

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196747 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/137 (2010.01) *H01G 11/06* (2013.01)
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013649
- (22) 国際出願日: 2020年3月26日(26.03.2020)
- (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 2019-059273 2019年3月26日(26.03.2019) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 矢野 雅也 (YANO Masaya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 武 弘義 (TAKE Hiroyoshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (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,

(54) Title: ENERGY STORAGE DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ENERGY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス及び蓄電デバイスの製造方法

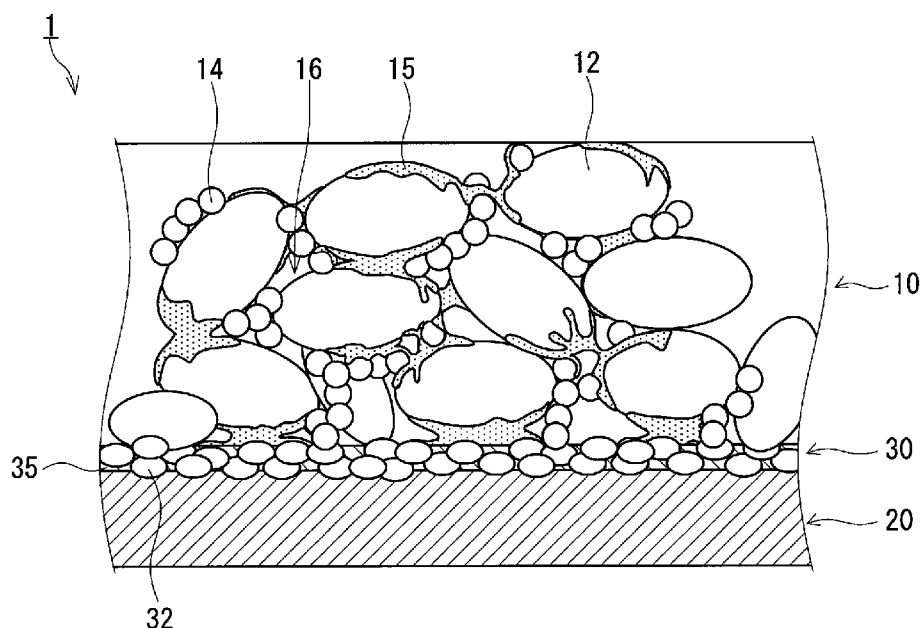


FIG. 1

(57) Abstract: This energy storage device 5 comprises a positive electrode 1. The positive electrode 1 includes an electrochemically active polymer 12. The polymer 12 has an oxidant and a reductant. The Raman spectrum of the polymer 12 obtained using a light source having an excitation wavelength of 514 nm when the voltage of the energy storage device 5 is 2.2 V satisfies the condition that the ratio of the local maximum of the intensity at 1450-1550 cm^{-1} relative to the local maximum of the intensity at 1300-1370 cm^{-1} is 4.0 or less. The Raman spectrum of the polymer 12 obtained using a light source having an excitation wavelength of 514 nm when the voltage of the

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, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

energy storage device 5 is 3.6 V satisfies the condition that the ratio of the local maximum of the intensity at 1560-1660 cm^{-1} relative to the local maximum of the intensity at 1300-1370 cm^{-1} is 2.8 or less.

(57) 要約: 蓄電デバイス5は、正極1を備えている。正極1は、電気化学的に活性なポリマー12を含んでいる。ポリマー12は、酸化体及び還元体を有する。蓄電デバイス5の電圧が2.2 Vであるときに514 nmの励起波長の光源を用いて得られるポリマー12のラマンスペクトルは、1300~1370 cm^{-1} における強度の極大値に対する1450~1550 cm^{-1} における強度の極大値の比が4.0以下であるという条件を満たす。蓄電デバイス5の電圧が3.6 Vであるときに514 nmの励起波長の光源を用いて得られるポリマー12のラマンスペクトルは、1300~1370 cm^{-1} における強度の極大値に対する1560~1660 cm^{-1} における強度の極大値の比が2.8以下であるという条件を満たす。

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス及び蓄電デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス及び蓄電デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、導電性高分子を蓄電デバイスの正極に用いる技術が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、導電性高分子を含む正極材料層を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出する負極材料層を有する負極とを組み合わせた電気化学デバイスが記載されている。この電気化学デバイスの作製においてエージングと呼ばれる処理が行われている。例えば、特許文献1の実施例では、正極と負極との端子間に3.8Vの充電電圧を印加しながら25℃で24時間エージングが行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017/090231号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の技術では、3.8Vの充電電圧でエージングが行われている。しかし、特許文献1に記載の技術は、蓄電デバイスの低温における放電容量を高める観点から再検討の余地を有する。そこで、本発明は、蓄電デバイスの低温における放電容量を高めるために有利な蓄電デバイス及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、
蓄電デバイスであって、
酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極を備え、
、

前記蓄電デバイスの電圧が2.2 Vであるときに514 nmの励起波長の光源を用いて得られる前記ポリマーのラマンスペクトルは、1300～1370 cm^{-1} における強度の極大値に対する1450～1550 cm^{-1} における強度の極大値の比が4.0以下であるという条件を満たし、

前記蓄電デバイスの電圧が3.6 Vであるときに514 nmの励起波長の光源を用いて得られる前記ポリマーのラマンスペクトルは、1300～1370 cm^{-1} における強度の極大値に対する1560～1660 cm^{-1} における強度の極大値の比が2.8以下であるという条件を満たす、

蓄電デバイスを提供する。

[0007] また、本発明は、

酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極を提供することと、

3.8 Vを超える電圧を前記正極に印加することと、を備えた、

蓄電デバイスの製造方法を提供する。

[0008] また、本発明は、

酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極を提供することと、

50℃～80℃の温度で3.7 V以上の電圧を前記正極に印加することと、を備えた、

蓄電デバイスの製造方法を提供する。

[0009] また、本発明は、

酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマー及び10以上のアスペクト比を有する導電助剤を含む正極を提供することと、

3.7 V以上の電圧を前記正極に印加することと、を備えた、

蓄電デバイスの製造方法を提供する。

発明の効果

[0010] 上記の蓄電デバイスは、低温における放電容量を高めるのに有利である。

上記の製造方法は、酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマー

を含む正極を用いつつ、蓄電デバイスの低温における放電容量を高めるのに有利である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の製造方法に用いる正極の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明に係る蓄電デバイスの一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 特許文献1に記載の通り、蓄電デバイスに所望の充放電特性を付与するために、所定の電圧を正極に所定期間印加してエージングが行われることがある。例えば、酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーは、エージングを行うことによってその導電性が高まると考えられる。一方、蓄電デバイスにおいて低温における放電容量を高めることができれば、蓄電デバイスの価値を高めることができる。本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載のエージングでは、低温における蓄電デバイスの放電容量を高めることは難しいことが分かった。一方、本発明者らの検討によれば、特定の条件を満たすポリマーを含む正極を備えることが低温における蓄電デバイスの放電容量を高めるうえで有利であることが新たに見出された。この新たな知見に基づき、本発明に係る蓄電デバイスが案出された。加えて、このような蓄電デバイスを製造する方法が新たに見出された。

[0013] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

[0014] 図1及び図2に示す通り、蓄電デバイス5は、正極1を備えている。正極1は、電気化学的に活性なポリマー12を含んでいる。ポリマー12は、酸化体及び還元体を有する。蓄電デバイス5の電圧が2.2Vであるときに514nmの励起波長の光源を用いて得られるポリマー12のラマンスペクトルは、 $1300\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ における強度の極大値Mbに対する $1450\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ における強度の極大値Maの比(Ma/Mb)が4.0以下

であるという条件を満たす。加えて、蓄電デバイス5の電圧が3.6Vであるときに514nmの励起波長の光源を用いて得られるポリマー12のラマンスペクトルは、1300~1370 cm^{-1} における強度の極大値(Md)に対する1560~1660 cm^{-1} における強度の極大値(Mc)の比(Mc/Md)が2.8以下であるという条件を満たす。ポリマー12がこれらの条件を満たすことにより、蓄電デバイス5の低温における放電容量が高まりやすい。その理由は定かではないが、ポリマー12が上記の条件を満たしていると、ポリマー12の活性領域が大きくなっていると考えられる。なお、上記のラマンスペクトルにおける1300~1370 cm^{-1} における強度の極大値はポリマー12のカチオンラジカルに由来するものと考えられる。

[0015] Ma/Mbは、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3.0以下であり、さらに好ましくは2.5以下であり、特に好ましくは2.0以下であり、とりわけ好ましくは1.5以下である。Ma/Mbの下限は、特定の値に限定されない。Ma/Mbは、例えば0.1以上であり、1.0以上であってもよい。

