

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-199723

(P2014-199723A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014. 10. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 E 0 7 8
HO 1 G 11/54 (2013.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 D	5 H 0 2 9
HO 1 G 11/22 (2013.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-73776 (P2013-73776)
 (22) 出願日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)

(71) 出願人 000005348
 富士重工業株式会社
 東京都新宿区西新宿一丁目7番2号
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 木谷 泰行
 東京都新宿区西新宿1丁目7番2号 富士
 重工業株式会社内
 (72) 発明者 桜庭 孝仁
 東京都新宿区西新宿1丁目7番2号 富士
 重工業株式会社内
 (72) 発明者 工藤 聡
 東京都新宿区西新宿1丁目7番2号 富士
 重工業株式会社内

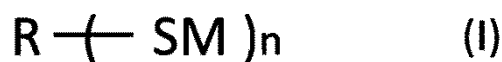
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレドープ剤、これを用いた蓄電デバイス及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

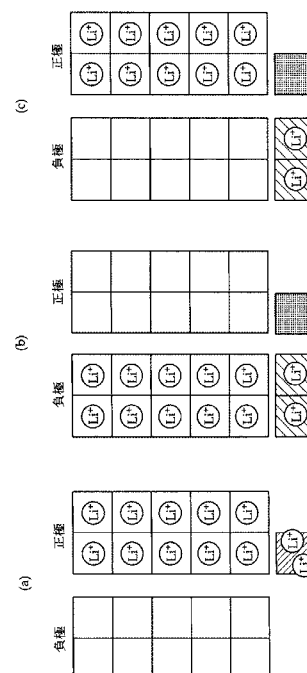
【課題】簡便かつ迅速にプレドープを実施し、安全性を損なうことなく、エネルギー密度及びサイクル特性が向上したアルカリ金属イオン蓄電デバイス用プレドープ剤を提供する。

【解決手段】式(1)



(式中、Mはリチウム又はナトリウム、nは2～6のいずれかの整数、Rは炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい芳香族炭化水素、又は置換基を有してもよい複素環化合物を意味する)で表わされるプレドープ剤を用いる。図1(a)では、初回の充電を行う前におけるリチウムイオンの存在状態を示す。

【選択図】図1

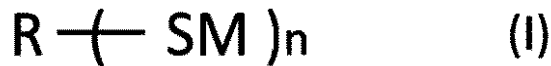


□ : 充放電反応に参与できるLiイオン吸蔵・放出サイト
 ▨ : 新規プレドープ(PD)材料
 ▩ : 充放電反応のために不可逆に消費されるLiイオンサイト
 ▪ : 充放電反応に参与できない無効なLiイオンサイト
 ■ : 正極保護膜(充電反応後)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)



10

(式中、Mはリチウム又はナトリウム、nは2～6のいずれかの整数、Rは炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい芳香族炭化水素、又は置換基を有してもよい複素環化合物を意味する)

で表わされることを特徴とするアルカリ金属イオン蓄電デバイス用のプレドープ剤。

【請求項 2】

Rが直鎖状又は分岐状のC₂-C₆アルカン、トリアジン、ベンゼン、C₂-C₆アルキレンカーボネートであること特徴とする請求項1に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス用のプレドープ剤。

【請求項 3】

分子量が100～550であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス用のプレドープ剤。

20

【請求項 4】

正極活物質を含む正極と、

C、Si、Sn、もしくはGe、またはこれらを1種類以上を含む合金から構成される負極活物質を含む負極と、電解液と、請求項1～3のいずれか1項に記載のプレドープ剤と、を含むことを特徴とするアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

【請求項 5】

前記プレドープ剤が、前記電解液に添加されていることを特徴とする請求項4に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

【請求項 6】

前記プレドープ剤が、前記電解液に対して0.04～0.25モル濃度で添加されていることを特徴とする請求項5に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

30

【請求項 7】

前記プレドープ剤が、前記正極材料に添加されていることを特徴とする請求項4に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

【請求項 8】

前記プレドープ剤が、前記正極活物質に対して0.01～20質量%の割合で添加されていることを特徴とする請求項7に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

【請求項 9】

前記プレドープ剤の容量密度が、前記正極活物質よりも50mAh/g以上大きいことを特徴とする請求項4～8のいずれか1項に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

40

【請求項 10】

初期充電により、前記プレドープ剤が正極上で酸化分解され、これにより得られた分解生成物由来の被膜により正極が被覆されていることを特徴とする請求項4～9のいずれ1項に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイス。

【請求項 11】

正極活物質を含む正極と、

C、Si、Sn、もしくはGe、またはこれらを1種類以上を含む合金から構成される負極活物質を含む負極と、電解液と、を含むアルカリ金属イオン蓄電デバイスの製造方法であって、請求項1～3のいずれか1項に記載のプレドープ剤を添加し、初期充電を行う

50

ことにより、前記ブレドープ剤を正極上で酸化分解させることを特徴とするアルカリ金属イオン蓄電デバイスの製造方法。

【請求項 12】

前記初期充電により、正極上に、前記ブレドープ剤の酸化分解生成物による被膜が形成されることを特徴とする請求項 11 に記載のアルカリ金属イオン蓄電デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブレドープ剤、特にリチウムイオン蓄電デバイス用ブレドープ剤、及びナトリウムイオン蓄電デバイス用ブレドープ剤、これを用いた蓄電デバイス、並びにその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスは、近年、電気機器等の電源として使用されており、さらに、電気自動車（EV、HEV等）の電源としても使用されつつある。そして、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスは、その更なる特性向上、例えばエネルギー密度の向上（高容量化）、出力密度の向上（高出力化）やサイクル特性の向上（サイクル寿命の向上）、高い安全性等が望まれている。

【0003】

20

更に、ナトリウムイオン蓄電デバイスについても開発が進められている。ナトリウムイオン蓄電デバイスはリチウムイオン蓄電デバイスに匹敵する高いエネルギー密度を有するとともに、資源量が豊富なナトリウムが原料とされるため、コストパフォーマンスに優れている。

【0004】

アルカリ金属イオン蓄電デバイスでは、正負極間でのアルカリ金属イオンの受け渡しにより充放電が行われる。

【0005】

図7は、アルカリ金属イオン蓄電デバイスに発生する不可逆容量についての説明をするための模式図である。ここでは、便宜上、アルカリ金属イオンとしてリチウムイオンを用いたリチウムイオン蓄電デバイスの例が描かれているが、ナトリウムイオンを用いたナトリウムイオン蓄電デバイスについても同様の説明が適用される。

