

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6829573号
(P6829573)

(45) 発行日 令和3年2月10日 (2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月26日 (2021.1.26)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 G	11/06	(2013.01)	HO 1 G	11/06
HO 1 G	11/26	(2013.01)	HO 1 G	11/26
HO 1 G	11/24	(2013.01)	HO 1 G	11/24
HO 1 G	11/46	(2013.01)	HO 1 G	11/46
HO 1 G	11/50	(2013.01)	HO 1 G	11/50

請求項の数 5 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-192689 (P2016-192689)
 (22) 出願日 平成28年9月30日 (2016.9.30)
 (65) 公開番号 特開2018-56438 (P2018-56438A)
 (43) 公開日 平成30年4月5日 (2018.4.5)
 審査請求日 令和1年7月29日 (2019.7.29)

(73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100108903
 弁理士 中村 和広
 (74) 代理人 100122404
 弁理士 勝又 秀夫
 (74) 代理人 100135895
 弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 捲回式非水系リチウム型蓄電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質以外のリチウム化合物を含む正極、負極、セパレータ、リチウムイオンを含む非水系電解液からなる非水系リチウム型蓄電素子であって、
 前記正極は正極集電体を有し、前記集電体上に活物質及びリチウム化合物からなる正極活物質層が設けられ、かつ、前記負極は負極集電体上にリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含み、さらに、
 前記正極と前記負極はセパレータを介して捲回した電極捲回体からなり、加えて、
 前記負極は、前記セパレータを介在して、前記正極と前記負極とが対向する対向部と、
 前記セパレータを介在して、対向する前記正極が存在しない非対向部を有し、そして、
 下記式(1)～(3)の中から選択される化合物の、
 前記非対向部における活物質単位質量当たりの含有量をXとし、前記対向部における活物質単位質量当たりの含有量をY、
 としたとき、 $X/Y < 0.80$ であり、
 前記リチウム化合物は、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムからなる群から選択される少なくとも一種のリチウム化合物である、非水系リチウム型蓄電素子。

【化 1】



{ 式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。 }

【化 2】

10



{ 式 (2) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。 }

20

【化 3】



{ 式 (3) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。 }

30

【請求項 2】

前記対向部の負極の膜厚に対する前記非対向部の負極の膜厚の比が、0.80 以上 0.95 以下である、請求項 1 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項 3】

前記負極活物質層の固体 ^7Li -NMR スペクトルにおいて、4 ppm ~ 30 ppm の間にピークの最大値を有し、4 ppm ~ 30 ppm に観測されるピークの面積より計算されるリチウム量が、前記リチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たり 0.1 mmol / g 以上 1.0 mmol / g 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

40

【請求項 4】

前記負極活物質層の単位体積当たりの BET 比表面積が、 $1 \text{ m}^2 / \text{cc}$ 以上 $50 \text{ m}^2 / \text{cc}$ 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項 5】

前記正極が、前記正極活物質層の全質量を基準として、正極活物質以外のリチウム化合物を 1 質量 % 以上 50 質量 % 以下含有し、かつ、前記非水系電解液の Al 濃度が、1 ppm 以上 300 ppm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、捲回方式によって組み立てられた非水系リチウム型蓄電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境の保全や省資源を目指すエネルギーの有効利用の観点から、風力発電の電力平滑化システム又は深夜電力貯蔵システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、電気自動車用の蓄電システム等が注目を集めている。

これらの蓄電システムに用いられる電池の第一の要求事項は、エネルギー密度が高いことである。このような要求に対応可能な高エネルギー密度電池の有力候補として、リチウムイオン電池の開発が精力的に進められている。

10

第二の要求事項は、出力特性が高いことである。例えば、高効率エンジンと蓄電システムとの組み合わせ（例えば、ハイブリッド電気自動車）又は燃料電池と蓄電システムとの組み合わせ（例えば、燃料電池電気自動車）において、加速時には蓄電システムにおける高出力放電特性が要求されている。

【0003】

現在、高出力蓄電デバイスとしては、電気二重層キャパシタ、ニッケル水素電池等が開発されている。

電気二重層キャパシタのうち、電極に活性炭を用いたものは、 $0.5 \sim 1 \text{ kW/L}$ 程度の出力特性を有する。この電気二重層キャパシタは、耐久性（サイクル特性及び高温保存特性）も高く、前記高出力が要求される分野で最適のデバイスと考えられてきた。しかし、そのエネルギー密度は $1 \sim 5 \text{ Wh/L}$ 程度に過ぎない。そのため、更なるエネルギー密度の向上が必要である。

20

【0004】

他方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を有し、かつ 160 Wh/L 程度のエネルギー密度を有している。しかしながら、そのエネルギー密度及び出力をより一層高めるとともに、耐久性（特に、高温における安定性）を高めるための研究が精力的に進められている。

【0005】

また、リチウムイオン電池においても、高出力化に向けての研究が進められている。例えば、放電深度（蓄電素子の放電容量の何%を放電した状態かを示す値） 50% において 3 kW/L を超える高出力が得られるリチウムイオン電池が開発されている。しかし、そのエネルギー密度は 100 Wh/L 以下であり、リチウムイオン電池の最大の特徴である高エネルギー密度を敢えて抑制した設計となっている。また、その耐久性（サイクル特性及び高温保存特性）については、電気二重層キャパシタに比べ劣る。そのため、実用的な耐久性を持たせるためには、放電深度が $0 \sim 100\%$ の範囲よりも狭い範囲での使用となる。実際に使用できる容量は更に小さくなるから、耐久性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

30

【0006】

前記のように、高エネルギー密度、高出力特性、及び耐久性を兼ね備えた蓄電素子の実用化が強く求められている。しかし、上述した既存の蓄電素子には、それぞれ一長一短がある。そのため、これらの技術的要求を充足する新たな蓄電素子が求められている。その有力な候補として、リチウムイオンキャパシタと呼ばれる蓄電素子が注目され、開発が盛んに行われている。

40

リチウムイオンキャパシタは、リチウム塩を含む非水系電解液を使用する蓄電素子（非水系リチウム型蓄電素子）の一種であって、正極においては約 3 V 以上で電気二重層キャパシタと同様の陰イオンの吸着・脱着による非ファラデー反応、負極においてはリチウムイオン電池と同様のリチウムイオンの吸蔵・放出によるファラデー反応によって、充放電を行う蓄電素子である。

上述の電極材料とその特徴をまとめると、電極に活性炭等の材料を用い、活性炭表面の

50

イオンの吸着・脱離（非ファラデー反応）により充放電を行う場合は、高出力かつ高耐久性を実現するが、エネルギー密度が低くなる（例えば1倍とする。）。一方、電極に酸化物や炭素材料を用い、ファラデー反応により充放電を行う場合は、エネルギー密度が高くなる（例えば活性炭を用いた非ファラデー反応の10倍とする。）が、耐久性及び出力特性に課題がある。

【0007】

これらの電極材料の組合せとして、電気二重層キャパシタは、正極及び負極に活性炭（エネルギー密度1倍）を用い、正負極共に非ファラデー反応により充放電を行うことを特徴とし、高出力かつ高耐久性を有するがエネルギー密度が低い（正極1倍×負極1倍＝1）という特徴がある。

10

【0008】

リチウムイオン二次電池は、正極にリチウム遷移金属酸化物（エネルギー密度10倍）、負極に炭素材料（エネルギー密度10倍）を用い、正負極共にファラデー反応により充放電を行うことを特徴とし、高エネルギー密度（正極10倍×負極10倍＝100）だが、出力特性及び耐久性に課題がある。更に、ハイブリッド電気自動車等で要求される高耐久性を満足させるためには放電深度を制限しなければならず、リチウムイオン二次電池では、そのエネルギーの10～50%しか使用できない。

【0009】

リチウムイオンキャパシタは、正極に活性炭（エネルギー密度1倍）、負極に炭素材料（エネルギー密度10倍）を用い、正極では非ファラデー反応、負極ではファラデー反応により充放電を行うことを特徴とし、電気二重層キャパシタ及びリチウムイオン二次電池の特徴を兼ね備えた新規の非対称キャパシタである。そして、高出力かつ高耐久性でありながら、高エネルギー密度（正極1倍×負極10倍＝10）を有し、リチウムイオン二次電池の様に放電深度を制限する必要がないことが特徴である。

20

【0010】

リチウムイオンキャパシタを用いる用途としては、例えば鉄道、建機、自動車用蓄電等が挙げられる。これらの用途では、使用されるキャパシタは優れたエネルギー密度とともに、高い入出力特性、高負荷充放電サイクルに対する耐久性とが同時に要求される。

【0011】

このような要求への対策技術として、捲回体中の対向する正極が存在しない負極の非対向部に処理をする技術が知られている。

30

例えば、非対向部に電解液が浸透しないように浸透防止処理をする技術が知られている。（特許文献1）これは、負極活物質層の他の部位からの拡散や、正極活物質層からの回り込みによって、負極の非対向部にリチウムイオンが拡散されるのを防ぎ、蓄電素子の容量低下を防ぐことができる。

【0012】

また、負極活物質層の非対向部と負極集電体との間の少なくとも一部に介在する絶縁性の絶縁部材を設ける技術も存在する。（特許文献2）これは、負極活物質層のうち絶縁部材が介在している部位では、この部位と負極集電板との間での電子のやりとりを抑制することができる。従って、絶縁部材を介在させた分、電池の充電の際にリチウムイオンが挿入される非対向部の領域を減少させることができ、電池容量の低下を抑制することができる。

40

【0013】

しかしながら、特許文献1の技術は、高負荷サイクル試験等の長期試験時に浸透防止処理により形成された被膜が劣化、分離され、電解液中に不純物として浮遊し、抵抗成分となることが懸念される。また、被膜形成による非対向部の厚みの増加と体積の増加が蓄電素子としてみたときのエネルギー密度を下げる要因にもなる。

【0014】

また、特許文献2の技術は、非対向部において負極活物質と負極集電体の間に絶縁部材を介在させるため、負極の非対向部の膜厚が増大し、蓄電素子の体積が増加するため、工

50

エネルギー密度低下の要因となる。

以上のように、実用化にあたって重要な優れたエネルギー密度とともに、高い入出力特性、高負荷充放電サイクルに対する耐久性を十分に確保できる技術は見出されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2011-124058号公報

【特許文献2】特許第5381588号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、以上の現状に鑑みてなされたものである。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、捲回式の蓄電素子における充放電反応に寄与しにくい負極の非対向部へのリチウムイオンの移動を抑制し、優れたエネルギー密度と高い入出力特性を有し、さらに高負荷充放電サイクルに対する耐久性を備えた非水系リチウム型蓄電素子を提供することである。

【0017】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討し、実験を重ねた。その結果、正極にリチウム化合物を含み、対向部における負極界面と非対向部における負極界面の被膜を制御することで、優れたエネルギー密度と高い入出力特性を有し、さらに高負荷充放電サイクルに対する耐久性を備えた非水系リチウム型蓄電素子を提供できることを見出した。

20

【0018】

本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、以下の通りのものである：

[1]活物質以外のリチウム化合物を含む正極、負極、セパレータ、リチウムイオンを含む非水系電解液からなる非水系リチウム型蓄電素子であって、

前記正極は正極集電体を有し、前記集電体上に活物質及びリチウム化合物からなる正極活物質層が設けられ、かつ、前記負極は負極集電体上にリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含み、さらに、

30

前記正極と前記負極はセパレータを介して捲回した電極捲回体からなり、加えて、

前記負極は、前記セパレータを介在して、前記正極と前記負極とが対向する対向部と、

前記セパレータを介在して、対向する前記正極が存在しない非対向部を有し、そして、

下記式(1)～(3)の中から選択される化合物の、

前記非対向部における活物質単位質量当たりの含有量をXとし、前記対向部における活物質単位質量当たりの含有量をY、

としたとき、 $X/Y < 0.80$ であることを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。

【化1】

40



{式(1)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキレン基、炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は0又は1である。)である。}

【化 2】



{ 式 (2) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。 }

10

【化 3】



{ 式 (3) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。 }

20

[2] 前記対向部の負極の膜厚に対する前記非対向部の負極の膜厚の比が、0.80 以上 0.95 以下である、[1] に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[3] 前記リチウム化合物は、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムからなる群から選択される少なくとも一種のリチウム化合物である、[1] 又は [2] に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[4] 前記負極活物質層の固体 ^7Li -NMR スペクトルにおいて、4 ppm ~ 30 ppm の間にピークの最大値を有し、4 ppm ~ 30 ppm に観測されるピークの面積より計算されるリチウム量が、前記リチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たり 0.1 mmol / g 以上 1.0 mmol / g 以下である、[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

30

[5] 前記負極活物質層の単位体積当たりの BET 比表面積が、 $1\text{ m}^2 / \text{cc}$ 以上 $50\text{ m}^2 / \text{cc}$ 以下である、[1] ~ [4] のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[6] 前記正極活物質層が、上記式 (1) ~ (3) から選択される 1 種以上の化合物を前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4}\text{ mol} / \text{g}$ 以上 $300 \times 10^{-4}\text{ mol} / \text{g}$ 以下含有する、[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[7] 前記正極が、前記正極活物質層の全質量を基準として、正極活物質以外のリチウム化合物を 1 質量 % 以上 50 質量 % 以下含有し、かつ、前記非水系電解液の Al 濃度が、1 ppm 以上 300 ppm 以下である、[1] ~ [6] のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

40

[8] 前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH 法により算出した直径 20 以上 500 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1 (\text{cc} / \text{g})$ とし、MP 法により算出した直径 20 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2 (\text{cc} / \text{g})$ とするとき、 $0.3 < V_1$ 、 0.8 、及び $0.5 < V_2$ 、 1.0 を満たし、かつ、BET 法により測定される比表面積が $1,500\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $3,000\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下を示す活性炭である、[1] ~ [7] のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[9] 前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH 法により算出した直径 20 以

50

上500以下の細孔に由来するメソ孔量 V_1 (cc/g)が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ を満たし、かつMP法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_2 (cc/g)が $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、さらに、BET法により測定される比表面積が $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、[1]~[7]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【発明の効果】

【0019】

本発明に依れば、優れたエネルギー密度と高い入出力特性、さらに高負荷充放電サイクルに対する耐久性を備えた非水系リチウム型蓄電素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【図1】捲回体の一例を示す。

【図2】捲回体の解体側面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態につき詳細に説明する。

非水系リチウム型蓄電素子は一般に、正極、負極、セパレータ、電解液、及び外装体を主な構成要素とする。

【0022】

〔正極〕

20

正極は、正極集電体と、その片面又は両面に存在する正極活物質層とを有する。

また、正極は、蓄電素子組み立て前の正極前駆体として、リチウム化合物を含むことが好ましい。後述のように、本実施形態では蓄電素子組み立て工程内で、負極にリチウムイオンをプレードプすることが好ましいが、そのプレードプ方法としては、前記リチウム化合物を含む正極前駆体、負極、セパレータ、外装体、及び非水系電解液を用いて蓄電素子を組み立てた後に、正極前駆体と負極との間に電圧を印加することが好ましい。前記リチウム化合物は前記正極前駆体の正極集電体上に形成された正極活物質層に含有されることが好ましい。

本明細書中、リチウムドープ工程前における正極状態のことを正極前駆体、リチウムドープ工程後における正極状態のことを正極と定義する。

30

【0023】

〔正極活物質層〕

【0024】

前記正極に含まれる正極活物質層は、活性炭を含む正極活物質を含有する。正極活物質層は、これ以外に、必要に応じて、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでいてもよい。

また、正極前駆体の正極活物質層には、正極活物質以外のリチウム化合物が含有されることが好ましい。

【0025】

〔正極活物質〕

40

正極活物質は、活性炭を含む。正極活物質としては、活性炭のみを使用してもよく、又は活性炭に加えて、後述するような他の炭素材料を併用してもよい。この炭素材料としては、カーボンナノチューブ、導電性高分子、又は多孔性の炭素材料を使用することがより好ましい。正極活物質には、活性炭を含む1種類以上の炭素材料を混合して使用してもよく、炭素材料以外の材料（例えば、リチウムと遷移金属との複合酸化物等）を含んでもよい。

好ましくは該正極活物質の総量に対する該炭素材料の含有率が50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。該炭素材料の含有率が100質量%であることができるが、他の材料の併用による効果を良好に得る観点から、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であってもよい。

50

【 0 0 2 6 】

正極活物質として用いる活性炭の種類及びその原料には特に制限はない。しかし、高い入出力特性と、高いエネルギー密度とを両立させるために、活性炭の細孔を最適に制御することが好ましい。具体的には、B J H法により算出した直径20 以上500 以下の細孔に由来するメソ孔量を V_1 (cc/g)、MP法により算出した直径20 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_2 (cc/g)とすると、

(1) 高い入出力特性のためには、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及び $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭(以下、活性炭1ともいう。)が好ましく、また、

(2) 高いエネルギー密度を得るためには、 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 、及び $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭(以下、活性炭2ともいう。)が好ましい。

以下、前記(1)活性炭1及び前記(2)活性炭2について、個別に順次説明していく。

【 0 0 2 7 】

[活性炭1]

活性炭1のメソ孔量 V_1 は、蓄電素子に組み込んだときの入出力特性を大きくする点で、 0.3 cc/g より大きい値であることが好ましい。他方、正極の嵩密度の低下を抑える点から、 0.8 cc/g 以下であることが好ましい。上記 V_1 は、より好ましくは 0.35 cc/g 以上 0.7 cc/g 以下、更に好ましくは 0.4 cc/g 以上 0.6 cc/g 以下である。

活性炭1のマイクロ孔量 V_2 は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、 0.5 cc/g 以上であることが好ましい。他方、活性炭の嵩を抑え、電極としての密度を増加させ、単位体積当たりの容量を増加させるという点から、 1.0 cc/g 以下であることが好ましい。上記 V_2 は、より好ましくは 0.6 cc/g 以上 1.0 cc/g 以下、更に好ましくは 0.8 cc/g 以上 1.0 cc/g 以下である。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

【 0 0 2 8 】

マイクロ孔量 V_2 に対するメソ孔量 V_1 の比(V_1/V_2)は、 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を維持しながら出力特性の低下を抑えることができる程度に、マイクロ孔量に対するメソ孔量の割合を大きくするという点から、 V_1/V_2 が0.3以上であることが好ましい。一方で、高出力特性を維持しながら容量の低下を抑えることができる程度に、メソ孔量に対するマイクロ孔量の割合を大きくするという点から、 V_1/V_2 は0.9以下であることが好ましい。より好ましい V_1/V_2 の範囲は $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 、更に好ましい V_1/V_2 の範囲は $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ である。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

【 0 0 2 9 】

活性炭1の平均細孔径は、得られる蓄電素子の出力を最大にする点から、17 以上であることが好ましく、18 以上であることがより好ましく、20 以上であることが最も好ましい。また容量を最大にする点から、活性炭1の平均細孔径は25 以下であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

活性炭1のB E T比表面積は、 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。B E T比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、他方、B E T比表面積が $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、電極の強度を保つためにバインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

上記のような特徴を有する活性炭1は、例えば、以下に説明する原料及び処理方法を用

いて得ることができる。

【 0 0 3 1 】

本実施形態では、活性炭 1 の原料として用いられる炭素源は、特に限定されるものではない。例えば、木材、木粉、ヤシ殻、パルプ製造時の副産物、バガス、廃糖蜜等の植物系原料；泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭、石油蒸留残渣成分、石油ピッチ、コークス、コールタール等の化石系原料；フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾルシノール樹脂、セルロイド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の各種合成樹脂；ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン等の合成ゴム；その他の合成木材、合成パルプ等、及びこれらの炭化物が挙げられる。これらの原料の中でも、量産対応及びコストの観点から、ヤシ殻、木粉等の植物系原料、及びそれらの炭化物が好ましく、ヤシ殻炭化物が特に好ましい。

