

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7318344号  
(P7318344)

(45)発行日 令和5年8月1日(2023.8.1)

(24)登録日 令和5年7月24日(2023.7.24)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/058(2010.01)	H 0 1 M	10/058
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525

請求項の数 5 (全32頁)

(21)出願番号	特願2019-114141(P2019-114141)	(73)特許権者	507151526 株式会社GS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
(22)出願日	令和1年6月19日(2019.6.19)	(74)代理人	100159499 弁理士 池田 義典
(65)公開番号	特開2021-2432(P2021-2432A)	(74)代理人	100120329 弁理士 天野 一規
(43)公開日	令和3年1月7日(2021.1.7)	(74)代理人	100159581 弁理士 藤本 勝誠
審査請求日	令和4年4月5日(2022.4.5)	(74)代理人	100106264 弁理士 石田 耕治
		(74)代理人	100139354 弁理士 松浦 昌子
		(72)発明者	井上 直樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質蓄電素子、その使用方法及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極合剤を有する正極を備え、  
上記正極活物質が、 $-NaFeO_2$ 構造を有し、かつ $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ; MeはNi及びMnを含む遷移金属である。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含み、

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属(Me)に占めるMnのモル比(Mn/Me)と、遷移金属(Me)に占めるNiのモル比(Ni/Me)との差(Mn/Me - Ni/Me)が0超0.10以下であり、

上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度により、電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電を行った後、上記電流密度により、電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電と電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電とからなる充放電を2サイクル行ったときの充電電気量が、下記式(1)を満たす、非水電解質蓄電素子。

$$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100 \geq 1.0 \dots (1)$$

(式(1)中、C<sub>1A</sub>は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。C<sub>1B</sub>は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。C<sub>2A</sub>は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。C<sub>2B</sub>は、上

10

20

記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。) )

【請求項2】

正極活物質を含む正極合剤を有する正極を備え、

上記正極活物質が、 $-NaFeO_2$ 構造を有し、かつ $Li_{1-x}Me_xO_2$  ( $0 < x < 1$ ; MeはNi及びMnを含む遷移金属である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含み、

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属(Me)に対するリチウム(Li)のモル比( $(1+x)/(1-x)$ )が1.15以上であり、かつ遷移金属(Me)に占めるMnのモル比(Mn/Me)が0.5以下であり、

上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度により、電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電を行った後、上記電流密度により、電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電と電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電とからなる充放電を2サイクル行ったときの充電電気量が、下記式(1)を満たす、非水電解質蓄電素子。

$$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100 \geq 1.0 \cdots (1)$$

(式(1)中、 $C_{1A}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。 $C_{1B}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。 $C_{2A}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。 $C_{2B}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。)

【請求項3】

正極活物質を含む正極合剤を有する正極と、負極活物質を含む負極とを備え、

上記正極活物質が、 $-NaFeO_2$ 構造を有し、かつ $Li_{1-x}Me_xO_2$  ( $0 < x < 1$ ; MeはNi及びMnを含む遷移金属である。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含み、

上記負極中の全負極活物質に占めるSi、Sn及びこれらの酸化物の含有量が1質量%以上であり、

上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度により、電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電を行った後、上記電流密度により、電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電と電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電とからなる充放電を2サイクル行ったときの充電電気量が、下記式(1)を満たす、非水電解質蓄電素子。

$$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100 \geq 1.0 \cdots (1)$$

(式(1)中、 $C_{1A}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。 $C_{1B}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。 $C_{2A}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。 $C_{2B}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。)

【請求項4】

正極電位が4.30V vs. Li/Li<sup>+</sup>超4.60V vs. Li/Li<sup>+</sup>未満に至るまで充電することを備える、請求項1から請求項3のいずれかの非水電解質蓄電素子の使用方法。

【請求項5】

上記正極の最大到達電位を4.60V vs. Li/Li<sup>+</sup>未満で初期充放電を行うことを備える、請求項1から請求項3のいずれかの非水電解質蓄電素子の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解質蓄電素子、その使用方法及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム二次電池に代表される非水電解質蓄電素子は、近年ますます用途が拡大され、より大容量の正極材料の開発が求められている。従来、非水電解質蓄電素子用の正極活物質として、 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が検討され、 $LiCoO_2$ を用いた非水電解質二次電池が広く実用化されている。リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属(Me)として、地球資源として豊富なマンガンを用い、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属に対するリチウムのモル比(Li/Me)がほぼ1であり、遷移金属中のマンガンのモル比(Mn/Me)が0.5以下である、いわゆる $LiMeO_2$ 型活物質を用いた非水電解質二次電池も実用化されている。

10

## 【0003】

一方、近年、 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の中でも、遷移金属に対するリチウムのモル比(Li/Me)が1を超える、いわゆるリチウム過剰型活物質が知られている(特許文献1、2)。この活物質は、電池を組み立てて、最初に行う充電過程において、 $4.5V \text{ vs. } Li/Li^+$ 以上 $5.0V \text{ vs. } Li/Li^+$ 以下の電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的緩やかな領域が観察されるという特徴がある。このようなリチウム過剰型活物質を用いた非水電解質蓄電素子は、電位変化が比較的緩やかな領域が観察される充電過程が終了するまで初期に充電を行うことにより、以降の充電電位をそれほど高くしなくても、 $LiMeO_2$ 型活物質に比べて大きい放電容量を有することから、注目されている。

20

## 【0004】

リチウム過剰型活物質を正極に用いた従来の非水電解質蓄電素子においては、上記のような効果を発揮させるため、一般的に正極電位が $4.6V \text{ vs. } Li/Li^+$ 以上に至るまでの初期充放電を経て製造される。特許文献1では、リチウム過剰型活物質を正極に用い、ケイ素と炭素とを負極に用いた非水電解質二次電池の初期充放電の際に、正極電位が $4.60V \text{ vs. } Li/Li^+$ に至るまで充電が行われている。特許文献2では、リチウム過剰型活物質を正極に用い、黒鉛を負極に用いた非水電解質二次電池の初期充放電の際に、電圧が $4.7V$ に至るまで、すなわち正極電位が $4.8V \text{ vs. } Li/Li^+$ に至るまで充電が行われている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【文献】特開2012-104335号公報

特開2013-191390号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0006】

上述のようなリチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子は、充放電サイクルにおける容量維持率が低いという不都合を有する。

## 【0007】

本発明の目的は、リチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子であって、充放電サイクルにおける容量維持率が高い非水電解質蓄電素子、並びにこのような非水電解質蓄電素子の使用方法及び製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、正極活物質を含む正極合剤を有する正極

50

を備え、上記正極活物質が、 $-NaFeO_2$ 構造を有し、かつ $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ; MeはNi及びMnを含む遷移金属である。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含み、上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり $9\text{ mA/g}$ の電流密度により、電位が $2.00\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの放電を行った後、上記電流密度により、電位が $4.80\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電と電位が $2.00\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの放電とからなる充放電を2サイクル行ったときの充電電気量が、下記式(1)を満たす、非水電解質蓄電素子である。

$$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100 > 1.0 \dots (1)$$

(式(1)中、 $C_{1A}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.45\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。 $C_{1B}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.80\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。 $C_{2A}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.45\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。 $C_{2B}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.80\text{ V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。)

#### 【0009】

本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の使用方法は、正極電位が $4.30\text{ V vs. Li/Li}^+$ 超 $4.60\text{ V vs. Li/Li}^+$ 未満に至るまで充電することを備える、本発明の一態様の非水電解質蓄電素子の使用方法である。

#### 【0010】

本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、上記正極の最大到達電位を $4.60\text{ V vs. Li/Li}^+$ 未満で初期充放電を行うことを備える、本発明の一態様の非水電解質蓄電素子の製造方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、リチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子であって、充放電サイクルにおける容量維持率が高い。

本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の使用方法によれば、リチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子を高い容量維持率で使用することができる。

本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の製造方法によれば、リチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子であって、充放電サイクルにおける容量維持率が高い非水電解質蓄電素子を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】図1は、実施例1の非水電解質蓄電素子(試験電池)の充放電曲線(充放電電気量に対する電圧の変化を示す図)である。

【図2】図2は、比較例1の非水電解質蓄電素子(試験電池)の充放電曲線(充放電電気量に対する電圧の変化を示す図)である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子のリチウム遷移金属複合酸化物の組成に係る三角相図である。

【図4】図4は、実施例1から5、14から18及び比較例1、4の非水電解質蓄電素子のエネルギー密度を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を示す外観斜視図である。

【図6】図6は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置を示す概略図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

初めに、本明細書によって開示される非水電解質蓄電素子、その使用方法及びその製造方法の概要について説明する。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、正極活物質を含む正極合剤を有する正極を備え、上記正極活物質が、 $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{FeO}_2$ 構造を有し、かつ $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ; MeはNi及びMnを含む遷移金属である。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含み、上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり $9\text{mA/g}$ の電流密度により、電位が $2.00\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの放電を行った後、上記電流密度により、電位が $4.80\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電と電位が $2.00\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの放電とからなる充放電を2サイクル行ったときの充電電気量が、下記式(1)を満たす、非水電解質蓄電素子である。

$$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100 = 1.0 \cdots (1)$$

(式(1)中、 $C_{1A}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.45\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。 $C_{1B}$ は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.80\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。 $C_{2A}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.45\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。 $C_{2B}$ は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が $4.80\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電電気量である。)

#### 【0015】

当該非水電解質蓄電素子は、リチウム過剰型活物質( $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{FeO}_2$ 構造を有し、かつ $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物)を正極に用いた非水電解質蓄電素子であって、充放電サイクルにおける容量維持率が高い。このような効果が生じる理由は定かでは無いが、以下のことが推測される。

#### 【0016】

(式(1)の技術的意義)

