

(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
2016 年 11 月 3 日(03.11.2016)



(10) 国際公開番号

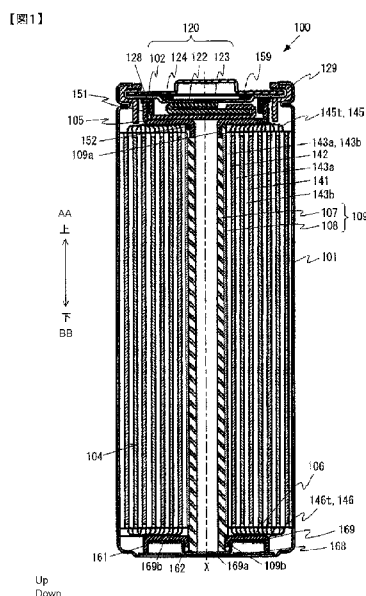
WO 2016/174992 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) H01M 10/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060876
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 1 日(01.04.2016)
- (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 2015-091496 2015 年 4 月 28 日(28.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日立オートモティブシステムズ株式会社 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5 2 0 番地 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 八木 陽心(YAGI Yohshin); 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5 2 0 番地 日立オートモティブシステムズ株式会社内 Ibaraki (JP). 月森 直子(TSUKIMORI Naoko); 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5 2 0 番地 日立オートモティブシステムズ株式会社内 Ibaraki (JP). 森川 拓是(MORIKAWA Hiroshi); 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5 2 0 番地 日立オートモティブシステムズ株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 株式会社日立製作所内 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: In the present invention, the depletion of an electrolyte in a group of wound electrodes, as a result of charging/discharging, is mitigated. Provided is a secondary battery having a group of wound electrodes in which electrodes and separators are wound about a core. The core has a rigid body portion made of a resin, and an elastic portion made of a resin having a lower elastic modulus than that of the rigid body portion, the elastic portion being disposed between the innermost circumferential separator and the rigid body portion.

(57) 要約: 充放電に伴う捲回電極群における電解液の枯渇を抑制する。二次電池は、軸芯に電極およびセパレータを捲回した捲回電極群を有する。軸芯は、樹脂から成る剛体部と、剛体部よりも弾性率が低い樹脂から成る弾性部とを有し、弾性部は、最内周のセパレータと剛体部との間に配置されている。

WO 2016/174992 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの二次電池の電池内部では電池缶内に收容されている電極材料が充放電に伴って膨張・収縮する。電極材料が膨張した際、電極内の空隙やセパレータの空隙が潰され、その部分に満たされていた電解液が電極外へ押し出される。押し出された電解液は、電極材料が収縮した際に、完全に元の位置に戻ることができない。このため、充放電が繰り返されると徐々に電解液が枯渇する。その結果、電解液中のリチウムイオンの動きが低下したり、活物質との授受能力が低下したりするため、容量や出力などの性能が低下する。

[0003] 電極材料の膨張・収縮に伴う電解液の枯渇を抑制する方法として、金属製の軸芯（放熱プレート）に捲回された捲回電極群（電極体）の捲回内周の内側に軽量で硬質なポリプロピレンからなる樹脂シートを設け、樹脂シートのクッション性により、捲回電極群の膨張・収縮を緩和する方法が知られている（特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-055887号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の構成では、充放電に伴う捲回電極群における電解液の枯渇の抑制が不十分であり、改善の余地があった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る二次電池は、軸芯に電極およびセパレータを捲回した捲回電

極群を有する二次電池であって、前記軸芯は、樹脂から成る剛体部と、前記剛体部よりも弾性率が低い樹脂から成る弾性部とを有し、前記弾性部は、最内周のセパレータと前記剛体部との間に配置されている。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、充放電に伴う捲回電極群における電解液の枯渇を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]第1の実施の形態に係る二次電池の構成を示す断面模式図。

[図2]軸芯を示す図。

[図3]捲回電極群の一部を切断した状態の斜視図。

[図4]捲回電極群の終端側を展開した状態の平面図。

[図5]（a）は比較例に係る捲回電極群の充電時および放電時の要部拡大断面模式図、（b）は第1の実施の形態に係る捲回電極群の充電時および放電時の要部拡大断面模式図。

[図6]比較例に係る二次電池内の電解液を示す断面模式図。

[図7]第2の実施の形態に係る軸芯の斜視図および二次電池の構成を示す断面模式図。

[図8]剛体部に固定される弾性部を示す拡大断面模式図。

[図9]第3の実施の形態に係る軸芯を示す斜視図および第3の実施の形態の変形例に係る軸芯を示す側面模式図。

[図10]（a）は第4の実施の形態に係る軸芯を示す斜視図。（b）は軸芯の中心軸（捲回軸X）に直交する平面で切断した断面模式図。

[図11]第5の実施の形態に係る二次電池の外観斜視図。

[図12]第5の実施の形態に係る二次電池の構成を示す分解斜視図。

[図13]第5の実施の形態に係る捲回電極群を示す斜視図および側面模式図。

[図14]第5の実施の形態に係る軸芯を示す図。

[図15]第5の実施の形態に係る二次電池の内部構造を示す断面模式図。

[図16]変形例に係る軸芯を示す斜視図。

[図17]変形例に係る軸芯を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面を参照して、本発明をリチウムイオン二次電池（以下、単に二次電池と記す）に適用した実施の形態について説明する。

[0010] ー第1の実施の形態ー

図1は、第1の実施の形態に係る二次電池100の構成を示す断面模式図である。図1に示すように、二次電池100は、電池容器、電池容器内に収容される捲回電極群104および電解液を備えている。電池容器は、ステンレス製であり、一端が開口された有底円筒状の電池缶101と、開口を封止する電池蓋ユニット120とを有している。以下、説明の便宜上、電池蓋ユニット120側を二次電池100の上側、電池缶101の底面側を二次電池100の下側として説明する。

[0011] 充放電要素である捲回電極群104は、軸芯109に対して、正極電極141と負極電極142とを第1セパレータ143aおよび第2セパレータ143bを介して、軸芯109の中心軸である捲回軸Xを中心に捲回することによって形成される。本実施の形態に係る捲回電極群104は、渦巻き状に捲回されて、円筒形状とされている。つまり、捲回電極群104は、捲回軸X周りの360度の範囲、すなわち全周に亘って外周面が湾曲している湾曲部として構成されている。

[0012] 図2は軸芯109を示す図である。図2(a)は軸芯109の斜視図であり、分かりやすいように弾性部108にハッチングを施している。図2(b)は軸芯109の中心軸（捲回軸X）に直交する平面で切断した断面模式図である。図2(c)は軸芯109の中心軸（捲回軸X）に平行、かつ中心軸（捲回軸X）を含む平面で切断した断面模式図である。

[0013] 図2に示すように、軸芯109は、捲回軸X方向に沿う中空部を有する細長い円筒形状（中空円柱状）に形成されている。軸芯109は、円筒状の剛体部107と、剛体部107の外周面を覆うように設けられた弾性部108とを有している。剛体部107は、ポリプロピレンなどの樹脂材料から成る

。弾性部１０８は、外周面が捲回方向に沿う湾曲面とされた円筒状であり、以下に示すような樹脂材料から成る。

[0014] 弾性部１０８の樹脂材料としては、連続気泡ポリエチレンフォーム、ポリエチレン、フッ素樹脂などから選択できる。その他、弾性部１０８の樹脂材料として、耐有機電解液性を有するウレタンフォームやブチルゴム、エチレンプロピレンゴムなどを選択することもできる。弾性部１０８の材料に多孔性材料を採用することで、弾性部１０８の弾性率をさらに低くしたり、弾性部１０８に保液性を持たせることもできる。さらに、耐有機溶剤性を持ったポリオレフィン繊維などの不織布等も弾性部１０８の材料として採用可能である。弾性部１０８の厚みとしては、後述する電極の膨張量を考慮し、かつ弾性部１０８の収縮量を考慮して、０．０５ｍｍ～２．０ｍｍ程度が適当である。

[0015] 本実施の形態では、圧縮弾性率（ヤング率）が１～４０ＭＰａ程度の樹脂材料を弾性部１０８の材料として採用した。剛体部１０７の圧縮弾性率（ヤング率）は５０００ＭＰａ程度であるため、弾性部１０８の弾性率は剛体部１０７の弾性率に比べて十分に低い。

[0016] 軸芯１０９の捲回軸Ｘ方向（長手方向）の両端部は、弾性部１０８が被覆されておらず、剛体部１０７が露出した露出部とされている。

[0017] 図３は捲回電極群１０４の一部を切断した状態の斜視図であり、図４は捲回電極群１０４の終端側を展開した状態の平面図である。図３および図４に示すように、正極電極１４１は、たとえば、厚さ１５μｍ程度のアルミニウム箔やアルミニウム合金箔等からなる正極箔１４５の表裏両面に正極活物質合剤の層（以下、正極合剤層１４７と記す）が形成されたものである。正極合剤層１４７は、正極箔１４５の一側縁に、正極箔１４５が露出された正極合剤未処理部（以下、正極未塗工部と記す）が形成されるように正極箔１４５に正極活物質合剤が塗工されてなる。

[0018] 正極合剤層１４７は、正極活物質に導電剤および結着剤（バインダ）を加えて混練し、これに有機分散溶媒を添加、混練したスラリーを正極箔１４５の

表裏両面に所定幅で塗布し、乾燥、プレス加工を経て形成される。正極活物質は、マンガン酸リチウム等のリチウム含有遷移金属複酸化物である。正極未塗工部は、一部が切り欠かれて、図示するように正極リード片（以下、正極タブ 145 t と記す）が複数形成される。

[0019] 負極電極 142 は、たとえば、厚さ 10 μm 程度の圧延銅箔や圧延銅合金箔等からなる負極箔 146 の表裏両面に負極活物質合剤の層（以下、負極合剤層 148 と記す）が形成されたものである。負極合剤層 148 は、負極箔 146 の一側縁に、負極箔 146 が露出された負極合剤未処理部（以下、負極未塗工部と記す）が形成されるように負極箔 146 に負極合剤が塗工されてなる。

[0020] 負極合剤層 148 は、負極活物質に結着剤（バインダ）を加えて混練し、これに有機分散溶媒を添加、混練したスラリーを負極箔 146 の表裏両面に所定幅で塗布し、乾燥、プレス加工を経て形成される。負極活物質は、リチウムイオンを可逆に吸蔵、放出可能な天然黒鉛、人造の各種黒鉛材等の炭素材である。負極未塗工部は、一部が切り欠かれて、図示するように負極リード片（以下、負極タブ 146 t と記す）が複数形成される。

[0021] 結着剤としては、たとえば、ポリビニリデンジフルオライド（PVDF）を採用できる。分散溶媒としては、非水溶媒および水溶媒のいずれも使用可能である。

[0022] 捲回電極群 104 を形成するには、軸芯 109 に先端部を溶着させた第 1 セパレータ 143 a と第 2 セパレータ 143 b の間に、それぞれ、負極電極 142 の巻始め側端部を、正極電極 141 の巻始め側端部よりも内側に位置するように配置して捲回する。この場合、正極未塗工部と負極未塗工部とは、幅方向（捲回方向に直交する方向）の反対側の側縁に位置するように配置する。負極合剤層 148 の幅は、正極合剤層 147 の幅よりも広く形成されている。

[0023] なお、第 1 セパレータ 143 a および第 2 セパレータ 143 b は、同様の構成であるので、以下、総称してセパレータ 143 とも記す。セパレータ 1

43は絶縁性を有し、リチウムイオンが通過可能なポリエチレン系微多孔質材料からなり、厚さは25 μ m程度である。セパレータ143の圧縮弾性率（ヤング率）は、たとえば200MPa程度であり、上述した軸芯109の剛体部107の弾性率よりも低く、弾性部108の弾性率よりも高い。

[0024] 上述した軸芯109の弾性部108は、正極合剤層147における捲回軸X方向の領域に対向する位置に設けられている。図4に示すように、弾性部108の捲回軸X方向の長さWEは、正極合剤層147の捲回軸X方向の長さWPよりも長く、弾性部108の上端は正極合剤層147の上端よりも上方に位置し、弾性部108の下端は正極合剤層147の下端よりも下方に位置している。したがって、捲回軸Xから捲回軸Xと直交する方向（径方向）を見たときに、弾性部108の投影面は、正極合剤層147の投影面の全体を覆うことになる。

[0025] 図1を参照して、電池容器内の各構成部材について説明する。図1に示すように、上側に正極タブ145tが配置され、下側に負極タブ146tが配置されるように、捲回電極群104が電池容器内に収容される。

[0026] 軸芯109の上端部の内周には、中空部よりも径大の溝109aが形成され、この溝109aに後述の正極集電リング105に設けられた下部筒部152が圧入されている。軸芯109の下端部の外周には、外径が径小とされた段部109bが形成され、この段部109bが後述の負極集電リング106に設けられた内周筒部162の開口に圧入されている。

[0027] 正極集電リング105は、円板状の基部と、基部の中央部から軸芯109側に向かって突出する下部筒部152と、基部の外周縁から電池蓋102側に突出する上部筒部151とを有する。正極電極141に設けられた複数の正極タブ145tは、変形され、重なり合って、正極集電リング105の上部筒部151の外周面に超音波溶接により接続されている。

[0028] 正極集電リング105と後述の電池蓋ユニット120との間には、正極リード板159（正極集電部材の一部）が配置されている。正極リード板159は、一端が正極集電リング105に溶接され、他端が電池蓋ユニット12

0の下面を構成するケース122に溶接されている。正極リード板159は、複数枚のアルミニウム製のリボン（金属箔）が重ね合わされて構成されたフレキシブルな導電部材である。

[0029] 負極集電リング106は、円板状の基部と、基部の中央部から電池缶101の底部側に向かって突出する内周筒部162と、基部の外周縁から電池缶101の底部側に突出する外周筒部161とを有する。負極電極142に設けられた複数の負極タブ146tは、変形され、重なり合って、負極集電リング106の外周筒部161の外周面に超音波溶接により接続されている。

[0030] 負極集電リング106と電池缶101の底部との間には、負極リード板169が配置されている。負極リード板169は、断面逆ハット状であり、軸芯109の下方で電池缶101の底部に接する円形凹部169aと、円形凹部169aの開口周縁から外方に延在する円環状のフランジ169bとを備えている。負極リード板169は、フランジ169bが負極集電リング106に溶接され、円形凹部169aの底部が電池缶101の底部に溶接されている。

