

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6292833号  
(P6292833)

(45) 発行日 平成30年3月14日 (2018. 3. 14)

(24) 登録日 平成30年2月23日 (2018. 2. 23)

(51) Int. Cl.		F I
HO 1 G 11/60	(2013. 01)	HO 1 G 11/60
HO 1 G 11/64	(2013. 01)	HO 1 G 11/64
HO 1 G 11/06	(2013. 01)	HO 1 G 11/06
HO 1 G 11/24	(2013. 01)	HO 1 G 11/24
HO 1 M 10/0567	(2010. 01)	HO 1 M 10/0567

請求項の数 7 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-239013 (P2013-239013)  
 (22) 出願日 平成25年11月19日 (2013. 11. 19)  
 (65) 公開番号 特開2015-99849 (P2015-99849A)  
 (43) 公開日 平成27年5月28日 (2015. 5. 28)  
 審査請求日 平成28年8月16日 (2016. 8. 16)

(73) 特許権者 000000033  
 旭化成株式会社  
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地  
 (73) 特許権者 000237721  
 F D K株式会社  
 東京都港区港南一丁目6番41号  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100108903  
 弁理士 中村 和広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系リチウム型蓄電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体に負極活物質を含む負極活物質層を設けた負極電極体、正極集電体に正極活物質を含む正極活物質層を設けた正極電極体、及びセパレータを積層して成る電極積層体、並びにリチウムイオンを含有した電解質を含む非水系電解液を外装体に収納して成る非水系リチウム型蓄電素子であって、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料であり、該正極活物質は活性炭であり、該非水系電解液は、非水溶媒と、該非水溶媒に0.5mol/L以上の濃度で溶解させたリチウム塩とから成り、該リチウム塩はLiPF<sub>6</sub>であり、該非水溶媒は、ラクトン化合物並びに環状カーボネート及びノ又は鎖状カーボネートを含有し、該ラクトン化合物が ブチロラクトン、 ブチロラクトン又は プロピオラクトンであり、該ラクトン化合物の含有率は、該非水系電解液に対して0.5重量%~10重量%であり、そして該非水系電解液中に1,3-プロパンスルトンを含有する非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項2】

前記1,3-プロパンスルトンの含有率が、前記非水系電解液に対して0.5重量%~10重量%である、請求項1に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項3】

前記負極活物質は、活性炭の表面に炭素材料を被着させた複合多孔性材料であり、かつBJH法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量をVm1(cc/g)、MP法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量をV

$m^2 (cc/g)$  とするとき、 $0.010 \quad V_{m1} \quad 0.250$ 、 $0.001 \quad V_{m2}$   
 $0.200$ 、及び  $1.5 \quad V_{m1} / V_{m2} \quad 20.0$  を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の  
 非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項 4】

前記負極活物質層は、活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料にリチウムイオンをドーブさせて成る負極活物質を含み、該炭素質材料の該活性炭に対する重量比率が、10%以上60%以下であり、該負極活物質層の厚さが、片面当たり  $20 \mu m$  以上  $45 \mu m$  以下であり、かつ、該複合多孔性材料のリチウムイオンのドーブ量が、単位重量当たり  $1050 mA h / g$  以上  $2050 mA h / g$  以下である、請求項 1 又は 2 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

10

【請求項 5】

前記負極活物質は、(002)面の格子間隔が  $0.349 nm$  以上であるハードカーボンである、請求項 1 又は 2 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項 6】

前記正極活物質は、BJH法により算出した直径  $20$  以上  $500$  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  $20$  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、 $0.3 < V_1 \quad 0.8$ 、及び  $0.5 \quad V_2 \quad 1.0$  を満たし、かつ、BET法により測定される比表面積が  $1500 m^2 / g$  以上  $3000 m^2 / g$  以下である活性炭である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

20

【請求項 7】

前記正極活物質は、BJH法により算出した直径  $20$  以上  $500$  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  $20$  未満の細孔に由来するマイクロ孔量を  $V_2 (cc/g)$  とするとき、 $0.8 < V_1 \quad 2.5$ 、及び  $0.8 < V_2 \quad 3.0$  を満たし、かつ、BET法により測定される比表面積が  $3000 m^2 / g$  以上  $4000 m^2 / g$  以下である活性炭である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系リチウム型蓄電素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境の保全及び省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、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おいて、第一の要求事項は、用いられる蓄電素子のエネルギー密度が高いことである。この様な要求に対応可能な高エネルギー密度蓄電素子の有力候補として、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。

40

【0003】

現在、高出力蓄電素子としては、電極に活性炭を用いた電気二重層キャパシタ（以下、単に「キャパシタ」ともいう。）が開発されており、耐久性（特に、サイクル特性及び高温保存特性）が高く、 $0.5 \sim 1 kW / L$  程度の出力特性を有する。これら電気二重層キャパシタは、上記高出力が要求される分野で最適な蓄電素子と考えられてきたが、そのエネルギー密度は、 $1 \sim 5 Wh / L$  程度に過ぎず、実用化には出力持続時間が足枷となっている。

50

## 【0004】

一方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を実現し、かつ160Wh/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、高温での安定性をさらに改善し、耐久性を高めるための研究が精力的に進められている。

## 【0005】

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(すなわち、素子の放電容量の何%を放電した状態かを表す値)50%において3kW/Lを超える高出力が得られるリチウムイオン電池が開発されているが、そのエネルギー密度は、100Wh/L以下であり、リチウムイオン電池の最大の特徴である高エネルギー密度を敢えて抑制した設計となっている。また、その耐久性(特に、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しかリチウムイオン電池を使用できない。そのため実際に使用できる容量はさらに小さくなり、耐久性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

10

## 【0006】

上記の様に高出力密度、高エネルギー密度、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が、上述した既存の蓄電素子には一長一短がある。そのため、これらの技術的要求を充足する新たな蓄電素子が求められており、有力な候補としてリチウムイオンキャパシタと呼ばれる蓄電素子の開発が近年盛んである。

20

## 【0007】

リチウムイオンキャパシタは、リチウムイオンを含有した電解質を含む非水系電解液を使用する蓄電素子(すなわち、非水系リチウム型蓄電素子)の一種であって、正極においては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。

## 【0008】

上述のように、正極・負極の双方において非ファラデー反応による充放電を行う電気二重層キャパシタにおいては、出力特性に優れるがエネルギー密度が小さい。一方、正極・負極の双方においてファラデー反応による充放電を行う二次電池であるリチウムイオン電池においては、エネルギー密度に優れるが、出力特性に劣る。リチウムイオンキャパシタは、正極では非ファラデー反応、負極ではファラデー反応による充放電を行うことによって、優れた出力特性と高いエネルギー密度との両立を狙う新たな蓄電素子である。

30

## 【0009】

リチウムイオンキャパシタを用いる用途としては、鉄道又は建機、自動車用蓄電が挙げられる。これらの用途では、作動環境が過酷なため、優れた温度特性を有する必要がある。特に、高温時での電解液分解によるガス発生によって引き起こされる性能低下が問題となっている。係る問題に対する対策技術として、リチウムイオンキャパシタとして電解液中にフッ素化環状カーボネートが含有された蓄電素子が提案されている(以下、特許文献1、2参照)。

40

## 【0010】

また、同じくリチウムイオンキャパシタの電解液中にピニレンカーボネート又はその誘導体が含有された蓄電素子が提案されている(以下、特許文献3参照)。

また、別の技術として、電解液中にリチウムビス(オキサラト)ボレートが含有された蓄電素子が提案されている(以下、特許文献4参照)。

また、電解液中にエチレンカーボネート及びブチロラク톤を主溶媒とし、ピニレンカーボネートを含有する蓄電素子も提案されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0011】

50

【特許文献1】特開2006-286926号公報

【特許文献2】特開2013-55285号公報

【特許文献3】特開2006-286924号公報

【特許文献4】特開2013-38900号公報

【特許文献5】特開2013-62329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

特許文献1の技術は、低温時の特性を向上しうるものであるが、特許文献1では、高温時の耐久性改善についての効果は確認されていない。また、特許文献2の技術は、キャパシタを作製する過程で発生するガスを抑えることで初期特性を改善できる技術であり、完成後のキャパシタにおける高温時の耐久性改善については効果が確認されていない。

10

特許文献3では、高温における蓄電素子の連続充電時の容量保持率が高いキャパシタが提供されるが、高温試験後の特性変化に関しては結果が示されていない。また、特許文献4は、特許文献2と同様に、キャパシタを作製する過程で発生するガスを抑えることで初期特性を改善できる技術に関し、完成後のキャパシタにおける高温時の耐久性改善については効果が確認されていない。また、特許文献5でも、ブチロラク톤を主溶媒として使用することにより、特許文献1と同様に低温時の特性を改善できることが報告されているが、高温試験時の耐久性改善は確認できていない。

以上のように、従来のリチウムイオンキャパシタにおいては、高温時での電解液分解によるガス発生によって引き起こされる性能低下を抑制する技術は見出されていない。

20

【0013】

係る状況下、本発明が解決しようとする課題は、高い入出力特性と、高温時（例えば、40～90）での高い耐久性とを両立できる非水系リチウム型蓄電素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究し実験を重ねた結果、LiPF<sub>6</sub>を含むリチウムイオンキャパシタの電解液に、ラクトン化合物を少量含有させることで、高い入出力特性と、高温時での電解液分解によるガス発生によって引き起こされる性能低下の抑制とをともに実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

【0015】

[1] 負極集電体に負極活物質を含む負極活物質層を設けた負極電極体、正極集電体に正極活物質を含む正極活物質層を設けた正極電極体、及びセパレータを積層して成る電極積層体、並びにリチウムイオンを含有した電解質を含む非水系電解液を外装体に収納して成る非水系リチウム型蓄電素子であって、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料であり、該正極活物質は活性炭であり、該非水系電解液は、非水溶媒と、該非水溶媒に0.5mol/L以上の濃度で溶解させたリチウム塩とから成り、該リチウム塩はLiPF<sub>6</sub>であり、該非水溶媒は、ラクトン化合物並びに環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートを含有し、そして該ラクトン化合物の含有率は、該非水系電解液に対して0.5重量%～10重量%である、前記非水系リチウム型蓄電素子。