まず、上記式(1)の技術的意義について、図1、2を参照に説明する。図1は、本発明の実施例1に係る非水電解質蓄電素子(試験電池)に対して、上記2サイクルの充放電を行ったときの充放電曲線である。図2は、本発明の比較例1に係る非水電解質蓄電素子(試験電池)に対して、上記2サイクルの充放電を行ったときの充放電曲線である。なお、図1、2において、横軸は、充電開始から電圧が $4.80\text{V}$ (正極電位が $4.80\text{V vs. Li/Li}^+$ )に至るまでの充電における充電電気量( $C_{1B}$ 又は $C_{2B}$ )、又は放電開始から電圧が $2.00\text{V}$ (正極電位が $2.00\text{V vs. Li/Li}^+$ )に至るまでの放電における放電電気量を基準(100%)とした相対電気量(%)である。また、負極材料が金属リチウムの場合、負極における金属リチウムの溶解・析出反応抵抗が極めて低いことから、充放電中の端子間電圧は、金属リチウムを用いた参照極に対する作用極の電位と等しいとみなすことができる。

#### 【0017】

比較例1の非水電解質蓄電素子では、上記2サイクルの充放電を行なう前に実施する初期充放電において、正極電位が $4.6\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電が行われている。上述のように、リチウム過剰型活物質は、初期に正極電位が高い電位に至るまで充電を行うと、 $4.5\text{V vs. Li/Li}^+$ 以上 $5.0\text{V vs. Li/Li}^+$ 以下の電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的緩やかな領域が観察されるという特徴がある。そして、この電位変化が比較的緩やかな領域が観察される充電を行った場合は、その後、正極電位が同様の高い電位に至る充電を行っても、この電位変化が比較的緩やかな領域は再び観察されることは、通常無いとされている。また、リチウム過剰型活物質は、 $\text{LiMeO}_2$ と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ との固溶体と考えることができ、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ においてはリチウムイオンが遷移金属サイトにも存在していると考えられている。リチウム過剰型活物質においては、このような遷移金属サイトに存在するリチウムイオンが、正極電位が $4.6\text{V vs. Li/Li}^+$ に至るまでの充電により脱離しやすくなるため、その後の充放電において大きい充放電容量が得られるようになる(活性化される)ものと考えられる。以降、「正極電位が $4.6\text{V vs. Li/Li}^+$ 以上に至るまでの充電を行い、リチウム過剰型活物質が活性化されること」を高電位化成ともいう。

10

20

30

40

50

## 【0018】

初期充放電において高電位化成がなされている比較例1の非水電解質蓄電素子においては、上記2サイクルの充放電において電圧が4.80V (正極電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に至るまでの充電を行っても、4.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>以上4.8V vs. Li/Li<sup>+</sup>以下の電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的緩やかな領域が観察されない。このため、1サイクル目の充電曲線と2サイクル目の充電曲線との差異がほとんど無い。

## 【0019】

これに対し、実施例1の非水電解質蓄電素子においては、初期充放電も含め、上記2サイクルの充放電を行なう前に、正極電位が4.6V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電が行われていない。従って、上記2サイクルの充放電のうちの1サイクル目ではじめて高電位化成がなされることとなり、1サイクル目の充電において4.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>以上4.8V vs. Li/Li<sup>+</sup>以下の電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的緩やかな領域が観察されている。また、この電位変化が比較的緩やかな領域は、2サイクル目には観察されない。

## 【0020】

このため実施例1においては、1サイクル目における充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量に対する、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量(C<sub>1A</sub>/C<sub>1B</sub>)は比較的小さいのに対し、2サイクル目における充電開始から電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量に対する、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量(C<sub>2A</sub>/C<sub>2B</sub>)は大きくなる。すなわち実施例1の場合、C<sub>1A</sub>/C<sub>1B</sub>とC<sub>2A</sub>/C<sub>2B</sub>との差が大きい。これに対し比較例1の場合は、1サイクル目と2サイクル目とがほぼ同じ挙動を示すため、C<sub>1A</sub>/C<sub>1B</sub>とC<sub>2A</sub>/C<sub>2B</sub>との差がほとんどない。このように、式(1)を満たすということは、リチウム過剰型活物質に対して十分な高電位化成がなされていないことを意味する。

## 【0021】

(効果が生じる理由の推察)

一方、非水電解質蓄電素子においては、充放電の際の副反応により、充放電に寄与するリチウムイオンを負極が消費することが、容量維持率が低下する原因の一つと推測される。ここで、十分な高電位化成がなされていないリチウム過剰型活物質を有する非水電解質蓄電素子においては、使用時の充放電の繰り返しのに伴い、徐々にリチウム過剰型活物質が活性化され、充放電の際にリチウム過剰型活物質から脱離するリチウムイオンが徐々に増加することができると推測される。以降、「使用時の充放電の繰り返し等に伴い、徐々にリチウム過剰型活物質が活性化されること」を経時化成ともいう。このため、本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子によれば、充放電サイクルにおける負極によるリチウムイオンの消費を、正極のリチウム過剰型活物質からの補充により補うことができるため、容量維持率が高いと推測される。また、当該非水電解質蓄電素子においては、例えば充電状態で放置しておいた場合も、経時化成が進行し得る。従って、当該非水電解質蓄電素子によれば、放置後の容量維持率の低下も抑制することができる。

## 【0022】

なお、上記正極に対して、上記式(1)の値を求める際、以下の手順を採用する。まず、非水電解質蓄電素子を放電状態とし、非水電解質蓄電素子を解体して正極を取り出す。取り出した正極を作用極、金属リチウム電極を対極とした試験電池(単極電池)を組み立てる。なお、非水電解質蓄電素子の解体から試験電池の組み立てまでの作業は露点-60以下のアルゴン雰囲気中で行う。組み立てた上記試験電池に対し、上記電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電、及び上記式(1)の値を求めるための2サイクルの充放電を行う。上記式(1)の値を求めるための2サイクルの充放電は、25の環境下で行い、充電と放電との間は、それぞれ30分間の休止期間を設けて行う。

## 【0023】

また、上記リチウム遷移金属複合酸化物の組成は、上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり  $9 \text{ mA/g}$  の電流密度により、電位が  $2.00 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に至るまでの放電を行った状態で解体して分析された組成とする。

【0024】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属 (Me) に占める Mn のモル比 ( $Mn/Me$ ) と、遷移金属 (Me) に占める Ni のモル比 ( $Ni/Me$ ) との差 ( $Mn/Me - Ni/Me$ ) が、 $0.02$  以上  $0.2$  以下であることが好ましい。

【0025】

リチウム遷移金属複合酸化物において、上記モル比の差 ( $Mn/Me - Ni/Me$ ) が  $0.2$  以下であることにより、特に、比較的低い充電上限電位で使用する場合 (通常使用時の充電終止電圧における正極電位が比較的低い場合) において、大きな放電容量を有し、エネルギー密度が高い非水電解質蓄電素子となる。一方、上記モル比の差 ( $Mn/Me - Ni/Me$ ) が  $0.02$  以上であることにより、経時化成の作用が高まり、容量維持率がより高まる。このような効果が生じる理由は定かでは無いが、以下のことが推測される。上述のように、リチウム過剰型活物質は、 $Li_2MnO_3$  と  $LiMeO_2$  との固溶体と考えることができる。ここでさらに、 $LiMeO_2$  を  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$  と  $LiCoO_2$  との固溶体とみなせば、リチウム過剰型活物質は、 $Li_2MnO_3$  と  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$  と  $LiCoO_2$  との固溶体とみなすことができ、その組成は図3に示す三角相図で表すことができる。図3の三角相図において、 $0.02 < (Mn/Me - Ni/Me) < 0.2$  を満たすリチウム遷移金属複合酸化物 (リチウム過剰型活物質) は、斜線の領域の組成のものとなる。ここで、 $Li_2MnO_3$  の比率が高い組成のリチウム遷移金属複合酸化物においては、リチウムイオンのうち  $Li_2MnO_3$  の遷移金属サイトに存在するリチウムイオンが相対的に多い。本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子においては、十分な高電位化成がなされておらず、比較的低い充電上限電位で使用する場合、遷移金属サイトに存在するリチウムイオンは脱離し難い。このため、 $Li_2MnO_3$  の比率が高い組成のリチウム遷移金属複合酸化物は、放電容量が大きくなり、これに対し、( $Mn/Me - Ni/Me$ )  $< 0.02$  を満たすリチウム遷移金属複合酸化物は、 $Li_2MnO_3$  の比率が低く、 $LiMeO_2$  を主とする固溶体とみなすことができ、リチウムイオンのうちリチウムサイトに存在するリチウムイオンが多くを占める。リチウムサイトに存在するリチウムイオンは、高電位化成されなくとも、比較的低い充電上限電位で使用する場合も脱離しやすい。このため、リチウム遷移金属複合酸化物が ( $Mn/Me - Ni/Me$ )  $< 0.02$  を満たす場合、放電容量が大きく、エネルギー密度も高くなると推測される。一方、 $Li_2MnO_3$  の比率が高い組成のリチウム遷移金属複合酸化物においては、経時化成によって徐々に脱離可能な、遷移金属サイトに存在するリチウムイオンが十分に存在することとなる。このため、リチウム遷移金属複合酸化物が  $0.02 < (Mn/Me - Ni/Me) < 0.2$  を満たす場合、経時化成の作用が十分に生じ、容量維持率がより高まると推測される。なお、「比較的低い充電上限電位」としては、充電上限電位が例えば  $4.50 \text{ V vs. Li/Li}^+$  以下であってよく、 $4.45 \text{ V vs. Li/Li}^+$  以下であってよい。

【0026】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属 (Me) に占める Mn のモル比 ( $Mn/Me$ ) が  $0.5$  以下であることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物における  $Mn/Me$  を  $0.5$  以下にすることにより、特に、比較的低い充電上限電位で使用する場合 (通常使用時の充電終止電圧における正極電位が比較的低い場合) において、大きな放電容量を有し、エネルギー密度が高い非水電解質蓄電素子となる。このような効果が生じる理由は定かでは無いが、図3の三角相図に示されるように、 $Mn/Me < 0.5$  を満たすものも、上述の ( $Mn/Me - Ni/Me$ )  $< 0.2$  を満たすものと同様に、 $LiMeO_2$  の割合が高い固溶体とみなせる。これにより、( $Mn/Me - Ni/Me$ )  $< 0.2$  を満たすものと同様に、放電容量が大きくなり、エネルギー密度を高くすることなどができると推測される。

