

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6815148号  
(P6815148)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月24日(2020.12.24)

(51) Int. Cl.		F I
HO 1 G 11/06	(2013.01)	HO 1 G 11/06
HO 1 G 11/26	(2013.01)	HO 1 G 11/26
HO 1 G 11/42	(2013.01)	HO 1 G 11/42
HO 1 G 11/50	(2013.01)	HO 1 G 11/50

請求項の数 6 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2016-192486 (P2016-192486)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成28年9月30日(2016.9.30)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65) 公開番号	特開2018-56414 (P2018-56414A)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(43) 公開日	平成30年4月5日(2018.4.5)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
審査請求日	令和1年7月23日(2019.7.23)	(74) 代理人	100108903 弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100142387 弁理士 齋藤 都子
		(74) 代理人	100135895 弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系リチウム型蓄電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、炭酸リチウムを1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

該負極活物質層の片面あたり目付を  $D_A$  (  $g / m^2$  )、該正極活物質層の片面あたりの該リチウム化合物以外の目付を  $D_B$  (  $g / m^2$  ) としたとき、 $D_A / D_B$  が、0.09以上1.00以下であることを特徴とする、非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項2】

前記  $D_A / D_B$  が、0.32以上0.95以下である、請求項1に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項3】

前記炭酸リチウムの平均粒子径を  $X_1$  とするとき、 $0.1 \mu m < X_1 < 10 \mu m$  である、請求項1又は2に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

10

20

## 【請求項4】

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、炭酸リチウムを1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

該負極活物質層の片面あたりの目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であり、そして

該非水系リチウム型蓄電素子において、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、静電容量を $F$  (F)、電力量を $E$  (Wh)、蓄電素子の体積を $V$  (L)としたとき、以下の：

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

(b)  $E/V$ が15以上50以下である；

を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系リチウム型蓄電素子。

10

## 【請求項5】

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、炭酸リチウムを1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

該負極活物質層の片面あたりの目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であり、そして

該非水系リチウム型蓄電素子において、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、静電容量を $F$  (F)、セル電圧4V及び環境温度60において2か月間保存した後の、常温放電内部抵抗を $R_d$  ( )としたとき、以下の：

(e)  $R_d/R_a$ が0.9以上3.0以下である；及び

(f) セル電圧4V及び環境温度60において2か月間保存した時に発生するガス量が、25において $30 \times 10^{-3} \text{ c c / F}$ 以下である；

を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系リチウム型蓄電素子。

20

30

## 【請求項6】

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、炭酸リチウムを1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

該負極活物質層の片面あたりの目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であり

40

50

、そして

該非水系リチウム型蓄電素子において、初期の常温放電内部抵抗を  $R_a$  ( )、静電容量を  $F$  ( F )、環境温度 25 にて、セル電圧を 2.0 V から 4.0 V まで、300 C のレートでの充放電サイクルを 60,000 回行った後の常温放電内部抵抗を  $R_e$  ( )、サイクル試験後の蓄電素子を 4.5 V の定電圧充電を 1 時間行った後の静電容量を  $F_e$  ( F ) としたとき、以下の：

( g )  $R_e / R_a$  が 0.9 以上 2.0 以下である；及び

( h )  $F_e / F$  が 1.01 以上である；

を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系リチウム型蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系リチウム型蓄電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

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

20

第二の要求事項は、出力特性が高いことである。例えば、高効率エンジンと蓄電システムとの組み合わせ（例えば、ハイブリッド電気自動車）又は燃料電池と蓄電システムとの組み合わせ（例えば、燃料電池電気自動車）において、加速時には蓄電システムにおける高出力放電特性が要求されている。

【0003】

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

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

30

【0004】

他方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を有し、かつ 160 Wh / L 程度のエネルギー密度を有している。しかしながら、そのエネルギー密度及び出力をより一層高めるとともに、耐久性（特に、高温における安定性）を高めるための研究が精力的に進められている。

【0005】

また、リチウムイオン電池においても、高出力化に向けての研究が進められている。例えば、放電深度（蓄電素子の放電容量の何%を放電した状態かを示す値）50%において 3 kW / L を超える高出力が得られるリチウムイオン電池が開発されているが、そのエネルギー密度は 100 Wh / L 以下であり、リチウムイオン電池の最大の特徴である高エネルギー密度を敢えて抑制した設計となっている。また、その耐久性（サイクル特性及び高温保存特性）については、電気二重層キャパシタに比べ劣る。そのため、実用的な耐久性を持たせるためには、放電深度が 0 ~ 100% の範囲よりも狭い範囲での使用となる。実際に使用できる容量は更に小さくなるから、耐久性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

40

【0006】

このように、高エネルギー密度、高出力特性、及び耐久性を兼ね備えた蓄電素子の実用

50

化が強く求められている。しかし、上述した既存の蓄電素子には、それぞれ一長一短がある。そのため、これらの技術的要求を充足する新たな蓄電素子が求められている。その有力な候補として、リチウムイオンキャパシタと呼ばれる蓄電素子が注目され、開発が盛んに行われている。

リチウムイオンキャパシタは、リチウム塩を含む非水系電解液を使用する蓄電素子（非水系リチウム型蓄電素子）の一種であって、正極においては約3V以上で電気二重層キャパシタと同様の陰イオンの吸着・脱着による非ファラデー反応、負極においてはリチウムイオン電池と同様のリチウムイオンの吸蔵・放出によるファラデー反応によって、充放電を行う蓄電素子である。

上述の電極材料とその特徴をまとめると、電極に活性炭等の材料を用い、活性炭表面のイオンの吸着・脱離（非ファラデー反応）により充放電を行う場合は、高出力かつ高耐久性を実現するが、エネルギー密度が低くなる（例えば、1倍とする。）。他方、電極に酸化物や炭素材料を用い、ファラデー反応により充放電を行う場合は、エネルギー密度が高くなる（例えば、活性炭を用いた非ファラデー反応の10倍とする。）が、耐久性及び出力特性に課題がある。

#### 【0007】

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

#### 【0008】

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

#### 【0009】

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

#### 【0010】

リチウムイオンキャパシタを用いる用途としては、例えば鉄道、建機、自動車用蓄電等が挙げられる。これらの用途では、作動環境が過酷なため、使用されるキャパシタは優れた入出力特性とともに、高度の安全性、高温における高い耐久性と、高負荷充放電サイクル特性とが同時に要求される。

このような要求への対策技術として、例えば、正極と負極の活物質層目付や膜厚のバランスを調整したキャパシタが提案されている（特許文献1、2）。これらの技術では、負極の目付に対して、正極の目付を高めることで、エネルギー密度は向上するものの、負極への負荷が大きくなるため、サイクル特性が悪化する問題があった。また、高温耐久性についても、改善の余地があった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0011】

【特許文献1】特開2012-195563号公報

【特許文献2】国際公開第WO/2012-127991号明細書

#### 【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

以上の現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、高いエネルギー密度を有しながら、優れた高温耐久性と高負荷充放電サイクル特性とを同時に有する非水系リチウム型蓄電素子を提供することである。

## 【0013】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討し実験を重ねた結果、正極が活物質以外のリチウム化合物を含有し、正極と負極の目付バランスを制御することで、高い入出力特性とエネルギー密度、優れた高温耐久性と高負荷充放電サイクル耐久性とを同時に有する非水系リチウム型蓄電素子を提供できることを見出した。

本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

## 【0014】

すなわち、本発明は、以下の通りのものである：

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

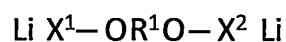
該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、正極活物質以外のリチウム化合物を1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

該負極活物質層の片面あたり目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの該リチウム化合物以外の目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であることを特徴とする、非水系リチウム型蓄電素子。

[2] 前記 $D_A/D_B$ が、0.32以上0.95以下である、前記[1]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[3] 前記正極活物質層が、下記式(1)：

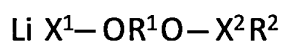
## 【化1】



(1)

{式(1)中、 $R^1$ は、炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数1~4のハロゲン化アルキレン基であり、そして $X^1$ と $X^2$ は、それぞれ独立に、 $-(COO)_n$  (ここで、 $n$ は0又は1である。)である。}、又は下記式(2)：

## 【化2】



(2)

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

10

20

30

40

50

1である。)である。}、又は下記式(3)：  
【化3】



(3)

{式(3)中、 $R^1$ は、炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数1~4のハロゲン化アルキレン基であり、 $R^2$ と $R^3$ は、それぞれ独立に、原子水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基又はアリール基であり、そして $X^1$ と $X^2$ は、それぞれ独立に、 $-(COO)_n$ (ここで、 $n$ は0又は1である。)である。}で表される1種以上の化合物を該正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、前記[1]又は[2]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

10

[4]前記リチウム化合物の平均粒子径を $X_1$ とすると、 $0.1 \mu\text{m} < X_1 < 10 \mu\text{m}$ である、前記[1]~[3]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[5]前記正極が含む正極活物質以外のリチウム化合物が炭酸リチウムである、前記[1]~[4]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

20

[6]前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、B J H法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1$ ( $\text{cc/g}$ )、M P法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2$ ( $\text{cc/g}$ )とすると、 $0.3 < V_1 < 0.8$ 、及び $0.5 < V_2 < 1.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、前記[1]~[5]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[7]前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、B J H法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量 $V_1$ ( $\text{cc/g}$ )が $0.8 < V_1 < 2.5$ を満たし、M P法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量 $V_2$ ( $\text{cc/g}$ )が $0.8 < V_2 < 3.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、前記[1]~[5]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

30

[8]前記負極活物質のリチウムイオンのドープ量が、単位質量当たり $530 \text{ mAh/g}$ 以上 $2,500 \text{ mAh/g}$ 以下である、前記[1]~[7]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

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

[10]前記負極活物質のリチウムイオンのドープ量が、単位質量当たり $50 \text{ mAh/g}$ 以上 $700 \text{ mAh/g}$ 以下である、前記[1]~[7]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

40

[11]前記負極活物質のB E T比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、前記[1]~[7]、及び[10]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[12]前記負極活物質の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、前記[1]~[7]、[10]、及び[11]のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子。

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭から

50

なる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、正極活物質以外のリチウム化合物を1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

該負極活物質層の片面あたりの目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であり、そして

該非水系リチウム型蓄電素子において、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、静電容量を $F$  (F)、電力量を $E$  (Wh)、蓄電素子の体積を $V$  (L)としたとき、以下の：

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

(b)  $E/V$ が15以上50以下である；

10

を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系リチウム型蓄電素子。

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、正極活物質以外のリチウム化合物を1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

20

該負極活物質層の片面あたりの目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であり、そして

該非水系リチウム型蓄電素子において、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、静電容量を $F$  (F)、セル電圧4V及び環境温度60において2か月間保存した後の、常温放電内部抵抗を $R_d$  ( )としたとき、以下の：

(e)  $R_d/R_a$ が0.9以上3.0以下である；及び

(f) セル電圧4V及び環境温度60において2か月間保存した時に発生するガス量が、25において $30 \times 10^{-3} \text{ c c / F}$ 以下である；

を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系リチウム型蓄電素子。

30

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

該負極が、負極集電体と、該負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、該負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、

該正極が、正極集電体と、該正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、活性炭からなる正極活物質を含む正極活物質層とを有し、

該正極が、該正極活物質層の全質量を基準として、正極活物質以外のリチウム化合物を1質量%以上50質量%以下含有し、かつ、

40

該負極活物質層の片面あたりの目付を $D_A$  ( $g/m^2$ )、該正極活物質層の片面あたりの目付を $D_B$  ( $g/m^2$ )としたとき、 $D_A/D_B$ が、0.09以上1.00以下であり、そして

該非水系リチウム型蓄電素子において、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、静電容量を $F$  (F)、環境温度25にて、セル電圧を2.0Vから4.0Vまで、300Cのレートでの充放電サイクルを60,000回行った後の常温放電内部抵抗を $R_e$  ( )、サイクル試験後の蓄電素子を4.5Vの定電圧充電を1時間行った後の静電容量を $F_e$  (F)としたとき、以下の：

(g)  $R_e/R_a$ が0.9以上2.0以下である；及び

(h)  $F_e/F$ が1.01以上である；

を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系リチウム型蓄電素子。

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の非水系リチウム型蓄電素子は、高い入出力特性とエネルギー密度、優れた高温耐久性と高負荷充放電サイクル耐久性を有する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

以下、本発明の実施形態につき詳細に説明する。

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

10

## 【0017】

## 〔正極〕

正極は、正極集電体と、その片面又は両面に存在する正極活物質層とを有する。

また、正極は、蓄電素子組み立て前の正極前駆体として、リチウム化合物を含むことが好ましい。後述のように、本実施形態では蓄電素子組み立て工程内で、負極にリチウムイオンをプレードプすることが好ましいが、そのプレードプ方法としては、前記リチウム化合物を含む正極前駆体、負極、セパレータ、外装体、及び非水系電解液を用いて蓄電素子を組み立てた後に、正極前駆体と負極との間に電圧を印加することが好ましい。前記リチウム化合物は前記正極前駆体の正極集電体上に形成された正極活物質層に含有されることが好ましい。

20

本明細書中、リチウムドープ工程前における正極状態のことを正極前駆体、リチウムドープ工程後における正極状態のことを正極と定義する。

## 【0018】

## 〔正極活物質層〕

前記正極に含まれる正極活物質層は、活性炭を含む正極活物質を含有する。正極活物質層は、これ以外に、必要に応じて、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでいてもよい。

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

30

## 【0019】

## 〔正極活物質〕

正極活物質は、活性炭を含む。正極活物質としては、活性炭のみを使用してもよく、又は活性炭に加えて、後述するような他の炭素材料を併用してもよい。この炭素材料としては、カーボンナノチューブ、導電性高分子、又は多孔性の炭素材料を使用することがより好ましい。正極活物質には、活性炭を含む1種類以上の炭素材料を混合して使用してもよく、炭素材料以外の材料（例えば、リチウムと遷移金属との複合酸化物等）を含んでもよい。

好ましくは該正極活物質の総量に対する該炭素材料の含有率が50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。該炭素材料の含有率が100質量%であることができるが、他の材料の併用による効果を良好に得る観点から、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であってもよい。

40

## 【0020】

正極活物質として用いる活性炭の種類及びその原料には特に制限はないが、高い入出力特性と、高いエネルギー密度とを両立させるために、活性炭の細孔を最適に制御することが好ましい。具体的には、BJH法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量を $V1$  (cc/g)、MP法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V2$  (cc/g)とするとき、

(1) 高い入出力特性のためには、 $0.3 < V1 < 0.8$ 、及び $0.5 < V2 < 1.0$ を満たし、かつ、BET法により測定される比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭（以下、活性炭1ともいう。）が好ましく、又は

50



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

【0021】

以下、活性炭1と活性炭2について説明する。

[活性炭1]

活性炭1のメソ孔量  $V_1$  は、蓄電素子に組み込んだときの入出力特性を大きくする点で、 $0.3 \text{ cc/g}$  より大きい値であることが好ましい。他方、正極の嵩密度の低下を抑える点から、 $0.8 \text{ cc/g}$  以下であることが好ましい。上記  $V_1$  は、より好ましくは  $0.35 \text{ cc/g}$  以上  $0.7 \text{ cc/g}$  以下、更に好ましくは  $0.4 \text{ cc/g}$  以上  $0.6 \text{ cc/g}$  以下である。

10

活性炭1のマイクロ孔量  $V_2$  は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、 $0.5 \text{ cc/g}$  以上であることが好ましい。他方、活性炭の嵩を抑え、電極としての密度を増加させ、単位体積当たりの容量を増加させるという点から、 $1.0 \text{ cc/g}$  以下であることが好ましい。上記  $V_2$  は、より好ましくは  $0.6 \text{ cc/g}$  以上  $1.0 \text{ cc/g}$  以下、更に好ましくは  $0.8 \text{ cc/g}$  以上  $1.0 \text{ cc/g}$  以下である。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