[0031] 電池蓋ユニット120は、絶縁性を有するガスケット129を介して電池缶101に固定される。本実施の形態では、電池缶101の上端部が電池蓋ユニット120の外周部を挟むようにかしめられることで、電池蓋ユニット120が電池缶101に固定されている。

[0032] 電池蓋ユニット120は、電池蓋102と、安全弁（ガス排出弁）123と、弁押え部材124と、ケース122とを備えている。ケース122は、アルミニウム合金製であり、正極集電リング105に対向して配置されている。

[0033] ケース122は、周縁部が安全弁123と電池蓋102とを挟むようにかしめられ、電池蓋102と安全弁123とを保持している。ケース122は、中心部に捲回電極群104側に窪んだ凹部を有しており、凹部には弁押え部材124が配置されている。弁押え部材124は、ケース122の凹部の底板と安全弁123との間に配置され、安全弁123を下側から支持してい

る。

[0034] 安全弁 123 には膨り込み等の脆弱部が設けられている。安全弁 123 は、電池容器内の圧力が上昇して所定圧力に達したときに、脆弱部が開裂して、電池内部で発生したガスを外部に放出することで、電池容器内の圧力を低減させる。電池内部で発生したガスを外部に排出するために、ケース 122 の凹部の底板や正極集電リング 105、電池蓋 102 のそれぞれには 1 以上の開口が形成されている。

[0035] 正極電極 141 は、正極集電リング 105、正極リード板 159、ケース 122 を介して電池蓋 102 に電氣的に接続されている。このため、電池蓋 102 が、正極外部出力端子として機能する。負極電極 142 は、負極集電リング 106、負極リード板 169 を介して電池缶 101 の底部に電氣的に接続されている。このため、電池缶 101 の底部が、負極外部出力端子として機能する。

[0036] 二次電池 100 内には、図示しない非水電解液が注液されており、捲回電極群 104 は非水電解液に浸潤されている。非水電解液には、たとえば、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DEC）との混合有機溶媒中に六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を 1 モル／リットルの割合で溶解したものをを用いることができる。

[0037] 本実施形態に係る二次電池 100 の組立手順について説明する。セパレータ 143 として、第 1 セパレータ 143 a および第 2 セパレータ 143 b を準備する。第 1 セパレータ 143 a および第 2 セパレータ 143 b の最も内側の側縁部を軸芯 109 に接着する。

[0038] 第 1 セパレータ 143 a と第 2 セパレータ 143 b を軸芯 109 に 1 ～数周捲回し、第 2 セパレータ 143 b と第 1 セパレータ 143 a との間に負極電極 142 を挟み込み、所定角度、軸芯 109 を捲回する。その後、第 1 セパレータ 143 a と第 2 セパレータ 143 b との間に正極電極 141 を挟み込む。この状態で、所定の巻数分、捲回して渦巻き状の捲回電極群 104 を作製する。

- [0039] 図3に示すように、最内周側に第1セパレータ143aおよび第2セパレータ143bが捲回され、その外側に、負極電極142、第1セパレータ143aおよび正極電極141、第2セパレータ143bが順に積層される。
- [0040] すなわち、最内周において、第1セパレータ143aが軸芯109の弾性部108の湾曲面（外周面）に接している。最内周側の第1セパレータ143aの外周面には、第2セパレータ143bが接している。この第2セパレータ143bの外側には負極電極142が位置し、その外側に第1セパレータ143aが位置している。この第1セパレータ143aの外側には正極電極141が位置し、その外側に第2セパレータ143bが位置している。
- [0041] 捲回電極群104の最外周では、負極電極142を覆うように第1セパレータ143aが捲回されている。最外周の第1セパレータ143aは、捲回電極群104が捲き解かれないように、巻き止めテープ（不図示）で止められる。
- [0042] 正極電極141と負極電極142との間には、セパレータ143が介在されているため、正極電極141と負極電極142とが直接接することは無い。なお、捲回の際、正極タブ145tおよび負極タブ146tが、それぞれ捲回電極群104の互いに反対側の両端に配置されるようにする。
- [0043] 正極集電リング105および負極集電リング106をそれぞれ軸芯109の両端部に固定する。正極タブ145tを正極集電リング105の上部筒部151に密着させて、超音波溶接する。負極タブ146tを負極集電リング106の外周筒部161に密着させて、超音波溶接する。なお、負極リード板169は、予め負極集電リング106に溶接されている。
- [0044] 捲回電極群104と電池容器とが直接接触しないように、絶縁シートを捲回電極群104の外周面を覆うように、1周以上巻く。絶縁シートには、たとえば、基材がポリイミドでその片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着剤を塗布したものを採用できる。
- [0045] 正負極集電リングが捲回電極群104の軸芯109に固定されてなる電極群ユニットを負極集電リング106側が電池缶101の底部側に配置される

ように、電極群ユニットを電池缶１０１に挿入する。このとき、円環状のスペーサ１６８を負極集電リング１０６と電池缶１０１の底部との間に配置する。

[0046] 負極リード板１６９を電池容器に溶接し、電池缶１０１の上部開口から非水電解液を電池缶１０１内に所定量注液する。注液作業では、たとえば電池容器内部を減圧し、所定量の電解液を注入する。所定時間が経過すると、捲回電極群１０４の内部全域に電解液が含浸される。その後、ガスケット１２９を介して電池蓋ユニット１２０と電池缶１０１の上端部とをかしめて固定する。これにより、円筒形の二次電池１００が組み立てられる。組み立てられた二次電池１００に初充電を行い電池としての機能を付与することによって、二次電池１００が完成する。

[0047] ところで、リチウムイオン二次電池では捲回電極群１０４が有する電極材料（たとえば負極活物質、正極活物質等）が充放電に伴ってその体積が膨張・収縮する。電極材料が膨張した際、電極内の空隙やセパレータの空隙が潰され、その部分に満たされていた電解液が電極外へ押し出される。押し出された電解液は、電極材料が収縮した際に、完全に元の位置に戻ることができない。このため、充放電が繰り返されると徐々に電解液が枯渇する。その結果、電解液中のリチウムイオンの動きが低下したり、活物質との授受能力が低下したりするため、容量や出力などの性能が低下する。

[0048] 図５（ａ）を参照して捲回電極群１０４における液枯れのメカニズムを説明する。図中、白抜きの多角形および楕円により、負極活物質および正極活物質を模式的に表している。なお、以下の説明では、便宜上、正極合剤層１４７および負極合剤層１４８のうち、相対的に膨張率および収縮率の大きい負極合剤層１４８に着目して説明する。図５（ａ）は比較例に係る捲回電極群１０４の充電時（図示右側）および放電時（図示左側）の要部拡大断面模式図である。比較例に係る捲回電極群１０４は、軸芯９０９が剛体部１０７のみで構成され、弾性部１０８を備えていない。リチウムイオン二次電池は、充電時に負極活物質が大きく膨張する。しなしながら、図５（ａ）に示す

比較例のように、軸芯 909 が剛体部 107 のみで構成されている場合、負極合剤層 148 が捲回電極群 104 の径方向内側へ膨張することが抑制される。

[0049] なお、正極箔 145 の圧縮弾性率（ヤング率）は、たとえば 70 GPa 程度であり、負極箔 146 の圧縮弾性率（ヤング率）は、たとえば 130 GPa 程度である。これに対して、正極合剤層 147 の圧縮弾性率（ヤング率）は、たとえば 1～2 GPa 程度であり、負極合剤層 148 の圧縮弾性率（ヤング率）は、たとえば 0.5～1 GPa 程度である。

[0050] 正極箔 145 および負極箔 146 は、樹脂材料や正極合剤層 147、負極合剤層 148 に比べて弾性率が高い。つまり、正極箔 145 および負極箔 146 は、負極合剤層 148 が膨張する際に伸びにくい性質を有している。このように、伸びにくい正極箔 145 および負極箔 146 は、捲回作業時に張力が付与された状態で軸芯 909 に渦巻き状に捲回されるので、負極合剤層 148 が捲回電極群 104 の径方向外側へ膨張することも抑制される。

[0051] 上述のとおり、負極合剤層 148 は、剛体部 107 および正極箔 145、負極箔 146 によって、径方向内側および外側への膨張が抑制される。このため、負極合剤層 148 は、負極合剤層 148 が有する空隙を潰すように膨張する。

[0052] なお、負極合剤層 148 と剛体部 107 との間や、負極合剤層 148 と正極合剤層 147 との間にはセパレータ 143 が介在されているので、負極合剤層 148 は僅かに径方向内側および外側への膨張が許容されている。このため、負極合剤層 148 が膨張する際、セパレータ 143 が有する空隙も潰されることになる。

[0053] 本実施の形態では、捲回電極群 104 が全周に亘って湾曲しており、正極箔 145 および負極箔 146 に対して周方向の引張力が作用する。その結果、正極合剤層 147 や負極合剤層 148 には、正極箔 145 や負極箔 146 によって内側（捲回軸 X 側）に押圧される力が作用する。この押圧力は、捲回電極群 104 の内側（捲回軸 X 側）になるほど、より狭い範囲に集中して

作用することになる。つまり、正極合剤層 147 や負極合剤層 148 に対して作用する圧力は、捲回電極群 104 の捲回中心に近づくほど大きくなる。

[0054] 負極合剤層 148 内の空隙やセパレータ 143 の空隙が潰されると、空隙に満たされていた電解液が押し出される。空隙から押し出された電解液は、捲回軸 X 方向外側に向かって移動し、捲回電極群 104 の外部へ押し出される。図 6 は、比較例に係る二次電池 900 内の電解液を示す断面模式図である。図 6 (a) は、二次電池 900 を縦置きした場合、すなわち捲回軸 X が鉛直方向に平行となるように二次電池 900 が配置された場合を示している。この場合、電解液の液面 WL が、捲回電極群 104 の正極、負極合剤層やセパレータの下端面よりも下側に位置する場合がある。

[0055] このような場合、充電時に捲回電極群 104 から押し出された電解液は、放電時に捲回電極群 104 内に戻ることができず、充放電が繰り返されることで、徐々に捲回電極群 104 内の電解液が枯渇する。

[0056] なお、電解液の液面 WL が、捲回電極群 104 の正極、負極合剤層やセパレータの下端面よりも上側に位置した場合であっても、以下の理由 (i) (ii) により、電解液が捲回電極群 104 内に完全に元の位置に戻ることができない。(i) 放電時における収縮の際に、重力に抗して電解液が捲回電極群 104 内に吸い込まれることになる。(ii) 膨張時にセパレータと正負極合剤層とが密着し、収縮時に密着された部分が剥がれずに密着状態が維持される部分が発生してしまうと、電解液が捲回電極群 104 内に戻る流路における抵抗が増加する。

[0057] 図 6 (b) は、二次電池 900 を横置きした場合、すなわち捲回軸 X が水平方向に平行となるように二次電池 900 が配置された場合を示している。この例では、電解液の液面 WL は、図示するように、捲回軸 X よりも下側に位置している。このため、液面 WL よりも上側では、押し出された電解液が捲回電極群 104 内に戻ることができず、充放電が繰り返されることで、徐々に捲回電極群 104 内の電解液が枯渇する。

[0058] 捲回電極群 104 の下部では、放電時における捲回電極群 104 の収縮の

際に、電解液が捲回電極群 104 内に吸い込まれる。しかしながら、上記（i i）と同様に、電解液が捲回電極群 104 内に戻る流路における抵抗が増加することに起因して、捲回電極群 104 の下部においても電解液が完全に元の位置に戻ることはできない。

[0059] 以上のとおり、比較例に係る二次電池 900 では、充放電が繰り返されると徐々に電解液が枯渇し、液中のリチウムイオンの動きが低下したり、活物質とのリチウムイオンの授受がしにくくなったりするため、容量や出力などの性能が低下する。

[0060] これに対して、本実施の形態に係る二次電池 100 では、上述したように、最内周のセパレータ 143 と剛体部 107 との間に、最内周のセパレータ 143 に接する弾性部 108 が配置されている。このため、本実施の形態では、比較例に比べて、液枯れが抑制される。図 5（b）を参照して本実施の形態における液枯れの抑制のメカニズムを説明する。図中、白抜きが多角形および楕円により、負極活物質および正極活物質を模式的に表している。図 5（b）は第 1 の実施の形態に係る捲回電極群 104 の充電時（図示右側）および放電時（図示左側）の要部拡大断面模式図である。

[0061] 図 5（b）に示すように、本実施の形態では、充電時の負極活物質の体積の膨張の際、負極合剤層 148 よりも弾性率が低い弾性部 108 が径方向に圧縮されるため、比較例に比べて負極合剤層 148 の径方向寸法が拡大される。

[0062] 軸芯 109 の弾性部 108 が、捲回電極群 104 の径方向内側に圧縮変形することにより、負極合剤層 148 が膨張する際に発生する力を吸収することができる。したがって、本実施の形態では、剛体部 107 のみからなる軸芯 909 を用いた場合（比較例）よりも、負極合剤層 148 内の空隙やセパレータ 143 の空隙を押し潰すように作用する力を減少させることができる。このため、空隙に満たされていた電解液が押し出されにくくなり、電解液の枯渇を抑制できる。

[0063] 上述した実施の形態によれば、次の作用効果が得られる。

(1) 軸芯109が樹脂から成る剛体部107と、剛体部107よりも弾性率が低い樹脂から成る弾性部108とを有している。弾性部108は、最内周のセパレータ143と剛体部107との間に配置されている。これにより、捲回電極群104を構成する電極材料内の空隙に満たされていた電解液が押し出されにくくなり、充放電に伴う捲回電極群104の電解液の枯渇を抑制することができる。したがって、リチウムイオンの動きや活物質とのリチウムイオンの授受が阻害されないため、容量や出力などの性能の低下を抑制できる。つまり、本実施の形態によれば、長寿命な二次電池を提供することができる。

[0064] (2) ところで、活物質の体積の膨張は、正極合剤層147と負極合剤層148が対向している場所で、リチウムイオンが活物質内に挿入または脱離することで起こる。一般にリチウムイオン二次電池では、充電時のリチウムデンドライド抑制のため、負極合剤層148の面積を正極合剤層147の面積よりも広くして、正極合剤層147に対向するように負極合剤層148が配置されている。つまり、捲回軸Xから捲回軸Xと直交する方向（径方向）を見たときに、負極合剤層148の投影面は正極合剤層147の投影面の全体を覆っている。

