

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

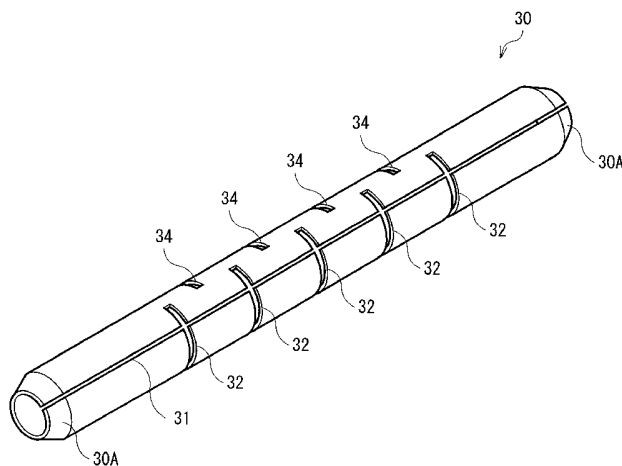
(10) 国際公開番号
WO 2006/049167 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020106
- (22) 国際出願日: 2005年11月1日 (01.11.2005)
- (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2004-323996 2004年11月8日 (08.11.2004) JP
特願2005-080445 2005年3月18日 (18.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 目黒 健 (ME-GURO, Takeshi) [JP/JP]; 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP). 獨古 義博 (DOKKO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP). 鈴木 浩之 (SUZUKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 三重堀 正 (MIEBORI, Tadashi) [JP/JP]; 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP). 畑ヶ 真次 (HATAKE, Shinji) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 福島 弦 (FUKUSHIMA, Yuzuru) [JP/JP]; 〒1410001 東

[続葉有]

(54) Title: BATTERY AND CENTER PIN

(54) 発明の名称: 電池およびセンターピン



(57) Abstract: A battery increased in safety by securely short-circuiting electrodes when a center pin is collapsed by an external force. The center pin (30) is inserted into the center of a roll manufactured by laminating a positive pole and a negative pole on each other through a separator and spirally winding the laminated poles. The center pin (30) comprises a slit (31) in the longitudinal direction, and first cutout parts (32) crossing perpendicularly to the slit (31). When the center pin is collapsed by the external force, corner parts (33) at intersections between the slit (31) and the first cutout parts (32) are projected to securely produce a short-circuit. Also, second cutout parts (34) in a vertical direction to the slit (31) are desirably be formed at positions facing the slit (31) in the circumferential direction. The center pin (30) is desirably be formed in an elliptic or flat oval shape in cross section, and the slit (31) is desirably be formed at a position where the diameter of the elliptic or flat oval shape in cross section is largest.

(57) 要約: 外力に押し潰された場合に、より確実に電極間を短絡させることができる、安全性の向上した電池を提供する。正極と負極とをセパレータを介して積層し、渦巻き状に巻くことにより作製された巻回体の中心に、センターピン(30)が挿入されている。センターピン(30)は、長手方向に設けられた切れ目(31)を有すると共に、この切れ目(3

[続葉有]



京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号ソニー株式会社
内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤島 洋一郎, 外(FUJISHIMA, Youichiro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号大台ビル 2 階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

1) に対して垂直に交差する第 1 の切欠部 (32) を有している。外部からの力で押し潰された場合に、切れ目 (31) と第 1 の切欠部 (32) との交点の角部 (33) が突出し、確実に短絡を発生させる。更に、周方向において切れ目 (31) に対向する位置に、切れ目 (31) に対して垂直な方向に第 2 の切欠部 (34) を有していることが好ましい。センターピン (30) を楕円または長円の断面形状とし、切れ目 (31) を楕円または長円の径が最も大きな位置に設けるようにすることも好ましい。

明 細 書

電池およびセンターピン

技術分野

- [0001] 本発明は、帯状の正極、セパレータおよび負極を含む渦巻き状の巻回体の中心にセンターピンを備えた電池、およびこの電池に用いられるセンターピンに関する。

背景技術

- [0002] 近年、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。これらの電子機器のポータブル電源として用いられている電池、特に二次電池はキーデバイスとして、エネルギー密度の向上を図る研究開発が活発に進められている。中でも、非水電解質二次電池(例えば、リチウムイオン二次電池)は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるので、その改良に関する検討が各方面で行われている。
- [0003] リチウムイオン二次電池には様々な形状のものが開発されているが、その一つに、正極と負極とをセパレータを間にして積層して渦巻き状に巻き、その巻回中心にセンターピンを挿入したものがある。従来、このセンターピンは、例えば図34に示したような管状本体の軸方向に切れ目131を有している。電池に外力が加わると、本体130が押し潰され、その結果切れ目131の縁が外側に開き、その開いた部分がセパレータを貫通して正極と負極との間を短絡させる。これにより、電池反応を阻止して、発電機能を安全に喪失させようとするものである。
- [0004] 従来では、どのような方向から力が加わっても電極間の短絡が生じるように、例えば、センターピンに対して切れ目と平行に複数の溝を設けたり、あるいは切れ目の縁を波形にしたものがある(例えば特許文献1参照)。また、センターピンの表面に螺旋状に凹部を設けたり、センターピンをコイルバネにより構成することにより、広範囲にわたって短絡を発生しやすくすることなども提案されている(例えば、特許文献2および特許文献3参照)。

特許文献1:特開平8-255631号公報

特許文献2:特許第3178586号明細書

特許文献3:特開平8-273697号公報

発明の開示

- [0005] しかしながら、上述の従来構造のセンターピンを用いた電池では、外力により押し潰された場合の切れ目部分での変形が十分ではなく、正極と負極とを確実に短絡させることができないという問題があり、より確実に電極間を短絡させて安全性を確保するための有効な手段が望まれている。
- [0006] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、外力に押し潰された場合に、より確実に電極間を短絡させることができる、安全性の向上した電池、およびこの電池に用いられるセンターピンを提供することにある。
- [0007] 本発明による第1の電池は、帯状の正極集電体の面上に正極活物質層を有する正極と、帯状の負極集電体の面上に負極活物質層を有する負極とをセパレータを間にして積層し、巻回した巻回体と、巻回体の巻回中心に配置され、その長手方向に切れ目を有すると共に、切れ目に交差して第1の切欠部を有する管状のセンターピンとを備えたものである。
- [0008] 本発明による第2の電池は、帯状の正極集電体の面上に正極活物質層を有する正極と、帯状の負極集電体の面上に負極活物質層を有する負極とをセパレータを間にして積層し、巻回した巻回体と、巻回体の巻回中心に配置され、屈曲した形状の切込みが設けられた管状のセンターピンとを備えたものである。
- [0009] 本発明による第1および第2のセンターピンは、それぞれ、本発明の第1および第2の電池に用いられるものである。
- [0010] ここで「切欠部」または「切込み」はセンターピンの壁面を貫通したものが好ましいが、貫通することなく周囲領域よりも薄くなっている、すなわち凹んだ状態の場合も含むものである。
- [0011] 本発明による第1の電池、または本発明による第1のセンターピンでは、外部から電池に力がかかった場合には、センターピンが押し潰されて、センターピンの長手方向の切れ目が外側に開く。切れ目には第1の切欠部が交差しているので、切れ目が外側に開くのに伴って、切れ目と第1の切欠部との交差部分の尖った角部が開き外側

に突出する。そして、この鋭利な角部がセパレータを貫通することにより正極と負極とが確実に短絡される。

- [0012] 特に、このとき、正極に、正極集電体の巻回中心側の端部に、両面に正極活物質層が存在しない正極露出領域を設ける一方、負極に、負極集電体の巻回中心側の端部に、両面に負極活物質層が存在しない負極露出領域を設ける構成とした場合には、抵抗値の低い正極集電体と負極集電体の露出領域同士が直接に短絡されることとなり、抵抗値の高い正極活物質層を介しての短絡が生ずることがなく、正極活物質層での昇温が抑制される。
- [0013] 本発明による第2の電池、または本発明による第2のセンターピンでは、外部から電池に力がかかった場合には、センターピンが押し潰されて、切込みが外側に突出する。この切込みの屈曲した凸部がセパレータを貫通することにより正極と負極とが確実に短絡される。
- [0014] 本発明の第1の電池、または本発明の第1のセンターピンによれば、センターピンの長手方向の切れ目に交差して第1の切欠部を設けるようにしたので、外部からの力で押し潰されたり折れたりした場合において正極と負極とを確実に短絡させることができ、安全性が向上する。
- [0015] 特に、負極が、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を含む場合には、電池のエネルギー密度が大きく、より高い安全性が求められるので、より高い効果を得ることができる。
- [0016] また、切れ目から周方向にずれた位置に、切れ目に交差する方向に第2の切欠部を設けるようにすれば、上記切れ目と第1の切欠部との交差部分に加え、第2の切欠部の縁の部分においても外側に開くので、正極と負極との間をより確実に短絡させることができる。更に、この第2の切欠部の大きさ、数等を変更することにより、センターピンの強度を調節することが可能となる。
- [0017] 加えて、センターピンを、楕円または長円の断面形状とし、切れ目を、楕円または長円の径がもっとも大きな位置に設けるようにすれば、例えば楕円または長円の最大径と同じ方向から力がかかった場合にも、センターピンが巻回体内で回転し、楕円また

は長円の最小径の方向に押し潰されやすくなり、センターピンの変形に方向性をもたせることができる。よって、どのような方向から力がかかった場合にも、切れ目を平らに押しつぶしてしまうことなく外側に開かせ、確実に短絡を発生させることができる。

- [0018] 本発明の第2の電池、または本発明の第2のセンターピンによれば、センターピンに、屈曲した形状の切込みを設けるようにしたので、外部からの力で押し潰されたり折れたりした場合において正極と負極とを確実に短絡させることができ、安全性が向上する。また、切込みをセンターピン全体にわたって満遍なく配置すれば、外部からの力がどのような方向から加えられても正極と負極とを確実に短絡させることができ、更に安全性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。
- [図2]図1に示した正極の巻回前の構成を表す断面図である。
- [図3]図1に示した負極の巻回前の構成を表す断面図である。
- [図4]センターピンの構成の一例を表す斜視図である。
- [図5]図4に示したセンターピンの第1の切欠部の中央を通る線で切った構成を表す断面図である。
- [図6]図1に示した二次電池が押し潰された場合におけるセンターピンの作用を説明するための図であり、図1のVI-VI線に沿った断面図である。
- [図7]センターピンの他の構成例を表す斜視図である。
- [図8]センターピンの更に他の構成例を表す斜視図である。
- [図9]図8に示したセンターピンを用いた二次電池の製造方法における工程を表す平面図である。
- [図10]センターピンの変形例を表す平面図である。
- [図11]図10に示したセンターピンを切れ目で展開した構成を表す平面図である。
- [図12]センターピンの他の変形例を表す平面図である。
- [図13]図12に示したセンターピンを切れ目で展開した構成を表す平面図である。
- [図14]センターピンの更に他の変形例を表す平面図である。
- [図15]本発明の第2の実施の形態に係るセンターピンの構成を表す断面図である。

[図16]図15に示したセンターピンの作用を説明するための図である。

[図17]センターピンの変形例を表す断面図である。

[図18]本発明の第3の実施の形態に係るセンターピンの構成を表す平面図である。

[図19]切込みの周方向における配置例を表す図である。

[図20]切込みの他の配置例を表す図である。

[図21]切込みの更に他の配置例を表す図である。

[図22]センターピンの変形例を表す平面図である。

[図23]センターピンの他の変形例を表す平面図である。

[図24]センターピンの更に他の変形例を表す平面図である。

[図25]センターピンの更に他の変形例を表す平面図である。

[図26]センターピンの更に他の変形例を表す平面図である。

[図27]本発明の第4の実施の形態に係るセンターピンの構成を表す平面図である。

[図28]センターピンの変形例を表す平面図である。

[図29]本発明の第5の実施の形態に係るセンターピンの切込みを拡大して表す平面図である。

[図30]本発明の第6の実施の形態に係るセンターピンの構成を表す平面図および断面図である。

[図31]センターピンの変形例を表す断面図である。

[図32]図5に示した第1の切欠部または第2の切欠部の変形例を表す断面図である。

[図33]センターピンの変形例を表す斜視図である。

[図34]従来のセンターピンの一例を表す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、図において各構成要素は本発明が理解できる程度の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示したものであり、実寸とは異なっている。

[0021] (第1の実施の形態)

図1は本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶1

1の内部に、巻回体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

[0022] 電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

[0023] 巻回体20は、正極21と負極22とをセパレータ23を間にして積層し、渦巻き状に巻回したものであり、中心にはセンターピン30が挿入されている。巻回体20の正極21にはアルミニウム(Al)などよりなる正極リード24が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード25が接続されている。正極リード24は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード25は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

[0024] 図2は図1に示した正極21の巻回前の断面構成を表すものである。この正極21は、帯状の正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bを設けたものである。具体的には、正極集電体21Aの外周面側および内周面側に正極活物質層21Bが存在する正極被覆領域21Cを有している。加えて、この正極21では、巻回中心側の端部が正極露出領域21D、すなわち、正極集電体21Aの両面とも正極活物質層21Bが存在せずに露出している領域となっている。

[0025] 正極集電体21Aは、例えば、厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

- [0026] 正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質として、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン(TiS_2)、硫化モリブデン(MoS_2)、セレン化ニオブ(NbSe_2)あるいは酸化バナジウム(V_2O_5)などのリチウムを含有しない金属硫化物、金属セレン化物あるいは金属酸化物など、またはリチウムを含有するリチウム含有化合物が挙げられる。
- [0027] 中でも、リチウム含有化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられ、特にコバルト(Co)、ニッケルおよびマンガン(Mn)のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。より高い電圧を得ることができるからである。その化学式は、例えば、 Li_xMIO_2 あるいは Li_yMIPO_4 で表される。式中、MIおよびMIIは1種類以上の遷移金属元素を表す。xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。
- [0028] リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(Li_xNiO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(LiMn_2O_4)などが挙げられる。中でも、ニッケルを含む複合酸化物が好ましい。高い容量を得ることができると共に、優れたサイクル特性も得ることができるからである。リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、例えばリチウム鉄リン酸化合物(LiFePO_4)あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物($\text{LiFe}_{1-v}\text{Mn}_v\text{PO}_4$ ($v < 1$))が挙げられる。
- [0029] 図3は、負極22の構成を表したものである。この負極22は、帯状の負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bを設けたものである。具体的には、負極集電体22Aの外周面側および内周面側に負極活物質層22Bが存在する負極被覆領域22Cと、巻回中心側の端部に、負極集電体22Aの両面とも負極活物質層22Bが存在せずに露出している負極露出領域22Dとを有している。

- [0030] 負極集電体22Aは、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。この負極集電体22Aの厚みは、例えば $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。
- [0031] 負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質を含んでおり、必要に応じて導電材および結着剤などの他の材料を含んでいてもよい。負極活物質としては、例えば、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む負極材料が挙げられる。このような負極材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。
- [0032] この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えばリチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素、ゲルマニウム(Ge)、スズ、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)などが挙げられる。
- [0033] 中でも、この負極材料としては、長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。具体的には、例えば、ケイ素の単体、合金、あるいは化合物、またはスズの単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。
- [0034] スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、ニッケル、

銅, 鉄(Fe), コバルト(Co), マンガン(Mn), 亜鉛(Zn), インジウム(In), 銀(Ag), チタン(Ti), ゲルマニウム(Ge), ビスマス(Bi), アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ, ニッケル, 銅, 鉄, コバルト, マンガン, 亜鉛, インジウム, 銀, チタン, ゲルマニウム, ビスマス, アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0035] スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素(O)あるいは炭素(C)を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

[0036] 中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるCoSnC含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

[0037] このCoSnC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素, 鉄, ニッケル, クロム, インジウム, ニオブ(Nb), ゲルマニウム, チタン, モリブデン(Mo), アルミニウム(Al), リン(P), ガリウム(Ga)またはビスマスが好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

[0038] なお、このCoSnC含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このCoSnC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

[0039] 元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピ

ークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84. 0eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284. 5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284. 8eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284. 5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、CoSnC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284. 5eVよりも低い領域に現れる場合には、CoSnC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

[0040] なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284. 8eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとCoSnC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、CoSnC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284. 8 eV)とする。

[0041] 負極活物質としては、また、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素あるいは易黒鉛化炭素などの炭素材料を用いてもよい。炭素材料を用いれば優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。また、負極活物質としては、リチウム金属も挙げられる。負極活物質はこれらの1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

[0042] 図1に示したセパレータ23は、例えばポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

[0043] セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、電解質塩であるリチウム塩とを含んで構成されている。溶媒は、電解質塩を溶解し解離させるものである。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレ

ンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4メチル1, 3ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどが挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

[0044] リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl あるいは LiBr が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

[0045] 図4は図1に示したセンターピン30の構成を表すものであり、図5はこのセンターピン30の断面構成を表すものである。このセンターピン30は、例えば、薄い帯状の板を丸めて管状に成形したものであり、直径が例えば3.0mmの円筒状となっている。センターピン30の両端には、後述する製造工程において上記巻回体20の中心に挿入しやすくするため傾斜部30Aが設けられている。

[0046] センターピン30は、長手方向の一方の端部から他方の端部にかけて切れ目31を有している。そして、このセンターピン30には、更に、この切れ目31に対して垂直に交差するように第1の切欠部32が形成され、その交差部分には角部33が設けられている。これにより、この二次電池では、例えば図6に示したように、外力Fで押し潰された場合に、切れ目31と第1の切欠部32との交差部分の角部33が外に開くように突出し、セパレータ23を貫通して正極21と負極22とを確実に短絡させることができるようになっている。

[0047] 特に、負極22が、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を含む場合には、電池のエネルギー密度が大きく、より高い安全性が求められるので、より高い効果を得ることができる。

[0048] なお、このようなセンターピン30の材質、厚みは、第1の切欠部32の大きさや長さ等との兼ね合を考慮して決定されるもので、通常時は所定の強度を保持し、一方、外力により電池が押し潰された場合にはそれと共に潰れ、角部33が外方に開きセパレ

ータ23を貫通する程度のものとする。具体的には、センターピン30の構成材料として、例えばステンレス鋼が挙げられる。センターピン30の厚みは、例えば0.05mm以上5mm以下であることが好ましい。0.05mm未満では強度が弱くなるおそれがあり、5mmよりも厚いと管状に丸めることが難しくなってしまうからである。また、センターピン30の長さは、二次電池の寸法により異なるが、例えば2.5cm以上8.0cm以下であることが好ましい。

[0049] 切れ目31は、例えば、後述する製造工程において薄い帯状の板を管状に丸めてセンターピン30を作製する際に、対向する長辺の間に隙間をあけることにより設けられたものである。切れ目31の幅は、例えば0.5mmである。

[0050] 第1の切欠部32の長さ、すなわちセンターピン30の周方向における寸法は、確実に角部33を突出させることのできる程度であることが好ましく、例えばセンターピン30の半周分とされている。また、第1の切欠部32の幅、すなわちセンターピン30の長手方向における寸法は、例えば0.1mm以上2.0mm以下であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

[0051] 第1の切欠部32の本数や、第1の切欠部32を設ける位置は特に限定されないが、例えば図4に示したように切れ目31の中央に1本設けてもよいし、あるいは、例えば図7に示したように切れ目31の中央だけでなく両端近傍にも設けるようにしてもよい。

[0052] また、このセンターピン30では、上記第1の切欠部32に加え、例えば図8に示したように、周方向において切れ目31に対向する位置に第2の切欠部34を有することが好ましい。この第2の切欠部34も第1の切欠部32と同様に切れ目31に対して垂直な方向に設けるものとする。これにより、外力が加わった場合、第1の切欠部32だけでなく、第2の切欠部34も外側に開いてセパレータ23に食い込み、正極21や負極22に押しつけられることにより、より確実に短絡を生じやすくなることができる。また、この第2の切欠部34の大きさ、数等を変更することにより、センターピン30の強度を調節することも可能になる。

[0053] 第2の切欠部34の長さは、押し潰されたり折れたりした場合に外側に開くことができる程度であり、例えば、第1の切欠部32と同様にセンターピン30の半周分とされている。また、第2の切欠部34の幅は、第1の切欠部32と同様に、例えば0.1mm以上2

. 0mm以下であることが好ましい。なお、第2の切欠部34の本数および位置は、第1の切欠部32の本数および位置に応じて適切に定めることができるもので、特に限定されるものではない。

[0054] この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。なお、以下の製造方法では、例えば図8に示したセンターピン30を有する二次電池を製造する場合の例について説明する。

[0055] まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aにドクタブレードあるいはバーコーターなどを用いて均一に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製する。

[0056] 次に、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aにドクタブレードあるいはバーコーターなどを用いて均一に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機により圧縮成型して負極合剤層22Bを形成し、負極22を作製する。ロールプレス機は加熱して用いてもよい。また、目的の物性値になるまで複数回圧縮成型してもよい。更に、ロールプレス機以外のプレス機を用いてもよい。

[0057] 続いて、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を間にして積層し図2および図3に示した巻回方向に多数回巻回して巻回体20を作製する。

[0058] 一方、図9に示したように、例えばステンレス鋼よりなる薄い帯状の板41を用意し、この板41をワイヤーカットすることにより、第1の切欠部32および第2の切欠部34を形成する。続いて、図8に示したように、板41を丸めて筒状に成形し、両端にテーパをつけて傾斜部30Aを設けることにより、センターピン30が形成される。

[0059] センターピン30を作製したのち、このセンターピン30を巻回体20の中心に挿入する。続いて、巻回体20を一对の絶縁板12, 13で挟み、負極リード25を電池缶11に

溶接すると共に、正極リード24を安全弁機構15に溶接して、巻回体20を電池缶11の内部に収容し、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が完成する。

[0060] この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸蔵される。そして、この二次電池では、センターピン30に対して、長手方向に切れ目31が設けられると共に、この切れ目31に対して交差するように第1の切欠部32が設けられているので、外力が加わると、センターピン30が押し潰され、または折れて、切れ目31が外側に開く。それに伴って、切れ目31と第1の切欠部32との交差部分の角部33が突出し、この角部33がセパレータ23を貫通することにより、正極21と負極22とが確実に短絡する。

[0061] 更に、この二次電池では、正極21の巻回中心側に両面とも正極活物質層21Bの存在しない正極露出領域21Dが設けられると共に、負極22の巻回中心側にも両面とも負極活物質層22Bの存在しない負極露出領域22Dが設けられているので、角部33がセパレータ23を貫通すると比較的抵抗値の低い正極集電体21Aと負極集電体22Aとの間が直接短絡する。すなわち、本実施の形態では、正極21の正極露出領域21Dと負極22の負極露出領域22Dとの間がセンターピン30の角部33により短絡し、抵抗値の高い正極活物質層21Bを介して短絡することがなくなり、正極活物質層21Bでの昇温が抑制される。

[0062] このように本実施の形態では、センターピン30の切れ目31に対して交差するように第1の切欠部32を設けるようにしたので、外力が加わった場合に、先の尖った角部33が外方に突出し、正極21と負極22との間を確実に短絡させることができる。また、巻回体20の特に巻回中心側に、正極21では、両面とも正極活物質層21Bの存在しない正極露出領域21D、また、負極22では、両面とも負極活物質層22Bの存在しない正極露出領域22Dが設けられているので、角部33がセパレータ23を貫通すると

比較的抵抗値の低い正極集電体21Aと負極集電体22Aとの間が直接短絡する。よって、正極活物質層21Bの昇温を抑えつつ、正極21と負極22との間を確実に短絡させることができ、安全性が向上する。

[0063] 特に、負極22が、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を含むようにした場合には、電池のエネルギー密度が大きく、より高い安全性が求められるので、より高い効果を得ることができる。

[0064] 更に、本実施の形態では、センターピン30に対して第1の切欠部32だけでなく第2の切欠部34を設けることにより、外力が加わった場合に第2の切欠部34をも外側に開かせて正極21や負極22に押しつけ、短絡を生じやすくすることができる。また、第2の切欠部34の大きさ、数等を変更することにより、センターピン30の強度を調節することも可能となる。

[0065] (第1の実施の形態の変形例)

図10は、上記センターピン30の変形例を表すものであり、図11は、このセンターピン30を切れ目31で展開した構成を表すものである。このように第1の切欠部32を切れ目31に対して斜めに交差させると共に、第2の切欠部34を切れ目31に対して斜めに交差する方向に設けてもよい。なお、第2の切欠部34は、必ずしも設けなくてもよい。

[0066] 図12は、センターピン30の他の変形例を表すものであり、図13は、このセンターピン30を切れ目31で展開した構成を表すものである。このように第1の切欠部32および第2の切欠部34は、押し潰されたり折れたりした場合に角部33が突出するような形状であればよく、第1の実施の形態のように直線状に限らず、V字状としてもよい。なお、第2の切欠部34は、必ずしも設けなくてもよい。

[0067] 図14は、センターピン30の更に他の変形例を表すものである。このように第2の切欠部34は、切れ目31から周方向にずれた位置にあればよく、必ずしも第1の実施の形態のように周方向において切れ目31に対向する位置になくてもよい。また、すべての第2の切欠部34が周方向において同一の位置にある必要もなく、第2の切欠部34を互いにずれた位置に設けてもよい。

[0068] (第2の実施の形態)

図15は、本発明の第2の実施の形態に係る二次電池のセンターピン30の断面構成を表すものである。この二次電池は、センターピン30の断面形状を楕円とし、切れ目31を楕円の長径の位置に設けたことを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成、作用および効果を有しており、同様にして製造することができる。よって、第1の実施の形態と同一の構成要素には同一の符号を付して説明する。

[0069] この二次電池では、センターピン30の断面形状が楕円であり、切れ目31が楕円の長径の位置に設けられているので、例えば、図16(A)に示したように楕円の長径と同じ方向から力Fがかかった場合、センターピン30が巻回体20内で例えば矢印R方向に回転して、図16(B)に示したような姿勢になり、図16(C)に示したように楕円の短径の方向に押し潰される。よって、切れ目31が平らに押し潰されてしまうことなく外側に開き、切れ目31と第1の切欠部32との交差部分の角部33が突出して、正極21と負極22とが確実に短絡する。

[0070] このように本実施の形態では、センターピン30を楕円の断面形状とし、切れ目31を楕円の長径の位置に設けるようにしたので、センターピン30が楕円の短径の方向に押し潰されやすくなり、センターピン30の変形に方向性をもたせることができる。よって、どのような方向から力がかかった場合にも、切れ目31を平らに押し潰してしまうことなく外側に開かせ、確実に短絡を発生させることができる。

[0071] なお、本実施の形態では、センターピン30の断面形状を楕円とした場合について説明したが、図17に示したように、センターピン30の断面形状を長円とし、切れ目31Bを、長円の径が最も大きな位置に設けるようにしてもよい。

[0072] また、上記変形例に係る二次電池のように、第1の切欠部32を切れ目31に対して斜めに交差させると共に、第2の切欠部34を切れ目31に対して斜めに交差する方向に設けてもよい(図10および図11参照。)。また、第1の切欠部32および第2の切欠部34は、押し潰されたり折れたりした場合に角部33を突出させることのできる形状であればよく、第1の実施の形態のような直線状に限らず、V字状としてもよい(図12および図13参照。)。更に、第2の切欠部34は、切れ目31から周方向にずれた位置にあればよく(図14参照。)、必ずしも第1の実施の形態のように周方向において切れ

目31に対向する位置になくてもよい。また、すべての第2の切欠部34が周方向において同一の位置にある必要もなく、第2の切欠部34を互いにずれた位置に設けてもよい。

[0073] (第3の実施の形態)

図18は、本発明の第3の実施の形態に係る二次電池のセンターピン30の構成を表すものである。この二次電池は、センターピン30に、屈曲した形状の切込み35を設けたことを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成を有している。よって、第1の実施の形態と同一の構成要素には同一の符号を付して説明する。

[0074] 切込み35は、直線状の第1部分35Aと、この第1部分35Aの端部から第1部分35Aと異なる方向、例えば直角に延びる直線状の第2部分35Bとを有している。すなわち、切込み35は所謂L字形をなし、屈曲した部分に凸部35Cを有している。これにより、この二次電池では、外力で押し潰された場合に、切込み35が外側に突出し、屈曲した凸部35Cがセパレータ23を貫通して正極21と負極22とを確実に短絡させることができるようになっている。なお、切込み35の隅の角は必ずしも直角でなくてもよく、角が丸めてあってもよい。

[0075] 第1部分35Aおよび第2部分35Bの長さ、すなわち延長方向における寸法は、確実に切込み35を突出させることのできる程度であることが好ましく、例えばセンターピン30の半周分程度とされている。第1部分35Aおよび第2部分35Bの幅、すなわち延長方向に直交する方向における寸法は、例えば0.1mm以上2.0mm以下であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、第1部分35Aと第2部分35Bとは必ずしも同じ長さでなくてもよい。

[0076] 第1部分35Aはセンターピン30の長手方向に平行であり、第2部分35Bは第1部分35Aの端部から垂直に延びていることが好ましい。生産性を良くすることができるからである。

[0077] このような切込み35の相互間の距離Dは、例えば0.1mm以上であることが好ましい。生産性を良くすることができるからである。

[0078] また、切込み35は、センターピン30の周方向において奇数分割配置されていることが好ましい。切込み35をセンターピン30全体にわたって均等に満遍なく配置する

ことができるからである。ここに奇数分割配置とは、切込み35の周方向間隔 α (周方向において最も近い二つの切込み35がセンターピン30の中心Cに対してなす角)が、 360° を奇数で割った角度であることをいう。なお、周方向間隔 α は完全に等しくなくても、ほぼ等しくなっていればよい。また、切込み35は必ずしも同一円周上である必要はなく、センターピン30の長手方向に多少ずらして設けられていてもよい。

[0079] 具体的には、切込み35は、センターピン30の周方向において、図19に示したように3分割配置されていてもよいし、図20に示したように5分割配置されていてもよいし、あるいは図21に示したように7分割配置されていてもよい。中でも7分割配置が好ましい。切込み35の配置のばらつきが改善され、外部からの力がどのような方向から加えられても正極21と負極22とを確実に短絡させることができるからである。また、8分割以上の配置では、切込み35を小さくしなければならず、十分な効果が得られないおそれもあるからである。

[0080] この二次電池は、板41に切込み35を設けたのち丸めて成形することによりセンターピン30を形成することを除いては、第1の実施の形態と同様にして製造することができる。

[0081] この二次電池では、外部から二次電池に力が加かった場合には、センターピン30が押し潰されて、切込み35が外側に突出する。この切込み35の凸部35Cがセパレータ23を貫通することにより正極21と負極22とが確実に短絡される。

[0082] このように本実施の形態では、センターピン30に切込み35を設けるようにしたので、外部からの力で押し潰されたり折れたりした場合において正極21と負極22とを確実に短絡させることができ、安全性が向上する。

[0083] 特に、切込み35を、センターピン30の周方向において奇数分割配置、特に7分割配置すれば、切込み35を、センターピン30全体に均等に配置し、外部からの力がどのような方向から加えられても正極と負極とを確実に短絡させることができ、更に安全性を向上させることができる。

[0084] (第3の実施の形態の変形例)

なお、本実施の形態では、切込み35が規則的な間隔で配置されている場合について説明したが、切込み35は不規則な間隔で配置されていてもよい。また、本実施

の形態では、第1部分35Aはセンターピン30の長手方向に平行であり、第2部分35Bは第1部分に垂直である場合について説明したが、図22に示したように、第1部分35Aおよび第2部分35Bがセンターピン30の長手方向に対して斜めに配置されていてもよい。

[0085] 更に、本実施の形態では、第2部分35Bが第1部分35Aの端部から直角の方向に延びている場合について説明したが、第2部分35Bは、図23に示したように、第1部分35Aの端部から鋭角の方向に延びていてもよい。更に、第2部分35Bが第1部分35Aの端部から鋭角の方向に延びており、かつ第1部分35Aと第2部分35Bとがセンターピン30の長手方向に対して斜めに配置されていてもよい。

[0086] 加えて、切込み35は、直線状の第1部分35Aと、この第1部分35Aに対して交差する直線状の第2部分35Bとを有していてもよい。その際、第2部分35Bは、第1部分35Aに対して、例えば、図24に示したような十字形に交差していてもよいし、図25に示したようなT字形に交差していてもよい。また、第1部分35Aと第2部分35Bとの交差角度は必ずしも直角でなくてもよく、鋭角あるいは鈍角をなしていてもよい。

[0087] 更にまた、切込み35は、必ずしも直線により構成されたものに限られず、例えば図26に示したように丸く屈曲した形状であってもよい。

[0088] (第4の実施の形態)

図27は本発明の第4の実施の形態に係る二次電池のセンターピン30の構成を表すものである。この二次電池は、切込み35を設けたことに加えて、センターピン30の切れ目31に交差して、第1の実施の形態の第1の切欠部32と同様の切欠部32を設けたことを除き、他は第3の実施の形態と同様の構成、作用および効果を有しており、同様にして製造することができる。

