

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



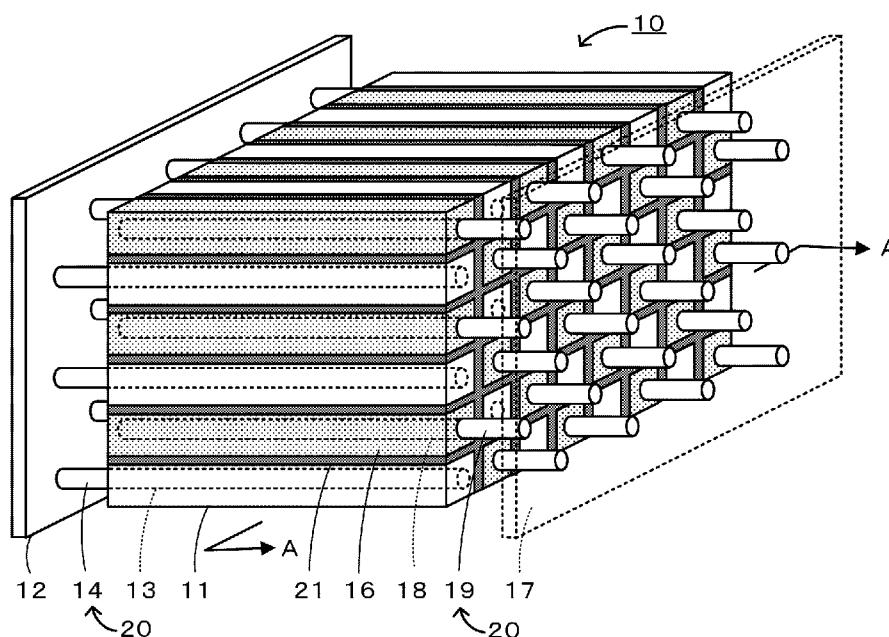
(10) 国際公開番号

WO 2018/168286 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004689
- (22) 国際出願日: 2018年2月9日(09.02.2018)
- (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 2017-047348 2017年3月13日(13.03.2017) JP
特願 2017-047349 2017年3月13日(13.03.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 奥田 匠 昭 (OKUDA, Chikaaki); 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目 1 6 番 2 6 号 S C 伏見ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池及びその製造方法



(57) Abstract: This secondary battery is provided with: a first electrode which is a columnar body comprising a first active material; a first collector part which is connected to the first electrode; a second electrode which comprises a second active material; a second collector part which is connected to the second electrode; and a separation film which has ion conductivity and insulates the first electrode and the second electrode from each other. This secondary battery has a structure wherein a plurality of first electrodes are united in such a state that the first electrodes are adjacent to second electrodes with separation films being interposed therebetween. In addition, each first collector part may be connected with a first connection part that is connected to each first electrode and fuses when a short-circuit occurs.



KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：二次電池は、第1活物質を有する柱状体である第1電極と、第1電極に接続される第1集電部と、第2活物質を有する第2電極と、第2電極に接続される第2集電部と、イオン伝導性を有し第1電極と第2電極とを絶縁する分離膜と、を備える。この二次電池は、分離膜を介して第2電極と隣り合う状態で複数の第1電極が結束された構造を有する。また、第1集電部には各々の第1電極に接続され短絡時に溶断する第1接続部が接続されてもよい。

明 細 書

発明の名称：二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本明細書で開示する発明は、二次電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、この種の二次電池としては、電解質を含むリチウムイオン供給コア部と、このコア部の外面を囲んで形成され内部電極活物質が外面にコーティングされた3次元網状構造の集電体を含む内部電極と、内部電極の外面を囲んで形成され外部電極活物質層を含む外部電極を含むケーブル型二次電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この二次電池では、コア部の電解質が電極の活物質に浸透しやすく、電池の容量特性及びサイクル特性に優れる、としている。

[0003] また、この種の二次電池としては、正極板及び負極板がセパレータを介して捲回又は積層された内部電極体を有し、集電用タブの総断面積を一定面積以上として充放電時に溶断しないものが提案されている（例えば、特許文献2参照）。この二次電池では、毛電流に対して溶断するよう集電用タブを構成し、電流ヒューズとすることにより、安全性を向上するとしている。また、二次電池としては、捲回された極板群の中心の円筒状の内部空間に、セパレータの軟化温度以下で電氣的導通が遮断される温度ヒューズを接続したものが提案されている（例えば、特許文献3参照）。この二次電池では、電池性能の低下を招かず、且つ場所をとらない安全機構を提供することができる、としている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2014-532277号公報

特許文献2：特開平11-345630号公報

特許文献3：特開平5-41206号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、リチウム二次電池は、その高容量化、単位体積あたりの高エネルギー密度化が望まれている。例えば、電極を積層した二次電池の電池容量を増加させるには、活物質層の厚さを厚くする必要があるが、このように電極を高厚膜化すれば、電解液の厚さ方向の流れ道が長くなり、厚さ方向のイオンの濃度勾配を緩和しにくくなる。上述した特許文献1のリチウムイオン二次電池では、エネルギー密度を高めることは十分検討されていなかった。

[0006] 本開示は、このような課題に鑑みなされたものであり、エネルギー密度をより高めることができる新規な二次電池を提供することを主目的とする。

[0007] また、二次電池は、安全性を高めることが求められるほか、その高容量化、単位体積あたりの高エネルギー密度化が望まれている。例えば、上述した特許文献2、3の二次電池では、安全性については考慮されているが、エネルギー密度を高めることは十分検討されておらず、エネルギー密度を高めると共に、安全性をより高めることができる新規な二次電池が求められていた。

[0008] 本開示は、このような課題に鑑みなされたものであり、エネルギー密度を高めると共に、安全性をより高めることができる新規な二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、柱状に形成した複数の電極を結束し、集電部へ接続する構造とすることにより、エネルギー密度をより高めることができることを見だし、本明細書で開示する発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本明細書で開示する二次電池は、
第1活物質を有する柱状体である第1電極と、
前記第1電極に接続される第1集電部と、

第2活物質を有する第2電極と、
前記第2電極に接続される第2集電部と、
イオン伝導性を有し前記第1電極と前記第2電極とを絶縁する分離膜と、
を備え、
前記分離膜を介して前記第2電極と隣り合う状態で複数の前記第1電極が
結束された構造を有するものである。

[0011] 本明細書で開示する二次電池の製造方法は、
第1活物質を有する柱状体である第1電極の表面に、イオン伝導性及び絶
縁性を有する分離膜を形成する分離膜形成工程と、
前記形成した分離膜を介して第2活物質を有する第2電極と隣り合う状態
で複数の前記第1電極を結束する結束工程と、
を含むものである。

[0012] 本開示は、エネルギー密度をより高めた二次電池及びその製造方法を提供
することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推察さ
れる。例えば、金属箔の集電体上に活物質を形成しセパレータを介して積層
した従来の電極構造では、エネルギー密度を高めようとする、集電箔上の
電極合材の塗布量や密度を高めなければならず、イオン伝導性が低下するな
どの弊害が生じうる。これに対して、本開示の二次電池では、柱状体の電極
を結束した構造を採用することによって、イオンの伝導距離をより短くする
ことができる。また、本開示の二次電池では、構造内部に集電体を設けなく
てもよく、更に、セパレータなどを分離膜に変更してより薄くするなど、活
物質による空間の占有率をより高めることができる。このため、よりエネル
ギー密度を高めることができるものと推察される。

[0013] また、上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは
、柱状に形成した複数の電極を結束し、集電部へ接続する構造とすることによ
り、その接続部分をヒューズ機構に利用して、エネルギー密度を高めると
共に、安全性をより高めることができることを見だし、本明細書で開示す
る発明を完成するに至った。

- [0014] 即ち、本明細書で開示する二次電池は、
第 1 活物質を有する柱状体である第 1 電極と、
前記第 1 電極に接続される第 1 集電部と、
第 2 活物質を有する第 2 電極と、
前記第 2 電極に接続される第 2 集電部と、
イオン伝導性を有し前記第 1 電極と前記第 2 電極とを絶縁する分離膜と、
を備え、
前記分離膜を介して前記第 2 電極と隣り合う状態で複数の前記第 1 電極が
結束された構造を有し、
前記第 1 集電部には各々の前記第 1 電極に接続され短絡時に溶断する第 1
接続部が接続されるか、前記第 2 集電部には第 2 電極に接続され短絡時に溶
断する第 2 接続部が接続されるかのうち少なくとも一方のヒューズ構造を有
するものである。
- [0015] 本開示は、エネルギー密度を高めると共に、安全性をより高めた二次電池
を提供することができる。このような効果が得られる理由は、例えば、柱状
体の電極を結束した構造を採用することによって、よりエネルギー密度を高
めることができる。また、この結束した構造の電極から集電部へ電氣的に接
続する接続部をヒューズ機構に利用することにより、安全性をより高めるこ
とができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]二次電池 10 の一例を示す模式図。
[図2]二次電池 10 の A-A 断面図。
[図3]二次電池 10 の平面図。
[図4]二次電池 10 の内部短絡時の一例を示す模式図。
[図5]二次電池 10 B～10 E の一例を示す断面図。
[図6]二次電池 30 の一例を示す模式図。
[図7]二次電池 30 の A-A 断面図。
[図8]二次電池 30 A の一例を示す模式図。

[図9]二次電池 30A の A-A 断面図。

[図10]二次電池 30A の製造工程の一例を示す説明図。

[図11]二次電池 30B の一例を示す模式図。

[図12]二次電池 30B の A-A 断面図。

[図13]二次電池 10F の一例を示す模式図。

[図14]電極の 1 辺の長さと、正負極合材の体積分率、正負極対向面積及び電極の 80 体積%での正負極間距離との関係図。

[図15]柱状体の結束構造及び電極箔の積層構造における正負極合材の体積分率、正負極対向面積及び電極の 80 体積%での正負極間距離の関係図。

[図16]柱状体の結束構造及び電極箔の積層構造における正負極合材の体積分率、正負極対向面積及びセルエネルギー密度の関係図。

[図17]繊維状の負極活物質の直径と電極の対向面積との関係図。

[図18]集電箔を積層した従来構造での合材膜厚と電極対向面積との関係図。

発明を実施するための形態

[0017] 実施形態で説明する二次電池は、柱状体である第 1 電極と、第 1 集電部と、第 1 接続部と、第 2 電極と、第 2 集電部と、第 2 接続部と、分離膜とを備えている。第 1 接続部及び第 2 接続部は、ヒューズ機構を構成する。この二次電池は、第 1 電極が第 1 活物質として正極活物質を含む正極であり、第 2 電極が第 2 活物質として負極活物質を含む負極であるものとしてもよい。あるいは、この二次電池は、第 1 電極が負極活物質を含む負極であり、第 2 電極が正極活物質を含む正極であるものとしてもよい。なお、各電極には、活物質のほか導電材や結着材を含むものとしてもよい。この第 1 電極は、円柱体又は多角形柱体などの柱状体であるものとしてもよく、第 2 電極は、円柱体又は多角形柱体などの柱状体であるものとしてもよい。また、第 1 電極及び第 2 電極の少なくとも一方が柱状であればよく、他方は柱状でないものとしてもよい。また、第 1 電極は、集電線、集電箔及び 3 次元網目構造体のうち少なくとも 1 以上である集電部材が埋設されているものとしてもよいし、この集電部材を備えないものとしてもよい。第 2 電極は、集電線、集電箔及

び3次元網目構造体のうち少なくとも1以上である集電部材が埋設されているものとしてもよいし、この集電部材を備えないものとしてもよい。また、ヒューズ機構は、第1接続部及び第2接続部のうち少なくとも一方を備えているものとしてもよいし、第1接続部及び第2接続部の両方を備えているものとしてもよい。ここでは、説明の便宜のため、第1電極11が負極であり、第2電極16が正極であり、リチウムイオンをキャリアとするリチウム二次電池をその主たる一例として以下説明する。

[0018] (第1実施形態)

次に、本実施形態で開示する二次電池について図面を用いて説明する。図1は、二次電池10の一例を示す模式図である。図2は、図1の二次電池10のA-A断面図である。図3は、二次電池10の平面図である。この二次電池10は、図1～3に示すように、第1電極11と、第1集電部12と、集電線13と、第1接続部14と、第2電極16と、第2集電部17と、集電線18と、第2接続部19と、分離膜21とを備えている。第1接続部14及び第2接続部19は、ヒューズ機構20を構成する。

[0019] 第1電極11は、第1活物質を有する柱状体である。第1電極11は、断面が矩形状の四角柱である。この二次電池10では、50本以上の第1電極11が結束された構造を有しているものとしてもよい。例えば、第1電極11は、セル容量の $1/n$ の容量を有し、 n 個が第1集電部12に並列接続されているものとしてもよい。第1電極11は、端面以外の外周が分離膜21を介して第2電極16に対向している。この第1電極11は、長手方向に直交する方向の1辺の長さが $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の柱状体であることが好ましい。この範囲では、単位体積あたりのエネルギー密度をより高めることができる。あるいは、この範囲では、キャリアのイオンの移動距離をより短くすることができ、より大きな電流で充放電を行うことができる。