10

20

30

40

50

## 【0027】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属 (Me) に占める Mn のモル比 (Mn / Me) が 0.36 超であることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物における Mn / Me を 0.36 超にすることにより、容量維持率がより高まる。このような効果が生じる理由は、Mn の比率を比較的高めることで遷移金属サイトに十分な量のリチウムイオンを存在させることができ、経時化成の作用が高まるためといったことが推測される。

## 【0028】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属 (Me) に占める Mn のモル比 (Mn / Me) が 0.36 超 0.5 以下であることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物における Mn / Me を 0.36 超 0.5 以下にすることにより、非水電解質蓄電素子の高い容量維持率とエネルギー密度等との好適なバランスを図ることなどができる。

10

## 【0029】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属 (Me) に占める Co のモル比 (Co / Me) が 0.45 未満であることが好ましい。Co のモル比率を 0.45 未満とすることで、十分な容量維持率を発揮しつつ、高価な Co の使用を抑え、コスト削減を図ることができる。

## 【0030】

上記正極活物質に占める上記リチウム遷移金属複合酸化物の含有量が 70 質量% 超であることが好ましい。このように、正極活物質に占めるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち高電位化成されていないリチウム過剰型活物質の含有割合を高めることで、十分な経時化成の効果が発揮され、容量維持率をより高めることができる。

20

## 【0031】

本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が 4.60 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 未満であることが好ましい。通常使用時の充電終止電圧における正極電位が 4.60 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 未満であることにより、多数回の充放電の繰り返しに伴って、経時化成が徐々に進行するため、容量維持率を高めることができる。

## 【0032】

なお、「通常使用時」とは、当該非水電解質蓄電素子について推奨され、又は指定される充電条件を採用して当該非水電解質蓄電素子を使用する場合をいう。例えば、当該非水電解質蓄電素子のための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非水電解質蓄電素子を使用する場合をいう。

30

## 【0033】

本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が 4.30 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 超であることが好ましい。通常使用時の充電終止電圧における正極電位が 4.30 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 超であることにより、通常使用時の充電の際に十分に経時化成が進行するため、容量維持率を高めることができる。

## 【0034】

本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が 4.30 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 超 4.60 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 未満であることが好ましい。通常使用時の充電終止電圧における正極電位を上記範囲内とすることで、使用時の充電に伴う化成 (リチウム過剰型活物質の活性化) の進行度合いが好適化され、負極によるリチウムの消費速度と、リチウム遷移金属複合酸化物からのリチウムの補充速度とのバランスがとれるため、容量維持率がより高まる。

40

## 【0035】

本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の使用方法は、正極電位が 4.30 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 超 4.60 V vs. Li / Li<sup>+</sup> 未満に至るまで充電することを備える、本発明の一態様の非水電解質蓄電素子の使用方法である。

## 【0036】

50

当該使用方法によれば、使用時の充電に伴って徐々に経時化成がなされるため、リチウム過剰型活物質（ $\text{-NaFeO}_2$ 構造を有し、かつ $\text{Li}_{1+} \text{Me}_{1-} \text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物）を正極に用いた非水電解質蓄電素子を高い容量維持率で使用することができる。

【0037】

本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、上記正極の最大到達電位を $4.60 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 未満で初期充放電を行うことを備える、本発明の一態様の非水電解質蓄電素子の製造方法である。

【0038】

当該製造方法によれば、初期充放電において高電位化成がなされないため、リチウム過剰型活物質（ $\text{-NaFeO}_2$ 構造を有し、かつ $\text{Li}_{1+} \text{Me}_{1-} \text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物）を正極に用いた非水電解質蓄電素子であって、充放電サイクルにおける容量維持率が高い非水電解質蓄電素子を製造することができる。

10

【0039】

以下、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子、その使用方法及びその製造方法について詳説する。

【0040】

<非水電解質蓄電素子>

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、正極、負極及び非水電解質を有する。正極及び負極は、通常、セパレータを介して積層又は巻回により交互に重畳された電極体を形成する。この電極体は容器に収納され、この容器内に非水電解質が充填される。非水電解質は、正極と負極との間に介在する。また、容器としては、通常用いられる公知の金属容器、樹脂容器等を用いることができる。以下、非水電解質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。

20

【0041】

（正極）

正極は、正極基材、及びこの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を有する。

【0042】

正極基材は、導電性を有する。「導電性」を有するとは、JIS-H-0505（1975年）に準拠して測定される体積抵抗率が $10^7 \cdot \text{cm}$ 以下であることを意味し、「非導電性」とは、上記体積抵抗率が $10^7 \cdot \text{cm}$ 超であることを意味する。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。

30

【0043】

正極基材の平均厚さの下限としては、 $5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ がより好ましい。正極基材の平均厚さの上限としては、 $50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $40 \mu\text{m}$ がより好ましい。正極基材の平均厚さを上記下限以上とすることで、正極基材の強度を高めることができる。正極基材の平均厚さが上記上限以下とすることで、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。また、これらの理由から、正極基材の平均厚さは上記いずれかの下限以上かつ上記いずれかの上限以下とすることが好ましい。「平均厚さ」とは、所定の面積の基材を打ち抜いた際の打ち抜き質量を、基材の真密度及び打ち抜き面積で除した値をいう。他の部材等に対して「平均厚さ」を用いる場合にも同様に定義される。

40

【0044】

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。中間層は、例えば、炭

50

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。

【0045】

正極活物質層は、正極活物質を含む正極合剤の層である。正極活物質層（正極合剤）は、正極活物質の他、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んでよい。

【0046】

正極活物質は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ；MeはNi及びMnを含む遷移金属である。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む。このリチウム遷移金属複合酸化物は、いわゆるリチウム過剰型活物質である。

10

【0047】

上記リチウム遷移金属複合酸化物に含まれる遷移金属（Me）は、Ni及びMnを含む。この遷移金属は、さらにCoを含むことが好ましい。この遷移金属は、実質的にNi及びMnからなるか、実質的にNi、Mn及びCoからなることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物は、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z})\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $y + z = 1$ ）で表されるものであってよい。

【0048】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属（Me）に対するリチウム（Li）のモル比、すなわち $(1+x)/(1-y)$ は、1.1以上1.4以下が好ましく、1.15以上1.25以下がより好ましい。 $(1+x)/(1-y)$ を上記下限以上とすることで、十分な経時化成が生じやすくなり、容量維持率をより高めることができる。また、 $(1+x)/(1-y)$ を上記上限以下とすることで、比較的低い充電上限電位で使用する場合であっても、十分な放電容量を有し、エネルギー密度が高い二次電池となる。なお、リチウム遷移金属複合酸化物における各元素のモル比（物質質量比）は、原子数比に等しい。

20

【0049】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属（Me）に占めるNiのモル比（ $\text{Ni}/\text{Me}$ ）、すなわち  $\text{Ni}/\text{Me}$  は、例えば0.1以上0.7以下であってもよいが、0.2以上0.6以下が好ましく、0.3以上0.5以下がより好ましい。 $\text{Ni}/\text{Me}$ を上記下限以上とすることで、特に、比較的低い充電上限電位で使用する場合において、放電容量を大きくし、エネルギー密度を高めることができる。 $\text{Ni}/\text{Me}$ を上記上限以下とすることで、容量維持率等をより高めることができる。

30

【0050】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属（Me）に占めるCoのモル比（ $\text{Co}/\text{Me}$ ）、すなわち  $\text{Co}/\text{Me}$  は、例えば0以上0.6以下であってもよいが、0.05以上0.45未満が好ましく、0.1以上0.3以下がより好ましい。 $\text{Co}/\text{Me}$ を上記下限以上とすることで、二次電池の放電容量を大きくし、エネルギー密度が高まる場合もある。一方、 $\text{Co}/\text{Me}$ を上記上限以下とすることで、十分な容量維持率を発揮しつつ、原料コストを抑えることなどができる。

【0051】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属（Me）に占めるMnのモル比（ $\text{Mn}/\text{Me}$ ）、すなわち  $\text{Mn}/\text{Me}$  は、例えば0.3以上0.7以下であってもよいが、0.36超0.5以下が好ましく、0.4以上0.5未満がより好ましい。 $\text{Mn}/\text{Me}$ を上記下限以上とすることで、経時化成の作用が高まり、容量維持率を高めることができる。 $\text{Mn}/\text{Me}$ を上記上限以下とすることで、特に、比較的低い充電上限電位で使用する場合において、放電容量を大きくし、エネルギー密度を高めることができる。

40

【0052】

上記リチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属（Me）に占めるMnのモル比（ $\text{Mn}/\text{Me}$ ）と、遷移金属（Me）に占めるNiのモル比（ $\text{Ni}/\text{Me}$ ）との差（ $\text{Mn}/\text{Me} - \text{Ni}/\text{Me}$ ）は、例えば0超0.5以下であってもよいが、0.02以上0.2以下

50

が好ましく、0.03以上0.10以下がより好ましい。Mn/Me - Ni/Meを上記上限以下とすることで、特に、比較的低い充電上限電位で使用する場合において、放電容量を大きくし、エネルギー密度を高めることができる。Mn/Me - Ni/Meを上記下限以上とすることで、経時化成の作用が高まり、容量維持率がより高まる。

**【0053】**

上記リチウム遷移金属複合酸化物は、本発明の効果が奏される範囲で他の遷移金属等が含まれていてもよく、不純物として他の遷移金属等が混入していてもよい。また、上記リチウム遷移金属複合酸化物は、他の金属酸化物（例えば、アルミナ等）等で被覆されていてもよい。

**【0054】**

上記リチウム遷移金属複合酸化物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、上記リチウム遷移金属複合酸化物は、この目的とする複合酸化物を構成する金属元素（Li、Ni、Mn等）を目的とする複合酸化物の組成通りに含有する原料を調製し、これを焼成することなどに得ることができる。

**【0055】**

正極活物質には、上記リチウム遷移金属複合酸化物以外の他の正極活物質が含まれていてもよい。上記正極活物質に占める上記リチウム遷移金属複合酸化物の含有量は例えば50質量%以上であってよいが、70質量%超が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上がよりさらに好ましく、実質的に100質量%であってよい。正極活物質に占める上記リチウム遷移金属複合酸化物の含有割合を高めることで、容量維持率をより高めることができる。

