(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
2023年10月5日(05.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/189226 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) ***H01M 50/434*** (2021.01)
H01M 4/48 (2010.01) ***H01M 50/446*** (2021.01)
H01M 10/0566 (2010.01) ***H01M 50/451*** (2021.01)
H01M 10/0587 (2010.01) ***H01M 50/46*** (2021.01)
H01M 50/107 (2021.01) ***H01M 50/463*** (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/008216

(22) 国際出願日： 2023年3月6日(06.03.2023)

(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 2022-058216 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

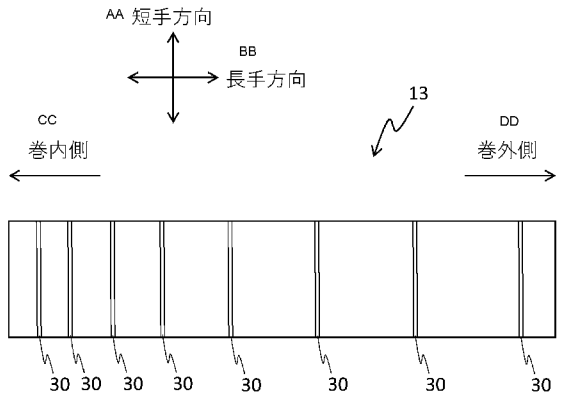
(72) 発明者: 石橋 達也 (**ISHIBASHI Tatsuya**). 小川 裕子 (**OGAWA Yuko**). 西野 肇 (**NISHINO Hajime**).

(74) 代理人: 弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** CYLINDRICAL SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 円筒形二次電池



AA Short direction
BB Long direction
CC Winding inner-side
DD Winding outer-side

(57) **Abstract:** A cylindrical secondary battery of one embodiment of the present disclosure comprises: an electrode body in which a positive electrode and a negative electrode are wound with a separator therebetween; an electrolytic solution; and a cylindrical housing that accommodates the electrode body and the electrolytic solution. A plurality of linear insulators extend in the short-direction of the separator and are disposed between the separator and at least one of the positive electrode and the negative electrode. The insulators do not overlap each other in the radial direction of the electrode body.

(57) 要約：本開示の一態様である円筒形二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、電極体及び電解液を収容する円筒形の外装体とを備え、正極及び負極の少なくとも一方とセパレータとの間に、セパレータの短手方向に伸びた線状の形状の絶縁体が複数配置され、絶縁体同士は、電極体の径方向に重ならない。

WO 2023/189226 A1

［続葉有］

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 円筒形二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、円筒形二次電池に関する。

背景技術

[0002] 円筒形二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体が、円筒形の外装体に収容された電池である。特許文献１及び特許文献２には、電池の製造時に外装体内への電解液の注入を容易にすることを目的として、セパレータの表面に凹凸を設けたセパレータが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第４５２９９０３号公報

特許文献2：特開２００８－２２６６９６号公報

発明の概要

[0004] 近年、高容量化を目的として、円筒形二次電池の大型化が検討されている。本発明者らが鋭意検討した結果、巻回型の電極体においては、電極体内で電解液の分布の不均一が生じて、充放電の繰り返しによって電池容量が低下することがあり、大型の円筒形二次電池ではその傾向が顕著であることが判明した。特許文献１及び特許文献２に記載の技術は、電池の大型化については検討しておらず、未だ改善の余地がある。

[0005] 本開示の目的は、高容量で充放電サイクル特性に優れた円筒形二次電池を提供することである。

[0006] 本開示の一態様である円筒形二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、電極体及び電解液を収容する円筒形の外装体とを備え、正極及び負極の少なくとも一方とセパレータとの間に、セパレータの短手方向に伸びた線状の形状の絶縁体が複数配置され、絶縁体同士は、電極体の径方向に重ならないことを特徴とする。

[0007] 本開示に係る円筒形二次電池によれば、電池容量及び充放電サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である円筒形二次電池の軸方向断面図である。

[図2]図１に示した二次電池が備える巻回型の電極体の斜視図である。

[図3]実施形態の一例に係る電極体を構成するセパレータを展開状態で示した正面図であり、絶縁体を投影させた図である。

[図4]図３に示したセパレータを含む電極体の上面の平面図であり、絶縁体が配置される位置を示す図である。

[図5]比較例２の電極体の上面の平面図であり、絶縁体が配置される位置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 近年、電池容量の向上を目的として、円筒形二次電池の大型化が検討されている。しかし、大型化した電池は、従来の電池に比べて、電極体内で電解液の分布の不均一が生じ、充放電サイクル特性が低下しやすい。この課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討を行い、正極及び負極の少なくとも一方とセパレータとの間に複数の絶縁体が相互に重ならないように配置することで、電池容量の低下を抑制しつつ、充放電サイクル特性を向上させることができることを見出した。また、本発明者らによるさらなる検討の結果、巻外側における絶縁体同士の間隔を巻内側における絶縁体同士の間隔よりも広くすることで、充放電サイクル特性がより向上することが判明した。

