

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-189261

(P2016-189261A)

(43) 公開日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H O 2 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M	5 H O 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-68642 (P2015-68642)
 (22) 出願日 平成27年3月30日 (2015. 3. 30)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 梅山 浩哉
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 島村 治成
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
 (72) 発明者 福本 友祐
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

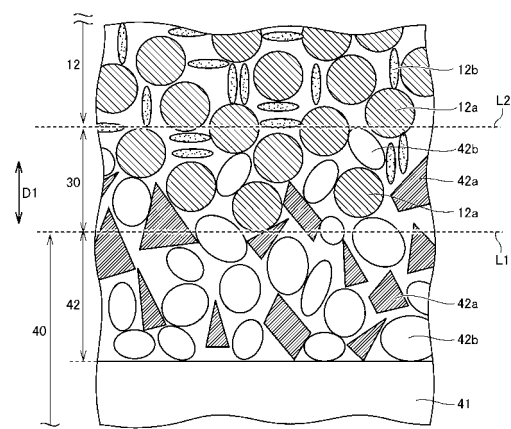
(57) 【要約】

【課題】 高負荷充放電に対する耐久性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液二次電池は、基材41と、基材41の少なくとも一方の主面上に形成され、かつ無機粒子42aおよび樹脂バインダ42bを含有する耐熱層42とを含むセパレータ40を備える。さらに非水電解液二次電池は、耐熱層42上に積層され、かつ電極活物質粒子12aを含有する電極合材層12と、耐熱層42と電極合材層12との間に介在する介在層30と、を備える。介在層30では、無機粒子42a、樹脂バインダ42bおよび電極活物質粒子12aが混在している。基材41の厚さに対する介在層30の厚さの比率は、1%以上5%以下である。

【選択図】 図4

図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の少なくとも一方の主面上に形成され、かつ無機粒子および樹脂バインダを含有する耐熱層とを含むセパレータと、

前記耐熱層上に積層され、かつ電極活物質粒子を含有する電極合材層と、

前記耐熱層と前記電極合材層との間に介在する介在層と、を備え、

前記介在層では、前記無機粒子、前記樹脂バインダおよび前記電極活物質粒子が混在しており、

前記基材の厚さに対する前記介在層の厚さの比率は、1%以上5%以下である、非水電解液二次電池。

10

【請求項 2】

前記無機粒子は、内角が10°以上90°以下である角状突出部を含み、

前記耐熱層は、前記樹脂バインダを30質量%以上70質量%以下含有する、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

請求項1または請求項2に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、

前記耐熱層上に前記電極合材層を積層する工程と、

前記耐熱層および前記電極合材層の積層方向に8MPa以上20MPa以下の圧力を印可した状態で、80℃以上120℃以下の温度環境で保持する工程と、を含む、非水電解液二次電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開2000-251944号公報（特許文献1）には、接着性高分子によって、セパレータと電極合材層とを接着させた非水電解液二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献1】特開2000-251944号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

セパレータは、所定の電極間距離を保持する隔壁であると共に、電極間に電解液を保持する液体保持材でもある。セパレータと接する電極合材層は、電池の充放電反応に伴って膨張収縮する。そのため充放電が繰り返されると、セパレータと電極合材層との密着状態が損なわれ、電極間距離にバラツキが生じ、さらには電極間に保持される電解液の分布にもバラツキが生じることになる。これにより電極反応が不均一となり、局所的な劣化が進行することで、電池性能が低下すると考えられる。

40

【0005】

特許文献1のように接着性高分子を用いることにより、セパレータと電極合材層との密着状態を維持する効果が期待できる。しかし、高い負荷電流が生じる用途を考慮すると、密着性は未だ十分ではない。

【0006】

負荷電流の高低は、電池の定格容量を1時間で放電しきる電流量を1Cとして、その倍数で表現される。民生用の小型電池に求められる最大負荷は、せいぜい1~3C程度である。しかし、たとえば車両用電池に代表される動力用の大型電池では、10Cを超える極めて高い負荷電流が必要とされる。こうした高負荷で充放電がなされると、電極合材層の

50

体積変化も急激となる。そのため、たとえ接着性高分子によってセパレータと電極合材層とを接着しておいたとしても、充放電の繰り返しの伴い、密着性が低下し、電池性能が低下する可能性がある。

【0007】

それゆえ本発明は、高負荷充放電に対する耐久性に優れる非水電解液二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

〔1〕非水電解液二次電池は、基材と、該基材の少なくとも一方の主面上に形成され、かつ無機粒子および樹脂バインダを含有する耐熱層とを含むセパレータを備える。さらに非水電解液二次電池は、耐熱層上に積層され、かつ電極活物質粒子を含有する電極合材層と、該耐熱層と該電極合材層との間に介在する介在層と、を備える。介在層では、無機粒子、樹脂バインダおよび電極活物質粒子が混在している。基材の厚さに対する介在層の厚さの比率は、1%以上5%以下である。

【0009】

上記の非水電解液二次電池は、耐熱層（Heat Resistance Layer；HRL）付セパレータを備える。耐熱層とは、基材（たとえばポリオレフィン樹脂製の微多孔膜）よりも融点の高い材料を含有する表面層である。上記の非水電解液二次電池では、耐熱層と電極合材層とが構造的および組成的に連続した状態にある。すなわち耐熱層と電極合材層との間には、耐熱層の構成要素である無機粒子および樹脂バインダと、電極合材層の構成要素である電極活物質粒子とが混在した介在層が形成されている。介在層の存在により、セパレータと電極合材層とが強固に接合され、高負荷充放電の繰り返しの耐え得る密着性が実現される。

【0010】

介在層は、非水電解液二次電池の製造時に、耐熱層および電極合材層の積層方向に圧力を印可することにより、耐熱層および電極合材層が互いに食い込み合うことで形成される。さらに後述するように、介在層が形成された後、所定の圧力および温度条件下で保持することにより、セパレータと電極合材層との密着性をより強固なものとすることもできる。

【0011】

介在層の厚さは、耐熱層および電極合材層の積層方向において、耐熱層側に最も突出した電極活物質粒子の先端と接し、かつ該積層方向と直交する第1直線と、電極合材層側に最も突出した無機粒子または樹脂バインダの先端と接し、かつ該積層方向と直交する第2直線との間隔によって定義される。

【0012】

セパレータの基材の厚さに対する介在層の厚さの比率が1%未満の場合、たとえ介在層が形成されていたとしても、高負荷充放電が繰り返されると、部分的な剥離を生じる可能性がある。また同比率が5%を超えると、介在層によってリチウム（Li）イオンの透過が阻害され、高負荷充放電特性が低下する可能性がある。したがって上記の非水電解液二次電池では、基材の厚さに対する介在層の厚さの比率を1%以上5%以下に規制している。

