

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7673742号
(P7673742)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	10/0583(2010.01)	H O 1 M	10/0583
H O 1 M	10/04 (2006.01)	H O 1 M	10/04 Z
H O 1 M	10/052(2010.01)	H O 1 M	10/052
H O 1 M	10/0585(2010.01)	H O 1 M	10/0585
H O 1 M	4/587(2010.01)	H O 1 M	4/587
請求項の数 3 (全24頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-507184(P2022-507184)	(73)特許権者	507151526 株式会社G S ユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地
(86)(22)出願日	令和3年3月8日(2021.3.8)	(72)発明者	尾木 謙太 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G S ユアサ内
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/009023	(72)発明者	小山 貴之 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G S ユアサ内
(87)国際公開番号	WO2021/182406	(72)発明者	伊藤 祥太 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G S ユアサ内
(87)国際公開日	令和3年9月16日(2021.9.16)	(72)発明者	宮崎 明彦 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G S ユアサ内
審査請求日	令和5年12月13日(2023.12.13)		
(31)優先権主張番号	特願2020-42452(P2020-42452)		
(32)優先日	令和2年3月11日(2020.3.11)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 蓄電素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに対向する一対の平坦部と上記一対の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、
上記負極の上記一対の平坦部間に配置される板状の正極とを備えており、
上記負極が負極基材とこの負極基材の表面に積層される負極活物質層とを有し、
上記負極活物質層は、上記一対の平坦部及び上記折り畳み部の双方に形成されており、
上記負極活物質層が負極活物質を含有し、
上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、
上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下である蓄電素子の製造方法であって、
負極基材の表面に直接又は間接に負極活物質層を積層して負極を準備すること、及び
上記負極及び正極を、セパレータを介して積層することにより電極体を形成すること、を
備え、
上記負極及び上記正極を積層することの前に、上記負極活物質層をプレスすることを有さ
ない、若しくは上記負極活物質層に対して低圧プレスが行われる、蓄電素子の製造方法。

【請求項2】

互いに対向する一対の平坦部と上記一対の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、
上記負極の上記一対の平坦部間に配置される板状の正極と

を備えており、

上記負極が負極基材とこの負極基材の表面に直接又は間接に積層される負極活物質層とを有し、

上記負極活物質層は、上記一对の平坦部及び上記折り畳み部の双方に形成されており、上記負極活物質層が負極活物質を含有し、

上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、

上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下であり、

上記負極活物質層が配置されている領域における上記負極基材の表面粗さ Q_1 に対する上記負極活物質層が配置されていない領域における上記負極基材の表面粗さ Q_2 の比 Q_2/Q_1 が、 0.90 以上 1.00 以下である蓄電素子。

10

【請求項3】

上記負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体である請求項2に記載の蓄電素子

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン非水電解質二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電氣的に隔離された一对の電極を有する電極体、及び電極間に介在する非水電解質を備え、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。また、非水電解質二次電池以外の蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

20

【0003】

このような蓄電素子の一つの典型的な構成では、電極基材上に電極活物質を含む電極活物質層が保持された電極（正極および負極）を有している。上記蓄電素子の負極活物質としては、黒鉛を初めとした炭素材料が用いられている（特許文献1参照）。一方、従来から負極及び正極の一方の電極板が、交互に折り畳まれたつづら折り状に積層されているリチウムイオン二次電池が知られている（特許文献2参照）。このつづら折り状に積層された構造を有する電極板は、負極板及び正極板のずれに対する影響が少なく、また、矩形状の電極板と比較して電極の切りくずが生じにくいことから短絡抑制効果が高いという特徴を有する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】日本国特許出願公開2005-222933号公報

【文献】日本国特許出願公開2014-103082号公報

40

【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、負極が湾曲状の折り畳み構造を有した状態で積層されている場合に、さらに負極活物質として黒鉛を採用すると、負極活物質層が負極基材から脱落する事象が散見されることを発明者らは確認した。

【0006】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、負極が湾曲状の折り畳み構造を有する場合に、負極活物質層の脱落が抑制された蓄電素子を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するためになされた本発明の一側面に係る蓄電素子は、互いに対向する一对の平坦部と上記一对の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一对の平坦部間に配置される正極とを備えており、上記負極が負極基材とこの負極基材の表面に直接又は間接に非プレス又は低圧プレスの状態で積層される負極活物質層とを有し、上記負極活物質層が負極活物質を含有し、上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下である。

【0008】

本発明の他の一側面に係る蓄電素子は、互いに対向する一对の平坦部と上記一对の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一对の平坦部間に配置される正極とを備えており、上記負極が負極基材とこの負極基材の表面に直接又は間接に積層される負極活物質層とを有し、上記負極活物質層が負極活物質を含有し、上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下であり、上記負極活物質層が配置されている領域における上記負極基材の表面粗さ Q_1 に対する上記負極活物質層が配置されていない領域における上記負極基材の表面粗さ Q_2 の比 Q_2/Q_1 が、0.90以上である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、負極が湾曲状の折り畳み構造を有する場合に、負極活物質層の脱落が抑制された蓄電素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の一実施形態の蓄電素子の構成を示す模式的分解斜視図である。

【図2】図2は、図1における電極体を構成している正極、負極、及びセパレータの模式的分解斜視図である。

【図3】図3は、電極体を説明するための模式的断面図である。

【図4】図4は、本発明の他の実施形態の電極体を示す模式的断面図である。

【図5】図5は、蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置の一実施形態を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

初めに、本明細書によって開示される蓄電素子の概要について説明する。

【0012】

本発明の一側面に係る蓄電素子は、互いに対向する一对の平坦部と上記一对の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一对の平坦部間に配置される正極とを備えており、上記負極が負極基材とこの負極基材の表面に直接又は間接に非プレス又は低圧プレスの状態で積層される負極活物質層とを有し、上記負極活物質層が負極活物質を含有し、上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下である。

【0013】

当該蓄電素子は、負極が湾曲状の折り畳み構造を有する場合に、負極活物質層の脱落が抑制される。この理由は定かでは無いが、次のように考えられる。蓄電素子が互いに対向する一对の平坦部と上記一对の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一对の平坦部間に配置される正極とを備える場合、湾曲状の折り畳み部の負極活物質は正極と対向していないため、充放電反応に対する寄与が小さい。そのため、黒鉛等の充放電に伴う体積変化の大きい負極活物質を含有する場合、正極に対向している平坦部と対向していない湾曲状の折り畳み部とでは、充電時における負極活物質へのリチウムイオンの挿入による負極活物質層の膨張率が異なる。具体的には、正極に対向している平坦部の負極活物質層は膨張しやすく、正極に対向していな

10

20

30

40

50

い湾曲状の折り畳み部の負極活物質層は膨張しにくい。そのため、湾曲状の折り畳み部と平坦部との界面に応力がかかり、特に大きな応力がかかりやすい折り畳み部の負極活物質層が負極基材から脱落しやすい。これに対し、当該蓄電素子は、中実黒鉛粒子を含む負極活物質層が非プレス又は低圧プレスの状態で配置される負極を備え、電極体が形成されるまでに、負極活物質に応力がほとんど加えられない構成となっている。そのため、黒鉛粒子自体に残留応力が少なく、残留応力が解放されることに起因する不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。また、負極活物質に含まれる黒鉛粒子が中実であるので、黒鉛粒子内の密度が均一であり、かつアスペクト比が1以上5以下であることで黒鉛粒子が球形に近いために、電流集中が起こりにくいことから不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。さらに、球形に近いことで隣り合う黒鉛粒子同士が引っ掛かりにくくなり、適度に黒鉛粒子同士が滑り合い、黒鉛粒子が膨張したとしても最密充填に近い状態で維持されやすい。このように、当該蓄電素子は、黒鉛粒子が膨張したとしても、比較的均一に膨張し、適度に滑り合うことで、黒鉛粒子の充填率が高い負極活物質層が維持される結果、初期の充電時に生じる負極活物質層の膨張を抑制することができる。そのため、負極の湾曲状の折り畳み部と平坦部との界面にかかる応力が軽減され、折り畳み部の負極活物質の脱落が抑制されるものと推測される。

10

【0014】

なお、「非プレス」とは、製造時において、負極活物質層に対して圧力（線圧）を加える工程が行われていないことを意味する。「低圧プレス」とは、製造時において、ロールプレス機等のワークに圧力を加えることを用途とする装置により負極活物質層に対して10 kgf/mm未満の圧力（線圧）を加える工程が行われていることを意味する。「アスペクト比」とは、走査型電子顕微鏡を用いて取得されるSEM像において観察される粒子の断面において、粒子の最長となる径Aと、径Aに垂直な方向において最長となる径Bとの比であるA/B値を意味する。

20

【0015】

本発明の一側面の蓄電素子は、互いに対向する一对の平坦部と上記一对の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一对の平坦部間に配置される正極とを備えており、上記負極が負極基材とこの負極基材の表面に直接又は間接に積層される負極活物質層とを有し、上記負極活物質層が負極活物質を含有し、上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下であり、上記負極活物質層が配置されている領域における上記負極基材の表面粗さQ1に対する上記負極活物質層が配置されていない領域における上記負極基材の表面粗さQ2の比Q2/Q1が、0.90以上である。