[0010] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る円筒形二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本発明の理解を容易にするための例示であって、円筒形二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる。また、以下の説明において、複数の実施形態、変形例が含まれる場合、それらの特徴部分を適宜に組み合わせて用いることは当初から想定されている。

[0011] 図１は、実施形態の一例である円筒形二次電池１０の軸方向断面図である

。図１に示す二次電池１０は、電極体１４及び電解液（図示せず）が円筒形の外装体１５に収容されている。電極体１４は、正極１１及び負極１２がセパレータ１３を介して巻回された巻回型の構造を有する。電解液の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は２種以上を混合して用いることができる。２種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等を用いることができる。電解液の電解質塩としては、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば０．５～２．０ｍｏｌ／Ｌとすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体１６側を「上」、外装体１５の底部側を「下」として説明する。

[0012] 外装体１５の開口端部が封口体１６で塞がれることで、二次電池１０の内部は、密閉される。電極体１４の上下には、絶縁板１７，１８がそれぞれ設けられる。正極リード１９は絶縁板１７の貫通孔を通って上方に延び、封口体１６の底板であるフィルタ２２の下面に溶接される。二次電池１０では、フィルタ２２と電気的に接続された封口体１６の天板であるキャップ２６が正極端子となる。他方、負極リード２０は絶縁板１８の貫通孔を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。二次電池１０では、外装体１５が負極端子となる。なお、負極リード２０が巻外端部に設置されている場合は、負極リード２０は絶縁板１８の外側を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。

[0013] 外装体１５は、例えば有底円筒形状の金属製外装缶である。外装体１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、二次電池１０の内部の密閉

性が確保されている。外装体１５は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体１６を支持する溝入部２１を有する。溝入部２１は、外装体１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体１６を支持する。

[0014] 封口体１６は、電極体１４側から順に積層された、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、及びキャップ２６を有する。封口体１６を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２４を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２３と上弁体２５とは各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２４が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２３が破断し、これにより上弁体２５がキャップ２６側に膨れて下弁体２３から離れることにより両者の電気的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２５が破断し、キャップ２６の開口部２６ａからガスが排出される。

[0015] 次に、図２～図４を参照しながら、電極体１４について説明する。電極体１４の直径は、２０ｍｍ以上であることが好ましい。これにより、二次電池１０の電池容量を大きくすることができる。

[0016] 図２は、電極体１４の斜視図である。電極体１４は、上述の通り、正極１１と負極１２がセパレータ１３を介して渦巻状に巻回されてなる巻回構造を有する。正極１１、負極１２、及びセパレータ１３は、いずれも帯状に形成され、巻回軸２８に沿って配置される巻芯の周囲に渦巻状に巻回されることで電極体１４の径方向に交互に積層された状態となる。電極体１４において、正極１１及び負極１２の長手方向が巻き方向となり、正極１１及び負極１２の短手方向が軸方向となる。正極リード１９は、電極体１４の上端において、中心と最外周の間の半径方向の略中央から軸方向に延出している。また、負極リード２０は、電極体１４の下端において、巻回軸２８の近傍から軸方向に延出している。

[0017] 正極１１は、帯状の正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ま

しい。正極集電体には、アルミニウム、アルミニウム合金など、正極１１の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。

[0018] 正極合剤層は、正極活物質、導電剤、結着剤等を含んでもよい。正極合剤層は、例えば、正極活物質、導電剤、結着剤、及びＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等の溶剤を含む正極合剤スラリーを正極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延することで作製できる。

[0019] 正極合剤層に含まれる正極活物質としては、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えばLi_xCoO_2、Li_xNiO_2、Li_xMnO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$、$LiMPO_4$、Li_2MPO_4F（Ｍは、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも１種、０＜ｘ≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦２．３）である。これらは、１種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。二次電池１０の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、Li_xNiO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$（ＭはＮａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも１種、０＜ｘ≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦２．３）等のリチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。

[0020] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、カーボンブラック（ＣＢ）、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0021] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロ

ニトリル（ＰＡＮ）が挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] 負極１２は、帯状の負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを有する。負極合剤層は、負極集電体の両面に形成されることが好ましい。負極集電体には、銅、銅合金等の負極１２の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルムなどを用いることができる。

[0023] 負極合剤層は、負極活物質、結着剤等を含んでもよい。負極合剤層は、例えば、負極活物質、結着剤、及び水等の溶剤を含む負極合剤スラリーを負極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延することで作製できる。