40

【0016】

[2] 前記ラクトン化合物がブチロラクトン、ブチロラクトン又はプロピオラクトンである、前記[1]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【0017】

[3] 前記非水系電解液中に、ビニレンカーボネート及び1,3-プロパンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物をさらに含有する、前記[1]又は[2]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【0018】

50

[ 4 ] 前記負極活物質は、活性炭の表面に炭素材料を被着させた複合多孔性材料であり、かつ B J H 法により算出した直径 2 0 以上 5 0 0 以下の細孔に由来するメソ孔量を  $V m 1 (c c / g)$ 、M P 法により算出した直径 2 0 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を  $V m 2 (c c / g)$  とするとき、 $0 . 0 1 0 < V m 1 < 0 . 2 5 0$ 、 $0 . 0 0 1 < V m 2 < 0 . 2 0 0$ 、及び  $1 . 5 < V m 1 / V m 2 < 2 0 . 0$  を満たす、前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【 0 0 1 9 】

[ 5 ] 前記負極活物質層は、活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料にリチウムイオンをドープさせて成る負極活物質を含み、該炭素質材料の該活性炭に対する重量比率が、1 0 % 以上 6 0 % 以下であり、該負極活物質層の厚さが、片面当たり 2 0  $\mu$  m 以上 4 5  $\mu$  m 以下であり、かつ、該複合多孔性材料のリチウムイオンのドープ量が、単位重量当たり 1 0 5 0 m A h / g 以上 2 0 5 0 m A h / g 以下である、前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

10

【 0 0 2 0 】

[ 6 ] 前記負極活物質は、( 0 0 2 ) 面の格子間隔が 0 . 3 4 9 n m 以上であるハードカーボンである、前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【 0 0 2 1 】

[ 7 ] 前記正極活物質は、B J H 法により算出した直径 2 0 以上 5 0 0 以下の細孔に由来するメソ孔量を  $V 1 (c c / g)$ 、M P 法により算出した直径 2 0 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を  $V 2 (c c / g)$  とするとき、 $0 . 3 < V 1 < 0 . 8$ 、及び  $0 . 5 < V 2 < 1 . 0$  を満たし、かつ、B E T 法により測定される比表面積が  $1 5 0 0 m^2 / g$  以上  $3 0 0 0 m^2 / g$  以下である活性炭である、前記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

20

【 0 0 2 2 】

[ 8 ] 前記正極活物質は、B J H 法により算出した直径 2 0 以上 5 0 0 以下の細孔に由来するメソ孔量を  $V 1 (c c / g)$ 、M P 法により算出した直径 2 0 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を  $V 2 (c c / g)$  とするとき、 $0 . 8 < V 1 < 2 . 5$ 、及び  $0 . 8 < V 2 < 3 . 0$  を満たし、かつ、B E T 法により測定される比表面積が  $3 0 0 0 m^2 / g$  以上  $4 0 0 0 m^2 / g$  以下である活性炭である、前記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明に係る非水系リチウム型蓄電素子は、高い入出力特性と、高温時での高い耐久性とを両立できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されない。

[ 蓄電素子 ]

本発明の実施形態は、非水系リチウム型の蓄電素子であり、該蓄電素子は、負極電極体、正極電極体及びセパレータを有する電極積層体と、非水系電解液とが外装体に収容されて成る。負極電極体は、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有する。負極活物質はリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料を含む。正極電極体は、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有する。正極活物質は活性炭を含む。

40

【 0 0 2 5 】

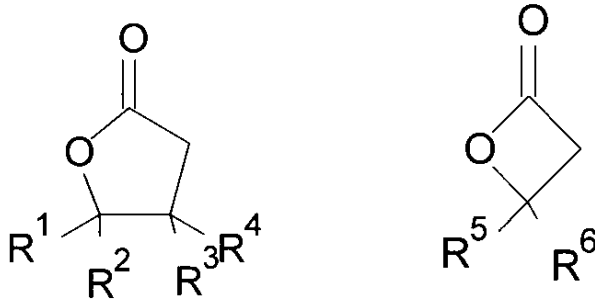
[ 電解液 ]

本発明の実施形態では、電解液は非水系電解液であり、後述する非水溶媒を含む。非水系電解液は、非水系電解液の総量基準で  $0 . 5 m o l / L$  以上の濃度で溶解させたリチウム塩を含有し、該リチウム塩は  $L i P F_6$  である。この非水溶媒は、下記一般式 ( 1 ) 又

50

は一般式(2) :

【化1】



10

{式中、 $R^1 \sim R^6$  は各々独立に、ハロゲン基、アルキル基、及びアリアル基からなる群から選ばれる基である。}で表されるラクトン化合物、並びに環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートを含有し、そして該ラクトン化合物の含有率は、該非水系電解液に対して0.5重量%~10重量%である。

【0026】

上記一般式(1)又は一般式(2)で表されるラクトン化合物の効果は定かではないが、ラクトン化合物が電極表面で反応することにより、正極及び負極表面に高温下でも安定な被膜を形成することで、非水系電解液の高温時の分解を抑制してガス発生を抑えるものと推定される。

20

中でも、入手の容易さとキャパシタ中での副反応が少なくキャパシタの充放電反応を阻害しないといった観点から、ラクトン化合物としては、ブチロラクトン、ブチロラクトン又はプロピオラクトンが好ましい。

【0027】

ハロゲン基としては、フッ素、塩素又は臭素が好ましく、電気化学的安定性と難燃効果との観点からはフッ素が最も好ましい。

また、入手の容易さとキャパシタ中での副反応が少なくキャパシタの充放電反応を阻害しないといった観点から、アルキル基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、アリル基、1-ブチル基が好ましく、アリアル基としては、ビニル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基が好ましい。

30

【0028】

一般式(1)又は一般式(2)で表されるラクトン化合物の含有率は、非水系電解液に対して0.5質量%~10質量%である。0.5質量%以上であれば正極及び負極上に被膜を形成し、高温時に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り、10質量%以下であれば、被膜の形成に伴う抵抗上昇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、上記含有率は、好ましくは1質量%以上7質量%以下、より好ましくは2質量%以上5質量%以下である。

尚、一般式(1)又は一般式(2)で表されるラクトン化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0029】

非水系電解液が含有するリチウム塩としては、非水系電解液中で0.5mol/L以上の溶解度を持つリチウム塩を使用でき、高い伝導度を発現できるといった観点から、LiPF<sub>6</sub>であることが好ましい。

非水系電解液中のリチウム塩濃度は、0.5mol/L以上であり、そして0.5~2.0mol/Lの範囲が好ましい。リチウム塩濃度が0.5mol/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2.0mol/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したり、該電解液の粘度が高くなりすぎたりすることを防止でき、伝導度が低下せず出力特性も低

50

下しない傾向があるため好ましい。

【0030】

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

10

【0031】

環状カーボネート及び/又は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。上記合計含有量が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、また、高いリチウムイオン伝導度を発現することができ、95質量%以下であれば、本発明の効果発現に必要なラクトン化合物など他の化合物を含有することができ、その効果を損なわない。

【0032】

非水系電解液中、(環状カーボネート)/(鎖状カーボネート)の質量比率は、好ましくは10/90~90/10、より好ましくは15/85~80/20である。上記質量比率が10/90以上であれば、難燃効果の点で有利であり、90/10以下であれば、電解液の粘度が高くなりすぎることがなく高いイオン伝導度を発現することができる。但し、高い難燃効果を発現する観点から、適切な粘度とイオン伝導度を発現できるのであれば、環状カーボネート100%であっても構わない。

20

【0033】

非水系電解液は、添加剤として、ビニレンカーボネート及び1,3-プロパンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物をさらに含有することが好ましい。

ビニレンカーボネートの含有量は、該非水系電解液に対して、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。ビニレン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、負極上での電解液の還元分解を抑制することで高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、ビニレンカーボネートの含有量が10質量%以下であれば、リチウム塩の溶解度は良好に保たれ、かつ非水系電解液のイオン伝導度は高く、高い入出力を維持することができる。

30

【0034】

1,3-プロパンスルトンの含有量は、該非水系電解液に対して、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。1,3-プロパンスルトンの含有量が0.5質量%以上であれば、正極又は負極上に良質な被膜を形成することができ、正極又は上での電解液の酸化、還元分解を抑制することで高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、1,3-プロパンスルトンの含有量が10質量%以下であれば、正極又は負極上に形成される被膜による抵抗増加が抑制され、高い入出力特性を発現することができる。

40

【0035】

[正極電極体及び負極電極体]

正極電極体は、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有する。また、負極電極体は、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有する。本実施形態の正極及び負極の電極体において、正極活物質及び負極活物質以外の構成要素については共通の構成を適用でき、以下、纏めて説明する。

50

## 【0036】

(正極活物質)

正極活物質は、活性炭を含む。また、正極活物質としては、活性炭に加えて、後述するような他の材料を併用できる。正極活物質の総量基準での活性炭の含有率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上であり、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、80質量%以下、又は90質量%以下であってもよい。活性炭の種類及びその原料には特に制限はないが、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以上500以下の細孔に由来するメソ孔量を $V1$  (cc/g)、MP法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V2$  (cc/g)とするとき、

(1) 高い入出力特性のためには、 $0.3 < V1 < 0.8$ 、及び、 $0.5 < V2 < 1.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭(以下、活性炭1ともいう。)が好ましく、

(2) 高いエネルギー密度を得るためには、 $0.8 < V1 < 2.5$ 、及び、 $0.8 < V2 < 3.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭(以下、活性炭2ともいう。)が好ましい。

## 【0037】

以下、上記(1)及び(2)を個別に順次説明していく。

(活性炭1)

