(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-167403
(P2016-167403A)
(43)公開日　平成28年9月15日(2016.9.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/0566	***(2010.01)***	H01M	10/0566		5E078
H01M 4/62	***(2006.01)***	H01M	4/62	Z	5H029
H01M 4/13	***(2010.01)***	H01M	4/13		5H050
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/052		
H01M 4/133	***(2010.01)***	H01M	4/133		

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 18 頁）　最終頁に続く

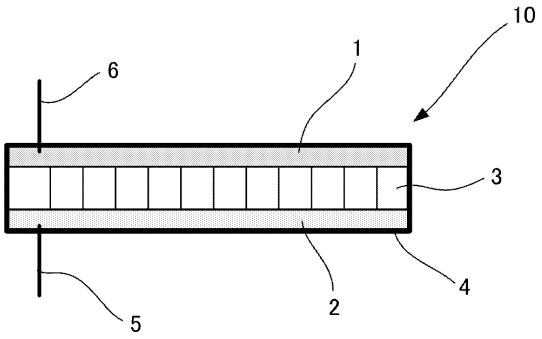
(21)出願番号　特願2015-46751(P2015-46751)
(22)出願日　平成27年3月10日(2015.3.10)

(71)出願人　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(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
(72)発明者　阿部　奈緒人
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　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)【要約】
【課題】高放電容量であり、サイクル特性及び急速充放電特性に優れた非水電解液蓄電素子の提供。
【解決手段】アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解液とを有する非水電解液蓄電素子であって、前記正極が、導電性ポリマーを含有する非水電解液蓄電素子である。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解液とを有する非水電解液蓄電素子であって、
前記正極が、導電性ポリマーを含有することを特徴とする非水電解液蓄電素子。
【請求項２】
前記導電性ポリマーの含有量が、前記正極から正極集電体を除いた正極材全量に対して、０．１質量％～１０質量％である請求項１に記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項３】
前記導電性ポリマーの含有量が、前記正極から正極集電体を除いた正極材全量に対して、０．３質量％～３質量％である請求項１から２のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項４】
前記負極が、導電性ポリマーを含有する請求項１から３のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項５】
前記導電性ポリマーが、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ）とポリ（４－スチレンスルホン酸）（ＰＳＳ）との混合物である請求項１から４のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項６】
前記負極が、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な負極活物質を含む負極である請求項１から５のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項７】
前記正極活物質が、炭素質材料である請求項１から６のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項８】
前記負極活物質が、炭素質材料である請求項１から７のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項９】
前記非水電解液が、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる請求項１から８のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子。
【請求項１０】
前記リチウム塩が、$LiPF_6$である請求項９に記載の非水電解液蓄電素子。
【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。
【背景技術】
【０００２】
近年、携帯機器の小型化、高性能化に伴い高いエネルギー密度を持つ非水電解液蓄電素子の特性が向上し、普及している。また、より大容量で安全性に優れた非水電解液蓄電素子の開発も進められ、電気自動車等への搭載も始まっている。
【０００３】
このため、エネルギー密度が高く、高速充放電に適した蓄電素子として、導電性ポリマー、炭素材料等を正極に用い、炭素等の負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とからなり、充電時には非水電解液中のアニオンが正極へ、カチオンが負極へ挿入し、放電時には正極及び負極に挿入されたアニオン、並びにカチオンが電解液中へ脱離することにより充放電が行われる、いわゆるデュアルインターカレーションタイプの非水電解液蓄電素子の実用化が期待されている。

