

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年11月3日(03.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/174862 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01G 11/38 (2013.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002177
- (22) 国際出願日: 2016年4月25日(25.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-092009 2015年4月28日(28.04.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社GSユアサ(GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 遠藤 裕章(ENDO, Hiroaki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 青木 寿之(AOKI, Toshiyuki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 降矢 博(FURIYA, Hiro); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).

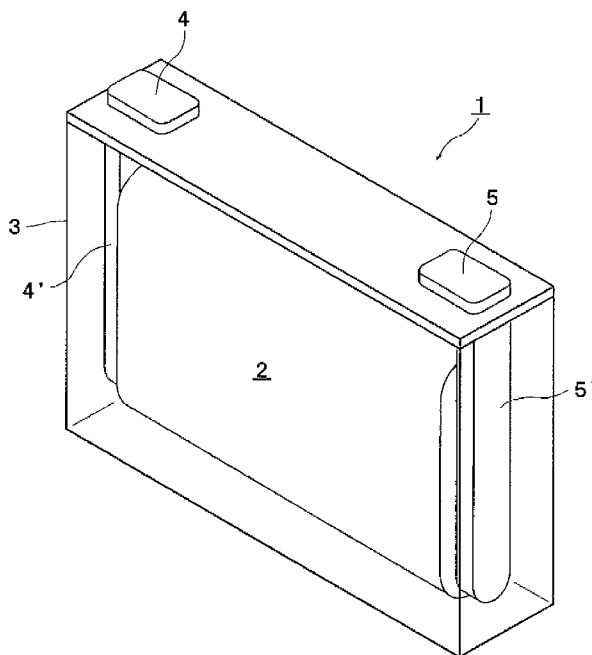
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS-ELECTROLYTE POWER STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称: 非水電解質蓄電素子用負極



非水電解質蓄電素子に有用である。

(57) Abstract: Provided is a negative electrode for a non-aqueous-electrolyte power storage element containing graphite, poorly graphitizable carbon, and a binder, the average particle size of the poorly graphitizable carbon being 8 μm or less, and the proportion of the poorly graphitizable carbon to the total mass of the graphite and poorly graphitizable carbon being 10-50% by mass, whereby DC resistance at low temperatures can be reduced in the negative electrode for a nonaqueous-electrolyte power storage element and a nonaqueous-electrolyte power storage element provided with said negative electrode. The present invention is therefore useful in nonaqueous-electrolyte power storage elements for a broad range of uses, such as electric vehicle power supplies, electronic device power supplies, power storage power supplies, etc.

(57) 要約: 黒鉛と難黒鉛化性炭素と結着剤とを含有し、前記難黒鉛化性炭素の平均粒子径が8 μm 以下であり、前記黒鉛と前記難黒鉛化性炭素との合計質量に対する前記難黒鉛化性炭素の比率が10質量%以上50質量%以下である非水電解質蓄電素子用負極とすることで、非水電解質蓄電素子の低温時の直流抵抗を低減することが可能となる。よって、電気自動車用電源、電子機器用電源、電力貯蔵用電源等の幅広い用途の

明 細 書

発明の名称：非水電解質蓄電素子用負極

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質蓄電素子用負極と、それを用いた非水電解質蓄電素子及び蓄電装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車用電源、電子機器用電源、電力貯蔵用電源等の幅広い用途において、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質蓄電素子が活用されるようになってきている。

[0003] 非水電解質蓄電素子が広く普及するに伴い、低コストで高性能な非水電解質蓄電素子の開発が求められている。

この様な、開発の取り組みの一つとして、負極の構成に関する検討が行われている。

[0004] 特許文献1には、「リチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質を含む負極用合剤であって、前記負極用合剤は負極活物質、結着剤、層状化合物、および分散媒を含み、かつ該分散媒が水であることを特徴とする負極用合剤。」（請求項1）とする技術が開示されている。

さらに、「前記負極活物質にハードカーボンを含む請求項1～10のいずれかに記載の負極用合剤。」（請求項11）、「前記負極活物質に黒鉛を含む請求項1～11のいずれかに記載の負極用合剤。」（請求項12）とすることが開示されている。

[0005] また、特許文献2には、「正極と、負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、上記の正極に、一般式 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ （但し、 $0 < x \leq 0.6$ の条件を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル・コバルト複合酸化物を用いると共に、上記の負極に、天然黒鉛が60～90重量%の範囲で含まれると共に難黒鉛化炭素が40～100重量%の範囲で含まれる炭素材料を用い、さらに上記の非水電解液として、パルス磁場勾配NM

R法によって算出される ${}^7\text{Li}$ 核の自己拡散係数が $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以上になった非水電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。」（請求項1）とする技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-134896号公報

特許文献2：特開2002-252028号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 負極に用いる結着剤として負極集電箔上に水系溶媒を用いた負極合剤ペーストを使用することにより、非水溶媒を使用する場合と比較して、溶媒の回収工程の省略が可能、ペーストの取り扱いが容易等の製造工程上のコストメリットが大きい。また、環境負荷も小さくすることができる。しかしながら、この様にして作製した負極合剤層を備えた負極を用いた非水電解質蓄電素子は、低温時の直流抵抗が増大することを本発明者らは見出した。

[0008] 特許文献1及び2では、負極活物質として黒鉛及び難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）を使用することが記載されている。

しかしながら、低温時の直流抵抗の増大を克服する手段については言及されていない。

[0009] 本発明は、上記の従来技術に鑑みなされたものであり、水系溶媒を用いて作製した負極合剤層を備えた非水電解質蓄電素子用負極の低温時の直流抵抗を低減することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、黒鉛と難黒鉛化性炭素と結着剤とを含有し、前記難黒鉛化性炭素の平均粒子径が $8 \mu\text{m}$ 以下であり、前記黒鉛と前記難黒鉛化性炭素との合計質量に対する前記難黒鉛化性炭素の比率が10質量%以上50質量%以下である非水電解質蓄電素子用負極である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、非水電解質蓄電素子用負極の低温時の直流抵抗を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係る非水電解質蓄電素子の一実施形態を示す外観斜視図