[0020] 第1電極11は、第1活物質を含んでいるが、第1活物質が導電性を有さない場合は、例えば導電性を有する導電材と混合して成形したものとしてもよい。この第1電極11は、例えば、第1活物質と、必要に応じて導電材と

、結着剤とを混合し成形したものとしてもよい。第1活物質は、例えば、キャリアであるリチウムを吸蔵放出可能な材料が挙げられる。第1活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金、スズ化合物などの無機化合物、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料、複数の元素を含む複合酸化物、導電性ポリマーなどが挙げられる。炭素質材料は、例えば、コークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維などが挙げられる。このうち、人造黒鉛、天然黒鉛などのグラファイト類が好ましい。また、グラファイト構造を有する炭素繊維としてもよい。このような炭素繊維は、例えば、繊維方向である長手方向に結晶が配向したものが好ましい。また、長手方向（繊維方向）に直交する方向に断面視したときに結晶が中心から外周面側に放射状に配向したものであることが好ましい（後述図8，9参照）。複合酸化物としては、例えば、リチウムチタン複合酸化物やリチウムバナジウム複合酸化物などが挙げられる。導電材は、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着材は、第1活物質粒子や導電材粒子を繋ぎ止めて所定の形状を保つ役割を果たすものであり、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）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDMゴム、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。

[0021] 第1電極11において、第1活物質の含有量は、より多いことが好ましく、第1電極11の体積全体に対して70体積%以上であることが好ましく、

80体積%以上であることがより好ましい。導電材の含有量は、第1活物質を含む電極合材の全体の体積に対して0体積%以上20体積%以下の範囲であることが好ましく、0体積%以上15体積%以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、電池容量の低下を抑制し、導電性を十分に付与することができる。また、結着材の含有量は、第1電極11の体積全体に対して0.1体積%以上5体積%以下の範囲であることが好ましく、0.2体積%以上1体積%以下の範囲であることがより好ましい。

[0022] 第1電極11の内部には、断面が円形状の集電線13が埋設されている。この集電線13は、導電性を有する材質、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、白金などの金属で形成されることが好ましい。この集電線13は、外部に引き出されて第1接続部14を構成する。集電線13の径方向の長さ（太さ）は第1接続部14と同じとしてもよいし、異なるものとしてもよい。集電線13の径方向の長さは、例えば、50 μ m以下であることが好ましく、40 μ m以下であることがより好ましく、30 μ m以下であることが更に好ましい。集電線13は、導電性を確保した上でできるだけ細いことが、単位体積あたりのエネルギー密度をより向上でき、好ましい。集電線13の径方向の長さは、例えば、1 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上であることがより好ましく、10 μ m以上であることが更に好ましい。集電線13は、導電性を確保する観点からは、より太いことが好ましい。

[0023] 第1集電部12は、導電性を有する部材であり、第1電極11に電氣的に接続されている。第1集電部12には、50本以上の第1電極が集電線13を介して並列接続されている。この第1集電部12は、例えば、カーボンペーパー、アルミニウム、銅、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、白金、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどのほか、接着性、導電性及び耐酸化（還元）性向上の目的で、アルミニウムや銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタン、銀、白金、金などで処理したものも用いることができる。第1集電部12の形状は、複数の集電線13が接続できるものであれば特に

限定されず、例えば、板状、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。

[0024] 第2電極16は、第2活物質を有する柱状体である。第2電極16は、断面が矩形状の四角柱である。この二次電池10では、50本以上の第2電極16が結束された構造を有しているものとしてもよい。例えば、第2電極16は、セル容量の $1/n$ の容量を有し、 n 個が第2集電部17に並列接続されているものとしてもよい。第2電極16は、端面以外の外周が分離膜21を介して第1電極11に対向している。この第2電極16は、長手方向に直交する方向の1辺の長さが $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の柱状体であることが好ましい。この範囲では、単位体積あたりのエネルギー密度をより高めることができる。あるいは、この範囲では、キャリアのイオンの移動距離をより短くすることができ、より大きな電流で充放電を行うことができる。

[0025] 第2電極16は、第2活物質を含んでいるが、第2活物質が導電性を有さない場合は、例えば導電性を有する導電材と混合して成形したものとしてもよい。この第2電極16は、例えば、第2活物質と、必要に応じて導電材と、結着剤とを混合し成形したものとしてもよい。第2活物質は、例えば、キャリアであるリチウムを吸蔵放出可能な材料が挙げられる。第2活物質としては、例えば、リチウムと遷移金属とを有する化合物、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。具体的には、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ ($0 < x < 1$ など、以下同じ) や $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などとするリチウムマンガン複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ などとするリチウムコバルト複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ などとするリチウムニッケル複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c > 0$ 、 $a + b + c = 1$) などとするリチウムコバルトニッケルマンガン複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_i\text{V}_2\text{O}_3$ などとするリチウムバナジウム複合酸化物、基本組成式を V_2O_5 などとする遷移金属酸化物などを用いることができる。また、基本組成式を Li_i

FePO_4 とするリン酸鉄リチウム化合物などを正極活物質として用いることができる。これらのうち、リチウムコバルトニッケルマンガン複合酸化物、例えば、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ などが好ましい。なお、「基本組成式」とは、他の元素、例えば、AlやMgなどの成分を含んでもよい趣旨である。

[0026] 第2電極16において、第2活物質の含有量は、より多いことが好ましく、第2電極16の体積全体に対して70体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましい。導電材の含有量は、第2電極16の全体の体積に対して0体積%以上20体積%以下の範囲であることが好ましく、0体積%以上15体積%以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、電池容量の低下を抑制し、導電性を十分に付与することができる。また、結着材の含有量は、第2電極16の体積全体に対して0.1体積%以上5体積%以下の範囲であることが好ましく、0.2体積%以上1体積%以下の範囲であることがより好ましい。

[0027] 第2電極16の内部には、断面が円形状の集電線18が埋設されている。この集電線18は、導電性を有する材質、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、白金などの金属で形成されることが好ましい。この集電線18は、外部に引き出されて第2接続部19を構成する。集電線18の径方向の長さ（太さ）は、集電線13と同様である。

[0028] 第2集電部17は、導電性を有する部材であり、第2電極16に電氣的に接続されている。第2集電部17には、50本以上の第2電極16が集電線18を介して並列接続されている。この第2集電部17は、第1集電部12と同様の部材とするものとしてもよい。

[0029] 分離膜21は、キャリアであるイオン（例えばリチウムイオン）のイオン伝導性を有し第1電極11と第2電極16とを絶縁するものである。分離膜21は、第2電極16と対向する第1電極11の外周面の全体、及び第1電極11と対向する第2電極16の外周面の全体に形成されており、第1電極11と第2電極16との短絡を防止している。分離膜21は、イオン伝導性

と絶縁性とを有するポリマーが好適である。この分離膜21は、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体や、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、及びPMMAとアクリルポリマーとの共重合体などが挙げられる。例えば、PVdFとHFPとの共重合体では、電解液の一部がこの膜を膨潤ゲル化し、イオン伝導膜となる。この分離膜21の厚さ t は、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上であるものとしてもよい。厚さ t が $0.5\mu\text{m}$ 以上では、絶縁性を確保する上で好ましい。また、分離膜21の厚さ t は、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。厚さ t が $20\mu\text{m}$ 以下では、イオン伝導性の低下を抑制できる点で好ましい。厚さ t が $0.5\sim 20\mu\text{m}$ の範囲では、イオン伝導性及び絶縁性が好適である。この分離膜21は、例えば、原料を含む溶液へ第1電極11や第2電極16を浸漬させてその表面にコートすることにより形成されるものとしてもよい。

[0030] 分離膜21は、キャリアであるイオンを伝導するイオン伝導媒体を含むものとしてもよい。このイオン伝導媒体は、例えば、支持塩を溶媒に溶解した電解液などが挙げられる。電解液の溶媒としては、例えば、非水電解液の溶媒などが挙げられる。この溶媒としては、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、フラン類、スルホラン類及びジオキソラン類などが挙げられ、これらを単独又は混合して用いることができる。具体的には、カーボネート類としてエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類や、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート、エチルー n -ブチルカーボネート、メチルー t -ブチルカーボネート、ジ- i -プロピルカーボネート、 t -ブチルー- i -プロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、 γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトンなどの環状エステル類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチルなどの鎖状エス

テル類、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、などのフラン類、スルホラン、テトラメチルスルホランなどのスルホラン類、1, 3-ジオキソラン、メチルジオキソランなどのジオキソラン類などが挙げられる。支持塩は、例えば、二次電池10のキャリアであるイオンを含む。この支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_6 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlCl_4 などが挙げられる。このうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などの無機塩、及び LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などの有機塩からなる群より選ばれる1種又は2種以上の塩を組み合わせる用いることが電気特性の点から見て好ましい。この支持塩は、電解液中の濃度が0.1 mol/L以上5 mol/L以下であることが好ましく、0.5 mol/L以上2 mol/L以下であることがより好ましい。

[0031] ヒューズ機構20は、第1接続部14と、第2接続部19とを有する。第1接続部14は、一端が第1電極11に接続され他端が第1集電部12に接続され、二次電池10の内部での短絡時に溶断する部材である。第1接続部14は、多数ある第1電極11の各々に電氣的に接続されている。第2接続部19は、一端が第2電極16に接続され他端が第2集電部17に接続され、二次電池10の内部での短絡時に溶断する部材である。第2接続部19は、多数ある第2電極16の各々に電氣的に接続されている。第1接続部14は、第1電極11の太さよりも細く形成されており、第2接続部19は、第2電極16の太さよりも細く形成されている。このヒューズ機構20は、同極電極内を介する電子抵抗が第1接続部14及び第2接続部19の電子抵抗よりも2倍以上大きい第1接続部14及び第2接続部19を有するものとしてもよい。第1接続部14や第2接続部19の電子抵抗がより低ければ、内部短絡時に電気が流れやすくなり、溶断しやすくなるため、ヒューズ機構と

して機能しやすい。この第1接続部14の径方向の長さ（太さ）は、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。第1接続部14は、導電性を確保した上でできるだけ細いことが好ましい。また、第1接続部14の径方向の長さは、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。第1接続部14は、導電性を確保する観点からは、より太いことが好ましい。第1接続部14の径方向の長さは、例えば、通常時の電流の流通性と内部短絡時の溶断のしやすさに基づいて経験的に定めるものとすればよい。なお、第2接続部19も第1接続部14と同様である。

[0032] この二次電池10では、図1～3に示すように、柱状体である第1電極11と第2電極16とが分離膜21を介して交互に配設されて結束された構造を有する。この二次電池10では、電極を微小柱状化にすることにより、各電極は、全周からキャリアのイオンを吸蔵放出することができる（図2参照）。この電極構造体では、全周からキャリアのイオンを吸蔵放出するため、正負極対向面積の増加による反応促進に加えて、深部（奥側）にいくほど対向面積当たりの活物質量が減少する（深部の活物質ほど反応しにくい）ことによる平均反応速度の向上（正／負極活物質間の平均距離低下）効果が期待できる。また、この二次電池10において、柱状電極の1辺の長さは、 $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ であることがより好ましい。この範囲では、高エネルギー密度を確保しやすい。

[0033] 次に、この二次電池10に内部短絡が起きた場合について説明する。図4は、二次電池10の内部短絡時の一例を示す模式図である。二次電池10では、何らかの原因で、図4に示すように、短絡部位22が生じた場合には（図4A参照）、短絡部の電極の接続部に電流が集中する。このため、電流が集中した第1接続部14や第2接続部19はより高温に発熱して溶断される（図4B参照）。このように、二次電池10では、電極内および並列接続されるまでの集電線13、18を分割することにより、内部短絡が発生した場

合の電流集中により第1接続部14、第2接続部19を溶断させ、ヒューズ機構として作用させることができる。また、二次電池10では、内部短絡部位を電子的に切り離し、二次電池10の発熱を停止させることができ、外部からの制御が不可能な内部短絡が生じた場合においても、安全性をより高めることができる。通常充放電時ではヒューズ機構20が溶断せず、短絡時に溶断するためにはおおよそ電極を50以上に分割することが望ましい。

[0034] 以上詳述した二次電池10では、エネルギー密度をより高めた二次電池を提供することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推察される。例えば、金属箔の集電体上に活物質を形成しセパレータを介して積層した従来の電極構造では、エネルギー密度を高めようとする、集電箔上の電極合材の塗布量や密度を高めなければならず、イオン伝導性が低下するなどの弊害が生じうる。これに対して、本開示の二次電池10では、柱状体の電極を結束した構造を採用することによって、イオンの伝導距離をより短くすることができる。また、本開示の二次電池では、構造内部に箔状の集電体を設けなくてもよく、更に、セパレータなどを分離膜に変更してより薄くするなど、活物質による空間の占有率をより高めることができる。このため、よりエネルギー密度を高めることができる。

