

(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)



(10) 国際公開番号
WO 2023/189234 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/JP2023/008268

(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 2022-057909 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).

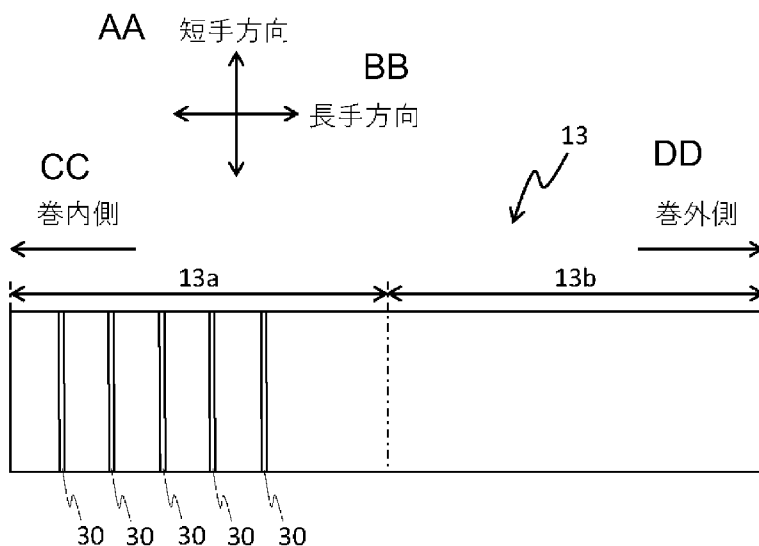
(72) 発明者: 石橋 達也 (ISHIBASHI Tatsuya).
小川 裕子 (OGAWA Yuko). 西野 肇 (NISHINO Hajime).

(74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 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,

(54) Title: CYLINDRICAL SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 円筒形二次電池



AA Lateral direction
BB Longitudinal direction
CC Winding inner side
DD Winding outer side

(57) Abstract: A cylindrical secondary battery which is one aspect of the present disclosure comprises an electrode body in which a positive electrode and a negative electrode are wound with a separator interposed therebetween, an electrolytic solution, and a cylindrical outer casing accommodating the electrode body and the electrolytic solution, wherein: an insulator is disposed between the separator and at least one of the positive electrode and the negative electrode; and if the electrode body is divided, in the center in a longitudinal direction of the separator, into a winding inner region on a winding inner side and a winding outer region on a winding outer side, a projected area of the insulator on the separator in the winding inner region is larger than a projected area of the insulator on the separator in the winding outer region.



WO 2023/189234 A1

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.

- (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))

(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絶縁体が配置され、セパレータの長手方向の中央で、巻内側の巻内領域と、巻外側の巻外領域とに分けた場合に、巻内領域における絶縁体のセパレータへの投影面積が、巻外領域における絶縁体のセパレータへの投影面積よりも大きい。

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、円筒形の外装体に收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收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絶縁体が配置され、セパレータの長手方向の中央で、巻内側の巻内領域と、巻外側の巻外領域とに分けた場合に、巻内領域における絶縁体のセパレータへ

の投影面積が、巻外領域における絶縁体のセパレータへの投影面積よりも大き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。

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、電極体の巻回中心側で電解液が不足しやすいため、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絶縁体を所定の位置で配置することで、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。即ち、セパレータの長手方向の中央で、巻内側の巻内領域と、巻外側の巻外領域とに分けた場合に、電解液が不足しやすい巻内領域に絶縁体を配置しつつ、巻内領域に比べて電解液が豊富な巻外領域における絶縁体のセパレータへの投影面積を小さくすることで、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。

[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に收容されている。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_3SO_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の貫通孔を通過して上方に延び、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と電氣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の貫通孔を通過して、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の外側を通過して、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氣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氣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、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ）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、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ）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（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）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（P A N）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の巻回中心側で電解液が不足しやすいが、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、 $S i O_x$ ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素含有化合物、 $L i_{2y} S i O_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) 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（S B R）、ニトリルブタジエンゴム（N B R）、カルボキシメチルセルロース（C M C）又はその塩、ポリアクリル酸（P A A）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との間に絶縁体30が配置されている。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。本実施形態においては、絶縁体30は、セパレータ13の短手方向に伸びる線状の形状を有している。換言すれば、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] セパレータ13の長手方向の中央で、巻内側の巻内領域13aと、巻外側の巻外領域13bとに分けた場合に、巻内領域13aにおける絶縁体30のセパレータ13への投影面積が、巻外領域13bにおける絶縁体30のセパレータ13への投影面積よりも大きい。これにより、できるだけ絶縁体30の体積を小さくしつつ、巻内中心側での電解液の不足を抑制できるので、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を配置することで外装体15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が、巻外領域13bよりも巻内領域13aに絶縁体30を多く配置することで、電池容量と充放電サイクル特性の両立が可能となる。巻内領域13aにおける絶縁体30のセパレータ13への投影面積は、巻内領域13a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。

