

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)

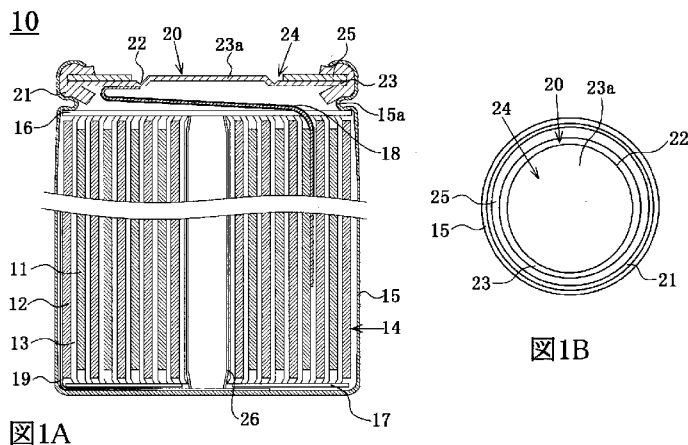


(10) 国際公開番号
WO 2015/146077 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/04 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/12 (2006.01) H01M 10/0587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001506
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 18 日(18.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-067843 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小平 一紀 (KOHIRA, Kazutoshi). 宮田 恭介 (MIYATA, Kyosuke).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外 (TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CYLINDRICAL HERMETICALLY SEALED BATTERY

(54) 発明の名称: 円筒形密閉電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery as a hermetically sealed battery according to one embodiment of the present invention comprises: a closed-bottom cylindrical outer can (15); an opening sealing body (20); a cylindrically wound electrode body (14) formed by winding a positive electrode plate (11) and a negative electrode plate (12) with a separator (13) disposed therebetween; and an electrolyte. The cylindrically wound electrode body (14) and the electrolyte are arranged within the outer can (15), and the opening of the outer can (15) is sealed by the opening sealing body (20) by means of staking through an insulating gas-ket (21). The opening sealing body (20) has: a valve body (23) having an easily breakable section (22) comprising a thin-walled section; and a support member (25) having an opening (24). The support member (25) is mounted on the outside of the valve body (23), and the part of the valve body (23), which is exposed to the outside, is provided in the inner peripheral portion of the opening (24) of the support member (25).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/146077 A1

本発明の一実施形態の密閉電池としての非水電解質二次電池は、有底円筒状の外装缶（１５）と、封口体（２０）と、正極板（１１）及び負極板（１２）がセパレータ（１３）を介して巻回された円筒状巻回電極体（１４）と、電解質と、を有し、外装缶（１５）の内部に円筒状巻回電極体（１４）と電解質とが配置され、外装缶（１５）の開口部が絶縁ガasket（２１）を介して封口体（２０）によりカシメ封口されており、封口体（２０）は、薄肉部による易破断部（２２）を有する弁体（２３）と、開口部（２４）を有する支持部材（２５）とを有し、支持部材（２５）は弁体（２３）の外部側に載置され、支持部材（２５）の開口部（２４）の内周部分に弁体（２３）の外部への露出部が設けられている。

明 細 書

発明の名称：円筒形密閉電池

技術分野

[0001] 本発明は、封口部に電池内の圧力が上昇した場合にガスを効果的に排出することができる安全弁を備えた円筒形密閉電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるため、携帯電話機、ノート型パソコン等の移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。最近、非水電解質二次電池は、電池駆動自動車の駆動電源や家庭用蓄電システム等の、高電圧・高容量が求められる用途への要望が高まっており、高出力特性、長期にわたる耐久性、及び安全性などの特性も要求されている。

[0003] 非水電解質二次電池は、可燃性の有機溶媒が用いられているため、通常は密閉電池として作製されている。密閉電池は、内部短絡や外部短絡、異常加熱、異常衝撃等が生じた場合、ガスが急激に発生して破裂する可能性がある。これに対処するため、例えば下記特許文献1にも開示されているように、電池内の圧力が所定値に達すると電池内のガスを電池外に排出するための安全弁を円筒形密閉電池の封口部に設けたものが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-140870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年の電池のさらなる高エネルギー密度化に伴い、電池異常時における電池温度及び電池内圧はより急激に上昇する可能性がある。従来の円筒形密閉電池は、上記特許文献1にも示されているように、他の電池や負荷と電氣的に接続する箇所が必要なため、安全弁の外部側に開口部を有するキャップを

