

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 12 日(12.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/175697 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01G 11/86 (2013.01) H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013893
- (22) 国際出願日: 2017 年 4 月 3 日(03.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-075259 2016 年 4 月 4 日(04.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社 G S ユアサ(GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 祥太(ITO, Shota); 〒6018520 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 Kyoto (JP). 加古 智典(KAKO, Tomonori); 〒6018520 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 Kyoto (JP). 川口 和輝(KAWAGUCHI, Kazuki); 〒6018520 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 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POWER STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称: 蓄電素子

(57) Abstract: Provided are a power storage element, sufficient both in terms of durability performance and input/output performance at high rates, and a method for manufacturing the power storage element. The power storage element of the present embodiment is provided with a positive electrode having a positive electrode active material layer containing a particulate active material. The positive electrode active material layer contains primary particles of the active material, and secondary particles in which a plurality of primary particles are aggregated. The ratio of the primary particles to the whole of the active material particles in the positive electrode active material layer is 5-40%. The method for manufacturing the power storage element of the present embodiment is provided with formation of the positive electrode active material layer from a mixture containing at least the active material secondary particles; fabrication of the positive electrode having the positive electrode active material layer; and assembly of the power storage element using the fabricated positive electrode. In fabricating the positive electrode, a portion of the secondary particles are crushed by pressing the positive electrode active material layer, thus generating the primary particles; and the ratio of the primary particles to the whole of the active material particles in the positive electrode active material layer is adjusted to 5-40%.

(57) 要約: 耐久性及び高レートでの入出力性能の両方を十分に有する蓄電素子、該蓄電素子の製造方法を提供する。本実施形態の蓄電素子は、粒子状の活物質を含む正極活物質層を有する正極を備え、正極活物質層は、活物質の一次粒子と、複数の一次粒子が凝集した二次粒子とを含み、正極活物質層にて活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合は、5%以上40%以下である。本実施形態の蓄電素子の製造方法は、活物質の二次粒子を少なくとも含む合剤から正極活物質層を形成し、該正極活物質層を有する正極を作製することと、作製された正極を用いて蓄電素子を組み立てることと、を備え、正極を作製することでは、正極活物質層をプレスすることによって二次粒子の一部を解砕させて一次粒子を生じさせ、正極活物質層における活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合を5%以上40%以下に調整する。

WO 2017/175697 A1

明 細 書

発明の名称：蓄電素子

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池などの蓄電素子に関する。

背景技術

[0002] 従来、正極と負極とを含む電極体と、非水電解液と、が電池ケース内に収容されたりチウム二次電池が知られている。

[0003] この種の電池としては、層状のリチウム遷移金属酸化物で構成された殻部と、その内部に形成された中空部と、を有する中空構造の正極活物質粒子を正極が備えた電池が知られている（例えば、特許文献１）。特許文献１に記載の電池では、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子のSEM観察に基づく長径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、殻部のSEM観察に基づく厚さが $2\mu\text{m}$ 以下である。また、負極は、炭素材料で構成された負極活物質粒子を備える。負極活物質粒子は、非晶質炭素でコートされた黒鉛を含み、負極活物質粒子のクリプトン吸着量は、 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。特許文献１に記載の電池の容量維持率が経時的に低下することは、抑制されている。即ち、特許文献１に記載の電池は、耐久性能を有する。

[0004] しかしながら、特許文献１に記載の電池では、高レートでの入出力性能が必ずしも十分でない場合がある

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特許第５６３０６６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本実施形態は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方を十分に有する蓄電素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本実施形態の蓄電素子は、粒子状の活物質を含む正極活物質層を有する正極を備え、正極活物質層は、活物質の一次粒子と、複数の一次粒子が凝集した二次粒子とを含み、正極活物質層の活物質の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有し、粒径頻度分布にて、第1のピークと第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径を D_x としたときに、粒子径が D_x 以下の粒子の割合は、活物質の全粒子に対して、5%以上40%以下である。斯かる構成の蓄電素子によれば、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方を十分に有することができる。

[0008] 上記の蓄電素子では、正極活物質層の活物質の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有し、一次粒子の平均径 D_p と、第1のピークの粒子径 D_1 とは、 $0.5 \leq D_1 / D_p \leq 2$ の関係式を満たしてもよい。斯かる構成により、上記の蓄電素子は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方をより十分に有することができる。

[0009] 上記の蓄電素子では、第2のピークの粒子径 D_2 は、 $2 \mu m$ 以上 $5 \mu m$ 以下であってもよい。斯かる構成により、上記の蓄電素子は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方をより十分に有することができる。

[0010] 本実施形態の蓄電素子の製造方法は、活物質の二次粒子を少なくとも含む合剤から正極活物質層を形成し、該正極活物質層を有する正極を作製することと、作製された正極を用いて蓄電素子を組み立てることと、を備え、正極を作製することでは、正極活物質層をプレスすることによって二次粒子の一部を解砕させて一次粒子を生じさせ、正極活物質層における活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合を5%以上40%以下に調整する。

発明の効果

[0011] 本実施形態によれば、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方を十分に有する蓄電素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図 1 は、本実施形態に係る蓄電素子の斜視図である。

[図2]図 2 は、同実施形態に係る蓄電素子の正面図である。

[図3]図 3 は、図 1 の I I I - I I I 線位置の断面図である。

[図4]図 4 は、図 1 の I V - I V 線位置の断面図である。

[図5]図 5 は、同実施形態に係る蓄電素子の一部を組み立てた状態の斜視図であって、注液栓、電極体、集電体、及び外部端子を蓋板に組み付けた状態の斜視図である。

[図6]図 6 は、同実施形態に係る蓄電素子の電極体の構成を説明するための図である。

[図7]図 7 は、重ね合わされた正極、負極、及びセパレータの断面図（図 6 の V I I - V I I 断面）である。

[図8]図 8 は、蓄電素子の製造方法の工程を表したフローチャート図である。

[図9]図 9 は、同実施形態に係る蓄電素子を含む蓄電装置の斜視図である。

[図10]図 10 は、同実施形態における正極活物質粒子の模式図である。

[図11]図 11 は、同実施形態における正極活物質粒子断面の二値化処理した画像処理図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係る蓄電素子の一実施形態について、図 1 ～図 7 を参照しつつ説明する。蓄電素子には、二次電池、キャパシタ等がある。本実施形態では、蓄電素子の一例として、充放電可能な二次電池について説明する。尚、本実施形態の各構成部材（各構成要素）の名称は、本実施形態におけるものであり、背景技術における各構成部材（各構成要素）の名称と異なる場合がある。

[0014] 本実施形態の蓄電素子 1 は、非水電解質二次電池である。より詳しくは、蓄電素子 1 は、リチウムイオンの移動に伴って生じる電子移動を利用したりチウムイオン二次電池である。この種の蓄電素子 1 は、電気エネルギーを供給する。蓄電素子 1 は、単一又は複数で使用される。具体的に、蓄電素子 1 は、要求される出力及び要求される電圧が小さいときには、単一で使用され

る。一方、蓄電素子 1 は、要求される出力及び要求される電圧の少なくとも一方が大きいときには、他の蓄電素子 1 と組み合わされて蓄電装置 100 に用いられる。前記蓄電装置 100 では、該蓄電装置 100 に用いられる蓄電素子 1 が電気エネルギーを供給する。

[0015] 蓄電素子 1 は、図 1 ～図 7 に示すように、正極 11 と負極 12 とを含む電極体 2 と、電極体 2 を収容するケース 3 と、ケース 3 の外側に配置される外部端子 7 であって電極体 2 と導通する外部端子 7 と、を備える。また、蓄電素子 1 は、電極体 2、ケース 3、及び外部端子 7 の他に、電極体 2 と外部端子 7 とを導通させる集電体 5 等を有する。

[0016] 電極体 2 は、正極 11 と負極 12 とがセパレータ 4 によって互いに絶縁された状態で積層された積層体 22 が巻回されることによって形成される。

[0017] 正極 11 は、金属箔 111（正極基材）と、金属箔 111 の表面に沿って配置され且つ活物質を含む活物質層 112 と、金属箔 111（正極基材）及び活物質層 112 の間に配置され且つ導電助剤を含む導電層 113 と、を有する。本実施形態では、導電層 113 は、金属箔 111 の両方の面にそれぞれ重なる。活物質層 112 は、各導電層 113 の一方の面にそれぞれ重なる。活物質層 112 は、金属箔 111 の厚み方向の両側にそれぞれ配置され、同様に、導電層 113 は、金属箔 111 の厚み方向の両側にそれぞれ配置される。なお、正極 11 の厚みは、通常、 $40\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である。

[0018] 金属箔 111 は帯状である。本実施形態の正極 11 の金属箔 111 は、例えば、アルミニウム箔である。正極 11 は、帯形状の短手方向である幅方向の一方の端縁部に、正極活物質層 112 の非被覆部（正極活物質層が形成されていない部位）115 を有する。

[0019] 正極活物質層 112 は、粒子状の活物質と、粒子状の導電助剤と、バインダとを含む。正極 11 の活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物である。正極活物質層 112（1 層分）の厚みは、通常、 $20\mu\text{m}$ 以上 $90\mu\text{m}$ 以下である。正極活物質層 112（1 層分）の目付量は、 $6.0\text{mg}/$

cm^2 以上16.5 mg/cm^2 以下である。正極活物質層112の密度は、1.7 g/cm^3 以上2.6 g/cm^3 以下である。密度は、金属箔111の一方の面を覆うように配置された1層分における密度である。