【0022】

マイクロ孔量  $V_2$  に対するメソ孔量  $V_1$  の比 ( $V_1/V_2$ ) は、 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$  の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を維持しながら出力特性の低下を抑えることができる程度に、マイクロ孔量に対するメソ孔量の割合を大きくするという点から、 $V_1/V_2$  が  $0.3$  以上であることが好ましい。他方、高出力特性を維持しながら容量の低下を抑えることができる程度に、メソ孔量に対するマイクロ孔量の割合を大きくするという点から、 $V_1/V_2$  は  $0.9$  以下であることが好ましく、より好ましい  $V_1/V_2$  の範囲は  $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 、更に好ましい  $V_1/V_2$  の範囲は  $0.5 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$  である。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

20

【0023】

活性炭1の平均細孔径は、得られる蓄電素子の出力を最大にする点から、 $1.7 \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $1.8 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$  以上であることが最も好ましい。また容量を最大にする点から、活性炭1の平均細孔径は  $2.5 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

30

【0024】

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

【0025】

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

40

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

50

粉等の植物系原料、及びそれらの炭化物が好ましく、ヤシ殻炭化物が特に好ましい。

【0026】

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

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

【0027】

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

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

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

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

【0028】

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

上記平均粒子径が2 $\mu\text{m}$ 以上であると、活物質層の密度が高いために電極体積当たりの容量が高くなる傾向がある。ここで、平均粒子径が小さいと耐久性が低いという欠点を招来する場合があるが、平均粒子径が2 $\mu\text{m}$ 以上であればそのような欠点が生じ難い。他方、平均粒子径が20 $\mu\text{m}$ 以下であると、高速充放電には適し易くなる傾向がある。上記平均粒子径は、より好ましくは2～15 $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは3～10 $\mu\text{m}$ である。上記平均粒子径の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。

【0029】

[活性炭2]

活性炭2のメソ孔量 $V_1$ は、蓄電素子に組み込んだときの出力特性を大きくする観点から、0.8cc/gより大きい値であることが好ましい。他方、 $V_1$ は、蓄電素子の容量の低下を抑える観点から、2.5cc/g以下であることが好ましく、より好ましくは1.00cc/g以上2.0cc/g以下、さらに好ましくは、1.2cc/g以上1.8cc/g以下である。

【0030】

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

【0031】

上述したメソ孔量及びマクロ孔量を有する活性炭2は、従来の電気二重層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ用として使用されていた活性炭よりもBET比表面積が高いものである。活性炭2のBET比表面積の具体的な値としては、2,300 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上4,000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積の下限としては、3,000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、3,200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが更

10

20

30

40

50

に好ましい。一方、BET比表面積の上限としては、 $3,800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET比表面積が $2,300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、他方、BET比表面積が $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、電極の強度を保つためにバインダーを多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる。尚、活性炭2のV1、V2及びBET比表面積については、それぞれ上記で説明された好適な範囲の上限と下限を、任意に組み合わせることができる。

#### 【0032】

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

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

#### 【0033】

これらの原料を炭化する方式、或いは賦活処理時の加熱方法としては、例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、スラリー方式、ロータリーキルン方式等の公知の方式が挙げられる。加熱時の雰囲気は窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分として他のガスとの混合したガスが用いられる。炭化温度は $400\sim 700$ （下限について、好ましくは $450$ 以上、更に好ましくは $500$ 以上。上限について、好ましくは $650$ 以下）程度で $0.5\sim 10$ 時間程度焼成することが好ましい。

#### 【0034】

上記炭化処理後の炭化物の賦活方法としては、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法、及びアルカリ金属化合物と混合した後に加熱処理を行うアルカリ金属賦活法があるが、高比表面積の活性炭を作製するにはアルカリ金属賦活法が好ましい。

この賦活方法では、炭化物と $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリ金属化合物との質量比が $1:1$ 以上（アルカリ金属化合物の量が、炭化物の量と同じかこれよりも多い量）となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で $600\sim 900$ （好ましくは $650\sim 850$ ）の範囲において、 $0.5\sim 5$ 時間加熱を行い、その後アルカリ金属化合物を酸及び水により洗浄除去し、更に乾燥を行う。

#### 【0035】

炭化物とアルカリ金属化合物の質量比（＝炭化物：アルカリ金属化合物）は $1:1$ 以上が好ましいことを先記したが、アルカリ金属化合物の量が増えるほど、メソ孔量が増えるが、質量比 $1:3.5$ 付近を境に急激に孔量が増える傾向があるので、質量比は $1:3$ よりアルカリ金属化合物が増えることが好ましく、 $1:5.5$ 以下であることが好ましい。質量比はアルカリ金属化合物が増えるほど孔量が大きくなるが、その後の洗浄等の処理効率を考慮すると上記範囲であることが好ましい。

尚、マイクロ孔量を大きくし、メソ孔量を大きくしないためには、賦活する際に炭化物の量を多めにして $\text{KOH}$ と混合するとよい。マイクロ孔量及びメソ孔量の双方を大きくするためには、 $\text{KOH}$ の量を多めに使用するとよい。また、主としてメソ孔量を大きくするためには、アルカリ賦活処理を行った後に水蒸気賦活を行うことが好ましい。

活性炭2の平均粒子径は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0036】

##### [活性炭の使用態様]

活性炭1及び2は、それぞれ、1種の活性炭であってもよいし、2種以上の活性炭の混合物であっても上記した各々の特性値を混合物全体として示すものであってもよい。

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

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

#### 【0037】

正極活物質層における正極活物質の含有割合は、正極前駆体における正極活物質層の全質量を基準として、35 質量%以上 95 質量%以下であることが好ましい。正極活物質の含有割合の上限としては、45 質量%以上であることがより好ましく、55 質量%以上であることがさらに好ましい。他方、正極活物質の含有割合の下限としては、90 質量%以下であることがより好ましく、80 質量%以下であることが更に好ましい。この範囲の含有割合とすることにより、好適な充放電特性を発揮する。

#### 【0038】

##### [リチウム化合物]

本実施形態の正極前駆体の正極活物質層には、正極活物質以外のリチウム化合物が含有されることが好ましい。また、本実施形態の正極の正極活物質層には、正極活物質以外のリチウム化合物が含有される。

前記リチウム化合物としては、後述のリチウムドーブ工程において正極で分解し、リチウムイオンを放出することが可能である、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、及び酢酸リチウムから選択される 1 種以上が好適に用いられる。中でも、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムがより好適であり、空気中での取り扱いが可能であり、かつ吸湿性が低いという観点から炭酸リチウムがさらに好適に用いられる。このようなリチウム化合物は、電圧の印加によって分解し、負極へのリチウムドーブのドーパント源として機能するとともに、正極活物質層において空孔を形成するから、電解液の保持性に優れ、イオン伝導性に優れる正極を形成することができる。

#### 【0039】

##### [正極前駆体のリチウム化合物]

リチウム化合物は、粒子状であることが好ましい。正極前駆体に含有されるリチウム化合物の平均粒子径は 0.1  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。正極前駆体に含有されるリチウム化合物の平均粒子径の上限としては 50  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましく、20  $\mu\text{m}$  以下であることが更に好ましく、10  $\mu\text{m}$  以下であることが最も好ましい。他方、正極前駆体に含有されるリチウム化合物の平均粒子径の下限としては 0.3  $\mu\text{m}$  以上であることがより好ましく、0.5  $\mu\text{m}$  以上であることが更に好ましい。リチウム化合物の平均粒子径が 0.1  $\mu\text{m}$  以上であれば、正極におけるリチウム化合物の酸化反応後に残る空孔が電解液を保持するのに十分な容積を有することとなるため、高負荷充放電特性が向上する。他方、リチウム化合物の平均粒子径が 100  $\mu\text{m}$  以下であれば、リチウム化合物の表面積が過度に小さくはならないから、該リチウム化合物の酸化反応の速度を確保することができる。リチウム化合物の平均粒子径の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。

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

#### 【0040】

正極前駆体の正極活物質層におけるリチウム化合物の含有割合は、正極前駆体における正極活物質層の全質量を基準として、5 質量%以上 60 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以上 50 質量%以下であることがより好ましい。この範囲の含有割合とする

10

20

30

40

50

ことにより、負極へのドーパント源として好適な機能を発揮するとともに、正極に適当な程度の多孔性を付与することができ、両者相俟って高負荷充放電効率に優れる蓄電素子を与えることができ、好ましい。この含有割合の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。

#### 【0041】

##### [正極のリチウム化合物]

正極は、正極活物質以外のリチウム化合物を含有する。正極が含有する、正極活物質以外のリチウム化合物の平均粒子径を $X_1$ とすると、 $0.1\mu\text{m} < X_1 < 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $0.5\mu\text{m} < X_1 < 5\mu\text{m}$ である。 $X_1$ が $0.1\mu\text{m}$ 以上の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンを吸着することにより高負荷充放電サイクル特性が向上する。他方、 $X_1$ が $10\mu\text{m}$ 以下の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンとの反応面積が増加するため、フッ素イオンの吸着を効率良く行うことができる。

10

#### 【0042】

正極が含有する、正極活物質以外のリチウム化合物は、正極における正極活物質層の全質量を基準として、1質量%以上50質量%以下であることを特徴とし、2.5質量%以上25質量%以下であることがより好ましい。リチウム化合物量が1質量%以上であると、正極上でリチウム化合物が酸化分解された反応生成物が負極上で安定で低抵抗な被膜を作るため、後述するような正極に対して負極の目付が相対的に小さく、負極への負荷が大きい設計においても、優れた高負荷充放電サイクル耐久性を発現することができる。また、充放電サイクル劣化後に再充電することによって、負極にリチウムイオンを再ドーピングし、劣化した容量を回復させることが可能である。他方、リチウム化合物量が50質量%以下であると、正極活物質間の電子伝導性がリチウム化合物により阻害されることが比較的小さいため、高い入出力特性を示すため、好ましい。尚、下限と上限の組み合わせは任意のものであることができる。

20

#### 【0043】

##### [正極中のリチウム化合物の同定方法]

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

30

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

40

#### 【0044】

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

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

50

## 【 0 0 4 5 】

## [ S E M - E D X ]

酸素を含有するリチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を1000倍～4000倍にして測定した正極表面のSEM-EDX画像による酸素マッピングにより判別できる。SEM-EDX画像の測定例として、加速電圧を10kV、エミッション電流を1 $\mu$ A、測定画素数を256 $\times$ 256ピクセル、積算回数を50回として測定できる。試料の帯電を防止するために、金、白金、オスmium等を真空蒸着やスパッタリング等の方法により表面処理することもできる。SEM-EDX画像の測定方法については、明るさは最大輝度に達する画素がなく、明るさの平均値が輝度40%～60%の範囲に入るように輝度及びコントラストを調整することが好ましい。得られた酸素マッピングに対し、明るさの平均値を基準に二値化した明部を面積50%以上含む粒子をリチウム化合物とする。

10

## 【 0 0 4 6 】

## [ ラマン ]

炭酸イオンからなるリチウム化合物及び正極活物質は、観察倍率を1000倍～4000倍にして測定した正極表面のラマンイメージングにより判別できる。測定条件の例として、励起光を532nm、励起光強度を1%、対物レンズの長作動を50倍、回折格子を1800gr/mm、マッピング方式を点走査(スリット65mm、ピニング5pix)、1mmステップ、1点当たりの露光時間を3秒、積算回数を1回、ノイズフィルター有りの条件にて測定することができる。測定したラマンスペクトルについて、1071～1104 $\text{cm}^{-1}$ の範囲で直線のベースラインを設定し、ベースラインより正の値を炭酸イオンのピークとして面積を算出し、頻度を積算するが、この時にノイズ成分をガウス型関数で近似した炭酸イオンピーク面積に対する頻度を前記炭酸イオンの頻度分布から差し引く。

20

## 【 0 0 4 7 】

## [ X P S ]

リチウムの電子状態をXPSにより解析することによりリチウムの結合状態を判別することができる。測定条件の例として、X線源を単色化AlK $\alpha$ 、X線ビーム径を100 $\mu$ m(25W、15kV)、パスエネルギーをナローズキャン:58.70eV、帯電中和を有り、スイープ数をナローズキャン:10回(炭素、酸素)20回(フッ素)30回(リン)40回(リチウム)50回(ケイ素)、エネルギーステップをナローズキャン:0.25eVの条件にて測定できる。XPSの測定前に正極の表面をスパッタリングにてクリーニングすることが好ましい。スパッタリングの条件として、例えば、加速電圧1.0kV、2mm $\times$ 2mmの範囲を1分間(SiO<sub>2</sub>換算で1.25nm/min)の条件にて正極の表面をクリーニングすることができる。得られたXPSスペクトルについて、Li1sの結合エネルギー50～54eVのピークをLiO<sub>2</sub>又はLi-C結合、55～60eVのピークをLiF、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>(x、y、zは1～6の整数)、C1sの結合エネルギー285eVのピークをC-C結合、286eVのピークをC-O結合、288eVのピークをCOO、290～292eVのピークをCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、C-F結合、O1sの結合エネルギー527～530eVのピークをO<sup>2-</sup>(Li<sub>2</sub>O)、531～532eVのピークをCO、CO<sub>3</sub>、OH、PO<sub>x</sub>(xは1～4の整数)、SiO<sub>x</sub>(xは1～4の整数)、533eVのピークをC-O、SiO<sub>x</sub>(xは1～4の整数)、F1sの結合エネルギー685eVのピークをLiF、687eVのピークをC-F結合、Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>(x、y、zは1～6の整数)、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、P2pの結合エネルギーについて、133eVのピークをPO<sub>x</sub>(xは1～4の整数)、134～136eVのピークをPF<sub>x</sub>(xは1～6の整数)、Si2pの結合エネルギー99eVのピークをSi、シリサイド、101～107eVのピークをSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(x、yは任意の整数)として帰属することができる。得られたスペクトルについて、ピークが重なる場合には、ガウス関数又はローレンツ関数を仮定してピーク分離し、スペクトルを帰属することが好ましい。前記で得られた電子状態の測定結果及び存在元素比の結果から、存在するリチウム化合物を同定することができる。

30

40

50

## 【 0 0 4 8 】

## [ イオンクロマトグラフィー ]

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

10

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

## 【 0 0 4 9 】

## [ リチウム化合物の定量方法 ]

正極中に含まれるリチウム化合物の定量方法を以下に記載する。

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

20

## 【 0 0 5 0 】

正極の洗浄方法は、正極の質量に対し 50 ~ 100 倍のメタノール溶液に正極を 3 日間以上十分に浸漬させる。この時、メタノールが揮発しないよう容器に蓋をするなどの対策を施すことが好ましい。その後正極をメタノールから取り出し、真空乾燥（温度：100 ~ 200、圧力：0 ~ 10 kPa、時間：5 ~ 20 時間の範囲で正極中のメタノールの残存が 1 質量% 以下になる条件とする。メタノールの残存量については、後述する蒸留水洗浄後の水の GC/MS を測定し、予め作成した検量線を基に定量することができる。）し、その時の正極の質量を  $M_0$  [g] とする。続いて、正極の質量の 100 倍 ( $100 M_0$  [g]) の蒸留水に正極を 3 日間以上十分に浸漬させる。この時、蒸留水が揮発しないよう容器に蓋をする等の対策を施すことが好ましい。3 日間以上浸漬させた後、蒸留水から正極を取り出し（前述のイオンクロマトグラフィーを測定する場合は、蒸留水の量が  $100 M_0$  [g] になるように液量を調整する。）、前記のメタノール洗浄と同様に真空乾燥する。この時の正極の質量を  $M_1$  [g] とし、続いて、得られた正極の集電体の質量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて集電体上の正極活物質層を取り除く。得られた正極集電体の質量を  $M_2$  [g] とすると、正極中に含まれるリチウム化合物の質量 % Z は、下記式 (4) :