【0013】

なお上記〔1〕において、電極合材層は、正極合材層および負極合材層の少なくともいずれかを示す。電極合材層が正極合材層の場合、電極活物質粒子は正極活物質粒子を示す。電極合材層が負極合材層の場合、電極活物質粒子は負極活物質粒子を示す。すなわち上記〔1〕において、耐熱層および介在層は、基材と正極合材層との間に形成されていてもよいし、基材と負極合材層との間に形成されていてもよい。さらに耐熱層および介在層は、基材と正極合材層との間、ならびに該基材と負極合材層との間の両方に形成されていてもよい。

【0014】

〔２〕無機粒子は、内角が１０°以上９０°以下である角状突出部を含むことが好ましい。耐熱層は、樹脂バインダを３０質量％以上７０質量％以下含有することが好ましい。

【００１５】

無機粒子が上記の角状突出部を含むことにより、耐熱層と電極合材層との間で食い込みが生じ易くなる。樹脂バインダの比率が上記の範囲を占める場合、密着性と高負荷充放電特性とのバランスがよい。

【００１６】

〔３〕非水電解液二次電池の製造方法は、耐熱層上に電極合材層を積層する工程と、該耐熱層および該電極合材層の積層方向に８ＭＰａ以上２０ＭＰａ以下の圧力を印可した状態で、８０℃以上１２０℃以下の温度環境で保持する工程と、を含むことが好ましい。この製造方法によれば、介在層が定着し、密着性の向上が期待できる。

【発明の効果】

【００１７】

上記によれば、高負荷充放電に対する耐久性に優れる非水電解液二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本発明の実施形態に係る非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略断面図である。

【図２】電極体の構成の一例を示す概略図である。

【図３】正極板の構成の一例を示す概略図である。

【図４】介在層を図解する概略断面図である。

【図５】負極板の構成の一例を示す概略図である。

【図６】本実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図７】介在層形成工程を図解する概略図である。

【図８】定着工程を図解する概略図である。

【図９】組電池の構成の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、本発明の実施形態（以下「本実施形態」と記す。）の一例について説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。以下の説明では、非水電解液二次電池を単に「電池」と記すこともある。

【００２０】

〔非水電解液二次電池〕

図１は、本実施形態に係る非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略断面図である。図１に示されるように、電池１００は角形ケース５０を備える。角形ケース５０は、たとえばアルミニウム（Ａ１）合金からなる。ただし電池外装は、こうした硬質ケースに限られず、たとえばＡ１ラミネート外装等でもよい。角形ケース５０には、外部端子である正極端子７０および負極端子７２が設けられている。角形ケース５０には、電流遮断機構、安全弁および注液口等が設けられていてもよい。電池１００には、電極体８０および電解液８１が内蔵されている。電解液は、電極体８０の内部にも浸透している。

【００２１】

〔電極体〕

図２は、電極体の構成の一例を示す概略図である。図２に示される電極体８０は、扁平状の外形を呈する。電極体８０は、巻回式の電極集合体である。すなわち電極体８０は、帯状のセパレータ４０を挟んで、帯状の正極板１０と帯状の負極板２０とを積層し、巻回してなる電極集合体である。本実施形態の電極体は、たとえばスタック式の電極集合体でもよい。すなわち電極体は、矩形状のセパレータを挟んで、矩形状の正極板と矩形状の負極板とを積層してなる電極ユニットを、複数積み上げてなる電極集合体であってもよい。

【0022】

〔セパレータ〕

セパレータは、基材と耐熱層とを含む。基材は、たとえばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等からなる微多孔膜でもよい。基材は、単層であってもよいし、複層であってもよい。たとえば基材は、PEの微多孔膜からなる単層構造でもよいし、PEの微多孔膜とPPの微多孔膜とが積層された2層構造でもよいし、あるいはPPの微多孔膜、PEの微多孔膜およびPPの微多孔膜がこの順に積層された3層構造でもよい。微多孔膜の孔径、空孔率は透気度が所望の値となるように適宜調整すればよい。

【0023】

基材の厚さは、たとえば $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下程度である。基材の厚さの下限は、 $10\mu\text{m}$ でもよいし、 $15\mu\text{m}$ でもよい。基材の厚さの上限は、 $30\mu\text{m}$ でもよいし、 $25\mu\text{m}$ でもよい。

【0024】

耐熱層は、基材の少なくとも一方の主面上に形成されている。耐熱層は、基材の両方の主面上に形成されていてもよい。耐熱層の厚さは、たとえば $0.5\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下である。耐熱層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以上であることにより、短絡防止性能の向上を期待できる。耐熱層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以下であることにより、イオン透過性の低下の抑制を期待できる。耐熱層の厚さの下限は、より好ましくは $0.8\mu\text{m}$ である。耐熱層の厚さの上限は、より好ましくは $4.2\mu\text{m}$ である。

【0025】

耐熱層は、無機粒子および樹脂バインダを含有する。無機粒子は、たとえば α アルミナ（ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ペーナイト（ AlOOH ）、チタニア（ TiO_2 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）およびマグネシア（ MgO ）等の無機化合物でもよい。耐熱層は、2種以上の無機粒子を含有していてもよい。無機粒子は、たとえば次のような粉体物性を有するものであってもよい

α アルミナ： d_{50} $0.2\sim 1.2\mu\text{m}$ 、BET $1.3\sim 50\text{m}^2/\text{g}$
 ペーナイト： d_{50} $0.2\sim 1.8\mu\text{m}$ 、BET $2.8\sim 50\text{m}^2/\text{g}$
 チタニア： d_{50} $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ 、BET $2.0\sim 50\text{m}^2/\text{g}$
 ジルコニア： d_{50} $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ 、BET $2.0\sim 50\text{m}^2/\text{g}$
 マグネシア： d_{50} $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ 、BET $2.0\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0026】

ここで本明細書の「 d_{50} 」は、レーザ回折・散乱法によって測定された体積基準の粒度分布において、積算値50%での粒径（メジアン径）を示すものとする。また「BET」は、BET法によって測定された比表面積を示すものとする。

【0027】

無機粒子は、好ましくは内角が 10° 以上 90° 以下である角状突出部を含む。たとえばジェットミル等の粉碎機を用いて、無機粒子を粉碎することにより、角状突出部を含む無機粒子を得ることができる。無機粒子がこうした角状突出部を含むことにより、無機粒子が電極合材層に食い込み易くなり、後述の介在層が形成され易くなる。無機粒子は、複数の角状突出部を含んでいてもよい。

【0028】

角状突出部の内角は、たとえば次のようにして測定できる。無機粒子を電子顕微鏡（SEM）等で観察し、粒子の外形を2次元平面に投影することにより、粒子の輪郭線を描く。輪郭線において、角状突出部の有無を確認する。角状突出部の頂点の内角を測定し、これを角状突出部の内角とすることができる。無機粒子の輪郭線に含まれる角状突出部の内角は、より好ましくは 30° 以上 90° 以下であり、特に好ましくは 45° 以上 90° 以下である。

