

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月1日(01.12.2022)



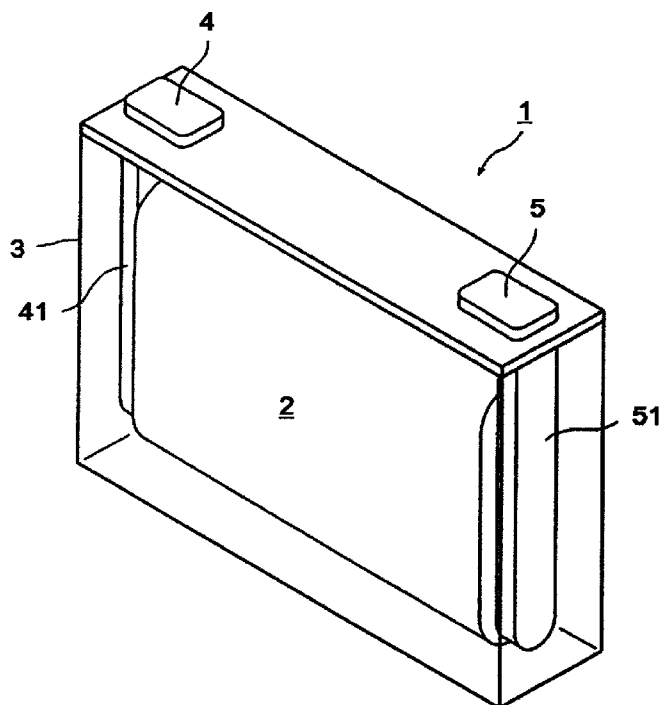
(10) 国際公開番号

WO 2022/249667 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01G 11/30* (2013.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01G 11/42* (2013.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011770
- (22) 国際出願日: 2022年3月16日(16.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-089962 2021年5月28日(28.05.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社 G S ユアサ (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 山川 勇人 (YAMAKAWA Yuto); 〒6018520 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 Kyoto (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE POWER STORAGE ELEMENT AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 非水電解質蓄電素子及び蓄電装置



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte power storage element according to one aspect of the present invention is provided with a positive electrode having a lithium-transition metal composite oxide comprising manganese, and a negative electrode comprising graphite, wherein the ratio accounted for by manganese in the metal elements other than lithium in the lithium-transition metal composite oxide is 20 mol% or less, and the state of charge of the graphite in a charged condition is less than 0.54.



WO 2022/249667 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極と、黒鉛を有する負極とを備え、上記リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であり、充電状態における上記黒鉛の充電深度が0.54未満である。

明 細 書

発明の名称：非水電解質蓄電素子及び蓄電装置

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質蓄電素子及び蓄電装置に関する。

背景技術

[0002] 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。非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電氣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非水電解質蓄電素子として、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] 従来、非水電解質蓄電素子用の正極活物質として、 α - NaFeO_2 型の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。しかし、 LiCoO_2 は、製造コストがかさみ、安定的供給が困難である。そこで、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等、コバルトと共にマンガン等を含有する正極活物質が開発及び実用化されている（特許文献1参照）。一方、負極活物質には、黒鉛を初めとした炭素材料が広く用いられている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-18678号公報

特許文献2：特開2005-222933号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非水電解質蓄電素子には、充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくいこと、すなわち充放電サイクル後の容量維持率が高いことが求められる。低

コストで安定的供給が可能なマンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極を備える非水電解質蓄電素子においても、充放電サイクル後の容量維持率の向上が期待される。

[0006] 本発明の目的は、充放電サイクル後の容量維持率が高い非水電解質蓄電素子及び蓄電装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極と、黒鉛を有する負極とを備え、上記リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であり、充電状態における上記黒鉛の充電深度が0.54未満である。

発明の効果

[0008] 本発明の一側面によれば、充放電サイクル後の容量維持率が高い非水電解質蓄電素子及び蓄電装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、非水電解質蓄電素子の一実施形態を示す透視斜視図である。
[図2]図2は、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非水電解質蓄電素子及び蓄電装置の概要について説明する。

[0011] 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極と、黒鉛を有する負極とを備え、上記リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であり、充電状態における上記黒鉛の充電深度が0.54未満である。

