



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I628680 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：106102070

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01G11/24 (2013.01)**H01G11/06 (2013.01)**H01G11/46 (2013.01)**H01M4/1393 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M10/0567(2010.01)**H01M10/0585(2010.01)*

(30)優先權：2016/01/22 日本

特願 2016-010895

2016/08/08 日本

特願 2016-155797

2016/09/30 日本

特願 2016-192651

2016/09/30 日本

特願 2016-192662

2016/09/30 日本

特願 2016-192566

(71)申請人：旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：楠坂啓太 KUSUZAKA, KEITA (JP)；梅津和照 UMETSU, KAZUTERU (JP)；岡田

宣宏 OKADA, NOBUHIRO (JP)；上城武司 KAMIJO, TAKESHI (JP)；細木原睦

士 HOSOKIBARA, ATSUSHI (JP)；松下忠史 MATSUSHITA, TADASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201535848A

審查人員：陳文傑

申請專利範圍項數：35 項 圖式數：0 共 141 頁

(54)名稱

非水系鋰型蓄電元件

(57)摘要

本發明係關於一種非水系鋰型蓄電元件，其包含正極、負極、分隔件、及含有鋰離子之非水系電解液，並且正極具有正極集電體、與配置於正極集電體之單面或兩面的正極活性物質層，且正極活性物質層含有包含碳材料之正極活性物質，負極具有負極集電體、與配置於負極集電體之單面或兩面的負極活性物質層，且負極活性物質層包含能夠吸藏、釋放鋰離子之負極活性物質，於藉由水銀壓入法測定正極活性物質層之細孔分佈時，於表示細孔徑與 Log 微分細孔容積之關係之細孔分佈曲線中，具有 Log 微分細孔容積 1.0 mL/g 以上且 5.0 mL/g 以下之峰值的波峰於細孔徑 0.1 μm 以上且 50 μm 以下之範圍內存在 1 個以上，且細孔徑 0.1 μm 以上且 50 μm 以下之範圍內之總累計細孔容積 V_p 為 0.7 mL/g 以上且 3.0 mL/g 以下。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水系鋰型蓄電元件

【技術領域】

本發明係關於一種非水系鋰型蓄電元件。

【先前技術】

近年來，就以保護地球環境及節省資源為目標之有效利用能源之觀點而言，風力發電之電力平滑化系統或深夜電力儲存系統、基於太陽光發電技術之家庭用分散型蓄電系統、電動汽車用之蓄電系統等受到關注。

該等蓄電系統所使用之電池之第一要求事項為能量密度較高。作為能夠應對此種要求之高能量密度電池之有力候補，業界正積極地推進鋰離子電池之開發。

第二要求事項為輸出特性較高。例如對於高效率引擎與蓄電系統之組合(例如油電混合車)或燃料電池與蓄電系統之組合(例如燃料電池電動汽車)，於加速時要求蓄電系統之高輸出放電特性。

目前，作為高輸出蓄電裝置，開發出電雙層電容器、鎳氫電池等。

電雙層電容器中，電極中使用活性碳者具有0.5~1 kW/L左右之輸出特性。該電雙層電容器之耐久性(循環特性及高溫保存特性)亦較高，而認為於要求上述高輸出之領域中為最佳之裝置。然而，其能量密度僅為1~5 Wh/L左右。因此，必須進一步提高能量密度。

另一方面，目前油電混合車所採用之鎳氫電池具有與電雙層電容器同等之高輸出，且具有160 Wh/L左右之能量密度。然而，用以進一步提高其能量密度及輸出，並且提高耐久性之研究正在積極進行。

又，對於鋰離子電池，亦正在進行面向高輸出化之研究。例如，開發出一種於放電深度(表示將蓄電元件之放電電容之幾%放電之狀態的值)50%下可獲得超過3 kW/L之高輸出之鋰離子電池。然而，其能量密度為100 Wh/L以下，成為硬要抑制作為鋰離子電池之最大特徵之高能量密度之設計。關於其耐久性(循環特性及高溫保存特性)，與電雙層電容器相比較差。因此，為了具有實用之耐久性，而僅可於放電深度在較0~100%之範圍更窄之範圍內使用。由於實際上可使用之電容進一步變小，故而積極進行用以進一步提高鋰離子電池之耐久性之研究。

如上所述，強烈要求兼具高能量密度、高輸出特性、及耐久性之蓄電元件之實用化。然而，上述現有之蓄電元件既有長處又有短處。因此，要求對該等技術要求進行補充之新的蓄電元件。作為有力候選之被稱為鋰離子電容器之蓄電元件受到關注，其開發正在積極進行。

電容器之能量係由 $\frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$ (式中，C為靜電電容，且V為電壓)所表示。

鋰離子電容器係使用含有鋰鹽之非水系電解液的蓄電元件(以下，亦稱為「非水系鋰蓄電元件」)之一種，且係於正極中於約3 V以上之條件下藉由與電雙層電容器相同之利用陰離子之吸附、脫附所進行之非法拉第反應，於負極中藉由與鋰離子電池相同之利用鋰離子之吸藏、釋放所進行之法拉第反應，而進行充放電之蓄電元件。

若總結通常用於上述蓄電元件之電極材料與其特徵，則於將活性碳等材料用於電極，藉由活性碳表面之離子之吸附、脫離(非法拉第反應)而進行充放電之情形時，雖然實現高輸出及高耐久性，但能量密度會變低(例如設為1倍)。另一方面，於將氧化物或碳材料用於電極，藉由法拉第

反應進行充放電之情形時，雖然能量密度會變高(例如設為使用活性碳之非法拉第反應之10倍)，但於持久性及輸出特性方面存在課題。

作為該等電極材料之組合，電雙層電容器係以將活性碳(能量密度1倍)用於正極及負極，正負極均藉由非法拉第反應進行充放電為特徵，且具有雖然具有高輸出及高持久性但能量密度較低(正極1倍×負極1倍=1)之特徵。

鋰離子二次電池係以將鋰過渡金屬氧化物(能量密度10倍)用於正極，且將碳材料(能量密度10倍)用於負極，正負極均藉由法拉第反應進行充放電為特徵，雖然為高能量密度(正極10倍×負極10倍=100)，但於輸出特性及持久性方面存在課題。進而，為了滿足油電混合車等所要求之高持久性，必須限制放電深度，對於鋰離子二次電池而言，僅能使用其能量之10～50%。

鋰離子電容器係以將活性碳(能量密度1倍)用於正極，且將碳材料(能量密度10倍)用於負極，於正極藉由非法拉第反應且於負極藉由法拉第反應進行充放電為特徵，並且兼具電雙層電容器及鋰離子二次電池之特徵的新穎之非對稱電容器。而且，具有如下特徵：為高輸出且高持久性，並且具有高能量密度(正極1倍×負極10倍=10)，無需如鋰離子二次電池般限制放電深度。

如上所述，作為鋰離子電池、鋰離子電容器等非水系鋰型蓄電元件之用途，可列舉汽車等，若考慮今後之普及促進，則要求進一步提高能量密度、輸出特性、及持久性一個等級以上。

此種背景之下，作為提高鋰離子電池中之輸出特性及循環持久性之對策，於專利文獻1及2中提出藉由使正極中之正極活性物質層內之導電性

填料量、空隙、及細孔徑變得適當，而於正極活性物質層內形成良好之導電路徑，從而提高鋰離子傳導性，且亦確保電解液保持性。

然而，關於專利文獻1所記載之技術，雖然重視正極活性物質層內之尤其是導電性填料彼此之間隙中所產生之細孔而具有細孔中之電解液保持性，但導電性填料彼此之連接變得容易中斷，而輸入輸出特性存在改善之餘地。又，關於專利文獻2所記載之技術，雖然確保空隙率或細孔徑而提高了鋰離子傳導度，但有導致正極鬆密度降低，而能量密度降低之虞。

又，於專利文獻3中提出有使用正極中含有碳酸鋰之正極，且具有隨著電池內壓之上升而作動之電流遮斷機構之鋰離子二次電池。於專利文獻4中提出有藉由將鋰錳酸等鋰複合氧化物用於正極，且使正極含有碳酸鋰而抑制了錳溶出之鋰離子二次電池。於專利文獻5中提出有於正極中使作為可氧化物之各種鋰化合物氧化，而使已劣化之蓄電元件之電容恢復之方法。

然而，專利文獻3～5所記載之方法存在由正極中所殘存之鋰化合物之分解導致之電阻上升、及能量密度降低之問題，又，關於高負載充放電特性，亦存在進一步改善之餘地。

另一方面，於專利文獻6中揭示有藉由將細孔直徑為100 Å以上且400 Å以下之中孔容積占總中孔容積之25%以上且85%以下的中孔石墨用於負極活性物質，而於室溫及低溫下會表現出良好之輸出特性之蓄電裝置。

然而，於專利文獻6中並無關於負極活性物質層中之細孔容積、比表面積、及該等之分佈之記載。根據本發明者等人之研究，若僅調整只是負極活性物質之細孔容積、比表面積、及該等之分佈，則使用其之非水系鋰型蓄電元件難以獲得充分之輸入輸出特性與高負載充放電循環特性。負極

活性物質層之細孔容積、比表面積、及該等之分佈會受到負極活性物質、導電性填料、黏結劑等之種類或該等於負極活性物質層中之質量比率、或者負極活性物質層中之基於非水系電解液之還原分解之覆膜或沈積物之附著量較大影響。因此，可知作為負極活性物質層之細孔容積、比表面積、及該等之分佈會對使用其之非水系鋰型蓄電元件的輸入輸出特性與高負載充放電循環特性造成影響。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開第2011/089701號

[專利文獻2]日本專利特開2012-209161號公報

[專利文獻3]日本專利特開平4-328278號公報

[專利文獻4]日本專利特開2001-167767號公報

[專利文獻5]日本專利第5278467號公報

[專利文獻6]日本專利特開2009-231234號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

鑒於以上之現狀，本發明所欲解決之問題在於提供一種高能量密度、高輸入輸出特性、及高負載充放電循環耐久性優異之非水系鋰型蓄電元件。本發明係基於此種知識見解而完成者。

[解決問題之技術手段]

上述課題係藉由以下之技術手段而解決。

即，本發明如下所示。

[1]

一種非水系鋰型蓄電元件，其係包含正極、負極、分隔件、及含有鋰離子之非水系電解液者，且

該正極具有正極集電體、與配置於該正極集電體之單面或兩面的正極活性物質層，且該正極活性物質層含有包含碳材料之正極活性物質，

該負極具有負極集電體、與配置於該負極集電體之單面或兩面的負極活性物質層，且該負極活性物質層含有能夠吸藏、釋放鋰離子之負極活性物質，

於藉由水銀壓入法測定該正極活性物質層之細孔分佈時，於表示細孔徑與Log微分細孔容積之關係之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內存在1個以上，且該細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內之總累計細孔容積Vp為0.7 mL/g以上且3.0 mL/g以下。

[2]

如[1]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極活性物質層之上述細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積0.5 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰於上述細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內存在2個以上。

[3]

如[2]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極活性物質層之上述細孔分佈曲線中，於細孔徑0.3 μm 以上且20 μm 以下之範圍內存在2個以上之波峰。

[4]

如[1]～[3]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極包含

上述正極活性物質以外之鋰化合物。

[5]

如[4]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述鋰化合物為選自由碳酸鋰、氧化鋰、及氫氧化鋰所組成之群中之1種以上。

[6]

如[4]或[5]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極所含之上述鋰化合物為碳酸鋰。

[7]

如[4]～[6]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極所含之上述鋰化合物之量以上述正極活性物質層之質量作為基準，為1質量%以上且50質量%以下。

[8]

如[4]～[7]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於將上述鋰化合物之平均粒徑設為 Y_1 時，為 $0.1\ \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 10\ \mu\text{m}$ ，將上述正極活性物質之平均粒徑設為 Z_1 時，為 $2\ \mu\text{m} \leq Z_1 \leq 20\ \mu\text{m}$ ，且 $Y_1 < Z_1$ 。

[9]

如[4]～[8]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極活性物質層之剖面SEM中之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 相對於上述正極活性物質層之單位面積為10%以上且60%以下。

[10]

如[9]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於將上述正極活性物質層之剖面SEM中之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之周長的總和設為 B_1 ，將面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之面積之平方根的總和

設為 C_1 時，滿足 $1.0 \leq B_1/4C_1 \leq 3.5$ 。

[11]

如[9]或[10]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極活性物質層之剖面SEM中，於上述正極活性物質層中所含之上述鋰化合物之周圍存在空隙，將上述空隙之平均尺寸設為 X_1 時，滿足 $X_1 > Y_1$ 。

[12]

如[4]～[11]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極之每一單面之氮氣吸附測定中將藉由BJH法算出之源自直徑 $20 \text{ \AA}$ 以上且 $500 \text{ \AA}$ 以下之細孔之每單位面積的中孔量設為 $A(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ ，於上述氮氣吸附測定中將藉由MP法算出之源自直徑未達 $20 \text{ \AA}$ 之細孔之每單位面積的微孔量設為 $B(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ ，於上述正極之每一單面之二氧化碳氣體吸附測定中將藉由DFT法算出之源自直徑未達 $7 \text{ \AA}$ 之細孔之每單位面積之超微孔量設為 $C(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 時，滿足 $0.3 \leq A \leq 5.0$ 、 $0.5 \leq B \leq 10$ 、 $0.05 \leq C \leq 3.0$ 、及 $0.4 \leq A/B \leq 1.5$ 。

[13]

如[12]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極之每一單面之氮氣吸附測定中將藉由BET法算出之每單位面積之比表面積設為 $D(\text{m}^2/\text{cm}^2)$ 時，為 $1 \leq D \leq 20$ 。

[14]

如[1]～[13]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極表面之藉由SEM-EDX所獲得之元素分佈分析中，以亮度之平均值為基準進行二值化之氟分佈分析相對於氧分佈分析之面積重合率 A_2 為40%以上且99%以下。

[15]

如[1]~[14]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於經寬離子束(BIB)加工之上述正極剖面之藉由SEM-EDX所獲得之元素分佈分析中，以亮度之平均值為基準進行二值化之氟分佈分析相對於氧分佈分析之面積重合率 A_3 為10%以上且60%以下。

[16]

如[1]~[15]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中針對上述負極活性物質層，藉由QSDFT(驟冷固體密度泛函數理論)算出之20 Å以上且350 Å以下之細孔容積為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積的50%以上且100%以下。

[17]

如[16]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中針對上述負極活性物質層，藉由QSDFT算出之20 Å以上且250 Å以下之細孔容積為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積的40%以上且90%以下。

[18]

如[16]或[17]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中針對上述負極活性物質層，藉由QSDFT算出之20 Å以上且350 Å以下之比表面積為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之比表面積的20%以上且100%以下。

[19]

如[16]~[18]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質層之平均細孔徑為2 nm以上且20 nm以下。

[20]

如[1]~[19]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極活

性物質含有活性碳作為上述碳材料。

[21]

如[20]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述活性碳於將藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔之中孔量設為 $V_1(\text{cc/g})$ ，將藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之微孔量設為 $V_2(\text{cc/g})$ 時，滿足 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及 $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ ，且藉由BET法測定之比表面積顯示為 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

[22]

如[20]記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述活性碳係藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔之中孔量 $V_1(\text{cc/g})$ 滿足 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ ，藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之微孔量 $V_2(\text{cc/g})$ 滿足 $0.8 < V_2 \leq 3.0$ ，且藉由BET法所測得之比表面積顯示為 $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

[23]

如[1]～[22]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極活性物質之平均粒徑為 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。

[24]

如[1]～[23]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之每單位質量之鋰離子之摻雜量為 530 mAh/g 以上且 $2,500 \text{ mAh/g}$ 以下。

[25]

如[1]～[24]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之BET比表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

[26]

如[1]～[23]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之每單位質量之鋰離子之摻雜量為50 mAh/g以上且700 mAh/g以下。

[27]

如[1]～[23]及[26]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之BET比表面積為1 m²/g以上且50 m²/g以下。

[28]

如[1]～[23]、[26]及[27]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之平均粒徑為1 μm以上且10 μm以下。

[29]

如[1]～[28]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極集電體及上述負極集電體為無貫通孔之金屬箔。

[30]

如[1]～[29]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述非水系鋰型蓄電元件中，將單元電壓4 V下之初期內部電阻設為 $R_a(\Omega)$ ，將靜電電容設為 $F(F)$ ，將電量設為 $E(Wh)$ ，將蓄電元件之體積設為 $V(L)$ 時，同時滿足以下之(a)及(b)：

(a) R_a 與 F 之乘積 $R_a \cdot F$ 為0.3以上且3.0以下；

(b) E/V 為15以上且50以下。

[31]

如[1]～[29]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述非水系鋰型蓄電元件中，於環境溫度25℃下將單元電壓設為2.2 V至3.8 V之範

圍，將進行300 C之速率下之充放電循環試驗60,000次後之內部電阻設為 $R_b(\Omega)$ ，將該充放電循環試驗前之內部電阻設為 $R_a(\Omega)$ 時， R_b/R_a 為0.90以上且2.0以下。

[32]

一種蓄電模組，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件。

[33]

一種電力再生系統，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件。

[34]

一種電力負載平準化系統，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件。

[35]

一種不斷電電源系統，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件。

[36]

一種非接觸供電系統，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件。

[37]

一種能量採集系統，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電元件。

[38]

一種蓄電系統，其包含如[1]～[31]中任一項記載之非水系鋰型蓄電

元件。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種高能量密度、高輸入輸出特性、及高負載充放電循環耐久性優異之非水系鋰型蓄電元件。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態(以下，稱為「本實施形態」)詳細地進行說明，但本發明並不限定於本實施形態。本實施形態之各數值範圍內之上限值及下限值可任意地組合而構成任意之數值範圍。

《非水系鋰型蓄電元件》

鋰型蓄電元件通常具有正極、負極、分隔件、及電解液作為主要之構成要素。作為電解液，係使用溶解有鋰鹽之有機溶劑(以下，稱為非水系電解液)。

<正極>

本實施形態之正極具有正極集電體、與配置於正極集電體之單面或兩面的正極活性物質層。

本實施形態中之正極較佳為包含鋰化合物作為組裝蓄電元件前之正極前驅體。如下所述，於本實施形態中，較佳為於組裝非水系鋰型蓄電元件時向負極預摻雜鋰離子。作為預摻雜方法，較佳為於使用包含鋰化合物之正極前驅體、負極、分隔件、及非水系電解液而組裝非水系鋰型蓄電元件後，對正極前驅體與負極之間施加電壓。鋰化合物較佳為含於形成於正極前驅體之正極集電體上之正極活性物質層中。

於本說明書中，將鋰摻雜前之正極狀態定義為「正極前驅體」，將鋰摻雜後之正極狀態定義為「正極」。

[正極活性物質層]

於本實施形態中，正極所含之正極活性物質層含有包含碳材料之正極活性物質。正極活性物質層除包含碳材料之正極活性物質以外，視需要亦可含有導電性填料、黏結劑、及分散穩定劑等任意成分。

正極前驅體中之正極活性物質層較佳為含有正極活性物質以外之鋰化合物。

-正極活性物質-

正極活性物質包含碳材料。作為碳材料，較佳為可列舉：活性碳、奈米碳管、導電性高分子、及多孔性之碳材料，更佳為活性碳。作為正極活性物質，可單獨使用1種碳材料，亦可將2種以上之碳材料混合使用，亦可含有碳材料以外之材料(例如鋰與過渡金屬之複合氧化物等)。

相對於正極活性物質之總質量之碳材料之含有率較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上。就良好地獲得因與其他材料併用而帶來之效果之觀點而言，例如碳材料之含有率相對於正極活性物質之總質量，可為100質量%，較佳為90質量%以下或80質量%以下。

於使用活性碳作為正極活性物質之情形時，活性碳之種類及其原料並無特別限制。但是，為了兼顧較高之輸入輸出特性、與較高之能量密度，較佳為將活性碳之細孔控制為最佳。具體而言，於將藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔之中孔量設為 V_1 (cc/g)，將藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之微孔量設為 V_2 (cc/g)時，

較佳為(1)為了獲得較高之輸入輸出特性而滿足 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及 $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ ，且藉由BET法所測得之比表面積為1,500 m²/g以上且3,000 m²/g以下之活性碳(以下亦稱為「活性碳1」)；又，

較佳為(2)為了獲得較高之能量密度而滿足 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ 、及 $0.8 < V_2 \leq 3.0$ ，且藉由BET法所測得之比表面積為 $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下之活性碳(以下亦稱為「活性碳2」)。

以下，針對上述(1)活性碳1及上述(2)活性碳2，個別地依序進行說明。

(活性碳1)

活性碳1之中孔量 V_1 就增大將正極材料組入至蓄電元件時之輸入輸出特性之方面而言，較佳為大於 0.3 cc/g 之值。另一方面，就抑制正極之鬆密度降低之方面而言，活性碳1之中孔量 V_1 較佳為 0.8 cc/g 以下。上述 V_1 更佳為 0.35 cc/g 以上且 0.7 cc/g 以下，進而較佳為 0.4 cc/g 以上且 0.6 cc/g 以下。

為了增大活性碳之比表面積而使電容增加，活性碳1之微孔量 V_2 較佳為 0.5 cc/g 以上。另一方面，就抑制活性碳之體積，使作為電極之密度增加，而使每單位體積之電容增加之方面而言，活性碳1之微孔量 V_2 較佳為 1.0 cc/g 以下。上述 V_2 更佳為 0.6 cc/g 以上且 1.0 cc/g 以下，進而較佳為 0.8 cc/g 以上且 1.0 cc/g 以下。

活性碳1之中孔量 V_1 相對於微孔量 V_2 之比(V_1/V_2)較佳為 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ 之範圍。即，就以能夠維持高電容並且抑制輸出特性降低之程度增大中孔量相對於微孔量之比例之方面而言， V_1/V_2 較佳為 0.3 以上。另一方面，就以能夠維持高輸出特性並且抑制電容降低之程度增大微孔量相對於中孔量之比例之方面而言， V_1/V_2 較佳為 0.9 以下，更佳為 $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ ，進而較佳為 $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 。

關於活性碳1之 V_1 、 V_2 及 V_1/V_2 ，可分別將上述所說明之較佳範圍之

上限與下限任意地組合。

就使所獲得之蓄電元件之輸入輸出變高之方面而言，活性碳1之平均細孔徑較佳為17 Å以上，更佳為18 Å以上，進而較佳為20 Å以上。就使電容變高之方面而言，活性碳1之平均細孔徑較佳為25 Å以下。

活性碳1之BET比表面積較佳為1,500 m²/g以上且3,000 m²/g以下，更佳為1,500 m²/g以上且2,500 m²/g以下。於BET比表面積為1,500 m²/g以上之情形時，容易獲得良好之能量密度，另一方面，於BET比表面積為3,000 m²/g以下之情形時，無需為了保持電極之強度而大量地加入黏合劑，因此相對於電極體積之性能變高。上述BET比表面積之範圍之上限與下限可任意地組合。

具有如上述之特徵之活性碳1例如可使用以下所說明之原料及處理方法而獲得。

於本實施形態中，用作活性碳1之原料之碳源並無特別限定。例如可列舉：木材、木粉、椰子殼、紙漿製造時之副產物、甘蔗渣、赤糖蜜等植物系原料；泥煤、褐煤、褐炭、瀝青煤、無煙煤、石油蒸餾殘渣成分、石油瀝青、焦炭、煤焦油等化石系原料；酚樹脂、氯乙烯樹脂、乙酸乙烯酯樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、間苯二酚樹脂、賽璐珞、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂等各種合成樹脂；聚丁烯、聚丁二烯、聚氯戊二烯等合成橡膠；其他之合成木材、合成紙漿等、及該等之碳化物。該等原料之中，就量產應對及成本之觀點而言，較佳為椰子殼、木粉等植物系原料、及該等之碳化物，尤佳為椰子殼碳化物。

作為用以自該等原料獲得上述活性碳1的碳化及活化之方式，例如可採用：固定床方式、移動床方式、流動床方式、漿料方式、旋轉窯方式等

已知方式。

作為該等原料之碳化方法，可列舉：使用氮氣、二氧化碳、氫氣、氫氣、氫氣、氫氣、一氧化碳、燃燒排氣等惰性氣體、或以該等惰性氣體為主成分之與其他氣體之混合氣體，於 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $450\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下煅燒30分鐘～10小時左右之方法。

作為藉由上述碳化方法而獲得之碳化物之活化方法，較佳為採用如下氣體活化法：使用水蒸汽、二氧化碳、氧氣等活化氣體而進行煅燒。該等中，較佳為使用水蒸汽或二氧化碳作為活化氣體之方法。

於該活化方法中，較佳為一面以較佳為 $0.5\sim 3.0\text{ kg/h}$ 、更佳為 $0.7\sim 2.0\text{ kg/h}$ 之比例供給活化氣體，一面歷時較佳為3～12小時、更佳為5～11小時、進而較佳為6～10小時將上述碳化物升溫至 $800\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 而進行活化。

亦可於上述碳化物之活化處理之前，預先將上述碳化物進行1次活化。於該1次活化中，通常可較佳地採用如下方法：使用水蒸汽、二氧化碳、氧氣等活化氣體，將碳材料於未達 900°C 之溫度下進行煅燒而進行氣體活化。

藉由將上述碳化方法中之煅燒溫度及煅燒時間、與上述活化方法中之活化氣體供給量、升溫速度及最高活化溫度適當加以組合，可製造出具有上述特徵之活性碳1。

活性碳1之平均粒徑較佳為 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。若上述平均粒徑為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上，則由於活性物質層之密度較高，故而有相對於電極體積之電容變高之傾向。若平均粒徑為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上，則耐久性難以變低。另一方面，若平均粒徑為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下，則有變得容易適於非水系鋰型蓄電元件之高速充放電

之傾向。作為上述平均粒徑之上限值，更佳為15 μm 以下，進而較佳為10 μm 以下，進而更佳為8 μm 以下，尤佳為6 μm 以下，最佳為5 μm 以下，作為平均粒徑之下限值，更佳為2.5 μm 以上，進而較佳為3 μm 以上。再者，作為上述平均粒徑之下限值，即便為1 μm 以上，亦發揮與上述同等之效果。上述平均粒徑之範圍之上限與下限可任意地組合。

(活性碳2)

就增大組入至蓄電元件中時之輸入輸出特性之觀點而言，活性碳2之中孔量 V_1 較佳為大於0.8 cc/g之值。就抑制蓄電元件之電容之降低之觀點而言， V_1 較佳為2.5 cc/g以下。上述 V_1 更佳為1.0 cc/g以上且2.0 cc/g以下，進而較佳為1.2 cc/g以上且1.8 cc/g以下。

為了增大活性碳之比表面積而使電容增加，活性碳2之微孔量 V_2 較佳為大於0.8 cc/g之值。就使活性碳之作為電極之密度增加，而使每單位體積之電容增加之觀點而言， V_2 較佳為3.0 cc/g以下。上述 V_2 更佳為大於1.0 cc/g且為2.5 cc/g以下，進而較佳為1.5 cc/g以上且2.5 cc/g以下。

具有上述之中孔量及微孔量之活性碳2係BET比表面積高於先前作為電雙層電容器或鋰離子電容器用而使用之活性碳者。作為活性碳2之BET比表面積之具體值，較佳為2,300 m^2/g 以上且4,000 m^2/g 以下。作為BET比表面積之下限，更佳為3,000 m^2/g 以上，進而較佳為3,200 m^2/g 以上。作為BET比表面積之上限，更佳為3,800 m^2/g 以下。於BET比表面積為2,300 m^2/g 以上之情形時，容易獲得良好之能量密度，另一方面，於BET比表面積為4,000 m^2/g 以下之情形時，無需為了保持電極之強度而大量地加入黏合劑，因此相對於電極體積之性能變高。

關於活性碳2之 V_1 、 V_2 及BET比表面積，可將上述所分別說明之較佳

範圍之上限與下限任意地組合。

具有如上述之特徵之活性碳2例如可使用如以下所說明之原料及處理方法而獲得。

作為可用作活性碳2之原料之碳源，只要為通常可用作活性碳原料之碳源，則無特別限定，例如可列舉：木材、木粉、椰子殼等植物系原料；石油瀝青、焦炭等化石系原料；酚樹脂、呋喃樹脂、氯乙烯樹脂、乙酸乙烯酯樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、間苯二酚樹脂等各種合成樹脂等。該等原料之中，酚樹脂、及呋喃樹脂適合製作高比表面積之活性碳，故而尤佳。

作為將該等原料進行碳化之方式、或活化處理時之加熱方法，例如可列舉：固定床方式、移動床方式、流動床方式、漿料方式、旋轉窯方式等公知方式。加熱時之環境係使用氮氣、二氧化碳、氬氣、氦氣等惰性氣體、或以該等惰性氣體為主成分而與其他氣體混合而成之氣體。碳化溫度較佳為400～700℃，下限較佳為450℃以上，更佳為500℃以上，上限較佳為650℃以下，煅燒時間較佳為0.5～10小時左右。

作為上述碳化處理後之碳化物之活化方法，存在使用水蒸汽、二氧化碳、氧氣等活化氣體而進行煅燒之氣體活化法；及於與鹼金屬化合物混合後進行加熱處理之鹼金屬活化法。對於製作高比表面積之活性碳而言，較佳為鹼金屬活化法。

於該活化方法中，以碳化物與氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)等鹼金屬化合物之質量比成為1：1以上(鹼金屬化合物之量與碳化物之量相同，或者較碳化物之量多之量)之方式進行混合後，於惰性氣體環境下於較佳為600～900℃、更佳為650℃～850℃之範圍內進行0.5～5小時加

熱，其後藉由酸及水將鹼金屬化合物洗淨去除，進而進行乾燥。

碳化物與鹼金屬化合物之質量比(=碳化物：鹼金屬化合物)較佳為1：1以上，有鹼金屬化合物之量越增加，中孔量越增加，且以質量比1：3.5附近為界限，細孔量急遽增加之傾向，因此碳化物與鹼金屬化合物之質量比較佳為1：3以上。關於碳化物與鹼金屬化合物之質量比，鹼金屬化合物越增加，細孔量變得越大，但若考慮其後之洗淨等之處理效率，則較佳為1：5.5以下。

