

(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2020-95985  
(P2020-95985A)

(43) 公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1M 10/36 (2010.01)	HO 1M 10/36 Z	5H029
HO 1M 4/583 (2010.01)	HO 1M 4/583	5H050

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2020-54514 (P2020-54514)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	令和2年3月25日(2020.3.25)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(62) 分割の表示	特願2014-182947 (P2014-182947) の分割	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
原出願日	平成26年9月9日(2014.9.9)	(72) 発明者	平田 美由希 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	阿部 奈緒人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	武下 宗平 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

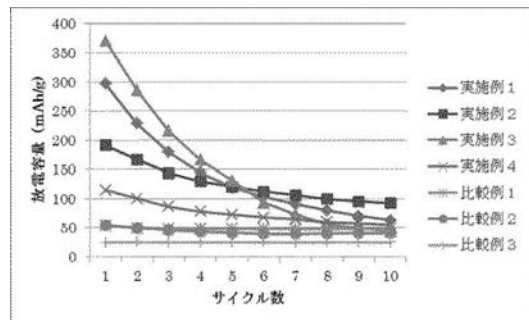
(54) 【発明の名称】 多孔質炭素、及び蓄電素子

(57) 【要約】

【課題】 高いエネルギー密度を有する非水電解液蓄電素子を提供すること。

【解決手段】 アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒、ハロゲン原子を含む電解質塩、及びハロゲン原子を含むアニオンを結合可能な部位を有する化合物を含有する非水電解液と、を有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極活物質に用いる炭素活物質が、三次元網目構造の連通した孔径2 nm以上のメソ孔を有する非晶質の多孔質炭素である非水電解液蓄電素子を提供する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒、ハロゲン原子を含む電解質塩、及びハロゲン原子を含むアニオンを結合可能な部位を有する化合物を含有する非水電解液と、を有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極活物質に用いる炭素活物質が、三次元網目構造の連通した孔径 2 nm 以上のメソ孔を有する非晶質の多孔質炭素であることを特徴とする非水電解液蓄電素子。

## 【請求項 2】

前記多孔質炭素の BET 比表面積の値が  $500 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メソ孔直径の値が  $2 \sim 200 \text{ nm}$ 、ミクロ孔容積が  $0.01 \sim 1.00 \text{ mL} / \text{g}$  である請求項 1 に記載の非水電解液蓄電素子。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、正極にアニオン、負極にカチオンを挿入乃至脱離する非水電解液蓄電素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯機器の小型化、高性能化に伴い高いエネルギー密度を持つ非水電解液蓄電素子の特性が向上し、普及しており、より大容量で安全性に優れた非水電解液蓄電素子の開発も進められ、電気自動車等への搭載も始まっている。

20

## 【0003】

このような非水電解液蓄電素子としては、リチウムコバルト複合酸化物等の正極と、炭素の負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とからなり、充電時には、正極中のリチウムが脱離して負極の炭素に挿入され、放電時には負極に挿入されたりチウムが脱離して正極の複合酸化物に戻るにより充放電されるリチウムイオン二次電池が多く使用されている。

## 【0004】

一方、蓄電素子がハイブリット自動車等に使用される場合には、瞬時に大電流の出力が可能であることが必須であり、さらには回生エネルギーで充電できることが望ましく、エネルギー密度よりも高速充放電特性が重要となってくるため、化学反応を必要とせず高速で充放電可能な電気二重層キャパシタが使用されている。しかし、リチウムイオン蓄電素子と比較すると、エネルギー密度は数 10 分の 1 であり十分な容量を確保するためには重い蓄電素子が必要となり、自動車に積載した場合には燃費向上を妨げていた。

30

## 【0005】

エネルギー密度が高く、高速充放電に適した蓄電素子として、導電性高分子、炭素材料等を正極に用い、炭素等の負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とからなり、充電時には、非水電解液中のアニオンが正極へ、カチオンが負極へ挿入し、放電時には、正極、および、負極に挿入されたアニオン、及び、カチオンが電解液中へ脱離することにより充放電が行われる、いわゆるデュアルインターカレーションタイプの非水電解液蓄電素子の実用化が期待されている。

40

## 【0006】

リチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を使用した場合には、下記反応式に示すように、非水電解液中から正極に  $\text{PF}_6^-$  が挿入され、負極に  $\text{Li}^+$  が挿入されることにより充電が行われ、正極から  $\text{PF}_6^-$ 、負極から  $\text{Li}^+$  が非水電解液へ脱離することにより放電が行われる。

## 【0007】

【化 1】



————→ 充電反応

←----- 放電反応

10

【0008】

アニオンを吸蔵・放出する活物質としては、特許文献1～3のように黒鉛を用いた場合が知られている。

正極活物質として黒鉛を用いた場合には、特許文献1（特許第4392169号公報）記載のように充電終止電圧リチウム参照極に対して5.3～5.6Vとすることにより、高容量の二次電池が得られることが知られている。特許文献2（特許第4314087号公報）には、ホウ素化黒鉛を用いることによりサイクル特性の優れた二次電池が得られる旨記載され、特許文献3（特許第4569126号公報）には、高速放電特性を得るための特に負極として、金属リチウム、又はBET法比表面積が0.5m<sup>2</sup>/g～25.0m<sup>2</sup>/gで、粒径1μm～100μmの炭素質材料を用いることが開示されている。

