

(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2016-157609

(P2016-157609A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	5 E 0 7 8
HO 1 M 6/02 (2006.01)	HO 1 M 6/02 Z	5 H 0 2 1
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z	5 H 0 2 4
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H 0 2 8
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133	5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-35172 (P2015-35172)
 (22) 出願日 平成27年2月25日 (2015.2.25)

(71) 出願人 507151526
 株式会社GSユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地
 (74) 代理人 100074332
 弁理士 藤本 昇
 (74) 代理人 100114432
 弁理士 中谷 寛昭
 (72) 発明者 宮崎 明彦
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地 株式会社GSユアサ内
 (72) 発明者 中井 健太
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地 株式会社GSユアサ内

最終頁に続く

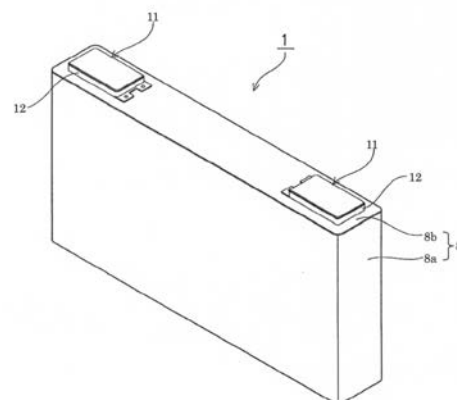
(54) 【発明の名称】 蓄電素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】一過性劣化が抑制されている蓄電素子の提供。

【解決手段】正極と、負極と、正極及び負極の間に配置され正極と負極とを絶縁する絶縁層とを備え、負極は、活物質粒子を含有する合剤層を有し、負極の合剤層と正極とは、絶縁層を挟んで互いに向き合うように配置されており、絶縁層は、電気絶縁性粒子を含有し、該電気絶縁性粒子間の空隙によって多孔質に形成され、負極の合剤層は、活物質粒子間の空隙によって多孔質に形成され、合剤層の細孔分布の細孔ピーク径をA μmとし、絶縁層の細孔分布の細孔ピーク径をB μmとしたときに、 $-0.8 \leq \log B - \log A \leq 1.0$ の関係式(1)を満たす蓄電素子である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され前記正極と前記負極とを絶縁する絶縁層とを備え、

前記負極は、活物質粒子を含有する合剤層を有し、

前記負極の合剤層と前記正極とは、前記絶縁層を挟んで互いに向き合うように配置されており、

前記絶縁層は、電気絶縁性粒子を含有し、該電気絶縁性粒子間の空隙によって多孔質に形成され、

前記負極の合剤層は、前記活物質粒子間の空隙によって多孔質に形成され、

前記合剤層の細孔分布の細孔ピーク径を $A \mu m$ とし、前記絶縁層の細孔分布の細孔ピーク径を $B \mu m$ としたときに、

$-0.8 \log B - \log A - 1.0$ の関係式 (1) を満たす蓄電素子。

10

【請求項 2】

前記合剤層の前記活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} は、 $3 \mu m$ 以上 $18 \mu m$ 以下である、請求項 1 に記載の蓄電素子。

【請求項 3】

前記合剤層の活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} を $C \mu m$ とし、前記絶縁層の電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} を $D \mu m$ としたときに、

$-3 C - D - 6$ の関係式 (2) を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電素子。

20

【請求項 4】

前記負極の活物質粒子は、難黒鉛化炭素である、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の蓄電素子。

【請求項 5】

前記負極の合剤層は、カルボキシメチルセルロースをさらに含有する、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、蓄電素子としては、正極と負極とを備えた蓄電素子であって、正極が、正極活物質含有層を有し、負極が、負極活物質含有層を有し、正極活物質含有層と負極活物質含有層とが、互いに向き合うように配置されている蓄電素子が知られている。

【0003】

この種の蓄電素子としては、例えば、正極と負極とを絶縁する多孔質層をさらに備え、多孔質層が、正極活物質含有層及び負極活物質含有層の間に配置されている非水電解質二次電池が提案されている (特許文献 1)。

【0004】

特許文献 1 に記載された蓄電素子は、正極と負極とが多孔質層によって絶縁されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2010/050507 号

【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、特許文献 1 に記載された非水電解質二次電池は、上記のごとく、正極と

50

負極と多孔質層とを単に備えているだけであることから、充放電サイクルを繰り返した直後（例えばサイクル終了後２時間以内）に、一時的な出力低下（以下、一過性劣化ともいう）が生じる場合がある。

【０００７】

本発明は、一過性劣化が抑制されてい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】

【０００８】

本発明の蓄電素子は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置され正極と負極とを絶縁する絶縁層とを備え、

負極は、活物質粒子を含有する合剤層を有し、

10

負極の合剤層と正極とは、絶縁層を挟んで互いに向き合うように配置されており、

絶縁層は、電気絶縁性粒子を含有し、該電気絶縁性粒子間の空隙によって多孔質に形成され、

負極の合剤層は、活物質粒子間の空隙によって多孔質に形成され、

合剤層の細孔分布の細孔ピーク径を $A \mu m$ とし、絶縁層の細孔分布の細孔ピーク径を $B \mu m$ としたときに、

$-0.8 \log B - \log A - 1.0$ の関係式（１）を満たす。

【０００９】

上記構成からなる蓄電素子によれば、負極の合剤層における細孔分布の細孔ピーク径（ $A \mu m$ ）と、絶縁層における細孔分布の細孔ピーク径（ $B \mu m$ ）とが、上記関係式（１）を満たすため、負極の合剤層における活物質表面から、絶縁層への電子経路が適度に且つ十分に確保されることとなる。これにより、充放電サイクルを繰り返した直後においても、電極面方向の反応の不均状態が起こりにくくなる。従って、充放電サイクルを繰り返した直後に生じうる一時的な出力低下（一過性劣化）を抑制できる。

20

【００１０】

上記の蓄電素子では、負極の合剤層の活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} が、 $3 \mu m$ 以上 $18 \mu m$ 以下であってもよい。

【００１１】

上記の蓄電素子では、合剤層の活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} を $C \mu m$ とし、絶縁層の電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} を $D \mu m$ としたときに、 $-3 \leq C - D \leq 6$ の関係式（２）を満たしてもよい。

30

【００１２】

上記の蓄電素子では、負極の活物質粒子が、難黒鉛化炭素であってもよい。

【００１３】

上記の蓄電素子では、負極の合剤層が、カルボキシメチルセルロースをさらに含有してもよい。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によれば、一過性劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【００１５】

【図１】蓄電素子の一例である非水電解質二次電池の外観を示す概略図。

【図２】蓄電素子の一例である非水電解質二次電池のケースの内部を示す概略図。

【図３】図２におけるⅠⅠⅠ－ⅠⅠⅠ線に沿った断面図。

【図４】電極体の外観を示す模式図。

【図５】積み重なった正極、絶縁層、セパレータ、負極の断面の一例を模式的に表した断面図。

【図６】積み重なった正極、絶縁層、セパレータ、負極の断面の他の例を模式的に表した断面図。

【図７】蓄電素子の一例である非水電解質二次電池の断面図（図３におけるⅦⅠ－ⅦⅠ線に

50

沿った断面図)。

【図 8】一過性劣化率の結果を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の蓄電素子の一実施形態について、図面を参照しつつ説明する。蓄電素子には、一次電池、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。

【0017】

本実施形態の蓄電素子 1 は、正極 3 と、負極 5 と、正極 3 及び負極 5 の間に配置され正極 3 と負極 5 とを絶縁するシート状の絶縁層 7 とを備える。負極 5 は、活物質粒子を含有する合剤層 5 b を有する。負極の合剤層 5 b と正極 3 とは、絶縁層 7 を挟んで互いに向き合うように配置されている。絶縁層 7 は、電気絶縁性粒子を含有し、該電気絶縁性粒子間の空隙によって多孔質に形成されている。負極 5 の合剤層 5 b は、活物質粒子間の空隙によって多孔質に形成されている。負極 5 の合剤層 5 b における細孔分布の細孔ピーク径を $A \mu m$ とし、絶縁層 7 における細孔分布の細孔ピーク径を $B \mu m$ としたときに、

$-0.8 \log B - \log A - 1.0$ の関係式(1)を満たす。

【0018】

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、図 1 に示すリチウムイオン二次電池 1 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 と組み合わせられて蓄電装置に用いられる。前記蓄電装置では、該蓄電装置に用いられる蓄電素子 1 が電気エネルギーを供給する。

【0019】

非水電解質二次電池 1 は、例えば図 4 に示すように、シート状の正極 3 と、シート状の負極 5 と、シート状のセパレータ 4 とを備える。非水電解質二次電池 1 は、例えば図 4 に示すように、正極 3 と、負極 5 と、正極 3 及び負極 5 の間に配置されたセパレータ 4 及び絶縁層 7 とが巻回されてなる電極体 2 を備える。電極体 2 においては、例えば図 5 に示すように、正極 3 と負極 5 とは、セパレータ 4 及び絶縁層 7 を介して、重ね合わされている。負極 5 の合剤層 5 b と正極 3 とは、互いに向かい合っている。

