

(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
2014年6月12日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/088074 A1

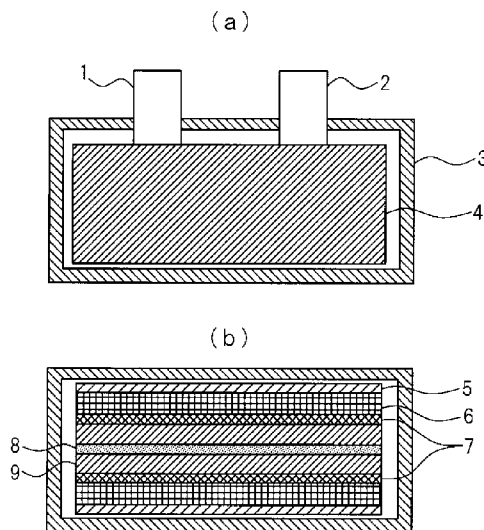
- (51) 国際特許分類:
H01G 11/24 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082723
- (22) 国際出願日: 2013年12月5日(05.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-267592 2012年12月6日(06.12.2012) JP
特願 2013-136717 2013年6月28日(28.06.2013) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308205 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 岡田 宣宏 (OKADA, Nobuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 上城 武司 (KAMIJO, Takeshi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 森 嗣朗 (MORI, Shiro); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 Kyoto (JP). 山崎 高志 (YAMASAKI, Takashi); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 Kyoto (JP). 金子 章子 (KANEKO, Akiko); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS LITHIUM STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称: 非水系リチウム型蓄電素子

図1



(57) Abstract: Provided is a nonaqueous lithium storage element which is obtained by housing an electrode body and a nonaqueous electrolyte solution containing a lithium salt in an outer case, said electrode body being composed of a negative electrode that is composed of a negative electrode collector and a negative electrode active material layer laminated on one or both surfaces of the negative electrode collector, a positive electrode that is composed of a positive electrode collector and a positive electrode active material layer laminated on one or both surfaces of the positive electrode collector, and a separator. This nonaqueous lithium storage element is characterized in that the features (1) and (2) described below are satisfied at the same time with respect to the initial lithium charge/discharge characteristics of a negative electrode active material that is contained in the negative electrode active material layer. (1) The amount of charge is from 1,100 mAh/g to 2,000 mAh/g (inclusive). (2) The amount of discharge is 100 mAh/g or more at the negative electrode potential of 0-0.5 V.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/088074 A1



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))

負極集電体と該負極集電体の片面または両面に積層された負極活物質層とから成る負極、正極集電体と該正極集電体の片面または両面に積層された正極活物質層とから成る正極、及びセパレータから成る電極体、並びにリチウム塩を含む非水系電解液が外装体に収納されて成る非水系リチウム型蓄電素子であって、該負極活物質層に含まれる負極活物質の初回リチウム充放電特性において、下記 1) 及び 2) : 1) 充電量が 1100mAh/g 以上 2000mAh/g 以下である ; 及び 2) $0\sim 0.5\text{V}$ の負極電位において、放電量が 100mAh/g 以上である ; を同時に満足することを特徴とする前記非水系リチウム型蓄電素子が提供される。

明 細 書

発明の名称：非水系リチウム型蓄電素子

技術分野

[0001] 本発明は、非水系リチウム型蓄電素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境の保全および省資源を目指した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などが注目を集めている。

[0003] これらの蓄電システムにおける第一の要求事項は、用いられる電池のエネルギー密度が高いことである。この様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。

[0004] 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。

[0005] 現在、高出力蓄電デバイスとしては、電極に活性炭を用いた電気二重層キャパシタが開発されており、 $0.5 \sim 1 \text{ kW/L}$ 程度の出力特性を有する。これら電気二重層キャパシタは、耐久性（サイクル特性、高温保存特性）も高く、上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が、そのエネルギー密度は、 $1 \sim 5 \text{ Wh/L}$ 程度に過ぎず、さらなるエネルギー密度の向上が必要である。

[0006] 一方、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実現し、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、出力をより一層高めるとともに、高温での安定性をさらに改善し、耐久性を高め

るための研究が精力的に進められている。

[0007] 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3kW/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が、そのエネルギー密度は、100Wh/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、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0～100%の範囲よりも狭い範囲でしか使用することができない。そのため実際に使用できる容量はさらに小さくなり、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。

[0008] 上記の様に高エネルギー密度、高出力特性、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が、上述した既存の蓄電素子には一長一短がある。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おり、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。

[0009] キャパシタのエネルギーは $1/2 \cdot C \cdot V^2$ （ここで、Cは静電容量、Vは電圧）で表される。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3V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。

[0010] 上述のように、正極・負極の双方において非ファラデー反応による充放電を行う電気二重層キャパシタにおいては、出力特性に優れる（短時間に大電流を充放電できることをいう）一方で、エネルギー密度が小さい。これに対して、正極・負極の双方においてファラデー反応による充放電を行う二次電池においては、エネルギー密度に優れる一方で、出力特性に劣る。リチウム

イオンキャパシタは、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る充放電を行うことによって、優れた入出力特性と高いエネルギー密度の両立を狙う蓄電素子である。

[0011] リチウムイオンキャパシタの例としては、正極活物質に活性炭、負極活物質に天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウイスカ、黒鉛化炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂またはノボラック樹脂の熱分解物、ピッチ・コークス等の多環炭化水素縮合高分子化合物の熱分解物等のリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に、化学的方法又は電気化学的方法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を用いる蓄電素子が提案されている（特許文献1参照）。

[0012] また、以下に示すように、正極活物質として活性炭、負極活物質として活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料に予めリチウムを吸蔵させた（充放電時に負極で発生するリチウムイオンの負極への吸蔵「ドーピング」・放出「アンドーピング」と区別するために、以下では「プリドーピング」ともいう。）炭素質材料を用いる電極、及び／又は蓄電素子が提案されている（特許文献2～6参照）。この複合多孔性材料を負極に用いたリチウムイオンキャパシタは、黒鉛等の他の材料を負極に用いたリチウムイオンキャパシタと比較して表面積が大きいため、内部抵抗が低いという特徴を有する。

[0013] 特許文献2には、炭素質材料の活性炭に対する重量比（以下、「前記重量比」ともいう。）が50%の負極活物質に、電気化学的にリチウムをプリドーピングする（プリドーピング量をAとする）ことによって、放電容量（Bとする）を605mAh/g、初期効率（B/Aで求められる）を56%とした電極の記載がある。

[0014] 特許文献3には、前記重量比が50%または29%の負極活物質に、電気化学的にリチウムをプリドーピングすることによって、放電容量（B）を605mAh/g、初期効率（B/A）を56%とした電極、及び放電容量（B）を560mAh/g、初期効率（B/A）を51%とした電極の記載が

ある。また、前記重量比が50%の負極活物質に、電気化学的にリチウムを1000mAh/gまたは500mAh/gプリドーピングした負極を有するリチウムイオンキャパシタの記載がある。

[0015] 特許文献4には、前記重量比が25%~100%の負極活物質に、電気化学的にリチウムをプリドーピングすることによって、脱ドーピング容量(B)を337~449mAh/g、初期効率(B/A)を35.1%~66.7%とした電極の記載がある。また、前記重量比が31.6%~69.7%の負極活物質に、電気化学的にリチウムを400mAh/g~700mAh/gプリドーピングした負極を有するリチウムイオンキャパシタの記載がある。

[0016] 特許文献5には、前記重量比が16.3%~77.3%の負極活物質に、電気化学的にリチウムをプリドーピングすることによって、脱ドーピング容量(B)を312~456mAh/g、初期効率(B/A)を27.1%~66.7%とした電極の記載がある。また、前記重量比が46.4%の負極活物質に、電気化学的にリチウムを500mAh/gプリドーピングした負極を有するリチウムイオンキャパシタの記載がある。

[0017] 特許文献6には、前記重量比が62%~97%の負極活物質に、電気化学的にリチウムを700mAh/g~1500mAh/gプリドーピングした負極を有するリチウムイオンキャパシタの記載がある。特許文献6記載のリチウムイオンキャパシタにおいては、リチウムイオンをプリドープする量を制御することでフロート充電試験で評価される耐久性が向上することが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特開平8-107048号公報

特許文献2：特開2001-229926号公報

特許文献3：国際公開第2002/041420号パンフレット

特許文献4：特開2003-346801号公報

特許文献5：特開2003-346802号公報

特許文献6：特開2010-267875号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 上述の、活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料にリチウムイオンをプリドープさせて成る負極活物質の検討においては、特許文献2～5に記載のように、電極としては広い範囲の炭素質材料の該活性炭に対する重量比率と、リチウムイオンのプリドープ量に対する初期効率（ B/A ：負極にプリドープしたリチウムイオンの総量に対する負極から脱ドープ可能なリチウムイオン量の重量比）が評価されており、その値が高いことを判定基準として、リチウムイオンキャパシタの製造条件が定められてきた。その値が高いことは、リチウムイオンキャパシタの負極に用いた際、キャパシタの充放電過程において負極電位を低電位で使用することができ好ましいからである。その結果として、リチウムイオンキャパシタの負極としては、炭素質材料の該活性炭に対する重量比率が25～100%の広い範囲において、リチウムイオンのプリドープ量が400～700mAh/gと小さい範囲のものが最適と考えられていた（特許文献3に一例のみ1000mAh/gあり）。

[0020] これに対して、特許文献6では、リチウムイオンキャパシタの負極として、炭素質材料の該活性炭に対する重量比率が62～97%と大きい値の場合に、リチウムイオンのプリドープ量を700～1500mAh/gと大きくすることが耐久性の向上に効果を奏することが示されている。

[0021] 上述の特許文献6に記載のリチウムイオンキャパシタは、出力特性、及び耐久性に優れているものの、更なる出力特性と耐久性の向上と、負極活物質層の厚みを薄膜化し、キャパシタ体積を小さくすることでより高エネルギー密度化することが望まれる。しかしながら、特許文献6記載の発明において、負極活物質層の膜厚を実施例の46μmよりも薄くすると、エネルギー密度は向上するものの、出力特性と耐久性が、膜厚が厚い場合と比較して低下

することが判明した。

[0022] 以上に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、高エネルギー密度、高出力特性、及び高耐久性の非水系リチウム型蓄電素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者らは、前記課題を解決すべく研究を進めた結果、負極活物質の初回りリチウム充放電特性において、下記１）及び２）：

１）充電量が 1100mAh/g 以上 2000mAh/g 以下である；及び

２）負極電位が $0\sim 0.5\text{V}$ 間の放電量が 100mAh/g 以上である；を同時に満足することにより、高出力特性を維持しつつ、高エネルギー密度及び耐久性を両立させることができる非水系リチウム型蓄電素子が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0024] すなわち、本発明は、以下のとおりのものである：

[１]

負極集電体と該負極集電体の片面または両面に積層された負極活物質層とから成る負極、正極集電体と該正極集電体の片面または両面に積層された正極活物質層とから成る正極、及びセパレータから成る電極体、並びにリチウム塩を含む非水系電解液が外装体に収納されて成る非水系リチウム型蓄電素子であって、

該負極活物質層に含まれる負極活物質の初回りリチウム充放電特性において、下記１）及び２）：

１）充電量が 1100mAh/g 以上 2000mAh/g 以下である；及び

２） $0\sim 0.5\text{V}$ の負極電位において、放電量が 100mAh/g 以上である；

を同時に満足することを特徴とする前記非水系リチウム型蓄電素子。

[２]

負極集電体と該負極集電体の片面または両面に積層された負極活物質層と

から成る負極、正極集電体と該正極集電体の片面または両面に積層された正極活物質層とから成る正極、及びセパレータから成る電極体、並びにリチウム塩を含む非水系電解液が外装体に収納されて成る非水系リチウム型蓄電素子であって、

該負極活物質層に含まれる負極活物質が、活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材料を含み、かつ下記 i) 及び i i) :

i) 該ピッチ炭の該活性炭に対する重量比率が、10%以上60%以下であり、かつ該ピッチ炭の原料であるピッチの軟化点が100℃以下である；及び

i i) 該負極活物質はBET比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつリチウムイオンが、単位重量当たり $1100\text{ mAh/g} \sim 2000\text{ mAh/g}$ ドープされている；

を同時に満足することを特徴とする前記非水系リチウム型蓄電素子。

[3]

該負極活物質が活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材料を含み、かつ該複合多孔性材料は、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1}(\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_{m2}(\text{cc/g})$ とすると、下記 i) ~ i i i) :

i) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ かつ $0.010 \leq V_{m2} \leq 0.200$;

i i) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ かつ $0.200 \leq V_{m2} \leq 0.400$; 及び

i i i) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.100$ かつ $0.400 \leq V_{m2} \leq 0.650$;

の少なくとも1つを満たす、[1] または [2] に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[4]

以下の：

B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å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 Å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、

$$0.050 \leq V_1 \leq 0.500、$$

$$0.005 \leq V_2 \leq 1.000、かつ、$$

$$0.2 \leq V_1 / V_2 \leq 20.0、$$

を満たす活性炭を不活性雰囲気下でピッチと熱反応させて、該活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材料を製造する工程；