【０００４】
前記デュアルインターカレーションタイプの蓄電素子は、動作電圧範囲が２．５Ｖ～５．４Ｖ程度であり、最高電圧がリチウムイオン二次電池の４．２Ｖより１Ｖ程度高い。このような高い動作電圧範囲でも、電極部材は安定に存在することが求められる。特にバインダは活物質同士をつなぎ合わせることで、電極を安定的に存在させるために重要な役割を持つ。更に、充放電に伴う活物質の膨潤収縮に追従させるためには、バインダの存在は必須である。
一方、電極は、蓄えた電気を損失なく、速やかに移動させるために、電気抵抗が低いことが求められるが、一般的な二次電池に添加されているバインダは、電気伝導性が低く、高抵抗なものが多い。電気伝導性の低いバインダを添加すると電極の電気抵抗も高くなるため電子又はイオンの移動の障害（妨げ）になっており、急速充放電を行った際、十分に性能を発揮できていない。そのため、できる限りバインダ量を減らすとともに、バインダそのものの導電性を向上させる必要がある。
【０００５】
そこで、電気伝導性を有し、高電圧範囲においても耐性を持つ、導電性ポリマーをバインダに組み入れることができれば、従来のバインダでは得られない電池特性を得ることができる可能性がある。例えば、リチウムイオン二次電池用負極膜のバインダとして、導電性ポリマーであるポリアニリンスルフォン酸を用いる技術が提案されている（特許文献１参照）。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、従来のリチウムイオン二次電池はアニオンに比べてイオン半径の小さいＬｉイオンのみの正極及び負極へのインターカレーションであり、アニオンインターカレーションを伴う電極に比べて膨潤収縮が小さく、使用電圧範囲も低い。そのため、蓄電素子特性を向上させる効果として、５４サイクル目における容量維持率の増加は確認できるものの、蓄電素子自体の劣化を抑制する効果は十分に得られていないという課題がある。
そこで、本発明は、高放電容量であり、サイクル特性及び急速充放電特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。
【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、アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解液とを有する非水電解液蓄電素子であって、
前記正極が、導電性ポリマーを含有する。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、高放電容量であり、サイクル特性及び急速充放電特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。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】図１は、実施例１１、１２及び比較例２における（Ｉ）の基準電流値での放電容量と放電電流値、充電電流値を高くした場合に、（ＩＩ）、（ＩＶ）、（ＶＩ）、（ＶＩＩ）の放電容量の値をプロットした図である。
【図２】図２は、本発明の非水電解液蓄電素子の一例を示す概略図である。
【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てなり、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

【００１１】
＜正極＞
前記正極は、正極蓄電物質（正極活物質等）及び導電性ポリマーを含んでいれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極集電体上に正極活物質及び導電性ポリマー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。
【００１２】
－正極材－
前記正極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極活物質及び導電性ポリマーを含み、更に必要に応じて導電助剤、バインダ、増粘剤などを含んでなる。
【００１３】
－－正極活物質－－
前記正極活物質としては、アニオンを挿入乃至脱離可能な物質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、炭素質材料などが挙げられる。
前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物などが挙げられる。
【００１４】
－－導電性ポリマー－－
前記導電性ポリマーは、電気伝導性を付与する以外にバインダとしての役割も果たし、バインダとして、導電性ポリマーの１種を単独で用いてもよく、後述するバインダと組み合わせて２種以上を併用することもできる。
前記導電性ポリマーとしては、例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン又はこれらの誘導体などが挙げられる。これらの中でも、導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上のものが好ましく、ポリピロール、ポリアニリンスルフォン酸、及びポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ）がより好ましく、ＰＥＤＯＴが特に好ましい。前記ＰＥＤＯＴは高い導電性を有し、その他の導電性ポリマーを使用した場合に比べて、電極のインピーダンスを低減させることができる。
前記ＰＥＤＯＴ単体では溶媒に対する溶解性が非常低いため、前記ＰＥＤＯＴとポリ（４－スチレンスルホン酸）（ＰＳＳ）との混合物（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ）が好ましい。
前記導電性ポリマーの含有量は、前記正極から正極集電体を除いた正極材全量に対して、０．１質量％～１０質量％が好ましく、０．３質量％～３質量％がより好ましい。前記含有量が、０．１質量％未満であると、正極活物質間及び正極活物質と正極集電体の間の結着力が低下することがあり、１０質量％を超えると、容量の低下及びインピーダンス増加による高電流特性の劣化を招くことがある。また、バインダと正極活物質及び水から構成される塗料の正極集電体への塗工性も低下することがある。
【００１５】
－－バインダ及び増粘剤－－
前記バインダ及び増粘剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、印加される電位に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素系バインダ、エチレン－プロピレン－ブタジエンゴム（ＥＰＢＲ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、イソプレンゴム、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼインなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素系バインダ、アクリレート系ラテックス、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）が好ましい。

