

(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 2017/126693 A1

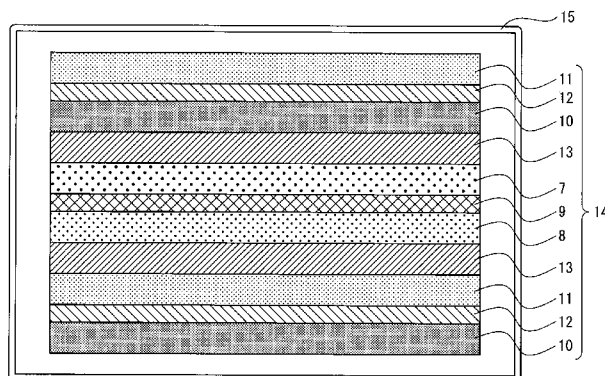
- (51) 国際特許分類:
H01G 11/06 (2013.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/26 (2013.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01G 11/50 (2013.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01G 11/70 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002020
- (22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (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 2016-155794 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-155480 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-192448 2016年9月30日(30.09.2016) JP
特願 2016-192586 2016年9月30日(30.09.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KARBUSHIKI 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: 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). 岡田 宣宏 (OKADA, Nobuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 上城 武司 (KAMIJO, Takeshi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (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.

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS LITHIUM STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称: 非水系リチウム蓄電素子

図3



(57) Abstract: A nonaqueous lithium storage element in which a nonporous positive electrode collector and a nonporous negative electrode collector are used, said storage element: having high output and high energy density without lowering electron conductivity in a positive electrode containing a lithium compound; having exceptional high-load charge and discharge cycle characteristics; adjusting the change in potential of a positive electrode active material layer coated on both surfaces of the nonporous positive electrode collector; and minimizing gas generated due to excess decomposition of the lithium compound remaining in the positive electrode under high temperature, high voltage conditions, wherein it is possible to suppress a rise in resistance by mitigating any uneven distribution of ions in an electrolytic solution in the high-load charge and discharge cycle, and suppress decomposition of the lithium compound in the positive electrode under high voltage conditions to inhibit gas generation, the expression $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ being satisfied, where X_1 is the average particle diameter of the lithium compound in the storage element, and the expressions $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$, and $X_1 < Y_1$ being satisfied, where Y_1 is the average particle diameter of the positive electrode active material.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/126693 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

リチウム化合物が含まれた正極における電子伝導性を下げることなく、高出力かつ高エネルギー密度を有し、高負荷充放電サイクル特性に優れ、無孔状の正極集電体の両面に塗布された正極活物質層の電位変化を調整し、高温高電圧下における正極中に残存するリチウム化合物の過剰な分解で生じるガスを抑制し、無孔状の正極集電体及び無孔状の負極集電体を用いた非水系リチウム蓄電素子において、高負荷充放電サイクルにおける電解液中のイオンの偏在を緩和して抵抗上昇を抑制し、且つ高電圧下における正極中のリチウム化合物の分解を抑制してガス発生を抑えることが可能で、蓄電素子中のリチウム化合物の平均粒子径を X_1 とすると、 $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ であり、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とすると、 $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ であり、 $X_1 < Y_1$ である。

明 細 書

発明の名称：非水系リチウム蓄電素子

技術分野

[0001] 本発明は非水系リチウム蓄電素子に関する。

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。

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、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。

[0003] 一方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を有し、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、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、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。

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（以下、「非水系リチウム蓄電素子」ともいう。）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。

上述の蓄電素子に一般的に用いられる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。）。一方、電極に酸化物や炭素材料を用い、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課題がある。

[0005] 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課題がある。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。そして、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。

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。特許文献2には、リチウムマンガニ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。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。

しかしながら、これらの方法において、リチウム化合物の添加による活物

質粒子間の電子伝導阻害による抵抗上昇、及びエネルギー密度の低下という問題があり、高出力化かつ高エネルギー密度化について更なる改善の余地があった。また、無孔状の正極集電体の表裏面に塗布された正極活物質層の電位変化については考慮されておらず、正極活物質層に含有されるリチウム化合物の過剰な分解の抑制について更なる改善の余地があった。

特許文献4には、正極活物質として活性炭を用い、かつ負極活物質として、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱し得る炭素材料に、化学的方法又は電気化学的方法によって予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を用いる蓄電素子が提案されている。しかしながら、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、自動車用の蓄電素子等が挙げられ、これらの用途においては、さらなる高負荷充放電サイクル特性の向上が求められる。

非水系リチウム蓄電素子の充放電に伴い、負極活物質層がリチウムイオンを吸蔵・放出し、膨張・収縮を繰り返し、それによる応力により負極活物質層が、負極集電体から剥離し、高負荷充放電サイクル特性が低下する。この負極活物質層の剥離を抑制する方法として、結着剤の種類又は量を調整する方法が挙げられる。

しかしながら、結着力の高い結着剤は、非水系電解液に対する膨潤性が低く、また結着剤の増量は、非水系電解液中のリチウムイオンの拡散経路を閉塞するため、内部抵抗が増加し、それにより、高負荷充放電サイクル中の過電圧が大きくなり、負極活物質層における非水系電解液の還元分解による被膜又は堆積物の増加が顕著となり、良好な高負荷充放電サイクル特性を得ることは困難であった。

特許文献5には、表裏面の電極層の厚みの偏差が小さいリチウムイオンキャパシタが提案されている。しかしながら、特許文献5の電極では、リチウム化合物を含有した正極における高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制すること、及び高電圧下におけるリチウム化合物の分解によるガス発生抑制については全く考慮されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 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
特許文献4：特開平8－107048号公報
特許文献5：国際公開第2012／63545号

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
非特許文献2：B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4319 (1965)
非特許文献3：R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface sci., 26, 45 (1968)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、以上の現状に鑑みてなされたものである。

従って、本発明が解決しようとする課題は、リチウム化合物が含まれた正極における電子伝導性を下げることなく、高出力かつ高エネルギー密度を有し、高負荷充放電サイクル特性に優れ、無孔状の正極集電体の両面に塗布された正極活物質層の電位変化を調整し、高温高電圧下における正極中に残存するリチウム化合物の過剰な分解で生じるガスを抑制し、無孔状の正極集電体及び無孔状の負極集電体を用いた非水系リチウム蓄電素子において、高負荷充放電サイクルにおける電解液中のイオンの偏在を緩和して抵抗上昇を抑制し、且つ高電圧下における正極中のリチウム化合物の分解を抑制してガス

発生を抑えることである。

課題を解決するための手段

[0009] 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。その結果、正極中に含まれるリチウム化合物の平均粒子径 X_1 と正極活物質の平均粒子径 Y_1 を制御することにより正極活物質間の電子伝導性を確保することで、高出力かつ高エネルギー密度化できることを見出した。

本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、以下の通りのものである：

[1] 活物質以外のリチウム化合物を含む正極、負極、セパレータ、リチウムイオンを含む非水系電解液からなる非水系リチウム蓄電素子であって、前記リチウム化合物の平均粒子径を X_1 とすると、 $0.1\mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0\mu\text{m}$ であり、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とすると、 $2.0\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0\mu\text{m}$ であり、 $X_1 < Y_1$ であり、前記正極中に含まれる前記リチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である非水系リチウム蓄電素子。

[2] 前記正極表面のSEM-EDXにより得られる元素マッピングにおいて、輝度値の平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_1 が、40%以上99%以下である、[1]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[3] BIB加工した正極断面のSEM-EDXにより得られる元素マッピングにおいて、輝度値の平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_2 が10%以上60%以下である、[1]又は[2]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[4] 前記 X_1 が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[5] 前記正極中に含まれるリチウム化合物の量が2質量%以上20質量%以下である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

〔6〕前記負極は、無孔状の負極集電体と、前記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、

前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な炭素材料を含み、

前記正極の少なくとも1つは、無孔状の正極集電体と、前記正極集電体の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、

前記正極の一方の面 (C_y 面) の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2) とし、他方の面 (C_x 面) の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2) とするとき、 C_{y1}/C_{x1} は 0.70 以上 0.98 以下であり、

C_y 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m^2) とし、 C_x 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m^2) とするとき、 C_{y2} 及び C_{x2} は 0.10 以上 20.0 以下であり、 C_{y2}/C_{x2} は 0.10 以上 1.0 以下である、〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

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

前記負極は、貫通孔を持たない負極集電体と、前記負極集電体の両面上に設けられた、負極活物質を含む第1及び第2負極活物質層とを有し、

前記第1及び第2負極活物質層は、それぞれリチウムイオンを吸蔵しており、

前記負極集電体の第1面上に設けられた前記第1負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した前記第1負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、かつ前記第1面の裏面である前記負極集電体の第2面上に設けられた前記第2負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した前記第2負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 CV が、0.001 以上 0.5

00以下である、[1]～[6]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[8] 前記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 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲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 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲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、[7]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[9] 前記第1又は第2負極活物質層の単位体積当たりのBET比表面積が、 $20\text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $1,500\text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である、[7]又は[8]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[10] 前記第1又は第2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、[7]又は[8]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[11] 前記正極活物質は、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1(\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2(\text{cc/g})$ とするとき、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、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、[1]～[10]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[12] 前記正極活物質は、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1(\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2(\text{cc/g})$ とするとき、 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 、及び $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、BET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]～[10]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[1 3]

正極活物質以外のリチウム化合物を含む正極と、
負極と、
セパレータと、
リチウムイオンを含む非水系電解液と、
を有する非水系リチウム蓄電素子であって、
前記正極は、正極集電体と、前記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、
前記負極は、貫通孔を持たない負極集電体と、前記負極集電体の両面上に設けられた、負極活物質を含む第 1 及び第 2 負極活物質層とを有し、
前記第 1 及び第 2 負極活物質層は、それぞれリチウムイオンを吸蔵しており、
前記負極集電体の第 1 面上に設けられた前記第 1 負極活物質層の固体⁷L i-NMR スペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した前記第 1 負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、前記第 1 面の裏面である前記負極集電体の第 2 面上に設けられた前記第 2 負極活物質層の固体⁷L i-NMR スペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した第 2 負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 $C V$ が 0.001 以上 0.50 以下であり、かつ、前記非水系リチウム蓄電素子に対して、環境温度 25°C 、セル電圧 $2.2\text{ V} \sim 3.8\text{ V}$ 、 300°C のレートで充放電サイクルを $60,000$ 回行ったときに、前記 $60,000$ 回の充放電サイクル後の内部抵抗を R_b (Ω)、かつ、前記充放電サイクルを開始する前の内部抵抗を R_a (Ω) としたとき、 R_b/R_a が 0.9 以上 2.0 以下である前記非水系リチウム蓄電素子。

[1 4] 前記正極の無孔状の正極集電体の両面に前記活物質が塗布されており、

前記負極の無孔状の負極集電体の両面に、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質が塗布されており、

前記正極の一方の面 (C_x 面) の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2) とし、もう片方の面 (C_y 面) の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2) とするとき、 C_{x1}/C_{y1} が 1.02 以上 1.35 以下であり、

前記 C_y 面と対向する前記負極の一方の面 (A_y 面) の負極活物質層の目付を A_{y1} (g/m^2) とし、もう片方の面 (A_x 面) の負極活物質層の目付を A_{x1} (g/m^2) とするとき、 A_{x1}/A_{y1} が 0.74 以上 0.98 以下であり、かつ、

前記 C_x 面の前記リチウム化合物の目付を C_{x2} (g/m^2) とし、前記 C_y 面の前記リチウム化合物の目付を C_{y2} (g/m^2) とするとき、 C_{x2} 及び C_{y2} は、それぞれ 0.10 以上 20.0 以下であり、かつ C_{y2}/C_{x2} が 0.10 以上 0.95 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蓄電素子。

[15] $(C_{x1} + C_{x2}) A_{x1} / (C_{y1} + C_{y2}) A_{y1}$ が 0.80 以上 1.32 以下である、[14] に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[16] 前記 C_x 面と前記 A_x 面が対向する、[14] 又は [15] に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[17] 前記 C_y 面が、下記式 (1) ~ (3) :

[化1]



{式中、 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、かつ X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、 $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。}

[化2]



(2)

{式中、 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、かつ 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。}、及び

[化3]



(3)

{式中、 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、かつ 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1種以上の化合物を含み、かつ、

前記 C_{y3} 面の単位質量当たりの前記式(1)～(3)で表される化合物の含有量を C_{y3} (mol/g) とするとき、 C_{y3} が 1.60×10^{-4} 以上 300×10^{-4} 以下である、[14]～[16]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[18] 前記 A_y 面に含有される前記式(1)～(3)で表される化合物の含有量を A_{y3} (mol/g) とするとき、 C_{y3}/A_{y3} が0.2以上2.0以下である、[17]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[19] 前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、酸化リチウム、又は水酸化リチウムである、[1]～[12]、[14]～[18]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[20] 前記リチウム化合物が炭酸リチウムであり、かつ、前記 C_x 面及び C_y 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積割合を $S_x\%$ 及び $S_y\%$ とするとき、 S_x 及び S_y は、それぞれ1以上4.0以下であり、かつ S_x/S_y が1.00以上2.00以下である、[14]～[19]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[21] 前記 C_x 面又は C_y 面を有する正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量を 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、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、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、[14]～[20]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[22] 前記 C_x 面又は C_y 面を有する正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量 V_1 (cc/g) が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ を満たし、MP法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_2 (cc/g) が $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、BET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、[14]～[20]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[23] 前記負極活物質に対する前記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]～[12]、[14]～[22]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[24] 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、[23]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[25] 前記負極活物質に対する前記リチウムイオンのドーピング量が、該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]～[12]、[14]～[22]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[26] 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、[25]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[27] 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]～[22]、[25]、[26]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[28] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子を含む蓄電モジュール。

[29] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子又は[28]の蓄電モジュールを含む電力回生システム。

[30] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子又は[28]の蓄電モジュールを含む電力負荷平準化システム。

[31] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子又は[28]の蓄電モジュールを含む無停電電源システム。

[32] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子又は[28]の蓄電モジュールを含む非接触給電システム。

[33] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子又は[28]の蓄電モジュールを含むエネルギーハーベストシステム。

[34] [1]～[27]の非水系リチウム蓄電素子又は[28]の蓄電モジュールを含む蓄電システム。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高負荷充放電サイクル特性に優れ、高出力かつ高エネルギー密度を有し、無孔状の正極集電体の両面に塗布された正極活物質層の電位変化を調整し、高温高電圧下における正極中に残存するリチウム化合物の過剰な分解で生じるガスを抑制し、無孔状の正極集電体及び無孔状の負極集電体を用いた非水系リチウム蓄電素子において、高負荷充放電サイクルにおける電解液中のイオンの偏在を緩和して抵抗上昇を抑制し、且つ高電圧下における正極中のリチウム化合物の分解を抑制してガス発生を抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の第三の態様に係る負極の模式側面図である。

[図2]図2は、本発明の第三の態様に係る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。

[図3]図3は、本発明の第四の態様に係る電極積層体中の正極活物質層 C_x 面及び C_y 面と、負極活物質層 A_x 面及び A_y 面の対向状態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] 非水系リチウム蓄電素子は一般に、正極、負極、セパレータ、電解液、及び外装体を主な構成要素とする。電解液としては、リチウム塩を溶解させた有機溶媒（以下、非水系電解液という。）を用いる。

本発明の非水系リチウム蓄電素子は以下の第一～第四の態様からなり、各態様は任意に組み合わせることができる。

[第一の態様]

本発明の非水系リチウム蓄電素子における第一の態様とは、

正極に活物質以外のリチウム化合物を含み、該リチウム化合物の平均粒子

径を X_1 とするとき、 $0.1\ \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0\ \mu\text{m}$ であり、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とするとき、 $2.0\ \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0\ \mu\text{m}$ であり、 $X_1 < Y_1$ であり、該正極中に含まれる前記リチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である、

非水系リチウム蓄電素子である。

[第二の態様]

又、本発明における第二の態様とは、

負極は、無孔状の負極集電体と、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、

該負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な炭素材料を含み、

正極の少なくとも1つは、無孔状の正極集電体と、該正極集電体の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、

該正極の一方の面 (C_y 面) の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2) とし、他方の面 (C_x 面) の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2) とするとき、 C_{y1}/C_{x1} は0.70以上0.98以下であり、

C_y 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m^2) とし、 C_x 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m^2) とするとき、 C_{y2} 及び C_{x2} は0.10以上20.0以下であり、 C_{y2}/C_{x2} は0.10以上1.0以下である、

非水系リチウム蓄電素子である。

[第三の態様]

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、該正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

負極は、貫通孔を持たない負極集電体と、該負極集電体の両面上に設けられた、負極活物質を含む第1及び第2負極活物質層とを有し、

該第1及び第2負極活物質層は、それぞれリチウムイオンを吸蔵しており、

該負極集電体の第1面上に設けられた該第1負極活物質層の固体 $^7\text{Li}-\text{N}$

MRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した該第1負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、かつ該第1面の裏面である該負極集電体の第2面上に設けられた該第2負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、該リチウムイオンを吸蔵した該第2負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 CV が、 0.001 以上 0.500 以下である、非水系リチウム蓄電素子である。

[第四の態様]

そして、本発明における第四の態様とは、

正極における無孔状の正極集電体の両面に前記活物質が塗布されており、負極における無孔状の負極集電体の両面に、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質が塗布されており、

正極の一方の面(C_x 面)の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2)とし、もう片方の面(C_y 面)の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2)とするとき、 C_{x1}/C_{y1} が 1.02 以上 1.35 以下であり、

該 C_y 面と対向する該負極の一方の面(A_y 面)の負極活物質層の目付を A_{y1} (g/m^2)とし、もう片方の面(A_x 面)の負極活物質層の目付を A_{x1} (g/m^2)とするとき、 A_{x1}/A_{y1} が 0.74 以上 0.98 以下であり、かつ

前記 C_x 面の該リチウム化合物の目付を C_{x2} (g/m^2)とし、該 C_y 面の該リチウム化合物の目付を C_{y2} (g/m^2)とするとき、 C_{x2} 及び C_{y2} は、それぞれ 0.10 以上 20.0 以下であり、かつ C_{y2}/C_{x2} が 0.10 以上 0.95 以下である、

非水系リチウム蓄電素子である。

以下、各態様についての実施形態について詳しく説明する。

[0014] 図3は、本発明の第四の実施形態における非水系リチウム蓄電素子における正極活物質層の面と負極活物質層の面との対向状態を示す。本発明の実施形態に係る非水系リチウム蓄電素子の外装体(15)には、正極と負極をセ

パレータ（１３）を介して積層して成る電極積層体（１４）が収納されている。

電極積層体（１４）において、少なくとも１つの正極は、無孔状の正極集電体（９）を含み、かつ無孔状の正極集電体（９）の両面に活物質が塗布されることにより、正極活物質層 C_x 面（７）を有する正極活物質層、及び正極活物質層 C_y 面（８）を有する正極活物質層が、それぞれ配置される。

電極積層体（１４）において、少なくとも１つの負極は、無孔状の負極集電体（１２）を含み、かつ無孔状の負極集電体（１２）の両面に、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質が塗布されることにより、負極活物質層 A_x 面（１０）を有する負極活物質層、及び負極活物質層 A_y 面（１１）を有する負極活物質層が、それぞれ配置される。

図３に示されるように、正極活物質層 C_x 面（７）と負極活物質層 A_x 面（１０）が、セパレータ（１３）を介して対向し、かつ／又は正極活物質層 C_y 面（８）と負極活物質層 A_y 面（１１）が、セパレータ（１３）を介して対向する。

図３には示されていないが、正極集電体の片面のみに正極活物質層が形成されている片面正極又は正極集電体の両面に正極活物質層が形成されている両面正極が、電極積層体の最も外側に配置されていてもよいし、負極集電体の片面のみに負極活物質層が形成されている片面負極又は負極集電体の両面に負極活物質層が形成されている両面負極が、電極積層体の最も外側に配置されていてもよい。

[0015] ＜正極＞

本発明の正極は、正極集電体と、その片面又は両面に存在する正極活物質層とを有する。また、本発明の第二及び第四の態様における正極の少なくとも１つは、無孔状の正極集電体と、その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] 本願明細書において、「無孔状の正極集電体」とは、少なくとも正極活物質層の塗工された領域において、リチウムイオンが正極集電体を通過して正

極の表裏でリチウムイオンが均一化する程度の孔を有しない正極集電体を意味する。したがって、本願発明の効果を奏する範囲内において、極めて小径又は微量の孔を有する正極集電体や、正極活物質層の塗工されていない領域に孔を有する正極集電体をも排除するものではない。

本発明における前記正極は、蓄電素子組み立て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、本発明では蓄電素子組み立て工程内で、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が、そのプレドープ方法としては、前記リチウム化合物を含む正極前駆体、負極、セパレータ、外装体、及び非水系電解液を用いて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。前記リチウム化合物は前記正極前駆体の正極集電体上に形成された正極活物質層に含有されることが好ましい。

ここで、本発明では、リチウムドープ工程前における正極状態のことを正極前駆体、リチウムドープ工程後における正極状態のことを正極と定義する。

[0017] [正極活物質層]

前記正極活物質層は、炭素材料を含む正極活物質を含有することが好ましく、これ以外に、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いてもよい。

また、正極前駆体の正極活物質層には、リチウム化合物が含有されることが好ましい。

[0018] [正極活物質]

前記正極活物質としては、炭素材料を含むことが好ましい。この炭素材料としては、カーボンナノチューブ、導電性高分子、又は多孔性の炭素材料を使用することがより好ましく、さらに好ましくは活性炭である。正極活物質には1種類以上の材料を混合して使用してもよく、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。

好ましくは前記正極活物質の総量に対する前記炭素材料の含有率が50質

量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。前記炭素材料の含有率が100質量%であることができるが、他の材料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。

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には特に制限はない。しかし、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) 高い入出力特性のためには、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、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。

以下、前記(1)活性炭1及び前記(2)活性炭2について、個別に順次説明していく。

[0019] (活性炭1)

活性炭1のメソ孔量 V_1 は、正極材料を蓄電素子に組み込んだときの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。一方で、正極の嵩密度の低下を抑える点から、 V_1 は 0.8 cc/g 以下であることが好ましい。前記 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。

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。一方で、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という点から、 V_2 は 1.0 cc/g 以下であることが好ましい。前記 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。

[0020] 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、 V_1/V_2 が 0.3 以上であることが好ましい。一方で、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、 V_1/V_2 は 0.9 以下であることが好ましい。より好ましい V_1/V_2 の範囲は $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 、更に好ましい V_1/V_2 の範囲は $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ である。

活性炭1の平均細孔径は、得られる蓄電素子の出力を最大にする点から、 $17 \text{ \AA}$ 以上であることが好ましく、 $18 \text{ \AA}$ 以上であることがより好ましく、 $20 \text{ \AA}$ 以上であることが最も好ましい。また容量を最大にする点から、活性炭1の平均細孔径は $25 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。

活性炭1のBET比表面積は、 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、他方、BET比表面積が $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、電極の強度を保つためにバインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる。

前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。

[0021] 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。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。

これらの原料を前記活性炭 1 とするための炭化及び賦活の方式としては、例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、スラリー方式、ロータリーキルン方式等の既知の方式を採用できる。

[0022] 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。

前記炭化方法により得られた炭化物の賦活方法としては、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法が好ましく用いられる。このうち、賦活ガスとして、水蒸気又は二酸化炭素を使用する方法が好ましい。

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、前記炭化物を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のが好ましい。

更に、前記炭化物の賦活処理に先立ち、予め前記炭化物を1次賦活してもよい。この1次賦活では、通常、炭素材料を水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて、900℃未満の温度で焼成してガス賦活する方法が、好

ましく採用できる。

前記炭化方法における焼成温度及び焼成時間と、前記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使用できる、前記の特徴を有する活性炭1を製造することができる。

[0023] 活性炭1の平均粒子径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

前記平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上であると、活物質層の密度が高いために電極体積当たりの容量が高くなる傾向がある。ここで、平均粒子径が小さいと耐久性が低いという欠点を招来する場合があるが、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上であればそのような欠点が生じ難い。一方で、平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であると、高速充放電には適合し易くなる傾向がある。前記平均粒子径は、より好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0024] (活性炭2)

活性炭2のメソ孔量 V_1 は、正極材料を蓄電素子に組み込んだときの出力特性を大きくする観点から、 0.8 cc/g より大きい値であることが好ましい一方、蓄電素子の容量の低下を抑える観点から、 V_1 は 2.5 cc/g 以下であることが好ましい。前記 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。

他方、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一方、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、 V_2 は 3.0 cc/g 以下であることが好ましい。前記 V_2 は、より好ましくは 1.0 cc/g より大きく 2.5 cc/g 以下、更に好ましくは 1.5 cc/g 以上 2.5 cc/g 以下である。

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く、 $3,200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。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、他方、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バインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる。

[0025] 前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質材料としては、通常活性炭原料として用いられる炭素源であれば特に限定されるものではなく、例えば、木材、木粉、ヤシ殻等の植物系原料；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を作製するのに適しており特に好ましい。

これらの原料を炭化する方式、或い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 $400\sim700^\circ\text{C}$ 程度で、 $0.5\sim10$ 時間程度焼成する方法が一般的である。

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あるが、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。

[0026] 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

～900℃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。

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。

活性炭2の平均粒子径は2μm以上20μm以下であることが好ましい。活性炭2の平均粒子径はより好ましくは3μm以上10μm以下である。

[0027] (活性炭の使用態様)

活性炭1及び2は、それぞれ、1種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前記した各々の特性値を混合物全体として示すものであってもよい。

前記の活性炭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。

正極活物質は、活性炭1及び2以外の材料（例えば、前記特定のV₁及び／若しくはV₂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%であることが最も好ましい。

正極活物質層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上限としては、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。一方、正極活物質の含有割合の下限としては、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。この範囲の含有割合と

することにより、好適な充放電特性を発揮する。

[0028] (リチウム化合物)

本明細書では、リチウム化合物は、リチウムを含有する物質を意味するが、蓄電素子の充放電時に電極中でファラデー反応又は非ファラデー反応に關与する活物質を除くものとする。

本実施形態におけるリチウム化合物としては、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選択される1種以上が好適に用いられる。中でも、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムがより好適であり、空気中での取り扱いが可能であり、かつ吸湿性が低いという観点から炭酸リチウムがさらに好適に用いられる。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空孔を形成するから、電解液の保持性に優れ、イオン伝導性に優れる正極を形成することができる。前記リチウム化合物の他に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、及び炭酸セシウムから選択されるアルカリ金属炭酸塩を1種以上用いることもできる。非水系電解液として、後述するLiPF₆等のリチウム塩を予め溶解させた電解液を用いる場合には、前記アルカリ金属炭酸塩を単独で用いることもできる。正極前駆体中に含まれるリチウム化合物は1種でもよく、2種以上のリチウム化合物を含んでいてもよく、リチウム化合物と他のアルカリ金属炭酸塩を混合して用いてもよい。

また、本実施形態の正極前駆体としては少なくとも1種のリチウム化合物を含んでいればよく、リチウム化合物の他に、下記式におけるMをNa、K、Rb、及びCsから選ばれる1種以上として、

M₂O等の酸化物、

MOH等の水酸化物、

MFやMCl等のハロゲン化物、

M₂(CO₂)₂等の蓚酸塩、

RCOOM （式中、 R は H 、アルキル基、又はアリール基である）等のカルボン酸塩

を1種以上含んでもよい。

また、正極前駆体は、 BeCO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、又は BaCO_3 から選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩、並びにアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属シュウ酸塩、及びアルカリ土類金属カルボン酸塩を1種以上含んでもよい。

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。

正極中に含まれるリチウム化合物の量は1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。更に好ましくは、2質量%以上30質量%以下である。リチウム化合物の量が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を吸着する十分な量の炭酸リチウムが存在するため高負荷充放電サイクル特性が向上する。リチウム化合物の量が50質量%以下であれば、非水系リチウム蓄電素子のエネルギー密度を高めることができる。

正極活物質層におけ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、10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、20質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。この範囲の含有割合とすることにより、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、両者相俟って高負荷充放電効率に優れる蓄電素子を与えることができ、好ましい。

[0029] [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、 $0.1\ \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0\ \mu\text{m}$ であり、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とすると、 $2.0\ \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0\ \mu\text{m}$ であり、 $X_1 < Y_1$ であることが好ましい。更に好ましくは、

、 X_1 の範囲は $0.5 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 5.0 \mu\text{m}$ であり、 $3.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ 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炭酸リチウム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。 X_1 が $10.0 \mu\text{m}$ 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 $2.0 \mu\text{m}$ 以上の場合、正極活物質間の電子伝導性を確保できる。 Y_1 が $20.0 \mu\text{m}$ 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出力特性を発現できる。 $X_1 < Y_1$ である場合、正極活物質間に生じる隙間に炭酸リチウムが充填されるため、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。

尚、上記の V_1 の上限値と下限値、及び V_2 の上限値と下限値については、それぞれ任意の組み合わせをすることができる。本明細書中、そのほかの構成要件同士との上限値と下限値の組み合わせについても同様である。

[0030] 本発明の第一の態様において、上記の X_1 、 Y_1 及び正極中に含まれるリチウム化合物の量の好ましい組み合わせとしては、

0.1 $\mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ 、

2.0 $\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ 、

かつリチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である。

又、好ましい組み合わせは、

0.2 $\mu\text{m} \leq X_1 \leq 7.0 \mu\text{m}$ 、

5.0 $\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 15.0 \mu\text{m}$ 、

かつリチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である。

又、好ましい組み合わせは、

$$0.3 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m},$$

$$5.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 15.0 \mu\text{m},$$

かつリチウム化合物の量が2質量%以上30質量%以下である。

又、好ましい組み合わせは、

$$0.3 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 5.0 \mu\text{m},$$

$$5.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 15.0 \mu\text{m},$$

かつリチウム化合物の量が2質量%以上30質量%以下である。

又、好ましい組み合わせは、

$$0.3 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m},$$

$$5.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 15.0 \mu\text{m},$$

かつリチウム化合物の量が2質量%以上30質量%以下である。

[0031] [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、マッピング像において最大輝度値に達する画素がなく、輝度値の平均値が最大輝度値の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。