[0020] 正極活物質層112は図10に示すように、活物質の一次粒子1121と、複数の一次粒子1121が凝集した二次粒子1122とを含む。詳しくは、正極活物質層112は、単独で存在する一次粒子1121と、複数の一次粒子同士が凝結した二次粒子1122とを含む。二次粒子1122では、一次粒子同士が互いに固着している。二次粒子1122の少なくとも一部には、中空部1123が形成されている。なお、中空部1123は、イオンビームを用いて、正極活物質層を厚み方向に裁断した断面をSEM観察したSEM画像を二値化処理することで確認することができる。図11は、中空率の異なる3種類の正極活物質のSEM画像を二値化処理した画像である。ここで、白色領域の外周で囲まれる領域を二次粒子と定義し、当該二次粒子の内側に存在する黒色領域を中空部であると定義する。また、当該中空部の面積を二次粒子の面積（中空部の面積も含む）で除した値の百分率を、中空率と定義する。図11に示された各粒子の中空率は、(a)0%、(b)9.9%、(c)11.4%と算出される。なお、正極活物質の中空率は好ましくは5%以上であり、より好ましくは10%以上である。

[0021] 正極活物質層112では、活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合は、5%以上40%以下である。斯かる割合は、10%以上35%以下であってもよい。斯かる割合は、正極活物質層112にて単独で存在する一次粒子の割合である。斯かる割合は、レーザー回折式の粒度分布測定によって求められる。一次粒子の割合は、正極11を作製するときのプレス圧を上げることにより、大きくすることができる。即ち、プレス圧を上げることにより上述した二次粒子をより多く解砕することができるため、正極活物質層112における一次粒子の割合を大きくすることができる。

[0022] 正極活物質層112の活物質の体積基準の粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有す

る。一次粒子の平均径 D_p と、第1のピークの粒子径 D_1 とは、 $0.5 \leq D_1 / D_p \leq 2$ の関係式を満たす。 D_1 / D_p の値は、正極活物質層112を作製するときの、粒子状の活物質の種類を変えることによって調整することができる。例えば、活物質の二次粒子を構成する一次粒子の粒子径に対する、二次粒子の粒子径がより大きい二次粒子を採用し、斯かる二次粒子を配合した合剤（後述）から正極活物質層112を作製することによって、 D_1 / D_p の値を大きくすることができる。

[0023] 正極11の活物質の粒径頻度分布では、活物質の一次粒子、及び、上記の二次粒子の粒径に対する頻度が表される。粒径頻度分布は、レーザ回折・散乱式の粒度分布測定装置を用いた測定によって求められる。粒径頻度分布は、粒子の体積基準によって求められる。測定条件は、実施例において詳しく説明されている。なお、製造された電池の活物質の粒径頻度分布を測定する場合、例えば、1.0Cレートで4.2Vに達するまで電池を充電した後、さらに4.2Vの定電圧で電池を3時間放電した後、1.0Cレートで2.0Vまで定電流放電する。その後、2.0Vで5時間の定電圧放電を行う。続いて、電池を乾燥雰囲気下で解体する。活物質層を取り出してジメチルカーボネートで洗浄して砕いた後、2時間以上真空乾燥する。その後、粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

[0024] 正極活物質層112の一次粒子の平均径 D_p は、通常、 $0.1 \mu m$ 以上 $2.0 \mu m$ 以下である。一次粒子の平均径 D_p は、正極活物質層112にて単独で存在する一次粒子の平均径である。一次粒子の平均径 D_p は、正極活物質層112の厚み方向断面の走査型電子顕微鏡観察像において、少なくとも100個の一次粒子径の直径を測定し、測定値を平均することによって求められる。一次粒子が真球状でない場合、最も長い径を直径として測定する。

[0025] 上記の粒径頻度分布において、第1のピークの粒子径 D_1 は、通常、 $0.1 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下である。第2のピークの粒子径 D_2 は、通常、 $2 \mu m$ 以上 $5 \mu m$ 以下である。

[0026] 上記の粒径頻度分布において、第1のピークと第2のピークとの間で頻度

が極小となる粒子径を D_x としたときに、粒子径が D_x 以下の粒子の割合は、活物質の全粒子に対して、5%以上40%以下である。粒子径が D_x 以下の粒子の割合は、粒径頻度分布において粒子径が D_x 以下の部分の面積の、全面積に対する割合によって求められる。粒子径が D_x 以下の粒子の割合は、通常、上述した粒度分布測定装置に付属するソフトウェアによって求められる。

[0027] 正極活物質層112の多孔度は、通常、25%以上50%以下である。

[0028] 正極11の活物質は、例えば、リチウム金属酸化物である。具体的に、正極の活物質は、例えば、 Li_xMeO_e (Me は、1又は2以上の遷移金属を表す)によって表される複合酸化物 ($Li_xNi_aO_2$ 、 $Li_xCo_bO_2$ 、 $Li_xMn_cO_4$ 、 $Li_xNi_aCo_bMn_cO_2$ 等)、又は、 $Li_tMe_u(XO_v)_w$ (Me は、1又は2以上の遷移金属を表し、 X は例えばP、Si、B、Vを表す)によって表されるポリアニオン化合物 ($Li_tFe_uPO_4$ 、 $Li_tMn_uPO_4$ 、 $Li_tMn_uSiO_4$ 、 $Li_tCo_uPO_4F$ 等)である。

[0029] 本実施形態では、正極11の活物質は、 $Li_xNi_aCo_bMn_cM_dO_e$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物 (ただし、 $0 < x \leq 1.3$ であり、 $a + b + c + d = 1$ であり、 $0 \leq a \leq 1$ であり、 $0 \leq b \leq 1$ であり、 $0 \leq c \leq 1$ であり、 $0 \leq d \leq 1$ であり、 $1.7 \leq e \leq 2.3$ である)である。なお、 $0 < a < 1$ であり、 $0 < b < 1$ であり、 $0 < c < 1$ であり、 $d = 0$ であってもよい。

[0030] 上記のごとき $Li_xNi_aCo_bMn_cM_dO_e$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物は、例えば、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{1/6}Co_{1/6}Mn_{2/3}O_2$ 、 $LiCoO_2$ などである。

[0031] 正極活物質層112に用いられるバインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンブタジエンゴム (SBR) である。本実施形態のバインダは、ポリフッ化ビニリデン

である。

[0032] 正極活物質層 1 1 2 の導電助剤は、炭素を 9 8 質量%以上含む炭素質材料である。炭素質材料は、例えば、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック、黒鉛等である。本実施形態の正極活物質層 1 1 2 は、導電助剤としてアセチレンブラックを有する。

[0033] 導電層 1 1 3 は、粒子状の導電助剤と、バインダ（結着剤）とを含む。なお、導電層 1 1 3 は、正極活物質を含まない。導電層 1 1 3 は、導電助剤の間の間隙によって多孔質に形成されている。導電層 1 1 3 は、導電助剤を含むことから、導電性を有する。導電層 1 1 3 は、金属箔 1 1 1 と正極活物質層 1 1 2 との間における電子の経路となり、これらの間の導電性を保つ。導電層 1 1 3 の導電性は、通常、活物質層 1 1 2 の導電性よりも高い。

[0034] 導電層 1 1 3 は、金属箔 1 1 1 及び正極活物質層 1 1 2 の間に配置される。バインダ（結着剤）を含む導電層 1 1 3 は、金属箔 1 1 1 に対して十分な密着性を有する。導電層 1 1 3 は、正極活物質層 1 1 2 に対しても十分な密着性を有する。

[0035] 導電層 1 1 3 の厚みは、通常、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下である。導電層 1 1 3 の目付量は、通常、 $0.25\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上 $0.65\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下である。

[0036] 導電層 1 1 3 の導電助剤は、炭素を 9 8 質量%以上含む炭素質材料である。炭素質材料の電気伝導率は、通常、 $10^{-6}\ \text{S}/\text{m}$ 以上である。炭素質材料は、例えば、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック、黒鉛等である。本実施形態の導電層 1 1 3 は、導電助剤としてアセチレンブラックを有する。導電助剤の粒子径は、通常、 $20\ \text{nm}$ 以上 $150\ \text{nm}$ 以下である。

[0037] 導電層 1 1 3 のバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポ

リスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンオキサイド（ポリエチレングリコール）、ポリプロピレンオキサイド（ポリプロピレングリコール）、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリオレフィン、ニトリルブタジエンゴムなどの合成高分子化合物が挙げられる。また、導電層113のバインダとしては、例えば、キトサンやキトサン誘導体、セルロースやセルロース誘導体などの天然高分子化合物が挙げられる。

[0038] 導電層113は、通常、導電助剤として炭素質材料を20質量%以上50質量%以下含み、バインダを50質量%以上80質量%以下含む。

[0039] 負極12は、金属箔121（負極基材）と、金属箔121の上に形成された負極活物質層122と、を有する。本実施形態では、負極活物質層122は、金属箔121の両面にそれぞれ重ねられる。金属箔121は帯状である。本実施形態の負極の金属箔121は、例えば、銅箔である。負極12は、帯形状の短手方向である幅方向の一方の端縁部に、負極活物質層122の非被覆部（負極活物質層が形成されていない部位）非被覆部125を有する。負極12の厚み（1層分）は、通常、40 μ m以上150 μ m以下である。

[0040] 負極活物質層122は、粒子状の活物質と、バインダと、を含む。負極活物質層122は、セパレータ4を介して正極11と向き合うように配置される。負極活物質層122の幅は、正極活物質層112の幅よりも大きい。

[0041] 負極活物質層122では、バインダの比率は、負極の活物質とバインダとの合計質量に対して、5質量%以上10質量%以下であってもよい。

[0042] 負極12の活物質は、負極12において充電反応及び放電反応の電極反応に寄与し得るものである。例えば、負極12の活物質は、グラファイト、非晶質炭素（難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素）などの炭素質材料、又は、ケイ素（Si）及び錫（Sn）などリチウムイオンと合金化反応を生じる材料である。ここで、グラファイトとは広角X線回折法により決定される（002）面の平均格子面間隔（ d_{002} ）が0.340nm未満の炭素質材料をいう。ま

た、非晶質炭素とは放電状態において広角X線回折法から測定される(002)面の面間隔が、0.340nm以上である。

本実施形態の負極の活物質は、非晶質炭素である。より具体的には、負極の活物質は、難黒鉛化炭素である。

[0043] 負極活物質層122(1層分)の厚みは、通常、10 μ m以上50 μ m以下である。負極活物質層122の目付量(1層分)は、通常、2.5mg/cm²以上5.0mg/cm²以下である。負極活物質層122の密度(1層分)は、通常、0.8g/cm³以上1.6g/cm³以下である。