[0032] 図3に示す本実施形態においては、巻内領域13aのみに同じ幅を有する5本の絶縁体30が等間隔で配置され、巻外領域13bには、絶縁体30が配置されていない。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は、巻回中心側に配置されている。なお、絶縁体30の配置の形態は、この例に限定されない。絶縁体30の本数は特に限定されず、絶縁体30の幅は相互に異なってよく、絶縁体30同士の間隔は相互に異なってよい。また、巻外領域13bに絶縁体30が配置されていてもよい。

- [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の幅の下限值は、例えば、0.01mmである。線状の絶縁体30の高さは、例えば、0.5 μ m~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、円形状や矩形形状である。
- [0034] 絶縁体30の形状は図3の例に限定されず、絶縁体30は、ドット状の形状を有してもよい。ドット状の絶縁体30の外形は、例えば、 ϕ 1mm以下である。ドット状の絶縁体30の外形の下限值は、例えば、0.01mmである。ドット状の絶縁体30の高さは、例えば、0.5 μ m~1mmである。ドット状の絶縁体30の形状は、特に限定されず、正面視において例えば、円形状や矩形形状である。
- [0035] 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

- [0036] 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。
- [0037] [正極の作製]

9.5質量部の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 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（P V D F）とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（N M P）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。

[0038] [負極の作製]

94質量部の黒鉛と、6質量部のS i Oと、1質量部のカルボキシメチルセルロース（C M C）と、1質量部のスチレンブタジエンゴム（S B R）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。

[0039] [電解液の調製]

エチレンカーボネート（E C）と、ジメチルカーボネート（D M C）とからなる混合溶媒（体積比でE C : D M C = 1 : 3）の100質量部に、ビニレンカーボネート（V C）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L i P F₆を溶解させて、電解液を調製した。

[0040] [二次電池の作製]

正極表面において、セパレータの巻内領域に対応する部位全体にφ0.1mmのP E T製繊維10本が均等に並ぶように配置し、セパレータの巻外領域に対応する部位の中央にφ0.1mmのP E T製繊維1本を配置した。P E T製繊維1本のセパレータへの投影面積は、巻内領域（又は巻外領域）の面積に対して、0.05%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。

[0041] <実施例 2>

二次電池の作製において、実施例 1 で正極表面に配置した P E T 製繊維 10 本の内、巻回中心側からの 2 本のみを残すように、P E T 製繊維の配置を変更し、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] <実施例 3>

二次電池の作製において、正極表面のセパレータの巻内領域に対応する部位に配置した P E T 製繊維の本数を、実施例 1 と比較して P E T 製繊維同士の間隔が半分となるよう、20 本に変更し、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] <実施例 4>

二次電池の作製において、正極表面のセパレータの巻外領域に対応する部位に P E T 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。

[0044] <比較例 1>

二次電池の作製において、正極表面に P E T 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。

[0045] <比較例 2>

二次電池の作製において、正極表面のセパレータの巻外領域に対応する部位全体に P E T 製繊維 10 本が均等に並ぶように変更し、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以外は、

実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。

[0046] [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。

$$\text{容量維持率} = (\text{200サイクル目の放電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0047] 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 1～4 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、巻内領域及び巻外領域における絶縁体の投影面積の巻内領域（又は巻外領域）の面積に対する割合も併せて示す。

[0048] [表1]

	絶縁体の投影面積の割合		初回放電容量	容量維持率 [%]
	巻内領域 [%]	巻外領域 [%]		
実施例 1	0.5	0.05	96	84
実施例 2	0.1	0.05	97	82
実施例 3	1.0	0.05	94	83
実施例 4	0.5	0	97	84
比較例 1	0	0	100	41
比較例 2	0.5	0.5	88	85

[0049] 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、巻外領域に巻内領域と同じ本数の絶縁体を配置した比較例 2 の二次電池は初回放電容量が悪い。よって、巻内領域における絶縁体のセパレータへの投影面積が、巻外領域における絶縁体のセパレータへの投影面積よりも大きくなるように絶縁体を配置することで、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

[0050] 10 二次電池、11 正極、 巻内端部、12 負極、13 セパレータ、13a 巻内領域、13b 巻外領域、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