為了增多微孔量且不增多中孔量，於活化時使碳化物之量更多而與KOH進行混合即可。為了增多微孔量及中孔量之兩者，使KOH之量更多即可。為了主要增多中孔量，較佳為於鹼活化處理後進行水蒸汽活化。

活性碳2之平均粒徑較佳為2 μm 以上且20 μm 以下。作為上述平均粒徑之上限值，更佳為15 μm 以下，進而較佳為10 μm 以下，進而更佳為8 μm 以下，尤佳為6 μm 以下，最佳為5 μm 以下，作為平均粒徑之下限值，更佳為2.5 μm 以上，進而較佳為3 μm 以上。再者，作為上述平均粒徑之下限值，即便為1 μm 以上，亦發揮與上述同等之效果。

(活性碳之使用態樣)

於正極活性物質使用活性碳之情形時，活性碳1及2可分別為1種之活性碳，亦可為2種以上之活性碳之混合物且混合物整體顯示出上述各特性值者。

上述之活性碳1及2可選擇該等中之任一者而使用，亦可將兩者混合而使用。

正極活性物質亦可含有活性碳1及2以外之材料，例如不具有上述特定之 V_1 及/或 V_2 之活性碳、或者活性碳以外之材料(例如鋰與過渡金屬之複

合氧化物等)。活性碳1之含量、或活性碳2之含量、或活性碳1及2之合計含量分別較佳為高於全部正極活性物質之50質量%，更佳為70質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為100質量%。

正極活性物質層中之正極活性物質之含有比率以正極前驅體中之正極活性物質層之總質量作為基準，較佳為35質量%以上且95質量%以下。作為正極活性物質之含有比率之上限，更佳為45質量%以上，進而較佳為55質量%以上。作為正極活性物質之含有比率之下限，更佳為90質量%以下，進而較佳為80質量%以下。藉由設為該範圍之含有比率，發揮出適宜之充放電特性。

-鋰化合物-

正極前驅體之正極活性物質層較佳為含有正極活性物質以外之鋰化合物。

作為上述鋰化合物，只要可於下述之鋰摻雜中於正極中進行分解並釋放鋰離子，則無特別限定，例如較佳為選自由碳酸鋰、氧化鋰、氫氧化鋰、氟化鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、氮化鋰、草酸鋰、及乙酸鋰所組成之群中之至少1種。該等中，更適宜為碳酸鋰、氧化鋰、及氫氧化鋰，就能夠於空氣中使用且吸濕性較低之觀點而言，進而適宜為使用碳酸鋰。此種鋰化合物由於藉由施加電壓會分解，而作為向負極摻雜鋰之摻雜劑源發揮功能，並且於正極活性物質層形成空孔，故而可形成電解液之保持性優異而離子傳導性優異之正極。

鋰化合物較佳為粒子狀。正極前驅體所含有之鋰化合物之平均粒徑較佳為0.1 μm 以上且100 μm 以下。作為正極前驅體所含有之鋰化合物之平均粒徑之上限，較佳為50 μm 以下，進而較佳為20 μm 以下，進而更佳

為10 μm 以下。作為正極前驅體所含有之鋰化合物之平均粒徑之下限，更佳為0.3 μm 以上，進而較佳為0.5 μm 以上。若鋰化合物之平均粒徑為0.1 μm 以上，則正極中之鋰化合物之氧化反應後所殘留之空孔保持電解液時具有充分之容積，因此高負載充放電特性提高。若鋰化合物之平均粒徑為100 μm 以下，則鋰化合物之表面積不會變得過小，因此可確保該鋰化合物之氧化反應之速度。鋰化合物之平均粒徑之範圍之上限與下限可任意地組合。

鋰化合物之微粒子化可使用各種方法。例如可使用球磨機、珠磨機、環輓磨機、噴射磨機、棒磨機等粉碎機。

正極前驅體之正極活性物質層中之鋰化合物之含有比率以正極前驅體中之正極活性物質層之總質量作為基準，較佳為5質量%以上且60質量%以下，更佳為10質量%以上且50質量%以下。藉由設為該範圍之含有比率，而可作為向負極之摻雜劑源發揮較佳之功能，並且對正極賦予適當程度之多孔性，兩者相互作用而可提供高負載充放電效率優異之蓄電元件。該含有比率之範圍之上限與下限可任意地組合。

-正極活性物質層之任意成分-

本實施形態中之正極活性物質層除正極活性物質及鋰化合物外，視需要亦可包含導電性填料、黏結劑、分散穩定劑等任意成分。

作為導電性填料，並無特別限制，例如可使用乙炔黑、科琴黑、氣相成長碳纖維、石墨、奈米碳管、該等之混合物等。導電性填料之使用量相對於正極活性物質100質量份，較佳為超過0質量份且為30質量份以下。更佳為0.01質量份以上且20質量份以下，進而較佳為1質量份以上且15質量份以下。若導電性填料之使用量變得多於30質量份，則正極活性

物質層中之正極活性物質之含有比率變少，因此相對於正極活性物質層體積之能量密度降低，故而欠佳。

作為黏結劑，並無特別限制，例如可使用PVdF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、聚醯亞胺、乳膠、苯乙烯-丁二烯共聚物、氟橡膠、丙烯酸系共聚物等。黏結劑之使用量相對於正極活性物質100質量份，較佳為1質量份以上且30質量份以下，更佳為3質量份以上且27質量份以下，進而較佳為5質量份以上且25質量份以下。若黏結劑之使用量為1質量份以上，則表現出充分之電極強度。另一方面，若黏結劑之使用量為30質量份以下，則不會阻礙離子對正極活性物質之出入及擴散，而表現出較高之輸入輸出特性。

作為分散穩定劑，並無特別限制，例如可使用PVP(聚乙基吡咯啉酮)、PVA(聚乙醇醇)、纖維素衍生物等。分散穩定劑之使用量相對於正極活性物質100質量份，較佳為超過0質量份或為0.1質量份以上且10質量份以下。若分散穩定劑之使用量為10質量份以下，則不會阻礙離子對正極活性物質之出入及擴散，而表現出較高之輸入輸出特性。

[正極集電體]

作為構成本實施形態中之正極集電體之材料，只要為電子傳導性較高，且由向電解液之溶出及與電解質或離子之反應等所引起之劣化難以產生的材料，則無特別限制，較佳為金屬箔。作為正極集電體之金屬箔尤佳為鋁箔。

正極集電體可為不具有凹凸或貫通孔之金屬箔，亦可為實施過壓紋加工、化學蝕刻、電解析出法、噴擊加工等之具有凹凸之金屬箔，亦可多孔金屬網(expand metal)、穿孔金屬、蝕刻箔等具有貫通孔之金屬箔。

該等之中，本實施形態中之正極集電體較佳為無貫通孔之金屬箔。無貫通孔者之製造成本廉價，且因薄膜化容易而亦可有助於高能量密度化，且亦可使集電電阻變低，因此可獲得高輸入輸出特性。

關於正極集電體之厚度，只要可充分地保持正極之形狀及強度，則無特別限制，例如較佳為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[正極前驅體之製造]

本實施形態中，成為非水系鋰型蓄電元件之正極之正極前驅體可藉由已知之鋰離子電池、電雙層電容器等中之電極之製造技術而進行製造。例如，使正極活性物質及鋰化合物、以及視需要使用之其他任意成分分散或溶解於水或有機溶劑中而製備漿料狀之塗敷液，將該塗敷液塗敷於正極集電體上之單面或兩面上而形成塗膜，將其進行乾燥，藉此可獲得正極前驅體。亦可對所獲得之正極前驅體進行加壓，而調整正極活性物質層之厚度或鬆密度。作為替代方法，亦可為如下方法：不使用溶劑，將正極活性物質及鋰化合物、以及視需要使用之其他任意成分以乾式進行混合，將所獲得之混合物進行加壓成形而製作正極片後，使用導電性接著劑(亦稱為「導電性糊狀物」)而貼附於正極集電體。

上述正極前驅體之塗敷液亦可將包含正極活性物質之各種材料粉末之一部分或者全部進行乾摻，繼而追加水或有機溶劑及/或於該等中溶解或分散有黏結劑或分散穩定劑之液狀或者漿料狀之物質而進行製備。亦可向於水或有機溶劑中溶解或分散有黏結劑或分散穩定劑之液狀或漿料狀之物質中追加包含正極活性物質之各種材料粉末而製備塗敷液。作為上述乾摻之方法，例如亦可使用球磨機等，將正極活性物質及鋰化合物、以及視需要之導電性填料加以預混合，而進行用以對導電性較低之鋰化合物塗佈

導電材之預混合。藉由預混合，而於下述之鋰摻雜中於正極前驅體中鋰化合物變得容易分解。於將水用於上述塗敷液之溶劑之情形時，由於亦有因添加鋰化合物而塗敷液成為鹼性之情形，故而可視需要亦可添加pH值調整劑。

作為上述正極前驅體之塗敷液之分散方法，並無特別限制，可適宜地使用：勻相分散機或多軸分散機、行星式混合機、薄膜回轉型高速混合機等分散機等。為了獲得良好之分散狀態之塗敷液，較佳為以周速1 m/s以上且50 m/s以下進行分散。若周速為1 m/s以上，則各種材料會良好地溶解或分散，故而較佳。若周速為50 m/s以下，則各種材料難以因由分散產生之熱或剪切力而破壞，而難以產生再凝集，故而較佳。

關於上述塗敷液之分散度，利用粒度計所測得之粒度較佳為0.1 μm 以上且100 μm 以下。作為分散度之上限，更佳為粒度為80 μm 以下，進而較佳為粒度為50 μm 以下。若粒度未達0.1 μm ，則成為包含正極活性物質之各種材料粉末之粒徑以下之尺寸，而於製作塗敷液時會將材料弄碎，故而欠佳。若粒度為100 μm 以下，則噴出塗敷液時之堵塞或塗膜之條紋產生等較少，而可穩定地進行塗敷。

上述正極前驅體之塗敷液之黏度(ηb)較佳為1,000 mPa·s以上且20,000 mPa·s以下，更佳為1,500 mPa·s以上且10,000 mPa·s以下，進而較佳為1,700 mPa·s以上且5,000 mPa·s以下。若黏度(ηb)為1,000 mPa·s以上，則會抑制形成塗膜時之滴液，而可良好地控制塗膜寬度及厚度。若黏度(ηb)為20,000 mPa·s以下，則使用塗敷機時之塗敷液之流道中之壓力損失較少而可穩定地進行塗敷，又，可控制為所需之塗膜厚度以下。

塗敷液之TI值(觸變指數值)較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而較佳為1.5以上。若TI值為1.1以上，則可良好地控制塗膜寬度及厚度。

上述正極前驅體之塗膜之形成方法並無特別限制，可適宜地使用模嘴塗佈機或刮刀塗佈機、刮塗機、凹版塗敷機等塗敷機。塗膜可塗敷單層而形成，亦可塗敷多層而形成。於塗敷多層之情形時，亦可以塗膜各層內之鋰化合物之含量不同之方式調整塗敷液組成。塗敷速度較佳為0.1 m/min以上且100 m/min以下，更佳為0.5 m/min以上且70 m/min以下，進而較佳為1 m/min以上且50 m/min以下。若塗敷速度為0.1 m/min以上，則可穩定地塗敷。若塗敷速度為100 m/min以下，則可充分地確保塗敷精度。

上述正極前驅體之塗膜之乾燥方法並無特別限制，可適宜地採用熱風乾燥或紅外線(IR)乾燥等乾燥方法。塗膜之乾燥可於單一溫度下進行乾燥，亦可多階段地改變溫度而進行乾燥。亦可將複數種乾燥方法組合而乾燥塗膜。乾燥溫度較佳為25℃以上且200℃以下，更佳為40℃以上且180℃以下，進而較佳為50℃以上且160℃以下。若乾燥溫度為25℃以上，則可使塗膜中之溶劑充分地揮發。若乾燥溫度為200℃以下，則可抑制因急速之溶劑揮發引起之塗膜皸裂破裂或因遷移引起之黏結劑之偏集存在、正極集電體或正極活性物質層之氧化。

作為上述正極前驅體之加壓方法，並無特別限制，可較佳地使用油壓加壓機、真空加壓機等加壓機。正極活性物質層之厚度、鬆密度及電極強度可藉由下述之加壓壓力、間隙、及加壓部之表面溫度而進行調整。

加壓壓力較佳為0.5 kN/cm以上且20 kN/cm以下，更佳為1 kN/cm以上且10 kN/cm以下，進而較佳為2 kN/cm以上且7 kN/cm以下。若加壓壓

力為0.5 kN/cm以上，則可使電極強度充分地變高。若加壓壓力為20 kN/cm以下，則正極前驅體不會產生彎曲或皺褶，而可調整至所需之正極活性物質層厚度或鬆密度。

若為從業者，則關於加壓輥彼此之間隙，可以成為所需之正極活性物質層之厚度或鬆密度之方式根據乾燥後之正極前驅體厚度而設定任意之值。若為從業者，則關於加壓速度，可設定為正極前驅體難以產生彎曲或皺褶之任意速度。

加壓部之表面溫度可為室溫，亦可視需要對加熱部進行加熱。於進行加熱之情形時之加熱部之表面溫度之下限較佳為所使用之黏結劑之熔點－60℃以上，更佳為熔點－45℃以上，進而較佳為熔點－30℃以上。於進行加熱之情形時之加熱部之表面溫度之上限較佳為所使用之黏結劑之熔點＋50℃以下，更佳為熔點＋30℃以下，進而較佳為熔點＋0℃以下。例如，於黏結劑使用PVdF(聚偏二氟乙烯：熔點150℃)之情形時，加熱部之表面溫度較佳為90℃以上且200℃以下，更佳為105℃以上且180℃以下，進而較佳為120℃以上且170℃以下。於將苯乙烯-丁二烯共聚物(熔點100℃)用於黏結劑之情形時，加熱部之表面溫度較佳為40℃以上且150℃以下，更佳為55℃以上且130℃以下，進而較佳為70℃以上且120℃以下。

黏結劑之熔點可根據DSC(Differential Scanning Calorimetry，示差掃描熱量分析)之吸熱波峰位置而求出。例如，使用PerkinElmer公司製造之示差掃描熱量計「DSC7」，將試樣樹脂10 mg設置於測定單元中，於氮氣環境中，以10℃/分鐘之升溫速度自溫度30℃升溫至250℃，升溫過程中之吸熱波峰溫度成為熔點。

亦可一邊改變加壓壓力、間隙、速度、及加壓部之表面溫度之條件

一面實施複數次加壓。

上述正極活性物質層之厚度較佳為正極集電體之每一單面為20 μm 以上且200 μm 以下，更佳為每一單面為25 μm 以上且100 μm 以下，進而較佳為30 μm 以上且80 μm 以下。若正極活性物質層之厚度為20 μm 以上，則可顯示出充分之充放電電容。若正極活性物質層之厚度為200 μm 以下，則可將電極內之離子擴散阻力維持為較低。因此，可獲得充分之輸入輸出特性，並且可縮小單元體積(cell volume)，因此可提高能量密度。上述正極活性物質層之厚度之範圍之上限與下限可任意地組合。於本說明書中，集電體具有貫通孔或凹凸之情形時之正極活性物質層之所謂厚度，係指集電體之無貫通孔或凹凸之部分之每一單面之厚度的平均值。

[正極]

下述之鋰摻雜後之正極中之正極活性物質層之鬆密度較佳為0.30 g/cm^3 以上，更佳為0.35 g/cm^3 以上且1.3 g/cm^3 以下。若正極活性物質層之鬆密度為0.30 g/cm^3 以上，則可顯示出較高之能量密度，而可達成蓄電元件之小型化。若該鬆密度為1.3 g/cm^3 以下，則正極活性物質層內之空孔中之電解液之擴散變得充分，而獲得較高之輸入輸出特性。

-正極活性物質層之細孔分佈(水銀壓入法)-

於本實施形態中，下述之鋰摻雜後之正極中之正極活性物質層於利用水銀壓入法對細孔分佈進行測定時，於表示細孔徑與Log微分細孔容積之關係之細孔分佈曲線中，於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g 以上且5.0 mL/g 以下之峰值的波峰存在1個以上。較佳為於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內，具有Log微分細孔容積0.5 mL/g 以上且5.0 mL/g 以下之峰值的波峰存在2個以上。

作為於正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在1個以上、或者具有Log微分細孔容積0.5 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在2個以上之細孔徑範圍的上限，較佳為30 μm 以下，進而較佳為20 μm 以下，最佳為10 μm 以下，作為細孔徑範圍之下限，較佳為0.2 μm 以上，進而較佳為0.3 μm 以上。細孔徑範圍之上限與下限可任意地組合。

此處，所謂波峰存在，係表示於上述細孔徑範圍內具有峰頂位置之波峰存在。於本實施形態中，正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中之波峰之由來並無特別限定，但較佳為存在源自正極活性物質或導電性填料等正極活性物質層構成材料彼此之間隙的波峰；與源自例如正極前驅體之正極活性物質層所含有之鋰化合物於鋰摻雜步驟中氧化分解後所殘留之空孔的波峰。該等波峰亦可峰頂位置之細孔徑重疊而作為1個波峰被觀察到。

若於正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在1個以上、或者具有Log微分細孔容積0.5 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在2個以上的細孔徑範圍為0.1 μm 以上，則於正極內部形成能夠保持電解液之良好之空孔，而鋰離子傳導性較高，因此於組入至非水系鋰型蓄電元件時會表現出較高之輸入輸出特性，並且於反覆進行充放電時、尤其是高負載充放電時，會自形成於正極活性物質附近之空孔內之電解液隨時供給離子，因此高負載充放電循環特性優異。

另一方面，若於正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在1個以

上、或者具有Log微分細孔容積0.5 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在2個以上的細孔徑範圍為50 μm 以下，則於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之能量密度。

又，如上所述，較佳為於正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中，於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內，具有Log微分細孔容積0.5 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰存在2個以上，但作為於正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中，存在2個以上之波峰之峰值之下限值，更佳為Log微分細孔容積0.8 mL/g以上，進而較佳為Log微分細孔容積1.0 mL/g以上。若峰值為Log微分細孔容積0.5 mL/g以上，則能夠保持電解液之空孔充分存在，而於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之輸入輸出特性與優異之高負載充放電循環特性。另一方面，若峰值為Log微分細孔容積5.0 mL/g以下，則於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之能量密度。

而且，於本實施形態中，於正極中之正極活性物質層之細孔分佈曲線中，將細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內之總累計細孔容積設為 V_p 時， V_p 為0.7 mL/g以上且3.0 mL/g以下。 V_p 更佳為0.75 mL/g以上且2.5 mL/g以下，進而較佳為0.8 mL/g以上且2.0 mL/g以下。此處，關於 V_p ，並無特別限定，但認為表示上述之正極活性物質或導電性填料等正極活性物質層構成材料彼此之間隙、與例如正極前驅體之正極活性物質層所含有之鋰化合物於鋰摻雜步驟中氧化分解後所殘留之空孔之容積的合計。若 V_p 為0.7 mL/g以上，則充分地確保鋰離子之擴散性，而獲得較高之輸入輸出特性與優異之高負載充放電循環特性。另一方面，若 V_p 為3.0 mL/g以下，則確保正極中之構成材料彼此之結合，而獲得充分高之正極

強度，並且亦獲得較高之能量密度。

-正極活性物質層之空隙-

於本實施形態中，藉由正極中之正極活性物質層之剖面之藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)所測得之圖像的分析而求出之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 較佳為上述正極活性物質層之每單位面積為10%以上且60%以下。作為面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 之下限，更佳為12%以上，進而較佳為14%以上，作為 A_1 之上限，更佳為55%以下，進而較佳為50%以下。於本案說明書中，所謂「剖面」，意指正極活性物質層之厚度方向(垂直於正極活性物質層之方向)之剖面。

於本實施形態中，正極活性物質層中之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部較佳為包含例如正極前驅體之正極活性物質層所含有之鋰化合物於鋰摻雜中氧化分解後所殘留之空孔。空隙部亦可包含源自正極活性物質或導電性填料等正極活性物質層構成材料彼此之間隙的空隙。

雖不受理論所限定，但認為若正極活性物質層中之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 係正極活性物質層之每單位面積為10%以上，則於正極內部形成能夠保持電解液之良好之空孔，而鋰離子傳導性較高，因此於組入至非水系鋰型蓄電元件時會表現出較高之輸入輸出特性，並且於反覆進行充放電時、尤其是高負載充放電時，會自形成於正極活性物質附近之空孔內之電解液隨時供給離子，因此高負載充放電循環特性優異。若 A_1 係正極活性物質層之每單位面積為60%以下，則於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之能量密度。

於本實施形態中，將正極活性物質層之剖面SEM中之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之周長的總和設為 B_1 ，將面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且

250 μm^2 以下之空隙部之面積之平方根的總和設為 C_1 時，較佳為 $1.0 \leq B_1/4C_1 \leq 3.5$ ，更佳為 $1.03 \leq B_1/4C_1 \leq 3.35$ ，進而較佳為 $1.06 \leq B_1/4C_1 \leq 3.2$ ，進而更佳為 $1.1 \leq B_1/4C_1 \leq 3.0$ 。

$B_1/4C_1$ 之值係表示空隙之剖面接近大致四方形之形狀的指標。即，於 $B_1/4C_1$ 之值較大之情形時，認為反映出如下情況：因構成正極活性物質層之材料彼此之間隙較大、及/或該間隙與鋰化合物之分解後所殘留之空孔等連結等，故而空隙成為凸凹之形狀。於 $B_1/4C_1$ 之值較小之情形時，認為反映出如下情況：正極活性物質層構成材料彼此之間隙較小、及/或鋰化合物之分解後所殘留之空孔較多等，而空隙之剖面成為接近大致四方形之形狀。

若正極活性物質層之 $B_1/4C_1$ 為1.0以上，則存在能夠保持電解液之良好之空孔，而於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之輸入輸出特性與優異之高負載充放電循環特性。若 $B_1/4C_1$ 為3.5以下，則於組入至非水系鋰型蓄電元件時同時獲得較高之輸入輸出特性與較高之能量密度。

(空隙之判別方法)

於本實施形態中，於對正極活性物質層之厚度方向之剖面之SEM進行測定的情形時，將未觀測到活性物質粒子、導電性填料、黏結劑等正極活性物質層構成材料之剖面的部分作為空隙。

作為正極剖面之形成方法，並無特別限定，例如可使用BIB(Broad Ion Beam，寬離子束)加工，其係自正極上部照射作為離子束之氬束，沿著設置於試樣正上方之遮蔽板之端部而製作平滑剖面。只要為使用離子束之剖面製作裝置，則即便並非氬束，亦可實現同樣之剖面加工，除此以外，亦可應用精密機械研磨或利用超薄切片機之切削。作為試樣損傷較低

之方法，較佳為使用離子束之方法。

對以上述方式形成之正極剖面實施SEM測定之方法並無特別限定，例如可獲得正極活性物質層之將觀察倍率設為1000倍～4000倍而測得之剖面SEM圖像。此時，較佳為抑制自處於剖面之活性物質間之深處之構造產生的二次電子之檢測，而使識別活性物質間作為空隙變得容易，作為其方法，並無特別限定，例如可使用Lower檢測器。藉此，可容易地進行二值化處理等圖像分析。

只要對於所獲得之正極活性物質層之剖面SEM圖像，可判別正極活性物質層構成材料與空隙，則其判別方法並無特別限定，例如求出去除了最大亮度與最低亮度之像素之全部像素之亮度之平均值與標準偏差 σ ，以抽選亮度之平均值 $\pm 1\sigma$ 之範圍之方式進行二值化，將藉由二值化所抽選出之區域設為正極活性物質層構成材料之粒子剖面，可將其以外之區域判別為空隙。

(空隙之分析)

於本發明中，將正極之剖面SEM圖像中之僅映現出正極活性物質層之區域切下，求出相對於正極活性物質層之總面積 Sl_{A10} 之面積 $0.2 \mu m^2$ 以上且 $250 \mu m^2$ 以下之空隙部之總面積 Sp_{A10} ，根據 Sp_{A10}/Sl_{A10} 而算出 A_{10} 。改變正極活性物質層之剖面之視野並測定5處以上，基於各 A_{10} 之平均值，而求出正極活性物質層之每單位面積之面積 $0.2 \mu m^2$ 以上且 $250 \mu m^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 。

同樣地，針對正極活性物質層之剖面SEM圖像中所觀察到之面積 $0.2 \mu m^2$ 以上且 $250 \mu m^2$ 以下之全部空隙，分別求出周長 b_{10} 及面積 sp_{C10} ，進而將面積之平方根 $sp_{C10}^{1/2}$ 設為 c_{10} ，根據全部空隙之周長之總和 $B_{10}(=\Sigma b_{10})$

及面積之平方根之總和 $C_{10}(=\Sigma c_{10})$ 而算出 $B_{10}/4C_{10}$ 。改變正極活性物質層之剖面之視野並測定5處以上，基於各 $B_{10}/4C_{10}$ 之平均值，而求出 $B_1/4C_1$ 。

-正極之細孔分佈(氣體吸附法)-

於本實施形態中，較佳為於下述之鋰摻雜後之正極之每一單面之氮氣吸附測定中將藉由BJH法算出的源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔之每單位面積之中孔量設為 $A(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ ，於氮氣吸附測定中將藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之每單位面積之微孔量設為 $B(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ ，於二氧化碳氣體吸附測定中將藉由DFT法算出之源自直徑未達7 Å之細孔之每單位面積之超微孔量設為 $C(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 時，滿足 $0.3 \leq A \leq 5.0$ 、 $0.5 \leq B \leq 10$ 、 $0.05 \leq C \leq 3.0$ 、及 $0.4 \leq A/B \leq 1.5$ 。

於本實施形態中，如上所述，正極之正極活性物質層不僅含有活性物質，亦含有鋰化合物、及黏結劑等任意成分，又，於組入至非水系鋰型蓄電元件中之正極之表面藉由鋰離子摻雜或老化而形成有覆膜。因此，正極之利用氣體吸附法所測定之細孔分佈(即，中孔量、微孔量、超微孔量、及BET比表面積)係以正極活性物質之細孔分佈受到由黏結劑或覆膜引起之細孔阻塞等影響後所得之值的形式獲得。

作為正極之每單位面積之中孔量 A 之上限，更佳為4.0以下，進而較佳為3.5以下，進而更佳為3.0以下，作為每單位面積之中孔量 A 之下限，更佳為0.4以上，進而較佳為0.5以上。中孔量之上限與下限可任意地組合。若每單位面積之中孔量 A 為0.3以上，則可確保鋰離子之擴散性，因此於組入至非水系鋰型蓄電元件時會表現出較高之輸入輸出特性，並且高負載充放電循環特性優異。若每單位面積之中孔量 A 為5.0以下，則獲得較高

之能量密度。

作為正極之每單位面積之微孔量 B 之上限，更佳為8.0以下，進而較佳為6.5以下，進而更佳為5.0以下，作為每單位面積之微孔量 B 之下限，更佳為0.6以上，進而較佳為0.7以上，進而更佳為0.8以上。微孔量之上限與下限可任意地組合。若每單位面積之微孔量 B 為0.5以上，則於正極活性物質之細孔內能夠吸附及脫附之離子量較多，而於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之能量密度。若每單位面積之微孔量 B 為10以下，則正極之鬆密度較高，而獲得較高之能量密度。

作為每單位面積之中孔量 A 與微孔量 B 之比率 A/B 之上限，更佳為1.35以下，進而較佳為1.2以下，進而更佳為1.1以下，作為下限，更佳為0.45以上，進而較佳為0.5以上。 A/B 之上限與下限可任意地組合。若 A/B 為0.4以上，則細孔徑較大之中孔量之比率較高，因此於組入至非水系鋰型蓄電元件時會表現出較高之輸入輸出特性。若 A/B 為1.5以下，則可確保高電容，而可兼顧高能量密度與高輸入輸出特性。

作為正極之每單位面積之超微孔量 C 之上限，更佳為2.5以下，進而較佳為2.0以下，進而更佳為1.5以下，作為每單位面積之超微孔量 C 之下限，更佳為0.1以上，進而較佳為0.15以上，進而更佳為0.2以上。超微孔量之上限與下限可任意地組合。若每單位面積之超微孔量 C 為0.05以上，則獲得較高之能量密度。若每單位面積之超微孔量 C 為3.0以下，則可將下述之非水系鋰型蓄電元件之組裝時之即便利用真空乾燥亦難以去除之殘存溶劑或吸附水的量抑制為較低，因此高溫保存特性或高負載充放電循環特性優異。

於本實施形態中，於正極之每一單面之氮氣吸附測定中將藉由BET

法算出之每單位面積之比表面積設為 $D[m^2/cm^2]$ 時，較佳為 $1 \leq D \leq 20$ 。作為每單位面積之比表面積 D 之上限，更佳為18以下，進而較佳為15以下，進而更佳為12以下，關於每單位面積之比表面積 D 之下限，更佳為1.3以上，進而較佳為1.6以上，進而更佳為1.8以上。比表面積之上限與下限可任意地組合。若每單位面積之比表面積 D 為1以上，則於正極活性物質之細孔內能夠吸附及脫附之離子量較多，而於組入至非水系鋰型蓄電元件時獲得較高之能量密度。若每單位面積之比表面積 D 為20以下，則正極之鬆密度較高，而獲得較高之能量密度。

-空隙之平均尺寸、鋰化合物及正極活性物質之平均粒徑-

本實施形態中之正極較佳為包含未因鋰摻雜而分解之鋰化合物。於正極於正極活性物質層內包含鋰化合物之情形時，較佳為於鋰化合物之周圍存在空隙。該鋰化合物之周圍之空隙表示因鋰摻雜而鋰化合物分解，藉此所形成之空孔。