【００１６】
－－導電助剤－－
前記導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素質材料などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００１７】
－正極集電体－
前記正極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記正極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたもので、印加される電位に対して安定であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチール、アルミニウムが特に好ましい。
前記正極集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記正極集電体の大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
【００１８】
－正極の作製方法－
前記正極は、前記正極活物質及び前記導電性ポリマーに、必要に応じて前記バインダ、前記増粘剤、前記導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした正極材を、前記正極集電体上に塗布し、乾燥することにより製造することができる。
前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒などが挙げられる。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコールなどが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、トルエンなどが挙げられる。
なお、前記正極活物質をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたりすることもできる。
【００１９】
＜負極＞
前記負極は、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、リチウム金属箔、負極集電体上に負極活物質を有する負極材を備えた負極などが挙げられる。
前記負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、金属箔状などが挙げられる。
前記負極は、導電性ポリマーを含有することが好ましい。前記導電性ポリマーとしては、前記正極と同様のものを用いることができる。前記負極が導電性ポリマーを含有し、前記正極及び前記負極がいずれも導電性ポリマーを含有すると、サイクル寿命が大幅に向上する。
【００２０】
－負極材－
前記負極材としては、負極蓄電物質（負極活物質等）を少なくとも含み、更に必要に応じて導電助剤、バインダ、増粘剤などを含んでなる。
【００２１】
－－負極活物質－－
前記負極活物質としては、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な物質であれば特に制限はなく、具体的には、炭素質材料、酸化アンチモン錫、一酸化珪素等のリチウムを吸蔵、放出可能な金属酸化物、アルミニウム、錫、珪素、亜鉛等のリチウムと合金化可能な金属又は金属合金、リチウムと合金化可能な金属と該金属を含む合金とリチウムとの複合合金化合物、チッ化コバルトリチウム等のチッ化金属リチウム、チタン酸リチウムなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし

、２種以上を併用してもよい。前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が特に好ましい。

【００２２】

－－バインダ及び増粘剤－－

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

【００２３】

－－導電助剤－－

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

【００２４】

－負極集電体－

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

前記負極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたもので、印加される電位に対して安定であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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。

前記負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。

前記負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。

【００２５】

－負極の作製方法－

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

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

【００２６】

＜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。

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などが挙げられる。

前記非プロトン性有機溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート、環状カーボネート等のカーボネート系有機溶媒が用いられ、低粘度な溶媒が好ましい。これらの中でも、電解

質塩の溶解力が高い点から、鎖状カーボネートが好ましい。
前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＥＭＣ）などが挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）が好ましい。
【００２７】
前記ＤＭＣの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記非水溶媒に対して７０質量％以上が好ましく、８３質量％以上がより好ましい。前記ＤＭＣの含有量が、７０質量％未満であると、残りの溶媒は誘電率が高い環状物質（環状カーボネートや環状エステル等）である場合には、誘電率が高い環状物質の量が増えるため、３Ｍ以上の高濃度の非水電解液を作製したときに粘度が高くなりすぎ、非水電解液の電極へのしみ込みや、イオン拡散の点で不具合を生じることがある。
【００２８】
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。
前記環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（ＥＣ）と、前記鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを組み合わせた混合溶媒を用いる場合には、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）の混合割合は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
【００２９】
なお、前記非水溶媒としては、必要に応じて、環状エステル、鎖状エステル等のエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテル等のエーテル系有機溶媒などを用いることができる。
前記環状エステルとしては、例えば、γ－ブチロラクトン（γＢＬ）、２－メチル－γ－ブチロラクトン、アセチル－γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトンなどが挙げられる。
前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル（酢酸メチル（ＭＡ）、酢酸エチル等）、ギ酸アルキルエステル（ギ酸メチル（ＭＦ）、ギ酸エチル等）などが挙げられる。
前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、アルキル－１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキソランなどが挙げられる。
前記鎖状エーテルとしては、例えば、１，２－ジメトシキエタン（ＤＭＥ）、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテルなどが挙げられる。
【００３０】
＜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、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、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヘキサフル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（$LiN(CF_3SO_2)_2$）、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド（$LiN(C_2F_5SO_2)_2$）などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から、$LiPF_6$が特に好ましい。
前記電解質塩の濃度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、容量と出力の両立の点から、前記非水溶媒中に、０．５ｍｏｌ／Ｌ～６ｍｏｌ／Ｌ