**【0056】**

上記リチウム遷移金属複合酸化物以外の他の正極活物質としては、リチウムイオン二次電池等に通常用いられる公知の正極活物質の中から適宜選択できる。上記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。例えば、上述したLiMeO<sub>2</sub>型活物質、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物、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。

**【0057】**

正極活物質の平均粒径は、例えば、0.1μm以上20μm以下とすることが好ましい。正極活物質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。ここで、「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。

**【0058】**

正極活物質等の粒子を所定の形状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。

**【0059】**

正極活物質層（正極合剤）における正極活物質の含有量の下限としては、70質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましい。正極活物質の含有量の上限としては、98質量%が好ましく、96質量%がより好ましい。正極活物質の含有量を上記範囲とすることで、二次電池の電気容量をより大きくすることができる。正極活物質層における正極活物質の含有量は、上記いずれかの下限以上かつ上記いずれかの上限以下とすることができる。

**【0060】**

また、正極活物質層（正極合剤）における正極活物質の含有量が上記範囲（例えば70質量%以上）であれば、正極合剤における正極活物質の含有量は、上記正極に対して正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度により行う2サイクルの充放電に基づく測定値（ $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$ ）に実質的に影響を与えない。  
【0061】

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、黒鉛；ファーンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック；金属；導電性セラミックス等が挙げられる。導電剤の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。これらの中でも、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。  
【0062】

正極活物質層（正極合剤）における導電剤の含有量の下限としては、1質量%が好ましく、2質量%がより好ましい。導電剤の含有量の上限としては、10質量%が好ましく、5質量%がより好ましい。導電剤の含有量を上記範囲とすることで、二次電池の電気容量を高めることができる。また、これらの理由から、導電剤の含有量は上記いずれかの下限以上かつ上記いずれかの上限以下とすることが好ましい。

【0063】

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。

【0064】

正極活物質層（正極合剤）におけるバインダの含有量の下限としては、1質量%が好ましく、2質量%がより好ましい。バインダの含有量の上限としては、10質量%が好ましく、5質量%がより好ましい。バインダの含有量を上記範囲とすることで、活物質を安定して保持することができる。また、これらの理由から、バインダの含有量は上記いずれかの下限以上かつ上記いずれかの上限以下とすることが好ましい。

【0065】

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。

【0066】

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、シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、アルミナシリケート等が挙げられる。

【0067】

正極活物質層は、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、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。

【0068】

（正極の充電電気量）

上記正極に対して、上記正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度により、電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電を行った後、上記電流密度により、電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電と電位が2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの放電とからなる充放電を2サイクル行ったときの充電電気量は、下記式（1）を満たす。

$$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100 \quad 1.0 \cdots (1)$$

式（1）中、C<sub>1A</sub>は、上記充放電の1サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>に至るまでの充電電気量である。C<sub>1B</sub>は、上記充放電の

10

20

30

40

50

1 サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が  $4.80 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に至るまでの充電電気量である。 $C_{2A}$  は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が  $4.45 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に至るまでの充電電気量である。 $C_{2B}$  は、上記充放電の2サイクル目の充電の際に、充電開始から電位が  $4.80 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に至るまでの充電電気量である。

【0069】

上記式(1)の左辺、すなわち「 $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$ 」の下限は、1.5が好ましく、2.0、3.0、4.0又は5.0がより好ましいこともある。「 $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$ 」は、上述のように、十分な高電位化成がなされていない程度を示す。従って、「 $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$ 」が上記下限以上である場合、経時化成がより生じやすくなり、容量維持率がより高まる傾向にある。一方、「 $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$ 」の上限は、例えば20であり、10が好ましく、5.0であつてもよい。

10

【0070】

(負極)

負極は、負極基材、及びこの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を有する。負極の中間層の構成は特に限定されず、正極の中間層と同様の構成とすることができる。

【0071】

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。

20

【0072】

負極基材の平均厚さの下限としては、 $3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ がより好ましい。負極基材の平均厚さの上限としては、 $30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ がより好ましい。負極基材の平均厚さを上記下限以上とすることで、負極基材の強度を高めることができる。負極基材の平均厚さを上記上限以下とすることで、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。また、これらの理由から、負極基材の平均厚さは、上記いずれかの下限以上かつ上記いずれかの上限以下とすることが好ましい。

30

【0073】

負極活物質層は、負極活物質を含む負極合剤の層である。負極活物質層(負極合剤)は、負極活物質の他、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んでいてよい。導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分は、正極活物質層と同様のものを用いることができる。負極活物質層におけるこれらの各任意成分の含有量は、正極活物質層におけるこれらの含有量として記載した範囲とすることができる。

【0074】

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 $\text{Li}$ ； $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 等の金属又は半金属； $\text{Si}$ 酸化物、 $\text{Ti}$ 酸化物、 $\text{Sn}$ 酸化物等の金属酸化物又は半金属酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 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。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。

40

【0075】

「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 $0.33 \text{ nm}$ 以上 $0.34 \text{ nm}$ 未満の炭素材料をいう

50

。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。

【0076】

「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0.34nm以上0.42nm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。

【0077】

ここで、黒鉛及び非黒鉛質炭素を定義する「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0.7V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0.7V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。

【0078】

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

【0079】

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

【0080】

より容量維持率の高い二次電池とするためなどには、負極活物質としては、炭素材料が好ましく、黒鉛がより好ましい。負極活物質として炭素材料を用いる場合、全負極活物質に占める炭素材料の含有量としては、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、実質的に100質量%であってよい。

【0081】

一方、Si、Sn及びこれらの酸化物等、リチウムの消費が特に大きい負極活物質が用いられている場合は、経時化成により正極からリチウムを補充できるという本発明の利点をより十分に享受できる。但し、通常、どのような負極活物質を用いた二次電池も、少なからずリチウムは消費されるため、負極活物質の種類によらず本発明を適用することができる。また、Si、Sn及びこれらの酸化物等を負極活物質として用いることで、放電容量を大きくすることなどもできる。Si、Sn及びこれらの酸化物は、炭素材料と併用してもよい。全負極活物質に占めるSi、Sn及びこれらの酸化物の含有割合としては、例えば1質量%以上90質量%以下であってよく、5質量%以上70質量%以下であってよい。

【0082】

負極活物質は、通常、粒子(粉体)である。負極活物質の平均粒径は、例えば、1nm以上100 $\mu$ m以下とすることができる。負極活物質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。

【0083】

負極活物質層(負極合剤)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。

【0084】

10

20

30

40

50

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。

【0085】

(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材質としては、例えば、織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が挙げられる。これらの材質の中でも、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。

10

【0086】

耐熱層に含まれる耐熱粒子は、大気下で500にて質量減少が5%以下であるものが好ましく、大気下で800にて質量減少が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、二次電池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。

20

30

【0087】

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。

【0088】

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。

40

【0089】

(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。

【0090】

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、スルホン酸工

50

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。例えば、フッ素化された化合物（フッ素化環状カーボネート、フッ素化鎖状カーボネート等）を用いることで、正極電位が高電位に至る使用条件下でも十分に使用できる。

【0091】

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、PC及びFECが好ましい。

10

【0092】

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、メチルトリフルオロエチルカーボネート（MFEC）、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及びMFECが好ましい。

【0093】

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。

20

【0094】

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。

【0095】

リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等の無機リチウム塩、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 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、 $\text{LiPF}_6$ がより好ましい。

30

【0096】

非水電解液における電解質塩の含有量は、 $0.1\text{ mol/dm}^3$ 以上 $2.5\text{ mol/dm}^3$ 以下であると好ましく、 $0.3\text{ mol/dm}^3$ 以上 $2.0\text{ mol/dm}^3$ 以下であるとより好ましく、 $0.5\text{ mol/dm}^3$ 以上 $1.7\text{ mol/dm}^3$ 以下であるとさらに好ましく、 $0.7\text{ mol/dm}^3$ 以上 $1.5\text{ mol/dm}^3$ 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。

40

【0097】

非水電解液は、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えばビフェニル、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上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

50

キサン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、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、テトラメチレンスルホキシド、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ノール、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。

【0098】

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。

【0099】

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。

【0100】

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以上25以下）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。

【0101】

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、 $Li_2S - P_2S_5$ 系等が挙げられる。硫化物固体電解質としては、例えば、 $LiI - Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_{10}Ge - P_2S_{12}$ 等が挙げられる。

【0102】

(通常使用時の充電終止電圧における正極電位)

当該二次電池（非水電解質蓄電素子）においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が4.60V vs.  $Li/Li^+$ 未満であることが好ましく、4.55V vs.  $Li/Li^+$ 以下がより好ましく、4.50V vs.  $Li/Li^+$ 又は4.45V vs.  $Li/Li^+$ 以下がさらに好ましいこともある。通常使用時の充電終止電圧における正極電位を上記上限以下とすることで、多数回の充放電の繰り返しの伴って、経時化成が徐々に進行するため、容量維持率を高めることができる。

【0103】

当該二次電池においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が4.30V vs.  $Li/Li^+$ 超であることが好ましく、4.35V vs.  $Li/Li^+$ 以上がより好ましく、4.40V vs.  $Li/Li^+$ 以上がさらに好ましい場合もある。通常使用時の充電終止電圧における正極電位を上記下限以上とすることで、通常の充電の際に十分に経時化成が進行するため、容量維持率を高めることができる。また、充電上限電位を高めることで、放電容量を大きくし、エネルギー密度を高めることができる。

【0104】

当該二次電池における通常使用時の充電終止電圧における正極電位は、上記したいずれかの上限と上記したいずれかの下限との範囲内としてよい。

【0105】

(用途)

当該二次電池の用途は特に限定されず、従来公知の二次電池と同様の用途に用いることができる。当該二次電池は、経時化成が生じることにより容量維持率を高めることができ

10

20

30

40

50

ていると推測されるため、充電するときは、通常所定の充電終止電圧（所定の充電終止電位）に至るまで充電される、すなわちSOC（充電状態）が100%になるまで充電される用途に当該二次電池を特に好適に適用することができる。このような用途としては、例えば携帯用電子機器（携帯電話、ノート型パソコン、タブレット端末等）、電気玩具、電気シェーバー、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッドカー（PHEV）等の電源用途を挙げることができる。