[0035] また、二次電池10では、エネルギー密度を高めると共に、安全性をより高めた二次電池を提供することができる。このような効果が得られる理由は、例えば、上述したように柱状体の電極を結束した構造を採用することによって、よりエネルギー密度を高めることができる。また、この結束した構造の電極から集電部へ電氣的に接続する接続部をヒューズ機構に利用することにより、安全性をより高めることができる。

[0036] 上述した二次電池10では、集電線13、集電線18は、断面が円形状として説明したが、特にこれに限定されない。図5は、二次電池10B~10Eの一例を示す断面図である。例えば、二次電池10Bは、各電極の断面において対角に配置された集電箔13B、18Bを備えている。なお、この二次電池10Bは、集電箔13B、18Bを接続部とするヒューズ機構を備え

る。また、二次電池１０Ｃは、各電極の断面において水平に配置された集電箔１３Ｃ、１８Ｃを備えている。なお、この二次電池１０Ｃは、集電箔１３Ｃ、１８Ｃを接続部とするヒューズ機構を備える。また、二次電池１０Ｄは、各電極の断面において垂直に配置された集電箔１３Ｄ、１８Ｄを備えている。なお、この二次電池１０Ｄは、集電箔１３Ｄ、１８Ｄを接続部とするヒューズ機構を備える。また、二次電池１０Ｅは、各電極の内部に３次元網目構造体である集電部材１３Ｅ、１８Ｅを備えている。なお、この二次電池１０Ｅは、集電部材１３Ｅ、１８Ｅを接続部とするヒューズ機構を備える。このような、二次電池１０Ｂ～１０Ｅにおいても、柱状体の電極を結束した構造を採用することによって、よりエネルギー密度を高めることができる。また、接続部をヒューズ機構に利用することにより、安全性をより高めることができる。

[0037] （第２実施形態）

次に、二次電池３０について説明する。図６は、二次電池３０の一例を示す模式図である。図７は、図６の二次電池３０のＡ－Ａ断面図である。この二次電池３０は、図６、７に示すように、第１電極３１と、第１集電部３２と、集電線３３と、第１接続部３４と、第２電極３６と、第２集電部３７と、分離膜４１とを備えている。第１接続部３４は、ヒューズ機構４０を構成する。この二次電池３０は、断面が円形状の円柱体である第１電極３１と、第１電極３１の周りに形成された第２活物質を含む活物質層により形成された第２電極３６とを備えている。即ち、二次電池３０は、第２電極３６が柱状体ではない構造を有する。なお、二次電池３０において、各構成物を構成する材質などは、二次電池１０と同様であるものとしてその説明を省略する。

[0038] 第１電極３１は、第１活物質を有する断面が円形状の円柱体である。この二次電池３０では、５０本以上の第１電極３１が結束された構造を有しているものとしてもよい。第１電極３１は、端面以外の外周が分離膜２１を介して第２電極３６に対向している。この第１電極３１は、径方向の長さ（太さ

）が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の円柱体であることが好ましい。この範囲では、単位体積あたりのエネルギー密度をより高めることができる。あるいは、この範囲では、キャリアのイオンの移動距離をより短くすることができる、より大きな電流で充放電を行うことができる。この第1電極31の内部には、断面が円形状の集電線33が埋設されている。この集電線33は、外部に引き出されて第1接続部34を構成する。集電線33の径方向の長さ（太さ）は第1接続部34と同じとしてもよいし、異なるものとしてもよい。集電線33の径方向の長さは、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。集電線33は、導電性を確保した上で、できるだけ細いことが、単位体積あたりのエネルギー密度をより向上でき、好ましい。集電線33の径方向の長さは、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。集電線33は、導電性を確保する観点からは、より太いことが好ましい。

[0039] 第2電極36は、第2活物質を有し、第1電極31の外周に分離膜41を介して形成されている。第2電極36は、断面の外形が六角形状であり、円柱状の第1電極31を内包している。なお、第2電極36は、第1電極31の間に充填されるものとすればよく、外形六角形状には特に限定されない。第2電極36は、それ自体に導電性を有しており、集電部材は省略されている。第2電極36の端面が第2集電部37に直接接続されている。この第2電極36は、例えば、第1電極31の外周に分離膜41を形成したのち、その外周に第2電極36の原料を塗布して形成されたものとしてもよい。

[0040] 分離膜41は、キャリアであるイオン（例えばリチウムイオン）のイオン伝導性を有し第1電極31と第2電極36とを絶縁するものである。分離膜41は、第2電極36と対向する第1電極31の外周面の全体に形成されており、第1電極31と第2電極36との短絡を防止している。

[0041] ヒューズ機構40は、第1接続部34を有する。第1接続部34は、一端が第1電極31（集電線33）に接続され他端が第1集電部32に接続され

、二次電池 10 の内部での短絡時に溶断する部材である。第 1 接続部 34 は、多数ある第 1 電極 31（集電線 33）の各々に電氣的に接続されている。

[0042] この二次電池 30 は、二次電池 10 と同様に、内部短絡が生じた場合には、短絡部の電極の第 1 接続部 34 に電流が集中する。このため、電流が集中した第 1 接続部 34 はより高温に発熱して溶断される。このように、二次電池 30 においても、内部短絡部位を電子的に切り離し、二次電池 10 の発熱を停止させ、外部からの制御が不可能な内部短絡が生じた場合においても、安全性をより高めることができる。また、二次電池 30 では、円柱状の第 1 電極 31 を結束した構造を有するため、各電極は、全周からキャリアのイオンを吸蔵放出することができる。このため、二次電池 30 では、正負極対向面積の増加による反応促進に加えて、深部（奥側）にいくほど対向面積当たりの活物質量が減少することによる平均反応速度の向上効果が期待できる。

[0043]（第 3 実施形態）

次に、二次電池 30A について説明する。図 8 は、二次電池 30A の一例を示す模式図である。図 9 は、図 8 の二次電池 30A の A-A 断面図である。この二次電池 30A は、図 8、9 に示すように、第 1 電極 31 と、第 1 集電部 32 と、集電線 33 と、第 1 接続部 34 と、第 2 電極 36 と、第 2 集電部 37 と、分離膜 41 とを備えている。この二次電池 30A は、断面が円形状の円柱体である第 1 電極 31 と、第 1 電極 31 の周りに形成された第 2 活物質を含む活物質層により形成された第 2 電極 36 とを備えている。即ち、二次電池 30A は、第 2 電極 36 が柱状体ではない構造を有する。なお、二次電池 30A において、各構成物を構成する材質などは、二次電池 30 と同様であるものとしてその説明を省略する。

[0044] 第 1 電極 31 は、第 1 活物質を有する断面が円形状の円柱体である。この二次電池 30A では、50 本以上の第 1 電極 31 が結束された構造を有しているものとしてもよい。第 1 電極 31 は、端面以外の外周が分離膜 21 を介して第 2 電極 36 に対向している。この第 1 電極 31 は、径方向の長さ（太さ）が $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の円柱体であることが好ましい。この範

囲では、単位体積あたりのエネルギー密度をより高めることができる。あるいは、この範囲では、キャリアのイオンの移動距離をより短くすることができる、より大きな電流で充放電を行うことができる。この第1活物質は、繊維状又は円柱状の炭素繊維であるものとしてもよい。この炭素繊維は、グラフェン構造が中心から外周方向に放射状に配向すると共に、繊維長方向にも配向した高結晶炭素繊維であることが好ましい。このような炭素繊維では、外周からキャリアであるリチウムイオンを吸蔵放出することができ、イオン伝導性が高く好ましい。この第1電極31では、それ自体に導電性を有しており、集電線などの埋設は省略されている。

[0045] 第2電極36は、第2活物質を有し、第1電極31の外周に分離膜41を介して形成されている。第2電極36は、断面の外形が六角形状であり、円柱状の第1電極31を内包している。なお、第2電極36は、第1電極31の間に充填されるものとすればよく、外形が六角形状には特に限定されない。第2電極36は、それ自体に導電性を有しており、集電部材は省略されている。第2電極36の端面が第2集電部37に直接接続されている。この第2電極36は、例えば、第1電極31の外周に分離膜41を形成したのち、その外周に第2電極36の原料を塗布して形成されたものとしてもよい。

[0046] 分離膜41は、キャリアであるイオン（例えばリチウムイオン）のイオン伝導性を有し第1電極31と第2電極36とを絶縁するものである。分離膜41は、第2電極36と対向する第1電極31の外周面の全体に形成されており、第1電極31と第2電極36との短絡を防止している。

[0047] この二次電池30Aは、二次電池30と同様に、円柱状の第1電極31を結束した構造を有するため、各電極は、全周からキャリアのイオンを吸蔵放出することができる。このため、二次電池30Aでは、正負極対向面積の増加による反応促進に加えて、深部（奥側）にいくほど対向面積当たりの活物質質量が減少することによる平均反応速度の向上効果が期待できる。

[0048] 次に、二次電池の製造方法について説明する。この製造方法は、分離膜形成工程と、結束工程とを含む。分離膜形成工程では、第1活物質を有する柱

状体である第1電極の表面に、イオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜を形成する。結束工程では、形成した分離膜を介して第2活物質を有する第2電極と隣り合う状態で複数の第1電極を結束する。ここでは、具体例として、二次電池30Aの製造工程について説明する。図10は、二次電池30の製造工程の一例を示す説明図であり、図10Aが熱処理工程、図10Bが分離膜形成工程、図10Cが第2活物質形成工程、図10Dが導電材添加工程、図10Eが結束工程である。熱処理工程では、炭素繊維の原料を熱処理し、繊維長方向及び外周面に配向した高配向炭素繊維を作製する。次に、炭素繊維の外表面に分離膜を形成する。上記分離膜の原料を塗布し、乾燥させるものとしてもよい。次に、分離膜上に第2活物質を形成する。この第2活物質は、例えば、活物質の微粒子に導電材や結着材を付着させたものとしてもよい。このような第2活物質粒子をスラリー状にして、分離膜上に塗布するものとしてもよい。次に、必要に応じて導電材を添加する処理を行う。導電材としては、炭素材や金属粒子（例えばCu、Ni、Alなど）を用いてもよい。そしてこのように作製された第1電極の柱状体を複数並べ、結束する。このようにして、二次電池30Aを作製することができる。

[0049] なお、本開示は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0050] 例えば、上述した実施形態では、二次電池30において、第1電極31は集電線33を有するものとして説明したが、特にこれに限定されず、各電極は、集電線33を省略してもよい。図11は、二次電池30Bの一例を示す模式図である。図12は、図11の二次電池30BのA-A断面図である。この二次電池30Bでは、第1電極31は、それ自体が導電性を有するものとして集電線33が省略されている。第1電極31は、第2電極36から引き出されて第1集電部32に電氣的に接続されている。ヒューズ機構40Bは、第1電極31からなる第1接続部34Bを有する。この二次電池30Bにおいても、内部短絡などがあった際に、第1接続部34Bもしくは第1接続部34Bに接続された第1集電部32が熔断されるものとして上述した二

次電池 30 などと同様の効果が得られる。この二次電池 30B において、第 1 電極 31 は、例えば、炭素繊維で形成されているものとしてもよい。

[0051] 同様に、二次電池 10 において、第 1 電極 11 は集電線 13 を有し、第 2 電極 16 は集電線 18 を有するものとして説明したが、特にこれに限定されず、各電極は、集電線を省略してもよい。図 13 は、二次電池 10F の一例を示す模式図である。この二次電池 10F では、第 1 電極 11 は、それ自体が導電性を有するものとして集電線 13 が省略されている。第 1 電極 11 は、第 1 集電部 12 に直接、電氣的に接続されている。また、第 2 電極 16 は、それ自体が導電性を有するものとして集電線 18 が省略されている。第 2 電極 16 は、第 2 集電部 17 に直接、電氣的に接続されている。ヒューズ機構 20F は、第 1 電極 11 からなる第 1 接続部 14F、第 2 電極 16 からなる第 2 接続部 19F を有する。この二次電池 10F においても、内部短絡などがあつた際に、第 1 接続部 14F、第 2 接続部 19F、あるいはその近傍の第 1 集電部 12 や第 2 集電部 17 の一部が溶断されるものとして上述した二次電池 10 などと同様の効果が得られる。

[0052] 上述した二次電池 10 では、第 1 電極 11 を負極とし、第 2 電極 16 を正極としたが、特にこれに限定されず、第 1 電極を正極とし、第 2 電極を負極としてもよい。また、上述した実施形態では、二次電池のキャリアをリチウムイオンとしたが、特にこれに限定されず、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどのアルカリイオン、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの 2 族元素イオンとしてもよい。また、電解液を非水系電解液としたが、水溶液系電解液としてもよい。更に、分離膜と電解液部分を固体電解質としたいわゆる全固体電池としてもよい。

