

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7038105号
(P7038105)

(45)発行日 令和4年3月17日(2022.3.17)

(24)登録日 令和4年3月9日(2022.3.9)

(51)Int.Cl.

F I

H O 1 M	10/0567	(2010.01)	H O 1 M	10/0567
H O 1 M	10/0568	(2010.01)	H O 1 M	10/0568
H O 1 M	10/0569	(2010.01)	H O 1 M	10/0569
H O 1 M	4/505	(2010.01)	H O 1 M	4/505
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M	10/052

請求項の数 17 (全 150 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-506281(P2019-506281)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	平成30年3月16日(2018.3.16)		旭化成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/010381		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87)国際公開番号	W02018/169029	(74)代理人	100121083
(87)国際公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)		弁理士 青木 宏義
審査請求日	令和1年8月30日(2019.8.30)	(74)代理人	100138391
(31)優先権主張番号	特願2017-52260(P2017-52260)		弁理士 天田 昌行
(32)優先日	平成29年3月17日(2017.3.17)	(74)代理人	100121049
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 三輪 正義
(31)優先権主張番号	特願2017-52398(P2017-52398)	(72)発明者	松岡 直樹
(32)優先日	平成29年3月17日(2017.3.17)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	加味根 丈主
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水系電解液、非水系二次電池、セルパック、及び、ハイブリッドシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水系溶媒と、 PF_6 アニオンと、イミド塩とを含有し、
前記非水系溶媒として、アセトニトリルを含み、前記 PF_6 アニオンは、 LiPF_6 が解離したものであり、
前記アセトニトリルに対する PF_6 アニオンの混合モル比が、0.01以上0.08未満であり、
 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度で前記イミド塩を含有し、
イオン伝導における活性化エネルギーが $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ において 15 kJ/mol 以下であり、
 20°C におけるイオン伝導度が、 15 mS/cm 以上であることを特徴とする非水系電解液。

【請求項2】

前記イミド塩の含有量は、非水系溶媒1Lに対して、0.5mol以上3.0mol以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項3】

前記イオン伝導における活性化エネルギーが $0 \sim 20^\circ\text{C}$ において 15 kJ/mol 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水系電解液。

【請求項4】

集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極

活物質層を有する負極と、請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、
前記非水系二次電池に、 $-N=$ 、 $-NH_4$ 、 $-N=O$ 、 $-NH-NH-$ 、及び (NO_3) からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれ、
前記非水系二次電池は、交流インピーダンス測定における $-30^\circ C$ におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が $0.05 \sim 0.7$ の範囲であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項5】

集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、
前記非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれ、
前記有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含み、
前記非水系二次電池は、交流インピーダンス測定における $-30^\circ C$ におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が $0.05 \sim 0.7$ の範囲であることを特徴とする非水系二次電池。

10

【請求項6】

集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、
前記非水系二次電池に、 $-N=$ 、 $-NH_4$ 、 $-N=O$ 、 $-NH-NH-$ 、及び (NO_3) からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれ、
前記非水系二次電池は、 $85^\circ C$ での4時間保存試験後にて、5C放電容量を1C放電容量で除して算出してなる容量維持率は、70%以上であることを特徴とする非水系二次電池。

20

【請求項7】

集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、
前記非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれ、
前記有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含み、
前記非水系二次電池は、 $85^\circ C$ での4時間保存試験後にて、5C放電容量を1C放電容量で除して算出してなる容量維持率は、70%以上であることを特徴とする非水系二次電池。

30

【請求項8】

集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、
前記非水系二次電池に、 $-N=$ 、 $-NH_4$ 、 $-N=O$ 、 $-NH-NH-$ 、及び (NO_3) からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれ、
前記非水系二次電池は、 $85^\circ C$ での4時間保存試験後における、 $0^\circ C$ でのイオン伝導度が、 10 mS/cm 以上であることを特徴とする非水系二次電池。

40

【請求項9】

集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、
前記非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれ、

50

前記有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含み、
前記非水系二次電池は、85℃での4時間保存試験後における、0℃でのイオン伝導度が、
10 mS/cm以上であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項10】

正極活物質が Li_zMO_2 (MはNiを含み、且つ、Mn、Co、Al、及びMgからなる群より選ばれる1種以上の金属元素を含み、さらに、Niの元素含有比は50%より多い。また、zは0.9超1.2未満の数を示す。)で表されるリチウム含有複合金属酸化物である、ことを特徴とする請求項4から請求項9のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項11】

前記非水系電解液の注液前後における負極電位差が0.3V以上であることを特徴とする 10
請求項4から請求項10のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項12】

60℃での200時間貯蔵試験におけるガス発生量が1mAhあたり0.008ml以下であることを特徴とする請求項4から請求項11のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項13】

60℃での720時間満充電保存試験における抵抗増加率が400%以下であることを特徴とする請求項4から請求項12のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項14】

請求項4から請求項13のいずれかに記載の非水系二次電池を備えたセルパックであって、 20

前記正極活物質層にFeが含まれるリチウム含有化合物を含有し、
前記負極活物質層に黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBからなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有し、
前記非水系電解液には、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートを含有し、前記飽和
第二級炭素を有さない環状カーボネートが、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネ
ートからなる群から選択される少なくとも1種であり、
前記非水系二次電池が4セル直列接続されたモジュールを1モジュール、あるいは2モジ
ュール以上並列接続して構成され、または、前記非水系二次電池が2セル以上並列接続さ
れたモジュールを4モジュール直列接続して構成されており、

1セルあたりの作動電圧範囲が1.8V-3.7Vの範囲内であり、且つ平均作動電圧が 30
2.5V-3.5Vであり、

前記モジュールにはBMSが搭載されている、ことを特徴とするセルパック。

【請求項15】

請求項14に記載のセルパックと、リチウムイオン電池以外の二次電池から構成されるモ
ジュールまたはセルパックと、を組み合わせることを特徴とするハイブリッドシステ
ム。

【請求項16】

請求項4から請求項13のいずれかに記載の非水系二次電池を備えたセルパックであって、

前記正極活物質層にFeが含まれるリチウム含有化合物を含有し、 40

前記負極活物質層に黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBからなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有し、
前記非水系電解液には、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートを含有し、前記飽和
第二級炭素を有さない環状カーボネートが、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネ
ートからなる群から選択される少なくとも1種であり、

式(2)及び式(3)に基づいて、前記非水系二次電池のセル数及びモジュール数を規定
した前記セルパックを1個、或いは2個以上並列接続して構成され、または、前記非水系
二次電池が2セル以上並列接続したモジュールが式(2)及び式(3)に基づいて接続さ
れて前記セルパックを構成しており、

1セルあたりの作動電圧範囲が1.8V-3.7Vの範囲内であり、且つ平均作動電圧が 50

2. 5 V－3. 5 Vであり、前記モジュールにはBMSが搭載されている、ことを特徴とするセルパック。

式(2)

1モジュールあたりのセル直列接続数X： $X=2, 4, 8, 16$

式(3)

セルパックあたりのモジュール直列接続数Y： $Y=16/X$

【請求項17】

請求項16に記載のセルパックと、リチウムイオン電池以外の二次電池から構成されるモジュールまたはセルパックと、を組み合わせることを特徴とするハイブリッドシステム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、非水系二次電池、セルパック、及び、ハイブリッドシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池(LIB)をはじめとする非水系二次電池は、軽量、高エネルギー及び長寿命であることが大きな特徴であり、各種携帯用電子機器電源として広範囲に用いられている。近年では、電動工具等のパワーツールに代表される産業用；電気自動車、電動式自転車等における車載用としても広がりを見せている。更には、住宅用蓄電システム等の電力貯蔵分野においても注目されている。

20

【0003】

特許文献1に記載の発明には、リチウムイオン電池の電解液に関する発明が記載されている。特許文献1では、高温サイクル試験等により、所定サイクル後の容量を測定して耐久性に関する評価を行っている。

【0004】

特許文献2に記載の発明には、常温及び低温での初期容量及び出力特性を向上させることができるリチウム二次電池用の非水電解液に関する発明が開示されている。特許文献2では、非水電解液に、有機溶媒と、リチウム塩と、リン系化合物とを含むことが開示されている。

30

【0005】

特許文献3に記載の発明には、二次電池用正極材料を改良して、長寿命化、及びレート特性等を向上させた電池に関する発明が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-194930号公報

【特許文献2】特表2016-531388号公報

【特許文献3】特開平10-208742号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、アセトニトリルをベースとした電解液は、負極表面に還元電解を抑制するための被膜形成が必要であり、従来から用いられている被膜形成剤では不十分であることが分かっている。

【0008】

これまでの検討からアセトニトリル電解液に耐えうる被膜が十分に形成されていないと、初期充電時や高温環境下における各試験時に還元分解が進行し、ガス発生または容量低下などを引き起こすことが分かっている。

50

【0009】

その一方で、耐久性の強い被膜を形成してしまうと、負極へのリチウムイオンの挿入、脱離が阻害されてしまうため、アセトニトリルの特徴である高イオン伝導性を発揮することができなくなってしまう。

【0010】

そこで本発明は、上記従来の課題を解決するためのものであり、特に、アセトニトリル電解液において、所望の電池性能を向上させることが可能な非水系電解液、非水系二次電池、セルパック、及び、ハイブリッドシステム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】

【0037】

本発明における非水系電解液は、非水系溶媒と、 PF_6 アニオンと、イミド塩とを含有し、前記非水系溶媒として、アセトニトリルを含み、前記 PF_6 アニオンは、 LiPF_6 が解離したものであり、前記アセトニトリルに対する PF_6 アニオンの混合モル比が、0.01以上0.08未満であり、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度で前記イミド塩を含有し、イオン伝導における活性化エネルギーが $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ において 15 kJ/mol 以下であり、 20°C におけるイオン伝導度が、 15 mS/cm 以上であることを特徴とする。

本発明では、前記イミド塩の含有量は、非水系溶媒1Lに対して、0.5mol以上3.0mol以下であることが好ましい。

【0038】

本発明では、前記イオン伝導における活性化エネルギーが $0 \sim 20^\circ\text{C}$ において 15 kJ/mol 以下であることが好ましい。

【0042】

本発明は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、上記に記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び $(\text{NO}_3)-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれ、前記非水系二次電池は、交流インピーダンス測定のある 30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が0.05～0.7の範囲であることを特徴とする。

【0044】

本発明は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、上記に記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれ、前記有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含み、前記非水系二次電池は、交流インピーダンス測定のある 30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が0.05～0.7の範囲であることを特徴とする。

【0046】

本発明は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、上記に記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び $(\text{NO}_3)-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれ、前記非水系二次電池は、 85°C での4時間保存試験後にて、5C放電容量を1C放電容量で除して算出してなる容量維持率は、70%以上であることを特徴とする。

【0047】

本発明は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、上記に記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれ、前記有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含み、前記非水系二次電池は、 85°C での4時間保存

10

20

30

40

50

試験後にて、5 C放電容量を1 C放電容量で除して算出してなる容量維持率は、70%以上であることを特徴とする。

【0048】

本発明は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、上記に記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記非水系二次電池に、 $-N=$ 、 $-NH_4$ 、 $-N=O$ 、 $-NH-NH-$ 、及び (NO_3) －からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれ、前記非水系二次電池は、85℃での4時間保存試験後における、0℃でのイオン伝導度が、10 mS/cm以上であることを特徴とする。

【0049】

本発明は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、上記に記載の非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれ、前記有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含み、前記非水系二次電池は、85℃での4時間保存試験後における、0℃でのイオン伝導度が、10 mS/cm以上であることを特徴とする。

【0050】

本発明では、正極活物質が Li_zMO_2 (MはNiを含み、且つ、Mn、Co、Al、及びMgからなる群より選ばれる1種以上の金属元素を含み、さらに、Niの元素含有比は50%より多い。また、zは0.9超1.2未満の数を示す。)で表されるリチウム含有複合金属酸化物であることが好ましい。

【0051】

本発明では、前記非水系電解液の注液前後における負極電位差が0.3 V以上であることが好ましい。

【0052】

本発明では、60℃での200時間貯蔵試験におけるガス発生量が1 mA hあたり0.008 ml以下であることが好ましい。

【0053】

本発明では、60℃での720時間満充電保存試験における抵抗増加率が400%以下であることが好ましい。

【0054】

本発明は、上記に記載の非水系二次電池を備えたセルパックであって、前記正極活物質層にFeが含まれるリチウム含有化合物を含有し、前記負極活物質層に黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBからなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有し、前記非水系電解液には、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネート含有し、前記飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートが、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種であり、前記非水系二次電池が4セル直列接続されたモジュールを1モジュール、あるいは2モジュール以上並列接続して構成され、または、前記非水系二次電池が2セル以上並列接続されたモジュールを4モジュール直列接続して構成されており、1セルあたりの作動電圧範囲が1.8 V-3.7 Vの範囲内であり、且つ平均作動電圧が2.5 V-3.5 Vであり、前記モジュールにはBMSが搭載されている、ことを特徴とする。

【0055】

本発明におけるハイブリッドシステムは、上記に記載のセルパックと、リチウムイオン電池以外の二次電池から構成されるモジュールまたはセルパックと、を組み合わせてなることを特徴とする。

【0056】

本発明は、上記に記載の非水系二次電池を備えたセルパックであって、前記正極活物質層にFeが含まれるリチウム含有化合物を含有し、前記負極活物質層に黒鉛、またはTi、

10

20

30

40

50

V、S n、C r、M n、F e、C o、N i、Z n、A l、S i、及びBからなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有し、前記非水系電解液には、飽和第二級炭素有さない環状カーボネートを含有し、前記飽和第二級炭素有さない環状カーボネートが、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種であり、式(2)及び式(3)に基づいて、前記非水系二次電池のセル数及びモジュール数を規定した前記セルパックを1個、或いは2個以上並列接続して構成され、または、前記非水系二次電池が2セル以上並列接続したモジュールが式(2)及び式(3)に基づいて接続されて前記セルパックを構成しており、1セルあたりの作動電圧範囲が1.8V-3.7Vの範囲内であり、且つ平均作動電圧が2.5V-3.5Vであり、前記モジュールにはBMSが搭載されている、ことを特徴とする。

10

式(2)

1モジュールあたりのセル直列接続数X： $X=2, 4, 8, 16$

式(3)

セルパックあたりのモジュール直列接続数Y： $Y=16/X$

【0057】

本発明におけるハイブリッドシステムは、上記に記載のセルパックと、リチウムイオン電池以外の二次電池から構成されるモジュールまたはセルパックと、を組み合わせることを特徴とする。

【発明の効果】

【0058】

本発明の非水系電解液によれば、高温作動時及び過充電時のガスの発生を遅延できたり、負極SEIを強化できたり、良好な低温特性や出力特性、更には高温特性を得ることができる。

20

【0059】

以上により、本発明の非水系電解液及び、それを用いた非水系二次電池によれば、アセトニトリル電解液において、所望の電池性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本実施形態の非水系二次電池の一例を概略的に示す平面図である。

【図2】図1の非水系二次電池のA-A線断面図である。

30

【図3】第44実施形態のセルパックの概略説明図である。

【図4】第45実施形態のハイブリッドシステムの概略説明図である。

【図5】第46実施形態のセルパックの概略説明図である。

【図6】第47実施形態のハイブリッドシステムの概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0061】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。

【0062】

＜第1実施形態：非水系電解液＞

40

まずは、本発明者らが、本発明を開発するに至った技術の推移について説明する。アセトニトリルは粘度と比誘電率とのバランスに優れていることから、電解液の溶媒として高いポテンシャルを有する。このため、非水系溶媒としてアセトニトリルを備えたりリチウムイオン電池用電解液は、良好な低温特性を有する。しかしながら、アセトニトリルは耐還元性が低いため、リチウムイオン電池に用いられた場合に、高温で負極の還元反応場が活性化されると、アセトニトリルの還元分解が急速に進行してしまう問題があった。このため、リチウムイオン電池を高温で貯蔵した際に、アセトニトリルの還元が促進され、ガスが発生して電池膨れが生じる問題があった。そこで、本発明者らは、非水系電解液、特にアセトニトリルが含有される電解液において、添加する添加剤の種類、更には含有量を適宜調節して、この電解液が用いられるリチウムイオン電池が高温におかれた際に電池膨れが