【0029】

耐熱層は、無機粒子と共に樹脂バインダを含有する。耐熱層における樹脂バインダの比率は、好ましくは30質量%以上70質量%以下である。すなわち耐熱層は、好ましくは

10

20

30

40

50

30質量%以上70質量%以下の樹脂バイндаを含み、その残部として無機粒子を含む。樹脂バイндаの比率が上記の範囲を占める場合、密着性と高負荷充放電特性とのバランスがよい。樹脂バイндаの比率の下限は、より好ましくは40質量%である。樹脂バイндаの比率の上限は、より好ましくは60質量%である。

【0030】

樹脂バイндаは、たとえばポリフッ化ビニリデン（PVDF）樹脂、PVDFとヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体（PVDF-HFP）樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、アクリル系樹脂、アラミド系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）樹脂等、およびこれらの混合物、共重合体等でよい。

【0031】

耐熱層はPVDF樹脂を含有することが好ましい。PVDF樹脂は、膨潤し易いことから、耐熱層の形成に伴うイオン透過性の低下を抑制する効果が期待できる。PVDF樹脂の重量平均分子量は、たとえば1000~1000000程度である。耐熱層は、2種以上の樹脂バイндаを含有していてもよい。耐熱層が2種以上の樹脂バイндаを含有する場合、その好適な組み合わせとしては、PVDF樹脂およびPVDF-HFP樹脂の2種混合、PVDF樹脂、PVDF-HFP樹脂およびPTFE樹脂の3種混合等が挙げられる。混合比は、特に限定されない。たとえば、各成分を同量ずつ混合して用いることが考えられる。

【0032】

アクリル系樹脂は、たとえば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等の（メタ）アクリロイル基を有する重合性単量体を重合してなる樹脂である。アクリル系樹脂は、単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。またアクリル系樹脂は、その一部が変性された変性アクリル系樹脂であってもよい。ここで「（メタ）アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの少なくともいずれかを示し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルの少なくともいずれかを示している。

【0033】

アラミド系樹脂は、芳香族ポリアミンと芳香族ポリカルボン酸との縮合重合により生じる樹脂である。芳香族ポリアミンとしては、たとえばパラフェニレンジアミン等が挙げられる。芳香族ポリカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸等が挙げられる。たとえばテレフタル酸ジクロリドのようなカルボン酸塩化物を用いてもよい。アラミド系樹脂は、メタ系アラミドでもよいし、パラ系アラミドでもよい。アラミド系樹脂は耐熱性に優れることから、安全性の向上が期待できる。

【0034】

〔正極板〕

図3は、正極板の構成の一例を示す概略図である。図3に示されるように、正極板10は、正極集電箔11と、正極集電箔11の両主面上に形成された正極合材層12とを含む。正極集電箔は、たとえばA1箔である。正極集電箔の厚さは、たとえば5~30μm程度である。正極板10において、正極集電箔11が正極合材層12から露出した箔露出部11aは、正極端子70との接続部位となる（図1および図2を参照のこと）。

【0035】

正極合材層の厚さは、たとえば25μm以上85μm以下程度である。正極合材層は、正極活物質粒子を含有する。正極活物質粒子は、たとえばLi含有金属酸化物から構成される粒子である。Li含有金属酸化物としては、たとえばLiCoO₂、LiNiO₂、一般式LiNi_aCo_bO₂（ただし式中、a+b=1、0<a<1、0<b<1である。）で表される化合物、LiMnO₂、LiMn₂O₄、一般式LiNi_aCo_bMn_cO₂（ただし式中、a+b+c=1、0<a<1、0<b<1、0<c<1である。）で表される化合物、LiFePO₄等が挙げられる。ここで、一般式LiNi_aCo_bMn_cO₂で表される化合物としては、たとえばLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂等が挙げられる。正極活物質粒子のd50は、たとえば1~20μm程度である。正極合材層において、正極活物質粒子が占める割合は、たとえば80~98質量%程度である。

10

20

30

40

50

【0036】

正極合材層は、導電材および正極用樹脂バインダをさらに含有し得る。導電材は、たとえばアセチレンブラック（AB）、サーマルブラック等のカーボンブラック類でよい。正極合材層において、導電材が占める割合は、たとえば1～10質量％程度である。正極用樹脂バインダは、たとえばPVDF樹脂、PTFE樹脂等でよい。正極合材層において、正極用樹脂バインダが占める割合は、たとえば1～10質量％程度である。

【0037】

〔介在層〕

本実施形態では、耐熱層と電極合材層との間に介在層が形成されている。図4は、介在層を図解する概略断面図である。図4に示される断面は、耐熱層および電極合材層の積層方向D1に沿う断面である。図4では、一例として、耐熱層が正極合材層に対向しており、耐熱層と正極合材層との間に介在層が形成されている態様を示している。

【0038】

図4に示す断面像は、たとえばセパレータおよび正極板を積層方向D1に沿ってまとめて切断し、該切断面をSEM等で観察することにより得られる。SEM等の観察倍率は、たとえば1万倍～5万倍程度である。切断面は、積層方向D1と平行であることが望ましいが、完全な平行でなくてもよい。たとえば切断面は、積層方向D1から±10°程度傾斜していてもよい。観察に先立ち、切断面にはクロスセクションポリッシュ、集束イオンビーム装置等による平滑化処理がなされることが望ましい。

【0039】

図4に示されるように、セパレータ40は、基材41と基材41上に形成された耐熱層42とを含む。耐熱層42は、無機粒子42aおよび樹脂バインダ42bを含有する。正極合材層12は、正極活物質粒子12aおよび導電材12bを含有する。耐熱層42および正極合材層12との間には、介在層30が形成されている。介在層30では、無機粒子42a、樹脂バインダ42b、正極活物質粒子12aおよび導電材12bが混在している。これにより、セパレータと正極合材層とが強固に接合されている。

【0040】

図4に示される第1直線L1は、耐熱層42側に最も突出した正極活物質粒子12aの先端に接し、かつ積層方向D1と直交する直線である。また第2直線L2は、正極合材層12側に最も突出した無機粒子42aまたは樹脂バインダ42b（図4では樹脂バインダ42b）の先端に接し、かつ積層方向D1と直交する直線である。本実施形態では、第1直線L1と第2直線L2との間隔を、介在層30の厚さと定義する。

【0041】

基材41の厚さに対する介在層30の厚さの比率は、1％以上5％以下である。たとえば基材の厚さが20μmのとき、介在層の厚さは200nm以上1μm以下である。これにより、耐熱層42と正極合材層12との密着性、ならびに高負荷充放電特性を両立できる。同比率の下限は、好ましくは2.0％であり、より好ましくは2.1％であり、特に好ましくは2.3％である。同比率の上限は、好ましくは4.5％であり、より好ましくは3.3％であり、特に好ましくは3.2％である。同比率が、これらの範囲内である場合、密着性および高負荷充放電特性の向上が期待できる。

【0042】

〔負極板〕

図5は、負極板の構成の一例を示す概略図である。図5に示されるように、負極板20は、負極集電箔21と、負極集電箔21の両主面上に形成された負極合材層22とを含む。負極集電箔は、たとえば銅（Cu）箔である。負極集電箔の厚さは、たとえば5～30μm程度である。負極板20において、負極集電箔21が負極合材層22から露出した箔露出部21aは、負極端子72との接続部位となる（図1および図2を参照のこと）。