30

【0006】

図7(a)は、初回の充電を行う前、すなわちリチウムイオン蓄電デバイスの組立当初（初期状態）におけるリチウムイオンの状態を示す模式図である。全てのリチウムイオンは、一般的に初期状態において正極活物質中に格納されている。一方、負極活物質には一般的にリチウム源が存在せず、未ドーピング状態である。

【0007】

図7(b)は、初期状態の蓄電デバイスに対して初回の充電により、リチウムイオンが正極から放出され、負極に吸蔵された状態を模式的に示している。すなわち、正極活物質が電気化学的に酸化されることによりリチウムイオンが放出され、電気化学的に還元された負極活物質の電荷補償としてリチウムイオンが負極側のリチウムイオン格納サイトに吸蔵される。

40

【0008】

更に、図7(c)に示すように、放電が行われると、負極からリチウムイオンが放出されて正極活物質の格納サイトに再度吸蔵される。

【0009】

このとき正極側から放出されたリチウムイオンの一部（図7(b)、(c)の斜線部参照）は、電解液の還元分解によるSEI被膜（リチウムイオン伝導性被膜）の形成過程において不可逆に消費される。このように、後続の充放電反応に関与できないリチウムイオ

50

ンを負極の不可逆容量という。

【 0 0 1 0 】

一般に、蓄電デバイスのエネルギー密度を最大化するために、負極の S E I 被膜の形成過程で不可逆に消費されるリチウムイオン量を考慮して電極の設計、すなわち正負極の容量バランスの最適化が行われる。しかしながら、現行の蓄電デバイスにおいては、負極の不可逆容量を正極活物質のリチウムイオン源で補完するため、充放電反応に關与できない正極活物質を搭載することになり、結果として蓄電デバイスのエネルギー密度が低下する。

【 0 0 1 1 】

負極の不可逆容量を効率的に補填して、蓄電デバイスのエネルギー密度を向上させるために様々な検討が行われている。

10

【 0 0 1 2 】

例えば、特許文献 1 ～ 3 には、負極に対して、金属リチウムを箔として貼付又は蒸着させることによりリチウムイオンを吸蔵させて、不可逆容量を補填したリチウムイオン二次電池が記載されている。

【 0 0 1 3 】

また、非特許文献 1 によると負極に安定化处理した金属リチウムを添加し、負極の不可逆容量を補填したリチウムイオン二次電池についての研究成果が報告されている。

【 0 0 1 4 】

この他、特許文献 4 では、正極材料にリチウム含有複合窒化物を添加して、不可逆容量を補填したリチウムイオン二次電池が提案されている。

20

【 0 0 1 5 】

更に、非特許文献 2 では、リチウムイオン二次電池の不可逆容量を補うために、R - O L i 骨格を有する有機小分子を用いたブレドープが行われその効果が検証されている。

【 0 0 1 6 】

また、特許文献 5 によると、電解液にリチウムの有機チオレート塩を添加することによりサイクル特性を向上させたリチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

30

【 0 0 1 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 6 3 8 0 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 8 5 6 3 3 号公報

【 特許文献 3 】 特許第 4 1 6 1 4 0 0 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 0 - 1 0 2 8 4 1 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 0 - 2 1 5 9 1 0 号公報

【 非特許文献 1 】 C. R. Jarvis et. al., J. Power Sources, 162 pp800 (2006), “ A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications ”

【 非特許文献 2 】 D. Shanmukaraj et. al., Electrochem. Chmmun. 12 pp1344 (2010), “ Sacrificial salts: Compensating the initial charge irreversibility in lithium batteries ”

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 8 】

しかしながら、特許文献 1 ～ 3 に記載されたリチウムイオン二次電池ではブレドープに金属リチウムが使用されるため、ブレドープ反応後に金属リチウム微粉が残存するリスクが高く、安全性に問題があった。

【 0 0 1 9 】

さらに、非特許文献 1 で紹介された安定化されたリチウム粉末は、粒子表面が不動態化された特殊かつ高価な材料であるため、工業的な利用には必ずしも適当ではなく、負極作

50

製時に使用する溶媒も非プロトン性非極性溶媒を使用しなければならないといった制約を受ける。

【 0 0 2 0 】

また、特許文献 5 のリチウム二次電池では、ブレドープ剤としてモノリチウムチオレートを用いるため、ブレドープ剤により供給可能なリチウムイオン量はとりわけ多くはなく、エネルギー密度の向上を図るために導入されたものではない。

【 0 0 2 1 】

さらに、非特許文献 2 によれば、ブレドープ剤として用いられた小分子は Li を放出するために不可逆容量の補填には効果を奏するが、 Li 放出後の分子は気体となって放出されるため、電池性能には不具合となる可能性がある。

10

【 0 0 2 2 】

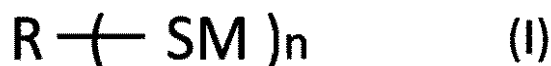
しかるに、本発明は、従来技術による上述の不具合を有することなく、製造プロセスを追加せずに簡単かつ迅速にブレドープを実施し、安全性を損なうことなく、エネルギー密度が向上したアルカリ金属イオン蓄電デバイスに用いられるブレドープ剤、これを含むアルカリ金属イオン蓄電デバイス、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 3 】

本発明のブレドープ剤は、
式 (1)

20



(式中、 M はリチウム又はナトリウム、 n は 2 ~ 6 のいずれかの整数、 R は炭素原子数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい芳香族炭化水素、又は置換基を有してもよい複素環化合物を意味する。) で表わされる。

【 0 0 2 4 】

本発明のブレドープ剤はアルカリ金属イオン蓄電デバイスに適用されるが、初期充電過程 (初回、又は場合により 10 サイクルまでの充放電) において多量のリチウムイオンを放出する。一方、リチウムイオンを放出したブレドープ剤は正極上の良質な被膜 (正極保護被膜) となり正極表面を被覆する。

30

【 0 0 2 5 】

この結果、高エネルギー密度のアルカリ金属イオン蓄電デバイスが製造される。

【 0 0 2 6 】

上記式中、 R が直鎖状又は分岐状の $C_2 - C_6$ アルカン、トリアジン、ベンゼン、 $C_2 - C_6$ アルキレンカーボネートであると好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、本発明のブレドープ剤の分子量は 100 ~ 550 の範囲にあることが好ましい。ブレドープ剤として比較的小さな分子を用いることにより、蓄電デバイス内のブレドープ剤の質量割合を低下させ、エネルギー密度を効率良く向上させることができる。

40

【 0 0 2 8 】

更に、本発明のアルカリ金属イオン蓄電デバイスは、正極活物質を含む正極と、 C 、 Si 、 Sn 、もしくは Ge 、またはこれらを 1 種類以上含む合金から構成される負極活物質を含む負極と、電解液と、上記ブレドープ剤と、を含む。