[0044] 負極活物質層122に用いられるバインダは、正極活物質層112に用いられたバインダと同様のものである。本実施形態のバインダは、ポリフッ化ビニリデンである。

[0045] 負極活物質層122は、ケッチェンブラック(登録商標)、アセチレンブラック、黒鉛等の導電助剤をさらに有してもよい。

[0046] 本実施形態の電極体2では、以上のように構成される正極11と負極12とがセパレータ4によって絶縁された状態で巻回される。即ち、本実施形態の電極体2では、正極11、負極12、及びセパレータ4の積層体22が巻回される。セパレータ4は、絶縁性を有する部材である。セパレータ4は、正極11と負極12との間に配置される。これにより、電極体2(詳しくは、積層体22)において、正極11と負極12とが互いに絶縁される。また、セパレータ4は、ケース3内において、電解液を保持する。これにより、蓄電素子1の充放電時において、リチウムイオンが、セパレータ4を挟んで交互に積層される正極11と負極12との間を移動する。

[0047] セパレータ4は、帯状である。セパレータ4は、多孔質なセパレータ基材を有する。本実施形態のセパレータ4は、セパレータ基材のみを有する。セパレータ4は、正極11及び負極12間の短絡を防ぐために正極11及び負極12の間に配置されている。

[0048] セパレータ基材は、例えば、織物、不織布、又は多孔膜によって多孔質に

構成される。セパレータ基材の材質としては、高分子化合物、ガラス、セラミックなどが挙げられる。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアミド（PA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）などのポリオレフィン（PO）、又は、セルロースが挙げられる。

[0049] セパレータ4の幅（帯形状の短手方向の寸法）は、負極活物質層122の幅より僅かに大きい。セパレータ4は、正極活物質層112及び負極活物質層122が重なるように幅方向に位置ずれした状態で重ね合わされた正極11と負極12との間に配置される。このとき、図6に示すように、正極11の非被覆部115と負極12の非被覆部125とは重なっていない。即ち、正極11の非被覆部115が、正極11と負極12との重なる領域から幅方向に突出し、且つ、負極12の非被覆部125が、正極11と負極12との重なる領域から幅方向（正極11の非被覆部115の突出方向と反対の方向）に突出する。積層された状態の正極11、負極12、及びセパレータ4、即ち、積層体22が巻回されることによって、電極体2が形成される。正極11の非被覆部115又は負極12の非被覆部125のみが積層された部位によって、電極体2における非被覆積層部26が構成される。

[0050] 非被覆積層部26は、電極体2における集電体5と導通される部位である。非被覆積層部26は、巻回された正極11、負極12、及びセパレータ4の巻回中心方向視において、空間部27（図6参照）を挟んで二つの部位（二分された非被覆積層部）261に区分けされる。

[0051] 以上のように構成される非被覆積層部26は、電極体2の各極に設けられる。即ち、正極11の非被覆部115のみが積層された非被覆積層部26が電極体2における正極11の非被覆積層部を構成し、負極12の非被覆部125のみが積層された非被覆積層部26が電極体2における負極12の非被覆積層部を構成する。

[0052] ケース3は、開口を有するケース本体31と、ケース本体31の開口を塞ぐ（閉じる）蓋板32と、を有する。ケース3は、電極体2及び集電体5等

と共に、電解液を内部空間に収容する。ケース 3 は、電解液に耐性を有する金属によって形成される。ケース 3 は、例えば、アルミニウム、又は、アルミニウム合金等のアルミニウム系金属材料によって形成される。ケース 3 は、ステンレス鋼及びニッケル等の金属材料、又は、アルミニウムにナイロン等の樹脂を接着した複合材料等によって形成されてもよい。

[0053] 電解液は、非水溶液系電解液である。電解液は、有機溶媒に電解質塩を溶解させることによって得られる。有機溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類である。電解質塩は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、及び LiPF_6 等である。本実施形態の電解液は、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネートを所定の割合で混合した混合溶媒に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ の LiPF_6 を溶解させたものである。

[0054] ケース 3 は、ケース本体 31 の開口周縁部と、長方形の蓋板 32 の周縁部とを重ね合わせた状態で接合することによって形成される。また、ケース 3 は、ケース本体 31 と蓋板 32 とによって画定される内部空間を有する。本実施形態では、ケース本体 31 の開口周縁部と蓋板 32 の周縁部とは、溶接によって接合される。

以下では、図 1 に示すように、蓋板 32 の長辺方向を X 軸方向とし、蓋板 32 の短辺方向を Y 軸方向とし、蓋板 32 の法線方向を Z 軸方向とする。

[0055] ケース本体 31 は、開口方向（Z 軸方向）における一方の端部が塞がれた角筒形状（即ち、有底角筒形状）を有する。蓋板 32 は、ケース本体 31 の開口を塞ぐ板状の部材である。

[0056] 蓋板 32 は、ケース 3 内のガスを外部に排出可能なガス排出弁 321 を有する。ガス排出弁 321 は、ケース 3 の内部圧力が所定の圧力まで上昇したときに、該ケース 3 内から外部にガスを排出する。ガス排出弁 321 は、X 軸方向における蓋板 32 の中央部に設けられる。

[0057] ケース 3 には、電解液を注入するための注液孔が設けられる。注液孔は、

ケース 3 の内部と外部とを連通する。注液孔は、蓋板 3 2 に設けられる。注液孔は、注液栓 3 2 6 によって密閉される（塞がれる）。注液栓 3 2 6 は、溶接によってケース 3（本実施形態の例では蓋板 3 2）に固定される。

[0058] 外部端子 7 は、他の蓄電素子 1 の外部端子 7 又は外部機器等と電氣的に接続される部位である。外部端子 7 は、導電性を有する部材によって形成される。例えば、外部端子 7 は、アルミニウム又はアルミニウム合金等のアルミニウム系金属材料、銅又は銅合金等の銅系金属材料等の溶接性の高い金属材料によって形成される。

[0059] 外部端子 7 は、バスバ等が溶接可能な面 7 1 を有する。面 7 1 は、平面である。外部端子 7 は、蓋板 3 2 に沿って広がる板状である。詳しくは、外部端子 7 は、Z 軸方向視において矩形状の板状である。

[0060] 集電体 5 は、ケース 3 内に配置され、電極体 2 と通電可能に直接又は間接に接続される。本実施形態の集電体 5 は、クリップ部材 5 0 を介して電極体 2 と通電可能に接続される。即ち、蓄電素子 1 は、電極体 2 と集電体 5 とを通電可能に接続するクリップ部材 5 0 を備える。

[0061] 集電体 5 は、導電性を有する部材によって形成される。図 3 に示すように、集電体 5 は、ケース 3 の内面に沿って配置される。集電体 5 は、蓄電素子 1 の正極 1 1 と負極 1 2 とにそれぞれ配置される。本実施形態の蓄電素子 1 では、ケース 3 内において、電極体 2 の正極 1 1 の非被覆積層部 2 6 と、負極 1 2 の非被覆積層部 2 6 とにそれぞれ配置される。

[0062] 正極 1 1 の集電体 5 と負極 1 2 の集電体 5 とは、異なる材料によって形成される。具体的に、正極 1 1 の集電体 5 は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金によって形成され、負極 1 2 の集電体 5 は、例えば、銅又は銅合金によって形成される。

[0063] 本実施形態の蓄電素子 1 では、電極体 2 とケース 3 とを絶縁する袋状の絶縁カバー 6 に收容された状態の電極体 2（詳しくは、電極体 2 及び集電体 5）がケース 3 内に收容される。

[0064] 次に、本実施形態の蓄電素子の製造方法について説明する。

[0065] 本実施形態の蓄電素子の製造方法は、図8に示すように、活物質の二次粒子を少なくとも含む合剤から正極活物質層を形成し、該正極活物質層を有する正極を作製すること（ステップ1）と、作製された正極を用いて蓄電素子を組み立てること（ステップ2）と、を備える。正極を作製することでは、正極活物質層をプレスすることによって二次粒子の一部を解砕させて一次粒子を生じさせ、正極活物質層における活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合を5%以上40%以下に調整する。

[0066] 詳しくは、本実施形態の蓄電素子の製造方法は、上記のごとき正極を作製すること（ステップ1）及び負極を作製することを含む電極を作製することと、正極及び負極を有する電極体を形成することと、電極体をケースに入れて蓄電素子を組み立てることと、を備える。

[0067] 具体的には、蓄電素子1の製造方法では、まず、金属箔（電極基材）に活物質を含む合剤を塗布し、活物質層を形成し、電極（正極11及び負極12）を作製する。なお、正極11の作製では、導電助剤を含む導電層113を金属箔111上に形成してから、活物質層112を形成する。次に、正極11、セパレータ4、及び負極12を重ね合わせて電極体2を形成する。続いて、電極体2をケース3に入れ、ケース3に電解液を入れることによって蓄電素子1を組み立てる。

[0068] ステップ1（正極11の作製）では、金属箔の両面に、導電助剤とバインダと溶媒とを含む導電層用の組成物をそれぞれ塗布し、例えば100～160度で組成物を乾燥させることによって、導電層113を形成する。さらに、活物質とバインダと溶媒とを含む合剤を各導電層に塗布することによって正極活物質層112を形成する。導電層113や正極活物質層112を形成するための塗布方法としては、一般的な方法が採用される。塗布された導電層113や正極活物質層112を、所定の温度（例えば80～150℃）及び所定の圧力（例えば5～100kg/cmの線圧）でロールプレスする。プレス圧を調整することにより、導電層113や正極活物質層112の密度