[0012] 当該非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル後の容量維持率が高い。この

理由は定かではないが、以下のような理由が推測される。一般的に充放電サイクルに伴って非水電解質蓄電素子の容量維持率が低下することには、正極活物質の割れ等による電子伝導性の低下が影響する。一方、正極活物質であるマンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物においては、マンガンの含有比率が高いものほど電子伝導性が低い。そこで、マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物であってマンガンの含有比率が低いものを用いることで、充放電サイクルに伴ってリチウム遷移金属複合酸化物の割れが生じた場合も、十分な電子伝導性を確保することができる。また、正極活物質の割れの原因として、充放電の繰り返しによる負極活物質の膨張収縮により、正極活物質が繰り返し加圧されることが挙げられる。そこで、負極活物質である黒鉛の充電状態における充電深度を低くすることで、黒鉛の充電状態における膨張が抑制され、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の割れが生じ難くなる。このような理由から、当該非水電解質蓄電素子においては、充放電サイクル後の容量維持率が高まっているものと推測される。

[0013] 「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0.33nm以上0.34nm未満の炭素材料をいう。炭素材料の「放電状態」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るように放電された状態を意味する。例えば、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以上である状態である。

[0014] 「充電状態における黒鉛の充電深度」とは、黒鉛の質量あたりの理論容量に対する充電状態における黒鉛の質量あたりの充電電気量の割合をいう。「理論容量」とは、想定される電気化学反応において単位質量の活物質が蓄えることができる最大の電気量のことをいい、本明細書において黒鉛の理論容量は372mAh/gとする。また、「充電状態」とは、予め設計で決められた定格容量を確保するための定格上限電圧となるまで非水電解質蓄電素子が充電された状態をいう。また、定格容量が明確でない場合は、当該非水電

解質蓄電素子が採用している充電制御装置を用いて充電を行った際に、充電操作が停止制御されるときに充電終止電圧となるまで充電された状態をいう。例えば、当該非水電解質蓄電素子を、 $1/3\text{C}$ の電流で定格上限電圧又は充電終止電圧となるまで定電流充電した後、定格上限電圧又は充電終止電圧にて電流が 0.01C となるまで定電圧充電を行った状態が、ここでいう「充電状態」の典型例である。

具体的に「充電状態における黒鉛の質量あたりの充電電気量」は、以下の手順で測定するものとする。

(1) 対象となる非水電解質蓄電素子を定格容量が得られたときの下限電圧(SOC0%)まで放電した後に、酸素濃度 5ppm 以下のアルゴン雰囲気中に制御したグローブボックス内で解体する。

(2) 上記グローブボックス内で、正極及び負極を取り出して小型パウチセル(1)を組み立てる。

(3) 小型パウチセル(1)を充電して上記充電状態とした後、非水電解質蓄電素子で定格容量が得られたときの下限電圧まで 0.01C の電流にて定電流放電を行う。

(4) 酸素濃度 5ppm 以下のアルゴン雰囲気中に制御したグローブボックス内で、小型パウチセル(1)を解体し、負極を取り出して対極としてリチウム金属を配置した小型パウチセル(11)を組み立てる。

(5) 小型パウチセル(11)を電圧が 2.0V となるまで、 0.01C の電流で追加放電を行い、負極を完全放電状態に調整する。

(6) 上記(3)及び(5)における放電電気量の合計を小型パウチセル(1)における正負極対向部の負極活物質層における黒鉛の質量で割り算して、充電状態における黒鉛の質量あたりの充電電気量とする。

なお、ここでは負極活物質にリチウムイオン等が吸蔵される還元反応を「充電」、負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「放電」という。

[0015] 上記リチウム遷移金属複合酸化物がニッケル及びコバルトをさらに含むこ

とが好ましい。このような場合、充放電サイクル後の容量維持率がより高まる。

[0016] 本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子、蓄電装置、非水電解質蓄電素子の製造方法、及び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。

[0017] <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（以下、単に「蓄電素子」ともいう。）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て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。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。

[0018] （正極）

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。

[0019] 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 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 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、メッシュ、多孔質材料等が挙げられ、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）又はJIS-H4160（2006年）に規定されるA1085、A3

003、A1N30等が例示できる。

[0020] 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。

[0021] 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、炭素粒子等の導電剤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。中間層の構成は特に限定されず、例えば、バインダ及び導電剤を含む。