30

$$Z = 100 \times [ 1 - (M_1 - M_2) / (M_0 - M_2) ] \quad \dots \text{式 (4)}$$

により算出できる。

40

## 【 0 0 5 1 】

## [ 正極活物質層の任意成分 ]

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

導電性フィラーとしては、特に制限されるものではないが、例えば、アセチレンブラッ

50

ク、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維、黒鉛、カーボンナノチューブ、これらの混合物等を用いることができる。導電性フィラーの使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0質量部以上30質量部以下である。より好ましくは0.01質量部以上20質量部以下、さらに好ましくは1質量部以上15質量部以下である。導電性フィラーの使用量が30質量部よりも多くなると、正極活物質層における正極活物質の含有割合が少なくなるために、正極活物質層体積当たりのエネルギー密度が低下するので好ましくない。

#### 【0052】

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

10

#### 【0053】

分散安定剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、PVP（ポリビニルピロリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）、セルロース誘導体等を用いることができる。分散安定剤の使用量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下である。分散安定剤の使用量が10質量部以下であれば、正極活物質へのイオンの出入り及び拡散を阻害せず、高い入出力特性が発現される。

20

#### 【0054】

##### [正極集電体]

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

該金属箔は凹凸や貫通孔を持たない通常の金属箔でもよいし、エンボス加工、ケミカルエッチング、電解析出法、プラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキ

30

スバンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。正極集電体の厚みは、正極の形状及び強度を十分に保持できれば特に制限はないが、例えば、1~100 $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0055】

##### [正極前駆体の製造]

本実施形態において、非水系リチウム型蓄電素子の正極となる正極前駆体は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等における電極の製造技術によって製造することが可能である。例えば、正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要なに応じて使用されるその他の任意成分を水又は有機溶剤中に分散又は溶解してスラリー状の塗工液を調製し、この塗工液を正極集電体上の片面又は両面に塗工して塗膜を形成し、これを乾燥することにより正極前駆体を得ることができる。さらに、得られた正極前駆体にプレスをして、正極活物質層の膜厚又は高密度を調整してもよい。代替的には、溶剤を使用せずに、正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要なに応じて使用されるその他の任意成分を乾式で混合し、得られた混合物をプレス成型した後、導電性接着剤を用いて正極集電体に貼り付ける方法も可能である。

40

#### 【0056】

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

50



、正極活物質を含む各種材料粉末を追加して、塗工液を調製してもよい。前記ドライブレンドする方法として、例えばボールミル等を使用して正極活物質及びリチウム化合物、並びに必要に応じて導電性フィラーを予備混合して、導電性の低いリチウム化合物に導電性フィラーをコーティングさせる予備混合をしてもよい。これにより、後述のリチウムドープ工程において正極前駆体でリチウム化合物が分解し易くなる。前記塗工液の溶媒に水を使用する場合には、リチウム化合物を加えることで塗工液がアルカリ性になることもあるため、必要に応じてpH調整剤を添加してもよい。

#### 【0057】

前記正極前駆体の塗工液の調製には、特に制限されるものではないが、好適にはホモディスパーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることができる。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速1m/s以上50m/s以下で分散することが好ましい。周速が1m/s以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。また、周速が50m/s以下であれば、分散による熱又はせん断力により各種材料が破壊されることなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

10

前記塗工液の分散度は、粒ゲージで測定した粒度が0.1μm以上100μm以下であることが好ましい。分散度の上限としては、より好ましくは粒度が80μm以下、さらに好ましくは粒度が50μm以下である。粒度が0.1μm未満では、正極活物質を含む各種材料粉末の粒子径以下のサイズとなり、塗工液作製時に材料を破碎していることになり好ましくない。他方、粒度が100μm以下であれば、塗工液吐出時の詰まりや塗膜のスジ発生等がなく、安定に塗工ができる。

20

#### 【0058】

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

また、該塗工液のTI値(チクソトロピーインデックス値)は、1.1以上が好ましく、より好ましくは1.2以上、さらに好ましくは1.5以上である。TI値が1.1以上であれば、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。

30

#### 【0059】

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

40

#### 【0060】

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

50

化を抑制できる。

【0061】

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

プレス圧力は0.5 kN/cm以上20 kN/cm以下が好ましく、より好ましくは1 kN/cm以上10 kN/cm以下、さらに好ましくは2 kN/cm以上7 kN/cm以下である。プレス圧力が0.5 kN/cm以上であれば、電極強度を十分に高くできる。他方、プレス圧力が20 kN/cm以下であれば、正極前駆体に撓みやシワが生じることがなく、所望の正極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。

また、プレスロール同士の隙間は、所望の正極活物質層の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の正極前駆体膜厚に応じて任意の値を設定できる。さらに、プレス速度は正極前駆体に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。

また、プレス部の表面温度は室温でもよいし、必要によりプレス部を加熱してもよい。加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、使用する結着剤の融点マイナス60以上が好ましく、より好ましくは融点マイナス45以上、さらに好ましくは融点マイナス30以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス50以下が好ましく、より好ましくは融点プラス30以下、さらに好ましくは融点プラス20以下である。例えば、結着剤としてPVdF（ポリフッ化ビニリデン：融点150）を用いる場合、プレス部の表面を90以上200以下に加熱することが好ましく、より好ましくは105以上180以下、さらに好ましくは120以上170以下に加熱することである。また、結着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体（融点100）を用いる場合、プレス部の表面を40以上150以下に加熱することが好ましく、より好ましくは55以上130以下、さらに好ましくは70以上120以下に加熱することである。

【0062】

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

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

【0063】

後述のリチウムドープ工程後の正極活物質層の膜厚は、正極集電体の片面当たり20 μm以上200 μm以下であることを特徴とする。前記正極活物質層の膜厚は、好ましくは片面当たり40 μm以上180 μm以下であり、より好ましくは50 μm以上160 μm以下である。正極活物質層の膜厚が20 μm以上であれば、十分な充放電容量を発現することができる。正極活物質層の膜厚が200 μm以下であれば、電極内のイオン拡散抵抗を低く維持することができる。そのため、十分な出力特性が得られるとともに、セル体積を縮小することができ、従ってエネルギー密度を高めることができる。上記正極活物質層の膜厚の範囲の上限と下限は、任意に組み合わせることができる。尚、集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における正極活物質層の膜厚とは、集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分の片面当たりの膜厚の平均値をいう。

正極における正極活物質層の嵩密度は、0.25 g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましく、より好ましくは0.30 g/cm<sup>3</sup>以上1.3 g/cm<sup>3</sup>以下の範囲である。正極活物質層の嵩密度が0.25 g/cm<sup>3</sup>以上であれば、高いエネルギー密度を発現でき、蓄電素子の小型化を達成できる。また、この嵩密度が1.3 g/cm<sup>3</sup>以下であれば、正極活物質層内の空孔における電解液の拡散が十分となり、高い出力特性が得られる。

【0064】

## [ 正極嵩密度 ]

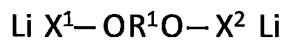
後述のリチウムドープ工程後の正極における正極活物質層の嵩密度は、 $0.25 \text{ g/cm}^3$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $0.30 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.3 \text{ g/cm}^3$  以下の範囲である。正極活物質層の嵩密度が  $0.25 \text{ g/cm}^3$  以上であれば、高いエネルギー密度を発現でき、蓄電素子の小型化を達成できる。また、この嵩密度が  $1.3 \text{ g/cm}^3$  以下であれば、正極活物質層内の空孔における電解液の拡散が十分となり、高い出力特性が得られる。

## 【 0065 】

## [ 正極活物質層中の化合物 ]

正極活物質層は、下記式 (1) ~ (3) のいずれかで表される 1 種以上の化合物を該正極物質の単位質量当たり  $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  含有することが好ましい。

## 【 化 4 】



(1)

{ 式 (1) 中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキル基であり、そして  $X^1$  と  $X^2$  は、それぞれ独立に、 $-(\text{COO})_n$  (ここで、 $n$  は 0 又は 1 である。) である。 }、

## 【 化 5 】



(2)

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

## 【 化 6 】



(3)

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

10

20

30

40

50

## 【0066】

式(1)の特に好ましい化合物は、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OLi}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OLi}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOLi}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOLi}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCOOLi}$ 及び $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCOOLi}$ で表される化合物である。

## 【0067】

式(2)の特に好ましい化合物は、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{COOH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{COOH}$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiOC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ で表される化合物である。

## 【0068】

式(3)の特に好ましい化合物は、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{COOH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{COOH}$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ で表される化合物である。

## 【0069】

前記化合物を正極活物質層内に含有させるための方法としては、例えば、正極活物質層に前記化合物を混合する方法、正極活物質層に前記化合物を吸着させる方法、正極活物質層に前記化合物を電気化学的に析出させる方法等が挙げられる。

中でも、非水系電解液中に、分解してこれらの前記化合物を生成し得る前駆体を含有させておき、蓄電素子を作製する工程における前記前駆体の分解反応を利用して、正極活物質層内に前記化合物を堆積させる方法が好ましい。

## 【0070】

前記化合物を形成する前駆体としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも1種の有機溶媒を使用することが好ましく、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを使用することがさらに好ましい。

## 【0071】

ここで、前記化合物の総量は、前記正極活物質の単位質量当たり、 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがより好ましい。前記化合物の総量が正極活物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であれば、非水系電解液が正極活物質に接することがなく、非水系電解液が酸化分解してガスが発生することを抑制できる。

また、前記化合物の総量は、前記正極活物質の単位質量当たり、 $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であり、 $150 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましい。前記化合物の総量が正極活物質の

10

20

30

40

50

単位質量当たり  $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であれば、Liイオンの拡散を阻害することがなく、高い入出力特性を発現することができる。

【0072】

[負極]

負極は、負極集電体と、その片面又は両面に存在する負極活物質層とを有する。

[負極活物質層]

負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる負極活物質を含む。これ以外に、必要に応じて、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでもよい。

【0073】

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質を用いることができる。具体的には、炭素材料、チタン酸化物、ケイ素、ケイ素酸化物、ケイ素合金、ケイ素化合物、錫及び錫化合物等が例示される。好ましくは該負極活物質の総量に対する該炭素材料の含有率が50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。該炭素材料の含有率が100質量%であることができるが、他の材料の併用による効果を良好に得る観点から、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であってもよい。

10

【0074】

負極活物質には、リチウムイオンをドープすることが好ましい。本明細書において、負極活物質にドープされたリチウムイオンとしては、主に3つの形態が包含される。

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

20

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

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

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

【0075】

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

30

【0076】

これらの中でも負極の抵抗を下げる観点から、前記炭素材料1種以上（以下、基材ともいう。）と前記炭素質材料前駆体とを共存させた状態で熱処理を行い、該基材と該炭素質材料前駆体由来の炭素質材料とを複合させた複合炭素材料が好ましい。該炭素質材料前駆体としては、熱処理により該炭素質材料となるものであれば特に制限はないが、石油系のピッチ又は石炭系のピッチが特に好ましい。熱処理を行う前に、該炭素質材料前駆体の融点より高い温度において、該基材と該炭素質材料前駆体とを混合してもよい。熱処理温度は、使用する該炭素質材料前駆体が揮発又は熱分解して発生する成分が該炭素質材料となる温度であればよいが、好ましくは400以上2500以下、より好ましくは500以上2000以下、さらに好ましくは550以上1500以下である。熱処理を行う雰囲気は特に制限はないが、非酸化性雰囲気が好ましい。

40

前記複合炭素材料の好ましい例は、後述の複合炭素材料1及び2である。これらの内どちらかを選択して使用してもよく、又はこれらの双方を併用してもよい。

【0077】

[複合炭素材料1]

複合炭素材料1は、BET比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の炭素

50

材料1種以上を該基材として用いた該複合炭素材料である。該基材は、特に制限されるものではないが、活性炭やカーボンブラック、鑄型多孔質炭素、高比表面積黒鉛、カーボンナノ粒子等を好適に用いることができる。

【0078】

複合炭素材料1のBET比表面積は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $550\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、細孔を適度に保持することができリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができる。他方、 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、リチウムイオンの充放電効率が向上するため、サイクル耐久性が損なわれることがない。

10

【0079】

複合炭素材料1における該炭素質材料の該基材に対する質量比率は10質量%以上200質量%以下が好ましく、より好ましくは12質量%以上180質量%以下、さらに好ましくは15質量%以上160質量%以下、特に好ましくは18質量%以上150質量%以下である。炭素質材料の質量比率が10質量%以上であれば、該基材が有していたマイクロ孔を該炭素質材料で適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上するため、良好なサイクル耐久性を示すことができる。他方、炭素質材料の質量比率が200質量%以下であれば、細孔を適度に保持することができリチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができる。

【0080】

20

複合炭素材料1の単位質量当たりのリチウムイオンのドープ量は、 $530\text{ mAh/g}$ 以上 $2,500\text{ mAh/g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $620\text{ mAh/g}$ 以上 $2,100\text{ mAh/g}$ 以下、さらに好ましくは $760\text{ mAh/g}$ 以上 $1,700\text{ mAh/g}$ 以下、特に好ましくは $840\text{ mAh/g}$ 以上 $1,500\text{ mAh/g}$ 以下である。

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

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

30

他方、ドープ量が $2,500\text{ mAh/g}$ 以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれがない。

【0081】

以下、複合炭素材料1の好ましい例として、該基材として活性炭を用いた複合炭素材料1aについて説明する。

複合炭素材料1aは、BJH法により算出した直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1}\text{ (cc/g)}$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_{m2}\text{ (cc/g)}$ とすると、 $0.010 < V_{m1} < 0.300$ 、 $0.001 < V_{m2} < 0.650$ であることが好ましい。

40

メソ孔量 $V_{m1}$ は、より好ましくは $0.010 < V_{m1} < 0.225$ 、さらに好ましくは $0.010 < V_{m1} < 0.200$ である。マイクロ孔量 $V_{m2}$ は、より好ましくは $0.001 < V_{m2} < 0.200$ 、更に好ましくは $0.001 < V_{m2} < 0.150$ 、特に好ましくは $0.001 < V_{m2} < 0.100$ である。

【0082】

メソ孔量 $V_{m1}$ が $0.300\text{ cc/g}$ 以下であれば、BET比表面積を大きくすることができ、リチウムイオンのドープ量を高めることができることに加え、負極の嵩密度を高めることができるため、負極を薄膜化することができる。また、マイクロ孔量 $V_{m2}$ が0

50

・650 cc/g以下であれば、リチウムイオンに対する高い充放電効率が維持できる。他方、メソ孔量 $V_{m1}$ 及びマイクロ孔量 $V_{m2}$ が下限以上(0.010  $V_{m1}$ 、0.001  $V_{m2}$ )であれば、高い入出力特性が得られる。

【0083】

複合炭素材料1aのBET比表面積は、100 m<sup>2</sup>/g以上1,500 m<sup>2</sup>/g以下が好ましく、より好ましくは150 m<sup>2</sup>/g以上1,100 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは180 m<sup>2</sup>/g以上550 m<sup>2</sup>/g以下である。このBET比表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上であれば、細孔を適度に保持することができ、リチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことができる。また、リチウムイオンのドーピング量を高めることができ、負極を薄膜化することができる。他方、1,500 m<sup>2</sup>/g以下であることにより、リチウムイオンの充放電効率が向上するため、サイクル耐久性が損なわれることがない。

10

【0084】

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

複合炭素材料1aの平均粒子径は1 μm以上10 μm以下であることが好ましい。下限については、より好ましくは2 μm以上であり、更に好ましくは2.5 μm以上である。上限については、より好ましくは6 μm以下であり、更に好ましくは4 μm以下である。平均粒子径が1 μm以上10 μm以下であれば良好な耐久性が保たれる。

20

【0085】

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

【0086】

複合炭素材料1aは、前記基材の活性炭に由来するアモルファス構造を有するが、同時に、主に被着した炭素質材料に由来する結晶構造を有する。X線広角回折法によると、該複合炭素材料1aは、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.60以上4.00以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ $L_c$ が8.0以上20.0以下であるものが好ましく、 $d_{002}$ が3.60以上3.75以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ $L_c$ が11.0以上16.0以下であるものがより好ましい。