該複合多孔性材料と結着剤と溶媒を含むスラリーを負極集電体の片面または両面に塗布して乾燥させて、該複合多孔性材料を含む負極活物質層を製造する工程；及び

該複合多孔性材料の単位重量当たり1100 mAh/g以上2000 mAh/g以下のリチウムイオンを負極にプリドープする工程；

を含む、[1]～[3]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子の製造方法。

[5]

該正極活物質層に含まれる正極活物質は、 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有し、B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量 V_1 (cc/g)が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ であり、MP法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_2 (cc/g)が $0.92 < V_2 \leq 3.0$ であり、かつ平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である活性炭を含み、そして該正極活物質層は、 $0.40 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.70 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下のかさ密度を有する、[1]～[3]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[6]

該セパレータを非拘束状態で1時間に亘って100℃に保ったときに、該セパレータの熱収縮率が、第一の方向では3%以上10%以下であり、かつ

、第一の方向と直交する第二の方向では2%以上10%以下であり、

該正極電極体の該正極活物質層の正極面積又は該負極電極体の該負極活物質層の負極面積のいずれか大なる電極面積と該セパレータの面積とが、（セパレータ面積）＞（電極面積）の関係にあり、かつ、

上面視における、該セパレータの第一の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における該電極面積と該セパレータとが重なる部分の長さをAとし、該電極面積と該セパレータが重ならない部分の長さを L_1 、 L_1' とした時、 L_1 、 L_1' のいずれかが最も短くなるような任意の直線の L_1 又は L_1' を下記式（1）：

$$X^1 = (L_1 \text{ 又は } L_1' / (A / 2)) \times 100$$

に代入して求めた X^1 と、

上面視における、該セパレータの第二の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における該電極面積と該セパレータとが重なる部分の長さをBとし、該電極面積と該セパレータが重ならない部分の長さを L_2 、 L_2' とした時、 L_2 、 L_2' のいずれかが最も短くなるような任意の直線の L_2 又は L_2' を下記式（2）：

$$X^2 = (L_2 \text{ 又は } L_2' / (A / 2)) \times 100$$

に代入して求めた X^2 が、いずれも、0.5以上8.0以下である、[5]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

発明の効果

[0025] 本発明の非水系リチウム型蓄電素子は、高出力特性を維持しつつ、高エネルギー密度及び耐久性の両立を可能とする。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]（a）本発明の蓄電素子の一態様を示す平面方向の断面模式図である。

（b）本発明の蓄電素子の一態様を示す厚み方向の断面模式図である。

[図2]正極電極体の正極活物質層の面積又は負極電極体の負極活物質層の負極面積のいずれかである電極面積とセパレータの面積との関係を説明する概略図である。

[図3]マージンの概念を説明する概略図である。

[図4]加熱プレスに用いる設備の概略図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0028] <1. 負極>

本発明における非水系リチウム型蓄電素子用負極は、負極集電体上に負極活物質層を設けたものである。

[0029] <1. 1. 負極活物質>

本発明における負極活物質は、負極活物質層に含まれ、かつ以下の1)、2)を同時に満足することを特徴とする：

作用極が負極、対極がリチウム、参照極がリチウム、電解液がエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比1：4で混合した溶媒に1 mol/LとなるLiPF₆を溶解したものにおける3極式セルにおいて、電流値が負極活物質当り100 mA/gとなる値であり、かつセル温度が45℃であるという条件下で、定電流にてリチウムを充電し、負極電位が1 mVになると定電圧に切り替えて更に充電をし、定電流定電圧充電で合計40時間後の充電量を初回リチウム充電量とし、上記充電後、電流値が負極活物質当り50 mA/gとなる値であり、かつセル温度が45℃であるという条件下で、定電流にて負極電位が2.5 Vになるまでリチウムを放電した際の放電量を初回リチウム放電量としたとき、
初回リチウム充放電特性において、

1) 充電量が1100 mAh/g以上2000 mAh/g以下である；及び

2) 0～0.5 Vの負極電位において、放電量が100 mAh/g以上である。

[0030] 1)については、充電量が1100 mAh/g以上あれば負極内の負極活物質量を少なくすることができ、負極活物質層を薄くすることが可能となり蓄電素子が高エネルギー密度を発現することができ、充電量が2000 mA

h/g以下であれば、負極活物質の細孔量が多くなりすぎず、負極活物質層の嵩密度を高めることができる。以上より、好ましくは、充電量が1200mAh/g以上1700mAh/g以下であり、更に好ましくは、充電量が1300mAh/g以上1600mAh/g以下である。

[0031] 2)については、負極電位が0~0.5Vの間にあるときに、放電量が100mAh/g以上あれば、蓄電素子とした際の充放電過程において、負極電位を低電位で作動させることが可能となり、高耐久性を発現することができる。以上より、好ましくは、負極電位が0~0.5V間の放電量が120mAh/g以上であり、更に好ましくは、140mAh/g以上である。

[0032] 本発明における負極活物質は、活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材料を含むことが好ましい。

[0033] 本発明の複合多孔性材料を含んだ負極活物質は、以下のi)及びii)を同時に満足することを特徴とする：

i) 該ピッチ炭の該活性炭に対する重量比率が、10%以上60%以下であり、かつ該ピッチ炭の原料であるピッチの軟化点が100℃以下である；及び

ii) 該負極活物質はBET比表面積が350m²/g~1500m²/gであり、かつリチウムイオンが、単位重量当たり1100mAh/g~2000mAh/gドープされている。

[0034] i) について以下に説明する。

該ピッチ炭の該活性炭に対する重量比率が10%以上あれば、該活性炭が有していたマイクロ孔を該ピッチ炭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ことで耐久性を損なわない。また炭素質材料の重量比率が60%以下であれば、複合多孔性材料の細孔を適度に保持することで比表面積を大きくでき、リチウムイオンのプリドープ量を高めることができる結果、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。以上より、この重量比率は、好ましくは15%以上55%以下であり、より好ましくは18%以上50%以下であり、特に好ましくは20%以

上47%以下である。

[0035] さらに、該ピッチ炭の原料であるピッチの軟化点が100℃以下であれば、理論に拘束されるものではないが、該活性炭が有していたマイクロ孔を該ピッチ炭で適度に埋めることができ、初回リチウム充放電特性の充放電効率が向上することで、負極電位が0～0.5Vの間にあるときに放電量を大きくすることが可能となり、耐久性を向上できる。以上より、ピッチの軟化点は、好ましくは90℃以下であり、更に好ましくは50℃以下である。また、ピッチの軟化点は、約35℃以上であることが好ましい。

[0036] ii) について以下に説明する。

該負極活物質のBET法における比表面積は、350m²/g以上であると負極活物質の細孔を適度に保持することができ、リチウムイオンのドープ量を高めることができる結果、負極の薄膜化が可能となる。一方で、この比表面積は、1500m²/g以下であると活性炭のマイクロ孔を適度に埋めることができ、初回リチウム充放電特性の充放電効率が向上することで、負極電位が0～0.5Vの間にあるときに放電量を大きくすることが可能となり、耐久性を向上できる。以上より、この比表面積は、好ましくは350m²/g～1100m²/gであり、更に好ましくは370m²/g～600m²/gである。

[0037] さらに、該負極活物質にはリチウムイオンをドープする（プリドーピング）。このプリドーピング量は該複合多孔性材料の単位重量当たり1100mAh/g以上2000mAh/g以下である。このプリドーピング量は、好ましくは1200mAh/g以上1700mAh/g以下であり、更に好ましくは1300mAh/g以上1600mAh/g以下である。リチウムイオンをプリドーピングすることで、負極電位が低くなり、正極と組み合わせたときにセル電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなるため高容量となり、高いエネルギー密度が得られる。

[0038] 本発明の非水系リチウム型蓄電素子用負極においては、該プリドーピング量が1100mAh/g以上であれば、負極材料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十分にプリドーピングされ、更に所望のリチウム量に対する負極活物質量を低減することができるため、負極膜厚を薄くすることが可能となり、高い耐久性、出力特性、及び高エネルギー密度が得られる。また、該プリドーピング量は、高いほど負極電位が下がり、耐久性及びエネルギー密度は向上するが、 2000 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恐れが少ない。

[0039] 上記負極活物質は、1種類のみで使用するか、又は2種以上を混合して使用してもよい。

[0040] 複合多孔性材料は、例えば、活性炭とピッチを共存させた状態で熱処理することにより得ることができる。

[0041] 上記の複合多孔性材料の原料に用いる活性炭は、得られる複合多孔性材料が所望の特性を発揮する限り、活性炭とする前の原材料に特に制限はなく、石油系、石炭系、植物系、高分子系など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。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の活性炭粉末を用いることが好ましい。より好ましくは、平均粒子径は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0042] 本発明における平均粒子径とは、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% となる点の粒子径を 50% 径とし、その 50% 径（Median径）のことを指すものである。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で測定することができる。

[0043] 一方、上記の複合多孔性材料の原料に用いるピッチは、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、原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイルなど）、サーマルクラッカーからのボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタールなどが例示される。

[0044] 複合多孔性材料は、活性炭の表面でピッチの揮発成分又は熱分解成分を熱反応させることにより、該活性炭にピッチ炭を被着させることにより得られ

る。この場合、 $200 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 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°C 以上で該被着成分がピッチ炭となる反応が進行する。熱処理時のピーク温度は、得られる複合多孔性材料の特性、熱反応パターン、熱反応雰囲気などにより適宜決定されるものであるが、 400°C 以上であることが好ましく、より好ましくは $450^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 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時間であればよく、好ましくは1時間～7時間、より好ましくは2時間～5時間である。 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度のピーク温度で2時間から5時間熱処理する場合、活性炭表面に被着しているピッチ炭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。

[0045] 上記の複合多孔性材料の製造方法は、例えば、ピッチ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、気相でピッチ炭を被着させる方法が挙げられる。また、活性炭とピッチを予め混合し熱処理する方法、又は溶媒に溶解させたピッチを活性炭に塗布して乾燥させた後に熱処理する方法も利用することができる。

[0046] 複合多孔性材料は、活性炭の表面にピッチ炭を被着させたものであるが、活性炭の細孔内部にピッチを被着させた後の細孔分布が重要であり、メソ孔量及びマイクロ孔量により規定できる。すなわち、複合多孔性材料は、B J H法により算出した直径 $20 \text{ \AA}$ 以上 $500 \text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1} (\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20 \text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_{m2} (\text{cc/g})$ とするとき、下記Ⅰ)～Ⅲ)：

Ⅰ) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ かつ $0.010 \leq V_{m2} \leq 0.200$ ；

Ⅱ) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ かつ $0.200 \leq V_{m2} \leq 0.400$ ；及び

Ⅲ) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.100$ かつ $0.400 \leq V_{m2} \leq 0.650$ ；

の少なくとも1つを満たすことが好ましい。

[0047] メソ孔量 V_{m1} が上限値以下 ($V_{m1} \leq 0.300$) であれば、複合多孔性材料の比表面積を大きくすることができ、リチウムイオンのプリドープ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ため、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} が上限値以下 ($V_{m1} \leq 0.650$) 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。一方、メソ孔量 V_{m1} 及びマイクロ孔量 V_{m2} が下限値以上 ($0.010 \leq V_{m1}$ 、 $0.010 \leq V_{m2}$) であれば、高出力特性が得られる。

[0048] 複合多孔性材料は、上記 I) ~ III) 中でも、上記 I) 又は II) を満たすことが好ましい。また、上記 I) において、メソ孔量 V_{m1} は、 $0.050 \leq V_{m1} \leq 0.300$ であることが好ましい。

[0049] 本発明において、マイクロ孔量及びメソ孔量は以下のような方法により求めた値である。すなわち、試料を 500°C で一昼夜真空乾燥し、窒素を吸着質とし吸脱着の等温線の測定を行なう。このときの脱着側の等温線を用いて、マイクロ孔量はMP法により、メソ孔量はBJH法により算出した。MP法とは、「t-プロット法」(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4, 319 (1965))を用いて、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、およびマイクロ孔の分布を求める方法を意味する。MP法は、M. 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))。また、BJH法とは、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. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951))。

[0050] 本発明においては、上述のように、活性炭の表面にピッチ炭を被着した後

のメソ孔量及びマイクロ孔量が重要であるが、本発明で規定した細孔分布範囲の複合多孔性材料を得る為には、原料に用いる活性炭の細孔分布が重要である。

[0051] 上記の活性炭は、B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å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 Å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、 $0.050 \leq V_1 \leq 0.500$ 、 $0.005 \leq V_2 \leq 1.000$ 、そして $0.2 \leq V_1 / V_2 \leq 20.0$ であることが好ましい。

[0052] メソ孔量については、 $0.050 \leq V_1 \leq 0.350$ 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、 $0.22 \leq V_1 / V_2 \leq 10.0$ がより好ましく、 $0.25 \leq V_1 / V_2 \leq 10.0$ が更に好ましい。上限を超える場合、すなわち活性炭のメソ孔量 V_1 が0.5より多い場合及びマイクロ孔量 V_2 が1.0より多い場合、上記本発明の複合多孔性材料の細孔構造を得る為には多くのピッチ炭を被着させる必要があり、細孔構造を制御し難くなる。

[0053] また、上記の複合多孔性材料を製造する工程は、一般の表面コーティングとは異なり、活性炭の表面にピッチ炭を被着させた後にも凝集の発生が少なく、被着前後の平均粒子径にはほとんど変化がないことを特徴とする。このような上記の複合多孔性材料を製造する工程の特徴と、後述される実施例から明らかなように、被着後にマイクロ孔量及びメソ孔量が減少していることから、本発明においては、ピッチの揮発成分、又は熱分解成分の大部分は、活性炭の細孔内に被着し、この被着成分がピッチ炭となる反応が、進行したものと推測できる。

