

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/126691 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/70 (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01G 11/26 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/30 (2013.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01G 11/50 (2013.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002015
- (22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-010895 2016年1月22日(22.01.2016) JP
特願 2016-155935 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-155861 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-192542 2016年9月30日(30.09.2016) JP
特願 2016-192536 2016年9月30日(30.09.2016) JP
特願 2016-192461 2016年9月30日(30.09.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KARBUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木村 維摩 (KIMURA, Yuima); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

Tokyo (JP). 梅津 和照 (UMETSU, Kazuteru); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 森田 均 (MORITA, Hitoshi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 岡田 宣宏 (OKADA, Nobuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 平川 雄一郎 (HIRAKAWA, Yuichiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 山端 祐介 (YAMAHATA, Yusuke); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

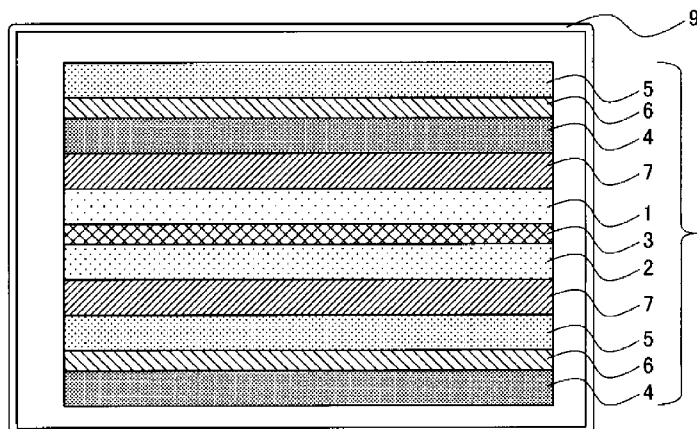
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 非水系リチウム型蓄電素子

図1



(57) Abstract: A nonaqueous lithium-type power storage element comprising a positive electrode, a negative electrode, a separator, and a nonaqueous electrolytic solution containing lithium ions. The negative electrode has: a negative electrode collector; and a negative electrode active material layer containing a negative electrode active material, said negative electrode active material layer being provided on one surface or both surfaces of the negative electrode collector. The negative electrode active material contains a carbonaceous material capable of storing or releasing lithium ions. Furthermore, the positive electrode has: a positive electrode collector; and a positive electrode active material layer containing a cathode active material, said positive electrode active material layer being provided on one surface or both surfaces of the positive electrode collector. The positive electrode active material contains active carbon. Also, the positive electrode active material layer contains one or more compounds selected from formulas (1) to (3) in an amount of 1.60×10^{-4} to 300×10^{-4} mol/g per unit mass of the positive electrode active material layer. $\text{LiX}^1 - \text{OR}^1\text{O} - \text{X}^2\text{Li}$ (1) $\text{LiX}^1 - \text{OR}^1\text{O} - \text{X}^2\text{R}^2$ (2) $\text{R}^2\text{X}^1 - \text{OR}^1\text{O} - \text{X}^2\text{R}^3$ (3) (In the formulas, R^1R^2 , R^3X^1 , and X^2 represent groups defined in the

specification of the application.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/126691 A1



SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

正極、負極、セパレータ、リチウムイオンを含む非水系電解液からなり、前記負極が、負極集電体と、前記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、かつ前記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、さらに、前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、前記正極活物質を含む正極活物質層とを有し、かつ前記正極活物質は活性炭を含み、そして、前記正極活物質層が、下記式 (1) ~ (3) から選択される 1 種以上の化合物を前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、非水系リチウム型蓄電素子。 {式中、 R^1R^2 、 R^3X^1 、 X^2 は本願明細書中で定義された基を表す。} $\text{LiX}^1\text{—OR}^1\text{O—X}^2\text{Li}$ (1) $\text{LiX}^1\text{—OR}^1\text{O—X}^2\text{R}^2$ (2) $\text{R}^2\text{X}^1\text{—OR}^1\text{O—X}^2\text{R}^3$ (3)

明 細 書

発明の名称：非水系リチウム型蓄電素子

技術分野

[0001] 本発明は、非水系リチウム型蓄電素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境の保全及び省資源を目指すエネルギーの有効利用の観点から、風力発電の電力平滑化システム又は深夜電力貯蔵システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、電気自動車用の蓄電システム等が注目を集めている。

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

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

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

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

[0004] 一方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を有し、かつ 160 Wh/L 程度のエネルギー密度を有している。しかしながら、そのエネルギー密度及び出力

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

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

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

キャパシタのエネルギーは $1/2 \cdot C \cdot V^2$ （ここで、Cは静電容量、Vは電圧）で表される。

[0005] 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

例えば1倍とする。)。一方、電極に酸化物や炭素材料を用い、ファラデー反応により充放電を行う場合は、エネルギー密度が高くなる(例えば活性炭を用いた非ファラデー反応の10倍とする。))が、耐久性及び出力特性に課題がある。

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。

[0006] リチウムイオン二次電池は、正極にリチウム遷移金属酸化物(エネルギー密度10倍)、負極に炭素材料(エネルギー密度10倍)を用い、正負極共にファラデー反応により充放電を行うことを特徴とし、高エネルギー密度(正極10倍×負極10倍=100)だが、出力特性及び耐久性に課題がある。更に、ハイブリッド電気自動車等で要求される高耐久性を満足させるためには放電深度を制限しなければならず、リチウムイオン二次電池では、そのエネルギーの10~50%しか使用できない。

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

[0007] 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温度特性を有する必要がある。特に、高温における電解液の分解によるガス発生によって引き起こされる性能低下が問題となっている。このような課題に対する対策技術として、非水電解液中に添加剤を加え、負極活物質の表面にその分解物から成る被膜を形成させること

によって以後の充放電に伴う非水電解液の還元分解が抑制され、電池の耐久性を向上させる技術がある。これに関連する技術として、特許文献1及び2では、電解液中に異なる構造を持つ2種の添加剤を含有させる蓄電素子が提案されている。また、特許文献3では、添加剤を加えることで負極活物質の表面上に一定量の被膜を形成させた蓄電素子が提案されている。

また、0℃以下の低温環境下での使用により、負極界面にリチウムデンドライトが析出することで性能低下及び内部短絡を引き起こす可能性があり、蓄電素子の安全性・信頼性の面で大きな問題となっている。

このような課題解決する手段として特許文献4では、電解液中に特定の溶媒含有させることで低温特性を向上させたリチウムイオンキャパシタが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2014-27196号公報

特許文献2：特開2013-206791号公報

特許文献3：特開2014-137861号公報

特許文献4：特開2015-70032号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)

非特許文献2：B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4319 (1965)

非特許文献3：R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1、及び2の技術は、高温保存時のガス及び電極劣化を抑制させるものであるが、低温特性については言及されていない。特許文献3では、高温におけるサイクル特性に優れたキャパシタが提供されている。しかしながら、特許文献3においては、高温サイクル試験後の特性変化に関しては結果が示されていない。また、特許文献4では低温における蓄電素子の特性を向上し得るものであるが、高温における耐久性改善についての効果は確認されていない。

[0011] 以上のように、従来のリチウムイオンキャパシタにおいては、低温特性又は高温耐久性のどちらか一方に着目して、その優劣を評価しているに過ぎず、実用化にあたって重要となる高温から低温までの幅広い温度範囲における蓄電素子の入出力特性と耐久性については考慮されていない。

そこで、本発明が解決しようとする課題は、幅広い温度範囲での高い入出力特性と優れた高温耐久性を両立することができる非水系リチウム型蓄電素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明によれば、リチウムイオンキャパシタにおいて、
正極活物質として活性炭を使用し、

該正極活物質層に、下記構造式で示されるLi化合物を特定量含有させることにより、幅広い温度範囲での高い入出力特性と、高温環境下における電解液の分解によるガス発生及びこれによる特性劣化の抑制と、を両立することが可能となる。

本発明は以下の態様からなるものであり、上記の知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、下記のとおりのものである。

[0013] [1] 正極、負極、セパレータ、リチウムイオンを含む非水系電解液からなる非水系リチウム型蓄電素子であって、

前記負極が、負極集電体と、前記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、かつ前記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、さらに、
前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、前記正極活物質を含む正極活物質層とを有し、かつ前記正極活物質は活性炭を含み、そして、

前記正極活物質層が、下記式（１）～（３）から選択される１種以上の化合物を前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、非水系リチウム型蓄電素子。

[化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、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に —(COO)_n （ここで、 n は０又は１である。）である。}

[化2]



{式（２）中、 R^1 は、炭素数１～４のアルキレン基、又は炭素数１～４のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数２～１０のモノ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、及びアリアル基からなる群から選択された基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に —(COO)_n （ここで、 n は０又は１である。）である。}

[化3]



(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 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、及びアリアル基からなる群から選択された基であり、 X^1 、 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。}

[0014] [2] 前記正極活物質層が、フッ化リチウムを前記正極物質層の単位質量当たり $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、[1]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[3] 前記式(1)～(3)の中から選択される化合物の、

前記正極活物質層の単位質量当たりの含有量をA、前記負極物質層の単位質量当たりの含有量をB

としたとき、 $0.20 \leq A/B \leq 20.0$ である、[1]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[4] 前記正極活物質層が活物質以外のリチウム化合物を含み、前記活物質層中のリチウム量が、固体 7Li-NMR スペクトルの $-40 \text{ ppm} \sim 40 \text{ ppm}$ に現れるピークの面積より計算され、前記リチウム量が、 $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[0015] [5] 前記セパレータ表面の、XPS(X線光電子分光法)測定で得られる原子の相対元素濃度から計算される、フッ素原子(atomic%)を炭素原子(atomic%)で除した値が、 5.0×10^{-3} 以上 200×10^{-3} 以下であり、

前記セパレータの表面のSEM観察において、セパレータ表面に粒子直径

が50nm以上500nm以下の粒子状の物質が1.0個/ μm^2 以上30.0個/ μm^2 以下である、[1]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[6] 前記セパレータの、前記負極に対向する側の面において、XPS（X線光電子分光法）測定で得られる原子の相対元素濃度から計算される、フッ素原子（atomic%）を炭素原子（atomic%）で除した値が、 1.0×10^{-3} 以上 1.00×10^{-3} 以下であり、

前記セパレータの、前記負極に対抗する側の面のSEM観察において、セパレータ表面に粒子直径が50nm以上500nm以下の粒子状の物質が4.0個/ μm^2 以上15.0個/ μm^2 以下である、[5]に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[7] 前記正極がリチウム化合物を含み、前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、及び酢酸リチウムからなる群から選択される1種以上であって、該リチウム化合物の平均粒子径を X_1 とすると、 $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とすると、 $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ であり、さらに、 $X_1 < Y_1$ であり、そして、前記正極中に含まれるリチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である、[1]～[6]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[0016] [8] 前記正極活物質層が、下記式（4）で表される化合物を該正極物質層の単位質量当たり $2.70 \times 10^{-4} \text{mol/g} \sim 130 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 含有する、[1]、[2]、[7]のいずれか一項に記載の前記非水系リチウム型蓄電素子。

[化4]



[0017] [9] 前記正極集電体及び前記負極集電体が無孔状の金属箔である、[1]～[

3]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[10] 前記正極が活物質以外のリチウム化合物を少なくとも1つ含み、
前記正極の無孔状の正極集電体の両面に前記活物質が塗布されており、

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

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

前記 C_y 面と対向する前記負極の一方の面 (A_y 面) の負極活物質層の目付を A_{y1} (g/m^2) とし、もう片方の面 (A_x 面) の負極活物質層の目付を A_{x1} (g/m^2) とするとき、 A_{x1}/A_{y1} が 1.02 以上 1.35 以下である、
[1]又は[3]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[0018] [11] 前記 C_x 面の面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m^2) とし、前記 C_y 面の面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m^2) とするとき、 C_{x2}/C_{y2} が 1.02 以上 2.00 以下である、[10]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[12] 前記 C_x 面と前記 A_x 面が対向する、[10]又は[11]に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[13] 前記 C_y 面に含有される前記式 (1) ~ (3) で表される化合物の含有量を C_{y3} (mol/g)、前記 A_y 面に含有される前記式 (1) ~ (3) で表される化合物の含有量を A_{y3} (mol/g) とするとき、 C_{y3}/A_{y3} が 0.2 以上 20.0 以下である、[10]~[12]のいずれか一項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[14] 前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、又は酸化リチウム、又は水酸化リチウムである、[10]~[13]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[15] 前記リチウム化合物が炭酸リチウムであり、かつ、

前記 C_x 面及び C_y 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画

像において、炭酸イオンマッピングの面積割合を $S_x\%$ 及び $S_y\%$ とするとき、 S_x 及び S_y は、それぞれ1以上40以下であり、かつ S_x/S_y が1.00以上2.00以下である、

[10]～[14]のいずれか1項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[16] 前記非水系電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒を含有する[1]～[9]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[17] 前記非水系電解液が、 $LiPF_6$ または $LiBF_4$ のうち少なくとも1種を含有する、[1]～[9]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[0019] [18]前記非水系電解液における $LiN(SO_2F)_2$ の濃度が、非水電解液の総量を基準として 0.3 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下である、[1]～[9]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[0020] [19]前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_1(\text{cc/g})$ 、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_2(\text{cc/g})$ とするとき、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及び $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ を満たし、かつ、BET法により測定される比表面積が $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、[1]～[18]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[0021] [20]前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、BJH法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 以上 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量 $V_1(\text{cc/g})$ が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ を満たし、MP法により算出した直径 $20\text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量 $V_2(\text{cc/g})$ が $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、BET法により測定される比表面積が $2,300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、[1]～[18]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

- [0022] [21]前記負極が負極活物質を含み、前記負極活物質のリチウムイオンのドーパ量が、単位質量当たり 530mAh/g 以上 $2,500\text{mAh/g}$ 以下である、[1]～[20]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [0023] [22]前記負極活物質のBET比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 以下である、[1]～[21]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [0024] [23]前記負極が負極活物質を含み、前記負極活物質のリチウムイオンのドーパ量が、単位質量当たり 50mAh/g 以上 700mAh/g 以下である、[1]～[20]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [0025] [24]前記負極活物質のBET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下である、[1]～[20]、[23]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [0026] [25]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、[1]～[20]、[23]、[24]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。
- [0027] [26][1]～[9]のいずれか一項に記載の該非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧 4V での初期の内部抵抗を R_a (Ω)、静電容量を F (F)、電力量を E (Wh)、電極積層体を収納している外装体の体積を V (L)、とした時、以下の(a)、(b)の要件：
- (a) R_a と F の積 $R_a \cdot F$ が 0.3 以上 3.0 以下である、
 - (b) E/V が 15 以上 50 以下である、
- を同時に満たすことを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。
- [0028] [27][1]～[9]、[26]のいずれか一項に記載の該非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧 4V 及び環境温度 60°C において2か月間保存した後の 25°C における内部抵抗を R_b (Ω)とした時、以下の(c)～(d)：
- (c) R_b/R_a が 0.3 以上 3.0 以下である、
 - (d) セル電圧 4V 及び環境温度 60°C において2か月間保存した時に発

生するガス量が、 25°C において $30 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 以下である、
のすべてを同時に満たすことを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。

[0029] [28] [1]～[3]、[26]のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧4 Vでの初期の内部抵抗を R_a (Ω)、セル電圧4 V及び環境温度 60°C において2か月間保存した後の 25°C における内部抵抗を R_b (Ω)、並びに環境温度 -30°C における内部抵抗を R_c とした時、以下の(c)～(e)の要件：

(c) R_b/R_a が0.3以上3.0以下である、

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

(e) R_c/R_a が30以下である

のすべてを同時に満たすことを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。

[0030] [29][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子を用いた蓄電モジュール。

[0031] [30][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子又は[29]の蓄電モジュールを用いた電力回生システム。

[0032] [31][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子又は[29]の蓄電モジュールを用いた電力負荷平準化システム。

[0033] [32][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子又は[29]の蓄電モジュールを用いた無停電電源システム。

[0034] [33][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子又は[29]の蓄電モジュールを用いた非接触給電システム。

[0035] [34][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子又は[29]の蓄電モジュールを用いたエネルギーハーベストシステム。

[0036] [35][1]～[28]の非水系リチウム蓄電素子又は[29]の蓄電モジュール子を用いた蓄電システム。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、リチウムイオンキャパシタにおいて、正極活物質として活性炭を使用し、該正極活物質層に、前記構造式で示される化合物を特定量

含有させることにより、

幅広い温度範囲での高い入出力特性と、高温における電解液の分解によるガス発生及びこれによる性能低下の抑制と、を両立することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]図1は、本発明の実施形態に係る非水系リチウム蓄電素子の厚み方向の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）を詳細に説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。本実施形態の各数値範囲における上限値及び下限値は任意に組み合わせて任意の数値範囲を構成することができる。

非水系リチウム型蓄電素子は一般に、正極、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。

[0040] 本発明の非水系リチウム蓄電素子は以下の第一～第五の態様を含み、各態様はそれぞれ任意に組み合わせることができる。

[第一の態様]

[1]本発明における第一の態様は、

負極が、負極集電体と、前記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、かつ前記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、さらに、正極が、正極集電体と、前記正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、前記正極活物質を含む正極活物質層とを有し、かつ前記正極活物質は活性炭を含み、そして、前記正極活物質層が、上記式（1）～（3）から選択される1種以上の化合物を前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、非水系リチウム型蓄電素子である。

[第二の態様]

[2]本発明における第二の態様は、

正極活物質層が、フッ化リチウムを前記正極物質層の単位質量当たり $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する非水系リチウム型蓄電素子である。

[第三の態様]

[3]本発明における第三の態様は、

正極活物質層に含まれる上記式(1)～(3)の中から選択される化合物の、正極活物質層の単位質量当たりの含有量をA、前記負極物質層の単位質量当たりの含有量をBとしたとき、 $0.20 \leq A/B \leq 20.0$ である、非水系リチウム型蓄電素子である。

[第四の態様]

[5]本発明における第四の態様は、

セパレータ表面の、XPS(X線光電子分光法)測定で得られる原子の相対元素濃度から計算される、フッ素原子(atomic%)を炭素原子(atomic%)で除した値が、 5.0×10^{-3} 以上 200×10^{-3} 以下であり、

前記セパレータの表面のSEM観察において、セパレータ表面に粒子直径が50nm以上500nm以下の粒子状の物質が $1.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上 $30.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下である、非水系リチウム型蓄電素子である。

[第五の態様]

[10]本発明における第五の態様は、

正極が活物質以外のリチウム化合物を少なくとも1つ含み、正極の無孔状の正極集電体の両面に前記活物質が塗布されており、第一又は三の態様の非水系リチウム型蓄電素子における負極の無孔状の負極集電体の両面に、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質が塗布されており、正極の一方の面(C_x 面)の正極活物質層の目付を $C_{x1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ とし、もう片方の面(C_y 面)の正極活物質層の目付を $C_{y1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ とするとき、 C_{x1}/C_{y1} が 1.02 以上 1.35 以下であり、かつ前記 C_y 面と対向する前記負極の一方の面(A_y 面)の負極活物質層の目付を $A_{y1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ とし、もう片方の面(A_x 面)の負極活物質層の目付を $A_{x1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ とするとき、 A_{x1}/A

y_1 が1.02以上1.35以下である、非水系リチウム蓄電素子である。

[0041] [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ドープすることが好ましいが、そのプレドープ方法としては、前記リチウム化合物を含む正極前駆体、負極、セパレータ、外装体、及び非水系電解液を用いて蓄電素子を組み立てた後に、正極前駆体と負極との間に電圧を印加することが好ましい。前記リチウム化合物は前記正極前駆体の正極集電体上に形成された正極活物質層に含有されることが好ましい。

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。

本発明の第五の態様において、「無孔状の正極集電体」とは、少なくとも正極活物質層の塗工された領域において、リチウムイオンが正極集電体を通過して正極の表裏でリチウムイオンが均一化する程度の孔を有しない正極集電体を意味する。したがって、本願発明の効果を奏する範囲内において、極めて小径又は微量の孔を有する正極集電体、及び正極活物質層の塗工されていない領域に孔を有する正極集電体をも排除するものではない。また、本実施形態において、正極集電体のうち少なくとも正極活物質層が塗工された領域は無孔状であり、正極集電体のうち正極活物質が塗工されていない余剰部分には孔があってもよいし、無くてもよい。

[0042] [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。

[0043] [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。

[0044] 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。

しかし、高い入出力特性と、高いエネルギー密度とを両立させるために、活性炭の細孔を最適に制御することが好ましい。具体的には、B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量を V_1 (cc/g)、M P法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_2 (cc/g) とするとき、本発明の第一～五の態様において、(1) 高い入出力特性のためには、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及び $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である活性炭（以下、活性炭1ともいう。）が好ましく、また、

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

[0045] 以下、前記(1)活性炭1及び前記(2)活性炭2について、個別に順次

説明していく。

[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 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 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 cc/g 以上 0.7 cc/g 以下、更に好ましくは 0.4 cc/g 以上 0.6 cc/g 以下である。

活性炭 1 のマイクロ孔量 V_2 は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、 0.5 cc/g 以上であることが好ましい。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 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 cc/g 以上 1.0 cc/g 以下、更に好ましくは 0.8 cc/g 以上 1.0 cc/g 以下である。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。

[0046] マイクロ孔量 V_2 に対するメソ孔量 V_1 の比 (V_1/V_2) は、 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を維持しながら出力特性の低下を抑えることができる程度に、マイクロ孔量に対するメソ孔量の割合を大きくするという点から、 V_1/V_2 が 0.3 以上であることが好ましい。一方で、高出力特性を維持しながら容量の低下を抑えることができる程度に、メソ孔量に対するマイクロ孔量の割合を大きくするという点から、 V_1/V_2 は 0.9 以下であることが好ましい。より好ましい V_1/V_2 の範囲は $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 、更に好ましい V_1/V_2 の範囲は $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ である。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。

[0047] 活性炭 1 の平均細孔径は、得られる蓄電素子の出力を最大にする点から、 $17 \text{ \AA}$ 以上であることが好ましく、 $18 \text{ \AA}$ 以上であることがより好ましく、 $20 \text{ \AA}$ 以上であることが最も好ましい。また容量を最大にする点から、活性炭 1 の平均細孔径は $25 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。

[0048] 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。

[0049] 上記のような特徴を有する活性炭1は、例えば、以下に説明する原料及び処理方法を用いて得ることができる。

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

[0050] 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、 $400\sim 700^\circ\text{C}$ （好ましくは $450\sim 600^\circ\text{C}$ ）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。

[0051] 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 $0.5 \sim 3.0 \text{ kg/h}$ （好ましくは $0.7 \sim 2.0 \text{ kg/h}$ ）の割合で供給しながら、上記炭化物を $3 \sim 12$ 時間（好ましくは $5 \sim 11$ 時間、更に好ましくは $6 \sim 10$ 時間）かけて $800 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 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°C 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。

[0052] 活性炭 1 の平均粒子径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

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。一方で、平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であると、高速充放電には適合し易くなる傾向がある。上記平均粒子径は、より好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。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。

[0053] [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、 0.8 cc/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、 2.5 cc/g 以下で

あることが好ましい。上記V1は、より好ましくは 1.00cc/g 以上 2.0cc/g 以下、さらに好ましくは、 1.2cc/g 以上 1.8cc/g 以下である。

[0054] 他方、活性炭2のマイクロ孔量V2は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために、 0.8cc/g より大きい値であることが好ましい。一方、V2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、より好ましくは 1.0cc/g 超 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。

[0055] 上述したメソ孔量及びマイクロ孔量を有する活性炭2は、従来の電気二重層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ用として使用されていた活性炭よりもBET比表面積が高いものである。活性炭2のBET比表面積の具体的な値としては、 $2,300\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積の下限としては、 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $3,200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。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。

なお、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。

[0056] 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。

[0057] 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400～700℃（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0.5～10時間程度焼成することが好ましい。

[0058] 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KOH、NaOH等のアルカリ金属化合物との質量比が1：1以上（アルカリ金属化合物の量が、炭化物の量と同じかこれよりも多い量）となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で600～900℃（好ましくは650℃～850℃）の範囲において、0.5～5時間加熱を行い、その後アルカリ金属化合物を酸及び水により洗浄除去し、更に乾燥を行う。

[0059] 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。

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

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

[0060] [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V1及び／若しくはV2を有さない活性炭、又は活性炭以外の材料（例えば、リチウムと遷移金属との複合酸化物等））を含んでもよい。例示の態様において、活性炭1の含有量、又は活性炭2の含有量、又は活性炭1及び2の合計含有量が、それぞれ、全正極活物質の50質量%より多いことが好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

[0061] 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。

[0062] [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。

(リチウム化合物)

本実施形態におけるリチウム化合物としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、及び酢酸リチウムから選択される1種以上が好適に用いられる。中でも、炭酸リチウム、酸化リチウム、及び水酸化リチウムがより好適であり、空気中での取り扱いが可能であり、かつ吸湿性が低いという観点から炭酸リチウムがさらに好適に用いられる。このようなりチウム化合物は、電圧の印加によって分解し、負極へのリチウムドーピングのドーパント源として機能するとともに、正極活物質層において空孔を形成するから、電解液の保持性に優れ、イオン伝導性に優れる正極を形成することができる。前記リチウム化合物の他に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、及び炭酸セシウムから選択されるアルカリ金属炭酸塩を1種以上用いることもできる。非水系電解液として、後述するLiPF₆等のリチウム塩を予め溶解させた電解液を用いる場合には、前記アルカリ金属炭酸塩を単独で用いることもできる。正極前駆体中に含まれるリチウム化合物は1種でもよく、2種以上のリチウム化合物を含んでいてもよく、リチウム化合物と他のアルカリ金属炭酸塩を混合して用いてもよい。

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

M₂O等の酸化物、

MOH等の水酸化物、

MFやMCl等のハロゲン化物、

M₂(CO₂)₂等の蓚酸塩、

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

を1種以上含んでもよい。

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

[0063] 後記される本発明の第五の態様においては、上記のリチウム化合物のうち、特に、炭酸リチウム、又は酸化リチウム、又は水酸化リチウムが好適に用いられる。

[0064] [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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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。リチウム化合物の平均粒子径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 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

粉砕機を使用することができる。

[0065] 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。

[0066] [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ことが好ましい。本発明の第一～四の態様においては、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、 $0.1\mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。リチウム化合物の平均粒子径の更に好ましい範囲は、 $0.5\mu\text{m} \leq X_1 \leq 5.0\mu\text{m}$ 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。 X_1 が $10.0\mu\text{m}$ 以下の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンとの反応面積が増加するため、フッ素イオンの吸着を効率良く行うことができる。

[0067] 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、高温環境下における正極上での電解液溶媒の分解反応を炭酸リチウムが抑制するため、高温耐久性が向上し、2.5質量%以上でその効果が顕著になる。また、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し、25質量%以下であると、特に入出力特性の観点から特に好ましい。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。

[0068] <電極中のリチウム化合物の同定方法>

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

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

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

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

[0069] [走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析（SEM-EDX）]

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

[0070] [顕微ラマン分光]

リチウム炭酸塩及び正極活物質は、観察倍率を1000倍~4000倍にして測定した正極前駆体表面の炭酸イオン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532 nm、励起光強度を1%、対物レンズの長作動を50倍、回折格子を1800 gr/mm、マッピング方式を点走査（スリット65 mm、ビニング5 pix）、1 mm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 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炭酸イオンの頻度分布から差し引く。