30

【0016】

負極活物質層が負極基材に積層されている負極においては、負極活物質層に強い圧力がかかるほど、負極基材は、負極活物質層が形成されている領域の表面荒さが粗くなるため、上記Q2/Q1が小さくなる。換言すると、負極基材は、負極活物質層に圧力がかかっていない状態の場合、上記負極活物質層が配置されている領域と上記負極活物質層が配置されていない領域（例えば、負極に負極基材が露出している部分がある場合は、負極基材の露出領域）とで、表面粗さがほとんど同じ値になる。つまり、上記Q2/Q1が1に近づくことになる。当該蓄電素子では、上記Q2/Q1が、0.90以上であり、負極活物質層に加えられた圧力が無い又は小さい状態である。そのため、黒鉛粒子自体に残留応力が少なく、残留応力が解放されることに起因する不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。また、負極活物質に含まれる黒鉛粒子が中実であるので、黒鉛粒子内の密度が均一であり、かつアスペクト比が1以上5以下であることで黒鉛粒子が球形に近いために、電流集中が起こりにくいことから不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。さらに、球形に近いことで隣り合う黒鉛粒子同士が引っ掛かりにくくなり、適度に黒鉛粒子同士が滑り合い、黒鉛粒子が膨張したとしても最密充填に近い状態で維持されやすい。このように、当該蓄電素子は、黒鉛粒子が膨張したとしても、比較的均一に膨張し、適度に滑り合うことで、黒鉛粒子の充填率が高い負極活物質層が維持される結果、初期の充電時に生じる負極

40

50

活物質層の膨張を抑制することができる。そのため、負極の湾曲状の折り畳み部と平坦部との界面にかかる応力が解消または軽減され、折り畳み部の負極合剤の脱落が抑制されるものと推測される。

【0017】

上記負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体であることが好ましい。上記負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体である場合、特に大きな応力がかかりやすい折り畳み部を複数備えることになる。当該蓄電素子は、負極活物質に含まれる黒鉛粒子が中実であるので黒鉛粒子内の密度が均一であり、かつアスペクト比が1以上5以下であることで黒鉛粒子が球形に近いために電流集中が起こりにくいことから、不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。従って、負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体である当該蓄電素子は、本構成の適用効果がより好適に発揮され得る。ここで、「蛇腹状」とは、山折りと谷折りとの繰り返し構造をいう。折り畳みの部の湾曲状とは、円弧が形成された湾曲状だけでなく、折れ曲がった形状も含まれる。

【0018】

以下、本発明の一実施形態に係る蓄電素子について詳述する。なお、各実施形態に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称は、背景技術に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称と異なる場合がある。

【0019】

<蓄電素子>

[第1実施形態]

本発明の一実施形態に係る蓄電素子は、電極体と、非水電解質と、上記電極体と非水電解質とを収容するケースとを備える。電極体は、負極及び正極を有する。また、上記非水電解質は、セパレータに含浸された状態で正極と負極との間に介在する。

【0020】

[蓄電素子の具体的構成]

次に、本発明の一実施形態の蓄電素子の具体的構成の一例として、非水電解質二次電池について説明する。図1は、本発明の一実施形態の蓄電素子の構成を示す模式的分解斜視図である。図2は、図1の電極体を構成している正極、負極、及びセパレータの模式的分解斜視図である。図1に示すように、蓄電素子1は、開口部を有する扁平な直方体状のケース3と、ケース3の細長い矩形状の開口部を閉鎖可能である細長い矩形板状の蓋体6と、ケース3の中に収容される電極体2と、蓋体6に設けられる正極端子4及び負極端子5とを備えている。ケース3は、内部空間に電極体2とともに非水電解質を収容する。

【0021】

ケース3の上面は蓋体6によって塞がれる。ケース3及び蓋体6は、金属板から構成される。この金属板の材質としては、例えばアルミニウムが使用できる。また、蓋体6には、外部と通電する正極端子4及び負極端子5が設けられている。さらに、当該蓄電素子1が非水電解質蓄電素子である場合、ケース3内には、蓋体6に設けた図示しない注入孔から非水電解質（電解液）が注入される。

【0022】

正極端子4は、図2に示す電極体2の正極14に電氣的に接続された電極端子であり、負極端子5は、電極体2の負極15に電氣的に接続された電極端子である。つまり、正極端子4及び負極端子5は、電極体2に蓄えられている電気を蓄電素子1の外部空間に導出し、また、電極体2に電気を蓄えるために蓄電素子1の内部空間に電気を導入するための金属製の電極端子である。なお、本実施形態では、電極体2の厚み方向（積層方向）をY軸方向とし、電極体2のY軸に垂直な断面における長軸方向をX軸方向とする。また、Y軸とX軸とに直交する方向をZ軸方向とする。

【0023】

電極体2は、図2に示すように、正極14及び負極15が交互に積層されたそれぞれの間に、セパレータ8が配置されることにより構成される。具体的には、電極体2は、負極15と、セパレータ8と、正極14と、セパレータ8とがこの順に繰り返し積層されるこ

とにより構成される。

【0024】

非水電解質は、セパレータ8に含浸された状態で正極14と負極15との間に介在する。なお、図2では、正極14及び負極15を図示するために、手前側（Y軸方向マイナス側）に配置される、2枚のセパレータ8の内部に配置された正極14を破線で示している。セパレータ8は、正極14及び負極15が互いに短絡することを防ぐために、正極14及び負極15よりも積層方向から見て面積が大きく、かつ、各端辺が、正極14及び負極15の端辺（ただし正極タブ42及び負極タブ52を除く）よりも外側に配置されるように積層されている。

【0025】

また、正極14には、正極14のZ軸方向プラス側（上方）に向かって突出している正極タブ42が形成されている。負極15には、負極15のZ軸方向プラス側（上方）に向かって突出している負極タブ52が形成されている。正極タブ42及び負極タブ52は、セパレータ8のZ軸方向プラス側の端部（上端）よりも上方に突出している。正極タブ42では、正極活物質層が形成されておらず、正極基材が露出している。負極タブ52では、負極活物質層が形成されておらず、負極基材が露出している。

【0026】

図3は、電極体を説明するための模式的断面図である。図3に示すように、負極15は、負極基材32と、負極基材32の両面のそれぞれに重ねられる負極活物質層31とを有する。すなわち、負極15は、一つの負極基材32と、負極基材32の両面側に一對の負極活物質層31とを有する。負極15は、長尺なシート状であり、湾曲状の折り畳み部34を有する。具体的には、負極15は、長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体である。負極15は、互いに対向する一對の平坦部33と上記一對の平坦部33における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部34とを有する。上記湾曲状の折り畳み部34の間には、正極14が配置されている。シート状（板状）の正極14は、負極15の平坦部33に交互に対向するように配置される。図1に示すように、上記ケース3には、負極15の各平坦部33が上記ケース3の長手方向（長側壁）と平行（略平行）となる（すなわち、各折り畳み部34が短側壁と対向する）ように、電極体2が収容される。

【0027】

電極体2は、負極15と、正極14及びセパレータ8を含む正極部材40とを有する。本実施形態の電極体2では、正極14と、この正極14を挟み込んだ状態のセパレータ8とが、正極部材40を構成している。セパレータ8は、シート状の絶縁性を有する部材であり、負極15と正極14との間に配置される。これにより、電極体2において、負極15と正極14とが互いに絶縁される。また、セパレータ8は、ケース3内において、非水電解質を保持する。これにより、蓄電素子1の充放電時において、セパレータ8を挟んで対向する負極15と正極14との間を、荷電イオンが移動可能となる。本実施形態のセパレータ8は、正極14全体を挟み込むように覆っている。具体的には、セパレータ8は、正極14を挟み込むようにして長手方向の中央部で折り返し、折目方向の両端縁を接着又は溶着等により接合されている。このとき、矩形状の正極タブ42が折り返されたセパレータ8から突出するようにセパレータ8が接合される。なお、当該蓄電素子のセパレータの形状は、本実施形態におけるセパレータ8に限定されるものではない。

【0028】

正極14は、図3に示すように、正極基材37と、正極基材37の両面側に一對の正極活物質層36とを有する。一方、正極タブ42は、正極活物質層36を有さず、正極基材37が露出している。正極14は、長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体である負極15の湾曲状の折り畳み部34の内側に配設されている。具体的には、正極14は、負極15の隣り合う平坦部33間のそれぞれに配置されている。このため、本実施形態の電極体2は、複数の正極14を有している。正極14の正極活物質層36は、負極15の平坦部33の負極活物質層31と対向する。