[0032] [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、下記式にて算出される粒子径dを求める。(円周率を π とする。)

[数1]

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

得られた粒子径 d を用いて、下記式において体積平均粒子径 X_0 及び Y_0 を求める。

[数2]

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

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。

正極中に含有されたりチウム化合物は、約4.0V以上の高い電位に曝されると徐々に分解してガス化してしまい、発生したガスが電解液中のイオンの拡散を阻害するために抵抗上昇の原因になってしまう。そのため、リチウム化合物の表面にフッ素含有化合物からなる被膜を形成し、前記リチウム化合物の反応を抑制することが好ましい。

[0033] フッ素含有化合物の被膜の形成方法は特に限定されないが、高電位で分解するフッ素含有化合物を電解液中に含有させ、非水系リチウム蓄電素子に前記フッ素含有化合物の分解電位以上の高電圧を印加する方法や、分解温度以上の温度をかける方法等が挙げられる。

リチウム化合物表面に被覆するフッ素化合物の被覆率（正極表面SEM-EDX画像における酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_1 ）は40%以上99%以下であることが好ましい。被覆率が40%以上であれば、リチウム化合物の分解を抑制することができる。被覆率が99%以下であれば正極近傍を塩基性に保つことができるため、高負荷サイクル特性に優れる。

被覆率の測定方法としては、正極表面のSEM-EDXにより得られる元

素マッピングにおいて、輝度値の平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対してフッ素マッピングの面積重複率を算出することで求められる。

SEM-EDXの元素マッピングの測定条件は特に限定されないが、画素数は 128×128 ピクセル～ 512×512 ピクセルの範囲であることが好ましく、マッピング像において最大輝度値に達する画素がなく、輝度値の平均値が最大輝度値の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。

正極断面のSEM-EDXにより得られた元素マッピングにおいて、輝度値の平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_2 が10%以上60%以下であることが好ましい。 A_2 が10%以上であれば、リチウム化合物の分解を抑制することができる。 A_2 が60%以下であれば、リチウム化合物の内部までフッ素化されていない状態であるため、正極近傍を塩基性に保つことができ、高負荷サイクル特性に優れる。

[0034] 正極前駆体に含有させたりチウム化合物を酸化分解し、負極で還元することにより負極にリチウムイオンをプレドープすることができる。正極前駆体中のリチウム化合物を完全に分解するために、例えば高電圧を長い時間印加し続けてもよい。しかしながら、高電圧を長時間印加すると電解液及び電解質の分解を招き、抵抗が上昇することがある。そのため、高出力な非水系リチウム蓄電素子を得るためには、電解液及び電解質の分解が生じる前に高電圧の印加を停止し、リチウム化合物の分解を防止することが好ましい。しかしながら、高電圧の印加を停止すると、正極中にリチウム化合物が残存し、それらは高温高電圧下に曝されると徐々に分解し、ガスが発生することにより抵抗上昇につながる可能性がある。この点に関し、本願発明者らは、正極集電体が無孔状の正極集電体であれば、正極集電体をリチウムイオンが通過できないために、その正極集電体の表裏面で正極活物質層の目付を変化させることにより正極の電位をコントロールすることが可能であることを見出した。孔を通じてリチウムイオンが正極の表裏で均一化する程度に正極集電体に孔がある場合には、上記効果が得られない。以上の観点より、本発明の第二

の態様において、正極集電体のうち少なくとも正極活物質層が塗工された領域は無孔状であり、正極集電体のうち正極活物質が塗工されていない余剰部分には孔があってもよいし、無くてもよい。

- [0035] 正極の一方の面 (C_y 面) の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2) とし、もう片方の面 (C_x 面) の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2) とするとき、 C_{y1}/C_{x1} は 0.70 以上 0.98 以下であり、 C_y 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m^2) とし、 C_x 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m^2) とするとき、 C_{y2} 及び C_{x2} は 0.10 以上 20.0 以下であり、 C_{y2}/C_{x2} は 0.10 以上 1.0 以下であることが好ましい。つまり、目付の小さい面 (C_y 面) では充放電による電位変化が大きくなり、正極中に残存するリチウム化合物の分解が優先的に起こるが、 C_y 面に含まれるリチウム化合物量を目付の大きい面 (C_x 面) よりも小さくすることで、高温高電圧下における C_y 面でのリチウム化合物の分解速度を抑制することができる。
- [0036] C_{y1}/C_{x1} が 0.70 以上であれば、 C_y 面及び C_x 面に対向する負極の利用域が同等であるため、高いエネルギー密度を実現できる。 C_{y1}/C_{x1} が 0.98 以下であれば、 C_y 面と C_x 面の電位変動幅を変化させることで残存するリチウム化合物の分解を抑制することができる。
- [0037] C_{y2} 及び C_{x2} は 0.10 以上 20.0 以下であることが好ましい。 C_{y2} 及び C_{x2} が 0.10 以上であれば、高負荷充放電サイクル特性に優れる。 C_{y2} 及び C_{x2} が 20.0 以下であれば、エネルギー密度を高めることができる。
- [0038] C_{y2}/C_{x2} は 0.10 以上 1.0 以下であることが好ましい。 C_{y2}/C_{x2} が 0.10 以上の場合、電解液や電解質の分解が生じにくいため、高出力特性を実現できる。 C_{y2}/C_{x2} が 1.0 以下の場合、電位変動の大きな A 面でのリチウム化合物の分解を抑制することができる。
- [0039] 本発明の第三の態様における正極活物質層の固体 ^7Li - NMR スペクトルにおいては、繰り返し待ち時間 10 秒とした測定により得られた -40 ppm $\sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲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 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲におけるピーク面積を b としたとき、 $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ であることが好ましい。 b/a は、より好ましくは $1.05 \leq b/a \leq 3.79$ 、さらに好ましくは $1.09 \leq b/a \leq 3.32$ 、特に好ましくは $1.14 \leq b/a \leq 2.86$ 、最も好ましくは $1.18 \leq b/a \leq 1.93$ 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。

前記 b/a を $1.04 \leq b/a \leq 5.56$ の範囲内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く、理論に限定されないが、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りリチウムイオンや付着したり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り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り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りリチウム化合物は、正極活物質間の電子伝導や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トラップすることにより、上述した理由により高負荷充放電サイクル特性が向上する。尚、本明細書では、「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というような状態を意味する。

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トラップ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や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。

[0040] 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。

[0041] (正極活物質層のその他の成分)

本発明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もよい。

前記導電性フィラーとしては、正極活物質よりも導電性の高い導電性炭素質材料を挙げることができる。このような導電性フィラーとしては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維、黒鉛、カーボンナノチューブ、これらの混合物等が好ましい。

正極活物質層における導電性フィラーの混合量は、正極活物質100質量

部に対して、0～20質量部が好ましく、1～15質量部の範囲が更に好ましい。導電性フィラーは高入力の観点からは混合する方が好ましい。しかし、混合量が20質量部よりも多くなると、正極活物質層における正極活物質の含有割合が少なくなるために、正極活物質層体積当たりのエネルギー密度が低下するので好ましくない。

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質量部以下である。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。結着剤の量が1質量%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。

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。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10質量部以下である。分散安定剤の量が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。

[0042] [正極集電体]

本発明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、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らない材料であれば特に制限はないが、金属箔が好ましい。本実施の形態の非水系リチウム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。

前記金属箔は凹凸や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。本発明の第二、及び第四の態様における正極集電体については、凹凸若しくは貫通孔を持たない通常の金属箔、又は上記で定義された「無孔状の正極集電体」として使用される限り、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、若しくは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よい。

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、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0043] [正極前駆体の製造]

本発明において、非水系リチウム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製し、この塗工液を正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正極前駆体を得ることが出来る。さらに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。

[0044] 前記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、次いで水又は有機溶媒、及び／又はそれらに結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又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、正極活物質を含む各種材料粉末を追加して調製してもよい。前記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。前記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、必要に応じてpH調整剤を添加してもよい。

[0045] 前記正極前駆体の塗工液の調製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出来る。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 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。また、周速 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ることなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

前記塗工液の分散度は、粒ゲージで測定した粒度が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは粒度が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒度が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下では、正極活物質を含む各種材料粉末の粒径以下のサイズとなり、塗工液作製時に材料を破碎していることになり好ましくない。また、粒度が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、塗工液吐出時の詰まりや塗膜のスジ発生等なく安定に塗工ができる。

[0046] 前記正極前駆体の塗工液の粘度 (η b) は、 $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。粘度 (η b) はより好ましくは $1,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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。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。また、 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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。

[0047] また、前記塗工液のT I 値 (チクソトロピーインデックス値) は、 1.1

以上が好ましい。T I 値はより好ましくは 1.2 以上、さらに好ましくは 1.5 以上である。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。

前記正極前駆体の塗膜の形成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出来る。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組成を調整してもよい。また、塗工速度は 0.1 m/分以上 100 m/分以下であることが好ましい。塗工速度はより好ましくは 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、安定に塗工出来る。他方、100 m/分以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

[0048] 前記正極前駆体の塗膜の乾燥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出来る。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させても良いし、多段的に温度を変えて乾燥させても良い。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、25℃以上 200℃以下であることが好ましく、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出来る。他方、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。

[0049] 前記正極前駆体のプレス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出来る。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 0.5 kN/cm 以上 20 kN/cm 以下が好ましく、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。他方、 20 kN/cm 以下であれば、正極前駆体に撓みやシワが生じることがなく、所望の正極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。また、プレスロール同士の隙間は所望の正極活物質層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。さらに、プレス速度は正極前駆体に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。また、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、使用する結着剤の融点マイナス 60°C 以上が好ましく、より好ましくは 45°C 以上、さらに好ましくは 30°C 以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス 50°C 以下が好ましく、より好ましくは 30°C 以下、さらに好ましくは 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、 90°C 以上 200°C 以下に加温することが好ましく、より好ましく 105°C 以上 180°C 以下、さらに好ましくは 120°C 以上 170°C 以下に加熱することである。また、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、 40°C 以上 150°C 以下に加温することが好ましく、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 以下に加温することである。

[0050] 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 10 mg を測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、温度 30°C から $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 250°C まで昇温し、昇温過程における吸熱ピーク温度が融点となる。

また、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。

[0051] 前記正極活物質層の厚みは、正極集電体の片面当たり $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記正極活物質層の厚さは、より好ましく

は片面当たり $25\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下である。この厚さが $20\ \mu\text{m}$ 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。他方、この厚さが $200\ \mu\text{m}$ 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、十分な出力特性が得られるとともに、セル体積を縮小することができ、従ってエネルギー密度を高めることができる。なお、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厚さとは、集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分の片面当たりの厚さの平均値をいう。

[0052] 後述のリチウムドーピング工程後の正極における正極活物質層の嵩密度は、 $0.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲である。正極活物質層の嵩密度が $0.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、高いエネルギー密度を発現でき、蓄電素子の小型化を達成できる。また、この嵩密度が $1.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、正極活物質層内の空孔における電解液の拡散が十分となり、高い出力特性が得られる。

[0053] 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°C 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 BET 1 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。

[0054] 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、Barr ett, Joyner, Halenda らにより提唱されたものである（非特許文献 1）。

[0055] MP 法とは、「t-プロット法」（非特許文献 2）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（非特許文献3）。

[0056] 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。

[0057] <負極>

本発明の負極は、負極集電体と、その片面又は両面に存在する負極活物質層と、を有する。

[負極活物質層]

負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる負極活物質を含む。これ以外に、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。

本願明細書において、「無孔状の負極集電体」とは、少なくとも負極活物質層の塗工された領域において、リチウムイオンが負極集電体を通過して負極の表裏でリチウムイオンが均一化する程度の孔を有しない負極集電体を意味する。したがって、本願発明の効果を奏する範囲内において、極めて小径又は微量の孔を有する負極集電体や、負極活物質層の塗工されていない領域に孔を有する負極集電体をも排除するものではない。また、本実施形態において、負極集電体のうち少なくとも負極活物質層が塗工された領域は無孔状であり、負極集電体のうち負極活物質が塗工されていない余剰部分には孔があってもよいし、無くてもよい。

[0058] 本発明の第三の態様において、負極集電体の第1面上に設けられた第1負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、-20ppm~60ppm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第1負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、かつ第1面の裏面である負極集電体の第2面上に設けられた第2負極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルについて、-20ppm~60ppm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第2負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 CV は、0.001以上0.500以下である。変動係数 CV は、好ましくは0.002以上0.400以下、より好ましくは0.004以上0.300以下、さらに好ましくは0.008以上0.250以下、特に好ましくは0.010以上0.200以下である。

[0059] 本発明の第三の態様における非水系リチウム蓄電素子は、正極活物質以外のリチウム化合物を含む正極と、さらに変動係数 CV を0.001以上0.500以下の範囲内に調整した負極とを用いることで、高い高負荷充放電サイクル特性を有する。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。

非水系リチウム蓄電素子の充放電に伴う負極活物質層の膨張・収縮の大きさは、負極活物質層中のリチウム量に比例するため、負極集電体の第1面上の第1負極活物質層中のリチウム量 q_1 と負極集電体の第2面上の第2負極活物質層中のリチウム量 q_2 が同じ場合（すなわち変動係数 $CV=0$ ）、負極活物質層の膨張・収縮による応力を緩和できず、負極活物質層に撓みが生じて、負極活物質層が負極集電体から剥離する。これにより、高負荷充放電サイクル特性が低下する。

他方、負極集電体の第1面上の第1負極活物質層中のリチウム量 q_1 と負極集電体の第2面上の第2負極活物質層中のリチウム量 q_2 が異なる場合（すなわち変動係数 $CV \neq 0$ ）、第1面上の第1負極活物質層と第2面上の第2負極活物質層の膨張・収縮の差により負極自体が湾曲することで応力を緩和でき、負極活物質層が負極集電体から剥離するのを抑制できる。これにより、高負荷充放電サイクル特性を向上できる。しかしながら、上記の範囲内に変動係数 CV を制御した負極であっても、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）が負極活物質層中の結着剤と反応することで負極活物質層の強度が低下し、高負荷充放電サイクル特性が低下する。これに対して、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、負極活物質層中の結着剤の結着力が低下するのを抑制でき、良好な高負荷充放電サイクル特性を発現できる。

変動係数 CV が 0.001 以上であれば、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴う負極活物質層の膨張・収縮による応力を負極自体の湾曲により緩和でき、負極活物質層が負極集電体から剥離することがないため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができる。他方、変動係数 CV が 0.500 以下であれば、負極自体の湾曲が大きくなりすぎることによって生じる、負極活物質層の負極集電体からの剥離を抑制でき、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことができ、かつ非水系リチウム蓄電素子自体の湾曲も抑制することができる。

[0060] 第1面上の第1負極活物質層と第2面上の第2負極活物質層の膨張・収縮の差によって負極自体に掛かる応力を緩和するという観点から、負極集電体の表面に形成された負極活物質層と、負極集電体の裏面に形成された負極活物質層とは、離間していることが好ましい。

[0061] 図1は、本発明の第三の態様における負極の模式的な側面図である。図1に示される負極(1)において、負極集電体(2)の第1面(3)上には第1負極活物質層(5)が形成され、第1面と反対側の負極集電体(2)の第2面(4)上には第2負極活物質層(6)が形成され、かつ第1負極活物質層(5)と第2負極活物質層(6)は離間している。

[0062] 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量 q_1 、 q_2 、及びこれらの変動係数 CV 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測定する。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、外部基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測定する。

負極集電体の第1面上に設けられた第1負極活物質層と負極集電体の第2面上に設けられた第2負極活物質層のそれぞれについて、上記の方法によって負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルを得る。得られたそれぞれの負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ 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、リチウム量 q_1 及び q_2 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及び／又は負極活物質層に含有される被膜若しくは堆積物等を含む負極活物質層の質量である。

得られる q_1 及び q_2 を用いて次数式(3)により、変動係数CVを算出する。

[数3]

$$\text{変動係数CV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_i - m)^2}{n}} / m \quad (3)$$

{式中、 m は、 q_1 と q_2 の算術平均であり、かつ n は、2である。}

[0063] [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。

本発明の第三の態様における負極活物質層は、負極集電体の表面及び裏面にそれぞれ形成された第1及び第2負極活物質層を含み、かつ第1及び第2負極活物質層中のリチウム量(q_1 , q_2)は、互いに異なる。

第1及び第2負極活物質層は、それぞれリチウムイオンを吸蔵しており、かつ互いのリチウム量 (q_1 , q_2) が異なる限り、以下で説明される負極活物質、負極集電体及び製造方法を用いて形成されることができる。

[負極活物質]

前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質を用いることができる。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例示される。好ましくは前記負極活物質の総量に対する前記炭素材料の含有率が50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。前記炭素材料の含有率が100質量%であることができるが、他の材料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。

[0064] 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。本明細書において、負極活物質にドーピングされたリ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。

前記炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素材料；易黒鉛化性炭素材料；カーボンブラック；カーボンナノ粒子；活性炭；人造黒鉛；天然黒鉛；黒鉛化メソフェーズカーボン小球体；黒鉛ウイスカ；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。

[0065] これらの中でも負極の抵抗を下げる観点から、前記炭素材料 1 種以上と、石油系のピッチ又は石炭系のピッチとを共存させた状態で熱処理をして得ることができる、ピッチ複合炭素材料が好ましい。熱処理を行う前に、ピッチの融点より高い温度において、前記炭素材料と前記ピッチとを混合してもよい。熱処理温度は、使用するピッチ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。熱処理を行う雰囲気としては、非酸化性雰囲気が好ましい。

前記ピッチ複合炭素材の好ましい例は、後述のピッチ複合炭素材料 1 a 及び 2 a である。これらの内どちらかを選択して使用しても良く、又はこれらの双方を併用してもよい。

ピッチ複合炭素材料 1 a は、BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料 1 種以上と石油系のピッチ又は石炭系のピッチとを共存させた状態で熱処理をして得ることができる。

前記炭素材料は、特に制限されるものではないが、活性炭やカーボンブラック、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。

[0066] - 複合炭素材料 1 a -

複合炭素材料 1 a は、BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料 1 種以上を該基材として用いた該複合炭素材料である。該基材は、特に制限されるものではないが、活性炭やカーボンブラック、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。

[0067] 本発明の第一、二及び四の態様においては、複合炭素材料 1 a 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 a の B E T 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 a の B E T 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。

[0068] 本発明の第三の態様においては、複合炭素材料 1 a を負極活物質に用いた負極活物質層における負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積は、 $20 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下であることが好ましい。この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積は、より好ましくは $25 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $1,000 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、さらに好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $500 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、特に好ましくは $33 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $400 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である。この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上であれば、非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを負極活物質層の単位体積当たりで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を示すことができる。他方、この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{cc}$ 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。

[0069] 複合炭素材料 1 a における該炭素質材料の該基材に対する質量比率は 10% 以上 200% 以下が好ましい。この質量比率は、好ましくは 12% 以上 180% 以下、より好ましくは 15% 以上 160% 以下、特に好ましくは 18% 以上 150% 以下である。炭素質材料の質量比率が 10% 以上であれば、該基材が有していたマイクロ孔を該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、良好なサイクル耐久性を示すことが出来る。また、炭素質材料の質量比率が200%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出来る。

[0070] 複合炭素材料1aの単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量は、530mAh/g以上2,500mAh/g以下であることが好ましい。より好ましくは620mAh/g以上2,100mAh/g以下、さらに好ましくは760mAh/g以上1,700mAh/g以下、特に好ましくは840mAh/g以上1,500mAh/g以下である。

リチウムイオンを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1a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蓄電素子の容量及びエネルギー密度が高くなる。

該ドーピング量が530mAh/g以上であれば、複合炭素材料1a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1a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。

一方で、ドーピング量が2,500mAh/g以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれがない。

[0071] 以下、複合炭素材料1aの好ましい例として、該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。

複合炭素材料1aは、BJH法により算出した直径20Å以上500Å以下の細孔に由来するメソ孔量を V_{m1} (cc/g)、MP法により算出した直径20Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m2} (cc/g) とするとき、 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ 、 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.650$

であることが好ましい。

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。

[0072] 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ピング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。また、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が維持できる。他方、メソ孔量 V_{m1} 及びマイクロ孔量 V_{m2} が下限以上 ($0.010 \leq V_{m1}$ 、 $0.001 \leq V_{m2}$) であれば、高い入出力特性が得られる。

[0073] 複合炭素材料 1 a 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。他方、高エネルギー密度にする点から、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。

[0074] 複合炭素材料 1 a の平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。下限については、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以上である。上限については、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。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。

[0075] 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。 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。他方

、 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。

[0076] 複合炭素材料1aは、前記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、該複合炭素材料Aは、(002)面の面間隔 d_{002} が3.60Å以上4.00Å以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ L_c が8.0Å以上20.0Å以下であるものが好ましく、 d_{002} が3.60Å以上3.75Å以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ L_c が11.0Å以上16.0Å以下であるものがより好ましい。

[0077] 上記の複合炭素材料1aの該基材として用いる前記活性炭としては、得られる複合炭素材料1aが所望の特性を発揮する限り、特に制限はない。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1μm以上15μm以下の活性炭粉末を用いることが好ましい。該平均粒子径は、より好ましくは2μm以上10μm以下である。

[0078] 本実施形態において規定する細孔分布範囲を有する複合炭素材料1aを得るためには、該基材に用いる活性炭の細孔分布が重要である。

該活性炭においては、BJH法により算出した直径20Å以上500Å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20Å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。

[0079] メソ孔量 V_1 については、 $0.050 \leq V_1 \leq 0.350$ がより好ましく、 $0.100 \leq V_1 \leq 0.300$ が更に好ましい。マイクロ孔量 V_2 については、 $0.005 \leq V_2 \leq 0.850$ がより好ましく、 $0.100 \leq V_2 \leq 0.800$ が更に好ましい。メソ孔量/マイクロ孔量の比率については、0

、 $0.22 \leq V_1 / V_2 \leq 1.5$ 、0がより好ましく、 $0.25 \leq V_1 / V_2 \leq 1.0$ 、0が更に好ましい。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、上記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足りるので、細孔構造を制御し易くなる。一方、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構造が容易に得られる。

[0080] 上記の複合炭素材料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。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、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）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。

[0081] 上記ピッチを用いる場合、該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該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、400℃以上で該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るものであるが、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～1

0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っているものと考えられる。

[0082] また、用いるピッチの軟化点は、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℃以下であるピッチには比較的低分子の化合物を多く含有し、従って該ピッチを用いると、活性炭内の細かい細孔まで被着することが可能となる。

上記の複合炭素材料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。

[0083] 複合炭素材料1aにおける該炭素質材料の該活性炭に対する質量比率が10%以上100%以下であるものが好ましい。この質量比率は、好ましくは15%以上80%以下でありである。炭素質材料の質量比率が10%以上であれば、該活性炭が有していたマイクロ孔を該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から、サイクル耐久性が損なわれることがない。また、炭素質材料の質量比率が100%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る結果から、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。

[0084] - 複合炭素材料2a -

複合炭素材料2a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種以上を前記基材として用いた前記複合炭素材料である。該

基材は、特に制限されるものではないが、天然黒鉛、人造黒鉛、低結晶黒鉛、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。

[0085] 複合炭素材料 2 a の B E T 比表面積は、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、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。この B E T 比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、リチウムイオンとの反応場を十分に確保できるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

[0086] 本実施形態に係る負極活物質の B E T 比表面積及びメソ孔量、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°C 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なう。ここで得られる吸着側の等温線を用いて、B E T 比表面積は B E T 多点法又は B E T 1 点法により、メソ孔量は前述の B J H 法により、マイクロ孔量も前述の M P 法により、それぞれ算出される。

[0087] 複合炭素材料 2 a の平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この平均粒子径は、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。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が向上できるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。他方、 $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、複合炭素材料 2 a と非水系電解液との反応面積が増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

[0088] 複合炭素材料 2 a における該炭素質材料の該基材に対する質量比率は 1% 以上 30% 以下が好ましい。この質量比率は、より好ましくは 1.2% 以上 25% 以下、さらに好ましくは 1.5% 以上 20% 以下である。炭素質材料の質量比率が 1% 以上であれば、該炭素質材料により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出来る。他方、炭素質材料の質量比率が 2

0%以下であれば、該炭素質材料と該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出来る。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

[0089] 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、50mAh/g以上700mAh/g以下であることが好ましい。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、特に好ましくは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蓄電素子の容量及びエネルギー密度が高くなる。

該ドーピング量が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。

一方で、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するおそれがない。

[0090] 以下、複合炭素材料2aの好ましい例として、該基材として黒鉛材料を用いた複合炭素材料2aについて説明していく。

[0091] 複合炭素材料2aの平均粒子径は1μm以上10μm以下であることが好ましい。この平均粒子径は、より好ましくは2μm以上8μm以下、さらに好ましくは3μm以上6μm以下である。平均粒子径が1μm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、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。他方、10μm以下であれば、複合炭素材料2aと非水系

電解液との反応面積が増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

[0092] 該基材として用いる前記黒鉛材料としては、得られる複合炭素材料 2 a が所望の特性を発揮する限り、特に制限はない。例えば人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛ウイスカ等を使用することができる。該黒鉛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。

[0093] 上記の複合炭素材料 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、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）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。

[0094] 複合炭素材料 2 a における該炭素質材料の該黒鉛材料に対する質量比率は 1 % 以上 10 % 以下が好ましい。この質量比率は、より好ましくは 1.2 % 以上 8 % 以下、さらに好ましくは 1.5 % 以上 6 % 以下、特に好ましくは 2 % 以上 5 % 以下である。炭素質材料の質量比率が 1 % 以上であれば、該炭素質材料により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出来る。他方、炭素質材料の質量比率が 20 % 以下であれば、該炭素質材料と該黒鉛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出来る。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

[0095] （負極活物質層のその他の成分）

本発明における負極活物質層は、必要に応じて、負極活物質の他に、導電

性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでいてもよい。

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 質量部以下である。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。

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 質量部以下である。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。結着剤の量が 1 質量%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。

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 P V P（ポリビニルピロリドン）、P V A（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。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 0 質量部以上 10 質量部以下である。分散安定剤の量が 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。

[0096] [負極集電体]

本発明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、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おこらな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。本実施の形態の非水系リチウム蓄電素子における負極集電体としては、銅箔が好ましい。

前記金属箔は凹凸や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。本発明の第三、及び第四の態様における負極集電体は、凹凸若しくは貫通孔を持たない通常の金属箔、又は上記で定義された「無孔状の負極集電体」として使用される限り、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、若しくは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よい。

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、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0097] [負極の製造]

負極は、負極集電体の片面上又は両面上に負極活物質層を有して成る。典型的な態様において負極活物質層は負極集電体に固着している。

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製し、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出来る。さらに得られた負極にプレスを施して、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。

塗工液の調製は、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、次いで水又は有機溶媒、及び／又はそれらに結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又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調

製してもよい。前記塗工液の調製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出来る。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 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。また、周速 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ることなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

[0098] 前記塗工液の粘度 (η_b) は、 $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。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。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。また、 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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。

また、前記塗工液の T_I 値 (チクソトロピーインデックス値) は、 1.1 以上が好ましく、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。 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。

前記塗膜の形成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出来る。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。また、塗工速度は 0.1 m/分 以上 100 m/分 以下であることが好ましく、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、安定に塗工出来る。他方、 100 m/分 以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

[0099] 前記塗膜の乾燥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出来る。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させても良いし、多段的に温度を変えて乾燥させても良い。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、25℃以上200℃以下であることが好ましい。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出来る。他方、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。

[0100] 前記負極のプレス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出来る。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0.5 kN/cm以上20 kN/cm以下が好ましく、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。他方、20 kN/cm以下であれば、負極に撓みやシワが生じることがなく、所望の負極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。また、プレスロール同士の隙間は所望の負極活物質層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。さらに、プレス速度は負極に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。また、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、使用する結着剤の融点マイナス60℃以上が好ましく、より好ましくは45℃以上、さらに好ましくは30℃以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス50℃以下が好ましく、より好ましくは30℃以下、さらに好ましくは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、90℃以上200℃以下に加温することが好ましく、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℃以下に加熱することである。また、結着剤にスチレン-ブタジエン共重合体（融点100℃）を用いた場合、40℃以上150℃以下に加温することが好ましく、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℃以下に加温することである。

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。

また、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] 負極活物質層の厚みは、片面当たり、5 μm 以上100 μm 以下が好ましい。前記負極活物質層の厚みの下限は、さらに好ましくは7 μm 以上であり、より好ましくは10 μm 以上である。前記負極活物質層の厚みの上限は、さらに好ましくは80 μm 以下であり、より好ましくは60 μm 以下である。この厚さが5 μm 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せず塗工性に優れる。他方、この厚さが100 μm 以下であれば、セル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、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厚さとは、集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分の片面当たりの厚さの平均値をいう。

[0102] 負極活物質層の嵩密度は、好ましくは0.30 g/cm^3 以上1.8 g/cm^3 以下であり、より好ましくは0.40 g/cm^3 以上1.5 g/cm^3 以下、さらに好ましくは0.45 g/cm^3 以上1.3 g/cm^3 以下である。嵩密度が0.30 g/cm^3 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。また、1.8 g/cm^3 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。