[0024] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。

[0025] 負極活物質としては、ケイ素含有材料を含むことが好ましい。これにより、二次電池１０の電池容量を向上させることができる。ケイ素含有材料を含む負極１２は、電池の充放電による体積変化が大きいため電極体１４内で電解液の分布の不均一が生じやすいが、本開示の効果により充放電サイクル特性を向上させることができる。ケイ素含有材料としては、例えば、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．６）で表されるケイ素含有化合物、$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$（０＜ｙ＜２）で表されるリチウムシリケート相中にＳｉの微粒子が分散したケイ素含有化合物、炭素相中にＳｉの微粒子が分散したケイ素含有化合物が挙げられる。

[0026] 負極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリルーブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）が挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0027] セパレータ１３には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布が挙げられる。セパレータ１３の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ１３は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよく、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよい。

[0028] セパレータ１３は、少なくとも一方の表面に耐熱層を有してもよい。換言すれば、セパレータ１３は、正極１１に対向する面及び負極１２に対向する面の少なくとも一方に、耐熱層を有してもよい。耐熱層は、少なくとも正極１１に対向する面に設けられることが好ましい。耐熱層は、例えば、セパレータ１３の表面の全面に設けられる。

[0029] 耐熱層は、例えば、フィラーとバインダーとを含む。フィラーとしては、例えば、酸化アルミニウム等の金属酸化物粒子、金属窒化物粒子、金属フッ化物粒子及び金属炭化物粒子、硫化物粒子が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）やポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] 電極体１４においては、正極１１及び負極１２の少なくとも一方とセパレータ１３との間に、セパレータ１３の短手方向に伸びた線状の形状の絶縁体３０が複数配置されている。これにより、セパレータ１３に電解液が浸透しやすくなるので、充放電サイクル特性が向上する。図３は、実施形態の一例に係る電極体１４を構成するセパレータ１３を展開状態で示した正面図であ

り、絶縁体を投影させた図である。上述のように、線状の絶縁体３０がセパレータ１３の短手方向に略平行に配置されており、絶縁体３０の長さはセパレータ１３の短手方向の長さと略同じである。

[0031] 図３に示す本実施形態においては、絶縁体３０は、セパレータ１３の長手方向において、巻内側から巻外側にかけて絶縁体３０同士の間隔が大きくなるように配置されている。これにより、電解液が不足しやすい巻内側に巻外側よりも多くの絶縁体３０が配置されるので、充放電サイクル特性がより向上する。

[0032] 図４は、図３に示したセパレータ１３を含む電極体１４の上面の平面図であり、絶縁体３０が配置される位置を示す図である。図４に示すように、絶縁体３０同士は、電極体１４の径方向に重ならない。これにより、電極体１４における正極１１と負極１２の占める体積を維持しつつ、電極体内で電解液の分布の不均一を抑制できるので、電池容量と充放電サイクル特性を両立させることができる。絶縁体３０同士が電極体１４の径方向で重なる場合は、絶縁体３０同士が重なった部分では電極体１４の直径が大きくなり、外装体１５内部に収容できる正極１１及び負極１２の体積が減少するため、電池容量が小さくなる。なお、絶縁体３０の配置の形態は、図３に示す例に限定されない。絶縁体３０は、セパレータ１３の長手方向に等間隔で配置されていてもよい。また、絶縁体３０の本数は特に限定されない。絶縁体３０のセパレータ１３への投影面積は、セパレータの面積に対して、好ましくは０．１％～５０％であり、より好ましくは０．１％～２０％であり、さらに好ましくは０．１％～１０％であり、特に好ましくは０．１％～５％である。

[0033] 線状の絶縁体３０の幅は、例えば、１ｍｍ以下である。線状の絶縁体３０の幅の下限値は、例えば、０．０１ｍｍである。線状の絶縁体３０の高さは、例えば、０．５μｍ～１ｍｍである。線状の絶縁体３０の断面形状は、特に限定されず、例えば、円形状や矩形状である。

[0034] 絶縁体３０の材質は、絶縁性であれば特に限定されないが、例えば、セラミックや樹脂である。絶縁体３０の材質は、樹脂であることが好ましい。絶

縁体３０に使用される樹脂としては、例えば、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＩ（ポリイミド）、ＰＰ（ポリプロピレン）、ＰＢＴ（ポリブチレンテレフタレート）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素系樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等のアクリル系樹脂等が挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。線状の絶縁体３０としては、例えば、ＰＥＴ製繊維を使用することができる。ドット状の絶縁体３０は、例えば、上記の樹脂を溶媒に溶解させ、インクジェット方式等を用いて、正極１１、負極１２、又はセパレータ１３の表面に形成することができる。