10

これらの原料を上記活性炭 1 とするための炭化及び賦活の方式としては、例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、スラリー方式、ロータリーキルン方式等の既知の方式を採用できる。

これらの原料の炭化方法としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、一酸化炭素、燃焼排ガス等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分とした他のガスとの混合ガスを使用して、400～700（好ましくは450～600）程度において、30分～10時間程度に亘って焼成する方法が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

上記炭化方法により得られた炭化物の賦活方法としては、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法が好ましく用いられる。このうち、賦活ガスとして、水蒸気又は二酸化炭素を使用する方法が好ましい。

20

この賦活方法では、賦活ガスを0.5～3.0 kg/h（好ましくは0.7～2.0 kg/h）の割合で供給しながら、上記炭化物を3～12時間（好ましくは5～11時間、更に好ましくは6～10時間）かけて800～1,000 まで昇温して賦活するのが好ましい。

更に、上記炭化物の賦活処理に先立ち、予め上記炭化物を1次賦活してもよい。この1次賦活では、通常、炭素材料を水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて、900未満の温度で焼成してガス賦活する方法が、好ましく採用できる。

上記炭化方法における焼成温度及び焼成時間と、上記賦活方法における賦活ガス供給量、昇温速度及び最高賦活温度とを適宜組み合わせることにより、本実施形態において使用できる、上記の特徴を有する活性炭 1 を製造することができる。

30

【 0 0 3 3 】

活性炭 1 の平均粒子径は、2～20 μm であることが好ましい。

上記平均粒子径が2 μm 以上であると、活物質層の密度が高いために電極体積当たりの容量が高くなる傾向がある。ここで、平均粒子径が小さいと耐久性が低いという欠点を招来する場合があるが、平均粒子径が2 μm 以上であればそのような欠点が生じ難い。一方で、平均粒子径が20 μm 以下であると、高速充放電には適合し易くなる傾向がある。上記平均粒子径は、より好ましくは2～15 μm であり、更に好ましくは3～10 μm である。上記平均粒子径の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。

40

【 0 0 3 4 】

[活性炭 2]

活性炭 2 のメソ孔量 V_1 は、蓄電素子に組み込んだときの出力特性を大きくする観点から、0.8 cc/g より大きい値であることが好ましい。他方、 V_1 は、蓄電素子の容量の低下を抑える観点から、2.5 cc/g 以下であることが好ましい。上記 V_1 は、より好ましくは1.00 cc/g 以上2.0 cc/g 以下、さらに好ましくは、1.2 cc/g 以上1.8 cc/g 以下である。

【 0 0 3 5 】

他方、活性炭 2 のマイクロ孔量 V_2 は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、0.8 cc/g より大きい値であることが好ましい。一方、 V_2 は、活性炭の

50

電極としての密度を増加させ、単位体積当たりの容量を増加させるという観点から、 3.0 cc/g 以下、より好ましくは 1.0 cc/g 超 2.5 cc/g 以下、更に好ましくは 1.5 cc/g 以上 2.5 cc/g 以下である。

【0036】

上述したメソ孔量及びマイクロ孔量を有する活性炭 2 は、従来の電気二重層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ用として使用されていた活性炭よりも BET 比表面積が高いものである。活性炭 2 の BET 比表面積の具体的な値としては、 $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET 比表面積の下限としては、 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $3,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。一方、BET 比表面積の上限としては、 $3,800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET 比表面積が $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、他方、BET 比表面積が $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、電極の強度を保つためにバインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる。

10

なお、活性炭 2 の V1、V2 及び BET 比表面積については、それぞれ上記で説明された好適な範囲の上限と下限を、任意に組み合わせることができる。

【0037】

上記のような特徴を有する活性炭 2 は、例えば以下に説明するような原料及び処理方法を用いて得ることができる。

活性炭 2 の原料として用いられる炭素源としては、通常活性炭原料として用いられる炭素源であれば特に限定されるものではなく、例えば、木材、木粉、ヤシ殻等の植物系原料；石油ピッチ、コークス等の化石系原料；フェノール樹脂、フラン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾルシノール樹脂等の各種合成樹脂等が挙げられる。これらの原料の中でも、フェノール樹脂、及びフラン樹脂は、高比表面積の活性炭を作製するのに適しており特に好ましい。

20

【0038】

これらの原料を炭化する方式、或いは賦活処理時の加熱方法としては、例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、スラリー方式、ロータリーキルン方式等の公知の方式が挙げられる。加熱時の雰囲気は窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分として他のガスとの混合したガスが用いられる。炭化温度は $400 \sim 700$ （下限について、好ましくは 450 以上、更に好ましくは 500 以上。上限について、好ましくは 650 以下）程度で $0.5 \sim 10$ 時間程度焼成することが好ましい。

30

【0039】

上記炭化処理後の炭化物の賦活方法としては、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法、及びアルカリ金属化合物と混合した後に加熱処理を行うアルカリ金属賦活法があるが、高比表面積の活性炭を作製するにはアルカリ金属賦活法が好ましい。

この賦活方法では、炭化物と KOH、NaOH 等のアルカリ金属化合物との質量比が $1:1$ 以上（アルカリ金属化合物の量が、炭化物の量と同じかこれよりも多い量）となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で $600 \sim 900$ （好ましくは $650 \sim 850$ ）の範囲において、 $0.5 \sim 5$ 時間加熱を行い、その後アルカリ金属化合物を酸及び水により洗浄除去し、更に乾燥を行う。

40

【0040】

炭化物とアルカリ金属化合物の質量比（＝炭化物：アルカリ金属化合物）は $1:1$ 以上が好ましいことを先記したが、アルカリ金属化合物の量が増えるほど、メソ孔量が増えるが、質量比 $1:3.5$ 付近を境に急激に孔量が増える傾向があるので、質量比は $1:3$ よりアルカリ金属化合物が増えることが好ましく、 $1:5.5$ 以下であることが好ましい。質量比はアルカリ金属化合物が増えるほど孔量が大きくなるが、その後の洗浄等の処理効率を考慮すると上記範囲であることが好ましい。

50

なお、マイクロ孔量を大きくし、メソ孔量を大きくしないためには、賦活する際に炭化物の量を多めにしてKOHと混合するとよい。マイクロ孔量及びメソ孔量の双方を大きくするためには、KOHの量を多めに使用するとよい。また、主としてメソ孔量を大きくするためには、アルカリ賦活処理を行った後に水蒸気賦活を行うことが好ましい。

活性炭2の平均粒子径は2 μm 以上20 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは3 μm 以上10 μm 以下である。

【0041】

[活性炭の使用態様]

活性炭1及び2は、それぞれ、1種の活性炭であってもよいし、2種以上の活性炭の混合物であって上記した各々の特性値を混合物全体として示すものであってもよい。

10

上記の活性炭1及び2は、これらのうちのいずれか一方を選択して使用してもよいし、両者を混合して使用してもよい。

正極活物質は、活性炭1及び2以外の材料（例えば、前記特定のV1及び/若しくはV2を有さない活性炭、又は活性炭以外の材料（例えば、リチウムと遷移金属との複合酸化物等））を含んでもよい。例示の態様において、活性炭1の含有量、又は活性炭2の含有量、又は活性炭1及び2の合計含有量が、それぞれ、全正極活物質の50質量%より多いことが好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

【0042】

正極活物質層における正極活物質の含有割合は、正極前駆体における正極活物質層の全質量を基準として、35質量%以上95質量%以下であることが好ましい。正極活物質の含有割合の上限としては、45質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることがさらに好ましい。他方、正極活物質の含有割合の下限としては、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましい。この範囲の含有割合とすることにより、好適な充放電特性を発揮する。

20

【0043】

[リチウム化合物]

本実施形態の正極前駆体の正極活物質層には、正極活物質以外のリチウム化合物が含有されることが好ましい。また、本実施形態の正極の正極活物質層には、正極活物質以外のリチウム化合物が含有される。

30

前記リチウム化合物としては、後述のリチウムドーブ工程において正極で分解し、リチウムイオンを放出することが可能である、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、及び酢酸リチウムから選択される1種以上が好適に用いられる。中でも、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムがより好適であり、空気中での取り扱いが可能であり、かつ吸湿性が低いという観点から炭酸リチウムがさらに好適に用いられる。このようなリチウム化合物は、電圧の印加によって分解し、負極へのリチウムドーブのドーパント源として機能するとともに、正極活物質層において空孔を形成するから、電解液の保持性に優れ、イオン伝導性に優れる正極を形成することができる。

また、電圧によって分解したリチウム化合物は負極の非対向部よりも対向部へ優先的にドーブされるため、負極の非対向部へのリチウムドーブが抑制され、負極電位を高くすることが可能である。本明細書における負極電位は、金属リチウム基準の電位のことを示す。

40

【0044】

[正極前駆体のリチウム化合物]

リチウム化合物は、粒子状であることが好ましい。正極前駆体に含有されるリチウム化合物の平均粒子径は0.1 μm 以上100 μm 以下であることが好ましい。正極前駆体に含有されるリチウム化合物の平均粒子径の上限としては50 μm 以下であることがより好ましく、20 μm 以下であることが更に好ましく、10 μm 以下であることが最も好ましい。他方、正極前駆体に含有されるリチウム化合物の平均粒子径の下限としては0.3 μ

50

m以上であることがより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。リチウム化合物の平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、正極におけるリチウム化合物の酸化反応後に残る空孔が電解液を保持するのに十分な容積を有することとなるため、高負荷充放電特性が向上する。リチウム化合物の平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ 以下であれば、リチウム化合物の表面積が過度に小さくはないから、該リチウム化合物の酸化反応の速度を確保することができる。リチウム化合物の平均粒子径の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。

リチウム化合物の微粒子化には、様々な方法を用いることができる。例えば、ボールミル、ビーズミル、リングミル、ジェットミル、ロッドミル等の粉碎機を使用することができる。

10

【0045】

正極前駆体の正極活物質層におけるリチウム化合物の含有割合は、正極前駆体における正極活物質層の全質量を基準として、5質量%以上60質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。この範囲の含有割合とすることにより、負極へのドーパント源として好適な機能を発揮するとともに、正極に適当な程度の多孔性を付与することができ、両者相俟って高負荷充放電効率に優れる蓄電素子を与えることができ、好ましい。この含有割合の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。

【0046】

〔正極のリチウム化合物〕

20

正極は、正極活物質以外のリチウム化合物を含有する。正極が含有する、正極活物質以外のリチウム化合物の平均粒子径を X_1 とすると、 $0.1\ \mu\text{m} < X_1 < 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。更に好ましくは、 $0.5\ \mu\text{m} < X_1 < 5\ \mu\text{m}$ である。 X_1 が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンを吸着することにより高負荷充放電サイクル特性が向上する。 X_1 が $10\ \mu\text{m}$ 以下の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンとの反応面積が増加するため、フッ素イオンの吸着を効率良く行うことができる。

【0047】

正極が含有する、正極活物質以外のリチウム化合物は、正極における正極活物質層の全質量を基準として、1質量%以上50質量%以下であることを特徴とし、 $2.5\ \text{質量}\% < \text{リチウム化合物量} < 25\ \text{質量}\%$ であることがより好ましい。リチウム化合物量が1質量%以上であると、高温環境下における正極上での電解液溶媒の分解反応を炭酸リチウムが抑制するため、高温耐久性が向上し、 $2.5\ \text{質量}\% > \text{リチウム化合物量}$ でその効果が顕著になる。また、リチウム化合物量が50質量%以下であると、正極活物質間の電子伝導性がリチウム化合物により阻害されることが比較的小さいため、高い入出力特性を示し、 $2.5\ \text{質量}\% < \text{リチウム化合物量}$ であると、特に入出力特性の観点から特に好ましい。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

30

【0048】

〔正極中のリチウム化合物の同定方法〕

正極中に含まれるリチウム化合物の同定方法は特に限定されないが、例えば、下記の方法により同定することができる。リチウム化合物の同定には、以下に記載する複数の解析手法を組み合わせると同定することが好ましい。

40

以下に記載するSEM-EDX、ラマン、XPSを測定する際には、アルゴンボックス中で非水系リチウム型蓄電素子を解体して正極を取り出し、正極表面に付着した電解質を洗浄した後に測定を行うことが好ましい。正極の洗浄方法については、正極表面に付着した電解質を洗い流せばよいから、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート溶媒が好適に利用できる。洗浄方法としては、例えば、正極質量の50～100倍のジエチルカーボネート溶媒に正極を10分間以上浸漬させ、その後溶媒を取り替えて再度正極を浸漬させる。その後正極をジエチルカーボネートから取り出し、真空乾燥（温度： $0 \sim 200$ 、圧力： $0 \sim 20\ \text{kPa}$ 、時間： $1 \sim 4$

50

0時間の範囲で正極中のジエチルカーボネートの残存が1質量%以下になる条件とする。ジエチルカーボネートの残存量については、後述する蒸留水洗浄、液量調整後の水のGC/MSを測定し、予め作成した検量線を基に定量することができる。)させた後に、前記SEM-EDX、ラマン、XPSの解析を実施する。

【0049】

後述するイオンクロマトグラフィーについては、正極を蒸留水で洗浄した後の水を解析することにより陰イオンを同定することができる。

前記解析手法にてリチウム化合物を同定できなかった場合、その他の解析手法として、固体⁷Li-NMR、XRD(X線回折)、TOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析)、AES(オージェ電子分光)、TPD/MS(加熱発生ガス質量分析)、DSC(示差走査熱量分析)等を用いることにより、リチウム化合物を同定することもできる。

【0050】

[SEM-EDX]

酸素を含有するリチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を1000倍~4000倍にして測定した正極表面のSEM-EDX画像による酸素マッピングにより判別できる。SEM-EDX画像の測定例として、加速電圧を10kV、エミッション電流を1μA、測定画素数を256×256ピクセル、積算回数を50回として測定できる。試料の帯電を防止するために、金、白金、オスミウム等を真空蒸着やスパッタリング等の方法により表面処理することもできる。SEM-EDX画像の測定方法については、明るさは最大輝度に達する画素がなく、明るさの平均値が輝度40%~60%の範囲に入るように輝度及びコントラストを調整することが好ましい。得られた酸素マッピングに対し、明るさの平均値を基準に二値化した明部を面積50%以上含む粒子をリチウム化合物とする。

【0051】

[ラマン]

炭酸イオンからなるリチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を1000倍~4000倍にして測定した正極表面のラマンイメージングにより判別できる。測定条件の例として、励起光を532nm、励起光強度を1%、対物レンズの長作動を50倍、回折格子を1800gr/mm、マッピング方式を点走査(スリット65mm、ピニング5pix)、1mmステップ、1点当たりの露光時間を3秒、積算回数を1回、ノイズフィルター有りの条件にて測定することができる。測定したラマンスペクトルについて、1071~1104cm⁻¹の範囲で直線のベースラインを設定し、ベースラインより正の値を炭酸イオンのピークとして面積を算出し、頻度を積算するが、この時にノイズ成分をガウス型関数で近似した炭酸イオンピーク面積に対する頻度を前記炭酸イオンの頻度分布から差し引く。

【0052】

[XPS]

リチウムの電子状態をXPSにより解析することによりリチウムの結合状態を判別することができる。測定条件の例として、X線源を単色化AlK、X線ビーム径を100μm(25W、15kV)、パスエネルギーをナロースキャン:58.70eV、帯電中和を有り、スイープ数をナロースキャン:10回(炭素、酸素)20回(フッ素)30回(リン)40回(リチウム)50回(ケイ素)、エネルギーステップをナロースキャン:0.25eVの条件にて測定できる。XPSの測定前に正極の表面をスパッタリングにてクリーニングすることが好ましい。スパッタリングの条件として例えば、加速電圧1.0kV、2mm×2mmの範囲を1分間(SiO₂換算で1.25nm/min)の条件にて正極の表面をクリーニングすることができる。得られたXPSスペクトルについて、Li1sの結合エネルギー50~54eVのピークをLiO₂又はLi-C結合、55~60eVのピークをLiF、Li₂CO₃、Li_xPO_yF_z(式中、x、y、zは1~6の整数である)、C1sの結合エネルギー285eVのピークをC-C結合、286eVのピークをC-O結合、288eVのピークをCOO、290~292eVのピークをCO

O^{2-} 、C - F 結合、 $\text{O} 1s$ の結合エネルギー $527 \sim 530 \text{ eV}$ のピークを O^{2-} (Li_2O)、 $531 \sim 532 \text{ eV}$ のピークを CO 、 CO_3 、 OH 、 PO_x (式中、 x は $1 \sim 4$ の整数である)、 SiO_x (式中、 x は $1 \sim 4$ の整数である)、 533 eV のピークを C - O、 SiO_x (式中、 x は $1 \sim 4$ の整数である)、 $\text{F} 1s$ の結合エネルギー 685 eV のピークを LiF 、 687 eV のピークを C - F 結合、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (式中、 x 、 y 、 z は $1 \sim 6$ の整数である)、 PF_6^- 、 $\text{P} 2p$ の結合エネルギーについて、 133 eV のピークを PO_x (式中、 x は $1 \sim 4$ の整数である)、 $134 \sim 136 \text{ eV}$ のピークを PF_x (式中、 x は $1 \sim 6$ の整数である)、 $\text{Si} 2p$ の結合エネルギー 99 eV のピークを Si 、シリサイド、 $101 \sim 107 \text{ eV}$ のピークを Si_xO_y (式中、 x 、 y は任意の整数である) として帰属することができる。得られたスペクトルについて、ピークが重なる場合には、ガウス関数又はローレンツ関数を仮定してピーク分離し、スペクトルを帰属することが好ましい。前記で得られた電子状態の測定結果及び存在元素比の結果から、存在するリチウム化合物を同定することができる。

【0053】

[イオンクロマトグラフィー]

正極の蒸留水洗浄液をイオンクロマトグラフィー (IC) で解析することにより、水中に溶出したアニオン種を同定することができる。使用するカラムとしては、イオン交換型、イオン排除型、逆相イオン対型を使用することができる。検出器としては、電気伝導度検出器、紫外可視吸光度検出器、電気化学検出器等を使用することができ、検出器の前にサプレッサーを設置するサプレッサー方式、またはサプレッサーを配置せずに電気伝導度の低い溶液を溶離液に用いるノンサプレッサー方式を用いることができる。また、質量分析計や荷電化粒子検出を検出器と組み合わせて測定することもできるため、SEM - EDX、ラマン、XPS の解析結果から同定されたりリチウム化合物を基に適切なカラム、検出器を組み合わせることが好ましい。

サンプルの保持時間は、使用するカラムや溶離液等の条件が決まれば、イオン種成分毎に一定であり、また、ピークのレスポンスの大きさはイオン種毎に異なるが濃度に比例する。トレーサビリティが確保された既知濃度の標準液を予め測定しておくことでイオン種成分の定性と定量が可能となる。

【0054】

[リチウム化合物の定量方法]

正極中に含まれるリチウム化合物の定量方法を以下に記載する。

正極を有機溶媒で洗浄し、その後蒸留水で洗浄し、蒸留水での洗浄前後の正極質量変化からリチウム化合物を定量することができる。測定する正極の面積は特に制限されないが、測定の際のばらつきを軽減するという観点から 5 cm^2 以上 200 cm^2 以下であることが好ましく、更に好ましくは 25 cm^2 以上 150 cm^2 以下である。面積が 5 cm^2 以上あれば測定の再現性が確保される。面積が 200 cm^2 以下であればサンプルの取扱い性に優れる。有機溶媒による洗浄については正極表面に堆積した非水系電解液分解物を除去できれば良いため、有機溶媒は特に限定されないが、前記リチウム化合物の溶解度が 2% 以下である有機溶媒を用いることでリチウム化合物の溶出が抑制されるため好ましい。例えば、メタノール、アセトン等の極性溶媒が好適に用いられる。