【0029】

10

20

30

40

50

図 1 に戻り、図示しない正極集電体は、電極体 2 の上方の正極端子 4 側に配置されている。各正極 1 4 のそれぞれから延びている正極タブ 4 2 は、束ねられて上記正極集電体を介して正極端子 4 と電氣的に接続される。図示しない負極集電体は、電極体 2 の上方の負極端子 5 側に配置されている。負極 1 5 の各平坦部から延びている負極タブ 5 2 は、束ねられて上記負極集電体を介して負極端子 5 と電氣的に接続される。

【0030】

〔負極〕

負極は、負極基材と、上記負極基材の少なくとも一方の面に直接又は間接に積層される負極活物質層とを備える。本発明の第一実施形態の負極活物質層は、非プレス又は低圧プレスの状態で配置される。

【0031】

（負極基材）

負極基材は、導電性を有する。負極基材の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属又はこれらの合金が用いられる。これらの中でも銅又は銅合金が好ましい。負極基材としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの観点から箔が好ましい。したがって、負極基材としては銅箔又は銅合金箔が好ましい。銅箔の例としては、圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられる。なお、「導電性」を有するとは、JIS-H0505（1975）に準拠して測定される体積抵抗率が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを意味し、「非導電性」とは、上記体積抵抗率が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 超であることを意味する。

【0032】

負極基材の平均厚さは、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $35 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。負極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、負極基材の強度を高めつつ、蓄電素子の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。「基材の平均厚さ」とは、所定の面積の基材を打ち抜いた際の打ち抜き質量を、基材の真密度及び打ち抜き面積で除した値をいう。

【0033】

（負極活物質層）

負極活物質層は、負極基材の少なくとも一方の面に沿って直接又は中間層を介して配置される。負極活物質層は、負極活物質を含むいわゆる負極合剤から形成される。

【0034】

本発明の第 1 実施形態に係る蓄電素子では、負極活物質が中実黒鉛粒子を含む。負極活物質が中実黒鉛粒子を含むことで、初期の充電時に生じる負極活物質層の膨張を抑制することができる。また、上記負極活物質は、上記中実黒鉛粒子以外のその他の負極活物質を含んでいてもよい。

【0035】

（中実黒鉛粒子）

「中実」とは、粒子内部が詰まっていて実質的に空隙が存在しないことを意味する。より具体的には、「中実」とは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて取得される SEM 像において観察される粒子の断面において、粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率が 95% 以上であることをいう。好ましい一態様では、中実黒鉛粒子の面積率は、97% 以上（例えば 99% 以上）であり得る。また、「黒鉛」とは、充放電前又は放電状態において X 線回折法から測定される（002）面の平均格子面間隔 $d(002)$ が、 0.34 nm 未満の炭素物質である。ここで、「放電状態」とは、負極活物質として炭素材料を含む負極を作用極として、金属 Li を対極として用いた単極電池において、開回路電圧が 0.7 V 以上である状態をいう。開回路状態での金属 Li 対極の電位は、Li の酸化還元電位とほぼ等しいため、上記単極電池における開回路電圧は、Li の酸化還元電位に対する炭素材料を含む負極の電位とほぼ同等である。つまり、上記単極電池における開回路電圧が 0.7 V 以上であることは、負極活物質である炭素材料から、充放電に伴い吸蔵放出可能なリチウムイオンが十分に放出されていることを意味する。

10

20

30

40

50

【0036】

黒鉛粒子の粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率 T は、以下の手順で決定することができる。

(1) 測定用試料の準備

測定対象とする黒鉛粒子の粉末を熱硬化性の樹脂で固定する。樹脂で固定された黒鉛粒子について、クロスセクション・ポリッシャを用いることで、断面を露出させ、測定用試料を作製する。

(2) SEM像の取得

SEM像の取得には、走査型電子顕微鏡としてJSM-7001F（日本電子株式会社製）を用いる。SEM像は、二次電子像を観察するものとする。加速電圧は、15kVとする。観察倍率は、一視野に現れる黒鉛粒子が3個以上15個以内となる倍率に設定する。得られたSEM像は、画像ファイルとして保存する。その他、スポット径、ワーキングディスタンス、照射電流、輝度、フォーカス等の諸条件は、黒鉛粒子の輪郭が明瞭になるように適宜設定する。

(3) 黒鉛粒子の輪郭の切り抜き

画像編集ソフトAdobe Photoshop Elements 11の画像切り抜き機能を用いて、取得したSEM像から黒鉛粒子の輪郭を切り抜く。この輪郭の切り抜きは、クイック選択ツールを用いて活物質粒子の輪郭より外側を選択し、黒鉛粒子以外を黒背景へと編集して行う。このとき、輪郭を切り抜くことができた黒鉛粒子が3個未満であった場合は、再度、SEM像を取得し、輪郭を切り抜くことができた黒鉛粒子が3個以上になるまで行う。

(4) 二値化処理

切り抜いた黒鉛粒子のうち1つ目の黒鉛粒子の画像について、画像解析ソフトPop Imaging 6.00を用い、強度が最大となる濃度から20%分小さい濃度を閾値に設定して二値化処理を行う。二値化処理により、濃度の低い側の面積を算出することで「粒子内の空隙を除いた面積 S_1 」とする。

ついで、先ほどと同じ1つ目の黒鉛粒子の画像について、濃度10を閾値として二値化処理を行う。二値化処理により、黒鉛粒子の外縁を決定し、当該外縁の内側の面積を算出することで、「粒子全体の面積 S_0 」とする。

上記算出した S_1 及び S_0 を用いて、 S_0 に対する S_1 の比(S_1/S_0)を算出することにより、一つ目の黒鉛粒子における「粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率 T_1 」を算出する。

切り抜いた黒鉛粒子のうち2つ目以降の黒鉛粒子の画像についても、それぞれ、上記の二値化処理を行い、面積 S_1 、面積 S_0 を算出する。この算出した面積 S_1 、面積 S_0 に基づいて、それぞれの黒鉛粒子の面積率 T_2 、 T_3 、・・・を算出する。

(5) 面積率 T の決定

二値化処理により算出した全ての面積率 T_1 、 T_2 、 T_3 、・・・の平均値を算出することにより、「粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた黒鉛粒子の面積率 T 」を決定する。

【0037】

中実黒鉛粒子は、公知の各種黒鉛粒子の中から適宜選択して使用することができる。そのような公知の黒鉛粒子の例には、天然黒鉛粒子および人造黒鉛粒子が含まれる。ここで、天然黒鉛とは、天然の鉱物から採れる黒鉛の総称であり、人造黒鉛とは、人工的に製造された黒鉛の総称である。天然黒鉛粒子としては、具体的には、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛（鱗状黒鉛）および土状黒鉛等が例示される。中実黒鉛粒子は、扁平な鱗片形状の天然黒鉛粒子、あるいは、この鱗片状黒鉛を球状化した球状天然黒鉛粒子であり得る。中実黒鉛粒子としては、天然黒鉛粒子を使用してもよく、人造黒鉛粒子を使用してもよいが、一般的に人造黒鉛は天然黒鉛粒子と比較して、比表面積が小さいため、充放電反応に伴う皮膜形成が抑制されるなど耐久性の観点から人造黒鉛粒子がより好ましい。また、上記人造黒鉛粒子は、表面にコート（例えば非晶質炭素コート）を施した黒鉛粒子であってもよい。

【0038】

中実黒鉛粒子のR値としては、概ね0.25以上（例えば0.25以上0.8以下）にすることができ、例えば0.28以上（例えば0.28以上0.7以下）、典型的には0.3以上（例えば0.3以上0.6以下）である。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子のR値は0.5以下であってもよく、0.4以下であってもよい。ここで「R値」とは、ラマンスペクトルにおけるGバンドのピーク強度（ I_{G1} ）に対するDバンドのピーク強度（ I_{D1} ）の比（ I_{D1}/I_{G1} ）である。

【0039】

ここで「ラマンスペクトル」は、堀場製作所社の「HR Revolution」を用い、波長532nm（YAGレーザー）、グレーティング600g/mm、測定倍率100倍の条件においてラマン分光測定を行って得られるものとする。具体的には、まず、200 cm^{-1} から4000 cm^{-1} の範囲でラマン分光測定を行い、得られたデータに対して、4000 cm^{-1} における最小値をベース強度とし、上記測定範囲における最大の強度（例えばGバンドの強度）により規格化する。次に、得られたカーブに対してローレンツ関数を用いてフィッティングを行い、1580 cm^{-1} 付近のGバンド及び1350 cm^{-1} 付近のDバンドのそれぞれの強度を算出し、ラマンスペクトルにおける「Gバンドのピーク強度（ I_{G1} ）」及び「Dバンドのピーク強度（ I_{D1} ）」とする。

【0040】

上記中実黒鉛粒子のアスペクト比の下限としては、1（例えば1.5）であり、2.0が好ましい。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子のアスペクト比は、2.2以上（例えば2.5以上、例えば2.7以上）であってもよい。一方、上記中実黒鉛粒子のアスペクト比の上限としては、5（例えば4.5）であり、4.0が好ましい。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子のアスペクト比は、3.5以下（例えば3.0以下）であってもよい。上記中実黒鉛粒子のアスペクト比を上記範囲とすることで、黒鉛粒子が球形に近くなり、電流集中が起こりにくいことから不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。