[0071] [X線光電分光法（XPS）]

XPSにより電子状態を解析することによりリチウム化合物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Al K α 、X線ビーム径を100 μ m ϕ （25 W、15 kV）、パスエネルギーをナローキャン：58.70 eV、帯電中和を有り、スイープ数をナローキャン：10回（炭素、酸素）20回（フッ素）30回（リン）40回（リチウム

元素) 50回(ケイ素)、エネルギーステップをナロースキャン: 0.25 eV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1.0 kV、2 mm×2 mmの範囲を1分間(SiO_2 換算で1.25 nm/min)の条件にて正極の表面をクリーニングすることができる。

得られたXPSスペクトルについて、

Li 1sの結合エネルギー50~54 eVのピークを LiO_2 またはLi-C結合、55~60 eVのピークをLiF、 Li_2CO_3 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (式中、x、y、及びzは、それぞれ1~6の整数である) ;

C 1sの結合エネルギー285 eVのピークをC-C結合、286 eVのピークをC-O結合、288 eVのピークをCOO、290~292 eVのピークを CO_3^{2-} 、C-F結合 ;

O 1sの結合エネルギー527~530 eVのピークを O^{2-} (Li_2O)、531~532 eVのピークをCO、 CO_3 、OH、 PO_x (式中、xは1~4の整数である)、 SiO_x (式中、xは1~4の整数である)、533 eVのピークをC-O、 SiO_x (式中、xは1~4の整数である) ;

F 1sの結合エネルギー685 eVのピークをLiF、687 eVのピークをC-F結合、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (式中、x、y、及びzは、それぞれ1~6の整数である)、 PF_6^- ;

P 2pの結合エネルギーについて、133 eVのピークを PO_x (式中、xは1~4の整数である)、134~136 eVのピークを PF_x (式中、xは1~6の整数である) ;

Si 2pの結合エネルギー99 eVのピークをSi、シリサイド、101~107 eVのピークを Si_xO_y (式中、x、及びyは、それぞれ任意の整数である)

として帰属することができる。

得られたスペクトルについて、ピークが重なる場合には、ガウス関数又は

ローレンツ関数を仮定してピーク分離し、スペクトルを帰属することが好ましい。得られた電子状態の測定結果及び存在元素比の結果から、存在するリチウム化合物を同定することができる。

[0072] [イオンクロマトグラフィー]

正極前駆体を蒸留水で洗浄し、洗浄した後の水をイオンクロマトグラフィーで解析することにより、水中に溶出した炭酸イオンを同定することができる。使用するカラムとしては、イオン交換型、イオン排除型、逆相イオン対型を使用することができる。検出器としては、電気伝導度検出器、紫外可視吸光光度検出器、電気化学検出器等を使用することができ、検出器の前にサプレッサーを設置するサプレッサー方式、またはサプレッサーを配置せずに電気伝導度の低い溶液を溶離液に用いるノンサプレッサー方式を用いることができる。また、質量分析計や荷電化粒子検出器を検出器と組み合わせて測定することもできる。

[0073] サンプルの保持時間は、使用するカラムや溶離液等の条件が決まれば、イオン種成分毎に一定であり、またピークのレスポンスの大きさはイオン種毎に異なるが、イオン種の濃度に比例する。トレーサビリティが確保された既知濃度の標準液を予め測定しておくことでイオン種成分の定性と定量が可能となる。

[0074] 上記方法でリチウム化合物を同定できなかった場合、その他の解析手法として、固体 ^7Li -NMR、XRD（X線回折）、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析）、AES（オージェ電子分光）、TPD/MS（加熱発生ガス質量分析）、DSC（示差走査熱量分析）等を用いることにより、リチウム化合物を同定することもできる。

[0075] （リチウム化合物の平均粒子径）

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

リチウム化合物の平均粒子径の更に好ましい範囲は、 $0.5 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 5.0 \mu\text{m}$ 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。 X_1 が $10.0 \mu\text{m}$ 以下の場合、高負荷充放電サイクルで生成するフッ素イオンとの反応面積が増加するため、フッ素イオンの吸着を効率良く行うことができる。 Y_1 が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の場合、正極活物質間の電子伝導性を確保できる。 Y_1 が $20.0 \mu\text{m}$ 以下の場合、電解質イオンとの反応面積が増加するために高い出力特性を発現できる。 $X_1 < Y_1$ である場合、正極活物質間に生じる隙間に炭酸リチウムが充填されるため、正極活物質間の電子伝導性を確保しつつ、エネルギー密度を高めることができる。

[0076] X_1 及び Y_1 の測定方法は特に限定されないが、以下に示す正極断面のSEM画像、及びSEM-EDX画像から算出することができる。正極断面の形成方法については、正極上部からArビームを照射し、試料直上に設置した遮蔽板の端部に沿って平滑な断面を作製するBIB加工を用いることができる。正極に炭酸リチウムを含有させる場合、正極断面のラマンイメージングを測定することで炭酸イオンの分布を求めることもできる。

[0077] [X_1 及び Y_1 の算出方法]

X_1 及び Y_1 は、前記正極断面SEMと同視野にて測定した正極断面SEM-EDXから得られた画像を、画像解析することで求めることができる。前記正極断面のSEM画像にて判別されたりチウム化合物の粒子X、及びそれ以外の粒子を正極活物質の粒子Yとし、断面SEM画像中に観察されるX、Yそれぞれの粒子全てについて、断面積Sを求め、下記数式(1)にて算出される粒子径dを求める。(円周率を π とする。)

[0078] [数1]

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

[0079] 得られた粒子径dを用いて、下記数式(2)において体積平均粒子径 X_0 及

び Y_0 を求める。

[数2]

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

[0080] 正極断面の視野を変えて5ヶ所以上測定し、それぞれの X_0 及び Y_0 の平均値をもって平均粒子径 X_1 及び Y_1 とする。

[0081] 正極中に含有されたりチウム化合物は、約4.0V以上の高い電位に曝されると徐々に分解してガス化してしまい、発生したガスが電解液中のイオンの拡散を阻害するために抵抗上昇の原因になってしまう。そのため、リチウム化合物の表面にフッ素含有化合物から構成される被膜を形成し、前記リチウム化合物の反応を抑制することが好ましい。

[0082] [リチウム化合物の定量方法]

正極中に含まれるリチウム化合物の定量方法を以下に記載する。

正極を有機溶媒で洗浄し、その後蒸留水で洗浄し、蒸留水での洗浄前後の正極質量変化からリチウム化合物を定量することができる。測定する正極の面積は特に制限されないが、測定のばらつきを軽減するという観点から5cm²以上200cm²以下であることが好ましく、更に好ましくは25cm²以上150cm²以下である。面積が5cm²以上あれば測定の再現性が確保される。面積が200cm²以下であればサンプルの取扱い性に優れる。正極を洗浄するための有機溶媒としては、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よく、特に限定されないが、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。正極を洗浄するための有機溶媒としては、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。

[0083] 正極の洗浄方法は、例えば、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、真空乾燥し、真空乾燥後の正極の質量を M_0 [g] とする。真空乾燥の条件としては、例えば、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。真空乾燥後、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。なお、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。蒸留水に3日間以上浸漬させた後、蒸留水から正極を取り出し、上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、下記数式（3）：

[数3]

$$Z = 100 \times [1 - (M_1 - M_2) / (M_0 - M_2)] \quad (3)$$

により算出できる。

[0084] [リチウム化合物と正極活物質の判別方法]

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10 kV、エミッション電流を1 μ A、測定画素数を256×256ピクセル、積算回数を50回として測定できる。試料の帯電を防止するために、真空蒸着やスパッタリング等の方法により金、白金、オスミウム等で表面処理することもできる。SEM-EDX画像の測定条件としては、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。リチウム化合物は、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%以上含む粒子とする。

[0085] [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いてもよい。

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。

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

[0087] 分散安定剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）、セルロース誘導

体等を用いることができる。分散安定剤の使用量は、正極活物質 100 質量部に対して、好ましくは、0 質量部又は 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。

[0088] [正極集電体]

本実施形態における正極集電体を構成する材料としては、電子伝導性が高く、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、ブラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

特に、電極作製の容易性、高い電子伝導性の観点から、本発明の第一～四の態様における正極集電体は、無孔状であることが好ましい。本願明細書において、無孔状の正極集電体とは、少なくとも正極活物質層の塗工された領域において、リチウムイオンが正極集電体を通過して正極の表裏でリチウムイオンが均一化する程度の孔を有しない正極集電体を意味する。したがって、本願発明の効果を奏する範囲内において、極めて小径又は微量の孔を有する正極集電体、及び正極活物質層の塗工されていない領域に孔を有する正極集電体をも排除するものではない。また、本実施形態において、正極集電体のうち少なくとも正極活物質層が塗工された領域は無孔状であり、正極集電体のうち正極活物質層が塗工されていない余剰部分には孔があってもよいし、無くてもよい。

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 μm が好ましい。

[0089] [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出来る。さらに、得られた正極前駆体にプレスを施して、正極活物質層の膜厚又は嵩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。

[0090] 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、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、並びに必要なに応じて導電性フィラーを予備混合して、導電性の低いリチウム化合物に導電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、必要なに応じてpH調整剤を添加してもよい。

[0091] 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出来る。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速1 m/s以上50 m/s以下で分散することが好ましい

。周速が 1 m/s 以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。また、周速が 50 m/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。

前記塗工液の分散度は、粒ゲージで測定した粒度が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。分散度の上限としては、より好ましくは粒度が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは粒度が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒度が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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砕していることになり好ましくない。また、粒度が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、塗工液吐出時の詰まりや塗膜のスジ発生等がなく、安定に塗工ができる。

[0092] 前記正極前駆体の塗工液の粘度 (η b) は、 $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $1,700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。粘度 (η b) が $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であれば、塗膜形成時の液ダレが抑制され、塗膜幅及び膜厚が良好に制御できる。また、粘度 (η b) が $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、塗工機を用いた際の塗工液の流路における圧力損失が少なく安定に塗工でき、また所望の塗膜厚み以下に制御できる。

また、該塗工液の $T\text{I}$ 値 (チクソトロピーインデックス値) は、 1.1 以上が好ましく、より好ましくは 1.2 以上、さらに好ましくは 1.5 以上である。 $T\text{I}$ 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。

[0093] 前記正極前駆体の塗膜の形成は特に制限されるものではないが、好適にはダイコーターやコンマコーター、ナイフコーター、グラビア塗工機等の塗工機を用いることが出来る。塗膜は単層塗工で形成してもよいし、多層塗工で形成してもよい。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 0.1 m/分 以上 100 m/分 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5 m/分

／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、安定に塗工出来る。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。

[0094] 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出来る。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出来る。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化を抑制できる。

[0095] 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出来る。正極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は、後述するプレス圧力、隙間、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0.5kN／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、プレス圧力が20kN／cm以下であれば、正極前駆体に撓みやシワが生じることがなく、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間隙は、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、結着剤にPVdF（ポリフッ化ビニリデン：融点150℃）を用いた場合、プレス部の表面を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℃以下にプレス部の表面を加熱することである。また、結着剤にスチレンーブタジエン共重合体（融点100℃）を用いた場合、プレス部の表面を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℃以下にプレス部の表面を加温することである。

[0096] 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。

[0097] 前記正極活物質層の膜厚は、正極集電体の片面当たり20μm以上200μm以下であることが好ましく、より好ましくは片面当たり25μm以上100μm以下であり、更に好ましくは30μm以上80μm以下である。この膜厚が20μm以上であれば、十分な充放電容量を発現することができる。他方、この膜厚が200μm以下であれば、電極内のイオン拡散抵抗を低く維持することができる。そのため、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るため、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。なお、集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における正極活物質層の膜厚とは、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。

[0098] [正極]

後述のリチウムドーピング工程後の正極における正極活物質層の嵩密度は、 0.25 g/cm^3 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.30 g/cm^3 以上 1.3 g/cm^3 以下の範囲である。正極活物質層の嵩密度が 0.25 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。他方、この嵩密度が 1.3 g/cm^3 以下であれば、正極活物質層内の空孔における電解液の拡散が十分となり、高い出力特性が得られる。

[0099] [正極活物質層中の化合物]

本実施形態に係る正極活物質層は、下記式(1)～(3)から選択される1種以上の化合物を該正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ～ $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有し、本発明の第一～第五の態様に共通するものである。

[化5]



{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、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に —(COO)_n (ここで、 n は0又は1である。)である。}

[化6]



{式(2)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のモノ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、及びアリール基からなる群から選択される基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(COO)_n$ (ここで、 n は0又は1である。)である。}

[化7]



(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 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群から選択される基であり、 X^1 、 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。}

[0100] 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、 X^1 、 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。

特に好ましい化合物は、

$LiOC_2H_4OLi$ 、 $LiOC_3H_6OLi$ 、 $LiOC_2H_4OCOOLi$ 、 $LiOCOOC_3H_6OLi$ 、 $LiOCOOC_2H_4OCOOLi$ 及び $LiOCOOC_3H_6OCOOLi$ で表される化合物である。

[0101] 式(2)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2～10の

アルケニル基、炭素数2～10のモノ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、及びアリール基からなる群から選択される基であり、 X^1 、 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。

特に好ましい化合物は、

$LiOC_2H_4OH$ 、 $LiOC_3H_6OH$ 、 $LiOC_2H_4OCOOH$ 、 $LiOC_3H_6OCOOH$ 、 $LiOCOOCC_2H_4OCOOH$ 、 $LiOCOOCC_3H_6OCOOH$ 、 $LiOC_2H_4OCH_3$ 、 $LiOC_3H_6OCH_3$ 、 $LiOC_2H_4OCOCH_3$ 、 $LiOC_3H_6OCOCH_3$ 、 $LiOCOOCC_2H_4OCOCH_3$ 、 $LiOCOOCC_3H_6OCOCH_3$ 、 $LiOCOOCC_2H_4OCOCH_3$ 、 $LiOCOOCC_3H_6OCOCH_3$ 、 $LiOC_2H_4OC_2H_5$ 、 $LiOC_3H_6OC_2H_5$ 、 $LiOC_2H_4OCOCC_2H_5$ 、 $LiOC_3H_6OCOCC_2H_5$ 、 $LiOCOOCC_2H_4OCOCC_2H_5$ 、 $LiOCOOCC_3H_6OCOCC_2H_5$ で表される化合物である。

[0102] 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 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群から選択される基であり、 X^1 、 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。

特に好ましい化合物は、

HOC_2H_4OH 、 HOC_3H_6OH 、 HOC_2H_4OCOOH 、 HOC_3H_6OCOOH 、 $HOCOOCC_2H_4OCOOH$ 、 $HOCOOCC_3H_6OCOOH$ 、 $HOC_2H_4OCH_3$ 、 $HOC_3H_6OCH_3$ 、 $HOC_2H_4OCOCH_3$ 、 $HOC_3H_6OCOCH_3$ 、 $HOCOOCC_2H_4OCOCH_3$ 、 $HOCOOCC_3H_6OCOCH_3$ 、 $HOCOOCC_2H_4OCOCH_3$ 、 $HOCOOCC_3H_6OCOCH_3$ 、 $HOC_2H_4OC_2H_5$ 、 $HOC_3H_6OC_2H_5$ 、 $HOC_2H_4OCOCC_2H_5$ 、 $HOC_3H_6OCOCC_2H_5$ 、 $HOCOOCC_2H_4OCOCC_2H_5$ 、 $HOCOOCC_3H_6OCOCC_2H_5$ 、 $CH_3OC_2H_4OCH_3$ 、 $CH_3OC_3H_6$

OCH_3 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOCC}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOCC}_3\text{H}_6\text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOCC}_2\text{H}_4\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOOCC}_3\text{H}_6\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOCC}_2\text{H}_4\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOCC}_3\text{H}_6\text{OCOOCC}_2\text{H}_5$

で表される化合物である。

[0103] 本発明における上記の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。

[0104] 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、ビ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。

[0105] ここで、本発明の第一～五の態様における前記化合物の総量は、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であり、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 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、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 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、 $100 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下であることが更に好ましい。前記化合物の総量が正極活物質層の単位質量当たり $300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 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。

- [0106] また、本発明の第一～四の態様における正極活物質層には、下記式（４）で表される化合物を該正極物質層の単位質量当たり $2.70 \times 10^{-4} \text{mol/g} \sim 130 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 含有することが好ましい。
- [化8]



- [0107] 本発明における上記の式（４）で表される化合物を正極活物質層内に含有させるための方法としては、例えば、
正極活物質層に前記化合物を混合する方法、
正極活物質層に前記化合物を吸着させる方法、
正極活物質層に前記化合物を電気化学的に析出させる方法
等が挙げられる。

中でも、あらかじめ前記化合物を正極活物質と混合させて正極前駆体を製造する方法が好ましい。

- [0108] ここで、前記化合物の総量は、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $2.70 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上であることが好ましく、 $3.50 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上であることが最も好ましい。前記化合物の総量が正極活物質層の単位質量当たり $2.70 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 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、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $130 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であり、 $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $80 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが最も好ましい。前記化合物の総量が正極活物質の単位質量当たり $130 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 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。

[0109] 本発明の第二の態様における正極活物質層は、フッ化リチウムを該正極物質層の単位質量当たり $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有することが好ましい。

本発明における上記の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、分解してフッ化リチウムを生成し得る前駆体含有させておき、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。

[0110] 前記化合物を形成する前駆体としては、フッ素含有化合物が挙げられる。

中でも特性劣化を引き起こすことなく、効率的に分解してフッ化リチウムを生成し得るという観点から、 $(\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の含フッ素電解質塩を使用することが好ましく、この中でも特に LiPF_6 、及び LiBF_4 であることが更に好ましい。

これらの中でも、本発明の第一～四の態様においては、 LiPF_6 又は Li

BF_4 のうちの少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0111] ここで、前記化合物の総量は、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $0.30 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上であることが好ましく、 $0.60 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 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 $0.30 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 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、前記正極活物質層の単位質量当たり、 $200 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $150 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $100 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下であることが更に好ましい。前記化合物の総量が正極活物質層の単位質量当たり $200 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 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。

[0112] 本発明の第一～三の態様において、前記正極活物質層のリチウム量は、固体 ^7Li -NMRスペクトルの $-40 \text{ppm} \sim 40 \text{ppm}$ に観測されるピークの面積より計算され、該リチウム量が $10.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上 $300 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下であることが好ましい。前記リチウム量は、好ましくは $12.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上 $280 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、より好ましくは $15.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上 $260 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、さらに好ましくは $17.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上 $240 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、特に好ましくは $20.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上 $220 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下である。

[0113] 前記リチウム量を特定の範囲に調整することで高い入出力特性を維持しながら、高負荷充放電サイクル耐久性を向上できる原理は明らかではないが次のように推察される。該リチウム量は主に正極活物質層におけるリチウム含有被膜に由来するものであると考えられる。このリチウム含有被膜は、内部分極しているためイオン伝導性が高い。また、このリチウム含有被膜により非水系電解液の酸化分解を抑制できる。さらに、リチウムイオンを含有しな

い有機及び無機被膜成分に比べ、リチウム含有被膜は充放電過程において安定に存在するため、極めて多数回の充放電サイクルを繰り返しても被膜が破壊されることが少なく、新たに非水系電解液の酸化分解が発生することがない。このため、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことが出来る。

前記リチウム量が $10 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であれば、正極活物質層に形成されるリチウム含有被膜の量が十分であるため、充放電サイクル中の非水系電解液の酸化分解が抑制され、高い高負荷充放電サイクル特性を示すことが出来る。他方、このリチウム量が $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であれば、リチウム含有被膜による抵抗増加が生じない為、高い入出力特性を示すことが出来る。

[0114] 本明細書において、正極活物質層に含まれるリチウム量は、固体⁷Li-NMRスペクトルにより以下の方法により算出できる。

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

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

上記の条件によって得られた正極活物質層の固体⁷Li-NMRスペクトルから、 $-40 \text{ ppm} \sim 40 \text{ ppm}$ の範囲に観測される成分のピーク面積を求める。そして、これらのピーク面積を、測定用ローター中における試料高さを正極活物質層測定時と同じにして測定した 1 mol/L 塩化リチウム水溶液のピーク面積で除し、さらに測定に用いる正極活物質層の質量で除すことで、前記リチウム量を算出できる。

尚、このリチウム量は、前記リチウム化合物、前記式(1)、式(2)で

表されるリチウム含有化合物、前記フッ化リチウム、及びその他のリチウム含有化合物を含むトータルのリチウム量である。

[0115] [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。

[0116] [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。

[0117] 本願明細書において、「無孔状の負極集電体」とは、少なくとも負極活物質層の塗工された領域において、リチウムイオンが負極集電体を通過して負極の表裏でリチウムイオンが均一化する程度の孔を有しない負極集電体を意味する。したがって、本願発明の効果を奏する範囲内において、極めて小径又は微量の孔を有する負極集電体や、負極活物質層の塗工されていない領域に孔を有する負極集電体をも排除するものではない。また、本実施形態において、負極集電体のうち少なくとも負極活物質層が塗工された領域は無孔状であり、負極集電体のうち負極活物質が塗工されていない余剰部分には孔があってもよいし、無くてもよい。

[0118] [負極活物質]

前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質を用いることができる。具体的には、炭素材料、チタン酸化物、ケイ素、ケイ素酸化物、ケイ素合金、ケイ素化合物、錫及び錫化合物等が例示される。好ましくは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%でよいが、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%以下であることが好ましい。

[0119] 負極活物質には、リチウムイオンをドーピングすることが好ましい。本明細書において、負極活物質にドーピングされたリチウムイオンとしては、主に3つの

形態が包含される。

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

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

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

負極活物質にリチウムイオンをドー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。

[0120] 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；カーボンプラック；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；フラーレン；カーボンナノフォーン；及びこれらの複合炭素材料を挙げることができる。

[0121] 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５

50℃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。

[0122] 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良く、又はこれらの双方を併用してもよい。

[0123] [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。

[0124] 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出来る。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。

[0125] 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%以下が好ましい。この質量比率は、好ましくは12質量%以上180質量%以下、より好ましくは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出来る。また、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出来る。

[0126] 本発明の第一～五の態様における複合炭素材料1の単位質量当たりのリチ

ウムイオンのドーピング量は、 530 mAh/g 以上 $2,500 \text{ mAh/g}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは 620 mAh/g 以上 $2,100 \text{ mAh/g}$ 以下、さらに好ましくは 760 mAh/g 以上 $1,700 \text{ mAh/g}$ 以下、特に好ましくは 840 mAh/g 以上 $1,500 \text{ mAh/g}$ 以下である。

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

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

一方で、ドーピング量が $2,500 \text{ mAh/g}$ 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。

[0127] 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 $20 \text{ \AA}$ 以上 $500 \text{ \AA}$ 以下の細孔に由来するメソ孔量を $V_{m1} \text{ (cc/g)}$ 、MP法により算出した直径 $20 \text{ \AA}$ 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を $V_{m2} \text{ (cc/g)}$ とするとき、 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$ 、 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.650$ であることが好ましい。

メソ孔量 V_{m1} は、より好ましくは $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.225$ 、さらに好ましくは $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ である。マイクロ孔量 V_{m2} は、より好ましくは $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.200$ 、更に好ましくは0

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

[0128] メソ孔量 V_{m1} が 0.300 cc/g 以下であれば、BET比表面積を大きくすることができ、リチウムイオンのドーピング量を高めることができることに加え、負極の嵩密度を高めることができる。その結果、負極を薄膜化することができる。また、マイクロ孔量 V_{m2} が 0.650 cc/g 以下であれば、リチウムイオンに対する高い充放電効率が維持できる。他方、メソ孔量 V_{m1} 及びマイクロ孔量 V_{m2} が下限以上（ $0.010 \leq V_{m1}$ 、 $0.001 \leq V_{m2}$ ）であれば、高い入出力特性が得られる。

[0129] 本発明の第一～五の態様における複合炭素材料1aのBET比表面積は、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。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るため、リチウムイオンの拡散が良好となるため、高い入出力特性を示すことが出来る。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るため、負極を薄膜化することができる。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ので、サイクル耐久性が損なわれることがない。

[0130] 複合炭素材料1aの平均細孔径は、高い入出力特性にする点から、 $20 \text{ \AA}$ 以上であることが好ましく、 $25 \text{ \AA}$ 以上であることがより好ましく、 $30 \text{ \AA}$ 以上であることがさらに好ましい。他方、高エネルギー密度にする点から、平均細孔径は、 $65 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましく、 $60 \text{ \AA}$ 以下であることがより好ましい。

[0131] 複合炭素材料1aの平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。下限については、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以上である。複合炭素材料1aの平均粒子径の上限については、より好ましくは $6 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下である。複合炭素材料1aの平均粒子径の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であれ

ば良好な耐久性が保たれる。

[0132] 複合炭素材料 1 a の水素原子／炭素原子の原子数比 (H/C) は、0.05 以上 0.35 以下であることが好ましく、0.05 以上 0.15 以下であることが、より好ましい。 H/C が 0.35 以下である場合には、活性炭表面に被着している炭素質材料の構造（典型的には、多環芳香族系共役構造）が良好に発達して容量（エネルギー密度）及び充放電効率が高くなる。他方、 H/C が 0.05 以上である場合には、炭素化が過度に進行することはないため良好なエネルギー密度が得られる。なお、 H/C は元素分析装置により測定される。

[0133] 複合炭素材料 1 a 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 1 a は、(002) 面の面間隔 d_{002} が 3.60 Å 以上 4.00 Å 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 Å 以上 20.0 Å 以下であるものが好ましく、 d_{002} が 3.60 Å 以上 3.75 Å 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 Å 以上 16.0 Å 以下であるものがより好ましい。

[0134] 上記の複合炭素材料 1 a 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 1 a 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。

[0135] 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 1 a 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 Å 以上 500 Å 以下の細孔に由来するメソ孔量を V_1 (cc/g)、MP 法により算出した直径 20 Å 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_2 (cc/g) としたとき

、 $0.050 \leq V1 \leq 0.500$ 、 $0.005 \leq V2 \leq 1.000$ 、かつ、 $0.2 \leq V1/V2 \leq 20.0$ であることが好ましい。

[0136] メソ孔量 $V1$ については、 $0.050 \leq V1 \leq 0.350$ がより好ましく、 $0.100 \leq V1 \leq 0.300$ が更に好ましい。マイクロ孔量 $V2$ については、 $0.005 \leq V2 \leq 0.850$ がより好ましく、 $0.100 \leq V2 \leq 0.800$ が更に好ましい。メソ孔量／マイクロ孔量の比率については、 $0.22 \leq V1/V2 \leq 15.0$ がより好ましく、 $0.25 \leq V1/V2 \leq 10.0$ が更に好ましい。活性炭のメソ孔量 $V1$ が 0.500 以下である場合及びマイクロ孔量 $V2$ 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。一方、活性炭のメソ孔量 $V1$ が 0.050 以上である場合及びマイクロ孔量 $V2$ が 0.005 以上である場合、 $V1/V2$ が 0.2 以上である場合、及び $V1/V2$ が 20.0 以下である場合にも構造が容易に得られる。

[0137] 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ル等が例示される。

[0138] 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、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度の温度において、ピッチの揮発成分又は熱分解

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

[0139] また、用いるピッチの軟化点は、30℃以上250℃以下が好ましく、60℃以上130℃以下が更に好ましい。軟化点が30℃以上であるピッチはハンドリング性に支障がなく、精度よく仕込むことが可能である。軟化点が250℃以下であるピッチには比較的低分子の化合物を多く含有し、従って該ピッチを用いると、活性炭内の細かい細孔まで被着することが可能となる。