【0055】

正極の洗浄方法は、正極の質量に対し $50 \sim 100$ 倍のメタノール溶液に正極を3日間以上十分に浸漬させる。この時、メタノールが揮発しないよう容器に蓋をするなどの対策を施すことが好ましい。その後正極をメタノールから取り出し、真空乾燥 (温度: $100 \sim 200$ 、圧力: $0 \sim 10 \text{ kPa}$ 、時間: $5 \sim 20$ 時間の範囲で正極中のメタノールの残存が 1 質量% 以下になる条件とする。メタノールの残存量については、後述する蒸留水洗浄後の水の GC / MS を測定し、予め作成した検量線を基に定量することができる。) し、その時の正極の質量を M_0 [g] とする。続いて、正極の質量の 100 倍 ($100 M_0$ [g]) の蒸留水に正極を3日間以上十分に浸漬させる。この時、蒸留水が揮発しないよう容器に蓋をする等の対策を施すことが好ましい。3日間以上浸漬させた後、蒸留水が

ら正極を取り出し（前述のイオンクロマトグラフィーを測定する場合は、蒸留水の量が100M₀ [g] になるように液量を調整する。）、前記のメタノール洗浄と同様に真空乾燥する。この時の正極の質量をM₁ [g] とし、続いて、得られた正極の集電体の質量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて集電体上の正極活物質層を取り除く。得られた正極集電体の質量をM₂ [g] とすると、正極中に含まれるリチウム化合物の質量% Z は、下記数式（1）：

【数1】

$$Z=100\times [1-(M_1-M_2)/(M_0-M_2)] \quad (1)$$

10

により算出できる。

【0056】

[正極活物質層の任意成分]

本実施形態における正極活物質層は、必要に応じて、正極活物質及びリチウム化合物の他に、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでもよい。

導電性フィラーとしては、特に制限されるものではないが、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維、黒鉛、カーボンナノチューブ、これらの混合物等を用いることができる。導電性フィラーの使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0質量部以上30質量部以下である。より好ましくは0.01質量部以上20質量部以下、さらに好ましくは1質量部以上15質量部以下である。導電性フィラーの使用量が30質量部より多くなると、正極活物質層における正極活物質の含有割合が少なくなるために、正極活物質層体積当たりのエネルギー密度が低下するので好ましくない。

20

結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を用いることができる。結着剤の使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下、より好ましくは3質量部以上27質量部以下、さらに好ましくは5質量部以上25質量部以下である。結着剤の使用量が1質量部以上であれば、十分な電極強度が発現される。一方で結着剤の使用量が30質量部以下であれば、正極活物質へのイオンの出入り及び拡散を阻害せず、高い入出力特性が発現される。

30

分散安定剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVP（ポリビニルピリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）、セルロース誘導体等を用いることができる。分散安定剤の使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは、0質量部又は0.1質量部以上、10質量部以下である。分散安定剤の使用量が10質量部以下であれば、正極活物質へのイオンの出入り及び拡散を阻害せず、高い入出力特性が発現される。

【0057】

[正極集電体]

40

本実施形態における正極集電体を構成する材料としては、電子伝導性が高く、電解液への溶出及び電解質又はイオンとの反応等による劣化が起こらない材料であれば特に制限はないが、金属箔が好ましい。本実施の形態の非水系リチウム型蓄電素子における正極集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。

該金属箔は凹凸や貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、エンボス加工、ケミカルエッチング、電解析出法、プラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

正極集電体の厚みは、正極の形状及び強度を十分に保持できれば特に制限はないが、例えば、1～100μmが好ましい。

【0058】

50

〔正極前駆体の製造〕

本実施形態において、非水系リチウム型蓄電素子の正極となる正極前駆体は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等における電極の製造技術によって製造することが可能である。例えば、正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要に応じて使用されるその他の任意成分を水又は有機溶剤中に分散又は溶解してスラリー状の塗工液を調製し、この塗工液を正極集電体上の片面又は両面に塗工して塗膜を形成し、これを乾燥することにより正極前駆体を得ることが出来る。さらに、得られた正極前駆体にプレスをして、正極活物質層の膜厚又は嵩密度を調整してもよい。代替的には、溶剤を使用せずに、正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要に応じて使用されるその他の任意成分を乾式で混合し、得られた混合物をプレス成型した後、導電性接着剤を用いて正極集電体に貼り付ける方法も可能である。

10

【0059】

前記正極前駆体の塗工液は、正極活物質を含む各種材料粉末の一部若しくは全部をドライブレンドし、次いで水若しくは有機溶媒、及び/又はそれらに結着剤若しくは分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質を追加して調製してもよい。また、水又は有機溶媒に結着剤又は分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質の中に、正極活物質を含む各種材料粉末を追加して、塗工液を調製してもよい。前記ドライブレンドする方法として、例えばボールミル等を使用して正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要に応じて導電性フィラーを予備混合して、導電性の低いリチウム化合物に導電性フィラーをコーティングさせる予備混合をしてもよい。これにより、後述のリチウムドー

20

【0060】

前記正極前駆体の塗工液の調製には、特に制限されるものではないが、好適にはホモディスパーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることが出来る。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速 1 m/s 以上 50 m/s 以下で分散することが好ましい。周速が 1 m/s 以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。また、周速が 50 m/s 以下であれば、分散による熱又はせん断力により各種材料が破壊されることなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

30

前記塗工液の分散度は、粒ゲージで測定した粒度が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。分散度の上限としては、より好ましくは粒度が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは粒度が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒度が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、正極活物質を含む各種材料粉末の粒子径以下のサイズとなり、塗工液作製時に材料を破碎していることになり好ましくない。また、粒度が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、塗工液吐出時の詰まりや塗膜のスジ発生等がなく、安定に塗工ができる。

【0061】

前記正極前駆体の塗工液の粘度 (η) は、 $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $1,700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。粘度 (η) が $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であれば、塗膜形成時の液ダレが抑制され、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。また、粘度 (η) が $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、塗工機を用いた際の塗工液の流路における圧力損失が少なく安定に塗工でき、また所望の塗膜厚み以下に制御できる。

40

また、該塗工液の TI 値 (チクソトロピーインデックス値) は、 1.1 以上が好ましく、より好ましくは 1.2 以上、さらに好ましくは 1.5 以上である。 TI 値が 1.1 以上であれば、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。

【0062】

前記正極前駆体の塗膜の形成は特に制限されるものではないが、好適にはダイコーター

50

やコンマコーター、ナイフコーター、グラビア塗工機等の塗工機を用いることが出来る。塗膜は単層塗工で形成してもよいし、多層塗工で形成してもよい。多層塗工の場合には、塗膜各層内のリチウム化合物の含有量が異なるように塗工液組成を調整してもよい。また、塗工速度は0.1m/分以上100m/分以下であることが好ましく、より好ましくは0.5m/分以上70m/分以下、さらに好ましくは1m/分以上50m/分以下である。塗工速度が0.1m/分以上であれば、安定に塗工出来る。他方、塗工速度が100m/分以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

【0063】

前記正極前駆体の塗膜の乾燥については、特に制限されるものではないが、好適には熱風乾燥や赤外線（IR）乾燥等の乾燥方法を用いることが出来る。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させてもよいし、多段的に温度を変えて乾燥させてもよい。また、複数の乾燥方法を組み合わせて塗膜を乾燥させてもよい。乾燥温度は、25 以上200 以下であることが好ましく、より好ましくは40 以上180 以下、さらに好ましくは50 以上160 以下である。乾燥温度が25 以上であれば、塗膜中の溶媒を十分に揮発させることが出来る。他方、乾燥温度が200 以下であれば、急激な溶媒の揮発による塗膜のヒビ割れやマイグレーションによる結着剤の偏在、及び正極集電体や正極活物質層の酸化を抑制できる。

【0064】

前記正極前駆体のプレスには、特に制限されるものではないが、好適には油圧プレス機、真空プレス機等のプレス機を用いることが出来る。正極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は、後述するプレス圧力、隙間、及びプレス部の表面温度により調整できる。

プレス圧力は0.5kN/cm以上20kN/cm以下が好ましく、より好ましくは1kN/cm以上10kN/cm以下、さらに好ましくは2kN/cm以上7kN/cm以下である。プレス圧力が0.5kN/cm以上であれば、電極強度を十分に高くできる。他方、プレス圧力が20kN/cm以下であれば、正極前駆体に撓みやシワが生じることがなく、所望の正極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。

また、プレスロール同士の隙間は、所望の正極活物質層の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の正極前駆体膜厚に応じて任意の値を設定できる。さらに、プレス速度は正極前駆体に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。

また、プレス部の表面温度は室温でもよいし、必要によりプレス部を加熱してもよい。加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、使用する結着剤の融点マイナス60 以上が好ましく、より好ましくは融点マイナス45 以上、さらに好ましくは融点マイナス30 以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス50 以下が好ましく、より好ましくは融点プラス30 以下、さらに好ましくは融点プラス20 以下である。例えば、結着剤にPVdF（ポリフッ化ビニリデン：融点150 ）を用いた場合、プレス部の表面を90 以上200 以下に加熱することが好ましく、より好ましくは105 以上180 以下、さらに好ましくは120 以上170 以下にプレス部の表面を加熱することである。また、結着剤にスチレン-ブタジエン共重合体（融点100 ）を用いた場合、プレス部の表面を40 以上150 以下に加熱することが好ましく、より好ましくは55 以上130 以下、さらに好ましくは70 以上120 以下にプレス部の表面を加熱することである。

【0065】

結着剤の融点は、DSC（Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱量分析）の吸熱ピーク位置で求めることができる。例えば、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計「DSC7」を用いて、試料樹脂10mgを測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、温度30 から10 /分の昇温速度で250 まで昇温し、昇温過程における吸熱ピーク温度が融点となる。

また、プレス圧力、隙間、速度、及びプレス部の表面温度の条件を変えながら複数回プレスを実施してもよい。

【0066】

前記正極活物質層の膜厚は、正極集電体の片面当たり $20\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは片面当たり $25\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下である。この膜厚が $20\ \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な充放電容量を発現することができる。他方、この膜厚が $200\ \mu\text{m}$ 以下であれば、電極内のイオン拡散抵抗を低く維持することができるため、十分な出力特性が得られるとともに、セル体積を縮小することができ、従ってエネルギー密度を高めることができる。上記正極活物質層の膜厚の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。なお、集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における正極活物質層の膜厚とは、集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分の片面当たりの膜厚の平均値をいう。

【0067】

10

[正極]

後述のリチウムドーブ工程後の正極における正極活物質層の嵩密度は、 $0.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲である。正極活物質層の嵩密度が $0.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、高いエネルギー密度を発現でき、蓄電素子の小型化を達成できる。また、この嵩密度が $1.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、正極活物質層内の空孔における電解液の拡散が十分となり、高い出力特性が得られる。

【0068】

[正極活物質層中の化合物]

本発明に係る正極活物質層は、下記式(1)～(3)から選択される1種以上の化合物を該正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{g} \sim 100 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{g}$ 含有することが好ましい。

20

【化4】



{式(1)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は0又は1である。)である。}

30

【化5】



{式(2)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群から選択される基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は0又は1である。)である。}

40

【化6】



50

【 0 0 6 9 】

10

LiOC₂H₄OLi、LiOC₃H₆OLi、LiOC₂H₄OCOOLi、LiOC
OOC₃H₆OLi、LiOCOOC₂H₄OCOOLi及びLiOCOOC₃H₆OC
OOLiで表される化合物である。

【 0 0 7 0 】

20

LiOC₂H₄OH、LiOC₃H₆OH、LiOC₂H₄OCO₂H、LiOC₃H₆OCO₂H、LiOCOOC₂H₄OCO₂H、LiOCOOC₃H₆OCO₂H、LiOC₂H₄OCH₃、LiOC₃H₆OCH₃、LiOC₂H₄OCO₂CH₃、LiOC₃H₆OCO₂CH₃、LiOCOOC₂H₄OCO₂CH₃、LiOCOOC₃H₆OCO₂CH₃、LiOC₂H₄OC₂H₅、LiOC₃H₆OC₂H₅、LiOC₂H₄OCOOC₂H₅、LiOC₃H₆OCOOC₂H₅、LiOCOOC₂H₄OCOOC₂H₅、LiOCOOC₃H₆OCOOC₂H₅で表される化合物である。

【 0 0 7 1 】

30

40

50

$\text{H}_4\text{OCCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCOOC}_3\text{H}_6\text{OCCOOC}_2\text{H}_5$
で表される化合物である。

【0072】

本発明における上記の前記化合物を正極活物質層内に含有させるための方法としては、
例えば、

正極活物質層に前記化合物を混合する方法、

正極活物質層に前記化合物を吸着させる方法、

正極活物質層に前記化合物を電気化学的に析出させる方法

等が挙げられる。

中でも、非水系電解液中に、分解してこれらの前記化合物を生成し得る前駆体を含有させておき、蓄電素子を作製する工程における前記前駆体の分解反応を利用して、正極活物質層内に前記化合物を堆積させる方法が好ましい。

【0073】

前記化合物を形成する前駆体としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも1種の有機溶媒を使用することが好ましく、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを使用することがさらに好ましい。

【0074】

ここで、前記化合物の総量は、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることが好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがより好ましい。前記化合物の総量が正極活物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であれば、非水系電解液が正極活物質に接することがなく、非水系電解液が酸化分解してガスが発生することを抑制し、抵抗上昇を抑制することができる。

また、前記化合物の総量は、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $80 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $70 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが最も好ましい。前記化合物の総量が正極活物質層の単位質量当たり $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であれば、正極界面における Li^+ イオンの拡散を阻害することがなく、高い入出力特性を発現することができる。

本明細書において、正極活物質層に含まれるリチウム量は、固体 ^7Li -NMRスペクトルにより以下の方法により算出できる。

【0075】

本発明の実施形態において、前記正極活物質層のリチウム量は、固体 ^7Li -NMRスペクトルの $-40 \text{ ppm} \sim 40 \text{ ppm}$ に観測されるピークの面積より計算され、該リチウム量が $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが好ましい。前記リチウム量は、好ましくは $12.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $280 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下、より好ましくは $15.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $260 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下、さらに好ましくは $17.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $240 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下、特に好ましくは $20.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $220 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下である。

【0076】

固体 ^7Li -NMRの測定装置としては、市販の装置を用いることができる。室温環境下において、マジックアングルスピニングの回転数を 14.5 kHz とし、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法にて測定する。測定に際しては測定の間の繰り返し待ち時間を十分にとるように設定する。

シフト基準として 1 mol/L 塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を 0 ppm とする。塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法にて測定する。

上記の条件によって得られた正極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルから、 $-40 \text{ ppm} \sim 40 \text{ ppm}$ の範囲に観測される成分のピーク面積を求める。そして、これらのピーク面積を、測定用ローター中における試料高さを正極活物質層測定時と同じにして測

10

20

30

40

50

定した 1 mol / L 塩化リチウム水溶液のピーク面積で除し、さらに測定に用いる正極活物質層の質量で除すことで、前記リチウム量を算出できる。

尚、このリチウム量は、リチウム化合物、式(1)、式(2)で表されるリチウム含有化合物及びその他のリチウム含有化合物を含むトータルのリチウム量である。

【0077】

[負極]

負極は、負極集電体と、その片面又は両面に存在する負極活物質層とを有する。

【0078】

[負極活物質層]

負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる負極活物質を含む。これ以外に、必要に応じて、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでもよい。

10

【0079】

[負極活物質]

前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質を用いることができる。具体的には、炭素材料、チタン酸化物、ケイ素、ケイ素酸化物、ケイ素合金、ケイ素化合物、錫及び錫化合物等が例示される。好ましくは該負極活物質の総量に対する該炭素材料の含有率が50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。該炭素材料の含有率が100質量%でよいが、他の材料の併用による効果を良好に得る観点から、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることが好ましい。

【0080】

20

負極活物質には、リチウムイオンをドーピングすることが好ましい。本明細書において、負極活物質にドーピングされたリチウムイオンとしては、主に3つの形態が包含される。

第一の形態としては、非水系リチウム型蓄電素子を作製する前に、負極活物質に設計値として予め吸蔵させるリチウムイオンである。

第二の形態としては、非水系リチウム型蓄電素子を作製し、出荷する際の負極活物質に吸蔵されているリチウムイオンである。

第三の形態としては、非水系リチウム型蓄電素子をデバイスとして使用した後の負極活物質に吸蔵されているリチウムイオンである。

負極活物質にリチウムイオンをドーピングしておくことにより、得られる非水系リチウム型蓄電素子の容量及び作動電圧を良好に制御することが可能となる。

30

【0081】

前記炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素材料；易黒鉛化性炭素材料；カーボンブラック；カーボンナノ粒子；活性炭；人造黒鉛；天然黒鉛；黒鉛化メソフェーズカーボン小球体；黒鉛ウイスカ；ポリアセン系物質等のアモルファス炭素質材料；石油系のピッチ、石炭系のピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）等の炭素質材料前駆体を熱処理して得られる炭素質材料；フルフリルアルコール樹脂又はノボラック樹脂の熱分解物；フラーレン；カーボンナノフォーン；及びこれらの複合炭素材料を挙げることができる。

【0082】

これらの中でも負極の抵抗を下げる観点から、前記炭素材料1種以上（以下、基材ともいう。）と前記炭素質材料前駆体とを共存させた状態で熱処理を行い、該基材と該炭素質材料前駆体由来の炭素質材料とを複合させた複合炭素材料が好ましい。該炭素質材料前駆体としては、熱処理により該炭素質材料となるものであれば特に制限はないが、石油系のピッチ又は石炭系のピッチが特に好ましい。熱処理を行う前に、該炭素質材料前駆体の融点より高い温度において、該基材と該炭素質材料前駆体とを混合してもよい。熱処理温度は、使用する該炭素質材料前駆体が揮発又は熱分解して発生する成分が該炭素質材料となる温度であればよいが、好ましくは400 以上2500 以下、より好ましくは500 以上2000 以下、さらに好ましくは550 以上1500 以下である。熱処理を行う雰囲気は特に制限はないが、非酸化性雰囲気が好ましい。

40

【0083】

50

前記複合炭素材料の好ましい例は、後述の複合炭素材料 1 及び 2 である。これらの内どちらかを選択して使用しても良く、又はこれらの双方を併用してもよい。

【 0 0 8 4 】

[複合炭素材料 1]

複合炭素材料 1 は、B E T 比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の炭素材料 1 種以上を該基材として用いた該複合炭素材料である。該基材は、特に制限されるものではないが、活性炭やカーボンブラック、鑄型多孔質炭素、高比表面積黒鉛、カーボンナノ粒子等を好適に用いることができる。

【 0 0 8 5 】

複合炭素材料 1 の B E T 比表面積は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $1,100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $550 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。この B E T 比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であれば、細孔を適度に保持することができリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、 $1,500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることにより、リチウムイオンの充放電効率が向上するため、サイクル耐久性が損なわれることがない。

【 0 0 8 6 】

複合炭素材料 1 における該炭素質材料の該基材に対する質量比率は 10 質量% 以上 20 質量% 以下が好ましい。この質量比率は、好ましくは 12 質量% 以上 18 質量% 以下、より好ましくは 15 質量% 以上 16 質量% 以下、特に好ましくは 18 質量% 以上 15 質量% 以下である。炭素質材料の質量比率が 10 質量% 以上であれば、該基材が有していたマイクロ孔を該炭素質材料で適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上するため、良好なサイクル耐久性を示すことが出来る。また、炭素質材料の質量比率が 20 質量% 以下であれば、細孔を適度に保持することができリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことが出来る。