20

しかし、本発明者らの検討によれば、正極に黒鉛を用いた場合、容量を十分に高めることができない。

【0009】

特許文献4のWO2008-123606号公報には、植物由来の材料を800乃至1400にて炭素化した後、酸又はアルカリで処理する植物由来の材料を原料とした多孔質炭素材料の製造方法により、ケイ素の含有率が10重量%以上である植物由来の材料を原料とし電極用多孔質炭素材料を得ることができる旨記載されているが、この技術は、燃料電池に関するものであって、二次電池に関するものではなく、また、得られる多孔質炭素材料は、窒素BET法による比表面積の値が10m<sup>2</sup>/g、細孔の容積が0.1cm<sup>3</sup>/gという貧多孔質のものである。

30

特許文献5のWO2011-065484号公報には、比表面積が200～3000m<sup>2</sup>/gでの炭素多孔質材料を電極に用いてなる電気二重層キャパシタを有する電池が記載されているが、この技術も、窒素含有炭素材料が燃料電池のEDLC用電極材料としてより適しているとの認識による、燃料電池に関するものであって、二次電池に関するものではなく、また、メラミン樹脂の原料であるメラミンモノマーは、熱処理によって昇華するため、直接、窒素含有多孔質炭素材料の原料とすることができず、容易に窒素含有多孔質炭素材料を製造することが難しかった点の克服を主眼とするものであるにすぎない。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記従来技術に鑑みて、高いエネルギー密度を有する非水電解液蓄電素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するための手段としては、以下のとおりである。即ち、前記本発明の目的は、つぎの(1)に記載の「非水電解液蓄電素子」によって解決される。

(1) 「アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極

50

と、非水溶媒、ハロゲン原子を含む電解質塩、及びハロゲン原子を含むアニオンを結合可能な部位を有する化合物を含有する非水電解液と、を有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極活物質に用いる炭素活物質が、三次元網目構造の連通した孔径2 nm以上のメソ孔を有する非晶質の多孔質炭素であることを特徴とする非水電解液蓄電素子」。

【発明の効果】

【0012】

以下の詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明によれば、(1)黒鉛以上の比容量を有することのできる蓄電素子を提供でき、(2)正極へのアニオンの挿入を利用することができ高容量の蓄電素子を提供でき、(3)高濃度の電解液が使用可能であり、セルのエネルギー密度を高めることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例、比較例に於ける放電容量と放電電流値の値をプロットしたものを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、上記(1)に記載の構成を有する「非水電解液蓄電素子」に係るものであるが、この「非水電解液蓄電素子」は、以降の詳細な説明から理解されるように、つぎの(2)～(4)に記載される態様の「非水電解液蓄電素子」をも包含するので、これらについても併せて詳細に説明する。

20

(2)「前記多孔質炭素のBET比表面積の値が500～2000 m<sup>2</sup>/g、メソ孔直径の値が2～200 nm、ミクロ孔容積が0.01～1.00 mL/gである前記(1)に記載の非水電解液蓄電素子。」

(3)「前記負極活物質も炭素質材料からなりである両極炭素二次電池であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の非水電解液蓄電素子。」

(4)「前記正極活物質に用いる炭素活物質が、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>イオンをインターカレーションするものであることを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれか1に記載の非水電解液蓄電素子。」

【0015】

[非水電解液蓄電素子の構成]

30

(1.正極)

前記正極は、正極蓄電物質(正極活物質等)を含んでいれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極集電体上に正極活物質を有する正極材を備えた正極、などが挙げられる。

前記正極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、などが挙げられる。

【0016】

(1-1.正極材)

前記正極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極活物質を少なくとも含み、更に必要に応じて導電助剤、バインダ、増粘剤、などを含んでなる。

40

【0017】

(1)正極活物質

正極活物質としては、炭素活物質が三次元網目構造の連通した孔径2 nm以上の細孔(メソ孔)を有した非晶質多孔質炭素を用いる。該「三次元網目構造の連通した孔径2 nm以上のメソ孔を有する正極活物質」は、メソ孔(空洞部)と炭素材料部とが接する面の両側に亘り正負の電解質イオンが対をなして存在することにより電荷二重層が形成されるキャパシタであるから、対をなして既に存在する電解質イオンの移動の方が、極活物質と順次化学反応して後、発生した電解質イオンが次に移動するよりも速いこと、電力供給能は、空洞部の容積の大きさもさることながら、正負の電解質イオン対を存在させ得るメソ孔

50

の表面積の大きさに依存する。

非晶質多孔質炭素についてみると、該キャパシタの時定数（充放電時の応答の遅さ）は、非水電解液のキャパシタンスだけでなく、これにオーミックコンタクトする炭素材料部の抵抗値にも因る。さらに、両電解質イオンは、それぞれのための極活物質と結合・分離を繰り返す化学反応を伴うので、そのための部位の多いことが好ましい点をも考慮することができる。

