

(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
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



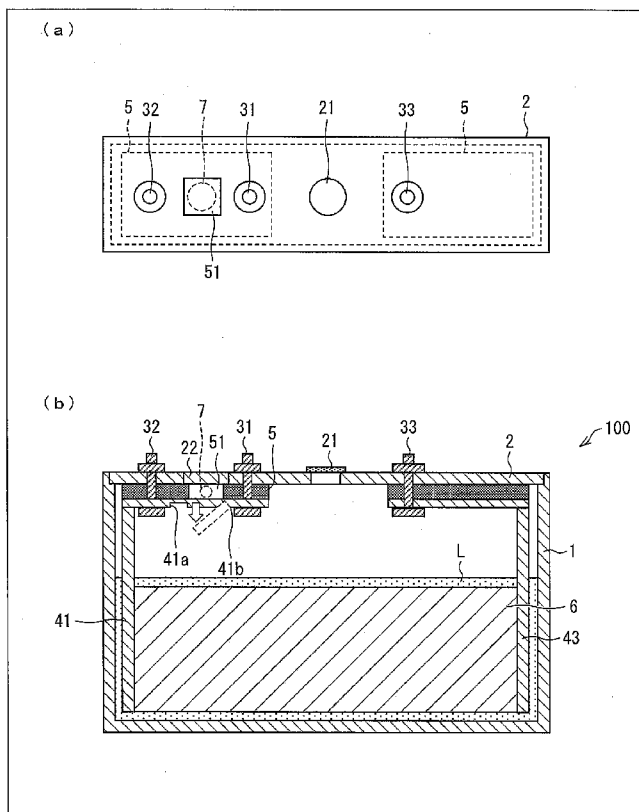
(10) 国際公開番号
WO 2014/119095 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/34 (2006.01) H01M 2/30 (2006.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 10/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081315
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 20 日(20.11.2013)
- (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 2013-019921 2013 年 2 月 4 日(04.02.2013) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村岡 将史(MURAOKA, Masashi). 岡本 宏志(OKAMOTO, Hiroshi). 西村 直人(NISHIMURA, Naoto). 浅子 功(ASAKO, Isao). 大谷 拓也(OOTANI, Takuya).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 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, LT, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: Provided is a secondary battery equipped with a current interrupting mechanism, the size of which can be made to be small without being affected by the characteristics of an electrolyte. In the battery (100), a positive electrode collector plate (41) for electrically connecting an electrode and a battery cell (6) is provided along a thermal expansion agent housing chamber (51) for housing a thermal expansion agent (7) that expands at a temperature lower than the boiling point of an electrolyte (L). The deformation of the thermal expansion agent housing chamber (51) brings the positive electrode collector plate (41) into an electrical disconnection state.

(57) 要約: 電解液の特性に影響されることなく、小型の構成とすることのできる電流遮断機構を備える二次電池を提供する。電池(100)は、電極と電池セル(6)とを電氣的に接続する正極集電板(41)を、電解液(L)の沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤(7)を収容する熱膨張剤収容室(51)に沿って設け、熱膨張剤収容室(51)が変形することで電氣的に断線状態となる。

WO 2014/119095 A1

WO 2014/119095 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は非水電解液二次電池等の二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、二次電池としてリチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池が多用されている。この種の二次電池では、電池がもつ電池容量を越えて充電エネルギーが加えられたり（過充電）、誤使用等によって所定より大きな電流が流れたりすることにより、電池内の温度が上昇する。一般的に、有機系の電解液を使用している電池は、電池内の温度上昇に伴い熱暴走を引き起こし、電解液および活物質の分解等によりガスが発生し、電池内圧が上昇する。

[0003] 電池内圧が過剰になると電池の膨れ・破裂のおそれがあるため、所定圧を越えると圧を逃がす機構を設けるのが一般的である（以下、このような機構を安全弁と呼ぶことにする）。

[0004] ここで、電解液および活物質の分解等により発生する前記ガスは、電解液蒸気も混ざるため、一般的には可燃性ガスである。従って、安全弁が開裂して前記ガスが電池外に排出される前に、電氣的経路を物理的に切断する電流遮断機構を設けることが好ましい。

[0005] 電流遮断機構を設けた電池として、例えば、下掲の特許文献1および特許文献2に開示されている電池がある。

[0006] 特許文献1に記載の構成では、アーチ状に湾曲するように加工してなる変形金属板と、当該変形金属板の局部を溶接して電気接続してなる接続金属とを備える電流遮断機構を開示している。上記電流遮断機構は、電池セルの内圧が設定圧力よりも高くなると当該溶接点を分離するように変形して電流を遮断する。

[0007] また特許文献2には、防爆型密閉電池が開示されている。具体的には、内

圧の上昇に伴ない内圧方向に変形を生じる防爆弁に、リード遮断用ストリッパを接触して取付け、所定の内圧に達したとき、リード板が防爆弁より剥離あるいは／及びリード板が破断して電流を遮断するようにしている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2000-000000号（2000年00月00日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平2-112151号公報（1990年4月24日公開）」

非特許文献

[0009] 非特許文献1：「最新リチウムイオン二次電池～安全性向上および高機能化に向けた材料開発～」（発行：株式会社情報機構、2008年出版）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、上述の従来技術は、電解液の分解・蒸発、つまり電解液の熱膨張によって生じる電池内圧の上昇によって電流遮断機構を動作させ、電流を遮断する構成である。このため、大型の電池では大型の電流遮断機構が必要となり、構成が大型化する。また、電流遮断機構は、電解液の熱膨張における特性に応じた設計にする必要があり、設計の自由度が小さい。

[0011] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、電解液の特性に影響されることなく、かつ小型の構成とすることができる電流遮断機構を備えている二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る二次電池は、電解液と電池セルとを収容する電池ケースと、前記電池ケースの内部に前記電解液が存在する領域とは独立して形成され、前記電解液の沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤が内部に収容され、前記熱膨張剤の熱膨張によって変形する

熱膨張剤収容室と、前記電池ケースに設けられた、正極または負極である第 1 の電極と前記電池セルとを電氣的に接続し、前記熱膨張剤収容室に沿って設けられ、前記熱膨張剤収容室が変形することにより、電氣的に断線状態となる導電部材とを備えていることを特徴としている。

発明の効果

[0013] 本発明の一態様によれば、電解液とは別の、電解液の沸点よりも低い温度で体積を膨張させる熱膨張剤によって、電流遮断機構が動作する。従って、電流遮断機構を、電解液の特性に影響されることなく、かつ小型の構成とすることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態に係る二次電池の構成を示す図である。図 1 の (a) は、本発明の実施形態の二次電池を示す平面図、図 1 の (b) は図 1 の (a) に示した二次電池の縦断面図である。

[図2]図 1 の (b) に示した第 2 の正極端子と負極端子との間の構成を拡大して示す縦断面図である。

[図3]図 1 の電池の第 1 電極端子と第 2 電極端子とについて、各々が使用されるのがどのようなケースであるかを説明する図である。図 3 の (a) は、図 1 の (a) に示した二次電池における通常時の充放電状態を示す説明図、図 3 の (b) は、図 1 の (a) に示した二次電池における非常時の放電状態を示す説明図である。

[図4]本発明の他の実施形態に係る二次電池の構造を示す図である。図 4 の (a) は、本発明の他の実施形態の二次電池を示す平面図、図 4 の (b) は図 4 の (a) に示した二次電池の縦断面図である。

[図5]図 4 に示す電池の詳細図であり、電極集電板は、第 1 電極端子に電氣的に接続される第 1 電極集電板と、第 2 電極端子に電氣的に接続される第 2 電極集電板とが、溶接部によって接続されてなり、第 1 電極集電板は切込部を備えていることを示す図である。

[図6]本発明のさらに他の実施形態に係る二次電池の構造を示す図である。図

6の(a)は、本発明のさらに他の実施形態の二次電池を示す平面図、図6の(b)は図6の(a)に示した二次電池の縦断面図である。

[図7]図6に示す電池の詳細図であり、正極集電板は、第1正極集電板と、第2正極集電板とが、第1正極集電板の嵌合凹部と、第2正極集電板の嵌合凸部とが嵌合することによって接続されてなることを示している。

[図8]本発明のさらに他の実施形態に係る二次電池の構造を示す図である。図8の(a)は、本発明のさらに他の実施形態の二次電池を示す平面図、図8の(b)は図8の(a)に示した二次電池の縦断面図である。

[図9]本発明のさらに他の実施形態に係る二次電池の構造を示す図である。図9の(a)は、本発明のさらに他の実施形態の二次電池を示す平面図、図9の(b)は図9の(a)に示した二次電池の縦断面図である。

[図10]本発明の他の実施形態に係る二次電池の構造を示す図である。図10の(a)は、本発明の他の実施形態の二次電池を示す平面図、図10の(b)は図10の(a)に示した二次電池の縦断面図である。

[図11]図1に示す電池と同じ構造を有し、図1に示す電池とは電解液および／または熱膨張剤に用いている物質のみが異なる二次電池である実施例1～5、およびその比較例について、過充電試験を行った際に用いた熱電対の設置位置を示す図である。

[図12]電流遮断機構を備えない電池について、1Cで過充電を行った場合の、過充電時間と電池温度および電池電圧との関係を示すグラフである。

[図13]電流遮断機構を備えない電池について、2Cで過充電を行った場合の、過充電時間と電池温度との関係を、1Cで過充電を行った場合と対比させて示すグラフである。

[図14]図12および図13に示す過充電時間と電池温度との関係を、整理して示す表形式の図である。

[図15]図1に示す電池、および、図1に示す電池と同じ構造を有し、図1に示す電池とは電解液および／または熱膨張剤に用いている物質のみが異なる二次電池である実施例1～5、およびその比較例について、過充電試験の結

果を整理して示す表形式の図である。

[図16]本発明の一実施形態に係る二次電池の熱膨張剤として用い得る、電解液の沸点よりも低い温度で膨張する溶媒の例として、3M社製のフッ素系難燃性低沸点溶媒と、その沸点とを整理して示す表形式の図である。

[図17]本発明の一実施形態に係る二次電池の熱膨張剤として用い得る化学発泡材の例と、そのガス発生温度とを整理して示す表形式の図である。

[図18]図1の電池について、電池蓋に平行な面で切断した場合の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 図1～図18に基づいて、本発明の実施の形態について詳細に説明する。また、各電池のサイズについて、詳細は後述するが、単位はそれぞれ「ミリメートル（mm）」である。

[0016] なお、各実施形態についての説明に入る前に、各実施形態に共通の構造について、説明しておくこととする。

[0017] 本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電池ケース1、電池蓋2、安全弁21、パッキン5、正極集電板41、第1正極端子31、負極集電板43、負極端子33、電池セル6、および電解液Lを備えている。

[0018] 電池蓋2は、電池ケース1の口を塞ぐように設けられている。また、安全弁21は、所定圧以上で開裂するよう設計されている。

[0019] 正極集電板41は、絶縁用のパッキン5を介して電池蓋2に配置されており、第1正極端子31が正極集電板41と電気的に接続されている。

[0020] 負極集電板43も、正極集電板41と同様に、絶縁用のパッキン5を介して電池蓋2に配置されており、負極端子33が負極集電板43と電気的に接続されている。

[0021] そして、複数の電池セル6が、正極集電板41および負極集電板43に電気的に接続されている。

[0022] パッキン5と、電池蓋2と、正極集電板41とによって囲まれてなる空間部51には、電解液Lの沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤7が収容さ

れている。

[0023] 非常時電流切断機構は、熱膨張剤 7 を収容している空間部 5 1 と、第 1 正極端子 3 1 と電池セル 6 とを電氣的に接続し、空間部 5 1 に沿って設けられている正極集電板 4 1 とによって構成され、電池ケース 1 に内蔵されている。

[0024] より具体的には、本発明の一実施の形態に係る二次電池は、正極集電板 4 1 および負極集電板 4 3 の少なくとも一方と、電池蓋 2 とに挟まれてなる空間部 5 1 に、電解液 L の沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤 7 を備えている。熱膨張剤 7 は、電解液 L よりも沸点の低い有機溶媒、または電解液 L の沸点よりも低い温度で熱分解する有機系化学発泡材を用いることができる。従って、本発明の一実施の形態に係る二次電池は、過充電時に、熱膨張剤 7 が膨張する圧力を利用して、正極集電板 4 1 と第 1 正極端子 3 1、および／または負極集電板 4 3 と負極端子 3 3 が電氣的に切断される機構を有する。

[0025] すなわち、本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電解液 L の沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤 7 が内部に収容され、熱膨張剤 7 の熱膨張によって変形する空間部 5 1（熱膨張剤収容室）を備えている。

[0026] 第 1 正極端子 3 1（正極または負極である第 1 の電極）と電池セル 6 とを電氣的に接続し、空間部 5 1 に沿って設けられている正極集電板 4 1（導電部材）は、熱膨張剤 7 が熱膨張して空間部 5 1 が変形することにより、電氣的に断線状態となる。

[0027] ここで、空間部 5 1（熱膨張剤収容室）の変形には、空間部 5 1 の内部に収容されている熱膨張剤 7 の熱膨張によって、空間部 5 1 が破壊される場合も含まれる。

[0028] また、正極集電板 4 1（導電部材）が空間部 5 1 に沿って設けられる構成には、正極集電板 4 1 が、例えば空間部 5 1 を囲む壁の一部を構成する場合も含まれる。

[0029] 本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電解液 L とは別の、電解液 L の

沸点よりも低い温度で体積を膨張させる熱膨張剤 7 によって、電流遮断機構が動作する。つまり、本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電解液 L の沸点よりも低い温度で体積を膨張させる熱膨張剤 7 によって、過充電または短絡時には、熱膨張剤 7 を収容している空間部 5 1 が変形して、第 1 正極端子 3 1 と電池セル 6 との電氣的接続を切断する。従って、過充電および短絡による事故を防止するための電流遮断機構を、電解液 L の特性に影響されることなく、かつ小型の構成とすることができる。

[0030] 〔実施形態 1〕

図 1 は、本発明の一実施の形態に係る電池 1 0 0 の構造を示す図である。図 1 の (a) は、電池 1 0 0 における、熱膨張剤 7 が封入されている空間部 5 1 と、第 1 正極端子 3 1 と、第 2 正極端子 3 2 との位置関係を示す平面図である。図 1 の (b) は、パッキン 5 に設けられた開口が電池蓋 2 と正極集電板 4 1 とによって挟まれてなる空間部 5 1 に熱膨張剤 7 が封入されていることを示す断面図である。

[0031] 図 1 8 は、図 1 の電池 1 0 0 について、電池蓋 2 に平行な面で切断した場合の断面図である。

[0032] 図 2 は、電池 1 0 0 において、パッキン 5 に設けられた開口が電池蓋 2 と正極集電板 4 1 とによって挟まれてなる空間部 5 1 に封入されている熱膨張剤 7 と、正極集電板 4 1 に設けられている薄肉部 4 1 a および切込部 4 1 b と、第 1 正極端子 3 1 との位置関係の詳細を示す図である。

[0033] 図 3 は、電池 1 0 0 の第 1 正極端子 3 1 と第 2 正極端子 3 2 について、各々が使用されるのがどのようなケースであるかを説明する図である。図 3 の (a) は、通常の場合には第 1 正極端子 3 1 を用いて電池 1 0 0 の充放電を示している。図 3 の (b) は、過充電等によって第 1 正極端子 3 1 が電池ケース 1 内の電池セル 6 と電氣的に切断された場合に、第 2 正極端子 3 2 を用いて、電池 1 0 0 の放電を行うことを示している。

[0034] 電池 1 0 0 は、正極集電板 4 1 (導電部材) が、相対的に強度が低い薄肉部 4 1 a (低強度部) を有し、空間部 5 1 (熱膨張剤収容室) が変形するこ

とにより薄肉部 4 1 a が破断し、正極集電板 4 1 が電氣的に断線状態となる。

[0035] (構造詳細)

図 1 および図 2 に示すように、電池 1 0 0 において、正極集電板 4 1 は、パッキン 5 を介して電池蓋 2 に、第 1 正極端子 3 1 および第 2 正極端子 3 2 を用いて固定されている。また、電池蓋 2 の中心には、安全弁 2 1 が備えられている。