【 0 0 8 7 】

複合炭素材料 1 の単位質量当たりのリチウムイオンのドーブ量は、 $530 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上 $2,500 \text{ mAh} / \text{g}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $620 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上 $2,100 \text{ mAh} / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $760 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上 $1,700 \text{ mAh} / \text{g}$ 以下、特に好ましくは $840 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上 $1,500 \text{ mAh} / \text{g}$ 以下である。

リチウムイオンをドーブすることにより、負極電位が低くなる。従って、リチウムイオンがドーブされた複合炭素材料 1 を含む負極を正極と組み合わせた場合には、非水系リチウム型蓄電素子の電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなる。そのため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の容量及びエネルギー密度が高くなる。

該ドーブ量が $530 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上であれば、複合炭素材料 1 におけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にドーブされ、更に所望のリチウム量に対する複合炭素材料 1 の量を低減することができる。そのため、負極膜厚を薄くすることが可能となり、高いエネルギー密度が得られる。ドーブ量が多いほど負極電位が下がり、入出力特性、エネルギー密度、及び耐久性は向上する。

一方で、ドーブ量が $2,500 \text{ mAh} / \text{g}$ 以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれがない。

【 0 0 8 8 】

以下、複合炭素材料 1 の好ましい例として、該基材として活性炭を用いた複合炭素材料 1 a について説明する。

複合炭素材料 1 a は、B J H 法により算出した直径 20 nm 以上 500 nm 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1} (\text{cc} / \text{g})$ 、M P 法により算出した直径 20 nm 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_{m2} (\text{cc} / \text{g})$ とするとき、 $0.010 < V_{m1} < 0.300$ 、 $0.001 < V_{m2} < 0.650$ であることが好ましい。

メソ孔量 V_{m1} は、より好ましくは $0.010 < V_{m1} < 0.225$ 、さらに好ましくは $0.010 < V_{m1} < 0.200$ である。マイクロ孔量 V_{m2} は、より好ましくは $0.001 < V_{m2} < 0.200$ 、更に好ましくは $0.001 < V_{m2} < 0.150$ 、特に好

10

20

30

40

50

ましくは 0.001 V m^2 0.100 である。

メソ孔量 V_{m1} が 0.300 cc/g 以下であれば、BET比表面積を大きくすることができ、リチウムイオンのドーブ量を高めることができることに加え、負極の嵩密度を高めることができる。その結果、負極を薄膜化することができる。また、マイクロ孔量 V_{m2} が 0.650 cc/g 以下であれば、リチウムイオンに対する高い充放電効率が維持できる。他方、メソ孔量 V_{m1} 及びマイクロ孔量 V_{m2} が下限以上 (0.010 V m^1 、 0.001 V m^2) であれば、高い入出力特性が得られる。

【0089】

複合炭素材料 1 a の BET 比表面積は、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。より好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。この BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、細孔を適度に保持することができるため、リチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができる。また、リチウムイオンのドーブ量を高めることができるため、負極を薄膜化することができる。他方、 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、リチウムイオンの充放電効率が向上するので、サイクル耐久性が損なわれることがない。

10

【0090】

複合炭素材料 1 a の平均細孔径は、高い入出力特性にする点から、 20 以上であることが好ましく、 25 以上であることがより好ましく、 30 以上であることがさらに好ましい。他方、高エネルギー密度にする点から、平均細孔径は、 65 以下であることが好ましく、 60 以下であることがより好ましい。

20

【0091】

複合炭素材料 1 a の平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。下限については、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以上である。上限については、より好ましくは $6 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であれば良好な耐久性が保たれる。

【0092】

複合炭素材料 1 a の水素原子/炭素原子の原子数比 (H/C) は、 0.05 以上 0.35 以下であることが好ましく、 0.05 以上 0.15 以下であることが、より好ましい。 H/C が 0.35 以下である場合には、活性炭表面に被着している炭素質材料の構造 (典型的には、多環芳香族系共役構造) が良好に発達して容量 (エネルギー密度) 及び充放電効率が高くなる。他方、 H/C が 0.05 以上である場合には、炭素化が過度に進行することはないため良好なエネルギー密度が得られる。なお、 H/C は元素分析装置により測定される。

30

【0093】

複合炭素材料 1 a は、前記基材の活性炭に由来するアモルファス構造を有するが、同時に、主に被着した炭素質材料に由来する結晶構造を有する。X線広角回折法によると、該複合炭素材料 1 a は、(002) 面の面間隔 d_{002} が 3.60 以上 4.00 以下であり、このピークの半価幅から得られる c 軸方向の結晶子サイズ L_c が 8.0 以上 20.0 以下であるものが好ましく、 d_{002} が 3.60 以上 3.75 以下であり、このピークの半価幅から得られる c 軸方向の結晶子サイズ L_c が 11.0 以上 16.0 以下であるものがより好ましい。

40

【0094】

上記の複合炭素材料 1 a の該基材として用いる前記活性炭としては、得られる複合炭素材料 1 a が所望の特性を発揮する限り、特に制限はない。例えば石油系、石炭系、植物系、高分子系等の各種の原材料から得られた市販品を使用することができる。特に、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下の活性炭粉末を用いることが好ましい。該平均粒子径は、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

【0095】

本実施形態において規定する細孔分布範囲を有する複合炭素材料 1 a を得るためには、

50

該基材に用いる活性炭の細孔分布が重要である。

該活性炭においては、B J H法により算出した直径20 以上500 以下の細孔に由来するメソ孔量を V_1 (cc/g)、M P法により算出した直径20 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_2 (cc/g)としたとき、 $0.050 \leq V_1 \leq 0.500$ 、 $0.005 \leq V_2 \leq 1.000$ 、かつ、 $0.2 \leq V_1/V_2 \leq 20.0$ であることが好ましい。

【0096】

メソ孔量 V_1 については、 $0.050 \leq V_1 \leq 0.350$ がより好ましく、 $0.100 \leq V_1 \leq 0.300$ が更に好ましい。マイクロ孔量 V_2 については、 $0.005 \leq V_2 \leq 0.850$ がより好ましく、 $0.100 \leq V_2 \leq 0.800$ が更に好ましい。メソ孔量/マイクロ孔量の比率については、 $0.22 \leq V_1/V_2 \leq 15.0$ がより好ましく、 $0.25 \leq V_1/V_2 \leq 10.0$ が更に好ましい。活性炭のメソ孔量 V_1 が0.500以下である場合及びマイクロ孔量 V_2 が1.000以下である場合、上記本実施形態における複合炭素材料1aの細孔構造を得るためには適量の炭素質材料を被着させれば足りるので、細孔構造を制御し易くなる。一方、活性炭のメソ孔量 V_1 が0.050以上である場合及びマイクロ孔量 V_2 が0.005以上である場合、 V_1/V_2 が0.2以上である場合、及び V_1/V_2 が20.0以下である場合にも構造が容易に得られる。

【0097】

上記の複合炭素材料1aの原料として用いる炭素質材料前駆体とは、熱処理することにより、活性炭に炭素質材料を被着させることができる、固体、液体、又は溶剤に溶解可能な有機材料である。この炭素質材料前駆体としては、例えば、ピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）等を挙げることができる。これらの炭素質材料前駆体の中でも、安価であるピッチを用いることが、製造コスト上好ましい。ピッチは、大別して石油系ピッチと石炭系ピッチとに分けられる。石油系ピッチとしては、例えば原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイル等）、サーマルクラッカーに由来するボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタール等が例示される。

【0098】

上記ピッチを用いる場合、該ピッチを活性炭との共存下で熱処理し、活性炭の表面においてピッチの揮発成分又は熱分解成分を熱反応させて該活性炭に炭素質材料を被着させることにより、複合炭素材料1aが得られる。この場合、200～500 程度の温度において、ピッチの揮発成分又は熱分解成分の活性炭細孔内への被着が進行し、400 以上で該被着成分が炭素質材料となる反応が進行する。熱処理時のピーク温度（最高到達温度）は、得られる複合炭素材料1aの特性、熱反応パターン、熱反応雰囲気等により適宜決定されるものであるが、400 以上であることが好ましく、より好ましくは450 ～1,000 であり、さらに好ましくは500～800 程度である。また、熱処理時のピーク温度を維持する時間は、30分間～10時間であることが好ましく、より好ましくは1時間～7時間、更に好ましくは2時間～5時間である。例えば、500～800 程度のピーク温度で2時間～5時間に亘って熱処理する場合、活性炭表面に被着している炭素質材料は多環芳香族系炭化水素になっているものと考えられる。

【0099】

また、用いるピッチの軟化点は、30 以上250 以下が好ましく、60 以上130 以下が更に好ましい。軟化点が30 以上であるピッチはハンドリング性に支障がなく、精度よく仕込むことが可能である。軟化点が250 以下であるピッチには比較的低分子の化合物を多く含有し、従って該ピッチを用いると、活性炭内の細かい細孔まで被着することが可能となる。

上記の複合炭素材料1aを製造するための具体的方法としては、例えば、炭素質材料前駆体から揮発した炭化水素ガスを含む不活性雰囲気中で活性炭を熱処理し、気相で炭素質材料を被着させる方法が挙げられる。また、活性炭と炭素質材料前駆体とを予め混合し熱処理する方法、又は溶媒に溶解させた炭素質材料前駆体を活性炭に塗布して乾燥させた後

10

20

30

40

50

に熱処理する方法も可能である。

【0100】

複合炭素材料1aにおける該炭素質材料の該活性炭に対する質量比率が10質量%以上100質量%以下であるものが好ましい。この質量比率は、好ましくは15質量%以上80質量%以下でありである。炭素質材料の質量比率が10質量%以上であれば、該活性炭が有していたマイクロ孔を該炭素質材料で適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上するから、サイクル耐久性が損なわれることがない。また、炭素質材料の質量比率が100質量%以下であれば、複合炭素材料1aの細孔が適度に保持されて比表面積が大きいまま維持される。そのため、リチウムイオンのドーブ量を高めることができる結果から、負極を薄膜化しても高出力密度かつ高耐久性を維持することができる。

10

【0101】

[複合炭素材料2]

複合炭素材料2は、BET比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料1種以上を前記基材として用いた前記複合炭素材料である。該基材は、特に制限されるものではないが、天然黒鉛、人造黒鉛、低結晶黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラック等を好適に用いることができる。

【0102】

複合炭素材料2のBET比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、リチウムイオンとの反応場を十分に確保できるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

20

【0103】

複合炭素材料2の平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この平均粒子径は、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。他方、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、複合炭素材料2と非水系電解液との反応面積が増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

30

【0104】

複合炭素材料2における該炭素質材料の該基材に対する質量比率は1質量%以上30質量%以下が好ましい。この質量比率は、より好ましくは1.2質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以上20質量%以下である。炭素質材料の質量比率が質量1%以上であれば、該炭素質材料によりリチウムイオンとの反応サイトを十分に増加でき、かつリチウムイオンの脱溶媒和も容易となるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、炭素質材料の質量比率が20質量%以下であれば、該炭素質材料と該基材との間のリチウムイオンの固体内拡散を良好に保持できるため、高い入出力特性を示すことが出来る。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

40

【0105】

複合炭素材料2の単位質量当たりのリチウムイオンのドーブ量は、 50 mAh/g 以上 700 mAh/g 以下であることが好ましい。より好ましくは 70 mAh/g 以上 650 mAh/g 以下、さらに好ましくは 90 mAh/g 以上 600 mAh/g 以下、特に好ましくは 100 mAh/g 以上 550 mAh/g 以下である。

リチウムイオンをドーブすることにより、負極電位が低くなる。従って、リチウムイオンがドーブされた複合炭素材料2を含む負極を正極と組み合わせた場合には、非水系リチウム型蓄電素子の電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなる。そのため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の容量及びエネルギー密度が高くなる。

該ドーブ量が 50 mAh/g 以上であれば、複合炭素材料2におけるリチウムイオンを

50

一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にドーブされるため、高いエネルギー密度が得られる。ドーブ量が多いほど負極電位が下がり、入出力特性、エネルギー密度、及び耐久性は向上する。

一方で、ドーブ量が 700 mAh/g 以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれがない。

【0106】

以下、複合炭素材料2の好ましい例として、該基材として黒鉛材料を用いた複合炭素材料2aについて説明する。

【0107】

複合炭素材料2aの平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この平均粒子径は、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。他方、 $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、複合炭素材料2aと非水系電解液との反応面積が増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

【0108】

複合炭素材料2aのBET比表面積は、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このBET比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、リチウムイオンとの反応場を十分に確保できるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

【0109】

該基材として用いる前記黒鉛材料としては、得られる複合炭素材料2aが所望の特性を発揮する限り、特に制限はない。例えば人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛ウイスカ等を使用することができる。該黒鉛材料の平均粒子径は、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下である。

【0110】

上記の複合炭素材料2aの原料として用いる炭素質材料前駆体とは、熱処理することにより、黒鉛材料に炭素質材料を複合させることができる、固体、液体、又は溶剤に溶解可能な有機材料である。この炭素質材料前駆体としては、例えば、ピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）等を挙げることができる。これらの炭素質材料前駆体の中でも、安価であるピッチを用いることが、製造コスト上好ましい。ピッチは、大別して石油系ピッチと石炭系ピッチとに分けられる。石油系ピッチとしては、例えば原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイル等）、サマルクラッカーに由来するボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタル等が例示される。

【0111】

複合炭素材料2aにおける該炭素質材料の該黒鉛材料に対する質量比率は1質量%以上10質量%以下が好ましい。この質量比率は、より好ましくは1.2質量%以上8質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以上6質量%以下、特に好ましくは2質量%以上5質量%以下である。炭素質材料の質量比率が1質量%以上であれば、該炭素質材料によりリチウムイオンとの反応サイトを十分に増加でき、かつリチウムイオンの脱溶媒和も容易となるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、炭素質材料の質量比率が20質量%以下であれば、該炭素質材料と該黒鉛材料との間のリチウムイオンの固体内拡散を良好に保持できるため、高い入出力特性を示すことが出来る。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

【0112】

複合炭素材料2aを用いた負極において、負極活物質層の固体 $^7\text{Li-NMR}$ スペクトルは $-10 \text{ ppm} \sim 35 \text{ ppm}$ のスペクトル範囲において $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ の間にピ

10

20

30

40

50

ークの最大値を有し、 $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ のピーク面積より計算されるリチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量（以下、「負極活物質層中のリチウム量」ともいう。）は、 0.1 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下である。負極活物質層中のリチウム量は、好ましくは 0.3 mmol/g 以上 9 mmol/g 以下、より好ましくは 0.5 mmol/g 以上 8 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.8 mmol/g 以上 7.5 mmol/g 以下、特に好ましくは 1 mmol/g 以上 7 mmol/g 以下である。

【0113】

複合炭素材料2aを用いた負極は、負極活物質として黒鉛系炭素材料を含み、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-10 \text{ ppm} \sim 35 \text{ ppm}$ のスペクトル範囲において $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ の間にピークの最大値を有し、 $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ のピーク面積より計算されるリチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を特定の範囲に調整することで、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い入出力特性と高負荷充放電サイクルに対する耐久性を示す。その原理は明らかではなく、理論に限定されないが、次のように推察される。負極活物質層の固体 ^7Li -NMRにおいて $30 \text{ ppm} \sim 60 \text{ ppm}$ に観察されるスペクトルは黒鉛系炭素材料の黒鉛質部の炭素六角網面層間に吸蔵されたりチウムイオンに由来するものである。このような吸蔵状態にあるリチウムイオンは炭素六角網面と強く相互作用しているため、リチウムイオンの放出には大きなエネルギーを必要とし、抵抗が高くなる。他方、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRにおいて $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ に観察されるスペクトルは、黒鉛系炭素材料の非晶質部、黒鉛質部と非晶質部との界面、及びこの界面近傍における黒鉛質部の炭素六角網面層間に吸蔵されたりチウムイオンが相互に交換、作用しているものに由来すると考えられる。このような吸蔵状態にあるリチウムイオンは炭素原子との相互作用が弱いいためリチウムイオンの放出に大きなエネルギーを必要としない。また、この吸蔵状態にあるリチウムイオンは、黒鉛質部よりも反応サイトが多い非晶質部を介して、非水系電解液との間でリチウムイオンの吸蔵・放出が行われると考えられる。このため、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルの $-10 \text{ ppm} \sim 35 \text{ ppm}$ のスペクトル範囲において $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ の間にピークの最大値を有し、かつ $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ のピーク面積より計算されるリチウム量を適切な範囲に調整することで入出力抵抗を低減でき、高い入出力特性を示すことができると考えられる。また、このような吸蔵状態にあるリチウムイオンは上述した理由により大電流充放電を繰り返す高負荷充放電サイクルにも十分に応答することができ、良好な高負荷充放電サイクル特性を発現できる。

【0114】

負極活物質層中のリチウム量が 0.1 mmol/g 以上であれば上述した理由により、この負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い入出力特性と高負荷充放電サイクルに対する耐久性を示す。他方、負極活物質層中のリチウム量が 10 mmol/g 以下であれば、負極活物質に吸蔵されたりチウムイオンが自己放電により放出されるのを抑制できる。これにより、この放出されたりチウムイオンが負極活物質層内で非水系電解液と反応し、被膜や堆積物が増加するのを抑制できるため、この負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は高負荷充放電サイクルに対する耐久性を有する。

【0115】

負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積は、好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、より好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $40 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、さらに好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $35 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、特に好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $30 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、最も好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である。

【0116】

[任意成分]

本発明における負極活物質層は、必要に応じて、負極活物質の他に、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでもよい。

導電性フィラーの種類は特に制限されるものではないが、例えば、アセチレンブラック

10

20

30

40

50

、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が例示される。導電性フィラーの使用量は、負極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 0 質量部以上 30 質量部以下である。より好ましくは 0 質量部以上 20 質量部以下、さらに好ましくは 0 質量部以上 15 質量部以下である。

【0117】

結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば P V d F（ポリフッ化ビニリデン）、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を用いることができる。結着剤の使用量は、負極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 30 質量部以下である。より好ましくは 2 質量部以上 27 質量部以下、さらに好ましくは 3 質量部以上 25 質量部以下である。結着剤の量が 1 質量部以上であれば、十分な電極強度が発現される。一方で結着剤の量が 30 質量部以下であれば、負極活物質へのリチウムイオンの出入りを阻害せず、高い入出力特性が発現される。

10

【0118】

分散安定剤としては、特に制限されるものではないが、例えば P V P（ポリビニルピロリドン）、P V A（ポリビニルアルコール）、セルロース誘導体等を用いることができる。分散安定剤の使用量は、負極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 0 質量部以上 10 質量部以下である。分散安定剤の量が 10 質量部以下であれば、負極活物質へのリチウムイオンの出入りを阻害せず、高い入出力特性が発現される。

20

【0119】

[負極集電体]

本発明における負極集電体を構成する材料としては、電子伝導性が高く、非水系電解液への溶出及び電解質又はイオンとの反応等による劣化がおこらない金属箔であることが好ましい。このような金属箔としては、特に制限はなく、例えば、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔等が挙げられる。本実施の形態の非水系リチウム型蓄電素子における負極集電体としては、銅箔が好ましい。

該金属箔は凹凸や貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、エンボス加工、ケミカルエッチング、電解析出法、プラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

負極集電体の厚みは、負極の形状及び強度を十分に保持できれば特に制限はないが、例えば、1 ~ 100 μm が好ましい。

30

【0120】

[負極の製造]

負極は、負極集電体の片面上又は両面上に負極活物質層を有して成る。典型的な態様において負極活物質層は負極集電体に固着している。

負極は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等における電極の製造技術によって製造することが可能である。例えば、負極活物質を含む各種材料を水又は有機溶剤中に分散又は溶解してスラリー状の塗工液を調製し、この塗工液を負極集電体上の片面又は両面に塗工して塗膜を形成し、これを乾燥することにより負極を得ることが出来る。さらに得られた負極にプレスを施して、負極活物質層の膜厚や嵩密度を調整してもよい。或いは、溶剤を使用せずに、負極活物質を含む各種材料を乾式で混合し、得られた混合物をプレス成型した後、導電性接着剤を用いて負極集電体に貼り付ける方法も可能である。