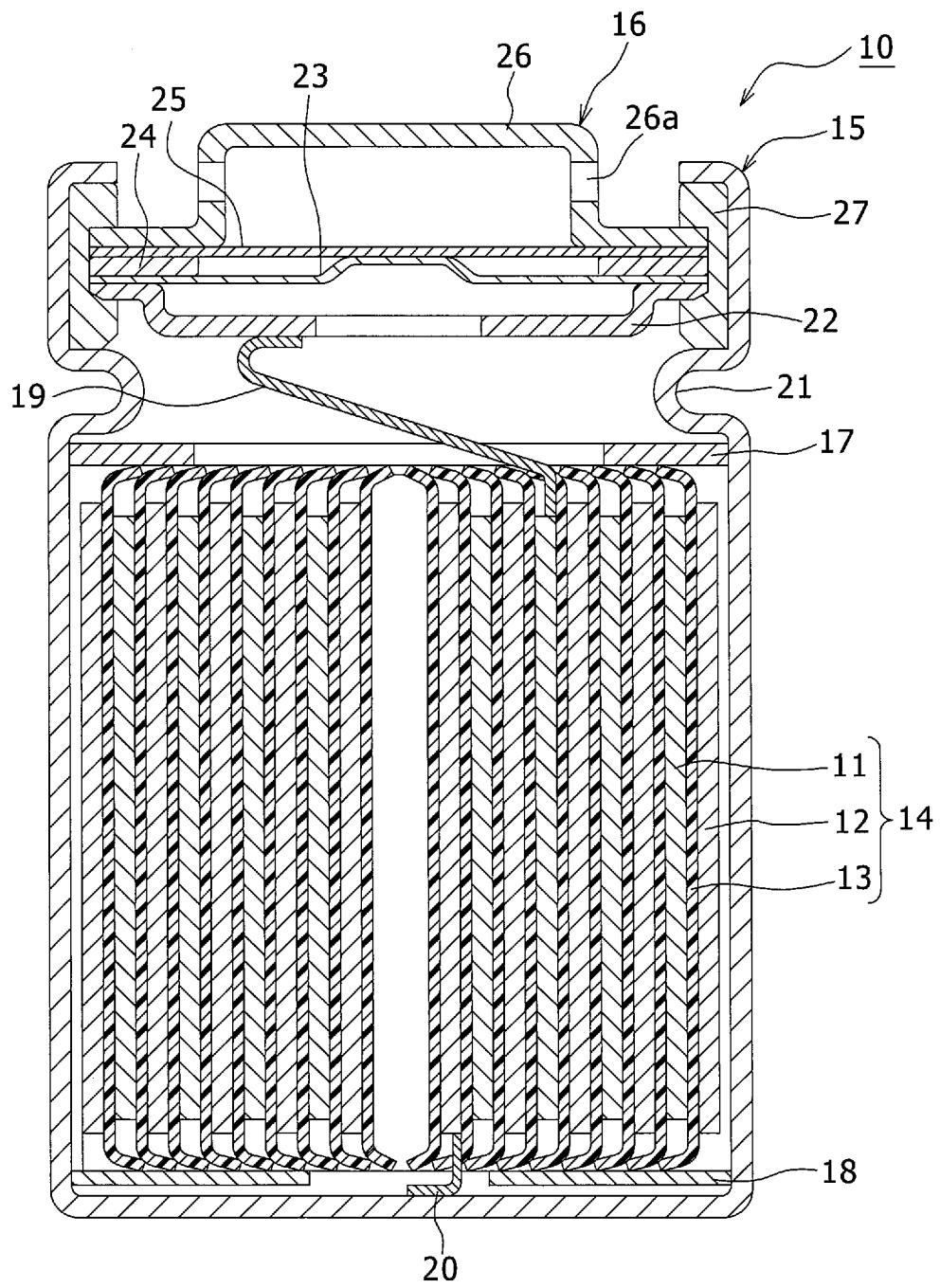
請求の範囲

- [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絶縁体が配置され、
- 前記セパレータの長手方向の中央で、巻内側の巻内領域と、巻外側の巻外領域とに分けた場合に、前記巻内領域における前記絶縁体の前記セパレータへの投影面積が、前記巻外領域における前記絶縁体の前記セパレータへの投影面積よりも大きい、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] 前記絶縁体は、前記セパレータの短手方向に伸びる線状の形状を有する、請求項1又は2に記載の円筒形二次電池。
- [請求項4] 前記絶縁体の幅は、1 mm以下である、請求項3に記載の円筒形二次電池。
- [請求項5] 前記絶縁体は、ドット状の形状を有する、請求項1又は2に記載の円筒形二次電池。
- [請求項6] 前記絶縁体の外形は、 ϕ 1 mm以下である、請求項5に記載の円筒形二次電池。
- [請求項7] 前記巻内領域における前記絶縁体の前記セパレータへの投影面積は、前記巻内領域の面積に対して、0.1%～50%である、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] 前記巻外領域には、前記絶縁体が配置されていない、請求項1～7のいずれか1項に記載の円筒形二次電池。
- [請求項9] 前記絶縁体の材質は、樹脂である、請求項1～8のいずれか1項に記載の円筒形二次電池。