【0043】

負極合材層の厚さは、たとえば20μm以上70μm以下程度である。負極合材層は、負極活物質粒子を含有する。負極活物質粒子は特に制限されない。負極活物質粒子は、た

たとえばグラファイト、アモルファスコートグラファイト、コークス等の炭素系負極活物質から構成される粒子でもよいし、あるいはシリコン（Si）、錫（Sn）等を含む合金系負極活物質から構成される粒子でもよい。ここでアモルファスコートグラファイトとは、粒子状グラファイトの表面をアモルファス炭素で被覆した材料を示している。負極活物質粒子のd50は、たとえば1～20 μm程度である。負極合材層において、負極活物質粒子が占める割合は、たとえば95～99質量%程度である。

【0044】

負極合材層は、増粘材および負極用樹脂バインダをさらに含有し得る。増粘材は、たとえばカルボキシメチルセルロース（CMC）のナトリウム（Na）塩等でよい。負極合材層において、増粘材が占める割合は、たとえば0.5～2.5質量%程度である。負極用樹脂バインダは、たとえばスチレンブタジエンゴム（SBR）等でよい。負極合材層において、負極用樹脂バインダが占める割合は、0.5～2.5質量%程度である。

【0045】

正極容量および負極容量は、活物質粒子の種類および仕込み量によって調整される。本実施形態において、正極容量に対する負極容量の比率（＝負極容量÷正極容量）は、たとえば1.7～2.0程度でよい。

【0046】

〔電解液〕

電解液は、非プロトン性溶媒に支持電解質を溶解させた液体電解質である。非プロトン性溶媒としては、たとえば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）およびγ-ブチロラクトン（γBL）等の環状カーボネート類、ならびにジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状カーボネート類等が挙げられる。これらの非プロトン性溶媒を2種以上混合して混合溶媒としてもよい。混合溶媒において、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との体積比は、たとえば環状カーボネート類：鎖状カーボネート類＝1：9～5：5程度でよい。かかる範囲において、電気伝導率と電気化学的な安定性とのバランスがよい。

【0047】

支持電解質としては、たとえばLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li[(FSO₂)₂N]（「LiFSI」と略記されることもある。）、Li[(CF₃SO₂)₂N]（「LiTFSI」と略記されることもある。）、Li[CF₃SO₃]等が挙げられる。電解液は2種以上の支持電解質を含有していてもよい。本実施形態の支持電解質としては、LiPF₆およびLiFSIが特に好適である。支持電解質の濃度は、好ましくは0.5～2.0 mol/L程度であり、より好ましくは0.8～1.4 mol/L程度であり、特に好ましくは1.0～1.2 mol/L程度である。かかる範囲において、保存特性と高負荷充放電特性とのバランスがよい。

【0048】

電解液は、上記の成分の他、たとえば、Li[(C₂O₄)₂B]（「LiBOB」と略記されることもある。）、Li[(C₂O₄)BF₂]、Li[(C₂O₄)₂PF₂]等のオキサト錯体をアニオンとするLi塩、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンサルファイト（ES）、プロパンスルホン（PS）、Li[PO₂F₂]、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、ビフェニル（BP）等をさらに含有していてもよい。

【0049】

〔非水電解液二次電池の製造方法〕

以上に説明した本実施形態に係る非水電解液二次電池は、たとえば以下の方法によって製造できる。図6は、本実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。図6に示されるように、当該製造方法は、電極板製造工程（S100）、セパレータ製造工程（S200）、電極体製造工程（S300）、ケース収容工程（S400）および注液工程（S500）を備える。これらのうち、電極体製造工程（S3

10

20

30

40

50

00)は、積層工程(S301)と、介在層形成工程(S302)と、定着工程(S303)とを含む。すなわち、本実施形態の非水電解液二次電池の製造方法は、少なくとも積層工程(S301)および定着工程(S303)を含むものである。以下、各工程について説明する。

【0050】

〔電極板製造工程(S100)〕

電極板製造工程は、正極板製造工程(S101)および負極板製造工程(S102)を含む。

【0051】

1. 正極板製造工程(S101)

正極板製造工程では、たとえば図3に示される正極板10が製造される。正極板10は、従来公知の方法で製造できる。正極板10は、たとえば次のようにして製造される。

【0052】

(1) 混練機を用いて、正極活物質粒子、導電材および正極用樹脂バインダを溶媒と共に混練することにより、正極合材ペーストを作製する。溶媒には、たとえばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が使用される。混練機は、たとえばプラネタリミキサ等であり

(2) ダイコータを用いて、正極合材ペーストを正極集電箔の両主面上に塗工し、乾燥させる。これにより正極合材層が形成される

(3) ロール圧延機を用いて、正極合材層を圧縮する。これにより正極合材層の厚さおよび密度が調整される

(4) スリッタを用いて、正極集電箔および正極合材層を所定の寸法に裁断する。

【0053】

2. 負極板製造工程(S102)

負極板製造工程では、たとえば図5に示される負極板20が製造される。負極板20は、従来公知の方法で製造できる。負極板20は、たとえば次のようにして製造される。

【0054】

(1) 混練機を用いて、負極活物質粒子、増粘材および負極用樹脂バインダを溶媒と共に混練することにより、負極合材ペーストを作製する。溶媒には、たとえば水等が使用される。混練機は、たとえばプラネタリミキサ等であり

(2) ダイコータを用いて、負極合材ペーストを負極集電箔の両主面上に塗工し、乾燥させる。これにより負極合材層が形成される

(3) ロール圧延機を用いて、負極合材層を圧縮する。これにより負極合材層の厚さおよび密度が調整される

(4) スリッタを用いて、負極集電箔および負極合材層を所定の寸法に裁断する。

【0055】

〔セパレータ製造工程(S200)〕

セパレータ製造工程では、耐熱層付セパレータが製造される。セパレータ製造工程は、無機粒子粉碎工程(S201)と、耐熱層形成工程(S202)とを含む。

【0056】

1. 無機粒子粉碎工程(S201)

無機粒子粉碎工程では、ジェットミル等を用いて、無機粒子を粉碎する。これにより角状突出部を含む無機粒子が得られる。ジェットミル等の条件は、無機粒子の種類、物性等に応じて適宜調整すればよい。

【0057】

2. 耐熱層形成工程(S202)

耐熱層形成工程では、先ず乳化分散機等を用いて、無機粒子および樹脂バインダを溶媒中に均一に分散させる。これにより耐熱層となるべきペーストが得られる。溶媒には、たとえば水、NMP等が使用される。

【0058】

10

20

30

40

50

次いで、基材としてPE、PP等からなる微多孔膜を準備する。グラビアコータを用いて、ペーストを基材の主面上に塗工し、乾燥させる。これにより、基材の主面上に耐熱層が形成される。耐熱層は、基材の一方の主面上に形成してもよいし、基材の両方の主面上に形成してもよい。

