

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6856147号
(P6856147)

(45) 発行日 令和3年4月7日(2021.4.7)

(24) 登録日 令和3年3月22日(2021.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	

請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-10527 (P2020-10527)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	令和2年1月27日(2020.1.27)		株式会社リコー
(62) 分割の表示	特願2015-224950 (P2015-224950) の分割		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
原出願日	平成27年11月17日(2015.11.17)	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
(65) 公開番号	特開2020-61387 (P2020-61387A)	(72) 発明者	武下 宗平 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(43) 公開日	令和2年4月16日(2020.4.16)	(72) 発明者	阿部 奈緒人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	令和2年1月28日(2020.1.28)	(72) 発明者	伊藤 良夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液蓄電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アニオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質を含む正極と、負極と、を有する蓄電素子に用いられる炭素粒子であって、

前記正極活物質は、前記炭素粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを含有し、

前記炭素粒子は、充電終止電圧として対Li電位が4.2Vまで前記蓄電素子を定電流充電するとき、少なくとも対Li電位が4Vの時点で前記アニオンを吸蔵し、

前記炭素粒子は2nm以上50nm以下の複数のメソ孔を有し、前記複数のメソ孔が三次元網目状に連通しており、

前記正極活物質における前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比(炭素粒子/リチウム金属酸化物粒子)が、50/50以上95/5以下であることを特徴とする炭素粒子。

【請求項2】

1,000サイクル時の容量維持率が80%以上である蓄電素子に用いられる請求項1に記載の炭素粒子。

【請求項3】

BET比表面積が、800m²/g以上1,800m²/g以下であり、かつ細孔容積が0.5mL/g以上2.3mL/g以下である請求項1から2のいずれかに記載の炭素粒子。

【請求項4】

前記正極活物質における前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比（炭素粒子／リチウム金属酸化物粒子）が、60 / 40以上80 / 20以下である請求項1から3のいずれかに記載の炭素粒子。

【請求項5】

前記リチウム金属酸化物粒子が、オリビン型リン酸鉄リチウム、及び、マンガン - コバルト - ニッケル三元系酸化物リチウムの少なくともいずれかを含有する請求項1から4のいずれかに記載の炭素粒子。

【請求項6】

前記蓄電素子が非水電解液を含有し、前記非水電解液が、 LiPF_6 及び LiBF_4 の少なくともいずれかを含有する請求項1から5のいずれかに記載の炭素粒子。

10

【請求項7】

前記負極が負極活物質を含み、前記負極活物質が、人造黒鉛及びチタン酸リチウムの少なくともいずれかである請求項1から6のいずれかに記載の炭素粒子。

【請求項8】

前記蓄電素子が、非水電解液蓄電素子である請求項1から7のいずれかに記載の炭素粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液蓄電素子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー密度を高くすることが可能な非水電解液蓄電素子は、携帯機器の小型化、高性能化に伴い、特性が向上して普及し、更には、より放電容量が大きく安全性に優れた非水電解液蓄電素子の開発も進められ、電気自動車等への搭載も始まっている。このような非水電解液蓄電素子としては、リチウムイオン二次電池が多く使用されている。

【0003】

一方、ハイブリット自動車等の蓄電素子としては、化学反応を必要とせず高速で充放電可能な電気二重層キャパシタが使用されている。しかし、前記電気二重層キャパシタは、前記リチウムイオン二次電池と比べると、エネルギー密度が数十分の1であるため、十分な放電容量を確保するには重い蓄電素子が必要となり、自動車に搭載した場合には燃費向上を妨げていた。

30

【0004】

前記リチウムイオン二次電池の高いエネルギー密度と前記電気二重層キャパシタの高い出力特性とを併せ持つ蓄電素子として、活性炭を含む正極と、グラファイトを含む負極とを用い、リチウムイオンをキャリアイオンとしたリチウムイオンキャパシタが注目されている。

【0005】

前記リチウムイオンキャパシタでは、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極材料に対して、化学的方法などでリチウムイオンを予めドーピングし、負極電位を下げることで、耐電圧を向上させ、エネルギー密度を前記電気二重層キャパシタよりも大幅に高めることができる。更に、正極としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やリチウムリン酸鉄 (LiFePO_4) 等のリチウム金属酸化物粒子と活性炭粒子との混合活物質を用いることにより、エネルギー密度を高めることが提案されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、高いエネルギー密度を有し、充放電を繰り返した場合でも、放電容量の低下率が小さく、長期サイクル性に優れた非水電解液蓄電素子を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としての本発明の非水電解液蓄電素子は、アニオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極活物質が、炭素粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを含有し、前記炭素粒子が、三次元網目構造を形成する複数の細孔を有する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、高いエネルギー密度を有し、充放電を繰り返した場合でも、放電容量の低下率が小さく、長期サイクル性に優れた非水電解液蓄電素子を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本発明の非水電解液蓄電素子の一例を示す概略断面図である。

【図2A】図2Aは、本発明の非水電解液蓄電素子における炭素粒子の一例を示す模式図である。

【図2B】図2Bは、従来の非水電解液蓄電素子における活性炭粒子の一例を示す模式図である。

【図3】図3は、実施例1における1サイクル目の1C放電曲線、2サイクル目の10C放電曲線、1,000サイクル目の10C放電曲線を表す図である。

20

【図4】図4は、比較例1における1サイクル目の1C放電曲線、2サイクル目の10C放電曲線、1,000サイクル目の10C放電曲線を表す図である。

【図5】図5は、比較例3における1サイクル目の1C放電曲線、2サイクル目の10C放電曲線、1,000サイクル目の10C放電曲線を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(非水電解液蓄電素子)

本発明の非水電解液蓄電素子は、正極と、負極と、非水電解液とを有し、前記正極が炭素粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを含有する正極活物質を有し、前記炭素粒子が三次元網目構造を形成する複数の細孔を有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

30

【0011】

従来の技術では、正極活物質が、図2Bで示すような表面のみに細孔を有する活性炭粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを含有し、高いエネルギー密度を得る目的で4V(対Li電位)付近まで電圧を高くしたときに充放電を繰り返すと、アニオンには、前記活性炭粒子の細孔に対して吸蔵及び放出される向きの力が強く働く。このため、最小径が平均1nm程度の前記細孔に直径が0.5nm以上2nm以下のアニオンが衝突して前記細孔が広がってしまい、前記活性炭粒子が崩壊し、ひいては前記正極の崩壊を引き起こしてしまう。

