

(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
2017年7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/126697 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/46 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002031
- (22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)
- (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 2016-010895 2016年1月22日(22.01.2016) JP
特願 2016-155917 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-155562 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-192692 2016年9月30日(30.09.2016) JP
特願 2016-192605 2016年9月30日(30.09.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 楠坂 啓太 (KUSUZAKA, Keita); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 梅津 和照 (UMETSU, Kazuteru); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町

一丁目105番地 Tokyo (JP). 村上 公也 (MURAKAMI, Kimiya); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 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).

(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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

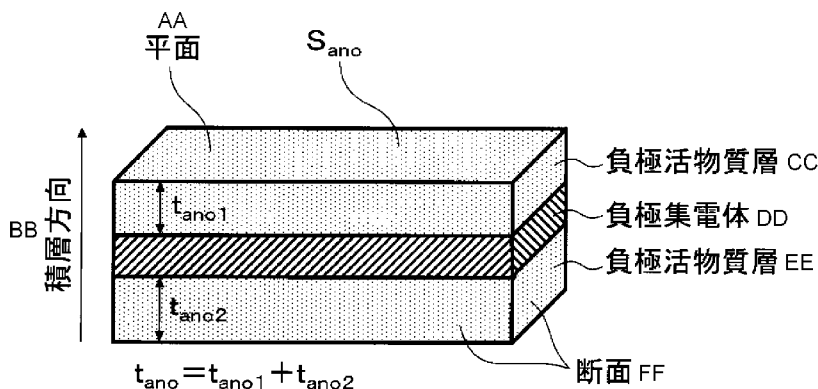
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS LITHIUM-TYPE POWER STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称: 非水系リチウム型蓄電素子

図1



AA Flat surface
BB Lamination direction
CC Negative electrode active material layer
DD Negative electrode collector
EE Negative electrode active material layer
FF Cross section

(57) Abstract: A nonaqueous lithium-type power storage element contains a non-aqueous electrolytic solution that contains a positive electrode, a negative electrode, a separator, and a lithium ion. The negative electrode has a negative electrode active material layer containing a negative electrode active material, said layer being provided on one surface or both surfaces of the negative electrode collector. The positive electrode has a positive electrode collector and a positive electrode active material layer containing a positive electrode active material provided on one surface or both surfaces of the positive electrode collector. The expression $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ obtains, where, in the solid ^7Li -NMR spectrum of the positive electrode active material layer, "a" is the peak area at -40 ppm to 40 ppm obtained by measuring with a repeated standby time of 10 seconds, and "b" is the peak area at -40 ppm to 40 ppm obtained by measuring with a repeated standby time of 3,000 seconds.

(57) 要約:

[続葉有]



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

非水系リチウム型蓄電素子が、正極、負極、セパレータ、及びリチウムイオンを含む非水系電解液を含み、該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該正極は、正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有し、かつ該正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルにおいて、繰り返し待ち時間10秒とした測定により得られた-40ppm~40ppmにおけるピーク面積をaとし、繰り返し待ち時間3,000秒とした測定により得られた-40ppm~40ppmにおけるピーク面積をbとしたとき、 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ である。

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

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

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。

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

[0003] 電気二重層キャパシタのうち、電極に活性炭を用いたものは、 $0.5 \sim 1 \text{ kW/L}$ 程度の出力特性を有する。この電気二重層キャパシタは、耐久性（サイクル特性及び高温保存特性）も高く、前記高出力が要求される分野で最適のデバイスと考えられてきた。しかしながら、そのエネルギー密度は $1 \sim 5 \text{ Wh/L}$ 程度に過ぎない。そのため、更なるエネルギー密度の向上が必要である。

他方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を有し、かつ 160 Wh/L 程度のエネルギー密度を有している。しかしながら、そのエネルギー密度及び出力

をより一層高めるとともに、耐久性（特に、高温における安定性）を高めるための研究が精力的に進められている。

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。しかしながら、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（サイクル特性及び高温保存特性）については、電気二重層キャパシタに比べ劣る。そのため、実用的な耐久性を持たせるためには、放電深度が0～100％の範囲よりも狭い範囲での使用となる。実際に使用できる容量は更に小さくなるから、耐久性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

[0004] 前記のように、高エネルギー密度、高出力特性、及び耐久性を兼ね備えた蓄電素子の実用化が強く求められている。しかしながら、上述した既存の蓄電素子には、それぞれ一長一短がある。そのため、これらの技術的要求を充足する新たな蓄電素子が求められている。その有力な候補として、リチウムイオンキャパシタと呼ばれる蓄電素子が注目され、開発が盛んに行われている。

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。

[0005] 上述の電極材料とその特徴をまとめると、電極に活性炭等の材料を用い、活性炭表面のイオンの吸着・脱離（非ファラデー反応）により充放電を行う

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

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

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

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

[0006] リチウムイオンキャパシタの用途としては、例えば、鉄道、建機、自動車の蓄電素子等が挙げられる。これらの用途においては、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性の両立が求められる。

[0007] 以下の特許文献1には、正極中に炭酸リチウムを含有させた正極を用い、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構を有するリチウムイオン二次

電池が提案されている。

また、以下の特許文献2には、リチウムマンガ酸等のリチウム複合酸化物を正極に用い、正極に炭酸リチウムを含有させることでマンガンの溶出を抑制したリチウムイオン二次電池が提案されている。

さらに、以下の特許文献3には、正極で被酸化物としての各種リチウム化合物を酸化し、劣化した蓄電素子の容量を回復させる方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平4－328278号公報

特許文献2：特開2001－167767号公報

特許文献3：特開2012－174437号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らは、特許文献1～3に例示されるようにリチウム化合物を正極に含有することで、高負荷充放電サイクル特性が向上することを見出した。しかしながら、正極のリチウム化合物の含有率が多くなるに従い、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子の抵抗が増加し、良好な入出力特性を得ることが困難であった。

かかる状況下、本発明が解決しようとする課題は、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を有する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

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討し実験を重ねた結果、正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、繰り返し待ち時間10秒とした測定により得られた-40ppm～40ppmにおけるピーク面積をaとし、繰り返し待ち時間3,000秒とした測定により得られた-40p

p p m ~ 4 0 p p m におけるピーク面積を b としたとき、 b/a を特定の範囲に調整することで、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を発現できることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

[0011] すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

[1]

正極、負極、セパレータ、及びリチウムイオンを含む非水系電解液を備える非水系リチウム型蓄電素子であって、

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、

該正極は、正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極活物質層の固体⁷L i -NMR スペクトルにおいて、繰り返し待ち時間 1 0 秒とした測定により得られた - 4 0 p p m ~ 4 0 p p m におけるピーク面積を a とし、繰り返し待ち時間 3, 0 0 0 秒とした測定により得られた - 4 0 p p m ~ 4 0 p p m におけるピーク面積を b としたとき、 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ である、前記非水系リチウム型蓄電素子。

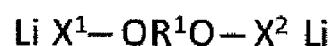
[2]

前記正極活物質層の固体⁷L i -NMR スペクトルについて、- 4 0 p p m ~ 4 0 p p m におけるピーク面積より計算される前記正極中のリチウム量が、前記正極活物質層の単位質量当たり 1 m m o l / g 以上 3 0 m m o l / g 以下である、[1] に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[3]

前記正極は、下記式 (1) ~ (3) :

[化1]

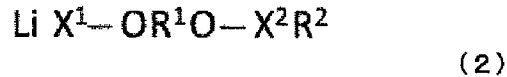


(1)

{式 (1) 中、R¹は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、又は炭素数 1 ~ 4 の

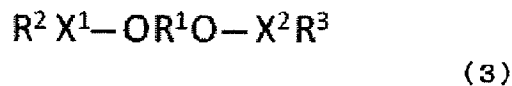
ハロゲン化アルキレン基であり、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に $-(COO)_n$ （ここで、 n は0又は1である。）である。}

[化2]



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

[化3]



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

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を、前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、[2]に記載の前記非水系リチウム型蓄電素子。

[4]

前記正極は、前記正極活物質以外のリチウム化合物を含有する、[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。

[5]

前記リチウム化合物の平均粒子径 X_1 が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、[4]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[6]

前記正極活物質の平均粒子径を Y_1 とすると、 $2\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20\mu\text{m}$ であり、かつ、 $X_1 < Y_1$ であり、さらに、前記正極中の前記リチウム化合物の含有割合が、前記正極活物質層の全質量を基準として、1質量%以上50質量%以下である、[5]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[7]

前記正極中の前記リチウム化合物の含有割合が、前記正極活物質層の全質量を基準として1質量%以上20質量%以下である、[4]～[6]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[8]

前記リチウム化合物は、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムから成る群から選択される少なくとも1種である、[4]～[7]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[9]

前記負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、[4]～[8]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[10]

前記空隙の平均重心間距離を r_p とし、前記負極活物質の平均粒子径 r_a としたとき、 r_p/r_a が 0.10 以上 1.10 以下である、[9]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[11]

前記負極活物質は、黒鉛系炭素材料を含み、

前記負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵しており、そして

前記負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 -10 ppm ～ 35 ppm のスペクトル範囲において、 4 ppm ～ 30 ppm の間にピークの最大値があり、かつ 4 ppm ～ 30 ppm のピーク面積より計算されるリチウム量が、前記負極活物質層の単位質量当たり 0.10 mmol/g 以上 10.0 mmol/g 以下である、[1]～[10]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[12]

前記負極活物質層の単位体積当たりのBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である、[1]～[11]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[13]

前記負極活物質層の平均細孔径が 2 nm 以上 20 nm 以下である、[1]～[12]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[14]

前記負極活物質の平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[13]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[15]

前記負極活物質が黒鉛質材料と炭素質材料との複合炭素材料を含む、[1]～[14]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[16]

前記負極活物質のリチウムイオンのドーピング量が、前記負極活物質の単位質量当たり 50 mAh/g 以上 700 mAh/g 以下である、[1]～[15]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[17]

前記負極活物質のBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、[1]～[16]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[1 8]

前記負極活物質のリチウムイオンのドーピング量が、前記負極活物質の単位質量当たり 530 mAh/g 以上 $2,500 \text{ mAh/g}$ 以下である、[1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[1 9]

前記負極活物質の B E T 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、[1] ~ [8] 及び [1 8] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[2 0]

前記正極活物質層に含まれる前記正極活物質は、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 $V_1 (\text{cc/g})$ 、M P 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、B E T 法により測定される比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、[1] ~ [1 9] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[2 1]

前記正極活物質層に含まれる前記正極活物質は、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 $V_1 (\text{cc/g})$ 、M P 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 $V_2 (\text{cc/g})$ とするとき、 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 、及び $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、B E T 法により測定される比表面積が $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、[1] ~ [1 9] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[2 2]

前記正極集電体及び前記負極集電体が、貫通孔を持たない金属箔である、[1] ~ [2 1] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[2 3]

前記非水系リチウム型蓄電素子において、初期の内部抵抗を R_a (Ω)、静電容量を F (F)、電力量を E (Wh)、蓄電素子の体積を V (L) としたとき、以下の (a) および (b) :

(a) R_a と F の積 $R_a \cdot F$ が 0.3 以上 3.0 以下である、

(b) E/V が 1.5 以上 5.0 以下である、

を満たす、[1] ~ [22] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[24]

前記非水系リチウム型蓄電素子に対して、環境温度 25℃、セル電圧 2.2 V から 3.8 V、300 C のレートで充放電サイクルを 60,000 回行い、前記充放電サイクル後の内部抵抗を R_b (Ω)、前記充放電サイクル前の内部抵抗を R_a (Ω) としたとき、 R_b/R_a が 0.9 以上 2.0 以下である、[1] ~ [23] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[25]

[1] ~ [24] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む蓄電モジュール。

[26]

[1] ~ [24] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む電力回生システム。

[27]

[1] ~ [24] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む電力負荷平準化システム。

[28]

[1] ~ [24] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む無停電電源システム。

[29]

[1] ~ [24] のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む

む非接触給電システム。

[30]

[1]～[24]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含むエネルギーハーベストシステム。

[31]

[1]～[24]のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む蓄電システム。

発明の効果

[0012] 本発明に係る非水系リチウム型蓄電素子は、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示す。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、負極活物質層の体積 $V_{ano} = S_{ano} \times t_{ano}$ を求めるための、測定サンプルの平面の幾何学面積 S_{ano} と総膜厚 t_{ano} との説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）を詳細に説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。本実施形態の各数値範囲における上限値及び下限値は任意に組み合わせて任意の数値範囲を構成することができる。

非水系リチウム型蓄電素子は一般に、正極と、負極と、セパレータと、電解液とを主な構成要素として備える。電解液としては、リチウムイオンを含む有機溶媒（以下、「非水系電解液」ともいう。）を用いる。

[0015] <正極>

本実施形態における正極は、正極集電体と、その片面又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有する。

[0016] 本実施形態における正極は、非水系リチウム型蓄電素子を組み立てる前の正極前駆体として、リチウム化合物を含むことが好ましい。後述のように、本実施形態では非水系リチウム型蓄電素子を組み立てる工程において、負極にリチウムイオンをプレドープすることが好ましい。本実施形態におけるプ

レドープ方法としては、リチウム化合物を含む正極前駆体と、負極と、セパレータと、非水系電解液とを用いて非水系リチウム型蓄電素子を組み立てた後に、正極前駆体と負極との間に電圧を印加することが好ましい。リチウム化合物は、正極前駆体及び正極中にいかなる態様で含まれていてもよい。例えば、リチウム化合物は、正極集電体と正極活物質層との間に存在してもよく、正極活物質層の表面上に存在してもよい。リチウム化合物は、正極前駆体の正極集電体上に形成された正極活物質層内に含有されていることが好ましい。

- [0017] 本願明細書では、リチウムドープ工程前における正極を「正極前駆体」、リチウムドープ工程後における正極を「正極」と定義する。
- [0018] 本実施形態の正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルが、繰り返し待ち時間10秒とした測定により得られた $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ におけるピーク面積を a とし、繰り返し待ち時間3,000秒とした測定により得られた $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ におけるピーク面積を b としたとき、 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ であることを特徴とする。前記 b/a は、好ましくは $1.05 \leq b/a \leq 3.79$ 、より好ましくは $1.09 \leq b/a \leq 3.32$ 、さらに好ましくは $1.14 \leq b/a \leq 2.86$ 、よりさらに好ましくは $1.18 \leq b/a \leq 1.93$ である。尚、下限と上限は任意の組み合わせであることができる。
- [0019] 前記 b/a を特定の範囲に調整することで高い入出力特性を維持しながら、高負荷充放電サイクル特性を向上できる。その原理は明らかではないが次のように推察される。ピーク面積 a は主に正極活物質に吸蔵されたリチウムイオン又は付着したリチウム含有被膜に由来するピークと考えられ、相対的に正極活物質の量を表していると考えられる。他方、ピーク面積 b は、前記ピーク面積 a に加え、正極活物質と隔離したリチウム化合物に由来するピークを積算したものと考えられる。すなわち、前記 b/a は正極活物質に対する隔離したリチウム化合物の量を表していると考えられる。この正極活物質と隔離したリチウム化合物は、正極活物質間の電子伝導又はイオン拡散を阻

害することがなく、高い入出力特性を保持できる。さらにリチウム化合物が高負荷充放電サイクルで発生するフッ素イオン等の活性生成物を吸着することにより高負荷充放電サイクル特性が向上する。尚、「隔離した」とは、例えば、正極活物質が活性炭粒子の集合体である場合、その内部に、リチウム化合物の粒子が、孤立して分散しているような状態を意味する。

[0020] 前記 b/a が 1.04 以上であれば、正極活物質に対するリチウム化合物の量が十分にあるため、高負荷充放電サイクルで発生するフッ素イオン等の活性生成物をリチウム化合物が吸着することにより高負荷充放電サイクル特性が向上する。他方、この b/a が 5.56 以下であれば、リチウム化合物が正極活物質間の電子伝導又はイオン拡散を阻害することがなく、高い入出力特性を保持できる。

[0021] 本明細書中、正極活物質層の固体 ^7Li - NMR スペクトルにおける、繰り返し待ち時間 10 秒とした場合の $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲におけるピーク面積 a と、繰り返し待ち時間 3,000 秒とした場合の $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲におけるピーク面積 b との面積比 b/a は、以下の方法により算出することができる。

固体 ^7Li - NMR の測定装置としては、市販の装置を用いることができる。室温環境下において、マジックアングルスピニングの回転数を 14.5 kHz とし、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法にてスペクトルを測定する。繰り返し待ち時間を 10 秒とした場合と 3,000 秒とした場合のそれぞれについて測定を行い、固体 ^7Li - NMR スペクトルを得る。固体 ^7Li - NMR スペクトルの取得にあたっては繰り返し待ち時間以外の測定条件、すなわち積算回数やレシーバーゲインなどをすべて同一とする。シフト基準として 1 mol/L の塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を 0 ppm とする。1 mol/L の塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法にてスペクトルを測定する。

上記の方法によって得られる正極活物質層の固体 ^7Li - NMR スペクトル

から $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲におけるピーク面積 a 、 b をそれぞれ取得し、 b/a を算出する。

[0022] 本実施形態において、正極における正極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ におけるピーク面積より計算される正極中のリチウム量が、正極活物質層の単位質量当たり 1 mmol/g 以上 30 mmol/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 1.2 mmol/g 以上 28 mmol/g 以下、さらに好ましくは 1.5 mmol/g 以上 26 mmol/g 以下、特に好ましくは 1.7 mmol/g 以上 24 mmol/g 以下、最も好ましくは 2 mmol/g 以上 22 mmol/g 以下である。

[0023] 本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、上記正極中のリチウム量を特定の範囲に調整することで高い入出力特性を維持しながら、高負荷充放電サイクル耐久性を有する。その原理は明らかではなく、理論に限定されないが、次のように推察される。リチウム量は主に正極活物質層におけるリチウム含有被膜に由来するものであると考えられる。このリチウム含有被膜は、内部分極しているためイオン伝導性が高く、多量に形成しても抵抗を著しく損ねることがない。また、このリチウム含有被膜により非水系電解液の酸化分解を抑制することができる。さらに、リチウムイオンを含有しない有機及び無機被膜成分に比べ、リチウム含有被膜は充放電過程において安定に存在するため、極めて多数回の充放電サイクルを繰り返しても被膜が破壊されることが少なく、新たに非水系電解液の酸化分解が発生することが少ない。このため、蓄電素子は、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0024] 正極中のリチウム量が、正極活物質層の単位質量当たり 1 mmol/g 以上であれば、正極活物質層に形成されるリチウム含有被膜の量が十分であるため、充放電サイクル中の非水系電解液の酸化分解が抑制され、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。正極中のリチウム量が 30 mmol/g 以下であれば、リチウム含有被膜による抵抗増加が生じ難く、高い入出力特性を示すことができる。

[0025] 本明細書において、正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルにより得られるリチウム量は以下の方法により算出できる。

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

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

上記の方法によって得られた正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、-40 ppm～40 ppmの範囲にある成分についてピーク面積を求める。そして、これらのピーク面積を、測定用ローター中における試料高さを正極活物質層測定時と同じにして測定した1 mol/Lの塩化リチウム水溶液のピーク面積で除し、さらに測定に用いる正極活物質層の質量で除すことで、正極中のリチウム量を算出できる。正極活物質層の質量とは、正極活物質層に含有される被膜や堆積物等を含む正極活物質層の質量である。

[0026] 本実施形態における正極は、下記式(1)～(3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を、正極活物質層の単位質量当たり1.60×10⁻⁴ mol/g～300×10⁻⁴ mol/g含有することが好ましい。

[0027] [化4]

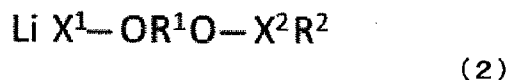


(1)

{式(1)中、R¹は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4の

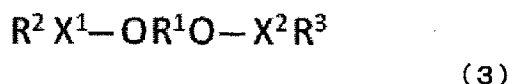
ハロゲン化アルキレン基であり、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に $-(COO)_n$ (ここで、 n は0又は1である。)である。}

[0028] [化5]



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

[0029] [化6]



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

[0030] 式(1)の化合物として特に好ましい化合物は、限定されないが、例えば $LiOC_2H_4OLi$ 、 $LiOC_3H_6OLi$ 、 $LiOC_2H_4OCOOLi$ 、 $LiOCOOC_3H_6OLi$ 、 $LiOCOOC_2H_4OCOOLi$ 、及び $LiOCOOC_3H_6OCOOLi$ で表される化合物が挙げられる。

[0031] 式(2)の化合物として特に好ましい化合物は、限定されないが、例えば $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{LiOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{LiOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、及び $\text{LiOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ で表される化合物が挙げられる。

[0032] 式(3)の化合物として特に好ましい化合物は、限定されないが、例えば $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{HOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{HOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_3\text{H}_6\text{OCO OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_3\text{H}_6\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ 、及び $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_3\text{H}_6\text{OCO OC}_2\text{H}_5$ で表される化合物が挙げられる。

[0033] 本実施形態において、上記の式(1)～(3)の化合物を正極活物質層内に含有させるための方法としては、例えば、正極活物質層に式(1)～(3)の化合物を混合する方法；正極活物質層に式(1)～(3)の化合物を吸

着させる方法；及び正極活物質層に式（１）～（３）の化合物を電気化学的に析出させる方法等が挙げられる。

[0034] 式（１）～（３）の化合物を正極活物質層内に含有させる方法としては、分解してこれらの化合物を生成し得る前駆体を非水系電解液中に含有させておき、非水系リチウム型蓄電素子を作製する工程でこの前駆体を分解して、正極活物質層内に上記化合物を堆積させる方法が好ましい。

[0035] 分解して式（１）～（３）の化合物を形成する前駆体としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、及びフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも１種の有機溶媒が挙げられ、好ましくは、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートである。

[0036] 式（１）～（３）の化合物の総量は、正極活物質層の単位質量あたりに、好ましくは $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上、より好ましくは $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上である。式（１）～（３）の化合物の総量が正極活物質層の単位質量あたり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であれば、非水系電解液が正極活物質に接することが少なく、非水系電解液が酸化分解することをより効果的に抑制できる。

[0037] 式（１）～（３）の化合物の総量は、正極活物質層の単位質量あたりに、好ましくは $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下、より好ましくは $150 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下、更に好ましくは $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下である。式（１）～（３）の化合物の総量が正極活物質層の単位質量あたり $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であれば、リチウムイオンの拡散を阻害することが少なく、より高い入出力特性を発現することができる。

[0038] [正極活物質層]

正極活物質層は正極活物質を含み、これ以外に、必要に応じて、導電性フィラー、結着剤、及び分散安定剤等の任意成分を含んでいてもよい。

[0039] （正極活物質）

正極活物質は、炭素材料を含むことが好ましい。炭素材料としては、好ま

しくはカーボンナノチューブ、導電性高分子、及び多孔性の炭素材料が挙げられ、さらに好ましくは活性炭である。正極活物質は、2種類以上の材料を混合して含んでもよく、炭素材料以外の材料、例えばリチウムと遷移金属との複合酸化物等を含んでもよい。

正極活物質の合計質量に対する炭素材料の含有率は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。炭素材料の含有率は100質量%であってもよいが、他の材料との併用による効果を良好に得る観点から、例えば、好ましくは90質量%以下であり、80質量%以下であってもよい。

[0040] 活性炭を正極活物質として用いる場合、活性炭の種類及びその原料は特に制限されない。しかしながら、高い入出力特性と、高いエネルギー密度とを両立させるために、活性炭の細孔を最適に制御することが好ましい。具体的には、B J H法により算出した直径20 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) とするとき、

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

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

[0041] 以下、(1) 活性炭1及び(2) 活性炭2について説明する。

(活性炭1)

活性炭1のメソ孔量 V_1 は、正極材料を非水系リチウム型蓄電素子に組み込んだときの入出力特性を大きくする点で、 0.3 cc/g より大きい値であることが好ましい。他方、正極の嵩密度の低下を抑える点から、活性炭1の

V_1 は0.8 cc/g以下であることが好ましい。活性炭1の V_1 は、より好ましくは0.35 cc/g以上0.7 cc/g以下、更に好ましくは0.4 cc/g以上0.6 cc/g以下である。

[0042] 活性炭1のマイクロ孔量 V_2 は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、0.5 cc/g以上であることが好ましい。他方、活性炭の嵩を抑え、電極としての密度を増加させ、単位体積当たりの容量を増加させる点から、活性炭1の V_2 は1.0 cc/g以下であることが好ましい。活性炭1の V_2 は、より好ましくは0.6 cc/g以上1.0 cc/g以下、更に好ましくは0.8 cc/g以上1.0 cc/g以下である。