【0059】

〔電極体製造工程（S300）〕

電極体製造工程では、セパレータ、正極板および負極板を含む電極体が製造される。電極体製造工程（S300）は、積層工程（S301）と、介在層形成工程（S302）と、定着工程（S303）とを含む。

【0060】

1. 積層工程（S301）

積層工程では、耐熱層上に電極合材層が積層される。たとえば、図2に示されるように、耐熱層を有するセパレータ40を挟んで、正極板10と負極板20とが積層される。これにより、耐熱層と対向する電極合材層（正極合材層および負極合材層の少なくともいずれか）が、耐熱層上に積層されることになる。

【0061】

巻回式の電極体の場合、その後さらに巻回軸Awの周りに各部材が巻回される。これにより巻回体を得られる。このとき箔露出部11a、21aは巻回軸Awに沿った方向の端部に配置される。巻回時にセパレータに加える張力は、たとえば $0.35 \sim 4.3 \text{ N/m}^2$ 程度でよい。ここで張力は、セパレータの断面積あたりに加わる力を示している。

【0062】

2. 介在層形成工程（S302）

介在層形成工程では、耐熱層および電極合材層の積層方向に圧力が印可されることにより、介在層が形成される。図7は、介在層形成工程を図解する概略図である。

【0063】

上記で得られた巻回体80aは、平板プレス機の上型91と下型92との間に配置される。積層方向D1に圧力P1が印加される。これにより巻回体80aが押圧され、その外形が扁平状に成形される。こうして電極体80を得られる。このとき、耐熱層と電極合材層とが互いに食い込みあって、前述の介在層が形成される。圧力P1は、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ MPa}$ 程度である。この圧力範囲において、耐熱層および電極合材層の食い込みが生じ易い。またこの圧力範囲であれば、上型91または下型92から直接圧力を受けないR部80r（図8を参照のこと）にも介在層が形成される。加圧時の保持時間は、たとえば10秒～30分程度でよい。加圧時の温度は室温でよい。つまり加圧時、上型91および下型92の温度は、たとえば $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 程度でよい。

【0064】

3. 定着工程（S303）

本実施形態では、介在層形成工程に引き続いて定着工程が実行される。定着工程では、耐熱層および電極合材層の積層方向に所定の圧力が印可された状態で、所定の温度環境で電極体が保持される。これにより、介在層が定着し、セパレータと電極合材層との密着性がいっそう強固になる。図8は、定着工程を図解する概略図である。図8に示されるように、電極体80に対して、積層方向D1に圧力P2が生じるように、上型91および下型92が治具等で固定される。この状態で、たとえば、所定の温度に設定されたオープン内で電極体80を保持することにより、介在層を定着させることができる。

【0065】

定着工程における圧力および温度条件は、セパレータの基材の種類、耐熱層に含有される樹脂バインダの種類等に応じて、適宜調整される。本実施形態の定着工程では、たとえば、次のような圧力および温度条件を採用できる。圧力P2は、好ましくは 8 MPa 以上 20 MPa 以下である。圧力P2が過度に低いと、所望の定着効果が得られない可能性がある。圧力P2が過度に高いと、基材の細孔が潰されて電池抵抗が増加する可能性がある。圧力P2の下限は、より好ましくは 9 MPa である。圧力P2の上限は、より好ましく

は16MPaである。温度は、80℃以上120℃以下が好ましい。定着工程での温度が過度に低いと、所望の定着効果が得られない可能性がある。温度が過度に高いと、基材を構成する材料が溶融することで細孔が閉塞し、電池抵抗が増加する可能性がある。温度の下限は、より好ましくは90℃である。温度の上限は、より好ましくは110℃である。また定着工程における保持時間は、たとえば10秒～10分程度である。

【0066】

〔ケース収容工程（S400）〕

ケース収容工程では、電極体がケースに収容される。図1に示されるように、電極体80は、正極端子70および負極端子72と接続された上で、角形ケース50に収容される。

10

【0067】

〔注液工程（S500）〕

注液工程では、角形ケース内に電解液が注入される。電解液は、たとえば角形ケースに設けられた注液口（図示せず）から注入される。その後、注液口が所定の手段で封止されることにより、角形ケースが密閉される。以上より、非水電解液二次電池が完成する。

【0068】

〔組電池〕

次に上記の非水電解液二次電池を単電池として含む組電池について説明する。図9は、組電池の構成の一例を示す概略図である。図9に示されるように、組電池200は、複数の電池100（単電池）を含む。組電池に含まれる単電池の数は、必要な電圧、用途等に応じて適宜変更される。複数の電池100は、それぞれの正極端子70および負極端子72が交互に配置されるように、1個ずつ向きを反転させられつつ、一方向に配列されている。接続部材140（バスバー）は、一の電池100の正極端子70と、これと隣接する電池100の負極端子72とを接続している。隣り合う電池100同士の間には、冷却板110が介在している。冷却板110は、たとえば、その表面に櫛歯状の凹凸を有する。

20

【0069】

組電池200は、拘束部材を備える。拘束部材は、拘束板120、拘束バンド130およびビス155から構成される。拘束板120は、電池100の配列の両端に配置される。拘束バンド130は、2つの拘束板120の間を架橋するように取り付けられる。拘束バンド130の端部をビス155で締め付けることにより、複数の電池100の周囲が拘束される。これにより、電池100の配列方向D2に拘束圧力が発生する。ここで電池100の配列方向D2は、前述の積層方向D1と略一致している。各電池100には、略同等の拘束圧力が加わることになる。

30

【0070】

拘束圧力は、好ましくは0.2MPa以上8MPa以下である。この圧力範囲で電池を拘束することにより、高負荷充放電に対する耐久性の向上が期待できる。拘束圧力が過度に低いと、拘束により期待される効果が低減する可能性がある。拘束圧力が過度に高いと、セパレータの細孔が潰され、高負荷充放電特性が低下する可能性もある。拘束圧力の下限は、より好ましくは0.6MPaであり、特に好ましくは1.0MPaである。拘束圧力の上限は、より好ましくは3MPaである。

40

【0071】

以上に説明した非水電解液二次電池およびこれを用いた組電池は、高負荷充放電に対する耐久性に優れることから、車両用の電源として特に好適である。

【実施例】

【0072】

以下、実施例を用いて本実施形態を説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

【0073】

〔非水電解液二次電池の製造〕

以下のようにして試料No. 1～No. 30に係る非水電解液二次電池を作製した。後

50

述する表 2～表 4 において、たとえば「試料 No. 1 *」のように番号に「*」が付された試料が比較例であり、それ以外が実施例である。

【0074】

1. 電極板製造工程 (S100)

1-1. 正極板製造工程 (S101)

以下の材料を準備した

正極活物質粒子： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

導電材：AB

正極用樹脂バインダ：PVDF

正極集電箔：Al 箔（厚さ 15 μm ）。

10

【0075】

プラネタリミキサを用いて、正極活物質粒子、導電材および正極用樹脂バインダを NMP 中で混練することにより、正極合材ペーストを作製した。各成分の質量比は、正極活物質粒子：導電材：正極用樹脂バインダ＝90：8：2 とした。