[図2]本発明に係る非水電解質蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置を示す概略図

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の構成及び効果について、技術思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、後述の実施の形態若しくは実験例は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

[0014] 本発明の実施形態においては、非水電解質蓄電素子用負極は、黒鉛と、難黒鉛化性炭素と、結着剤を含有し、前記難黒鉛化性炭素の平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以下であり、前記黒鉛と前記難黒鉛化性炭素との合計質量に対する前記難黒鉛化性炭素の比率が10質量%以上50質量%以下である。

この様な構成の非水電解質蓄電素子用負極とすることにより、低温時の直流抵抗を低減することができる。

[0015] ここで、黒鉛とは、(002)面の格子面間隔 $d(002)$ が 0.34nm 以下の炭素を指す。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛または黒鉛化品等が挙げられる。

また、黒鉛粒子の表面の一部或いは全体に渡り、黒鉛以外の炭素材が被覆されていても良い。なお、炭素材に難黒鉛化性炭素が含まれる場合、黒鉛粒子の表面上に被覆された難黒鉛化性炭素は、黒鉛粒子の一部と判断し、難黒鉛化性炭素の質量には含まない。

[0016] また、黒鉛の平均粒子径としては、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを使用することができる。好ましくは、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0017] また、難黒鉛化性炭素とは、(002)面の格子面間隔 $d(002)$ が 0.36 nm より大きい炭素物質である。

[0018] ここで、黒鉛及び難黒鉛化性炭素の平均粒子径とは、体積標準の粒度分布における累積度 50% ($D50$) の粒径を示す。

具体的には、測定装置としてレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2200、株式会社島津製作所製)、測定制御ソフトとしてWing SALD-2200を用いる。

測定手法としては、散乱式の測定モードを採用し、難黒鉛化性炭素を分散溶媒中に分散させた分散液を入れた測定用湿式セルを5分間超音波環境下に置いた後、装置にセットし、レーザー光を照射して測定を行い散乱光分布を得る。得られた散乱光分布を対数正規分布により近似し、その粒度分布 (横軸、 σ) において最小を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、最大を $100\text{ }\mu\text{m}$ に設定した範囲の中で累積度 50% ($D50$) にあたる粒径を平均粒径とする。

[0019] なお、黒鉛や難黒鉛化性炭素には、本発明の効果を損なわない範囲で、少量のB、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等の遷移金属元素を含有することを排除するものではない。

さらに、非水電解質蓄電素子用負極には、黒鉛及び難黒鉛化性炭素以外の活物質が含まれていても良い。

[0020] 非水電解質蓄電素子用負極に用いる結着剤としては、水性結着剤を使用する。

水性結着剤は、合剤 (電極ペースト) を調整する際に水系溶媒を用いることが可能な結着剤、と定義することができる。より具体的には、水性結着剤は、活物質と混合してペースト化する際の溶媒として水または水を主体とする混合溶媒を用いることが可能な結着剤、と定義することができる。このよ

うな結着剤としては、非溶剤系の各種の高分子を用いることができる。

水性結着剤としては、水系溶媒に溶解又は分散可能な、ゴム系高分子及び樹脂系高分子から選択される少なくとも1つを用いることが好ましい。ここで、水系溶媒とは、水又は水を主体とする混合溶媒を表す。混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコールや低級ケトン等）を例示することができる。

[0021] 水系溶媒に溶解又は分散可能なゴム系高分子としては、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、メチルメタクリレート-ブタジエンゴム（MBR）等を例示することができる。これらは、好ましくは水に分散させた状態で結着剤として用いることができる。すなわち、使用可能な水性結着剤の一例として、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）の水分散体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）の水分散体、メチルメタクリレート-ブタジエンゴム（MBR）の水分散体等が挙げられる。また、これら水系溶媒に溶解又は分散可能なゴム状高分子の中でも、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）を用いることが好ましい。

[0022] 水系溶媒に溶解又は分散可能な樹脂系高分子としては、アクリル樹脂、オレフィン系樹脂、フッ素系樹脂及びニトリル系樹脂等を例示することができる。アクリル樹脂としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル等を例示することができる。オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）等を例示することができる。フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や親水性ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を例示することができる。ニトリル系樹脂としてはポリアクリロニトリル（PAN）等を例示することができる。

[0023] また、水性結着剤としては、モノマーを2つ以上含む共重合体を用いることもできる。このような共重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体等を例示することができる。

[0024] 水性結着剤としては、変性により官能基を導入した高分子や架橋構造を有している高分子を用いることもできる。

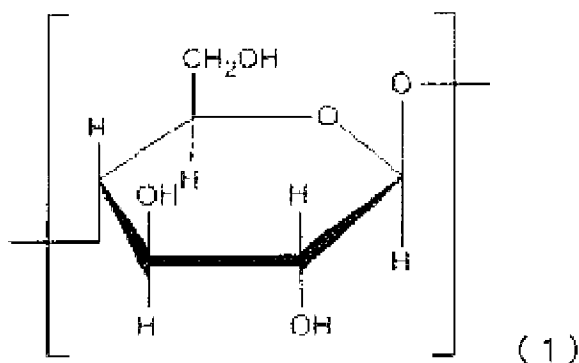
[0025] また、水性結着剤は、ガラス転移温度（ T_g ）が -30°C 以上 50°C 以下であれば、極板の製造時及び加工時に問題のない密着性を維持しつつ、非水電解質蓄電素子用負極の柔軟性が向上するため好ましい。

[0026] 水性結着剤の添加量は、非水電解質蓄電素子用負極の負極合剤層の総質量に対して $0.5\sim 50$ 質量%が好ましく、 $1\sim 30$ 質量%がより好ましく、 $1\sim 10$ 質量%が特に好ましい。また、水性結着剤は、上記の高分子を単独で、又は、複数の高分子を組み合わせ用いることができる。