30

【0087】

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

40

【0088】

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

該活性炭においては、BJH法により算出した直径20以上500以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1$ (cc/g)、MP法により算出した直径20未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2$ (cc/g)としたとき、0.050  $V_1$  0.500、0.005  $V_2$  1.000、かつ、0.2  $V_1/V_2$  20.0であることが好ましい

50

。メソ孔量  $V_1$  については、 $0.050 < V_1 < 0.350$  がより好ましく、 $0.100 < V_1 < 0.300$  が更に好ましい。マイクロ孔量  $V_2$  については、 $0.005 < V_2 < 0.850$  がより好ましく、 $0.100 < V_2 < 0.800$  が更に好ましい。メソ孔量 / マイクロ孔量の比率については、 $0.22 < V_1 / V_2 < 15.0$  がより好ましく、 $0.25 < V_1 / V_2 < 10.0$  が更に好ましい。活性炭のメソ孔量  $V_1$  が  $0.500$  以下である場合及びマイクロ孔量  $V_2$  が  $1.000$  以下である場合、上記本実施形態における複合炭素材料 1 a の細孔構造を得るためには適量の炭素質材料を被着させれば足りるので、細孔構造を制御し易くなる。他方、活性炭のメソ孔量  $V_1$  が  $0.050$  以上である場合及びマイクロ孔量  $V_2$  が  $0.005$  以上である場合、 $V_1 / V_2$  が  $0.2$  以上である場合、及び  $V_1 / V_2$  が  $20.0$  以下である場合にも構造が容易に得られる。

10

## 【0089】

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

20

## 【0090】

上記ピッチを用いる場合、該ピッチを活性炭との共存下で熱処理し、活性炭の表面においてピッチの揮発成分又は熱分解成分を熱反応させて該活性炭に炭素質材料を被着させることにより、複合炭素材料 1 a が得られる。この場合、 $200 \sim 500$  程度の温度において、ピッチの揮発成分又は熱分解成分の活性炭細孔内への被着が進行し、 $400$  以上で該被着成分が炭素質材料となる反応が進行する。熱処理時のピーク温度（最高到達温度）は、得られる複合炭素材料 1 a の特性、熱反応パターン、熱反応雰囲気等により適宜決定されるものであるが、 $400$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $450 \sim 1,000$  であり、さらに好ましくは  $500 \sim 800$  程度である。また、熱処理時のピーク温度を維持する時間は、 $30$  分間  $\sim 10$  時間であることが好ましく、より好ましくは  $1$  時間  $\sim 7$  時間、更に好ましくは  $2$  時間  $\sim 5$  時間である。例えば、 $500 \sim 800$  程度のピーク温度で  $2$  時間  $\sim 5$  時間に亘って熱処理する場合、活性炭表面に被着している炭素質材料は多環芳香族系炭化水素になっているものと考えられる。

30

## 【0091】

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

40

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

## 【0092】

複合炭素材料 1 a における該炭素質材料の該活性炭に対する質量比率が  $10$  質量% 以上  $100$  質量% 以下であるものが好ましく、より好ましくは  $15$  質量% 以上  $80$  質量% 以下である。炭素質材料の質量比率が  $10$  質量% 以上であれば、該活性炭が有していたマイクロ孔を該炭素質材料で適度に埋めることができ、リチウムイオンの充放電効率が向上する

50



から、サイクル耐久性が損なわれることがない。他方、炭素質材料の質量比率が100質量%以下であれば、複合炭素材料1aの細孔が適度に保持されて比表面積が大きいまま維持される。そのため、リチウムイオンのドーブ量を高めることができる結果から、負極を薄膜化しても高出力密度かつ高耐久性を維持することができる。

#### 【0093】

##### [複合炭素材料2]

複合炭素材料2は、BET比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料1種以上を前記基材として用いた前記複合炭素材料である。該基材は、特に制限されるものではないが、天然黒鉛、人造黒鉛、低結晶黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラック等を好適に用いることができる。

10

複合炭素材料2のBET比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、リチウムイオンとの反応場を十分に確保できるため、高い入出力特性を示すことができる。他方、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高いサイクル耐久性を示すことができる。

#### 【0094】

複合炭素材料2の平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高いサイクル耐久性を示すことができる。他方、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、複合炭素材料2と非水系電解液との反応面積が増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

20

複合炭素材料2における該炭素質材料の該基材に対する質量比率は1質量%以上30質量%以下が好ましく、より好ましくは1.2質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以上20質量%以下である。炭素質材料の質量比率が質量1%以上であれば、該炭素質材料によりリチウムイオンとの反応サイトを十分に増加でき、かつリチウムイオンの脱溶媒和も容易となるため、高い入出力特性を示すことができる。他方、炭素質材料の質量比率が20質量%以下であれば、該炭素質材料と該基材との間のリチウムイオンの固体内拡散を良好に保持できるため、高い入出力特性を示すことができる。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことができる。

30

#### 【0095】

複合炭素材料2の単位質量当たりのリチウムイオンのドーブ量は、 $50\text{ mAh/g}$ 以上 $700\text{ mAh/g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $70\text{ mAh/g}$ 以上 $650\text{ mAh/g}$ 以下、さらに好ましくは $90\text{ mAh/g}$ 以上 $600\text{ mAh/g}$ 以下、特に好ましくは $100\text{ mAh/g}$ 以上 $550\text{ mAh/g}$ 以下である。

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

該ドーブ量が $50\text{ mAh/g}$ 以上であれば、複合炭素材料2におけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが良好にドーブされるため、高いエネルギー密度が得られる。ドーブ量が多いほど負極電位が下がり、入出力特性、エネルギー密度、及び耐久性は向上する。

40

他方、ドーブ量が $700\text{ mAh/g}$ 以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれがない。

#### 【0096】

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

複合炭素材料2aの平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均

50

粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以上であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高いサイクル耐久性を示すことができる。他方、 $10 \mu\text{m}$  以下であれば、複合炭素材料 2 a と非水系電解液との反応面積が増加するため、高い入出力特性を示すことができる。

複合炭素材料 2 a の BET 比表面積は、 $1 \text{m}^2 / \text{g}$  以上  $20 \text{m}^2 / \text{g}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $1 \text{m}^2 / \text{g}$  以上  $15 \text{m}^2 / \text{g}$  以下である。この BET 比表面積が  $1 \text{m}^2 / \text{g}$  以上であれば、リチウムイオンとの反応場を十分に確保できるため、高い入出力特性を示すことができる。他方、 $20 \text{m}^2 / \text{g}$  以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高いサイクル耐久性を示すことができる。

#### 【0097】

該基材として用いる前記黒鉛材料としては、得られる複合炭素材料 2 a が所望の特性を發揮する限り、特に制限はない。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛ウイスカ等を使用することができる。該黒鉛材料の平均粒子径は、好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $2 \mu\text{m}$  以上  $8 \mu\text{m}$  以下である。

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

#### 【0098】

複合炭素材料 2 a における該炭素質材料の該黒鉛材料に対する質量比率は 1 質量% 以上 10 質量% 以下が好ましく、より好ましくは 1.2 質量% 以上 8 質量% 以下、さらに好ましくは 1.5 質量% 以上 6 質量% 以下、特に好ましくは 2 質量% 以上 5 質量% 以下である。炭素質材料の質量比率が 1 質量% 以上であれば、該炭素質材料によりリチウムイオンとの反応サイトを十分に増加でき、かつリチウムイオンの脱溶媒和も容易となるため、高い入出力特性を示すことができる。他方、炭素質材料の質量比率が 20 質量% 以下であれば、該炭素質材料と該黒鉛材料との間のリチウムイオンの固体内拡散を良好に保持できるため、高い入出力特性を示すことができる。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことができる。

#### 【0099】

##### [任意成分]

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

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

#### 【0100】

結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を用いることができる。結着剤の使用量は、負極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 30 質量部以下、より好ましくは 2 質量部以上 27 質量部以下、さらに好ましくは 3 質量部以上 25 質量部以下である。結着剤の量が 1 質量部以上であれば、十分な電極強度が発現される。他方、結着剤の量が 30 質量部以下であれば、負極活物質へのリチウムイオンの出入りを阻

10

20

30

40

50

害せず、高い入出力特性が発現される。

【0101】

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

【0102】

[負極集電体]

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

10

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

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

【0103】

[負極の製造]

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

20

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

30

【0104】

塗工液は、負極活物質を含む各種材料粉末の一部若しくは全部をドライブレンドし、次いで水又は有機溶媒、及び/又はそれらに結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質を追加して調整してもよく、また、水又は有機溶媒に結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質の中に、負極活物質を含む各種材料粉末を追加して調整してもよい。前記塗工液の調整に特に制限されるものではないが、好適にはホモディスペーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることができる。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速1m/s以上50m/s以下で分散することが好ましい。周速1m/s以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。他方、50m/s以下であれば、分散による熱やせん断力により各種材料が破壊されることなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

40

【0105】

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

50

該塗工液のＴＩ値（チクソトロピーインデックス値）は、１．１以上が好ましく、より好ましくは１．２以上、さらに好ましくは１．５以上である。ＴＩ値が１．１以上であれば、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。

#### 【 0 1 0 6 】

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

10

前記塗膜の乾燥は特に制限されるものではないが、好適には熱風乾燥や赤外線（ＩＲ）乾燥等の乾燥方法を用いることができる。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させてもよいし、多段的に温度を変えて乾燥させてもよい。また、複数の乾燥方法を組み合わせて乾燥させてもよい。乾燥温度は、２５以上２００以下であることが好ましく、より好ましくは４０以上１８０以下、さらに好ましくは５０以上１６０以下である。乾燥温度が２５以上であれば、塗膜中の溶媒を十分に揮発させることができる。他方、２００

以下であれば、急激な溶媒の揮発による塗膜のヒビ割れやマイグレーションによる結着剤の偏在、負極集電体や負極活物質層の酸化を抑制できる。

#### 【 0 1 0 7 】

20

前記負極のプレスは特に制限されるものではないが、好適には油圧プレス機、真空プレス機等のプレス機を用いることができる。負極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は後述するプレス圧力、隙間、プレス部の表面温度により調整できる。プレス圧力は０．５ｋＮ／ｃｍ以上２０ｋＮ／ｃｍ以下が好ましく、より好ましくは１ｋＮ／ｃｍ以上１０ｋＮ／ｃｍ以下、さらに好ましくは２ｋＮ／ｃｍ以上７ｋＮ／ｃｍ以下である。プレス圧力が０．５ｋＮ／ｃｍ以上であれば、電極強度を十分に高くできる。他方、２０ｋＮ／ｃｍ以下であれば、負極に撓みやシワが生じることがなく、所望の負極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。また、プレスロール同士の隙間は所望の負極活物質層の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の負極膜厚に応じて任意の値を設定できる。さらに、プレス速度は負極に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。また、プレス部の表面温度は室温でもよいし、必要により加熱してもよい。加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、使用する結着剤の融点マイナス６０以上が好ましく、より好ましくは４５以上、さらに好ましくは３０以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス５０以下が好ましく、より好ましくは３０以下、さらに好ましくは２０以下である。例えば、結着剤としてＰＶｄＦ（ポリフッ化ビニリデン：融点１５０）を用いる場合、９０以上２００以下に加温することが好ましく、より好ましくは１０５以上１８０以下、さらに好ましくは１２０以上１７０以下に加熱することである。また、結着剤としてスチレン－ブタジエン共重合体（融点１００）を用いる場合、４０以上１５０以下に加温することが好ましく、より好ましくは５５以上１３０以下、さらに好ましくは７０以上１２０以下に加温することである。

30

40

#### 【 0 1 0 8 】

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

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

#### 【 0 1 0 9 】

負極活物質層の膜厚は、片面当たり、５μｍ以上１００μｍ以下が好ましい。該負極活

50

物質層の膜厚の下限は、さらに好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上である。該負極活物質層の膜厚の上限は、さらに好ましくは $80\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $60\ \mu\text{m}$ 以下である。この膜厚が $5\ \mu\text{m}$ 以上であれば、負極活物質層を塗工した際にスジ等が発生せず塗工性に優れる。他方、この膜厚が $100\ \mu\text{m}$ 以下であれば、セル体積を縮小することによって高いエネルギー密度を発現できる。尚、集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における負極活物質層の膜厚とは、集電体の貫通孔や凹凸を有していない部分の片面当たりの膜厚の平均値をいう。

#### 【0110】

負極活物質層の嵩密度は、好ましくは $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、より好ましくは $0.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $0.45\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。嵩密度が $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、十分な強度を保つことができるとともに、負極活物質間の十分な導電性を発現することができる。他方、 $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、負極活物質層内でイオンが十分に拡散できる空孔が確保できる。

#### 【0111】

##### [正極と負極の目付の比]

本実施形態では、後述のリチウムドープ工程後の正極活物質層の正極集電体の片面当たりのリチウム化合物以外の目付を $D_B\ (\text{g}/\text{m}^2)$ 、負極活物質層の負極集電体の片面当たりの目付を $D_A\ (\text{g}/\text{m}^2)$ としたとき、 $D_A/D_B$ が、 $0.09$ 以上 $1.00$ 以下であることを特徴とする。また、 $D_A/D_B$ は、好ましくは $0.32$ 以上 $0.95$ 以下であり、より好ましくは、 $0.40$ 以上 $0.90$ 以下である。

$D_A/D_B$ が、 $0.09$ 以上であれば、充放電サイクル時、負極活物質層の単位質量あたりの電流密度が上がり、負極活物質への負荷が高くなるが、正極中に含まれる活物質以外のリチウム化合物が酸化されて生成した分解物が、負極上で還元され、強固な被膜を形成するため、優れた高負荷サイクル耐久性を発現する。他方、 $D_A/D_B$ が、 $1.00$ 以下であれば、蓄電素子のエネルギー密度を向上でき、また、正極への負荷が小さいことからサイクル特性が向上する。

#### 【0112】

##### [正極の目付の測定方法]

後述のリチウムドープ工程後の正極活物質層の正極集電体の片面当たりのリチウム化合物以外の目付 $D_B\ (\text{g}/\text{m}^2)$ の測定方法は特に制限されないが、例えば、以下のような方法で測定可能である。

アルゴンボックス中で非水系リチウム型蓄電素子を解体して正極を取り出す。正極のサンプルの面積を $S_B\ (\text{m}^2)$ とする。取出した正極サンプルをカーボネート溶媒、有機溶媒、蒸留水でそれぞれ洗浄し、洗浄後の正極質量からリチウム化合物以外の目付 $D_B$ を算出することができる。測定する正極の面積は特に制限されないが、測定のばらつきを軽減するという観点から $5\ \text{cm}^2$ 以上 $200\ \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $25\ \text{cm}^2$ 以上 $150\ \text{cm}^2$ 以下である。面積が $5\ \text{cm}^2$ 以上あれば測定の再現性が確保される。面積が $200\ \text{cm}^2$ 以下であればサンプルの取扱い性に優れる。

まず、カーボネート溶媒を用いた洗浄により、正極表面に付着した電解質を除去する。ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の溶媒が好適に用いられる。カーボネート溶媒による洗浄ののち、真空乾燥により、カーボネート溶媒を正極から除去する。次いで、有機溶媒を用いた洗浄で、正極表面に堆積した非水系電解液分解物を除去する。有機溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、アセトン等の極性溶媒が好適に用いられる。有機溶媒による洗浄の後、真空乾燥により、有機溶媒を正極から除去する。さらに蒸留水を用いた洗浄で、正極中のリチウム化合物を除去した後、真空乾燥により、蒸留水を正極から除去する。

以上の洗浄、乾燥により、正極からリチウム化合物、及び非水系電解液の分解物を除去した正極サンプルが得られるので、この重量 $M_{1B}\ (\text{g})$ を測定する。続いて、得られた正極の集電体の質量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて集電体上の正

10

20

30

40

50

極活物質層を取り除く。得られた正極集電体の質量を  $M_{2B}$  (g) とすると、正極の目付  $D_B$  は下記式 (8) 又は (9) により算出される。

