(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
2021年9月16日(16.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/182489 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01)　*H01G 11/60* (2013.01)
H01M 4/587 (2010.01)　*H01G 11/64* (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01)　*H01M 10/052* (2010.01)
H01G 11/32 (2013.01)　*H01M 10/0567* (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/009404

(22) 国際出願日：　2021年3月10日(10.03.2021)

(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 2020-043398　2020年3月12日(12.03.2020)　JP

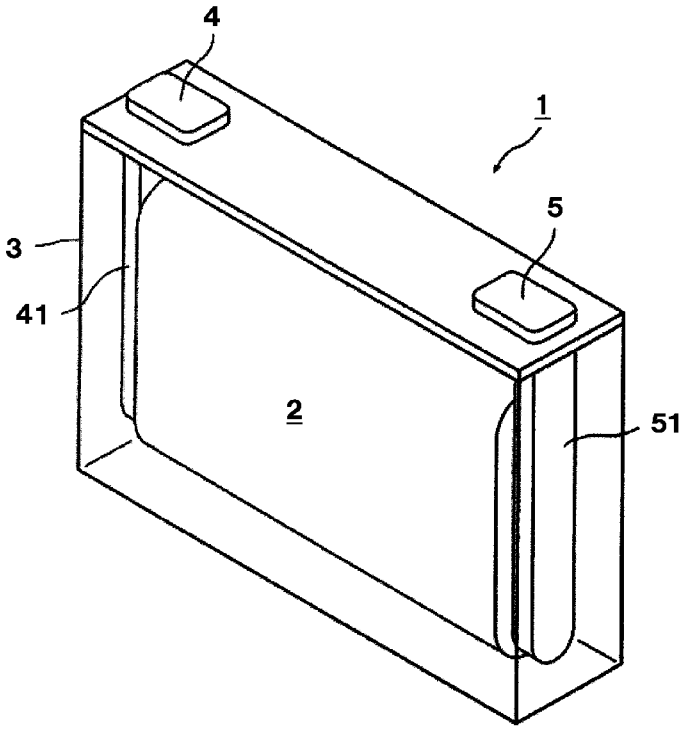
(71) 出願人: 株式会社ＧＳユアサ (**GS YUASA INTERNATIONAL LTD.**) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 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ＧＳユアサ内 Kyoto (JP). 下村　圭司 (**SHIMOMURA, Keiji**); 〒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ＧＳユアサ内 Kyoto (JP). ▲高▼野 理史 (**TAKANO, Masashi**); 〒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ＧＳユアサ内 Kyoto (JP). 上平 健太 (**UEHIRA, Kenta**); 〒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ＧＳユアサ内 Kyoto (JP).

WO 2021/182489 A1

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE POWER STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称： 非水電解質蓄電素子



(57) **Abstract:** This nonaqueous electrolyte power storage element according to one embodiment comprises: a negative electrode having a negative electrode active material layer; and a nonaqueous electrolyte containing unsaturated cyclic carbonate. The negative electrode active material layer contains solid graphite particles having an aspect ratio of 1 to 5. The amount of the unsaturated cyclic carbonate with respect to the surface area of the negative electrode active material is 0.03 mmol/m^2 to 0.08 mmol/m^2.

［続葉有］

(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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、負極活物質層を有する負極と、不飽和環状カーボネートを含む非水電解質とを備え、上記負極活物質層が、アスペクト比が１以上５以下である中実黒鉛粒子を含み、上記負極活物質層の表面積に対する上記不飽和環状カーボネートの物質量が、０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下である非水電解質蓄電素子である。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質蓄電素子

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質蓄電素子に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン非水電解質二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電気的に隔離された一対の電極を有する電極体、及び電極間に介在する非水電解質を備え、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。また、非水電解質二次電池以外の非水電解質蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

[0003] 非水電解質蓄電素子の典型的な形態として、電極基材上に活物質を含む活物質層が積層された電極（正極及び負極）を有するものが普及している。負極活物質としては、黒鉛を初めとした炭素材料が広く用いられている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開２００５－２２２９３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非水電解質蓄電素子に対する要求事項の一つとして、耐久性が高く、長期間に渡って高い性能が維持されることが挙げられる。負極活物質として黒鉛を含む負極を備える従来の非水電解質蓄電素子においては、長期間の使用に伴って出力特性が低下するといった耐久性の点に関して改善が望まれる。

[0006] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、黒鉛を含む

負極を備える非水電解質蓄電素子であって、長期間の使用後も出力特性が高い非水電解質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

[0007] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、負極活物質層を有する負極と、不飽和環状カーボネートを含む非水電解質とを備え、上記負極活物質層が、アスペクト比が１以上５以下である中実黒鉛粒子を含み、上記負極活物質層の表面積に対する上記不飽和環状カーボネートの物質量が、０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下である非水電解質蓄電素子である。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様によれば、黒鉛を含む負極を備える非水電解質蓄電素子であって、長期間の使用後も出力特性が高い非水電解質蓄電素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本発明の一実施形態における蓄電素子（非水電解質蓄電素子）を示す模式的斜視図である。

[図2]図２は、本発明の一実施形態における蓄電素子（非水電解質蓄電素子）を複数個集合して構成した蓄電装置を示す概略図である。

[図3]図３は、黒鉛粒子Ａ（中実黒鉛粒子）又は黒鉛粒子Ｂ（中空黒鉛粒子）を用いた実施例及び比較例の各非水電解質蓄電素子の評価結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 初めに、本明細書によって開示される非水電解質蓄電素子の概要について説明する。

[0011] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、負極活物質層を有する負極と、不飽和環状カーボネートを含む非水電解質とを備え、上記負極活物質層が、アスペクト比が１以上５以下である中実黒鉛粒子を含み、上記負極活物

質層の表面積に対する上記不飽和環状カーボネートの物質量が、０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下である非水電解質蓄電素子である。

[0012] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、黒鉛を含む負極を備える非水電解質蓄電素子であって、長期間の使用後も出力特性が高い。この理由は定かでは無いが、次のように推測される。従来、負極活物質として用いられる黒鉛粒子は、中空形状を有しているものや、アスペクト比が高いものが多く、エッジ面の露出度が高い。非水電解質蓄電素子の非水電解質には、耐久性等を向上させるために、充電時に分解することによって負極活物質の粒子表面に被膜を形成するビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネートが添加されることがある。エッジ面の露出度が高い黒鉛粒子を用いる場合、長期間に渡る使用に伴う不飽和環状カーボネートの継続的な分解による消費量が多い。そのため、黒鉛粒子のエッジ面を十分に被覆して長期間の使用後の出力特性の低下を抑制するためには、不飽和環状カーボネートの添加量を増やす必要がある。しかし、不飽和環状カーボネートの添加量が多いと、初期充放電時などに局所的に黒鉛粒子のエッジ面に必要以上に厚い被膜が形成されたり、エッジ面以外の部分にも厚い被膜が形成されたりしやすくなることなどにより、初期充放電の直後から出力特性が低くなる場合がある。このような理由から、従来の一般的な黒鉛粒子が用いられている場合は、不飽和環状カーボネートの添加量を調整しても、長期間の使用後の出力特性を高いものとすることが困難である。これに対し、本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子に用いられている黒鉛粒子は、アスペクト比が低く且つ中実形状を有し、エッジ面の露出度が低い。このような黒鉛粒子が用いられている場合、添加される不飽和環状カーボネートが比較的少量でも、黒鉛粒子のエッジ面を十分に被覆可能な被膜を形成することができ、また、長期間に渡る使用に伴う不飽和環状カーボネートの継続的な分解による消費量も少ない。すなわち、本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子においては、アスペクト比が低い中実黒鉛粒子が用いられ、非水電解質中に存在する不飽和環状カーボ

ネートの量が負極活物質層の表面積に対して過剰ではない適切な範囲とされていることで、不飽和環状カーボネートに由来する被膜が、適度な厚さで且つ中実黒鉛粒子の表面全体に均一性高く形成された状態となっていると推測される。このようなことから、本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、長期間の使用後も出力特性が高いと推測される。

[0013] なお、「黒鉛」とは、充放電前又は放電状態において、エックス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０．３３ｎｍ以上０．３４ｎｍ未満の炭素材料をいう。ここで、「放電状態」とは、負極活物質として炭素材料を含む負極を作用極として、金属Ｌｉを対極として用いた単極電池において、開回路電圧が０．７Ｖ以上である状態をいう。開回路状態での金属Ｌｉ対極の電位は、Ｌｉの酸化還元電位とほぼ等しいため、上記単極電池における開回路電圧は、Ｌｉの酸化還元電位に対する炭素材料を含む負極の電位とほぼ同等である。つまり、上記単極電池における開回路電圧が０．７Ｖ以上であることは、負極活物質である炭素材料から、充放電に伴い吸蔵放出可能なリチウムイオンが十分に放出されていることを意味する。

[0014] また、中実黒鉛粒子における「中実」とは、粒子内部が詰まっていて実質的に空隙が存在しないことを意味する。より具体的には、「中実」とは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて取得されるＳＥＭ像において観察される粒子の断面において、粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率が９５％以上であることをいう。好ましい一態様では、中実黒鉛粒子の面積率は、９７％以上（例えば９９％以上）であり得る。

黒鉛粒子の粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率は、以下の手順で決定することができる。

（１）測定用試料の準備

測定対象とする黒鉛粒子の粉末を熱硬化性の樹脂で固定する。樹脂で固定された黒鉛粒子について、クロスセクション・ポリッシャを用いることで、断面を露出させ、測定用試料を作製する。

（２）ＳＥＭ像の取得

ＳＥＭ像の取得には、走査型電子顕微鏡としてＪＳＭ－７００１Ｆ（日本電子株式会社製）を用いる。ＳＥＭ像は、二次電子像を観察するものとする。加速電圧は、１５ｋＶとする。観察倍率は、一視野に現れる黒鉛粒子が３個以上１５個以内となる倍率に設定する。得られたＳＥＭ像は、画像ファイルとして保存する。その他、スポット径、ワーキングディスタンス、照射電流、輝度、フォーカス等の諸条件は、黒鉛粒子の輪郭が明瞭になるように適宜設定する。

（３）黒鉛粒子の輪郭の切り抜き

画像編集ソフトＡｄｏｂｅ　Ｐｈｏｔｏｓｈｏｐ　Ｅｌｅｍｅｎｔｓ　１１の画像切り抜き機能を用いて、取得したＳＥＭ像から黒鉛粒子の輪郭を切り抜く。この輪郭の切り抜きは、クイック選択ツールを用いて黒鉛粒子の輪郭より外側を選択し、黒鉛粒子以外を黒背景へと編集して行う。このとき、輪郭を切り抜くことができた黒鉛粒子が３個未満であった場合は、再度、ＳＥＭ像を取得し、輪郭を切り抜くことができた黒鉛粒子が３個以上になるまで行う。