[0103] 複合炭素材料 1 a を負極活物質に用いた負極活物質層における負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積は、 $20 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下であることが好ましい。この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積は、より好ましくは $25 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $1,000 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、さらに好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $500 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、特に好ましくは $33 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $400 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である。この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上であれば、非水系電解液中のリチウムイオンとの反応サイトを負極活物質層の単位体積当たりで十分に多くできるため、これを用いた非水系リチウム蓄電素子は高い入出力特性を示すことができる。他方、この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{cc}$ 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。

[0104] 複合炭素材料 2 a を負極活物質に用いた負極活物質層における負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積は、 $1 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下であることが好ましい。この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 比表面積は、より好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $40 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、さらに好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $35 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下、特に好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $30 \text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である。この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 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の反応サイトを負極活物質層の単位体積当たりで十分に多くできるため、これを用いた非水系リチウム蓄電素子は高い入出力特性を示すことができる。他方、この負極活物質層の単位体積当たりの B E T 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。

[0105] 本明細書において、負極活物質層単位体積当たりの B E T 比表面積は以下

の方法により算出できる。

測定に用いるサンプルは、非水系リチウム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。

非水系リチウム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（ $v_{s, Li/Li^+}$ ）が $1.5\text{ V} \sim 3.5\text{ V}$ 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。

[0106] 図２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 BET 1 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。

[0107] 本実施形態に係る出荷時及び使用後の非水系リチウム蓄電素子における負極活物質のリチウムイオンのドーパ量 (mAh/g) は、例えば、以下のようにして知ることができる。

先ず、本実施形態に係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 Ar 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 (mAh/g) を算出すればよい。

[0108] 本実施形態に係る 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。

[0109] 本実施形態に係る分散度とは、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。

[0110] 本実施形態に係る粘度 (η_b)、及び T I 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°C 、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、T I 値は、 $\text{T I 値} = \eta_a / \eta_b$ 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。

[0111] <セパレータ>

正極前駆体及び負極は、セパレータを介して積層又は捲回され、正極前駆体、負極及びセパレータを有する電極積層体、又は電極捲回体が形成される。

前記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または両面に、有機または無機の微粒子からな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または無機の微粒子が含まれていてもよい。

セパレータの厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みとすることにより、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。他方、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることにより、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。

また、有機または無機の微粒子からなる膜は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みとすることにより、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。他方、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることにより、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。

[0112] <外装体>

外装体としては、金属缶、ラミネートフィルム等を使用できる。

前記金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。

前記ラミネートフィルムとしては、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／内装樹脂フィルムから成る3層構成のものが例示される。外層樹脂フィルムは、接触等により金属箔が損傷を受けることを防止するためのものであり、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。

[0113] <非水系電解液>

本実施形態における電解液は非水系電解液である。すなわちこの電解液は、後述する非水溶媒を含む。前記非水系電解液は、前記非水系電解液の総量を基準として、 0.5 mol/L 以上のリチウム塩を含有する。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。

本実施形態における非水系電解液は、リチウム塩として、例えば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiN

(SO_2CF_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 、 LiBF_4 等を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、 LiPF_6 及び／又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましい。

本実施形態に係る非水系電解液には少なくとも1種以上のリチウム塩を含有していればよく、リチウム塩の他にナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩から選ばれるアルカリ金属塩、又は、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩から選ばれるアルカリ土類金属塩を含有していてもよい。

非水系電解液中にリチウム以外の上記アルカリ金属塩を含有する場合、リチウムイオンよりもストークス半径の小さなナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンが高いイオン伝導度を有するために、非水系リチウム蓄電素子を低抵抗化することができる。非水系電解液中にリチウム以外の上記アルカリ土類金属塩を含有する場合、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンが2価の陽イオンであるために非水系リチウム蓄電素子を高容量化することができる。

リチウム塩以外の上記アルカリ金属塩、又は／及びアルカリ土類金属塩を非水系電解液中に含有させる方法は特に限定されないが、非水系電解液中に予めリチウム塩と、リチウム塩以外のアルカリ金属塩又は／及びアルカリ土類金属塩を溶解することもできるし、正極前駆体中に下記式におけるMをNa、K、Rb、及びCsから選ばれる1種以上として、

M_2CO_3 等の炭酸塩、

M_2O 等の酸化物、

MOH 等の水酸化物、

MF や MC l 等のハロゲン化物、

$M_2(CO_2)_2$ 等の蓚酸塩、

$RCOOM$ （式中、 R は H 、アルキル基、又はアリール基である）等のカルボン酸塩、

又は／及び、 $BeCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、又は $BaCO_3$ から選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩、並びにアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属シュウ酸塩、及びアルカリ土類金属カルボン酸塩を1種以上含有させ、後述のリチウムドーピング工程にて分解する方法等が挙げられる。

[0114] 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蓄電素子の容量を十分高くできる。また、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、伝導度が低下せず、出力特性も低下しないため好ましい。

非水系電解液中にリチウム塩以外の上記アルカリ金属塩、又は／及びアルカリ土類金属塩を含有する場合、それらの塩濃度の合計値が 0.5 mol/L 以上であることが好ましく、 $0.5\sim 2.0\text{ mol/L}$ の範囲であることがより好ましい。

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、エチルメチルカーボネート、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。

[0115] 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、非水系電解液の総量基準で、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。前記合計含有量が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。前記合計濃度が95質量%以下であれば、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。

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を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。

本実施形態では、抵抗への悪影響の少なさの観点、及び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、飽和環状スルトン化合物としては、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-ブタンスルトン又は2, 4-ペンタンスルトンが好ましく、不飽和環状スルトン化合物としては、1, 3-プロペンスルトン又は1, 4-ブテンスルトンが好ましく、その他のスルトン化合物としては、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）を挙げることができ、これらのうちから選択される少なくとも1種以上を選択することが好ましい。

[0116] 本実施形態に係る非水系リチウム蓄電素子の非水系電解液中のスルトン化合物の総含有量は、非水系電解液の総量を基準として、0.1質量%～15質量%であることが好ましい。非水系電解液中のスルトン化合物の総含有量

が0.1質量%以上であれば、高温における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。一方で、この総含有量が15質量%以下であれば、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。また、非水系リチウム蓄電素子の非水系電解液に存在するスルトン化合物の含有量は、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0.5質量%以上10質量%以下であり、更に好ましくは1質量%以上5質量%以下である。

前記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、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、これらのうちから選択される1種以上が好ましい。

[0117] 非水系電解液における環状ホスファゼンの含有率は、前記非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%～20質量%であることが好ましい。この値が0.5質量%以上であれば、高温における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。一方でこの値が20質量%以下であれば、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。

非環状含フッ素エーテルとしては、例えば $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 等が挙げられ、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。

[0118] 非環状含フッ素エーテルの含有量は、前記非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが更に好ましい。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蓄電素子を得られる。一方、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、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、前記の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。

含フッ素環状カーボネートについては、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）から選択して使用されることが好ましい。

フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量は、前記非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることが更に好ましい。フッ素原子を含有する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蓄電素子を得られる。他方、フッ素原子を含有する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、前記のフッ素原子を含有する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。

[0119] 環状炭酸エステルについては、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、前記非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることが更に好ましい。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蓄電素子を得られる。一方、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。

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、イプシロンカプロラクトン等を挙げることができる、これらのうちから選択される1種以上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が、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から、特に好ましい。

[0120] 環状カルボン酸エステルの含有量は、前記非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることが更に好ましい。環状酸無水物の含有量が0.5質量%以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での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蓄電素子が得られる。一方、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、前記の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。

環状酸無水物については、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選択される1種以上が好ましい。中でも工業的な入手のし易さによって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。

[0121] 環状酸無水物の含有量は、前記非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが更に好ましい。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蓄電素子が得られる。一方、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、前記の環状酸無水物は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0122] [組立工程]

組立工程で得られる電極積層体は、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、正極端子および負極端子を接続したものである。また電極捲回体は、正極前駆体及び負極を、セパレータを介して捲回して成る捲回体に正極端子及び負極端子を接続したものである。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はしないが、抵抗溶接や超音波溶接などの方法を用いることができる。

端子を接続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。乾燥方法に限定はないが、真空乾燥などにより乾燥する。残存溶媒は、正極活物質層または負極活物質層の重量あたり、1.5%以下が好ましい。残存溶媒が1.5%より多いと、系内に溶媒が残存し、自己放電特性を悪化させるため、好ましくない。

乾燥した電極積層体または電極捲回体は、好ましくは露点 -40°C 以下のドライ環境下にて、金属缶やラミネートフィルムに代表される外装体の中に収納し、開口部を1方だけ残した状態で封止することが好ましい。露点 -40°C より高いと、電極積層体または電極捲回体に水分が付着してしまい、系内に水が残存し、自己放電特性を悪化させるため、好ましくない。外装体の封止方法は特に限定しないが、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。

[0123] [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に、非水系電解液を注液する。注液工程の終了後に、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、ドープが不均一に進むため、得られる非水系リチウム蓄電素子の抵抗が上昇したり、耐久性が低下したりする。前記含浸の方法としては、特に制限されないが、例えば、注液後の非水系リチウム蓄電素子を、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。含浸工程終了後には、外装体が開口した状態の非水系リチウム蓄電素子を減圧しながら封止することで密閉する。

[0124] [リチウムドープ工程]

リチウムドープ工程において、好ましい工程としては、前記正極前駆体と負極との間に電圧を印加して前記リチウム化合物を分解することにより、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がプレドープされる。

この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；前記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。

[0125] [エージング工程]

リチウムドープ工程の終了後に、非水系リチウム蓄電素子にエージングを行うことが好ましい。エージング工程において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。

前記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。

[ガス抜き工程]

エージング工程の終了後に、更にガス抜きを行い、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。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蓄電素子の抵抗が上昇してしまう。

前記ガス抜きの方法としては、特に制限されないが、例えば、前記外装体を開口した状態で非水系リチウム蓄電素子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。

[0126] <高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇抑制 正極、負極の設計>

高負荷充放電サイクルにおいて、充放電に伴い電解液中のイオンは正極と負極の間を泳動、拡散する。充放電の負荷が大きいほど非水電解液中のイオンは速く泳動、拡散しなければならないため、正極、又は負極においてイオンの偏在が起きてしまい、非水系電解液中のリチウム塩濃度が低下するために抵抗上昇の原因となる。そのため、正極及び負極に保持される電解液量を高めることで高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができる。このとき、本発明の第四の態様において、正極の一方の面（ C_x 面）の正極活物質層の目付を C_{x1} （ g/m^2 ）とし、もう片方の面（ C_y 面）の正極活物質層の目付を C_{y1} （ g/m^2 ）とすると、 C_{x1}/C_{y1} を1.02以上1.35以下とし、 C_y 面と対向する負極の一方の面（ A_y 面）の負極活物質層の目付を A_{y1} （ g/m^2 ）とし、もう片方の面（ A_x 面）の負極活物質層の目付を A_{x1} （ g/m^2 ）とすると、 A_{x1}/A_{y1} を0.74以上0.98以下にすることで高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができる。

電極積層体が複数枚の正極及び負極から構成される場合には、電極積層体中の少なくとも1つの正極及び負極の組合せで C_{x1}/C_{y1} が1.02以上1.35以下且つ A_{x1}/A_{y1} が0.74以上0.98以下を満足すればよい。

なお、 C_{x1} 及び C_{y1} はそれぞれ5以上100以下であることが好ましく、より好ましくは10以上50以下である。 C_{x1} 及び C_{y1} が5以上であればエ

エネルギー密度を高めることができる。 C_{x1} 及び C_{y1} が100以下であれば出力特性に優れる。

また、 A_{x1} 及び A_{y1} はそれぞれ5以上100以下であることが好ましい。更に好ましくは10以上50以下である。 A_{x1} 及び A_{y1} が5以上であればエネルギー密度を高めることができる。 A_{x1} 及び A_{y1} が100以下であれば出力特性に優れる。

[0127] 電極内に保持される非水電解液量は活物質層の目付に比例するため、正極活物質層目付の大きい面（ C_x 面）と負極活物質層の目付が小さい面（ A_x 面）を対向させ、正極活物質層の目付が小さい面（ C_y 面）と負極活物質層の目付が大きい面（ A_y 面）を対向させることで、各電極間に保持される非水電解液のバランスが取れ、高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができる。しかしながら、正極及び負極電位変動は活物質層の目付に反比例して大きくなるため、前記 C_y 面においては電位変動が大きくなってしまう。そのため、高負荷充放電サイクルにおける非水電解液中のイオンの偏在による抵抗上昇は抑制できるものの、電位変動の大きな C_y 面が高電位に曝され、リチウム化合物の分解によるガス発生、抵抗上昇が起きてしまう。

上記を鑑み、 C_x 面のリチウム化合物の目付を C_{x2} （ g/m^2 ）とし、 C_y 面のリチウム化合物の目付を C_{y2} （ g/m^2 ）とすると、 C_{x2} 及び C_{y2} をそれぞれ0.10以上20.0以下とし、 C_{y2}/C_{x2} を0.10以上0.95以下とすることで、電位変動によるリチウム化合物の分解を抑制することができる。 C_{y2}/C_{x2} が0.10以上であれば高負荷充放電サイクルで生じるフッ素イオンを正極中のリチウム化合物により捕捉できるために抵抗上昇を抑制することができる。 C_{y2}/C_{x2} が0.95以下であれば、高負荷充放電サイクルにおける C_y 面の電位変動を抑制することができ、リチウム化合物の分解抑制による抵抗上昇を抑制できる。 C_{x2} 及び C_{y2} が0.1以上であれば高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができる。 C_{x1} 及び C_{y1} が20.0以下であればエネルギー密度を高めることができる。

更に、 $(C_{x1} + C_{x2}) A_{x1} / (C_{y1} + C_{y2}) A_{y1}$ が0.80以上1.3

2以下であることが好ましい。 $(C_{x1} + C_{x2}) A_{x1} / (C_{y1} + C_{y2}) A_{y1}$ が0.80未満、又は1.32超の場合、高負荷充放電サイクルにおける C_y 面の電位変動が大きくなってしまい、リチウム化合物の分解により抵抗上昇してしまう。

[0128] 顕微ラマン分光測定により、正極活物質層に含まれる炭酸リチウムの分散状態を評価することができ、 C_x 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積を $S_x\%$ とし、 C_y 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積を $S_y\%$ とするとき、 S_x 及び S_y はそれぞれ1以上40以下であり、 S_x / S_y が1.00以上2.00以下であることが好ましい。 S_x / S_y が1.00以上であれば、高負荷充放電サイクルにおける電位変動の大きな C_y 面でのリチウム化合物の分解を抑制することができ、抵抗上昇を抑制できる。 S_x / S_y が2.00以下であれば、高温環境下でのガス発生を抑制することができる。

[0129] <高温環境下でのリチウム化合物の分解抑制 正極、負極の堆積物>

前記正極活物質層 C_y 面に、下記式(1)～(3)：

[化4]



{式中、 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、かつ X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、 $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は0又は1である。)である。}、

[化5]



{式中、 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、かつ 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。}、及び

[化6]



(3)

{式中、 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、かつ 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1種以上の化合物を含み、前記正極物質層 C_y 面の単位質量当たり含有量を C_{y3} (mol/g) とするとき、 C_{y3} が 1.60×10^{-4} 以上 300×10^{-4} 以下であることが好ましく、 5.0×10^{-4} mol/g 以上 150×10^{-4} 以下であることが更に好ましい。

C_y 面にリチウム化合物が含まれることで高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができるが、一方で前記リチウム化合物は高温高電圧環境下に曝されると徐々に分解してガス発生してしまう。そのため、前記式(1)～(3)で表される化合物を C_y 面に含むことで、高温高電圧環境下でのリチウム化合物の分解を抑制することができる。 C_{y3} が 1.60×10^{-4} 以上であれば高温耐久性に優れる。 C_{y3} が 300×10^{-4} 以下であれば、出

力特性に優れる。

[0130] 式(1)の特に好ましい化合物は、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OLi}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OLi}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOO Li}$ 、 $\text{LiOCOO C}_3\text{H}_6\text{OLi}$ 、 $\text{LiOCO OC}_2\text{H}_4\text{OCOO Li}$ 及び $\text{LiOCOO C}_3\text{H}_6\text{OCOO Li}$ で表される化合物である。

[0131] 式(2)の特に好ましい化合物は、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{LiOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{LiOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ で表される化合物である。

[0132] 式(3)の特に好ましい化合物は、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{HOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{HOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_3\text{H}_6\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ で表される化合物で

ある。

[0133] 式(1)～(3)で表される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、正極活物質層に前記化合物を混合する方法、正極活物質層に前記化合物を吸着させる方法、正極活物質層に前記化合物を電気化学的に析出させる方法等が挙げられる。中でも、非水系電解液中に、分解してこれらの前記化合物を生成し得る前駆体を含有させておき、蓄電素子を作製する工程における前記前駆体の分解反応を利用して、正極活物質層内に前記化合物を堆積させる方法が好ましい。

[0134] 式(1)～(3)で表される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種の有機溶媒を使用することが好ましく、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを使用することがさらに好ましい。

[0135] さらに、前記 C_y 面と対向する負極活物質層 A_y 面に前記式(1)～(3)に示す化合物を含み、その含有量を A_{y3} (mol/g)とすると、 C_{y3}/A_{y3} が0.2以上20以下であることが好ましい。 C_{y3}/A_{y3} が0.2以上であれば C_y 面でのリチウム化合物の分解を抑制でき、高温耐久性に優れる。 C_{y3}/A_{y3} が20以下であれば、出力特性に優れる。

[0136] <非水系リチウム蓄電素子の特性評価>

(静電容量)

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

まず、非水系リチウム蓄電素子と対応するセルを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 (C)とする。ここで得られた Q 及び電圧変化 ΔV_x (V)を用いて、静電容量 $F = Q / \Delta V_x = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出される値をいう。

ここで電流の放電レート（「Cレート」とも呼ばれる）とは、放電容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、一般に、上限電圧から下限電圧まで定電流放電を行う際、1時間で放電が完了する電流値のことを1Cという。本明細書では、上限電圧3.8Vから下限電圧2.2Vまで定電流放電を行う際に1時間で放電が完了する電流値のことを1Cとする。

[0137]（内部抵抗）

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

まず、非水系リチウム蓄電素子を25℃に設定した恒温槽内で、20℃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、サンプリング間隔を0.1秒とし、20℃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 V_o としたときに、降下電圧 $\Delta V = 3.8 - V_o$ から $R_a = \Delta V / (20\text{℃の電流値})$ として算出される値である。

（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_a （F）を用いて、電力量 $E = F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 7200$ により算出される値をいう。

[0138]（体積）

蓄電素子の体積は、特に指定はないが、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、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

されるが、この蓄電素子の体積 (V_x) は、このカップ成形部分の外寸長さ (l_x) と外寸幅 (w_x)、およびラミネートフィルムを含めた蓄電素子の厚み (t_x) により、 $V_x = l_x \times w_x \times t_x$ 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、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、この蓄電素子の体積 (V_y) は、角型の金属缶の外寸長さ (l_y) と外寸幅 (w_y)、外寸厚み (t_y) により、 $V_y = l_y \times w_y \times t_y$ 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、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、この蓄電素子の体積 (V_z) は、円筒型の金属缶の底面または上面の外寸半径 (r)、外寸長さ (l_z) により、 $V_z = 3.14 \times r \times r \times l_z$ で計算される。

[0139] (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容量維持率は、以下の方法によって測定する：先ず、非水系リチウム蓄電素子と対応するセルを 25°C に設定した恒温槽内で、 200°C 又は 300°C の電流値で 3.8V に到達するまで定電流充電し、続いて 200°C 又は 300°C の電流値で 2.2V に到達するまで定電流放電を行う。前記充放電工程を 60000 回繰り返し、その後 20°C の電流値で電圧 4.5V に到達後、定電圧で 1 時間充電する。その後、上述の方法にて静電容量測定を行うことで F_b を求め、試験開始前の静電容量 F_a と比較することで、試験開始前に対する高負荷充放電サイクル試験後の容量維持率が求められる。この時、 F_b / F_a が 1.01 以上であれば、例えば長期間充放電を行った蓄電素子でも十分な容量のエネルギーを取り出すことができるため、蓄電素子の交換サイクルを延ばすことができるため好ましい。

(高負荷充放電サイクル後の抵抗変化率)

高負荷充放電サイクルを 60000 回繰り返した後、上記内部抵抗の測定方法に従い高負荷充放電サイクル後の内部抵抗 R_b を測定する。 R_b / R_a を高負荷充放電サイクル後の抵抗変化率とする。本発明の第三の態様におい

ては、高負荷充放電サイクル試験後の抵抗変化率 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変化率が 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蓄電素子の特性が維持されるため、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。

[0140] (高温保存試験後のガス発生量)

本明細書中、高温保存試験時のガス発生量は、以下の方法によって測定する：

先ず、非水系リチウム蓄電素子と対応するセルを 25℃ に設定した恒温槽内で、100C の電流値で 4.0V に到達するまで定電流充電し、次いで、4.0V の定電圧を印加する定電圧充電を 10 分間行う。次いで、非水系リチウム蓄電素子を 60℃ 環境下に保存し、2 週間毎に 60℃ 環境下から取り出し、前述の充電工程にてセル電圧を 4.0V に充電した後、再び非水系リチウム蓄電素子を 60℃ 環境下で保存する。この工程を繰り返し行い、保存開始前のセル体積 V_a 、保存試験 2 か月後のセル体積 V_b をアルキメデス法によって測定する。アルキメデス法による体積測定に用いる溶媒としては特に限定されないが、電気伝導度が $10 \mu S / cm$ 以下であり、非水系リチウム蓄電素子を浸漬させた場合に電気分解が起こらない溶媒を用いることが好ましい。例えば、純水、フッ素系不活性液体が好適に用いられる。特に、高い比重を持ち、優れた電気絶縁性を持つという観点から、フッ素系不活性液体、例えばフロリナート（商標登録、スリーエムジャパン株式会社）FC-40、FC-43 等が好適に用いられる。 $V_b - V_a$ がセル電圧 4.0V 及び環境温度 60℃ において 2 か月間保存した際に発生するガス量であり、前記静電容量 F_a で規格化した値 $B = (V_b - V_a) / F_a$ が高温保存試験での規格化発生ガス量である。

[0141] 高温保存試験後のセルに対して、上記内部抵抗の測定方法に従い得られる抵抗値を高温保存試験後の内部抵抗 R_c (Ω) とする。

[0142] 本実施形態の非水系リチウム蓄電素子は、上記により測定されるセル電圧 3.8 V での内部抵抗を R_c (Ω)、保存前の内部抵抗を R_a (Ω)、保存前の静電容量を F_a (F) としたとき、以下の条件 (a) および (b) :

(a) R_c / R_a が 3.0 以下である、並びに

(b) セル電圧 4 V 及び環境温度 60°C において 2 か月間保存したときに発生するガス量 $V_b - V_a$ (cc) を、静電容量 F_a で規格化した値 B が $5 \times 10^{-3} \text{ cc} / \text{F}$ 以下であるの両方を同時に満たすことが好ましい。

[0143] 条件 (a) について、 R_c / R_a は、高温環境下に長時間曝された場合に、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 以下であり、より好ましくは 1.5 以下であり、更に好ましくは 1.2 以下である。 R_c / R_a が上記の上限値以下であれば、長期間安定して優れた出力特性を得ることができるため、デバイスの長寿命化につながる。

[0144] 条件 (b) について、セル電圧 4.0 V 及び環境温度 60°C において 2 か月間保存した際に発生するガス量を、静電容量 F_a で規格化した値 B は、発生したガスにより素子の特性を低下させないとの観点から、25°C において測定した値として、 $30 \times 10^{-3} \text{ cc} / \text{F}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $15 \times 10^{-3} \text{ cc} / \text{F}$ 以下であり、更に好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ cc} / \text{F}$ 以下である。上記の条件下で発生するガス量が上記の上限値以下であれば、デバイスが長期間高温に曝された場合であっても、ガス発生によってセルが膨張するおそれが低減される。そのため、十分な安全性及び耐久性を有する蓄電素子を得ることができる。

[0145] <電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。

以下に記載する SEM-EDX、ラマン、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。正極の洗浄方法については、正極表面に付着した電解質を洗い流せばよいため、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、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、正極重量の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（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。）させた後に、前記SEM-EDX、ラマン、XPSの解析を実施する。

後述するイオンクロマトグラフィーについては、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。

前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、 ^7Li -固体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。

[0146] [走査型電子顕微鏡-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1000倍～4000倍にして測定した正極表面のSEM-EDX画像による酸素マッピングにより判別できる。SEM-EDX画像の測定例として、加速電圧を10kV、エミッション電流を10 μA 、測定画素数を256×256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、マッピング像において最大輝度値に達する画素がなく、輝度値の平均値が最大輝度値

の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、輝度値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。

[0147] [顕微ラマン分光]

炭酸イオンからなる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表面のラマンイメージングにより判別できる。測定条件の例として、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1800gr/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にて測定することができる。測定したラマンスペクトルについて、1071～1104cm⁻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、頻度を積算するが、この時に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前記炭酸イオンの頻度分布から差し引く。

[0148] [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。測定条件の例として、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スキャン：58.70eV、帯電中和有り、スイープ数をナロースキャン：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スキャン：0.25eVの条件にて測定できる。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1.0kV、2mm $\times$ 2mmの範囲を1分間（SiO₂換算で1.25nm/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、Li1sの結合エネルギー50～54eVのピークをLiO₂またはLi-C結合、55～60eVのピークをLi

F 、 Li_2CO_3 、 $Li_xPO_yF_z$ (x 、 y 、 z は1～6の整数)、 $C1s$ 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 CO_3^{2-} 、C-F結合、 $O1s$ の結合エネルギー527～530 eVのピークを O^{2-} (Li_2O)、531～532 eVのピークをCO、 CO_3 、OH、 PO_x (x は1～4の整数)、 SiO_x (x は1～4の整数)、533 eVのピークをC-O、 SiO_x (x は1～4の整数)、 $F1s$ 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、 $Li_xPO_yF_z$ (x 、 y 、 z は1～6の整数)、 PF_6^- 、 $P2p$ の結合エネルギーについて、133 eVのピークを PO_x (x は1～4の整数)、134～136 eVのピークを PF_x (x は1～6の整数)、 $Si2p$ 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 (x 、 y は任意の整数)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。前記で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。

[0149] [イオンクロマトグラフィー]

正極の蒸留水洗浄液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、また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、質量分析計や荷電化粒子検出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、XPSの解析結果から同定されたりチウム化合物を基に適切なカラム、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。

[0150] <アルカリ金属元素の定量方法 ICP-MS>

測定試料について、濃硝酸、濃塩酸、王水等の強酸を用いて酸分解し、得られた溶液を2%～3%の酸濃度になるように純水で希釈する。酸分解については、適宜加熱、加圧し分解することもできる。得られた希釈液をICP-MSにより解析するがこの際に内部標準として既知量の元素を加えておくことが好ましい。測定対象のアルカリ金属元素が測定上限濃度以上になる場合には、希釈液の酸濃度を維持したまま更に希釈することが好ましい。得られた測定結果に対し、化学分析用の標準液を用いて予め作成した検量線を基に、各元素を定量することができる。

[0151] <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重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 cm²以上200 cm²以下であることが好ましく、更に好ましくは25 cm²以上150 cm²以下である。面積が5 cm²以上あれば測定の再現性が確保される。面積が200 cm²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、エタノール、アセトン、酢酸メチル等の極性溶媒が好適に用いられる。

[0152] 正極の洗浄方法は、正極の重量に対し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

容器に蓋をするなど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：0～10kPa、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、その時の正極の重量を M_0 （g）とする。続いて、正極の重量の100倍（100 M_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100 M_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。この時の正極の重量を M_1 （g）とし、続いて、得られた正極の集電体の重量を測定するため、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重量を M_2 （g）とすると、正極中に含まれるリチウム化合物の質量% Z は、（4）式にて算出できる。

[数4]

$$Z = 100 \times [1 - (M_1 - M_2) / (M_0 - M_2)] \quad (4)$$

[0153] <正極活物質層の目付、リチウム化合物量の定量方法 C_{x1} 、 C_{y1} 、 C_{x2} 、 C_{y2} の算出>

上述の様に上記極性溶媒で洗浄し、真空乾燥後に得られた正極を半分に切断し、一方を正極 C_{x0} とし、残りを正極 C_{y0} とし、面積をそれぞれ X_C （ m^2 ）及び Y_C （ m^2 ）とする。スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて正極 C_{x0} の C_y 面の正極活物質層、及び正極 C_{y0} の C_x 面の正極活物質層を取り除き、正極 C_{x0} の重量を M_{0x} （g）、及び正極 C_{y0} の重量を M_{0y} （g）とする。続いて、正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} をそれぞれの重量の100～150倍の蒸留水に3日間以上十分に浸漬させる。浸漬の間、蒸留水が揮発しないよう容器に蓋

をすることが好ましく、リチウム化合物の溶出を促進させるために時折水溶液を攪拌させることが好ましい。3日間以上浸漬させた後、蒸留水から正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} を取り出し、上記のエタノール洗浄と同様に真空乾燥する。真空乾燥後の正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} の重量をそれぞれ M_{1x} (g) 及び M_{1y} (g) とする。続いて、得られた正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} の集電体の重量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} に残った正極活物質層を取り除く。得られた正極集電体の重量を M_{2x} (g) 及び M_{2y} (g) とすると、正極 C_{x0} の正極活物質層の目付 C_{x1} (g/m²)、及び正極 C_{y0} の正極活物質層の目付 C_{y1} (g/m²) は(5)式にて算出できる。

[数5]

$$\begin{aligned} C_{x1} &= (M_{1x} - M_{2x}) / X_C, \text{ 及び} \\ C_{y1} &= (M_{1y} - M_{2y}) / Y_C \end{aligned} \quad (5)$$