【0020】

非水電解質二次電池 1 は、図 1 に示すように、電解液 9 と電極体 2 とを内部に配置するための密閉可能なケース 8 を備える。ケース 8 は、図 1 及び図 7 に示すように、一方向に向けて開口し電極体 2 と電解液 9 とを収容するケース本体 8 a と、ケース本体 8 a の開口を塞ぐ蓋板 8 b とを有する。

【0021】

正極 3 は、帯状等の矩形状である。正極 3 の厚みは、通常、 $35 \sim 250 \mu m$ である。

【0022】

正極 3 は、例えば図 5、図 6 に示すように、シート状の電極基材 3 a と、活物質粒子を含有し電極基材 3 a の少なくとも一方の面を覆うように配置された合剤層 3 b とを有する。具体的には、正極 3 は、例えば、帯状の電極基材 3 a と、電極基材 3 a よりも負極 5 側に配置された帯状の合剤層 3 b とを有する。正極 3 の合剤層 3 b は、負極 5 の合剤層 5 b と向き合うように配置されている。

【0023】

正極 3 の電極基材 3 a の材質は、例えば、アルミニウムである。電極基材 3 a は、通常、箔状である。電極基材 3 a の厚みは、通常、 $5 \sim 50 \mu m$ である。

10

20

30

40

50

【0024】

正極3の合剤層3bは、例えば、正極3の電極基材3aの少なくとも一方の表面に沿って広がっている。正極3の合剤層3bは、正極の活物質粒子と、導電助剤と、バインダを含む。正極3の合剤層3bは、少なくとも活物質粒子間の空隙によって、多孔質に形成されている。正極3の合剤層3bの厚みは、通常、30～200μmである。

【0025】

正極3の合剤層3bは、蓄電素子1のエネルギー密度がより高くなるという点で、活物質粒子を70質量%以上含有することが好ましく、85質量%以上含有することがより好ましい。また、正極3の合剤層3bは、後述する正極合剤（ペースト）の塗工性がより良好になるという点で、活物質粒子を99質量%以下含有することが好ましく、96質量%以下含有することがより好ましい。蓄電素子1の耐久性がより高くなるという点では、正極3の合剤層3bは、活物質粒子を98質量%以下含有することが好ましく、95質量%以下含有することがより好ましい。

10

【0026】

正極3の合剤層3bは、通常、導電助剤を2質量%以上10質量%以下含有する。正極3の合剤層3bは、通常、バインダを2質量%以上10質量%以下含有する。

【0027】

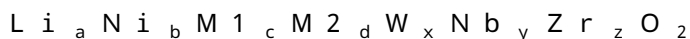
正極3の活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を95質量%以上含み、粒子状に形成されている。正極3の活物質粒子の平均一次粒子径D90は、通常、3μm以上10μm以下である。

20

なお、平均一次粒子径D90とは、実施例に記載された方法に従って少なくとも500個の各一次粒子の粒子径を測定し、測定された総個数の小さい方から90%に該当する粒子径である。

【0028】

正極3の活物質粒子の活物質としては、例えば、下記の組成式で表される物質が挙げられる。



（但し、式中、a、b、c、d、x、y、zは、0<a<1.2、0<b<1、0<c<0.5、0<d<0.5、0<x<0.1、0<y<0.1、0<z<0.1、b+c+d=1を満たす。M1、M2は、Mn、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、およびMgからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。）

30

また、活物質としては、例えば、 Li_pCoO_2 、 Li_pNiO_2 、 $\text{Li}_p\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_pMnO_3 、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{Co}_{(1-q)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{Co}_{(1-q-r)}\text{O}_2$ （0<p<1.3、0<q<1、0<r<1で表され、例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_{(2-q)}\text{O}_4$ 等で表される複合酸化物が挙げられる。

また、活物質としては、例えば、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ などのポリアニオン化合物が挙げられる。

これらポリアニオン化合物中の元素またはポリアニオンの一部は、他の元素またはアニオン種で置換されていてもよい。

40

また、正極3の活物質粒子は、表面が ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 などの金属酸化物や炭素で被覆されていてもよい。

活物質としては、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラスチレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料などの導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正極3における活物質においては、これらの化合物のうち1種が単独で用いられてもよく、2種以上が組み合わされて用いられていてもよい。

【0029】

正極3の合剤層3bの導電助剤は、通常、粒子状である。正極3における合剤層3bの

50

導電助剤の粒子を形成する材料としては、金属材料、又は、非金属材料などが挙げられる。導電助剤の金属材料としては、例えば、CuやNiなどの金属材料が挙げられる。非金属材料としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素質材料が挙げられる。

【0030】

正極3の合剤層3bのバインダは、後述する正極合剤に配合される溶媒、又は、電解液9に対して安定であり、また、充放電時の酸化還元反応に対して安定な材料であれば、特に限定されない。正極3の合剤層3bのバインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。バインダは、上記材料のうち1種が単独で、又は、2種以上が組み合わされて採用される。

10

【0031】

なお、正極3においては、電極基材3aの両方の面をそれぞれ覆うように、合剤層3bが配置されていてもよい。

【0032】

一方、負極5は、帯状等の矩形状である。負極5の厚みは、通常、35~250 μ mである。負極5は、例えば図5、図6に示すように、シート状の電極基材5aと、活物質粒子を含有し電極基材5aの少なくとも一方の面を覆うように配置された合剤層5bとを有する。具体的には、負極5は、例えば、帯状の電極基材5aと、電極基材5aよりも正極3側に配置された帯状の合剤層5bとを有する。負極5の合剤層5bは、正極3の合剤層3bと向き合うように配置されている。

20

【0033】

負極5の電極基材5aの材質は、例えば、銅である。電極基材5aは、通常、箔状である。負極5の電極基材5aの厚みは、通常、5~50 μ mである。

【0034】

負極5の合剤層5bは、例えば、負極5の電極基材5aの少なくとも一方の表面に沿って広がっている。負極5の合剤層5bは、活物質粒子と、バインダとを含み、導電助剤をさらに含み得る。負極5の合剤層5bは、少なくとも活物質粒子間の空隙によって、多孔質に形成されている。負極5の合剤層5bの厚みは、通常、30~200 μ mである。

30

【0035】

負極5の合剤層5bは、蓄電素子1のエネルギー密度がより高くなるという点で、活物質粒子を80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましい。また、負極5の合剤層5bは、蓄電素子1の耐久性がより優れたものになるという点で、活物質粒子を99質量%以下含有することが好ましく、98質量%以下含有することがより好ましい。

【0036】

負極5の合剤層5bは、通常、導電助剤を0質量%以上10質量%以下含有する。負極5の合剤層5bは、通常、バインダを1質量%以上10質量%以下含有する。

40

【0037】

負極5の活物質粒子は、負極5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活物質を95質量%以上含み、粒子状に形成されている。

負極5の活物質粒子の平均一次粒子径D90は、3 μ m以上であることが好ましく、4 μ m以上であることがより好ましい。また、負極5の活物質粒子の平均一次粒子径D90は、18 μ m以下であることが好ましく、12 μ m以下であることがより好ましい。

負極5の活物質粒子の平均一次粒子径D90が3 μ m以上であることにより、容量保持率の低下をより抑制できるという利点がある。また、負極5の活物質粒子の平均一次粒子径D90が18 μ m以下であることにより、出力特性をより向上できるという利点がある。

50

なお、負極 5 の活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} は、上述した正極 3 の活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} と同様にして決定する。

【0038】

負極 5 の活物質粒子における活物質としては、例えば、炭素質材料、リチウムと合金化可能な元素、合金、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物などが挙げられる。

炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）や易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）などの非晶質炭素、又は、黒鉛（グラファイト）等が挙げられる。

リチウムと合金可能な元素としては、例えば、Al、Si、Zn、Ge、Cd、Sn、および Pb 等が挙げられる。これらの元素としては、1 種が単独で採用されてもよく、2 種以上が組み合わされて採用されてもよい。

合金としては、例えば、Ni-Si 合金、Ti-Si 合金等の遷移金属元素を含む合金等が挙げられる。

金属酸化物としては、例えば、 $SnB_{0.4}P_{0.6}O_{3.1}$ などのアモルファススズ酸化物、 $SnSiO_3$ などのスズ珪素酸化物、 SiO などの酸化珪素、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ などのスピネル構造のチタン酸リチウムなどが挙げられる。

金属硫化物としては、例えば、 TiS_2 などの硫化リチウム、 MoS_2 などの硫化モリブデン、 FeS 、 FeS_2 、 Li_xFeS_2 などの硫化鉄が挙げられる。

これらの中でも、負極 5 の活物質粒子の活物質としては、難黒鉛化炭素が好ましい。

【0039】

負極 5 の合剤層 5 b のバインダは、後述する負極合剤に配合される溶媒、又は、電解液 9 に対して安定であり、また、充放電時の酸化還元反応に対して安定な材料であれば、特に限定されない。負極 5 の合剤層 5 b のバインダとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーが挙げられる。これらは、1 種が単独で、又は、2 種以上が組み合わされて採用される。

負極 5 の合剤層 5 b のバインダとしては、合剤層 5 b を作製するための合剤であって、水系溶媒に活物質を安定的に分散させた合剤を調製できるという点で、カルボキシメチルセルロースが好ましい。カルボキシメチルセルロースは、塩の態様であってもよい。