（４）二値化処理

切り抜いた黒鉛粒子のうち１つ目の黒鉛粒子の画像について、画像解析ソフトＰｏｐＩｍａｇｉｎｇ　６．００を用い、強度が最大となる濃度から２０％分小さい濃度を閾値に設定して二値化処理を行う。二値化処理により、濃度の低い側の面積を算出することで「粒子内の空隙を除いた面積Ｓ１」とする。

ついで、先ほどと同じ１つ目の黒鉛粒子の画像について、濃度１０を閾値として二値化処理を行う。二値化処理により、黒鉛粒子の外縁を決定し、当該外縁の内側の面積を算出することで、「粒子全体の面積Ｓ０」とする。

上記算出したＳ１及びＳ０を用いて、Ｓ０に対するＳ１の比（Ｓ１／Ｓ０）を算出することにより、一つ目の黒鉛粒子における「粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率Ｔ１」を算出する。

切り抜いた黒鉛粒子のうち２つ目以降の黒鉛粒子の画像についても、それ

ぞれ、上記の二値化処理を行い、面積Ｓ１、面積Ｓ０を算出する。この算出した面積Ｓ１、面積Ｓ０に基づいて、それぞれの黒鉛粒子の面積率Ｔ２、Ｔ３、・・・を算出する。

（５）面積率の決定

二値化処理により算出した全ての面積率Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３、・・・の平均値を算出することにより、「粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた黒鉛粒子の面積率」を決定する。

[0015] 「アスペクト比」とは、走査型電子顕微鏡を用いて取得されるＳＥＭ像において観察される粒子の断面において、粒子の最長となる径Ａと、径Ａに垂直な方向において最長となる径Ｂとの比であるＡ／Ｂ値を意味する。アスペクト比は、つぎの通り決定することができる。

（１）測定用試料の準備

上述した面積率を決定する際に使用した断面を露出させた測定用試料を用いる。

（２）ＳＥＭ像の取得

ＳＥＭ像の取得には、走査型電子顕微鏡としてＪＳＭ－７００１Ｆ（日本電子株式会社製）を用いる。ＳＥＭ像は、二次電子像を観察するものとする。加速電圧は、１５ｋＶとする。観察倍率は、一視野に表れる黒鉛粒子が１００個以上１０００個以下となる倍率に設定する。得られたＳＥＭ像は、画像ファイルとして保存する。その他、スポット径、ワーキングディスタンス、照射電流、輝度、フォーカス等の諸条件は、黒鉛粒子の輪郭が明瞭になるように適宜設定する。

（３）アスペクト比の決定

取得したＳＥＭ像から、ランダムに１００個の黒鉛粒子を選び、それぞれについて、黒鉛粒子の最長となる径Ａと、径Ａに垂直な方向において最長となる径Ｂを測定し、Ａ／Ｂ値を算出する。算出した全てのＡ／Ｂ値の平均値を算出することにより、黒鉛粒子のアスペクト比を決定する。

[0016] 「不飽和環状カーボネートの物質量」とは、非水電解質蓄電素子の非水電

解質に含まれる不飽和環状カーボネートの物質量であり、非水電解質蓄電素子の製造の際に用いられる非水電解質に含まれる不飽和環状カーボネートの物質量では無い。本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、初期充放電を経て完成されるものであり、製造の際に用いられる非水電解質に含まれる不飽和環状カーボネートの一部は、初期充放電の際に分解して負極活物質の粒子表面の被膜を形成する。このため、製造の際に用いられる非水電解質に含まれる不飽和環状カーボネートの物質量と、初期充放電を経て完成された非水電解質蓄電素子の非水電解質に含まれる不飽和環状カーボネートの物質量とは、ある程度の相関性はあるものの、一致するものではない。具体的に「負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量」は、以下の方法で測定される。

（１）非水電解質中の不飽和環状カーボネートの物質量の測定

非水電解質蓄電素子の質量Ａを測定する。その後、非水電解質蓄電素子を解体し、非水電解質を採取する。非水電解質以外の全部品をジメチルカーボネートで洗浄し、十分に真空乾燥を行う。真空乾燥後の非水電解質以外の全部品の質量Ｂを測定する。質量Ａと質量Ｂとの差を、非水電解質蓄電素子内に収容されていた非水電解質の質量Ｃとする。一方、解体時に採取した非水電解質を用い、ＧＣ－ＭＳ分析により非水電解質中の不飽和環状カーボネートの濃度（質量％）を求める。不飽和環状カーボネートの濃度と非水電解質の質量Ｃとから、非水電解質中の不飽和環状カーボネートの質量Ｄが算出される。非水電解質中の不飽和環状カーボネートの質量Ｄを不飽和環状カーボネートの分子量で除することで、非水電解質中の不飽和環状カーボネートの物質量が求められる。なお、不飽和環状カーボネートの構造式、分子量及び濃度は、あらかじめ既知の構造式及び濃度の不飽和環状カーボネートが含まれる検量線サンプルを、同条件でＧＣ－ＭＳ分析した結果との比較により、求めることができる。

（２）負極活物質層の表面積の測定

上記不飽和環状カーボネートの物質量の測定の際に解体し、洗浄及び真空

乾燥を行った負極から、所定範囲の負極活物質層を採取する。採取した負極活物質層の質量を測定することで、単位面積当たりの負極活物質層の質量を求める。単位面積当たりの負極活物質層の質量と、負極に設けられた負極活物質層の面積とから、負極活物質の質量Ｅを求める。ここでいう「負極活物質層の面積」とは、正極活物質層とセパレータを介して対向している部分の面積と定義する。一方、上記負極活物質の質量Ｅを求めるために使用しなかった部分の負極を用い、窒素吸着法によるＢＥＴ比表面積測定を行う。この測定は、Ｑｕａｎｔａｃｈｒｏｍｅ社製「ａｕｔｏｓｏｒｂ　ｉＱ」により行うことができる。得られる吸着等温線のＰ／Ｐ０＝０．０６～０．３の領域から５点を抽出してＢＥＴプロットを行い、その直線のｙ切片と傾きからＢＥＴ比表面積を算出する。負極活物質層のＢＥＴ比表面積と質量Ｅとの積が、負極活物質層の表面積となる。

（３）負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量の算出

（１）で求めた非水電解質中の不飽和環状カーボネートの物質量を、（２）で求めた負極活物質層の表面積で除することにより、負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量が求められる。

[0017] 上記中実黒鉛粒子の平均粒子径が２μｍ以上６μｍ以下であることが好ましい。このように比較的小粒径の中実黒鉛粒子を用いることで、負極活物質層が高密度化されること、中実黒鉛粒子の表面積が大きくなること、導電性が高まることなどにより、長期間の使用後の出力特性がより高まる。

[0018] なお、「平均粒子径」とは、ＪＩＳ－Ｚ－８８２５（２０１３年）に準拠し、粒子を溶媒で希釈した希釈液に対しレーザー回折・散乱法により測定した粒径分布に基づき、ＪＩＳ－Ｚ－８８１９－２（２００１年）に準拠し計算される体積基準積算分布が５０％となる値を意味する。具体的には以下の方法による測定値とすることができる。測定装置としてレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社の「ＳＡＬＤ－２２００」）、測定制御ソフトとしてＷｉｎｇ　ＳＡＬＤ　ＩＩを用いて測定する。散乱式の測定モードを

採用し、測定試料が分散溶媒中に分散する分散液が循環する湿式セルにレーザー光を照射し、測定試料から散乱光分布を得る。そして、散乱光分布を対数正規分布により近似し、累積度５０％にあたる粒子径を平均粒子径（Ｄ５０）とする。

[0019] 上記負極活物質層に含まれる負極活物質が実質的に上記中実黒鉛粒子のみであることが好ましい。このように、負極活物質として実質的に中実黒鉛粒子のみが用いられている場合、中実黒鉛粒子を用いる利点が効果的に発揮され、長期間の使用後の出力特性がより高まる。

[0020] なお、「負極活物質層に含まれる負極活物質が実質的に上記中実黒鉛粒子のみである」とは、負極活物質層に含まれる全ての負極活物質に対する上記中実黒鉛粒子の含有割合が９９質量％以上であることをいう。

[0021] 上記負極活物質層がプレスされていないことが好ましい。従来の非水電解質蓄電素子においては、高密度化、基材との密着性向上等のために、製造工程において負極活物質層をプレスすることが一般的である。しかし、黒鉛粒子を含む負極活物質層をプレスした場合、黒鉛粒子の割れが生じることなどにより、黒鉛粒子のエッジ面の露出度が高まり、長期間の使用後の出力特性が低くなる傾向にある。そのため、負極活物質層がプレスされていないことにより、長期間の使用後の出力特性をより高めることができる。また、当該非水電解質蓄電素子においては、中実黒鉛粒子を用いていることで、負極活物質層をプレスしなくても十分に高い密度を有するものとすることができる。

[0022] なお、「プレスされていない」とは、製造時において、ロールプレス機等のワークに圧力を加えることを用途とする装置により負極活物質層に対して１０ｋｇｆ／ｍｍ以上の圧力（線圧）を加える工程が行われていないことを意味する。つまり、負極を巻き取る等の他の工程において、負極活物質層に若干の圧力が加わったものも、「プレスされていない」に含まれる。また、「プレスされていない」には、１０ｋｇｆ／ｍｍ未満の圧力（線圧）を加える工程が行われていることを含む。

[0023] 以下、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子、及びその他の実施形態について詳説する。なお、各実施形態に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称は、背景技術に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称と異なる場合がある。

[0024] ＜非水電解質蓄電素子＞

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、正極と、負極と、非水電解質とを備える。正極及び負極は、通常、セパレータを介して積層又は巻回された電極体を形成する。この電極体は容器に収納され、この容器内に非水電解質が充填される。非水電解質は、正極と負極との間に介在する。非水電解質蓄電素子の一例として、非水電解質二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう。）について説明する。

[0025] ［正極］

正極は、正極基材と、上記正極基材に直接又は他の層である中間層を介して積層される正極活物質層とを有する。

[0026] （正極基材）

正極基材は、導電性を有する基材である。導電性を有するとは、ＪＩＳ－Ｈ－０５０５（１９７５年）に準拠して測定される体積抵抗率が10^{7}Ω・ｃｍ以下であることを意味する。正極基材の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はこれらの合金が用いられる。これらの中でも、耐電位性、導電性の高さ、及びコストのバランスからアルミニウム又はアルミニウム合金が好ましい。正極基材の形態としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの面から箔が好ましい。したがって、正極基材としてはアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔が好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金としては、ＪＩＳ－Ｈ－４０００（２０１４年）に規定されるＡ１０８５、Ａ３００３等が例示できる。