【0041】

アスペクト比は、つぎの通り決定することができる。

(1) 測定用試料の準備

上述した面積率Tを決定する際に使用した断面を露出させた測定用試料を用いる。

(2) SEM像の取得

SEM像の取得には、走査型電子顕微鏡としてJSM-7001F（日本電子株式会社製）を用いる。SEM像は、二次電子像を観察するものとする。加速電圧は、15kVとする。観察倍率は、一視野に表れる負極活物質粒子が100個以上1000個以下となる倍率に設定する。得られたSEM像は、画像ファイルとして保存する。その他、スポット径、ワーキングディスタンス、照射電流、輝度、フォーカス等の諸条件は、負極活物質粒子の輪郭が明瞭になるように適宜設定する。

(3) アスペクト比の決定

取得したSEM像から、ランダムに100個の負極活物質粒子を選び、それぞれについて、負極活物質粒子の最長となる径Aと、径Aに垂直な方向において最長となる径Bを測定し、 A/B 値を算出する。算出した全ての A/B 値の平均値を算出することにより、負極活物質粒子のアスペクト比を決定する。

【0042】

中実黒鉛粒子の平均粒子径の下限としては、1 μm が好ましく、2 μm がより好ましい。上記平均粒子径の上限としては、概ね10 μm （例えば8 μm ）が適当である。上記平均粒子径の上限は、5 μm が好ましく、4.5 μm がより好ましい。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子のメジアン径は、4 μm 以下であってもよく、3.5 μm 以下（例えば3 μm 以下）であってもよい。ここに開示される技術は、中実黒鉛粒子の平均粒子径が1 μm 以上5 μm 未満（さらには1.5 μm 以上4.5 μm 以下、特に2 μm 以上4 μm 以下）である態様で好ましく実施され得る。上記中実黒鉛粒子の平均粒子径が上記範囲であることで、製造時の取り扱いやすさ等を高めることができる。

【0043】

上記「平均粒子径」となるメジアン径（D50）は、具体的には以下の方法による測定値とすることができる。測定装置としてレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社の「SALD-2200」）、測定制御ソフトとしてWing SALD-2200を用いて測定する。散乱式の測定モードを採用し、測定試料が分散溶媒中に分散する分散液が循環する湿式セルにレーザー光を照射し、測定試料から散乱光分布を得る。そして、散乱光分布を対数正規分布により近似し、累積度50%にあたる粒子径をメジアン径（D50）とする。ここに開示される中実黒鉛粒子の好適例として、メジアン径（D50）が $5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、アスペクト比が1以上5以下であるもの；メジアン径（D50）が $4.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、アスペクト比が1.5以上4.5以下であるもの；メジアン径（D50）が $4\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、アスペクト比が1.8以上4以下であるもの；メジアン径（D50）が $3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、アスペクト比が2以上3.5以下であるもの；等が挙げられる。このような所定範囲内のアスペクト比およびメジアン径（D50）を有する中実黒鉛粒子を用いることにより、前述した効果がより良く発揮され得る。

10

【0044】

上記中実黒鉛粒子の真密度としては、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が好ましい。このように真密度の高い中実黒鉛粒子を用いることで、エネルギー密度を高めることができる。一方、上記中実黒鉛粒子の真密度の上限としては、例えば $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ である。真密度は、ヘリウムガスを用いたピクノメータによる気体容積法で測定される。上記中実黒鉛粒子のBET比表面積としては特に限定されないが、例えば $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。このようにBET比表面積の大きい中実黒鉛粒子を用いることで、前述した効果がより良く発揮され得る。上記中実黒鉛粒子のBET比表面積は、好ましくは $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $3.7\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。上記中実黒鉛粒子のBET比表面積の上限としては、例えば $10\text{m}^2/\text{g}$ である。上記中実黒鉛粒子のBET比表面積は、好ましくは $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $6\text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。中実黒鉛粒子のBET比表面積は、窒素ガス吸着を用いた1点法による細孔径分布測定により把握される。

20

【0045】

中実黒鉛粒子は、例えば球形であってもよく、非球形であってもよい。非球形の具体例としては、塊状、紡錘形、鱗片状、板状、楕円形、卵形等が挙げられる。なかでも、塊状の中実黒鉛粒子が好ましい。中実黒鉛粒子は、表面に凹凸を有していてもよい。中実黒鉛粒子は、複数の黒鉛粒子が凝集した粒子を含んでいてもよい。

30

【0046】

上記負極活物質の総質量に対する上記中実黒鉛粒子の含有量の下限としては、60質量%が好ましく、70質量%がより好ましい。いくつかの態様において、上記負極活物質の総質量に対する上記中実黒鉛粒子の含有量は、例えば75質量%以上であってもよく、80質量%であってもよい。中実黒鉛粒子の含有量を上記下限以上とすることで、充放電効率をより高めることができる。一方、上記負極活物質の総質量に対する上記中実黒鉛粒子の含有量の上限としては、例えば100質量%であってもよい。

【0047】

（他の負極活物質）

ここに開示される負極活物質層は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記中実黒鉛粒子以外の他の負極活物質を含んでいてもよい。上記他の負極活物質としては、中空黒鉛粒子、非黒鉛化炭素質活物質等の炭素質活物質、非炭素質活物質等が挙げられる。

40

【0048】

非黒鉛化炭素質活物質としては、例えば難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素が挙げられる。ここで「難黒鉛化性炭素」とは、充放電前又は放電状態においてX線回折法から測定される（002）面の平均格子面間隔 $d(002)$ が、 0.36nm 以上 0.42nm 以下の炭素材料をいう。「易黒鉛化性炭素」とは、上記 $d(002)$ が 0.34nm 以上 0.36nm 未満の炭素材料をいう。非黒鉛化炭素質活物質を含有する場合、負極活物質層に

50

含まれる炭素質活物質の全質量のうち上記中実黒鉛粒子の質量が70質量%以上とすることが適当であり、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。なかでも、負極活物質層に含まれる炭素質活物質の100質量%が上記中実黒鉛粒子である蓄電素子が好ましい。

【0049】

非炭素質活物質としては、例えばSi等の半金属、Sn等の金属、これら金属の酸化物、又は、これらと炭素材料との複合体等が挙げられる。上記非炭素質活物質の含有量は、負極活物質層に含まれる負極活物質の全質量のうち、例えば30質量%以下とすることが適当であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。ここに開示される技術は、負極活物質層に含まれる負極活物質の全質量のうち炭素質活物質の合計割合が90質量%よりも大きい態様で好ましく実施され得る。上記炭素質活物質の割合は、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、特に好ましくは99質量%以上である。なかでも、負極活物質層に含まれる負極活物質の100質量%が炭素質活物質である蓄電素子が好ましい。

【0050】

負極活物質層中の負極活物質の含有量は特に限定されないが、その下限としては、50質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましい。一方、この含有量の上限としては、99質量%が好ましく、98質量%がより好ましい。

【0051】

(その他の任意成分)

ここに開示される負極活物質層は、必要に応じて導電剤、バインダー（結着剤）、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

【0052】

上記中実黒鉛粒子も導電性を有するが、導電剤としては、炭素質材料、金属、導電性セラミックス等が挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛化炭素、非黒鉛化炭素、グラフェン系炭素等が挙げられる。非黒鉛化炭素としては、カーボンナノファイバー、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。グラフェン系炭素としては、グラフェン、カーボンナノチューブ（CNT）、フラーレン等が挙げられる。導電材の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。導電剤としては、これらの材料の1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらの材料を複合化して用いてもよい。例えば、カーボンブラックとCNTとを複合化した材料を用いてもよい。これらの中でも、電子伝導性及び塗工性の観点よりカーボンブラックが好ましく、中でもアセチレンブラックが好ましい。

【0053】

負極活物質層において導電剤を使用する場合、負極活物質層全体に占める導電剤の割合は、およそ8.0質量%以下とすることができ、通常はおよそ5.0質量%以下（例えば1.0質量%以下）とすることが好ましい。

【0054】

バインダーとしては、例えば、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。

【0055】

負極活物質層におけるバインダーの含有量は、1質量%以上10質量%以下が好ましく、3質量%以上9質量%以下がより好ましい。バインダーの含有量を上記の範囲とすることで、負極活物質粒子を安定して保持することができる。

【0056】

増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース

10

20

30

40

50

等の多糖類高分子が挙げられる。増粘剤がリチウム等と反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させてもよい。

【0057】

フィラーは、特に限定されない。フィラーの主成分としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の無機酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、炭酸カルシウム等の炭酸塩、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム等の難溶性のイオン結晶、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。

10

【0058】

負極活物質層においてフィラーを使用する場合、負極活物質層全体に占めるフィラーの割合は、およそ8.0質量%以下とすることができ、通常はおよそ5.0質量%以下（例えば1.0質量%以下）とすることが好ましい。なお、本明細書において「主成分」とは、最も含有量の多い成分を意味し、例えば総質量に対して50質量%以上含まれる成分をいう。