於將正極活性物質層中之空隙之平均尺寸設為 X_1 ，將鋰化合物之平均粒徑設為 Y_1 時，較佳為 $X_1 > Y_1$ 及 $0.1 \mu m \leq Y_1 \leq 10 \mu m$ 。將正極活性物質之平均粒徑設為 Z_1 時，較佳為 $2 \mu m \leq Z_1 \leq 20 \mu m$ 且 $Y_1 < Z_1$ 。更佳為 $0.5 \mu m \leq Y_1 \leq 5 \mu m$ ， $3 \mu m \leq Z_1 \leq 10 \mu m$ 。若 Y_1 為 $0.1 \mu m$ 以上，則藉由吸附高負載充放電循環中所生成之氟離子，而高負載充放電循環特性提高。於 Y_1 為 $10 \mu m$ 以下之情形時，由於與高負載充放電循環中所生成之氟離子之反應面積增加，故而可高效率地吸附氟離子。於 Z_1 為 $2 \mu m$ 以上之情形時，可確保正極活性物質間之電子傳導性。於 Z_1 為 $20 \mu m$ 以下之情形時，由於與電解質離子之反應面積增加，故而可顯示出較高之輸入輸出特性。於 $X_1 > Y_1$ 之情形時，存在能夠保持電解液之良好之空孔，而於組入至非水系鋰

型蓄電元件時獲得較高之輸入輸出特性與優異之高負載充放電循環特性。於 $Y_1 < Z_1$ 之情形時，由於鋰化合物會填充正極活性物質間所產生之間隙，故而可確保正極活性物質間之電子傳導性，並且提高能量密度。

X_1 、 Y_1 及 Z_1 之測定方法並無特別限定，可根據正極剖面之基於SEM之圖像、及基於掃描式電子顯微鏡/能量分散型X射線能譜法(SEM-EDX)之圖像算出。於正極剖面之形成方法中，例如可使用BIB(Broad Ion Beam)加工，其係自正極上部照射氬束，沿著設置於試樣正上方之遮蔽板之端部而製作平滑之剖面。於使正極中含有碳酸鋰之情形時，亦可藉由測定正極剖面之拉曼成像而求出碳酸根離子之分佈。

(鋰化合物與正極活性物質之判別方法)

鋰化合物及正極活性物質可根據氧分佈分析進行判別，該氧分佈分析係由將觀察倍率設為1000倍～4000倍而測得之正極剖面之SEM-EDX圖像所獲得。關於SEM-EDX圖像之測定條件，較佳為以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度40%～60%之範圍內之方式調整亮度及對比度。對於所獲得之氧分佈分析，將含有面積50%以上之以亮度之平均值作為基準進行二值化之明部的粒子設為鋰化合物。

(X_1 、 Y_1 及 Z_1 之算出方法)

X_1 、 Y_1 及 Z_1 可藉由如下方式求出：於與上述正極剖面SEM同一視野中進行測定，對由所測得之正極剖面SEM-EDX所獲得之圖像進行圖像分析。於上述正極剖面之SEM圖像中判別出空隙X、鋰化合物之粒子Y，將其以外之粒子設為正極活性物質之粒子Z，針對剖面SEM圖像中所觀察到之X、Y、Z各自之全部空隙或粒子求出剖面積S，並根據下述式(1)進行計算而求出空隙或粒子之直徑d(將圓周率設為 π)。

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

使用所獲得之空隙或粒子之直徑 d ，根據下述式(2)求出體積平均空隙尺寸或粒徑 X_0 、 Y_0 及 Z_0 。

$$X_0(Y_0, Z_0) = \Sigma[4/3\pi \times (d/2)]^3 \times d / \Sigma[4/3\pi \times (d/2)]^3 \quad \text{式(2)}$$

改變正極剖面之視野並測定5處以上，取各自之 X_0 、 Y_0 及 Z_0 之平均值設為平均尺寸 X_1 、平均粒徑 Y_1 及 Z_1 。

關於正極中所含之鋰化合物之量，以正極中之正極活性物質層之總質量作為基準，較佳為1質量%以上且50質量%以下，更佳為1.4質量%以上且45質量%以下，進而較佳為2質量%以上且20質量%以下。若鋰化合物之量為1質量%以上，則存在會吸附高負載充放電循環中所生成之氟離子之充分量之鋰化合物，因此高負載充放電循環特性提高。若鋰化合物之量為50質量%以下，則可提高非水系鋰型蓄電元件之能量密度。

正極中所含有之鋰化合物若被曝露於約4.0V以上之高電位下則會緩慢地分解而氟化，所產生之氣體會阻礙電解液中之離子擴散，因此會成為導致電阻上升之原因。因此，較佳為於鋰化合物之表面形成包含含氟化合物之覆膜，而抑制上述鋰化合物之反應。

含氟化合物之覆膜之形成方法並無特別限定，例如可列舉：使會於高電位下分解之含氟化合物含於電解液中，對非水系鋰型蓄電元件施加上述含氟化合物之分解電位以上之高電壓之方法；或施加分解溫度以上之溫度之方法等。

鋰化合物表面所被覆之氟化合物之被覆率，即正極表面SEM-EDX圖像中之氟分佈分析相對於氧分佈分析之面積重合率 A_2 較佳為40%以上且99%以下，更佳為45%以上且95%以下，進而較佳為50%以上且90%以

下。若 A_2 為40%以上，則可抑制鋰化合物之分解。若 A_2 為99%以下，則可將正極附近保持為鹼性，因此高負載充放電循環特性優異。

作為被覆率之測定方法，可藉由在正極表面之藉由SEM-EDX所獲得之元素分佈分析中，相對於以亮度值之平均值作為基準進行二值化之氧分佈分析算出氟分佈分析之面積重合率而求出。

SEM-EDX之元素分佈分析之測定條件並無特別限定，像素數較佳為 128×128 個像素～ 512×512 個像素之範圍，較佳為以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度40%～60%之範圍內之方式調整亮度及對比度。

於經BIB加工之正極剖面之藉由SEM-EDX所獲得之元素分佈分析中，以亮度之平均值為基準進行二值化之氟分佈分析相對於氧分佈分析之面積重合率 A_3 較佳為10%以上且60%以下，更佳為15%以上且56%以下，進而較佳為20%以上且54%以下。若 A_3 為10%以上，則可抑制鋰化合物之分解。若 A_3 為60%以下，則為未氟化至鋰化合物之內部之狀態，因此可將正極附近保持為鹼性，高負載充放電循環特性優異。

<負極>

本實施形態之負極具有負極集電體、與存在於負極集電體之單面或兩面之負極活性物質層。

於本實施形態中，關於負極活性物質層，藉由QSDFT(驟冷固體密度泛函數理論)算出之 $20 \text{ \AA}$ 以上且 $350 \text{ \AA}$ 以下之細孔容積(以下，亦稱為「 V_a 」)較佳為藉由QSDFT算出之 $0 \text{ \AA}$ 以上且 $350 \text{ \AA}$ 以下之細孔容積(以下，亦稱為「 V_b 」)之50%以上且100%以下。負極活性物質層中之 V_a 相對於 V_b 之比例之下限值更佳為65%以上，進而較佳為75%以上，進而更佳為

80%以上，尤佳為85%以上。負極活性物質層中之 V_a 相對於 V_b 之比例之上限值更佳為99%以下。

於本實施形態中，關於負極活性物質層，藉由QSDFT算出之20 Å以上且250 Å以下之細孔容積(以下，亦稱為「 V_c 」)較佳為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積 V_b 之40%以上且90%以下。負極活性物質層中之 V_c 相對於 V_b 之比例更佳為50%以上且88%以下，進而較佳為55%以上且86%以下，進而更佳為60%以上且85%以下。

於本實施形態中，關於負極活性物質層，藉由QSDFT算出之20 Å以上且350 Å以下之比表面積(以下，亦稱為「 S_a 」)較佳為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之比表面積(以下，亦稱為「 S_b 」)之20%以上且100%以下。負極活性物質層中之 S_a 相對於 S_b 之比例更佳為30%以上且99%以下，進而較佳為40%以上且98%以下，進而更佳為45%以上且97%以下。

於本實施形態中，負極活性物質層之平均細孔徑較佳為2 nm以上且20 nm以下。負極活性物質層之平均細孔徑更佳為3 nm以上且18 nm以下，進而較佳為3.5 nm以上且16 nm以下，進而更佳為4 nm以上且15 nm以下。

使用本實施形態之負極之非水系鋰型蓄電元件藉由將負極活性物質層之細孔容積、比表面積、及該等之分佈調整至特定之範圍而具有較高之輸入輸出特性與高負載充放電循環特性。其原理尚不明確，雖不受理論所限定，但推測如下。推測非水系電解液中之經溶劑合之鋰離子之直徑為9 Å~12 Å左右。因此，於負極活性物質層之細孔中大於經溶劑合之鋰離子之細孔(例如20 Å以上)內，經溶劑合之鋰離子之離子擴散較快。因此，認

為於大電流充放電時，於此種細孔內擴散之經溶劑合之鋰離子會於形成該細孔之負極活性物質層之表面被吸藏及釋放，藉此承擔充放電。關於負極活性物質層，將藉由QSDFT算出之 $20\text{ \AA}$ 以上之細孔容積或比表面積之比例調整至較高之範圍，藉此使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之輸入輸出特性。又，具有此種細孔容積、比表面積、及該等之分佈之負極活性物質層由於經溶劑合之鋰離子之離子擴散較快，故而即便於高負載充放電循環中亦可抑制非水系電解液中之鋰離子之偏集存在，而使用該負極活性物質層之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之高負載充放電循環特性。

若負極活性物質層中之 V_a 相對於 V_b 之比例為50%以上，則因上述之原因，使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之輸入輸出特性與高負載充放電循環特性。

若負極活性物質層中之 V_c 相對於 V_b 之比例為40%以上，則因上述之原因，使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之輸入輸出特性與高負載充放電循環特性。另一方面，若負極活性物質層中之 V_c 相對於 V_b 之比例為90%以下，則可使負極活性物質層之鬆密度充分地變高，因此使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之能量密度。

若負極活性物質層中之 S_a 相對於 S_b 之比例為20%以上，則因上述之原因，使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之輸入輸出特性與高負載充放電循環特性。

若負極活性物質層之平均細孔徑為 2 nm 以上，則因上述之原因，使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之輸入輸出特性與高負載充放電循環特性。另一方面，若負極活性物質層之平均細孔徑為 20 nm 以下，則

可使負極活性物質層之鬆密度充分地變高，因此使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出較高之能量密度。

將本實施形態中之負極活性物質層之細孔容積、比表面積、及該等之分佈(V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 、平均細孔徑)調整至上述範圍之方法並無特別限定，可根據負極活性物質層所含之負極活性物質或導電性填料、黏結劑等之種類、及該等於負極活性物質層中之質量比率而進行調整。例如，使用藉由QSDFT算出之20 Å以上且350 Å以下之細孔容積具有藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積之30%以上的負極活性物質或導電性填料，且使用容易填充至20 Å以下之細孔中之如PVdF(聚偏二氟乙烯)之具有鏈狀結構之黏結劑，藉此可調整細孔容積、比表面積、及該等之分佈。又，亦可視根據非水系電解液之組成與非水系鋰型蓄電元件之製造條件進行調整之負極活性物質層所含有的非水系電解液之由還原分解導致之覆膜或沈積物之附著量，而調整細孔容積、比表面積、及該等之分佈。

本實施形態中之負極活性物質層之細孔容積、比表面積、及該等之分佈(V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 、平均細孔徑)可藉由以下之方法算出。

測定所使用之樣品可使用未組入至非水系鋰型蓄電元件之負極(以下，亦稱為「使用前負極」)，亦可使用已組入至非水系鋰型蓄電元件之負極(以下，亦稱為「使用後負極」)。

於將已組入至非水系鋰型蓄電元件之負極用於測定樣品之情形時，較佳為使用例如以下之方法作為測定樣品之預處理。

首先，於氬氣等惰性環境下將非水系鋰型蓄電元件進行拆解而取出負極。將所取出之負極浸漬於鏈狀碳酸酯(例如碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲

酯等)中，將非水系電解液及鋰鹽等去除並進行風乾。繼而，較佳為使用例如以下之1)、2)、或3)之方法。

1)將所獲得之負極浸漬於包含甲醇與異丙醇之混合溶劑中，使負極活性物質所吸藏之鋰離子失去活性，並進行風乾。繼而，使用真空乾燥等，將所獲得之負極所含之鏈狀碳酸酯及有機溶劑等去除，藉此可獲得測定樣品。

2)於氬氣等惰性環境下，將所獲得之負極用於工作電極，將金屬鋰用於相對電極及參考電極，將該等浸漬於非水系電解液中而製作電化學電池。針對所獲得之電化學電池，使用充放電機等，以負極電位(vs. Li/Li^+)成為1.5 V~3.5 V之範圍之方式進行調整。繼而，於氬氣等惰性環境下自電化學電池中取出負極，將其浸漬於鏈狀碳酸酯中，將非水系電解液及鋰鹽等去除並進行風乾。繼而，將使用真空乾燥等而獲得之負極所含之鏈狀碳酸酯等去除，藉此可獲得測定樣品。

3)可將上述中所獲得之負極直接用作測定樣品。

使用上述中所獲得之測定樣品，以氮氣或氬氣作為吸附質，進行吸脫附之等溫線之測定。對此處所獲得之吸脫附等溫線進行QSDFT(驟冷固體密度泛函數理論)分析，藉此算出負極活性物質層之 V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 。具體之算出法係使用由Ravikovitch P.I.所提唱者(Langmuir, 22, 11171 (2006))。該方法係以下述方式發展來之方法：亦可將假定均勻之細孔表面之基於非局域密度泛函數理論(NLDFT)之分析(NLDFT法)應用於不均勻之細孔表面。 V_a 係藉由如下方式算出：自藉由上述QSDFT分析所獲得之負極活性物質層之累積細孔分佈抽選20 Å以上且350 Å以下之細孔容積。同樣地， V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 係分別藉由如下方式算出：使用藉由上

述QSDFT分析所獲得之負極活性物質層之累積細孔分佈或累積表面積分佈，抽選對應於各自之範圍之細孔容積或比表面積。

又，負極活性物質層之平均細孔徑係藉由如下方式算出：使用上述中所獲得之吸附側之等溫線，首先藉由BET多點法或BET一點法算出BET比表面積，繼而用上述測定中所算出之總細孔容積除以BET比表面積。

[負極活性物質層]

負極活性物質層包含能夠吸藏及釋放鋰離子之負極活性物質。負極活性物質層除負極活性物質以外，視需要亦可含有導電性填料、黏結劑、分散穩定劑等任意成分。

-負極活性物質-

上述負極活性物質可使用能夠吸藏及釋放鋰離子之物質。作為負極活性物質，具體而言，例示：碳材料、鈦氧化物、矽、矽氧化物、矽合金、矽化合物、錫及錫化合物等。相對於負極活性物質之總質量之碳材料之含有率較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，或者亦可為100質量%。就良好地獲得由與其他材料併用所帶來之效果之觀點而言，碳材料之含有率例如較佳為90質量%以下，亦可為80質量%以下。上述碳材料之含有率之範圍之上限與下限可任意地組合。

較佳為向負極活性物質中摻雜鋰離子。於本說明書中，作為摻雜至負極活性物質中之鋰離子，主要包含3種形態。

作為第一形態，係於製作非水系鋰蓄電元件之前，負極活性物質中作為設計值而預先吸藏之鋰離子。

作為第二形態，係於製作非水系鋰蓄電元件並出貨時之負極活性物質中所吸藏之鋰離子。

作為第三形態，係使用非水系鋰蓄電元件作為裝置後之負極活性物質中所吸藏之鋰離子。

藉由預先對負極活性物質中摻雜鋰離子，變得能夠將所獲得之非水系鋰型蓄電元件之電容及工作電壓控制為良好。

作為上述碳材料，例如可列舉：難石墨化碳材料；易石墨化碳材料；碳黑；碳奈米粒子；活性碳；人造石墨；天然石墨；石墨化中間相碳微球；石墨晶鬚；多并苯系物質等非晶碳質材料；對碳質材料前驅體進行熱處理所獲得之碳質材料；糠醇樹脂或酚醛清漆樹脂之熱分解物；富勒烯；碳奈米角；及該等之複合碳材料。作為上述碳質材料前驅體，只要為可藉由熱處理而成為碳質材料者，則無特別限制，例如可列舉：石油系瀝青、煤系瀝青、中間相碳微球、焦炭、以及合成樹脂(例如酚樹脂等)。

就降低負極之電阻之觀點而言，較佳為將上述碳材料中1種以上(以下，亦稱為基材)、與上述碳質材料前驅體於共存之狀態下進行熱處理，使基材與源自碳質材料前驅體之碳質材料複合而成之複合碳材料。作為上述複合碳材料所使用之碳質材料前驅體，並無特別限制，較佳為石油系瀝青、及煤系瀝青。亦可於進行熱處理之前，於高於碳質材料前驅體之熔點之溫度下將基材與碳質材料前驅體進行混合。熱處理溫度只要為所使用之碳質材料前驅體揮發或熱分解而產生之成分會成為碳質材料的溫度即可，較佳為400℃以上且2500℃以下，更佳為500℃以上且2000℃以下，進而較佳為550℃以上且1500℃以下。進行熱處理之環境並無特別限制，較佳為非氧化性環境。

上述複合碳材料之較佳例係下述之複合碳材料1及2。可選擇該等中任一種而使用，或者亦可併用該等兩者。

(複合碳材料1)

複合碳材料1係使用1種以上之BET比表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下之碳質材料作為基材之複合碳材料。基材並無特別限制，可適宜地使用活性碳、碳黑、鑄模多孔質碳、高比表面積石墨、碳奈米粒子等。

複合碳材料1之BET比表面積較佳為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。若該BET比表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，則由於可適度地保持細孔，鋰離子之擴散變得良好，故而可顯示出較高之輸入輸出特性。藉由該BET比表面積為 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，而鋰離子之充放電效率提高，因此不會損害循環耐久性。複合碳材料1之BET比表面積之上述範圍之上限與下限可任意地組合。

複合碳材料1中之碳質材料相對於基材之質量比率較佳為10質量%以上且200質量%以下，更佳為12質量%以上且180質量%以下，進而較佳為15質量%以上且160質量%以下，尤佳為18質量%以上且150質量%以下。若碳質材料之質量比率為10質量%以上，則可用碳質材料適度地填埋基材所具有之微孔，而鋰離子之充放電效率提高，因此可顯示出良好之循環耐久性。若碳質材料之質量比率為200質量%以下，則可適度地保持細孔，鋰離子之擴散變得良好，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。

複合碳材料1之每單位質量之鋰離子之摻雜量較佳為 530 mAh/g 以上且 $2,500 \text{ mAh/g}$ 以下，更佳為 620 mAh/g 以上且 $2,100 \text{ mAh/g}$ 以下，進而較佳為 760 mAh/g 以上且 $1,700 \text{ mAh/g}$ 以下，尤佳為 840 mAh/g 以上且 $1,500 \text{ mAh/g}$ 以下。鋰離子摻雜量之數值範圍之上限與下限可任意地組合。

藉由將鋰離子摻雜至負極中，而負極電位變低。因此，將包含摻雜有鋰離子之複合碳材料1之負極與正極加以組合之情形時，非水系鋰型蓄電元件之電壓變高，並且正極之利用電容變大。因此，所獲得之非水系鋰型蓄電元件之電容及能量密度變高。

若摻雜量為530 mAh/g以上，則對於一旦插入鋰離子便無法脫離之不可逆之位點亦可良好地摻雜鋰離子，進而可減少相對於所需鋰量之複合碳材料1之量。因此，變得能夠減小負極膜厚，而獲得較高之能量密度。摻雜量越多，負極電位越降低，輸入輸出特性、能量密度、及耐久性越高。若摻雜量為2,500 mAh/g以下，則無產生鋰金屬之析出等副作用之虞。

以下，對作為複合碳材料1之較佳例的使用活性碳作為基材之複合碳材料1a進行說明。

複合碳材料1a於將藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔之中孔量設為 V_{m1} (cc/g)，將藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之微孔量設為 V_{m2} (cc/g)時，較佳為 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ 、 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.650$ 。

中孔量 V_{m1} 更佳為 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.225$ ，進而較佳為 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ 。微孔量 V_{m2} 更佳為 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.200$ ，進而較佳為 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.150$ ，尤佳為 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.100$ 。

若中孔量 V_{m1} 為0.300 cc/g以下，則可使BET比表面積變大，而可提高鋰離子之摻雜量，除此以外，亦可提高負極之鬆密度。其結果為，可將負極薄膜化。若微孔量 V_{m2} 為0.650 cc/g以下，則可維持對鋰離子之較高之充放電效率。若中孔量 V_{m1} 及微孔量 V_{m2} 為下限以上($0.010 \leq V_{m1}$ ，

$0.001 \leq V_{m2}$), 則獲得較高之輸入輸出特性。

複合碳材料1a之BET比表面積較佳為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下, 更佳為 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下, 進而較佳為 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。若該BET比表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 則可適度地保持細孔, 因此鋰離子之擴散變得良好, 而可顯示出較高之輸入輸出特性, 又, 可提高鋰離子之摻雜量, 因此可將負極薄膜化。藉由BET比表面積為1, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下, 而鋰離子之充放電效率提高, 因此有損循環耐久性之情況較少。

關於複合碳材料1a之平均細孔徑, 就為較高之輸入輸出特性之方面而言, 較佳為 $20 \text{ \AA}$ 以上, 更佳為 $25 \text{ \AA}$ 以上, 進而較佳為 $30 \text{ \AA}$ 以上。關於複合碳材料1a之平均細孔徑, 就為高能量密度之方面而言, 平均細孔徑較佳為 $65 \text{ \AA}$ 以下, 更佳為 $60 \text{ \AA}$ 以下。

複合碳材料1a之平均粒徑較佳為 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下, 下限更佳為 $2 \text{ }\mu\text{m}$ 以上, 進而較佳為 $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 以上, 上限更佳為 $6 \text{ }\mu\text{m}$ 以下, 進而較佳為 $4 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。若平均粒徑為 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下, 則保持良好之耐久性。

複合碳材料1a之氫原子/碳原子之原子數比(H/C)較佳為0.05以上且0.35以下, 更佳為0.05以上且0.15以下。於H/C為0.35以下之情形時, 覆著於活性碳表面之碳質材料之結構(典型而言, 多環芳香族系共軛結構)良好地發達, 電容(能量密度)及充放電效率變高。於H/C為0.05以上之情形時, 碳化不會過度地進行, 因此獲得良好之能量密度。H/C係利用元素分析裝置進行測定。

複合碳材料1a具有源自上述基材之活性碳之非晶結構, 但同時具有

主要源自所覆著之碳質材料之結晶結構。若採用X射線廣角繞射法，則複合碳材料1a較佳為(002)面之面間隔 d_{002} 為3.60 Å以上且4.00 Å以下，由該波峰之半高寬所獲得之c軸方向之微晶尺寸 L_c 為8.0 Å以上且20.0 Å以下者，更佳為 d_{002} 為3.60 Å以上且3.75 Å以下，由該波峰之半高寬所獲得之c軸方向之微晶尺寸 L_c 為11.0 Å以上且16.0 Å以下者。

作為用作上述複合碳材料1a之該基材的上述活性碳，只要所獲得之複合碳材料1a發揮出所需之特性，則無特別限制。作為活性碳，例如可使用：由石油系、煤系、植物系、高分子系等各種原材料所獲得之市售品。尤佳為使用平均粒徑為1 μm以上且15 μm以下、更佳為2 μm以上且10 μm以下之活性碳粉末。

為了獲得本實施形態中之具有細孔分佈範圍的複合碳材料1a，重要的是該基材所使用之活性碳之細孔分佈。

關於活性碳，於將藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔的中孔量設為 V_1 (cc/g)，且將藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之微孔量設為 V_2 (cc/g)時，較佳為 $0.050 \leq V_1 \leq 0.500$ ， $0.005 \leq V_2 \leq 1.000$ 且 $0.2 \leq V_1/V_2 \leq 20.0$ 。

用作複合碳材料1a之基材之活性碳之中孔量 V_1 更佳為 $0.050 \leq V_1 \leq 0.350$ ，進而較佳為 $0.100 \leq V_1 \leq 0.300$ 。活性碳之微孔量 V_2 更佳為 $0.005 \leq V_2 \leq 0.850$ ，進而較佳為 $0.100 \leq V_2 \leq 0.800$ 。中孔量/微孔量之比率更佳為 $0.22 \leq V_1/V_2 \leq 15.0$ ，進而較佳為 $0.25 \leq V_1/V_2 \leq 10.0$ 。於活性碳之中孔量 V_1 為0.500以下之情形及微孔量 V_2 為1.000以下之情形時，為了獲得本實施形態中之複合碳材料1a之細孔結構，只要覆著適量之碳質材料即可，因此變得容易控制細孔結構。於活性碳之中孔量 V_1 為0.050以上之情形及微孔

量 V_2 為0.005以上之情形、 V_1/V_2 為0.2以上之情形及 V_1/V_2 為20.0以下之情形時，均容易地獲得細孔結構。

用作複合碳材料1a之原料的所謂碳質材料前驅體，可藉由進行熱處理而對活性碳覆著碳質材料的固體、液體、或能夠溶解於溶劑中之有機材料。作為該碳質材料前驅體，例如可列舉：瀝青、中間相碳微球、焦炭、以及合成樹脂、例如糠醇樹脂、及酚樹脂等。該等碳質材料前驅體中，就製造成本而言，較佳為使用廉價之瀝青。瀝青大致分為石油系瀝青與煤系瀝青。作為石油系瀝青，例如可例示：原油之蒸餾殘渣、流動性接觸分解殘渣(澄清油等)、源自熱裂解之沈底油、石腦油裂解時所獲得之乙烯焦油等。

於使用瀝青之情形時，藉由將瀝青於與活性碳之共存下進行熱處理，於活性碳之表面使瀝青之揮發成分或熱分解成分進行熱反應而對該活性碳覆著碳質材料，從而獲得複合碳材料1a。典型而言，於200～500℃左右之溫度下，瀝青之揮發成分或熱分解成分向活性碳細孔內之覆著會進行，於400℃以上之溫度下，覆著成分成為碳質材料之反應會進行。熱處理時之波峰溫度(最高到達溫度)係根據所獲得之複合碳材料1a之特性、熱反應類型、熱反應環境等而適當決定，較佳為400℃以上，更佳為450℃～1,000℃，進而較佳為500～800℃左右。熱處理時之維持波峰溫度之時間較佳為30分鐘～10小時，更佳為1小時～7小時，進而較佳為2小時～5小時。例如於500～800℃左右之波峰溫度下持續2小時～5小時進行熱處理之情形時，認為覆著於活性碳表面之碳質材料會成為多環芳香族系烴。

瀝青之軟化點較佳為30℃以上且250℃以下，更佳為60℃以上且130℃以下。軟化點為30℃以上之瀝青不會妨礙操作性，能夠精度良好地裝

料。軟化點為 250°C 以下之瀝青大量含有相對低分子之化合物，因此能夠覆著至活性碳內之較細之細孔。

作為製造複合碳材料1a之具體方法，例如可列舉如下方法：於包含自碳質材料前驅體揮發之烴氣體之惰性環境中對活性碳進行熱處理，而以氣相覆著碳質材料。亦可採用將活性碳與碳質材料前驅體預先混合並進行熱處理之方法；或者將溶解於溶劑中之碳質材料前驅體塗佈至活性碳上並使之乾燥後進行熱處理之方法。

複合碳材料1a中之碳質材料相對於活性碳之質量比率較佳為10質量%以上且100質量%以下，更佳為15質量%以上且80質量%以下。若碳質材料之質量比率為10質量%以上，則可利用碳質材料適度地填埋活性碳所具有之微孔，鋰離子之充放電效率提高，因此有損循環耐久性之情況較少。若碳質材料之質量比率為100質量%以下，則適度保持複合碳材料1a之細孔，而將比表面積維持為較大。因此，可提高鋰離子之摻雜量，結果即使將負極進行薄膜化，亦可維持高輸入輸出密度且高耐久性。

(複合碳材料2)

複合碳材料2係使用BET比表面積為 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下之碳材料1種以上作為基材之複合碳材料。基材並無特別限制，可適宜地使用：天然石墨、人造石墨、低結晶石墨、硬碳、軟碳、碳黑等。

複合碳材料2之BET比表面積較佳為 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。若該BET比表面積為 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，則可充分地確保與鋰離子之反應場所，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。若該BET比表面積為 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，則鋰離子之充放電效率提高，且充放電中之非水系電解液之分解反應得到

抑制，因此可顯示出較高之循環耐久性。複合碳材料2之BET比表面積之範圍之上限與下限可任意地組合。

複合碳材料2之平均粒徑較佳為1 μm 以上且10 μm 以下，更佳為2 μm 以上且8 μm 以下，進而較佳為3 μm 以上且6 μm 以下。若平均粒徑為1 μm 以上，則鋰離子之充放電效率可提高，因此可顯示出較高之循環耐久性。若平均粒徑為10 μm 以下，則複合碳材料2與非水系電解液之反應面積增加，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。

複合碳材料2中之碳質材料相對於基材之質量比率較佳為1質量%以上且30質量%以下，更佳為1.2質量%以上且25質量%以下，進而較佳為1.5質量%以上且20質量%以下。若碳質材料之質量比率為1質量%以上，則可藉由碳質材料而充分地增加與鋰離子之反應位點，且鋰離子之脫溶劑化亦變得容易，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。若碳質材料之質量比率為30%質量以下，則可良好地保持該碳質材料與該基材之間之鋰離子之固體內擴散，因此可顯示出較高之輸入輸出特性，又，由於鋰離子之充放電效率可提高，故而可顯示出較高之循環耐久性。

複合碳材料2之每單位質量之鋰離子之摻雜量較佳為50 mAh/g以上且700 mAh/g以下，更佳為70 mAh/g以上且650 mAh/g以下，進而較佳為90 mAh/g以上且600 mAh/g以下，尤佳為100 mAh/g以上且550 mAh/g以下。複合碳材料2之鋰離子摻雜量之範圍之上限與下限可任意地組合。

藉由將鋰離子摻雜至負極中，而負極電位變低。因此，於將包含摻雜有鋰離子之複合碳材料2之負極與正極加以組合之情形時，非水系鋰型蓄電元件之電壓變高，並且正極之利用電容變大。因此，所獲得之非水系鋰型蓄電元件之電容及能量密度變高。

若摻雜量為50 mAh/g以上，則對於一旦插入鋰離子便無法脫離之不可逆之位點亦可良好地摻雜鋰離子，因此可獲得較高之能量密度。摻雜量越多，負極電位越降低，而輸入輸出特性、能量密度、及耐久性提高。若摻雜量為700 mAh/g以下，則無產生鋰金屬之析出等副作用之虞。