[0065] 本実施の形態では、弾性部108が、少なくとも正極電極141の正極合剤層147における捲回電極群104の捲回軸X方向の領域に対向する位置に設けられているので、弾性部108が電極材料の膨張を効果的に吸収して、電解液の枯渇を抑制することができる。

[0066] (3) 弾性部108は、捲回電極群104の捲回方向に沿う湾曲面を有し、湾曲面が最内周のセパレータ143に接している。このため、捲回方向に沿って均一に負極合剤層148内の空隙やセパレータ143の空隙を押し潰すように作用する力を減少させて、均一に電解液の枯渇を抑制できる。

[0067] (4) 弾性部108の弾性率は、セパレータ143の弾性率、正極合剤層147の弾性率および負極合剤層148の弾性率のいずれよりも低い。このため、セパレータ143、正極合剤層147および負極合剤層148のそれぞ

れの空隙が潰されることを抑制し、電解液の枯渇を効果的に抑制することができる。

[0068] ー第2の実施の形態ー

図7および図8を参照して第2の実施の形態に係る二次電池200について説明する。図中、第1の実施の形態と同一または相当部分には同一符号を付し、相違点について主に説明する。図7(a)は、図2(a)と同様の図であり、第2の実施の形態に係る軸芯209を示す斜視図である。図7(b)は、図1と同様の図であり、第2の実施の形態に係る二次電池200の構成を示す断面模式図である。

[0069] 第1の実施の形態では、捲回軸Xから捲回軸Xと直交する方向(径方向)を見たときに、弾性部108の投影面が正極合剤層147の投影面の全体を覆うように、弾性部108が剛体部107の軸方向両端部を除いて外周面の全体に亘って設けられていた(図1～図4参照)。

[0070] これに対して、第2の実施の形態に係る軸芯209は、剛体部207の捲回軸X方向の中央部に弾性部208が設けられている。弾性部208の捲回軸X方向の中央部では、捲回軸X方向の両端部に比べて、電解液が枯渇しやすい。このため、本実施の形態では、特に電解液が枯渇しやすい部分に弾性部208が設けられている。

[0071] 図8は、剛体部207に固定される弾性部208を示す拡大断面模式図である。図8(a)は、セパレータ143および電極が軸芯209に捲回された後の状態を示しており、図8(b)は、セパレータ143および電極が軸芯209に捲回される前の状態を示している。

[0072] 剛体部207の外周面には、捲回軸X方向における所定長さで外周面に沿って凹部207aが設けられている。換言すれば、剛体部207は、外径(直径)DLの大径部207lと外径(直径)DSの小径部207sとを有しており、小径部207sの外周面が凹部207aの底面を構成している。

[0073] 図8(b)に示すように、軸芯209にセパレータ143および電極が捲回される前の状態では、円筒状の弾性部208の外周面が剛体部207の大

径部 2071 よりも径方向外側に突出している。つまり、大径部 2071 の外径（直径）DL よりも弾性部 208 の外径（直径）DE の方が大きい。

[0074] 図 8（a）に示すように、軸芯 209 にセパレータ 143 および電極が捲回された後の状態では、弾性部 208 が径方向内側に向かって圧縮されて、弾性部 208 の外径（直径）DE は、大径部 2071 の外径（直径）DL と略同じになる。

[0075] 弾性部 208 が圧縮されることで、最内周のセパレータ 143 が剛体部 207 の大径部 2071 の外周面に直接接する。

[0076] このような第 2 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態の作用効果に加えて、次の作用効果を得ることができる。

（5）剛体部 207 の捲回軸 X 方向の両端部に比べて電解液が枯渇しやすい中央部に、弾性部 208 を設けた。これにより、第 1 の実施の形態に比べて、弾性部 208 の材料費を低減できる。

（6）捲回軸 X 方向の両端部では、剛体部 207 が直接、最内周のセパレータ 143 に接するようにした。剛体部 207 の一部をセパレータ 143 に直接接触させることで、軸芯 209 にセパレータ 143 および電極を捲回する際、セパレータ 143 および電極に適切な張力を付与できるので、セパレータ 143 や電極にしわが発生することを抑制できる。さらに、軸芯 209 の両端部において、充放電時の捲回電極群 104 の形状保持性を中央部に比べて向上できる。

[0077] （7）セパレータ 143 および電極を軸芯 209 に捲回する前の状態において、剛体部 207 の凹部 207a から突出するように弾性部 208 を設けた。これにより、軸芯 209 の凹部 207a において、充放電の際に、弾性部 208 と最内周のセパレータ 143 とを接触させることができる。弾性部 208 は、充電時には捲回電極群 104 の内周側への変形を許容して電解液が捲回電極群 104 の外部へ押し出されることを防止する。弾性部 208 は、放電時には最内周のセパレータ 143 を弾性部 208 の弾性力により径方向外方に押し広げて、セパレータ 143 が凹部 207a 内に食い込んだ状態が

維持されることを防止する。

[0078] 図8(c)は、比較例を示す図である。比較例では、図示しないが、セパレータ143および電極を軸芯209に捲回する前の状態において、弾性部908が凹部207aの開口面から外方に向かって突出していない。このため、図8(c)に示すように、放電時において、弾性部908がセパレータ143に対して十分な弾性力を付与することができずに、セパレータ143が凹部207a内に食い込んだ状態が維持されてしまうおそれがある。

[0079] これに対して、本実施の形態では、図8(a)に示すように、放電時において、弾性部208がセパレータ143に対して、径方向外側へ向かって、比較例よりも大きな弾性力を付与することができる。このため、本実施の形態によれば、比較例に比べて、形状保持性を向上できる。

[0080] ー第3の実施の形態ー

図9を参照して第3の実施の形態に係る二次電池に用いられる軸芯309について説明する。図中、第2の実施の形態と同一または相当部分には同一符号を付し、相違点について主に説明する。図9(a)は、図7(a)と同様の図であり、第3の実施の形態に係る軸芯309を示す斜視図である。

[0081] 第2の実施の形態では、剛体部207の捲回軸X方向の中央部に弾性部208を設けて、剛体部207の捲回軸X方向の両端部の外周面を直接、セパレータ143に接触させていた(図7参照)。

[0082] これに対して、第3の実施の形態に係る軸芯309は、図9(a)に示すように、剛体部307の露出部と、弾性部308により剛体部307が覆われて成る被覆部とが捲回軸X方向に交互に設けられている。つまり、剛体部307と最内周のセパレータ143とが直接接する部分が捲回軸X方向に離間して複数設けられている。複数の弾性部308は、それぞれ、捲回軸X方向と直交するように全周に亘って帯状に設けられ、円筒状を呈している。

[0083] なお、本実施の形態では、捲回軸X方向と直交する帯状の弾性部308が剛体部307に巻かれて円筒状を呈する例について説明したが、以下のように変形することもできる。図9(b)は、第3の実施の形態の変形例につい

て示す図であり、軸芯309の側面模式図である。図9(b)に示すように、複数の帯状の弾性部308をそれぞれ捲回軸X方向と45度で交差するように、捲回軸X方向に沿って離間して複数設けてもよい。1本の帯状の弾性部308を螺旋状に剛体部307に巻く構成としてもよい。

[0084] このような第3の実施の形態によれば、第1の実施の形態で説明した(1)～(4)および第2の実施の形態で説明した(7)の作用効果に加えて、次の作用効果を奏する。

(8) 最内周のセパレータ143と剛体部307とが直接接する部分が、捲回軸X方向に、離間して複数形成されている。これにより、捲回時の張力によって、セパレータ143および電極が軸芯309へ押し付けられる力が分散されるので、第2の実施の形態に比べて、捲回時における電極やセパレータ143の形状維持が容易である。

[0085] (9) 最内周のセパレータ143と弾性部308とが直接接する部分が、捲回軸X方向に、離間して複数形成されている。これにより、充放電の際の体積膨張の力が分散して吸収されるので、第2の実施の形態に比べて、液枯れ防止の効果の向上を図ることができる。

[0086] ー第4の実施の形態ー

図10を参照して第4の実施の形態に係る二次電池に用いられる軸芯409について説明する。図中、第3の実施の形態と同一または相当部分には同一符号を付し、相違点について主に説明する。図10(a)は、図9(a)と同様の図であり、第4の実施の形態に係る軸芯409を示す斜視図である。図10(b)は、軸芯409の中心軸(捲回軸X)に直交する平面で切断した断面模式図である。

[0087] 第3の実施の形態では、最内周のセパレータ143と剛体部307とが直接接する部分が、捲回軸X方向に、離間して複数形成されていた(図9(a)参照)。これに対して、第4の実施の形態では、図10に示すように、最内周のセパレータ143(図10において不図示)と剛体部407とが直接接する部分が、円筒状の剛体部407の周方向に、離間して複数形成されて

いる。つまり、第４の実施の形態に係る軸芯４０９は、剛体部４０７の露出部と、弾性部４０８により剛体部４０７が覆われて成る被覆部とが剛体部４０７の周方向に交互に設けられている。

[0088] 第４の実施の形態に係る軸芯４０９は、捲回軸Ｘ方向に沿う溝が剛体部４０７の周方向に等間隔に設けられている。各溝には、帯状の弾性部４０８が嵌合されている。このような、第４の実施の形態によれば、第３の実施の形態と同様の作用効果を得ることができる。

[0089] ー第５の実施の形態ー

図１１～図１４を参照して第５の実施の形態に係る二次電池５００について説明する。図中、第１の実施の形態と同一または相当部分には同一符号を付し、相違点について主に説明する。図１１は第５の実施の形態に係る二次電池５００の外観斜視図であり、図１２は第５の実施の形態に係る二次電池５００の構成を示す分解斜視図である。

[0090] 第１～第４の実施の形態では、本発明を円筒形二次電池に適用した例について説明した。これに対して、第５の実施の形態では、本発明を角形二次電池に適用した例について説明する。

[0091] 図１１に示すように、二次電池５００は、扁平な直方体形状であって、電池缶５０１と電池蓋５０２とからなる電池容器を備えている。電池缶５０１および電池蓋５０２の材質は、アルミニウムまたはアルミニウム合金などである。

[0092] 図１２に示すように、電池缶５０１には電池蓋組立体５２０に保持された捲回電極群５０４が収容されている。電池蓋組立体５２０は、正極外部端子５５０および負極外部端子５６０、ならびに正極集電体５０５および負極集電体５０６が電池蓋５０２に取り付けられることで形成される。

[0093] 電池缶５０１は一端が開口された矩形箱状に形成されている。捲回電極群５０４は絶縁シート（不図示）に覆われた状態で電池缶５０１に収容されている。絶縁シート（不図示）の材質は、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレート等の絶縁性を有する樹脂である。これにより、電池缶５０１の底

面および側面と、捲回電極群 504 とは電氣的に絶縁されている。

[0094] 図 11 および図 12 に示すように、電池蓋 502 は、矩形平板状であって、電池缶 501 の開口を塞ぐようにレーザ溶接されている。つまり、電池蓋 502 は、電池缶 501 を封止している。電池蓋 502 には、注液部 511 が設けられている。注液部 511 には、電池容器内に電解液を注入するための注液孔が穿設されている。注液孔は、電解液注入後に注液栓によって封止される。

[0095] 電池蓋 502 の表面には、安全弁（ガス排出弁）523 が凹設されている。安全弁 523 は、内圧作用時の応力集中度合が相対的に高くなるように、プレス加工によって電池蓋 502 を部分的に薄肉化することで形成されている。安全弁 523 には彫り込み等の脆弱部が設けられている。

[0096] 図 12 に示すように、電池蓋 502 には、捲回電極群 504 の正極電極 541 および負極電極 542 のそれぞれと電氣的に接続された正極外部端子 550 および負極外部端子 560 が配設されている。

[0097] 正極外部端子 550 および負極外部端子 560 は、それぞれ電池缶 501 内に配設される正極集電体 505 および負極集電体 506 にかしめにより接続されている。なお、正極外部端子 550、正極集電体 505、負極外部端子 560 および負極集電体 506 は、それぞれ絶縁部材によって電池蓋 502 と電氣的に絶縁されている。

[0098] 正極外部端子 550 が正極集電体 505 を介して捲回電極群 504 の正極電極 541 に電氣的に接続され、負極外部端子 560 が負極集電体 506 を介して捲回電極群 504 の負極電極 542 に電氣的に接続されている。このため、正極外部端子 550 および負極外部端子 560 を介して外部負荷に電力が供給される。あるいは、正極外部端子 550 および負極外部端子 560 を介して外部発電電力が捲回電極群 504 に供給されて充電される。

[0099] 図 13 は、第 5 の実施の形態に係る捲回電極群 504 を示す斜視図および側面模式図である。便宜上、図 11 に示すように、縦置きされた状態の二次電池 500 の姿勢を基準に上下方向を規定し、以下、捲回電極群 504 につ

いて説明する。なお、図13(a)では、分かりやすいように軸芯509の剛体部507にハッチングを施している。

[0100] 図13(a)に示すように、捲回電極群504は、長尺状の正極電極541および負極電極542をセパレータ143を介在させて、軸芯509の周りに扁平形状に捲回することで積層構造とされている。なお、電極およびセパレータ143は、電極およびセパレータ143に対して張力を付与した状態で軸芯509を捲回軸Xを中心に回転させることで、軸芯509の周りに捲回される。

[0101] 捲回電極群504の幅方向（捲回方向に直交する捲回軸X方向）の両端部は、それぞれ合剤未処理部とされている。捲回電極群504の幅方向の一端部は、正極合剤層147が形成されていない未塗工部（正極箔145の露出部）が積層された部分とされている。捲回電極群504の幅方向の他端部は、負極合剤層148が形成されていない未塗工部（負極箔146の露出部）が積層された部分とされている。正極未塗工部の積層体および負極未塗工部の積層体は、図12に示すように、それぞれ予め押し潰され、それぞれ電池蓋組立体520の正極集電体505および負極集電体506と超音波溶接される。

[0102] 図13(b)に示すように、捲回電極群504の外形形状は、上端部に設けられた側面視半円状の上部湾曲部514Uと、下端部に設けられた側面視半円状の下部湾曲部514Lと、両湾曲部の間に設けられた直方体形状の平坦部515Pとで規定される扁平形状とされている。なお、上部湾曲部514Uおよび下部湾曲部514Lは略同じ構成であり、両者を総称して湾曲部514とも記す。

[0103] 図14(a)は第5の実施の形態に係る軸芯509を示す斜視図であり、図14(b)は長辺部509Lに設けられた弾性部508を示す拡大断面模式図である。図15は、第5の実施の形態に係る二次電池500の内部構造を示す断面模式図である。図14(a)に示すように、軸芯509は、矩形平板状の剛体部507と、円柱状の弾性部508を2つ備えている。剛体部