[0054] 本発明における複合多孔性材料の平均粒子径は、上述のように、被着前の活性炭とほとんど変わらないが、 $1 \mu\text{m}$ 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. $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。上限については、より好ましくは $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば十分な耐久性が保たれる。ここで言う複合多孔性材料の平均粒子径の測定方法は、上述の原料に用いる活性炭と同様の方法である。

[0055] 上記の複合多孔性材料において、平均細孔径は、高出力特性にする点から、 $28\text{ }\text{\AA}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{ }\text{\AA}$ 以上であることがより好ましい。一方、高エネルギー密度にする点から、 $65\text{ }\text{\AA}$ 以下であることが好ましく、 $60\text{ }\text{\AA}$ 以下であることがより好ましい。本明細書では、平均細孔径とは、液体窒素温度における各相対圧力下での窒素ガスの各平衡吸着量を測定して得られる重量当たりの全細孔容積をBET比表面積で除して求めたものを意味する。

[0056] 上記の複合多孔性材料において、水素原子／炭素原子の原子数比（以下、 H/C ともいう。）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 が上限値を上回る場合には、活性炭表面に被着している炭素質材料多環芳香族系共役構造が十分に発達していないので、容量（エネルギー密度）及び充放電効率が低くなる。一方、 H/C が下限値を下回る場合には、炭素化が過度に進行して、十分なエネルギー密度が得られない場合がある。なお、 H/C は元素分析装置により測定される。

[0057] また、上記の複合多孔性材料は、原料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、該複合多孔性材料は、 (002) 面の面間隔 d_{002} が $3.60\text{ }\text{\AA}$ 以上 $4.00\text{ }\text{\AA}$ 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 $8.0\text{ }\text{\AA}$ 以上 $20.0\text{ }\text{\AA}$ 以下であるものが好ましく、 d_{002} が $3.60\text{ }\text{\AA}$ 以上 $3.75\text{ }\text{\AA}$ 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 $11.0\text{ }\text{\AA}$ 以上 $16.0\text{ }\text{\AA}$ 以下であるものがより好ましい。

[0058] <1. 2. 負極活物質層のその他の成分>

負極活物質層には、必要に応じて、負極活物質の他に導電性フィラー、結着剤を添加することができる。導電性フィラーの種類としては、特に制限されるものではないが、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維が例示される。導電性フィラーの添加量は、例えば、負極活物質に対して0～30質量%が好ましい。また、結着剤としては、特に制限されるものではないが、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）、スチレンーブタジエン共重合体などを用いることができる。結着剤の添加量は、例えば、負極活物質に対して3～20質量%の範囲が好ましい。

[0059] <1. 3. 負極の成型>

非水系リチウム型蓄電素子用負極は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電極成型手法により製造することが可能であり、例えば、負極活物質、導電性フィラー、結着剤を溶媒に分散させ、スラリー状にし、活物質層を集電体上に塗布して乾燥し、必要に応じてプレスすることにより得られる。また、溶媒を使用せずに、乾式で混合し、活物質をプレス成型した後、導電性接着剤等を用いて集電体に貼り付けることも可能である。

[0060] 非水系リチウム型蓄電素子用負極は、負極活物質層を集電体の片面のみに形成したものでもよいし、両面に形成したものでもよい。該負極活物質層の厚さは、片面当たり15 μm 以上45 μm 以下であり、好ましくは20 μm 以上40 μm 以下である。この厚さが15 μm 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。一方で、この厚さが45 μm 以下であれば、セル体積を縮小することによりエネルギー密度を高めることができる。

[0061] なお、集電体に孔があるときには、負極活物質層の厚さとは、集電体の孔を有していない部分の片面当たりの厚さの平均値をいう。この場合、孔としては、例えば、パンチングメタルの貫通孔部分、エキスパンドメタルの開孔部分などが挙げられる。

[0062] また、負極活物質層の嵩密度は、好ましくは0.60 g/cm^3 以上1.2 g/cm^3 以下であり、更に好ましくは0.70 g/cm^3 以上1.0 g/cm^3 以下である。

m^3 以下である。嵩密度が 0.60 g/cm^3 以上であれば十分な強度を保つことができると共に、活物質間の十分な導電性を発現することができる。また、 1.2 g/cm^3 以下であれば活物質層内でイオンが十分に拡散できる空隙が確保できる。

[0063] 負極集電体の材料は、蓄電素子を形成した際、溶出、反応などの劣化が起これない材料であれば特に制限はなく、例えば、銅、鉄、ステンレス等が挙げられる。本発明の非水系リチウム型蓄電素子用負極においては、銅を負極集電体とすることが好ましい。負極集電体の形状は、金属箔又は金属の隙間に電極が形成可能である構造体を用いることができ、金属箔は貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、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。また、負極集電体の厚みは、負極の形状又は強度を十分に保持できれば特に制限はないが、例えば、 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

[0064] <1. 4. 負極活物質へのリチウムイオンのプリドープ>

非水系リチウム型蓄電素子用負極にリチウムイオンをプリドープする方法は、既知の方法を用いることができる。例えば、負極活物質を電極に成型した後、該負極電極を作用極、金属リチウムを対極に使用し、非水系電解液を組み合わせた電気化学セルを作製し、電気化学的にリチウムイオンをプリドープする方法が挙げられる。また、該負極電極に金属リチウム箔を圧着し、非水系電解液に入れることで負極にリチウムイオンをプリドープすることも可能である。

[0065] <1. 5. エネルギー密度と出力特性と耐久性との両立>

エネルギー密度、出力特性及び耐久性の全てに優れた負極を提供するという観点から、活性炭の表面にピッチ炭を被着させた負極活物質に複合多孔性材料を含み、その負極活物質が、下記 i) 及び ii) :

i) 該ピッチ炭の該活性炭に対する重量比率が、 10% 以上 60% 以下であり、かつ該ピッチ炭の原料であるピッチの軟化点が 100°C 以下である；及び

i i) 該負極活物質はBET比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつリチウムイオンが、単位重量当たり $1100\text{ mAh/g} \sim 2000\text{ mAh/g}$ ドープされている；
を満たすことが好ましい。

[0066] より詳細には、エネルギー密度〔蓄電素子の容量（mAh）／負極の体積（ cm^3 ）〕を向上させるために、負極活物質層の厚さを $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調整するとともに、ピッチ炭／活性炭（重量比）と、ピッチの軟化点を、負極の耐久性を損なわず、かつリチウムイオンのプリドープ量を高めることができる範囲に調整することが好ましい。

[0067] <2. 正極>

本発明における非水系リチウム型蓄電素子用正極は、正極集電体上に正極活物質層を設けたものである。

[0068] <2. 1. 正極活物質>

正極活物質層は正極活物質と結着剤を含有し、必要に応じて導電性フィラーを含有する。正極活物質としては、以下の活性炭1又は活性炭2が好ましく使用される。

[0069] （活性炭1）

活性炭1の種類及びその原料には特に制限はないが、高容量（すなわち高エネルギー密度）と高出力特性（すなわち高出力密度）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、BJH法により算出した直径 $20\text{ }\text{\AA}$ 以上 $500\text{ }\text{\AA}$ 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 $20\text{ }\text{\AA}$ 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、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及び $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ を満たし、かつBET法により測定される比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭が好ましい。

[0070] メソ孔量 V_1 は、正極材料を蓄電素子に組み込んだときの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く、また、蓄電素子の容量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。また上記V1は、より好ましくは0.35cc/g以上0.7cc/g以下、さらに好ましくは、0.4cc/g以上0.6cc/g以下である。

[0071] 一方、マイクロ孔量V2は、活性炭1の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、0.5cc/g以上であることが好ましく、また、活性炭1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、1.0cc/g以下であることが好ましい。また上記V2は、より好ましくは、0.6cc/g以上、1.0cc/g以下、さらに好ましくは、0.8cc/g以上、1.0cc/g以下である。

[0072] また、マイクロ孔量V2に対するメソ孔量V1の比($V1/V2$)は、 $0.3 \leq V1/V2 \leq 0.9$ の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を得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、 $V1/V2$ が0.3以上であることが好ましく、また、高出力特性を得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、 $V1/V2$ は0.9以下であることが好ましい。また、より好ましい $V1/V2$ の範囲は、 $0.4 \leq V1/V2 \leq 0.7$ 、さらに好ましい $V1/V2$ の範囲は、 $0.55 \leq V1/V2 \leq 0.7$ である。

[0073] ここで、活性炭1のマイクロ孔量及びメソ孔量は、上述の複合多孔性材料と同様な方法により求められる値である。

[0074] 活性炭1の平均細孔径は、出力を最大にする点から、17Å以上であることが好ましく、18Å以上であることがより好ましく、20Å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、25Å以下であることが好ましい。本明細書で記載する平均細孔径とは、液体窒素温度における各相対圧力下での窒素ガスの各平衡吸着量を測定して得られる重量当たりの全細孔容積をBET比表面積で除して求めたものを指す。

[0075] 活性炭1のBET比表面積は、1500m²/g以上3000m²/g以下であることが好ましく、1500m²/g以上2500m²/g以下であることが

より好ましい。BET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、一方、BET比表面積が $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 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傾向がある。

[0076] 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ような原料及び処理方法を用いて得ることができる。

[0077] 本発明の実施形態では、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く、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、ポリクロロプレン等の合成ゴム；その他合成木材、合成パルプ等、及びそれらの炭化物が挙げられる。これらの原料の中でも、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。

[0078] 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。

[0079] 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、 $400\sim 700^\circ\text{C}$ （好ましくは $450\sim 600^\circ\text{C}$ ）程度で30分～10時間程度に亘って焼成する方法が挙げられる。

[0080] 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。

[0081] この賦活方法では、賦活ガスを $0.5 \sim 3.0 \text{ kg/h}$ （好ましくは $0.7 \sim 2.0 \text{ kg/h}$ ）の割合で供給しながら、上記炭化物を $3 \sim 12$ 時間（好ましくは $5 \sim 11$ 時間、さらに好ましくは $6 \sim 10$ 時間）かけて $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ まで昇温して賦活するのが好ましい。

[0082] さらに、上記炭化物の賦活処理に先立ち、あらかじめ上記炭化物を 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°C 未満の温度で焼成してガス賦活することができる。

[0083] 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及び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、本発明の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。

[0084] 活性炭 1 の平均粒径は、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。本明細書で記載する平均粒径とは、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。

[0085] 上記平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 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。一方で、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 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。さらに、上記平均粒径は、好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0086] （活性炭 2）

正極活物質は、BJH 法により算出した直径 $20 \text{ \AA}$ 以上 $500 \text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1 \text{ (cc/g)}$ 、MP 法により算出した直径 $20 \text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2 \text{ (cc/g)}$ とする時、 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ かつ $0.92 < V_2 \leq 3.0$ を満たす活性炭 2 を含むことが好ましい。

[0087] メソ孔量 V_1 は、正極材料を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く、また、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。また、 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。

[0088] 一方、マイクロ孔量 V_2 は、活性炭 2 の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、 0.92 cc/g より大きい値であることが好ましく、また、活性炭 2 の電極としての密度を増加させ、単位体積あたりの容量を増加させるという観点から、 3.0 cc/g 以下であることが好ましい。また、 V_2 は、より好ましくは、 1.0 cc/g より大きく、 2.5 cc/g 以下であり、さらに好ましくは 1.5 cc/g 以上 2.5 cc/g 以下である。

[0089] 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また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 B E T 比表面積が高いものとなる。具体的な B E T 比表面積の値としては、 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。B E T 比表面積が $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 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傾向がある。

[0090] 上記のような特徴を有する活性炭 2 は、例えば、以下に説明する原料及び処理方法を用いて得ることができる。

[0091] 活性炭 2 の原料として用いられる炭素質材料としては、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、ヤシ殻などの植物系原料；石油ピッチ、コークスなどの化石系原料；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などの各種合成樹脂などが挙げられる。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 2 を作製するのに適しており特に好ましい。

[0092] これらの原料を炭化する方式、又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など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、アルゴンなどの不活性ガス、また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 400～700℃程度で 0.5～10 時間程度焼成する方法が一般的である。

[0093] [粉碎・分級工程]

本発明では、上記炭素質材料（炭化物）を賦活する前に予め粉碎・分級しておくことが重要である。効率的に賦活化できるとともに、賦活化後の粉碎をした場合の新生界面による特性低下を防止することが可能となるからである。

[0094] 炭素質材料を予め粉碎する方法を以下に述べる。

粉碎する方法には、乾式粉碎、湿式粉碎いずれの方法でも構わないが、粉碎速度、連続操作性や動力消費量の点から、湿式粉碎が好ましい。湿式粉碎の場合、具体的には以下の条件を採用することができる。まず、金属、メノウやセラミック等の硬質な容器に、粉碎を施す試料と金属、ジルコニアやセラミック等の硬質なビーズ、溶媒を入れて粉碎を行う。容器は密閉できるものが好ましく、粉碎時には窒素、アルゴン等の不活性ガスで容器内部を置換することが好ましい。溶媒は水、有機溶媒を用いることができるが、沸点の低い有機溶媒は引火の危険性があるため適さない。粉碎時間は得られる資料の粒径により調整するが、長時間の粉碎は不純物が混入するおそれがある。粉碎によって、粒度分布が広がるので、篩によって分級することが好ましい。分級の結果、本発明では、1 μm から 30 μm の間で分級することができる。上記の粉碎・分級工程で得られた炭素質材料を以下の方法で炭化し炭化物とする。