本発明の非水電解液蓄電素子は、前述した従来の技術において、前記正極活物質に前記活性炭粒子を用いると、電圧を高くして充放電を繰り返したとき、前記正極の崩壊を引き起こしてしまうため、高いエネルギー密度と、放電容量の低下率が少ない優れた長期サイクル性とを兼ね備えることができないという知見に基づくものである。

40

また、本発明の非水電解液蓄電素子は、従来の技術において、前記活性炭粒子の比表面積が比較的大きいため、電圧が高いと電解液の分解反応が一層促進されて前記電解液が劣化しやすくなることにも起因して、高いエネルギー密度と、放電容量の低下率が少ない優れた長期サイクル性とを兼ね備えることができないという知見に基づくものである。

【0012】

本発明の非水電解液蓄電素子は、高いエネルギー密度を得る目的で高い電圧で充放電を繰り返し、前記炭素粒子の細孔に吸蔵及び放出される向きの力がアニオンに強く働いた場合であっても、前記炭素粒子の細孔の最小径が2nm以上50nm以下のものが多いため

50

、アニオンが前記炭素粒子の細孔に衝突しにくい。また、アニオンが前記炭素粒子の細孔に衝突しても、前記炭素粒子の細孔に加えられた力を他の細孔が緩和して前記炭素粒子が崩壊しにくい。

更に、前記炭素粒子は、表面から内部に向けて三次元的に連結された細孔が張り巡らされているが、比表面積としては前記活性炭粒子よりも小さいため、電解液の分解反応が比較的起こりにくい。

したがって、電圧を高くすることにより高いエネルギー密度を有し、高い電圧で充放電を繰り返した場合でも、前記正極の崩壊及び前記電解液の劣化を抑制できるため、放電容量の低下率が小さく、長期サイクル性に優れた非水電解液蓄電素子を提供することができる。

10

なお、発熱の観点から、従来の技術においては、前記活性炭粒子に対するアニオンの吸蔵及び放出により、エンタルピーの減少から発熱を伴い、また、急速な充放電を繰り返した際にはリチウム金属酸化物粒子は高抵抗体であるため、温度上昇とともに非水電解液蓄電素子の劣化が深刻化する。一方、本発明においては、前記炭素粒子の三次元網目構造を形成する細孔がアニオンの移動を妨げないため、リチウム金属酸化物粒子と併用しても急速な充放電（アニオンの移動）により発熱しにくい。このため、急速な充放電の繰り返しに対しても放電容量の低下率が小さく、長期サイクル性に優れた非水電解液蓄電素子を提供することができる。

【 0 0 1 3 】

< 正極 >

20

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

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

【 0 0 1 4 】

<< 正極材 >>

前記正極材は、前記正極活物質を含み、更に必要に応じて、導電助剤、バインダ、増粘剤などを含む。

【 0 0 1 5 】

30

- 正極活物質 -

前記正極活物質としては、アニオンを吸蔵及び放出可能であり、炭素粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを含有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 1 6 】

- - 炭素粒子 - -

前記炭素粒子としては、三次元網目構造を形成する複数の細孔を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記炭素粒子が「三次元網目構造を形成する複数の細孔を有する」ことは、前記炭素粒子の表面及び内部に複数の細孔を有し、隣接する細孔が互いにつながって三次元的に連結し、表面に開口部を有する連通孔が形成されている状態を意味する。

40

前記炭素粒子が三次元網目構造を形成する複数の細孔を有することを確認する方法としては、例えば、SEM (Scanning Electron Microscope)、TEM (Transmission Electron Microscope) などを用いて観察する方法などが挙げられる。前記「三次元網目構造を形成する複数の細孔」を有する前記炭素粒子の断面は、TEMによる写真に基づいて作成した図2Aの概略断面図のように示すことができる。前記炭素粒子が三次元網目構造を形成する複数の細孔を有していると、アニオンが前記細孔に対して円滑に吸蔵及び放出されやすい点で有利である。

【 0 0 1 7 】

50

前記炭素粒子には、最小径が2 nm未満の「ミクロ孔」及び最小径が2 nm以上50 nm以下の「メソ孔」のいずれの細孔も存在してよいが、前記炭素粒子の三次元網目構造を形成する複数の細孔としては、メソ孔であることが好ましい。前記炭素粒子の細孔がメソ孔であると、アニオンの直径が0.5 nm以上2 nm以下であり、メソ孔の最小径が2 nm以上50 nm以下であるため、アニオンが円滑に前記細孔の内部に移動して吸蔵されやすい点で有利である。

前記炭素粒子における細孔の開口の向きとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、異方性がなく、等方性を有することが好ましい。前記炭素粒子が前記等方性を有すると、様々な角度からアニオンを吸蔵することができる点で有利である。

10

【0018】

前記炭素粒子の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、球状が好ましい。

【0019】

前記炭素粒子のBET比表面積としては、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。前記BET比表面積が前記好ましい範囲内であると、前記細孔の形成量が十分となり、アニオンの吸蔵及び放出が十分に行われて放電容量を大きくすることができる点で有利である。更に、前記活性炭粒子と比較すると、電解液との反応を低減できるため、電解液の分解が促進されにくくなり、充放電の繰り返しによる放電容量の低下を抑制できる点で有利である。

20

前記BET比表面積は、例えば、自動比表面積/細孔分布測定装置(Tristar I3020、株式会社島津製作所製)による吸着等温線の測定結果から、BET(Brunauer, Emmett, Teller)法を用いて求めることができる。

【0020】

前記炭素粒子の細孔容積としては、 $0.2\text{ mL}/\text{g}$ 以上 $2.3\text{ mL}/\text{g}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ mL}/\text{g}$ 以上 $2.3\text{ mL}/\text{g}$ 以下がより好ましい。前記細孔容積が $0.2\text{ mL}/\text{g}$ 以上であると、メソ孔が独立した細孔になることが稀になり、アニオンの移動が阻害されることもなく大きい放電容量を得ることができる。一方、前記炭素粒子の細孔容積が $2.3\text{ mL}/\text{g}$ 以下であれば、炭素構造が嵩高くならずに電極としてエネルギー密度が高められ、単位体積当たりの放電容量を増大させることができる。また、前記細孔を形成している炭素質壁が薄くならず、アニオンの吸蔵及び放出を繰り返しても炭素質壁の形状が保つことができ、長期サイクル性が向上する点で有利である。

30

前記炭素粒子の細孔容積は、例えば、自動比表面積/細孔分布測定装置(Tristar I3020、株式会社島津製作所製)による吸着等温線の測定結果から、BJH(Barratt, Joyner, Hallender)法を用いて求めることができる。