以下，對作為複合碳材料2之較佳例之使用石墨材料作為基材之複合碳材料2a進行說明。

複合碳材料2a之平均粒徑較佳為1 μm 以上且10 μm 以下，更佳為2 μm 以上且8 μm 以下，進而較佳為3 μm 以上且6 μm 以下。若平均粒徑為1 μm 以上，則鋰離子之充放電效率可提高，因此可顯示出較高之循環耐久性。若平均粒徑為10 μm 以下，則複合碳材料2a與非水系電解液之反應面積增加，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。

複合碳材料2a之BET比表面積較佳為1 m^2/g 以上且50 m^2/g 以下，更佳為1 m^2/g 以上且20 m^2/g 以下，進而較佳為1 m^2/g 以上且15 m^2/g 以下。若該BET比表面積為1 m^2/g 以上，則可充分地確保與鋰離子之反應場所，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。若該BET比表面積為50 m^2/g 以下，則鋰離子之充放電效率提高，且充放電中之非水系電解液之分解反應得到抑制，因此可顯示出較高之循環耐久性。

作為用作基材之上述石墨材料，只要所獲得之複合碳材料2a會發揮所需之特性，則無特別限制。作為石墨材料，例如可使用人造石墨、天然石墨、石墨化中間相碳微球、石墨晶鬚等。石墨材料之平均粒徑較佳為1 μm 以上且10 μm 以下，更佳為2 μm 以上且8 μm 以下。

用作複合碳材料2a之原料之所謂碳質材料前驅體係可藉由熱處理而對石墨材料複合碳質材料的固體、液體、或能夠溶解於溶劑中之有機材

料。作為該碳質材料前驅體，例如可列舉：瀝青、中間相碳微球、焦炭、以及合成樹脂、例如糠醇樹脂、及酚樹脂等。該等碳質材料前驅體中，就製造成本而言，較佳為使用廉價之瀝青。瀝青大致分為石油系瀝青與煤系瀝青。作為石油系瀝青，例如例示：原油之蒸餾殘渣、流動性接觸分解殘渣(澄清油等)、源自熱裂解之沈底油、石腦油裂解時所獲得之乙烯焦油等。

複合碳材料2a中之該碳質材料相對於石墨材料之質量比率較佳為1質量%以上且20質量%以下，更佳為1.2質量%以上15質量%以下，進而較佳為1.5質量%以上且10質量%以下，進而更佳為2質量%以上且5質量%以下。若碳質材料之質量比率為1質量%以上，則可藉由碳質材料而充分地增加與鋰離子之反應位點，且鋰離子之脫溶劑化亦變得容易，因此可顯示出較高之輸入輸出特性。若碳質材料之質量比率為20質量%以下，則可良好地保持碳質材料與石墨材料之間之鋰離子之固體內擴散，因此可顯示出較高之輸入輸出特性，又，由於鋰離子之充放電效率可提高，故而可顯示出較高之循環耐久性。

-負極活性物質層之任意成分-

本實施形態中之負極活性物質層除負極活性物質外，視需要亦可包含導電性填料、黏結劑、分散穩定劑等任意成分。

導電性填料之種類並無特別限制，例如例示：乙炔黑、科琴黑、氣相生長碳纖維等。導電性填料之使用量相對於負極活性物質100質量份，較佳為超過0質量份且為30質量份以下，更佳為0.01質量份以上且20質量份以下，進而較佳為0.1質量份以上且15質量份以下。

作為黏結劑，並無特別限制，例如可使用PVdF(聚偏二氟乙烯)、

PTFE(聚四氟乙烯)、聚醯亞胺、乳膠、苯乙烯-丁二烯共聚物、氟橡膠、丙烯酸系共聚物等。黏結劑之使用量相對於負極活性物質100質量份，較佳為1質量份以上且30質量份以下，更佳為2質量份以上且27質量份以下，進而較佳為3質量份以上且25質量份以下。若黏結劑之使用量為1質量份以上，則表現出充分之電極強度。另一方面，若黏結劑之使用量為30質量份以下，則不會阻礙鋰離子對負極活性物質之出入，而表現出較高之輸入輸出特性。

作為分散穩定劑，並無特別限制，例如可使用PVP(聚乙基吡咯啉酮)、PVA(聚乙烯醇)、纖維素衍生物等。分散穩定劑之使用量相對於負極活性物質100質量份，較佳為超過0質量份或為0.1質量份以上且10質量份以下。若分散穩定劑之使用量為10質量份以下，則不會阻礙鋰離子對負極活性物質之出入，表現出較高之輸入輸出特性。

[負極集電體]

作為構成本實施形態中之負極集電體之材料，較佳為電子傳導性較高且由向電解液之溶出及與電解質或離子之反應等引起之劣化難以產生之金屬箔。作為此種金屬箔，並無特別限制，例如可列舉：鋁箔、銅箔、鎳箔、不鏽鋼箔等。作為本實施形態之非水系鋰型蓄電元件中之負極集電體，較佳為銅箔。

上述金屬箔可為不具有凹凸或貫通孔之金屬箔，亦可為實施過壓紋加工、化學蝕刻、電解析出法、噴擊加工等之具有凹凸之金屬箔，亦可為多孔金屬網、穿孔金屬、蝕刻箔等具有貫通孔之金屬箔。

該等中，本實施形態中之負極集電體較佳為無貫通孔之金屬箔。無貫通孔者其製造成本廉價，且因薄膜化容易而亦可有助於高能量密度化，

亦可使集電電阻變低，因此獲得高輸入輸出特性。

關於負極集電體之厚度，只要可充分地保持負極之形狀及強度，則無特別限制，例如較佳為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[負極之製造]

負極係於負極集電體之單面上或兩面上具有負極活性物質層。於典型之態樣中，負極活性物質層係固著於負極集電體。

負極可藉由已知之鋰離子電池、電雙層電容器等中之電極之製造技術進行製造。例如可藉由使含有負極活性物質之各種材料分散或溶解於水或有機溶劑中而製備漿料狀之塗敷液，並將該塗敷液塗敷於負極集電體上之單面或兩面而形成塗膜，將其加以乾燥，而獲得負極。亦可對所獲得之負極進行加壓，而調整負極活性物質層之厚度或鬆密度。作為替代方法，亦可為如下方法：不使用溶劑，將含有負極活性物質之各種材料以乾式加以混合，並對所獲得之混合物進行加壓成型後，使用導電性接著劑而貼附於負極集電體。

塗敷液亦可將含有負極活性物質之各種材料粉末之一部分或者全部進行乾摻，繼而追加水或有機溶劑、及/或於該等中溶解或分散有黏結劑或者分散穩定劑之液狀或漿料狀之物質而進行製備。亦可向於水或有機溶劑中溶解或分散有黏結劑或分散穩定劑之液狀或漿料狀之物質中，追加含有負極活性物質之各種材料粉末而製備塗敷液。

作為上述塗敷液之分散方法，並無特別限制，可適宜地使用勻相分散機或多軸分散機、行星式混合機、薄膜回轉型高速混合機等分散機等。為了獲得良好之分散狀態之塗敷液，較佳為以周速 1 m/s 以上且 50 m/s 以下進行分散。若周速為 1 m/s 以上，則各種材料良好地溶解或分散，故而

較佳。若周速為50 m/s以下，則各種材料難以因由分散產生之熱或剪切力而破壞，而不會發生再凝集，故而較佳。

上述塗敷液之黏度(η_b)較佳為1,000 mPa · s以上且20,000 mPa · s以下，更佳為1,500 mPa · s以上且10,000 mPa · s以下，進而較佳為1,700 mPa · s以上且5,000 mPa · s以下。若黏度(η_b)為1,000 mPa · s以上，則抑制形成塗膜時之滴液，而可良好地控制塗膜寬度及厚度。若黏度(η_b)為20,000 mPa · s以下，則使用塗敷機時塗敷液於流道中之壓力損失較少而可穩定地進行塗敷，又，可控制為所需之塗膜厚度以下。

上述塗敷液之TI值(觸變指數值)較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而較佳為1.5以上。若TI值為1.1以上，則可良好地控制塗膜寬度及厚度。

作為上述塗膜之形成方法，並無特別限制，可適宜地使用模嘴塗佈機或刮刀塗佈機、刮塗機、凹版塗敷機等塗敷機。塗膜可塗敷單層而形成，亦可塗敷多層而形成。塗敷速度較佳為0.1 m/min以上且100 m/min以下，更佳為0.5 m/min以上且70 m/min以下，進而較佳為1 m/min以上且50 m/min以下。若塗敷速度為0.1 m/min以上，則可穩定地進行塗敷。若塗敷速度為100 m/min以下，則可充分地確保塗敷精度。

上述塗膜之乾燥方法並無特別限制，可適宜地使用熱風乾燥或紅外線(IR)乾燥等乾燥方法。塗膜之乾燥可於單一溫度下進行乾燥，亦可多階段地改變溫度而進行乾燥。亦可將複數種乾燥方法組合而進行乾燥。乾燥溫度較佳為25℃以上且200℃以下，更佳為40℃以上且180℃以下，進而較佳為50℃以上且160℃以下。若乾燥溫度為25℃以上，則可使塗膜中之溶劑充分地揮發。若乾燥溫度為200℃以下，則可抑制因急速之溶劑揮發引起之塗膜皺裂破裂或因遷移引起之黏結劑之偏集存在、負極集電體或負

極活性物質層之氧化。

作為上述負極之加壓方法，並無特別限制，可適宜地使用油壓加壓機、真空加壓機等加壓機。負極活性物質層之厚度、鬆密度及電極強度可藉由下述之加壓壓力、間隙、及加壓部之表面溫度進行調整。

加壓壓力較佳為0.5 kN/cm以上且20 kN/cm以下，更佳為1 kN/cm以上且10 kN/cm以下，進而較佳為2 kN/cm以上且7 kN/cm以下。若加壓壓力為0.5 kN/cm以上，則可使電極強度充分地變高。若加壓壓力為20 kN/cm以下，則負極難以產生彎曲或皺褶，而可調整至所需之負極活性物質層厚度或鬆密度。

若為從業者，則加壓輥彼此之間隙可以成為所需之負極活性物質層之厚度或鬆密度之方式視乾燥後之負極厚度而設定任意之值。若為從業者，則加壓速度可設定為負極難以產生彎曲或皺褶之任意速度。

加壓部之表面溫度可為室溫，亦可視需要將加壓部進行加熱。關於進行加熱之情形時之加壓部之表面溫度之下限，較佳為所使用之黏結劑之熔點－60℃以上，更佳為熔點－45℃以上，進而較佳為熔點－30℃以上。關於進行加熱之情形時之加壓部之表面溫度之上限，較佳為所使用之黏結劑之熔點＋50℃以下，更佳為熔點＋30℃以下，進而較佳為熔點＋20℃以下。例如於黏結劑使用PVdF(聚偏二氟乙烯；熔點150℃)之情形時，加壓部之表面溫度較佳為90℃以上且200℃以下，更佳為105℃以上且180℃以下，進而較佳為120℃以上且170℃以下。於將苯乙烯-丁二烯共聚物(熔點100℃)用於黏結劑之情形時，加壓部之表面溫度較佳為40℃以上且150℃以下，更佳為55℃以上且130℃以下，進而較佳為70℃以上且120℃以下。

黏結劑之熔點可根據DSC(Differential Scanning Calorimetry，示差掃描熱量分析)之吸熱波峰位置而求出。例如，使用PerkinElmer公司製造之示差掃描熱量計「DSC7」，將試樣樹脂10 mg設置於測定單元中，於氮氣環境中，以10℃/分鐘之升溫速度自溫度30℃升溫至250℃，升溫過程中之吸熱波峰溫度成為熔點。

亦可一邊改變加壓壓力、間隙、速度、及加壓部之表面溫度之條件一邊實施複數次加壓。

負極活性物質層之厚度每一單面較佳為5 μm 以上且100 μm 以下，下限更佳為7 μm 以上，進而較佳為10 μm 以上，上限更佳為80 μm 以下，進而較佳為60 μm 以下。若負極活性物質層之厚度為5 μm 以上，則於塗敷負極活性物質層時難以產生條紋等而塗敷性優異。若負極活性物質層之厚度為100 μm 以下，則可藉由縮小單元體積而表現出較高之能量密度。負極活性物質層之厚度之範圍之上限與下限可任意地組合。集電體具有貫通孔或凹凸之情形時之負極活性物質層之所謂厚度，係指集電體之無貫通孔或凹凸之部分之每一單面之厚度的平均值。

負極活性物質層之鬆密度較佳為0.30 g/cm^3 以上且1.8 g/cm^3 以下，更佳為0.40 g/cm^3 以上且1.5 g/cm^3 以下，進而較佳為0.45 g/cm^3 以上且1.3 g/cm^3 以下。若鬆密度為0.30 g/cm^3 以上，則可顯示出充分之強度，並且可顯示出負極活性物質間之充分之導電性。若鬆密度為1.8 g/cm^3 以下，則可於負極活性物質層內確保離子能夠充分地進行擴散之空孔。

<分隔件>

正極前驅體及負極可介隔分隔件進行積層，或者進行積層及捲繞，而形成具有正極前驅體、分隔件、及負極之電極積層體或電極捲繞體。

作為上述分隔件，可使用鋰離子二次電池所使用之聚乙烯製之微多孔膜或者聚丙烯製之微多孔膜、或電雙層電容器所使用之纖維素製之不織紙等。於該等分隔件之單面或兩面亦可積層有包含有機或無機之微粒子的膜。於分隔件之內部亦可包含有機或無機之微粒子。

分隔件之厚度較佳為5 μm 以上且35 μm 以下。藉由設為5 μm 以上之厚度，而有因內部之微短路引起之自放電減小之傾向，故而較佳。藉由設為35 μm 以下之厚度，而有蓄電元件之輸入輸出特性變高之傾向，故而較佳。

包含有機或無機之微粒子的膜之厚度較佳為1 μm 以上且10 μm 以下。藉由設為1 μm 以上之厚度，而有因內部之微短路引起之自放電減小之傾向，故而較佳。藉由設為10 μm 以下之厚度，而有蓄電元件之輸入輸出特性變高之傾向，故而較佳。

<外裝體>

作為外裝體，可使用金屬罐、層壓膜等。作為金屬罐，較佳為鋁製者。作為層壓膜，較佳為將金屬箔與樹脂膜積層而成之膜，可例示包含外層樹脂膜/金屬箔/內層樹脂膜之3層構成者。外層樹脂膜係用以防止金屬箔因接觸等而受到損傷之情況者，可適宜地使用尼龍或聚酯等樹脂。金屬箔係用以防止水分及氣體之透過者，可適宜地使用銅、鋁、不鏽鋼等之箔。內裝樹脂膜係用以保護金屬箔不受其內部所收納之電解液影響，並且於外裝體之熱密封時進行熔融封口者，可適宜地使用聚烯烴、酸改性聚烯烴等。

<非水系電解液>

本實施形態中之電解液係非水系電解液。即，電解液包含下述之非

水溶劑。非水系電解液係以非水系電解液之總量作為基準而含有0.5 mol/L以上之鋰鹽。即，非水系電解液包含鋰離子作為電解質。

作為本實施形態中之非水系電解液所含之鋰鹽，例如可列舉：
(LiN(SO₂F)₂)、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、
LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₂F₅)、LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₂F₄H)、LiC(SO₂F)₃、
LiC(SO₂CF₃)₃、LiC(SO₂C₂F₅)₃、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiPF₆、LiBF₄
等，該等可單獨使用，亦可將2種以上混合而使用。就可顯示出較高之傳導度之方面而言，非水系電解液較佳為包含LiPF₆及/或LiN(SO₂F)₂。

非水系電解液中之鋰鹽濃度較佳為0.5 mol/L以上，更佳為0.5~2.0 mol/L之範圍。若鋰鹽濃度為0.5 mol/L以上，則充分地存在陰離子，因此可使蓄電元件之電容充分高。於鋰鹽濃度為2.0 mol/L以下之情形時，可防止未溶解之鋰鹽析出至非水系電解液中；及電解液之黏度變得過高，傳導度不會降低，輸入輸出特性亦不會降低，故而較佳。

本實施形態中之非水系電解液較佳為含有環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯作為非水溶劑。非水系電解液含有環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯於溶解所需濃度之鋰鹽之方面、及表現出較高之鋰離子傳導度之方面有利。作為環狀碳酸酯，例如可列舉：碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯等所代表之碳酸烷二酯化合物。碳酸烷二酯化合物典型而言為未經取代。作為鏈狀碳酸酯，可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等所代表之碳酸二烷基酯化合物。碳酸二烷基酯化合物典型而言為未經取代。

環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯之合計含量以非水系電解液之總質量作為基準，較佳為50質量%以上，更佳為65質量%以上，且較佳為95質量%以

下，更佳為90質量%以下。若環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯之合計含量為50質量%以上，則能夠溶解所需濃度之鋰鹽，可顯示出較高之鋰離子傳導度，若為95質量%以下，則電解液可進而含有下述之添加劑。上述合計濃度之範圍之上限與下限可任意地組合。

本實施形態中之非水系電解液亦可進而含有添加劑。作為添加劑，並無特別限制，例如可列舉：磺內酯化合物、環狀磷腈、非環狀含氟醚、含氟環狀碳酸酯、環狀碳酸酯、環狀羧酸酯、及環狀酸酐等，該等可單獨地使用，亦可將2種以上混合而使用。

於本實施形態中，就對電阻之不良影響較少之觀點、及抑制非水系電解液於高溫下之分解而抑制氣體產生之觀點而言，作為飽和環狀磺內酯化合物，較佳為1,3-丙烷磺內酯、2,4-丁烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、1,3-丁烷磺內酯或2,4-戊烷磺內酯，作為不飽和環狀磺內酯化合物，較佳為1,3-丙烯磺內酯或1,4-丁烯磺內酯，作為其他磺內酯化合物，可列舉：亞甲基雙(苯磺酸)、亞甲基雙(苯甲磺酸)、亞甲基雙(乙磺酸)、亞甲基雙(2,4,6-三甲基苯磺酸)、及亞甲基雙(2-三氟甲基苯磺酸)。較佳為選擇選自該等中之至少1種以上。

本實施形態中之非水系鋰型蓄電元件之非水系電解液中之磺內酯化合物之總含量以非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.1質量%~15質量%。若非水系電解液中之磺內酯化合物之總含量為0.1質量%以上，則會抑制高溫下之電解液之分解，而變得能夠抑制氣體產生。若該總含量為15質量%以下，則可抑制電解液之離子傳導度之降低，而可保持較高之輸入輸出特性。就兼顧較高之輸入輸出特性與耐久性之觀點而言，非水系鋰型蓄電元件之非水系電解液中所存在之磺內酯化合物之含量較佳為0.5質

量%以上且10質量%以下，更佳為1質量%以上且5質量%以下。

作為上述環狀磷腈，例如可列舉：乙氧基五氟環三磷腈、二乙氧基四氟環三磷腈、苯氧基五氟環三磷腈等，較佳為選自該等中之1種以上。

非水系電解液中之環狀磷腈之含有率以上述非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.5質量%～20質量%。若該含有率為0.5質量%以上，則會抑制高溫下之電解液之分解，而變得能夠抑制氣體產生。若該含有率為20質量%以下，則可抑制電解液之離子傳導度之降低，而可保持較高之輸入輸出特性。基於以上原因，環狀磷腈之含有率較佳為2質量%以上且15質量%以下，更佳為4質量%以上且12質量%以下。

環狀磷腈可單獨使用，或亦可將2種以上混合而使用。

作為非環狀含氟醚，例如可列舉： $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 等，其中，就電化學穩定性之觀點而言，較佳為 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 。

非環狀含氟醚之含量以上述非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.5質量%以上且15質量%以下，更佳為1質量%以上且10質量%以下。若非環狀含氟醚之含量為0.5質量%以上，則非水系電解液對氧化分解之穩定性提高，而獲得高溫時耐久性較高之蓄電元件。若非環狀含氟醚之含量為15質量%以下，則良好地保持電解質鹽之溶解度，且可較高地維持非水系電解液之離子傳導度，因此變得能夠顯示出高程度之輸入輸出特性。

非環狀含氟醚可單獨使用，或亦可將2種以上混合而使用。

作為含氟環狀碳酸酯，就與其他非水溶劑之相溶性之觀點而言，較佳為選自由氟化碳酸乙二酯(FEC)、及二氟化碳酸乙二酯(dFEC)所組成之

群中之至少一種。

含氟環狀碳酸酯之含量以上述非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.5質量%以上且10質量%以下，更佳為1質量%以上且5質量%以下。若含氟環狀碳酸酯之含量為0.5質量%以上，則可於負極上形成優質之覆膜，而抑制負極上之電解液之還原分解，藉此獲得高溫下之耐久性較高之蓄電元件。若含氟環狀碳酸酯之含量為10質量%以下，則良好地保持電解質鹽之溶解度，且可較高地維持非水系電解液之離子傳導度，因此變得能夠顯示出高程度之輸入輸出特性。

含氟環狀碳酸酯可單獨使用，或將2種以上混合而使用。

作為環狀碳酸酯，較佳為碳酸仲乙烯酯。

關於環狀碳酸酯之含量，以上述非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.5質量%以上且10質量%以下，更佳為1質量%以上且5質量%以下。若環狀碳酸酯之含量為0.5質量%以上，則可於負極上形成優質之覆膜，而抑制負極上之電解液之還原分解，藉此獲得高溫時耐久性較高之蓄電元件。若環狀碳酸酯之含量為10質量%以下，則良好地保持電解質鹽之溶解度，且可較高地維持非水系電解液之離子傳導度，因此變得能夠顯示出高程度之輸入輸出特性。

作為環狀羧酸酯，例如可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯等，較佳為使用選自該等中之1種以上。其中，就源於鋰離子解離度提高而電池特性提高之方面而言，尤佳為 γ -丁內酯。

環狀羧酸酯之含量以上述非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.5質量%以上且15質量%以下，更佳為1質量%以上且5質量%以下。若環狀酸酐之含量為0.5質量%以上，則可形成負極上之優質之覆膜，而抑制

負極上之電解液之還原分解，藉此獲得高溫時耐久性較高之蓄電元件。若環狀羧酸酯之含量為15質量%以下，則良好地保持電解質鹽之溶解度，且可較高地維持非水系電解液之離子傳導度，因此變得能夠顯示出高程度之輸入輸出特性。

環狀羧酸酯可單獨使用，或將2種以上混合使用。

作為環狀酸酐，較佳為選自琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、甲基順丁烯二酸酐、及衣康酸酐中之1種以上。其中，就藉由工業上之易獲得性而抑制電解液之製造成本之方面、容易溶解至非水系電解液中之方面等而言，較佳為自琥珀酸酐及順丁烯二酸酐中進行選擇。

環狀酸酐之含量以上述非水系電解液之總質量作為基準，較佳為0.5質量%以上且15質量%以下，更佳為1質量%以上且10質量%以下。若環狀酸酐之含量為0.5質量%以上，可於負極上形成優質之覆膜，而抑制負極上之電解液之還原分解，藉此獲得高溫時耐久性較高之蓄電元件。若環狀酸酐之含量為10質量%以下，則良好地保持電解質鹽之溶解度，且可較高地維持非水系電解液之離子傳導度，因此變得能夠顯示出高程度之輸入輸出特性。

環狀酸酐可單獨使用，或將2種以上混合使用。

《非水系鋰型蓄電元件之製造方法》

<組裝>

典型而言，將切割成單片形狀之正極前驅體及負極介隔分隔件進行積層而獲得電極積層體，將正極端子及負極端子連接至電極積層體。作為替代方法，係將正極前驅體及負極介隔分隔件進行積層及捲繞而獲得電極捲繞體，將正極端子及負極端子連接至電極捲繞體。電極捲繞體之形狀可

為圓筒型，亦可為扁平型。

正極端子及負極端子之連接之方法並無特別限定，可使用電阻熔接或超音波熔接等方法。

連接有端子之電極積層體或電極捲繞體較佳為藉由進行乾燥而將殘存溶劑去除。乾燥方法並無限定，藉由真空乾燥等進行乾燥。殘存溶劑相對於正極活性物質層或負極活性物質層之重量，較佳為1.5質量%以下。若殘存溶劑多於1.5質量%，則會於系內殘存溶劑，而使自放電特性惡化，故而欠佳。

較佳為乾燥之電極積層體或電極捲繞體係於較佳為露點 -40°C 以下之乾燥環境下收納至金屬罐或層壓膜所代表之外裝體中，並於僅留有1個開口部之狀態下進行密封。若高於露點 -40°C ，則會於電極積層體或電極捲繞體上附著水分，於系內殘存水，而使自放電特性惡化。外裝體之密封方法並無特別限定，可使用熱密封或脈衝密封等方法。

<注液、含浸、密封>

上述組裝之後，向收納至外裝體中之電極積層體或電極捲繞體注入非水系電解液。較理想為於注液之後，將正極前驅體、負極、及分隔件充分地含浸於非水系電解液中。於正極前驅體、負極、及分隔件中之至少一部分未浸漬電解液之狀態下，於下述之鋰摻雜中，摻雜不均勻地進行，因此所獲得之非水系鋰型蓄電元件之電阻上升，或耐久性降低。作為上述含浸之方法，並無特別限制，例如可使用：將注液後之非水系鋰型蓄電元件於外裝體開口之狀態下設置於減壓腔室中，使用真空泵將腔室內設為減壓狀態，再次恢復至大氣壓之方法等。於含浸後，藉由一邊將外裝體開口之狀態之非水系鋰型蓄電元件進行減壓一邊進行密封，而將其密閉。

< 鋰摻雜 >

作為較佳之鋰摻雜方法，可列舉如下方法：藉由對上述正極前驅體與負極之間施加電壓，使正極前驅體中之鋰化合物分解而釋放鋰離子，並於負極中將鋰離子還原，而對負極活性物質層預摻雜鋰離子。

於鋰摻雜中，隨著正極前驅體中之鋰化合物之氧化分解而產生CO₂等氣體。因此，於施加電壓時，較佳為採用將所產生之氣體釋放至外裝體之外部之方法。作為該方法，例如可列舉：於使外裝體之一部分開口之狀態下施加電壓之方法；於預先對上述外裝體之一部分設置有排氣閥、氣體透過膜等適宜之氣體釋放機構之狀態下施加電壓之方法等。

< 老化 >

於鋰摻雜後，較佳為對非水系鋰型蓄電元件進行老化。於老化中，於負極將電解液中之溶劑分解，而於負極表面形成鋰離子透過性之固體高分子覆膜。

作為上述老化之方法，並無特別限制，例如可使用於高溫環境下使電解液中之溶劑進行反應之方法等。

< 排氣 >

於老化後進而進行排氣，較佳為確實地除去電解液、正極、及負極中所殘存之氣體。於電解液、正極、及負極之至少一部分中殘存有氣體之狀態下，由於離子傳導受到阻礙，故而導致所獲得之非水系鋰型蓄電元件之電阻上升。

作為上述排氣之方法，並無特別限制，例如可使用：於上述外裝體開口之狀態下將非水系鋰型蓄電元件設置於減壓腔室中，使用真空泵將腔室內設為減壓狀態之方法等。

< 蓄電元件之特性評價 >

(靜電電容)

於本說明書中，所謂靜電電容 $F(F)$ ，係藉由以下之方法所獲得之值。

首先，將與非水系鋰型蓄電元件對應之單元(cell)於已設定為 25°C 之恆溫槽內，以 2 C 之電流值進行恆定電流充電直至達到 3.8 V ，繼而進行合計30分鐘之施加 3.8 V 之恆定電壓之恆定電壓充電。其後，將以 2 C 之電流值實施恆定電流放電直至 2.2 V 時之電容設為 Q 。使用此處所獲得之 Q ，根據 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ 而算出之值。

此處所謂電流之 C 速率，係於自上限電壓進行恆定電流放電直至下限電壓時，將以1小時完成放電之電流值稱為 $1C$ 。於本說明書中，於自上限電壓 3.8 V 進行恆定電流放電直至下限電壓 2.2 V 時，將以1小時完成放電之電流值設為 $1C$ 。

(內部電阻)

於本說明書中，所謂內部電阻 $R_a(\Omega)$ ，係藉由以下之方法所獲得之值。

首先，將非水系鋰型蓄電元件於已設定為 25°C 之恆溫槽內，以 20 C 之電流值進行恆定電流充電直至達到 3.8 V ，繼而進行合計30分鐘之施加 3.8 V 之恆定電壓之恆定電壓充電。繼而，以 20 C 之電流值進行恆定電流放電直至 2.2 V ，而獲得放電曲線(時間-電壓)。於該放電曲線中，由放電時間2秒及4秒之時刻之電壓值，藉由線性近似進行外插，將所獲得之放電時間 $=0$ 秒時的電壓設為 V_o 時，由降低電壓 $\Delta V = 3.8 - V_o$ 、及 $R_a = \Delta V / (20C\text{之電流值})$ 而算出之值。

(電量)

於本說明書中，所謂電量 $E(Wh)$ ，係藉由以下之方法所獲得之值。

使用藉由先前所述之方法所算出之靜電電容 $F(F)$ ，並

藉由 $F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 2 / 3600$ 而算出電量 E 。

(體積)

蓄電元件之體積 $V(L)$ 係指電極積層體或電極捲繞體中，利用外裝體而收納堆迭有正極活性物質層及負極活性物質層之區域的部分之體積。

例如，於為利用層壓膜所收納之電極積層體或電極捲繞體之情形時，典型而言，於電極積層體或電極捲繞體中，將正極活性物質層及負極活性物質層所存在之區域收納於經杯式成形之層壓膜中。該蓄電元件之體積(V_x)係由該杯式成形部分之外尺寸長度(l_x)與外尺寸寬度(w_x)、及包括層壓膜在內之蓄電元件之厚度(t_x)，根據 $V_x = l_x \times w_x \times t_x$ 進行計算。

於為收納於角型之金屬罐中之電極積層體或電極捲繞體之情形時，作為蓄電元件之體積，單純使用該金屬罐之外尺寸之體積。即，該蓄電元件之體積(V_y)係由角型之金屬罐之外尺寸長度(l_y)與外尺寸寬度(w_y)、外尺寸厚度(t_y)，根據 $V_y = l_y \times w_y \times t_y$ 進行計算。

