

ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：蓄電素子

技術分野

[0001] 本開示は蓄電素子に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコン等のモバイル機器やハイブリットカー等の動力源としても広く用いられている。また、近年は定置型蓄電装置や電気自動車のようにより大型の電池の需要が増加しており、高容量化と安全性を両立するようなより高い性能が求められている。

[0003] 引用文献1（WO2018-168075A1）には正極とセパレータとの間にフッ素樹脂および粒子の少なくとも1種を含む中間層を形成し、正極中のフッ素系バインダとして特定のものをを用いることでガス発生を抑制し、安全性が向上すること開示されている。

[0004] 引用文献2（JP2008-506244T）には、電極活性物質の表面に多成分系酸化物コート層を形成することで高容量、長寿命及び安全性が確保可能な電気化学素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2018/168075号公報

特許文献2：特表2008-506244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、高温使用時における蓄電素子のサイクル特性には改善の余地がある。

課題を解決するための手段

[0007] [1] 第1面及び前記第1面と反対側を向く第2面を備えた第1導電体と、

前記第1導電体の第1面に設けられ、複数の第1負極活物質粒子を含有する、第1活物質層と、

前記第1活物質層における第1導電体とは反対側において露出する2以上の第1負極活物質粒子に跨がって設けられた第1部、及び、前記第1部から前記第1活物質層の前記第1負極活物質粒子間に侵入している第2部を有し、無機材料を含有する第1層と、を有する負極を備える、蓄電素子。

[0008] [2] 前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向に沿った断面画像において、前記第1層の前記第1導電体側の表面の長さは、前記第1層の前記第1導電体とは反対側の表面の長さよりも大きい、[1]に記載の蓄電素子。

[0009] [3] 前記第1層の第2部は、前記第1部から、前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第1負極活物質粒子の粒径の半分を超える位置まで延在している、[1]又は[2]に記載の蓄電素子。

[0010] [4] 前記第1層の第2部は、前記第1部から、前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第1負極活物質粒子の最も前記第1導電体に近い部分を覆う位置まで延在している、[1]～[3]のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0011] [5] 前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向に沿った断面画像における前記第1層の第2部の平均厚みを H_{av} とし、

前記第1活物質層に含まれる複数の第1負極活物質粒子の平均粒径を R_{av} とした時に、 $0.3 \leq H_{av} / R_{av} \leq 3.0$ を満たす、[1]～[4]のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0012] [6] 複数の前記断面画像において、 $0.3 \leq H_{av} / R_{av} \leq 3.0$ を満たす、[5]に記載の蓄電素子。

[0013] [7] $0.5 \leq H_{av} / R_{av} \leq 2.0$ を満たす、[5]又は[6]に記載の蓄電素子。

[0014] [8] 前記無機材料が無機化合物である、[1] ～ [7] のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0015] [9] 前記無機化合物が酸化アルミニウムを含む、[8] に記載の蓄電素子。

[0016] [1 0] 前記第 1 層は、さらに有機化合物を含む、[1] ～ [9] のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0017] [1 1] 前記有機化合物がフッ素を含む高分子化合物を含む、[1 0] に記載の蓄電素子。

[0018] [1 2] 前記高分子化合物がポリビニリデンフルオライドである、[1 1] に記載の蓄電素子。

[0019] [1 3] 前記無機材料と前記有機化合物の質量比率が 1 : 1 ～ 1 0 0 : 1 である、[1 0] ～ [1 2] のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0020] [1 4] 前記第 1 活物質層の負極活物質粒子が、炭素材料、金属、金属酸化物、半金属、半金属酸化物のうち少なくとも 1 を含む、[1] ～ [1 3] のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0021] [1 5] 前記負極は、
前記第 1 導電体の第 2 面に設けられ、複数の第 2 負極活物質粒子を含有する、第 2 活物質層と、

前記第 2 活物質層における第 1 導電体とは反対側において露出する 2 以上の前記第 2 負極活物質粒子に跨がって設けられた第 3 部、及び、前記第 3 部から前記第 2 活物質層の前記第 2 負極活物質粒子間に侵入している第 4 部を有し、無機材料を含有する第 2 層と、をさらに有する、[1] ～ [1 4] のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0022] [1 6] 前記第 2 層の第 3 部は、前記第 3 部から、前記第 2 活物質層と前記第 1 導電体とが並ぶ第 2 方向において、前記第 1 導電体とは反対側において露出する少なくとも 1 つの前記第 2 負極活物質粒子の粒径の半分を超える位置まで延在している、[1 5] に記載の蓄電素子。

[1 7] 前記第 2 層の第 3 部は、前記第 3 部から、前記第 2 活物質層と前記

第1導電体とが並ぶ第2方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第2負極活物質粒子の最も前記第1導電体に近い部分を覆う位置まで延在している、[15]に記載の蓄電素子。

[0023] [18] 前記第1層の第1部の前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向における厚みと、前記第2層の第3部の前記第2活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第2方向における厚みとは、互いに異なる、[15]～[17]のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0024] [19] 前記第1層の第1部の前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向における厚みは、前記第2層の第3部の前記第2活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第2方向における厚みよりも大きい、[15]～[18]のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0025] [20] さらに、正極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータと、を備える、[1]～[19]のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0026] [21] さらに、正極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータと、を備え、前記負極、前記セパレータ、及び、前記正極を有する積層体が巻回された、[15]～[19]のいずれか一項に記載の蓄電素子。

[0027] [22] 前記積層体は、前記第2層が前記第1層よりも内側となるように巻回された、[21]に記載の蓄電素子。

[0028] [23] 前記第2層の厚みは、前記第1層の厚みよりも小さい、[22]に記載の蓄電素子。

[0029] [24] 前記積層体は、平坦部と、湾曲部とを交互に有するように巻回され、前記湾曲部の第1層の厚さは、前記平坦部の第1層の厚さよりも薄い、[21]に記載の蓄電素子。

発明の効果

[0030] 本開示によれば、高温使用時におけるサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池などの蓄電素子が提供される。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100の斜視図である。

[図2]一実施形態に係る積層体90の断面図である。

[図3]一実施形態に係る積層体90の拡大断面図である。

[図4A]一実施形態に係る負極の拡大断面図である。

[図4B]他の一実施形態に係る負極の拡大断面図である。

[図5]他の実施形態に係る負極の拡大断面図である。

[図6]他の実施形態に係る負極の拡大断面図である。

[図7]他の実施形態に係る負極の拡大断面図である。

[図8]他の実施形態に係る負極の拡大断面図である。

[図9]他の実施形態に係る積層体の拡大断面図である。

[図10]他の実施形態に係る積層体の拡大断面図である。

[図11]他の実施形態に係る積層体の湾曲部の拡大断面図である。

[図12]他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

[図13]他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本開示の実施形態における技術的解決策を明確かつ詳細に説明するが、説明した実施形態は本開示の実施形態の一部であり、その全てではないことは明らかである。特に定義しない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、本願に属する当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。本願明細書において使用される用語は、特定の実施形態を説明する目的でのみ使用され、本願を限定することを意図するものではない。

[0033] 以下では、本開示の実施形態について詳細に説明する。しかしながら、本開示は、多くの異なる形態で具現化される可能性があり、本明細書で説明する例示的な実施形態に限定されると解釈されるべきではない。

[0034] さらに、添付の図面において、様々な構成要素、層の寸法または厚さは、簡潔かつ明確にするために拡大されている場合がある。本文中では、同じ数値は同じ要素を指す。本明細書で使用される場合、用語「および／または」は、関連する列挙された項目の1つまたは複数の任意のおよびすべての組み

合わせを含む。

[0035] さらに、要素Aが要素Bを「接続する」と称される場合、要素Aは要素Bに直接接続されてもよいし、中間要素Cが存在し、要素Aと要素Bが互いに間接的に接続されてもよいことを理解されたい。

[0036] 本明細書で使用される用語は、特定の実施形態を説明するためのものであり、本願を限定することを意図するものではない。

[0037] 本明細書で使用されるように、単数形は、文脈が明確にそうでないことを示さない限り、複数形も含むことを意図している。

[0038] 本明細書で使用される場合、用語「含む」は、言及された特徴、値、ステップ、操作、要素および／または構成要素の存在を意味するが、1つまたは複数の他の特徴、値、ステップ、操作、要素、構成要素および／またはそれらの組み合わせの存在または追加を除外しないことがさらに理解される。

[0039] 「上」のような空間的に関連する用語は、説明の容易さのために、図に例示されるような別の要素（複数の要素）または特徴（複数の特徴）に対する要素または特徴の関係を説明するために本明細書で使用され得る。空間的に関連する用語は、図に描かれた向きに加えて、使用または動作中の装置または機器の異なる向きを含むことを意図していることを理解されたい。例えば、図の装置がひっくり返された場合、他の要素又は特徴の「上方」又は「上」にあると説明された要素は、他の要素又は特徴の「下方」又は「下」に配向されることになる。したがって、例示的な用語「上」は、上および下の両方の配向を含み得る。

[0040] 第1、第2、第3などの用語は、様々な要素、構成要素、領域、層および／または部分を説明するために本明細書で使用され得るが、これらの要素、構成要素、領域、層および／または部分は、これらの用語によって制限されるべきでないことが理解されるべきである。これらの用語は、1つの要素、構成要素、領域、層または部分を別のものと区別するために使用される。したがって、後述する第1の要素、構成要素、領域、層または部分は、例示的な実施形態の教示から逸脱することなく、第2の要素、構成要素、領域、層

または部分と称することができる。

[0041] (蓄電素子)

図1は、本開示の一実施形態に係る蓄電素子の斜視図である。蓄電素子100は、ケース80と、ケース80内に收容された積層体90とを備える。積層体90には、リード101とリード102が接続され、ケース80の内部から外部に引き出されている。ケース80の材料に特に限定されず、樹脂シート、樹脂被覆金属シート等であってよい。

[0042] 本明細書において、積層体90の巻回の軸方向をY方向とし、積層体90の厚み方向(Y方向と直交しかつ最も積層体90の厚みが薄くなる方向)をZ'方向(第1方向)」とし、Y方向及びZ'方向と垂直な方向をX'方向とする。

[0043] 図2は、本開示の一実施形態に係る積層体90のY軸に垂直なX' Z'面に沿う断面であり、図1の積層体90の断面CSの拡大図である。この積層体90は、負極10、正極30、及び、セパレータ20を有し、負極10、正極30、及びセパレータ20が、負極10及び正極30の間にセパレータ20が介在する状態で巻回されている。積層体90の巻回端部はテープ13で固定されている。負極10、正極30、及び、セパレータ20はそれぞれシート状である。積層体90は、正極30、セパレータ20、及び負極10の積層体が平坦とされた平坦部90Mと、平坦部90Mの両端に配置され正極30、セパレータ20、及び負極10の積層体が湾曲された湾曲部90Cを有する。積層体90は、平坦部90M及び湾曲部90Cを交互に有するよう巻回されている。正極30は、第2導電体32及び正極活物質層34を有し、負極10は第1導電体12及び第1活物質層14を主として有する。

[0044] (負極10)

図3は、図2の積層体90の平坦部90Mの断面の拡大図の一例を示す。負極10は、第1導電体12、第1導電体12の第1面12aに設けられた第1活物質層14 α 、第1導電体12と共に第1活物質層14 α を挟む第1層16 α 、第1導電体12の第2面12bに設けられた第2活物質層14 β

、及び、第1導電体12と共に第2活物質層14 β を挟む第2層16 β を有する。負極10の第1層16 α の主面がセパレータ20の主面と接触している。負極10の第2層16 β の主面がセパレータ20の主面と接触している。

[0045] 図3～図10において、Y方向は、図1及び図2と同様に、積層体90の巻回の軸に平行な方向である。

[0046] 図3～図10において、Z方向は、第1活物質層14 α と第1導電体12とが並ぶ方向（第1方向）であり、第1導電体12の第1面12aに垂直な方向ということもできる。また、Z方向は、第2活物質層14 β と第1導電体12とが並ぶ方向（第2方向）でもあり、第1導電体12の第2面12bに垂直な方向ということもできる。

[0047] 図3～図10において、X方向は、Y方向及びZ方向に垂直な方向である。

本明細書において、断面とは、特に異なる定義をする場合を除いて、Z方向に沿う断面である。

図3～10において鉛直方向がZ方向であり、水平方向がX方向である。

[0048] （第1導電体12）

第1導電体12の例は、銅、ニッケル、ステンレス又はそれらの合金の金属薄板（金属箔）であり、導電性の板材である。第1導電体12の厚みは、例えば、5～20 μm とすることができる。

[0049] （第1活物質層14 α 、第2活物質層14 β ）

第1活物質層14 α は、複数の負極活物質粒子（第1負極活物質粒子）14Pを備え、第2活物質層14 β は、複数の負極活物質粒子（第2負極活物質粒子）14Pを備える。負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出（インターカレート・デインターカレート、或いはドーピング・脱ドーピング）可能な材料で有ればよい。負極活物質粒子14Pの例は、炭素材料、金属、金属酸化物、半金属、半金属酸化物のうち少なくとも1を含むことができる。第1活物質層14 α の負極活物質粒子（第1負極活物質粒子）14

Pと、第2活物質層14βの負極活物質粒子（第2負極活物質粒子）14Pとは、同一でも異なってもよい。

[0050] 負極活物質粒子14Pに用いられる炭素材料の例は、黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素である。

[0051] 負極活物質粒子14Pに用いられる金属の例は、Al、Sn等のリチウムと化合することのできる金属である。

[0052] 負極活物質粒子14Pに用いられる半金属の例は、Siである。

[0053] 負極活物質粒子14Pに用いられる金属酸化物の例は、TiO₂、SnO₂、チタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）である。

[0054] 負極活物質粒子14Pに用いられる半金属酸化物の例は、SiO_x（0<x<2）である。

[0055] 図3の第1活物質層14α、及び、第2活物質層14βにおいて、負極活物質粒子14Pの配列はランダムであってよい。

[0056] 負極活物質粒子14Pの粒径は、第1活物質層14α、第2活物質層14βの断面画像における面積円相当径の個数基準の分布のD50において、2〜20μmであってよい。

[0057] （有機化合物）

第1活物質層14α、第2活物質層14βは、高分子などの有機化合物14Bを含んでいてもよい。有機化合物は、負極活物質粒子14P同士、及び／又は、負極活物質粒子14Pと第1導電体12を結合することができる。なお、図3、6、9〜11において、左上から右下に伸びかつ最も間隔の狭いハッチが付与されたものが、有機化合物14Bに対応する。

[0058] 有機化合物14Bの例は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂が挙げられる。有機化合物の他の例は、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等である。

[0059] また、有機化合物は、電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子であってよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリア

セチレン等が挙げられる。この場合は、有機化合物が導電助剤粒子の機能も発揮するので導電助剤を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等のイオンの伝導性を有するものを使用することができ、例えば、高分子化合物（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等）のモノマーと、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

[0060] 添加する場合には有機化合物の添加量は、負極活物質粒子の質量に対して2～20質量%であってよい。

[0061] （負極導電助剤）

第1活物質層14 α 、第2活物質層14 β は、さらに、負極導電助剤14Fを含んでいてもよい。負極導電助剤は、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンプラック、アセチレンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。負極導電助剤の添加量は、負極活物質粒子の質量に対して0.5～5質量%であってよい。なお、図3、6、9～11において、右上から左下に伸びかつ最も間隔の狭いハッチが付与されたものが、負極導電助剤14Fに対応する。