507は、互いに対向する一对の長辺部509Lと、互いに対向する一对の短辺部509Sとを有している。

[0104] 一对の長辺部509Lは捲回軸Xに平行に延在し、一对の短辺部509Sは捲回軸Xに直交して延在している。第5の実施の形態では、一对の長辺部509Lのそれぞれに弾性部508が設けられている。

[0105] 図14(a)および図14(b)に示すように、長辺部509Lは、断面半円弧状の凹面507aを有している。弾性部508は、円柱状であり、剛体部507側の半円部分が長辺部509Lの凹面507aに嵌合され、反対側の半円部分が凹面507aの開口面から外方に突出している。

[0106] 図15に示すように、弾性部508は、捲回電極群504の湾曲部514における最内周のセパレータ143と剛体部507の凹面507aとの間に配置され、捲回電極群504によって捲回軸Xに向かって押圧されている。

[0107] このように、第5の実施の形態に係る二次電池500は、平坦部515Pおよび湾曲部514を有する扁平渦巻き状に捲回された捲回電極群504を備えている。ところで、このように扁平渦巻き状に捲回された捲回電極群を備える二次電池では、充電時に活物質が膨張し、電極が膨張しようとした際、電極の膨張力の他に次のような力が金属箔に作用する。捲回電極群504において、平坦部515Pに比べて曲率が高い湾曲部514では、金属箔（正極箔および負極箔）に対して作用する周方向への引張力が平坦部515Pに比べて大きい。

[0108] このため、湾曲部514を構成する電極やセパレータにおける空隙を潰すように作用する力は、平坦部515Pを構成する電極やセパレータにおける空隙を潰すように作用する力に比べて大きくなる。つまり、湾曲部514では、平坦部515Pに比べて電解液が枯渇しやすい。

[0109] 本実施の形態では、上述したように、湾曲部514における最内周のセパレータ143と剛体部507との間に、剛体部507を構成する樹脂材料よりも弾性率が低い樹脂材料から成る弾性部508が配置されている。

[0110] このような第5の実施の形態によれば、第1の実施の形態で説明した（1

）と同様、電解液の枯渇が大きくなりやすい湾曲部 514 に弾性部 508 を配置したので、活物質の膨張により発生した力を弾性部 508 が圧縮変形することによって吸収することができる。これにより、電極の空隙やセパレータの空隙が潰されることを抑制し、充放電に伴う捲回電極群 504 の電解液の枯渇を抑制することができる。

[0111] さらに、第 5 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態で説明した (2) ～ (4) に加えて、次の作用効果を得ることができる。

(10) 弾性部 508 よりも弾性率の高い矩形平板状の剛体部 507 を設けた。これにより、金属箔（正極箔および負極箔）に対して周方向に引張られる力が作用した場合の捲回電極群 504 の変形を抑制し、捲回電極群 504 の形状を保持することができる。

[0112] 次のような変形も本発明の範囲内であり、変形例の一つ、もしくは複数を上述の実施形態と組み合わせることも可能である。

(変形例 1-1)

図 16 は、変形例に係る軸芯を示す斜視図であり、分かりやすいように弾性部 508A、508B、508C にハッチングを施している。第 5 の実施の形態の弾性部 508 に代えて、図 16 (a) に示すように、円柱状の剛体部 597A と、剛体部 597A における捲回軸 X 方向中央部を覆うように設けられた弾性部 508A とから成る中間部材 590A を設ける構成としてもよい。このような変形例によれば、第 5 の実施の形態と同様の作用効果に加え、第 2 の実施の形態と同様の作用効果を奏する。

[0113] (変形例 1-2)

変形例 1-1 の中間部材 590A に代えて、図 16 (b) に示すように、剛体部 597B の露出部と、弾性部 508B による被覆部とを捲回軸 X 方向に交互に設けた中間部材 590B を採用してもよい。換言すれば、最内周のセパレータ 143 と剛体部 597A とが直接接する部分が、捲回軸 X 方向に離間して複数形成されていてもよい。このような変形例によれば、第 5 の実施の形態と同様の作用効果に加え、第 3 の実施の形態と同様の作用効果を奏

する。

[0114] (変形例 1-3)

変形例 1-1 の中間部材 590A に代えて、図 16 (c) に示すように、剛体部 597C の露出部と、弾性部 508C による被覆部とを円柱状の剛体部 597C の周方向に交互に設けた中間部材 590C を採用してもよい。換言すれば、最内周のセパレータ 143 と剛体部 597C とが直接接する部分が、剛体部 597C の周方向に離間して複数形成されていてもよい。このような変形例によれば、第 5 の実施の形態と同様の作用効果に加え、第 4 の実施の形態と同様の作用効果を奏する。

[0115] (変形例 2)

第 5 の実施の形態では弾性部 508 を円柱状とする例について説明し、変形例 1-1 ~ 1-3 では、中間部材 590A ~ 590C (以下、総称して中間部材 590 と記す) を円柱状とする例について説明したが、本発明はこれに限定されない。弾性部 508 や中間部材 590 の形状としては、たとえば、半円柱状 (図 17 (a) 参照)、矩形柱状 (図 17 (b) 参照) など、種々の形状を採用することができる。なお、本明細書において、円柱状や半円柱状、矩形柱状とは、完全な円柱状や半円柱状、矩形柱状に限らず、これとほぼ同一で、本願発明の効果を奏するような略円柱状や略半円柱状、略矩形柱状を含む。

[0116] (変形例 3)

上述した実施の形態、たとえば第 1 の実施の形態では、1 層の弾性部 108 が直接最内周のセパレータ 143 に接する例について説明したが、本発明はこれに限定されない。弾性部 108 は複数層設けてもよい。この場合、各弾性部 108 は、いずれも剛体部 107 の樹脂材料の弾性率よりも低い樹脂材料で形成される。弾性部 108 を複数層設ける場合、最も内側の弾性部 108 が剛体部 107 に直接接触し、最も外側の弾性部 108 がセパレータ 143 に直接接触する。

[0117] (変形例 4)

第2の実施の形態では、軸芯209にセパレータ143および電極が捲回される前の状態において、凹部207aの開口面から弾性部208の外周面が径方向外側に突出する例について説明したが本発明はこれに限定されない。凹部207aの開口面よりも径方向内側に弾性部208の外周面が位置していてもよい。少なくとも、捲回された最内周のセパレータ143が弾性部208に接する構成であればよい。なお、形状保持性の向上の観点から、軸芯209にセパレータ143および電極が捲回される前の状態において、弾性部208の外周面を凹部207aの開口面に位置させる、あるいは凹部207aの開口面よりも径方向外側に弾性部208の外周面を位置させることが好ましい。

[0118] (変形例5)

正極活物質としてマンガン酸リチウム、負極活物質として黒鉛をそれぞれ例示したが、本発明はこれに限定されない。正極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離可能な材料であり、予め十分な量のリチウムイオンを挿入したリチウム遷移金属複合酸化物を用いればよい。また、正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶中のリチウムや遷移金属の一部をそれら以外の元素で置換あるいはドーブした材料を使用してもよい。結晶構造についても特に制限はなく、スピネル系、層状系、オリビン系のいずれの結晶構造を有していてもよい。一方、負極活物質としては、リチウムイオンを挿入、脱離可能な非晶質炭素やコークスなどの炭素質材料等を用いてもよい。SiO₂やSi合金などもリチウムイオンを挿入・脱離可能な材料として挙げられる。これらの材料を混合したものでもよく、混合配合比についても限定されない。粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状等、特に制限されるものではない。

[0119] (変形例6)

上述した実施の形態では、正負極活物質合剤の結着剤としてPVDFを用いる場合について例示したが、本発明はこれに限定されない。結着剤として、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン、ポリスチレン

、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン／ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロプレンなどの重合体およびこれらの混合体などを用いることができる。

[0120] (変形例 7)

上述した実施の形態では、非水電解液として、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶液中に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解した非水電解液を例示したが、本発明はこれに限定されない。一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した非水電解液であればよい。たとえば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等やこれらの混合物を用いることができる。また、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、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、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、プロピオニトリル等またはこれら 2 種類以上の混合溶媒を用いるようにしてもよく、混合配合比についても限定されない。

[0121] (変形例 8-1)

第 1～第 4 の実施の形態では、中空円柱状 (円筒状) の剛体部 107, 207, 307, 407 を例に説明したが、中実円柱状の剛体部としてもよいし、楕円柱状の剛体部にも本発明を適用することができる。なお、本明細書において、円柱状や楕円柱状とは、完全な円柱状や楕円柱状に限らず、これとほぼ同一で、本願発明の効果を奏するような略円柱状や略楕円柱状を含む。

[0122] (変形例 8-2)

第 5 の実施の形態では、矩形平板状の剛体部 507 を例に説明したが、本

発明はこれに限定されない。扁平楕円柱状の剛体部 507（図 17（c）参照）にも本発明を適用することができる。なお、本明細書において、矩形平板状や扁平楕円柱状とは、完全な矩形平板状や扁平楕円柱状に限らず、これとほぼ同一で、本願発明の効果を奏するような略矩形平板状や略扁平楕円柱状を含む。

[0123] （変形例 9）

第 1 の実施の形態では円柱状の剛体部 107 の略全体を覆う弾性部 108 について説明し、第 2 の実施の形態では円柱状の剛体部 207 の中央部を覆う弾性部 208 について説明した。第 3 および第 4 の実施の形態では、円柱状の剛体部 307、407 の露出部と弾性部 308、408 によって覆われる被覆部とが交互に配置される例について説明した。円筒形二次電池が備える軸芯において、弾性部はこれらの形状に限定されない。円柱状の剛体部 107 における外周面の少なくとも一部に弾性部 108 が配置されている構成であればよく、たとえば、格子状（図 17（d）参照）やマトリクス状（図 17（e）参照）に設けてもよい。

[0124] （変形例 10）

上述した実施の形態では、リチウムイオン二次電池を一例として説明したが、ニッケル水素電池など、その他の二次電池にも本発明を適用できる。

[0125] 上記では、種々の実施の形態および変形例を説明したが、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。

符号の説明

[0126] 100 二次電池、101 電池缶、102 電池蓋、104 捲回電極群、105 正極集電リング、106 負極集電リング、107 剛体部、108 弾性部、109 軸芯、109a 溝、109b 段部、120 電池蓋ユニット、122 ケース、123 安全弁、124 弁押え部材、129 ガasket、141 正極電極、142 負極電極、143 セパレータ、143a 第 1 セパレータ、143b 第 2 セパレータ、145

正極箔、145t 正極タブ、146 負極箔、146t 負極タブ、147 正極合剤層、148 負極合剤層、151 上部筒部、152 下部筒部、159 正極リード板、161 外周筒部、162 内周筒部、168 スペーサ、169 負極リード板、169a 円形凹部、169b フランジ、200 二次電池、207 剛体部、207a 凹部、207l 大径部、207s 小径部、208 弾性部、209 軸芯、307 剛体部、308 弾性部、309 軸芯、407 剛体部、408 弾性部、409 軸芯、500 二次電池、501 電池缶、502 電池蓋、504 捲回電極群、505 正極集電体、506 負極集電体、507 剛体部、507a 凹面、508 弾性部、509 軸芯、509L 長辺部、509S 短辺部、511 注液部、514 湾曲部、514L 下部湾曲部、514U 上部湾曲部、515P 平坦部、520 電池蓋組立体、523 安全弁、541 正極電極、542 負極電極、550 正極外部端子、560 負極外部端子、590 中間部材、597A, 597B, 597C 剛体部、900 二次電池、904 捲回電極群、908 弾性部、909 軸芯

請求の範囲

- [請求項1] 軸芯に電極およびセパレータを捲回した捲回電極群を有する二次電池であって、
- 前記軸芯は、樹脂から成る剛体部と、前記剛体部よりも弾性率が低い樹脂から成る弾性部とを有し、
- 前記弾性部は、最内周のセパレータと前記剛体部との間に配置されている二次電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の二次電池において、
- 前記弾性部は、捲回電極群の湾曲部における最内周のセパレータに接している二次電池。
- [請求項3] 請求項2に記載の二次電池において、
- 前記電極は正極電極および負極電極であり、前記弾性部は、少なくとも前記正極電極の合剤層における前記捲回電極群の捲回軸方向の領域に対向する位置に設けられている二次電池。
- [請求項4] 請求項3に記載の二次電池において、
- 前記弾性部は、前記捲回電極群の捲回方向に沿う湾曲面を有し、前記湾曲面が前記最内周のセパレータに接している二次電池。
- [請求項5] 請求項4に記載の二次電池において、
- 前記剛体部は矩形平板状であり、
- 前記矩形平板状の剛体部において対向する一対の辺のそれぞれに前記弾性部が配置されている二次電池。
- [請求項6] 請求項4に記載の二次電池において、
- 前記剛体部は円柱状であり、
- 前記円柱状の剛体部における外周面の少なくとも一部に前記弾性部が配置されている二次電池。
- [請求項7] 請求項5または6に記載の二次電池において、
- 前記捲回電極群の湾曲部における最内周のセパレータと前記剛体部とが直接接するように、前記剛体部の外周面の一部に前記弾性部が設

けられている二次電池。

[請求項8]

請求項7に記載の二次電池において、

前記弾性部は、前記最内周のセパレータと前記剛体部とが直接接する部分が、前記捲回軸方向あるいは前記剛体部の周方向に、離間して複数形成されている二次電池。

[請求項9]

請求項7に記載の二次電池において、

前記弾性部は、前記剛体部における前記捲回電極群の捲回軸方向の中央部に配置され、前記剛体部における前記捲回軸方向の両端部の外周面は、前記最内周のセパレータに直接接している二次電池。