【0040】

なお、負極 5 においては、電極基材 5 a の両方の面に沿って広がるように、それぞれ合剤層 5 b が配置されていてもよい。

【0041】

絶縁層 7 は、正極 3 及び負極 5 間の短絡を防ぐために、正極 3 及び負極 5 の間に配置されているものである。詳しくは、絶縁層 7 は、負極 5 の合剤層 5 b と接するように配置されている。絶縁層 7 は、セパレータ 4 と負極 5 の合剤層 5 b との間に配置されている。絶縁層 7 は、少なくとも電気絶縁性粒子を含み、さらに、バインダを含む。

【0042】

絶縁層 7 は、 Li イオンなどが正極 3 及び負極 5 の間で移動できるように、電気絶縁性粒子間の空隙によって多孔質に形成されている。

【0043】

絶縁層 7 は、電気絶縁性がより優れたものになるという点で、電気絶縁性粒子を 30 質量%以上含有することが好ましく、50 質量%以上含有することがより好ましい。

また、絶縁層 7 は、塗工法によって作製される場合に、合剤層への接着性や形状保持性がより優れたものになるという点で、電気絶縁性粒子を 99 質量%以下含有することが好ましく、98 質量%以下含有することがより好ましい。

【0044】

絶縁層 7 は、通常、バインダを 1 質量%以上 10 質量%以下含有する。絶縁層 7 の電気絶縁性は、正極 3 の合剤層 3 b 及び負極 5 の合剤層 5 b のいずれの電気絶縁性よりも高い

10

20

30

40

50

。絶縁層 7 の電気伝導率は、 10^{-6} S/m 未満である。

【0045】

電気絶縁性粒子は、電気伝導率が 10^{-6} S/m 未満の絶縁材料を 95 質量% 以上含むものである。

【0046】

電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} は、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることにより、細孔径が小さくなりすぎることをより抑制できるという利点がある。また、電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} が $10 \mu\text{m}$ 以下であることにより、絶縁層の厚みをより確実に薄くすることができるという利点がある。

なお、電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} は、上述した正極 3 の活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} と同様に決定する。

【0047】

電気絶縁性粒子としては、耐熱性にも優れるという点で、無機粒子が好ましい。電気絶縁性粒子としては、無機粒子以外の粒子が採用されてもよい。

【0048】

無機粒子としては、例えば、酸化物粒子、窒化物粒子、イオン結晶粒子、共有結合性結晶粒子、粘土粒子、鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物質の粒子などが挙げられる。

酸化物粒子（金属酸化物粒子）としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO 、アルミナ-シリカ複合酸化物などの粒子が挙げられる。

窒化物粒子としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの粒子が挙げられる。

イオン結晶粒子としては、例えば、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの粒子が挙げられる。

共有結合性結晶粒子としては、例えば、シリコン、ダイヤモンドなどの粒子が挙げられる。

粘土粒子としては、例えば、タルク、モンモリロナイトなどの粒子が挙げられる。

鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物質の粒子としては、例えば、ペーナイト（アルミナ水和物）、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカなどの粒子が挙げられる。

なお、水和物を含む天然鉱物（例えば、上記の粘土、鉱物資源由来物質）を焼成した焼成体を採用することもできる。

【0049】

なお、電気絶縁性粒子は、金属粒子； SnO_2 、スズ-インジウム酸化物（ITO）などの酸化物粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質粒子；などの導電性粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、上記の電気絶縁性の無機粒子を構成する材料）で表面処理することによって、電気絶縁性を有するように形成した粒子であってもよい。

【0050】

無機粒子としては、上記の粒子のうちの 1 種単独物若しくは 2 種の混合物、又は上記材料を複合化したものが採用され得る。

無機粒子としては、 SiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、及び、アルミナ-シリカ複合酸化物粒子のうちの少なくとも 1 種が好ましい。

【0051】

絶縁層 7 のバインダとしては、例えば、ポリアクリロニトリル、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロ

10

20

30

40

50

ピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、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、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、又は、ポリカーボネートが挙げられる。

絶縁層 7 のバインダとしては、電気化学的により安定であるという点で、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、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、又は、ポリエチレンオキサ이드が好ましい。

【0052】

本実施形態の蓄電素子 1 においては、負極 5 の合剤層 5 b における細孔分布の細孔ピーク径を $A \mu m$ とし、絶縁層 7 における細孔分布の細孔ピーク径を $B \mu m$ としたときに、 $-0.8 \log B - \log A - 1.0$ の関係式 (1) が満たされている。

斯かる構成により、本実施形態の蓄電素子 1 においては、負極表面のイオン伝導性が均一化し、面方向の反応不均一を抑制することができる。これにより、充放電サイクルを繰り返した直後に生じうる一時的な出力低下 (一過性劣化) が抑制されている。 $A \mu m$ 及び $B \mu m$ が上記関係式 (1) を満たすことは、蓄電素子 1 のサイクル特性の向上に大きく寄与する。

【0053】

上記の関係式 (1) においては、 A 及び B が、 $-0.6 \log B - \log A$ を満たすことが好ましく、 $-0.3 \log B - \log A$ を満たすことがより好ましい。 A 及び B が、 $-0.6 \log B - \log A$ を満たすことにより、絶縁層においてイオン伝導能が合剤層に対して極端に不足することを抑制できるという利点がある。

また、上記の関係式 (1) においては、 A 及び B が、 $\log B - \log A - 0.9$ を満たすことが好ましく、 $\log B - \log A - 0.5$ を満たすことがより好ましい。 A 及び B が、 $\log B - \log A - 0.9$ を満たすことにより、合剤層内のイオン伝導能が絶縁層に対して極端に不足することを抑制できるという利点がある。

【0054】

上記の A (負極 5 の合剤層 5 b における細孔分布の細孔ピーク径) は、 $0.5 \mu m$ 以上 $1.5 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.9 \mu m$ 以上 $1.2 \mu m$ 以下であることがより好ましい。上記の B (絶縁層 7 における細孔分布の細孔ピーク径) は、 $0.2 \mu m$ 以上 $2.0 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.3 \mu m$ 以上 $8.0 \mu m$ 以下であることがより好ましく、 $0.5 \mu m$ 以上 $3.5 \mu m$ 以下であることがさらに好ましい。関係式 (1) が満たされつつ、上記の A 及び B が上記の範囲であることによって、一過性劣化をより抑制することができる。

【0055】

上記の細孔ピーク径は、JIS R 1655 に従い、室温にて、水銀圧入法によって測定することにより決定する。詳しくは、細孔ピーク径は、実施例に記載された方法によって測定し、決定する。

【0056】

なお、細孔ピーク径は、例えば、負極 5 又は絶縁層 7 をそれぞれ作製するときにおけるプレス圧、活物質粒子や無機粒子の粒子径、合剤層や絶縁層の組成を変えることによって制御することができる。具体的には、負極 5 の作製において、電極基材 5 a と合剤層 5 b とをプレスするときのプレス圧を大きくすることにより、合剤層 5 b の細孔ピーク径を小さくすることができる。

絶縁層 7 が正極 3 の合剤層 3 b 上や負極 5 の合剤層 5 b 上に形成される場合には、正極 3 又は負極 5 と、絶縁層 7 とを重ね合わせた状態のものをプレスするときのプレス圧を大きくすることにより、絶縁層 7 の細孔ピーク径を小さくすることができる。

また、例えば、セパレータ 4 の片面上に形成した絶縁層 7 と、セパレータ 4 とを重ね合わせた状態のものをプレスするときのプレス圧を大きくすることにより、絶縁層 7 の細孔ピーク径を小さくすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

上記の B に関わる、絶縁層 7 の細孔分布における細孔ピーク径の半値幅は、通常、0.3 以上 0.8 以下である。斯かる半値幅は、0.4 以上 0.7 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

本実施形態の蓄電素子 1 においては、負極 5 の合剤層 5 b における活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90} を $C \mu m$ とし、絶縁層 7 の電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90} を $D \mu m$ としたときに、 $-3 \leq C - D \leq 6$ の関係式 (2) を満たすことが好ましく、 $0 \leq C - D \leq 3$ の関係式 (2) を満たすことがより好ましい。

【 0 0 5 9 】

10

関係式 (1) が満たされつつ、関係式 (2) が上記のごとく満たされることによって、一過性劣化をより抑制することができる。詳しくは、関係式 (2) が上記のごとく満たされることによって、負極表面のイオン伝導性が均一化し、面方向の反応不均一を抑制することができる。上記関係式 (2) を満たすことは、蓄電素子 1 のサイクル特性の向上に大きく寄与する。

【 0 0 6 0 】

上記の C (負極 5 の合剤層 5 b における活物質粒子の平均一次粒子径 D_{90}) は、 $3.0 \mu m$ 以上 $18.0 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $4.0 \mu m$ 以上 $12.0 \mu m$ 以下であることがより好ましい。上記の D (絶縁層 7 の電気絶縁性粒子の平均一次粒子径 D_{90}) は、 $0.5 \mu m$ 以上 $14.0 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \mu m$ 以上 $10.0 \mu m$ 以下であることがより好ましい。関係式 (1) が満たされつつ、上記の C 及び D が上記の範囲であることによって、一過性劣化をより抑制することができる。