【0018】

多孔質炭素において、メソ孔は必須であるがマイクロ孔は必須ではない。したがって、マイクロ孔は存在していても、存在していなくても良いが、炭素材料形成源としての有機物質は炭化時に通常揮発性物質を放出して炭化し、したがって通常は放出跡としてマイクロ孔を残すので、マイクロ孔の全くないものは難しい。これに対して、メソ孔は、通常、意図的に形成される。例えば、知られているように、酸（アルカリ）可溶性の金属、例えば  $SiO_2$  のような金属酸化物や金属塩、金属含有有機物のスケルトンと炭素物質又はその原料たる有機材料とを一緒に成型したのち、酸（又はアルカリ）でスケルトン部分を溶解し去った痕跡がメソ孔となる場合も多い。

10

ここで、本明細書においては、細孔径が 2 nm 未満のものをマイクロ孔、細孔径が 2 ~ 50 nm のものをメソ孔と称することとする。電解質イオンのサイズは 0.5 nm ~ 2 nm であるから、マイクロ孔はイオンの移動にさほど寄与するとは云い難い。したがって、イオンの円滑移動のためには、メソ孔が重要となる。ちなみに、同じ炭素質材料である活性炭における孔のサイズは、平均 1 nm 程度と云われており、活性炭の場合には、例外なく発熱を伴う（エンタルピーの減少）全ての吸着の 1 つと見なされる。

20

上記サイズのメソ孔は 3 次元網目構造を成すことが望ましい。三次元網目構造とは、立体的にメソ孔がつながった構造のものである。メソ孔が 3 次元網目構造を成していれば、イオンが円滑に移動する。

【0019】

比表面積は  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることが望ましい。

比表面積が  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満であると、気孔の形成量が不十分で、イオンの挿入が十分に行われず、高容量化できない。

一方、比表面積は  $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることが望ましい比表面積が  $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えると、メソ孔の形成が十分でないため、イオンの挿入を阻害してしまうため、高容量化できない。

30

上記メソ孔は開気孔であって、気孔部分が連続するような構成となっていることが必要である。上記構成であれば、イオンが円滑に移動する。

上記マイクロ孔の容積は  $1.00 \text{ ml} / \text{g}$  以下であることが望ましい。

マイクロ孔の容積が  $1.00 \text{ ml} / \text{g}$  を超えると、イオンの挿入、脱離の阻害となり、容量低下を起こす可能性がある。

なお、このような多孔質炭素は、材料自体としては公知であり、したがって、本明細書において本発明実施のためその入手法（例えば、製法）を縷々詳述することは、差し控える。

例えば、特開 2001-229914 号公報には、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドン等の熱可塑性樹脂を焼成して得られ、熱重量測定（TG）において、 $200 \text{ ml} / \text{分}$  の空気気流中、昇温速度  $20 \text{ } / \text{分}$  にて昇温した際、第一段目の重量減少の開始温度が  $350 \sim 600$  であり、該第一段目の重量減少量が昇温前の重量の  $3 \sim 20\%$  である非晶質炭素の被膜が記載されている。ただし当該公報には、この被膜は、従来と同様、Li イオンのみが電極・電解質間を移動するリチウムイオン二次電池（LiB）の負極活物質として用いることが記載されるだけであって、Li イオン負イオンの双方が両電極・電解質間を移動する両極炭素二次電池（DCB）の正極活物質として用いることを示唆するものではない。

40

換言すれば、本発明においては、 $PF_6^-$  イオンのような大きいサイズの負イオンが、正極活物質としての前記炭素活物質のメソ孔から侵入して該炭素活物質中にインターカレ

50

ーションし得るものであることを意味している。

#### 【0020】

##### (2) バインダおよび増粘剤

前記バインダ、および、増粘剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、印加される電位に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム(EPBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

10

#### 【0021】

##### (3) 導電助剤

前記導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素質材料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0022】

##### (1-2. 正極集電体)

前記正極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたもので、印加される電位に対して安定であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンタル、などが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチール、アルミニウムが特に好ましい。

前記正極集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

20

30

#### 【0023】

##### (1-3. 正極の作製方法)

前記正極は、前記正極活物質に、必要に応じて前記バインダ、前記増粘剤、前記導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした正極材を、前記正極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒、などが挙げられる。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコール、などが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエン、などが挙げられる。

なお、前記正極活物質をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたりすることもできる。

40

#### 【0024】

##### (2. 負極)

前記負極は、負極活物質を含んでいれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、負極集電体上に負極活物質を有する負極材を備えた負極、などが挙げられる。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、などが挙げられる。

#### 【0025】

##### (2-1. 負極材)

50

前記負極材としては、負極蓄電物質（負極活物質等）を少なくとも含み、更に必要に応じて導電助剤、バインダ、増粘剤、などを含んでなる。

#### 【0026】

##### (1) 負極活物質

前記負極活物質としては、少なくとも非水溶媒系でリチウムイオンを吸蔵脱離する物質であれば特に制限はなく、具体的には、炭素質材料、酸化アンチモン錫、一酸化珪素等のリチウムを吸蔵、放出可能な金属酸化物、アルミニウム、錫、珪素、亜鉛等のリチウムと合金化可能な金属又は金属合金、リチウムと合金化可能な金属と該金属を含む合金とリチウムとの複合金化合物、チッ化コバルトリチウム等のチッ化金属リチウム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中