【 0 0 2 9 】

これにより、高エネルギー密度のアルカリ金属イオン蓄電デバイスが製造される。

【 0 0 3 0 】

50

本発明のブレドープ剤は、電解液に添加されることが好ましい。ブレドープ剤の電解液への添加は容易に行われることから、製造が容易となる。特に、既に製造された電極材料と本発明のブレドープ剤とを組み合わせる場合には、電解液への添加が効果的である。この場合、ブレドープ剤が、電解液に対して0.04～0.25モル濃度の割合で添加されるとよい。この範囲の適用により、エネルギー密度の高いアルカリ金属イオン蓄電デバイスが構成される。

【0031】

更に、本発明のブレドープ剤は、正極材料に添加されることが好ましい。特に、ブレドープ剤が電解液に難溶又は不溶の場合には、正極合剤中に添加して用いることにより、適用が容易となる。この場合、ブレドープ剤が、正極活物質に対して0.01～20質量%の割合で添加されているとよい。この範囲の適用により、エネルギー密度の高いアルカリ金属イオン蓄電デバイスが構成される。また、ブレドープ剤の容量密度は、正極活物質よりも50mAh/g以上大きいことが好ましい。これにより、高いブレドープ効率が得られる。

10

【0032】

更に、初期充電により、ブレドープ剤が正極上で酸化され、得られた酸化生成物により正極上にリチウムイオン伝導性の被膜が形成されることが好ましい。この正極保護被膜は、正極/電解液界面で電解液等が酸化分解され固着し、界面抵抗が増加することを抑制する。

20

【0033】

また、本発明では、正極活物質を含む正極と、C、Si、SnもしくはGe、またはこれらを1種類以上含む合金から構成される負極活物質を含む負極と、電解液と、を含むアルカリ金属イオン蓄電デバイスの製造方法であって、上述のブレドープ剤を添加し、初期充電を行うことにより、前記ブレドープ剤を正極上で酸化分解させることを特徴とするアルカリ金属イオン蓄電デバイスの製造方法を提供する。

【0034】

更に、本発明の製造方法では、初期充電により、正極上にブレドープ剤の酸化分解生成物による保護被膜が形成されることが好ましい。

【発明の効果】

【0035】

本発明のブレドープ剤は、アルカリ金属イオン蓄電デバイスに適用され、初期充放電において多量のリチウムイオンを高効率で、すなわち、不可逆に放出する。つまり本発明のブレドープ剤を含むアルカリ金属イオン蓄電デバイスでは負極の不可逆容量に伴うエネルギー密度の低下が抑制される。更に、本発明のブレドープ剤はリチウムイオン放出後に正極上で良質な被膜となり、正極にて電解液等の不必要な酸化分解を防止する。

30

【0036】

この結果、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れたアルカリ金属イオン蓄電デバイスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の蓄電デバイスにおける初期充放電、及びこれにより充放電容量を増加させるメカニズムを説明するための模式図である。

40

【図2】本発明の蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）の実施形態の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）の実施形態の別の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態におけるリチウムイオン二次電池および比較用リチウムイオン二次電池の充放電容量（実測値）を示すグラフである。

【図5】本発明のブレドープ剤（リチウム ベンゼン1,3,5-トリス（チオレート）、Li₃BTTA）の充放電反応挙動を示すグラフである。

50

【図 6】本発明のブレドープ剤（リチウム ブタン 1, 4 - ビス（チオレート）、Li₂BBTA）の充放電反応挙動を示すグラフである。

【図 7】従来のアルカリ金属イオン蓄電デバイスに発生する不可逆容量についての説明をするための模式図である。

【発明を実施するための形態】

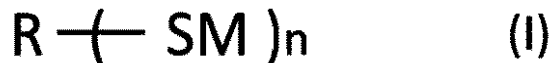
【0038】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0039】

本発明のブレドープ剤はアルカリ金属イオン蓄電デバイス、特にリチウムイオン二次電池及びナトリウムイオン二次電池に使用可能な、式（1）

10



で表わされるアルカリ金属塩である。

【0040】

式（1）において、Mはリチウム又はナトリウム、nは2～6のいずれかの整数、Rは炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数2～6の脂肪族炭化水素、特にC₂～C₆アルカン、置換基を有してもよい芳香族炭化水素、例えばベンゼン、又は置換基を有してもよい複素環化合物、好ましくは5員又は6員の複素環化合物、例えば、2, 4, 6 - トリアジン、アルキレンカーボネート、を意味する。

20

【0041】

ここで、リチウムイオン蓄電デバイスには式（1）のMがリチウムのブレドープ剤を、ナトリウムイオン蓄電デバイスには式（1）のMがナトリウムのブレドープ剤を用いることが好ましい。

【0042】

本発明のブレドープ剤は、分子量100～550、好ましくは290～420の小さな分子であると好適であり、一分子当たりのリチウム原子の数が2個～6個（n = 2～6）とされる場合には、ブレドープ剤の質量当たりのブレドープ性能が高いため好ましい。

30

【0043】

本発明では、正極活物質を含む正極と、C、Si、SnもしくはGe、またはこれらを1種類以上を含む合金から構成される負極活物質を含む負極と、電解液と、上記ブレドープ剤とを含むアルカリ金属イオン蓄電デバイスに対し、デバイスが通常使用される電圧範囲（2V～5V）の充放電を行うことにより初期充放電（エージング）が行われる。

【0044】

これにより、ブレドープ剤は正極活物質とともに正極上で電気化学的に酸化されて多量のアルカリ金属イオンを電解液中に放出する。

40

【0045】

本発明のブレドープ剤は正極活物質よりも大きな電池容量密度を有することが必要であり、本発明では使用する正極活物質よりも少なくとも50mAh/g以上、好ましくは100mAh/g以上大きな容量密度を有するとよい。

【0046】

また、本発明の蓄電デバイスにおける、C、Si、SnもしくはGe、またはこれらを1種類以上含む合金から構成される負極活物質については、その充放電サイクル及び入出力特性は負極活物質の使用領域（ΔSOC）に依存するため、上記のようなリチウムイオンを多量に放出可能なブレドープ剤を用いることで、負極材料のサイクル特性及び入出力特性を最大化することができる。

50

【 0 0 4 7 】

このように、本発明のブレドープ剤を用いることにより、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れたアルカリ金属イオン蓄電デバイスが製造される。

【 0 0 4 8 】

なお、本発明のブレドープ剤は、通常の充放電での電圧が印加された状態ではアルカリ金属イオン放出能に優れ、充電効率向上に寄与するものの、通常はアルカリ金属塩として化学的に安定に存在するため、未反応で蓄電デバイス内に残存した場合にも安全性に優れる。