設け、電池異常時に電池内部で発生したガスを安全弁を介してキャップの開口部から外部へ排出する構成とされている。

[0006] キャップの開口部の面積は極力大きいほうが好ましいが、他の電池や負荷と電氣的に接続する箇所が必要なため、開口部の面積の拡大は制限される。そのため、円筒形密閉電池では、封口部に安全弁が設けられていても、ガスの十分な排出が確保され難くなる場合がある。

[0007] 角形密閉電池においては、通常安全弁は外部に露出した状態で設けられているため、このような課題は存在しない。したがって、円筒形密閉電池においては、電池異常時に電池内部で発生したガスを今まで以上に十分に外部へ排出できるようにすることが望まれている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様の円筒形密閉電池によれば、
有底円筒状の外装缶と、封口体と、正極板及び負極板がセパレータを介して巻回された円筒状巻回電極体と、電解質と、を有し、
前記外装缶の内部に前記円筒状巻回電極体と前記電解質とが配置され、前記外装缶の開口部が絶縁ガasketを介して前記封口体によりカシメ封口されており、
前記封口体は、
薄肉部による易破断部を有する弁体と、開口部を有する環状の支持部材とからなり、
前記支持部材は、前記弁体の外部側に載置され、前記支持部材の開口部から前記弁体の一部が外部へ露出している、
円筒形密閉電池が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様の円筒形密閉電池においては、支持体の開口部から安全弁を構成する弁体の一部が外部へ露出している。そのため、電池異常時に電池内部で発生したガスは、弁体を経て外部へ直接放出されるため、キャップに設けられたガス抜き穴としての開口部を経由してガスを排出する従来の円筒

形密閉電池に比すると、電池が熱暴走を起こす前にガスの排出をより速やかに行うことができるようになる。

[0010] 加えて、例えば、外部加熱などによって電池が燃焼して、電池を構成するアルミニウム等の溶融物がガスとともに弁体から排出されても、アルミニウム等の溶融物は直ちに外部へ放出される。そのため、本発明の一態様の円筒形密閉電池によれば、従来例のものに比してより安全性が向上する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図 1 Aは実施形態の円筒形非水電解質二次電池の断面図であり、図 1 Bは上部から見た概略平面図である。

[図2]図 2は比較例の円筒形非水電解質二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について、円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池に適用した例を用いて、詳細に説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を理解するために例示するものであって、本発明をこの実施形態に特定することを意図するものではない。本発明は、特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0013] (実施形態)

実施形態の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 10を図 1 を用いて説明する。この非水電解質二次電池 10は、正極板 11と負極板 12とがセパレータ 13を介して渦巻き状に巻回された円筒状巻回電極体 14を備えている。円筒状巻回電極体 14は、それぞれ上部絶縁板 16及び下部絶縁板 17が配置されて、金属製の外装缶 15の内部に配置されている。

[0014] 外装缶 15の内部には非水電解液（図示せず）が注液されており、外装缶 15の開口部は、絶縁ガasket 21を介して封口体 20によってカシメ封口されて密閉されている。正極板 11に接続されている正極集電体 18は封口体 20の下面に溶接されており、負極板 12に接続されている負極集電体 19は外装缶 15の内側底部に溶接されている。これにより、外装缶 15が

負極外部端子、封口体 20 が正極外部端子としてそれぞれ機能する。

[0015] 外装缶 15 の側壁には、電池中心軸方向に突出した溝入れ部 15 a が設けられている。上部絶縁板 16 は、外装缶 15 の側壁に形成された溝入れ部 15 a によってその周縁部が保持され、円筒状巻回電極体 14 を上部から固定している。絶縁ガスケット 21 は溝入れ部 15 a よりも上側に配され、封口体 20 を固定している。