[0053] 上述した二次電池では、ヒューズ機構を備えるものとしたが、ヒューズ機構を備えないものとしてもよい。なお、二次電池の安全性を考慮すると、二次電池は上述したヒューズ機構を備えていることが好ましい。

[0054] 以下には、上述した二次電池を具体的に作製した例を実施例として説明する。

実施例

[0055] [実施例 1]

図 1 に示した構造の二次電池 10 を作製した。まず、1 辺が $200\ \mu\text{m}$ で内部に直径 $50\ \mu\text{m}$ の金属製集電ワイヤを配置した長さ $30\ \text{mm}$ の四角柱電極を正極および負極として作製した。作製は押出成型にて行った。正極は、正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としての PVdF とを質量比で $90/7/3$ で混合したものを成形して作製した。負極は、負極活物質として黒鉛と、結着材として PVdF とを質量比で $97/3$ で混合したものを成形して作製した。これらの電極の外周に PVdF-HFP 膜をディップコートで $10\ \mu\text{m}$ の厚さになるよう塗布した。次に、50 組の正/負極を格子状に配置して結束し、ワイヤ状の集電線を集電板に並列接続した電極構造体とした。このときワイヤを $3\ \text{mm}$ 残し接続部（ヒューズ）とした。この電極構造体を AL ラミネート袋に入れて、電解液（ $1\ \text{M-LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ ）を含浸後、封止し、得られた二次電池を実施例 1 とした。

[0056] 図 14 は、図 1 に示した二次電池 10 における、電極の 1 辺の長さ、正負極合材の体積分率、正負極対向面積及び電極の 80 体積%での正負極間距離とを計算により求めた関係図である。図 14 では、分離膜の厚さを $5\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ として計算した。図 14 に示すように、電極の 1 辺の長さが $100\sim300\ \mu\text{m}$ の範囲では、体積分率が 85% を超え、対向面積が $50\ \text{cm}^2$ を超え、正負間距離が $150\ \mu\text{m}$ を下回り、高エネルギー密度と高出力とを両立することができる範囲であることがわかった。

[0057] 図 15 は、柱状体の結束構造及び電極箔の積層構造における正負極合材の体積分率、正負極対向面積及び電極の 80 体積%での正負極間距離を計算により求めた関係図である。図 15 に示した正極及び負極の辺の長さ、分離膜の厚さ、集電線の直径などを用いて実施例 2～4 を計算した。なお、比較例 1 は、積層構造の従来電極であり、比較例 2 は、従来電極の電極合材を厚膜化した高エネルギー型の電極をモデルとした。図 15 の表に示すように、実

実施例 2～4 では、電極中における正負極合材の体積分率が 85 %を超え、厚膜化した比較例 2 の 88.4 %とほぼ同等（エネルギー密度が高い）の値を示した。また、実施例 2～4 では、正負極の対向面積は、比較例 2 の 47.3 cm²を超え、高出力、急速充電に有利であることがわかった。更に、実施例 2～4 では、80 体積%を占める活物質の正負極間距離が 120 μm 以下（イオンの移動距離がより短い）であり、急速充電に有利であることがわかった。これらの効果は柱状電極の 1 辺が 100 μm 程度まで小さくなると更に大きくなることがわかった。また、実施例 2～4 では、内部短絡が発生した時に短絡部電極の集電部に電流が集中し、熔断することでヒューズ機能を発揮することができるものと推察された。なお、電池の安全性を担保する中で、内部短絡は外部から制御しきれないため電池内部のヒューズ機構は極めて効果の大きい安全対策となる。ちなみに、過充電などは、電池外部から抑制することが可能である。

[0058] 図 16 は、二次電池 30 における、柱状体の結束構造及び電極箔の積層構造における正負極合材の体積分率、正負極対向面積及び電極の 80 体積%での正負極間距離を計算によって求めた関係図である。図 16 に示した負極の直径 A、正極の厚さ X 及び分離膜の厚さ t などを用いて実施例 5、6 を計算した。なお、比較例 3 は、従来電極の電極合材を厚膜化した高エネルギー型の電極とし、比較例 4 は、積層構造の従来電極をモデルとした。なお、参考例 1 は、正負極の容量を従来よりも高めた場合について考察したものである。図 16 に示すように、二次電池 30 の構造を採用した場合、負極の径を 20～50 μm とし、正極の厚さを 5～15 μm とすると、セルエネルギー密度を 650 Wh/L 以上とし、正負極の対向面積を 300 cm²以上とすることができるとわかった。また、実施例 5～6 では、内部短絡が発生した時に短絡部電極の集電部に電流が集中し、熔断することでヒューズ機能を発揮することができるものと推察された。

[0059] [実施例 7]

図 8 に示した構造の二次電池 30 A を作製した。まず、直径が 50 μm で

グラフェンが、中心から外周方向に配向すると共に長さ方向にも配向した高結晶性の炭素繊維を10cm（セルの長手方向）に切って負極電極（負極活物質）とした。炭素繊維の外周に分離膜（電解質膜）として、PVdF-HFPをディップコートで厚さが5 μ mとなるように塗布し、乾燥させた。この炭素繊維の外周に正極スラリーをディップコートして乾燥、高密度化を図った。正極スラリーは、正極活物質としてのLi(Ni, Co, Mn)O₂と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのPVdFとを質量比で90/7/3で混合したものを溶媒に混合したものを用いた。正極スラリーのコート量は、正負極容量比が1.0となるように調整した。この炭素繊維をセル容量となる本数（例えば50本）束ねて、束ねた柱状電極の間隙が正極電極内の空孔率とほぼ等しくなる程度に高密度化し、正極電極の電子伝導性を向上させた。次に、負極の炭素繊維の端面に金属を配置して熔融固定させ、並列に接合した。得られた電極構造体をALラミネート袋に入れて、電解液（1M-LiPF₆/EC+EMC+DMC）を含浸後、封止し、得られた二次電池を実施例7とした。

[0060] 図17は、繊維状の負極活物質の直径と電極の対向面積との関係図である。図18は、集電箔を積層した従来構造での合材膜厚と電極対向面積との関係図である。ここでは、二次電池30におけるエネルギー密度について、より詳細に検討した。図17では、分離膜の厚さtを5 μ mとし、負極活物質の繊維径を変更した際の電極の対向面積及びエネルギー密度を計算により求めた。図18では、分離膜厚さtを5 μ mとし、正極集電箔厚さBを12 μ m、負極集電箔厚さDを10 μ mとして計算した。図17に示すように、繊維径が10 μ m以上200 μ m以下の範囲では、電極対向面積が100cm²以上である、即ちキャリアイオンの出入りする面積が増大し、且つエネルギー密度が700Wh/L以上という高エネルギー密度を実現可能であることがわかった。また、この二次電池30では、最大で1210Wh/Lを示すことがわかった。一方、図18に示すように、従来の積層構造では、電極対向面積が100cm²以上且つエネルギー密度が700Wh/L以上を示す合

材膜厚は、 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ で、且つエネルギー密度は最大で 810Wh/L であり、高エネルギー密度を得るのは困難であることがわかった。

[0061] 以上のように、実施例の電極構造は、 Li 電池用に使用されている正極活物質、負極活物質、有機電解液を使用して、エネルギー密度をEV車に適した 600Wh/L （電極合材の体積分率が88%程度）まで向上しつつ、高出力、急速充電性、高安全性を達成することができることがわかった。

[0062] なお、本開示は上述した実施例に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0063] 例えば、各電極は作製プロセスを問わず、形状も四角柱のみでなく、円や六角でもよい。集電部材も集電線でなく発泡金属などでもよい。電極を被覆する分離膜は、ポリマー電解質でなくとも、固体電解質（酸化物、硫化物）でも、ゲルポリマー電解質、真性ポリマー電解質（PEO等）でもよい。電解液は Li 電池に用いられている LiPF_6 系電解液でなくともよく、水系電解液でも、濃厚系有機電解液でも、溶媒に不燃性溶媒を用いた不燃有機電解液でも、さらには固体電解質（全固体電池）でもよい。

[0064] 本出願は、2017年3月13日に出願された日本国特許出願第2017-47348号、及び2017年3月13日に出願された日本国特許出願第2017-47349号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0065] 本開示は、二次電池の技術分野に利用可能である。

符号の説明

[0066] 10, 10B~F, 30, 30A, 30B 二次電池、11, 31 第1電極、12, 32 第1集電部、13, 33 集電線、13B~13D 集電箔、13E 集電部材、14, 14F, 34 第1接続部、16, 36 第2電極、17, 37 第2集電部、18 集電線、18B~18D 集電箔、18E 集電部材、19, 19F 第2接続部、20, 40, 40B ヒューズ機構、21, 41 分離膜、22 短絡部位。

請求の範囲

- [請求項1] 第1活物質を有する柱状体である第1電極と、
前記第1電極に接続される第1集電部と、
第2活物質を有する第2電極と、
前記第2電極に接続される第2集電部と、
イオン伝導性を有し前記第1電極と前記第2電極とを絶縁する分離膜と、を備え、
前記分離膜を介して前記第2電極と隣り合う状態で複数の前記第1電極が結束された構造を有する、二次電池。
- [請求項2] 前記第2電極は、前記第2活物質を有する柱状体であり、
前記二次電池は、前記第1電極と前記第2電極とが交互に配設されて結束された構造を有する、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記第2電極は、前記第1電極の周りに形成された前記第2活物質を含む活物質層により形成されている、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記第1電極は、長手方向に結晶が配向した炭素材料を前記第1活物質として有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記第1電極は、長手方向に直交する方向に断面視したときに結晶が中心から外周面側に放射状に配向した炭素材料を前記第1活物質として有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項6] 前記第1電極は、炭素繊維を前記第1活物質として有し、該炭素繊維の直径が $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項7] 前記第1電極は、円柱体又は多角形柱体であり、
前記第1集電部には、50本以上の前記第1電極が並列接続されている、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項8] 前記第1電極は、1辺の長さ又は径方向の長さが $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の多角形柱体又は円柱体であり、端面以外の外周が前記分離膜を介して前記第2電極に対向している、請求項1～7のいずれか

1 項に記載の二次電池。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池であって、
前記第 1 集電部には各々の前記第 1 電極に接続され短絡時に溶断する第 1 接続部が接続されるか、前記第 2 集電部には第 2 電極に接続され短絡時に溶断する第 2 接続部が接続されるかのうち少なくとも一方のヒューズ構造を有する、二次電池。

[請求項10] 前記ヒューズ構造は、前記第 1 電極に埋設され該第 1 電極から引き出された集電線、集電箔及び 3 次元網目構造体のうち少なくとも 1 以上である前記第 1 接続部か、前記第 2 電極に埋設され該第 2 電極から引き出された集電線、集電箔及び 3 次元網目構造体のうち少なくとも 1 以上である前記第 2 接続部か、のうち少なくとも一方を有する、請求項 9 に記載の二次電池。

[請求項11] 前記ヒューズ構造は、前記第 1 電極の太さよりも細く形成された前記第 1 接続部か、前記第 2 電極の太さよりも細く形成された前記第 2 接続部か、のうち少なくとも一方を有する、請求項 9 又は 10 に記載の二次電池。

[請求項12] 前記ヒューズ構造は、同極電極内を介する電子抵抗が前記第 1 接続部及び前記第 2 接続部の電子抵抗よりも 2 倍以上大きい該第 1 接続部及び該第 2 接続部を有する、請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