[0036] パッキン 5 は、電池蓋 2 と正極集電板 4 1 との電氣的絶縁、および電池蓋 2 と負極集電板 4 3 との電氣的絶縁を確保している。

[0037] パッキン 5 に設けられた開口が電池蓋 2 と正極集電板 4 1 (導電部材) とに挟まれることによって、空間部 5 1 (熱膨張剤収容室) が形成されている。すなわち、電池 1 0 0 においては、正極集電板 4 1 は、空間部 5 1 を囲む壁の一部を構成している。

[0038] 空間部 5 1 には、電解液 L の沸点よりも低い温度で体積を膨張させる熱膨張剤 7 が収容されており、空間部 5 1 は、熱膨張剤 7 の漏洩を防ぐための十分な気密性を有している。

[0039] 図 1 の (b) に示すように、正極集電板 4 1 は側面から見た場合に略直角に曲がっており、電池ケース 1 の底部に向かって延伸している。また、正極集電板 4 1 の、電池蓋 2 と平行に延伸する部位の一部において、第 1 正極端子 3 1 と第 2 正極端子 3 2 との間に、スリットが、つまり薄肉部 4 1 a (低強度部) が設けてある。

[0040] すなわち、正極集電板 4 1 は、電池蓋 2 に平行な面と、電池蓋 2 に垂直な面とを有しており、正極集電板 4 1 の電池蓋 2 に平行な面は、第 1 正極端子 3 1 および第 2 正極端子 3 2 に電氣的に接続され、パッキン 5 によって電池蓋 2 と電氣的に絶縁されている。正極集電板 4 1 の電池蓋 2 に平行な面と第 1 正極端子 3 1 との電氣的接続点と、正極集電板 4 1 の電池蓋 2 に平行な面と第 2 正極端子 3 2 との電氣的接続点の間に、正極集電板 4 1 の電池蓋 2 に平行な面は、薄肉部 4 1 a と切込部 4 1 b とを備えている。

[0041] 薄肉部41aは、正極集電板41の他の部分に比べて、厚みが薄い。従って、正極集電板41は、薄肉部41aの周囲に、面に対して垂直な力を受けると破断しやすい。

[0042] 切込部41bは、正極集電板41の厚さ方向に切込が設けられている部分であり、正極集電板41の他の部分に比べて折り曲げることが容易である。すなわち、正極集電板41は、切込部41bの周囲に、面に対して垂直な力を受けると、切込部41bに沿って折り曲がりやすい。また、切込部41bの位置は空間部51から離れているとなお良い。これは、垂直な力を受ける位置から離れているほうがテコの原理で折り曲げる力がより大きくなるためである。

[0043] 負極集電板43は、負極端子33によって、パッキン5を介して電池蓋2に固定されている。負極集電板43は正極集電板41と同じ形状であり、負極端子33も第1正極端子31と同じ形状である。

[0044] 便宜上、電池蓋2と正極集電板41および負極集電板43との一体化物をフタ板アッシーと称する。

[0045] 図18に示すように、電池セル6は、複数の正極・セパレータ・負極を積層してなる。正極・負極は、電極塗工部と、集電のための電極箔とを含み、正極集電板41および負極集電板43に溶着するため、電極箔の一部が延伸した構造となっており、集電箔は正極集電板41および負極集電板43と電氣的に接続されている。

[0046] (サイズおよび材料)

次に、電池100のサイズおよび材料の一例を挙げる。

[0047] 電池ケース1は、一面が開口された略直方体状であり、開口部の長辺に該当する辺の長さは259.5mm、開口部の短辺に該当する辺の長さは50mm、電池蓋2に垂直な辺の長さは170mmであり、厚さ2mmのA11050製金属板を材料としている。従って、電池ケース1の内側の寸法は、255.5mm(長辺)×46mm(短辺)である。

[0048] 電池蓋2は、255.9mm(長辺)×46.4mm(短辺)×3mm(

厚み)のA11050製の金属板を用いている。

- [0049] 電池蓋2の中心に備えられている安全弁21は、直径20mmの薄厚部である。安全弁21の開裂圧は1.0MPaに設計している。
- [0050] 第1正極端子31および第2正極端子32には、直径10mm×30mm(電池蓋2の上面からの高さ)の円柱状のアルミ材(A11050製)を用いている。
- [0051] 負極端子33には、直径10mm×30mm(電池蓋2の上面からの高さ)の円柱状の銅材を用いている。
- [0052] パッキン5には、PFA(テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)樹脂、PPS(ポリフェニレンサルファイド)樹脂、PFA樹脂をこの順で積層したものをを用いている。PFA樹脂が厚さ2mm、PPS樹脂が厚み2mmであり、夫々同じ形状を有している。PPS樹脂は、機械的強度・耐薬品性・耐熱性に優れている。なお、パッキン5は、空間部51を設けるため、厚み方向に貫通した穴を有している。穴の大きさは縦20mm×横20mmとし、パッキンの厚みは6mmであるため、空間部51の体積は2400mm³である。
- [0053] 正極集電板41としては、厚み1mmのアルミ部材(A11050製)を用いている。正極集電板41の側面からみた時の鉛直方向の長さ、つまり、正極集電板41の電池蓋2に垂直な面の長さは155mmである。
- [0054] 正極集電板41の薄肉部41a以外の部分の厚みが1mmであるのに対し、薄肉部41aの厚みは0.5mmであり、抵抗値が上昇しない範囲内で不要な部分がけずり落とされている構造となっている。
- [0055] 負極集電板43としては、厚み1mmの銅部材を用いている。
- [0056] 上記のように、電池セル6は、複数の正極・セパレータ・負極を積層してなる。正極の厚みは230μmであって、この正極を100枚用いた。負極の厚みは180μmであって、この負極板を101枚用いた。セパレータとして、厚み25μmのポリエチレンフィルムを200枚使用した。電池セル6のサイズは、250mm×147.5mm×46mmであり、電池ケース1

に挿入されている。

[0057] 電池100の電解液Lは、エチレンカーボネート（EC、Ethylene Carbonate）とジエチルカーボネート（DEC、Diethyl Carbonate）とを、体積比3：7で混合した溶媒に、1モル濃度のヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させたものである。エチレンカーボネートの沸点は248℃、ジエチルカーボネートの沸点は126℃である。ただし、電解液Lはこれに限られるものではなく、二次電池に一般的に用いられ得る電解液を電解液Lとして用いることができる。

[0058] 熱膨張剤7としては、3M社製NovocTM7200を含ませた脱脂綿を用いている。NovocTM7200の成分はハイドロフルオロエーテルであり、沸点は76℃であり、電解液Lの沸点よりも低い。ただし、詳細は後述するが、熱膨張剤7の材料はこれに限られるものではなく、電解液Lよりも沸点の低い有機溶媒、または電解液Lの沸点よりも低い温度で熱分解する有機系化学発泡材を用いることができる。

[0059] （製造方法）

フタ板アッシーと電池セル6とを一体にしたものを電池ケース1に挿入した後、電池蓋2と電池ケース1とを溶接し、電池蓋2に設けた注液口（図示せず）から電解液Lを注入した。その後、化成充電を行い、発生したガスのガス抜きを行った。ガス抜き後、注液口を電池蓋2に溶接した。

[0060] 次に、図1および図2に示すように、正極集電板41と、電池蓋2との間に設けられた空間部51に、熱膨張剤7を配置し、空間部51を密閉するため、キャップ22で蓋をし、電池蓋2に溶接した。

[0061] （電池100の特性等）

図2に示すように、電池100において、過充電等によって電池100内の温度が上昇すると、空間部51に保持した熱膨張剤7が蒸発もしくは分解して膨張し、接点を電氣的に切断し、つまり電池セル6と第1正極端子31との電氣的接続を切断する。

[0062] 具体的には、正極集電板41の、熱膨張剤7が封入されている空間部51

を形成する面の対向する２辺に該当する位置のそれぞれに、薄肉部４１ａ（低強度部）と、切込部４１ｂとが設けられている。過充電等によって電池１００内の温度が上昇すると、空間部５１に保持した熱膨張剤７が熱膨張し、空間部５１が変形し、正極集電板４１は、薄肉部４１ａにおいて破断し、切込部４１ｂで空間部５１に対し外側に曲がる。これによって、電池セル６と第１正極端子３１との電氣的断線状態が形成される。

[0063] 安全弁２１が気化した電解液Ｌによる電池内圧の上昇によって動作するのに対し、電池１００の電流遮断機構は、電解液Ｌの沸点よりも低い温度で熱膨張剤７が熱膨張し空間部５１が変形することで、電池セル６と第１正極端子３１との電氣的断線状態を形成する。

[0064] 従って、電池１００の電流遮断機構は安全弁２１と異なる作動圧によるため、絶対的な信頼性が求められる安全弁の作動に影響を与えたり、逆に影響を受けることがない。

[0065] また従来の、例えば上記特許文献１および特許文献２に記載の電流遮断機構は、安全弁が作動する電池内圧よりも低い電池内圧で作動するように、充放電を行うための電氣的経路の一部に、低い電池内圧で外れる（溶接）接点を含む構成である。つまり、従来は、電流遮断機構の作動圧を（溶接）接点の剥離強度で設計する必要があった。従って、電流遮断機構は安全弁より低い圧で作動しないといけなから、接点強度は強すぎではいけない。しかし、接点を“弱く、かつ均一に得る”というのは、溶接の手法に拘わらず困難である。このため、溶接接点の精密な検査が必要となり、二次電池の低コスト化を阻んでいた。

[0066] これに対し、電池１００の電流遮断機構の作動圧は、空間部５１の内圧で決まる。この空間部５１の内圧は、安全弁の作動圧とは別で設計可能であるから、従来ほどシビアに“弱く、かつ均一に得る”必要はない。すなわち、電流遮断機構における接点（低強度部）の強度が均一でない場合であっても、電流遮断機構の作動圧（空間部５１の内圧）を高く設定することで、確実に作動し、電氣的断線状態を形成することができる。このため、従来のよう

な精密な検査は不要であり、低コスト化を図ることができる。また、上記の理由から、作動圧を従来よりも高く設定できるため、電流遮断機構における接点を強固にすることができる。

[0067] つまり、電池内圧の上昇によって作動し、かつ安全弁の作動圧よりも低い作動圧で動作するような電流遮断機構にあっては、低い圧で変形する金属製薄板、または低い圧で剥離する溶接部分を、電流遮断機構の接点に用いることが必要だった。しかし、電池内圧とは別の、熱膨張剤収容室の内圧によって動作する電流遮断機構にあっては、低い圧で変形する金属製薄板および低い圧で剥離する溶接部分を用いる必要はない。代わって、例えば、厚みが比較的厚い金属板、または、溶接面積が比較的広く、従って、物理的強度が強く電氣的に低抵抗な溶接部分を、電流遮断機構の接点に用いることが可能となる。このため、接点の電気抵抗は低く、かつ振動に強い。

[0068] 電池 100 の構造は簡易で省スペースであり、さらに電流遮断機構に係る部品点数が少ないことから、従来の電流遮断機構を備える二次電池に比べ製造コストが安い。熱膨張剤 7 も少量で済むため、材料費も安価である。

[0069] さらに、電池 100 は、過充電に際し正極集電板 41 が破断する構成であるため、温度変化、圧力変化、振動等によって電池セル 6 と第 1 正極端子 31 との電氣的接続が再び繋がるようなことがなく、信頼性が高い。

[0070] (過充電による電池温度の上昇について)

図 12～図 14 は、リチウムイオン二次電池について、過充電と電池温度の上昇との関係を整理して示す図である（例えば、非特許文献 1）。

[0071] 図 12 は、電流遮断機構を備えない二次電池について、1C で過充電を行った場合の、過充電時間と電池温度および電池電圧との関係を示すグラフである。

[0072] 図 13 は、電流遮断機構を備えない、図 12 に示すのと同じ二次電池について、2C で過充電を行った場合の、過充電時間と電池温度との関係を、1C で過充電を行った場合と対比させて示すグラフである。なお、1C とは、公称容量値の電気容量を有する電池を定電流充電して、ちょうど 1 時間で充

電完了となる電流値のことである。つまり、図 13 で、温度（2℃）と示されている点線は、温度（1℃）と示されている点線の 2 倍の電流値で充電された二次電池の電池温度と、過充電時間との関係を示している。

[0073] 図 14 は、図 12 および図 13 に示す過充電時間と電池温度との関係を、整理して示す表形式の図である。1℃での充電において、A 段階（リチウムイオンに移動・リチウム析出）から、B・C 段階（過充電正極による電解液 L の酸化分解の後の段階）を経て、D・E 段階（熱暴走の一步手前の段階）に至るまでの時間は、比較的長い。これに対し、2℃での充電においては、I 段階（リチウムイオンに移動・リチウム析出）から、IV 段階（熱暴走の一步手前の段階）に至るまでの時間は、1℃の場合に比べて極めて短い。

[0074] ここで、定格レート（1℃）で充電する場合、電池容量が大きくなれば電流も大きくなる。発熱量は電流の 2 乗に比例するので（ $Q = R I^2$ と表記できる。Q は発熱量、R は電池の内部抵抗）、電解液は急激に温度が上昇する。つまり、例えば電池容量が 10Ah 以上、1000Ah 未満の大容量二次電池を充電する場合、大きな電流が二次電池に流れるため、過充電等によって電池温度は急速に上昇する。従って、大容量二次電池にあつては、電流遮断機構の確実な動作が、小容量二次電池に比べてさらに強く求められる。

[0075] また、図 14 に示すように、図 12 と図 13 とに過充電時の電池温度の上昇を示す電池にあつては、過充電正極による電解液 L の酸化分解が加速するのは 60℃からであり、この 60℃という温度は電解液の沸点よりも低い温度である。従って、上記電池については、電池温度が 60℃を超過し異常な過熱状態になった場合には、電池内圧の上昇の有無に関わらず、つまり電解液の沸騰の有無に関わらず、確実に動作する電流遮断機構が望ましい。つまり、電解液の沸点等の特性に影響されることなく、一定の電池温度において確実に動作する電流遮断機構が望ましい。

[0076] 特に、例えば電池容量が 10Ah 以上、1000Ah 未満の大容量二次電池にあつては、過充電等によって電池温度が上昇していき、電池温度が電解液の沸点よりも低い所定の温度（図 14 の例では 60℃）を超えると、急速

に電池温度が跳ね上がる傾向がある。従って、大容量二次電池の備える電流遮断機構は、電解液の特性に影響されず、一定の電池温度において確実に動作する電流遮断機構が望ましく、該電流遮断機構を小型化できればさらに望ましい。

[0077] なお、例えば、ソーラー発電システム（家庭定置用含む）、キャンピングカーおよび船舶のサブバッテリー、電動セニアカー、電動バイク、電動リール、子供用電動自動車、電動フォークリフト、音響機器、移動無線等に用いられる大容量二次電池として、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満の二次電池を直並列化し所定のシステム電池容量とすることが多い。また、UPS（無停電電源装置）、防災・防犯システム、非常用照明設備、非常通報システム機器、消防設備等におけるスタンバイ電池として用いられている大容量二次電池も、電池容量は10Ah以上、1000Ah未満の二次電池を直並列化し所定のシステム電池容量とすることが多い。さらに、自動車およびバス等EV（Electric Vehicle）に用いられる大容量二次電池も同様である。

[0078] さらに、ひとつの電池（単電池）あたりの電池容量が10Ah未満である場合、モジュール作製時の単電池並列数が多くなり、作業性が低下しセル締結コストが掛かるため好ましくない。単電池容量が1000Ah以上である場合、NaS電池およびレドックスフロー電池などのシステムがコスト等で有利となってくるため、好ましくない。

[0079] また、本発明の一態様に係る電流遮断機構は、上記の用例で用いられる大容量二次電池において、好適に用いることができる。電池容量が10Ah未満の二次電池は、電池容量が10Ah以上の二次電池に比べて発熱量が小さいので、過充電しても熱暴走に発展しにくい。従って、電池容量が10Ah未満の二次電池は、セパレータ等の材料の工夫によって熱暴走を抑止することのできる余地が、電池容量が10Ah以上の二次電池に比べて大きい。

[0080] また逆に、電池容量が1000Ah以上の場合、発熱量が極めて大きいので、電極等の材料劣化が激しくなる。従って、電池容量が1000Ah以上

の二次電池にあっては、電池温度の上昇を抑えるための冷却機構が必須となり大型化するため、熱暴走の抑止のための電流遮断機構について、小型化および低コスト化等の要求が低い。