[0062] （第1活物質層14 α 及び第2活物質層14 β の厚み）

第1活物質層14 α 、第2活物質層14 β の厚みは、5～300 μm とすることができ、互いに同一でも異なってもよい。図4Aは、図2の積層体90の平坦部90Mの負極10の拡大断面図の一例を示す。第1活物質層14 α の厚みは、図4Aに例示される負極のZ方向に沿う断面画像において、第1活物質層14 α に含まれる第1導電体12とは反対側に露出する各負極活物質粒子14PoutのうちZ方向において第1導電体12から最も離れた点PP1から第1導電体12までの距離DPP1を、当該断面画像の第

1 活物質層 1 4 α に含まれる第 1 導電体 1 2 とは反対側に露出する全ての負極活物質粒子 1 4 P o u t について算術平均したものと定義される。

[0063] 第 2 活物質層 1 4 β の厚みは、図 4 A、図 4 Bに例示される負極の Z 方向に沿う断面画像において、第 2 活物質層 1 4 β に含まれる第 1 導電体 1 2 とは反対側に露出する負極活物質粒子 1 4 P o u t のうち Z 方向において第 1 導電体 1 2 から最も離れた点 P P 1 から第 1 導電体 1 2 までの距離 D P P 1 を、当該断面画像の第 2 活物質層 1 4 β に含まれる第 1 導電体 1 2 とは反対側に露出する全ての負極活物質粒子 1 4 P o u t について算術平均したものと定義される。

[0064] 当該断面画像の倍率は、各活物質層に含まれる第 1 導電体 1 2 とは反対側に露出する負極活物質粒子 1 4 P o u t の数が 5 ~ 1 0 0 個程度となるように設定することができる。

[0065] (第 1 層 1 6 α 、及び、第 2 層 1 6 β)

第 1 層 1 6 α は、第 1 活物質層 1 4 α における第 1 導電体 1 2 とは反対側において露出する 2 以上の負極活物質粒子 1 4 P o u t (第 1 負極活物質粒子)に跨がって設けられた第 1 部 1 6 α A、及び、第 1 部 1 6 α A から互いに隣合う第 1 活物質層 1 4 α の負極活物質粒子 (第 1 負極活物質粒子) 1 4 P 間に侵入している第 2 部 1 6 α B を有する。

[0066] 第 2 層 1 6 β は、第 2 活物質層 1 4 β における第 1 導電体 1 2 とは反対側において露出する 2 以上の負極活物質粒子 1 4 P o u t (第 2 負極活物質粒子)に跨がって設けられた第 3 部 1 6 β A、及び、第 3 部 1 6 β A から互いに隣合う第 2 活物質層 1 4 β の負極活物質粒子 (第 2 負極活物質粒子) 1 4 P 間に侵入している第 4 部 1 6 β B を有する。

[0067] 本明細書において、第 2 部 1 6 α B が配置される負極活物質粒子 (第 1 負極活物質粒子) 1 4 P 間とは、第 1 活物質層 1 4 α におけるあらゆる方向に隣合ってよい任意の 2 つの負極活物質粒子 1 4 P (第 1 負極活物質粒子)に挟まれる領域の集合体 V である。第 2 部 1 6 α B は第 1 導電体 1 2 に接するまで延在することができる。

- [0068] 第1部16 α Aは、第1層16 α のうち、上記の領域の集合体Vから離間された領域である。
- [0069] 第4部16 β Bが配置される負極活物質粒子（第1負極活物質粒子）14P間とは、第2活物質層14 β におけるあらゆる方向に隣合っ任意の2つの負極活物質粒子14P（第2負極活物質粒子）に挟まれる領域の集合体Vである。
- [0070] 第3部16 β Aは、第2層16 β のうち、上記の領域の集合体Vから離間された領域である。
- [0071] 第1部16 α Aと第2部16 α Bとの境界は、上記断面において、第1導電体12とは反対側において露出し、かつ、Z方向に垂直な方向（例えば図3、図4A等ではX方向）に隣接する負極活物質粒子14Poutの共通外接線Wにより形成される（図4A参照）。第3部16 β Aと第4部16 β Bとの境界は、第1導電体12とは反対側において露出し、かつ、Z方向に垂直な方向（例えば図3、図4A等ではX方向）に隣接する負極活物質粒子14Poutの共通外接線Wにより形成される（図4A参照）。
- [0072] なお、図4Bに示すように、例えば、上記断面において、Z方向に垂直な方向に隣接する負極活物質粒子14Pout1と負極活物質粒子14Pout2との共通外接線W1と、Z方向に垂直な方向に隣接する負極活物質粒子14Pout2と負極活物質粒子14Pout3との共通外接線W2と、が交差する場合には、各共通外接線Wよりも第1導電体12に近い側は第1部16 α Aでは無く第2部16 α Bと定義される。したがって、図4Bにおいて、第1層16 α の第1部16 α Aと第2部16 α Bとの境界は、各共通外接線W1、W2のうち、最も第1導電体12から離れた部分同士により形成される形状（図ではV字）となる。

図示は省略するが、上記断面において、第3部16 β Aと第4部16 β Bとの境界も、共通外接線同士が交差する場合には、上記と同様に、各共通外接線より第1導電体12に近い側は第3部16 β Aでは無く第4部16 β Bと定義される。

[0073] (第1部16 α Aの厚み U 及び平均厚み U_{av} 、並びに、第3部16 β Aの厚み U' 及び平均厚み U'_{av})

第1部16 α Aの厚み U はZ方向に沿った第1部16 α Aの距離である。
第3部16 β Aの厚み U' は、Z方向に沿った第3部16 β Aの距離である。
。

[0074] 第1部16 α Aの平均厚み U_{av} 、及び、第3部16 β Aの平均厚み U'_{av} は、0.1～5.0 μm であってよい。 U_{av} 及び U'_{av} は0.5 μm 以上でもよく、0.7 μm 以上でもよく、1.0 μm 以上でもよい。 U_{av} 及び U'_{av} は4.0 μm 以下でもよく、3.0 μm 以下でもよい。

[0075] 第1部16 α Aの平均厚み U_{av} は、Z方向に沿う負極の断面画像において、画像処理によって抽出した第1層16 α のうち、第1活物質層14 α の負極活物質粒子14P間に侵入していない第1部16 α Aの面積を、当該画像におけるZ方向に垂直な方向（例えば、図3ではZ方向であるが、断面によってはY方向となる場合等もある）における当該第1部16 α Aの長さで除したものと定義される。断面画像の倍率は第1部16 α AのZ方向に垂直な方向の長さが例えば、50～500 μm となるように設定することができる。

[0076] 第3部16 β Aの平均厚み U'_{av} は、Z方向に沿う負極の断面画像において、画像処理によって抽出した第2層16 β のうち、第2活物質層14 β の負極活物質粒子14P間に侵入していない第3部16 β Aの面積を、当該画像におけるZ方向に垂直な方向における当該第3部16 β Aの長さで除したものと定義される。断面画像の倍率は第3部16 β AのZ方向に垂直な方向の長さが例えば、50～500 μm となるように設定することができる。

[0077] (第2部16 α Bの厚み H 、平均厚み H_{av} 及び第1活物質層14 α に含まれる負極活物質粒子の平均粒径 R_{av} 、並びに、第4部16 β Bの厚み H' 、平均厚み H'_{av} 及び第2活物質層14 β に含まれる負極活物質粒子の平均粒径 R'_{av})

- [0078] 第2部16 α Bの厚みHはZ方向に沿った第2部16 α Bの距離である。
第4部16 β Bの厚みH'は、Z方向に沿った第4部16 β Bの距離である。
。
- [0079] 第2部16 α Bの平均厚みH_{av}は、1つの負極の断面画像において、画像処理によって抽出した第1層16 α のうち、第1活物質層14 α の負極活物質粒子14P間に侵入している第2部16 α Bの面積を、第2部16 α BのX方向の長さで除したものと定義される。断面画像の倍率は第2部16 α BのX方向の長さが例えば、50～500 μ mとなるように設定することができる。
- [0080] 第4部16 β Bの平均厚みH' _{av}は、1つの負極の断面画像において、画像処理によって抽出した第2層16 β のうち、第2活物質層14 β の負極活物質粒子14P間に侵入している第4部16 β Bの面積を、第4部16 β BのX方向の長さで除したものと定義される。断面画像の倍率は第4部16 β BのX方向の長さが例えば、50～500 μ mとなるように設定することができる。
- [0081] 本開示の他の実施形態において、図4Aに示すように、第1方向（Z方向）に沿った1つの断面画像における第2部16 α Bの平均厚みをH_{av}とし、当該画像中の第1活物質層14 α に含まれる複数の負極活物質粒子14Pの平均粒径をR_{av}とした時に、 $0.3 \leq H_{av} / R_{av} \leq 3.0$ を満たす。
。
- [0082] 本開示の他の実施形態において、第2方向（Z方向）に沿った1つの断面画像における第4部16 β Bの平均厚みをH' _{av}とし、当該画像中の第2活物質層14 β に含まれる複数の負極活物質粒子14Pの平均粒径をR' _{av}とした時に、 $0.3 \leq H'_{av} / R'_{av} \leq 3.0$ を満たす。
- [0083] R_{av}は、1つの断面画像中の第1活物質層14 α に含まれる全負極活物質粒子の面積円相当径の個数基準のD50により得られる粒径である。R' _{av}は、1つの断面画像中の第2活物質層14 β に含まれる全負極活物質粒子の面積円相当径の個数基準のD50により得られる粒径である。1つの

断面画像において測定する活物質粒子の数は10～1000とすることができる。

[0084] 本開示の他の実施形態において、サイクル特性の向上の観点から $0.5 \leq H_{av}/R_{av} \leq 2.0$ を満たすこともでき、 $H_{av}/R_{av} \leq 1.5$ を満たすことができ、 $H_{av}/R_{av} \leq 1.3$ を満たすことができ、 $0.5 \leq H'_{av}/R'_{av} \leq 2.0$ を満たすことができ、 $H'_{av}/R'_{av} \leq 1.5$ を満たすことができ、 $H'_{av}/R'_{av} \leq 1.3$ を満たすことができる。

[0085] H_{av}/R_{av} 及び H'_{av}/R'_{av} の少なくとも一方は、1つの断面画像において満たされていてもよいが、複数の断面画像において満たされていてもよい。具体的には2枚の断面画像において満たされていてもよいし、3枚の断面画像において満たされていてもよく、5枚の断面画像において満たされていてもよい。

[0086] (第1層16 α の厚みTおよび平均厚み T_{av} 、並びに、第2層16 β の厚みT' および平均厚み T'_{av})

第1層16 α の厚みTはZ方向に沿った第1層16 α の距離である。第2層16 β の厚みT' はZ方向に沿った第2層16 β の距離である。

[0087] 具体的には、第1層16 α の厚みTは、Z方向において、第1層16 α の第1導電体12とは反対側の表面16 α ASから、第2部16 α BのうちZ方向において第1導電体12側に位置する表面までの距離である。

[0088] 第2層16 β の厚みT' は、Z方向において、第2層16 β の第1導電体12とは反対側の表面16 β ASから、第4部16 β BのうちZ方向において第1導電体12側に位置する表面までの距離である。

[0089] 第1層16 α の平均厚み T_{av} は、1つの負極の断面画像において、画像処理によって抽出した第1層16 α の面積を、第1層16 α の第1方向(X方向)の長さで除したものとして定義される。断面画像の倍率は第1層16 α のX方向の長さが例えば、50～500 μ mとなるように設定することができる。

[0090] 第2層16 β の平均厚み T'_{av} は、1つの負極の断面画像において、画像処理によって抽出した第2層16 β の面積を、第2層16 β の第2方向（X方向）の長さで除したものとして定義される。断面画像の倍率は第2層16 β のX方向の長さが例えば、50～500 μm となるように設定することができる。

[0091] 第1層16 α の平均厚み T_{av} 、及び、第2層16 β の平均厚み T'_{av} は、0.1～300 μm であってよい。

[0092] 本明細書において、 T_{av} 、 U_{av} 、 H_{av} 、および H_{av}/R_{av} 、並びに、 T'_{av} 、 U'_{av} 、 H'_{av} 、および H'_{av}/R'_{av} はそれぞれ、一枚の断面画像において得られる数値であってもよいが、例えば3枚、5枚などの断面画像のそれぞれにおいて得られる数値の算術平均であってもよい。

[0093] （第1層16 α の両面の粗さの関係、第2層16 β の両面の粗さの関係）
本開示の他の実施形態において、Z方向に沿った負極の断面画像における、第1層16 α の第1導電体12側の表面16 α BSの長さ $L_{\alpha BS}$ は、第1層16 α の第1導電体12とは反対側の表面16 α ASの長さ $L_{\alpha AS}$ よりも大きい。 $L_{\alpha BS}/L_{\alpha AS}$ は1.1以上でもよく、1.2以上でもよい。

[0094] 本開示の他の実施形態において、Z方向に沿った負極の断面画像における、第2層16 β の第1導電体12側の表面16 β BSの長さ $L_{\beta BS}$ は、第2層16 β の第1導電体12とは反対側の表面16 β ASの長さ $L_{\beta AS}$ よりも大きい。 $L_{\beta BS}/L_{\beta AS}$ は1.1以上でもよく、1.2以上でもよい。

[0095] ここで、第1層16 α の第1導電体12側の表面16 α BSは、第1層16 α と負極活物質粒子14Pとの接触界面をも含む。第2層16 β の第1導電体12側の表面16 β BSは、第2層16 β と負極活物質粒子14Pとの接触界面を含む。

[0096] なお、図4Aに示すように、第1層16 α の第2部16 α Bのうち、第1

部 $16\alpha A$ と接続しておらず孤立している部分 ISO は、表面 $16\alpha BS$ の長さ $L_{\alpha AS}$ の計算から除外される。同様に、第2層 16β の第4部 $16\beta B$ のうち、第3部 $16\beta A$ と接続しておらず孤立している部分 ISO は、表面 $16\beta BS$ の長さ $L_{\beta BS}$ の計算から除外される。

[0097] 各表面の長さを取得する断面画像の倍率は、当該断面画像において、第1導電体 12 とは反対側に露出する負極活物質粒子 14 Pout の数が $5 \sim 100$ 個程度と成るように設定することができる。各表面の長さは、SEM-EDXの断面画像から第1層及び第2層と、負極活物質粒子との組成の違いに基づいて第1層及び第2層のそれぞれの両表面の曲線を抽出した後、各曲線を構成する画素の数および画素の大きさに基づいて取得することが出来る。

[0098] 1実施形態では、Z方向に沿った負極の断面画像における、第1層 16α の第1導電体 12 とは反対側の表面 $16\alpha AS$ の長さ $L_{\alpha AS}$ は、第1層 16α のZ方向に垂直な方向（図3ではX方向）の長さに対して 1.1 未満でもよく、 1.05 未満でもよい。

[0099] 1実施形態では、Z方向に沿った負極の断面画像における、第2層 16β の第1導電体 12 とは反対側の表面 $16\beta AS$ の長さ $L_{\beta AS}$ は、第2層 16β のZ方向に垂直な方向（図3ではX方向）の長さに対して 1.1 未満でもよく、 1.05 未満でもよい。

[0100] 1実施形態では、図5に示すように、第1層 16α の表面 $16\alpha AS$ の長さが、第1層 16α のZ方向に垂直な方向（図3ではX方向）の長さに対する比が 1.1 未満又は 1.05 未満である一方、第2層 16β の表面 $16\beta AS$ の長さが、第2層 16β のZ方向に垂直な方向（図3ではX方向）の長さに対する比が 1.1 以上又は 1.2 以上であってよい。また、これとは逆に、第1層 16α の表面 $16\alpha AS$ の長さが、第1層 16α のZ方向に垂直な方向（図3ではX方向）の長さに対する比が 1.1 以上又は 1.2 以上である一方、第2層 16β の表面 $16\beta AS$ の長さが、第2層 16β のZ方向に垂直な方向（図3ではX方向）の長さに対する比が 1.1 未満または 1.05 未満である。