20

【 0 0 6 1 】

電極体 2 においては、負極 5 の合剤層 5 b は、例えば図 5 及び図 6 に示すように、向かい合う正極 3 の合剤層 3 b の端縁よりも外側に配置された端縁を有する。即ち、図 5 及び図 6 に示すように、負極 5 の合剤層 5 b の両端縁は、幅方向において、正極 3 の合剤層 3 b の両端縁よりもそれぞれ外側に配置され、幅方向の両方側において、負極 5 の合剤層 5 b が正極 3 の合剤層 3 b よりも外側にはみ出ている。電極体 2 は、斯かる構成であることによって、充電時に正極 3 の合剤層 3 b から負極 5 側へ移動してきた Li イオンなどのイオン成分を負極 5 の合剤層 5 b の活物質へ十分に吸蔵させることができる。

30

【 0 0 6 2 】

本実施形態の蓄電素子 1 は、図 5 及び図 6 に示すように、正極 3 の電極基材 3 a と正極 3 の合剤層 3 b との間に配置された中間層 6、及び、負極 5 の電極基材 5 a と負極 5 の合剤層 5 b との間に配置された中間層 6 の少なくともいずれかを備えていてもよい。

【 0 0 6 3 】

中間層 6 は、例えば図 5 に示すように、正極 3 の合剤層 3 b の端縁よりも外側にはみ出すように、また、はみ出した部分が負極 5 の合剤層 5 b の端縁と向かい合うように配置されている。

【 0 0 6 4 】

40

中間層 6 は、導電助剤と、バインダとを含む。中間層 6 は、導電助剤を含むことから、正極 3 の電極基材 3 a と正極 3 の合剤層 3 b との間における電子の経路となる。また、中間層 6 は、バインダ (結着剤) を含むことから、正極 3 の電極基材 3 a 及び正極 3 の合剤層 3 b のそれぞれの剥がれを防止できる。なお、中間層 6 の厚みは、通常、 $0.1 \sim 10 \mu m$ である。

【 0 0 6 5 】

中間層 6 は、電極基材 (例えば正極の電極基材 3 a) に対して十分な密着性を有することが好ましい。即ち、中間層 6 は、電極基材に対する十分な剥離強度を有することが好ましい。中間層 6 は、合剤層 (例えば正極の合剤層 3 b) よりも、電子電導性が高いことが好ましい。

【 0 0 6 6 】

50

中間層 6 の導電助剤は、通常、粒子状である。また、導電助剤は、通常、電気伝導率が 10^{-6} S/m 以上の材料によって形成されている。中間層 6 の導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素質材料、又は、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム等の金属材料などが挙げられる。中間層 6 は、導電助剤を 5 ~ 99 質量%含有することが好ましく、 10^{-9} 質量%含有することがより好ましい。中間層 6 が導電助剤を上記範囲で含有することより、中間層 6 の導電性がより確実に維持されるという利点がある。

【0067】

中間層 6 のバインダとしては、キチン - キトサン誘導体、セルロース誘導体、フッ化樹脂、合成ゴム、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂及びポリアクリル樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。

キチン - キトサン誘導体としては、例えば、ヒドロキシエチルキトサン、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン及びアルキル化キトサン等からなる群から選択される少なくとも 1 種のヒドロキシアルキルキトサンが挙げられる。

なお、ヒドロキシアルキルキトサンは、例えば、サリチル酸、ピロメリット酸、クエン酸、トリメリット酸等の有機酸と混合されることによって架橋されていることが好ましい。

セルロース誘導体としては、例えば、カルボキシメチルセルロース Na 塩 ($\text{Na} - \text{CMC}$)、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩 ($\text{NH}_4 - \text{CMC}$)、カルボキシメチルセルロース ($\text{H} - \text{CMC}$) などが挙げられる。

フッ化樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

合成ゴムとしては、スチレンブタジエンゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム等が挙げられる。

ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。

ポリアクリル樹脂としては、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0068】

中間層 6 は、バインダを、 $1 \sim 95$ 質量%含有することが好ましく、 $2 \sim 90$ 質量%含有することがより好ましい。中間層 6 がバインダを上記の量で含有することにより、中間層 6 が導電性及び接着性の両方をより確実に兼ね備えることができるという利点がある。

【0069】

セパレータ 4 は、正極 3 と負極 5 との電氣的な接続を遮断しつつ、電解液 9 (後述) の通過を許容するものである。セパレータ 4 は、例えば帯状に形成され、正極 3 と負極 5 との電氣的な接続を遮断するために、正極 3 及び負極 5 の間に配置されている。セパレータ 4 の幅は、短絡をより確実に防止するために、正極 3 の合剤層 3b の幅よりも大きい。セパレータ 4 の幅は、負極 5 の合剤層 5b の幅よりも大きい。セパレータ 4 の厚みは、通常、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。本実施形態においては、セパレータ 4 は、電気絶縁性粒子を含まない。

【0070】

セパレータ 4 は、少なくともシート状のセパレータ基材を含む。セパレータ基材は、通常、多孔質である。セパレータ基材の材質としては、例えば、合成樹脂、天然樹脂、ガラス、セラミック等が挙げられる。具体的には、セパレータ基材としては、例えば、合成繊維、天然繊維、ガラス繊維又はセラミック繊維によって形成された織物又は不織布が挙げられ、より具体的には、例えば、ポリオレフィン微多孔膜、紙などが挙げられる。

セパレータ基材は、合成繊維によって形成された織物又は不織布であることが好ましい。合成繊維の材質としては、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアミド (PA)、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP) やポリエチレン (PE) などのポリオレフィン (PO) などが挙げられる。合成繊維としては、上

10

20

30

40

50

記合成繊維を組み合わせ形成された非電導性樹脂の合成繊維が好ましい。

【0071】

セパレータ4は、セパレータ基材からなる単一の層で構成されていてもよい。又は、セパレータ基材と、セパレータ基材以外の層とを備え、複数の層で構成されていてもよい。

【0072】

なお、上記の電極体2においては、図5に示すように、正極3の電極基材3a上に中間層6が形成されていたが、電極体2においては、図6に示すように、負極5の電極基材5a上に中間層6が形成されていてもよい。図5において説明した正極3の電極基材3a上の中間層6の態様は、負極5の電極基材5a上の中間層6においても同様に採用され得る。

10

【0073】

本実施形態の蓄電素子1の一例としては、上述したように、図1～図4に示す非水電解質二次電池1が挙げられる。

【0074】

上記の非水電解質二次電池1は、図2～図4に示すように、上述した電極体2を備える。電極体2は、例えば図4に示すように、正極3と、負極5と、セパレータ4と、負極5上に形成された絶縁層7とが巻回されてなり、非水電解質二次電池1を構成している。

詳しくは、上記の非水電解液二次電池は、ケース8と、ケース8に収容された電解液9と、ケース8の外面に取り付けられた2つの外部絶縁部材12と、ケース8に収容された電極体2と、電極体2と電氣的に接続された2つの集電部10と、2つの集電部10とそれぞれ電氣的に接続された2つの外部端子11とを備える。

20

【0075】

図1、図2、図7に示すように、ケース8は、一方向に向けて開口し電極体2を収容するケース本体8aと、ケース本体8aの開口を塞ぐ板状の蓋板8bとを有する。ケース本体8a及び蓋板8bは、例えば、アルミニウムやアルミニウム合金等のアルミニウム系金属材料で形成され、互いに溶接されている。

【0076】

蓋板8bは、片面側から見たときの形状が、例えば、長方形状である。蓋板8bは、ケース本体8aの開口を気密に塞ぐように形成されている。蓋板8bには、2つの開口が形成されている。

30

【0077】

蓋板8bの外面には、2つの外部絶縁部材12が取り付けられている。それぞれの外部絶縁部材12には、開口が形成されている。蓋板8bと外部絶縁部材12とは、蓋板8bの一の開口と、一方の外部絶縁部材12の開口とが連なるように配置されている。蓋板8bの他の開口、及び、他方の外部絶縁部材12の開口も同様である。連なった開口の内側には、それぞれ外部端子11の一部が配置されている。また、各外部端子11と蓋板8bとの間には、図示しない絶縁部材がさらに配置されており、絶縁部材によって各外部端子11と蓋板8bとが絶縁されている。

【0078】

外部端子11は、電極体2に接続された2つの集電部10とそれぞれ接続されている。また、各集電部10は、電極体2と電氣的に接続されている。即ち、2つの外部端子11は、2つの集電部10を介して、電極体2と電氣的にそれぞれ接続されている。外部端子11は、例えばアルミニウム、アルミニウム合金等のアルミニウム系金属材料で形成されている。

40

【0079】

外部絶縁部材12、集電部10、及び外部端子11は、それぞれ正極用のものと負極用のものとを有する。正極用の外部絶縁部材12、集電部10、及び外部端子11は、蓋板8bの長手方向における一端側にそれぞれ配置されている。一方、負極用の外部絶縁部材12、集電部10、及び外部端子11は、蓋板8bの長手方向における他端側にそれぞれ配置されている。

50

【 0 0 8 0 】

図 2、図 7 に示すように、ケース 8 のケース本体 8 a の内部には、電極体 2 が收容されている。ケース 8 内には、1 つの電極体 2 が收容されていてもよく、複数の電極体 2 が收容されていてもよい。後者の場合には、複数の電極体 2 は、電氣的に並列に接続されている。