10

でも、安全性とコストの点から、炭素質材料が特に好ましい。  
前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物、などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が特に好ましい。

#### 【0027】

##### (2) バインダおよび増粘剤

前記バインダおよび増粘剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、印加される電位に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダ、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム（EPBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダ、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）が好ましい。

20

#### 【0028】

##### (3) 導電助剤

前記導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素質材料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

#### 【0029】

##### 2-2. 負極集電体

前記負極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記負極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたもので、印加される電位に対して安定であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、などが挙げられる。これらの中でもステンレススチール、銅、アルミニウムが特に好ましい。

40

前記集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記集電体の大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0030】

##### 2-3. 負極の作製方法

前記負極は、前記負極活物質に、必要に応じて前記バインダおよび増粘剤、前記導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした負極材を、前記負極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、前記正極の作製方法と同様の溶媒を用いることができる。

50

また、前記負極活物質に前記バインダおよび増粘剤、前記導電剤等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着、スパッタ、メッキ等の手法で前記負極集電体上に前記負極活物質の薄膜を形成することもできる。

【0031】

(3. 非水電解液)

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質塩を溶解してなる電解液である。

【0032】

(3-1. 非水溶媒)

前記非水溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、非プロトン性有機溶媒が好適である。

10

前記非プロトン性有機溶媒としては、鎖状カーボネート、環状カーボネート等のカーボネート系有機溶媒が用いられ、低粘度な溶媒が好ましい。これらの中でも、電解質塩の溶解力が高い点から、鎖状カーボネートが好ましい。

【0033】

前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(EMC)、などが挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート(DMC)が好ましい。

前記DMCの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記非水溶媒に対して70質量%以上が好ましく、83質量%以上がより好ましい。前記DMCの含有量が、70質量%未満であると、残りの溶媒は誘電率が高い環状物質(環状カーボネートや環状エステル等)である場合には、誘電率が高い環状物質の量が増えるため、3M以上の高濃度の非水電解液を作製したときに粘度が高くなりすぎ、非水電解液の電極へのしみ込みや、イオン拡散の点で不具合を生じることがある。

20

【0034】

前記環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、などが挙げられる。

前記環状カーボネートとしてエチレンカーボネート(EC)と、前記鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート(DMC)とを組み合わせた混合溶媒を用いる場合には、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合割合は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、質量比(EC:DMC)が、3:10~1:99が好ましく、3:10~1:20がより好ましい。

30

【0035】

なお、前記非水溶媒としては、必要に応じて、環状エステル、鎖状エステル等のエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテル等のエーテル系有機溶媒、などを用いることができる。

前記環状エステルとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、などが挙げられる。

40

前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル(酢酸メチル(MA)、酢酸エチル等)、ギ酸アルキルエステル(ギ酸メチル(MF)、ギ酸エチル等)、などが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、アルキル-1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、などが挙げられる。

前記鎖状エーテルとしては、例えば、1,2-ジメトシキエタン(DME)、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、などが挙げられる。

50

## 【0036】

## (3-2. 電解質塩)

前記電解質塩としては、リチウム塩を使用する。非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものであれば特に制限はなく、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ )、ホウ弗化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六弗化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド ( $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ )、リチウムビスファーフルオロエチルスルホニルイミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ )、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から、 $\text{LiPF}_6$  が特に好ましい。

10

前記電解質塩の濃度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記非水溶媒中に、 $0.5\text{ mol/L} \sim 6\text{ mol/L}$  が好ましく、電池容量と出力の両立の点から、 $2\text{ mol/L} \sim 4\text{ mol/L}$  がより好ましい。

## 【0037】

## (4. セパレータ)

前記セパレータは、正極と負極の短絡を防ぐために正極と負極の間に設けられる。

前記セパレータの材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの材質としては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布、マイクロポア膜などが挙げられる。

20

これらの中で好ましいものとしては、電解液保持の観点より気孔率50%以上のものが好ましい。形状としては微多孔(マイクロポア)を有する薄膜タイプよりも、不織布系が気孔率が高いため好ましい。厚みとしては短絡防止と電解液保持の観点から $20\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

前記セパレータの大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの構造は、単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。

30

## 【0038】

## (5. 非水電解液蓄電素子の製造方法)

本発明の非水電解液蓄電素子は、前記正極、前記負極、及び前記非水電解液と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて電池外装缶等の他の構成部材を用いることも可能である。前記非水電解液蓄電素子を組み立てる方法としては、特に制限はなく、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

本発明の非水電解液蓄電素子の形状については、特に制限はなく、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。前記形状としては、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ、などが挙げられる。

40

## 【0039】

## (6. 用途)

本発明の非水電解液蓄電素子の用途としては、特に制限はなく、各種用途に用いることができ、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメ

50

ラ、などが挙げられる。

前記導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素質材料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0040】

##### (1-2. 正極集電体)

前記正極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたもので、印加される電位に対して安定であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンタル、などが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチール、アルミニウムが特に好ましい。