が好ましく、２ｍｏｌ／Ｌ～４ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。
【００３１】
＜セパレータ＞
前記セパレータは、正極と負極の短絡を防ぐために正極と負極の間に設けられる。
前記セパレータの材質、形状、大きさ、構造としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記セパレータの材質としては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布、マイクロポア膜などが挙げられる。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は、短絡防止及び電解液保持の観点から、２０μｍ以上が好ましい。
前記セパレータの大きさとしては、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記セパレータの構造は、単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。
【００３２】
＜非水電解液蓄電素子の製造方法＞
本発明の非水電解液蓄電素子は、前記正極、前記負極、及び前記非水電解液と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装缶等の他の構成部材を用いることも可能である。
前記非水電解液蓄電素子を組み立てる方法としては、特に制限はなく、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。
【００３３】
ここで、図２は、本発明の非水電解液蓄電素子の一例を示す概略図である。この非水電解液蓄電素子１０は、外装缶４内に、アニオンを可逆的に蓄積乃至放出可能な正極活物質を含む正極１と、負極活物質を含む負極２と、正極１と負極２の間にセパレータ３とを収容してなり、これら正極１、負極２、及びセパレータ３は、非水溶媒に電解質塩を溶解してなる非水電解液（不図示）に浸っている。なお、５は負極引き出し線、６は正極引き出し線である。
【００３４】
本発明の非水電解液蓄電素子の形状については、特に制限はなく、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。前記形状としては、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプなどが挙げられる。
【００３５】
本発明の非水電解液蓄電素子としては、例えば、非水電解液二次電池、非水電解液キャパシタ、などが挙げられる。
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き、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルＣＤ、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、などが挙げられる。
【実施例】
【００３６】

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。

【００３７】

（実施例１）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

－電極の作製－

正極活物質として炭素粉末（ＴＩＭＣＡＬ社製、ＫＳ－６）、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）、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（ダイセル２２００、ダイセル化学工業株式会社製）、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）、及び導電性ポリマーとしてＰＥＤＯＴ・ＰＳＳ（Ｃｌｅｖｉｏｓ（登録商標）、ＰＨ５００、エイチ・シー・スタルク株式会社製）を、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．２質量％：０．７質量％になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚み２０μｍのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量（塗工された正極中の炭素活物質粉末の質量）の平均は２０ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。これを直径１６ｍｍに打ち抜いて正極とした。

なお、負極には直径１６ｍｍのリチウム金属箔を用いた。

【００３８】

－セパレータ－

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

【００３９】

－非水電解液－

非水電解液としては２ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$のジメチルカーボネート（ＤＭＣ）溶液（キシダ化学株式会社製）を用いた。

【００４０】

－蓄電素子の作製－

前記正極及び前記セパレータを１５０℃で４時間真空乾燥後、乾燥アルゴングローブボックス中で、２０３２型コイン蓄電素子を組み立てた。

前記コインセルに、前記非水電解液を充填して、蓄電素子を作製した。

得られた蓄電素子について、以下のようにして、充放電試験を行った。

【００４１】

＜充放電試験＞

作製した蓄電素子を２５℃の恒温槽中に保持し、以下のような条件で充放電試験を実施した。

充放電試験には１０２４Ｂ－７Ｖ０．１Ａ－４（エレクトロフィールド社製）の自動電池評価装置を使用した。基準電流値を２．０ｍＡとし、充電終止電圧５．２Ｖまで充電した。１回目の充電の後、３．０Ｖまで放電した。充電と放電、放電と充電の間には５分間の休止を入れ、この充放電を繰り返した。また、全て充電はカットオフ電圧５．２Ｖで定電流、放電はカットオフ電圧３．０Ｖとし、放電と充電の間には５分間の休止を入れた。この充電を１回目の放電容量より容量が２０％以上低下するまで繰り返した。

１０サイクル目の放電容量と、１サイクル目の放電容量を１００％とした時、放電容量維持率が８０％以下になった時点のサイクル数を求めた。結果を表１に示した。

【００４２】

（実施例２）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、前記バインダ、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．６質量％：０．３質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして

、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４３】
（実施例３）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、前記バインダ、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：１．８質量％：１．１質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４４】
（実施例４）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．９質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４５】
（実施例５）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８７．１質量％：６．４質量％：３．０質量％：３．５質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４６】
（実施例６）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８３．８質量％：６．３質量％：３．２質量％：６．７質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４７】
（実施例７）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８０．８質量％：６．１質量％：３．１質量％：１０．０質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４８】
（実施例８）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８０．６質量％：６．１質量％：３．１質量％：１０．２質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００４９】

（実施例９）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、前記バインダ、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．８質量％：０．１質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００５０】
（実施例１０）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、前記バインダ、及び前記導電性ポリマーを、各々、固形分の質量比率で、８７．３質量％：６．５質量％：３．３２質量％：２．８質量％：０．０８質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００５１】
（比較例１）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、及び前記バインダを、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．９質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表１に示した。
【００５２】
【表１】