[0043] 活性炭1のマイクロ孔量 V_2 に対するメソ孔量 V_1 の比(V_1/V_2)は、 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を維持しながら出力特性の低下を抑えることができる程度に、マイクロ孔量に対するメソ孔量の割合を大きくするという点から、活性炭1の V_1/V_2 が0.3以上であることが好ましい。他方、高出力特性を維持しながら容量の低下を抑えることができる程度に、メソ孔量に対するマイクロ孔量の割合を大きくするという点から、活性炭1の V_1/V_2 は0.9以下であることが好ましい。活性炭1の V_1/V_2 の範囲は、より好ましくは $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 、更に好ましくは $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ である。

[0044] 活性炭1の平均細孔径は、得られる非水系リチウム型蓄電素子の出力を増大させる点から、17 Å以上であることが好ましく、18 Å以上であることがより好ましく、20 Å以上であることが更に好ましい。また容量を増大させる点から、活性炭1の平均細孔径は25 Å以下であることが好ましい。

[0045] 活性炭1のBET比表面積は、1,500 m²/g以上3,000 m²/g以下であることが好ましく、1,500 m²/g以上2,500 m²/g以下であることがより好ましい。活性炭1のBET比表面積が1,500 m²/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、活性炭1のBET比表面積が3,000 m²/g以下の場合には、電極の強度を保つために結着剤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。

[0046] 上記のような特徴を有する活性炭 1 は、例えば、以下に説明する原料及び処理方法を用いて得ることができる。

本実施形態では、活性炭 1 の原料として用いられる炭素源は、特に限定されるものではない。活性炭 1 の炭素源としては、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；その他の合成木材、合成パルプ等、及びこれらの炭化物が挙げられる。これらの原料の中でも、量産対応及びコストの観点から、ヤシ殻、木粉等の植物系原料、及びそれらの炭化物が好ましく、ヤシ殻炭化物が特に好ましい。

[0047] これらの原料から活性炭 1 を作製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。

[0048] これらの原料の炭化方法としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、一酸化炭素、燃焼排ガス等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分とした他のガスとの混合ガスを使用して、400～700℃、好ましくは450～600℃程度において、30分～10時間程度に亘って焼成する方法が挙げられる。

[0049] 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。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より好ましい。

[0050] この賦活方法では、賦活ガスを0.5～3.0kg/h、好ましくは0.7～2.0kg/hの割合で供給しながら、炭化物を3～12時間、好ましくは5～11時間、更に好ましくは6～10時間かけて800～1,000℃まで昇温して賦活することが好ましい。

[0051] 更に、炭化物の賦活処理に先立ち、予め炭化物を1次賦活してもよい。この1次賦活では、通常、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて、900℃未満の温度で炭素材料を焼成してガス賦活することが好ましい。

[0052] 炭化方法における焼成温度及び焼成時間と、賦活方法における賦活ガス供給量、昇温速度及び最高賦活温度とを適宜組み合わせることにより、本実施形態において好ましい、上記の特徴を有する活性炭1を製造することができる。

[0053] 活性炭1の平均粒子径は、2～20 μm であることが好ましい。活性炭1の平均粒子径が2 μm 以上であると、活物質層の密度が高いために電極体積当たりの容量が高くなる傾向がある。活性炭1の平均粒子径が小さいと耐久性が低くなる場合があるが、平均粒子径が2 μm 以上であれば耐久性が低くなり難い。活性炭1の平均粒子径が20 μm 以下であると、高速充放電に適合し易くなる傾向がある。活性炭1の平均粒子径は、より好ましくは2～15 μm であり、更に好ましくは3～10 μm である。

[0054] (活性炭2)

活性炭2のメソ孔量 V_1 は、正極材料を非水系リチウム型蓄電素子に組み込んだときの出力特性を大きくする観点から、0.8 cc/gより大きい値であることが好ましい。他方、非水系リチウム型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。活性炭2の 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。

[0055] 活性炭2のマイクロ孔量 V_2 は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、0.8 cc/gより大きい値であることが好ましい。活性炭の電極としての密度を増加させ、単位体積当たりの容量を増加させるという観点から、活性炭2の V_2 は、好ましくは3.0 cc/g以下、より好ましくは1.0 cc/g超2.5 cc/g以下、更に好ましくは1.5 cc/g以上2.5 cc/g以下である。

[0056] 上述したメソ孔量及びマイクロ孔量を有する活性炭2は、従来の電気二重

層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ用として使用されていた活性炭よりもBET比表面積が高いものである。活性炭2のBET比表面積の具体的な値としては、 $2,300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積の下限としては、 $3,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $3,200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。BET比表面積の上限としては、 $3,800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。活性炭2のBET比表面積が $2,300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、活性炭2のBET比表面積が $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、電極の強度を保つために結着剤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。

[0057] 上記のような特徴を有する活性炭2は、例えば以下に説明するような原料及び処理方法を用いて得ることができる。

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

[0058] 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等の公知の方式が挙げられる。加熱時の雰囲気は窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分として他のガスとの混合したガスが用いられる。炭化温度は好ましくは $400\sim 700^\circ\text{C}$ である。炭化温度の下限値は、好ましくは 450°C 以上、更に好ましくは 500°C 以上である。炭化温度の上限値は、好ましくは 650°C 以下である。炭化時間については、 $0.5\sim 10$ 時間程度で原料を焼成することが好ましい。

- [0059] 炭化処理後の炭化物の賦活方法としては、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法、及びアルカリ金属化合物と混合した後に加熱処理を行うアルカリ金属賦活法が挙げられる。高比表面積の活性炭を作製するには、アルカリ金属賦活法が好ましい。
- [0060] この賦活方法では、炭化物と KOH 、 NaOH 等のアルカリ金属化合物との質量比が1 : 1以上（アルカリ金属化合物の量が、炭化物の量と同じか、又はこれよりも多い量）となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ の範囲において、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、更に乾燥を行うことが好ましい。
- [0061] 炭化物に対するアルカリ金属化合物の量が増えるほど、メソ孔量が増え、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、炭化物 : アルカリ金属化合物の質量比は、1 : 3よりアルカリ金属化合物が多いことが好ましく、1 : 5.5以下であることが好ましい。炭化物に対して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1 : 5.5以下の範囲であることが好ましい。
- [0062] マイクロ孔量を大きくし、メソ孔量を大きくしないためには、賦活する際に炭化物の量を多めにして KOH と混合するとよい。マイクロ孔量及びメソ孔量の双方を大きくするためには、 KOH の量を多めに使用するとよい。また、主としてメソ孔量を大きくするためには、アルカリ賦活処理を行った後に水蒸気賦活を行うことが好ましい。
- [0063] 活性炭2の平均粒子径は、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。
- [0064] （活性炭の使用態様）
- 正極活物質に活性炭を使用する場合、活性炭1及び2は、それぞれ、単一の活性炭であってもよいし、2種以上の活性炭の混合物であって、混合物全体として上記の特徴を示すものであってもよい。

[0065] 活性炭 1 及び 2 は、これらのうちのいずれか一方を選択して使用してもよいし、両者を混合して使用してもよい。

[0066] 正極活物質は、活性炭 1 及び 2 以外の材料、例えば、上記特定の V_1 及び／若しくは V_2 を有さない活性炭、又は活性炭以外の材料、例えば、リチウムと遷移金属との複合酸化物等を含んでもよい。例示の態様において、活性炭 1 の含有量、又は活性炭 2 の含有量、又は活性炭 1 及び 2 の合計含有量が、それぞれ、全正極活物質の 50 質量%より多いことが好ましく、70 質量%以上がより好ましく、90 質量%以上が更に好ましく、100 質量%であることがより更に好ましい。

[0067] 正極における正極活物質の含有割合は、正極前駆体における正極活物質層の全質量を基準として、35 質量%以上 95 質量%以下であることが好ましい。正極活物質の含有割合の下限としては、45 質量%以上であることがより好ましく、55 質量%以上であることがさらに好ましい。他方、正極活物質の含有割合の上限としては、90 質量%以下であることがより好ましく、85 質量%以下であることが更に好ましい。正極活物質の含有割合をこの範囲に調整することにより、好適な充放電特性を発揮する。

[0068] (リチウム化合物)

本願明細書において、「リチウム化合物」とは、正極活物質ではなく、かつ式 (1) ~ (3) の化合物でもないリチウム化合物を意味する。

リチウム化合物としては、後述のリチウムドーピング工程において正極で分解し、リチウムイオンを放出することが可能である、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、及び酢酸リチウムからなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。これらの中でも、空気中での取り扱いが可能であり、吸湿性が低いという観点から、炭酸リチウム、酸化リチウム及び水酸化リチウムが好ましく、炭酸リチウムがより好ましい。このようなりチウム化合物は、電圧の印加によって分解し、負極へのリチウムドーピングのドーパント源として機能するとともに、正極活物質層にお

いて良好な被膜を形成するので、高い高負荷充放電サイクル特性を示す正極を形成することができる。

[0069] リチウム化合物は粒子状であることが好ましい。粒子状のリチウム化合物の平均粒子径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。リチウム化合物の平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、正極におけるリチウム化合物の酸化反応後に残る空孔の容積が非水系電解液を保持するのに十分に大きくなるため、高負荷充放電サイクル特性が向上する。粒子状のリチウム化合物の平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、リチウム化合物の表面積が過度に小さくならず、リチウム化合物の酸化反応の速度を確保することができる。

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

[0070] 正極中に含まれるリチウム化合物の含有割合は、正極における正極活物質層の全質量を基準として、好ましくは1質量%以上20質量%以下、より好ましくは2質量%以上18質量%以下である。正極中に含まれるリチウム化合物の含有割合が1質量%以上であれば、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオン等の活性生成物をトラップする十分な量のリチウム化合物が存在するため、高負荷充放電サイクル特性が向上する。正極中に含まれるリチウム化合物の含有割合が20質量%以下であれば、非水系リチウム型蓄電素子のエネルギー密度を高めることができる。

[0071] 正極前駆体中に含まれるリチウム化合物の含有割合は、正極前駆体における正極活物質層の全質量を基準として、好ましくは10質量%以上60質量%以下、より好ましくは20質量%以上50質量%以下である。正極前駆体中に含まれるリチウム化合物の含有割合を10質量%以上60質量%以下に調整することにより、負極へのドーパント源として好適な機能を発揮するとともに、正極に適当な程度の多孔性を付与することができ、また、良好な被膜を形成することができるため、高負荷充放電サイクル特性に優れる非水系

リチウム型蓄電素子を与えることができる。

[0072] [正極中のリチウム化合物の同定方法]

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

[0073] 以下に記載するSEM-EDX、ラマン分光法、及びXPSを測定する際には、アルゴンボックス中で非水系リチウム型蓄電素子を解体して正極を取り出し、正極表面に付着した電解質を洗浄した後に測定を行うことが好ましい。正極を洗浄する溶媒としては、正極表面に付着した電解質を洗い流せばよく、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネート等のカーボネート溶媒が好適に利用できる。洗浄方法としては、例えば、正極質量の50～100倍のジエチルカーボネート溶媒に正極を10分間以上浸漬させ、その後溶媒を取り替えて再度正極を浸漬させる。その後正極をジエチルカーボネートから取り出し、真空乾燥させた後に、SEM-EDX、ラマン分光法、及びXPSの解析を実施する。真空乾燥の条件は、温度：0～200℃、圧力：0～20kPa、時間：1～40時間の範囲で正極中のジエチルカーボネートの残存が1質量%以下になる条件とする。ジエチルカーボネートの残存量については、後述する蒸留水洗浄、液量調整後の水のGC/MSを測定し、予め作成した検量線を基に定量することができる。

[0074] 後述するイオンクロマトグラフィーでは、正極を蒸留水で洗浄した後の水を解析することにより陰イオンを同定することができる。

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

[0075] （エネルギー分散型X線分析（SEM-EDX））

酸素を含有するリチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を1,000倍～4,000倍にして測定した正極表面のSEM-EDX画像の酸素マッピングにより判別できる。SEM-EDX画像は、例えば、加速電圧を10kV、エミッション電流を10 μ A、測定画素数を256 $\times$ 256ピクセル、積算回数を50回として測定できる。試料の帯電を防止するために、金、白金、オスミウム等を真空蒸着やスパッタリング等の方法により試料を表面処理することもできる。SEM-EDX画像の測定方法については、明るさは最大輝度に達する画素がなく、明るさの平均値が輝度40%～60%の範囲に入るように輝度及びコントラストを調整することが好ましい。得られた酸素マッピングに対し、明るさの平均値を基準に二値化したとき、明部を面積で50%以上含む粒子をリチウム化合物とする。

[0076] (ラマン分光法)

炭酸イオンを含むリチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を1,000倍～4,000倍にして測定した正極表面のラマンイメージングにより判別できる。測定条件として、励起光を532nm、励起光強度を1%、対物レンズの長作動を50倍、回折格子を1,800gr/mm、マッピング方式を点走査(スリット65mm、ビニング5pix)、1mmステップ、1点当たりの露光時間を3秒、積算回数を1回、ノイズフィルター有りの条件を例示することができる。測定したラマンスペクトルについて、1,071～1,104cm⁻¹の範囲で直線のベースラインを設定し、ベースラインより正の値を炭酸イオンのピークとして面積を算出し、頻度を積算する。このとき、ノイズ成分をガウス型関数で近似した炭酸イオンピーク面積に対する頻度を炭酸イオンの頻度分布から差し引く。

[0077] (X線光電分光法(XPS))

リチウムの電子状態をXPSにより解析することによりリチウムの結合状態を判別することができる。測定条件として、X線源を単色化AlK α 、X線ビーム径を100 μ m ϕ (25W、15kV)、パスエネルギーをナローキャン:58.70eV、帯電中和を有り、スイープ数をナローキャン

： 10回（炭素、酸素） 20回（フッ素） 30回（リン） 40回（リチウム） 50回（ケイ素）、エネルギーステップをナローキャン：0.25 eVの条件を例示することができる。XPSの測定前に正極の表面をスパッタリングにてクリーニングすることが好ましい。スパッタリングの条件として例えば、加速電圧1.0 kV、2 mm×2 mmの範囲を1分間（SiO₂換算で1.25 nm/min）の条件にて正極の表面をクリーニングすることができる。

得られたXPSスペクトルについて、Li 1sの結合エネルギー50～54 eVのピークをLiO₂またはLi-C結合、55～60 eVのピークをLiF、Li₂CO₃、Li_xPO_yF_z（式中、x、y、及びzは、それぞれ1～6の整数である）；C 1sの結合エネルギー285 eVのピークをC-C結合、286 eVのピークをC-O結合、288 eVのピークをCOO、290～292 eVのピークをCO₃²⁻、C-F結合；O 1sの結合エネルギー527～530 eVのピークをO²⁻（Li₂O）、531～532 eVのピークをCO、CO₃、OH、PO_x（式中、xは1～4の整数である）、SiO_x（式中、xは1～4の整数である）、533 eVのピークをC-O、SiO_x（式中、xは1～4の整数である）；F 1sの結合エネルギー685 eVのピークをLiF、687 eVのピークをC-F結合、Li_xPO_yF_z（式中、x、y、及びzは、それぞれ1～6の整数である）、PF₆⁻；P 2pの結合エネルギーについて、133 eVのピークをPO_x（式中、xは1～4の整数である）、134～136 eVのピークをPF_x（式中、xは1～6の整数である）；Si 2pの結合エネルギー99 eVのピークをSi、シリサイド、101～107 eVのピークをSi_xO_y（式中、x、及びyは、それぞれ任意の整数である）として帰属することができる。

得られたスペクトルについて、ピークが重なる場合には、ガウス関数又はローレンツ関数を仮定してピーク分離し、スペクトルを帰属することが好ましい。得られた電子状態の測定結果及び存在元素比の結果から、存在するリチウム化合物を同定することができる。

[0078] (イオンクロマトグラフィー)

正極を蒸留水で洗浄し、洗浄した後の水をイオンクロマトグラフィーで解析することにより、水中に溶出したアニオン種を同定することができる。使用するカラムとしては、イオン交換型、イオン排除型、逆相イオン対型等を使用することができる。検出器としては、電気伝導度検出器、紫外可視吸光度検出器、電気化学検出器等を使用することができ、検出器の前にサプレッサーを設置するサプレッサー方式、又はサプレッサーを配置せずに電気伝導度の低い溶液を溶離液に用いるノンサプレッサー方式を用いることができる。また、質量分析計又は荷電化粒子検出器を検出器と組み合わせて測定することもできるため、SEM-EDX、ラマン分光法、XPS等の解析結果から同定されたリチウム化合物に基づいて、適切なカラム及び検出器を組み合わせることが好ましい。

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

[0079] [リチウム化合物の定量方法]

正極中に含まれるリチウム化合物の定量方法を以下に記載する。

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

されるため好ましい。例えば、メタノール、アセトン等の極性溶媒が好適に用いられる。

[0080] 正極の洗浄方法については、正極の質量に対し50～100倍のメタノール溶液に正極を3日間以上十分に浸漬させる。この時、メタノールが揮発しないよう容器に蓋をする等の対策を施すことが好ましい。その後正極をメタノールから取り出し、真空乾燥（温度：100～200℃、圧力：0～10 kPa、時間：5～20時間の範囲で正極中のメタノールの残存が1質量%以下になる条件とする。メタノールの残存量については、後述する蒸留水洗浄後の水のGC/MSを測定し、予め作成した検量線を基に定量することができる。）し、その時の正極の質量を M_0 (g)とする。続いて、正極の質量の100倍（ $100M_0$ (g)）の蒸留水に正極を3日間以上十分に浸漬させる。この時、蒸留水が揮発しないよう容器に蓋をする等の対策を施すことが好ましい。3日間以上浸漬させた後、蒸留水から正極を取り出し（前述のイオンクロマトグラフィーを測定する場合は、蒸留水の量が $100M_0$ (g)になるように液量を調整する。）、前記のメタノール洗浄と同様に真空乾燥する。この時の正極の質量を M_1 (g)とし、続いて、得られた正極の集電体の質量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて集電体上の正極活物質層を取り除く。得られた正極集電体の質量を M_2 (g)とすると、正極中に含まれるリチウム化合物の割合 Z （質量%）は、次式により算出できる。

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

[0081] [リチウム化合物及び正極活物質の平均粒子径]

リチウム化合物の平均粒子径を X_1 とするとき、 $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10 \mu\text{m}$ であり、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とするとき、 $2 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20 \mu\text{m}$ であり、かつ $X_1 < Y_1$ であることが好ましい。より好ましくは、 X_1 は、 $0.5 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 5 \mu\text{m}$ であり、 Y_1 は、 $3 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 10 \mu\text{m}$ である。 X_1 が $0.1 \mu\text{m}$ 以上の場合、リチウムプレドープ後の正極中にリチウム化合物を残存させることができるため、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イ

オンを吸着することにより高負荷充放電サイクル特性が向上する。他方、 X_1 が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンとの反応面積が増加するため、フッ素イオンの吸着を効率良く行うことができる。 Y_1 が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、正極活物質間の電子伝導性を確保できる。他方、 Y_1 が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合、電解質イオンとの反応面積が増加するために高い入出力特性を発現できる。 $X_1 < Y_1$ であれば、正極活物質間に生じる隙間にリチウム化合物が充填されるため、正極活物質間の電子伝導性を確保しつつ、エネルギー密度を高めることができる。

X_1 及び Y_1 の測定方法は特に限定されないが、正極断面のSEM画像、及びSEM-EDX画像から算出することができる。正極断面の形成方法については、正極上部からArビームを照射し、試料直上に設置した遮蔽板の端部に沿って平滑な断面を作製するBIB加工を用いることができる。正極に炭酸リチウムを含有させる場合、正極断面のラマンイメージングを測定することで炭酸イオンの分布を求めることもできる。

[0082] [リチウム化合物と正極活物質の判別方法]

リチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を 1000 倍～ 4000 倍にして測定した正極断面のSEM-EDX画像による酸素マッピングにより判別できる。SEM-EDX画像の測定方法については、明るさは最大輝度に達する画素がなく、明るさの平均値が輝度 40% ～ 60% の範囲に入るように輝度及びコントラストを調整することが好ましい。得られた酸素マッピングに対し、明るさの平均値を基準に二値化した明部を面積 50% 以上含む粒子をリチウム化合物とする。

[0083] [X_1 及び Y_1 の算出方法]

X_1 及び Y_1 は、前記正極断面SEMと同視野にて測定した正極断面SEM-EDXから得られた画像を、画像解析することで求めることができる。前記正極断面のSEM画像にて判別されたりチウム化合物の粒子X、及びそれ以外の粒子を正極活物質の粒子Yとし、断面SEM画像中に観察されるX、Yそれぞれの粒子全てについて、断面積Sを求め、次式により粒子径dを求

める（円周率を π とする。）。

$$d = 2 \times (S / \pi)^{1/2}$$

得られた粒子径 d を用いて、次式により体積平均粒子径 X_0 及び Y_0 を求める。

$$X_0 (Y_0) = \Sigma [4 / 3 \pi \times (d / 2)^3 \times d] / \Sigma [4 / 3 \pi \times (d / 2)^3]$$

正極断面の視野を変えて5ヶ所以上測定し、それぞれの X_0 及び Y_0 の平均値をもって平均粒子径 X_1 及び Y_1 とする。

[0084] （任意成分）

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

[0085] 導電性フィラーとしては、特に制限されるものではないが、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維、黒鉛、カーボンナノチューブ、これらの混合物等を用いることができる。導電性フィラーの使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0質量部以上30質量部以下、より好ましくは0質量部以上20質量部以下、さらに好ましくは1質量部以上15質量部以下である。導電性フィラーの使用量が30質量部以下であれば、正極活物質層における正極活物質の含有割合が多くなり、正極活物質層体積当たりのエネルギー密度を確保することができる。

[0086] 結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ラテックス、スチレンーブタジエン共重合体、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を用いることができる。結着剤の使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下、より好ましくは3質量部以上27質量部以下、さらに好ましくは5質量部以上25質量部以下である。結着剤の使用量が1質量部以上であれば、十分な電極強度が発現される。一方で結着剤の使用量が30質量部以下であれば、正極活物質へのイオ

ンの出入り及び拡散を阻害せず、高い入出力特性が発現される。

[0087] 分散安定剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）、セルロース誘導体等を用いることができる。分散安定剤の使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0質量部以上10質量部以下である。分散安定剤の使用量が10質量部以下であれば、正極活物質へのイオンの出入り及び拡散を阻害せず、高い入出力特性が発現される。

[0088] [正極集電体]

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

[0089] 金属箔は、凹凸又は貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、エンボス加工、ケミカルエッチング、電解析出法、ブラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

それらの中でも、本実施形態における正極集電体は、貫通孔を持たない金属箔が好ましい。貫通孔を持たない方が、製造コストが安価であり、薄膜化が容易であるため高エネルギー密度化にも寄与でき、集電抵抗も低くできるため高入出力特性が得られる。

[0090] 正極集電体の厚みは、正極の形状及び強度を十分に保持できれば特に制限はないが、例えば、1～100 μ mが好ましい。

[0091] [正極前駆体の製造]

本実施形態において、非水系リチウム型蓄電素子の正極となる正極前駆体は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等における電極の製造技術によって製造することが可能である。例えば、正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要に応じて使用されるその他の任意成分を、水又は有機

溶剤中に分散又は溶解してスラリー状の塗工液を調整し、この塗工液を正極集電体の片面又は両面上に塗工して塗膜を形成し、これを乾燥することにより正極前駆体を得ることができる。得られた正極前駆体にプレスを施して、正極活物質層の膜厚や嵩密度を調整してもよい。或いは、溶剤を使用せずに、正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要なに応じて使用されるその他の任意成分を乾式で混合し、得られた混合物をプレス成型した後、導電性接着剤を用いて正極集電体に貼り付ける方法も可能である。

[0092] 正極前駆体の塗工液は、正極活物質を含む各種材料粉末の一部若しくは全部をドライブレンドし、次いで水若しくは有機溶媒、及び／又はそれらに結着剤や分散安定剤が溶解若しくは分散した液状若しくはスラリー状の物質を追加して調製してもよい。水又は有機溶媒に結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質の中に、正極活物質を含む各種材料粉末を追加して塗工液を調製してもよい。ドライブレンドする方法として、例えばボールミル等を使用して正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要なに応じて導電性フィラーを予備混合して、導電性の低いリチウム化合物に導電材をコーティングさせる予備混合をしてもよい。これにより、後述のリチウムドーピング工程において正極前駆体でリチウム化合物が分解し易くなる。塗工液の溶媒に水を使用する場合には、リチウム化合物を加えることで塗工液がアルカリ性になることもあるため、必要なに応じてpH調整剤を添加してもよい。