[0089] 切欠部32は、切れ目31の片側のみに設けられていることを除いては、第1の実施の形態と同様に構成されている。

[0090] 本実施の形態では、センターピン30に切込み35および切欠部32を設けるようにしたので、外部からの力で押し潰されたり折れたりした場合において正極21と負極22とを確実に短絡させることができ、安全性が向上する。

[0091] なお、本実施の形態では、センターピン30に図18に示した切込み35を設けた場

合について説明したが、第3の実施の形態の変形例で説明した他の形状の切込み35を設けてもよい。例えば図28に示したように、図24に示した十字形の切込み35を設けるようにしてもよい。

[0092] また、本実施の形態では、切込み35と切欠部32とが切れ目31を間にして対向する位置に設けられている場合について説明したが、切込み35と切欠部32とは必ずしも向かい合う位置でなくてもよい。その場合、切欠部32は第1の実施の形態で説明したように切れ目31の両側に設けられていてもよい。また、切欠部32は、第1の実施の形態の変形例で説明した他の形状のものとしてもよい。

[0093] (第5の実施の形態)

図29は、本発明の第5の実施の形態に係る二次電池のセンターピン30の切込み35を拡大して表すものである。この二次電池は、センターピン30の切込み35の辺に階段状の段差35Dを設けることにより、凸部35Cをセパレータ23に刺さりやすく、または、より深く突き刺さるようにし、正極21と負極22とをより確実に短絡させるようにしたものである。このことを除いて、他の構成は第3の実施の形態と同様であるので、第3の実施の形態と同一の構成要素には同一の符号を付して説明する。

[0094] 段差35Dは、少なくとも凸部35Cの辺に設けられていればよいが、切込み35の辺の全体に設けられていてもよい。段差35Dの形状や角度などは特に限定されず、例えば鋸歯状などでもよい。更に、段差35Dは、直線でもよいし、曲線でもよい。実際には段差35Dの隅の角を完全に直線に形成することは難しいので、角を曲線として丸みを付けてもよい。また、段差35Dは、センターピン30の表面と同一面内またはそれより内側に向いていることが好ましい。段差35Dがセンターピン30の表面よりも外側に突出していると、製造工程においてセンターピン30を巻回体20の中心に挿入する際にセパレータ23を傷つけてしまうおそれがあるからである。

[0095] このように本実施の形態では、センターピン30の切込み35の辺に段差35Dを設けるようにしたので、凸部35Cをセパレータ23に刺さりやすく、または、より深く突き刺さるようにすることができる。よって、正極21と負極22とをより確実に短絡させることができ、更にいっそう安全性を向上させることができる。

[0096] (第6の実施の形態)

図30は、本発明の第6の実施の形態に係る二次電池のセンターピン30の構成を表すものである。この二次電池は、センターピン30の断面形状を三角形とすることにより、外力がかかった場合にセンターピン30の三角形の角をセパレータ23に食い込ませ、正極21と負極22とを短絡させるようにしたものである。このことを除いては、他の構成、作用および効果は第3の実施の形態と同様であり、同様にして製造することができる。よって、第3の実施の形態と同一の構成要素には同一の符号を付して説明する。

[0097] 切れ目31の位置は特に限定されないが、センターピン30の三角形の角に設けられていることが好ましい。外力がかかった場合に切れ目31を外側に開かせてセパレータ23に食い込ませ、より確実に正極21と負極22とを短絡させることができるからである。

[0098] このように本実施の形態では、センターピン30の断面形状を三角形としたので、外力がかかった場合に確実に短絡を発生させることができる。

[0099] なお、本実施の形態では、センターピン30の断面形状を三角形とした場合について説明したが、図31に示したような矩形、または5以上の角を有する多角形など、他の多角形状としてもよい。また、切れ目31は、必ずしも角に設ける必要はなく、図31に示したように平坦部分に設けるようにしてもよい。

実施例

[0100] 更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

[0101] (実施例1-1～1-4)

第1の実施の形態およびその変形例で説明した二次電池を作製した。

[0102] まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ (モル比)の割合で混合し、空气中において900℃で5時間焼成して、正極活物質としてのリチウム・コバルト複合酸化物(LiCoO_2)を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物91質量部と、導電剤であるグラファイト6質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体21Aの両面に均一に塗布して乾燥させ、

ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し正極21を作製した。続いて、正極集電体21Aの一端にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

[0103] また、負極活物質としてCoSnC含有材料を作製した。まず、原料としてコバルト粉末とスズ粉末と炭素粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とを合金化してコバルト・スズ合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末を加えて乾式混合した。続いて、この混合物を遊星ボールミルを用いてメカノケミカル反応を利用して合成し、CoSnC含有材料を得た。

[0104] 得られたCoSnC含有材料について組成の分析を行ったところ、コバルトの含有量は29.3質量%、スズの含有量は49.9質量%、炭素の含有量は19.8質量%であった。なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、コバルトおよびスズの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma: 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。また、得られたCoSnC含有材料についてX線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、このCoSnC含有材料についてXPSを行ったところ、CoSnC含有材料中におけるC1sのピークは284.5eVよりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

[0105] 次いで、このCoSnC含有材料60質量部と、導電剤および負極活物質である人造黒鉛28質量部およびカーボンブラック2質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合し、負極合剤を調整した。続いて、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとし、厚み $15\mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体22Aの両面に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層22Bを形成した。そののち、負極集電体22Aの一端にニッケル製の負極リード26を取り付けた。

[0106] 続いて、厚み $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、正極21、セパレータ23、負極22、セパレータ23の順に積層して積層体を形成したのち、この積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回体20を作製した。巻回体20の胴部の最大径は13.5mmとした。

[0107] 巻回体20を作製したのち、例えばステンレス鋼よりなる薄い帯状の板41を用意し、

この板41をワイヤーカットすることにより、第1の切欠部32および第2の切欠部34を形成した。その際、実施例1-1では、図4に示したように、第1の切欠部32を、切れ目31に対して垂直に交差するように1本設け、第2の切欠部34は設けなかった。実施例1-2では、図7に示したように、第1の切欠部32を、切れ目31に対して垂直に交差するように3本設け、第2の切欠部34は設けなかった。実施例1-3では、図8に示したように、第1の切欠部32を、切れ目31に対して垂直に交差するように5本設けると共に、周方向において切れ目31に対向する位置に、第2の切欠部34を、切れ目31に対して垂直な方向に4本設けた。実施例1-4では、図10および図11に示したように、第1の切欠部32を切れ目31に対して斜めに交差させて3本設けると共に、第2の切欠部34を切れ目31に対して斜めに交差する方向に3本設けた。

- [0108] そののち、板41を丸めて筒状に成形し、両端に傾斜部30Aを設けることにより、センターピン30を作製し、このセンターピン30を巻回体20の中心に挿入した。
- [0109] そののち、巻回体20を一对の絶縁板12, 13で挟み、負極リード25を電池缶11に溶接すると共に、正極リード24を安全弁機構15に溶接して、巻回体20を内径14.0 mmの電池缶11の内部に収容した。そののち、電池缶11の内部に電解液を注入した。電解液には、炭酸エチレン50体積%と炭酸ジエチル50体積%とを混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の含有量で溶解させたものを用いた。
- [0110] 電池缶11の内部に電解液を注入したのち、ガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、外径14mm、高さ43mmの円筒型の二次電池を得た。
- [0111] (実施例2)
- 第2の実施の形態で説明した二次電池を作製した。すなわち、図15に示したように、センターピン30の断面形状を楕円とし、切れ目31を楕円の長径の位置に設けたことを除き、他は実施例1-3と同様にして二次電池を作製した。
- [0112] 実施例1-1～1-4および実施例2に対する比較例1として、図34に示したような切れ目131のみを有し、第1の切欠部および第2の切欠部を有しない従来のセンターピンを用いたことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。
- [0113] このようにして得られた実施例1-1～1-4、実施例2および比較例の二次電池を

それぞれ5個(電池1～電池5)作製し、圧壊試験を行って発火や破裂の有無を調べた。得られた結果を表1に示す。

[0114] [表1]

	断面形状	第1の切欠部		第2の切欠部		破裂の有無				
		方向	本数	方向	本数	電池1	電池2	電池3	電池4	電池5
実施例1-1	円	垂直	1	—	0	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし
実施例1-2	円	垂直	3	—	0	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし
実施例1-3	円	垂直	5	垂直	4	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし
実施例1-4	円	斜め	3	斜め	3	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし
実施例2	楕円	垂直	5	垂直	4	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし
比較例1	円	—	0	—	0	破裂	破裂	破裂	破裂	破裂

[0115] 表1からわかるように、切れ目31に交差する第1の切欠部32を有する実施例1-1～1-4および実施例2によれば破裂はまったく生じなかったのに対して、第1の切欠部が設けられていない比較例では5個の二次電池のすべてで破裂が生じた。すなわち、センターピン30に、切れ目31に交差する第1の切欠部32を設けるようにすれば、電池が押し潰されたり折れたりして短絡が発生した場合にも安全性を向上させることができることが分かった。

[0116] (実施例3)

第3の実施の形態で説明した二次電池を作製した。すなわち、図18に示したように、センターピン30に、L字形に屈曲した形状の切込み35を設けたことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。

[0117] (実施例4-1, 4-2)

第4の実施の形態で説明した二次電池を作製した。すなわち、センターピン30に、切込み35および切欠部32を設けたことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。その際、実施例4-1では図27に示したL字形の切込み35を設け、実施例4-2では図28に示した十字形の切込み35を設けた。

[0118] (実施例5)

第5の実施の形態で説明した二次電池を作製した。すなわち、図29に示したように、センターピン30の切込み35の辺に、階段状の段差35Dを設けたことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。

[0119] (実施例6)

第6の実施の形態で説明した二次電池を作製した。すなわち、断面三角形のセンターピン30に、L字形に屈曲した形状の切込み35を設けたことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。

[0120] 得られた実施例3, 4-1, 4-2, 5, 6の二次電池をそれぞれ5個(電池1～電池5)作製し、圧壊試験を行って発火や破裂の有無を調べた。また、実施例3, 5については、ショートスピード(短絡までにかかった時間)も調べた。ショートスピードは、5個の電池の各々について計測し、その平均をとることにより求めた。得られた結果を表2に示す。なお、比較例2は比較例1と同一のものである。

[0121] [表2]

	断面 形状	切込み	段差	切欠部	破裂の有無					ショート スピード (秒)
					電池 1	電池 2	電池 3	電池 4	電池 5	
実施例 3	円	L 字形	無し	無し	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	0.076
実施例 4-1	円	L 字形	無し	有り	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	
実施例 4-2	円	十字形	無し	有り	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	
実施例 5	円	L 字形	有り	無し	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	0.072
実施例 6	三角形	L 字形	無し	無し	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	
比較例 2	円	無し	無し	無し	破裂	破裂	破裂	破裂	破裂	

[0122] 表2からわかるように、切込み35を有する実施例3, 4-1, 4-2, 5によれば破裂は全く生じなかったのに対して、切込み35が設けられていない比較例では5個の二次電池のすべてで破裂が生じた。すなわち、センターピン30に、屈曲した形状の切

込み35を設けるようにすれば、電池が押し潰されたり折れたりして短絡が発生した場合にも安全性を向上させることができることが分かった。

[0123] また、実施例3と実施例5とを比較すると、切込み35の辺に段差35Dを設けた実施例5では、段差35Dを設けない実施例3に比べて早い段階でショートが起こっていた。すなわち、切込み35の辺に段差35Dを設けるようにすれば、より迅速に正極21と負極22とを短絡させることができ、更に安全性を向上させることができることが分かった。

[0124] (実施例7-1～7-4)

第3の実施の形態で説明した二次電池を作製した。その際、実施例7-1では、切込み35をセンターピン30の周方向において2分割配置し、実施例7-2では3分割配置し、実施例7-3では5分割配置し、実施例7-4では7分割配置したことを除き、他は実施例1-1～1-4と同様にして二次電池を作製した。

[0125] 得られた実施例7-1～7-4の二次電池をそれぞれ5個(電池1～電池5)作製し、圧壊試験を行って発火や破裂の有無を調べた。得られた結果を表3に示す。なお、比較例3は比較例1と同一のものである。

[0126] [表3]

	切込みの配置	破裂の有無				
		電池 1	電池 2	電池 3	電池 4	電池 5
実施例 7-1	2 分割	破裂なし	破裂なし	破裂	破裂	破裂
実施例 7-2	3 分割	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂	破裂
実施例 7-3	5 分割	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂
実施例 7-4	7 分割	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし	破裂なし
比較例 3	切込み無し	破裂	破裂	破裂	破裂	破裂

[0127] 表3からわかるように、実施例7-1～7-4のいずれにおいても、比較例3に比べて破裂を抑えることができた。実施例7-1～7-4を比較すると、切込み35の配置密度が高くなるほど破裂が抑えられており、特に7分割配置とした実施例7-4では破裂は全く生じなかった。すなわち、切込み35を、センターピン30の周方向において7分割

配置すれば、より高い効果を得ることができることが分かった。

- [0128] 以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、第1の切欠部32および第2の切欠部34が、センターピン30を厚さ方向に貫通する孔である場合について説明したが、図32に示したように、第1の切欠部32または第2の切欠部34は、センターピン30の厚さ方向の一部を薄くした薄肉溝であつてもよい。切込み35についても同様である。
- [0129] また、例えば、第1の切欠部32の形状は、切れ目31と連続して両者の交差部分に角部33が形成されるものであればよく、上記実施の形態および実施例で説明した直線状のものに限らず、例えば図33に示したように、二つの三角形を切れ目31を間に置いて向かい合わせた蝶形でもよい。
- [0130] 更に、例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒に液状の電解質である電解液を用いる場合について説明したが、電解液に代えて、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。
- [0131] なお、ゲル状の電解質には電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリビニリデンフルオロライドあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。
- [0132] 固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系

高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを用いることができる。

[0133] 加えて、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する二次電池であればどのような形状のものでも適用することができる。また、本発明は一次電池への適用も可能である。

[0134] 更にまた、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの長周期型周期表における他の1族の元素、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などの長周期型周期表における2族の元素、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質、正極活物質あるいは溶媒などは、その電極反応物質に応じて選択される。

請求の範囲

- [1] 帯状の正極集電体の面上に正極活物質層を有する正極と、帯状の負極集電体の面上に負極活物質層を有する負極とをセパレータを間にして積層し、巻回した巻回体と、
前記巻回体の巻回中心に配置され、その長手方向に切れ目を有すると共に、前記切れ目に交差して第1の切欠部を有する管状のセンターピンと
を備えたことを特徴とする電池。
- [2] 前記センターピンの第1の切欠部は、前記切れ目に対して垂直に交差していることを特徴とする請求項1記載の電池。
- [3] 前記センターピンの第1の切欠部は、前記切れ目に対して斜めに交差していることを特徴とする請求項1記載の電池。
- [4] 前記センターピンの切れ目から周方向にずれた位置に、前記切れ目に交差する方向に延びる第2の切欠部を有することを特徴とする請求項1記載の電池。
- [5] 前記センターピンの第2の切欠部は、周方向において前記切れ目に対向する位置に設けられていることを特徴とする請求項4記載の電池。
- [6] 前記センターピンは、楕円または長円の断面形状を有し、前記切れ目は、前記楕円または長円の径が最も大きな位置に設けられていることを特徴とする請求項1記載の電池。
- [7] 前記センターピンの厚みは、0.05mm以上5mm以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。
- [8] 前記正極は、前記正極集電体の巻回中心側の端部に、両面に前記正極活物質層が存在しない正極露出領域を有し、前記負極は、前記負極集電体の巻回中心側の端部に、両面に前記負極活物質層が存在しない負極露出領域を有することを特徴とする請求項1記載の電池。
- [9] 前記負極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を含むことを

特徴とする請求項1記載の電池。

- [10] 前記負極は、前記負極活物質として、スズ(Sn)およびケイ素(Si)のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。
- [11] 前記負極は、前記負極活物質として、スズと、コバルト(Co)と、炭素(C)とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるCo-Sn-C含有材料を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。
- [12] 帯状の正極集電体の面上に正極活物質層を有する正極と、帯状の負極集電体の面上に負極活物質層を有する負極とをセパレータを間にして積層し、巻回した巻回体と、
前記巻回体の巻回中心に配置され、屈曲した形状の切込みが設けられた管状のセンターピンと
を備えたことを特徴とする電池。
- [13] 前記切込みは、直線状の第1部分と、前記第1部分の端部から前記第1部分と異なる方向に延びる直線状の第2部分とを有する
ことを特徴とする請求項12記載の電池。
- [14] 前記切込みは、直線状の第1部分と、前記第1部分に対して交差した直線状の第2部分とを有する
ことを特徴とする請求項12記載の電池。
- [15] 前記切込みは、丸く屈曲した形状を有する
ことを特徴とする請求項12記載の電池。
- [16] 前記センターピンは、その長手方向に切れ目を有すると共に、前記切れ目に交差して切欠部を有することを特徴とする請求項12記載の電池。
- [17] 前記センターピンの切欠部は、前記切れ目に対して垂直に交差している
ことを特徴とする請求項16記載の電池。
- [18] 前記切込みの辺に、階段状または鋸歯状の段差が設けられていることを特徴とする請求項12記載の電池。
- [19] 前記段差は、前記切込みの屈曲した凸部の辺に設けられていることを特徴とする請