於為收納於圓筒型之金屬罐中之電極捲繞體之情形時，作為蓄電元件之體積，亦僅使用以該金屬罐之外尺寸計之體積。即，該蓄電元件之體積(V_z)係由圓筒型之金屬罐之底面或上表面之外尺寸半徑(r)、外尺寸長度(l_z)，根據 $V_z = 3.14 \times r \times r \times l_z$ 進行計算。

(條件a及b)

本實施形態之非水系鋰型蓄電元件較佳為滿足下述條件(a)與(b)：

(a) Ra 與 F 之乘積 $Ra \cdot F$ 為0.3以上且3.0以下。

(b) E/V 為15以上且50以下。

關於條件(a)，就對於大電流表現出充分之充電電容與放電電容之觀點而言， $Ra \cdot F$ 較佳為3.0以下，更佳為2.5以下，進而較佳為2.0以下。若 $Ra \cdot F$ 為3.0以下，則可獲得具有優異之輸入輸出特性之蓄電元件。因此，藉由將使用蓄電元件之蓄電系統、與例如高效率引擎進行組合等，而即便對於施加於上述蓄電元件之高負載，亦可充分地承受，故而較佳。就維持蓄電元件之特性之觀點而言， $Ra \cdot F$ 較佳為0.3以上、0.4以上或0.5以上。

關於條件(b)，就表現出充分之充電電容與放電電容之觀點而言， E/V 較佳為15以上，更佳為18以上，進而較佳為20以上。若 E/V 為15以上，則可獲得具有優異之體積能量密度之蓄電元件。因此，於將使用蓄電元件之蓄電系統與例如汽車之引擎進行組合使用之情形時，能夠將蓄電系統設置於汽車內有限之狹小空間內，故而較佳。就維持蓄電元件之特性之觀點而言， E/V 較佳為50以下、45以下或40以下。

(高負載充放電循環試驗)

於本說明書中，高負載充放電循環試驗後之電阻上升率(Rb/Ra)係藉由以下之方法進行測定。

首先，將與非水系鋰型蓄電元件對應之單元於已設定為25℃之恆溫槽內，以300 C之電流值進行恆定電流充電直至達到3.8 V，繼而以300 C之電流值進行恆定電流放電直至達到2.2 V。將上述充放電反覆進行60,000次，於試驗開始前及試驗結束後進行內部電阻測定，將試驗開始前之內部電阻設為 $Ra(\Omega)$ ，將試驗結束後之內部電阻設為 $Rb(\Omega)$ 時，相對於試驗開始前之高負載充放電循環試驗後之電阻上升率係藉由 Rb/Ra 而算出。

本實施形態之非水系鋰型蓄電元件之Rb/Ra較佳為2.0以下，更佳為1.6以下，進而較佳為1.4以下，進而更佳為1.2以下。若高負載充放電循環試驗後之電阻上升率為2.0以下，則即便反覆進行充放電，亦維持裝置之特性。因此，可獲得長期穩定且優異之輸入輸出特性，而會使裝置之壽命延長。就維持蓄電元件之特性之觀點而言，該Rb/Ra較佳為0.90以上、0.95以上、或1.00以上。

《測定方法》

<活性物質之BET比表面積及中孔量、微孔量、平均細孔徑>

本實施形態中之活性物質之BET比表面積及中孔量、微孔量、及平均細孔徑係分別藉由以下之方法而求出之值。將試樣於200℃下進行一晝夜真空乾燥，將氮氣作為吸附質而進行吸脫附之等溫線之測定。使用此處所獲得之吸附側之等溫線，BET比表面積係藉由BET多點法或BET一點法，中孔量係藉由BJH法，微孔量係藉由MP法而分別算出。

BJH法係通常中孔之分析所使用之計算方法，且係由Barrett、Joyner、Halenda等人所提倡者(E.P.Barrett、L.G.Joyner and P.Halenda、J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951))。

所謂MP法，係指利用「t-作圖法」(B.C.Lippens、J.H. de Boer、J.Catalysis, 4319(1965))而求出微孔容積、微孔面積、及微孔之分佈之方法，且係由R.S.Mikhail、Brunauer、Bodor所設計出之方法(R.S.Mikhail、S.Brunauer、E.E.Bodor, J.Colloid Interface Sci., 26, 45(1968))。

所謂平均細孔徑，係指對液氮溫度下之各相對壓力下之氮氣之各平衡吸附量進行測定，用所獲得之試樣之每單位質量之總細孔容積除以上述

BET比表面積而求出者。

<平均粒徑>

本實施形態中之活性物質之平均粒徑係指使用粒度分佈測定裝置而測定粒度分佈時，將總體積設為100%而求出累積曲線時，該累積曲線成為50%之點之粒徑(即50%粒徑(中值粒徑))。該平均粒徑可使用市售之雷射繞射式粒度分佈測定裝置進行測定。

<分散度>

本實施形態中之分散度係藉由JIS K5600所規定之利用粒度計所進行之分散度評價試驗而求出之值。即，針對具有與粒之尺寸對應之所需深度之槽的粒度計，使充分量之試樣流入槽之深度底端，使之略微自槽溢出。繼而，以刮板之長邊與規之寬度方向平行且刮板邊緣接觸粒度計之槽之深度底端之方式進行放置，一邊保持刮板成為規之表面，一邊於與槽之長邊方向呈直角之方向上將規之表面以均等之速度以1~2秒鐘刮至槽之深度0，刮完後3秒以內以20°以上且30°以下之角度照光觀察，讀取粒度計之槽中出現粒之深度。

<黏度及TI值>

本實施形態中之黏度(η_b)及TI值係分別藉由以下之方法所求出之值。首先，使用E型黏度計，於溫度25℃、剪切速度2 s⁻¹之條件下測定2分鐘以上之後，取得穩定之黏度(η_a)。繼而，取得除了將剪切速度變更為20 s⁻¹以外於與上述相同之條件下測得之黏度(η_b)。使用上述所獲得之黏度之值，TI值係根據TI值= η_a/η_b 之式而算出。於使剪切速度自2 s⁻¹上升至20 s⁻¹時，可以1階段使之上升，亦可一邊於上述範圍內多階段地使剪切速度上升並適當取得該剪切速度下之黏度，一邊使剪切速度上升。

＜利用水銀壓入法之細孔分佈測定＞

本實施形態中之利用水銀壓入法之總累計細孔容積、Log微分細孔容積係分別藉由以下之方法而求出之值。

將裝有試樣之容器進行真空排氣後填滿水銀，向水銀施加壓力，測定對應於所施加之壓力之水銀滲入量。根據下述式將所施加之壓力換算為細孔徑，將水銀滲入量換算為細孔容積，而獲得細孔分佈。

$$P \times D = -4 \times \sigma \times \cos \theta$$

{此處，設為P；壓力，D；細孔徑， σ ；水銀之表面張力485 mN/m， θ ；水銀之接觸角130°}

根據橫軸為細孔徑(μm)，縱軸為累計細孔容積(mL/g)之累計細孔容積分佈，特定之細孔徑之範圍、例如0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍之總累計細孔容積(V_p)係藉由下述式：

(細孔徑0.1 μm 時之累計細孔容積)－(細孔徑50 μm 時之累計細孔容積)

算出。

又，將用測定點間之細孔容積差量值 dV 除以測定點間之細孔徑差量值之對數 $d(\log D)$ 所得之值 $dV/d(\log D)$ 設為測定點區間之關於平均細孔徑之Log微分細孔容積。

再者，本實施形態中之正極活性物質層之總累計細孔容積(mL/g)及Log微分細孔容積(mL/g)之單位重量(g)係定義為正極活性物質層整體之重量。

＜正極之BET比表面積及中孔量、微孔量、超微孔量＞

本實施形態中之正極之BET比表面積及中孔量、微孔量、超微孔量

係分別藉由以下之方法而求出之值。

將非水系鋰型蓄電元件進行拆解，取出正極，利用非水溶劑進行洗淨，進行一晝夜真空乾燥而獲得正極試樣。非水溶劑係通常用作非水系鋰型蓄電元件之電解液溶劑者，例如可列舉碳酸二乙酯。真空乾燥之溫度只要為溶劑會自正極之細孔內蒸發之溫度，則無特別限定，較佳為100～200℃，更佳為150～200℃。

針對所獲得之正極試樣，將氮氣設為吸附質而進行吸脫附之等溫線之測定。使用所獲得之吸附側之等溫線，BET比表面積係藉由BET多點法或BET一點法，中孔量係藉由BJH法，微孔量係藉由MP法而分別算出。用所獲得之BET比表面積、中孔量、及微孔量分別除以正極試樣之測定面積，藉此可算出每單位面積之BET比表面積 $D(\text{m}^2/\text{cm}^2)$ 、每單位面積之中孔量 $A(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 、及每單位面積之微孔量 $B(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 。

針對所獲得之正極試樣，將二氧化碳設為吸附質而進行吸脫附之等溫線之測定。使用所獲得之吸附側之等溫線，藉由DFT法而算出超微孔量。用所獲得之超微孔量除以正極試樣之測定面積，藉此可算出每單位面積之超微孔量 $C(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 。

此處，DFT法(密度泛函數理論法)係藉由將模型細孔之吸附等溫線與實際測得之吸附等溫線資料進行比較分析而獲得細孔分佈之方法。於本實施形態中，於超微孔之分析中，較佳為使用NLDFIT法(非局部密度泛函數理論法)之狹縫細孔分析模型。

<電極中之鋰化合物之鑑定方法>

正極中所含之鋰化合物之鑑定方法並無特別限定，可藉由例如下述之SEM-EDX、拉曼光譜、及X射線光電子光譜(XPS)進行鑑定。於鋰化合

物之鑑定中，較佳為將以下所記載之複數種分析方法加以組合而進行鑑定。

於對SEM-EDX、拉曼光譜、X線光電子光譜(XPS)進行測定時，較佳為於氬氣箱中將非水系鋰型蓄電元件拆解並取出正極，將正極表面所附著之電解質洗淨後進行測定。作為用以洗淨正極之溶劑，由於將正極表面所附著之電解質加以沖洗即可，故而可適宜地利用碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二乙酯等碳酸酯溶劑。

作為洗淨方法，例如使正極於正極重量之50～100倍之碳酸二乙酯溶劑中浸漬10分鐘以上，其後更換溶劑再次浸漬正極。其後，將正極自碳酸二乙酯中取出，進行真空乾燥後，實施SEM-EDX、拉曼光譜、及XPS之分析。作為真空乾燥之條件，可設為如下條件，即溫度：0～200℃；壓力：0～20 kPa；時間：1～40小時之範圍內正極中之碳酸二乙酯之殘存量成為1質量%以下。關於碳酸二乙酯之殘存量，可測定下述之蒸餾水洗淨、液量調整後之水之GC/MS，並基於預先製作之校準曲線而進行定量。

關於離子層析法，可藉由對利用蒸餾水將正極洗淨後之水加以分析，而鑑定陰離子。

於藉由上述分析方法未能鑑定鋰化合物之情形時，亦可藉由使用作為其他分析方法之⁷Li-固態NMR、XRD(X射線繞射)、TOF-SIMS(飛行時間型二次離子質譜分析)、AES(歐傑電子能譜)、TPD/MS(程式溫控脫附質譜分析)、DSC(示差掃描熱量分析)等而鑑定鋰化合物。

(SEM-EDX)

含有氧之鋰化合物及正極活性物質可根據將觀察倍率設為1000倍～

4000倍而測得之正極表面之SEM-EDX圖像之氧分佈分析加以判別。SEM-EDX圖像例如可將加速電壓設為10 kV、發射電流設為10 μ A、測定像素數設為256×256個像素、累計次數設為50次而進行測定。為了防止試樣之帶電，亦可藉由真空蒸鍍或濺鍍等方法，用金、鉑、鐵等對試樣進行表面處理。作為SEM-EDX圖像之測定條件，較佳為以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度40%~60%之範圍內之方式調整亮度及對比度。對於所獲得之氧分佈分析，將含有面積50%以上之以亮度值之平均值作為基準進行二值化之明部的粒子設為鋰化合物。

(拉曼光譜)

包含碳酸根離子之鋰化合物及正極活性物質可根據將觀察倍率設為1000倍~4000倍而測得之正極表面之拉曼成像加以判別。作為測定條件，可於將激發光設為532 nm、激發光強度設為1%、物鏡之長作動設為50倍、繞射光柵設為1800 gr/mm、分佈分析方式設為點掃描(狹縫65 mm、合併5 pix)、步距1 mm、每1點之曝光時間設為3秒、累計次數設為1次、有雜波濾波器之條件下進行測定。針對所測得之拉曼光譜，於1071~1104 cm^{-1} 之範圍內設定直線之基準線，將與基準線相比為正之值作為碳酸根離子之波峰而算出面積，將頻率進行累計，此時自上述碳酸根離子之頻率分佈減去相對於將雜波成分利用高斯型函數進行近似之碳酸根離子波峰面積的頻率。

(XPS)

可藉由利用XPS分析鋰之電子狀態而判別鋰之鍵結狀態。

作為測定條件，可於將X射線源設為單色化AlK α 、X射線束直徑設為100 μm ϕ (25 W、15 kV)、通能設為細部掃描：58.70 eV、有電荷中和、

掃描數設為細部掃描：10次(碳、氧)20次(氟)30次(磷)40次(鋰)50次(矽)、
能階設為細部掃描：0.25 eV之條件下進行測定。

較佳為於XPS測定前，藉由濺鍍而清潔正極之表面。作為濺鍍條件，例如可於加速電壓1.0 kV、2 mm×2 mm之範圍、1分鐘(以SiO₂換算為1.25 nm/min)之條件對正極之表面進行清潔。

針對所獲得之XPS光譜，

可將Li1s之鍵結能50～54 eV之波峰歸屬於LiO₂或Li-C鍵，

將55～60 eV之波峰歸屬於LiF、Li₂CO₃、Li_xPO_yF_z(式中，x、y、z為1～6之整數)，

將C1s之鍵結能285 eV之波峰歸屬於C-C鍵，

將286 eV之波峰歸屬於C-O鍵，

將288 eV之波峰歸屬於COO，

將290～292 eV之波峰歸屬於CO₃²⁻、C-F鍵，

將O1s之鍵結能527～530 eV之波峰歸屬於O²⁻(Li₂O)，

將531～532 eV之波峰歸屬於CO、CO₃、OH、PO_x(式中，x為1～4之整數)、SiO_x(式中，x為1～4之整數)，

將533 eV之波峰歸屬於C-O、SiO_x(式中，x為1～4之整數)，

將F1s之鍵結能685 eV之波峰歸屬於LiF，

將687 eV之波峰歸屬於C-F鍵、Li_xPO_yF_z(式中，x、y、z為1～6之整數)、PF₆⁻，

進而關於P2p之鍵結能，

可將133 eV之波峰歸屬於PO_x(式中，x為1～4之整數)，

將134～136 eV之波峰歸屬於PF_x(式中，x為1～6之整數)，

將Si2p之鍵結能99 eV之波峰歸屬於Si、矽化物，

將101~107 eV之波峰歸屬於Si_xO_y(式中，x、y為任意之整數)。

針對所獲得之光譜，於波峰重合之情形時，較佳為假設高斯函數或勞侖茲函數進行波峰分離，而將光譜進行歸屬。根據上述所獲得之電子狀態之測定結果及存在元素比之結果，可鑑定所存在之鋰化合物。

(離子層析法)

可藉由利用離子層析法對正極之蒸餾水洗淨液進行分析，而鑑定溶出至水中之陰離子種。作為所使用之管柱，可使用離子交換型、離子排除型、及逆相離子對型。作為檢測器，可使用導電度檢測器、紫外可見光吸光光度檢測器、電化學檢測器等，可使用於檢測器之前設置抑制器之抑制器方式、或不配置抑制器而將導電度較低之溶液用於溶離液之無抑制器方式。由於亦可將質譜儀或帶電粒子檢測與檢測器進行組合而進行測定，故而較佳為根據由SEM-EDX、拉曼光譜、XPS等之分析結果所鑑定出之鋰化合物，而組合適當之管柱、檢測器等。

若所使用之管柱或溶離液等條件固定，則樣品之保持時間根據每種離子種成分而固定，又，波峰之響應之大小根據每種離子種而異，與濃度成比例。變得能夠藉由預先測定已確保溯源性之已知濃度之標準液，而進行離子種成分之定性與定量。

<鋰化合物之定量方法>

將正極中所含之鋰化合物之定量方法記載於以下。可利用有機溶劑將正極洗淨，其後利用蒸餾水洗淨，根據利用蒸餾水之洗淨前後之正極重量變化而定量鋰化合物。所測定之正極之面積並無特別限制，就減輕測定之偏差之觀點而言，較佳為5 cm²以上且200 cm²以下，更佳為25 cm²以上

且 150 cm^2 以下。若面積為 5 cm^2 以上，則確保測定之再現性。若面積為 200 cm^2 以下，則樣品之操作性優異。該面積之範圍之上限與下限可任意地組合。

作為用以將正極洗淨之有機溶劑，由於只要能夠除去正極表面所沈積之電解液分解物即可，故而並無特別限定，藉由使用上述鋰化合物之溶解度為2質量%以下之有機溶劑，會抑制鋰化合物之溶出，故而較佳。適宜地使用例如甲醇、丙酮等極性溶劑。

正極之洗淨方法係將正極於相對於正極之重量為50~100倍之甲醇溶液中充分地浸漬3天以上。此時，較佳為實施對容器封蓋等對策以阻止甲醇揮發。其後，將正極自甲醇中取出，進行真空乾燥，將此時之正極之重量設為 $M_0(\text{g})$ 。作為真空乾燥之條件，可使用於溫度： $100\sim 200^\circ\text{C}$ 、壓力： $0\sim 10\text{ kPa}$ 、時間： $5\sim 20$ 小時之範圍內正極中之甲醇之殘存量成為1質量%以下之條件。關於甲醇之殘存量，可對下述之蒸餾水洗淨後之水之GC/MS進行測定，基於預先製作之校準曲線而進行定量。

將正極於真空乾燥之正極之重量之100倍($100 M_0(\text{g})$)的蒸餾水中充分地浸漬3天以上。此時，較佳為實施對容器封蓋等對策以阻止蒸餾水揮發。浸漬3天以上後，自蒸餾水中取出正極(於上述之利用離子層析法進行測定之情形時，以蒸餾水之量成為 $100 M_0(\text{g})$ 之方式調整液量)，以與上述之甲醇洗淨相同之方式進行真空乾燥。將此時之正極之重量設為 $M_1(\text{g})$ ，繼而，為了對所獲得之正極之集電體之重量進行測定，而使用刮勺、刷子、毛刷等將集電體上之正極活性物質層去除。若將所獲得之正極集電體之重量設為 $M_2(\text{g})$ ，則正極中所含之鋰化合物之質量%W可利用下述式算出。

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

[實施例]

以下，表示實施例及比較例而對本發明之實施形態具體地進行說明，但本發明並不受以下之實施例及比較例任何限定。

以下，對第一實施形態具體地進行說明。

<正極活性物質之製備>

[活性碳1之製備]

將已破碎之椰子殼碳化物於小型碳化爐中，於氮氣中，於500℃下碳化處理3小時，而獲得碳化物。將所獲得之碳化物放入活化爐內，將1 kg/h之水蒸汽於利用預熱爐進行加溫之狀態下導入至上述活化爐內，歷時8小時升溫至900℃而進行活化。取出活化後之碳化物，於氮氣環境下進行冷卻，而獲得經活化之活性碳。將所獲得之活性碳進行10小時流水洗淨後進行脫水，於保持為115℃之電氣乾燥機內進行10小時乾燥後，利用球磨機進行1小時粉碎，藉此獲得活性碳1。

針對該活性碳1，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為4.2 μm。又，使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為2360 m²/g，中孔量(V₁)為0.52 cc/g，微孔量(V₂)為0.88 cc/g，V₁/V₂=0.59。

[活性碳2之製備]

針對酚樹脂，於氮氣環境下，於煅燒爐中，於600℃下碳化處理2小時後，利用球磨機進行粉碎，進行分級而獲得平均粒徑7.0 μm之碳化物。將該碳化物與KOH以質量比1：5進行混合，於氮氣環境下，於煅燒爐中

以800℃進行1小時加熱而進行活化。將所獲得之活化物於已調整至濃度2 mol/L之稀鹽酸中進行1小時攪拌洗淨後，利用蒸餾水進行煮沸洗淨直至pH值穩定於5～6之間之後，進行乾燥，藉此獲得活性碳2。

針對該活性碳2，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為7.1 μm 。使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為3627 m^2/g ，中孔量(V_1)為1.50 cc/g，微孔量(V_2)為2.28 cc/g， $V_1/V_2=0.66$ 。

[活性碳3之製備]

針對酚樹脂，於氮氣環境下，於煅燒爐中，於600℃下碳化處理2小時後，利用球磨機進行粉碎，進行分級而獲得平均粒徑17.5 μm 之碳化物。將該碳化物與KOH以質量比1：4.5進行混合，於氮氣環境下，於煅燒爐中，於800℃下加熱1小時而進行活化。將所獲得之活化物於已調整至濃度2 mol/L之稀鹽酸中進行1小時攪拌洗淨後，利用蒸餾水進行煮沸洗淨直至pH值穩定於5～6之間之後，進行乾燥，藉此獲得活性碳3。

針對該活性碳3，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為17.7 μm 。又，使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為3130 m^2/g ，中孔量(V_1)為1.26 cc/g，微孔量(V_2)為2.07 cc/g，且 $V_1/V_2=0.61$ 。

[活性碳4之製備]

利用球磨機對上述活性碳1進而進行2小時粉碎，藉此獲得活性碳4。

針對該活性碳4，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測

定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為 $2.6\ \mu\text{m}$ 。又，使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為 $2424\ \text{m}^2/\text{g}$ ，中孔量(V_1)為 $0.50\ \text{cc/g}$ ，微孔量(V_2)為 $0.91\ \text{cc/g}$ ，且 $V_1/V_2=0.55$ 。

<正極前驅體之製造>

[正極前驅體(組成a)之製造]

使用上述中所獲得之活性碳1~3中之任一種作為正極活性物質，利用下述方法製造正極前驅體(組成a)。

將活性碳1~3中之任一種35.5質量份、作為鋰化合物之表1所示之平均粒徑之碳酸鋰55.0質量份、科琴黑2.0質量份、PVP(聚乙烷基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)6.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速 $17.0\ \text{m/s}$ 之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度 $1\ \text{m/s}$ 之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度 $15\ \mu\text{m}$ 之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度 100°C 下進行乾燥而獲得正極前驅體。針對所獲得之正極前驅體，使用輥壓機，於壓力 $4\ \text{kN/cm}$ 、加壓部之表面溫度 25°C 之條件下實施加壓。

[正極前驅體(組成b)之製造]

使用上述中所獲得之活性碳1~4中之任一種作為正極活性物質，利用下述方法製造正極前驅體(組成b)。

將活性碳1~4中之任一種60.0質量份、作為鋰化合物之表1所示之平均粒徑之碳酸鋰、氧化鋰、或氫氧化鋰27.5質量份、科琴黑3.0質量份、

PVP(聚乙烯基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)8.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速17.0 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度100℃下進行乾燥而獲得正極前驅體。針對所獲得之正極前驅體，使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下實施加壓。

[正極前驅體(組成c)之製造]

使用上述中所獲得之活性碳1～3中之任一種作為正極活性物質，利用下述方法製造正極前驅體(組成c)。

將活性碳1～3中之任一種45.0質量份、作為鋰化合物之表1所示之平均粒徑之碳酸鋰40.0質量份、乙炔黑5.0質量份、及PTFE(聚四氟乙烯)10.0質量份進行混合，而製作正極片。使用導電性糊狀物，將所製作之正極片接著於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於170℃下進行10小時真空乾燥。

<負極活性物質之製備>

[負極1之製備]

將平均粒徑3.0 μm 、BET比表面積為1,780 m^2/g 之市售之椰子殼活性碳150 g放入不鏽鋼網製之籠中，並放置於加入有煤系瀝青(軟化點：50℃)270 g之不鏽鋼製槽上，將兩者設置於電爐(爐內有效尺寸300 mm×300 mm×300 mm)內，而進行熱反應，藉此獲得複合碳材料1。該熱處理係藉由於氮氣環境下，用8小時升溫至600℃，並於同溫度下保持4小時之方法

而進行。繼而，藉由自然冷卻將複合碳材料1冷卻至60℃後，將所獲得之複合碳材料1自爐中取出。

針對所獲得之複合碳材料1，藉由與上述相同之方法測定平均粒徑及BET比表面積。其結果為，平均粒徑為3.2 μm ，BET比表面積為262 m^2/g 。源自煤系瀝青之碳質材料相對於活性碳之質量比率為78%。

繼而，使用複合碳材料1作為負極活性物質而製造負極。

將複合碳材料1 85質量份、乙炔黑10質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)5質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速15 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用東機產業公司之E型黏度計TVE-35H測定所獲得之塗敷液之黏度(ηb)及TI值。其結果為，黏度(ηb)為2,789 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ，TI值為4.3。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度10 μm 之電解銅箔之兩面，於乾燥溫度85℃下進行乾燥而獲得負極1。針對所獲得之負極1，使用輥壓機，於壓力4 kN/cm 、加壓部之表面溫度25℃之條件實施加壓。對於上述中所獲得之負極1之負極活性物質層之厚度，使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於負極1之任意10處進行測定，自所測得之厚度之平均值減去銅箔之厚度而求出。其結果為，負極1之負極活性物質層之厚度係每一單面為40 μm 。

[負極2之製備]

將BET比表面積為3.1 m^2/g 、平均粒徑為4.8 μm 之市售之人造石墨150 g放入不鏽鋼網製之籠中，並放置於加入有煤系瀝青(軟化點：50℃)15 g之不鏽鋼製槽上，將兩者設置於電爐(爐內有效尺寸300 $\text{mm} \times 300$

mm×300 mm)內，而進行熱反應，藉此獲得複合碳材料2。該熱處理係藉由氮氣環境下，用8小時升溫至1000℃，並於同溫度下保持4小時之方法而進行。繼而，藉由自然冷卻而冷卻至60℃後，將複合碳材料2自爐中取出。

針對所獲得之複合碳材料2，藉由與上述相同之方法測定平均粒徑及BET比表面積。其結果為，平均粒徑為4.9 μm，BET比表面積為6.1 m²/g。源自煤系瀝青之碳質材料相對於人造石墨之質量比率為2%。

繼而，使用複合碳材料2作為負極活性物質而製造負極。

將複合碳材料2 80質量份、乙炔黑8質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)12質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速15 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用東機產業公司之E型黏度計TVE-35H對所獲得之塗敷液之黏度(ηb)及TI值進行測定。其結果為，黏度(ηb)為2,798 mPa·s，TI值為2.7。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度10 μm之電解銅箔之兩面，於乾燥溫度85℃下進行乾燥而獲得負極2。針對所獲得之負極2，使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件實施加壓。對於上述中所獲得之負極2之負極活性物質層之厚度，使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於負極2之任意10處進行測定，自所測得之厚度之平均值減去銅箔之厚度而求出。其結果為，負極2之負極活性物質層之厚度係每一單面為25 μm。

< 電解液之製備 >

使用碳酸乙二酯(EC)：碳酸甲酯乙酯(EMC)=33：67(體積比)之混

合溶劑作為有機溶劑，且使用以相對於全部電解液， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度比為75：25(莫耳比)，且 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度和成為1.2 mol/L之方式使各自之電解質鹽溶解所得之溶液作為非水系電解液。

此處所製備之電解液中之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度分別為0.9 mol/L及0.3 mol/L。

《實施例1》

<非水系鋰型蓄電元件之製作>

[蓄電元件之組裝、乾燥]

將所獲得之兩面負極1及兩面正極前驅體(組成a)切割成10 cm×10 cm(100 cm²)。最上表面與最下表面使用單面正極前驅體(組成a)，進而使用21塊兩面負極1與20塊兩面正極前驅體(組成a)，於負極與正極前驅體之間插入厚度15 μm之微多孔膜分隔件而進行積層。其後，利用超音波熔接，分別將負極端子與正極端子連接於負極與正極前驅體而製成電極積層體。將該電極積層體於溫度80℃、壓力50 Pa下且於乾燥時間60 hr之條件下進行真空乾燥。將乾燥之電極積層體於露點－45℃之乾燥環境下收納至包含鋁層壓包材之外裝體內，將電極端子部及底部之外裝體3於溫度180℃、密封時間20 sec、密封壓力1.0 MPa之條件下進行熱密封。

[蓄電元件之注液、含浸、密封]

於溫度25℃、露點－40℃以下之乾燥空氣環境下，將上述非水系電解液約80 g於大氣壓下注入至已收納至鋁層壓包材中之電極積層體，而形成鋰摻雜處理前之非水系鋰型蓄電元件。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，自常壓減壓至-87 kPa後，恢復至大氣壓，並靜置5分鐘。其後，將自常壓減壓至-87 kPa後，恢復至大氣壓之步驟反覆進行4

次後，將蓄電元件靜置15分鐘。進而，自常壓減壓至-91 kPa後，恢復至大氣壓。同樣地將進行減壓後恢復至大氣壓之步驟反覆進行合計7次(分別減壓至-95、-96、-97、-81、-97、-97、-97 kPa)。藉由以上之步驟，而使非水系電解液含浸至電極積層體中。

其後，將非水系鋰型蓄電元件放入至減壓密封機中，於已減壓至-95 kPa之狀態下，於180℃下以0.1 MPa之壓力密封10秒鐘，藉此將鋁層壓包材進行密封。

[鋰摻雜步驟]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，使用Toyo System公司製造之充電裝置(TOSCAT-3100U)，於25℃環境下，藉由如下方法進行初期充電，而對負極進行鋰摻雜，即以電流值0.5 A進行恆定電流充電直至達到電壓4.3 V後，繼而繼續進行4.3 V恆定電壓充電36小時。

[老化步驟]

將鋰摻雜後之非水系鋰型蓄電元件於25℃環境下，以0.5 A進行恆定電流放電直至達到電壓3.0 V後，進行3.0 V恆定電流放電1小時，藉此將電壓調整至3.0 V。繼而，將非水系鋰型蓄電元件於60℃之恆溫槽中保管48小時。

[排氣步驟]