[0081] 本発明の一態様に係る二次電池は、上記の用例に好適に用いられ、つまり、本発明の一態様に係る二次電池は、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満であることが望ましい。すなわち、上記実施形態1に係る二次電池だけでなく、以下で説明する他の実施形態に係る二次電池においても、電池容量は10Ah以上、1000Ah未満であることが望ましい。

[0082] 次に、電池100、および電池100と同じ構造であって、電解液Lおよび熱膨張剤7の材料の少なくとも一方が電池100とは異なる二次電池等について、過充電試験を行ったので、その試験結果などについて、下記に詳細を説明する。

[0083] (過充電試験)

本発明の一実施の形態に係る二次電池について、従来までの電流遮断機構を備える二次電池、および電流遮断機構を備えない二次電池との違いを確認するため、過充電試験を行った。以下にその詳細を説明する。

[0084] 図11は、電池100と同じ構造を有し、電解液Lおよび／または熱膨張剤7に用いた物質のみが異なる二次電池である実施例1～5および比較例1～3について、過充電試験を行った際に用いた熱電対の設置位置を示す図である。なお、熱電対は電池ケースの外側にアルミテープを用いて固定した。電池100の安全弁21は1.0MPaで開裂するよう設計し、比較例1および比較例2の電流遮断機構は0.5MPaで働くように設計した。実施例1～4、および比較例1～4の各電池の詳細については後述する。

[0085] 図15は、実施例1～4および比較例1～4について、過充電試験の結果を整理して示す表形式の図である。

[0086] 最初に過充電試験の方法について説明する。

[0087] まず、公称容量120Ahの実施例1～4、比較例1～4に係る電池を、40Aの定電流で電池電圧3.6Vになるまで充電し、その後定電圧3.6

Vで電流が4 Aになるまで充電し、満充電状態とした。

[0088] 次に、120 Aの定電流で90分間充電を行い、その時の電池電圧、電流、電池ケース内の温度を測定した。

[0089] 使用した電源は、菊水電子工業製の直流安定化電源PWR1600Lを4並列して行った。電流測定は、三和電気計器製のクランプメータDCM400ADを使用した。電圧、温度測定は、グラフテック製のデータロガーmini LOGGER GL820を使用した。なお、試験は室温下で行った。

[0090] 図15は、上記の方法で行った過充電試験の結果を表形式で示す図である。

[0091] 図15において、実施例1は、電池100と同じ構造を有する二次電池である。実施例1の電解液Lは、エチレンカーボネート（EC、Ethylene Carbonate）とジエチルカーボネート（DEC、Diethyl Carbonate）とを、体積比3：7で混合した溶媒に、1モル濃度のヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解させたものである。また、実施例1の空間部51には、電解液Lの沸点よりも低い温度で熱膨張する熱膨張剤7として、低沸点溶媒であるNovac™7300（代表的な化学式は $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$ 、分子量は350 g/mol）を400 mg含ませた脱脂綿が収納されている。

[0092] なお、エチレンカーボネートの沸点は248℃、ジエチルカーボネートの沸点は126℃であるのに対し、Novac™7300の沸点は98℃であり、Novac™7300の沸点は電解液Lより低い。

[0093] 実施例1について、圧力値を計算すると、空間部51の体積が2400 mm^3 であるから、熱膨張剤7が全て蒸発すると空間部51の圧力は1.5 MPaまで上昇する（比較例1および比較例2の電流遮断の作動圧よりも高い）。この圧で電流遮断が作動し、熱膨張剤7の蒸気は電池ケース1内に拡散することとなる。実施例1において、電解液Lの液面と電池蓋2の下面との距離は20 mm程度であったことから、電池ケース1の内部の空間の体積は約

2. $4 \times 10^5 \text{ mm}^3$ (255.5 mm (長辺) $\times$ 46 mm (短辺) $\times$ 20 mm (深さ) の空間で、電流遮断部の体積は無視している) である。従って、実施例 1 においては、熱膨張剤 7 が全て蒸発し電池ケース 1 内に拡散しても、電池ケース 1 の内圧は 0.015 MPa 分しか上昇しない。つまり、実施例 1 において熱膨張剤 7 は、安全弁 21 が開く 1.0 MPa にほとんど影響を与えないといえる。

[0094] 実施例 1 は、120 A の定電流で充電開始後、13 分で電池電圧 5.1 V、電池ケース温度 81°C となったときに電流値は 0 A となり、負荷が電池にかからない状態となった。その後、電池の変形、破裂・発火は起こらなかった。

[0095] 試験終了後、負極端子 31 と第 2 正極端子 32 の電圧を確認したところ、電圧は未だ高く危険な状態であったため、抵抗を有した配線で導通させ放電させた。この後、電池 100 を分解したところ薄肉部 41a が破断され、電流遮断機構が動作したことを確認した。このことから、熱膨張剤 7 は充電開始後 13 分で沸点である 98°C に達し、電流遮断機構が働いたものと考えられる。熱電対の示す温度は 81°C であったが、空間部 51 の温度は 98°C 近傍に達していたと考えられ、熱電対の示す温度と空間部 51 内の温度には温度差がみられた。

[0096] 実施例 2 は、実施例 1 と同様に EC と DEC とを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、1 モル濃度の LiPF₆ を溶解させた電解液 L を用い、NovecTM 7200 を含ませた脱脂綿を熱膨張剤 7 として用いている。つまり、実施例 2 はこれまでに説明してきた電池 100 である。

[0097] 実施例 2 の実施例 1 との違いは、熱膨張剤 7 として、NovecTM 7300 の代わりに、NovecTM 7200 (代表的な化学式は C₄F₉OC₂H₅、分子量は 264 g/mol) を用いている点だけである。つまり、NovecTM 7200 を、実施例 1 と同じく 400 mg 含ませた脱脂綿を、熱膨張剤 7 として用いている。NovecTM 7200 の沸点は 76°C であり、実施例 1 と同様に、電解液 L の沸点よりも低い。

[0098] 実施例2について、圧力値を計算すると、空間部51の体積が 2400 mm^3 であるから、熱膨張剤7が全て蒸発すると空間部51の圧力は 1.8 MPa まで上昇する（実施例1と同様に、比較例1および比較例2の電流遮断の作動圧よりも高い）。この圧で電流遮断が作動し、熱膨張剤7の蒸気は電池ケース1内に拡散することとなる。実施例2において、電解液Lの液面と電池蓋2の下面との距離は 20 mm 程度であったことから、電池ケース1の内部の空間の体積は約 $2.4 \times 10^5\text{ mm}^3$ （ 255.5 mm （長辺） $\times 46\text{ mm}$ （短辺） $\times 20\text{ mm}$ （深さ）の空間で、電流遮断部の体積は無視している）である。従って、実施例2においては、熱膨張剤7が全て蒸発し電池ケース1内に拡散しても電池ケース1の内圧は 0.019 MPa 分しか上昇しない。つまり、実施例2において熱膨張剤7は、安全弁21が開く 1.0 MPa にほとんど影響を与えないといえる。

[0099] 実施例2は、 120 A の定電流で充電開始後、 $12\text{ 分 }30\text{ 秒}$ で電池電圧 5.1 V 、電池ケース温度 66°C となったときに電流値は 0 A となり、負荷が電池にかからない状態となった。その後、電池の変形、破裂・発火は起こらなかった。

[0100] 試験終了後、負極端子31と第2正極端子32の電圧を確認したところ、電圧は未だ高く危険な状態であったため、抵抗を有した配線で導通させ放電させた。この後、電池100を分解したところ薄肉部41aが破断され、電流遮断機構が働いたことを確認した。熱膨張剤7は充電開始後、 $12\text{ 分 }30\text{ 秒}$ で沸点である 76°C に達し、電流遮断機構が働いたものと考えられる。実施例1と比較して、低沸点の熱膨張剤を用いることにより、電流遮断が起こる時間を速めることができ、また温度上昇も低く抑えることができた。

[0101] 実施例3は、実施例1と同様にECとDECとを体積比3：7で混合した溶媒に、1モル濃度のLiPF₆を溶解させた電解液Lを用い、熱膨張剤7として和光純薬製のアゾ重合開始剤V-60を用いている電池100と同じ構造の二次電池である。実施例3の実施例1との違いは、熱膨張剤7として、NovacTM7300の代わりに、V-60を用いている点である。V-6

0は電解液Lの沸点よりも低い温度で膨張する（半減期が65℃）。

[0102] 実施例3は、120Aの定電流で充電開始後、12分50秒で電池電圧5.1V、電池ケース温度72℃となったときに電流値は0Aとなり、負荷が電池にかからない状態となった。その後、電池の変形、破裂・発火は起こらなかった。

[0103] 試験終了後、負極端子31と第2正極端子32の電圧を確認したところ、電圧は未だ高く危険な状態であったため、抵抗を有した配線で導通させ放電させた。この後、電池100を分解したところ薄肉部41aが破断され、電流遮断機構が動作したことを確認した。熱膨張剤7は充電開始後、13分で分解温度である88℃に達し、電流遮断機構が働いたものと考えられる。実施例1と比較して、低温で膨張する固体材料を用いることにより、電流遮断が起こる時間を速めることができ、また温度上昇も低く抑えることができた。

[0104] 実施例4は、ECとジメチルカーボネート（DMC、Dimethyl Carbonate）とを体積比3：7で混合した溶媒に、1モル濃度のLiPF₆を溶解させた電解液Lを用い、熱膨張剤7としてNovec™7200を含ませた脱脂綿を用いている。実施例4は、電池100と同じ構造を有する二次電池である。実施例4の実施例1との違いは、電解液Lの溶媒として、DECの代わりに、DMCを用いている点、および、熱膨張剤7として、Novec™7300の代わりに、Novec™7200を用いている点である。なお、ジメチルカーボネートの沸点は90.3℃であるのに対し、Novec™7200の沸点は76℃であるから、Novec™7200は電解液Lより沸点が低い。

[0105] 実施例4は、120Aの定電流で充電開始後、12分20秒で電池電圧4.8V、電池ケース温度68℃となったときに電流値は0Aとなり、負荷が電池にかからない状態となった。その後、電池の変形、破裂・発火は起こらなかった。

[0106] 試験終了後、負極端子31と第2正極端子32の電圧を確認したところ、

電圧は未だ高く危険な状態であったため、抵抗を有した配線で導通させ放電させた。この後、電池 100 を分解したところ薄肉部 41a が破断され、電流遮断機構が動作したことを確認した。熱膨張剤 7 は充電開始後、12 分 20 秒で沸点である 76℃ に達し、電流遮断機構が働いたものと考えられる。実施例 4 では、実施例 1 の電解液と比較して低沸点の電解液を用いたが、電解液よりも更に低い沸点の熱膨張剤を用いることによって電流遮断が起こることを確認した。

[0107] 比較例 1 は、上記特許文献 1 に記載の電流遮断機構と同じ物理的構造の電流遮断機構を備えた二次電池であって、EC と DEC とを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、1 モル濃度の LiPF₆ を溶解させた電解液を用いている。

[0108] 比較例 1 は、120 A の定電流で充電開始後、13 分 40 秒で電池電圧 5.1 V、電池ケース温度 105℃ となったときに電流値は 0 A となり、電流遮断機構が働いた。電池の破裂・発火は起こらなかった。電解液の蒸発や酸化分解によって電池ケースの内圧が上昇し、0.5 MPa に達したことにより電流遮断が働いたものと考えられる。

[0109] しかし、実施例 1 ~ 4 と比較して最高到達温度がひときわ高く、電池ケースは内圧で膨れ変形していた。電流遮断が働くまでの時間も遅かった。

[0110] 比較例 2 は、上記特許文献 2 に記載の電流遮断機構と同じ物理的構造の電流遮断機構を備えた二次電池である。比較例 2 では、比較例 1 と同様に、EC と DEC とを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、1 モル濃度の LiPF₆ を溶解させた電解液を用いている。

[0111] 比較例 2 は、120 A の定電流で充電開始後、13 分 30 秒で電池電圧 4.9 V、電池ケース温度 98℃ となったときに電流値は 0 A となり、電流遮断機構が働いた。電池の破裂・発火は起こらなかった。電解液の蒸発や酸化分解によって電池ケースの内圧が上昇し、0.5 MPa に達したことにより電流遮断が働いたものと考えられる。

[0112] しかし、実施例 1 ~ 4 と比較して最高到達温度がひときわ高く、電池ケースは内圧で膨れ変形していた。電流遮断が働くまでの時間も遅かった。

[0113] 比較例 1 および比較例 2 でも過充電による電池の破裂・発火は起こらなかったが、比較例 1 および比較例 2 は、実施例 1 ～ 5 に比べて、電流遮断機構が動作する時点での電池ケース温度が高い。

[0114] 比較例 3 は、安全弁のみを備え、電流遮断機構を備えない二次電池であって、比較例 1 と同様に、EC と DEC とを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、1 モル濃度の LiPF₆ を溶解させた電解液 L を用いている。

[0115] 比較例 3 は、120 A の定電流で充電開始後、23 分で電池電圧 5.9 V、電池ケース温度 150℃ で安全弁が開裂し、白煙が噴出した。電流は 120 A のままであった。35 分後、電池電圧は 0 V、最高電池ケース温度 300℃、電流は 120 A のままであった。その後、55 分間、電池の破裂・発火は起こらなかったが、電池ケース温度は 200℃ であった。

[0116] 比較例 4 は、EC とジメチルカーボネート (DMC、Dimethyl Carbonate) とを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、1 モル濃度の LiPF₆ を溶解させた電解液 L を用い、熱膨張剤 7 として NovecTM 7300 を含ませた脱脂綿を用いている。比較例 4 の構造は電池 100 と同じである。比較例 4 の実施例 1 との違いは、電解液 L の溶媒として、DEC の代わりに、DMC を用いている点である。DMC の沸点が 90.3℃ であるのに対し、NovecTM 7300 の沸点は 98℃ であるので、電解液 L の沸点よりも高い温度にならないと、熱膨張剤 7 は膨張しない。

[0117] 比較例 4 は、120 A の定電流で充電開始後、23 分で電池電圧 5.9 V、電池ケース温度 150℃ で安全弁が開裂し、白煙が噴出した。電流は 120 A のままであった。35 分後、電池電圧は 0 V、最高電池ケース温度 300℃、電流は 120 A のままであった。その後、55 分間、電池の破裂・発火は起こらなかったが、電池ケース温度は 200℃ であった。

[0118] 以上の実験結果からも分かるように、電池 100 は、従来の電流遮断機構を備える二次電池に比べて、電流遮断機構が動作する電池ケースの温度が低いことが確認できた。

[0119] (第 2 正極端子)

電池１００は、正極集電板４１（導電部材）の薄肉部４１ａ（電氣的に断線状態となる部分）よりも電池セル６側の部分において正極集電板４１と接続されている第２正極端子３２（第２電極端子）を備えている。

[0120] なお、電池１００においては、第２正極端子３２が正極集電板４１と接続されている位置は、薄肉部４１ａよりも電池セル６側の部分においてであるが、本発明の一態様に係る二次電池において、第２電極端子が備えられる位置は、これに限られるものではない。

[0121] 本発明の一態様に係る二次電池は、導電部材の電氣的に断線状態となる部分よりも電池セル６側の部分において導電部材と接続されている第２電極端子を備えていれよい。

[0122] 例えば、後述する、本発明の一態様に係る二次電池である電池１０１、１０２は、導電部材の溶接部８または嵌合部（嵌合凹部４５１ｄおよび嵌合凸部４５２ｃ）よりも電池セル６側の部分において、導電部材と接続されている第２電極端子を備えている。

[0123] 電池１００は、電流遮断機構の作動後も、第２正極端子３２を用いて強制放電することが可能である。つまり、熱膨張剤７を収納した空間部５１（熱膨張剤収容室）に沿って設けられている正極集電板４１が、熱膨張剤７の熱膨張によって空間部５１が変形することにより破断すると、第１正極端子３１（正極または負極である第１の電極）と電池セル６とは、電氣的に断線状態となる。しかし、第１正極端子３１と電池セル６とが電氣的に断線状態になった後も、正極集電板４１の破断箇所（薄肉部４１ａ）よりも電池セル６側の部分において正極集電板４１と接続されている第２正極端子３２を用いて、電池１００は強制放電することが可能である。