[0016] 封口体 20 は、他の部分よりも板厚の薄い易破断部 22 を備えた弁体 23 と、弁体 23 の外部側に載置された開口部 24 を有する環状の支持部材 25 とからなっている。弁体 23 の易破断部 22 は支持部材 25 の開口部 24 の内周側に配置されている。この支持部材 25 は、封口体 20 を外装缶 15 の開口にカシメ固定する際の強度を付与するために設けられているものである。これにより、電池異常時に電池内部で発生したガスは、弁体 23 が易破断部 22 から容易に破断して開口することができるため、容易に外部へ排出でき、安全性が向上する。

[0017] また、弁体 23 の一部は、支持部材 25 に形成された開口部 24 から外部側へ露出している。この弁体 23 の外部への露出部分は、電池外方に突出した段差部 23 a として形成されている。

[0018] このように弁体 23 の段差部 23 a を電池外部方向へ突出するように形成すると、電池異常時に電池内部で発生したガスは、速やかに弁体 23 の段差部 23 a 側に集まり、外装缶 15 内の圧力が所定値を超えると弁体 23 の易破断部 22 が破断し、弁体 23 に大きな開口が形成される。そのため、電池内部で急速にガスが発生してもガス排気能力が十分に追従でき、開口形成後に外装缶 15 の側壁に内圧によるダメージが加わるおそれがなく、外装缶 15 の側壁での亀裂発生を抑制できる。これにより、電池の異常時に、外装缶 15 の内部からのガスや電解液の排出方向を封口体 20 側のみに誘導できるようになる。

[0019] このため、実施形態の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 10 によれば、外装缶 15 の側壁方向に隣接する部材に悪影響を及ぼすことが防止

される。例えば、この円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 10 を組電池に使用する場合、一つの単電池に異常が発生しても、組電池を構成する他の電池の安全性を害することが防止される。

[0020] 弁体 23 の外部への露出部分は、外部機器と接続するためのリード溶接部として用いることができる。この露出部分を電池の外部方向へ突出させることで、弁体 23 の強度を高めることができ、リードを溶接することが容易となる。リードには、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる板状のリードやワイヤー状のリードを用いることができる、特にワイヤー状のリードを用いることが好ましい。

[0021] 正極板 11 に接続されている正極集電体 18 は、弁体 23 の易破断部 22 よりも外周側の内面側であって、支持部材 25 と対向する位置で弁体 23 の内面に溶接されている。これにより、正極集電体 18 が弁体 23 の作動に影響を与えないようにすることができる。

[0022] 弁体 23 の易破断部 22 は、溝入れ部 15a の突出位置よりも内周側に設けられている。このような構成を採用することの理由は、外装缶 15 に弁体 23 及び支持部材 25 からなる封口体 20 がカシメ固定される際に、易破断部 22 へ荷重がかかり、割れが入ってしまう可能性があるためである。

[0023] なお、円筒状巻回電極体 14 の中心部には、センターピン 26 が挿入されていることが好ましい。このセンターピン 26 は、電池異常時に電池内部でガスが発生して円筒状巻回電極体 14 に膨れが生じてても、円筒状巻回電極体 14 の中心にガス流路を確保し、ガスを速やかに封口体 20 側に誘導することができる。

[0024] このような構成を備えた実施形態の非水電解質二次電池 10 によれば、電池異常時に電池内部で発生したガスは弁体 23 を経て外部へそのまま放出されるため、ガスの排出をより速やかに行うことができるようになる。

[0025] しかも、実施形態の非水電解質二次電池 10 においては、外部加熱などによって電池が燃焼に至って電池を構成するアルミニウム等の熔融物がガスとともに弁体 23 から排出される場合、弁体 23 には十分な大きさの開口が形

成され、アルミニウム等の溶融物は直ちに外部へ放出されるため、アルミニウム等の溶融物が弁体 23 を塞ぐことが抑制される。そのため、実施形態の非水電解質二次電池 10 によれば、従来例の円筒形密閉電池比して安全性がより向上する。

