

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7683485号
(P7683485)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
請求項の数 4 (全19頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-558472(P2021-558472)	(73)特許権者	507151526 株式会社 G S ユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町 1 番地
(86)(22)出願日	令和2年11月20日(2020.11.20)	(74)代理人	100159499 弁理士 池田 義典
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/043408	(72)発明者	中村 雄太 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町 1 番地 株式会社 G S ユアサ内
(87)国際公開番号	WO2021/100858	(72)発明者	柴田 洋平 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町 1 番地 株式会社 G S ユアサ内
(87)国際公開日	令和3年5月27日(2021.5.27)	審査官	佐宗 千春
審査請求日	令和5年8月2日(2023.8.2)		
(31)優先権主張番号	特願2019-211061(P2019-211061)		
(32)優先日	令和1年11月22日(2019.11.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 蓄電素子及び蓄電装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解質と、を含み、
前記正極活物質層は、正極活物質、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物を含み、
上記正極活物質は、コバルト、マンガン及びニッケルを含有し、且つコバルト、マンガン及びニッケルの合計に対するニッケルの原子比率が 0 . 5 以上であるリチウム遷移金属複合酸化物であり、
上記ホウ素化合物は、ホウ素酸化物、又はリチウムとホウ素とを含む化合物であり、
上記アルミニウム化合物は、アルミニウム酸化物、アルミニウム水酸化物、又はリチウムとアルミニウムとを含む化合物であり、
上記負極は、負極活物質として炭素材料を含み、
通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が、1 . 0 V 以下である、
蓄電素子。

【請求項 2】

前記最大電圧幅が、0 . 9 V 以下である、請求項 1 に記載の蓄電素子。

【請求項 3】

複数の蓄電素子を含む蓄電装置であって、
前記複数の蓄電素子のそれぞれは、正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解質と、を含み、

前記正極活物質層は、正極活物質、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物を含み、上記正極活物質は、コバルト、マンガン及びニッケルを含有し、且つコバルト、マンガン及びニッケルの合計に対するニッケルの原子比率が0.5以上であるリチウム遷移金属複合酸化物であり、

上記ホウ素化合物は、ホウ素酸化物、又はリチウムとホウ素とを含む化合物であり、

上記アルミニウム化合物は、アルミニウム酸化物、アルミニウム水酸化物、又はリチウムとアルミニウムとを含む化合物であり、

上記負極は、負極活物質として炭素材料を含み、

前記複数の蓄電素子は、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が1.0V以下となるように制御されている、
蓄電装置。

10

【請求項4】

前記複数の蓄電素子は、前記最大電圧幅が0.9V以下となるように制御されている、
請求項3に記載の蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電素子及び蓄電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

20

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電気的に隔離された一对の電極と、この電極間に介在する非水電解質とを有し、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。また、非水電解質二次電池以外の蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

【0003】

例えば、特許文献1には、含リチウム複合酸化物等の正極活物質の表面にアルミニウム及びホウ素を含む酸化物による被覆を均等に形成することにより、正極活物質と非水電解液との反応が抑制されることが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2012-204036号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

蓄電素子では、一般に充放電を繰り返すと（以下、「充放電サイクル」ともいう）、種々の要因により、放電容量（以下、単に「容量」ともいう）が低下したり蓄電素子が膨れたりすることが知られている。一方で、上述のような蓄電素子においては、エネルギー密度をより高めるために、使用電圧範囲の拡大が求められている。しかしながら、本発明の発明者らは、以下のことを知見した。すなわち、使用電圧範囲を拡大すると（すなわち、充電上限電圧と放電下限電圧の差を大きく設定すると）、蓄電素子に含まれる正極活物質粒子の充放電に伴う膨張収縮の程度が大きくなる。正極活物質粒子の膨張収縮の程度が大きくなると、正極活物質粒子にクラックが生じやすくなり、正極活物質粒子の集電性が低下するため、結果として長期的な充放電サイクルに伴う容量低下が生じやすくなる。さらに、正極活物質粒子にクラックが生じると、正極活物質粒子が収縮できなくなり、正極活物質層が膨張するため、長期的な充放電サイクルに伴って蓄電素子そのものの膨れが生じやすくなる。本発明の発明者らが鋭意検討した結果、上述の特許文献で提案されている正極活物質であっても、使用電圧範囲によっては必ずしも十分な効果が得られないこ

40

50

とを発見した。

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、本発明の目的は、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れが効果的に改善された蓄電素子及び蓄電装置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】

【0006】

本発明の一側面に係る蓄電素子は、正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解質と、を含み、前記正極活物質層は、ホウ素とアルミニウムとを含み、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が、 1.1 V 以下である。

【0007】

本発明の他の一側面に係る蓄電装置は、複数の蓄電素子を含む蓄電装置であって、前記複数の蓄電素子のそれぞれは、正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解質と、を含み、前記正極活物質層はホウ素とアルミニウムとを含み、前記複数の蓄電素子は、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が 1.1 V 以下となるように制御されている。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一側面に係る蓄電素子及び本発明の他の一側面に係る蓄電装置によれば、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れが効果的に改善された蓄電素子及び蓄電装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、蓄電素子の一実施形態を示す外観斜視図である。

【図2】図2は、蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置の一実施形態を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

初めに、本明細書によって開示される蓄電素子の概要について説明する。

【0011】

本発明の一側面に係る蓄電素子は、正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解液と、を含み、前記正極活物質層は、ホウ素とアルミニウムとを含み、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が、 1.1 V 以下である。

【0012】

本発明の一側面に係る蓄電素子によれば、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れが効果的に改善された蓄電素子を提供できる。この理由は定かではないが、以下の理由が推測される。従来の蓄電素子においては、正極活物質と非水電解質（非水電解液）との反応を抑制したり、充放電サイクルに伴う正極活物質の結晶構造の変化を抑制したりすることで、充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下を抑制する試みがなされてきた。しかしながら、使用電圧範囲を拡大すると、上記の通り、充放電に伴って正極活物質の膨張の程度が大きくなる。正極活物質の膨張の程度が大きくなることにより、正極活物質にクラック等が生じる結果、正極活物質粒子の集電性の低下及び膨張、並びに正極活物質層の膨張が生じ、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下及び蓄電素子の膨れが生じてしまう。これに対し、本発明の一側面に係る蓄電素子によれば、正極活物質層がホウ素とアルミニウムとを含み、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅を 1.1 V 以下としたことにより、正極活物質のクラック等が抑制されたため、正極活物質粒子の集電性の低下及び膨張、並びに正極活物質層の膨張が抑制され、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れが抑制されたものと推測される。