活性炭1のメソ孔量 $V1$ 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、 $0.3 \text{ cc/g}$ より大きい値であることが好ましく、また、正極の嵩密度の低下を抑える点から、 $0.8 \text{ cc/g}$ 以下であることが好ましい。また、上記 $V1$ は、より好ましくは $0.35 \text{ cc/g}$ 以上 $0.7 \text{ cc/g}$ 以下、さらに好ましくは $0.4 \text{ cc/g}$ 以上 $0.6 \text{ cc/g}$ 以下である。

## 【0038】

他方、活性炭1のマイクロ孔量 $V2$ 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、 $0.5 \text{ cc/g}$ 以上であることが好ましく、また、活性炭の嵩を抑え、電極としての密度を増加させ、単位体積あたりの容量を増加させるという点から、 $1.0 \text{ cc/g}$ 以下であることが好ましい。また、上記 $V2$ は、より好ましくは $0.6 \text{ cc/g}$ 以上 $1.0 \text{ cc/g}$ 以下、さらに好ましくは $0.8 \text{ cc/g}$ 以上 $1.0 \text{ cc/g}$ 以下である。

## 【0039】

また、マイクロ孔量 $V2$ に対するメソ孔量 $V1$ の比( $V1/V2$ )は、 $0.3 < V1/V2 < 0.9$ の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を得ながら出力特性の低下を抑えることができる程度に、マイクロ孔量に対するメソ孔量の割合を大きくするという点から、 $V1/V2$ が0.3以上であることが好ましく、また、高出力特性を得ながら容量の低下を抑えることができる程度に、メソ孔量に対するマイクロ孔量の割合を大きくするという点から、 $V1/V2$ は0.9以下であることが好ましい。また、より好ましい $V1/V2$ の範囲は、 $0.4 < V1/V2 < 0.7$ 、さらに好ましい $V1/V2$ の範囲は、 $0.55 < V1/V2 < 0.7$ である。

## 【0040】

本発明において、マイクロ孔量及びメソ孔量は以下のような方法により求められる値である。すなわち、試料を500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。このときの脱着側の等温線を用いて、マイクロ孔量はMP法により、メソ孔量はB J H法により算出する。

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

10

20

30

40

50

Sci., 26, 45 (1968))。また、BJH法は一般的にメソ孔の解析に用いられる計算方法で、Barrett, Joyner, Halendaらにより提唱されたものである(E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951))。

#### 【0041】

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

10

#### 【0042】

活性炭1のBET比表面積は、1500 m<sup>2</sup>/g以上3000 m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましく、1500 m<sup>2</sup>/g以上2500 m<sup>2</sup>/g以下であることがより好ましい。BET比表面積が1500 m<sup>2</sup>/g以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られやすく、他方、BET比表面積が3000 m<sup>2</sup>/g以下の場合には、電極の強度を保つためにバインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる傾向がある。

#### 【0043】

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

20

本発明の実施形態では、活性炭1の原料として用いられる炭素源は、特に限定されるものではなく、例えば、木材、木粉、ヤシ殻、パルプ製造時の副産物、バガス、廃糖蜜等の植物系原料；泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭、石油蒸留残渣成分、石油ピッチ、コークス、コールタール等の化石系原料；フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾルシノール樹脂、セルロイド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の各種合成樹脂；ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン等の合成ゴム；その他合成木材、合成パルプ等、及びそれらの炭化物が挙げられる。これらの原料の中でも、量産対応やコストの観点から、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。

#### 【0044】

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

30

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)程度で30分~10時間程度に亘って焼成する方法が挙げられる。

#### 【0045】

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

40

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

#### 【0046】

上記炭化物の賦活処理に先立ち、予め上記炭化物を1次賦活してもよい。この1次賦活では、通常、炭素材料を水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて、900 未満の温度で焼成してガス賦活することができる。

上記炭化方法における焼成温度及び焼成時間と、上記賦活方法における賦活ガス供給量

50

及び昇温速度及び最高賦活温度とを適宜組み合わせることにより、本発明の実施形態において使用できる、上記の特徴を有する活性炭1を製造することができる。

【0047】

活性炭1の平均粒径は、1~20 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。本明細書を通じ、「平均粒径」とは、粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定した際、全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50%となる点の粒子径(すなわち、50%径(Median径))を指す。この平均粒径は市販のレーザー回折式粒度分布測定装置で測定することができる。

上記平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 以上であると、活物質層の密度が高いために電極体積当たりの容量が高くなる傾向がある。また、平均粒径が小さいことは耐久性が低いという欠点を招来する可能性があるが、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 以上であればそのような欠点が生じにくい。他方、平均粒径が20 $\mu\text{m}$ 以下であると、高速充放電には適合し易くなる傾向がある。上記平均粒径は、より好ましくは2~15 $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは3~10 $\mu\text{m}$ である。

【0048】

(活性炭2)

活性炭2のメソ孔量V1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、0.8cc/gより大きい値であることが好ましく、また、蓄電素子の容量の低下を抑える観点から、2.5cc/g以下であることが好ましい。また、上記V1は、より好ましくは1.00cc/g以上2.0cc/g以下、さらに好ましくは1.2cc/g以上1.8cc/g以下である。

【0049】

他方、活性炭2のマイクロ孔量V2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、0.8cc/gより大きい値であることが好ましく、また、活性炭の電極としての密度を増加させ、単位体積あたりの容量を増加させるという観点から、3.0cc/g以下であることが好ましい。また、上記V2は、より好ましくは1.0cc/gより大きく、2.5cc/g以下、さらに好ましくは、1.5cc/g以上2.5cc/g以下である。

上述のマイクロ孔量及びメソ孔量の測定方法は、上記(1)の活性炭1に関して上述した通りである。

【0050】

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となる。活性炭2の具体的なBET比表面積の値としては、3000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上4000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、3200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上3800 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET比表面積が3000 $\text{m}^2/\text{g}$ 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4000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、電極の強度を保つためにバインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる傾向がある。

【0051】

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

活性炭2の原料として用いられる炭素質材料としては、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。

【0052】

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

10

20

30

40

50

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400～700程度で0.5～10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。

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重量比が1：1以上となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で600～900の範囲で、0.5～5時間加熱を行い、その後アルカリ金属化合物を酸及び水により洗浄除去し、更に乾燥を行う。

#### 【0053】

マイクロ孔量を大きくし、メソ孔量を大きくしないためには、賦活する際に炭化物を多めにしてKOHと混合する。いずれの孔量も大きくするためには、炭化物とKOHの比についてKOHを多めにする。また、主としてメソ孔量を大きくするためには、アルカリ賦活処理を行った後に水蒸気賦活を行う。

活性炭2の平均粒径は1μm以上30μm以下であることが好ましい。より好ましくは、2μm以上20μm以下である。ここで平均粒径とは、粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定した際、全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50%となる点の粒子径を50%径とし、その50%径(Median径)のことを指すものである。

#### 【0054】

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上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。

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%以上がさらに好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

#### 【0055】

(負極活物質)

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料を含む。また、負極活物質としては、この炭素材料に加えて、リチウムチタン複合酸化物、導電性高分子等の、リチウムイオンを吸蔵放出する他の材料を併用できる。例示の態様において、負極活物質の総量基準での、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料の含有率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上であり、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、80質量%以下、又は90質量%以下であってもよい。

リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、例えば、ハードカーボン、易黒鉛性カーボン、複合多孔性炭素材料等を挙げることができる。

#### 【0056】

負極活物質のさらに好ましい例は、後述の、活性炭の表面に炭素材料を被着させて成る複合多孔性炭素材料1及び2(以下、それぞれ、複合多孔性材料1及び複合多孔性材料2ともいう)、並びにハードカーボンである。これらは負極の抵抗の点で有利である。負極活物質は、1種類のみで使用するか、又は2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0057】

以下、上述の複合多孔性材料1及び2、並びにハードカーボンについて個別に順次説明していく。

(複合多孔性材料1)

本開示で、複合多孔性材料1は、以下のメソ孔量 $V_{m1}$ 及びマイクロ孔量 $V_{m2}$ で規定

10

20

30

40

50

された複合多孔性材料である。

複合多孔性材料 1 は、B J H 法により算出した直径 200 以上 500 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 200 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を  $V_{m2}$  (cc/g) とする、 $0.010 < V_{m1} < 0.250$ 、 $0.001 < V_{m2} < 0.200$ 、及び  $1.5 < V_{m1} / V_{m2} < 20.0$  を満たす材料である。

上記複合多孔性材料は、例えば、活性炭と炭素材料前駆体とを共存させた状態で、これらを熱処理することにより得ることができる。

【0058】

上記の複合多孔性材料 1 の原料として用いる活性炭に関し、得られる複合多孔性材料が所望の特性を発揮する限り、活性炭を得るための原材料に特に制限はなく、石油系、石炭系、植物系、高分子系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、平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  以下の活性炭粉末を用いることが好ましい。該平均粒径は、より好ましくは  $2 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下である。尚、上記平均粒径の測定方法は、上述の正極活物質である活性炭の平均粒径に用いる測定方法と同様である。

【0059】

他方、上記の複合多孔性材料 1 の原料として用いる炭素材料前駆体とは、熱処理することにより、活性炭に炭素材料を被着させることができる有機材料である。炭素材料前駆体は、固体であっても、液体であってもよく、又は溶剤に溶解可能な物質であってもよい。炭素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、フェノール樹脂等の合成樹脂等を挙げることができる。これらの炭素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。例えば、石油系ピッチとしては、原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイル等）、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。