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

[0140] 複合炭素材料1aにおける該炭素質材料の該活性炭に対する質量比率が10質量%以上100質量%以下であるものが好ましい。この質量比率は、好ましくは15質量%以上80質量%以下でありである。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から、サイクル耐久性が損なわれることがない。また、炭素質材料の質量比率

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

[0141] [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。

[0142] 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出来る。他方、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、リチウムイオンの充放電効率が向上し、かつ充放電中の非水系電解液の分解反応が抑制されるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

[0143] 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い。この平均粒子径は、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出来る。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。

[0144] 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%以下が好ましい。この質量比率は、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出来る。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出来る。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

[0145] 本発明の第一～五の態様における複合炭素材料2の単位質量当たりのリチウムイオンのドーピング量は、 50mAh/g 以上 700mAh/g 以下であることが好ましい。リチウムイオンのドーピング量は、より好ましくは 70mAh/g 以上 650mAh/g 以下、さらに好ましくは 90mAh/g 以上 600mAh/g 以下、特に好ましくは 100mAh/g 以上 550mAh/g 以下である。

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

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

一方で、ドーピング量が 700mAh/g 以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれがない。

[0146] 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。

[0147] 複合炭素材料2aの平均粒子径は $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この平均粒子径は、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上であれば

、リチウムイオンの充放電効率が向上できるため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。他方、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0148] 本発明の第一～五の態様における複合炭素材料 2 a の B E T 比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。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 B E T 比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、リチウムイオンとの反応場を十分に確保できるため、高い入出力特性を示すことが出来る。他方、複合炭素材料 2 a の B E T 比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 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出来る。

[0149] 該基材として用いる前記黒鉛材料としては、得られる複合炭素材料 2 a が所望の特性を発揮する限り、特に制限はない。例えば人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛ウイスカ等を使用することができる。該黒鉛材料の平均粒子径は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0150] 上記の複合炭素材料 2 a の原料として用いる炭素質材料前駆体とは、熱処理することにより、黒鉛材料に炭素質材料を複合させることができる、固体、液体、又は溶剤に溶解可能な有機材料である。この炭素質材料前駆体としては、例えば、ピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークス、合成樹脂（例えばフェノール樹脂等）等を挙げることができる。これらの炭素質材料前駆体の中でも、安価であるピッチを用いることが、製造コスト上好ましい。ピッチは、大別して石油系ピッチと石炭系ピッチとに分けられる。石油系ピッチとしては、例えば原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイル等）、サーマルクラッカーに由来するボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタル等が例示される。

[0151] 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 $1\text{ 質量}\%$ 以上 $10\text{ 質量}\%$ 以下が好ましい。この質量比率は、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出来る。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出来る。また、リチウムイオンの充放電効率が向上出来るため、高いサイクル耐久性を示すことが出来る。

[0152] 本発明における負極活物質層は、必要に応じて、負極活物質の他に、導電性フィラー、結着剤、分散安定剤等の任意成分を含んでいてもよい。

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

[0153] 結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えばPVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ラテックス、スチレンーブタジエン共重合体、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を用いることができる。結着剤の使用量は、負極活物質100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下である。結着剤の使用量は、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。一方で結着剤の量が30質量部以下であれば、負極活物質へのリチウムイオンの出入りを阻害せず、高い入出力特性が発現される。

[0154] 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。

[0155] [負極集電体]

本発明における負極集電体を構成する材料としては、電子伝導性が高く、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。

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、ブラスト加工等を施した凹凸を有する金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

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

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

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

[0156] [負極の製造]

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

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

[0157] 塗工液の調整は、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い。また、水又は有機溶媒に結着剤や分散安定剤が溶解又は分散した液状又はスラリー状の物質の中に、負極活物質を含む各種材料粉末を追加して調整してもよい。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パーや多軸分散機、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー等の分散機等を用いることが出来る。良好な分散状態の塗工液を得るためには、周速 1 m/s 以上 50 m/s 以下で分散することが好ましい。周速 1 m/s 以上であれば、各種材料が良好に溶解又は分散するため好ましい。また、周速 50 m/s 以下であれば、分散による熱やせん断力により各種材料が破壊されることなく、再凝集が生じることがないため好ましい。

[0158] 前記塗工液の粘度 (η_b) は、 $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。粘度 (η_b) は、より好ましくは $1,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$

$a \cdot s$ 以上 10,000 $\text{mPa} \cdot s$ 以下、さらに好ましくは 1,700 $\text{mPa} \cdot s$ 以上 5,000 $\text{mPa} \cdot s$ 以下である。粘度 (η_b) が 1,000 $\text{mPa} \cdot s$ 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、20,000 $\text{mPa} \cdot s$ 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 以上が好ましい。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。

[0159] 前記塗膜の形成は特に制限されるものではないが、好適にはダイコーターやコンマコーター、ナイフコーター、グラビア塗工機等の塗工機を用いることが出来る。塗膜は単層塗工で形成してもよいし、多層塗工して形成してもよい。また、塗工速度は 0.1 $\text{m}/\text{分}$ 以上 100 $\text{m}/\text{分}$ 以下であることが好ましい。塗工速度は、より好ましくは 0.5 $\text{m}/\text{分}$ 以上 70 $\text{m}/\text{分}$ 以下、さらに好ましくは 1 $\text{m}/\text{分}$ 以上 50 $\text{m}/\text{分}$ 以下である。塗工速度が 0.1 $\text{m}/\text{分}$ 以上であれば、安定に塗工出来る。他方、100 $\text{m}/\text{分}$ 以下であれば、塗工精度を十分に確保できる。

[0160] 前記塗膜の乾燥は特に制限されるものではないが、好適には熱風乾燥や赤外線 (IR) 乾燥等の乾燥方法を用いることが出来る。塗膜の乾燥は、単一の温度で乾燥させても良いし、多段的に温度を変えて乾燥させても良い。また、複数の乾燥方法を組み合わせて乾燥させてもよい。乾燥温度は、25℃ 以上 200℃ 以下であることが好ましい。乾燥温度は、より好ましくは 40℃ 以上 180℃ 以下、さらに好ましくは 50℃ 以上 160℃ 以下である。乾燥温度が 25℃ 以上であれば、塗膜中の溶媒を十分に揮発させることが出来る。他方、200℃ 以下であれば、急激な溶媒の揮発による塗膜のヒビ割れやマイグレーションによる結着剤の偏在、負極集電体や負極活物質層の酸化を抑制できる。

[0161] 前記負極のプレスは特に制限されるものではないが、好適には油圧プレス

機、真空プレス機等のプレス機を用いることが出来る。負極活物質層の膜厚、嵩密度及び電極強度は後述するプレス圧力、隙間、プレス部の表面温度により調整できる。プレス圧力は 0.5 kN/cm 以上 20 kN/cm 以下が好ましい。プレス圧力は、より好ましくは 1 kN/cm 以上 10 kN/cm 以下、さらに好ましくは 2 kN/cm 以上 7 kN/cm 以下である。プレス圧力が 0.5 kN/cm 以上であれば、電極強度を十分に高くできる。他方、 20 kN/cm 以下であれば、負極に撓みやシワが生じることがなく、所望の負極活物質層膜厚や嵩密度に調整できる。また、プレスロール同士の隙間は所望の負極活物質層の膜厚や嵩密度となるように乾燥後の負極膜厚に応じて任意の値を設定できる。さらに、プレス速度は負極に撓みやシワが生じない任意の速度に設定できる。また、プレス部の表面温度は室温でもよいし、必要により加熱してもよい。加熱する場合のプレス部の表面温度の下限は、使用する結着剤の融点マイナス 60°C 以上が好ましく、より好ましくは 45°C 以上、さらに好ましくは 30°C 以上である。他方、加熱する場合のプレス部の表面温度の上限は、使用する結着剤の融点プラス 50°C 以下が好ましく、より好ましくは 30°C 以下、さらに好ましくは 20°C 以下である。例えば、結着剤にPVdF（ポリフッ化ビニリデン：融点 150°C ）を用いた場合、プレス部の表面温度を 90°C 以上 200°C 以下に加温することが好ましい。プレス部の表面温度は、より好ましくは 105°C 以上 180°C 以下、さらに好ましくは 120°C 以上 170°C 以下に加熱することである。また、結着剤にスチレンーブタジエン共重合体（融点 100°C ）を用いた場合、プレス部の表面温度を 40°C 以上 150°C 以下に加温することが好ましい。プレス部の表面温度はより好ましくは 55°C 以上 130°C 以下、さらに好ましくは 70°C 以上 120°C 以下に加温することである。

[0162] 結着剤の融点は、DSC (Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱量分析)の吸熱ピーク位置で求めることができる。例えば、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計「DSC 7」を用いて、試料樹脂 10 mg を測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、

温度 30℃ 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。

[0163] [測定項]

本発明における B E T 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脱着の等温線の測定を行なう。ここで得られる吸着側の等温線を用いて、B E T 比表面積は B E T 多点法又は B E T 1 点法により、平均細孔径は質量当たりの全細孔容積を B E T 比表面積で除すことにより、メソ孔量は B J H 法により、マイクロ孔量は M P 法により、それぞれ算出される。

B J H 法は一般的にメソ孔の解析に用いられる計算方法で、B a r r e t t, J o y n e r, H a l e n d a らにより提唱されたものである（非特許文献 1）。

また、M P 法とは、「t-プロット法」（非特許文献 2）を利用して、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、及びマイクロ孔の分布を求める方法を意味し、R. S. M i k h a i l, B r u n a u e r, B o d o r により考案された方法である（非特許文献 3）。

[0164] 本発明における平均粒子径は、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（M e d i a n 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。

[0165] 本発明における出荷時及び使用後の非水系リチウム型蓄電素子における負極活物質のリチウムイオンのドーピング量は、例えば、以下のようにして知ることができる。

先ず、本実施形態における負極活物質層をエチルメチルカーボネート又は

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

上記のようにして得られた抽出液と、抽出後の負極活物質層と、に含まれるリチウム量を、それぞれ、例えばICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）等を用いて定量し、その合計を求めることによって、負極活物質におけるリチウムイオンのドーパ量を知ることができる。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。

[0166] 本発明における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。

[0167] 本明細書中、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、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。

[0168] 本発明における粘度(η_b)及びT I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 s⁻¹の条件で2分以上測定した後の安定した粘度(η_a)を取得する。次いで、ずり速度を20 s⁻¹に変更した他は上記と同様の条件で測定した粘度(η_b)を取得する。上記で得た粘度の値を用いてT I値は $T I値 = \eta_a / \eta_b$

bの式により算出される。ずり速度を 2 s^{-1} から 20 s^{-1} へ上昇させる際は、1段階で上昇させても良いし、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。

- [0169] 負極活物質層の膜厚は、片面当たり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。該負極活物質層の膜厚の下限は、さらに好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 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 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。この膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ 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 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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。なお、集電体が貫通孔や凹凸を有する場合における負極活物質層の膜厚とは、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。
- [0170] 負極活物質層の嵩密度は、好ましくは 0.30 g/cm^3 以上 1.8 g/cm^3 以下であり、より好ましくは 0.40 g/cm^3 以上 1.5 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 0.45 g/cm^3 以上 1.3 g/cm^3 以下である。嵩密度が 0.30 g/cm^3 以上であれば、十分な強度を保つことができるとともに、負極活物質間の十分な導電性を発現することができる。また、 1.8 g/cm^3 以下であれば、負極活物質層内でイオンが十分に拡散できる空孔が確保できる。

[0171] [負極活物質層中の化合物]

本発明に係る負極活物質層は、前記式(1)～(3)から選択される1種以上の化合物を該負極物質層の単位質量当たり $0.50\times 10^{-4}\text{ mol/g}$ ～ $120\times 10^{-4}\text{ mol/g}$ 含有することが好ましい。

- [0172] 本発明における上記の前記化合物を負極活物質層内に含有させるための方法としては、例えば、
負極活物質層に前記化合物を混合する方法、
負極活物質層に前記化合物を吸着させる方法、
負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、負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。

[0173] 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、ビ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。

[0174] ここで、前記化合物の総量は、前記負極活物質層の単位質量当たり、 $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがより好ましい。前記化合物の総量が負極活物質層の単位質量当たり $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であれば、非水系電解液が負極活物質に接することがなく、非水系電解液が還元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、前記負極活物質層の単位質量当たり、 $120 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $80 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが更に好ましい。前記化合物の総量が負極活物質層の単位質量当たり $120 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であれば、負極界面での 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。

[0175] 本発明の第一又は二の態様における前記化合物の、正極物質層の単位質量当たりの含有量をA、前記負極物質層の単位質量当たりの含有量をBとしたとき、 A/B は 0.20 以上 20.0 以下であることが好ましい。 A/B は 0.80 以上 15.0 以下であることがより好ましく、 1.20 以上 12.0 以下であることが更に好ましい。 A/B が 0.20 以上であることで、非水電解液が正極界面で酸化分解してガスが発生することがなく、かつ、負極

界面でLiイオンの拡散を阻害することがない。また、 A/B が20.0以下であることで、非水電解液が負極界面で還元分解してガスが発生することがなく、かつ、正極界面でLiイオンの拡散を阻害することがない。そのため、 A/B が0.20以上20.0以下であることによって十分な高温耐久性と幅広い温度での高い入出力特性を両立することができる。

[0176] [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、0.5mol/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。

[0177] [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、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等を単独で用いることができ、2種以上を混合して用いてもよい。高い伝導度を発現できることから、 LiPF_6 及び／又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことが好ましい。

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、0.5mol/L以上であることが好ましく、0.5mol/L以上2.0mol/L以下の範囲がより好ましい。リチウム塩濃度が0.5mol/L以上であれば、陰イオンが十分に存在するので蓄電素子の容量を十分高くできる。また、リチウム塩濃度が2.0mol/L以下である場合、未溶解のリチウム塩が非水系電解液中に析出すること、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。

[0178] 本発明の第一～四の態様においては、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、0.3mol/L以上1.5mol/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 0.4 mol/L 以上 1.2 mol/L 以下である。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ が 0.3 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 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。

[0179] [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む。非水系電解液が環状カーボネートを含むことは、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、ビ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、特に本発明の第一～四の態様において好適に用いられる。

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 $15 \text{ 質量\%}$ 以上、より好ましくは $20 \text{ 質量\%}$ 以上である。上記合計含有量が $15 \text{ 質量\%}$ 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。

[0180] 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む。非水系電解液が鎖状カーボネートを含むことは、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。

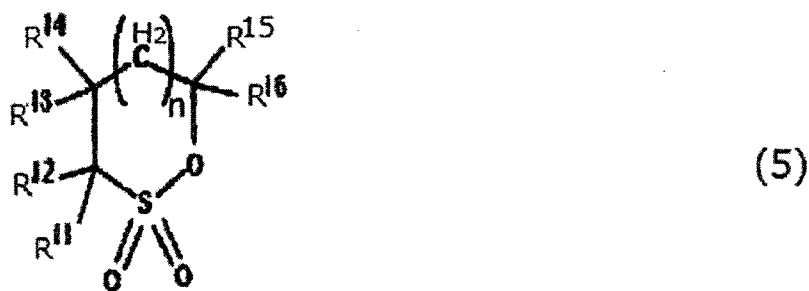
鎖状カーボネートの合計含有量は、非水系電解液の総量基準で、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。上記鎖状カーボネートの含有量が30質量%以上であれば、電解液の低粘度化が可能であり、高いリチウムイオン伝導度を発現することができる。上記合計濃度が95質量%以下であれば、電解液が、後述する添加剤をさらに含有することができる。

[0181] [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。

[0182] 前記スルトン化合物としては、例えば、下記一般式(5)～(7)のそれぞれで表されるスルトン化合物を挙げることができる。これらのスルトン化合物は、単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

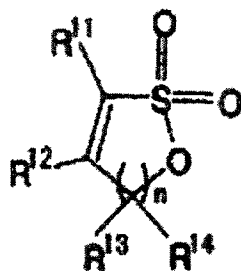
[0183] [化9]



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

[0184]

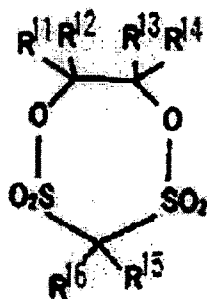
[化10]



(6)

{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。}

[0185] [化11]



(7)

{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。}

[0186] 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、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、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、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。

[0187] 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。一方で、この総含有量が15質量%以下であれば、電解液のイオン伝導度の低下を抑えることができ、高い入出力特性を保持することができる。また、非水系リチウム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%以下である。

[0188] [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。

[0189] 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 1.5 質量%以下であり、更に好ましくは 4 質量%以上 1.2 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。

[0190] [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。

[0191] 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 1.5 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 1.5 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、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。

[0192] [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。

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。

[0193] [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蓄電素子が得られる。他方、環状炭酸エステルの含有量が10質量%以下であれば、電解質塩の溶解度が良好に保たれ、かつ、非水系電解液のイオン伝導度を高く維持することができるため、高度の入出力特性を発現することが可能となる。

[0194] [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、イプシロンカプロラクトン等を挙げることができ、これらの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。

[0195] [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。

[0196] [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または電極捲回体が形成される。

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

セパレータの厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みとすることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。他方、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることにより、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、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。有機または無機の微粒子からなる膜を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みとすることにより、内部のマイクロショートによる自己放電が小さくなる傾向があるため好ましい。他方、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることにより、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。

[0197] [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。

[0198] [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。

[0199] [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。

[0200] [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。

[0201] [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。

[0202] [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。

[0203] [リチウムドーピング工程]

リチウムドーピング工程において、好ましい工程としては、前記正極前駆体と負極との間に電圧を印加して前記リチウム化合物を分解することにより、正極前駆体中のリチウム化合物を分解してリチウムイオンを放出し、負極でリチウムイオンを還元することにより負極活物質層にリチウムイオンがプレドーピングされる。

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

[0204] [エージング工程]

リチウムドーピング工程の終了後に、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。

[0205] 〈追加充電〉

エージング後に、電極積層体又は電極捲回体に追加充電を行うことが好ましい。追加充電で非水系電解液中の電解質が正極で分解することでフッ化物イオン源が放出され、セパレータ表面に付着するとともに、粒子状の物質が生成される。これにより、セパレータへの電解液の浸透性および保液性が向上することで低抵抗な非水系リチウム型蓄電素子が得られ、また、高温下で

のセパレータの機械的、電気化学的な耐久性が増すことで高温保存下での耐久性に優れる非水系リチウム型蓄電素子を得ることができる。

[0206] [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バーに設置し、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧状態にする方法等を用いることができる。

[0207] <正極、負極の設計>

図1は、本発明の第五の態様における非水系リチウム蓄電素子の厚み方向の断面模式図である。本発明の実施形態に係る非水系リチウム蓄電素子の外装体(9)には、正極と負極をセパレータ(7)を介して積層して成る電極積層体(8)が収納されている。

電極積層体(8)において、少なくとも1つの正極が、無孔状の正極集電体(3)を含み、かつ無孔状の正極集電体(3)の両面に活物質が塗布されることにより、正極活物質層 C_x 面(1)を有する正極活物質層、及び正極活物質層 C_y 面(2)を有する正極活物質層が、それぞれ配置される。

電極積層体(8)において、少なくとも1つの負極が、無孔状の負極集電体(6)を含み、かつ無孔状の負極集電体(6)の両面に、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質が塗布されることにより、負極活物質層 A_x 面(4)を有する負極活物質層、及び負極活物質層 A_y 面(5)を有する負極活物質層が、それぞれ配置される。

図1に示されるように、正極活物質層 C_x 面(1)と負極活物質層 A_x 面(4)が、セパレータ(7)を介して対向し、かつ／又は正極活物質層 C_y 面(

2)と負極活物質層 A_y 面(5)が、セパレータ(7)を介して対向する。

図1には示されていないが、正極集電体の片面のみに正極活物質層が形成されている片面正極又は正極集電体の両面に正極活物質層が形成されている両面正極が、電極積層体の最も外側に配置されていてもよいし、負極集電体の片面のみに負極活物質層が形成されている片面負極又は負極集電体の両面に負極活物質層が形成されている両面負極が、電極積層体の最も外側に配置されていてもよい。

[0208] 正極活物質層にリチウム化合物を含有させた場合、前記リチウム化合物は非水系電解液の分解電位よりも低い電位で徐々に分解してガス発生する。つまり、リチウム化合物の分解反応による正極の電位上昇を抑制する効果、及び穏やかなガス発生による非水系リチウム蓄電素子の内圧を徐々に上昇させる効果により、上記で説明されたように外装体や外装体上に設けたガス抜き孔を穏やかな条件で開封させることができるため、非水系リチウム蓄電素子の熱暴走を抑制することができる。

一方、正極活物質層に前記リチウム化合物を含まない場合、非水系リチウム蓄電素子が過電圧環境下に曝されると非水系電解液の酸化分解が急激に進行し、急激なガス発生と共に大きな反応熱が生じ、場合によっては非水系リチウム蓄電素子が熱暴走してしまう。

以上を鑑み、正極活物質層中に活物質以外のリチウム化合物を含み、前記正極の一方の面(C_x 面)の正極活物質層の目付を C_{x1} (g/m^2)とし、もう片方の面(C_y 面)の正極活物質層の目付を C_{y1} (g/m^2)とするとき、本発明の第五の態様においては、 C_{x1}/C_{y1} が1.02以上1.35以下であり、 C_y 面と対向する前記負極の一方の面(A_y 面)の負極活物質層の目付を A_{y1} (g/m^2)とし、もう片方の面(A_x 面)の負極活物質層の目付を A_{x1} (g/m^2)とするとき、 A_{x1}/A_{y1} が1.02以上1.35以下であることが好ましい。

[0209] 本発明の第五の態様においては、電極積層体が複数枚の正極及び負極から構成される場合には、電極積層体中の少なくとも1つの正極及び負極の組合

せにおいて、 C_{x1}/C_{y1} が1.02以上1.35以下、且つ A_{x1}/A_{y1} が1.02以上1.35以下を満足すればよい。正極活物質層の目付が小さい C_y 面と負極活物質層の目付が小さい A_y 面が対向することで、 C_y 面の過充電時の電位変化を大きくすることができる。そのため、過充電状態における正極活物質層中のリチウム化合物の分解を過充電初期に行うことができ、非水系リチウム蓄電素子が熱暴走に至る前に、ガス発生により安全に外装体を開裂させることができる。

C_{x1}/C_{y1} が1.02以上、且つ A_{x1}/A_{y1} が1.02以上であれば、過充電時の熱暴走を抑制することができる。

C_{x1}/C_{y1} が1.35以下、且つ A_{x1}/A_{y1} が1.35以下であれば、正極及び負極の電位のばらつきが小さくなるために高容量化できる。

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

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

[0210] また、 C_x 面に含まれる正極面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m²)とし、 C_y 面に含まれる正極面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m²)とすると、 C_{x2}/C_{y2} が1.02以上2.00以下であることが好ましい。

前記リチウムドープ工程、及びエージング工程を行うことで、正極活物質中に含まれる活性なリチウム化合物は消失するが、一部のリチウム化合物は正極活物質中に残存する。この残存したリチウム化合物は、室温等の通常の環境下では反応しないためにガス発生しないが、前記過充電条件下や高温環境下では反応してガス発生する。そのため、より電位変化の大きな C_{y2} に含

まれるリチウム化合物量を減らすのであれば、つまり C_{x2}/C_{y2} が1.02以上であれば、高温環境下でのガス発生を抑制することができる。また、 C_{x2}/C_{y2} が2.00以下であれば、過充電時の熱暴走を抑制することができる。

なお、 C_{x2} 及び C_{y2} はそれぞれ0.1以上30以下であることが好ましく、より好ましくは0.5以上20以下である。 C_{x2} 及び C_{y2} が0.1以上であれば過充電時の熱暴走を抑制することができる。 C_{x1} 及び C_{y1} が30以下であればエネルギー密度を高めることができる。

[0211] 顕微ラマン分光測定により、正極活物質層に含まれる炭酸リチウムの分散状態を評価することができ、本発明の第五の態様においては、 C_x 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積を $S_x\%$ とし、 C_y 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積を $S_y\%$ とすると、 S_x 及び S_y は、それぞれ1以上40以下であり、 S_x/S_y が1.00以上2.00以下であることが好ましい。 S_x/S_y が1.00以上であれば、過充電時の熱暴走を抑制することができる。 S_x/S_y が2.00以下であれば、高温環境下でのガス発生を抑制することができる。

[0212] <正極活物質層の目付、リチウム化合物量の定量方法 C_{x1} 、 C_{y1} 、 C_{x2} 、 C_{y2} の算出>

正極活物質層の目付、及び正極活物質層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。アルゴンボックス中で、電圧を2.9Vに調整した非水系リチウム蓄電素子を解体して電極積層体を取り出し、電極積層体から正極を切り出して有機溶媒で洗浄する。有機溶媒としては、正極表面に堆積した電解液分解物を除去できればよく、特に限定されないが、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。そのような有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、アセトン、酢酸メチル等の極性溶媒が好適に用いられる。測定する正極の面積は特に制限されないが、測定のばらつきを軽減するという観点から

5 cm^2 以上 200 cm^2 以下であることが好ましく、更に好ましくは 25 cm^2 以上 150 cm^2 以下である。面積が 5 cm^2 以上あれば測定の実現性が確保される。面積が 200 cm^2 以下であればサンプルの取扱い性に優れる。

[0213] 正極の洗浄方法は、正極の重量に対し $50 \sim 100$ 倍のエタノール溶液に正極を3日間以上十分に浸漬させる。浸漬の間、エタノールが揮発しないよう、例えば容器に蓋をすることが好ましい。3日間以上浸漬させた後、正極をエタノールから取り出し、真空乾燥する。真空乾燥の条件は、温度： $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力： $0 \sim 10 \text{ kPa}$ 、時間： $5 \sim 20$ 時間の範囲で正極中のエタノールの残存が1質量%以下になる条件とする。エタノールの残存量については、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。

[0214] 真空乾燥後に得られた正極を半分に切断し、一方を正極 C_{x0} とし、残りを正極 C_{y0} とし、面積をそれぞれ $X_c (\text{m}^2)$ 及び $Y_c (\text{m}^2)$ とする。スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて正極 C_{x0} の C_y 面の正極活物質層、及び正極 C_{y0} の C_x 面の正極活物質層を取り除き、正極 C_{x0} の重量を $M_{0x} (\text{g})$ 、及び正極 C_{y0} の重量を $M_{0y} (\text{g})$ とする。続いて、正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} をそれぞれの重量の $100 \sim 150$ 倍の蒸留水に3日間以上十分に浸漬させる。浸漬の間、蒸留水が揮発しないよう容器に蓋をすることが好ましく、リチウム化合物の溶出を促進させるために時折水溶液を攪拌させることが好ましい。3日間以上浸漬させた後、蒸留水から正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} を取り出し、上記のエタノール洗浄と同様に真空乾燥する。真空乾燥後の正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} の重量をそれぞれ $M_{1x} (\text{g})$ 及び $M_{1y} (\text{g})$ とする。続いて、得られた正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} の集電体の重量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて正極 C_{x0} 及び正極 C_{y0} に残った正極活物質層を取り除く。得られた正極集電体の重量を $M_{2x} (\text{g})$ 及び $M_{2y} (\text{g})$ とすると、正極 C_{x0} の正極活物質層の目付 $C_{x1} (\text{g}/\text{m}^2)$ 、及び正極 C_{y0} の正極活物質層の目付 $C_{y1} (\text{g}/\text{m}^2)$ は 数式(4)にて算出できる。