[0095] 粉碎・分級後の炭化物の賦活方法としては、水蒸気、二酸化炭素、酸素などの賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法、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製作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 などのアルカリ金属化合物との重量比が1 : 1以上となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で、0.5～5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。

[0096] 本発明では、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以上で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。

[0097] 尚、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を多めにして KOH と混合する。いずれの孔量も大きくするためには、炭化物と KOH の比について KOH を多めにする。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。

[0098] 本発明の非水系リチウム型蓄電素子に使用する活性炭2の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $7 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が異なる2種の活性炭の混合物を使用してもよい。ここで平均粒径とは、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%となる点の粒子径を50%径とし、その50%径（Median径）のことを指すものである。

[0099] 正極活物質中に、前記特定のV1及びV2を有する活性炭以外の材料（例えば、前記特定のV1及びV2を有さない活性炭、リチウムと遷移金属の複合酸化物など）を含む場合は、前記特定のV1及びV2を有する活性炭の含

有量は、全正極活物質の50重量%より多いものとする。前記特定のV1及びV2を有する活性炭の全正極活物質における含有量は、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、100重量%であることが最も好ましい。

[0100] <2. 2. 正極活物質層のその他の成分および正極の成型>

正極は、正極活物質層を正極集電体の片面のみに形成したものでもよいし、両面に形成したものでもよい。該正極活物質層の厚みは、例えば、片面あたり30 μ m以上200 μ m以下が好ましい。

[0101] 正極集電体の材質は、蓄電素子にした際、電解液への溶出又は反応などの劣化が起こらない導電性材質であれば特に制限はない。好適な材料としては、アルミニウムが挙げられる。正極集電体の形状は、金属箔又は金属の隙間に電極が形成可能である構造体（発泡体など）を用いることができる。金属箔は貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル等の貫通孔を有する金属箔でもよい。また、正極集電体の厚みは、電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、強度、導電抵抗、体積あたりの容量の観点から、1～100 μ mが好ましい。

[0102] 正極活物質層に用いるバインダーは、特に制限されるものではないが、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）、スチレンーブタジエン共重合体などを用いることができる。正極活物質層におけるバインダーの含有量は、例えば、正極活物質100質量部に対して3～20質量部の範囲が好ましい。また、必要に応じて、正極活物質層には導電性フィラーを添加することができる。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、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維が例示される。導電性フィラーの添加量は、例えば、活物質100質量部に対して0～30質量部が好ましい。

[0103] 正極は、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の公知の電極成形手法を利用して製造することが可能であり、例えば、正極活物質、導電性フ

ィラー、バインダーを溶媒に分散させたスラリーを、正極活物質層として正極集電体上に塗布する塗布工程、溶媒を乾燥させる乾燥工程、そして加圧によって正極活物質層のかさ密度を向上させる加圧工程を行うことにより得られる。

[0104] 正極活物質層のかさ密度は、 0.40 g/cm^3 以上であり、好ましくは 0.45 g/cm^3 以上、かつ 0.70 g/cm^3 以下の範囲である。かさ密度が 0.40 g/cm^3 以上であれば、体積当たりの電極の容量を大きくすることができ、蓄電素子の小型化を達成できる。また、かさ密度が 0.70 g/cm^3 以下であれば、正極活物質層内の空隙における電解液の拡散が十分となり大電流での充放電特性が高いと考えられる。

[0105] 本発明の1つの実施態様で用いられる正極活物質層のかさ密度は、特定のミクロ孔量及びメソ孔量を有することに起因して、同じ方法で作製した通常の活性炭の活物質層のかさ密度に比べて小さい。その場合、正極活物質層として成形した状態において上記のかさ密度を達成するために、例えば、表面温度が前記バインダーの融点マイナス 40°C 以上、かつ融点以下の温度に設定されたロールによって加熱しながら加圧する方法（以下「加熱プレス」ともいう。）を用いることができる。

[0106] また、溶媒を使用せずに、活性炭とバインダーとを乾式で混合して、前記バインダーの融点マイナス 40°C 以上、かつ融点以下の温度に加熱した状態で加圧して板状に成形する成形工程と、該成形された正極活物質層を導電性接着剤で正極集電体に貼り付ける接着工程とで行ってもよい。なお、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「DSC 7」を用いて、試料樹脂 10 mg を測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、温度 30°C から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 250°C 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。

[0107] 加熱プレス方法は、例えば、以下の工程で行うことができる。加熱プレス

に用いる設備は図4を参照して説明する。

正極集電体に正極活物質層を塗布した正極（17）を巻き取った巻き出しロール（12）を巻だしロール位置に設置する。図4に示すように、正極（17）を、第一のガイド（13）、加熱プレスロール（14）、第二のガイド（13）を順次経て、巻取りロール（15）に巻き取る。

[0108] 加熱プレスロール（14）の表面温度は、正極活物質層に含まれるバインダーの融点マイナス40℃以上、かつ融点以下の温度に設定するが、好ましくは融点マイナス30℃以上かつ融点以下、より好ましくは融点マイナス20℃以上、かつ融点以下の温度から選択する。例えば、バインダーにP V D F（ポリフッ化ビニリデン：融点150℃）を用いた場合は110～150℃の範囲に加温することが好ましく、120～150℃の範囲内で加温することがより好ましい。バインダーにスチレンーブタジエン共重合体（融点100℃）を用いた場合は60～100℃の範囲に加温することが好ましく、70～100℃の範囲で加温することがより好ましい。

[0109] 加熱プレスする際の加圧圧力、及びプレスを行う速度は、得られる正極のかさ密度により調整する。加熱プレスロールのプレス圧力は、油圧シリンダー（16）の圧力を調整して一定に保つ。プレスの圧力は50kgf/cm以上300kgf/cm以下が好ましい。プレス速度は15m/分以下の速度が好ましく、より好ましくは10m/分以下、更に好ましくは5m/分以下である。上記のプレス速度であると十分なかさ密度を得ることができる。

[0110] また、プレス圧力が高すぎる場合は活物質層が集電体から剥離するため、セルの抵抗や放電容量維持率等を測定してプレス圧力を決定することが好ましい。

[0111] プレスロール同士の距離（ロール間距離）は任意に選ぶことができる。一回目のプレスでは少なくともプレスする電極厚さより狭いロール間距離でプレスを行うが、電極厚さに近いロール間距離ではプレスによるかさ密度増加の効果が小さく、狭すぎる場合は活物質層が集電体から剥離するためセルの抵抗や放電容量維持率等を測定してロール間距離を選ぶことが好ましい。

[0112] 本発明の正極はプレスを2回以上行うことが好ましい。1回のプレスではかさ密度を十分に上げることができないか、かさ密度を上げるために、高すぎるプレス圧力又は狭すぎるロール間距離でプレスすることが必要となり、結果として剥離を引き起こし、セルの抵抗や放電容量維持率等の性能を低下させる。正極の損傷が著しい場合はセル作製が行えない場合もある。

[0113] 例えばプレスを2回以上プレスする場合は、ロール間距離は最初に実施するプレス時よりも二回目のプレス時のロール間距離が同等、より好ましくは狭くすることが好ましい。具体的には、一回目のロール間距離を1とすると、二回目のロール間距離は、0.4～0.6、更に三回目も行う場合には、二回目のロール間距離を1として三回目のロール間距離は0.2～0.4としてプレスを行うと求める嵩密度を得ることができる。必要に応じて更にプレスをしても構わない。但し、生産効率上、二回から三回程度のプレス回数が好ましい。また、二回以上プレスする場合、初回のプレスを室温で行っても構わない。

[0114] また、プレス圧力は最初に実施するプレス時に対して二回目のプレス時は同じか高くてもよい。プレス圧は高いほうが密度向上にとって好ましい。

[0115] 加熱プレスロール(14)を、正極(17)が巻出ロール(12)から巻取りロール(15)に送られる方向に自転させ、任意の速度に制御する。巻取りロール(15)は電極の張力が適正な値になるように自転して正極(17)を巻き取る。巻出しロール(12)は自転する必要はないが正極(17)がたるまない程度の張力を与える負荷であることが望ましい。

[0116] <3. 蓄電素子>

本発明の蓄電素子は、上記のようにして成型された正極及び負極、並びにセパレータが積層又は捲廻積層された電極体と、非水系電解液と、金属缶又はラミネートフィルムから形成された外装体を含む。

[0117] <3. 1. セパレータ>

本発明のキャパシタに用いられるセパレータは、正極電極体と負極電極体が直接電氣的に接触しないように絶縁すると共に、その内部の空隙に電解液

を保持して電極間のリチウムイオンの伝導経路を形成する役割を担う。本実施形態では、セパレータは、ポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂から成る。

[0118] 本発明の実施形態では、セパレータを非拘束状態で1時間に亘って100℃に保ったときに、セパレータの熱収縮率が、第一の方向では3%以上10%以下であり、かつ第一の方向と直交する第二の方向では2%以上10%以下である。セパレータの熱収縮率は、より好ましくは、第一の方向では4%以上9%以下であり、第二の方向では3%以上9%以下であり、さらに好ましくは、第一の方向では5%以上8%以下であり、第二の方向では3.5%以上5%以下である。

[0119] 第一の方向をMD方向（シート状に製膜されたセパレータをロールに巻き取る際の進行方向であり、「長手方向」ともいう）とし、第二の方向をTD方向（MD方向と直交する方向であり、「幅方向」又は「短手方向」ともいう）とするのが、セパレータの製造が容易となるので好ましい実施態様である（以降、第一の方向をMD、第二の方向をTDと表記する場合がある）。本明細書では、「非拘束状態」とは、対象が固定されていない状態を意味し、例えば、シート状態のセパレータをそのままオープンに入れることを意味する。この熱収縮率は、下記実施例に記載の方法に準じて測定される。

[0120] 更に、本発明の該正極電極体の正極活物質層の正極面積又は該負極電極体の負極活物質層の負極面積のいずれか大なる電極面積と該セパレータの面積とが、（セパレータ面積）＞（電極面積）であり、且つ、上面視における、該セパレータの第一の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における該電極面積と該セパレータとが重なる部分の長さをAとし、該電極面積と該セパレータが重ならない部分の長さを L_1 、 L_1' とした時、 L_1 、 L_1' のいずれかが最も短くなるような任意の直線の L_1 又は L_1' を下記式（1）：

$$X^1 = (L_1 \text{ 又は } L_1' / (A / 2)) \times 100$$

に代入して求めた X^1 と、

上面視における、該セパレータの第二の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における該電極面積と該セパレータとが重なる部分の長さを B とし、該電極面積と該セパレータが重ならない部分の長さを L_2 、 L_2' とした時、 L_2 、 L_2' のいずれかが最も短くなるような任意の直線の L_2 又は L_2' を下記式(2)：

$$X^2 = (L_2 \text{ 又は } L_2' / (A / 2)) \times 100$$

に代入して求めた X^2 が、いずれも0.5以上8.0以下である。

[0121] 図2により、 X^1 を求めるための A 、 L_1 及び L_1' について説明する。7は、セパレータを示し、10は、該正極電極体の正極活物質層の正極面積又は該負極電極体の負極活物質層の負極面積のいずれか大なる方の電極、11は、電極(10)における集電体(活物質層は塗布されていない部位)を示している。 X^2 についても同様である。

[0122] X^1 及び X^2 は好ましくは2.0以上6.0以下であり、更に好ましくは3.0以上5.0以下である。

[0123] 図3により、本発明における「マージン」の概念を説明する。

[0124] (1) 着目点

マージンを、電極からはみ出したセパレータの幅(L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4)と電極幅(A_1 、 A_2)との割合で規定した。

最も短い幅のマージン部分(L_1)が、最も早く加熱により電極の内側に縮み、短絡を生じることになる。 $(L_1 < L_3 < L_2 < L_4)$ 。そこで、最も短い幅のマージン部分(L_1)を様々な形状に対応する特定方法とした。

[0125] (2) 特定方法

まず、セパレータの方向を特定する。セパレータには製造上、MD方向、TD方向が存在し、流通品も分解して加熱し、熱収縮状態から方向が特定できる。よって、MD方向、TD方向で特定することとした。ここで、MD方向＝第一方向、TD方向＝第二方向とした。

[0126] 次いで、マージンを規定した。上記特定された方向に並行な任意の線を想定し、電極の幅(A_1 、 A_2)、セパレータのはみ出し幅(L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4)

を特定し、セパレータのはみ出し幅が最も短い L_1 を用いてマージンを規定した。

$$\text{マージン} = [L_1 / (A_1 / 2)] \times 100 (\%)$$

電極幅を $(A_1 / 2)$ を基準とすることで「 A_1 と L_1 、 L_3 」、「 A_2 と L_2 、 L_4 」の熱収縮の割合を均等化した。

[0127] ラミネートフィルム外装体を使用した密閉型の蓄電素子は、電解液の沸点を大幅に超える異常高温状態に長時間さらされると、電解液が気化して圧力により外装体が開封する。このようなセパレータは、異常高温状態の継続によりキャパシタ内の電解液が気化してその圧力により外装体を開封させる前にキャパシタを短絡させることができるので、キャパシタを破裂及び発火から防ぎ、安全性を向上させる観点から好ましい。ここで「破裂」とは、外装体の開封時に電極積層体が破壊されて電解液とともに飛散する状態をいう。