40

【0121】

塗工液の調整は、負極活物質を含む各種材料粉末の一部若しくは全部をドライブレンドし、次いで水又は有機溶媒、及び/又はそれらに結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質を追加して調整してもよい。また、水又は有機溶媒に結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質の中に、負極活物質を含む各種材料粉末を追加して調整してもよい。前記塗工液の調整に特に制限されるものではないが、好適にはホモディスペーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることが出来る。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速 1

50

m / s 以上 50 m / s 以下で分散することが好ましい。周速 1 m / s 以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。また、50 m / s 以下であれば、分散による熱やせん断力により各種材料が破壊されることがなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

【0122】

前記塗工液の粘度 (b) は、1,000 mPa・s 以上 20,000 mPa・s 以下が好ましい。より好ましくは 1,500 mPa・s 以上 10,000 mPa・s 以下、さらに好ましくは 1,700 mPa・s 以上 5,000 mPa・s 以下である。粘度 (b) が 1,000 mPa・s 以上であれば、塗膜形成時の液ダレが抑制され、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。また、20,000 mPa・s 以下であれば、塗工機を用いた際の塗工液の流路における圧力損失が少なく安定に塗工でき、また所望の塗膜厚み以下に制御できる。

10

また、該塗工液の T I 値 (チクソトロピーインデックス値) は、1.1 以上が好ましい。より好ましくは 1.2 以上、さらに好ましくは 1.5 以上である。T I 値が 1.1 以上であれば、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。

【0123】

前記塗膜の形成は特に制限されるものではないが、好適にはダイコーターやコンマコーター、ナイフコーター、グラビア塗工機等の塗工機を用いることが出来る。塗膜は単層塗工で形成してもよいし、多層塗工して形成してもよい。また、塗工速度は 0.1 m / 分以上 100 m / 分以下であることが好ましい。より好ましくは 0.5 m / 分以上 70 m / 分以下、さらに好ましくは 1 m / 分以上 50 m / 分以下である。塗工速度が 0.1 m / 分以上であれば、安定に塗工出来る。他方、100 m / 分以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

20

【0124】

前記塗膜の乾燥は特に制限されるものではないが、好適には熱風乾燥や赤外線 (I R) 乾燥等の乾燥方法を用いることが出来る。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させても良いし、多段的に温度を変えて乾燥させても良い。また、複数の乾燥方法を組み合わせて乾燥させてもよい。乾燥温度は、25 以上 200 以下であることが好ましい。より好ましくは 40 以上 180 以下、さらに好ましくは 50 以上 160 以下である。乾燥温度が 25 以上であれば、塗膜中の溶媒を十分に揮発させることが出来る。他方、200

30

以下であれば、急激な溶媒の揮発による塗膜のヒビ割れやマイグレーションによる結着剤の偏在、負極集電体や負極活物質層の酸化を抑制できる。

【0125】

前記負極のプレスは特に制限されるものではないが、好適には油圧プレス機、真空プレス機等のプレス機を用いることが出来る。負極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は後述するプレス圧力、隙間、プレス部の表面温度により調整できる。プレス圧力は 0.5 kN / cm 以上 20 kN / cm 以下が好ましい。より好ましくは 1 kN / cm 以上 10 kN / cm 以下、さらに好ましくは 2 kN / cm 以上 7 kN / cm 以下である。プレス圧力が 0.5 kN / cm 以上であれば、電極強度を十分に高くできる。他方、20 kN / cm 以下であれば、負極に撓みやシワが生じることがなく、所望の負極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。また、プレスロール同士の隙間は所望の負極活物質層の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の負極膜厚に応じて任意の値を設定できる。さらに、プレス速度は負極に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。また、プレス部の表面温度は室温でもよいし、必要により加熱してもよい。加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、使用する結着剤の融点マイナス 60 以上が好ましく、より好ましくは 45 以上、さらに好ましくは 30 以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス 50 以下が好ましく、より好ましくは 30 以下、さらに好ましくは 20 以下である。例えば、結着剤に P V d F (ポリフッ化ビニリデン : 融点 150) を用いた場合、90 以上 200 以下に加温することが好ましい。より好ましくは 105 以上 180 以下、さらに好ましくは 120 以上 170 以下に加熱することである

40

50

。また、結着剤にスチレン-ブタジエン共重合体（融点100）を用いた場合、40以上150以下に加温することが好ましい。より好ましくは55以上130以下、さらに好ましくは70以上120以下に加温することである。

【0126】

結着剤の融点は、DSC (Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱量分析)の吸熱ピーク位置で求めることができる。例えば、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計「DSC7」を用いて、試料樹脂10mgを測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、温度30から100/分の昇温速度で250まで昇温し、昇温過程における吸熱ピーク温度が融点となる。

また、プレス圧力、隙間、速度、プレス部の表面温度の条件を変えながら複数回プレスを実施してもよい。

【0127】

負極活物質層の膜厚は、片面当たり、5 μm 以上100 μm 以下が好ましい。該負極活物質層の膜厚の下限は、さらに好ましくは7 μm 以上であり、より好ましくは10 μm 以上である。該負極活物質層の膜厚の上限は、さらに好ましくは80 μm 以下であり、より好ましくは60 μm 以下である。この膜厚が5 μm 以上であれば、負極活物質層を塗工した際にスジ等が発生せず塗工性に優れる。他方、この膜厚が100 μm 以下であれば、セル体積を縮小することによって高いエネルギー密度を発現できる。なお、集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における負極活物質層の膜厚とは、集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分の片面当たりの膜厚の平均値をいう。

【0128】

負極活物質層の嵩密度は、好ましくは0.30g/cm³以上1.8g/cm³以下であり、より好ましくは0.40g/cm³以上1.5g/cm³以下、さらに好ましくは0.45g/cm³以上1.3g/cm³以下である。嵩密度が0.30g/cm³以上であれば、十分な強度を保つことができるとともに、負極活物質間の十分な導電性を発現することができる。また、1.8g/cm³以下であれば、負極活物質層内でイオンが十分に拡散できる空孔が確保できる。

【0129】

[測定項]

本発明におけるBET比表面積及び平均細孔径、メソ孔量、マイクロ孔量は、それぞれ以下の方法によって求められる値である。試料を200℃で一昼夜真空乾燥し、窒素を吸着質として吸脱着の等温線の測定を行なう。ここで得られる吸着側の等温線を用いて、BET比表面積はBET多点法又はBET1点法により、平均細孔径は質量当たりの全細孔容積をBET比表面積で除すことにより、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法により、それぞれ算出される。

BJH法は一般的にメソ孔の解析に用いられる計算方法で、Barrett, Joyner, Halendaらにより提唱されたものである(E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951))。

また、MP法とは、「t-プロット法」(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4319 (1965))を利用して、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、及びマイクロ孔の分布を求める方法を意味し、R. S. Mikhail, Brunauer, Bodorにより考案された方法である(R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968))。

【0130】

本発明における平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定した際、全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50%となる点の粒子径（すなわち、50%径(Median径)）を指す。この平均粒子径は市販のレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0131】

本発明における出荷時及び使用後の非水系リチウム型蓄電素子における負極活物質のリチウムイオンのドーブ量は、例えば、以下のようにして知ることができる。

先ず、本実施形態における負極活物質層をエチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートで洗浄し風乾した後、メタノール及びイソプロパノールから成る混合溶媒により抽出した抽出液と、抽出後の負極活物質層と、を得る。この抽出は、典型的にはA rボックス内にて、環境温度23℃で行われる。

上記のようにして得られた抽出液と、抽出後の負極活物質層と、に含まれるリチウム量を、それぞれ、例えばICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）等を用いて定量し、その合計を求めることによって、負極活物質におけるリチウムイオンのドーブ量を知ることができる。そして、得られた値を抽出に供した負極活物質質量で割り付けて、上記単位の数値を算出すればよい。

10

【0132】

本発明における1次粒子径は、粉体を電子顕微鏡で数視野撮影し、それらの視野中の粒子の粒子径を、全自動画像処理装置等を用いて2,000~3,000個程度計測し、これらを算術平均した値を1次粒子径とする方法により得ることができる。

【0133】

本明細書中、分散度は、JIS K5600に規定された粒ゲージによる分散度評価試験により求められる値である。すなわち、粒のサイズに応じた所望の深さの溝を有する粒ゲージに対して、溝の深い方の先端に十分な量の試料を流し込み、溝から僅かに溢れさせる。次いで、スクレーパーの長辺がゲージの幅方向と平行になり、粒ゲージの溝の深い先端に刃先が接触するように置き、スクレーパーをゲージの表面になるように保持しながら、溝の長辺方向に対して直角に、ゲージの表面を均等な速度で、溝の深さ0まで1~2秒間かけて引き、引き終わってから3秒以内に20°以上30°以下の角度で光を当てて観察し、粒ゲージの溝に粒が現れる深さを読み取る。

20

【0134】

本発明における粘度（ η ）及びTI値は、それぞれ以下の方法により求められる値である。まず、E型粘度計を用いて温度25℃、ずり速度 2 s^{-1} の条件で2分以上測定した後の安定した粘度（ η_a ）を取得する。次いで、ずり速度を 20 s^{-1} に変更した他は上記と同様の条件で測定した粘度（ η_b ）を取得する。上記で得た粘度の値を用いてTI値は $\text{TI値} = \eta_a / \eta_b$ の式により算出される。ずり速度を 2 s^{-1} から 20 s^{-1} へ上昇させる際は、1段階で上昇させても良いし、上記の範囲で多段的にずり速度を上昇させて、適宜そのずり速度における粘度を取得しながら上昇させてもよい。

30

【0135】

負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積が $1\text{ m}^2 / \text{cc}$ 以上であれば、非水系電解液中のリチウムイオンと負極活物質層との単位体積当たりの反応サイトを十分に多くできるため、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。他方、負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積が $50\text{ m}^2 / \text{cc}$ 以下であれば、負極活物質層における非水系電解液の過剰な還元分解を抑制できるため、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

40

本明細書において、負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積、及び負極活物質層の平均細孔径は以下の方法により算出できる。

【0136】

測定に用いるサンプルは、非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれていない負極（以下、「使用前負極」ともいう。）を用いても良く、非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれている負極（以下、「使用後負極」ともいう。）を用いても良い。

非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれている負極を測定サンプルに用いる場合には、測定サンプルの前処理として、例えば以下の方法を用いることが好ましい。

先ず、アルゴン等の不活性雰囲気下で非水系リチウム型蓄電素子を解体し、負極を取り

50

出す。取り出した負極を鎖状カーボネート（例えばメチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等）に浸漬し、非水系電解液やリチウム塩等を取り除いて風乾する。次いで、例えば以下の１）、２）、又は３）の方法を用いることが好ましい。

１）得られる負極をメタノールとイソプロパノールとから成る混合溶媒に浸漬して負極活物質に吸蔵したリチウムイオンを失活させて、風乾する。次いで、真空乾燥等を用いて得られる負極に含まれる鎖状カーボネートや有機溶媒等を取り除くことにより、測定サンプルを得ることができる。

２）アルゴン等の不活性雰囲気下で、得られる負極を作用極に、金属リチウムを対極及び参照極に用い、これらを非水系電解液に浸して電気化学セルを作製する。得られる電気化学セルについて充放電機等を用いて、負極電位（ $v_{s. Li/Li^+}$ ）が $1.5V \sim 3.5V$ の範囲になるように調整する。次いで、アルゴン等の不活性雰囲気下で電気化学セルから負極を取り出し、これを鎖状カーボネートに浸漬し、非水系電解液やリチウム塩等を取り除いて風乾する。次いで、真空乾燥等を用いて得られる負極に含まれる鎖状カーボネート等を取り除くことにより、測定サンプルを得ることができる。

３）上記で得られる負極をそのまま測定サンプルとして用いることができる。

上記で得られる測定サンプルについて負極活物質層の体積 V_{ano} (cc) を測定する。負極集電体と負極活物質層の積層方向に対する水平面を断面、前記水平面と垂直に交わる面を平面としたとき、測定サンプルの平面の幾何学面積を S_{ano} とし、上述した負極活物質層の総膜厚を t_{ano} としたとき、負極活物質層の体積は $V_{ano} = S_{ano} \times t_{ano}$ により算出できる。

【０１３７】

上記で得られる測定サンプルを用いて、窒素又はアルゴンを吸着質として、吸脱着の等温線の測定を行う。ここで得られる吸着側の等温線を用いて、ＢＥＴ多点法又はＢＥＴ１点法によりＢＥＴ比表面積を算出し、これを V_{ano} で除すことにより負極活物質層単位体積当たりのＢＥＴ比表面積を算出する。負極活物質層の平均細孔径は、上記測定にて算出される全細孔容積をＢＥＴ比表面積で除すことにより算出する。

【０１３８】

[負極活物質層中の化合物]

本発明に係る負極活物質層は、前記式（１）～（３）から選択される１種以上の化合物を該負極物質層の単位質量当たり $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 120 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有することが好ましい。

【０１３９】

本発明における上記の前記化合物を負極活物質層内に含有させるための方法としては、例えば、

負極活物質層に前記化合物を混合する方法、

負極活物質層に前記化合物を吸着させる方法、

負極活物質層に前記化合物を電気化学的に析出させる方法

等が挙げられる。

中でも、非水系電解液中に、分解してこれらの前記化合物を生成し得る前駆体を含有させておき、蓄電素子を作製する工程における前記前駆体の分解反応を利用して、負極活物質層内に前記化合物を堆積させる方法が好ましい。

【０１４０】

前記化合物を形成する前駆体としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも１種の有機溶媒を使用することが好ましく、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを使用することがさらに好ましい。

【０１４１】

ここで、前記化合物の総量は、前記負極活物質層の単位質量当たり、 $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがより好ましい。前記化合物の総量が負極活物質層の単位質量当たり $0.50 \times 10^{-4} \text{ m}$

10

20

30

40

50

0.1 / g 以上であれば、非水系電解液が負極活物質に接することがなく、非水系電解液が還元分解してガスが発生することを抑制できる。

また、前記化合物の総量は、前記負極活物質層の単位質量当たり、 1.20×10^{-4} mol / g 以下であることが好ましく、 1.00×10^{-4} mol / g 以下であることがより好ましく、 8.0×10^{-4} mol / g 以下であることが最も好ましい。前記化合物の総量が負極活物質層の単位質量当たり 1.20×10^{-4} mol / g 以下であれば、負極界面での Li^+ イオンの拡散を阻害することがなく、高い入出力特性を発現することができる。

【0142】

本発明では、前記化合物の、対向する正極が存在しない負極の非対向部に存在する堆積物の含有量 X 、対向する正極が存在する負極の対向部に存在する堆積物の含有量 Y としたとき、 $X / Y < 0.80$ であることが好ましい。更に好ましくは、 $X / Y < 0.65$ である。 $X / Y < 0.80$ であれば、イオン伝導性の良いリチウム含有被膜が負極の対向部に集中的に形成されるため、非対向部に比べてリチウムイオンの吸蔵と放出が円滑に行われる状況を充放電反応に寄与する対向部で作ることができる。この状況において、リチウムイオンは相対的に抵抗が低い対向部に優先的に吸蔵と放出がなされるため、非対向部に逃げていくリチウムイオンを抑制することができ、蓄電素子の容量の低下を抑制することができる。この効果は、高負荷充放電サイクル時においても高い容量回復率を示し、耐久性も有することができる。

【0143】

[電解液]

本実施形態の電解液は、非水系電解液である。すなわち、この電解液は、後述する非水溶媒を含む。非水系電解液は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5 mol / L 以上のリチウム塩を含有することが好ましい。すなわち、非水系電解液は、リチウムイオンを電解質として含む。

【0144】

[リチウム塩]

本実施形態の非水系電解液は、リチウム塩として、例えば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等を単独で用いることができ、2 種以上を混合して用いてもよい。高い伝導度を発現できることから、 LiPF_6 及び / 又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましい。

非水系電解液中のリチウム塩濃度は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5 mol / L 以上であることが好ましく、0.5 mol / L 以上 2.0 mol / L 以下の範囲がより好ましい。リチウム塩濃度が 0.5 mol / L 以上であれば、陰イオンが十分に存在するので蓄電素子の容量を十分高くできる。また、リチウム塩濃度が 2.0 mol / L 以下である場合、未溶解のリチウム塩が非水系電解液中に析出すること、及び電解液の粘度が高くなり過ぎることを防止でき、伝導度が低下せず、出力特性も低下しないため好ましい。

【0145】

本実施形態の非水系電解液は、該非水系電解液の総量を基準として、0.1 mol / L 以上 1.5 mol / L 以下の濃度の $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましく、より好ましくは 0.3 mol / L 以上 1.2 mol / L 以下である。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ が 0.1 mol / L 以上であれば、電解液のイオン伝導度を高めるとともに、負極界面に電解質被膜が適量堆積し、これにより電解液が分解することによるガスを低減することができる。他方、この値が 1.5 mol / L 以下であれば、充放電の時に電解質塩の析出が起きず、かつ長期間経過後であっても電解液の粘度が増加を引き起こすことがない。

【0146】

[非水溶媒]

本実施形態の非水系電解液は、非水溶媒として、好ましくは、環状カーボネートを含む。非水系電解液が環状カーボネートを含むことは、所望の濃度のリチウム塩を溶解させる点、及び正極活物質層にリチウム化合物を適量堆積させる点で有利である。環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

環状カーボネートの合計含有量は、非水系電解液の総量基準で、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。上記合計含有量が15質量%以上であれば、所望の濃度のリチウム塩を溶解させることが可能となり、高いリチウムイオン伝導度を発現することができる。さらに正極活物質層にリチウム化合物を適量堆積させることが可能となり、電解液の酸化分解を抑制することができる。

10

【0147】

本実施形態の非水系電解液は、非水溶媒として、好ましくは、鎖状カーボネートを含む。非水系電解液が鎖状カーボネートを含むことは、高いリチウムイオン伝導度を発現する点で有利である。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等に代表されるジアルキルカーボネート化合物が挙げられる。ジアルキルカーボネート化合物は典型的には非置換である。

鎖状カーボネートの合計含有量は、非水系電解液の総量基準で、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。上記鎖状カーボネートの含有量が30質量%以上であれば、電解液の低粘度化が可能であり、高いリチウムイオン伝導度を発現することができる。上記合計濃度が95質量%以下であれば、電解液が、後述する添加剤をさらに含むことができる。

20

【0148】

[アルミニウム]

本実施形態における非水系電解液は、非水系電解液の質量を基準として、1ppm以上300ppm以下のアルミニウムを含むことを特徴とし、5ppm以上200ppm以下であることが好ましく、10ppm以上150ppm以下であることがより好ましい。アルミニウム濃度が1ppm以上あると、優れた高温耐久性を示す。詳細なメカニズムは明らかではないが、電解液中に存在するアルミニウムと、正極中のリチウム化合物が正極で酸化分解され、電解液中に溶出したリチウム化合物の反応物とが、負極上で還元され、好ましい被膜を生成するために、高温環境下における負極上での非水溶媒の還元分解反応を抑制し、高温耐久性が向上すると推測している。また、アルミニウムイオンが多価イオンであるため、容量増加効果も得られる。アルミニウム濃度が300ppm以下であれば、アルミニウムの負極上での還元析出を抑制できるため、高負荷充放電サイクル耐久性を良好に保つことが可能であるため、好ましい。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

30

【0149】

[アルミニウムの含有方法]

本実施形態の非水系電解液にアルミニウムを添加する方法としては特に制限されないが、例えば、アルミニウムを含む化合物を注液前の非水系電解液に含有させ、溶解させる方法；非水系リチウム型蓄電素子に高電圧を印可することにより、正極集電体のアルミニウムを酸化分解することにより、非水系電解液に溶出させる方法等が挙げられる。