[0124] 電池１００は、第２正極端子３２によって、電流遮断機構の作動後も、電池セル６の放電ができるので、安全に回収できる。従って、第２正極端子３２を設けることは、製造から事故後の回収までトータルで考えれば、電池製造コストを安価にすることにも繋がる。

[0125] また、正極集電板４１は相対的に強度が低い破断箇所（薄肉部４１ａ）を

有しているため、この部位の電気抵抗が相対的に高い。これは、本発明の電流遮断機構に限らず、破断箇所を有する従来の電流遮断機構も同様である。電気抵抗が大きいということは、電流を流した際に電圧損失が生じることを意味しており、すなわち電池セル6の電圧を正確に測定することは、上記のように電圧のずれが生じるため、困難であるということを示唆している。つまり、一般的に出荷前に電池の充電を行うが、その際、例えば第1正極端子31と負極端子33との間に電圧計および電流計をつないで充電した場合には、電流遮断機構の電気抵抗を拾ってしまう。その結果、電池セル6の正味の電圧を電圧計が示さず、所望電圧の充電ができないおそれがある。なお、大型電池ほど、定格レート（1C）では大きな電流を流すため、電圧のずれが大きくなる。

[0126] ところが、本発明の電池セル100においては上記おそれを解消できる。例えば出荷前の充電において、第1正極端子31と負極端子33との間に電流計をつなぎ、第2正極端子32と負極端子33との間に電圧計をつないで充電した場合、電流遮断機構の電気抵抗を拾うことなく、電池セル6の正味の電圧を電圧計は示す。第2正極端子32は電流遮断機構よりも電池セル6側に位置するためである。従って、所望電圧まで充電することが可能であり、このことから第2正極端子32は電圧測定用の端子として好適である。

[0127] さらに、出荷前に第1正極端子と負極端子33との間でインピーダンス測定を行う場合には、電池100のオールオーバーのインピーダンスしか測定できない。しかし、第2正極端子32を設けることにより、第2正極端子32と負極端子33との間のインピーダンス、第2正極端子と第1正極端子との間の電気抵抗をそれぞれ測定することができる。つまり、電池セル6のインピーダンスと、電流遮断機構の電気抵抗とを区別することができる。このため、電池100は、第2正極端子32を備えることによって、出荷前の電氣的な問題を抽出しやすい。

[0128] 〔実施形態2〕

本発明の他の実施形態に係る電池101について、図4、図5に基づいて

説明すれば、以下のとおりである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

[0129] 図4は、電池101の構造を示す図である。図4の(a)は、電池101における、熱膨張剤7が封入されている空間部51と、第1正極端子31と、第2正極端子32との位置関係を示す平面図である。図4の(b)は、パッキン5に設けられた開口が電池蓋2と正極集電板44とによって挟まれてなる空間部51に熱膨張剤7が封入されていることを示す断面図である。

[0130] 図5は、図4に示す電池の詳細図であり、熱膨張剤7を封入している空間部51を囲む壁の一部を構成する正極集電板44は、第1正極集電板441と、第2正極集電板442とが、溶接部8によって接続されてなることを示している。

[0131] なお、電池セル6については、電池100と同じであるので、図示していない。

[0132] 電池101は、正極集電板44（導電部材）が、第1正極集電板441（第1導電部材）と第2正極集電板442（第2導電部材）とが溶接によって接続されてなり、正極集電板44（導電部材）は、溶接部8（溶接部分）が外れて前記断線状態となる。

[0133] 電池101において、正極集電板44は、第1正極端子31に電氣的に接続される第1正極集電板441と、第2正極端子32に電氣的に接続される第2正極集電板442とが溶接部8で溶接されてなる構成である。つまり、第1正極集電板441と第2正極集電板442とは、溶接部8によって互いに接続されており、電氣的に接続されている。

[0134] 電池101は、一枚の金属板である正極集電板41を備える電池100と異なり、熱膨張剤7が熱膨張して空間部51（熱膨張剤収容室）が変形することで破断される正極集電板44が、第1正極集電板441と第2正極集電板442という2枚の金属板からなる。

[0135] 電池101においては、第1正極集電板441と第2正極集電板442と

が溶接部 8 によって接続されているが、第 1 正極集電板 4 4 1 と第 2 正極集電板 4 4 2 との電氣的接続を形成するための方法は、これに限られるものではない。例えば、第 1 正極集電板 4 4 1 と第 2 正極集電板 4 4 2 とが、薄いアルミ板をレーザー溶接、または抵抗溶接、または超音波溶接することにより接続されている構成であってもよい。

[0136] つまり、電池 1 0 1 は、2 枚の金属板である第 1 正極集電板 4 4 1 と第 2 正極集電板 4 4 2 とが溶接部 8 によって接続された構造であり、第 1 正極集電板 4 4 1 と第 2 正極集電板 4 4 2 とが分離し、第 1 正極端子 3 1 と電池セル 6 との電氣的断線状態が形成される。

[0137] これに対し、電池 1 0 0 は、一枚の金属板である正極集電板 4 4 に設けられた薄肉部 4 1 a が、熱膨張剤 7 の熱膨張によって破断される構成である。電池 1 0 0 では、破断個所に薄肉部 4 1 a を設けるため、薄肉部 4 1 a の厚みや、材料のヤング率等の材料物性によって、その強度が決定される。

[0138] 一方、電池 1 0 1 は、溶接部 8 の物理的強度が低いことを利用している。すなわち、熱膨張剤 7 が熱膨張して空間部 5 1（熱膨張剤収容室）が変形することで溶接部 8 が外れ、第 1 正極集電板 4 4 1 と第 2 正極集電板 4 4 2 とが分離して、第 1 正極端子 3 1 と電池セル 6 とが電氣的に断線状態となる。例えば、レーザー溶接などを用いる場合、溶接の出力および溶接の時間の少なくとも一方によって、溶接部 8 の物理的強度を容易に調整できる。電池 1 0 1 と電池 1 0 0 では、強度の調整方法が異なる。

[0139] ただし、電池 1 0 1 は、第 1 正極集電板 4 4 1 と第 2 正極集電板 4 4 2 とを溶接部 8 などで電氣的に接続するため、電池 1 0 0 に比べて、電気抵抗がやや高く、振動にも弱い。

[0140] また、電池 1 0 1 は、例えば超音波溶接または抵抗溶接など、製造に際し追加工程が必要となるし、集電板が 2 枚になる点で部材コストが増加する。つまり、電池 1 0 1 の正極集電板 4 4 は、第 1 正極集電板 4 4 1 および第 2 正極集電板 4 4 2 という 2 枚の金属板を含むので、1 枚の金属板からなる電池 1 0 0 の正極集電板 4 1 に比べて部材コストが高い。

[0141] なお、電池１０１は、図４および図５に示すように、正極集電板４４（導電部材）の溶接部８よりも電池セル６側の部分において、正極集電板４４、より正確には第２正極集電板４４２と接続されている第２正極端子３２（第２電極端子）を備えていてもよい。第２正極端子３２について、詳細は電池１００で既に説明しているので、ここでは省略する。

[0142] また、電池１０１は、第１正極集電板４４１に切込部４４１ｂを備え、熱膨張剤７が熱膨張し空間部５１が変形する際に、切込部４４１ｂで第１正極集電板４４１が、空間部５１に対して外側に折り曲がり易くなっている。

[0143] 〔実施形態３〕

本発明のさらに他の実施形態に係る電池１０２について、図６、図７に基づいて説明すれば、以下のとおりである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

[0144] 図６は、電池１０２の構造を示す図である。図６の（ａ）は、電池１０２における、熱膨張剤７が封入されている空間部５１と、第１正極端子３１と、第２正極端子３２との位置関係を示す平面図である。図６の（ｂ）は、パッキン５に設けられた開口が電池蓋２と正極集電板４５とによって挟まれる空間部５１に熱膨張剤７が封入されていることを示す断面図である。

[0145] 図７は、図６に示す電池の詳細図であり、正極集電板４５は、第１正極集電板４５１と、第２正極集電板４５２とが、嵌合凹部４５１ｄと嵌合凸部４５２ｃとが嵌合することによって接続されてなることを示している。

[0146] なお、電池セル６については、電池１００と同じであるので、図示していない。

[0147] 電池１０２は、正極集電板４５（導電部材）が、第１正極集電板４５１（第１導電部材）と第２正極集電板４５２（第２導電部材）とが嵌合されてなり、正極集電板４５は、前記嵌合部の嵌合が外れて前記断線状態となる。

[0148] 電池１０２において、正極集電板４５は、第１正極端子３１に電氣的に接続される第１正極集電板４５１と、第２正極端子３２に電氣的に接続される

第2正極集電板452とで構成されている。第1正極集電板451と第2正極集電板452とは、各々、嵌合凹部451d（嵌合部分）と嵌合凸部452c（嵌合部分）とを有している。嵌合凹部451dと嵌合凸部452cとが嵌合することで、第1正極集電板451と第2正極集電板452とは電氣的に接続されている。

[0149] 電池102の第1正極集電板451および第2正極集電板452は、電池101の第1正極集電板441および第2正極集電板442に比べて、接触面積が大きく、電気抵抗が小さい。また、振動に対する強度も、電池102の方が電池101よりも強い。

[0150] ただし、電池102は、嵌合凹部451dおよび嵌合凸部452cを形成し、両者を嵌合させる追加工程が必要となり、また2枚の集電板を用いる点で部材コストも増加する。

[0151] なお、電池102は、図6および図7に示すように、正極集電板45（導電部材）の嵌合部（嵌合凹部451dおよび嵌合凸部452c）よりも電池セル6側の部分において、正極集電板45、より正確には第2正極集電板452と接続されている第2正極端子32（第2電極端子）を備えていてもよい。第2正極端子32について、詳細は電池100で既に説明しているので、ここでは省略する。

[0152] また、電池102は、第1正極集電板451に切込部451bを備え、熱膨張剤7が熱膨張し空間部51が変形する際に、切込部451bで第1正極集電板451が、空間部51に対して外側に折り曲がり易くなっている。

[0153] 〔実施形態4〕

本発明のさらに他の実施形態に係る電池103について、図8に基づいて説明すれば、以下のとおりである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

[0154] 図8は、電池103の構造を示す図である。図8の（a）は、電池103において、熱膨張剤7が封入されている内袋71を格納している空間部51

と、第1正極端子31と、第2正極端子32との位置関係を示す平面図である。図8の(b)は、パッキン5に設けられた開口が電池蓋2と正極集電板41とによって挟まれてなる空間部51が、熱膨張剤7が封入されている内袋71を格納していることを示す断面図である。

[0155] なお、電池セル6については、電池100と同じであるので、図示していない。

[0156] 電池103は、熱膨張剤7が、内袋71に入れられて、空間部51（熱膨張剤収容室）に收容されている。

[0157] 電池103と電池100との違いは、電池100において空間部51に直接收容されている熱膨張剤7が、電池103においては、内袋71に入れられてから、空間部51に收容されている点である。

[0158] 内袋71は自動車用のエアバックや、飲み薬などに用いられるカプセルのようなものであり、熱膨張剤7が膨れ、内袋71に入ったまま正極集電板44を破断することにより、電流遮断する。もしくは、熱膨張剤7が内袋71を破って膨張し、空間51の圧力を上昇させることによって電流遮断しても良い。

[0159] 内袋71の材料としては、エアバックの袋素材にも用いられているナイロン66、またはポリアミド繊維、薄厚成形が可能なアルミニウム等の金属（密閉性および耐薬品性の少なくとも一方を強化するため、これら袋素材の中に更に内袋が入っていても構わない）、カプセルの材料として用いられるセルロース、ゼラチン等が例示できる。

[0160] 電池103は、内袋71によって、熱膨張剤7の漏洩の可能性が、電池100に比べてより低いため、電池としての信頼性がより高い。つまり、電池103は、空間部51に求められる密閉性を、内袋71に持たせることにより熱膨張剤7の漏洩をより高い精度で防ぐことができる。熱膨張剤7の漏洩としては、経年等による漏洩の他、振動および衝撃による漏洩が考えられるが、熱膨張剤7を内袋71に入れることで、振動および衝撃に対してもより有効に熱膨張剤7の漏洩を防ぐことができ、電池としての信頼性が向上す

る。

[0161] ただし、電池１０３は、内袋７１を追加部品として必要とし、また内袋７１に熱膨張剤７を封入する工程が必要である。そのため、電池１０３の製造コストは、電池１００の製造コストよりも高い。

[0162] また、電池１０３は、内袋７１がある分、電池セル６の熱が熱膨張剤７に伝わるのに時間を要し、電池１００～１０２に比べて電流遮断の応答が遅れる可能性があるが、内袋７１の厚みを十分薄くする、もしくは熱伝導性の高い材料を選択するなどすればほとんど影響はない。

[0163] 〔実施形態５〕

本発明のさらに他の実施形態に係る電池１０４について、図９に基づいて説明すれば、以下のとおりである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

[0164] 図９は、電池１０４の構造を示す図である。図９の（ａ）は、電池１０４において、熱膨張剤７が封入されている保持室５２を備える空間部５１と、第１正極端子３１と、第２正極端子３２との位置関係を示す平面図である。図９の（ｂ）は、パッキン５に設けられた開口が電池蓋２と正極集電板４１とによって挟まれてなる空間部５１が、熱膨張剤７が封入されている保持室５２を備えていることを示す断面図である。

[0165] なお、電池セル６については、電池１００と同じであるので、図示していない。

[0166] 電池１０４は、空間部５１（熱膨張剤収容室）の中に保持室５２があり、熱膨張剤７が、保持室５２に収容されている。

[0167] 電池１０４と電池１００との違いは、電池１００において空間部５１に直接収容されている熱膨張剤７が、電池１０４においては、空間部５１の中に備えられている保持室５２に入れられている点である。

[0168] 電池１０４において、保持室５２はパッキン５、もしくは正極集電板４１（導電部材）に窪みを作り、この窪みを利用して保持室５２を形成するのが

好ましい。

[0169] 電池１００の空間部５１に、保持室５２を設け、保持室５２の中に熱膨張剤７を収容することで、熱膨張剤７が液状である場合、染み出し等で漏洩する危険性を、電池１００に比べてさらに減らしている。つまり、熱膨張剤７を、空間部５１の中に備えられている保持室５２という二重構造の部屋に収容するので、熱膨張剤７を、熱膨張剤７を空間部５１に直接封入する電池１００に比べて、より安全に熱膨張剤７を収容することができる。つまり、電池としての信頼性が向上する。

[0170] ただし、電池１０４は、熱膨張剤７を入れた内袋７１を空間部５１（熱膨張剤収容室）に収容している電池１０３に比べれば、振動および衝撃により熱膨張剤７が漏洩する可能性が高い。

[0171] 電池１０４は、保持室５２を形成する必要があるため、電池１０４の製造コストは、電池１００の製造コストよりも高い。

[0172] また、電池１０４は、保持室５２がある分、電池セル６の熱が熱膨張剤７に伝わるのに時間を要し、電流遮断の応答が、電池１００～１０２よりも遅れる可能性があるが、保持室５２を構成する部材を薄くなどすればほとんど影響はない。

[0173] 〔実施形態６〕

本発明の他の実施形態に係る電池１０５について、図１０に基づいて説明すれば、以下のとおりである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

[0174] 図１０は、電池１０５の構造を示す図である。図１０の（ａ）は、電池１０５において、熱膨張剤７が封入されている空間部５１と、第１正極端子３１と、第２正極端子３２との位置関係を示し、第２正極端子３２に導電材３４が接続されていることを示す平面図である。図１０の（ｂ）は、第２正極端子３２に導電材３４が接続されていることを示す断面図である。図１０の（ｂ）に示す電池１０５と図１に示す電池１００とは、第２正極端子３２に

導電材 3 4 が接続されている点以外には違いはない。

[0175] なお、電池セル 6 については、電池 1 0 0 と同じであるので、図示していない。

[0176] 電池 1 0 5 は、正極集電板 4 1（導電部材）の薄肉部 4 1 a（電氣的に断線状態となる部分）よりも電池セル 6 側の部分において正極集電板 4 1 と接続されている第 2 正極端子 3 2（第 2 電極端子）を備えている。そして、電池 1 0 5 は、第 2 正極端子 3 2 に導電材 3 4 が接続されている。

[0177] 電池 1 0 5 は、第 2 正極端子 3 2 に電氣的に接続された導電材 3 4 を外側に延伸させている構造であるため、第 2 正極端子 3 2 を電圧測定のための検査用端子として利用することができる。