【0013】

前記正極活物質層は、正極活物質として、コバルト、マンガン及びニッケルを含有する

10

20

30

40

50

リチウム遷移金属複合酸化物を含んでもよく、前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるコバルト、マンガン及びニッケルの合計に対するニッケルの原子比率が、0.4以上であってもよい。

【0014】

この蓄電素子によれば、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れがより効果的に改善された蓄電素子を提供できる。

【0015】

本発明の他の一側面に係る蓄電装置は、複数の蓄電素子を含む蓄電装置であって、前記複数の蓄電素子のそれぞれは、正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解液と、を含み、前記正極活物質層は、ホウ素とアルミニウムとを含み、前記複数の蓄電素子は、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が1.1V以下となるように制御されている。

10

【0016】

本発明の他の一側面に係る蓄電装置によれば、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れが効果的に改善された蓄電装置を提供できる。

【0017】

本発明の一実施形態に係る蓄電素子の構成、蓄電装置の構成、及び蓄電素子の製造方法、並びにその他の実施形態について詳述する。なお、各実施形態に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称は、背景技術に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称と異なる場合がある。

20

【0018】

<蓄電素子の構成>

本発明の一実施形態に係る蓄電素子は、正極、負極及びセパレータを有する電極体と、非水電解質と、上記電極体及び非水電解質を収容する容器と、を備える。電極体は、通常、複数の正極及び複数の負極がセパレータを介して積層された積層型、又は、正極及び負極がセパレータを介した積層された状態で巻回された巻回型である。非水電解質は、正極、負極及びセパレータに含まれた状態で存在する。蓄電素子の一例として、非水電解質二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう。）について説明する。

【0019】

（正極）

30

正極は、正極基材と、当該正極基材に直接又は中間層を介して配される正極活物質層と、を有する。

【0020】

正極基材は、導電性を有する。「導電性」を有するか否かは、JIS-H-0505（1975年）に準拠して測定される体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を閾値として判定する。正極基材の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はこれらの合金が用いられる。これらの中でも、耐電位性、導電性の高さ、及びコストの観点からアルミニウム又はアルミニウム合金が好ましい。正極基材としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの観点から箔が好ましい。したがって、正極基材としてはアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔が好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金としては、JIS-H-4000（2014年）に規定されるA1085、A3003等が例示できる。

40

【0021】

正極基材の平均厚さは、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。正極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、正極基材の強度を高めつつ、二次電池の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

【0022】

中間層は、正極基材と正極活物質層との間に配される層である。中間層は、炭素粒子等の導電性を有する粒子を含むことで正極基材と正極活物質層との接触抵抗を低減する。中

50

間層の構成は特に限定されず、例えば、樹脂バインダ及び導電性を有する粒子を含む。

【0023】

正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、ホウ素とアルミニウムとを含む。正極活物質層がホウ素とアルミニウムとを含み、後述するように通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅を1.1V以下とすることにより、正極活物質層がホウ素とアルミニウムとを含み且つ最大電圧幅が1.1Vよりも大きい場合よりも、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて、蓄電素子の膨れを効果的に改善することができる。正極活物質層が含むホウ素及びアルミニウムは、例えば、正極活物質由来であってもよいし、正極活物質由来でなくてもよい。具体的には、例えば、正極活物質がホウ素及び／又はアルミニウムを含むことにより、正極活物質層がホウ素及び／又はアルミニウムを含むこととしてもよい。また、非水電解質がホウ素化合物及び／又はアルミニウム化合物を含み、当該非水電解質が正極活物質層に浸透することで、又は当該非水電解質と正極活物質とが反応することで、正極活物質層がホウ素及び／又はアルミニウムを含むこととしてもよい。さらに、正極活物質層がホウ素化合物及び／又はアルミニウム化合物を含むことにより、正極活物質層がホウ素及び／又はアルミニウムを含むこととしてもよい。正極活物質層に含まれるホウ素及びアルミニウムは、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物、又はホウ素とアルミニウムを含む化合物の形態で含まれることが好ましい。ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸、酸化ホウ素等のホウ素酸化物、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、リチウムジフルオロオキサレートボレート(LiFOB)、等のリチウムとホウ素を含む化合物が挙げられる。アルミニウム化合物としては、例えば、酸化アルミニウム等のアルミニウム酸化物、水酸化アルミニウム等のアルミニウム水酸化物、四フッ化アルミニウム等のリチウムとアルミニウムを含む化合物が挙げられる。また正極活物質層は、必要に応じて、導電剤、バインダ(結着剤)、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

【0024】

正極活物質としては、公知の正極活物質の中から適宜選択できる。リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。正極活物質としては、例えば、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン化合物、カルコゲン化合物、硫黄等が挙げられる。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_\beta\text{Co}_{(1-x-y-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y$ 、 $0 < \beta$ 、 $0.5 < y + \beta < 1$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_\beta\text{Al}_{(1-x-y-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y$ 、 $0 < \beta$ 、 $0.5 < y + \beta < 1$)等が挙げられる。スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ 等が挙げられる。ポリアニオン化合物として、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等が挙げられる。カルコゲン化合物として、二硫化チタン、二硫化モリブデン、二酸化モリブデン等が挙げられる。これらの材料中の原子又はポリアニオンは、他の元素からなる原子又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。これらの材料は表面が他の材料で被覆されていてもよい。正極活物質層においては、これら材料の1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