[0027] 正極基材の平均厚さは、３μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、５μｍ以上４０μｍ以下がより好ましく、８μｍ以上３０μｍ以下がさらに好ましく、１０μｍ以上２５μｍ以下が特に好ましい。正極基材の平均厚さを上記の範

囲とすることで、正極基材の強度を高めつつ、二次電池の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。正極基材の「平均厚さ」とは、所定の面積の基材の質量を、基材の真密度及び面積で除した値をいう。負極基材に対して「平均厚さ」を用いる場合にも同様に定義される。

[0028]（中間層）

中間層は、正極基材と正極活物質層との間に配される層である。中間層は、炭素粒子等の導電性を有する粒子を含むことで正極基材と正極活物質層との接触抵抗を低減する。中間層の構成は特に限定されず、例えば、樹脂バインダ及び導電性を有する粒子（導電剤）を含む。中間層は、さらに架橋剤を含むことが好ましい。中間層は、正極基材の一部を覆っていてもよく、全面を覆っていてもよい。

[0029]（正極活物質層）

正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、必要に応じて、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

[0030] 正極活物質としては、公知の正極活物質の中から適宜選択できる。リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。正極活物質としては、例えば、α－$NaFeO_2$型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン化合物、カルコゲン化合物、硫黄等が挙げられる。α－$NaFeO_2$型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、例えば、$Li[Li_xNi_{1-x}]O_2$（$0 \leqq x < 0.5$）、$Li[Li_xNi_\gamma Co_{1-x-\gamma}]O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma < 1$）、$Li[Li_xCo_{1-x}]O_2$（$0 \leqq x < 0.5$）、$Li[Li_xNi_\gamma Mn_{1-x-\gamma}]O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma < 1$）、$Li[Li_xNi_\gamma Mn_\beta Co_{1-x-\gamma-\beta}]O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma$、$0 < \beta$、$0.5 < \gamma + \beta < 1$）、$Li[Li_xNi_\gamma Co_\beta Al_{1-x-\gamma-\beta}]O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma$、$0 < \beta$、$0.5 < \gamma + \beta < 1$）等が挙げられる。スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xNi_\gamma Mn_{2-\gamma}O_4$等が挙げられる。ポ

リアニオン化合物として、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、Li_2MnSiO_4、Li_2CoPO_4F等が挙げられる。カルコゲン化合物として、二硫化チタン、二硫化モリブデン、二酸化モリブデン等が挙げられる。これらの材料中の原子又はポリアニオンは、他の元素からなる原子又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。これらの材料は表面が他の材料で被覆されていてもよい。正極活物質層においては、これら材料の１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0031] 正極活物質としては、ポリアニオン化合物が好ましく、リン酸鉄リチウムがより好ましい。リン酸鉄リチウムは、$LiFePO_4$の他、$LiFePO_4$の一部が他の原子又は他のアニオン種で置換されたものであってもよい。正極活物質がこのような化合物である場合、長期間の使用に伴う二次電池の性能低下の進行が負極活物質に大きく依存する。従って、本発明の一実施形態に係る二次電池（非水電解質蓄電素子）において、正極活物質がこのような化合物である場合、長期間の使用後も出力特性が高いという効果が特に顕著に生じる。

[0032] 正極活物質は、通常、粒子（粉体）である。正極活物質の平均粒子径は、例えば、０．１μｍ以上２０μｍ以下とすることが好ましい。正極活物質の平均粒子径を上記下限以上とすることで、正極活物質の製造又は取り扱いが容易になる。正極活物質の平均粒子径を上記上限以下とすることで、正極活物質層の電子伝導性が向上する。なお、正極活物質と他の材料との複合体を用いる場合、該複合体の平均粒径を正極活物質の平均粒径とする。

[0033] 粉体を所定の粒径で得るためには粉砕機や分級機等が用いられる。粉砕方法として、例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミル又は篩等を用いる方法が挙げられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、篩や風力分級機等が、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0034] 正極活物質層における正極活物質の含有量は、５０質量％以上９９質量％以下が好ましく、７０質量％以上９８質量％以下がより好ましく、８０質量％以上９５質量％以下がさらに好ましい。正極活物質の含有量を上記の範囲とすることで、正極活物質層の高エネルギー密度化と製造性を両立できる。

[0035] 導電剤は、導電性を有する材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、例えば、炭素質材料、金属、導電性セラミックス等が挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛化炭素、非黒鉛化炭素、グラフェン系炭素等が挙げられる。非黒鉛化炭素としては、カーボンナノファイバー、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。グラフェン系炭素としては、グラフェン、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、フラーレン等が挙げられる。導電剤の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。導電剤としては、これらの材料の１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。また、これらの材料を複合化して用いてもよい。例えば、カーボンブラックとＣＮＴとを複合化した材料を用いてもよい。これらの中でも、電子伝導性及び塗工性の観点よりカーボンブラックが好ましく、中でもアセチレンブラックが好ましい。

[0036] 正極活物質層における導電剤の含有量は、１質量％以上１０質量％以下が好ましく、３質量％以上９質量％以下がより好ましい。導電剤の含有量を上記の範囲とすることで、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0037] バインダとしては、例えば、フッ素樹脂（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）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。

[0038] 正極活物質層におけるバインダの含有量は、１質量％以上１０質量％以下が好ましく、２質量％以上９質量％以下（例えば３質量％以上６質量％以下

）がより好ましい。バインダの含有量を上記の範囲とすることで、活物質を安定して保持することができる。

[0039] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。増粘剤がリチウム等と反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させてもよい。増粘剤を使用する場合、正極活物質層全体に占める増粘剤の割合は、およそ８質量％以下とすることができ、通常はおよそ５．０質量％以下（例えば１．０質量％以下）とすることが好ましい。ここで開示される技術は、正極活物質層が上記増粘剤を含まない態様で好ましく実施され得る。

[0040] フィラーは、特に限定されない。フィラーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の無機酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、炭酸カルシウム等の炭酸塩、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム等の難溶性のイオン結晶、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、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、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。フィラーを使用する場合、正極活物質層全体に占めるフィラーの割合は、およそ８．０質量％以下とすることができ、通常はおよそ５．０質量％以下（例えば１．０質量％以下）とすることが好ましい。ここで開示される技術は、正極活物質層が上記フィラーを含まない態様で好ましく実施され得る。

[0041] 正極活物質層は、Ｂ、Ｎ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等の典型非金属元素、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｂａ等の典型金属元素、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ等の遷移金属元素を正極活物質、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

[0042] 正極活物質層の密度としては特に限定されず、例えば１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上３．０ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましく、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上２．５ｇ／ｃｍ^{3}以下がより好ましい。

[0043] 正極活物質層の密度は、正極活物質層の単位面積当たりの質量（ｇ／ｃｍ^2）を平均厚さ（ｃｍ）で除した値である。正極活物質層の平均厚さは、２ｃｍ×２ｃｍに裁断した１０枚の正極に対して、それぞれ５ヶ所の位置で測定した厚さの平均値とする。また、正極活物質層の厚さは、ミツトヨ社製の高精度デジマチックマイクロメータを用いて測定することができる。後述する負極活物質層の密度及び平均厚さも同様である。

[0044] 正極活物質層の平均厚さ（正極基材の両面に正極活物質層が形成されている場合は、両面の合計厚さ）としては特に限定されないが、例えば下限としては２０μｍが好ましく、３０μｍがより好ましく、４０μｍがさらに好ましい。一方、正極活物質層の平均厚さの上限としては、例えば２００μｍが好ましく、１２０μｍがより好ましく、８０μｍがさらに好ましく、７０μｍがよりさらに好ましい。

[0045] ［負極］

負極は、負極基材と、上記負極基材に直接又は他の層である中間層を介して積層される負極活物質層とを有する。中間層の構成は特に限定されず、例えば上記正極で例示した構成から選択することができる。

[0046] （負極基材）

負極基材は、導電性を有する基材である。負極基材の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属又はそれらの合金が用いられ、銅又は銅合金が好ましい。また、負極基材の形態としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの面から箔が好ましい。つまり、負極基材としては銅箔が好ましい。銅箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等が例示される。

[0047] 負極基材の平均厚さは、２μｍ以上３５μｍ以下が好ましく、３μｍ以上３０μｍ以下がより好ましく、４μｍ以上２５μｍ以下がさらに好ましく、５μｍ以上２０μｍ以下が特に好ましい。負極基材の平均厚さを上記の範囲

とすることで、負極基材の強度を高めつつ、二次電池の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

[0048]（負極活物質層）

負極活物質層は、アスペクト比が１以上５以下である中実黒鉛粒子を含む。中実黒鉛粒子は、負極活物質として機能する。負極活物質層は、必要に応じてその他の負極活物質、バインダ、導電剤、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。バインダ、導電剤、増粘剤、フィラー等の任意成分は、上記正極で例示した材料から選択できる。

[0049] 中実黒鉛粒子は、公知の各種黒鉛粒子の中から、中実である粒子を適宜選択して使用することができる。そのような公知の黒鉛粒子の例には、天然黒鉛粒子及び人造黒鉛粒子が含まれる。ここで、天然黒鉛とは、天然の鉱物から採れる黒鉛の総称であり、人造黒鉛とは、人工的に製造された黒鉛の総称である。天然黒鉛粒子としては、具体的には、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛（鱗状黒鉛）、土状黒鉛等が例示される。中実黒鉛粒子は、扁平な鱗片状黒鉛を球状化した球状化天然黒鉛粒子であり得る。中実黒鉛粒子としては、天然黒鉛粒子を使用してもよく、人造黒鉛粒子を使用してもよいが、人造黒鉛粒子が好ましい。一般的に人造黒鉛粒子は、天然黒鉛粒子と比較して、比表面積が小さく、エッジ面の露出が少ない。このため、人造黒鉛粒子を用いることで耐久性をより高め、長期間の使用後の出力特性がより高まる。また、黒鉛粒子は、表面にコート（例えば非晶質炭素コート）を施した黒鉛粒子であってもよい。

[0050] 中実黒鉛粒子のアスペクト比は、１以上５以下であり、２以上４以下が好ましい。中実黒鉛粒子のアスペクト比を上記範囲内とすること、特に上記上限以下とすることで、中実黒鉛粒子が球形に近くなり、不飽和環状カーボネートによって均質性の高い被膜が形成されることや、電流集中が起こりにくいことなどから、長期間の使用後の出力特性が高まる。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子のアスペクト比は、２．２以上（例えば２．５以上、例えば２．７以上）であってもよい。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子