[0026] 上記構成において、弁体 23 はアルミニウム又はアルミニウム合金からなるものとすることができる。アルミニウム又はアルミニウム合金は、軽量で変形し易く、かつ電解液に対する耐性が高いので、弁体 23 の材料として好適である。弁体 23 の薄肉部からなる易破断部 22 の形成方法は、特に限定されないが、プレス加工により形成することが簡便であり好ましい。

[0027] しかも、非水電解質二次電池の正極板の集電体としては、正極板の芯体としてアルミニウム又はアルミニウム合金が使用されるため、通常アルミニウム又はアルミニウム合金からなるものが使用される。実施形態の非水電解質二次電池 10 における弁体 23 をアルミニウム又はアルミニウム合金からなるものとする、同じくアルミニウム又はアルミニウム合金からなる正極集電体 18 と容易に溶着することができる。

[0028] また、支持部材 25 は、ステンレススチール又はニッケルメッキ鉄鋼板からなる板状部材により構成されていることが好ましい。ステンレススチール又はニッケルメッキ鉄鋼板は、弁体 23 を構成するアルミニウム又はアルミニウム合金よりも強度が強い。封口体 20 は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる弁体 23 及びステンレススチール又はニッケルメッキ鉄鋼板からなる支持部材 25 の 2 枚の板状部材から形成されているので、電池内圧上昇時に弁体 23 の易破断部 22 を破断させ易くするとともに、封口体 20 自身の強度を保持することができる。

[0029] ここで、図 1 に示した実施形態の非水電解質二次電池 10 の具体的製造方法について、適宜図 1 を参照しながら説明する。

[0030] [正極板の作製]

リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) からなる正極活物質と、アセチレンブラックからなる導電剤と

、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）からなる結着剤とを、質量比 100 : 2.5 : 1.7 の割合で秤量し、これらを N-メチル-2-ピロリドンからなる有機溶剤と混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストを、ドクターブレード法によりアルミニウム箔（厚み：15 μm ）からなる正極芯体の両面に均一な厚みで塗布した。

[0031] これを乾燥機内に通して有機溶剤を除去し、ロールプレス機を用いて圧延した後に裁断し、正極芯体の両面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。この後、正極合剤層が形成されていない正極芯体部分にアルミニウムからなる正極集電体 18 を超音波溶接により取り付けて、長さ 573 mm、幅 57 mm、厚み 163 μm の正極板 11 を作製した。

[0032] [負極板の作製]

易黒鉛化炭素粒子からなる負極活物質と、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）からなる結着剤と、カルボキシメチルセルロースからなる増粘剤とを、質量比 100 : 0.6 : 1 の割合で混合し、これらを適量の水と混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを、ドクターブレード法により銅箔（厚み：10 μm ）からなる負極芯体の両面に均一な厚みで塗布した。

[0033] これを乾燥機内に通して水分を除去し、ロールプレス機を用いて圧延した後に裁断し、負極芯体の両面に負極合剤層が形成された負極板を作製した。この後、負極合剤層が形成されていない負極芯体部分に、ニッケルからなる負極集電体 19 を超音波溶接により取り付けて、負極板 12 を作製した。

[0034] [円筒状巻回電極体の作製]

上記のようにして作製された正極板 11 及び負極板 12 をポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ 13 によって互いに絶縁された状態で、巻き取り機により巻回し、絶縁性の巻き止めテープを設け、円筒状巻回電極体 14 を作製した。

[0035] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、ジメチルカーボネート（DMC）と、

エチルメチルカーボネート（EMC）とを、を体積比 2 : 2 : 6 の割合（1 気圧、25℃と換算した場合における）で混合した非水溶媒に、電解質塩としての LiPF_6 を 1.0 M（モル／リットル）の割合で溶解したものを非水電解液とした。

[0036] [封口体の作製]

厚み 0.4 mm のアルミニウム合金をプレス加工して、電池外方となる面に易破断部 22 が形成され、この易破断部 22 の内周側に電池外方へ突出する段差部 23a が形成された、直径 17 mm の弁体 23 を形成した。厚み 0.3 mm のステンレススチール板をプレス加工することにより、外径 17 mm、内径 9 mm の円環状の支持部材 25 を形成した。この弁体 23 及び支持部材 25 を重ね合わせ、外縁部より 3 mm 内周部分をレーザー溶接により接合し、封口体 20 を作製した。