【 0 0 4 9 】

更に、既に説明したように、従来のアルカリ金属イオン蓄電デバイスでは、初期の充放電により不可逆容量が生じて蓄電デバイスのエネルギー密度が低下するが、本発明のアルカリ金属イオン蓄電デバイスでは、高容量、すなわち多量のリチウムイオンを放出可能なブレドープ剤を用いて不可逆容量を補償するため、優れた蓄電性能が発揮される。

【 0 0 5 0 】

図 1 を参照しつつ、本発明における蓄電デバイスの初期充放電、及びこれにより充放電容量を増加させるメカニズムを説明する。なお、図 1 では、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明するが、ナトリウムイオン二次電池についても同様のメカニズムが適合する。

【 0 0 5 1 】

図 1 (a) は、初回の充電を行う前、すなわちリチウムイオン蓄電デバイス用セルの組立当初 (初期状態) におけるリチウムイオンの存在状態を示す模式図である。正極中、充放電に関与できるリチウムイオン吸蔵・放出サイト (X) の全てにリチウムイオンが挿入 (ドープ) されている。一方、負極は未ドープの状態である。

【 0 0 5 2 】

本発明の蓄電デバイスでは、電解液又は正極中に上記式 (1) のブレドープ剤 (P D) を添加することができる。

【 0 0 5 3 】

図 1 (b) は、初回充電後の蓄電デバイス内のリチウムイオン存在状態を示す模式図である。すなわち図 1 (a) の状態の蓄電デバイスに対して初回充電を行うと、正極活物質のリチウムイオン吸蔵・放出サイト (X) と、ブレドープ剤 (P D) との双方からリチウムイオンが放出され、負極のリチウムイオン格納サイト (Y) に吸蔵された図 1 (b) の状態となる。

【 0 0 5 4 】

なお、初回充電はリチウムイオン蓄電デバイスの通常の充電電圧、すなわち 2 V ~ 5 V の範囲で行われる。本発明では、ブレドープ剤の反応を従来の蓄電デバイスにおいて実施される初期エージング工程と同様の条件で実施できるため、新たに製造工程を設けることなく、エネルギー密度の高い蓄電デバイスを製造することが可能である。

【 0 0 5 5 】

更に、図 1 (c) に示すように、放電が行われると、負極からリチウムイオンが放出されて正極の吸蔵・放出サイト (X) に挿入される。初回放電はリチウムイオン蓄電デバイスの通常の放電電圧、すなわち 1 V ~ 5 V の範囲で行われる。

【 0 0 5 6 】

このとき放出されたリチウムイオンの一部 (図中 A) は、電解液の還元分解による S E I 被膜 (リチウムイオン伝導性被膜) の形成過程で消費される。

【 0 0 5 7 】

本発明では、負極の不可逆容量に相当する量のリチウムイオンを、高容量密度かつ電気化学反応が不可逆のブレドープ剤で補填するため、正極活物質中には充放電反応に関与できない無駄なリチウムイオンの格納サイトが生ずることはなく、正負極の充放電容量が相互にバランスよく保たれる。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

更には、ブレドープ剤は Li イオン放出後、一般に、後の充放電では再びリチウムイオンを受け入れることのない材料、すなわち化学的に不可逆な材料である。

【0059】

本発明のブレドープ剤は、例えば、充電電位範囲内の酸化反応でリチウムイオンを放出した後は、カップリング反応などの重合反応等を経て、好ましくは正極を覆うリチウムイオン伝導性の保護被膜となり、再び充放電反応に関与しないものとされる。具体的には、本発明のブレドープ剤($\text{R} - (\text{S}^- \text{Li}^+)n$)の $n \text{Li}^+$ が放出された残りの部分($(\text{R} - n \text{S}^-)$)のカップリング反応によりジスルフィド結合を形成しやすく($(2(\text{R} - \text{S}^-)) \rightarrow 2\text{e}^- + \text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R}$)、リチウムイオン伝導性に優れた良質な正極保護被膜が形成され则认为られる。

10

【0060】

更に、本発明のブレドープ剤は、電気化学的に可逆であること、すなわち蓄電デバイスの通常の使用時に印加される電圧範囲内で酸化反応が完了すること(迅速な充放電反応が行われること)が好ましい。

【0061】

そして、リチウムイオン放出後に形成された良質な正極保護被膜は、正極上での電解液の不要な酸化分解反応等を抑制し、かつ優れたリチウムイオン伝導性により正極におけるリチウムイオンの脱挿入過程を円滑にする。

【0062】

初期充放電で不可逆容量の補填が行われ、良質な正極保護被膜が形成されることにより、その後の充放電サイクルにおいても容量維持率が高く保たれる。この結果、エネルギー密度の高い蓄電デバイスが得られる。

20

【0063】

本発明のリチウムイオン蓄電デバイスは、正極と、負極と、非水電解液とを備えている。以下に本発明の蓄電デバイスの実施形態の一例として、リチウムイオン二次電池の例を、図面を参照しながら説明する。

【0064】

図2は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の実施形態の一例を示す概略断面図である。図示のように、リチウムイオン二次電池20は、正極21と、負極22とがセパレータ23を介して対向配置されている。

30

【0065】

正極21は、本発明の正極材料を含む正極合材層21aと、正極集電体21bとから構成されている。正極合材層21aは、正極集電体21bのセパレータ23側の面に形成されている。負極22は、負極合材層22aと、負極集電体22bとから構成されている。

【0066】

負極合材層22aは、負極集電体22bのセパレータ23側の面に形成されている。これら正極21、負極22、セパレータ23は、図示しない外装容器に封入されており、外装容器内には非水電解液が充填されている。外装材としては例えば電池缶やラミネートフィルム等が挙げられる。また、正極集電体21bと負極集電体22bとには、必要に応じて、それぞれ外部端子接続用の図示しないリードが接続されている。

40

【0067】

次に、図3は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の実施形態の別の一例を示す概略断面図である。図示のように、リチウムイオン二次電池30は、正極31と負極32とが、セパレータ33を介して交互に複数積層された電極ユニット34を備えている。正極31は、正極合材層31aが、正極集電体31bの両面に設けられて構成されている。負極32は、負極合材層32aが負極集電体32bの両面に設けられて構成されている(ただし、最上部および最下部の負極32については、負極合材層32aは片面のみ)。