のアスペクト比は、３．５以下（例えば３．０以下）であってもよい。

[0051] 中実黒鉛粒子は、例えば球形であってもよく、非球形であってもよい。非球形の具体例としては、塊状、紡錘形、鱗片状、板状、楕円形、卵形等が挙げられる。なかでも、塊状の中実黒鉛粒子が好ましい。中実黒鉛粒子は、表面に凹凸を有していてもよい。中実黒鉛粒子は、複数の黒鉛粒子が凝集した粒子を含んでいてもよい。

[0052] 中実黒鉛粒子の平均粒子径としては、例えば０．１μｍ以上３０μｍ以下（典型的には０．３μｍ以上２５μｍ以下）であってもよいが、０．５μｍ以上１５μｍ以下が好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下がより好ましく、２μｍ以上６μｍ以下がさらに好ましく、２．５μｍ以上４μｍ以下がよりさらに好ましい。中実黒鉛粒子の平均粒子径を上記範囲とすることで、特に上記上限以下とすることで、表面積が大きくなること、導電性が高まることなどにより、長期間の使用後の出力特性がより高まる。また、中実黒鉛粒子の平均粒子径を上記下限以上とすることで、製造時の取り扱いやすさ等を高めることができる。ここに開示される中実黒鉛粒子の好適例として、平均粒子径（Ｄ５０）が５μｍ以下であり、かつ、アスペクト比が１以上５以下であるもの；平均粒子径（Ｄ５０）が４．５μｍ以下であり、かつ、アスペクト比が１．５以上４．５以下であるもの；平均粒子径（Ｄ５０）が４μｍ以下であり、かつ、アスペクト比が１．８以上４以下であるもの；平均粒子径（Ｄ５０）が３μｍ以下であり、かつ、アスペクト比が２以上３．５以下であるもの；等が挙げられる。このような所定範囲内のアスペクト比および平均粒子径（Ｄ５０）を有する中実黒鉛粒子を用いることにより、前述した効果がより良く発揮され得る。

[0053] 中実黒鉛粒子の真密度としては、２．１ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましい。このように真密度の高い中実黒鉛粒子を用いることで、エネルギー密度を高めることができる。一方、中実黒鉛粒子の真密度の上限としては、例えば２．５ｇ／ｃｍ^{3}である。真密度は、ヘリウムガスを用いたピクノメータによる気体容積法で測定される。上記中実黒鉛粒子のＢＥＴ比表面積としては特に限定さ

れないが、例えば３m^2／ｇ以上である。このようにＢＥＴ比表面積の大きい中実黒鉛粒子を用いることで、前述した効果がより良く発揮され得る。上記中実黒鉛粒子のＢＥＴ比表面積は、好ましくは３．２m^2／ｇ以上、より好ましくは３．５m^2／ｇ以上、さらに好ましくは３．７m^2／ｇ以上である。上記中実黒鉛粒子のＢＥＴ比表面積の上限としては、例えば１０m^2／ｇである。上記中実黒鉛粒子のＢＥＴ比表面積は、好ましくは８m^2／ｇ以下、より好ましくは６m^2／ｇ以下、さらに好ましくは５m^2／ｇ以下である。中実黒鉛粒子のＢＥＴ比表面積は、窒素ガス吸着を用いた１点法による細孔径分布測定により把握される。

[0054] 中実黒鉛粒子のＲ値としては、概ね０．２５以上（例えば０．２５以上０．８以下）にすることができ、例えば０．２８以上（例えば０．２８以上０．７以下）、典型的には０．３以上（例えば０．３以上０．６以下）である。いくつかの態様において、中実黒鉛粒子のＲ２は０．５以下であってもよく、０．４以下であってもよい。ここで「Ｒ値」とは、ラマンスペクトルにおけるＧバンドのピーク強度（I_{G1}）に対するＤバンドのピーク強度（I_{D1}）の比（I_{D1}／I_{G1}）である。

[0055] 上記のラマンスペクトルは、堀場製作所社の「ＨＲ　Ｒｅｖｏｌｕｔｉｏｎ」を用い、波長５３２ｎｍ（ＹＡＧレーザ）、グレーティング６００ｇ／ｍｍ、測定倍率１００倍の条件においてラマン分光測定を行って得られるものとする。具体的には、まず、２００ｃm^{-1}から４０００ｃm^{-1}の範囲でラマン分光測定を行い、得られたデータに対して、４０００ｃm^{-1}における最小値をベース強度とし、上記測定範囲における最大の強度（例えばＧバンドの強度）により規格化する。次に、得られたカーブに対してローレンツ関数を用いてフィッティングを行い、１５８０ｃm^{-1}付近のＧバンド及び１３５０ｃm^{-1}付近のＤバンドのそれぞれの強度を算出し、ラマンスペクトルにおける「Ｇバンドのピーク強度（I_{G1}）」及び「Ｄバンドのピーク強度（I_{D1}）」とする。

[0056] 本発明の一実施形態に係る二次電池（非水電解質蓄電素子）に備わる負極

の負極活物質層中の中実黒鉛粒子は、通常、表面に被膜が形成されている。この被膜は、通常、製造過程における初期充放電を行うことで形成される。この被膜は、通常、製造の際に用いられる非水電解質に添加された不飽和環状カーボネートに由来する被膜であり、不飽和環状カーボネート及びその他の成分に由来する被膜であってもよい。

[0057] 負極活物質層には、本発明の効果を損なわない範囲で、中実黒鉛粒子以外の他の負極活物質が含まれていてもよい。他の負極活物質としては、中実黒鉛粒子以外の炭素質材料、Ｓｉ、Ｓｎ等の金属、これらの酸化物、又は、これらと炭素質材料との複合体等が挙げられる。中実黒鉛粒子以外の炭素質材料としては、中空黒鉛粒子、非黒鉛質炭素等が挙げられる。「中空黒鉛粒子」とは、中実黒鉛粒子以外の黒鉛粒子である。「非黒鉛質炭素」とは、充放電前又は放電状態においてエックス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０．３４ｎｍ以上０．４２ｎｍ以下の炭素質材料をいう。非黒鉛質炭素としては、難黒鉛化性炭素や、易黒鉛化性炭素が挙げられる。非黒鉛質炭素としては、例えば、樹脂由来の材料、石油ピッチまたは石油ピッチ由来の材料、石油コークスまたは石油コークス由来の材料、植物由来の材料、アルコール由来の材料等が挙げられる。「難黒鉛化性炭素」とは、上記d_{002}が０．３６ｎｍ以上０．４２ｎｍ以下の炭素材料をいう。「易黒鉛化性炭素」とは、上記d_{002}が０．３４ｎｍ以上０．３６ｎｍ未満の炭素材料をいう。

[0058] 負極活物質層に含まれる全ての負極活物質に対する中実黒鉛粒子の含有割合の下限は、５０質量％又は７０質量％であってもよいが、９０質量％が好ましく、９５質量％がより好ましく、９９質量％がさらに好ましく、９９．９質量％がよりさらに好ましい。負極活物質層に含まれる全ての負極活物質に対する中実黒鉛粒子の含有割合の上限は１００質量％であってよい。このように、負極活物質層に含まれる負極活物質は、実質的に中実黒鉛粒子のみであることが好ましい。負極活物質として実質的に中実黒鉛粒子のみが用いられている場合、長期間の使用後の出力特性がより高まる。

[0059] 負極活物質層における中実黒鉛粒子の含有量は、６０質量％以上９９質量％以下が好ましく、８０質量％以上９８質量％以下がより好ましく、９０質量％以上９７質量％以下がさらに好ましい。また、負極活物質層における負極活物質の含有量は、６０質量％以上９９質量％以下が好ましく、８０質量％以上９８質量％以下がより好ましく、９０質量％以上９７質量％以下がさらに好ましい。中実黒鉛粒子及び負極活物質の含有量を上記の範囲とすることで、長期間の使用後の出力特性、負極活物質層のエネルギー密度、製造性等をより高めることができる。

[0060] 負極活物質層におけるバインダの含有量としては、１質量％以上１０質量％以下が好ましく、３質量％以上９質量％以下がより好ましい。バインダの含有量を上記の範囲とすることで、中実黒鉛粒子等を安定して保持することなどができる。

[0061] 負極活物質層において導電剤を使用する場合、負極活物質層全体に占める導電剤の割合は、およそ１０質量％以下とすることができ、通常はおよそ８．０質量％以下（例えば３．０質量％以下）とすることが好ましい。ここで開示される技術は、負極活物質層が上記導電剤を含まない態様で好ましく実施され得る。

[0062] 負極活物質層において増粘剤を使用する場合、負極活物質層全体に占める増粘剤の割合は、およそ８質量％以下とすることができ、通常はおよそ５．０質量％以下（例えば１．０質量％以下）とすることが好ましい。

[0063] 負極活物質層においてフィラーを使用する場合、負極活物質層全体に占めるフィラーの割合は、およそ８．０質量％以下とすることができ、通常はおよそ５．０質量％以下（例えば１．０質量％以下）とすることが好ましい。ここで開示される技術は、負極活物質層が上記フィラーを含まない態様で好ましく実施され得る。

[0064] 負極活物質層は、Ｂ、Ｎ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等の典型非金属元素、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｂａ等の典型金属元素、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ

、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｈｆ、Ｎｂ、W等の遷移金属元素を負極活物質、バインダ、導電剤、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

[0065] 負極活物質層は、負極基材に直接又は他の層を介してプレスされていない状態で配置されていることが好ましい。また、負極活物質層が積層されている領域における負極基材の表面粗さR_1に対する負極活物質層が積層されていない領域における負極基材の表面粗さR_2の比（R_2/R_1）は、０．９０以上１．１０以下が好ましく、０．９２以上１．０５以下がより好ましく、０．９４以上がさらに好ましい。負極活物質層が負極基材に積層されている負極においては、負極活物質層が強くプレスされるほど、負極基材において負極活物質層が積層されている領域の表面粗さR_1が大きくなるため、負極活物質層が積層されていない領域の表面粗さR_2との比（R_2/R_1）が小さくなる。換言すると、プレスされていない場合、負極基材における負極活物質層が配置されている領域と負極活物質層が配置されていない領域（例えば、負極に負極基材が露出している部分がある場合は、負極基材の露出領域）とで、表面粗さがほとんど同じ値になる。つまり、上記比（R_2/R_1）が１に近づくことになる。すなわち、上記比（R_2/R_1）が上記範囲である場合、負極基材に積層された状態で負極活物質層に加えられた圧力が無い又は小さいことを意味する。

[0066] このように、負極活物質層がプレスされていない場合、又は上記比（R_2/R_1）が上記範囲である場合、中実黒鉛粒子におけるエッジ面の露出が低減するため、長期間の使用後の出力特性をより高めることができる。