對於老化後之非水系鋰型蓄電元件，於溫度25℃、露點-40℃之乾燥空氣環境下將鋁層壓包材之一部分開封。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，使用KNF公司製造之隔膜泵(N816.3KT.45.18)，以3分鐘自大氣壓減壓至-80 kPa後，以3分鐘恢復至大氣壓，將該步驟合計重複進行3次。其後，將非水系鋰型蓄電元件放入至減壓密封機中，減

壓至-90 kPa後，於200℃下以0.1 MPa之壓力密封10秒鐘，藉此將鋁層壓包材進行密封。

藉由以上之步驟，而完成至少2個非水系鋰型蓄電元件。

<非水系鋰型蓄電元件之評價>

上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件中，1個係實施下述之靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定及高負載充放電循環試驗。繼而，另一個係實施下述之正極之利用水銀壓入法之細孔分佈測定、正極剖面SEM-EDX測定及鋰化合物之定量。

[靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定]

針對上述步驟中所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為25℃之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而算出靜電電容F與25℃下之內部電阻 R_a ，而獲得 $R_a \cdot F$ 與能量密度E/V。將所獲得之結果示於表1。

[高負載充放電循環試驗]

針對上述步驟中所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為25℃之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而實施高負載充放電循環試驗，算出高負載充放電循環試驗後之常溫內部電阻 R_b ，而獲得 R_b/R_a 。將所獲得之結果示於表1。

[正極試樣之製備]

將所獲得之非水系鋰型蓄電元件於露點溫度-72℃之氬氣箱中進行拆解，將於兩面塗敷有正極活性物質層之正極切出10 cm×5 cm之大小，浸漬於30 g之碳酸二乙酯溶劑中，偶爾利用鑷子挪動正極，進行10分鐘洗

淨。繼而取出正極，於氬氣箱中進行5分鐘風乾，將正極浸漬於新準備之30 g之碳酸二乙酯溶劑中，藉由與上述相同之方法進行10分鐘洗淨。將正極自氬氣箱中取出，使用真空乾燥機(大和科學製造，DP33)，於溫度25℃、壓力1 kPa之條件下進行20小時乾燥，而獲得正極試樣。

[正極之利用水銀壓入法之細孔分佈測定]

自上述正極試樣切出大小4 cm×5 cm之小片，使用水銀測孔儀(麥克儀器公司製造之AutoPore IV9510型)，於細孔徑400 μm~0.01 μm之測定範圍內實施利用水銀壓入法之細孔分佈測定。藉由上述之方法而算出Vp，將所獲得之結果示於表1。又，將於細孔徑0.1 μm以上且100 μm以下之範圍內存在之具有Log微分細孔容積0.3 mL/g以上之峰值的波峰自細孔徑較小者起依序設為P1、P2，將峰頂位置之細孔徑及Log微分細孔容積一併示於表1。

[正極剖面SEM-EDX測定]

自正極試樣切出1 cm×1 cm之小片，使用日本電子製造之SM-09020CP，並使用氬氣，於加速電壓4 kV、光束直徑500 μm之條件下製作與正極試樣之面方向垂直之剖面。其後，於10 Pa之真空中，藉由濺鍍對表面塗佈金。繼而於以下所示之條件下，並於大氣曝露下，對所切出之正極表面之SEM、及EDX進行測定。

(SEM-EDX測定條件)

- ・測定裝置：Hitachi High-Technologies製造，電解發射型掃描式電子顯微鏡 FE-SEM S-4700
- ・加速電壓：10 kV
- ・發射電流：10 μA

- 測定倍率：2000倍
- 電子束入射角度：90°
- X射線取出角度：30°
- 空載時間：15%
- 分佈分析元素：C、O、F
- 測定像素數：256×256個像素
- 測定時間：60 sec.
- 累計次數：50次
- 以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度40%~60%之範圍內之方式對亮度及對比度進行調整。

(SEM-EDX之分析)

藉由使用圖像分析軟體(Image J)並利用上述之方法，對由上述測得之正極剖面SEM及EDX所獲得之圖像進行圖像分析，而算出 Y_1 及 Z_1 。將其結果示於表1。

[鋰化合物之定量]

將切成5 cm×5 cm之大小之正極試樣浸漬於甲醇中，對容器封蓋，並於25℃環境下靜置3天。其後取出正極，於120℃、5 kPa之條件下進行10小時真空乾燥。針對洗淨後之甲醇溶液，於預先製作有校準曲線之條件下對GC/MS進行測定，確認到碳酸二乙酯之存在量未達1%。繼而，於測定正極重量 M_0 後，使正極試樣含浸蒸餾水，對容器封蓋，於45℃環境下靜置3天。其後取出正極試樣，於150℃、3 kPa之條件下進行12小時真空乾燥。針對洗淨後之蒸餾水，於預先製作有校準曲線之條件下對GC/MS進行測定，確認到甲醇之存在量未達1%。其後，對正極重量 M_1 進行測定，

繼而使用刮勺、刷子、或毛刷將正極集電體上之活性物質層去除，之後對正極集電體之重量 M_2 進行測定。依據上述之方法，定量正極中之鋰化合物量 W 。將其結果示於表1。

《實施例2～28及比較例1～5》

將正極前驅體之正極活性物質、鋰化合物之種類及其平均粒徑、組成、負極、以及鋰摻雜步驟之電壓與時間分別如表1所示般進行設置，除此以外，以與實施例1相同之方式分別製作實施例2～28與比較例1～5之非水系鋰型蓄電元件，並進行各種評價。將所獲得之非水系鋰型蓄電元件之評價結果示於表1。

《比較例6》

<正極前驅體(組成d)之製造>

將活性碳1 87.5質量份、科琴黑3.0質量份、PVP(聚乙烷基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVDF(聚偏二氟乙烯)8.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速17 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度100℃下進行乾燥而獲得正極前驅體(組成d)。針對所獲得之正極前驅體，使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下實施加壓。

<非水系鋰型蓄電元件之製造及評價>

使用所獲得之正極前驅體(組成d)、與將負極活性物質每單位質量相當於211 mAh/g之金屬鋰箔貼附於負極2之負極活性物質層表面而成之負

極，除此以外，以與實施例1相同之方式實施非水系鋰型蓄電元件之組裝、注液、含浸及密封步驟。

繼而，作為鋰摻雜步驟，將上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件於環境溫度45℃之恆溫槽中保管72小時，使金屬鋰進行離子化並使之摻雜至負極2中。其後，針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，以與實施例1相同之方式實施老化步驟及排氣步驟，而製造2個非水系鋰型蓄電元件，並進行評價。將其結果示於表1。

將以上之結果集中示於以下之表1。

[表1]

表1

	正極前驅體			鋰修維	正極				非水系鋰型蓄電元件之特性										
	正極活性物質	鋰化合物	鋰化合物之平均粒徑(μm)		組成	負極	電壓(V)	時間(h)	Y ₁ (μm)	Z ₁ (μm)	W(wt%)	V _p (mL/g)	P1之細孔徑(μm)	P1之Log微分細孔容積(mL/g)	P2之細孔徑(μm)	P2之Log微分細孔容積(mL/g)	RαF(ΩF)	E/V(Wb/L)	Rb/Ra
實施例1	活性碳1	碳酸鋰	2.2	a	負極1	4.3	36	1.5	4.0	17.6	2.12	0.46	1.23	0.68	2.12	1.08	16	1.09	
實施例2	活性碳1	碳酸鋰	2.2	b	負極1	4.3	36	0.3	3.9	5.2	1.12	0.41	1.63	1.76	1.23	1.36	21	1.22	
實施例3	活性碳1	碳酸鋰	2.2	c	負極1	4.3	36	0.8	4.0	10.1	1.75	0.44	1.49	1.23	1.68	1.47	19	1.12	
實施例4	活性碳1	碳酸鋰	2.2	b	負極2	4.5	24	0.2	4.0	2.8	0.92	0.41	1.52	1.92	0.82	2.14	26	1.17	
實施例5	活性碳1	碳酸鋰	2.2	b	負極2	4.5	12	0.5	3.9	5.7	0.75	0.37	1.75	1.45	0.68	2.21	28	1.38	
實施例6	活性碳2	碳酸鋰	2.2	b	負極2	4.5	24	0.2	6.9	1.7	1.32	0.99	2.31	1.78	1.03	1.83	31	1.34	
實施例7	活性碳2	碳酸鋰	2.2	a	負極1	4.3	36	0.4	7.0	4.8	2.45	0.95	1.64	1.67	3.12	0.75	24	1.25	
實施例8	活性碳2	碳酸鋰	1.5	a	負極1	4.3	36	0.2	7.1	4.6	2.71	0.88	2.52	1.21	1.74	0.59	23	1.23	
實施例9	活性碳2	碳酸鋰	1.5	b	負極2	4.5	24	0.1	6.9	1.4	1.16	0.91	1.34	1.28	0.92	1.67	36	1.19	
實施例10	活性碳2	碳酸鋰	4.1	a	負極2	4.5	36	1.5	7.0	13.5	2.67	1.05	1.06	2.41	2.89	1.15	23	1.28	
實施例11	活性碳2	碳酸鋰	4.1	a	負極2	4.5	12	2.7	6.8	35.2	1.06	1.01	1.12	1.39	0.62	1.98	22	1.81	
實施例12	活性碳2	碳酸鋰	4.1	b	負極2	4.5	36	1.2	6.8	6.2	2.34	1.12	1.36	2.74	2.42	1.28	27	1.34	
實施例13	活性碳2	氮化鋰	4.1	b	負極2	4.5	36	1.4	7.1	7.0	2.23	1.19	1.45	2.47	2.19	2.03	26	1.63	
實施例14	活性碳2	氮氧化鋰	4.1	b	負極2	4.5	36	1.3	6.9	6.8	2.12	1.24	1.23	2.45	2.23	2.23	27	1.72	
實施例15	活性碳2	碳酸鋰	5.8	b	負極2	4.5	36	3.4	7.0	8.1	2.11	1.24	1.51	2.12	2.14	1.45	26	1.37	
實施例16	活性碳2	碳酸鋰	9.2	a	負極2	4.5	12	7.3	7.1	44.2	1.11	1.09	1.63	1.72	0.73	1.85	22	1.45	
實施例17	活性碳2	碳酸鋰	9.2	b	負極2	4.5	36	3.4	6.9	9.6	1.76	1.17	1.78	4.89	1.90	1.59	23	1.4	
實施例18	活性碳2	碳酸鋰	12	b	負極2	4.5	36	3.9	7.1	11.7	1.37	1.2	1.97	6.81	1.79	1.78	21	1.45	
實施例19	活性碳2	碳酸鋰	17	c	負極2	4.5	36	7.9	7.0	18.2	1.69	1.23	1.62	7.96	1.32	1.89	21	1.58	
實施例20	活性碳2	碳酸鋰	22	c	負極2	4.5	36	10.8	7.1	20.6	1.52	1.28	1.63	10.16	1.15	2.04	20	1.67	
實施例21	活性碳2	碳酸鋰	28	c	負極2	4.5	36	15.7	6.8	23.9	1.32	1.34	1.73	11.41	0.98	2.31	19	1.75	
實施例22	活性碳2	碳酸鋰	35	c	負極2	4.5	36	22.1	6.9	26.6	1.14	1.39	1.86	11.12	0.71	2.78	17	1.82	
實施例23	活性碳2	碳酸鋰	48	c	負極2	4.5	36	35.2	7.0	30.1	1.02	1.45	1.98	10.27	0.58	2.91	16	1.91	
實施例24	活性碳3	碳酸鋰	4.1	a	負極2	4.5	36	1.8	17.4	15.6	2.13	1.11	2.26	2.24	1.05	1.23	22	1.37	
實施例25	活性碳3	碳酸鋰	12	b	負極2	4.5	36	4.2	17.2	12.1	1.01	2.47	1.83	7.13	1.42	1.97	20	1.58	
實施例26	活性碳3	碳酸鋰	35	c	負極2	4.5	36	25.8	17.3	27.9	0.79	2.79	1.41	8.37	0.59	2.88	16	1.87	
實施例27	活性碳4	碳酸鋰	2.2	b	負極2	4.5	24	0.1	2.5	2.1	1.01	0.32	1.31	1.99	0.87	1.76	30	1.12	
實施例28	活性碳4	碳酸鋰	2.2	b	負極2	4.5	12	0.3	2.5	4.1	0.85	0.29	1.49	1.52	0.74	1.87	32	1.29	
比較例1	活性碳1	碳酸鋰	0.3	a	負極1	4.3	36	0.05	4.1	0.7	3.05	0.15	6.10	-	-	1.15	12	2.23	
比較例2	活性碳2	碳酸鋰	0.3	a	負極1	4.3	36	0.03	7.0	0.8	3.56	0.21	5.90	-	-	0.89	13	2.04	
比較例3	活性碳3	碳酸鋰	12	a	負極2	4.5	3	10.4	17.4	50.5	0.65	1.42	0.45	2.56	0.89	3.06	17	3.15	
比較例4	活性碳1	碳酸鋰	58	c	負極1	4.3	36	44.1	4.0	35.1	0.61	0.38	0.81	12.1	0.39	3.19	12	2.89	
比較例5	活性碳3	碳酸鋰	58	c	負極2	4.5	36	42.6	17.3	33.6	0.68	2.91	0.95	13.5	0.45	3.35	14	2.24	
比較例6	活性碳1	無	-	d	負極2	-	-	-	4.0	0.0	0.59	0.45	0.72	-	-	3.12	19	3.23	

根據實施例1~28及比較例1~6之對比可知，若正極之細孔分佈具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內存在1個以上，且細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內之總累計細孔容積 V_p 為0.7 mL/g以上且3.0 mL/g以下，則 $R_a \cdot F$ 較小(內部電阻較低，即輸入輸出特性較高)，且能量密度 E/V 較高，進而 R_b/R_a 亦較小，而蓄電元件具有優異之高負載充放電循環特性。認為該等之原因在於：於實施例中，因於正極內部形成有正極前驅體所含有之鋰化合物於鋰摻雜步驟中氧化分解後所殘留之空孔，故而鋰離子傳導性變得良好，而發揮降低內部電阻之作用，並且因於正極內部形成有能夠保持電解液之良好之空孔，故而於高負載充放電循環中會自形成於正極活性物質附近之空孔內之電解液隨時供給離子。

以下，對第二實施形態具體地進行說明。

<正極前驅體之製造>

使用表2所示之正極活性物質及鋰化合物，藉由與上述相同之方法製造正極前驅體(組成a、b、及c)。

《實施例29》

<非水系鋰型蓄電元件之製作>

[蓄電元件之組裝、乾燥]

將上述中所獲得之兩面負極1、兩面正極前驅體(組成a)、及單面正極前驅體(組成a)切割成10 cm×10 cm(100 cm²)。最上表面與最下表面使用單面正極前驅體(組成a)，進而使用21塊兩面負極1與20塊兩面正極前驅體(組成a)，於負極與正極前驅體之間插入厚度15 μm 之微多孔膜分隔件而進行積層。利用超音波熔接，分別將負極端子與正極端子連接於負極與正極

前驅體而獲得電極積層體。將該電極積層體於溫度80℃、壓力50 Pa下且於乾燥時間60 hr之條件下進行真空乾燥。將乾燥之電極積層體於露點-45℃之乾燥環境下收納至包含鋁層壓包材之外裝體內，將電極端子部及底部之外裝體3於溫度180℃、密封時間20 sec、密封壓力1.0 MPa之條件下進行熱密封。

[蓄電元件之注液、含浸、密封]

於溫度25℃、露點-40℃以下之乾燥空氣環境下，將與實施例1同樣之非水系電解液約80 g於大氣壓下注入至已收納至鋁層壓包材中之電極積層體，而形成鋰摻雜處理前之非水系鋰型蓄電元件。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，自常壓減壓至-87 kPa後，恢復至大氣壓，並靜置5分鐘。將自常壓減壓至-87 kPa後，恢復至大氣壓之操作反覆進行4次後，將蓄電元件靜置15分鐘。自常壓減壓至-91 kPa後，恢復至大氣壓。同樣地將進行減壓後恢復至大氣壓之操作反覆進行合計7次(自常壓分別減壓至-95、-96、-97、-81、-97、-97、及-97 kPa)。藉由以上之順序，而使非水系電解液含浸至電極積層體中。

其後，將收納有含浸有非水系電解液之電極積層體之外裝體放入至減壓密封機中，於已減壓至-95 kPa之狀態下，於180℃下以0.1 MPa之壓力密封10秒鐘，藉此將鋁層壓包材進行密封，而獲得非水系鋰型蓄電元件。

[鋰摻雜]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，使用Toyo System公司製造之充放電裝置(TOSCAT-3100U)，於35℃環境下以電流值0.5 A進行恆定電流充電直至達到電壓4.3 V後，接著將4.3 V下之恆定電壓充電持續36小時，

藉由該方法進行初期充電，而對負極進行鋰摻雜。

[老化]

將鋰摻雜後之非水系鋰型蓄電元件於25℃環境下以0.5 A進行恆定電流放電直至達到電壓3.0 V後，進行3.0 V下之恆定電流放電1小時，藉此將電壓調整至3.0 V。繼而，將非水系鋰型蓄電元件於50℃之恆溫槽中保管60小時。

[排氣]

於溫度25℃、露點－40℃之乾燥空氣環境下，將老化後之非水系鋰型蓄電元件之鋁層壓包材之一部分進行開封。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，使用KNF公司製造之隔膜泵(N816.3KT.45.18)，以3分鐘自大氣壓減壓至-80 kPa後，以3分鐘恢復至大氣壓，將該步驟合計重複進行3次。將非水系鋰型蓄電元件放入至減壓密封機中，減壓至-90 kPa後，於200℃下以0.1 MPa之壓力密封10秒鐘，藉此將鋁層壓包材進行密封。

藉由以上之順序而完成至少2個非水系鋰型蓄電元件。

<非水系鋰型蓄電元件之評價>

上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件中，1個係實施下述之靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定及高負載充放電循環試驗。另一個係實施下述之正極剖面、表面之SEM及SEM-EDX測定、以及鋰化合物之定量。

[靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為25℃之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而算出靜電電容F與25℃下之內部電阻

R_a ，而獲得 $R_a \cdot F$ 與能量密度 E/V 。將所獲得之結果示於表2。

[高負載充放電循環試驗]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為 25°C 之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而實施高負載充放電循環試驗，算出高負載充放電循環試驗後之常溫內部電阻 R_b ，而獲得 R_b/R_a 。將所獲得之結果示於表2。

[正極試樣之製備]

將所獲得之非水系鋰型蓄電元件於露點溫度 -72°C 之氬氣箱中進行拆解，將於兩面塗敷有正極活性物質層之正極切出 $10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 之大小。將所切出之正極浸漬於30 g之碳酸二乙酯溶劑中，偶爾利用鑷子挪動正極，進行10分鐘洗淨。取出已洗淨之正極，於氬氣箱中進行5分鐘風乾，將正極浸漬於新準備之30 g之碳酸二乙酯溶劑中，藉由與上述相同之方法進行10分鐘洗淨。將正極自氬氣箱中取出，使用真空乾燥機(大和科學製造，DP33)，於溫度 25°C 、壓力1 kPa之條件下進行20小時乾燥，而獲得正極試樣。

[正極剖面SEM及SEM-EDX測定]

自上述正極試樣切出 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 之小片，使用日本電子製造之SM-09020CP，並使用氬氣，於加速電壓4 kV、光束直徑 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之條件下製作與正極試樣之面方向垂直之剖面。於10 Pa之真空中，藉由濺鍍對表面塗佈金。繼而於以下所示之條件下，並於大氣曝露下，對所切出之正極剖面之SEM、及SEM-EDX進行測定。

(SEM測定條件)

- ・測定裝置：Hitachi High-Technologies製造，電解發射型掃描式電子顯微鏡 FE-SEM SU8220(使用Lower檢測器作為檢測器)

- ・加速電壓：1 kV

- ・測定倍率：2000倍

(SEM之分析)

藉由使用圖像分析軟體(Image J)並利用上述之方法，對由上述測得之正極剖面SEM獲得之圖像進行圖像分析，而算出 A_1 、 $B_1/4C_1$ 及 X_1 。將其結果示於表2。

(SEM-EDX測定條件)

- ・測定裝置：Hitachi High-Technologies製造，電解發射型掃描式電子顯微鏡 FE-SEM S-4700

- ・加速電壓：10 kV

- ・發射電流：10 μ A

- ・測定倍率：2000倍

- ・電子束入射角度：90°

- ・X射線取出角度：30°

- ・空載時間：15%

- ・分佈分析元素：C、O、F

- ・測定像素數：256×256個像素

- ・測定時間：60 sec.

- ・累計次數：50次

- ・以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度40%～60%之範圍內之方式對亮度及對比度進行調整。

(SEM-EDX之分析)

藉由使用圖像分析軟體(Image J)並利用上述之方法對由上述測得之正極剖面SEM-EDX獲得之圖像進行圖像分析，而算出 Y_1 、 Z_1 及 A_3 。將其結果示於表2。根據SEM圖像，亦對鋰化合物之周圍有無空隙進行調查，將其結果示於表2。

[正極表面SEM-EDX測定]

自正極試樣切出1 cm×1 cm之小片，於10 Pa之真空中藉由濺鍍對表面塗佈金。藉由與上述之正極剖面同樣之方法，於大氣曝露下對正極表面之SEM-EDX進行測定。

藉由使用圖像分析軟體(Image J)並利用上述之方法，對由所獲得之正極表面之SEM-EDX獲得之圖像進行圖像分析，而算出 A_2 。將其結果示於表2。

[鋰化合物之定量]

將切成5 cm×5 cm之大小之正極試樣浸漬於甲醇中，對容器封蓋，並於25℃環境下靜置3天。其後取出正極，於120℃、5 kPa之條件下進行10小時真空乾燥。針對洗淨後之甲醇溶液，於預先製作有校準曲線之條件下對GC/MS進行測定，確認到碳酸二乙酯之存在量未達1%。繼而，於測定正極重量 M_0 後，使正極試樣含浸蒸餾水，對容器封蓋，於45℃環境下靜置3天。其後取出正極試樣，於150℃、3 kPa之條件下進行12小時真空乾燥。針對洗淨後之蒸餾水，於預先製作有校準曲線之條件下對GC/MS進行測定，確認到甲醇之存在量未達1%。對正極重量 M_1 進行測定，繼而使用刮勺、刷子、或毛刷將正極集電體上之活性物質層去除，之後對正極集電體之重量 M_2 進行測定。依據上述之方法，定量正極中之鋰化合物量

W。將其結果示於表2。

《實施例30～56及比較例7～11》

將正極前驅體之正極活性物質、鋰化合物之種類及其平均粒徑、組成、負極、以及鋰摻雜之電壓與時間分別如表2所示般進行設置，除此以外，以與實施例29相同之方式分別製作實施例30～56及比較例7～11之非水系鋰型蓄電元件，並進行各種評價。將所獲得之非水系鋰型蓄電元件之評價結果示於表2。

《比較例12》

<正極前驅體(組成d)之製造>

將活性碳1 87.5質量份、科琴黑3.0質量份、PVP(聚乙烯基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)8.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速17m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度100℃下進行乾燥而獲得正極前驅體。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下對所獲得之正極前驅體進行加壓，而獲得正極前驅體(組成d)。

<非水系鋰型蓄電元件之製造、評價>

使用所獲得之正極前驅體(組成d)、與將負極活性物質之每單位質量相當於211 mAh/g之金屬鋰箔貼附於負極2之負極活性物質層表面而成之負極，除此以外，以與實施例29相同之方式實施非水系鋰型蓄電元件之組裝及注液、含浸、以及密封。

繼而，作為鋰摻雜，將上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件於環境溫度45℃之恆溫槽中保管72小時，使金屬鋰進行離子化並使之摻雜至負極2中。針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，以與實施例29相同之方式進行老化、及排氣，而製造至少2個非水系鋰型蓄電元件，並以與實施例29相同之方式進行評價。將其結果示於表2。

[表2]

表2

	正極前驅體				鋰參雜		正極										非水系鋰型蓄電元件之特性			
	正極活性物質		鋰化合物	鋰化合物之平均粒徑(μm)	組成	負極	電壓(V)	時間(h)	A ₁ (%)	B ₁ /4C ₁	A ₂ (%)	A ₃ (%)	X ₁ (μm)	Y ₁ (μm)	Z ₁ (μm)	W(wt%)	鋰化合物之固圍之空隙	RαF(ΩF)	E/V(Wh/L)	Rb/Ra
實施例29	活性碳1	碳酸鋰	2.4	a	負極1	4.3	36	41.2	2.45	78.2	38.3	2.3	1.4	3.9	17.2	有	1.06	16	1.08	
實施例30	活性碳1	碳酸鋰	2.4	b	負極1	4.3	36	25.2	1.78	69.2	29.7	1.7	0.3	4.0	4.8	有	1.33	22	1.21	
實施例31	活性碳1	碳酸鋰	2.4	c	負極1	4.3	36	34.5	2.21	72.6	33.5	2.0	0.7	3.9	9.9	有	1.43	19	1.13	
實施例32	活性碳1	碳酸鋰	2.4	b	負極2	4.5	24	18.4	1.56	62.1	23.5	1.5	0.2	4.0	2.7	有	2.12	25	1.18	
實施例33	活性碳1	碳酸鋰	2.4	b	負極2	4.5	12	11.8	1.19	55.2	18.2	1.1	0.4	3.9	5.6	有	2.18	28	1.36	
實施例34	活性碳2	碳酸鋰	2.4	b	負極2	4.5	24	28.4	2.24	85.2	48.3	1.8	0.2	6.8	1.6	有	1.78	31	1.34	
實施例35	活性碳2	碳酸鋰	2.4	a	負極1	4.3	36	49.5	3.14	89.3	51.2	2.1	0.3	7.1	4.7	有	0.73	23	1.26	
實施例36	活性碳2	碳酸鋰	1.6	a	負極1	4.3	36	53.6	3.25	94.7	56.2	1.2	0.2	7.0	4.4	有	0.56	22	1.21	
實施例37	活性碳2	碳酸鋰	1.6	b	負極2	4.5	24	22.3	1.84	85.4	47.5	1.3	0.1	6.9	1.3	有	1.62	37	1.17	
實施例38	活性碳2	碳酸鋰	4.5	a	負極2	4.5	36	58.1	3.14	92.4	55.3	3.8	1.6	7.0	13.3	有	1.12	24	1.26	
實施例39	活性碳2	碳酸鋰	4.5	a	負極2	4.5	12	13.9	1.31	46.2	14.5	3.2	2.9	6.8	33.6	有	1.95	23	1.80	
實施例40	活性碳2	碳酸鋰	4.5	b	負極2	4.5	36	43.2	1.93	91.3	57.2	3.9	1.4	6.9	5.9	有	1.24	27	1.33	
實施例41	活性碳2	氧化鋰	4.5	b	負極2	4.5	36	42.3	1.88	90.4	55.2	3.7	1.5	7.1	6.8	有	2.01	26	1.61	
實施例42	活性碳2	氮氧化鋰	4.5	b	負極2	4.5	36	41.8	1.81	88.4	53.7	3.6	1.4	7.0	6.6	有	2.18	28	1.72	
實施例43	活性碳2	碳酸鋰	6.1	b	負極2	4.5	36	37.5	1.88	87.2	49.6	4.7	3.3	6.9	7.9	有	1.41	27	1.35	
實施例44	活性碳2	碳酸鋰	9.1	a	負極2	4.5	12	22.6	2.23	61.6	31.2	4.9	7.4	7.1	43.1	有	1.86	23	1.41	
實施例45	活性碳2	碳酸鋰	9.1	b	負極2	4.5	36	31.5	1.81	84.5	42.1	5.8	5.1	7.0	10.1	有	1.58	23	1.37	
實施例46	活性碳2	碳酸鋰	13	b	負極2	4.5	36	26.2	1.74	79.2	34.6	7.2	7.0	7.1	10.8	有	1.75	22	1.41	
實施例47	活性碳2	碳酸鋰	18	c	負極2	4.5	36	30.7	1.61	73.8	30.2	9.2	10.2	7.0	17.8	有	1.85	21	1.52	
實施例48	活性碳2	碳酸鋰	23	c	負極2	4.5	36	28.1	1.52	69.1	25.1	11.3	12.6	6.9	20.2	有	2.01	20	1.62	
實施例49	活性碳2	碳酸鋰	29	c	負極2	4.5	36	25.7	1.43	63.6	20.8	13.6	16.3	6.8	22.7	有	2.27	20	1.69	
實施例50	活性碳2	碳酸鋰	34	c	負極2	4.5	36	23.5	1.32	58.1	16.3	17.2	22.5	7.0	25.1	有	2.71	18	1.78	
實施例51	活性碳2	碳酸鋰	47	c	負極2	4.5	36	21.4	1.12	53.8	12.5	19.8	33.1	7.1	28.3	有	2.83	17	1.90	
實施例52	活性碳3	碳酸鋰	4.5	a	負極2	4.5	36	32.4	2.53	86.6	54.7	4.3	1.9	17.6	15.2	有	1.21	22	1.34	
實施例53	活性碳3	碳酸鋰	13	b	負極2	4.5	36	18.1	1.34	77.3	32.8	8.1	4.5	17.4	11.9	有	1.92	21	1.55	
實施例54	活性碳3	碳酸鋰	34	c	負極2	4.5	36	15.2	1.08	55.3	15.2	19.3	23.2	17.2	25.2	有	2.81	16	1.82	
實施例55	活性碳4	碳酸鋰	2.4	b	負極2	4.5	24	20.2	1.81	57.4	20.2	1.7	0.1	2.5	2.0	有	1.74	29	1.13	
實施例56	活性碳4	碳酸鋰	2.4	b	負極2	4.5	12	13.2	1.36	51.1	13.5	1.3	0.3	2.5	4.3	有	1.85	32	1.31	
比較例7	活性碳1	碳酸鋰	0.3	a	負極1	4.3	36	60.3	3.53	88.6	43.6	0.6	0.04	4.2	0.6	有	1.14	12	2.19	
比較例8	活性碳2	碳酸鋰	0.3	a	負極1	4.3	36	65.1	3.71	99.1	61.4	1.1	0.03	6.9	0.7	有	0.89	14	2.01	
比較例9	活性碳3	碳酸鋰	13	a	負極2	4.5	3	9.5	0.98	37.3	9.6	3.6	10.8	17.6	50.3	有	3.08	17	3.12	
比較例10	活性碳1	碳酸鋰	59	c	負極1	4.3	36	8.2	0.95	32.5	7.9	28.2	45.2	4.1	33.2	有	3.18	12	2.82	
比較例11	活性碳3	碳酸鋰	59	c	負極2	4.5	36	9.3	0.91	39.1	8.3	32.1	43.6	17.5	32.5	有	3.27	13	2.21	
比較例12	活性碳1	無	-	d	負極2	-	-	7.3	0.93	14.2	2.7	0.4	-	4.0	0.0	-	3.07	20	3.21	