[0093] 溶解又は分散方法は、特に制限されるものではないが、好適にはホモディスパーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることができる。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速1 m/s以上50 m/s以下で分散することが好ましい。周速が1 m/s以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。周速が50 m/s以下であれば、分散による熱やせん断力により各種材料が破壊され難く、再凝集が低減されるため好ましい。

[0094] 塗工液の分散度は、粒ゲージで測定した粒度が0.1 μm 以上100 μm

以下であることが好ましい。分散度の上限としては、より好ましくは粒度が $80\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは粒度が $50\mu\text{m}$ 以下である。粒度が $0.1\mu\text{m}$ 以上であることは、正極活物質を含む各種材料粉末が塗工液作製時に過度に破碎されていないことを意味する。また、粒度が $100\mu\text{m}$ 以下であれば、塗工液吐出時の詰まりや塗膜のスジを発生することが少なく安定に塗工ができる。

[0095] 正極前駆体の塗工液の粘度 (η b) は、好ましくは $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $1,500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $1,700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。正極前駆体の塗工液の粘度 (η b) が $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であれば、塗膜形成時の液ダレが抑制され、塗膜幅及び厚みが良好に制御できる。正極前駆体の塗工液の粘度 (η b) が $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、塗工機を用いた際の塗工液の流路における圧力損失が少なく安定に塗工でき、また所望の塗膜厚み以下に制御できる。

[0096] 正極前駆体の塗工液の T I 値 (チクソトロピーインデックス値) は、好ましくは 1.1 以上、より好ましくは 1.2 以上、さらに好ましくは 1.5 以上である。正極前駆体の塗工液の T I 値が 1.1 以上であれば、塗膜幅及び厚みが良好に制御できる。

[0097] 正極前駆体の塗膜の形成方法は特に制限されるものではないが、好適にはダイコーターやコンマコーター、ナイフコーター、グラビア塗工機等の塗工機を用いることができる。塗膜は単層塗工で形成してもよいし、多層塗工して形成してもよい。多層塗工の場合には、塗膜各層内のリチウム化合物の含有量が異なるように、塗工液の組成を調整してもよい。塗工速度は、好ましくは $0.1\text{m}/\text{分}$ 以上 $100\text{m}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $0.5\text{m}/\text{分}$ 以上 $70\text{m}/\text{分}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{m}/\text{分}$ 以上 $50\text{m}/\text{分}$ 以下である。塗工速度が $0.1\text{m}/\text{分}$ 以上であれば、安定に塗工することができ、 $100\text{m}/\text{分}$ 以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

[0098] 正極前駆体の塗膜の乾燥方法は特に制限されるものではないが、好適には熱風乾燥や赤外線（IR）乾燥等の乾燥方法を用いることができる。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させてもよいし、多段的に温度を変えて乾燥させてもよい。また、複数の乾燥方法を組み合わせて乾燥させてもよい。乾燥温度は、好ましくは25℃以上200℃以下、より好ましくは40℃以上180℃以下、さらに好ましくは50℃以上160℃以下である。乾燥温度が25℃以上であれば、塗膜中の溶媒を十分に揮発させることができる。乾燥温度が200℃以下であれば、急激な溶媒の揮発による塗膜のヒビ割れやマイグレーションによる結着剤の偏在、正極集電体や正極活物質層の酸化を抑制できる。

[0099] 正極前駆体のプレス方法は特に制限されるものではないが、好適には油圧プレス機、真空プレス機等のプレス機を用いることができる。正極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は、後述するプレス圧力、隙間、プレス部の表面温度により調整できる。

プレス圧力は、好ましくは0.5kN/cm以上20kN/cm以下、より好ましくは1kN/cm以上10kN/cm以下、さらに好ましくは2kN/cm以上7kN/cm以下である。プレス圧力が0.5kN/cm以上であれば、電極強度を十分に高くできる。プレス圧力が20kN/cm以下であれば、正極前駆体に撓みやシワが生じ難く、正極活物質層の所望の膜厚や嵩密度に調整し易い。

プレスロール同士の間隙は、正極活物質層の所望の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の正極前駆体膜厚に応じて任意の値を設定できる。

プレス速度は、正極前駆体の撓みやシワを低減するよう任意の速度に設定できる。プレス部の表面温度は、室温でもよいし、必要により加熱してもよい。

加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、好ましくは使用する結着剤の融点マイナス60℃以上、より好ましくは結着剤の融点マイナス45℃以上、さらに好ましくは結着剤の融点マイナス30℃以上である。加熱する場

合のプレス部の表面温度の上限は、好ましくは使用する結着剤の融点プラス 50℃以下、より好ましくは結着剤の融点プラス 30℃以下、さらに好ましくは結着剤の融点プラス 20℃以下である。例えば、結着剤に PVdF（ポリフッ化ビニリデン：融点 150℃）を用いた場合、好ましくは 90℃以上 200℃以下、より好ましくは 105℃以上 180℃以下、さらに好ましくは 120℃以上 170℃以下にプレス部の表面を加熱する。結着剤にスチレンーブタジエン共重合体（融点 100℃）を用いた場合、好ましくは 40℃以上 150℃以下、より好ましくは 55℃以上 130℃以下、さらに好ましくは 70℃以上 120℃以下にプレス部の表面を加温する。

[0100] 結着剤の融点は、DSC（Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱量分析）の吸熱ピーク位置で求めることができる。例えば、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計「DSC 7」を用いて、試料樹脂 10mg を測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、温度 30℃から 10℃/分の昇温速度で 250℃まで昇温し、昇温過程における吸熱ピーク温度が融点となる。

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

[0101] 正極活物質層の膜厚は、正極集電体の片面当たり 20μm 以上 200μm 以下であることが好ましく、より好ましくは片面当たり 25μm 以上 100μm 以下であり、更に好ましくは 30μm 以上 80μm 以下である。正極活物質層の膜厚が 20μm 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。正極活物質層の膜厚が 200μm 以下であれば、電極内のイオン拡散抵抗を低く維持することができる。そのため、正極集電体層の膜厚が 20μm 以上 200μm 以下であれば、十分な出力特性が得られるとともに、非水系リチウム型蓄電素子の体積を縮小することができるため、エネルギー密度を高めることができる。なお、正極集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における正極活物質層の膜厚とは、正極集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分における片面当たりの正極活物質層の膜厚の平均値をいう。

[0102] [正極]

後述のリチウムドープ工程後の正極における正極活物質層の嵩密度は、好ましくは 0.50 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.55 g/cm^3 以上 1.3 g/cm^3 以下の範囲である。正極活物質層の嵩密度が 0.50 g/cm^3 以上であれば、高いエネルギー密度を発現でき、非水系リチウム型蓄電素子の小型化を達成できる。他方、正極活物質層の嵩密度が 1.3 g/cm^3 以下であれば、正極活物質層内の空孔における非水系電解液の拡散が十分となり、高い出力特性が得られる。

[0103] <負極>

本実施形態における負極は、負極集電体と、その片面又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有する。

[0104] 本実施形態の負極において、負極活物質として黒鉛系炭素材料を含む負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルは、 $-10\text{ ppm}\sim 35\text{ ppm}$ のスペクトル範囲において、 $4\text{ ppm}\sim 30\text{ ppm}$ の間にピークの最大値があり、かつ $4\text{ ppm}\sim 30\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、リチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量（以下、「負極活物質層中のリチウム量」ともいう。）は、 0.10 mmol/g 以上 10.0 mmol/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.30 mmol/g 以上 9.0 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.50 mmol/g 以上 8.0 mmol/g 以下、特に好ましくは 0.80 mmol/g 以上 7.5 mmol/g 以下、最も好ましくは 1.0 mmol/g 以上 7.0 mmol/g 以下である。

[0105] 本実施形態の負極は、負極活物質として黒鉛系炭素材料を含み、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-10\text{ ppm}\sim 35\text{ ppm}$ のスペクトル範囲において、 $4\text{ ppm}\sim 30\text{ ppm}$ の間にピークの最大値があり、かつ $4\text{ ppm}\sim 30\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、リチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を上記の範囲に調整することで、この負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い入出力特

性と高負荷充放電サイクル特性を示す。その原理は明らかではなく、理論に限定されないが、次のように推察される。

負極活物質層の固体 ^7Li -NMRにおいて、 $30\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ に観察されるスペクトルは、黒鉛系炭素材料の黒鉛質部の炭素六角網面層間内に吸蔵されたりチウムイオンに由来するものである。このような吸蔵状態にあるリチウムイオンは、炭素六角網面と強く相互作用しているため、リチウムイオンの放出には大きなエネルギーを必要とし、抵抗が高くなる。

他方、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRにおいて $4\text{ ppm} \sim 30\text{ ppm}$ に観察されるスペクトルは、黒鉛系炭素材料の非晶質部、黒鉛質部と非晶質部との界面、及びこの界面近傍における黒鉛質部の炭素六角網面層間内に吸蔵されたりチウムイオンが相互に交換するか、又は相互に作用しているものに由来すると考えられる。このような吸蔵状態にあるリチウムイオンは炭素原子との相互作用が弱いためリチウムイオンの放出に大きなエネルギーを必要としない。また、この吸蔵状態にあるリチウムイオンは、黒鉛質部よりも反応サイトが多い非晶質部を介して、負極と非水系電解液との間でリチウムイオンの吸蔵・放出が行われると考えられる。それ故に、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルの $-10\text{ ppm} \sim 35\text{ ppm}$ のスペクトル範囲において、ピークの最大値を $4\text{ ppm} \sim 30\text{ ppm}$ の間に調整し、かつ $4\text{ ppm} \sim 30\text{ ppm}$ のピーク面積より計算されるリチウム量を上記の範囲に調整することで、この負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子の入出力抵抗を低減でき、高い入出力特性を示すことができると考えられる。また、このような吸蔵状態にあるリチウムイオンは、上述した理由により大電流充放電を繰り返す高負荷充放電サイクルにも十分に応答することができ、良好な高負荷充放電サイクル特性を発現できる。

[0106] 負極活物質層中のリチウム量が 0.10 mmol/g 以上であれば上述した理由により、この負極活物質層を含む負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。他方、負極活物質層中のリチウム量が 10.0 mmol/g 以下であれば、

負極活物質に吸蔵されたりチウムイオンが自己放電により放出されるのを抑制できる。このように、本実施形態に係る負極では、自己放電により放出されるリチウムイオンが負極活物質層内で非水系電解液と反応して被膜又は堆積物が増加するのを抑制できるため、この負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0107] 本明細書において、負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルにより得られるリチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量（負極活物質層中のリチウム量）は以下の方法により算出できる。

[0108] 固体⁷Li-NMRの測定装置としては、市販の装置を用いることができる。室温環境下において、マジックアングルスピンングの回転数を14.5 kHzとし、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法にてスペクトルを測定する。測定に際しては測定の間の繰り返し待ち時間を十分に取るように設定する。

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

上記の方法によって得られた負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、4 ppm～30 ppmの範囲にある成分についてピーク面積を求める。次に、これらのピーク面積を、測定用ローター中における試料高さを負極活物質層の測定時と同じにして測定した1 mol/Lの塩化リチウム水溶液のピーク面積で除し、さらに測定に用いる負極活物質層の質量で除すことで、負極活物質層中のリチウム量を算出できる。本明細書では、負極活物質層の質量とは、負極活物質層に吸蔵されるリチウムイオン、負極活物質層に含有される被膜又は堆積物等を含む負極活物質層の質量である。

[0109] 本実施形態において、負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離（以下、「 r_p 」ともいう。）は1 μm以上10 μm以下であることが好ましく、より好ましくは1.3 μm以上8 μm以下、さらに好ましく

は $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1.7 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1.9 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下である。

[0110] 本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、正極活物質以外のリチウム化合物を含む正極と、負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離を特定の範囲に調整した負極を用いることで、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を発現する。その原理は明らかではなく、理論に限定されないが、次のように推察される。負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離は、負極活物質層中に保持される非水系電解液の分布を表していると考えられる。このため、負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離を適切な範囲に調整することで負極活物質の周りに適度な非水系電解液を保持できる。このため、大電流充放電や高負荷充放電サイクルにおいても負極活物質の周囲がリチウムイオン不足になるのを抑制でき、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を発現できる。負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離を $1 \mu\text{m}$ 以上に調整した負極を用いることで、高負荷充放電サイクル中に正極で発生するフッ素イオン等の活性生成物（例えば、HF等）が負極活物質層内に拡散し易くなる。このため、これらフッ素イオン等の活性生成物が負極活物質層内で負極活物質に吸蔵されたりリチウムイオンや非水系電解液と反応し、非水系電解液の還元分解に由来する被膜や堆積物を増加させる。これにより、高負荷充放電サイクル特性が劣化する。これに対し、正極に正極活物質以外のリチウム化合物を含むことにより、リチウム化合物がこのようなフッ素イオン等の活性生成物をトラップするため、負極活物質層における被膜や堆積物の増加を抑制でき、良好な高負荷充放電サイクル特性を発現できる。

[0111] 負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離が $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、空隙のサイズが大きく、空隙内の十分な量の非水系電解液の保液できるため、上述した理由により、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離が $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、負極活物質層中に適度に非水系電

解液が分布しているため、上述した理由により高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0112] 本明細書において、負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離は以下の方法により算出できる。

[0113] 測定に用いるサンプルは、非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれていない負極（以下、「使用前負極」ともいう。）を用いてもよく、非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれている負極（以下、「使用后負極」ともいう。）を用いてもよい。

[0114] 非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれている負極を測定サンプルに用いる場合には、測定サンプルの前処理として、例えば以下の方法を用いることが好ましい。

[0115] 先ず、アルゴン等の不活性雰囲気下で非水系リチウム型蓄電素子を解体し、負極を取り出す。取り出した負極を鎖状カーボネート（例えばメチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等）に浸漬し、非水系電解液やリチウム塩等を取り除いて風乾する。次いで、例えば以下の（１）、（２）、又は（３）の方法を用いることが好ましい。

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

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

カーボネート等を取り除くことにより、測定サンプルを得ることができる。

(3) 上記で得られる負極をそのまま測定サンプルとして用いることができる。この場合、後述する負極活物質層の断面の形成及びSEM観察は、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0116] 次いで、図1に示すように、負極集電体と負極活物質層の積層方向に対する水平面を断面、前記水平面と垂直に交わる面を平面としたとき、上記で得られる測定サンプルについて負極活物質層の断面を形成する。負極活物質層の断面の形成方法は、断面の形成・加工による負極活物質層断面へのダメージを抑制できる方法であれば特に制限されないが、好ましくはイオンビームを用いた加工法（例えば、BIB (Broad Ion Beam) 加工法やFIB (Focused Ion Beam) 加工法) や精密機械研磨、ウルトラマイクロトム等を用いることができる。特に、負極活物質層断面に対する形成・加工によるダメージを抑制する観点からアルゴンイオンビームを用いたBIB加工法を用いることが好ましい。以下、BIB加工法を用いた負極活物質層の断面を形成する方法について説明する。負極の平面上部からアルゴンイオンビームを照射し、負極の平面直上に設置した遮蔽板（マスク）の端部に沿って、負極平面に対して垂直な負極活物質層の断面を形成する。

[0117] 形成した負極活物質層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、負極活物質層断面のSEM像を得る。必要に応じて、後述する二値化処理等の画像解析を容易にする観点から、負極活物質同士の間から観察される負極活物質層の内部構造の検出感度を下げることができるLower検出器等を用いてもよい。

[0118] 続いて、得られる負極活物質層断面のSEM像について画像解析を行う。画像解析のツールは、後述する処理が行えるものであれば特に制限されないが、旭化成社製IP-1000（ソフト名：A像くん）やImageJ等を用いることができる。

[0119] 観察倍率1,000倍以上10,000倍以下、好ましくは3,000倍

のSEM像における負極活物質層の断面から画像解析を行う領域を抽出する。必要に応じて、後述する二値化処理を施す前に、抽出した領域についてメディアンフィルタ等を用いて画像に含まれる微細なノイズを除去してもよい。尚、本明細書におけるメディアンフィルタとは、注目する画素の輝度を、その周辺の3画素×3画素の9つの画素の輝度の中央値に置き換える操作である。

[0120] 次いで、抽出した領域に対し、コントラストのある画像を二階調（例えば、白と黒）に変換する二値化処理を施す。抽出した領域の輝度のヒストグラムの最小値と最大値とを含み、かつ抽出した領域の空隙に相当する部分が暗部、負極活物質に相当する部分が明部となるようにコントラストを調整し、二値化処理をする。二値化処理では、抽出した領域の輝度のヒストグラムの谷部の底に位置する階調をしきい値として、各画素の輝度がしきい値を上回っていれば階調1（例えば、白）、下回っていれば階調2（例えば、黒）とする。この場合、階調2（例えば、黒）が空隙に相当する。

[0121] 二値化処理した画像の階調2の部分を空隙として扱い、以下の方法により空隙の平均重心間距離を算出する。導電性フィラー等に由来する微細な空隙の影響を除去するために、 $0.2\mu\text{m}^2$ より大きい面積を有する空隙を用いて、近接する空隙の重心を直線で連結し、各線分の長さ（重心間距離）の平均値を算出し、空隙の平均重心間距離とする。尚、重心の連結の仕方はランダムではなく、ドロネー図あるいはドロネー三角形分割と呼ばれる図形とする。重心を連結すると多角形をつくるが、特殊な場合を除いて多角形は三角形となる。

[0122] [負極活物質層]

負極活物質層は、負極活物質を含み、必要に応じて、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでもよい。

[0123] （負極活物質）

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な物質を用いることができる。負極活物質としては、具体的には、炭素材料、チタン酸化物、ケイ

素、ケイ素酸化物、ケイ素合金、ケイ素化合物、錫、及び錫化合物等が挙げられる。炭素材料の含有率は、負極活物質の合計質量に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。炭素材料の含有率は100質量%であってもよいが、しかしながら、他の材料との併用による効果を良好に得る観点から、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であってもよい。

[0124] 負極活物質には、リチウムイオンをドーピングすることが好ましい。本実施形態において、負極活物質にドーピングされたりチウムイオンとしては、主に3つの形態が包含される。

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

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

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

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

[0125] 炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素材料（ハードカーボン）；易黒鉛化性炭素材料（ソフトカーボン）；カーボンブラック；カーボンナノ粒子；活性炭；黒鉛系炭素材料；ポリアセン系物質等のアモルファス炭素質材料；石油系のピッチ、石炭系のピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）等の炭素質材料前駆体を熱処理して得られる炭素質材料；フルフリルアルコール樹脂又はノボラック樹脂の熱分解物；フラーレン；カーボンナノフォーン；及びこれらの複合炭素材料を挙げることができる。

[0126] 黒鉛系炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、低結晶黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛ウイスカ、高比表面積黒鉛などの黒

鉛質材料、及びこれらの黒鉛質材料に後述する非晶質部の形成方法を施した炭素材料等を用いることができる。

[0127] 黒鉛系炭素材料の非晶質部の形成方法は、特に制限されるものではないが、黒鉛質材料と、後述する炭素質材料とを複合化させる方法；前記黒鉛質材料にレーザー、プラズマ、コロナ処理等の物理的表面改質を施す方法；前記黒鉛質材料を酸又はアルカリ溶液に浸して加熱することにより黒鉛質材料に化学的表面改質を施す方法；ニードルコークス等の黒鉛系炭素材料の原料を黒鉛化する際の焼成パターン（例えば、2,000℃～3,000℃の範囲に急激に昇温し、その後100℃以下になるまで急激に降温する等）により黒鉛質と非晶質をランダム（ガラス状）に形成させる方法等が挙げられる。非晶質部は黒鉛系炭素材料の表面に形成されてもよいし、黒鉛系炭素材料の内部に形成されてもよいが、上述した理由により黒鉛系炭素材料の表面に形成されることが好ましい。

[0128] これらの中でも負極の抵抗を下げる観点から、上記炭素材料1種以上（以下、「基材」ともいう。）と炭素質材料前駆体とを共存させた状態で熱処理を行い、基材と炭素質材料前駆体由来の炭素質材料とを複合させた複合炭素材料が好ましい。炭素質材料前駆体としては、熱処理により炭素質材料となるものであれば特に制限はないが、石油系のピッチ又は石炭系のピッチが特に好ましい。熱処理を行う前に、炭素質材料前駆体の融点より高い温度において、基材と炭素質材料前駆体とを混合してもよい。熱処理温度は、使用する炭素質材料前駆体が揮発又は熱分解して発生する成分が炭素質材料となる温度であればよいが、好ましくは400℃以上2,500℃以下、より好ましくは500℃以上2,000℃以下、さらに好ましくは550℃以上1,500℃以下である。熱処理を行う雰囲気は特に制限はないが、非酸化性雰囲気が好ましい。

[0129] 複合炭素材料の好ましい例は、後述の複合炭素材料1及び2である。これらの内どちらか一方を使用してもよく、又はこれらの両方を併用してもよい。

[0130] (複合炭素材料 1)

本願明細書において、複合炭素材料 1 とは、BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料 1 種以上を基材として用いた、複合炭素材料である。複合炭素材料 1 の基材は BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば特に制限されるものではないが、活性炭、カーボンブラック、鋳型多孔質炭素、高比表面積黒鉛、カーボンナノ粒子等を好適に用いることができる。

[0131] 複合炭素材料 1 の BET 比表面積は、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。複合炭素材料 1 の BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、細孔を適度に保持することができ非水系電解液中のリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができ、かつ非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを十分に多くできるため、高い入出力特性を示すことができる。複合炭素材料 1 の BET 比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、リチウムイオンの充放電効率が向上し、また、非水系電解液の過剰な還元分解を抑制できるため、高負荷充放電サイクル特性が損なわれることが少なくなる。

[0132] 複合炭素材料 1 における、基材に対する炭素質材料の質量比率は、好ましくは $10 \text{ 質量}\%$ 以上 $200 \text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $12 \text{ 質量}\%$ 以上 $180 \text{ 質量}\%$ 以下、更に好ましくは $15 \text{ 質量}\%$ 以上 $160 \text{ 質量}\%$ 以下、より更に好ましくは $18 \text{ 質量}\%$ 以上 $150 \text{ 質量}\%$ 以下である。炭素質材料の質量比率が $10 \text{ 質量}\%$ 以上であれば、基材が有するマイクロ孔を炭素質材料で適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上するため、良好な高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。基材に対する炭素質材料の質量比率が $200 \text{ 質量}\%$ 以下であれば、細孔を適度に保持することができリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができる。

[0133] 複合炭素材料 1 の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量は、好まし

くは 530 mAh/g 以上2, 500 mAh/g 以下、より好ましくは 620 mAh/g 以上2, 100 mAh/g 以下、さらに好ましくは 760 mAh/g 以上1, 700 mAh/g 以下、より更に好ましくは 840 mAh/g 以上1, 500 mAh/g 以下である。

[0134] リチウムイオンを負極にドーピングすることにより、負極電位が低くなる。従って、リチウムイオンがドーピングされた複合炭素材料1を含む負極を正極と組み合わせた場合には、非水系リチウム型蓄電素子の電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなる。そのため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の容量及びエネルギー密度が高くなる。

[0135] 複合炭素材料1の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量が 530 mAh/g 以上であれば、複合炭素材料1におけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にドーピングされ、更に所望のリチウム量に対する複合炭素材料1の量を低減することができる。そのため、負極膜厚を薄くすることが可能となり、高いエネルギー密度が得られる。ドーピング量が多いほど負極電位が下がり、入出力特性、エネルギー密度、及び耐久性は向上する。

[0136] 複合炭素材料1の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量が2, 500 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し難くなる。

[0137] 以下、複合炭素材料1の好ましい例として、基材として活性炭を用いた複合炭素材料1aについて説明していく。

[0138] 複合炭素材料1a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 $V_{m2} (\text{cc/g})$ とするとき、 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ 、 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.650$ であることが好ましい。

[0139] メソ孔量 V_{m1} は、より好ましくは $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.225$ 、さらに好ましくは $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ である。マイクロ孔量 V_{m2} は、よ

り好ましくは $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.200$ 、更に好ましくは $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.150$ 、特に好ましくは $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.100$ である。