【数 1】

$$D_B = \frac{M_{1B} - M_{2B}}{S_B} \times \frac{1}{2} \quad (\text{両面正極の場合}) \quad \dots \text{式 (8)}$$

【数 2】

$$D_B = \frac{M_{1B} - M_{2B}}{S_B} \quad (\text{片面正極の場合}) \quad \dots \text{式 (9)}$$

10

【0113】

[ 負極の目付の測定方法 ]

後述のリチウムドープ工程後の負極活物質層の負極集電体の片面当たりの目付  $D_A$  (g / m<sup>2</sup>) の測定方法は特に制限されないが、例えば以下のような方法で測定可能である。

アルゴンボックス中で非水系リチウム型蓄電素子を解体して負極を取り出す。負極のサンプルの面積を  $S_A$  (m<sup>2</sup>) とする。取出した負極サンプルをカーボネート溶媒、有機溶媒、蒸留水でそれぞれ洗浄し、洗浄後の負極質量からリチウム化合物以外の目付  $D_A$  を算出することができる。測定する負極の面積は特に制限されないが、測定のばらつきを軽減するという観点から 5 cm<sup>2</sup> 以上 200 cm<sup>2</sup> 以下であることが好ましく、より好ましくは 25 cm<sup>2</sup> 以上 150 cm<sup>2</sup> 以下である。面積が 5 cm<sup>2</sup> 以上あれば測定の再現性が確保される。面積が 200 cm<sup>2</sup> 以下であればサンプルの取扱い性に優れる。

20

まず、カーボネート溶媒を用いた洗浄により、負極表面に付着した電解質を除去する。ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の溶媒が好適に用いられる。カーボネート溶媒による洗浄ののち、真空乾燥により、カーボネート溶媒を負極から除去する。次に有機溶媒を用いた洗浄で、負極表面に堆積した非水系電解液分解物を除去する。有機溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、アセトン等の極性溶媒が好適に用いられる。有機溶媒による洗浄ののち、真空乾燥により、有機溶媒を負極から除去する。さらに蒸留水を用いた洗浄で、負極中の非水系電解液分解物をさらに除去した後、真空乾燥により、蒸留水を負極から除去する。

30

以上の洗浄、乾燥により、負極から非水系電解液の分解物を除去した負極サンプルが得られるので、この重量  $M_{1A}$  (g) を測定する。続いて、得られた負極の集電体の質量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて集電体上の負極活物質層を取り除く。得られた負極集電体の質量を  $M_{2A}$  (g) とすると、負極の目付  $D_A$  は下記式 (10) 又は (11) により算出される。

【数 3】

$$D_A = \frac{M_{1A} - M_{2A}}{S_A} \times \frac{1}{2} \quad (\text{両面負極の場合}) \quad \dots \text{式 (10)}$$

40

## 【数4】

$$D_A = \frac{M_{1A} - M_{2A}}{S_A} \quad (\text{片面負極の場合}) \dots \text{式(11)}$$

## 【0114】

## 〔測定方法〕

BET比表面積及び平均細孔径、メソ孔量、マイクロ孔量は、それぞれ以下の方法によって求められる値である。試料を200℃で一昼夜真空乾燥し、窒素を吸着質として吸着の等温線の測定を行なう。ここで得られる吸着側の等温線を用いて、BET比表面積はBET多点法又はBET1点法により、平均細孔径は質量当たりの全細孔容積をBET比表面積で除すことにより、メソ孔量はBJH法により、マイクロ孔量はMP法により、それぞれ算出される。

10

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

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

20

## 【0115】

平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定した際、全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50%となる点の粒子径(すなわち、50%径(Median径))を指す。この平均粒子径は市販のレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

30

## 【0116】

出荷時及び使用後の非水系リチウム型蓄電素子における負極活物質のリチウムイオンのドーブ量は、例えば、以下のようにして知ることができる。

まず、本実施形態における負極活物質層をエチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートで洗浄し風乾した後、メタノール及びイソプロパノールから成る混合溶媒により抽出した抽出液と、抽出後の負極活物質層と、を得る。この抽出は、典型的にはArボックス内にて、環境温度23℃で行われる。

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

40

## 【0117】

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

## 【0118】

分散度は、JIS K5600に規定された粒ゲージによる分散度評価試験により求められる値である。すなわち、粒のサイズに応じた所望の深さの溝を有する粒ゲージに対して、溝の深い方の先端に十分な量の試料を流し込み、溝から僅かに溢れさせる。次いで、

50

スクレーパーの長辺がゲージの幅方向と平行になり、粒ゲージの溝の深い先端に刃先が接触するように置き、スクレーパーをゲージの表面になるように保持しながら、溝の長辺方向に対して直角に、ゲージの表面を均等な速度で、溝の深さ0まで1～2秒間かけて引き、引き終わってから3秒以内に20°以上30°以下の角度で光を当てて観察し、粒ゲージの溝に粒が現れる深さを読み取る。

#### 【0119】

粘度（ $b$ ）及びTI値は、それぞれ以下の方法により求められる値である。

まず、E型粘度計を用いて温度25℃、ずり速度 $2\text{ s}^{-1}$ の条件で2分以上測定した後の安定した粘度（ $a$ ）を取得する。次いで、ずり速度を $20\text{ s}^{-1}$ に変更した他は上記と同様の条件で測定した粘度（ $b$ ）を取得する。上記で得た粘度の値を用いてTI値はTI値 =  $a / b$ の式により算出される。ずり速度を $2\text{ s}^{-1}$ から $20\text{ s}^{-1}$ へ上昇させる際は、1段階で上昇させてもよいし、上記の範囲で多段的にずり速度を上昇させ、適宜そのずり速度における粘度を取得しながら上昇させてもよい。

10

#### 【0120】

##### [電解液]

本実施形態の電解液は、非水系電解液である。すなわち、この電解液は、後述する非水溶媒を含む。非水系電解液は、該非水系電解液の総量を基準として、 $0.5\text{ mol/L}$ 以上のリチウム塩を含有することが好ましい。すなわち、非水系電解液は、リチウムイオンを電解質として含む。

20

#### 【0121】

##### [リチウム塩]

本実施形態の非水系電解液は、リチウム塩として、例えば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等を単独で用いることができ、2種以上を混合して用いてもよい。高い伝導度を発現できることから、 $\text{LiPF}_6$ 及び/又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましい。

30

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

#### 【0122】

本実施形態の非水系電解液は、該非水系電解液の総量を基準として、 $0.1\text{ mol/L}$ 以上 $1.5\text{ mol/L}$ 以下の濃度の $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましく、より好ましくは $0.3\text{ mol/L}$ 以上 $1.2\text{ mol/L}$ 以下である。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ が $0.1\text{ mol/L}$ 以上であれば、電解液のイオン伝導度を高めるとともに、負極界面に電解質被膜が適量堆積し、これにより電解液が分解することによるガスを低減することができる。他方、この値が $1.5\text{ mol/L}$ 以下であれば、充放電の時に電解質塩の析出が起きず、かつ長期間経過後であっても電解液の粘度が増加を引き起こすことがない。

40

#### 【0123】

##### [非水溶媒]

本実施形態の非水系電解液は、非水溶媒として、好ましくは環状カーボネートを含有する。非水系電解液が環状カーボネートを含有することは、所望の濃度のリチウム塩を溶解させる点、及び正極活物質層にリチウム化合物を適量堆積させる点で有利である。環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等が挙げられる

50



。環状カーボネートの合計含有量は、非水系電解液の総量基準で、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。上記合計含有量が15質量%以上であれば、所望の濃度のリチウム塩を溶解させることが可能となり、高いリチウムイオン伝導度を発現することができる。さらに正極活物質層にリチウム化合物を適量堆積させることが可能となり、電解液の酸化分解を抑制することができる。

【0124】

本実施形態の非水系電解液は、非水溶媒として、好ましくは鎖状カーボネートを含有する。非水系電解液が鎖状カーボネートを含有することは、高いリチウムイオン伝導度を発現する点で有利である。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等に代表されるジアルキルカーボネート化合物が挙げられる。ジアルキルカーボネート化合物は典型的には非置換である。

鎖状カーボネートの合計含有量は、非水系電解液の総量基準で、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。上記鎖状カーボネートの含有量が30質量%以上であれば、電解液の低粘度化が可能であり、高いリチウムイオン伝導度を発現することができる。上記合計濃度が95質量%以下であれば、電解液が、後述する添加剤をさらに含有することができる。

【0125】

[添加剤]

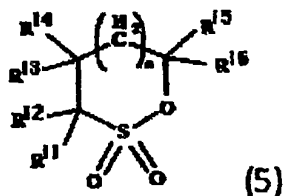
本実施形態の非水系電解液は、更に添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、特に制限されないが、例えば、スルトン化合物、環状ホスファゼン、非環状含フッ素エーテル、含フッ素環状カーボネート、環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、及び環状酸無水物等を単独で用いることができ、また、2種以上を混合して用いてもよい。

【0126】

[スルトン化合物]

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

【化7】



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

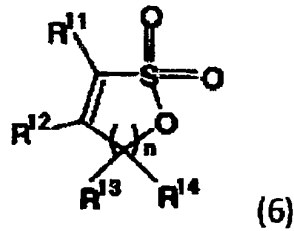
10

20

30

40

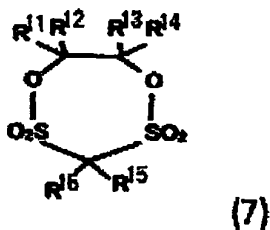
【化 8】



10

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

【化 9】



20

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

【0127】

本実施形態では、抵抗への悪影響の少なさの観点、及び非水系電解液の高温における分解を抑制してガス発生を抑えるという観点から、一般式(5)で表されるスルトン化合物としては、1,3-プロパンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-ブタンスルトン又は2,4-ペンタンスルトンが好ましく、一般式(6)で表されるスルトン化合物としては、1,3-プロペンスルトン又は1,4-ブテンスルトンが好ましく、一般式(7)で表されるスルトン化合物としては、1,5,2,4-ジオキサジチエパン2,2,4,4-テトラオキシドが好ましく、その他のスルトン化合物としては、メチレンビス(ベンゼンスルホン酸)、メチレンビス(フェニルメタンスルホン酸)、メチレンビス(エタンスルホン酸)、メチレンビス(2,4,6,トリメチルベンゼンスルホン酸)、及びメチレンビス(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸)を挙げることができ、これらのうちから選択される少なくとも1種以上を選択することが好ましい。

30

40

【0128】

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

50

下である。

【0129】

[環状ホスファゼン]

前記環状ホスファゼンとしては、例えば、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエトキシテトラフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上が好ましい。

非水系電解液中の環状ホスファゼンの含有率は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。この値が0.5重量%以上であれば、高温における電解液の分解を抑制してガス発生を抑えることが可能となる。他方、この値が20質量%以下であれば、電解液のイオン伝導度の低下を抑えることができ、高い入出力特性を保持することができる。環状ホスファゼンの含有率は、より好ましくは2質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは4質量%以上12質量%以下である。尚、これらの環状ホスファゼンは、単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0130】

[非環状含フッ素エーテル]

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

20

非環状含フッ素エーテルの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが更に好ましい。非環状含フッ素エーテルの含有量が0.5質量%以上であれば、非水系電解液の酸化分解に対する安定性が高まり、高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、非環状含フッ素エーテルの含有量が15質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、非環状含フッ素エーテルは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0131】

[含フッ素環状カーボネート]

含フッ素環状カーボネートについては、他の非水溶媒との相溶性の観点から、フルオロエチレンカーボネート(FEC)及びジフルオロエチレンカーボネート(dFEC)から選択して使用されることが好ましい。

30

フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上に良質な被膜を形成することができ、負極上における電解液の還元分解を抑制することによって、高温における耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、フッ素原子を含有する環状カーボネートの含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、上記のフッ素原子を含有する環状カーボネートは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0132】

[環状炭酸エステル]

環状炭酸エステルについては、ビニレンカーボネートが好ましい。

環状炭酸エステルの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることが更に好ましい。環状炭酸エステルの含有量が0.5質量%以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での電解液の還元分解を抑制することにより、高温における耐久性が高い

50

蓄電素子が得られる。他方、環状炭酸エステル含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。

### 【0133】

#### [環状カルボン酸エステル]

環状カルボン酸エステルとしては、例えば、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イブシロンカプロラクトン等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することが好ましい。中でも、ガンマブチロラクトンが、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から、特に好ましい。

環状カルボン酸エステルの含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。環状酸無水物の含有量が0.5質量%以上であれば、負極上の良質な被膜を形成することができ、負極上での電解液の還元分解を抑制することにより、高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、環状カルボン酸エステルの含有量が5質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、上記の環状カルボン酸エステルは、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

### 【0134】

#### [環状酸無水物]

環状酸無水物については、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、及び無水イタコン酸から選択される1種以上が好ましい。中でも工業的な入手のし易さによって電解液の製造コストが抑えられる点、非水系電解液中に溶解し易い点等から、無水コハク酸及び無水マレイン酸から選択することが好ましい。

環状酸無水物の含有量は、該非水系電解液の総量を基準として、0.5質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。環状酸無水物の含有量が0.5質量%以上であれば、負極上に良質な被膜を形成することができ、負極上における電解液の還元分解を抑制することにより、高温時耐久性が高い蓄電素子が得られる。他方、環状酸無水物の含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができ、従って高度の入出力特性を発現することが可能となる。尚、上記の環状酸無水物は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

### 【0135】

#### [セパレータ]

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

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

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

また、有機または無機の微粒子からなる膜は、1 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。1 $\mu\text{m}$ 以上の厚みとすることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。他方、10 $\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることにより、非水系リチウム型蓄電素子の入出力特性が高くなる傾向があるため好ましい。

### 【0136】

#### [非水系リチウム型蓄電素子]

本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、後述する電極積層体又は電極捲回体が、前記非水系電解液とともに前記外装体内に収納されて構成される。

[組立]

セル組み立て工程で得られる電極積層体は、枚葉の形状にカットした正極前駆体と負極を、セパレータを介して積層して成る積層体に、正極端子と負極端子を接続したものである。また、電極捲回体は、正極前駆体と負極を、セパレータを介して捲回して成る捲回体に正極端子及び負極端子を接続したものである。電極捲回体の形状は円筒型であっても、扁平型であってもよい。

正極端子と負極端子の接続の方法は特に限定はしないが、抵抗溶接や超音波溶接などの方法で行う。

【0137】

[外装体]

外装体としては、金属缶、ラミネート包材等を使用できる。

金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。

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

[外装体への収納]

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

【0138】

[乾燥]

外装体へ収納した電極積層体又は電極捲回体は、乾燥することで残存溶媒を除去することが好ましい。乾燥方法に限定はないが、真空乾燥などにより乾燥する。残存溶媒は、正極活物質層又は負極活物質層の質量あたり、1.5質量%以下が好ましい。残存溶媒が1.5質量%より多いと、系内に溶媒が残存し、自己放電特性やサイクル特性を悪化させるため、好ましくない。

【0139】

[注液、含浸、封止工程]

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

【0140】

[リチウムドープ工程]

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

10

20

30

40

50

物を分解してリチウムイオンを放出し、負極でリチウムイオンを還元することにより負極活物質層にリチウムイオンがブレードされる。

このリチウムドープ工程において、正極前駆体中のリチウム化合物の酸化分解に伴い、 $\text{CO}_2$ 等のガスが発生する。そのため、電圧を印加する際には、発生したガスを外装体の外部に放出する手段を講ずることが好ましい。この手段としては、例えば、外装体の一部を開口させた状態で電圧を印加する方法；前記外装体の一部に予めガス抜き弁、ガス透過フィルム等の適宜のガス放出手段を設置した状態で電圧を印加する方法；等を挙げることができる。

#### 【0141】

##### [ エージング工程 ]

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

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

#### 【0142】

##### [ ガス抜き工程 ]

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

上記ガス抜きの方法としては、特に制限されないが、例えば、前記外装体を開口した状態で電極積層体又は電極捲回体を減圧チャンパーに設置し、真空ポンプを用いてチャンパー内を減圧状態にする方法等を用いることができる。