根據實施例29～56及比較例7～12之對比可知，若正極活性物質層之剖面SEM中之面積 $0.2\ \mu\text{m}^2$ 以上且 $250\ \mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 係正極活性物質層之每單位面積為10%以上且60%以下，則 $R_a \cdot F$ 較小(內部電阻較低，即輸入輸出特性較高)，且能量密度 E/V 較高，進而 R_b/R_a 亦較小，而蓄電元件具有優異之高負載充放電循環特性。雖不受理論所限定，但認為該等之原因在於：於實施例中，正極前驅體所含有之鋰化合物於鋰摻雜中氧化分解，藉此於正極內部形成空孔，因此鋰離子傳導性變良好，而內部電阻降低，並且因於正極內部形成有能夠保持電解液之良好之空孔，故而於高負載充放電循環中會自形成於正極活性物質附近之空孔內之電解液隨時供給離子。

以下，對第三實施形態具體地進行說明。

<正極活性物質之製備>

[活性碳5之製備]

將已破碎之椰子殼碳化物於小型碳化爐內並於氮氣環境下以 550°C 進行3小時碳化處理而獲得碳化物。將所獲得之碳化物放入至活化爐內，將 $1\ \text{kg/h}$ 之水蒸汽於利用預熱爐進行加溫之狀態下導入至上述活化爐內，歷時6小時升溫至 800°C 而進行活化。取出活化後之碳化物，於氮氣環境下進行冷卻，而獲得經活化之活性碳。將所獲得之活性碳進行10小時流水洗淨後進行脫水，於保持為 115°C 之電氣乾燥機內進行10小時乾燥後，利用球磨機進行1小時粉碎，藉此獲得活性碳5。

針對該活性碳5，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為 $8.8\ \mu\text{m}$ 。使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其

結果為，BET比表面積為 $1880 \text{ m}^2/\text{g}$ ，中孔量(V_1)為 0.33 cc/g ，微孔量(V_2)為 0.80 cc/g ， $V_1/V_2=0.41$ 。

[活性碳6之製備]

將酚樹脂於氮氣環境下，於煅燒爐中，於 600°C 下碳化處理2小時後，利用球磨機進行粉碎，進行分級而獲得平均粒徑 $3.5 \text{ }\mu\text{m}$ 之碳化物。將該碳化物與KOH以質量比1：4進行混合，於氮氣環境下，於煅燒爐中以 800°C 進行1小時加熱而進行活化，而獲得經活化之活性碳。將所獲得之活性碳於已調整至濃度 2 mol/L 之稀鹽酸中進行1小時攪拌洗淨後，利用蒸餾水進行煮沸洗淨直至pH值穩定於5～6之間之後，進行乾燥，藉此獲得活性碳6。

針對該活性碳6，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為 $3.4 \text{ }\mu\text{m}$ 。使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為 $2612 \text{ m}^2/\text{g}$ ，中孔量(V_1)為 0.94 cc/g ，微孔量(V_2)為 1.41 cc/g ，且 $V_1/V_2=0.67$ 。

[活性碳7之製備]

將酚樹脂於氮氣環境下，於煅燒爐中，於 580°C 下碳化處理2小時後，利用球磨機進行粉碎，進行分級而獲得平均粒徑 $6.8 \text{ }\mu\text{m}$ 之碳化物。將該碳化物與KOH以質量比1：5進行混合，於氮氣環境下，於煅燒爐中，於 800°C 下加熱1小時而進行活化，而獲得經活化之活性碳。將所獲得之活化物於已調整至濃度 2 mol/L 之稀鹽酸中進行1小時攪拌洗淨後，利用蒸餾水進行煮沸洗淨直至pH值穩定於5～6之間之後，進行乾燥，藉此獲得活性碳7。

針對該活性碳7，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為 $6.7\ \mu\text{m}$ 。使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為 $3328\ \text{m}^2/\text{g}$ ，中孔量(V_1)為 $1.55\ \text{cc/g}$ ，微孔量(V_2)為 $2.01\ \text{cc/g}$ ， $V_1/V_2=0.77$ 。

[活性碳8之製備]

將酚樹脂於氮氣環境下，於煅燒爐中，於 600°C 下碳化處理2小時後，利用球磨機進行粉碎，進行分級而獲得平均粒徑 $2.0\ \mu\text{m}$ 之碳化物。將該碳化物與KOH以質量比1：4進行混合，於氮氣環境下，於煅燒爐中以 800°C 進行1小時加熱而進行活化，而獲得經活化之活性碳。將所獲得之活性碳於已調整至濃度 $2\ \text{mol/L}$ 之稀鹽酸中進行1小時攪拌洗淨後，利用蒸餾水進行煮沸洗淨直至pH值穩定於5～6之間之後，進行乾燥，藉此獲得活性碳8。

針對該活性碳8，使用島津製作所公司製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置(SALD-2000J)測定平均粒徑，結果為 $1.8\ \mu\text{m}$ 。使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)測定細孔分佈。其結果為，BET比表面積為 $2705\ \text{m}^2/\text{g}$ ，中孔量(V_1)為 $0.91\ \text{cc/g}$ ，微孔量(V_2)為 $1.43\ \text{cc/g}$ ， $V_1/V_2=0.64$ 。

<正極前驅體之製造>

[正極前驅體(組成b)之製造]

使用上述中所獲得之活性碳1及5～8中之任一種作為正極活性物質，利用下述方法製造正極前驅體(組成b)。

將活性碳1及5～8中之任一種60.0質量份、作為鋰化合物之表3所示

之平均粒徑之碳酸鋰、氧化鋰、或氫氧化鋰27.5質量份、科琴黑3.0質量份、PVP(聚乙烷基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)8.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速17.0 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度100℃下進行乾燥而獲得正極前驅體。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下對所獲得之正極前驅體進行加壓。任意地調整塗敷量，藉此獲得正極活性物質層之厚度每一單面分別為20～100 μm 之正極前驅體。正極活性物質層之厚度係使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於任意之10處進行測定，自所測得之厚度之平均值減去鋁箔之厚度而求出。

[正極前驅體(組成e)之製造]

使用上述中所獲得之活性碳1及5～7中之任一種作為正極活性物質，利用下述方法製造正極前驅體(組成e)。

將活性碳1及5～7中之任一種32.0質量份、作為鋰化合物之平均粒徑5.2 μm 之碳酸鋰55.0質量份、乙炔黑3.0質量份、及PTFE(聚四氟乙烯)10.0質量份進行混合，將所獲得之混合物進行加壓成形而製作正極片。使用導電性糊狀物將所製作之正極片接著於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於170℃下進行10小時真空乾燥。任意地調整單位面積重量，藉此獲得正極活性物質層之厚度每一單面分別為150～250 μm 之正極前驅體。正極活性物質層之厚度係使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於任意之10處進行測定，自所測得之厚度之平均

值減去鋁箔之厚度而求出。

<負極之製備>

[負極3之製備]

使用上述中所獲得之複合碳材料1作為負極活性物質，以下述方式製造負極3。

將複合碳材料1 85質量份、乙炔黑10質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)5質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速15 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用東機產業公司之E型黏度計TVE-35H對所獲得之塗敷液之黏度(ηb)及TI值進行測定。其結果為，黏度(ηb)為2,789 mPa·s，TI值為4.3。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度10 μm 之電解銅箔之兩面，於乾燥溫度85℃下進行乾燥而獲得負極3。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下對所獲得之負極3進行加壓。對於上述中所獲得之負極3之負極活性物質層之厚度，使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於負極3之任意10處進行測定，自所測得之厚度之平均值減去銅箔之厚度而求出。其結果為，負極3之負極活性物質層之厚度係每一單面為100 μm 。

[負極4之製備]

使用上述中所獲得之複合碳材料2作為負極活性物質，以下述方式製造負極4。

將複合碳材料2 80質量份、乙炔黑8質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)12質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司

製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速15 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用東機產業公司之E型黏度計TVE-35H對所獲得之塗敷液之黏度(ηb)及TI值進行測定。其結果為，黏度(ηb)為2,798 mPa·s，TI值為2.7。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度10 μm 之電解銅箔之兩面，於乾燥溫度85℃下進行乾燥而獲得負極4。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下對所獲得之負極4進行加壓。對於上述中所獲得之負極4之負極活性物質層之厚度，使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於負極4之任意10處進行測定，自所測得之厚度之平均值減去銅箔之厚度而求出。其結果為，負極4之負極活性物質層之厚度每一單面為35 μm 。

《實施例57》

<非水系鋰型蓄電元件之製作>

[蓄電元件之組裝、乾燥]

將所獲得之兩面正極前驅體(活性碳1、組成b、正極活性物質層之厚度每一單面為25 μm)、兩面負極4、及單面正極前驅體(活性碳1、組成b、正極活性物質層之厚度每一單面為25 μm)切割成10 cm×10 cm(100 cm²)。最上表面與最下表面使用單面正極前驅體，進而使用21塊兩面負極4與20塊兩面正極前驅體，於負極與正極前驅體之間插入厚度15 μm 之微多孔膜分隔件而進行積層。利用超音波熔接，分別將負極端子與正極端子連接於負極與正極前驅體而製成電極積層體。將該電極積層體於溫度80℃、壓力50 Pa下且於乾燥時間60 hr之條件下進行真空乾燥。將乾燥之電極積層體於露點-45℃之乾燥環境下收納至包含鋁層壓包材之外裝體內，

將電極端子部及底部之外裝體3於溫度180℃、密封時間20 sec、密封壓力1.0 MPa之條件下進行熱密封。

[蓄電元件之注液、含浸、密封]

於溫度25℃、露點－40℃以下之乾燥空氣環境下，將與實施例1同樣之非水系電解液約80 g於大氣壓下注入至已收納至鋁層壓包材中之電極積層體，而形成鋰摻雜處理前之非水系鋰型蓄電元件。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，自常壓減壓至-87 kPa後，恢復至大氣壓，並靜置5分鐘。將自常壓減壓至-87 kPa後，恢復至大氣壓之操作反覆進行4次後，將蓄電元件靜置15分鐘。自常壓減壓至-91 kPa後，恢復至大氣壓。同樣地將進行減壓後恢復至大氣壓之操作反覆進行合計7次(自常壓分別減壓至-95、-96、-97、-81、-97、-97、及-97 kPa)。藉由以上之順序而使非水系電解液含浸至電極積層體。

其後，將收納有含浸有非水系電解液之電極積層體之外裝體放入至減壓密封機中，於已減壓至-95 kPa之狀態下，於180℃下以0.1 MPa之壓力密封10秒鐘，藉此將鋁層壓包材進行密封，而獲得非水系鋰型蓄電元件。

[鋰摻雜]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，使用Toyo System公司製造之充電裝置(TOSCAT-3100U)，於55℃環境下以電流值0.5 A進行恆定電流充電直至達到電壓4.5 V後，接著將4.5 V下之恆定電壓充電持續1小時，藉由該方法而進行初期充電，而對負極進行鋰摻雜。

[老化]

將鋰摻雜後之非水系鋰型蓄電元件於25℃環境下以0.5 A進行恆定電

流放電直至達到電壓3.0 V後，進行3.0 V下之恆定電流放電1小時，藉此將電壓調整至3.0 V。繼而，將非水系鋰型蓄電元件於60℃之恆溫槽中保管12小時。

[排氣]

對於老化後之非水系鋰型蓄電元件，於溫度25℃、露點-40℃之乾燥空氣環境下將鋁層壓包材之一部分開封。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，使用KNF公司製造之隔膜泵(N816.3KT.45.18)，以3分鐘自大氣壓減壓至-80 kPa後，以3分鐘恢復至大氣壓，將該步驟合計重複進行3次。將非水系鋰型蓄電元件放入至減壓密封機中，減壓至-90 kPa後，於200℃下以0.1 MPa之壓力密封10秒鐘，藉此將鋁層壓包材進行密封。

藉由以上之順序而完成至少2個非水系鋰型蓄電元件。

<非水系鋰型蓄電元件之評價>

於上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件中，1個係實施下述之靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定及高負載充放電循環試驗。另一個係實施下述之正極之利用氣體吸附法之細孔分佈測定、正極之利用水銀壓入法之細孔分佈測定、正極剖面SEM-EDX測定及鋰化合物之定量。

[靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為25℃之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而算出靜電電容F與25℃下之內部電阻 R_a ，而獲得 $R_a \cdot F$ 與能量密度E/V。將所獲得之結果示於表4。

[高負載充放電循環試驗]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為 25°C 之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V ， 360 A)，藉由上述之方法而實施高負載充放電循環試驗，算出高負載充放電循環試驗後之常溫內部電阻 R_b ，而獲得 R_b/R_a 。將所獲得之結果示於表4。

[正極試樣之製備]

將所獲得之非水系鋰型蓄電元件於露點溫度 -72°C 之氬氣箱中進行拆解，將於兩面塗敷有正極活性物質層之正極切成 $10\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 之大小。將所切出之正極浸漬於 30 g 之碳酸二乙酯溶劑中，偶爾利用鑷子挪動正極，進行10分鐘洗淨。將經洗淨之正極取出，於氬氣箱中進行5分鐘風乾，將正極浸漬於新準備之 30 g 之碳酸二乙酯溶劑中，藉由與上述相同之方法進行10分鐘洗淨。將正極自氬氣箱中取出，使用真空乾燥機(大和科學製造，DP33)，於溫度 25°C 、壓力 1 kPa 之條件下乾燥20小時，而獲得正極試樣。

[正極之利用氣體吸附法之細孔分佈測定]

(氮氣吸附測定)

自上述正極試樣切出大小 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 之小片，等分為 $0.5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 之大小，於以下所示之條件下測定細孔分佈。

・測定裝置：Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)

・預處理： 200°C 20小時脫氣(真空下)

・吸附氣體：氮氣

・測定溫度： 77 K

根據所測得之細孔分佈分析資料，藉由上述之方法算出A、B、D及A/B。將所獲得之結果示於表4。

(二氧化碳氣體吸附測定)

自上述正極試樣切出大小5 cm×5 cm之小片，等分為0.5 cm×0.5 cm之大小，於以下所示之條件下測定細孔分佈。

• 測定裝置：Quantachrome公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-iQ-MP)

- 預處理：200°C 20小時脫氣(真空下)
- 吸附氣體：二氧化碳
- 測定溫度：273 K
- 微孔分析：使用NLDFIT法之狹縫細孔分析模型

根據所測得之細孔分佈分析資料，並藉由上述之方法算出C。將所獲得之結果示於表4。

[正極之利用水銀壓入法之細孔分佈測定]

自上述正極試樣切出大小4 cm×5 cm之小片，使用水銀測孔儀(麥克儀器公司製造之AutoPore IV9510型)，於細孔徑400 μm~0.01 μm之測定範圍內實施利用水銀壓入法之細孔分佈測定。藉由上述之方法而算出V_p。將於細孔徑0.1 μm以上且100 μm以下之範圍內存在之具有Log微分細孔容積0.3 mL/g以上之峰值的波峰自細孔徑較小者起依序設為P1、P2，求出峰頂位置之細孔徑及Log微分細孔容積。將所獲得之結果示於表4。

[正極剖面SEM-EDX測定]

自正極試樣切出1 cm×1 cm之小片，使用日本電子製造之SM-

09020CP，並使用氬氣，於加速電壓4 kV、光束直徑500 μm 之條件下製作與正極試樣之面方向垂直之剖面。於10 Pa之真空中，藉由濺鍍對表面塗佈金。繼而於以下所示之條件下，並於大氣曝露下，對所切出之正極表面之SEM、及EDX進行測定。

(SEM-EDX測定條件)

・測定裝置：Hitachi High-Technologies製造，電解發射型掃描式電子顯微鏡 FE-SEM S-4700

- ・加速電壓：10 kV
- ・發射電流：10 μA
- ・測定倍率：2000倍
- ・電子束入射角度：90°

・X射線取出角度：30°

・空載時間：15%

・分佈分析元素：C、O、F

・測定像素數：256×256個像素

・測定時間：60 sec.

・累計次數：50次

・以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度40%~60%之範圍內之方式對亮度及對比度進行調整。

(SEM-EDX之分析)

藉由使用圖像分析軟體(Image J)並利用上述之方法，對由上述測得之正極剖面SEM及EDX獲得之圖像進行圖像分析，而算出 Y_1 及 Z_1 。將其結果示於表4。

[鋰化合物之定量]

將切出5 cm×5 cm之大小之正極試樣浸漬於甲醇中，對容器封蓋，並於25℃環境下靜置3天。其後取出正極，於120℃、5 kPa之條件下進行10小時真空乾燥。針對洗淨後之甲醇溶液，於預先製作有校準曲線之條件下對GC/MS進行測定，確認到碳酸二乙酯之存在量未達1%。繼而，於測定正極重量 M_0 後，使正極試樣含浸蒸餾水，對容器封蓋，於45℃環境下靜置3天。其後取出正極試樣，於150℃、3 kPa之條件下進行12小時真空乾燥。針對洗淨後之蒸餾水，於預先製作有校準曲線之條件下對GC/MS進行測定，確認到甲醇之存在量未達1%。對正極重量 M_1 進行測定，繼而使用刮勺、刷子、或毛刷將正極集電體上之活性物質層去除，之後對正極集電體之重量 M_2 進行測定。依據上述之方法，定量正極中之鋰化合物量 W 。將其結果示於表4。

《實施例58～78及比較例13～14》

將正極前驅體之正極活性物質、鋰化合物之種類及其平均粒徑、組成、正極活性物質層之厚度、負極、以及鋰摻雜之電壓與時間分別如表3所示般進行設置，除此以外，以與實施例57相同之方式分別製作實施例58～78與比較例13～14之非水系鋰型蓄電元件，並進行各種評價。將所獲得之非水系鋰型蓄電元件之評價結果示於表4。

《比較例15》

<正極前驅體(組成d)之製造>

將活性碳1 87.5質量份、科琴黑3.0質量份、PVP(聚乙烯基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)8.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機

「FILMIX(註冊商標)」，於周速17 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度15 μm 之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度100℃下進行乾燥而獲得正極前驅體(組成d)。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25℃之條件下對所獲得之正極前驅體進行加壓。

<非水系鋰型蓄電元件之製造、評價>

使用所獲得之正極前驅體(組成d)、與將負極活性物質之每單位質量相當於211 mAh/g之金屬鋰箔貼附於負極4之負極活性物質層表面而成之負極，除此以外，以與實施例57相同之方式實施非水系鋰型蓄電元件之組裝、注液、含浸及密封。

繼而，作為鋰摻雜，將上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件於環境溫度45℃之恆溫槽中保管72小時，使金屬鋰進行離子化並使之摻雜至負極4中。針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，以與實施例57相同之方式進行老化、及排氣，而製造至少2個非水系鋰型蓄電元件，並進行評價。將其結果示於表4。

《比較例16》

將正極前驅體之正極活性物質作為活性碳5，除此以外，以與比較例15相同之方式製作比較例20之非水系鋰型蓄電元件，並進行各種評價。將所獲得之非水系鋰型蓄電元件之評價結果示於表4。

[表3]

表3

	正極前驅體					負極	鋰摻雜	
	正極活性物質	鋰化合物	鋰化合物之平均粒徑(μm)	組成	厚度(μm)		電壓(V)	時間(h)
實施例57	活性碳1	碳酸鋰	5.2	b	25	負極4	4.5	1
實施例58	活性碳1	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
實施例59	活性碳1	碳酸鋰	5.2	b	100	負極3	4.3	1
實施例60	活性碳5	碳酸鋰	5.2	b	30	負極4	4.5	1
實施例61	活性碳5	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
實施例62	活性碳5	碳酸鋰	5.2	b	100	負極3	4.3	1
實施例63	活性碳6	碳酸鋰	5.2	b	25	負極4	4.5	1
實施例64	活性碳6	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
實施例65	活性碳6	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	7
實施例66	活性碳6	碳酸鋰	5.2	b	100	負極3	4.3	1
實施例67	活性碳7	碳酸鋰	5.2	b	25	負極4	4.5	1
實施例68	活性碳7	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
實施例69	活性碳7	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	5
實施例70	活性碳7	碳酸鋰	5.2	b	100	負極3	4.3	1
實施例71	活性碳7	氧化鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
實施例72	活性碳7	氫氧化鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
實施例73	活性碳7	碳酸鋰	9.0	b	50	負極4	4.5	1
實施例74	活性碳7	碳酸鋰	9.0	b	50	負極4	4.5	5
實施例75	活性碳1	碳酸鋰	5.2	e	150	負極3	4.3	3
實施例76	活性碳6	碳酸鋰	5.2	e	150	負極3	4.3	3
實施例77	活性碳8	碳酸鋰	5.2	b	25	負極4	4.5	1
實施例78	活性碳8	碳酸鋰	5.2	b	50	負極4	4.5	1
比較例13	活性碳6	碳酸鋰	5.2	e	250	負極3	4.3	3
比較例14	活性碳7	碳酸鋰	5.2	e	250	負極3	4.3	3
比較例15	活性碳1	無	-	d	25	負極4	-	-
比較例16	活性碳5	無	-	d	25	負極4	-	-

[表4]

表4

	正極											非水系鋰型蓄電元件之特性				
	A ($\mu\text{l}/\text{cm}^2$)	B ($\mu\text{l}/\text{cm}^2$)	A/B	C ($\mu\text{l}/\text{cm}^3$)	D (m^2/cm^2)	Y_1 (μm)	Z_1 (μm)	W (wt%)	V_p (mL/g)	P1之 細孔徑 (μm)	P1之Log 微分細孔 容積 (mL/g)	P2之細 孔徑 (μm)	P2之Log 微分細孔 容積 (mL/g)	R α F (ΩF)	E/V (Wh/L)	Rb/Ra
實施例57	0.33	0.55	0.60	0.12	1.51	2.4	4.0	3.1	1.25	0.44	1.51	2.78	2.23	1.13	15.4	1.14
實施例58	0.63	1.05	0.60	0.24	2.84	2.6	4.1	4.0	1.10	0.43	1.58	2.53	2.12	1.58	19.9	1.21
實施例59	1.24	2.11	0.59	0.47	5.58	2.9	4.1	5.5	0.94	0.42	1.65	2.21	1.95	2.21	25.8	1.29
實施例60	0.31	0.70	0.44	0.07	1.27	2.3	8.6	2.7	1.29	0.83	0.93	2.82	2.26	1.72	15.2	1.71
實施例61	0.49	1.12	0.44	0.13	2.09	2.4	8.7	3.1	1.13	0.84	0.95	2.67	2.17	2.12	17.7	1.78
實施例62	0.99	2.28	0.43	0.22	4.12	2.8	8.5	4.9	0.99	0.82	1.01	2.29	2.04	2.94	23.1	1.85
實施例63	0.68	0.84	0.81	0.23	1.71	2.5	3.2	3.5	1.35	0.27	1.62	1.92	2.12	0.81	17.1	1.32
實施例64	1.35	1.68	0.80	0.48	3.31	2.7	3.3	4.4	1.21	0.26	1.75	2.37	2.01	1.19	22.4	1.43
實施例65	1.32	1.09	1.21	0.34	2.12	2.1	3.2	2.1	1.73	0.24	1.61	2.95	2.72	1.23	15.3	1.37
實施例66	2.61	3.31	0.79	0.95	6.53	3.0	3.2	6.1	1.01	0.24	1.91	2.08	1.72	1.79	29.1	1.52
實施例67	0.74	0.75	0.99	0.24	1.68	2.8	6.5	4.9	1.26	1.25	1.83	2.28	1.93	0.69	16.8	1.42
實施例68	1.45	1.50	0.97	0.49	3.30	3.1	6.6	6.7	1.09	1.23	1.91	2.01	1.54	1.04	22.3	1.51
實施例69	1.43	1.05	1.36	0.35	2.62	2.5	6.5	3.5	1.32	1.22	1.69	2.53	2.08	1.15	17.7	1.46
實施例70	2.75	2.87	0.96	0.93	6.41	3.5	6.4	9.6	0.91	1.21	2.04	1.62	1.21	1.59	28.6	1.64
實施例71	1.39	1.44	0.97	0.47	3.21	3.1	6.5	6.7	1.04	1.23	1.89	1.93	1.49	1.09	21.9	1.57
實施例72	1.36	1.42	0.96	0.45	3.19	3.2	6.7	7.4	1.01	1.24	1.83	1.89	1.46	1.11	21.6	1.61
實施例73	1.51	1.55	0.97	0.51	3.32	6.3	6.4	10.8	0.81	1.25	2.01	2.52	1.08	0.98	22.6	1.27
實施例74	1.48	1.37	1.08	0.45	2.97	5.4	6.3	6.8	1.02	1.24	1.84	3.47	1.52	1.11	19.7	1.21
實施例75	1.77	3.51	0.50	0.77	9.37	2.7	4.2	8.9	0.74	0.38	1.71	0.96	1.31	2.93	30.9	1.92
實施例76	3.61	5.58	0.65	1.78	12.21	2.9	3.2	11.0	0.73	0.24	2.12	2.17	1.05	2.60	34.9	1.65
實施例77	0.61	0.88	0.69	0.31	1.99	1.7	1.9	1.1	1.46	0.22	1.48	2.59	2.34	0.72	19.8	1.34
實施例78	1.23	1.73	0.71	0.58	3.62	1.8	1.9	1.3	1.33	0.21	1.66	2.88	2.19	1.08	25.1	1.49
比較例13	5.82	10.21	0.57	3.12	20.90	3.9	2.7	26.7	0.34	0.22	2.61	1.17	0.45	3.38	48.0	2.04
比較例14	6.21	8.23	0.75	2.91	19.78	4.5	6.4	41.0	0.25	0.52	0.31	1.16	2.96	3.06	47.2	2.13
比較例15	0.28	0.41	0.68	0.06	1.24	-	4.1	0.0	0.41	0.45	1.32	-	-	1.31	12.6	1.53
比較例16	0.25	0.48	0.52	0.04	0.97	-	8.6	0.0	0.55	0.86	0.72	-	-	1.83	12.5	2.04

根據實施例57～78及比較例13～16之對比可知，若正極之每一單面之每單位面積之中孔量 $A(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 、每單位面積之微孔量 $B(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 、每單位面積之超微孔量 $C(\mu\text{L}/\text{cm}^2)$ 滿足 $0.3 \leq A \leq 5.0$ 、 $0.5 \leq B \leq 10$ 、 $0.05 \leq C \leq 3.0$ 、及 $0.4 \leq A/B \leq 1.5$ ，則 $R_a \cdot F$ 較小(內部電阻較低，即輸入輸出特性較高)，且能量密度 E/V 較高，進而 R_b/R_a 亦較小，而非水系鋰型蓄電元件具有優異之高負載充放電循環特性。

雖不受理論所限定，但認為藉由調整正極前驅體之設計與鋰摻雜條件而控制細孔量及細孔分佈，而使鋰離子傳導性良好之中孔之量及比率增加，藉此可獲得表現出高輸入輸出特性之非水系鋰型蓄電元件。認為藉由將有助於離子之能夠吸附及脫附之量之微孔量及超微孔量保持為較高，而可獲得表現出高能量密度之非水系鋰型蓄電元件。認為藉由於正極中一面控制細孔分佈，一面含有能夠吸附高負載充放電循環中所生成之氟離子之鋰化合物，而可獲得表現出優異之高負載充放電循環特性之非水系鋰型蓄電元件。

以下，對第四實施形態具體地進行說明。

《實施例79》

<正極前驅體之製造>

使用上述中所獲得之活性碳1作為正極活性物質而製造正極前驅體(組成f)。

將活性碳1 67.5質量份、作為鋰化合物之平均粒徑 $2.2 \mu\text{m}$ 之碳酸鋰20.0質量份、科琴黑3.0質量份、PVP(聚乙烷基吡咯啉酮)1.5質量份、及PVdF(聚偏二氟乙烯)8.0質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，

於周速17 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用東機產業公司之E型黏度計TVE-35H對所獲得之塗敷液之黏度(η_b)及TI值進行測定。其結果為，黏度(η_b)為2,820 mPa·s，TI值為3.2。又，使用YOSHIMITSU SEIKI公司製造之粒度計對所獲得之塗敷液之分散度進行測定。其結果為，粒度為35 μm 。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度15 μm 之無貫通孔之鋁箔之單面或兩面，於乾燥溫度100°C下進行乾燥而獲得正極前驅體(組成f)(以下，分別稱為「單面正極前驅體」、及「兩面正極前驅體」)。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25°C之條件對所獲得之正極前驅體(組成f)進行加壓。

<負極之製造>

[負極5之製備例]

將平均粒徑1.1 μm 、BET比表面積為1,310 m^2/g 之市售之椰子殼活性碳150 g放入不鏽鋼網製之籠中，並放置於加入有煤系瀝青(軟化點：80°C)200 g之不鏽鋼製槽上，將兩者設置於電爐(爐內有效尺寸300 mm×300 mm×300 mm)內。將椰子殼活性碳及煤系瀝青於氮氣環境下用8小時升溫至680°C，並於同溫度下保持4小時，藉此進行熱反應，而獲得複合碳材料1a。藉由自然冷卻而將所獲得之複合碳材料1a冷卻至60°C後，自電爐中取出。