【0060】

上記ピッチを用いる場合、複合多孔性材料は、活性炭の表面でピッチの揮発成分又は熱分解成分を熱反応させることによって、該活性炭に炭素材料を被着させることにより得られる。この場合、 $200 \sim 500$  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材料となる反応が進行する。熱処理時のピーク温度は得られる複合多孔性材料の特性、熱反応パターン、熱反応雰囲気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  $450 \sim 1000$  であり、さらに好ましくは  $500 \sim 800$  程度のピーク温度である。また、熱処理時のピーク温度を維持する時間は、 $30$  分間  $\sim 10$  時間であればよく、好ましくは  $1$  時間  $\sim 7$  時間、より好ましくは  $2$  時間  $\sim 5$  時間である。例えば、 $500 \sim 800$  程度のピーク温度で  $2$  時間  $\sim 5$  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。

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。 $30$  以上であればハンドリング性に支障はなく精度よく仕込むことが可能であり、 $250$  以下であれば比較的 low 分子化合物が多く存在し、活性炭内の細かい細孔まで被着することが可能となる。

【0061】

上記の複合多孔性材料の製造方法は、例えば、炭素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、気相で炭素材料を被着させる方法が挙げられる。また、活性炭と炭素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。

複合多孔性材料 1 は、活性炭の表面に炭素材料を被着させたものであるが、活性炭の細孔内部に炭素材料を被着させた後の細孔分布が重要であり、メソ孔量及びマイクロ孔量により規定できる。本発明においては、特に、メソ孔量及びマイクロ孔量の絶対値と共に、メソ孔量 / マイクロ孔量の比率が重要である。すなわち、本発明の一態様において、上記

10

20

30

40

50

の複合多孔性材料1におけるBJH法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1}$  (cc/g)、MP法により算出した直径20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、 $0.010 < V_{m1} < 0.250$ 、 $0.001 < V_{m2} < 0.200$ 、かつ $1.5 < V_{m1}/V_{m2} < 20.0$ であることが好ましい。

【0062】

メソ孔量 $V_{m1}$ については、 $0.010 < V_{m1} < 0.225$ がより好ましく、 $0.010 < V_{m1} < 0.200$ が更に好ましい。マイクロ孔量 $V_{m2}$ については、 $0.001 < V_{m2} < 0.150$ がより好ましく、 $0.001 < V_{m2} < 0.100$ 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、 $1.5 < V_{m1}/V_{m2} < 15.0$ がより好ましく、 $1.5 < V_{m1}/V_{m2} < 10.0$ が更に好ましい。メソ孔量 $V_{m1}$ が上限以下( $V_{m1} < 0.250$ )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、メソ孔量 $V_{m1}$ 及びマイクロ孔量 $V_{m2}$ が下限以上( $0.010 < V_{m1}$ 、 $0.001 < V_{m2}$ )であれば、高出力特性が得られる。

10

【0063】

また、孔径の大きいメソ孔内ではマイクロ孔よりもイオン伝導性が高い為、高出力特性を得るためにはメソ孔量が必要であり、一方、孔径の小さいマイクロ孔内では、蓄電素子の耐久性に悪影響を及ぼすとされる水分等の不純物が脱着し難い為、高耐久性を得るためにはマイクロ孔量を制御する必要があると考えられる。したがって、メソ孔量とマイクロ孔量との比率の制御が重要であり、下限以上( $1.5 < V_{m1}/V_{m2}$ )の場合、すなわち炭素材料が活性炭のメソ孔よりもマイクロ孔に多く被着し、被着後の複合多孔性材料のメソ孔量が多く、マイクロ孔量が少ない場合に、高エネルギー密度、高出力特性かつ高耐久性(サイクル特性、フロート特性等)が得られる。メソ孔量とマイクロ孔量との比率が上限以下( $V_{m1}/V_{m2} < 20.0$ )の場合、高出力特性が得られる。

20

本発明において、上記のメソ孔量 $V_{m1}$ 及びマイクロ孔量 $V_{m2}$ の測定方法は、先述した正極活物質における測定方法と同様である。

【0064】

本発明の一態様においては、上述のように、活性炭の表面に炭素材料を被着した後のメソ孔量/マイクロ孔量の比率が重要である。本発明で規定する細孔分布範囲の複合多孔性材料を得る為には、原料に用いる活性炭の細孔分布が重要である。

30

負極活物質としての複合多孔性材料の形成に用いる活性炭においては、BJH法により算出した直径20以上500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未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2$  (cc/g)とする、 $0.050 < V_1 < 0.500$ 、 $0.005 < V_2 < 1.000$ 、かつ $0.2 < V_1/V_2 < 20.0$ であることが好ましい。

【0065】

メソ孔量 $V_1$ については、 $0.050 < V_1 < 0.350$ がより好ましく、 $0.100 < V_1 < 0.300$ が更に好ましい。マイクロ孔量 $V_2$ については、 $0.005 < V_2 < 0.850$ がより好ましく、 $0.100 < V_2 < 0.800$ が更に好ましい。メソ孔量/マイクロ孔量の比率については、 $0.22 < V_1/V_2 < 15.0$ がより好ましく、 $0.25 < V_1/V_2 < 10.0$ 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、上記本発明の一態様の複合多孔性材料の細孔構造を得る為には適量の炭素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傾向がある。他方、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以下である場合は、該活性炭の細孔分布から上記本発明の一態様の複合多孔性材料の細孔構造が容易に得られる傾向がある。

40

【0066】

本発明における複合多孔性材料1の平均粒径は1 $\mu$ m以上10 $\mu$ 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 $\mu$ m以上であり、更に好ましくは2.5 $\mu$ m

50

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。上記の複合多孔性材料の平均粒径の測定方法は、上述の正極活物質の活性炭の平均粒径に用いる測定方法と同様である。

【0067】

上記の複合多孔性材料において、水素原子/炭素原子の原子数比（以下、 $H/C$ ともいう。）は、 $0.05$  以上  $0.35$  以下であることが好ましく、 $0.05$  以上  $0.15$  以下であることがより好ましい。 $H/C$  が  $0.35$  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）が良好に発達するので、容量（エネルギー密度）及び充放電効率が高くなるため好ましい。一方、 $H/C$  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。尚、 $H/C$  は元素分析装置により測定される。

10

【0068】

また、通常、上記複合多孔性材料 1 は、原料の活性炭に由来するアモルファス構造を有するとともに主に被着した炭素材料に由来する結晶構造を有する。X線広角回折法によると、該複合多孔性材料は、高い出力特性を発現するためには結晶性が低い構造が好ましく、充放電における可逆性を保つには結晶性が高い構造が好ましいという観点から、(002)面の面間隔  $d_{002}$  が  $3.60$  以上  $4.00$  以下であり、このピークの半価幅から得られる  $c$  軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  が  $8.0$  以上  $20.0$  以下であるものが好ましく、 $d_{002}$  が  $3.60$  以上  $3.75$  以下であり、このピークの半価幅から得られる  $c$  軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  が  $11.0$  以上  $16.0$  以下であるものがより好ましい。

20

【0069】

(複合多孔性材料 2)

本開示で、複合多孔性材料 2 は、活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料であり、該炭素質材料の該活性炭に対する質量比率が  $10\%$  以上  $60\%$  以下であるものである。この質量比率は、好ましくは  $15\%$  以上  $55\%$  以下であり、より好ましくは  $18\%$  以上  $50\%$  以下であり、更に好ましくは  $20\%$  以上  $47\%$  以下である。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ことで耐久性を損なわない。また、炭素質材料の重量比率が  $60\%$  以下であれば、複合多孔性材料の細孔を適度に保持することで比表面積を大きくでき、リチウムイオンのプリドープ量を高めることができる結果、負極を薄膜化しても高出力密度かつ高耐久性を維持することができる。

30

【0070】

該複合多孔性材料 2 の BET 法における比表面積は、 $350 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、 $400 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$  がより好ましい。この比表面積は、 $350 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であると複合多孔性材料の細孔を適度に保持することができ、リチウムイオンのプリドープ量を高めることができる結果、負極を薄膜化が可能となる。他方、この比表面積は、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であると活性炭のマイクロ孔を適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上するので耐久性を損なわない。

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

40

【0071】

複合多孔性材料 2 は、例えば、活性炭と炭素質材料前駆体を共存させた状態で熱処理することにより得ることができる。複合多孔性材料 2 を製造するための、活性炭及び炭素質材料前駆体の具体例及び熱処理方法は複合多孔性材料 1 において前述したのと同様であり、ここでは説明を繰り返さない。

但し、複合多孔性材料 2 で用いるピッチの軟化点は、 $30$  以上  $100$  以下が好ましく、 $35$  以上  $85$  以下が更に好ましい。 $30$  以上であればハンドリング性に支障はなく精度よく仕込むことが可能であり、 $100$  以下であれば比較的 low molecular weight 化合物が多く存在し、活性炭内の細かい細孔まで被着することが可能となる。

50

## 【0072】

複合多孔性材料2は、活性炭の表面に炭素質材料を被着させたものであるが、活性炭の細孔内部に炭素質材料を被着させた後の細孔分布が重要であり、メソ孔量及びマイクロ孔量により規定できる。すなわち、複合多孔性材料2は、BJH法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1}$  (cc/g)、MP法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_{m2}$  (cc/g)とすると、下記3つのいずれかの領域を満たすことが好ましい：

- (1)  $0.010 < V_{m1} < 0.300$ かつ $0.010 < V_{m2} < 0.200$   
 (2)  $0.010 < V_{m1} < 0.200$ かつ $0.200 < V_{m2} < 0.400$   
 (3)  $0.010 < V_{m1} < 0.100$ かつ $0.400 < V_{m2} < 0.650$

10

中でも、メソ孔量については、 $0.050 < V_{m1} < 0.300$ かつ $0.010 < V_{m2} < 0.200$ がより好ましい。

## 【0073】

メソ孔量 $V_{m1}$ が上限以下( $V_{m1} < 0.300$ )であれば、複合多孔性材料の比表面積を大きくすることができ、リチウムイオンのブロードープ量を高めることができることに加え、負極の高密度を高めることができるため、その結果、負極を薄膜化することができる。マイクロ孔量 $V_{m2}$ が上限以下( $V_{m1} < 0.650$ )であれば、リチウムイオンに対する高い充放電効率が維持できる。他方、メソ孔量 $V_{m1}$ 及びマイクロ孔量 $V_{m2}$ が下限以上( $0.010 < V_{m1}$ 、 $0.010 < V_{m2}$ )であれば、高出力特性が得られる。