[0178] 第 1 正極端子 3 1 は通電用であるため、電池セル 6 を直列化する場合、スパーク・導通対策を目的として、一般的に第 1 正極端子 3 1 は絶縁部材で覆われる。しかし、第 2 正極端子 3 2 は通電用ではないため、絶縁部材で覆う必要がない。

[0179] 図 1 0 のように、第 2 正極端子 3 2 に電氣的に接続された導電材 3 4 を電池の外部に延伸させる構造にすることで、図 1 0 の電池 1 0 5 の上部に制御回路等がある場合でも、電圧検査などに第 2 正極端子 3 2 を使用することができる。従って、出荷前、メンテナンス時、非常時の放電の際に、作業性を著しく向上させることができる。

[0180] つまり、電池 1 0 5 は、第 2 正極端子 3 2 を出荷前、もしくはメンテナンス時の電圧検査に用いるのに好適である。また、非常時の放電用にもアクセスがしやすく、作業性を向上させることができる。

[0181] （留意点）

電池 1 0 0 ～ 1 0 5 において、熱膨張剤 7 を収容した空間部 5 1（熱膨張剤収容室）に沿って設けられ、空間部 5 1 が変形することにより、電氣的に断線状態となる導電部材としては、正極集電板を用いている。

[0182] しかし、本発明の一実施の形態に係る二次電池にとって、導電部材として正極集電板を用いることは必須ではなく、例えば負極集電板を、熱膨張剤 7

を収容した空間部 5 1（熱膨張剤収容室）に沿って設けてもよい。

[0183] また、電池 1 0 0～1 0 5 においては、正極集電板（導電部材）が空間部 5 1（熱膨張剤収容室）を囲む壁の一部を構成しているが、本発明の一態様に係る二次電池にとって、導電部材が空間部 5 1 を囲む壁の一部を構成することは必須ではない。

[0184] 例えば、薄く伸縮性があり、電池セル 6 からの熱を熱膨張剤 7 へと伝えることのできる薄いフィルムで空間部 5 1（熱膨張剤収容室）を形成し、該フィルムに沿って導電部材を設けてもよい。

[0185] さらに、電池 1 0 0～1 0 5 においては、熱膨張剤 7 の熱膨張によって導電部材（正極集電板）が破断され、つまり、空間部 5 1（熱膨張剤収容室）が破壊される。しかし、本発明の一態様に係る二次電池にとって、熱膨張剤 7 を収容した空間部 5 1 が、熱膨張剤 7 の熱膨張によって破壊されることは必須ではない。本発明の一態様に係る二次電池は、熱膨張剤 7 の熱膨張によって、熱膨張剤 7 を収容した空間部 5 1 が変形して、第 1 正極端子 3 1（正極または負極である第 1 の電極）と電池セル 6 とを電氣的に断線状態にすればよい。

[0186] 熱膨張剤 7 としては、3 M 社製 N o v e c TM 7 2 0 0 を含ませた脱脂綿を用いたが、これに限られず、電解液 L の沸点よりも低い温度で膨張する溶媒であればよい。電解液 L の沸点よりも低い温度で膨張する溶媒の一例として、図 1 6 に示す、3 M 社製のフッ素系難燃性低沸点溶媒を挙げることができる。3 M 社製のフッ素系難燃性低沸点溶媒は、難燃性で化学的安定性が高く、かつ沸点の選択肢があるため、本発明の一態様に係る二次電池に用いる熱膨張剤 7 として好適である。また、上記熱膨張剤 7 に、例えば IPA（イソプロピルアルコール）など共沸用混合物を混ぜて、沸点の調節をするなどしてもよい。さらに、熱膨張剤 7 として、低沸点溶媒の代わりに、電解液 L の沸点よりも低い温度で熱分解する化学発泡材を用いても良い。一例としては 6 5℃で N₂ ガス発生をする和光純薬工業製の V-6 0 がある。図 1 7 は、熱膨張剤 7 として用い得る化学発泡材の例と、そのガス発生温度との関係を整

理した表形式の図である。

[0187] また、空間部 5 1（熱膨張剤収容室）に沿って設けられ、空間部 5 1 が変形することにより、電氣的に断線状態となる正極集電板 4 1（導電部材）の、空間部 5 1（熱膨張剤収容室）に沿っている部分の面積は、 1 cm^2 以上であることが望ましい。

[0188] さらに、本発明の一態様に係る二次電池のサイズとしては、 0.16 L 以上であることが望ましい。

[0189] [まとめ]

本発明の第 1 の態様に係る二次電池は、電解液 L と電池セル 6 とを収容する電池ケース 1 と、電池ケース 1 の内部に電解液 L が存在する領域とは独立して形成され、電解液 L の沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤 7 が内部に収容され、熱膨張剤 7 の熱膨張によって変形する熱膨張剤収容室（空間部 5 1）と、電池ケース 1 に設けられた、正極または負極である第 1 の電極（第 1 正極端子 3 1）と電池セル 6 とを電氣的に接続し、前記熱膨張剤収容室に沿って設けられ、前記熱膨張剤収容室が変形することにより、電氣的に断線状態となる導電部材（正極集電板 4 1）と、を備えている。

[0190] ここで、熱膨張剤収容室の変形には、熱膨張剤収容室の内部に収容されている熱膨張剤 7 の熱膨張によって、熱膨張剤収容室が破壊される場合も含まれる。

[0191] また、導電部材が熱膨張剤収容室に沿って設けられる構成には、導電部材が熱膨張剤収容室を囲む壁の一部を、例えば熱膨張剤収容室の床面を、構成する場合も含まれる。

[0192] 上記の構成によれば、電解液 L とは別の、電解液 L の沸点よりも低い温度で体積を膨張させる熱膨張剤 7 によって、電流遮断機構が動作する。従って、電流遮断機構を、電解液 L の特性に影響されることなく、かつ小型の構成とすることができる。

[0193] さらに、特に大型の大容量二次電池の場合、扱う電流の値が大きいため、通常の充放電時でも常に電氣的抵抗によるロスが発生する。電氣的抵抗によ

るロス、エネルギー効率を下げ、また無駄な発熱を伴う。

[0194] 温度が上昇して電解液 L が分解もしくは沸騰し、電池の内圧が上がり、接点を切るタイプの電流遮断機構では、薄厚の感圧部が必要となるため電氣的抵抗が高くなる傾向がある。

[0195] これに対し、本発明の一実施の形態に係る二次電池の電流遮断機構は、電解液 L ではなく、熱膨張剤 7 によって動作するものであるから、電解液 L の熱膨張における特性に応じた設計にする必要がなく、設計の自由度が大きい。

[0196] 従って、電池 $100 \sim 105$ に示すように、例えば導電部材として、面積が大きく十分な厚みを有し、電氣的に低抵抗な板金を用いつつ、電解液 L の沸点よりも低い温度で体積を膨張させる熱膨張剤 7 によって動作する電流遮断機構を設計することができる。つまり、本発明の一実施の形態に係る二次電池の電流遮断機構は、電氣的に低抵抗なものとすることができる。

[0197] また、電解液 L の分解・蒸発（熱膨張）によって作動する電流遮断機構の場合、作動圧を規定するのであれば、その作動圧を保証する方法においては、分解・蒸発した電解液 L による電池ケース内全体の圧力が問題となる。従って、電解液 L の分解・蒸発（熱膨張）によって作動する電流遮断機構を備える二次電池にあっては、作動圧を確認するための試験は、電流遮断機構のみの単純な破壊試験では不十分である。これに対し、本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電解液 L ではなく、熱膨張剤 7 によって動作するものであるから、信頼性保証の仕方が安価である。

[0198] さらに、電池ケースの膨れを利用する電流遮断機構の場合、電流遮断機構が動作することにより、安全弁の作動圧が変わってしまう。また、モジュールを組むときに膨れを考慮した配置にする必要があり、安全機構の影響が電池ケース内部で完結していない。

[0199] これに対し本発明の一実施の形態に係る二次電池の電流遮断機構は、電池ケースの膨れを利用するものではなく、電流遮断機構が動作しても安全弁の動作を不安定にすることはなく、電池ケースの外部に影響を与えることもな

い。

[0200] バイメタルを用いて熱膨張率の違いによって曲げ方を変化させ接点を切るタイプの電流遮断機構は、電流遮断機構の作動後に温度が下がってきた場合に再び通電状態に戻ってしまうおそれがあり信頼性に欠ける。分解・蒸発した電解液Lの圧力による金属変位を利用する電流遮断機構の場合、再導通のおそれがないとはいえず、再導通を防ぐための機構が必要になり高コスト化に繋がる。

[0201] これに対し本発明の一実施の形態に係る二次電池は、例えば電池100～105に示すように、熱膨張剤収容室が変形して導電部材を破断するなどして、正極または負極である第1の電極（第1正極端子31）と電池セル6とが電氣的断線状態になる。従って、本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電流遮断機構が作動した後に、分解・蒸発した電解液Lの圧力が変化することによって再導通するおそれはない。

[0202] さらに、電解液Lが分解・蒸発（熱膨張）することで電池内圧が変化することを利用する電流遮断機構の場合、分解・蒸発した電解液Lの圧力が一気に上がる場合、電流遮断機構の作動圧と、安全弁の作動圧とを切り分けるのが非常にシビアになると考えられる。

[0203] またこのタイプの電流遮断機構は一般的に、薄厚の感圧部を必要とし、電流遮断機構の作動圧と安全弁の作動圧とが競合する場合がある。

[0204] これに対し本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電解液Lとは別の、電解液Lの沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤7が、過充電等によって電池温度が上昇すると膨張することで電流遮断機構が動作するので、電流遮断機構の動作圧と、安全弁の動作圧とが競合しない。つまり、電流遮断機構が動作するタイミングと、安全弁が動作するタイミングとの間に十分な余裕を持たせることが可能となる。

[0205] 電池内の温度が上昇すると電気抵抗値が増大する素子（例えばPTCサーミスタ）を用いる電流遮断機構は、作動温度に制限があったり、大電流を遮断するためには素子の面積を広くとる必要があり、省スペース、低コスト化

に向かない。

[0206] これに対し本発明の一実施の形態に係る二次電池は、電流遮断機構を、電解液Lの特性に影響されることなく、かつ小型の構成とすることができる。

[0207] さらに、本発明の第2の態様に係る二次電池は、導電部材（正極集電板41）は、相対的に強度が低い低強度部（薄肉部41a）を有し、熱膨張剤収容室（空間部51）が変形することにより該低強度部が電氣的に断線状態となってもよい。

[0208] 上記の構成によれば、追加部品として熱膨張剤7を準備し、従来の二次電池にも備えられていた正極集電板41に薄肉部41aを設けるだけで製造することができるので、電流遮断機構を備える二次電池の製造工程を単純化することができる。

[0209] さらに、本発明の第3の態様に係る二次電池は、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満である。

[0210] ここで、例えば、ソーラー発電システム（家庭定置用含む）、キャンピングカーおよび船舶のサブバッテリー、電動セニアカー、電動バイク、電動リール、子供用電動自動車、電動フォークリフト、音響機器、移動無線等に用いられる大容量二次電池として、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満の二次電池を直並列化し所定のシステム電池容量とすることが多い。また、UPS（無停電電源装置）、防災・防犯システム、非常用照明設備、非常通報システム機器、消防設備等におけるスタンバイ電池として用いられている大容量二次電池も、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満の二次電池を直並列化し所定のシステム電池容量とすることが多い。さらに、自動車およびバス等EVに用いられる大容量二次電池も同様である。本発明の一態様に係る二次電池は、上記の用例に好適に用いられる。

[0211] 上記の用例に用いられるような、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満の大容量二次電池は、定格レートで充電を行った場合であっても、流れる電流が大きい。発熱量は電流の2乗に比例するので（ $Q = R I^2$ と表記できる。Qは発熱量、Rは電池の内部抵抗）、大容量二次電池の電解液は、容量

の小さな二次電池の場合に比べて、急激に温度が上昇する。二次電池は一般に、電解液の沸点よりも低い温度であっても、電解液の自己発熱反応が始まる温度にまで電池温度が上昇すると、電解液の酸化分解反応が進み、さらに電池温度が上昇してしまう傾向がある。

[0212] 従って、電流遮断機構は、特に大容量二次電池にあつては、電解液の特性に影響されず、電解液の自己発熱反応が始まる温度等の所定の電池温度において確実に動作する電流遮断機構が望ましく、該電流遮断機構を小型化できればさらに望ましい。

[0213] 電池容量が10Ah未満の二次電池は、電池容量が10Ah以上の二次電池に比べて発熱量が小さいので、過充電しても熱暴走に発展しにくい。従って、電池容量が10Ah未満の二次電池は、セパレータ等の材料の工夫によって熱暴走を抑止することのできる余地が、電池容量が10Ah以上の二次電池に比べて大きい。

[0214] また逆に、電池容量が1000Ah以上の場合、発熱量が極めて大きいので、電極等の材料劣化が激しくなる。従って、電池容量が1000Ah以上の二次電池にあつては、電池温度の上昇を抑えるための冷却機構が必須となり大型化するため、熱暴走の抑止のための電流遮断機構について、小型化および低コスト化等の要求が低い。

[0215] 上記の構成によれば、電池容量が10Ah以上、1000Ah未満の二次電池について、電流遮断機構を、電解液の特性に影響されることなく、かつ小型で低コストの構成とすることができる。

[0216] さらに、本発明の第3の態様に係る二次電池は、前記導電部材（正極集電板44）は、第1導電部材（第1正極集電板441）と第2導電部材（第2正極集電板442）とが溶接によって接続されてなり、前記導電部材は、該溶接部分（溶接部8）が外れて前記断線状態となる。

[0217] 上記の構成によれば、熱膨張剤の熱膨張によってより容易に、第1導電部材と第2導電部材とが分離し、正極または負極である第1の電極と電池セル6との電氣的断線状態が形成される。つまり、より高精度で電流遮断機構が

動作する二次電池を提供することが可能となる。

[0218] さらに、本発明の第4の態様に係る二次電池は、前記導電部材（正極集電板45）が、第1導電部材（第1正極集電板451）と第2導電部材（第2正極集電板452）とが嵌合されてなり、前記導電部材は、前記嵌合部の嵌合が外れて前記断線状態となる。

[0219] 上記の構成によれば、熱膨張剤の熱膨張によって、第1導電部材と第2導電部材とがより容易に分離し、正極または負極である第1の電極と電池セル6との電氣的断線状態が形成される。

[0220] さらに、第1導電部材と第2導電部材とが十分な面積で接続されているので、電氣的に低抵抗な電流遮断機構を備える二次電池を提供することが可能となる。

[0221] さらに、本発明の第5の態様に係る二次電池は、熱膨張剤7は、内袋71に入れられて、前記熱膨張剤収容室（空間部51）に収容されていてもよい。

[0222] 上記の構成によれば、熱膨張剤7の漏洩の可能性がより低くなるため、電池としての信頼性がより高い。

[0223] さらに、本発明の第6の態様に係る二次電池は、前記熱膨張剤収容室（空間部51）の中に保持室52があり、熱膨張剤7は、保持室52に収容されていてもよい。

[0224] 上記の構成によれば、熱膨張剤を二重構造の部屋に収容することで、熱膨張剤をより安全に収容することができる。前記保持室の気密性が高ければさらに好い。

[0225] さらに、本発明の第7の態様に係る二次電池は、前記導電部材（正極集電板45）の電氣的に断線状態となる部分よりも電池セル6側の部分において前記導電部材と接続されている第2電極端子（第2正極端子32）を備えていてもよい。

[0226] 上記の構成によれば、電流遮断機構の作動後も、つまり、熱膨張剤7が熱膨張して熱膨張剤収容室（空間部51）し、熱膨張剤収容室に沿って設けら

れた導電部材が電氣的に断線状態になった後も、第2電極端子（第2正極端子32）を用いて電池セル6を強制放電することが可能である。

[0227] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

産業上の利用可能性

[0228] 本発明は、過充電または短絡時に生じる電池の発熱によって電極集電板が破断して電流を遮断する電池を実現するものであるため、電池全般に広く利用できるものであり、特に、二次電池に好適に利用できる。