[数4]

$$\begin{aligned} C_{x1} &= (M_{1x} - M_{2x}) / X_C \text{、及び} \\ C_{y1} &= (M_{1y} - M_{2y}) / Y_C \end{aligned} \quad (4)$$

C_{x0} の面積当たりリチウム化合物量 C_{x2} (g/m²) 及び C_{y0} の面積当たりリチウム化合物量 C_{y2} (g/m²) は、下の数式 (5) にて算出できる。

[数5]

$$\begin{aligned} C_{x2} &= (M_{0x} - M_{1x}) / X_C \text{、及び} \\ C_{y2} &= (M_{0y} - M_{1y}) / Y_C \end{aligned} \quad (5)$$

[0215] なお、複数のリチウム化合物が正極活物質層に含まれる場合；リチウム化合物の他に、下記式においてMをNa、K、Rb、及びCsから選ばれる1種以上として、M₂O等の酸化物、MOH等の水酸化物、MFやMCl等のハロゲン化物、M₂(CO₂)₂等の蓚酸塩、RCOOM (式中、RはH、アルキル基、又はアリール基である) 等のカルボン酸塩を含む場合；並びに正極活物質層がBeCO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、及びBaCO₃から選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩、又はアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属シュウ酸塩、若しくはアルカリ土類金属カルボン酸塩を含む場合には、これらの総量をリチウム化合物量として算出する。

[0216] <負極活物質層の目付の算出 A_{x1} 、 A_{y1} の算出>

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

測定する負極の面積は特に制限されないが、測定のばらつきを軽減するという観点から 5 cm^2 以上 200 cm^2 以下であることが好ましく、更に好ましくは 25 cm^2 以上 150 cm^2 以下である。面積が 5 cm^2 以上あれば測定の再現性が確保される。面積が 200 cm^2 以下であればサンプルの取扱い性に優れる。

[0217] 負極の洗浄方法は、負極の重量に対し $50\sim100$ 倍のエタノール溶液に負極を3日間以上十分に浸漬させる。浸漬の間、エタノールが揮発しないよう、例えば容器に蓋をすることが好ましい。3日間以上浸漬させた後、負極をエタノールから取り出し、真空乾燥する。真空乾燥の条件は、温度： $100\sim200^\circ\text{C}$ 、圧力： $0\sim10\text{ kPa}$ 、時間： $5\sim20$ 時間の範囲で負極中のエタノールの残存が1質量%以下になる条件とする。

エタノールの残存量については、真空乾燥後の負極をジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、又はエチルメチルカーボネート等の有機溶媒に浸漬した後、前記有機溶媒のGC/MSを測定し、予め作成した検量線を基に定量することができる。

[0218] 真空乾燥後の負極を半分に切断し、一方を負極 A_{x0} とし、残りを負極 A_{y0} とし、面積をそれぞれ $X_A\text{ (m}^2\text{)}$ 及び $Y_A\text{ (m}^2\text{)}$ とする。スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて負極 A_{x0} の A_y 面の負極活物質層、及び負極 A_{y0} の A_x 面の負極活物質層を取り除き、負極 A_{x0} の重量を $M_{0xA}\text{ (g)}$ 、及び負極 A_{y0} の重量を $M_{0yA}\text{ (g)}$ とする。

続いて、得られた負極 A_{x0} 及び負極 A_{y0} の集電体の重量を測定するため、スパチュラ、ブラシ、刷毛等を用いて、負極 A_{x0} 及び負極 A_{y0} に残った負極活物質層を取り除く。得られた負極集電体の重量を $M_{1xA}\text{ (g)}$ 及び $M_{1yA}\text{ (g)}$ とすると、負極 A_{x0} の負極活物質層の目付 $A_{x1}\text{ (g/m}^2\text{)}$ 、及び負極 A_{y0} の負極活物質層の目付 $A_{y1}\text{ (g/m}^2\text{)}$ は、下記(6)式にて算出できる。

[数6]

$$\begin{aligned} A_{x1} &= (M_{OxA} - M_{1xA}) / X_A \text{、及び} \\ A_{y1} &= (M_{OyA} - M_{1yA}) / Y_A \end{aligned} \quad (6)$$

[0219] <高温環境下でのリチウム化合物の分解抑制 正極、負極の堆積物>

本発明の第五の態様においては、前記正極物質層 C_y 面の単位質量当たりの前記式(1)～(3)で表される化合物の含有量を C_{y3} (mol/g)とすると、 C_{y3} が 1.60×10^{-4} 以上 300×10^{-4} 以下であることが好ましく、 5.0×10^{-4} mol/g以上 150×10^{-4} 以下であることが更に好ましい。

[0220] C_y 面にリチウム化合物が含まれることで高負荷充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができるが、一方で前記リチウム化合物は、高温高電圧環境下に曝されると徐々に分解してガス発生してしまう。そのため、前記式(1)～(3)で表される化合物を C_y 面に含むことで、高温高電圧環境下でのリチウム化合物の分解を抑制することができる。 C_{y3} が 1.60×10^{-4} 以上であれば高温耐久性に優れる。 C_{y3} が 300×10^{-4} 以下であれば、出力特性に優れる。

[0221] さらに、本発明の第五の態様においては、前記 C_y 面と対向する負極活物質層 A_y 面に前記式(1)～(3)に示す化合物を含み、その含有量を A_{y3} (mol/g)とすると、 C_{y3}/A_{y3} が0.2以上20.0以下であることが好ましい。 C_{y3}/A_{y3} が0.2以上であれば C_y 面でのリチウム化合物の分解を抑制でき、高温耐久性に優れる。 C_{y3}/A_{y3} が20以下であれば、出力特性に優れる。

ここで、第一～第三の態様における化合物(1)～(3)の、正極物質層の単位質量当たりの含有量 A と、前記負極物質層の単位質量当たりの含有量 B は、第五の態様の C_{y3} と A_{y3} のそれぞれに対応する。

[0222] [非水系リチウム型蓄電素子の特性評価]

〈セパレータの採取〉

セパレータ表面の状態は、完成した非水系リチウム型蓄電素子を嫌気下で解体し、採取したセパレータを洗浄し、乾燥させたサンプルを解析することで確認できる。以下に、セパレータの解析方法について例示する。

- [0223] 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セパレータを取り出し、セパレータ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。セパレータの洗浄溶媒としては、セパレータ表面に付着した電解質を洗い流せばよいので、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、セパレータ質量の50～100倍のジエチルカーボネート溶媒にセパレータを10分間以上浸漬させ、その後溶媒を取り替えて再度セパレータを浸漬させる。その後セパレータをジエチルカーボネートから取り出し、真空乾燥する。真空乾燥の条件は、例えば、温度：0～200℃、圧力：0～20kPa、時間：1～40時間とすることができる。真空乾燥の際、セパレータの形状が変化しない程度の温度とすることが好ましい。

[0224] 〈セパレータ表面のXPS解析〉

XPS解析により、セパレータ表面のフッ素および炭素の相対元素濃度を測定することができる。測定条件の例として、X線源を単色化AlK α （15kV、3.3mA）、X線ビーム径200 μ m ϕ を用い、結合エネルギー0～1100eVの範囲でサーベイスキャンにより全元素の検出を行い、検出された各元素に対応する結合エネルギーの範囲でナロースキャンを行い各元素についてのスペクトルを取得し、それらのピーク面積を用いて相対元素濃度を算出する。セパレータ表面は、スパッタリングによるクリーニングをせずにXPS測定を実施する。

- [0225] ナロースキャンの条件としては、パスエネルギー：46.95eV、帯電中和を有り、エネルギーステップ：0.1eVにて測定できる。

- [0226] 得られたXPSスペクトルについて、結合エネルギー280～298eV

の範囲をC 1 s、結合エネルギー680～692 eVの範囲をF 1 s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、その面積から各元素の存在量を求め、相対元素濃度を求める。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てもよい。

[0227] 炭素及びフッ素の相対元素濃度は、XPS測定で得られた全元素の存在量を W_{all} (mol)、炭素及びフッ素の存在量をそれぞれ W_C (mol)、 W_F (mol)とすると、炭素の相対元素濃度 $X_C = W_C / W_{all} \times 100$ (atomic%)、フッ素の相対元素濃度 $X_F = W_F / W_{all} \times 100$ (atomic%)で算出される。

[0228] 本発明の第四の態様において、フッ素の相対元素濃度を炭素の相対元素濃度を除した値である X_F / X_C は、 5.0×10^{-3} 以上 200×10^{-3} 以下であることが好ましく、 10×10^{-3} 以上 100×10^{-3} 以下であることがさらに好ましい。 X_F / X_C が 5.0×10^{-3} 以上であると、セパレータへのフッ素系の粒子状物質の付着量が十分であり、電解液とセパレータの親和性が向上することで、非水系リチウム型蓄電素子を高容量性と低抵抗性を発現することができるため好ましい。また、付着した粒子状物質がセパレータの熱収縮を防止し、高温保存による高抵抗化を抑制するため好ましい。 X_F / X_C が 200×10^{-3} 以下であると、セパレータへのフッ素系の粒子状物質がセパレータの微多孔を閉塞せず、非水系リチウム型蓄電素子の低抵抗性を保つため好ましい。

[0229] セパレータの表面には、正極に対向する表面と、負極に対向する表面との2種類があるが、 X_F / X_C の値は、少なくともどちらか一方の表面において上記範囲内に入っていることが好ましく、少なくとも負極に対向する表面で上記範囲内に入っていることがさらに好ましい。

[0230] 〈セパレータの表面のSEM観察〉

前述した方法で洗浄、乾燥したセパレータを、表面SEM観察を行うことで、セパレータ表面に付着した粒子状物質の形態、サイズ、及び数密度を算出できる。

[0231] セパレータ表面に付着した粒子状物質は、測定条件の例として、観察倍率を3000倍～30000倍にして測定した画像データから観察できる。SEM画像の測定例として、加速電圧を1kV、エミッション電流を10 μ A、測定画素数を1280×960ピクセルとして測定できる。試料の帯電を防止するために、真空蒸着やスパッタリング等の方法により、金、白金、オスミウム等で表面処理することもできる。

[0232] 〈粒子状物質の数密度〉

前述の方法で観察されたSEM像から、粒子状物質を目視でカウントし、その観察面積で除すことにより、粒子直径が50nm以上500nm以下の粒子状物質の数密度を計算する。

[0233] 粒子状物質の数密度を計算するための画像には、SEM観察にて少なくとも5か所以上を観察し、粒子状物質の数密度が最も高い部分についてのSEM画像を用いる。

[0234] 粒子状物質の形状は、特に制限はなく、例えば、球状、楕円状、針状、多角形状など、どのような形状であってもよい。

[0235] 粒子状物質の粒子直径は、二軸平均径による計算方法により計算する。二軸平均径Rは、単一粒子の長軸径l（単一粒子の長軸方向の長さ）と、短軸径b（単一粒子の短軸方向の長さ）の平均値 $R = (l + b) / 2$ として算出できる。SEM画像にて粒子が重なって観察される場合は、それぞれ別々の単一粒子とみなすこととする。

[0236] 粒子状物質の数密度は、前述の数密度が最も高い部分についてのSEM画像の範囲において、上記粒子径が50nm以上500nm以下のものだけをカウントし、計算する。粒子状物質の数密度D_pは、上記SEM画像の範囲におけるカウント数N_pを、上記SEM画像の範囲Sで除した値 $D_p = N_p / S$ [個/ μ m²] で計算される。

[0237] 粒子状物質の数密度D_pは、1.0個/ μ m²以上30.0個/ μ m²以下であることが好ましく、4.0個/ μ m²以上15.0個/ μ m²以下がさらに好ましい。粒子状物質の数密度が1.0個/ μ m²以上であれば、セパレー

タと正極又は／及び負極との界面に存在する粒子状物質が空間を設け、電解液を多く保液することで非水系リチウム型蓄電素子の高容量性と低抵抗性を発現し、更に付着した粒子状物質がセパレータの熱収縮を防止し、高温保存による高抵抗化を抑制するため好ましい。粒子状物質の数密度が 30.0 個/ μm^2 以下であれば、セパレータの微多孔を粒子状物質が閉塞することを抑制でき、非水系リチウム型蓄電素子の低抵抗性を保つことができるため好ましい。

[0238] セパレータの表面には、正極に対向する表面と、負極に対向する表面との2種類があるが、 D_p の値は、少なくともどちらか一方の表面において 1.0 個/ μm^2 以上 30.0 個/ μm^2 以下に入っていることが好ましく、少なくとも負極に対向する表面で 1.0 個/ μm^2 以上 30.0 個/ μm^2 以下に入っていることがさらに好ましい。

[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：

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

[0239] [電力量]

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

先に述べた方法で算出された静電容量 F (F) を用いて、 $F \times (3.82 - 2.22) / 2 / 3600$ により算出される値をいう。

[0240] [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_{11}) 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、 $V_{11} = l_1 \times w_1 \times t_1$ で計算される。

角型の金属缶に収納された電極積層体又は電極捲回体の場合は、非水系リチウム型蓄電素子の体積としては、単にその金属缶の外寸での体積を用いる。すなわち、この非水系リチウム型蓄電素子の体積 (V_{22}) 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、 $V_{22} = l_2 \times w_2 \times t_2$ で計算される。

また、円筒型の金属缶に収納された電極捲回体の場合においても、非水系リチウム型蓄電素子の体積としては、その金属缶の外寸での体積を用いる。すなわち、この非水系リチウム型蓄電素子の体積 (V_{33}) 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、 $V_{33} = 3.14 \times r \times r \times l_3$ で計算される。

[0241] [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。

[0242] [常温内部抵抗]

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

先ず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを 25°C に設定した恒温槽内で、 20°C の電流値で 3.8V に到達するまで定電流充電し、続いて 3.8V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で 30 分間行う。続いて、 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_o としたときに、降下電圧 $\Delta E = 3.8 - E_o$ 、及び $R_a = \Delta E / (20 C$ （電流値A））により算出される値である。

[0243] [低温内部抵抗]

本明細書では、低温内部抵抗 R_c とは、以下の方法によって得られる値である：

先ず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを -30°C に設定した恒温槽内に2時間放置する。その後、恒温槽を -30°C に保ったまま、1.0 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2時間行う。続いて、1.0 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_o としたときに、降下電圧 $\Delta E = 3.8 - E_o$ 、及び $R_c = \Delta E / (10 C$ （電流値A））により算出される値である。

[0244] [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内部抵抗上昇率は、以下の方法によって測定する：

先ず、非水系リチウム型蓄電素子と対応するセルを 25°C に設定した恒温槽内で、1.00 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°C 環境下に保存し、2週間毎に 60°C 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°C 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°C において2か月間保存した際に発生するガス

量とする。

前記高温保存試験後のセルに対して、前記常温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内部抵抗 R_b としたとき、高温保存試験開始前の常温内部抵抗 R_a に対する高温保存試験後の常温内部抵抗上昇率は R_b / R_a により算出される。

[0245] [過充電試験]

本明細書中、過充電試験は、以下の方法によって測定する：

先ず、非水系リチウム蓄電素子と対応するセルの負極端子、正極端子、及び外装体の中央部に熱電対を貼り付け、 25°C に設定した防爆仕様の恒温槽内で、 20C の電流値で 4.0V に到達するまで定電流充電し、次いで、 4.0V の定電圧を印加する定電圧充電を 10 分間行う。その後、 20C の電流値でセル電圧が 8.0V に到達するか、若しくは 4.0V から 2.0V までの放電容量を F_a としたときに充電容量がその 2 倍 ($2 \times F_a / 3600$ (Ah)) とする。) に到達するまで充電を継続する。過充電試験中の電圧及び温度のサンプリング時間は 1 秒間隔以下であることが好ましい。充電終了後、負極端子の最高到達温度、及び非水系リチウム蓄電素子の状態を観察する。

本明細書中では、

発火：非水系リチウム蓄電素子が燃えた状態、

破裂：非水系リチウム蓄電素子の外装体の一部又は全部が破損し、電極積層体の一部又は全部が外装体から飛び出た状態、

開裂：非水系リチウム蓄電素子の外装体の一部が破損し、電極積層体が外装体内部に留まった状態（外装体の破損箇所から非水系電解液が外部に流出しても構わない。）、

変化なし：外装体に損傷がない状態（ガス発生により外装体が膨張しても構わない。）、

と定義する。

[0246] 本発明の第一～四の態様における非水系リチウム型蓄電素子は、初期の常

温内部抵抗を R_a (Ω)、静電容量を F (F)、電力量を E (Wh)、蓄電素子の体積を V (L) としたとき、以下の：

(a) 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 1.5 以上 5.0 以下である；及び

を同時に満たすものであることが好ましい。

[0247] (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。そのため、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。

[0248] (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、1.5 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.8 以上であり、更に好ましくは 2.0 以上である。 E/V が上記の下限值以上であれば、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。

[0249] 本発明の第一～四の態様における非水系リチウム型蓄電素子は、初期の常温内部抵抗を R_a (Ω)、静電容量を F (F)、セル電圧 4 V 及び環境温度 60°C において 2 か月間保存した後の 25°C における内部抵抗を R_b (Ω)、並びに環境温度 -30°C における内部抵抗を R_c とした時、以下の (c)、(d) の要件：

(c) R_b/R_a が 0.3 以上 3.0 以下 である、

(d) セル電圧 4 V 及び環境温度 60°C において 2 か月間保存した時に発生するガス量が、25°C において $3.0 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 以下 である、

を同時に満たすことが好ましく、

又、第一～三の態様においては、上記（c）、（d）及び以下の（e）：

（e） R_c / R_a が30以下である、を同時に満たすことが更に好ましい。

[0250] （c）について、 R_b / 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。

[0251] （d）について、セル電圧4.0V及び環境温度60℃において2か月間保存した際に発生するガス量は、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。

[0252] （e）について、 R_c / R_a は、-30℃という低温環境下においても十分な充電容量と放電容量とを発現させる観点から、30以下であることが好ましく、より好ましくは26以下であり、更に好ましくは22以下である。 R_c / R_a が上記の上限値以下であれば、低温環境下においても優れた出力特性を有する蓄電素子を得ることができる。そのため、低温環境下での自動車・バイク等のエンジン始動時に、モーターを駆動するための十分な電力を与える蓄電素子を得ることが可能となる。

実施例

[0253] 以下に、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明

はこれらに限定されるものではない。

[0254] 《第一の実施形態》

本発明の第一の態様における実施形態として実施例 1 ～ 28、比較例 1 ～ 16 を以下で説明する。

(実施例 1)

[0255] <炭酸リチウムの粉碎>

平均粒子径 $53\ \mu\text{m}$ の炭酸リチウム $200\ \text{g}$ を、アイメックス社製の粉碎機（液体窒素ビーズミル LNM）を用い、液体窒素で -196°C に冷却化した後、ドライアイスビーズを用い、周速 $10.0\ \text{m/s}$ にて 9 分間粉碎した。 -196°C で熱変性を防止し、脆性破壊することにより得られた炭酸リチウム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、 $2.0\ \mu\text{m}$ であった。

[0256] <正極活物質の調製>

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

この活性炭 A について、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J）を用いて平均粒径を測定した結果、 $4.2\ \mu\text{m}$ であった。また、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（AUTOSORB-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（V1）が $0.52\ \text{cc/g}$ 、マイクロ孔量（V2）が $0.88\ \text{cc/g}$ 、 $V1/V2=0.59$ であった。

[0257] [正極活物質 B 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径 7 μm の炭化物を得た。この炭化物と KOH とを、質量比 1 : 5 で混合し、窒素雰囲気下、焼成炉中 800℃において1時間加熱して賦活化を行った。その後濃度 2 mol/L に調整した希塩酸中で1時間攪拌洗浄を行った後、蒸留水で pH 5 ~ 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 B を得た。

この活性炭 B について、ユアサイオニクス社製細孔分布測定装置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) を用いて細孔分布を測定した。その結果、BET 比表面積が 3627 m^2/g 、メソ孔量 (V1) が 1.50 cc/g 、マイクロ孔量 (V2) が 2.28 cc/g 、 $V1/V2 = 0.66$ であった。

[0258] <正極前駆体 A の製造>

上記で得た活性炭 A を正極活物質として用いて正極前駆体を製造した。

活性炭 A を 42.4 質量部、リチウム化合物として平均粒径 2.0 μm の炭酸リチウムを 45.1 質量部、KB (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 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度 (η_b) 及び TI 値を東機産業社の E 型粘度計 TVE-35H を用いて測定した。その結果、粘度 (η_b) は 2,700 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、TI 値は 3.5 であった。また、得られた塗工液の分散度をヨシミツ精機社製の粒ゲージを用いて測定した。その結果、粒度は 35 μm であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ 15 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

ス機を用いて圧力4 kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスを実施した。上記で得られた正極前駆体の正極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、正極前駆体の任意の10か所で測定した厚さの平均値から、アルミニウム箔の厚さを引いて求めた。その結果、正極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは60 μmであった。

[0259] 以下、活性炭Aを用いた片面正極前駆体および両面正極前駆体を、それぞれ片面正極前駆体Aおよび両面正極前駆体A（総称して「正極前駆体A」）という。活性炭Bを用いた片面正極前駆体および両面正極前駆体を、それぞれ片面正極前駆体Bおよび両面正極前駆体B（総称して「正極前駆体B」）という。

[0260] <負極活物質の調製>

[活物質Aの調製]

平均粒子径3.0 μm、BET比表面積が1,780 m²/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、活物質A（複合炭素材料A）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Aを炉から取り出した。

得られた複合炭素材料Aについて、上記と同様の方法で平均粒子径及びBET比表面積を測定した。その結果、平均粒子径は3.2 μm、BET比表面積は262 m²/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。

[0261] <負極Aの製造>

次いで複合炭素材料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Aを85質量部、アセチレンブラックを10質量部、及びP

VdF（ポリフッ化ビニリデン）を5質量部、並びにNMP（N－メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速15 m/sの条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE－35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は2,789 mPa・s、Tl値は4.3であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ10 μ mの貫通孔を持たない電解銅箔の両面に塗工速度1 m/sの条件で塗工し、乾燥温度85℃で乾燥して負極Aを得た。得られた負極Aについてロールプレス機を用いて圧力4 kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスを実施した。上記で得られた負極Aの負極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS－551を用いて、負極A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Aの負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは40 μ mであった。

[0262] [活物質Bの調製]

複合炭素材料Aの代わりに平均粒子径4.9 μ mの人造黒鉛を基材として用い、石炭系ピッチの使用量を50 gとし、さらに熱処理温度を1000℃とした他は活物質Aの調製と同様にして活物質B（複合炭素材料B）を製造し、評価を行った。その結果、複合炭素材料BのBET比表面積は6.1 m²/gであった。石炭系ピッチ由来の炭素質材料の人造黒鉛に対する質量比率は2%であった。

[0263] <負極Bの製造>

上記で得た複合炭素材料B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Bを80質量部、アセチレンブラックを8質量部、及びPVdF（ポリフッ化ビニリデン）を12質量部、並びにNMP（N－メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速15 m/sの条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE－

35 Hを用いて測定した。その結果、粘度 (η_b) は $2,798 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 T_l 値は 2.7 であった。上記塗工液を東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて厚さ $10 \mu\text{m}$ の貫通孔を持たない電解銅箔の両面に塗工速度 1 m/s の条件で塗工し、乾燥温度 85°C で乾燥して負極を得た。得られた負極についてロールプレス機を用いて圧力 4 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスを実施した。上記で得られた負極の負極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計 *Linear Gauge Sensor GS-551* を用いて、負極の任意の 10 か所で測定した厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた。その結果、負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは $25 \mu\text{m}$ であった。

[0264] <電解液の調製>

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

[0265] <蓄電素子の組立>

得られた両面負極 A および両面正極前駆体 A を $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (100 cm^2) にカットした。最上面と最下面は片面正極前駆体を用い、更に両面負極 21 枚と両面正極前駆体 20 枚とを用い、負極と正極前駆体との間に、厚み $15 \mu\text{m}$ の微多孔膜セパレータを挟んで積層した。その後、負極と正極前駆体とに、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 80°C 、 50 Pa で、 60 hr 真空乾燥した。この電極積層体を、露点 -45°C のドライ環境下にて、ラミネート包材からなる外装体内に挿入し、電極端子部およびボトム部の外装体 3 方を 18

0℃、20sec、1.0MPaでヒートシールした。非水系電解液を注入して該外装体を密閉することにより、非水系リチウム型蓄電素子を組立てた。

[0266] <蓄電素子の注液、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℃以下のドライエアー環境下にて、上記非水系電解液約80g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-87kPa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-87kPaまで減圧した後、大気圧に戻す工程を4回繰り返したのち、15分間静置した。さらに、常圧から-91kPaまで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す工程を合計7回繰り返した。（それぞれ-95，-96，-97，-81，-97，-97，-97kPaまで減圧した）。以上の工程により、非水系電解液を電極積層体に含浸させた。

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

[0267] <リチウムドープ工程>

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置（TOSCAT-3100U）を用いて、25℃環境下、電流値0.7Aで電圧4.6Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を72時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。

[0268] <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、0.7Aで電圧3.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、3.0V定電流放電を1時間行うことにより電圧を3.0Vに調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を60℃の恒温槽に48時間保管した。

[0269] <ガス抜き工程>

エージング後の非水系リチウム型蓄電素子を、温度 25℃、露点 -40℃ のドライエアー環境下でアルミラミネート包材の一部を開封した。続いて、減圧チャンバーの中に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。

[0270] <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 2.9 V 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 1 ppm 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) ^{13}C 及び (2) ^1H -NMR にて行い、求めた正極抽出液中の各化合物の濃度 A (mol / 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、下記数式：

[数7]

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

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。

[0271] 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、 LiCO_3Li 由来の CO_3^{2-} が検出され、絶対検量線法により、 CO_3^{2-} の濃度Aを求めた。

[0272] (2) (1)と同じ正極抽出液を3mmφNMR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5mmφNMRチューブ（日本精密科学株式会社製N-5）に挿し込み、二重管法にて、 ^1H NMR測定を行った。1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンのシグナル7.1ppm (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3mmφNMR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5mmφNMRチューブ（日本精密科学株式会社製N-5）に挿し込み、二重管法にて、 ^1H NMR測定を行った。上記と同様に、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンのシグナル7.1ppm (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。

[0273] ^1H NMRスペクトルの帰属は、以下のとおりである。

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

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

CH_3OX : 3.3ppm (s, 3H)

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

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2O : 3.7ppm (q, 2H) 上記のように、X

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2 のシグナル (3.7 ppm) は、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2O のシグナル (3.7 ppm) と重なってしまうため、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_3 のシグナル (1.2 ppm) から算出される $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ の CH_2O 相当分を除いて、 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 量を算出する。

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、 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。

[0274] 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 $291.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、 LiCO_3Li が $125.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 存在した。

[0275] [固体 ^7Li -NMR測定]

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

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

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

得られた正極活物質層を試料として、固体 ^7Li -NMR測定を行った。測定装置としてJEOL RESONANCE社製ECA700(^7Li -NMRの共鳴周波数は272.1 MHzである)を用い、室温環境下において、マジックアングルスピンニングの回転数を14.5 kHz、照射パルス幅を45°パルスとして、シングルパルス法により測定した。シフト基準として1

mol/L 塩化リチウム水溶液を用い、外部標準として別途測定したそのシフト位置を 0 ppm とした。塩化リチウム水溶液測定時には試料を回転させず、照射パルス幅を 45° パルスとして、シングルパルス法により測定した。測定に際しては測定の間繰り返し待ち時間を十分にとるようにし、繰り返し待ち時間を 3000 秒に設定して測定した。