正極活物質は、コバルト、マンガン及びニッケルを含有するリチウム遷移金属複合酸化物であってもよい。この場合、前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるコバルト、マンガン及びニッケルの合計に対するニッケルの原子比率が、0.4以上であってもよく、好ましくは0.5以上であってもよい。コバルト、マンガン及びニッケルの合計に対するニッケルの原子比率が上記下限以上である場合(すなわち、コバルト、マンガン及びニッケル

ルに対するニッケルの比率が相対的に高い場合)、充放電に伴う正極活物質粒子の膨張収縮が当該下限未満である場合に比べ大きく、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下及び膨れが比較的大きくなる傾向がある。このような正極活物質を用いた場合であっても、正極活物質層がホウ素とアルミニウムとを含み、通常使用時における最大電圧幅が1.1V以下であることにより、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて蓄電素子の膨れがより効果的に抑制できる。

【0025】

正極活物質は、通常、粒子(粉体)である。正極活物質粒子の平均粒径は、例えば、0.1 μm 以上20 μm 以下とすることが好ましい。正極活物質粒子の平均粒径を上記下限以上とすることで、正極活物質の製造又は取り扱いが容易になる。正極活物質の平均粒径を上記上限以下とすることで、正極活物質層の電子伝導性が向上する。なお、正極活物質と他の材料との複合体を用いる場合、該複合体の平均粒径を正極活物質の平均粒径とする。「平均粒径」とは、JIS-Z-8825(2013年)に準拠し、粒子を溶媒で希釈した希釈液に対しレーザ回折・散乱法により測定した粒径分布に基づき、JIS-Z-8819-2(2001年)に準拠し計算される体積基準積算分布が50%となる値を意味する。

10

【0026】

粉体を所定の粒径で得るためには粉碎機や分級機等が用いられる。粉碎方法として、例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミル又は篩等を用いる方法が挙げられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、篩や風力分級機等が、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

20

【0027】

正極活物質粒子は、例えば、中心部と、中心部の少なくとも一部を被覆する被覆部で構成されていてもよい。この場合、正極活物質の粒子の中心部にホウ素及び/又はアルミニウムが含まれることとしてもよい。正極活物質粒子の中心部にホウ素及び/又はアルミニウムが含まれることにより、充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下をより効果的に改善できる。そのメカニズムは必ずしも定かではないが、以下のように推測される。すなわち、充放電サイクルを繰り返すと正極活物質粒子にクラックが発生し、クラックによって正極活物質粒子の表面に新しい面が形成される。新しい面においては正極活物質と非水電解質との反応が生じやすく、当該反応により正極活物質の結晶構造に変化が生じ、その結果、容量の低下が生じると推測される。正極活物質粒子の中心部にホウ素及び/又はアルミニウムを含むことにより、上述の結晶構造変化を効果的に抑制できると考えられる。

30

【0028】

正極活物質層における正極活物質の含有量は、50質量%以上99質量%以下が好ましく、70質量%以上98質量%以下がより好ましく、80質量%以上95質量%以下がさらに好ましい。正極活物質の含有量を上記の範囲とすることで、正極活物質層の高エネルギー密度化と製造性を両立できる。

【0029】

導電剤は、導電性を有する材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、例えば、炭素質材料、金属、導電性セラミックス等が挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛、非黒鉛質炭素、グラフェン系炭素等が挙げられる。非黒鉛質炭素としては、カーボンナノファイバー、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。グラフェン系炭素としては、グラフェン、カーボンナノチューブ(CNT)、フラーレン等が挙げられる。導電剤の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。導電剤としては、これらの材料の1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらの材料を複合化して用いてもよい。例えば、カーボンブラックとCNTとを複合化した材料を用いてもよい。これらの中でも、電子伝導性及び塗工性の観点よりカーボンブラックが好ましく、中でもアセチレンブラックが好ましい。

40

50

【0030】

正極活物質層における導電剤の含有量は、1質量%以上10質量%以下が好ましく、3質量%以上9質量%以下がより好ましい。導電剤の含有量を上記の範囲とすることで、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

【0031】

バインダとしては、例えば、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。

10

【0032】

正極活物質層におけるバインダの含有量は、1質量%以上10質量%以下が好ましく、3質量%以上9質量%以下がより好ましい。バインダの含有量を上記の範囲とすることで、活物質を安定して保持することができる。

【0033】

増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。増粘剤がリチウム等と反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させてもよい。

【0034】

フィラーは、特に限定されない。フィラーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、二酸化ケイ素、アルミナ、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の無機酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、炭酸カルシウム等の炭酸塩、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム等の難溶性のイオン結晶、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、タルク、モンモリロナイト、ペーサイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ペントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。

20

【0035】

正極活物質層は、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Nb、W等の遷移金属元素を正極活物質、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

30

【0036】

正極は、上述の正極基材、当該正極基材に直接又は中間層を介して配される正極活物質層以外に、正極活物質層上に形成された無機層を備えてもよい。無機層は、例えば、無機粒子、フィラー及び結着剤を含んでいてもよい。なお、本明細書において、正極活物質層には、上述のような正極活物質層上に形成される無機層は含まれない。

【0037】

（負極）

負極は、負極基材と、当該負極基材に直接又は中間層を介して配される負極活物質層とを有する。中間層の構成は特に限定されず、例えば上記正極で例示した構成から選択することができる。

40

【0038】

負極基材は、導電性を有する。負極基材の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、アルミニウム等の金属又はこれらの合金が用いられる。これらの中でも銅又は銅合金が好ましい。負極基材としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの観点から箔が好ましい。したがって、負極基材としては銅箔又は銅合金箔が好ましい。銅箔の例としては、圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられる。

【0039】

負極基材の平均厚さは、2 μm 以上35 μm 以下が好ましく、3 μm 以上30 μm 以下

50

がより好ましく、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。負極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、負極基材の強度を高めつつ、二次電池の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

【0040】

負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質層は、必要に応じて導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分は、上記正極で例示した材料から選択できる。

【0041】

負極活物質層は、B、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba、等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等の遷移金属元素を負極活物質、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