符号の説明

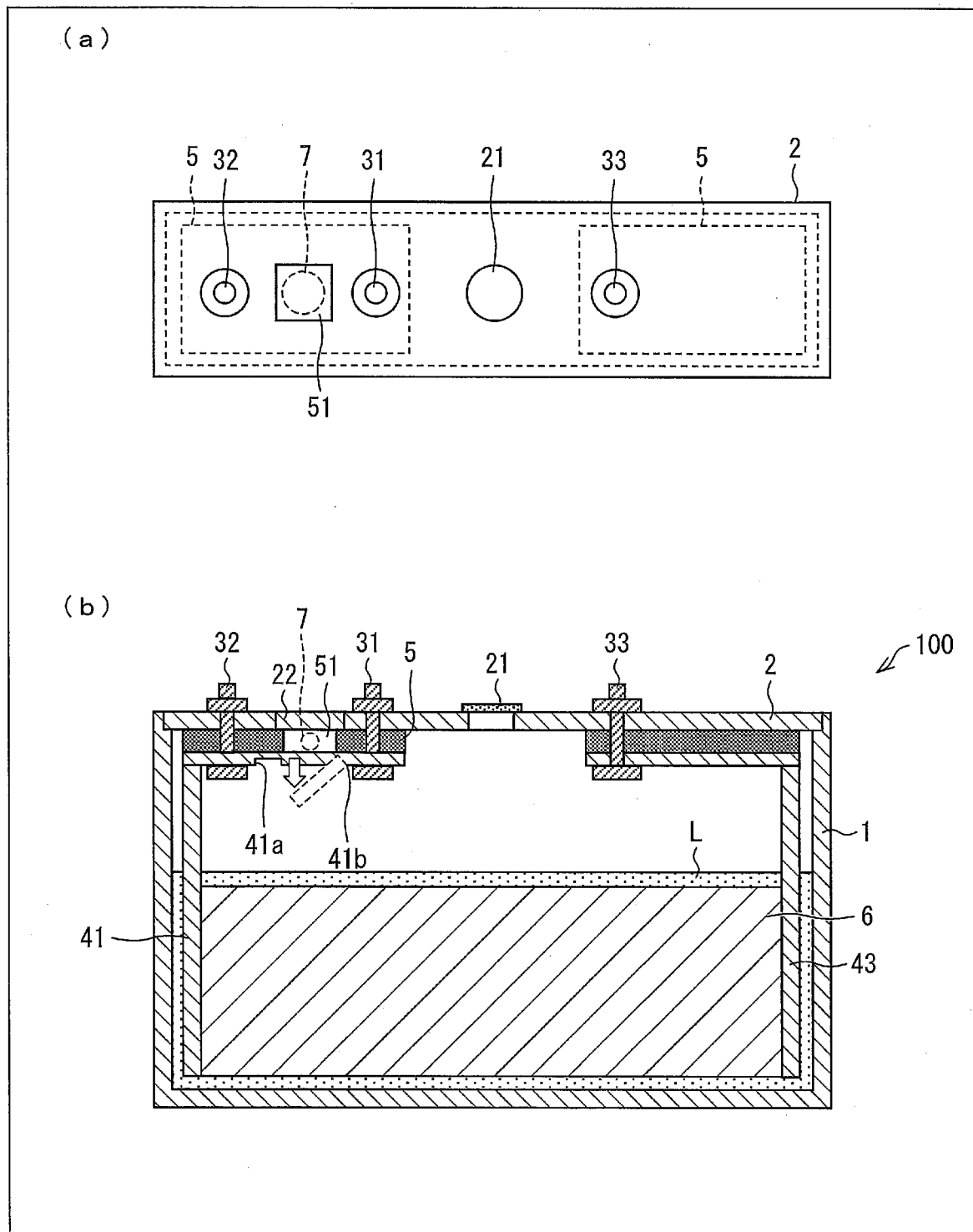
- [0229]
- | | |
|-----|-------------------------|
| 1 | 電池ケース |
| 2 | 電池蓋 |
| 5 | パッキン |
| 6 | 電池セル |
| 7 | 熱膨張剤 |
| 8 | 溶接部（溶接部分） |
| 21 | 安全弁 |
| 22 | キャップ |
| 31 | 第1正極端子（正極または負極である第1の電極） |
| 32 | 第2正極端子（第2電極端子） |
| 33 | 負極端子 |
| 34 | 導電材 |
| 41 | 正極集電板（導電部材） |
| 41a | 薄肉部（低強度部） |
| 41b | 切込部 |
| 43 | 負極集電板 |

- 4 4 正極集電板（導電部材）
- 4 4 1 第 1 正極集電板（第 1 導電部材）
- 4 4 1 b 切込部
- 4 4 2 第 2 正極集電板（第 2 導電部材）
- 4 5 正極集電板（導電部材）
- 4 5 1 第 1 正極集電板（第 1 導電部材）
- 4 5 1 b 切込部
- 4 5 1 d 嵌合凹部（嵌合部分）
- 4 5 2 第 2 正極集電板（第 2 導電部材）
- 4 5 2 c 嵌合凸部（嵌合部分）
- 5 1 空間部（熱膨張剤収容室）
- 5 2 保持室
- 7 1 内袋
- 1 0 0 ~ 1 0 5 電池
- L 電解液

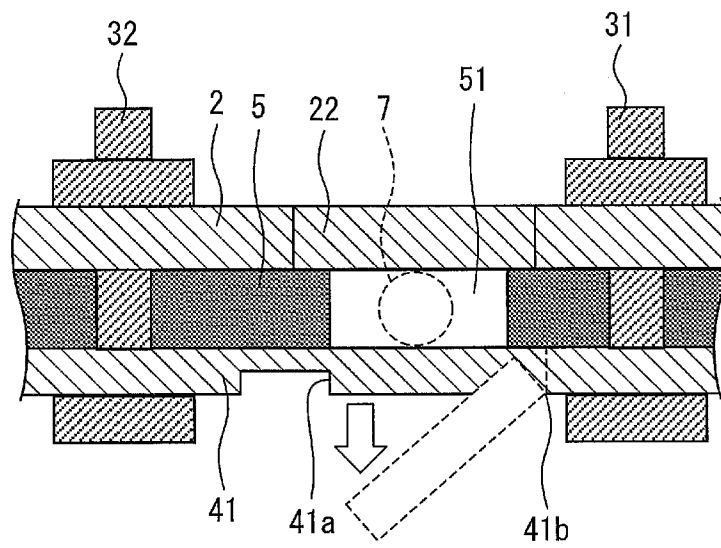
請求の範囲

- [請求項1] 電解液と電池セルとを収容する電池ケースと、
 前記電池ケースの内部に前記電解液が存在する領域とは独立して形成され、前記電解液の沸点よりも低い温度で膨張する熱膨張剤が内部に収容され、前記熱膨張剤の熱膨張によって変形する熱膨張剤収容室と、
 、
 前記電池ケースに設けられた、正極または負極である第1の電極と前記電池セルとを電氣的に接続し、前記熱膨張剤収容室に沿って設けられ、前記熱膨張剤収容室が変形することにより、電氣的に断線状態となる導電部材と、
 を備えていることを特徴とする二次電池。
- [請求項2] 前記導電部材は、相対的に強度が低い低強度部を有し、前記熱膨張剤収容室が変形することにより前記低強度部が電氣的に断線状態となる
 ことを特徴とする請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記熱膨張剤は、内袋に入れられて、前記熱膨張剤収容室に収容されている
 ことを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記熱膨張剤収容室の中に保持室があり、
 前記熱膨張剤は、前記保持室に収容されている
 ことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記導電部材の電氣的に断線状態となる部分よりも前記電池セル側の部分において前記導電部材と接続されている第2電極端子を備えている
 ことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の二次電池。

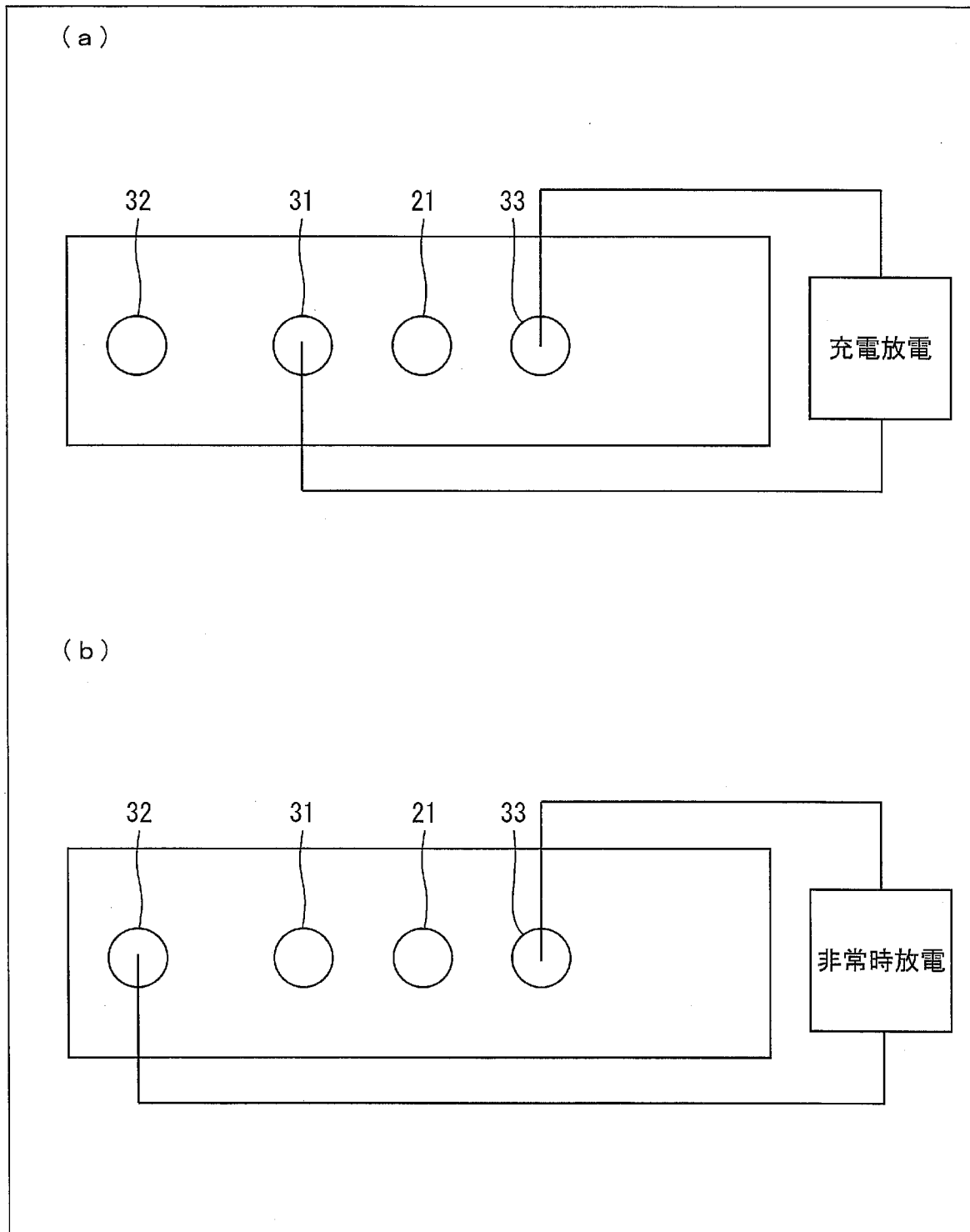
[図1]



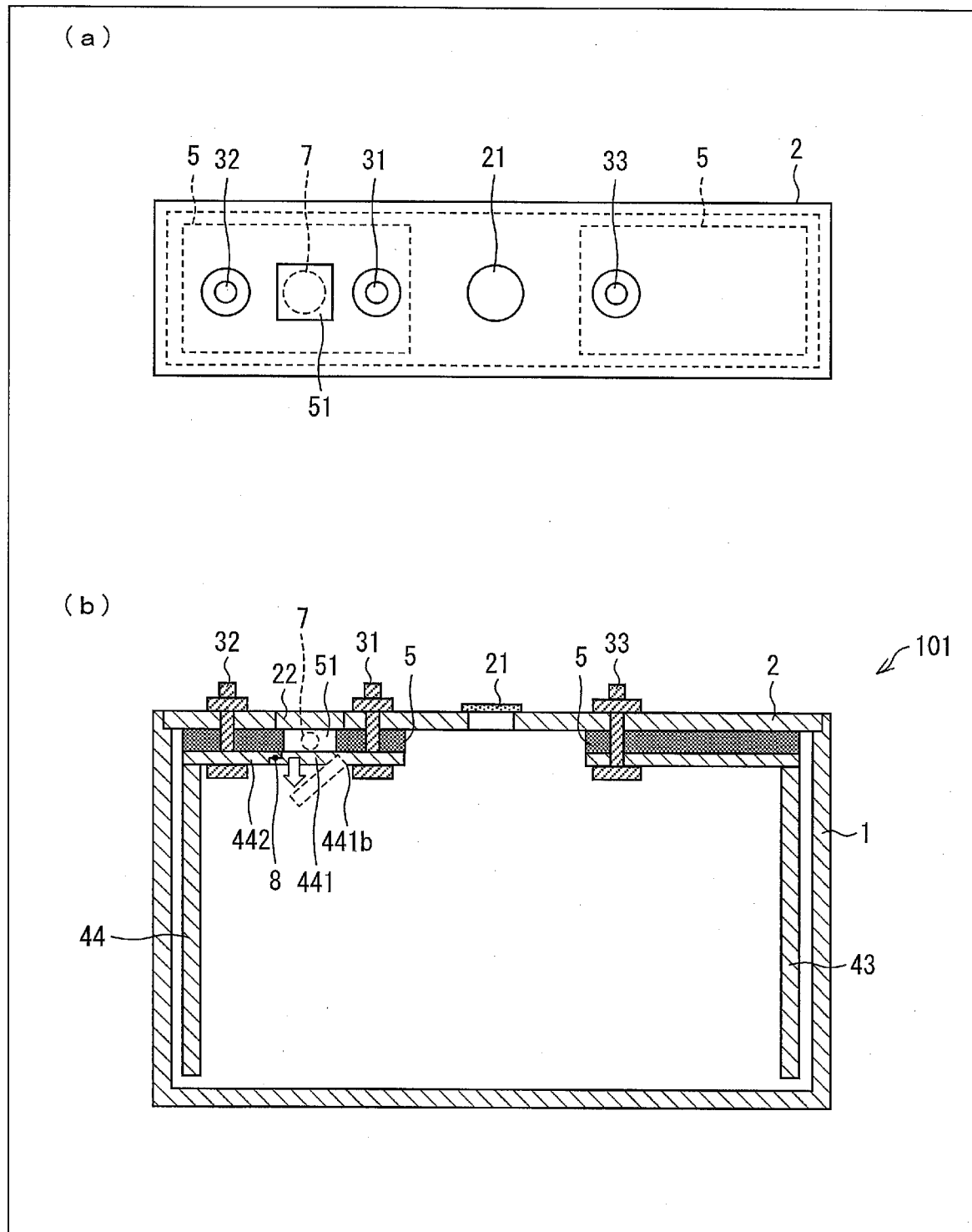
[図2]



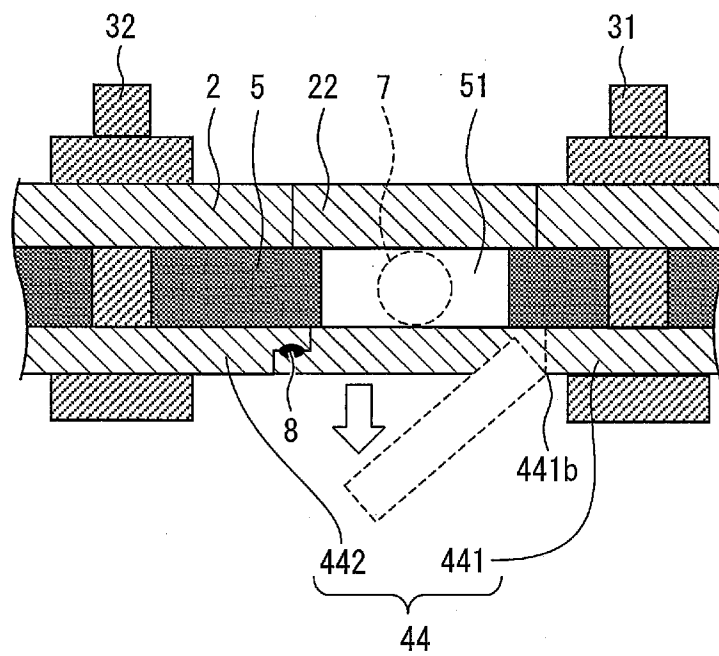
[図3]