【0059】

上記負極活物質層の密度の下限としては、 1.20 g/cm^3 が好ましく、 1.30 g/cm^3 がより好ましく、 1.40 g/cm^3 がさらに好ましい。一方、上記負極活物質層の密度の上限としては、 1.55 g/cm^3 が好ましく、 1.50 g/cm^3 がより好ましい。いくつかの態様において、負極活物質層の密度は、 1.45 g/cm^3 以下であってもよい。上記負極活物質層の密度が上記範囲であることで、初期の充電時に生じる負極活物質層の膨張及び折り畳み部の負極活物質層の脱落が抑制された蓄電素子を得ることができる。

20

【0060】

負極活物質層の多孔度としては、40%以下であることが好ましい。負極活物質層の多孔度を40%以下とすることで、当該蓄電素子のエネルギー密度をより高めることができる。また、負極活物質層の多孔度は、25%以上であることが好ましい。当該蓄電素子は、負極活物質として、中実かつアスペクト比が1以上5以下に設定された黒鉛粒子を用いることで、負極活物質層が非プレス又は低圧プレスの状態であっても、多孔度を小さくすることができる。そのため、負極活物質層の脱落を抑えつつ、当該蓄電素子のエネルギー密度を有効に高めることができる。この点でも技術的価値が高い。

30

【0061】

（中間層）

上記中間層は、負極基材の表面の被覆層であり、炭素粒子等の導電性粒子を含むことで負極基材と負極活物質層との接触抵抗を低減する。中間層は、負極基材の一部を覆っていてもよく、全面を覆っていてもよい。負極基材には、中間層が積層され、かつ、負極活物質層が積層されていない領域があってもよい。中間層の構成は特に限定されず、例えば樹脂バインダー及び導電性粒子を含有する組成物により形成できる。

40

【0062】

〔正極〕

正極は、正極基材と、正極活物質層とを有する。上記正極活物質層は、正極活物質を含有する。上記正極活物質層は、上記正極基材の少なくとも一方の面に沿って直接又は中間層を介して積層される。

【0063】

上記正極基材は、導電性を有する。正極基材の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はそれらの合金が用いられる。これらの中でも、耐電位性、導電性の高さ及びコストのバランスからアルミニウム及びアルミニウム合金が好ましい。また、正極基材の形態としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの面から箔が好

50

ましい。つまり、正極基材としてはアルミニウム箔が好ましい。なお、アルミニウム又はアルミニウム合金としては、JIS-H4000(2014)に規定されるA1085、A3003等が例示できる。

【0064】

正極活物質層は、正極活物質を含むいわゆる正極合剤から形成される。また、正極活物質層を形成する正極合剤は、必要に応じて導電剤、バインダー、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

【0065】

上記正極活物質としては、例えば、公知の正極活物質の中から適宜選択できる。リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。正極活物質としては、例えば、 α -NaFeO₂型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン化合物、カルコゲン化合物、硫黄等が挙げられる。 α -NaFeO₂型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、例えば、 $Li[Li_xNi_{1-x}]O_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $Li[Li_xNi_yCo_{(1-x-y)}]O_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$)、 $Li[Li_xCo_{(1-x)}]O_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $Li[Li_xNi_yMn_{(1-x-y)}]O_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$)、 $Li[Li_xNi_yMn_\beta Co_{(1-x-y-\beta)}]O_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < y$ 、 $0 < \beta$ 、 $0.5 < y + \beta < 1$)、 $Li[Li_xNi_yCo_\beta Al_{(1-x-y-\beta)}]O_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < y$ 、 $0 < \beta$ 、 $0.5 < y + \beta < 1$)等が挙げられる。スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xNi_yMn_{(2-y)}O_4$ 等が挙げられる。ポリアニオン化合物として、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2CoPO_4F 等が挙げられる。カルコゲン化合物として、二硫化チタン、二硫化モリブデン、二酸化モリブデン等が挙げられる。これらの材料中の原子又はポリアニオンは、他の元素からなる原子又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。これらの材料は表面が他の材料で被覆されていてもよい。正極活物質層においては、これら材料の1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。正極活物質層においては、これら化合物の1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。正極活物質層中の正極活物質の含有量は特に限定されないが、その下限としては、50質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましい。一方、この含有量の上限としては、99質量%が好ましく、98質量%がより好ましい。

【0066】

上記導電剤としては、導電性材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、上記負極で例示した材料から選択できる。導電剤を使用する場合、正極活物質層全体に占める導電剤の割合は、およそ1.0質量%以上20質量%以下とすることができ、通常はおよそ2.0質量%以上15質量%以下（例えば3.0質量%以上6.0質量%以下）とすることが好ましい。

【0067】

上記バインダーとしては、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。バインダーを使用する場合、正極活物質層全体に占めるバインダーの割合は、およそ0.50質量%以上15質量%以下とすることができ、通常はおよそ1.0質量%以上10質量%以下（例えば1.5質量%以上3.0質量%以下）とすることが好ましい。

【0068】

上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。また、増粘剤がリチウムと反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させておくことが好ましい。増粘剤を使用する場合、正極活物質層全体に占める増粘剤の割合は、およそ8質量%以下とすることができ、通

常はおよそ 5.0 質量%以下（例えば 1.0 質量%以下）とすることが好ましい。

【0069】

上記フィラーとしては、上記負極で例示した材料から選択できる。フィラーを使用する場合、正極活物質層全体に占めるフィラーの割合は、およそ 8.0 質量%以下とすることができ、通常はおよそ 5.0 質量%以下（例えば 1.0 質量%以下）とすることが好ましい。

【0070】

上記中間層は、正極基材の表面の被覆層であり、炭素粒子等の導電性粒子を含むことで正極基材と正極活物質層との接触抵抗を低減する。中間層は、正極基材の一部を覆っていてもよく、全面を覆っていてもよい。負極と同様、中間層の構成は特に限定されず、例えば樹脂バインダー及び導電性粒子を含有する組成物により形成できる。

【0071】

〔セパレータ〕

上記セパレータとしては、例えば織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が用いられる。これらの中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から不織布が好ましい。上記セパレータの主成分としては、強度の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。また、これらの樹脂を複合してもよい。

【0072】

なお、セパレータと電極（通常、正極）との間に、無機層が積層されていてもよい。この無機層は、耐熱層等とも呼ばれる多孔質の層である。また、多孔質樹脂フィルムの一方向の面又は両面に無機層が形成されたセパレータを用いることもできる。上記無機層は、通常、無機粒子及びバインダーとで構成され、その他の成分が含有されていてもよい。

【0073】

〔非水電解質〕

上記非水電解質としては、一般的な非水電解質二次電池（蓄電素子）に通常用いられる公知の非水電解質が使用できる。上記非水電解質は、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解されている電解質塩を含む。なお、上記非水電解質は、固体電解質等であってもよい。

【0074】

上記非水溶媒としては、一般的な蓄電素子用非水電解質の非水溶媒として通常用いられる公知の非水溶媒を用いることができる。上記非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、エステル、エーテル、アミド、スルホン、ラクトン、ニトリル等を挙げることができる。これらの中でも、環状カーボネート又は鎖状カーボネートを少なくとも用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用することがより好ましい。環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）としては、特に限定されないが、例えば 5：95 から 50：50 とすることが好ましい。

【0075】

上記環状カーボネートとしては、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）、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1,2-ジフェニルビニレンカーボネート等を挙げることができ、これらの中でも EC が好ましい。

【0076】

上記鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジフェニルカーボネート等を挙げることができ、これらの中でも EMC が好ましい。

【0077】

上記電解質塩としては、一般的な蓄電素子用非水電解質の電解質塩として通常用いられ

10

20

30

40

50

る公知の電解質塩を用いることができる。上記電解質塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等を挙げることができるが、リチウム塩が好ましい。

【0078】

上記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等の無機リチウム塩、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等の水素がフッ素で置換された炭化水素基を有するリチウム塩などを挙げることができる。これらの中でも、無機リチウム塩が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。

10

【0079】

上記非水電解質における上記電解質塩の濃度の下限としては、 0.1mol/dm^3 が好ましく、 0.3mol/dm^3 がより好ましく、 0.5mol/dm^3 がさらに好ましく、 0.7mol/dm^3 が特に好ましい。一方、この上限としては、特に限定されないが、 2.5mol/dm^3 が好ましく、 2.0mol/dm^3 がより好ましく、 1.5mol/dm^3 がさらに好ましい。

【0080】

上記非水電解質には、その他の添加剤が添加されていてもよい。また、上記非水電解質として、常温溶融塩、イオン液体などを用いることもできる。

【0081】

20

本発明の第1実施形態に係る蓄電素子は、上記負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体であり、大きな応力がかかりやすい折り畳み部を複数備えることになる。当該蓄電素子は、負極活物質に含まれる黒鉛粒子が中実であるので黒鉛粒子内の密度が均一であり、かつアスペクト比が1以上5以下であることで黒鉛粒子が球形に近いために電流集中が起こりにくいことから、不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。従って、負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体である当該蓄電素子は、本構成の適用効果がより好適に発揮され得る。