	導電性ポリマーの対電極材料質量比率%	10サイクル目の放電容量（mAh／g）	サイクル寿命（サイクル数）
実施例1	0.7	81.7	401
実施例2	0.3	80.3	293
実施例3	1.1	80.9	389
実施例4	2.9	79.3	352
実施例5	3.5	78.5	294
実施例6	6.7	80.4	288
実施例7	10.0	76.2	262
実施例8	10.2	78.8	231
実施例9	0.1	81.3	251
実施例10	0.08	81.5	230
比較例1	0	81.7	229

表１の結果から、導電性ポリマーの含有量に対するサイクル寿命を比較すると、サイクル寿命は導電性ポリマーを０．７質量％含有した実施例１が最も高く、導電性ポリマーの含有量が最も少ない実施例１０及び最も多い実施例８においては、比較例１と比べて、サイクル寿命の向上は見られなかった。これは、導電性ポリマーの含有量が０．１質量％未満であると、含有量が少なすぎるため導電性ポリマーの含有効果が得られにくく、含有量が１０質量％を超えると、正極中の酸性度が高くなることでサイクル特性の向上に繋がらなかったものと考えられる。
したがって、表１の結果から、導電性ポリマーの添加量が０．１質量％～１０．０質量

％の範囲において効果を示し、０．３質量％～３．０質量％がより好ましいことがわかった。

【００５３】

（実施例１１）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

実施例１で示した処方で作製した正極を用い、負極には直径１６ｍｍのリチウム金属箔を用い、実施例１と同様にして、蓄電素子を作製した。

【００５４】

＜非水電解液蓄電素子の充放電試験＞

作製した蓄電素子を２５℃の恒温槽中に保持し、充放電試験として以下の表Ａに示す（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）のような条件で充放電試験を実施した。

基準電流値を２ｍＡとし、（ＩＩ）と（ＶＩ）は放電のみ基準電流値の５倍（５Ｃ）、１０倍（１０Ｃ）の値とし急速放電時の特性を確認した。

（ＩＶ）と（ＶＩＩＩ）は充電のみ基準電流値の５倍（５Ｃ）、１０倍（１０Ｃ）の値とし急速充電時の特性を確認した。

（Ｉ）～（ＶＩＩＩ）において、充電はカットオフ電圧５．２Ｖで定電流、放電はカットオフ電圧３．０Ｖとし、充電と放電、放電と充電の間には５分間の休止を入れた。

図１に各充放電条件における比容量のプロット図、表２に（Ｉ）の基準電流値での１０回目の放電容量と、それに対する（ＩＩ）、（ＩＶ）、（ＶＩ）、（ＶＩＩＩ）の３回目の放電容量の維持率を示した。

【００５５】

【表Ａ】

条件	充放電試験の内容				
(I)	充電	2mA	放電	2mA	10回
(II)	充電	2mA	放電	10mA	5回
(III)	充電	2mA	放電	2mA	2回
(IV)	充電	10mA	放電	2mA	5回
(V)	充電	2mA	放電	2mA	2回
(VI)	充電	2mA	放電	20mA	5回
(VII)	充電	2mA	放電	2mA	2回
(VIII)	充電	20mA	放電	2mA	5回

【００５６】

（実施例１２）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

実施例４で示した処方で作製した正極を用い、負極には直径１６ｍｍのリチウム金属箔を用い、実施例１１と同様にして、蓄電素子を作製し、実施例１１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表２及び図１に示した。

【００５７】

（実施例１３）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、前記バインダ、及び導電性ポリマーとしてポリピロール（ＳＳＰＹ、化研産業株式会社製）のＮＭＰ５０質量％溶液を、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．２質量％：０．７質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、電極及び蓄電素子を作製し、実施例１１と同様にして、充放電試

験を行った。結果を表２に示した。

【００５８】

（実施例１４）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

実施例１において、前記炭素粉末、前記導電助剤、前記増粘剤、前記バインダ、及び導電性ポリマーとしてポリアニリンスルフォン酸（ａｑｕａＰＡＳＳ（登録商標）－０１ｘ、化研産業株式会社製）を、各々、固形分の質量比率で、８７．２質量％：６．６質量％：３．３質量％：２．２質量％：０．７質量％になるように混合し、水を加えてスラリーを調製した以外は、実施例１と同様にして、正極及び蓄電素子を作製し、実施例１１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表２に示した。

【００５９】

（比較例２）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

比較例１で示した処方で作製した正極を用い、負極には直径１６ｍｍのリチウム金属箔を用い、実施例１１と同様にして、蓄電素子を作製し、実施例１１と同様にして、充放電試験を行った。結果を表２に示した。