本発明において、上記のメソ孔量 $V_{m1}$ 及びマイクロ孔量 $V_{m2}$ の測定方法は、先述した正極活物質における測定方法と同様である。

20

## 【0074】

本発明における複合多孔性材料2の平均粒径は、 $1\mu\text{m}$ 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。ここで言う複合多孔性材料の平均粒径の測定方法は、上述の原料に用いる活性炭と同様の方法である。

上記の複合多孔性材料2において、平均細孔径は、高出力特性にする点から、 $28$ 以上であることが好ましく、 $30$ 以上であることがより好ましい。他方、高エネルギー密度にする点から、 $65$ 以下であることが好ましく、 $60$ 以下であることがより好ましい。本発明でいうところの平均細孔径とは、液体窒素温度における各相対圧力下での窒素ガスの各平衡吸着量を測定して得られる重量当たりの全細孔容積をBET比表面積で除して求めたものを意味する。

30

## 【0075】

上記の複合多孔性材料2において、水素原子/炭素原子の原子数比(以下、 $H/C$ ともいう。)は、 $0.05$ 以上 $0.35$ 以下であることが好ましく、 $0.05$ 以上 $0.15$ 以下であることがより好ましい。 $H/C$ が $0.35$ 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。尚、 $H/C$ は元素分析装置により測定される。

40

複合多孔性材料2を用いる場合の負極活物質層の厚さは、負極の抵抗の観点から、片面当たり、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $45\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\sim 40\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $25\sim 35\mu\text{m}$ である。

## 【0076】

また、上記の複合多孔性材料2は、原料の活性炭に由来するアモルファス構造を有するが、同時に、主に被着した炭素質材料に由来する結晶構造を有する。X線広角回折法によると、該複合多孔性材料2は、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が $3.60$ 以上 $4.00$ 以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ $L_c$ が $8.0$ 以

50

上 20.0 以下であるものが好ましく、 $d_{002}$ が 3.60 以上 3.75 以下であり、このピークの半価幅から得られる c 軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  が 11.0 以上 16.0 以下であるものがより好ましい。

【0077】

(ハードカーボン)

ハードカーボンは、X線広角回折法で得られる(002)面の面間隔(以下、 $d_{002}$ とする)が 0.349 nm以上であることが好ましい。ここでいう $d_{002}$ は、X線としてCuK $\alpha$ 線を用い、高純度シリコンを標準物質に使用してハードカーボンの(002)面の回折ピークを測定し、そのピーク位置から算出される値である。

【0078】

$d_{002}$ が 0.349 nm以上である炭素材料は、炭素結晶性が低く、充放電時のリチウムイオンの出入りは速くなり高い入出力特性を発現できる。 $d_{002}$ の上限は 0.390 nm以下が好ましく、0.390 nm以下であれば、吸蔵されたりリチウムイオンの自己放電を抑えることができる。従って、 $d_{002}$ は好ましくは 0.350 nm以上 0.385 nm以下であり、より好ましくは 0.360 nm以上 0.380 nm以下である。

また、ハードカーボンとしては、BET法により測定される比表面積で  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるものが好ましく、 $3 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $4 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが更に好ましい。

BET比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合には、良好な出力密度が得られる。他方、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合には、耐久性が低下するおそれが低い。BET比表面積が増大すると耐久性が低下する傾向がある理由は定かではないが、例えば、BET比表面積の向上に伴い活物質と電解液との接触面積も向上することにより、リーク電流の増大や自己放電の増大が起きやすいためと考えられる。

【0079】

ハードカーボンの種類には、特に制限はないが、以下のものを好ましいものとして例示することができる。すなわち、ナフタレン、アントラセン等の低分子有機化合物；フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂、セルロース系樹脂等の樹脂類；コールタールピッチ、酸素架橋石油ピッチ、石油又は石炭系ピッチ等のピッチ類等を原料とし、加熱又は焼成によって得られるハードカーボン材料等が挙げられる。ここで言う加熱又は焼成の方法は、公知の方法に従えばよい。例えば、上記原料を窒素等の不活性ガス雰囲気中、 $500 \sim 1200$  程度の温度範囲で炭化することで難黒鉛化性炭素材料が得られる。

ハードカーボンとしては、上記のように加熱又は焼成で得られた難黒鉛化性炭素材料をそのまま用いてもよいし、更に賦活等の処理で細孔容積を増加させたものを用いても構わない。

【0080】

ハードカーボンの平均粒径は、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が  $0.1 \mu\text{m}$ 以上である場合、活物質層の密度が低下せず、体積当たりの容量が低下しない。更には、平均粒径が小さいことによる耐久性の低下といった欠点が回避される。他方、平均粒径が  $30 \mu\text{m}$ 以下である場合、高速充放電には適した活物質が得られる。平均粒径は、より好ましくは  $1 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

尚、負極活物質としては、上記ハードカーボンを中心炭素材として他の材料を被覆したものや、上記ハードカーボンに他の材料を混合したものも使用できる。例えば、上記ハードカーボンの表面を他の炭素質材料で被覆した複層(コア-シェル)構造(複合物)や、上記ハードカーボンと他の炭素質材料を組み合わせたもの(混合物)が挙げられる。

他の材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素材料、活性炭の表面に炭素質材料を被着された複合多孔性材料、ポリアセン系物質等のアモルファス炭素質材料、ケッチェンブラックやアセチレンブラックといったカーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノフォーン、繊維状炭素質材料等、例えば、上記ハードカーボンにおいて好ましい物性として規定されている範囲外にある炭素質材料等を挙げることができる。

【0081】

10

20

30

40

50

また、負極活物質は、上記ハードカーボンと、リチウムチタン複合酸化物、導電性高分子等、公知のリチウムイオン二次電池用負極材料との複合物又は混合物であってもよい。

負極活物質が以上のようなハードカーボンと他の材料との複合物又は混合物である場合、ハードカーボンの全負極活物質に対する比率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%であり、他の材料の使用による効果を良好に得る観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

#### 【0082】

なお、負極電極体には、リチウムイオンをプリドープすることが好ましい。特に好ましい態様では、負極活物質層内の複合多孔性材料2にリチウムイオンをプリドープする。このプリドープ量は該複合多孔性材料2の単位重量当たり、好ましくは、1050mAh/g以上2050mAh/g以下であり、より好ましくは1100mAh/g以上2000mAh/g以下であり、更に好ましくは1200mAh/g以上1700mAh/g以下であり、更に好ましくは1300mAh/g以上1600mAh/g以下である。

リチウムイオンをプリドープすることで、負極電位が低くなり、正極と組み合わせたときにセル電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなるため高容量となり、高いエネルギー密度が得られる。該プリドープ量が1050mAh/gを超える量であれば、負極材料におけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にプリドープされ、更に所望のリチウム量に対する負極活物質量を低減することができるため、負極膜厚を薄くすることが可能となり、高い耐久性、出力特性、及び高エネルギー密度が得られる。また、該プリドープ量が多いほど負極電位が下がり、耐久性及びエネルギー密度は向上するが、2050mAh/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低い。

#### 【0083】

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

#### 【0084】

(活物質層における活物質以外の成分)

正極及び負極の活物質層には、それぞれ、活物質に加えて、既知のリチウムイオン電池、キャパシタ等で活物質層に含まれる既知の成分を用いることができる。活物質層には、前述した正極活物質又は負極活物質以外に、既知の成分、例えば、バインダー、導電フィラー、増粘剤等を含ませることができ、その種類には特に制限はない。以下、非水系リチウム型蓄電素子における活物質層の成分の詳細を述べる。

#### 【0085】

活物質層は、必要に応じ導電性フィラー、例えば、カーボンブラック等を含むことができる。導電性フィラーの使用量は、活物質100質量部に対して0~30質量部が好ましく、1~20質量部がより好ましい。導電性フィラーは、高出力密度の観点からは用いることが好ましいが、上記使用量が30質量部以下であると、活物質層に占める活物質の量の割合が高くなり、体積当たりの出力密度が多くなる傾向があるため好ましい。

上記の活物質、更に必要に応じて使用する導電性フィラーを、活物質層として集電体上に固着させるために、バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素ゴム、スチレンブタジエン共重合体、セルロース誘導体等を用いることができる。バインダーの使用量は活物質100質量部に対して3~20質量部の範囲が好ましく、5~15質量部の範囲がより好ましい。バインダーの上記使用量が20質量部以下であるとき、活物質の表面をバインダーが覆わないので、イオ

10

20

30

40

50

ンの出入りが速くなり、高出力密度が得られ易い傾向があるため好ましい。一方で、バインダーの上記使用量が3質量部以上であるとき、活物質層を集電体上に固着し易くなる傾向があるため好ましい。

#### 【0086】

正極活物質層の厚さは、片面当たり、好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以上85 $\mu\text{m}$ 以下である。この厚さが15 $\mu\text{m}$ 以上であれば、キャパシタとして十分なエネルギー密度を発現できる。他方、この厚さが100 $\mu\text{m}$ 以下であれば、キャパシタとして高い入出力特性を得ることができる。

負極活物質層の厚さは、片面当たり、好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以上45 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは25 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 以下である。この厚さが20 $\mu\text{m}$ 以上であれば、良好な充放電容量を発現することができる。他方、この厚さが45 $\mu\text{m}$ 以下であれば、セル体積を縮小することによりエネルギー密度を高めることができる。

なお、後述のように集電体に孔がある場合には、正極及び負極の活物質層の厚さとは、それぞれ、集電体の孔を有していない部分の片面当たりの厚さの平均値をいう。

#### 【0087】

また、負極活物質層の嵩密度は、好ましくは0.60 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、更に好ましくは0.70 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上1.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。嵩密度が0.60 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば良好な強度を保つことができると共に、活物質間の良好な導電性を発現することができる。また、1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば活物質層内でイオンが良好に拡散できる空孔が確保できる。