50

抑制されること目指して本発明を開発するに至った。すなわち、本実施形態は、以下の特徴的部分を備えている。

【0063】

第1実施形態の非水系電解液は、非水系溶媒と、 PO_2F_2 アニオンと、環状酸無水物と、を含有することを特徴とする。

【0064】

このように、第1実施形態では、非水系溶媒の他に、 PO_2F_2 アニオン及び環状酸無水物を含む。

【0065】

PO_2F_2 アニオンと環状酸無水物は、これらが含まれる電解液を非水系二次電池に用いた際に、負極に強固なSEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる不動態被膜を形成する。SEIはイオン伝導性を持つが、電子伝導性を持たないため、電解液の還元分解が抑制される。 PO_2F_2 アニオンと環状酸無水物によって、負極に形成されるSEIが強化されることで、電解液の還元分解が効果的に抑制される。これにより、非水系二次電池が高温で加熱された際に、電解液の還元反応が促進されてガスが発生することが抑制され、電池膨れが抑えられる。

【0066】

本実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、高温加熱時の非水系電解液の還元分解を抑制し、高温における電池膨れを抑制することができる。

【0067】

このため、本実施形態の非水系二次電池は、例えば60℃の高温領域に適用でき、例えば、夏場の屋外用途として適用が可能である。

【0068】

また、本実施形態における非水系二次電池は、集電体の片面または両面に正極活物質層を有する正極と、集電体の片面または両面に負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を有して構成される。

【0069】

非水系電解液は、例えば、非水系溶媒と、リチウム塩と、 PO_2F_2 アニオンと、環状酸無水物として、無水コハク酸(SAH)、無水マレイン酸(MAH)、及び無水フタル酸(PAH)のうち少なくとも1種と、を含む構成とすることができる。具体的には、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ や $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのイミド塩、SAH、 LiPO_2F_2 、を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0070】

以上の構成により、高温加熱時の抵抗増加の抑制と、低温特性の双方を両立させる顕著な効果を有する。

<第2実施形態：非水系電解液>

第2実施形態では、第1実施形態の非水系電解液において、 PO_2F_2 アニオンの含有量が、非水系電解液に対し0.001質量%以上1質量%以下の範囲であることが好ましい。

【0071】

第2実施形態の非水系電解液は、アセトニトリルと、 PF_6 アニオンと、 PO_2F_2 アニオンと、環状酸無水物と、イミド塩と、を含有することが好ましい。このうち、 PO_2F_2 アニオンと、環状酸無水物は、高温加熱時に内部抵抗が増大するのを抑制するのに寄与している。また、イミド塩は、低温特性の改善に寄与する。ここで、イミド塩とは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [mは0~8の整数] で表されるリチウム塩である。

【0072】

本実施形態における非水系電解液の構成成分により、高温加熱時における内部抵抗の増大を抑制できると共に、良好な低温特性を得ることができる。

【0073】

10

20

30

40

50

なお、低温特性に関しては、低温時（具体的には、 -10°C や -30°C ）でのイオン伝導度により判別することができる。

【0074】

第2実施形態では、 PO_2F_2 アニオンの含有量が、非水系電解液に対し0.001質量%以上1質量%以下の範囲である。加えて、環状酸無水物の含有量が、非水系電解液に対し0.01質量%以上1質量%以下の範囲であることが好ましい。更に、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することが好ましい。ここで、 PO_2F_2 アニオンの含有量、及び、環状酸無水物の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の和を100質量%としたときの、質量比率で示される。また、 LiPF_6 及び、イミド塩のモル濃度は、非水系溶媒1Lに対して測定される。

10

【0075】

上記のように含有量及びモル濃度を規定することで、負極に、 PO_2F_2 アニオンと環状酸無水物が強固なSEIを形成する。このように負極にSEIと呼ばれる不動態被膜が形成され、効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制する。

【0076】

また、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することで、低温でのイオン伝導率の減少を抑制し、優れた低温特性を得ることができる。

【0077】

また、 PO_2F_2 アニオンの含有量が、非水系電解液に対し0.05質量%以上1質量%以下であることがより好ましい。また、環状酸無水物の含有量が、非水系電解液に対し0.1質量%以上0.5質量%以下であることがより好ましい。

20

【0078】

更に、イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して0.5mol以上3mol以下であることが好ましい。

【0079】

これにより、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制すると共に、より優れた低温特性を得ることが可能である。

【0080】

本実施形態では、特に限定するものではないが、 60°C での720時間満充電保存試験における抵抗増加率を400%以下に抑制することができる。また、好ましくは、抵抗増加率を、300%以下に抑制することができる。より好ましくは、抵抗増加率を、250%以下に抑制することができる。

30

【0081】

また、本実施形態では、特に限定するものではないが、 -10°C でのイオン伝導度が、 $10\text{mS}/\text{cm}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは、 -10°C でのイオン伝導度が、 $12\text{mS}/\text{cm}$ 以上であり、更に好ましくは、 -10°C でのイオン伝導度が、 $12.5\text{mS}/\text{cm}$ 以上である。

【0082】

また、本実施形態では、特に限定するものではないが、 -30°C でのイオン伝導度が、 $3\text{mS}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $5\text{mS}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましい。更に好ましくは、 -30°C でのイオン伝導度が、 $6\text{mS}/\text{cm}$ 以上であり、更により好ましくは、 -30°C でのイオン伝導度が、 $6.5\text{mS}/\text{cm}$ 以上である。

40

【0083】

本実施形態における非水系電解液を用いた非水系二次電池は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電の際に電解液の一部が分解することにより安定化する。このとき、 PO_2F_2 アニオンや、環状酸無水物はもともと電解液中での含有量が少ないうえ、SEIに取り込まれる等して、初回充電後は、成分検出が困難な場合がある。

【0084】

このため、 LiPF_6 系アセトニトリル電解液を用いた非水系二次電池においては、初回充電が施された状態において、上記した特性を有していれば、本実施形態の非水系電解液

50

の構成成分を有するものと推測することが可能である。

【0085】

第1実施形態及び第2実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、正極と、負極と、非水系電解液と、を有し、60℃での720時間満充電保存試験における抵抗増加率が400%以下であり、且つ、-10℃でのイオン伝導度が、10mS/cm以上である構成とすることができる。

【0086】

第1実施形態及び第2実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、高温加熱時の抵抗増加率を抑制し且つ優れた低温特性を両立することができる。

【0087】

このため、本実施形態の非水系二次電池は、約60℃から-30℃までの幅広い温度領域に適用でき、例えば、夏場の屋外用途から寒冷地用としても適用が可能である。

【0088】

<第3実施形態：非水系電解液>

第3実施形態では、第1実施形態又は第2実施形態の非水系電解液において、 PO_2F_2 アニオンは、 LiPO_2F_2 が解離したものであることが好ましい。

【0089】

このように、電解液中には、 PO_2F_2 アニオンと Li イオンが存在している。両方のイオンを分析することで、リチウム塩として LiPO_2F_2 が含まれていることを確認することができる。

【0090】

<第4実施形態：非水系電解液>

第4実施形態では、第1実施形態から第3実施形態のいずれかにおいて、環状酸無水物は、無水コハク酸、無水マレイン酸、及び無水フタル酸のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。これら環状酸無水物の一種のみ含んでも複数種含んでもよい。或いは、これらの環状酸無水物以外の環状酸無水物を含んでいてもよい。これにより、負極に強固なSEIを形成でき、高温加熱時の抵抗増加を抑制することができる。

【0091】

<第5実施形態：非水系電解液>

第5実施形態では、第4実施形態の非水系電解液において、環状酸無水物は、少なくとも、無水コハク酸を含むことが好ましい。これにより、より効果的に、負極に強固なSEIを形成できる。

【0092】

<第6実施形態：非水系電解液>

第6実施形態では、第1実施形態から第5実施形態のいずれかの非水系電解液において、環状酸無水物の含有量は、非水系電解液に対し、0.01質量%以上1質量%以下の範囲であることが好ましい。

【0093】

環状酸無水物の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の合計質量に対する質量百分率にて算出される。環状酸無水物の含有量が、非水系電解液に対し0.1質量%以上0.7質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。

【0094】

これにより、より効果的に、過充電時のガスの発生を遅延させることが可能である。

【0095】

<第7実施形態：非水系電解液>

第7実施形態では、第1実施形態から第6実施形態のいずれかの非水系電解液において、非水系溶媒が、少なくとも、アセトニトリルを含むことが好ましい。

【0096】

非水系溶媒としては、アセトニトリル単独で、或いは、アセトニトリル以外の非水系溶媒

10

20

30

40

50

を含んでいてもよい。本実施形態にて適用可能な非水系溶媒の具体例については後述する。アセトニトリルを含む電解液において LiPO_2F_2 及び環状酸無水物が含まれることにより、SEIが強化される。このため、高温環境下においても負極のSEIが溶解されることが抑えられ、これによりアセトニトリルの還元分解が抑制される。

【0097】

＜第8実施形態：非水系電解液＞

第8実施形態では、第1実施形態から第7実施形態のいずれかの非水系電解液において、 PF_6 アニオンを含有することが好ましい。

【0098】

このように、 PF_6 アニオンを含有することで、アセトニトリルの α 位置から水素が抜けてHFの発生を促進し負極SEIの構成要素である LiF が効果的に形成される。また、適量の水分が環状酸無水物の負極SEIの形成反応をより効果的に促進する。したがって、 PF_6 アニオンを含むことで、負極SEIの有機／無機複合化が効率良く進行し、過充電時のガスの発生をより効果的に遅延させることが可能である。

【0099】

第8実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、SAH、 LiPO_2F_2 、を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0100】

＜第9実施形態：非水系電解液＞

第9実施形態では、第8実施形態の非水系電解液において、 PF_6 アニオンは、 LiPF_6 が解離したものであることが好ましい。

【0101】

このように、電解液中には、 PF_6 アニオンと Li イオンとが存在している。両方のイオンを分析することで、リチウム塩として LiPF_6 が含まれていることを確認することができる。

【0102】

本実施形態では、 LiPO_2F_2 を入れてから、 LiPF_6 を投入して得られる電解液であることが好ましい。このように、電解液を混ぜる順番を定めることによって、 LiPF_6 の溶解スピードをコントロールし、分解物の発生を抑制することができる。

【0103】

また、アセトニトリルと環状酸無水物を入れてから LiPF_6 を投入して得られる電解液であることが好ましい。これにより、 LiPF_6 投入時の急激な温度上昇を抑えられると共に、環状酸無水物が犠牲的に反応することで、内部抵抗の増加要因となるHFの発生を抑制することができる。

【0104】

また、 LiPF_6 投入時の温度上昇を 50°C 以下に抑えることが好ましい。これにより、 60°C 以上で生じる LiPF_6 の熱分解を抑えることができる。

【0105】

＜第10実施形態：非水系電解液＞

第10実施形態では、第1実施形態から第9実施形態のいずれかの非水系電解液において、更に、鎖状カーボネート含有することが好ましい。

【0106】

アセトニトリルと鎖状カーボネートとを併用することで、アセトニトリルと LiPF_6 との会合抑制に有利に作用する。

【0107】

第10実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH（1%以下）、 LiPO_2F_2 、VC（4%以下）を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0108】

以上の構成により、非水系二次電池の高温耐久性に顕著な効果が現れ、高温環境下でも長寿命を得ることが可能である。

【0109】

＜第11実施形態：非水系電解液＞

第11実施形態では、第10実施形態の非水系電解液において、例えば、鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジメチルカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0110】

第11実施形態の具体的な組成としては、 LiPF_6 、アセトニトリル (AcN)、及び、ジエチルカーボネート (DEC) を含む非水系電解液である。更に、リチウム塩として、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB) を含んでいてもよい。更に、無水コハク酸 (SAH) を含むことが好ましい。

10

【0111】

第11実施形態では、非水系電解液において、 Li 塩に LiPF_6 および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含み、溶媒としてアセトニトリルを含み、添加剤に環状酸無水物と LiPO_2F_2 を含むことが好ましい。これにより、界面(被膜)抵抗が低く抑えられたことで、低温時のサイクル劣化を抑制することができる。

【0112】

また、上記非水系電解液において、添加剤の合計質量5%未満であることが好ましい。なお、添加剤とは、 VC 、 MAH 、 SAH 、 PAH 、 ES など保護被膜形成剤として一般的に用いられているものである。これにより、界面(被膜)抵抗を低く抑えることができ、低温時のサイクル劣化を抑制することができる。

20

【0113】

また、上記非水系電解液において、 LiPO_2F_2 が0.005～1質量%、ビニレンカーボネートの量が4質量%以下であることが好ましい。これにより、所定範囲量の LiPO_2F_2 量とビニレンカーボネート量とすることで高温耐久性に優れ、低温性能に優れた二次電池を提供することができる。

【0114】

第11実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、寒冷地用に用いることができる。

30

【0115】

＜第12実施形態：非水系電解液＞

第12実施形態では、第10実施形態又は第11実施形態の非水系電解液において、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が、0.15以上2以下であることが好ましい。

【0116】

アセトニトリルと鎖状カーボネートとを併用することで、アセトニトリルと LiPF_6 との会合抑制に有利に作用する。ただし、鎖状カーボネートは極性が低い。そこで、鎖状カーボネートを含有しても、低温域でのイオン伝導度の低下を適切に抑制するために、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比率を調節することとした。

40

【0117】

すなわち、第12実施形態では、主に、溶解性に影響を与えるアセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比率を特定範囲に調節する。アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比率は、アセトニトリルのモル数Aと鎖状カーボネートのモル数Cとすると、 C/A で示される。

【0118】

すなわち、第12実施形態では、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比率 (C/A) を、0.15以上2以下に調整した。

【0119】

50

本実施形態では、(1) LiPF_6 と非水系溶媒を含有し、非水系溶媒としてアセトニトリルと鎖状カーボネートを含むこと、(2) LiPF_6 含有量が非水系溶媒 1 L に対して 1.5 mol 以下であること、(3) アセトニトリルに対する LiPF_6 の混合モル比が 0.08 以上 0.16 以下であること、(4) アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が 0.15 以上 2 以下であること、の全てを満たすことがより好ましい。

【0120】

これにより、より効果的に、 LiPF_6 の会合防止と、イオン伝導度の低下抑制とのトレードオフ問題を解消できる。具体的には、会合体としての白色沈殿の析出が見られず、且つ、 -30°C で $3\text{ mS}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度を得ることができる。本実施形態によれば、好ましくは、会合体によるイオン伝導障害がなく、且つ -30°C で $3.5\text{ mS}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度を得ることができ、より好ましくは、会合体によるイオン伝導障害がなく、且つ $4\text{ mS}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度を得ることができ、更に好ましくは、会合体の形成がなく、且つ $4.5\text{ mS}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度を得ることができる。

10

【0121】

第12実施形態の具体的組成及び用途は、例えば、第11実施形態と同じである。

【0122】

＜第13実施形態：非水系電解液＞

第13実施形態では、第10実施形態又は第11実施形態の非水系電解液において、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が、0.25 以上 2 以下であることが好ましい。

20

【0123】

第13実施形態は、第12実施形態をより限定したものである。これにより、鎖状カーボネートを含有しても、より効果的に、低温域でのイオン伝導度の低下を適切に抑制することができる。

【0124】

＜第14実施形態：非水系電解液＞

第14実施形態では、第10実施形態又は第11実施形態の非水系電解液において、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が、0.4 以上 2 以下であることが好ましい。

【0125】

第14実施形態は、第13実施形態をより限定したものである。これにより、鎖状カーボネートを含有しても、更に効果的に、低温域でのイオン伝導度の低下を適切に抑制することができる。

30

【0126】

＜第15実施形態：非水系電解液＞

第15実施形態では、第1実施形態から第14実施形態のいずれかの非水系電解液において、イミド塩を含有することが好ましい。

【0127】

第15実施形態を開発するに至った技術の推移について説明する。既知電解液では、イオン伝導度及び電池のサイクル特性を高めることなどを目的として、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)等のイミド塩が用いられている。ここで、イミド塩とは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [m は0~8の整数]で表されるリチウム塩である。しかしながら、イミド塩を含む非水電解液では、充放電により、リチウム二次電池の正極集電体として用いられるアルミニウムと可溶性錯体を形成するため腐食が進行し、電解液中に溶出させてしまうという問題がある。そこで、本発明者らは、イミド塩を含んでいても、充放電によりアルミニウムが溶出しにくい電解液を提供することを目指して本発明を開発するに至った。