前記正極集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0041】

##### (1-3. 正極の作製方法)

前記正極は、前記正極活物質に、必要に応じて前記バインダ、前記増粘剤、前記導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした正極材を、前記正極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒、などが挙げられる。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコール、などが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエン、などが挙げられる。

なお、前記正極活物質をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたりすることもできる。

#### 【0042】

##### (2. 負極)

前記負極は、負極活物質を含んでいれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、負極集電体上に負極活物質を有する負極材を備えた負極、などが挙げられる。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、などが挙げられる。

#### 【0043】

##### (2-1. 負極材)

前記負極材としては、負極蓄電物質(負極活物質等)を少なくとも含み、更に必要に応じて導電助剤、バインダ、増粘剤、などを含んでなる。

#### 【0044】

##### (1) 負極活物質

前記負極活物質としては、少なくとも非水溶媒系でリチウムイオンを吸蔵脱離する物質であれば特に制限はなく、具体的には、炭素質材料、酸化アンチモン錫、一酸化珪素等のリチウムを吸蔵、放出可能な金属酸化物、アルミニウム、錫、珪素、亜鉛等のリチウムと合金化可能な金属又は金属合金、リチウムと合金化可能な金属と該金属を含む合金とリチウムとの複合金化合物、チッ化コバルトリチウム等のチッ化金属リチウム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、安全性とコストの点から、炭素質材料が特に好ましい。

前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛(グラファイト)、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物、などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が特に好ましい。

#### 【0045】

10

20

30

40

50

## (2) バインダおよび増粘剤

前記バインダおよび増粘剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、印加される電位に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム(EPBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

10

## 【0046】

## (3) 導電助剤

前記導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素質材料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0047】

## 2-2. 負極集電体

前記負極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

20

前記負極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたもので、印加される電位に対して安定であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、などが挙げられる。これらの中でもステンレススチール、銅、アルミニウムが特に好ましい。

前記集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記集電体の大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

30

## 【0048】

## 2-3. 負極の作製方法

前記負極は、前記負極活物質に、必要に応じて前記バインダおよび増粘剤、前記導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした負極材を、前記負極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、前記正極の作製方法と同様の溶媒を用いることができる。

また、前記負極活物質に前記バインダおよび増粘剤、前記導電剤等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着、スパッタ、メッキ等の手法で前記負極集電体上に前記負極活物質の薄膜を形成することもできる。

40

## 【0049】

## (3. 非水電解液)

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質塩を溶解してなる電解液である。

## 【0050】

## (3-1. 非水溶媒)

前記非水溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、非プロトン性有機溶媒が好適である。

前記非プロトン性有機溶媒としては、鎖状カーボネート、環状カーボネート等のカーボネート系有機溶媒が用いられ、低粘度な溶媒が好ましい。これらの中でも、電解質塩の溶解力が高い点から、鎖状カーボネートが好ましい。

50

## 【0051】

前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、などが挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート（DMC）が好ましい。

前記DMCの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記非水溶媒に対して70質量%以上が好ましく、83質量%以上がより好ましい。前記DMCの含有量が、70質量%未満であると、残りの溶媒は誘電率が高い環状物質（環状カーボネートや環状エステル等）である場合には、誘電率が高い環状物質の量が増えるため、3M以上の高濃度の非水電解液を作製したときに粘度が高くなりすぎ、非水電解液の電極へのしみ込みや、イオン拡散の点で不具合を生じることがある。

#### 【0052】

前記環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、などが挙げられる。

前記環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）と、前記鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）とを組み合わせた混合溶媒を用いる場合には、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合割合は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、質量比（EC：DMC）が、3：10～1：99が好ましく、3：10～1：20がより好ましい。

#### 【0053】

なお、前記非水溶媒としては、必要に応じて、環状エステル、鎖状エステル等のエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテル等のエーテル系有機溶媒、などを用いることができる。

前記環状エステルとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、などが挙げられる。

前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル（酢酸メチル（MA）、酢酸エチル等）、ギ酸アルキルエステル（ギ酸メチル（MF）、ギ酸エチル等）、などが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン、などが挙げられる。

前記鎖状エーテルとしては、例えば、1,2-ジメトシキエタン（DME）、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、などが挙げられる。

#### 【0054】

##### （3-2.電解質塩）

前記電解質塩としては、リチウム塩を使用する。非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものであれば特に制限はなく、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）、過塩素酸リチウム（LiClO<sub>4</sub>）、塩化リチウム（LiCl）、ホウ弗化リチウム（LiBF<sub>4</sub>）、六弗化砒素リチウム（LiAsF<sub>6</sub>）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>）、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド（LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>）、リチウムビスファーフルオロエチルスルホニルイミド（LiN(CF<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>）、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から、LiPF<sub>6</sub>が特に好ましい。

前記電解質塩の濃度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記非水溶媒中に、0.5mol/L～6mol/Lが好ましく、電池容量と出力の両立の点から、2mol/L～4mol/Lがより好ましい。

#### 【0055】

10

20

30

40

50

## (4. セパレータ)

前記セパレータは、正極と負極の短絡を防ぐために正極と負極の間に設けられる。

前記セパレータの材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの材質としては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成バルブ混抄紙等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布、マイクロポア膜などが挙げられる。