実施例

[0035] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0036] ［正極の作製］

９５質量部の$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$と、２．５質量部のアセチレンブラック（ＡＢ）と、２．５質量部の平均分子量が１１０万のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、当該正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる帯状の正極集電体の両面に塗布し、乾燥した後、圧延し、所定の極板サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。正極の長手方向の略中央部に、合剤層が存在せず集電体表面が露出した正極露出部を設け、アルミニウム製の正極リードを正極露出部に溶接した。

[0037] ［負極の作製］

９４質量部の黒鉛と、６質量部のＳｉＯと、１質量部のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、１質量部のスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）とを混合し、水を適量加えて、負極合剤スラリーを調製した。次に、当該負極合剤スラリーを銅箔からなる帯状の負極集電体の両面に塗布し、乾燥した後

、圧延し、所定の極板サイズに切断して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。巻内端部に合剤層が存在せず集電体表面が露出した負極露出部を設け、ニッケル製の負極リードを負極露出部に溶接した。

[0038] ［電解液の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とからなる混合溶媒（体積比でＥＣ：ＤＭＣ＝１：３）の１００質量部に、ビニレンカーボネート（ＶＣ）を５質量部添加した。当該混合溶媒に１モル／Ｌの濃度になるようにＬｉＰＦ$_6$を溶解させて、電解液を調製した。

[0039] ［二次電池の作製］

φ０．１ｍｍのＰＥＴ製繊維８本を正極表面に配置した。その際、ＰＥＴ製繊維が、セパレータの長手方向において、巻内側から巻外側にかけて等間隔に並ぶようにした。ＰＥＴ製繊維１本のセパレータへの投影面積は、セパレータの面積に対して、０．０２５％であった。その後、ポリエチレン製のセパレータを介して正極及び負極を巻回して電極体を作製した。電極体の上面において、絶縁体が電極体の径方向で重なっていないことを確認した。電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、電極体を円筒形の外装体に収容した。次いで、負極リードを外装体の底部に溶接するとともに、正極リードを封口体に溶接した。その後、外装体の内部に電解液を減圧方式により注入した後、外装体の開口端部を、ガスケットを介して封口体にかしめるように封口して、二次電池を作製した。

[0040] ＜実施例２＞

二次電池の作製において、図３に示す例のように、セパレータの長手方向において、巻内側から巻外側にかけてＰＥＴ製繊維同士の間隔が大きくなるように配置したこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。なお、電極体の上面において、図４に示す例のように絶縁体が配置されていることを確認した。

[0041] ＜比較例１＞

二次電池の作製において、正極表面にＰＥＴ製繊維を配置せず、電極体の

直径が実施例１の電極体の直径と同じになるように正極及び負極を長くしたこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。

[0042] ＜比較例２＞

二次電池の作製において、図５に示す例のように、ＰＥＴ製繊維が電極体の径方向で重なるように、ＰＥＴ製繊維８本を正極表面に配置し、ＰＥＴ製繊維が重なった部分の電極体の直径が実施例１の電極体の直径と同じになるように正極及び負極を短くしたこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。

[0043] ［初回放電容量及び容量維持率の評価］

実施例及び比較例の二次電池を、環境温度２５℃の下、１Ｃの定電流で、４．２Ｖまで充電した後、４．２Ｖの定電圧で、電流値が０．０５Ｃになるまで充電した。２０分間放置した後、１Ｃの定電流で、２．５Ｖまで放電した。この充放電を１サイクルとして、２００サイクル行った。以下の式により、各実施例及び各比較例の二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。また、１サイクル目の放電容量を初回放電容量とした。

容量維持率＝（２００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００

[0044] 表１に、実施例及び比較例の二次電池の初回放電容量及び容量維持率の評価結果を示す。実施例１，２及び比較例２の二次電池の初回放電容量は、比較例１の二次電池の初回放電容量を１００として、相対的に表したものである。また、表１には、絶縁体としてのＰＥＴ製繊維の配置についても併せて示す。

[0045] [表1]

	絶縁体の配置			初回放電容量	容量維持率[%]
	本数[本]	間隔	径方向の重なり		
実施例１	8	一定	無し	97	83
実施例２	8	巻内＜巻外	無し	97	86
比較例１	0	－	－	100	41
比較例２	8	巻内＜巻外	有り	83	87

[0046] 実施例の二次電池では、初回放電容量と充放電サイクル特性を両立するこ

とができている。一方、絶縁体を配置しなかった比較例１の二次電池は充放電サイクル特性が悪く、ＰＥＴ製繊維を電極体の径方向で重なるように配置した比較例２の二次電池は初回放電容量が悪い。よって、絶縁体を電極体の径方向で重ならないように配置することで、電池容量及び充放電サイクル特性が向上することがわかる。