を調整できる。プレス後に、80～140℃にて12～24時間の真空乾燥を行う。なお、導電層を形成せずに負極も同様にして作製する。

[0069] ステップ1（正極11の作製）では、正極活物質層112にて活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合が、5%以上40%以下となるように、正極活物質層112を形成する。また、上述した一次粒子の平均径 D_p と、第1のピークの粒子径 D_1 とが、 $0.5 \leq D_1 / D_p \leq 2$ の関係式を満たすように正極活物質層112を形成することができる。また、上述した粒子径が D_x 以下の粒子の割合が、活物質の全粒子に対して5%以上40%以下であるように正極活物質層112を形成することができる。また、上述した第2のピークの粒子径 D_2 が、 $2 \mu m$ 以上 $5 \mu m$ 以下であるように正極活物質層112を形成することができる。

[0070] 正極活物質層112の形成にて、活物質の一次粒子同士が凝結した二次粒子を用いて合剤を調製する。合剤を塗布した後、上記のロールプレスのプレス圧を調整することによって、上述した一次粒子の割合、上述した粒子径が D_x 以下の粒子の割合などを調整することができる。具体的には、プレス圧を高めることにより、二次粒子をより解砕させることができる。このため、二次粒子が解砕されて生じた一次粒子を増やすことができる。従って、プレス圧を高めることにより、上述した一次粒子の割合を大きくでき、上述した粒子径が D_x 以下の粒子の割合を大きくできる。なお、正極活物質層112の形成にて、下記の方法によっても、上述した一次粒子の割合、上述した粒子径が D_x 以下の粒子の割合などを調整することができる。例えば、二次粒子（活物質）とバインダと溶媒とを含む合剤を混合するときに合剤に与えるせん断力をより大きくすることによって、より多くの二次粒子を解砕させ、正極活物質層112における一次粒子をより多くすることができる。また、例えば、二次粒子を押しつぶすことで一次粒子を生じさせたものを合剤に配合することができる。押しつぶす力をより大きくすることにより、正極活物質層112における一次粒子をより多くすることができる。

[0071] ステップ2（電極体2の形成）では、正極11と負極12との間にセパレ

ータ4を挟み込んだ積層体22を巻回することにより、電極体2を形成する。詳しくは、正極活物質層112と負極活物質層122とがセパレータ4を介して互いに向き合うように、正極11とセパレータ4と負極12とを重ね合わせ、積層体22を作る。続いて、積層体22を巻回して、電極体2を形成する。

[0072] 蓄電素子1の組み立てでは、ケース3のケース本体31に電極体2を入れ、ケース本体31の開口を蓋板32で塞ぎ、電解液をケース3内に注入する。ケース本体31の開口を蓋板32で塞ぐときには、ケース本体31の内部に電極体2を入れ、正極11と一方の外部端子7とを導通させ、且つ、負極12と他方の外部端子7とを導通させた状態で、ケース本体31の開口を蓋板32で塞ぐ。電解液をケース3内へ注入するときには、ケース3の蓋板32の注入孔から電解液をケース3内に注入する。

[0073] 上記のように構成された本実施形態の蓄電素子1では、正極活物質層112は、活物質の一次粒子と、複数の一次粒子が凝集した二次粒子とを含む。正極活物質層112にて活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合は、5%以上40%以下である。上記の一次粒子の割合が5%未満であると、電池の耐久性は十分であるものの、入出力性能が不十分になるおそれがある。一方、上記の一次粒子の割合が40%よりも大きいと、活物質の表面積が大きくなり過ぎ、電池の耐久性能が不十分になるおそれがある。従って、上記の蓄電素子1は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方を十分に有することができる。

[0074] 上記の蓄電素子1では、正極活物質層112の活物質の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有する。一次粒子の平均径 D_p と、第1のピークの粒子径 D_1 とは、 $0.5 \leq D_1 / D_p \leq 2$ の関係式を満たす。斯かる構成により、上記の蓄電素子1は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方をより十分に有することができる。

[0075] 上記の蓄電素子1では、粒径頻度分布にて、第1のピークと第2のピーク

との間で頻度が極小となる粒子径を D_x としたときに、粒子径が D_x 以下の粒子の割合は、活物質の全粒子に対して、5%以上40%以下である。これにより、上記の蓄電素子1は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方をより十分に有することができる。

[0076] 上記の蓄電素子1では、第2のピークの粒子径 D_2 が、 $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることにより、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方がより十分に発揮される。

[0077] 上記の蓄電素子1では、正極の活物質は、リチウム金属複合酸化物である。リチウム金属複合酸化物は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_e$ の化学組成（ただし、 $0 < x \leq 1.3$ であり、 $a + b + c + d = 1$ であり、 $0 \leq a \leq 1$ であり、 $0 \leq b \leq 1$ であり、 $0 \leq c \leq 1$ であり、 $0 \leq d \leq 1$ であり、 $1.7 \leq e \leq 2.3$ である）で表される。また、負極の活物質は、難黒鉛化炭素である。上記の蓄電素子1は、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方をより確実に且つより十分に有することができる。

[0078] 上記のように実施する本実施形態の蓄電素子の製造方法は、活物質の二次粒子を少なくとも含む合剤から正極活物質層112を形成し、該正極活物質層112を有する正極11を作製すること（ステップ1）と、作製された正極11を用いて蓄電素子1を組み立てること（ステップ2）と、を備える。ステップ1では、正極活物質層112をプレスすることによって二次粒子の一部を解砕させて一次粒子を生じさせ、正極活物質層112における活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合を5%以上40%以下に調整する。これにより、上述した構成の蓄電素子1を製造することができる。

[0079] 尚、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得ることは勿論である。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る、また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成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。

[0080] 上記の実施形態では、金属箔と活物質層との間に配置された導電層を有す

る正極について詳しく説明したが、本発明では、正極が導電層を有さず、正極の活物質層が金属箔に直接接してもよい。

[0081] 上記実施形態では、活物質層が各電極の金属箔の両面側にそれぞれ配置された電極について説明したが、本発明の蓄電素子では、正極 1 1 又は負極 1 2 は、活物質層を金属箔の片面側にのみ備えてもよい。

[0082] 上記実施形態では、積層体 2 2 が巻回されてなる電極体 2 を備えた蓄電素子 1 について詳しく説明したが、本発明の蓄電素子は、巻回されない積層体 2 2 を備えてもよい。詳しくは、それぞれ矩形状に形成された正極、セパレータ、負極、及びセパレータが、この順序で複数回積み重ねられてなる電極体を蓄電素子が備えてもよい。

[0083] 上記実施形態では、蓄電素子 1 が充放電可能な非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）として用いられる場合について説明したが、蓄電素子 1 の種類や大きさ（容量）は任意である。また、上記実施形態では、蓄電素子 1 の一例として、リチウムイオン二次電池について説明したが、これに限定されるものではない。例えば、本発明は、種々の二次電池、その他、電気二重層キャパシタ等のキャパシタの蓄電素子にも適用可能である。

[0084] 蓄電素子 1（例えば電池）は、図 9 に示すような蓄電装置 1 0 0（蓄電素子が電池の場合は電池モジュール）に用いられてもよい。蓄電装置 1 0 0 は、少なくとも二つの蓄電素子 1 と、二つの（異なる）蓄電素子 1 同士を電氣的に接続するバスバ部材 9 1 と、を有する。この場合、本発明の技術が少なくとも一つの蓄電素子に適用されていればよい。

実施例

[0085] 以下に示すようにして、非水電解質二次電池（リチウムイオン二次電池）を製造した。

[0086] （試験例 1）

（1）正極の作製

溶剤として N-メチル-2-ピロリドン（NMP）と、導電助剤（アセチレンブラック）と、バインダ（PVdF）とを、混合し、混練することで、

導電層用の組成物を調製した。導電助剤、バインダの配合量は、それぞれ50質量%、50質量%とした。調製した導電層用の組成物を、アルミニウム箔（15 μm 厚み）の両面に、乾燥後の塗布量（目付量）が0.1 mg/cm^2 となるようにそれぞれ塗布し、乾燥させた。

次に、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）と、導電助剤（アセチレンブラック）と、バインダ（PVdF）と、平均粒子径D50が5 μm の活物質（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）の粒子とを、混合し、混練することで、正極用の合剤を調製した。導電助剤、バインダ、活物質の配合量は、それぞれ4.5質量%、4.5質量%、91質量%とした。調製した正極用の合剤を、導電層に、乾燥後の塗布量（目付量）が10 mg/cm^2 となるようにそれぞれ塗布した。乾燥後、ロールプレスを行った。その後、真空乾燥して、水分等を除去した。プレス後の活物質層（1層分）の厚みは、30 μm であった。活物質層の密度は、2.6 g/cm^3 であった。活物質層の多孔度は、38であった。プレス後の導電層の厚みは、1 μm であった。導電層の密度は、1.0 g/cm^3 であった。

・活物質について

合剤に配合する活物質として、一次粒子が互いに凝結した二次粒子（凝結粒子）を用いた。二次粒子を構成する一次粒子の平均粒子径は、0.8 μm であった。斯かる平均粒子径は、上述した平均径D_pである。斯かる平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察像において、100個の一次粒子径の直径を測定し、測定値を平均することによって求めた。一次粒子が真球状でない場合、最も長い径を直径として測定した。

[0087] （2）負極の作製

活物質としては、粒子状の非晶質炭素（難黒鉛化炭素）を用いた。また、バインダとしては、PVdFを用いた。負極用の合剤は、溶剤としてNMPと、バインダと、活物質とを混合、混練することで調製した。バインダは、7質量%となるように配合し、活物質は、93質量%となるように配合した。調製した負極用の合剤を、乾燥後の塗布量（目付量）が4.0 mg/cm^2

となるように、銅箔（ $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚み）の両面にそれぞれ塗布した。乾燥後、ロールプレスを行い、真空乾燥して、水分等を除去した。活物質層（1層分）の厚みは、 $35\text{ }\mu\text{m}$ であった。活物質層の密度は、 $1.2\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

[0088] （３）セパレータ

セパレータとして厚みが $22\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を用いた。ポリエチレン製微多孔膜の透気度は、 $100\text{ 秒}/100\text{ cc}$ であった。

[0089] （４）電解液の調製

電解液としては、以下の方法で調製したものを用いた。非水溶媒として、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを、いずれも1容量部ずつ混合した溶媒を用い、この非水溶媒に、塩濃度が $1\text{ mol}/\text{L}$ となるように LiPF_6 を溶解させ、電解液を調製した。