40

【0128】

第15実施形態では、非水系溶媒と、 PO_2F_2 アニオンと、リチウム塩と、環状酸無水物と、を含有し、リチウム塩がイミド塩を含有することを特徴とする。

50

【0129】

ここで、第15実施形態では、第8実施形態の PF_6 アニオンを含むことが好適である。 PF_6 アニオンは、水と反応してフッ化水素（以下、 HF と記載する）と PF_5 を発生させる。 HF 由来の遊離のフッ素イオンは、正極集電体であるアルミニウムと反応し、表面に不働態被膜を作る。これにより、アルミニウムを含む正極の腐食が抑えられ、電解液中へのアルミニウムが溶出するのが抑制される。

【0130】

また、アセトニトリルは PF_5 の存在下で熱せられると、 α 位から水素が抜け、 PF_6 アニオンからの HF 発生を促進する。これにより、アルミニウムの腐食が進行する高温環境下であっても不働態被膜の修復が促進され、アルミニウムの溶出がいつそう抑制される。すなわち、充放電してもアルミニウムの溶出を抑制することができる。

10

【0131】

また、第15実施形態では、非水系電解液は、水を1ppm以上200ppm以下含有することが好ましく、1ppm以上30ppm以下が特に好ましい。非水系電解液において、適量の水がアルミニウムの不働態化に寄与するからである。

【0132】

第15実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ や $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのイミド塩、 SAH 、 LiPO_2F_2 、を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

20

【0133】

<第16実施形態：非水系電解液>

第16実施形態では、第15実施形態の非水系電解液において、イミド塩が、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群のうち少なくとも1種を含むことが好適である。これらイミド塩の一方のみ含んでも両方含んでもよい。或いは、これらのイミド塩以外のイミド塩を含んでいてもよい。

【0134】

第16実施形態では、アセトニトリルの α 位置から水素が抜けることで PF_6 アニオンからの HF 発生を促進し、イミド塩を用いた場合でも、アルミニウム不働態の形成を促進することができる。

30

【0135】

なお、第16実施形態では、 LiPF_6 系アセトニトリル電解液に、 LiPO_2F_2 と、環状酸無水物と、イミド塩とを添加することが好ましい。これにより、高温加熱時の抵抗増加抑制と低温特性を両立することができる。

【0136】

また、第16実施形態では、 LiPF_6 系アセトニトリル電解液に対し0.005～1質量%の LiPO_2F_2 と、0.01～1質量%の環状酸無水物と、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を添加することが好ましい。これにより、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物が、負極SEIを強化し、高温加熱時の抵抗増加を抑制する。また、イミド塩により優れた低温特性を発揮する。

40

【0137】

また、第16実施形態では、アセトニトリル電解液に対し0.1～0.5質量%の LiPO_2F_2 と、電解液に対し0.01～0.5質量%の環状酸無水物を添加することが好ましい。また、イミド塩（特に $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）の含有量は、非水系溶媒1Lに対して、0.5～3molであることが好ましい。これにより、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物が負極SEIを強化し、高温加熱時の抵抗増加を抑制する。

【0138】

<第17実施形態：非水系電解液>

第17実施形態では、第15実施形態又は第16実施形態の非水系電解液において、リチウム塩の主成分が、イミド塩であり、或いは、前記イミド塩と、前記イミド塩以外の前記

50

リチウム塩とが主成分として同量含まれることが好ましい。

【0139】

ここで「主成分」とは、電解液に最も多く含まれるリチウム塩であり、電解液に含まれるリチウム塩の総モル量に対するイミド塩のモル量の百分率が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。

【0140】

イミド塩は、リチウム塩のうち、単独で最も多く含まれるか、或いは、最も多く含まれるリチウム塩がイミド塩の他に存在していてもよい。

【0141】

本実施形態の非水系電解液では、リチウム塩として、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を用いることができる。 10

【0142】

本実施形態の非水系電解液によれば、充放電によるアルミニウムの溶出が少ない。また、イミド塩を含むため、イオン伝導度及び電池のサイクル特性を向上することができる。

【0143】

したがって、本実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、汎用品や自動車等に適用可能であり、充放電による電圧低下が少ないという利点がある。

【0144】

<第18実施形態：非水系電解液>

第18実施形態では、第15実施形態から第17実施形態のいずれかの非水系電解液において、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することが好ましい。 20

【0145】

第18実施形態では、 LiPO_2F_2 の含有量が、非水系電解液に対し0.001質量%以上1質量%以下の範囲であることが好ましい。また、環状酸無水物の含有量が、非水系電解液に対し0.01質量%以上1質量%以下の範囲であることが好ましい。そして、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することが好ましい。ここで、 LiPO_2F_2 の含有量、及び、環状酸無水物の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の和を100質量%としたときの、質量比率で示される。また、 LiPF_6 及び、イミド塩のモル濃度は、非水系溶媒1Lに対して測定される。

【0146】

第18実施形態では、上記のように含有量及びモル濃度を規定することで、負極に、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物が強固なSEIを形成する。このように負極にSEIと呼ばれる不動態被膜が形成され、効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制する。 30

【0147】

また、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することで、低温でのイオン伝導率の減少を抑制し、優れた低温特性を得ることができる。

【0148】

また、本実施形態では、 LiPO_2F_2 の含有量が、非水系電解液に対し0.05質量%以上1質量%以下であることがより好ましい。また、環状酸無水物の含有量が、非水系電解液に対し0.1質量%以上0.5質量%以下であることがより好ましい。更に、イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して0.5mol以上3mol以下であることが好ましい。このように、含有量を限定することで、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制すると共に、より優れた低温特性を得ることが可能である。 40

【0149】

第18実施形態では、イミド塩を限定するものではないが、第16実施形態のように、イミド塩は、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むことが好適である。これらイミド塩の一方のみ含んでも両方含んでもよい。或いは、これらのイミド塩以外のイミド塩を含んでもよい。このとき、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含むことが好ましい。また、イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して0.5mol以上3mol以下であることが好ましい。 50

【0150】

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含む非水系電解液によれば、 -10°C や -30°C の低温域でのイオン伝導率の低減を効果的に抑制でき、優れた低温特性を得ることができる。

【0151】

第18実施形態の非水系電解液は、アセトニトリルと、 LiPF_6 と、 LiPO_2F_2 と、イミド塩として、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種と、環状酸無水物として、無水コハク酸、無水マレイン酸、及び無水フタル酸のうち少なくとも1種と、を含む構成とすることができる。環状酸無水物として、無水コハク酸(SAH)を含むことが好ましい。

10

【0152】

このとき、負極は、特に限定されない。一方、正極も限定されるものではないが、正極活物質としては、層状岩塩型の結晶を有するリチウム含有化合物であることが好適である。

【0153】

また、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0154】

以上の構成により、高温加熱時の抵抗増加の抑制と、低温特性の双方を両立させる顕著な効果を有する。

【0155】

第18実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、夏場の屋外用途に用いることができる。

20

【0156】

<第19実施形態：非水系電解液>

第19実施形態では、第15実施形態から第18実施形態のいずれかの非水系電解液において、イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して、 0.5mol 以上 3mol 以下であることが好ましい。

【0157】

第19実施形態では、 LiPO_2F_2 の含有量が、非水系電解液に対し 0.05 質量%以上 1 質量%以下であることがより好ましい。また、環状酸無水物の含有量が、非水系電解液に対し 0.1 質量%以上 0.5 質量%以下であることがより好ましい。そして、イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して 0.5mol 以上 3mol 以下であることが好ましい。

30

【0158】

第19実施形態では、イミド塩を限定するものではないが、第16実施形態のように、イミド塩は、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むことが好適である。これらイミド塩の一方のみ含んでも両方含んでもよい。或いは、これらのイミド塩以外のイミド塩を含んでもよい。このとき、第18実施形態に示すように、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含むことが好ましい。また、イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して 0.5mol 以上 3mol 以下であることが好ましい。

40

【0159】

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含む非水系電解液によれば、 -10°C や -30°C の低温域でのイオン伝導率の低減を効果的に抑制でき、優れた低温特性を得ることができる。

【0160】

第19実施形態では、リチウム塩として、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を用いると共に、環状酸無水物として、無水コハク酸(SAH)を含む構成を提示することができる。

【0161】

第19実施形態では、高温加熱時の抵抗増加抑制と低温特性を両立させることができる。

50

【0162】

第18実施形態及び第19実施形態では、60℃での720時間満充電保存試験における抵抗増加率を400%以下に抑制することができる。また、好ましくは、抵抗増加率を、300%以下に抑制することができる。より好ましくは、抵抗増加率を、250%以下に抑制することができる。

【0163】

抵抗増加率の測定では、60℃での満充電保存前の抵抗値と、60℃での満充電保存試験後の抵抗値とを求めて、抵抗増加率を算出した。

【0164】

また、本実施形態では、-10℃でのイオン伝導度が、10 mS/cm以上であることが好ましい。より好ましくは、-10℃でのイオン伝導度が、12 mS/cm以上であり、更に好ましくは、-10℃でのイオン伝導度が、12.5 mS/cm以上である。

10

【0165】

第19実施形態の具体的組成及び用途は、例えば、第18実施形態と同じである。

【0166】

＜第20実施形態：非水系電解液＞

第20実施形態では、第8実施形態又は第9実施形態の非水系電解液において、非水系溶媒として、アセトニトリルを含み、アセトニトリルに対するPF₆アニオンの混合モル比が、0.01以上0.08未満であることが好ましい。

【0167】

これにより、不溶成分を発生させることなく、より効果的に負極SEIの形成反応を促進でき、より一層、過充電時のガスの発生を効果的に遅延させることが可能である。すなわち、第20実施形態では、水により環状酸無水物の反応が促進され過充電時の膨れガスの発生を遅延することができる。

20

【0168】

第20実施形態の具体的組成及び用途は、例えば、第1実施形態と同じである。

【0169】

＜第21実施形態：非水系電解液＞

第21実施形態では、第1実施形態から第20実施形態のいずれかの非水系電解液において、更に、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートを含むことが好ましい。

30

【0170】

第21実施形態を開発するに至った技術の推移について説明する。例えば、既存のアセトニトリル電解液を用いた電池では、50℃～60℃（50℃以上60℃以下を意味する）で使用又は放置すると、電池性能が著しく低下し、動作限界を迎える場合がある。これは、アセトニトリルがPF₆の存在下で熱せられると、α位から水素が抜け、HFの発生を促進させ、電池性能を急激に低下させるからである。そこで、本発明者らは、50℃～60℃でのHFの発生量を低減することを目指して本発明を開発するに至った。すなわち、第21実施形態では、飽和第二級炭素を有する非水系溶媒を含有しないこととした。

【0171】

本発明者らは、非水系溶媒に飽和第二級炭素が含まれていると、プロトンが抜けやすいため、50℃～60℃でのHFの発生を促進する傾向にあることを見出した。すなわち、本実施形態に係る非水系電解液において、飽和第二級炭素を有する非水系溶媒を含有しないことにより、50℃～60℃でのHFの発生量を低減できることが見いだされた。

40

【0172】

ここで、「飽和第二級炭素」とは、炭素原子に結合する隣の炭素原子の数が2つのものをいう。また、飽和とは、二重結合、三重結合を持たないことを意味する。

【0173】

飽和第二級炭素を有する非水系溶媒の具体例は、例えば、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレ

50

ンカーボネート、シス-2, 3-ペンチレンカーボネート、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、メチルイソプロピルカーボネートであるが、特に限定されない。

【0174】

また、非水系溶媒として、飽和第二級炭素を有さないカーボネート溶媒を用いることにより、50℃～60℃でのHFの発生を抑制できることが見出された。

【0175】

また、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートが、アセトニトリル以上の体積比率で含有されていることにより、アセトニトリルによる、50℃～60℃でのHFの発生促進をいっそう抑えられることが見出された。

10

【0176】

第21実施形態の非水系電解液の他の態様は、アセトニトリルを含有する非水系溶媒と、LiPF₆とを含有する非水系電解液であって、60℃でのフッ化水素の発生量の、25℃でのフッ化水素の発生量に対する増加率が、165%以下であることを特徴とする。このように、60℃でのフッ化水素の発生量を、25℃でのフッ化水素の発生量に対して増加する比率を低減できることにより、夏季の屋外及び熱帯地において使用又は放置しても電池性能が著しく低下することなく、夏季の屋外用、熱帯地用に適した非水系二次電池を得ることができる。

【0177】

第21実施形態では、LiPF₆系アセトニトリル電解液が、飽和第三級炭素を持たない非水系溶媒で希釈されていることが好ましい。飽和第二級炭素を持つカーボネート（例えば、プロピレンカーボネート）はプロトンが抜けやすいため、50～60℃でのHF発生を促進する傾向にあるが、飽和第三級炭素を持たない非水系溶媒で希釈するとHF発生を効果的に抑制することができる。

20

【0178】

また、アセトニトリルよりも飽和第三級炭素を持たない非水系極性溶媒の体積が多いことが好ましい。飽和第二級炭素を持たない非水系極性溶媒（例えばエチレンカーボネートやビニレンカーボネート）がアセトニトリルよりも多いと、HF発生を抑制できる。

【0179】

以上のように、第21実施形態の非水系電解液によれば、50℃～60℃でのHFの発生を抑制することができる。

30

【0180】

第21実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、EC、VC、SAH、LiPO₂F₂、を含む。このとき、非水系二次電池において、正極は、層状岩塩型を有することが好ましい。一方、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0181】

第21実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、汎用品や自動車等に適用可能であるが、いずれも夏季の屋外用、熱帯、乾燥帯等で用いる、いわゆる熱帯地用として適している。例えば、本実施形態では、電池外装に従来と同様の構成を適用できる。すなわち、電池外装を従来と同様の構成としても、夏季の屋外用、熱帯地用に適した非水系二次電池を得ることができる。よって、製造プロセスが煩雑化せず、製造費の上昇を適切に抑制することができる。

40

【0182】

<第22実施形態：非水系電解液>

第22実施形態では、第21実施形態の非水系電解液において、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、及びフルオロエチレンカーボネートが挙げられる。

【0183】

50

これらのうち、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0184】

第22実施形態の具体的組成及び用途は、第21実施形態と同じである。

【0185】

＜第23実施形態：非水系電解液＞

第23実施形態では、第21実施形態の非水系電解液において、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートが、ビニレンカーボネートであって、ビニレンカーボネートの量が非水系電解液中、4体積%以下であることが好ましい。

【0186】

添加材は負極表面でのアセトニトリルの還元分解反応を抑制するため、必須であり、不足すると電池性能が急激に低下する。一方で、過剰な被膜形成は低温性能の低下を招く。

【0187】

そこで、第23実施形態では、添加剤としてのビニレンカーボネートの添加量を上記の範囲内に調整することで、界面(被膜)抵抗を低く抑えることができ、低温時のサイクル劣化を抑制することができる。

【0188】

また、第23実施形態では、ビニレンカーボネートの量が3体積%未満であることが好ましい。これにより、低温耐久性をより効果的に向上させることができ、低温性能に優れた二次電池を提供することが可能になる。

【0189】

第23実施形態では、無水コハク酸(SAH)を含み、無水コハク酸は、非水系電解液中、1体積%未満含むことが好ましい。

【0190】

第23実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、LiPF₆、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、SAH(1%以下)、LiPO₂F₂、VC(4%以下)を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0191】

＜第24実施形態：非水系電解液＞

第24実施形態では、第1実施形態から第23実施形態のいずれかの非水系電解液において、-30℃でのイオン伝導度が、3mS/cm以上であることが好ましい。

【0192】

第24実施形態を開発するに至った技術の推移について説明する。例えば、既存電解液を用いた電池では、-20℃程度で動作限界を迎える。これは、既存電解液では、-20℃でのイオン伝導度が小さくなりすぎ動作に必要な出力が得られないためである。そこで、本発明者らは、-20℃よりも低温(具体的には-30℃)においても、少なくとも、既存電解液の-20℃相当のイオン伝導度が得られることを目指して本発明を開発するに至った。

【0193】

第24実施形態の非水系電解液は、非水系溶媒とLiPF₆(リチウム塩)とを含有することが好ましい。そして、-30℃におけるイオン伝導度が3mS/cm以上であることを特徴とする。

【0194】

環状カーボネートと鎖状カーボネートとLiPF₆とを含有する既存電解液の-20℃でのイオン伝導度が、約2.7mS/cmであった。したがって、第24実施形態の非水系電解液のイオン伝導度は、-30℃で既存電解液の-20℃相当のイオン伝導度程度、或いは、それよりも高いイオン伝導度を有する。これにより、第24実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池を、-30℃の低温にて使用した場合でも、既存電解液を用いた電池を-20℃の環境下で使用した際と同程度以上の出力を得ることが可能である。な