[0016] Mc/Mdは、好ましくは2.6以下であり、より好ましくは2.4以下であり、さらに好ましくは2.2以下であり、特に好ましくは2.0以下である。Mc/Mdの下限は、特定の値に限定されない。Mc/Mdは、例えば0.1以上であり、0.5以上であってもよく、1.0以上であってもよい。

[0017] 蓄電デバイス5の電圧が2.2Vであるときに得られるポリマー12のX線光電子分光(XPS)スペクトルにおいて、400~401eVにおけるピークの面積は、例えば、398~402eVにおけるピークの面積の15%以上である。これにより、より確実に、蓄電デバイス5の低温における放電容量が高まりやすい。

[0018] 蓄電デバイス5の製造方法は、例えば、以下の(Ia)及び(IIa)の工程を備える。蓄電デバイス5の製造方法は、(IIa)の工程の代わりに、以下の(IIb)の工程を備えていてもよい。

(I a) 酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極 1 を提供する。

(II a) 3.8 V を超える電圧を正極 1 に印加する。

(II b) 50℃～80℃の温度で 3.7 V 以上の電圧を正極 1 に印加する。

[0019] 蓄電デバイス 5 の製造方法は、(I a) の工程の代わりに、以下の (I b) の工程を備え、(II a) の工程の代わりに、以下の (II c) の工程を備えていてもよい。

(I b) 酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマー及び 10 以上のアスペクト比を有する導電助剤を含む正極 1 を提供する。

(II c) 3.7 V 以上の電圧を正極 1 に印加する。

[0020] (II a) 又は (II b) の工程において、3.8 V を超える電圧が正極 1 に印加されること又は 50℃～80℃の温度で 3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加されることにより、ドーパントがポリマー 12 の内部まで浸透しやすく、ポリマー 12 の活性領域が大きくなると考えられる。加えて、(II c) の工程において、10 以上のアスペクト比を有する導電助剤を含む正極に 3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加されることにより、ドーパントがポリマー 12 の内部まで浸透しやすく、ポリマー 12 の活性領域が大きくなると考えられる。これにより、特に、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量が大きくなると考えられる。

[0021] (II a) 又は (II c) の工程において、電圧が正極 1 に印加されるときに正極 1 の環境温度は、特定の温度に限定されない。この環境温度は、例えば 20℃以上であり、望ましくは 25℃以上であり、より望ましくは 50℃以上である。この環境温度は、例えば、80℃以下である。

[0022] (II a) の工程において、例えば、3.8 V を超える電圧が正極 1 に印加されるように定められた充電の上限電圧に従って充放電が繰り返される。これにより、例えば、正極 1 においてポリマーがドーピングと脱ドーピングとを繰り返されうる。この場合、3.8 V を超える電圧が正極 1 に印加された状態が断続的に発生する。

- [0023] (II a)、(II b)、又は(II c)の工程において、上記の電圧を正極 1 に印加した状態が保たれてもよい。これにより、例えば、ポリマー 12 がドーピングされた状態が保たれうる。この場合、上記の電圧を正極 1 に印加した状態は、連続的に発生してもよいし、断続的に発生してもよい。
- [0024] (II a)の工程において、正極 1 に印加される電圧は、例えば 3.9 V 以上であり、望ましくは 4.0 V 以上であり、より望ましくは 4.1 V 以上である。正極 1 に印加される電圧が大きいほど、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量が大きくなりやすい。
- [0025] (II b)又は(II c)の工程において、正極 1 に印加される電圧は、3.7 V より大きくてもよく、3.8 V 以上であってもよく、3.9 V 以上であってもよく、4.0 V 以上であってもよく、4.1 V 以上であってもよい。
- [0026] (II a)、(II b)、又は(II c)の工程において、正極 1 に印加される電圧は、例えば 4.3 V 以下である。これにより、正極 1 へのダメージが起こりにくく、より確実に、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量が大きくなりやすい。
- [0027] 例えば、この製造方法により得られた蓄電デバイス 5 は、 -30°C において 45 mA h/g 以上の放電容量を発揮し得る。 -30°C において蓄電デバイス 5 が発揮し得る放電容量は、望ましくは 50 mA h/g 以上であり、より望ましくは 55 mA h/g 以上であり、さらに望ましくは 60 mA h/g 以上である。
- [0028] (II a)の工程において、3.8 V を超える電圧が正極 1 に印加される時間は特定の値に限定されないが、例えば、1～10 時間である。(II b)の工程において、3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加される時間は特定の値に限定されないが、例えば、1～10 時間である。(II c)の工程において、3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加される時間は特定の値に限定されないが、例えば、1～48 時間である。
- [0029] 図 1 に示す通り、正極 1 は、例えば、活物質層 10 と、集電体 20 と、導電層 30 とを備えている。活物質層 10 は、上記のポリマー（ポリマー 12

）を含有している。導電層 30 は、活物質層 10 と集電体 20 との間に配置されている。導電層 30 は、活物質層 10 及び集電体 20 に接触している。導電層 30 により、活物質層 10 と集電体 20 との間で剥離等が生じにくい。このため、(II a)、(II b)、又は (II c) の工程において 3.8 V を超える電圧又は 3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加されても、正極 1 がダメージを受けにくく、蓄電デバイス 5 の内部抵抗が大きくなることを防止できる。その結果、より確実に、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量が大きくなりやすい。

[0030] 導電層 30 は、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量を大きくできる限り、特定の態様に限定されない。導電層 30 は、例えば、カーボン材料でできた導電性粒子 32 と、導電性粒子 32 の外面に接触しているバインダー 35 とを含有している。この場合、導電層 30 が活物質層 10 及び集電体 20 と密着しやすく、(II a)、(II b)、又は (II c) の工程において 3.8 V を超える電圧又は 3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加されても、正極 1 がダメージを受けにくい。

[0031] 導電層 30 がなす表面における水滴の接触角は、例えば、 100° 以下である。導電層 30 の表面における水滴の接触角は、例えば、活物質層 10 を形成する前に、日本工業規格 JIS R 3257:1999 における静滴法に従って測定できる。水滴の接触角の測定温度は 25°C である。導電層 30 の表面における水滴の接触角は、例えば、活物質層 10 を形成した後に、活物質層 10 の少なくとも一部を研磨又は切削等の方法によって除去して導電層 30 を露出させ、露出した導電層 30 の表面において測定してもよい。加えて、集電体 20 の少なくとも一部を研磨又は切削等の方法によって除去して導電層 30 を露出させ、露出した導電層 30 の表面において測定してもよい。

[0032] 導電層 30 の主面における水滴の接触角が小さいことは、導電層 30 と活物質層 10 との密着性を高める観点から有利である。この水滴の接触角は、望ましくは 90° 以下であり、より望ましくは 80° 以下であり、さらに望ましくは 70° 以下である。この水滴の接触角は、例えば、 10° 以上であ

る。

[0033] Surface And Interfacial Cutting Analysis System (SAICAS) によって測定される活物質層 10 の導電層 30 に対する剥離強度 P は、例えば、 0.15 kN/m 以上である。剥離強度 P は、例えば、以下の式 (1) によって決定される。SAICAS の測定モードは、定速度モードである。切削速度は、 $10 \mu\text{m/秒}$ である。 F_H は、活物質層 10 と導電層 30 との界面において SAICAS のダイヤモンド製の切刃 (ダイプラ社製、すくい角: 10°) を水平に移動させた場合の水平切削応力 $[N]$ である。 W は、SAICAS の切刃の刃幅 $[m]$ である。なお、SAICAS は、ダイプラ株式会社の登録商標である。

$$P = F_H / W \quad (1)$$

[0034] 剥離強度 P が大きいほど、導電層 30 と活物質層 10 との密着性が高い。剥離強度 P は、望ましくは 0.15 kN/m 以上であり、より望ましくは 0.17 kN/m 以上であり、さらに望ましくは 0.23 kN/m 以上である。

[0035] 導電層 30 のバインダー 35 は、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量を大きくできる限り、特定のバインダーに限定されない。バインダー 35 は、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、これらの誘導体、これらの塩、ポリオレフィン、天然ゴム、合成ゴム、及び熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む。この場合、導電層 30 が活物質層 10 及び集電体 20 と密着しやすく、(IIa)、(IIb)、又は (IIc) の工程において 3.8 V を超える電圧又は 3.7 V 以上の電圧が正極 1 に印加されても、正極 1 がダメージを受けにくい。

[0036] 合成ゴム又は熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、又はメタクリル酸メチルーブタジエン共重合体を使用できる。

[0037] バインダー 35 は、ポリオレフィン、カルボキシメチルセルロース、及びスチレンーブタジエン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含