[0090] （５）ケース内への電極体の配置

上記の正極、上記の負極、上記の電解液、セパレータ、及びケースを用いて、一般的な方法によって電池を製造した。

まず、セパレータが上記の正極および負極の間に配されて積層されてなるシート状物を巻回した。正極活物質層と負極活物質層とが重なった部分の面積は、 5000 cm^2 であった。次に、巻回されてなる電極体を、ケースとしてのアルミニウム製の角形電槽缶のケース本体内に配置した。続いて、正極及び負極を2つの外部端子それぞれに電氣的に接続させた。さらに、ケース本体に蓋板を取り付けた。上記の電解液を、ケースの蓋板に形成された注液口からケース内に注入した。最後に、ケースの注液口を封止することにより、ケースを密閉した。

[0091] ・正極活物質層の活物質の粒径頻度分布について

いったん製造した電池から正極の活物質層を取り出した。取り出した活物質層を50倍以上の重量のNMPに浸漬し、30分間の超音波分散によって前処理を施した。測定装置としてレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製「SALD2200」）、測定制御ソフトとして専用アプリケーション

ョンソフトウェアDMS ver2を用いた。具体的な測定手法としては、散乱式の測定モードを採用し、測定試料（活物質）が分散する分散液が循環する湿式セルを2分間超音波環境下に置いた後に、レーザー光を照射し、測定試料から散乱光分布を得た。そして、散乱光分布を対数正規分布により近似し、その粒径頻度分布（横軸、 σ ）において最小を $0.021\mu\text{m}$ 、最大を $2000\mu\text{m}$ に設定した範囲の中で累積度50%（D50）にあたる粒径を平均粒子径とした。また、分散液は、界面活性剤と、分散剤としてのSNディスパーサント 7347-C（製品名）またはトリトンX-100（製品名）とを含んでもよい。

[0092] ・第1のピークの粒子径D1、第2のピークの粒子径D2

粒径頻度分布において、2つのピークが存在した。粒子径が小さい方のピークの極大点における粒子径を第1のピークの粒子径D1とした。粒子径が大きい方のピークの極大点における粒子径を第2のピークの粒子径D2とした。

・活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合

（粒子径が D_x （2つのピーク間の極小点の粒子径）以下の粒子の割合）

上記粒径頻度分布において、D1とD2との間に極小点が存在した。極小点における粒子径を D_x とした。粒径頻度分布において全測定点の値の和を100としたときの、粒子径 D_x よりも小さな粒子径における測定点の値の和を、活物質の粒子全体に対する一次粒子の割合とした。

[0093] （試験例2～12）

電池を表1に示す構成となるように変更した点以外は、試験例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。

[0094]

[表1]

		一次粒子割合	D1/Dp	Dx 未満の割合 =一次粒子割合	D2	耐久性能 C2/C1 閾値:90	高レートでの入出力性能 Wx/W1 閾値:90
		/%	/-	/%	/μm	/%	/%
試験例	1	25.9	1.3	25.9	3.7	96.9	100.0
	2	5.2	1.7	5.2	4.2	98.9	92.6
	3	10.4	1.4	10.4	3.9	98.6	95.3
	4	34.7	1.1	34.7	3.6	95.4	100.7
	5	39.8	0.6	39.8	3.4	92.7	102.9
	6	2.8	2.3	2.8	4.5	99.3	88.8
	7	45.1	0.5	45.1	3.1	86.1	101.0
	8	15.1	1.3	15.1	5.8	97.6	83.9
	9	12.4	1.6	12.4	7.3	98.5	74.5
	10	23.9	0.8	23.9	1.7	67.1	104.2
	11	34.1	0.4	34.1	4.6	69.9	92.7
	12	9.9	2.2	9.9	4.0	84.8	77.8

[0095] <耐久性能の評価>

25℃の恒温槽中で5Aの充電電流、4.2Vの定電流定電圧充電を3時間行い、10分の休止後、5Aの放電電流にて2.4Vまで定電流放電を行うことで、当該電池の耐久試験前の放電容量C1[Ah]を測定した。25℃の恒温槽中で5Aの充電電流、4.2Vの定電流定電圧充電を3時間行い、65℃の環境にて30日間保管した。その後当該電池を25℃で4時間保持した後、25℃の恒温槽中で5Aの充電電流、4.2Vの定電流定電圧充電を3時間行い、10分の休止後、5Aの放電電流にて2.4Vまで定電流放電を行うことで、当該電池の耐久試験後の放電容量C2[Ah]を測定した。上述のC1およびC2をもちいて $C2/C1 \times 100$ [%]を計算し、この値を耐久性能とした。

[0096] <高レートでの入出力性能の評価>

25℃の恒温槽中で5Aの放電電流にて2.4Vまで定電流放電を行った後、上記放電容量C1の50%に相当する電気量を5Aの電流値で定電流充電し、10分の休止後、開回路電圧V1を測定した。その後当該電池を-10℃の恒温槽で4時間保管し、25Aの放電電流にて10秒間の定電流放電を行い、通電後10秒での閉回路電圧V2を測定した。その後5Aの放電電流にて50秒間の定電流放電を行い、10分の休止後、25Aの充電電流に

て10秒間の定電流充電を行い、通電後10秒での閉回路電圧 V_3 を測定した。上記 V_1 、 V_2 、 V_3 をもちいて、電流値 -5 [A]での電圧を V_2 、電流値 0 [A]での電圧を V_1 、電流値 5 [A]での電圧を V_3 とした場合の直流抵抗 R [Ω]を最小二乗法により算出し、その値の逆数 $1/R$ である W をもちい、高レートでの入出力性能の指標とした。表1においては、各例における W の値 W_x と、試験例1における W の値 W_1 との比 $W_x/W_1 \times 100$ [%]の値を記載した

[0097] 本実施形態の所定の構成の電池では、耐久性能及び高レートでの入出力性能の両方が十分に発揮された。一方、それ以外の電池では、十分な耐久性能および高レートでの入出力性能を同時に発揮するものはなかった。

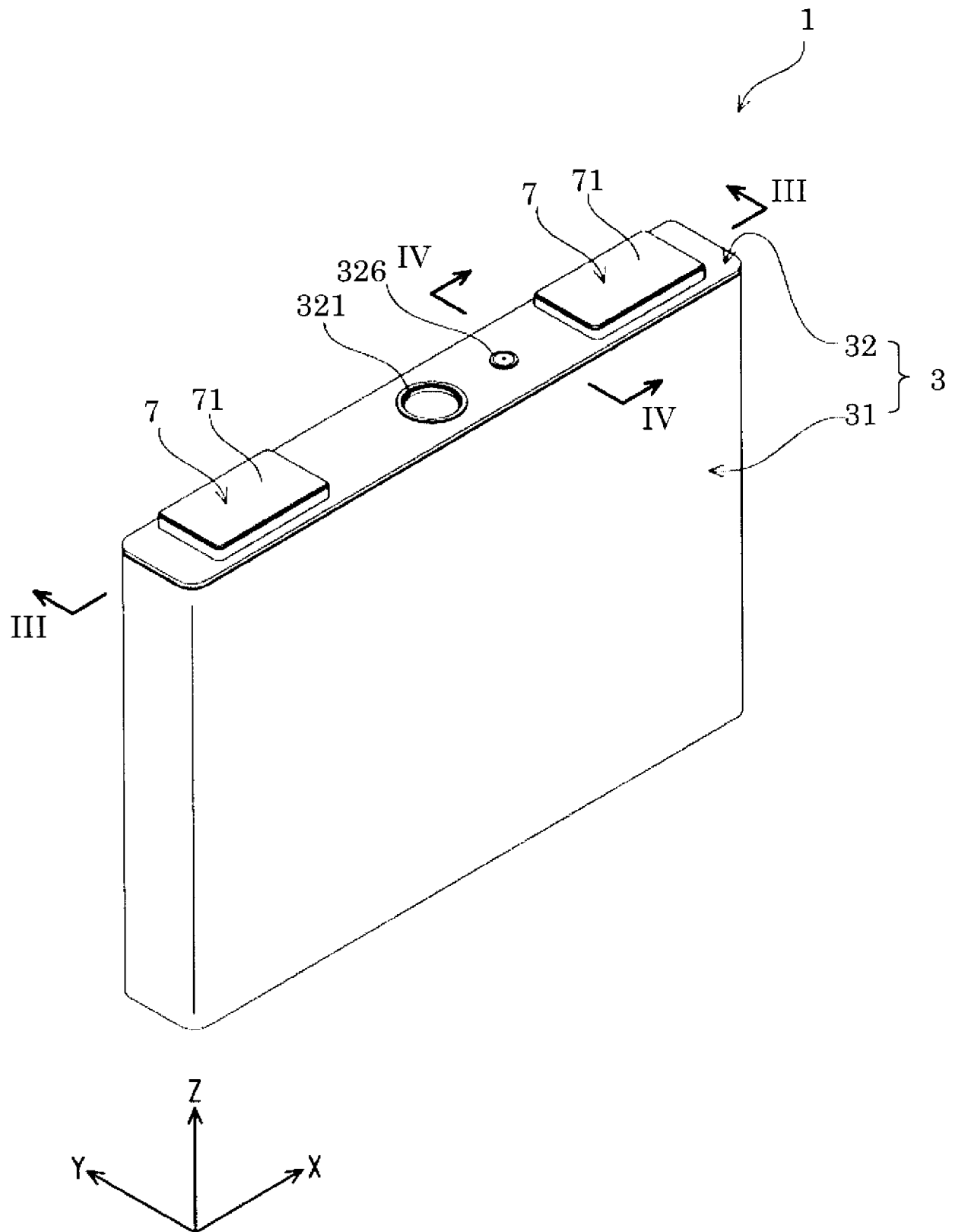
符号の説明

[0098] 1 : 蓄電素子（非水電解質二次電池）、
 2 : 電極体、
 26 : 非被覆積層部、
 3 : ケース、 31 : ケース本体、 32 : 蓋板、
 4 : セパレータ、 5 : 集電体、 50 : クリップ部材、
 6 : 絶縁カバー、
 7 : 外部端子、 71 : 面、
 11 : 正極、
 111 : 正極の金属箔（正極基材）、 112 : 正極活物質層、
 113 : 導電層、
 12 : 負極、
 121 : 負極の金属箔（負極基材）、 122 : 負極活物質層、
 91 : バスバ部材、
 100 : 蓄電装置。