【 0 0 8 1 】

図 7 に示すように、ケース本体 8 a の内部には、電解質としての電解液 9 が收容され、電解液 9 に電極体 2 が浸されている。即ち、ケース本体 8 a の内部に、電極体 2 と電解液 9 とが封入されている。

【 0 0 8 2 】

電解液 9 としては、通常、有機溶媒に電解質塩が溶解されてなる非水電解液が採用される。電解液 9 は、ケース 8 内において、正極 3 の合剤層 3 b、負極 5 の合剤層 5 b、絶縁層 7、及びセパレータ 4 に含浸されている。電解液 9 のうち、正極 3 の合剤層 3 b、負極 5 の合剤層 5 b、絶縁層 7、及びセパレータ 4 に含浸されない電解液 9 は、例えば図 7 に示すように、余剰電解液となってケース内に溜まっている。なお、電解液 9 としては、上記例示のもの限定されず、一般的にリチウムイオン電池等において使用され得るものが採用される。

【 0 0 8 3 】

有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の非水溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、上記化合物のうち 1 種の単独物または 2 種以上の混合物等が採用されるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 4 】

電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の 1 種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられる。電解質塩としては、これらのイオン性化合物の 1 種単独物、あるいは 2 種以上の混合物が採用される。

【 0 0 8 5 】

電解液 9 (非水電解質) は、公知の添加剤をさらに含み得る。

【 0 0 8 6 】

続いて、本実施形態の蓄電素子の一例としての非水電解質二次電池 1 の製造方法について説明する。

【 0 0 8 7 】

非水電解質二次電池 1 の製造方法においては、例えば、シート状の正極 3 と、シート状の負極 5 と、セパレータ 4 とを重ね合わせる。絶縁層 7 は、例えば、正極 3、負極 5、又

10

20

30

40

50

はセパレータ 4 のいずれかの片面に重なるように配置される。重ね合わせたものを巻回して、電極体 2 を作製する。さらに、作製した電極体 2 と電解液 9 とをケース 8 に収容する。

【0088】

詳しくは、非水電解質二次電池 1 の製造方法は、例えば、負極 5 を作製すること（ステップ 1）と、正極 3 を作製すること（ステップ 2）と、負極 5、正極 3、又はセパレータ 4 の少なくとも片面側に絶縁層 7 を形成すること（ステップ 3）と、負極 5 と正極 3 とセパレータ 4 と絶縁層 7 とを重ね合わせて巻回することによって電極体 2 を作製すること（ステップ 4）と、電極体 2 と電解液 9 とをケース内に収容することによって電池を組み立てること（ステップ 5）とを含む。

10

【0089】

負極の作製（ステップ 1）においては、例えば、負極 5 の活物質粒子と、バインダとを混合し、この混合物を溶媒に加えて混練し、負極合剤を調製する。この負極合剤を帯状の電極基材 5 a の片面に塗布する。負極合剤は、負極 5 の電極基材 5 a の幅方向において、正極 3 の合剤層 3 b よりも幅広となるように塗布する。そして、塗布した負極合剤から溶媒を揮発させる。必要に応じて、負極 5 の合剤層 5 b をプレスする。これにより、電極基材 5 a 上に合剤層 5 b を形成した負極 5 を作製する。

【0090】

正極の作製（ステップ 2）においては、合剤層の形成を少なくとも行い、必要であれば、中間層の形成をさらに行う。即ち、正極の作製（ステップ 2）は、導電助剤（炭素質材料）とバインダと溶媒とを含む中間層用組成物を電極基材 3 a の一方の面に塗布することによって中間層 6 を形成すること（ステップ 2 1）と、塗布した中間層用組成物の上に正極活物質と導電助剤とバインダと溶媒とを含む正極合剤を塗布することによって正極 3 の合剤層 3 b を形成すること（ステップ 2 2）とを含み得る。

20

【0091】

正極の合剤層を形成するために、例えば、正極活物質と、導電助剤と、バインダとを混合し、この混合物を溶媒に加えて混練し、正極合剤を調製する。この正極合剤を、正極 3 の電極基材 3 a の上、又は、中間層 6 の上に塗布する。そして、塗布した正極合剤から溶媒を揮発させる。正極の作製（ステップ 2）においては、中間層 6 を形成する場合には、中間層 6 の上に正極合剤を塗布することによって、正極 3 の合剤層 3 b を形成する。

30

【0092】

中間層を形成するために、例えば、導電助剤（炭素質材料）と、バインダとを混合し、この混合物を溶媒に加えて混練し、中間層用組成物を調製する。この中間層用組成物を正極 3 の電極基材 3 a の一方の面に塗布する。さらに、塗布した中間層用組成物から溶媒を揮発させる。必要に応じて、正極 3 の合剤層 3 b と中間層 6 とをプレスする。

【0093】

絶縁層の形成（ステップ 3）では、例えば、電気絶縁性粒子と、バインダとを混合し、この混合物を溶媒に加えて混練し、絶縁層用組成物を調製する。この絶縁層用組成物を、例えば、正極 3 の合剤層 3 b、負極 5 の合剤層 5 b、又は、セパレータ 4 の片面に塗布する。そして、塗布した絶縁層用組成物から溶媒を揮発させる。必要に応じて、絶縁層 7 を、負極 5 又はセパレータ 4 とともにプレスする。

40

【0094】

なお、正極の作製（ステップ 2）、負極の作製（ステップ 1）、又は絶縁層の形成（ステップ 3）における塗布方法としては、一般的な方法が採用される。

【0095】

電極体の作製（ステップ 4）では、形成した負極 5 の合剤層 5 b と正極 3 の合剤層 3 b とが互いに向かい合うように正極 3 と負極 5 とを重ね合わせる。しかも、正極 3 と負極 5 との間にセパレータ 4 及び絶縁層 7 が配置されるように、正極 3 と負極 5 とを重ね合わせる。この際、絶縁層 7 がセパレータ 4 よりも負極 5 側に配置されることが好ましい。詳しくは、電極体を作製するために、正極 3 と負極 5 とセパレータ 4 と絶縁層 7 とを、それぞ

50

れの長手方向が一致した状態で重ね合わせる。具体的には、正極 3 の合剤層 3 b と負極 5 の合剤層 5 b とが向かい合うように正極 3 及び負極 5 を配置し、且つ、正極 3 及び負極 5 の間にセパレータ 4 を配置する。そして、重ね合わせた正極 3 と負極 5 とセパレータ 4 と絶縁層 7 とを長手方向に巻回し、電極体 2 を作製する。

【0096】

電池の組立（ステップ 5）では、作製された電極体 2 における正極 3 及び負極 5 の各々に、集電部 10 を取り付ける。次に、電極体 2 と、電極体 2 に取り付けた集電部 10 とをケース 8 のケース本体 8 a の内部に配置する。電極体 2 が複数の場合には、例えば、電極体 2 の集電部 10 を電氣的に並列に接続してケース本体 8 a の内部に配置する。次いで、リベットを加締めることや溶接することによって、蓋板 8 b に取り付けた外部絶縁部材 12 内の外部端子 11 と、集電部 10 とを接続し、その後、蓋板 8 b をケース本体 8 a に取り付ける。

10

【0097】

続いて、電池を組み立てるために、ケース 8 に設けられた注液孔から電解液 9 をケース 8 に注液する。そして、注液孔を封止する。電解液 9 としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）：ジメチルカーボネート（DMC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝3：2：5（体積比）の混合溶媒に、LiPF₆を配合することによって調製したものを採用する。さらに、公知の添加剤を電解液 9 に添加してもよい。

【0098】

以上のようにして、非水電解質二次電池 1 を製造することができる。

20

【0099】

上記の実施形態においては、蓄電素子としての非水電解質二次電池 1 を例に挙げて説明したが、蓄電素子は、非水電解質二次電池 1 に限定されず、例えばキャパシタであってもよい。蓄電素子は、非水電解質二次電池であることが好ましく、リチウムイオン二次電池であることがより好ましい。また、蓄電素子は、キャパシタであってもよく、具体的には、リチウムイオンキャパシタやウルトラキャパシタであってもよい。

【0100】

本実施形態の蓄電素子は上記例示の通りであるが、本発明は、上記例示の蓄電素子に限定されるものではない。即ち、一般的な蓄電素子において用いられる種々の形態が、本発明の効果を損ねない範囲において、採用され得る。

30

【実施例】

【0101】

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】

（実施例 1～85、比較例 1～19）

各実施例、比較例においては、下記のようにして、リチウムイオン二次電池を製造した。各実施例、各比較例における負極の活物質粒子の平均粒子径 D₉₀、電気絶縁性粒子の平均粒子径 D₉₀、負極の合剤層の細孔ピーク径、絶縁層の細孔ピーク径などについては、後の表 1～表 3 に示す。

40

【0103】

〔正極の作製〕

活物質：LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 又は LiFePO₄ の粒子

導電助剤：アセチレンブラック

バインダ：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）

配合比率：

活物質 / アセチレンブラック / PVDF = 90 / 5 / 5（質量比）

正極の電極基材：アルミニウム箔（厚み 20 μm）

活物質、導電助剤、及びバインダと、有機溶媒（NMP）とを混合することにより、正極合剤を調製し、この正極合剤の所定量（乾燥後の目付質量 0.01 g / cm²）をアル