[0128] リチウムイオン電池のセパレータにおいては、異常高温時にシャットダウンさせることは必要であるが、さらに高温になることによりメルトダウンして正極電極体と負極電極体とが短絡することは可能な限り避ける必要がある。そのため、熱収縮率が低くメルトダウンし難いセパレータが使用されてきた。一方、リチウムイオンキャパシタのセパレータにおいては、異常高温時にシャットダウンさせる必要性はないと考えられてきたのでシャットダウンせず、さらに高温になってもメルトダウンもしない紙セパレータが使用されてきた。しかしながら、本発明者は、リチウムイオンキャパシタにおいても、高容量・高出力化を進めると破裂・発火のリスクがあり、それを防止するには、異常高温時にシャットダウンすると、ほぼ同時にメルトダウンさせる機能が有効であることを見出した。すなわち、上記のような熱収縮率を有し、かつポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂から成るセパレータは、異常高温時に短時間でメルトダウンすることで、異常高温状態の継続による外装体の開封時に、破裂及び発火することなく安全にキャパシタを短絡させ、安全性を向上させることができるので好ましいことを見出したのである。

[0129] 以上より、本発明のセパレータの熱収縮率は、第一の方向では3%以上、

第二の方向では2%以上であれば、異常高温時に短時間でメルトダウンすることができ、破裂や発火することなく安全にキャパシタを短絡させ、安全性を向上でき、第一の方向では10%以下、第二の方向では10%以下であれば、通常使用温度範囲では短絡することなくキャパシタ機能を維持することができる。

[0130] また、 X^1 及び X^2 については、0.5%以上であれば、通常使用温度範囲では短絡することなくキャパシタ機能を維持することができ、8.0%以下であれば、異常高温時に短時間でメルトダウンすることができ、破裂や発火することなく安全にキャパシタを短絡させ、安全性を向上できる。

[0131] 本実施形態では、セパレータは微多孔膜であることが好ましく、そして微多孔膜の突刺強度（絶対強度）は、200g以上であることが好ましく、300g以上であることがより好ましい。突刺強度を200g以上とすることは、キャパシタ用のセパレータとして微多孔膜を使用する場合において、キャパシタに備えられる電極材等の鋭利部が微多孔膜に突き刺さった際にも、ピンホールや亀裂の発生を低減し得る観点から好ましい。突刺強度の上限として特に制限はないが、1000g以下であることが好ましい。なお、突刺強度は、下記実施例に記載の方法に準拠して測定される。

[0132] 本実施形態の微多孔膜の空孔率は、30%～70%が好ましく、より好ましくは、55～70%である。空孔率を30%以上とすることは、微多孔膜をキャパシタのセパレータとして用いた場合に、ハイレート時のリチウムイオンの急速な移動に追従する観点からも好ましい。一方、空孔率を70%以下とすることは、膜強度を向上する観点から好ましく、微多孔膜をキャパシタのセパレータとして用いた場合に自己放電抑制の観点からも好ましい。

[0133] また、本実施形態の微多孔膜の交流抵抗は、キャパシタのセパレータとして用いた場合の出力の観点から $0.9\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $0.6\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $0.3\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下が更に好ましい。

[0134] <3. 2. 電極端子と、その電極体への接続>

電極体において、正極に正極端子の一端を電氣的に接続し、負極に負極端

子の一端を電氣的に接続する。具体的には、正極集電体の正極活物質層未塗布領域に正極端子、負極集電体の負極活物質層未塗布領域に負極端子を電氣的に接続する。正極端子の材質がアルミニウムであり、負極端子の材質がニッケルメッキされた銅であることが好ましい。

[0135] 電極端子（正極端子と負極端子とを総称していう。）は、一般的には略矩形をしており、その一端は電極の集電体と電氣的に接続され、他端は使用時に外部の負荷（放電の場合）または電源（充電の場合）と電氣的に接続される。ラミネートフィルム外装体の封止部となる、電極端子の中央部には、電極端子とラミネートフィルムを構成する金属箔との短絡を防ぎ、かつ封止密閉性を向上させるためにポリプロピレン等の樹脂製のフィルムが貼りつけられていることが好ましい態様である。

[0136] 前述した電極体と電極端子との電氣的な接続方法は、例えば、超音波溶接法が一般的であるが、抵抗溶接、レーザー溶接等でも良く、限定するものではない。

[0137] <3. 3. 外装体>

上記の外装体に使用される金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。また、外装体に使用されるラミネートフィルムは、金属箔と樹脂フィルム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、外層樹脂フィルムとしては、ナイロン、ポリエステル等の樹脂が好適に使用できる。金属箔は、水分又はガスの透過を防ぐためのものであり、金属箔としては、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、内部に収納する電解液から金属箔を保護するとともに、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、酸変性ポリオレフィンが好適に使用できる。

[0138] <3. 4. 非水系電解液>

本発明の蓄電素子に用いられる非水系電解液は、リチウムイオン含有電解

質を含む非水系液体であればよい。そのような非水系液体は、有機溶媒を含んでよく、そのような有機溶媒としては、例えば、炭酸エチレン（EC）、炭酸プロピレン（PC）に代表される環状炭酸エステル、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（MEC）に代表される鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（ γ BL）などのラクトン類、ならびにこれらの混合溶媒を用いることができる。

[0139] これら非水系液体に溶解する塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 などのリチウム塩を用いることができる。電解液の塩濃度は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ の範囲が好ましい。 0.5 mol/L 以上ではアニオンが十分に存在し、蓄電素子の容量が維持される。一方で、 2.0 mol/L 以下では、塩が電解液中で十分に溶解し、電解液の適切な粘度及び伝導度が保たれる。

[0140] <3. 5. 蓄電素子の組み立て>

本実施態様の非水系リチウム型蓄電素子においては、正極及び負極は、セパレータを介して積層又は捲廻積層された電極体として、金属缶又はラミネートフィルムから形成された外装体に挿入される。

[0141] 本実施態様の非水系リチウム型蓄電素子の一実施態様は、図1（a）及び（b）の断面模式図で表されるものであり、正極端子（1）と負極端子（2）とが、電極体（4）の1辺より導出される態様である。別の実施態様としては、正極端子（1）と負極端子（2）とが、電極体（4）の対向する2辺より導出される態様が挙げられる。後者の実施態様は、電極端子を幅広くできるように、より大電流を流す用途に適している。

[0142] 蓄電素子は、正極集電体（5）に正極活物質層（6）を積層した正極、及び負極集電体（8）に負極活物質層（9）を積層した負極を、正極活物質層（6）と負極活物質層（9）とがセパレータ（7）を挟んで対向するように、交互に積層して電極体（4）を形成し、正極端子（1）を正極集電体（5）に接続し、かつ負極端子（2）を負極集電体（8）に接続し、電極体（4）を外装体（3）に収納し、非水系電解液（図示せず）を外装体（3）内に注入し、そして正極端子（1）と負極端子（2）の端部を外装体（3）の外

部に引き出した状態で外装体（３）の周縁部を封口して成る。

[0143] ＜３．６．蓄電素子の使用電圧＞

本発明の蓄電素子の使用にあたっては、最大定格電圧と最小定格電圧の間で使用することが好ましい。最大定格電圧は、過充電とならない範囲で高い方が高容量であるため、例えば３．８～４．０Ｖの範囲内で設定される。また、最小定格電圧は、過放電とならない範囲で低い方が高容量であるため、例えば２．０～２．３Ｖの範囲内で設定される。

[0144] 上記組み立ての直後の蓄電素子は、リチウムイオンの負極へのプリドープによって３Ｖ程度の電圧を示すものとなっているので、必要に応じて充電してから使用することが好ましい。なお、プリドープされたリチウムイオン量が、２～４Ｖの範囲内の充放電によりドープ又はアンドープされて変化する量は±１００ｍＡｈ／ｇ程度である。従って、単位重量の負極活物質におけるリチウムイオンのプリドープ量が１１００～２０００ｍＡｈ／ｇの範囲内である場合には、２～４Ｖの範囲内の電位となるように充放電した後の負極活物質におけるリチウムイオンのドープ量は１０００～２１００ｍＡｈ／ｇの範囲内となる。

実施例

[0145] 以下、実施例、比較例を示し、本発明の特徴とするところを更に明確にするが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

[0146] ＜実施例１＞

（負極の作製）

市販のヤシ殻活性炭をユアサイオニクス社製細孔分布測定装置（ＡＵＴＯＳＯＲＢ－１ ＡＳ－１－ＭＰ）で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積はＢＥＴ１点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はＢＪＨ法により、マイクロ孔量はＭＰ法によりそれぞれ求めた。その結果、ＢＥＴ比表面積が１，７８０ｍ²／ｇ、メソ孔量（Ｖ１）が０．１９８ｃｃ／ｇ、マイクロ孔量（Ｖ２）が０．６９５ｃｃ／ｇ、Ｖ１／Ｖ２＝０．２９、平均細孔径が２１．２Åであった。

- [0147] この活性炭 150 g 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：80℃）75 g を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 300 mm × 300 mm × 300 mm）内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、680℃まで2時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料 1 を得た。
- [0148] 複合多孔性材料 1 は、被着させた炭素質材料（以下、「ピッチ炭」ともいう）の活性炭に対する重量比率は20%、BET比表面積が958 m²/g、メソ孔量（V_{m1}）が0.153 cc/g、マイクロ孔量（V_{m2}）が0.381 cc/gであった。さらに、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、3.01 μmであった。
- [0149] 次に、上記で得た複合多孔性材料 1 を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが30 μmの負極を得た。負極活物質層の厚さは、小野計器社製膜厚計（Linear Gauge Sensor GS-551）を用いて負極の10か所で測定した負極の厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた値とした。
- [0150] 上記で得られた負極を3 cm²になるように切り取り、作用極が負極、対極がリチウム、参照極がリチウム、電解液がエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比1：4で混合した溶媒に1 mol/LとなるLiPF₆を溶解したものにおける3極式セルにおいて、電流値が負極活物質当たり100 mA/gとなる値であり、かつセル温度が45℃であるという条件下で、定電流にてリチウムを充電し、負極電位が1 mVになると定電圧に切り替えて更に充電をし、定電流定電圧充電で合計40時間後の充電量を初回リチウム充電量とし、上記充電後、電流値が負極活物質当たり50 mA/gとな

る値であり、かつセル温度が45℃であるという条件下で、定電流にて負極電位が2.5Vになるまでリチウムを放電した際の放電量を初回リチウム放電量としたとき、初回リチウム充電量は1605mAh/gであり、そして初回リチウム放電量のうち、負極電位が0~0.5Vの間にあるときの放電量は145mAh/gであった。

再度、負極を3cm²になるように切り取り、複合多孔性材料1の重量に対して合計1605mAh/gのリチウムイオンをプリドープすることで、実施例1の負極を作製した。

[0151] (正極の作製)

破碎されたヤシ殻炭化品を小型炭化炉において窒素雰囲気中、500℃で炭化した。その後、窒素の代わりに1kg/hの水蒸気を予熱炉で加温した状態で炉内へ投入し、900℃まで8時間をかけて昇温した後に取り出し、窒素雰囲気下で冷却して賦活化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時間粉碎を行い、正極材料となる活性炭を得た。

[0152] 本活性炭をユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)で、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、平均細孔径が22.9Åであった。この活性炭を正極活物質に用い、活性炭83.4重量部、アセチレンブラック8.3重量部およびPVDF(ポリフッ化ビニリデン)8.3重量部とNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15μmのアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、正極活物質層の厚さ60μmの正極を得た。

[0153] (蓄電素子の組立と性能評価)

上記で得られた正極を2.5cm²になるように切り取り、この正極と、上記のリチウムイオンをプリドープした負極を、厚み30μmのセルローズ紙

セパレータを挟んで対向させ、ポリプロピレンとアルミニウムを使用したラミネートフィルムから成る外装体に封入し、非水系リチウム型蓄電素子を組立てた。この時、電解液としてエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを1：4体積比で混合した溶媒に1mol/lの濃度になるようにLiPF₆を溶解させた溶液を使用した。

[0154] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置（ACD-01）を用いて、1mAの電流で4.0Vまで充電し、その後4.0Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1mAの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は、0.423mAhであった。次に同様の充電を行い250mAで2.0Vまで放電したところ、0.297mAhの容量が得られた。すなわち、1mAでの放電容量に対する250mAでの放電容量の比は70.2%であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、47mAh/cm³であった。

[0155] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において1mA及び150mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時（0hとする）と、1,000h経過後における容量維持率を測定した。ここでいう容量維持率とは、{(1,000h経過後における放電容量) / (0hでの放電容量)} × 100で表される数値とする。1,000h経過後、1mAにおける容量維持率は90%、150mAにおける容量維持率は69%であった。

[0156] <実施例2>

(負極の作製)

実施例1で得られた複合多孔性材料1を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが35μmの負極を得た。

[0157] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により、複合多孔性材

料 1 の重量に対して合計 1310 mA h/g のリチウムイオンをプリドープすることで、実施例 2 の負極を作製した。

[0158] (正極の作製)