[0022] 正極活物質層は、正極活物質を含む。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。

[0023] 正極活物質は、マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を含有する。このリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケル及びコバルトの少なくとも一方をさらに含むことが好ましく、ニッケル及びコバルトの双方をさらに含むことがより好ましい。これらの遷移金属元素を含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、放電容量を高めることなどができる。

[0024] リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率の上限は、20モル%であり、19モル%でもよく、18モル%が好ましく、17モル%がより好ましいこともあり、16モル%がさらに好ましく、15モル%がよりさらに好ましい場合もある。マンガンの比率が上記上限以下であることにより、リチウム遷移金属複合酸化物の電子伝導性を高め、非水電解質蓄電素子の充放電サイクル後の容量維持率を高めることができる。一方、このマンガンの比率の下限は、1モル%が好ましく、2モル%、3モル%、4モル%でもよく、5モル%がより好ましく、6モル%、7モル%、8モル%、9モル%がより好ましいこともあり、10モル%がさらに好ましく、11モル%、12モル%、13モル%、14モル%、15モル%がよりさらに好ましい場合もある。マンガンの比率が上記下限以上であ

ることにより、低コスト化を図ることなどができる。このマンガンの比率は、上記したいずれかの上限値と上記したいずれかの下限値との組み合わせの範囲とすることができる。

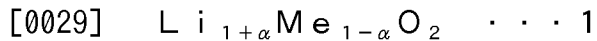
[0025] リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるニッケルの比率としては、20モル%以上80モル%以下が好ましく、25モル%以上75モル%以下でもよく、30モル%以上70モル%以下がより好ましく、35モル%以上68モル%以下がさらに好ましい場合もあり、40モル%以上65モル%以下がさらに好ましく、45モル%以上60モル%以下がよりさらに好ましく、47モル%以上55モル%以下がよりさらに好ましい場合もある。ニッケルの比率を上記範囲とすることで、充放電サイクル後の容量維持率をより高めることなどができる。

[0026] リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるコバルトの比率としては、1モル%以上60モル%以下でもよく、5モル%以上60モル%以下が好ましく、10モル%以上50モル%以下がより好ましく、15モル%以上48モル%以下がより好ましい場合もあり、20モル%以上45モル%以下がさらに好ましく、25モル%以上43モル%以下がよりさらに好ましい場合もあり、30モル%以上40モル%以下がよりさらに好ましい。コバルトの比率を上記範囲とすることで、充放電サイクル後の容量維持率をより高めることなどができる。また、コバルトの比率を上記上限以下とすることで、低コスト化を図ることなどができる。

[0027] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えばアルミニウム等、リチウム、マンガン、ニッケル及びコバルト以外の金属元素をさらに含んでもよい。但し、リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガン、ニッケル及びコバルトの合計量の比率は、90モル%以上が好ましく、99モル%以上がより好ましく、実質的に100モル%であることがより好ましい。

[0028] リチウム遷移金属複合酸化物としては、層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。また、リチウム遷移金属

複合酸化物としては、下記式1で表される化合物が好ましい。



式1中、MeはMnを20モル%以下の比率で含む2種以上の金属元素である。 $0 \leq \alpha < 1$ である。

[0030] 式1中の α は、0以上0.5以下であってもよく、0以上0.3以下であってもよく、0以上0.1以下であってもよい。Meは、Mnの他、Ni及びCoの少なくとも一方をさらに含むことが好ましく、Ni及びCoの双方をさらに含むことがより好ましい。Meに占めるMn、Ni及びCoのそれぞれ及び合計量の好適比率は、リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガン、ニッケル及びコバルトのそれぞれ及び合計量の好適な比率として上記した各比率を採用することができる。Meは、Mn、Ni及びCo以外の金属元素をさらに含んでもよい。

[0031] リチウム遷移金属複合酸化物は、表面が他の材料で被覆されていてもよい。表面を被覆する他の材料としては、アルミニウム、タングステン、ホウ素等を含む化合物が挙げられ、ホウ素を含む化合物が好ましい。アルミニウム、タングステン、ホウ素等を含む化合物としては、これらの酸化物等が挙げられる。このような材料で表面が被覆されている場合、非水電解質蓄電素子の充放電サイクル後の容量維持率をより高めることができる。

[0032] 正極活物質層における、マンガンを含み且つリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であるリチウム遷移金属複合酸化物の含有量は、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。上記リチウム遷移金属複合酸化物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しつつ、充放電サイクル後の容量維持率を高めることなどができる。