んでいてもよい。この場合、より確実に、導電層 30 と活物質層 10 又は集電体 20 との密着性が高まりやすい。

[0038] バインダー 35 は、望ましくは、カルボキシメチルセルロース及びスチレン-ブタジエン共重合体の少なくとも一方を含む。この場合、導電層 30 と活物質層 10 との密着性が高まりやすい。特に、後述する活物質層 10 のバインダー 15 が所定の成分を含む場合に、導電層 30 と活物質層 10 との密着性が高まりやすい。

[0039] 導電層 30 に含まれるカーボン材料は、例えば、黒鉛である。

[0040] 導電層 30 の厚みは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の厚みを有する。導電層 30 は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ の厚みを有していてもよく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ の厚みを有していてもよい。

[0041] 正極 1 に含まれる電気化学的に活性なポリマー 12 は、例えば、ポリアニリン及びポリアニリン誘導体の少なくとも一方を含む。この場合、より確実に、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量を高めることができる。ポリアニリン及びポリアニリン誘導体を総称して「ポリアニリン系化合物」ということがある。ポリマー 12 は、典型的には、酸化体及び還元体を有する半酸化状態のポリアニリン系化合物である。

[0042] ポリアニリンは、典型的には、アニリンの電解重合又は化学酸化重合によって得られる。ポリアニリン誘導体は、典型的には、アニリン誘導体の電解重合又は化学酸化重合によって得られる。アニリン誘導体は、例えば、アニリンの 4 位以外の位置にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、及びアルコキシアルキル基等の置換基を少なくとも 1 つ有する。アニリン誘導体は、例えば、(i) *o*-メチルアニリン、*o*-エチルアニリン、*o*-フェニルアニリン、*o*-メトキシアニリン、及び*o*-エトキシアニリン等の*o*-置換アニリン、又は、(ii) *m*-メチルアニリン、*m*-エチルアニリン、*m*-メトキシアニリン、*m*-エトキシアニリン、*m*-フェニルアニリン等の*m*-置換アニリンでありうる。ポリアニリン誘導体の合成において、1 種類のア

ニリン誘導体のみが用いられてもよいし、2種類以上のアニリン誘導体が組み合わせられて用いられてもよい。

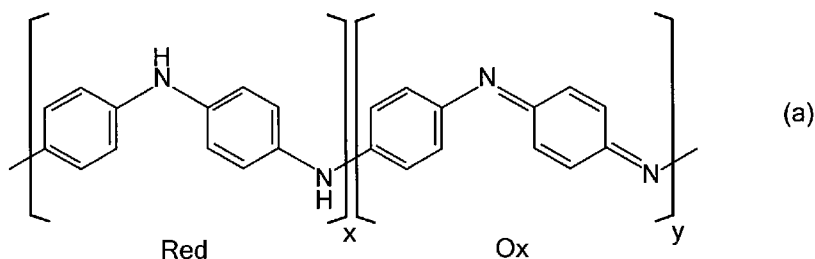
[0043] 導電性を付与するためにポリアニリン系化合物にはプロトン酸等のドーパントがドーピングされることがある。一方、工程（II）において電圧が印加される前の正極1では、ポリマー12に含まれるポリアニリン及びポリアニリン誘導体は、脱ドーピングされている。具体的には、ポリマー12に含まれるポリアニリン及びポリアニリン誘導体は、プロトン酸等のドーパントが脱ドーピングされた状態である。この場合、ポリマー12を、活物質層10において適切に分散させることができ、蓄電デバイス5のエネルギー密度を高めやすい。なぜなら、脱ドーピングされたポリアニリン等を含むポリマー12は、活物質層10を形成するためのスラリーの分散媒が水であっても、そのスラリー中で良好に分散するからである。一方、ドーピングされているポリアニリン粒子を分散媒として水を用いて良好に分散させることは難しい可能性がある。

[0044] 例えば、蓄電デバイス5の組立時に、正極1においてポリマー12は脱ドーピングされている。なお、蓄電デバイス5が充電された状態にあるとき、正極1においてポリマー12はドーピングされた状態にある。予め化学的にドーピングされた正極と、充電されていない負極とを組み合わせる蓄電デバイス5を組み立てることが考えられる。この場合、蓄電デバイス5の初回の充電において、正極における化学的にドーピングされていない電気化学的に活性なポリマーのみが充電に寄与する。このため、蓄電デバイス5の初回の充電容量が大幅に小さくなり、蓄電デバイス5にとって好ましくない。また、予め化学的にドーピングされた正極と、リチウムプレドープ負極等の負極とを組み合わせる蓄電デバイス5を組み立てることも考えられる。この場合、蓄電デバイス5を組み立て直後の放電が可能であるが、化学的にドーピングされたドーパントは、電気化学的にはドーピング及び脱ドーピングされにくく、蓄電デバイス5の容量の低下を招く。このため、所望の蓄電デバイス5が得られにくい。なお、工程（I）において提供される正極1では脱ドー

ピングされた状態のポリマー 12 であっても、工程 (II) によって、ポリマー 12 のドーピング及び脱ドーピングが繰り返されることによって、蓄電デバイス 5 として使用できる。

[0045] 電気化学的に活性なポリマー 12 に含まれるポリアニリン及びポリアニリン誘導体は、例えば、質量基準で 35～60% の酸化体を含む。この場合、ポリマー 12 の保存性が良好であり、かつ、ポリマー 12 が正極 1 の活物質として望ましい特性を発揮できる。ポリアニリンの酸化体 Ox 及び還元体 Red の化学構造を下記の式 (a) に示す。式 (a) において、x 及び y のそれぞれは、0 以上の整数である。

[0046] [化1]



[0047] 例えば、ポリアニリン系化合物における酸化体の含有量が所定の範囲（質量基準で 35～60%）になるように、二酸化マンガン等の酸化剤の添加量がポリアニリンに対して化学量論的に調整される。

[0048] 電気化学的に活性なポリマー 12 に含まれる、ポリアニリン系化合物における酸化体の含有量は、例えば、固体¹³C NMR スペクトルから求めることができる。また、ポリマー 12 に含まれる、ポリアニリン系化合物における酸化体の含有量は、分光光度計の電子スペクトルにおける 640 nm 付近の吸収極大の吸光度 A₆₄₀ と、340 nm 付近の吸収極大の吸光度 A₃₄₀ との比 A₆₄₀/A₃₄₀ で表される酸化度指数から求めることも可能である。電気化学的に活性なポリマー 12 に含まれる、ポリアニリン系化合物における酸化体の含有量（酸化体の割合）は、例えば、特開 2018-26341 号公報の段落 0040～0051 に記載の方法に従って決定できる。

[0049] 電気化学的に活性なポリマー 12 は、例えば、0.5 μm を超える平均粒

径を有する粒子をなす。ポリマー 12 がなす粒子の平均粒径は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）等の電子顕微鏡を用いて 50 個以上のポリマー 12 の粒子を観察したときに、50 個以上の粒子の最大径を計測することによって決定できる。あるいは、ポリマー 12 がなす粒子の平均粒径は、顕微鏡を用いて粒子の形状を撮像し、画像解析によって分析する粒子像分析装置を用いて決定してもよい。本明細書において、「平均粒径」は、メジアン径（D50）を指す。メジアン径とは、その値より大きい粒径を持つ粒子の個数と、その値より小さい粒径を持つ粒子の個数とが等しくなる粒径のことである。

[0050] ポリマー 12 が上記のような平均粒径を有する粒子をなしていると、3.7 V 未満の電圧を正極 1 に印加してエージングを行っても、ドーパントが粒子の内部に浸透しにくく、ポリマー 12 の活物質としての活性領域が大きくなりやすく、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量を高めにくい。しかし、ポリマー 12 がこのような平均粒径を有する粒子をなしていても、(IIa)、(IIb)、又は(IIc)の工程において、3.8 V を超える電圧又は 3.7 V 以上の電圧を正極 1 に印加することにより、ポリマー 12 がなす粒子の内部に浸透しやすい。その結果、ポリマー 12 の活性領域が大きくなりやすく、蓄電デバイス 5 の低温における放電容量が大きくなりやすい。

[0051] ポリマー 12 がなす粒子の平均粒径は、例えば、20 μm 以下である

[0052] 活物質層 10 におけるポリマー 12 の含有量は、質量基準で、例えば 1% 以上であり、望ましくは 5% 以上であり、より望ましくは 20% 以上であり、さらに望ましくは 40% 以上であり、とりわけ望ましくは 60% 以上である。これにより、蓄電デバイス 5 におけるエネルギー密度が高まりやすい。

