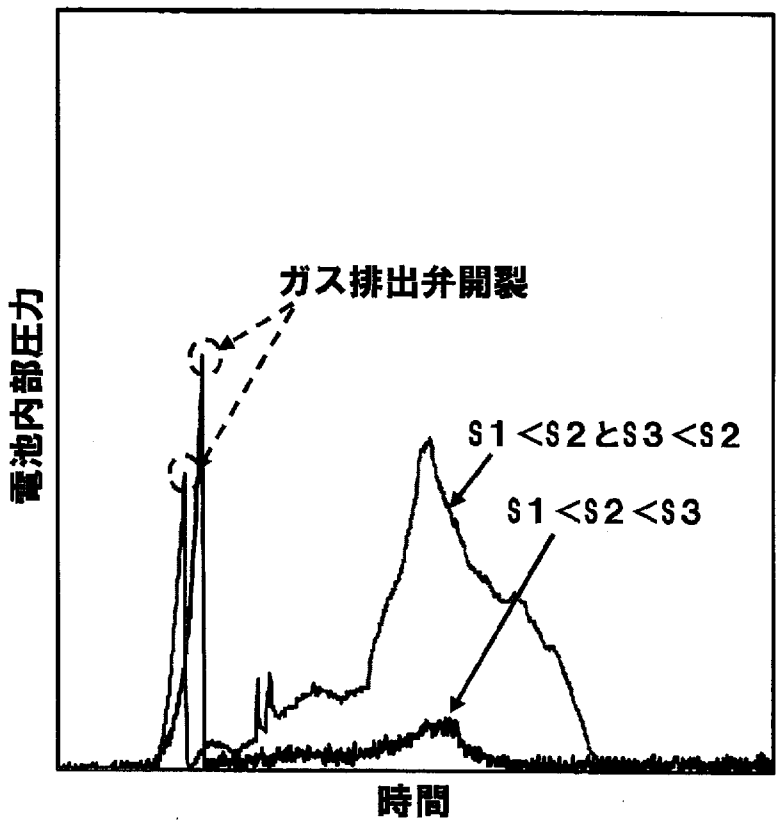
[図9]



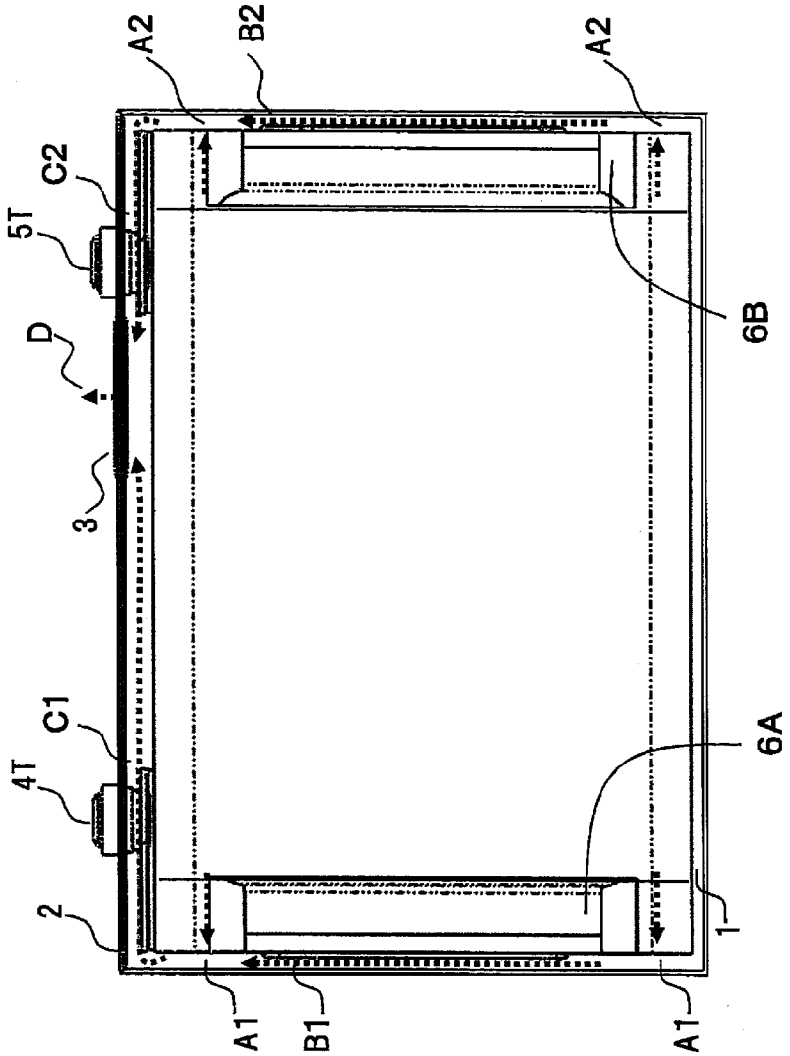
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/059536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/12(2006.01)i, *H01M10/04*(2006.01)n, *H01M10/0587*(2010.01)n

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, H01M10/04, H01M10/0587

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2007-220418 A (Denso Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims 1 to 5; paragraph [0022]; examples; fig. 2 (Family: none)	1,5,6 2-4,7
Y	JP 2006-244756 A (NEC Lamilion Energy, Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), paragraph [0054] (Family: none)	2-4,7
X A	JP 2009-289741 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0039] to [0081]; fig. 1A, 1B & EP 2128913 A1 & US 2009/0297927 A1 & KR 10-2009-0124598 A & CN 101593818 A	1-3 4-7

☒ 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
09 May, 2011 (09.05.11)	17 May, 2011 (17.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/059536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-162801 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 19 June 1998 (19.06.1998), claims 1 to 4; carrying-out mode; fig. 1, 2, 6 (Family: none)	1 2-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５９５３６

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, H01M10/04(2006.01)n, H01M10/0587(2010.01)n

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, H01M10/04, H01M10/0587

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 2007-220418 A（株式会社デンソー）2007.08.30, 請求項１～５、【００２２】, 実施例および図２（ファミリーなし）	1,5,6 2-4,7
Y	JP 2006-244756 A（ＮＥＣラミリオンエナジー株式会社）2006.09.14, 【００５４】（ファミリーなし）	2-4,7
X A	JP 2009-289741 A（三星エスディアイ株式会社）2009.12.10, 【００３９】～【００８１】,【図１Ａ】,【図１Ｂ】 & EP 2128913 A1 & US 2009/0297927 A1 & KR 10-2009-0124598 A & CN 101593818 A	1-3 4-7

☑　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 ０９．０５．２０１１	国際調査報告の発送日 １７．０５．２０１１
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　９４４５ 植前　充司 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
X	JP 10-162801 A（日産自動車株式会社）1998.06.19，請求項１～４、	1
A	発明の実施の形態の項、図１、図２、図６（ファミリーなし）	2-7