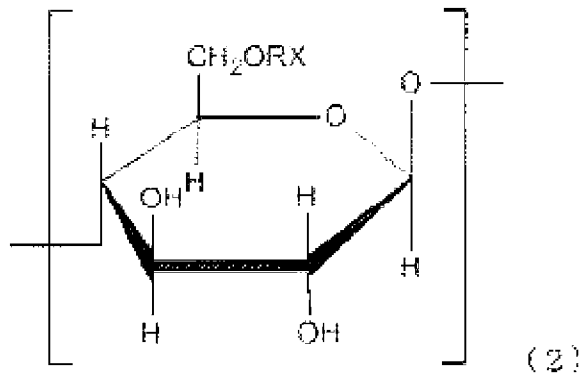
[0027] また、非水電解質蓄電素子用負極には、増粘剤を含ませることができる。増粘剤としては、澱粉系高分子、アルギン酸系高分子、微生物系高分子及びセルロース系高分子等を例示することができる。

[0028] ここで、セルロース系高分子は、ノニオン性、カチオン性及びアニオン性に分類することができる。ノニオン性セルロース系高分子としては、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等を例示することができる。カチオン性セルロース系高分子としては、塩化-〔2-ヒドロキシ-3-（トリメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-10）等を例示することができる。アニオン性セルロース系高分子としては、ノニオン性セルロース系高分子を各種誘導基により置換した下記一般式（1）又は（2）の構造を有するアルキルセルロース及びそれらの金属塩やアンモニウム塩等を例示することができる。

[0029] [化1]



[0030] [化2]



[0031] 上記一般式中、Xはアルカリ金属、NH₄又はHであることが好ましい。

また、Rは2価の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、通常は1～5程度である。また、さらにRは、カルボキシ基などを含む炭化水素基もしくはアルキレン基であってもよい。

[0032] アニオン性セルロース系高分子の具体例としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、セルロース硫酸ナトリウム、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース及びそれらの塩等を例示することができる。これらの中でも、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)であることが好ましく、カルボキシメチルセルロース(CMC)であることがより好ましい。

[0033] セルロース中の無水グルコース単位1個当たりのヒドロキシ基(3個)のカルボキシメチル基等の置換体への置換度をエーテル化度といい、理論的に0～3までの値をとり得る。エーテル化度が小さいほどセルロース中のヒドロキシ基が増加し、置換体が減少することを示す。本発明では、負極合剤層に含まれる増粘剤としてのセルロースは、エーテル化度が1.5以下であることが好ましく、1.0以下であることがより好ましく、0.8以下であることがさらに好ましい。

[0034] また、本発明の実施形態においては、黒鉛と難黒鉛化性炭素との合計質量に対する難黒鉛化性炭素の比率を10質量%以上30質量%以下とすること

が好ましい。

これにより、非水電解質蓄電素子用負極の低温時の直流抵抗を低く保ちつつ、エネルギー密度を高めることができるため好ましい。

[0035] さらに、黒鉛と難黒鉛化性炭素との合計質量に対する難黒鉛化性炭素の比率を10質量%以上20質量%以下とすることがより好ましい。

これにより、後述する実施例に示す様に、非水電解質蓄電素子用負極の高温保管耐性を高めることができる。

[0036] また、本発明の実施形態においては、難黒鉛化性炭素の平均粒子径は黒鉛の平均粒子径よりも小さいことが好ましい。これにより、非水電解質蓄電素子用負極の低温時の直流抵抗をより低減させることができるため好ましい。

[0037] また、本発明の実施形態においては、難黒鉛化性炭素の平均粒子径を2 μm 以上4 μm 以下とすることが好ましく、平均粒子径を2.5 μm 以上4 μm 以下とすることがより好ましく、平均粒子径を3 μm 以上4 μm 以下とすることが特に好ましい

この構成により、黒鉛と難黒鉛化性炭素とを混合した際に、黒鉛粒子の隙間に難黒鉛化性炭素が効率よく入り込むようになるので、非水電解質蓄電素子用負極の低温時の直流抵抗をより低減させることができるため好ましい。

[0038] 本発明の実施形態においては、難黒鉛化性炭素が、特定の1軸方向に対しての配向を示さない結晶構造を有していることが好ましい。特定の1軸方向に対しての配向を示さない結晶構造とすることで、リチウムイオンの吸蔵放出を行うサイトが増加するために、非水電解質蓄電素子用負極の入出力特性が向上するため好ましい。また、負極合剤層内において、負極合剤層の厚み方向に結晶が配向しにくくなることから、充放電時の負極合剤層の膨張収縮が抑制され、非水電解質蓄電素子のサイクル性能が向上するため好ましい。

[0039] さらに、本発明の実施形態においては、難黒鉛化性炭素の粒子形状を非球状とすることが好ましい。これにより、負極合剤層中の黒鉛と難黒鉛化性炭素との分散性が高まり、黒鉛と難黒鉛化性炭素との接触割合をより高くすることができるため、非水電解質蓄電素子用負極の低温時の直流抵抗を一層低

減させることができるため好ましい。

[0040] ここで、難黒鉛化性炭素の粒子形状が非球状であることは、難黒鉛化性炭素粒子の最も長い径（長径）と最も短い径（短径）の比によって判別する。具体的には、難黒鉛化性炭素粒子の長径を a 、短径を b とした場合に、 $b/a \leq 0.85$ の関係を満たすものを非球状とする。

[0041] 非水電解質蓄電素子用負極は、黒鉛と難黒鉛化性炭素を含む負極活物質、水性結着剤、増粘剤及び水等の水系溶媒を加え、混練して負極用ペーストとした後、この負極用ペーストを銅箔等の集電体の上に塗布して、 $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ、ダイコーター等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

負極用ペーストは導電剤を含んでいても良い。また、負極用ペーストは増粘剤を含んでいなくても良い。

[0042] 非水電解質蓄電素子用負極は充放電特性の観点から、負極合剤層の厚みは $30 \mu\text{m}$ 以上 $120 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、負極合剤層の多孔度は 15% 以上 40% 以下が好ましい。