[0140] メソ孔量 V_{m1} が 0.300 cc/g 以下であれば、BET比表面積を大きくすることができ、リチウムイオンのドーブ量を高めることができることに加え、負極の嵩密度を高めることができる。その結果、負極を薄膜化することができる。マイクロ孔量 V_{m2} が 0.650 cc/g 以下であれば、リチウムイオンに対する高い充放電効率を維持できる。他方、メソ孔量 V_{m1} 及びマイクロ孔量 V_{m2} が、 $0.010 \leq V_{m1}$ 、かつ $0.001 \leq V_{m2}$ であれば、高い入出力特性が得られる。

[0141] 複合炭素材料1aのBET比表面積は、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。複合炭素材料1aのBET比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、細孔を適度に保持することができ非水系電解液中のリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができ、かつ非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを十分に多くできるため、高い入出力特性を示すことができる。複合炭素材料1aのBET比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、リチウムイオンの充放電効率が向上し、また、非水系電解液の過剰な還元分解を抑制できるため、高負荷充放電サイクル特性が損なわれることが少なくなる。

[0142] 複合炭素材料1aの平均細孔径は、高い入出力特性にする点から、 $20 \text{ \AA}$ 以上であることが好ましく、 $25 \text{ \AA}$ 以上であることがより好ましく、 $30 \text{ \AA}$ 以上であることがさらに好ましい。高エネルギー密度にする点から、複合炭素材料1aの平均細孔径は、 $65 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましく、 $60 \text{ \AA}$ 以下であることがより好ましい。

[0143] 複合炭素材料1aの平均粒子径は、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、下限値は、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以上であり、上限値は、より好ましくは $6 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好まし

くは $4\ \mu\text{m}$ 以下である。複合炭素材料 1 a の平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、良好な耐久性が保たれる。

[0144] 複合炭素材料 1 a の水素原子／炭素原子の原子数比 (H/C) は、 0.05 以上 0.35 以下であることが好ましく、 0.05 以上 0.15 以下であることがより好ましい。複合炭素材料 1 a の H/C が 0.35 以下である場合には、活性炭表面に被着している炭素質材料の構造、典型的には、多環芳香族系共役構造が良好に発達して、容量（エネルギー密度）及び充放電効率が高くなる。複合炭素材料 1 a の H/C が 0.05 以上である場合には、炭素化が過度に進行することはないため良好なエネルギー密度が得られる。なお、 H/C は元素分析装置により測定される。

[0145] 複合炭素材料 1 a は、基材の活性炭に由来するアモルファス構造を有するが、同時に、主に被着した炭素質材料に由来する結晶構造を有する。X線広角回折法によると、複合炭素材料 1 a は、 (002) 面の面間隔 d_{002} が $3.60\ \text{\AA}$ 以上 $4.00\ \text{\AA}$ 以下であり、かつ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 $8.0\ \text{\AA}$ 以上 $20.0\ \text{\AA}$ 以下であるものが好ましく； d_{002} が $3.60\ \text{\AA}$ 以上 $3.75\ \text{\AA}$ 以下であり、かつ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 $11.0\ \text{\AA}$ 以上 $16.0\ \text{\AA}$ 以下であるものがより好ましい。

[0146] 複合炭素材料 1 a の基材として用いる活性炭としては、得られる複合炭素材料 1 a が所望の特性を発揮する限り、特に制限はない。複合炭素材料 1 a の活性炭としては、例えば石油系、石炭系、植物系、高分子系等の各種の原材料から得られた市販品を使用することができる。特に、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下の活性炭粉末を用いることが好ましい。活性炭粉末の平均粒子径は、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0147] 本実施形態において特定の細孔分布範囲を有する複合炭素材料 1 a を得るためには、基材に用いる活性炭の細孔分布が重要である。

[0148] 複合炭素材料 1 a の基材として用いる活性炭は、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 (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)としたとき、 $0.050 \leq V_1 \leq 0.500$ 、 $0.005 \leq V_2 \leq 1.000$ 、かつ $0.2 \leq V_1/V_2 \leq 20.0$ であることが好ましい。

[0149] メソ孔量 V_1 は、好ましくは $0.050 \leq V_1 \leq 0.350$ 、より好ましくは $0.100 \leq V_1 \leq 0.300$ である。マイクロ孔量 V_2 は、好ましくは $0.005 \leq V_2 \leq 0.850$ 、より好ましくは $0.100 \leq V_2 \leq 0.800$ である。メソ孔量／マイクロ孔量の比率は、好ましくは $0.22 \leq V_1/V_2 \leq 15.0$ 、より好ましくは $0.25 \leq V_1/V_2 \leq 10.0$ である。活性炭のメソ孔量 V_1 が0.500以下である場合、及びマイクロ孔量 V_2 が1.000以下である場合、本実施形態における複合炭素材料1aの細孔構造を得るためには、適量の炭素質材料を被着させればよいので、細孔構造を制御し易くなる。活性炭のメソ孔量 V_1 が0.050以上である場合、及びマイクロ孔量 V_2 が0.005以上である場合、 V_1/V_2 が0.2以上である場合、及び V_1/V_2 が20.0以下である場合にも、所望の細孔構造が容易に得られる。

[0150] 複合炭素材料1aの原料として用いる炭素質材料前駆体とは、熱処理することにより、活性炭に炭素質材料を被着させることができる、固体、液体、又は溶剤に溶解可能な有機材料である。炭素質材料前駆体としては、例えば、ピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、及び合成樹脂、例えばフェノール樹脂等を挙げることができる。これらの炭素質材料前駆体の中でも、安価であるピッチを用いることが、製造コスト上好ましい。ピッチは、大別して石油系ピッチと石炭系ピッチとに分けられる。石油系ピッチとしては、例えば原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイル等）、サーマルクラッカーに由来するボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタル等が例示される。

[0151] ピッチを用いる場合、ピッチを活性炭との共存下で熱処理し、活性炭の表面においてピッチの揮発成分又は熱分解成分を熱反応させて、活性炭に炭素質材料を被着させることにより、複合炭素材料1aが得られる。この場合、

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

[0152] ピッチの軟化点は、30℃以上250℃以下が好ましく、60℃以上130℃以下が更に好ましい。軟化点が30℃以上であるピッチはハンドリング性に支障がなく、精度よく仕込むことが可能である。軟化点が250℃以下であるピッチは比較的低分子の化合物を多く含有し、従って軟化点が250℃以下であるピッチを用いると、活性炭内の細かい細孔まで被着することが可能となる。

[0153] 複合炭素材料1aを製造するための具体的方法としては、例えば、炭素質材料前駆体から揮発した炭化水素ガスを含む不活性雰囲気中で活性炭を熱処理し、気相で炭素質材料を被着させる方法が挙げられる。また、活性炭と炭素質材料前駆体とを予め混合して熱処理する方法、又は溶媒に溶解させた炭素質材料前駆体を活性炭に塗布して乾燥させた後に熱処理する方法も可能である。

[0154] 複合炭素材料1aにおける、活性炭に対する炭素質材料の質量比率は、好ましくは10質量%以上100質量%以下、より好ましくは15質量%以上80質量%以下である。炭素質材料の質量比率が10質量%以上であれば、活性炭が有するマイクロ孔を炭素質材料で適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上するので、高負荷充放電サイクル特性が損なわ

れることが少ない。炭素質材料の質量比率が100質量%以下であれば、複合炭素材料1aの細孔が適度に保持されて比表面積が大きいまま維持される。そのため、リチウムイオンのドーピング量を高めることができ、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。

[0155] (複合炭素材料2)

本願明細書において、複合炭素材料2とは、BET比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料1種以上を基材として用いた、複合炭素材料である。複合炭素材料2の基材は、BET比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば特に制限されるものではないが、黒鉛質材料、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラック等を好適に用いることができる。

[0156] 複合炭素材料2のBET比表面積は、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。複合炭素材料2のBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを十分に多く確保できるため、高い入出力特性を示すことができる。複合炭素材料2のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0157] 複合炭素材料2の平均粒子径は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。複合炭素材料2の平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。複合炭素材料2の平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、複合炭素材料2と非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトが増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

[0158] 複合炭素材料2における、基材に対する炭素質材料の質量比率は、好ましくは1質量%以上30質量%以下、より好ましくは1.2質量%以上25質

量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以上20質量%以下である。炭素質材料の質量比率が1質量%以上であれば、炭素質材料により非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを十分に増加でき、かつリチウムイオンの脱溶媒和も容易となるため、高い入出力特性を示すことができる。炭素質材料の質量比率が20質量%以下であれば、炭素質材料と基材との間のリチウムイオンの固体内拡散を良好に保持できるため、高い入出力特性を示すことができる。また、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0159] 複合炭素材料2の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量は、好ましくは50mAh/g以上700mAh/g以下、より好ましくは70mAh/g以上650mAh/g以下、さらに好ましくは90mAh/g以上600mAh/g以下、より更に好ましくは100mAh/g以上550mAh/g以下である。

[0160] リチウムイオンを負極にドーピングすることにより、負極電位が低くなる。従って、リチウムイオンがドーピングされた複合炭素材料2を含む負極を正極と組み合わせた場合には、非水系リチウム型蓄電素子の電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなる。そのため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の容量及びエネルギー密度が高くなる。

[0161] 複合炭素材料2の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量が50mAh/g以上であれば、複合炭素材料2におけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にドーピングされるため、高いエネルギー密度が得られる。ドーピング量が多いほど負極電位が下がり、入出力特性、エネルギー密度、及び耐久性は向上する。

[0162] 複合炭素材料2の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量が700mAh/g以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生し難くなる。

[0163] 以下、複合炭素材料2の好ましい例として、基材として黒鉛質材料を用いた複合炭素材料2aについて説明していく。

[0164] 複合炭素材料2aのBET比表面積は、好ましくは1m²/g以上50m²

／g 以下、より好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。複合炭素材料 2 a の B E T 比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを十分に多く確保できるため、高い入出力特性を示すことができる。複合炭素材料 2 a の B E T 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0165] 複合炭素材料 2 a の平均細孔径は、好ましくは 1.5 nm 以上 25 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以上 22 nm 以下、さらに好ましくは 3 nm 以上 20 nm 以下、特に好ましくは 3.5 nm 以上 18 nm 以下である。複合炭素材料 2 a の平均細孔径が 1.5 nm 以上であれば、非水系電解液中の溶媒和したリチウムイオンのサイズ（約 $0.9 \text{ nm} \sim 1.2 \text{ nm}$ ）よりも大きい細孔が多いため、複合炭素材料 2 a 内における溶媒和したリチウムイオンの拡散が良好となり、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い入出力特性を示すことができる。他方、複合炭素材料の平均細孔径が 25 nm 以下であれば、これを用いた負極活物質層の嵩密度を十分に向上できるため、高いエネルギー密度を示すことができる。

[0166] 複合炭素材料 2 a の平均粒子径は、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 以下である。複合炭素材料 2 a の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムイオンの充放電効率を向上できるため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。複合炭素材料 2 a の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトが増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

[0167] 複合炭素材料 2 a における、黒鉛質材料に対する炭素質材料の質量比率は、好ましくは $1 \text{ 質量}\%$ 以上 $20 \text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $1.2 \text{ 質量}\%$ 以上 $15 \text{ 質量}\%$ 以下、さらに好ましくは $1.5 \text{ 質量}\%$ 以上 $10 \text{ 質量}\%$ 以下、より更に好ましくは $2 \text{ 質量}\%$ 以上 $5 \text{ 質量}\%$ 以下である。炭素質材料の質量比率

が1質量%以上であれば、炭素質材料により非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを十分に増加でき、かつリチウムイオンの脱溶媒和も容易となるため、高い入出力特性を示すことができる。炭素質材料の質量比率が20質量%以下であれば、炭素質材料と黒鉛質材料との間のリチウムイオンの固体内拡散を良好に保持できるため、高い入出力特性を示すことができる。また、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。

[0168] 複合炭素材料2aの単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量は、好ましくは 50mAh/g 以上 700mAh/g 以下、より好ましくは 70mAh/g 以上 650mAh/g 以下、さらに好ましくは 90mAh/g 以上 600mAh/g 以下、より更に好ましくは 100mAh/g 以上 550mAh/g 以下である。

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

複合炭素材料2aの単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量が 50mAh/g 以上であれば、複合炭素材料2aにおけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にドーピングされるため、高いエネルギー密度が得られる。ドーピング量が多いほど負極電位が下がり、入出力特性、エネルギー密度、及び耐久性は向上する。

複合炭素材料2aの単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量が 700mAh/g 以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生し難くなる。

[0169] 複合炭素材料2aに用いる黒鉛質材料のBET比表面積は、好ましくは $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。複合

炭素材料 2 a に用いる黒鉛質材料の B E T 比表面積が上記範囲であれば、複合炭素材料 2 a の B E T 比表面積を上述する範囲に調整できる。

[0170] 複合炭素材料 2 a に用いる黒鉛質材料の平均粒子径は、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下である。複合炭素材料 2 a に用いる黒鉛質材料の平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であれば、複合炭素材料 2 a の平均粒子径を上述する範囲に調整できる。

[0171] 複合炭素材料 2 a の原料として用いる炭素質材料前駆体とは、熱処理することにより、黒鉛質材料に炭素質材料を複合させることができる、固体、液体、又は溶剤に溶解可能な有機材料である。この炭素質材料前駆体としては、例えば、ピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、及び合成樹脂、例えばフェノール樹脂等を挙げることができる。これらの炭素質材料前駆体の中でも、安価であるピッチを用いることが、製造コスト上好ましい。ピッチは、大別して石油系ピッチと石炭系ピッチとに分けられる。石油系ピッチとしては、例えば原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイル等）、サーマルクラッカーに由来するボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタル等が例示される。

[0172] （任意成分）

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

[0173] 導電性フィラーの種類は特に制限されるものではないが、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が例示される。導電性フィラーの使用量は、負極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 0 質量部以上 30 質量部以下、より好ましくは 0 質量部以上 20 質量部以下、さらに好ましくは 0 質量部以上 15 質量部以下である。

[0174] 結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば P V d F（ポリフッ化ビニリデン）、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ラテックス、スチレンーブタジエン共重合体、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を用いることができる。結着剤の使用量は、負極活物質 100 質量

部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下、より好ましくは2質量部以上27質量部以下、さらに好ましくは3質量部以上25質量部以下である。結着剤の使用量が1質量部以上であれば、十分な電極強度が発現される。結着剤の使用量が30質量部以下であれば、負極活物質へのリチウムイオンの出入りを阻害せず、高い入出力特性が発現される。

[0175] 分散安定剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）、セルロース誘導体等を用いることができる。分散安定剤の使用量は、負極活物質100質量部に対して、好ましくは0質量部以上10質量部以下である。分散安定剤の使用量が10質量部以下であれば、負極活物質へのリチウムイオンの出入りを阻害せず、高い入出力特性が発現される。

[0176] [負極集電体]

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

[0177] 金属箔は、凹凸又は貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、エンボス加工、ケミカルエッチング、電解析出法、ブラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

それらの中でも、本実施形態における負極集電体は、貫通孔を持たない金属箔が好ましい。貫通孔を持たない方が、製造コストが安価であり、薄膜化が容易であるため高エネルギー密度化にも寄与でき、集電抵抗も低くできるため高入出力特性が得られる。

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

は凹凸を有するときには、貫通孔又は凹凸が存在しない部分に基づいて負極集電体の厚みを測定するものとする。

[0178] [負極の製造]

負極は、負極集電体の片面又は両面上に負極活物質層を有する。典型的には、負極活物質層は負極集電体の片面又は両面上に固着している。

[0179] 負極は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等における電極の製造技術によって製造することが可能である。例えば、負極活物質を含む各種材料を水又は有機溶剤中に分散又は溶解してスラリー状の塗工液を調整し、この塗工液を負極集電体上の片面又は両面に塗工して塗膜を形成し、これを乾燥することにより負極を得ることができる。得られた負極にプレスをして、負極活物質層の膜厚や嵩密度を調整してもよい。或いは、溶剤を使用せずに、負極活物質を含む各種材料を乾式で混合し、得られた混合物をプレス成型した後、導電性接着剤を用いて負極集電体に貼り付ける方法も可能である。

[0180] 塗工液は、負極活物質を含む各種材料粉末の一部若しくは全部をドライブレンドし、次いで水若しくは有機溶媒、及び／又はそれらに結着剤や分散安定剤が溶解若しくは分散した液状若しくはスラリー状の物質を追加して調製してもよい。また、水又は有機溶媒に結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質の中に、負極活物質を含む各種材料粉末を追加して塗工液を調製してもよい。

[0181] 溶解又は分散方法は特に制限されるものではないが、好適にはホモディスペーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることができる。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速 1 m/s 以上 50 m/s 以下で分散することが好ましい。周速が 1 m/s 以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。周速が 50 m/s 以下であれば、分散による熱やせん断力により各種材料が破壊され難く、再凝集が低減されるため好ましい。

[0182] 負極の塗工液の粘度 (η_b) は、好ましくは $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 2

0, 000 mPa・s 以下、より好ましくは 1, 500 mPa・s 以上 10, 000 mPa・s 以下、さらに好ましくは 1, 700 mPa・s 以上 5, 000 mPa・s 以下である。負極の塗工液の粘度 (η_b) が 1, 000 mPa・s 以上であれば、塗膜形成時の液ダレが抑制され、塗膜幅及び厚みが良好に制御できる。負極の塗工液の粘度 (η_b) が 20, 000 mPa・s 以下であれば、塗工機を用いた際の塗工液の流路における圧力損失が少なく安定に塗工でき、また所望の塗膜厚み以下に制御できる。

[0183] 負極の塗工液の T I 値（チクソトロピーインデックス値）は、好ましくは 1. 1 以上、より好ましくは 1. 2 以上、さらに好ましくは 1. 5 以上である。負極の塗工液の T I 値が 1. 1 以上であれば、塗膜幅及び厚みが良好に制御できる。

[0184] 負極の塗膜の形成方法は特に制限されるものではないが、好適にはダイコーターやコンマコーター、ナイフコーター、グラビア塗工機等の塗工機を用いることができる。塗膜は単層塗工で形成してもよいし、多層塗工して形成してもよい。塗工速度は、好ましくは 0. 1 m/分以上 100 m/分以下、より好ましくは 0. 5 m/分以上 70 m/分以下、さらに好ましくは 1 m/分以上 50 m/分以下である。塗工速度が 0. 1 m/分以上であれば、安定に塗工することができ、100 m/分以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

[0185] 負極の塗膜の乾燥方法は特に制限されるものではないが、好適には熱風乾燥や赤外線（IR）乾燥等の乾燥方法を用いることができる。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させてもよいし、多段的に温度を変えて乾燥させてもよい。また、複数の乾燥方法を組み合わせて乾燥させてもよい。乾燥温度は、好ましくは 25℃以上 200℃以下、より好ましくは 40℃以上 180℃以下、さらに好ましくは 50℃以上 160℃以下である。乾燥温度が 25℃以上であれば、塗膜中の溶媒を十分に揮発させることができる。乾燥温度が 200℃以下であれば、急激な溶媒の揮発による塗膜のヒビ割れやマイグレーションによる結着剤の偏在、負極集電体や負極活物質層の酸化を抑制できる。

。

[0186] 負極のプレス方法は特に制限されるものではないが、好適には油圧プレス機、真空プレス機等のプレス機を用いることができる。負極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は後述するプレス圧力、隙間、プレス部の表面温度により調整できる。

プレス圧力は、好ましくは 0.5 kN/cm 以上 20 kN/cm 以下、より好ましくは 1 kN/cm 以上 10 kN/cm 以下、さらに好ましくは 2 kN/cm 以上 7 kN/cm 以下である。プレス圧力が 0.5 kN/cm 以上であれば、電極強度を十分に高くできる。プレス圧力が 20 kN/cm 以下であれば、負極に撓みやシワが生じ難く、負極活物質層の所望の膜厚や嵩密度に調整し易い。

プレスロール同士の間隙は、負極活物質層の所望の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の負極膜厚に応じて任意の値を設定できる。

プレス速度は、負極の撓みやシワを低減するよう任意の速度に設定できる。プレス部の表面温度は室温でもよいし、必要により加熱してもよい。

加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、好ましくは使用する結着剤の融点マイナス 60°C 以上、より好ましくは結着剤の融点マイナス 45°C 以上、さらに好ましくは結着剤の融点マイナス 30°C 以上である。加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、好ましくは使用する結着剤の融点プラス 50°C 以下、より好ましくは結着剤の融点プラス 30°C 以下、さらに好ましくは結着剤の融点プラス 20°C 以下である。例えば、結着剤にPVdF（ポリフッ化ビニリデン：融点 150°C ）を用いた場合、好ましくは 90°C 以上 200°C 以下、より好ましくは 105°C 以上 180°C 以下、さらに好ましくは 120°C 以上 170°C 以下にプレス部の表面を加熱する。結着剤にスチレンーブタジエン共重合体（融点 100°C ）を用いた場合、好ましくは 40°C 以上 150°C 以下、より好ましくは 55°C 以上 130°C 以下、さらに好ましくは 70°C 以上 120°C 以下にプレス部の表面を加温する。

[0187] 結着剤の融点は、DSC（Differential Scanning

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

[0188] プレス圧力、隙間、速度、プレス部の表面温度の条件を変えながら複数回プレスを実施してもよい。

[0189] 負極活物質層の膜厚は、負極集電体の片面当たり5 μ m以上100 μ m以下が好ましい。負極活物質層の膜厚の下限は、より好ましくは7 μ m以上であり、さらに好ましくは10 μ m以上である。負極活物質層の膜厚の上限は、より好ましくは80 μ m以下であり、さらに好ましくは60 μ m以下である。負極活物質層の膜厚が5 μ m以上であれば、負極活物質層を塗工した際にスジ等が発生し難く、塗工性に優れる。負極活物質層の膜厚が100 μ m以下であれば、非水系リチウム型蓄電素子の体積を縮小することによって高いエネルギー密度を発現できる。なお、負極集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における負極活物質層の膜厚とは、負極集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分における片面当たりの負極活物質層の膜厚の平均値をいう。

[0190] 負極活物質層の嵩密度は、好ましくは0.30g/cm³以上1.8g/cm³以下、より好ましくは0.40g/cm³以上1.5g/cm³以下、さらに好ましくは0.45g/cm³以上1.3g/cm³以下である。負極活物質層の嵩密度が0.30g/cm³以上であれば、十分な強度を保つことができるとともに、負極活物質間の十分な導電性を発現することができる。負極活物質層の嵩密度が1.8g/cm³以下であれば、負極活物質層内でイオンが十分に拡散できる空孔が確保できる。

[0191] 負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積は、好ましくは1m²/cc以上50m²/cc以下、より好ましくは2m²/cc以上40m²/cc以下、さらに好ましくは3m²/cc以上35m²/cc以下、特に好ましくは4m²/cc以上30m²/cc以下、最も好ましくは5m²/cc以上20m²

／cc以下である。

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

[0192] 負極活物質層の平均細孔径は、好ましくは 2 nm 以上 20 nm 以下、より好ましくは 3 nm 以上 18 nm 以下、さらに好ましくは 3.5 nm 以上 16 nm 以下、特に好ましくは 4 nm 以上 15 nm 以下である。

負極活物質層の平均細孔径が 2 nm 以上であれば、非水系電解液中の溶媒和したリチウムイオンのサイズ（約 0.9 nm ～ 1.2 nm ）よりも大きい細孔を負極活物質層内に多く有するため、負極活物質層内における溶媒和したリチウムイオンの拡散が良好となり、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子は高い入出力特性を示すことができる。他方、負極活物質層の平均細孔径が 20 nm 以下であれば、負極活物質層の嵩密度を十分に向上できるため、これを用いた非水系リチウム型蓄電素子は高いエネルギー密度を示すことができる。

[0193] 本実施形態における負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積、及び負極活物質層の平均細孔径を上述した範囲に調整する方法は特に限定されるものではないが、負極活物質層に含まれる負極活物質又は導電性フィラー、結着剤等の種類、及びこれらの負極活物質層における質量比率により調整できる。例えば、BET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔径が 1.5 nm 以上を有する負極活物質や導電性フィラーを用い、 2 nm 以下の細孔に充填し易いPVdF（ポリフッ化ビニリデン）のような鎖状構造を有する結着剤を用いることで調整できる。また、非水系電解液の組成と非水系リチウム型蓄

電素子の製造条件により調整される負極活物質層に含有される非水系電解液の還元分解による被膜や堆積物の付着量により調整してもよい。

[0194] 本明細書において、負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積、及び負極活物質層の平均細孔径は以下の方法により算出できる。

[0195] 測定に用いるサンプルは、非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれていない負極（以下、「使用前負極」ともいう。）を用いてもよく、非水系リチウム型蓄電素子に組み込まれている負極（以下、「使用後負極」ともいう。）を用いてもよい。