0.5未満であってよい。

[0101] この場合、第1層16 α の表面16 α AS、及び第2層16 β の表面16 β ASのうち上記長さに対する比が大きい方と、セパレータ20との間の一部には隙間VVが形成されてもよい。第1層16 α の表面16 β As、及び、第2層16 β の表面16 β Asのうち上記長さに対する比が大きい方は、巻回内側でも巻回外側でもよい。巻回内側とは巻回の軸に近い方のことであり、巻回外側とは巻回の軸に遠い方のことである。

[0102] (第2部16 α B、第4部16 β Bの形態)

本開示の他の実施形態において、図4Aの断面画像の模式図に示すように、第1層16 α の第2部16 α Bは、第1部16 α Aから、Z方向において、第1導電体12とは反対側において露出する少なくとも1つの負極活物質粒子14P1（第1負極活物質粒子）の粒径 d_p の半分の長さ $d_p/2$ を超える位置まで延在している部分を含む。

[0103] ここで、負極活物質粒子の粒径 d_p とは、第1方向（Z方向）に沿った負極10の断面画像において、負極活物質粒子14P1の第1導電体12から最も離れた点PP1と、負極活物質粒子14Pの第1導電体12に最も近い点PP2との間の、第1方向（Z方向）に沿った距離である。また、第1活物質層14 α において、第1導電体12の第1面12aと、負極活物質粒子14Pの第1導電体12から最も離れた点PP1との第1方向（Z方向）における距離DPP1は、各負極活物質粒子14Pにおいてそれぞれ異なってもよい。第2活物質層14 β において、第1導電体12の第2面12bと、負極活物質粒子14Pの第1導電体12から最も離れた点PP1との第1方向（Z方向）における距離DPP1は、各負極活物質粒子14Pにおいてそれぞれ異なってもよい。

[0104] 第2部16 α Bが粒径 d_p の半分の長さ $d_p/2$ を超える位置まで延在しているとは、第2部16 α Bが、Z方向において、当該負極活物質粒子14P1の粒径の半分（ $d_p/2$ ）の地点を通りかつZ方向と垂直なX方向に向かう線Aを、当該負極活物質粒子P1のX方向の両側の少なくとも一方で超

えていることを意味する。第2部16 α Bは、Z方向で第1部16 α Aから線Aを跨いで延在している。

[0105] 同様に、第2層16 β の第4部16 β Bは、第3部16 β Aから、Z方向において、第1導電体12とは反対側において露出する少なくとも1つの負極活物質粒子14P1（第2負極活物質粒子）の粒径d p の半分の長さd p /2を超える位置まで延在している部分を含む。

[0106] 第2層16 β の第4部16 β Bが粒径d p の半分の長さd p /2を超える位置まで延在しているとは、第4部16 β Bが、Z方向において、当該負極活物質粒子14P1の粒径の半分（d p /2）の地点を通りかつZ方向と垂直なX方向に向かう線Aを、当該負極活物質粒子P1のX方向の両側の少なくとも一方で第4部16 β Bが超えていることを意味する。第4部16 β Bは、Z方向で第3部16 β Aから線Aを跨いで延在している。

[0107] 本開示の他の実施形態において、図2の平坦とされた平坦部90Mと、湾曲した湾曲部90Cとで、負極10を構成する第1導電体12、第1活物質層14 α 、第2活物質層14 β 、第1層16 α 、第2層16 β 、正極30を構成する第2導電体32、正極活物質層34の厚みや平均厚みは同一である。

[0108] 本開示の他の実施形態において、図6に示すように、第1層16 α の第2部16 α Bは、第1部16 α Aから、第1方向（Z方向）において、第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの負極活物質粒子14P1の最も第1導電体12に近い点PP2を覆う位置まで延在し、Z方向で点PP2を超えて延在している。

[0109] 本開示の他の実施形態において、図6に示すように、第2層16 β の第4部16 β Bは、第3部16 β Aから、第2方向（Z方向）において、第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの負極活物質粒子14P2の最も第1導電体12に近い点PP2を覆う位置まで延在し、Z方向で点PP2を超えて延在している。

[0110] 図2～6を用いて示した上記実施形態では、図3等のように、第1活

物質層 1 4 α に対して第 1 層 1 6 α が設けられ、第 2 活物質層 1 4 β に対して第 2 層 1 6 β が設けられている。しかしながら、本開示の他の実施形態においては、負極 1 0 が第 1 導電体 1 2 の両面にそれぞれ第 1 活物質層 1 4 α 、第 2 活物質層 1 4 β を有する場合であっても、第 1 層 1 6 α 又は第 2 層 1 6 β のいずれか一方のみを有してもよい。

[0111] 図 2 ～ 6 を用いて示した上記実施形態では、負極 1 0 が第 1 導電体 1 2 の両面にそれぞれ第 1 活物質層 1 4 α 、第 2 活物質層 1 4 β を有するが、負極 1 0 が第 1 活物質層 1 4 α 又は第 2 活物質層 1 4 β のいずれか一方のみを有する場合には、負極 1 0 は、第 1 層 1 6 α 又は第 2 層 1 6 β のいずれかを有すればよい。

[0112] 第 1 層 1 6 α 、第 2 層 1 6 β は、無機材料を含有する。無機材料の例は、無機化合物である。無機化合物の例は金属酸化物、金属水酸化物である。金属酸化物の例は酸化アルミニウム、マグネシア、チタニア、シリカ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化鉄、セリア、イットリア等から選択される一種または二種以上の金属酸化物を粒子状に調製したものである。金属水酸化物の例は水酸化マグネシウムである。酸化アルミニウムの例は、アルミナ (Al_2O_3)、アルマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、ベーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) である。好ましい無機材料としては、アルミナ、ベーマイト、マグネシア、水酸化マグネシウムである。無機材料は複数の粒子であってよい。無機材料の粒子のレーザー回折の体積基準の粒度分布の D 5 0 により定義される平均粒径は 1 0 ～ 1 0 0 0 nm であってよい。

[0113] 第 1 層 1 6 α 、第 2 層 1 6 β は、さらに、有機化合物を含んでもよい。有機化合物の例は、フッ素を含む高分子化合物であり、その例は、ポリビニリデンフルオライド (PVdF) である。有機化合物は、無機材料粒子同士、及び、無機材料粒子と負極活物質粒子とを結着するバインダとして機能する。

[0114] 第 1 層 1 6 α 、第 2 層 1 6 β における無機化合物と有機化合物の質量比率が 1 : 1 ～ 1 0 0 : 1 であってよい。

[0115] (正極)

正極 30 は、板状の第 2 導電体 32 と、第 2 導電体 32 の一方面又は両方面上に設けられた正極活物質層 34 を有する。

[0116] (第 2 導電体)

第 2 導電体 32 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル又はそれらの合金の金属薄板（金属箔）であってよい。

[0117] (正極活物質層)

正極活物質層 34 は、正極活物質粒子、正極バインダー、及び、必要に応じた量の導電助剤を主に備えることができる。

[0118] (正極活物質)

正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 ClO_4^- ）とのドーピング及び脱ドーピングを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の活物質を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、リチウムマンガンスピネル（ LiMn_2O_4 ）、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ （ $x+y+z+a=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、M は Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Cr より選ばれる 1 種類以上の元素）で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物（ LiV_2O_5 ）、オリビン型 LiMPO_4 （ただし、M は、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zr より選ばれる 1 種類以上の元素又は VO を示す）、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ （ $0.9 < x+y+z < 1.1$ ）等の複合金属酸化物が挙げられる。

[0119] (正極バインダー)

正極活物質層 34 は、有機化合物を含有することができる。有機化合物は、活物質同士を結合すると共に、活物質と第 2 導電体 32 とを結合するバインダーとして機能しうる。有機化合物は、上述の結合が可能なものであれば

よく、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等のフッ素樹脂が挙げられる。更に、上記の他に、バインダーとして、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。

[0120] 正極活物質層 3 4 中の有機化合物の含有量も特に限定されないが、添加する場合には活物質の質量に対して 0.5～5 質量%であることが好ましい。

[0121] （正極導電助剤）

正極活物質層 3 4 は、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤は正極活物質層 3 4 の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、上記の負極導電助剤で挙げたものを利用することが出来る。

[0122] 正極活物質層 3 4 中の導電助剤の含有量も特に限定されないが、添加する場合には活物質の質量に対して 0.5～5 質量%であってよい。

[0123] （セパレータ 2 0）

セパレータ 2 0 は、特に材料に制限はない。セパレータの例は、一般的にはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの多孔質シート、又は不織布である主層 2 2 を有する。主層 2 2 の厚みは 3.0～30 μm であってよい。

[0124] セパレータ 2 0 は、主層 2 2 の正極活物質層 3 4 と接触する側に、無機化合物含有層 2 1 を有していてもよい。無機化合物含有層 2 1 の無機化合物の例は、第 1 層 1 6 α で挙げたものと同じであり、例えばアルミナ粒子であってよい。無機化合物含有層 2 1 は、バインダとして機能する有機化合物を有していてもよい。有機化合物の例は、第 1 層 1 6 α で例示したものと同じである。主層 2 2 の厚み 3.0～30 μm であってよい。

[0125] （積層形態）

図 2 に示すように、正極 3 0 と、負極 1 0 との間に、セパレータ 2 0 が介在するように、セパレータ／正極 3 0／セパレータ／負極 1 0 の構造の積層体 9 0 が巻回されている。

[0126] 正極30の各正極活物質層34の一方の主面は第2導電体32と接触し、各正極活物質層34の他方の主面はセパレータ20の主面と接触している。負極10の第1活物質層14 α の第1層16 α とは反対側の主面が第1導電体12の主面と接触している。負極10の第1層16 α の第1活物質層14 α とは反対側の面がセパレータ20の主面と接触している。負極10の第2活物質層14 β の第2層16 β とは反対側の面が第1導電体12と接触している。負極10の第2層16 β の第2活物質層14 β とは反対側の面がセパレータ20と接触している。例えば、積層体90の平坦部90Mにおいては、Z方向において各層が積層している。

[0127] 第2導電体32のうち正極活物質層34から露出した部分に図1に示すリード101が接続されている。第1導電体12のうち第1活物質層14 α 又は第2活物質層14 β から露出した部分にリード102が接続されている。リード101及び102はケース80の内部から外部にまで延びている。

[0128] 図3に示すように、本開示の他の実施形態においては、負極10の第1層16 α とセパレータ20の主層22とが接触している。一実施形態では、正極30の正極活物質層34と、セパレータ20の無機化合物含有層21とが接触している。

[0129] (負極の第1層及び第2層の製法)

まず、従来公知の方法により、第1導電体12の両面に第1活物質層14 α 、第2活物質層14 β が形成された積層体を用意する。

[0130] 次に、無機粒子とバインダーと溶剤を混合し、第1層形成用スラリーを製作する。続いて、第1活物質層14 α 、第2活物質層14 β の少なくとも一方の上に第1層形成用スラリーを塗布し、その後、高温下で、所定時間乾燥を行えばよい。第1層と第2層との組成が異なる場合などには、第1層形成用スラリーとは別途に、第2層形成用スラリーをして塗布すればよい。特に、減圧乾燥を行うと、負極活物質粒子間に第1層16 α 及び／又は第2層16 β を侵入させやすくなる。また、減圧乾燥時間を長くすると、負極活物質粒子間に第1層16 α 及び／又は第2層16 β を侵入させやすくなる。第1

層 1 6 α 及び／又は第 2 層 1 6 β の形成後に、負極をプレス処理すると、負極活物質粒子間に第 1 層 1 6 α 及び／又は第 2 層 1 6 β 層を侵入させやすくなる。

[0131] (他の態様)

図 7 は他の実施形態に係る負極 1 0 の断面図である。この形態では、第 1 導電体 1 2 の一方側の面上の構造のみ図示して、他方側の面上の構造は省略している。この形態では、第 1 活物質層 1 4 α において、第 1 導電体 1 2 とは反対側において露出する負極活物質粒子 1 4 P 1 の各表面の一部 1 4 P 1 S が平坦化されている。第 1 層 1 6 の形成前に負極活物質粒子 1 4 P 1 の各表面に対してプレスを行うとこのような形態を得やすい。この形態では、第 1 層 1 6 α により被覆されない負極活物質粒子 1 4 P が発生する可能性が低減するという効果がある。負極活物質粒子 1 4 P 1 の表面に凸部があると、当該凸部が第 1 層 1 6 α から突き出る可能性がある。負極活物質粒子において被覆されない箇所がある場合、第 1 層 1 6 α と第 1 活物質層 1 4 α との抵抗値の差から第 1 層 1 6 α が存在しない第 1 活物質層 1 4 α の箇所に電流が集中するのでその部分だけ利用率が上がり、第 1 活物質層 1 4 α 内の劣化にばらつきが出てしまい、サイクル特性が低下する場合がある。

[0132] 図 8 は他の実施形態に係る負極の断面図である。この形態では、第 1 活物質層 1 4 α において、負極活物質粒子 1 4 P が面内方向に整列されている。

[0133] 図 9 は、他の実施形態に係る積層体 9 0 の拡大図である。上記の実施形態では、図 4 A において、第 1 層 1 6 α の第 1 部 1 6 α A の平均厚み U_{av} と、第 2 層 1 6 β の第 3 部 1 6 β A の平均厚み U'_{av} とが互いに同一であったが、本形態では、第 1 層 1 6 α の第 1 部 1 6 α A の平均厚み U_{av} よりも、第 2 層 1 6 β の第 3 部 1 6 β A の平均厚み U'_{av} が小さい。第 1 層 1 6 α と第 2 層 1 6 β のうち、正極 3 0 に近い側の第 2 層 1 6 β の第 3 部 1 6 β A の平均厚み U'_{av} の方が正極 3 0 に遠い側の第 1 層 1 6 α の第 1 部 1 6 α A の平均厚み U_{av} よりも小さい。

[0134] 本実施形態において、負極 1 0 は、第 2 層 1 6 β が、第 1 層 1 6 α よりも

、巻回外側に配置されるように巻回されていてもよいが、第2層16βが、第1層16αよりも、巻回内側に配置されるように巻回されていてもよい。巻回内側とは巻回の軸に近い方のことであり、巻回外側とは巻回の軸に遠い方のことである。第2層16βが、第1層16αよりも、巻回内側に配置されるように巻回される場合、曲率半径が相対的に小さくなる巻回内側の第2層16βの第3部16βAを薄くでき、対向する正極との密着性が向上することにより、高温サイクル特性が向上する。

[0135] 第1部16αAと、第3部16βAとの間での平均厚み U_{av} 及び U'_{av} 間の差は $0 \sim 2.0 \mu m$ であってよい。

[0136] 図10は、他の実施形態に係る積層体90の拡大図である。本形態では、第2層16βの平均厚み T'_{av} が、巻回外側の第1層16αの平均厚み T_{av} よりも小さい。

[0137] 負極10は、第2層16βが、第1層16αよりも、巻回外側に配置されるように巻回されていてもよいが、第2層16βが、第1層16αよりも、巻回内側に配置されるように巻回されていてもよい。巻回内側とは巻回の軸に近い方のことであり、巻回外側とは巻回の軸に遠い方のことである。第2層16βが、第1層16αよりも、巻回内側に配置されるように巻回される場合、曲率半径が相対的に小さくなる巻回内側の第2層16βの平均厚み T'_{av} を薄くでき、対向する正極との密着性が向上することにより、高温サイクル特性が向上する。