求項18記載の電池。

- [20] 前記切込みは複数設けられ、前記複数の切込みは奇数分割配置されていることを特徴とする請求項12記載の電池。
- [21] 前記切込みは複数設けられ、前記複数の切込みの相互間の距離は0.1mm以上であることを特徴とする請求項12記載の電池。
- [22] 前記センターピンの厚みは、0.05mm以上5mm以下であることを特徴とする請求項12記載の電池。
- [23] 前記センターピンは、多角形の断面形状を有することを特徴とする請求項12記載の電池。
- [24] 前記正極は、前記正極集電体の巻回中心側の端部に、両面に前記正極活物質層が存在しない正極露出領域を有し、前記負極は、前記負極集電体の巻回中心側の端部に、両面に前記負極活物質層が存在しない負極露出領域を有することを特徴とする請求項12記載の電池。
- [25] 前記負極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を含むことを特徴とする請求項12記載の電池。
- [26] 前記負極は、前記負極活物質として、スズ(Sn)およびケイ素(Si)のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含むことを特徴とする請求項25記載の電池。
- [27] 前記負極は、前記負極活物質として、スズと、コバルト(Co)と、炭素(C)とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるCo-Sn-C含有材料を含むことを特徴とする請求項25記載の電池。
- [28] 巻回構造を有する電池の巻回中心に設けられる管状のセンターピンであって、長手方向に切れ目を有すると共に、前記切れ目に交差して第1の切欠部を有することを特徴とするセンターピン。
- [29] 前記第1の切欠部は、前記切れ目に対して垂直に交差していることを特徴とする請求項28記載のセンターピン。
- [30] 前記第1の切欠部は、前記切れ目に対して斜めに交差している

ことを特徴とする請求項28記載のセンターピン。

- [31] 前記切れ目から周方向にずれた位置に、前記切れ目に交差する方向に延びる第2の切欠部を有する

ことを特徴とする請求項28記載のセンターピン。

- [32] 前記第2の切欠部は、周方向において前記切れ目に対向する位置に設けられている

ことを特徴とする請求項31記載のセンターピン。

- [33] 楕円または長円の断面形状を有し、前記切れ目は、前記楕円または長円の径が最も大きな位置に設けられている

ことを特徴とする請求項28記載のセンターピン。

- [34] 厚みが0.05mm以上5mm以下であることを特徴とする請求項28記載のセンターピン。

- [35] 巻回構造を有する電池の巻回中心に設けられる管状のセンターピンであって、
屈曲した形状の切込みが設けられた
ことを特徴とするセンターピン。

- [36] 前記切込みは、直線状の第1部分と、前記第1部分の端部から前記第1部分と異なる方向に延びる直線状の第2部分とを有する

ことを特徴とする請求項35記載のセンターピン。

- [37] 前記切込みは、直線状の第1部分と、前記第1部分に対して交差した直線状の第2部分とを有する

ことを特徴とする請求項35記載のセンターピン。

- [38] 前記切込みは、丸く屈曲した形状を有する

ことを特徴とする請求項35記載のセンターピン。

- [39] 長手方向に切れ目を有すると共に、前記切れ目に交差して切欠部を有することを
特徴とする請求項35記載のセンターピン。

- [40] 前記切欠部は、前記切れ目に対して垂直に交差している

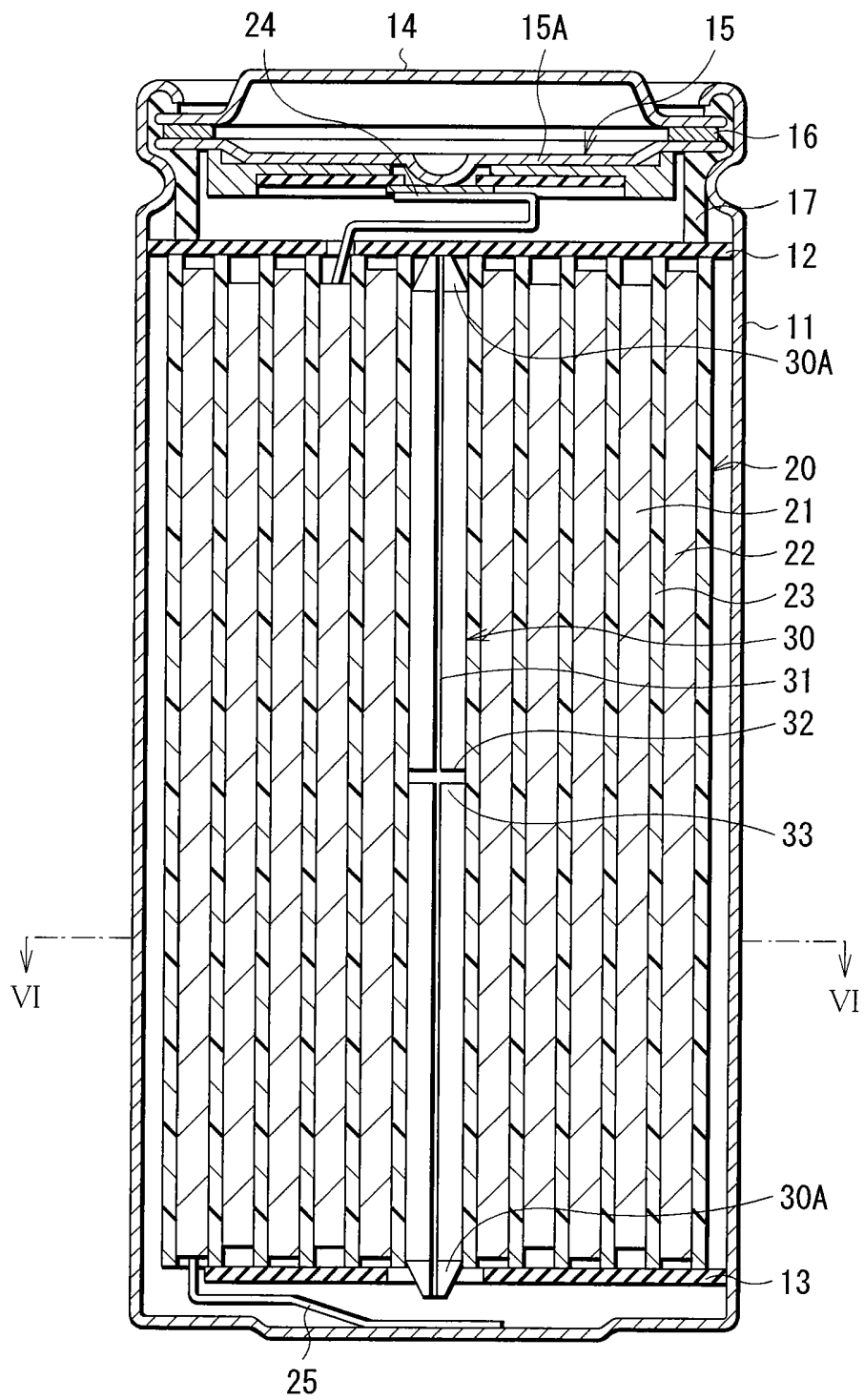
ことを特徴とする請求項39記載のセンターピン。

- [41] 前記切込みの辺に、階段状または鋸歯状の段差が設けられていることを特徴とする

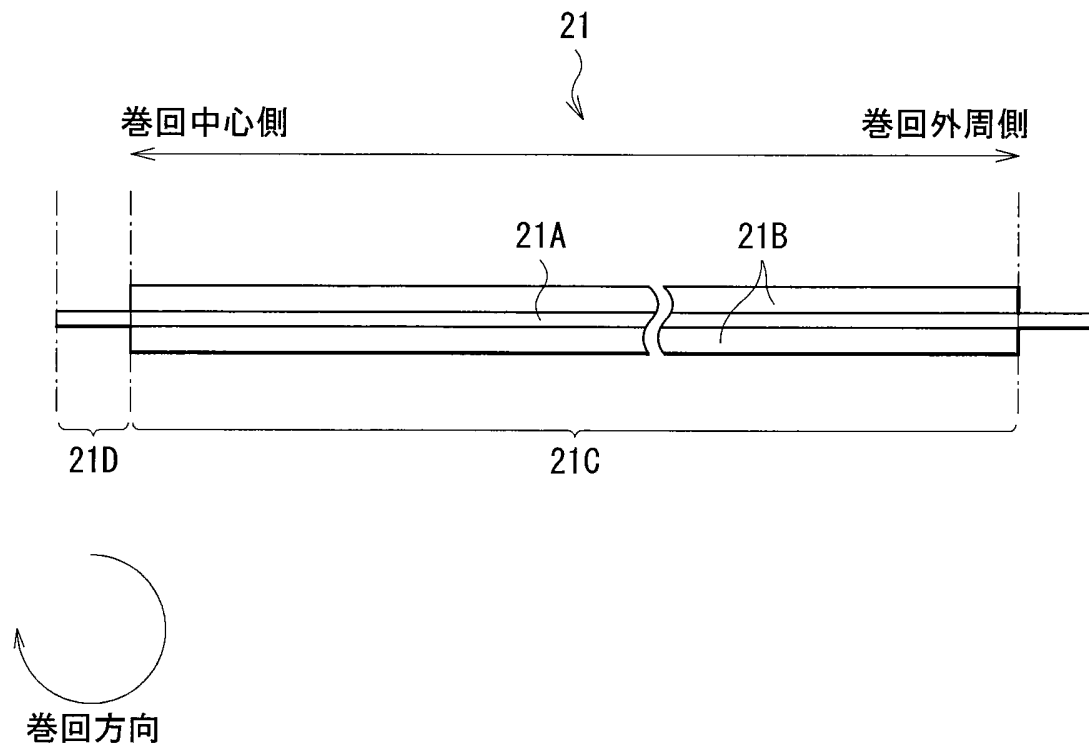
請求項35記載のセンターピン。

- [42] 前記段差は、前記切込みの屈曲した凸部の辺に設けられていることを特徴とする請求項41記載のセンターピン。
- [43] 前記切込みは複数設けられ、前記複数の切込みは奇数分割配置されていることを特徴とする請求項35記載のセンターピン。
- [44] 前記切込みは複数設けられ、前記複数の切込みの相互間の距離は0.1mm以上であることを特徴とする請求項35記載のセンターピン。
- [45] 厚みが0.05mm以上5mm以下であることを特徴とする請求項35記載のセンターピン。
- [46] 多角形の断面形状を有することを特徴とする請求項35記載のセンターピン。

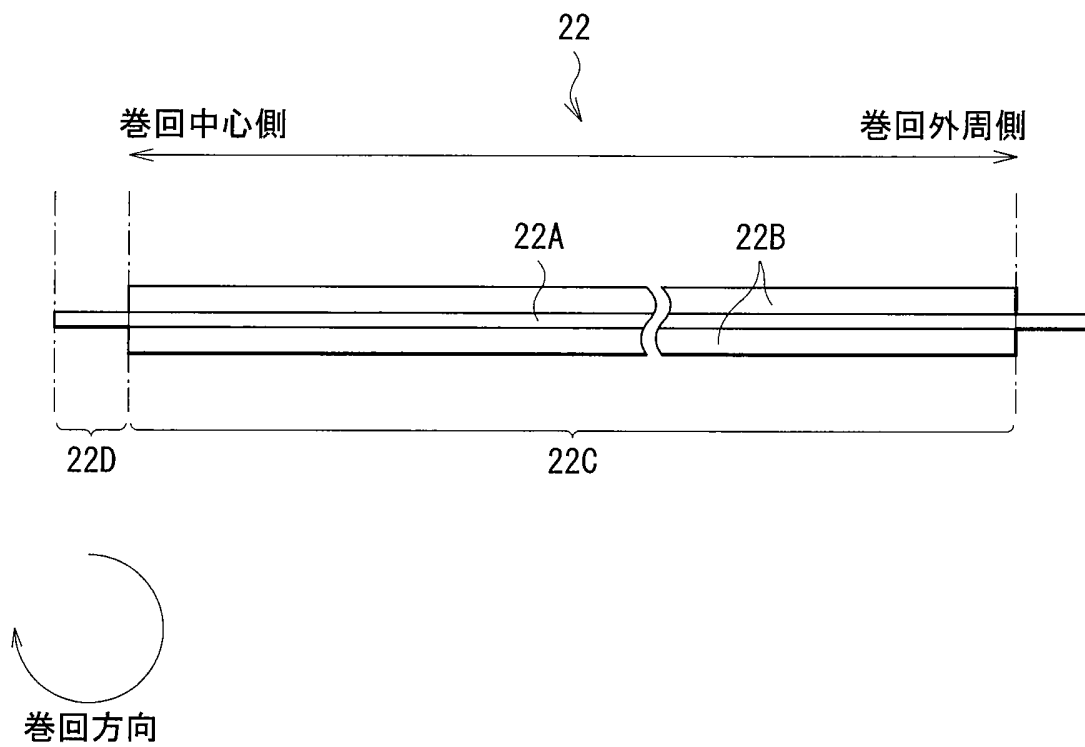
[図1]



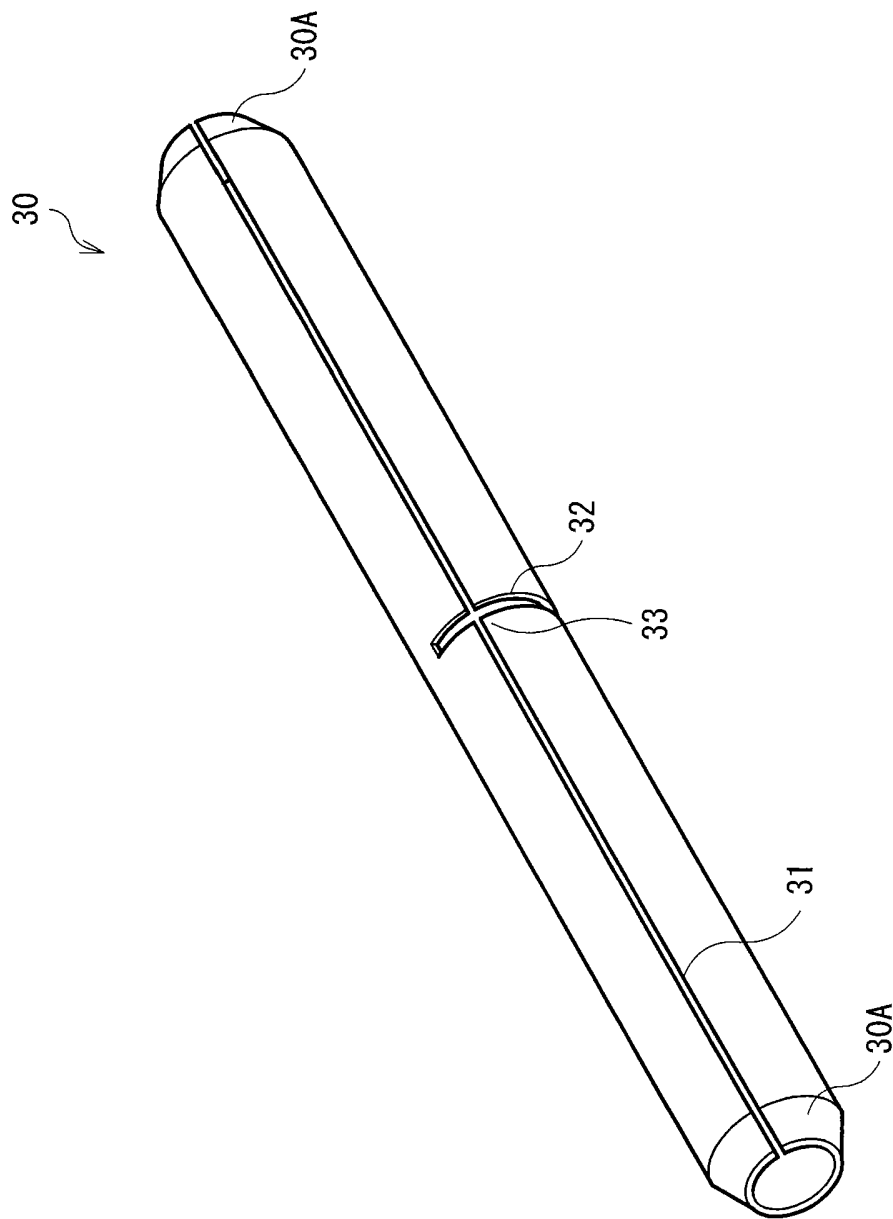
[図2]