【0076】

ダイコータを用いて、正極合材ペーストを正極集電箔の両主面上の所定の位置に塗工し、乾燥させることにより、正極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて、正極合材層を圧縮することにより厚さを調整した。2つの正極合材層および正極集電箔を合計した厚さは、70 μm とした。

【0077】

スリッタを用いて、正極合材層および正極集電箔を所定の寸法に裁断することにより、帯状の正極板を得た。

20

【0078】

1-2. 負極板製造工程 (S102)

以下の材料を準備した

負極活物質粒子：アモルファスコートグラファイト

増粘材：CMC

負極用樹脂バインダ：SBR

負極集電箔：Cu 箔（厚さ 10 μm ）。

【0079】

プラネタリミキサを用いて、負極活物質粒子、増粘材および負極用樹脂バインダを水中で混練することにより、負極合材ペーストを作製した。各成分の質量比は、負極活物質粒子：増粘材：負極用樹脂バインダ＝98：1：1 とした。

30

【0080】

ダイコータを用いて、負極合材ペーストを負極集電箔の両主面上の所定の位置に塗工し、乾燥させることにより、負極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて、負極合材層を圧縮することにより、厚さを調整した。2つの負極合材層および負極集電箔を合計した厚さは、80 μm とした。

【0081】

スリッタを用いて、負極合材層および負極集電箔を所定の寸法に裁断することにより、帯状の負極板を得た。

40

【0082】

2. セパレータ製造工程 (S200)

以下の材料を準備した

基材：表 2～表 4 に示す微多孔膜

無機粒子： α アルミナ

樹脂バインダ：表 2～表 4 に示す樹脂バインダ。

【0083】

表 2～表 4 中、基材の欄に示す「PE」は、PE の微多孔膜からなる単層構造の基材（厚さ 20 μm ）を示す。「PP/PE/PP」は、PE の微多孔膜と PP の微多孔膜と

50

がこの順序で積層された３層構造の基材（厚さ 20 μm ）を示す。樹脂バインダの欄に示す「P V D F、H F P」は、P V D F樹脂とP V D F－H F P樹脂とを混合して用いたことを示している。同様に「P V D F、P T F E、H F P」は、P V D F樹脂、P T F E樹脂およびP V D F－H F P樹脂を混合して用いたことを示している。

【0084】

2－1．無機粒子粉碎工程（S201）

ジェットミルを用いて、表１に示す各条件で、無機粒子の粉末を粉碎することにより、無機粒子a～fの粉末を得た。表１に示すように、無機粒子b～eは、内角が10°以上90°以下である角状突出部を含むものであった。

【0085】

10

【表１】

Table 1

	角状突出部の内角 °（角度）	ジェットミル条件	
		圧力	時間
		MPa	min
無機粒子a	5	5.0	1
無機粒子b	10	3.0	1
無機粒子c	30	2.0	1
無機粒子d	60	1.0	1
無機粒子e	90	0.7	2
無機粒子f	100	0.3	5

20

【0086】

2－2．耐熱層形成工程（S202）

エム・テクニク社製の「クレアミックス」を用いて、無機粒子および樹脂バインダを所定の溶媒中に均一に分散させることにより、耐熱層となるべきペーストを作製した。

【0087】

グラビアコータを用いて、ペーストを基材の一方または両方の主面上に塗工し、乾燥させることにより、耐熱層を形成した。

【0088】

30

3．電極体製造工程（S300）

3－1．積層工程（S301）

図２に示されるように、セパレータ４０を挟んで、正極板１０と負極板２０とを積層した。これにより耐熱層上に電極合材層が積層された。さらに巻回軸Awの周りに各部材を巻回することにより、巻回体を作製した。

【0089】

試料No．１～No．２４では、基材の一方の主面に耐熱層が形成されたセパレータを用い、耐熱層を正極合材層に対向させた。

【0090】

試料No．２５～No．２７では、基材の一方の主面に耐熱層が形成されたセパレータを用い、耐熱層を負極合材層に対向させた。

40

【0091】

試料No．２８～No．３０では、基材の両方の主面に耐熱層が形成されたセパレータを用いた。これらの試料では、一方の耐熱層が正極合材層に対向し、基材を挟んで反対側の耐熱層が負極合材層と対向している。

【0092】

3－2．介在層形成工程（S302）

図７に示すように、平板プレス機を用いて、積層方向D1に圧力P1を印可することにより、巻回体80aを扁平状に成形した。これにより電極体80を得た。電極体80は、耐熱層と電極合材層との間に介在層を備えるものである。圧力P1は、2MPaとした。

50

【0093】

本実験では、図1に示す電極体80の高さH80は50mmに、幅W80は130mmに設定した。また積層方向D1におけるセパレータの総積層数は130層とした。

【0094】

3-3. 定着工程(S303)

試料No. 10～No. 30では、介在層形成工程に引き続いて定着工程を実施した。本実験での定着条件を表2～表4に示す。ここで各試料における介在層の存否および介在層の厚さは、前述の方法に従って確認した。

【0095】

4. ケース収容工程(S400)

図1に示されるように、正極端子70および負極端子72と、電極体80とを接続した上で、電極体80を角形ケース50に収容した。

【0096】

5. 注液工程(S500)

体積比でEC:EMC:DMC=3:3:4となるように、これらの非プロトン性溶媒を混合することにより、混合溶媒を得た。混合溶媒に、LiPF₆(1.1mol/L)、LiBOBおよびLi[PO₂F₂]を溶解させた。これにより電解液を得た。

【0097】

角形ケースの注液口から、所定量の電解液を注入した。その後、注液口を封止することにより、角形ケースを密閉した。

【0098】

以上のようにして、各試料に係る非水電解液二次電池を製造した。各試料の構成を表2～表4に示す。

【0099】

10

20

【表 2】

【 0 1 0 0 】

Table 2

試料 No.	セパレータ				介在層		電極合材層	電池	耐久試験		
	基材 種類	耐熱層			定着 条件	基材の厚さ に対する 介在層の厚さ の比率	耐熱層 と対向する 電極合材層	拘束 圧力	抵抗 増加率		
		無機粒子 角状突出部 の内角	樹脂バインダ	厚さ							
					種類	種類				質量%	μm
1*	PE	100	アクリル系	50	0.8	-	-	0.5	正極合材層	1.0	120
2	PP/PE/PP	90	PVDF、HFP	50	0.8	-	-	1	正極合材層	1.0	54
3	PE	30	アクリル系	50	0.8	-	-	3	正極合材層	1.0	55
4	PE	10	アクリル系	50	0.8	-	-	5	正極合材層	1.0	56
5*	PP/PE/PP	5	アクリル系	50	0.8	-	-	7	正極合材層	1.0	130
6	PE	60	アクリル系	30	2.3	-	-	2	正極合材層	1.2	61
7	PP/PE/PP	60	アクリル系	40	2.3	-	-	2	正極合材層	1.2	59
8	PE	60	PVDF	55	2.3	-	-	2	正極合材層	1.2	57
9	PE	60	アクリル系	70	2.3	-	-	2	正極合材層	1.2	60