【００６０】

【表２】

	導電性ポリマーの対電極材料質量比率%	(I)	(II)	(IV)	(VI)	(VIII)
		mAh／g	%	%	%	%
実施例11	0.7	76.6	88.0	92.8	86.0	71.1
実施例12	2.9	81.4	81.4	84.1	88.4	43.6
実施例13	0.7	79.4	87.3	68.6	79.9	24.7
実施例14	0.7	80.3	82.7	78.1	83.2	25.3
比較例2	0	81.5	91.1	68.9	87.3	18.4

図１及び表２の結果から、導電性ポリマーを添加した実施例１１、１２、１３、及び１４は、導電性ポリマーを未添加の比較例２に比べて、急速充放電した際の放電容量が大きく、容量維持率も高い値を示した。これらの結果は、導電性ポリマーの添加によって、電極の抵抗が低下し、電子及びイオンの移動が容易になったためと考えられる。

また、導電性ポリマーとしてポリピロール、ポリアニリンスルフォン酸を用いた実施例１３及び１４は、導電性ポリマーを未添加の比較例２に比べて、急速充放電した際の放電容量及び容量維持率が向上することがわかった。しかし、その添加効果はＰＥＤＯＴを添加した際と比較して小さいことがわかった。これはポリピロール及びポリアニリンスルフォン酸と比較して、ＰＥＤＯＴは高い導電性を有するためであると考えられる。

【００６１】

（実施例１５）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

－負極の作製－

負極活物質として人造黒鉛（日立化成工業株式会社製、ＭＡＧＤ）を用い、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状、電気化学工業株式会社製）、バインダとしてＳＢＲ系（ＥＸ１２１５、電気化学工業株式会社製）、導電性ポリマーとしてＰＥＤＯＴ・ＰＳＳ（Ｃｌｅｖｉｏｓ（登録商標）ＰＨ５００、エイチ・シー・スタルク株式会社製）、及び増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（ダイセル２２００、ダイセル化学工業株式会社製）を、各々、固形分の質量比率で、９０．９質量％：４．５質量％：２．０質量％：０．７質量％：１．９質量％になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚み１８μｍ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）の平均は１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。これを直径１６ｍｍに打ち抜いて負極とした。
正極には実施例１で作製したものを用いた。なお、セパレータ、非水電解液、及び電極の作製は、実施例１と同様に実施した。
【００６２】
＜非水電解液蓄電素子の充放電試験＞
作製した蓄電素子を２５℃の恒温槽中に保持し、以下のような条件で充放電試験を実施した。なお、前記充放電試験には実施例１と同様の自動電池評価装置を使用した。
基準電流値を２．０ｍＡとし、充電終止電圧５．２Ｖまで充電した。１回目の充電の後、３．０Ｖまで放電した。充電と放電、放電と充電の間には５分間の休止を入れた。この充放電を１０回繰り返した。その後、充電のみ基準電流値の５倍（１０ｍＡ）とし、放電は基準電流値２．０ｍＡで放電を行った。また、全て、充電はカットオフ電圧５．２Ｖで定電流、放電はカットオフ電圧３．０Ｖとし、放電と充電の間には５分間の休止を入れた。この充電を基準電流値の５倍にした際の１回目の放電容量より容量が２０％以上低下するまで繰り返した。表３に、基準電流値２ｍＡでの１０回目の放電容量と、充電を基準電流値の５倍にした際の１回目の放電容量とその時の放電容量を１００％とした時、放電容量維持率が８０％以下になった時点のサイクル数を示した。
【００６３】
（実施例１６）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
－負極の作製－
負極活物質として人造黒鉛（日立化成工業株式会社製、ＭＡＧＤ）を用い、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状、電気化学工業株式会社製）、バインダとしてＳＢＲ系（ＥＸ１２１５、電気化学工業株式会社製）、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（ダイセル２２００、ダイセル化学工業株式会社製）を、各々、固形分の質量比率で、９０．９質量％：４．５質量％：２．７質量％：１．９質量％になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚み１８μｍ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（塗工された正極中の炭素活物質粉末の質量）の平均は１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。これを直径１６ｍｍに打ち抜いて負極とした。
正極には実施例１で作製したものを用いた。それ以外は、実施例１５と同様にして、蓄電素子を作製し、評価を行った。結果を表３に示した。
【００６４】
（比較例３）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
正極には比較例１で作製した電極を用い、負極には実施例１５で作製した電極を用いた以外は、実施例１５と同様にして、蓄電素子を作製し、評価を行った。結果を表３に示した。
【００６５】
（比較例４）
＜非水電解液蓄電素子の作製＞
正極には比較例１で作製した電極を用い、負極には実施例１６で作製した電極を用いた以外は、実施例１５と同様にして、蓄電素子を作製し、評価を行った。結果を表３に示した。
【００６６】