10

【0042】

負極活物質としては、公知の負極活物質の中から適宜選択できる。リチウムイオン二次電池用の負極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。負極活物質としては、例えば、金属Li；Si、Sn等の金属又は半金属；Si酸化物、Ti酸化物、Sn酸化物等の金属酸化物又は半金属酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_2 、 TiNb_2O_7 等のチタン含有酸化物；ポリリン酸化合物；炭化ケイ素；黒鉛（グラファイト）、非黒鉛質炭素（易黒鉛化性炭素又は難黒鉛化性炭素）等の炭素材料等が挙げられる。これらの材料の中でも、黒鉛及び非黒鉛質炭素が好ましい。負極活物質層においては、これら材料の1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0043】

「黒鉛」とは、充放電前又は放電状態において、X線回折法により決定される（002）面の平均格子面間隔（ d_{002} ）が 0.33 nm 以上 0.34 nm 未満の炭素材料をいう。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。安定した物性の材料を入手できるという観点で、人造黒鉛が好ましい。

【0044】

「非黒鉛質炭素」とは、充放電前又は放電状態においてX線回折法により決定される（002）面の平均格子面間隔（ d_{002} ）が 0.34 nm 以上 0.42 nm 以下の炭素材料をいう。非黒鉛質炭素としては、難黒鉛化性炭素や、易黒鉛化性炭素が挙げられる。非黒鉛質炭素としては、例えば、樹脂由来の材料、石油ピッチまたは石油ピッチ由来の材料、石油コークスまたは石油コークス由来の材料、植物由来の材料、アルコール由来の材料等が挙げられる。

30

【0045】

ここで、「放電状態」とは、負極活物質として炭素材料を含む負極を作用極として、金属Liを対極として用いた単極電池において、開回路電圧が 0.7 V 以上である状態をいう。開回路状態での金属Li対極の電位は、Liの酸化還元電位とほぼ等しいため、上記単極電池における開回路電圧は、Liの酸化還元電位に対する炭素材料を含む負極の電位とほぼ同等である。つまり、上記単極電池における開回路電圧が 0.7 V 以上であることは、負極活物質である炭素材料から、充放電に伴い吸蔵放出可能なリチウムイオンが十分に放出されていることを意味する。

40

【0046】

「難黒鉛化性炭素」とは、上記 d_{002} が 0.36 nm 以上 0.42 nm 以下の炭素材料をいう。

【0047】

「易黒鉛化性炭素」とは、上記 d_{002} が 0.34 nm 以上 0.36 nm 未満の炭素材料をいう。

【0048】

50

負極活物質は、通常、粒子（粉体）である。負極活物質粒子の平均粒径は、例えば、1 nm以上100 μm以下とすることができる。負極活物質が炭素材料、チタン含有酸化物又はポリリン酸化合物である場合、その平均粒径は、1 μm以上100 μm以下であってもよい。負極活物質が、Si、Sn、Si酸化物、又は、Sn酸化物等である場合、その平均粒径は、1 nm以上1 μm以下であってもよい。負極活物質粒子の平均粒径を上記下限以上とすることで、負極活物質の製造又は取り扱いが容易になる。負極活物質粒子の平均粒径を上記上限以下とすることで、活物質層の電子伝導性が向上する。粉体を所定の粒径で得るためには粉碎機や分級機等が用いられる。粉碎方法及び粉級方法は、例えば、上記正極で例示した方法から選択できる。負極活物質が金属Li等の金属である場合、負極活物質は、箔状であってもよい。

10

【0049】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、60質量%以上99質量%以下が好ましく、90質量%以上98質量%以下がより好ましい。負極活物質の含有量を上記の範囲とすることで、負極活物質層の高エネルギー密度化と製造性を両立できる。

【0050】

（セパレータ）

セパレータは、公知のセパレータの中から適宜選択できる。セパレータとして、例えば、基材層のみからなるセパレータ、基材層の一方の面又は双方の面に耐熱粒子とバインダとを含む耐熱層が形成されたセパレータ等を使用することができる。セパレータの基材層の形状としては、例えば、織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が挙げられる。これらの形状の中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から不織布が好ましい。セパレータの基材層の材料としては、シャットダウン機能の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。セパレータの基材層として、これらの樹脂を複合した材料を用いてもよい。

20

【0051】

耐熱層に含まれる耐熱粒子は、1気圧の空気雰囲気下で室温から500℃まで昇温したときの質量減少が5%以下であるものが好ましく、室温から800℃まで昇温したときの質量減少が5%以下であるものがさらに好ましい。質量減少が所定以下である材料として無機化合物が挙げられる。無機化合物として、例えば、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物；炭酸カルシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム等の硫酸塩；フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性のイオン結晶；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶；タルク、モンモリロナイト、ペーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。無機化合物として、これらの物質の単体又は複合体を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの無機化合物の中でも、蓄電素子の安全性の観点から、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、又はアルミノケイ酸塩が好ましい。

30

40

【0052】

セパレータの空孔率は、強度の観点から80体積%以下が好ましく、放電性能の観点から20体積%以上が好ましい。ここで、「空孔率」とは、体積基準の値であり、水銀ポロシメータでの測定値を意味する。

【0053】

セパレータとして、ポリマーと非水電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ポリマーとして、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。ポリマーゲルを用いると、漏液を抑制する

50

効果がある。セパレータとして、上述したような多孔質樹脂フィルム又は不織布等とポリマーゲルを併用してもよい。

【0054】

(非水電解質)

非水電解質としては、公知の非水電解質の中から適宜選択できる。非水電解質には、非水電解液を用いてもよい。非水電解液は、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解されている電解質塩とを含む。

【0055】

非水溶媒としては、公知の非水溶媒の中から適宜選択できる。非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、カルボン酸エステル、リン酸エステル、スルホン酸エステル、エーテル、アミド、ニトリル等が挙げられる。非水溶媒として、これらの化合物に含まれる水素原子の一部がハロゲンに置換されたものを用いてもよい。

【0056】

環状カーボネートとしては、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)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)、スチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1,2-ジフェニルビニレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でもECが好ましい。

【0057】

鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジフェニルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ビス(トリフルオロエチル)カーボネート等が挙げられる。これらの中でもEMCが好ましい。