[0037] [外装缶の作製]

基材としての鉄鋼板にニッケルメッキを施した。その後、絞り加工により、有底円筒状の外装缶 15 を作製した。ここで、外装缶 15 は、封口部の板厚を 0.2 mm、側壁の板厚を 0.25 mm とした。また、外装缶 15 の底面の板厚は、0.3 mm とし、C 字状の溝を設け、溝の厚みは、0.05 mm とした。

[0038] [電池の組み立て]

上記のようにして作製した円筒状巻回電極体 14 の上下にポリプロピレン製の上部絶縁板 16 及び下部絶縁板 17 を置き、円筒状巻回電極体 14 を外装缶 15 内に収容し、負極集電体 19 と外装缶 15 の缶底とを抵抗溶接した。この後、塑性加工により、外装缶 15 に幅 1.0 mm、深さ 1.5 mm の円周状の溝入れ部 15a を形成し、上記のようにして調製した非水電解液を外装缶 15 内に注液した。

[0039] この後、封口体 20 の弁体 23 と正極集電体 18 とをレーザー溶接した。その後、外装缶 15 の開口部を、絶縁ガスケット 21 が挿入された封口体 20 を用いてカシメ加工して封止し、高さ 65 mm、直径 18 mm の実施形態

に係る円筒形密閉型電池としての非水電解質二次電池 10 を作製した。なお、この非水電解質二次電池 10 の体積エネルギー密度は、 500Wh/L であった。

[0040] (比較例)

従来例に対応する比較例の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 30 を図 2 に示した。この非水電解質二次電池 30 は、端子板 31、防爆弁 32 及びキャップ 34 を有する従来構造の封口体 33 を備えること以外は、上記実施形態の非水電解質二次電池 10 と同様の構成を備えている。そのため、比較例の非水電解質二次電池 30 においては、封口体 33 の構成について詳細に説明することとし、実施形態の非水電解質二次電池 10 と同様の構成部分には同一の参照符号を付与してその詳細な説明は省略する。

[0041] この封口体 33 は、ガス抜き穴 34a が設けられたキャップ 34 と、電池内圧上昇時に破砕する破砕溝 31a、32a がそれぞれ設けられた端子板 31、防爆弁 32 と、絶縁板 35 とを備えている。端子板 31 の中央部であって、破砕溝 31a よりも内周側には開口 31b が形成されており、この開口 31b と防爆弁 32 との境界部は、レーザ溶接され、溶接スポット 36 が形成されている。これにより、端子板 31 と防爆弁 32 とは電氣的に接続された状態となっている。端子板 31 には、破砕溝 31a よりも外周側にも開口 31d が形成されている。

[0042] 端子板 31 の外周側は肉厚とされ、正極板 11 と電氣的に接続される端子プレート 31c となっており、この端子プレート 31c に正極板 11 に接続されている正極集電体 18 が超音波溶接されて電氣的に接続されている。

[0043] この比較例の非水電解質二次電池 30 では、電池内の圧力上昇時には、破砕溝 31a が破砕することで端子板 31 と防爆弁 32 の間の電流経路が切断されて、端子板 31 からキャップ 34 への通電が遮断される。さらに電池内圧が上昇すると、破砕溝 32a が破砕して防爆弁 32 に穴が形成され、防爆弁 32 に形成された穴及びガス抜き穴 34a を経由して、電池内のガスが電池外部へと排出されるようになる。

[0044] なお、この比較例の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 30 は、体積エネルギー密度は 500 Wh/L である。

[0045] [安全性試験]

上記実施形態に係る非水電解質二次電池 10 及び比較例に係る非水電解質二次電池 30 をそれぞれ 10 個用意し、これらの電池を室温 (25℃) 雰囲気下、定電流 1500 mA で電圧が 4.2 V となるまで充電した。その後、電池を 200℃ に設定したホットプレート上において加熱した。この時の封口体の状態又は封口体の外装缶からの離脱の有無及び外装缶側壁の亀裂の発生の有無を目視にて確認した。