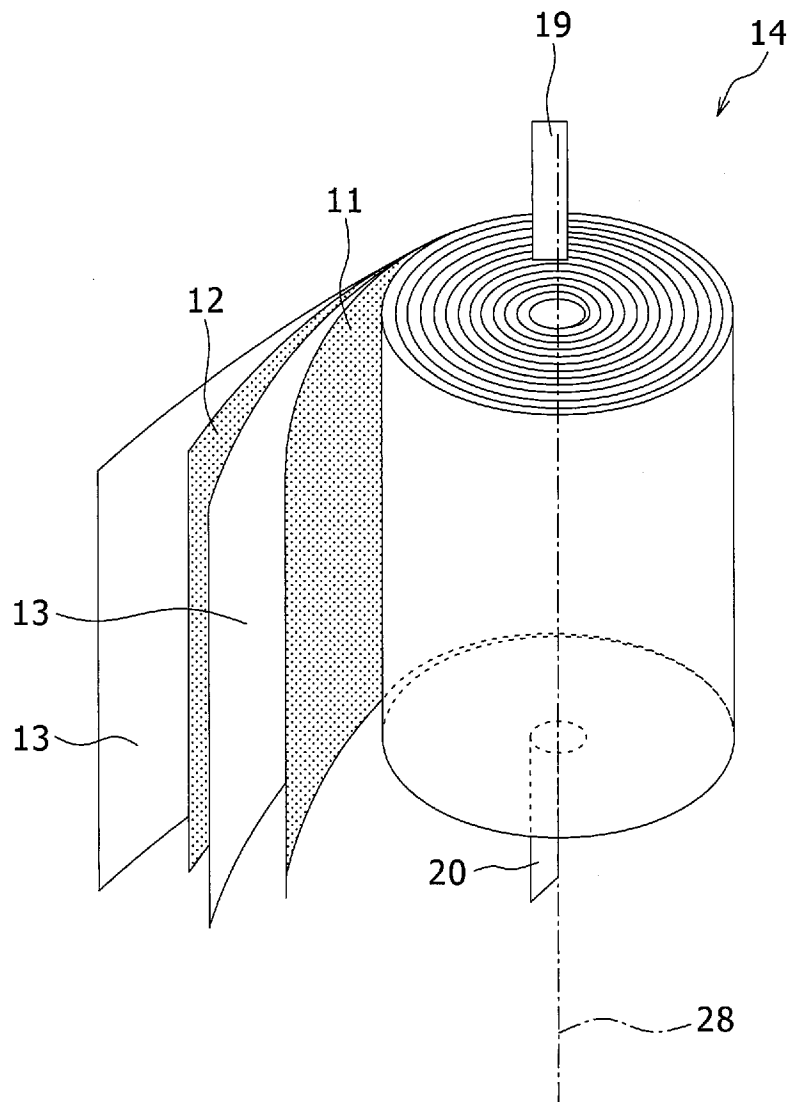
[請求項10] 前記負極は、負極活物質としてのケイ素含有材料を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の円筒形二次電池。