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

まず、アルゴン等の不活性雰囲気下で非水系リチウム型蓄電素子を解体し、負極を取り出す。取り出した負極を鎖状カーボネート（例えばメチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等）に浸漬し、非水系電解液やリチウム塩等を取り除いて風乾する。次いで、例えば以下の（１）、（２）、又は（３）の方法を用いることが好ましい。

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

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

。

(3) 上記で得られる負極をそのまま測定サンプルとして用いることができる。

[0196] 図1に示すように、上記で得られる測定サンプルについて負極活物質層の体積 V_{ano} (cc) を測定する。負極集電体と負極活物質層の積層方向に対する水平面を断面、前記水平面と垂直に交わる面を平面としたとき、測定サンプルの平面の幾何学面積を S_{ano} とし、上述した負極活物質層の総膜厚を t_{ano} としたとき、負極活物質層の体積は $V_{ano} = S_{ano} \times t_{ano}$ により算出できる。

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

[0197] 負極活物質の平均粒子径 r_a に対する負極活物質層断面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離 r_p の比 r_p/r_a は、好ましくは0.10以上1.10以下、より好ましくは、0.20以上1.00以下、さらに好ましくは0.25以上0.80以下、特に好ましくは0.30以上0.60以下である。 r_p/r_a が0.10以上であれば、空隙のサイズが負極活物質に対して十分に大きく、負極活物質の周りの空隙内に十分な量の非水系電解液を保液できるため、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示す非水系リチウム型蓄電素子を得ることができる。 r_p/r_a が1.10以下であれば、負極活物質の周りに適度に非水系電解液が分布しているため、高い入出力特性と高負荷充放電サイクル特性を示す非水系リチウム型蓄電素子を得ることができる。

[0198] 本実施形態におけるBET比表面積、メソ孔量、及びマイクロ孔量は、それぞれ以下の方法によって求められる値である。試料を200℃で一昼夜真

空乾燥し、窒素を吸着質として吸脱着の等温線の測定を行う。ここで得られる吸着側の等温線を用いて、BET比表面積はBET多点法又はBET1点法により、平均細孔径は質量当たりの全細孔容積をBET比表面積で除すことにより、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法により、それぞれ算出される。

[0199] BJH法とは、メソ孔の解析に一般的に用いられる計算方法で、Barrett, Joyner, Halendaらにより提唱されたものである (E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951))。

[0200] MP法とは、「t-プロット法」(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4319 (1965))を利用して、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、及びマイクロ孔の分布を求める方法を意味し、R. S. Mikhail, Brunauer, Bodorにより考案された方法である (R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968))。

[0201] 本実施形態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（すなわち、50%径 (Median径)）を指す。この平均粒子径は市販のレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

[0202] 本実施形態における出荷時及び使用後の非水系リチウム型蓄電素子における負極活物質のリチウムイオンのドーピング量 (mAh/g) は、例えば、以下のようにして知ることができる。

先ず、本実施形態における負極活物質層をエチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートで洗浄し風乾した後、メタノール及びイソプロパノールから成る混合溶媒により抽出した抽出液と、抽出後の負極活物質層とを得

る。この抽出は、典型的にはA rボックス内にて、環境温度23℃で行われる。

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

[0203] 本実施形態における1次粒子径とは、粉体を電子顕微鏡で数視野撮影し、それらの視野中の粒子の粒子径を、全自動画像処理装置等を用いて2,000～3,000個程度計測し、これらを算術平均した値を1次粒子径とする方法により得ることができる。

[0204] 本実施形態における分散度とは、JIS K5600に規定された粒ゲージによる分散度評価試験に準拠して求められる値である。すなわち、粒のサイズに応じた所望の深さの溝を有する粒ゲージに対して、溝の深い方の先端に十分な量の試料を流し込み、溝から僅かに溢れさせる。次いで、スクレーパーの長辺がゲージの幅方向と平行になり、粒ゲージの溝の深い先端に刃先が接触するように置き、スクレーパーをゲージの表面になるように保持しながら、溝の長辺方向に対して直角に、ゲージの表面を均等な速度で、溝の深さ0まで1～2秒間かけて引き、引き終わってから3秒以内に20°以上30°以下の角度で光を当てて観察し、粒ゲージの溝に粒が現れる深さを読み取る。

[0205] 本実施形態における粘度（ η_b ）、及びT1値とは、それぞれ以下の方法により求められる値である。まず、E型粘度計を用いて、温度25℃、ずり速度2 s⁻¹の条件で2分以上測定した後の安定した粘度（ η_a ）を取得する。次いで、ずり速度を20 s⁻¹に変更した他は上記と同様の条件で測定した粘度（ η_b ）を取得する。上記で得た粘度の値を用いて、T1値は、 $T1値 = \eta_a / \eta_b$ の式により算出される。ずり速度を2 s⁻¹から20 s⁻¹へ上昇

させる際は、1段階で上昇させてもよいし、上記の範囲で多段的にずり速度を上昇させ、適宜そのずり速度における粘度を取得しながら上昇させてもよい。

[0206] <非水系電解液>

本実施形態における電解液は、リチウムイオンを含む非水系電解液である。すなわちこの非水系電解液は、後述する非水溶媒を含む。非水系電解液は、非水系電解液の合計体積を基準として、 0.5 mol/L 以上のリチウム塩を含有することが好ましい。すなわち、非水系電解液は、リチウムイオンを電解質として含む。

[0207] リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiPF_6 、及び LiBF_4 等が挙げられ、これらは単独で用いることができ、2種以上を混合して用いてもよい。高い伝導度を発現できることから、リチウム塩は LiPF_6 及び／又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましい。

[0208] 非水系電解液中のリチウム塩濃度は、 0.5 mol/L 以上であることが好ましく、 $0.5\sim 2.0\text{ mol/L}$ の範囲がより好ましい。リチウム塩濃度が 0.5 mol/L 以上であれば、陰イオンが十分に存在するので非水系リチウム型蓄電素子の容量を十分高くできる。リチウム塩濃度が 2.0 mol/L 以下である場合、未溶解のリチウム塩が非水系電解液中に析出すること、及び非水系電解液の粘度が高くなり過ぎることを防止でき、伝導度が低下し難く、出力特性も低下し難いため好ましい。

[0209] 本実施形態における非水系電解液は、非水溶媒として、好ましくは、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含有する。非水系電解液が環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含有することは、所望の濃度のリチウム塩を溶解させる点、及び高いリチウムイオン伝導度を発現する点で有利である。

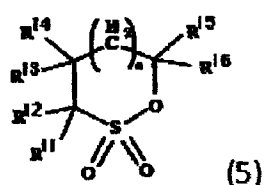
環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等に代表されるアルキレンカーボネート化合物が挙げられる。アルキレンカーボネート化合物は、典型的には非置換である。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等に代表されるジアルキルカーボネート化合物が挙げられる。ジアルキルカーボネート化合物は典型的には非置換である。

[0210] 環状カーボネート及び鎖状カーボネートの合計含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。環状カーボネート及び鎖状カーボネートの合計含有量が50質量%以上であれば、所望の濃度のリチウム塩を溶解させることが可能であり、高いリチウムイオン伝導度を発現することができる。環状カーボネート及び鎖状カーボネートの合計濃度が95質量%以下であれば、非水系電解液が、後述する添加剤をさらに含有することができる。

[0211] 本実施形態における非水系電解液は、更に添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、特に制限されないが、例えば、スルトン化合物、環状ホスファゼン、非環状含フッ素エーテル、含フッ素環状カーボネート、環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、及び環状酸無水物等が挙げられ、これらは単独で用いることができ、また2種以上を混合して用いてもよい。

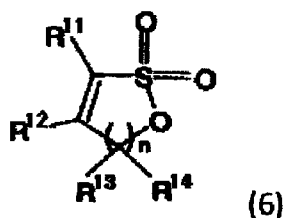
[0212] スルトン化合物としては、例えば、下記一般式(5)～(7)のそれぞれで表されるスルトン化合物を挙げることができる。これらのスルトン化合物は、単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0213] [化7]



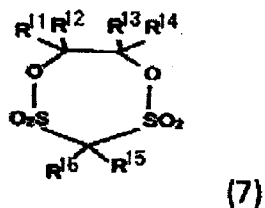
{式(5)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なってもよく；そして n は0～3の整数である。}

[化8]



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

[化9]



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

[0214] 本実施形態では、抵抗への悪影響が少なく、非水系電解液の高温における分解を抑制してガス発生を抑えるという観点から、式(5)で表されるスルトン化合物としては、好ましくは、1, 3-プロパンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、及び2, 4-ペンタンスルトンが挙げられ；式(6)で表されるスルトン化合物としては、好ましくは、1, 3-プロペンスルトン、及び1, 4-ブテンスル

トンが挙げられ；式（7）で表されるスルトン化合物としては、好ましくは、1, 5, 2, 4-ジオキサジチエパン2, 2, 4, 4-テトラオキシドが挙げられ；その他のスルトン化合物としては、好ましくは、メチレンビス（ベンゼンスルホン酸）、メチレンビス（フェニルメタンスルホン酸）、メチレンビス（エタンスルホン酸）、メチレンビス（2, 4, 6, トリメチルベンゼンスルホン酸）、及びメチレンビス（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸）が挙げられ、これら群から選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0215] 本実施形態における非水系リチウム型蓄電素子の非水系電解液中に含まれるスルトン化合物の合計含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%～15質量%であることが好ましい。非水系電解液中に含まれるスルトン化合物の合計含有量が0.5質量%以上であれば、高温における非水系電解液の分解を抑制してガス発生を抑えることが可能となる。スルトン化合物の合計含有量が15質量%以下であれば、非水系電解液のイオン伝導度の低下を抑えることができ、高い入出力特性を保持することができる。非水系リチウム型蓄電素子の非水系電解液中に存在するスルトン化合物の合計含有量は、高い入出力特性と耐久性を両立する観点から、好ましくは1質量%以上10質量%以下であり、更に好ましくは3質量%以上8質量%以下である。

[0216] 環状ホスファゼンとしては、例えば、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエトキシテトラフルオロシクロトリホスファゼン、及びフェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等を挙げることができ、これらの群から選択される少なくとも1種が好ましい。

非水系電解液における環状ホスファゼンの含有率は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%～20質量%であることが好ましい。環状ホスファゼンの含有率が0.5質量%以上であれば、高温における非水系電解液の分解を抑制してガス発生を抑えることが可能となる。環状ホスファゼンの含有率が20質量%以下であれば、非水系電解液のイオン伝導度の低下

を抑えることができ、高い入出力特性を保持することができる。以上の理由により、環状ホスファゼンの含有率は、好ましくは2質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは4質量%以上12質量%以下である。

尚、これらの環状ホスファゼンは、単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0217] 非環状含フッ素エーテルとしては、例えば $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及び $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 等が挙げられ、これらの中でも、電気化学的安定性の観点から、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ が好ましい。

非環状含フッ素エーテルの含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。非環状含フッ素エーテルの含有量が0.5質量%以上であれば、非水系電解液の酸化分解に対する安定性が高まり、高温時耐久性が高い非水系リチウム型蓄電素子が得られる。非環状含フッ素エーテルの含有量が15質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。

尚、非環状含フッ素エーテルは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0218] 含フッ素環状カーボネートとしては、他の非水溶媒との相溶性の観点から、フルオロエチレンカーボネート(FEC)及びジフルオロエチレンカーボネート(dFEC)からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

含フッ素環状カーボネートの含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。含フッ素環状カーボネートの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上に良質な被膜を形成することができ、負極上における非水系電解液の還元分解を抑制することによって、高温における耐

久性が高い非水系リチウム型蓄電素子が得られる。含フッ素環状カーボネートの含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができ、従って高度の入出力特性を発現することが可能となる。

尚、含フッ素環状カーボネートは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0219] 環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネートが好ましい。環状炭酸エステルの含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。環状炭酸エステルの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での非水系電解液の還元分解を抑制することにより、高温における耐久性が高い非水系リチウム型蓄電素子が得られる。環状炭酸エステルの含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができ、従って高度の入出力特性を発現することが可能となる。

[0220] 環状カルボン酸エステルとしては、例えばガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、及びイプシロンカプロラクトン等を挙げることができ、これらの群から選択される少なくとも1種を使用することが好ましい。中でも、ガンマブチロラクトンは、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性を向上させる点で、特に好ましい。

環状カルボン酸エステルの含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。環状カルボン酸エステルの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での非水系電解液の還元分解を抑制することにより、高温時耐久性が高い非水系リチウム型蓄電素子が得られる。環状カルボン酸エステルの含有量が5質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができ、従って高度の入出力特性を発現する

ことが可能となる。

尚、環状カルボン酸エステルは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0221] 環状酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、及び無水イタコン酸からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。中でも工業的な入手のし易さによって非水系電解液の製造コストが抑えられる点、非水系電解液中に溶解し易い点等から、無水コハク酸及び無水マレイン酸から選択することが好ましい。

環状酸無水物の含有量は、非水系電解液の合計質量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。環状酸無水物の含有量が0.5質量%以上であれば、負極上に良質な被膜を形成することができ、負極上における非水系電解液の還元分解を抑制することにより、高温時耐久性が高い非水系リチウム型蓄電素子が得られる。環状酸無水物の含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができ、従って高度の入出力特性を発現することが可能となる。

尚、環状酸無水物は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0222] <セパレータ>

正極前駆体及び負極は、一般に、セパレータを介して積層又は捲回され、正極前駆体と、負極と、セパレータとを有する電極積層体、又は電極捲回体を形成する。

[0223] セパレータとしては、リチウムイオン二次電池に用いられるポリエチレン製の微多孔膜若しくはポリプロピレン製の微多孔膜、又は電気二重層キャパシタで用いられるセルロース製の不織紙等を用いることができる。これらのセパレータの片面又は両面上に、有機又は無機の微粒子から構成される膜が積層されていてもよい。また、セパレータの内部に有機又は無機の微粒子が含まれていてもよい。

[0224] セパレータの厚みは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $35\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。セパレータの厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。セパレータの厚みが $35\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、非水系リチウム型蓄電素子の入出力特性が高くなる傾向があるため好ましい。

[0225] 有機又は無機の微粒子から構成される膜の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。有機又は無機の微粒子から構成される膜の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。有機又は無機の微粒子から構成される膜の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、非水系リチウム型蓄電素子の出力特性が高くなる傾向があるため好ましい。

[0226] <非水系リチウム型蓄電素子の製造>

本実施形態による非水系リチウム型蓄電素子は、典型的には、後述する電極積層体又は電極捲回体が、非水系電解液とともに外装体内に収納されて構成される。

本発明の非水系リチウム型蓄電素子は、例えば、複数個の非水系リチウム型蓄電素子を直列、又は並列に接続して蓄電モジュールを作ることができる。本発明の非水系リチウム型蓄電素子及び蓄電モジュールは、高負荷充放電サイクル特性が求められる自動車のハイブリット駆動システムの電力回生システム、太陽光発電や風力発電等の自然発電やマイクログリッド等における電力負荷平準化システム、工場の生産設備等における無停電電源システム、マイクロ波送電や電解共鳴等の電圧変動の平準化及びエネルギーの蓄電を目的とした非接触給電システム、並びに振動発電等で発電した電力の利用を目的としたエネルギーハーベストシステムに好適に利用できる。

本発明の非水系リチウム型蓄電素子は、例えば、リチウムイオンキャパシタ又はリチウムイオン二次電池として適用したときに、本発明の効果が最大限に発揮されるため好ましい。

[0227] [組立]

組み立て工程では、例えば、枚葉の形状にカットした正極前駆体及び負極を、セパレータを介して積層して成る積層体に、正極端子及び負極端子を接続して、電極積層体を作製する。あるいは、正極前駆体及び負極を、セパレータを介して積層及び捲回した捲回体に、正極端子及び負極端子を接続して、電極捲回体を作製してもよい。電極捲回体の形状は円筒型であっても、扁平型であってもよい。

正極端子及び負極端子の接続の方法は特に限定されないが、抵抗溶接や超音波溶接などの方法で行うことができる。

[0228] [外装体]

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

[0229] [外装体への収納]

乾燥した電極積層体又は電極捲回体は、金属缶又はラミネート包材に代表される外装体の中に収納し、開口部を1方だけ残して封止することが好ましい。外装体の封止方法は特に限定されないが、ラミネート包材を用いる場合は、ヒートシールやインパルスシールなどの方法を用いることができる。

[0230] [乾燥]

外装体の中に収納した電極積層体または電極捲回体は、乾燥することで残存溶媒を除去することが好ましい。乾燥方法は限定されないが、真空乾燥な

どにより乾燥することができる。残存溶媒は、正極活物質層または負極活物質層の質量を基準として、1.5質量%以下が好ましい。残存溶媒が1.5質量%より多いと、系内に溶媒が残存し、自己放電特性やサイクル特性を悪化させることがあるため好ましくない。

[0231] [注液、含浸、封止工程]

組立工程の終了後に、外装体の中に収納された電極積層体または電極捲回体に、非水系電解液を注液する。注液後に、更に含浸を行い、正極、負極、及びセパレータを非水系電解液で十分に浸すことが望ましい。正極、負極、及びセパレータのうちの少なくとも一部に非水系電解液が浸っていない状態では、後述するリチウムドープ工程において、リチウムドープが不均一に進むため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の抵抗が上昇したり、耐久性が低下したりする。含浸の方法としては、特に制限されないが、例えば、注液後の電極積層体または電極捲回体を、外装体が開口した状態で、減圧チャンバーに設置し、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧状態にし、再度大気圧に戻す方法等を用いることができる。含浸後に、外装体が開口した状態の電極積層体または電極捲回体を減圧しながら封止することで密閉することができる。

[0232] [リチウムドープ工程]

リチウムドープ工程では、正極前駆体と負極との間に電圧を印加して、正極前駆体中のリチウム化合物を分解してリチウムイオンを放出し、負極でリチウムイオンを還元することにより負極活物質層にリチウムイオンをプレドープすることが好ましい。

[0233] リチウムドープ工程において、正極前駆体中のリチウム化合物の酸化分解に伴い、 CO_2 等のガスが発生する。そのため、電圧を印加する際には、発生したガスを外装体の外部に放出する手段を講ずることが好ましい。この手段としては、例えば、外装体の一部を開口させた状態で電圧を印加する方法；外装体の一部に予めガス抜き弁、ガス透過フィルム等の適宜のガス放出手段を設置した状態で電圧を印加する方法；等を挙げることができる。

[0234] [エージング工程]

リチウムドープ工程後に、電極積層体又は電極捲回体にエージングを行うことが好ましい。エージング工程では、非水系電解液中の溶媒が負極で分解し、負極表面にリチウムイオン透過性の固体高分子被膜が形成される。

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

[0235] [ガス抜き工程]

エージング工程後に、更にガス抜きを行い、非水系電解液、正極、及び負極中に残存しているガスを確実に除去することが好ましい。非水系電解液、正極、及び負極の少なくとも一部にガスが残存している状態では、イオン伝導が阻害されるため、得られる非水系リチウム型蓄電素子の抵抗が上昇してしまう。

ガス抜きの方法としては、特に制限されないが、例えば、外装体を開口した状態で電極積層体または電極捲回体を減圧チャンバーに設置し、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧状態にする方法等を用いることができる。ガス抜き後、外装体をシールすることにより外装体を密閉し、非水系リチウム型蓄電素子を作製することができる。

[0236] <非水系リチウム型蓄電素子の特性評価>

[静電容量]

本明細書では、静電容量 F (F) とは、以下の方法によって得られる値である。

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

[0237] [電力量]

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

先に述べた方法で算出された静電容量 F (F) を用いて、

$F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 2 / 3, 600$ により算出される値を、電力量 E (Wh) という。

[0238] [体積]

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

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

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

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

[0239] [エネルギー密度]

本明細書において、エネルギー密度とは、非水系リチウム型蓄電素子の電

気量 E 及び体積 V_i ($i = 1, 2, 3$)を用いて、 E/V_i (Wh/L)の式により得られる値である。

E/V_i は十分な充電容量と放電容量とを発現させる観点から、15以上であることが好ましい。 E/V_i が15以上であれば、優れた体積エネルギー密度を有する非水系リチウム型蓄電素子を得ることができるため、この非水系リチウム型蓄電素子を用いた蓄電システムを、例えば自動車のエンジンと組み合わせて使用する場合に、自動車内の限られた狭いスペースに蓄電システムを設置することが可能となり、好ましい。 E/V_i の上限値としては、好ましくは50以下である。

[0240] [内部抵抗]

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

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

$R_a \cdot F$ は、大電流に対して十分な充電容量と放電容量とを発現させる観点から、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.2以下である。 $R_a \cdot F$ が3.0以下であれば、優れた入出力特性を有する非水系リチウム型蓄電素子を得ることができる。そのため、この非水系リチウム型蓄電素子を用いた蓄電システムと、例えば高効率エンジンとを組み合わせること等によって、非水系リチウム型蓄電素子に印加される高負荷にも十分に耐え得ることとなり、好ましい。 $R_a \cdot F$ の下限値としては、好ましくは0.3以上である。

[0241] [高負荷充放電サイクル試験]

本明細書では、高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率は、以下の方法によって測定する。

先ず、非水系リチウム型蓄電素子を 25°C に設定した恒温槽内で、 300°C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、続いて 300°C の電流値で 2.2 V に到達するまで定電流放電を行う。この高負荷充放電サイクルを $60,000$ 回繰り返し、試験開始前と試験終了後に上述した内部抵抗 R_a (Ω) と同様な方法で内部抵抗を測定し、試験開始前の内部抵抗を R_a (Ω)、試験終了後の内部抵抗を R_b (Ω) とする。試験開始前に対する高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率は、 R_b/R_a により算出される。

高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率 R_b/R_a は、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.5 以下、更に好ましくは 1.2 以下である。高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率が 2.0 以下であれば、充放電を繰り返しても非水系リチウム型蓄電素子の特性が維持される。そのため、長期間安定して優れた入出力特性を得ることができ、非水系リチウム型蓄電素子の長寿命化につながる。 R_b/R_a の下限値は、好ましくは 0.9 以上である。

実施例

[0242] 以下、実施例及び比較例を示して本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

[0243] <実施例 1>

[活性炭の調製]

[活性炭 1]

破碎されたヤシ殻炭化物を小型炭化炉内へ入れ、窒素雰囲気下、 500°C で 3 時間炭化処理して炭化物を得た。得られた炭化物を賦活炉内へ入れ、予熱炉で加温した水蒸気を 1 kg/h で上記賦活炉内へ導入し、 900°C まで 8 時間かけて昇温して賦活した。賦活後の炭化物を取り出し、窒素雰囲気下で冷却して、賦活された活性炭を得た。得られた賦活された活性炭を 10 時

間通水洗浄した後に水切りし、 115°C に保持された電気乾燥機内で10時間乾燥した後に、ボールミルで1時間粉碎を行うことにより、活性炭1を得た。

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、活性炭1の平均粒子径を測定した結果、 $4.2\mu\text{m}$ であった。また、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1AS-1-MP）を用いて、活性炭1の細孔分布を測定した結果、BET比表面積が $2,360\text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_1 ）が $0.52\text{cc}/\text{g}$ 、マイクロ孔量（ V_2 ）が $0.88\text{cc}/\text{g}$ 、 $V_1/V_2=0.59$ であった。

[0244] [活性炭2]

フェノール樹脂を、焼成炉内へ入れ、窒素雰囲気下、 600°C で2時間炭化処理を行った後、ボールミルで粉碎し、分級して平均粒子径 $7.0\mu\text{m}$ の炭化物を得た。得られた炭化物とKOHとを、質量比1:5で混合し、焼成炉内へ入れ、窒素雰囲気下、 800°C で1時間加熱して賦活した。賦活後の炭化物を取り出し、濃度 $2\text{mol}/\text{L}$ に調製した希塩酸中で1時間攪拌洗浄し、蒸留水でpH5~6の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥することにより、活性炭2を得た。

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、活性炭2の平均粒子径を測定した結果、 $7.1\mu\text{m}$ であった。また、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1AS-1-MP）を用いて、活性炭2の細孔分布を測定した結果、BET比表面積が $3,627\text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_1 ）が $1.50\text{cc}/\text{g}$ 、マイクロ孔量（ V_2 ）が $2.28\text{cc}/\text{g}$ 、 $V_1/V_2=0.66$ であった。

[0245] [活性炭3]

フェノール樹脂を、焼成炉内へ入れ、窒素雰囲気下、 600°C で2時間炭化処理を行った後、ボールミルで粉碎し、分級して平均粒子径 $17.0\mu\text{m}$ の炭化物を得た。得られた炭化物とKOHとを、質量比1:5で混合し、焼成炉内へ入れ、窒素雰囲気下、 800°C で1時間加熱して賦活した。賦活後の