[0138] 第1層16αと、第2層16βとの間での平均厚み T_{av} 及び T'_{av} 間の差は $0 \sim 2.0 \mu m$ であってよい。

[0139] この場合、一実施形態では、第3部16βAの平均厚み U'_{av} は、第1部16αAの平均厚み U_{av} よりも小さくなり、第4部16βBの平均厚み H'_{av} は、第2部16αBの平均厚み H_{av} よりも小さくなる。一実施形態では、第3部16βAの平均厚み U'_{av} が第1部16αAの平均厚み U_{av} よりも小さくなり、第4部16βBの平均厚み H'_{av} は第2部16αBの平均厚み H_{av} と同一である。一実施形態では、第3部16βAの平均

厚み T'_{av} は第1部16 α Aの平均厚み T_{av} と同一であり、第4部16 β Bの平均厚み H'_{av} は第2部16 α Bの平均厚み H_{av} より小さくなる。

[0140] 第2部16 α Bの平均厚み H_{av} 及び第4部16 β Bの平均厚み H'_{av} の差は、 $0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ でもよい。第1部16 α Aの平均厚み U_{av} 及び第3部16 β Aの平均厚み U'_{av} の差は $0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ でもよい。

[0141] 図11は、他の実施形態に係る積層体90の湾曲部90Cの拡大断面図である。図3～図10とは異なり、第1活物質層14 α と第1導電体12とが並ぶ方向（第1方向）であるZ方向は、湾曲部90Cの径方向となる。図11に図示しているXYZ方向は、積層体90の図示上下方向中央部、すなわち、湾曲部の径方向が水平方向となっている場合の各方向である。

[0142] 上記の図2～図8で説明した実施形態では、図2の平坦とされた平坦部90Mと、湾曲した湾曲部90Cとで、図4Aに示す、負極10の第1層16 α の平均厚み T_{av} 、及び、第2層16 β の平均厚み T'_{av} のそれぞれに違いが無かった。

[0143] これに対して、本実施形態では、図11に示す湾曲した湾曲部90Cの第1層16 α の平均厚み T_{av-c} は、図3の平坦とされた平坦部90Mの第1層16 α の平均厚み T_{av} （図4A参照）よりも小さい。

[0144] 他の実施形態では、図11の湾曲した湾曲部90Cの第2層16 β の平均厚み T'_{av-c} は、図3の平坦とされた平坦部90Mの第2層16 β の平均厚み T'_{av} （図4A参照）よりも小さい。

[0145] 他の実施形態では、図11の湾曲した湾曲部90Cの第1層16 α の平均厚み T_{av-c} は、平坦とされた平坦部90Mの第1層16 α の平均厚み T_{av} よりも小さく、かつ、湾曲した湾曲部90Cの第2層16 β の平均厚み T'_{av-c} は、平坦とされた平坦部90Mの第2層16 β の平均厚み T'_{av} よりも小さい。この場合、対向する正極との密着性が向上することにより、高温サイクル特性が向上する。

[0146] 平均厚み T_{av} と平均厚み T_{av-c} の差、及び、平均厚み T'_{av} と平

均厚み T'_{av-c} との差は、それぞれ、 $0 \sim 2.0 \mu m$ でもよい。

なお、湾曲部の断面画像における第1層16 α の平均厚み T_{av-c} 及び第2層16 β の平均厚み T'_{av-c} は、それぞれ、第1層16 α の面積を、セパレータ20の第1層16 α 側の面に沿った第1層16 α の長さで除すること、第2層16 β の面積を、セパレータ20の第2層16 β 側の面に沿った第2層16 β の長さで除することにより得られる。

[0147] 図12は、負極10、セパレータ20、及び、正極30を有する積層体90が円筒型に巻回されて、ケース80に收容されている例を示す断面図である。ケース80は、金属缶81、ガスケット83、電極リード82を備える。

図12において巻回の軸がY方向、水平方向が第1活物質層14 α と第1導電体12とが並ぶZ方向であり、X方向は、Y及びZ方向に垂直な方向である。

[0148] 図13は、複数の負極10及び複数の正極30が、各正極30と負極10との間にセパレータ20を介在して多数積層されている積層型の蓄電素子を示す。図13において、第1活物質層14 α と第1導電体12とが並ぶ方向がZ方向であり、X方向及びY方向は、Z方向に垂直な方向である。

[0149] (作用)

発明者らは、本実施形態のように、第1活物質層14 α 、及び、第2活物質層14 β の表面に設けられる無機化合物を含む第1層16 α 、第2層16 β の一部を、第1活物質層14 α 及び／又は第2活物質層14 β の負極活物質粒子14P間に侵入させることで、高温使用時におけるサイクル特性が改善することを見出した。

[0150] 無機材料を備えた第1層16 α 、第2層16 β の一部によって負極活物質粒子間の隙間が被覆されることで負極10の外面側の表面粗さが低下し、負極10とセパレータ20との間の界面間の抵抗が低減する。また、負極活物質粒子14P同士によって生成する溝のような部分を埋めることで、充電時の電流集中が緩和され、デンドライトの発生が抑制できることから、高温下

においても安定してサイクルが可能となる。

実施例

[0151] (評価用リチウムイオン二次電池の作製方法：実施例1～22、比較例1)

[0152] (実施例1：第1活物質層14αのみに第1層がある例)

(正極の作製)

正極活物質粒子と導電材とバインダーとを混合し、正極合材を作製した。正極活物質はコバルト酸リチウム (LiCoO_2 ：以下記載がある場合は LiCoO と略) 導電材はカーボンブラック、バインダーはポリフッ化ビニリデン (PVDF) とした。正極活物質粒子と、導電材と、バインダーは質量比で 96 : 2 : 2 とした。この正極合材を、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて正極スラリーを作製した。そして、第2導電体として厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の一面に、乾燥後の目付量が約 20.0 mg/cm^2 となるように正極スラリーを塗布した。塗布後に、 100°C で乾燥させ、溶媒を除去してアルミニウム箔の一面に正極活物質層を形成した。乾燥後に、アルミニウム箔のもう一面に、乾燥後の目付量が約 10.0 mg/cm^2 となるように正極スラリーを塗布した。塗布後に、 100°C で乾燥させ、溶媒を除去してアルミニウム箔の両面に正極活物質層を形成した。第2導電体の両面に正極活物質層を形成後、 1000 kgf/cm でプレス処理することにより、正極を得た。

[0153] (負極の作製)

負極活物質粒子と導電材とバインダーとを混合し、負極合材を作製した。負極活物質はグラファイト、バインダーはポリフッ化ビニリデン (PVDF) とした。負極活物質粒子とバインダーは質量比で 95 : 5 とした。この負極合材を、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて負極スラリーを作製した。そして、第1導電体として厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の一面に、乾燥後の目付量が約 6.0 mg/cm^2 となるように負極スラリーを塗布した。塗布後に、 100°C で乾燥させ、溶媒を除去して銅箔の一面に第1活物質層を形成した。乾燥後に、銅箔のもう一面に、乾燥後の目付量が約 10.0 m

g/cm^2 となるように負極スラリーを塗布した。塗布後に、 100°C で乾燥させ、溶媒を除去して銅箔の両面に第1活物質層を形成し、第1導電体の両面に第1活物質層を形成した。第1活物質層の厚みは $50\mu\text{m}$ 程度であった。

[0154] (第1層用スラリーの作製)

無機粒子とバインダー混合し、第1層用合材を作製した。無機粒子はアルミナ(Al_2O_3)、バインダーはポリフッ化ビニリデン(PVDF)とした。無機粒子と、バインダーは質量比で95:5とした。この第1層用合材を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて第1層用スラリーを作製した。

[0155] 第1導電体に形成した第1活物質層の一面上に得られた第1層用スラリーを、アプリケータを用いて $30\mu\text{m}$ の厚みに調整して塗布した。塗布後、 90°C で12時間減圧乾燥を行った。減圧乾燥後、 $300\text{kgf}/\text{cm}$ でプレス処理することにより、実施例1の負極を得た。

[0156] (負極の断面SEM観察)

得られた負極の断面SEM画像を用いて負極の断面観察を行った。得られた負極から5視野の断面SEM観察を行い、第1層及び第2層の平均厚み T_{av} 、第1部の平均厚み U_{av} 、第2部の平均厚み H_{av} 、及び、活物質の平均粒径 R_{av} 、 H_{av}/R_{av} と、負極内における第1層及び第2層の領域の状態について観察を行った。

[0157] 断面SEM観察の結果、1つの断面画像において、第1活物質層 14α 内に第1層 16α が侵入して第2部 $16\alpha B$ が形成されていることが観察された。実施例1における負極において、第1層 16α は最表面の粒子の第1導電体に最も近い部分を覆う形(裏まで回る形)で侵入していた。

[0158] また、同様に負極から異なる別の4視野の断面SEM観察を行い、5つの画像における、 T_{av} 、 U_{av} 、 H_{av} 、および H_{av}/R_{av} をそれぞれ算出し、5視野の平均値を算出した。

[0159] 以下の実施例、比較例も同様にして断面SEM観察を行った結果を表に記

載した。なお、実施例10では、第2部の平均厚みがほぼゼロに等しいものの、第2部が一部存在した。また、実施例9では、第2部の平均厚みはほぼゼロに等しいものの、第2部が粒径の半分を超える位置まで延在している部分が少なくとも1つ確認された。

[0160] (評価用リチウムイオン二次電池の作製)

作製した負極と正極とを、所定の短冊形状(負極:19mm×23mm、正極:18mm×22mm)に打ち抜き、厚さ25μmのポリプロピレン製のセパレータを介して交互に積層し、負極5枚と正極4枚とを積層することで積層体を作製した。

なお、正極、負極共に端子電極を接続するために、端部に1mm幅に正極活物質層および第1活物質層を形成しない未塗布部を設け、第1活物質層を設けていない負極の未塗布部にニッケル製の負極リードを取り付け、一方、正極においては、正極活物質層を設けていない正極の未塗布部にアルミニウム製の正極リードを超音波融着機によって取り付けた。

[0161] 積層体を、アルミラミネートフィルムの外装体内に挿入して周囲の1箇所を除いてヒートシールすることにより開口部を形成した。外装体内には、非水電解液を注入した。非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)が等量混合された溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆) 1.5mol/Lを溶解させた。そして、残りの1箇所を真空シール機によって減圧しながらヒートシールで密封し、実施例に係る評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0162] (電池の評価:85℃サイクル特性)

作製した評価用リチウムイオン二次電池のサイクル特性を、二次電池充放電試験装置(北斗電工株式会社製)を用いて、85℃の環境下で評価した。サイクル特性は、0.5Cで4.35Vまで定電流定電圧充電し、1Cで2.8Vまで定電流放電する充放電サイクルを500サイクル繰り返すことにより評価した。初回サイクルの放電容量に対する500サイクル後の放電容量の割合を容量維持率とした。なお、初期容量に対する容量維持率は、初期

(1回目)のサイクル目の放電容量を100%としたときの500サイクル目の放電容量である。

[0163] (実施例2～9にかかる負極の製造)

第1層用スラリーを塗布後、減圧乾燥の時間を変更したことを除いて実施例1と同様の条件で実施例2～9の負極を作製した。

[0164] 減圧乾燥の時間は、実施例2が10時間、実施例3が8時間、実施例4が5時間、実施例5が3時間、実施例6が1時間、実施例7が30分、実施例8が10分、実施例9が5分とした。

[0165] なお、実施例4～9については第1層中の溶媒成分を完全に除去するため、減圧乾燥後に大気中100℃で追加乾燥を行った。

[0166] (実施例10にかかる負極の製造)

第1層用スラリーを塗布後に減圧乾燥を行わず、大気中100℃で乾燥を行ったことを除いて実施例1と同様の条件で実施例10の負極を作製した。

[0167] (比較例1にかかる負極の製造)

第1層用スラリーを塗布しなかったことを除いて、実施例10と同様の条件で比較例1の負極を製造した。

[0168] (比較例2にかかる負極の製造：第1層はあるがプレス後塗布のため侵入無し)

比較例1で作製した負極(プレス後)の第1活物質層の一面上に第1層用スラリーを塗布し、90℃で12時間減圧乾燥を行うことで比較例2の負極を製造した。

[0169] (実施例11にかかる負極の製造：第1活物質層の上に第1層が存在し、第2活物質層の上に第2層がある実施例)

第1導電体に形成した第1活物質層の一面上に第1層用スラリーを、アプリケーションータを用いて20μmの厚みに調整して塗布した。塗布後、90℃で3時間減圧乾燥を行った。減圧乾燥後、大気中100℃で追加乾燥を行い、第1層中の溶媒成分を除去した。すなわち、第1層の乾燥条件については、実施例5と同様とした。

[0170] 第2活物質層上（集電体を挟んだ裏面）に第1層用スラリーを、アプリケーションタを用いて $20\mu\text{m}$ の厚みに調整して塗布した。塗布後、 90°C で12時間減圧乾燥を行った。その後、 $300\text{kgf}/\text{cm}$ でプレス処理することにより、第1層に加えて第2層を有する実施例11の負極を得た。

[0171] （実施例12～19にかかる負極の製造）

第2活物質層上に第2層を作製する際、減圧乾燥の時間を変更したことを除いて実施例11と同様の条件で実施例12～20の負極を作製した。

[0172] 減圧乾燥の時間は、実施例12が10時間、実施例13が8時間、実施例14が5時間、実施例15が3時間、実施例16が1時間、実施例17が30分、実施例18が10分、実施例19が5分とした。

[0173] なお、実施例14～19については第2層中の溶媒成分を完全に除去するため、減圧乾燥後に大気中 100°C で追加乾燥を行った。

[0174] （実施例20にかかる負極の製造）

第2層を作製する際、減圧乾燥を行わず、大気中 100°C で乾燥を行ったことを除いて実施例11と同様の条件で実施例20の負極を作製した。

[0175] （実施例22にかかる負極の製造）

実施例21で作製した負極（プレス後）の第2活物質層上に第1層用スラリーを塗布し、 90°C で12時間減圧乾燥を行うことで第2層を作製することで実施例22の負極を製造した。

[0176] 実施例23～32：巻回体に関する実施例

（基本的な評価用リチウムイオン二次電池の作製方法：実施例23～32）

作製した負極と正極とを、所定の長尺形状（負極： $19\text{mm} \times 160\text{mm}$ 、正極： $18\text{mm} \times 200\text{mm}$ ）に打ち抜き、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン製のセパレータ2枚を負極の両面に配置し、セパレータの1面側に正極を積層した。

この際、負極の端部に活物質層を設けない未塗布部を形成し、負極活物質層を設けていない負極の未塗布部にニッケル製の負極リードを取り付けた。一方、正極においては、正極の両端部に正極活物質層を設けていない未塗布部を

形成し、正極の未塗布部の一端にアルミニウム製の正極リードを超音波融着機によって取り付け付けた。負極の内の正極を積層していない面を内面側として積層体を巻回することで巻回体を作製した。この際、負極リードがある端部を巻回内側、正極リードがある端部を巻回外側となるように積層した。

[0177] (実施例 2 3 にかかる負極の製造)

実施例 1 6 と同様の条件で作製した負極を用い、巻回を行う際に負極の第 1 層が巻回内側となり、第 2 層が巻回外側となるように巻回することで実施例 2 3 の巻回体を作製した。

[0178] (実施例 2 4 にかかる負極の製造)

巻回を行う際に負極の第 2 層が巻回内側となり、第 1 層が巻回外側となるように巻回したことを除いて、実施例 2 3 と同様の条件で実施例 2 4 の巻回体を作製した。

[0179] (実施例 2 5 にかかる負極の製造)