[請求項11] 前記電極体の直径が20mm以上である、請求項1～10のいずれか1項に記載の円筒形二次電池。

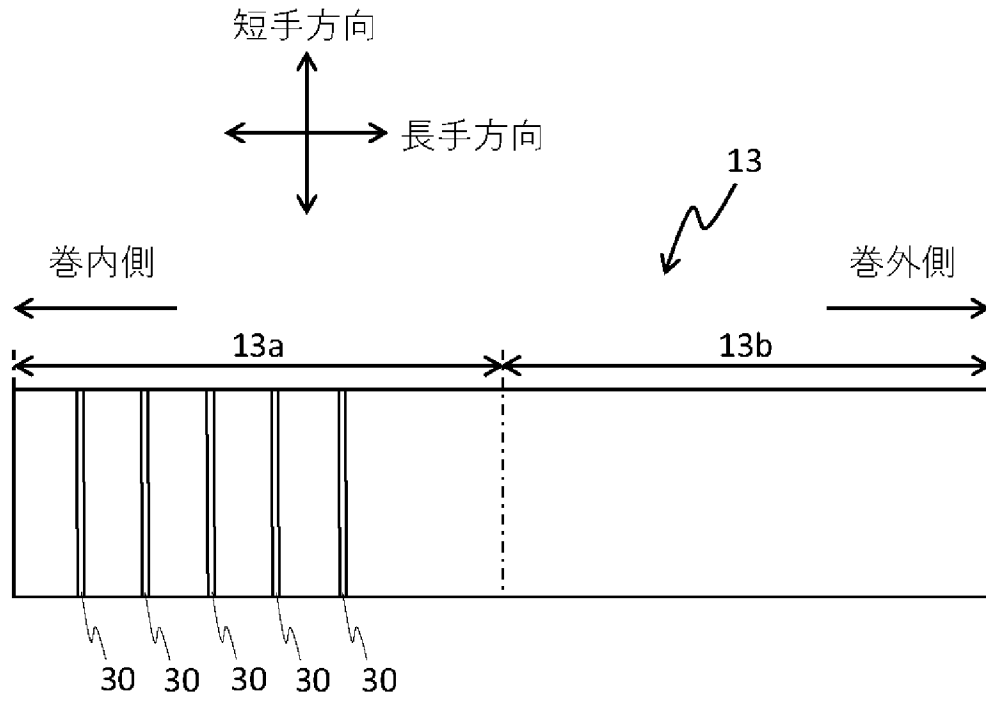
[図1]



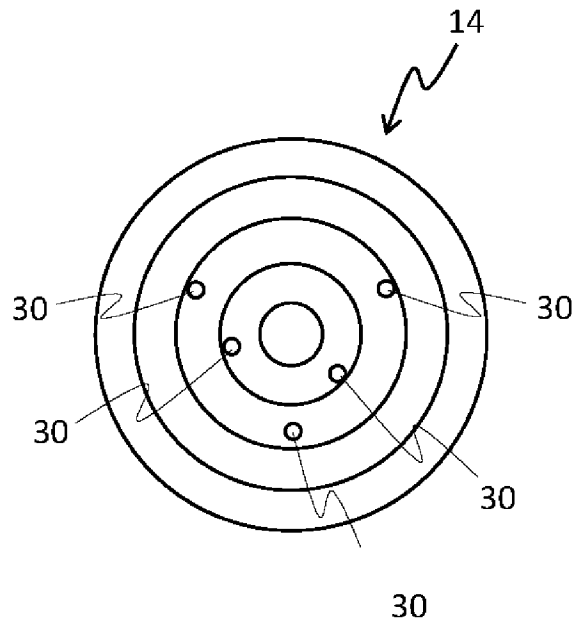
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>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</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
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.
X	JP 2006-269424 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 05 October 2006 (2006-10-05) claims 9, 12, paragraphs [0014], [0043], fig. 3-5	1-2, 7-11
Y	JP 2006-12788 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 January 2006 (2006-01-12) claim 1, paragraph [0017], fig. 1A	1-11
Y	JP 2002-110216 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 12 April 2002 (2002-04-12) claim 1, paragraph [0010], fig. 4, 8	1-11
Y	WO 2019/131628 A1 (TDK CORP) 04 July 2019 (2019-07-04) claim 1, paragraphs [0010], [0046], fig. 3	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
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		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008268

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-269424	A	05 October 2006	US 2006/0222934 A1 claims 10, 13, paragraphs [0043], [0055], fig. 3-5 EP 1705742 A2 KR 10-2006-0102251 A CN 1838451 A	
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	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>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</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/04; H01M4/48; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107; H01M50/434; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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							
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																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-269424 A（三星エスディアイ株式会社）05.10.2006（2006 - 10 - 05） 請求項9, 12, 段落0014, 0043, 図3-5</td> <td>1-2, 7-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>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</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>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</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>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</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2006-269424 A（三星エスディアイ株式会社）05.10.2006（2006 - 10 - 05） 請求項9, 12, 段落0014, 0043, 図3-5	1-2, 7-11	Y	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	1-11	Y	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	1-11	Y	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	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2006-269424 A（三星エスディアイ株式会社）05.10.2006（2006 - 10 - 05） 請求項9, 12, 段落0014, 0043, 図3-5	1-2, 7-11															
Y	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	1-11															
Y	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	1-11															
Y	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	1-11															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.05.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.05.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松嶋 秀忠 4X 9836</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																

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/JP2023/008268

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-269424 A	05.10.2006	US 2006/0222934 A1 請求項10, 13, 段落0043, 0055, 図3-5 EP 1705742 A2 KR 10-2006-0102251 A CN 1838451 A	
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	