40

【0150】

[アルミニウムの定量方法]

本実施形態の非水系電解液中のアルミニウムの定量は、セル完成後に、セルから非水系電解液を取り出し、ICP-AES、原子吸光分析法、蛍光X線分析法、中性子放射化分析法、ICP-MS等により算出可能である。

【0151】

50

〔添加剤〕

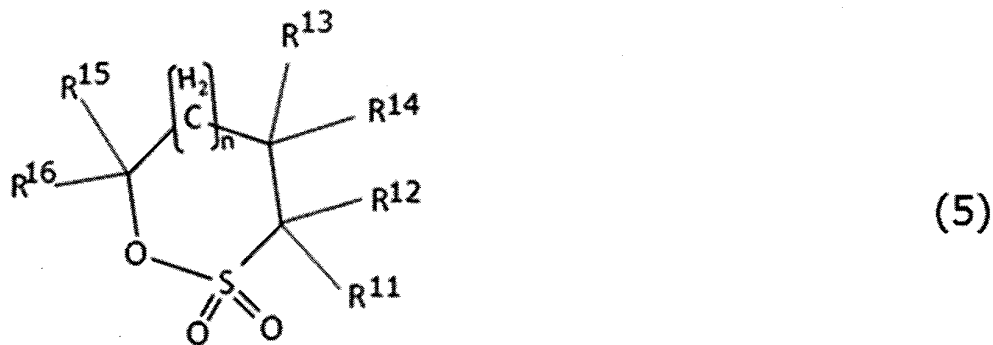
本実施形態の非水系電解液は、更に添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、特に制限されないが、例えば、スルトン化合物、環状ホスファゼン、非環状含フッ素エーテル、含フッ素環状カーボネート、環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、及び環状酸無水物等を単独で用いることができ、また、２種以上を混合して用いてもよい。

【０１５２】

〔スルトン化合物〕

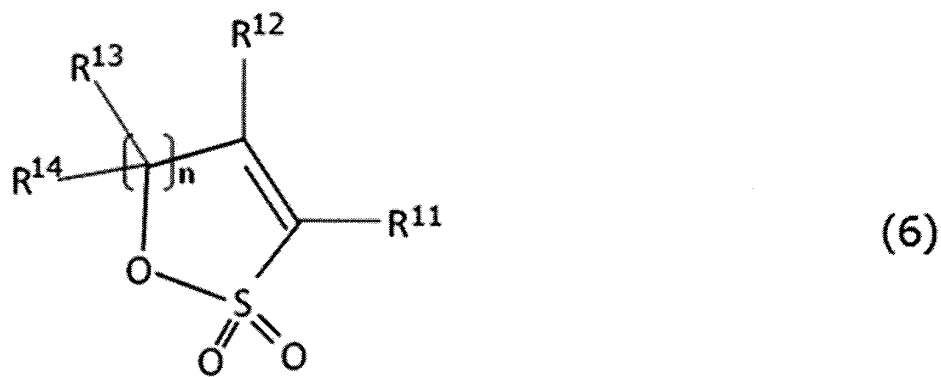
前記スルトン化合物としては、例えば、下記一般式（５）～（７）で表されるスルトン化合物を挙げることができる。これらのスルトン化合物は、単独で用いてもよく、又は２種以上を混合して用いてもよい。

【化７】



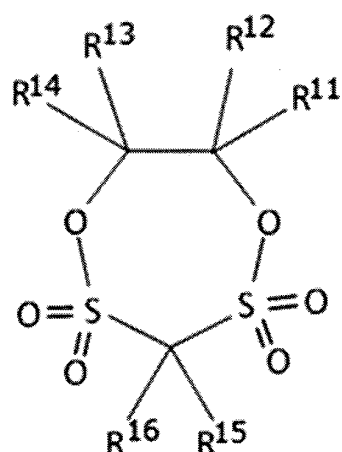
{ 式（５）中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 １ ～ １２ のアルキル基、又は炭素数 １ ～ １２ のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なっているいてもよく；そして n は ０ ～ ３ の整数である。 }

【化８】



{ 式（６）中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 １ ～ １２ のアルキル基、又は炭素数 １ ～ １２ のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なっているいてもよく；そして n は ０ ～ ３ の整数である。 }

【化 9】



(7)

10

{ 式 (7) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なっているてもよい。 }

【 0 1 5 3 】

20

本実施形態では、抵抗への悪影響の少なさの観点、及び非水系電解液の高温における分解を抑制してガス発生を抑えるという観点から、一般式 (5) で表されるスルトン化合物としては、1, 3 - プロパンスルトン、2, 4 - ブタンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1, 3 - ブタンスルトン又は 2, 4 - ペンタンスルトンが好ましく、一般式 (6) で表されるスルトン化合物としては、1, 3 - プロパンスルトン又は 1, 4 - ブテンスルトンが好ましく、一般式 (7) で表されるスルトン化合物としては、1, 5, 2, 4 - ジオキサジチエパン 2, 2, 4, 4 - テトラオキシドが好ましく、その他のスルトン化合物としては、メチレンビス (ベンゼンスルホン酸)、メチレンビス (フェニルメタンスルホン酸)、メチレンビス (エタンスルホン酸)、メチレンビス (2, 4, 6, トリメチルベンゼンスルホン酸)、及びメチレンビス (2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸) を挙げることができ、これらのうちから選択される少なくとも 1 種以上を選択することが好ましい。

30

【 0 1 5 4 】

本実施形態における非水系リチウム型蓄電素子の非水系電解液中のスルトン化合物の総含有量は、非水系電解液の総量を基準として、0.5 質量 % 以上 15 質量 % 以下であることが好ましい。非水系電解液中のスルトン化合物の総含有量が 0.5 質量 % 以上であれば、高温における電解液の分解を抑制してガス発生を抑えることが可能となる。一方で、この総含有量が 15 質量 % 以下であれば、電解液のイオン伝導度の低下を抑えることができ、高い入出力特性を保持することができる。また、非水系リチウム型蓄電素子の非水系電解液に存在するスルトン化合物の含有量は、高い入出力特性と耐久性を両立する観点から、好ましくは 1 質量 % 以上 10 質量 % 以下であり、より好ましくは 3 質量 % 以上 8 質量 % 以下である。

40

【 0 1 5 5 】

〔 環状ホスファゼン 〕

前記環状ホスファゼンとしては、例えばエトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエトキシテトラフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等を挙げることができ、これらのうちから選択される 1 種以上が好ましい。

【 0 1 5 6 】

非水系電解液中の環状ホスファゼンの含有率は、該非水系電解液の総量を基準として、

50

0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。この値が0.5重量%以上であれば、高温における電解液の分解を抑制してガス発生を抑えることが可能となる。他方、この値が20質量%以下であれば、電解液のイオン伝導度の低下を抑えることができ、高い入出力特性を保持することができる。環状ホスファゼンの含有率は、より好ましくは2質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは4質量%以上12質量%以下である。尚、これらの環状ホスファゼンは、単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0157】

[非環状含フッ素エーテル]

非環状含フッ素エーテルとしては、例えば、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 等が挙げられ、中でも、電気化学的安定性の観点から、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ が好ましい。

【0158】

非環状含フッ素エーテルの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが更に好ましい。非環状含フッ素エーテルの含有量が0.5質量%以上であれば、非水系電解液の酸化分解に対する安定性が高まり、高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、非環状含フッ素エーテルの含有量が15質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、非環状含フッ素エーテルは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0159】

[含フッ素環状カーボネート]

含フッ素環状カーボネートについては、他の非水溶媒との相溶性の観点から、フルオロエチレンカーボネート(FEC)及びジフルオロエチレンカーボネート(dFEC)から選択して使用されることが好ましい。

フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上に良質な被膜を形成することができ、負極上における電解液の還元分解を抑制することによって、高温における耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、上記のフッ素原子を含有する環状カーボネートは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0160】

[環状炭酸エステル]

環状炭酸エステルについては、ビニレンカーボネートが好ましい。

環状炭酸エステルの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることが更に好ましい。環状炭酸エステルの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での電解液の還元分解を抑制することにより、高温における耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、環状炭酸エステルの含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。

【0161】

[環状カルボン酸エステル]

環状カルボン酸エステルとしては、例えば、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン等を挙げることができ、これら

10

20

30

40

50

のうちから選択される１種以上を使用することが好ましい。中でも、ガンマブチロラクトンが、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から、特に好ましい。

環状カルボン酸エステルの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、０．５質量％以上１５質量％以下が好ましく、１質量％以上５質量％以下であることがより好ましい。環状酸無水物の含有量が０．５質量％以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での電解液の還元分解を抑制することにより、高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、環状カルボン酸エステルの含有量が５質量％以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、上記の環状カルボン酸エステルは、単独で使用しても、２種以上を混合して使用してもよい。

10

【０１６２】

[環状酸無水物]

環状酸無水物については、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、及び無水イタコン酸から選択される１種以上が好ましい。中でも工業的な入手のし易さによって電解液の製造コストが抑えられる点、非水系電解液中に溶解し易い点等から、無水コハク酸及び無水マレイン酸から選択することが好ましい。

環状酸無水物の含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、０．５質量％以上１５質量％以下が好ましく、１質量％以上１０質量％以下であることがより好ましい。環状酸無水物の含有量が０．５質量％以上であれば、負極上に良質な被膜を形成することができ、負極上における電解液の還元分解を抑制することにより、高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、環状酸無水物の含有量が１０質量％以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができ、従って高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、上記の環状酸無水物は、単独で使用しても、２種以上を混合して使用してもよい。

20

【０１６３】

[セパレータ]

正極前駆体及び負極は、セパレータを介して捲回され、正極前駆体、負極及びセパレータを有する電極捲回体が形成される。

前記セパレータとしては、リチウムイオン二次電池に用いられるポリエチレン製の微多孔膜若しくはポリプロピレン製の微多孔膜、又は電気二重層キャパシタで用いられるセルローズ製の不織紙等を用いることができる。これらのセパレータの片面または両面に、有機または無機の微粒子からなる膜が積層されていてもよい。また、セパレータの内部に有機または無機の微粒子が含まれていてもよい。

30

セパレータの厚みは５μm以上３５μm以下が好ましい。５μm以上の厚みとすることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。他方、３５μm以下の厚みとすることにより、非水系リチウム型蓄電素子の入出力特性が高くなる傾向があるため好ましい。

また、有機または無機の微粒子からなる膜は、１μm以上１０μm以下が好ましい。１μm以上の厚みとすることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。他方、１０μm以下の厚みとすることにより、非水系リチウム型蓄電素子の入出力特性が高くなる傾向があるため好ましい。

40

[非水系リチウム型蓄電素子]

本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、後述する電極捲回体が、前記非水系電解液とともに前記外装体内に収納されて構成される。

【０１６４】

[組立]

セル組み立て工程で得られる電極捲回体は、正極前駆体と負極を、セパレータを介して捲回して成る捲回体に正極端子及び負極端子を接続したものである。捲回体の形状は円筒型であっても、扁平型であってもよい。

正極端子と負極端子の接続の方法は特に限定はしないが、抵抗溶接や超音波溶接などの

50

方法で行う。

【 0 1 6 5 】

[対向部と非対向部]

セパレータを介して正極前駆体の正極活物質層と負極の負極活物質層とを対向させる構成の蓄電素子においては、負極の面積が正極の面積よりも若干大きくなるように設計されている。これは、正負極の対向面積のばらつきを少なくするとともに、リチウムが負極活物質層以外の部分に析出するのを防止するためである。したがって、負極活物質層には、セパレータを介して、正極活物質層に対向する対向部と、正極活物質層に対向しない非対向部とが併存している。特に捲回式の蓄電素子においては、捲回軸方向の非対向部よりも周方向における巻き始め部分と巻き終わり部分に顕著な非対向部が存在する。

10

負極の非対向部にリチウムイオンが移動して吸蔵されると、吸蔵されたりチウムイオンは充放電反応に寄与しにくく、蓄電素子の容量が低下することが懸念される。そのため、非対向部にマスキングを施して、後述のリチウムドーブ工程においてリチウムイオンが非対向部にドーブされる量を軽減することが好ましい。非対向部のドーブ量を減少させることにより、非対向部の負極電位が対向部の負極電位よりも相対的に高くなる。このため、非対向部にリチウムイオンが移動しにくく、容量の低下を抑制することができる。

マスキングは、ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィン系の樹脂など、リチウムイオンが透過しない材質からなるイオン非透過部材から成ることが好ましい。マスキングは、後述のガス抜き工程において取り外すことができるように、取っ手をつけておくとも良い。完成した蓄電素子の中には残らないため、体積や重量が増加する心配はない。

20

また、対向部と非対向部で負極電位に差を生じさせるためには、上記のマスキング以外にもリチウムドーブ工程における電流値を制御することでも可能である。

【 0 1 6 6 】

[外装体]

外装体としては、金属缶、ラミネート包材等を使用できる。

金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。

ラミネート包材としては、金属箔と樹脂フィルムとを積層したフィルムが好ましく、外層樹脂フィルム／金属箔／内装樹脂フィルムから成る3層構成のものが例示される。外層樹脂フィルムは、接触等により金属箔が損傷を受けることを防止するためのものであり、ナイロン又はポリエステル等の樹脂が好適に使用できる。金属箔は水分及びガスの透過を防ぐためのものであり、銅、アルミニウム、ステンレス等の箔が好適に使用できる。また、内装樹脂フィルムは、内部に収納する非水系電解液から金属箔を保護するとともに、外装体のヒートシール時に熔融封口させるためのものであり、ポリオレフィン、酸変成ポリオレフィン等が好適に使用できる。

30

【 0 1 6 7 】

[外装体への収納]

乾燥した電極捲回体は、金属缶やラミネート包材に代表される外装体の中に収納し、開口部を1方だけ残した状態で封止することが好ましい。外装体の封止方法は特に限定しないが、ラミネート包材を用いる場合は、ヒートシールやインパルスシールなどの方法を用いる。

40

【 0 1 6 8 】

[乾燥]

外装体へ収納した電極捲回体は、乾燥することで残存溶媒を除去することが好ましい。乾燥方法に限定はないが、真空乾燥などにより乾燥する。残存溶媒は、正極活物質層又は負極活物質層の質量あたり、1.5質量%以下が好ましい。残存溶媒が1.5質量%より多いと、系内に溶媒が残存し、自己放電特性やサイクル特性を悪化させるため、好ましくない。

【 0 1 6 9 】

[注液、含浸、封止工程]

組立工程の終了後に、外装体の中に収納された電極捲回体に、非水系電解液を注液する

50

。注液工程の終了後に、更に、含浸を行い、正極、負極、及びセパレータを非水系電解液中十分に浸すことが望ましい。正極、負極、及びセパレータのうちの少なくとも一部に非水系電解液が浸っていない状態では、後述するリチウムドーブ工程において、ドーブが不均一に進むため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の抵抗が上昇したり、耐久性が低下したりする。上記含浸の方法としては、特に制限されないが、例えば、注液後の電極捲回体を、外装体が開口した状態で、減圧チャンバーに設置し、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧状態にし、再度大気圧に戻す方法等を用いることができる。含浸工程終了後には、外装体が開口した状態の電極捲回体を減圧しながら封止することで密閉する。

【 0 1 7 0 】

[リチウムドーブ工程]

リチウムドーブ工程において、好ましい工程としては、前記正極前駆体と負極との間に電圧を印加して前記リチウム化合物を分解することにより、正極前駆体中のリチウム化合物を分解してリチウムイオンを放出し、負極でリチウムイオンを還元することにより負極の対向部活物質層にリチウムイオンがプレドーブされる。一方、負極の非対向部では、対向する正極がないため、リチウムイオンの還元が生じにくく、相対的にリチウムイオン濃度が低くなる。このため、非対向部における負極堆積物の量が、対向部に比べて相対的に減少する。この相対的な負極堆積物量の差をさらに顕著に生じさせるためには、負極の非対向部にマスキングをする方法やドーブ電流値を制御する方法が挙げられる。負極の非対向部にマスキングがなされている場合、リチウムイオンが透過せず非対向部へのプレドーブは抑制される。この時の非対向部は、負極の対向部の活物質層から拡散してくるリチウムイオンやマスキングと非対向部の活物質層との隙間からリチウムイオンを含む電解液が浸透することによりわずかにドーブされる。

前述した通り、対向部と非対向部の負極堆積物量の差をつくるためには、負極の非対向部にマスキングをして物理的にドーブを抑制する方法やドーブ電流値を制御して堆積物の斑をつくる方法がある。この両者の方法を組み合わせ使用しても良いし、ドーブ電流値の制御のみを使用しても、良好な堆積物量の差をつくることができる。

マスキングによる方法はマスキングと負極との間に電解液が浸透する空隙を設けていても良いし、設けなくても良い。ドーブ電流値を制御する方法については、電流値を増大させることにより、対向部と非対向部の堆積物量の差が増加する傾向にある。一方、ドーブ電流値を減少させると、リチウムイオンの拡散方向が限定されにくくなり、非対向部に拡散するリチウムイオンが増加する。その結果、リチウムイオンが電解液と反応し非対向部にも堆積物が形成されやすくなり、対向部と非対向部の堆積物量の差は減少する傾向にある。

また、このリチウムドーブ工程において、正極前駆体中のリチウム化合物の酸化分解に伴い、 CO_2 等のガスが発生する。そのため、電圧を印加する際には、発生したガスを外装体の外部に放出する手段を講ずることが好ましい。この手段としては、例えば、外装体の一部を開口させた状態で電圧を印加する方法；前記外装体の一部に予めガス抜き弁、ガス透過フィルム等の適宜のガス放出手段を設置した状態で電圧を印加する方法；等を挙げることができる。

【 0 1 7 1 】

[エージング工程]

リチウムドーブ工程の終了後に、電極捲回体にエージングを行うことが好ましい。エージング工程において非水系電解液中の溶媒が負極で分解し、負極表面にリチウムイオン透過性の固体高分子被膜が形成される。

上記エージングの方法としては、特に制限されないが、例えば、高温環境下で非水系電解液中の溶媒を反応させる方法等を用いることができる。

【 0 1 7 2 】

[ガス抜き工程]

エージング工程の終了後に、更にガス抜きを行い、非水系電解液、正極、及び負極中に残存しているガスを確実に除去することが好ましい。非水系電解液、正極、及び負極の少

10

20

30

40

50

なくとも一部にガスが残存している状態では、イオン伝導が阻害されるため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の抵抗が上昇してしまう。

上記ガス抜きの方法としては、特に制限されないが、例えば、前記外装体を開口した状態で電極捲回体を減圧チャンバーに設置し、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧状態にする方法等を用いることができる。また、負極の非対向部にマスキングを施した場合は、ガス抜き工程で外装体を開口したときに、マスキングを取り除くことが好ましい。

【0173】

[完成した非水系リチウム型蓄電素子]

[対向部と非対向部における負極堆積物]

負極の堆積物には、前記式(1)~(3)の中から選択される化合物を含むことが好ましい。前記式(1)~(3)はリチウム含有被膜であり、いずれかを含有していれば、高い入出力特性と高負荷充放電サイクルに対する耐久性が得られる。この特性向上に対する詳しい原理は明らかではないが、次のように推察される。リチウム含有被膜は、内部分極しているためイオン伝導性が高く、リチウムイオンの吸蔵と放出を円滑に実施することができ、低抵抗な蓄電素子を提供することができる。さらに、リチウムイオンを含有しない有機及び無機被膜成分に比べ、リチウム含有被膜は充放電過程において安定に存在するため、極めて多数回の充放電サイクルを繰り返しても被膜が破壊されることが少なく、新たに非水系電解液の酸化分解が発生することがない。このため、高負荷充放電サイクルに対する耐久性を有することができる。