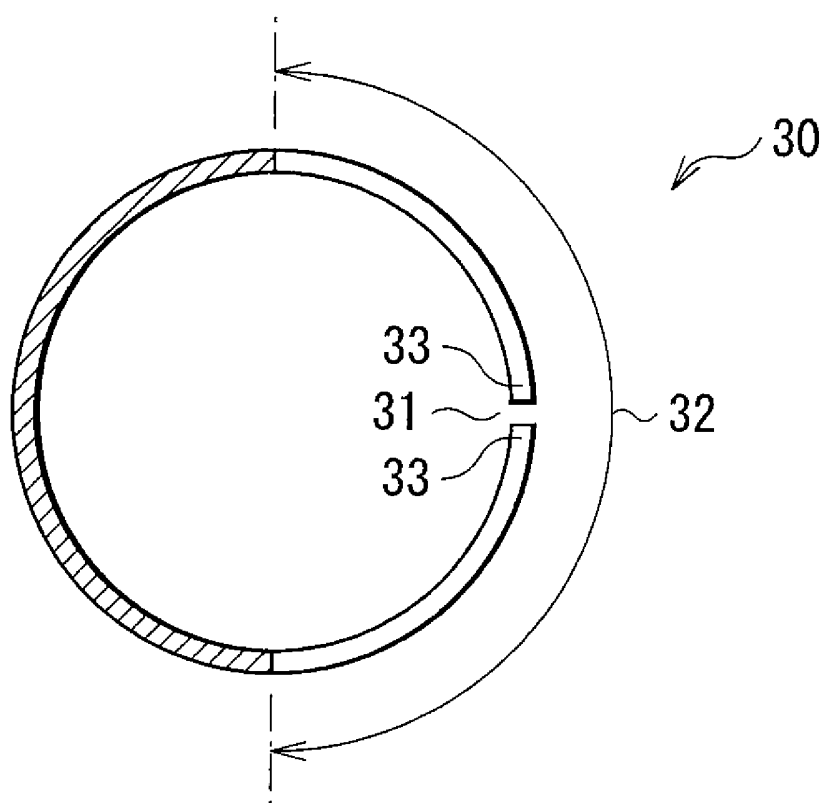
[図3]



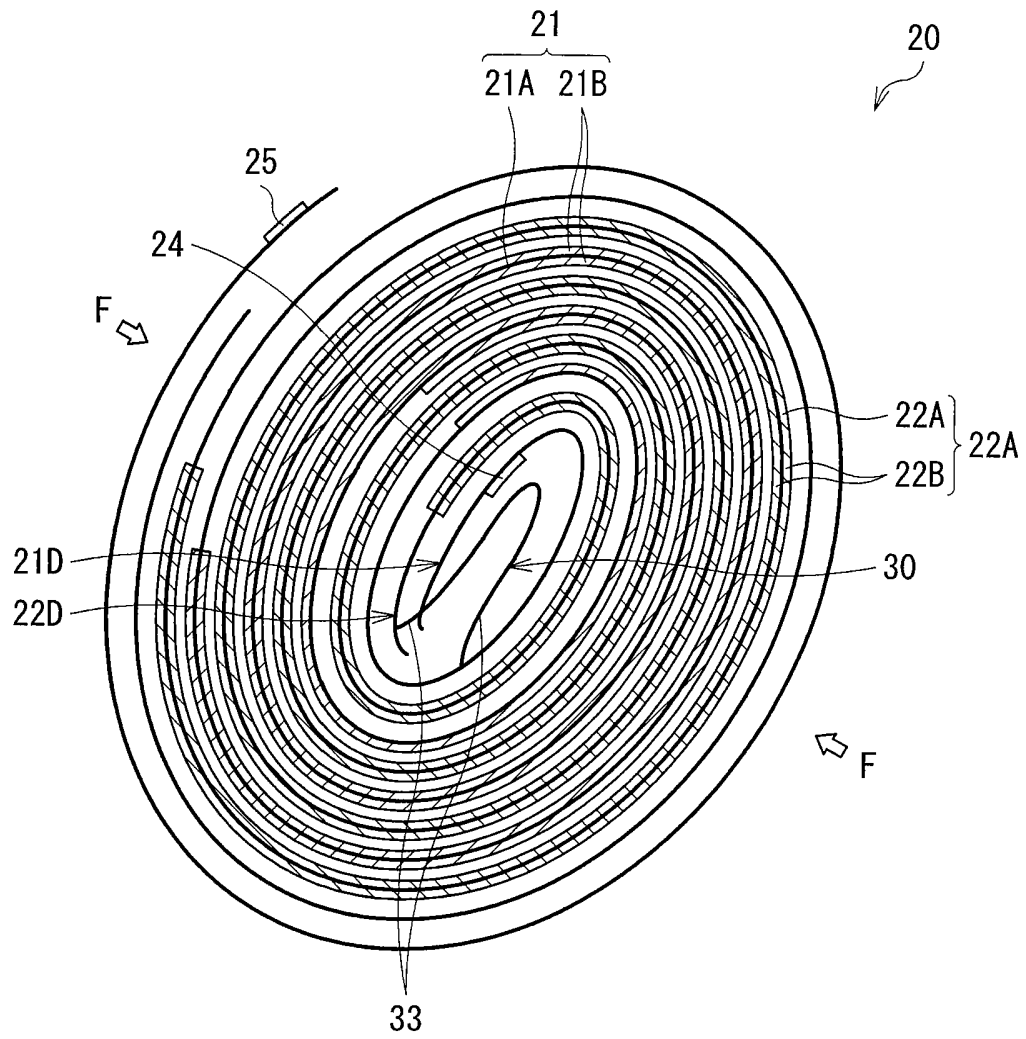
[図4]



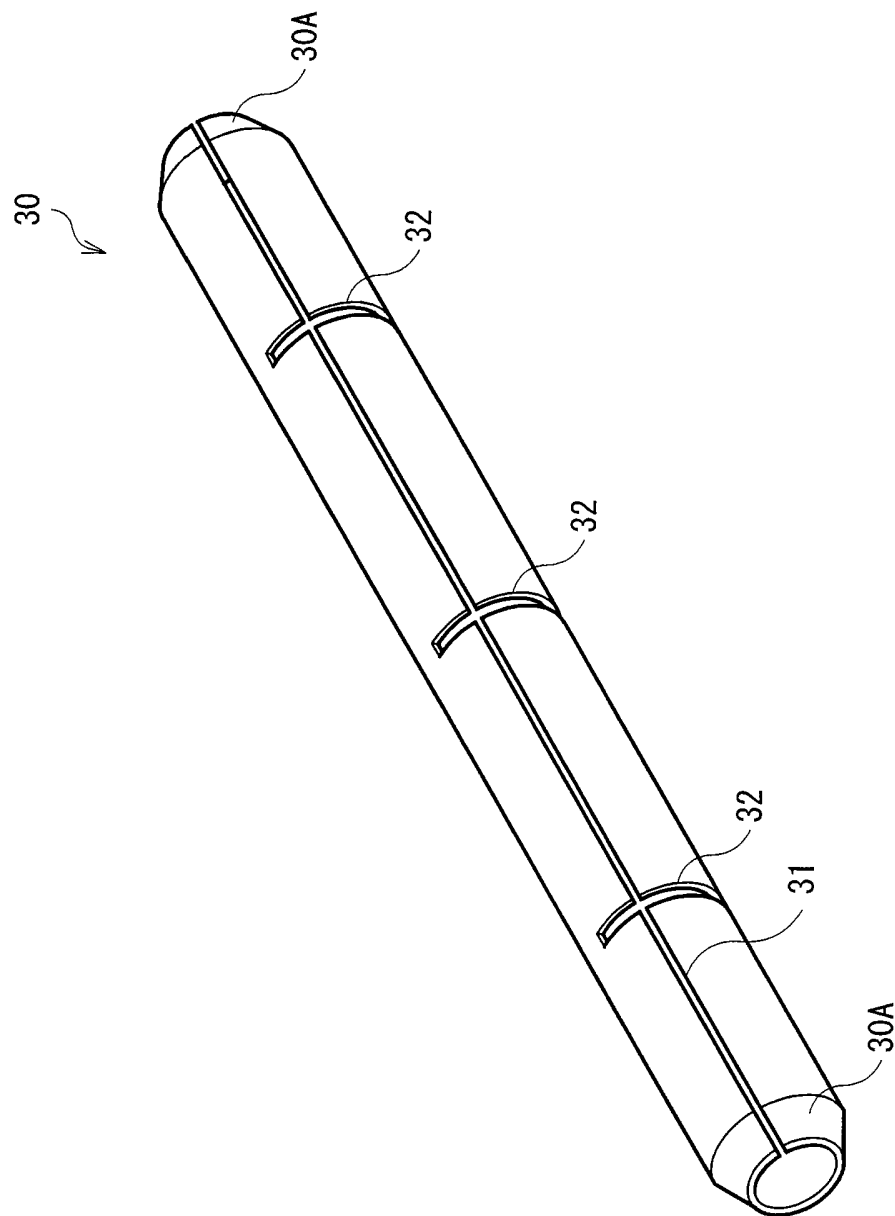
[図5]



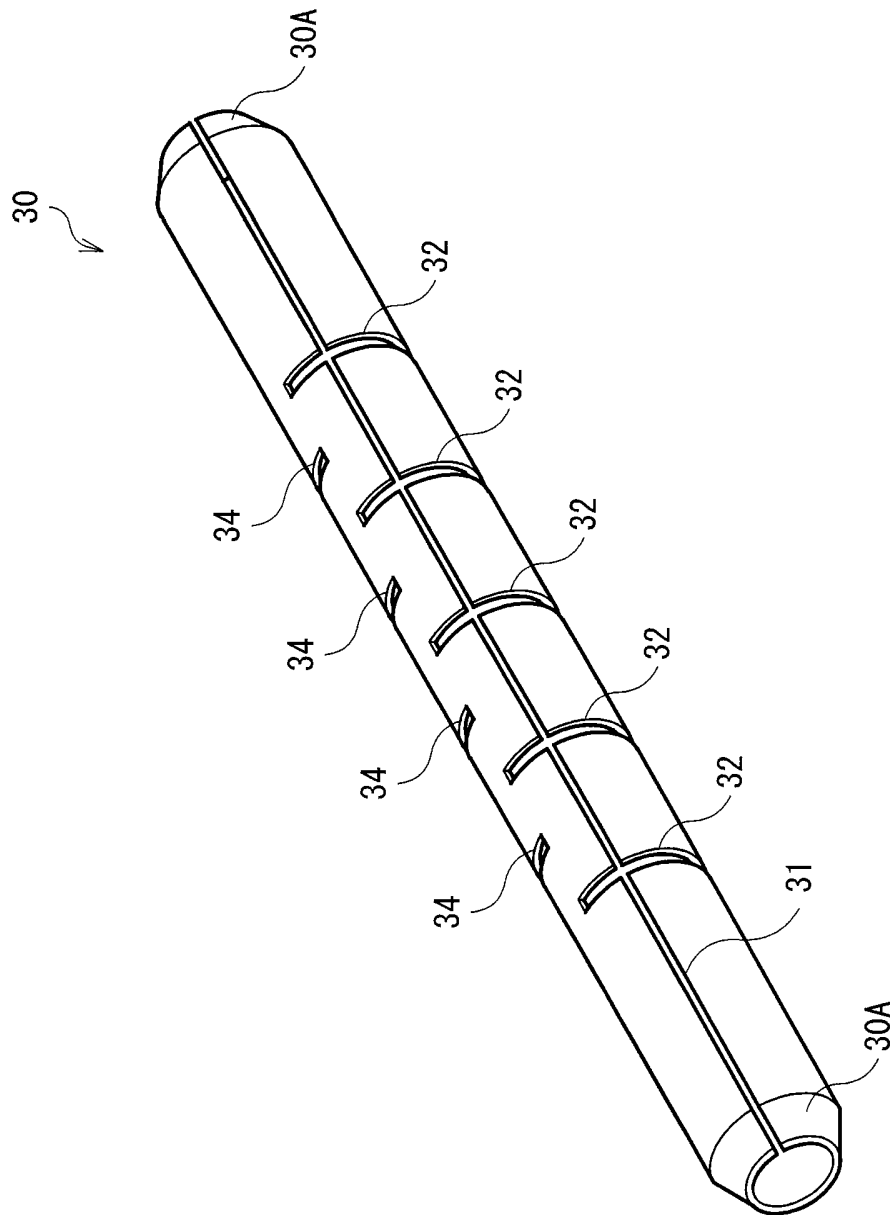
[図6]



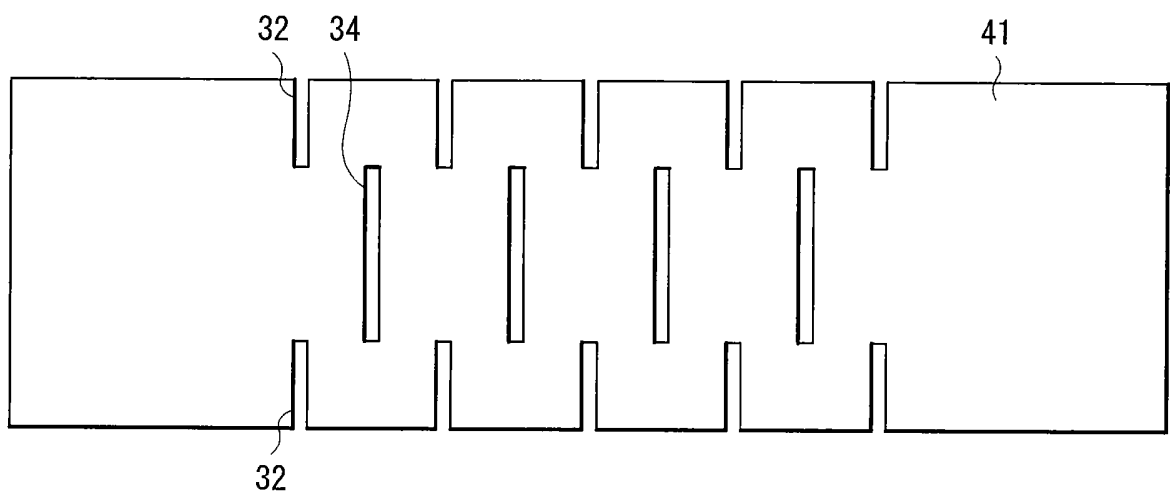
[図7]



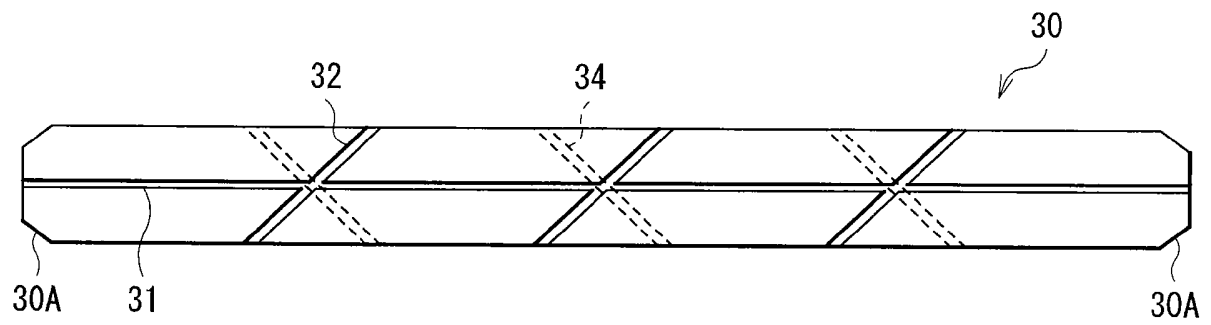
[図8]