針對所獲得之複合碳材料1a，藉由與上述相同之方法測定平均粒徑及BET比表面積。將其結果示於表5。

使用複合碳材料1a作為負極活性物質而製造負極5。

將複合碳材料1a 82質量份、乙炔黑6質量份、及PVdF(聚偏二氟乙

烯)12質量份、以及NMP(N-甲基吡咯啉酮)進行混合，使用PRIMIX公司製造之薄膜回轉型高速混合機「FILMIX(註冊商標)」，於周速15 m/s之條件下將該混合物進行分散而獲得塗敷液。使用東機產業公司之E型黏度計TVE-35H對所獲得之塗敷液之黏度(η_b)及TI值進行測定。其結果為，黏度(η_b)為2,892 mPa · s，TI值為5.0。使用TORAY ENGINEERING公司製造之模嘴塗佈機，於塗敷速度1 m/s之條件下將上述塗敷液塗敷於厚度10 μm 之無貫通孔之電解銅箔之兩面，於乾燥溫度85°C下進行乾燥而獲得負極5(以下，亦稱為「兩面負極」)。使用輥壓機，於壓力4 kN/cm、加壓部之表面溫度25°C之條件下對所獲得之負極5進行加壓。使用小野計器公司製造之膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551，於負極5之任意10處對上述中所獲得之負極5之膜厚進行測定。自所測得之膜厚之平均值減去銅箔之厚度，而求出負極5之負極活性物質層之膜厚。其結果為，負極5之負極活性物質層之膜厚每一單面為40 μm 。

繼而，針對所獲得之負極5，使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)，將氮氣作為吸附質，藉由上述之方法對使用前負極之負極活性物質層之 V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 、及平均細孔徑進行測定。將其結果示於表6。

[負極6～14之製備例]

以成為表5所示之基材及其質量份、煤系瀝青之質量份、以及熱處理溫度之方式進行製備，除此以外，以與負極5之製備例相同之方式進行負極活性物質之製造及評價。又，使用上述中所獲得之負極活性物質，以成為表5所記載之塗敷液之方式進行製備，除此以外，以與負極5之製備例相同之方式進行負極之製造及評價。將其結果示於表5及表6。

[表5]

表5

	負極活性物質								塗敷液			每一單面 之負極活 性物質層 膜厚 (μm)
	名稱	原料			熱處 理 溫度 (℃)	碳質材料 之質量比 率 (質量%)	平均 粒徑 (μm)	BET比 表面積 (m ² /g)	固形物成分量(質 量份)			
		基材		瀝青					負極 活性 物質	乙炔 黑	PVdF	
		種類	量 (質 量 份)	量 (質 量 份)								
負極 5	複合碳 材料1a	椰子殼 活性碳	150	200	680	62	1.3	312	82	6	12	40
負極 6	複合碳 材料1b	碳奈米 粒子1	150	250	850	75	7.3	342	80	2	18	40
負極 7	複合碳 材料1c	碳奈米 粒子2	150	130	1100	52	4.5	212	80	2	18	40
負極 8	複合碳 材料1d	碳奈米 粒子3	150	50	1050	16	6.6	209	80	2	18	40
負極 9	複合碳 材料1b	碳奈米 粒子1	150	250	850	75	7.3	342	90	2	8	40
負極 10	複合碳 材料2a	人造石 墨	150	70	1050	19	7.2	32	80	8	12	20
負極 11	複合碳 材料2b	人造石 墨	150	17	1050	3	4.0	9.2	80	8	12	20
負極 12	複合碳 材料2c	天然石 墨	150	13	1050	2	2.3	10.3	80	8	12	20
負極 13	複合碳 材料2d	人造石 墨	150	10	1050	1.6	3.9	8.5	80	8	12	20
負極 14	複合碳 材料2e	人造石 墨	150	130	1050	49	10.2	52	80	8	12	20

表5中之原料係分別如下所示。

- 椰子殼活性碳：平均粒徑1.1 μm，BET比表面積1,310 m²/g
- 碳奈米粒子1：平均粒徑7.1 μm，BET比表面積1,430 m²/g，1次粒徑14 nm
- 碳奈米粒子2：平均粒徑4.3 μm，BET比表面積721 m²/g，1次粒徑18 nm
- 碳奈米粒子3：平均粒徑6.5 μm，BET比表面積413 m²/g，1次粒徑35 nm

- 人造石墨：平均粒徑 $3.9\text{ }\mu\text{m}$ ，BET比表面積 $6.1\text{ m}^2/\text{g}$
- 天然石墨：平均粒徑 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ ，BET比表面積 $8.7\text{ m}^2/\text{g}$
- 瀝青：軟化點 80°C 之煤系瀝青

<非水系電解液之製備>

使用碳酸乙二酯(EC)：碳酸甲酯乙酯(EMC)=33：67(體積比)之混合溶劑作為有機溶劑，且使用以相對於全部非水系電解液， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度比為25：75(莫耳比)，且 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度和成為 1.2 mol/L 之方式溶解各自之電解質鹽所得之溶液作為非水系電解液。

此處所製備之非水系電解液中之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度分別為 0.3 mol/L 及 0.9 mol/L 。

<非水系鋰型蓄電元件之製造>

使用上述中所獲得之正極前驅體(組成f)與負極5，於下述之條件下製造複數個非水系鋰型蓄電元件。

[組裝]

將所獲得之兩面負極5與單面及兩面正極前驅體(組成f)切割成 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}(100\text{ cm}^2)$ 。最上表面與最下表面使用單面正極前驅體，進而使用21塊兩面負極與20塊兩面正極前驅體，於負極5與正極前驅體之間插入厚度 $15\text{ }\mu\text{m}$ 之微多孔膜分隔件而進行積層。其後，利用超音波熔接，分別將負極端子及正極端子連接於負極5與正極前驅體而獲得電極積層體。將該電極積層體收納至包含鋁層壓包材之外裝體內，將電極端子部及底部之外裝體3於溫度 180°C 、密封時間 20 sec 、密封壓力 1.0 MPa 之條件下進行熱密封，於乾燥時間 60 hr 之條件下以溫度 80°C 、壓力 50 Pa 進行真空乾燥。

[注液、含浸、密封步驟]

於溫度 25°C 、露點 -40°C 以下之乾燥空氣環境下，將上述非水系電解液約80 g於大氣壓下注入至已收納至鋁層壓包材中之電極積層體。繼而，將包含電極積層體及電解液之包材放入減壓腔室中，自大氣壓減壓至 -87 kPa 後，恢復至大氣壓，並靜置5分鐘。其後，將自大氣壓減壓至 -87 kPa 後，恢復至大氣壓之步驟反覆進行4次後，靜置15分鐘。進而，將包材自大氣壓減壓至 -91 kPa 後，恢復至大氣壓。同樣地將進行減壓後恢復至大氣壓之步驟反覆進行合計7次(自大氣壓分別減壓至 -95 、 -96 、 -97 、 -81 、 -97 、 -97 、 -97 kPa)。藉由以上之步驟，使非水系電解液含浸至電極積層體中。

其後，將收納至鋁層壓包材中且含浸有非水系電解液之電極積層體放入減壓密封機中，於已減壓至 -95 kPa 之狀態下，於 180°C 下以10秒鐘、 0.1 MPa 之壓力進行密封，藉此將鋁層壓包材進行密封而製作非水系鋰型蓄電元件。

[鋰摻雜步驟]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，使用Toyo System公司製造之充電裝置(TOSCAT-3100U)，於 25°C 環境下以電流值 50 mA 進行恆定電流充電直至達到電壓 4.5 V 後，繼而將 4.5 V 下之恆定電壓充電持續24小時，藉由該方法而進行初期充電，對負極5進行鋰摻雜。

[老化步驟]

針對鋰摻雜後之非水系鋰型蓄電元件，於 45°C 環境下實施如下恆定電流恆定電壓充電步驟，即以 100 mA 進行恆定電流放電直至達到電壓 2.0 V 後，以 100 mA 進行恆定電流充電直至達到電壓 4.2 V ，進而進行 4.2 V 下

之恆定電流充電10小時。

[排氣步驟]

對於老化後之非水系鋰型蓄電元件，於溫度25℃、露點－40℃之乾燥空氣環境下將鋁層壓包材之一部分開封。繼而，將上述非水系鋰型蓄電元件放入至減壓腔室中，使用KNF公司製造之隔膜泵(N816.3KT.45.18)，以3分鐘自大氣壓減壓至-80 kPa後，以3分鐘恢復至大氣壓，將該步驟合計重複進行3次。其後，將非水系鋰型蓄電元件放入至減壓密封機中，減壓至-90 kPa後，於200℃下以10秒鐘、0.1 MPa之壓力進行密封，藉此將鋁層壓包材進行密封。

<非水系鋰型蓄電元件之評價>

上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件中，1個係實施下述之[靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定]及[高負載充放電循環試驗]。使用剩餘之非水系鋰型蓄電元件，分別實施下述之[使用後負極之負極活性物質層之分析]及[正極中之鋰化合物之平均粒徑之測定]。

[靜電電容、 $R_a \cdot F$ 之測定]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為25℃之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而算出靜電電容F與25℃下之內部電阻 R_a ，而獲得能量密度E/V與 $R_a \cdot F$ 。將所獲得之結果示於表6。

[高負載充放電循環試驗]

針對所獲得之非水系鋰型蓄電元件，於已設定為25℃之恆溫槽內，使用FUJITSU TELECOM NETWORKS股份有限公司製造之充放電裝置(5 V，360 A)，藉由上述之方法而實施高負載充放電循環試驗，對高負載

充放電循環試驗後之內部電阻 R_b 進行測定，而獲得 R_b/R_a 。將所獲得之結果示於表6。

[使用後負極之負極活性物質層之分析]

針對上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件之負極5，對使用後負極之負極活性物質層之 V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 、及平均細孔徑進行測定。

首先，針對上述中所製造之非水系鋰型蓄電元件，使用ASKA ELECTRONIC公司製造之充放電裝置(ACD-01)，於環境溫度 25°C 下進行如下恆定電流恆定電壓充電，即以 50 mA 之電流進行恆定電流充電直至 2.9 V 後，施加 2.9 V 之恆定電壓15小時。

繼而，於氬氣環境下進行負極5之採取。將非水系鋰型蓄電元件於氬氣環境下進行拆解，取出負極5。繼而，將所獲得之負極5浸漬於碳酸二乙酯中2分鐘以上，將非水系電解液或鋰鹽等去除並進行風乾。其後，將所獲得之負極5於包含甲醇與異丙醇之混合溶劑中浸漬15小時，使負極活性物質所吸藏之鋰離子失去活性，並進行風乾。繼而，使用真空乾燥機，於溫度 170°C 之條件下將所獲得之負極5進行12小時真空乾燥，藉此獲得測定樣品。針對所獲得之測定樣品，使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)，將氮氣作為吸附質，藉由上述之方法，對使用後負極之負極活性物質層之 V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 、及平均細孔徑進行測定。將所獲得之結果示於表6。

[正極中之鋰化合物之平均粒徑之測定]

將所獲得之非水系鋰型蓄電元件於露點溫度 -72°C 之氬氣箱中進行拆解，將於兩面塗敷有正極活性物質層之正極切出 $10\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 之大小，浸漬於 30 g 之碳酸二乙酯溶劑中，偶爾利用鑷子挪動正極，進行10分鐘洗

淨。繼而取出正極，於氫氣箱中進行5分鐘風乾，將正極浸漬於新準備之30 g之碳酸二乙酯溶劑中，藉由與上述相同之方法進行10分鐘洗淨。將正極自氫氣箱中取出，使用真空乾燥機(大和科學製造，DP33)，於溫度25℃、壓力1 kPa之條件下乾燥20小時，而獲得正極試樣。

自正極試樣切下1 cm×1 cm之小片，使用日本電子製造之SM-09020CP，並使用氫氣，於加速電壓4 kV、光束直徑500 μm之條件下製作與正極試樣之面方向垂直之剖面。繼而，於10 Pa之真空中，藉由濺鍍對表面塗佈金。繼而，於以下所示之條件下，於大氣曝露下對正極表面之SEM、及EDX進行測定。

(SEM-EDX測定條件)

・測定裝置：Hitachi High-Technologies製造，電解發射型掃描式電子顯微鏡 FE-SEM S-4700

- ・加速電壓：10 kV
- ・發射電流：10 μA
- ・測定倍率：2,000倍
- ・電子束入射角度：90°
- ・X射線取出角度：30°
- ・空載時間：15%
- ・分佈分析元素：C、O、F
- ・測定像素數：256×256個像素
- ・測定時間：60 sec.
- ・累計次數：50次
- ・以明亮度無達到最大亮度之像素，且明亮度之平均值處於亮度

40%~60%之範圍內之方式對亮度及對比度進行調整。

(SEM-EDX之分析)

藉由使用圖像分析軟體(Image J)並利用上述之方法，對由上述測得之正極剖面SEM及EDX獲得之圖像進行圖像分析，而算出鋰化合物之平均粒徑 Y_1 。將所獲得之結果示於表6。

《實施例80~92、以及比較例17~18》

將正極活性物質與鋰化合物如表6所示般進行設置，除此以外，以與實施例79相同之方式製造正極前驅體。使用該等正極前驅體，與表6所示之負極進行組合，除此以外，以與實施例79相同之方式製造非水系鋰型蓄電元件，並進行評價。將其結果示於表6、及表7。

《實施例93~94》

<非水系電解液之製備>

使用碳酸乙二酯(EC)：碳酸甲酯乙酯(EMC)=33：67(體積比)之混合溶劑作為有機溶劑，以相對於全部非水系電解液， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度比為25：75(莫耳比)，且 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度和成為1.2 mol/L之方式使各自之電解質鹽溶解而製備非水系電解液。

此處所製備之非水系電解液中之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 LiPF_6 之濃度分別為0.3 mol/L及0.9 mol/L。

又，將使作為添加劑之相對於全部非水系電解液成為1質量%-之量之碳酸仲乙烯酯與1,3-丙烷磺內酯分別溶解所得之溶液用作非水系電解液。

將正極活性物質與鋰化合物如表6所示般進行設置，除此以外，以與實施例79相同之方式製造正極前驅體。使用該等正極前驅體，與表6所示之負極進行組合，進而使用上述中所獲得之非水系電解液，除此以外，以

與實施例79相同之方式製造非水系鋰型蓄電元件，並進行評價。將其結果示於表6。

將以上之結果集中示於以下之表6。

[表6]

表6

	正極前驅體			使用前負極					使用後負極				正極	非水系鋰型蓄電元件之特性		
	正極活性物質	鋰化合物	鋰化合物之平均粒徑(μm)	負極	V _a /V _b (%)	V _c /V _b (%)	S _a /S _b (%)	負極活性物質之平均細孔徑(nm)	V _a /V _b (%)	V _c /V _b (%)	S _a /S _b (%)	負極活性物質之平均細孔徑(nm)	鋰化合物之平均粒徑(μm)	E/V (Wh/L)	Ra/F (ΩF)	Rb/Ra
實施例79	活性碳1	碳酸鋰	2.2	負極5	56	45	25	3.7	52	41	22	3.6	1.7	22	1.46	1.75
實施例80	活性碳1	碳酸鋰	2.2	負極6	68	52	33	4.6	65	47	30	4.4	1.6	23	1.23	1.63
實施例81	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極6	68	52	33	4.6	66	50	31	4.5	1.8	25	1.55	1.62
實施例82	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極7	85	65	62	8.2	82	63	60	7.9	1.9	27	0.78	1.09
實施例83	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極8	100	88	100	13.2	100	86	100	12.9	1.7	26	0.81	1.03
實施例84	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極10	79	58	44	6.5	76	57	42	6.2	2.0	33	1.64	1.49
實施例85	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極11	90	61	51	7.2	92	60	49	7.0	2.1	35	1.32	1.14
實施例86	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極12	92	70	61	8.2	91	67	56	7.9	2.1	35	1.40	1.20
實施例87	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極13	100	89	100	12.8	99	88	98	12.2	2.1	34	1.34	1.10
實施例88	活性碳2	碳酸鋰	0.6	負極11	90	61	51	7.2	89	57	49	6.9	0.2	35	1.30	1.35
實施例89	活性碳2	碳酸鋰	6.2	負極11	90	61	51	7.2	88	55	47	6.7	6.0	35	1.45	1.14
實施例90	活性碳2	碳酸鋰	9.5	負極11	90	61	51	7.2	88	52	44	6.5	9.4	35	1.60	1.15
實施例91	活性碳2	氧化鋰	1.9	負極11	90	61	51	7.2	90	57	48	6.9	1.7	34	1.45	1.31
實施例92	活性碳2	氫氧化鋰	2.5	負極11	90	61	51	7.2	87	50	42	6.4	2.4	35	1.42	1.28
實施例93	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極7	85	65	62	8.2	75	53	55	7.2	2.1	27	1.24	1.32
實施例94	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極11	90	61	51	7.2	83	49	33	6.1	2.1	35	1.47	1.37
比較例17	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極9	47	35	15	1.8	43	31	9	1.6	1.6	23	3.21	2.32
比較例18	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極14	42	34	12	1.5	39	33	8	1.2	1.8	33	3.09	2.22

根據實施例79～94與比較例17～18之對比可知，可藉由將負極活性物質層之藉由QSDFT算出之20 Å以上且350 Å以下之細孔容積調整至藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積的50%以上且100%以下，而使用其之非水系鋰型蓄電元件可顯示出低電阻(即較高之輸入輸出特性)與較高之高負載充放電循環特性。

<參考例1>

以與實施例85相同之方式製造非水系鋰型蓄電元件，使用其並藉由以下之方法進行[使用後負極之負極活性物質層之分析]。

[使用後負極之負極活性物質層之分析]

針對上述中所獲得之非水系鋰型蓄電元件之負極11，對使用後負極之負極活性物質層之 V_a 、 V_b 、 V_c 、 S_a 、 S_b 、及平均細孔徑進行測定。

首先，針對上述中所製造之非水系鋰型蓄電元件，使用ASKA ELECTRONIC公司製造之充放電裝置(ACD-01)，於環境溫度25℃下進行如下恆定電流恆定電壓充電，即以50 mA之電流進行恆定電流充電直至2.9 V後，施加2.9 V之恆定電壓15小時。

繼而，於氬氣環境下進行負極11之採取。將非水系鋰型蓄電元件於氬氣環境下進行拆解，取出負極11。繼而，將所獲得之負極11浸漬於碳酸二乙酯中2分鐘以上，將非水系電解液或鋰鹽等去除並進行風乾。其後，於氬氣環境下，將所獲得之負極11用於工作電極，將金屬鋰用於相對電極及參考電極，將該等浸漬於實施例79中所製備之非水系電解液中而製作電化學電池。針對所獲得之電化學電池，使用Toyo System公司製造之充放電裝置(TOSCAT-3000U)而進行如下恆定電流恆定電壓充電，即以10 mA之電流進行恆定電流充電直至成為電壓2.5 V(即，負極11之負極電位(vs.

Li/Li⁺)為2.5 V)，繼而施加2.5 V之恆定電壓15小時。此處所謂充電，係自負極11釋放鋰離子之操作。繼而，於氬氣環境下自電化學電池中取出負極11，將其浸漬於碳酸二乙酯中2分鐘以上，將非水系電解液或鋰鹽等去除，並進行風乾。繼而，使用真空乾燥機，於溫度170℃之條件下將所獲得之負極11進行12小時真空乾燥，藉此獲得測定樣品。針對所獲得之測定樣品，使用Yuasa-ionics公司製造之細孔分佈測定裝置(AUTOSORB-1 AS-1-MP)，將氮氣作為吸附質，藉由上述之方法對使用後負極之負極活性物質層之V_a、V_b、V_c、S_a、S_b、及平均細孔徑進行測定。將所獲得之結果示於表7。

[表7]
表7

	正極前驅體			使用前負極					使用後負極			
	正極活性物質	鋰化合物	鋰化合物之平均粒徑(μm)	負極	V _a /V _b (%)	V _c /V _b (%)	S _a /S _b (%)	負極活性物質層之平均細孔徑(nm)	V _a /V _b (%)	V _c /V _b (%)	S _a /S _b (%)	負極活性物質層之平均細孔徑(nm)
實施例85	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極11	90	61	51	7.2	92	60	49	7.0
參考例1	活性碳2	碳酸鋰	2.2	負極11	90	61	51	7.2	91	61	48	7.1

根據實施例85與參考例1可知，於[使用後負極之負極活性物質層之分析]中不管測定樣品之預處理方法之差異如何，亦可獲得同樣之結果。

[產業上之可利用性]

關於本發明之非水系鋰型蓄電元件，例如可將複數個非水系鋰型蓄電元件串聯或並聯地連接而製作蓄電模組。本發明之非水系鋰型蓄電元件及上述蓄電模組可適宜地利用於：要求高負載充放電循環特性之汽車之混合驅動系統之電力再生系統、太陽光發電或風力發電等自然發電或者微電

網等中之電力負載平準化系統、工廠之生產設備等中之不斷電電源系統、以微波輸電或電解共振等電壓變動之平準化及能量之蓄電為目的之非接觸供電系統、以振動發電等所產生之電力之利用為目的之能量採集系統。

本發明之非水系鋰型蓄電元件例如於應用作鋰離子電容器或鋰離子二次電池時，最大限度地發揮出本發明之效果，故而較佳。



申請日: 106/01/20

【發明摘要】

IPC分類: *H01G 11/24* (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

【中文發明名稱】

非水系鋰型蓄電元件

【中文】

本發明係關於一種非水系鋰型蓄電元件，其包含正極、負極、分隔件、及含有鋰離子之非水系電解液，並且

正極具有正極集電體、與配置於正極集電體之單面或兩面的正極活性物質層，且正極活性物質層含有包含碳材料之正極活性物質，

負極具有負極集電體、與配置於負極集電體之單面或兩面的負極活性物質層，且負極活性物質層包含能夠吸藏、釋放鋰離子之負極活性物質，

於藉由水銀壓入法測定正極活性物質層之細孔分佈時，於表示細孔徑與Log微分細孔容積之關係之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰於細孔徑0.1 μm以上且50 μm以下之範圍內存在1個以上，且細孔徑0.1 μm以上且50 μm以下之範圍內之總累計細孔容積V_p為0.7 mL/g以上且3.0 mL/g以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無



申請日: 106/01/20

【發明摘要】

IPC分類: *H01G 11/24* (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

【中文發明名稱】

非水系鋰型蓄電元件

【中文】

本發明係關於一種非水系鋰型蓄電元件，其包含正極、負極、分隔件、及含有鋰離子之非水系電解液，並且

正極具有正極集電體、與配置於正極集電體之單面或兩面的正極活性物質層，且正極活性物質層含有包含碳材料之正極活性物質，

負極具有負極集電體、與配置於負極集電體之單面或兩面的負極活性物質層，且負極活性物質層包含能夠吸藏、釋放鋰離子之負極活性物質，

於藉由水銀壓入法測定正極活性物質層之細孔分佈時，於表示細孔徑與Log微分細孔容積之關係之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內存在1個以上，且細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內之總累計細孔容積Vp為0.7 mL/g以上且3.0 mL/g以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種非水系鋰型蓄電元件，其係包含正極、負極、分隔件、及含有鋰離子之非水系電解液者，並且

該正極具有正極集電體、與配置於該正極集電體之單面或兩面的正極活性物質層，該正極活性物質層含有包含碳材料之正極活性物質，

該負極具有負極集電體、與配置於該負極集電體之單面或兩面的負極活性物質層，該負極活性物質層含有能夠吸藏、釋放鋰離子之負極活性物質，

於藉由水銀壓入法測定該正極活性物質層之細孔分佈時，於表示細孔徑與Log微分細孔容積之關係之細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積1.0 mL/g以上且5.0 mL/g以下之峰值的波峰於細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內存在1個以上，且該細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內之總累計細孔容積V_p為0.7 mL/g以上且3.0 mL/g以下，

上述正極包含上述正極活性物質以外之鋰化合物，

於上述正極之每一單面之氮氣吸附測定中將藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔之每單位面積的中孔量設為A($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)，於上述氮氣吸附測定中將藉由MP法算出之源自直徑未達20 Å之細孔之每單位面積的微孔量設為B($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)，於上述正極之每一單面之二氧化碳氣體吸附測定中將藉由DFT法算出之源自直徑未達7 Å之細孔之每單位面積的超微孔量設為C($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)時，滿足 $0.3 \leq A \leq 5.0$ 、 $0.5 \leq B \leq 10$ 、 $0.05 \leq C \leq 3.0$ 、及 $0.4 \leq A/B \leq 1.5$ ，

上述正極之每一單面之氮氣吸附測定中將藉由BET法算出之每單位

面積的比表面積設為 $D(\text{m}^2/\text{cm}^2)$ 時， $1 \leq D \leq 20$ 。

【第2項】

如請求項1之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極活性物質層之上
述細孔分佈曲線中，具有Log微分細孔容積0.5 mL/g以上且5.0 mL/g以下
之峰值的波峰於上述細孔徑0.1 μm 以上且50 μm 以下之範圍內存在2個以
上。

【第3項】

如請求項2之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極活性物質層之上
述細孔分佈曲線中，於細孔徑0.3 μm 以上且20 μm 以下之範圍內存在2個
以上之波峰。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述鋰化合物
為選自由碳酸鋰、氧化鋰、及氫氧化鋰所組成之群中之1種以上。

【第5項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極所含
之上述鋰化合物為碳酸鋰。

【第6項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極所含
之上述鋰化合物之量以上述正極活性物質層之質量作為基準，為1質量%
以上且50質量%以下。

【第7項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中於將上述鋰化
合物之平均粒徑設為 Y_1 時， $0.1 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 10 \mu\text{m}$ ，於將上述正極活性物質

之平均粒徑設為 Z_1 時， $2\text{ }\mu\text{m} \leq Z_1 \leq 20\text{ }\mu\text{m}$ 且 $Y_1 < Z_1$ 。

【第8項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極活性物質層之剖面SEM中之面積 $0.2\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上且 $250\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之比例 A_1 相對於上述正極活性物質層之單位面積為10%以上且60%以下。

【第9項】

如請求項8之非水系鋰型蓄電元件，其中於將上述正極活性物質層之剖面SEM中之面積 $0.2\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上且 $250\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之周長的總和設為 B_1 ，將面積 $0.2\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上且 $250\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下之空隙部之面積之平方根的總和設為 C_1 時，滿足 $1.0 \leq B_1/4C_1 \leq 3.5$ 。

【第10項】

如請求項8之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極活性物質層之剖面SEM中，於上述正極活性物質層中所含之上述鋰化合物之周圍存在空隙，將上述空隙之平均尺寸設為 X_1 時，滿足 $X_1 > Y_1$ 。

【第11項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述正極表面之藉由SEM-EDX所獲得之元素分佈分析中，以亮度之平均值為基準進行二值化之氟分佈分析相對於氧分佈分析之面積重合率 A_2 為40%以上且99%以下。

【第12項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中於經寬離子束(BIB)加工之上述正極剖面之藉由SEM-EDX所獲得之元素分佈分析中，以亮度之平均值為基準進行二值化之氟分佈分析相對於氧分佈分析之面積重

合率 A_3 為10%以上且60%以下。

【第13項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中針對上述負極活性物質層，藉由QSDFT(驟冷固體密度泛函數理論)算出之20 Å以上且350 Å以下之細孔容積為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積的50%以上且100%以下。

【第14項】

如請求項13之非水系鋰型蓄電元件，其中針對上述負極活性物質層，藉由QSDFT算出之20 Å以上且250 Å以下之細孔容積為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之細孔容積的40%以上且90%以下。

【第15項】

如請求項13之非水系鋰型蓄電元件，其中針對上述負極活性物質層，藉由QSDFT算出之20 Å以上且350 Å以下之比表面積為藉由QSDFT算出之0 Å以上且350 Å以下之比表面積的20%以上且100%以下。

【第16項】

如請求項13之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質層之平均細孔徑為2 nm以上且20 nm以下。

【第17項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極活性物質含有活性碳作為上述碳材料。

【第18項】

如請求項17之非水系鋰型蓄電元件，其中上述活性碳於將藉由BJH法算出之源自直徑20 Å以上且500 Å以下之細孔的中孔量設為 $V_1(\text{cc/g})$ ，

將藉由MP法算出之源自直徑未達 $20\text{ \AA}$ 之細孔的微孔量設為 $V_2(\text{cc/g})$ 時，滿足 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及 $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ ，且藉由BET法所測得之比表面積顯示 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $3,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【第19項】

如請求項17之非水系鋰型蓄電元件，其中上述活性碳係藉由BJH法算出之源自直徑 $20\text{ \AA}$ 以上且 $500\text{ \AA}$ 以下之細孔之中孔量 $V_1(\text{cc/g})$ 滿足 $0.8 < V_1 \leq 2.5$ ，藉由MP法算出之源自直徑未達 $20\text{ \AA}$ 之細孔之微孔量 $V_2(\text{cc/g})$ 滿足 $0.8 < V_2 \leq 3.0$ ，且藉由BET法所測得之比表面積顯示 $2,300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【第20項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極活性物質之平均粒徑為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

【第21項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之每單位質量之鋰離子之摻雜量為 530 mAh/g 以上且 $2,500\text{ mAh/g}$ 以下。

【第22項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之BET比表面積為 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【第23項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之每單位質量之鋰離子之摻雜量為 50 mAh/g 以上且 700 mAh/g 以下。

【第24項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之BET比表面積為 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【第25項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述負極活性物質之平均粒徑為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

【第26項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中上述正極集電體及上述負極集電體為無貫通孔之金屬箔。

【第27項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述非水系鋰型蓄電元件中，將單元電壓 4 V 下之初期內部電阻設為 $R_a(\Omega)$ ，將靜電電容設為 $F(F)$ ，將電量設為 $E(Wh)$ ，將蓄電元件之體積設為 $V(L)$ 時，同時滿足以下之(a)及(b)：

(a) R_a 與 F 之乘積 $R_a \cdot F$ 為 0.3 以上且 3.0 以下；

(b) E/V 為 15 以上且 50 以下。

【第28項】

如請求項1至3中任一項之非水系鋰型蓄電元件，其中於上述非水系鋰型蓄電元件中，於環境溫度 25°C 下將單元電壓設為 2.2 V 至 3.8 V 之範圍，將進行 300 C 之速率下之充放電循環試驗 $60,000$ 次後之內部電阻設為 $R_b(\Omega)$ ，將該充放電循環試驗前之內部電阻設為 $R_a(\Omega)$ 時， R_b/R_a 為 0.90 以上且 2.0 以下。

【第29項】

一種蓄電模組，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元

件。

【第30項】

一種電力再生系統，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元件。

【第31項】

一種電力負載平準化系統，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元件。

【第32項】

一種不斷電電源系統，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元件。

【第33項】

一種非接觸供電系統，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元件。

【第34項】

一種能量採集系統，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元件。

【第35項】

一種蓄電系統，其包含如請求項1至28中任一項之非水系鋰型蓄電元件。