符号の説明

[0047] １０　二次電池、１１　正極、　巻内端部、１２　負極、１３　セパレータ、１４　電極体、１５　外装体、１６　封口体、１７，１８　絶縁板、１９　正極リード、２０　負極リード、２１　溝入部、２２　フィルタ、２３　下弁体、２４　絶縁部材、２５　上弁体、２６　キャップ、２６ａ　開口部、２７　ガスケット、２８　巻回軸、３０　絶縁体

請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、前記電極体及び前記電解液を収容する円筒形の外装体とを備える円筒形二次電池であって、

前記正極及び前記負極の少なくとも一方と前記セパレータとの間に、前記セパレータの短手方向に伸びた線状の形状の絶縁体が複数配置され、

前記絶縁体同士は、前記電極体の径方向に重ならない、円筒形二次電池。

[請求項2] 前記セパレータは、前記正極に対向する面及び前記負極に対向する面の少なくとも一方に、耐熱層を有する、請求項１に記載の円筒形二次電池。

[請求項3] 前記絶縁体の幅は、１ｍｍ以下である、請求項１又は２に記載の円筒形二次電池。

[請求項4] 前記絶縁体は、前記セパレータの長手方向に等間隔で配置されている、請求項１～３のいずれか１項に記載の円筒形二次電池。

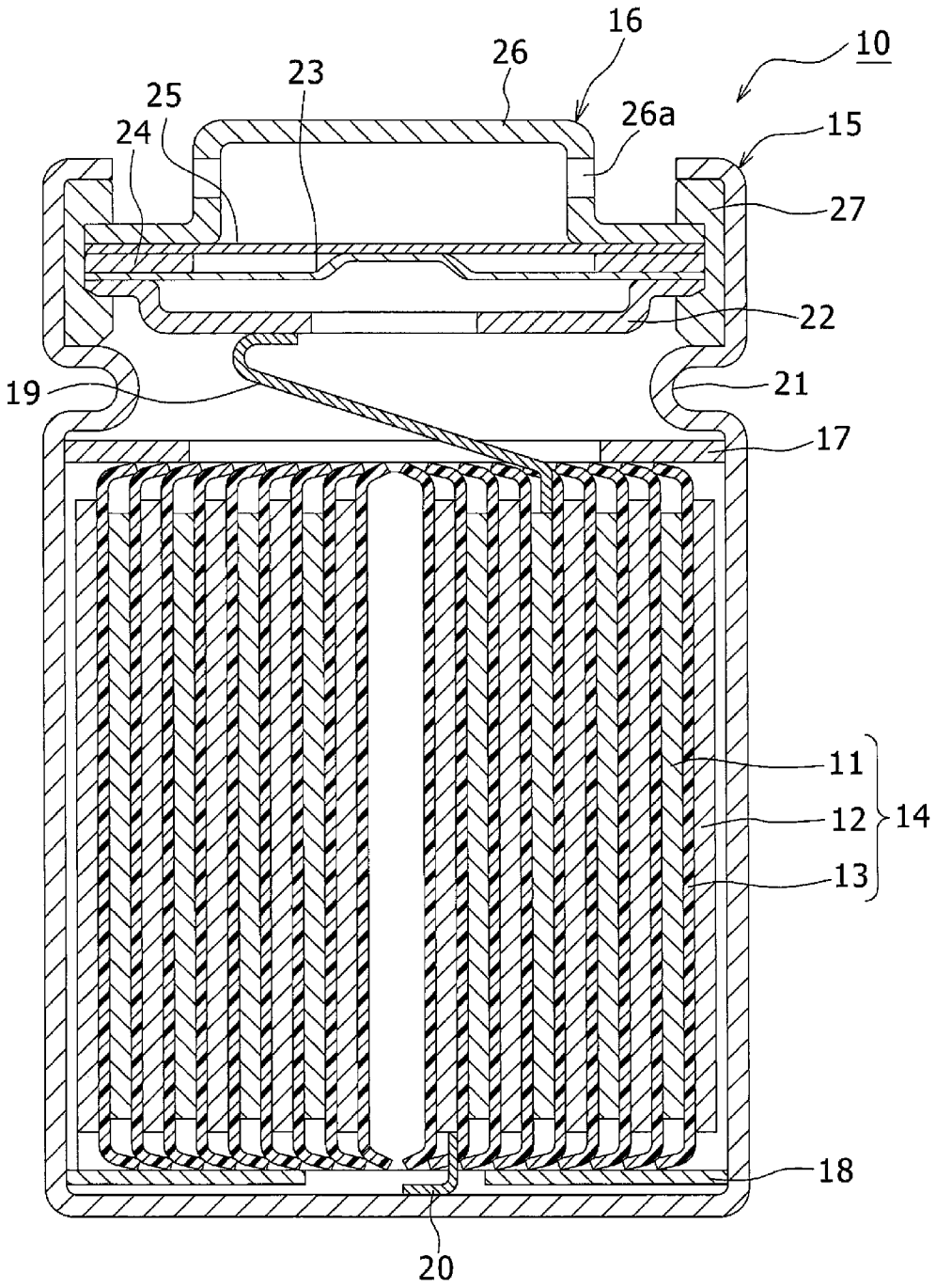
[請求項5] 前記絶縁体は、前記セパレータの長手方向において、巻内側から巻外側にかけて絶縁体同士の間隔が大きくなるように配置されている、請求項１～３のいずれか１項に記載の円筒形二次電池。