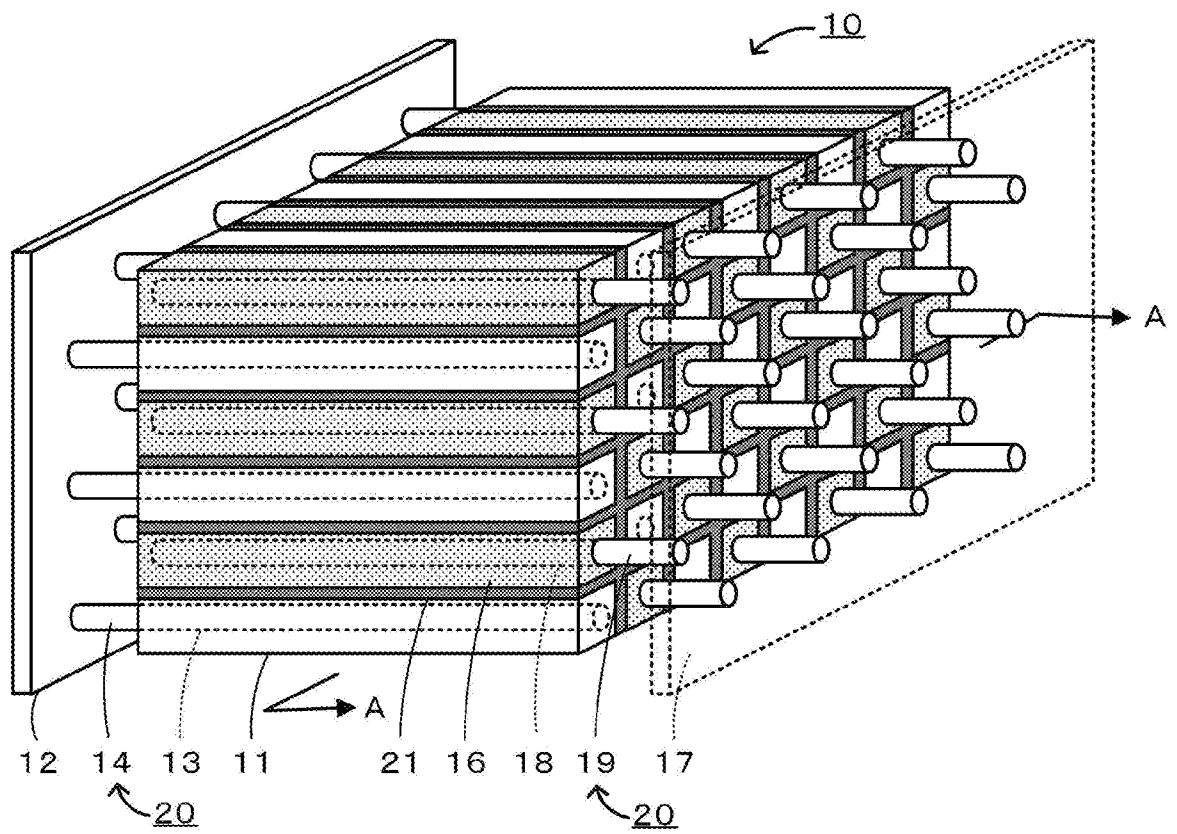
[請求項13] 前記ヒューズ構造は、前記第 1 接続部及び第 2 接続部を有する、請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項14] 前記第 2 電極は、前記第 2 活物質を有する柱状体であり、
前記二次電池は、前記第 1 電極と前記第 2 電極とが交互に配設されて結束された構造を有し、
前記第 2 集電部には各々の前記第 2 電極に接続され短絡時に溶断する前記第 2 接続部が接続されている、請求項 9 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

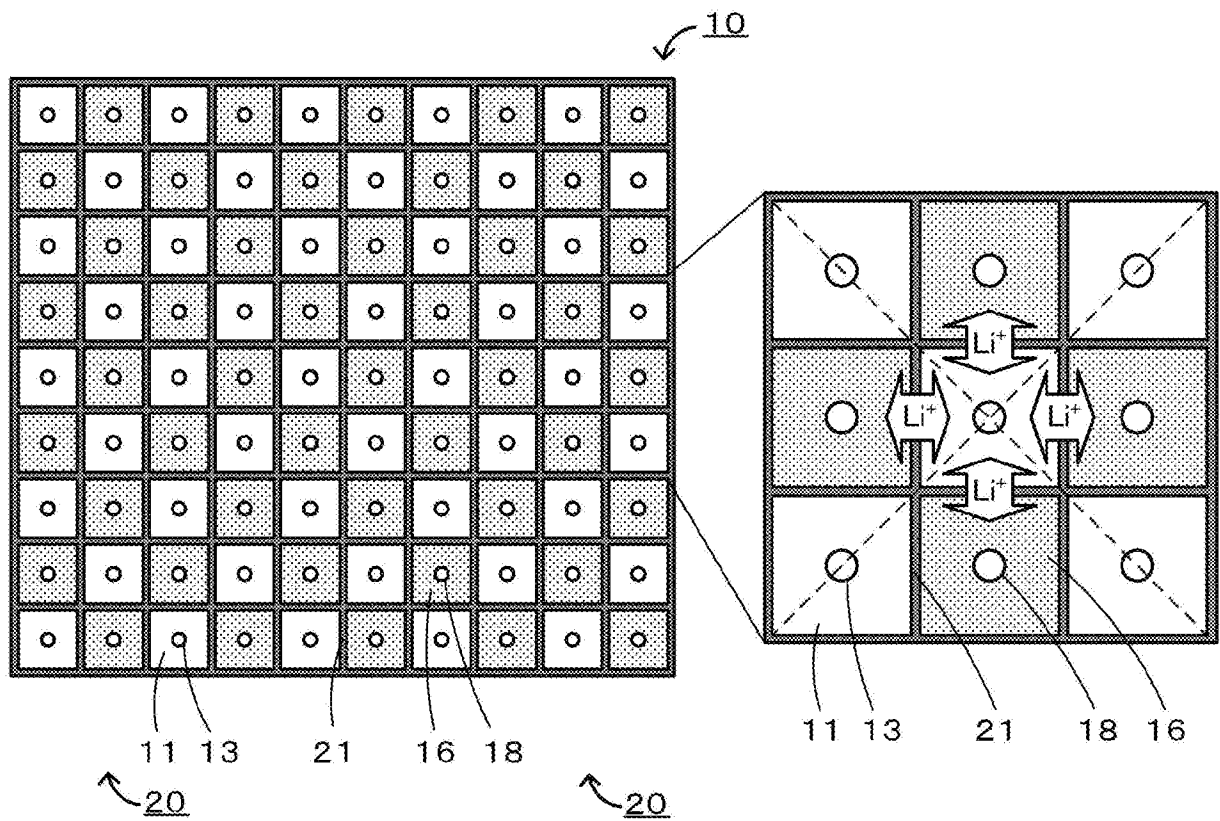
[請求項15] 前記第1電極は、1辺の長さ又は径方向の長さが $15\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の多角形柱体又は円柱体であり、端面以外の外周が前記分離膜を介して前記第2電極に対向している、請求項1～14のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項16] 第1活物質を有する柱状体である第1電極の表面に、イオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜を形成する分離膜形成工程と、
前記形成した分離膜を介して第2活物質を有する第2電極と隣り合う状態で複数の前記第1電極を結束する結束工程と、
を含む二次電池の製造方法。

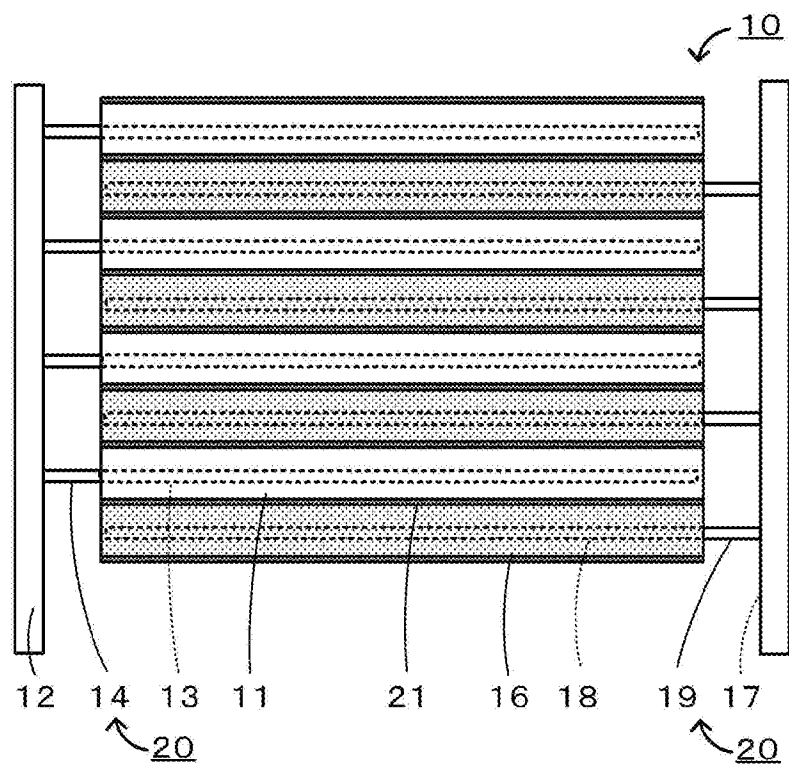
[図1]



[図2]

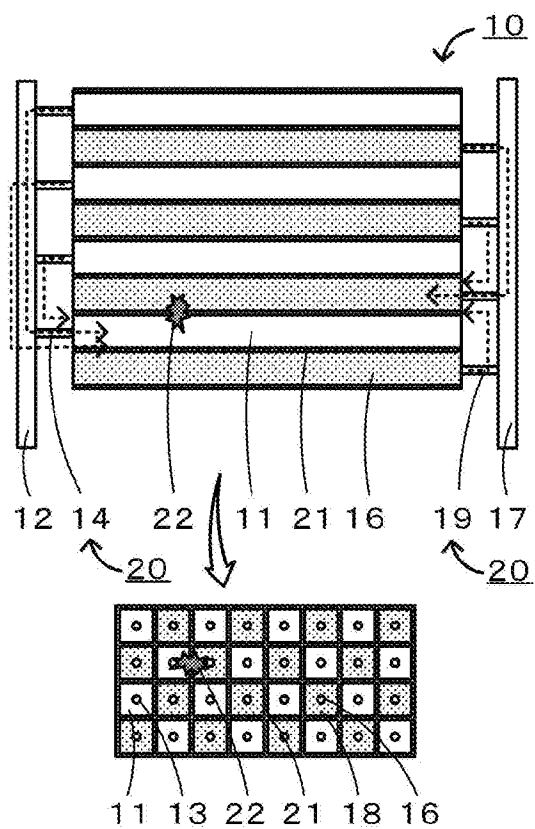


[図3]

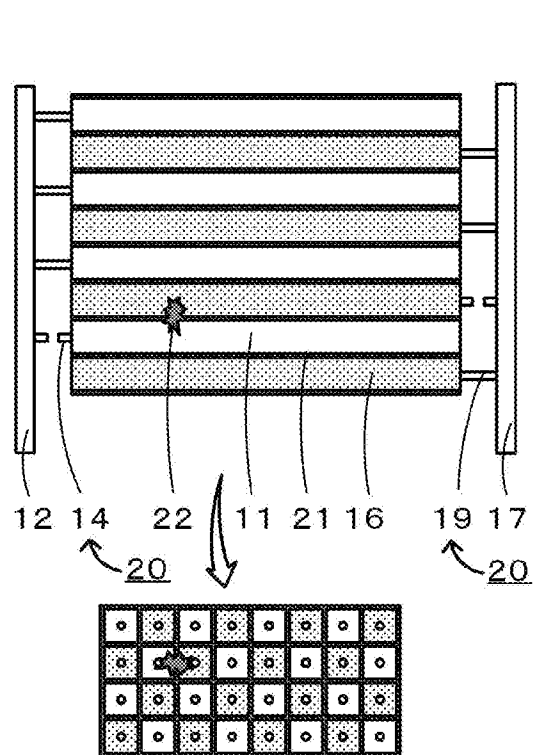


[図4]

【図4A】

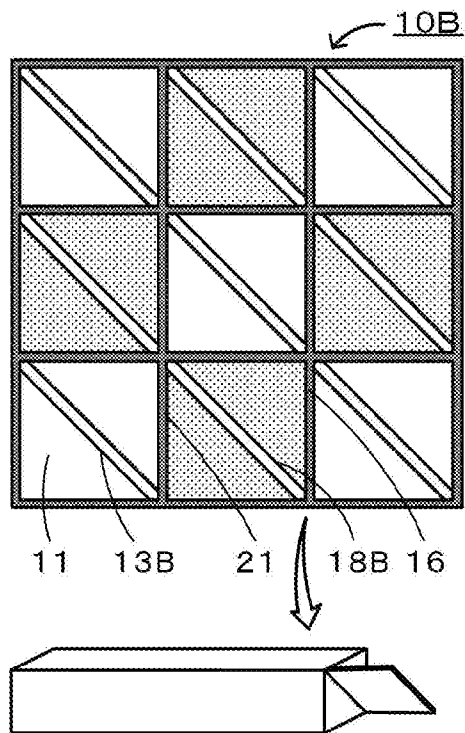


【図4B】

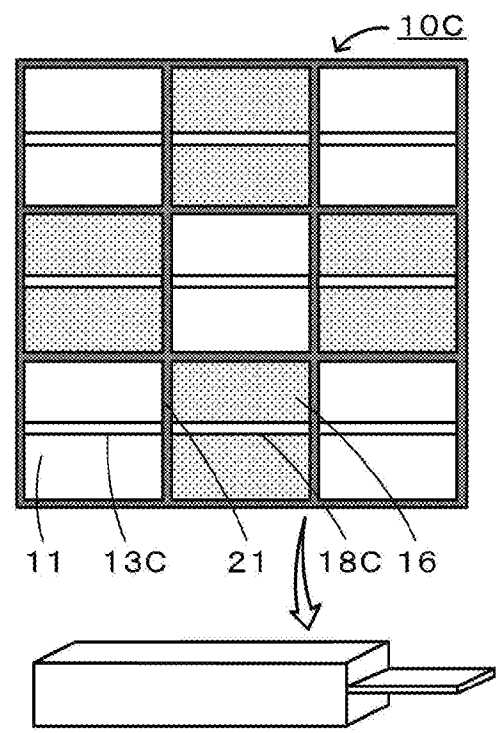


[図5]