#### 【0106】

<非水電解質蓄電素子の使用方法>

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子の使用法は、当該非水電解質蓄電素子を、正極電位が $4.30\text{ V vs. Li/Li}^+$ 超 $4.60\text{ V vs. Li/Li}^+$ 未満に至るまで充電することを備える。このように使用すること、すなわちこのような電位まで繰り返し充電することで、充電に伴って徐々に経時化成がなされるため、リチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子を高い容量維持率で使用することができる。

10

#### 【0107】

この充電における正極電位（充電上限電位）の上限は、 $4.55\text{ V vs. Li/Li}^+$ 以下であってもよく、 $4.50\text{ V vs. Li/Li}^+$ 又は $4.45\text{ V vs. Li/Li}^+$ であってもよい。また、この充電における正極電位（充電上限電位）の下限は、 $4.35\text{ V vs. Li/Li}^+$ であってもよく、 $4.40\text{ V vs. Li/Li}^+$ であってもよい。

#### 【0108】

この使用法は、充電における正極電位（充電上限電位）を上記範囲内とすること以外は、従来公知の非水電解質蓄電素子の使用法と同様であってよい。

20

#### 【0109】

<非水電解質蓄電素子の製造方法>

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、正極と負極と非水電解質とを備える未充放電非水電解質蓄電素子を組み立てること、及びこの未充放電非水電解質蓄電素子を初期充放電することを備える。この初期充放電において、正極の最大到達電位が $4.60\text{ V vs. Li/Li}^+$ 未満となるように初期の充電を行う。このような製造方法によれば、初期充放電において高電位化成がなされないため、リチウム過剰型活物質を正極に用いた非水電解質蓄電素子であって、充放電サイクルにおける容量維持率が高い非水電解質蓄電素子を製造することができる。

30

#### 【0110】

なお、当該製造方法において、初期充放電は積極的にリチウム過剰型活物質の活性化を行わせるものではなく、例えば容量の確認等のためになされるものであってよい。すなわち、初期充放電とは、単に、非水電解質蓄電素子（未充放電非水電解質蓄電素子）を組み立てた後に初めて行われる充放電である。初期充放電における充放電の回数は1回又は2回であってもよく、3回以上であってもよい。

#### 【0111】

初期充放電における正極の最大到達電位は、 $4.55\text{ V vs. Li/Li}^+$ 以下であってもよく、 $4.50\text{ V vs. Li/Li}^+$ 又は $4.45\text{ V vs. Li/Li}^+$ 以下であってもよい。一方、初期充放電における正極の最大到達電位の下限は特に限定されず、例えば $4.30\text{ V vs. Li/Li}^+$ 超であってもよく、 $4.35\text{ V vs. Li/Li}^+$ 以上又は $4.40\text{ V vs. Li/Li}^+$ 以上であってもよい。

40

#### 【0112】

正極と負極と非水電解質とを備える未充放電非水電解質蓄電素子を組み立てることは、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、正極を準備することと、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。

#### 【0113】

50

正極を準備することは、正極基材に直接又は中間層を介して、正極合剤ペーストを塗布し、乾燥させることにより行うことができる。上記正極合剤ペーストには、正極活物質等、正極活物質層（正極合剤）を構成する各成分、及び分散媒が含まれる。正極活物質には、上記リチウム遷移金属複合酸化物（リチウム過剰型活物質）が含まれる。同様に負極を準備することは、例えば負極基材に直接又は中間層を介して、負極合剤ペーストを塗布し、乾燥させることにより行うことができる。上記負極合剤ペーストには、負極活物質等、負極活物質層（負極合剤）を構成する各成分、及び分散媒が含まれる。

#### 【0114】

<その他の実施形態>

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。

#### 【0115】

また、上記実施の形態においては、非水電解質蓄電素子が非水電解質二次電池である形態を中心に説明したが、その他の非水電解質蓄電素子であってもよい。その他の非水電解質蓄電素子としては、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）等が挙げられる。

#### 【0116】

図5に、本発明に係る非水電解質蓄電素子の一実施形態である矩形の非水電解質蓄電素子1（非水電解質二次電池）の概略図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図5に示す非水電解質蓄電素子1は、電極体2が容器3に収納されている。電極体2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して巻回されることにより形成されている。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、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。

#### 【0117】

本発明に係る非水電解質蓄電素子の構成については特に限定されるものではなく、円筒型電池、角型電池（矩形の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。本発明は、上記の非水電解質蓄電素子を複数備える蓄電装置としても実現することができる。蓄電装置の一実施形態を図6に示す。図6において、蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数の非水電解質蓄電素子1を備えている。上記蓄電装置30は、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源として搭載することができる。

#### 【実施例】

#### 【0118】

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

#### 【0119】

[実施例1] 正極A（リチウム過剰型活物質）を有する試験電池（非水電解質蓄電素子）の作製

（正極Aの作製）

正極活物質として、 $\text{-NaFeO}_2$ 構造を有し、かつ $\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.46})_{0.92}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質A）を準備した。

質量比で、正極活物質A：アセチレンブラック（AB）：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）＝90：5：5の割合（固形物換算）で含み、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としてのアルミニウム箔（厚み15 $\mu\text{m}$ ）に塗布し、乾燥させて、正極Aを得た。

10

20

30

40

50

## 【0120】

(試験電池の組み立て)

上記正極Aを作用極、金属リチウムを対極とした試験電池(非水電解質蓄電素子)を組み立てた。なお、非水電解質として、EC(エチレンカーボネート)とEMC(エチルメチルカーボネート)とを体積比30:70で混合した非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)が1.0mol/dm<sup>3</sup>の含有量となるように溶解させた溶液を用い、セパレータとしてポリオレフィン製微多孔膜を用いた。

## 【0121】

(初期充放電)

得られた初期充放電前の試験電池(未充放電非水電解質蓄電素子)に対して、25 にて、以下の要領にて5サイクルの初期充放電を行い、非水電解質蓄電素子を得た。ここで、全ての充電後及び放電後にはそれぞれ10分間の休止期間を設けた。下記の初期充放電における2サイクル目の放電電気を放電容量とした。以下の試験では、作用極と対極との間で電圧制御を行ったが、対極における金属リチウムの溶解・析出反応抵抗が極めて低いことから、充放電中の端子間電圧は、金属リチウムを用いた参照極に対する作用極の電位と等しいとみなすことができる。

10

(1サイクル目)

充電電流0.1C(正極活物質の質量あたり18mA/g)、充電終止電圧4.35V(正極電位4.35V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、トータル充電時間15時間で定電流定電圧充電を行った。その後、放電電流0.2C、放電終止電圧2.5Vで定電流放電を行った。

20

(2から5サイクル目)

充電電流0.2C(正極活物質の質量あたり36mA/g)、充電終止電圧4.35V(正極電位4.35V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、トータル充電時間8時間で定電流定電圧充電を行った。その後、放電電流0.2C、放電終止電圧2.5Vで定電流放電を行った。

## 【0122】

(上記式(1)の値を求めるための2サイクルの充放電)

初期充放電を終えた試験電池について、25 の下、以下の要領で、上記式(1)の値を求めるための2サイクルの充放電を行った。なお、ここでは、金属リチウム電極を対極とした試験電池であることがわかっているので、正極を取り出して試験電池を組み立て直す操作は行わなかった。

30

まず、正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度で、端子間電圧が2.00V(正極電位2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に至るまで定電流放電を行った。

次に、正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度、充電終止電圧4.80V(正極電位4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>)で定電流充電を行った。その後、正極合剤の質量あたり9mA/gの電流密度、放電終止電圧2.00V(正極電位2.00V vs. Li/Li<sup>+</sup>)で定電流放電を行った。この充放電を2サイクル行った。また、充電後及び放電後にはそれぞれ30分間の休止期間を設けた。

## 【0123】

(充電曲線の評価)

上記2サイクルの充放電サイクル試験から、

1サイクル目の充電において、充電開始から電圧が4.80V(正極電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に至るまでの充電電気量(C<sub>1B</sub>)に対する充電開始から電圧が4.45V(正極電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に至るまでの充電電気量(C<sub>1A</sub>)の比の百分率((C<sub>1A</sub>/C<sub>1B</sub>)×100)、

40

2サイクル目の充電において、充電開始から電圧が4.80V(正極電位が4.80V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に至るまでの充電電気量(C<sub>2B</sub>)に対する充電開始から電圧が4.45V(正極電位が4.45V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に至るまでの充電電気量(C<sub>2A</sub>)の比の百分率((C<sub>2A</sub>/C<sub>2B</sub>)×100)、及び

これらの差((C<sub>2A</sub>/C<sub>2B</sub>)×100 - (C<sub>1A</sub>/C<sub>1B</sub>)×100)を求めた。こ

50

これらの値を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

[ 実施例 2 から 5、比較例 1 ]

実施例 1 の「初期充放電」における 1 から 3 サイクル目の充電終止電圧（充電終止時の正極電位）を表 1 に示す通りとしたこと以外は、実施例 1 と同様の操作をし、充放電試験及び充電曲線の評価を行った。求めた値を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

また、上記 2 サイクルの充放電試験における充放電曲線について、実施例 1 の充放電曲線を図 1 に、比較例 1 の充放電曲線を図 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

	初期充放電 (1~3サイクル目)		$(C_{1A}/C_{1B}) \times 100$	$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100$	$(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$
	充電終止電圧 V	正極電位 V vs.Li/Li <sup>+</sup>			
実施例1	4.35	4.35	77.6	87.4	9.8
実施例2	4.40	4.40	79.4	87.5	8.1
実施例3	4.45	4.45	83.9	88.1	4.2
実施例4	4.50	4.50	86.6	88.4	1.8
実施例5	4.55	4.55	87.8	88.9	1.1
比較例1	4.60	4.60	88.5	89.2	0.7