【0082】

【第2実施形態】

本発明の第2実施形態に係る蓄電素子では、上記負極活物質が中実黒鉛粒子を含み、上記中実黒鉛粒子のアスペクト比が1以上5以下であり、上記負極活物質層が配置されている領域における上記負極基材の表面粗さ Q_1 に対する上記負極活物質層が配置されていない領域（例えば、負極に負極基材が露出している部分がある場合は、負極基材の露出領域）における上記負極基材の表面粗さ Q_2 の比である Q_2/Q_1 が、0.90以上である。上記構成以外の構成は、第1実施形態と同様であるので、重複する説明は省略する。負極基材は、圧力がかかるほど、負極活物質層が形成されている領域が粗くなるため、上記 Q_2/Q_1 が小さくなる。換言すると、負極基材は、圧力がかかっていない状態の場合、上記負極活物質層が配置されている領域と上記負極活物質層が配置されていない領域（例えば、負極に負極基材が露出している部分がある場合は、負極基材の露出領域）とで、表面粗さがほとんど同じ値になる。つまり、 Q_2/Q_1 が1に近づくことになる。当該蓄電素子では、上記 Q_2/Q_1 が、0.90以上であり、負極活物質層に加えられた圧力が無い又は小さい状態である。そのため、黒鉛粒子自体に残留応力が少なく、残留応力が解放されることに起因する不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。また、黒鉛粒子が中実であるので、黒鉛粒子内の密度が均一であり、かつアスペクト比が1以上5以下であることで黒鉛粒子が球形に近いために、電流集中が起こりにくいことから不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。また、上述の通り黒鉛粒子が球形に近いために、活物質層中に配される黒鉛粒子の配向性が低く、向きがランダムになりやすいので、不均一な負極活物質層の膨張を抑制できる。さらに、球形に近いことで隣り合う黒鉛粒子同士が引っ掛かりにくくなり、適度に黒鉛粒子同士が滑り合い、黒鉛粒子が膨張したとしても最密充填に近い状態で維持されやすい。このように、本発明では、黒鉛粒子が膨張したとしても、比較的均

30

40

50

一に膨張し、適度に滑り合うことで、黒鉛粒子の充填率が高い負極活物質層が維持される結果、初期の充電時に生じる負極活物質層の膨張を抑制することができると推測される。

【0083】

上記「表面粗さ」とは、基材の表面（活物質層及びその他の層が形成されている領域については、これらの層を除去した後の表面）の中心線粗さ R_a を、JIS-B0601（2013）に準拠してレーザー顕微鏡にて測定した値を意味する。具体的には、以下の方法による測定値とすることができる。

【0084】

まず、負極に負極基材が露出している部分がある場合は、この部分の表面粗さを負極活物質層が配置されていない領域の表面粗さ Q_2 として、市販されているレーザー顕微鏡（キーエンス社製 機器名「VK-8510」）を用いて、JIS-B0601（2013）に準じて測定する。このとき、測定条件として、測定領域（面積）を $149\mu\text{m} \times 112\mu\text{m}$ （ $16688\mu\text{m}^2$ ）、測定ピッチを $0.1\mu\text{m}$ とする。ついで、上記負極を超音波洗浄機を用いて振とうすることにより負極基材から負極活物質層及びその他の層を除去し、負極活物質層が形成されていた領域の表面粗さ Q_1 を、負極基材が露出している部分の表面粗さと同様に測定する。なお、負極に負極基材が露出していた部分がない場合（例えば、負極基材の全面が後述する中間層で覆われていた場合は、負極活物質層が配置されていなかった領域（例えば、中間層で覆われ、かつ、負極活物質層が配置されていなかった領域）の表面粗さを負極活物質層が配置されていない領域の表面粗さ Q_2 として、同様の方法で測定する。

【0085】

上記表面粗さの比（ Q_2/Q_1 ）の下限としては、負極活物質層に加えられた圧力が無い又は小さい状態にできていることから、 0.92 が好ましく、 0.94 がより好ましい。一方、上記表面粗さの比（ Q_2/Q_1 ）の上限としては、 1.10 が好ましく、 1.05 がより好ましい。

【0086】

当該蓄電素子よれば、負極が湾曲状の折り畳み構造を有する場合に、負極活物質層の脱落が抑制される。

【0087】

〔蓄電素子の製造方法〕

本実施形態の蓄電素子の製造方法は、公知の方法から適宜選択できる。当該製造方法は、例えば電極体を準備することと、非水電解質を準備することと、電極体及び非水電解質をケースに収容することとを備える。電極体を準備することは、正極及び負極を準備することと、正極及び負極を、セパレータを介して積層することにより電極体を形成することを備える。電極体は、互いに対向する一对の平坦部と上記一对の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一对の平坦部に配置されるシート状（板状）の正極とにより構成される。

【0088】

負極を準備する工程では、例えば負極基材への負極合剤の塗工により、中実黒鉛粒子を含む負極活物質を含有する負極活物質層を負極基材の少なくとも一方の面に沿って積層する。具体的には、例えば負極基材に負極合剤を塗工して乾燥することにより負極活物質層を積層する。上記乾燥後は、上記負極及び上記正極を積層することの前に、上記負極活物質層をプレスすることを有さないか上述の低圧プレスが行われる。

【0089】

上記非水電解質をケースに収容する工程では、公知の方法から適宜選択できる。例えば、非水電解質に非水電解液を用いる場合、ケースに形成された注入口から非水電解液を注入した後、注入口を封止すればよい。当該製造方法によって得られる蓄電素子を構成するその他の各要素についての詳細は上述したとおりである。

【0090】

〔その他の実施形態〕

なお、本発明の蓄電素子は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加えてもよい。例えば、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を追加することができ、また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成又は周知技術に置き換えることができる。さらに、ある実施形態の構成の一部を削除することができる。また、ある実施形態の構成に対して周知技術を付加することができる。

【0091】

上記図3において、上記実施形態のセパレータ8は、1枚のシート体を折り曲げて形成されていたが、2枚のシート体を接合して形成された構成であってもよい。

【0092】

上記実施形態のセパレータ8は、正極14側に積層されていたが、負極15側に積層してもよい。この場合、セパレータ8は、負極15と同様のつづら折り状（複数の折り返し部を有するつづら折り状）であってもよい。

【0093】

上記実施形態の蓄電素子1では、負極が長手方向に沿って蛇腹状に折り畳まれている帯状体であったが、この構成に限定されない。電極体2において、一方の電極が少なくとも1つの湾曲状の折り畳み部を有していればよい。図4は、本発明の他の実施形態の電極体を示す模式的断面図である。当該蓄電素子60は、互いに対向する一对の平坦部73と上記一对の平坦部73における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部74とを有するシート状の負極75と、負極75の平坦部73に交互に対向するように配置されるシート状（板状）の正極14とを備えている。この場合、複数の正極部材40は、負極75の湾曲状の折り畳み部74間にも挟まれている。当該蓄電素子は上記中実黒鉛粒子を含む負極活物質層が非プレス又は低圧プレスの状態で配置される負極を備えているので、このような構成によっても初期の充電時に生じる負極活物質層の膨張を抑制するとともに、湾曲状の折り畳み部の合剤にかかる応力を軽減し、折り畳み部の負極活物質層の脱落が抑制される。また、当該蓄電素子の負極活物質層は、非プレス又は低圧プレスの状態であっても、負極活物質層の多孔度を小さくすることができ、エネルギー密度を高めることができる。なお、上記図4に示す実施形態においては、折り畳み部74が交互に方向を反転させて配置されていたが、同一方向に配置されていてもよい。

【0094】

上記実施の形態においては、蓄電素子が非水電解質二次電池である形態を中心に説明したが、その他の蓄電素子であってもよい。その他の蓄電素子としては、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）等が挙げられる。非水電解質二次電池としては、リチウムイオン非水電解質二次電池が挙げられる。

【0095】

本発明は、上記の蓄電素子を複数備える蓄電装置としても実現することができる。また、本発明の蓄電素子（セル）を単数又は複数個用いることにより組電池を構成することができ、さらにこの組電池を用いて蓄電装置を構成することができる。上記蓄電装置は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源として用いることができる。さらに、上記蓄電装置は、エンジン始動用電源装置、補機用電源装置、無停電電源装置（UPS）等の種々の電源装置に用いることができる。

【0096】

図5に、電氣的に接続された二以上の蓄電素子1が集合した蓄電ユニット20をさらに集合した蓄電装置30の一例を示す。蓄電装置30は、二以上の蓄電素子1を電氣的に接続するバスバ（図示せず）、二以上の蓄電ユニット20を電氣的に接続するバスバ（図示せず）を備えていてもよい。蓄電ユニット20又は蓄電装置30は、一以上の蓄電素子の状態を監視する状態監視装置（図示せず）を備えていてもよい。