実施例 1 と同様に作製した。

[0159] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例 1 と同様に蓄電素子を作製した。

[0160] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置 (ACD-01) を用いて、 1 mA の電流で 4.0 V まで充電し、その後 4.0 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を 2 時間行った。続いて、 1 mA の定電流で 2.0 V まで放電した。放電容量は、 0.414 mA h であった。次に同様の充電を行い 250 mA で 2.0 V まで放電したところ、 0.294 mA h の容量が得られた。すなわち、 1 mA での放電容量に対する 250 mA での放電容量の比は 71.0% であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、 39 mA h/cm^3 であった。

[0161] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、 25°C において 1 mA 及び 150 mA にて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時 (0 h とする) と、 $1,000 \text{ h}$ 経過後における容量維持率を測定した。 $1,000 \text{ h}$ 経過後、 1 mA における容量維持率は 92% 、 150 mA における容量維持率は 68% であった。

[0162] <実施例 3>

(負極の作製)

市販のヤシ殻活性炭をユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積は BET 1 点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量は BJH 法により、マイクロ孔量は MP 法によりそれぞれ求めた。その結果、BET 比表面積が $1,780 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) が 0.198 cc/g 、マイクロ孔量 (V_2) が 0.695 cc/g 、 $V_1/V_2 = 0.29$ 、平均細孔径が $21.2 \text{ \AA}$ であった。この活

性炭 150 g 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：80℃）150 g を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 300 mm × 300 mm × 300 mm）内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、680℃まで2時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料2を得た。

[0163] 複合多孔性材料2は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する重量比率は47%、BET比表面積が449 m²/g、メソ孔量（V_{m1}）が0.0820 cc/g、マイクロ孔量（V_{m2}）が0.185 cc/gであった。さらに、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、3.05 μmであった。

[0164] 次に、上記で得た複合多孔性材料2を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが41 μmの負極を得た。

[0165] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により評価したところ、初回りリチウム充電量は1442 mAh/gであり、そして初回りリチウム放電量のうち、負極電位が0～0.5 Vの間にあるときの放電量は165 mAh/gであった。

再度、負極を3 cm²になるように切り取り、複合多孔性材料2の重量に対して合計1125 mAh/gのリチウムイオンをプリドープすることで、実施例3の負極を作製した。

[0166] （正極の作製）

実施例1と同様に作製した。

[0167] （蓄電素子の組立と性能評価）

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0168] 作製した蓄電素子を実力電子製の充放電装置（ACD-01）を用いて

、1 mAの電流で4.0 Vまで充電し、その後4.0 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1 mAの定電流で2.0 Vまで放電した。放電容量は、0.439 mAhであった。次に同様の充電を行い250 mAで2.0 Vまで放電したところ、0.311 mAhの容量が得られた。すなわち、1 mAでの放電容量に対する250 mAでの放電容量の比は70.8%であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、33 mAh/cm³であった。

[0169] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において1 mA及び150 mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時(0 hとする)と、1,000 h経過後における容量維持率を測定した。1,000 h経過後、1 mAにおける容量維持率は91%、150 mAにおける容量維持率は61%であった。

[0170] <実施例4>

(負極の作製)

実施例3で得られた複合多孔性材料2を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を8.3重量部とNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが36 μmの負極を得た。

[0171] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により、複合多孔性材料2の重量に対して合計1276 mAh/gのリチウムイオンをプリドープすることで、実施例4の負極を作製した。

[0172] (正極の作製)

実施例1と同様に作製した。

[0173] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0174] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置(ACD-01)を用いて、1 mAの電流で4.0 Vまで充電し、その後4.0 Vの定電圧を印加する

定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1 mAの定電流で2.0 Vまで放電した。放電容量は、0.431 mAhであった。次に同様の充電を行い250 mAで2.0 Vまで放電したところ、0.304 mAhの容量が得られた。すなわち、1 mAでの放電容量に対する250 mAでの放電容量の比は70.5%であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、40 mAh/cm³であった。

[0175] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において1 mA及び150 mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時(0 hとする)と、1,000 h経過後における容量維持率を測定した。1,000 h経過後、1 mAにおける容量維持率は91%、150 mAにおける容量維持率は64%であった。

[0176] <実施例5>

(負極の作製)

市販のヤシ殻活性炭をユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積はBET1点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法によりそれぞれ求めた。その結果、BET比表面積が1,780 m²/g、メソ孔量(V₁)が0.198 cc/g、マイクロ孔量(V₂)が0.695 cc/g、V₁/V₂=0.29、平均細孔径が21.2 Åであった。この活性炭150 g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:38℃)150 gを入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉(炉内有効寸法300 mm×300 mm×300 mm)内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、680℃まで10時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料3を得た。

[0177] 複合多孔性材料3は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する重量比率は46%、BET比表面積が446 m²/g、メソ孔量(V_{m1})が0.111

cc/g、マイクロ孔量 (V m^2) が 0.178 cc/g であった。さらに、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、 $3.17 \mu\text{m}$ であった。

[0178] 次いで、上記で得た複合多孔性材料 3 を 83.4 重量部、アセチレンブラックを 8.3 重量部および P V D F (ポリフッ化ビニリデン) を 8.3 重量部と N M P (N-メチルピロリドン) を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが $41 \mu\text{m}$ の負極を得た。

[0179] 上記で得られた負極に対し、実施例 1 と同様な工程により評価したところ、初回りチウム充電量は 1527 mA h/g であり、そして初回りチウム放電量のうち、負極電位が $0 \sim 0.5 \text{ V}$ の間にあるときの放電量は 160 mA h/g であった。

再度、負極を 3 cm^2 になるように切り取り、複合多孔性材料 3 の重量に対して合計 1113 mA h/g のリチウムイオンをプリドープすることで、実施例 5 の負極を作製した。

[0180] (正極の作製)

実施例 1 と同様に作製した。

[0181] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例 1 と同様に蓄電素子を作製した。

[0182] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置 (A C D - 0 1) を用いて、 1 mA の電流で 4.0 V まで充電し、その後 4.0 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を 2 時間行った。続いて、 1 mA の定電流で 2.0 V まで放電した。放電容量は、 0.444 mA h であった。次に同様の充電を行い 250 mA で 2.0 V まで放電したところ、 0.317 mA h の容量が得られた。すなわち、 1 mA での放電容量に対する 250 mA での放電容量の比は 71.4% であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、 36 mA h/cm^3 であった。

[0183] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、 25°C において 1 mA 及

び150mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時(0hとする)と、1,000h経過後における容量維持率を測定した。1,000h経過後、1mAにおける容量維持率は90%、150mAにおける容量維持率は62%であった。

[0184] <実施例6>

(負極の作製)

実施例5で得られた複合多孔性材料3を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を8.3重量部とNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μ mの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが32 μ mの負極を得た。

[0185] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により、複合多孔性材料3の重量に対して合計1460mAh/gのリチウムイオンをプリドープすることで、実施例6の負極を作製した。

[0186] (正極の作製)

実施例1と同様に作製した。

[0187] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0188] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置(ACD-01)を用いて、1mAの電流で4.0Vまで充電し、その後4.0Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1mAの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は、0.415mAhであった。次に同様の充電を行い250mAで2.0Vまで放電したところ、0.294mAhの容量が得られた。すなわち、1mAでの放電容量に対する250mAでの放電容量の比は70.8%であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、43mAh/cm³であった。

[0189] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において1mA及び150mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。

試験開始時（0 hとする）と、1, 000 h経過後における容量維持率を測定した。1, 000 h経過後、1 mAにおける容量維持率は92%、150 mAにおける容量維持率は67%であった。

[0190] <実施例7>

（負極の作製）

市販のヤシ殻活性炭をユアサイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1 AS-1-MP）で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積はBET1点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法によりそれぞれ求めた。その結果、BET比表面積が $1,780\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_1 ）が 0.198 cc/g 、マイクロ孔量（ V_2 ）が 0.695 cc/g 、 $V_1/V_2=0.29$ 、平均細孔径が 21.2 Å であった。この活性炭150 g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： 90°C ）150 gを入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ ）内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、 630°C まで2時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により 60°C まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料5を得た。

[0191] 複合多孔性材料5は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する重量比率は38%、BET比表面積が $434\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_{m1} ）が 0.220 cc/g 、マイクロ孔量（ V_{m2} ）が 0.149 cc/g であった。さらに、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、 $2.88\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0192] 次いで、上記で得た複合多孔性材料5を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが $32\text{ }\mu\text{m}$ の負極を得た。

[0193] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により評価したところ、初回リチウム充電量は 1510mAh/g であり、そして初回リチウム放電量のうち、負極電位が $0\sim 0.5\text{V}$ の間にあるときの放電量は 165mAh/g であった。

再度、負極を 3cm^2 になるように切り取り、複合多孔性材料5の重量に対して合計 1460mAh/g のリチウムイオンをプリドープすることで、実施例7の負極を作製した。

[0194] (正極の作製)

実施例1と同様に作製した。

[0195] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0196] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置(ACD-01)を用いて、 1mA の電流で 4.0V まで充電し、その後 4.0V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、 1mA の定電流で 2.0V まで放電した。放電容量は、 0.440mAh であった。次に同様の充電を行い 250mA で 2.0V まで放電したところ、 0.315mAh の容量が得られた。すなわち、 1mA での放電容量に対する 250mA での放電容量の比は 71.5% であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、 46mAh/cm^3 であった。

[0197] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、 25°C において 1mA 及び 150mA にて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時(0hとする)と、 $1,000\text{h}$ 経過後における容量維持率を測定した。 $1,000\text{h}$ 経過後、 1mA における容量維持率は 92% 、 150mA における容量維持率は 68% であった。

[0198] <実施例8>

(負極の作製)

市販のヤシ殻活性炭をユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)で、窒素を吸着質として細孔分布を測定

した。比表面積はBET1点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法によりそれぞれ求めた。その結果、BET比表面積が $1,780\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量(V_1)が 0.198 cc/g 、マイクロ孔量(V_2)が 0.695 cc/g 、 $V_1/V_2=0.29$ 、平均細孔径が 21.2 Å であった。この活性炭 150 g 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°C ） 150 g を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ ）内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、 630°C まで2時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により 60°C まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料6を得た。

[0199] 複合多孔性材料6は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する重量比率は47%、BET比表面積が $376\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量(V_{m1})が 0.177 cc/g 、マイクロ孔量(V_{m2})が 0.108 cc/g であった。さらに、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、 $2.90\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0200] 次いで、上記で得た複合多孔性材料6を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが $32\text{ }\mu\text{m}$ の負極を得た。

[0201] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により評価したところ、初回りチウム充電量は 1545 mAh/g であり、そして初回りチウム放電量のうち、負極電位が $0\sim 0.5\text{ V}$ の間にあるときの放電量は 170 mAh/g であった。

再度、負極を 3 cm^2 になるように切り取り、複合多孔性材料6の重量に対して合計 1460 mAh/g のリチウムイオンをプリドープすることで、実施例7の負極を作製した。

(正極の作製)

実施例 1 と同様に作製した。

[0202] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例 1 と同様に蓄電素子を作製した。

[0203] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置 (ACD-01) を用いて、1 mA の電流で 4.0 V まで充電し、その後 4.0 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を 2 時間行った。続いて、1 mA の定電流で 2.0 V まで放電した。放電容量は、0.441 mAh であった。次に同様の充電を行い 250 mA で 2.0 V まで放電したところ、0.314 mAh の容量が得られた。すなわち、1 mA での放電容量に対する 250 mA での放電容量の比は 71.2 % であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、46 mAh / cm³ であった。

[0204] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において 1 mA 及び 150 mA にて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時 (0 h とする) と、1,000 h 経過後における容量維持率を測定した。1,000 h 経過後、1 mA における容量維持率は 91 %、150 mA における容量維持率は 67 % であった。

[0205] <比較例 1>

(負極の作製)

市販のヤシ殻活性炭をユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積は BET 1 点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量は BJH 法により、マイクロ孔量は MP 法によりそれぞれ求めた。その結果、BET 比表面積が 1,780 m² / g、メソ孔量 (V₁) が 0.198 cc / g、マイクロ孔量 (V₂) が 0.695 cc / g、V₁ / V₂ = 0.29、平均細孔径が 21.2 Å であった。この活性炭 150 g 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℃) 270 g を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉

(炉内有効寸法300mm×300mm×300mm)内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、600℃まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料4を得た。

[0206] 複合多孔性材料4は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する重量比率は73%、BET比表面積が262m²/g、メソ孔量(V_{m1})が0.180cc/g、マイクロ孔量(V_{m2})が0.0843cc/gであった。さらに、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、2.88μmであった。

[0207] 次に、上記で得た複合多孔性材料4を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を8.3重量部とNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが30μmの負極を得た。

[0208] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により評価したところ、初回リチウム充電量は1080mAh/gであり、そして初回リチウム放電量のうち、負極電位が0~0.5Vの間にあるときの放電量は165mAh/gであった。

再度、負極を3cm²になるように切り取り、複合多孔性材料4の重量に対して合計1050mAh/gのリチウムイオンをプリドープすることで、比較例1の負極を作製した。

[0209] (正極の作製)

実施例1と同様に作製した。

[0210] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0211] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置(ACD-01)を用いて、1mAの電流で4.0Vまで充電し、その後4.0Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1mAの定電流で2.0Vまで