【0021】

前記炭素粒子の結晶性としては、炭素質のすべてが結晶構造となっている必要はなく、一部に非晶質構造が存在してもよく、また、すべてが非晶質構造であってもよい。

【0022】

前記炭素粒子としては、適宜製造したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。前記市販品としては、例えば、クノーベル(登録商標)(東洋炭素株式会社製)などが挙げられる。

40

【0023】

前記炭素粒子の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、三次元網目構造を有する筋材と、炭素材料形成源としての有機物質とを成形して炭化させた後、酸又はアルカリで前記筋材を溶解する方法などが挙げられる。この場合、前記筋材を溶解した痕が三次元網目構造を形成する複数のメソ孔となり、意図的に形成することができる。

前記筋材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、金属、金属酸化物、金属塩、金属含有有機物などが挙げられる。これらの中でも、酸又は

50

アルカリ可溶性のものが好ましい。

前記有機物質としては、炭化させることができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。なお、前記有機物質は、炭化時に揮発性物質を放出するため、放出跡としてミクロ孔が形成されるため、ミクロ孔が全く存在しない炭素粒子を製造することは難しい。

【0024】

- リチウム金属酸化物粒子 -

前記リチウム金属酸化物粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、リチウムイオン電池の正極材料として用いられているリチウム含有遷移金属酸化物などが挙げられる。

10

前記リチウム含有遷移金属酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の組成式で表すことができるマンガン - コバルト - ニッケル三元系酸化物リチウム (例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、急速充放電時のレート特性、及び充放電の繰り返しに対する長期サイクル性の点から、オリビン型リン酸鉄リチウム、マンガン - コバルト - ニッケル三元系酸化物リチウムが好ましい。

【0025】

前記正極活物質の体積基準粒度分布によるメジアン径 (D_{50}) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記正極活物質の前記メジアン径が前記好ましい範囲内であると、電極の体積密度が大きく低下することを抑制できる点で有利である。

20

前記メジアン径 (D_{50}) は、例えば、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定することができる。

【0026】

前記リチウム金属酸化物粒子に対する前記炭素粒子の質量比 (前記炭素粒子 / 前記リチウム金属酸化物粒子) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $50/50$ 以上 $95/5$ 以下が好ましく、 $60/40$ 以上 $80/20$ 以下がより好ましい。前記質量比が前記好ましい範囲内であると、長期サイクル性が優れ、かつ放電容量の低下を抑制できる点で有利である。

30

【0027】

- 導電助剤 -

前記導電助剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属材料、炭素質材料などが挙げられる。

前記金属材料としては、例えば、銅、アルミニウムなどが挙げられる。

前記炭素質材料としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンナノチューブなどが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0028】

- バインダ及び増粘剤 -

前記バインダ及び前記増粘剤としては、電極製造時に用いる溶媒、電解液、及び印加される電位に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フッ素系バインダ、エチレン - プロピレン - ブタジエンゴム (EPBR)、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、イソブレンゴム、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼインなどが挙げられる。

40

前記フッ素系バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などが挙げられる。

50

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、フッ素系バインダ、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

【0029】

<<正極集電体>>

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

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

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

10

【0030】

<<正極の製造方法>>

前記正極の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正極活物質に、必要に応じて、前記バインダ、前記増粘剤、前記導電剤、溶媒を加えてスラリー状とした正極材を、前記正極集電体上に塗布し、乾燥させる方法などが挙げられる。

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒などが挙げられる。

20

前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコールなどが挙げられる。

前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエンなどが挙げられる。

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

【0031】

<負極>

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

30

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

【0032】

<<負極材>>

前記負極材は、前記負極活物質を含み、更に必要に応じて、導電助剤、バインダ、増粘剤などを含む。

【0033】

-負極活物質-

前記負極活物質としては、非水溶媒系でカチオンを吸蔵及び放出可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カチオンとしてのリチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素質材料、金属酸化物、リチウムと合金化可能な金属又は金属合金、リチウムと合金化可能な金属とリチウムとを含む合金とリチウムとの複合合金化合物、チッ化金属リチウムなどが挙げられる。

40

前記金属酸化物としては、例えば、酸化アンチモン錫、一酸化珪素などが挙げられる。

前記金属又は金属合金としては、例えば、リチウム、アルミニウム、錫、珪素、亜鉛などが挙げられる。

前記リチウムとの複合合金化合物としては、例えば、チタン酸リチウムなどが挙げられる。

前記チッ化金属リチウムとしては、例えば、チッ化コバルトリチウムなどが挙げられる

50

。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、安全性とコストの点から、前記炭素質材料が好ましい。

なお、カチオンとしては、リチウムイオンが汎用されている。

【0034】

前記炭素質材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物などが挙げられる。

前記黒鉛（グラファイト）としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛などが挙げられる。

これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。

【0035】

- 導電助剤 -

前記導電助剤としては、前記正極活物質と同様の前記導電助剤を用いることができる。

【0036】

- バインダ及び増粘剤 -

前記バインダ及び前記増粘剤としては、前記正極活物質と同様の前記バインダ及び前記増粘剤を用いることができる。

これらの中でも、フッ素系バインダ、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）が好ましい。

【0037】

<< 負極集電体 >>

前記負極集電体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、

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

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

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

【0038】

<< 負極の製造方法 >>

前記負極の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記負極活物質に、必要に応じて前記バインダ、前記増粘剤、前記導電助剤、溶媒などを加えてスラリー状とした負極材を、前記負極集電体上に塗布して乾燥する方法、スラリー状とした前記負極材をそのままロール成形してシート電極とする方法、圧縮成形によりペレット電極とする方法、蒸着、スパッタ、メッキ等により前記負極集電体上に前記負極活物質の薄膜を形成する方法などが挙げられる。

前記溶媒としては、前記正極の製造方法と同様の溶媒を用いることができる。

【0039】

< 非水電解液 >

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質塩を溶解してなる電解液である。

【0040】

<< 非水溶媒 >>

前記非水溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、非プロトン性有機溶媒、エステル系有機溶媒、エーテル系有機溶媒などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、非プロトン性有機溶媒が好ましい。

【0041】

10

20

30

40

50

前記非プロトン性有機溶媒としては、例えば、カーボネート系有機溶媒が挙げられ、低粘度な溶媒が好ましい。

前記カーボネート系有機溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート、環状カーボネートなどが挙げられる。