[0046] この安全性試験結果によれば、アルミニウム板製の弁体 23 及びステンレススチール板製の支持部材 25 で構成され、弁体 23 に易破断部 22 が形成された封口体 20 を用いた実施形態の非水電解質二次電池 10 では、側壁の亀裂発生数が 0 であった。それに対し、従来の封口体 33 を用いた比較例の非水電解質二次電池 30 では、側壁の亀裂数が 9 であった。このように、実施形態の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 10 によれば、比較例の非水電解質二次電池 30 の場合よりも側壁の亀裂数が顕著に抑制されていることが分かる。

[0047] このことから実施形態の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 10 では、電池内圧が上昇すると、弁体 23 の易破断部 22 が速やかに開口し、段差部 23a の外部側には遮蔽物がないので、速やかに電池に大きな開口部が形成される。これにより、実施形態の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 10 によれば、電池内部に急速にガスが発生してもガス排気能力が十分に追従でき、弁体 23 に開口が形成された後に外装缶 15 の側壁にダメージが加わるおそれがないことが確認された。

[0048] 一方、比較例の円筒形密閉電池としての非水電解質二次電池 30 では、電池内圧が上昇すると、破碎溝 31a が破碎して端子板 31 と防爆弁 32 の間の電流経路が遮断され、その後破碎溝 32a が破れてガス排出経路が確保される。このガス排出経路は実施形態の非水電解質二次電池 10 の場合よりも

小さく、かつより高い圧力とならないとガス排出経路が形成されない。

[0049] そのため、比較例の非水電解質二次電池 30 では、ガス排出の勢いが高い場合には、キャップ 34 に設けられたガス抜き穴のガス排出能力が不十分である恐れがあるため、外装缶 15 の側壁がダメージを受ける可能性が実施形態の非水電解質二次電池の場合よりも大きくなる。このため、比較例の非水電解質二次電池 30 では、外装缶 15 の側壁に亀裂が入ることを十分に抑制できない。外装缶 15 の側壁に亀裂が入ると、この亀裂からガスや電解液が漏れ出すので、異常発生した電池の周囲に存在する部材や電池等に悪影響を及ぼすおそれがある。なお、比較例の非水電解質二次電池 30 の全てにおいて、破砕溝 31 a、32 a の破砕が確認された。

[0050] 以上の試験結果から、本発明の一実施形態の非水電解質二次電池によれば、安全性が向上したガス排出弁付き封口体を備えた円筒形密閉電池を実現できることが分かった。

[0051] なお、上記実施形態では、円筒形密閉電池として非水電解質二次電池に適用した例を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池にも適用することができる。

[0052] 特に、非水電解質二次電池に本発明を適用する場合、電池の構成材料としては次のような公知の材料を使用できる。以下にその具体例を示す。

[0053] 本発明に用いる正極板は、箔状（薄板状）の正極芯体上に正極活物質層を形成することで構成することができる。正極芯体の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタン、チタン合金等を用いることができるが、中でもアルミニウムまたはアルミニウム合金とすることが電気化学的な溶出等が起こりにくいことから好ましい。

[0054] 正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、例えばコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄及びバナジウムから選ばれる少なくとも一種の金属と、リチウムと、を含んだ複合酸化物が使用できる。中でも、一般式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.10$ 、M は Co、Mn、Cr、F

e、Mg、Ti 及び Al の少なくとも 1 種類) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いると、高容量で、かつ安全性に優れた非水電解質二次電池が得られるため、好ましい。

[0055] また、本発明で用いる負極板は、負極芯体上に負極活物質層を形成することで構成することができる。負極芯体の材料としては、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金等を用いることができるが、中でも銅、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金とすることが電気化学的な溶出等が起こりにくいことから好ましい。

また、負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出し得る炭素材料、例えば、天然黒鉛や球状又は繊維状の人造黒鉛、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）などの炭素材料や、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、ケイ素、シリサイドなどのケイ素含有化合物などを用いることができる。