上記の方法によって得られた正極活物質層の固体⁷Li-NMR スペクトルについて上述した方法により、上記の正極活物質層のリチウム量を算出したところ、 $293.8 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であった。

[0276] [エネルギー密度の算出]

前記工程で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（5 V，360 A）を用いて、2 C の電流値で 3.8 V に到達するまで定電流充電を行い、続いて 3.8 V の定電圧を印加する定電圧充電を合計で 30 分行った。その後、2.2 V まで 2 C の電流値で定電流放電を施した際の容量を Q とし、 $F = Q / (3.8 - 2.2)$ により算出された静電容量 F (F) を用いて、

$E / V = F \times (3.82 - 2.22) / 2 / 3600 / V$ によりエネルギー密度を算出したところ 46.2 Wh/L であった。

[0277] [Ra・F の算出]

前記工程で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（5 V，360 A）を用いて、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 分間行い、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）を得た。この放電カーブにおいて、放電時間 2 秒及び 4 秒の時点における電圧値から、直線近似にて外挿して得られる放電時間＝0 秒における電圧を E_0 とし、降下電圧 $\Delta E = 3.8 - E_0$ 、及び $R = \Delta E / (20 \text{ C (電流値 A)})$ により常温内部抵抗 R_a を算出した。

静電容量 F と 25℃における内部抵抗 R_a との積 $R_a \cdot F$ は $1.90 \Omega F$

であった。

[0278] $[R_c / R_a \text{ の算出}]$

前記工程で得られた蓄電素子について、 -30°C に設定した恒温槽内に2時間放置した後、恒温槽を -30°C に保ったまま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、1.0Cの電流値で3.8Vに到達するまで定電流充電し、続いて3.8Vの定電圧を印加する定電圧充電を合計で2時間行った。続いて、120C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)を得て、前記内部抵抗算出方法により低温内部抵抗 R_c を算出した。

-30°C における内部抵抗 R_c と 25°C における内部抵抗 R_a の比 R_c / R_a は23.1であった。

[0279] $[\text{高温保存試験後のガス発生量}]$

前記工程で得られた蓄電素子について、 25°C に設定した恒温槽内で、富士通テレコムネットワークス株式会社製の充放電装置(5V, 360A)を用いて、100C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°C 環境下に保存し、2週間毎に 60°C 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°C 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。 $V_b - V_a$ により求めたガス発生量は $6.5 \times 10^{-3} \text{ cc} / \text{F}$ であった。

[0280] $[R_b / R_a \text{ の算出}]$

前記高温保存試験後の蓄電素子に対して、前記 $[R_a \cdot F \text{ の算出}]$ と同様にして高温保存試験後の常温内部抵抗 R_b を算出した。

この R_b (Ω) を、前記 $[R_a \cdot F \text{ の算出}]$ で求めた高温保存試験前の内部抵抗 R_a (Ω) で除して算出した比 R_b / R_a は2.20であった。

[0281] (実施例2～28、及び比較例1～12)

上記実施例 1 において、負極、正極前駆体活物質、正極前駆体活物質の平均粒径、リチウム化合物、リチウム化合物の平均粒径、及び正極前駆体の構成比、をそれぞれ表 1 に記載のとおりとした他は、実施例 1 と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表 2 に示した。

[0282]

[表1]

	負極	正極								
		活物質		リチウム化合物		正極前駆体構成比				
		活物質種	活物質粒径 [μm]	リチウム化合物種	リチウム化合物粒径 [μm]	活物質 [質量%]	リチウム化合物 [質量%]	KB [質量%]	PVP [質量%]	PVDF [質量%]
実施例1	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例2	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例3	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例4	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例5	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例6	A	A	4.2	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例7	A	A	4.2	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例8	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例9	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例10	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例11	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例12	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例13	B	A	4.2	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例14	B	A	4.2	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例15	A	B	7	炭酸リチウム	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
実施例16	A	B	7	炭酸リチウム	2	55.5	30.0	3.0	1.5	10.0
実施例17	A	B	7	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例18	A	B	7	炭酸リチウム	2	77.5	8.0	3.0	1.5	10.0
実施例19	A	B	7	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例20	A	B	7	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例21	A	B	7	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例22	B	B	7	炭酸リチウム	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
実施例23	B	B	7	炭酸リチウム	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例24	B	B	7	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例25	B	B	7	炭酸リチウム	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例26	B	B	7	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例27	B	B	7	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例28	B	B	7	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例1	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例2	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例3	A	A	4.2	炭酸リチウム	6	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例4	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例5	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例6	B	A	4.2	炭酸リチウム	6	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
比較例7	A	B	7	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例8	A	B	7	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例9	A	B	7	炭酸リチウム	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
比較例10	B	B	7	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例11	B	B	7	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例12	B	B	7	炭酸リチウム	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0

[0283]

[表2]

	正極活物質層内の化合物		正極活物質層 内のLi量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	評価結果				
	式（1）～式（3） の化合物の合計量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	LiOCOOli [×10 ⁻⁴ mol/g]		初期特性			60℃保存試験	
				体積E 密度 E/V [Wh/L]	初期時 定数 Ra・F [ΩF]	低温 抵抗比 Rc/Ra	抵抗 上昇率 Rb/Ra	ガス量 ×10 ⁻³ [cc/F]
実施例1	291.0	125.0	293.8	46.2	1.90	23.1	2.20	6.5
実施例2	232.0	98.0	232.6	42.2	1.64	19.8	2.00	10.0
実施例3	105.0	29.8	90.7	31.2	1.31	17.4	1.90	13.5
実施例4	23.0	13.3	26.6	24.1	1.18	14.5	1.65	19.0
実施例5	4.1	5.6	15.3	18.1	0.94	10.3	1.40	27.0
実施例6	116.0	52.9	120.2	38.2	1.76	22.6	2.15	21.0
実施例7	145.0	23.9	108.0	34.2	1.87	24.0	2.20	24.0
実施例8	268.0	109.0	264.4	49.2	2.87	29.4	2.70	4.5
実施例9	214	79	203.12	45.2	2.46	25.7	2.35	8
実施例10	83.7	20.7	69.2	32.2	1.91	20.9	1.80	15.0
実施例11	15.3	9.9	18.8	25.1	1.72	18.3	1.65	16.0
実施例12	2.8	3.7	12.8	21.1	1.37	15.1	1.50	22.0
実施例13	98.4	45.1	102.2	41.2	2.65	27.1	2.55	15.0
実施例14	125.0	20.1	92.6	36.2	2.71	28.1	2.50	19.0
実施例15	250.0	110.0	255.0	42.2	1.60	18.7	2.30	8.0
実施例16	145.0	73.0	157.1	35.2	1.20	12.6	2.00	11.0
実施例17	54.0	29.0	60.3	25.1	0.85	7.9	1.80	16.0
実施例18	11.1	14.4	20.8	21.1	0.71	6.9	1.60	20.0
実施例19	2.0	3.5	11.5	16.1	0.46	4.8	1.40	28.0
実施例20	71.0	88.0	129.2	31.2	1.30	14.5	2.20	21.0
実施例21	107.0	34.0	96.1	27.1	1.40	15.8	2.20	22.0
実施例22	229.0	96.0	228.8	45.2	2.52	25.7	2.75	5.5
実施例23	137.0	64.0	143.5	39.2	2.15	20.8	2.35	8.5
実施例24	45.0	23.0	49.1	26.1	1.57	14.6	1.80	15.0
実施例25	10.9	8.3	14.6	22.1	1.42	12.4	1.65	18.0
実施例26	1.9	3.1	10.3	18.1	1.26	10.4	1.50	22.5
実施例27	58.0	73.0	106.6	34.2	2.26	23.9	2.55	15.0
実施例28	88.3	28.6	79.8	29.1	2.41	24.9	2.50	19.0
比較例1	370.0	187.0	401.6	50.3	3.80	46.0	3.40	24.0
比較例2	1.3	1.8	2.6	12.3	0.81	8.7	1.50	37.0
比較例3	1.5	101.0	351.0	13.9	1.83	22.5	2.30	35.0
比較例4	340.0	165.0	362.2	55.3	4.80	61.0	4.10	8.5
比較例5	1.2	2.1	2.8	14.5	1.30	13.2	1.95	31.0
比較例6	1.3	89.6	324.0	14.9	2.45	24.3	2.80	31.5
比較例7	320.0	156.0	341.6	45.2	3.20	36.0	3.10	18.0
比較例8	0.6	1.9	2.2	10.9	0.40	3.8	1.40	33.0
比較例9	0.8	88.0	318.0	13.4	1.50	16.5	2.50	40.0
比較例10	308.0	144.0	322.6	48.2	4.38	52.0	4.20	13.0
比較例11	0.3	1.1	1.3	13.7	1.02	8.2	1.65	35.0
比較例12	0.6	76.1	302.0	14.2	2.25	21.9	2.75	38.5

[0284] [比較例13]

<負極Cの製造>

前記負極Aの製造において、負極集電体を厚さ15 μ mの貫通孔を持つ銅

箔とした以外は同様の方法で負極Cを製造した。その結果、負極Cの負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは40 μm であった。

<負極Dの製造>

前記負極Bの製造において、負極集電体を厚さ15 μm の貫通孔を持つ銅箔とした以外は同様の方法で負極Dを製造した。その結果、負極Dの負極活物質層の膜厚は片面あたりの厚さは25 μm であった。

<蓄電素子の組立>

両面負極Cおよび両面正極前駆体を10cm×10cm (100cm²)にカットした。この両面負極Cの片面に、複合多孔性材料Aの単位質量当たり760mAh/gに相当するリチウム金属箔を貼り付けた。最上面と最下面は片面正極前駆体を用い、更に前記リチウム貼り付け工程を経た両面負極21枚と両面正極前駆体20枚とを用い、負極と正極前駆体との間に、厚み15 μm 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80℃、50Paで、60hr真空乾燥した。この電極積層体を、露点-45℃のドライ環境下にて、ラミネートフィルムからなる外装体内に挿入し、電極端子部およびボトム部の外装体3方を180℃、20sec、1.0MPaでヒートシールした。非水系電解液を注入して該外装体を密閉することにより、非水系リチウム型蓄電素子を組立てた。

[0285] <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、45℃に設定した恒温槽内で21時間放置することで、負極にリチウムドープを行った。

[0286] <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セル電圧3.0Vに調整した後、45℃に設定した恒温槽内で24時間保存した。続いて、アスカ電子製の充放電装置を用いて、充電電流10A、放電電流10Aとし、下限電圧2.0V、上限電圧4.0Vの間で定電流充電、定電流放電による充放電サイクルを2回繰り返した。

[0287] 蓄電素子組立、リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例１と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表４に示した。

[0288] (比較例１４～１６)

上記比較例１３において、負極、正極前駆体の活物質、活物質粒径、リチウム化合物、リチウム化合物粒径、及び正極前駆体の構成比、をそれぞれ表３に記載のとおりとした他は、実施例１と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表４に示した。

[0289] [表３]

	負極	正極							
		活物質		リチウム化合物		正極前駆体構成比			
		活物質種	活物 粒径 [μm]	リチウム 化合物種	リチウム 化合物粒径 [μm]	活物質 [質量%]	リチウム 化合物 [質量%]	KB [質量%]	PVP [質量%]
比較例13	C	A	4.2	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例14	D	A	4.2	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例15	C	B	7	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例16	D	B	7	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0

[0290] [表４]

	正極活物質層内の化合物		正極活物質層 内のLi量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	評価結果				
	式（１）～式（３） の化合物の合計量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	LiOCOO Li [×10 ⁻⁴ mol/g]		初期特性			60℃保存試験	
				体積E 密度 E/V [Wh/L]	初期時 定数 Ra・F [ΩF]	低温 抵抗比 Rc/Ra	抵抗 上昇率 Rb/Ra	ガス量 ×10 ⁻³ [cc/F]
比較例13	1.0	2.1	2.7	8.5	0.90	9.5	1.55	41.0
比較例14	0.5	0.8	1.1	10.9	1.25	13.4	1.80	34.0
比較例15	0.7	1.5	1.9	6.5	0.43	4.5	1.40	45.0
比較例16	0.3	0.5	0.7	8.1	1.12	11.8	1.65	39.0

[0291] ≪第二の実施形態≫

本発明の第二の態様における実施形態として実施例 29～56、比較例 17～32 を以下で説明する。

(実施例 29～56、及び比較例 17～28)

<リチウムドープ工程>

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置 (TOSCAT-3100U) を用いて、25℃環境下、電流値 0.5 A で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を 50 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。

<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、0.5 A で電圧 4.0 V に到達するまで定電流放電を行った後、4.0 V 定電流放電を 1 時間行うことにより電圧を 3.0 V に調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を 60℃の恒温槽に 48 時間保管した。

[0292] <フッ化リチウムの定量>

完成した非水系リチウム型蓄電素子を 2.9 V に調整した後、実施例 1 と同様にして正極抽出液を得た。

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、LiF 由来の F⁻ が検出され、絶対検量線法により、F⁻ の濃度 A を求めた。

[0293] (2) LiF 由来の F⁻ は、¹⁹F-NMR でも定量できる。正極抽出液を 3 mm φ NMR チューブ (株式会社シゲミ製 PN-002) に入れ、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン入りの重水素化クロロホルムの入った 5 mm φ NMR チューブ (日本精密科学株式会社製 N-5) に挿し込み、二重管法にて、¹⁹F-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ー 142 ppm (4 F) で規格化して、-127 ppm に観測された F⁻ の積分値を求めた。

また、濃度既知の C₆F₆ の入った重水素化クロロホルムを 3 mm φ NMR

チューブ（株式会社シゲミ製PN-002）に入れ、上記と同一の1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン入りの重水素化クロロホルムの入った5 mm ϕ NMRチューブ（日本精密科学株式会社製N-5）に挿し込み、二重管法にて、 ^{19}F -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を -142 ppm （4F）で規格化して、 C_6F_6 のシグナル -161 ppm （6F）の積分値を求めた。用いた C_6F_6 の濃度と積分値の関係から、正極抽出液中の F^- の濃度Aを求めた。

[0294] 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、正極活物質層に含まれるフッ化リチウムを定量した。評価結果は表6に示した。

[0295] リチウムドーピング工程、エージング工程、フッ化リチウムの定量を上記に記載する方法とし、負極、正極前駆体活物質、正極前駆体活物質の平均粒径、リチウム化合物、リチウム化合物の平均粒径、及び正極前駆体の構成比、をそれぞれ表5に記載のとおりとした他は、実施例1と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表6に示した。

[0296]

[表5]

	負極	正極								
		活物質		リチウム化合物		正極前駆体構成比				
		活物質種	活物質粒径 [μm]	リチウム化合物種	リチウム化合物粒径 [μm]	活物質 [質量%]	リチウム化合物 [質量%]	KB [質量%]	PVP [質量%]	PVDF [質量%]
実施例29	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例30	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例31	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例32	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例33	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例34	A	A	4.2	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例35	A	A	4.2	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例36	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例37	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例38	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例39	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例40	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例41	B	A	4.2	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例42	B	A	4.2	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例43	A	B	7	炭酸リチウム	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
実施例44	A	B	7	炭酸リチウム	2	55.5	30.0	3.0	1.5	10.0
実施例45	A	B	7	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例46	A	B	7	炭酸リチウム	2	77.5	8.0	3.0	1.5	10.0
実施例47	A	B	7	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例48	A	B	7	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例49	A	B	7	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例50	B	B	7	炭酸リチウム	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
実施例51	B	B	7	炭酸リチウム	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例52	B	B	7	炭酸リチウム	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例53	B	B	7	炭酸リチウム	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例54	B	B	7	炭酸リチウム	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例55	B	B	7	炭酸リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例56	B	B	7	酸化リチウム	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例17	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例18	A	A	4.2	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例19	A	A	4.2	炭酸リチウム	6	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例20	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例21	B	A	4.2	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例22	B	A	4.2	炭酸リチウム	6	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
比較例23	A	B	7	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例24	A	B	7	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例25	A	B	7	炭酸リチウム	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
比較例26	B	B	7	炭酸リチウム	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例27	B	B	7	炭酸リチウム	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例28	B	B	7	炭酸リチウム	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0

[0297]

[表6]

	正極活物質層内の化合物		正極活物質 層内のLi量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	評価結果				
	フッ化 リチウム [×10 ⁻⁴ mol/g]	LiOCOO Li [×10 ⁻⁴ mol/g]		初期特性			60℃保存試験	
				体積E 密度 E/V [Wh/L]	初期時 定数 Ra·F [ΩF]	低温 抵抗比 Rc/Ra	抵抗 上昇率 Rb/Ra	ガス量 ×10 ⁻³ [cc/F]
実施例29	194.0	123.8	290.8	46.9	1.96	23.8	2.18	6.4
実施例30	154.7	97.0	230.2	42.8	1.69	20.4	1.98	9.8
実施例31	70.0	29.5	89.8	31.6	1.35	17.9	1.88	13.2
実施例32	15.3	13.2	26.4	24.5	1.22	14.9	1.63	18.6
実施例33	1.8	5.5	15.1	18.4	0.97	10.6	1.39	26.5
実施例34	77.3	52.4	119.0	38.8	1.81	23.3	2.13	20.6
実施例35	96.7	23.7	106.9	34.7	1.93	24.7	2.18	23.5
実施例36	178.7	106.8	259.2	49.8	2.98	29.9	2.65	4.4
実施例37	142.7	77.42	199.1	46.4	2.56	26.7	2.30	7.8
実施例38	55.8	20.3	67.9	33.0	1.99	21.7	1.76	14.6
実施例39	10.2	9.7	18.4	25.8	1.79	19.0	1.62	15.5
実施例40	1.3	3.6	12.5	21.6	1.42	15.7	1.47	21.3
実施例41	65.6	44.2	100.1	42.2	2.76	28.2	2.50	14.6
実施例42	83.3	19.7	90.7	37.1	2.82	29.2	2.45	18.4
実施例43	166.7	108.9	252.5	42.8	1.65	19.3	2.28	7.8
実施例44	96.7	72.3	155.5	35.7	1.24	13.0	1.98	10.8
実施例45	36.0	28.7	59.7	25.5	0.88	8.1	1.78	15.7
実施例46	7.4	14.3	20.6	21.4	0.73	7.1	1.58	19.6
実施例47	0.9	3.5	11.4	16.3	0.47	4.9	1.39	27.4
実施例48	47.3	87.1	127.9	31.6	1.34	14.9	2.18	20.6
実施例49	71.3	33.7	95.1	27.5	1.44	16.3	2.18	21.6
実施例50	152.7	94.1	224.2	46.4	2.62	26.8	2.70	5.3
実施例51	91.3	62.7	140.6	40.2	2.24	21.6	2.30	8.2
実施例52	30.0	22.5	48.1	26.8	1.63	15.2	1.76	14.6
実施例53	7.3	8.1	14.3	22.7	1.48	12.9	1.62	17.5
実施例54	0.5	3.0	10.1	18.5	1.31	10.9	1.47	21.8
実施例55	38.7	71.5	104.5	35.0	2.35	24.8	2.50	14.6
実施例56	58.9	28.0	78.2	29.9	2.51	25.9	2.45	18.4
比較例17	246.7	183.3	401.6	51.0	3.91	47.4	3.37	23.5
比較例18	0.2	1.8	2.6	12.4	0.83	9.0	1.49	36.3
比較例19	0.1	99.0	351.0	14.1	1.88	23.2	2.28	34.3
比較例20	226.7	160.1	358.5	56.7	4.99	63.4	4.02	8.2
比較例21	0.08	2.0	2.8	14.8	1.35	13.7	1.91	30.1
比較例22	0.05	86.9	320.7	14.9	2.55	25.3	2.74	30.6
比較例23	213.3	152.9	341.6	45.9	3.30	37.1	3.07	17.6
比較例24	0.01	1.9	2.2	11.0	0.41	3.9	1.39	32.3
比較例25	0.02	86.2	318.0	13.6	1.55	17.0	2.48	39.2
比較例26	205.3	139.7	319.3	49.4	4.56	54.1	4.12	12.6
比較例27	0.02	1.1	1.3	14.0	1.06	8.5	1.62	34.0
比較例28	0.03	73.8	303.8	14.5	2.34	22.8	2.70	37.3

[0298] (比較例29～32)

負極、正極前駆体の活物質、活物質粒径、リチウム化合物、リチウム化合物粒径、及び正極前駆体の構成比、をそれぞれ表7に記載のとおりとした他

は比較例 1 3 と同様に非水系リチウム型蓄電素子を作製し、実施例 2 9 と同様にして各種の評価を行った。

評価結果は表 8 に示した。

[0299] [表7]

	負極	正極							
		活物質		リチウム化合物		正極前駆体構成比			
		活物質種	活物粒径 [μm]	リチウム化合物種	リチウム化合物粒径 [μm]	活物質 [質量%]	リチウム化合物 [質量%]	KB [質量%]	PVP [質量%]
比較例29	C	A	4.2	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例30	D	A	4.2	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例31	C	B	7	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例32	D	B	7	なし	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0

[0300] [表8]

	正極活物質層内の化合物		正極活物質 層内のLi量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	評価結果				
	フッ化 リチウム [×10 ⁻⁴ mol/g]	LiOC00Li [×10 ⁻⁴ mol/g]		初期特性			60℃保存試験	
				体積E 密度 E/V [Wh/L]	初期時 定数 Ra・F [ΩF]	低温 抵抗比 Rc/Ra	抵抗 上昇率 Rb/Ra	ガス量 ×10 ⁻³ [cc/F]
比較例29	0.0	2.1	2.7	8.5	0.90	9.5	1.55	41.0
比較例30	0.0	0.8	1.1	10.8	1.25	13.4	1.80	34.0
比較例31	0.0	1.5	1.9	6.5	0.43	4.5	1.40	45.0
比較例32	0.0	0.5	0.7	8.1	1.12	11.8	1.65	39.0

[0301] 《第三の実施形態》

本発明の第三の態様における実施形態として実施例 5 7 ～ 8 4、比較例 3 3 ～ 4 4 を以下で説明する。

(実施例 5 7 ～ 8 4、及び比較例 3 3 ～ 4 4)

<リチウムドーブ工程>

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 (T O S C A T - 3 1 0 0 U) を用いて、4 5℃環境下、電流値 0. 6 A で電圧 4. 7 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4. 5 V 定電圧充電を 3 0 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。

[0302] <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、0.7 A で電圧 2.0 V に到達するまで定電流放電を行った後、4.0 V 定電流充電を 1 時間行うことにより電圧を 4.0 V に調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を 40℃の恒温槽に 30 時間保管した。

[0303] <負極活物質層の解析>

前記正極活物質層の解析と同様の方法で、負極活物質層の解析を行い、負極活物質層に含まれる $\text{XOC}_2\text{H}_4\text{OX}$ を定量した。評価結果を表 10 に示した。

[0304] リチウムドープ工程、エージング工程、負極活物質層の解析を上記に記載する方法とし、負極、正極前駆体活物質、正極前駆体活物質の平均粒径、リチウム化合物、リチウム化合物の平均粒径、及び正極前駆体の構成比、をそれぞれ表 9 に記載のとおりとした他は、実施例 1 と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表 10 に示した。

[0305]

[表9]

	負極	正極								
		活物質		リチウム化合物		正極前駆体構成比				
		活物質種	活物質粒径 [μm]	リチウム化合物種	リチウム化合物粒径 [μm]	活物質 [質量%]	リチウム化合物 [質量%]	KB [質量%]	PVP [質量%]	PVDF [質量%]
実施例57	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例58	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例59	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例60	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例61	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例62	A	A	4.2	炭酸リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例63	A	A	4.2	酸化リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例64	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例65	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例66	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例67	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例68	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例69	B	A	4.2	炭酸リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例70	B	A	4.2	酸化リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例71	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	40.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例72	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	55.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例73	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例74	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	77.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例75	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例76	A	B	7	炭酸リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例77	A	B	7	酸化リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例78	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	40.4	45.1	3.0	1.5	8.0
実施例79	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例80	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
実施例81	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
実施例82	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
実施例83	B	B	7	炭酸リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例84	B	B	7	酸化リチウム	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例33	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例34	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例35	A	A	4.2	炭酸リチウム	6	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例36	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例37	B	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例38	B	A	4.2	炭酸リチウム	6	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
比較例39	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例40	A	B	7	炭酸リチウム	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例41	A	B	7	炭酸リチウム	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
比較例42	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
比較例43	B	B	7	炭酸リチウム	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
比較例44	B	B	7	炭酸リチウム	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0

[0306]

[表10]

	式(1)～式(3)の化合物の合計量 [×10 ⁻³ mol/g]			比率 A/B	正極活性物質層内の [×10 ⁻³ mol/g]	評価結果			
	正極活性物質層内の 化合物		初期特性 初期降定数 Ra・F [ΩF]			低温抵抗比 Rc/Ra	抵抗上昇率 Rb/Ra	60℃保存試験 ガス量×10 ⁻³ [cc/F]	
実施例57	96.0	11.2	8.6	213.9	47.6	1.96	24.0	1.41	25.3
実施例58	76.6	23.9	3.2	169.3	43.5	1.69	20.6	1.96	14.9
実施例59	34.7	33.7	1.0	66.0	32.1	1.35	18.1	2.31	9.2
実施例60	10.8	20.1	0.5	19.4	24.8	1.22	15.1	1.60	12.5
実施例61	4.2	10.3	0.4	11.1	18.6	0.97	10.7	1.36	26.5
実施例62	38.3	13.6	2.8	87.5	39.3	1.81	23.5	2.09	8.2
実施例63	47.9	36.8	1.3	78.6	35.2	1.93	25.0	2.13	23.5
実施例64	88.4	5.4	16.4	192.5	49.7	2.81	29.1	2.75	23.5
実施例65	70.62	9.2	7.7	147.9	45.7	2.41	25.4	2.40	11.1
実施例66	27.6	12.1	2.3	50.4	32.5	1.87	20.7	1.84	7.3
実施例67	5.0	13.2	0.4	14.8	25.4	1.69	18.1	1.68	7.5
実施例68	1.7	7.1	0.2	11.2	21.3	1.34	14.9	1.53	15.0
実施例69	32.5	10.1	3.2	74.4	41.6	2.60	26.8	2.60	14.9
実施例70	41.3	14.2	2.9	67.4	36.5	2.66	27.8	2.55	18.8
実施例71	82.5	8.1	10.2	185.6	43.1	1.55	18.9	2.25	26.1
実施例72	47.9	16.7	2.9	114.4	35.9	1.16	12.7	1.96	16.8
実施例73	17.8	18.1	1.0	43.9	25.6	0.82	8.0	1.76	10.6
実施例74	5.9	14.2	0.4	15.2	21.5	0.73	7.0	1.57	12.1
実施例75	3.2	10.5	0.3	10.7	16.4	0.69	6.3	1.37	18.1
実施例76	23.4	15.2	1.5	94.0	31.8	1.26	14.6	2.16	17.3
実施例77	35.3	30.1	1.2	69.9	27.7	1.36	16.0	2.16	24.9
実施例78	75.6	4.3	17.6	166.6	44.3	2.55	26.3	2.83	24.1
実施例79	45.2	12.5	3.6	104.4	38.4	2.17	21.2	2.42	12.0
実施例80	14.9	16.7	0.9	35.7	25.6	1.58	14.9	1.85	7.9
実施例81	5.4	10.6	0.5	15.1	21.7	1.44	12.7	1.70	14.5
実施例82	3.2	11.1	0.3	11.9	17.7	1.27	10.6	1.55	19.6
実施例83	19.1	13.2	1.5	77.6	33.5	2.28	24.3	2.63	14.7
実施例84	29.1	12.7	2.3	58.1	28.6	2.44	25.4	2.58	18.6
比較例33	122.1	5.6	21.8	361.1	48.7	3.99	48.8	2.70	32.5
比較例34	0.4	2.8	0.15	4.6	11.9	0.85	9.2	1.46	39.2
比較例35	0.5	4.7	0.11	314.2	13.5	1.92	23.9	2.23	37.1
比較例36	112.2	4.6	24.4	303.3	53.6	5.04	64.7	3.10	31.0
比較例37	0.4	2.1	0.19	5.1	14.0	1.37	14.0	1.89	32.9
比較例38	0.4	3.4	0.13	320.1	14.4	2.57	25.8	2.72	33.4
比較例39	111.8	5.5	20.3	400.1	43.9	3.36	38.2	3.01	33.1
比較例40	0.2	1.5	0.13	4.1	10.5	0.42	4.0	1.36	35.0
比較例41	0.3	2.1	0.13	341.8	13.0	1.58	17.5	2.43	42.4
比較例42	101.6	4.1	24.8	326.0	46.8	4.60	55.1	4.07	33.8
比較例43	0.1	1.1	0.09	2.3	13.3	1.07	8.7	1.60	37.1
比較例44	0.2	2.3	0.09	336.8	13.7	2.36	23.2	2.67	40.8