[0067] 負極基材の「表面粗さ」とは、負極基材の表面（負極活物質層及びその他の層が積層されている領域については、これらの層を除去した後の表面）の算術平均粗さＲａを、ＪＩＳ－Ｂ０６０１（２０１３）に準拠してレーザー顕微鏡にて測定した値を意味する。具体的には、以下の方法による測定値とすることができる。まず、負極に負極基材が露出している部分がある場合は、この部分の表面粗さを負極活物質層が配置されていない領域の表面粗さR_2として、市販されているレーザー顕微鏡（キーエンス社製　機器名「ＶＫ－

８５１０」）を用いて、ＪＩＳ－Ｂ０６０１（２０１３）に準じて測定する。このとき、測定条件として、測定領域（面積）を１４９μｍ×１１２μｍ（１６６８８μｍ^2）、測定ピッチを０．１μｍとする。次いで、負極を超音波洗浄機を用いて振とうすることにより負極基材から負極活物質層及びその他の層を除去する。負極活物質層が積層されていた領域の表面粗さR_1を、上記負極基材が露出している部分の表面粗さと同様の方法で測定する。なお、負極に負極基材が露出していた部分がない場合（例えば、負極基材の全面が中間層で覆われていた場合）は、負極活物質層が配置されていなかった領域（例えば、中間層で覆われ、かつ、負極活物質層が配置されていなかった領域）の表面粗さを負極活物質層が配置されていない領域の表面粗さR_2として、同様の方法で測定する。超音波洗浄機を用いた振とうは、ブランソン社製卓上超音波洗浄機「２５１０Ｊ－ＤＴＨ」を用い、水中に３分間、続いてエタノール中に１分間浸漬しながら振とうすることにより行うことができる。

[0068] 負極活物質層が積層されていない領域における負極基材の表面粗さR_2は、例えば０．１μｍ以上１０μｍであり、０．３μｍ以上３μｍ以下であってもよい。

[0069] 負極活物質層の密度としては特に限定されないが、例えば下限としては０．８ｇ／ｃｍ^{3}が好ましく、１．０ｇ／ｃｍ^{3}がより好ましく、１．１ｇ／ｃｍ^{3}がさらに好ましく、１．２ｇ／ｃｍ^3（例えば１．３ｇ／ｃｍ^3）がよりさらに好ましい。負極活物質層の密度を上記下限以上とすることで、体積当たりのエネルギー密度を高めることなどができる。また、比較的粒子径の小さい中実黒鉛粒子を用いた場合は、負極活物質層をプレスしなくとも負極活物質層を高い密度とすることができるため、体積当たりのエネルギー密度を高めつつ、長期間の使用後の出力特性を高めることができる。一方、負極活物質層の密度の上限としては、例えば１．８ｇ／ｃｍ^{3}が好ましく、１．６ｇ／ｃｍ^3（例えば１．５５ｇ／ｃｍ^3）がより好ましく、１．５ｇ／ｃｍ^3（例えば１．４５ｇ／ｃｍ^3）がさらに好ましい。

[0070] 負極活物質層の平均厚さ（負極基材の両面に負極活物質層が形成されてい

る場合は、両面の合計厚さ）としては特に限定されないが、例えば下限としては３０μｍが好ましく、４０μｍがより好ましく、５０μｍがさらに好ましい。一方、負極活物質層の平均厚さの上限としては、例えば２２０μｍが好ましく、２００μｍがより好ましく、１８０μｍがさらに好ましい。いくつかの態様において、負極活物質層の平均厚さの上限は、例えば１５０μｍであってもよく、典型的には１２０μｍ（例えば１００μｍ、８０μｍ又は６０μｍ）であってもよい。上記平均厚さを有する負極活物質層を備えた非水電解質蓄電素子において、本態様の適用効果がより好適に発揮され得る。

[0071] ［セパレータ］

セパレータは、公知のセパレータの中から適宜選択できる。セパレータとして、例えば、基材層のみからなるセパレータ、基材層の一方の面又は双方の面に耐熱粒子とバインダとを含む耐熱層が形成されたセパレータ等を使用することができる。セパレータの基材層の形状としては、例えば、織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が挙げられる。これらの形状の中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から不織布が好ましい。セパレータの基材層の材料としては、シャットダウン機能の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。セパレータの基材層として、これらの樹脂を複合した材料を用いてもよい。

[0072] 耐熱層に含まれる耐熱粒子は、１気圧の空気雰囲気下で室温から５００℃まで昇温したときの質量減少が５％以下であるものが好ましく、１気圧の空気雰囲気下で室温から８００℃まで昇温したときの質量減少が５％以下であるものがさらに好ましい。加熱したときの質量減少が所定以下である材料として無機化合物が挙げられる。無機化合物として、例えば、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物；炭酸カルシウ

ム等の炭酸塩；硫酸バリウム等の硫酸塩；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、チタン酸バリウム等の難溶性のイオン結晶；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶；タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、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、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。無機化合物として、これらの物質の単体又は複合体を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。これらの無機化合物の中でも、蓄電素子の安全性の観点から、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、又はアルミノケイ酸塩が好ましい。

[0073] セパレータの空孔率は、強度の観点から８０体積％以下が好ましく、放電性能の観点から２０体積％以上が好ましい。ここで、「空孔率」とは、体積基準の値であり、水銀ポロシメータでの測定値を意味する。

[0074] セパレータとして、ポリマーと非水電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ポリマーとして、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。ポリマーゲルを用いると、漏液を抑制する効果がある。セパレータとして、上述したような多孔質樹脂フィルム又は不織布等とポリマーゲルを併用してもよい。

[0075] ［非水電解質］

非水電解質は、不飽和環状カーボネートを含む。非水電解質は、不飽和環状カーボネートに加え、その他の非水溶媒及び電解質塩をさらに含む非水電解液であってもよい。

[0076] 不飽和環状カーボネートは、炭素－炭素不飽和結合を分子内に有する環状カーボネートであり、中実黒鉛粒子等の表面を被覆する被膜を形成する成分として添加される成分である。非水電解質蓄電素子の製造の際に用いられる非水電解質に添加された不飽和環状カーボネートの一部は、初期充放電の際に上記被膜を形成するために分解するが、初期充放電で分解されなかった不

飽和環状カーボネートが非水電解質中に残存する。

[0077] 不飽和環状カーボネートは、炭素－炭素二重結合を分子内に有する環状カーボネートであってもよい。不飽和環状カーボネートとしては、環構造中に炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネート、環構造以外の部分に炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネート等が挙げられる。不飽和環状カーボネートは、水素原子の一部又は全部が他の基又は元素で置換されたものであってもよい。

[0078] 環構造中に炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、フルオロメチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、ブチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ジプロピルビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、１－フェニルビニレンカーボネート、１，２－ジフェニルビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0079] 環構造以外の部分に炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートとしては、ビニルエチレンカーボネート、スチレンカーボネート等が挙げられる。

[0080] 不飽和環状カーボネートとしては、環構造中に炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートがより好ましい。

[0081] 非水電解質における不飽和環状カーボネートの濃度（すなわち、初期充放電で分解されなかった不飽和環状カーボネートの残存濃度）としては、例えば０．１質量％以上５質量％以下が好ましく、０．２質量％以上３質量％以下がより好ましく、０．３質量％以上１質量％以下がさらに好ましい。

[0082] 負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量の下限は、０．０３ｍｍｏｌ／m^2であり、０．０４ｍｍｏｌ／m^2が好ましく、０．０５ｍｍｏｌ／m^2又は０．０６ｍｍｏｌ／m^2がより好ましいこともある。負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量を上記下限以上とすることで、十分な被膜が形成され、長期間の使用後の出力特性を高める

ことができる。一方、負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量の上限は、０．０８ｍｍｏｌ／m^2であり、０．０７ｍｍｏｌ／m^2が好ましく、０．０６ｍｍｏｌ／m^2又は０．０５ｍｍｏｌ／m^2がより好ましいこともある。負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量を上記上限以下とすることで、初期充放電時に形成される被膜が厚くなりすぎることを抑制することができ、初期充放電の直後における出力特性が高まる結果、長期間の使用後も出力特性が高いものとなる。

[0083] その他の非水溶媒としては、一般的な蓄電素子用非水電解質の非水溶媒として通常用いられる公知の非水溶媒を用いることができる。その他の非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、エステル、エーテル、アミド、スルホン、ラクトン、ニトリル等を挙げることができる。なお、その他の非水溶媒としての環状カーボネートには、不飽和環状カーボネートは含まれないものとする。

[0084] その他の非水溶媒としては、環状カーボネート及び鎖状カーボネートの少なくとも一方を用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用することがより好ましい。環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）としては、特に限定されないが、例えば５：９５から５０：５０とすることが好ましい。

[0085] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジフルオロエチレンカーボネート（ＤＦＥＣ）等が挙げられる。

[0086] 鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。

[0087] 電解質塩としては、一般的な蓄電素子用非水電解質の電解質塩として通常用いられる公知の電解質塩を用いることができる。電解質塩としては、リチ

ウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等を挙げることができるが、リチウム塩が好ましい。

[0088] リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiPO_2F_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2F)_2$等の無機リチウム塩、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiC(SO_2C_2F_5)_3$等の水素がフッ素で置換された炭化水素基を有するリチウム塩などを挙げることができる。これらの中でも、無機リチウム塩が好ましく、$LiPF_6$がより好ましい。

[0089] 非水電解質における上記電解質塩の含有量の下限としては、０．１ｍｏｌ／ｄｍ^{3}が好ましく、０．３ｍｏｌ／ｄｍ^{3}がより好ましく、０．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}がさらに好ましく、０．７ｍｏｌ／ｄｍ^{3}が特に好ましい。一方、この上限としては、特に限定されないが、２．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}が好ましく、２ｍｏｌ／ｄｍ^{3}がより好ましく、１．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}がさらに好ましい。

[0090] 非水電解質は、その他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えばビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、ｏ－シクロヘキシルフルオロベンゼン、ｐ－シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分ハロゲン化物；２，４－ジフルオロアニソール、２，５－ジフルオロアニソール、２，６－ジフルオロアニソール、３，５－ジフルオロアニソール等のハロゲン化アニソール化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物；亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジフェニルスルフィド、４，４’－ビス（２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオラン）、４－メチルスルホニルオキシメチル－２，２－ジオキソ－１，３，

２－ジオキサチオラン、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド、パーフルオロオクタン、ホウ酸トリストリメチルシリル、リン酸トリストリメチルシリル、チタン酸テトラキストリメチルシリル等が挙げられる。これら添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0091] 非水電解質に含まれる添加剤（不飽和環状カーボネート、その他の非水溶媒及び電解質塩以外の成分）の含有量は、非水電解質全体の質量に対して０．０１質量％以上１０質量％以下であると好ましく、０．１質量％以上７質量％以下であるとより好ましく、０．２質量％以上５質量％以下であるとさらに好ましく、０．３質量％以上３質量％以下であると特に好ましい。添加剤の含有量を上記の範囲とすることで、高温保存後の容量維持性能又は充放電サイクル性能を向上させたり、安全性をより向上させたりすることができる。