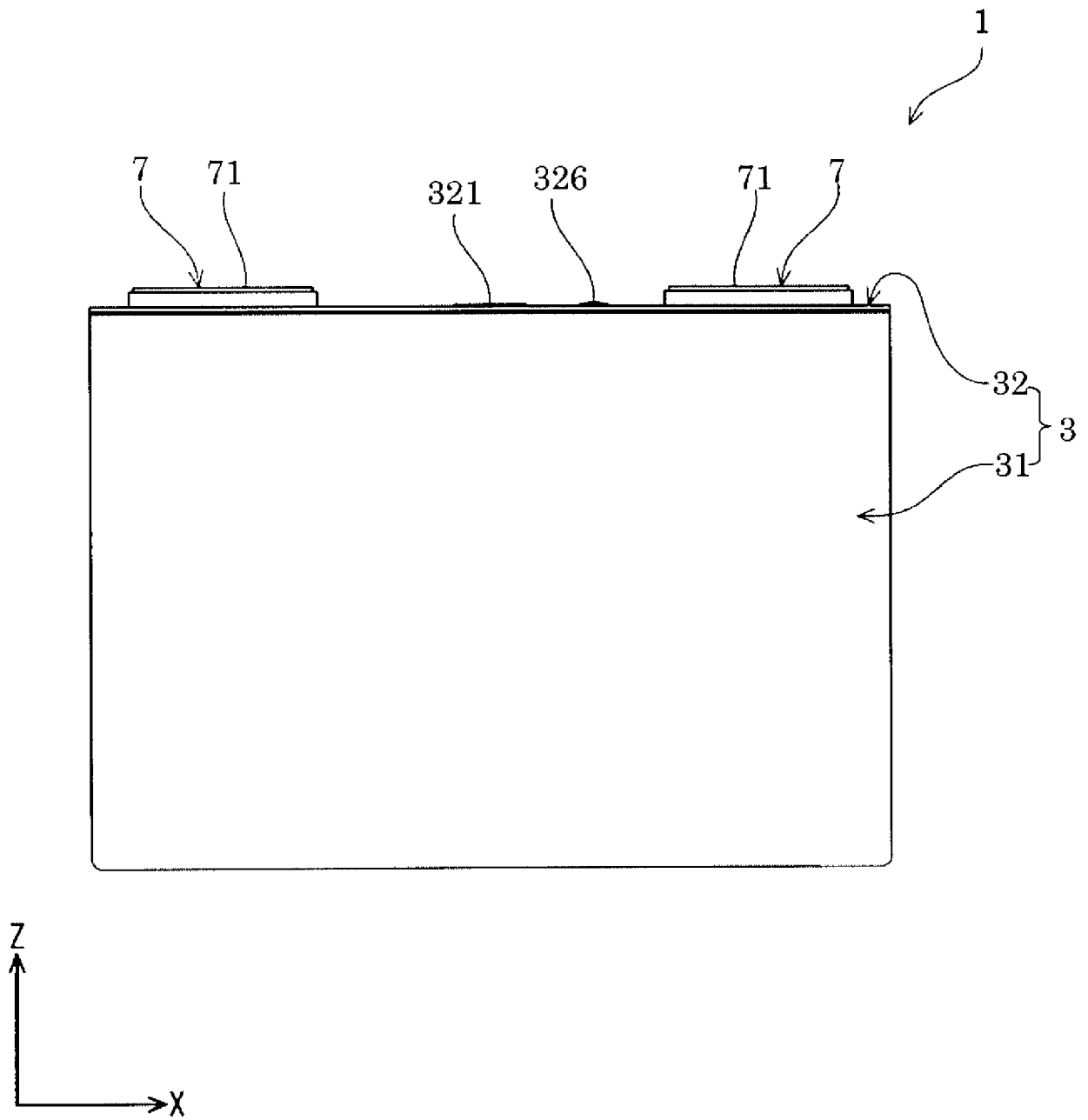
請求の範囲

- [請求項1] 粒子状の活物質を含む正極活物質層を有する正極を備え、
前記正極活物質層は、活物質の一次粒子と、複数の前記一次粒子が凝集した二次粒子とを含み、
前記正極活物質層の活物質の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有し、
前記粒径頻度分布にて、前記第1のピークと前記第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径を D_x としたときに、粒子径が D_x 以下の粒子の割合は、活物質の全粒子に対して、5%以上40%以下である、蓄電素子。
- [請求項2] 前記一次粒子の平均径 D_p と、前記第1のピークの粒子径 D_1 とは、 $0.5 \leq D_1 / D_p \leq 2$ の関係式を満たす、請求項1に記載の蓄電素子。
- [請求項3] 前記第2のピークの粒子径 D_2 は、 $2 \mu m$ 以上 $5 \mu m$ 以下である、請求項1又は2に記載の蓄電素子。
- [請求項4] 活物質の二次粒子を少なくとも含む合剤から正極活物質層を形成し、
該正極活物質層を有する正極を作製することと、
作製された前記正極を用いて蓄電素子を組み立てることと、を備え、
前記正極を作製することでは、正極活物質層をプレスすることによって前記二次粒子の一部を解砕させて一次粒子を生じさせ、前記正極活物質層における活物質の粒子全体に対する前記一次粒子の割合を5%以上40%以下に調整する、蓄電素子の製造方法。

[図1]

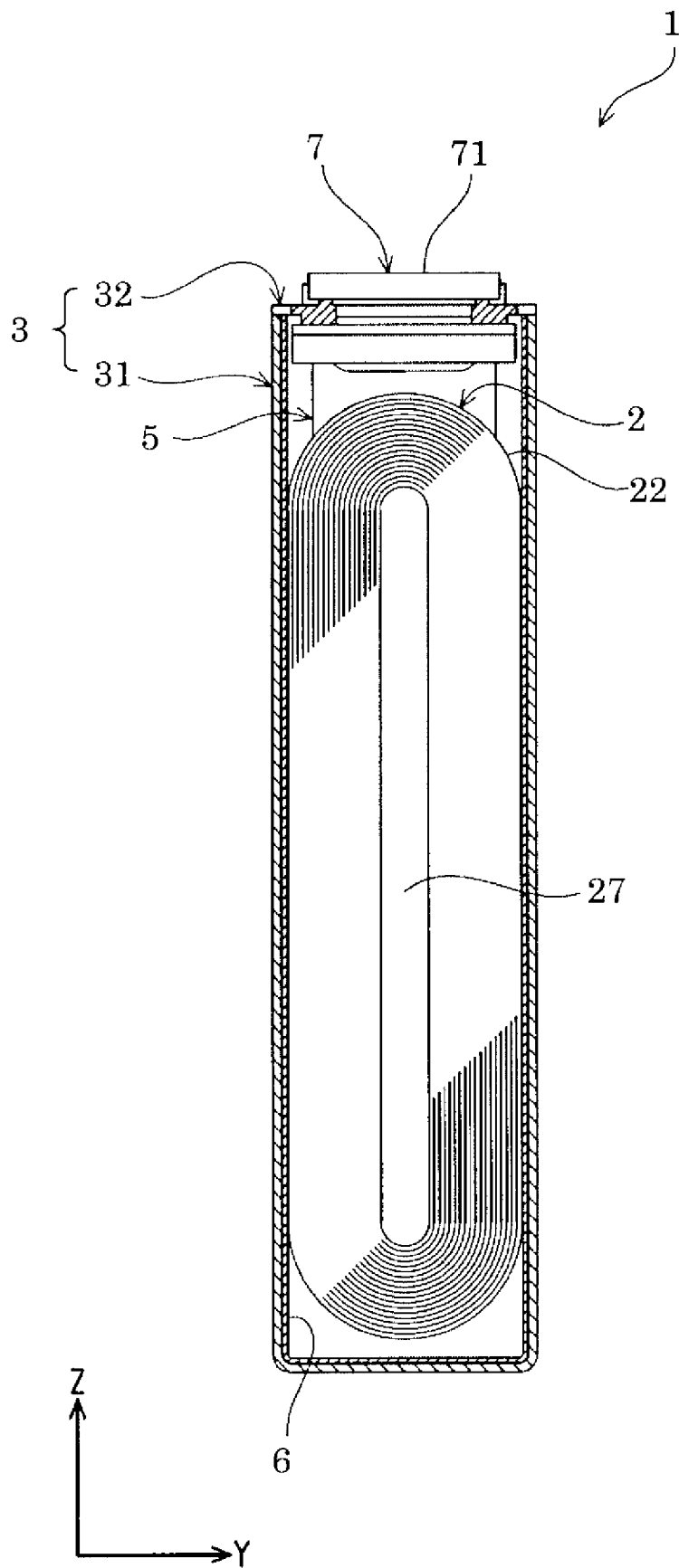


[図2]