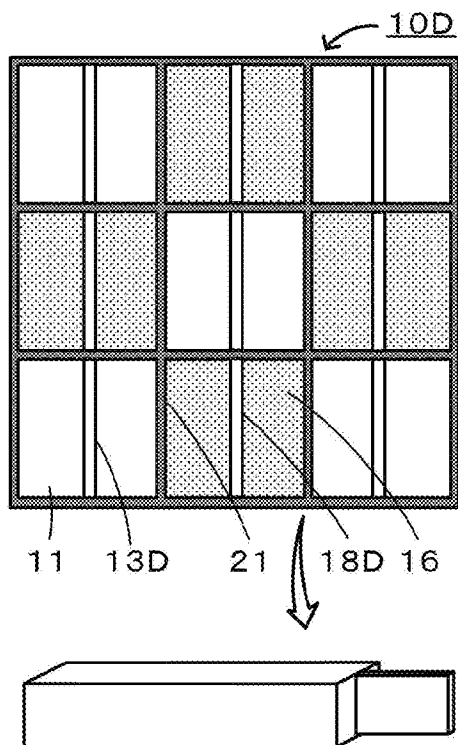
【図5A】



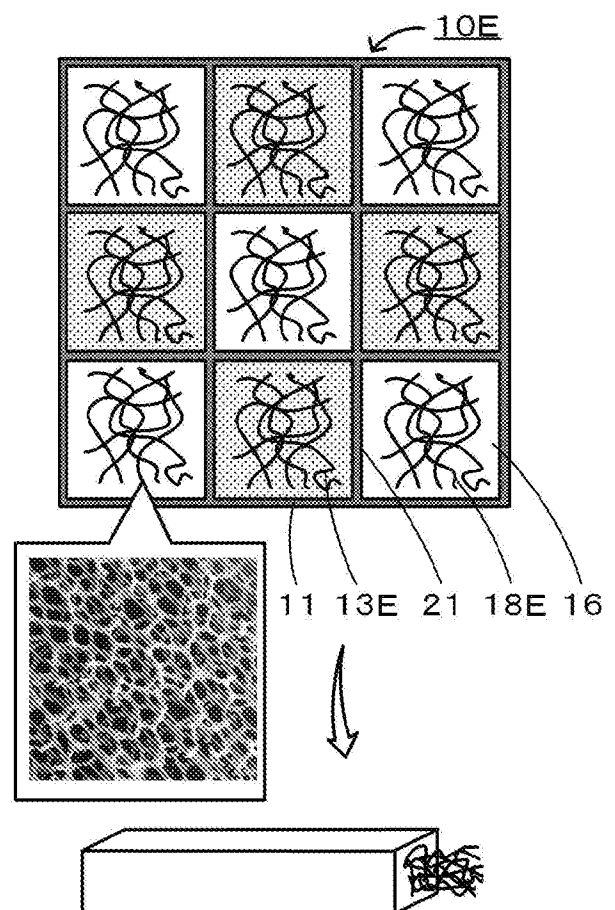
【図5B】



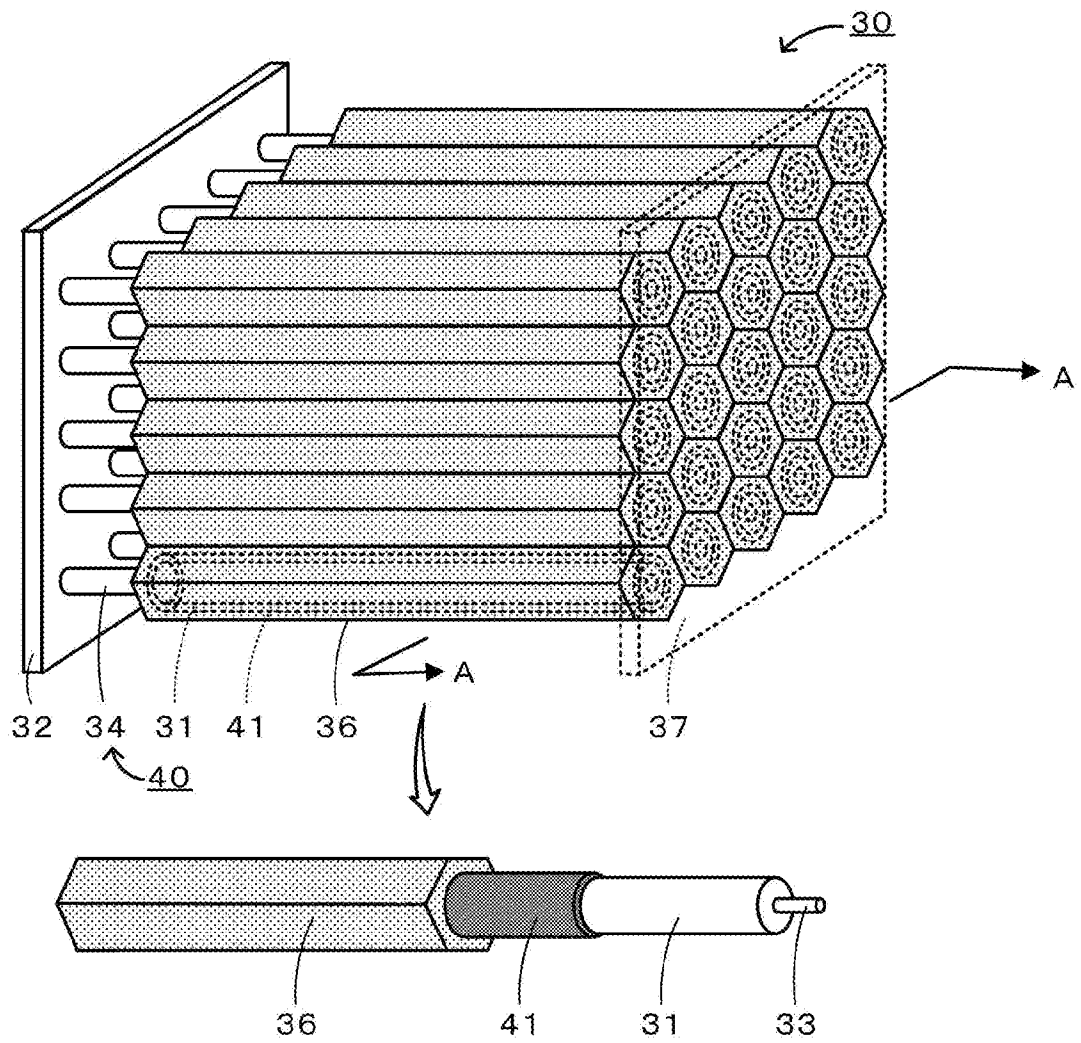
【図5C】



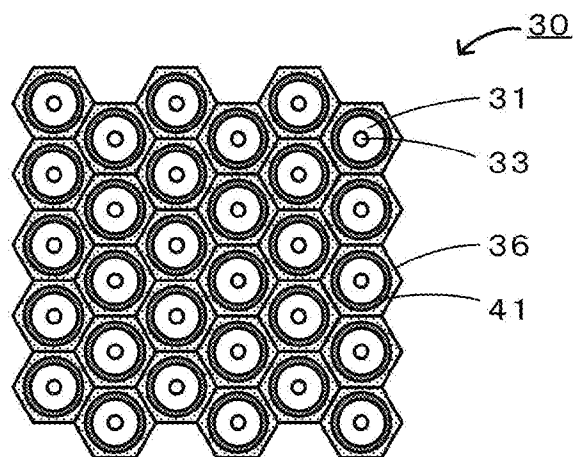
【図5D】



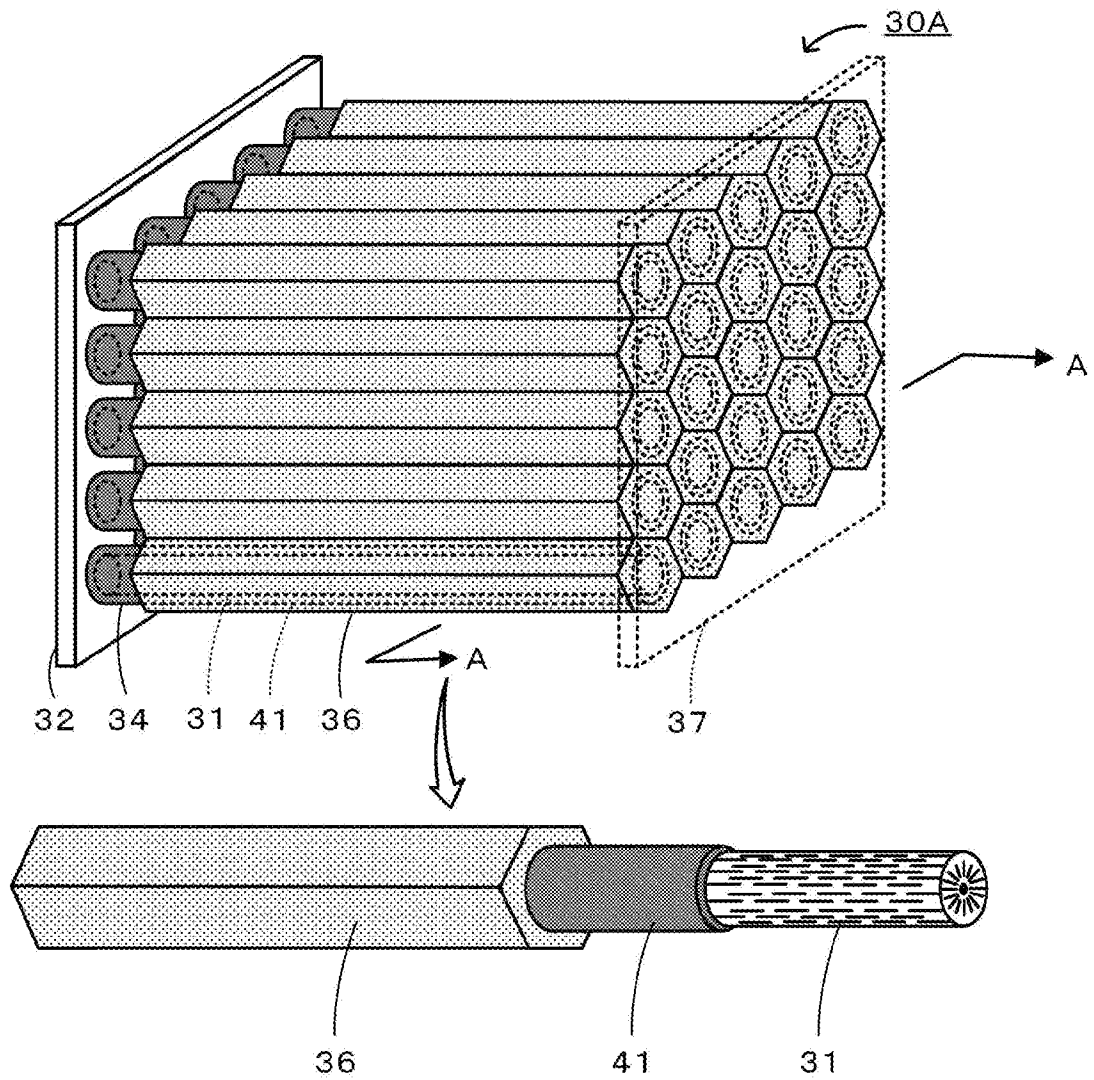
[図6]



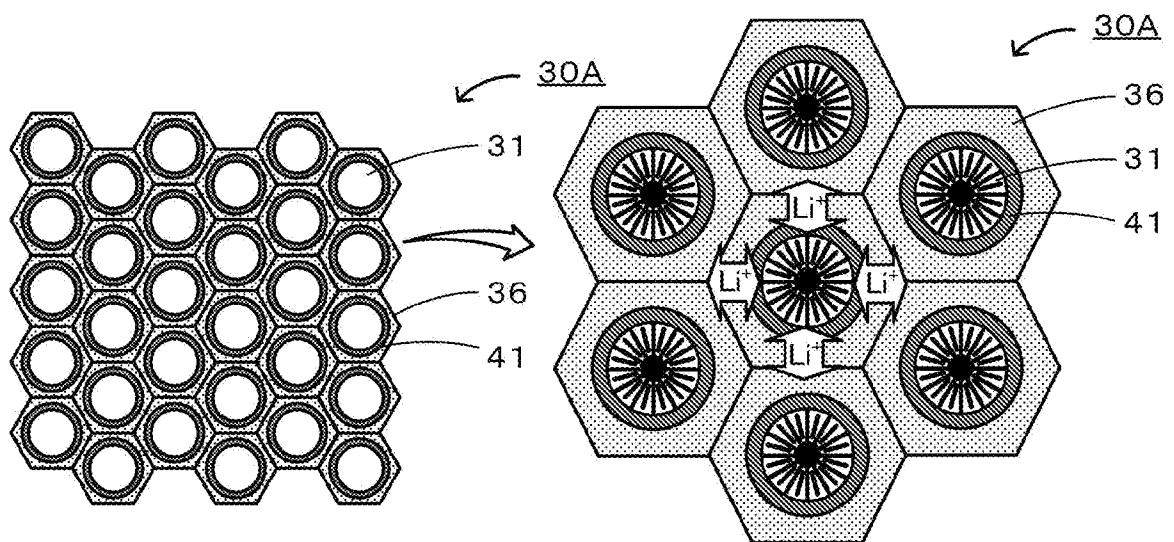
[図7]