【 0 1 2 7 】

表 1 に示されるように、初期充放電の際の充電終止電圧が 4 . 6 V 未満であり、正極の最大到達電位（充電終止電圧における正極電位）が 4 . 6 V vs . Li / Li<sup>+</sup> 未満である実施例 1 から 5 においては、 $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$  の値が 1 . 0 以上である。すなわちこれらは、高電位化成が不十分であり、経時化成できる十分な能力を有していると評価できる。なお、正極電位が低いほどこの傾向は高まっている。これに対し、初期充放電の際の充電終止電圧が 4 . 6 V であり、正極の最大到達電位が 4 . 6 V vs . Li / Li<sup>+</sup> である比較例 1 においては、 $(C_{2A}/C_{2B}) \times 100 - (C_{1A}/C_{1B}) \times 100$  の値が 0 . 7 である。すなわち比較例 1 は、十分な高電位化成がなされ、経時化成できる十分な能力を有していないと評価できる。

【 0 1 2 8 】

また、図 1 に示されるように、実施例 1 においては、1 サイクル目に 4 . 5 V 以上 4 . 8 V 以下の電圧範囲内（4 . 5 V vs . Li / Li<sup>+</sup> 以上 5 . 0 V vs . Li / Li<sup>+</sup> 以下の正極電位範囲内）に、充電電気量に対して電圧変化が比較的緩やかな領域が観察される。なお、2 サイクル目にはこの電圧変化が比較的穏やかな領域は観察されない。一方、図 2 に示されるように、比較例 1 においては、いずれのサイクルにおいてもこの電圧変化が比較的穏やかな領域が観察されない。これらの充放電曲線からも、比較例 1 では、初期充放電の際に既に十分な高電位化成がなされているのに対し、実施例 1 では、高電位化成が十分にはなされておらず、経時化成できる十分な能力を有しているといえる。

【 0 1 2 9 】

[ 実施例 6 ] 正極 A（リチウム過剰型活物質）及び負極 A（SiO - Gr）を有する非水電解質蓄電素子の作製  
（正極 A の作製）

実施例 1 と同様の手順で、正極 A を得た。

【 0 1 3 0 】

## (負極 A の作製)

負極活物質として、非黒鉛質炭素が被覆された酸化ケイ素 (SiO) と黒鉛 (Gr) とを 2 : 8 (質量比) で混合した負極活物質 A を用いた。

質量比で、負極活物質 A : スチレンブタジエンゴム (SBR) : カルボキシメチルセルロース (CMC) = 9.4 : 8 : 4.0 : 1.2 の割合 (固形分換算) で含み、水を分散媒とする負極合剤ペーストを作製した。この負極合剤ペーストを負極基材としての帯状の銅箔 (厚み 20 μm) に塗布し、乾燥させて、負極 A を得た。

## 【0131】

## (非水電解質 A の調製)

EC (エチレンカーボネート) と PC (プロピレンカーボネート) と EMC (エチルメチルカーボネート) とを体積比 25 : 5 : 70 で混合した非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) が 1.0 mol / dm<sup>3</sup> の含有量となるように溶解させた溶液を調製し、非水電解質 A とした。

## 【0132】

## (非水電解質蓄電素子の組み立て)

セパレータとして、耐熱層が塗工されたポリオレフィン製微多孔膜を用意した。このセパレータを介して、上記正極 A と上記負極 A とを積層することにより電極体を作製した。この電極体を金属樹脂複合フィルム製の容器に収納し、内部に上記非水電解質 A を注入した後、熱溶着により封口した。

## 【0133】

## (初期充放電)

得られた初期充放電前の非水電解質蓄電素子 (未充放電非水電解質蓄電素子) に対して、25 の下、以下の要領にて初期充放電を行った。上記非水電解質蓄電素子の設計定格容量を基準として、充電電流 0.1 C、トータル充電時間 3 時間で定電流充電を行い、その後、12 時間の休止期間を設けた。その後、充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.15 V (正極電位 4.25 V vs. Li / Li<sup>+</sup>)、トータル充電時間 13 時間で定電流定電圧充電を行い、その後 10 分間の休止期間を設けた。その後、放電電流 0.2 C、放電終止電圧 2.5 V で定電流放電を行った。以上の手順により、非水電解質蓄電素子を完成した。

## 【0134】

## (初期の放電容量の測定)

次いで、完成した非水電解質蓄電素子に対して、25 の下、以下の要領にて初期の放電容量を確認した。

## (1 サイクル目)

充電電流 0.2 C、充電終止電圧 4.15 V (正極電位 4.25 V vs. Li / Li<sup>+</sup>)、トータル充電時間 8 時間で定電流定電圧充電を行った。その後、放電電流 0.2 C、放電終止電圧 2.5 V で定電流放電を行った。

## (2 サイクル目)

その後、充電電流 0.2 C、充電終止電圧 4.15 V (正極電位 4.25 V vs. Li / Li<sup>+</sup>)、トータル充電時間 8 時間で定電流定電圧充電を行った。その後、放電電流 1.0 C、放電終止電圧 2.5 V で定電流放電を行った。その後、残放電として、放電電流 0.2 C、放電終止電圧 2.5 V で定電流放電を行った。

充電後及び放電後にはそれぞれ 10 分間の休止期間を設けた。1 サイクル目の放電 (放電電流 0.2 C での放電) における放電電気を初期の放電容量とした。

## 【0135】

## (充放電サイクル試験)

初期の放電容量を確認した非水電解質蓄電素子について、45 の下、以下の要領で充放電サイクル試験を行った。充電電流 1.0 C、充電終止電圧 4.15 V (正極電位 4.25 V vs. Li / Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 1.0 C、放電終止電圧を SOC 1

10

20

30

40

50

0%に対応する電圧値とした定電流放電を行った。充電後及び放電後にはそれぞれ10分間の休止期間を設けた。この充放電を100サイクル実施した。

【0136】

(充放電サイクル試験後の放電容量の測定)

充放電サイクル試験後、25℃の下、残放電として、放電電流0.2C、放電終止電圧2.5Vで定電流放電を行った。その後、「初期の放電容量の測定」と同じ手順にて、充放電サイクル試験後の放電容量を測定した。初期の放電容量に対する充放電サイクル試験後の放電容量を容量維持率として求めた。得られた容量維持率を表2に示す。

【0137】

[実施例7から10]

実施例6の「初期充放電」、「初期の放電容量の測定」、「充放電サイクル試験」及び「充放電サイクル試験後の放電容量の測定」における全ての充電終止電圧を表2に示す値としたこと以外は実施例6と同様の操作を行い、各非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表2に示す。

10

【0138】

[実施例11から13、比較例3]

実施例6の非水電解質Aに代えて、以下の要領で調製した非水電解質Bを用いたこと、並びに「初期充放電」、「初期の放電容量の測定」、「充放電サイクル試験」及び「充放電サイクル試験後の放電容量の測定」における全ての充電終止電圧を表2に示す値としたこと以外は実施例6と同様の操作を行い、各非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表2に示す。

20

【0139】

(非水電解質Bの調製)

FEC(フルオロエチレンカーボネート)とMFEC(メチルトリフルオロエチレンカーボネート)とを体積比30:70で混合した非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)が1.0mol/dm<sup>3</sup>の含有量となるように溶解させた溶液を調製し、非水電解質Bとした。

【0140】

[比較例2] 正極X(LiMeO<sub>2</sub>型活物質)及び負極A(SiO-Gr)を有する非水電解質蓄電素子の作製

30

実施例6の正極Aに代えて、以下の要領で作製した正極Xを用いたこと、並びに「初期充放電」、「初期の放電容量の測定」、「充放電サイクル試験」及び「充放電サイクル試験後の放電容量の測定」における全ての充電終止電圧を表2に示す値としたこと以外は実施例6と同様の操作を行い、各非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表2に示す。

【0141】

(正極Xの作製)

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 構造を有し、かつ $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物(正極活物質X)を準備した。

質量比で、正極活物質X:アセチレンブラック(AB):ポリフッ化ビニリデン(PVDF)=93:4:3の割合(固形物換算)で含み、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としてのアルミニウム箔(厚み15μm)に塗布し、乾燥させて、正極Xを得た。

40

【0142】

50

【表 2】

	蓄電素子			初期充放電		充放電サイクル試験		容量維持率 (%)	
	正極活物質	負極活物質	非水電解質	充電終止電圧 V	正極電位 V vs. Li/Li <sup>+</sup>	充電終止電圧 V	正極電位 V vs. Li/Li <sup>+</sup>		
比較例2	正極活物質X	負極活物質A	非水電解質A	4.25	4.35	4.25	4.35	96.5	
実施例6	正極活物質A			4.15	4.25	4.15	4.25	97.2	
実施例7				4.20	4.30	4.20	4.30	97.2	
実施例8				4.25	4.35	4.25	4.35	98.4	
実施例9				4.30	4.40	4.30	4.40	99.3	
実施例10				4.35	4.45	4.35	4.45	99.7	
実施例11				非水電解質B	4.35	4.45	4.35	4.45	99.3
実施例12					4.40	4.50	4.40	4.50	99.1
実施例13					4.45	4.55	4.45	4.55	98.0
比較例3					4.50	4.60	4.50	4.60	95.8

正極活物質A:  $\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.46})_{0.92}\text{O}_2$

正極活物質X:  $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

負極活物質A: SiO-Gr

## 【0143】

表 2 に示されるように、リチウム過剰型活物質（正極活物質 A）を用い、初期充放電から使用時（充放電サイクル試験時）において、充電終止電圧が 4.50 V 未満であり、充電終止電圧における正極電位が 4.60 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 未満である実施例 6 から 13 の非水電解質蓄電素子は、容量維持率が 97.0% 以上であり、優れた容量維持率を有する。中でも、充電終止電圧が 4.20 V 超 4.50 V 未満であり、充電終止電圧における正極電位が 4.30 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 超 4.60 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 未満の範囲で使用した実施例 8 から 13 は、容量維持率が 98.0% 以上であり、容量維持率が特に優れている。正極を所定の範囲の電位まで充電して使用することで、経時化成が進行し、容量維持率が高まっているものと推測される。