[0043] また、非水電解質蓄電素子の安全性を高める観点から、非水電解質蓄電素子用負極の負極合剤層上にフィラーを含有する被覆層を備えていても良い。

フィラーとしては、満充電状態の非水電解質蓄電素子の負極電位においても電気化学的に安定な無機酸化物が好ましい。さらに、被覆層の耐熱性を高める観点から、 250°C 以上の耐熱性を有する無機酸化物がより好ましい。例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアなどを挙げることができる。中でも、アルミナやチタニアが特に好ましい。また、フィラーの粒径（モード径）は $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

フィラーは上記の一種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いても良い。

[0044] 被覆層の厚みは、非水電解質蓄電素子のエネルギー密度の観点から $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに、非水電解質蓄電素子の信頼性向上の観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、非水電解質蓄電素子の充放電特性の観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0045] 被覆層用のバインダーとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されることは無い。

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)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) 等のフッ素樹脂や、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体、ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム系結着剤、さらには、ポリアクリロニトリル誘導体等がある。

[0046] 非水電解質蓄電素子用負極に使用する集電箔等の集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、クロムメッキ鋼等の金属材料が挙げられる。これらの中でも、加工し易さとコスト及び電気伝導性の観点から、銅が好ましい。

[0047] 正極活物質としては、負極活物質よりも充放電による伴う可逆電位が貴であるものであれば特に限定されるものではない。一例としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiV_3O_8 等のリチウム遷移金属複合酸化物、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-a-x-y}]\text{O}_2$ 等のリチウム過剰型遷移金属複合酸化物、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のポリアニオン化合物、硫化鉄、フッ化鉄、硫黄等を挙げることができる。

中でも、式 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < w \leq 1.2$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質の主成分として使用した非水電解質蓄電素子用正極と、本発明の実施形態の非水電解質蓄電素子用負極と組み合わせた非水電解質蓄電素子は、エネルギー密度、充放電特性、高温放置等の寿命特性のバランスに優れ、本発明の効果も高

いことから好ましい。なお、正極活物質の主成分として使用するとは、正極活物質の全質量の中で、式 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の質量が最も多いことを意味する。

また、 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ のニッケルのモル数 x の割合が多い程、非水電解質蓄電素子の高温保存前後の直流抵抗の増加をより抑制することができるため好ましい。このため、 $x > 0.3$ が好ましく、 $x \geq 0.33$ であることがより好ましい。

一方、 $x > 0.8$ では、 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ の初期クーロン効率が低下する傾向がある。

これらの観点から、 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ の x は、 $x > 0.3$ が好ましく、 $x \geq 0.33$ がより好ましく、 $0.33 \leq x \leq 0.8$ とすることが特に好ましい。

[0048] 非水電解質蓄電素子用正極は、正極活物質、導電剤、結着剤及び N -メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒又は水を加えて混練してペーストとした後、このペーストをアルミ箔等の集電体の上に塗布して、 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

[0049] 本発明の実施形態において、非水電解質は特に限定されるものではなく、一般にリチウム電池やリチウムイオンキャパシター等への使用が提案されているものが使用可能である。

[0050] 非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；酢酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサ

ン、1,4-ジオキサン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0051] 非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 Li_2SO_4 、 NaClO_4 、 NaSCN 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzozate}$ 、ステアрилスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

[0052] さらに、 LiPF_6 又は LiBF_4 と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より望ましい。

[0053] また、非水電解質として常温溶融塩やイオン液体を用いてもよい。

[0054] 非水電解液におけるリチウムイオン(Li^+)の濃度としては、高い充放電特性を有する非水電解質蓄電素子を得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ であり、特に好ましくは、 $0.8\text{mol/l} \sim 1.0\text{mol/l}$ である。

[0055] 本発明の実施形態において、セパレータは、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン共重合体、各種アミド系樹脂、各種セルロース類、ポリエチレンオキサイド系樹脂等を挙げる

ことができる。

また、アクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと非水電解質とで構成されるポリマーゲルを挙げることができる。

[0056] さらに、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、非水電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に非水電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

[0057] また、セパレータの表面に無機フィラーを含有する表面層を備えていても良い。無機フィラーを含有する表面層を備えたセパレータを使用することにより、セパレータの熱収縮が抑制されることで、非水電解質蓄電素子が通常使用温度域を超えるような状態になったとしても、内部短絡を軽減または防止できるようになる。よって、本発明の非水電解質蓄電素子の安全性をより向上させることができるので好ましい。

[0058] 上記無機フィラーとしては、無機酸化物、無機窒化物、難溶性のイオン結合性化合物、共有結合性化合物、モンモリロナイトの粘土、等が挙げられる。

無機酸化物の例としては、酸化鉄、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）等がある。

無機窒化物の例としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等がある。

難溶性のイオン結合性化合物の例としては、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム等がある。

[0059] さらに、非水電解質蓄電素子を構成するに当たり、無機フィラーを含有する表面層が正極と対向するように配置すると、本発明の実施形態の非水電解質蓄電素子の安全性をさらに向上させることができることから、より好ましい。

[0060] セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

[0061] 図1に、本発明に係る非水電解質蓄電素子の一実施形態である矩形状の非水電解質蓄電素子1の概略図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図2に示す非水電解質蓄電素子1は、電極群2が外装体3に収納されている。電極群2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード4'を介して正極端子4と電氣的に接続され、負極は、負極リード5'を介して負極端子5と電氣的に接続されている。そして、外装体内部やセパレータに、非水電解質が保持されている。

[0062] 本発明に係る非水電解質蓄電素子の構成については特に限定されるものではなく、円筒型、角型（矩形状）、扁平型等の非水電解質蓄電素子が一例として挙げられる。

[0063] 本発明は、上記の非水電解質蓄電素子を複数備える蓄電装置としても実現することができる。蓄電装置の一実施形態を図2に示す。図2において、蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数の非水電解質蓄電素子1を備えている。前記蓄電装置30は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源として搭載することができる。

[0064] 以後に記載する実施例においては、非水電解質蓄電素子としてリチウムイ

オン二次電池を例示するが、本発明はリチウムイオン二次電池に限らず、他の非水電解質蓄電素子にも適用可能である。

[0065] (実施例1)

(負極の作製)