#### 【0143】

##### [ 非水系リチウム型蓄電素子の特性評価 ]

##### [ 静電容量 ]

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

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを  $25^\circ\text{C}$  に設定した恒温槽内で、 $20\text{C}$  の電流値で  $3.8\text{V}$  に到達するまで定電流充電を行い、次いで、 $3.8\text{V}$  の定電圧を印加する定電圧充電を合計で  $30$  分行う。その後、 $2.2\text{V}$  まで  $2\text{C}$  の電流値で定電流放電を施した際の容量を  $Q$  とする。ここで得られた  $Q$  を用いて、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$  により算出される値をいう。

#### 【0144】

##### [ 電力量 ]

本明細書中、電力量  $E$  (  $\text{Wh}$  ) とは、以下の方法によって得られる値である。

先に述べた方法で算出された静電容量  $F$  (  $F$  ) を用いて、 $F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 2 / 3600$  により算出される値をいう。

#### 【0145】

##### [ 体積 ]

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

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

角型の金属缶に収納された電極積層体又は電極捲回体の場合は、非水系リチウム型蓄電

10

20

30

40

50

素子の体積としては、単にその金属缶の外寸での体積を用いる。すなわち、この非水系リチウム型蓄電素子の体積 ( $V_2$ ) は、角型の金属缶の外寸長さ ( $l_2$ ) と外寸幅 ( $w_2$ )、外寸厚み ( $t_2$ ) により、 $V_2 = l_2 \times w_2 \times t_2$  で計算される。

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

#### 【0146】

##### [エネルギー密度]

本明細書中、エネルギー密度とは、電気量  $E$  と体積  $V_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) を用いて  $E / V_i$  ( $Wh / L$ ) の式により得られる値である。

10

#### 【0147】

##### [常温放電内部抵抗]

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

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

20

#### 【0148】

##### [高温保存試験]

本明細書では、高温保存試験時のガス発生量、及び高温保存試験後の常温放電内部抵抗上昇率は、以下の方法によって測定する。

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを  $25$  に設定した恒温槽内で、 $100$  Cの電流値で  $4.0$  Vに到達するまで定電流充電し、続いて  $4.0$  Vの定電圧を印加する定電圧充電を  $10$  分間行う。その後、セルを  $60$  環境下に保存し、 $2$  週間毎に  $60$  環境下から取り出し、前述の充電工程にてセル電圧を  $4.0$  Vに充電した後、再びセルを  $60$  環境下で保存する。この工程を繰り返し行い、保存開始前のセル体積  $V_a$ 、保存試験  $2$  か月後のセル体積  $V_b$  をアルキメデス法によって測定する。 $V_b - V_a$  をセル電圧  $4.0$  V及び環境温度  $60$  において  $2$  か月間保存した際に発生するガス量とする。

30

前記高温保存試験後のセルに対して、前記常温放電内部抵抗と同様の測定方法を用いて得られる抵抗値を高温保存試験後の常温放電内部抵抗  $R_d$  としたとき、高温保存試験開始前の常温放電内部抵抗  $R_a$  に対する高温保存試験後の常温放電内部抵抗上昇率は  $R_d / R_a$  により算出される。

#### 【0149】

##### [高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率]

本明細書中、高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率は、以下の方法によって測定する。

40

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを  $25$  に設定した恒温槽内で、 $300$  Cの電流値で  $3.8$  Vに到達するまで定電流充電し、続いて  $300$  Cの電流値で  $2.2$  Vに到達するまで定電流放電を行う。前記充放電工程を  $60000$  回繰り返し、試験開始前と、試験終了後に常温放電内部抵抗測定を行い、試験開始前の常温放電内部抵抗を  $R_a$  ( )、試験終了後の常温放電内部抵抗を  $R_e$  ( ) としたとき、試験開始前に対する高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率は  $R_e / R_a$  により算出される。

#### 【0150】

##### [高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率]

本明細書では、高負荷充放電サイクル試験後の容量維持率は、以下の方法によって測定

50

する。

まず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを25 に設定した恒温槽内で、300 Cの電流値で3.8 Vに到達するまで定電流充電し、続いて300 Cの電流値で2.2 Vに到達するまで定電流放電を行う。前記充放電工程を6000回繰り返す、その後200 Cの電流値で電圧4.5 Vに到達後、定電圧で1時間充電する。その後、前記静電容量と同様の測定方法を用いて得られる容量値を高負荷充放電サイクル試験後の静電容量 $F_e$ としたとき、容量値を高負荷充放電サイクル試験開始前の静電容量 $F$ に対する高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率は $F_e / F$ により算出される。

【0151】

本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、初期の常温充電内部抵抗を $R_f$  ( )、静電容量を $F$  ( F )、電力量を $E$  ( Wh )、蓄電素子の体積を $V$  ( L )、-30 での初期の低温放電内部抵抗を $R_b$  ( )としたとき、以下の：

- ( a )  $R_a$  と  $F$  との積  $R_a \cdot F$  が 0.3 以上 3.0 以下である；及び
  - ( b )  $E / V$  が 15 以上 50 以下である；
- を同時に満たすものであることが好ましい。

【0152】

( a ) について、 $R_a \cdot F$  は、大電流に対して十分な充電容量と放電容量とを発現させる観点から、3.0 以下であることが好ましく、より好ましくは2.6 以下であり、更に好ましくは2.4 以下である。 $R_a \cdot F$  が上記の上限値以下であれば、優れた入出力特性を有する非水系リチウム型蓄電素子を得ることができるため、非水系リチウム型蓄電素子を用いた蓄電システムと、例えば高効率エンジンと、を組み合わせること等によって該非水系リチウム型蓄電素子に印加される高負荷にも十分に耐え得ることとなり、好ましい。

【0153】

( b ) について、 $E / V$  は十分な充電容量と放電容量とを発現させる観点から、15 以上であることが好ましく、より好ましくは18 以上であり、更に好ましくは20 以上である。 $E / V$  が上記の下限値以上であれば、優れた体積エネルギー密度を有する蓄電素子を得ることができる。そのため、蓄電素子を用いた蓄電システムを、例えば、自動車のエンジンと組み合わせて使用する場合に、自動車内の限られた狭いスペースに蓄電システムを設置することが可能となり、好ましい。

【0154】

本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、初期の常温放電内部抵抗を $R_a$  ( )、静電容量を $F$  ( F )、セル電圧4 V及び環境温度60 において2か月間保存した後の、常温放電内部抵抗を $R_d$  ( )としたとき、以下の：

- ( e )  $R_d / R_a$  が 0.9 以上 3.0 以下である；及び
  - ( f ) セル電圧4 V及び環境温度60 において2か月間保存した時に発生するガス量が、25 において $30 \times 10^{-3} \text{ cc} / F$  以下である；及び
- を同時に満たすことが好ましい。

【0155】

( e ) について、 $R_d / R_a$  は、高温環境下に長時間曝された場合に、大電流に対して十分な充電容量と放電容量とを発現させる観点から、3.0 以下であることが好ましく、より好ましくは2.0 以下であり、更に好ましくは1.5 以下である。 $R_b / R_a$  が上記の上限値以下であれば、長期間安定して優れた出力特性を得ることができるため、デバイスの長寿命化につながる。

【0156】

( f ) について、セル電圧4.0 V及び環境温度60 において2か月間保存した際に発生するガス量は、発生したガスにより素子の特性を低下させないとの観点から、発生ガス量を25 において測定した値として、 $30 \times 10^{-3} \text{ cc} / F$  以下であることが好ましく、より好ましくは $20 \times 10^{-3} \text{ cc} / F$  以下であり、更に好ましくは $15 \times 10^{-3} \text{ cc} / F$  以下である。上記の条件下で発生するガス量が上記の上限値以下であれば、デ

10

20

30

40

50



バイスが長期間高温に曝された場合であっても、ガス発生によってセルが膨張するおそれがない。そのため、十分な安全性及び耐久性を有する蓄電素子を得ることができる。

【0157】

本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、初期の常温放電内部抵抗を  $R_a$  ( )、静電容量を  $F$  ( F)、環境温度 25 にて、セル電圧を 2.0 V から 4.0 V まで、300 C のレートでの充放電サイクルを 60,000 回行った後の常温放電内部抵抗を  $R_e$  ( )、サイクル試験後の蓄電素子を 4.5 V の定電圧充電を 1 時間行った後の静電容量を  $F_e$  ( F) としたとき、以下の：

(g)  $R_e / R_a$  が 0.9 以上 2.0 以下である；及び

(h)  $F_e / F$  が 1.01 以上である；

を同時に満たすことが好ましい。

【0158】

(g) について、高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率  $R_e / R_a$  は、2.0 以下であることが好ましく、より好ましくは 1.5 以下であり、更に好ましくは 1.2 以下である。高負荷充放電サイクル試験後の抵抗上昇率が上記の上限値以下であれば、充放電を繰り返してもデバイスの特性が維持される。そのため、長期間安定して優れた出力特性を得ることができ、デバイスの長寿命化につながる。

【0159】

(h) について、 $F_e / F$  が 1.01 以上であれば、長期間充放電を行った蓄電素子でも十分な容量のエネルギーを取り出すことができるため、蓄電素子の交換サイクルを延ばすことができるため好ましい。

【実施例】

【0160】

以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[炭酸リチウムの粉碎]

平均粒子径 53  $\mu\text{m}$  の炭酸リチウム 200 g を、アイメックス社製の粉碎機 (液体窒素ピーズミル LNM) を用い、液体窒素で -196 に冷却化した後、ドライアイスピーズを用い、周速 10.0 m/s にて 9 分間粉碎した。-196 で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた炭酸リチウムについて平均粒子径を測定することで仕込みの炭酸リチウム粒子径を求めたところ、5.1  $\mu\text{m}$  であった。

[正極活物質の調製]

[活性炭 1 の調製]

破碎されたヤシ殻炭化物を、小型炭化炉において窒素中、500 において 3 時間炭化処理して炭化物を得た。得られた炭化物を賦活炉内へ入れ、1 kg/h の水蒸気を予熱炉で加温した状態で前記賦活炉内へ導入し、900 まで 8 時間かけて昇温して賦活した。賦活後の炭化物を取り出し、窒素雰囲気下で冷却して、賦活された活性炭を得た。得られた活性炭を 10 時間通水洗浄した後に水切りした。その後、115 に保持された電気乾燥機内で 10 時間乾燥した後に、ボールミルで 1 時間粉碎を行うことにより、活性炭 1 を得た。

この活性炭 1 について、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000J) を用いて平均粒子径を測定した結果、4.2  $\mu\text{m}$  であった。また、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET 比表面積が 2360  $\text{m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量 ( $V_1$ ) が 0.52 cc/g、マイクロ孔量 ( $V_2$ ) が 0.88 cc/g、 $V_1 / V_2 = 0.59$  であった。

【0161】

[活性炭 2 の調製]

フェノール樹脂について、窒素雰囲気下、焼成炉中 600 において 2 時間の炭化処理を行った後、ボールミルにて粉碎し、分級を行って平均粒子径 7.0  $\mu\text{m}$  の炭化物を得た

10

20

30

40

50

。この炭化物とKOHとを、質量比1：5で混合し、窒素雰囲気下、焼成炉中800において1時間加熱して賦活化を行った。その後濃度2mol/Lに調整した希塩酸中で1時間攪拌洗浄を行った後、蒸留水でpH5～6の間で安定するまで煮沸洗浄した後に乾燥を行うことにより、活性炭2を得た。

この活性炭2について、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2000J)を用いて平均粒子径を測定した結果、7.1μmであった。ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置(AUTOSORB-1AS-1-MP)を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積が3627m<sup>2</sup>/g、メソ孔量(V1)が1.50cc/g、マイクロ孔量(V2)が2.28cc/g、V1/V2=0.66であった。

10

#### 【0162】

##### [正極塗工液(組成a)の調製]

正極活物質として上記で得た活性炭1又は2を、仕込みのリチウム化合物として上記で得た炭酸リチウムを用いて下記方法で正極塗工液(組成a)を製造した。

活性炭1又は2を59.5質量部、炭酸リチウムを28.0質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP(ポリビニルピロリドン)を1.5質量部、及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を8.0質量部、並びにNMP(N-メチルピロリドン)を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17.0m/sの条件で分散して塗工液を得た。

20

#### 【0163】

##### [正極塗工液(組成b)の調製]

正極活物質として上記で得た活性炭1又は2を、仕込みのリチウム化合物として上記で得た炭酸リチウムを用いて下記方法で正極塗工液(組成b)を製造した。

活性炭1又は2を34.5質量部、炭酸リチウムを56.0質量部、ケッチェンブラックを2.0質量部、PVP(ポリビニルピロリドン)を1.5質量部、及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を6.0質量部、並びにNMP(N-メチルピロリドン)を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17.0m/sの条件で分散して塗工液を得た。

#### 【0164】

##### [正極塗工液(組成c)の調製]

正極活物質として上記で得た活性炭1又は2を、仕込みのリチウム化合物を用いずに、下記方法で正極塗工液(組成c)を製造した。

活性炭1又は2を78.4質量部、ケッチェンブラックを4.6質量部、PVP(ポリビニルピロリドン)を3.4質量部、及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を13.6質量部、並びにNMP(N-メチルピロリドン)を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17.0m/sの条件で分散して塗工液を得た。

30

#### 【0165】

##### [負極1の調製]

平均粒子径3.0μm、BET比表面積が1,780m<sup>2</sup>/gの市販のヤシ殻活性炭150gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ(軟化点:50)270gを入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉(炉内有効寸法300mm×300mm×300mm)内に設置して、熱反応を行うことにより、複合炭素材料1aを得た。この熱処理は窒素雰囲気下で行い、600℃まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持する方法によった。続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、複合炭素材料1aを炉から取り出した。

40

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

#### 【0166】

50

次いで、複合炭素材料 1 a を負極活物質として用いて負極を製造した。

複合炭素材料 1 a を 85 質量部、アセチレンブラックを 10 質量部、及び P V d F (ポリフッ化ビニリデン) を 5 質量部、並びに N M P (N - メチルピロリドン) を混合し、それを P R I M I X 社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速 15 m / s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度 ( b ) 及び T I 値を東機産業社の E 型粘度計 T V E - 35 H を用いて測定した。その結果、粘度 ( b ) は 2,789 m P a · s、T I 値は 4.3 であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ 10 μ m の電解銅箔の両面に塗工速度 1 m / s の条件で塗工し、乾燥温度 85 で乾燥して負極 1 を得た。得られた負極 1 についてロールプレス機を用いて圧力 4 k N / c m、プレス部の表面温度 25 の条件でプレスを実施した。上記で得られた負極 1 の負極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計 L i n e a r G a u g e S e n s o r G S - 551 を用いて、負極 1 の任意の 10 か所で測定した厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた。その結果、負極 1 の負極活物質層の膜厚は片面あたり 40 μ m であった。

10

【 0 1 6 7 】

[ 負極 2 と 3 の調製 ]

以下の表 1 に示す基材及びその量、石炭系ピッチの量、熱処理温度となるように調整した他は、負極 1 の調製と同様にして、負極活物質の製造及び評価を行った。また、上記で得た負極活物質を用いて、表 1 に記載の塗工液となるように調整をし、以下の表 2 に記載の膜厚となるように、負極の製造及び評価を行った。

20

【 0 1 6 8 】

【表 1】

負極の調整		負極活物質					塗工液						
		原料		熱処理温度 (°C)	炭素質材料の質量比率 (%)	平均粒子径 (μm)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	固形分量		性状	調整		
名称	基材種類	量 (質量部)	ピッチ量 (質量部)					負極活物質	アセチレンブラック			PVdF	粘度 η <sub>b</sub> (mP·s)
負極1	複合炭素材料1a	ヤシ殻活性炭	150	270	600	78	3.2	262	85質量部	10質量部	5質量部	2,789	4.3
負極2	複合炭素材料1b	カーボンナノ粒子	150	150	1000	32	6.8	303	80質量部	2質量部	18質量部	2,456	3.6
負極3	複合炭素材料2a	人造黒鉛	150	15	1000	2	4.9	6.1	80質量部	8質量部	12質量部	2,798	2.7