[0307] (実施例85)

＜蓄電素子の組立＞

前記両面負極Aおよび両面正極前駆体Aを10cm×10cm(100c

m²) にカットした。最上面と最下面は片面正極前駆体を用い、更に両面負極 21 枚と両面正極前駆体 20 枚とを用い、負極と正極前駆体との間に、厚み 15 μ 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 80℃、50 Pa で、60 hr 真空乾燥した。この電極積層体を、露点 -45℃ のドライ環境下にて、ラミネート包材からなる外装体内に挿入し、電極端子部およびボトム部の外装体 3 方を 180℃、20 sec、1.0 MPa でヒートシールした。非水系電解液を注入して該外装体を密閉することにより、非水系リチウム型蓄電素子を組立てた。

[0308] <蓄電素子の注液、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℃ 以下のドライエアー環境下にて、上記非水系電解液約 80 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 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 kPa まで減圧した後、大気圧に戻す工程を 4 回繰り返したのち、15 分間静置した。さらに、常圧から -91 kPa まで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す工程を合計 7 回繰り返した。(それぞれ -95、-96、-97、-81、-97、-97、-97 kPa まで減圧した)。以上の工程により、非水系電解液を電極積層体に含浸させた。

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

[0309] <リチウムドープ工程>

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置 (TOSCAT-3100U) を用いて、45℃ 環境下、電流値 0.6 A で電圧 4.6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.4 V 定電圧充電を 30 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。

<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、0.7Aで電圧2.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、4.0V定電流充電を1時間行うことにより電圧を4.0Vに調整した。

[0310] 蓄電素子の組立、注液、含浸、封止工程、リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例57と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表12に示した。

[0311] (実施例86)

[0312] <リチウムドープ工程>

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置(TOSCAT-3100U)を用いて、45℃環境下、電流値0.6Aで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3V定電圧充電を30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。

<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、0.7Aで電圧2.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、4.0V定電流充電を1時間行うことにより電圧を4.0Vに調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を60℃の恒温槽に20時間保管した。

[0313] リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例57と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表12に示した。

(実施例87)

[0314] <リチウムドープ工程>

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電

装置（TOSCAT-3100U）を用いて、45℃環境下、電流値0.6 Aで電圧4.4 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2 V定電圧充電を30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。

<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、0.7 Aで電圧2.0 Vに到達するまで定電流放電を行った後、4.0 V定電流充電を1時間行うことにより電圧を4.0 Vに調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を60℃の恒温槽に30時間保管した。

[0315] リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例57と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表12に示した。

[0316] （実施例88）

<リチウムドープ工程>

得られた非水系リチウム型蓄電素子に対して、東洋システム社製の充放電装置（TOSCAT-3100U）を用いて、45℃環境下、電流値0.6 Aで電圧4.3 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.1 V定電圧充電を30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。

<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、0.7 Aで電圧2.0 Vに到達するまで定電流放電を行った後、4.0 V定電流充電を1時間行うことにより電圧を4.0 Vに調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を60℃の恒温槽に40時間保管した。

[0317] リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例57と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表 1 2 に示した。

[0318] (比較例 4 5)

<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 (T O S C A T - 3 1 0 0 U) を用いて、2 5℃環境下、電流値 0. 6 A で電圧 5. 0 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4. 8 V 定電圧充電を 3 0 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。

<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 2 5℃環境下、0. 7 A で電圧 2. 0 V に到達するまで定電流放電を行った後、4. 0 V 定電流充電を 1 時間行うことにより電圧を 4. 0 V に調整した。続いて、非水系リチウム型蓄電素子を 2 5℃の恒温槽に 3 時間保管した。

[0319] リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例 5 7 と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表 1 2 に示した。

[0320] (比較例 4 6)

<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 (T O S C A T - 3 1 0 0 U) を用いて、2 5℃環境下、電流値 0. 6 A で電圧 3. 0 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 3. 8 V 定電圧充電を 3 0 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。

<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 2 5℃環境下、0. 7 A で電圧 2. 0 V に到達するまで定電流放電を行った後、4. 0 V 定電流充電を 1 時間行うことにより電圧を 4. 0 V に調整した。続いて、非水系リチウ

ム型蓄電素子を85℃の恒温槽に100時間保管した。

[0321] リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法にした以外は実施例57と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表12に示した。

[0322] (比較例47～50)

[0323] <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、45℃に設定した恒温槽内で21時間放置することで、負極にリチウムドープを行った。

[0324] <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セル電圧3.0Vに調整した後、60℃に設定した恒温槽内で24時間保存した。続いて、アスカ電子製の充放電装置を用いて、充電電流10A、放電電流10Aとし、下限電圧2.0V、上限電圧4.0Vの間で定電流充電、定電流放電による充放電サイクルを2回繰り返した。

[0325] リチウムドープ工程、エージング工程を上記に記載する方法とし、負極、正極前駆体活物質、正極前駆体活物質の平均粒径、リチウム化合物、リチウム化合物の平均粒径、及び正極前駆体の構成比、をそれぞれ表11に記載のとおりとした他は、比較例13と同様にして非水系リチウム型蓄電素子を作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表12に示した。

[0326]

[表11]

	負極	正極								
		活物質		リチウム化合物			正極前駆体構成比			
		活物質種	活物質粒徑 [μm]	リチウム化合物種	リチウム化合物粒徑 [μm]	活物質 [質量%]	リチウム化合物 [質量%]	KB [質量%]	PVP [質量%]	PVDF [質量%]
実施例85	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	55.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例86	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例87	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
実施例88	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例45	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例46	A	A	4.2	炭酸リチウム	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
比較例47	C	A	4.2	なし		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例48	D	A	4.2	なし		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例49	C	B	7	なし		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
比較例50	D	B	7	なし		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0

[0327]

[表12]

	式（１）～式（３）の化合物 の合計量 [×10 ⁻⁴ mol/g]		比率 A/B	正極活物質層内 のLi量 [×10 ⁻⁴ mol/g]	評価結果				
					初期特性			60℃保存試験	
					正極活物質層 内の化合物 A	負極活物質層 内の化合物 B	体積E密度 E/V [Wh/L]		初期時定数 Ra・F [ΩF]
実施例85	89.0	4.8	18.5	166.6	44.3	2.55	26.3	2.83	5.4
実施例86	60.3	12.5	4.8	104.4	38.4	2.17	21.2	2.42	8.3
実施例87	31.2	28.9	1.1	35.7	25.6	1.58	14.9	1.85	14.7
実施例88	13.4	50.3	0.27	10.6	21.7	1.44	12.7	1.70	17.6
比較例45	150.2	4.5	33.4	308.9	40.3	3.56	45.3	1.76	51.3
比較例46	8.9	100.3	0.09	340.2	28.4	4.01	50.3	2.88	10.5
比較例47	0.3	13.5	0.02	4.9	8.3	0.95	10.1	1.50	43.5
比較例48	0.2	4.5	0.04	2.0	10.5	1.31	14.2	1.75	36.0
比較例49	0.231	11.5	0.02	3.5	6.3	0.45	4.8	1.36	47.7
比較例50	0.1	3.3	0.03	1.2	7.9	1.18	12.5	1.60	41.3

[0328] 《第四の実施形態》

本発明の第四の態様における実施形態として実施例89～129、比較例

51～54を以下で説明する。

(実施例89)

[活物質Cの調製]

平均粒子径5.2 μm 、BET比表面積が859 m^2/g 、一次粒子径が20 nmの市販のカーボンナノ粒子150 gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点：50℃）150 gを入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法300 mm×300 mm×300 mm）内に設置した。窒素雰囲気下、1000℃まで8時間かけて昇温し、同温度で4時間保持することにより、両者を熱反応させ、活物質C（複合炭素材料C）を得た。続いて自然冷却により60℃まで冷却した後、複合炭素材料Cを炉から取り出した。

[0329] 得られた複合炭素材料Cについて、上記と同様の方法で平均粒子径及びBET比表面積を測定した。その結果、平均粒子径は6.8 μm 、BET比表面積は303 m^2/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32%であった。

[0330] <負極Eの製造>

次いで複合炭素材料Cを負極活物質として用いて負極Eを製造した。

複合炭素材料Cを80質量部、アセチレンブラックを2質量部、及びPVdF（ポリフッ化ビニリデン）を18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15 m/sの条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は2,456 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は3.6であった。得られた塗工液を、東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ10 μm 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Eを得た。得られた負極Eを、ロールプレス機を用いて圧力4 kN/cm、プレス部の表面温度25℃の条件でプレスした。上記で得られた負極Eの負極活物質層の膜厚を小野計器社

製膜厚計 Linear Gauge Sensor GS-551 を用いて、負極E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Eの負極活物質層の膜厚は片面あたり $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0331] [活物質Dの調製]

平均粒子径 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $3.1\text{ m}^2/\text{g}$ の市販の人造黒鉛 150 g をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： 50°C ） 15 g を入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法 $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ ）内に設置した。窒素雰囲気下、 1000°C まで8時間かけて昇温し、同温度で4時間保持することにより、両者を熱反応させ、活物質D（複合炭素材料D）を得た。続いて自然冷却により 60°C まで冷却した後、複合炭素材料Dを炉から取り出した。

[0332] 得られた複合炭素材料Dについて、上記と同様の方法で平均粒子径及びBET比表面積を測定した。その結果、平均粒子径は $4.9\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $6.1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。石炭系ピッチ由来の炭素質材料の活性炭に対する質量比率は2%であった。

[0333] <負極Fの製造>

次いで活物質D（複合炭素材料D）を負極活物質として用いて負極Fを製造した。

複合炭素材料Dを80質量部、アセチレンブラックを8質量部、及びPVdF（ポリフッ化ビニリデン）を12質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速 15 m/s の条件で分散して塗工液を得た。得られた塗工液の粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は $2,798\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は2.7であった。得られた塗工液を、東レエンジニアリング社製のダイコーターを用いて、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面に塗工速度 1 m/s

の条件で塗工し、乾燥温度 85°C で乾燥して負極Fを得た。得られた負極Fを、ロールプレス機を用いて圧力 4 kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。上記で得られた負極Fの負極活物質層の膜厚を小野計器社製膜厚計 *Linear Gauge Sensor GS-551* を用いて、負極F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Fの負極活物質層の膜厚は片面あたり $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0334] (実施例89)

<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、得られる非水系電解液に対して $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度比が 75 : 25 (モル比) であり、かつ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度の和が 1.2 mol/L となるようにそれぞれの電解質塩を混合溶媒中に溶解して、非水系電解液を得た。

[0335] 得られた非水系電解液における $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及び LiPF_6 の濃度は、それぞれ、 0.9 mol/L 及び 0.3 mol/L であった。

[0336] <非水系リチウム型蓄電素子の調製>

[組立]

前記工程で得られた両面負極A、炭酸リチウムの平均粒径が $2.31\text{ }\mu\text{m}$ であること以外は第一の実施形態と同様の方法で作製した両面正極前駆体A、及び片面正極前駆体Aを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ (100 cm^2) にカットした。最上面と最下面は片面正極前駆体Aを用い、更に両面負極Aを21枚と両面正極前駆体A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1を挟んで積層した。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°C 、圧力 50 Pa で、乾燥時間 60 hr の条件で真空乾燥した。乾燥した電極積層体を露点 -45°C のドライ環境下にて、ア

ルミラミネート包材から構成される外装体内に収納し、電極端子部およびボトム部の外装体3方を、温度180℃、シール時間20sec、シール圧1.0MPaの条件でヒートシールした。

[0337] <注液、含浸、封止>

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℃以下のドライエアー環境下にて、上記非水系電解液約80gを大気圧下で注入した。続いて、減圧チャンバーの中に上記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、常圧から-87kPaまで減圧した後、大気圧に戻し、5分間静置した。常圧から-87kPaまで減圧した後、大気圧に戻す操作を4回繰り返した後、15分間静置した。常圧から-91kPaまで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す操作を合計7回繰り返した（常圧から、それぞれ、-95、-96、-97、-81、-97、-97、-97kPaまで減圧した）。以上の手順により、非水系電解液を電極積層体に含浸させた。

[0338] 非水系電解液を含浸させた電極積層体を減圧シール機に入れ、-95kPaに減圧した状態で、180℃で10秒間、0.1MPaの圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止して、非水系リチウム型蓄電素子を得た。

[0339] <リチウムドープ>

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

[0340] <エージング>

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、1.0Aで電圧3.0Vに到達するまで定電流放電を行った後、3.0V定電圧放電を1時間行うことにより電圧を3.0Vに調整した。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。

[0341] <追加充電>

エージング後の非水系リチウム型蓄電素子を 45℃環境下、1.0 A で電圧 4.6 V に達するまで低電流充電を行った後、4.6 V 定電圧充電を 3 時間継続する手法により追加充電を行った。

[0342] <ガス抜き>

エージング後の非水系リチウム型蓄電素子を、温度 25℃、露点 -40℃のドライエアー環境下でアルミラミネート包材の一部を開封した。減圧チャンバーの中に上記非水系リチウム型蓄電素子を入れ、KNF 社製のダイヤフラムポンプ (N816.3KT.45.18) を用いて大気圧から -80 kPa まで 3 分間かけて減圧した後、3 分間かけて大気圧に戻す操作を合計 3 回繰り返した。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。

[0343] 以上の手順により、非水系リチウム型蓄電素子を完成させた。

[0344] <非水系リチウム型蓄電素子の測定評価>

[セパレータの採取]

完成した非水系リチウム型蓄電素子を 2.9 V 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 1 ppm 以下で管理されている Ar ボックス内で解体してセパレータを取り出した。セパレータ質量の 100 倍のメチルエチルカーボネート (MEC) 中に、採取したセパレータを 10 分間以上浸漬させ、その後 MEC を取り替えて再度セパレータを浸漬させた。その後セパレータを MEC から取り出し、サイドボックスで室温、圧力 10 kPa、2 時間の条件で真空乾燥した。

[0345] [セパレータ表面の XPS 解析]

得られたセパレータを嫌気下の状態でアルバックファイ社製の XPS 装置へ投入し、XPS 測定を行った。X 線源を単色化 Al K α (15 kV、3.3 mA)、X 線ビーム径 200 μ m ϕ を用い、結合エネルギー 0 ~ 1100

e Vの範囲でサーベイスキャンにより全元素の検出を行い、検出された各元素に対応する結合エネルギーの範囲でナロースキャンを行い各元素についてのスペクトルを取得し、それらのピーク面積を用いて相対元素濃度を算出した。ナロースキャンの条件は、パスエネルギー：46.95 e V、帯電中和を有り、エネルギーステップ：0.1 e Vとした。

[0346] フッ素の相対元素濃度を炭素の相対元素濃度を除した値である X_F/X_C は、正極と対向する表面において52.3、負極と対向する面において27.2であった。

[0347] [セパレータ表面の粒子]

得られたセパレータを日立ハイテクノロジーズ製のSEM装置へ投入し、SEM観察を行った。観察の前処理として、オスミウムプラズマコートを行った後、観察倍率を30000倍、加速電圧を1 k V、エミッション電流を10 μ A、測定画素数を1280 $\times$ 960ピクセルとして測定した。

[0348] 得られたSEM画像を用いて、粒子状物質の数 N_p [個]とSEM画像の面積 S [μm^2]から、 $D_p = N_p/S$ を算出したところ、正極と対向する表面において3.1個/ μm^2 、負極と対向する表面において7.3個/ μm^2 であった。

[0349] [正極試料の調製]

完成した非水系リチウム型蓄電素子を2.9 Vに調整した後、23 $^{\circ}$ Cの部屋に設置された露点-90 $^{\circ}$ C以下、酸素濃度1 ppm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。

[0350] 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、リチウム化合物の平均粒子径 [μm]と、正極中に含まれるリチウム化合物の量 [質量%]を測定した。両面に正極活物質層が塗工された正極を10 cm $\times$ 5 cmの大きさに切り出し、30 gのジエチルカーボネート溶媒に浸し、時折ピンセットで正極を動かし、10分間洗浄した。続い

て正極を取り出し、アルゴンボックス中で5分間風乾させ、新たに用意した30gのジエチルカーボネート溶媒に正極を浸し、上記と同様の方法にて10分間洗浄した。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1を得た。

[0351] [正極表面SEM及びEDX測定]

正極試料1から1cm×1cmの小片を切り出し、10Paの真空中にてスパッタリングにより表面に金をコーティングした。続いて以下に示す条件にて、大気暴露下で正極表面のSEM、及びEDXを測定した。

[0352] (SEM-EDX測定条件)

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

[0353] [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。上述の方

法により正極断面SEM及びEDXを測定した。

[0354] 上記測定した正極断面SEM及びEDXから得られた画像を、画像解析ソフト（Image J）を用いて画像解析することでリチウム化合物の平均粒子径 X_1 及び正極活物質の平均粒子径 Y_1 を算出した。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、及びそれ以外の粒子を正極活物質の粒子Yとし、断面SEM画像中に観察されるX、Yそれぞれの粒子全てについて、断面積Sを求め、下記数式（1）にて算出される粒子径dを求めた。（円周率を π とする。）

[0355] [数8]

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

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

[0356] [数9]

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

正極断面の視野を変えて合計5ヶ所測定し、それぞれの X_0 及び Y_0 の平均値である平均粒子径 X_1 は1.59 μm 、 Y_1 は4.32 μm であった。

[0357] [リチウム化合物の定量]

上記得られた正極試料1を5cm×5cmの大きさ（質量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。この時の正極質量 M_0 は0.254g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。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。この時の正極質量 M_1 は0.236gであり、洗浄後の蒸留水について、予め検量線を作成した条件にてGC/MSを測定し、メタノールの存在量が1%未満であることを確認した。スパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて正極集電体上の活物質層を取り除き、正極集電体の質量 M_2 を測定したところ0.099gであった。(3)式に従い正極中の炭酸リチウム量 Z を定量したところ11.6質量%であった。

[0358] 正極活物質層の解析、及び各種の評価は実施例1と同様にして行った。評価結果を表14及び15に示す。

[0359] (実施例90～93)

正極前駆体活物質、負極を、それぞれ、以下の表13に示すとおりとした他は、実施例89と同様にして、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14及び15に示す。

[0360] (実施例94～129、比較例51～54)

正極前駆体活物質、負極、追加充電の温度及び時間、正極前駆体のリチウム化合物量と平均粒子径を、それぞれ、以下の表13に示すとおりとした他は、実施例89と同様にして、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14及び15に示す。

[0361] (実施例130、131)

正極前駆体活物質、負極、正極前駆体のリチウム化合物の種類と平均粒子径を、それぞれ、以下の表13に示すとおりとした他は、実施例89と同様にして、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14及び15に示す。

[0362]

[表13]

	リチウム化合物	正極 前駆体 活物質	負極	追加充電		正極前駆体に添加した リチウム化合物の量 / 質量%	正極前駆体に添加した リチウム化合物の 平均粒子径 / μm
				温度 / $^{\circ}\text{C}$	時間 / hr		
実施例89	炭酸リチウム	A	A	45	3	28	2.31
実施例90			E	45	3	28	2.31
実施例91			F	45	3	28	2.31
実施例92			E	45	3	28	2.31
実施例93	炭酸リチウム	B	F	45	3	28	2.31
実施例94				0	0.7	28	2.31
実施例95				60	0.7	28	2.31
実施例96				45	1	28	2.31
実施例97				45	1.3	28	2.31
実施例98				45	1.6	28	2.31
実施例99				45	2	28	2.31
実施例100				45	5	28	2.31
実施例101				45	10	28	2.31
実施例102				45	13	28	2.31
実施例103				45	15	28	2.31
実施例104				45	20	28	2.31
実施例105				0	22	28	2.31
実施例106				60	22	28	2.31
実施例107				30	3	28	2.31
実施例108				35	3	28	2.31
実施例109				40	3	28	2.31
実施例110				50	3	28	2.31
実施例111				55	3	28	2.31
実施例112				60	3	28	2.31
実施例114				45	3	28.2	1.51
実施例115				45	3	28.9	1.92
実施例116				45	3	28.7	3.77
実施例117				45	3	29.2	5.92
実施例118				45	3	28.1	6.52
実施例119				45	3	28	7.87
実施例120				45	3	28.1	8.43
実施例121				45	3	27.8	12.3
実施例122				45	3	16.3	2.29
実施例123				45	3	17.8	2.25
実施例124				45	3	20.7	2.26
実施例125				45	3	42.1	2.43
実施例126				45	3	52.9	2.43
実施例127				45	3	60.1	2.45
実施例128				45	3	65.3	2.43
実施例129				45	3	66.9	2.43
比較例51				45	0.1	28	2.31
比較例52				45	35	28	2.31
比較例53				45	0.1	16.6	1.54
比較例54				45	30	66.4	12.5
実施例130	酸化リチウム			45	3	28	2.49
実施例131	水酸化リチウム			45	3	28	2.42

[0363]

[表14]

	リチウムドープ後の リチウム化合物		正極活物質の 平均粒子径 Y_1 / μm	正極側		負極側		正極活物質層に 含まれる化合物量 / $\times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$
	量 / $\text{質量}\%$	平均粒子径 X_1 / μm		X_F/X_C ($\times 10^{-3}$)	粒子状 物質密度 / $\text{個 } \mu\text{m}^{-2}$	X_F/X_C ($\times 10^{-3}$)	粒子状 物質密度 / $\text{個 } \mu\text{m}^{-2}$	
実施例89	11.6	1.59	4.32	52.3	3.1	27.2	7.3	48.1
実施例90	12.7	1.63	4.29	55.9	3.4	29.3	8.5	51.2
実施例91	11.3	1.58	4.21	53.2	3.1	28.5	7.5	49.3
実施例92	13.5	1.75	7.27	58.9	2.9	25.3	6.9	44.9
実施例93	13.2	1.77	7.12	57.0	2.8	24.1	7.0	57.9
実施例94	16.3	1.97	7.17	10.5	1.4	4.6	0.8	39.4
実施例95	15.3	1.76	7.26	4.3	0.7	5.0	1.1	72.3
実施例96	15.6	1.86	7.15	32.5	2.6	5.1	1.2	45.2
実施例97	15.4	1.84	7.23	48.1	3.1	9.8	3.8	46.8
実施例98	14.9	1.82	7.12	48.9	2.9	10.2	4.2	47.9
実施例99	14.4	1.80	7.10	49.2	2.6	13.9	4.4	49.1
実施例100	11.1	1.62	7.25	60.1	3.1	53.9	13.1	62.4
実施例101	9.6	1.53	7.34	62.3	3.3	98.9	14.9	61.5
実施例102	9.1	1.45	7.12	65.3	3.5	100.9	15.3	63.0
実施例103	8.3	1.42	7.03	74.2	3.5	152.6	25.2	65.1
実施例104	7.4	1.33	7.23	128.3	7.3	198.9	29.7	69.0
実施例105	8.4	1.42	7.11	208.2	30.2	199.7	29.8	55.9
実施例106	5.2	1.27	7.16	196.3	27.9	209.9	32.1	82.9
実施例107	17.0	1.91	7.21	49.1	2.1	20.9	5.3	1.7
実施例108	15.9	1.85	7.18	50.1	2.5	22.3	5.6	15.1
実施例109	14.8	1.81	7.09	53.6	2.8	24.5	5.9	40.9
実施例110	11.2	1.69	7.03	59.6	3.6	26.9	6.5	112.3
実施例111	9.9	1.61	7.12	64.1	4.1	28.1	6.8	231.7
実施例112	7.8	1.53	7.32	69.9	4.9	29.3	7.1	297.8
実施例114	13.2	0.08	7.23	57.3	3.5	24.3	7.1	52.9
実施例115	13.8	1.12	7.1	58.1	3.4	24.2	7.9	49.3
実施例116	13.9	2.35	7.03	57.2	3.2	25.4	6.3	53.8
実施例117	12.9	4.23	7.21	56.5	2.9	25.7	7.8	52.8
実施例118	13.4	5.32	7.13	56.9	2.5	24.9	7.1	54.1
実施例119	13.6	6.45	7.21	57.3	3.8	24.2	7.2	53.9
実施例120	12.8	7.05	7.11	57.9	3.2	25.1	6.8	52.7
実施例121	13.6	10.06	7.04	58.2	2.8	24.9	7.3	53.5
実施例122	0.9	1.78	7.02	53.9	2.9	25.1	7.3	54.2
実施例123	1.1	1.75	7.12	57.2	3.1	24.9	7.9	51.6
実施例124	5.3	1.72	7.25	57.9	2.6	24.5	7.1	49.3
実施例125	25.7	1.82	7.12	56.2	2.7	24.8	6.8	55.1
実施例126	34.7	1.74	7.16	57.2	3.0	25.3	7.0	55.2
実施例127	44.2	1.81	7.11	56.7	3.1	24.7	6.2	52.6
実施例128	49.8	1.73	7.04	57.2	3.2	25.3	6.9	53.2
実施例129	50.23	1.79	7.24	57.1	2.9	25.1	7.3	54.1
比較例51	19.5	1.92	7.25	2.7	0.1	7.1	2.2	1.1
比較例52	3.8	1.21	7.11	241.1	45.4	220.7	35.7	320.1
比較例53	0.7	0.09	7.23	4.3	0.2	6.4	1.7	1.5
比較例54	50.01	10.02	7.12	232.2	39.8	225.9	40.8	308.5
実施例130	9.8	1.21	7.23	72.3	5.2	28.1	12.9	102.1
実施例131	12.3	1.79	7.19	52.2	3.1	25.3	8.2	62.3

[0364]

[表15]