黒鉛と難黒鉛化性炭素（平均粒子径 $3.5 \mu\text{m}$ 、 $b/a = 0.8$ 、 $d(002) = 0.37 \text{ nm}$ ）、結着剤である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）、及び溶媒である水を用いて負極ペーストを作製した。黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率は $90:10$ 、黒鉛及び難黒鉛化性炭素の合計質量とSBRとCMCの質量比率は $96:2:2$ とした。

負極合剤ペーストは、水の量を調整することにより、固形分（質量%）を調整し、マルチブレンダーミルを用いた混練工程を経て作製した。この負極ペーストを銅箔の両面に、未塗布部（負極合剤層非形成領域）を残して間欠塗布し、乾燥することにより負極合剤層を作製した。

上記の様に負極合剤層を作製した後、負極合剤層の厚みが $70 \mu\text{m}$ となるようにロールプレスを行った。

[0066] (正極の作製)

正極活物質であるリチウムコバルトニッケルマンガン複合酸化物（ $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）、導電剤であるアセチレンブラック（AB）、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）及び非水系溶媒であるN-メチルピロリドン（NMP）を用いて正極ペーストを作製した。ここで、前記PVDFは12%NMP溶液（株式会社クレハ製#1100）を用いた。なお、正極活物質、結着剤及び導電剤の質量比率は $90:5:5$ （固形分換算）とした。この正極ペーストをアルミ箔の両面に、未塗布部（正極合剤層非形成領域）を残して間欠塗布し、乾燥した。その後、ロールプレスを行い、正極を作製した。

[0067] (非水電解液)

非水電解質は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメ

チルカーボネートを、それぞれ30体積%、40体積%、30体積%となるように混合した溶媒に、塩濃度が1.2mol/lとなるように LiPF_6 を溶解させて作製した。非水電解質中の水分量は50ppm未満とした。

[0068] (セパレータ)

セパレータには、厚み21 μm のポリエチレン微多孔膜を用いた。

[0069] (電池の組み立て)

正極と、負極と、セパレータとを積層して巻回した。その後、正極の正極合剤層非形成領域及び負極の負極合剤層非形成領域を正極リード及び負極リードにそれぞれ溶接して容器に封入し、容器と蓋板とを溶接後、非水電解質を注入して封口した。この様にして、実施例1の電池を作製した。

[0070] (実施例2)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を80:20としたことを除いては、実施例1と同様にして実施例2の電池を作製した。

[0071] (実施例3)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を70:30としたことを除いては、実施例1と同様にして実施例3の電池を作製した。

[0072] (実施例4)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を50:50としたことを除いては、実施例1と同様にして実施例4の電池を作製した。

[0073] (比較例1)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を100:0としたことを除いては、実施例1と同様にして比較例1の電池を作製した。

[0074] (比較例2)

難黒鉛化性炭素($d(002)=0.37\text{nm}$)の平均粒子径を9 μm としたことを除いては、実施例1と同様にして比較例2の電池を作製した。

[0075] (比較例3)

難黒鉛化性炭素の代わりに易黒鉛化性炭素(平均粒子径15 μm 、 $d(002)=0.345\text{nm}$)を用いたことを除いては、実施例1と同様にして比較例

3の電池を作製した。

[0076] (容量測定)

上記のようにして作製された実施例1～4及び比較例1～3の各電池について、25℃に設定した恒温槽中で、以下の容量測定を実施し、電池の公称容量と同等の電気量の充放電が可能であることを確認した。

容量測定の充電条件は、電流値1CA、電圧4.2Vの定電流定電圧充電とした。充電時間は通電開始から3時間とした。放電条件は、電流1CA、終止電圧2.75Vの定電流放電とした。充電と放電の間には、10分間の休止時間を設けた。

なお、上記電流値である1CAとは、電池に1時間の定電流通電を行った時に、電池の公称容量と同じ電気量となる電流値である。

[0077] (低温直流抵抗測定)

容量測定の後、電流値0.1CA、電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行った。充電時間は通電開始から15時間とした。10分の休止後、電流値0.1CAにて定電流放電を行った。放電は、電池の公称容量の50%の電気量を通電した時点で停止した。

各電池を-10℃に設定した恒温槽中に移して5時間静置した。

その後、各率放電電流でそれぞれ10秒放電する試験を行った。具体的には、まず、電流0.2CAにて10秒放電し、2分の休止後、電流0.2CAにて10秒の補充電を行った。さらに2分の休止後、電流0.5CAにて10秒放電し、2分の休止後、電流0.2CAにて25秒の補充電を行った。さらに2分の休止後、電流1CAにて10秒放電した。以上の結果を各率放電の10秒後の電圧をその電流値に対してプロットし、最小二乗法によるフィッティングを行ったグラフの傾きから、直流抵抗値を算出した。

比較例1の電池の直流抵抗値を100%とした場合の、各電池の直流抵抗値を比較例1の電池の直流抵抗値に対する相対値として算出した値を「直流抵抗相対値」として表1に記録した。

[0078]

[表1]

	負極	難黒鉛化性炭素 の平均粒子径 (μm)	質量比 (黒鉛:難黒鉛化性炭素)	直流抵抗相対値
実施例1	黒鉛+難黒鉛化性炭素	3.5	90:10	89%
実施例2	黒鉛+難黒鉛化性炭素	3.5	80:20	83%
実施例3	黒鉛+難黒鉛化性炭素	3.5	70:30	80%
実施例4	黒鉛+難黒鉛化性炭素	3.5	50:50	69%
比較例1	黒鉛	—	100:0	100%
比較例2	黒鉛+難黒鉛化性炭素	9	90:10	102%
比較例3	黒鉛+易黒鉛化性炭素	—	90:10	104%

[0079] (実施例5)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を85:15としたことを除いては、実施例1と同様にして実施例5の電池を作製した。

[0080] (比較例4)

(負極の作製)

黒鉛と難黒鉛化性炭素（平均粒子径3.5 μm 、 $b/a=0.8$ 、 $d(002)=0.37\text{nm}$ ）、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）及び溶媒であるN-メチルピロリドン（NMP）を用いて負極ペーストを作製した。黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率は90:10、黒鉛及び難黒鉛化性炭素の合計質量と結着剤の質量比率は92:8とした。