これらの中でも、鎖状カーボネートが、電解質塩の溶解力が高い点で好ましい。

【0042】

前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）が好ましい。

前記ジメチルカーボネート（DMC）とメチルエチルカーボネート（EMC）とを組み合わせ合わせた混合溶媒を用いる場合には、ジメチルカーボネート（DMC）とメチルエチルカーボネート（EMC）の混合割合は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0043】

前記環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）が好ましい。

前記環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）と、前記鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）とを組み合わせ合わせた混合溶媒を用いる場合には、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合割合は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0044】

前記エステル系有機溶媒としては、例えば、環状エステル、鎖状エステルなどが挙げられる。

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

前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル、ギ酸アルキルエステルなどが挙げられる。

前記酢酸アルキルエステルとしては、例えば、酢酸メチル（MA）、酢酸エチルなどが挙げられる。

前記ギ酸アルキルエステルとしては、例えば、ギ酸メチル（MF）、ギ酸エチルなどが挙げられる。

【0045】

前記エーテル系有機溶媒としては、例えば、環状エーテル、鎖状エーテルなどが挙げられる。

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

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

【0046】

<<電解質塩>>

前記電解質塩としては、リチウム塩が好ましい。前記リチウム塩としては、前記非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものであれば特に制限はなく、例えば、ヘキサフル

10

20

30

40

50

オロリン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、塩化リチウム (LiCl)、ホウ弗化リチウム (LiBF_4)、六弗化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、リチウムビスフーフルオロエチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、ホウ弗化リチウム (LiBF_4)が、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から好ましい。

【0047】

前記電解質塩の濃度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、放電容量と出力の両立の点から、前記非水溶媒中で、 0.5 mol/L 以上 6 mol/L 以下が好ましく、 1 mol/L 以上 4 mol/L 以下がより好ましい。

10

【0048】

<その他の部材>

前記その他の部材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、セパレータなどが挙げられる。

【0049】

<<セパレータ>>

前記セパレータは、前記正極と前記負極の短絡を防ぐために正極と負極の間に設けられる。

20

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

前記セパレータの材質としては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布、マイクロポア膜などが挙げられる。これらの中でも、電解液保持の観点から、気孔率50%以上のものが好ましい。

前記セパレータの形状としては、微多孔(マイクロポア)を有する薄膜タイプよりも、気孔率が高い不織布系の方が好ましい。前記セパレータの平均厚みとしては、短絡防止と電解液保持の観点から、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

30

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

前記セパレータの構造としては、単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。

【0050】

<非水電解液蓄電素子の製造方法>

本発明の非水電解液蓄電素子の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正極、前記負極、及び前記非水電解液と、必要に応じて用いられる前記セパレータとを、適切な形状に組み立てる方法などが挙げられる。更に、必要に応じて外装缶等の他の構成部材を用いることも可能である。

【0051】

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

40

【0052】

<用途>

本発明の非水電解液蓄電素子は、例えば、非水電解液二次電池、非水電解液キャパシタなどとして好適に用いることができる。

前記非水電解液蓄電素子の用途としては、特に制限はなく、各種用途に用いることがで

50

き、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ等の電源、バックアップ電源などが挙げられる。

【実施例】

【0053】

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

まず、各実施例及び比較例で用いる前記炭素粒子及び前記活性炭粒子における細孔の形成状態を確認し、更にBET比表面積及び細孔容積を測定した。

【0054】

<炭素粒子及び活性炭粒子の細孔の形成状態>

各実施例及び比較例で用いる前記炭素粒子及び前記活性炭粒子において、TEM(JEM-2100、日本電子株式会社製)により三次元網目構造を形成する細孔の有無を観察し、以下の基準で評価した。結果を表1-1から表4に示す。

[評価基準]

○：図2Aに示すような三次元網目構造を形成する細孔を確認できた

×：図2Aに示すような三次元網目構造を形成する細孔ではなく、図2Bに示すような細孔を確認できた

【0055】

<炭素粒子及び活性炭粒子のBET比表面積及び細孔容積の測定>

各実施例及び比較例で用いる前記炭素粒子及び前記活性炭粒子のBET比表面積を、自動比表面積/細孔分布測定装置(Tristar II 3020、株式会社島津製作所製)による吸着等温線の測定結果から、BET(Brunauer、Emmett、Teller)法を用いて求めた。結果を表1-1から表4に示す。

前記炭素粒子及び前記活性炭粒子の細孔容積を、前記BET比表面積を求めた際に用いた前記吸着等温線の測定結果から、BJH(Barrett、Joyner、Hallender)法を用いて求めた。結果を表1-1から表4に示す。

【0056】

(実施例1)

<正極の作製>

- 正極活物質の調製 -

前記リチウム金属酸化物粒子としてオリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO₄、宝泉株式会社製)、前記炭素粒子として炭素粒子A(クノーベル(登録商標)、東洋炭素株式会社製)を用い、オリビン型リン酸鉄リチウムに対する炭素粒子Aの質量比(炭素粒子A/オリビン型リン酸鉄リチウム)を70/30となるようにプラネタリミキサー(ハイビスミックス3D-2型、プライミクス株式会社製)を用いて混合させて配合し、正極活物質を調製した。

【0057】

- 正極スラリーの調製 -

得られた正極活物質、前記導電助剤としてアセチレンブラック(デンカブラック粉状、電気化学工業株式会社製)、前記バインダとしてアクリレート系ラテックス(TRD202A、JSR株式会社製)、及び前記増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース(ダイセル1270、株式会社ダイセル製)を、固形分の質量比で100:7.0:2.9:7.7となるように混合し、水を加えて適切な粘度に調製し、正極スラリーを得た。

【0058】

- 正極の作製 -

次に、得られた正極スラリーを、前記正極集電体としての平均厚み20µmのアルミニ

10

20

30

40

50

ウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量（塗工された正極中の炭素活物質粉末の質量）の平均を 3.0 mg/cm^2 とした。これを直径 16 mm に打ち抜いて正極とした。

【0059】

<セパレータ>

セパレータとしては、ガラス濾紙（GA100、ADVANTEC社製）を直径 16 mm に打ち抜いたものを2枚用意した。

【0060】

<負極の作製>

- 負極スラリー1の調製 -

前記負極活物質として人造黒鉛（MAGD、日立化成工業株式会社製）、前記導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状、電気化学工業株式会社製）、前記バインダとしてスチレンブタジエンゴム（EX1215、電気化学工業株式会社製）、及び前記増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（ダイセル2200、株式会社ダイセル製）を、固形分の質量比で $100:5.0:3.0:2.0$ になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整し、負極スラリー1を得た。