## 【0144】

[実施例 14] 正極 B（リチウム過剰型活物質）を有する単極電池（試験電池）の作製

実施例 1 の正極活物質 A に代えて、 $\text{-NaFeO}_2$  構造を有し、かつ  $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})_{0.86}\text{O}_2$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質 B）を用いたこと、質量比で、正極活物質 B：アセチレンブラック（AB）：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）= 94：4.5：1.5 の割合（固形物換算）で含む正極合剤ペーストを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極 B を得た。また、実施例 1 の正極 A に代えて、正極 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、上記「試験電池の組み立て」及び「初期充放電」を行った。

## 【0145】

[実施例 15 から 18、比較例 4]

実施例 1 の「初期充放電」における 1 から 3 サイクル目の充電終止電圧（充電終止時の正極電位）を表 3 に示す通りとしたこと以外は、実施例 14 と同様の操作をした。

## 【0146】

実施例 1 から 5、14 から 18 及び比較例 1、4 の「初期充放電」における 2 サイクル目の放電に基づき、放電容量、平均放電電位及びエネルギー密度を求めた。結果を表 3 に示す。また、実施例 1 から 5、14 から 18 及び比較例 1、4 のエネルギー密度を表すグラフを図 4 に示す。

## 【0147】

10

20

30

40

50

【表 3】

	正極活物質	初期充放電		放電容量 mAh g <sup>-1</sup>	平均放電電位 V vs.Li/Li <sup>+</sup>	エネルギー 密度 mWh g <sup>-1</sup>
		充電終止電圧 V	正極電位 V vs.Li/Li <sup>+</sup>			
実施例1	正極活物質A	4.35	4.35	167	3.87	646
実施例2		4.40	4.40	173	3.88	672
実施例3		4.45	4.45	179	3.88	696
実施例4		4.50	4.50	186	3.88	723
実施例5		4.55	4.55	191	3.88	740
比較例1		4.60	4.60	194	3.88	754
実施例14	正極活物質B	4.35	4.35	122	3.83	469
実施例15		4.40	4.40	130	3.84	500
実施例16		4.45	4.45	148	3.85	569
実施例17		4.50	4.50	189	3.80	719
実施例18		4.55	4.55	233	3.73	869
比較例4		4.60	4.60	245	3.71	910

正極活物質A:  $\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.46})_{0.92}\text{O}_2$ 、Li/Me=1.17、(Mn-Ni)/Me=0.07

正極活物質B:  $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})_{0.86}\text{O}_2$ 、Li/Me=1.33、(Mn-Ni)/Me=0.33

## 【0148】

表3及び図4に示されるように、0.02 (Mn/Me - Ni/Me) 0.2を満たす正極活物質Aを用いた実施例1から5の非水電解質蓄電素子においては、特に充電上限電位(充電終止電圧における正極電位)が比較的低い場合であっても、十分な放電容量を有し、エネルギー密度が高いことがわかる。

## 【0149】

(放置試験)

[実施例19] 正極A(リチウム過剰型活物質)及び負極A(SiO-Gr)を有する非水電解質蓄電素子の作製

実施例6と同様の手順で、正極活物質A( $\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.46})_{0.92}\text{O}_2$ )及び負極活物質A(SiO-Gr)を用いた未充放電非水電解質蓄電素子を組み立てた。その後、充電終止電圧を4.25V(正極電位4.35V vs. Li/Li<sup>+</sup>)としたこと以外は、実施例6と同様に「初期充放電」及び「初期の放電容量の測定」を行った。

## 【0150】

[比較例5] 正極X(LiMeO<sub>2</sub>型活物質)及び負極A(SiO-Gr)を有する非水電解質蓄電素子の作製

比較例2と同様の手順で、正極活物質X( $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ )及び負極活物質A(SiO-Gr)を用いた未充放電非水電解質蓄電素子を組み立てたこと以外は、実施例19と同様の操作を行った。

## 【0151】

実施例19及び比較例5で得られた各非水電解質蓄電素子について、充電電流0.2C、充電終止電圧4.25V(正極電位4.35V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、トータル充電時間8時間の定電流定電圧充電を行った。このようにして充電状態とした非水電解質蓄電素子を45℃の恒温槽内に15日及び33日放置した。その後、25℃にて、残放電として、放電電流0.2C、放電終止電圧2.5Vで定電流放電を行った。続いて、上記実施

10

20

30

40

50

例 6 の「初期の放電容量の測定」と同じ手順にて、放置後の放電容量を測定した。初期の放電容量に対する放置後の放電容量を容量維持率として求めた。得られた結果（容量維持率）を表 4 に示す。

【 0 1 5 2 】

【表 4】

	正極活物質	容量維持率 (%)	
		15日後	33日後
実施例19	正極活物質A	94.6	91.8
比較例5	正極活物質X	93.0	90.1

10

正極活物質A:  $\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.46})_{0.92}\text{O}_2$

正極活物質X:  $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

【 0 1 5 3 】

表 4 に示されるように、リチウム過剰型活物質（正極活物質 A）を用い、初期充放電において十分な高電位化成がなされていない実施例 19 の非水電解質蓄電素子は、LiMeO<sub>2</sub>型活物質（正極活物質 X）を用いた比較例 5 の非水電解質蓄電素子と比べて高温放置後の容量維持率が高い。これは、実施例 19 の非水電解質蓄電素子においては、充電状態で高温下に放置されることによって経時化成が徐々に進行したことによると推測される。

20

【 0 1 5 4 】

[ 実施例 20 ] 正極 A（リチウム過剰型活物質）及び負極 B（Gr）を有する非水電解質蓄電素子の作製

（正極 A の作製）

実施例 1 と同様の手順で、正極 A を得た。

【 0 1 5 5 】

（負極 B の作製）

負極活物質として、黒鉛（Gr：負極活物質 B）を用いた。質量比で、負極活物質 B：スチレンブタジエンゴム（SBR）：カルボキシメチルセルローズ（CMC）= 97.3：1.5：1.2 の割合（固形分換算）で含み、水を分散媒とする負極合剤ペーストを作製した。この負極合剤ペーストを負極基材としての帯状の銅箔（厚み 10 μm）に塗布し、乾燥させて、負極 B を得た。

30

【 0 1 5 6 】

（非水電解質 C の調製）

FEC と EMC とを体積比 5：95 で混合した非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）が 1.0 mol / dm<sup>3</sup> の含有量となるように溶解させた溶液を調製し、非水電解質 C とした。

【 0 1 5 7 】

（非水電解質蓄電素子の組み立て）

セパレータとして、耐熱層が塗工されたポリオレフィン製微多孔膜を用意した。このセパレータを介して、上記正極 A と上記負極 B とを巻回することにより電極体を作製した。この電極体を金属樹脂複合フィルム製の容器に収納し、内部に上記非水電解質 C を注入した後、熱溶着により封口した。

40

【 0 1 5 8 】

（初期充放電）

得られた初期充放電前の非水電解質蓄電素子（未充放電非水電解質蓄電素子）に対して、25 の下、以下の要領にて初期充放電を行った。充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.25 V（正極電位 4.35 V vs. Li / Li<sup>+</sup>）で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 0.1 C、

50

放電終止電圧 2.5 V とした定電流放電を行った。

【0159】

(放電容量の測定)

次いで、25 の下、以下の3サイクルの充放電を行い、初期の放電容量を確認した。2サイクル目の放電電気量を初期の放電容量とした。

(1サイクル目)

充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.25 V (正極電位 4.35 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 0.1 C、放電終止電圧 2.5 V とした定電流放電を行った。

(2サイクル目)

充電電流 0.2 C、充電終止電圧 4.25 V (正極電位 4.35 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 0.2 C、放電終止電圧 2.5 V とした定電流放電を行った。

(3サイクル目)

充電電流 1.0 C、充電終止電圧 4.25 V (正極電位 4.35 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 1.0 C、放電終止電圧 2.5 V とした定電流放電を行った。

【0160】

(充放電サイクル試験)

初期の放電容量を確認した非水電解質蓄電素子について、45 の下、以下の要領で充放電サイクル試験を行った。充電電流 1.0 C、充電終止電圧 4.25 V (正極電位 4.35 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 1.0 C、放電終止電圧 2.5 V とした定電流放電を行った。充電後及び放電後にはそれぞれ 10 分間の休止期間を設けた。この充放電を 700 サイクル実施した。

【0161】

(充放電サイクル試験後の放電容量の測定)

充放電サイクル試験における 400 サイクル後、600 サイクル後及び 700 サイクル後のそれぞれの非水電解質蓄電素子において、上記「放電容量の測定」と同様の 3 サイクルの充放電を行い、放電容量を確認した。2 サイクル目の放電電気量をそれぞれのサイクル後の放電容量とした。初期の放電容量に対する各サイクル後の放電容量を容量維持率として求めた。得られた容量維持率を表 5 に示す。

【0162】

[実施例 21]

実施例 20 の「初期充放電」、「放電容量の測定」、及び「充放電サイクル試験」における充電終止電圧を 4.30 V (正極電位 4.40 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) としたこと以外は実施例 20 と同様の操作を行い、非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表 5 に示す。

【0163】

[比較例 6] 正極 X (LiMeO<sub>2</sub> 型活物質) 及び負極 B (Gr) を有する非水電解質蓄電素子の作製

実施例 20 の正極 A に代えて、正極 X を用いたこと以外は実施例 20 と同様の操作を行い、非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表 5 に示す。

【0164】

[比較例 7] 正極 A (リチウム過剰型活物質) 及び負極 B (Gr) を有する非水電解質蓄電素子の作製

実施例 20 の「初期充放電」における充電終止電圧を 4.50 V (正極電位 4.60 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) とし、「放電容量の測定」及び「充放電サイクル試験」における充電終止電圧を 4.35 V (正極電位 4.45 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) としたこと以外は

10

20

30

40

50

実施例 20 と同様の操作を行い、非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表 5 に示す。

【 0 1 6 5 】

【表 5】

	蓄電素子		初期充放電		充放電サイクル試験		容量維持率 %		
	正極活物質	負極活物質	充電終止電圧 V	正極電位 V vs. Li/Li <sup>+</sup>	充電終止電圧 V	正極電位 V vs. Li/Li <sup>+</sup>	400 サイクル後	600 サイクル後	700 サイクル後
比較例6	正極活物質X	負極活物質B	4.25	4.35	4.25	4.35	84.1	76.3	72.5
実施例20	正極活物質A		4.25	4.35	4.25	4.35	92.7	85.7	84.0
実施例21			4.30	4.40	4.30	4.40	92.8	88.8	87.5
比較例7			4.50	4.60	4.35	4.45	88.6	83.2	80.5