炭化物を取り出し、濃度 2 mol/L に調製した希塩酸中で1時間攪拌洗浄し、蒸留水で $\text{pH } 5 \sim 6$ の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥することにより、活性炭3を得た。

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、活性炭3の平均粒子径を測定した結果、 $17.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) を用いて、活性炭2の細孔分布を測定した結果、BET比表面積が $3,111\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) が 1.24 cc/g 、マイクロ孔量 (V_2) が 2.02 cc/g 、 $V_1/V_2 = 0.62$ であった。

[0246] [正極前駆体の調製]

上記で得た活性炭1を正極活物質として用いて正極前駆体を製造した。

活性炭1を42.5質量部、リチウム化合物として平均粒径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ の炭酸リチウムを45.0質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP (ポリビニルピロリドン) を1.5質量部、及びPVDF (ポリフッ化ビニリデン) を8.0質量部、並びにNMP (N-メチルピロリドン) を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス (登録商標)」を用いて、周速 17 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度 (η_b) 及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。粘度 (η_b) は $2,700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は3.5であった。また、得られた塗工液の分散度をヨシミツ精機社製の粒ゲージを用いて測定した。その結果、粒度は $35\text{ }\mu\text{m}$ であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の貫通孔を持たないアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 100°C で乾燥して正極前駆体 (以下、それぞれ「片面正極前駆体」、及び「両面正極前駆体」ともいう。) を得た。得られた正極前駆体についてロールプレス機を用いて圧力 4 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスを実施した。

[0247] [負極の調製]

[負極 1 の調製例]

平均粒子径 $3.0 \mu\text{m}$ 、BET比表面積が $1,780 \text{ m}^2/\text{g}$ の市販のヤシ殻活性炭 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 1（軟化点： 50°C ） 270 g を入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ）内に設置して、熱反応を行うことにより、複合炭素材料 1 を得た。この熱処理は窒素雰囲気下で行い、 600°C まで 8 時間で昇温し、同温度で 4 時間保持する方法によった。続いて自然冷却により 60°C まで冷却した後、複合炭素材料 1 を炉から取り出した。

得られた複合炭素材料 1 について、上記と同様の方法で平均粒子径及び BET 比表面積を測定した。その結果、平均粒子径は $3.2 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積は $262 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。石炭系ピッチ由来の炭素質材料の活性炭に対する質量比率は 78% であった。

[0248] 次いで、複合炭素材料 1 を負極活物質として用いて負極を製造した。

複合炭素材料 1 を 85 質量部、アセチレンブラックを 10 質量部、及び PVdF（ポリフッ化ビニリデン）を 5 質量部、並びに NMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それを PRIMIX 社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速 15 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及び Tl 値を東機産業社の E 型粘度計 TVE-35H を用いて測定した。粘度（ η_b ）は $2,789 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl 値は 4.3 であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ $10 \mu\text{m}$ の貫通孔を持たない電解銅箔の両面に塗工速度 1 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 85°C で乾燥して負極 1（以下、「両面負極」ともいう。）を得た。得られた負極 1 についてロールプレス機を用いて圧力 4 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスを実施した。上記で得られた負極 1 の負極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計 Linear Gauge Sensor GS-551 を用いて、負極 1 の任意の 10 か所で測定した。測定された膜厚の平均値から、銅箔の厚さ

を引いて、負極 1 の負極活物質層の膜厚を求めた。負極 1 の負極活物質層の膜厚は、片面当たり $40\ \mu\text{m}$ であった。

[0249] [負極 2 ～ 3 の調製例]

表 1 に示す基材及びその質量部、石炭系ピッチ及びその質量部、熱処理温度となるように調整した他は、負極 1 の調製例と同様にして、負極活物質の調製し評価した。また、上記で得た負極活物質を用いて、以下の表 1 に記載の塗工液となるように調整をした他は、負極 1 の調製例と同様にして、負極を調製し評価した。結果を下記表 1 に示す。

[0250]

[表1]

	負極活物質										塗工液				片面当たりの 負極活物質層 膜厚 (μm)	
	名称	原料			熱処理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	炭素質材料の 質量比率 (%)	平均 粒子径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	固形分量 (質量部)			性状	調整 TI値			
		種類	基材	量 (質量部)					量 (質量部)	ピッチ1 量 (質量部)	アセチレン ブラック			PvDf		粘度 η_b ($\text{mP}\cdot\text{s}$)
負極1	複合炭素材料1	ヤシ殻活性炭	150	270	600	78	3.2	262	85	10	5	2,789	4.3	40		
負極2	複合炭素材料2	カーボン ナノ粒子	150	150	1000	32	6.8	303	80	2	18	2,456	3.6	40		
負極3	複合炭素材料3	人造黒鉛1	150	15	1000	2	4.9	6.1	80	8	12	2,798	2.7	25		

[0251] 表1における原料はそれぞれ、以下のとおりである。

・ヤシ殻活性炭：平均粒子径3.0 μm 、BET比表面積1,780 m^2/g

- ・カーボンナノ粒子：平均粒子径 $5.2 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $859 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1次粒子径 20 nm
- ・人造黒鉛1：平均粒子径 $4.8 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$
- ・ピッチ1：軟化点 50°C の石炭系ピッチ

[0252] [非水系電解液の調製]

有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）：メチルエチルカーボネート（EMC）＝33：67（体積比）の混合溶媒を用い、全非水系電解液に対して $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度比が25：75（モル比）であり、かつ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度の和が 1.2 mol/L となるようにそれぞれの電解質塩を溶解して得た溶液を非水系電解液として使用した。

調製した非水系電解液における $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度は、それぞれ、 0.3 mol/L 及び 0.9 mol/L であった。

[0253] [非水系リチウム型蓄電素子の製造]

上記で得た正極前駆体と負極1を用いて、後述する条件で複数の非水系リチウム型蓄電素子を製造した。

[組立]

得られた両面負極と片面及び両面正極前駆体とを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (100 cm^2) にカットした。最上面と最下面は片面正極前駆体を用い、更に両面負極21枚と両面正極前駆体20枚とを用い、負極1と正極前駆体との間に、厚み $15 \mu\text{m}$ の微多孔膜セパレータを挟んで積層した。その後、負極1と正極前駆体とに、それぞれ負極端子及び正極端子を超音波溶接にて接続して電極積層体を得た。この電極積層体を、アルミラミネート包材から構成される外装体内に収納し、電極端子部およびボトム部の外装体3方を、温度 180°C 、シール時間 20 sec 、及びシール圧 1.0 MPa の条件下でヒートシールした。封止体を、温度 80°C 、圧力 50 Pa で、乾燥時間 60 hr の条件で真空乾燥した。

[0254] [注液、含浸、封止工程]

アルミラミネート包材の中に収納された電極積層体に、大気圧下、温度 25℃、及び露点−40℃以下のドライエアー環境下にて、上記非水系電解液を約 80 g 注入した。続いて、電極積層体を収納しているアルミラミネート包材を減圧チャンバーの中に入れ、大気圧から−87 kPa まで減圧した後、大気圧に戻し、5 分間静置した。その後、大気圧から−87 kPa まで減圧した後、大気圧に戻す工程を 4 回繰り返した後、15 分間静置した。さらに、大気圧から−91 kPa まで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す工程を合計 7 回繰り返した（大気圧から、それぞれ−95, −96, −97, −81, −97, −97, −97 kPa まで減圧した）。以上の工程により、非水系電解液を電極積層体に含浸させた。

その後、アルミラミネート包材の中に収納されており、かつ非水系電解液を含浸させた電極積層体を減圧シール機に入れ、−95 kPa に減圧した状態で、180℃で10秒間、0.1 MPa の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止して、非水系リチウム型蓄電素子を作製した。

[0255] [リチウムドープ工程]

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置（TOSCAT-3100U）を用いて、25℃環境下、電流値 50 mA で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を 48 時間継続する手法により初期充電を行い、負極 1 にリチウムドープを行った。

[0256] [エージング工程]

リチウムドープ後の非水系リチウム型蓄電素子を 25℃環境下、150 mA で電圧 1.8 V に到達するまで定電流放電を行った後、150 mA で電圧 4.0 V に到達するまで定電流充電を行い、さらに 4.0 V 定電流放電を 5 時間行う定電流定電圧充電工程を実施した。次いで、この非水系リチウム型蓄電素子を 55℃環境下で 48 時間保管した。

[0257] [ガス抜き工程]

エージング後の非水系リチウム型蓄電素子を、温度 25℃、露点−40℃

のドライエアー環境下でアルミラミネート包材の一部を開封した。続いて、減圧チャンバーの中に上記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、KNF社製のダイヤフラムポンプ（N816.3KT.45.18）を用いて大気圧から -80 kPa まで3分間かけて減圧した後、3分間かけて大気圧に戻す工程を合計3回繰り返した。その後、減圧シール機に非水系リチウム型蓄電素子を入れ、 -90 kPa に減圧した後、 200°C で10秒間、 0.1 MPa の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止した。

[0258] [非水系リチウム型蓄電素子の評価]

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の内、1つについては後述する[静電容量、 $R_a \cdot F$ の測定]及び[高負荷充放電サイクル試験]を実施した。残りの非水系リチウム型蓄電素子を用いて、後述する[正極の固体 ^7Li -NMR測定]、[正極中のリチウム化合物の平均粒子径の測定]及び[リチウム化合物の定量]をそれぞれ実施した。

[0259] [静電容量、 $R_a \cdot F$ の測定]

得られた非水系リチウム型蓄電素子について、 25°C に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置（ 5 V ， 360 A ）を用いて、上述した方法により、静電容量 F と 25°C における内部抵抗 R_a を算出し、エネルギー密度 E/V_1 と $R_a \cdot F$ を得た。結果を下記表2に示す。

[0260] [高負荷充放電サイクル試験]

得られた非水系リチウム型蓄電素子について、 25°C に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置（ 5 V ， 360 A ）を用いて、上述した方法により高負荷充放電サイクル試験を実施し、高負荷充放電サイクル試験後の内部抵抗 R_b を測定して、 R_b/R_a を得た。結果を下記表2に示す。

[0261] [正極の固体 ^7Li -NMR測定]

得られた非水系リチウム型蓄電素子の正極につき、正極活物質層の固体 ^7Li -NMR測定を行った。

先ず、上記で製造した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子製の充放電装置（ACD-01）を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。

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

その後、正極から正極活物質層を採取した。

得られた正極活物質層を試料として、固体 ^7Li -NMR測定を行った。測定装置としてJEOL RESONANCE社製ECA700（ ^7Li -NMRの共鳴周波数は272.1MHzである）を用い、室温環境下において、マジックアングルスピンニングの回転数を14.5kHz、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。観測範囲は-400ppm~400ppmの範囲とし、ポイント数は4,096点とした。その他の繰り返し待ち時間以外の測定条件、例えば積算回数、レシーバーゲインなどをすべて同一としたうえで、繰り返し待ち時間を10秒とした場合と3,000秒とした場合についてそれぞれ測定を行い、NMRスペクトルを得た。シフト基準として1mol/Lの塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を0ppmとした。1mol/Lの塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。

上記の方法によって得られた正極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルから上述した方法によりb/aを算出した。結果を下記表2に示す。

[0262] [正極中のリチウム化合物の平均粒子径の測定]

得られた非水系リチウム型蓄電素子を露点温度-72℃のアルゴンボックス中で解体し、両面に正極活物質層が塗工された正極を10cm×5cmの

大きさに切り出し、30 g のジエチルカーボネート溶媒に浸し、時折ピンセットで正極を動かし、10 分間洗浄した。続いて正極を取り出し、アルゴンボックス中で5 分間風乾させ、新たに用意した30 g のジエチルカーボネート溶媒に正極を浸し、前記と同様の方法にて10 分間洗浄した。正極をアルゴンボックスから取り出し、真空乾燥機（ヤマト科学製、DP33）を用いて、温度25℃、及び圧力1 kPa の条件下にて20 時間乾燥し、正極試料を得た。

正極試料から1 cm×1 cmの薄片を切り出し、日本電子製のSM-09020CPを用い、アルゴンガスを使用し、加速電圧4 kV、及びビーム径500 μmの条件下にて正極試料の面方向に垂直な断面を作製した。次いで、10 Paの真空中にて金をスパッタリングにより表面にコーティングした。続いて以下に示す条件にて、大気暴露下で正極表面のSEM及びEDXを測定した。

（SEM－EDX測定条件）

- ・測定装置：日立ハイテクノロジー製、電解放出型走査型電子顕微鏡
FE－SEM S－4700
- ・加速電圧：10 kV
- ・エミッション電流：10 μA
- ・測定倍率：2,000倍
- ・電子線入射角度：90°
- ・X線取出角度：30°
- ・デッドタイム：15%
- ・マッピング元素：C, O, F
- ・測定画素数：256×256ピクセル
- ・測定時間：60 sec.
- ・積算回数：50回
- ・明るさは最大輝度に達する画素がなく、明るさの平均値が輝度40%～60%の範囲に入るように輝度及びコントラストを調整した。

[0263] (SEM-EDXの解析)

前記測定した正極断面SEM及びEDXから得られた画像を、画像解析ソフト(ImageJ)を用いて上述した方法で画像解析することでリチウム化合物の平均粒子径 X_1 及び正極活物質の平均粒子径 Y_1 を算出した。結果を下記表2に示す。

[0264] [リチウム化合物の定量]

5 cm×5 cmの大きさに切り出した正極試料を、メタノールに浸し、容器に蓋をして25℃環境下、3日間静置した。その後、正極を取り出し、120℃、5 kPaの条件にて10時間真空乾燥した。洗浄後のメタノール溶液について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、ジエチルカーボネートの存在量が1%未満であることを確認した。続いて、正極質量 M_0 を測定した後に、蒸留水に正極試料を含浸させ、容器に蓋をして45℃環境下、3日間静置した。その後、正極試料を取り出し、150℃、3 kPaの条件にて12時間真空乾燥した。洗浄後の蒸留水について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、メタノールの存在量が1%未満であることを確認した。その後、正極質量 M_1 を測定し、次いで、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極集電体上の活物質層を取り除き、正極集電体の質量 M_2 を測定した。得られた M_0 、 M_1 、 M_2 を用いて、上述した方法により正極中のリチウム化合物の含有量 Z (wt%)を求めた。結果を下記表2に示す。

[0265] <実施例2～17、及び比較例1～4>

正極活物質、リチウム化合物及びその平均粒子径、正極活物質及びリチウム化合物の質量部を以下の表2に示す通りとした他は、実施例1と同様にして正極前駆体を調製した。これらの正極前駆体を用いて表2に示した負極と組み合わせた他は、実施例1と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を調製し、評価を行った。結果を下記表2に示す。

[0266] <比較例5>

[正極前駆体の製造]

活性炭2を87.5質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を1.5質量部、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速17m/sの条件で分散して塗工液を得た。上記で得た塗工液を用いた他は実施例1と同様にして正極前駆体を得た。

[0267] [非水系リチウム型蓄電素子の調製、評価]

得られた正極前駆体と負極活物質単位質量当たり211mAh/gに相当する金属リチウム箔を負極3の負極活物質層表面に貼り付けた負極を用いた他は、実施例1と同様にして非水系リチウム型蓄電素子の組立及び注液、含浸、封止工程を実施した。

次いで、リチウムドープ工程として、上記で得た非水系リチウム型蓄電素子を環境温度45℃の恒温槽の中で72時間保管し、金属リチウムをイオン化させて負極3にドープした。その後、得られた非水系リチウム型蓄電素子について、実施例1と同様にしてエージング工程、ガス抜き工程を実施して非水系リチウム型蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表2に示す。

[0268]

[表2]

	正極前駆体					正極			固体Li-NMR	非水系リチウム型蓄電素子の特性			
	正極活物質	リチウム化合物	リチウム化合物の平均粒子径(μm)	正極活物質(質量部)	リチウム化合物(質量部)	負極		Z(wt%)		b/a	E/V ₁ (Wh/L)	Ra·F(ΩF)	Rd/Ra
						X ₁ (μm)	Y ₁ (μm)						
実施例1	活性炭1	炭酸リチウム	2.0	42.5	45	負極1	1.2	4.0	17.7	1.82	16	1.32	1.08
実施例2	活性炭1	炭酸リチウム	2.0	42.5	45	負極2	0.9	3.9	19.8	1.92	19	1.02	1.05
実施例3	活性炭2	炭酸リチウム	1.0	67.5	20	負極2	0.5	6.9	1.2	1.05	24	0.69	1.72
実施例4	活性炭2	炭酸リチウム	4.0	42.5	45	負極2	2.3	6.8	19.0	1.88	21	0.85	1.15
実施例5	活性炭2	炭酸リチウム	6.0	32.5	55	負極2	5.1	7.1	43.1	3.72	20	1.02	1.10
実施例6	活性炭2	炭酸リチウム	1.0	67.5	20	負極3	0.2	7.1	1.6	1.07	31	1.49	1.68
実施例7	活性炭2	炭酸リチウム	2.0	64.5	23	負極3	0.8	6.7	2.6	1.12	31	1.55	1.25
実施例8	活性炭2	炭酸リチウム	2.0	62.5	25	負極3	1.2	7.1	3.5	1.16	30	1.62	1.19
実施例9	活性炭2	炭酸リチウム	4.0	42.5	45	負極3	2.5	6.9	20.0	1.93	26	1.74	1.13
実施例10	活性炭2	炭酸リチウム	4.0	42.5	45	負極3	1.9	6.9	18.8	1.78	26	1.82	1.32
実施例11	活性炭2	水酸化リチウム	4.0	42.5	45	負極3	3.0	7.0	21.3	2.10	26	1.79	1.10
実施例12	活性炭2	炭酸リチウム	6.0	35.5	52	負極3	3.5	7.0	38.1	2.77	24	1.86	1.27
実施例13	活性炭2	炭酸リチウム	9.0	30.5	57	負極3	5.2	6.9	42.3	3.59	22	1.92	1.31
実施例14	活性炭2	炭酸リチウム	9.5	27.5	60	負極3	6.7	6.8	49.3	5.54	21	2.79	1.89
実施例15	活性炭3	炭酸リチウム	1.0	67.5	20	負極3	0.3	16.7	1.3	1.06	43	1.98	1.82
実施例16	活性炭3	炭酸リチウム	6.0	49.5	38	負極3	4.3	16.9	16.8	1.78	38	2.21	1.19
実施例17	活性炭3	炭酸リチウム	10.0	32.5	55	負極3	7.9	16.7	44.2	3.88	32	2.67	1.33
比較例1	活性炭2	炭酸リチウム	0.3	72.5	15	負極2	0.07	7.1	0.2	1.01	21	0.69	3.01
比較例2	活性炭2	炭酸リチウム	12.5	17.5	70	負極2	10.3	7.0	56.7	5.88	17	3.11	2.35
比較例3	活性炭2	炭酸リチウム	0.3	72.5	15	負極3	0.07	6.9	0.5	1.02	31	1.48	2.85
比較例4	活性炭2	炭酸リチウム	12.5	17.5	70	負極3	11.2	7.0	57.2	5.69	21	3.29	2.05
比較例5	活性炭2	なし	—	87.5	0	負極3	—	7.1	0.0	1.00	31	1.47	3.21

[0269] 実施例1～17、及び比較例1～5から、 b/a を $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ の範囲内に調整することにより、低抵抗（すなわち高い入出力特性）

と高い高負荷充放電サイクル特性が両立できることが分かる。

[0270] <実施例 18>

[正極前駆体の調製]

[0271] 実施例 1 で得た活性炭 1 を 67.5 質量部、リチウム化合物として平均粒径 $2.0\ \mu\text{m}$ の炭酸リチウムを 20.0 質量部、ケッチェンブラックを 3.0 質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を 1.5 質量部、及び PVDF（ポリフッ化ビニリデン）を 8.0 質量部、並びに NMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それを PRIMIX 社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速 $17\ \text{m/s}$ の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及び Tl 値を東機産業社の E 型粘度計 TVE-35H を用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は $2,820\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl 値は 3.2 であった。また、得られた塗工液の分散度をヨシミツ精機社製の粒ゲージを用いて測定した。その結果、粒度は $35\ \mu\text{m}$ であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ $15\ \mu\text{m}$ の貫通孔を持たないアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 $1\ \text{m/s}$ の条件で塗工し、乾燥温度 100°C で乾燥して正極前駆体（以下、それぞれ「片面正極前駆体」、及び「両面正極前駆体」ともいう。）を得た。得られた正極前駆体を、ロールプレス機を用いて圧力 $4\ \text{kN/cm}$ 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。

[0272] [非水系リチウム型蓄電素子の製造]

上記で得た正極前駆体と表 1 に示す負極 1 を用い、[リチウムドープ工程] 及び [エージング工程] を後述する条件とした他は実施例 1 と同様にして、複数の非水系リチウム型蓄電素子を製造した。

[リチウムドープ工程]

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置（TOSCAT-3100U）を用いて、 25°C 環境下、電流値 $50\ \text{mA}$ で電圧 $4.6\ \text{V}$ に到達するまで定電流充電を行った後、続けて $4.6\ \text{V}$ 定電圧充電を 72 時間継続する手法により初期充電を行い、負極 1 にリチウム

ドープを行った。

[0273] [エージング工程]

リチウムドープ後の非水系リチウム型蓄電素子を45℃環境下、100mAで電圧2.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、100mAで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行い、さらに4.2V定電流放電を72時間行う定電流定電圧充電工程を実施した。

[0274] [非水系リチウム型蓄電素子の評価]

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の内、1つについては上述した[静電容量、 $R_a \cdot F$ の測定]及び[高負荷充放電サイクル試験]を実施した。結果を下記表3に示す。

残りの非水系リチウム型蓄電素子を用いて後述する[正極中のリチウム量]及び[正極活物質層に含まれる式(1)～(3)の化合物の定量]をそれぞれ実施した。

[0275] [正極中のリチウム量]

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

まず、上記で作製した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子製の充放電装置(ACD-01)を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を2時間行った。

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

得られた正極活物質層を試料として、固体 ^7Li -NMR測定を行った。測定装置としてJEOL RESONANCE社製ECA700(^7Li -NMRの共鳴周波数は272.1MHzである)を用い、室温環境下において、

マジックアングルスピンニングの回転数を 14.5 kHz、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法により測定した。シフト基準として 1 mol/L の塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を 0 ppm とした。1 mol/L の塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法により測定した。測定に際しては測定のための繰り返し待ち時間を十分にとるようにし、繰り返し待ち時間を 3,000 秒に設定して測定した。

上記の方法によって得られた正極活物質層の固体 ^7Li - NMR スペクトルについて上述した方法により、リチウム量を算出した。結果を下記表 3 に示す。

[0276] [正極活物質層に含まれる式 (1) ~ (3) の化合物の定量]

非水系リチウム型蓄電素子を 2.9 V に調整した後、23°C の部屋に設置された露点 -90°C 以下、酸素濃度 1 ppm 以下で管理されているアルゴン (Ar) ボックス内で、非水系リチウム型蓄電素子を解体して正極を取り出した。取り出した正極をジメチルカーボネート (DMC) で浸漬洗浄した後、大気非暴露を維持した状態で、サイドボックス中で真空乾燥させた。

[0277] 乾燥後の正極を、大気非暴露を維持した状態でサイドボックスから Ar ボックスに移し、重水で浸漬抽出して、正極抽出液を得た。抽出液の解析は、 (i) ^{13}C 及び (ii) ^1H - NMR にて行い、求めた正極抽出液中の各化合物の濃度 A (mol/mol)、抽出に用いた重水の体積 B (ml)、及び抽出に用いた正極活物質層の質量 C (g) から、下記数式 1 :

単位質量当たりの存在量 (mol/g) = $A \times B \div C$. . . (数式 1)

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

[0278] 抽出に用いた正極活物質層の質量は、以下の方法によって求めた。重水抽出後に残った正極の集電体から合剤 (正極活物質層) を剥がし取り、剥がし取った合剤を水洗した後、真空乾燥した。真空乾燥して得た合剤を、NMP

又はDMFにより洗浄した。続いて、得られた正極活物質層を再度真空乾燥した後、秤量することにより、抽出に用いた正極活物質層の質量を調べた。

[0279] 正極抽出液を3 mm ϕ NMRチューブ（株式会社シゲミ製PN-002）に入れ、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン入りの重水素化クロロホルムの入った5 mm ϕ NMRチューブ（日本精密科学株式会社製N-5）に挿し込み、二重管法にて、 ^1H NMR測定を行った。1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンのシグナル7.1 ppm (m, 2H) で規格化して、観測された各化合物の積分値を求めた。