【0061】

- 負極の作製 -

次に、得られた負極スラリー1を、前記負極集電体としての平均厚み $18 \mu\text{m}$ の銅箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量（塗工された負極中の炭素活物質粉末の質量）の平均を 3.0 mg/cm^2 とした。これを直径 16 mm に打ち抜いて負極とした。

【0062】

<非水電解液>

非水電解液としては、 1.8 mol/L の LiPF_6 電解質と、 0.2 mol/L の LiBF_4 電解質とを含有するプロピレンカーボネート（PC）：ジメチルカーボネート（DMC）：メチルエチルカーボネート（EMC） = $1:1:1$ （質量比）の混合溶液（宇部興産株式会社製）を用いた。

【0063】

<非水電解液蓄電素子の製造>

前記正極、前記負極、及び前記セパレータを 150°C で4時間真空乾燥後、乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス中で、蓄電素子としての2032型コインセルを組み立てた。

前記2032型コインセルに、前記非水電解液を $400 \mu\text{L}$ 注入した。

次いで、前記2032型コインセルの負極と正極を2日間短絡させることで、リチウムイオンを負極側へドーピングさせて、実施例1の非水電解液蓄電素子を製造した。

得られた実施例1の非水電解液蓄電素子について、以下のようにして、充放電試験を行った。

【0064】

<充放電試験>

得られた実施例1の非水電解液蓄電素子を 25°C の恒温槽中に保持し、自動電池評価装置（1024B-7V0.1A-4、株式会社エレクトロフィールド製）を用いて、以下のとおりの充放電試験を実施した。

初回の充放電はエージング処理として、充放電レート 0.2 C 換算の電流値において、充電終止電圧として 4.2 V まで定電流充電した後、24時間休止し、充放電レート 1 C 換算の電流値において、放電終止電圧として 1.8 V まで定電流放電をした。前記エージング処理後に、下記の充放電試験を行った。

なお、前記 0.2 C 換算の電流値とは、公称容量値の容量を有する非水電解液蓄電素子を定電流放電して、5時間で放電終了となる電流値のことである。前記 1 C 換算の電流値とは、公称容量値の容量を有する非水電解液蓄電素子を定電流放電して、1時間で放電終

10

20

30

40

50

了となる電流値のことである。

[1] : 充放電レート 1 C 換算の電流値において 4 . 2 V まで定電流充電

[2] : 5 分間休止

[3] : 充放電レート 1 C 換算の電流値において 1 . 8 V まで定電流放電

[4] : 5 分間休止

[5] : 充放電レート 1 0 C 換算の電流値において 4 . 2 V まで定電流充電

[6] : 5 分間休止

[7] : 充放電レート 1 0 C 換算の電流値において 1 . 8 V まで定電流放電

[8] : 5 分間休止

[9] : 前記 [5] ~ 前記 [8] を 1 サイクルとし、1 , 0 0 0 サイクル目まで充放電を繰り返した。 10

【 0 0 6 5 】

上記の充放電試験を 1 , 0 0 0 サイクル目まで充放電を繰り返す中で、前記エージング処理後 1 サイクル目の 1 C 放電容量、2 サイクル目の急速充放電時の 1 0 C 放電容量、及び 1 , 0 0 0 サイクル目の急速充放電時の 1 0 C 放電容量を測定した。なお、放電容量は、正極活物質 1 g 当たりの換算値 (m A h / g) である。図 3 に、実施例 1 における 1 サイクル目の 1 C 放電曲線、2 サイクル目の 1 0 C 放電曲線、1 , 0 0 0 サイクル目の 1 0 C 放電曲線を示した。

急速充放電時容量維持率、及び 1 , 0 0 0 サイクル時容量維持率は、それぞれ下記式から求めた。結果を表 1 - 1 に示した。 20

【 数 1 】

$$\text{急速充放電時容量維持率 (\%)} = \frac{\text{1 0 C 放電容量 (m A h / g)}}{\text{1 C 放電容量 (m A h / g)}} \times 1 0 0$$

【 数 2 】

$$\text{1, 0 0 0 サイクル時容量維持率 (\%)} = \frac{\text{1, 0 0 0 サイクル目の 1 0 C 放電容量 (m A h / g)}}{\text{2 サイクル目の 1 0 C 放電容量 (m A h / g)}} \times 1 0 0$$

【 0 0 6 6 】

(実施例 2)

実施例 1 において、負極スラリー 1 を、以下のようにして調製した負極スラリー 2 に代え、負極集電体の銅箔をアルミニウム箔に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の非水電解液蓄電素子を製造した。 30

【 0 0 6 7 】

- 負極スラリー 2 の調製 -

前記負極活物質としてチタン酸リチウム (L T O 、石原産業株式会社製) 、前記導電助剤としてアセチレンブラック (デンカブラック粉状、電気化学工業株式会社製) 、前記バインダとしてスチレンブタジエンゴム (T R D 1 0 2 A 、 J S R 株式会社製) 、及び前記増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース (ダイセル 2 2 0 0 、株式会社ダイセル製) を、固形分の質量比で 1 0 0 : 7 : 3 : 1 になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整し、負極スラリー 2 を得た。 40

【 0 0 6 8 】

なお、実施例 2 においては、前記負極活物質にチタン酸リチウムを使用しているため、前記エージング処理及び充放電試験条件の充電終止電圧を 4 . 2 V から 2 . 9 V に、放電終止電圧を 1 . 8 V から 0 . 5 V に変えた以外は、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 1 に示した。

【 0 0 6 9 】

(比較例 1)

実施例 1 において、前記正極活物質中の炭素粒子 A を活性炭粒子 (ベルファイン A P 、 A T エレクトロード株式会社製) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の非 50

水電解液蓄電素子を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 1 に示した。図 4 に、比較例 1 における 1 サイクル目の 1 C 放電曲線、2 サイクル目の 1 0 C 放電曲線、1 , 0 0 0 サイクル目の 1 0 C 放電曲線を示した。

【 0 0 7 0 】

(比較例 2)

実施例 2 において、前記正極活物質中の炭素粒子 A を活性炭粒子 (ベルファイン A P、A T エレクトロード株式会社製) に代えた以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 2 の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 1 に示した。

【 0 0 7 1 】

(比較例 3)

実施例 1 において、前記正極活物質を炭素粒子 A 及びオリビン型リン酸鉄リチウムの組合せから炭素粒子 A 単独に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 2 に示した。図 5 に、比較例 3 における 1 サイクル目の 1 C 放電曲線、2 サイクル目の 1 0 C 放電曲線、1 , 0 0 0 サイクル目の 1 0 C 放電曲線を示した。