[請求項6] 前記絶縁体の材質は、樹脂である、請求項１～５のいずれか１項に記載の円筒形二次電池。

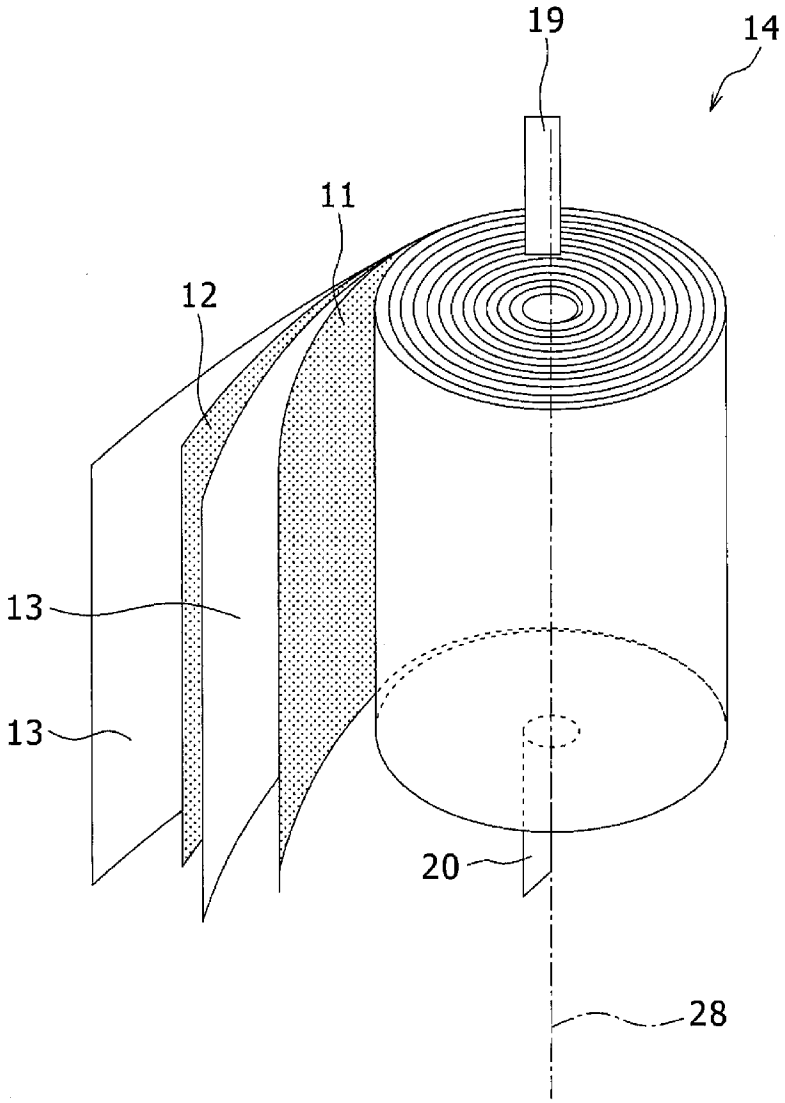
[請求項7] 前記負極は、負極活物質としてのケイ素含有材料を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の円筒形二次電池。

[請求項8] 前記電極体の直径が２０ｍｍ以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の円筒形二次電池。