10

20

30

40

50

お、 -20°C は、既存LIBの動作範囲の下限界である。よって、動作限界を従来よりも、より低温域にシフトさせることが可能である。

【0195】

また、本実施形態では、 -30°C でのイオン伝導度が3.5以上であることが好ましい。 -30°C でのイオン伝導度が4.0以上であることがより好ましい。また、 -30°C でのイオン伝導度が4.5以上であることが更に好ましい。これにより、動作限界を従来よりも、更により低温域にシフトさせることができ、より安定した低温特性を得ることができる。

【0196】

また、第24実施形態では、非水系溶媒として、アセトニトリルを含有することが好ましい。すなわち、非水系溶媒としては、アセトニトリルを必須成分として含み、アセトニトリル単独で、或いは、アセトニトリル以外の非水系溶媒を含んでいてもよい。

10

【0197】

ところで、アセトニトリルとLiPF₆とを含む非水系溶媒にあつては、LiPF₆の会合防止と、イオン伝導度の低下抑制とがトレードオフの関係にある。すなわち、会合防止を促進すれば、イオン伝導度が低下し、一方、イオン伝導度の低下抑制を促進すれば、会合体が形成されやすくなる。

【0198】

そこで、第24実施形態では、アセトニトリルに対するLiPF₆の混合モル比率を調節することとした。アセトニトリルに対するLiPF₆の混合モル比率は、アセトニトリルのモル数Aと、LiPF₆のモル数Bとすると B/A で示される。

20

【0199】

アセトニトリルに対するLiPF₆の混合モル比率は、主に会合体量に影響を与える。第24実施形態では、LiPF₆含有量は、非水系溶媒1Lに対して1.5mol以下であると共に、アセトニトリルに対するLiPF₆の混合モル比率が、0.08以上0.16以下であることが好ましい。これにより、高いイオン伝導度を実現することができる。

【0200】

非水系溶媒としてアセトニトリルとともに、鎖状カーボネートを含めることが好ましい。すなわち、非水系電解液として、LiPF₆と、非水系溶媒として、アセトニトリル、及び鎖状カーボネートとを含む。鎖状カーボネートの種類を限定するものではないが、例えば、鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等を選択することができる。

30

【0201】

第24実施形態では、LiPF₆と非水系溶媒を含有し、LiPF₆含有量が非水系溶媒1Lに対して1.5mol以下であり、非水系溶媒がアセトニトリルと鎖状カーボネートとを含有し、アセトニトリルに対するLiPF₆の混合モル比が0.08以上0.4以下であり、かつ、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が0.3以上2以下であることが好ましい。このような組成範囲では、LiPF₆の会合防止（鎖状カーボネートを増やす）と低温領域におけるイオン伝導度の低下抑制（アセトニトリルを増やす）というトレードオフ問題を解消することができる。

40

【0202】

第24実施形態の非水系電解液によれば、低温域でのイオン伝導度を従来に比べて向上させることができる。具体的には、 -30°C で既存電解液の -20°C 相当のイオン伝導度、或いは、それよりも高いイオン伝導度を有する。第24実施形態では、アセトニトリル電解液において、 -10°C 以下で出現する2つ以上のLi⁺が配位したPF₆アニオン会合体量を特定の量以下にすることができる。

【0203】

第24実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、LiPF₆、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、SAH、LiPO₂F₂を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に

50

限定されるものではない。

【0204】

第24実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、汎用品や自動車等に適用可能であるが、いずれも寒冷地用として適している。例えば、本実施形態では、電池外装に従来と同様の構成を適用できる。すなわち、電池外装を従来と同様の構成としても、寒冷地用に適した非水系二次電池を得ることができる。よって、製造プロセスが煩雑化せず、製造費の上昇を適切に抑制することができる。

【0205】

＜第25実施形態：非水系電解液＞

第25実施形態では、第1実施形態から第24実施形態のいずれかの非水系電解液において、非水系電解液の0℃におけるイオン伝導度が、10 mS/cm以上であることが好ましい。

10

【0206】

0℃のイオン伝導度が既存電解液の20℃のイオン伝導度（8.7～9.1 mS/cm）を上回る性能を有する。LiPO₂F₂と環状酸無水物は低温下の溶媒和リチウムの挿入脱離が速い反応に対応可能なSEIを形成する。

【0207】

特定のLiPF₆/AcN比率（会合体量に影響）と鎖状カーボネート/AcN比率（溶解性に影響）を同時に満たすことが好ましい。AcN電解液において、-10℃以下で出現する2つ以上のLi⁺が配位したPF₆アニオン会合体量を特定の量以下にできる。

20

【0208】

また、LiPF₆と非水系溶媒を含有し、LiPF₆含有量が非水系溶媒1 lに対して1.5 mol以下であり、非水系溶媒がアセトニトリルと鎖状カーボネートを含有し、アセトニトリルに対するLiPF₆の混合モル比が0.08以上0.4以下であり、かつ、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が0.3以上2以下であることが好ましい。前記の組成範囲では、LiPF₆の会合防止（鎖状カーボネートを増やす）と低温領域におけるイオン伝導度の低下抑制（アセトニトリルを増やす）というトレードオフ問題を解消できる。

【0209】

＜第26実施形態：非水系電解液＞

第26実施形態では、第1実施形態から第25実施形態のいずれかの非水系電解液において、非水系電解液の20℃におけるイオン伝導度が、15 mS/cm以上であることが好ましい。

30

【0210】

体積エネルギー密度の高い電極活物質層を設計した場合においても、高出力性能を発揮できる。また、20℃におけるイオン伝導度は、20 mS/cm以上であることがより好ましく、25 mS/cm以上であることがさらに好ましい。電解液の20℃におけるイオン伝導度が15 mS/cm以上であると、電極活物質層内でのリチウムイオン伝導が充分に行われるため、大電流での充放電が可能となる。また、20℃におけるイオン伝導度の上限は特に限定されないが、各種電池部材の溶出劣化や剥離劣化等、予期せぬ電池劣化を抑制する観点から、イオン伝導度は50 mS/cm以下であることが好ましく、49 mS/cm以下であることが好ましく、48 mS/cm以下であることがさらに好ましい。ここで、電解液のイオン伝導度は、例えば、非水系溶媒の粘度及び／又は極性を調整することにより、制御することができ、より具体的には、低粘度の非水系溶媒と高極性の非水系溶媒とを混合することにより、電解液のイオン伝導度を高く制御することができる。また、低粘度で、かつ高極性を有する非水系溶媒を用いることによって、電解液のイオン伝導度を高く制御することも可能である。このように本実施形態では、20℃にて高いイオン伝導度を有することができる。

40

【0211】

＜第27実施形態：非水系電解液＞

50

まずは、本発明者らが、本発明を開発するに至った技術の推移について説明する。溶媒としてアセトニトリルが用いられ、リチウム塩として LiPF_6 が含まれる電解液では、常温で高いイオン伝導度を示す。しかしながら、 0°C 以下の低温領域において、電解液のイオン伝導度に不連続変化が生じ、この電解液を用いる電池の出力が低下する問題があった。このような現象は高イオン伝導性を有する非水系電解液特有の課題であり、そのような課題があること自体これまで認識されていなかった。そこで、本発明者らは、リチウム塩の種類と、電解液におけるリチウム塩の含有量を調製し、低温においてもイオン伝導度を安定させることを目指して本発明を開発するに至った。すなわち、本実施形態は、以下の特徴的部分を備えている。

【0212】

第27実施形態の非水系電解液は、非水系溶媒とリチウム塩とを含有する。そして、イオン伝導における活性化エネルギーが $-20\sim 0^\circ\text{C}$ において 15 kJ/mol 以下であることを特徴とする。

【0213】

本実施形態の非水系電解液は、 0°C 以下、より好ましくは -10°C 以下の低温領域において、 LiPF_6 とカーボネート溶媒からなる既存電解液と同等、或いは、それよりも低い活性化エネルギーを有する。これにより、 0°C 以下の低温領域において、電解液のイオン伝導度の不連続変化を抑制し、イオン伝導度を安定させる。このため、本実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池を、 0°C 以下、より好ましくは -10°C 以下の低温にて使用した場合でも、既存電解液を用いた電池を常温で使用した際と同程度以上の出力を得ることが可能である。よって、動作限界を従来よりも、より低温域にシフトさせることが可能である。

【0214】

また、本実施形態では、イオン伝導における活性化エネルギーが $-20\sim 0^\circ\text{C}$ において 14.5 kJ/mol 以下であることが好ましい。 $-20\sim 0^\circ\text{C}$ において 14.0 kJ/mol 以下であることがより好ましい。これにより、動作限界を従来よりも、より低温域にシフトさせることができ、より安定した低温特性を得ることができる。第27実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 を含む。このとき、非水系二次電池において、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0215】

＜第28実施形態：非水系電解液＞

第28実施形態では、第27実施形態の非水系電解液において、イオン伝導の活性化エネルギーが $0\sim 20^\circ\text{C}$ において 15 kJ/mol 以下であることが好ましい。これにより、 0°C 以下の低温領域において電解液の活性化エネルギーを低下させるとともに、 0°C より大きい領域においても、既存電解液と同等、或いは、それよりも低い活性化エネルギーを維持できる。よって、低温から常温の領域にわたって、電解液のイオン伝導度の不連続変化を抑制して、イオン伝導度を安定させる。このため、本実施形態の非水系電解液を用いた非水系二次電池は、低温において使用される場合でも、常温の領域において使用される場合でも同程度の出力を得ることが可能であり、温度条件の影響を受けずに使用され得る。

【0216】

また第2実施形態では、イオン伝導における活性化エネルギーが $0\sim 20^\circ\text{C}$ において 14.5 kJ/mol 以下であることが好ましい。 $0\sim 20^\circ\text{C}$ において 14.0 kJ/mol 以下であることがより好ましい。これにより、動作限界を従来よりも、広い温度領域にシフトさせることができる。

【0217】

また、 -10°C 以下の低温領域で活性化エネルギーが下がり、かつ、高温領域でも低くできる。

【0218】

また、アセトニトリルと LiPO_2F_2 とイミド塩を含有する、非水系電解液であることが好ましい。イミド塩が低温領域で機能し、 LiPO_2F_2 が電極の着色を抑制する。

【0219】

<第29実施形態>

第29実施形態では、第1実施形態から第28実施形態のいずれかの非水系電解液において、以下の式(1)を有する化合物を含有することが好ましい。

【化2】

式(1)

$-\text{N}=\text{}$

10

【0220】

第29実施形態に示す式(1)は、次の第30実施形態に示す窒素含有環状化合物の最小単位に相当する。

【0221】

第29実施形態の非水系電解液の組成は、具体的には、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、MBTAを含む。このとき、非水系二次電池において、正極は、層状岩塩型であることが好ましい。一方、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

20

【0222】

<第30実施形態：非水系電解液>

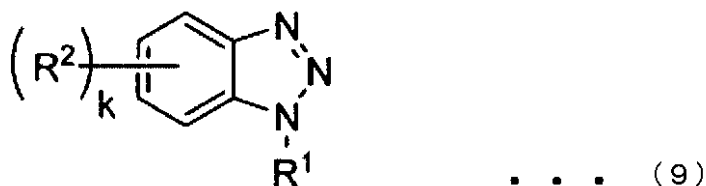
第30実施形態では、第29実施形態の非水系電解液において、式(1)を有する化合物は、窒素含有環状化合物であることが好ましい。窒素含有環状化合物は、2環性窒素含有環状化合物であることが好ましい。

【0223】

具体的には、窒素含有環状化合物は、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物であることが好ましい。窒素含有環状化合物の具体例としては、例えば、下記式(9)：

【化3】

30



40

{式(9)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、アリル基、プロパギル基、フェニル基、ベンジル基、ピリジル基、アミノ基、ピロリジルメチル基、トリメチルシリル基、ニトリル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、イソシアノメチル基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、アジ化スルホニル基、ピリジルスルホニル基、2-(トリメチルシリル)エトキシカルボニロキシ基、ビス(N , N' -アルキル)アミノメチル基、又はビス(N , N' -アルキル)アミノエチル基であり、 R^2 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素置換アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のフッ素置換アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、アミノ基、又はハロゲン原子であり、そして、 k は0～4の整数である。}で表される窒素含有環状化合物を含有してもよい。

50

【0224】

前記式(9)で表される窒素含有有機化合物は、 $R^1 = CH_3$ 、 $k = 0$ であることが特に好ましい。

【0225】

第30実施形態における電解液中の窒素含有環状化合物の含有量については、特に制限はないが、電解液の全量を基準として、0.01～10質量%であることが好ましく、0.02～5質量%であることがより好ましく、0.03～3質量%であることが更に好ましい。本実施形態において、窒素含有環状化合物は、シュウ酸基を有する有機リチウム塩と共に使用することによって強固なSEIを形成する。

【0226】

また、0.005～1質量%の $LiPO_2F_2$ と0.01～1質量%の窒素含有環状化合物と、0.01～1質量%の環状酸無水物を有することが好ましい。窒素含有環状化合物が含まれることにより、正極活物質由来の金属溶出が抑制されるため、正極界面抵抗増加が抑制され、 $LiPO_2F_2$ と環状酸無水物が一定量含まれることで、負極上で析出した遷移金属の成長を抑制することができる。

【0227】

第29実施形態及び第30実施形態においては、具体的組成として1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)を含む。N-H結合を持たない窒素含有環状化合物とすることで、高温サイクル時の脱水素を防止してガス発生を抑制する。

【0228】

＜非水系溶媒＞

ここで、非水系溶媒について説明する。本実施形態でいう「非水系溶媒」とは、電解液中からリチウム塩及び添加剤を除いた要素をいう。

【0229】

本実施形態では、アセトニトリルを必須成分として含むことが好ましいが、アセトニトリル以外に別の非水系溶媒を含んでいてもよい。アセトニトリル以外の非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0230】

上記非水系溶媒のうち、非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペンチレンカーボネート、及びビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートに代表される環状カーボネート；4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンに代表されるフルオロエチレンカーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトンに代表されるラクトン；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイトに代表される硫黄化合物；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、及び1,3-ジオキサンに代表される環状エーテル；エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブ

10

20

30

40

50

チルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、及びメチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、及びトリフルオロエチルメチルカーボネートに代表される鎖状フッ素化カーボネート；プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリルに代表されるモノニトリル；メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリルに代表されるアルコキシ基置換ニトリル；マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1, 4-ジシアノヘプタン、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、2, 6-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、2, 7-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、2, 8-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 6-ジシアノデカン、及び2, 4-ジメチルグルタロニトリルに代表されるジニトリル；ベンゾニトリルに代表される環状ニトリル；プロピオン酸メチルに代表される鎖状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、及びテトラグライムに代表される鎖状エーテル； R^4-O-R^5 （ R^4 はフッ素原子を含有するアルキル基、 R^5 はフッ素原子を含有してもよい有機基）に代表されるフッ素化エーテル；アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンに代表されるケトン類等の他、これらのフッ素化物に代表されるハロゲン化合物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0231】

また、これらその他の非水系溶媒の中でも、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの1種以上を使用することがより好ましい。ここで、環状カーボネート及び鎖状カーボネートとして前記に例示したもののうちの1種のみを選択して使用してもよく、2種以上（例えば、前記例示の環状カーボネートのうちの2種以上、前記例示の鎖状カーボネートのうちの2種以上、又は前記例示の環状カーボネートのうちの1種以上及び前記例示の鎖状カーボネートのうちの1種以上からなる2種以上）を使用してもよい。これらの中でも、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、又はフルオロエチレンカーボネートがより好ましく、鎖状カーボネートとしてはエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、又はジエチルカーボネートがより好ましい。

【0232】

アセトニトリルは、電気化学的に還元分解され易い。そのため、これを、別の溶媒と混合すること、及び、電極への保護被膜形成のための電極保護用添加剤を添加すること、のうちの少なくとも1つを行うことが好ましい。

【0233】

非水系二次電池の充放電に寄与するリチウム塩の電離度を高めるために、非水系溶媒は、環状の非プロトン性極性溶媒を1種以上含むことが好ましく、環状カーボネートを1種以上含むことがより好ましい。