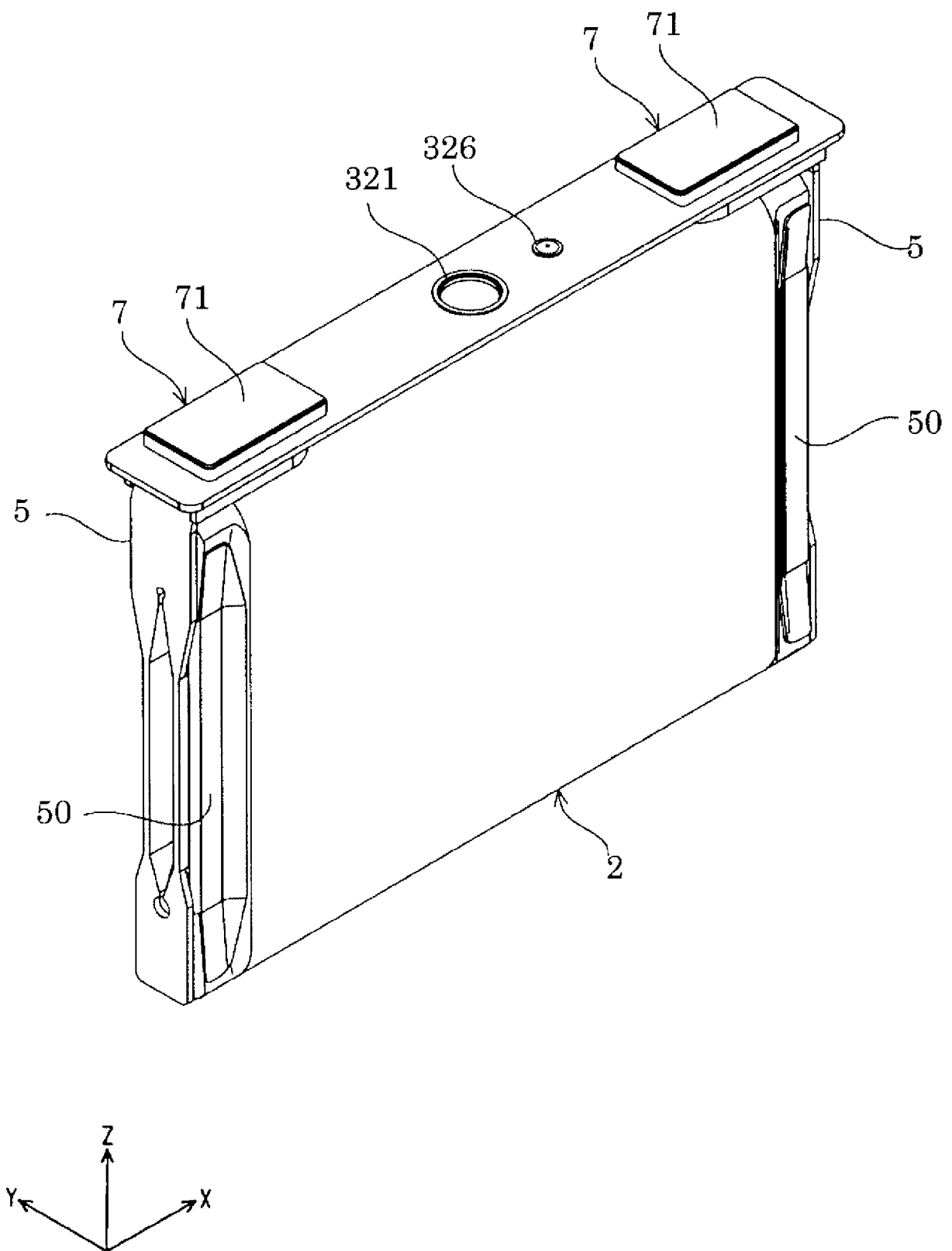


[illegible]

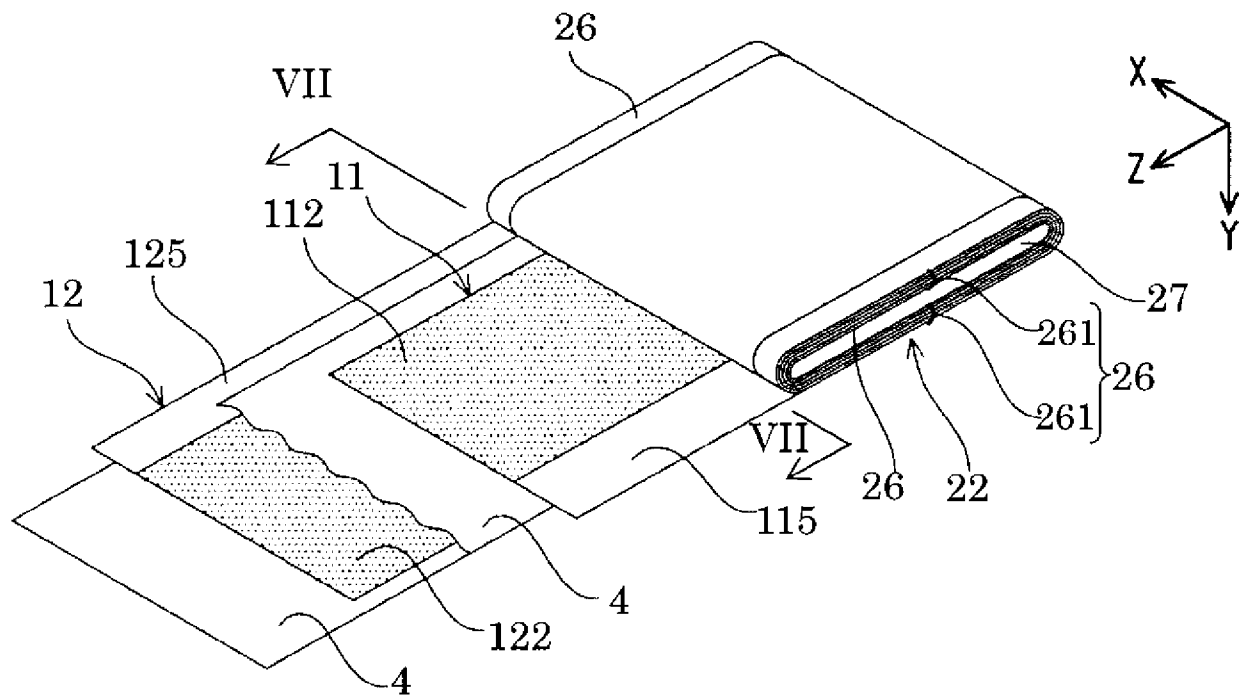
[図4]



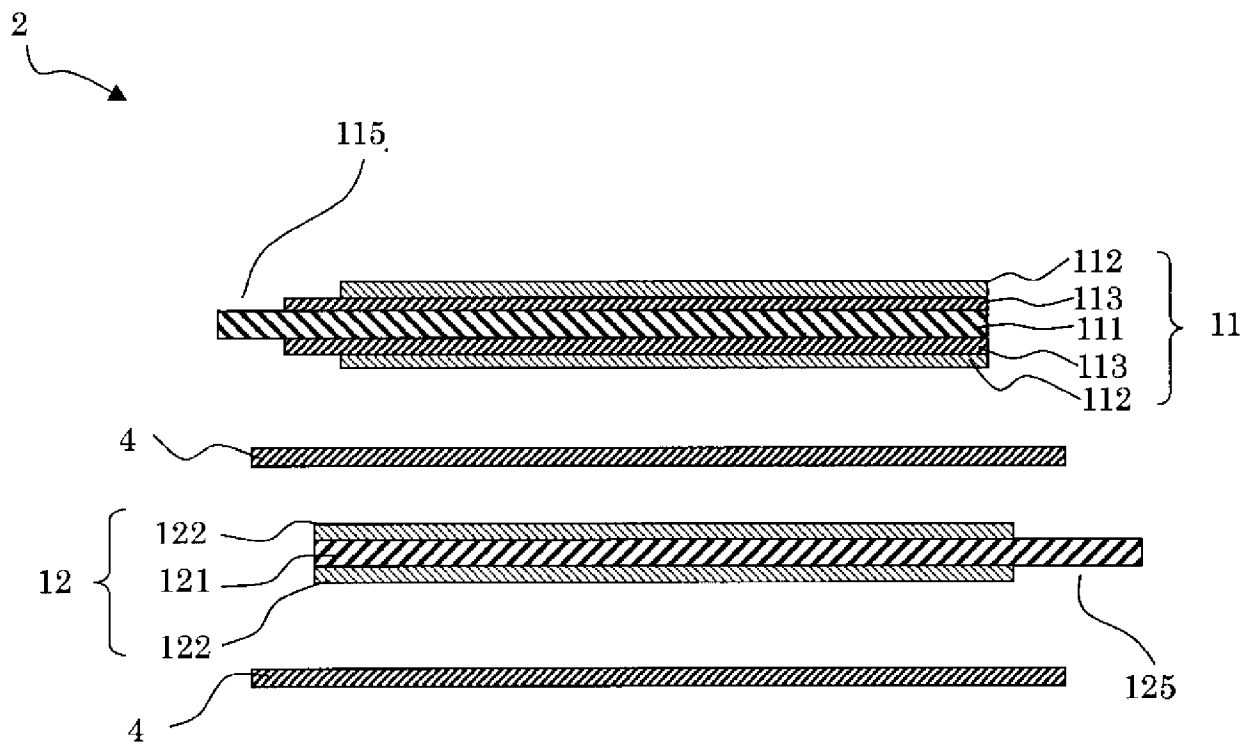
[図5]