50

ミニウム箔の上に塗布し、乾燥によって有機溶媒を揮発させることにより、正極の合剤層を作製した。さらに、正極の合剤層とアルミニウム箔とをプレスすることにより、正極を作製した。

【 0 1 0 4 】

[負極の作製]

活物質：難黒鉛化炭素（ハードカーボン H C ）の粒子、人造黒鉛、又は球状天然黒鉛

バインダ：スチレンブタジエンゴム（S B R）、
カルボキシメチルセルロースNa（C M C）

配合比率：活物質 / S B R / C M C = 9 6 / 2 . 5 / 1 . 5（質量比）

10

負極の電極基材：銅箔（厚み 1 0 μ m）

活物質及びバインダと、有機溶媒（N M P）とを混合して混練し、混練物の所定量（乾燥後の目付質量 0 . 0 5 g / c m²）を銅箔上に塗布し、乾燥によって有機溶媒を揮発させ、さらにプレスすることにより、負極を作製した。なお、プレス後の多孔度は 3 8 % であった。

【 0 1 0 5 】

[絶縁層の形成]

無機粒子（アルミナ粒子）、バインダ（P V D F）、界面活性剤、及び、有機溶媒（N M P）を混合し、スラリー状の絶縁層用組成物を調製した。

絶縁層用組成物中のアルミナ粒子及びバインダの質量比率は、アルミナ粒子：バインダ = 9 7 : 3 とした

20

絶縁層用組成物を上記の負極の合剤層上、又は、セパレータ上（片面側のみ）にグラビア法によって塗工し、塗工後、乾燥を実施した。このようにして、原則として厚み 5 μ m の絶縁層を作製した。

なお、絶縁層用組成物を塗工する前に、負極の合剤層表面の濡れ性を調整するため、適宜、負極の合剤層表面の表面改質処理を実施した。

[セパレータ]

ガーレー透気度が 2 8 0 s / 1 0 0 c c であり、厚みが 2 0 μ m であるポリオレフィン微多孔膜（旭化成社製 製品名「ハイボア N D 4 2 0」）をセパレータ（セパレータ基材）として用意した。

30

【 0 1 0 6 】

[電極体の作製]

負極の合剤層の片面側又はセパレータの片面側に形成された絶縁層が、負極合剤層とセパレータとの間に配置されるように、正極、負極、セパレータ、及び絶縁層を重ね合わせた。重ね合わせたものを巻回することにより、電極体を作製した。

【 0 1 0 7 】

[電池の組立]

プロピレンカーボネート（P C）：ジメチルカーボネート（D M C）：エチルメチルカーボネート（E M C）= 3 : 2 : 5（体積比）の混合溶媒に、1 m o l / L の濃度となるように L i P F₆ を溶解させることにより、電解液を調製した。この電解液には、さらに、添加剤を加えることもできるが、この電解液には、添加剤を加えなかった。その後、電極体と電解液とを角型のケース内に封入した。

40

【 0 1 0 8 】

いったん製造した各電池について、下記のようにして、負極の活物質粒子の平均粒子径 D₉₀、電気絶縁性粒子の平均粒子径 D₉₀、負極の合剤層の細孔ピーク径、絶縁層の細孔ピーク径、絶縁層の厚みなどを測定した。なお、厚みの測定値は、マイクロメータにて 5 ヶ所測定した測定値の平均である。

【 0 1 0 9 】

各実施例、各比較例でいったん製造した電池の物性を測定するために、各電池を放電状態（2 V）にて解体し、負極及び絶縁層を取り出し、負極及び絶縁層をジメチルカーボネ

50

ート (DMC) によって十分に洗浄し、25 で真空乾燥した。以下の物性測定は、すべて洗浄乾燥後の負極サンプル、絶縁層サンプルを用いて実施した。

【0110】

< 負極の活物質粒子の平均粒子径 D_{90} >

負極を厚み方向に切断した断面を、クロスセクションポリッシャ (CP) 加工し、加工後の断面をSEM観察した。

SEM観察像において観察される、ランダムに選択した少なくとも500個の活物質粒子の直径をそれぞれ測定した。直径の測定においては、各粒子の最少外接円の直径を粒子の直径とすることにより、粒子を球状とみなした。そして、粒子径が小さい方から球体積を累積した累積体積を求め、累積体積が90%を超えたときの粒子径を平均粒子径 D_{90} とした。

10

【0111】

< 電気絶縁性粒子の平均粒子径 D_{90} >

絶縁層に含まれる電気絶縁性粒子の平均粒子径 D_{90} も、上記と同様にして求めた。

【0112】

< 細孔ピーク径の測定 >

負極の合剤層及び絶縁層における細孔分布を水銀圧入法によって測定することにより、負極の合剤層の細孔ピーク径および絶縁層の細孔ピーク径をそれぞれ求めた。測定装置としては、Micrometritics社製WIN9400シリーズを用いた。測定は、JIS R1655に従った。

20

詳しくは、下記のようにして各細孔ピーク径を求めた。

- 1) 洗浄乾燥後の負極をそのまま用いて、水銀圧入ポロシティを測定し、細孔分布におけるピーク細孔径 X 、 Y をもとめた (ピークが1つの場合は $X = Y$ とした)
- 2) テープもしくはカッターなどの研磨剥離により絶縁層を剥離し、剥離後のサンプルの水銀圧入ポロシティを測定し、細孔分布におけるピーク細孔径 Z をもとめた。
- 3) 細孔径 Z を合剤層のピーク細孔径とした。また、 X 、 Y のうちピーク細孔径の自然対数が Z の自然対数と離れている方を絶縁層のピーク細孔径とした。 $X = Y$ の場合は、 Z を絶縁層のピーク細孔径とした。

細孔分布における細孔ピーク径は、下記のようにして決める。即ち、 U を細孔径 (μm)、 V を累積細孔容量 (mL/g) としたとき、細孔径変化に対する累積細孔容量変化の微分値 $dV/d\log U$ を算出し、 X 軸を $\log U$ 、 Y 軸を $dV/d\log U$ としてグラフを描いたとき、極大値をとる U をピーク細孔径とする。

30

【0113】

< 細孔分布における細孔径ピークの半値幅 >

細孔径ピークにおける $dV/d\log U$ の半分の値を y 切片として X 軸と平行な線を描いたとき、細孔分布と交差する2点のうち小さい方の径を $D_{\min}$ とし、大きい方の径を $D_{\max}$ としたとき、 $\log(D_{\max}) - \log(D_{\min})$ をピークの半値幅とする。

【0114】

< 電池性能の評価 >

各実施例、各比較例で製造した電池について、下記のようにして、電池性能を評価した。なお、評価結果は、 $n = 3$ の平均値として表した。

40

[電池容量の確認試験]

25 の恒温層内で電池容量の確認試験を実施した。詳しくは、以下の通りである。

- 1) 下限電圧 2.4 V にて 4 A の定電流放電試験を実施した。
- 2) 上限電圧 4.1 V にて 4 A の定電流定電圧充電を 3 h 実施後、下限電圧 2.4 V にて放電試験 4 A の定電流放電を実施した。
- 3) 2) の放電時の電流容量を電池容量とした。

[25 出力試験]

電池を SOC 50% に調整した。詳しくは、直前の容量確認試験により 1 C (A) を定め、放電状態から 25 0.5 C (A)、充電時間 1 時間にて調整した。

50

1 C (A) とは、ここでは直前の 2.5 A 放電試験 (上限 4.1 V、下限 2.1 V) にて放電した電流容量を Q 1 (A h) とした場合、通電時間 1 h にて Q 1 (A h) を通電するような電流値を意味する。調整後に下記の条件で通電試験を実施した。

通電時間 : 10 秒

温度 : 25

電流 : 40 C 放電方向で実施

下記の計算式によって抵抗値、出力値、出力密度を計算した。

抵抗 D 1 : (1 秒目の電圧と通電前の電圧の差) / 電流 にて算出

出力 W 1 : (通電前電圧 - 下限電圧) / D 1 * 下限電圧 にて算出

抵抗 D 2 : (10 秒目の電圧と通電前の電圧の差) / 電流 にて算出

出力 W 2 : (通電前電圧 - 下限電圧) / D 2 * 下限電圧 にて算出

重量出力密度 : W 1 / 電池重量

体積出力密度 : W 1 / 電池体積

通電試験後、6 A の電流値で出力測定をする際に放電された電気量分を充電し、再度 SOC 50 % に調整した。

[出力の一過性劣化試験]

上記の 2.5 A 出力試験と同じ方法によってサイクル実施前の抵抗を取得した。SOC 50 % 状態にて電流 10 C にて 2 分以内に、30 秒間の連続放電、および、30 秒間の連続充電を含むサイクルを連続 1000 サイクル実施した。サイクル終了後 2 時間以内に、上記と同様に出力試験を実施して、放電 10 秒目の抵抗値 D3 を算出した。一過性劣化率 R3 は、D3 / D2 によって算出した。

【 0115 】

各実施例及び各比較例の電池の詳細、及び、各電池の一過性劣化率の評価結果を表 1 ~ 表 3 に示す。なお、表 1 ~ 表 3 における A ~ I は、下記の値をそれぞれ示す。また、一過性劣化率の値は、実施例の結果を 100 としたときの相対値で表され、値が小さいほど、一過性劣化が抑制されることを示す。

A : 負極の合剤層の細孔ピーク径 (μm)