[0033] 正極活物質は、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をさらに含んでもよい。他の正極活物質としては、従来公知の各種正極活物質を用いることができる。但し、正極活物質層に含まれる全ての正極活物

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、90質量%以上が好ましく、99質量%以上がより好ましい。このように、正極活物質として、マンガンを含み且つリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であるリチウム遷移金属複合酸化物を主に用いることで、電子伝導性が十分に高まることなどにより、充放電サイクル後の容量維持率をより高めることができる。

[0034] 正極活物質層における全ての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。全ての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。

[0035] 正極活物質は、通常、粒子（粉体）である。正極活物質の平均粒径は、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。

[0036] 粉体を所定の粒径で得るためには粉砕機や分級機等が用いられる。粉砕方法として、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。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、2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。

[0041] 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。

[0042] 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、ベーマイト、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。

[0043] 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。

[0044] (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。

[0045] 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、ニッケルメッキ鋼等の金属又はこれらの合金、炭素質材料等が用いられる。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、メッシュ、多孔質材料等が挙げられ、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。

[0046] 負極基材の平均厚さは、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $35\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 負極活物質は、黒鉛を含有する。負極活物質が黒鉛を含有することにより、充放電サイクル後の容量維持率を高めることができる。また、負極活物質が黒鉛を含有することにより、充電深度を精度高く設計することなどもできる。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。

[0050] 充電状態における負極活物質である黒鉛の充電深度は、0.54未満であり、0.53以下が好ましく、0.52以下がより好ましい。上記黒鉛の充電深度が0.54未満であることで、充放電サイクル後の容量維持率を高めることができる。一方、上記黒鉛の充電深度は、0.40以上が好ましく、0.41以上でもよく、0.42以上がより好ましく、0.43以上、0.44以上がさらに好ましい場合もあり、0.45以上、0.46以上、0.47以上がさらに好ましく、0.48以上、0.49以上がよりさらに好ましく、0.50以上が特に好ましい。上記黒鉛の充電深度が上記下限以上であることで、非水電解質蓄電素子のエネルギー密度を高めることなどができる。上記黒鉛の充電深度は、上記したいずれかの上限値と上記したいずれかの下限値との組み合わせの範囲とすることができる。

[0051] 充電状態における負極活物質である黒鉛の充電深度は、例えば、正極活物

質層における単位面積あたりの正極活物質の質量に対する負極活物質層における単位面積あたりの黒鉛の質量の比を変えることなどによって調整することができる。

[0052] 負極活物質層における黒鉛の含有量は、60質量%以上99質量%以下が好ましく、90質量%以上98質量%以下がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい場合もある。黒鉛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と共に、充放電サイクル後の容量維持率をより高めることができる。

[0053] 負極活物質は、黒鉛以外の他の負極活物質を含んでいてもよい。他の負極活物質としては、従来公知の各種負極活物質を用いることができる。但し、負極活物質層に含まれる全ての負極活物質に占める黒鉛の含有量は、90質量%以上が好ましく、99質量%以上がより好ましく、実質的に100質量%であってもよい。このように、負極活物質として黒鉛を主に用いることで、充放電サイクル後の容量維持率をより高めることができる。また、負極活物質に占める黒鉛の含有量を上記下限以上とすることで、充電状態における黒鉛の充電深度を精度高く設計することができる。

[0054] 負極活物質層における全ての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。全ての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。

[0055] 黒鉛及び他の負極活物質は、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 μ m以下とすることができる。この平均粒径は、1 μ m以上100 μ m以下であってもよい。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、負極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。

[0056] 負極活物質層の多孔度としては、30%以上60%以下が好ましく、40%以上50%以下がより好ましい。負極活物質層の多孔度が上記範囲であることにより、充放電性能を高めることなどができる。負極活物質層の多孔度は、負極活物質層を形成するときのプレス強度、負極活物質層を構成する材料等により調整することができる。負極活物質層の「多孔度」とは、体積基準の値であり、水銀ポロシメータでの測定値である。具体的には、上記した「充電状態における黒鉛の質量あたりの充電電気量」を測定する手順で完全放電状態とした負極を取り出し、ジメチルカーボネートに5分間浸漬する工程を2回繰り返すことによって、負極に付着した非水電解質を十分に洗浄し、洗浄後の負極を室温にて一昼夜減圧乾燥したものを測定に供する。