【0058】

非水溶媒として、環状カーボネート又は鎖状カーボネートを用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用することがより好ましい。環状カーボネートを用いることで、電解質塩の解離を促進して非水電解液のイオン伝導度を向上させることができる。鎖状カーボネートを用いることで、非水電解液の粘度を低く抑えることができる。環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比率(環状カーボネート：鎖状カーボネート)としては、例えば、5：95から50：50の範囲とすることが好ましい。

【0059】

電解質塩としては、公知の電解質塩から適宜選択できる。電解質塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等が挙げられる。これらの中でもリチウム塩が好ましい。

【0060】

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等の無機リチウム塩、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等のハロゲン化炭化水素基を有するリチウム塩等が挙げられる。これらの中でも、無機リチウム塩が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。

【0061】

非水電解液における電解質塩の含有量は、20～1気圧下において、 0.1mol/dm^3 以上 2.5mol/dm^3 以下であると好ましく、 0.3mol/dm^3 以上 2.0mol/dm^3 以下であるとより好ましく、 0.5mol/dm^3 以上 1.7mol/dm^3 以下であるとさらに好ましく、 0.7mol/dm^3 以上 1.5mol/dm^3 以下であると特に好ましい。電解質塩の含有量を上記の範囲とすることで、非水電解液のイオン伝導度を高めることができる。

【0062】

10

20

30

40

50

非水電解液は、非水溶媒と電解質塩以外に、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えば、リチウムビス（オキサレート）ボレート（ LiBOB ）、リチウムジフルオロオキサレートボレート（ LiFOB ）、リチウムビス（オキサレート）ジフルオロホスフェート（ LiFOP ）等のシュウ酸基を有する塩；ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、 t -ブチルベンゼン、 t -アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、 o -シクロヘキシルフルオロベンゼン、 p -シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分ハロゲン化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等のハロゲン化アニソール化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物；亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル、プロパンスルトン、プロペンスルトン、ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、トルエンスルホン酸メチル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチルスルホキシド、ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス（2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン）、4-メチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド、パーフルオロオクタン、ホウ酸トリストリメチルシリル、リン酸トリストリメチルシリル、チタン酸テトラキストリメチルシリル、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム等が挙げられる。これら添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0063】

上述の通り、正極活物質がホウ素を含むこと及び正極活物質層がホウ素化合物を含むことで正極活物質層にホウ素を含ませる以外に、非水電解質がホウ素化合物を含むことにより、正極活物質層にホウ素を含ませることとしてもよい。具体的には、非水電解液がホウ素化合物を含むことにより、正極活物質層にホウ素を含ませることとしてもよい。その場合、上述の非水溶媒、電解質塩及び添加剤の少なくとも1つがホウ素を含むことにより、正極活物質層にホウ素を含ませることができる。ホウ素を含む電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 が挙げられる。ホウ素を含む添加剤としては、リチウムビス（オキサレート）ボレート（ LiBOB ）、リチウムジフルオロオキサレートボレート（ LiFOB ）等が挙げられる。正極活物質層がホウ素及びアルミニウムを含有するか否かは、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）により、確認できる。

【0064】

非水電解液に含まれる添加剤の含有量は、非水電解液全体の質量に対して0.01質量%以上10質量%以下であると好ましく、0.1質量%以上7質量%以下であるとより好ましく、0.2質量%以上5質量%以下であるとさらに好ましく、0.3質量%以上3質量%以下であると特に好ましい。添加剤の含有量を上記の範囲とすることで、高温保存後の容量維持性能又はサイクル性能を向上させたり、安全性をより向上させたりすることができる。

【0065】

非水電解質には、固体電解質を用いてもよく、非水電解液と固体電解質とを併用してもよい。

【0066】

固体電解質としては、リチウム、ナトリウム、カルシウム等のイオン伝導性を有し、常温（例えば15～25）において固体である任意の材料から選択できる。固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、及び酸窒化物固体電解質、ポリマー固体電解質等が挙げられる。

【0067】

硫化物固体電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}$

5、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Ge} - \text{P}_2\text{S}_{12}$ 、等が挙げられる。

【0068】

本実施形態の蓄電素子の形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型電池、角型電池、扁平型電池、コイン型電池、ボタン型電池等が挙げられる。

【0069】

図1に角型電池の一例としての蓄電素子1（非水電解質蓄電素子）を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。セパレータを挟んで巻回された正極及び負極を有する電極体2が角型の容器3に収納される。正極は正極リード41を介して正極端子4と電氣的に接続されている。負極は負極リード51を介して負極端子5と電氣的に接続されている。

10

【0070】

本実施形態の蓄電素子は、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が、1.1V以下である。正極活物質層が、ホウ素とアルミニウムとを含み、且つ通常使用時の最大電圧幅が1.1V以下であることにより、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下に加えて蓄電素子の膨れを効果的に改善することができる。ここで、「通常使用時」とは、当該蓄電素子について推奨され、又は指定される充放電条件を採用して当該蓄電素子を使用する場合であり、当該蓄電素子のために充電器が用意されている場合は、その充電器を適用して当該蓄電素子を使用する場合をいう。なお、本明細書において、正極活物質からリチウムイオン等が放出される酸化反応を「充電」、正極活物質にリチウムイオン等が吸蔵される還元反応を「放電」という。

20

【0071】

最大電圧幅は、1.1V以下であればよく、1.0V以下が好ましく、0.9V以下がさらに好ましい。最大電圧幅を小さくすれば、一度の充放電で取り出せる電気エネルギーは低下するものの、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下及び蓄電素子の膨れがより効果的に改善される。そのため、同じ蓄電素子を長く使用することができるので、蓄電素子の交換頻度が低減でき、維持コストが低減できる。

【0072】

<蓄電装置の構成>

本発明の他の一側面に係る蓄電装置は、複数の蓄電素子を含む蓄電装置であって、前記複数の蓄電素子のそれぞれは、正極活物質層を含む正極と、負極と、非水電解質と、を含み、前記正極活物質層はホウ素とアルミニウムとを含み、前記複数の蓄電素子は、通常使用時の充電上限電圧と放電下限電圧の差である最大電圧幅が1.1V以下となるように制御されている。複数の蓄電素子のそれぞれは、上述の本発明の一実施形態に係る蓄電素子と同様の構成を採用することができる。