【0068】

また、正極集電体31bは図示しないが突出部分を有しており、複数の正極集電体31bの各突出部分はそれぞれ重ね合わされ、その重ね合わされた部分にリード36が溶接さ

50

れている。負極集電体 3 2 b も同様に突出部分を有しており、複数の負極集電体 3 2 b の各突出部分が重ね合わされた部分にリード 3 7 が溶接されている。リチウムイオン二次電池 3 0 は、図示しないラミネートフィルム等の外装容器内に電極ユニット 3 4 と非水電解液が封入されて構成されている。リード 3 6 , 3 7 は外部機器との接続のため、外装容器の外部に露出される。

【 0 0 6 9 】

また、リチウムイオン二次電池 3 0 は、最上部および最下部に負極を配置させたが、これに限定されず、最上部および最下部に正極を配置させる構成でもよい。

【 0 0 7 0 】

[正極の製造]

本発明における正極は、特に制限はなく、公知の材料を用いて作製することができる。具体的には、以下のように作製することができる。

【 0 0 7 1 】

本発明では、正極活物質として使用する材料に特に制限はなく、正極活物質として公知の材料を使用することができる。

【 0 0 7 2 】

例えば、 $LiM^{1}_{0.5}M^{2}_{1.5}O_4$ (M は金属原子) の組成式で示されるスピネル系、例えばスピネルニッケルマンガン ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$)、 LiM_2O_4 (M は金属原子) の組成式で示されるスピネル系、例えばマンガン酸リチウム ($LiMn_2O_4$)、 $LiMO_2$ (M は金属原子) 層状酸化物系、例えばコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$)、二酸化マンガンリチウム ($LiMnO_2$)、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiMPO_4$ (M は金属原子) の組成式で示されるオリビン系、例えばリン酸マンガンリチウム ($LiMnPO_4$)、リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$)、リン酸コバルトリチウム ($LiCoPO_4$)、 Li_2MO_3 (M は金属原子) の組成式で示される固溶体系、例えば Li_2MnO_3 と Fe または Ni との固溶体、 Li_2MSiO_4 (M は金属原子) の組成式で示されるケイ酸塩系、例えばケイ酸鉄リチウム (Li_2FeSiO_4)、ケイ酸マンガンリチウム (Li_2MnSiO_4)、ケイ酸コバルトリチウム (Li_2CoSiO_4)、ケイ酸ニッケルリチウム (Li_2NiSiO_4)、酸化バナジウム系、例えば五酸化バナジウム (V_2O_5)、ポリアニオン系、例えばリン酸バナジウムリチウム ($Li_3V_2(PO_4)_3$ 等)、又は硫黄系、例えば無機硫黄 (S_8) や硫化リチウム (Li_2S)、又はこれらの 2 種類以上の混合物を正極活物質として用いることができる。上記以外の材料、又は上記材料と他の材料との混合物も正極活物質として使用可能である。

【 0 0 7 3 】

本発明では特に高電圧系、例えばリン酸バナジウムリチウム ($Li_3V_2(PO_4)_3$ 等) を用いることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

更に、本発明の蓄電デバイスにはブレドープ剤の添加が必須であるところ、ブレドープ剤は正極中に添加してもよい。特に電解液に難溶又は不溶なブレドープ剤を用いる場合、例えば Li_3BTtA を用いる場合は、これを正極に添加すると好適である。

【 0 0 7 5 】

ブレドープ剤を正極に添加する場合は、正極活物質に対して 0.01 ~ 20 質量%、好ましくは 10 ~ 16 質量% の割合で添加する。この範囲を適用することでブレドープ剤の特徴である高不可逆容量を活かし、また過剰な添加による容量密度の低下を抑制することでエネルギー密度の高いアルカリ金属イオン蓄電デバイスが構成される。

【 0 0 7 6 】

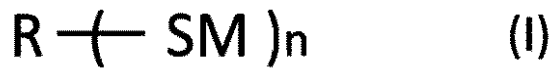
また、本発明で用いられるブレドープ剤は、
式 (1)

10

20

30

40



で表わされ、式中

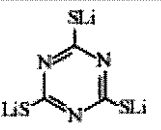
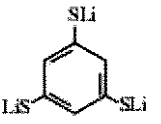
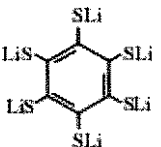
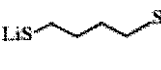
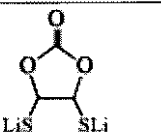
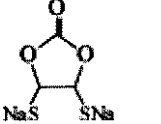
Mはリチウム又はナトリウム、nは2～6のいずれかの整数、Rは炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数2～6の脂肪族炭化水素、特にC₂～C₆アルカン、置換基を有してもよい芳香族炭化水素、例えばベンゼン、又は置換基を有してもよい複素環化合物、例えば2,4,6-トリアジン、アルキレンカーボネート、を意味する。
プレードプ剤としては市販の化合物を用いることができる。

【0077】

更に具体的には、以下のプレードプ剤を用いることが好ましい。

【0078】

【表1】

構造	名称	略称	MW	反応電子数	理論容量
1 	リチウム1,3,5-トリアジン-2,4,5-トリス(チオレート)	Li3TTTA	195	3	412
2 	リチウムベンゼン-1,3,5-トリアジン-トリス(チオレート)	Li3BTTA	192	3	419
3 	リチウムベンゼン-1,2,3,4,5,6-トリアジン-トリス(チオレート)	Li6BHTA	306	6	525
4 	リチウムブタン-1,4-ビス(チオレート)	Li2BBTA	134	2	400
5 	リチウム2-オキソ-1,3-ジオキソラン4,5-ビス(チオレート)	Li2OBBTA	164	2	327
6 	ナトリウム2-オキソ-1,3-ジオキソラン4,5-ビス(チオレート)	Na2OBBTA	196	2	291

【0079】

正極合材層の形成に用いる結合剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、アクリル系バインダ、SBR等のゴム系バインダ、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、カルボキシメチルセルロース等が使用できる。結合剤は、本発明の蓄電デバイスに用いられる非水電解液に対して化学的、電気化学的に安定な含フッ素系樹脂、熱可塑性樹脂が好ましく、特に含フッ素系樹脂が好ましい。含フッ素系樹脂としてはポリフッ化ビニリデンの他、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体及びプロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられる。結合剤の配合量は、上記正極合材量に対して0.5～20

質量%が好ましい。

【0080】

正極合材層の形成に用いる導電助剤としては、例えばケッチェンブラック等の導電性カーボン、銅、鉄、銀、ニッケル、パラジウム、金、白金、インジウム及びタンゲステン等の金属、酸化インジウム及び酸化スズ等の導電性金属酸化物等が使用できる。導電材の配合量は、上記正極活物質に対して1～30質量%が好ましい。

【0081】

正極合材層の形成に用いる溶媒としては、水、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が使用できる。