#### 【0088】

##### (集電体)

集電体としては、通常蓄電素子において使用される一般的な集電体を使用でき、溶出及び反応等の劣化が起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、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。本発明の蓄電素子においては、正極集電体をアルミニウム箔、負極集電体を銅箔とすることが好ましい。

また、集電体は孔を持たない通常の金属箔でもよいし、貫通孔(例えば、パンチングメタルの貫通孔)、又は開孔部分(例えば、エキスパンドメタルの開孔部分)等を有する金属箔でもよい。集電体の厚みは、特に制限はないが、1~100 $\mu\text{m}$ が好ましい。集電体の厚みが1 $\mu\text{m}$ 以上であると、活物質層を集電体に固着させて成る電極体(本発明における正極及び負極)の形状及び強度を保持できるため好ましい。他方、集電体の厚みが100 $\mu\text{m}$ 以下であると、蓄電素子としての重量及び体積が適度になり、そして重量及び体積当たりの性能が高い傾向があるため好ましい。

#### 【0089】

##### (電極体の構成)

電極体は、集電体の片面上又は両面上に活物質層を設けて成る。典型的な態様において活物質層は集電体に固着している。

電極体は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電極の製造技術により製造することが可能であり、例えば、活物質を含む各種材料を水又は有機溶剤によりスラリー状にし、このスラリーを集電体上に塗布して乾燥し、必要に応じて室温又は加熱プレスすることにより活物質層を形成することで得られる。また、溶剤を使用せずに、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集電体に貼り付けることも可能である。

#### 【0090】

##### (セパレータ及び外装体)

成型された正極電極体及び負極電極体は、セパレータを介して積層又は捲廻積層され、正極電極体、負極電極体及びセパレータを有する電極積層体が形成される。電極積層体は外装体内に挿入される。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。

10

20

30

40

50

セパレータの厚みは10 μm以上50 μm以下が好ましい。10 μm以上の厚みでは、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、50 μm以下の厚みでは、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。

#### 【0091】

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。この金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。また、この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。

10

#### 【実施例】

#### 【0092】

以下に、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1～4、7～10、13～16、19～22及び25～28は、単なる参考例である。

#### <実施例1>

#### [正極電極体の作製]

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℃で3時間炭化処理した。処理後に得られた炭化物を賦活炉内へ入れ、1kg/hの水蒸気を予熱炉で加温した状態で該賦活炉内へ投入し、900℃まで8時間かけて昇温した後に取り出し、窒素雰囲気下で冷却して活性炭を得た。得られた活性炭を10時間通水洗浄した後に水切りした。その後、115℃に保持された電気乾燥機内で10時間乾燥した後に、ボールミルで1時間粉碎を行い、活性炭1を得た。島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2000J)を用いて平均粒径を測定した結果、4.2 μm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)で、細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は2360 m<sup>2</sup>/g、メソ孔量(V1)は0.52 cc/g、マイクロ孔量(V2)は0.88 cc/gであった。

20

活性炭1を80.8質量部、ケッチェンブラックを6.2質量部及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を10質量部、PVP(ポリビニルピロリドン)を3.0質量部、並びにNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μmのアルミニウム箔からなる集電体の片面、又は両面に塗布し、乾燥し、プレスして、正極活物質層の厚さが55 μmの正極電極体を得た。

30

#### 【0093】

#### [負極電極体の作製]

市販のヤシ殻活性炭について、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積はBET1点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法によりそれぞれ求めた。その結果、BET比表面積が1,780 m<sup>2</sup>/g、メソ孔量が0.198 cc/g、マイクロ孔量が0.695 cc/g、V1/V2=0.29、平均細孔径が21.2 nmであった。

40

このヤシ殻活性炭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:50℃)270gを入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉(炉内有効寸法300mm×300mm×300mm)内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、600℃まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持することによって行い、続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料1を得た。得られた複合多孔性材料1を上記活性炭1と同様に測定したところ、BET比表面積が262 m<sup>2</sup>/g、メソ孔量(Vm1)が0.1798 cc/g、マイク

50

孔隙量 (  $V m 2$  ) が  $0.0843 \text{ cc/g}$ 、 $V m 1 / V m 2 = 2.13$ であった。

上記複合多孔性材料 1 を 83.4 質量部、アセチレンブラックを 8.3 質量部及び P V D F (ポリフッ化ビニリデン) を 8.3 質量部、並びに N M P ( N - メチルピロリドン) を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーをエキスパンド銅箔の両面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の片面厚さが  $60 \mu m$  の負極電極体を得た。この両面負極電極体の片面に、複合多孔性材料 1 の単位重量あたり  $760 \text{ mAh/g}$  に相当するリチウム金属箔を貼り付けた。

【 0 0 9 4 】

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol/l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、1 重量% となる ブチロラクトン ( G B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

10

【 0 0 9 5 】

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

得られた電極体を  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  にカットして、最上面と最下面は片面正極体を用い、両面負極電極体 18 枚と両面正極電極体 17 枚とを用い、負極電極体と正極電極体との間にそれぞれセルロース製不織布セパレータ (すなわち計 36 枚) を積層した後、負極電極体と正極電極体とに電極端子を接続して電極積層体とした。この積層体をラミネートフィルムからなる外装体内に挿入し、上記非水系電解液を注入して該外装体を密閉し、非水系リチウム型蓄電素子を組立てた。

20

【 0 0 9 6 】

< 静電容量の測定 >

1.5 C の電流値において定電圧充電時間が 1 時間確保された定電流定電圧充電によって 3.8 V まで充電し、その後 2.2 V まで同じく 1.5 C の電流値において定電流放電を施した。その際の容量 Q と電圧変化より、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$  に従った計算により、本蓄電素子の静電容量 F は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

【 0 0 9 7 】

< 内部抵抗の測定 >

1.5 C の電流量で 3.8 V に到達するまで定電流充電し、その後 3.8 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を合計で 2 時間行った。

30

次いで、50 C の電流量で 2.2 V まで定電流放電し、得られた放電カーブ (時間 - 電圧) の放電時間 2 秒と 4 秒と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 秒での電圧を  $E_0$  としたときに、降下電圧 (  $E$  ) =  $3.8 - E_0$  から、内部抵抗  $R = E / (50 \text{ C (電流値)})$  により内部抵抗 R を算出した。静電容量 F と内部抵抗 R との積として求めた時定数は、 $2.0 \text{ F}$  であった。

【 0 0 9 8 】

< 保存時発生ガスの測定 >

次に、セル電圧 4.0 V、環境温度  $60^\circ \text{C}$  にて保存試験を行った。但し、セル電圧 4.0 V を保持するために、保存前、及び保存開始後は 1 週間毎に、1.5 C の電流量で 4.0 V 充電を合計 2 時間施した。保存 2 か月後のガス発生量を測定したところ、 $7.0 \text{ cc}$  ( $7.0 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ ) であった。

40

【 0 0 9 9 】

< 実施例 2 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1

50

: 2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となる プチロラクトン (GBL) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.2 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は3.0 cc (3.0 × 10<sup>-3</sup> cc/F)であった。

【0100】

<実施例3>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) を体積比率で1 : 2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、10重量%となる プチロラクトン (GBL) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

下記、実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.5 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は4.0 (4.0 × 10<sup>-3</sup> cc/F) ccであった。

【0101】

<実施例4>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) を体積比率で1 : 2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となる プチロラクトン (GBL)、2重量%となるビニレンカーボネート (VC) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

下記、実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.3 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は2.5 cc (2.5 × 10<sup>-3</sup> cc/F)であった。

【0102】

10

20

30

40

50

## &lt; 実施例 5 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、4 重量%となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量%となる 1, 3 - プロパンスルトン ( P S ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

10

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 2 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 2 . 0 c c ( 2 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 0 3 】

## &lt; 実施例 6 &gt;

20

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、4 重量%となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量%となるビニレンカーボネート ( V C )、2 重量%となる 1, 3 - プロパンスルトン ( P S ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

30

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 3 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 2 . 0 c c ( 2 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 0 4 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

40

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) : メチルエチルカーボネート ( M E C ) の体積比率 1 : 2 の混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub> を溶解して得た溶液を非水系電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

50

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2.0 Fであった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は15cc ( $15 \times 10^{-3}$  cc/F)であった。

【0105】

## &lt; 比較例2 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例1と同様に作製した。

10

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例1と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、15重量%となるブチロラクトン(GBL)を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

20

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、3.0 Fであった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は8cc ( $8 \times 10^{-3}$  cc/F)であった。

【0106】

## &lt; 比較例3 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例1と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

30

実施例1と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、20重量%となるブチロラクトン(GBL)を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

40

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、3.6 Fであった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は10cc ( $10 \times 10^{-3}$  cc/F)であった。

【0107】

## &lt; 実施例7 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

フェノール樹脂を焼成炉にて窒素雰囲気下、600℃で2時間炭化処理した。その後、焼成物をボールミルにて粉碎し、分級を行い平均粒径が7μmの炭化物を得た。

この炭化物とKOHを質量比1:5で混合し、焼成炉にて混合物を窒素雰囲気下、80

50

0 で1時間、加熱して賦活化を行った。その後2 mol/Lに調整した希塩酸で1時間攪拌洗浄を行った後、蒸留水でPH5~6の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥を行い、活性炭2を作製した。

活性炭2を実施例1と同様に測定すると、メソ孔量V1は1.50 cc/g、マイクロ孔量V2は2.28 cc/g、BET比表面積は3627 m<sup>2</sup>/gであった。

活性炭2を80.8質量部、ケッチェンブラックを6.2質量部及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を10質量部、PVP(ポリビニルピロリドン)を3.0質量部、並びにNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーを厚さ15 μmのアルミニウム箔からなる集電体の片面、又は両面に塗布し、乾燥し、プレスして、正極活物質層の厚さが55 μmの正極電極体を得た。