	初期特性			60°C保存試験	
	体積E密度 E/V [Wh/L]	初期時定数 Ra・F [ΩF]	低温抵抗比 Rc/Ra	抵抗上昇率 Rb/Ra	ガス量×10 ⁻³ [cc/F]
実施例89	21.7	1.96	20.93	2.29	5.1
実施例90	19.0	1.04	7.09	2.50	5.0
実施例91	23.0	2.09	12.90	2.13	4.0
実施例92	21.0	0.85	6.90	3.33	5.7
実施例93	29.4	1.68	23.10	1.76	1.9
実施例94	22.7	2.56	29.22	2.64	26.9
実施例95	23.7	2.37	27.84	2.36	22.0
実施例96	24.6	2.24	27.78	2.35	18.3
実施例97	24.8	2.25	27.20	2.30	10.9
実施例98	29.3	2.02	23.34	1.63	2.2
実施例99	28.5	1.54	22.09	1.98	2.1
実施例100	29.3	1.69	24.97	1.84	2.1
実施例101	29.4	1.82	25.44	1.64	2.1
実施例102	25.6	2.18	27.84	2.50	11.7
実施例103	25.4	2.18	28.70	2.29	14.1
実施例104	25.4	2.27	28.07	2.45	19.2
実施例105	23.5	2.35	28.40	2.47	22.9
実施例106	22.1	2.52	29.96	2.61	27.5
実施例107	29.4	2.00	25.77	2.40	2.1
実施例108	29.1	1.88	24.81	1.65	2.1
実施例109	29.3	1.74	25.14	1.79	1.9
実施例110	29.1	1.76	23.20	1.76	2.0
実施例111	29.0	1.92	24.60	1.69	2.1
実施例112	29.5	2.04	25.88	1.71	2.2
実施例114	25.4	1.91	26.93	2.39	3.4
実施例115	29.6	1.86	23.60	1.70	1.9
実施例116	29.3	1.76	23.49	1.59	1.9
実施例117	29.3	1.76	24.03	1.68	1.9
実施例118	29.2	1.84	24.42	1.70	2.0
実施例119	29.4	1.87	25.11	1.68	2.1
実施例120	29.1	1.91	24.98	1.71	2.2
実施例121	25.5	1.96	26.29	2.70	3.4
実施例122	25.1	1.95	25.82	2.54	3.3
実施例123	29.4	1.87	24.61	1.68	1.9
実施例124	29.1	1.81	23.22	1.71	2.0
実施例125	29.8	1.77	23.74	1.60	2.0
実施例126	29.2	1.77	23.97	1.67	1.9
実施例127	29.2	1.84	24.09	1.70	2.2
実施例128	29.6	1.91	24.60	1.74	2.2
実施例129	25.0	1.91	25.08	2.79	3.2
比較例51	22.0	3.07	33.55	3.06	30.9
比較例52	22.2	3.12	33.96	3.07	30.5
比較例53	20.0	3.38	35.04	3.02	34.8
比較例54	20.8	3.54	36.41	3.07	33.9
実施例130	49.9	1.00	6.40	1.80	2.2
実施例131	28.8	1.80	13.80	1.58	3.9

[0365] 《第五の実施形態》

本発明の第五の態様における実施形態として実施例132～164、比較例55～72を以下で説明する。

(実施例 1 3 2)

＜正極前駆体C1の製造＞

前記第一の実施形態で用いた活性炭Bを正極活物質として用いて正極前駆体を製造した。

活性炭Bを55.5質量部、平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウムを32.0質量部、ケッチェンブラックを3.0質量部、PVP（ポリビニルピロリドン）を1.5質量部、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を8.0質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速 17m/s の条件で分散して塗工液1Cを得た。得られた塗工液1Cの粘度（ η_b ）及びTI値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は $2,370\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、TI値は3.3であった。また、得られた塗工液1Cの分散度をヨシミツ精機社製の粒ゲージを用いて測定した。その結果、粒度は $31\mu\text{m}$ であった。

塗工液1Cを東レエンジニアリング社製の両面ダイコーターを用いて、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面又は両面に塗工速度 1m/s の条件で塗工し、乾燥温度 120°C で乾燥して正極前駆体1（片面）及び正極前駆体1（両面）を得た。アルミニウム箔の片面に塗工液1Cを塗る際に、ダイの吐出圧を 55kPa とし、アルミニウム箔の両面に塗工液1Cを塗る際に、上面ダイの吐出圧を 55kPa とし、下面ダイの吐出圧を 60kPa とした。得られた正極前駆体1（片面）及び正極前駆体1（両面）を、ロールプレス機を用いて圧力 6kN/cm 、プレス部の表面温度 25°C の条件でプレスした。

正極前駆体C1（両面）の全厚を、小野計器社製膜厚計Linear Gauge Sensor GS-551を用いて、正極前駆体C1（両面）の任意の10か所で測定した。その後、正極前駆体C1（両面）の内の一方の面の正極活物質層を取り除き、再度厚みを測定した。その後、正極集電体上に残った正極活物質層を全て取り除き、アルミニウム箔の厚みを測定した。得ら

れた測定結果より、正極前駆体C₁（両面）の正極活物質層の膜厚を求めたところ、正極活物質層の上面は58 μm 、正極活物質層の下面は61 μm であり、上面を正極前駆体C_{y1}面、下面を正極前駆体C_{x1}面とした。

[0366] [活物質Eの調製]

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

この人造黒鉛300 gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点：50℃）30 gを入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法300 mm×300 mm×300 mm）内に設置した。これを窒素雰囲気下、1000℃まで12時間で昇温し、同温度で5時間保持することにより熱反応させ、活物質E（複合多孔質炭素材料E）を得た。得られた複合多孔質炭素材料Eを自然冷却により60℃まで冷却し、電気炉から取り出した。

得られた複合多孔質炭素材料Eについて、上記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は6.1 m^2/g 、平均粒子径は4.9 μm であった。また、複合多孔質炭素材料Eにおける、石炭系ピッチ由来の炭素質材料の活性炭に対する質量比率は2.0%であった。

[0367] <負極G1の製造>

複合多孔質炭素材料Eを負極活物質として用いて負極を製造した。

複合多孔質炭素材料Eを84質量部、アセチレンブラックを10質量部、及びPVdF（ポリフッ化ビニリデン）を6質量部、並びにNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、それをPRIMIX社製の薄膜旋回型高速ミキサーフィルミックスを用いて、周速17 m/sの条件で分散して塗工液1Aを得た。得られた塗工液1Aの粘度（ η_b ）及びTl値を東機産業社のE型粘度計TVE-35Hを用いて測定した。その結果、粘度（ η_b ）は2,520 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、Tl値は3.8であった。

塗工液 1 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さ $10\ \mu\text{m}$ の電解銅箔の両面に塗工速度 $2\ \text{m/s}$ の条件で塗工し、乾燥温度 $120\ ^\circ\text{C}$ で乾燥して負極 G1 を得た。銅箔の両面に塗工液 1 A を塗る際に、上面ダイの吐出圧を $45\ \text{kPa}$ とし、下面ダイの吐出圧を $50\ \text{kPa}$ とした。得られた負極 G1 を、ロールプレス機を用いて圧力 $5\ \text{kN/cm}$ 、プレス部の表面温度 $25\ ^\circ\text{C}$ の条件でプレスした。

プレスされた負極 G1 の全厚を、小野計器社製膜厚計 *Linear Gauge Sensor GS-551* を用いて、負極 G1 の任意の 10 か所で測定した。その後、負極 G1 の内の一方の面の負極活物質層を取り除き、再度厚みを測定した。その後、負極集電体上に残った負極活物質層を全て取り除き、銅箔の厚みを測定した。得られた測定結果より、負極 G1 の負極活物質層の膜厚を求めたところ、負極活物質層の上面は $32\ \mu\text{m}$ 、負極活物質層の下面は $35\ \mu\text{m}$ であり、上面を負極 A_{y1} 面、下面を負極 A_{x1} 面とした。

[0368] [負極単位重量当たり容量の測定]

得られた負極 G1 を $1.4\ \text{cm} \times 2.0\ \text{cm}$ ($2.8\ \text{cm}^2$) の大きさに 1 枚切り出し、銅箔の両面に塗工された負極活物質層の片方の層をスパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて除去して作用極とした。対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の体積比 1 : 1 混合溶媒に、 LiPF_6 を $1.0\ \text{mol/L}$ の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で電気化学セルを作製した。

得られた電気化学セルについて、東洋システム社製の充放電装置 (TOSC AT-3100U) を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

電気化学セルに対して、温度 $25\ ^\circ\text{C}$ において、電流値 $0.5\ \text{mA/cm}^2$ で電圧値が $0.01\ \text{V}$ になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が $0.01\ \text{mA/cm}^2$ になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、 $0.74\ \text{mAh}$ であり、負極 G1 の単位質量当たりの容量 (リチウムイオンのドーパ量) は 54

5 mA h / g であった。

[0369] <電解液の調製>

有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝33：67（体積比）の混合溶媒を用い、全電解液に対してLiN（SO₂F）₂及びLiPF₆の濃度比が75：25（モル比）であり、かつLiN（SO₂F）₂及びLiPF₆の濃度の和が1.2 mol / Lとなるようにそれぞれの電解質塩を溶解して非水系電解液1を得た。非水系電解液1におけるLiN（SO₂F）₂及びLiPF₆の濃度は、それぞれ、0.9 mol / L及び0.3 mol / Lであった。

[0370] <非水系リチウム蓄電素子の作製>

得られた正極前駆体C1を、正極活物質層が10.0 cm × 10.0 cm（100 cm²）の大きさになるよう、正極前駆体C1（片面）を2枚、正極前駆体C1（両面）を19枚切り出した。続いて負極G1を、負極活物質層が10.1 cm × 10.1 cm（102 cm²）の大きさになるよう20枚切り出した。また、10.3 cm × 10.3 cm（106 cm²）のポリエチレン製のセパレータ（旭化成株式会社製、厚み10 μm）を40枚用意した。これらを、最外層が正極前駆体C1（片面）になり、正極前駆体Cx1面と負極Ax1面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体Cy1面と負極Ay1面がセパレータを挟んで対向するように、正極前駆体C1（片面）、セパレータ、負極G1、セパレータ、正極前駆体C1（両面）の順に積層し、電極積層体を得た。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、逆止弁付きのガス抜き弁を設置したアルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。

アルミラミネート包材の中に収納された電極積層体に、大気圧下、温度25℃、露点－40℃以下のドライエア環境下にて、非水系電解液1を約70 g 注入した。続いて、これを減圧チャンバーの中に入れ、大気圧から－87 kPaまで減圧した後、大気圧に戻し、5分間静置した。その後、大気圧から－87 kPaまで減圧した後、大気圧に戻す工程を4回繰り返したのち

、15分間静置した。さらに、大気圧から -91 kPa まで減圧した後、大気圧に戻した。同様に減圧し、大気圧に戻す工程を合計7回繰り返した（大気圧から、それぞれ -95 、 -96 、 -97 、 -81 、 -97 、 -97 、 -97 kPa まで減圧した）。以上の工程により、非水系電解液1を電極積層体に含ませた。

その後、非水系電解液1を含浸させた電極積層体を減圧シール機に入れ、 -95 kPa に減圧した状態で、 180°C で10秒間、 0.1 MPa の圧力でシールすることによりアルミラミネート包材を封止した。

[0371] [リチウムドープ工程]

得られた電極積層体を、温度 25°C 、露点 -60°C 、酸素濃度 1 ppm のアルゴンボックス内に入れた。アルミラミネート包材の余剰部を切断して開封し、松定プレシジョン社製の電源（P4LT18-0.2）を用いて、電流値 100 mA で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を72時間継続する手法により初期充電を行い、負極にリチウムドープを行った。リチウムドープ終了後、富士インパルス社製のヒートシール機（FA-300）を用いてアルミラミネートを封止した。

[0372] [エージング工程]

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

[0373] [ガス抜き工程]

エージング後の電極積層体を、温度 25°C 、露点 -40°C のドライエアー環境下でアルミラミネート包材の一部を開封した。続いて、減圧チャンバーの中に電極積層体を入れ、ダイヤフラムポンプ（KNF社製、N816.3KT.45.18）を用いて大気圧から -80 kPa まで3分間かけて減圧した後、3分間かけて大気圧に戻す工程を合計3回繰り返した。その後、減圧シール機に電極積層体を入れ、 -90 kPa に減圧した後、 200°C で1

0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、非水系リチウム蓄電素子を作製した。以上の工程により、非水系リチウム蓄電素子を3個作製した。

[0374] <非水系リチウム蓄電素子の評価>

得られた非水系リチウム蓄電素子の内の1個について、静電容量測定、内部抵抗測定、高温保存試験を実施例1と同様にして行った。評価結果を表17に示す。

[0375] [過充電試験]

前記工程で得られた残りの非水系リチウム蓄電素子の1個について、負極端子、正極端子、及び外装体の中央部に熱電対を貼り付け、25℃に設定した防爆仕様の恒温槽内で、高砂製作所製の電源(ELZ-175)を用いて、20℃(16A)の電流値で4.0Vに到達するまで定電流充電し、次いで、4.0Vの定電圧を印加する定電圧充電を10分間行った。その後、設定電圧を8.0Vとし、20℃(16A)の電流値で3分間充電を継続した。この時の過充電試験中の電圧及び温度のサンプリング時間を1秒間隔とした。過充電試験時の負極端子部の最大到達温度は43℃であり、過充電試験後の非水系リチウム蓄電素子の状態は開裂であった。

[0376] [C_{x1} 、 C_{y1} 、 C_{x2} 、 C_{y2} 、 A_{x1} 、 A_{y1} の算出]

得られた残りの非水系リチウム蓄電素子を電圧2.9Vに調整し、露点温度-72℃のアルゴンボックス中で解体し、上述の方法に従い、数式(4)、数式(5)、及び数式(6)より C_{x1} 、 C_{y1} 、 C_{x2} 、 C_{y2} 、 A_{x1} 、 A_{y1} を算出した。

[0377] [顕微ラマン分光測定]

前記非水系リチウム蓄電素子を解体して得た電極積層体から正極を10cm×10cmの大きさに切り出した。得られた正極を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、上記と同様の方法に

て10分間洗浄した。洗浄された正極をアルゴンボックスから取り出し、真空乾燥機（ヤマト科学製、DP33）を用いて、温度25℃、圧力1kPaの条件にて20時間乾燥し、正極試料1を得た。

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

[0378] （測定）

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

[0379] （炭酸イオンマッピングの面積S_x及びS_yの算出）

炭酸イオンマッピングの面積S_x及びS_yを以下のように算出した。試料S_xの表面の各測定位置で得られた2700点のラマンスペクトルにおいて1071、1104cm⁻¹の位置で直線のベースラインを設定し、ベースラインよりも高い部分の面積を正に、低い部分の面積を負として面積（a）のマッピングデータを作成した。続いて、面積（a）の最大値から最小値を100個の区間数に分割してヒストグラムAを作成し、最大度数を与える面積値より負側の部分について、ガウス関数を用いて、最小二乗法でフィッティングすることで、ノイズ成分をガウス関数Bで近似した。元のヒストグラムAか

らこのフィッティングしたガウス関数Bを引いた差分を CO_3^{2-} のピーク面積のヒストグラムCとした。このヒストグラムCにおいて、最大頻度を与える面積(b)以上の累積頻度を CO_3^{2-} イオンのマッピング度数を求めたところ、142であった。これを全体の度数2700で除することによって、炭酸イオンマッピングの面積 S_x を算出したところ、 $S_x = 5.3\%$ であった。同様に試料 S_y の炭酸イオンマッピングの面積 S_y を算出したところ、 $S_y = 4.2\%$ であった。

[0380] $[C_{y3}$ 及び A_{y3} の算出]

A rボックス中で大気非暴露を維持した状態のまま、残りの正極試料1を $10\text{cm} \times 5\text{cm}$ の大きさに切断し、スパチュラ、ブラシ、又は刷毛を用いて C_x 面の正極活物質層を取り除いた。得られた正極試料1を30gのジエチルカーボネート溶媒で10分間洗浄し、大気非暴露を維持した状態のまま、サイドボックス中で真空乾燥させた。乾燥後の正極電極体を、大気非暴露を維持した状態でサイドボックスからA rボックスに移し、実施例1と同様にして正極活物質層の解析を行い、 C_y 面に含まれる $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ の濃度 C_{y3} を求めた。同様の方法で C_y 面と対向する負極活物質層中に含まれる $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ の濃度 A_{y3} も算出した。結果を表16に示す。

[0381] <実施例133>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0382] <実施例134>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

作製した。

[0383] <実施例 1 3 5>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A で電圧 4 . 6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4 . 6 V 定電圧充電を 7 2 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 1 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0384] <実施例 1 3 6>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A で電圧 4 . 6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4 . 6 V 定電圧充電を 3 6 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 1 3 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0385] <実施例 1 3 7>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A で電圧 4 . 6 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4 . 6 V 定電圧充電を 1 2 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 1 3 5 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0386] <実施例 1 3 8>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A で電圧 4 . 3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4 . 3 V 定電圧充電を 7 2 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 1 3 2 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0387] <実施例 1 3 9>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 1 0 0 m A で電圧 4 . 3 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて

4. 3 V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例138と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0388] <実施例140>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.3Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.3V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例138と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0389] <実施例141>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を56.5kPaとして正極前駆体C2（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を56.5kPaとし、下面ダイの吐出圧を58.5kPaとして正極前駆体C2（両面）を作製したこと以外は、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0390] <実施例142>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例141と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0391] <実施例143>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例141と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0392] <実施例144>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を52.5 kPaとして正極前駆体C3（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を52.5 kPaとし、下面ダイの吐出圧を62.5 kPaとして正極前駆体C3（両面）を作製したこと以外は、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0393] <実施例145>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を50 kPaとして正極前駆体C4（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を50 kPaとし、下面ダイの吐出圧を65 kPaとして正極前駆体C4（両面）を作製したこと以外は、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0394] <実施例146>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100 mAで電圧4.5 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5 V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例145と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0395] <実施例147>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100 mAで電圧4.5 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5 V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例145と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0396] <実施例148>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を46.5 kPaとし、下面ダイの吐出圧を48.5 kPaとして負極G2を作製したこと以外は、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0397] <実施例149>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例148と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0398] <実施例150>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例148と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0399] <実施例151>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を40kPaとし、下面ダイの吐出圧を55kPaとして負極G3を作製したこと以外は、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0400] <実施例152>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例151と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0401] <実施例153>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例151と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0402] <実施例154>

正極前駆体C2（片面）、正極前駆体C2（両面）、及び負極G2を用いたこと以外は実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0403] <実施例155>

正極前駆体C4（片面）、正極前駆体C4（両面）、及び負極G3を用いたこと以外は実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

<実施例156>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を36時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例155と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0404] <実施例157>

リチウムドープ工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値100mAで電圧4.5Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.5V定電圧充電を12時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例155と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0405] <比較例55>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を57.5kPaとして正極前駆体C5（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を57.5kPaとし、下面ダイの吐出圧を57.5kPaとして正極前駆体C5（両面）を作製した。該電極を用いた電極積層体のリチウムドープ工程の初期充電において、電流値100mAで電圧4.2Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2V定電圧充電を3時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例132と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0406] <比較例56>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を47.5kPaとし、下面ダイの吐出圧

を47.5 kPaとして負極G4を作製した。該電極を用いた電極積層体のリチウムドーピング工程の初期充電において、電流値100 mAで電圧4.2 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2 V定電圧充電を3時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例132と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0407] <比較例57>

正極前駆体（片面）塗工時の上面ダイの吐出圧を45 kPaとして正極前駆体C6（片面）を作製し、正極前駆体（両面）塗工時の上面ダイの吐出圧を45 kPaとし、下面ダイの吐出圧を70 kPaとして正極前駆体C6（両面）を作製した。該電極を用いた電極積層体のリチウムドーピング工程の初期充電において、電流値100 mAで電圧4.2 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2 V定電圧充電を3時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例132と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0408] <比較例58>

負極塗工時の上面ダイの吐出圧を35 kPaとし、下面ダイの吐出圧を60 kPaとして負極G5を作製した。該電極を用いた電極積層体のリチウムドーピング工程の初期充電において、電流値100 mAで電圧4.2 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2 V定電圧充電を3時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例132と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0409] <比較例59>

正極前駆体C6（片面）、正極前駆体C6（両面）、及び負極G5を用いた電極積層体のリチウムドーピング工程の初期充電において、電流値100 mAで電圧4.2 Vに到達するまで定電流充電を行った後、続けて4.2 V定電圧充電を3時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例132と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0410] <比較例 6 0>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 59 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0411] <比較例 6 1>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 59 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0412] <比較例 6 2>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 12 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 59 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0413] <比較例 6 3>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 5.0 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 5.0 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 59 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0414] <比較例 6 4>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 5.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 5.1 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドーピング

を行ったこと以外は比較例 5 9 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0415] <比較例 6 5>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 5.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 5.2 V 定電圧充電を 72 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 5 9 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0416] <比較例 6 6>

正極前駆体 C_{x1} 面と負極 A_{y1} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向するように電極積層体を作製し、リチウムドーピング工程の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 3 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 1 3 2 と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0417] <比較例 6 7>

正極前駆体 C4（片面）、正極前駆体 C4（両面）、及び負極 G3 を用いた電極積層体のリチウムドーピング工程の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.2 V 定電圧充電を 3 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は比較例 6 6 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0418] 実施例 1 3 2 ～ 1 5 7、比較例 5 5 ～ 6 7 の評価結果を表 1 6 及び 1 7 に示す。

[0419]

[表16]

	C_{x1} (g/m ²)	C_{y1} (g/m ²)	C_{x2} (g/m ²)	C_{y2} (g/m ²)	A_{x1} (g/m ²)	A_{y1} (g/m ²)	C_{x1}/C_{y1}	A_{x1}/A_{y1}	C_{x2}/C_{y2}	顕微ラマン分光			C_{y3} (10 ⁻⁴ mol/g)	A_{y3} (10 ⁻⁴ mol/g)	C_{y3}/A_{y3}
										S_x (%)	S_y (%)	S_x/S_y			
実施例132	28.3	26.6	4.2	3.5	26.0	23.5	1.06	1.11	1.20	5.3	4.2	1.26	89.8	50.3	1.8
実施例133	28.4	26.5	8.5	7.4	26.0	23.5	1.07	1.11	1.15	10.0	8.5	1.18	44.1	37.9	1.2
実施例134	28.6	26.4	13.5	12.7	25.9	23.6	1.08	1.10	1.06	26.3	25.7	1.02	24.0	36.9	0.7
実施例135	28.5	26.5	1.5	1.1	25.9	23.6	1.08	1.10	1.36	1.6	1.2	1.33	272.8	42.7	6.4
実施例136	28.5	26.5	3.8	3.4	25.9	23.5	1.08	1.10	1.12	2.1	1.8	1.17	200.5	21.4	9.4
実施例137	28.4	26.6	7.9	7.5	26.0	23.4	1.07	1.11	1.05	9.3	9.0	1.03	151.7	8.0	19.0
実施例138	28.4	26.4	8.5	6.8	25.9	23.6	1.08	1.10	1.25	11.2	9.2	1.22	35.9	40.5	0.9
実施例139	28.5	26.6	12.5	11.2	26.0	23.6	1.07	1.10	1.12	20.3	17.8	1.14	9.4	20.2	0.5
実施例140	28.5	26.5	16.8	16.3	25.9	23.5	1.08	1.10	1.03	38.6	37.1	1.04	2.4	10.4	0.2
実施例141	28.0	27.2	4.0	3.7	26.0	23.4	1.03	1.11	1.08	2.1	2.0	1.05	94.0	39.9	2.4
実施例142	28.0	27.1	8.2	7.8	25.9	23.5	1.03	1.10	1.05	8.6	8.1	1.06	42.0	35.3	1.2
実施例143	27.9	27.1	13.2	12.8	25.9	23.6	1.03	1.10	1.03	24.5	24.0	1.02	19.0	35.3	0.5
実施例144	30.4	24.5	5.2	3.1	26.0	23.4	1.24	1.11	1.68	4.6	2.8	1.64	84.2	40.2	2.1
実施例145	31.5	23.6	5.7	3.0	25.9	23.5	1.33	1.10	1.90	5.8	3.0	1.93	77.7	38.9	2.0
実施例146	31.5	23.5	10.3	5.7	25.9	23.4	1.34	1.11	1.81	14.3	8.0	1.79	39.5	39.3	1.0
実施例147	31.4	23.6	14.5	7.9	26.1	23.5	1.33	1.11	1.84	28.4	15.6	1.82	16.2	53.4	0.3
実施例148	28.4	26.5	4.1	3.4	25.2	24.2	1.07	1.04	1.21	3.5	2.9	1.21	84.4	37.2	2.3
実施例149	28.5	26.5	8.6	7.2	25.3	24.3	1.08	1.04	1.19	11.3	9.6	1.18	43.4	28.7	1.5
実施例150	28.4	26.4	13.3	12.8	25.2	24.5	1.08	1.03	1.04	27.4	26.9	1.02	12.6	29.9	0.4
実施例151	28.4	26.5	4.2	3.4	28.5	21.4	1.07	1.33	1.24	3.1	2.5	1.24	79.5	46.4	1.7
実施例152	28.5	26.6	8.5	7.5	28.5	21.4	1.07	1.33	1.13	11.2	10.0	1.12	42.5	39.5	1.1
実施例153	28.5	26.6	13.5	12.6	28.6	21.5	1.07	1.33	1.07	27.3	25.7	1.06	12.6	35.5	0.4
実施例154	28.0	27.1	3.8	3.6	25.1	24.3	1.03	1.03	1.06	1.7	1.6	1.06	82.7	48.3	1.7
実施例155	31.5	23.5	5.4	3.0	28.5	21.5	1.34	1.33	1.80	4.5	2.5	1.80	77.8	42.8	1.8
実施例156	31.4	23.6	10.4	5.7	28.6	21.6	1.33	1.32	1.82	17.5	9.3	1.88	36.2	34.8	1.0
実施例157	31.5	23.5	14.6	7.7	28.5	21.5	1.34	1.33	1.90	32.1	16.8	1.91	12.1	27.6	0.4
比較例55	27.6	27.4	25.8	26.0	25.9	23.4	1.01	1.11	0.99	48.6	51.0	0.95	1.3	3.6	0.4
比較例56	28.6	26.6	26.8	25.2	24.8	24.6	1.08	1.01	1.06	56.8	54.4	1.04	1.1	3.8	0.3
比較例57	31.8	23.1	36.4	17.6	25.9	23.5	1.38	1.10	2.07	84.4	38.4	2.20	1.0	3.2	0.3
比較例58	28.5	26.5	27.4	25.6	28.9	21.1	1.08	1.37	1.07	58.6	52.0	1.13	0.9	3.6	0.3
比較例59	31.8	23.0	36.8	17.4	28.9	21.1	1.38	1.37	2.11	86.0	41.4	2.08	1.2	3.7	0.3
比較例60	31.8	23.1	20.2	14.5	29.0	21.1	1.38	1.37	1.39	46.4	34.3	1.35	1.2	21.2	0.06
比較例61	31.9	23.0	21.2	15.1	28.9	20.9	1.39	1.38	1.40	48.9	33.8	1.45	0.8	17.7	0.05
比較例62	31.8	23.1	22.1	15.6	28.9	21.1	1.38	1.37	1.42	50.2	35.8	1.40	0.6	13.2	0.05
比較例63	31.9	23.1	0.8	0.5	29.0	20.9	1.38	1.39	1.60	0.5	0.3	1.67	315.0	76.5	4.1
比較例64	31.9	23.0	0.6	0.4	28.9	21.0	1.39	1.38	1.50	0.5	0.3	1.67	345.0	78.4	4.4
比較例65	31.8	23.0	0.4	0.2	28.9	21.1	1.38	1.37	2.00	0.4	0.2	2.00	367.0	81.2	4.5
比較例66	28.5	26.5	27.0	25.0	23.4	25.9	1.08	0.90	1.08	46.0	42.2	1.09	1.0	3.6	0.3
比較例67	31.4	23.6	28.8	16.0	21.6	28.5	1.33	0.76	1.80	54.0	30.2	1.79	1.1	3.5	0.3