【 0 0 7 2 】

(比較例 4)

実施例 2 において、前記正極活物質を炭素粒子 A 及びオリビン型リン酸鉄リチウムの組合せから炭素粒子 A 単独に代えた以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 4 の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 2 に示した。

【 0 0 7 3 】

(比較例 5)

実施例 1 において、前記正極活物質を炭素粒子 A 及びオリビン型リン酸鉄リチウムの組合せから活性炭粒子 (ベルファイン A P、A T エレクトロード株式会社製) 単独に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 2 に示した。

【 0 0 7 4 】

(比較例 6)

実施例 2 において、前記正極活物質を炭素粒子 A 及びオリビン型リン酸鉄リチウムの組合せから活性炭粒子 (ベルファイン A P、A T エレクトロード株式会社製) 単独に代えた以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 6 の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 - 2 に示した。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

【表 1 - 1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子A	炭素粒子A	活性炭粒子	活性炭粒子
		(質量%)	70	70	70	70
		三次元 網目構造	○	○	×	×
		BET比表面積 (m ² /g)	1, 270	1, 270	1, 690	1, 690
		細孔容積 (mL/g)	1. 06	1. 06	0. 38	0. 38
	正極活物質 (リチウム金属酸化物)	—	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)
		(質量%)	30	30	30	30
	正極集電体	—	アルミ ニウム箔	アルミ ニウム箔	アルミ ニウム箔	アルミ ニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	
増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	
負極	負極活物質	—	人造黒鉛	チタン酸 リチウム	人造黒鉛	チタン酸 リチウム
	負極集電体	—	銅箔	アルミ ニウム箔	銅箔	アルミ ニウム箔
		平均厚み (μm)	18	18	18	18
	バインダ	—	スチレン ブタジエンゴム	スチレン ブタジエンゴム	スチレン ブタジエンゴム	スチレン ブタジエンゴム
	導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック
増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	85	84	77	75
	急速充放電時 容量維持率	(%)	80	82	80	81
	1, 000サイクル時 容量維持率	(%)	80	81	70	71

10

20

30

40

【 0 0 7 6 】

【表 1 - 2】

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子A	炭素粒子A	活性炭粒子	活性炭粒子
		(質量%)	100	100	100	100
		三次元 網目構造	○	○	×	×
		BET比表面積 (m ² /g)	1, 270	1, 270	1, 690	1, 690
		細孔容積 (mL/g)	1. 06	1. 06	0. 38	0. 38
	正極活物質 (リチウム金属酸化物)	—	—	—	—	—
		(質量%)	—	—	—	—
	正極集電体	—	アルミ ニウム箔	アルミ ニウム箔	アルミ ニウム箔	アルミ ニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	
増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	
負極	負極活物質	—	人造黒鉛	チタン酸 リチウム	人造黒鉛	チタン酸 リチウム
	負極集電体	—	銅箔	アルミ ニウム箔	銅箔	アルミ ニウム箔
		平均厚み (μm)	18	18	18	18
	バインダ	—	スチレン ブタジエンゴム	スチレン ブタジエンゴム	スチレン ブタジエンゴム	スチレン ブタジエンゴム
	導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック
増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	55	54	45	44
	急速充放電時 容量維持率	(%)	88	89	88	89
	1, 000サイクル時 容量維持率	(%)	97	97	69	65

【 0 0 7 7 】

表 1 - 1 及び表 1 - 2 の結果から、三次元網目構造を形成する複数の細孔を内部に有する炭素粒子 A と、リチウム金属酸化物粒子とを正極活物質に含む実施例 1 ~ 2 では、比較例 1 ~ 6 に比べて 1 C での放電容量が高く、高いエネルギー密度を有していることがわかった。また、活性炭粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを正極活物質に含む比較例 1 ~ 2 では、1, 000 サイクル時容量維持率が 80 % を下回っているのに対し、実施例 1 ~ 2 では 80 % 以上を維持しており、実施例 1 ~ 2 が長期サイクル性に優れていることがわかった。

また、図 3 ~ 図 5 には、実施例 1、比較例 1、及び比較例 3 の放電曲線の変化をそれぞれ示す。これらの結果から、実施例 1 が、比較例 1 及び 3 に比べて放電容量が高いことが

10

20

30

40

50

分かった。

【0078】

(実施例3～11)

実施例1において、正極活物質中の炭素粒子Aとオリビン型リン酸鉄リチウムの配合比を表2-1及び表2-2のようにそれぞれ変え、負極を平均厚み500 μ mのリチウム金属箔に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例3～11の非水電解液蓄電素子を製造した。

得られた実施例3～11の非水電解液蓄電素子に対して、1,000サイクル時の容量維持率の評価を、2,000サイクル時の容量維持率の評価に変えた以外は、実施例1と同様に評価した。結果を表2-1及び表2-2に示した。

【0079】

(比較例7)

実施例3において、前記正極活物質を炭素粒子A及びオリビン型リン酸鉄リチウムから炭素粒子Aに代えた以外は、実施例3と同様にして、比較例7の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例3と同様に評価した。結果を表2-2に示した。

【0080】

【表2-1】

			実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A
		(質量%)	48	50	52	60	70
		三次元 網目構造	○	○	○	○	○
		BET比表面積 (m^2/g)	1,270	1,270	1,270	1,270	1,270
		細孔容積 (mL/g)	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
	正極活物質 (リチウム金属酸化物)	材料	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)
		(質量%)	52	50	48	40	30
	正極集電体	—	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	
増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	
負極	—	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	
	平均厚み (μm)	500	500	500	500	500	
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	111	102	96	89	85
	急速充放電時 容量維持率	(%)	67	70	75	78	81
	2,000サイクル時 容量維持率	(%)	41	60	63	70	75

【0081】

10

30

40

【表 2 - 2】

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A
		(質量%)	80	94	95	96	100
		三次元 網目構造	○	○	○	○	○
		BET比表面積 (m ² /g)	1,270	1,270	1,270	1,270	1,270
		細孔容積 (mL/g)	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
	正極活物質 (リチウム金属酸化物)	材料	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	—
		(質量%)	20	6	5	4	—
	正極集電体	—	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	
増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	
負極	—	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	
	平均厚み (μm)	500	500	500	500	500	
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	82	75	73	65	55
	急速充放電時 容量維持率	(%)	85	86	87	88	88
	2,000サイクル時 容量維持率	(%)	80	95	96	96	96