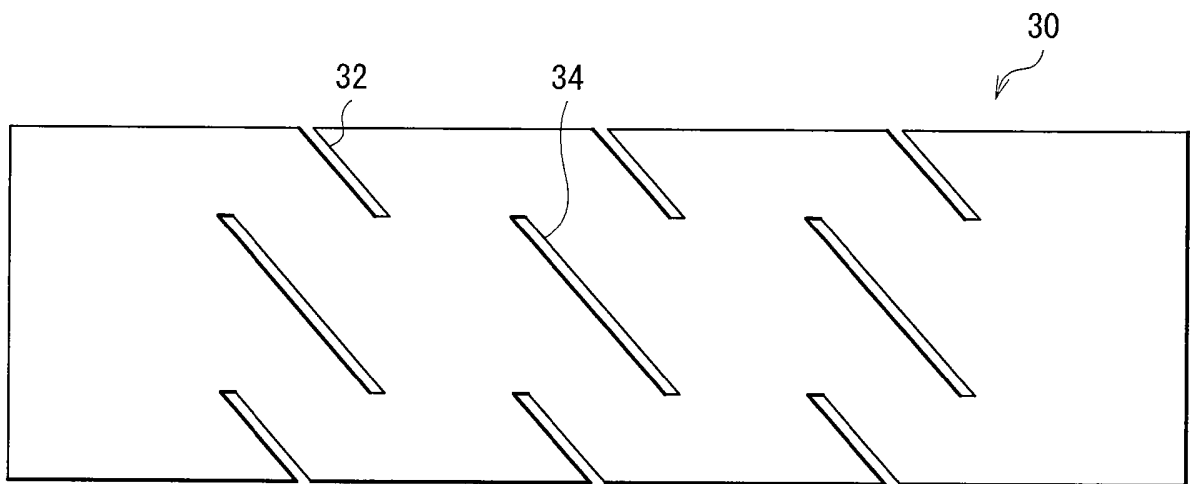
[図9]



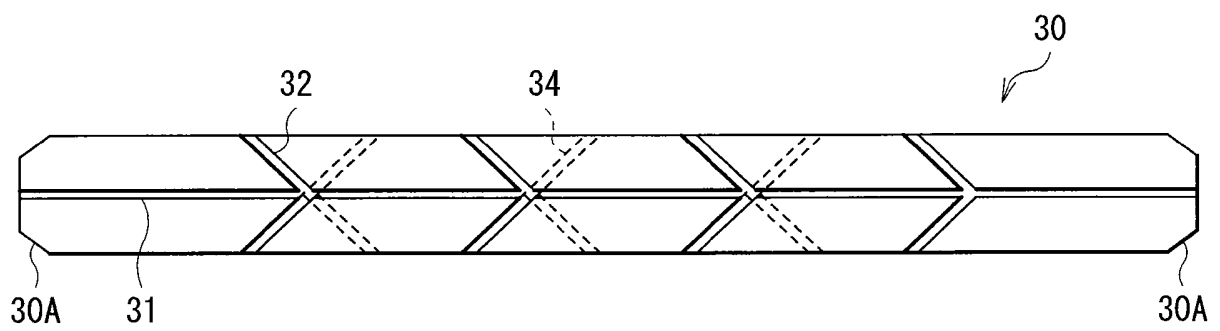
[図10]



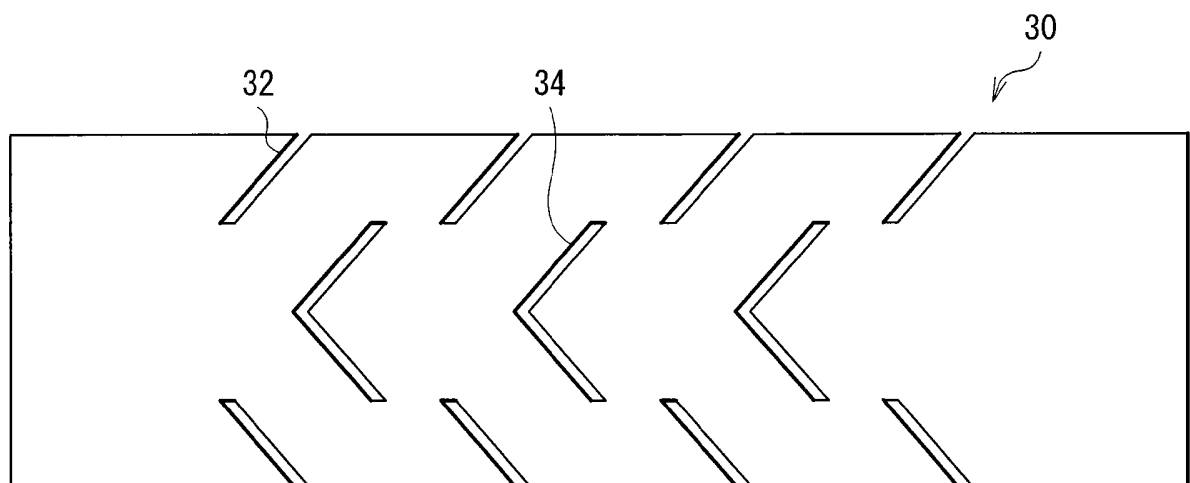
[図11]



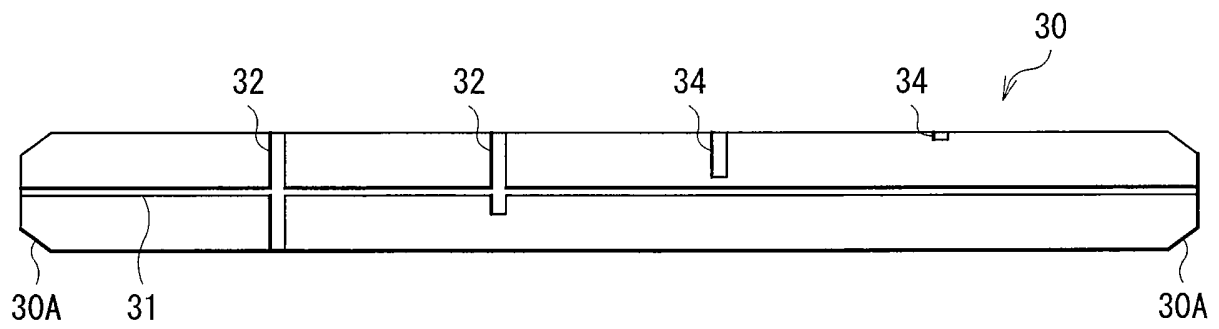
[図12]



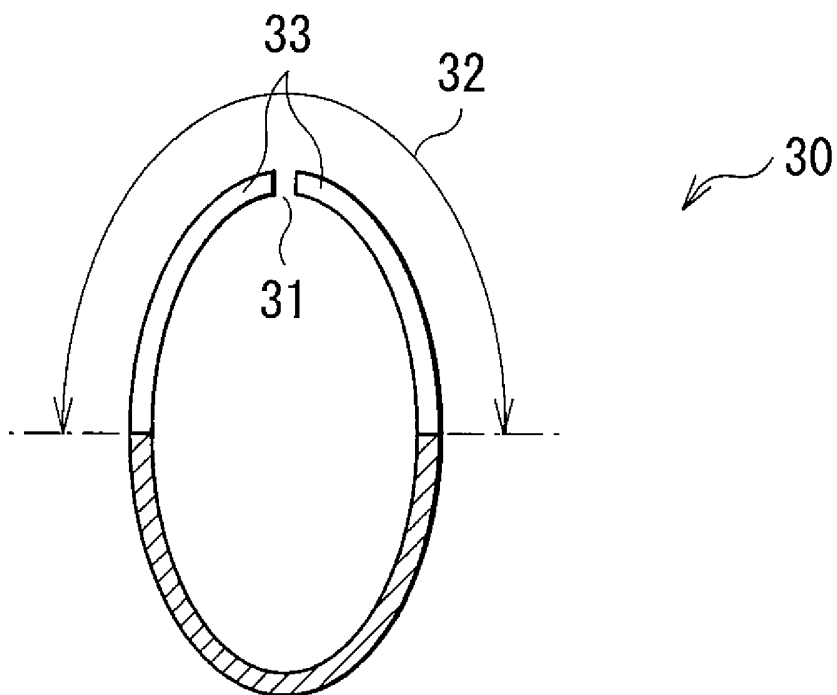
[図13]



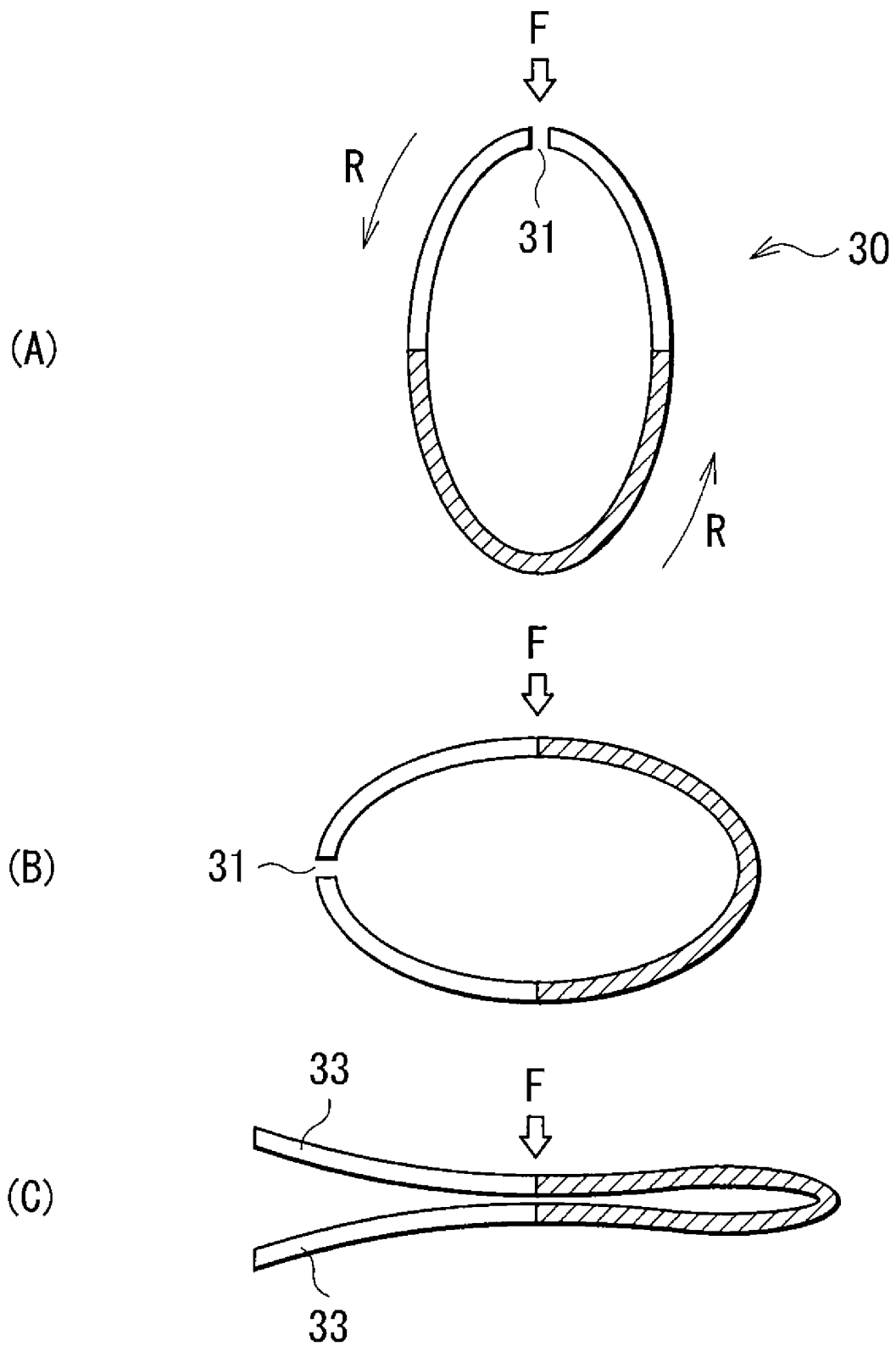
[図14]



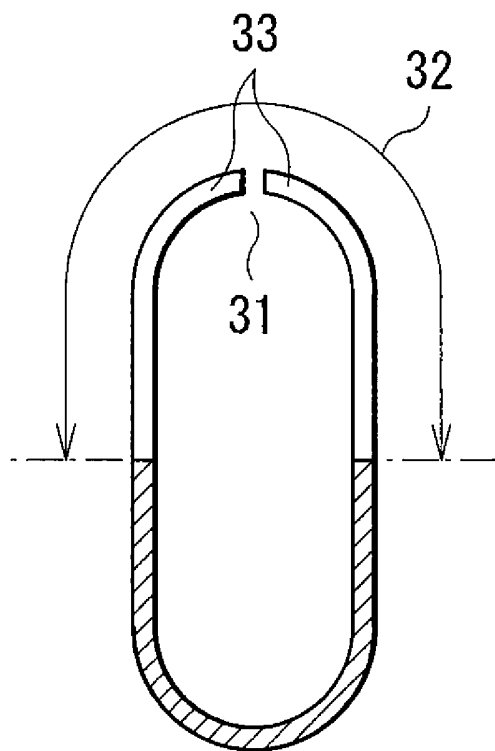
[図15]



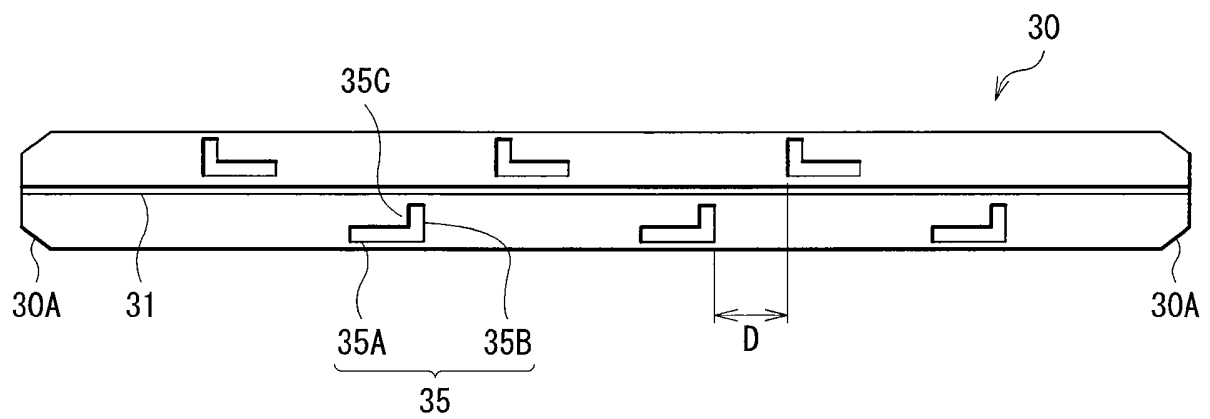
[図16]



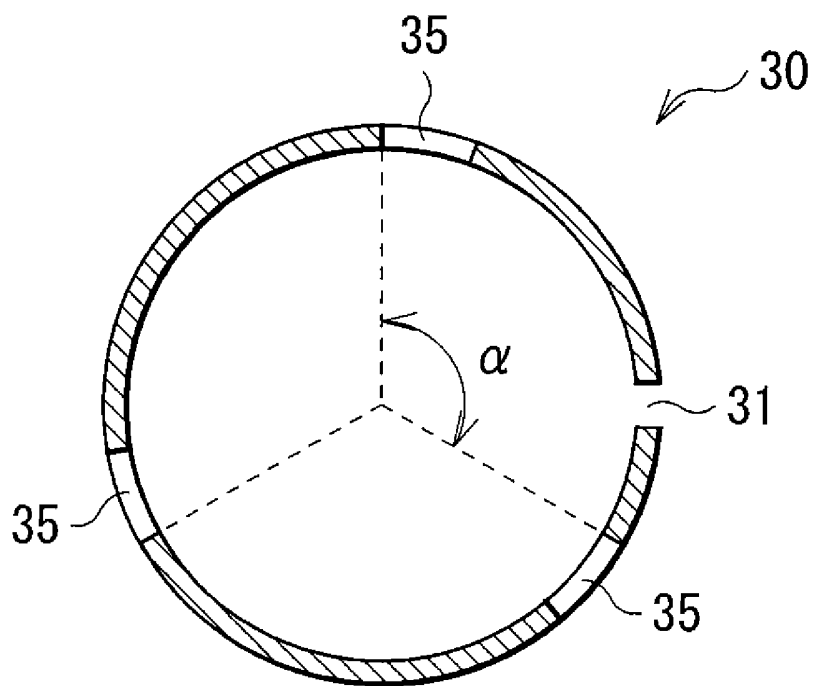
[図17]