[0057] (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。

[0058] 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、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；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、チタン酸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、ベーマイト、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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] (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。

[0062] 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。

- [0063] 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。
- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 電解質塩としては、リチウム塩が用いられる。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、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。

[0067] 非水電解液における電解質塩の含有量は、 20°C 1気圧下において、 0.1 mol/dm^3 以上 2.5 mol/dm^3 以下であると好ましく、 0.3 mol/dm^3 以上 2.0 mol/dm^3 以下であるとより好ましく、 0.5 mol/dm^3 以上 1.7 mol/dm^3 以下であるとさらに好ましく、 0.7 mol/dm^3 以上 1.5 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。

[0068] 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、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合物；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；ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、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、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、1,3-プロペンスル

トン、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有し、常温（例えば15℃から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、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。硫化物固体電解質としては、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。

[0072] 本実施形態の非水電解質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。

[0073] 図1に角型電池の一例としての非水電解質蓄電素子1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。

[0074] <蓄電装置>

本実施形態の非水電解質蓄電素子は、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、複数の非水電解質蓄電素子1を集合して構成した蓄電ユニット（バッテリーモジュール）として搭載することができる。この場合、蓄電ユニットに含まれる少なくとも一つの非水電解質蓄電素子に対して、本発明の技術が適用されていけばよい。

[0075] 本発明の一実施形態に係る蓄電装置は、上記本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を一以上備える。図2に、電氣的に接続された二以上の非水電解質蓄電素子1が集合した蓄電ユニット20をさらに集合した蓄電装置30の一例を示す。蓄電装置30は、二以上の非水電解質蓄電素子1を電氣的に接続するバスバ（図示せず）、二以上の蓄電ユニット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。蓄電ユニット20又は蓄電装置30は、一以上の非水電解質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。

[0076] <非水電解質蓄電素子の製造方法>

本実施形態の非水電解質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、セパレータを介して正極及び負極を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。

[0077] 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。

[0078] <その他の実施形態>

尚、本発明の非水電解質蓄電素子は、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。

[0079] 上記実施形態では、非水電解質蓄電素子が充放電可能な非水電解質二次電池（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、非水電解質蓄電素子の種類、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。

[0080] 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

[0081] 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。

[0082] [実施例 1]

(正極の作製)

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 、導電剤であるアセチレンブラック (AB)、バインダであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 及び分散媒である N-メチルピロリドン (NMP) を用いて正極合剤ペーストを調製した。なお、正極活物質、AB 及び PVDF の質量比率は 93 : 3.5 : 3.5 (固形分換算) とした。正極基材としてのアルミニウム箔の両面に正極合剤ペーストを塗布し、乾燥した。その後、ロールプレスを行い、正極を得た。

[0083] (負極の作製)

負極活物質である黒鉛、バインダであるスチレン-ブタジエンゴム (SB

R)、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)、及び分散媒である水を用いて負極合剤ペーストを調製した。なお、黒鉛、SBR及びCMCの質量比率は97.5:1.5:1(固形分換算)とした。負極基材としての銅箔の両面に負極合剤ペーストを塗布し、乾燥した。その後、ロールプレスを行い、負極を得た。

なお、充電状態における黒鉛の充電深度が0.52となるように、正極活物質層における単位面積あたりの正極活物質の質量に対する負極活物質層における単位面積あたりの黒鉛の質量の比を調整した。

[0084] (非水電解液)

エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを30:70の体積比率で混合した溶媒に、 1.2 mol/dm^3 の濃度でLiPF₆を溶解させ、非水電解液を得た。

[0085] (セパレータ)

セパレータには、ポリオレフィン製微多孔膜を用いた。

[0086] (非水電解質蓄電素子の組み立て)

上記正極と負極とセパレータとを用いて巻回型の電極体を得た。電極体を容器に収納し、非水電解液を注入して封口し、実施例1の非水電解質蓄電素子(二次電池)を得た。

[0087] [実施例2から3及び比較例1から6]

表1に記載の正極活物質を用いたこと、及び充電状態における黒鉛の充電深度が表1に記載の値となるように正極活物質層における単位面積あたりの正極活物質の質量に対する負極活物質層における単位面積あたりの黒鉛の質量の比を調整したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2から3及び比較例1から6の各非水電解質蓄電素子を得た。

[0088] [評価]