【0234】

本実施形態では、環状カーボネートの塩素付加体である有機塩素化合物を含有することが好ましい。

【0235】

ここで、環状カーボネートは、限定されるものではないが、本実施形態では、ビニレンカーボネート（VC）を用いることが好ましい。

【0236】

本実施形態では、有機塩素化合物が、下記式（4）～（7）で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であることが好ましい。

【0237】

10

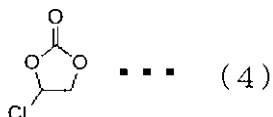
20

30

40

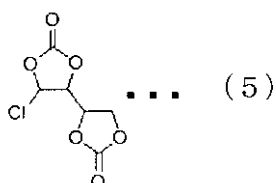
50

【化4】



【0238】

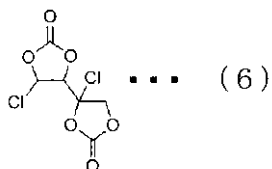
【化5】



10

【0239】

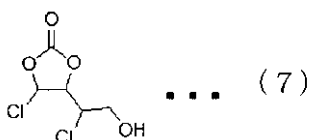
【化6】



20

【0240】

【化7】



30

【0241】

式(4)から式(7)に示す有機塩素化合物を、単独で用いても、種類の異なる2以上の有機塩素化合物を複合して用いてもよい。

【0242】

非水系溶媒の中でも還元されやすい部類に属するビニレンカーボネート由来の塩素付加体を用いることで、確実にアセトニトリルの還元分解前にS E Iの形成反応が進行するため、負極S E Iの更なる強化を図ることができ、非水系二次電池の高温耐久性をより効果的に向上させることができる。

40

【0243】

また、これらその他の非水系溶媒の中でも、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの1種以上を使用することがより好ましい。ここで、環状カーボネート及び鎖状カーボネートとして前記に例示したもののうちの1種のみを選択して使用してもよく、2種以上(例えば、前記例示の環状カーボネートのうちの2種以上、前記例示の鎖状カーボネートのうちの2種以上、又は前記例示の環状カーボネートのうちの1種以上及び前記例示の鎖状カーボネートのうちの1種以上からなる2種以上)を使用してもよい。これらの中でも、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、又はフルオロエチレンカーボネートがより好ましく、鎖状カーボネートと

50

してはエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、又はジエチルカーボネートがより好ましい。

【0244】

＜非水系二次電池の全体構成＞

本実施形態の非水系電解液は、非水系二次電池に用いることができる。本実施形態の非水系二次電池としては、負極、正極、セパレータ、及び電池外装に対し、特に制限を与えるものではない。

【0245】

また、限定するものではないが、本実施形態の非水系二次電池としては、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な正極材料を含有する正極と、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な負極材料、並びに金属リチウムからなる群より選ばれる１種以上の負極材料を含有する負極と、を備えるリチウムイオン電池が挙げられる。

10

【0246】

本実施形態の非水系二次電池としては、具体的には、図１及び２に図示される非水系二次電池であってもよい。ここで、図１は非水系二次電池を概略的に表す平面図であり、図２は図１のＡ－Ａ線断面図である。

【0247】

図１、図２に示す非水系二次電池１００は、パウチ型セルで構成される。非水系二次電池１００は、２枚のアルミニウムラミネートフィルムで構成した電池外装１１０の空間１２０内に、正極１５０と負極１６０とをセパレータ１７０を介して積層して構成した積層電極体と、非水系電解液（図示せず）とを収容している。電池外装１１０は、その外周部において、上下のアルミニウムラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。正極１５０、セパレータ１７０、及び負極１６０を順に積層した積層体には、非水系電解液が含浸されている。

20

【0248】

電池外装１１０を構成しているアルミニウムラミネートフィルムは、アルミニウム箔の両面をポリオレフィン系の樹脂でコートしたものであることが好ましい。

【0249】

正極１５０は、非水系二次電池１００内で正極リード体１３０と接続している。図示していないが、負極１６０も、非水系二次電池１００内で負極リード体１４０と接続している。そして、正極リード体１３０及び負極リード体１４０は、それぞれ、外部の機器等と接続可能なように、片端側が電池外装１１０の外側に引き出されており、それらのアイオノマー部分が、電池外装１１０の１辺と共に熱融着されている。

30

【0250】

図１及び２に図示される非水系二次電池１００は、正極１５０及び負極１６０が、それぞれ１枚ずつの積層電極体を有しているが、容量設計により正極１５０及び負極１６０の積層枚数を適宜増やすことができる。正極１５０及び負極１６０をそれぞれ複数枚有する積層電極体の場合には、同一極のタブ同士を溶接等により接合したうえで１つのリード体に溶接等により接合して電池外部に取り出してもよい。上記同一極のタブとしては、集電体の露出部から構成される態様、集電体の露出部に金属片を溶接して構成される態様等が可能である。

40

【0251】

正極１５０は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。負極１６０は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。正極１５０及び負極１６０は、セパレータ１７０を介して正極活物質層と負極活物質層とが対向するように配置される。

【0252】

これらの各部材としては、特に限定するものでなく、従来のリチウムイオン電池に備えられる材料を用いることができる。以下、非水系二次電池の各部材について詳細に説明する

50

。

【0253】

<非水系電解液>

非水系電解液については、上記した各実施形態に示した特徴的部分を具備していれば、従来のリチウムイオン電池の非水系電解液に用いられる材料を適用することができる。

【0254】

本実施形態における「非水系電解液」とは、非水系電解液に対し、水が1%以下の電解液を指す。好ましくは、水の割合は、300ppm以下であり、更に好ましくは、200ppm以下である。

【0255】

「非水系溶媒」については、上記で説明したので、そちらを参照されたい。

【0256】

<リチウム塩>

本実施形態の非水系電解液は、リチウム塩について、各実施形態で限定していない限り、特に限定するものではない。例えば、本実施形態では、リチウム塩として、 LiPF_6 やイミド塩を含む。

【0257】

イミド塩とは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [mは0~8の整数] で表されるリチウム塩であり、具体的には、第4実施形態に記載したように、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0258】

また、 LiPF_6 以外のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよく、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ [bは0~3の整数]、等のフッ素含有無機リチウム塩が挙げられる。「フッ素含有無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、フッ素原子をアニオンに含むリチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体である金属箔の表面に不働態被膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。これらのフッ素含有無機リチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。代表的なフッ素含有無機リチウム塩は、溶解して PF_6^- アニオンを放出する LiPF_6 である。

【0259】

本実施形態の非水系電解液におけるフッ素含有無機リチウム塩の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒1Lに対して0.1mol以上であることが好ましく、0.2mol以上であることがより好ましく、0.25mol以上であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し高出力特性を発現できる傾向にある。

本実施形態の非水系電解液は、更に、有機リチウム塩を含んでいてもよい。「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含むリチウム塩をいう。

【0260】

有機リチウム塩としては、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸基を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及び $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、中でも $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウム塩から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が好ましい。また、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することがより好ましい。

【0261】

前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、非水系電解液の非水系溶媒1L当たりの量として、0.005mol以上であることが好ましく、0.02mol以上であることがより好ましく、0.05mol以上であることが更に好ましい。ただし、前記のシュウ酸基を有する有機

10

20

30

40

50

リチウム塩の非水系電解液中の量が多すぎると析出する恐れがある。よって、前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系電解液の非水系溶媒 1 L 当たりの量で、1.0 モル未満であることが好ましく、0.5 モル未満であることがより好ましく、0.2 モル未満であることが更に好ましい。

【0262】

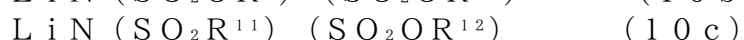
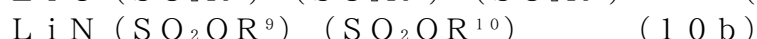
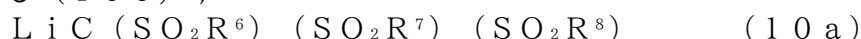
前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩は、極性の低い有機溶媒、特に鎖状カーボネートに対して難溶性であることが知られている。シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、微量のシュウ酸リチウムを含有している場合があり、さらに、非水系電解液として混合する際にも、他の原料に含まれる微量の水分と反応して、シュウ酸リチウムの白色沈殿を新たに発生させる場合がある。したがって、本実施形態の非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、特に限定するものでないが、0～500 ppm であることが好ましい。

10

【0263】

本実施形態におけるリチウム塩として、上記以外に、一般に非水系二次電池用に用いられているリチウム塩を補助的に添加してもよい。その他のリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、クロロボラン Li 等のフッ素原子をアニオンに含まない無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、低級脂肪族カルボン酸 Li 、四フェニルホウ酸 Li 等の有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ [n は 1～5 の整数、 p は 1～8 の整数] で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ [q は 1～3 の整数、 s は 1～8 の整数] で表される有機リチウム塩；多価アニオンと結合されたリチウム塩；下記式 (10a)、(10b)、及び (10c)；

20



{式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、互いに同一であつても異なつてもよく、炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基を示す。} のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、これらのうちの 1 種又は 2 種以上を、 LiPF_6 と共に使用することができる。

30

【0264】

(その他の任意的添加剤)

本実施形態においては、非水系電解液に、例えば、無水酸、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホノアセテート (EDPA)： $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{P}=\text{O})-\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、リン酸トリス (トリフルオロエチル) (TFEP)： $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、リン酸トリフェニル (TPP)： $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、リン酸トリアリル： $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特に前記のリン酸エステルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

40

【0265】

更に、本実施形態の非水系電解液には、第 25 実施形態に示した、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物を含むことができる。

【0266】

<正極>

正極 150 は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。正極 150 は、非水系二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであつてもよい。

【0267】

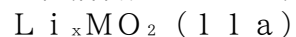
50

正極活物質層は、正極活物質を含有し、場合により導電助剤及びバインダーを更に含有する。

【0268】

正極活物質層は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料を含有することが好ましい。正極活物質層は、正極活物質とともに、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。このような材料を用いる場合、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。

正極活物質としては、例えば、下記の式(11a)及び(11b)：



{式中、Mは少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の金属元素を示し、xは0～1.1の数、yは0～2の数を示す。}のそれぞれで表されるリチウム含有化合物、及びその他のリチウム含有化合物が挙げられる。

10

【0269】

式(11a)及び(11b)のそれぞれで表されるリチウム含有化合物としては、例えば、 LiCoO_2 に代表されるリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、及び $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物； Li_zMO_2 (MはNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgからなる群より選ばれる2種以上の金属元素を示し、zは0.9超1.2未満の数を示す)で表されるリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

20

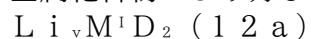
【0270】

式(11a)及び(11b)のそれぞれで表されるリチウム含有化合物以外のリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に限定されない。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属化合物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物(例えば $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ 、Mは式(12a)と同義であり、tは0～1の数、uは0～2の数を示す。)が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有化合物としては、特に、リチウムと、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含む複合酸化物、及びリン酸金属化合物が好ましい。

30

【0271】

リチウム含有化合物としてより具体的には、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物又はリチウムと遷移金属元素とを含む金属カルコゲン化物、及びリチウムを有するリン酸金属化合物がより好ましく、例えば、それぞれ以下の式(12a)及び(12b)：



{式中、Dは酸素又はカルコゲン元素を示し、 M^{I} 及び $\text{M}^{\text{I+}}$ はそれぞれ1種以上の遷移金属元素を示し、v及びwの値は、電池の充放電状態により決まり、vは0.05～1.10、wは0.05～1.10の数を示す。}のそれぞれで表される化合物が挙げられる。

40

【0272】

上述の式(12a)で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、上述の式(12b)で表される化合物はオリビン構造を有する。これらのリチウム含有化合物は、構造を安定化させる等の目的から、Al、Mg、又はその他の遷移金属元素により遷移金属元素の一部を置換したもの、これらの金属元素を結晶粒界に含ませたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したもの、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したもの等であってもよい。

50

【0273】

本実施形態における正極活物質としては、上記のようなりチウム含有化合物のみを用いてもよいし、該りチウム含有化合物とともにその他の正極活物質を併用してもよい。

【0274】

このようなその他の正極活物質としては、例えば、トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物又は金属カルコゲン化物；イオウ；導電性高分子等が挙げられる。トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物、又は金属カルコゲン化物としては、例えば、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及びNbSe₂に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物等が挙げられる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及びポリピロールに代表される導電性高分子が挙げられる。

10

【0275】

上述のその他の正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられ、特に制限はない。しかしながら、リチウムイオンを可逆安定的に吸蔵及び放出することが可能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、前記正極活物質層がNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有することが好ましい。

【0276】

正極活物質として、リチウム含有化合物とその他の正極活物質とを併用する場合、両者の使用割合としては、正極活物質の全部に対するリチウム含有化合物の使用割合として、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましい。

20

【0277】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。

【0278】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、正極活物質100質量部に対して、6質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～4質量部である。

30

【0279】

正極活物質層は、正極活物質と、必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した正極合剤を溶剤に分散した正極合剤含有スラリーを、正極集電体に塗布及び乾燥(溶媒除去)し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0280】

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。正極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよく、メッシュ状に加工されていてもよい。正極集電体の厚みは、5～40 μm であることが好ましく、7～35 μm であることがより好ましく、9～30 μm であることが更に好ましい。

40

【0281】

<負極>

負極160は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。負極160は、非水系二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。

【0282】

負極活物質層は、電池電圧を高められるという観点から、負極活物質としてリチウムイオンを0.4V vs. Li/Li⁺よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。負極活物質層は、負極活物質とともに、必要に応じて導電助剤及びバ

50

インダーを含有することが好ましい。

【0283】

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド、及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。

負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0284】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、負極活物質100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部である。

【0285】

バインダーとしては、例えば、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、負極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～6質量部である。

【0286】

負極活物質層は、負極活物質と必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した負極合剤を溶剤に分散した負極合剤含有スラリーを、負極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものをを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0287】

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。また、負極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよいし、メッシュ状に加工されていてもよい。負極集電体の厚みは、5～40 μm であることが好ましく、6～35 μm であることがより好ましく、7～30 μm であることが更に好ましい。

【0288】

<セパレータ>

本実施形態における非水系二次電池100は、正極150及び負極160の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極150と負極160との間にセパレータ170を備えることが好ましい。セパレータ170としては、限定されるものではないが、公知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものをを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータ170としては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。

【0289】

合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、或いは、これらのポリオレフィンの双方を含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ガラス製、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

【0290】

セパレータ170は、1種の微多孔膜を単層又は複数積層した構成であってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。セパレータ170は、2種以上の樹脂材料を溶融混練した混合樹脂材料を用いて単層又は複数層に積層した構成であってもよい。

【0291】

＜電池外装＞

本実施形態における非水系二次電池１００の電池外装１１０の構成は特に限定されないが、例えば、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール又はアルミニウムからなる金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂／金属フィルム／樹脂の３層構成からなるラミネートフィルムを用いることができる。

【０２９２】

ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で２枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体１３０（又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極リード体１４０（又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ）を接続してもよい。この場合、正極リード体１３０及び負極リード体１４０（又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ）の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してもよい。

10

【０２９３】

＜非水電解液の製造方法＞

本実施形態の非水電解液は、非水系溶媒としてのアセトニトリルに、リチウム塩と、環状酸無水物と、更に、各実施形態に示す添加剤を、任意の手段で混合して製造することができる。なお、各添加剤の含有量は、各実施形態に示した通りである。

20

【０２９４】

＜電池の製造方法＞

本実施形態における非水系二次電池１００は、上述の非水系電解液、集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極１５０、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極１６０、及び電池外装１１０、並びに必要に応じてセパレータ１７０を用いて、公知の方法により作製される。

【０２９５】

先ず、正極１５０及び負極１６０、並びに必要に応じてセパレータ１７０からなる積層体を形成する。例えば、長尺の正極１５０と負極１６０とを、正極１５０と負極１６０との間に該長尺のセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体を形成する態様；正極１５０及び負極１６０を一定の面積と形状とを有する複数枚のシートに切断して得た正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して交互に積層した積層構造の積層体を形成する態様；長尺のセパレータをつづら折りにして、該つづら折りになったセパレータ同士の間交互に正極体シートと負極体シートとを挿入した積層構造の積層体を形成する態様；等が可能である。

30

【０２９６】

次いで、電池外装１１０（電池ケース）内に上述の積層体を収容して、本実施形態に係る電解液を電池ケース内部に注液し、積層体を電解液に浸漬して封印することによって、本実施形態における非水系二次電池を作製することができる。