[図8]



[図9]



[図10]

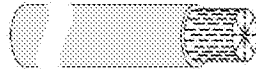
【図10A】

(a) 熱処理工程



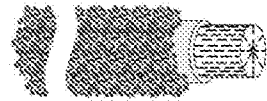
【図10B】

(b) 分離膜形成工程



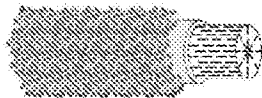
【図10C】

(c) 第2活物質形成工程



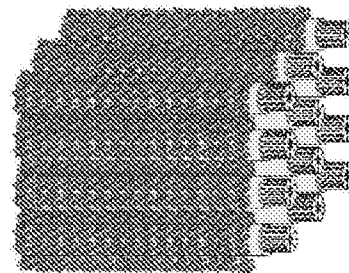
【図10D】

(d) 導電材添加工程

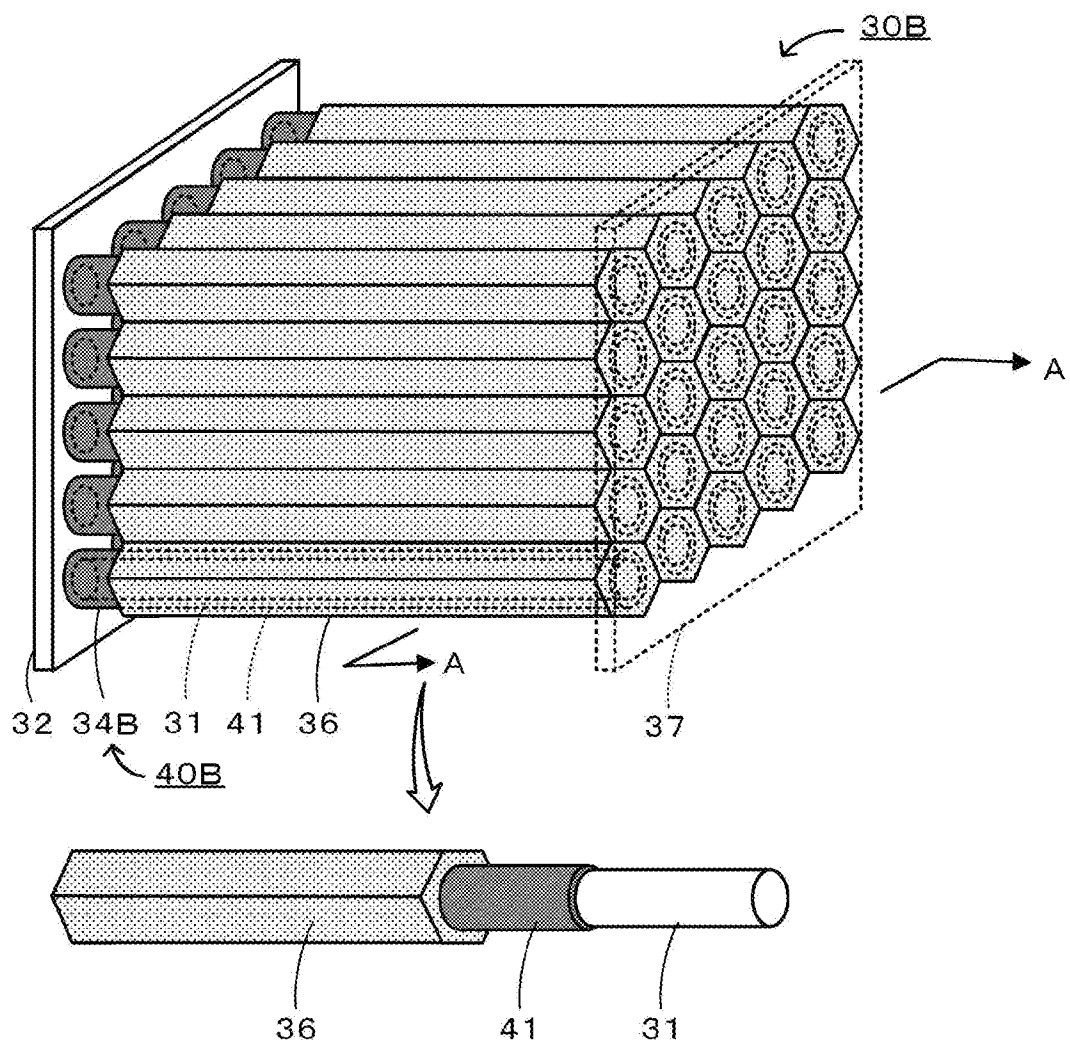


【図10E】

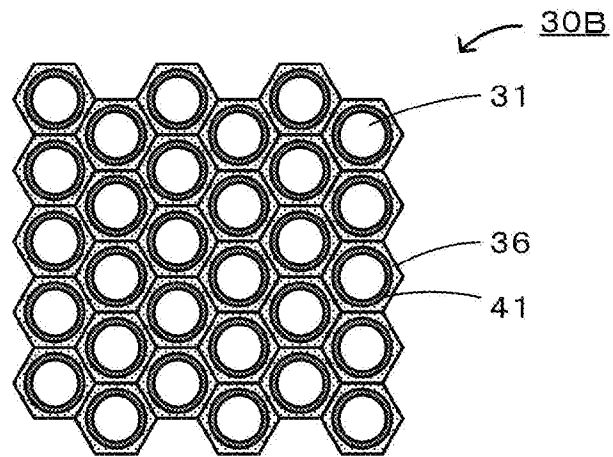
(e) 結束工程



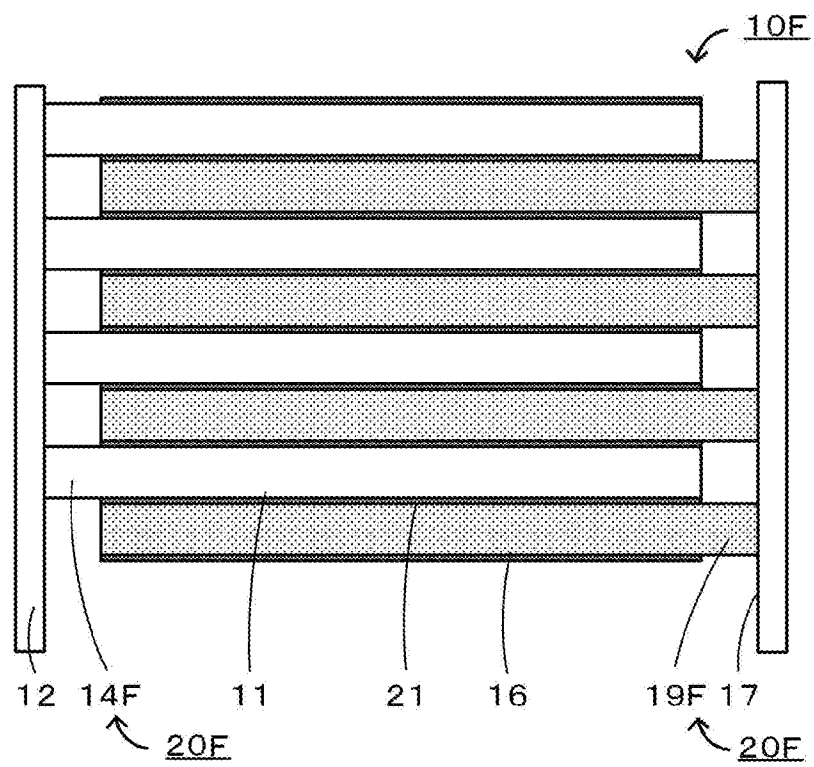
[図11]



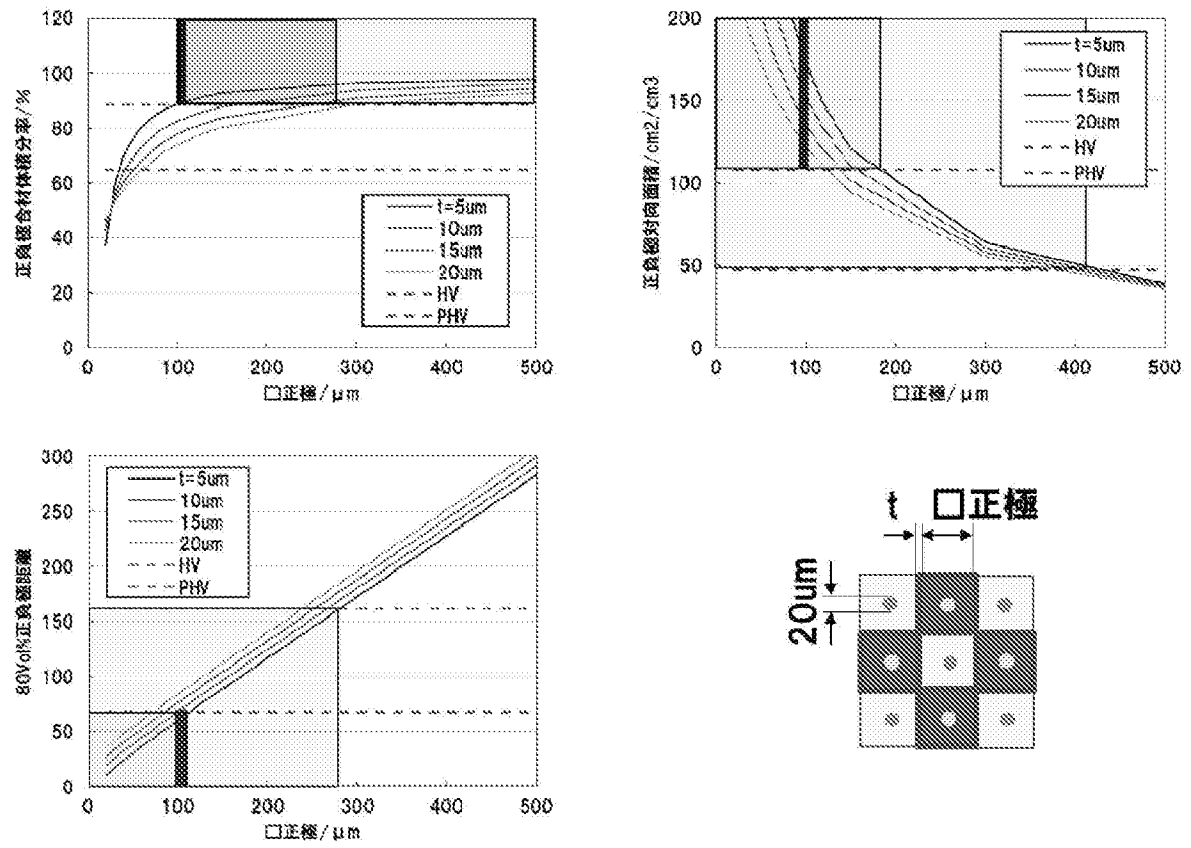
[図12]



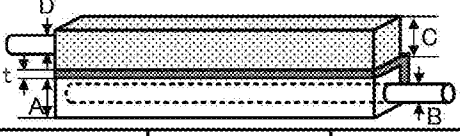
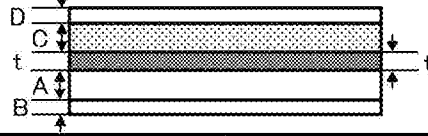
[図13]



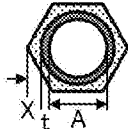
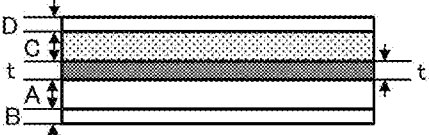
[図14]