[0092] 本実施形態の非水電解質蓄電素子の形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型電池、パウチフィルム型電池、角型電池、扁平型電池、コイン型電池、ボタン型電池等が挙げられる。

[0093] 図１に角型電池の一例としての蓄電素子１（非水電解質蓄電素子）を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。セパレータを挟んで巻回された正極及び負極を有する電極体２が角型の容器３に収納される。正極は正極リード４１を介して正極端子４と電気的に接続されている。負極は負極リード５１を介して負極端子５と電気的に接続されている。

[0094] ＜非水電解質蓄電装置の構成＞

本実施形態の非水電解質蓄電素子は、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＥＶ）、プラグインハイブリッド自動車（ＰＨＥＶ）等の自動車用電源、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器用電源、又は電力貯蔵用電源等に、複数の蓄電素子１を集合して構成した蓄電装置として搭載することができる。この場合、蓄電装置に含まれる少なくとも一つの蓄電素子に対して、本発明の技術が適用されていればよい。好ましい一態様では、

蓄電装置は、上述した実施形態に係る蓄電素子と、検知部と、制御部とを備える。検知部は、蓄電素子の正極と負極との間の電圧を検知する。検知部は、従来公知の電圧計、電圧センサ等を用いることができる。制御部は、検知部に電気的に接続され、検知部により検知される電圧が所定値以上のときに蓄電素子の充電を停止するよう構成されている。例えば、充電器を用いて充電する際に、上記電圧が所定値以上になったとき、充電器と蓄電素子との電気的な接続を遮断するように構成することができる。なお、制御部は、コンピュータ及びコンピュータプログラムで構成することができる。また、制御部においては、一部又は全部が半導体チップからなるプロセッサで構成されていてもよい。一実施形態に係る蓄電装置においては、上記蓄電素子の上記電圧が上記所定値であるとき、上記正極の電位が４．２Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下である。すなわち、充電が停止されるときの正極の電位が、４．２Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下である。蓄電素子の充電が制御部により停止されるときの正極の電位は、好ましくは４．１Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下、より好ましくは４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下である。いくつかの態様において、蓄電素子の充電が制御部により停止されるときの正極の電位は、例えば３．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下であってもよく、３．７Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下であってもよい。充電が停止されるときの正極の電位が上記のように設定された蓄電装置において、前述した効果がより良く発揮され得る。

[0095] 図２に、電気的に接続された二以上の蓄電素子１が集合した蓄電ユニット２０をさらに集合した蓄電装置３０の一例を示す。蓄電装置３０は、二以上の蓄電素子１を電気的に接続するバスバ（図示せず）、二以上の蓄電ユニット２０を電気的に接続するバスバ（図示せず）等を備えていてもよい。蓄電ユニット２０又は蓄電装置３０は、一以上の蓄電素子の状態を監視する状態監視装置（図示せず）を備えていてもよい。

[0096] ＜非水電解質蓄電素子の製造方法＞

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は特に限定され

るものではないが、例えば以下の製造方法を採用することができる。

[0097] 当該製造方法は、アスペクト比が１以上５以下である中実黒鉛粒子を含む負極活物質層を有する負極を準備すること、不飽和環状カーボネートを含む非水電解質を準備すること、並びに上記負極及び上記非水電解質を用いて組み立てられた未充放電蓄電素子に対して初期充放電を行うことを備える。

[0098] 負極を準備する工程は、例えば、負極基材への負極合剤の塗工により、負極活物質層を負極基材の少なくとも一方の面に沿って積層することにより行うことができる。具体的には、例えば負極基材に負極合剤を塗工して乾燥することにより負極活物質層を積層することができる。

[0099] 負極合剤には、上記中実黒鉛粒子が含まれる。負極合剤は、中実黒鉛粒子、及び上述した負極活物質層を構成する各任意成分以外に、さらに分散媒を含んだ状態である負極合剤ペーストであってもよい。この分散媒は、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、トルエン等の有機溶剤、水等を用いることができる。

[0100] 当該製造方法は、負極活物質層をプレスすることを備えないことが好ましい。例えば、当該製造方法は、プレスされていない負極活物質層を有する負極を準備する工程を備えていてよい。

[0101] 非水電解質を準備する工程においては、例えば、不飽和環状カーボネート、電解質塩及びその他の非水溶媒等、非水電解質を構成する成分を混合することにより、非水電解質を準備することができる。

[0102] 当該製造方法においては、その他、正極を準備すること、正極及び負極をセパレータを介して積層し、電極体を得ること、電極体を容器に収容すること、容器に非水電解質を注入すること等をさらに備えることができる。その後、注入口を封止することにより未充放電蓄電素子が得られる。

[0103] 得られた未充放電蓄電素子に対して、初期充放電として、１回又は複数回の充放電を行う。これにより、上記非水電解質を準備する工程において準備される非水電解質中の不飽和環状カーボネートの一部が分解して、負極活物質の粒子表面に被膜が形成される。このような工程を経て、負極活物質層の

表面積に対する、非水電解質に含まれる不飽和環状カーボネートの物質量が、０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下である非水電解質蓄電素子が得られる。

[0104] なお、負極活物質層の表面積に対する、非水電解質に含まれる不飽和環状カーボネートの物質量は、上記非水電解質を準備する工程において準備される非水電解質中の不飽和環状カーボネートの濃度、非水電解質の量、中実黒鉛粒子の量及びサイズ（表面積）等によって調整される。

[0105] ＜その他の実施形態＞

本発明の非水電解質蓄電素子は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施の形態においては、非水電解質蓄電素子が非水電解液二次電池である形態を中心に説明したが、その他の非水電解質蓄電素子であってもよい。その他の非水電解質蓄電素子としては、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）等が挙げられる。

実施例

[0106] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0107] ［実施例１］

（負極の作製）

負極活物質としての黒鉛粒子Ａ（塊状の中実黒鉛、アスペクト比３．０、平均粒子径３．０μｍ、ＢＥＴ比表面積３．９m^2／ｇ）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）とを含有し、水を分散媒とする負極合剤ペーストを調製した。負極活物質とバインダと増粘剤との比率は、質量比で、９６：３．２：０．８とした。負極合剤ペーストを負極基材としての平均厚さ８μｍの銅箔の両面に塗工し、乾燥させることにより負極活物質層を形成し、負極を得た。なお、負極活物質層にはプレスを施さなかった。

得られた負極における「負極活物質層が積層されている領域における負極基材の表面粗さR_1に対する負極活物質層が積層されていない領域における負

極基材の表面粗さR_2の比（R_2／R_1）」は０．９７であった。負極活物質層（両面合計）の平均厚さは５４μｍ、密度は１．３７ｇ／ｃｍ^{3}であった。黒鉛粒子Ａの粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率は９９．１％であった。

[0108]（正極の作製）

導電剤としてのアセチレンブラックと、バインダとしてのヒドロキシエチルキトサンと、架橋剤としてのピロメリット酸とを含有し、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を分散媒とする中間層用ペーストを調製した。導電剤とバインダと架橋剤との比率は、乾燥固化した状態での質量比が１：１：１となるように調製した。調製した中間層用ペーストを、正極基材としての平均厚さ１５μｍのアルミニウム箔の両面に、乾燥後の塗布量が０．０５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗工し、乾燥させることにより中間層を形成した。

正極活物質としてのリン酸鉄リチウムと、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）と、導電剤としてのアセチレンブラックとを含有し、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を分散媒とする正極合剤ペーストを調製した。正極活物質とバインダと導電剤との比率は、質量比で、９１：４：５とした。正極合剤ペーストを正極基材の両面に形成された各中間層の表面に塗工し、乾燥させた。その後、プレスして、正極活物質層を形成した。これにより、正極基材の両面にそれぞれ中間層及び正極活物質層が積層された正極を得た。

得られた正極における正極活物質層（両面合計）の平均厚さは５９μｍ、密度は１．９４ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0109]（非水電解質の調製）

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比３０：３５：３５で混合してなる非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１．２ｍｏｌ／ｄｍ^{3}の濃度で混合した。この混合溶液に、不飽和環状カーボネートであるビニレンカーボネート（ＶＣ）を１．５０質量％の濃度で添加し、非水電解質を調製した。

[0110] （非水電解質蓄電素子の組み立て）

上記正極及び負極と、厚さ１５μｍのポリエチレン製微多孔膜セパレータとを積層し、巻回することで、巻回型電極体を作製した。巻回型電極体を容器に収容した。次いで、上記非水電解質を容器に注入することにより、未充放電蓄電素子を得た。

[0111] （初期充放電）

得られた未充放電蓄電素子に対して、２５℃の恒温槽内において充電電流１Ｃ、充電終止電圧３．５Ｖの条件で、充電時間が合計３時間になるまで定電流定電圧（ＣＣＣＶ）充電を行った。次いで、放電電流１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖの条件で、定電流（ＣＣ）放電を行った。以上の初期充放電を経て、実施例１の非水電解質蓄電素子を得た。

後述の容量確認についても全て上記の条件で実施した。

[0112] ［実施例２から４、比較例１から１０］

負極活物質としての黒鉛粒子の種類、負極活物質層形成時のプレスの有無、負極活物質層（両面合計）の平均厚さ及び密度、並びに調製した非水電解質のＶＣ濃度を表１に記載の通りとしたこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２から４及び比較例１から１０の各非水電解質蓄電素子を得た。

なお、黒鉛粒子Ｂの粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率は８８．８％、平均粒子径は８．８μｍであった。また、黒鉛粒子Ｃの粒子全体の面積に対して粒子内の空隙を除いた面積率は９８．５％、平均粒子径は、１０．３μｍであった。

[0113] なお、各非水電解質蓄電素子は、負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量の測定用のものと長期間の使用後の出力特性の評価用のものとのそれぞれ２つずつ作製した。

[0114] （負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量の測定）

得られた実施例及び比較例の各解体分析用の非水電解質蓄電素子について、上記した方法にて、非水電解質中のＶＣ（不飽和環状カーボネート）の濃度及び負極活物質層の表面積に対するＶＣ（不飽和環状カーボネート）の物