第 1 層および第 2 層を形成する際、塗布する第 1 層用スラリーの厚みをアプリケーションータを用いて $10\ \mu\text{m}$ の厚みに調整したことを除いて、実施例 1 5 と同様の条件で製造した負極を用い、巻回を行う際に負極の第 1 層が巻回内側となり、第 2 層が巻回外側となるように巻回することで実施例 2 5 の巻回体を作製した。

[0180] (実施例 2 6 にかかる負極の製造)

巻回を行う際に負極の第 2 層が巻回内側となり、第 1 層が巻回外側となるように巻回したことを除いて、実施例 2 5 と同様の条件で実施例 2 4 の巻回体を作製した。

[0181] (実施例 2 7 にかかる負極の製造)

第 1 層および第 2 層を形成する際、塗布する第 1 層用スラリーの厚みをアプリケーションータを用いて $5\ \mu\text{m}$ の厚みに調整したことを除いて、実施例 1 5 と同様の条件で製造した負極を用い、巻回を行う際に負極の第 1 層が巻回内側となり、第 2 層が巻回外側となるように巻回することで実施例 2 7 の巻回体を作製した。

[0182] (実施例 28 にかかる負極の製造)

巻回を行う際に負極の第 2 層が巻回内側となり、第 1 層が巻回外側となるようにして巻回したことを除いて、実施例 27 と同様の条件で実施例 27 の巻回体を作製した。

[0183] (実施例 29 にかかる負極の製造)

第 1 層を形成する際、塗布する第 1 層用スラリーの厚みをアプリケーションタを用いて $10\ \mu\text{m}$ の厚みに調整し、第 2 層を形成する際、塗布する第 1 層用スラリーの厚みをアプリケーションタを用いて $5\ \mu\text{m}$ の厚みに調整したことを除いて、実施例 15 と同様の条件で製造した負極を用い、巻回を行う際に負極の第 1 層が巻回内側となり、第 2 層が巻回外側となるように巻回することで実施例 29 の巻回体を作製した。

[0184] (実施例 30 にかかる負極の製造)

巻回を行う際に負極の第 2 層が巻回内側となり、第 1 層が巻回外側となるように巻回したことを除いて、実施例 29 と同様の条件で実施例 30 の巻回体を作製した。

[0185] (実施例 31 にかかる負極の製造)

第 1 層を形成する際、塗布する第 1 層用スラリーの厚みをアプリケーションタを用いて $5\ \mu\text{m}$ の厚みに調整し、第 2 層を形成する際、塗布する第 1 層用スラリーの厚みをアプリケーションタを用いて $8\ \mu\text{m}$ の厚みに調整したことを除いて、実施例 15 と同様の条件で製造した負極を用い、巻回を行う際に負極の第 1 層が巻回内側となり、第 2 層が巻回外側となるように巻回することで実施例 31 の巻回体を作製した。

[0186] (実施例 32 にかかる負極の製造)

巻回を行う際に負極の第 2 層が巻回内側となり、第 1 層が巻回外側となるように巻回したことを除いて、実施例 31 と同様の条件で実施例 32 の巻回体を作製した。

条件及び結果を表 1 ～表 3 に示す。

[0187]

[表1]

表 1	第 1 層								評価		
	第 1 層	第 2 層	第 2 層が粒径の半分 を超える位置まで延 在している部分	第 2 層が 1 つの粒子の 裏まで回っている部分	第 1 層 平均厚み T a v (μ m)	第 1 部 平均厚み U a v (μ m)	第 2 部 平均厚み H a v (μ m)	断面画像の第 1 層の表面長さ (導電体と反対側、導電体側)	活物質 平均粒径 R a v (μ m)	H a v / R a v	サイクル 特性
実施例 1	有り	有り	○	○	62.4	3	59.4	導電体と反対側<導電体側	18	3.3	68
実施例 2	有り	有り	○	○	58.8	3	55.8	導電体と反対側<導電体側	18	3.1	67
実施例 3	有り	有り	○	○	57	3	54	導電体と反対側<導電体側	18	3.0	73
実施例 4	有り	有り	○	○	40.8	3	37.8	導電体と反対側<導電体側	18	2.1	73
実施例 5	有り	有り	○	○	24.6	3	21.6	導電体と反対側<導電体側	18	1.2	78
実施例 6	有り	有り	○	○	12	3	9	導電体と反対側<導電体側	18	0.5	79
実施例 7	有り	有り	○	○	8.4	3	5.4	導電体と反対側<導電体側	18	0.3	74
実施例 8	有り	有り	○	○	6.6	3	3.6	導電体と反対側<導電体側	18	0.2	66
実施例 9	有り	有り	○	×	—	3	—	導電体と反対側<導電体側	18	—	62
実施例 1 0	有り	有り	×	×	—	3	—	導電体と反対側<導電体側	18	—	59
比較例 1	無し	無し	—	—	—	—	—	—	18	—	33
比較例 2	有り	無し	—	—	—	—	—	導電体と反対側＝導電体側	18	—	31

[0188] [表2]

表 2	第 2 層										評価
	第 2 層	第 4 部	第 4 部が粒径の半分を 超える位置まで延在し ている部分	第 4 部が 1 つの粒子の裏ま で回っている部分	第 2 層 平均厚み T' a v (μ m)	第 3 部 平均厚み U' av (μ m)	第 4 部 平均厚み H' av (μ m)	断面画像の第 2 層の表面長さ (導電体と反対側、導電体側)	活物質 平均粒径 R' av (μ m)	H' av/R' av	サイクル 特性
実施例 1 1	有り	有り	○	○	51.4	3	59.4	導電体と反対側<導電体側	18	3.3	88
実施例 1 2	有り	有り	○	○	57.8	3	55.8	導電体と反対側<導電体側	18	3.1	87
実施例 1 3	有り	有り	○	○	56	3	54	導電体と反対側<導電体側	18	3.0	90
実施例 1 4	有り	有り	○	○	39.8	3	37.8	導電体と反対側<導電体側	18	2.1	92
実施例 1 5	有り	有り	○	○	23.6	3	21.6	導電体と反対側<導電体側	18	1.2	93
実施例 1 6	有り	有り	○	○	11	3	9	導電体と反対側<導電体側	18	0.5	91
実施例 1 7	有り	有り	○	○	7.4	3	5.4	導電体と反対側<導電体側	18	0.3	91
実施例 1 8	有り	有り	○	○	5.6	3	3.6	導電体と反対側<導電体側	18	0.2	86
実施例 1 9	有り	有り	○	×	—	3	—	導電体と反対側<導電体側	18	×	85
実施例 2 0	有り	有り	×	×	—	3	—	導電体と反対側<導電体側	18	×	81
実施例 2 2	有り	無し	—	—	—	—	—	導電体と反対側<導電体側	18	—	77

[0189] [表3]

表 3	第 1 層平均厚み T a v	第 2 層平均厚み T' a v	巻回内側	サイクル 特性
実施例 2 3	1 0 μ m	1 0 μ m	第 1 層	81
実施例 2 4	1 0 μ m	1 0 μ m	第 2 層	80
実施例 2 5	5 μ m	5 μ m	第 1 層	82
実施例 2 6	5 μ m	5 μ m	第 2 層	84
実施例 2 7	1 μ m	1 μ m	第 1 層	80
実施例 2 8	1 μ m	1 μ m	第 2 層	83
実施例 2 9	5 μ m	1 μ m	第 1 層	79
実施例 3 0	5 μ m	1 μ m	第 2 層	84
実施例 3 1	1 μ m	3 μ m	第 1 層	85
実施例 3 2	1 μ m	3 μ m	第 2 層	77

符号の説明

[0190] 1 0…負極、1 2…第 1 導電体、1 2 a…第 1 面、1 2 b…第 2 面、1 4 α …第 1 活物質層、1 4 β …第 2 活物質層、1 4 P 1 (1 4 P) …負極活物質粒子 (第 1 負極活物質粒子)、1 4 P 2 (1 4 P) …負極活物質粒子 (第 2 負極活物質粒子)、1 6 α …第 1 層、1 6 α A…第 1 部、1 6 α B…第 2 部、1 6 β …第 2 層、1 6 β A…第 3 部、1 6 β B…第 4 部、1 6 α A S, 1 6 α B S, 1 6 α B S, 1 6 β B S…表面、2 0…セパレータ、3 0…正極、9 0…積層体、9 0 C…湾曲部、9 0 M…平坦部、1 0 0…蓄電素子、d p…粒径、V V…隙間。

請求の範囲

- [請求項1] 第1面及び前記第1面と反対側を向く第2面を備えた第1導電体と、
- 、
- 前記第1導電体の第1面に設けられ、複数の第1負極活物質粒子を含有する、第1活物質層と、
- 前記第1活物質層における第1導電体とは反対側において露出する2以上の第1負極活物質粒子に跨がって設けられた第1部、及び、前記第1部から前記第1活物質層の前記第1負極活物質粒子間に侵入している第2部を有し、無機材料を含有する第1層と、を有する負極を備える、蓄電素子。
- [請求項2] 前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向に沿った断面画像において、前記第1層の前記第1導電体側の表面の長さは、前記第1層の前記第1導電体とは反対側の表面の長さよりも大きい、請求項1に記載の蓄電素子。
- [請求項3] 前記第1層の第2部は、前記第1部から、前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第1負極活物質粒子の粒径の半分を超える位置まで延在している、請求項1又は2に記載の蓄電素子。
- [請求項4] 前記第1層の第2部は、前記第1部から、前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第1負極活物質粒子の最も前記第1導電体に近い部分を覆う位置まで延在している、請求項1又は2に記載の蓄電素子。
- [請求項5] 前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向に沿った断面画像における前記第1層の第2部の平均厚みを H_{av} とし、
- 前記第1活物質層に含まれる複数の第1負極活物質粒子の平均粒径を R_{av} とした時に、 $0.3 \leq H_{av} / R_{av} \leq 3.0$ を満たす、請

求項 1 又は 2 に記載の蓄電素子。

[請求項6] 複数の前記断面画像において、 $0.3 \leq H_{av} / R_{av} \leq 3.0$ を満たす、請求項 5 に記載の蓄電素子。

[請求項7] $0.5 \leq H_{av} / R_{av} \leq 2.0$ を満たす、請求項 5 に記載の蓄電素子。

[請求項8] 前記無機材料が無機化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電素子。

[請求項9] 前記無機化合物が酸化アルミニウムを含む、請求項 8 に記載の蓄電素子。

[請求項10] 前記第 1 層は、さらに有機化合物を含む、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電素子。

[請求項11] 前記有機化合物がフッ素を含む高分子化合物を含む、請求項 10 に記載の蓄電素子。

[請求項12] 前記高分子化合物がポリビニリデンフルオライドである、請求項 11 に記載の蓄電素子。

[請求項13] 前記無機材料と前記有機化合物の質量比率が $1 : 1 \sim 100 : 1$ である、請求項 10 に記載の蓄電素子。

[請求項14] 前記第 1 活物質層の負極活物質粒子が、炭素材料、金属、金属酸化物、半金属、半金属酸化物のうち少なくとも 1 を含む、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電素子。

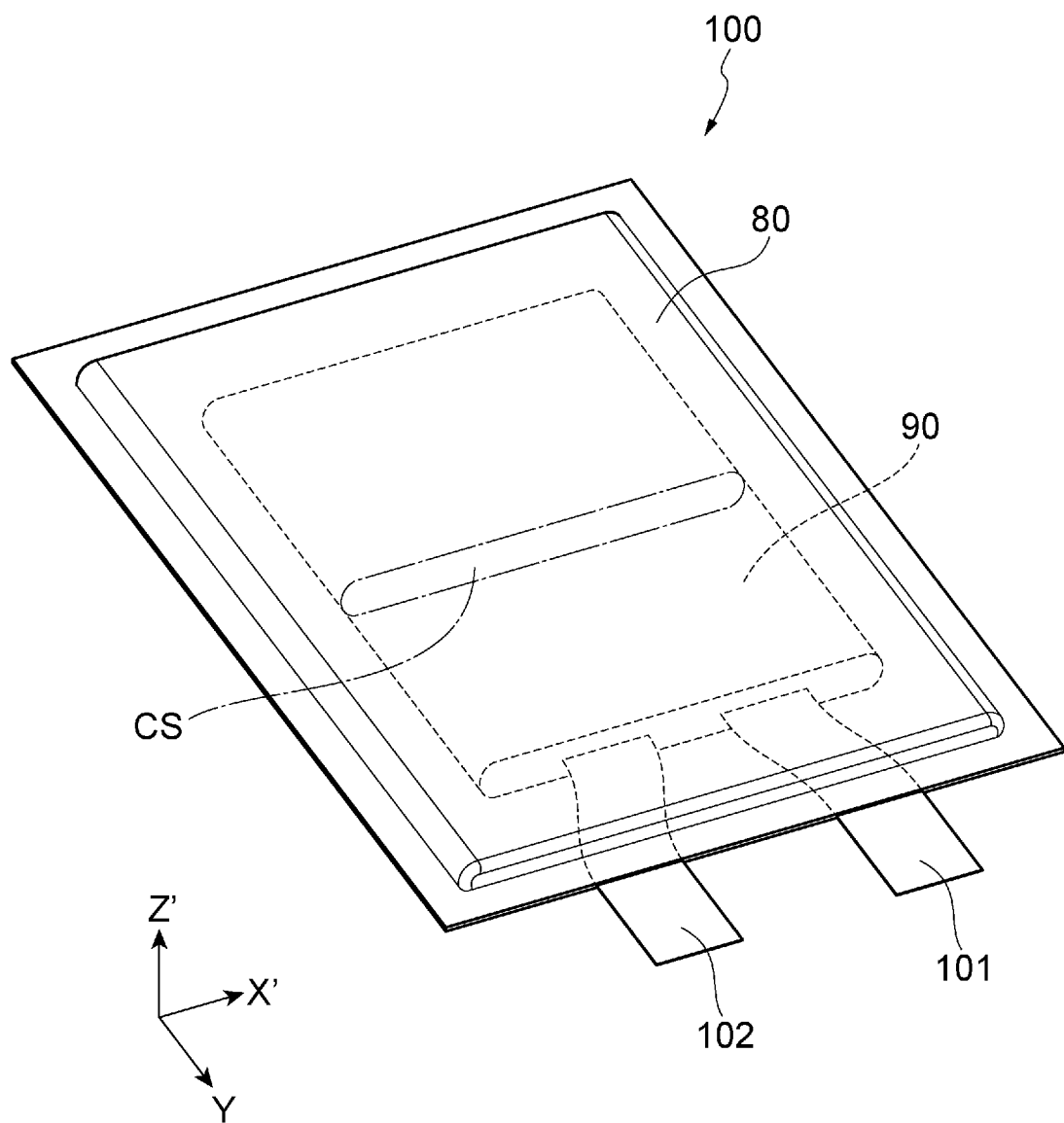
[請求項15] 前記負極は、
前記第 1 導電体の第 2 面に設けられ、複数の第 2 負極活物質粒子を含有する、第 2 活物質層と、

前記第 2 活物質層における第 1 導電体とは反対側において露出する 2 以上の前記第 2 負極活物質粒子に跨がって設けられた第 3 部、及び、前記第 3 部から前記第 2 活物質層の前記第 2 負極活物質粒子間に侵入している第 4 部を有し、無機材料を含有する第 2 層と、をさらに有する、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電素子。