[0053] 活物質層 10 は、例えば、導電助剤 14 をさらに含有している。導電助剤 14 は、典型的には、蓄電デバイス 5 の充放電のために印加される電圧によって変化しない性状を有する導電性材料でできている。導電助剤 14 は、導電性カーボン材料又は金属材料でありうる。導電性カーボン材料は、例えば、アセチレンブラック及びケッチェンブラック等の導電性カーボンブラック

、又は、炭素繊維及びカーボンナノチューブ等の繊維状のカーボン材料である。導電性カーボン材料は、望ましくは導電性カーボンブラックである。

[0054] 導電助剤 14 は、望ましくは、10 以上のアスペクト比を有する。これにより、低温における蓄電デバイス 5 の放電容量がより高まりやすい。10 以上のアスペクト比を有する導電助剤の例は、炭素繊維及びカーボンナノチューブ等の繊維状のカーボン材料である。なお、導電助剤 14 は、10 未満のアスペクト比を有する導電助剤を含んでいてもよく、10 以上のアスペクト比を有する導電助剤と 10 未満のアスペクト比を有する導電助剤との双方を含んでいてもよい。10 未満のアスペクト比を有する導電助剤の例は、導電性カーボンブラックである。

[0055] 活物質層 10 における導電助剤 14 の含有量は、質量基準で、例えば 1～30% であり、望ましくは 4～25% であり、より望ましくは 4～19% である。これにより、導電助剤の含有量を抑制しつつ、より確実に、ポリマー 12 を活性化できる。その結果、蓄電デバイス 5 のエネルギー密度を高めやすい。

[0056] 図 1 に示す通り、活物質層 10 は、例えば、バインダー 15 をさらに含有している。バインダー 15 は、例えばエラストマーを含んでいる。エラストマーは、天然ゴム、合成ゴム、又は熱可塑性エラストマーでありうる。バインダー 15 は、典型的には、ポリマー 12 がなす粒子の外表面及び導電助剤 14 の外表面に接触している。バインダー 15 によって、ポリマー 12 がなす粒子及び導電助剤 14 が結着されている。これにより、より確実に、(IIa)、(IIb)、又は(IIc)の工程において、3.8Vを超える電圧又は3.7V以上の電圧が正極 1 に印加されても、正極 1 がダメージを受けにくい。図 1 に示す通り、活物質層 10 は、例えば、空孔 16 を有している。空孔 16 は、例えば、活物質層 10 の一方の主面から他方の主面に連なるように形成されている。正極 1 を用いて製造された蓄電デバイス 5 において、電解液が空孔 16 に含浸される。バインダー 15 がエラストマーを含んでいることにより、蓄電デバイス 5 の充放電に伴う電気化学的に活性なポリマー粒子の

寸法変化に応じて大きな応力が発生せずにバインダー 15 が変形しやすい。

[0057] バインダー 15 は、例えばゴム材料を含む。この場合、ゴム材料は、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、又はメタクリル酸メチルーブタジエン共重合体でありうる。

[0058] バインダー 15 の、ハンセン溶解度パラメータにおける極性項及び水素結合項の合計は、例えば、 $20 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下である。この場合、バインダー 15 とポリマー 12 との親和性が良く、導電助剤 14 がポリマー 12 と接触しやすい。加えて、活物質層 10 と導電層 30 との密着性が高まりやすい。このハンセン溶解度パラメータの決定のための計算は、Charles M. Hansen 著、Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook (CRC プレス、2007 年)に記載されている方法に従って行うことができる。加えて、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) を用いることにより、化学構造からハンセン溶解度パラメータを算出することができる。さらに、複合材料からなるバインダーのハンセン溶解度パラメータにおける極性項及び水素結合項の合計は、バインダーを構成する各成分のハンセン溶解度パラメータと各成分の質量基準の構成比との積を合計することによって決定できる。バインダー 15 の、ハンセン溶解度パラメータにおける極性項及び水素結合項の合計は、望ましくは、 $19 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下であり、より望ましくは $12 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下であり、さらに望ましくは $8 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下である。

[0059] バインダー 15 の、ハンセン溶解度パラメータにおける極性項及び水素結合項の合計が $20 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下である場合に、特に導電層 30 のバインダー 35 が所定の成分を含んでいると、バインダー 15 とバインダー 35 との親和性が高く、活物質層 10 と導電層 30 との密着性が高くなりやすい。この場合、所定の成分は、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、これらの誘導体、これらの塩、又はスチレンーブタジエン共重合体等のゴム材料でありうる。望ましくは、所定の成分は、カルボキシメチルセルロース又はスチレンーブタジエン共重合体である。

- [0060] 活物質層 10 におけるバインダー 15 の含有量は、質量基準で、例えば、1～30%であり、望ましくは4～25%であり、より望ましくは4～18%である。これにより、バインダー 15 の含有量を抑制しつつ、活物質層 10 において電気化学的に活性なポリマー 12 を適切に分散させることができる。その結果、蓄電デバイス 5 におけるエネルギー密度を高めやすい。
- [0061] 活物質層 10 は、必要に応じて、ポリマー 12 以外の活物質を含有していてもよい。ポリマー 12 以外の活物質は、例えば、活性炭等のカーボン材料である。活性炭は、アルカリ賦活活性炭、水蒸気賦活活性炭、ガス賦活活性炭、又は塩化亜鉛賦活活性炭でありうる。
- [0062] 活物質層 10 は、必要に応じて、増粘剤等の添加剤をさらに含有していてもよい。増粘剤は、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、これらの誘導体、又はこれらの塩である。なかでも、カルボキシルメチルセルロース、その誘導体、又はその塩が増粘剤として望ましく用いられる。
- [0063] 活物質層 10 における増粘剤の含有量は、質量基準で、例えば1～20%であり、望ましくは、1～10%であり、より望ましくは1～8%である。
- [0064] 集電体 20 は、例えば、ニッケル、アルミニウム、及びステンレスなどの金属材料でできた箔又はメッシュである。
- [0065] 正極 1 の製造方法の一例について説明する。まず、集電体 20 を準備し、集電体 20 の主面に導電層 30 を形成する。導電層 30 は、例えば、所定の原料を用いて、コーティング、スパッタリング、蒸着、イオンプレーティング、又はCVDによって形成される。導電層 30 は、望ましくは、導電性粒子 32 及びバインダー 35 を分散媒に分散させて調製されたスラリーを集電体 20 の主面に塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥させることによって形成できる。その後、電気化学的に活性なポリマー 12、導電助剤 14、及びバインダー 15 を分散媒に分散させて調製されたスラリーを導電層 30 の表面に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させることによって活物質層 10 を形成できる。このようにして、正極 1 を作製できる。なお、活物質層 1

0を形成するためのスラリーには、必要に応じて、電気化学的に活性なポリマー12以外の活物質及び増粘剤等の添加剤が加えられる。

[0066] 図2に示す通り、正極1を用いて蓄電デバイス5を作製できる。蓄電デバイス5は、電解質層3と、負極2と、正極1とを備えている。負極2は、電解質層3の第一主面に接触して配置されている。正極1は、電解質層3の第二主面に接触して配置されている。正極1の活物質層10が電解質層3の第二主面に接触している。電解質層3は、正極1と負極2との間に配置されている。蓄電デバイス5は、正極1を備えていることにより、急速充放電に関し良好な特性を発揮できる。

[0067] 電解質層3は、電解質によって構成されている。電解質層3は、例えば、セパレータに電解液を含浸させたシート又は固体電解質でできたシートである。電解質層3が固体電解質でできたシートである場合、電解質層3自体がセパレータを兼ねていてもよい。

[0068] 上記の電解質は、溶質と、必要に応じて溶媒と各種添加剤とを含む。この場合、溶質としては、例えば、リチウムイオン等の金属イオンとこれに対する所定のカウンターイオンとを組み合わせたものである。カウンターのイオンは、例えば、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ素イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドイオン、ビス（フルオロスルホニル）イミド又はハロゲンイオンである。電解質の具体例は、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び LiCl である。

[0069] 電解質における溶媒は、例えば、カーボネート化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、及びエーテル化合物等の非水溶媒（有機溶媒）である。溶媒の具体例は、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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、プロピロニトリル、N，N'-ジメチルアセ

トアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、及びγ-ブチロラクトンである。電解質における溶媒として、1種類の溶媒が単独で用いられてもよいし、2種類以上の溶媒が併用されて用いられてもよい。なお、上記の溶媒に溶質が溶解したものを「電解液」ということがある。