(1) 初期放電容量確認試験

得られた各非水電解質蓄電素子について、以下の条件にて初期放電容量確認試験を行った。25℃の恒温槽内において、充電電流1.0C、充電終止

電圧4.10Vとして定電流充電を行った後、4.10Vにて定電圧充電した。充電の終了条件は、総充電時間が3時間となるまでとした。その後、10分間の休止期間を設けた。放電電流1.0C、放電終止電圧2.50Vとして定電流放電した。これにより、初期放電容量を測定した。

(2) 充放電サイクル2000時間後の容量維持率

次いで、以下の充放電サイクル試験を行った。60℃の恒温槽内において、充電電流4.0Cで、初期放電容量の85%の電気量を定電流充電し、非水電解質蓄電素子をSOC85%に調整した。その後、休止期間を設けずに、放電電流4.0Cで、初期放電容量の70%の電気量を定電流放電し、非水電解質蓄電素子をSOC15%に調整した。続いて、4.0Cで、初期放電容量の70%の電気量を定電流充電し、非水電解質蓄電素子をSOC85%に調整した。その後、休止期間を設けずに、放電電流4.0Cで、初期放電容量の70%の電気量を定電流放電し、非水電解質蓄電素子をSOC15%に調整した。この充放電を2000時間実施した。その後上記(1)と同様の方法で放電容量確認試験を行った。これにより、充放電サイクル2000時間後の放電容量を測定した。初期放電容量に対する充放電サイクル2000時間後の放電容量の百分率を算出し、充放電サイクル2000時間後の容量維持率(%)とした。結果を表1に示す。

[0089]

[表1]

	正極活物質		黒鉛 充電深度	容量維持率 (%)
	組成式	Mn比率 (モル%)		
実施例1	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	20	0.52	82
実施例2	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	15	0.52	83
実施例3	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ^{※1}	15	0.52	84
比較例1	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	33	0.52	77
比較例2	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	20	0.62	80
比較例3	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	15	0.62	80
比較例4	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	33	0.62	77
比較例5	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	33	0.54	78
比較例6	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	20	0.54	80

※1：実施例3の正極活物質は、表面がホウ素化合物で被覆された $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ である。

[0090] 表1に示されるように、正極活物質がリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であるリチウム遷移金属複合酸化物であり、且つ負極活物質である黒鉛の充電状態における充電深度が0.54未満である実施例1から3の各非水電解質蓄電素子においては、充放電サイクル2000時間後の容量維持率が80%を超える結果となった。以上のように、当該非水電解液蓄電素子は、マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極と、黒鉛を有する負極とを備え、上記リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であり、充電状態における上記黒鉛の充電深度が0.54未満である場合において、充放電サイクル後の容量維持率が高いことが示された。

産業上の利用可能性

[0091] 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非水電解質蓄電素子及び蓄電装置などに適用できる。