また、前記式(1)~(3)の中から選択される化合物の、非対向部における活物質単位質量当たりの含有量をX、前記対向部における活物質単位質量当たりの含有量をYとしたとき、 $X/Y < 0.80$ であることが好ましい。更に好ましくは、 $X/Y < 0.65$ である。 $X/Y < 0.80$ であれば、イオン伝導性の良いリチウム含有被膜が負極の対向部に集中的に形成されるため、非対向部に比べてリチウムイオンの吸蔵と放出が円滑に行われる状況を充放電反応に寄与する対向部で作ることができる。この状況において、リチウムイオンは相対的に抵抗が低い対向部に優先的に吸蔵と放出がなされるため、非対向部に逃げていくリチウムイオンを抑制することができ、蓄電素子の容量の低下を抑制することができる。この効果は、高負荷充放電サイクル時においても高い容量回復率を示し、耐久性も備えることが可能である。

【0174】

[対向部と非対向部における負極の膜厚]

対向部の負極の膜厚に対する非対向部の負極の膜厚の比が、 0.80 以上 0.95 以下であることが好ましい。対向部に対する非対向部の負極の膜厚の比が、 0.80 以上であれば負極の膨張収縮時の対向部と非対向部の境目に生じる応力を緩和することができ、充放電サイクル等の耐久性が向上する。また、対向部に対する非対向部の負極の膜厚の比が、 0.95 以下であれば、蓄電素子の小型化に貢献することができ、体積当たりのエネルギー密度向上に繋がる。また、膜厚差が生じる要因として、二点の仮説が挙げられる。一つ目は、対向部の負極活物質は、前記式(1)~(3)の化合物による堆積物量が十分に形成されているのに対して、非対向部の負極活物質は、前記式(1)~(3)の化合物による堆積物量が相対的に少なくなっていることから生じる膜厚差である。もう一つは、対向部と非対向部における堆積物量の差に伴い、リチウムイオンの吸蔵されやすさに違いが生じているためである。対向部においては、十分な量の堆積物が形成されており、リチウムイオンも優先的に吸蔵されやすい状態となっている。一方、非対向部においては、十分な量の被膜は形成されておらず、リチウムイオンの吸蔵量は対向部に比べると相対的に少なくなっている。すなわち、リチウムイオンの吸蔵に伴う負極活物質の膨張の程度に差があることが二つ目の要因と考えられる。

【0175】

[非水系リチウム型蓄電素子の特性評価]

[静電容量]

本明細書中、静電容量F(F)とは、以下の方法によって得られる値である：

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを 25 に設定した恒温槽内で、20 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電を行い、次いで、3.8 V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で 30 分行う。その後、2.2 V まで 2 C の電流値で定電流放電を施した際の容量を Q とする。ここで得られた Q を用いて、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出される値をいう。

【0176】

[電力量]

本明細書中、電力量 E (Wh) とは、以下の方法によって得られる値である：

先に述べた方法で算出された静電容量 F (F) を用いて、 $F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 2 / 3600$ により算出される値をいう。

10

【0177】

[体積]

非水系リチウム型蓄電素子の体積は、特に指定はないが、電極捲回体のうち、正極活物質層及び負極活物質層が積重された領域が、外装体によって収納された部分の体積を指す。

例えば、ラミネートフィルムによって収納された電極捲回体の場合は、電極捲回体のうち、正極活物質層および負極活物質層が存在する領域が、カップ成形されたラミネートフィルムの中に収納されるが、この非水系リチウム型蓄電素子の体積 (V_1) は、このカップ成形部分の外寸長さ (l_1)、外寸幅 (w_1)、及びラミネートフィルムを含めた非水系リチウム型蓄電素子の厚み (t_1) により、 $V_1 = l_1 \times w_1 \times t_1$ で計算される。

20

角型の金属缶に収納された電極捲回体の場合は、非水系リチウム型蓄電素子の体積としては、単にその金属缶の外寸での体積を用いる。すなわち、この非水系リチウム型蓄電素子の体積 (V_2) は、角型の金属缶の外寸長さ (l_2) と外寸幅 (w_2)、外寸厚み (t_2) により、 $V_2 = l_2 \times w_2 \times t_2$ で計算される。

また、円筒型の金属缶に収納された電極捲回体の場合においても、非水系リチウム型蓄電素子の体積としては、その金属缶の外寸での体積を用いる。すなわち、この非水系リチウム型蓄電素子の体積 (V_3) は、円筒型の金属缶の底面または上面の外寸半径 (r)、外寸長さ (l_3) により、 $V_3 = 3.14 \times r \times r \times l_3$ で計算される。

[エネルギー密度]

本明細書中、エネルギー密度とは、電気量 E と体積 V_i ($i = 1, 2, 3$) を用いて E / V_i (Wh/L) の式により得られる値である。

30

【0178】

[常温放電内部抵抗]

本明細書では、常温放電内部抵抗 R_a () とは、以下の方法によって得られる値である：

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを 25 に設定した恒温槽内で、20 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、続いて 3.8 V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で 30 分間行う。続いて、20 C の電流値で 2.2 V まで定電流放電を行って、放電カーブ (時間 - 電圧) を得る。この放電カーブにおいて、放電時間 2 秒及び 4 秒の時点における電圧値から、直線近似にて外挿して得られる放電時間 = 0 秒における電圧を E_0 としたときに、降下電圧 $E = 3.8 - E_0$ 、及び $R_a = E / (20 C (電流値 A))$ により算出される値である。

40

【0179】

[高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率]

本明細書中、高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率は、以下の方法によって測定する：

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを 25 に設定した恒温槽内で、300 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、続いて 300 C の電流値で 2.2 V に到達するまで定電流放電を行う。前記充放電工程を 6000 回繰り返し、試験開始前と、試験終了後に常温放電内部抵抗測定を行い、試験開始前の常温放電内部抵抗を R_a

50

()、試験終了後の常温放電内部抵抗を R_e ()としたとき、試験開始前に対する高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率は R_e / R_a により算出される。

【0180】

[高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率]

本明細書では、高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率は、以下の方法によって測定する：

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを25℃に設定した恒温槽内で、300℃の電流値で3.8Vに到達するまで定電流充電し、続いて300℃の電流値で2.2Vに到達するまで定電流放電を行う。前記充放電工程を6000回繰り返し、その後20℃の電流値で電圧4.5Vに到達後、定電圧で1時間充電する。その後、前記静電容量と同様の測定方法を用いて得られる容量値を高負荷充放電サイクル試験後の静電容量 F_e としたとき、容量値を高負荷充放電サイクル試験開始前の静電容量 F に対する高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率は F_e / F により算出される。

【0181】

[対向部と非対向部における堆積物の測定]

完成した捲回式非水系リチウム型蓄電素子を正極と負極が接触しないように解体すると図2の模式図のようになる。図2に示すように、解体後得られた負極活物質には、正極活物質と対向する対向部と正極活物質と対向しない非対向部が存在しており、負極の両面が対向部となる箇所、片面が対向部となる箇所、両面が非対向部となる箇所がそれぞれ存在する。本明細書における非対向部の堆積物とは、負極の両面が非対向部となる箇所を対象に測定する。一方、対向部の堆積物は、負極の両面が対向部となる箇所を対象に測定する。負極の対向部と非対向部における堆積物の測定方法は下記の通りである。測定はリチウムを吸蔵している電極を取り扱うため、アルゴン雰囲気下で実施する。

1. 対向部

負極の両面が対向部となる箇所を切り出し、抽出液の解析は、(1)イオンクロマトグラフィー(IC)及び(2) $^1\text{H-NMR}$ にて行い、求めた負極抽出液中の各化合物の濃度 A (mol/ml)、抽出に用いた重水の体積 B (ml)、及び抽出に用いた負極活物質層の質量 C (g)から、 $A \times B / C$ で算出する。

2. 非対向部

負極の両面が非対向部となる箇所を切り出し、1.対向部と同様の方法で測定する。

【0182】

[対向部に対する非対向部の負極厚み比の測定]

測定はアルゴン雰囲気下で実施する。蓄電素子を解体して取り出した負極において、両面が対向部の箇所と両面が非対向部の箇所の膜厚をそれぞれ5箇所ずつマイクロメーターで測定し平均をとることによって、対向部の膜厚 T_1 と非対向部の膜厚 T_2 が得られる。対向部の膜厚 T_1 に対する非対向部の膜厚 T_2 の比、 T_2 / T_1 を求めることによって厚み比が算出される。

【実施例】

【0183】

以下に、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[実施例1]

[炭酸リチウムの粉碎]

平均粒子径 $53\text{ }\mu\text{m}$ の炭酸リチウム200gを、アイメックス社製の粉碎機(液体窒素ビーズミルLNM)を用い、液体窒素で-196℃に冷却化した後、ドライアイスビーズを用い、周速 10.0 m/s にて9分間粉碎した。-196℃で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた炭酸リチウムについて平均粒子径を測定することで仕込みの炭酸リチウム粒子径を求めたところ、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0184】

[正極活物質の調製]

〔活性炭 1 の調製〕

破碎されたヤシ殻炭化物を、小型炭化炉において窒素中、500℃において3時間炭化処理して炭化物を得た。得られた炭化物を賦活炉内へ入れ、1kg/hの水蒸気を予熱炉で加温した状態で前記賦活炉内へ導入し、900℃まで8時間かけて昇温して賦活した。賦活後の炭化物を取り出し、窒素雰囲気下で冷却して、賦活された活性炭を得た。得られた活性炭を10時間通水洗浄した後に水切りした。その後、115℃に保持された電気乾燥機内で10時間乾燥した後に、ボールミルで1時間粉碎を行うことにより、活性炭1を得た。

この活性炭1について、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J）を用いて平均粒子径を測定した結果、4.2μmであった。また、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1AS-1-MP）を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が2360m²/g、メソ孔量（V1）が0.52cc/g、マイクロ孔量（V2）が0.88cc/g、V1/V2=0.59であった。

【0185】

〔活性炭 2 の調製〕

フェノール樹脂について、窒素雰囲気下、焼成炉中600℃において2時間の炭化処理を行った後、ボールミルにて粉碎し、分級を行って平均粒子径7.0μmの炭化物を得た。この炭化物とKOHとを、質量比1:5で混合し、窒素雰囲気下、焼成炉中800℃において1時間加熱して賦活化を行った。その後濃度2mol/Lに調整した希塩酸中で1時間攪拌洗浄を行った後、蒸留水でpH5~6の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥を行うことにより、活性炭2を得た。

この活性炭2について、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J）を用いて平均粒子径を測定した結果、7.1μmであった。ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1AS-1-MP）を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が3627m²/g、メソ孔量（V1）が1.50cc/g、マイクロ孔量（V2）が2.28cc/g、V1/V2=0.66であった。

【0186】

〔正極塗工液の調製〕

正極活物質として上記で得た活性炭1又は2を、仕込みのリチウム化合物として上記で得た炭酸リチウムを用いて下記方法で正極塗工液を製造した。

活性炭1又は2を59.5質量部、炭酸リチウムを28.0質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を1.5質量部、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17.0m/sの条件で分散して塗工液を得た。

【0187】

〔正極前駆体の調製〕

上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚み15μmのアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度1m/sの条件で塗工し、乾燥温度100℃で乾燥して正極前駆体を得た。得られた正極前駆体についてロールプレス機を用いて圧力4kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスを実施した。

【0188】

〔負極活物質の調製〕

〔活物質 A の調製〕

平均粒子径4.9μmの人造黒鉛150gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点：50℃）15gを入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法300mm×300mm×300mm）内に設置して、熱反応を行うことにより、複合炭素材料Aを得た。この熱処理は窒素雰囲気下で行い、1200℃

10

20

30

40

50

まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持する方法によった。続いて自然冷却により60まで冷却した後、複合炭素材料Aを炉から取り出した。

得られた複合炭素材料Aについて、上記と同様の方法で平均粒子径及びBET比表面積を測定した。その結果、平均粒子径は $4.9\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $8.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。石炭系ピッチ由来の炭素質材料の活性炭に対する質量比率は2%であった。

【0189】

<負極Aの製造>

次いで複合炭素材料Aを負極活物質として用いて負極を製造した。

複合炭素材料Aを80質量部、アセチレンブラックを8質量部、及びPVdF（ポリフッ化ビニリデン）12質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速 15m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η ）及びTI値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η ）は $2,798\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、TI値は2.7であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ $10\mu\text{m}$ の貫通孔を持たない電解銅箔の両面に塗工速度 1m/s の条件で塗工し、乾燥温度 85°C で乾燥して負極Aを得た。得られた負極Aについてロールプレス機を用いて圧力 4kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスを実施した。上記で得られた負極Aの負極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、負極Aの任意の10か所で測定した厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた。その結果、負極Aの負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは $25\mu\text{m}$ であった。

【0190】

[電解液の調整]

有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）：メチルエチルカーボネート（EMC）＝40：60（体積比）の混合溶媒を用い、全電解液に対して $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度比が50：50（モル比）であり、かつ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度の和が 1.2mol/L となるようにそれぞれの電解質塩を溶解して得た溶液を非水系電解液として使用した。

ここで調製した電解液における $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度は、それぞれ、 0.6mol/L 及び 0.6mol/L であった。

【0191】

[アルミニウムの浸漬]

得られた非水系電解液 100g に水酸化アルミニウム（和光純薬工業（株）、014-01925）の粉体を 1g 入れ、 45°C 環境、露点 -40°C 以下で、5時間静置することにより、非水系電解液にアルミニウムを含有させた。その後、ろ過により水酸化アルミニウムの不溶成分を除去した。

【0192】

[非水系リチウム型蓄電素子の調製]

[組立工程]

得られた両面負極を $12.2\text{cm}\times 450\text{cm}$ 、両面正極前駆体を $12.0\text{cm}\times 300\text{cm}$ にカットした。負極と正極前駆体はそれぞれ未塗工部を有する。この未塗工部は端部側から幅 2cm になるように形成した。未塗工部が互いに反対方向となるように、それぞれ厚み $15\mu\text{m}$ の微多孔膜セパレータを挟み、かつセパレータから未塗工部が突出するようにして楕円形状に捲回し、捲回体をプレスして扁平形状に成型した。その後、負極と正極前駆体とに電極端子を超音波溶接にて接合して電極捲回体とした。この電極捲回体をアルミラミネート包材からなる外装体内に収納し、電極端子部およびボトム部の外装体3方を、温度 180°C 、シール時間 20sec 、シール圧 1.0MPa の条件でヒートシールした。これを、温度 80°C 、圧力 50Pa で、乾燥時間 60hr の条件で真空乾燥した。

【0193】

[注液、含浸、封止工程]

アルミラミネート包材の中に収納された電極捲回体に、温度 25℃、露点 -40℃ 以下のドライエアー環境下にて、上記非水系電解液約 80 g を大気圧下で注入した。続いて、減圧チャンバーの中に前記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、常圧から -87 kPa まで減圧した後、大気圧に戻し、5 分間静置した。その後、常圧から -87 kPa まで減圧した後、大気圧に戻す工程を 4 回繰り返した後、15 分間静置した。さらに、常圧から -91 kPa まで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す工程を合計 7 回繰り返した（それぞれ、-95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa まで減圧した）。以上の工程により、非水系電解液を電極積層体に含浸させた。

その後、非水系リチウム型蓄電素子を減圧シール機に入れ、-95 kPa に減圧した状態で、180℃ で 10 秒間、0.1 MPa の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止した。

10

【0194】

〔リチウムドープ工程〕

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置（TOSC AT-3100U）を用いて、25℃ 環境下、電流値 1000 mA で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を 72 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。また、負極の非対向部には、あらかじめ組立時にポリエチレンの膜でマスキングをしておき、非対向部にリチウムイオンがドープされるのを抑制した。

【0195】

20

〔エージング工程〕

リチウムドープ後の非水系リチウム型蓄電素子を 25℃ 環境下、1.0 A で電圧 3.0 V に到達するまで定電流放電を行った後、3.0 V 定電流放電を 1 時間行うことにより電圧を 3.0 V に調整した。その後、非水系リチウム型蓄電素子を 60℃ の恒温槽に 60 時間保管した。

【0196】

〔ガス抜き工程〕

エージング後の非水系リチウム型蓄電素子を、温度 25℃、露点 -40℃ のドライエアー環境下でアルミラミネート包材の一部を開封した。次いで、負極の非対向部に取り付けられたマスキングを取出した後、減圧チャンバーの中に前記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、KNF 社製のダイヤフラムポンプ（N816.3KT.45.18）を用いて大気圧から -80 kPa まで 3 分間かけて減圧した後、3 分間かけて大気圧に戻す工程を合計 3 回繰り返した。その後、減圧シール機に非水系リチウム型蓄電素子を入れ、-90 kPa に減圧した後、200℃ で 10 秒間、0.1 MPa の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止した。

30

以上の工程により、非水系リチウム型蓄電素子が完成した。

【0197】

〔蓄電素子の評価〕

【0198】

〔エネルギー密度の算出〕

40

25℃ に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置（5 V, 360 A）を用いて、2℃ の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電を行い、続いて 3.8 V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で 30 分行った。その後、2.2 V まで 2℃ の電流値で定電流放電を施した際の容量を Q とし、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出された静電容量 F (F) を用いて、 $E / V_1 = F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 2 / 3600 / V$ によりエネルギー密度を算出したところ 32.6 Wh/L であった。

蓄電素子の体積 $V_1 (= l_1 \times w_1 \times t_1)$ は、蓄電素子のラミネートフィルムのカップ成形部分の外寸長さ (l_1) と外寸幅 (w_1)、並びにラミネートフィルムを含めた蓄電素子の厚み (t_1) により求められる値を使用した。

【0199】

50

〔放電内部抵抗 R の算出〕

得られた蓄電素子について、25 に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、20 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、次いで、3.8 V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で 30 分間行い、次いで、20 C の電流値で 2.2 V まで定電流放電を行って、放電カーブ（時間 - 電圧）を得た。この放電カーブにおいて、放電時間 2 秒及び 4 秒の時点における電圧値から、直線近似にて外挿して得られる放電時間 = 0 秒における電圧を E_0 とし、降下電圧 $E = 3.8 - E_0$ 、及び $R = E / (20 \text{ C (電流値 A)})$ により常温放電内部抵抗 R を算出した。得られた常温内部抵抗 R は、2.10 m であつた。

【0200】

10

〔高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率〕

得られた蓄電素子について、25 に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、300 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、続いて 300 C の電流値で 2.2 V に到達するまで定電流放電を行う充放電工程を 60000 回繰り返した。高負荷充放電サイクル試験後に前記〔放電内部抵抗 R の算出〕と同様にして高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗 R_e を算出した。この R_e （ ）を、前記〔放電内部抵抗 R の算出〕で求めた高負荷充放電サイクル試験前の内部抵抗 R（ ）で除して算出した比 R_e / R は 1.21 であつた。

【0201】

〔高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率〕

20

得られた蓄電素子について、25 に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、300 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、続いて 300 C の電流値で 2.2 V に到達するまで定電流放電を行う充放電工程を 60000 回繰り返した。サイクル終了後に 20 C の電流値で 4.5 V まで充電し、その後定電圧充電を 1 時間継続した。その後の静電容量 F_e を測定し、高負荷充放電サイクル前の静電容量 F で除した値は、 $F_e / F = 0.84$ であつた。

【0202】

〔アルミニウムの定量〕

前記の工程で得られた蓄電素子について、23 の部屋に設置された露点 - 90 以下、酸素濃度 1 ppm 以下で管理されている Ar ボックス内で解体し、0.2 g の非水系電解液を取り出した。テフロン（登録商標）容器に 0.2 g の前記非水系電解液を入れ、60 % 硝酸 4 cc を添加した。マイクロウェーブ分解装置（マイルストーンゼネラル社、ETHOS PLUS）を用いて分解した。これを純水で 50 ml にメスアップした。この非水系電解液の測定を ICP / MS（サーモフィッシャーサイエンティフィック社、X シリーズ 2）にて行い、非水系電解液単位質量当たりのアルミニウム濃度（ppm）を求めたところ、310 ppm であつた。