[0280] また、濃度既知のジメチルスルホキシドの入った重水素化クロロホルムを3 mm ϕ NMRチューブ（株式会社シゲミ製PN-002）に入れ、上記と同一の1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン入りの重水素化クロロホルムの入った5 mm ϕ NMRチューブ（日本精密科学株式会社製N-5）に挿し込み、二重管法にて、 ^1H NMR測定を行った。上記と同様に、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンのシグナル7.1 ppm (m, 2H) で規格化して、ジメチルスルホキシドのシグナル2.6 ppm (s, 6H) の積分値を求めた。用いたジメチルスルホキシドの濃度と積分値の関係から、正極抽出液中の各化合物の濃度Aを求めた。

[0281] ^1H NMRスペクトルの帰属は、以下のとおりである。

[$\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ について]

$\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2 : 3.7 ppm (s, 4H)

CH_3OX : 3.3 ppm (s, 3H)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_3 : 1.2 ppm (t, 3H)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2O : 3.7 ppm (q, 2H)

[0282] 上記のように、 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2 のシグナル (3.7 ppm) は、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2O のシグナル (3.7 ppm) と重なってしまうため、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_3 のシグナル (1.2 ppm) から算出される $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2O 相当分を除いて、 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 量を算出した。

[0283] 上記において、Xは、それぞれ、 $-(\text{COO})_n\text{Li}$ または $-(\text{COO})_n$

R¹（ここで、nは0又は1、R¹は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基である。）である。

[0284] 上記（i）及び（i i）の解析により求めた各化合物の抽出液中の濃度、及び抽出に用いた重水の体積、抽出に用いた正極活物質層の質量より、上記の正極活物質層における、式（1）～（3）の化合物量を算出した。結果を下記表3に示した。

[0285] <実施例19～35、並びに比較例7及び9>

正極活物質とリチウム化合物を表3に示すとおりとした他は実施例18と同様にして正極前駆体を製造した。これらの正極前駆体を用いて表3に示す負極と組み合わせ、エージング工程を表3に記載の条件とした他は、実施例18と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表3に示す。

[0286] <比較例6>

[正極前駆体の調製]

実施例1で得た活性炭2を87.5質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を1.5質量部、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速17m/sの条件で分散して塗工液を得た。上記で得た塗工液を用いた他は実施例18と同様にして正極前駆体を得た。

[0287] [非水系リチウム型蓄電素子の製造、評価]

得られた正極前駆体と負極活物質単位質量当たり1,150mAh/gに相当する金属リチウム箔を負極2の負極活物質層表面に貼り付けた負極を用いた他は実施例18と同様にして非水系リチウム型蓄電素子の組立及び注液、含浸、封止工程を実施した。

[0288] 次いで、リチウムドープ工程として、上記で得た非水系リチウム型蓄電素子を環境温度45℃の恒温槽の中で72時間保管し、金属リチウムをイオン

化させて負極 2 にドーピングした。その後、得られた非水系リチウム型蓄電素子について、エージング工程を表 3 に記載の条件で施した他は実施例 18 と同様にして、非水系リチウム型蓄電素子を製造、評価を行った。結果を下記表 3 に示す。

[0289] <比較例 8>

負極活物質単位質量当たり 211 mAh/g に相当する金属リチウム箔を負極 3 の負極活物質層表面に貼り付けた負極を用いた他は、比較例 6 と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を製造、評価を行った。結果を下記表 3 に示す。

[0290] 以上の結果を以下の表 3 にまとめて示す。

[0291]

[表3]

	正極前駆体		負極	エージング工程			正極		非水系リチウム型蓄電素子の特性		
	正極活物質	リチウム化合物		温度 (°C)	電圧 (V)	時間 (hr)	リチウム量 (mmol/g)	式(1)～式(3)の 化合物の合計量 ($\times 10^{-4}$ mol/g)	E/V ₁ (Wh/L)	Ra・F (Ω F)	Rb/Ra
実施例18	活性炭1	炭酸リチウム	負極1	45	4.2	72	10.6	141.7	17	1.02	1.20
実施例19	活性炭1	炭酸リチウム	負極2	45	4.2	72	11.1	149.3	20	0.92	1.16
実施例20	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	0	4.2	10	1.1	2.10	23	0.69	1.72
実施例21	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	45	4.2	10	1.3	17.2	23	0.73	1.55
実施例22	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	75	4.2	10	1.4	58.2	23	0.79	1.52
実施例23	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	0	4.2	72	11.5	72.1	23	0.82	1.35
実施例24	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	45	4.2	72	11.8	156.6	23	0.85	1.15
実施例25	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	75	4.2	72	12.0	255.2	23	0.89	1.21
実施例26	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	0	4.2	110	28.8	201.2	23	1.09	1.24
実施例27	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	45	4.2	110	28.8	296.3	23	1.27	1.41
実施例28	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	45	4.2	10	1.3	14.5	31	1.49	1.76
実施例29	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	45	4.2	24	3.2	40.4	31	1.52	1.65
実施例30	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	45	4.2	48	5.5	73.6	31	1.59	1.36
実施例31	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	45	4.2	72	11.5	136.1	31	1.74	1.12
実施例32	活性炭2	酸化リチウム	負極3	45	4.2	72	12.1	141.9	31	1.81	1.18
実施例33	活性炭2	水酸化リチウム	負極3	45	4.2	72	10.9	122.2	31	1.75	1.15
実施例34	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	45	4.2	96	22.0	261.9	31	1.88	1.25
実施例35	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	45	4.2	120	27.8	292.0	31	2.23	1.36
比較例6	活性炭2	なし	負極2	0	4.2	10	0.4	0.9	23	0.68	2.74
比較例7	活性炭2	炭酸リチウム	負極2	55	4.5	120	32.3	362.1	23	1.47	2.08
比較例8	活性炭2	なし	負極3	0	4.2	10	0.7	1.5	31	1.50	2.57
比較例9	活性炭2	炭酸リチウム	負極3	55	4.5	120	33.1	341.2	31	3.11	2.10

[0292] 実施例18～35及び比較例6～9から、正極活物質層の固体⁷L i - N M Rスペクトルについて、 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ におけるピーク面積より計算されるリチウム量を 1 mmol/g 以上 30 mmol/g 以下に調整す

ることにより、低抵抗（すなわち高い入出力特性）と高い高負荷充放電サイクル特性を両立できることが分かる。

[0293] <実施例 3 6>

[正極前駆体の調製]

実施例 1 で得た活性炭 1 を 57.5 質量部、リチウム化合物として平均粒子径 $1.8 \mu\text{m}$ の炭酸リチウムを 30.0 質量部、ケッチェンブラックを 3.0 質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を 1.5 質量部、及び PVD F（ポリフッ化ビニリデン）を 8.0 質量部、並びに NMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それを PRIMIX 社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速 17 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及び T I 値を東機産業社の E 型粘度計 TVE-35H を用いて測定した結果、粘度（ η_b ）は $2,590 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、T I 値は 2.8 であった。また、得られた塗工液の分散度をヨシミツ精機社製の粒ゲージを用いて測定した。粒度は $35 \mu\text{m}$ であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ $15 \mu\text{m}$ の貫通孔を持たないアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 100°C で乾燥して正極前駆体（以下、それぞれ「片面正極前駆体」、及び「両面正極前駆体」という。）を得た。得られた正極前駆体を、ロールプレス機を用いて圧力 4 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。

[0294] [負極の調製]

[負極 4 の調製例]

平均粒子径が $9.7 \mu\text{m}$ 、かつ BET 比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛 2 の使用量 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 2（軟化点： 65°C ） 15 g を入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ）内に設置した。これを窒素雰囲気下、 $1,250^\circ\text{C}$ まで 8 時間で昇温し、同温度で 4 時間保持することにより熱反応させ、複合炭素材料 4 を得た。得られた複

合炭素材料 4 を自然冷却により 60℃まで冷却した後、電気炉から取り出した。

得られた複合炭素材料 4 について、上記と同様の方法で平均粒子径及び BET 比表面積を測定した。結果を下記表 4 に示す。

[0295] 複合炭素材料 4 を負極活物質として用いて負極 4 を製造した。

複合炭素材料 4 を 80 質量部、アセチレンブラックを 8 質量部、及び PVdF（ポリフッ化ビニリデン）を 12 質量部、並びに NMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それを PRIMIX 社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速 15 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及び TI 値を東機産業社の E 型粘度計 TVE-35H を用いて測定した結果、粘度（ η_b ）は 2,674 mPa·s、TI 値は 2.6 であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ 10 μ m の貫通孔を持たない電解銅箔の両面に塗工速度 1 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 85℃で乾燥して負極 4 を得た（以下、「両面負極」ともいう。）。得られた負極 4 を、ロールプレス機を用いてプレスした。上記で得られた負極 4 の膜厚を小野計器社製膜厚計 Linear Gauge Sensor GS-551 を用いて、負極 4 の任意の 10 か所で測定した。測定された膜厚の平均値から銅箔の厚さを引いて、負極 4 の負極活物質層の膜厚を求めた。負極 4 の負極活物質層の膜厚は、片面当たり 20 μ m であった。

[0296] [負極 5～13 の調製例]

表 4 に示すように基材及びその質量部、石炭系ピッチ及びその質量部、並びに熱処理温度を調整した他は、負極 4 の調製例と同様にして、負極活物質の製造及び評価を行った。また、表 4 に示される負極活物質を用いて、表 4 に記載の塗工液の配合となるように塗工液を調製した他は、負極 4 の調製例と同様にして、負極 5～13 の製造及び評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

[0297]

[表4]

	負極活物質										塗工液				片面当たりの 負極活物質層 膜厚 (μm)
	名称	原料			熱処理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	炭素質材料の 質量比率 (質量%)	平均 粒子径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	負極活物質 (質量部)	導電性フィラー			PVdF (質量部)		
		種類	量 (質量部)	量 (質量部)						種類	量 (質量部)				
負極4	複合炭素材料4	人造黒鉛2	150	15	2	9.8	1.5	80	アセチレン ブラック	8	12	20			
負極5	複合炭素材料4	人造黒鉛2	150	15	2	9.8	1.5	80	ケツチエン ブラック	8	12	20			
負極6	複合炭素材料5	人造黒鉛3	150	15	2	6.2	7.3	80	アセチレン ブラック	8	12	20			
負極7	複合炭素材料5	人造黒鉛3	150	15	2	6.2	7.3	80	ケツチエン ブラック	8	12	20			
負極8	複合炭素材料6	人造黒鉛4	150	50	21	2.2	30.2	80	ケツチエン ブラック	8	12	20			
負極9	複合炭素材料7	天然黒鉛1	150	15	2	8.0	2.4	80	アセチレン ブラック	8	12	20			
負極10	複合炭素材料8	天然黒鉛2	150	15	2	3.2	7.9	80	アセチレン ブラック	8	12	20			
負極11	複合炭素材料9	天然黒鉛3	150	50	22	1.5	45.2	80	アセチレン ブラック	8	12	20			
負極12	複合炭素材料10	高比表面積黒鉛1	150	30	15	5.8	19.5	80	アセチレン ブラック	8	12	20			
負極13	複合炭素材料11	高比表面積黒鉛2	150	30	17	5.2	49.3	80	アセチレン ブラック	8	12	20			

[0298] 表4における原料はそれぞれ、以下の通りである。

・人造黒鉛2：平均粒子径9.7 μm 、BET比表面積1.2 m^2/g

- ・ 人造黒鉛 3 : 平均粒子径 6.1 μm 、BET 比表面積 6.6 m^2/g
- ・ 人造黒鉛 4 : 平均粒子径 2.1 μm 、BET 比表面積 13.7 m^2/g
- ・ 天然黒鉛 1 : 平均粒子径 7.9 μm 、BET 比表面積 2.0 m^2/g
- ・ 天然黒鉛 2 : 平均粒子径 3.1 μm 、BET 比表面積 6.9 m^2/g
- ・ 天然黒鉛 3 : 平均粒子径 1.3 μm 、BET 比表面積 16.7 m^2/g
- ・ 高比表面積黒鉛 1 : 平均粒子径 5.5 μm 、BET 比表面積 27.7 m^2/g
- ・ 高比表面積黒鉛 2 : 平均粒子径 4.9 μm 、BET 比表面積 58.9 m^2/g
- ・ ピッチ 2 : 軟化点 65℃ の石炭系ピッチ

[0299] [非水系リチウム型蓄電素子の製造]

上記で得た正極前駆体と負極 4 を用い、[リチウムドープ工程] 及び [エージング工程] を後述する条件とした他は実施例 1 と同様にして、複数の非水系リチウム型蓄電素子を製造した。

[リチウムドープ工程]

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置 (TOSCAT-3100U) を用いて、50℃ 環境下、電流値 150 mA で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を 12 時間継続する手法により初期充電を行い、負極 4 にリチウムドープを行った。

[0300] [エージング工程]

リチウムドープ後の非水系リチウム型蓄電素子を 25℃ 環境下、50 mA で電圧 2.2 V に到達するまで定電流放電を行った後、50 mA で電圧 4.0 V に到達するまで定電流充電を行い、さらに 4.0 V 定電流充電を 30 時間行う定電流定電圧充電工程を実施した。

[0301] [非水系リチウム型蓄電素子の評価]

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の内、1 つについては上述した [静電容量、 $R_a \cdot F$ の測定] 及び [高負荷充放電サイクル試験] を実施した。

結果を下記表 5 に示す。

残りの非水系リチウム型蓄電素子を用いて後述する〔負極の固体 ^7Li -NMR測定〕、〔使用後負極の負極活物質層の解析〕、〔正極の固体 ^7Li -NMR測定〕及び上述した〔正極中のリチウム化合物の平均粒子径の測定〕をそれぞれ実施した。

[0302] 〔負極の固体 ^7Li -NMR測定〕

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の負極 4 につき、負極活物質層の固体 ^7Li -NMR測定を行った。

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

次いで、負極活物質層の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム型蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極 4 を取り出した。続いて、得られた負極 4 をジエチルカーボネートに 2 分以上浸漬してリチウム塩等を除去した。同様の条件でジエチルカーボネートへの浸漬をもう 1 度行った後、風乾した。その後、負極 4 から負極活物質層を採取し、秤量した。

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

上記の方法によって得られた負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルにおいて、-10 ppm～35 ppmのスペクトル範囲におけるピークの最

大値の位置は16 ppmであった。また、得られた負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、上述した方法により、リチウムイオンを吸蔵した負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を算出した。結果を下記表5に示す。

[0303] [使用後負極の負極活物質層の解析]

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の負極4について、使用後負極の負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積、及び負極活物質層の平均細孔径を測定した。

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

次いで、負極4の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム型蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極4を取り出した。続いて、得られた負極4をジエチルカーボネートに2分以上浸漬して非水系電解液やリチウム塩等を除去し、風乾した。その後、得られた負極4をメタノールとイソプロパノールとから成る混合溶媒に15時間浸漬して負極活物質に吸蔵したリチウムイオンを失活させ、風乾した。次いで、得られた負極4を、真空乾燥機を用いて温度170℃の条件にて12時間真空乾燥することにより、測定サンプルを得た。得られた測定サンプルについて、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)を用いて、窒素を吸着質として、上述した方法により、使用後負極の負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積、及び負極活物質層の平均細孔径を測定した。結果を下記表5に示す。

[0304] [正極の固体⁷Li-NMR測定]

得られた非水系リチウム型蓄電素子の正極につき、正極活物質層の固体⁷Li-NMR測定を行った。

まず、上記で製造した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子社

製の充放電装置（ACD-01）を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を15時間印加する定電流定電圧充電を行った。

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

その後、正極から正極活物質層を採取した。

得られた正極活物質層を試料として、固体 ^7Li -NMR測定を行った。測定装置としてJEOL RESONANCE社製ECA700（ ^7Li -NMRの共鳴周波数は272.1MHzである）を用い、室温環境下において、マジックアングルスピンニングの回転数を14.5kHz、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。観測範囲は-400ppm~400ppmの範囲とし、ポイント数は4,096点とした。繰り返し待ち時間以外の測定条件、例えば積算回数、レシーバーゲインなどをすべて同一としたうえで、繰り返し待ち時間を10秒とした場合と3,000秒とした場合についてそれぞれ測定を行い、NMRスペクトルを得た。シフト基準として1mol/Lの塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を0ppmとした。1mol/Lの塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。

上記の方法によって得られた正極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルから上述した方法によりb/aを算出した。結果を下記表5に示す。

[0305] <実施例37~59、並びに比較例10~11>

正極活物質、リチウム化合物及びその平均粒子径、正極活物質及びリチウム化合物の質量部を表5に示すとおりとした他は実施例36と同様にして正極前駆体を製造した。これらの正極前駆体を用いて表5に示す負極と組み合

わせ、リチウムドープ工程を表5に示す条件のとおりとした他は、実施例3
6と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を
下記表5に示す。

[0306] 以上の結果を以下の表5にまとめて示す。

[0307]

[表5]

実施例	正極前駆体				リチウムドープ工程			負極				正極		非水系リチウム型 電解液の特性				
	正極活物質	リチウム 化合物	リチウム 化合物の 平均粒子径 (μm)	正極活物質 (質量部)	リチウム 化合物 (質量部)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	電圧 (V)	時間 (hr)	名称	固体 $\text{Li}^{7}\text{-NMR}$		負極活物質層 単位体積当たりの BET比表面積 (m^2/cc)	負極活物質層の 平均粒子径 (nm)	固体 $\text{Li}^{7}\text{-NMR}$ b/a	リチウム 化合物の 平均粒子径 (μm)	E/V_i (Wh/L)	Ra/F (ΩF)	Rb/Ra
										-10ppm～ 35ppmの スペクトル 範囲における ピークの 最大値の位置 (ppm)	負極活物質 層中の リチウム量 (mmol/g)							
実施例36	活性炭1	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極4	16	0.92	1.0	2.3	1.52	1.6	33	1.96	1.64
実施例37	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極4	18	1.24	1.2	2.5	1.72	1.6	36	1.82	1.39
実施例38	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極5	18	1.63	3.7	3.7	1.70	1.6	36	1.54	1.19
実施例39	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極6	11	2.30	8.5	8.3	1.68	1.7	35	1.18	1.07
実施例40	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極7	11	2.79	13.6	14.5	1.66	1.7	34	1.21	1.09
実施例41	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極8	9	5.93	41.5	4.0	1.65	1.7	35	1.22	1.12
実施例42	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極9	22	1.51	2.1	2.3	1.61	1.7	36	1.62	1.15
実施例43	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極10	14	2.48	7.5	5.8	1.82	1.7	36	1.20	1.06
実施例44	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極11	8	7.33	42.8	3.4	1.79	1.7	36	1.36	1.39
実施例45	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極12	10	6.72	19.3	15.5	1.74	1.5	34	1.29	1.20
実施例46	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	57.5	30.0	50	4.5	12	負極13	7	7.30	47.3	19.7	1.68	1.5	33	1.42	1.43
実施例47	活性炭2	炭酸リチウム	1.1	72.5	15.0	50	4.5	12	負極6	8	0.21	9.3	8.4	1.06	0.9	35	2.89	1.95
実施例48	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	67.5	20.0	25	4.4	12	負極6	9	0.73	9.2	8.4	1.17	1.7	35	2.23	1.56
実施例49	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	42.5	45.0	50	4.5	35	負極6	21	7.67	8.1	8.1	3.55	1.6	35	1.47	1.25
実施例50	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	67.5	20.0	25	4.4	10	負極10	11	0.51	8.2	6.2	1.24	1.7	36	2.44	1.50
実施例51	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	42.5	45.0	50	4.5	24	負極10	21	7.22	7.2	5.6	3.65	1.6	36	1.42	1.27
実施例52	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	27.5	60.0	50	4.6	48	負極10	24	8.30	7.1	5.5	5.03	1.6	36	1.68	1.30
実施例53	活性炭2	炭酸リチウム	1.1	72.5	15.0	50	4.5	12	負極12	5	0.88	21.2	15.9	1.08	0.6	34	2.01	1.87
実施例54	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	42.5	45.0	50	4.5	35	負極12	13	7.83	18.9	15.2	3.46	1.6	34	1.53	1.33
実施例55	活性炭2	炭酸リチウム	1.8	27.5	60.0	50	4.6	72	負極12	18	9.46	18.2	14.8	4.76	1.5	34	2.47	1.42
実施例56	活性炭2	炭酸リチウム	6.0	57.5	30.0	50	4.5	12	負極6	12	3.64	8.5	8.3	2.98	5.8	35	1.53	1.07
実施例57	活性炭2	炭酸リチウム	9.4	57.5	30.0	50	4.5	12	負極6	13	4.21	8.5	8.3	3.78	9.3	35	1.79	1.05
実施例58	活性炭2	炭酸リチウム	2.0	57.5	30.0	50	4.5	12	負極6	10	2.11	8.5	8.3	1.69	1.9	35	1.28	1.15
実施例59	活性炭2	水酸化リチウム	2.1	57.5	30.0	50	4.5	12	負極6	10	2.00	8.5	8.3	1.75	2.0	35	1.34	1.13
比較例10	活性炭2	炭酸リチウム	0.6	77.5	10.0	25	4.4	8	負極6	3	0.06	9.3	8.4	1.01	0.4	35	3.68	2.53
比較例11	活性炭2	炭酸リチウム	0.6	77.5	10.0	25	4.4	8	負極10	6	0.08	8.2	6.2	1.02	0.4	36	3.15	2.25

[0308] 実施例36～59及び比較例10～11から、負極に負極活物質として黒鉛系炭素材料を含有させ、負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルにつ

いて、 $-10\text{ ppm} \sim 35\text{ ppm}$ のスペクトル範囲において $4\text{ ppm} \sim 30\text{ ppm}$ の間にピークの最大値があり、かつ $4\text{ ppm} \sim 30\text{ ppm}$ のピーク面積より計算されるリチウム量を特定の範囲に調整することにより、この負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は、低抵抗（すなわち高い入出力特性）と高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができることが分かる。

[0309] <実施例60>

[正極前駆体の調製]

実施例1で得た活性炭1を57.5質量部、リチウム化合物として平均粒子径 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ の炭酸リチウムを30.0質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を1.5質量部、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速 17 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は $2,321\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は2.0であった。また、得られた塗工液の分散度をヨシミツ精機社製の粒ゲージを用いて測定した。その結果、粒度は $35\text{ }\mu\text{m}$ であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の貫通孔を持たないアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 100°C で乾燥して正極前駆体（以下、それぞれ「片面正極前駆体」、及び「両面正極前駆体」という。）を得た。得られた正極前駆体を、ロールプレス機を用いて圧力 4 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。

[0310] [負極の調製]

[負極14の調製例]

平均粒子径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $15.2\text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛5の使用量 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3（軟化点： 135°C ） 30 g を入れたステンレス製バットの上に置き、両

者を電気炉（炉内有効寸法300mm×300mm×300mm）内に設置した。これを窒素雰囲気下、1,200℃まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持することにより熱反応させ、複合炭素材料12を得た。得られた複合炭素材料12を自然冷却により60℃まで冷却した後、電気炉から取り出した。

得られた複合炭素材料12について、上記と同様の方法で平均粒子径及びBET比表面積を測定した。その結果を表6に示す。

[0311] 複合炭素材料12を負極活物質として用いて負極14を製造した。

複合炭素材料12を80質量部、アセチレンブラックを8質量部、及びPVdF（ポリフッ化ビニリデン）を12質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速15m/sの条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は2,274mPa·s、Tl値は4.2であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ10μmの貫通孔を持たない電解銅箔の両面に塗工速度1m/sの条件で塗工し、乾燥温度85℃で乾燥して負極14を得た（以下、「両面負極」ともいう。）。得られた負極14を、ロールプレス機を用いて圧力4kN/cm、プレス部の表面温度25℃、プレスロール同士の間隙30μmの条件でプレスした。上記で得られた負極14の膜厚を小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、負極14の任意の10か所で測定した。測定された膜厚の平均値から銅箔の厚さを引いて、負極14の負極活物質層の膜厚を求めた。その結果、負極14の負極活物質層の膜厚は、片面当たり20μmであった。

[0312] [負極15～32の調製例]

表6に示す基材及びその質量部、石炭系ピッチ及びその質量部、熱処理温度となるように調製した他は、負極14の調製例と同様にして、負極活物質

の製造及び評価を行った。上記で得た負極活物質を用いて、表 6 に記載の塗工液となるように調製し、形成した負極を表 6 に記載のプレス条件でプレスした他は、負極 1 4 の調製例と同様にして、負極の製造及び評価を行った。その結果を表 6 に示す。