C_{x0} の面積当たりリチウム化合物量 C_{x2} (g/m²) 及び C_{y0} の面積当たりリチウム化合物量 C_{y2} (g/m²) は、下式(6)にて算出できる。

[数6]

$$\begin{aligned} C_{x2} &= (M_{0x} - M_{1x}) / X_C, \text{ 及び} \\ C_{y2} &= (M_{0y} - M_{1y}) / Y_C \end{aligned} \quad (6)$$

[0154] なお、複数のリチウム化合物が正極活物質層に含まれる場合；リチウム化合物の他に、下記式においてMをNa、K、Rb、及びCsから選ばれる1種以上として、 M_2O 等の酸化物、 MOH 等の水酸化物、 MF や MCl 等のハロゲン化物、 $M_2(CO_3)_2$ 等の碳酸塩、 $RCOOM$ (式中、RはH、アルキル基、又はアリール基である) 等のカルボン酸塩を含む場合；並びに正極活物質層が、 $BeCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、及び $BaCO_3$ から選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩、又はアルカリ土類金属酸化物、アルカ

リ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属シ
ュウ酸塩、若しくはアルカリ土類金属カルボン酸塩を含む場合には、これら
の総量をリチウム化合物量として算出する。

[0155] <負極活物質層の目付の算出 A_{x1} 、 A_{y1} の算出>

負極活物質層の目付の定量方法を以下に記載する。前記アルゴンボックス
中で電極積層体から負極を切り出して有機溶媒で洗浄する。洗浄に使用する
有機溶媒としては、負極表面に堆積した電解液分解物を除去し、負極中のリ
チウムイオンと反応する溶媒がよく、特に限定されないが、メタノール、エ
タノール、イソプロパノール等のアルコール、又はこれらの混合溶媒が好適
に用いられる。測定する負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、更に好ましくは 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。

[0156] 負極の洗浄方法は、負極の重量に対し $50\sim100$ 倍のエタノール溶液に
負極を3日間以上十分に浸漬させる。浸漬の間、エタノールが揮発しないよ
う、例えば容器に蓋をすることが好ましい。3日間以上浸漬させた後、負極
をエタノールから取り出し、真空乾燥する。真空乾燥の条件は、温度： $100\sim200^\circ\text{C}$ 、圧力： $0\sim10\text{ kPa}$ 、時間： $5\sim20$ 時間の範囲で負極中
のエタノールの残存が1質量%以下になる条件とする。エタノールの残存量
については、真空乾燥後の負極をジメチルカーボネート、ジエチルカーボネ
ート、又はエチルメチルカーボネート等の有機溶媒に浸漬した後、前記有機
溶媒の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。

[0157] 真空乾燥後の負極を半分に切断し、一方を負極 A_{x0} とし、残りを負極 A_{y0}
とし、面積をそれぞれ $X_A\text{ (m}^2\text{)}$ 及び $Y_A\text{ (m}^2\text{)}$ とする。スパチュラ、ブラ
シ、刷毛等を用いて負極 A_{x0} の A_y 面の負極活物質層、及び負極 A_{y0} の A_x 面
の負極活物質層を取り除き、負極 A_{x0} の重量を $M_{0xA}\text{ (g)}$ 、及び負極 A_{y0}

の重量を M_{0yA} (g) とする。続いて、得られた負極 A_{x0} 及び負極 A_{y0} の集電体の重量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて負極 A_{x0} 及び負極 A_{y0} に残った負極活物質層を取り除く。得られた負極集電体の重量を M_{1xA} (g) 及び M_{1yA} (g) とすると、負極 A_{x0} の負極活物質層の目付 A_{x1} (g/m²)、及び負極 A_{y0} の負極活物質層の目付 A_{y1} (g/m²) は (7) 式にて算出できる。

[数7]

$$\begin{aligned} A_{x1} &= (M_{0xA} - M_{1xA}) / X_A, \text{ 及び} \\ A_{y1} &= (M_{0yA} - M_{1yA}) / Y_A \end{aligned} \quad (7)$$

実施例

[0158] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところを更に明確にする。しかしながら本発明は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

以下、第一の態様における実施形態について具体的に説明する。

<実施例 1>

<正極活物質の調製>

[調製例 1 a]

破碎されたヤシ殻炭化物を、小型炭化炉において窒素中、500℃において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、1 kg/hの水蒸気を予熱炉で加温した状態で前記賦活炉内へ導入し、900℃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。得られた活性炭を12時間通水洗浄した後に水切りした。その後、125℃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 aを得た。

この活性炭1 aについて、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装

置 (SALD-2000J) を用いて平均粒子径を測定した結果、 $12.7 \mu\text{m}$ 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) を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が $2330 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) が 0.52 cc/g 、マイクロ孔量 (V_2) が 0.88 cc/g 、 $V_1/V_2=0.59$ であった。

[0159] [調製例2a]

フェノール樹脂について、窒素雰囲気下、焼成炉中 600°C において2時間の炭化処理を行った後、ボールミルにて粉碎し、分級を行って平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ の炭化物を得た。この炭化物とKOHとを、質量比1:5で混合し、窒素雰囲気下、焼成炉中 800°C において1時間加熱して賦活化を行った。その後濃度 2 mol/L に調整した希塩酸中で1時間攪拌洗浄を行った後、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を行うことにより、活性炭2aを得た。

この活性炭2aについて、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000J) を用いて平均粒子径を測定した結果、 $7.0 \mu\text{m}$ 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) を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が $3627 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) が 1.50 cc/g 、マイクロ孔量 (V_2) が 2.28 cc/g 、 $V_1/V_2=0.66$ であった。

[0160] <炭酸リチウムの粉碎>

平均粒子径 $53 \mu\text{m}$ の炭酸リチウム 200 g を、アイメックス社製の粉碎機 (液体窒素ビーズミルLNM) を用い、液体窒素で -196°C に冷却化した後、ドライアイスビーズを用い、周速 10.0 m/s にて20分間粉碎した。 -196°C で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた炭酸リチウム1について平均粒子径を測定したところ $1.8 \mu\text{m}$ であった。

[0161] <正極前駆体の製造>

前記活性炭2aを正極活物質として用い、前記炭酸リチウム1をリチウム化合物として正極前駆体を製造した。

活性炭 2 a を 55.5 質量部、炭酸リチウム 1 を 32.0 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 PVPDF（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 $2,300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、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 $32\text{ }\mu\text{m}$ であった。前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 120°C で乾燥して正極前駆体 1（片面）及び正極前駆体 1（両面）を得た。得られた正極前駆体 1（片面）及び正極前駆体 1（両面）についてロールプレス機を用いて圧力 6 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。前記で得られた正極前駆体 1（片面）及び正極前駆体 1（両面）の正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、正極前駆体 1 の任意の 10 か所で測定した厚さの平均値から、アルミニウム箔の厚さを引いて求めた。その結果、正極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは $62\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0162] <負極活物質の調製 調製例 1 a₁>

市販のヤシ殻活性炭の BET 比表面積及び細孔分布を、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) を用いて、上述した方法によって測定した。その結果、BET 比表面積は $1,790\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) は 0.199 cc/g 、マイクロ孔量 (V_2) は 0.698 cc/g 、 $V_1/V_2=0.29$ 、そして平均細孔径は $20.1\text{ }\text{\AA}$ であった。

このヤシ殻活性炭 300 g をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、

石炭系ピッチ（軟化点：50℃）540g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）内に設置して、熱反応を行うことにより、複合多孔質炭素材料1a₁を得た。この熱処理は窒素雰囲気下で行い、600℃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℃まで冷却した後、複合炭素材料1a₁を炉から取り出した。

得られた複合炭素材料1a₁について、前記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は262m²/g、メソ孔量（V_{m1}）は0.186cc/g、マイクロ孔量（V_{m2}）は0.082cc/g、V_{m1}/V_{m2}=2.27であった。また、複合炭素材料1a₁において、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。

[0163] <負極の製造>

前記複合炭素材料1a₁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1a₁を84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6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を用いて、周速17m/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。その結果、粘度（η_b）は2,789mPa·s、T_I値は4.3であった。前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の電解銅箔の両面に塗工速度2m/sの条件で塗工し、乾燥温度120℃で乾燥して負極1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5kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスを実施した。前記で得られた負極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か所で測定した厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた。その結果、負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さ

は $40\ \mu\text{m}$ であった。

[0164] [負極単位重量当たり容量の測定]

前記で得られた負極 1 を $1.4\ \text{cm} \times 2.0\ \text{cm}$ ($2.8\ \text{cm}^2$) の大きさに 1 枚切り出し、銅箔の両面に塗工された負極活物質層の片方の層をスパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて除去して作用極とし、対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の体積比 1 : 1 混合溶媒に LiPF_6 を $1.0\ \text{mol/L}$ の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で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 (TOSCATE-3100U) を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

電気化学セルに対して、温度 25°C において、電流値 $0.5\ \text{mA/cm}^2$ で電圧値が $0.01\ \text{V}$ になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が $0.01\ \text{mA/cm}^2$ になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、 $1.6\ \text{mAh}$ であり、負極 1 の単位質量当たりの容量 (リチウムイオンのドーピング量) は $1460\ \text{mAh/g}$ であった。

[0165] <電解液の調製>

有機溶媒として、エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 33 : 67 (体積比) の混合溶媒を用い、全電解液に対して $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度比が 75 : 25 (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 $1.2\ \text{mol/L}$ となるようにそれぞれの電解質塩を溶解して非水系電解液 1 を得た。電解液 1 における $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度は、それぞれ、 $0.9\ \text{mol/L}$ 及び $0.3\ \text{mol/L}$ であった。

[0166] <非水系リチウム蓄電素子の作製>

得られた正極前駆体 1 を、正極活物質層が $10.0\ \text{cm} \times 10.0\ \text{cm}$ ($100\ \text{cm}^2$) の大きさに正極前駆体 1 (片面) を 2 枚、正極前駆体 1 (両面

）を19枚切り出した。続いて負極1を、負極活物質層が10.1cm×10.1cm（102cm²）の大きさに20枚切り出し、10.3cm×10.3cm（106cm²）のポリエチレン製のセパレータ（旭化成製、厚み10μm）40枚を用意した。これらを、最外層が正極前駆体1（片面）になるように、正極前駆体、セパレータ、負極の順にセパレータを挟んで正極活物質層と負極活物質層が対向するように積層し、電極積層体を得た。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、アルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。アルミラミネート包材の中に収納された電極積層体に、温度25℃、露点−40℃以下のドライエア環境下にて、前記非水系電解液約80gを大気圧下で注入し、非水系リチウム蓄電素子を合計2個作製した。続いて、減圧チャンバーの中に前記非水系リチウム蓄電素子を入れ、大気圧から−87kPa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−87kPaまで減圧した後、大気圧に戻す工程を4回繰り返したのち、15分間静置した。さらに、大気圧から−91kPa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。（それぞれ−95，−96，−97，−81，−97，−97，−97kPa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、非水系リチウム蓄電素子を減圧シール機に入れ、−95kPaに減圧した状態で、180℃で10秒間、0.1MPa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。

[0167] [リチウムドープ工程]

得られた非水系リチウム蓄電素子を、温度25℃、露点−60℃、酸素濃度1ppmのアルゴンボックス内に入れた。前記非水系リチウム蓄電素子のアルミラミネート包材の余剰部を切断して開封し、松定プレジジョン社製の電源（P4LT18−0.2）を用いて、電流値50mA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72時間

継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。リチウムドープ終了後、富士インパルス社製のヒートシール機（F A - 3 0 0）を用いてアルミラミネートを封止した。

〔エージング工程〕

リチウムドープ後の非水系リチウム蓄電素子をアルゴンボックスから取り出し、25℃環境下、50mAで電圧3.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、3.0V定電流放電を1時間行うことにより電圧を3.0Vに調整した。続いて、非水系リチウム蓄電素子を60℃の恒温槽に48時間保管した。

〔ガス抜き工程〕

エージング後の非水系リチウム蓄電素子を、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前記非水系リチウム蓄電素子を入れ、ダイヤフラムポンプ（KNF社製、N816.3KT.45.18）を用いて大気圧から-80kPa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蓄電素子を入れ、-90kPaに減圧した後、200℃で10秒間、0.1MPa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。

[0168] <非水系リチウム蓄電素子の評価>

〔静電容量F_aの測定〕

前記工程で得られた非水系リチウム蓄電素子の内の1個について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5V，360A）を用いて、2Cの電流値（1A）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分行った。その後、2.2Vまで2Cの電流値（1A）で定電流放電を施した際の容量をQ（C）とし、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出した静電容量F_aは、1677Fであった。

〔R_a・F_aの算出〕

前記工程で得られた非水系リチウム蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、20 Cの電流値（15 A）で3.8 Vに到達するまで定電流充電し、続いて3.8 Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で30分間行った。その後サンプリング時間を0.1秒とし、20 Cの電流値（15 A）で2.2 Vまで定電流放電を行い、放電カーブ（時間－電圧）を得た。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、降下電圧 $\Delta E = 3.8 - E_0$ 、及び $R = \Delta E / (\text{電流値 } 20 \text{ C})$ により内部抵抗 R_a を算出したところ、0.50 mΩであった。

静電容量 F と25℃における内部抵抗 R_a との積 $R_a \cdot F_a$ は0.84 Ω Fであった。

[電力量の算出]

上述した手法により非水系リチウム蓄電素子の体積を測定し、電力量を算出したところ43.7 Wh/Lであった。

[0169] [高負荷充放電サイクル試験]

前記工程で得られた非水系リチウム蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、200 Cの電流値（150 A）で3.8 Vに到達するまで定電流充電し、続いて200 Cの電流値で2.2 Vに到達するまで定電流放電を行う充放電工程を休止なしの条件で60000回繰り返した。サイクル終了後に20 Cの電流値（15 A）で4.5 Vまで充電し、その後定電圧充電を1時間継続した。その後静電容量 F_b を測定したところ1732 Fであり、 $F_b / F_a = 1.03$ であった。

[0170] <X₁、Y₁、A₁、A₂の算出>

[正極試料の調製]

前記工程で得られた残りの非水系リチウム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10

cm×5 cm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℃、圧力1 kPaの条件にて20時間乾燥し、正極試料1を得た。

[0171] [正極表面SEM及びEDX測定]

正極試料1から1 cm×1 cmの小片を切り出し、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 μ A
- ・測定倍率：2000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
- ・マッピング像において最大輝度値に達する画素がなく、輝度値の平均値が最大輝度値の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。

[0172] （SEM－EDXの解析）

得られた酸素マッピング及びフッ素マッピングに対し、画像解析ソフト（Image J）を用いて輝度値の平均値を基準に二値化した。この時の酸素マッピングの面積は全画像に対して16.7%であり、フッ素マッピングの面積は32.7%であった。前記二値化して得た酸素マッピングとフッ素マッピングの重複する面積は全画像に対して13.9%であり、酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率を A_1 （%）とすると、

$$A_1 = 100 \times 13.9 / 16.7 \text{ より } 83.2\% \text{ と算出できた。}$$

[0173] [正極断面SEM及びEDX測定]

正極試料1から1cm×1cmの小片を切り出し、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4kV、ビーム径500μmの条件にて正極試料1の面方向に垂直な断面を作製した。その後、上述の方法により正極断面SEM及びEDXを測定した。

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（Image J）を用いて画像解析することで X_1 及び Y_1 を算出した。得られた酸素マッピングに対し、輝度値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、下記式（1）にて算出される粒子径dを求めた。（円周率を π とする。）

[数8]

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

得られた粒子径dを用いて、下記式（2）において体積平均粒子径 X_0 及び Y_0 を求めた。

[数9]

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

正極断面の視野を変えて合計5ヶ所測定し、それぞれの X_0 及び Y_0 の平均値である平均粒子径 X_1 は $0.7 \mu\text{m}$ 、 Y_1 は $6.7 \mu\text{m}$ であった。

続いて、得られた正極断面のSEM-EDXについて、前記と同様に酸素マッピング及びフッ素マッピングを二値化し、酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_2 を算出したところ39.5%であった。

[0174] <リチウム化合物の定量>

前記得られた正極試料1を $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の大きさ（重量 0.256g ）に切り出し、 20g のメタノールに浸し、容器に蓋をして 25°C 環境下、3日間静置した。その後正極を取り出し、 120°C 、 5kPa の条件にて10時間真空乾燥した。この時の正極重量 M_0 は 0.250g であり、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、 25.00g の蒸留水に正極を含浸させ、容器に蓋をして 45°C 環境下、3日間静置した。その後正極を取り出し、 150°C 、 3kPa の条件にて12時間真空乾燥した。この時の正極重量 M_1 は 0.236g であり、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、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、正極集電体の重量 M_2 を測定したところ 0.099g であった。（4）式に従い正極中の炭酸リチウム量 Z を定量したところ9.3質量%であった。

[0175] <実施例2>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100mA で電圧 4.6V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.6V 定電圧充電を40時間継

続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 3>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 4>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196℃ に冷却化した後、φ 1.0 mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 10 分間粉碎したこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 5>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196℃ に冷却化した後、φ 1.0 mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 5 分間粉碎したこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 6>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196℃ に冷却化した後、φ 1.0 mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 3 分間粉碎したこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0176] <実施例 7>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196℃ に冷却化した後、φ 1.0 mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 20 分間粉碎し、非水系リチウム蓄電素子の充電を、45℃ 環境下、電流値 200 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 20 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 8>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

＜実施例 9＞

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 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 5 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0177] ＜実施例 10＞

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196℃ に冷却化した後、 $\phi 1.0$ mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 5 分間粉碎したこと以外は実施例 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

＜実施例 11＞

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 2 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 10 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

＜実施例 12＞

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 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 6 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 10 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

＜実施例 13＞

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 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 1 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 10 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 14>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 1 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 10 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0178] <比較例 1>

炭酸リチウムの粉碎を、25℃環境下、 ϕ 1.0 mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 5 分間粉碎したこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 2>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.6 V 定電圧充電を 40 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 3>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0179] <比較例 4>

炭酸リチウムの粉碎を、25℃環境下、 ϕ 1.0 mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 2 分間粉碎したこと以外は実施例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 5>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 6>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 7>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、45℃環境下、電流値 200 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 20 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0180] <比較例 8>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.6 V 定電圧充電を 40 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 9>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 10>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、0℃環境下、電流値 200 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 20 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 11>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到

達するまで定電流充電を行った後、続けて4.6 V定電圧充電を40時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例10と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例12>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値200 mAで電圧4.3 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3 V定電圧充電を10時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例10と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

実施例1～14、比較例1～12の非水系リチウム蓄電素子の評価結果を表1に示す。

[0181]

[表1]

	Fa [F]	Ra [mΩ]	Fa・Ra [ΩF]	E/V [Wh/L]	Fb [F]	Fb/Fa	X ₁ [μm]	Y ₁ [μm]	Z [%]	A ₁ [%]	A ₂ [%]
実施例1	1677	0.50	0.84	43.7	1732	1.03	0.7	6.7	9.3	83.2	39.5
実施例2	1652	0.53	0.87	42.4	1721	1.04	1.1	6.8	12.1	72.3	29.3
実施例3	1635	0.55	0.91	41.7	1704	1.04	1.3	7.0	18.7	55.1	18.8
実施例4	1663	0.51	0.85	43.0	1677	1.01	3.2	6.9	10.1	93.4	57.3
実施例5	1652	0.58	0.95	41.9	1680	1.02	5.1	6.7	13.5	86.6	46.5
実施例6	1646	0.63	1.03	39.9	1674	1.02	6.6	6.7	17.2	77.9	32.6
実施例7	1698	0.41	0.69	45.5	1753	1.03	0.3	7.1	3.5	97.4	58.1
実施例8	1688	0.45	0.77	44.5	1758	1.04	0.8	7.0	7.3	85.2	43.5
実施例9	1708	0.50	0.86	45.1	1757	1.03	1.2	7.1	9.7	72.4	33.1
実施例10	1674	0.55	0.93	42.4	1742	1.04	3.5	7.0	12.2	72.2	27.9
実施例11	1662	0.55	0.91	41.9	1736	1.04	6.3	6.9	19.1	43.3	12.5
実施例12	1725	0.49	0.84	45.5	1761	1.02	4.1	7.0	10.1	64.7	26.6
実施例13	1679	0.39	0.65	44.1	1768	1.05	5.8	6.9	15.6	49.1	15.9
実施例14	1637	0.43	0.70	42.4	1712	1.05	6.1	7.1	19.3	44.2	13.3
比較例1	1218	1.46	1.78	32.5	1165	0.96	10.7	7.2	21.1	36.7	7.5
比較例2	1071	1.74	1.86	26.5	1009	0.94	12.5	6.9	23.1	27.7	5.5
比較例3	896	1.85	1.65	23.1	822	0.92	12.5	6.9	23.1	14.9	3.8
比較例4	1063	1.37	1.46	27.3	986	0.93	13.1	7.0	24.7	32.7	5.7
比較例5	811	2.06	1.67	20.0	680	0.84	15.3	7.1	25.8	23.3	4.4
比較例6	554	2.90	1.61	13.3	340	0.61	16.4	6.9	27.3	15.3	5.2
比較例7	1330	1.31	1.74	35.3	1264	0.95	8.2	7.0	21.2	37.3	8.3
比較例8	1219	1.55	1.89	32.5	1144	0.94	8.8	7.1	23.2	32.2	5.8
比較例9	1161	1.73	2.00	30.5	1016	0.88	9.5	7.0	24.7	25.8	5.2
比較例10	896	2.32	2.07	22.7	693	0.77	12.2	6.9	23.4	24.3	4.3
比較例11	703	2.65	1.86	18.6	556	0.79	14.1	7.0	25.3	19.5	3.6
比較例12	511	3.08	1.58	11.6	309	0.61	15.3	7.2	25.9	11.2	1.5

[0182] <実施例15>

<炭酸リチウムの粉砕>

平均粒子径 $5.3\mu\text{m}$ の炭酸リチウム 200g を、アイメックス社製の粉砕機（液体窒素ビーズミルLNM）を用い、液体窒素で -196°C に冷却化し

た後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて30分間粉碎した。 -196°C で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた炭酸リチウム2について平均粒子径を測定したところ $3.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

<正極前駆体の製造>

前記活性炭1aを正極活物質として用い、前記炭酸リチウム2をリチウム化合物として正極前駆体を製造した。

活性炭1aを55.5質量部、炭酸リチウム2を32.0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社製の薄膜巡回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、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（ $\eta\text{ b}$ ）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（ $\eta\text{ b}$ ）は $2,100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は3.7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 $42\text{ }\mu\text{m}$ であった。前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 120°C で乾燥して正極前駆体2（片面）及び正極前駆体2（両面）を得た。得られた正極前駆体2（片面）及び正極前駆体2（両面）についてロールプレス機を用いて圧力 6 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。前記で得られた正極前駆体2（片面）及び正極前駆体2（両面）の正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、正極前駆体2の任意の10か所で測定した厚さの平均値から、アルミニウム箔の厚さを引いて求めた。その結果、正極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは $58\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0183] <負極活物質の調製 調製例2a₁>

市販の人造黒鉛のBET比表面積及び細孔分布を、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)を用いて、上述した方法によって測定した。その結果、BET比表面積は $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径は $4.8 \mu\text{m}$ であった。

この人造黒鉛300gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ(軟化点: 50°C)30g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、複合多孔質炭素材料2a₁を得た。この熱処理は窒素雰囲気下で行い、 1000°C まで12時間で昇温し、同温度で5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2a₁を炉から取り出した。

得られた複合炭素材料2a₁について、前記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は $6.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径は $4.9 \mu\text{m}$ であった。また、複合炭素材料2a₁において、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2.0%であった。

[0184] <負極の製造>

前記複合炭素材料2a₁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2a₁を84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6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 $2,326 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は2.7であった。前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 $10 \mu\text{m}$ の電解銅箔の両面に塗工速度 2 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120°C で乾燥して負極2を得た。得られた負極2についてロールプレス機を用いて圧力 5 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。前記で得られた負極2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 2 の任意の 10 か所で測定した厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた。その結果、負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

前記の方法にて単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量を測定したところ、 545 mAh/g であった。

<非水系リチウム蓄電素子の作製>

正極前駆体 2（片面）、正極前駆体 2（両面）、及び負極 2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手法にて非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0185] <実施例 16>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.6 V 定電圧充電を 40 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 15 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 17>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 15 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 18>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 10 分間粉碎したこと以外は実施例 15 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 19>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 5 分間粉碎したこと以外は実施例 15 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 20>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196°C に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて3分間粉碎したこと以外は実施例15と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例21>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196°C に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて20分間粉碎し、非水系リチウム蓄電素子の充電を、 45°C 環境下、電流値 200 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20時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例15と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0186] <実施例22>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を10時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例21と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例23>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 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5時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例21と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例24>

炭酸リチウムの粉碎を、液体窒素で -196°C に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて5分間粉碎したこと以外は実施例21と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例25>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を2時間継続

する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 24 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 26>

[0187] 非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 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 6 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 24 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 27>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 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 1 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 24 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例 28>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 1 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 24 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0188] <比較例 13>

炭酸リチウムの粉碎を、25℃環境下、 $\phi 1.0$ mm のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 5 分間粉碎したこと以外は実施例 15 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 14>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.6 V 定電圧充電を 40 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 13 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 15>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到

達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3V定電圧充電を10時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例13と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0189] <比較例16>

炭酸リチウムの粉碎を、25℃環境下、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速10.0 m/sにて2分間粉碎したこと以外は実施例13と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例17>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値200 mAで電圧4.3 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3 V定電圧充電を10時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例16と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例18>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値200 mAで電圧4.3 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3 V定電圧充電を10時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例16と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例19>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、45℃環境下、電流値200 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20時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例13と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例20>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値100 mAで電圧4.6 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.6 V定電圧充電を40時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例19と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0190] <比較例 2 1>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 19 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 2 2>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、0℃環境下、電流値 200 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 20 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 13 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 2 3>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.6 V 定電圧充電を 40 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 22 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<比較例 2 4>

非水系リチウム蓄電素子の充電を、電流値 200 mA で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 22 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

実施例 15～28、比較例 13～24 の非水系リチウム蓄電素子の評価結果を表 2 に示す。

[0191]

[表2]

	Fa [F]	Ra [mΩ]	Fa · Ra [ΩF]	E/V [Wh/L]	Fb [F]	Fb/Fa	X ₁ [μm]	Y ₁ [μm]	Z [%]	A ₁ [%]	A ₂ [%]
実施例15	1601	0.62	0.99	46.1	1653	1.03	1.2	13.3	9.8	87.4	41.5
実施例16	1547	0.66	1.03	43.1	1611	1.04	1.9	13.1	12.5	74.5	30.2
実施例17	1442	0.74	1.07	37.6	1502	1.04	2.0	12.3	18.1	53.4	18.2
実施例18	1452	0.69	1.01	37.9	1464	1.01	4.7	12.2	9.7	89.7	55.0
実施例19	1547	0.73	1.13	42.5	1573	1.02	8.7	13.1	13.9	89.2	47.9
実施例20	1542	0.79	1.22	40.5	1568	1.02	9.9	13.1	17.7	80.2	33.6
実施例21	1528	0.54	0.82	42.7	1578	1.03	0.5	12.6	3.5	96.4	57.5
実施例22	1458	0.62	0.91	38.4	1519	1.04	1.2	12.1	6.9	80.9	41.3
実施例23	1615	0.63	1.02	46.7	1661	1.03	2.1	13.2	10.1	75.3	34.4
実施例24	1598	0.69	1.10	44.8	1662	1.04	6.2	13.3	12.8	75.8	29.3
実施例25	1496	0.72	1.08	39.3	1562	1.04	9.9	12.6	18.9	42.9	12.4
実施例26	1584	0.63	1.00	44.4	1617	1.02	6.7	12.8	10.2	65.3	26.9
実施例27	1495	0.51	0.77	40.5	1575	1.05	8.9	12.4	15.3	48.1	15.6
実施例28	1532	0.54	0.83	43.1	1603	1.05	9.5	13.1	19.9	45.5	13.7
比較例13	1163	1.81	2.10	34.3	1112	0.96	18.9	13.3	22.2	38.5	7.9
比較例14	983	2.24	2.20	25.8	927	0.94	20.4	12.8	23.3	28.0	5.6
比較例15	798	2.45	1.96	21.2	732	0.92	19.2	12.4	22.6	14.6	3.7
比較例16	947	1.82	1.72	25.1	878	0.93	20.1	12.4	24.2	32.0	5.6
比較例17	715	2.76	1.97	18.0	600	0.84	23.0	12.3	25.0	22.6	4.3
比較例18	509	3.74	1.90	13.0	312	0.61	26.8	12.8	27.6	15.5	5.3
比較例19	1185	1.74	2.06	32.4	1126	0.95	12.6	12.4	20.8	36.6	8.1
比較例20	1131	1.97	2.23	32.3	1061	0.94	14.6	13.0	23.7	32.8	5.9
比較例21	1066	2.22	2.37	29.8	933	0.88	15.5	12.8	24.9	26.1	5.3
比較例22	798	3.07	2.45	20.8	617	0.77	18.7	12.4	22.9	23.8	4.2
比較例23	633	3.48	2.20	17.5	500	0.79	22.1	12.6	25.0	19.3	3.6
比較例24	474	3.93	1.86	11.5	287	0.61	25.5	13.0	26.4	11.4	1.5

[0192] <実施例1～28、比較例1～24の評価>

炭酸リチウムの粉碎を－196℃という極低温の条件で粉碎したことにより、粉碎時の温度上昇の影響を受けず、炭酸リチウム粒子表面の欠陥生成を抑制することができたと考えられる。その結果、炭酸リチウム粒子の再凝集