【0082】

表 2 - 1 及び表 2 - 2 の結果から、正極活物質中のリチウム金属酸化物粒子に対する炭素粒子 A の配合比を低減させると放電容量が高くなるが、2,000 サイクル時の容量維持率は低下することがわかった。前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比（炭素粒子 / リチウム金属酸化物粒子）が、50 / 50 未満であると、2,000 サイクル時の容量維持率が 60 % 未満となり、急激に低下してしまうため、前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比（炭素粒子 / リチウム金属酸化物粒子）が 50 / 50 以上であることが好ましいことがわかった。

また、前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比（炭素粒子 / リチウム金属酸化物粒子）を増加させると、2,000 サイクル時の容量維持率が高くなるが、放電容量が低減する。前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比（炭素粒子 / リチウム金属酸化物粒子）が 95 / 5 を超えると、放電容量が 70 mA h / g を下回ってしまうため、前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比（炭素粒子 / リチウム金属酸化物粒子）は 95 / 5 以下であることが好ましいことがわかった。

【0083】

(実施例 12 ~ 19)

実施例 7 において、正極活物質中の炭素粒子 A を表 3 - 1 及び表 3 - 2 に示すように比表面積の異なる炭素粒子 B ~ I（クノーベル（登録商標）、東洋炭素株式会社製）にそれ

ぞれ代えた以外は、実施例7と同様にして、実施例12～19の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例1と同様に評価した。結果を表3-1及び表3-2に示した。

【0084】

【表3-1】

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例7	実施例15	
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子B	炭素粒子C	炭素粒子D	炭素粒子A	炭素粒子E
		(質量%)	70	70	70	70	70
		三次元 網目構造	○	○	○	○	○
		BET比表面積 (m ² /g)	790	800	820	1,270	1,680
		細孔容積 (mL/g)	0.49	0.51	0.67	1.06	1.36
	正極活物質 (リチウム金属化合物)	材料	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)
		(質量%)	30	30	30	30	30
	正極集電体	—	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
	導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック
	増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース
	負極	—	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔
		平均厚み (μm)	500	500	500	500	500
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	60	75	80	85	87
	急速充放電時 容量維持率	(%)	83	83	81	81	81
	2,000サイクル時 容量維持率	(%)	88	85	82	75	74

【0085】

10

20

30

【表 3 - 2】

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子F	炭素粒子G	炭素粒子H	炭素粒子I
		(質量%)	70	70	70	70
		三次元 網目構造	○	○	○	○
		BET比表面積 (m^2/g)	1,700	1,790	1,800	1,802
		細孔容積 (mL/g)	1.89	2.03	2.27	2.31
	正極活物質 (リチウム金属酸化物)	材料	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)	オリビン型 リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)
		(質量%)	30	30	30	30
	正極集電体	—	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
	導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック
	増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース
	負極	—	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔
平均厚み (μm)		500	500	500	500	
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	89	90	91	93
	急速充放電時 容量維持率	(%)	80	81	80	80
	2,000サイクル時 容量維持率	(%)	73	71	70	59

10

20

30

【0086】

表3-1及び表3-2の結果から、正極活物質中の炭素粒子の比表面積を低下させると、放電容量が低下することがわかった。炭素粒子の比表面積が $800m^2/g$ 未満であると放電容量が $70mAh/g$ を下回るため、炭素粒子の比表面積は $800m^2/g$ 以上であることが好ましいことがわかった。

また、炭素粒子の比表面積を増加させると、放電容量が高くなるが、2,000サイクル時の容量維持率は低下することがわかった。炭素粒子の比表面積が $1,800m^2/g$ を超えると2,000サイクル時の容量維持率が60%を下回るため、炭素粒子の比表面積は $1,800m^2/g$ 以下であることが好ましいことがわかった。

40

【0087】

(実施例20)

実施例7において、正極活物質中のオリビン型リン酸鉄リチウムをマンガン-コバルト-ニッケル三元系酸化物リチウム($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、株式会社豊島製作所製)に代えた以外は、実施例7と同様にして、実施例20の非水電解液蓄電素子を製造した。得られた実施例20の非水電解液蓄電素子に対して、2,000サイクル時の容量維持率の評価を100サイクル時の容量維持率の評価に変えた以外は、実施例7と同様に評価した。結果を表4に示した。

【0088】

50

(実施例 21)

実施例 7 において、正極活物質中のオリビン型リン酸鉄リチウムをコバルト酸リチウム (LiCoO_2 、株式会社豊島製作所製) に代えた以外は、実施例 7 と同様にして、実施例 21 の非水電解液蓄電素子を製造し、実施例 20 と同様に評価した。結果を表 4 に示した。

【0089】

【表 4】

			実施例7	実施例20	実施例21
正極	正極活物質 (炭素粒子)	材料	炭素粒子A	炭素粒子A	炭素粒子A
		(質量%)	70	70	70
		三次元 網目構造	○	○	○
		BET比表面積 (m^2/g)	1,270	1,270	1,270
		細孔容積 (mL/g)	1.06	1.06	1.06
	正極活物質 (リチウム金属酸化物)	材料	オリビン型 リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)	マンガン-コバルト-ニッケル 三元系酸化物リチウム ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)	コバルト酸リチウム (LiCoO_2)
		(質量%)	30	30	30
	正極集電体	—	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔
		平均厚み (μm)	20	20	20
	バインダ	—	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス	アクリレート系 ラテックス
	導電助剤	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック
	増粘剤	—	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース	カルボキシル メチル セルロース
	負極	—	リチウム金属箔	リチウム金属箔	リチウム金属箔
平均厚み (μm)		500	500	500	
評価 結果	1C放電容量	(mAh/g)	85	84	80
	急速充放電時 容量維持率	(%)	81	80	70
	100サイクル時 容量維持率	(%)	96	95	81

【0090】

表 4 の結果から、正極活物質に含まれるリチウム金属酸化物としては、放電容量及び長期サイクル性の点で、オリビン型リン酸鉄リチウム、マンガン - コバルト - ニッケル三元系酸化物リチウムが好ましいことがわかった。

【0091】

以上の結果から、本発明の非水電解液蓄電素子によれば、正極にアニオンを蓄えるタイプの電極を用いた非水電解液蓄電素子において、高いエネルギー密度を実現するとともに、充放電を繰り返した場合でも、放電容量の低下率が小さい長期サイクル性に優れた非水電解液蓄電素子を提供できることがわかった。

【0092】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

< 1 > アニオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負

極と、非水電解液と、を有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極活物質が、炭素粒子と、リチウム金属酸化物粒子とを含有し、前記炭素粒子が、三次元網目構造を形成する複数の細孔を有することを特徴とする非水電解液蓄電素子である。