これらの中で好ましいものとしては、電解液保持の観点より気孔率50%以上のものが好ましい。形状としては微多孔(マイクロポア)を有する薄膜タイプよりも、不織布系が気孔率が高いため好ましい。厚みとしては短絡防止と電解液保持の観点から20 $\mu$ m以上が好ましい。

前記セパレータの大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの構造は、単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。

## 【0056】

## (5. 非水電解液蓄電素子の製造方法)

本発明の非水電解液蓄電素子は、前記正極、前記負極、及び前記非水電解液と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて電池外装缶等の他の構成部材を用いることも可能である。前記非水電解液蓄電素子を組み立てる方法としては、特に制限はなく、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

本発明の非水電解液蓄電素子の形状については、特に制限はなく、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。前記形状としては、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ、などが挙げられる。

## 【0057】

## (6. 用途)

本発明の非水電解液蓄電素子の用途としては、特に制限はなく、各種用途に用いることができ、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックリーダー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、などが挙げられる。

## 【実施例】

## 【0058】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

## 【0059】

## [実施例1]

正極活物質として炭素A(東洋炭素製)、導電助剤としてアセチレンブラック(デンカブラック粉状:電気化学工業)、バインダとしてアクリレート系ラテックス(TRD202A:JSR)、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(ダイセル2200:ダイセル化学工業)を、各々、固形分の重量比で100:7.6:5:4になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量の平均は1.2mg/cm<sup>2</sup>であった。これを16mmに打ち抜いて正極とした。

セパレータは、ガラス濾紙(gA100:ADVANTEC)を16mmに打ち抜き

10

20

30

40

50

たものを2枚、負極には 16 mmのリチウム金属箔を用いた。

電解液は2 mol/LのLiPF<sub>6</sub>のDMC溶液を用いた。

【0060】

<電池の作製、測定>

上記、正極、および、セパレータを150 で4時間真空乾燥後、乾燥アルゴングローブボックス中で、2032型コインセルを組み立てた。

作製した蓄電素子を25 の恒温槽中に保持し、以下のような条件で充放電試験を実施した。基準電流値を0.3 mAとした。また、全て、充電はカットオフ電圧5.2 Vで定電流、放電はカットオフ電圧3.0 Vとし、充電と放電、放電と充電の間には5分間の休止を入れた。

充放電試験条件；充電 2 mA 放電 2 mA 10回

【0061】

[実施例2]

正極活物質として炭素B（東洋炭素製）、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状：電気化学工業）、バインダとしてアクリレート系ラテックス（TRD202A：JSR）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ダイセル2200：ダイセル化学工業）を、各々、固形分の重量比で100：7.5：2.9：15.3になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚さ20 μmのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量の平均は1.8 mg/cm<sup>2</sup>であった。これを16 mmに打ち抜いて正極とした。それ以外は実施例1と同じ方法で電極、及び電池を作成した。基準電流値を0.3 mAとしそれ以外は実施例1と同じ方法で評価した。

【0062】

[実施例3]

正極活物質として炭素C（東洋炭素製）を使用し、それ以外は実比較例1と同じ方法で電極、及び電池を作成した。乾燥後の目付け量の平均は1.0 mg/cm<sup>2</sup>であった。基準電流値を0.3 mAとしそれ以外は実施例1と同じ方法で評価した。

【0063】

[実施例4]

正極活物質として炭素D（東洋炭素製）を使用し、それ以外は実比較例1と同じ方法で電極、及び電池を作成した。乾燥後の目付け量の平均は2.5 mg/cm<sup>2</sup>であった。基準電流値を0.3 mAとしそれ以外は実施例1と同じ方法で評価した。

（ここで、実施例1～4における炭素A、B、CおよびDは、順に、前記特開2001-229914号公報の実施例1, 2, 4および5記載の炭素に準じたものである。）

【0064】

[比較例1]

正極活物質としては、天然黒鉛（特CP：日本黒鉛工業製）を用い、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状：電気化学工業）、バインダとしてアクリレート系ラテックス（TRD202A：JSR）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ダイセル2200：ダイセル化学工業）を、各々、固形分の重量比で100：7.5：3.0：3.8になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚さ20 μmのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量の平均は10.5 mg/cm<sup>2</sup>であった。それ以外は実施例1と同じ方法で電極、及び電池を作成した。基準電流値を0.075 mAとしそれ以外は実施例1と同じ方法で評価した。

【0065】

[比較例2]

正極活物質としては、活性炭（ベルファインAP：ATEレクトロード製）を用いた。それ以外は実比較例1と同じ方法で電極、及び電池を作成した。乾燥後の目付け量の平均は8.9 mg/cm<sup>2</sup>であった。基準電流値を2.0 mAとしそれ以外は実施例1と同じ

10

20

30

40

50

方法で評価した。

【0066】

[比較例3]

正極活物質としては、メソポーラスカーボン（カーボンメソポーラス：シグマアルドリッチ製）を用い、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状：電気化学工業）、バインダとしてアクリレート系ラテックス（TRD202A：JSR）、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（ダイセル2200：ダイセル化学工業）を、各々、固形分の重量比で100：7.5：5.8：17.8になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量の平均は1.3mg/cm<sup>2</sup>であった。それ以外は実施例1同じ方法で電極、及び電池を作成した。