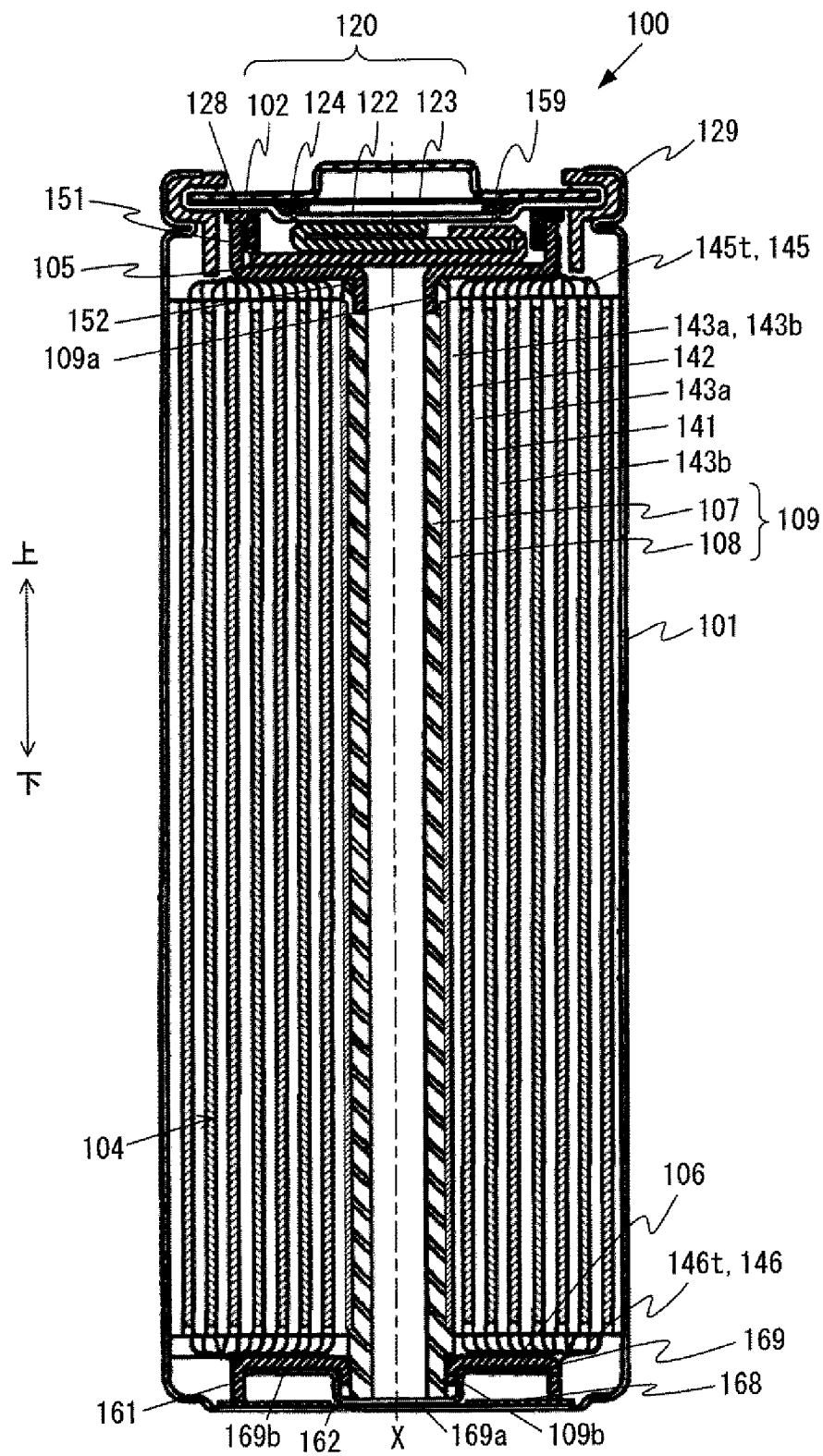
[請求項10]

請求項1ないし6のいずれか一項に記載の二次電池において、

前記弾性部の弾性率は、前記セパレータの弾性率および前記電極の合剤層の弾性率よりも低い二次電池。

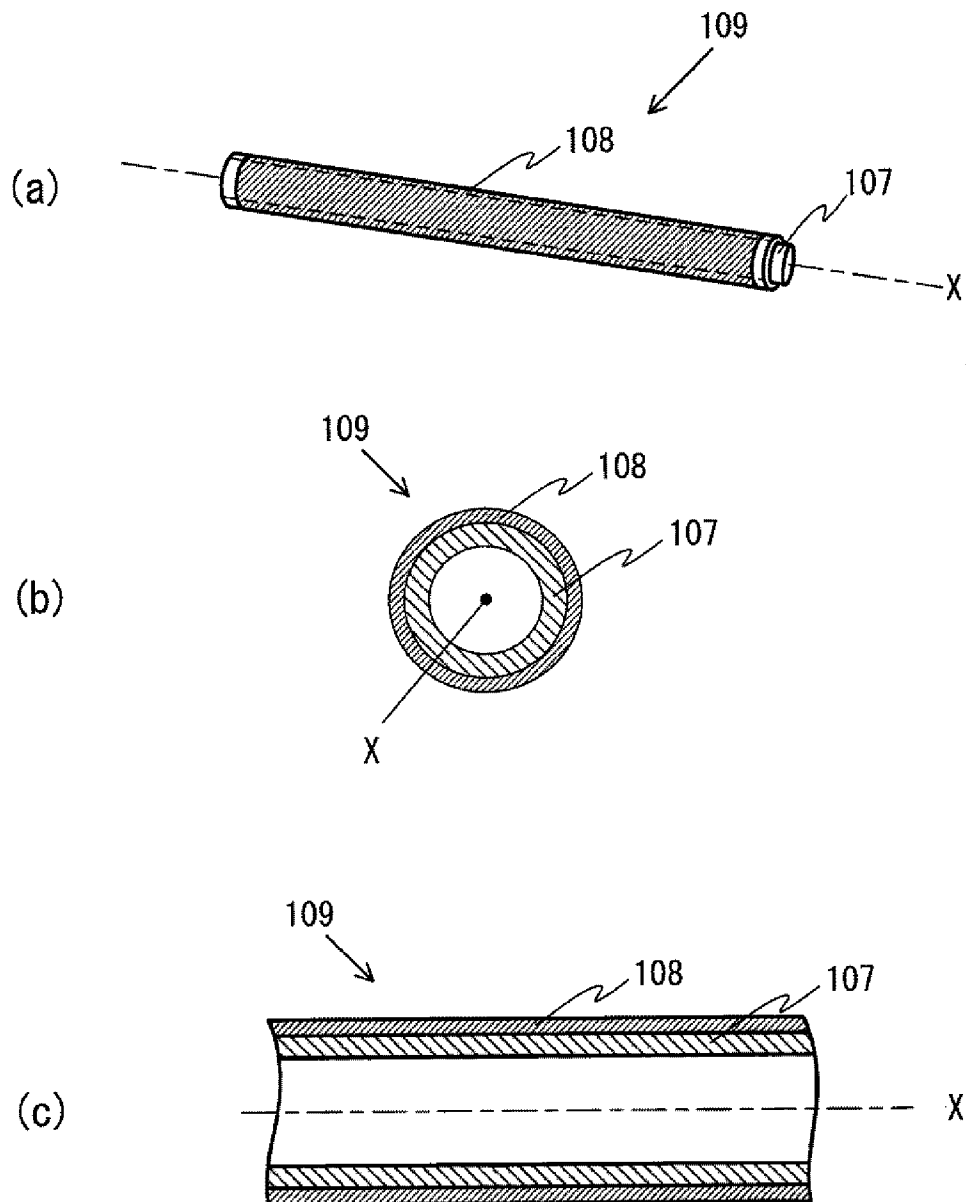
[図1]

【図1】



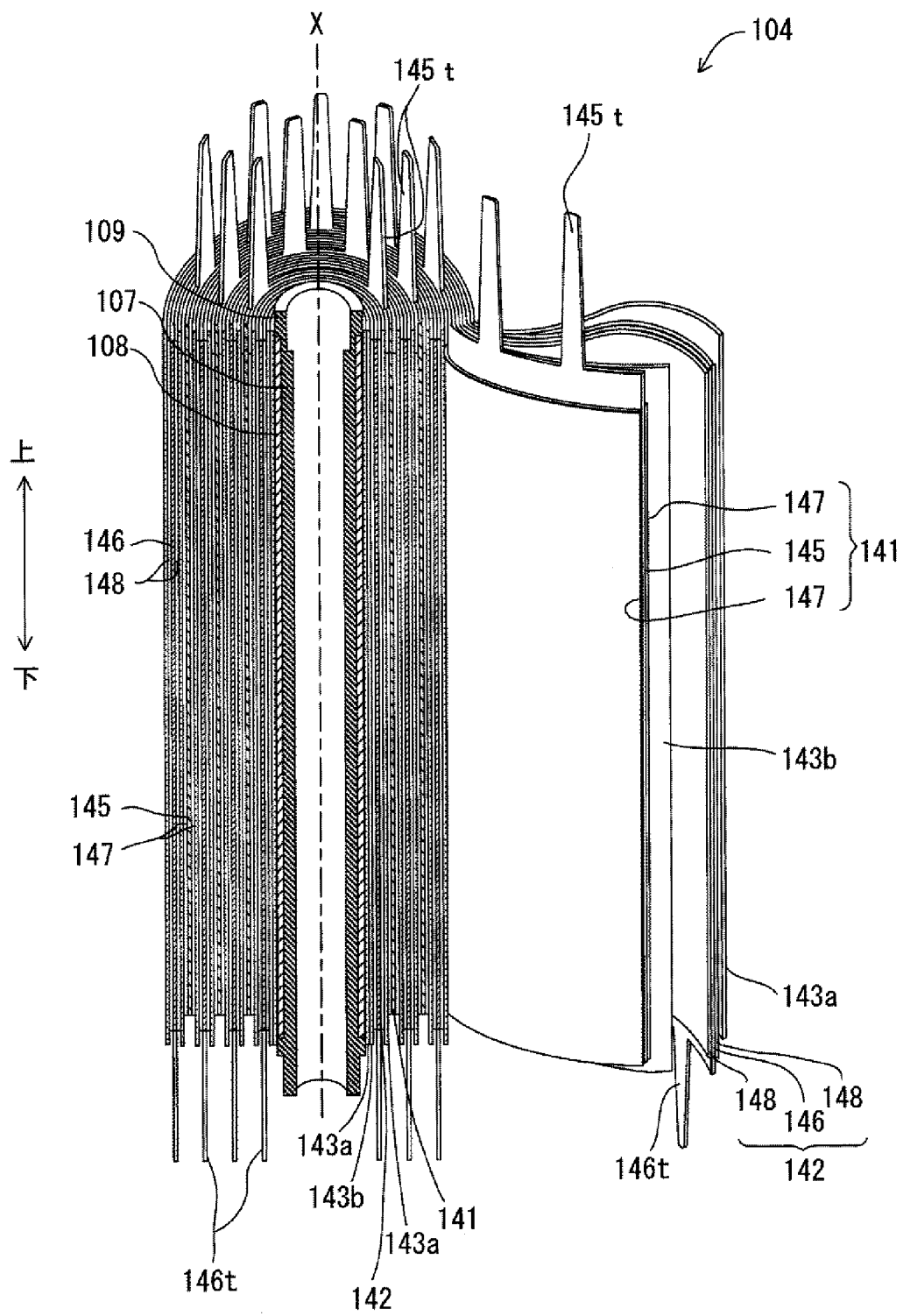
[図2]

【図2】

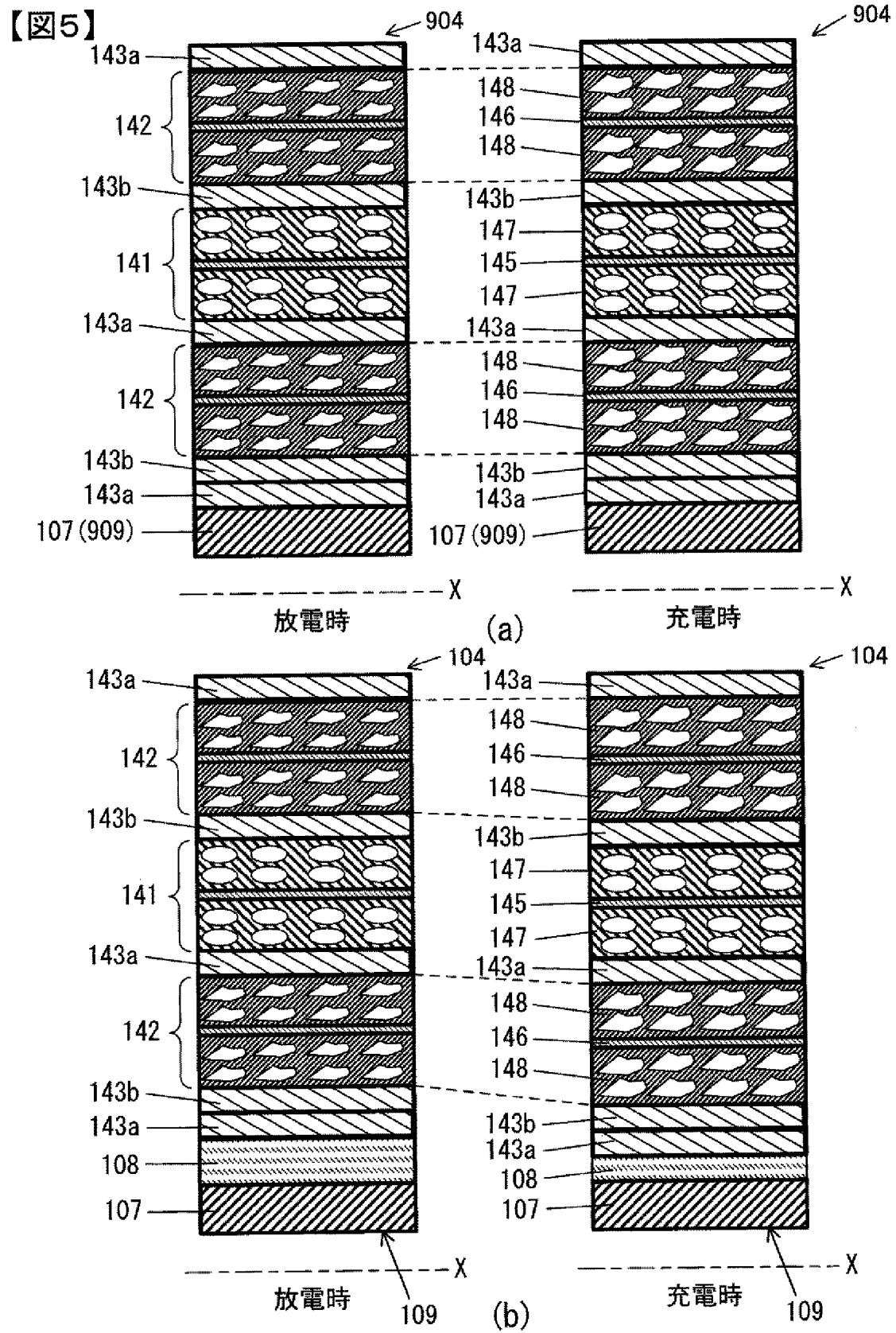


[図3]