を抑制でき、炭酸リチウムの粒子が微細化された状態で正極活物質層中に分散し、正極活物質の隙間に炭酸リチウムが存在することで正極活物質間の電子伝導が確保され、高出力な非水系リチウム蓄電素子が得られたと考えられる。更に、炭酸リチウム粒子の表面で電解質である LiPF_6 が分解して生じるフッ素化合物が万遍なく堆積することができたため、高負荷充放電特性が改善したと考えられる。

[0193] <実施例 29>

平均粒子径 $73\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化リチウム 200 g を、アイメックス社製の粉砕機（液体窒素ビーズミル LNM）を用い、液体窒素で -196°C に冷却化した後、ドライアイスビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 60 分間粉砕した。 -196°C で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた水酸化リチウム 1 について平均粒子径を測定したところ $2.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

前記得られた水酸化リチウム 1 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手法にて非水系リチウム蓄電素子を作製した。得られた非水系リチウム蓄電素子を実施例 1 と同様に評価したところ、 F_a は 1540 F 、 R_a は $0.62\text{ m}\Omega$ 、 $F_a \cdot R_a$ は $0.95\text{ }\Omega\text{ F}$ 、 E/V は 38.2 Wh/L 、 F_b は 1588 F 、 F_b/F_a は 1.03 、 X_1 は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 Y_1 は $7.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 Z は 10.1% 、 A_1 は 79.3% 、 A_2 は 36.3% であった。

<比較例 25>

水酸化リチウムの粉砕を、 25°C 環境下、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて 5 分間粉砕し、リチウム化合物として用いたこと以外は実施例 29 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。得られた非水系リチウム蓄電素子を実施例 1 と同様に評価したところ、 F_a は 845 F 、 R_a は $2.54\text{ m}\Omega$ 、 $F_a \cdot R_a$ は $2.15\text{ }\Omega\text{ F}$ 、 E/V は 25.2 Wh/L 、 F_b は 808 F 、 F_b/F_a は 0.97 、 X_1 は $9.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 Y_1 は $7.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 Z は 22.1% 、 A_1 は 31.3% 、 A_2 は 6.0% であった。

<実施例 30>

平均粒子径 $83\ \mu\text{m}$ の酸化リチウム $200\ \text{g}$ を、アイメックス社製の粉砕機（液体窒素ビーズミル LNM）を用い、液体窒素で -196°C に冷却化した後、ドライアイスビーズを用い、周速 $10.0\ \text{m/s}$ にて 120 分間粉砕した。 -196°C で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた酸化リチウム 1 について平均粒子径を測定したところ $3.5\ \mu\text{m}$ であった。

前記得られた酸化リチウム 1 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手法にて非水系リチウム蓄電素子を作製した。得られた非水系リチウム蓄電素子を実施例 1 と同様に評価したところ、 F_a は $1620\ \text{F}$ 、 R_a は $0.59\ \text{m}\Omega$ 、 $F_a \cdot R_a$ は $0.96\ \Omega\text{F}$ 、 E/V は $40.1\ \text{Wh/L}$ 、 F_b は $1657\ \text{F}$ 、 F_b/F_a は 1.02 、 X_1 は $1.4\ \mu\text{m}$ 、 Y_1 は $7.0\ \mu\text{m}$ 、 Z は 12.1% 、 A_1 は 82.4% 、 A_2 は 42.2% であった。

[0194] <比較例 26>

酸化リチウムの粉砕を、 25°C 環境下、 $\phi 1.0\ \text{mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 $10.0\ \text{m/s}$ にて 5 分間粉砕し、リチウム化合物として用いたこと以外は実施例 30 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。得られた非水系リチウム蓄電素子を実施例 1 と同様に評価したところ、 F_a は $877\ \text{F}$ 、 R_a は $2.65\ \text{m}\Omega$ 、 $F_a \cdot R_a$ は $2.32\ \Omega\text{F}$ 、 E/V は $26.2\ \text{Wh/L}$ 、 F_b は $837\ \text{F}$ 、 F_b/F_a は 0.95 、 X_1 は $13.4\ \mu\text{m}$ 、 Y_1 は $7.0\ \mu\text{m}$ 、 Z は 23.8% 、 A_1 は 29.3% 、 A_2 は 4.7% であった。

[0195] <実施例 31>

<正極活物質の調製>

[調製例 1b]

破碎されたヤシ殻炭化物を、小型炭化炉において窒素中、 500°C において 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、 $1\ \text{kg/h}$ の水蒸気を予熱炉で加温した状態で前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。得られた活性炭を 12 時間通

水洗浄した後に水切りした。その後、125℃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30分間粉砕を行うことにより、活性炭1bを得た。

この活性炭1bについて平均粒子径を測定した結果、17.7μmであった。また、上述の通り細孔分布を測定した結果、BET比表面積が2289m²/g、メソ孔量(V₁)が0.56cc/g、マイクロ孔量(V₂)が0.82cc/g、V₁/V₂=0.68であった。

得られた活性炭1bを用いたこと以外は、実施例15と同様の手法にて非水系リチウム蓄電素子を作製した。得られた非水系リチウム蓄電素子を実施例1と同様に評価したところ、Faは1612F、Raは0.79mΩ、Fa・Raは1.27ΩF、E/Vは40.5Wh/L、Fbは1661F、Fb/Faは1.03、X₁は1.6μm、Y₁は7.1μm、Zは12.2%、A₁は81.1%、A₂は39.2%であった。

[0196] <比較例27>

[調製例1c]

ボールミルの粉砕を10分間行ったこと以外は実施例31と同様の手法にて活性炭1cを得た。

この活性炭1cについて平均粒子径を測定した結果、24.5μmであった。また、上述の通り細孔分布を測定した結果、BET比表面積が2216m²/g、メソ孔量(V₁)が0.52cc/g、マイクロ孔量(V₂)が0.83cc/g、V₁/V₂=0.63であった。

炭酸リチウムの粉砕を25℃環境下、φ1.0mmのジルコニアビーズを用い、周速10.0m/sにて2分間粉砕し平均粒子径16.5μmの炭酸リチウム3を得た。

得られた活性炭1b、及び炭酸リチウム3を用いたこと以外は、実施例15と同様の手法にて非水系リチウム蓄電素子を作製した。得られた非水系リチウム蓄電素子を実施例1と同様に評価したところ、Faは759F、Raは3.16mΩ、Fa・Raは2.40ΩF、E/Vは23.5Wh/L、

F b は 6 8 1 F、F b / F a は 0. 9 0、X₁ は 1 1. 6 μ m、Y₁ は 2 4. 4 μ m、Z は 2 4. 3 %、A₁ は 2 7. 1 %、A₂ は 3. 2 %であった。

[0197] 以下、第二の態様における実施形態について具体的に説明する。

<実施例 3 2>

<正極活物質の調製>

[調製例 1 d]

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℃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1kg/hで賦活炉内へ導入し、900℃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℃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時間粉砕を行うことにより、活性炭1dを得た。

[0198] 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1dの平均粒径を測定した結果、4.2μm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1dの細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が2360m²/g、メソ孔量 (V₁) が0.52cc/g、マイクロ孔量 (V₂) が0.88cc/g、V₁/V₂=0.59であった。

[0199] [調製例 2 b]

フェノール樹脂を、焼成炉内へ入れ、窒素雰囲気下、600℃で2時間炭化処理を行った後、ボールミルで粉砕し、分級して平均粒子径7μm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℃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2mol/Lに調整した希塩酸中で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2bを得た。

[0200] 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2bの平均粒子径を測定した結果、 $7.0\mu\text{m}$ 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2bの細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が $3627\text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_1 ）が 1.50cc/g 、マイクロ孔量（ V_2 ）が 2.28cc/g 、 $V_1/V_2=0.66$ であった。

[0201] <炭酸リチウムの粉碎>

平均粒子径 $53\mu\text{m}$ の炭酸リチウム200gを、アイメックス社製の粉碎機（液体窒素ビーズミルLNM）を用い、液体窒素で -196°C に冷却した後、ドライアイスビーズを用い、周速 10.0m/s にて20分間粉碎して、炭酸リチウム3を得た。 -196°C に冷却することで、炭酸リチウムの熱変性を防止しつつ、脆性破壊することができる。得られた炭酸リチウム3の平均粒子径を測定したところ $1.8\mu\text{m}$ であった。

[0202] <正極前駆体の製造>

活性炭2bを正極活物質として、炭酸リチウム3をリチウム化合物として用いて、正極前駆体を製造した。

[0203] 活性炭2bを55.5質量部、炭酸リチウム3を32.0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社製の薄膜巡回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速 17m/s の条件で分散して塗工液1を得た。得られた塗工液1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 $2,300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は3.2であった。また、得られた塗工液1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 $32\mu\text{m}$ であった。塗工液1を東レエンジニアリング社製の両面ダイコーターを用いて、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120°C で乾燥して正極前駆体3（片面）

及び正極前駆体3（両面）を得た。アルミニウム箔の両面に塗工液1を塗る際に、上面ダイの吐出圧を55kPaとし、下面ダイの吐出圧を60kPaとした。得られた正極前駆体3（片面）及び正極前駆体3（両面）を、ロールプレス機を用いて圧力6kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスした。正極前駆体3（両面）の全厚を、小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、正極前駆体3（両面）の任意の10か所で測定した。測定された全厚の平均値からアルミニウム箔の厚さを引いて、正極前駆体3（両面）の正極活物質層の膜厚を求めた。その結果、正極活物質層の膜厚は上面58μm、下面61μmであった。

[0204] <負極活物質の調製 調整例2a₂>

市販の人造黒鉛のBET比表面積及び細孔分布を、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)を用いて、上述した方法によって測定した。その結果、BET比表面積は3.1m²/g、平均粒子径は4.8μmであった。

[0205] この人造黒鉛300gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点：50℃）30g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、1000℃まで12時間で昇温し、同温度で5時間保持することにより熱反応させ、複合多孔質炭素材料2a₂を得た。得られた複合多孔質炭素材料2a₂を自然冷却により60℃まで冷却し、電気炉から取り出した。

[0206] 得られた複合多孔質炭素材料2a₂について、上記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は6.1m²/g、平均粒子径は4.9μmであった。また、複合多孔質炭素材料2a₂における、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2.0%であった。

[0207] <負極の製造>

複合多孔質炭素材料 2 a₂ を負極活物質として用いて負極を製造した。

[0208] 複合多孔質炭素材料 2 a₂ を 84 質量部、アセチレンブラックを 10 質量部、及び P V d F（ポリフッ化ビニリデン）を 6 質量部、並びに N M P（N-メチルピロリドン）を混合し、それを P R I M I X 社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、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 T V E - 3 5 H を用いて測定した。その結果、粘度（ η b）は 2, 326 m P a · s、T I 値は 2.7 であった。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 の電解銅箔の両面に塗工速度 2 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120 °C で乾燥して負極 3 を得た。得られた負極 3 を、ロールプレス機を用いて圧力 5 k N / c m、プレス部の表面温度 25 °C の条件でプレスした。プレスされた負極 3 の全厚を、小野計器社製膜厚計 L i n e a r G a u g e S e n s o r G S - 5 5 1 を用いて、負極 3 の任意の 10 か所で測定した。測定された全厚の平均値から銅箔の厚さを引いて、負極 3 の負極活物質層の膜厚を求めた。その結果、負極活物質層の膜厚は、片面あたり 30 μ m であった。

[0209] [負極単位重量当たり容量の測定]

得られた負極 3 を 1.4 c m × 2.0 c m (2.8 c m²) の大きさに 1 枚切り出し、銅箔の両面に塗工された負極活物質層の片方の層をスパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて除去して作用極とした。対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート（E C）とエチルメチルカーボネート（E M C）の体積比 1 : 1 混合溶媒に、L i P F₆ を 1.0 m o l / L の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で電気化学セルを作製した。

[0210] 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（T O S C A T - 3 1 0 0 U）を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

[0211] 電気化学セルに対して、温度 25 °C において、電流値 0.5 m A / c m² で電圧値が 0.01 V になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が 0.0

1 mA/cm²になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、0.74 mAhであり、負極3の単位質量当たりの容量（リチウムイオンのドーピング量）は545 mAh/gであった。

[0212] <電解液の調製>

有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝33：67（体積比）の混合溶媒を用い、全電解液に対してLiN(SO₂F)₂及びLiPF₆の濃度比が75：25（モル比）であり、かつLiN(SO₂F)₂及びLiPF₆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非水系電解液2を得た。非水系電解液2におけるLiN(SO₂F)₂及びLiPF₆の濃度は、それぞれ、0.9 mol/L及び0.3 mol/Lであった。

[0213] <非水系リチウム蓄電素子の作製>

得られた正極前駆体3を、正極活物質層が10.0 cm×10.0 cm（100 cm²）の大きさになるよう、正極前駆体3（片面）を2枚、正極前駆体3（両面）を19枚切り出した。続いて負極3を、負極活物質層が10.1 cm×10.1 cm（102 cm²）の大きさになるよう20枚切り出した。また、10.3 cm×10.3 cm（106 cm²）のポリエチレン製のセパレータ（旭化成製、厚み10 μm）を40枚用意した。これらを、最外層が正極前駆体3（片面）になるように、正極前駆体3、セパレータ、負極3の順にセパレータを挟んで正極活物質層と負極活物質層とが対向するよう積層し、電極積層体を得た。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、逆止弁付きのガス抜き弁を設置したアルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。

[0214] 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℃、露点−40℃以下のドライエア環境下にて、非水系電解液1を約80 g注入した。続いて、これを減圧チャンバーの中にを入れ、大気圧から一

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回繰り返したのち、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2を電極積層体に含ませた。

[0215] その後、非水系電解液2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た。

[0216] [リチウムドープ工程]

得られた電極積層体を、温度25℃の恒温槽内で、アスカ電子製の充放電装置（ACDS-10APS-05N）を用いて、電流値1 A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20時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。

[0217] [エージング工程]

リチウムドープ後の電極積層体をアルゴンボックスから取り出し、25℃環境下、50 mAで電圧3.0 Vに到達するまで定電流放電を行った後、3.0 V定電流放電を1時間行うことにより、電圧を3.0 Vに調整した。続いて、電極積層体を60℃の恒温槽に48時間保管した。

[0218] [ガス抜き工程]

エージング後の電極積層体を、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電極積層体を入れ、ダイヤフラムポンプ（KNF社製、N816.3 KT. 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、減圧シール機に電極積層体を入れ、-90 kPaに減圧した後、200℃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。以上の工程により、非水系リチウム蓄電素子を2個作製した。

[0219] <非水系リチウム蓄電素子の評価>

[静電容量 F_a の測定]

得られた非水系リチウム蓄電素子の内の1個について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、2 Cの電流値（1.5 A）で3.8 Vに到達するまで定電流充電を行い、続いて3.8 Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で30分行った。その後、2.2 Vまで2 Cの電流値（1.5 A）で定電流放電を施した際の容量を Q (C) とし、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出した静電容量 F_a は、1759 Fであった。

[0220] [内部抵抗 R_a の算出]

同じ非水系リチウム蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、20 Cの電流値（10 A）で3.8 Vに到達するまで定電流充電し、続いて3.8 Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で30分間行った。その後サンプリング時間を0.1秒とし、20 Cの電流値（10 A）で2.2 Vまで定電流放電を行い、放電カーブ（時間－電圧）を得た。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、降下電圧 $\Delta E = 3.8 - E_0$ 、及び $R = \Delta E / (\text{電流値 } 20 \text{ C})$ により内部抵抗 R_a を算出したところ、0.52 mΩであった。

[0221] [高温保存試験]

同じ非水系リチウム蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5 V，360 A）を用いて、100 Cの電流値で4.0 Vに到達するまで定電流充電し、続いて4.0 Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で10分間行った。その後、セルを60℃環境下に保存し、2週間毎に60℃環境下から取り出し、同様の充電工程にてセル電圧を4.0 Vに充電した後、再びセルを60℃環

境下で保存した。この工程を2か月間繰り返し実施し、保存試験開始前のセル体積 V_a 、及び保存試験2か月後のセルの体積 V_b を、フロリナート（商標登録、スリーエムジャパン株式会社）FC-40を測定溶媒として、25℃環境下、アルキメデス法により測定した。 $V_b - V_a$ により求めたガス発生量を静電容量 F_a により規格化した値 B は $1.72 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ であった。

[0222] 同じ高温保存試験後の非水系リチウム蓄電素子に対して内部抵抗 R_c を算出したところ $0.59 \text{ m}\Omega$ であり、 R_c/R_a の値は 1.13 であった。

[0223] <リチウム化合物の定量>

[正極試料の調製]

得られた残りの非水系リチウム蓄電素子を露点温度 -72°C 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（両面）を $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 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、上記と同様の方法にて10分間洗浄した。洗浄され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°C 、圧力 1 kPa の条件にて20時間乾燥し、正極試料2を得た。

[0224] < C_{y1} 、 C_{x1} 、 C_{y2} 、 C_{x2} の算出>

得られた正極試料2を $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさ（重量 0.259 g ）に2枚に切り出し、それぞれ正極試料2-1及び正極試料2-2とした。スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極試料2-1の表面及び正極試料2-2の裏面の正極活物質層を取り除き、それぞれ 20 g のエタノールに浸し、容器に蓋をして 25°C 環境下、3日間静置した。その後正極試料を取り出し、 120°C 、 5 kPa の条件にて10時間真空乾燥した。真空乾燥後の正極試料2-1の重量 M_{01} は 0.176 g であり、正極試料2-2の重量 M_{02} は 0.183 g であった。洗浄後のエ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、正極試料2-1及び正極試料2-2をそれぞれ20.0gの蒸留水に十分に浸し、容器に蓋をして45℃環境下、3日間静置した。その後正極を取り出し、150℃、3kPaの条件にて12時間真空乾燥した。真空乾燥後の重量 M_{11} は0.170gであり、重量 M_{12} は0.174gであった。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、エ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、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極試料2-1及び正極試料2-2の正極活物質層を全て取り除き、正極集電体の重量 M_{21} 及び M_{22} を測定したところ、それぞれ0.100gであった。(5)式より正極目付 $C_{y1}=30.4\text{ g/m}^2$ 、 $C_{x1}=33.2\text{ g/m}^2$ であった。(6)式よりリチウム化合物量 $C_{y2}=2.4\text{ g/m}^2$ 、 $C_{x2}=3.6\text{ g/m}^2$ であった。よって、 C_{y1}/C_{x1} は0.92、 C_{y2}/C_{x2} は0.67であった。

[0225] <A₁、A₂の算出>

[正極表面SEM及びEDX測定]

残りの正極試料2から1cm×1cmの小片を切り出し、10Pa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。

[0226] (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：10kV
- ・エミッション電流：10μA
- ・測定倍率：2000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：60sec.
- ・積算回数：50回
- ・マッピング像において最大輝度に達する画素がなく、輝度値の平均値が最大輝度値の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。

[0227] (SEM-EDXの解析)

得られた酸素マッピング及びフッ素マッピングに対し、画像解析ソフト (ImageJ) を用いて輝度値の平均値を基準に二値化した。この時の酸素マッピングの面積は全画像に対して14.5%であり、フッ素マッピングの面積は32.2%であった。二値化して得た酸素マッピングとフッ素マッピングの重複する面積は全画像に対して12.1%であり、酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率を A_1 (%) とすると、 $A_1 = 100 \times 12.1 / 14.5$ より83.4%であった。

[0228] [正極断面SEM及びEDX測定]

正極試料2から1cm×1cmの小片を切り出し、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4kV、ビーム径500 μ mの条件にて正極試料2の面方向に対して垂直な断面を作製した。その後、上述の方法により正極断面SEM及びEDXを測定した。

[0229] 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) を用いて画像解析することで X_1 及び Y_1 を算出した。得られた酸素マッピングに対し、輝度値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、下記(1)式にて算出される粒子径dを求めた。(円周率を π とする。)

[0230]

[数10]

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

得られた粒子径 d を用いて、下記 (2) 式において体積平均粒子径 X_0 及び Y_0 を求めた。

[数11]

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

[0231] 正極断面の視野を変えて合計 5 ヶ所測定し、それぞれの X_0 及び Y_0 の平均値である平均粒子径 X_1 は $1.4 \mu\text{m}$ 、 Y_1 は $7.1 \mu\text{m}$ であった。

[0232] 続いて、得られた正極断面の SEM-EDX について、上記と同様に酸素マッピング及びフッ素マッピングを二値化し、酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_2 を算出したところ 35.4% であった。

[0233] <実施例 3 3>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1A 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 40 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0234] <実施例 3 4>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1A 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 80 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0235] <実施例 3 5>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A 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 10 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0236] <実施例 3 6>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 10 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0237] <実施例 3 7>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において電流値 1 A で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 3 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0238] <実施例 3 8>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 2 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0239] <実施例 3 9>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 40 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 60 kPa とし、正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0240] <実施例 4 0>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 40 kPa とし、下面ダイ

イの吐出圧を60kPaとして正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例33と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0241] <実施例41>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を40kPaとし、下面ダイの吐出圧を60kPaとして正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例34と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0242] <実施例42>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を55kPaとし、下面ダイの吐出圧を58kPaとして正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例32と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0243] <実施例43>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を55kPaとし、下面ダイの吐出圧を58kPaとして正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例33と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0244] <実施例44>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、45℃の恒温槽内で、電流値1Aで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2V定電圧充電を10時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例39と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0245] <実施例45>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、45℃の恒温槽内で、電流値1Aで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2V定電圧充電を5時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例39と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0246] <比較例28>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、80

℃の恒温槽内で、電流値 1 A で電圧 4.7 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.7 V 定電圧充電を 50 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 32 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0247] <比較例 29>

活性炭 2b を 52.5 質量部、炭酸リチウム 3 を 35.0 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、実施例 32 と同様の方法にて塗工液 2 を作製した。塗工液 1 を 15 μ m のアルミニウム箔の表面にダイの吐出圧 50 kPa で塗布し、塗工液 2 をアルミニウム箔の裏面にダイの吐出圧 50 kPa で塗布し、実施例 32 と同様の方法にて正極前駆体 4（両面）を作製した。

正極前駆体 3（片面）を 2 枚、正極前駆体 4（両面）を 19 枚、負極 3 を 20 枚用いたこと以外は実施例 32 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0248] <比較例 30>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A 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 10 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 29 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0249] <比較例 31>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 29 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0250] <比較例 3 2>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4. 2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4. 2 V 定電圧充電を 2 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 2 9 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0251] <比較例 3 3>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4. 2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4. 2 V 定電圧充電を 1 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 2 9 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0252] <比較例 3 4>

活性炭 2 b を 5 0. 0 質量部、炭酸リチウム 3 を 3 7. 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、実施例 3 2 と同様の方法にて塗工液 3 を作製した。塗工液 1 を 1 5 μ m のアルミニウム箔の表面にダイの吐出圧 5 0 kPa で塗布し、塗工液 3 をアルミニウム箔の裏面にダイの吐出圧 5 0 kPa で塗布し、実施例 3 2 と同様の方法にて正極前駆体 5（両面）を作製した。

[0253] 正極前駆体 3（片面）を 2 枚、正極前駆体 5（両面）を 1 9 枚、負極 3 を 2 0 枚用いたこと以外は実施例 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0254] <比較例 3 5>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A 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 1 0 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 3 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

。

[0255] <比較例 3 6>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 3 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0256] <比較例 3 7>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 2 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 3 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0257] 実施例 3 2 ～ 4 5、比較例 2 8 ～ 3 7 の非水系リチウム蓄電素子の評価結果を表 3 に示す。

[0258]

[表3]

	Fa	Ra	Rc	Rc/Ra	$B \times 10^{-3}$ [cc/F]	C_{y1} [g/m ²]	C_{x1} [g/m ²]	C_{x2} [g/m ²]	C_{y1}/C_{x1}	C_{x2}/C_{x1}	X_1 [μm]	Y_1 [μm]	A_1 [%]	A_2 [%]
実施例32	1759	0.52	0.59	1.13	1.72	30.4	33.2	2.4	0.92	0.67	1.4	7.1	83.4	35.4
実施例33	1775	0.58	0.64	1.10	1.65	29.7	31.9	1.2	0.93	0.43	1.2	7.0	90.3	42.1
実施例34	1791	0.61	0.65	1.07	1.47	28.6	31.1	0.4	0.92	0.17	0.7	6.8	97.6	58.2
実施例35	1693	0.52	0.61	1.17	2.12	32.1	35.6	4.2	0.90	0.64	2.3	7.0	60.2	21.2
実施例36	1645	0.55	0.62	1.13	2.42	35.2	40.3	7.1	0.87	0.69	2.4	7.1	45.2	14.8
実施例37	1613	0.57	0.63	1.11	2.38	37.4	42.2	10.2	0.89	0.86	2.1	6.8	41.1	11.7
実施例38	1598	0.61	0.69	1.13	2.56	39.2	42.9	11.8	0.91	0.94	2.2	6.9	42.4	10.6
実施例39	1712	0.55	0.61	1.11	1.96	27.3	37.2	1.5	0.73	0.16	1.7	7.2	79.6	37.9
実施例40	1736	0.57	0.62	1.09	1.89	26.9	35.1	1.0	0.77	0.14	1.5	7.1	86.8	43.6
実施例41	1767	0.59	0.63	1.07	1.71	26.4	33.4	0.6	0.79	0.11	0.9	7.0	97.6	57.3
実施例42	1779	0.51	0.57	1.12	1.69	31.1	32.2	2.9	0.97	0.91	1.1	6.9	85.5	39.7
実施例43	1791	0.52	0.58	1.12	1.48	30.5	31.3	2.3	0.97	0.92	0.6	6.8	94.7	53.3
実施例44	1731	0.61	0.67	1.10	1.97	27.1	38.3	1.1	0.71	0.11	1.3	7.1	87.5	46.5
実施例45	1689	0.59	0.66	1.12	2.31	27.4	38.8	1.5	0.71	0.15	1.5	7.0	79.7	36.8
比較例28	1381	1.02	1.56	1.53	9.45	28.2	29.6	0.0	0.95	0.00	—	7.1	—	—
比較例29	1689	0.56	1.02	1.82	4.32	31.4	32.2	3.2	0.98	1.28	1.5	6.9	85.3	33.2
比較例30	1631	0.58	1.12	1.93	5.86	32.2	33.1	4.6	0.97	1.39	1.8	6.8	65.9	24.3
比較例31	1575	0.61	1.32	2.16	7.46	37.4	37.9	9.6	0.99	1.37	2.1	7.1	45.2	13.2
比較例32	1367	0.64	1.65	2.58	9.86	40.1	40.5	11.2	0.99	1.23	2.2	7.0	36.2	8.6
比較例33	1211	0.71	1.98	2.79	12.13	43.1	44.1	13.6	0.98	1.16	2.3	7.1	31.3	5.3
比較例34	1621	0.57	1.21	2.12	6.32	32.2	33.1	5.2	0.97	1.68	1.4	6.9	75.8	36.3
比較例35	1511	0.58	1.32	2.28	8.21	34.2	35.4	7.2	0.97	1.36	1.6	7.2	57.3	25.4
比較例36	1426	0.62	1.54	2.48	9.76	36.2	37.5	9.1	0.97	1.26	2.0	7.1	41.1	13.3
比較例37	1217	0.68	1.87	2.75	11.07	38.7	39.9	11.5	0.97	1.20	2.3	7.1	34.3	7.8

[0259] <実施例46>

<炭酸リチウムの粉碎>

平均粒子径 $53\ \mu\text{m}$ の炭酸リチウム $200\ \text{g}$ を、湿度 70% 、温度 45°C の高温高湿槽（エスペック社製、SML-2）で5時間静置した。その後、アイメックス社製の粉砕機（液体窒素ビーズミル LNM）を用い、液体窒素で -196°C に冷却化した後、 $\phi 1.0\ \text{mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 $10.0\ \text{m/s}$ にて30分間粉砕して、炭酸リチウム4を得た。 -196°C に冷却することで、炭酸リチウムの熱変性を防止しつつ、脆性破壊することができる。得られた炭酸リチウム4の平均粒子径を測定したところ $4.5\ \mu\text{m}$ であった。

[0260] <正極前駆体の製造>

活性炭1dを48.0質量部、炭酸リチウム4を43.0質量部、ケッチェンブラックを2.5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5.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、実施例32と同様の方法にて塗工液4を作製した。塗工液4を $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上面はダイの吐出圧 $55\ \text{kPa}$ で塗布し、下面はダイの吐出圧 $60\ \text{kPa}$ で塗布し、実施例32と同様の方法にて正極前駆体6（両面）を作製した。また、塗工液4を $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイの吐出圧 $55\ \text{kPa}$ で塗布して正極前駆体6（片面）を作製した。

[0261] <負極活物質の調製 調整例1a₂>

市販のヤシ殻活性炭のBET比表面積及び細孔分布を、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1 AS-1-MP）を用いて、上述した方法によって測定した。その結果、BET比表面積は $1,790\ \text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_1 ）は $0.199\ \text{cc/g}$ 、マイクロ孔量（ V_2 ）は $0.698\ \text{cc/g}$ 、 $V_1/V_2=0.29$ 、そして平均細孔径は $20.1\ \text{\AA}$ であった。

[0262] このヤシ殻活性炭 $300\ \text{g}$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： 50°C ） $540\ \text{g}$ 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、 600°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、複合多孔質炭素材料1 a₂を得た。得られた複合多孔質炭素材料1 a₂を自然冷却により 60°C まで冷却した後、電気炉から取り出した。

[0263] 得られた複合多孔質炭素材料1 a₂について、上記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は $262\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_{m1}) は 0.186 cc/g 、マイクロ孔量 (V_{m2}) は 0.082 cc/g 、 $V_{m1}/V_{m2}=2.27$ であった。また、複合多孔質炭素材料1 a₂において、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。