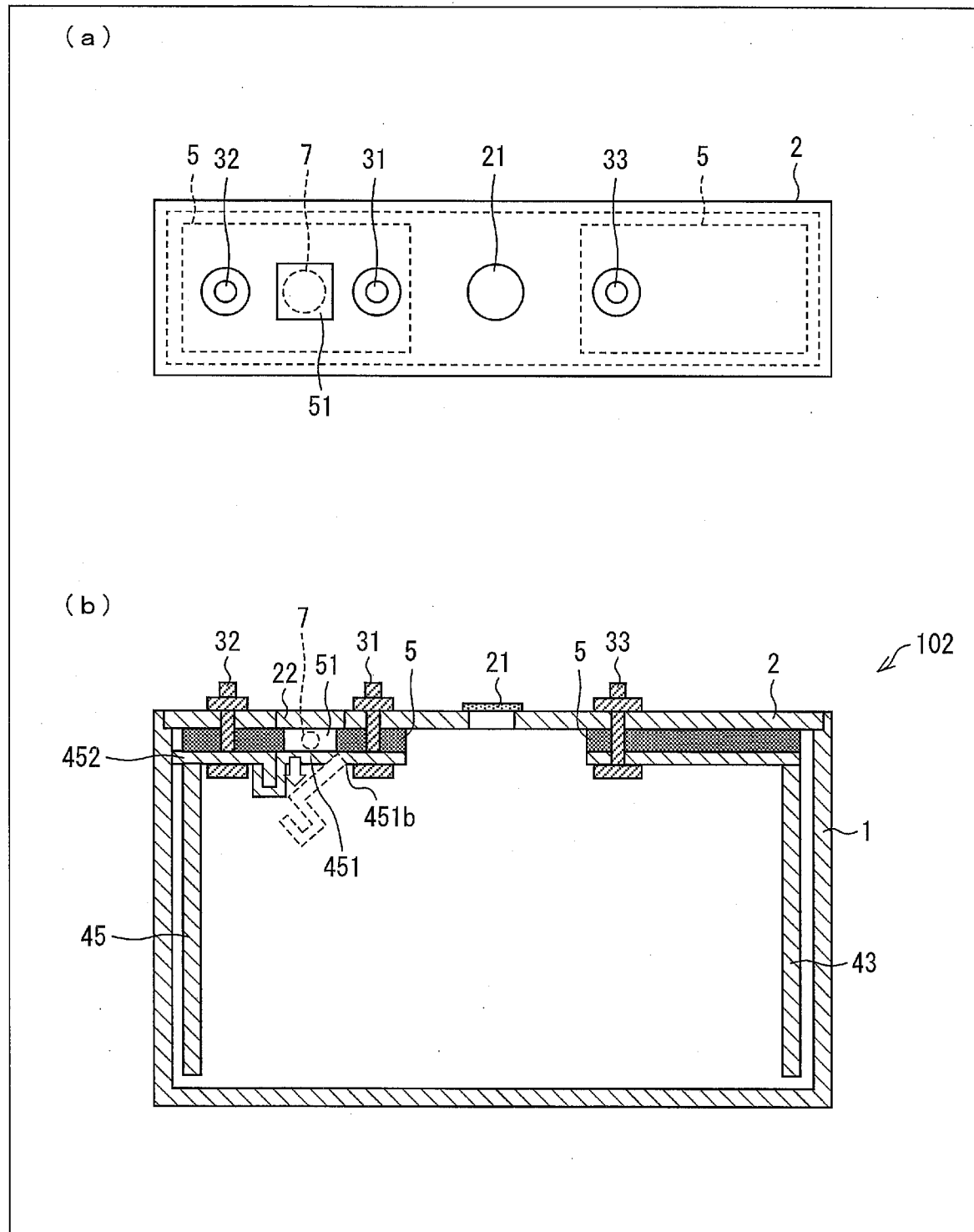
[図4]



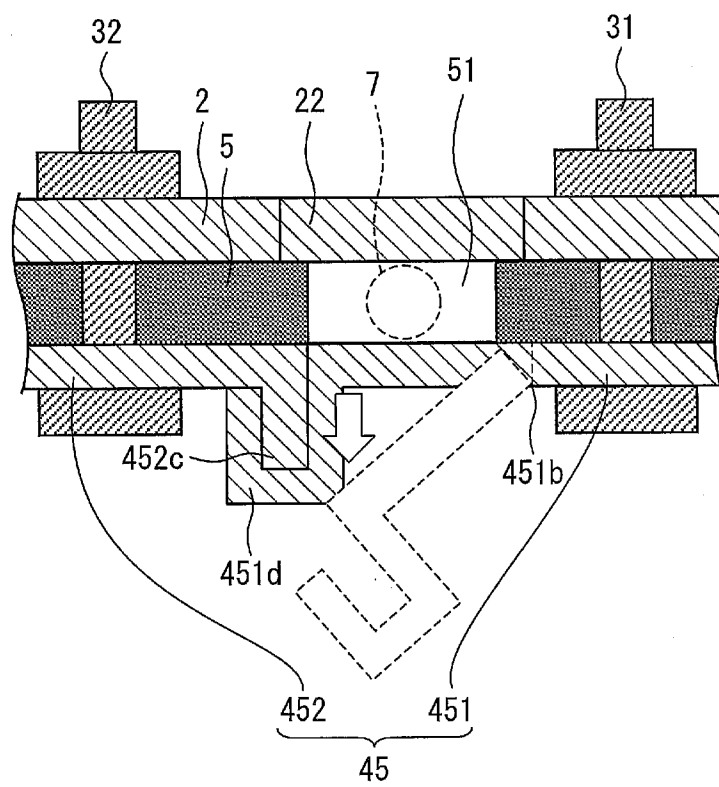
[図5]



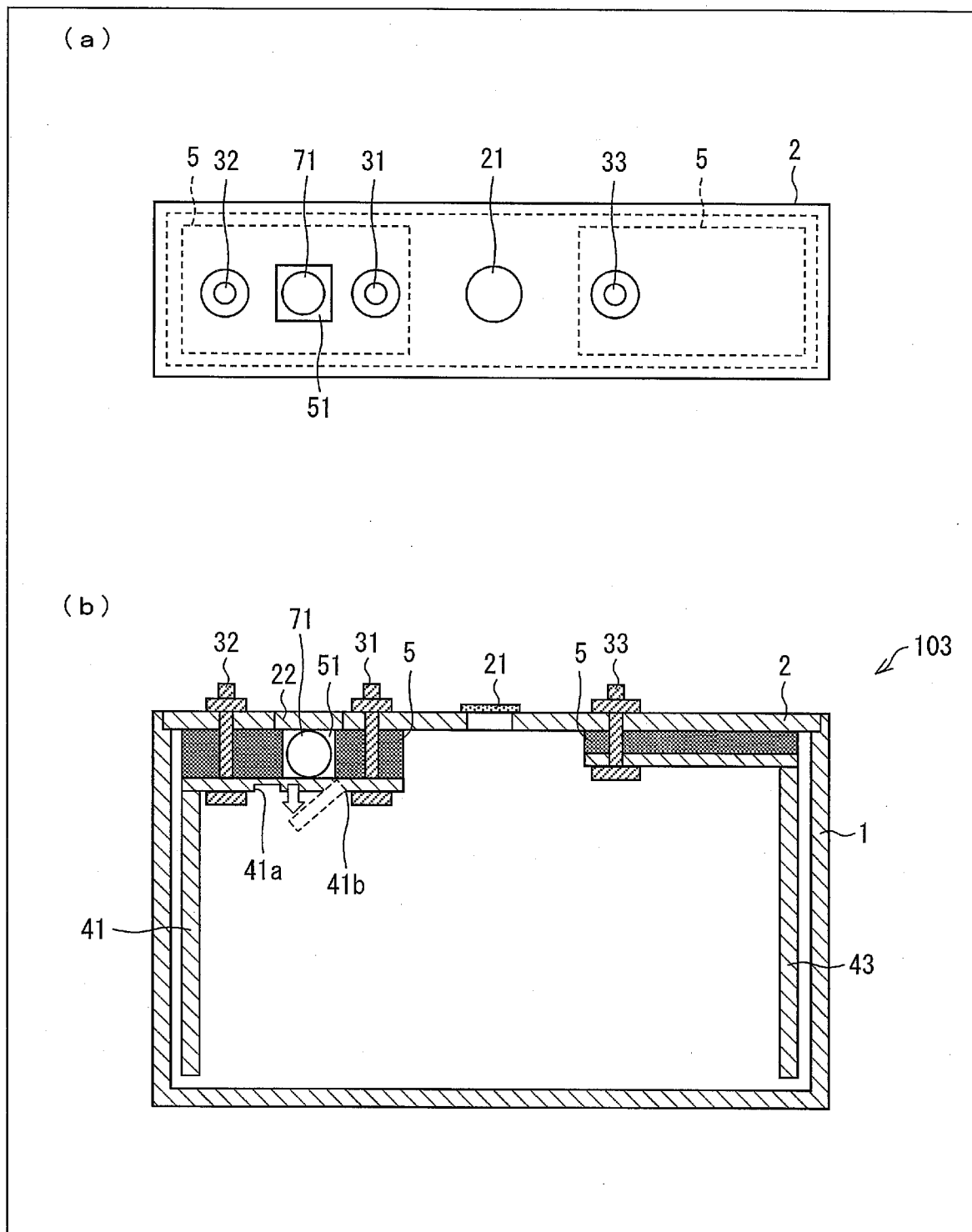
[図6]



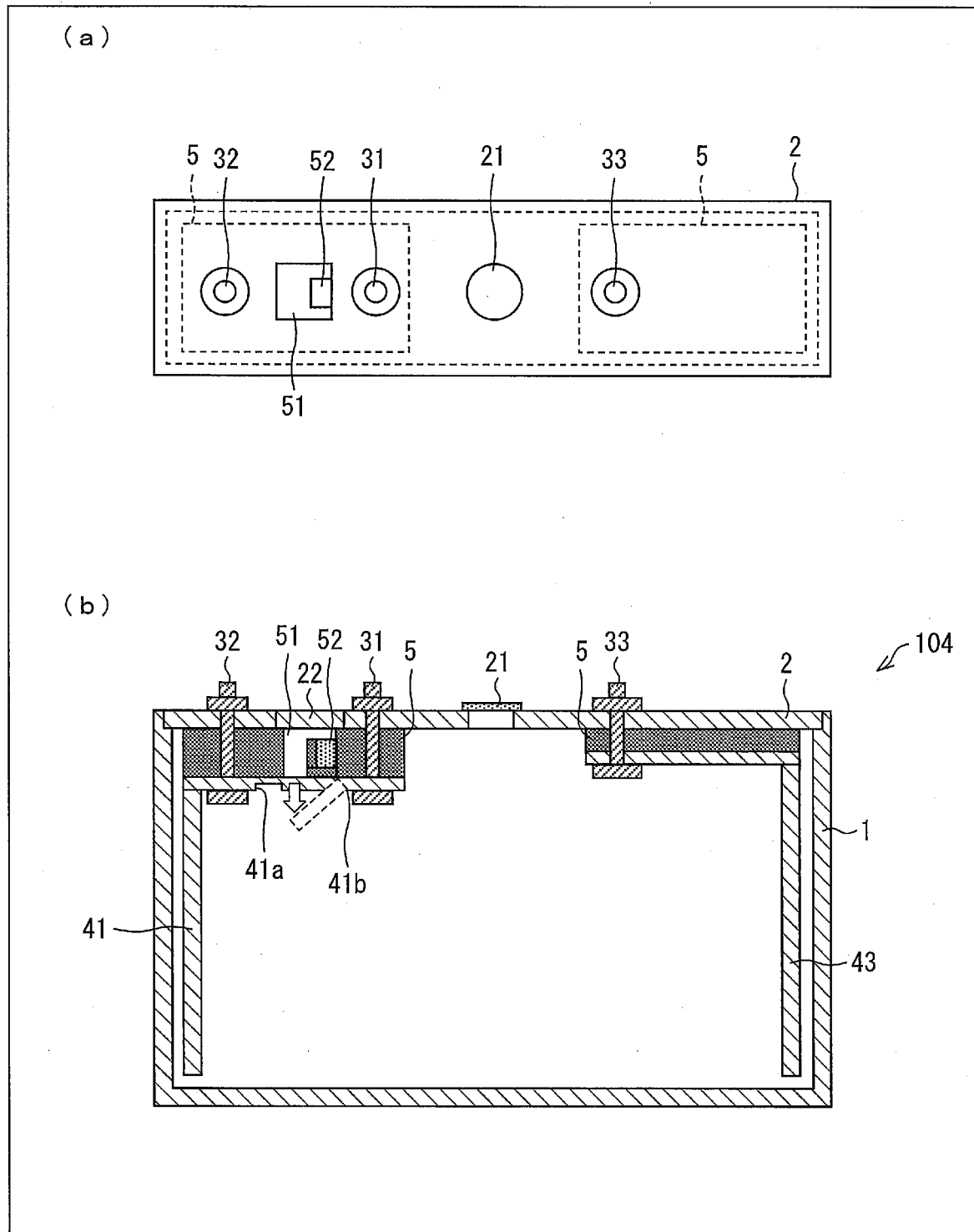
[図7]



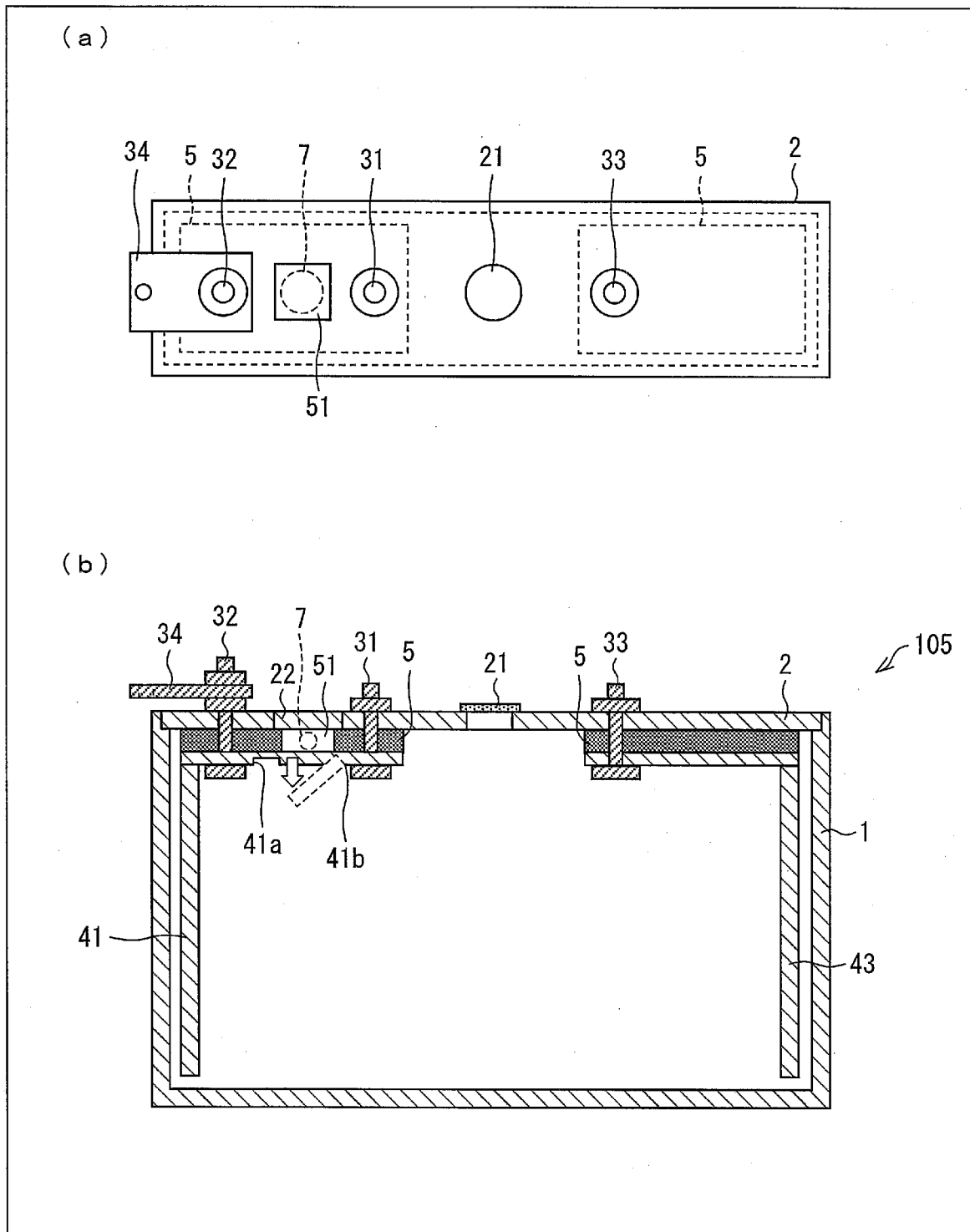
[図8]