< 2 > 前記炭素粒子のBET比表面積が、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ前記炭素粒子の細孔容積が $0.5\text{ mL}/\text{g}$ 以上 $2.3\text{ mL}/\text{g}$ 以下である前記< 1 >に記載の非水電解液蓄電素子である。

< 3 > 前記細孔の最小径が、 2 nm 以上 50 nm 以下である前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

< 4 > 前記炭素粒子と前記リチウム金属酸化物粒子との質量比(炭素粒子/リチウム金属酸化物粒子)が、 $50/50$ 以上 $95/5$ 以下である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

10

< 5 > 前記正極活物質の体積基準粒度分布によるメジアン径($D50$)が、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

< 6 > 前記リチウム金属酸化物粒子が、オリビン型リン酸鉄リチウム、及び、マンガン-コバルト-ニッケル三元系酸化物リチウムの少なくともいずれかを含有する前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

< 7 > 前記非水電解液が、非水溶媒に電解質塩を溶解してなる前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

< 8 > 前記非水溶媒が、非プロトン性有機溶媒である前記< 7 >に記載の非水電解液蓄電素子である。

20

< 9 > 前記非プロトン性有機溶媒が、鎖状カーボネートである前記< 8 >に記載の非水電解液蓄電素子である。

< 10 > 前記電解質塩が、 LiPF_6 及び LiBF_4 の少なくともいずれかを含有する前記< 7 >から< 9 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

< 11 > 前記電解質塩の濃度が、前記非水溶媒中で、 $0.5\text{ mol}/\text{L}$ 以上 $6\text{ mol}/\text{L}$ 以下である前記< 7 >から< 10 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

< 12 > 前記負極活物質が、人造黒鉛及びチタン酸リチウムの少なくともいずれかである前記< 1 >から< 11 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

【0093】

前記< 1 >から< 12 >のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

30

【符号の説明】

【0094】

- 1 1 正極
- 1 2 負極
- 1 3 セパレータ
- 2 0 正極集電体
- 2 1 正極活物質
- 2 2 バインダ
- 2 3 導電助剤
- 2 4 負極集電体
- 2 5 負極活物質
- 2 6 非水電解液
- 2 7 電解質塩
- 3 1 炭素粒子
- 3 2 メソ孔
- 3 3 ミクロ孔
- 4 1 活性炭粒子

40

【先行技術文献】

【特許文献】

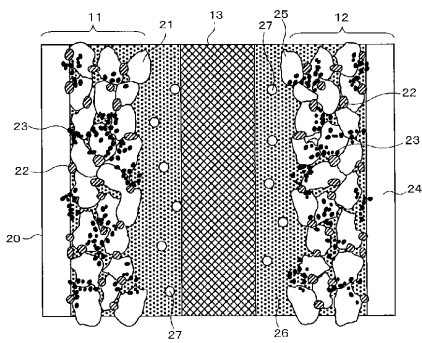
50

【 0 0 9 5 】

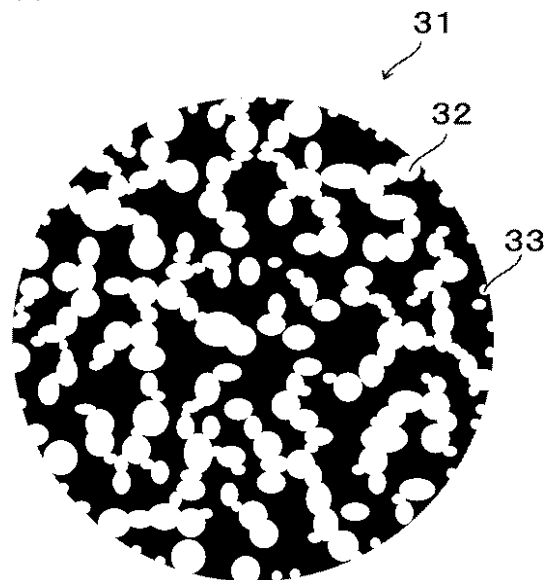
【 特 許 文 献 1 】 特 開 2 0 1 2 - 8 9 8 2 5 号 公 報

【 特 許 文 献 2 】 特 開 2 0 1 4 - 1 2 7 3 1 6 号 公 報

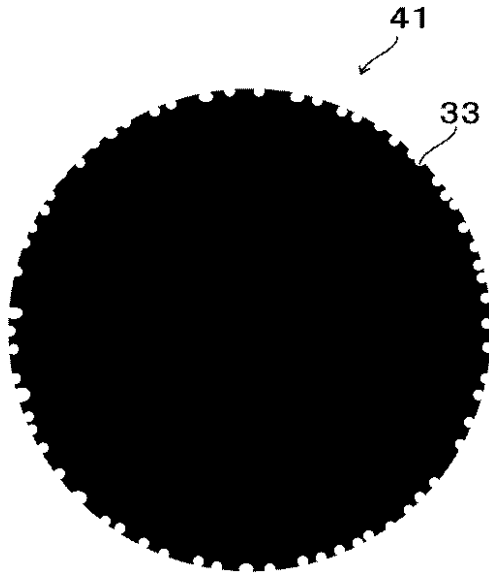
【 図 1 】



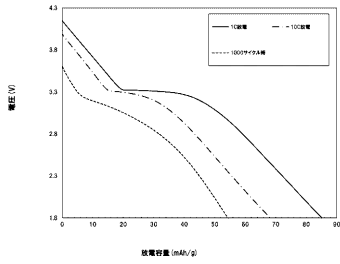
【 図 2 A 】



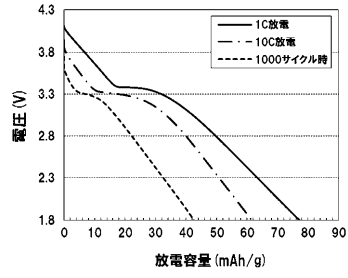
【図2B】



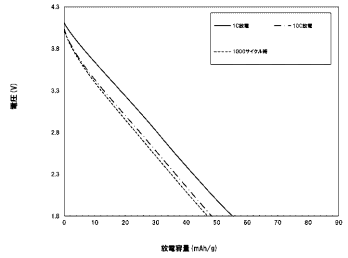
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/133	(2010.01)	H 0 1 M	4/133	
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z

(72)発明者 壇 達也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 荒木 由佳
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2014/198696(WO, A1)
 特開2009-026676(JP, A)
 特開2006-040748(JP, A)
 特開2014-001093(JP, A)
 特開2014-107361(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8