[0056] また、セパレータとしては、ポリオレフィン系材料からなる微多孔膜を用いることができ、ポリオレフィン系材料と耐熱性材料を組み合わせたものを用いることが好ましい。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などが例示できる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。耐熱性材料としては、アラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等の耐熱性樹脂、または、耐熱性樹脂と無機フィラーの混合体を用いることができる。

[0057] また、非水電解質は、非水溶媒にリチウム塩を溶解することにより調製される。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート等が一種単独で、又は複数種混合して用いられる。

[0058] また、非水電解質中に添加する支持塩としては、電子吸引性の強いリチウム塩、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが一種単独で、又は複数種混合して使用される。非水電解質には、ビニレンカーボネート等の公知

の添加材を添加してもよい。

産業上の利用可能性

[0059] 以上説明したように、本発明の円筒形密閉電池によれば、電池の異常時に、外装缶の側壁側にガスや電解液が漏れることを抑制した上で、効果的にガス排出を行うことができる円筒形密閉電池を提供できるため、産業上の意義は大きい。

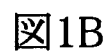
符号の説明

[0060] 10 : 非水電解質二次電池板
 11 : 正極板
 12 : 負極板
 13 : セパレータ
 14 : 円筒状巻回電極体
 15 : 外装缶
 15a : 溝入れ部
 16 : 上部絶縁板
 17 : 下部絶縁板
 18 : 正極集電体
 19 : 負極集電体
 20 : 封口体
 21 : 絶縁ガasket
 22 : 易破断部
 23 : 弁体
 23a : 段差部
 24 : 開口部
 25 : 支持部材
 26 : センターピン
 30 : 非水電解質二次電池板
 31 : 端子プレート
 31a : 破碎溝
 31b、31d : 開口
 31c : 端子プレート
 32 : 防爆弁
 32a : 破碎溝
 33 : 封口体
 34 : キャップ
 34a : ガス抜き穴
 35 : 絶縁板
 36 : 溶接スポット