[0313]

[表6]

	負極活物質											片面当たりの 負極活物質層 膜厚 (μm)
	名称	原料		ピッチ3 量 (質量部)	熱処理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	炭素質材料の 質量比率 (質量%)	平均 粒子径 r_a (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	圧力 (kN/cm)	プレス条件		
		基材	種類							プレス部の 表面温度 ($^{\circ}\text{C}$)	プレスロール 同士の隙間 (μm)	
負極14	複合炭素材料12	人造黒鉛5	150	30	1200	7	1.2	11.3	4	25	30	20
負極15	複合炭素材料12	人造黒鉛5	150	30	1200	7	1.2	11.3	2	25	30	20
負極16	複合炭素材料13	人造黒鉛6	150	15	1200	2	4.9	7.4	6	140	30	20
負極17	複合炭素材料13	人造黒鉛6	150	15	1200	2	4.9	7.4	5	140	30	20
負極18	複合炭素材料13	人造黒鉛6	150	15	1200	2	4.9	7.4	5	25	30	20
負極19	複合炭素材料13	人造黒鉛6	150	15	1200	2	4.9	7.4	4	25	30	20
負極20	複合炭素材料14	人造黒鉛7	150	15	1200	2	9.8	1.2	5	140	30	20
負極21	複合炭素材料14	人造黒鉛7	150	15	1200	2	9.8	1.2	4	140	30	20
負極22	複合炭素材料14	人造黒鉛7	150	15	1200	2	9.8	1.2	4	25	30	20
負極23	複合炭素材料14	人造黒鉛7	150	15	1200	2	9.8	1.2	2	25	30	20
負極24	複合炭素材料15	人造黒鉛5	150	15	1200	2	0.9	14.5	4	25	30	20
負極25	複合炭素材料16	天然黒鉛4	150	15	1200	2	5.8	8.2	6	140	30	20
負極26	複合炭素材料16	天然黒鉛4	150	15	1200	2	5.8	8.2	5	140	30	20
負極27	複合炭素材料16	天然黒鉛4	150	15	1200	2	5.8	8.2	5	25	30	20
負極28	複合炭素材料16	天然黒鉛4	150	15	1200	2	5.8	8.2	1	25	45	20
負極29	複合炭素材料17	天然黒鉛5	150	15	1200	3	9.3	1.7	1	24	30	20
負極30	複合炭素材料18	高比表面積黒鉛3	150	50	1200	17	2.7	48.2	4	140	30	20
負極31	複合炭素材料19	高比表面積黒鉛4	150	50	1200	16	5.5	37.4	4	140	30	20
負極32	複合炭素材料20	高比表面積黒鉛5	150	50	1200	16	9.6	21.5	5	25	30	20

[0314] 表6における原料はそれぞれ、以下のとおりである。

・人造黒鉛5：平均粒子径0.7 μm 、BET比表面積15.2 m^2/g

- ・人造黒鉛6：平均粒子径4.8 μm 、BET比表面積6.3 m^2/g
- ・人造黒鉛7：平均粒子径9.8 μm 、BET比表面積0.8 m^2/g
- ・天然黒鉛4：平均粒子径5.8 μm 、BET比表面積7.4 m^2/g
- ・天然黒鉛5：平均粒子径9.2 μm 、BET比表面積1.1 m^2/g
- ・高比表面積黒鉛3：平均粒子径2.4 μm 、BET比表面積62.2 m^2/g
- ・高比表面積黒鉛4：平均粒子径5.4 μm 、BET比表面積45.7 m^2/g
- ・高比表面積黒鉛5：平均粒子径9.6 μm 、BET比表面積29.4 m^2/g
- ・ピッチ3：軟化点135℃の石炭系ピッチ

[0315] [非水系リチウム型蓄電素子の製造]

上記で得た正極前駆体と負極14を用い、[リチウムドープ工程]及び[エージング工程]を後述する条件とした他は実施例1と同様にして、複数の非水系リチウム型蓄電素子を製造した。

[0316] [リチウムドープ工程]

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置(TOSCAT-3100U)を用いて、55℃環境下、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を24時間継続する手法により初期充電を行い、負極14にリチウムドープを行った。

[0317] [エージング工程]

リチウムドープ後の非水系リチウム型蓄電素子を25℃環境下、100mAで電圧2.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、300mAで電圧4.4Vに到達するまで定電流充電を行い、さらに4.4V定電流充電を20時間行う定電流定電圧充電を実施した。

[0318] [非水系リチウム型蓄電素子の評価]

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の内、1つについては上述した[静

電容量、 $R_a \cdot F$ の測定]及び[高負荷充放電サイクル試験]を実施した。
結果を下記表7に示す。

残りの非水系リチウム型蓄電素子を用いて、後述する[使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定]、実施例36と同様にして[正極中のリチウム化合物の平均粒子径の測定]、[使用後負極の負極活物質層の解析]及び[正極の固体 ^7Li -NMR測定]をそれぞれ実施した。

[0319] [使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定]

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の負極14について、使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離を測定した。

[0320] 先ず、上記で製造した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子社製の充放電装置(ACD-01)を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を15時間印加する定電流定電圧充電を行った。

[0321] 次いで、負極14の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム型蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極14を取り出した。続いて、得られた負極14をジエチルカーボネートに2分以上浸漬して非水系電解液やリチウム塩等を除去し、風乾した。その後、得られた負極14をメタノールとイソプロパノールとから構成される混合溶媒に15時間浸漬して負極活物質に吸蔵したリチウムイオンを失活させ、風乾した。次いで、得られた負極14を、真空乾燥機を用いて温度170℃の条件にて12時間真空乾燥することにより、測定サンプルを得た。

[0322] 得られた測定サンプルについて、日本電子株式会社製クロスセクションポリッシャを用いて、加速電圧4kVの条件で、上述した方法でアルゴンイオンビームによるBIB加工を施し、負極14の負極活物質層の断面を形成した。

[0323] 次いで、日立ハイテクノロジーズ製走査電子顕微鏡(SU8220)を用いて、以下の条件にて、得られた負極活物質層の断面のSEM像を得た。

・加速電圧：1kV

- ・エミッション電流：10 μ A
- ・測定倍率：3,000倍
- ・検出器：Lower検出器
- ・作動距離：8.2 mm

得られた負極活物質層の断面のSEM像の画像解析に旭化成社製IP-1000（ソフト名：A像くん）を用いた。得られたSEM像（8 bit）について、負極1の負極活物質層の断面のみからなる長方形領域（負極活物質層の厚み方向20 μ m×幅方向50 μ m）を抽出し、メディアンフィルタを用いて画像に含まれる微細なノイズを除去した。

[0324] 続いて、抽出した長方形領域について、上述した方法により、二値化処理を施し、負極14の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離を算出した。結果を下記表7に示す。

[0325] <実施例61～86>

正極活物質、リチウム化合物及びその平均粒子径、正極活物質及びリチウム化合物の質量部を表7に示すとおりとした他は実施例60と同様にして正極前駆体を製造した。これらの正極前駆体を用いて表7に示す負極と組み合わせた他は、実施例60と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表7及び表8に示す。

[0326] <比較例12>

[正極前駆体の製造]

実施例1で得た活性炭2を87.5質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を1.5質量部、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス（登録商標）」を用いて、周速17 m/sの条件で分散して塗工液を得た。上記で得た塗工液を用いた他は実施例60と同様にして正極前駆体を得た。

[0327] [非水系リチウム型蓄電素子の調製、評価]

得られた正極前駆体と負極活物質単位質量当たり 280 mAh/g に相当する金属リチウム箔を表 7 に示す負極の負極活物質層表面に貼り付けた負極を用いた他は、実施例 60 と同様にして非水系リチウム型蓄電素子の組立及び注液、含浸、封止を実施した。

[0328] 次いで、リチウムドープとして、上記で得た非水系リチウム型蓄電素子を環境温度 45°C の恒温槽の中で 30 時間保管し、金属リチウムをイオン化させて表 7 に示す負極にドープした。その後、得られた非水系リチウム型蓄電素子について、実施例 60 と同様にしてエージング、ガス抜きを実施して非水系リチウム型蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表 7 に示す。

[0329] 以上の結果を以下の表 7 にまとめて示す。

[0330]

[表7]

正極前駆体					負極					正極		非水系リチウム型蓄電素子の特性		
正極活物質	リチウム化合物	リチウム化合物の平均粒子径 (μm)	正極活物質 (質量部)	リチウム化合物 (質量部)	負極	負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離 r_p (μm)	r_p/r_a	負極活物質層単位体積当たりのBET比表面積 (m ² /cc)	負極活物質層の平均細孔径 (nm)	固体 $^{7}\text{Li-NMR}$ b/a	リチウム化合物の平均粒子径 (μm)	E/V _i (Wh/L)	Ra・F (ΩF)	Rb/Ra
実施例60	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極14	1.1	0.92	12.5	10.5	1.53	2.1	32	2.59	1.87
実施例61	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極14	1.0	0.83	12.3	10.5	1.61	2.2	33	2.69	1.92
実施例62	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極15	1.3	1.08	12.8	10.4	1.59	2.2	32	2.01	1.60
実施例63	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極16	1.7	0.35	7.1	8.1	1.72	2.2	36	1.55	1.38
実施例64	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極17	2.1	0.43	7.4	8.2	1.70	2.1	35	1.19	1.10
実施例65	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極18	3.5	0.71	8.1	8.2	1.68	2.2	34	1.21	1.13
実施例66	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極19	4.8	0.98	9.3	8.3	1.66	2.1	34	1.45	1.21
実施例67	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極20	5.2	0.53	1.0	3.0	1.79	2.1	38	1.58	1.28
実施例68	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極21	6.3	0.64	1.2	3.2	1.77	2.1	37	1.87	1.43
実施例69	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極22	8.4	0.86	1.6	3.3	1.76	2.2	37	2.45	1.72
実施例70	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極23	9.8	1.00	2.1	3.5	1.68	2.1	36	2.88	1.93
実施例71	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極25	1.2	0.21	4.3	7.3	1.82	2.2	37	2.45	1.76
実施例72	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極26	2.3	0.40	6.8	8.3	1.77	2.2	35	1.15	1.09
実施例73	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極27	4.6	0.79	8.4	8.5	1.75	2.1	34	1.40	1.24
実施例74	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極28	7.1	1.22	9.2	9.0	1.72	2.2	32	2.05	1.58
実施例75	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極29	9.5	1.02	1.2	2.1	1.93	2.1	37	2.78	1.87
実施例76	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極30	1.6	0.59	43.5	18.4	2.06	1.7	32	2.21	1.53
実施例77	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極31	2.2	0.40	33.2	16.3	2.10	1.8	34	1.55	1.22
実施例78	炭酸リチウム	2.3	57.5	30.0	負極32	8.5	0.89	22.3	15.4	2.14	1.8	31	2.89	1.89
実施例79	炭酸リチウム	2.3	67.5	20.0	負極17	2.2	0.45	8.3	8.3	1.07	2.1	35	1.08	1.85
実施例80	炭酸リチウム	2.3	42.5	45.0	負極17	2.1	0.43	7.0	7.8	3.59	2.1	35	1.43	1.14
実施例81	炭酸リチウム	2.3	27.5	60.0	負極17	2.0	0.41	6.4	7.5	5.50	2.1	35	2.05	1.31
実施例82	炭酸リチウム	0.4	57.5	30.0	負極17	2.2	0.45	8.4	8.5	1.12	0.2	35	1.12	1.79
実施例83	炭酸リチウム	6.4	57.5	30.0	負極17	2.0	0.41	7.2	7.7	3.35	6.2	35	1.35	1.12
実施例84	炭酸リチウム	9.0	57.5	30.0	負極17	2.0	0.41	6.8	7.5	3.69	8.7	35	1.52	1.16
実施例85	酸化リチウム	2.3	57.5	30.0	負極17	2.1	0.43	7.4	8.1	1.82	2.1	35	1.22	1.15
実施例86	水酸化リチウム	2.3	57.5	30.0	負極17	2.1	0.43	7.4	8.0	1.93	2.2	35	1.20	1.14
比較例12	なし	—	87.5	0.0	負極24	0.8	0.89	17.9	11.7	1.00	—	33	3.04	2.45

[0331] 実施例60～86及び比較例12から、非水系リチウム型蓄電素子において、正極に正極活物質以外のリチウム化合物を含み、さらに負極活物質層断

面のSEMより得られる空隙の平均重心間距離を特定の範囲に調整することにより、低抵抗（すなわち高い入出力特性）と高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができることが分かる。

[0332] <参考例1>

非水系リチウム型蓄電素子に組み込む前の負極17を用いて〔使用前負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定〕を行った。

[0333] 〔使用前負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定〕

非水系リチウム型蓄電素子に組み込む前の負極17を測定サンプルとして用いて、実施例60と同様に負極活物質層の断面の形成とそのSEM観察を実施した。得られたSEM像を用いて実施例60と同様に画像解析を実施し、負極17の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離を算出した。結果を下記表8に示す。

[0334] <参考例2>

実施例64と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を製造し、これを用いて以下の方法により〔使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定〕を行った。

[0335] 〔使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定〕

上記で得た非水系リチウム型蓄電素子の負極17について、使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離を測定した。

[0336] 先ず、上記で製造した非水系リチウム型蓄電素子に対して、アスカ電子社製の充放電装置（ACD-01）を用いて、環境温度25℃の下で、50mAの電流で2.9Vまで定電流充電した後、2.9Vの定電圧を15時間印加する定電流定電圧充電を行った。

[0337] 次いで、負極17の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム型蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極17を取り出した。続いて、得られた負極17をジエチルカーボネートに2分以上浸漬して非水系電解液やリチウム塩等を除去し、風乾した。その後、アルゴン雰囲気下で、得られた負極17を作用極に、金属リチウムを対極及び参照極に用い、これらを実施

例60で調製した非水系電解液に浸して電気化学セルを作製した。得られた電気化学セルについて東洋システム社製の充放電装置（TOSCAT-3000U）を用いて、電圧2.5V（すなわち、負極17の負極電位（vs. Li / Li^+ ）が2.5V）になるまで、10mAの電流で定電流充電し、次いで2.5Vの定電圧を15時間印加する定電流定電圧充電を行った。ここでの充電とは、負極17からリチウムイオンを放出する操作である。次いで、アルゴン雰囲気下で電気化学セルから負極17を取り出し、これをジエチルカーボネートに2分以上浸漬して非水系電解液やリチウム塩等を除去し、風乾した。次いで、得られた負極17を、真空乾燥機を用いて温度170℃の条件において12時間真空乾燥することにより、測定サンプルを得た。

[0338] 得られた測定サンプルについて、実施例60と同様に負極活物質層の断面の形成とそのSEM観察を実施した。得られたSEM像を用いて実施例60と同様に画像解析を実施し、負極17の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離を算出した。結果を下記表8に示す。

[0339] [表8]

	負極		
	名称	負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離 r_p (μm)	r_p/r_a
実施例64	負極17	2.1	0.43
参考例1	負極17	2.2	0.45
参考例2	負極17	2.1	0.43

[0340] 実施例64と参考例1～2より、非水系リチウム型蓄電素子に組み込む前後、及び〔使用後負極の負極活物質層断面の空隙の平均重心間距離の測定〕における測定サンプルの前処理方法の違いに関わらず同様な結果が得られることが分かる。

産業上の利用可能性

[0341] 本発明の負極を用いた非水系リチウム型蓄電素子は、例えば自動車のハイ

ブリット駆動システムの分野において、内燃機関、燃料電池、又はモーターと組み合わせて使用することができ、例えば瞬間電力ピーク時のアシスト用途等に好適に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 正極、負極、セパレータ、及びリチウムイオンを含む非水系電解液

を備える非水系リチウム型蓄電素子であって、

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、

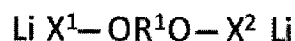
該正極は、正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルにおいて、繰り返し待ち時間10秒とした測定により得られた-40ppm～40ppmにおけるピーク面積をaとし、繰り返し待ち時間3,000秒とした測定により得られた-40ppm～40ppmにおけるピーク面積をbとしたとき、 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ である、前記非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項2] 前記正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、-40ppm～40ppmにおけるピーク面積より計算される前記正極中のリチウム量が、前記正極活物質層の単位質量当たり1mmol/g以上30mmol/g以下である、請求項1に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項3] 前記正極は、下記式(1)～(3)：

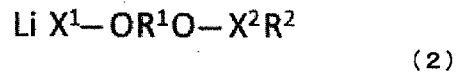
[化1]



(1)

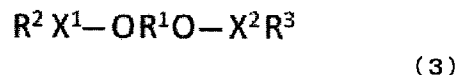
{式(1)中、R¹は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、X¹及びX²はそれぞれ独立に—(COO)_n(ここで、nは0又は1である。)である。}

[化2]



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

[化3]



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

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を、前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、請求項2に記載の前記非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項4]

前記正極は、前記正極活物質以外のリチウム化合物を含有する、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5] 前記リチウム化合物の平均粒子径 X_1 が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 4 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [請求項6] 前記正極活物質の平均粒子径を Y_1 とするとき、 $2 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $X_1 < Y_1$ であり、さらに、前記正極中の前記リチウム化合物の含有割合が、前記正極活物質層の全質量を基準として、1 質量% 以上 50 質量% 以下である、請求項 5 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [請求項7] 前記正極中の前記リチウム化合物の含有割合が、前記正極活物質層の全質量を基準として 1 質量% 以上 20 質量% 以下である、請求項 4 ～ 6 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8] 前記リチウム化合物は、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムから成る群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 4 ～ 7 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9] 前記負極活物質層断面の SEM より得られる空隙の平均重心間距離が、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 4 ～ 8 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10] 前記空隙の平均重心間距離を r_p とし、前記負極活物質の平均粒子径 r_a としたとき、 r_p / r_a が 0.10 以上 1.10 以下である、請求項 9 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [請求項11] 前記負極活物質は、黒鉛系炭素材料を含み、
前記負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵しており、そして
前記負極活物質層の固体 ^7Li - NMR スペクトルについて、 $-10 \text{ ppm} \sim 35 \text{ ppm}$ のスペクトル範囲において、 $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ の間にピークの最大値があり、かつ $4 \text{ ppm} \sim 30 \text{ ppm}$ のピーク面積より計算されるリチウム量が、前記負極活物質層の単位質量当たり 0.10 mmol/g 以上 10.0 mmol/g 以下である、請求項 1 ～ 10 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12] 前記負極活物質層の単位体積当たりのBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である、請求項1～11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13] 前記負極活物質層の平均細孔径が 2 nm 以上 20 nm 以下である、請求項1～12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14] 前記負極活物質の平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～13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15] 前記負極活物質が黒鉛質材料と炭素質材料との複合炭素材料を含む、請求項1～14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16] 前記負極活物質のリチウムイオンのドーピング量が、前記負極活物質の単位質量当たり 50 mAh/g 以上 700 mAh/g 以下である、請求項1～15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17] 前記負極活物質のBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～16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18] 前記負極活物質のリチウムイオンのドーピング量が、前記負極活物質の単位質量当たり 530 mAh/g 以上 $2,500\text{ mAh/g}$ 以下である、請求項1～8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19] 前記負極活物質のBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～8及び18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20] 前記正極活物質層に含まれる前記正極活物質は、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)とするとき、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、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 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、請求項1～19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21] 前記正極活物質層に含まれる前記正極活物質は、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)、M P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)とするとき、 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 、及び $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $2,300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、請求項1～19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22] 前記正極集電体及び前記負極集電体が、貫通孔を持たない金属箔である、請求項1～21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23] 前記非水系リチウム型蓄電素子において、初期の内部抵抗を R_a (Ω)、静電容量を F (F)、電力量を E (Wh)、蓄電素子の体積を V (L)としたとき、以下の(a)および(b)：

(a) R_a と F の積 $R_a \cdot F$ が 0.3 以上 3.0 以下である、

(b) E/V が 15 以上 50 以下である、

を満たす、請求項1～22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24] 前記非水系リチウム型蓄電素子に対して、環境温度 25°C 、セル電圧 2.2 V から 3.8 V 、 300 C のレートで充放電サイクルを $60,000$ 回行い、前記充放電サイクル後の内部抵抗を R_b (Ω)、前記充放電サイクル前の内部抵抗を R_a (Ω)としたとき、 R_b/R_a が 0.9 以上 2.0 以下である、請求項1～23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25] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子

を含む蓄電モジュール。

[請求項26] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む電力回生システム。

[請求項27] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む電力負荷平準化システム。

[請求項28] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む無停電電源システム。

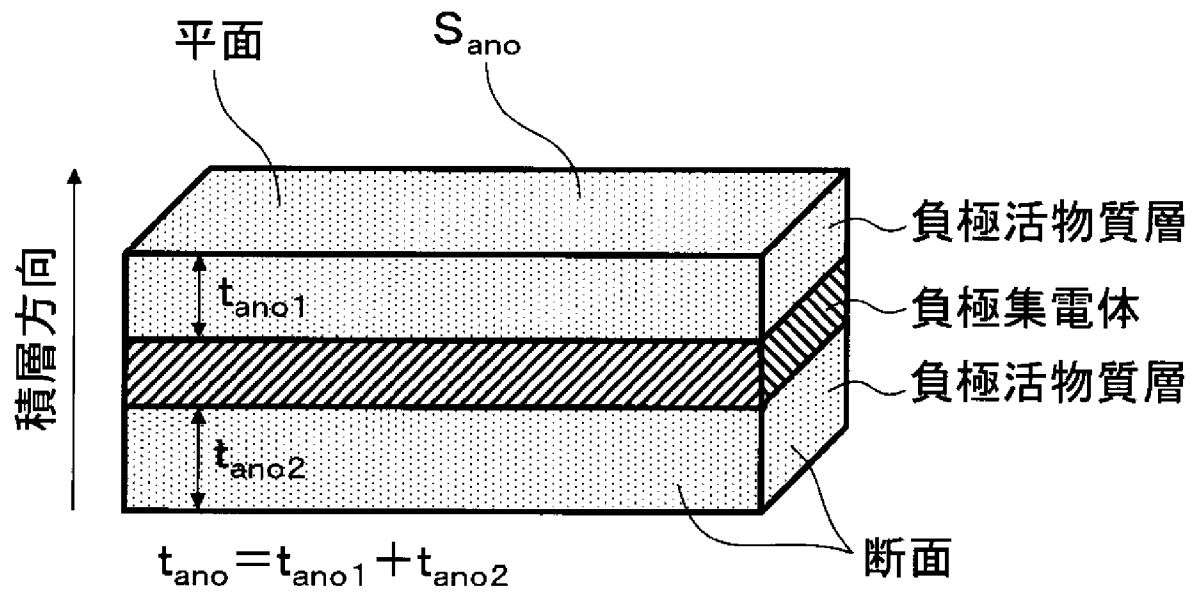
[請求項29] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む非接触給電システム。

[請求項30] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含むエネルギーハーベストシステム。

[請求項31] 請求項1～24のいずれか1項に記載の非水系リチウム型蓄電素子を含む蓄電システム。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/46(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01M4/1393(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0585(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)

H01G11/46, H01G11/06, H01M4/1393, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0585

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2008-177263 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0016], [0035] to [0037] (Family: none)	1-31
A	WO 2011/058748 A1 (Panasonic Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claim 4 & JP 5873971 B2 & US 2012/0218683 A1 claim 4 & EP 2500921 A1 & CN 102640242 A	1-31
A	WO 2016/006632 A1 (Asahi Kasei Corp.), 14 January 2016 (14.01.2016), claims 20, 21; paragraphs [0147], [0151] & KR 10-2016-0146974 A & TW 201611395 A	1-31

☐ 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 April 2017 (05.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/46 (2013.01)i, H01G11/06 (2013.01)i, H01M4/1393 (2010.01)i, H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0567 (2010.01)i, H01M10/0585 (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. H01G11/46, H01G11/06, H01M4/1393, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0585

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2008-177263 A (三洋電機株式会社) 2008.07.31, 請求項 1-3, 段落[0016], [0035]-[0037] (ファミリーなし)	1-31
A	WO 2011/058748 A1 (パナソニック株式会社) 2011.05.19, 請求項 4 & JP 5873971 B2 & US 2012/0218683 A1, 請求項 4 & EP 2500921 A1 & CN 102640242 A	1-31
A	WO 2016/006632 A1 (旭化成株式会社) 2016.01.14, 請求項 20, 21, 段落[0147], [0151] & KR 10-2016-0146974 A & TW 201611395 A	1-31

☐ 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

05.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

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)

小池 秀介

5 D

3 6 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3551