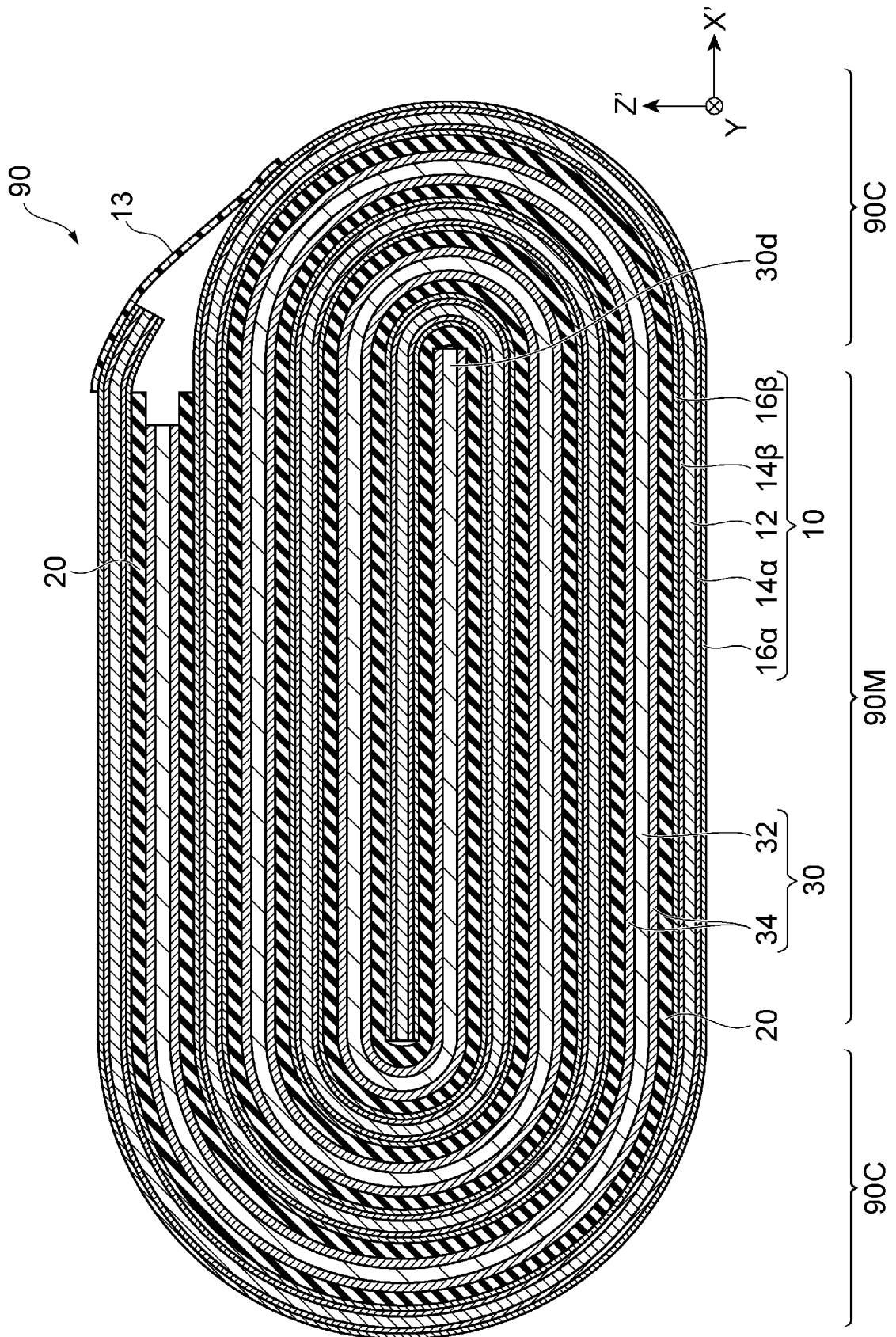
- [請求項16] 前記第2層の第3部は、前記第3部から、前記第2活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第2方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第2負極活物質粒子の粒径の半分を超える位置まで延在している、請求項15に記載の蓄電素子。
- [請求項17] 前記第2層の第3部は、前記第3部から、前記第2活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第2方向において、前記第1導電体とは反対側において露出する少なくとも1つの前記第2負極活物質粒子の最も前記第1導電体に近い部分を覆う位置まで延在している、請求項15に記載の蓄電素子。
- [請求項18] 前記第1層の第1部の前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向における厚みと、前記第2層の第3部の前記第2活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第2方向における厚みとは、互いに異なる、請求項15に記載の蓄電素子。
- [請求項19] 前記第1層の第1部の前記第1活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第1方向における厚みは、前記第2層の第3部の前記第2活物質層と前記第1導電体とが並ぶ第2方向における厚みよりも大きい、請求項15に記載の蓄電素子。
- [請求項20] さらに、正極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータと、を備える、請求項1又は2に記載の蓄電素子。
- [請求項21] さらに、正極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータと、を備え、前記負極、前記セパレータ、及び、前記正極を有する積層体が巻回された、請求項15に記載の蓄電素子。
- [請求項22] 前記積層体は、前記第2層が前記第1層よりも内側となるように巻回された、請求項21に記載の蓄電素子。
- [請求項23] 前記第2層の厚みは、前記第1層の厚みよりも小さい、請求項22に記載の蓄電素子。
- [請求項24] 前記積層体は、平坦部と、湾曲部とを交互に有するように巻回され、前記湾曲部の第1層の厚さは、前記平坦部の第1層の厚さよりも薄

い、請求項 2 1 に記載の蓄電素子。

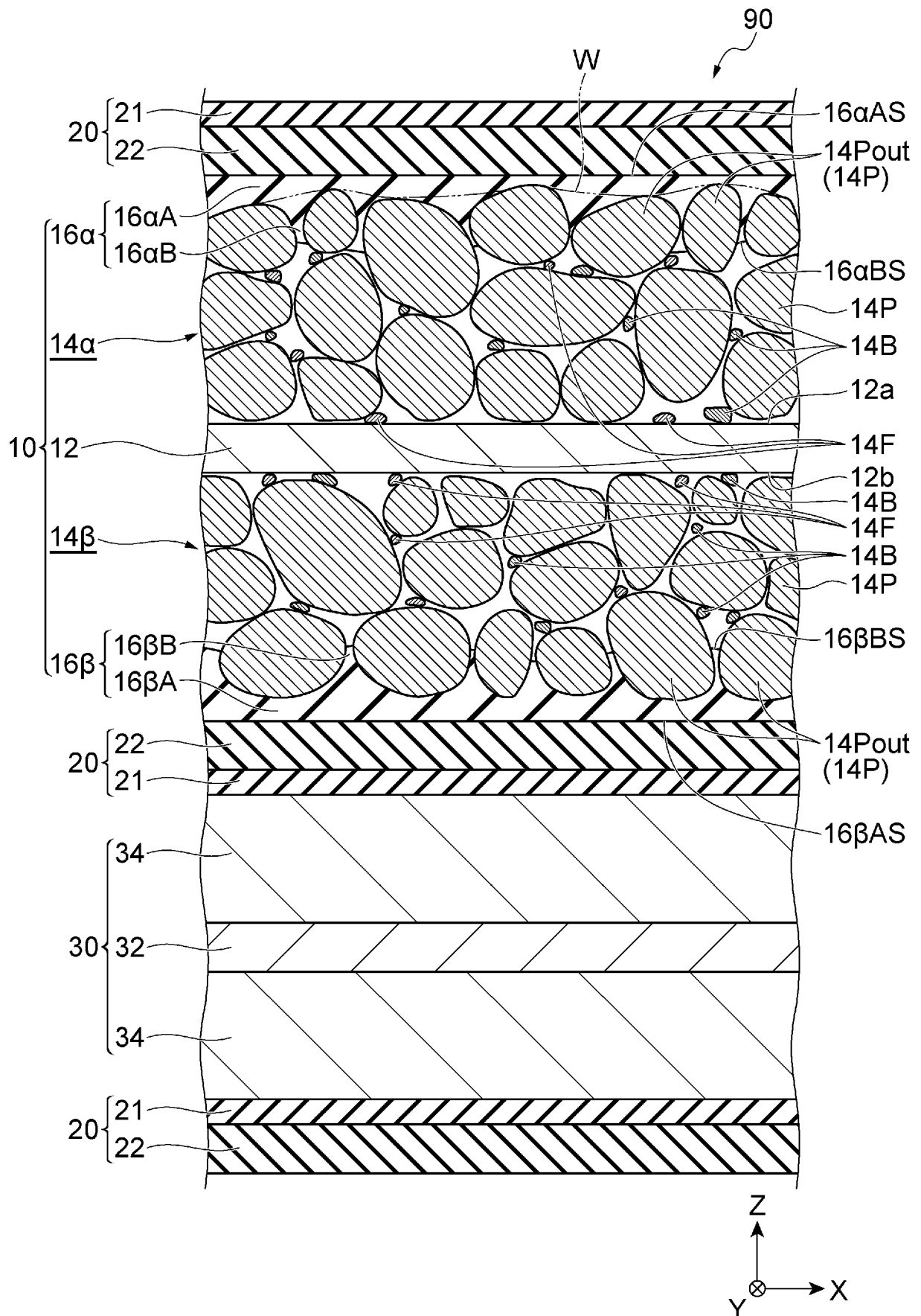
[図1]



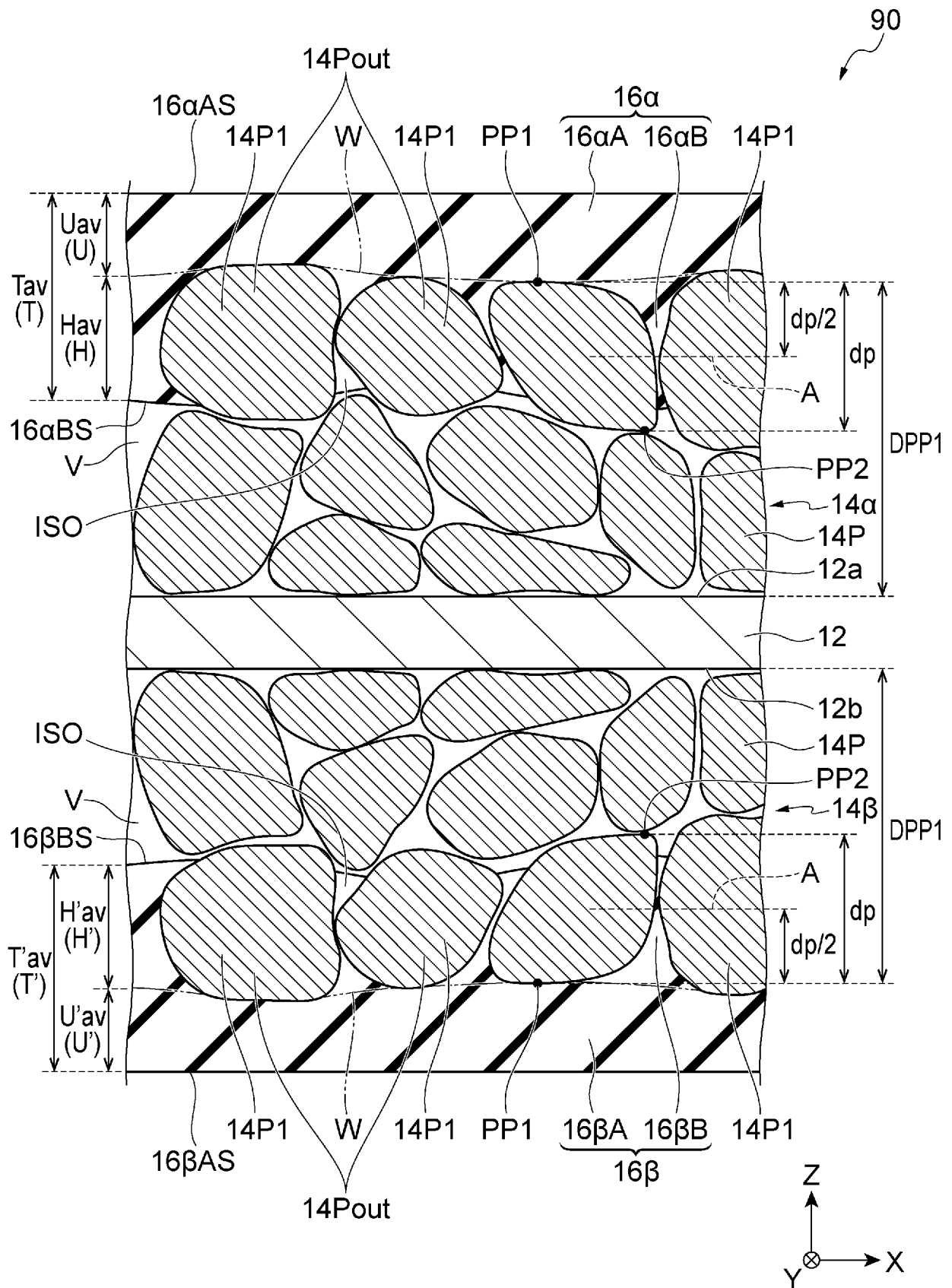
[図2]



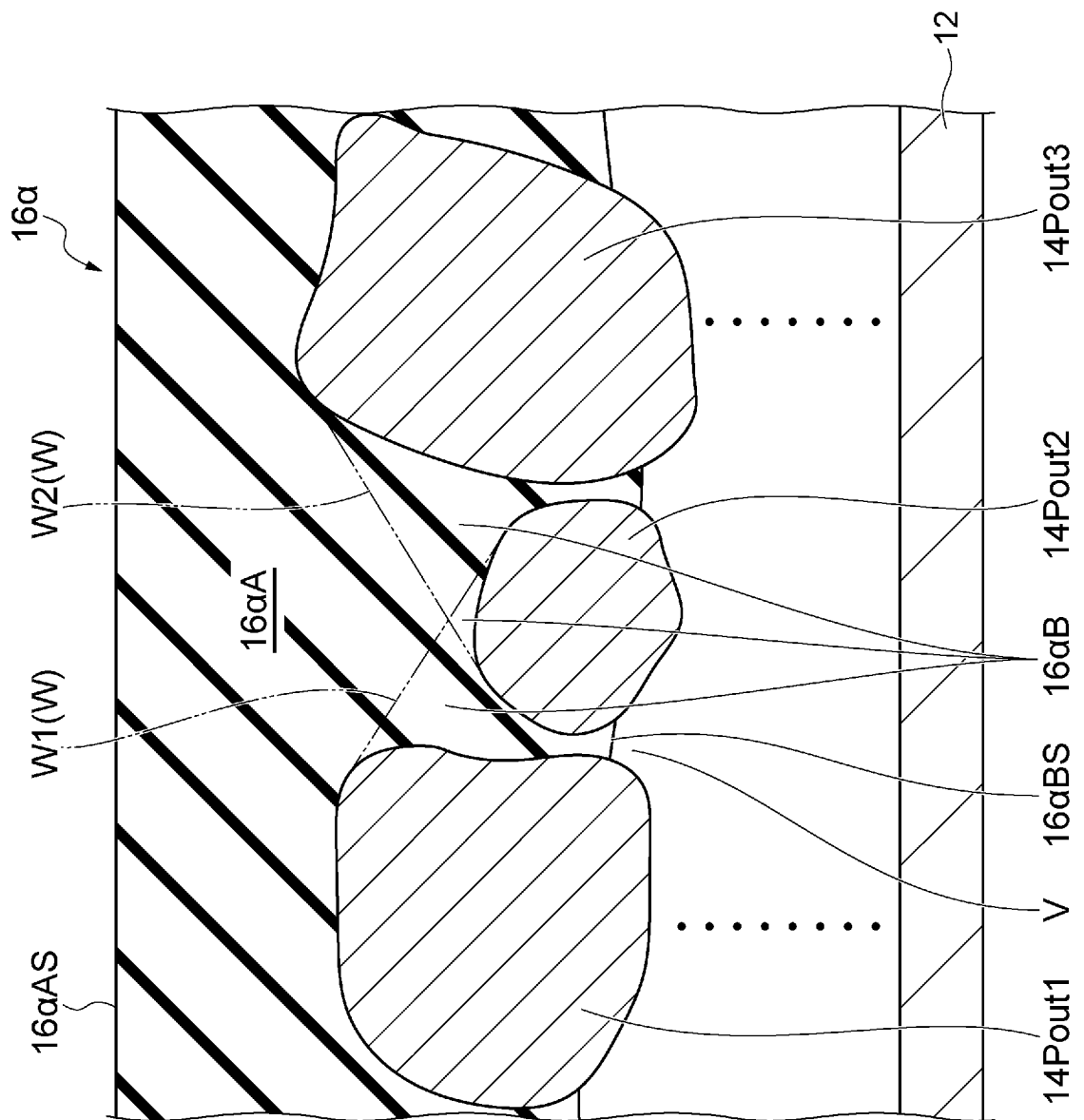
[図3]