【表 3】

Table 3

試料 No.	セパレータ				介在層			電極合材層	電池	耐久試験
	基材	耐熱層			定着 条件		基材の厚さ に対する 介在層の厚さ の比率 %	耐熱層 と対向する 電極合材層	拘束 圧力	抵抗 増加率
		無機粒子 角状突出部 の内角	樹脂バインダ [*]	厚さ	圧力	温度				
	種類	° (角度)						-		MPa
10*	PE	60	アクリル系	53	4.2	9	125	正極合材層	3.0	101
11	PE	60	アクリル系	53	4.2	9	120	正極合材層	3.0	36
12	PE	60	PVDF, HFP	53	4.2	16	100	正極合材層	3.0	31
13	PE	60	アクリル系	53	4.2	20	80	正極合材層	3.0	34
14*	PE	60	アクリル系	53	4.2	22	70	正極合材層	3.0	100
15	PE	60	アクリル系	58	6.0	6	100	正極合材層	0.1	67
16	PE	60	アクリル系	58	6.0	6	100	正極合材層	0.2	35
17	PE	60	アクリル系	58	6.0	6	100	正極合材層	2.0	23
18	PE	60	アクリル系	58	6.0	6	100	正極合材層	8.0	32
19	PE	60	アクリル系	58	6.0	6	100	正極合材層	10.0	70

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 4】

Table 4

試料 No.	セパレータ				電極合材層			電池	耐久試験		
	基材	耐熱層			定着 条件	基材の厚さ に対する 介在層の厚さ の比率	耐熱層 と対向する 電極合材層				
		無機粒子 角状突出部 の内角	樹脂バインダ [*]	厚さ							
										種類	種類
	種類	° (角度)			μm	MPa	°C	%	MPa	%	
20	PE	60	アクリル系		5.0	13	105	2.9	正極合材層	0.6	30
21	PP/PE/PP	60	アラミド [*] 系		5.0	13	105	2.9	正極合材層	0.6	20
22	PE	60	PVDF		5.0	13	105	3.1	正極合材層	0.6	10
23	PE	60	PVDF, HFP		5.0	13	105	3.1	正極合材層	0.6	8
24	PE	60	PVDF, PTFE, HFP		5.0	13	105	3.2	正極合材層	0.6	9
25	PE	60	PVDF		5.0	13	105	3.2	負極合材層	0.6	11
26	PE	60	PVDF, HFP		5.0	13	105	3.3	負極合材層	0.6	9
27	PE	60	PVDF, PTFE, HFP		5.0	13	105	3.3	負極合材層	0.6	10
28	PP/PE/PP	60	PVDF		5.0	13	105	3.2	正極合材層 負極合材層	0.6	16
29	PP/PE/PP	60	PVDF, HFP		5.0	13	105	3.2	正極合材層 負極合材層	0.6	14
30	PP/PE/PP	60	PVDF, PTFE, HFP		5.0	13	105	3.3	正極合材層 負極合材層	0.6	15

【0102】

〔耐久試験〕

高負荷充放電を繰り返すことにより、上記で得た各電池の耐久性を評価した。本実験では、組電池での使用を想定し、所定の拘束治具を使用して、表2～表4に示す拘束圧力を電池に加えた状態で充放電を繰り返した。具体的には、以下の条件の「充電→レスト→放電」の組み合わせを1サイクルとする充放電を1000回繰り返した

充電 : 2.5C × 240秒間

レスト：１２０秒間

放電：３０℃×２０秒間。

【０１０３】

試験前後で電池抵抗を測定し、次式（Ⅰ）：

$$\{(\text{試験後抵抗}) - (\text{試験前抵抗})\} \div (\text{試験前抵抗}) \times 100 \quad \cdots (Ⅰ)$$

により抵抗増加率（％）を算出した。結果を表２～表４に示す。抵抗増加率が低い程、高負荷充放電に対する耐久性が良好であることを示している。

【０１０４】

〔結果と考察〕

表２～表４より、耐熱層と電極合材層との間に介在層を含み、基材の厚さに対する介在層の厚さの比率が１％以上５％以下である試料は、かかる条件を満たさない試料に比し、高負荷充放電に対する耐久性に優れることが分かる。

10

【０１０５】

また非水電解液二次電池の製造方法が、８ＭＰａ以上２０ＭＰａ以下、８０℃以上１２０℃以下の条件で介在層を定着させる工程を含むことにより、耐久性が向上する傾向にあることが分かる。

【０１０６】

表２中の試料Ｎｏ．１～Ｎｏ．５の結果等から、無機粒子が、内角が１０°以上９０°以下の角状突出部を含むことにより、耐久性が向上する傾向にあることが分かる。

【０１０７】

表２中の試料Ｎｏ．６～Ｎｏ．９の結果等から、耐熱層が樹脂バインダを３０質量％以上７０質量％以下含有することにより、耐久性が向上する傾向にあることが分かる。

20

【０１０８】

表３中の試料Ｎｏ．１５～Ｎｏ．１９の結果等から、０．２ＭＰａ以上８ＭＰａ以下の拘束圧力で電池を拘束することにより、耐久性が向上する傾向にあることが分かる。

【０１０９】

表２～表４から、耐熱層がＰＶＤＦ樹脂を含むことにより、耐久性が向上する傾向にあることが分かる。

【０１１０】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明ではなくて、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

30

【符号の説明】

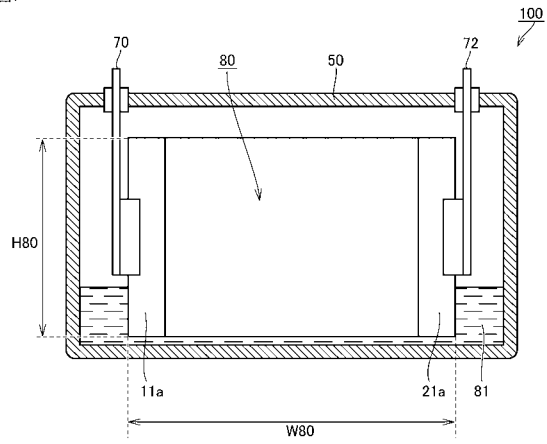
【０１１１】

１０ 正極板、１１ 正極集電箔、１１ａ、２１ａ 箔露出部、１２ 正極合材層、１２ａ 正極活物質粒子、１２ｂ 導電材、２０ 負極板、２１ 負極集電箔、２２ 負極合材層、３０ 介在層、４０ セパレータ、４１ 基材、４２ 耐熱層、４２ａ 無機粒子、４２ｂ 樹脂バインダ、５０ 角形ケース、７０ 正極端子、７２ 負極端子、８０ 電極体、８０ａ 巻回体、８０ｒ Ｒ部、８１ 電解液、９１ 上型、９２ 下型、１００ 電池、１１０ 冷却板、１２０ 拘束板、１３０ 拘束バンド、１４０ 接続部材、１５５ ビス、２００ 組電池、Ａｗ 巻回軸、Ｄ１ 積層方向、Ｄ２ 配列方向、Ｌ１ 第１直線、Ｌ２ 第２直線、Ｐ１、Ｐ２ 圧力、Ｈ８０ 高さ、Ｗ８０ 幅。