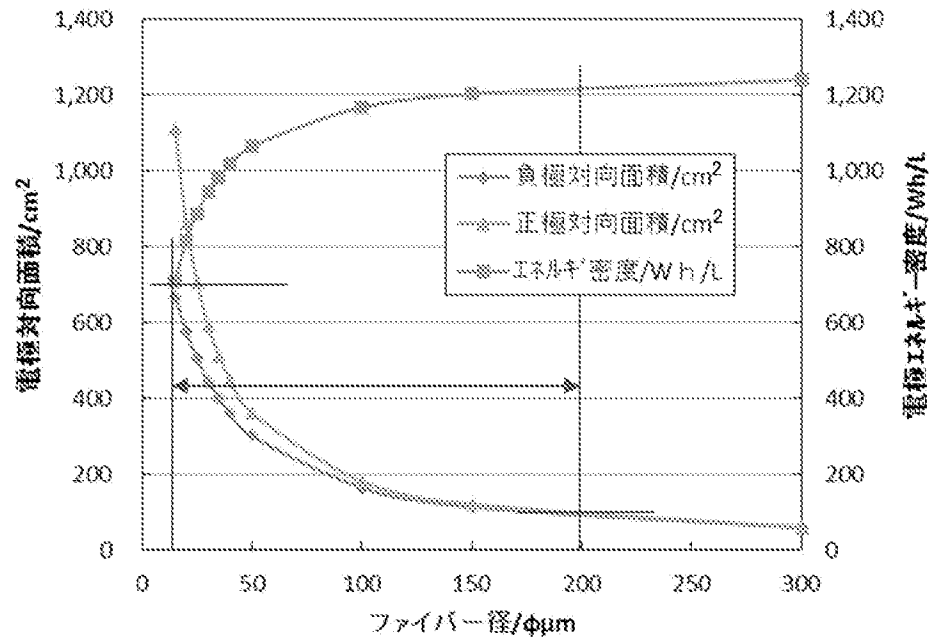
[図15]

構造:			
	実施例2	実施例3	実施例4
正極: 辺A (μm)	100	150	200
集電線: 直径B (μm)	30	40	50
分離膜: 厚さt (μm)	5	10	10
負極: 辺C (μm)	110	170	220
集電線: 直径D (μm)	30	35	50
正負極合材体積分率(%)	85.5	85.1	87.3
正負極対向面積(cm^2)	174	110.7	86.8
正負極距離(μm) (80体積分%)	57	92	118
構造:			
	比較例1	比較例2	
正極: 厚さA (μm)	25	81	
集電箔: 厚さB (μm)	7.5	7.5	
分離膜: 厚さt (μm)	20	12	
負極: 厚さC (μm)	35	106	
集電箔: 厚さD (μm)	5	5	
正負極合材体積分率(%)	64.9	88.4	
正負極対向面積(cm^2)	108.1	47.3	
正負極距離(μm) (80体積分%)	68	162	

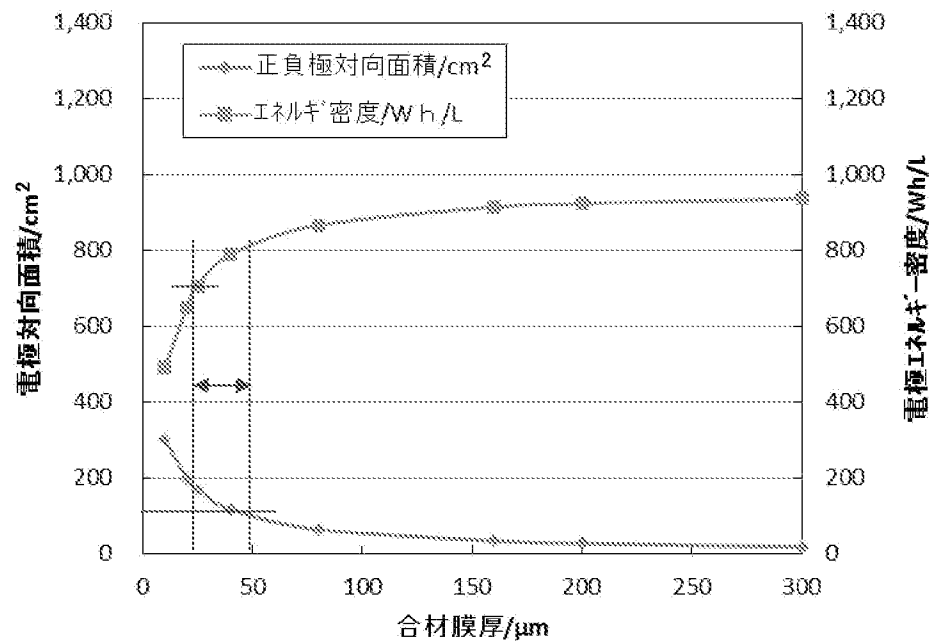
[図16]

構造:			
	実施例5	実施例6	参考例1
負極: 径A (μm)	20	50	50
分離膜: 厚さt (μm)	5	5	5
正極: 厚さX (μm)	5.5	15	15
正負極容量比 (mAh/g)/(mAh/g)	1.0	1.0	1.0
負極容量(mAh/g)	350	350	400
正極容量(mAh/g)	190	190	250
電極エネルギー密度 (Wh/L)	815	1060	1345
セル効率(%)	80	80	80
正負極対向面積(cm^2)	580	300	320
セルエネルギー密度 (Wh/L)	650	850	1075
構造:			
	比較例3	比較例4	比較例5
正極: 厚さA (μm)	115	58	14
集電箔: 厚さB (μm)	6	6	6
分離膜: 厚さt (μm)	5	5	5
負極: 厚さC (μm)	160	80	20
集電箔: 厚さD (μm)	6	6	6
正負極容量比 (mAh/g)/(mAh/g)	1.2	1.2	1.2
負極容量(mAh/g)	350	350	350
正極容量(mAh/g)	190	190	190
電極エネルギー密度 (Wh/L)	914	865	645
セル効率(%)	70	70	70
正負極対向面積(cm^2)	35	65	200
セルエネルギー密度 (Wh/L)	635	605	450

[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/04 (2006.01) i, H01M2/26 (2006.01) i, H01M2/34 (2006.01) i,
H01M4/02 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M10/058 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/04, H01M2/26, H01M2/34, H01M4/02, H01M4/13, H01M10/058

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2016/0164064 A1 (ENOVIX CORPORATION) 09 June 2016, claims, paragraphs [0018], [0025], [0030], [0031], fig. 2, 6 & WO 2008/089110 A1 & US 2016/0013511 A1 & US 2014/0170466 A1 & US 2013/0019468 A1 & US 2011/0111283 A1 & CN 101584065 A	1-3, 7-16 4-6
X Y	JP 2003-317794 A (KAWASAKI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 07 November 2003, claims, paragraphs [0003], [0015], [0026]-[0029], fig. 3, 4 (Family: none)	1-2, 7-8, 15-16 4-6, 9-15
X Y	JP 2015-515723 A (CERAMATEC INC.) 28 May 2015, claims, paragraphs [0030]-[0039], fig. 3, 4 & US 2013/0244085 A1 claims, paragraphs [0032]-[0041], fig. 3, 4 & WO 2013/152030 A1 & EP 2834866 A1	1-2, 7-8, 15-16 4-6, 9-14



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

"I" 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
09 April 2018 (09.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-505434 A (TEL AVIV UNIVERSITY FUTURE TECHNOLOGY DEVELOPMENT L.P.) 21 February 2008, claims, paragraphs [0034], [0040], fig. 1, 2 & US 2009/0142656 A1 claims, paragraphs [0052], [0058], fig. 1, 2 & WO 2005/101973 A2 & EP 1769545 A2 & CN 101427415 A	1-2, 7-8, 15-16 4-6, 9-14
X Y	JP 9-204929 A (CORNING INC.) 05 August 1997, claims, paragraphs [0030]-[0033], fig. 1-7 & US 5916706 A claims, column 4, line 45 to column 5, line 7, fig. 1-7 & US 6010543 A & EP 769822 A1	1-3, 7-8, 15-16 9-14
X Y	JP 2012-527085 A (LG CHEM, LTD.) 01 November 2012, claims, paragraphs [0028], [0034], [0036], fig. 4, 6 & US 2012/0009331 A1 claims, paragraphs [0032], [0038], [0040], fig. 4, 6 & US 2014/0377452 A1 & WO 2011/096655 A2 & EP 2533328 A2 & KR 10-2011-0090768 A & CN 102484243	1-3, 7-8, 15-16 4-6, 9-14
Y	JP 11-73961 A (TOSHIBA CORP.) 16 March 1999, claims, fig. 3 (Family: none)	4-6
Y	JP 2004-39648 A (TOSHIBA CORP.) 05 February 2004, claims, fig. 3 & US 5753387 A claims, fig. 3 & US 6350544 B1	4-6
Y	JP 9-306489 A (SONY CORP.) 28 November 1997, claims, fig. 1 (Family: none)	4-6
Y	JP 2014-22273 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 03 February 2014, claims, fig. 1-3 (Family: none)	9-14
Y	WO 2016/068071 A1 (NEC CORP.) 06 May 2016, claims, fig. 3 & US 2017/0317377 A1 claims, fig. 3	9-14
Y	JP 2005-149794 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 09 June 2005, claims, fig. 12 (Family: none)	9-14
A	JP 2001-126736 A (INOAC CORP.) 11 May 2001, claims, fig. 1-4 (Family: none)	1-14
A	WO 2011/007548 A1 (KAWASAKI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 20 January 2011, claims, fig. 9 & US 2012/0219844 A1 claims, fig. 9 & EP 2455998 A1 & CN 102473905 A & KR 10-2012-0039013 A	1-14

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)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i,
H01M4/13(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/04, H01M2/26, H01M2/34, H01M4/02, H01M4/13, H01M10/058

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	US 2016/0164064 A1 (ENOVIX CORPORATION) 2016.06.09, 特許請求の範囲、段落0018、0025、0030、0031、図2、6 & WO 2008/089110 A1 & US 2016/0013511 A1 & US 2014/0170466 A1 & US 2013/0019468 A1 & US 2011/0111283 A1 & CN 101584065 A	1-3, 7-16 4-6
X Y	JP 2003-317794 A (川崎重工業株式会社) 2003.11.07, 特許請求の範囲、0003、0015、0026~0029、図3、4（ファミリーなし）	1-2, 7-8, 15-16 4-6, 9-14

☑ 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

09.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

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）

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

2930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-515723 A (セラマテック・インク) 2015. 05. 28, 特許請求の範囲、段落 0 0 3 0 ~ 0 0 3 9、図 3、4 & US 2013/0244085 A1 特許請求の範囲、段落 0 0 3 2 ~ 0 0 4 1、図 3、4 & WO 2013/152030 A1 & EP 2834866 A1	1-2, 7-8, 15-16 4-6, 9-14
X Y	JP 2008-505434 A (テル アビブ ユニバーシティ フューチャー テクノロジー ディベロップメント リミティド パートナーシップ) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲、段落 0 0 3 4、0 0 4 0、図 1、2 & US 2009/0142656 A1 特許請求の範囲、段落 0 0 5 2、0 0 5 8、図 1、2 & WO 2005/101973 A2 & EP 1769545 A2 & CN 101427415 A	1-2, 7-8, 15-16 4-6, 9-14
X Y	JP 9-204929 A (コーニング インコーポレイテッド) 1997. 08. 05, 特許請求の範囲、段落 0 0 3 0 ~ 0 0 3 3、図 1 ~ 7 & US 5916706 A 特許請求の範囲、第 4 欄第 4 5 行 ~ 第 5 欄第 7 行、図 1 ~ 7 & US 6010543 A & EP 769822 A1	1-3, 7-8, 15-16 9-14
X Y	JP 2012-527085 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2012. 11. 01, 特許請求の範囲、段落 0 0 2 8、0 0 3 4、0 0 3 6、図 4、6 & US 2012/0009331 A1 特許請求の範囲、段落 0 0 3 2、0 0 3 8、0 0 4 0、図 4、6 & US 2014/0377452 A1 & WO 2011/096655 A2 & EP 2533328 A2 & KR 10-2011-0090768 A & CN 102484243 A	1-3, 7-8, 15-16 4-6, 9-14
Y	JP 11-73961 A (株式会社東芝) 1999. 03. 16, 特許請求の範囲、図 3 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2004-39648 A (株式会社東芝) 2004. 02. 05, 特許請求の範囲、図 3 & US 5753387 A 特許請求の範囲、図 3 & US 6350544 B1	4-6
Y	JP 9-306489 A (ソニー株式会社) 1997. 11. 28, 特許請求の範囲、図 1 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2014-22273 A (三洋電機株式会社) 2014. 02. 03, 特許請求の範囲、図 1 ~ 3 (ファミリーなし)	9-14
Y	WO 2016/068071 A1 (日本電気株式会社) 2016. 05. 06, 請求の範囲、図 3 & US 2017/0317377 A1 特許請求の範囲、図 3	9-14
Y	JP 2005-149794 A (三菱重工業株式会社) 2005. 06. 09, 特許請求の範囲、図 1 2 (ファミリーなし)	9-14
A	JP 2001-126736 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2001. 05. 11, 特許請求の範囲、図 1 ~ 4 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2011/007548 A1 (川崎重工業株式会社) 2011. 01. 20, 請求の範囲、図 9 & US 2012/0219844 A1 特許請求の範囲、図 9 & EP 2455998 A1 & CN 102473905 A & KR 10-2012-0039013 A	1-14