正極活物質A:  $\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.46})_{0.92}\text{O}_2$   
 正極活物質X:  $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$   
 負極活物質B: Gr

【 0 1 6 6 】

表 5 に示されるように、正極活物質にリチウム過剰型活物質（正極活物質 A）、負極活物質に黒鉛（負極活物質 B）を用い、初期充放電から使用時（充放電サイクル試験時）において、充電終止電圧が 4.50 V 未満であり、充電終止電圧における正極電位が 4.60 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 未満である実施例 20、21 の非水電解質蓄電素子は、長期に亘る充放電サイクルにおいても高い容量維持率を有することがわかる。

【 0 1 6 7 】

[ 実施例 22 ] 正極 B（リチウム過剰型活物質）及び負極 B（Gr）を有する非水電解質蓄電素子の作製

（正極 B の作製）

実施例 14 と同様の手順で、正極 B を得た。

【 0 1 6 8 】

（負極 B の作製）

実施例 20 と同様の手順で、負極 B を得た。

【 0 1 6 9 】

（非水電解質 D の調製）

EC と EMC とを体積比 30 : 70 で混合した非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）が 1.0 mol / dm<sup>3</sup> の含有量となるように溶解させた溶液を調製し、非水電解質 D とした。

【 0 1 7 0 】

（非水電解質蓄電素子の組み立て）

セパレータとして、耐熱層が塗工されたポリオレフィン製微多孔膜を用意した。このセパレータを介して、上記正極 B と上記負極 B とを巻回することにより電極体を作製した。この電極体を金属製の容器に収納し、内部に上記非水電解質 D を注入した後、封口した。

【 0 1 7 1 】

（初期充放電）

得られた初期充放電前の非水電解質蓄電素子（未充放電非水電解質蓄電素子）に対して、25 °C の下、以下の要領にて初期充放電を行った。充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.45 V（正極電位 4.55 V vs. Li/Li<sup>+</sup>）で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 0.1 C、放電終止電圧 2.0 V とした定電流放電を行った。

【 0 1 7 2 】

（放電容量の測定）

次いで、25 °C の下、以下の 3 サイクルの充放電を行い、初期の放電容量を確認した。2 サイクル目の放電電気量を初期の放電容量とした。

10

20

30

40

50

( 1 サイクル目 )

充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.45 V (正極電位 4.55 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 0.1 C、放電終止電圧 2.0 V とした定電流放電を行った。

( 2 サイクル目 )

充電電流 0.2 C、充電終止電圧 4.45 V (正極電位 4.55 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 0.2 C、放電終止電圧 2.0 V とした定電流放電を行った。

( 3 サイクル目 )

充電電流 1.0 C、充電終止電圧 4.45 V (正極電位 4.55 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値が 0.05 C に減衰した時点とした。その後、放電電流 1.0 C、放電終止電圧 2.0 V とした定電流放電を行った。

【 0 1 7 3 】

( 充放電サイクル試験 )

初期の放電容量を確認した非水電解質蓄電素子について、45 の下、以下の要領で充放電サイクル試験を行った。充電電流 1.0 C、充電終止電圧 4.45 V (正極電位 4.55 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で定電流充電を行った。その後、放電電流 1.0 C、放電終止電圧 2.0 V とした定電流放電を行った。充電後及び放電後にはそれぞれ 10 分間の休止期間を設けた。この充放電を 400 サイクル実施した。

【 0 1 7 4 】

( 充放電サイクル試験後の放電容量の測定 )

充放電サイクル試験における 400 サイクル後の非水電解質蓄電素子において、上記「放電容量の測定」と同様の 3 サイクルの充放電を行い、放電容量を確認した。2 サイクル目の放電電気をそれぞれのサイクル後の放電容量とした。初期の放電容量に対する各サイクル後の放電容量を容量維持率として求めた。得られた容量維持率を表 6 に示す。

【 0 1 7 5 】

[ 比較例 8 ]

実施例 22 の「初期充放電」、「放電容量の測定」、及び「充放電サイクル試験」における充電終止電圧を 4.50 V (正極電位 4.60 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) としたこと以外は実施例 22 と同様の操作を行い、非水電解質蓄電素子を得て、容量維持率を測定した。得られた容量維持率を表 6 に示す。

【 0 1 7 6 】

【 表 6 】

	蓄電素子		初期充放電		充放電サイクル試験		容量維持率 %
	正極活物質	負極活物質	充電終止電圧 V	正極電位 V vs. Li/Li <sup>+</sup>	充電終止電圧 V	正極電位 V vs. Li/Li <sup>+</sup>	400 サイクル後
実施例 22	正極活物質 B	負極活物質 B	4.45	4.55	4.45	4.55	93.2
比較例 8			4.50	4.60	4.50	4.60	87.5

正極活物質 B:  $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})_{0.86}\text{O}_2$

負極活物質 B: Gr

【 0 1 7 7 】

表 6 に示されるように、正極活物質にリチウム過剰型活物質 (正極活物質 B)、負極活物質に黒鉛 (負極活物質 B) を使い、初期充放電から使用時 (充放電サイクル試験時) において充電終止電圧が 4.50 V 未満であり、充電終止電圧における正極電位が 4.60 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 未満である実施例 22 の非水電解質蓄電素子も、充放電サイクルにおいて高い容量維持率を有することがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

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、産業用等の電源として使用される非水電解質蓄電素子等に適用できる。

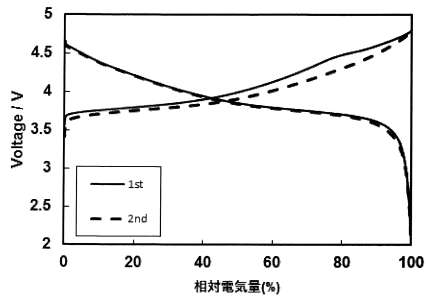
【符号の説明】

【 0 1 7 9 】

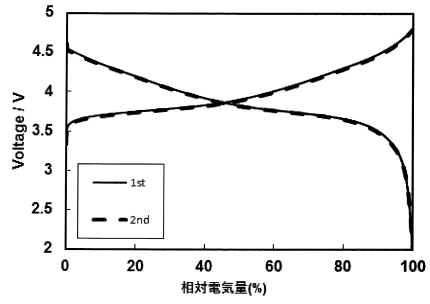
- 1 非水電解質蓄電素子
  - 2 電極体
  - 3 容器
  - 4 正極端子
  - 4 1 正極リード
  - 5 負極端子
  - 5 1 負極リード
  - 2 0 蓄電ユニット
  - 3 0 蓄電装置
- 10
- 20
- 30
- 40
- 50

【図面】

【図 1】

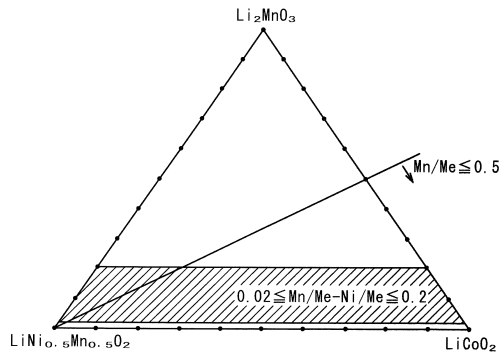


【図 2】

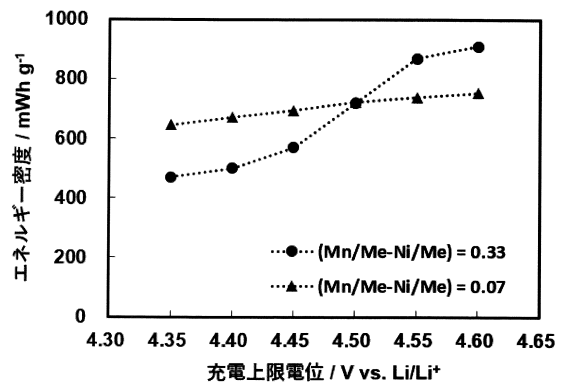


10

【図 3】

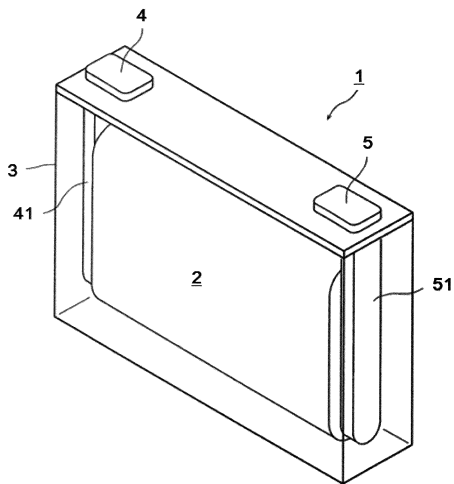


【図 4】

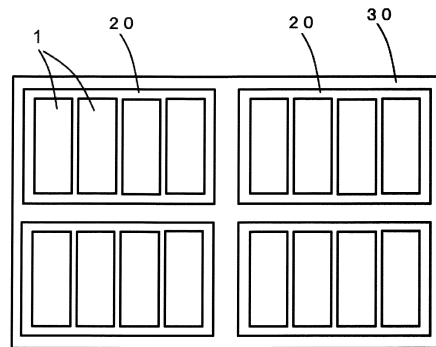


20

【図 5】



【図 6】



30

40

50

## フロントページの続き

- 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  
(72)発明者 市川 慎之介
- 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  
(72)発明者 西川 平祐
- 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  
(72)発明者 田野井 昭人
- 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  
(72)発明者 中島 修弘
- 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  
審査官 結城 佐織
- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 0 0 9 4 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 8 4 3 0 3 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 M 1 0 / 0 5 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8  
H 0 1 M 4 / 5 0 5  
H 0 1 M 4 / 5 2 5