【実施例】

【0097】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0098】

〔実施例1及び実施例2並びに比較例1から比較例6の負極作製〕

表1に示す組成の負極活物質と、バインダーとしてのスチレンブタジエンゴムと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースとを含有し、水を分散媒とする負極合剤ペーストを調製した。負極活物質、バインダー、増粘剤の比率は、質量比で、97.4:2.0:0.6とした。負極合剤ペーストを厚さ8 μm の銅箔からなる負極基材（表面粗さ0.74 μm ）の両面に塗工し、乾燥して、負極活物質層を形成し、実施例1及び実施例2並びに比較例1から比較例6の負極を得た。下記に示す方法により測定した負極活物質の物性値及びプレス工程の有無を表1に示す。乾燥後の片面の単位面積当たりの負極活物質層（負極合剤ペーストから分散媒を蒸発させたもの）の塗布量は、1.55g/100cm²となるようにした。また、実施例2の負極は、10kgf/mm未満の圧力（線圧）となるように、比較例1、2、4、6の負極は、40kgf/mm以上の圧力（線圧）となるように、それぞれロールプレス機を用いてプレスを行った。実施例1、2では、BET比表面積が3.9m²/gの塊状の中実黒鉛を使用した。

【0099】

〔実施例1及び実施例2並びに比較例1から比較例6の蓄電素子作製〕

以下の手順にて湾曲状の折り畳み部を有する負極を備える蓄電素子を作製した。

表1に示す実施例1及び実施例2並びに比較例1から比較例6の負極と、後述する正極と、厚さ20 μm のポリエチレン製セパレータとを用いて電極体を作製した。正極は、正極活物質としてのLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）と、導電剤としてのアセチレンブラックとを含有し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を分散媒とする正極合剤ペーストを調製した。正極活物質、バインダー、導電剤の比率は、質量比で、94:3:3とした。正極合剤ペーストを厚さ12 μm のアルミニウム箔からなる正極基材の両面に塗工し、乾燥して、正極活物質層を形成した。乾燥後の片面の単位面積当たりの正極合剤（正極合剤ペーストから分散媒を蒸発させたもの）の塗布量は、2.1g/100cm²となるようにした。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行った。上記正極と負極とセパレータとを積層し、図2および図3に示す電極体を作製した。次に、ECとEMCとDMCとを体積比30:35:35で混合してなる非水溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を1.2mol/dm³の含有量となるように混合した非水電解液を調製した。

その後、正極基材の非積層部及び負極基材の非積層部を正極集電体及び負極集電体にそれぞれ溶接してケースに封入した。次に、ケースと蓋板とを溶接後、上記非水電解質を注入して封口した。この様にして実施例1及び実施例2並びに比較例1から比較例6の蓄電素子を得た。

【0100】

〔評価〕

（負極活物質層の密度）

負極活物質層の密度は、負極活物質層の塗布量をW（g/100cm²）、後述する充放電前の負極活物質層の厚さをT（cm）としたとき、つぎの式により算出できる。

負極活物質層の密度（g/cm³）=W/（T×100）

【0101】

（負極基材の表面粗さの比）

負極活物質層が形成されていた領域の表面粗さQ1及び負極のうち負極基材が露出している部分の表面粗さQ2を、上述の通り、レーザー顕微鏡を用いて測定した。その後、測定したQ1及びQ2を用いて、負極基材の表面粗さの比（Q2/Q1）を算出した。ここで、負極活物質層が形成されていた領域の表面粗さQ1を測定する際、ブランソン社製卓上超音波洗浄機2510J-DTHを用いて水中で3分間、エタノール中で1分間、それぞれ浸漬しながら振とうすることにより、負極活物質層を除去した。

【0102】

(充放電前の負極活物質層の厚さの測定)

測定用試料として蓄電素子作製前の負極の $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の面積の試料を10枚作製し、ミットヨ社製の高精度デジマチックマイクロメータを用いて、それぞれ、負極の厚さを測定した。それぞれの負極に対して、5箇所ずつ負極の厚さを測定し、その平均値から負極基材の厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$ を差し引くことで、1つの負極の充放電前の負極活物質層の厚さを測定した。10枚の負極で測定した充放電前の負極活物質層の厚さの平均値を算出することで、充放電前の負極活物質層の厚さとした。

【0103】

(満充電時の負極活物質層の厚さの測定)

実施例及び比較例の充放電前の蓄電素子に対して、電流密度を $2\text{ mA} / \text{cm}^2$ 、充電終止電流密度を $0.04\text{ mA} / \text{cm}^2$ 、上限電圧を 4.25 V として定電流定電圧(CCCV)充電にて初期充電し、満充電状態とした。そして、かかる満充電状態の負極活物質層の厚さを測定した。満充電時の負極活物質層の厚さの測定は、露点値が -60°C 以下のアルゴンで満たされたグローブボックス内で、満充電時の蓄電素子を解体し、DMC洗浄後の負極を測定用試料として用いたこと以外は、充放電前の負極活物質層の厚さの測定と同様に測定した。

【0104】

(初期充電時の負極活物質の膨張量の測定)

初期充電時の負極活物質の膨張量は、上述の方法で算出した「満充電時の負極活物質層の厚さ」から「充放電前の負極活物質層の厚さ」を差し引くことにより算出した。

【0105】

(負極活物質層の多孔度の測定)

負極活物質層の多孔度は、負極活物質層に含まれる構成成分の質量、真密度、及び、負極活物質層の厚さから算出する計算値である。具体的には、つぎの式で算出する。

$$\text{負極活物質層の多孔度}(\%) = \{1 - (\text{負極活物質層の密度} / \text{負極活物質層の真密度})\} \times 100$$

ここで、「負極活物質層の密度」(g / cm^3)は、上述の通り、負極活物質層の塗布量W及び充放電前の負極活物質層の厚さTから算出する。

「負極活物質層の真密度」(g / cm^3)は、負極活物質層に含まれる各構成成分の真密度の値及び各構成成分の質量から算出する。具体的には、負極活物質の真密度をD1(g / cm^3)、バインダーの真密度をD2(g / cm^3)、増粘剤の真密度をD3(g / cm^3)、1gの負極活物質層に含まれる負極活物質の質量をW1(g)、1gの負極活物質層に含まれるバインダーの質量をW2(g)、1gの負極活物質層に含まれる増粘剤の質量をW3(g)としたとき、つぎの式で算出する。

$$\text{負極活物質層の真密度}(\text{g} / \text{cm}^3) = 1 / \{ (W1 / D1) + (W2 / D2) + (W3 / D3) \}$$

【0106】

(負極折り畳み部の合剤脱落の評価)

上記初期充電後の蓄電素子に対して、電流密度を $2\text{ mA} / \text{cm}^2$ 、下限電圧を 2.75 V として定電流(CC)放電し、放電状態とした。放電状態の蓄電素子を解体して目視にて観察し、負極折り畳み部の負極活物質層の脱落の有無を判定した。

【0107】

下記表1に、各蓄電素子の粒子内の空隙を除いた負極活物質粒子の面積率T、黒鉛粒子のアスペクト比、負極活物質層の密度、負極基材の表面粗さの比 $Q2 / Q1$ 、充放電前の負極活物質層の厚さ、満充電時の負極活物質層の厚さ、初期充電時の負極活物質の膨張量、負極活物質層の多孔度及び負極折り畳み部の負極活物質層脱落の評価結果を示す。なお、使用した黒鉛粒子の面積率Tおよびアスペクト比は、上述の方法により算出した。

【0108】

10

20

30

40

50

【表 1】

負極	負極活物質		負極活物質の物性		負極活物質層のプレス工程の有無	評価						
	組成	含有率 [%]	空隙を除いた面積率 [%]	黒鉛粒子アスペクト比		負極平坦部						
						負極活物質密度 [g/cm ³]	負極基材の表面粗さの比 Q2/Q1	充放電前負極活物質層厚さ [μm]	満充電時負極活物質層厚さ [μm]	初期充電時負極活物質層の膨張量 [μm]	負極活物質層多孔度 [%]	負極折り畳み部
実施例1	中実黒鉛	100.0	99.1	2.7	無	1.42	0.97	109	118	9	34.0	なし
実施例2	中実黒鉛	100.0	99.1	2.7	低圧プレス	1.49	0.95	104	115	10	31.0	なし
比較例1	中空黒鉛	100.0	88.8	1.5	有	1.57	0.75	100	126	26	27.0	あり
比較例2	中空黒鉛	100.0	88.8	1.5	有	1.42	0.82	109	131	22	34.0	あり
比較例3	中空黒鉛	100.0	88.8	1.5	無	0.98	0.97	159	172	13	54.8	なし
比較例4	中実黒鉛	100.0	99.1	2.7	有	1.57	0.75	100	119	19	27.0	あり
比較例5	中実黒鉛	100.0	98.1	8.6	無	0.94	0.97	165	178	13	56.3	なし
比較例6	中実黒鉛	100.0	98.1	8.6	有	1.42	0.75	109	129	20	34.0	あり