【０２９７】

或いは、電解液を高分子材料からなる基材に含浸させることによって、ゲル状態の電解質膜を予め作製しておき、シート状の正極１５０、負極１６０、及び電解質膜、並びに必要に応じてセパレータ１７０を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装１１０内に収容して非水系二次電池１００を作製することもできる。

40

【０２９８】

本実施形態における非水系二次電池１００の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形等に適用できるが、本実施形態では、特に、ラミネート型に好ましく適用することができる。

【０２９９】

なお、電極の配置が、負極活物質層の外周端と正極活物質層の外周端とが重なる部分が存

50

在するように、又は負極活物質層の非対向部分に幅が小さすぎる箇所が存在するように設計されている場合、電池組み立て時に電極の位置ずれが生じることにより、非水系二次電池における充放電サイクル特性が低下するおそれがある。よって、該非水系二次電池に使用する電極体は、電極の位置を予めポリイミドテープ、ポリフェニレンスルフィドテープ、PPテープ等のテープ類、接着剤等により、固定しておくことが好ましい。

【0300】

本実施形態における非水系二次電池100は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電の際に電解液の一部が分解することにより安定化する。初回充電の方法について特に制限はないが、初回充電は0.001~0.3Cで行われることが好ましく、0.002~0.25Cで行われることがより好ましく、0.003~0.2Cで行われることが更に好ましい。初回充電が、途中で定電圧充電を経由して行われることも好ましい結果を与える。設計容量を1時間で放電する定電流が1Cである。リチウム塩が電気化学的な反応に参与する電圧範囲を長く設定することによって、SEIが電極表面に形成され、正極150を含めた内部抵抗の増加を抑制する効果があることその他、反応生成物が負極160のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で、正極150、セパレータ170等の、負極160以外の部材にも良好な効果を与える。このため、非水系電解液に溶解したリチウム塩の電気化学的な反応を考慮して初回充電を行うことは、非常に有効である。

10

【0301】

本実施形態における非水系二次電池100は、複数個の非水系二次電池100を直列又は並列に接続したセルパックとして使用することもできる。セルパックの充放電状態を管理する観点から、非水系二次電池1個あたりの使用電圧範囲は2~5Vであることが好ましく、2.5~5Vであることがより好ましく、2.75V~5Vであることが特に好ましい。

20

【0302】

次に、非水系二次電池の好ましい実施形態について説明する。

【0303】

＜第31実施形態：非水系二次電池＞

第31実施形態の非水系二次電池は、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する。非水系電解液には、アセトニトリルと、 LiPO_2F_2 と、を含有する。そして、非水系二次電池は、交流インピーダンス測定のある-30℃におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が0.05~0.7の範囲であることを特徴とする。

30

【0304】

従来では、アセトニトリル電解液の耐還元性を担保するために、強固な被膜形成剤の付与が必要である。このため、界面抵抗の上昇が大きく、低温性能が低くなってしまう問題があった。

【0305】

第31実施形態の非水系二次電池では、低融点かつ高いイオン伝導度を持つアセトニトリル電解液を用いることで、-30℃環境下であっても電解液起因による内部抵抗の増加が小さく、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物が被膜形成物に取り込まれることで低温時においても界面抵抗の低い被膜となる。具体的には、非水系電解液として、アセトニトリルと、リチウム塩と、を含有し、交流インピーダンス測定のある-30℃におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が0.05~0.7の範囲である。

40

【0306】

第31実施形態の非水系二次電池は、-30℃の環境下での交流インピーダンス測定にて評価することができる。

【0307】

なお、正極活物質の材質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO_2 : LCO)や三元系正極材($\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$: NCM)等を用いることができる。

【0308】

50

第31実施形態にて使用される非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPO_2F_2 、を含有する。また、第31実施形態の非水系二次電池では、セパレータには、高空隙率を有する材質を用いることが好ましい。負極及び電池外装に関しては特に限定されるものではない。

【0309】

第31実施形態の非水系二次電池は、特に、寒冷地用途に適している。

【0310】

<第32実施形態：非水系二次電池>

第32実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び $(\text{NO}_3)-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれる。そして、非水系二次電池は、交流インピーダンス測定での -30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が $0.05\sim 0.7$ の範囲であることを特徴とする。

【0311】

第32実施形態は、アセトニトリル電解液は正極活物質由来の金属溶出を引き起こし、その結果、界面抵抗が上昇し、高温性能、及び、低温性能が低くなることに鑑みて発明に至った。

【0312】

第32実施形態では、上記したように、非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び $(\text{NO}_3)-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を含む。これにより、内部抵抗の増加を抑制することができる。具体的には、交流インピーダンス測定での -30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が $0.05\sim 0.7$ の範囲である。

【0313】

第32実施形態では、上記の官能基を有する化合物が、電池内の正極表面部に、後述するXPS分析の結果から得られるN濃度として $0.5\sim 20\text{ atomic \%}$ 程度、含まれることが好ましい。これにより、効果的に、正極活物質由来の金属溶出を抑制でき、正極界面の抵抗増加を抑制することができる。

【0314】

第32実施形態では、上記の官能基を有する化合物が、電池内の正極表面部に、後述するXPS分析の結果から得られるN濃度として $0.5\sim 6.5\text{ atomic \%}$ 程度含まれ、初回充電時に 40°C 以上の熱履歴があることが好ましい。これにより、正極活物質由来の金属溶出を抑制でき、サイクル寿命および安全性を向上させることができる。

【0315】

第32実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリルと、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 SAH 、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)とを含むことが好ましい。

【0316】

このとき、負極は、特に限定されない。一方、正極も限定されるものではないが、正極活物質としては、層状岩塩型の結晶を有するリチウム含有化合物であることが好適である。

【0317】

また、第32実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。

【0318】

また、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0319】

第32実施形態の非水系二次電池は、車載用途に好ましく適用できる。

【0320】

<第33実施形態：非水系二次電池>

10

20

30

40

50

第33実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、負極活物質層に、イミド塩及び $(\text{SO}_4)^{2-}$ からなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物が含まれ、イミド塩が Li 塩及びオニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、前記非水系二次電池は、交流インピーダンス測定の 25°C におけるバルク抵抗が $0.025\ \Omega$ 以下であることを特徴とする。

【0321】

これにより、イミド塩由来の分解物が負極活物質層に被膜形成することで、アセトニトリル耐久性が向上する。また、 25°C におけるバルク抵抗が $0.025\ \Omega$ 以下であることで高出力性と耐久性が両立できる。

【0322】

また、本実施形態では、負極活物質表面に LiPO_2F_2 と環状酸無水物からなる被膜を形成することが好ましい。これにより、低温時の温度領域で抵抗増加を抑制することができる。

【0323】

第33実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPO_2F_2 を含むことが好ましい。

【0324】

このとき、負極は、イミド塩由来の被膜を有することが好ましい。一方、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0325】

また、第33実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。

【0326】

<第34実施形態：非水系二次電池>

第34実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、非水系二次電池に、有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれる。有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含む。そして、非水系二次電池は、交流インピーダンス測定の -30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が $0.05\sim 0.7$ の範囲であることを特徴とする。

【0327】

アセトニトリルをベースとした電解液は、比誘電率と粘度のバランスが優れており、高いイオン伝導度を有する。しかしながら、負極SEIの耐久性に劣る。そこで、多量の被膜形成剤を投与すると、内部抵抗が増大し、電池性能が低下する問題があった。このような従来の問題点に鑑み、第34実施形態の発明に至った。

【0328】

第34実施形態では、電池に有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、並びに、 Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれる。これにより、内部抵抗の増加を抑制することができる。具体的には、非水系二次電池は、交流インピーダンス測定の -30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が $0.05\sim 0.7$ の範囲である。

【0329】

第34実施形態では、電池内の負極表面部に、有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、並びに、 Li_2O から選択される少なくとも一種の化合物が、後述するXPS分析の結果から得られるO濃度として $1\sim 35\ \text{atomic}\%$ 含まれることが好ましい。これにより、イオン伝導性の良好な負極SEIを形成することができ、アセトニトリル電解液を用いた電池の内部抵抗の増加を抑制でき、サイクル性能を効果的に向上させる

10

20

30

40

50

ことができる。

【0330】

また、第34実施形態では、電池内の負極表面部に、有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、並びに、 Li_2O から選択される少なくとも一種の化合物が、後述するXPS分析の結果から得られるO濃度として10～25 atomic %含まれることがより好ましい。これにより、アセトニトリル耐性の高いSEIを形成することができ、アセトニトリル電解液のビニレンカーボネート（VC）添加量を低減することができる。これにより、内部抵抗の増加を抑制することができ、より効果的に、出力性能の向上を図ることができる。

【0331】

第34実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 を含むことが好ましい。また、第34実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。また、非水系二次電池としての、正極、負極、セパレータ及び電池外装はいずれも限定されるものではない。

【0332】

第34実施形態の非水系二次電池は、寒冷地用途に適している。

【0333】

<第35実施形態：非水系二次電池>

第35実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、前記負極活物質層に、イミド塩及び $(\text{SO}_4)^{2-}$ からなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物が含まれ、前記イミド塩がLi塩及びオニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、前記非水系二次電池は、交流インピーダンス測定の -30°C におけるバルク抵抗が $0.07\ \Omega$ 以下であることを特徴とする。

【0334】

これにより、イミド塩由来の分解物が負極活物質層に被膜形成することで、界面抵抗が小さい被膜となる。また、 -30°C におけるバルク抵抗が $0.07\ \Omega$ 以下であることでリチウムイオンの拡散反応と界面反応のバランスが非常に優れており、低温性能が高い二次電池が提供できる。

【0335】

また、本実施形態では、負極活物質表面に LiPO_2F_2 と環状酸無水物からなる被膜を形成することが好ましい。これにより、低温時の温度領域で抵抗増加を抑制することができる。

【0336】

第35実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPO_2F_2 を含むことが好ましい。

【0337】

このとき、負極は、イミド塩由来の被膜を有することが好ましい。一方、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0338】

また、第35実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。

【0339】

<第36実施形態：非水系二次電池>

第36実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び

10

20

30

40

50

(NO_3)-からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれる。そして、非水系二次電池は、 85°C での4時間保存試験後にて、 5C 放電容量を 1C 放電容量で除して算出してなる容量維持率は、 70% 以上であることを特徴とする。

【0340】

第36実施形態では、上記したように、非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び(NO_3)-からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を含む。これにより、内部抵抗の増加を抑制することができる。具体的には、非水系二次電池は、 5C 放電容量を 1C 放電容量で除して算出してなる容量維持率が、 70% 以上である。このように、第36実施形態の非水系二次電池では、良好なレート特性を得ることができる。

10

【0341】

また、第36実施形態では、非水系電解液に、窒素含有化合物を含有し、初回充電時、 3.5V 以下でエージングすることが好ましい。正極活物質由来である遷移金属のイオン化が発生する前に $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、及び $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、(NO_3)-からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が正極表面を保護する。これにより、熱履歴による経時的な内部抵抗の増加を抑制することができる。

【0342】

また、第36実施形態では、上記エージング温度が、 35°C 以上 60°C 以下であることが好ましい。 60°C 未満の熱履歴を与えることで、保護被膜が正極表面の活性点を初期に不活性化し、高温条件下での内部抵抗の上昇を抑えることができる。

20

【0343】

第36実施形態における非水系二次電池は、集電体の片面または両面に正極活物質層を有する正極と、集電体の片面または両面に負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を有して構成される。

【0344】

第36実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 SAH 、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)、を含むことが好ましい。また、第36実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

30

【0345】

第36実施形態では、高機能化による高出力化で高いレート特性が求められるパワーツールに好ましく適用することができる。

【0346】

<第37実施形態：非水系二次電池>

第37実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、非水系二次電池に、有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれる。このとき、有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも1種を含む。そして、非水系二次電池は、 85°C での4時間保存試験後にて、 5C 放電容量を 1C 放電容量で除して算出してなる容量維持率は、 70% 以上であることを特徴とする。

40

【0347】

非水系二次電池を、高機能化による高出力化で高いレート特性が求められるパワーツールに適用すると、電解液の熱履歴が避けられない用途であるため、使用するにつれてレート特性が低下する問題が生じる。このような従来の問題点に鑑み、第37実施形態の発明に至った。

【0348】

第37実施形態では、初回充電時のエージング条件を制御することにより、内部抵抗の増

50

加を抑制でき、熱履歴に強くすることができる。

【0349】

また、第37実施形態では、非水系電解液に環状酸無水物を含有し、初回充電時、3.5V以下でエージングすることが好ましい。第37条実施形態では、負極SEI被膜に有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、および Li_2O から選択される少なくとも一種の化合物が含まれることにより、熱履歴による経時的な内部抵抗の増加を抑制することができる。

【0350】

また、第37実施形態では、上記エージング温度が、35℃以上60℃以下であることが好ましい。これにより、60℃以上で生じる LiPF_6 の熱分解を適切に抑えることができる。

10

【0351】

第37実施形態の非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)、を含有することが好ましい。また、第37実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0352】

第37実施形態では、高機能化による高出力化で高いレート特性が求められるパワーツールに好ましく適用することができる。

20

【0353】

<第38実施形態：非水系二次電池>

第38実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、非水系二次電池に、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及び $(\text{NO}_3)-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれる。そして、非水系二次電池は、85℃での4時間保存試験後における、0℃でのイオン伝導度が、10mS/cm以上であることを特徴とする。

【0354】

このように、第38実施形態の非水系二次電池では、4.2V充電状態で85℃の熱に曝した後、0℃まで温度を下げたときの0℃でのイオン伝導度を従来に比べて高くすることができる。このように、熱履歴に強くできる。したがって、高温の環境下から低温環境下に移したときでも、高いイオン伝導度を保つことができる。よって、熱履歴の大きい用途で使用した場合でも、優れた低温特性を得ることができ、本実施形態によれば、既存電解液を用いた場合の動作範囲の限界温度より低い温度でも動作させることができる。

30

【0355】

第38実施形態では、非水系電解液を混ぜる順番を定めることによって、窒素含有化合物の分解物を抑制でき、正極保護膜の形成剤として効果的に作用する。

【0356】

また、第38実施形態では、アセトニトリルと窒素含有化合物を入れた非水系電解液を用いており、これにより、正極保護被膜を適切に形成することができ、内部抵抗の増加要因となるHFの発生を抑制することができる。

40

【0357】

また、第38実施形態では、窒素含有化合物投入時の温度上昇を、50℃以下に抑えることが好ましい。これにより、60℃以上で生じる窒素含有化合物の熱分解を適切に抑えることができる。

【0358】

第38実施形態の非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベ

50

ンゾトリアゾール (MBTA)、を含むことが好ましい。また、第38実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0359】

第38実施形態の非水系二次電池は、例えば、車載用の寒冷地対応蓄電池として用いることに適している。

【0360】

＜第39実施形態：非水系二次電池＞

第39実施形態では、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を具備する非水系二次電池において、非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれる。また、有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも一種を含む。そして、非水系二次電池は、 85°C での4時間保存試験後における、 0°C でのイオン伝導度が、 10 mS/cm 以上であることを特徴とする。

10

【0361】

非水系二次電池は、非水系電解液の熱履歴が避けられない用途での使用につれて低温特性が低下する問題があった。

【0362】

第39実施形態では、非水系電解液を混ぜる順番を定めることが好ましく、これにより、 LiPF_6 分解物を抑制でき、熱履歴に強くすることができる。第39実施形態では、アセトニトリルと環状酸無水物を入れてから、 LiPF_6 を投入して非水系電解液を得ることが好ましい。これにより、 LiPF_6 投入時の急激な温度上昇を抑えられると共に、環状酸無水物が犠牲的に反応することで、内部抵抗の増加要因となる HF の発生を抑制することができる。

20

【0363】

また、第39実施形態では、 LiPF_6 投入時の温度上昇を、 50°C 以下に抑えることが好ましい。これにより、 60°C 以上で生じる LiPF_6 の熱分解を抑えることができる。

【0364】

第39実施形態の非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール (MBTA)、を含有することが好ましい。また、第39実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

30

【0365】

第39実施形態の非水系二次電池は、車載用途に好ましく適用することができる。

【0366】

＜第40実施形態：非水系二次電池＞

第40実施形態では、第31実施形態から第39実施形態の非水系二次電池において、正極活物質が Li_zMO_2 (MはNiを含み、且つ、Mn、Co、Al、及びMgからなる群より選ばれる1種以上の金属元素を含み、さらに、Niの元素含有比は50%より多い。また、zは0.9超1.2未満の数を示す。)で表されるリチウム含有複合金属酸化物であることが、非水系二次電池のエネルギー密度を高める観点から好ましい。