40

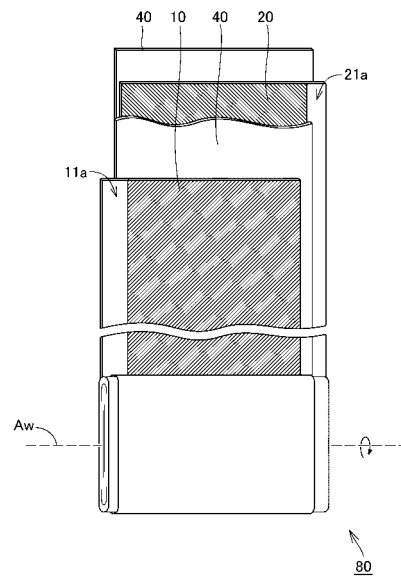
【図 1】

図1



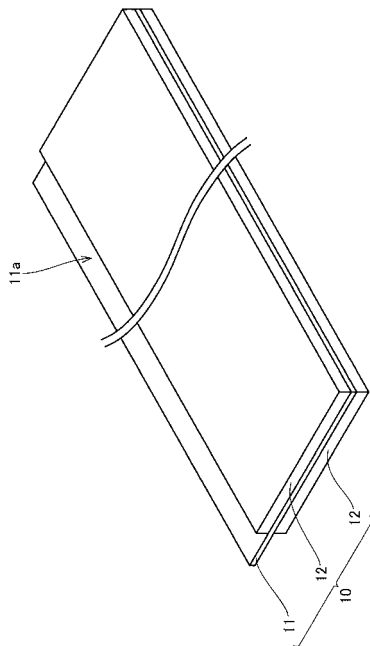
【図 2】

図2



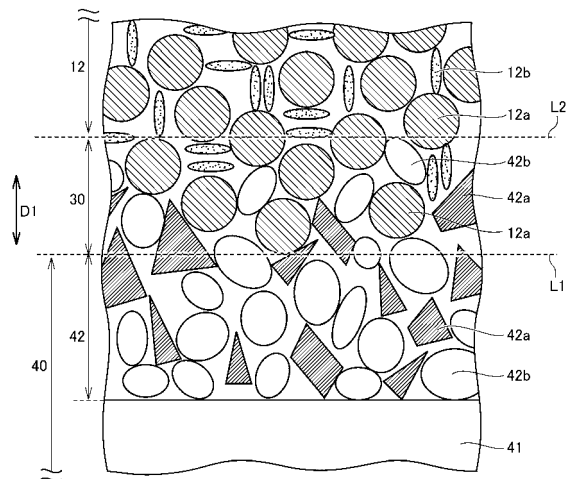
【図 3】

図3



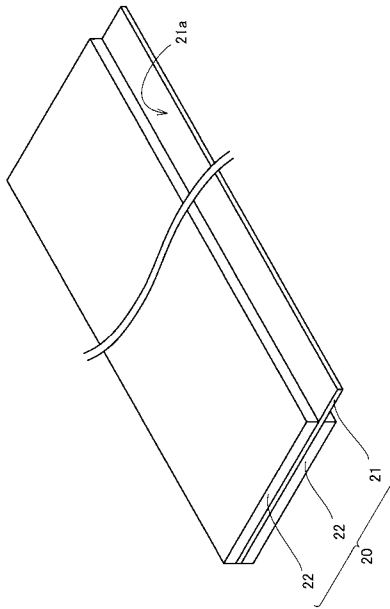
【図 4】

図4



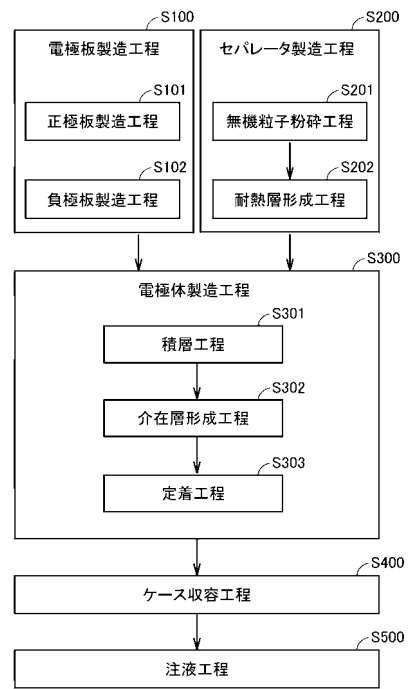
【図 5】

図5



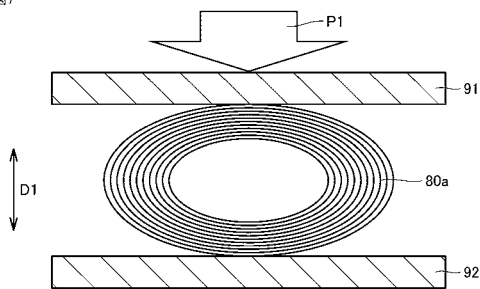
【図 6】

図6



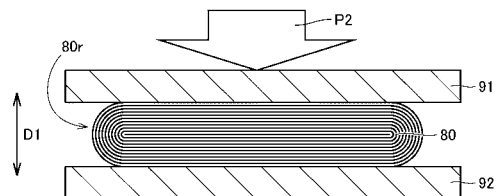
【図 7】

図7



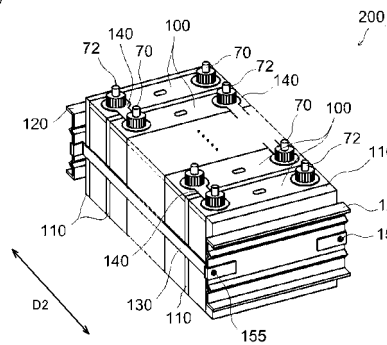
【図 8】

図8



【図 9】

図9



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/139

Fターム(参考) 5H021 BB01 BB02 BB11 BB12 CC04 CC08 EE02 EE21 EE31 EE32
HH01 HH03 HH06
5H029 AJ01 AJ05 AJ11 AJ14 AK01 AK03 AL06 AL07 AL11 AM03
AM05 AM06 AM07 BJ12 BJ13 CJ02 CJ03 CJ06 DJ04 DJ16
HJ01 HJ04 HJ05 HJ14 HJ15
5H050 AA01 AA07 AA14 AA19 BA15 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08
CB11 DA02 DA03 DA19 EA23 FA02 FA17 FA18 GA02 GA03
HA01 HA04 HA05 HA14 HA15