[0264] <負極の製造>

複合多孔質炭素材料1 a₂を負極活物質として用いて負極を製造した。

[0265] 複合多孔質炭素材料1 a₂を84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6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 $2,789\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は4.3であった。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 $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面に塗工速度 2 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120°C で乾燥して負極4を得た。得られた負極4を、ロールプレス機を用いて圧力 5 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。プレスされた負極4の全厚を、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。測定された全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。その結果、負極活物質層の膜厚は、片面あたり $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0266] [負極単位重量当たり容量の測定]

得られた負極4を $1.4\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ (2.8 cm^2)の大きさに1枚切り出し、銅箔の両面に塗工された負極活物質層の片方の層をスパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて除去して作用極とした。対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の体積比1 : 1混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で電気化学セルを作製した。

[0267] 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 (TOSCATER-3100U) を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

[0268] 電気化学セルに対して、温度 25°C において、電流値 0.5 mA/cm^2 で電圧値が 0.01 V になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が 0.01 mA/cm^2 になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、 1.6 mAh であり、負極2の単位質量当たりの容量 (リチウムイオンのドーピング量) は 1460 mAh/g であった。

[0269] <非水系リチウム蓄電素子の作製>

正極前駆体4 (片面) を2枚、正極前駆体4 (両面) を19枚、負極2を20枚用いたこと以外は実施例32と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0270] <実施例47>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A 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40時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0271] <実施例48>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A 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80時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0272] <実施例49>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1A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10時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0273] <実施例50>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1Aで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2V定電圧充電を10時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0274] <実施例51>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1Aで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2V定電圧充電を3時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0275] <実施例52>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1Aで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2V定電圧充電を2時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0276] <実施例53>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を40kPaとし、下面ダイの吐出圧を60kPaとして正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、

実施例 4 6 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0277] <実施例 5 4>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 4 0 k P a とし、下面ダイの吐出圧を 6 0 k P a とし、正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例 4 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0278] <実施例 5 5>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 4 0 k P a とし、下面ダイの吐出圧を 6 0 k P a とし、正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例 4 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0279] <実施例 5 6>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 5 5 k P a とし、下面ダイの吐出圧を 5 8 k P a とし、正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例 4 6 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0280] <実施例 5 7>

正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 5 5 k P a とし、下面ダイの吐出圧を 5 8 k P a とし、正極前駆体（両面）を作製したこと以外は、実施例 4 7 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0281] <実施例 5 8>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、4 5℃の恒温槽内で、電流値 1 A で電圧 4. 2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4. 2 V 定電圧充電を 1 0 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 5 3 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0282] <実施例 5 9>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、4 5℃の恒温槽内で、電流値 1 A で電圧 4. 2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4. 2 V 定電圧充電を 5 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 5 3 と同様の方法で非水系リチウム

蓄電素子を作製した。

[0283] <実施例 60>

炭酸リチウムを、液体窒素で -196°C に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて10分間粉碎したこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0284] <実施例 61>

炭酸リチウムを、液体窒素で -196°C に冷却化した後、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて5分間粉碎したこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0285] <比較例 38>

炭酸リチウムを、 25°C 環境下、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速 10.0 m/s にて5分間粉碎して炭酸リチウム5を作製した。

[0286] 活性炭1dを48.0質量部、炭酸リチウム5を43.0質量部、ケッチェンブラックを2.5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5.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、実施例32と同様の方法にて塗工液5を作製した。活性炭1dを55.0質量部、炭酸リチウム5を36.0質量部、ケッチェンブラックを2.5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5.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、実施例32と同様の方法にて塗工液6を作製した。塗工液5を $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の表面にダイの吐出圧 50 kPa で塗布し、塗工液6をアルミニウム箔の裏面にダイの吐出圧 50 kPa で塗布し、実施例32と同様の方法にて正極前駆体7（両面）を作製した。また、塗工液5を $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイの吐出圧 55 kPa で塗布して正極前駆体7（片面）を作製した。

[0287] 正極前駆体7（片面）を2枚、正極前駆体7（両面）を19枚、負極4を20枚用いたこと以外は実施例32と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0288] <比較例 3 9>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A 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 10 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 38 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0289] <比較例 4 0>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.3 V 定電圧充電を 10 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 38 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0290] <比較例 4 1>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 2 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 38 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0291] <比較例 4 2>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 A で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 1 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 38 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0292] <比較例 4 3>

活性炭 1 d を 60.0 質量部、炭酸リチウム 3 を 31.0 質量部、ケッチェンブラックを 2.5 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 5.0 質量部、並びに NMP（N-メチルピロリドン）を混合し、実施例 32 と同様の方法にて塗工液 7 を作製した。塗工液 5 を 15 μ m のアルミニウム箔の表面にダイの吐出圧

50 kPaで塗布し、塗工液7をアルミニウム箔の裏面にダイの吐出圧50 kPaで塗布し、実施例32と同様の方法にて正極前駆体8（両面）を作製した。

[0293] 正極前駆体7（片面）を2枚、正極前駆体8（両面）を19枚、負極4を20枚用いたこと以外は実施例32と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0294] <比較例44>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1 A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10時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例43と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0295] <比較例45>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1 Aで電圧4.3 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3 V定電圧充電を10時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例43と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0296] <比較例46>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値1 Aで電圧4.2 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2 V定電圧充電を2時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例43と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0297] <比較例47>

炭酸リチウムを、25℃環境下、 $\phi 1.0$ mmのジルコニアビーズを用い、周速10.0 m/sにて3分間粉碎したこと以外は比較例43と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0298] <比較例48>

炭酸リチウムを、25℃環境下、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速10.0 m/sにて2分間粉碎したこと以外は比較例43と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0299] <比較例49>

炭酸リチウムを、25℃環境下、 $\phi 1.0\text{ mm}$ のジルコニアビーズを用い、周速10.0 m/sにて1分間粉碎したこと以外は比較例43と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0300] <比較例50>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、温度60℃、電流値1 Aで電圧4.7 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.7 V定電圧充電を40時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0301] <比較例51>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、温度70℃、電流値1 Aで電圧4.7 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.7 V定電圧充電を40時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0302] <比較例52>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、温度60℃、電流値1 Aで電圧4.8 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.8 V定電圧充電を40時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例46と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0303] 実施例46～61、比較例38～52の非水系リチウム蓄電素子の評価結果を表4に示す。

[0304]

[表4]

	Fa [F]	Ra [mΩ]	Rc [mΩ]	Rc/Ra	$B \times 10^{-3}$ [cc/F]	C_{y1} [g/m ²]	C_{x1} [g/m ²]	C_{y2} [g/m ²]	C_{x2} [g/m ²]	C_{y1}/C_{x1}	C_{y2}/C_{x2}	X_1 [μm]	Y_1 [μm]	A_1 [%]	A_2 [%]
実施例46	1421	0.50	0.58	1.16	1.84	33.4	35.1	5.3	7.1	0.95	0.75	1.4	13.1	80.9	34.8
実施例47	1406	0.56	0.65	1.16	1.71	30.9	33.2	2.7	5.3	0.93	0.51	1.3	12.2	86.7	42.6
実施例48	1336	0.63	0.67	1.06	1.54	30.0	31.1	0.7	3.4	0.96	0.21	0.7	12.4	97.8	58.3
実施例49	1250	0.54	0.62	1.15	2.20	33.3	36.4	5.7	8.3	0.91	0.69	2.2	12.3	62.0	21.4
実施例50	1303	0.58	0.62	1.07	2.75	37.4	40.3	9.3	12.1	0.93	0.77	2.3	12.8	47.5	13.7
実施例51	1278	0.56	0.62	1.11	2.55	41.3	43.0	13.5	14.1	0.96	0.96	2.1	12.5	40.7	11.5
実施例52	1217	0.62	0.69	1.11	2.69	46.3	47.5	18.6	19.5	0.97	0.95	2.2	12.7	42.8	10.6
実施例53	1251	0.54	0.63	1.17	1.92	30.1	41.1	4.6	15.2	0.73	0.30	1.7	12.7	78.0	40.7
実施例54	1389	0.55	0.62	1.13	1.98	29.3	39.6	3.2	13.7	0.74	0.23	1.6	13.2	83.3	43.7
実施例55	1427	0.61	0.67	1.10	1.94	28.7	37.6	2.1	11.7	0.76	0.18	0.9	12.8	98.5	53
実施例56	1355	0.53	0.56	1.06	1.81	37.2	39.2	13.2	13.8	0.95	0.96	1.1	12.5	88.1	38.9
実施例57	1391	0.51	0.58	1.14	1.55	35.1	35.9	8.9	9.7	0.98	0.92	0.6	12.9	93.8	53.3
実施例58	1305	0.58	0.70	1.21	1.93	33.0	46.3	6.7	18.9	0.71	0.35	1.4	13.1	83.1	49.9
実施例59	1338	0.61	0.65	1.07	2.60	35.0	48.2	10.2	19.8	0.73	0.52	1.4	12.6	82.9	34.4
実施例60	1411	0.53	0.62	1.17	1.77	33.7	35.4	5.5	7.4	0.95	0.74	5.6	13.1	83.8	35.4
実施例61	1397	0.57	0.64	1.12	1.68	34.1	35.7	6.1	7.8	0.96	0.78	8.3	13.1	85.7	37.2
比較例38	1257	0.90	1.58	1.76	6.88	33.3	35.1	5.5	4.1	0.95	1.34	3.5	13.1	37.2	7.9
比較例39	1131	0.89	1.76	1.98	8.99	34.2	36.4	6.7	5.5	0.94	1.22	4.5	12.6	27.4	5.3
比較例40	1092	0.88	1.96	2.23	12.87	38.5	40.6	10.5	9.6	0.95	1.09	5.1	13.1	14.3	4.1
比較例41	986	0.98	2.50	2.55	16.33	42.1	42.5	14.5	11.4	0.99	1.27	5.3	12.7	12.1	2.5
比較例42	911	1.10	2.91	2.65	21.34	48.6	50.2	20.6	19.2	0.97	1.07	5.1	13.2	9.4	1.4
比較例43	1113	0.79	1.74	2.20	11.59	33.9	35.7	7.9	7.7	0.95	1.03	4.6	13.1	35.2	8.8
比較例44	1028	0.85	2.04	2.40	13.08	35.3	38.3	9.5	9.3	0.92	1.02	3.5	13.1	28.8	5.4
比較例45	1029	0.97	2.38	2.45	15.55	37.3	40.2	11.4	10.4	0.93	1.10	4.2	12.8	20.1	3.5
比較例46	861	1.00	2.78	2.78	19.09	40.6	41.9	14.7	13.7	0.97	1.07	5.7	12.5	10.4	1.6
比較例47	731	1.21	3.12	2.58	10.30	34.1	36.1	8.1	7.8	0.94	1.04	13.4	12.7	37.2	8.1
比較例48	630	1.33	3.54	2.66	12.22	34.2	36.4	8.3	8	0.94	1.04	15.4	12.6	36.7	8.2
比較例49	580	1.42	4.23	2.98	14.12	34.5	36.4	8.6	8.1	0.95	1.06	17.9	12.9	38.6	9.3
比較例50	954	1.32	2.54	1.92	4.50	28.4	28.8	0.21	0.19	0.99	1.11	0.2	12.7	99.5	64.5
比較例51	842	1.53	3.12	2.04	5.21	28.2	28.7	0.13	0.12	0.98	1.08	0.2	12.6	99.7	71.3
比較例52	832	1.57	3.25	2.07	6.34	28.1	28.7	0.14	0.12	0.98	1.17	0.1	12.9	99.6	72.3

[0305] 理論に限定されないが、表3及び表4より、 C_{y2}/C_{x2} が1.0以上の場合、電位変化の大きな C_y 面でリチウム化合物が高電位に曝されガス発生量が

多くなるため、高温保存試験時に発生するガス量が多くなり、抵抗上昇が大きくなったと考えられる。また、 $X_1 > Y_1$ の場合、粒子の大きなリチウム化合物に正極活物質間の電子伝導が阻害されるため、内部抵抗 R_a が大きくなったと考えられる。 A_1 が40%以下、または A_2 が10%以下の場合、リチウム化合物の表面での電解液分解が促進されるため、高温保存試験時に発生するガス量が多く、抵抗上昇が大きくなったと考えられる。また、 A_1 が99%以上、または A_2 が60%以上の場合、電解質の分解が過剰に起こり、その結果生成する副生成物が影響を与えるため、高温保存試験時に発生するガス量が多く、抵抗上昇が大きくなったと考えられる。

[0306] 理論に限定されないが、炭酸リチウムの粉碎を -196°C という極低温の条件で粉碎したことにより、粉碎時の温度上昇の影響を受けず、炭酸リチウム粒子表面の欠陥生成を抑制することができ、その結果、炭酸リチウム粒子の再凝集を抑制できたと考えられる。更に、予め高露点環境下で炭酸リチウムを処理することにより炭酸リチウムの表面を活性化し、電解質である LiPF_6 が炭酸リチウム粒子の表面で効率よく分解することができ、その結果、生成するフッ素化合物が万遍なく堆積し、高温保存特性及び高負荷充放電特性が改善したと考えられる。

[0307] 以下、第三の態様における実施形態について具体的に説明する。

<実施例62>

[活性炭の調製]

[活性炭1e]

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1e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1e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。

[0308] [活性炭2c]

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、ボールミルで粉砕し、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2c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2c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2c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。

[0309] [正極前駆体の製造]

上記で得た活性炭1eを正極活物質として用いて正極前駆体（片面正極前駆体、及び両面正極前駆体）を製造した。

[0310] [正極活物質層1の調製]

活性炭1eを57.5質量部、リチウム化合物として平均粒子径 $2.4\mu\text{m}$ 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、その混合物をPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17m/sの条件で分散して塗工液を得た。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 μ mの貫通孔を持たないアルミニウム箔の片面に塗工速度1m/sの条件で塗工し、乾燥温度100℃で乾燥して、正極活物質層1を設けた片面正極前駆体9を得た。

[0311] [正極活物質層2の調製]

活性炭1eを42.5質量部、リチウム化合物として平均粒子径2.4 μ 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、その混合物をPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17m/sの条件で分散して塗工液を得た。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 μ mの貫通孔を持たないアルミニウム箔の片面、及び上記で得た片面正極前駆体9の正極活物質層1が設けられていない側の正極集電体上に塗工速度1m/sの条件で塗工し、乾燥温度100℃で乾燥して、正極活物質層2を設けた片面正極前駆体10、及び両面正極前駆体を得た。

得られた片面正極前駆体及び両面正極前駆体を、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℃の条件でプレスした。

[0312] [負極の製造]

[負極5の調製例]

平均粒子径が3.5 μ m、かつBET比表面積が1,801m²/gの市販のヤシ殻活性炭150gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ(軟化点:120℃)200g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。ヤシ殻活性炭と石炭系ピッチを窒素雰囲気下、700℃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1 a₃を得た。得られた複合炭素材料1 a₃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1 a₃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5に示す。

[0313] 複合炭素材料1 a₃を負極活物質として用いて負極5を製造した。

複合炭素材料1 a₃を82質量部、アセチレンブラックを6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、その混合物をPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、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2,892 mPa·s、TI値は5.0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5を得た（以下、「両面負極」ともいう。）。得られた負極5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℃の条件でプレスした。上記で得られた負極5の膜厚を小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、負極5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5の負極活物質層の膜厚を求めた。負極5の負極活物質層の膜厚は、片面あたり40 μ mであった。

[0314] [負極6及び7の調製例]

表5に示すように、基材及びその質量部、石炭系ピッチの質量部、並びに熱処理温度を調整した他は、負極5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5に示される負極活物質を用いて、表5に記載の塗工液の配合となるように塗工液を調製をした他は、負極5の調製例と同様にして、負極6及び7の製造及び評価を行った。結果を下記表5に示す

[0315] [表5]

	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)	固形分量(質量部)						
		種類	基材					ピッチ 量 (質量部)	負極活物質	アセチレン ブラック	PVdF			
負極5	複合炭素質材料1 a ₃	150	ヤシ殻活性炭	200	700	64	3.6	243	82	6	12	40		
負極6	複合炭素質材料1 b	150	カーボン ナノ粒子	200	1100	68	5.4	277	80	2	18	40		
負極7	複合炭素質材料2 a	150	人造黒鉛	15	1100	2	5.0	8.4	80	8	12	20		

[0316] 表5における原料はそれぞれ、以下の通りである。

- ・ヤシ殻活性炭：平均粒子径 $3.5 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $1,801 \text{ m}^2/\text{g}$
- ・カーボンナノ粒子：平均粒子径 $5.3 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $1,354 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1次粒子径 19 nm
- ・人造黒鉛：平均粒子径 $4.9 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$
- ・ピッチ：軟化点 120°C の石炭系ピッチ

[0317] [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3として使用した。

調製した非水系電解液3における $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度は、それぞれ、 0.9 mol/L 及び 0.3 mol/L であった。

[0318] [非水系リチウム蓄電素子の製造]

上記で得た正極前駆体と負極5を用いて、後述する条件で複数の非水系リチウム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を $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (100 cm^2) にカットした。最上面には片面正極前駆体9を最下面には片面正極前駆体10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5の片面（負極集電体の第1面上の第1負極活物質層）が正極活物質層1と対向し、負極5のもう片面（負極集電体の第2面上の第2負極活物質層）が正極活物質層2と対向し、かつ負極5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5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℃、シール時間20sec、及びシール圧1.0MPaの条件下でヒートシールした。封止体を、温度80℃、圧力50Paで、乾燥時間60hrの条件で真空乾燥した。

[0319] [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3を約80g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-87kPa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-87kPa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-91kPa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, -97kPa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3を含浸させた電極積層体を減圧シール機に入れ、-95kPaに減圧した状態で、180℃で10秒間、0.1MPa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、非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0320] [リチウムドープ工程]

得られた非水系リチウム蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置（TOSCAT-3100U）を用いて、45℃環境下、電流値50mAで電圧4.6Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.6V定電圧充電を40時間継続する手法により初期充電を行い、負極5にリチウムドープを行った。

[0321] [エージング工程]

リチウムドープ後の非水系リチウム蓄電素子を60℃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

、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50時間行う定電流定電圧充電工程を実施した。

[0322] [ガス抜き工程]

エージング後の非水系リチウム蓄電素子を、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蓄電素子を入れ、-90 kPaに減圧した後、200℃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。

[0323] [非水系リチウム蓄電素子の評価]

上記で得た非水系リチウム蓄電素子の内、1つについては後述する[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[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。

[0324] [高負荷充放電サイクル試験]

得られた非水系リチウム蓄電素子について、25℃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前の内部抵抗 R_a を測定した。

次いで、25℃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、電流値を300 Cとし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6に示す。

[0325] [負極の固体⁷Li-NMR測定]

上記で得た非水系リチウム蓄電素子の負極5について、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°C 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。非水系リチウム蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極5を取り出した。続いて、得られた負極5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、得られた負極5の負極集電体の第1面上及び第2面上からそれぞれ負極活物質層を採取し、秤量した。

得られたそれぞれの負極活物質層について、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。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量 q_1 、 q_2 を算出し、変動係数 CV を算出した。結果を下記表6に示す。

[0326] [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蓄電素子の負極5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比表面積を測定した。

先ず、上記で製造した非水系リチウム蓄電素子に対して、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5の採取をアルゴン雰囲気下で行った。非水系リチウム蓄電素子をアルゴン雰囲気下で解体し、負極5を取り出した。続いて、得られた負極5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5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5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、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-1 AS-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比表面積を測定した。結果を下記表6に示す。

[0327] [正極の固体⁷Li-NMR測定]

得られた非水系リチウム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272.1 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。観測範囲は-400 ppm~400 ppm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6に示す。

[0328] [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10 cm×5 cm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の小片を切り出し、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 μ A
- ・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
- ・マッピング像において最大輝度値に達する画素がなく、輝度値の平均値が最大輝度値の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。

[0329] (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 を算出した。結果を下記表6に示す。

[0330] <実施例63～74、並びに比較例53～56>

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6に示すとおりとした他は実施例62と同様にして、複数の正極前駆体を製造した。これらの正極前駆体を用いて表6に示す負極と組み合わせた他は、実施例62と同様にして、非水系リチウム蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表6に示す。

[0331] <比較例 5 7>

[正極前駆体の製造]

活性炭 2 c を 8 7 . 5 質量部、ケッチェンブラックを 3 . 0 質量部、P V P (ポリビニルピロリドン) を 1 . 5 質量部、及び P V D F (ポリフッ化ビニリデン) を 8 . 0 質量部、並びに N M P (N-メチルピロリドン) を混合し、その混合物を P R I M I X 社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速 1 7 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 6 2 と同様にして正極前駆体を得た。

[0332] [非水系リチウム蓄電素子の調製、評価]

得られた正極前駆体と、負極活物質の単位質量当たり 1 , 1 0 0 m A h / g に相当する金属リチウム箔を第 1 負極活物質層の表面に、負極活物質の単位質量当たり 9 0 0 m A h / g に相当する金属リチウム箔を第 2 負極活物質層の表面に貼り付けた表 2 に示す負極とを用いた他は、実施例 6 2 と同様にして、非水系リチウム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蓄電素子を環境温度 4 5 °C の恒温槽の中で 3 0 時間保管し、金属リチウムをイオン化させて表 2 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蓄電素子について、実施例 6 2 と同様にしてエージング工程、及びガス抜き工程を実施して非水系リチウム蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表 6 に示す。

[0333] <比較例 5 8>

[非水系リチウム蓄電素子の調製、評価]

比較例 5 7 で得られた正極前駆体と、負極活物質の単位質量当たり 2 8 0 m A h / g に相当する金属リチウム箔を表 6 に示す負極の第 1 及び第 2 負極活物質層表面に貼り付けた負極とを用いた他は、実施例 6 2 と同様にして非水系リチウム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蓄電素子

を環境温度 4 5℃の恒温槽の中で 3 0 時間保管し、金属リチウムをイオン化させて、表 6 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蓄電素子について、実施例 6 2 と同様にしてエージング工程、及びガス抜き工程を実施して非水系リチウム蓄電素子を製造し、評価を行った。結果を下記表 6 に示す。

[0334] 以上の結果を以下の表 6 にまとめて示す。

[0335]

[表6]

	正極前駆体の正極活物質層1				正極前駆体の正極活物質層2				負極			正極の正極活物質層1		正極の正極活物質層2				
	正極活物質	リチウム化合物	正極活物質の平均粒子径(μm)	正極活物質(質量部)	リチウム化合物(質量部)	正極活物質	リチウム化合物	正極活物質の平均粒子径(μm)	正極活物質(質量部)	名称	変動係数CV	負極活物質層単位体積当たり8 BET比表面積(m ² /cc)	固体Li ⁺ -NMR b/a	リチウム化合物の平均粒子径(μm)	固体Li ⁺ -NMR b/a	リチウム化合物の平均粒子径(μm)	Rb/Ra	
実施例62	活性炭1e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭1e	炭酸リチウム	2.4	42.5	45.0	負極5	0.181	158	1.62	2.2	1.67	2.2	1.30
実施例63	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	42.5	45.0	負極5	0.143	160	1.74	2.2	1.76	2.2	1.27
実施例64	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	42.5	45.0	負極6	0.198	45	1.65	2.1	1.68	2.1	1.34
実施例65	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	42.5	45.0	負極7	0.268	8	1.94	2.3	2.00	2.3	1.38
実施例66	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	67.5	20.0	負極5	0.134	172	1.81	2.2	1.63	2.2	1.23
実施例67	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	52.5	35.0	負極5	0.005	165	1.70	2.2	1.71	2.2	1.78
実施例68	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	27.5	60.0	負極5	0.390	156	1.65	2.2	2.22	2.3	1.62
実施例69	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	0.7	57.5	30.0	負極7	0.385	11	2.09	2.3	1.06	0.5	1.59
実施例70	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.6	57.5	30.0	負極7	0.011	9	1.84	2.3	1.92	2.4	1.15
実施例71	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	7.4	57.5	30.0	負極7	0.311	8	1.73	2.3	3.69	7.2	1.38
実施例72	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	9.4	57.5	30.0	負極7	0.486	5	1.70	2.3	4.95	9.3	1.87
実施例73	活性炭2e	酸化リチウム	2.5	57.5	30.0	活性炭2e	酸化リチウム	2.5	42.5	45.0	負極6	0.204	50	1.81	2.3	1.85	2.4	1.36
実施例74	活性炭2e	水酸化リチウム	2.7	57.5	30.0	活性炭2e	水酸化リチウム	2.7	42.5	45.0	負極6	0.211	53	1.84	2.4	1.90	2.5	1.37
比較例53	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	82.5	5.0	負極5	0.553	177	1.93	2.2	1.17	2.1	2.91
比較例54	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	17.5	70.0	負極5	0.509	149	1.50	2.2	2.53	2.3	2.13
比較例55	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	0.2	57.5	30.0	負極7	0.514	12	2.12	2.3	1.01	0.06	2.22
比較例56	活性炭2e	炭酸リチウム	2.4	57.5	30.0	活性炭2e	炭酸リチウム	12.5	57.5	30.0	負極7	0.535	4	1.56	2.3	5.32	12.3	2.53
比較例57	活性炭2e	なし	-	87.5	0.0	活性炭2e	なし	-	87.5	0.0	負極5	0.137	180	1.00	-	1.00	-	2.11
比較例58	活性炭2e	なし	-	87.5	0.0	活性炭2e	なし	-	87.5	0.0	負極7	0.000	13	1.00	-	1.00	-	2.24

[0336] 表6に示される実施例62～74及び比較例53～58から、非水系リチウム蓄電素子において、正極活物質以外のリチウム化合物を正極に含有させ

、かつ負極集電体の第1面上に設けられた第1負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm}\sim 60\text{ ppm}$ 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第1負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、第1面の裏面である負極集電体の第2面上に設けられた第2負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm}\sim 60\text{ ppm}$ 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第2負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 CV を特定の範囲内に調整することにより、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。

[0337] 以下、第四の態様における実施形態について具体的に説明する。

<実施例75>

<正極活物質の調製>

[調製例1f]

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1f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1fの平均粒子径を測定した結果、 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ 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-1AS-1-MP)を用いて、活性炭1fの細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が $2360\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量(V_1)が 0.52 cc/g 、マイクロ孔量(V_2)が 0.88 cc/g 、 $V_1/V_2=0.59$ であった。

[0338] [調製例2d]

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 $7\mu\text{m}$ 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 2mol/L に調整した希塩酸中で1時間攪拌洗浄し、蒸留水で $\text{pH}5\sim6$ の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥することにより、活性炭2d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2dの平均粒子径を測定した結果、 $7.0\mu\text{m}$ 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2dの細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が $3627\text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_1 ）が 1.50cc/g 、マイクロ孔量（ V_2 ）が 2.28cc/g 、 $V_1/V_2=0.66$ であった。

[0339] <正極前駆体の製造>

活性炭2d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2dを55.5質量部、炭酸リチウムを32.0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を用いて、周速 17m/s の条件で分散して塗工液1Cを得た。得られた塗工液1C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。その結果、粘度（ η_b ）は $2,370\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 TI 値は3.3であった。また、得られた塗工液1C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 $31\mu\text{m}$ であった。

塗工液1Cを東レエンジニアリング社製の両面ダイコーターを用いて、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120°C で乾燥して正極前駆体11（片面）及び正極前駆体

11（両面）を得た。アルミニウム箔の片面に塗工液1Cを塗る際に、ダイの吐出圧を55kPaとし、アルミニウム箔の両面に塗工液1Cを塗る際に、上面ダイの吐出圧を55kPaとし、下面ダイの吐出圧を60kPaとした。得られた正極前駆体11（片面）及び正極前駆体11（両面）を、ロールプレス機を用いて圧力6kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスした。

正極前駆体11（両面）の全厚を、小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、正極前駆体11（両面）の任意の10か所で測定した。その後、正極前駆体11（両面）の内の一方の面の正極活物質層を取り除き、再度厚みを測定した。その後、正極集電体上に残った正極活物質層を全て取り除き、アルミニウム箔の厚みを測定した。得られた測定結果より、正極前駆体11（両面）の正極活物質層の膜厚を求めたところ、正極活物質層の上面は58μm、正極活物質層の下面は61μmであり、上面を正極前駆体C_{y1}面、下面を正極前駆体C_{x1}面とした。

[0340] <負極活物質の調製 調製例2a₄>

市販の人造黒鉛のBET比表面積及び細孔分布を、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)を用いて、上述した方法によって測定した。その結果、BET比表面積は3.1m²/g、平均粒子径は4.8μmであった。

この人造黒鉛300gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点：50℃）30g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、1000℃まで12時間で昇温し、同温度で5時間保持することにより熱反応させ、複合多孔質炭素材料2a₄を得た。得られた複合多孔質炭素材料2a₄を自然冷却により60℃まで冷却し、電気炉から取り出した。

得られた複合多孔質炭素材料2a₄について、上記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は6.1m²/g

、平均粒子径は $4.9\mu\text{m}$ であった。また、複合多孔質炭素材料 $2a_4$ における、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 2.0% であった。

[0341] <負極の製造>

複合多孔質炭素材料 $2a_4$ を負極活物質として用いて負極を製造した。

複合多孔質炭素材料 $2a_4$ を 84 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 6 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を用いて、周速 17m/s の条件で分散して塗工液1Aを得た。得られた塗工液1A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。その結果、粘度（ η_b ）は $2,520\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、TI値は 3.8 であった。

塗工液1A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 $10\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面に塗工速度 2m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120°C で乾燥して負極8を得た。銅箔の両面に塗工液1Aを塗る際に、上面ダイの吐出圧を 50kPa とし、下面ダイの吐出圧を 45kPa とした。得られた負極8を、ロールプレス機を用いて圧力 5kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。