30

〔負極の負極活物質層の解析〕

〔対向部と非対向部の活物質層の解析〕

完成した非水系リチウム型蓄電素子を 2.9 V に調整した後、23 の部屋に設置された露点 - 90 以下、酸素濃度 1 ppm 以下で管理されている Ar ボックス内で解体して負極を取り出した。取り出した負極を、対向部と非対向部に分割して切り出した。ジメチルカーボネート（DMC）で浸漬洗浄した後、大気非暴露を維持した状態下においてサイドボックスの中で真空乾燥させた。

40

乾燥後の負極を、大気非暴露を維持した状態でサイドボックスから Ar ボックスに移し、重水で浸漬抽出して、負極抽出液を得た。抽出液の解析は、(1) IC 及び (2) ^1H - NMR にて行い、求めた負極抽出液中の各化合物の濃度 A (mol / ml)、抽出に用いた重水の体積 B (ml)、及び抽出に用いた負極活物質層の質量 C (g) から、下記数式 2：

【数 2】

$$\text{単位質量当たりの存在量 (mol/g)} = A \times B \div C \quad (2)$$

により、負極活物質層に堆積する各化合物の、負極活物質層の単位質量当たりの存在量 (mol/g) を求めた。

なお、抽出に用いた負極活物質層の質量は、以下の方法によって求めた。

重水抽出後に残った負極の集電体から負極活物質層を剥がし取り、剥がし取った負極活物質層を、水洗した後、真空乾燥した。真空乾燥して得た負極活物質層を、NMP又はDMFにより洗浄した。続いて、得られた負極活物質層を再度真空乾燥した後、秤量することにより、抽出に用いた負極活物質層の質量を調べた。

10

【0203】

負極抽出液を3mm NMRチューブ(株式会社シゲミ製PN-002)に入れ、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン入りの重水素化クロロホルムの入った5mm NMRチューブ(日本精密科学株式会社製N-5)に挿し込み、二重管法にて、 ^1H NMR測定を行った。1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンのシグナル7.1ppm(m, 2H)で規格化して、観測された各化合物の積分値を求めた。

また、濃度既知のジメチルスルホキシドの入った重水素化クロロホルムを3mm NMRチューブ(株式会社シゲミ製PN-002)に入れ、上記と同一の1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン入りの重水素化クロロホルムの入った5mm NMRチューブ(日本精密科学株式会社製N-5)に挿し込み、二重管法にて、 ^1H NMR測定を行った。上記と同様に、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンのシグナル7.1ppm(m, 2H)で規格化して、ジメチルスルホキシドのシグナル2.6ppm(s, 6H)の積分値を求めた。用いたジメチルスルホキシドの濃度と積分値の関係から、負極抽出液中の各化合物の濃度Aを求めた。

20

【0204】

^1H NMRスペクトルの帰属は、以下のとおりである。

[XOCH₂CH₂OXについて]

30

XOCH₂CH₂OXのCH₂: 3.7ppm(s, 4H)

CH₃OX: 3.3ppm(s, 3H)

CH₃CH₂OXのCH₃: 1.2ppm(t, 3H)

CH₃CH₂OXのCH₂O: 3.7ppm(q, 2H) 上記のように、XOCH₂CH₂OXのCH₂のシグナル(3.7ppm)は、CH₃CH₂OXのCH₂Oのシグナル(3.7ppm)と重なってしまうため、CH₃CH₂OXのCH₃のシグナル(1.2ppm)から算出されるCH₃CH₂OXのCH₂O相当分を除いて、XOCH₂CH₂OX量を算出する。

((上記において、Xは、それぞれ、-(COO)_nLiまたは-(COO)_nR¹ (ここで、nは0又は1、R¹は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のハロゲン化アルキル基である。) である。)

40

【0205】

上記解析により求めた各化合物の抽出液中の濃度、及び抽出に用いた重水の体積、抽出に用いた負極活物質層質量より、負極の非対向部における負極活物質層には、XOCH₂CH₂OXが9.6×10⁻⁴mol/g存在した。また、対向部における負極活物質層には、XOCH₂CH₂OXが96.0×10⁻⁴mol/g存在した。すなわち、対向部の堆積物量Yに対する非対向部の堆積物量Xの比は、X/Y=0.10であった。

【0206】

[対向部と非対向部の負極膜厚の測定]

アルゴン雰囲気下で蓄電素子を解体し、取り出した負極について負極の両面が対向部と

50

なる箇所と負極の両面が非対向部になる箇所を、それぞれ小野計器社製膜厚計 Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、任意の10か所で測定した厚さの平均値を求めることによって算出した。算出した値から、対向部の膜厚に対する非対向部膜厚の比を求めると0.82であった。

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の負極について、使用後負極の負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積、及び負極活物質層の平均細孔径を測定した。

【0207】

〔負極の負極活物質の物性解析〕

まず、上記で製造した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子社製の充放電装置(ACD-01)を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を15時間印加する定電流定電圧充電を行った。

10

【0208】

次いで、負極の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム型蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極を取り出した。続いて、得られた負極をジエチルカーボネートに2分以上浸漬して非水系電解液やリチウム塩等を除去し、風乾した。その後、得られた負極1をメタノールとイソプロパノールとから成る混合溶媒に15時間浸漬して負極活物質に吸蔵したリチウムイオンを失活させ、風乾した。次いで、得られた負極1を、真空乾燥機を用いて温度170℃の条件にて12時間真空乾燥することにより、測定サンプルを得た。得られた測定サンプルについて、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)を用いて、窒素を吸着質として、上述した方法により、負極の負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積を求めたところ、8.5cc/gであった。

20

〔負極の固体⁷Li-NMR測定〕

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の負極1につき、負極活物質層の固体⁷Li-NMR測定を行った。

まず、上記で製造した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子社製の充放電装置(ACD-01)を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を15時間印加する定電流定電圧充電を行った。

次いで、負極活物質層の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム型蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極1を取り出した。続いて、得られた負極1をジエチルカーボネートに2分以上浸漬してリチウム塩等を除去した。同様の条件でジエチルカーボネートへの浸漬をもう1度行った後、風乾した。その後、負極1から負極活物質層を採取し、秤量した。

30

得られた負極活物質層を試料として、固体⁷Li-NMR測定を行った。測定装置としてJEOL RESONANCE社製ECA700(⁷Li-NMRの共鳴周波数は272.1MHzである)を用い、室温環境下において、マジックアングルスピンニングの回転数を14.5kHz、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。シフト基準として1mol/Lの塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を0ppmとした。1mol/Lの塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。

40

上記の方法によって得られた負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルにおいて、-10ppm~35ppmのスペクトル範囲におけるピークの最大値の位置は15ppmであった。また、得られた負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて上述した方法によりリチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を算出したところ、4.2mmol/gであった。

〔リチウム化合物の定量〕

正極試料を5cm×5cmの大きさ(重量0.256g)に切り出し、20gのメタノールに浸し、容器に蓋をして25℃環境下、3日間静置した。その後正極を取り出し、120℃、5kPaの条件にて10時間真空乾燥した。この時の正極重量M₀は0.250

50

gであり、洗浄後のメタノール溶液について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、ジエチルカーボネートの存在量が1%未満であることを確認した。続いて、25.00gの蒸留水に正極を含浸させ、容器に蓋をして45℃環境下、3日間静置した。3日間静置後の蒸留水の重量は24.65gであったため、蒸留水を0.35g追加した。その後正極を取り出し、150℃、3kPaの条件にて12時間真空乾燥した。この時の正極重量 M_1 は0.223gであり、洗浄後の蒸留水について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、メタノールの存在量が1%未満であることを確認した。その後、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極集電体上の活物質層を取り除き、正極集電体の重量 M_2 を測定したところ0.099gであった。前記した式(1)により正極中の炭酸リチウムを定量したところ30.0質量%であった。

10

【0209】

[実施例2～28並びに比較例1～6]

非水系リチウム型蓄電素子の作製条件を、それぞれ、以下の表1に示す通りとした他は、実施例1と同様にして、実施例2～28と比較例1～6の非水系リチウム型蓄電素子をそれぞれ作製し、各種の評価を行った。得られた非水系リチウム型蓄電素子の評価結果を以下の表2に示す。また、比較例1～比較例6についての作製条件の補足を下記に記す。

【0210】

[評価基準について]

[放電内部抵抗]

放電内部抵抗(m Ω)の結果を下記のように評価した。

20

AA: 2.00以下

A: 2.00超2.50以下

B: 2.50超3.00以下

C: 3.00超

【0211】

[エネルギー密度]

エネルギー密度(Wh/L)の結果を下記のように評価した。

AA: 33.0以上

A: 28.0以上33.0未満

B: 21.0以上28.0未満

C: 21.0未満

30

【0212】

[充放電サイクル時の内部抵抗上昇率]

充放電サイクル時の内部抵抗上昇率の結果を下記のように評価した。

AA: 1.25以下

A: 1.25超1.50以下

B: 1.50超2.00以下

C: 2.00超

【0213】

[充放電サイクル時の容量回復率]

充放電サイクル時の容量回復率の結果を下記のように評価した。

AA: 0.85以上

A: 0.80以上0.85未満

B: 0.75以上0.80未満

C: 0.75未満

40

【0214】

実施例1～4の評価結果は全てAであり、実施例5～28の評価結果は全てAAであった。上記実施例の結果より、本発明の非水系リチウム型蓄電素子によれば、優れたエネルギー密度と高い入出力特性、さらに高負荷充放電サイクルに対する耐久性を提供できることが分かる。

50

【 0 2 1 5 】

【 表 1 】

	リチウム 化合物種	正極 活物質種	ドーピング条件
実施例 1	炭酸リチウム	活性炭 2	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 2	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 50mA
実施例 3	炭酸リチウム	活性炭 1	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 4	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 50mA
実施例 5	炭酸リチウム	活性炭 2	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 6	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 600mA
実施例 7	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 300mA
実施例 8	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 50mA
実施例 9	炭酸リチウム	活性炭 2	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 10	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 600mA
実施例 11	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 300mA
実施例 12	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 50mA
実施例 13	酸化リチウム	活性炭 2	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 14	酸化リチウム	活性炭 2	ドーピング 600mA
実施例 15	水酸化リチウム	活性炭 2	ドーピング 300mA
実施例 16	水酸化リチウム	活性炭 2	ドーピング 50mA
実施例 17	炭酸リチウム	活性炭 1	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 18	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 600mA
実施例 19	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 300mA
実施例 20	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 50mA
実施例 21	炭酸リチウム	活性炭 1	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 22	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 600mA
実施例 23	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 300mA
実施例 24	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 50mA
実施例 25	酸化リチウム	活性炭 1	マスキング+ドーピング 1000mA
実施例 26	酸化リチウム	活性炭 1	ドーピング 600mA
実施例 27	水酸化リチウム	活性炭 1	ドーピング 300mA
実施例 28	水酸化リチウム	活性炭 1	ドーピング 50mA
比較例 1	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 1mA
比較例 2	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 1mA
比較例 3	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 1mA
比較例 4	炭酸リチウム	活性炭 2	ドーピング 1mA
比較例 5	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 1mA
比較例 6	炭酸リチウム	活性炭 1	ドーピング 1mA

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	非対向部の 堆積物量 $X \times 10^{-4}$ mol/g	対向部の 堆積物量 $Y \times 10^{-4}$ mol/g	対向部に 対する 非対向部の 堆積物量の比 X/Y	対向部に 対する 非対向部の 膜厚比	負極				正極			評価			
					固体Li-NMR		BET比 表面積 m ² /cc	負極活 物質層 リチウム量 mmol/g	(1)~(3)の 化合物量 mol/g	リチウム 化合物量 %	電解液 Al濃度 ppm	放電 内部 抵抗 mΩ	エネルギー 密度 Wh/L	充放電 サイクル時の 内部抵抗 上昇率	充放電 サイクル時の 容量回復率
					-10ppm~35ppmの スペクトル範囲に おけるピーク 最大値の位置 (ppm)	リチウム量 mmol/g									
実施例 1	9.6	96.0	0.10	0.82	15	4.2	8.5	4.2	298	30	298	2.10	32.6	1.21	0.84
実施例 2	61.6	78.0	0.79	0.94	12	4.2	8.4	4.2	2	23	1.2	2.40	28.2	1.30	0.83
実施例 3	6.6	82.5	0.08	0.80	12	4.2	8.5	4.2	280	36	297	2.00	32.2	1.27	0.84
実施例 4	55.4	71.0	0.78	0.95	11	4.1	8.6	4.1	2	21	1.2	2.49	28.1	1.41	0.82
実施例 5	4.8	95.2	0.05	0.83	13	4.2	8.5	4.2	56	14	76	1.21	38.8	1.08	0.88
実施例 6	16.7	88.1	0.19	0.85	12	4.3	8.5	4.3	59	12	68	1.60	38.4	1.19	0.87
実施例 7	36.0	79.9	0.45	0.85	11	4.5	8.3	4.5	68	15	69	1.80	37.1	1.21	0.87
実施例 8	52.3	68.8	0.76	0.85	14	4.5	8.5	4.5	84	10	81	1.81	33.1	1.22	0.85
実施例 9	3.5	87.4	0.04	0.83	4	9.2	8.5	9.2	90	11	68	1.64	38.3	1.11	0.91
実施例 10	18.6	88.4	0.21	0.85	14	4.3	31.0	4.3	287	10	78	1.70	38.1	1.21	0.88
実施例 11	36.5	89.0	0.41	0.85	13	4.1	2.0	4.1	85	12	80	1.87	37.0	1.26	0.87
実施例 12	67.9	85.9	0.79	0.88	30	0.4	8.5	0.4	10	8	73	1.87	33.1	1.26	0.85
実施例 13	12.4	88.6	0.14	0.83	15	3.3	8.5	3.3	89	10	76	1.40	38.2	1.11	0.93
実施例 14	23.9	79.5	0.30	0.85	12	4.2	8.5	4.2	102	11	77	1.74	37.9	1.21	0.90
実施例 15	41.9	82.1	0.51	0.85	10	4.3	8.5	4.3	139	15	78	1.90	36.7	1.23	0.88
実施例 16	66.6	87.6	0.76	0.91	14	4.5	8.6	4.5	124	9	90	1.99	33.2	1.24	0.86
実施例 17	3.6	89.9	0.04	0.82	14	4.2	8.5	4.2	121	10	84	1.31	38.1	1.11	0.92
実施例 18	15.1	79.4	0.19	0.84	14	4.2	8.5	4.2	65	8	81	1.71	37.5	1.21	0.90
実施例 19	41.2	85.9	0.48	0.88	14	4.3	8.3	4.3	63	6	74	1.92	36.8	1.23	0.88
実施例 20	67.3	88.6	0.76	0.95	13	4.2	8.5	4.2	72	10	69	1.78	33.9	1.24	0.87
実施例 21	8.7	79.5	0.11	0.81	4	9.6	8.5	9.6	57	12	70	1.70	37.4	1.10	0.91
実施例 22	24.6	82.1	0.30	0.84	14	4.5	48.0	4.5	298	14	71	1.81	36.6	1.21	0.89
実施例 23	44.1	86.5	0.51	0.87	14	4.2	4.0	4.2	81	11	64	1.91	35.5	1.23	0.87
実施例 24	71.0	89.9	0.79	0.92	29	0.6	8.5	0.6	89	47	59	1.99	33.1	1.24	0.87
実施例 25	8.0	79.5	0.10	0.81	14	4.3	8.3	4.3	45	13	87	1.45	36.9	1.11	0.93
実施例 26	33.3	81.1	0.41	0.84	15	4.5	8.5	4.5	23	14	74	1.51	36.1	1.21	0.89
実施例 27	59.6	86.4	0.69	0.87	16	4.2	8.5	4.2	45	21	67	1.64	34.4	1.24	0.88
実施例 28	64.1	81.1	0.79	0.92	12	4.6	8.5	4.6	56	20	73	1.89	33.0	1.25	0.87
比較例 1	68.1	80.1	0.85	0.96	13	4.2	8.5	4.2	36	19	78	2.60	27.0	1.98	0.77
比較例 2	90.0	89.1	1.01	0.96	14	4.2	8.5	4.2	56	20	91	2.58	26.7	1.86	0.78
比較例 3	86.0	81.1	1.06	0.97	6	0.1	8.4	0.1	303	51	301	3.10	20.0	2.34	0.71
比較例 4	77.3	78.9	0.98	0.98	32	10.4	8.5	10.4	310	58	307	3.21	19.7	2.19	0.69
比較例 5	76.8	77.6	0.99	0.97	22	11.3	8.4	11.3	301	52	302	3.11	19.2	2.30	0.70
比較例 6	69.4	79.8	0.87	0.98	0	0.0	8.5	0.0	318	59	305	3.24	19.1	2.31	0.71

【産業上の利用可能性】

【0217】

本発明の非水系リチウム型蓄電素子は、例えば、自動車における内燃機関、燃料電池、又はモーターと、蓄電素子と、を組み合わせたハイブリット駆動システムの分野；瞬間電力ピーク時のアシスト電源用途等として、好適に利用することができる。

【符号の説明】

10

20

30

40

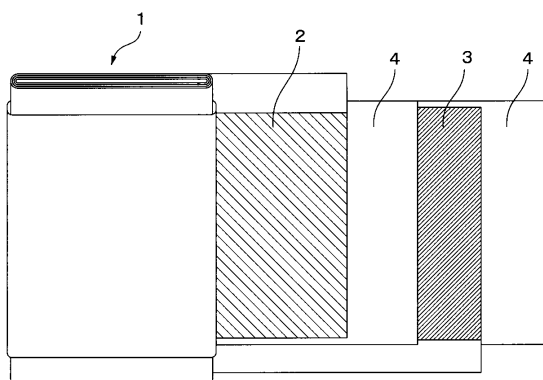
50

【 0 2 1 8 】

- 1 捲回体
- 2 両面正極
- 3 両面負極
- 4 セパレータ
- 5 捲回体の解体側面図
- 6 対向部
- 7 非対向部

【 図 1 】

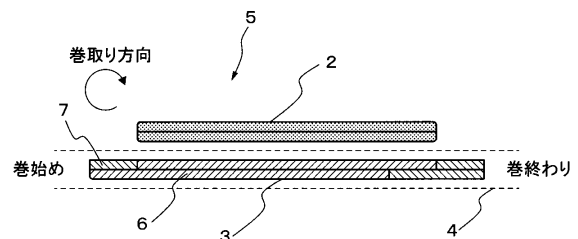
図1



- 1 捲回体
- 2 両面正極
- 3 両面負極
- 4 セパレータ

【 図 2 】

図2



- 5 捲回体の解体側面図
- 6 対向部
- 7 非対向部

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0587 (2010.01)	H 0 1 M	10/0587
H 0 1 M	10/0568 (2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	10/0567 (2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/583 (2010.01)	H 0 1 M	4/583
H 0 1 M	4/133 (2010.01)	H 0 1 M	4/133

- (74)代理人 100142387
弁理士 齋藤 都子
- (72)発明者 平岡 浩一
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成株式会社内
- (72)発明者 末富 拓
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成株式会社内
- (72)発明者 木村 維摩
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成株式会社内

審査官 小池 秀介

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 2 5 2 9 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 6 4 9 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 0 4 2 5 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 8 1 8 3 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 3 8 7 3 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 4 1 6 4 7 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 7 9 6 2 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 2 6 1 5 1 6 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 6 9 8 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 9 0 5 3 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 3 8 1 7 0 (J P , A)
特表 2 0 1 6 - 5 2 1 0 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 G 9 / 0 0 - 1 1 / 8 6
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9