30

【0073】

本実施形態の蓄電素子は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器用電源、又は電力貯蔵用電源等に、複数の蓄電素子1を集合して構成した蓄電装置（蓄電モジュール）として搭載することができる。

【0074】

40

図2に、電氣的に接続された複数の蓄電素子1が集合した蓄電装置20をさらに集合した蓄電システム30の一例を示す。蓄電システム30は、複数の蓄電素子1を電氣的に接続するバスバ（図示せず）、複数の蓄電装置20を電氣的に接続するバスバ（図示せず）等を備えていてもよい。蓄電装置20又は蓄電システム30は、複数の蓄電素子の状態を監視する状態監視装置（図示せず）を備えていてもよい。

蓄電装置20では、複数の蓄電素子1の通常使用時の最大電圧幅は1.1V以下になるように制御されている。蓄電装置20は、電圧制御部（図示せず）を有していてもよく、最大電圧幅は、当該電圧制御部により1.1V以下に制御されていてもよい。最大電圧幅は、1.1V以下であればよく、1.0V以下が好ましく、0.9V以下がさらに好ましい。

50

【 0 0 7 5 】

複数の蓄電素子 1 の最大電圧幅を制御する方法は特に限られない。例えば、蓄電装置 2 0 に含まれる複数の蓄電素子 1 のそれぞれの電圧を各々制御することとしてもよい。また、2 以上の蓄電素子 1 をひとまとまりとして最大電圧幅を制御することとしてもよい。具体的には、蓄電装置 2 0 において、直列に接続された 2 以上の蓄電素子 1 の最も電位の高い正極端子と最も電位の低い負極端子との間の電位差を制御することとしてもよい。この場合、最も電位の高い正極端子と最も電位の低い負極端子との間の電位差は、直列に接続された複数の蓄電素子の個数に 1 . 1 V を乗じた値以下となるように制御される。なお、電圧を制御する単位である、直列に接続される蓄電素子 1 の個数は任意である。蓄電素子 1 の電圧を制御する方法は特に限られず、任意の方法を採用することができる。

10

【 0 0 7 6 】

複数の蓄電素子 1 を集合させて一旦蓄電装置を構成すると（すなわち、複数の蓄電素子 1 をモジュール化すると）、当該蓄電装置を構成する蓄電素子 1 を交換することは煩雑であり、場合によっては蓄電装置単位で交換する必要がある。本実施形態にかかる蓄電装置では、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量低下及び蓄電素子の膨れがより効果的に改善されている。そのため、同じ蓄電素子をより長く使用することができるので、蓄電素子及び蓄電装置の交換頻度を低減できるため、維持コストが低減できる。

【 0 0 7 7 】

< 蓄電素子の製造方法 >

本実施形態の蓄電素子の製造方法は、公知の方法から適宜選択できる。当該製造方法は、例えば、電極体を準備することと、非水電解質を準備することと、電極体及び非水電解質を容器に収容することと、を備える。電極体を準備することは、正極及び負極を準備することと、正極及び負極を、セパレータを介して積層又は巻回することにより電極体を形成することとを備える。

20

【 0 0 7 8 】

非水電解質を容器に収容することは、公知の方法から適宜選択できる。例えば、非水電解質に非水電解液を用いる場合、容器に形成された注入口から非水電解液を注入した後、注入口を封止すればよい。

【 0 0 7 9 】

< その他の実施形態 >

尚、本発明の蓄電素子は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加えてもよい。例えば、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を追加することができ、また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成又は周知技術に置き換えることができる。さらに、ある実施形態の構成の一部を削除することができる。また、ある実施形態の構成に対して周知技術を付加することができる。

30

【 0 0 8 0 】

上記実施形態では、蓄電素子が充放電可能な非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）として用いられる場合について説明したが、蓄電素子の種類、形状、寸法、容量等は任意である。本発明は、種々の二次電池、電気二重層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ等のキャパシタにも適用できる。

40

【 0 0 8 1 】

上記実施形態では、正極及び負極がセパレータを介して積層された電極体について説明したが、電極体は、セパレータを備えなくてもよい。例えば、正極又は負極の活物質層上に導電性を有さない層が形成された状態で、正極及び負極が直接接してもよい。

【 実施例 】

【 0 0 8 2 】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されない。

【 0 0 8 3 】

[実施例 1] （正極の作製）

50

正極活物質としてニッケル、コバルト及びマンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物（ニッケル、コバルト及びマンガンの合計に対するニッケルの原子比率は0.5）、アルミニウム化合物、ホウ素化合物、導電剤としてアセチレンブラック、及びバインダとしてポリフッ化ビニリデンを用いて、N-メチルピロリドン（NMP）を分散媒とする正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストを正極基材であるアルミニウム箔上に塗布し、乾燥及びプレスすることにより、ホウ素及びアルミニウムを含有する正極活物質層が形成された正極を作製した。アルミニウム箔には、一部正極活物質層が形成されていない正極活物質層非形成領域を設けた。なお、正極活物質層中のホウ素及びアルミニウムは、ホウ素化合物及びアルミニウム化合物の形態で含有されており、アルミニウム化合物は正極基材であるアルミニウム箔に由来するものではない。

10

（負極の作製）

負極活物質として黒鉛を用いて、負極基材である銅箔上に、負極活物質層が形成された負極を作製した。銅箔には、一部負極活物質層が形成されていない負極活物質層非形成領域を設けた。

（セパレータの準備）

セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜を準備した。

（非水電解質の準備）

エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びエチルメチルカーボネート（EMC）を混合した溶媒に、塩濃度が 1.0 mol/dm^3 となるようにLiPF₆を溶解させることで、非水電解質を調整した。

20

（蓄電素子の作製）

上記手順で得られた正極と、負極と、セパレータとを積層して巻回し、巻回型の電極体を得た。その後、正極の正極活物質層非形成領域に正極リードを、負極の負極活物質層非形成領域に負極リードを、それぞれ接合した。その後、電極体を金属性の角型容器に封入し、上述の非水電解質を容器内に注入し、容器を封口することで蓄電素子を得た。なお、正極、負極、及びセパレータが積層された方向における、蓄電素子の最大厚さは3.4 mmであった。