プレスされた負極8の全厚を、小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、負極8の任意の 10 か所で測定した。その後、負極8の内の一方の面の負極活物質層を取り除き、再度厚みを測定した。その後、負極集電体上に残った負極活物質層を全て取り除き、銅箔の厚みを測定した。得られた測定結果より、負極8の負極活物質層の膜厚を求めたところ、負極活物質層の上面は $35\mu\text{m}$ 、負極活物質層の下面は $32\mu\text{m}$ であり、上面を負極Ay1面、下面を負極Ax1面とした。

[0342] [負極単位重量当たり容量の測定]

得られた負極8を $1.4\text{cm}\times 2.0\text{cm}$ （ 2.8cm^2 ）の大きさに1枚切り出し、銅箔の塗工されたAx1面の負極活物質層をスパチュラ、ブラシ

、刷毛を用いて除去して作用極とした。対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の体積比1：1混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で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（TOSC AT-3100U）を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

電気化学セルに対して、温度 25°C において、電流値 0.5 mA/cm^2 で電圧値が 0.01 V になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が 0.01 mA/cm^2 になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、 0.74 mAh であり、負極8の単位質量当たりの容量（リチウムイオンのドーピング量）は 545 mAh/g であった。

[0343] <電解液の調製>

有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝33：67（体積比）の混合溶媒を用い、全電解液に対して $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度比が75：25（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非水系電解液4を得た。非水系電解液4における $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度は、それぞれ、 0.9 mol/L 及び 0.3 mol/L であった。

[0344] <非水系リチウム蓄電素子の作製>

得られた正極前駆体11を、正極活物質層が $10.0\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$ （ 100 cm^2 ）の大きさになるよう、正極前駆体11（片面）を2枚、正極前駆体11（両面）を19枚切り出した。続いて負極8を、負極活物質層が $10.1\text{ cm} \times 10.1\text{ cm}$ （ 102 cm^2 ）の大きさになるよう20枚切り出した。また、 $10.3\text{ cm} \times 10.3\text{ cm}$ （ 106 cm^2 ）のポリエチレン製のセパレータ（旭化成株式会社製、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ ）を40枚用意した。こ

れらを、最外層が正極前駆体 1 1（片面）になり、正極前駆体 C_{x1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{y1} 面がセパレータを挟んで対向するように、正極前駆体 1 1（片面）、セパレータ、負極 8、セパレータ、正極前駆体 1 1（両面）の順に積層し、電極積層体を得た。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、逆止弁付きのガス抜き弁を設置したアルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む 3 辺をヒートシールによりシールした。

[0345] 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℃、露点 -40℃以下のドライエアー環境下にて、非水系電解液 4 を約 70 g 注入した。続いて、これ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 回繰り返したのち、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 4 を電極積層体に含浸させた。

その後、非水系電解液 4 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た。

[0346] [リチウムドープ工程]

得られた電極積層体を、温度 25℃、露点 -60℃、酸素濃度 1 ppm のアルゴンボックス内に入れた。アルミラミネート包材の余剰部を切断して開封し、松定プレシジョン社製の電源（P4LT18-0.2）を用いて、電流値 100 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 72 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。リチウムドープ終了後、富士インパルス社製のヒートシール機（FA-300）を用いてアルミラミネートを封止した。

[0347] [エージング工程]

リチウムドープ後の電極積層体をアルゴンボックスから取り出し、25℃環境下、100mAで電圧3.8Vに到達するまで定電流放電を行った後、3.8V定電流放電を1時間行うことにより、電圧を3.8Vに調整した。続いて、電極積層体を60℃の恒温槽に48時間保管した。

[0348] [ガス抜き工程]

エージング後の電極積層体を、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電極積層体を入れ、ダイヤフラムポンプ（KNF社製、N816.3KT.45.18）を用いて大気圧から-80kPa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、減圧シール機に電極積層体を入れ、-90kPaに減圧した後、200℃で10秒間、0.1MPa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、非水系リチウム蓄電素子を作製した。以上の工程により、非水系リチウム蓄電素子を3個作製した。

[0349] <非水系リチウム蓄電素子の評価>

[静電容量 F_a の測定]

得られた非水系リチウム蓄電素子の内の1個について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5V，360A）を用いて、2Cの電流値（1.6A）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分行った。その後、2.2Vまで2Cの電流値（1.6A）で定電流放電を施した際の容量を Q （C）とし、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出した静電容量 F_a は、1767Fであった。

[0350] [内部抵抗 R_a の測定]

前記非水系リチウム蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置（5V，360A）を用いて、20Cの電流値（16A）で3.8Vに到達するまで定電流充

電し、続いて3.8 Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で30分間行った。その後サンプリング時間を0.1秒とし、20 Cの電流値(16 A)で2.2 Vまで定電流放電を行い、放電カーブ(時間-電圧)を得た。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、降下電圧 $\Delta E = 3.8 - E_0$ 、及び $R = \Delta E / (\text{電流値 } 20 \text{ C})$ により内部抵抗 R_a を算出したところ、0.56 m Ω であった。

[0351] [高負荷充放電サイクル試験]

前記工程で得られた非水系リチウム蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス福島株式会社製の充放電装置(5 V, 360 A)を用いて、200 Cの電流値(160 A)で3.8 Vに到達するまで定電流充電し、続いて200 Cの電流値で2.2 Vに到達するまで定電流放電を行う充放電工程を休止なしの条件で60000回繰り返した。サイクル終了後に内部抵抗 R_b を測定したところ0.63 m Ω であった。

[0352] [高温保存試験]

前記非水系リチウム蓄電素子について、25℃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、100 Cの電流値(80 A)で4.0 Vに到達するまで定電流充電し、次いで、4.0 Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で10分間行った。次いで、セルを60℃環境下に保存し、2週間毎に60℃環境下から取り出し、同様の充電工程にてセル電圧を4.0 Vに充電した後、再びセルを60℃環境下で保存した。この工程を2か月間繰り返し実施し、保存試験開始前のセル体積 V_a 、保存試験2か月後のセルの体積 V_b をフロリナート(商標登録、スリーエムジャパン株式会社)FC-40を測定溶媒として25℃環境下、アルキメデス法により測定した。 $V_b - V_a$ により求めたガス発生量を静電容量 F_a により規格化した値 B は $1.82 \times 10^{-3} \text{ cc} / F$ であった。

[0353] [C_{x1} 、 C_{y1} 、 C_{x2} 、 C_{y2} 、 A_{x1} 、 A_{y1} の算出]

得られた残りの非水系リチウム蓄電素子を電圧 2.9 V に調整し、露点温度 -72°C のアルゴンボックス中で解体し、上述の方法に従い、式 (5)、式 (6)、及び式 (7) より C_{x1} 、 C_{y1} 、 C_{x2} 、 C_{y2} 、 A_{x1} 、 A_{y1} を算出した。

[0354] [顕微ラマン分光測定]

前記非水系リチウム蓄電素子を解体して得た電極積層体から正極を $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の大きさに切り出した。得られた正極を 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、上記と同様の方法にて 10 分間洗浄した。洗浄され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°C 、圧力 1 kPa の条件にて 20 時間乾燥し、正極試料 3 を得た。

大気非暴露を維持した状態のまま、上記得られた正極試料 3 から $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の小片を 2 枚切り出し、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて C_y 面の正極活物質層を取り除いたものを試料 S_x とし、 C_x 面の正極活物質層を取り除いたものを試料 S_y とし、顕微ラマン分光測定用のサンプルとした。

[0355] (測定)

炭酸イオンマッピングは、レニショー社の顕微ラマン分光装置 *inVia Reflex* を用いて実施した。励起光のレーザーの波長は 532 nm とし、長作動距離の 50 倍対物レンズを用いて、試料位置で約 0.7 mW のパワーとなるよう集光した。正極断面の厚み方向に $90\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み方向と垂直方向に $30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を $1\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で点走査し、各測定点のラマンスペクトルを得た。ラマンスペクトルで 1086 cm^{-1} に観測される炭酸イオンによるピークについて、 1071 cm^{-1} から 1104 cm^{-1} に直線のベースラインを引き、ベースラインより正の領域に現れる面積とベースラインより負に現れる面積をそれぞれピーク面積として算出した。ベースラインより負に現れる面積の符号は負の値となるようにした。この炭酸イオンのピーク面積の

空間分布として描き、炭酸イオンのイメージング画像を得た。

[0356] (炭酸イオンマッピングの面積 S_x 及び S_y の算出)

炭酸イオンマッピングの面積 S_x 及び S_y を以下のように算出した。試料 S_x の表面の各測定位置で得られた 2700 点のラマンスペクトルにおいて 1071、1104 cm^{-1} の位置で直線のベースラインを設定し、ベースラインよりも高い部分の面積を正に、低い部分の面積を負として面積 (a) のマッピングデータを作成した。続いて、面積 (a) の最大値から最小値を 100 個の区間数に分割してヒストグラム 1 を作成し、最大度数を与える面積値より負側の部分について、ガウス関数を用いて、最小二乗法でフィッティングすることで、ノイズ成分をガウス関数で近似した。元のヒストグラム 1 からこのフィッティングしたガウス関数を引いた差分を CO_3^{2-} のピーク面積のヒストグラム 2 とした。このヒストグラム 2 において、最大頻度を与える面積 (b) 以上の累積頻度を CO_3^{2-} イオンのマッピング度数を求めたところ、172 であった。これを全体の度数 2700 で除することによって、炭酸イオンマッピングの面積 S_x を算出したところ、 $S_x = 6.4\%$ であった。同様に試料 S_y の炭酸イオンマッピングの面積 S_y を算出したところ、 $S_y = 4.5\%$ であった。

[0357] [C_{y3} 及び A_{y3} の算出]

A r ボックス中で大気非暴露を維持した状態のまま、残りの正極試料 3 を 10 $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ の大きさに切断し、スパチュラ、ブラシ、又は刷毛を用いて C_x 面の正極活物質層を取り除いた。得られた正極試料 3 を 30 g のジエチルカーボネート溶媒で 10 分間洗浄し、大気非暴露を維持した状態のまま、サイドボックス中で真空乾燥させた。乾燥後の正極電極体を、大気非暴露を維持した状態でサイドボックスから A r ボックスに移し、重水で浸漬抽出して、正極電極体抽出液を得た。抽出液の解析は、イオンクロマトグラフィー (IC) 及び $^1\text{H-NMR}$ にて行い、求めた正極電極体抽出液中の各化合物の濃度 C (mol/ml)、抽出に用いた重水の体積 D (ml)、及び抽出に用いた正極の活物質の質量 E (g) から、下記 (8) 式により、正極電極体

に堆積する各化合物の、正極活物質単位質量当たりの存在量 C_{y3} (mol/g) を求めた。

$$C_{y3} = C \times D / E \quad \dots (8)$$

なお、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電極体の集電体からスパチュラ、ブラシ、又は刷毛を用いて正極活物質層を剥がし取り、該剥がし取った正極活物質層を、水洗した後、真空乾燥した。真空乾燥して得た正極活物質層を、NMP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。

(^1H -NMRの測定)

正極電極体抽出液を 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。

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、正極電極体抽出液中の各化合物の濃度 C を求めた。

^1H NMRスペクトルの帰属は、以下の通りである。

($\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ について)

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

$\text{CH}_3\text{OLi} : 3.3 \text{ ppm (s, 3H)}$

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

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ の CH_2O : 3.7 ppm (q, 2H) 上記のように、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ の CH_2 のシグナル (3.7 ppm) は、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ の CH_2O のシグナル (3.7 ppm) と重なってしまうため、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ の CH_3 のシグナル (1.2 ppm) から算出される $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ の CH_2O 相当分を除いて、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ 量を算出する。

上記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、抽出に用いた正極の活物質質量より、 C_y 面に含まれる $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ の濃度 C_{y3} が $84.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であると算出できた。

上記と同様の方法で C_y 面と対向する負極活物質層中に含まれる $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ の濃度 A_{y3} が $47.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であると算出できた。

[0358] <実施例 76>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0359] <実施例 77>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0360] <実施例 78>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて

4. 6 V定電圧充電を72時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例75と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0361] <実施例79>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.6Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.6V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例78と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0362] <実施例80>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.6Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.6V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例78と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0363] <実施例81>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.3Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3V定電圧充電を72時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例75と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0364] <実施例82>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.3Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例81と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0365] <実施例83>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.3Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例81と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0366] <実施例84>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を56.5kPaとして正極前駆体12（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を56.5kPaとし、下面ダイの吐出圧を58.5kPaとして正極前駆体12（両面）を作製したこと以外は、実施例75と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0367] <実施例85>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、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36時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例84と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0368] <実施例86>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、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12時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例84と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0369] <実施例87>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を52.5kPaとして正極前駆体13（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を52.5kPaとし、下面ダイの吐出圧を62.5kPaとして正極前駆体13（両面）を作製したこと以外は、実施例75と同様の方法で非水

系リチウム蓄電素子を作製した。

[0370] <実施例 88>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 50 kPa として正極前駆体 14（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 50 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 65 kPa として正極前駆体 14（両面）を作製したこと以外は、実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0371] <実施例 89>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 88 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0372] <実施例 90>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 88 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0373] <実施例 91>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を 48.5 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 46.5 kPa として負極 9 を作製したこと以外は、実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0374] <実施例 92>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 91 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作

製した。

[0375] <実施例 9 3>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 9 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0376] <実施例 9 4>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を 55 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 40 kPa とし、負極 10 を作製したこと以外は、実施例 7 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0377] <実施例 9 5>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 9 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0378] <実施例 9 6>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 9 4 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0379] <実施例 9 7>

正極前駆体 1 2 (片面)、正極前駆体 1 2 (両面)、及び負極 9 を用いたこと以外は実施例 7 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0380] <実施例 9 8>

正極前駆体 1 4 (片面)、正極前駆体 1 4 (両面)、及び負極 10 を用い

たこと以外は実施例 7 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0381] <実施例 9 9>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A 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 3 6 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 9 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0382] <実施例 1 0 0>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A 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 1 2 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 9 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0383] <比較例 5 9>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 5 7 . 5 k P a として正極前駆体 1 5 （片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 5 7 . 5 k P a とし、下面ダイの吐出圧を 5 7 . 5 k P a として正極前駆体 1 5 （両面）を作製したこと以外は、実施例 7 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0384] <比較例 6 0>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A 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 3 6 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 5 9 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0385] <比較例 6 1>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流

値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 59 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0386] <比較例 62>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を 47.5 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 47.5 kPa とし、負極 11 を作製したこと以外は、実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0387] <比較例 63>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 62 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0388] <比較例 64>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 62 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0389] <比較例 65>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 45 kPa とし、正極前駆体 16（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を 45 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 70 kPa とし、正極前駆体 16（両面）を作製したこと以外は、実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0390] <比較例 66>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流

値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 65 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0391] <比較例 67>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 65 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0392] <比較例 68>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を 60 kPa とし、下面ダイの吐出圧を 35 kPa とし、負極 12 を作製したこと以外は、実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0393] <比較例 69>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 68 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0394] <比較例 70>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 68 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0395] <比較例 71>

正極前駆体 16（片面）、正極前駆体 16（両面）、及び負極 12 を用い

たこと以外は実施例 7 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0396] <比較例 7 2>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 7 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0397] <比較例 7 3>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 7 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0398] <比較例 7 4>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 7 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0399] <比較例 7 5>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 36 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 7 1 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0400] <比較例 7 6>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流

値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 12 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 71 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0401] <比較例 77>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 5.0 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 5.0 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 71 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0402] <比較例 78>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 5.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 5.1 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 71 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0403] <比較例 79>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 5.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 5.2 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 71 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0404] <比較例 80>

正極前駆体 C_{x1} 面と負極 A_{y1} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向するように電極積層体を作製したこと以外は実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0405] <比較例 81>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、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36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例80と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0406] <比較例82>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、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12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例80と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0407] <比較例83>

正極前駆体14（片面）、正極前駆体14（両面）、及び負極10を用いたこと以外は比較例80と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0408] <比較例84>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、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36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例83と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0409] <比較例85>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、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12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例83と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0410] 実施例75～100、比較例59～85の評価結果を表7及び8に示す。

[0411] [表7]

	C_{x1} (g/m ²)	C_{y1} (g/m ²)	C_{x2} (g/m ²)	C_{y2} (g/m ²)	A_{x1} (g/m ²)	A_{y1} (g/m ²)	C_{x1}/C_{y1}	A_{x1}/A_{y1}	C_{y2}/C_{x2}	$(C_{x1}+C_{x2})A_{x1}/$ $(C_{y1}+C_{y2})A_{y1}$	顕微ラマン分光			C_{y3} (10 ⁻⁴ mol/g)	A_{y3} (10 ⁻⁴ mol/g)	C_{y3}/A_{y3}
											$S_x(\%)$	$S_y(\%)$	S_x/S_y			
実施例75	28.4	26.6	5.4	3.6	23.5	26.0	1.07	0.90	0.67	1.01	6.4	4.5	1.42	84.5	47.0	1.8
実施例76	28.3	26.4	9.3	6.3	23.5	26.0	1.07	0.90	0.68	1.04	9.6	8.3	1.16	43.2	37.9	1.1
実施例77	28.5	26.3	14.0	10.6	23.6	25.9	1.08	0.91	0.76	1.05	26.8	26.2	1.02	25.7	35.1	0.7
実施例78	28.5	26.6	2.1	0.3	23.6	25.9	1.07	0.91	0.14	1.04	1.6	1.2	1.33	278.2	43.6	6.4
実施例79	28.4	26.5	5.1	1.4	23.5	25.9	1.07	0.91	0.27	1.09	2.1	1.8	1.17	190.6	21.6	8.8
実施例80	28.4	26.5	8.8	3.7	23.4	26.0	1.07	0.90	0.42	1.11	9.7	9.4	1.03	154.7	7.9	19.6
実施例81	28.5	26.4	8.8	7.0	23.6	25.9	1.08	0.91	0.80	1.02	11.4	9.4	1.21	37.7	38.5	1.0
実施例82	28.5	26.6	12.2	11.1	23.6	26.0	1.07	0.91	0.91	0.98	19.9	17.4	1.14	9.1	21.2	0.4
実施例83	28.5	26.5	16.6	15.7	23.5	25.9	1.08	0.91	0.95	0.97	37.1	34.1	1.09	2.4	10.8	0.2
実施例84	27.9	27.1	4.1	3.1	23.4	26.0	1.03	0.90	0.76	0.95	2.1	2.0	1.05	96.8	39.5	2.5
実施例85	28.1	27.2	8.1	5.7	23.5	25.9	1.03	0.91	0.70	1.00	8.4	7.9	1.06	41.6	35.0	1.2
実施例86	28.0	27.1	13.3	11.3	23.6	25.9	1.03	0.91	0.85	0.98	23.5	20.4	1.15	19.8	34.6	0.6
実施例87	30.4	24.4	5.3	2.3	23.4	26.0	1.25	0.90	0.43	1.20	4.7	2.9	1.62	85.0	39.0	2.2
実施例88	31.4	23.5	5.6	2.8	23.5	25.9	1.34	0.91	0.50	1.28	6.0	3.1	1.94	74.6	38.9	1.9
実施例89	31.5	23.6	10.4	5.8	23.4	25.9	1.33	0.90	0.56	1.29	14.0	7.8	1.79	40.7	38.9	1.0
実施例90	31.4	23.5	14.6	9.5	23.5	26.1	1.34	0.90	0.65	1.26	29.5	16.2	1.82	16.2	54.5	0.3
実施例91	28.4	26.5	5.5	1.4	24.2	25.2	1.07	0.96	0.25	1.17	3.4	2.8	1.21	85.2	35.4	2.4
実施例92	28.4	26.5	8.8	4.6	24.3	25.3	1.07	0.96	0.52	1.15	10.9	9.2	1.18	45.6	27.9	1.6
実施例93	28.4	26.4	13.6	8.8	24.5	25.2	1.08	0.97	0.65	1.16	28.0	27.4	1.02	13.0	29.6	0.4
実施例94	28.5	26.5	4.0	2.8	21.4	28.5	1.08	0.75	0.70	0.83	3.0	2.5	1.20	78.7	45.9	1.7
実施例95	28.5	26.5	8.6	7.6	21.4	28.5	1.08	0.75	0.88	0.82	10.8	9.6	1.13	44.2	38.7	1.1
実施例96	28.6	26.4	13.6	12.6	21.5	28.6	1.08	0.75	0.93	0.81	27.8	26.2	1.06	12.7	34.5	0.4
実施例97	28.0	27.1	3.8	3.6	24.3	25.1	1.03	0.97	0.95	1.00	1.7	1.6	1.06	85.2	47.8	1.8
実施例98	31.5	23.4	5.5	1.4	21.5	28.5	1.35	0.75	0.25	1.13	4.7	2.6	1.81	77.7	43.7	1.8
実施例99	31.4	23.6	10.1	4.4	21.6	28.6	1.33	0.76	0.44	1.12	16.8	8.8	1.91	34.8	37.0	0.9
実施例100	31.4	23.6	14.5	7.0	21.5	28.5	1.33	0.75	0.48	1.13	31.5	16.5	1.91	12.0	27.3	0.4
比較例59	27.6	27.5	3.7	3.7	23.6	26.0	1.00	0.91	1.00	0.91	2.5	2.5	1.00	81.3	48.0	1.7
比較例60	27.4	27.5	7.5	7.4	23.5	25.9	1.00	0.91	0.99	0.91	9.0	8.6	1.05	41.1	41.0	1.0
比較例61	27.6	27.5	13.6	13.7	23.4	25.9	1.00	0.90	1.01	0.90	24.8	26.0	0.95	28.7	35.1	0.8
比較例62	28.6	26.5	4.3	3.5	24.8	24.7	1.08	1.00	0.81	1.10	4.3	3.4	1.26	83.5	51.3	1.6
比較例63	28.4	26.6	8.8	7.5	24.6	24.7	1.07	1.00	0.85	1.09	9.7	8.5	1.14	46.2	39.1	1.2
比較例64	28.6	26.5	13.7	12.6	24.6	24.8	1.08	0.99	0.92	1.07	29.5	28.3	1.04	22.7	35.6	0.6
比較例65	31.9	23.1	6.9	3.3	23.6	25.9	1.38	0.91	0.48	1.34	8.5	4.2	2.02	92.1	49.3	1.9
比較例66	31.8	23.1	12.3	6.0	23.6	26.0	1.38	0.91	0.49	1.38	24.8	11.8	2.10	41.3	40.4	1.0
比較例67	31.8	23.0	17.1	8.1	23.5	25.9	1.38	0.91	0.47	1.43	40.5	18.4	2.20	18.7	33.9	0.6
比較例68	28.5	26.6	4.5	3.5	20.9	29.0	1.07	0.72	0.78	0.79	4.3	3.4	1.26	102.3	48.3	2.1
比較例69	28.5	26.6	8.9	7.9	21.0	28.9	1.07	0.73	0.89	0.79	9.2	7.9	1.16	44.5	42.5	1.0
比較例70	28.6	26.6	13.0	12.0	21.1	28.9	1.08	0.73	0.92	0.79	28.1	25.0	1.12	17.1	37.7	0.5
比較例71	31.9	23.1	6.7	3.3	21.0	29.0	1.38	0.72	0.49	1.06	4.5	2.2	2.05	93.5	47.9	2.0
比較例72	31.8	23.0	12.9	6.1	21.0	28.9	1.38	0.73	0.47	1.12	20.5	9.9	2.07	47.3	39.7	1.2
比較例73	31.8	23.0	18.8	8.7	21.1	28.9	1.38	0.73	0.46	1.17	44.7	21.5	2.08	23.4	35.0	0.7
比較例74	31.9	23.1	20.8	15.1	21.1	29.0	1.38	0.73	0.73	1.00	47.3	35.0	1.35	1.3	20.6	0.06
比較例75	31.9	23.0	20.6	14.5	20.9	28.9	1.39	0.72	0.70	1.01	47.9	33.1	1.45	0.8	18.2	0.04
比較例76	31.9	23.1	22.3	15.6	21.1	28.9	1.38	0.73	0.70	1.02	51.2	36.5	1.40	0.6	12.8	0.05
比較例77	31.9	23.1	0.8	0.5	20.9	29.0	1.38	0.72	0.63	1.00	0.5	0.3	1.67	305.6	78.8	3.9
比較例78	32.0	23.0	0.6	0.4	21.0	28.9	1.39	0.73	0.67	1.01	0.5	0.3	1.67	331.2	83.3	4.0
比較例79	31.8	23.0	0.4	0.2	21.1	28.9	1.38	0.73	0.50	1.01	0.4	0.2	2.00	393.4	78.8	5.0
比較例80	28.6	26.4	4.5	3.5	25.9	23.6	1.08	1.10	0.78	1.21	5.4	4.3	1.26	104.3	46.9	2.2
比較例81	28.5	26.5	8.2	7.4	25.9	23.5	1.08	1.10	0.90	1.19	8.7	7.6	1.14	40.3	42.4	1.0
比較例82	28.6	26.4	13.4	12.6	25.9	23.4	1.08	1.11	0.94	1.19	22.1	20.3	1.09	20.4	37.0	0.6
比較例83	31.4	23.4	5.6	3.2	28.5	21.5	1.34	1.33	0.57	1.84	4.1	2.3	1.78	96.4	49.8	1.9
比較例84	31.5	23.5	10.1	5.4	28.6	21.6	1.34	1.32	0.53	1.91	13.2	7.1	1.86	44.5	38.3	1.2
比較例85	31.5	23.6	14.5	8.2	28.5	21.6	1.33	1.32	0.57	1.91	25.9	14.5	1.79	23.5	34.1	0.7

[0412]

[表8]

	初期特性		高負荷充放電サイクル		高温保存試験
	Fa (F)	Ra (mΩ)	Rb (mΩ)	Rb/Ra	B (10 ⁻³ cc/F)
実施例75	1767	0.56	0.63	1.13	1.82
実施例76	1736	0.57	0.65	1.14	2.19
実施例77	1812	0.56	0.64	1.14	2.16
実施例78	1783	0.54	0.60	1.11	1.56
実施例79	1719	0.56	0.61	1.09	1.93
実施例80	1814	0.57	0.65	1.14	2.21
実施例81	1874	0.57	0.65	1.14	1.78
実施例82	1653	0.55	0.61	1.11	2.44
実施例83	1713	0.54	0.62	1.15	2.53
実施例84	1873	0.55	0.63	1.15	2.47
実施例85	1768	0.57	0.62	1.09	2.36
実施例86	1851	0.57	0.63	1.11	2.63
実施例87	1615	0.57	0.64	1.12	1.73
実施例88	1526	0.57	0.64	1.12	2.12
実施例89	1526	0.56	0.61	1.09	2.41
実施例90	1565	0.54	0.60	1.11	2.41
実施例91	1773	0.58	0.68	1.17	1.90
実施例92	1856	0.56	0.63	1.13	2.36
実施例93	1820	0.55	0.63	1.15	2.59
実施例94	1703	0.57	0.62	1.09	2.02
実施例95	1825	0.57	0.62	1.09	2.38
実施例96	1773	0.57	0.64	1.12	2.71
実施例97	1878	0.56	0.64	1.14	1.65
実施例98	1556	0.54	0.61	1.13	1.88
実施例99	1466	0.54	0.61	1.13	2.55
実施例100	1422	0.57	0.65	1.14	2.79
比較例59	1767	0.55	0.68	1.24	3.75
比較例60	1737	0.54	0.67	1.24	3.53
比較例61	1862	0.56	0.69	1.23	4.08
比較例62	1797	0.56	0.69	1.23	2.02
比較例63	1766	0.57	0.70	1.23	2.43
比較例64	1742	0.58	0.72	1.24	2.72
比較例65	1293	0.56	0.81	1.45	1.70
比較例66	1100	0.56	0.82	1.46	2.52
比較例67	1064	0.56	0.84	1.50	3.04
比較例68	1667	0.56	0.81	1.45	2.00
比較例69	1653	0.54	0.82	1.52	2.63
比較例70	1425	0.55	0.81	1.47	3.16
比較例71	1145	0.63	0.86	1.37	2.38
比較例72	1142	0.64	0.87	1.36	2.71
比較例73	1153	0.69	0.91	1.32	2.78
比較例74	1016	0.81	1.32	1.63	6.54
比較例75	840	0.92	1.56	1.70	8.39
比較例76	768	0.97	1.82	1.88	9.26
比較例77	1154	0.95	1.87	1.97	4.75
比較例78	1122	1.03	2.01	1.95	6.30
比較例79	1147	1.06	2.16	2.04	7.52
比較例80	1778	0.57	0.87	1.53	2.08
比較例81	1634	0.55	0.85	1.55	2.63
比較例82	1713	0.54	0.88	1.63	2.58
比較例83	1333	0.55	0.96	1.75	1.98
比較例84	1237	0.57	0.95	1.67	2.63
比較例85	1136	0.57	0.98	1.72	2.85

[0413] <実施例101>

<正極前駆体の製造>

活性炭 1 f を用いたこと以外は実施例 7 5 と同様の方法で正極前駆体 1 7 (片面) 及び正極前駆体 1 7 (両面) を作製した。このとき、正極活物質層の上面の膜厚は $55\ \mu\text{m}$ 、正極活物質層の下面の膜厚は $58\ \mu\text{m}$ であり、上面を正極前駆体 C_{y2} 面、下面を正極前駆体 C_{x2} 面とした。

[0414] <負極活物質の調製 調製例 1 a₄>

市販のヤシ殻活性炭の BET 比表面積及び細孔分布を、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) を用いて、上述した方法によって測定した。その結果、BET 比表面積は $1,790\ \text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_1) は $0.199\ \text{cc}/\text{g}$ 、マイクロ孔量 (V_2) は $0.698\ \text{cc}/\text{g}$ 、 $V_1/V_2=0.29$ 、そして平均細孔径は $20.1\ \text{\AA}$ であった。