放電した。放電容量は、 0.430 mA h であった。次に同様の充電を行い 250 mA で 2.0 V まで放電したところ、 0.287 mA h の容量が得られた。すなわち、 1 mA での放電容量に対する 250 mA での放電容量の比は 66.7% であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、 $48\text{ mA h} / \text{cm}^3$ であった。

[0212] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、 25°C において 1 mA 及び 150 mA にて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時 (0 h とする)と、 $1,000\text{ h}$ 経過後における容量維持率を測定した。 $1,000\text{ h}$ 経過後、 1 mA における容量維持率は 92% 、 150 mA における容量維持率は 52% であった。

[0213] <比較例2>

(負極の作製)

市販のヤシ殻活性炭をユアサイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積は BET 1点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量は BJH法により、マイクロ孔量は MP法によりそれぞれ求めた。その結果、BET比表面積が $1,780\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) が 0.198 cc/g 、マイクロ孔量 (V_2) が 0.695 cc/g 、 $V_1/V_2=0.29$ 、平均細孔径が $21.2\text{ \AA}$ であった。この活性炭 150 g 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: 135°C) 65 g を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉 (炉内有効寸法 $300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$) 内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、 600°C まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により 60°C まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料7を得た。

[0214] 複合多孔性材料7は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する重量比率は 12% 、BET比表面積が $1260\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_{m1}) が 0.165 cc/g 、マイクロ孔量 (V_{m2}) が 0.455 cc/g であった。さら

に、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、 $3.10\mu\text{m}$ であった。

[0215] 得られた複合多孔性材料7を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが $40\mu\text{m}$ の負極を得た。

[0216] 上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により評価したところ、初回りチウム充電量は 2145mAh/g であり、そして初回りチウム放電量のうち、負極電位が $0\sim 0.5\text{V}$ の間にあるときの放電量は 90mAh/g であった。

再度、負極を 3cm^2 になるように切り取り、複合多孔性材料7の重量に対して合計 1610mAh/g のリチウムイオンをプリドープすることで、比較例2の負極を作製した。

[0217] （正極の作製）

実施例1と同様に作製した。

[0218] （蓄電素子の組立と性能評価）

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0219] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置（ACD-01）を用いて、 1mA の電流で 4.0V まで充電し、その後 4.0V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、 1mA の定電流で 2.0V まで放電した。放電容量は、 0.425mAh であった。次に同様の充電を行い 250mA で 2.0V まで放電したところ、 0.195mAh の容量が得られた。すなわち、 1mA での放電容量に対する 250mA での放電容量の比は 45.9% であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、 35mAh/cm^3 であった。

[0220] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、 25°C において 1mA 及び 150mA にて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。

試験開始時（0 hとする）と、1, 000 h経過後における容量維持率を測定した。1, 000 h経過後、1 mAにおける容量維持率は91%、150 mAにおける容量維持率は30%であった。

[0221] <比較例3>

（負極の作製）

比較例1で得られた複合多孔性材料4を83.4重量部、アセチレンブラックを8.3重量部およびPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.3重量部とNMP（N-メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μm の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の厚さが60 μm の負極を得た。上記で得られた負極に対し、実施例1と同様な工程により、複合多孔性材料1の重量に対して合計800 mAh/gのリチウムイオンをプリドープすることで、比較例3の負極を作製した。

[0222] （正極の作製）

実施例1と同様に作製した。

[0223] （蓄電素子の組立と性能評価）

実施例1と同様に蓄電素子を作製した。

[0224] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置（ACD-01）を用いて、1 mAの電流で4.0 Vまで充電し、その後4.0 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1 mAの定電流で2.0 Vまで放電した。放電容量は、0.425 mAhであった。次に同様の充電を行い250 mAで2.0 Vまで放電したところ、0.298 mAhの容量が得られた。すなわち、1 mAでの放電容量に対する250 mAでの放電容量の比は70.1%であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、24 mAh/cm³であった。

[0225] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において1 mA及び150 mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時（0 hとする）と、1, 000 h経過後における容量維持率を測

定した。1, 000 h 経過後、1 mA における容量維持率は 91%、150 mA における容量維持率は 63%であった。

[0226] 以上の結果を以下の表 1 にまとめて示す。表 1 より、本発明の負極活物質および負極が、出力特性を維持しつつ、高エネルギー密度及び高耐久性を発現できることがわかる。

[0227]

[表1]

	負極活物質						負極			放電容量			サイクル耐久性		エネルギー密度
	材料	ピッチ 軟化点 (°C)	ピッチ炭 ノ活性炭 [重量比率 (%)]	比表面積 (m ² /g)	初回Li 充電量 (mAh/g)	初回Li 放電; 負極電位 0~0.5V (mAh/g)	活物質 層膜厚 (μm)	Liドー プ量 (mAh/g)	活物質 層体積 (×10 ⁻³ cm ³)	1mA (mAh)	250mA (mAh)	比率 (%)	1mAに おける 容量維 持率 (%)	150mA における 容量 維持率 (%)	
実施 例 1	複合多孔 性材料 1	80	20	958	1650	145	30	1605	9.0	0.423	0.297	70.2	90	69	47
実施 例 2							35	1310	10.5	0.414	0.294	71.0	92	68	
実施 例 3	複合多孔 性材料 2	80	47	449	1442	165	41	1125	12.3	0.439	0.311	70.8	91	61	33
実施 例 4							36	1276	10.8	0.431	0.304	70.5	91	64	
実施 例 5	複合多孔 性材料 3	38	46	446	1527	160	41	1113	12.3	0.444	0.317	71.4	90	62	36
実施 例 6							32	1460	9.6	0.415	0.294	70.8	92	67	
実施 例 7	複合多孔 性材料 5	90	38	434	1510	165	32	1460	9.6	0.440	0.315	71.5	92	68	46
実施 例 8	複合多孔 性材料 6	50	47	376	1545	170	32	1460	9.6	0.441	0.314	71.2	91	67	46
比較 例 1	複合多孔 性材料 4	50	73	262	1080	165	30	1050	9.0	0.430	0.287	66.7	92	52	48
比較 例 2	複合多孔 性材料 7	135	12	1260	2145	90	40	1610	12.0	0.425	0.195	45.9	91	30	35
比較 例 3	複合多孔 性材料 4	50	73	262	1080	165	60	800	18.0	0.425	0.298	70.1	91	63	24

[0228] <実施例 9>

(負極の作製)

実施例 7 と同様に作製した。

(正極の作製)

フェノール樹脂を焼成炉にて窒素雰囲気下、 600°C で2時間炭化処理を行った。その後、焼成物をボールミルにて粉碎し、分級を行い平均粒径が $7\mu\text{m}$ の炭化物を得た。

この炭化物と KOH を重量比1:5で混合し、焼成炉にて混合物を窒素雰囲気下、 800°C で1時間、加熱して賦活化を行った。その後 2mol/L に調整した希塩酸で1時間攪拌洗浄を行った後、蒸留水で $\text{pH}5\sim6$ の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥を行い、活性炭を作製した。

[0229] 本活性炭をユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)で、細孔分布を前述の方法により、BET比表面積をBET1点法により、求めた。その結果、メソ孔量 V_1 は 1.50cc/g 、マイクロ孔量 V_2 は 2.28cc/g 、BET比表面積は $3627\text{m}^2/\text{g}$ であった。

この活性炭を正極活物質に用い、活性炭83.4質量部、導電性カーボンブラック(ライオン株式会社ケッチェンブラックECP600JD)8.3質量部及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン、クレハ社製KFポリマーW#9300、融点 163°C)8.3質量部をNMP(N-メチルピロリドン)と混合して、スラリー状の活物質層を得た。次いで、得られた活物質層を厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥した。電極活物質層のかさ密度は 0.28g/cm^3 であった。なお、電極活物質層のかさ密度は、十分に乾燥させた電極を露点が -60°C 以下に管理されたドライルームにて、集電体を除いた電極の重量と集電体の厚さを除いた電極活物質層の厚さを求めて、計算をして求めた。厚みの測定は小野測器DG-4120を用いた。

[0230] 活物質層を塗布した電極を図1の巻出しロール位置に設置し、 140°C に加熱した加熱プレスロール装置(由利ロール社製MSC-31)にて 110kgf/cm の線圧で、1回目にロール間距離 $60\mu\text{m}$ 、2回目に $30\mu\text{m}$

で加圧して、電極活物質層のかさ密度 0.46 g/cm^3 、正極活物質層の厚さ $67 \mu\text{m}$ の正極を得た。プレス速度は 5 m/分 で行った。加熱ロールの温度の測定方法は KEYENCE 社製、赤外放射温度計 IT2-60 にてロール表面温度を非接触で検出し、PID 制御にて設定温度に調節した。また、線圧は加圧ロールに掛かる圧力と上下のロールが接触する長さで計算をした。

[0231] (蓄電素子の組立と性能評価)

実施例 1 と同様に蓄電素子を作製した。

[0232] 作製した蓄電素子をアスカ電子製の充放電装置 (ACD-01) を用いて、 1 mA の電流で 4.0 V まで充電し、その後 4.0 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を 2 時間行った。続いて、 1 mA の定電流で 2.0 V まで放電した。放電容量は、 0.680 mAh であった。次に同様の充電を行い 250 mA で 2.0 V まで放電したところ、 0.479 mAh の容量が得られた。すなわち、 1 mA での放電容量に対する 250 mA での放電容量の比は 70.4% であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、 71 mAh/cm^3 であった。

[0233] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、 25°C において 1 mA 及び 150 mA にて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時 (0 h とする) と、 $1,000 \text{ h}$ 経過後における容量維持率を測定した。 $1,000 \text{ h}$ 経過後、 1 mA における容量維持率は 92% 、 150 mA における容量維持率は 68% であった。

[0234] <実施例 10>

(負極の作製)

実施例 9 と同様に作製した。

[0235] (正極の作製)

実施例 9 と同様に作製した。

[0236] (蓄電素子の組立と性能評価)

[セパレータの作製]

純ポリマーとしてM_vが25万および70万のポリエチレンのホモポリマーをそれぞれ重量比で50:50の割合で準備した。上記純ポリマー99質量%に酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキスー〔3-〔3,5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕を1.0質量%添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物を、系内を窒素置換した二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィンを押出機のシリンダーにプランジャーポンプにより注入した。二軸押出機により熔融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィンの量比が68質量%（すなわち、ポリマー等混合物（PC）の量比が32質量%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。熔融混練条件は、設定温度200℃、スクリー回転数100rpm、吐出量12kg/時とした。

[0237] 続いて、得られた熔融混練物を、Tダイを経て、表面温度40℃に制御された冷却ロール上に押し出してキャストすることにより、厚さ1600μmのゲルシートを得た。

[0238] 次に、得られたゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行い、延伸シートを得た。設定延伸条件は、MDの延伸倍率7.0倍、TDの延伸倍率6.1倍、設定温度121℃であった。

[0239] 次いで、延伸シートをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して、延伸シートから流動パラフィンを抽出除去し、その後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。

[0240] 次に、メチルエチルケトンを乾燥除去した延伸シートをTDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度を121℃、TD最大倍率を2.0倍、緩和率を0.90倍とした。こうして得られた微多孔膜セパレータを、MD及びTDのそれぞれ測定する方向に合わせて、100×50mmに切り取った。その試料片を100℃のオーブン中に非拘束で1時間保持した後、室温にて、MD及びTDのそれぞれの長さを測定した。（（加熱前の長さ）-（加

熱後の長さ) $\times 100$ / 加熱前の長さを熱収縮率とすると、熱収縮率は、MDで7%、TDで4%であった。

[0241] また、セパレータのサイズは、 X^1 および X^2 ともに6.0となるようにした。

その他は、実施例9と同様にして蓄電素子を作製した。

[0242] 作製した蓄電素子を実スカ電子製の充放電装置(ACD-01)を用いて、1mAの電流で4.0Vまで充電し、その後4.0Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。続いて、1mAの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は、0.680mAhであった。次に同様の充電を行い250mAで2.0Vまで放電したところ、0.580mAhの容量が得られた。すなわち、1mAでの放電容量に対する250mAでの放電容量の比は85.2%であった。また、負極活物質層単位体積当たりの放電容量は、71mAh/cm³であった。

[0243] 更に、耐久性試験として、作製した蓄電素子を、25℃において1mA及び150mAにて定電流充電定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。試験開始時(0hとする)と、1,000h経過後における容量維持率を測定した。1,000h経過後、1mAにおける容量維持率は92%、150mAにおける容量維持率は69%であった。

産業上の利用可能性

[0244] 本発明の蓄電素子は、自動車において、内燃機関又は燃料電池、モーター、及び蓄電素子を組み合わせたハイブリット駆動システムの分野、さらには瞬間電力ピークのアシスト用途などで好適に利用できる。

符号の説明

[0245] 1 正極端子
 2 負極端子
 3 外装体
 4 電極体
 5 正極集電体

- 6 正極活物質層
- 7 セパレータ
- 8 負極集電体
- 9 負極活物質層
- 10 正極電極体の正極活物質層の面積又は負極電極体の負極活物質層の負極面積のいずれか大なる方の電極
- 11 電極（10）における集電体（活物質層は塗布されていない部位）
- 12 巻き出しロール
- 13 ガイド
- 14 加熱プレスロール
- 15 巻取りロール
- 16 油圧シリンダー
- 17 正極集電体に正極活物質層を塗布した正極
- A セパレータの第一の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における電極面積とセパレータとが重なる部分の長さ
- L_1 電極面積とセパレータが重ならない部分の長さ
- L_1' 電極面積とセパレータが重ならない部分の長さ