40

【0367】

本実施形態では、アセトニトリルと窒素含有化合物を含む電解液を用いることで、ニッケル比率を増加させても結晶構造の不安定化に伴う容量劣化を抑制することができる。

【0368】

また、本実施形態では、正極活物質にハイニッケル正極を用いた非水系二次電池において

50

、充電電圧が4.3 V以上であることが好ましい。これにより、設計容量を、150 Ah/L以上とすることができる。

【0369】

第40実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)、を含むことが好ましい。また、第40実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0370】

＜第41実施形態：非水系二次電池＞

第41実施形態では、第31実施形態から第40実施形態の非水系二次電池において、非水系電解液の注液前後における負極電位差が0.3 V以上であることが好ましい。

【0371】

第41実施形態は、電解液の注液後に充放電試験を行わず、電池を長時間保存すると、標準電極電位の高い金属が溶出し安全性が低下することに鑑みて発明に至った。ここで、標準電極電位とは、標準水素電極の電位を基準(0 V)として表した電位である。

【0372】

第41実施形態では、非水系電解液として、アセトニトリルおよびリチウム塩を含有する非水系電解液を用いる。第41実施形態では、注液後電池の負極電位を、2.6 V vs. Li/Li^+ 近くまで低下させることができる。この結果、銅集電体が溶出する電位を回避できる。従来公知の非水系二次電池では、通電しない限り電位差が発生することはないが、本実施形態における非水系二次電池は、通電前であっても注液後に電位差が発生するという極めて特異的な特徴を有する。この電位差は高イオン伝導性に起因する負極への自発的な Li イオンの挿入反応と推測され、緻密なSEI形成にも寄与することが期待される。

【0373】

第41実施形態では、負極電極において、標準電極電位が0 V以上の金属を少なくとも1種以上含有していることが好ましい。既存のカーボネート電解液を用いた負極は、注液後に3.1 V vs. Li/Li^+ に近い電位を有しているため、長時間保存することで標準電極電位が高い金属元素の溶出が徐々に進行する。一方で、アセトニトリルを用いた電解液は、注液後に長時間保存しても溶出が起きないため、含侵時間を含めた製造管理の期限を長くすることができる。

【0374】

第41実施形態では、負極集電体が銅であることが好ましい。これにより、充放電の履歴を与えずに銅の溶出を抑制することができる。

【0375】

第41実施形態の非水系二次電池に用いられる非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)、を含むことが好ましい。また、第41実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極は、標準電極電位が0 V以上の金属を用いた集電体を有することが好ましい。一方、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0376】

＜第42実施形態：非水系二次電池＞

第42実施形態では、第31実施形態から第41実施形態のいずれかの非水系二次電池において、60℃での200時間貯蔵試験におけるガス発生量が1 mAhあたり0.008 ml以下であることが好ましい。

【0377】

10

20

30

40

50

アセトニトリルは高温において還元分解が促進されるため、長時間高温で保存することで多量のガスが発生する。第42実施形態では、アセトニトリルと LiPO_2F_2 、酢酸および環状酸無水物を含有することが好ましい。 LiPO_2F_2 、酢酸及び環状酸無水物が耐還元性に作用して、アセトニトリルが還元分解してガスが発生することを抑制する。

【0378】

第42実施形態では、アセトニトリルと LiPO_2F_2 、酢酸および環状酸無水物を含有するパウチ型の非水系二次電池であることが好ましい。 LiPO_2F_2 、酢酸及び環状酸無水物により負極の表面にSEIが形成されて、高温においてアセトニトリルの還元が促進されることが抑制する。

【0379】

また、第42実施形態では、酢酸の含有量を、非水系電解液に対し0.1ppm以上5ppm以下とすることが好ましい。これにより、60℃での200時間貯蔵試験におけるガス発生量を、より効果的に、1mAhあたり0.008ml以下とすることができる。

【0380】

第42実施形態の非水系電解液は、アセトニトリルと、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ と、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ と、 LiPO_2F_2 と、酢酸と、含有することが好ましい。また、第42実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0381】

＜第43実施形態：非水系二次電池＞

第43実施形態では、第31実施形態から第42実施形態の非水系二次電池において、60℃での720時間満充電保存試験における抵抗増加率が400%以下であることが好ましい。

【0382】

第43実施形態は、アセトニトリルと、 LiPF_6 とを含む非水系電解液においては、高温で、アセトニトリルと LiPF_6 が反応して激しく分解し、内部抵抗の抵抗増加率が著しく上昇する問題に鑑みて発明に至った。

【0383】

第43実施形態は、アセトニトリルを含有する非水系二次電池を用いた寒冷地対応蓄電池に適している。第43実施形態によれば、高温加熱時における内部抵抗の増大を抑制できると共に、良好な低温特性を得ることができる。

【0384】

また、第43実施形態では、イミド塩を含有する電解液の溶媒にアセトニトリルを含み、添加剤に LiPO_2F_2 と環状酸無水物を含有する非水系二次電池を用いた寒冷地対応蓄電池であることが好ましい。これにより、高温加熱時における内部抵抗の増大を抑制できると共に、良好な低温特性を得ることができる。

【0385】

また、第43実施形態によれば、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することで、低温でのイオン伝導率の減少を抑制し、優れた低温特性が得られる。 LiPO_2F_2 と、環状酸無水物は、高温加熱時に内部抵抗が増大するのを抑制するのに寄与している。また、イミド塩は、低温特性の改善に寄与する。

【0386】

また、第43実施形態によれば、アセトニトリルと無水コハク酸、無水マレイン酸、及び無水フタル酸のうち少なくとも1種を含有する非水系電解液を用いることが好ましい。これにより、高温加熱時における内部抵抗の増大の抑制と、良好な低温特性とを両立することができる。

【0387】

第43実施形態の非水系電解液は、例えば、アセトニトリル、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、SAH、 LiPO_2F_2 、1-メチル-1H-ベ

10

20

30

40

50

ンゾトリアゾール (MBTA)、を含むことが好ましい。また、第43実施形態の非水系二次電池には、第1実施形態から第30実施形態のいずれかの非水系電解液を用いることが好ましい。このとき、負極、正極、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

【0388】

＜第44実施形態：セルパック＞

第44実施形態のセルパックは、第31実施形態から第43実施形態のいずれかに記載の非水系二次電池を備える。

【0389】

第31実施形態から第43実施形態のいずれかに記載の非水系二次電池の正極活物質層には、Feが含まれるリチウム含有化合物を含有する。また、負極活物質層には、黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBからなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有する。

【0390】

また、非水系電解液には、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネート含有し、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートが、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種である。

【0391】

また、第44実施形態では、非水系二次電池が4セル直列接続されたモジュールを1モジュール、あるいは2モジュール以上並列接続して構成され、または、前記非水系二次電池が2セル以上並列接続されたモジュールを4モジュール直列接続して構成されている。更に、1セルあたりの作動電圧範囲が1.8V-3.7Vの範囲内であり、且つ平均作動電圧が2.5V-3.5Vである。そして、モジュールには電池の充電状態や健康状態を診断するためのバッテリーマネジメントシステム(BMS)が搭載されている、ことを特徴とする。

【0392】

アセトニトリルを主溶媒とした電解液をリチウムイオン電池として用いる場合、黒鉛負極電位では還元分解が進行するため、0.4V(vs. Li/Li⁺)以上で吸蔵可能な負極が用いられてきたが、第44実施形態では、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートを含む電解液と、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄:LFP)正極/黒鉛負極を用いることによって、高温時のサイクル寿命を向上させることができる。LFPはコバルト酸リチウム(LiCoO₂:LCO)や三元系正極(Li(Ni/Co/Mn)O₂:NCM)等の正極材料と比べて高温特性が優れている。また、アセトニトリルを主溶媒とした電解液をリチウムイオン電池として用いる場合、黒鉛負極電位では還元分解が進行するため、0.4V(vs. Li/Li⁺)以上で吸蔵可能な負極が用いられている。そして、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートは黒鉛負極上で還元分解することで、高温耐久性に優れた被膜を形成する。

【0393】

第44実施形態では、1セルあたりの作動電圧範囲を、1.8V-3.7Vの範囲内とすることで、4直列で、既存の12V鉛蓄電池へ代用が可能となる。電装系の仕様は鉛蓄電池の作動電圧範囲を基準に定められているため、1セルあたりの作動電圧範囲を定めることは極めて重要である。そのため、電圧を適正に管理するためのBMSを搭載していることが好ましい。

【0394】

また、第44実施形態では、上記セルには、-30℃におけるイオン伝導度が3mS/cm以上である非水系電解液を含有することが好ましい。これにより、高温耐久性と低温性能を両立させることができる。

【0395】

第44実施形態のセルパックは、移動体用途や据置用途に適している。移動体用途としては、HEV、フォークリフト、ゴルフカート、eバイク、無人搬送車(AGV)、鉄道、

10

20

30

40

50

船舶等が該当する。また、据置用途としては、無停電電源装置（UPS）、非常用電源装置、電力貯蔵装置が該当する。

【0396】

＜第45実施形態：ハイブリッドシステム＞

第45実施形態のハイブリッドシステムは、第44実施形態に記載のセルパックと、リチウムイオン電池以外の二次電池から構成されるモジュールまたはセルパックと、を組み合わせることを特徴とする。

【0397】

本実施形態によれば、モジュールと第2の二次電池を並列接続して電源システムを構成し、車輛減速等の制動による充電時に、大電流を受け入れることができない電池に流れる電流を、大電流を受入可能なLIBで補うことにより、走行車輛の制動時におけるエネルギーを、回生エネルギーとして効率よく利用することができる。第2の二次電池としては、例えば、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、Ni-Cd電池、電気二重層キャパシタ（EDLC）、リチウムイオンキャパシタ（LIC）等が挙げられる。また、全固体電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオンやカルシウムイオン等の多価イオン電池、等の次世代電池や革新電池もあげられる。なお、本実施形態におけるリチウムイオン電池以外の二次電池はこれらに限定されるものではない。燃料電池や太陽電池等の発電型エネルギーデバイスと組合せた電源システムであってもよい。

【0398】

第45実施形態では、第44実施形態に記載のLIBモジュールと、鉛蓄電池以外の二次電池とを併用で組み合わせたハイブリッドシステムであることが好ましい。ここで、モジュールとはセルを複数個接続したものであり、セルパックはモジュールを複数個接続したものであるが、セルパックはモジュールを包含する用語である。従来のLIBは電解液に有機溶媒を使っていることにより、低温では電解液の粘度が増加し、内部抵抗が大きく上昇する。その結果、LIBは、鉛蓄電池に比べて低温での出力が低下する。一方で、鉛蓄電池は、25℃での出力は低く、-10℃での出力は優れる。

【0399】

そこで、第45実施形態では、第44実施形態に記載のLIBモジュールを鉛蓄電池以外の二次電池と並列接続して12Vの車輛用電源システムを構成し、車輛減速等の制動による充電時に、大電流を受入可能な第44実施形態に記載のLIBモジュールで補う。これにより、自動車等の走行車輛の制動時におけるエネルギーを、回生エネルギーとして効率よく利用することができる。

【0400】

また、第45実施形態では、LIBは正極活物質としてリン酸鉄リチウム（LiFePO₄）、負極活物質は黒鉛を用い、電解液は20℃におけるイオン伝導度が18mS/cm以上であることが好ましい。リン酸鉄リチウムは、NCMやLCOと比較して電子伝導性が低いため、充放電に課題が見られる。そのため、LIB以外の二次電池と併用した際のメリットが低下しやすい。そこで、イオン伝導度の高い電解液を用いることで、大電流の充放電を低温から常温まで幅広くカバーすることができ、寿命を長くすることが可能になる。

【0401】

＜第46実施形態：セルパック＞

第46実施形態のセルパックは、第31実施形態から第43実施形態のいずれかに記載の非水系二次電池を備える。

【0402】

第31実施形態から第43実施形態のいずれかに記載の非水系二次電池の正極活物質層には、Feが含まれるリチウム含有化合物を含有する。また、負極活物質層に黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBからなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有する。

【0403】

非水系電解液には、飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートを含むし、前記飽和第二級炭素を有さない環状カーボネートが、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種である。

【0404】

また、以下の式(2)及び式(3)に基づいて、前記非水系二次電池のセル数及びモジュール数を規定した前記セルパックを1個、或いは2個以上並列接続して構成され、または、前記非水系二次電池が2セル以上並列接続したモジュールが式(2)及び式(3)に基づいて接続されて前記セルパックを構成している。

式(2)

1モジュールあたりのセル直列接続数 X ： $X = 2, 4, 8, 16$

10

式(3)

セルパックあたりのモジュール直列接続数 Y ： $Y = 16 / X$

【0405】

そして、1セルあたりの作動電圧範囲が $1.8\text{V} - 3.7\text{V}$ の範囲内であり、且つ平均作動電圧が $2.5\text{V} - 3.5\text{V}$ であり、前記モジュールにはBMSが搭載されている、ことを特徴とする。ここで、平均作動電圧とは、電気容量に対して充電している電気を比率で表した百分率(State of charge: SOC)が50%のときの電圧である。

【0406】

LFP電極は、NCMやLCOと比較して電子伝導が乏しく、大電流の放出、受入れ性能が低い。一方で、車載用途では大電流が要求される電子機器が設置されているため、導入が難しいといった問題があったが、第46実施形態では、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートを含む電解液と、LFP正極/黒鉛負極を用いることによって、高温時のサイクル寿命を向上させることができる。LFPはNCM、LCOなどの正極材料と比べて高温特性が優れている。また、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートは黒鉛負極上で還元分解することで、高温耐久性に優れた被膜を形成する。

20

【0407】

本実施形態では、1セルあたりの作動電圧範囲が $1.8\text{V} - 3.7\text{V}$ の範囲内であり、且つ平均作動電圧が $2.5\text{V} - 3.5\text{V}$ であり、モジュールまたはシステムにBMSを搭載し直列接続されたモジュールを、1モジュールまたは1モジュール以上並列接続することで構成されるセルパックであることが好ましい。又は、第31実施形態から第43実施形態のいずれかに記載の非水系二次電池を、2セル以上並列接続したモジュールを14~16モジュール直列接続することで構成されるセルパックであることが好ましい。このように、1セルあたりの作動電圧範囲を $1.8\text{V} - 3.7\text{V}$ とすることで、16直列で48V電源規格LV148(2011年策定)に対応する電装機器に接続して使用することができる。

30

【0408】

また、第46実施形態では、セルには、溶媒にアセトニトリルを用いた電解液と、高空隙率のセパレータと、正極の活物質粒子にカーボンで表面コートされた部材と、導電助剤が5質量%以上含有した正極合剤層と、正極集電箔の表面にカーボンをコートした部材と、を用いることが好ましい。このように、イオン伝導部には、電解液に高いイオン伝導度であるアセトニトリルを添加し、空隙率の高い不織布を用い、電子移動部は、集電箔から粒子間までの導電経路を各部材で向上させることで、高い出力性能を達成することができる。

40

【0409】

第46実施形態のセルパックは、移動体用途や据置用途に適している。移動体用途としては、HEV、フォークリフト、ゴルフカート、e-バイク、無人搬送車(AGV)、鉄道、船舶等が該当する。また、据置用途としては、無停電電源装置(UPS)、非常用電源装置、電力貯蔵装置が該当する。

【0410】

50

＜第４７実施形態：ハイブリッドシステム＞

第４７実施形態のハイブリッドシステムは、第４６実施形態に記載のセルパックと、リチウムイオン電池以外の二次電池から構成されるモジュールまたはセルパックと、を組み合わせることを特徴とする。

【０４１１】

これにより、４８Ｖと１２Ｖの電源システムを併設するため、一方の電源システムがダウンしても、もう一方がそれを補うことができる。

【０４１２】

第４７実施形態では、第４２実施形態に記載のＬＩＢモジュールと、鉛蓄電池とを併用で組み合わせたシステムであることが好ましい。これにより、４８Ｖの電源システムは、ＬＩＢ、１２Ｖ電源システムは、ＬＩＢ以外とすることで、エネルギー密度とシステムコストのバランスが優れた電源システムとすることができる。