表1における原料はそれぞれ、以下の通りである。

- ・ヤシ殻活性炭：平均粒子径3.0μm、BET比表面積1,780m<sup>2</sup>/g
- ・カーボンナノ粒子：平均粒子径5.2μm、BET比表面積859m<sup>2</sup>/g、1次粒子径20nm
- ・人造黒鉛：平均粒子径4.8μm、BET比表面積3.1m<sup>2</sup>/g
- ・ピッチ：軟化点50°Cの石炭系ピッチ

【0169】

【実施例1】

【正極前駆体の調製】

上記塗工液（組成 a）を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚み 15 μm のアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1 m / s の条件で塗工し、乾燥温度 100 で乾燥して正極前駆体を得た。得られた正極前駆体についてロールプレス機を用いて圧

10

20

30

40

50

力  $4 \text{ kN/cm}$ 、プレス部の表面温度  $25$  の条件でプレスを実施し、片面あたりの正極活物質層膜厚が  $70 \text{ }\mu\text{m}$  の正極を得た。

#### 【0170】

##### [ 電解液の調製 ]

有機溶媒として、エチレンカーボネート (EC) : メチルエチルカーボネート (MEC) =  $33 : 67$  (体積比) の混合溶媒を用い、全電解液に対して  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  及び  $\text{LiPF}_6$  の濃度比が  $25 : 75$  (モル比) であり、かつ  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  及び  $\text{LiPF}_6$  の濃度の和が  $1.2 \text{ mol/L}$  となるようにそれぞれの電解質塩を溶解して得た溶液を非水系電解液として使用した。

ここで調製した電解液における  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  及び  $\text{LiPF}_6$  の濃度は、それぞれ、 $0.3 \text{ mol/L}$  及び  $0.9 \text{ mol/L}$  であった。

10

#### 【0171】

##### [ 非水系リチウム型蓄電素子の調製 ]

##### [ 組立工程 ]

得られた両面負極 1 と両面正極前駆体 1 を  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  ( $100 \text{ cm}^2$ ) にカットした。最上面と最下面は片面正極前駆体 1 を用い、更に両面負極 1 を 21 枚と両面正極前駆体 1 を 20 枚とを用い、負極と正極前駆体との間に、厚み  $15 \text{ }\mu\text{m}$  の微多孔膜セパレータを挟んで積層した。その後、負極と正極前駆体とに、それぞれ、負極端子と正極端子を超音波溶接にて接続して電極積層体とした。この電極積層体を、温度  $80$ 、圧力  $50 \text{ Pa}$  で、乾燥時間  $60 \text{ hr}$  の条件で真空乾燥した。乾燥した電極積層体を露点  $-45$  のドライ環境下にて、アルミラミネート包材からなる外装体内に収納し、電極端子部およびボトム部の外装体 3 方を、温度  $180$ 、シール時間  $20 \text{ sec}$ 、シール圧  $1.0 \text{ MPa}$  の条件でヒートシールした。

20

#### 【0172】

##### [ 注液、含浸、封止工程 ]

アルミラミネート包材の中に収納された電極積層体に、温度  $25$ 、露点  $-40$  以下のドライエア環境下にて、上記非水系電解液約  $80 \text{ g}$  を大気圧下で注入した。続いて、減圧チャンバーの中に前記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、常圧から  $-87 \text{ kPa}$  まで減圧した後、大気圧に戻し、5 分間静置した。その後、常圧から  $-87 \text{ kPa}$  まで減圧した後、大気圧に戻す工程を 4 回繰り返した後、15 分間静置した。さらに、常圧から  $-91 \text{ kPa}$  まで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す工程を合計 7 回繰り返した (それぞれ、 $-95, 96, 97, 81, 97, 97, 97 \text{ kPa}$  まで減圧した)。以上の工程により、非水系電解液を電極積層体に含浸させた。

30

その後、非水系リチウム型蓄電素子を減圧シール機に入れ、 $-95 \text{ kPa}$  に減圧した状態で、 $180$  で 10 秒間、 $0.1 \text{ MPa}$  の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止した。

#### 【0173】

##### [ リチウムドープ工程 ]

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置 (TOSCATA-3100U) を用いて、 $25$  環境下、電流値  $50 \text{ mA}$  で電圧  $4.5 \text{ V}$  に到達するまで定電流充電を行った後、続けて  $4.5 \text{ V}$  定電圧充電を 72 時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。

40

#### 【0174】

##### [ エージング工程 ]

リチウムドープ後の非水系リチウム型蓄電素子を  $25$  環境下、 $1.0 \text{ A}$  で電圧  $3.0 \text{ V}$  に到達するまで定電流放電を行った後、 $3.0 \text{ V}$  定電流放電を 1 時間行うことにより電圧を  $3.0 \text{ V}$  に調整した。その後、非水系リチウム型蓄電素子を  $60$  の恒温槽に 60 時間保管した。

#### 【0175】

##### [ ガス抜き工程 ]

50

エージング後の非水系リチウム型蓄電素子を、温度 25℃、露点 -40℃ のドライエア環境下でアルミラミネート包材の一部を開封した。次いで、減圧チャンバーの中に前記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、KNF社製のダイヤフラムポンプ(N816.3KT.45.18)を用いて大気圧から -80 kPa まで3分間かけて減圧した後、3分間かけて大気圧に戻す工程を合計3回繰り返した。その後、減圧シール機に非水系リチウム型蓄電素子を入れ、-90 kPa に減圧した後、200℃ で10秒間、0.1 MPa の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止した。

以上の工程により、非水系リチウム型蓄電素子が完成した。

【0176】

[蓄電素子の評価]

10

[静電容量の測定]

得られた蓄電素子について、25℃ に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、20℃ の電流値で3.8V に到達するまで定電流充電を行い、次いで、3.8V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で30分行った。2.2V まで2C の電流値で定電流放電を施した際の容量をQとし、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$  により算出した静電容量Fは、1000Fであった。

【0177】

[Ra・Fの算出]

得られた蓄電素子について、25℃ に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、20℃ の電流値で3.8V に到達するまで定電流充電し、次いで、3.8V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で30分間行い、次いで、20℃ の電流値で2.2V まで定電流放電を行って、放電カーブ(時間-電圧)を得た。この放電カーブにおいて、放電時間2秒及び4秒の時点における電圧値から、直線近似にて外挿して得られる放電時間=0秒における電圧をE<sub>0</sub>とし、降下電圧  $E = 3.8 - E_0$ 、及び  $R = E / (20C (電流値A))$  により常温放電内部抵抗Raを算出した。

20

静電容量Fと常温放電内部抵抗Raとの積Ra・Fは1.10 Fであった。

【0178】

[E/Vの算出]

E/Vは、前記方法で得られた静電容量Fの値、蓄電素子のラミネートフィルムのカップ成形部分の外寸長さ(L<sub>1</sub>)と外寸幅(w<sub>1</sub>)、並びにラミネートフィルムを含めた蓄電素子の厚み(t<sub>1</sub>)により求められるV<sub>1</sub>(=L<sub>1</sub>×w<sub>1</sub>×t<sub>1</sub>)を用いて、 $E/V = F \times (3.8^2 - 2.2^2) / 7200 / V_1$  より31.2Wh/Lと算出された。

30

【0179】

[高温保存試験後のR<sub>d</sub>/R<sub>a</sub>の算出]

得られた蓄電素子について、25℃ に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、100℃ の電流値で4.0V に到達するまで定電流充電し、続いて4.0V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で10分間行った。その後、セルを60℃ 環境下に保存し、2週間毎に60℃ 環境下から取り出し、同様の充電工程にてセル電圧を4.0V に充電した後、再びセルを60℃ 環境下で保存した。この工程を2か月間繰り返し実施した。高温保存試験後の蓄電素子に対して、前記[Ra・Fの算出]と同様にして高温保存試験後の常温放電内部抵抗R<sub>d</sub>を算出した。このR<sub>d</sub>( )を、前記[Ra・Fの算出]で求めた高温保存試験前の常温放電内部抵抗Ra( )で除して算出した比R<sub>d</sub>/R<sub>a</sub>は1.14であった。

40

【0180】

[高温保存試験後のガス発生量]

得られた蓄電素子について、25℃ に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、100℃ の電流値で4.0V に到達するまで定電流充電し、続いて4.0V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で10分間行った。その後、セルを60℃ 環境下に保存し、2週間毎に60℃ 環境下から取り

50

出し、同様の充電工程にてセル電圧を4.0Vに充電した後、再びセルを60℃環境下で保存した。この工程を2か月間繰り返し実施し、保存試験開始前のセル体積 $V_a$ 、保存試験2か月後のセルの体積 $V_b$ をアルキメデス法によって測定した。静電容量 $F$ を用いて、 $(V_b - V_a) / F$ により求めたガス発生量は $14.5 \times 10^{-3} \text{ cc} / F$ であった。

#### 【0181】

[高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗上昇率]

得られた蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、300Cの電流値で4.0Vに到達するまで定電流充電し、続いて300Cの電流値で2.0Vに到達するまで定電流放電を行う充放電工程を60000回繰り返した。高負荷充放電サイクル試験後に前記[ $R_a \cdot F$ の算出]と同様にして高負荷充放電サイクル試験後の常温放電内部抵抗 $R_e$ を算出した。この $R_e$ ( )を、前記[ $R_a \cdot F$ の算出]で求めた高負荷充放電サイクル試験前の内部抵抗 $R_a$ ( )で除して算出した比 $R_e / R_a$ は1.17であった。

10

#### 【0182】

[高負荷充放電サイクル試験後の容量回復率]

得られた蓄電素子について、25℃に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、300Cの電流値で4.0Vに到達するまで定電流充電し、続いて300Cの電流値で2.0Vに到達するまで定電流放電を行う充放電工程を60000回繰り返した。サイクル終了後に20Cの電流値で4.5Vまで充電し、その後定電圧充電を1時間継続した。その後の静電容量 $F_e$ を測定したところ1732Fであり、 $F_e / F = 1.15$ であった。

20

#### 【0183】

[正極試料の調製]

得られた残りの非水系リチウム型蓄電素子を露点温度-72℃のアルゴンボックス中で解体し、両面に正極活物質層が塗工された正極を10cm×5cmの大きさに切り出し、30gのジエチルカーボネート溶媒に浸し、時折ピンセットで正極を動かし、10分間洗浄した。続いて正極を取り出し、アルゴンボックス中で5分間風乾させ、新たに用意した30gのジエチルカーボネート溶媒に正極を浸し、前記と同様の方法にて10分間洗浄した。正極をアルゴンボックスから取り出し、真空乾燥機(ヤマト科学製、DP33)を用いて、温度25℃、圧力1kPaの条件にて20時間乾燥し、正極試料を得た。

30

#### 【0184】

[リチウム化合物の定量]

正極試料を5cm×5cmの大きさ(重量0.256g)に切り出し、20gのメタノールに浸し、容器に蓋をして25℃環境下、3日間静置した。その後正極を取り出し、120℃、5kPaの条件にて10時間真空乾燥した。この時の正極重量 $M_0$ は0.251gであり、洗浄後のメタノール溶液について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、ジエチルカーボネートの存在量が1%未満であることを確認した。続いて、25.00gの蒸留水に正極を含浸させ、容器に蓋をして45℃環境下、3日間静置した。3日間静置後の蒸留水の重量は24.65gであったため、蒸留水を0.35g追加した。その後正極を取り出し、150℃、3kPaの条件にて12時間真空乾燥した。この時の正極重量 $M_1$ は0.237gであり、洗浄後の蒸留水について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、メタノールの存在量が1%未満であることを確認した。その後、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極集電体上の活物質層を取り除き、正極集電体の重量 $M_2$ を測定したところ0.099gであった。前記した式(4)により正極中の炭酸リチウムを定量したところ9.2質量%であった。

40

#### 【0185】

[正極断面SEM及びEDX測定]

正極試料1から1cm×1cmの小片を切り出し、日本電子製のSM-09020CPを用い、アルゴンガスを使用し、加速電圧4kV、ビーム径500μmの条件にて正極試料1の面方向に垂直な断面を作製した。その後、以下に示す条件にて、大気暴露下で正極

50

断面SEM及びEDXを測定した。

[SEM-EDX測定条件]

- ・測定装置：日立ハイテクノロジー製、電解放出型走査型電子顕微鏡 FE-SEM S-4700
- ・加速電圧：10 kV
- ・エミッション電流：1  $\mu$ A
- ・測定倍率：2000倍
- ・電子線入射角度：90°
- ・X線取出角度：30°
- ・デッドタイム：15%
- ・マッピング元素：C, O, F
- ・測定画素数：256 × 256 ピクセル
- ・測定時間：60 sec.
- ・積算回数：50回

・明るさは最大輝度に達する画素がなく、明るさの平均値が輝度40%～60%の範囲に入るように輝度及びコントラストを調整した。

【0186】

[ $X_1$ の算出]

前記したように測定した正極断面SEM及びEDXから得られた画像を、画像解析ソフト(ImageJ)を用いて画像解析することで $X_1$ を算出した。得られた酸素マッピングに対し、明るさの平均値を基準に二値化した明部を面積50%以上含む粒子をリチウム化合物の粒子 $X$ とし、断面SEM画像中に観察される $X$ の粒子全てについて、断面積 $S$ を求め、下記式(12)：

$$d = 2 \times (S / \pi)^{1/2} \quad \dots \text{式(12)}$$

により算出される粒子径 $d$ を求めた(円周率を $\pi$ とする)。

得られた粒子径 $d$ を用いて、下記式(13)：

$$X_0 (Y_0) = [4/3 \times (d/2)]^3 \times d / [4/3 \times (d/2)]^3 \quad \dots \text{式(13)}$$

により体積平均粒子径 $X_0$ を求めた。

正極断面の視野を変えて合計5ヶ所測定し、 $X_0$ の平均値である平均粒子径 $X_1$ は3.2  $\mu$ mであった。

【0187】

[正極活物質層の解析]

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

乾燥後の正極を、大気非暴露を維持した状態でサイドボックスからArボックスに移し、重水で浸漬抽出して、正極抽出液を得た。抽出液の解析は、(1)IC及び(2) $^1$ H-NMRにて行い、求めた正極抽出液中の各化合物の濃度 $A$ (mol/ml)、抽出に用いた重水の体積 $B$ (ml)、及び抽出に用いた正極活物質層の質量 $C$ (g)から、下記式(14)：

$$\text{単位質量当たりの存在量 (mol/g)} = A \times B \div C \quad \dots \text{式(14)}$$

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

なお、抽出に用いた正極活物質層の質量は、以下の方法によって求めた。

重水抽出後に残った正極の集電体から正極活物質層を剥がし取り、該剥がし取った正極活物質層を、水洗した後、真空乾燥した。真空乾燥して得た正極活物質層を、NMP又はDMFにより洗浄した。続いて、得られた正極活物質層を再度真空乾燥した後、秤量することにより、抽出に用いた正極活物質層の質量を調べた。

10

20

30

40

50



## 【0188】

以下、抽出液の解析方法を示す。

(1) 正極抽出液のIC測定(ネガティブモード)により、 $\text{LiCO}_3$  Li由来の $\text{CO}_3^{2-}$ が検出され、絶対検量線法により、 $\text{CO}_3^{2-}$ の濃度Aを求めた。

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

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

## 【0189】

$^1\text{H}$  NMRスペクトルの帰属は、以下のとおりである：

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

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

$\text{CH}_3\text{OX}$ ：3.3ppm(s, 3H)

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

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

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

上記において、Xは、それぞれ、 $-(\text{COO})_n\text{Li}$ または $-(\text{COO})_n\text{R}^1$ (ここで、nは0又は1、 $\text{R}^1$ は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のハロゲン化アルキル基である。)である。