【図3】

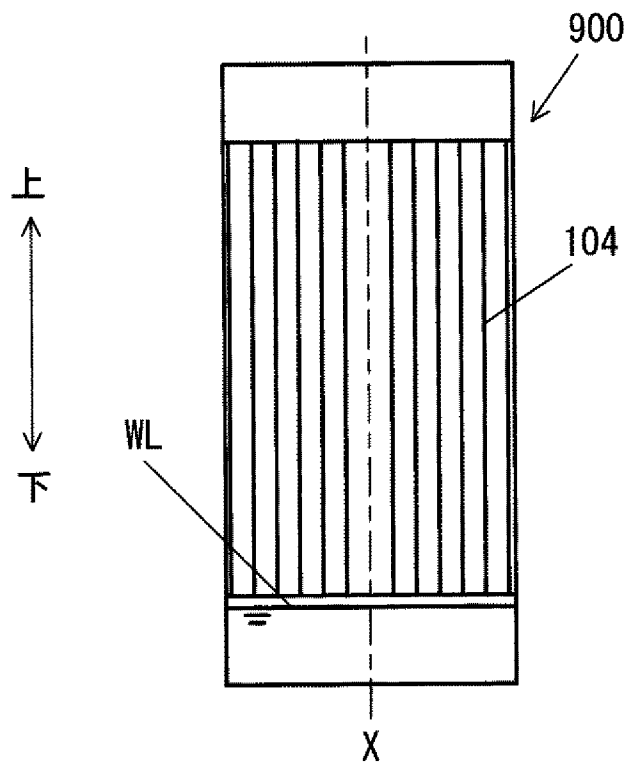


[図5]

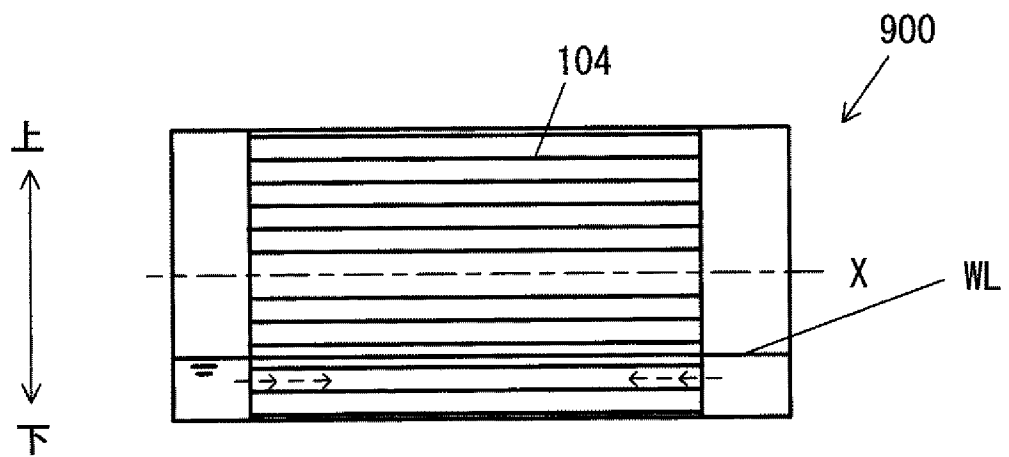


[図6]

【図6】



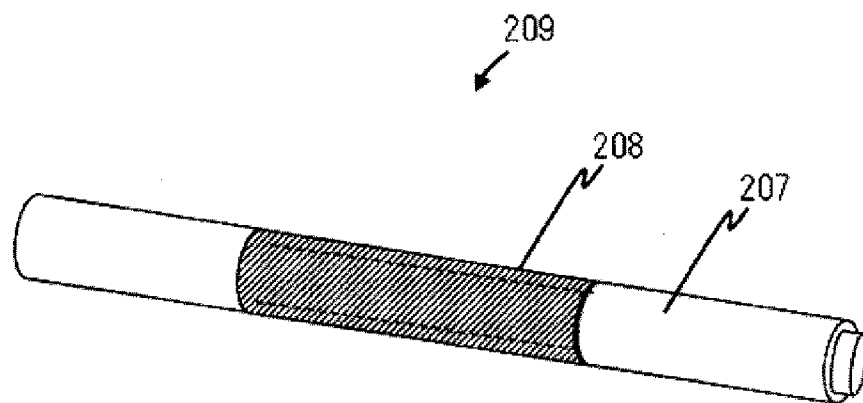
(a)



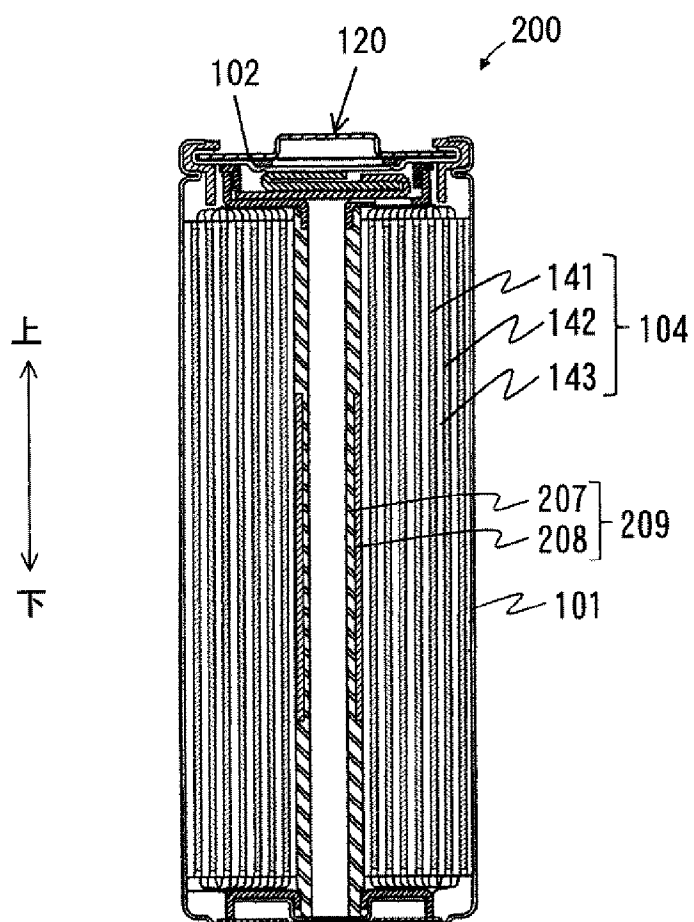
(b)

[図7]

【図7】



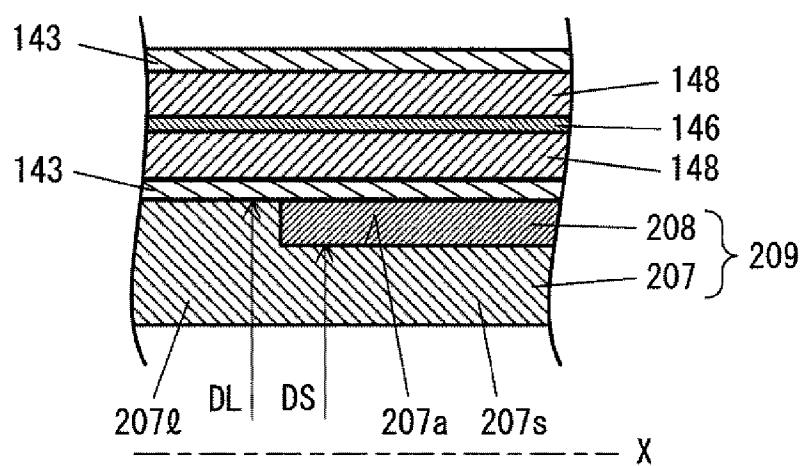
(a)



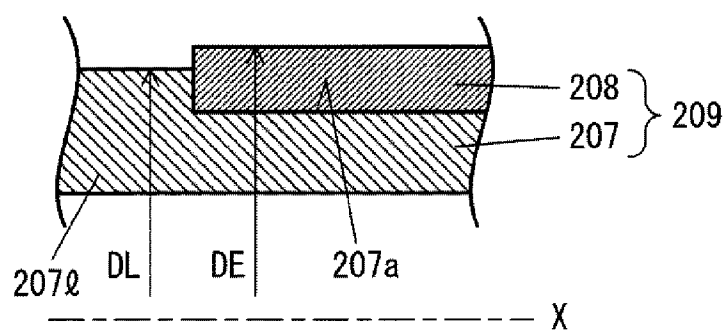
(b)

[図8]

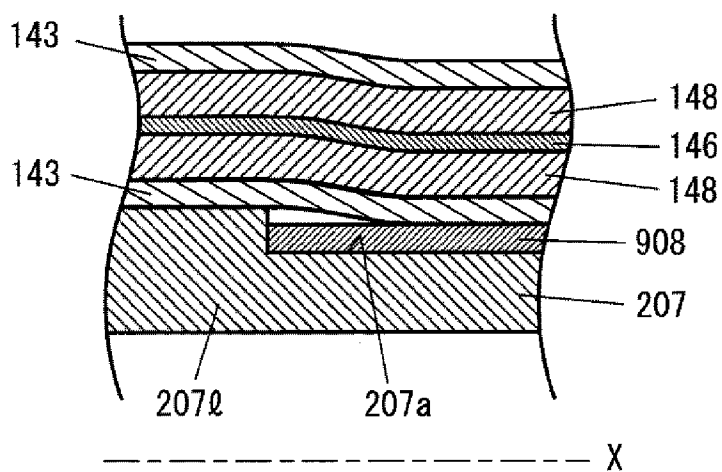
【図8】



(a)



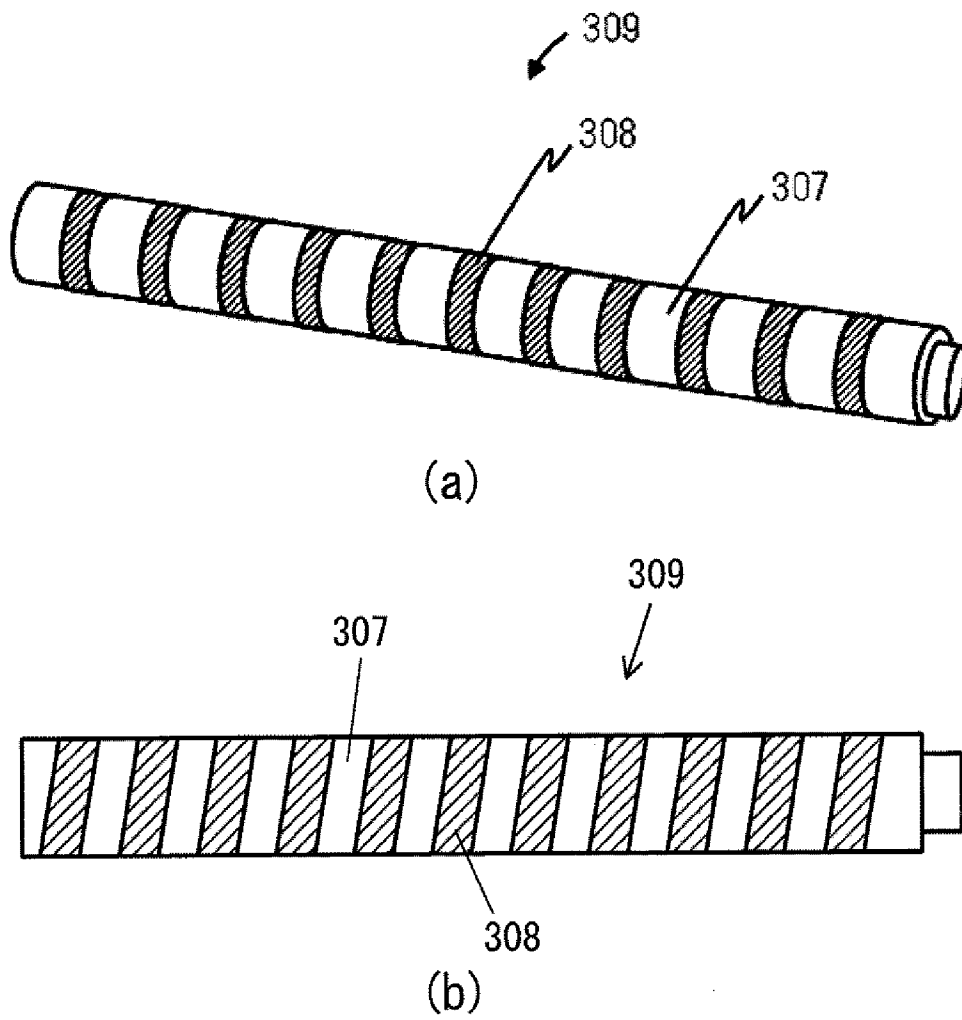
(b)



(c)

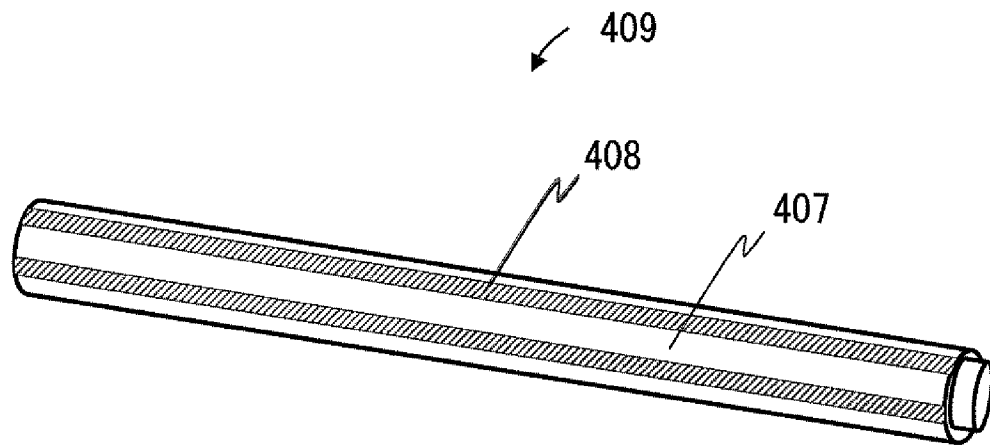
[図9]