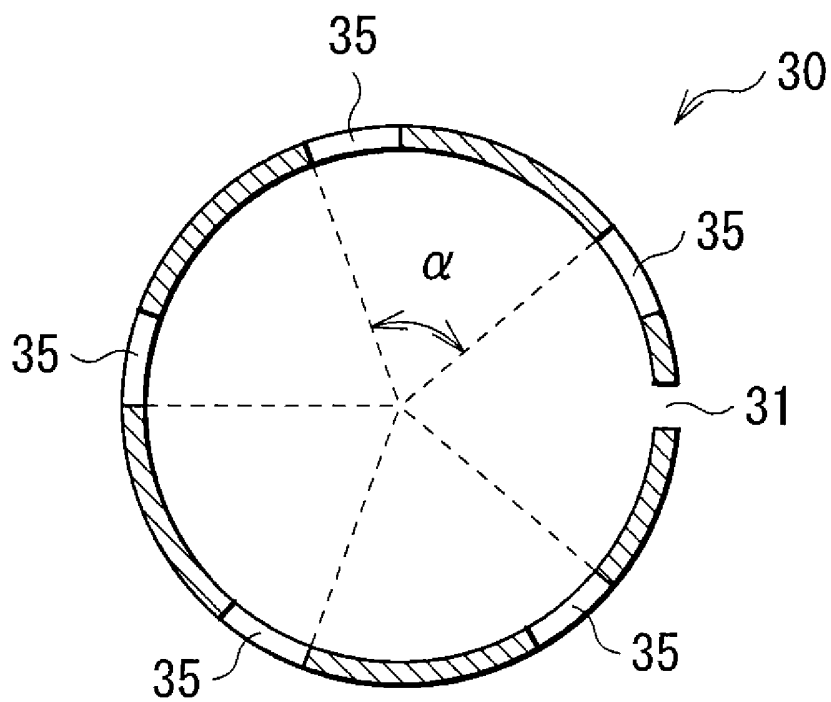
[図18]



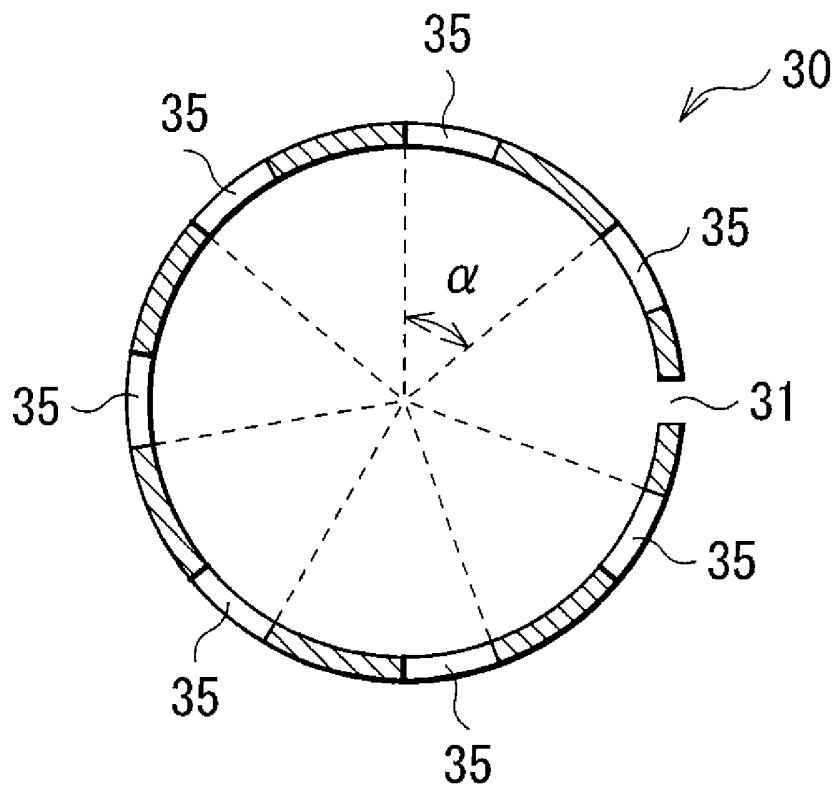
[図19]



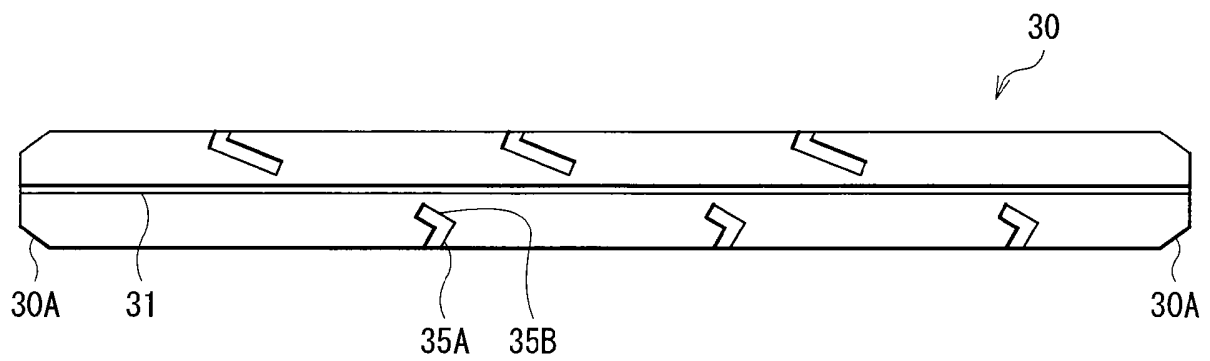
[図20]



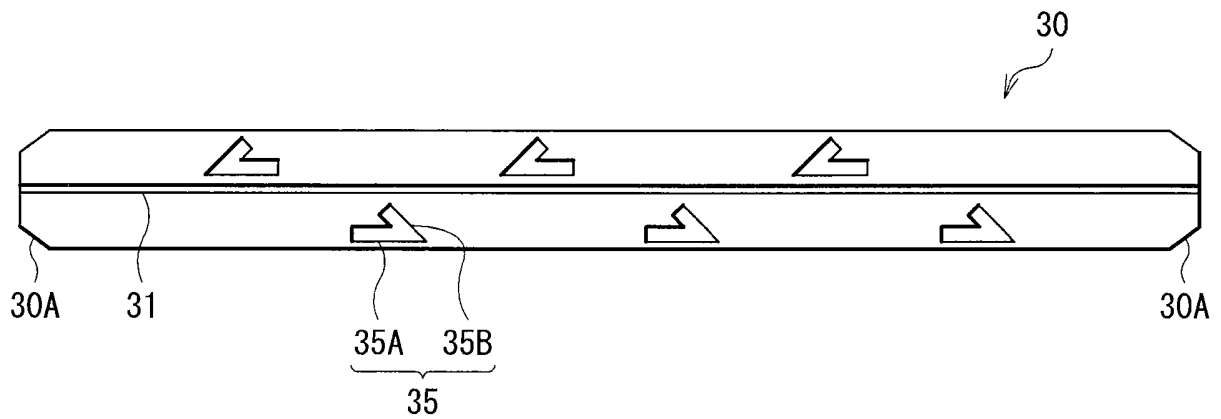
[図21]



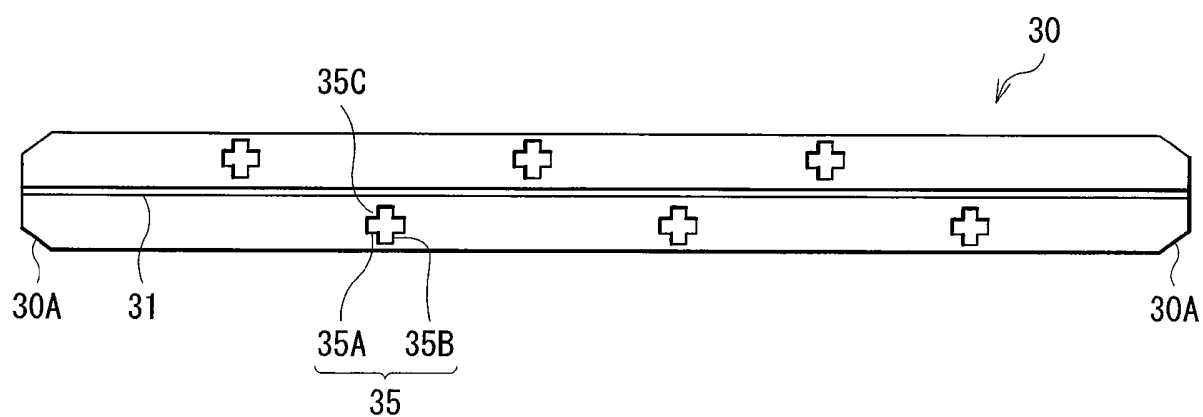
[図22]



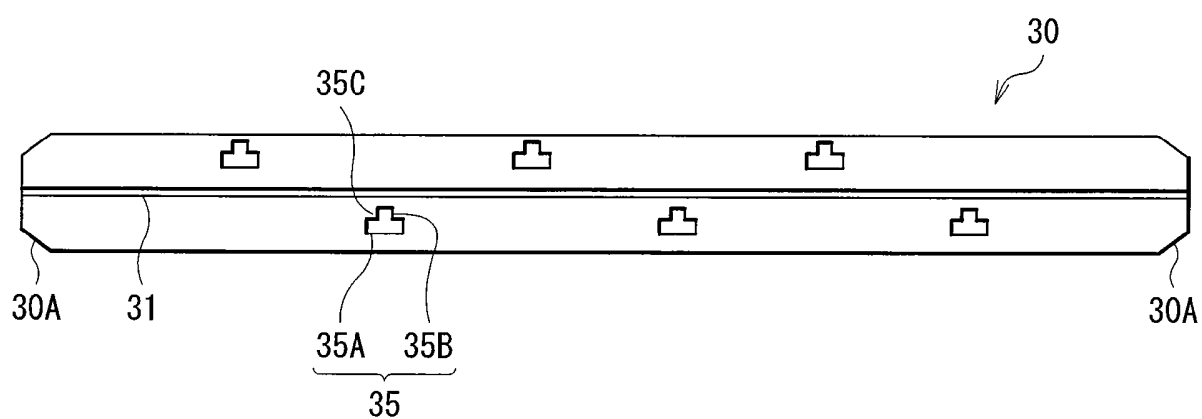
[図23]



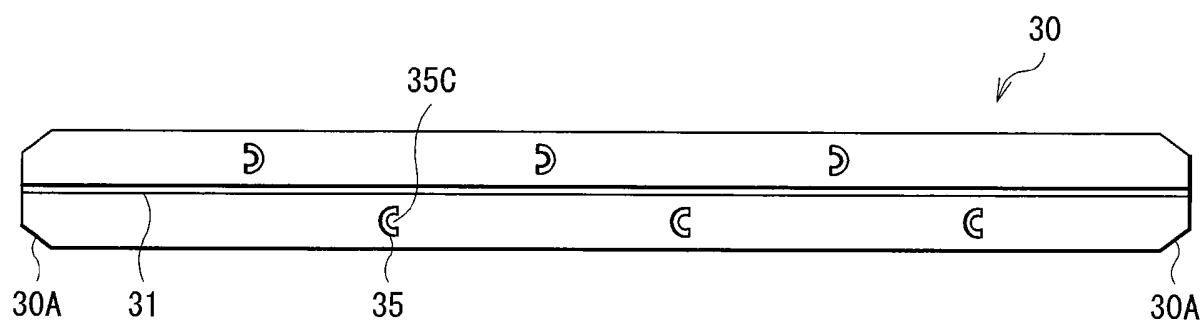
[図24]



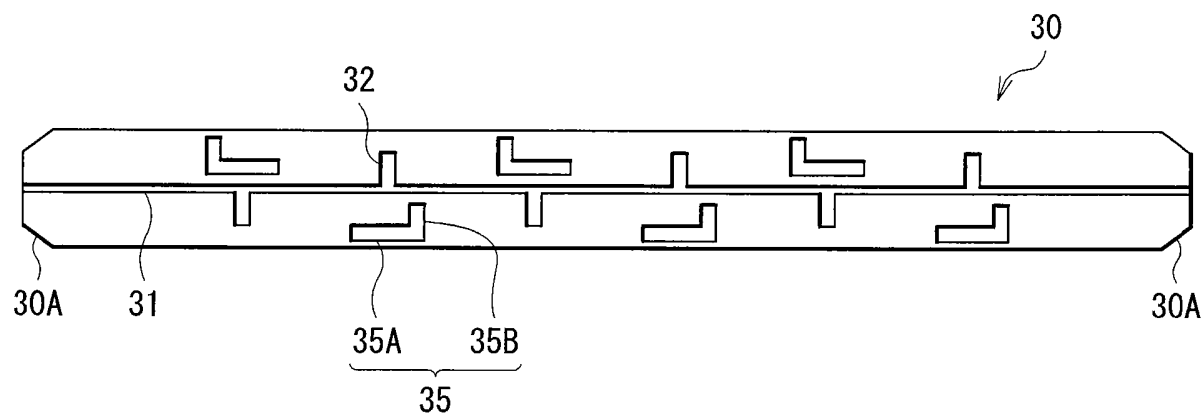
[図25]



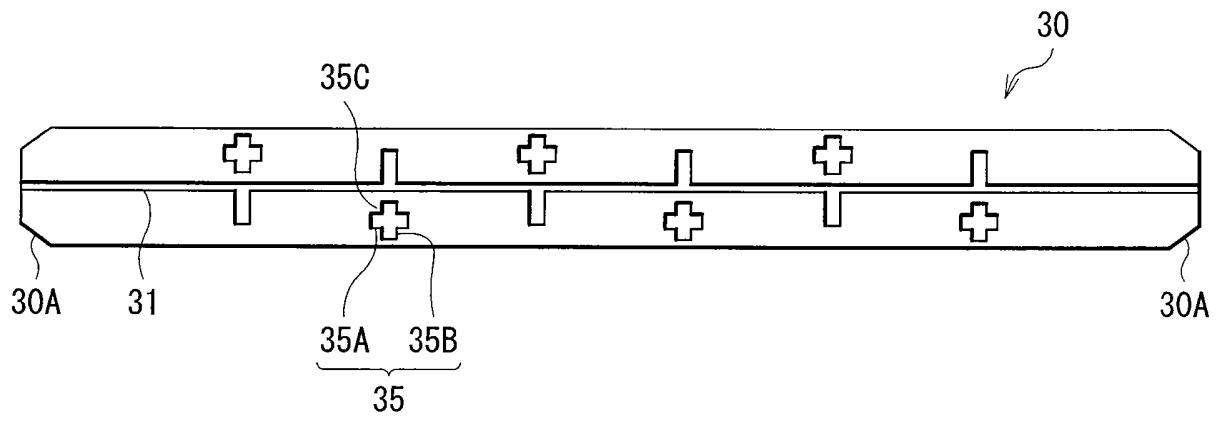
[図26]



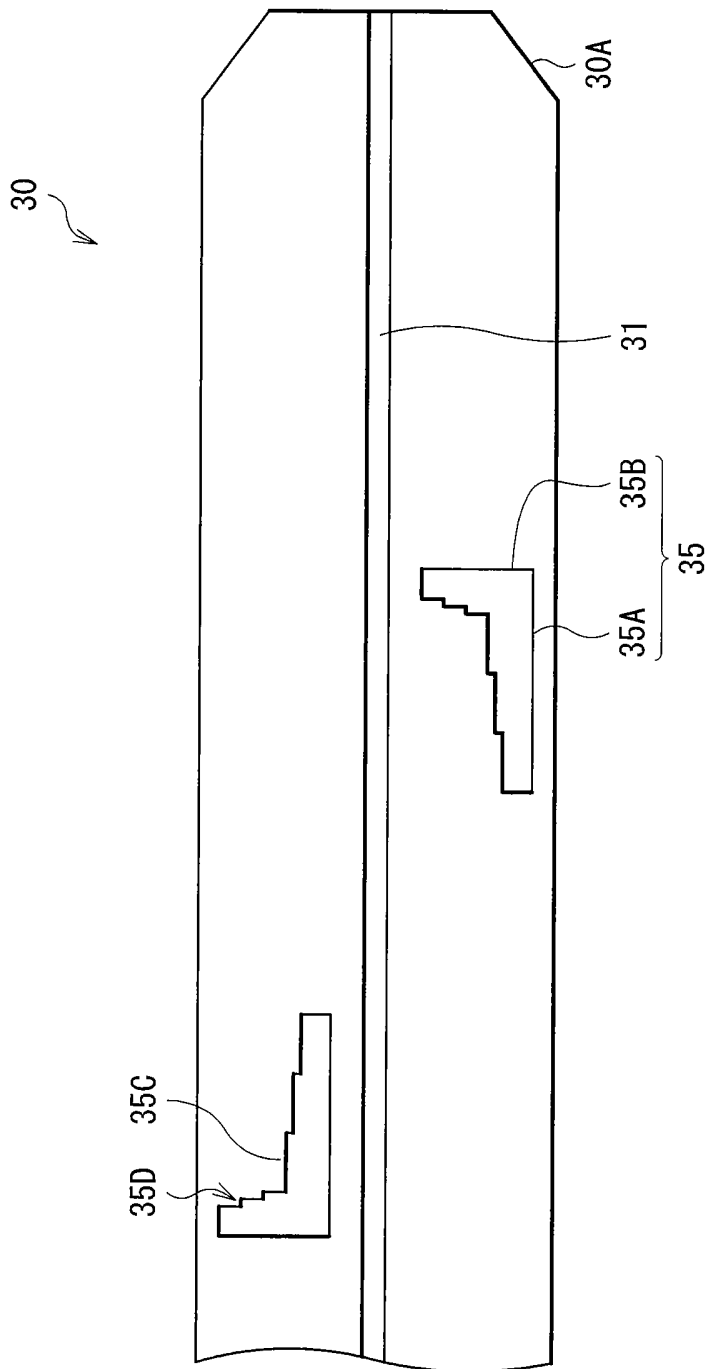
[図27]