[0070] 電解液には、必要に応じて添加剤が含まれていてもよい。添加剤は、例えばビニレンカーボネート又はフルオロエチレンカーボネートである。

[0071] 負極2は、例えば、活物質層60と、集電体70とを備えている。活物質層60は、負極活物質を含んでいる。負極活物質は、金属又はイオンの挿入及び脱離が可能な物質である。負極活物質としては、金属リチウム、酸化還元反応によりリチウムイオンの挿入及び脱離が可能な炭素材料、遷移金属酸化物、シリコン、及びスズが望ましく用いられる。活物質層60が電解質層3の第一主面に接触している。

[0072] リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な炭素材料は、例えば、(i) 活性炭、(ii) コークス、(iii) ピッチ、(iv) フェノール樹脂、ポリイミド、及びセルロースの焼成体、(v) 人造黒鉛、(vi) 天然黒鉛、(vii) ハードカーボン、又は(vii) ソフトカーボンである。

[0073] リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な炭素材料は、負極の主成分として用いられることが好ましい。本明細書において、主成分とは、質量基準で最も多く含まれる成分を意味する。

[0074] 集電体70は、例えば、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、及び銅などの金属材料でできた箔又はメッシュである。

[0075] 負極2として、黒鉛、ハードカーボン、又はソフトカーボン等の炭素材料に、予めリチウムイオンがドーピングされたリチウムプレドーピング負極を用いることも可能である。

[0076] 蓄電デバイス5において、典型的には、正極1と負極2との間にはセパレータが配置されている。セパレータは、正極1と負極2との間の電氣的な短絡を防ぐ。セパレータは、例えば、電気化学的に安定であり、高いイオン透

過性、所望の機械的強度、及び絶縁性を有する多孔質シートである。セパレータの材料は、望ましくは、(i) 紙、(ii) 不織布、(iii) ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリイミド等の樹脂でできた多孔性フィルムである。

[0077] 蓄電デバイス5の製造方法の一例を説明する。正極1と負極2との間にセパレータを配置し、積層体を得る。この積層体を、アルミニウムラミネートフィルムでできたパッケージに入れて真空乾燥を行う。次に、真空乾燥したパッケージ内に電解液を注入し、パッケージに封をして蓄電デバイスが組み立てられる。パッケージへの電解液の注入等の蓄電デバイスの組み立て工程は、望ましくは、グローブボックスを用いて、超高純度アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気において行われる。その後、(II)の工程を含む、蓄電デバイスに所望の充放電特性を付与するための処理が行われる。このようにして、蓄電デバイス5が製造される。

[0078] 蓄電デバイス5は、アルミニウムラミネートフィルムでできたパッケージ以外のパッケージを用いて、フィルム型、シート型、角型、円筒型、ボタン型等の形状に作製されてもよい。

実施例

[0079] 以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例に限定されない。

[0080] <実施例1>

イオン交換水138gを入れたガラス製ビーカーに、42質量%濃度のテトラフルオロホウ酸水溶液（和光純薬工業社製、試薬特級）84.0g（テトラフルオロホウ酸の物質質量：0.402mol）を加え、磁気スターラーにて攪拌しながら、アニリン10.0g（0.107mol）をさらに加えた。テトラフルオロホウ酸水溶液にアニリンを加えた直後において、アニリンは、テトラフルオロホウ酸水溶液に油状の液滴として分散していた。その後、数分以内にアニリンは水に溶解し、均一で透明な水溶液が得られた。このようにして得られた水溶液を、恒温槽を用いて-4℃以下に冷却した。次

に、酸化剤として二酸化マンガン粉末（和光純薬工業社製、試薬１級）１１．６３ｇ（０．１３４ｍｏｌ）を、ビーカー内の混合物の温度が－１℃を超えないように、上記の水溶液中に少量ずつ加えた。水溶液に酸化剤を加えることによって、水溶液は直ちに黒緑色に変化した。その後、しばらく攪拌を続けると、黒緑色の固体が生成し始めた。

[0081] このようにして、８０分間かけて酸化剤を加えた後、反応生成物を含む混合物を冷却しながら、さらに１００分間攪拌した。その後、ブフナー漏斗と吸引瓶を用いて、得られた固体をＮｏ．２濾紙（東洋濾紙社製）にて減圧濾過して、粉末を得た。この粉末を約２ｍｏｌ／Ｌのテトラフルオロホウ酸水溶液中にて磁気スターラーを用いて攪拌洗浄した。次に、この粉末を、アセトンによって数回攪拌洗浄し、減圧濾過した。得られた粉末を室温（２５℃）で１０時間真空乾燥することにより、テトラフルオロホウ酸をドーパントとする導電性ポリアニリン１２．５ｇを得た。この導電性ポリアニリンは鮮やかな緑色粉末であった。

[0082] 上記のドーブ状態である導電性ポリアニリン粉末を、２ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液中に入れ、３Ｌセパラブルフラスコ中にて３０分間攪拌し、中和反応によりドーパントのテトラフルオロホウ酸を脱ドーブした。濾液が中性になるまで脱ドーブしたポリアニリンを水洗した後、アセトン中で攪拌洗浄し、ブフナー漏斗と吸引瓶を用いて減圧濾過し、Ｎｏ．２濾紙上に、脱ドーブしたポリアニリン粉末を得た。これを室温で１０時間真空乾燥して、茶色の酸化脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を得た。ポリアニリン粉末の平均粒径（Ｄ５０）は、３μｍであった。ポリアニリン粉末の平均粒径は、マルバーン社製のMorphologi G3を用いて算出した。

[0083] このポリアニリン粉末の酸化度指数を求めたところ、酸化度指数は０．８６であった。また、固体ＮＭＲスペクトルから求めたポリアニリン全体におけるポリアニリン酸化体の割合は５５質量％であった。

[0084] 上記の酸化脱ドーブ状態のポリアニリン粉末（酸化体：５５質量％）１０ｇ（６７質量部）と、導電助剤である導電性カーボンブラック（電気化学工

業社製、デンカブラック) 粉末 2. 678 g (18 質量部) と、バインダーとしてスチレン-ブタジエン共重合体 1. 765 g (12 質量部) と、2 質量% に希釈したカルボキシメチルセルロースナトリウム 22. 04 g (3 質量部) と、水 13. 13 g とを加え、自転公転真空ミキサー (シンキー社製、あわとり練太郎 ARV-310) を用いて、2000 rpm で 10 分間攪拌を行い、3 分間脱泡操作を行った。このようにして、活物質層形成用スラリーを得た。スチレン-ブタジエン共重合体において、スチレン: ブタジエン [1, 4 体]: ブタジエン [1, 2 体] の共重合比が 61: 31: 8 であった。活物質層形成用スラリーにおける固形分濃度は、30 質量% であった。

[0085] 導電性粒子としてカーボンブラック 18 質量部と、バインダーとしてのポリオレフィン (PO) を含有している水性分散液 15 質量部とを混合攪拌して、導電層形成用スラリーを調製した。ポリオレフィン分散液におけるポリオレフィンの濃度は 20 質量% であった。

[0086] 集電体として、20 μ m の厚みを有するアルミニウム箔を準備した。バーコーター No. 3 を用いて、導電層形成用スラリーをアルミニウム箔の一方の主面に塗布して塗膜を形成した。この塗膜を 120°C の環境で 10 分間乾燥させて、導電層を形成した。導電層の厚みは、1 μ m であった。次に、卓上型自動塗工装置 (テスター産業社製) を用いて、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリケータによって、塗布速度 10 mm/秒にて、導電層上に活物質層形成用スラリーを塗布して塗膜を形成した。次に、この塗膜を、室温 (25°C) で 45 分間放置した後、温度 100°C のホットプレート上で乾燥させ、活物質層を形成した。このようにして、実施例 1 に係る正極を作製した。活物質層の厚みは、54. 4 μ m であった。

[0087] -60°C 以下の露点及び 1 ppm 以下の酸素濃度の環境に保たれたグローブボックスの内部において、集電体タブを取り付けた黒鉛負極シートに、セパレータ (ニッポン高度紙工業社製、製品名: TF40-50) を重ねた。次に、セパレータに、集電体タブを取り付けたステンレス製のメッシュに金属リチウム箔を貼り付けた電極を重ねた。このとき、金属リチウム箔をセパ

レータに接触させた。この積層体を、アルミニウムラミネートフィルムによって作製された袋状のパッケージの内部に入れた。このパッケージにおいて、一对の四角形状のアルミニウムラミネートフィルムの三辺同士が封止され、かつ、それらの他の一辺同士が離れて開口が形成されていた。次に、このパッケージの内部に、電解液として $1.2 \text{ M (mol/dm}^3\text{)}$ の濃度の LiPF_6 カーボネート溶液を注入した。このカーボネート溶液は、カーボネートとして、エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、及びジメチルカーボネート (DMC) を含有していた。次に、パッケージの開口から集電体タブを突出させた状態でパッケージの開口を封止した。このようにして、リチウムプレドープ負極作製用のラミネートセルを得た。次に、このラミネートセルをグローブボックスから取り出し、 25°C に保たれた恒温槽の内部で、 2.0 V から 0.01 V の電位範囲で、黒鉛負極シートの容量に対して 0.2 C に相当する電流値で 3 サイクル充放電を行い、最後に、黒鉛負極シートの容量に対して 75% の容量まで、リチウムイオンを黒鉛に挿入させる反応を行った。このようにして、リチウムがプレドープされた負極シートを含むラミネートセルを作製した。