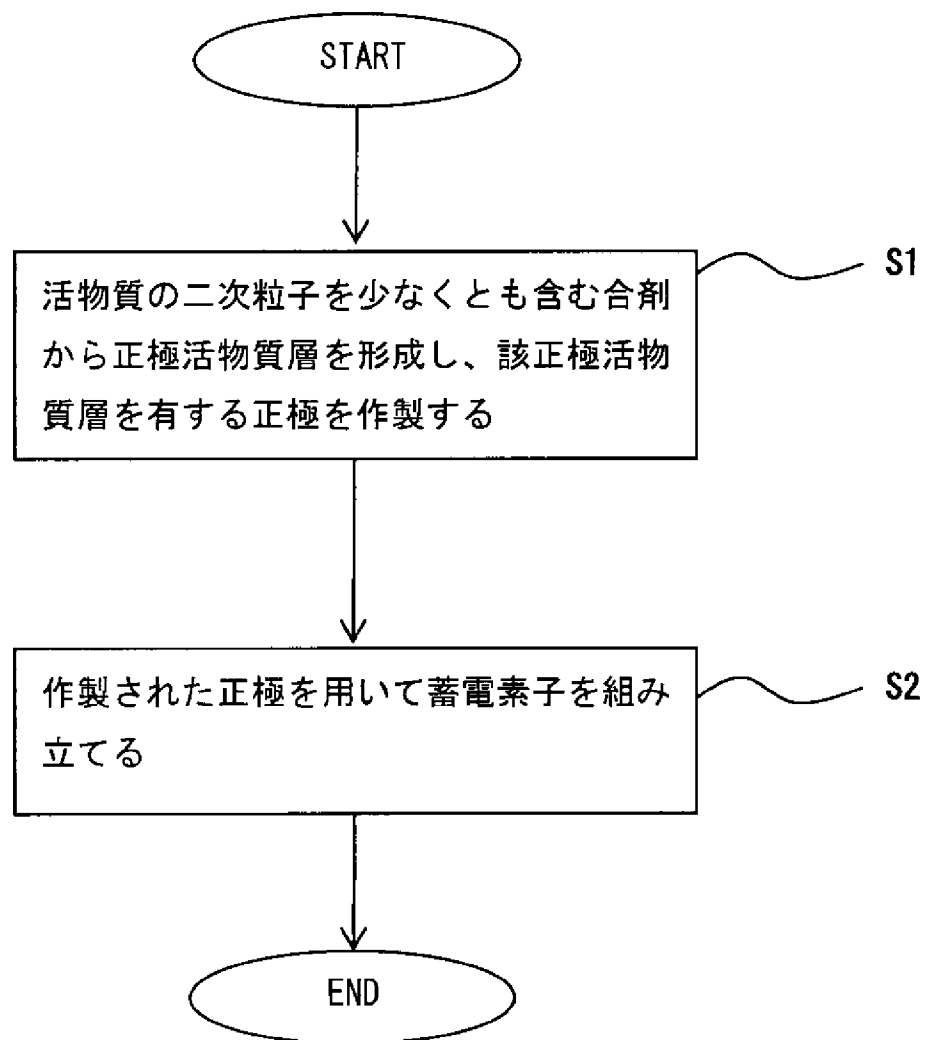
[図6]



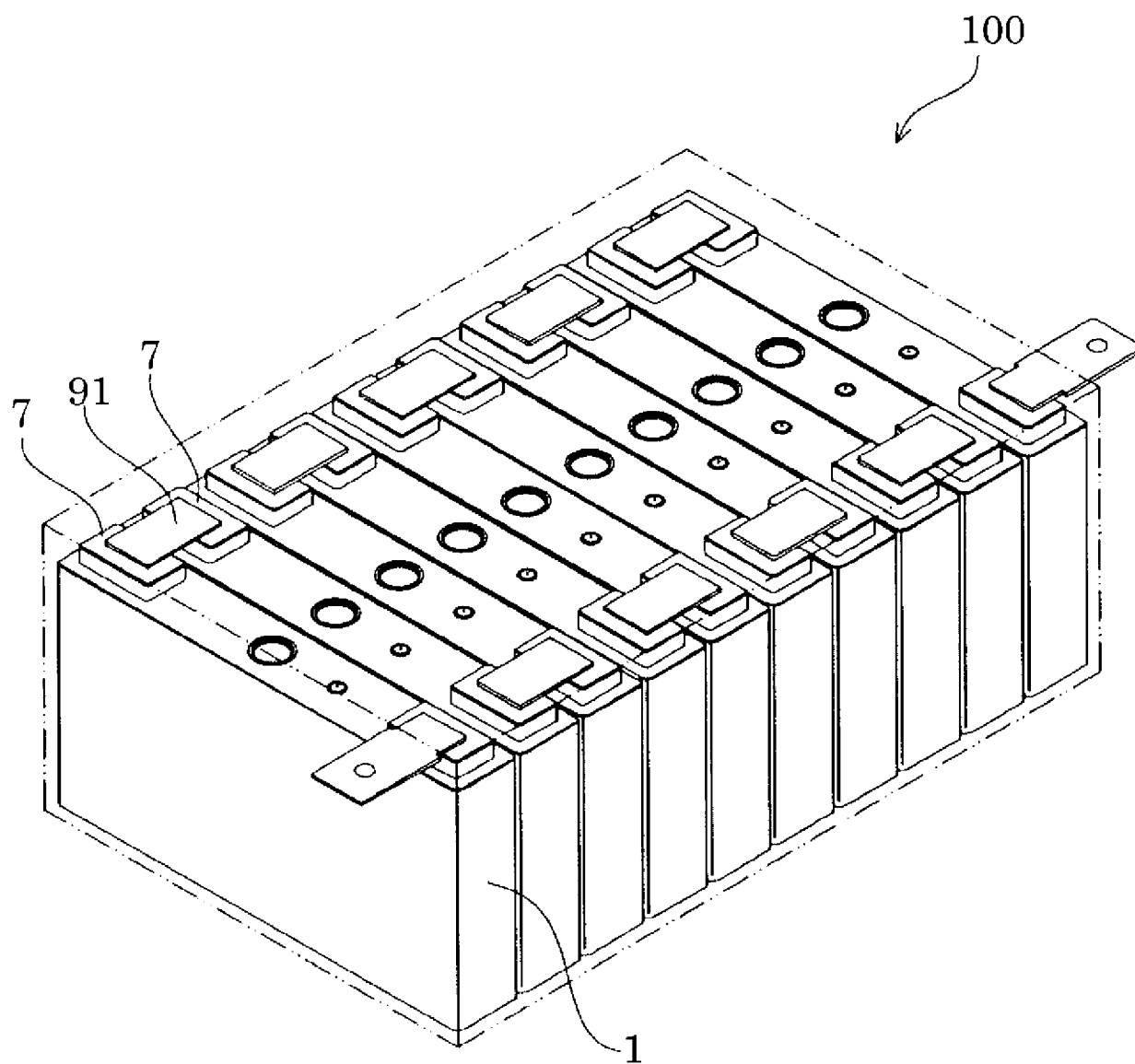
[図7]



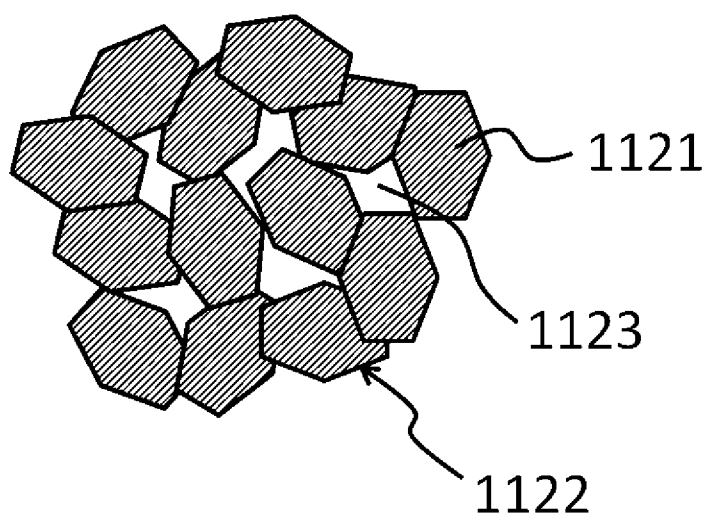
[図8]



[図9]



[図10]



[図11]

(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/02, H01G11/24, H01G11/86, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 9-129230 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 May 1997 (16.05.1997), claims 1, 3, 4; paragraphs [0016], [0017], [0022], [0025] to [0039], [0077] to [0081]; table 5 (Family: none)	1-4
X	JP 2000-133246 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 May 2000 (12.05.2000), paragraphs [0056] to [0066], [0069] (Family: none)	4

☒ 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
22 June 2017 (22.06.17)

Date of mailing of the international search report
04 July 2017 (04.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/046711 A1 (Panasonic Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0053] to [0068], [0073] to [0079]; fig. 2 to 7 & US 2014/0342230 A1 paragraphs [0071] to [0087], [0092] to [0099]; fig. 2 to 7 & CN 103782417 A	1-4
A	JP 2011-134535 A (Panasonic Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0029] to [0037]; fig. 1, 3 (Family: none)	1-3
A	WO 2014/104234 A1 (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraphs [0041] to [0045]; fig. 1 & US 2015/0263341 A1 paragraphs [0056] to [0066]; fig. 1	1-3
A	WO 2014/103558 A1 (Sharp Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraphs [0065] to [0068]; fig. 4 to 16 (Family: none)	1-3
A	JP 2015-185354 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 22 October 2015 (22.10.2015), claims; paragraph [0020] (Family: none)	4
A	JP 2003-157831 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 30 May 2003 (30.05.2003), paragraphs [0021], [0022], [0032] to [0034] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/02, H01G11/24, H01G11/86, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 9-129230 A (松下電器産業株式会社) 1997.05.16, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項4】、【0016】、【0017】、【0022】、 【0025】-【0039】、【0077】-【0081】、【表5】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2000-133246 A (日立マクセル株式会社) 2000.05.12, 【0056】-【0066】、【0069】 (ファミリーなし)	4
A	WO 2013/046711 A1 (パナソニック株式会社) 2013.04.04, [0053]-[0068], [0073]-[0079], 図2-7 & US 2014/0342230 A1	1-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.06.2017

国際調査報告の発送日

04.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井原 純

4 X

9354

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	[0071]-[0087], [0092]-[0099], FIGS. 2-7 & CN 103782417 A	
A	JP 2011-134535 A (パナソニック株式会社) 2011. 07. 07, 【0029】 - 【0037】 , 図 1, 3 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2014/104234 A1 (A G Cセイミケミカル株式会社) 2014. 07. 03, [0041]-[0045], 図 1 & US 2015/0263341 A1 [0056]-[0066], FIG. 1	1-3
A	WO 2014/103558 A1 (シャープ株式会社) 2014. 07. 03, [0065]-[0068], 図 4-16 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2015-185354 A (J X日鉱日石金属株式会社) 2015. 10. 22, 【特許請求の範囲】 , 【0020】 (ファミリーなし)	4
A	JP 2003-157831 A (三菱電線工業株式会社) 2003. 05. 30, 【0021】 , 【0022】 , 【0032】 - 【0034】 (ファミリーなし)	1-4