【0082】

正極集電体は正極合材層と接する面が導電性を示す導電性基体であれば良く、例えば、金属、導電性金属酸化物、導電性カーボン等の導電性材料で形成された導電性基体や、非導電性の基体本体を上記の導電性材料で被覆したものが使用できる。導電性材料としては、銅、金、アルミニウムもしくはそれらの合金又は導電性カーボンが好ましい。

【0083】

正極集電体は、上記材料のエキスパンドメタル、パンチングメタル、箔、網、発泡体等を用いることができる。多孔質体の場合の貫通孔の形状や個数等は特に制限はなく、リチウムイオンの移動を阻害しない範囲で適宜設定できる。

【0084】

上記正極材料、結合剤、及び導電助剤を含む混合物を溶媒に分散させて得られた正極スラリーを、正極集電体上に塗布、乾燥を含む工程により正極合材層を形成する。

【0085】

正極材料にブレドープ剤を添加する場合、正極材料、結合剤、導電助剤及びブレドープ剤を溶媒に添加して、上記のようにスラリーを形成し、正極合剤層とする。

【0086】

或いは、ブレドープ剤のみを含むスラリーを作製し、正極材料、結合剤、導電助剤及び溶媒から得られた正極合剤層表面に塗布することも可能である。ただし、この場合は、正極/電解液界面の電荷移動抵抗の過度の上昇とバインダーマイグレーションによる電極の機械的強度の低下に注意する必要がある。

【0087】

このように得られた正極合剤層を集電体上に設け、乾燥工程後にプレス加圧等を行っても良い。これにより正極合材層が均一且つ強固に集電体に圧着される。正極合材層の厚さは10～200 μ m、好ましくは20～100 μ mである。

【0088】

[負極の製造]

本発明において負極は、公知の材料を用いて作製することができる。

【0089】

負極活物質としては、リチウムイオン又はナトリウムイオンを脱挿入可能な材料であればいずれも使用可能であり、例えば、シリコン系材料、例えば、シリコン、又はシリコン合金、スズ系材料、リチウムインターカレーション炭素材料、例えば黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素又はポリアセン系材料、リチウム系金属材料、例えばリチウム合金（例えば、Li-Al合金）、リチウム化合物（例えば窒化リチウム）、例えばリチウム金属と他の金属との金属間化合物材料（例えば、スズ、ケイ素等を含む金属間化合物）が使用可能である。リチウムインターカレーション炭素材料は、リチウムイオンを可逆的にドープ可能な物質であり、ポリアセン系物質は、例えばポリアセン系骨格を有する不溶且つ不融性のPAS等を用いることができる。

【0090】

上記各材料のうち本発明では、シリコン系材料又は炭素材料を用いることが好ましく、炭素系材料を用いると特に好ましい。負極活物質は1種類の材料から構成されても、2種類以上の材料の混合物であってもよい。

10

20

30

40

50

【0091】

本発明における負極の製造は、上述の負極活物質、及び結合剤を含む混合物を溶媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体上に塗布、乾燥等することにより負極合材層を形成する。なお、結合剤、溶媒及び集電体は上述の正極の場合と同様なものが使用できる。

【0092】

負極合材層の厚さは一般に10～200 μ m、好ましくは20～100 μ mである。

【0093】

また、本発明においては、負極合材層の目付けは、正極合材層の目付けに合わせて適宜設計される。通常、リチウムイオン二次電池では、正負極の容量バランスやエネルギー密度の観点から正極と負極の容量(mAh)がおおよそ同じになるように設計される。よって、負極合材層の目付けは、負極活物質の種類や正極の容量等に基づいて設定される。

10

【0094】

[非水電解液]

本発明における非水電解液は、特に制限はなく、公知の材料を使用できる。例えば、高電圧でも電気分解を起こさないという点、リチウムイオンが安定に存在できるという点から、一般的なリチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を使用できる。

【0095】

電解質としては、例えば、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiSO}_8\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 LiC_4BO_8 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 等又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

20

【0096】

非水電解液の溶媒としては、カーボネート系成分を主成分とする溶媒が用いられる。例えばジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状カーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート、アセトニトリル(AN)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)、1,3-シオキシラン(DOXL)、ジメチルスホキシド(DMSO)、スルホラン(SL)、プロピオニトリル(PN)等の比較的分子量の小さい溶媒、又はこれらの混合物を使用することができる。鎖状カーボネートと環状カーボネートの混合物が特に好ましい。更には、2種類以上の鎖状カーボネートや2種類以上の環状カーボネートを用いた混合物であってもよい。また、必要に応じて溶媒にはフルオロエチレンカーボネート(FEC)等が添加される。

30

【0097】

非水電解液中の電解質濃度は0.1～5.0mol/Lが好ましく、0.5～3.0mol/Lが更に好ましい。

【0098】

非水電解液は液状でも良く、可塑剤やポリマー等を混合し、固体電解質又はポリマーゲル電解質としたものでも良い。

【0099】

また、電解液に可溶のプレドープ剤を添加してもよい。例えば、電解質、電解液用溶媒、及びプレドープ剤を同時に混合しても、予め調整された電解液にプレドープ剤を添加してもよい。プレドープ剤は、電解液総量に対して0.04～0.25モル濃度で添加されるとよい。この範囲の適用により、低温時にプレドープ剤が析出することなく、エネルギー密度の高いアルカリ金属イオン蓄電デバイスが構成される。

40

【0100】

[セパレータ]

本発明で使用するセパレータは、特に制限はなく、公知のセパレータを使用できる。例えば、電解液、正極活物質、負極活物質に対して耐久性があり、連通気孔を有する電子伝導性の無い多孔質体等を好ましく使用できる。このような多孔質体として例えば、織布、不織布、合成樹脂性微多孔膜、ガラス繊維などが挙げられる。合成樹脂性の微多孔膜が好

50

ましく用いられ、特にポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン製微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好ましい。

【実施例】

【0101】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0102】

I. 蓄電デバイスの製造

[実施例1]

(1) 正極の作製

10

(1-1) 正極合剤

以下の材料から正極合剤を調整した。

【0103】

リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 90 質量部

ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 質量部

カーボンブラック 5 質量部

N-メチル2-ピロリドン (NMP) 100 質量部

正極活物質 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) と、残りの材料を混合し、正極合剤スラリーを得た。

【0104】

20

正極合剤スラリーをアルミニウム箔 (厚さ $10\mu\text{m}$) の正極集電体に、ドクターブレード法により厚さ $100\mu\text{m}$ で塗布し、乾燥し、正極集電体上に正極合材層を形成した。正極合材層の目付けは (片面当たり) $15\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