[0088] 上記のリチウムがプレドープされた負極シートを含むラミネートセルを、上記のグローブボックスの内部に再度入れた。ラミネートセルの封止部分を切り取り、リチウムがプレドープされた負極シートを取り出した。次に、実施例 1 に係る正極と、リチウムがプレドープされた負極シートとの間にセパレータが位置するようにこれらを重ねた。セパレータとして、不織布（ニッポン高度紙工業社製、製品名：TF40-50）を用いた。正極には集電体タブを取り付けた。次に、正極、セパレータ、及び負極シートの積層体をアルミニウムラミネートフィルムによって作製された袋状のパッケージの内部に入れた。このパッケージにおいて、一对の四角形状のアルミニウムラミネートフィルムの三辺同士が封止され、かつ、それらの他の一辺同士が離れて開口が形成されていた。次に、パッケージの内部に、電解液として $1.2 \text{ M (mol/dm}^3\text{)}$ の濃度の LiPF_6 カーボネート溶液を注入した。このカー

ボネート溶液は、カーボネートとして、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジメチルカーボネート（DMC）を含んでいた。次に、正極の集電体タブ及び負極シートの集電体タブをパッケージの開口から突出させた状態で、パッケージの開口を封止した。

[0089] 次に、封止されたパッケージをグローブボックスから取り出し、正極において、ポリアニリンのドーピングと脱ドーピングとが10サイクル繰り返されるように、正極の集電体タブと負極シートの集電体タブとの間に3.9Vの最大電圧を印加して、25℃でエージング処理を行った。エージング処理（10サイクル繰り返す期間）において3.8Vを超える電圧が印加された累積時間は8時間であった。このようにして、実施例1に係るリチウムイオンキャパシタを得た。

[0090] <実施例2>

エージング処理における最大電圧を4.0Vに調整したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係るリチウムイオンキャパシタを作製した。活物質層の厚みは、54.8μmであった。

[0091] <実施例3>

エージング処理における最大電圧を4.1Vに調整したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3に係るリチウムイオンキャパシタを作製した。活物質層の厚みは、54.4μmであった。

[0092] <実施例4>

エージング処理における最大電圧を4.2Vに調整したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4に係るリチウムイオンキャパシタを作製した。活物質層の厚みは、52.6μmであった。

[0093] <参考例1>

エージング処理における最大電圧を3.8Vに調整したこと以外は、実施例1と同様にして、参考例1に係るリチウムイオンキャパシタを作製した。活物質層の厚みは、36.0μmであった。

[0094] <実施例5>

下記の点以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 に係るリチウムイオンキャパシタを得た。導電助剤として、導電性カーボンブラック（電気化学工業社製、デнкаブラック）粉末の代わりに、カーボンナノチューブ（CNT）粉末を 5 質量％含む、Cnano社製 CNT ペースト LB217-54 を用いた。ポリアニリン粉末、導電助剤、バインダー、及びカルボキシメチルセルロースナトリウムの分量を以下の通り調整した。加えて、エージング処理において、正極におけるポリアニリンがドーピングされた状態が保たれるように、正極の集電体タブと負極シートの集電体タブとの間に 3.8 V の最大電圧を 24 時間印加した。このとき、正極の環境温度は 25℃ に調整した。

ポリアニリン粉末：78.9 質量部

CNT 粉末：10.2 質量部

バインダー（スチレンーブタジエン共重合体）：10.2 質量部

カルボキシメチルセルロースナトリウム：0.8 質量部

[0095] <実施例 6>

エージング処理を下記の通り変更した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 6 に係るリチウムイオンキャパシタを得た。エージング処理において、正極におけるポリアニリンがドーピングされた状態が保たれるように、正極の集電体タブと負極シートの集電体タブとの間に 3.8 V の最大電圧を 3 時間印加した。このとき、正極の環境温度は 60℃ に調整した。

[0096] <実施例 7>

エージング処理を下記の通り変更した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 7 に係るリチウムイオンキャパシタを得た。エージング処理において、正極におけるポリアニリンがドーピングされた状態が保たれるように、正極の集電体タブと負極シートの集電体タブとの間に 4.0 V の最大電圧を 3 時間印加した。このとき、正極の環境温度は 60℃ に調整した。

[0097] <参考例 2>

実施例 1 と同様にして、茶色の酸化脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を得た。次に、このポリアニリン粉末をフェニルヒドラジンのメタノール溶液中

に入れ、溶液を攪拌して30分間還元処理を行った。これにより、ポリアニリン粉末は茶色から灰色に変化した。次に、このポリアニリン粉末をメタノールで洗浄し、その後アセトンで洗浄した。次に、ポリアニリン粉末を濾過により分離し、分離されたポリアニリン粉末を室温で10時間真空乾燥して、還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を得た。このポリアニリン粉末の平均粒径(D50)は、3 μ mであった。ポリアニリン粉末の平均粒径は、マルバーン社製のMorphologi G3を用いて算出した。このポリアニリン粉末の酸化度指数を求めたところ、酸化度指数は0.05であった。

[0098] 酸化脱ドーブ状態のポリアニリン粉末の代わりに、還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を用いた以外は、実施例6と同様にして、参考例2に係るリチウムイオンキャパシタを得た。

[0099] <参考例3>

酸化脱ドーブ状態のポリアニリン粉末の代わりに、参考例2で調製した還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を用いた以外は、実施例7と同様にして、参考例3に係るリチウムイオンキャパシタを得た。

[0100] <参考例4>

エージング処理を下記の通り変更した以外は、実施例5と同様にして、参考例4に係るリチウムイオンキャパシタを得た。エージング処理において、正極の集電体タブと負極シートの集電体タブとの間に3.6Vの最大電圧を3時間印加した。このとき、正極の環境温度は60℃に調整した。

[0101] <参考例5>

エージング処理を行わなかったこと以外は、実施例5と同様にして、参考例5に係るリチウムイオンキャパシタを得た。

[0102] (導電助剤のアスペクト比)

CNT粉末及びカーボンブラック粉末のアスペクト比は、それぞれの粉末を支持膜上に固定し、そのようにして作製された各試料を電子顕微鏡により観察し、任意に選択した30本以上のCNT粉末又は30個以上のカーボンブラック粉末の像から各粉末のアスペクト比を算出し、その算術平均を求め

ることによって決定した。カーボンナノチューブ（CNT）粉末は、50以上のアスペクト比を有するカーボンナノチューブを含有していた。導電性カーボンブラック粉末は、10未満のアスペクト比を有するカーボンブラックを含有していた。

[0103] （容量測定）

実施例1～7及参考例1～3に係るリチウムイオンキャパシタを -30°C に保たれた恒温槽の内部で、3.8V又は3.6Vから2.2Vの電圧範囲で、10Cに相当する電流値でCCCV充電し3.8V又は3.6Vで10分間保持した。その後、10Cに相当する電流値でCC放電した結果を表1及び表3に示す。

[0104] 実施例1～7及び参考例1～3に係るリチウムイオンキャパシタを 25°C に保たれた恒温槽の内部で、3.8V又は3.6Vから2.2Vの電圧範囲で、10Cに相当する電流値でCCCV充電し3.8V又は3.6Vで10分間保持した。その後、1Cに相当する電流値でCC放電した結果を表2及び表3に示す。

[0105] （ラマンスペクトル測定）

25°C に保たれた恒温槽の内部における実施例5～7及び参考例2～5に係るリチウムイオンキャパシタのCC放電により、蓄電デバイスの放電電圧が2.2Vになった後及び蓄電デバイスの充電電圧が3.6Vになった後に正極におけるポリアニリンを取り出した。ウルトラミクロトームを用いて取り出したポリアニリンを切削して正極の内部のポリアニリンを露出させ、ラマンスペクトル測定用の試料を作製した。514nmの励起波長の光源を備えた、Horiba Jobin Yvon社製のラマン分光装置HR-800を用いて、これらの試料のラマンスペクトル測定を行った。蓄電デバイスの放電電圧が2.2Vになった後に取り出したポリアニリンから作製した試料の測定結果に基づき、 $1450\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ における強度の極大値 M_a の、 $1300\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ における強度の極大値 M_b に対する比 M_a/M_b を決定した。加えて、蓄電デバイスの充電電圧が3.6Vになった後に取り出したポリアニリンか