【図9】

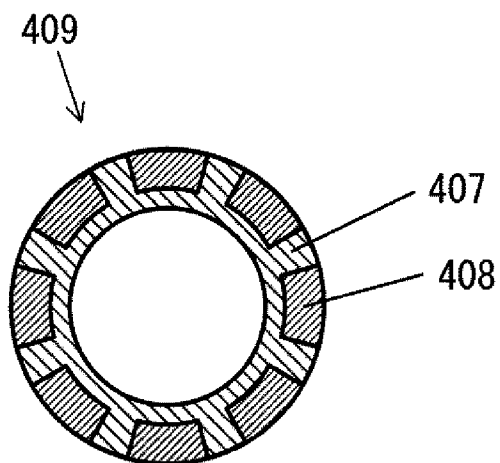


[図10]

【図10】



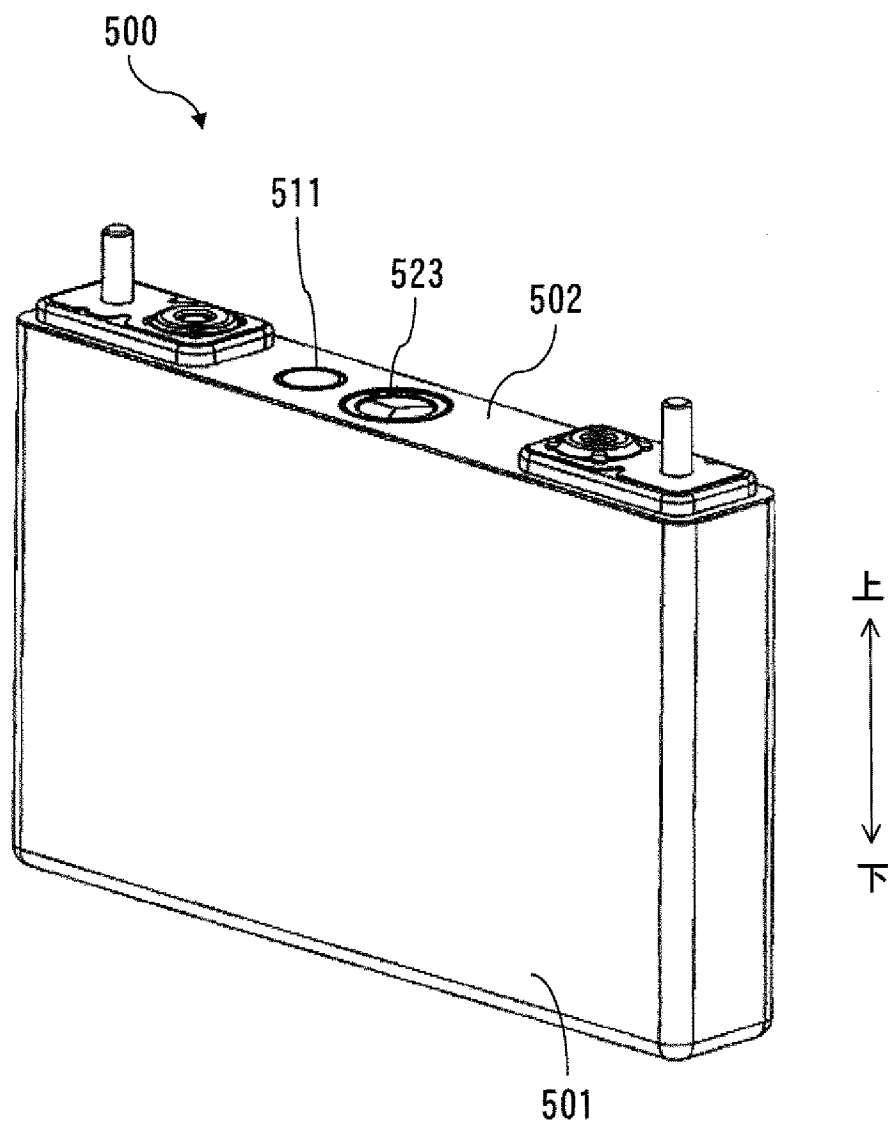
(a)



(b)

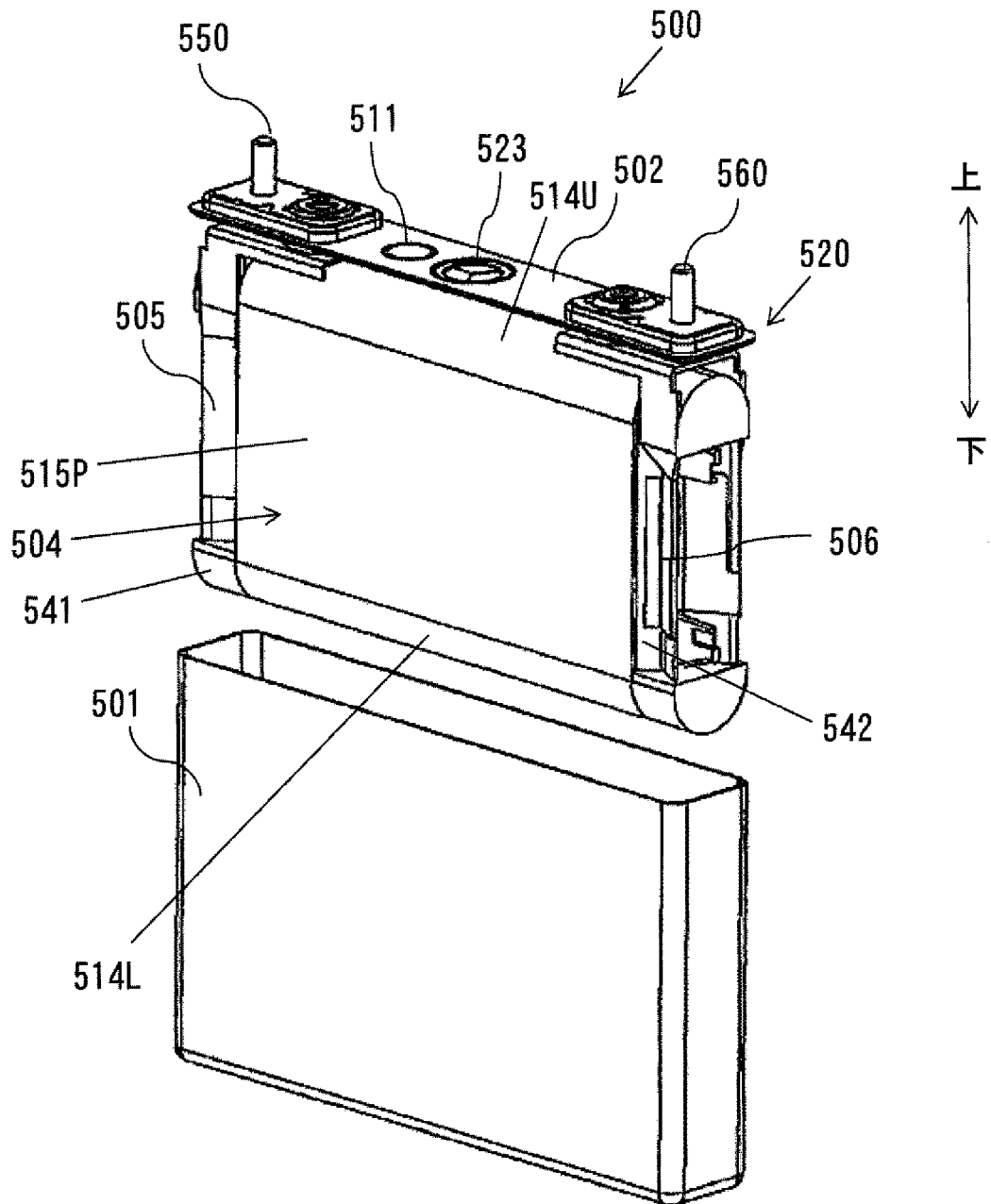
[図11]

【図11】



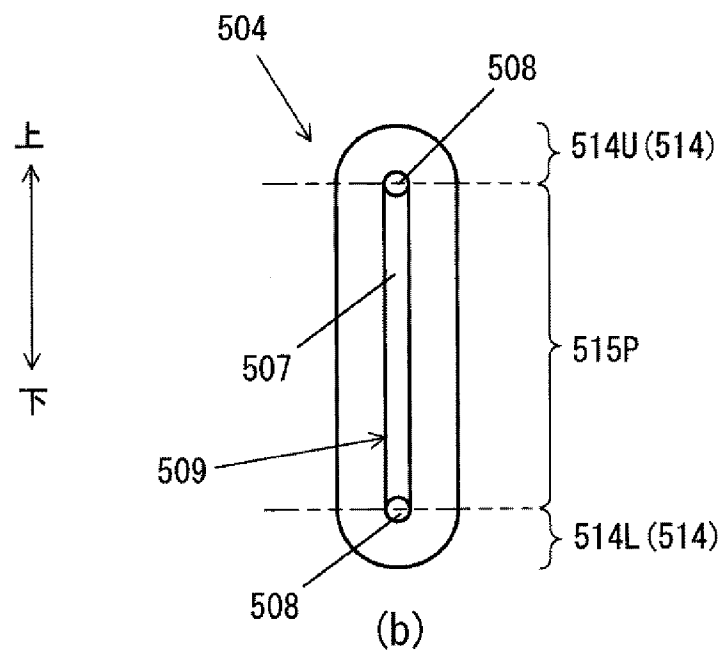
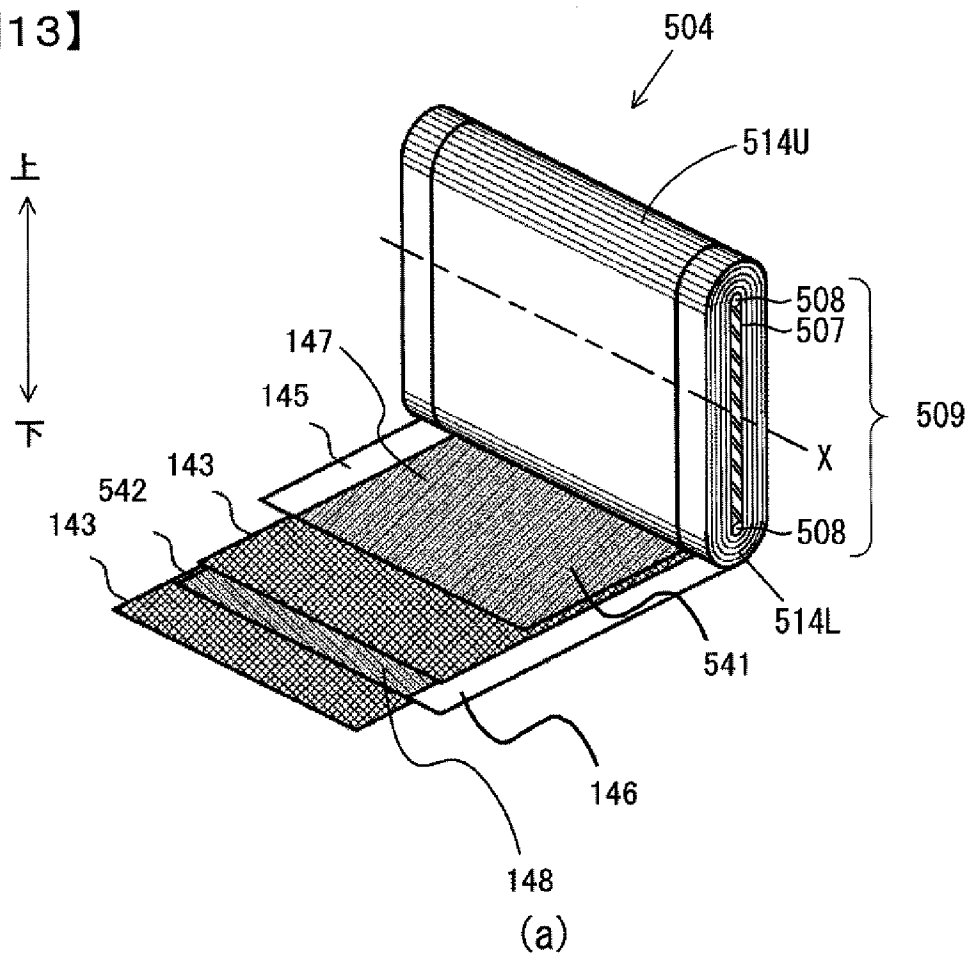
[図12]

【図12】



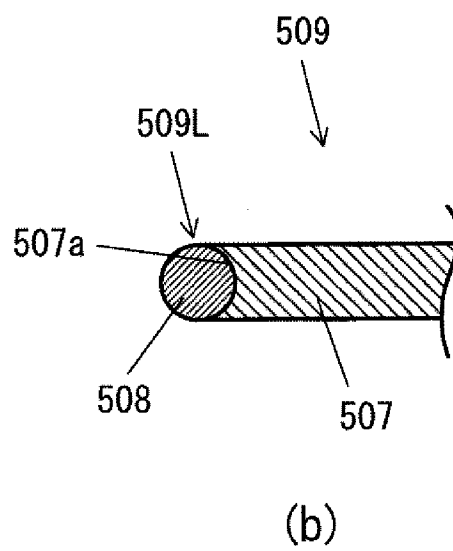
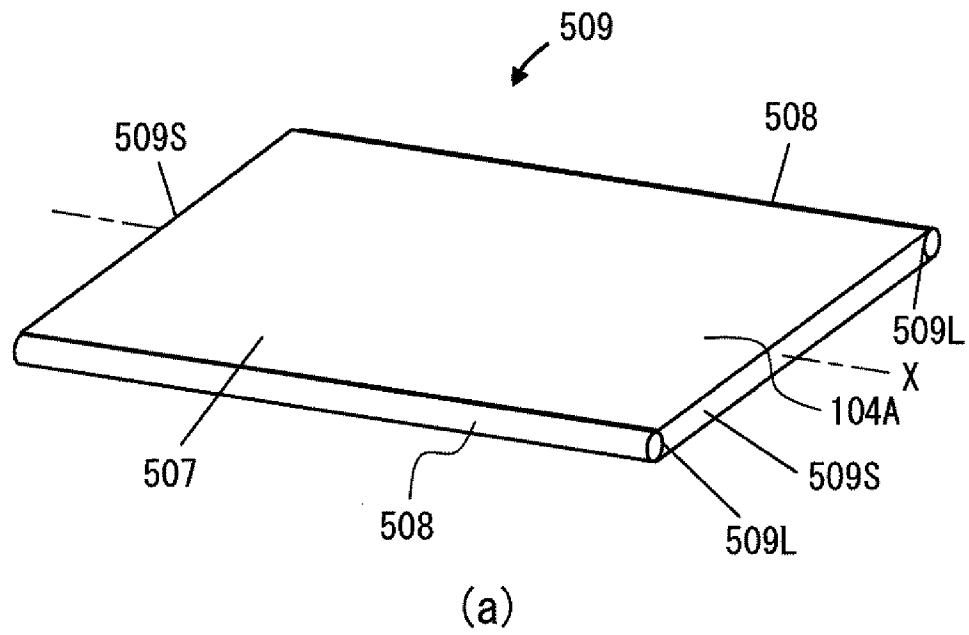
[図13]