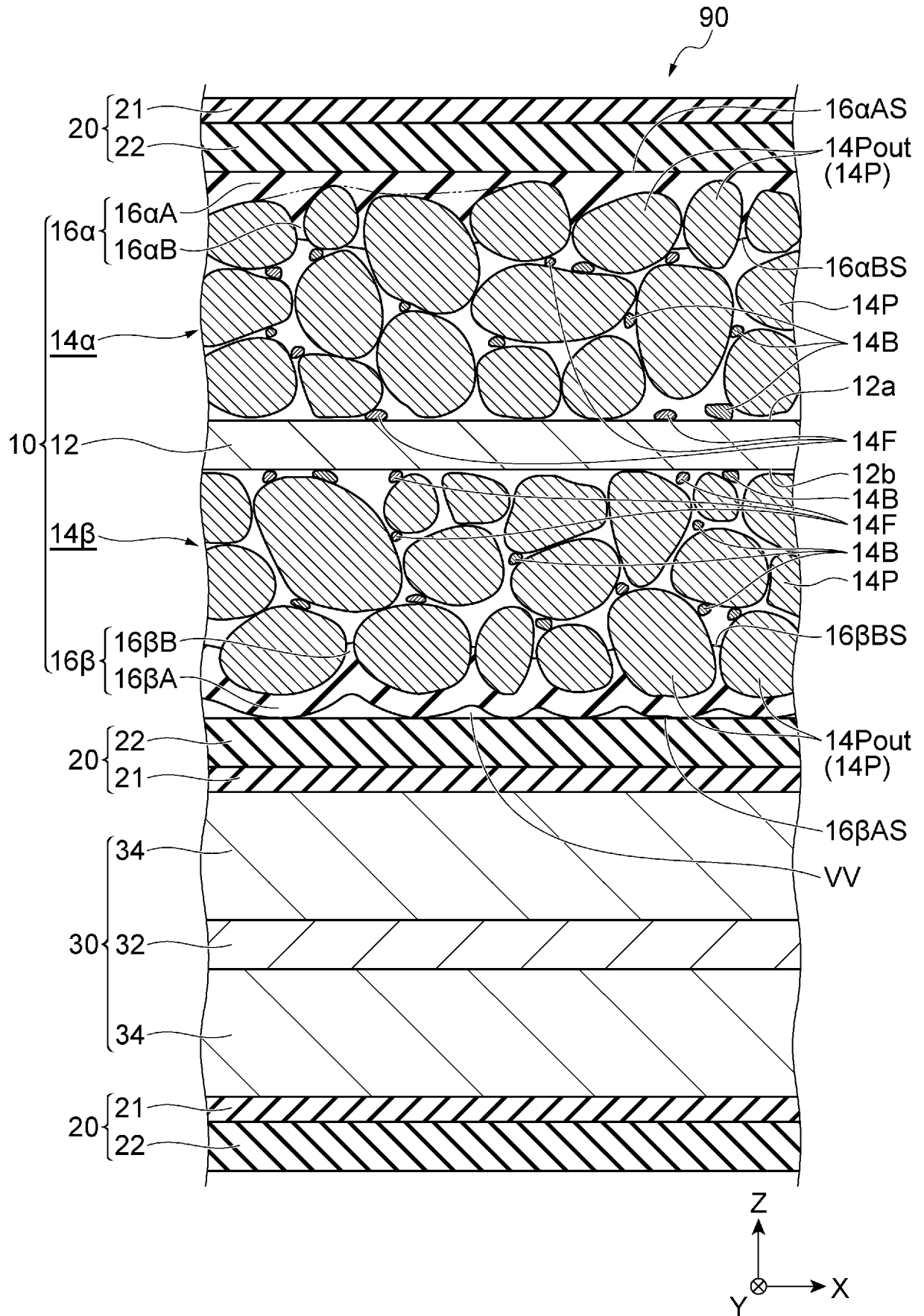
[図4A]



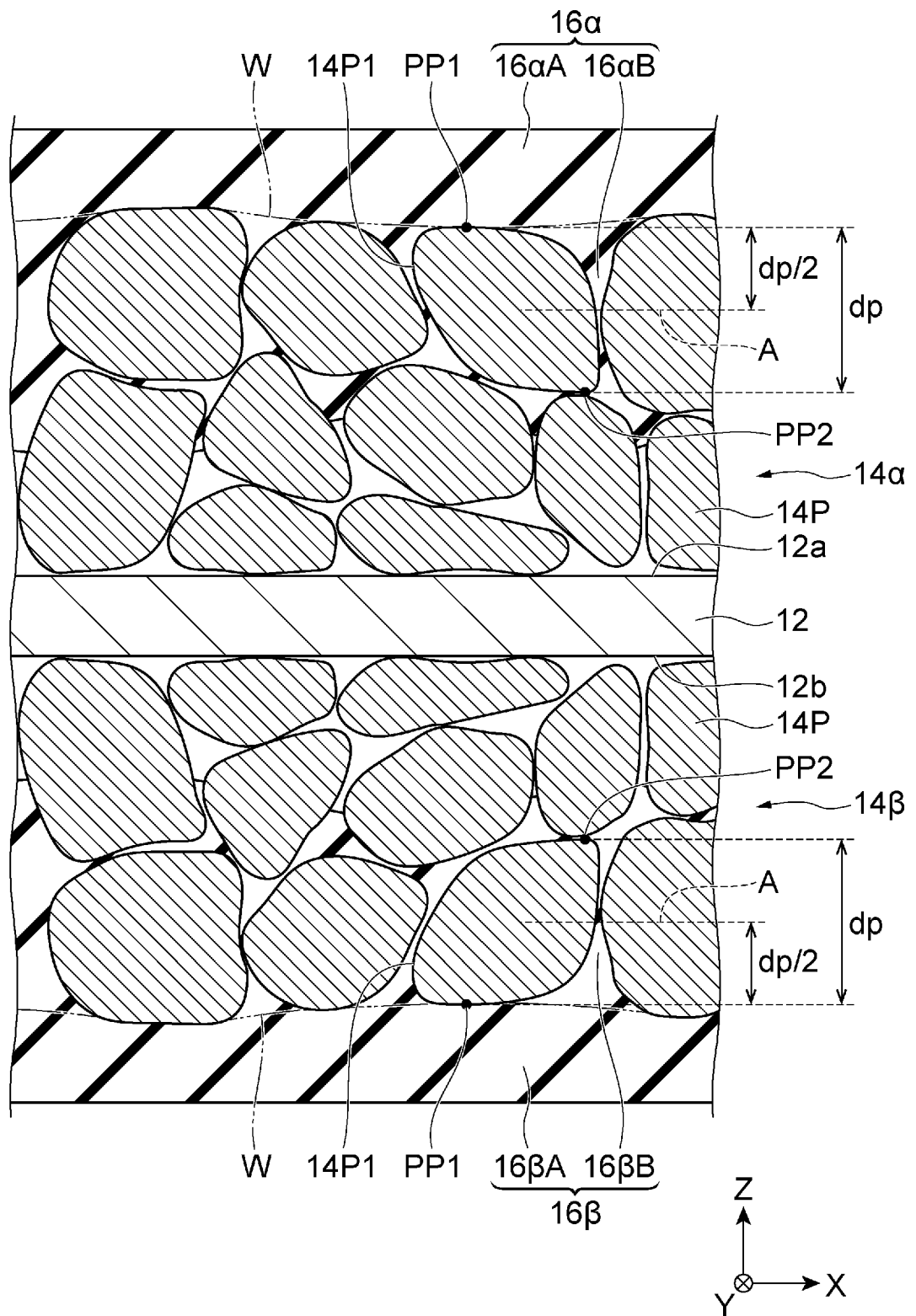
[図4B]



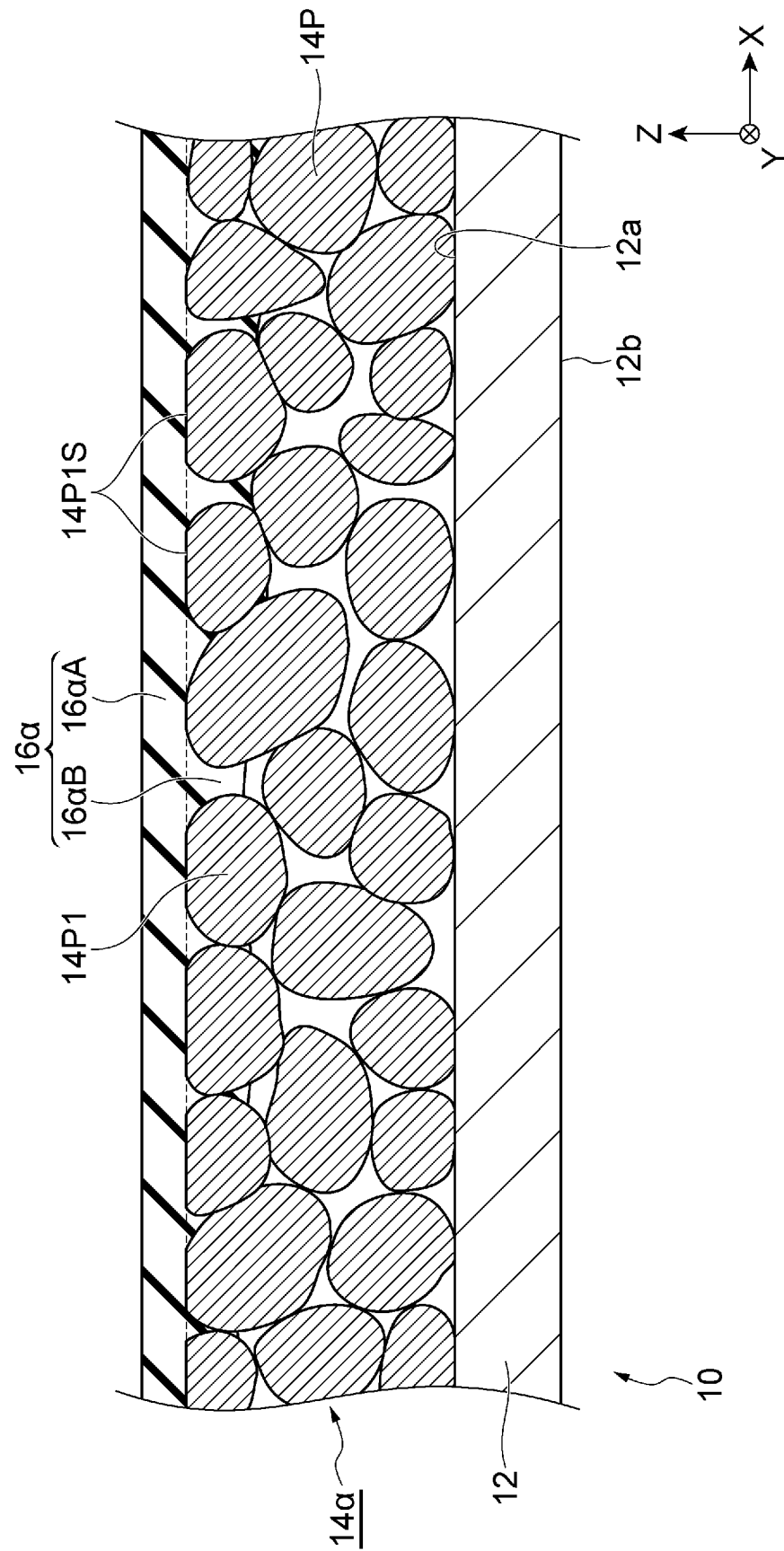
[図5]



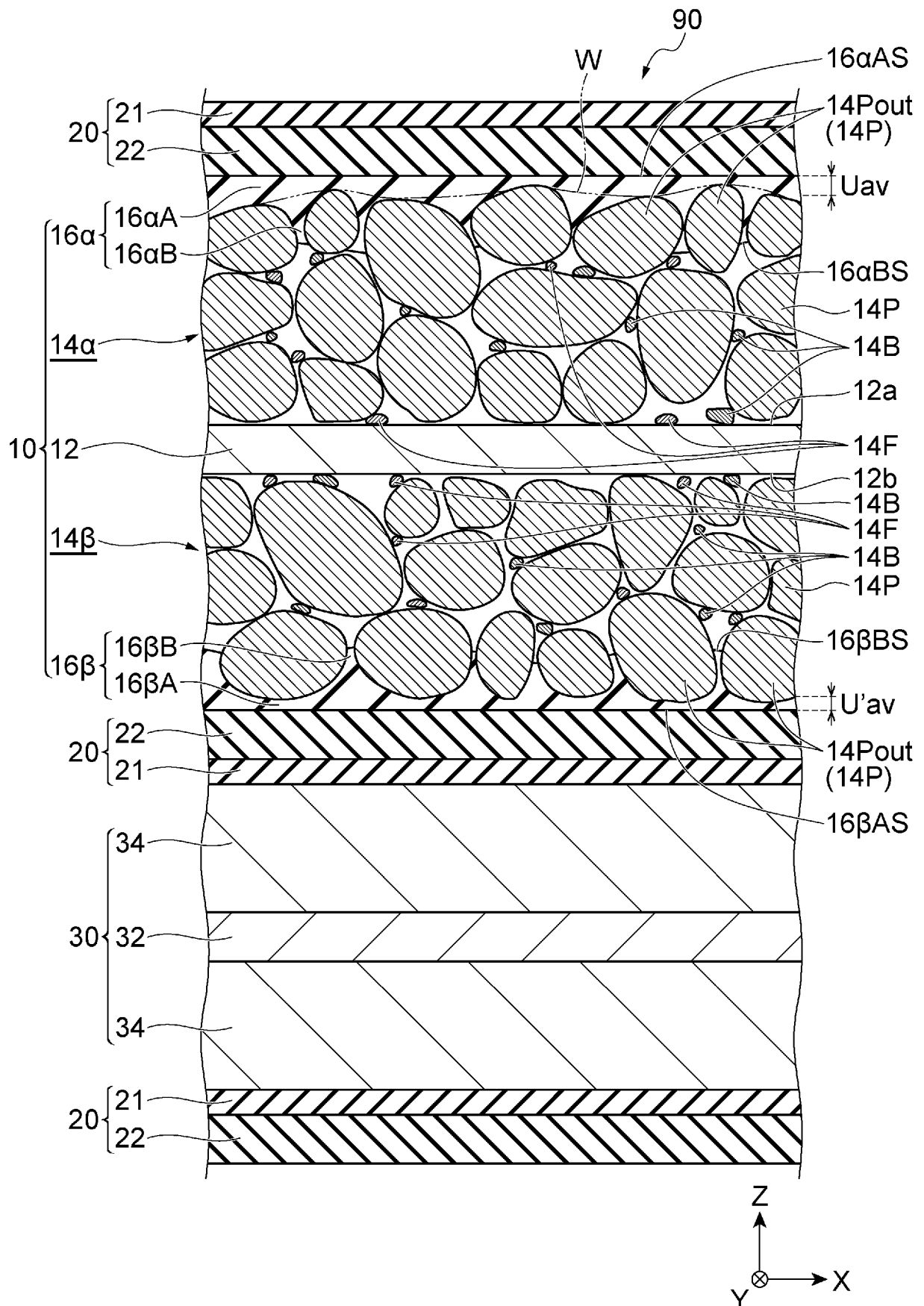
[図6]