10

#### 【0108】

##### [負極電極体の作製]

市販のヤシ殻活性炭について、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)で、窒素を吸着質として細孔分布を測定した。比表面積はBET1点法により求めた。また、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法によりそれぞれ求めた。その結果、BET比表面積が1,780 m<sup>2</sup>/g、メソ孔量が0.198 cc/g、マイクロ孔量が0.695 cc/g、V1/V2=0.29、平均細孔径が21.2であった。

この活性炭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:90)150gを入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉(炉内有効寸法300 mm×300 mm×300 mm)内に設置して、熱反応を行った。熱処理は窒素雰囲気下で、630℃まで2時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、炉から取り出し、負極材料となる複合多孔性材料5を得た。

20

複合多孔性材料5は、被着させた炭素質材料の活性炭に対する質量比率は38%、BET比表面積が434 m<sup>2</sup>/g、メソ孔量(Vm1)が0.220 cc/g、マイクロ孔量(Vm2)が0.149 cc/gであった。さらに、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2000J)を用いて平均粒子径を測定した結果、2.88 μmであった。

次いで、上記で得た複合多孔性材料5を83.4質量部、アセチレンブラックを8.3質量部及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を8.3質量部とNMP(N-メチルピロリドン)を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーをエキスパンド銅箔の両面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の片面厚さが30 μmの負極電極体を得た。この両面負極電極体の片面に、複合多孔性材料5の単位重量あたり1500 mAh/gに相当するリチウム金属箔を貼り付けた。

30

#### 【0109】

##### [電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2%となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、1重量%となるブチロラクトン(GBL)とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

40

##### [蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

##### <静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1500 Fであることがわかった。

##### <内部抵抗の測定>

時定数は、2.0 Fであった。

##### <保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は9.0 cc(6.0×10<sup>-3</sup> cc/F)であった。

#### 【0110】

##### <実施例8>

50

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、4 重量 % となる ブチロラクトン ( G B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 5 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 2 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 5 . 0 c c ( 3 . 3 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 1 1 】

## &lt; 実施例 9 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、7 重量 % となる ブチロラクトン ( G B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 5 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 2 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 6 . 0 c c ( 4 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 1 2 】

## &lt; 実施例 1 0 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、4 重量 % となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量 % となるビニレンカーボネート ( V C ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

10

20

30

40

50

本蓄電素子の静電容量は1500Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.3 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は4.0 c c (  $2.7 \times 10^{-3}$  c c / F ) であった。

【0113】

<実施例11>

[正極電極体の作製]

実施例7と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例7と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート( E C )とメチルエチルカーボネート( M E C )を体積比率で1 : 2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol / lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となるブチロラクトン( G B L )、2重量%となる1,3-プロパンスルトン( P S )を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

下記、実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1500Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.2 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は3.5 c c (  $2.3 \times 10^{-3}$  c c / F ) であった。

【0114】

<実施例12>

[正極電極体の作製]

実施例7と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例7と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート( E C )とメチルエチルカーボネート( M E C )を体積比率で1 : 2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol / lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となるブチロラクトン( G B L )、2重量%となるビニレンカーボネート( V C )、2重量%となる1,3-プロパンスルトン( P S )とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

下記、実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1500Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.3 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は2.5 c c (  $1.7 \times 10^{-3}$  c c / F ) であった。

【0115】

<比較例4>

[正極電極体の作製]

実施例7と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例7と同様に作製した。

10

20

30

40

50

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) : メチルエチルカーボネート ( M E C ) の体積比率 1 : 2 の混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub> を溶解して得た溶液を非水系電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 5 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 0 F であった。

10

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 2 0 c c ( 1 3 . 3 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 1 6 】

## &lt; 比較例 5 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 7 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub> 、 1 5 重量%となる ブチロラクトン ( G B L ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

20

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 5 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、3 . 1 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 1 0 c c ( 6 . 7 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

30

## 【 0 1 1 7 】

## &lt; 実施例 1 3 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

負極活物質として、カーボトロン P ( (株)クレハ製) を粉砕したものをハードカーボン 1 として用いた。日本ベル社製比表面積・細孔分布測定装置 ( B E L S O R P - m i n i ) を用いて解析した結果、B E T 比表面積は 3 4 m<sup>2</sup> / g、細孔分布はメソ孔量 ( V m 1 ) が 0 . 0 2 5 c c / g、マイクロ孔量 ( V m 2 ) が 0 . 0 1 0 c c / g であった。また、X 線広角回折測定を X 線として C u K 線を用いて行い、高純度 S i を内標に使用して ( 0 0 2 ) 面の回折ピークを測定した結果、d<sub>002</sub> は 0 . 3 7 2 であった。さらに、堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置 ( L A - 9 5 0 ) を用いて平均粒径を測定した結果、2 μ m であった。

40

上記ハードカーボン 1 を 8 8 . 0 質量部、アセチレンブラックを 6 . 0 質量部、アクリルバインダー 3 . 0 質量部、及び C M C ( カルボキシメチルセルロース ) を 3 . 0 重量部、並びに水を混合して、スラリーを得た。次いで、得られたスラリーをエキスパンド銅箔の両面に塗布し、乾燥し、プレスして、負極活物質層の片面厚さが 2 3 μ m の負極電極体を得た。

この両面負極電極体の片面に、ハードカーボン 1 の単位重量あたり 5 4 2 m A h / g に

50

相当するリチウム金属箔を貼り付けた。

【 0 1 1 8 】

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、1 重量%となる ブチロラクトン ( G B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

10

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、 $2.5 \text{ F}$  であった。

< 保存時発生ガスの測定 >

ガス発生量は  $5.0 \text{ cc}$  ( $5.0 \times 10^{-3} \text{ cc / F}$ ) であった。

【 0 1 1 9 】

< 実施例 1 4 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 3 と同様に作製した。

20

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4 重量%となる ブチロラクトン ( G B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

30

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、 $2.6 \text{ F}$  であった。

< 保存時発生ガスの測定 >

ガス発生量は  $2.0 \text{ cc}$  ( $2.0 \times 10^{-3} \text{ cc / F}$ ) であった。

【 0 1 2 0 】

< 実施例 1 5 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 3 と同様に作製した。

40

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、10 重量%となる ブチロラクトン ( G B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、 $2.6 \text{ F}$  であった。

50

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は  $3.5 \text{ c c } ( 3.5 \times 10^{-3} \text{ c c } / \text{ F } )$  であった。

## 【 0 1 2 1 】

## &lt; 実施例 1 6 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 3 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ m o l } / \text{ l }$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4 重量%となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量%となるビニレンカーボネート ( V C ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

下記、実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、 $2.7 \text{ F}$  であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は  $1.5 \text{ c c } ( 1.5 \times 10^{-3} \text{ c c } / \text{ F } )$  であった。

## 【 0 1 2 2 】

## &lt; 実施例 1 7 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 3 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ m o l } / \text{ l }$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4 重量%となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量%となる 1, 3 - プロパンスルトン ( P S ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、 $2.6 \text{ F}$  であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は  $1.0 \text{ c c } ( 1.0 \times 10^{-3} \text{ c c } / \text{ F } )$  であった。

## 【 0 1 2 3 】

## &lt; 実施例 1 8 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 3 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ m o l } / \text{ l }$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4 重量%となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量%となるビニレンカーボネート (

10

20

30

40

50

V C)、2重量%となる1,3-プロパンスルホン(P S)とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.7 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は1.0cc(1.0×10<sup>-3</sup>cc/F)であった。

10

【0124】

<比較例6>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例13と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC):メチルエチルカーボネート(MEC)の体積比率1:2の混合溶媒液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>を溶解して得た溶液を非水系電解液として使用した。

20

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.5 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は10cc(10×10<sup>-3</sup>cc/F)であった。

【0125】

<比較例7>

30

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例13と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、15重量%となるブチロラクトン(GBL)を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

40

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、3.3 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は7.0cc(7.0×10<sup>-3</sup>cc/F)であった。

【0126】

<比較例8>

[正極電極体の作製]

50

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 3 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、15 重量%となる ブチロラクトン ( G B L )、2 重量%となるビニレンカーボネート ( V C )、2 重量%となる 1, 3 - プロパンスルトン ( P S ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、 $4.0 \text{ F}$  であった。

< 保存時発生ガスの測定 >

ガス発生量は  $5.5 \text{ cc}$  ( $5.5 \times 10^{-3} \text{ cc / F}$ ) であった。

【 0 1 2 7 】

< 実施例 1 9 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、1 重量%となる ブチロラクトン ( B B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、 $2.2 \text{ F}$  であった。

< 保存時発生ガスの測定 >

ガス発生量は  $9.0 \text{ cc}$  ( $9.0 \times 10^{-3} \text{ cc / F}$ ) であった。

【 0 1 2 8 】

< 実施例 2 0 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4 重量%となる ブチロラクトン ( B B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

10

20

30

40

50

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.3 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は5.0cc(5.0×10<sup>-3</sup>cc/F)であった。

【0129】

<実施例21>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、10重量%となるブチロラクトン(BBL)を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.4 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は5.5cc(5.5×10<sup>-3</sup>cc/F)であった。

【0130】

<実施例22>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となるブチロラクトン(BBL)、2重量%となるビニレンカーボネート(VC)とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.4 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は4.5cc(4.5×10<sup>-3</sup>cc/F)であった。

【0131】

<実施例23>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

10

20

30

40

50

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を体積比率で1：2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となるブチロラクトン（BBL）、2重量%となる1,3-プロパンスルトン（PS）を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.3 Fであった。

10

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は4.0 cc (4.0 × 10<sup>-3</sup> cc/F)であった。

【0132】

<実施例24>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を体積比率で1：2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、4重量%となるブチロラクトン（BBL）、2重量%となるビニレンカーボネート（VC）、2重量%となる1,3-プロパンスルトン（PS）とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