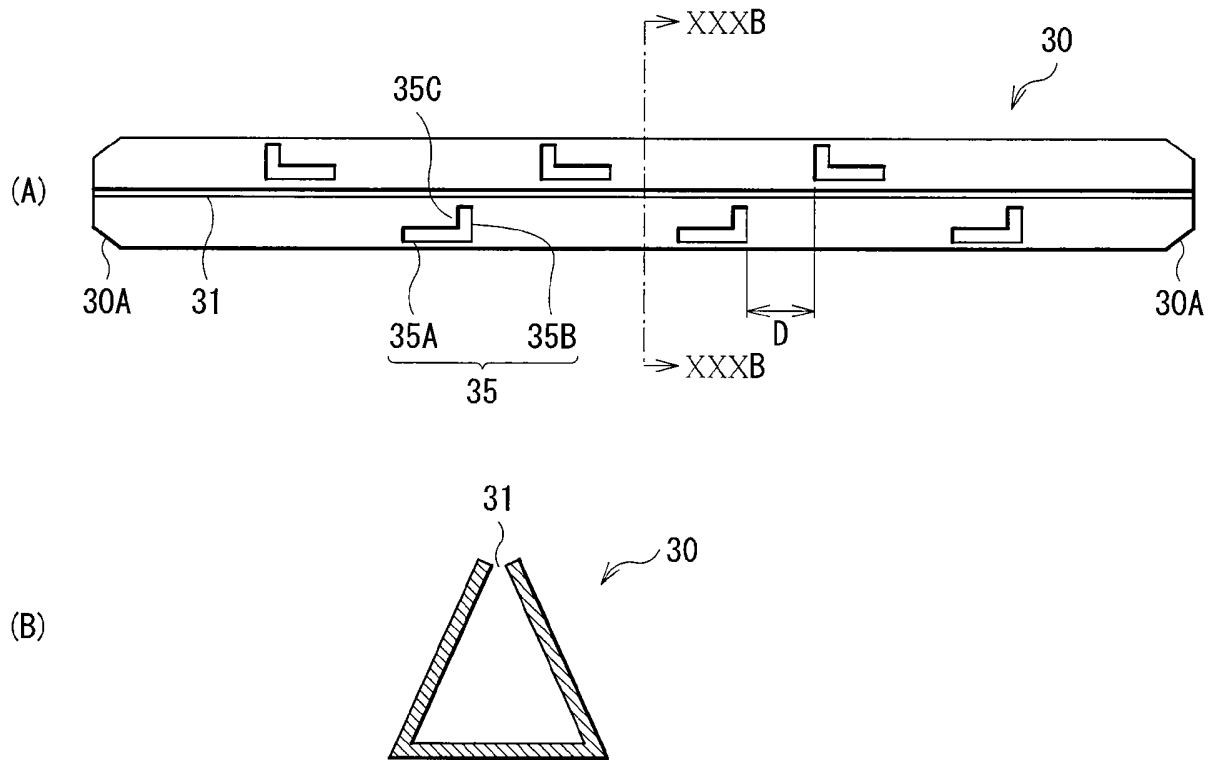
[図28]



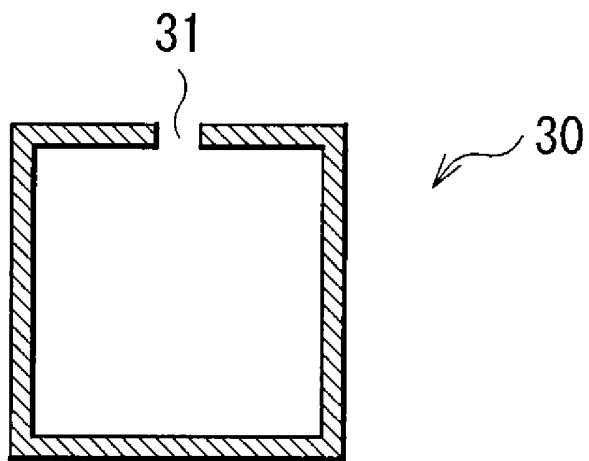
[図29]



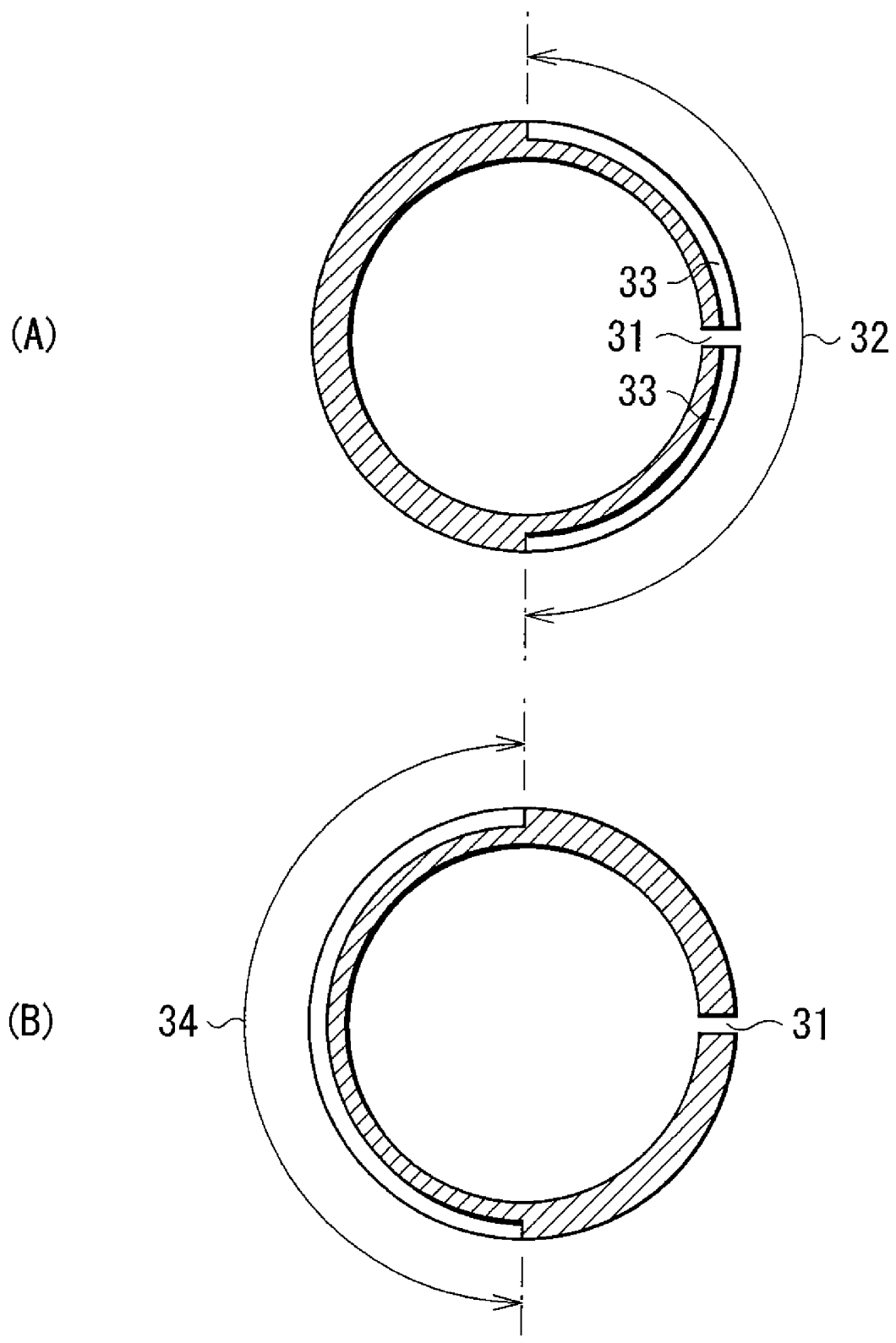
[図30]



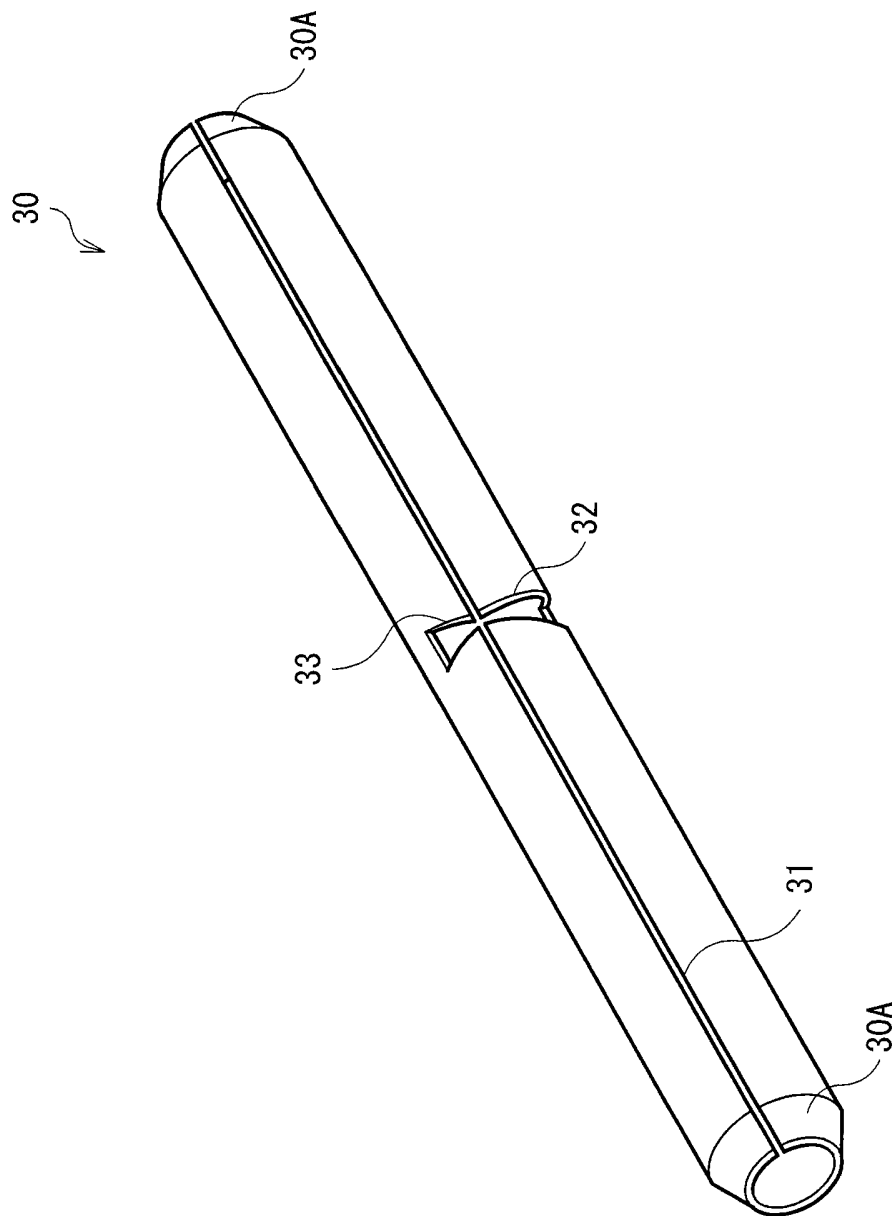
[図31]



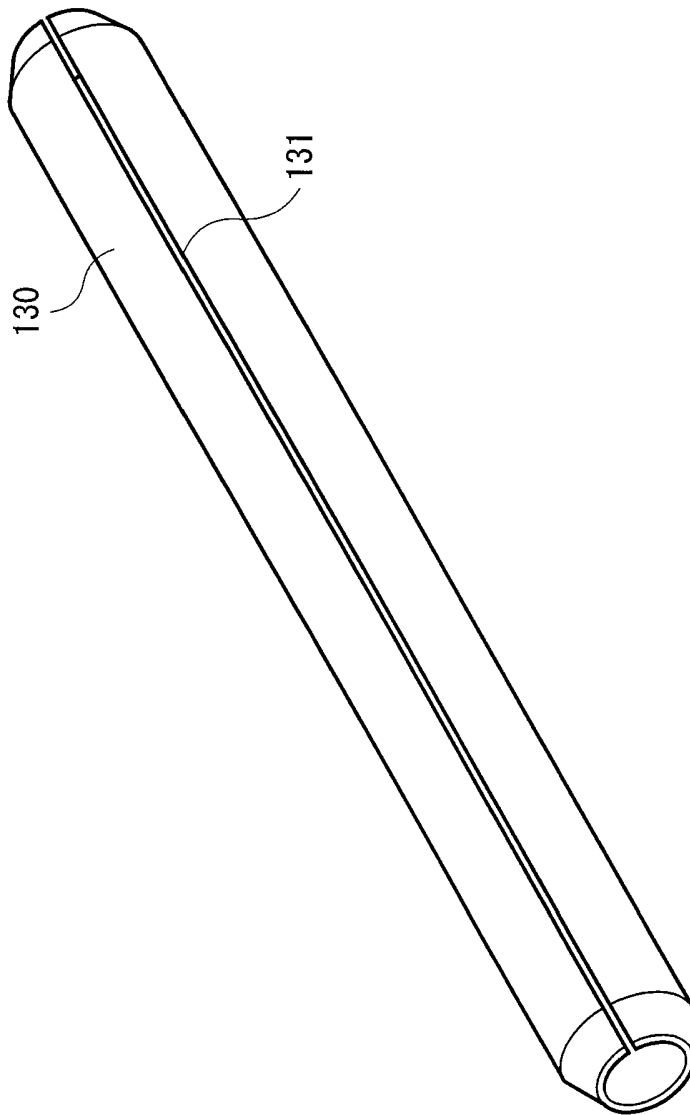
[図32]



[図33]



[図34]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/04 (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01), **H01M10/40** (2006.01)

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)
H01M10/00-10/40, 4/00-4/62

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 8-255631 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),	12, 13, 22, 24, 35, 36, 45
Y	01 October, 1996 (01.10.96),	25-27
A	Claim 4; Par. Nos. [0020], [0022], [0035] to [0038]; Figs. 7, 8 (Family: none)	1-11, 14-21, 23, 28-34, 37-44, 46
X	JP 3286880 B2 (Kabushiki Kaisha Keihin Rika Kogyo),	12, 13, 22, 35, 36, 45
Y	27 May, 2002 (27.05.02),	25-27
A	Full text (Family: none)	1-11, 14-21, 23, 24, 28-34, 37-44, 46

☒ 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 January, 2006 (27.01.06)

Date of mailing of the international search report
07 February, 2006 (07.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-111150 A (Sony Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text & US 2004/0131938 A1	25-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/04(2006.01), H01M4/02(2006.01), H01M4/58(2006.01), H01M10/40(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/00-10/40, 4/00-4/62

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 8-255631 A (旭化成工業株式会社) 1996.10.01, [請求項4], [0020], [0022], [0035]-[0038], 図7, 8 (ファミリーなし)	12, 13, 22, 24, 35, 36, 45 25-27 1-11, 14-21, 23, 28-34, 37-44, 46

☒ 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

27.01.2006

国際調査報告の発送日

07.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

高木 正博

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9 5 4 1

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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 3286880 B2 (株式会社京浜理化工業) 2002.05.27, 全文 (ファミリーなし)	12, 13, 22, 35, 36, 45 25-27 1-11, 14-21, 23, 24, 28-34, 37-44, 46
Y	JP 2004-111150 A (ソニー株式会社) 2004.04.08, 全文 & US 2004/0131938 A1	25-27