負極合剤ペーストは、NMPの量を調整することにより、固形分（質量%）を調整し、マルチブレンダーミルを用いた混練工程を経て作製した。この負極ペーストを銅箔の両面に、未塗布部（負極合剤層非形成領域）を残して塗布し、乾燥することにより負極合剤層を作製した。

上記の様に負極合剤層を作製した後、負極合剤層の厚みが70 μm となるようにロールプレス行った。

[0081] この様にして作製した負極を用いたことを除いては、実施例1と同様にして比較例4の電池を作製した。

[0082] (比較例5)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を85:15としたことを除いては、比

較例 4 と同様にして比較例 5 の電池を作製した。

[0083] (比較例 6)

黒鉛と難黒鉛化性炭素の質量比率を 80 : 20 としたことを除いては、比較例 4 と同様にして比較例 6 の電池を作製した。

[0084] (容量測定)

上記のようにして作製された実施例 1、実施例 2、実施例 5 及び比較例 4 ~ 6 の各電池について、25℃に設定した恒温槽中で、以下の容量測定を実施し、電池の公称容量と同等の電気量の充放電が可能であることを確認した。

容量測定の充電条件は、電流値 1 C A、電圧 4.2 V の定電流定電圧充電とした。充電時間は通電開始から 3 時間とした。放電条件は、電流 1 C A、終止電圧 2.75 V の定電流放電とした。充電と放電の間には、10 分間の休止時間を設けた。

なお、上記電流値である 1 C A とは、電池に 1 時間の定電流通電を行った時に、電池の公称容量と同じ電気量となる電流値である。

[0085] (保管前直流抵抗測定)

容量測定の後、電流値 0.1 C A、電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を行った。充電時間は通電開始から 15 時間とした。10 分の休止後、電流値 0.1 C A にて定電流放電を行った。放電は、電池の公称容量の 50% の電気量を通電した時点で停止した。

各電池を -10℃に設定した恒温槽中に移して 5 時間静置した。

その後、各率放電電流でそれぞれ 10 秒間放電する試験を行った。具体的には、まず、電流 0.2 C A にて 10 秒放電し、2 分の休止後、電流 0.2 C A にて 10 秒の補充電を行った。さらに 2 分の休止後、電流 0.5 C A にて 10 秒放電し、2 分の休止後、電流 0.2 C A にて 25 秒の補充電を行った。さらに 2 分の休止後、電流 1 C A にて 10 秒放電した。以上の結果を各率放電の 10 秒後の電圧をその電流値に対してプロットし、最小二乗法によるフィッティングを行ったグラフの傾きから、直流抵抗値を算出した。この

直流抵抗値を「保管前直流抵抗値」とする。

[0086] (高温保管工程)

低温直流抵抗測定の後、電流値 1 C A、終止電圧 2. 7 5 V の定電流放電を行った。1 0 分の休止を挟んだ後、充電電流値 1 C A、電圧 4. 2 V の定電流定電圧充電を行った。充電時間は通電開始から 3 時間とした。充電後の電池を 6 0 °C に設定した恒温槽に移し、2 5 日間保管した。

[0087] (保管後直流抵抗測定)

高温保管工程後の電池を 2 5 °C に設定した恒温槽に移して 1 日静置した。その後、電流値 1 C A、終止電圧 2. 7 5 V の定電流放電を行った。

この後、保管前直流抵抗測定と同じ工程により、高温保管後の直流抵抗値を測定した。この時の直流抵抗値を「保管後直流抵抗値」とする。

実施例 1、実施例 2、実施例 5 及び比較例 4 ～ 6 の各電池において測定した「保管前直流抵抗値」と「保管後直流抵抗値」について、以下の式に基づいて算出した値を「直流抵抗減少率」として表 2 に記録した。

$$\text{「直流抵抗減少率」} = \left(\frac{\text{「保管前直流抵抗値」} - \text{「保管後直流抵抗値」}}{\text{「保管前直流抵抗値」}} \right) \times 100\%$$

[0088] [表2]

	負極	結着剤	質量比 (黒鉛:難黒鉛化性炭素)	直流抵抗減少率
実施例 1	黒鉛+難黒鉛化性炭素	水性結着剤 (SBR)	90:10	26%
実施例 5	黒鉛+難黒鉛化性炭素	水性結着剤 (SBR)	85:15	25%
実施例 2	黒鉛+難黒鉛化性炭素	水性結着剤 (SBR)	80:20	26%
比較例 4	黒鉛+難黒鉛化性炭素	非水系結着剤 (PVDF)	90:10	21%
比較例 5	黒鉛+難黒鉛化性炭素	非水系結着剤 (PVDF)	85:15	19%
比較例 6	黒鉛+難黒鉛化性炭素	非水系結着剤 (PVDF)	80:20	16%

[0089] 表 1 からわかるように、黒鉛と平均粒子径 8 μm 以下の難黒鉛化性炭素を用いた実施例 1 ～ 4 の電池の直流抵抗相対値は、難黒鉛化性炭素を用いていない比較例 1 の電池よりも小さくなっている。つまり、実施例 1 ～ 4 の電池

の直流抵抗値は比較例 1 の電池よりも小さく、直流抵抗が低減されている。このことから、黒鉛と平均粒子径 $8\ \mu\text{m}$ 以下の難黒鉛化性炭素を共存させることにより、電池及び負極の低温時の直流抵抗値を低減することが可能である。

[0090] 一方、黒鉛と平均粒子径 $9\ \mu\text{m}$ の難黒鉛化性炭素を用いた比較例 2 の電池では、比較例 1 の電池よりも直流抵抗相対値が大きくなっている。つまり、比較例 2 の電池の直流抵抗値は比較例 1 の電池よりも大きく、直流抵抗が増大している。このことから、平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ より大きい難黒鉛化性炭素を用いても、電池及び負極の低温時の直流抵抗値を低減する効果は得られないことが判る。