## 【0190】

上記(1)及び(2)の解析により求めた各化合物の抽出液中の濃度、及び抽出に用いた重水の体積、抽出に用いた正極活物質層質量より、上記の正極活物質層には、 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ が $82.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 存在した。

## 【0191】

[正極の目付 $D_B$ の測定]

得られた非水系リチウム型蓄電素子を露点温度-72のアルゴンボックス中で解体し、両面に正極活物質層が塗工された両面正極を10cm×5cm(面積 $S=0.005 \text{ m}^2$ )の大きさに切り出し、30gのジエチルカーボネート溶媒に浸し、時折ピンセットで正極を動かし、10分間洗浄した。続いて正極を取り出し、アルゴンボックス中で5分間風乾させ、新たに用意した30gのジエチルカーボネート溶媒に正極を浸し、前記と同様の方法にて10分間洗浄した。正極をアルゴンボックスから取り出し、真空乾燥機(ヤマト科学製、DP33)を用いて、温度25、圧力1kPaの条件にて20時間乾燥した。次に、30gのメタノール溶媒で同様に洗浄、真空乾燥を行った。さらに、30gの蒸留水で同様に洗浄、真空乾燥を行った。以上の洗浄、乾燥により、正極からリチウム化合物、及び非水系電解液の分解物を除去した正極サンプルが得られたので、この重量 $M_{1A}$ (g)を測定したところ $M_{1B}=0.420 \text{ g}$ であった。その後、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極集電体上の活物質層を取り除き、正極集電体の重量 $M_2$ を測定したところ $M_{2B}=0.009 \text{ g}$ であった。以下の式より $D_B$ を算出すると $D_B=41.1 \text{ g/m}$

<sup>2</sup>であった。

【数5】

$$D_B = \frac{M_{1B} - M_{2B}}{S_B} \times \frac{1}{2}$$

【0192】

[負極の目付  $D_A$  の測定]

得られた非水系リチウム型蓄電素子を露点温度 - 72 のアルゴンボックス中で解体し、両面に正極活物質層が塗工された両面負極を 10 cm × 5 cm (面積  $S = 0.005 \text{ m}^2$ ) の大きさに切り出し、30 g のジエチルカーボネート溶媒に浸し、時折ピンセットで負極を動かし、10 分間洗浄した。続いて負極を取り出し、アルゴンボックス中で5分間風乾させ、新たに用意した30 g のジエチルカーボネート溶媒に負極を浸し、前記と同様の方法にて10分間洗浄した。負極をアルゴンボックスから取り出し、真空乾燥機(ヤマト科学製、DP33)を用いて、温度25、圧力1 kPa の条件にて20時間乾燥した。次に、30 g のメタノール溶媒で同様に洗浄、真空乾燥を行った。さらに、30 g の蒸留水で同様に洗浄、真空乾燥を行った。以上の洗浄、乾燥により、負極から非水系電解液の分解物を除去した負極サンプルが得られたので、この重量  $M_{1B}$  (g) を測定したところ  $M_{1B} = 0.212 \text{ g}$  であった。その後、スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて負極集電体上の活物質層を取り除き、負極集電体の重量  $M_2$  を測定したところ  $M_{2B} = 0.031 \text{ g}$  であった。以下の式より  $D_A$  を算出すると  $D_A = 18.1 \text{ g/m}^2$  であった。

[  $D_A / D_B$  の算出 ]

前記  $D_A$ 、 $D_B$  の値から  $D_A / D_B = 0.44$  と算出された。

【0193】

[実施例2～45並びに比較例1～8]

非水系リチウム型蓄電素子の調製条件をそれぞれ、以下の表2に示す通りとした他は、実施例1と同様にして、実施例2～45と比較例1～8の非水系リチウム型蓄電素子をそれぞれ作製し、各種の評価を行った。得られた非水系リチウム型蓄電素子の評価結果を以下の表3に示す。

【0194】

10

20

30

【表2】

## 蓄電素子の構成及び評価結果

	正極前駆体					負極		ドープ	
	活物質	リチウム化合物		塗工液組成	片面あたり膜厚(μm)	活物質	片面あたり膜厚(μm)	温度(°C)	時間(h)
		種類	粒径(μm)						
実施例1	活性炭1	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	25	72
実施例2	活性炭1	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	72
実施例3	活性炭1	化合物A	5.1	a	70	負極1	25	25	72
実施例4	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	25	72
実施例5	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	72
実施例6	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	200
実施例7	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	170
実施例8	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	130
実施例9	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	100
実施例10	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	60
実施例11	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	50
実施例12	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	40
実施例13	活性炭2	化合物A	5.1	b	70	負極3	20	25	30
実施例14	活性炭2	化合物A	5.1	b	70	負極3	20	25	24
実施例15	活性炭2	化合物A	5.1	a	150	負極3	5	25	72
実施例16	活性炭2	化合物A	5.1	a	160	負極3	10	25	72
実施例17	活性炭2	化合物A	5.1	a	100	負極3	10	25	72
実施例18	活性炭2	化合物A	5.1	a	80	負極3	10	25	72
実施例19	活性炭2	化合物A	5.1	a	80	負極3	12	25	72
実施例20	活性炭2	化合物A	5.1	a	80	負極3	13	25	72
実施例21	活性炭2	化合物A	5.1	a	60	負極3	21	25	72
実施例22	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	25	25	72
実施例23	活性炭2	化合物A	5.1	a	82	負極3	30	25	72
実施例24	活性炭2	化合物A	5.1	a	75	負極3	29	25	72
実施例25	活性炭2	化合物A	1	a	70	負極2	25	25	72
実施例26	活性炭2	化合物A	1.2	a	70	負極2	25	25	72
実施例27	活性炭2	化合物A	1.3	a	70	負極2	25	25	72
実施例28	活性炭2	化合物A	7.1	a	70	負極2	25	25	72
実施例29	活性炭2	化合物A	11.5	a	70	負極2	25	25	72
実施例30	活性炭2	化合物A	13.5	a	70	負極2	25	25	72
実施例31	活性炭2	化合物A	17.5	a	70	負極2	25	25	72
実施例32	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	0	72
実施例33	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	5	72
実施例34	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	10	72
実施例35	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	15	72
実施例36	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	20	72
実施例37	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	25	72
実施例38	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	30	72
実施例39	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	35	72
実施例40	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	40	72
実施例41	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	45	72
実施例42	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	50	72
実施例43	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	55	72
実施例44	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極2	25	60	72
実施例45	活性炭2	化合物B	6.1	a	70	負極2	25	25	72
比較例1	活性炭2	化合物A	5.1	a	70	負極3	20	25	300
比較例2	活性炭2	化合物A	5.1	b	70	負極3	20	25	10
比較例3	活性炭2	化合物A	5.1	a	160	負極3	5	25	72
比較例4	活性炭2	化合物A	5.1	a	75	負極3	30	25	72
比較例5	活性炭2	化合物A	5.1	b	75	負極3	30	25	10
比較例6	活性炭2	化合物A	5.1	b	160	負極3	5	25	10
比較例7	活性炭2	化合物A	5.1	a	75	負極3	30	25	300
比較例8	活性炭2	化合物A	5.1	a	160	負極3	5	25	300

【0195】

【表3】

蓄電素子の構成及び評価結果

	評価結果												
	正極				負極		初期特性			保存試験		サイクル試験	
	リチウム化合物含有量(質量%)	片面あたり目付 $D_B$ (g/m <sup>2</sup> )	X1( $\mu$ m)	(1)~(3)の含有量( $\times 10^{-4}$ mol/g)	片面あたり目付 $D_A$ (g/m <sup>2</sup> )	$D_A/D_B$	Ra·F( $\Omega$ F)	E/V(Wh/L)	抵抗上昇率Rd/Ra	ガス量( $\times 10^{-3}$ cc/F)	Re/Ra	Fe/F	
実施例1	9.2	41.0	3.2	82	18.3	0.45	1.10	31.2	1.14	14.5	1.17	1.15	
実施例2	8.7	41.2	2.9	43	20.3	0.49	1.17	30.8	1.16	14.1	1.13	1.17	
実施例3	11.3	41.4	3.5	79	19.3	0.47	1.07	30.2	1.26	14.7	1.15	1.12	
実施例4	9.6	27.9	3.1	87	18.4	0.66	1.16	27.3	1.30	13.8	1.18	1.18	
実施例5	8.9	28.1	2.7	52	20.5	0.73	1.15	27.0	1.27	13.4	1.10	1.15	
実施例6	1.1	27.8	1.7	64	20.1	0.72	1.21	27.1	1.29	13.7	1.32	1.17	
実施例7	2.0	27.6	2.1	63	20.6	0.75	1.18	26.5	1.25	13.5	1.30	1.13	
実施例8	2.7	28.1	2.2	60	20.2	0.72	1.17	27.5	1.26	13.9	1.10	1.15	
実施例9	6.3	28.0	2.6	58	19.8	0.71	1.16	27.8	1.28	13.4	1.08	1.10	
実施例10	15.2	28.4	2.7	51	19.9	0.70	1.14	28.2	1.24	13.2	1.07	1.16	
実施例11	24.7	28.3	2.9	48	22.3	0.79	1.16	14.9	1.28	13.7	1.09	1.14	
実施例12	28.3	27.7	2.3	47	21.3	0.77	1.31	25.5	1.23	13.6	1.06	1.19	
実施例13	44.6	28.1	2.9	45	20.2	0.72	1.34	27.5	1.27	13.0	1.11	1.18	
実施例14	48.9	28.4	3.3	41	19.9	0.70	1.37	28.2	1.25	13.2	1.08	1.17	
実施例15	10.7	60.1	3.6	55	4.9	0.08	1.16	55.8	1.23	13.3	1.62	1.18	
実施例16	10.5	63.8	3.4	52	10.4	0.16	1.15	52.8	1.25	13.6	1.58	1.17	
実施例17	10.3	39.8	3.2	53	10.3	0.26	1.18	48.5	1.18	13.8	1.54	1.15	
実施例18	10.1	33.0	3.0	51	10.4	0.32	1.09	41.3	1.26	13.5	1.29	1.16	
実施例19	9.4	32.2	2.9	48	12.4	0.39	1.11	35.7	1.24	13.3	1.26	1.14	
実施例20	9.1	32.5	2.7	52	13.4	0.41	1.13	30.3	1.29	13.7	1.09	1.17	
実施例21	8.7	23.8	2.7	49	21.2	0.89	1.15	27.1	1.28	13.6	1.08	1.15	
実施例22	8.1	27.8	2.6	47	25.5	0.92	1.16	25.1	1.26	13.7	1.10	1.15	
実施例23	7.8	32.7	2.5	50	30.7	0.94	1.14	23.3	1.27	13.2	1.32	1.18	
実施例24	7.5	30.1	2.4	51	29.6	0.98	1.12	21.2	1.25	13.5	1.62	1.16	
実施例25	9.9	27.8	0.06	84	18.3	0.66	1.16	27.1	1.28	13.4	1.31	1.17	
実施例26	9.4	27.9	0.12	86	18.5	0.66	1.18	27.5	1.27	13.6	1.19	1.16	
実施例27	9.6	28.2	0.52	89	18.1	0.64	1.14	27.8	1.31	13.5	1.15	1.14	
実施例28	9.2	28.4	4.7	88	18.0	0.63	1.15	27.6	1.33	13.8	1.16	1.15	
実施例29	9.3	28.0	8.1	85	18.2	0.65	1.16	27.4	1.32	13.7	1.19	1.11	
実施例30	9.5	28.1	9.7	87	17.9	0.64	1.16	27.5	1.29	13.2	1.21	1.13	
実施例31	9.8	27.8	11.2	84	18.0	0.65	1.18	27.7	1.30	13.6	1.35	1.15	
実施例32	11.4	27.1	3.9	1.1	17.8	0.66	1.14	27.9	1.22	12.5	1.19	1.17	
実施例33	11.0	27.4	3.7	1.7	18.4	0.67	1.15	26.9	1.24	12.7	1.16	1.15	
実施例34	10.7	28.0	3.6	3.6	18.2	0.65	1.13	27.4	1.25	12.9	1.15	1.16	
実施例35	10.1	28.3	3.4	5.2	18.3	0.65	1.14	27.5	1.27	13.2	1.18	1.14	
実施例36	9.8	27.6	3.2	17.8	17.6	0.64	1.15	27.6	1.27	13.5	1.19	1.15	
実施例37	9.7	28.1	3.1	54.2	17.3	0.62	1.16	27.9	1.28	13.6	1.17	1.13	
実施例38	9.3	27.9	3.0	98.3	18.4	0.66	1.17	27.4	1.32	13.9	1.15	1.15	
実施例39	9.1	27.6	3.0	128.2	18.3	0.66	1.19	27.5	1.33	14.2	1.16	1.16	
実施例40	8.7	28.4	2.9	148.7	18.7	0.66	1.22	26.8	1.33	14.5	1.18	1.19	
実施例41	8.2	27.0	2.7	181.2	18.6	0.69	1.23	27.7	1.35	14.6	1.19	1.17	
実施例42	7.8	27.2	2.6	240.2	18.0	0.66	1.25	27.8	1.36	14.7	1.18	1.17	
実施例43	7.6	27.5	2.4	299.1	17.9	0.65	1.28	27.9	1.37	14.6	1.14	1.15	
実施例44	7.2	27.8	2.4	321.5	18.3	0.66	2.12	27.8	1.52	19.5	1.15	1.16	
実施例45	13.2	27.9	4.1	55.3	18.1	0.65	1.48	25.3	1.38	14.8	1.18	1.10	
比較例1	0.6	28.5	2.6	66	20.1	0.71	1.20	27.0	1.28	13.5	2.07	1.00	
比較例2	51.9	27.5	2.9	40	19.7	0.72	3.65	28.2	1.23	13.2	1.09	1.19	
比較例3	10.8	63.8	3.7	55	5.0	0.08	2.11	55.9	1.67	21.3	3.23	1.18	
比較例4	7.3	31.0	2.3	48	31.2	1.01	1.14	19.7	1.65	22.6	3.43	1.19	
比較例5	50.8	30.1	2.8	51	30.5	1.01	3.55	19.6	1.51	16.6	1.43	1.18	
比較例6	51.3	64.2	2.9	47	5.0	0.08	3.61	54.2	1.58	18.3	3.33	1.16	
比較例7	0.7	30.2	2.6	55	30.7	1.02	1.17	19.5	1.57	17.4	3.23	0.99	
比較例8	0.5	64.1	3.1	52	5.1	0.08	2.21	54.5	1.52	16.5	3.41	0.98	

【0196】

表2における略称等は、それぞれ以下の意味である。

[リチウム化合物]

化合物A：炭酸リチウム

化合物B：酸化リチウム

【0197】

10

20

30

40

50

以上の実施例により、本実施形態の非水系リチウム型蓄電素子は、高い入出力特性とエネルギー密度、優れた高温耐久性と高負荷充放電サイクル耐久性を有することが検証された。

【産業上の利用可能性】

【0198】

本発明に係る非水系リチウム型蓄電素子は、高い入出力特性とエネルギー密度、優れた高温耐久性と高負荷充放電サイクル耐久性を有するため、例えば、自動車において、内燃機関又は燃料電池、モーター、及び蓄電素子を組み合わせたハイブリット駆動システム分野、更には瞬間電力ピークのアシスト用途等で好適に利用できる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 平川 雄一郎  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内
- (72)発明者 梅津 和照  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

審査官 小池 秀介

- (56)参考文献 国際公開第2017/047213(WO, A1)  
特開2012-074467(JP, A)  
特開2016-042502(JP, A)  
特開2008-181830(JP, A)  
国際公開第2012/160698(WO, A1)  
特開2010-129332(JP, A)  
特開平09-283117(JP, A)  
国際公開第2015/005294(WO, A1)  
特開平09-092583(JP, A)  
特開2010-225291(JP, A)  
米国特許出願公開第2008/0241647(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01G11/00-11/86