符号の説明

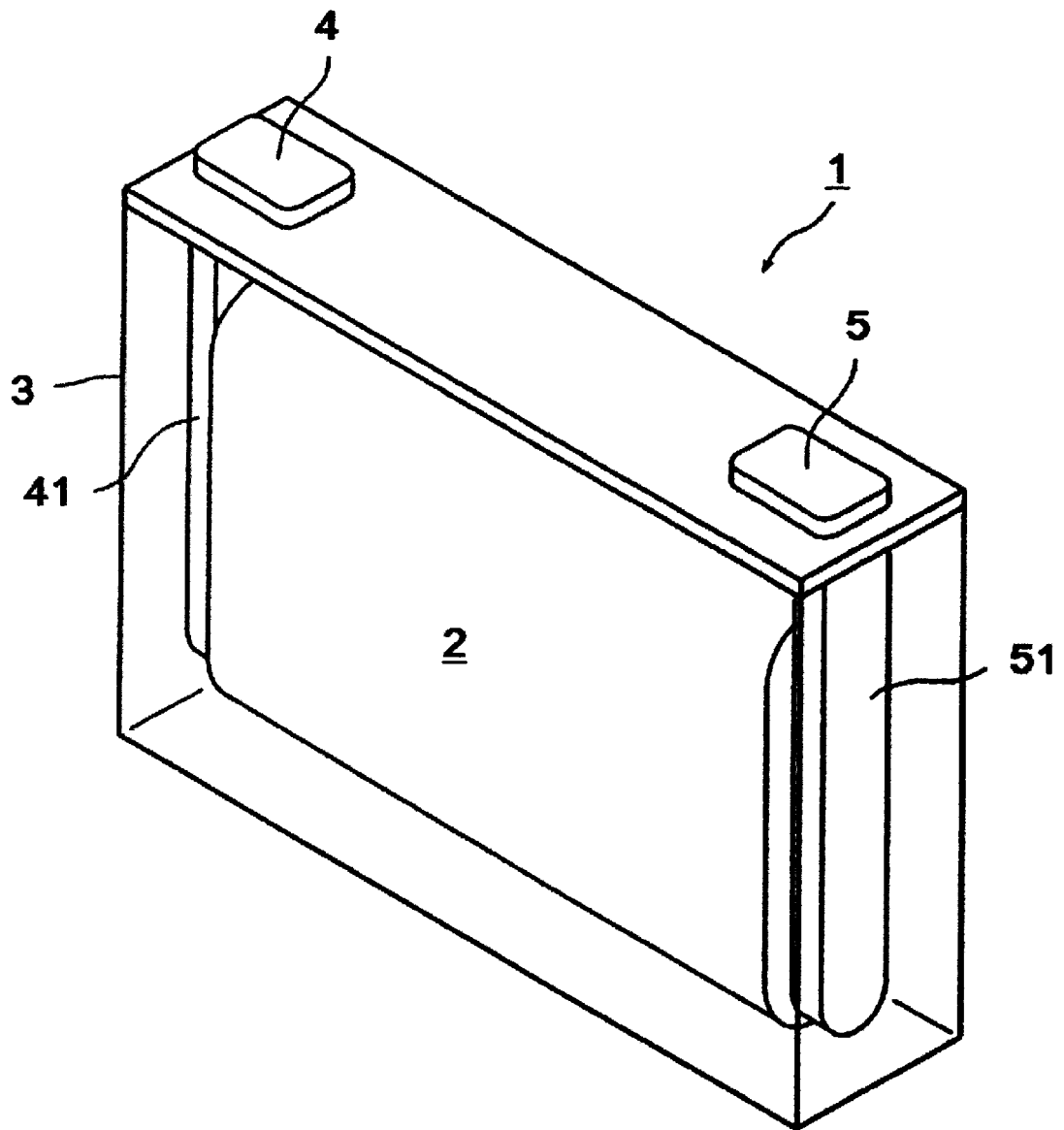
[0092] 1 非水電解質蓄電素子

- 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

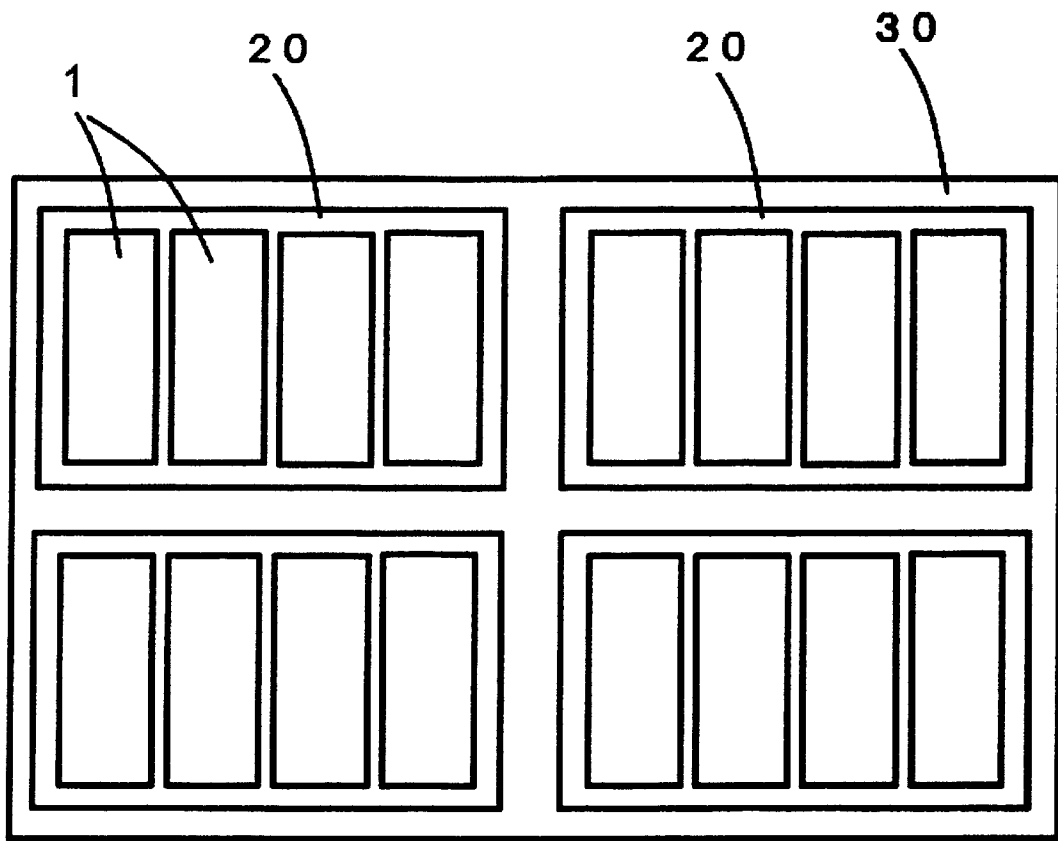
請求の範囲

- [請求項1] マンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極と、黒鉛を有する負極とを備え、上記リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が20モル%以下であり、充電状態における上記黒鉛の充電深度が0.54未満である非水電解質蓄電素子。
- [請求項2] 上記リチウム遷移金属複合酸化物がニッケル及びコバルトをさらに含む請求項1に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項3] 上記リチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムを除く金属元素に占めるマンガンの比率が1モル%以上である請求項1又は請求項2に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項4] 充電状態における上記黒鉛の充電深度が0.40以上である請求項1、請求項2、又は請求項3に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項5] 請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の非水電解質蓄電素子を一以上備える蓄電装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i; <i>H01G 11/06</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/30</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/42</i> (2013.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M10/052; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/42; H01M10/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-199929 A (HITACHI LTD) 03 September 2009 (2009-09-03) claims 1, 5, examples 1, 3	1-5
A	JP 2011-054371 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD) 17 March 2011 (2011-03-17) example 1	1-5
A	JP 2017-212040 A (AUTOMOTIVE ENERGY SUPPLY CORP) 30 November 2017 (2017-11-30) claim 5, paragraph [0043]	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 April 2022		Date of mailing of the international search report 17 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/011770

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-199929 A	03 September 2009	US 2009/0214951 A1 claims 1, 5, examples 1, 3	
JP 2011-054371 A	17 March 2011	(Family: none)	