(1-2) ブレドープ剤分散液の調製

更に、以下の材料からブレドープ剤分散液を調製した。

【0105】

Li_3BTTA 16 質量部

メタノール (MeOH) 84 質量部

ブレドープ剤 (Li_3BTTA 、(表1の化合物2)) を上記溶媒に分散させて、ブレドープ剤分散液を得、正極合材層上にキャストした。キャストで添加したブレドープ剤質量は 0.0016g であり、正極活物質 (LVP) に対するブレドープ剤 (Li_3BTTA) の添加量は 11.7 質量% であった。これを室温、真空下で24時間乾燥させた。

30

【0106】

(2) 負極の作製

グラファイト (C) 90 質量部

SBR 3 質量部

カルボキシメチルセルロースナトリウム 2 質量部

カーボンブラック 5 質量部

溶媒 (水) 100 質量部

負極活物質 (C) と、残りの材料を混合し、負極合剤スラリーを得た。

40

【0107】

負極合剤スラリーを、銅箔の負極集電体に塗布・乾燥させて施して直径 15mm の円板状の負極電極合材を得た。

【0108】

(3) 電解液の作製

エチレンカーボネート (EC) 70 容量部と、ジメチルカーボネート (DMC) 20 容量部と、エチルメチルカーボネート (EMF) 5 容量部、及びフルオロエチレンカーボネート (FEC) 5 容量部に対して、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.2M で溶解した電解液を製造した。

【0109】

50

(4) リチウムイオン二次電池の作製

上述のように作製した正極合材、負極合材、電解液、及びポリエチレンセパレータを用いて、図2の実施形態で示したようなリチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、正極合材及び負極合材を厚さ25mmのポリエチレンセパレータを介して積層し、この正極及び負極からなる積層体、及び電解液をCR2032型コインセルに導入した。

【0110】

これにより、本発明のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0111】

[比較例1]

プレードープ剤混合物を含有しない正極を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。これにより比較用のリチウムイオン二次電池を製造した。 10

【0112】

[実施例2および3]

(1) プレードープ剤Li3BTТА、Li2BBТАを添加したカーボン電極の作製

カーボンファイバー	90質量部
SBR	3質量部
カルボキシメチルセルロースナトリウム	2質量部
カーボンブラック	5質量部
溶媒(水)	100質量部

上記材料を混合し、電極スラリーを得た。これを集電体に塗布・乾燥させて直径13mmの円板状の炭素電極合材を得た。当該炭素電極合材に、実施例1と同様に作製したプレードープ剤分散液を滴下した。その後、得られた炭素電極を24時間に亘って真空乾燥させた。 20

プレードープ剤として、リチウムベンゼン1,3,5-トリス(チオレート)(Li3BTТА(実施例2、表1中における化合物2))、または、リチウムブタン1,4-ビス(チオレート)(実施例3、Li2BBТА(表1中における化合物4))を用いた。

【0113】

(2) 電解液の作製

電解液は、実施例1のものと同一である。

【0114】

(3) 電池の作製

上述のように作製した炭素電極、リチウム金属箔、電解液、及びエチレンセパレータを用いて、セルを作製した。具体的には、炭素電極及びLi金属を厚さ25mmのポリエチレンセパレータを介して積層し、この積層体、及び電解液をCR2032型コインセルに導入した。

【0115】

II. プレードープ剤の電気化学特性とプレードープ効果

(1) リチウムイオン蓄電デバイスの蓄電性能の測定及び評価

実施例1及び比較例1により得られたリチウムイオン二次電池に対し、東洋システム株式会社TOSCAT-3100を用いて、電流0.1C、電圧4.6Vまでの定電流定電圧条件下に12時間充電を行い、次いで電流0.1Cの定電流にて電圧2.5Vまで放電を行った。 40

【0116】

これによる実施例1及び比較例1についての充放電の実測データを図4のグラフに示す。

【0117】

図4から、実施例1では、比較例1よりも初期放電容量が17%向上したことがわかる。

【0118】

これは、第1回目の充電過程においてLi3BTТАが電気化学的に酸化されることで 50

多量のリチウムイオンが放出され、後続の放電反応に関与できるリチウムイオン量が増加したため、これにより放電容量が増大したものと考察される。

【0119】

更に、リチウム放出後のLi3BTТАより生成したカチオンのカップリング反応（ジスルフィド結合生成反応）が生じたことに起因するものと考えられる。

【0120】

また、表2に、（1）正極活物質（LVP）に対するブレドープ剤（Li3BTТА）の添加量（g）、（2）ブレドープ剤の理論容量（使用量あたり）、（3）充電容量実測値（mAh）、（4）放電容量実測値（mAh）、（5）比較例1を基準とした充電容量差（増加分）（mAh）、（6）比較例1を基準とした放電容量差（増加分）（mAh）を示す。

10

【0121】

【表2】

実施例	Li3BTТА 使用量 (g)	理論容量 /mAh	充電容量 /mAh	放電容量 /mAh	充電 容量差 /mAh	放電 容量差 /mAh
実施例 1	0.0014	0.60	2.90	1.61	0.53	0.22
比較例 1	—	—	2.37	1.39	—	—

20

【0122】

（2）リチウムイオン添加剤の性能の測定及び評価

更に、実施例2のリチウムイオン蓄電デバイスに対して、東洋システム株式会社TOSC AT-3100を用いて、電流0.1C、電圧4.6Vまでの定電流定電圧条件下に12時間充電を行い、次いで電流0.1Cの定電流にて電圧2.5Vまで放電を行った（初期4サイクル）。実測結果を図5のグラフに示す。

30

【0123】

更に、実施例3のリチウムイオン蓄電デバイスに対しては上記と同様に初期3サイクルの充放電を行った。実測結果を図6のグラフに示す。

【0124】

実施例2, 3ともにブレドープ剤の酸化反応に起因する充電容量が放電容量よりも多く、反応が不可逆に進行していることが確認された。また充放電サイクルを繰り返すとともに、得られる充電容量は減少し、副反応無しにブレドープ剤の酸化反応が収束していることが確認された。以上の結果は、Li3BTТАおよびLi2BBТАが期待どおり電池内部に過剰のリチウムイオンを供給できる、すなわち、ブレドープ剤として理想の酸化還元特性を有することを示している。