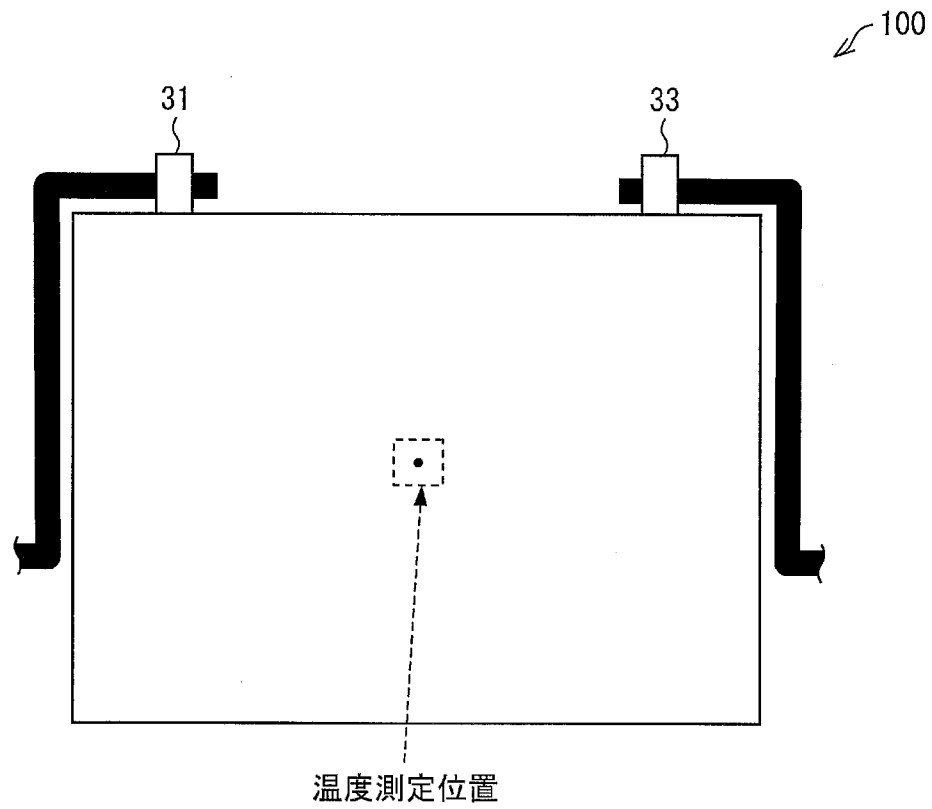
[図9]



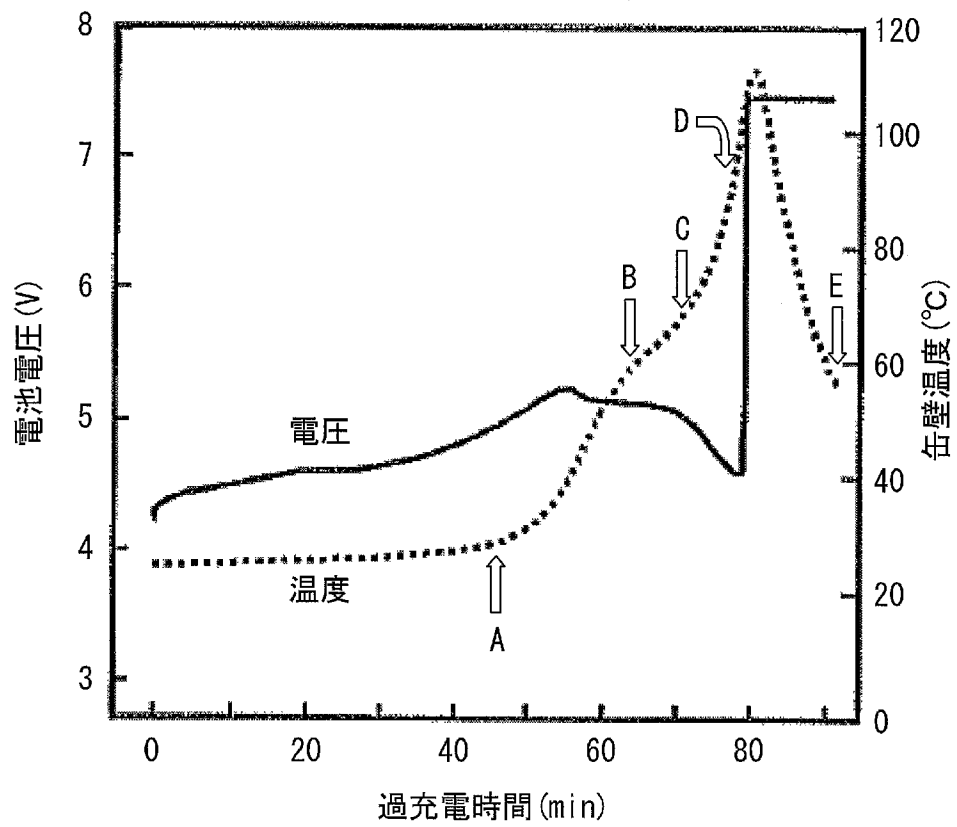
[図10]



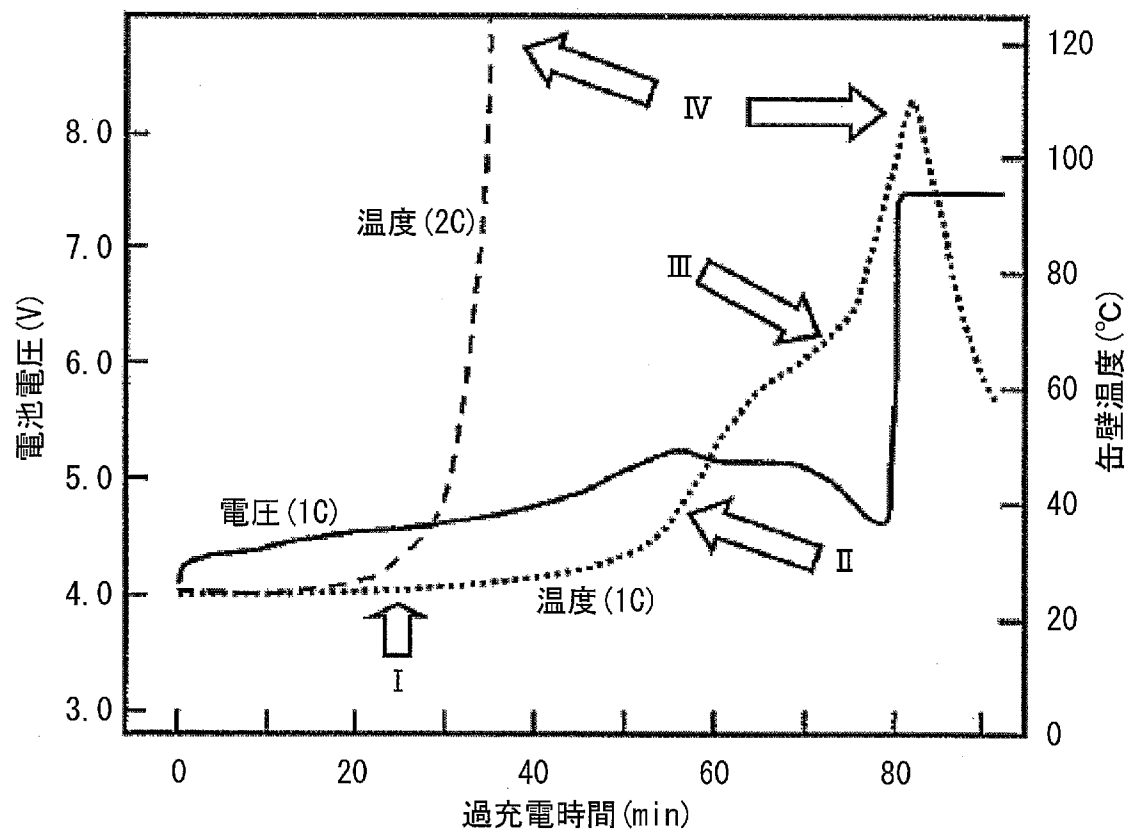
[図11]



[図12]



[図13]



[図14]

現象	電極温度	図12	図13
リチウムイオンの移動・リチウム析出	60°C～ 130°C～	A	I
↓ ジュール発熱、電解液の分解発熱			II
↓ 過充電正極による電解液の酸化分解			
↓↑ 上記反応の加速		B, C	III
↓ 過充電負極 (析出Li) と電解液の反応			
↓ セパレータで シャットダウンできないと熱暴走		D, E	IV

自己発熱
反応

[図15]

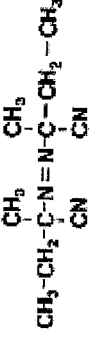
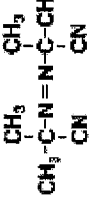
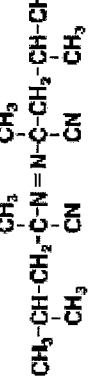
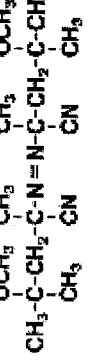
	異常時電流 (A)	最高到達温度 (°C)
実施例1	0	81
実施例2	0	66
実施例3	0	72
実施例4	0	68
比較例1	0	105
比較例2	0	98
比較例3	120	300
比較例4	120	300

[図16]

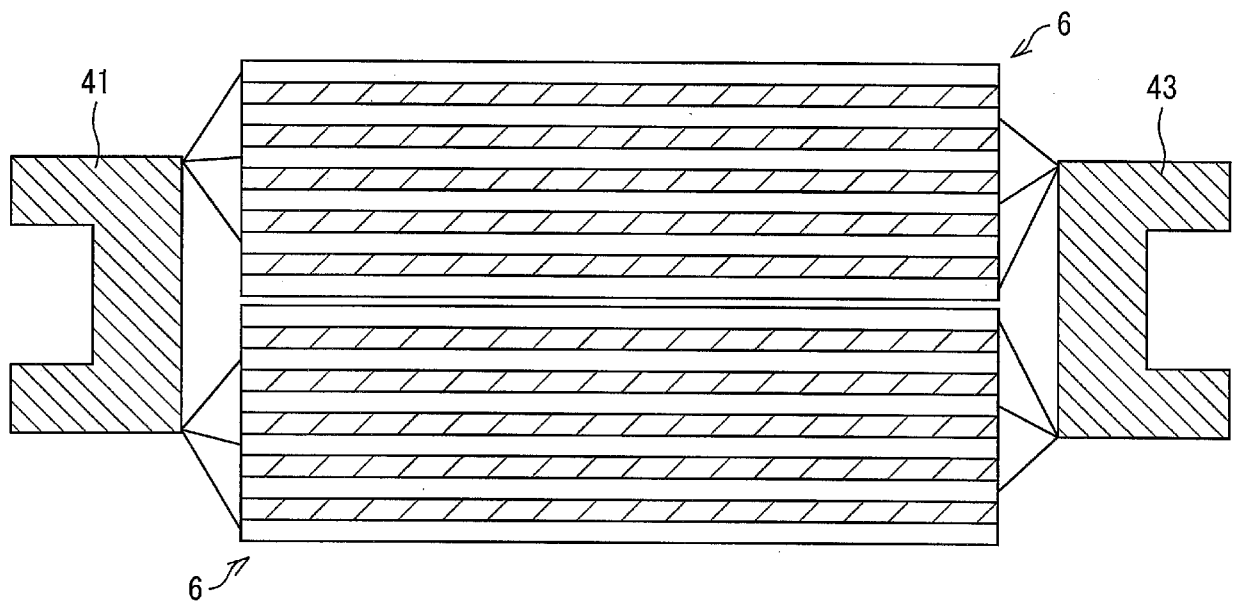
名称	成分	沸点
Novec™7000	ハイドロフルオロエーテル	34°C
Novec™7100		61°C
Novec™7200		76°C
Novec™7300		98°C
Novec™71IPA	ハイドロフルオロエーテル共沸様混合物 (Novec™7100 95%、イソプロピルアルコール 5%)	54.5°C

[図17]

アゾ重合開始剤
Azonitrile

商品名	化学名	構造式	10時間半減期の温度(溶媒)
V-40	1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitrile)		88°C(トルエン)
V-59	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)		87°C(トルエン)
V-60	2,2'-Azobisisobutyronitrile		65°C(トルエン)
V-65	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)		51°C(トルエン)
V-70	2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitrile)		30°C(トルエン)

[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/34(2006.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M2/30(2006.01)i, H01M10/04(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)

H01M2/34, H01M2/26, H01M2/30, H01M10/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2007-194069 A (Sony Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), claims; paragraphs [0054] to [0067]; fig. 4 (Family: none)	1-4 5
X Y A	JP 2011-181409 A (Honda Motor Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; paragraphs [0068] to [0077]; fig. 5 (Family: none)	1, 3-4 5 2
Y	JP 2001-102092 A (NEC Mobile Energy Corp.), 13 April 2001 (13.04.2001), claims & US 6664000 B1 & TW 465133 B	5

☒ 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 December, 2013 (10.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/125755 A1 (Panasonic Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0031] to [0032], [0047]; fig. 1 to 4 & US 2011/0111285 A1	1-5
A	JP 9-106804 A (Wako Electronics Inc.), 22 April 1997 (22.04.1997), claims; paragraphs [0054] to [0057]; fig. 14 & US 5766793 A & EP 773595 A1	1-5
A	JP 2011-210390 A (Honda Motor Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; paragraph [0058]; fig. 8 (Family: none)	1-5
A	JP 2003-31208 A (Denso Corp.), 31 January 2003 (31.01.2003), claims (Family: none)	1-5
P, X	JP 2013-218816 A (Toyota Industries Corp.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraph [0022]; fig. 3 (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/34(2006.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M2/30(2006.01)i, H01M10/04(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（I P C））

Int.Cl. H01M2/34, H01M2/26, H01M2/30, H01M10/04

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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2007-194069 A（ソニー株式会社）2007.08.02, 【特許請求の範囲】、【0054】－【0067】、【図4】（ファミリーなし）	1-4 5
X Y A	JP 2011-181409 A（本田技研工業株式会社）2011.09.15, 【特許請求の範囲】、【0068】－【0077】、【図5】（ファミリーなし）	1, 3-4 5 2
Y	JP 2001-102092 A（エヌイーシーモバイルエネルギー株式会社）2001.04.13, 【特許請求の範囲】 & US 6664000 B1 & TW 465133 B	5

☒ 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 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

前田 寛之

4 X

2 9 3 0

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	WO 2010/125755 A1 (パナソニック株式会社) 2010. 11. 04, 請求の範囲、 [0031]-[0032]、[0047]、[図 1]-[図 4] & US 2011/0111285 A1	1-5
A	JP 9-106804 A (ワコー電子株式会社) 1997. 04. 22, 【特許請求の範囲】、【0 0 5 4】 - 【0 0 5 7】、【図 1 4】 & US 5766793 A & EP 773595 A1	1-5
A	JP 2011-210390 A (本田技研工業株式会社) 2011. 10. 20, 【特許請求の範囲】、 【0 0 5 8】、【図 8】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-31208 A (株式会社デンソー) 2003. 01. 31, 【特許請求の範囲】 (フ ァミリーなし)	1-5
P, X	JP 2013-218816 A (株式会社豊田自動織機) 2013. 10. 24, 【特許請求の範囲】、 【0 0 2 2】、【図 3】 (ファミリーなし)	1