【0109】

表 1 に示されるように、互いに対向する一対の平坦部と上記一対の平坦部における一方側の端部同士を接続する湾曲状の折り畳み部とを有する負極と、上記負極の上記一対の平坦部間に配置される正極上記負極の上記一対の平坦部間に配置される正極とを備え、負極活物質層が非プレス又は低圧プレスの状態で配置され、負極活物質である中実黒鉛粒子のアスペクト比が 1 以上 5 以下であり、上記負極基材の表面粗さの比 $Q2/Q1$ が 0.90 以上である実施例 1 から実施例 2 は、初期充電時の負極活物質層の膨張量が小さく、折り畳み部の負極活物質層の脱落が抑制されていた。

【0110】

一方、負極活物質層がプレスされた状態で配置され、上記負極基材の表面粗さの比 $Q2/Q1$ が 0.90 未満である比較例 1、比較例 2、比較例 4 及び比較例 6 は、実施例 1 及び実施例 2 と比較して初期充電時の負極活物質の膨張量が著しく増加した。また、負極活物質層が非プレス又は低圧プレスの状態で配置され、上記負極基材の表面粗さの比 $Q2/Q1$ が 0.90 以上であっても、負極活物質に中空黒鉛粒子を用いた比較例 3 及びアスペクト比が 5 超である比較例 5 は、実施例 1 及び実施例 2 と比較して負極活物質層の初期充電時の負極活物質の膨張量が増加した。

【0111】

さらに、負極活物質層の多孔度においては、負極活物質層が非プレスの状態で配置された実施例 1、比較例 3 及び比較例 5 を比較すると、実施例 1 は非プレスの状態で配置されているにも係わらず多孔度が小さく、負極活物質の充填率を高めることができたことがわかる。

10

【0112】

以上のように、当該蓄電素子は、負極が湾曲状の折り畳み構造を有する場合に、初期の充電時に生じる負極活物質層の膨張及び折り畳み部の負極活物質層の脱落が抑制されることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などの電源として使用される非水電解質二次電池をはじめとした蓄電素子として好適に用いられる。

20

【符号の説明】

【0114】

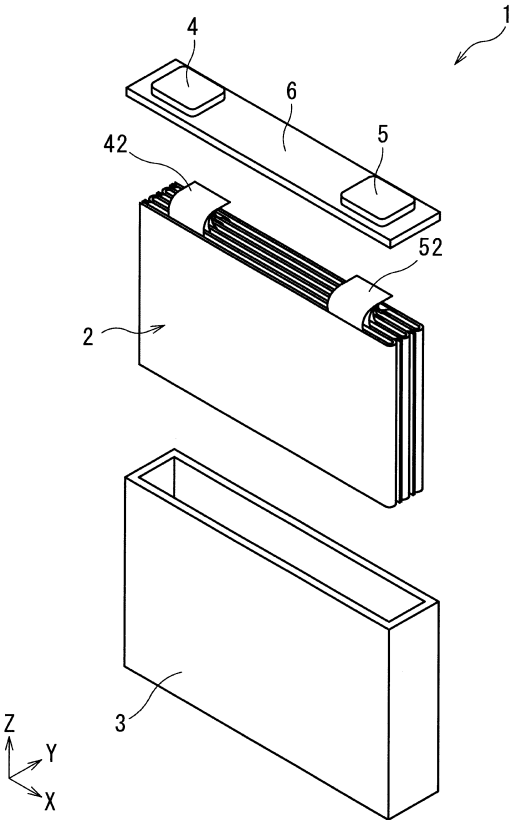
- 1 蓄電素子
- 2、60 電極体
- 3 ケース
- 4 正極端子
- 5 負極端子
- 6 蓋
- 8 セパレータ
- 14 正極
- 15、75 負極
- 20 蓄電ユニット
- 30 蓄電装置
- 31、71 負極活物質層
- 32、72 負極基材
- 33、73 平坦部
- 34、74 折り畳み部
- 36 正極活物質層
- 37 正極基材
- 40 正極部材
- 42 正極タブ
- 52 負極タブ

30

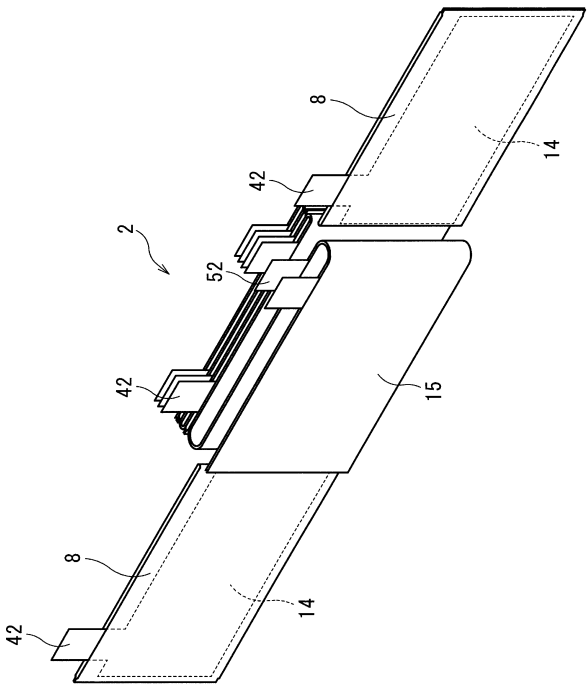
40

50

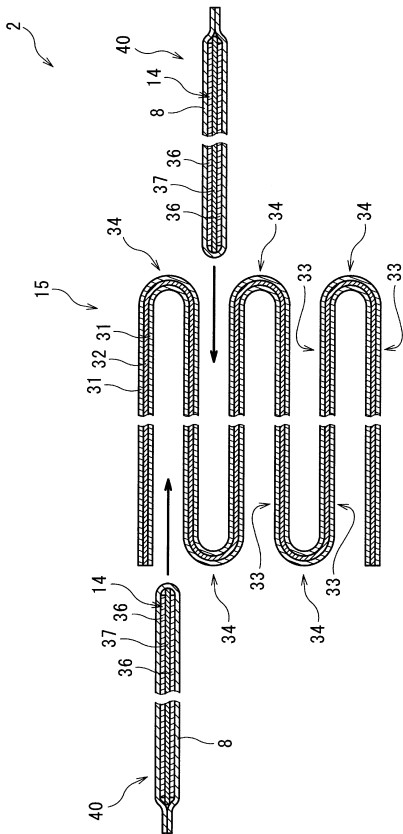
【図面】
【図 1】



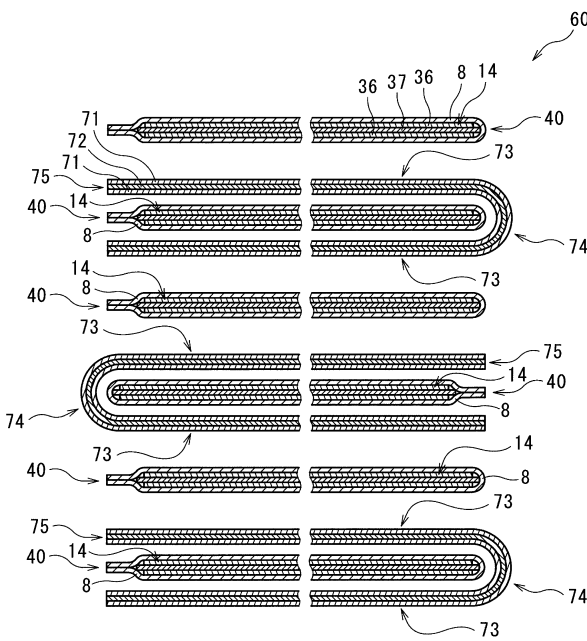
【図 2】



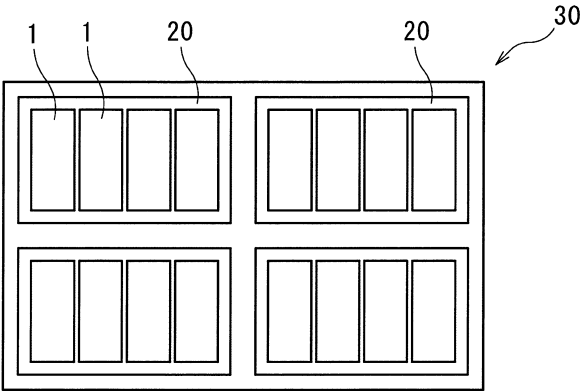
【図 3】



【図 4】



【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M	4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133
H 0 1 G	11/42 (2013.01)	H 0 1 G	11/42
H 0 1 G	11/26 (2013.01)	H 0 1 G	11/26
H 0 1 G	11/06 (2013.01)	H 0 1 G	11/06

町1番地 株式会社GSユアサ内

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開平06-290780 (JP, A)
特開平06-140077 (JP, A)
特開2007-207439 (JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05-10/0587
H 0 1 M 4/00-4/62
H 0 1 G 11/42
H 0 1 G 11/26
H 0 1 G 11/06