20

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.4 Fであった。

30

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は3.0 cc (3.0 × 10<sup>-3</sup> cc/F)であった。

【0133】

<実施例25>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を体積比率で1：2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して1 mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、1重量%となるプロピオラクトン（BPL）を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

40

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、2.4 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

50

ガス発生量は  $9.0 \text{ c c}$  ( $9.0 \times 10^{-3} \text{ c c / F}$ ) であった。

【0134】

<実施例26>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4重量%となるプロピオラクトン(BPL)を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

10

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、 $2.5 \text{ F}$  であった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は  $6.0 \text{ c c}$  ( $6.0 \times 10^{-3} \text{ c c / F}$ ) であった。

20

【0135】

<実施例27>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、10重量%となるプロピオラクトン(BPL)を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

30

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は  $1000 \text{ F}$  であることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、 $2.6 \text{ F}$  であった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は  $6.5 \text{ c c}$  ( $6.5 \times 10^{-3} \text{ c c / F}$ ) であった。

40

【0136】

<実施例28>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して  $1 \text{ mol / l}$  の濃度となる  $\text{LiPF}_6$ 、4重量%となるプロピオラクトン(BPL)、2重量%となるビニレンカーボネート(VC)とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

50

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 7 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 5 . 0 c c ( 5 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 3 7 】

## &lt; 実施例 2 9 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、4 重量%となる プロピオラクトン ( B P L )、2 重量%となる 1 , 3 プロパンスルトン ( P S ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 5 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 5 . 0 c c ( 5 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 3 8 】

## &lt; 実施例 3 0 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

## [ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、4 重量%となる プロピオラクトン ( B P L )、2 重量%となるビニレンカーボネート ( V C )、2 重量%となる 1 , 3 プロパンスルトン ( P S ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

## [ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

## &lt; 静電容量の測定 &gt;

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

## &lt; 内部抵抗の測定 &gt;

時定数は、2 . 6 F であった。

## &lt; 保存時発生ガスの測定 &gt;

ガス発生量は 4 . 0 c c ( 4 . 0 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

## 【 0 1 3 9 】

## &lt; 比較例 9 &gt;

## [ 正極電極体の作製 ]

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に作製した。

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、15 重量%となる ブチロラクトン ( B B L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

10

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、3 . 3 F であった。

< 保存時発生ガスの測定 >

ガス発生量は 1 1 c c ( 1 . 1 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

【 0 1 4 0 】

< 比較例 1 0 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

20

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、15 重量%となる ブチロラクトン ( B B L )、2 重量%となるビニレンカーボネート ( V C )、2 重量%となる 1, 3 - プロパンスルトン ( P S ) とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

30

< 静電容量の測定 >

本蓄電素子の静電容量は 1 0 0 0 F であることがわかった。

< 内部抵抗の測定 >

時定数は、4 . 1 F であった。

< 保存時発生ガスの測定 >

ガス発生量は 8 . 0 c c ( 0 . 8 × 1 0 <sup>-3</sup> c c / F ) であった。

【 0 1 4 1 】

< 比較例 1 1 >

[ 正極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

40

[ 負極電極体の作製 ]

実施例 1 と同様に作製した。

[ 電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) とメチルエチルカーボネート ( M E C ) を体積比率で 1 : 2 となる混合溶媒液を用い、全電解液に対して 1 m o l / l の濃度となる L i P F <sub>6</sub>、15 重量%となる プロピオラクトン ( B P L ) を溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[ 蓄電素子の組立と性能 ]

実施例 1 と同様に組立、性能評価を実施した。

< 静電容量の測定 >

50

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、3.2 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は12cc ( $1.2 \times 10^{-3}$  cc/F)であった。

【0142】

<比較例12>

[正極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[負極電極体の作製]

実施例1と同様に作製した。

[電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率で1:2となる混合溶液を用い、全電解液に対して1mol/lの濃度となるLiPF<sub>6</sub>、15重量%となるプロピオラクトン(BPL)、2重量%となるビニレンカーボネート(VC)、2重量%となる1,3-プロパンスルホン(PS)とを溶解して得た溶液を電解液として使用した。

[蓄電素子の組立と性能]

実施例1と同様に組立、性能評価を実施した。

<静電容量の測定>

本蓄電素子の静電容量は1000Fであることがわかった。

<内部抵抗の測定>

時定数は、4.0 Fであった。

<保存時発生ガスの測定>

ガス発生量は9.0cc ( $0.9 \times 10^{-3}$  cc/F)であった。

【0143】

実施例1~6及び比較例1~3の結果を以下の表1に、実施例7~12及び比較例4~5の結果を以下の表2に、実施例13~18及び比較例6~8の結果を以下の表3に、実施例19~30及び比較例9~12の結果を以下の表4に、それぞれ、纏める。

【0144】

【表1】

	添加剤1	添加剤2	添加剤3	セル容量 /F	内部抵抗 /ΩF	ガス量 /cc
実施例1	GBL 1重量%			1000	2.0	7.0
実施例2	GBL 4重量%				2.2	3.0
実施例3	GBL 10重量%				2.5	4.0
実施例4	GBL 4重量%	VC 2重量%			2.3	2.5
実施例5	GBL 4重量%	PS 2重量%			2.2	2.0
実施例6	GBL 4重量%	VC 2重量%	PS 2重量%		2.3	2.0
比較例1					2.0	1.5
比較例2	GBL 15重量%				3.0	8.0
比較例3	GBL 20重量%				3.6	1.0

10

20

30

40

50

【 0 1 4 5 】

【 表 2 】

	添加剤 1	添加剤 2	添加剤 3	セル容量 /F	内部抵抗 /Ω F	ガス量 /c c
実施例 7	GBL 1重量%			1500	2.0	9.0
実施例 8	GBL 4重量%				2.2	5.0
実施例 9	GBL 7重量%				2.2	6.0
実施例 10	GBL 4重量%	VC 2重量%			2.3	4.0
実施例 11	GBL 4重量%	PS 2重量%			2.2	3.5
実施例 12	GBL 4重量%	VC 2重量%	PS 2重量%		2.3	2.5
比較例 4					2.0	2.0
比較例 5	GBL 15重量%				3.1	1.0

10

【 0 1 4 6 】

【 表 3 】

	添加剤 1	添加剤 2	添加剤 3	セル容量 /F	内部抵抗 /Ω F	ガス量 /c c
実施例 13	GBL 1重量%			1000	2.5	5.0
実施例 14	GBL 4重量%				2.6	2.0
実施例 15	GBL 10重量%				2.6	3.5
実施例 16	GBL 4重量%	VC 2重量%			2.7	1.5
実施例 17	GBL 4重量%	PS 2重量%			2.6	1.0
実施例 18	GBL 4重量%	VC 2重量%	PS 2重量%		2.7	1.0
比較例 6					2.5	1.0
比較例 7	GBL 15重量%				3.3	7.0
比較例 8	GBL 15重量%	VC 2重量%	PS 2重量%	4.0	5.5	

20

30

40

【 0 1 4 7 】

【表 4】

	添加剤 1	添加剤 2	添加剤 3	セル容量 /F	内部抵抗 /ΩF	ガス量 /cc
実施例 19	BBL 1重量%			1000	2.2	9.0
実施例 20	BBL 4重量%				2.3	5.0
実施例 21	BBL 10重量%				2.4	5.5
実施例 22	BBL 4重量%	VC 2重量%			2.4	4.5
実施例 23	BBL 4重量%	PS 2重量%			2.3	4.0
実施例 24	BBL 4重量%	VC 2重量%	PS 2重量%		2.4	3.0
実施例 25	BPL 1重量%	-	-		2.4	9.0
実施例 26	BPL 4重量%				2.5	6.0
実施例 27	BPL 10重量%				2.6	6.5
実施例 28	BPL 4重量%	VC 2重量%			2.7	5.0
実施例 29	BPL 4重量%	PS 2重量%			2.5	5.0
実施例 30	BPL 4重量%	VC 2重量%	PS 2重量%		2.6	4.0
比較例 9	BBL 15重量%				3.3	11
比較例 10	BBL 15重量%	VC 2重量%	PS 2重量%		4.1	8.0
比較例 11	BPL 15重量%				3.2	12
比較例 12	BPL 15重量%	VC 2重量%	PS 2重量%	4.0	9.0	

10

20

## 【0148】

表 1 ~ 4 より、本発明に係る蓄電素子は、高い入出力特性と高温時でのガス発生が少ない高い耐久性とを両立できる非水系リチウム型蓄電素子であることが分かる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0149】

本発明に係る非水系リチウム型蓄電素子は、例えば、自動車において、内燃機関又は燃料電池、モーター、及び蓄電素子を組み合わせたハイブリット駆動システムの分野、更には瞬間電力ピークのアシスト用途等で好適に利用できる。

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)		H 0 1 M 10/0568	
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)		H 0 1 M 10/0569	
H 0 1 M 10/0525 (2010.01)		H 0 1 M 10/0525	
H 0 1 M 4/587 (2010.01)		H 0 1 M 4/587	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)		H 0 1 M 4/36	D
H 0 1 M 4/583 (2010.01)		H 0 1 M 4/583	

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(74)代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(72)発明者 岡田 宣宏

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

(72)発明者 新村 健介

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

(72)発明者 梅津 和照

静岡県湖西市鷺津2281 旭化成FDKエナジーデバイス株式会社内

(72)発明者 花村 玲

静岡県湖西市鷺津2281 旭化成FDKエナジーデバイス株式会社内

審査官 小池 秀介

(56)参考文献 国際公開第2012/111333(WO,A1)

国際公開第2002/093679(WO,A1)

特開2013-026505(JP,A)

特開2011-100925(JP,A)

特開2004-158362(JP,A)

国際公開第2004/012284(WO,A1)

特開2002-329528(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01G11/00-11/86

H01M4/00-4/62

10/05-10/0587

10/36-10/39