質量を測定した。上記測定結果を、表１に示す。

[0115] ［評価］

（長期充放電サイクル試験）

得られた各非水電解質蓄電素子について、２５℃の恒温槽内でＳＯＣ５０％に充電した後（直前の容量確認で得られた放電容量の５０％の電気量を充電電流１Ｃ、充電終止電圧３．５Ｖの条件で、定電流定電圧（ＣＣＣＶ）充電した後）、４５℃の恒温槽内において４時間放置して温度を安定化させた。その後、充電電流８Ｃ、充電終止電圧３．５Ｖの条件で、定電流（ＣＣ）充電を行い、次いで、放電電流８Ｃ、放電終止電圧３．０５Ｖの条件で、定電流（ＣＣ）放電を行った。この充放電サイクルを２５０時間行なった。充電及び放電後には、休止は設けなかった。その後、２５℃の恒温槽内において４時間放置して温度を安定化させた後、放電電流１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖの条件で放電を行ない放電状態とした。次いで、上記「初期充放電」と同様の条件での容量確認及び後述する出力特性測定をおこなった。

上記の２５０時間の充放電サイクル、容量確認及び出力特性測定を繰り返し、総充放電サイクル時間が３，５００時間となるまで試験を行った。

（出力特性測定）

各非水電解質蓄電素子について、放電状態から２５℃の恒温槽内で、直前の容量確認で得られた放電容量の５０％の電気量を充電電流１Ｃ、充電終止電圧３．５Ｖの条件で、定電流定電圧（ＣＣＣＶ）充電し、ＳＯＣ５０％に充電した。このＳＯＣ５０％の非水電解質蓄電素子に対し、以下の条件で出力特性測定をおこなった。

５Ｃの電流値で１０秒間定電流（ＣＣ）放電し、６０秒の休止後、０．５Ｃの電流値で、放電した電気量と同じ電気量を定電流（ＣＣ）充電し、３００秒の休止を行った。その後、放電電流値を１０Ｃ、１５Ｃ、２０Ｃ、２５Ｃと変化させた以外は同じ条件で各電流値での試験を実施した。各放電電流値（５Ｃ、１０Ｃ、１５Ｃ、２０Ｃ、２５Ｃ）を横軸に、放電開始からの１秒後の電圧を縦軸に、それぞれの測定値をプロットした。これらのプロット

について最小二乗法を用いることにより、線形近似を行った。その直線の傾きの絶対値を非水電解質蓄電素子の抵抗Ｒ［Ω］とした。算出した抵抗Ｒに基づき、非水電解質蓄電素子の出力可能な電力Ｐ［Ｗ］を下記の（式１）により算出し、「出力特性［Ｗ］」とした。

$$P = V_{min} \times (V_{50} - V_{min}) / R \quad （式１）$$

ここで、V_{min}とは、１つの非水電解質蓄電素子当たりに想定される使用電圧の下限値を意味する。全ての実施例及び比較例において、V_{min}には、２．６３Ｖを用いた。また、V_{50}とは、ＳＯＣ５０％における開回路電圧を意味する。V_{50}は、５Ｃ放電直前の電圧を、小数点第３位を四捨五入して小数点第２位までの値として用いた。

総充放電サイクル時間３，５００時間後に測定した出力特性を表１に示す。また、黒鉛粒子Ａ（アスペクト比３の中実黒鉛粒子）を用いた実施例１から４及び比較例１から３、並びに黒鉛粒子Ｂ（アスペクト比１．６の中空黒鉛粒子）を用いた比較例４から７の結果を図３に示す。

[0116]

[表1]

	製造条件等							非水電解質蓄電素子		
	負極活物質（黒鉛粒子）			負極活物質層			調製した非水電解質のVC濃度 /mass %	非水電解質のVC濃度 /mass %	負極活物質層の表面積に対するVC物質量 /mmol/m^2	出力特性 /W
	種類	形状	アスペクト比	プレス	平均厚さ /μm	密度 /cm^3				
実施例1	A	中実	3.0	無	54	1.37	1.5	0.40	0.038	720
実施例2	A	中実	3.0	無	54	1.37	1.7	0.50	0.048	722
実施例3	A	中実	3.0	無	54	1.37	2.0	0.67	0.064	724
実施例4	A	中実	3.0	無	54	1.37	2.2	0.80	0.076	705
比較例1	A	中実	3.0	無	54	1.37	1.0	0.10	0.009	380
比較例2	A	中実	3.0	無	54	1.37	1.2	0.25	0.023	671
比較例3	A	中実	3.0	無	54	1.37	2.5	0.90	0.085	673
比較例4	B	中空	1.6	有	67	1.08	1.5	0.15	0.009	290
比較例5	B	中空	1.6	有	67	1.08	2.0	0.38	0.024	690
比較例6	B	中空	1.6	有	67	1.08	2.5	0.60	0.038	670
比較例7	B	中空	1.6	有	67	1.08	3.0	0.80	0.051	590
比較例8	C	中実	10.0	有	62	1.08	3.0	0.40	0.009	692
比較例9	C	中実	10.0	有	62	1.08	4.4	0.80	0.019	578
比較例10	C	中実	10.0	有	62	1.08	8.6	2.00	0.047	295

[0117] 表１に示されるように、アスペクト比が小さい中実黒鉛粒子（黒鉛粒子Ａ）を用い、かつ負極活物質層の表面積に対するＶＣの物質量が０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下である実施例１から４の各非水電解質蓄電素子においては、長期充放電サイクル試験後の出力特性が７００Ｗを超えた高い値となっていた。一方、アスペクト比が小さい中実黒鉛粒子（黒鉛粒子Ａ）を用いた場合であっても、ＶＣの物質量が０．０３ｍｍｏｌ／m^2より少ない又は０．０８ｍｍｏｌ／m^2より多い比較例１から３の各非水電解質蓄電素子、及び中空黒鉛粒子（黒鉛粒子Ｂ）又はアスペクト比が大きい中実黒鉛粒子（黒鉛粒子Ｃ）を用いた比較例４から１０の各非水電解質蓄電素子においては、長期充放電サイクル試験後の出力特性が７００Ｗ以下であった。アスペクト比が小さい中実黒鉛粒子を用い、かつ負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量を０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下とすることで、長期間の使用後も出力特性が高い非水電解質蓄電素子となることが確認できた。

[0118] また、図３に示されるように、中実黒鉛粒子（黒鉛粒子Ａ）を用いた場合は、中空黒鉛粒子（黒鉛粒子Ｂ）を用いた場合には出力特性が低下するような不飽和環状カーボネートの量の範囲（負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量が０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下の範囲）において、逆に出力特性が高まった。これは、黒鉛粒子の形状によって、不飽和環状カーボネートの分解によって形成される被膜の厚さやその均一性等が変わることが影響していると考えられる。すなわち、長期間の使用後も出力特性が高いという効果は、特定の形状を有する黒鉛粒子と、負極活物質層の表面積に対する不飽和環状カーボネートの物質量が所定範囲であるものとを組み合わせたことによって生じる特異的な効果であると考えられる。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などの電源として使用される非水電解液二次電池をはじめとした蓄電素子として

好適に用いられる。

符号の説明

[0120] １　蓄電素子

２　電極体

３　容器

４　正極端子

４１　正極リード

５　負極端子

５１　負極リード

２０　蓄電ユニット

３０　蓄電装置

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質層を有する負極と、

不飽和環状カーボネートを含む非水電解質と

を備え、

上記負極活物質層が、アスペクト比が１以上５以下である中実黒鉛粒子を含み、

上記負極活物質層の表面積に対する上記不飽和環状カーボネートの物質量が、０．０３ｍｍｏｌ／m^2以上０．０８ｍｍｏｌ／m^2以下である非水電解質蓄電素子。

[請求項2] 上記中実黒鉛粒子の平均粒子径が２μｍ以上６μｍ以下である請求項１に記載の非水電解質蓄電素子。

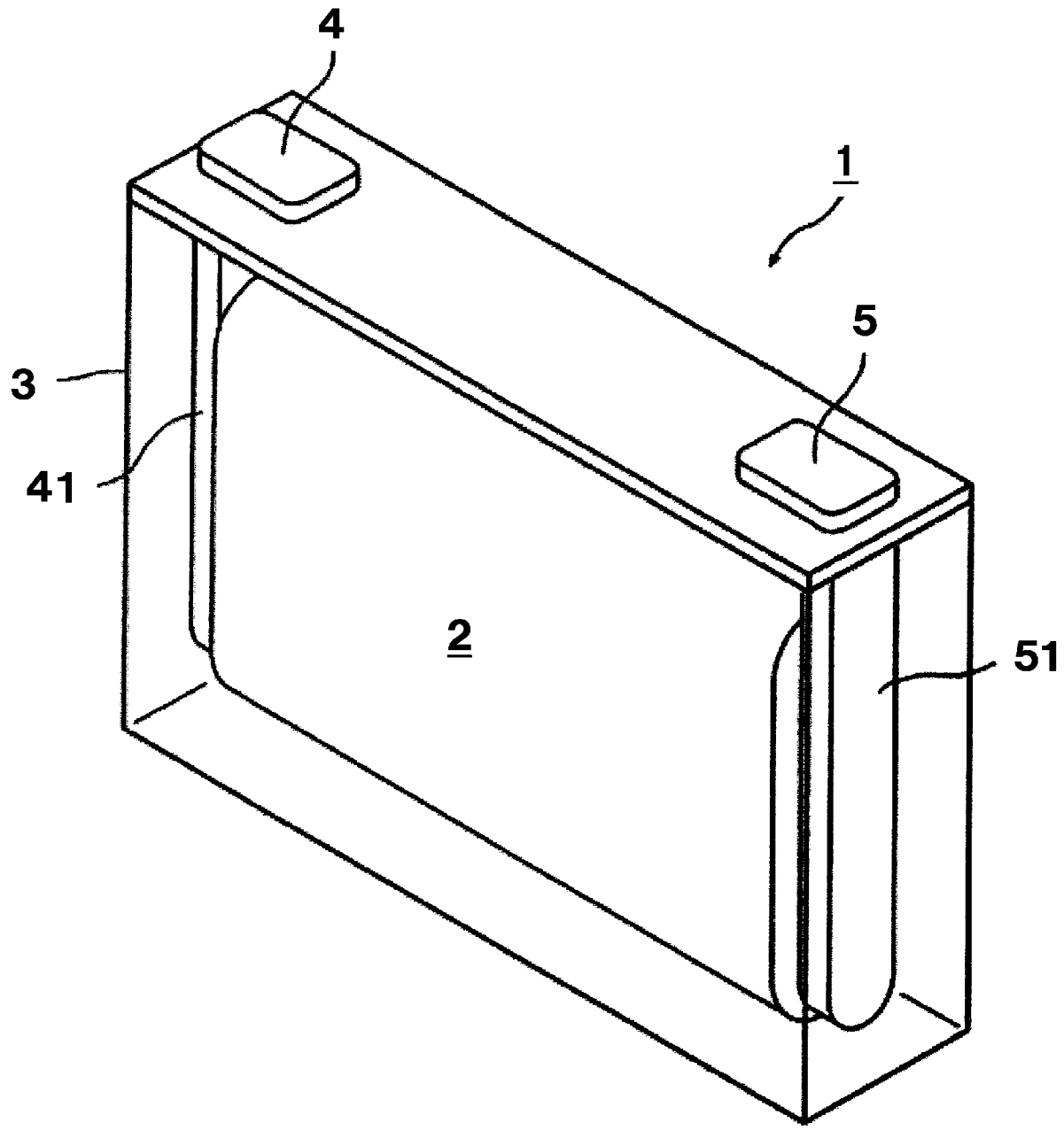
[請求項3] 上記負極活物質層に含まれる負極活物質が実質的に上記中実黒鉛粒子のみである請求項１又は請求項２に記載の非水電解質蓄電素子。