【図13】



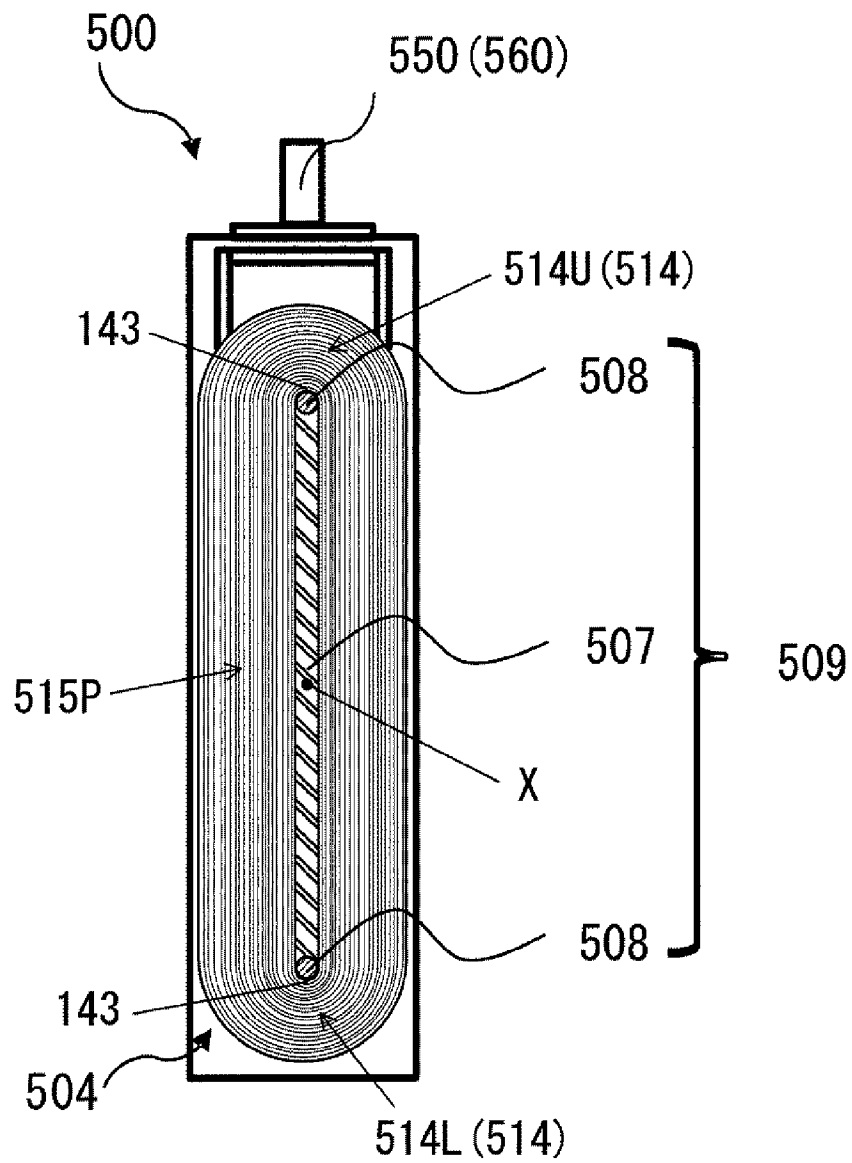
[図14]

【図14】



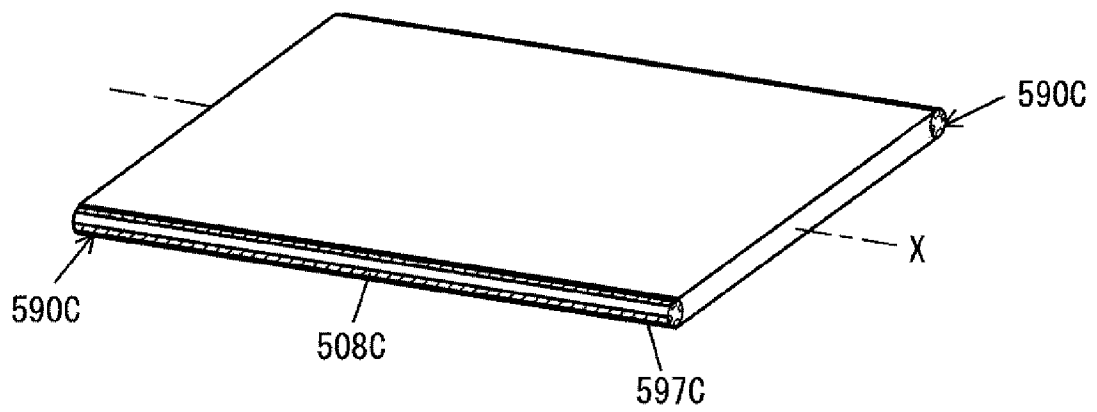
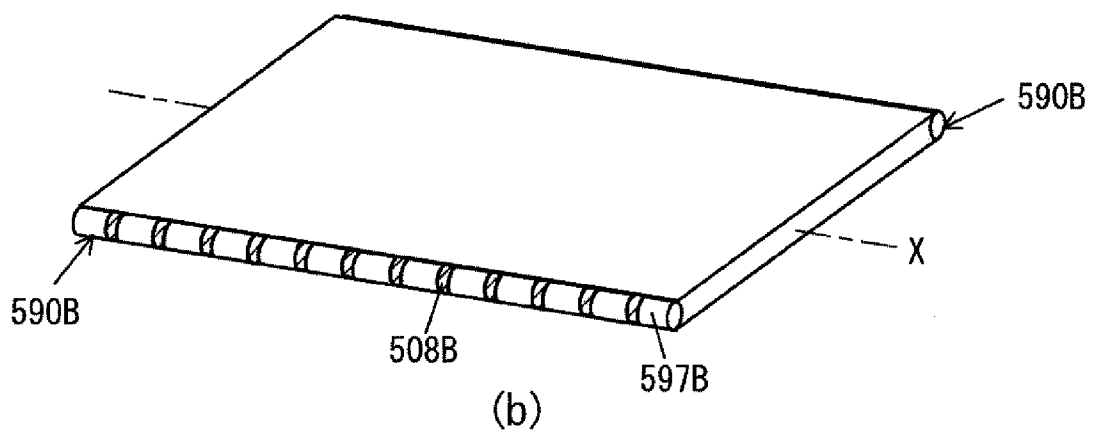
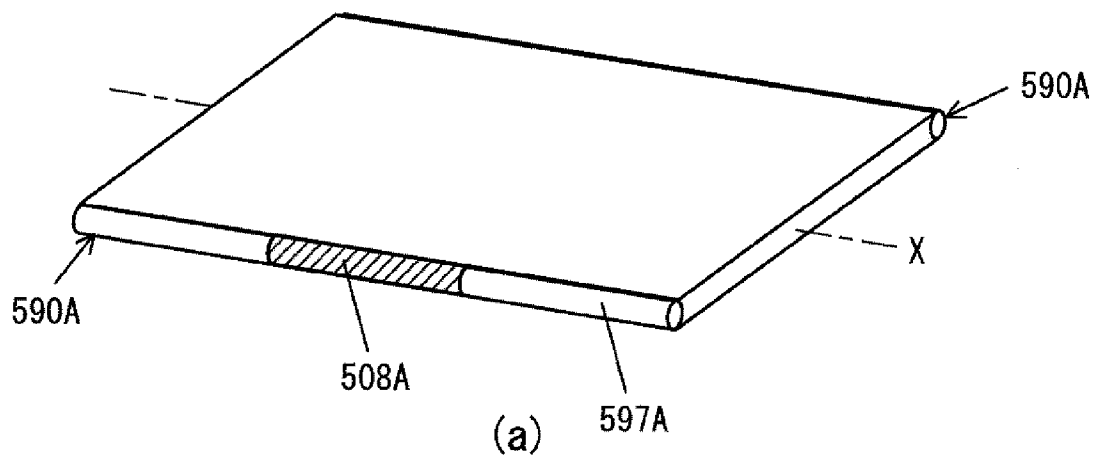
[図15]

【図15】



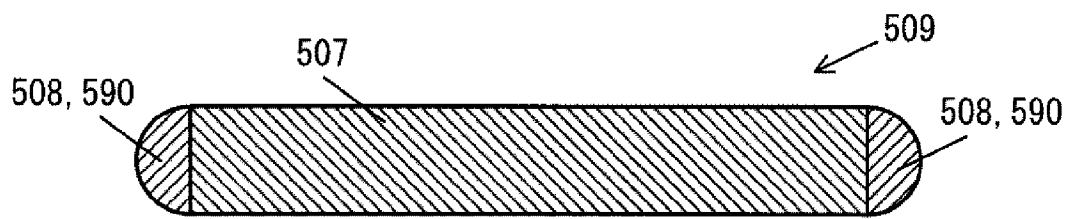
[図16]

【図16】

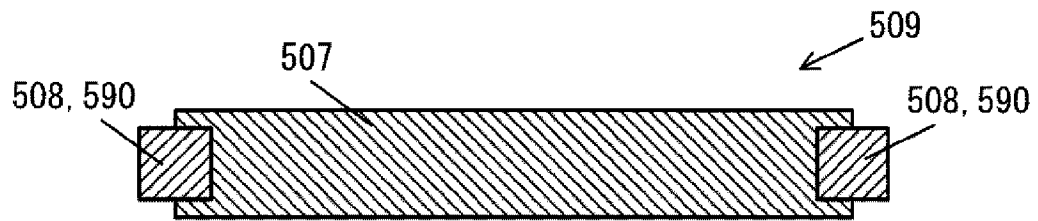


[図17]

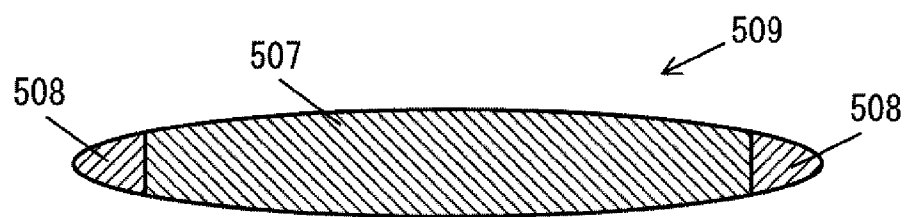
【図17】



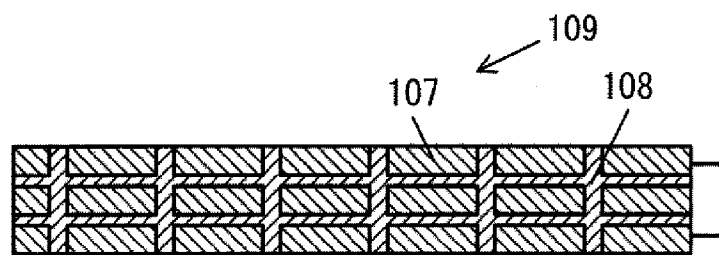
(a)



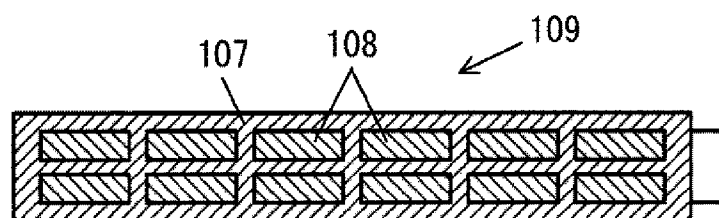
(b)



(c)



(d)



(e)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0587(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)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)

H01M10/0587, H01M10/04, H01M10/12, H01M10/28

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-074289 A (GS Yuasa International Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1, 2; paragraphs [0021] to [0031] (Family: none)	1-10
A	WO 2011/111661 A1 (GS Yuasa International Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims 1, 11; paragraphs [0025], [0030] to [0037], [0065], [0066], [0075]; fig. 5 & US 2012/0328924 A1 claims 1, 11; paragraphs [0035], [0040] to [0047], [0075], [0076], [0085]; fig. 5 & JP 5737631 B2 & EP 2546916 A1 & CN 102859776 A & KR 10-2013-0016242 A & TW 201205926 A1	1-10

☒ 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
29 June 2016 (29.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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/JP2016/060876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-055887 A (Toyota Motor Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0018] to [0020], [0027], [0038], [0039]; fig. 3 (Family: none)	1-10
A	JP 2007-311274 A (Toyota Motor Corp.), 29 November 2007 (29.11.2007), claim 1; paragraphs [0020] to [0023], [0046] to [0048]; fig. 5 (Family: none)	1-10
A	JP 2013-218824 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims 1 to 7; paragraphs [0010], [0024], [0027]; fig. 4, 5 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0587(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)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. H01M10/0587, H01M10/04, H01M10/12, H01M10/28

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-074289 A（株式会社GSユアサ） 2012.04.12, 請求項1, 2, [0021]-[0031] （ファミリーなし）	1-10

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29.06.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

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）

青木 千歌子

4 X

6 1 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/111661 A1 (株式会社G S ユアサ) 2011.09.15, 請求項 1, 11, [0025], [0030]-[0037], [0065], [0066], [0075], 図 5 & US 2012/0328924 A1, claims 1, 11, [0035], [0040]-[0047], [0075], [0076], [0085], FIG. 5 & JP 5737631 B2 & EP 2546916 A1 & CN 102859776 A & KR 10-2013-0016242 A & TW 201205926 A1	1-10
A	JP 2010-055887 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.03.11, [0018]-[0020], [0027], [0038], [0039], 図 3 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-311274 A (トヨタ自動車株式会社) 2007.11.29, 請求項 1, [0020]-[0023], [0046]-[0048], 図 5 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-218824 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2013.10.24, 請求項 1-7, [0010], [0024], [0027], 図 4, 5 (ファミリーなし)	1-10