B : 絶縁層の細孔ピーク径 (μm)

C : 負極の活物質粒子の平均粒子径 D90 (μm)

D : 電気絶縁性粒子の平均粒子径 D90 (μm)

E : 正極合剤の塗布質量の相対値 (対実施例 1)

F : 負極合剤の塗布質量の相対値 (対実施例 1)

G : 絶縁層の厚みの相対値 (対実施例 1)

H : $\text{Log B} - \text{Log A}$ の値

I : 絶縁層の細孔径ピークの半値幅

【 0116 】

10

20

30

【表 1】

	C (μm)	D (μm)	C-D (μm)	負極合剤層 の多孔度比 (対実施例1)	絶縁層中の ハインダ量比 (対実施例1)	F 正極合剤 塗布量の 相対値	G 絶縁層の 厚みの 相対値	絶縁層 の配置	正極活物質	負極 活物質	A	B	H (LogB- LogA)	I 絶縁層の細 孔径ピーク の半値幅	一過性劣化率 (実施例1比)
実施例1	7.0	5.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	100
実施例2	3.0	1.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	0.3	-0.5	0.4	102
実施例3	3.5	1.5	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	0.4	-0.4	0.4	115
実施例4	4.0	2.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.5	-0.3	0.4	102
実施例5	8.0	6.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.5	0.4	0.5	99
実施例6	10.0	8.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.1	3.5	0.5	0.5	99
実施例7	12.0	10.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	8.0	0.8	0.6	108
実施例8	7.0	5.0	2.0	適宜変更	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	人造黒鉛	1.0	2.0	0.3	0.5	114
比較例1	7.0	0.5	6.5	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.1	-1.0	0.3	150
実施例9	7.0	0.5	6.5	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.2	-0.8	0.4	120
実施例10	7.0	1.0	6.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.3	-0.5	0.4	107
実施例11	7.0	4.0	3.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.7	-0.2	0.4	98
実施例12	7.0	5.0	2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	1.0	0.0	0.4	101
実施例13	7.0	7.0	0.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	3.0	0.5	0.5	105
実施例14	7.0	9.0	-2.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	5.0	0.7	0.5	110
実施例15	7.0	10.0	-3.0	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	8.0	0.9	0.6	117
実施例16	7.0	10.0	-3.0	100	85	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	9.0	1.0	0.7	119
比較例2	7.0	10.0	-3.0	100	65	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	12.0	1.1	0.7	145
実施例17	7.0	5.0	2.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	2.0	0.2	0.5	101
比較例3	7.0	0.5	6.5	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	0.1	-1.1	0.3	160
比較例4	7.0	0.5	6.5	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	0.2	-0.9	0.4	155
実施例18	7.0	1.0	6.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	0.3	-0.6	0.4	109
実施例19	7.0	4.0	3.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	0.7	-0.3	0.4	99
実施例20	7.0	5.0	2.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	1.0	-0.1	0.4	103
実施例21	7.0	7.0	0.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	3.0	0.4	0.5	104
実施例22	7.0	9.0	-2.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	5.0	0.6	0.5	106
実施例23	7.0	10.0	-3.0	115	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	8.0	0.8	0.6	114
実施例24	7.0	10.0	-3.0	115	85	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	9.0	0.9	0.7	116
実施例25	7.0	10.0	-3.0	115	65	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	12.0	1.0	0.7	118
比較例5	7.0	12.0	-5.0	115	65	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.2	14.0	1.1	0.8	156
実施例26	7.0	5.0	2.0	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	2.0	0.3	0.5	104
比較例6	7.0	0.5	6.5	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	0.1	-1.0	0.3	165
実施例27	7.0	0.5	6.5	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	0.2	-0.8	0.4	120
実施例28	7.0	1.0	6.0	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	0.3	-0.5	0.4	109
実施例29	7.0	4.0	3.0	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	0.7	-0.1	0.4	99
実施例30	7.0	5.0	2.0	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	1.0	0.0	0.4	103

【表 2】

	C (μm)	D (μm)	C-D (μm)	負極合剤層 の多孔度比 (対実施例1)	絶縁層中の バインダ量比 (対実施例1)	E 正極合剤 塗布量の 相対値	F 負極合剤 塗布量の 相対値	G 絶縁層の 厚みの相 対値	絶縁層 の配置	正極活物質	負極 活物質	A	B	H (LogB- LogA)	I 絶縁層の細 孔徑ピーク の半値幅	一過性劣化率 (実施例1比)
実施例31	7.0	7.0	0.0	85	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	3.0	0.5	0.5	104
実施例32	7.0	9.0	-2.0	85	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	5.0	0.7	0.5	106
実施例33	7.0	10.0	-3.0	85	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	8.0	0.9	0.6	114
実施例34	7.0	10.0	-3.0	85	85	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	9.0	1.0	0.7	116
比較例7	7.0	10.0	-3.0	85	65	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	12.0	1.1	0.7	150
比較例8	7.0	12.0	-5.0	85	65	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	0.9	14.0	1.2	0.8	160
実施例35	7.0	5.0	2.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	104
比較例9	7.0	0.5	6.5	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.1	-1.0	0.3	172
実施例36	7.0	0.5	6.5	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.2	-0.8	0.4	115
実施例37	7.0	1.0	6.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.3	-0.5	0.4	112
実施例38	7.0	4.0	3.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.7	-0.2	0.4	108
実施例39	7.0	5.0	2.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	1.0	0.0	0.4	105
実施例40	7.0	7.0	0.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	3.0	0.5	0.5	104
実施例41	7.0	9.0	-2.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	5.0	0.7	0.5	108
実施例42	7.0	10.0	-3.0	100	100	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	8.0	0.9	0.6	112
実施例43	7.0	10.0	-3.0	100	85	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	9.0	1.0	0.7	115
比較例10	7.0	10.0	-3.0	100	65	140	140	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	12.0	1.1	0.7	158
実施例44	7.0	5.0	2.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	104
比較例11	7.0	0.5	6.5	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.1	-1.0	0.3	145
実施例45	7.0	0.5	6.5	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.2	-0.8	0.4	118
実施例46	7.0	1.0	6.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.3	-0.5	0.4	115
実施例47	7.0	4.0	3.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.7	-0.2	0.4	108
実施例48	7.0	5.0	2.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	1.0	0.0	0.4	104
実施例49	7.0	7.0	0.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	3.0	0.5	0.5	103
実施例50	7.0	9.0	-2.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	5.0	0.7	0.5	105
実施例51	7.0	10.0	-3.0	100	100	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	8.0	0.9	0.6	109
実施例52	7.0	10.0	-3.0	100	85	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	9.0	1.0	0.7	117
比較例12	7.0	10.0	-3.0	100	65	70	70	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	12.0	1.1	0.7	140
実施例53	18.0	5.0	13.0	適宜変更	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.3	2.0	0.2	0.5	109
実施例54	18.0	5.0	13.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	2.0	0.2	0.5	115
比較例13	18.0	0.5	17.5	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	0.1	-1.1	0.3	175
比較例14	18.0	0.5	17.5	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	0.2	-0.9	0.4	168
実施例55	18.0	1.0	17.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	0.3	-0.6	0.4	117
実施例56	18.0	4.0	14.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	0.7	-0.3	0.4	108
実施例57	18.0	5.0	13.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	1.0	-0.1	0.4	110
実施例58	18.0	7.0	11.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	3.0	0.4	0.5	113
実施例59	18.0	9.0	9.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	5.0	0.6	0.5	114
実施例60	18.0	10.0	8.0	適宜変更	100	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	8.0	0.8	0.6	120

【表 3】

	C (μm)	D (μm)	C-D (μm)	負極合剤層 の多孔度比 (対実施例1)	絶縁層中の バインダ量比 (対実施例1)	E 正極合剤 量布量の 相対値	F 負極合剤 量布量の 相対値	G 絶縁層の 厚みの相 対値	絶縁層 の配置	正極活物質	負極 活物質	A	B	H (LogB- LogA)	絶縁層の細 孔径ピーク の半値幅	一過性劣化率 (実施例1比)
実施例61	18.0	10.0	8.0	適宜変更	85	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	9.0	0.8	0.7	124
実施例62	18.0	10.0	8.0	適宜変更	65	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	12.0	1.0	0.7	127
比較例15	18.0	14.0	4.0	適宜変更	65	100	適宜変更	100	負極上	LiNiMnCoO2	天然黒鉛	1.3	15.0	1.1	0.8	158
実施例63	7.0	5.0	2.0	100	100	100	100	200	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	104
実施例64	7.0	5.0	2.0	100	100	100	100	65	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	97
実施例65	7.0	5.0	2.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	109
比較例16	7.0	0.5	6.5	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	0.1	-1.0	0.3	187
実施例66	7.0	0.5	6.5	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	0.2	-0.8	0.4	128
実施例67	7.0	1.0	6.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	0.3	-0.5	0.4	123
実施例68	7.0	4.0	3.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	0.7	-0.2	0.4	117
実施例69	7.0	5.0	2.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	1.0	0.0	0.4	111
実施例70	7.0	7.0	0.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	3.0	0.5	0.5	108
実施例71	7.0	9.0	-2.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	5.0	0.7	0.5	110
実施例72	7.0	10.0	-3.0	100	100	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	8.0	0.9	0.6	117
実施例73	7.0	10.0	-3.0	100	85	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	9.0	1.0	0.7	120
比較例17	7.0	10.0	-3.0	100	65	適宜変更	100	100	負極上	LiFePO4	HC	1.0	12.0	1.1	0.7	179
実施例74	7.0	5.0	2.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.5	98
比較例18	7.0	0.5	6.5	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.1	-1.0	0.3	151
実施例75	7.0	0.5	6.5	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.2	-0.8	0.4	119
実施例76	7.0	1.0	6.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.3	-0.5	0.4	108
実施例77	7.0	4.0	3.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	0.7	-0.2	0.4	97
実施例78	7.0	5.0	2.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	1.0	0.0	0.4	100
実施例79	7.0	7.0	0.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	3.0	0.5	0.5	104
実施例80	7.0	9.0	-2.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	5.0	0.7	0.5	107
実施例81	7.0	10.0	-3.0	100	100	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	8.0	0.9	0.6	115
実施例82	7.0	10.0	-3.0	100	85	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	9.0	1.0	0.7	116
比較例19	7.0	10.0	-3.0	100	65	100	100	100	セパレータ上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	12.0	1.1	0.7	148
実施例83	7.0	6.0	1.0	100	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.6	104
実施例84	7.0	8.0	-1.0	100	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.7	107
実施例85	7.0	10.0	-3.0	100	100	100	100	100	負極上	LiNiMnCoO2	HC	1.0	2.0	0.3	0.8	119