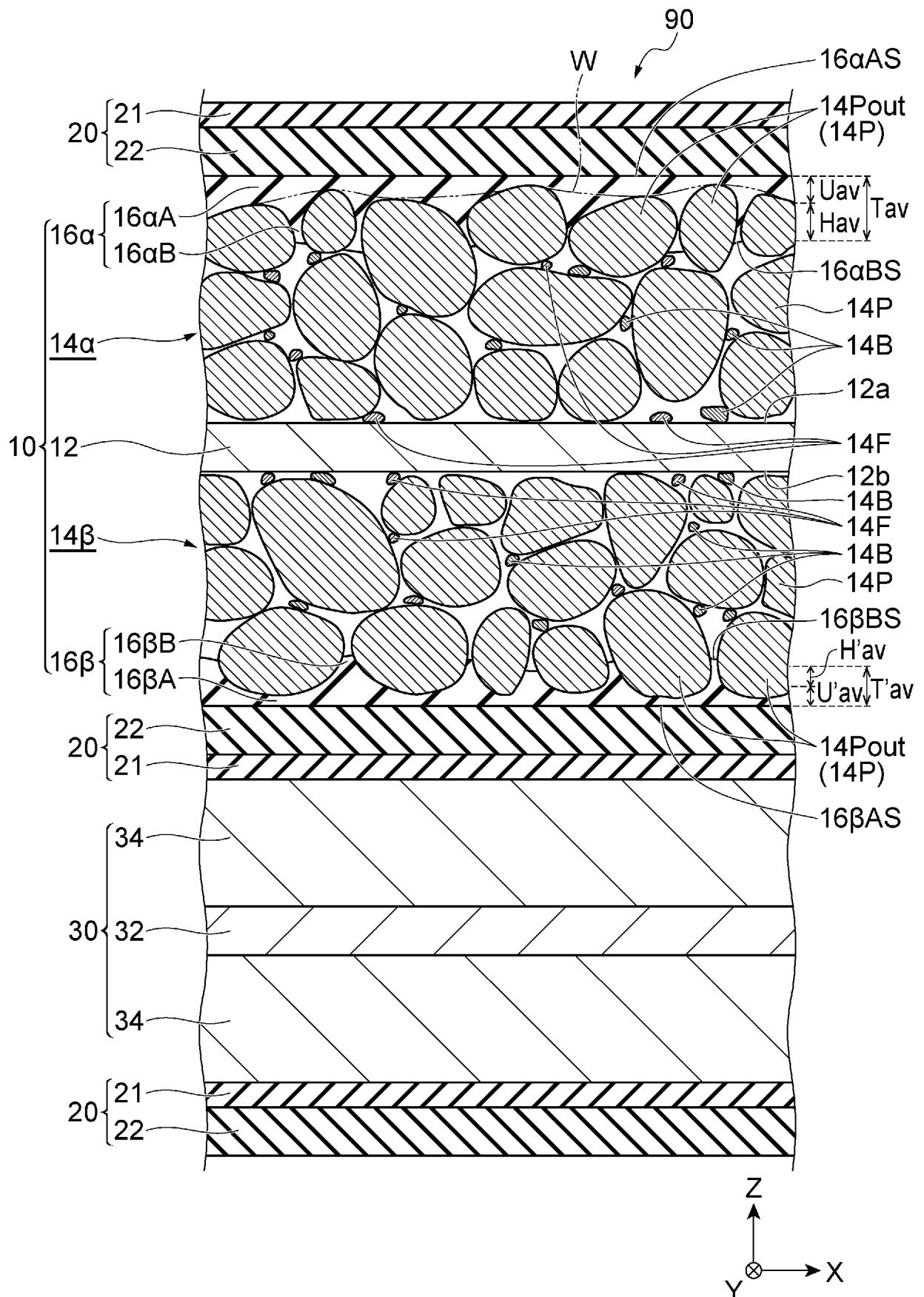
[図7]



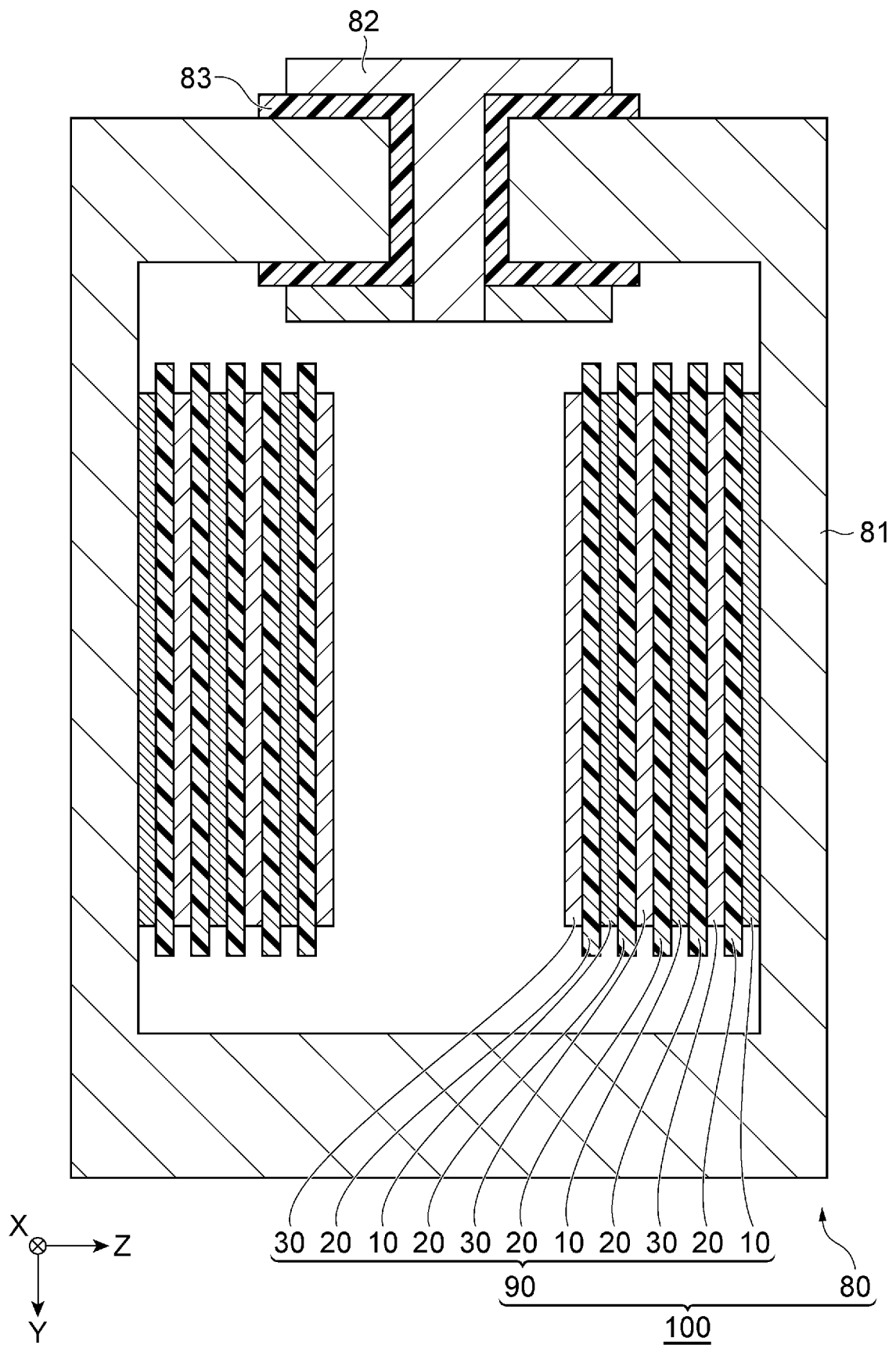
[図9]



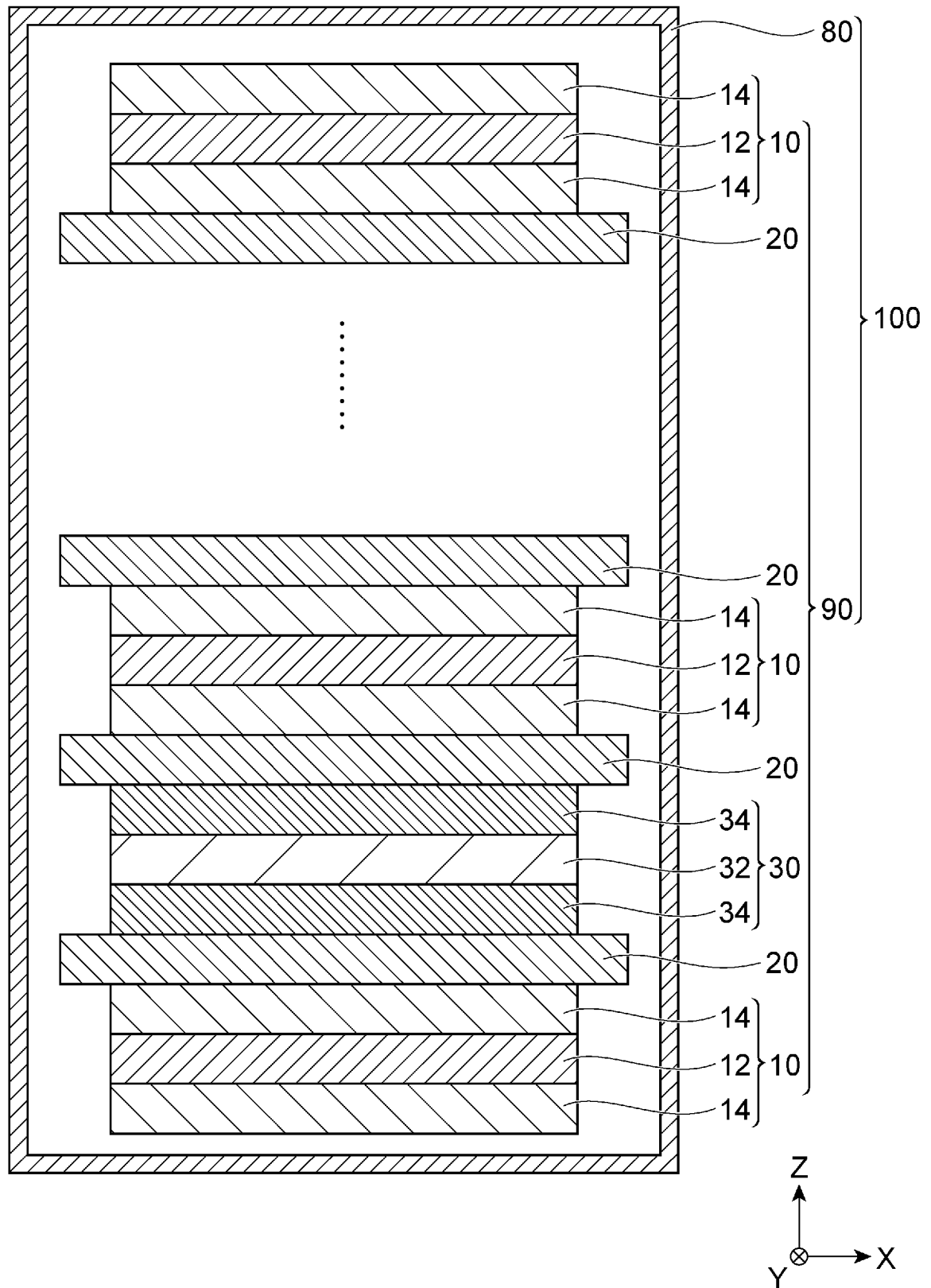
[図10]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/058**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 10/0587**(2010.01)i

FI: H01M10/058; H01M4/02 Z; H01M4/13; H01M10/0587

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)

H01M10/058; H01M4/02; H01M4/13; H01M10/0587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-164983 A (RICOH COMPANY, LTD.) 26 September 2019 (2019-09-26) claims, paragraphs [0033], [0044], [0049], [0052], [0086], examples	1-4, 8-11, 13-17, 20
Y		12
X	WO 2013/136426 A1 (HITACHI, LTD.) 19 September 2013 (2013-09-19) paragraphs [0019], [0042], [0064], [0071], [0086], examples, claims, fig. 1, 2	1-3, 8-10, 13-16, 20-22
X	WO 2019/003770 A1 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) paragraphs [0028]-[0030], [0033], [0037], examples, claims	1-2, 8, 10, 13-15, 20-22
Y		11-12
X	US 2021/0135236 A1 (ENPOWER, INC.) 06 May 2021 (2021-05-06) fig. 2, 9, paragraphs [0062], [0064]-[0068], [0088], [0089], [0122], claims	1-3, 8-16, 20-22
Y		11-12
A	JP 2012-160292 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 23 August 2012 (2012-08-23) entire text	1-24



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

12 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/024612

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-164983	A	26 September 2019	US 2019/0288276 A1 paragraphs [0045], [0056], [0061], [0064], [0098], examples, claims CN 110277536 A	
WO	2013/136426	A1	19 September 2013	US 2013/0244116 A1 paragraphs [0028], [0054], [0087], [0099], [0116], examples, claims, fig. 1, 2 KR 10-2013-0105479 A CN 103311550 A	
WO	2019/003770	A1	03 January 2019	(Family: none)	
US	2021/0135236	A1	06 May 2021	CN 112751142 A whole document	
JP	2012-160292	A	23 August 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/058(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i FI: H01M10/058; H01M4/02 Z; H01M4/13; H01M10/0587										
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）） H01M10/058; H01M4/02; H01M4/13; H01M10/0587										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年									
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	JP 2019-164983 A（株式会社リコー）26.09.2019（2019-09-26） 特許請求の範囲、段落0033、0044、0049、0052、0086、実施例	1-4, 8-11, 13-17, 20								
Y		12								
X	WO 2013/136426 A1（株式会社日立製作所）19.09.2013（2013-09-19） 段落0019、0042、0064、0071、0086、実施例、請求の範囲、図1～2	1-3, 8-10, 13-16, 20-22								
X	WO 2019/003770 A1（日立オートモティブシステムズ株式会社）03.01.2019（2019-01-03） 段落0028～0030、0033、0037、実施例、請求の範囲	1-2, 8, 10, 13-15, 20-22								
Y		11-12								
X	US 2021/0135236 A1（ENPOWER, INC.）06.05.2021（2021-05-06） Fig. 2, 9, [0062], [0064]-[0068], [0088], [0089], [0122], Claims	1-3, 8-16, 20-22								
Y		11-12								
A	JP 2012-160292 A（三洋電機株式会社）23.08.2012（2012-08-23） 全文	1-24								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 12.09.2023	国際調査報告の発送日 26.09.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐宗 千春 4X 5578 電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/024612

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-164983	A	26.09.2019	US 2019/0288276 A1 [0045], [0056], [0061], [0064], [0098], Examples, Claims CN 110277536 A	
WO	2013/136426	A1	19.09.2013	US 2013/0244116 A1 [0028], [0054], [0087], [0099], [0116], Examples, Claims, Fig. 1-2 KR 10-2013-0105479 A CN 103311550 A	
WO	2019/003770	A1	03.01.2019	(ファミリーなし)	
US	2021/0135236	A1	06.05.2021	CN 112751142 A Whole Document	
JP	2012-160292	A	23.08.2012	(ファミリーなし)	