基準電流値を0.075mAとしそれ以外は実施例1と同じ方法で評価した。これらの結果を表1に纏めて示す。

【0067】

【表1】

	D50 ( $\mu$ m)	三次元網目構造の メソ孔の有無	メソ孔直径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	(I) mAh./g	(II) mAh./g
実施例1	7.4	有	6	1562	119	63
実施例2	3.5	有	10	1490	121	92
実施例3	2.4	有	2	2014	131	44
実施例4	18.7	有	189	503	72	60
比較例1	5.2	無	—	10	49	47
比較例2	9.6	無	—	1732	41	40
比較例3	5.5	無	6.4	224	25	25

【0068】

表1に充放電試験結果として、基準電流値における5回目の放電容量と10回目の放電容量をそれぞれ(I)、(II)に示す。また、正極活物質の物性値も合わせて示した。D50はレーザー回折法、メソ孔直径はガス吸着曲線のBJH法より算出、比表面積はガス吸着法による測定値である。放電容量は、正極活物質重量あたりの比容量として記載している。

【0069】

実施例1は、基準電流値における5回目の放電容量が100mAh/gを超える高容量となった。10回目の放電容量は63mAh/gであった。

実施例2は基準電流値における5回目の放電容量が100mAh/gを超える高容量となり、10回目の放電容量は44mAh/gであった。

実施例3は基準電流値における5回目の放電容量が100mAh/gを超える高容量となり、10回目の放電容量は92mAh/gであった。

実施例4は基準電流値における5回目の放電容量が72mAh/gと高容量であり、10回目の放電容量は60mAh/gであった。

これに対し、比較例1（天然黒鉛）は基準電流値における5回目の放電容量は実施例1、2、3、4より低く、49mAh/gであり、基準電流値における10回目の放電容量も実施例1、2、4より低く、実施例3と同等の47mAh/gであった。比較例2（活性炭）は比表面積が高いものの基準電流値における5回目の放電容量は実施例1、2、3、4より低く41mAh/gであり、基準電流値における10回目の放電容量も実施例1、2、3、4より低く、40mAh/gであった。比較例3（メソポーラスカーボン）は

基準電流値における5回目の放電容量は実施例1、2、3、4より低く、25 mA h / gであり、基準電流値における10回目の放電容量も実施例1、2、3、4より低く、25 mA h / gであった。これは、メソ孔を有するものの三次元網目構造を有しておらず、イオンが円滑に移動していないためと考えられる。

【0070】

基準電流値における5回目の放電容量に対する10回目の放電容量について、実施例1は容量変化が大きく放電容量維持率が52%であり、実施例2は放電容量維持率が76%、実施例3は放電容量維持率が33%、実施例3は放電容量が83%であったのに対し、比較例1～3の放電容量維持率は約100%であった。低容量であるほど放電容量維持率は高くなっているが、絶対的な容量は実施例1、2、3、4の方が高く、より高い容量を得られる。

10

【0071】

また、図1に実施例1～4と比較例1～3の充放電サイクル回数に対する放電容量をプロットしたものを示した。初期放電容量は実施例1では296 mA h / g、実施例2では191 mA h / g、実施例3では371 mA h / g、実施例4は115 mA h / gと高容量であった。それに対して比較例1（天然黒鉛）の初期放電容量は54 mA h / g、比較例2（活性炭）の初期放電容量は54 mA h / g、比較例3（メソポーラスカーボン）は4 mA h / gであり、実施例1、2、3、4に対して低い容量であることが分かる。実施例1、3は初期放電容量が高くサイクル数が進むにつれて容量低下しているものの、サイクル数10回目でも比較例1～3より高い容量を維持している。実施例4の初期放電容量は実施例1、2、3に比べ低いものの、サイクル数を重ねても安定した容量を得ている。メソ孔径を大きくしたことでイオン移動がより安定し円滑に進んでいると考えられる。

20

この結果から、炭素活物質が三次元網目構造のメソ孔を有した非結晶性多孔質炭素を有する正極活物質を使用することで、正極へのアニオン挿入を利用した、高いエネルギー密度を有する非水電解液蓄電素子を提供できることが解かる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0072】

【特許文献1】特許第4392169号公報

【特許文献2】特許第4314087号公報

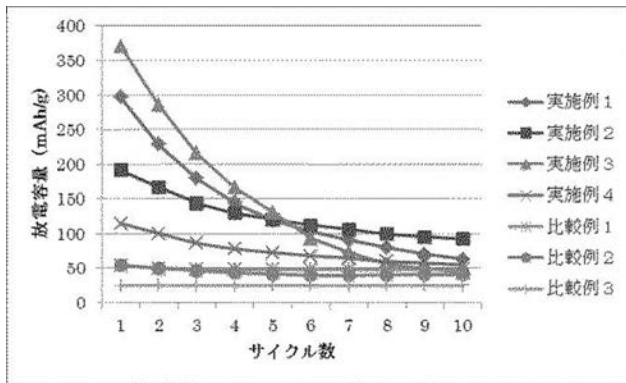
【特許文献3】特許第4569126号公報

【特許文献4】WO2008-123606号公報

【特許文献5】WO2011-065484号公報

30

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】令和2年3月27日(2020.3.27)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蓄電素子に用いられる多孔質炭素であって、