JP 2017-212040 A	30 November 2017	US 2017/0338456 A1 claim 5, paragraph [0050] EP 3249734 A1 CN 107437602 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/42(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</p> <p>FI: H01M10/052; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/42</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/42; H01M10/052</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-199929 A（株式会社日立製作所）03.09.2009（2009 - 09 - 03） 請求項1,5,実施例1,3</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-054371 A（日立ビークルエナジー株式会社）17.03.2011（2011 - 03 - 17） 実施例1</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-212040 A（オートモーティブエナジーサプライ株式会社）30.11.2017 （2017 - 11 - 30） 請求項5, [0043]</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2009-199929 A（株式会社日立製作所）03.09.2009（2009 - 09 - 03） 請求項1,5,実施例1,3	1-5	A	JP 2011-054371 A（日立ビークルエナジー株式会社）17.03.2011（2011 - 03 - 17） 実施例1	1-5	A	JP 2017-212040 A（オートモーティブエナジーサプライ株式会社）30.11.2017 （2017 - 11 - 30） 請求項5, [0043]	1-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2009-199929 A（株式会社日立製作所）03.09.2009（2009 - 09 - 03） 請求項1,5,実施例1,3	1-5												
A	JP 2011-054371 A（日立ビークルエナジー株式会社）17.03.2011（2011 - 03 - 17） 実施例1	1-5												
A	JP 2017-212040 A（オートモーティブエナジーサプライ株式会社）30.11.2017 （2017 - 11 - 30） 請求項5, [0043]	1-5												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.04.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.05.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>富士 美香 4X 9271</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011770

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-199929 A	03.09.2009	US 2009/0214951 A1 請求項1,5,実施例1,3	
JP 2011-054371 A	17.03.2011	(ファミリーなし)	
JP 2017-212040 A	30.11.2017	US 2017/0338456 A1 請求項5, [0050] EP 3249734 A1 CN 107437602 A	