ら作製した試料の測定結果に基づき、 $1560 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ における強度の極大値 M_c の、 $1300 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ における強度の極大値 M_d に対する比 M_c / M_d を決定した。結果を表3に示す。

[0106] (XPS測定)

25℃に保たれた恒温槽の内部における実施例5～7及び参考例2～5に係るリチウムイオンキャパシタのCC放電により、蓄電デバイスの放電電圧が2.2Vになった後に正極を取り出した。ダイプラウインテス社製の表面界面切削分析装置SAICAS DN-20型を用いて、取り出した正極の表面から斜め切削を行い、正極の内部のポリアニリンを露出させ光電子分光(ESCA)測定用の試料を作製した。Al K α によるX線源を備えた、アルバック・ファイ社製の光電子分光装置Quantum 2000を用いて、この試料のESCA測定を行った。この測定により得られたN(窒素)1sスペクトルに関して、398～399 eVにおけるピーク、399～400 eVにおけるピーク、400～401 eVにおけるピーク、及び401～402 eVにおけるピークを、それぞれ、N1、N2、N3、及びN4として波形分離し、それらの面積比率を算出した。N3に対応するピークの面積の、N1、N2、N3、及びN4のピークの面積に対する比率を表3に示す。

[0107] 表1及び2に示す通り、実施例1～4に係る蓄電デバイスは、参考例1に係る蓄電デバイスに比べて、高い放電容量を発揮できた。特に、実施例1～4に係る蓄電デバイスは、参考例1に係る蓄電デバイスに比べて、低温において高い放電容量を発揮できた。エージング処理において3.8Vを超える最大電圧が正極に印加されることにより、蓄電デバイスの低温において放電容量が高まることが示唆された。

[0108] 表3に示す通り、実施例5～7に係る蓄電デバイスは、参考例2～5に係る蓄電デバイスに比べて、高い放電容量を発揮できた。特に、実施例5～7に係る蓄電デバイスは、参考例2～5に係る蓄電デバイスに比べて、低温において高い放電容量を発揮できた。エージング処理において、50℃～80℃の温度で3.7V以上の電圧を正極に印加することにより、蓄電デバイス

の低温において放電容量が高まることが示唆された。加えて、10以上のアスペクト比を有する導電助剤を含む正極に3.7V以上の電圧を印加することにより、蓄電デバイスの低温において放電容量が高まることが示唆された。実施例5～7と参考例2～5との対比によれば、ポリアニリンのラマンスペクトルにおける強度の極大値の比 M_a/M_b が4.0以下であり、かつ、 M_c/M_d が2.8以下であることが、蓄電デバイスの低温における放電容量を高めるうえで有利であることが示唆された。実施例と参考例との対比より、ポリアニリンのXPSスペクトルにおいてN3に対応するピークの面積が、N1、N2、N3、及びN4に対応するピークの面積の15%以上であることが、蓄電デバイスの低温における放電容量を高めるうえで有利であることが示唆された。

[0109] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例1
充電容量 [mAh/g]	73.6	82.3	93.7	106.5	66.6
放電容量 [mAh/g]	47.8	57.7	69.8	84.4	39.1
エージング処理 における最大電圧 [V]	3.9	4.0	4.1	4.2	3.8
エージング処理 における温度 [°C]	25	25	25	25	25

[0110]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	参考例 1
充電容量 [mAh/g]	123.4	126.3	134.0	134.1	120.8
放電容量 [mAh/g]	122.2	125.7	132.4	132.8	119.1
エージング処理 における最大電圧 [V]	3.9	4.0	4.1	4.2	3.8
エージング処理 における温度 [°C]	25	25	25	25	25

[0111] [表3]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
-30°Cにおける 放電容量 [mAh/g]	60.0	93.0	108.0	24.0	53.0	20.0	25.0
25°Cにおける 放電容量 [mAh/g]	90.0	118.0	119.0	133.0	132.0	83.0	82.0
2.2V(放電時) ラマンスペクトル における強度の 極大値の比M _a /M _b	3.0	1.8	1.3	1.2	1.2	4.6	5.9
3.6V(充電時) ラマンスペクトル における強度の 極大値の比M _c /M _d	2.0	1.8	2.0	3.0	3.0	2.0	2.1
2.2V(放電時) XPSスペクトルにおけ るN3のピークの 面積比率 [%]		22.0		12.5			13.0
エージング処理 における最大電圧 [V]	3.8	3.8	4.0	3.8	4.0	3.6	-
エージング処理 における温度 [°C]	25	60	60	60	60	60	-
エージング処理 の時間 [時間]	24	3	3	3	3	3	-

請求の範囲

- [請求項1] 蓄電デバイスであって、
酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極を備え、
前記蓄電デバイスの電圧が2.2 Vであるときに514 nmの励起波長の光源を用いて得られる前記ポリマーのラマンスペクトルは、1300～1370 cm^{-1} における強度の極大値に対する1450～1550 cm^{-1} における強度の極大値の比が4.0以下であるという条件を満たし、
前記蓄電デバイスの電圧が3.6 Vであるときに514 nmの励起波長の光源を用いて得られる前記ポリマーのラマンスペクトルは、1300～1370 cm^{-1} における強度の極大値に対する1560～1660 cm^{-1} における強度の極大値の比が2.8以下であるという条件を満たす、
蓄電デバイス。
- [請求項2] 前記蓄電デバイスの電圧が2.2 Vであるときに得られる前記ポリマーのX線光電子分光（XPS）スペクトルにおいて、400～401 eVにおけるピークの面積は、398～402 eVにおけるピークの面積の15%以上である、請求項1に記載の蓄電デバイス。
- [請求項3] 前記正極は、前記ポリマーがなす粒子と、導電助剤と、前記ポリマーがなす粒子の外表面及び前記導電助剤の外表面に接触しているバインダーとを含有している、活物質層を備えた、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス。
- [請求項4] 前記活物質層の前記バインダーは、エラストマーを含む、請求項3に記載の蓄電デバイス。
- [請求項5] 前記導電助剤は、10以上のアスペクト比を有する、請求項3又は4に記載の蓄電デバイス。
- [請求項6] 前記正極は、前記ポリマーを含有している活物質層と、集電体と、

前記活物質層と前記集電体との間に配置され、前記活物質層及び前記集電体に接触している導電層とを備えた、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス。

[請求項7] 前記導電層は、カーボン材料でできた導電性粒子と、前記導電性粒子の外面に接触しているバインダーとを含有している、請求項 6 に記載の蓄電デバイス。

[請求項8] 前記導電層の前記バインダーは、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、これらの誘導体、これらの塩、ポリオレフィン、天然ゴム、合成ゴム、及び熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む、請求項 7 に記載の蓄電デバイス。

[請求項9] 前記ポリマーは、ポリアニリン及びポリアニリン誘導体の少なくとも一方を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス。

[請求項10] 前記ポリアニリン及びポリアニリン誘導体は、質量基準で 35 ～ 60 % の酸化体を含む、請求項 9 に記載の蓄電デバイス。

[請求項11] 前記ポリマーは、0.5 μm を超える平均粒径を有する粒子をなす、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス。

[請求項12] 酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極を提供することと、

3.8 V を超える電圧を前記正極に印加することと、を備えた、蓄電デバイスの製造方法。

[請求項13] 酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマーを含む正極を提供することと、

50 °C ～ 80 °C の温度で 3.7 V 以上の電圧を前記正極に印加することと、を備えた、

蓄電デバイスの製造方法。

[請求項14] 酸化体及び還元体を有する電気化学的に活性なポリマー及び 10 以上のアスペクト比を有する導電助剤を含む正極を提供することと、

3. 7 V以上の電圧を前記正極に印加することと、を備えた、蓄電デバイスの製造方法。

[請求項15] 3. 8 Vを超える電圧が前記正極に印加されるように定められた充電の上限電圧に従って充放電を繰り返すことと、を備えた、請求項12に記載の方法。

[請求項16] 前記電圧を前記正極に印加した状態を保つことと、を備えた、請求項12～14のいずれか1項に記載の方法。

[請求項17] 前記ポリマーは、ポリアニリン及びポリアニリン誘導体の少なくとも一方を含む、請求項12～16のいずれか1項に記載の方法。

[請求項18] 前記ポリアニリン及びポリアニリン誘導体は、前記電圧を前記正極に印加する前に脱ドーピングされている、請求項17に記載の方法。

[請求項19] 前記ポリアニリン及びポリアニリン誘導体は、質量基準で35～60%の酸化体を含む、請求項17又は18に記載の方法。

[図1]