[0420]

[表17]

	初期特性		高温保存試験	過充電試験	
	Fa (F)	Ra (mΩ)	B (10 ⁻³ cc/F)	最高温度 (°C)	状態
実施例132	1753	0.56	1.76	43	開裂
実施例133	1720	0.55	2.12	40	開裂
実施例134	1824	0.59	2.32	45	開裂
実施例135	1731	0.56	1.56	43	開裂
実施例136	1720	0.54	1.89	40	開裂
実施例137	1797	0.58	2.32	44	開裂
実施例138	1819	0.59	1.89	45	開裂
実施例139	1670	0.54	2.32	40	開裂
実施例140	1697	0.55	2.43	41	開裂
実施例141	1848	0.57	2.54	44	開裂
実施例142	1804	0.56	2.34	41	開裂
実施例143	1865	0.58	2.65	43	開裂
実施例144	1615	0.57	1.78	43	開裂
実施例145	1573	0.55	2.12	41	開裂
実施例146	1496	0.57	2.43	43	開裂
実施例147	1535	0.55	2.43	43	開裂
実施例148	1791	0.57	1.98	45	開裂
実施例149	1802	0.58	2.43	40	開裂
実施例150	1766	0.57	2.67	41	開裂
実施例151	1738	0.56	2.00	44	開裂
実施例152	1790	0.58	2.40	41	開裂
実施例153	1773	0.57	2.79	43	開裂
実施例154	1841	0.57	1.67	43	開裂
実施例155	1526	0.55	1.90	41	開裂
実施例156	1496	0.53	2.38	43	開裂
実施例157	1451	0.56	2.76	43	開裂
比較例55	1228	0.77	6.50	98	開裂
比較例56	1220	0.75	4.34	85	破裂
比較例57	808	0.68	4.13	85	開裂
比較例58	1060	0.68	4.34	85	開裂
比較例59	808	0.75	4.43	103	開裂
比較例60	976	0.83	6.87	75	開裂
比較例61	874	0.86	7.98	69	開裂
比較例62	768	0.92	9.54	72	開裂
比較例63	1177	0.93	4.56	74	開裂
比較例64	1145	1.01	5.87	78	開裂
比較例65	1081	1.13	7.98	72	開裂
比較例66	1188	0.72	3.72	163	破裂
比較例67	780	0.75	4.32	181	破裂

[0421] <実施例158>

<正極前駆体D1の製造>

前記第一の実施形態で用いた活性炭Aを用いたこと以外は実施例132と同様の方法で正極前駆体D1（片面）及び正極前駆体D1（両面）を作製した。このとき、正極活物質層の上面の膜厚は55 μm、正極活物質層の下面の膜厚は58 μmであり、上面を正極前駆体C_{y2}面、下面を正極前駆体C_{x2}面とした。

[0422] [活物質Fの調製]

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

このヤシ殻活性炭 300 g をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： 50°C ） 540 g を入れたステンレス製バットの上に置き、両者を電気炉（炉内有効寸法 $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ ）内に設置した。これを窒素雰囲気下、 600°C まで8時間で昇温し、同温度で4時間保持することにより熱反応させ、複合多孔質炭素材料Fを得た。得られた複合多孔質炭素材料Fを自然冷却により 60°C まで冷却した後、電気炉から取り出した。

得られた複合多孔質炭素材料Fについて、上記と同様の方法でBET比表面積及び細孔分布を測定した。その結果、BET比表面積は $262\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ孔量（ V_{m1} ）は 0.186 cc/g 、マイクロ孔量（ V_{m2} ）は 0.082 cc/g 、 $V_{m1}/V_{m2}=2.27$ であった。また、複合多孔質炭素材料Fにおいて、石炭系ピッチ由来の炭素質材料の活性炭に対する質量比率は 78% であった。

[0423] <負極H1の製造>

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

[0424] [負極単位重量当たり容量の測定]

得られた負極6を $1.4\text{ cm}\times 2.0\text{ cm}$ （ 2.8 cm^2 ）の大きさに1枚切り出し、銅箔の両面に塗工された負極活物質層の片方の層をスパチュラ、ブラシ、刷毛を用いて除去して作用極とした。対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用い、電解液としてエチレンカーボネート（EC）とエチ

ルメチルカーボネート（EMC）の体積比 1 : 1 混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 . 0 mol / L の濃度で溶解させた非水系溶液を用いて、アルゴンボックス中で電気化学セルを作製した。

得られた電気化学セルについて、東洋システム社製の充放電装置（TOSC AT-3100U）を用いて、以下の手順で初期充電容量を測定した。

電気化学セルに対して、温度 25℃において、電流値 0.5 mA / cm^2 で電圧値が 0.01 V になるまで定電流充電を行った後、更に電流値が 0.01 mA / cm^2 になるまで定電圧充電を行った。この定電流充電及び定電圧充電の時の充電容量を初回充電容量として評価したところ、1.6 mAh であり、負極 6 の単位質量当たりの容量（リチウムイオンのドーパ量）は 1460 mAh / g であった。

[0425] <非水系リチウム蓄電素子の作製及び評価>

正極前駆体 D1（片面）、正極前駆体 D1（両面）、及び負極 H1 を用い、正極前駆体 C_{x2} 面と負極 A_{x2} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y2} 面と負極 A_{y2} 面がセパレータを挟んで対向するように、正極前駆体 D1（片面）、セパレータ、負極 H1、セパレータ、正極前駆体 D1（両面）の順に積層し、電極積層体を作製したこと以外は実施例 132 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製し、評価した。

[0426] <実施例 159>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を 36 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 158 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0427] <実施例 160>

リチウムドーピング工程の非水系リチウム蓄電素子の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.5 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.5 V 定電圧充電を 12 時間継続することにより、負極にリチウムドーピング

を行ったこと以外は実施例 1 5 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0428] <実施例 1 6 1>

炭酸リチウムの代わりに酸化リチウムを用いたこと以外は実施例 1 5 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0429] <実施例 1 6 2>

炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウムを用いたこと以外は実施例 1 5 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0430] <比較例 6 8>

正極前駆体 C_{x2} 面と負極 A_{y2} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向するように電極積層体を作製し、リチウムドープ工程の初期充電において、電流値 1 0 0 m A で電圧 4 . 2 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4 . 2 V 定電圧充電を 3 時間継続することにより、負極にリチウムドープを行ったこと以外は実施例 1 5 8 と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0431] <比較例 6 9>

炭酸リチウムの代わりに酸化リチウムを用いたこと以外は比較例 6 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0432] <比較例 7 0>

炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウムを用いたこと以外は比較例 6 8 と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製した。

[0433] <実施例 1 6 3>

正極前駆体 C 1 (両面) を 1 2 . 0 c m × 2 1 0 . 0 c m の大きさに切断し (正極活物質層の大きさが 1 0 . 0 c m × 2 1 0 . 0 c m、正極集電体上に正極活物質層が塗工されていない正極未塗工部が 2 . 0 c m × 2 1 0 . 0 c m である。)、負極 G 1 を 1 2 . 1 × 2 2 0 . 0 c m の大きさに切断し (負極活物質層の大きさが 1 0 . 1 c m × 2 2 0 . 0 c m、負極集電体上に負極活物質層が塗工されていない負極未塗工部が 2 . 0 c m × 2 2 0 . 0 c m であ

る。）、切り出された正極前駆体及び負極をポリエチレン製のセパレータ（旭化成株式会社製、厚み $10\mu\text{m}$ ）を介して捲回し、電極積層体を作製した。このとき、正極前駆体 C_{x1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{y1} 面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回した。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、アルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。その後、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製し、評価した。

[0434] <実施例164>

正極前駆体D1（両面）を $12.0\text{cm} \times 210.0\text{cm}$ の大きさに切断し（正極活物質層の大きさが $10.0\text{cm} \times 210.0\text{cm}$ 、正極集電体上に正極活物質層が塗工されていない正極未塗工部が $2.0\text{cm} \times 210.0\text{cm}$ である。）、負極H1を $12.1 \times 220.0\text{cm}$ の大きさに切断し（負極活物質層の大きさが $10.1\text{cm} \times 220.0\text{cm}$ 、負極集電体上に負極活物質層が塗工されていない負極未塗工部が $2.0\text{cm} \times 220.0\text{cm}$ である。）、切り出された正極前駆体及び負極をポリエチレン製のセパレータ（旭化成株式会社製、厚み $10\mu\text{m}$ ）を介して捲回し、電極積層体を作製した。このとき、正極前駆体 C_{x2} 面と負極 A_{x2} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y2} 面と負極 A_{y2} 面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回した。得られた電極積層体に正極端子及び負極端子を超音波溶接し、アルミラミネート包材で形成された容器に入れ、電極端子部を含む3辺をヒートシールによりシールした。その後、実施例132と同様の方法で非水系リチウム蓄電素子を作製し、評価した。

[0435] <比較例71>

正極前駆体 C_{x1} 面と負極 A_{y1} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y1} 面と負極 A_{x1} 面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回した。該電極積層体のリチウムドープ工程の初期充電において、電流値 100mA で電圧 4.1V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて $4.$

1 V 定電圧充電を 3 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 163 と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0436] <比較例 72>

正極前駆体 C_{x2} 面と負極 A_{y2} 面がセパレータを挟んで対向し、正極前駆体 C_{y2} 面と負極 A_{x2} 面がセパレータを挟んで対向するようにして楕円形状に捲回した。該電極積層体のリチウムドーピング工程の初期充電において、電流値 100 mA で電圧 4.1 V に到達するまで定電流充電を行った後、続けて 4.1 V 定電圧充電を 3 時間継続することにより、負極にリチウムドーピングを行ったこと以外は実施例 164 と同様に非水系リチウム蓄電素子を作製し、各種評価を行った。

[0437] 実施例 158～164、比較例 68～72 の評価結果を表 18 及び 19 に示す。

[0438]

[表18]

	リチウム 化合物	C_{x1} (g/m^2)	C_{y1} (g/m^2)	C_{x2} (g/m^2)	C_{y2} (g/m^2)	A_{y1} (g/m^2)	A_{y1} (g/m^2)	C_{x1}/C_{y1}	A_{x1}/A_{y1}	C_{x2}/C_{y2}	顕微ラマン分光		C_{y3} ($10^{-4}\text{mol}/\text{g}$)	A_{y3} ($10^{-4}\text{mol}/\text{g}$)	C_{y3}/A_{y3}
											$S_x(\%)$	$S_y(\%)$			
実施例158	Li_2CO_3	30.5	28.6	5.2	4.1	28.0	25.5	1.07	1.10	1.27	7.2	6.5	75.6	105.0	0.72
実施例159	Li_2CO_3	30.5	28.6	9.6	7.8	27.9	25.5	1.07	1.09	1.23	15.6	9.4	46.5	101.0	0.46
実施例160	Li_2CO_3	30.4	28.7	14.0	13.1	28.0	25.4	1.06	1.10	1.07	30.0	22.4	25.6	97.4	0.26
実施例161	Li_2O	30.5	28.7	5.5	4.1	28.0	25.6	1.06	1.09	1.34	7.6	4.5	88.7	101.0	0.88
実施例162	LiOH	30.6	28.6	5.6	4.2	27.9	25.5	1.07	1.09	1.33	7.7	5.4	85.7	112.0	0.77
比較例68	Li_2CO_3	30.6	28.5	28.2	26.0	25.4	28.0	1.07	0.91	1.08	62.2	49.0	1.2	9.7	0.12
比較例69	Li_2O	30.5	28.6	12.3	9.2	25.4	28.0	1.07	0.91	1.34	17.2	12.3	1.5	8.8	0.17
比較例70	LiOH	30.5	28.5	11.9	9.2	25.5	27.9	1.07	0.91	1.29	16.7	12.1	1.5	9.1	0.16
実施例163	Li_2CO_3	30.4	28.5	4.6	3.5	26.0	23.5	1.07	1.11	1.31	6.7	4.5	85.0	80.4	1.06
実施例164	Li_2CO_3	30.5	28.7	5.2	4.1	27.9	25.5	1.06	1.09	1.27	7.8	5.7	83.4	110.0	0.76
比較例71	Li_2CO_3	30.5	28.6	10.6	8.3	23.4	26.0	1.07	0.90	1.28	15.0	11.5	1.4	5.8	0.24
比較例72	Li_2CO_3	30.6	28.5	12.0	9.7	25.5	28.0	1.07	0.91	1.24	17.7	12.9	1.4	6.9	0.20

[0439]

[表19]

	初期特性		高温保存試験	過充電試験	
	Fa (F)	Ra (mΩ)	B (10 ⁻³ cc/F)	最高温度 (°C)	状態
実施例158	1354	0.55	2.32	42	開裂
実施例159	1334	0.56	2.68	42	開裂
実施例160	1330	0.58	2.85	44	開裂
実施例161	1365	0.59	2.40	46	開裂
実施例162	1328	0.54	2.35	41	開裂
比較例68	795	0.72	4.31	177	破裂
比較例69	819	0.73	3.30	165	破裂
比較例70	808	0.74	3.57	177	破裂
実施例163	1768	0.56	1.89	40	開裂
実施例164	1312	0.56	2.35	45	開裂
比較例71	1063	0.77	3.17	182	破裂
比較例72	750	0.81	3.92	175	破裂

[0440] 表16～19に示される評価結果から、 C_{x1}/C_{y1} が本発明の構成範囲である、1.02以上1.35以下であり、 A_{x1}/A_{y1} が1.02以上1.35以下である場合に、過充電の際に正極活物質層中に含まれるリチウム化合物が徐々に分解してガス発生し、外装体を穏やかな条件で開裂させることができるために温度上昇を抑制することができたと考えられる。

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

産業上の利用可能性

[0441] 本発明の非水系リチウム蓄電素子は、複数個の非水系リチウム蓄電素子を直列、又は並列に接続して蓄電モジュールを作ることができる。本発明の非水系リチウム蓄電素子及び前記蓄電モジュールは、高負荷充放電サイクル特性が求められる自動車のハイブリット駆動システムの電力回生システム、太陽光発電や風力発電等の自然発電やマイクログリッド等における電力負荷平準化システム、工場の生産設備等における無停電電源システム、マイクロ波送電や電解共鳴等の電圧変動の平準化及びエネルギーの蓄電を目的とした非接触給電システム、振動発電等で発電した電力の利用を目的としたエネルギー

ハーベストシステムに好適に利用できる。

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

符号の説明

[0442]	1	正極活物質層 C _x 面
	2	正極活物質層 C _y 面
	3	正極集電体
	4	負極活物質層 A _x 面
	5	負極活物質層 A _y 面
	6	負極集電体
	7	セパレータ
	8	電極積層体
	9	外装体

請求の範囲

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

前記負極が、負極集電体と、前記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、かつ前記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、さらに、

前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、前記正極活物質を含む正極活物質層とを有し、かつ前記正極活物質は活性炭を含み、そして、

前記正極活物質層が、下記式(1)～(3)から選択される1種以上の化合物を前記正極物質層の単位質量当たり $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、非水系リチウム型蓄電素子。

[化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、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に —(COO)_n (ここで、 n は0又は1である。)である。}

[化2]



{式(2)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基であり、 R^2 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のモノ若しくはポリヒドロキシアルキ

ル基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 10 のモノ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、及びアリール基からなる群から選択された基であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-(COO)_n$ (ここで、 n は 0 又は 1 である。) である。
}

[化3]



(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 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群から選択された基であり、 X^1 、 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。}

[請求項2] 前記正極活物質層が、フッ化リチウムを前記正極物質層の単位質量当たり $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、請求項 1 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項3] 前記式 (1) ～ (3) の中から選択される化合物の、
前記正極活物質層の単位質量当たりの含有量を A、前記負極物質層の単位質量当たりの含有量を B、
としたとき、 $0.20 \leq A/B \leq 20.0$ 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4] 前記正極活物質層が活物質以外のリチウム化合物を含み、前記活物質層中のリチウム量が、固体 ^7Li - NMR スペクトルの $-40 \text{ ppm} \sim 40 \text{ ppm}$ に現れるピークの面積より計算され、前記リチウム量

が、 $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上 $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項5] 前記セパレータ表面の、XPS（X線光電子分光法）測定で得られる原子の相対元素濃度から計算される、フッ素原子（atomic%）を炭素原子（atomic%）で除した値が、 5.0×10^{-3} 以上 200×10^{-3} 以下であり、

前記セパレータの表面のSEM観察において、セパレータ表面に粒子直径が 50 nm 以上 500 nm 以下の粒子状の物質が $1.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上 $30.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 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6] 前記セパレータの、前記負極に対向する側の面において、XPS（X線光電子分光法）測定で得られる原子の相対元素濃度から計算される、フッ素原子（atomic%）を炭素原子（atomic%）で除した値が、 10×10^{-3} 以上 100×10^{-3} 以下であり、

前記セパレータの、前記負極に対抗する側の面のSEM観察において、セパレータ表面に粒子直径が 50 nm 以上 500 nm 以下の粒子状の物質が $4.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上 $15.0 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下である、請求項5に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項7] 前記正極がリチウム化合物を含み、前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、及び酢酸リチウムからなる群から選択される1種以上であって、該リチウム化合物の平均粒子径を X_1 とするとき、 $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、正極活物質の平均粒子径を Y_1 とするとき、 $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ であり、さらに、 $X_1 < Y_1$ であり、そして、前記正極中に含まれるリチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の非水系リチウ

ム型蓄電素子。

- [請求項8] 前記正極活物質層が、下記式(4)で表される化合物を該正極物質層の単位質量当たり $2.70 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 130 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有する、請求項1、2、7のいずれか一項に記載の前記非水系リチウム型蓄電素子。

[化4]



- [請求項9] 前記正極集電体及び前記負極集電体が無孔状の金属箔である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

- [請求項10] 前記正極が活物質以外のリチウム化合物を少なくとも1つ含み、前記正極の無孔状の正極集電体の両面に前記活物質が塗布されており、

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

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

前記 C_y 面と対向する前記負極の一方の面(A_y 面)の負極活物質層の目付を A_{y1} (g/m^2)とし、もう片方の面(A_x 面)の負極活物質層の目付を A_{x1} (g/m^2)とするとき、 A_{x1}/A_{y1} が1.02以上1.35以下である、請求項1又は3に記載の非水系リチウム蓄電素子。

- [請求項11] 前記 C_x 面の面積当たりのリチウム化合物量を C_{x2} (g/m^2)とし、前記 C_y 面の面積当たりのリチウム化合物量を C_{y2} (g/m^2)とするとき、 C_{x2}/C_{y2} が1.02以上2.00以下である、請求

項 10 に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項12] 前記 C_x 面と前記 A_x 面が対向する、請求項 10 又は 11 に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項13] 前記 C_y 面に含有される前記式 (1) ~ (3) で表される化合物の含有量を C_{y3} (mol/g)、前記 A_y 面に含有される前記式 (1) ~ (3) で表される化合物の含有量を A_{y3} (mol/g) とするとき、 C_{y3}/A_{y3} が 0.2 以上 20.0 以下である、請求項 10 ~ 12 に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項14] 前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、又は酸化リチウム、又は水酸化リチウムである、請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項15] 前記リチウム化合物が炭酸リチウムであり、かつ、
前記 C_x 面及び C_y 面の顕微ラマン分光測定により得られるイメージング画像において、炭酸イオンマッピングの面積割合を $S_x\%$ 及び $S_y\%$ とするとき、 S_x 及び S_y は、それぞれ 1 以上 40 以下であり、かつ S_x/S_y が 1.00 以上 2.00 以下である、
請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウム蓄電素子。

[請求項16] 前記非水系電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも 1 種の有機溶媒を含有する請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項17] 前記非水系電解液が、 $LiPF_6$ または $LiBF_4$ のうち少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項18] 前記非水系電解液における $LiN(SO_2F)_2$ の濃度が、非水電解液の総量を基準として 0.3 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下

である、請求項1～9のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項19] 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 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量を V_1 (cc/g)、M P法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_2 (cc/g)とすると、 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ 、及び $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、請求項1～18のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項20] 前記正極活物質層に含まれる正極活物質が、B J H法により算出した直径20 Å以上500 Å以下の細孔に由来するメソ孔量 V_1 (cc/g)が $0.8 < V_1 \leq 2.5$ を満たし、M P法により算出した直径20 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_2 (cc/g)が $0.8 < V_2 \leq 3.0$ を満たし、かつ、B E T法により測定される比表面積が $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示す活性炭である、請求項1～18のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項21] 前記負極が負極活物質を含み、前記負極活物質のリチウムイオンのドーピング量が、単位質量当たり 530 mAh/g 以上 $2,500 \text{ mAh/g}$ 以下である、請求項1～20のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項22] 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、請求項1～21のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項23] 前記負極が負極活物質を含み、前記負極活物質のリチウムイオンのドーピング量が、単位質量当たり 50 mAh/g 以上 700 mAh/g 以下である、請求項1～20のいずれか一項に記載の非水系リチウム型

蓄電素子。

[請求項24] 前記負極活物質のBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～20、23のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項25] 前記負極活物質の平均粒子径が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～20、23、24のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項26] 請求項1～9のいずれか一項に記載の該非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧4Vでの初期の内部抵抗を R_a (Ω)、静電容量を F (F)、電力量を E (Wh)、電極積層体を収納している外装体の体積を V (L)、とした時、以下の(a)、(b)の要件：

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

(b) E/V が15以上50以下である、

を同時に満たすことを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項27] 請求項1～9、26のいずれか一項に記載の該非水系リチウム型蓄電素子において、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25℃における内部抵抗を R_b (Ω)とした時、以下の(c)～(d)：

(c) R_b/R_a が0.3以上3.0以下である、

(d) 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 $30 \times 10^{-3}\text{ cc}/F$ 以下である、

のすべてを同時に満たすことを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。

[請求項28] 請求項1～3、26のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧4Vでの初期の内部抵抗を R_a (Ω)、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25℃における内部抵抗を R_b (Ω)、並びに環境温度-30℃における内部

抵抗を R_c とした時、以下の (c) ~ (e) の要件：

(c) R_b / R_a が 0.3 以上 3.0 以下 である、

(d) 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、並びに

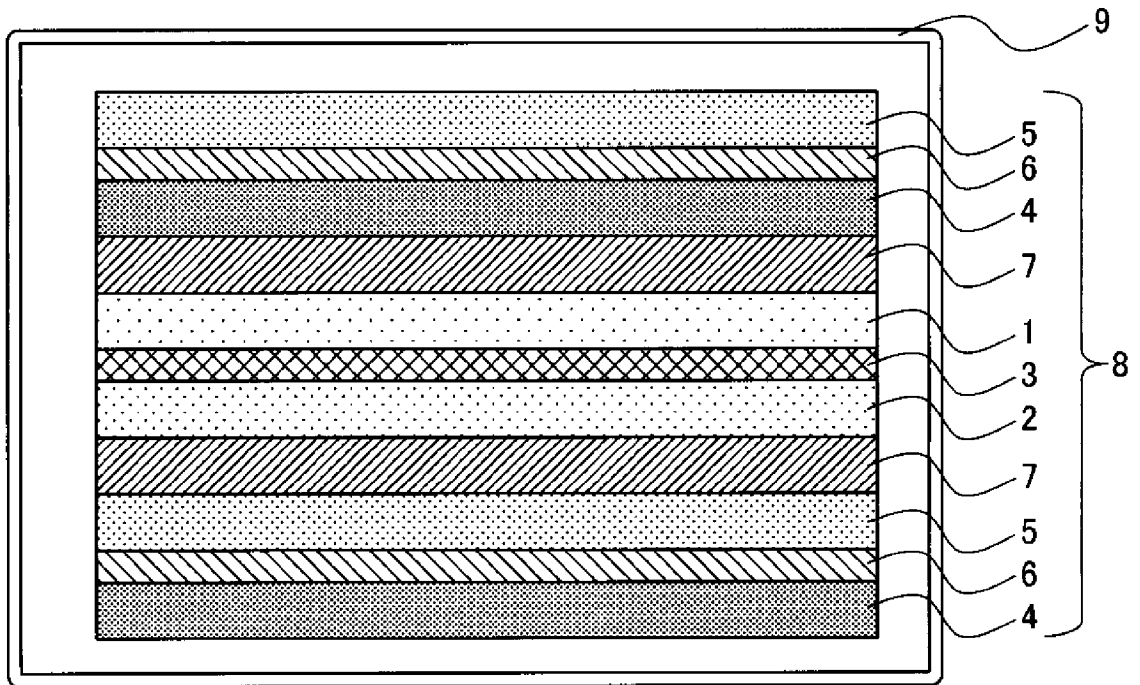
(e) R_c / R_a が 3.0 以下 である

のすべてを同時に満たすことを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子。

- [請求項29] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子を含む蓄電モジュール。
- [請求項30] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子又は請求項29の蓄電モジュールを含む電力回生システム。
- [請求項31] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子又は請求項29の蓄電モジュールを含む電力負荷平準化システム。
- [請求項32] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子又は請求項29の蓄電モジュールを含む無停電電源システム。
- [請求項33] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子又は請求項29の蓄電モジュールを含む非接触給電システム。
- [請求項34] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子又は請求項29の蓄電モジュールを含むエネルギーハーベストシステム。
- [請求項35] 請求項1～28の非水系リチウム蓄電素子又は請求項29の蓄電モジュールを含む蓄電システム。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/06(2013.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/26(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G11/06, H01G11/24, H01G11/26, H01G11/30, H01G11/50, H01G11/70, H01M4/1393, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-177263 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; paragraphs [0016], [0035] to [0037] (Family: none)	1-35
A	WO 2016/006632 A1 (Asahi Kasei Corp.), 14 January 2016 (14.01.2016), claims; examples & KR 10-2016-0146974 A & TW 201611395 A	1-35
A	JP 2014-022334 A (Asahi Kasei Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), claims (Family: none)	1-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April 2017 (05.04.17)

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

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-205827 A (Asahi Kasei Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims (Family: none)	1-35
A	JP 2016-004708 A (Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.), 12 January 2016 (12.01.2016), claims (Family: none)	1-35
A	JP 2015-207416 A (Toyota Motor Corp.), 19 November 2015 (19.11.2015), claims; examples & US 2015/0303519 A1 claims; examples & DE 102015103273 A & CN 105024077 A & KR 10-2015-0120870 A	1-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/06(2013.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/26(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/06, H01G11/24, H01G11/26, H01G11/30, H01G11/50, H01G11/70, H01M4/1393, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-177263 A (三洋電機株式会社) 2008.07.31, 特許請求の範囲, 段落 [0016], [0035] - [0037] (ファミリーなし)	1-35
A	WO 2016/006632 A1 (旭化成株式会社) 2016.01.14, 特許請求の範囲, 実施例 & KR 10-2016-0146974 A & TW 201611395 A	1-35
A	JP 2014-022334 A (旭化成株式会社) 2014.02.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-35

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

05.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 晃洋

5 D

3800

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-205827 A (旭化成株式会社) 2010.09.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2016-004708 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2016.01.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2015-207416 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.11.19, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2015/0303519 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & DE 102015103273 A & CN 105024077 A & KR 10-2015-0120870 A	1-35