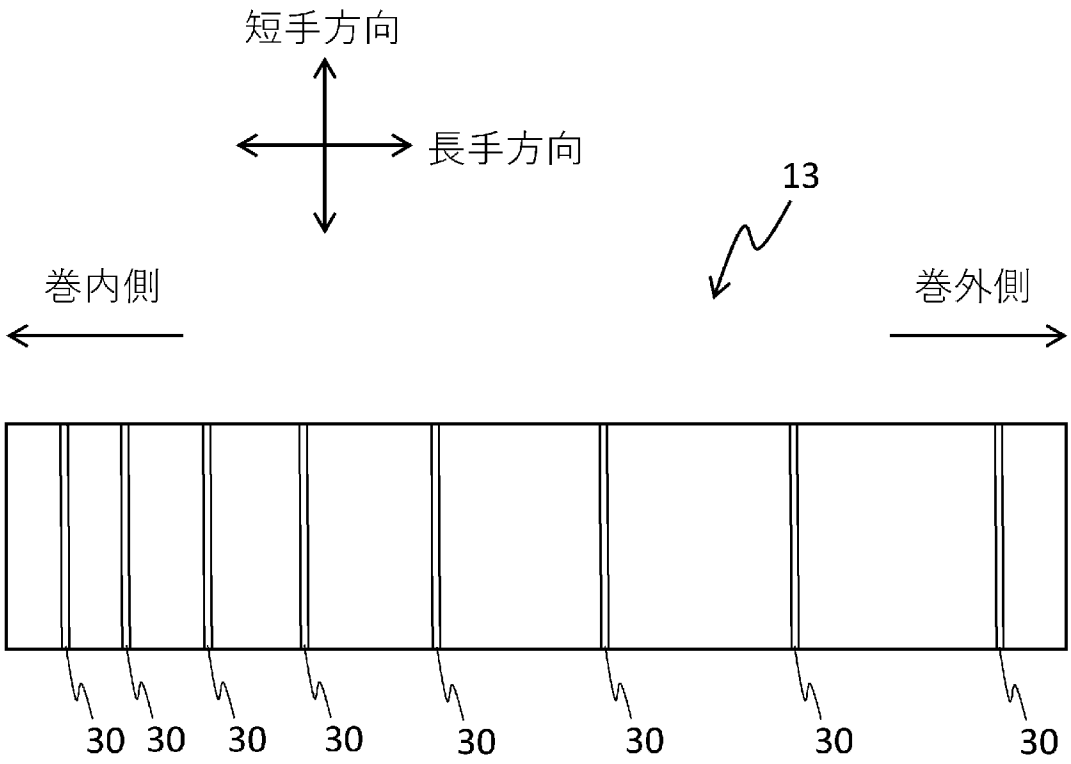
[図1]



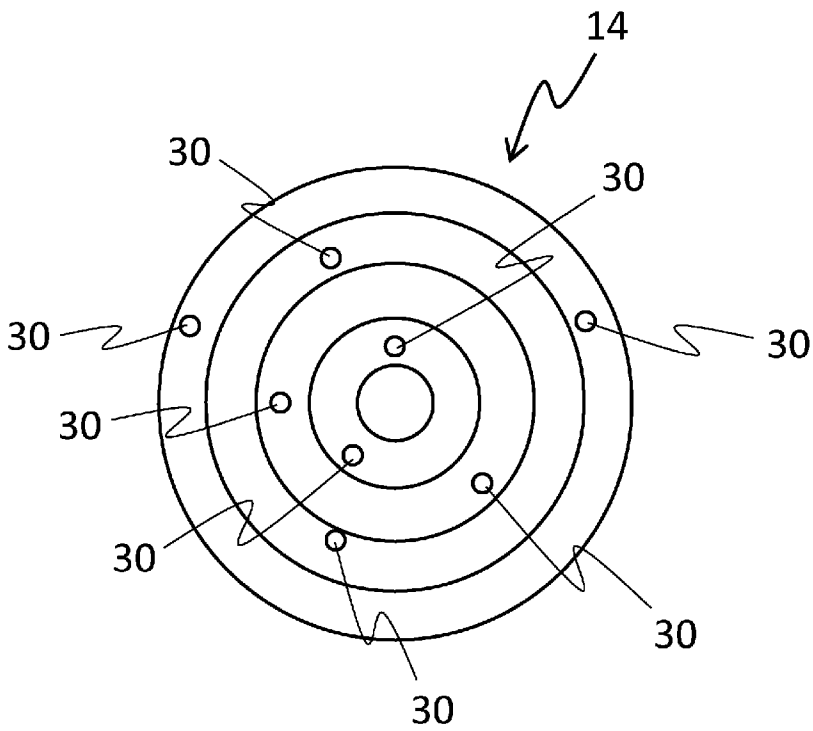
[図2]