40

【0125】

なお、本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

【符号の説明】

【0126】

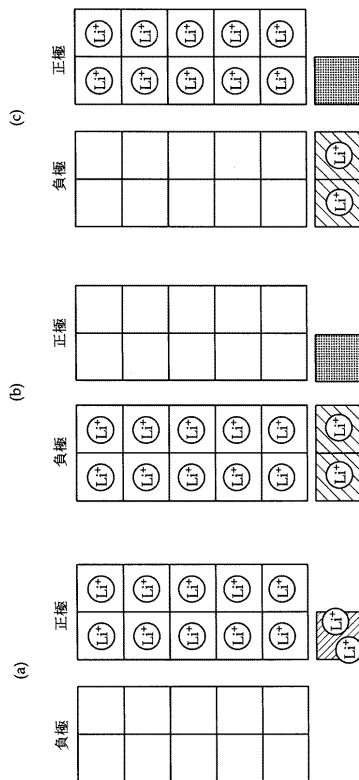
20、30	リチウムイオン二次電池
21、31	正極
21a、31a	正極合材層
21b、31b	正極集電体
22、32	負極

50

2 2 a、3 2 a
 2 2 b、3 2 b
 2 3、3 3
 3 4
 3 6、3 7

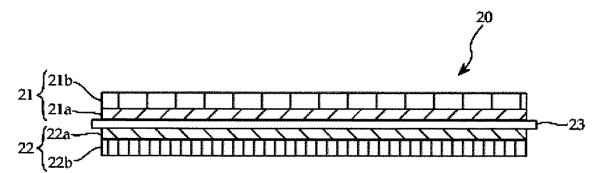
負極合材層
 負極集電体
 セパレータ
 電極ユニット
 リード

【図 1】

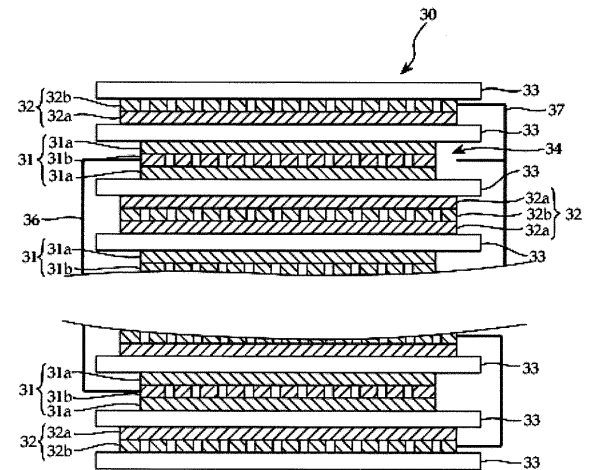


□ : 充放電反応に関与できるLiイオン吸蔵・放出サイト
 ▨ : 新規ブレンドープ(PD)材料
 ▩ : 析膜形成のために不可逆に消費されるLiイオンサイト
 ▪ : 充放電反応に関与できない無数のLiイオンサイト
 ▧ : 正極保護析膜(充電反応後)

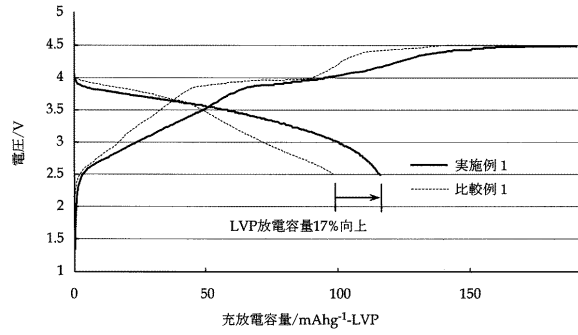
【図 2】



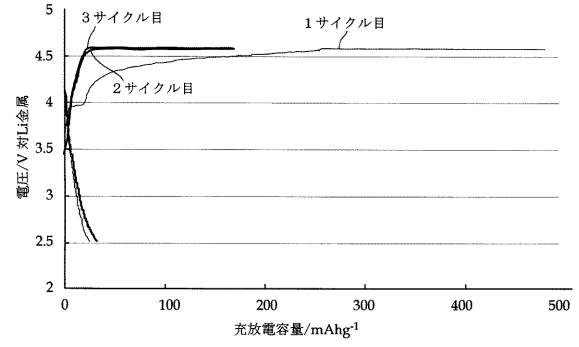
【図 3】



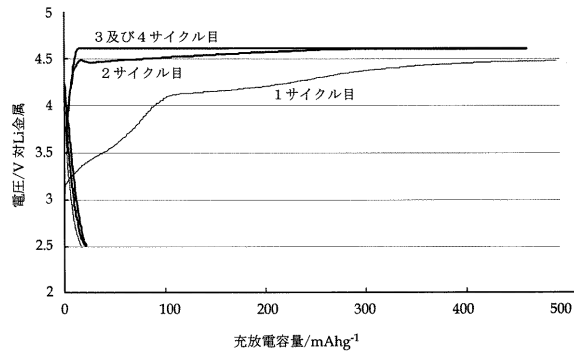
【図 4】



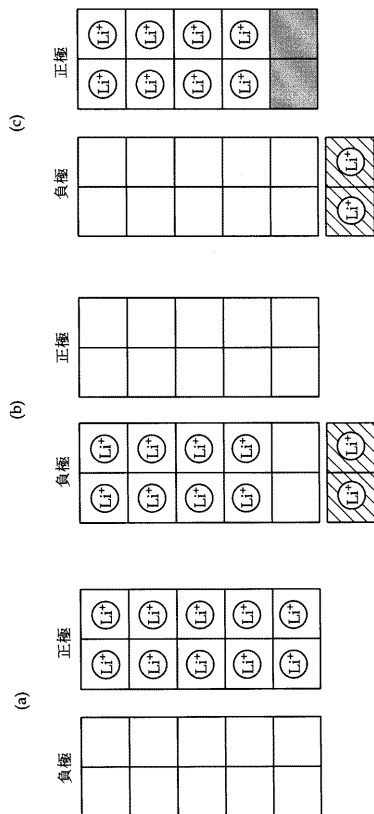
【図 6】



【図 5】



【図 7】



□ : 充放電反応に関与できるLiイオン吸蔵・放出サイト
 ▨ : 被膜形成のために不可逆に消費されるLiイオンサイト
 ■ : 充放電反応に関与できない無数のLiイオンサイト

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z	
H 0 1 M 10/054 (2010.01)	H 0 1 M 10/054	

(72)発明者 馬場 健

東京都新宿区西新宿 1 丁目 7 番 2 号 富士重工業株式会社内

F ターム(参考) 5E078 AA01 AB06 BA27 BA60 BA71 DA02 DA06 DA14 DA19
5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05 AL06 AL11 AM02 AM03 AM07
BJ03 BJ12 CJ15 CJ16 HJ01 HJ02 HJ10 HJ19
5H050 AA15 BA16 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB07 CB11
GA16 GA18 HA01 HA02 HA10 HA19