〔評価〕

（初期放電容量の測定）

得られた蓄電素子について、以下の条件にて初期放電容量を測定した。まず、蓄電素子を、25℃で4.25 Vまで充電電流1 Cの定電流にて充電したのちに、電流が0.01 Cとなることを終了条件とする4.25 Vでの定電圧充電を行った。その後、10分の休止時間を設け、休止時間経過後、25℃で終止電圧2.75 Vまで放電電流0.33 Cの定電流で放電し、その際の放電容量を初期放電容量とした。

30

（充放電サイクル後の容量維持率）

初期放電容量を測定した後、温度45℃にて充放電サイクル試験を行った。具体的には、4.25 Vまで充電電流1 Cで定電流充電を行い、その後電流が0.01 Cとなることを終了条件とする4.25 Vでの定電圧充電を行った。定電圧充電終了後、10分の休止時間を設け、休止時間経過後、終止電圧3.51 Vまで放電電流1 Cで定電流放電を行った。定電流放電終了後、10分の休止時間を設けた。上記充放電を1サイクルとして、数百～数千サイクルの充放電を行った。数百サイクルごとに、初期放電容量と同様の条件で、放電容量、並びに正極、負極、及びセパレータが積層された方向における蓄電素子の最大厚さを確認した。初期放電容量に対する充放電サイクル後の放電容量の割合（百分率）を容量維持率（%）として、容量維持率が80%以下になるまで上述の充放電サイクルを継続し、容量維持率が80%に到達するサイクル数を、内挿により算出した。また、蓄電素子の最大厚さが4.0 mmに到達するサイクル数を、内挿により算出した。

40

【0084】

〔実施例2、比較例1から10〕

正極活物質層におけるホウ素及びアルミニウムの含有の有無及び最大電圧幅（定電圧充電時の電圧と定電流放電の終止電圧との差）を表1～表3に記載の通りとした以外は、実

50

施例 1 と同様の手順にて、蓄電素子を作製し、初期放電容量の測定、及び充放電サイクル試験を行った。なお、最大電圧幅は、定電流放電の終止電圧を変更することにより、変更した。

(容量維持率及び厚さの改善率)

基準となる試験例に対する容量維持率の改善率(以下、単に「容量維持率の改善率」ともいう)を下記式に基づき算出した。

容量維持率の改善率(%) = (各試験例の容量維持率が 80% に到達するサイクル数) ÷ (基準となる試験例の容量維持率が 80% に到達するサイクル数) × 100 - 100

厚さの改善率(%) = (各試験例の蓄電素子の最大厚さが 40 mm に到達するサイクル数) ÷ (基準となる試験例の蓄電素子の最大厚さが 40 mm に到達するサイクル数) × 100 - 100

10

【0085】

実施例 1 及び 2、比較例 1 から 10 の、正極活物質層におけるホウ素及びアルミニウムの有無、最大電圧幅、容量維持率が 80% に到達するサイクル数、容量維持率の改善率、厚さが 40 mm に到達するサイクル数、厚さの改善率を表 1 ~ 表 3 に示す。

【0086】

【表 1】

	正極活物質層		最大電圧幅 (V)	容量維持率		厚さ	
				容量維持率80%に 到達するサイクル数	比較例1に対す る改善率 (%)	厚さ40mmに到達 するサイクル数	比較例1に対す る改善率 (%)
比較例1	無	無	0.74	1024	0 (基準)	2050	0 (基準)
比較例2	有	無	0.74	2891	182	3000	46
比較例3	無	有	0.74	1082	6	2250	10
実施例1	有	有	0.74	3368	229	3600	76

20

30

【0087】

表 1 によれば、最大電圧幅が 1.1 V 以下 (0.74 V) の場合、容量維持率については、正極活物質層がホウ素もアルミニウムも含まない比較例 1 を基準として、ホウ素のみを含む比較例 2 の改善率が 182%、アルミニウムのみを含む比較例 3 の改善率が 6% であったのに対し、ホウ素とアルミニウムの両方を含む実施例 1 の改善率が 229% であり、容量維持率が予想外に改善されていることがわかる。蓄電素子の最大厚さについても、正極活物質層がホウ素もアルミニウムも含まない比較例 1 を基準として、ホウ素のみを含む比較例 2 の改善率が 46%、アルミニウムのみを含む比較例 3 の改善率が 10% であったのに対し、ホウ素とアルミニウムの両方を含む実施例 1 の改善率が 76% であり、蓄電素子の膨れが予想外に改善されていることがわかる。

40

【0088】

50

【表 2】

	正極活物質層		最大電圧幅 (V)	容量維持率		厚さ	
				容量維持率80%に 到達するサイクル数	比較例4に対す る改善率 (%)	厚さ40mmに到達 するサイクル数	比較例4に対す る改善率 (%)
比較例4	無	無	0.82	577	0 (基準)	1400	0 (基準)
比較例5	有	無	0.82	2194	280	2500	79
比較例6	無	有	0.82	624	8	1500	7
実施例2	有	有	0.82	2573	346	2800	100

10

【0089】

表 2 によれば、最大電圧幅が 1.1 V 以下 (0.84 V) の場合、容量維持率については、正極活物質層がホウ素もアルミニウムも含まない比較例 4 を基準として、ホウ素のみを含む比較例 5 の改善率が 280 %、アルミニウムのみを含む比較例 6 の改善率が 8 % であるのに対して、ホウ素とアルミニウムの両方を含む実施例 2 では改善率が 346 % であり、容量維持率が予想外に改善されていることがわかる。蓄電素子の最大厚さについても、正極活物質層がホウ素もアルミニウムも含まない比較例 4 を基準として、ホウ素のみを含む比較例 5 の改善率が 79 %、アルミニウムのみを含む比較例 6 の改善率が 7 % であるのに対して、ホウ素とアルミニウムの両方を含む実施例 2 では改善率が 100 % であり、蓄電素子の膨れが予想外に改善されていることがわかる。

