

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】令和 1 年 9 月 5 日 (2019.9.5)

【公開番号】特開 2018-26411 (P2018-26411A)

【公開日】平成 30 年 2 月 15 日 (2018.2.15)

【年通号数】公開・登録公報 2018-006

【出願番号】特願 2016-155926 (P2016-155926)

【国際特許分類】

H 0 1 G 11/06 (2013.01)

H 0 1 G 11/62 (2013.01)

H 0 1 G 11/42 (2013.01)

H 0 1 G 11/50 (2013.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

H 0 1 M 10/054 (2010.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

【F I】

H 0 1 G 11/06

H 0 1 G 11/62

H 0 1 G 11/42

H 0 1 G 11/50

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/054

H 0 1 M 4/62 Z

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 7 月 25 日 (2019.7.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

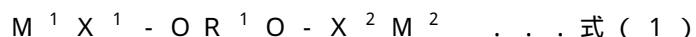
活性炭を含む正極、負極、セパレータ、並びにナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンからなる群から選ばれるアルカリ金属イオンを含む非水系電解液を含む非水系アルカリ金属型蓄電素子であって、該非水系電解液に含まれる該アルカリ金属イオンを陽イオンとするアルカリ金属化合物が、該正極中に 1 質量 % 以上 25 質量 % 以下で含有される特徴とする前記非水系アルカリ金属型蓄電素子。

【請求項 2】

前記アルカリ金属化合物が、炭酸塩、水酸化物、及び酸化物からなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 1 に記載の非水系アルカリ金属型蓄電素子。

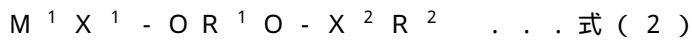
【請求項 3】

前記正極が、正極集電体と、正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、正極活物質を含む正極活物質層とを有し、前記正極活物質層が、下記式 (1) ~ (3) :

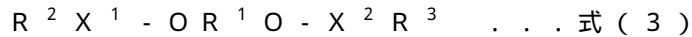


{ 式中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 $X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ独立に  $-(COO)_n$  (ここで、 $n$  は 0 又は 1 である。)

であり、そして  $M^1$ 、 $M^2$  はそれぞれ独立に Na、K、Rb、Cs からなる群から選ばれるアルカリ金属である。}、又は



{式中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 $R^2$  は水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、 $X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ独立に  $-(COO)_n$  (ここで、 $n$  は 0 又は 1 である。) であり、そして  $M^1$  は Na、K、Rb、及び Cs からなる群から選ばれるアルカリ金属である。}、又は



{式中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキレン基であり、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、 $X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ独立に  $-(COO)_n$  (ここで、 $n$  は 0 又は 1 である。) である。} で表される 1 種以上の化合物を該正極物質層の単位質量当たり  $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  含有する、請求項 1 又は 2 に記載の非水系アルカリ金属型蓄電素子。

#### 【請求項 4】

前記正極活物質層が、下記式 (4) :



{式中、 $M^1$ 、 $M^2$  はそれぞれ独立に Na、K、Rb、Cs からなる群から選ばれるアルカリ金属である。} 又は下記式 (5) :



{式中、 $R^1$  は、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、そして  $M$  は Na、K、Rb、Cs からなる群から選ばれるアルカリ金属である。} で表される 1 種以上の化合物を前記正極物質層の単位質量当たり  $2.70 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 150 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水系アルカリ金属型蓄電素子。

#### 【請求項 5】

前記正極表面の SEM-EDX により得られる元素マッピングにおいて、明るさの平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率  $A_1$  が 40 % 以上 99 % 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水系アルカリ金属型蓄電素子。

#### 【請求項 6】

BIB 加工した正極断面の SEM-EDX により得られる元素マッピングにおいて、明るさの平均値を基準に二値化した酸素マッピングに対するフッ素マッピングの面積重複率  $A_2$  が 10 % 以上 60 % 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水系アルカリ金属型蓄電素子。

#### 【請求項 7】

活性炭を含む正極、負極、セパレータ、並びにナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンからなる群から選ばれるアルカリ金属イオンを含む非水系電解液を含む非水系アルカリ金属型蓄電素子であって、該非水系電解液に含まれる該アルカリ金属イオンを陽イオンとするアルカリ金属化合物が、該正極中に 1 質量 % 以上 25 質量 % 以下で含有され、かつ、セル電圧 4 V 及び环境温度 60 °C において 2 か月間保存した後の、セル電圧 4 V での内部抵抗を  $R_b$  [  $\Omega$  ]、保存前の内部抵抗を  $R_a$  [  $\Omega$  ]、保存前の静電容量を  $F_a$  [ F ] としたとき、以下の：

( a )  $R_b / R_a$  が 3 . 0 以下である、

( b ) セル電圧 4 V 及び環境温度 6 0 °C において 2 か月間保存した時に発生するガス量を静電容量  $F_a$  で規格化した値  $B$  が  $30 \times 10^{-3} \text{ cc / F}$  以下である、  
を同時に満たすことを特徴とする、前記非水系アルカリ金属型蓄電素子。

【請求項 8】

活性炭を含む正極、負極、セパレータ、並びにナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンからなる群から選ばれるアルカリ金属イオンを含む非水系電解液を含む非水系アルカリ金属型蓄電素子であって、該非水系電解液に含まれる該アルカリ金属イオンを陽イオンとするアルカリ金属化合物が、該正極中に 1 質量 % 以上 25 質量 % 以下で含有され、かつ、環境温度 25 °C にて、セル電圧を 2 . 2 V から 3 . 8 V まで、電流値 2 0 0 C のレートでの充放電サイクルを 6 0 , 0 0 0 回行い、セルを 4 . 5 V の定電圧充電を 1 時間行った後の静電容量を  $F_b [ F ]$  としたとき、 $F_b / F_a$  が 1 . 0 1 以上であることを特徴とする、前記非水系アルカリ金属型蓄電素子。