[請求項4] 上記負極活物質層がプレスされていない請求項１、請求項２又は請求項３に記載の非水電解質蓄電素子。

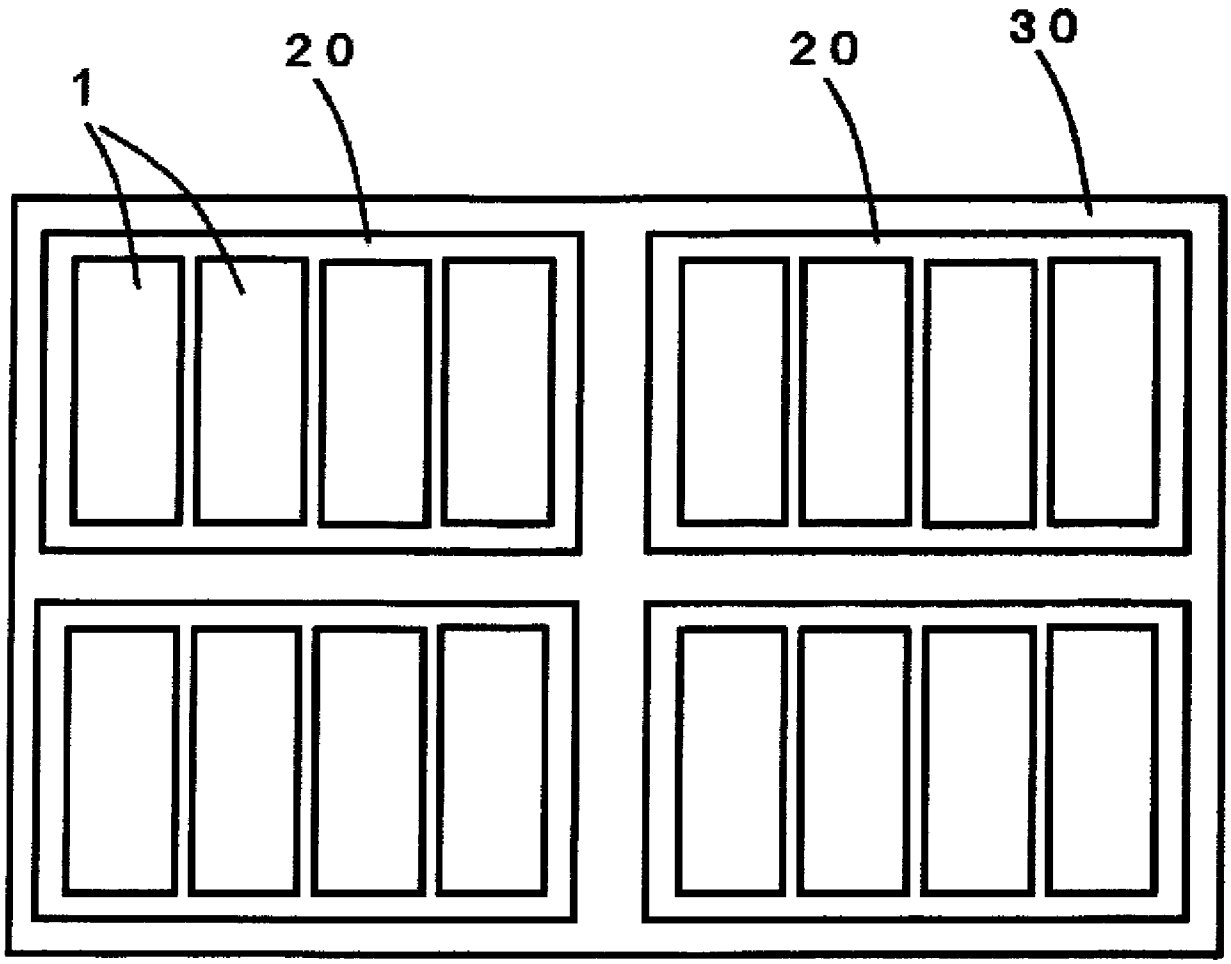
[請求項5] 正極活物質層を有する正極を備え、

上記正極活物質層は、正極活物質としてポリアニオン化合物を含む、請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の非水電解質蓄電素子。

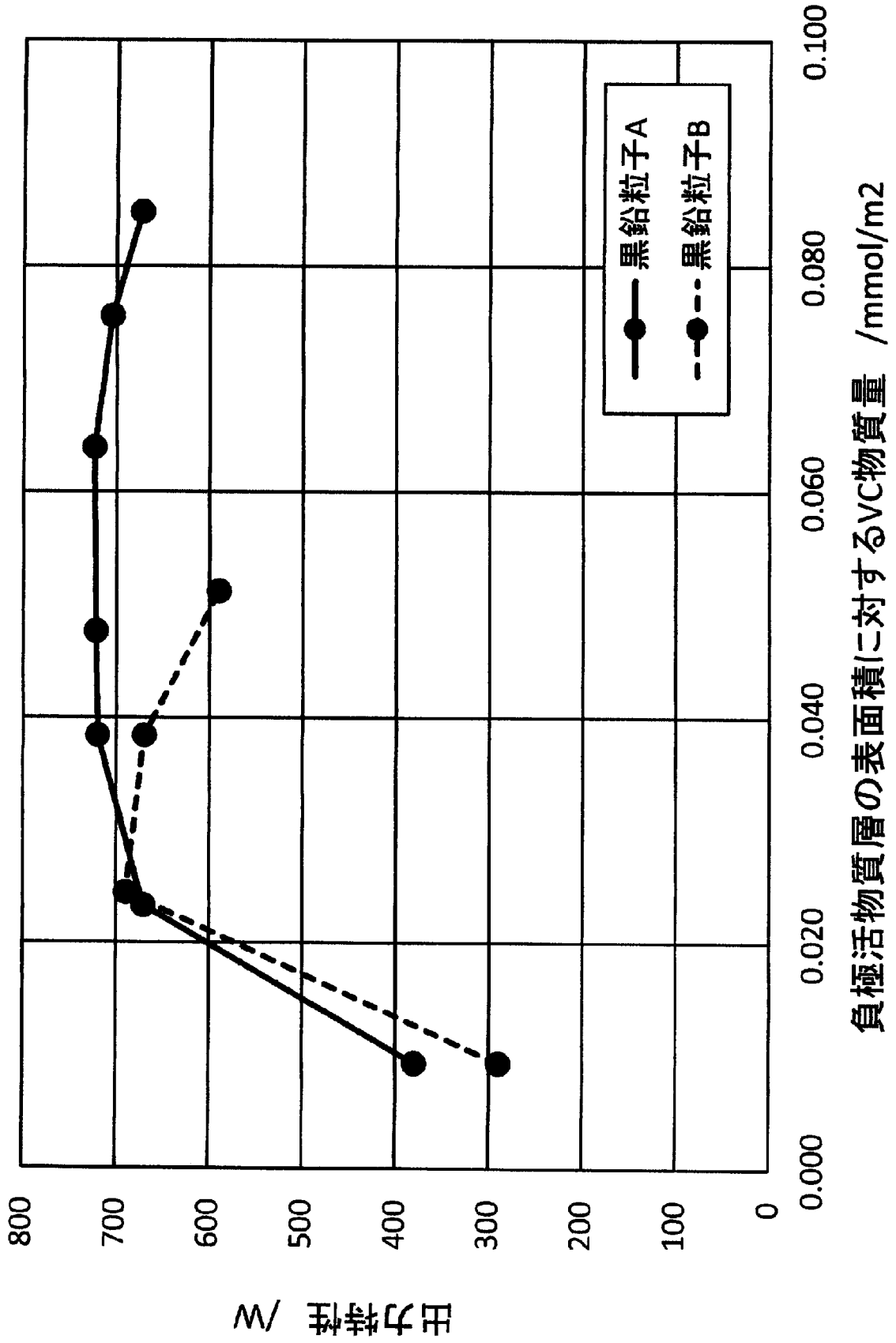
[図1]



[図2]



[図3]


出力特性 /W
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0.000
0.020
0.040
0.060
0.080
0.100
負極活物質層の表面積に対するVC物質量 /mmol/m2
黒鉛粒子A
黒鉛粒子B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/009404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/32(2013.01)i, H01G11/60(2013.01)i, H01G11/64(2013.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i
FI: H01M10/052, H01M10/0567, H01M4/13, H01M4/587, H01G11/24, H01G11/32, H01G11/60, H01G11/64
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)
Int.Cl. H01M4/13, H01M4/587, H01G11/24, H01G11/32, H01G11/60, H01G11/64, H01M10/052, H01M10/0567

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	JP 2002-158035 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 31 May 2002 (2002-05-31), claims, paragraphs [0001], [0067], example 6	1-5
A	JP 2018-092928 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 14 June 2018 (2018-06-14), example 3	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 April 2021	18 May 2021

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

JP 2002-158035 A	31 May 2002	(Family: none)
JP 2018-092928 A	14 June 2018	US 2019/0280337 A1 example 3 WO 2018/100470 A1 DE 112017006110 T5 TW 201828524 A CN 110024200 A KR 10-2019-0088977 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/009404

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01G 11/24(2013.01)i; H01G 11/32(2013.01)i; H01G 11/60(2013.01)i; H01G 11/64(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i
FI: H01M10/052; H01M10/0567; H01M4/13; H01M4/587; H01G11/24; H01G11/32; H01G11/60; H01G11/64

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））

H01M4/13; H01M4/587; H01G11/24; H01G11/32; H01G11/60; H01G11/64; H01M10/052; H01M10/0567

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
A	JP 2002-158035 A (三井化学株式会社) 31.05.2002 (2002-05-31) 特許請求の範囲、[0001],[0067],実施例6	1-5
A	JP 2018-092928 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 14.06.2018 (2018-06-14) 実施例３	1-5

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.04.2021	18.05.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
冨士　美香 4X 9271
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/009404

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-158035 A	31.05.2002	（ファミリーなし）	
JP 2018-092928 A	14.06.2018	US 2019/0280337 A1 実施例３ WO 2018/100470 A1 DE 112017006110 T5 TW 201828524 A CN 110024200 A KR 10-2019-0088977 A	