このヤシ殻活性炭 $300\ \text{g}$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ (軟化点: 50°C) $540\ \text{g}$ 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、 600°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、複合多孔質炭素材料 1 a₄ を得た。得られた複合多孔質炭素材料 1 a₄ を自然冷却により 60°C まで冷却した後、電気炉から取り出した。

得られた複合多孔質炭素材料 1 a₄ について、上記と同様の方法で BET 比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET 比表面積は $262\ \text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 (V_{m1}) は $0.186\ \text{cc}/\text{g}$ 、マイクロ孔量 (V_{m2}) は $0.082\ \text{cc}/\text{g}$ 、 $V_{m1}/V_{m2}=2.27$ であった。また、複合多孔質炭素材料 1 a₄ において、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。

[0415] <負極の製造>

複合多孔質炭素材料 1 a₄ を用いたこと以外は実施例 7 5 と同様の方法で負極 1 3 を作製した。このとき、負極活物質層の上面の膜厚は $33\ \mu\text{m}$ 、負極活物質層の下面は $30\ \mu\text{m}$ であり、上面を負極 A_{y2} 面、下面を負極 A_{x2} 面と

した。

[0416] [負極単位重量当たり容量の測定]

得られた負極 13 を $1.4\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ (2.8 cm^2) の大きさに 1 枚切り出し、銅箔に塗工された A_{y2} 面の負極活物質層をスパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて除去して作用極とした。対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の体積比 1 : 1 混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で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 (TOSC AT-3100U) を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

電気化学セルに対して、温度 25°C において、電流値 0.5 mA/cm^2 で電圧値が 0.01 V になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が 0.01 mA/cm^2 になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、 1.6 mAh であり、負極 13 の単位質量当たりの容量 (リチウムイオンのドーピング量) は 1460 mAh/g であった。

[0417] <非水系リチウム蓄電素子の作製及び評価>

正極前駆体 17 (片面)、正極前駆体 17 (両面)、及び負極 13 を用い、正極前駆体 C_{x2} 面と負極 A_{x2} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y2} 面と負極 A_{y2} 面がセパレータを挟んで対向するように、正極前駆体 17 (片面)、セパレータ、負極 13、セパレータ、正極前駆体 17 (両面) の順に積層し、電極積層体を作製したこと以外は実施例 75 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製し、評価した。

[0418] <実施例 102>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピング

を行ったこと以外は実施例 101 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0419] <実施例 103>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 101 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0420] <実施例 104>

炭酸リチウムの代わりに酸化リチウムを用いたこと以外は実施例 101 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0421] <実施例 105>

炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウムを用いたこと以外は実施例 101 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0422] <比較例 86>

正極前駆体 C_{x2} 面と負極 A_{y2} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向するように電極積層体を作製したこと以外は実施例 101 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0423] <比較例 87>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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 36 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は比較例 86 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0424] <比較例 88>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 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時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例86と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0425] <比較例89>

炭酸リチウムの代わりに酸化リチウムを用いたこと以外は比較例86と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0426] <比較例90>

炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウムを用いたこと以外は比較例86と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0427] <実施例106>

正極前駆体11（両面）を12.0cm×210.0cmの大きさに切断し（正極活物質層の大きさが10.0cm×210.0cm、正極集電体上に正極活物質層が塗工されていない正極未塗工部が2.0cm×210.0cmである。）、負極8を12.1×220.0cmの大きさに切断し（負極活物質層の大きさが10.1cm×220.0cm、負極集電体上に負極活物質層が塗工されていない負極未塗工部が2.0cm×220.0cmである。）、切り出された正極前駆体及び負極をポリエチレン製のセパレータ（旭化成株式会社製、厚み10μm）を介して捲回し、電極積層体を作製した。このとき、正極前駆体C_{x1}面と負極A_{x1}面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体C_{y1}面と負極A_{y1}面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回した。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、アルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。その後、実施例75と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製し、評価した。

[0428] <実施例107>

正極前駆体17（両面）を12.0cm×210.0cmの大きさに切断し（正極活物質層の大きさが10.0cm×210.0cm、正極集電体上に正極活物質層が塗工されていない正極未塗工部が2.0cm×210.0

cmである。)、負極13を12.1×220.0cmの大きさに切断し(負極活物質層の大きさが10.1cm×220.0cm、負極集電体上に負極活物質層が塗工されていない負極未塗工部が2.0cm×220.0cmである。)、切り出された正極前駆体及び負極をポリエチレン製のセパレータ(旭化成株式会社製、厚み10μm)を介して捲回し、電極積層体を作製した。このとき、正極前駆体C_{x2}面と負極A_{x2}面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体C_{y2}面と負極A_{y2}面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回した。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、アルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。その後、実施例75と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製し、評価した。

[0429] <比較例91>

正極前駆体C_{x1}面と負極A_{y1}面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体C_{y1}面と負極A_{x1}面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回したこと以外は実施例106と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0430] <比較例92>

正極前駆体C_{x2}面と負極A_{y2}面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体C_{y2}面と負極A_{x2}面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回したこと以外は実施例107と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0431] 実施例101～107、比較例86～92の評価結果を表9及び10に示す。

[0432]

[表9]

	リチウム 化合物	C_{x1} (g/m^2)	C_{y1} (g/m^2)	C_{x2} (g/m^2)	C_{y2} (g/m^2)	A_{x1} (g/m^2)	A_{y1} (g/m^2)	C_{x1}/C_{y1}	A_{x1}/A_{y1}	C_{y2}/C_{x2}	$(C_{x1}+C_{x2})A_{y1}/$ $(C_{y1}+C_{y2})A_{x1}$	S_x (%)	S_y (%)	S_x/S_y	C_{x3} ($10^{-4}\text{mol}/\text{g}$)	A_{x3} ($10^{-4}\text{mol}/\text{g}$)	C_{x3}/A_{x3}
実施例101	Li_2CO_3	30.5	28.6	5.2	3.3	25.5	28.0	1.07	0.91	0.63	1.02	7.1	6.4	1.11	73.4	108.2	0.68
実施例102	Li_2CO_3	30.5	28.6	9.6	7.7	25.5	27.9	1.07	0.91	0.80	1.01	15.6	9.6	1.63	47.9	98.0	0.49
実施例103	Li_2CO_3	30.4	28.7	14.0	12.7	25.4	28.0	1.06	0.91	0.91	0.97	32.5	23.3	1.39	27.2	91.8	0.30
実施例104	Li_2O	30.5	28.7	5.5	3.5	25.6	28.0	1.06	0.91	0.64	1.02	7.5	4.4	1.70	86.1	104.1	0.83
実施例105	LiOH	30.6	28.6	5.6	3.8	25.5	27.9	1.07	0.91	0.68	1.02	7.4	5.3	1.40	83.2	115.4	0.72
比較例86	Li_2CO_3	30.4	28.5	5.3	4.0	27.9	25.4	1.07	1.10	0.75	1.21	7.7	4.6	1.67	82.8	100.9	0.82
比較例87	Li_2CO_3	30.5	28.5	9.6	7.6	27.9	25.5	1.07	1.09	0.79	1.22	16.0	10.7	1.50	46.8	95.2	0.49
比較例88	Li_2CO_3	30.6	28.5	14.1	12.7	28.0	25.4	1.07	1.10	0.90	1.20	29.3	23.5	1.25	21.6	102.5	0.21
比較例89	Li_2O	30.5	28.6	5.6	3.6	28.0	25.4	1.07	1.10	0.64	1.24	7.6	5.5	1.38	75.7	113.4	0.67
比較例90	LiOH	30.5	28.5	5.4	3.5	27.9	25.5	1.07	1.09	0.65	1.23	7.8	5.5	1.42	78.9	114.0	0.69
実施例106	Li_2CO_3	30.4	28.5	4.6	3.2	23.5	26.0	1.07	0.90	0.70	1.00	6.8	4.6	1.48	87.6	78.0	1.12
実施例107	Li_2CO_3	30.5	28.7	5.2	4.1	25.5	27.9	1.06	0.91	0.79	0.99	8.2	5.9	1.39	88.5	103.7	0.85
比較例91	Li_2CO_3	30.5	28.6	4.6	3.6	26.0	23.4	1.07	1.11	0.78	1.21	6.7	5.1	1.31	92.1	80.9	1.14
比較例92	Li_2CO_3	30.6	28.5	5.2	4.2	28.0	25.5	1.07	1.10	0.81	1.20	7.5	5.5	1.36	82.6	101.9	0.81

[0433]

[表10]

	初期特性		高負荷充放電サイクル		高温保存試験
	Fa (F)	Ra (mΩ)	Rb (mΩ)	Rb/Ra	B (10 ⁻³ cc/F)
実施例101	1381	0.55	0.63	1.15	2.25
実施例102	1281	0.54	0.62	1.15	2.60
実施例103	1440	0.59	0.66	1.12	2.87
実施例104	1392	0.59	0.67	1.14	2.33
実施例105	1275	0.55	0.65	1.18	2.35
比較例86	1196	0.57	0.89	1.56	3.02
比較例87	1262	0.59	0.87	1.47	3.12
比較例88	1090	0.54	0.88	1.63	3.23
比較例89	1146	0.54	0.86	1.59	3.45
比較例90	1201	0.58	0.88	1.52	3.40
実施例106	1732	0.55	0.63	1.15	1.89
実施例107	1337	0.54	0.63	1.17	2.30
比較例91	1595	0.56	0.89	1.59	2.89
比較例92	1080	0.60	0.85	1.42	3.30

[0434] 表7～10に示される評価結果から、 C_{x1}/C_{y1} が本発明の構成要件の範囲である、1.02以上1.35以下であり、 A_{x1}/A_{y1} が0.74以上0.98以下である場合に、高負荷充放電サイクルにおける非水系電解液中のイオンの偏在を抑制することができ、且つ電位変動の大きな C_y 面でのリチウム化合物の分解を抑制することができたために抵抗上昇を抑制することができたと考えられる。

また、式(1)～(3)で表される化合物が正極表面に存在することで、正極中のリチウム化合物と非水系電解液の反応を抑制することができ、高温保存試験におけるガス発生を抑制できたと考えられる。

産業上の利用可能性

[0435] 本発明の非水系リチウム蓄電素子は、複数個の非水系リチウム蓄電素子を直列、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蓄電素子及び前記蓄電モジュールは、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、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蓄電素子は、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。

符号の説明

- [0436]
- | | |
|----|------------------------|
| 1 | 負極 |
| 2 | 負極集電体 |
| 3 | 負極集電体の第1面 |
| 4 | 負極集電体の第2面 |
| 5 | 第1負極活物質層 |
| 6 | 第2負極活物質層 |
| 7 | 正極活物質層C _x 面 |
| 8 | 正極活物質層C _y 面 |
| 9 | 無孔状の正極集電体 |
| 10 | 負極活物質層A _x 面 |
| 11 | 負極活物質層A _y 面 |
| 12 | 無孔状の負極集電体 |
| 13 | セパレータ |
| 14 | 電極積層体 |
| 15 | 外装体 |

請求の範囲

- [請求項1] 活物質以外のリチウム化合物を含む正極、負極、セパレータ、リチウムイオンを含む非水系電解液からなる非水系リチウム蓄電素子であって、前記リチウム化合物の平均粒子径を X_1 とすると、 $0.1\mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0\mu\text{m}$ であり、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とすると、 $2.0\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0\mu\text{m}$ であり、 $X_1 < Y_1$ であり、前記正極中に含まれる前記リチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である非水系リチウム蓄電素子。
- [請求項2] 前記正極表面のSEM-EDXにより得られる元素マッピングにおいて、輝度値の平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_1 が、40%以上99%以下である、請求項1に記載の非水系リチウム蓄電素子。
- [請求項3] BIB加工した正極断面のSEM-EDXにより得られる元素マッピングにおいて、輝度値の平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率 A_2 が10%以上60%以下である、請求項1又は2に記載の非水系リチウム蓄電素子。
- [請求項4] 前記 X_1 が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。
- [請求項5] 前記正極中に含まれるリチウム化合物の量が2質量%以上20質量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。
- [請求項6] 前記負極は、無孔状の負極集電体と、前記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、
前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な炭素材料を含み、
前記正極の少なくとも1つは、無孔状の正極集電体と、前記正極集電体の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、
、

前記正極の一方の面 (C_y 面) の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2) とし、他方の面 (C_x 面) の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2) とするとき、 C_{y1}/C_{x1} は 0.70 以上 0.98 以下であり、

C_y 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m^2) とし、 C_x 面の単位面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m^2) とするとき、 C_{y2} 及び C_{x2} は 0.10 以上 20.0 以下であり、 C_{y2}/C_{x2} は 0.10 以上 1.0 以下である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項7]

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

前記負極は、貫通孔を持たない負極集電体と、前記負極集電体の両面上に設けられた、負極活物質を含む第 1 及び第 2 負極活物質層とを有し、

前記第 1 及び第 2 負極活物質層は、それぞれリチウムイオンを吸蔵しており、

前記負極集電体の第 1 面上に設けられた前記第 1 負極活物質層の固体 ^7Li -NMR スペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した前記第 1 負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、かつ、前記第 1 面の裏面である前記負極集電体の第 2 面上に設けられた前記第 2 負極活物質層の固体 ^7Li -NMR スペクトルについて、 $-20\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した前記第 2 負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 CV が、0.001 以上 0.500 以下である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項8]

前記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 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$

p mのスペクトル範囲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 $-40\text{ ppm} \sim 40\text{ ppm}$ のスペクトル範囲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、請求項7に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項9] 前記第1又は第2負極活物質層の単位体積当たりのBET比表面積が、 $20\text{ m}^2/\text{cc}$ 以上 $1,500\text{ m}^2/\text{cc}$ 以下である、請求項7又は8に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項10] 前記第1又は第2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7又は8に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項11] 前記正極活物質は、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1(\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2(\text{cc/g})$ とすると、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、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1～10のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項12] 前記正極活物質は、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1(\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2(\text{cc/g})$ とすると、 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 、及び $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、BET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1～10のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項13] 正極活物質以外のリチウム化合物を含む正極と、
負極と、
セパレータと、
リチウムイオンを含む非水系電解液と、

を有する非水系リチウム蓄電素子であって、

前記正極は、正極集電体と、前記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、

前記負極は、貫通孔を持たない負極集電体と、前記負極集電体の両面上に設けられた、負極活物質を含む第1及び第2負極活物質層とを有し、

前記第1及び第2負極活物質層は、それぞれリチウムイオンを吸蔵しており、

前記負極集電体の第1面上に設けられた前記第1負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm}\sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した前記第1負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_1 とし、前記第1面の裏面である前記負極集電体の第2面上に設けられた前記第2負極活物質層の固体 ^7Li -NMRスペクトルについて、 $-20\text{ ppm}\sim 60\text{ ppm}$ のピーク面積より計算される、前記リチウムイオンを吸蔵した第2負極活物質層の単位質量当たりのリチウム量を q_2 としたとき、 q_1 と q_2 の変動係数 CV が 0.001 以上 0.50 以下であり、かつ、前記非水系リチウム蓄電素子に対して、環境温度 25°C 、セル電圧 $2.2\text{ V}\sim 3.8\text{ V}$ 、 300°C のレートで充放電サイクルを $60,000$ 回行ったときに、前記 $60,000$ 回の充放電サイクル後の内部抵抗を R_b (Ω)、かつ、前記充放電サイクルを開始する前の内部抵抗を R_a (Ω)としたとき、 R_b/R_a が 0.9 以上 2.0 以下である前記非水系リチウム蓄電素子。

[請求項14]

前記正極の無孔状の正極集電体の両面に前記活物質が塗布されており、

前記負極の無孔状の負極集電体の両面に、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質が塗布されており、

前記正極の一方の面 (C_x 面) の正極活物質層の目付を C_{x1} ($\text{g}/$

m^2) とし、もう片方の面 (C_y 面) の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2) とするとき、 $\text{C}_{x1}/\text{C}_{y1}$ が 1.02 以上 1.35 以下であり、

前記 C_y 面と対向する前記負極の一方の面 (A_y 面) の負極活物質層の目付を A_{y1} (g/m^2) とし、もう片方の面 (A_x 面) の負極活物質層の目付を A_{x1} (g/m^2) とするとき、 $\text{A}_{x1}/\text{A}_{y1}$ が 0.74 以上 0.98 以下であり、かつ、

前記 C_x 面の前記リチウム化合物の目付を C_{x2} (g/m^2) とし、前記 C_y 面の前記リチウム化合物の目付を C_{y2} (g/m^2) とするとき、 C_{x2} 及び C_{y2} は、それぞれ 0.10 以上 20.0 以下であり、かつ $\text{C}_{y2}/\text{C}_{x2}$ が 0.10 以上 0.95 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蓄電素子。

[請求項15] $(\text{C}_{x1} + \text{C}_{x2}) \text{A}_{x1} / (\text{C}_{y1} + \text{C}_{y2}) \text{A}_{y1}$ が 0.80 以上 1.32 以下である、請求項 14 に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項16] 前記 C_x 面と前記 A_x 面が対向する、請求項 14 又は 15 に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項17] 前記 C_y 面が、下記式 (1) ～ (3) :

[化1]



{式中、 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、かつ X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に、 $-(\text{COO})_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。}

[化2]



{式中、 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、かつ 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。}、及び
[化3]



(3)

{式中、 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、かつ 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1種以上の化合物を含み、かつ、

前記 C_y 面の単位質量当たりの前記式(1)～(3)で表される化合物の含有量を C_{y3} (mol/g)とすると、 C_{y3} が 1.60×10^{-4} 以上 3.00×10^{-4} 以下である、請求項14～16のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項18] 前記 A_y 面に含有される前記式(1)～(3)で表される化合物の含有量を A_{y3} (mol/g)とすると、 C_{y3}/A_{y3} が0.2以上2.0以下である、請求項17に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項19] 前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、酸化リチウム、又は水酸化

リチウムである、請求項1～12、14～18のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項20] 前記リチウム化合物が炭酸リチウムであり、かつ、
前記 C_x 面及び C_y 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積割合を $S_x\%$ 及び $S_y\%$ とすると、 S_x 及び S_y は、それぞれ1以上40以下であり、かつ S_x/S_y が1.00以上2.00以下である、
請求項14～19のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項21] 前記 C_x 面又は C_y 面を有する正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量を V_1 (cc/g)、MP法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_2 (cc/g)とすると、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、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14～20のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項22] 前記 C_x 面又は C_y 面を有する正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量 V_1 (cc/g)が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ を満たし、MP法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_2 (cc/g)が $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、BET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14～20のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項23] 前記負極活物質に対する前記リチウムイオンのドーブ量が、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1～12、14～22のいずれか1項に記載の

非水系リチウム蓄電素子。

[請求項24] 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23に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項25] 前記負極活物質に対する前記リチウムイオンのドーピング量が、該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1～12、14～22のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項26] 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25に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項27] 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1～22、25、26のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項28] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子を含む蓄電モジュール。

[請求項29] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子又は請求項28の蓄電モジュールを含む電力回生システム。

[請求項30] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子又は請求項28の蓄電モジュールを含む電力負荷平準化システム。

[請求項31] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子又は請求項28の蓄電モジュールを含む無停電電源システム。

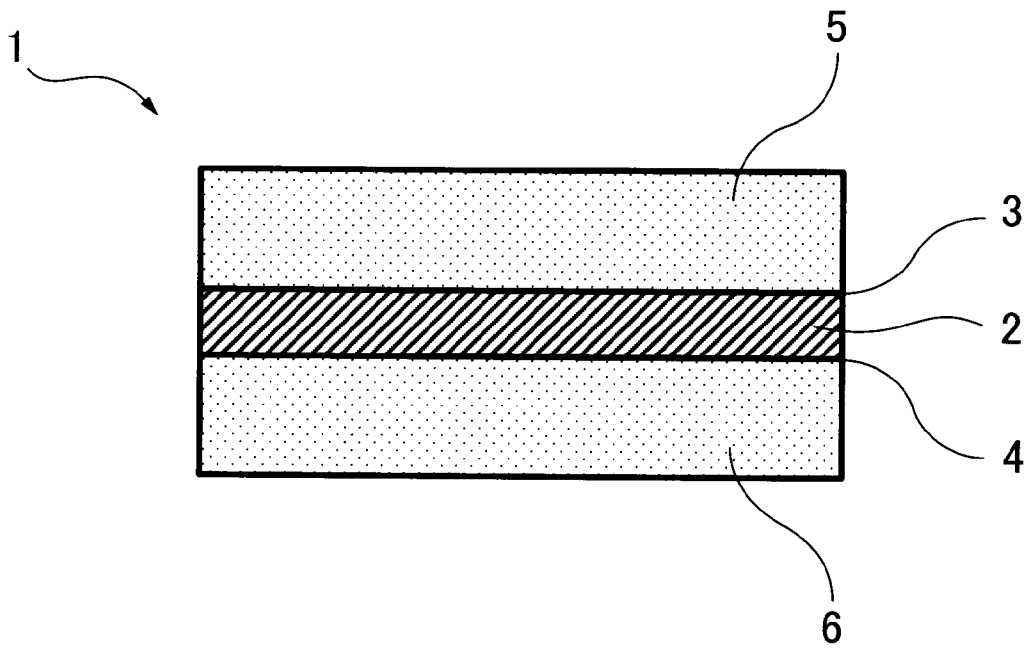
[請求項32] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子又は請求項28の蓄電モジュールを含む非接触給電システム。

[請求項33] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子又は請求項28の蓄電モジュールを含むエナジーハーベストシステム。

[請求項34] 請求項1～27の非水系リチウム蓄電素子又は請求項28の蓄電モジュールを含む蓄電システム。

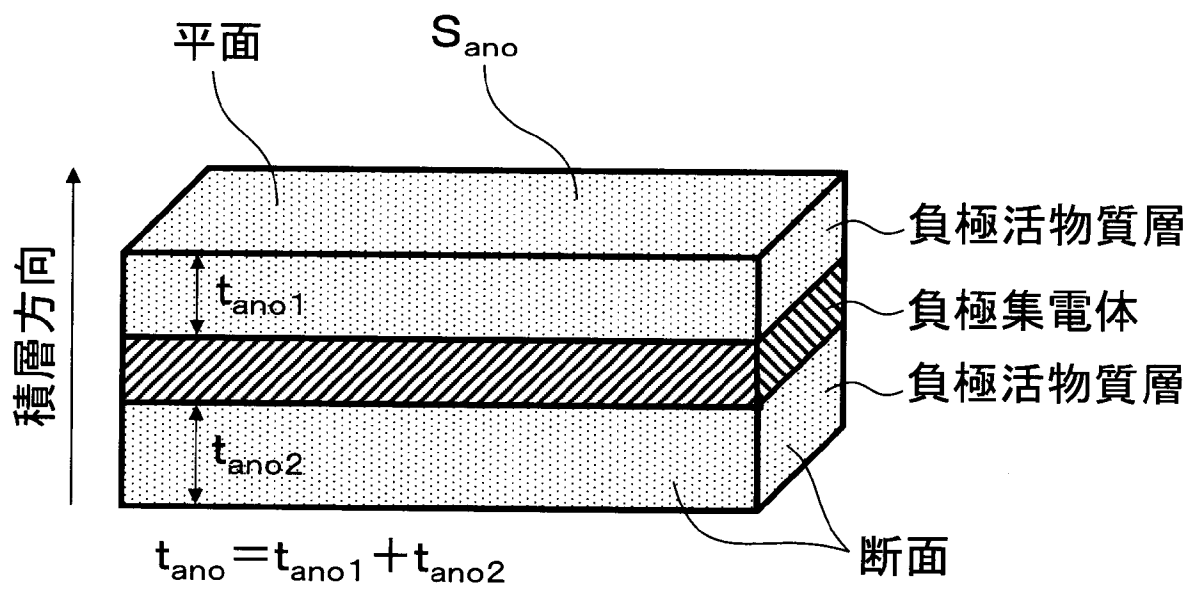
[図1]

図1



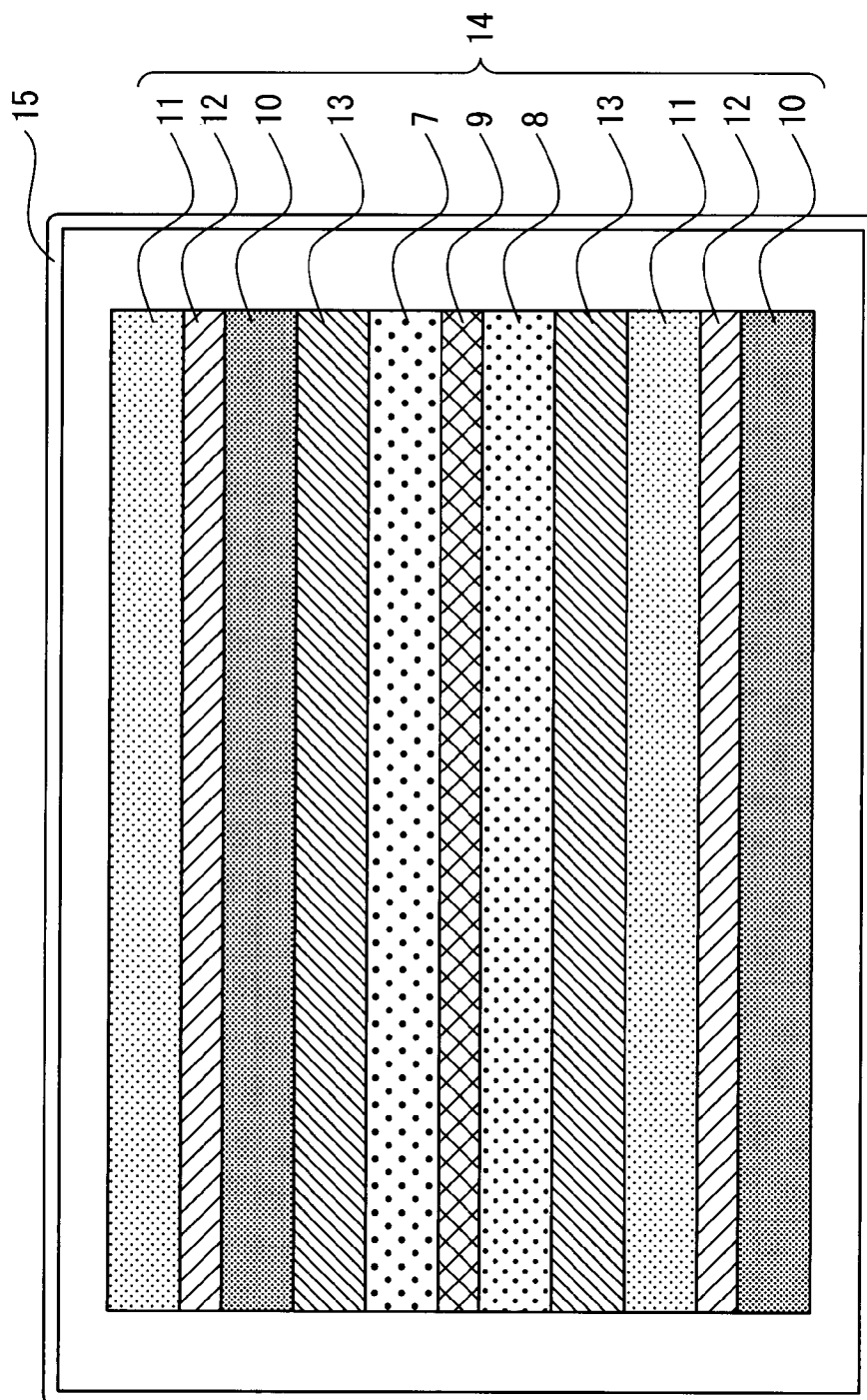
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/06(2013.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/26(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01G11/70(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)

H01G11/06, H01G11/24, H01G11/26, H01G11/50, H01G11/70, 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.
X	JP 2008-181830 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0008] to [0013]; examples (Family: none)	1, 4, 5, 19, 27-34
Y		23-26
A		2, 3, 6-18, 20-22
Y	WO 2016/006632 A1 (Asahi Kasei Corp.), 14 January 2016 (14.01.2016), paragraphs [0147], [0151]; tables 6 to 7 & KR 10-2016-0146974 A & TW 201611395 A	23-26
A		2, 3, 6-18, 20-22
A	JP 2008-177263 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; paragraphs [0016], [0035] to [0037] (Family: none)	1-34

☒ 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-022334 A (Asahi Kasei Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), claims (Family: none)	1-34
A	JP 2010-205827 A (Asahi Kasei Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims (Family: none)	1-34
A	JP 2001-126718 A (GS-Melcotec Co., Ltd.), 11 May 2001 (11.05.2001), claims (Family: none)	1-34

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/06(2013.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/26(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i,
H01G11/70(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. H01G11/06, H01G11/24, H01G11/26, H01G11/50, H01G11/70, 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
X Y A	JP 2008-181830 A (三洋電機株式会社) 2008.08.07, 段落 [0008] — [0013], 実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 19, 27-34 23-26 2, 3, 6-18, 20-22
Y A	WO 2016/006632 A1 (旭化成株式会社) 2016.01.14, 段落 [0147], [0151], 表 6-7 & KR 10-2016-0146974 A & TW 201611395 A	23-26 2, 3, 6-18, 20-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

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)

田中 晃洋

5 D

3800

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-177263 A (三洋電機株式会社) 2008.07.31, 特許請求の範囲, 段落 [0016], [0035] – [0037] (ファミリーなし)	1-34
A	JP 2014-022334 A (旭化成株式会社) 2014.02.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-34
A	JP 2010-205827 A (旭化成株式会社) 2010.09.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-34
A	JP 2001-126718 A (ジーエス・メルコテック株式会社) 2001.05.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-34