20

【0090】

【表 3】

	正極活物質層		最大電圧幅 (V)	容量維持率		厚さ	
				容量維持率80%に 到達するサイクル数	比較例7に対す る改善率 (%)	厚さ40mmに到達 するサイクル数	比較例7に対す る改善率 (%)
比較例7	無	無	1.5	270	0 (基準)	550	0 (基準)
比較例8	有	無	1.5	816	202	1150	109
比較例9	無	有	1.5	266	-1	550	0
比較例10	有	有	1.5	832	208	1200	118

30

40

【0091】

一方で、表 3 によれば、最大電圧幅が 1.1 V より大きい 1.5 V の場合、容量維持率については、正極活物質層がホウ素もアルミニウムも含まない比較例 7 を基準として、ホウ素のみを含む比較例 8 の改善率が 202 %、アルミニウムのみを含む比較例 9 の改善率が -1 % であるのに対して、ホウ素とアルミニウムの両方を含む比較例 10 の改善率が 208 % であり、ホウ素のみを含む場合 (比較例 8)、及びアルミニウムのみを含む場合 (比較例 9) から予想される改善率から大きな差異がないことがわかる。蓄電素子の最大厚さについても、正極活物質層がホウ素もアルミニウムも含まない比較例 7 を基準として、ホウ素のみを含む比較例 8 の改善率が 109 %、アルミニウムのみを含む比較例 9 の改善

50

率が 0 % であるのに対して、ホウ素とアルミニウムの両方を含む比較例 10 の改善率が 11.8 % であり、ホウ素のみを含む場合（比較例 8）、及びアルミニウムのみを含む場合（比較例 9）から予想される改善率から大きな差異は見られなかった。

【0092】

参考として、実施例 1 及び比較例 2 における、充放電サイクル試験を 1000 サイクル実施した後の放電容量維持率及び蓄電素子の最大厚さを表 4 に示す。

【0093】

【表 4】

	正極活物質層		最大電圧幅 (V)	1000 サイクル後の容量維持率 (%)	1000 サイクル後の厚さ (mm)
	ホウ素 の有無	アルミニウム の有無			
比較例 2	有	無	0.74	91.2	36.5
実施例 1	有	有	0.74	91.5	36.4

10

【0094】

充放電サイクル試験を 1000 サイクル実施した後では、正極活物質層がホウ素及びアルミニウムを含む実施例 1 と、正極活物質層がホウ素のみを含む比較例 2 とで、容量維持率及び蓄電素子の最大厚さはほとんど変わらなかった。したがって、本発明の一態様にかかる蓄電素子は、数千サイクルという長期的な充放電サイクルを実施した場合において、それに伴う容量の低下及び蓄電素子の膨れが抑制できるという顕著な効果を奏するものであるといえる。

20

【0095】

以上のように、正極活物質層がホウ素及びアルミニウムを含み、最大電位幅が 1.1 V 以下の場合に、長期的な充放電サイクルに伴う蓄電素子の容量の低下に加えて蓄電素子の膨れが効果的に改善されていることが示された。

【0096】

本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などの電源として使用される蓄電素子として好適に用いられる。特に、一旦設置すると交換が難しく、長期にわたって高い容量を維持し、蓄電素子の膨れを抑制する必要性が高い電力貯蔵用に好適に用いられる。

30

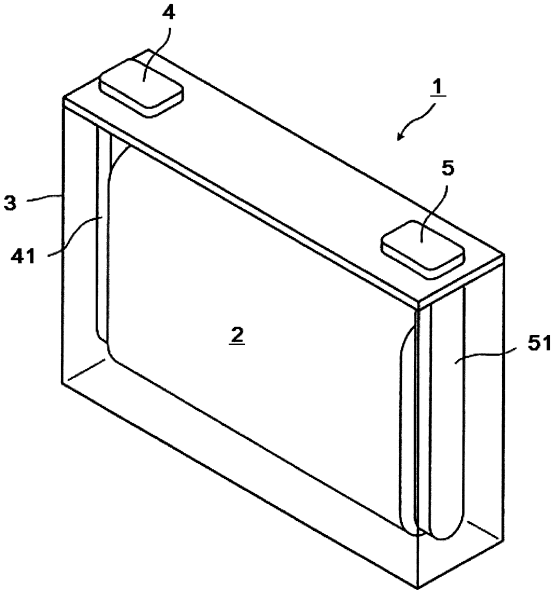
【符号の説明】

【0097】

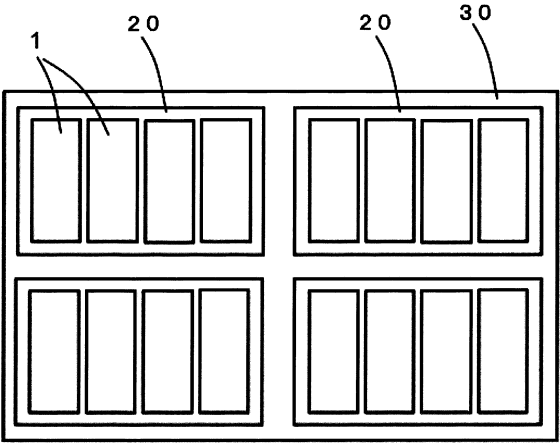
- 1 蓄電素子
- 2 電極体
- 3 容器
- 4 正極端子
- 41 正極リード
- 5 負極端子
- 51 負極リード
- 20 蓄電装置
- 30 蓄電システム

40

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/133(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/133
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/46 (2013.01)</i>	H 0 1 G	11/46
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/10 (2013.01)</i>	H 0 1 G	11/10

- (56)参考文献
- 特開 2 0 1 2 - 1 7 4 5 4 6 (J P , A)
 - 特開平 0 8 - 1 3 8 6 7 0 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 6 - 0 2 4 8 7 9 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 2 - 2 0 4 0 3 6 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 4 - 2 1 2 0 3 4 (J P , A)
 - 特表 2 0 1 3 - 5 3 9 5 9 4 (J P , A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
 - 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 - 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9