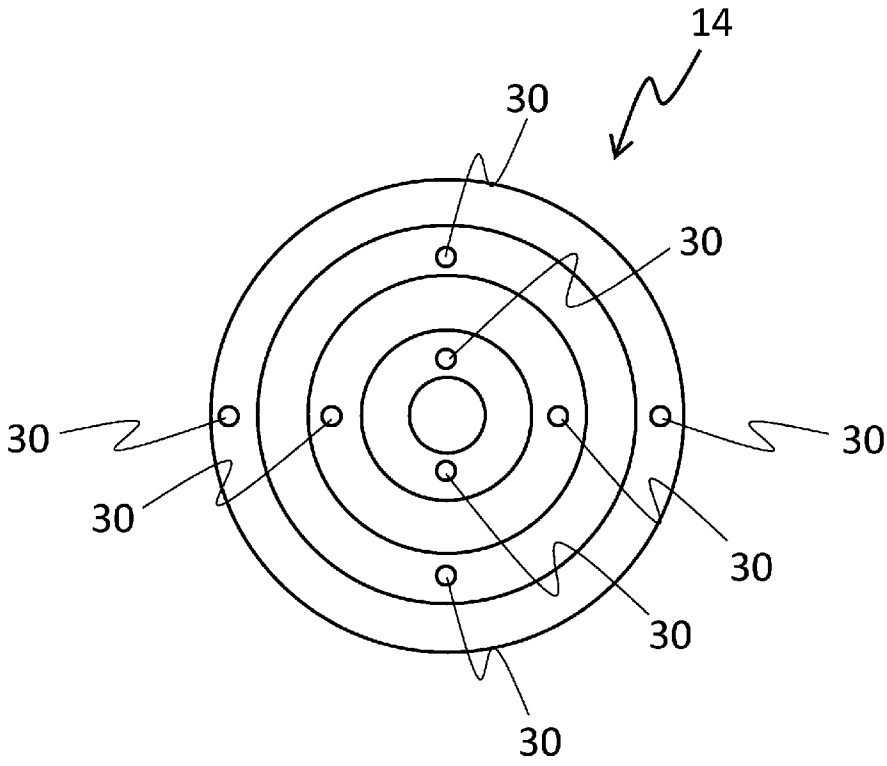
[図3]


短手方向
長手方向
13
巻内側
巻外側
30
30
30
30
30
30
30
30

[図4]


14
30
30
30
30
30
30
30
30

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/008216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/04(2006.01)i; ***H01M 4/48***(2010.01)i; ***H01M 10/0566***(2010.01)i; ***H01M 10/0587***(2010.01)i; ***H01M 50/107***(2021.01)i; ***H01M 50/434***(2021.01)i; ***H01M 50/446***(2021.01)i; ***H01M 50/451***(2021.01)i; ***H01M 50/46***(2021.01)i; ***H01M 50/463***(2021.01)i

FI: H01M10/04 W; H01M4/48; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107; H01M50/434; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463 B

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)

H01M10/04; H01M4/48; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107; H01M50/434; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2003-151635 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 23 May 2003 (2003-05-23) paragraphs [0005], [0014], fig. 5	1-8
A	JP 2006-12788 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 12 January 2006 (2006-01-12) claim 1, paragraph [0017], fig. 1A	1-8
A	JP 2002-110216 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 12 April 2002 (2002-04-12) claim 1, paragraph [0010], fig. 4, 8	1-8
A	WO 2019/131628 A1 (TDK CORP.) 04 July 2019 (2019-07-04) claim 1, paragraphs [0010], [0046], fig. 3	1-8

☐ 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
10 May 2023	**23 May 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/008216

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-151635 A	23 May 2003	(Family: none)	
JP 2006-12788 A	12 January 2006	US 2006/0281007 A1 claim 1, paragraph [0036], fig. 1A WO 2005/117167 A1 KR 10-2006-0060720 A CN 1860629 A	
JP 2002-110216 A	12 April 2002	(Family: none)	
WO 2019/131628 A1	04 July 2019	US 2021/0083316 A1 claim 1, paragraphs [0013], [0056]-[0057], fig. 3 CN 110959222 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/008216

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/04(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 50/107(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i
FI: H01M10/04 W; H01M4/48; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107; H01M50/434; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463 B

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））

H01M10/04; H01M4/48; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107; H01M50/434; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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 2003-151635 A (日本電池株式会社) 23.05.2003 (2003-05-23) 段落０００５，００１４，図５	1-8
A	JP 2006-12788 A (松下電器産業株式会社) 12.01.2006 (2006-01-12) 請求項１，段落００１７，図１Ａ	1-8
A	JP 2002-110216 A (三洋電機株式会社) 12.04.2002 (2002-04-12) 請求項１，段落００１０，図４，８	1-8
A	WO 2019/131628 A1 (ＴＤＫ株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 請求項１，段落００１０，００４６，図３	1-8

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
10.05.2023	23.05.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松嶋　秀忠 4X 9836
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/008216

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-151635 A	23.05.2003	（ファミリーなし）	
JP 2006-12788 A	12.01.2006	US 2006/0281007 A1 請求項１，段落００３６，図１Ａ WO 2005/117167 A1 KR 10-2006-0060720 A CN 1860629 A	
JP 2002-110216 A	12.04.2002	（ファミリーなし）	
WO 2019/131628 A1	04.07.2019	US 2021/0083316 A1 請求項１，段落００１３，００５６－００５７，図３ CN 110959222 A	