[0091] また、黒鉛と易黒鉛化性炭素を用いた比較例 3 の電池も、比較例 1 の電池よりも直流抵抗相対値が大きくなっている。つまり、比較例 3 の電池の直流抵抗値は比較例 1 の電池よりも大きく、直流抵抗が増大している。このことから、易黒鉛化性炭素を用いた場合も、電池及び負極の低温時の直流抵抗値を低減する効果は得られないことが判る。

[0092] 実施例 1 ～ 4 の様に、黒鉛と平均粒子径 $8\ \mu\text{m}$ 以下の難黒鉛化性炭素を用いることによって、黒鉛と難黒鉛化性炭素とを混合した際に、黒鉛粒子の隙間に難黒鉛化性炭素が入り込むことで、非水電解質蓄電素子用負極合剤層の充填性が向上し、負極合剤層の集電性が改善されるために、電池及び負極の低温時の直流抵抗を低減することができると考えられる。

一方、難黒鉛化性炭素の平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ を超えると、黒鉛粒子の隙間に難黒鉛化性炭素が入り込む量が少なすぎるため、非水電解質蓄電素子用負極合剤層の充填性が向上せず、負極合剤層の集電性が改善されにくいため、電池及び負極の低温時の直流抵抗値を低減する効果は得られないと考えられる。

[0093] 表 2 からわかるように、黒鉛と平均粒子径 $8\ \mu\text{m}$ 以下の難黒鉛化性炭素を用いた負極において、水性結着剤を採用した実施例 1 の電池の直流抵抗減少率は、非水溶媒系の結着剤を使用した比較例 4 の電池よりも大きくなってい

る。つまり、負極に水性結着剤を採用することで、電池及び負極の低温時の直流抵抗減少率をより高めることが可能である。

なお、「直流抵抗減少率」が高いことは、高温保管した際に、電池の直流抵抗を減少させる方向に作用する効果が高いことを示すものである。よって、高温保管により直流抵抗が増大するような電池であっても、直流抵抗の増大量を抑制することが可能と考えられる。

[0094] また、実施例 5 と比較例 5、実施例 2 と比較例 6 との比較においても、実施例の電池の方が比較例の電池よりも直流抵抗減少率は高い。このことから、難黒鉛化性炭素の比率が変化しても、負極に水性結着剤を採用することで、電池及び負極の低温時の直流抵抗減少率は高くなることがわかる。

[0095] 本実施例では、各率放電の開始後 10 秒目の電圧を基に直流抵抗値を算出している。本発明者らは、各率放電の放電開始後 30 秒目の電圧を基に算出した直流抵抗値においても、上記実施例と同じ傾向になることを、実験により確認している。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明は、非水電解質蓄電素子用負極及びそれを備えた非水電解質蓄電素子の低温時の直流抵抗を低減することができるので、電気自動車用電源、電子機器用電源、電力貯蔵用電源等の幅広い用途の非水電解質蓄電素子に有用である。

符号の説明

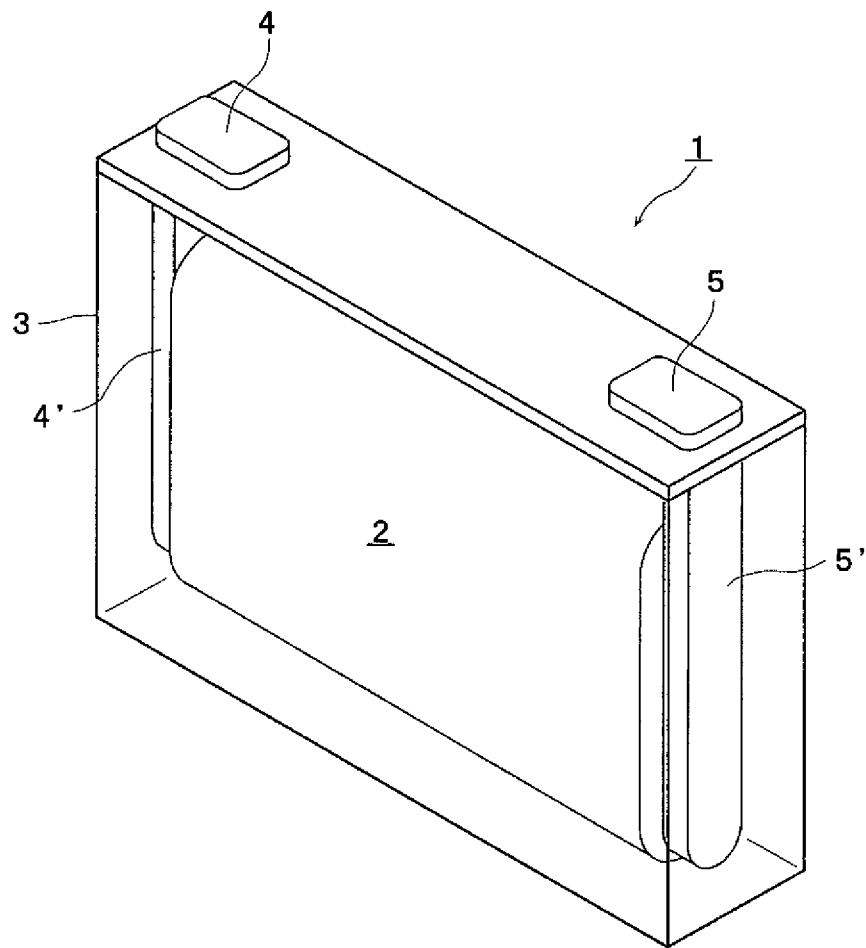
- [0097] 1 非水電解質蓄電素子
2 電極群
3 外装体
4 正極端子
4' 正極リード
5 負極端子
5' 負極リード
20 蓄電ユニット