【表３】

	正極への導電性ポリマー添加	負極への導電性ポリマー添加	電流値2mAでの放電容量（mAh／g）	電流値10mAでの放電容量（mAh／g）	サイクル寿命（サイクル数）
実施例15	有り	有り	80.3	76.6	154
実施例16	有り	無し	81.7	75.8	151
比較例3	無し	有り	81.1	71.2	52
比較例4	無し	無し	81.2	69.5	36

表３の結果から、正極及び負極のいずれにも導電性ポリマーを添加した実施例１５と、正極のみに導電性ポリマーを添加した実施例１６のサイクル寿命は、比較例４と比べて飛躍的に向上していることがわかった。一方、負極のみに導電性ポリマーを添加した比較例３では、大きな添加効果は得られなかった。これは、デュアルカーボン蓄電素子において、各電極にインターカレーションするイオン径は負極よりも正極のほうが大きく、電極劣化は正極の方が顕著であると予想されることから、正極に導電性ポリマーを添加することで、より効果的に電極劣化による導電性の低下を抑制することができるためであると考えられる。

【００６７】

（実施例１７）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

－正極の作製－

正極は、実施例１と同様の処方で導電性ポリマーを０．７質量％含む電極膜を作製し、目付け量の平均が３．０ｍｇ／ｃｍ^{2}の電極を作製した。

【００６８】

－負極の作製－

負極活物質としてチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$、チタン工業株式会社製）、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状、電気化学工業株式会社製）、バインダとしてスチレンブタジエンゴム（ＴＲＤ１０２Ａ、ＪＳＲ株式会社製）、及び増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（ダイセル２２００、ダイセル化学工業株式会社製）を、各々、固形分の質量比で、１００：７：３：１になるように混合し、水を加えて適切な粘度に調整したスラリーを、厚み１８μｍのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面に塗布した。乾燥後の目付け量の平均は３．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。以上により、負極を作製した。

【００６９】

－蓄電素子の作製－

非水電解液に２ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$のジメチルカーボネート（ＤＭＣ）：エチレンカーボネート（ＥＣ）：フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）＝（９６質量％：２質量％：２質量％）混合溶液（キシダ化学株式会社製）を用いた以外は、実施例１と同様にして、蓄電素子を作製した。

【００７０】

＜非水電解液蓄電素子の充放電試験＞

基準電流値を０．５ｍＡとし、充電終止電圧３．７Ｖまで充電した。

１回目の充電の後、１．５Ｖまで放電した（チタン酸リチウムは作動電位が１．５Ｖ（ｖｓＬｉ／Ｌｉ$^+$）であるため）。充電と放電、放電と充電の間には５分間の休止を入れた。この充放電を１０回繰り返した。この後、充電のみ基準電流値の５倍（２．５ｍＡ）とし、放電は基準電流値０．５ｍＡで放電を行った。また、全て、充電はカットオフ電圧３．７Ｖで定電流、放電はカットオフ電圧１．５Ｖで定電流とし、放電と充電の間には５

分間の休止を入れた。この充電を基準電流値の５倍にした際の１回目の放電容量より容量が２０％以上低下するまで繰り返した。

表４に、基準電流値０．５ｍＡでの１０回目の放電容量と、充電を基準電流値の５倍にした際の１回目の放電容量とその時の放電容量を１００％とした時、放電容量維持率が８０％以下になった時点のサイクル数を示した。

【００７１】

（実施例１８）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

正極は実施例３と同様の処方で導電性ポリマーを１．１質量％含む電極膜を作製し、目付け量の平均が３．０ｍｇ／ｃｍ^{2}の電極を作製した以外は、実施例１７と同じ方法で負極、及び蓄電素子を作製し、評価を行った。結果を表４に示した。

【００７２】

（比較例５）

＜非水電解液蓄電素子の作製＞

正極は比較例１と同様の処方で導電性ポリマーを含まない電極膜を作製し、目付け量の平均が３．０ｍｇ／ｃｍ^{2}の電極を作製した以外は、実施例１７と同じ方法で負極、及び蓄電素子を作製し、評価を行った。結果を表４に示した。