前記蓄電素子は、

アニオンを挿入乃至脱離可能な正極材を含む正極と、

ハロゲン原子を含む電解質塩と、を備え、

前記電解質塩は、リチウム塩であり、

前記多孔質炭素は、

前記正極材として用いられ、

非晶質であり、

三次元網目構造の連通した孔径 2 nm 以上 50 nm 以下のメソ孔を有し、

BET 比表面積の値は 500 ~ 2000 m<sup>2</sup> / g であり、ミクロ孔容積は 1.00 mL / g 以下であることを特徴とする多孔質炭素。

【請求項 2】

前記正極において、前記アニオンによる電荷層の形成と、前記アニオンと正極材の化学反応と、が生じることによって前記蓄電素子が充電される、請求項 1 に記載の多孔質炭素。

【請求項 3】

前記電解質塩は、非水溶媒に含有されている、請求項 1 又は 2 に記載の多孔質炭素。

【請求項 4】

前記蓄電素子は負極活物質を有する負極を有し、

前記負極活物質は炭素質材料又はリチウム金属である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の多孔質炭素。

【請求項 5】

前記リチウム塩は  $\text{LiPF}_6$  である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の多孔質炭素。

【請求項 6】

前記リチウム塩の濃度が  $2 \text{ mol/L} \sim 4 \text{ mol/L}$  である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の多孔質炭素。

【請求項 7】

アニオンを挿入乃至脱離可能な正極材を含む正極と、  
ハロゲン原子を含む電解質塩と、

を有する蓄電素子であって、

前記電解質塩は、リチウム塩であり、

前記正極材は、三次元網目構造の連通した孔径  $2 \text{ nm}$  以上  $50 \text{ nm}$  以下のメソ孔を有する非晶質の多孔質炭素を含み、

前記多孔質炭素の BET 比表面積の値は  $500 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、ミクロ孔容積は  $1.00 \text{ mL/g}$  以下であることを特徴とする蓄電素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

前記課題を解決するための手段としては、以下のとおりである。即ち、前記本発明の目的は、つぎの(1)に記載の「非水電解液蓄電素子」によって解決される。

(1)「アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒、及びハロゲン原子を含む電解質塩を含有する非水電解液と、を有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極活物質に用いる炭素質物質が、三次元網目構造の連通した孔径  $2 \text{ nm}$  以上のメソ孔を有する非晶質の多孔質炭素であることを特徴とする非水電解液蓄電素子」。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

[実施例 4]

正極活物質として炭素 D (東洋炭素製) を使用し、それ以外は実施例 1 と同じ方法で電極、及び電池を作成した。乾燥後の目付け量の平均は  $2.5 \text{ mg/cm}^2$  であった。基準電流値を  $0.3 \text{ mA}$  としそれ以外は実施例 1 と同じ方法で評価した。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

基準電流値における 5 回目の放電容量に対する 10 回目の放電容量について、実施例 1 は容量変化が大きく放電容量維持率が  $52\%$  であり、実施例 2 は放電容量維持率が  $76\%$

、実施例 3 は放電容量維持率が 33%、実施例 4 は放電容量が 83%であったのに対し、比較例 1～3 の放電容量維持率は約 100%であった。低容量であるほど放電容量維持率は高くなっているが、絶対的な容量は実施例 1、2、3、4 の方が高く、より高い容量を得られる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

また、図 1 に実施例 1～4 と比較例 1～3 の充放電サイクル回数に対する放電容量をプロットしたものを示した。初期放電容量は実施例 1 では 296 mAh/g、実施例 2 では 191 mAh/g、実施例 3 では 371 mAh/g、実施例 4 は 115 mAh/g と高容量であった。それに対して比較例 1 (天然黒鉛) の初期放電容量は 54 mAh/g、比較例 2 (活性炭) の初期放電容量は 54 mAh/g、比較例 3 (メソポーラスカーボン) は 34 mAh/g であり、実施例 1、2、3、4 に対して低い容量であることが分かる。実施例 1、3 は初期放電容量が高くサイクル数が進むにつれて容量低下しているものの、サイクル数 10 回目でも比較例 1～3 より高い容量を維持している。実施例 4 の初期放電容量は実施例 1、2、3 に比べ低いものの、サイクル数を重ねても安定した容量を得ている。メソ孔径を大きくしたことでイオン移動がより安定し円滑に進んでいると考えられる。

この結果から、炭素活物質が三次元網目構造のメソ孔を有した非結晶性多孔質炭素を有する正極活物質を使用することで、正極へのアニオン挿入を利用した、高いエネルギー密度を有する非水電解液蓄電素子を提供できることが解かる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK06 AL01 AL02 AL07 AL08 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM10 HJ00 HJ05 HJ06 HJ07  
5H050 AA08 BA15 CA14 CB01 CB02 CB08 CB09 CB12 FA09 FA20  
HA00 HA05 HA06 HA07