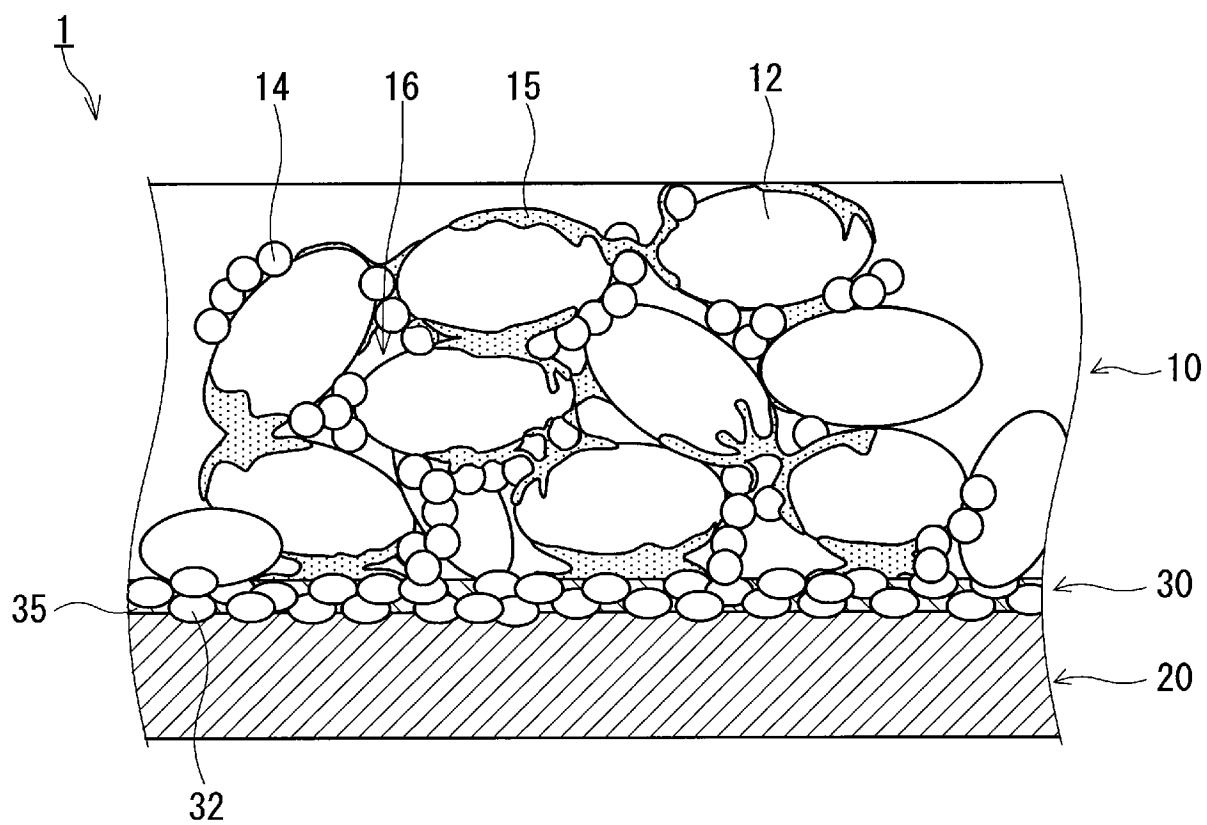


FIG. 1

[図2]

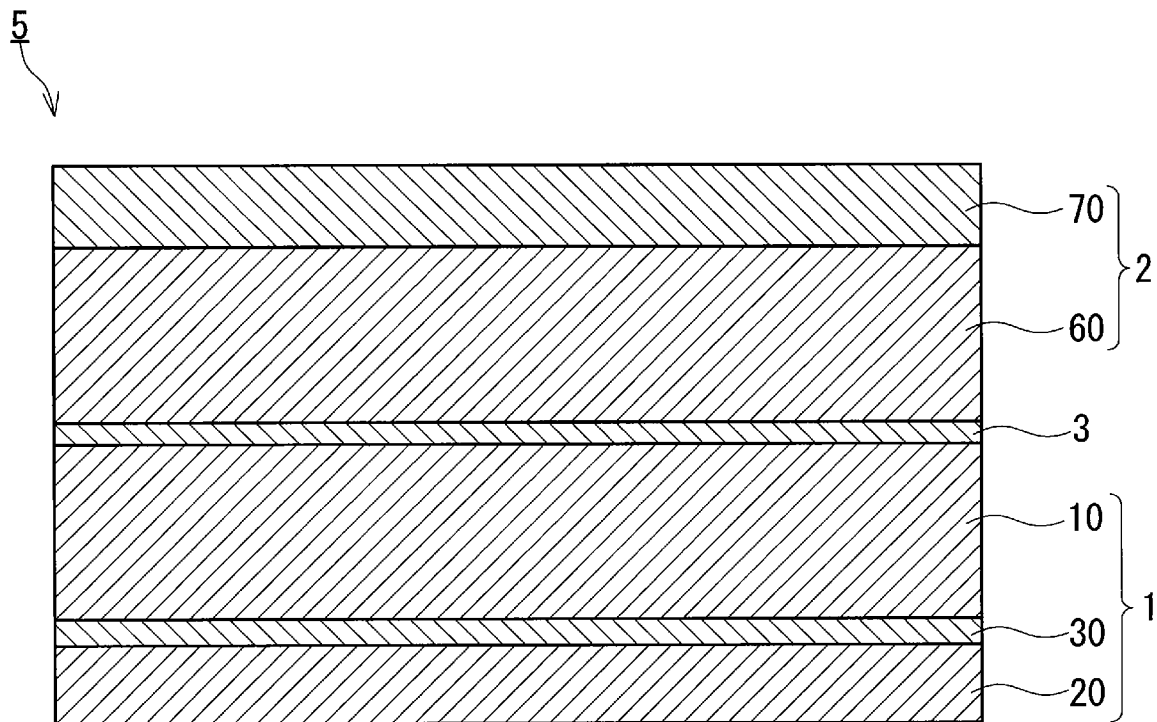


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/137(2010.01)i; H01M 4/60(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01M 10/058(2010.01)i

FI: H01G11/06; H01M4/137; H01M4/62 Z; H01M10/058; H01M4/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/137; H01M4/60; H01M4/62; H01G11/06; H01M10/058

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
Y	WO 2018/021513 A1 (NITTO DENKO CORP.) 01.02.2018 (2018-02-01) paragraphs [0030], [0034], [0036], [0066], [0069], table 2	1-19
Y	WO 2018/143048 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 09.08.2018 (2018-08-09) paragraphs [0067], [0071]	1-19
Y	WO 2017/090231 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 01.06.2017 (2017-06-01) paragraphs [0038], [0042]	1-19



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

18 June 2020 (18.06.2020)

Date of mailing of the international search report

30 June 2020 (30.06.2020)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/013649

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/021513 A1	01 Feb. 2018	US 2019/0267627 A1 paragraphs [0037], [0042], [0044], [0074], [0079], table 2 CN 109496372 A KR 10-2019-0032390 A	
WO 2018/143048 A1	09 Aug. 2018	US 2019/0334166 A paragraphs [0071], [0075] CN 110235283 A	
WO 2017/090231 A1	01 Jun. 2017	US 2018/0261403 A1 paragraphs [0044], [0048] CN 108292568 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/137(2010.01)i; H01M 4/60(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01M 10/058(2010.01)i FI: H01G11/06; H01M4/137; H01M4/62 Z; H01M10/058; H01M4/60		
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）） H01M4/137; H01M4/60; H01M4/62; H01G11/06; H01M10/058		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利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
Y	WO 2018/021513 A1（日東電工株式会社）01.02.2018（2018-02-01） 段落[0030], [0034], [0036], [0066], [0069], [表2]	1-19
Y	WO 2018/143048 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 段落[0067], [0071]	1-19
Y	WO 2017/090231 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.06.2017（2017-06-01） 段落[0038], [0042]	1-19
☐ 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抵触するものではなく、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 18.06.2020		国際調査報告の発送日 30.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山口 祐一郎 5D 5093 電話番号 03-3581-1101 内線 3551

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/013649

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/021513	A1	01.02.2018	US	2019/0267627	A1	
					[0037], [0042], [0044],		
					[0074], [0079], TABLE 2		
				CN	109496372	A	
				KR	10-2019-0032390	A	
WO	2018/143048	A1	09.08.2018	US	2019/0334166	A1	
					[0071], [0075]		
				CN	110235283	A	
WO	2017/090231	A1	01.06.2017	US	2018/0261403	A1	
					[0044], [0048]		
				CN	108292568	A	