【００７３】

【表４】

	正極への導電性ポリマー添加	導電性ポリマーの対電極材料質量比率%	電流値0．5mAの放電容量(mAh／g)	電流値2．5mAの放電容量(mAh／g)	サイクル寿命(サイクル数)
実施例17	有り	0.7	81.5	79.2	830
実施例18	有り	1.1	80.8	78.6	821
比較例5	無し	－	78.4	68.8	510

表４の結果から、負極にチタン酸リチウム（ＬＴＯ）を用いた場合においても、導電性ポリマーを添加した実施例１７及び１８は、導電性ポリマーを未添加の比較例５に比べて、サイクル寿命の向上が認められた。

【００７４】

以上の結果から、電極の構成材料として導電性ポリマーを添加することにより、正極へのアニオン挿入を利用した、高放電容量であり、サイクル特性及び急速充放電特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。

【００７５】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

＜１＞　アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解液とを有する非水電解液蓄電素子であって、

前記正極が、導電性ポリマーを含有することを特徴とする非水電解液蓄電素子である。

＜２＞　前記導電性ポリマーの含有量が、前記正極から正極集電体を除いた正極材全量に対して、０．１質量％～１０質量％である前記＜１＞に記載の非水電解液蓄電素子である。

＜３＞　前記導電性ポリマーの含有量が、前記正極から正極集電体を除いた正極材全量に対して、０．３質量％～３質量％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＞　前記負極が、導電性ポリマーを含有する前記＜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。

＜５＞　前記導電性ポリマーが、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ）とポリ（４－スチレンスルホン酸）（ＰＳＳ）との混合物である前記＜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＞　前記負極が、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な負極活物質を含む負極である前記＜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＞　前記正極活物質が、炭素質材料である前記＜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＞　前記負極活物質が、炭素質材料である前記＜１＞から＜７＞のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

＜９＞　前記非水電解液が、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる前記＜１＞から＜８＞のいずれかに記載の非水電解液蓄電素子である。

＜１０＞　前記リチウム塩が、$LiPF_6$である前記＜９＞に記載の非水電解液蓄電素子である。

【符号の説明】

【００７６】

１　正極
２　負極
３　セパレータ
４　外装缶
５　負極引き出し線
６　正極引き出し線
１０　非水電解液蓄電素子

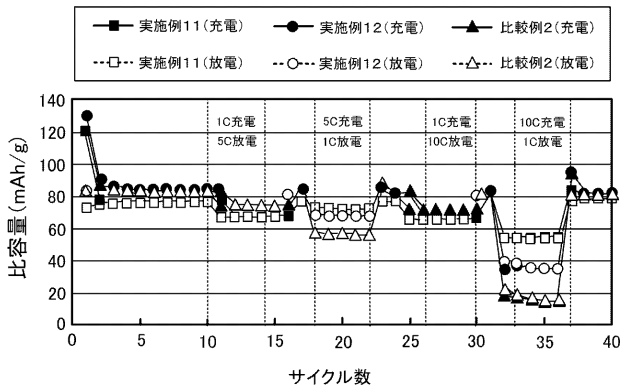
【先行技術文献】

【特許文献】

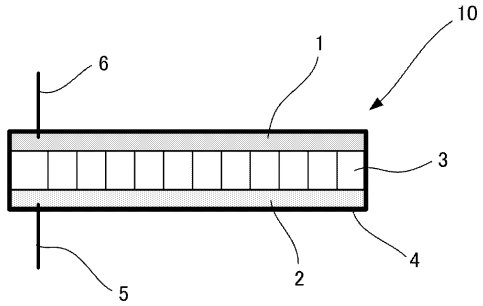
【００７７】

【特許文献１】特許第４０９８５０５号公報

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
H01M	***10/0568***	***(2010.01)***	H01M	10/0568	
H01G	***11/06***	***(2013.01)***	H01G	11/06	
H01G	***11/48***	***(2013.01)***	H01G	11/48	
H01G	***11/32***	***(2013.01)***	H01G	11/32	
H01G	***11/62***	***(2013.01)***	H01G	11/62	
H01G	*11/38*	*(2013.01)*	H01G	11/38	

(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
(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

Ｆターム(参考) 5E078 AA02 AA05 AB06 BA12 BA29 BA32 BA42 BA56 BA71 DA06
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK06 AK07 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07
AL11 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ08 EJ13 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA07 AA08 BA15 BA16 CA14 CA15 CB01 CB02 CB03
CB07 CB11 CB12 DA10 DA11 EA10 EA23 EA27 HA01