請求の範囲

[請求項1] 負極集電体と該負極集電体の片面または両面に積層された負極活物質層とから成る負極、正極集電体と該正極集電体の片面または両面に積層された正極活物質層とから成る正極、及びセパレータから成る電極体、並びにリチウム塩を含む非水系電解液が外装体に収納されて成る非水系リチウム型蓄電素子であって、

該負極活物質層に含まれる負極活物質の初回リチウム充放電特性において、下記1)及び2)：

1) 充電量が 1100mAh/g 以上 2000mAh/g 以下である；及び

2) $0\sim 0.5\text{V}$ の負極電位において、放電量が 100mAh/g 以上である；

を同時に満足することを特徴とする前記非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項2] 負極集電体と該負極集電体の片面または両面に積層された負極活物質層とから成る負極、正極集電体と該正極集電体の片面または両面に積層された正極活物質層とから成る正極、及びセパレータから成る電極体、並びにリチウム塩を含む非水系電解液が外装体に収納されて成る非水系リチウム型蓄電素子であって、

該負極活物質層に含まれる負極活物質が、活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材料を含み、かつ下記i)及びii)：

i) 該ピッチ炭の該活性炭に対する重量比率が、 10% 以上 60% 以下であり、かつ該ピッチ炭の原料であるピッチの軟化点が 100°C 以下である；及び

ii) 該負極活物質はBET比表面積が $350\text{m}^2/\text{g}\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつリチウムイオンが、単位重量当たり $1100\text{mAh/g}\sim 2000\text{mAh/g}$ ドープされている；

を同時に満足することを特徴とする前記非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項3] 該負極活物質が活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材

料を含み、かつ該複合多孔性材料は、B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量を V_{m1} (cc/g)、MP法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m2} (cc/g)とすると、下記I) ~ III) :

I) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ かつ $0.010 \leq V_{m2} \leq 0.200$;

II) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ かつ $0.200 \leq V_{m2} \leq 0.400$; 及び

III) $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.100$ かつ $0.400 \leq V_{m2} \leq 0.650$;

の少なくとも1つを満たす、請求項1または2に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項4]

以下の：

B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å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 Å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、

$0.050 \leq V_1 \leq 0.500$ 、

$0.005 \leq V_2 \leq 1.000$ 、かつ、

$0.2 \leq V_1 / V_2 \leq 20.0$ 、

を満たす活性炭を不活性雰囲気下でピッチと熱反応させて、該活性炭の表面にピッチ炭を被着させた複合多孔性材料を製造する工程；

該複合多孔性材料と結着剤と溶媒を含むスラリーを負極集電体の片面または両面に塗布して乾燥させて、該複合多孔性材料を含む負極活物質層を製造する工程；及び

該複合多孔性材料の単位重量当たり1100 mAh/g以上2000 mAh/g以下のリチウムイオンを負極にプリドープする工程；

を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子の製造方法。

[請求項5] 該正極活物質層に含まれる正極活物質は、 $2600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有し、BJH法により算出した直径 20 Å 以上 500 Å 以下の細孔に由来するメソ孔量 V_1 (cc/g)が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ であり、MP法により算出した直径 20 Å 未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_2 (cc/g)が $0.92 < V_2 \leq 3.0$ であり、かつ平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である活性炭を含み、そして該正極活物質層は、 $0.40\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.70\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下のかさ密度を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項6] 該セパレータを非拘束状態で1時間に亘って 100°C に保ったときに、該セパレータの熱収縮率が、第一の方向では3%以上10%以下であり、かつ、第一の方向と直交する第二の方向では2%以上10%以下であり、

該正極電極体の該正極活物質層の正極面積又は該負極電極体の該負極活物質層の負極面積のいずれか大なる電極面積と該セパレータの面積とが、(セパレータ面積) > (電極面積)の関係にあり、かつ、

上面視における、該セパレータの第一の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における該電極面積と該セパレータとが重なる部分の長さを A とし、該電極面積と該セパレータが重ならない部分の長さを L_1 、 L_1' とした時、 L_1 、 L_1' のいずれかが最も短くなるような任意の直線の L_1 又は L_1' を下記式(1)：

$$X^1 = (L_1 \text{ 又は } L_1' / (A / 2)) \times 100$$

に代入して求めた X^1 と、

上面視における、該セパレータの第二の方向と平行となる任意の直線において、該任意の直線における該電極面積と該セパレータとが重なる部分の長さを B とし、該電極面積と該セパレータが重ならない部分の長さを L_2 、 L_2' とした時、 L_2 、 L_2' のいずれかが最も短くなるような任意の直線の L_2 又は L_2' を下記式(2)：

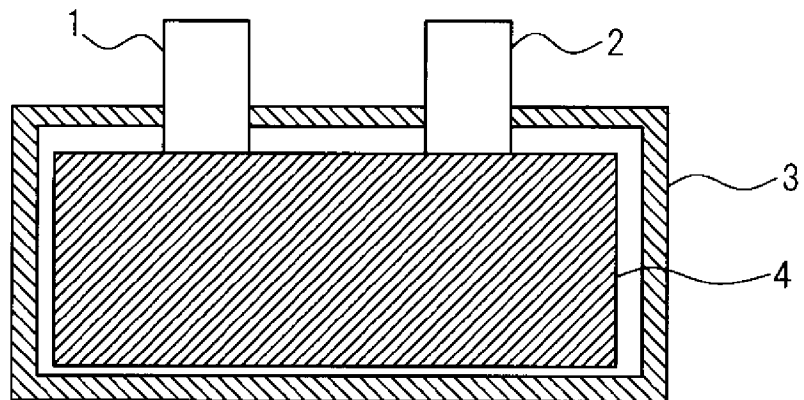
$$X^2 = (L_2 \text{ 又は } L_2' \div (A \div 2)) \times 100$$

に代入して求めた X^2 が、いずれも、0.5以上8.0以下である、
請求項5に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

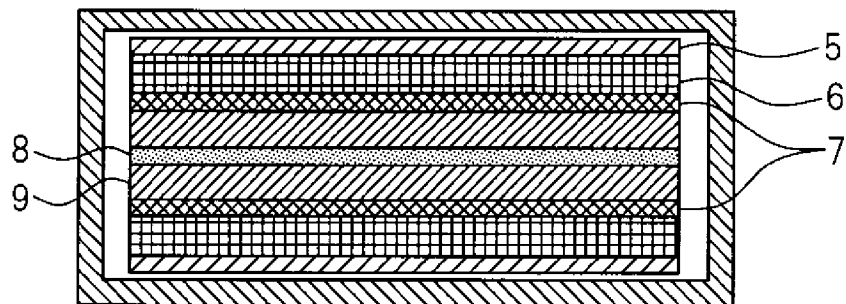
[図1]

図1

(a)

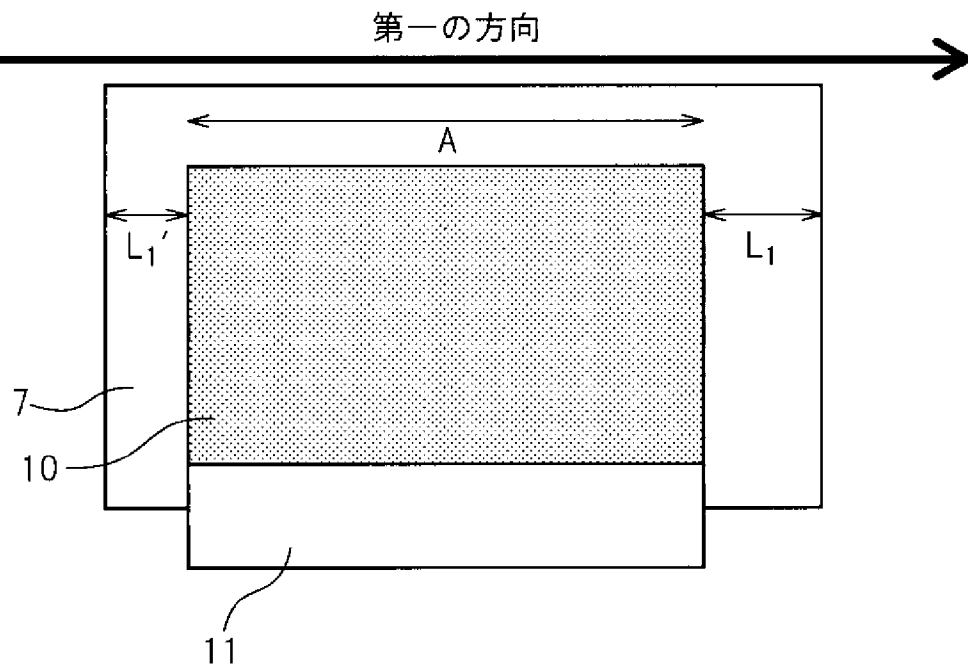


(b)



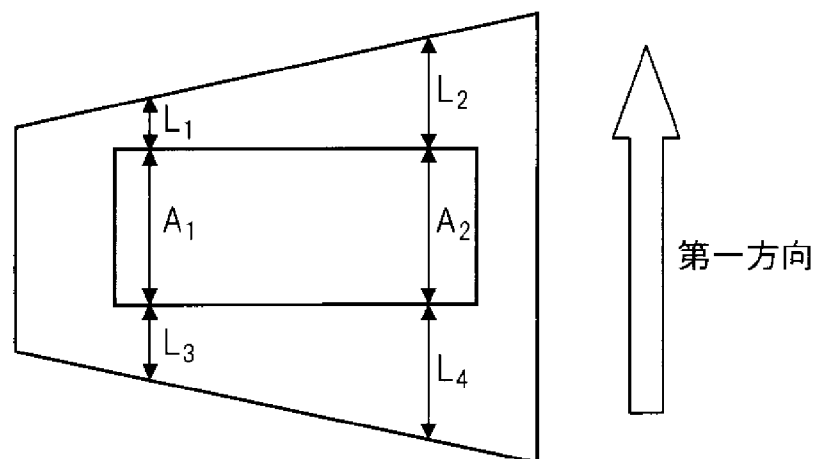
[図2]

図2



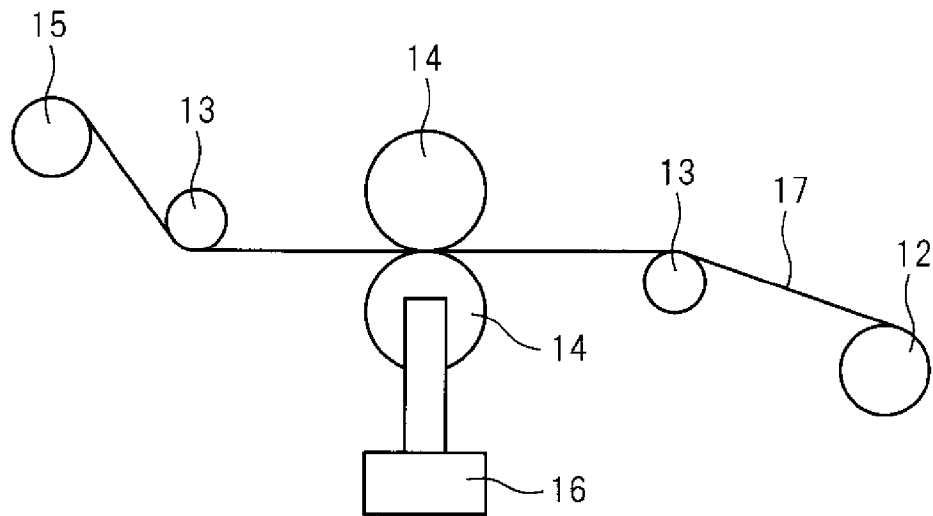
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/24(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/058(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)

H01G11/24, H01G11/06, H01M4/38, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/058

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2010-080419 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraph [0045] (Family: none)	1 5-6
X A	JP 2010-267875 A (Asahi Kasei Corp.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraphs [0028], [0054] (Family: none)	2-4 5-6
A	JP 2003-346802 A (Asahi Kasei Corp.), 05 December 2003 (05.12.2003), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
07 February, 2014 (07.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-267878 A (Asahi Kasei Corp.), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text (Family: none)	5
A	JP 2003-217674 A (Sony Corp.), 31 July 2003 (31.07.2003), entire text (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G11/24(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/058(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（I P C））

Int.Cl. H01G11/24, H01G11/06, H01M4/38, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/058

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A	JP 2010-080419 A（株式会社クラレ）2010.04.08, 段落【0045】（ファミリーなし）	1 5 - 6
X A	JP 2010-267875 A（旭化成株式会社）2010.11.25, 段落【0028】，【0054】（ファミリーなし）	2 - 4 5 - 6
A	JP 2003-346802 A（旭化成株式会社）2003.12.05, 全文（ファミリーなし）	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小池 秀介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

5 D

3 6 6 2

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
A	JP 2010-267878 A (旭化成株式会社) 2010. 11. 25, 全文 (ファミリーなし)	5
A	JP 2003-217674 A (ソニー株式会社) 2003. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	6