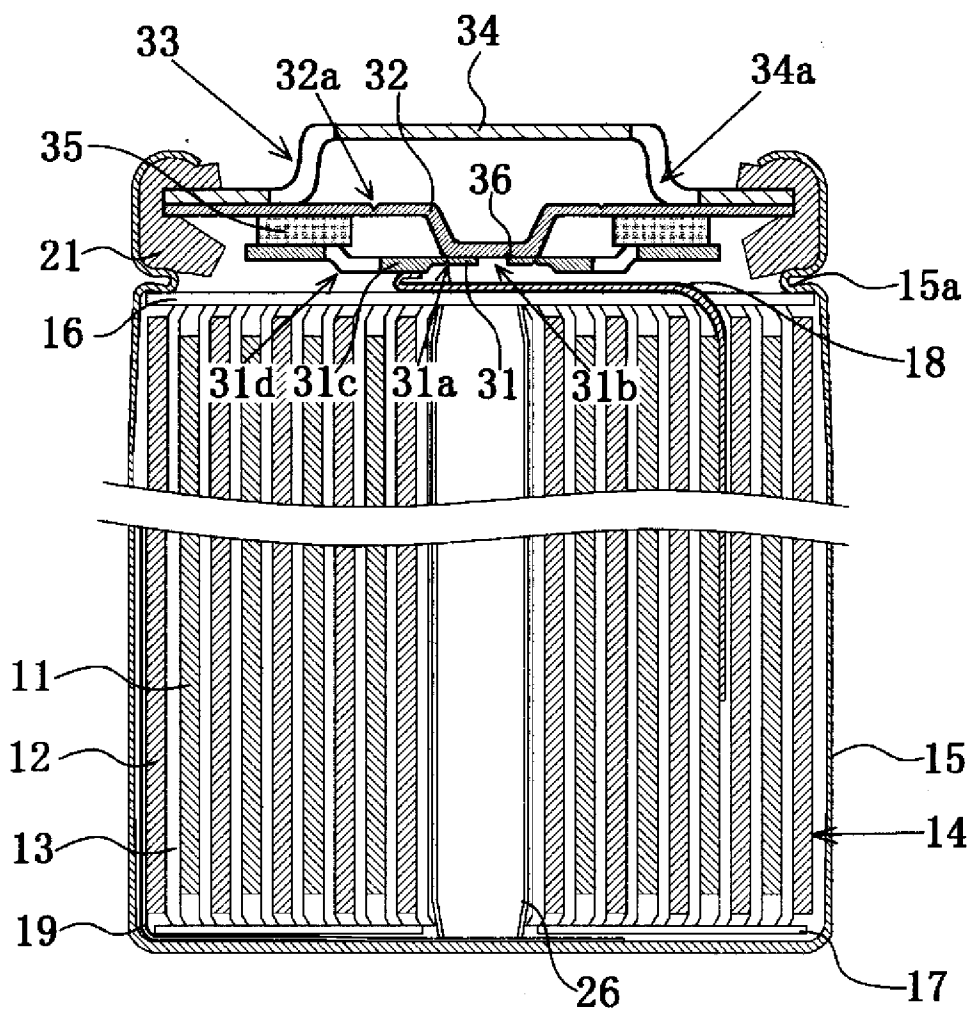
請求の範囲

- [請求項1] 有底円筒状の外装缶と、封口体と、正極板及び負極板がセパレータを介して巻回された円筒状巻回電極体と、電解質と、を有し、
前記外装缶の内部に前記円筒状巻回電極体と前記電解質とが配置され、前記外装缶の開口部が絶縁ガasketを介して前記封口体によりカシメ封口されており、
前記封口体は、
薄肉部による易破断部を有する弁体と、開口部を有する環状の支持部材とを有し、
前記支持部材は前記弁体の外部側に載置され、前記支持部材の開口部から前記弁体の一部が外部へ露出している、
円筒形密閉電池。
- [請求項2] 前記弁体の易破断部は前記開口部の内周側に配置されている、請求項1記載の円筒形密閉電池。
- [請求項3] 前記弁体の外部へ露出している部分は外部方向へ突出している、請求項1又は2に記載の円筒形密閉電池。
- [請求項4] 前記弁体はアルミニウム又はアルミニウム合金からなり、前記支持部材はステンレススチール又はニッケルメッキ鉄鋼板からなる、請求項1～3のいずれかに記載の円筒形密閉電池。
- [請求項5] 前記外装缶の側壁には電池軸方向に突出した溝入れ部が設けられており、前記弁体の薄肉部は前記溝入れ部よりも内周側に設けられている請求項1～4のいずれかに記載の円筒形密閉電池。
- [請求項6] 前記正極板は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.10$ 、 M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Ti 及び Al の少なくとも1種類、 $0.6 \leq y \leq 0.95$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を含み、
体積エネルギー密度が 500Wh/L 以上である、
請求項1～5のいずれかに記載の円筒形密閉電池。

10



30



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/04(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/12(2006.01)i, H01M4/505
(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/04, H01M2/02, H01M2/12, H01M4/505, H01M4/525, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-141028 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 May 2002 (17.05.2002), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 11-111244 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 April 1999 (23.04.1999), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2011-204623 A (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
27 May 2015 (27.05.15)

Date of mailing of the international search report
09 June 2015 (09.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001506

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 2005-019096 A (Electric Power Development Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0052] to [0059] & WO 2004/114438 A1	6
P,A	WO 2014/119308 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/04(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/12(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/04, H01M2/02, H01M2/12, H01M4/505, H01M4/525, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-141028 A（三洋電機株式会社）2002.05.17, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 11-111244 A（三洋電機株式会社）1999.04.23, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2011-204623 A（日立マクセルエナジー株式会社）2011.10.13, 全文（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

2 7 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2005-019096 A (電源開発株式会社) 2005.01.20, 【0052】 －【0059】 & WO 2004/114438 A1	6
P, A	WO 2014/119308 A1 (三洋電機株式会社) 2014.08.07, 全文 (ファミリーなし)	1-6