3 0 蓄電装置

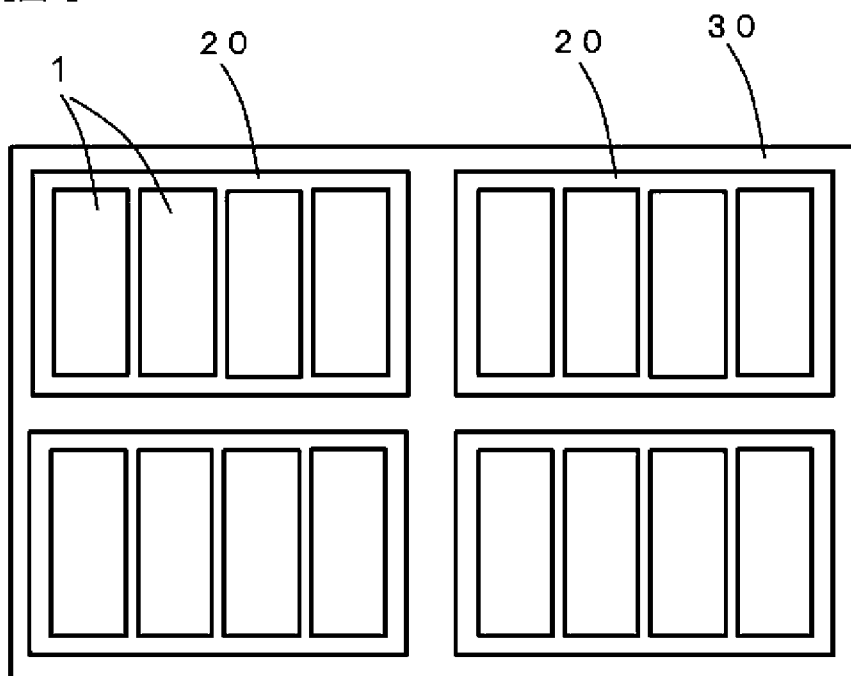
請求の範囲

- [請求項1] 黒鉛と難黒鉛化性炭素と結着剤とを含有し、前記難黒鉛化性炭素の平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記黒鉛と前記難黒鉛化性炭素との合計質量に対する前記難黒鉛化性炭素の比率が 10 質量%以上 50 質量%以下である非水電解質蓄電素子用負極。
- [請求項2] 前記黒鉛と前記難黒鉛化性炭素との合計質量に対する前記難黒鉛化性炭素の比率が 10 質量%以上 30 質量%以下である請求項 1 に記載の非水電解質蓄電素子用負極。
- [請求項3] 前記黒鉛と前記難黒鉛化性炭素との合計質量に対する前記難黒鉛化性炭素の比率が 10 質量%以上 20 質量%以下である請求項 1 に記載の非水電解質蓄電素子用負極。
- [請求項4] 前記難黒鉛化性炭素の平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の非水電解質蓄電素子用負極。
- [請求項5] 前記難黒鉛化性炭素の平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の非水電解質蓄電素子用負極。
- [請求項6] 前記難黒鉛化性炭素の形状が非球状である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の非水電解質蓄電素子用負極。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水電解質蓄電素子用負極を備えた非水電解質蓄電素子。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水電解質蓄電素子用負極と、式 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < w \leq 1.2$, $0.3 < x \leq 0.8$, $0 \leq y < 1$) で表される正極活物質を用いた非水電解質蓄電素子用正極、を備えた非水電解質蓄電素子。
- [請求項9] 請求項 7 又は 8 に記載の非水電解質蓄電素子を備えた蓄電装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, H01G11/06, H01G11/38, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0525

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-252028 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 September 2002 (06.09.2002), claims 1 to 4; paragraphs [0027] to [0030] (Family: none)	1-5, 7-9 6
X Y	JP 2012-129070 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0019], [0037], [0067] to [0072]; examples 3, 4 (Family: none)	1-7, 9 8
X Y	JP 2008-282547 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), claim 1; paragraphs [0016], [0017], [0054], [0055], [0080]; example 3 (Family: none)	1-4, 7, 9 6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 July 2016 (05.07.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002177

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-064936 A (Toyota Industries Corp.), 09 April 2015 (09.04.2015), claim 7; paragraphs [0001], [0060], [0064], [0070], [0081] to [0085], [0097]; example 2 & WO 2015/045259 A1	1-3, 7-9 6, 8
Y	WO 2015/037367 A1 (NEC Corp.), 19 March 2015 (19.03.2015), paragraphs [0052], [0055] (Family: none)	6
Y	WO 2015/037451 A1 (NEC Corp.), 19 March 2015 (19.03.2015), paragraphs [0061], [0066] (Family: none)	6
A	JP 2012-004491 A (NEC Tokin Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0057] to [0116] (Family: none)	1-9
A	WO 2014/133165 A1 (NEC Corp.), 04 September 2014 (04.09.2014), paragraphs [0080] to [0084], [0090], [0091], [0093]; examples 1, 7, 8, 10 & US 2016/0020492 A1 paragraphs [0080] to [0086], [0092], [0093], [0095]; examples 1, 7, 8, 10	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i,
H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/587, H01G11/06, H01G11/38, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-252028 A (三洋電機株式会社) 2002.09.06, 請求項 1-4, [0027]-[0030] (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6
X Y	JP 2012-129070 A (日産自動車株式会社) 2012.07.05, [0019], [0037], [0067]-[0072], 実施例 3, 4 (ファミリーなし)	1-7, 9 8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X

6 1 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-282547 A (東海カーボン株式会社) 2008.11.20, 請求項 1, [0016], [0017], [0054], [0055], [0080], 実施例 3 (ファミリーなし)	1-4, 7, 9 6, 8
X Y	JP 2015-064936 A (株式会社豊田自動織機) 2015.04.09, 請求項 7, [0001], [0060], [0064], [0070], [0081]-[0085], [0097], 実施例 2 & WO 2015/045259 A1	1-3, 7-9 6, 8
Y	WO 2015/037367 A1 (日本電気株式会社) 2015.03.19, [0052], [0055] (ファミリーなし)	6
Y	WO 2015/037451 A1 (日本電気株式会社) 2015.03.19, [0061], [0066] (ファミリーなし)	6
A	JP 2012-004491 A (NEC トーキン株式会社) 2012.01.05, [0057]-[0116] (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2014/133165 A1 (日本電気株式会社) 2014.09.04, [0080]-[0084], [0090], [0091], [0093], 実施例 1, 7, 8, 10 & US 2016/0020492 A1, [0080]-[0086], [0092], [0093], [0095], Examples 1, 7, 8, 10	1-9