上記の実施例及び比較例における一過性劣化率の結果をグラフによって図 8 に図示する。図 8 においては、横軸が $\text{LOG}(B) - \text{LOG}(A)$ の値であり、縦軸が一過性劣化率である。図 8 から把握されるように、 $-0.8 \leq \text{LOG}(B) - \text{LOG}(A) \leq 1.0$ の関係式 (1) を満たす実施例の電池においては、一過性劣化が抑制されていた。

【0120】

負極の合剤層における細孔分布の細孔ピーク径 A と、絶縁層における細孔分布の細孔ピーク径 B とが、関係式 (1) を満たすことにより、電池の一過性劣化が抑制される原理については、必ずしも完全に説明されているわけではないが、絶縁層のイオン伝導性が面方向で均一化することにより電極面方向の反応不均一を抑制できることによって、電池の一過性劣化が抑制されると考えられる。

10

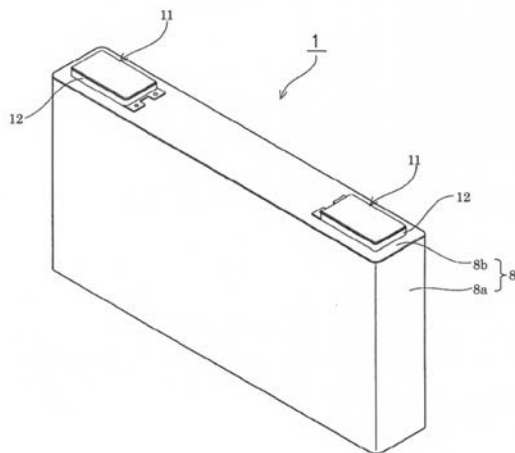
【符号の説明】

【0121】

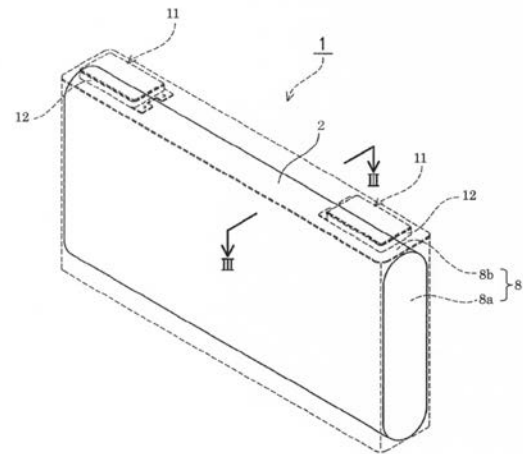
- 1 : 蓄電素子 (非水電解質二次電池)、
- 2 : 電極体、
- 3 : 正極、 3a : 正極の電極基材、 3b : 正極の合剤層、
- 4 : セパレータ、
- 5 : 負極、 5a : 負極の電極基材、 5b : 負極の合剤層、
- 6 : 中間層、
- 7 : 絶縁層、
- 8 : ケース、 8a : ケース本体、 8b : 蓋板、
- 9 : 電解液、
- 10 : 集電部、
- 11 : 外部端子、
- 12 : 外部絶縁部材。

20

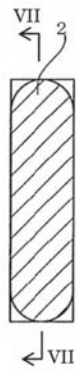
【図 1】



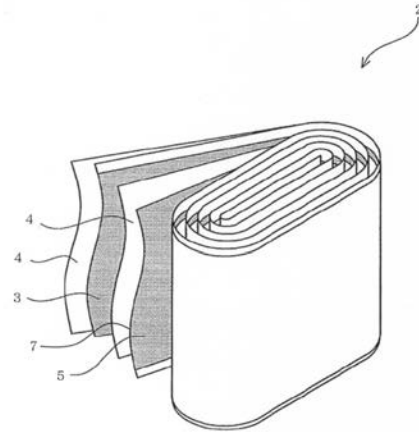
【図 2】



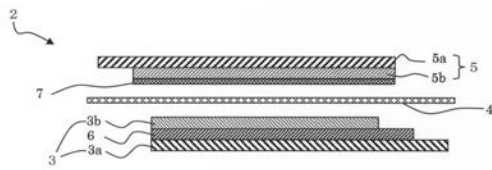
【 図 3 】



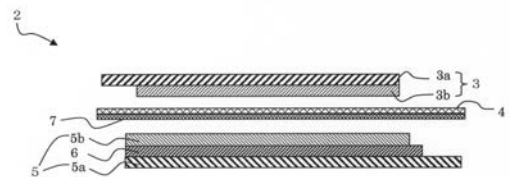
【 図 4 】



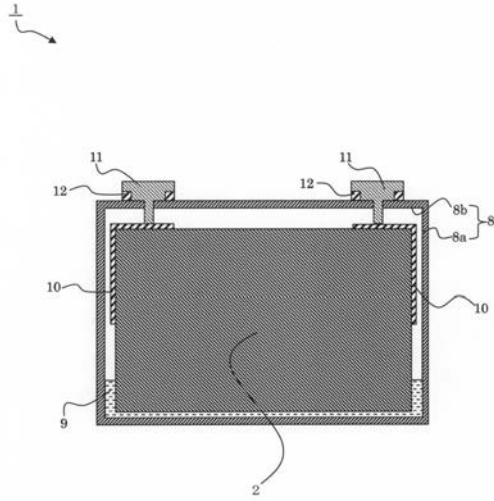
【 図 5 】



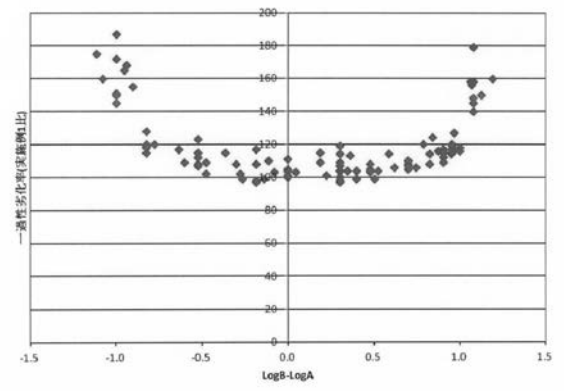
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/04 (2006.01)	H 0 1 M	10/04	W	
H 0 1 M 2/18 (2006.01)	H 0 1 M	2/18	Z	
H 0 1 G 11/24 (2013.01)	H 0 1 G	11/24		
H 0 1 G 11/38 (2013.01)	H 0 1 G	11/38		
H 0 1 G 11/52 (2013.01)	H 0 1 G	11/52		
H 0 1 G 11/42 (2013.01)	H 0 1 G	11/42		

(72)発明者 加古 智典

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

(72)発明者 森 澄男

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

F ターム(参考) 5E078 AA02 AA05 AA15 AB03 AB06 AB13 AB16 BA04 BA12 BA17
 BA26 BA27 BA29 BA30 BA44 BA47 BA53 BA62 BA63 BA73
 BA75 BB33 BB37 CA05 CA06 CA07 CA10 CA11 CA19 CA20
 DA02 DA06 EA03 FA12 FA13 HA05 HA12
 5H021 AA06 CC03 CC15 EE21 EE22 HH03 HH10
 5H024 AA01 AA02 AA07 AA09 AA11 CC02 CC12 DD09 DD17 EE03
 EE09 HH13 HH15
 5H028 AA08 CC08 CC12 EE04 EE05 EE06 HH05
 5H029 AJ02 AK01 AK03 AK16 AL02 AL03 AL04 AL06 AL07 AL11
 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ04 DJ13 DJ16
 EJ03 EJ05 EJ12 HJ05 HJ06 HJ12
 5H050 AA02 BA01 BA08 BA15 BA17 CA01 CA08 CA09 CA20 CB02
 CB03 CB05 CB07 CB08 CB11 DA11 DA19 EA10 EA24 EA27
 EA28 FA09 FA17 HA05 HA06