10

【０４１３】

また、第４７実施形態では、ＬＩＢは、正極活物質としてリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）、負極活物質は、黒鉛を用い、電解液は、 20°C におけるイオン伝導度が 15 mS/cm 以上であることが好ましい。リン酸鉄リチウムは、NCMやLCOと比較して電子伝導性が低いため、充放電に課題が見られ、鉛蓄電池と併用した際のメリットが低下する。そこで、イオン伝導度の高い電解液を用いることで、鉛蓄電池の常温付近での大電流の充放電をカバーでき、電池交換までの寿命を長くすることができる。

【０４１４】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

20

【実施例】

【０４１５】

本実施例及び本比較例の実施に当たり、アセトニトリルは、キシダ化学（株）製のリチウムバッテリーグレードを使用した。

【０４１６】

第１実施形態から第７実施形態の実施例について以下説明する。

【０４１７】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表１に示した。なお、表１において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「PC」はプロピレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 LiBOB 」はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、「 $(\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ 」はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、「 $(\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ 」はリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウム、をそれぞれ示す。

30

【０４１８】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて１Ｌとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒１Ｌに対するモル量である。

40

【０４１９】

【表 1】

	溶媒						リチウム塩			イミド塩		添加剤	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	PC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	LiBOB (mol/1L 溶媒)	種	含有量 (mol/1L 溶媒)	環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (質量%)
実施例1	40	0	0	35	17	8	0	0.25	0	LiN(SO ₂ F) ₂	1.75	SAH 0.2	0.1
実施例2	38	35	0	0	0	6	21	0.6	0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.3	MAH 0.15	0.5
実施例3	65	0	6	0	22	7	0	0.6	0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.5	0.05
比較例1	47	42	0	0	0	11	0	1.3	0.1	-	-	MAH 0.07	-
比較例2	20	0	0	42	21	17	0	1	0	-	-	-	0.0005

【0420】

[リチウム箔浸漬試験]

上記のように調製した各電解液5 mLに、5 mm×5 mmにカットした厚さ200 μmの金属リチウム箔を浸漬させ、60℃において1日(24時間)保存した。1日(24時間)保存した後に、各電解液に浸漬させた金属リチウム箔の状態を観察し、以下の基準で評価した。金属リチウム箔の変質が認められた場合を「×」(不良)、電解液が無色透明の

10

20

30

40

50

ままであり、かつ、金属リチウム箔の変質も認められなかった場合を「○」（良好）と判定した。

【0421】

〔実施例、比較例〕

実施例、比較例ともに、表1に示した組成で電解液を調製し、上記の方法で金属リチウム箔に浸漬して、60℃において1日（24時間）保存した。1日（24時間）保存した後、上記の基準に則って評価を行った。結果を表2に示す。

【0422】

【表2】

	リチウム箔浸漬 試験 (60℃、24時間)
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	○
比較例1	×
比較例2	×

10

20

【0423】

実施例1から実施例3においては、非水系電解液の変色や金属リチウム箔の変質が認められなかったのに対し、比較例1、2においては非水系電解液の変色や金属リチウム箔の変質が認められた。実施例1から実施例3においては、非水系電解液に非水系溶媒のアセトニトリルと、リチウム塩とが含有され、さらに LiPO_2F_2 と環状酸無水物とが含有されていることがわかった。一方、比較例では、 LiPO_2F_2 及び環状酸無水物のいずれかを含んでいなかった。これらの結果から、アセトニトリルを含む電解液において、 LiPO_2F_2 及び環状酸無水物が耐還元性に作用していることがわかった。すなわち、 LiPO_2F_2 及び環状酸無水物により金属リチウム箔の表面にSEIが形成されていることがわかった。これにより、 LiPO_2F_2 及び環状酸無水物が含まれる電解液が非水系二次電池に用いられる場合に、負極にSEIを形成することができることがわかった。このため、高温において電解液の還元が促進されることが抑制され、電解液が還元分解してガスが発生することを抑制できる。

30

【0424】

また、電解液に LiPO_2F_2 及び環状酸無水物が含まれると、負極に形成されるSEIは強化される。このため非水系溶媒としてアセトニトリルが含まれる際に、高温環境下においても負極のSEIが溶解することが抑えられ、これによりアセトニトリルの還元分解が抑制される。

40

【0425】

したがって、 LiPO_2F_2 の下限値としては、比較例2を含まないように、0.001質量%以上とし、また上限値としては実施例2に基づいて1質量%以下に設定した。また、環状酸無水物の下限値としては、0.01質量%以上とし、上限値は、実施例3に基づいて1質量%以下とした。 LiPO_2F_2 と環状酸無水物の含有量を調節することで、SEIがより強化される。

【0426】

また、実施例及び比較例の実験結果に基づいて、前記電解液に対し0.001～1質量%

50

の PO_2F_2 アニオンと、電解液に対し0.01～1質量%の環状酸無水物を添加し、環状酸無水物が、無水コハク酸(SAH)、無水マレイン酸(MAH)、及び無水フタル酸(PAH)のうち少なくとも1種を含むことが好ましいとした。

【0427】

これにより、SEIが適切に形成されることがわかった。さらに、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物の含有量を更に調節することで、SEIが更に強化される。

【0428】

また、実施例1の実験結果より、電解液にアセトニトリルを含み、環状酸無水物が、無水コハク酸であることが好ましいとした。

【0429】

第8実施形態から第9実施形態の実施例について以下説明する。

【0430】

[非水系二次電池の作製]

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $11\mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co}=1/1/1$ (元素比);密度 $4.70\text{g}/\text{cm}^3$)と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(密度 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$)及び数平均粒子径 48nm のアセチレンブラック粉末(密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF;密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$)とを、100:4.2:1.8:4.6の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(密度 $1.21\text{g}/\text{cm}^3$)を固形分68質量%となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 200mm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $11.5\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

【0431】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150\text{mm}\times150\text{mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で12h真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0432】

(1-2) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(密度 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$)及び数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(密度 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$)と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース(密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$)溶液(固形分濃度1.83質量%)と、ジエン系ゴム(ガラス転移温度: -5°C 、乾燥時の数平均粒子径: 120nm 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒:水、固形分濃度40質量%)とを、87.2:9.7:1.4:1.7の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分45質量%となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ 、幅 200mm の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $6.9\text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

【0433】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152\text{mm}\times152\text{mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で12h真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

10

20

30

40

50

【0434】

(1-3) 積層ラミネート型非水系二次電池の作製

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために80℃で5h真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池（パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。

【0435】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約10Ah、定格電圧値が4.2Vのものである。

10

【0436】

[積層ラミネート電池の評価]

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、(1-1)～(1-3)記載の方法で電池作製した後、上記(2-1)～(2-2)に記載の手順で評価を行い、最終的に、(2-3)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0437】

ここで、1Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。下記においては、4.2Vの満充電状態から定電流で2.7Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

20

【0438】

(2-1) 積層ラミネート電池の初回充放電処理

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を25℃に設定し、0.2Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行った後、4.2Vで1時間の定電圧充電を行った。その後、0.2Cに相当する定電流で2.7Vになるまで放電した。その後、露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

【0439】

(2-2) 積層ラミネート電池の85℃満充電保存試験

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を85℃の恒温槽に4時間保存した。その後、電池の周囲温度を25℃に戻した。

30

【0440】

(2-3) イオン伝導度測定

電解液を東陽テクニカ製の密閉セル（セルサイズ：24mmφ×0.35mm t）に入れて封入し、ホルダー（SH1-Z）にはめ込んで結線した。更に、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の採取から密閉セルへの充填、封入まではArグローブBOX内で行った。

40

【0441】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5mV、周波数を10kHzから1MHzまで振って測定した。恒温槽の温度は20℃と0℃にそれぞれ設定し、測定は温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

【0442】

得られたデータは、インピーダンスの実数成分（ Z' ）と虚数成分（ Z'' ）からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z''=0$ における Z' 値（R）を読み取って、以下の式によりLiイオン伝導度を求めた。

50

Li イオン伝導度 (mS/cm) $= d / (R \cdot S)$

ここで、 d は、電極間距離 (0.35 cm)、 S は、電極面積 (4.522 cm^2) である。

【0443】

イオン伝導度は、電解液の初期イオン伝導度と、 85°C 保存試験後に露点 -60°C 以下に制御されたグローブボックス内にて採取した電解液のイオン伝導度の双方を、夫々、 20°C と 0°C とで求めた。

【0444】

[実施例4]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が $45 : 35 : 16 : 4$ となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水コハク酸 (環状酸無水物) を電解液として最終的に 0.15 質量% となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は 30°C であった。その後、混合溶媒 1 L あたり 0.3 mol の $LiPF_6$ と 1.3 mol のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ($LiN(SO_2F)_2$)、 5000 ppm の $LiPO_2F_2$ を添加し、実施例4の電解液を得た。このとき、電解液は、 50°C 以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記 (1-1) ~ (1-3) に記載の方法で電池作製した後、上記 (2-1) ~ (2-2) に記載の手順で評価を行い、最終的に、(2-3) に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0445】

[実施例5]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が $45 : 35 : 16 : 4$ となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水コハク酸 (環状酸無水物) を電解液として最終的に 0.3 質量% となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は 30°C であった。その後、混合溶媒 1 L あたり 0.4 mol の $LiPF_6$ 、 0.7 mol のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ($LiN(SO_2F)_2$)、 5000 ppm の $LiPO_2F_2$ を添加し、実施例5の電解液を得た。このとき、電解液は、 50°C 以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記 (1-1) ~ (1-3) に記載の方法で電池作製した後、上記 (2-1) ~ (2-2) に記載の手順で評価を行い、最終的に、(2-3) に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0446】

[実施例6]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が $35 : 40 : 21 : 4$ となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水マレイン酸 (環状酸無水物) を電解液として最終的に 0.15 質量% となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は 31°C であった。その後、混合溶媒 1 L あたり 1.0 mol の $LiPF_6$ 、 0.2 mol のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ($LiN(SO_2F)_2$)、 10000 ppm の $LiPO_2F_2$ を添加し、実施例6の電解液を得た。このとき、電解液は、 50°C 以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記 (1-1) ~ (1-3) に記載の方法で電池作製した後、上記 (2-1) ~ (2-2) に記載の手順で評価を行い、最終的に、(2-3) に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0447】

[実施例7]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジメチルカーボネート (DMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が $65 : 6 : 22 : 7$

10

20

30

40

50

となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水フタル酸（環状酸無水物）を電解液として最終的に0.5質量%となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は29℃であった。その後、混合溶媒1Lあたり0.6molの LiPF_6 と0.6molのリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）、500ppmの LiPO_2F_2 を添加し、実施例7の電解液を得た。このとき、電解液は、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（1-1）～（1-3）に記載の方法で電池作製した後、上記（2-1）～（2-2）に記載の手順で評価を行い、最終的に、（2-3）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0448】

10

〔実施例8〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が45：15：7：30：3となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水コハク酸（環状酸無水物）を電解液として最終的に0.2質量%となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は31℃であった。その後、混合溶媒1Lあたり0.6molの LiPF_6 、0.2molのリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）、100ppmの LiPO_2F_2 を添加し、実施例8の電解液を得た。このとき、電解液の温度は42℃であり、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（1-1）～（1-3）に記載の方法で電池作製した後、上記（2-1）～（2-2）に記載の手順で評価を行い、最終的に、（2-3）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

20

【0449】

〔比較例3〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が45：35：16：4となるよう混合し混合溶媒を得た。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。次に、この混合溶媒1Lあたり1.3molの LiPF_6 を容器に入れ、その上から混合溶媒を流し込むとともに、無水コハク酸（環状酸無水物）を0.05質量%溶解させ、比較例3の電解液を得た。このとき、電解液の温度は63℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（1-1）～（1-3）に記載の方法で電池作製した後、上記（2-1）～（2-2）に記載の手順で評価を行い、最終的に、（2-3）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

30

【0450】

〔比較例4〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が47：42：11となるよう混合し混合溶媒を得た。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。次に、この混合溶媒1Lあたり2.0molの LiPF_6 を容器に入れ、その上から混合溶媒を流し込み、比較例4の電解液を得た。このとき、電解液の温度は68℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（1-1）～（1-3）に記載の方法で電池作製した後、上記（2-1）～（2-2）に記載の手順で評価を行い、最終的に、（2-3）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

40

【0451】

〔比較例5〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が43：34：18：

50

5となるよう混合し混合溶媒を得た。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。次に、この混合溶媒1Lあたり0.2molの LiPF_6 、1.0molのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)を容器に入れ、その上から混合溶媒を流し込み、比較例5の電解液を得た。このとき、電解液の温度は68℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。なお、比較例2では、環状酸無水物を添加していない。この電解液について上記(1-1)～(1-3)に記載の方法で電池作製した後、上記(2-1)～(2-2)に記載の手順で評価を行い、最終的に、(2-3)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0452】

以下に実施例4から実施例8、及び比較例3から比較例5の各非水系電解液の構成成分を示す。

【0453】

10

20

30

40

50

【表 3】

	溶媒						リチウム塩			添加剤		熱履歴
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)	
								種	含有量 (mol/L 溶媒)			
実施例4	45	0	35	0	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	SAH 0.15	5000	≤50℃
実施例5	45	0	35	0	16	4	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.7	SAH 0.3	5000	≤50℃
実施例6	35	0	40	0	21	4	1.0	LiN(SO ₂ F) ₂	0.2	MAH 0.15	1000	≤50℃
実施例7	65	0	0	6	22	7	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.5	500	≤50℃
実施例8	45	0	15	7	30	3	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.2	SAH 0.2	100	≤50℃
比較例3	45	0	35	0	16	4	1.3	—	—	SAH 0.05	—	>60℃
比較例4	47	42	0	0	0	11	2.0	—	—	—	—	>60℃
比較例5	43	34	0	0	18	5	0.2	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1	—	—	>60℃

【0454】

また、以下の表4では、実施例4から実施例8、及び比較例3から比較例5の、イオン伝導度を示す。

【0455】

10

20

30

40

50

【表 4】

	初期イオン伝導度 [mS/cm]		85℃保存試験後 イオン伝導度 [mS/cm]	
	20℃	0℃	20℃	0℃
実施例4	21.4	16.0	20.1	14.7
実施例5	19.5	15.5	18.2	14.4
実施例6	19.0	15.5	17.9	14.0
実施例7	20.1	15.0	19.0	13.8
実施例8	19.7	15.3	18.0	14.2
比較例3	19.5	14.5	18.2	9.8
比較例4	17.8	14.8	16.3	9.4
比較例5	17.9	12.6	16.1	8.9

10

20

【0456】

上記の表4に示すように、実施例4から実施例8、及び比較例3から比較例4の初期イオン伝導度は、20℃から0℃に温度変化しても、変化量は大きく、実施例4から実施例8からは0℃でのイオン伝導度が約15 mS/cm以上、比較例3から比較例5は、0℃でのイオン伝導度が約10 mS/cm以上であることがわかった。

【0457】

一方、85℃での4時間保存試験後におけるイオン伝導度では、実施例4から実施例8と、比較例3から比較例5の間に、大きな差が見られた。すなわち、実施例では、85℃での4時間保存試験後における0℃のイオン伝導度は、10 mS/cm以上であった。一方、比較例では、85℃での4時間保存試験後における0℃のイオン伝導度は、10 mS/cmを下回った。実施例では、85℃での4時間保存試験後における0℃のイオン伝導度を、好ましくは、12 mS/cm以上とすることができる。

30

【0458】

表3に示すように、実施例4から実施例8に示す非水系電解液は、アセトニトリルと、リチウム塩と、環状酸無水物とLiPF₆を含有し、かつ、50℃以下の熱履歴で生成されている。

【0459】

実施例及び比較例の実験結果により、アセトニトリルと環状酸無水物を入れてからLiPF₆を投入して得られる電解液であることが好ましいとした。これにより、LiPF₆投入時の急激な温度上昇を抑えられると共に、環状酸無水物が犠牲的に反応することで、内部抵抗の増加要因となるHFの発生を抑制することができる。

40

【0460】

また、実施例より、LiPF₆投入時の温度上昇を50℃以下に抑えることが好ましいとした。これにより、60℃以上で生じるLiPF₆の熱分解を抑えることができる。

【0461】

第10実施形態から第14実施形態の実施例について以下説明する。

〔非水系電解液の低温特性評価〕

50

(1-1) 交流インピーダンス測定

調製した電解液を東陽テクニカ製密閉セル（セルサイズ：24 mm ϕ \times 0.35 mm t）に入れて封入し、ホルダー（SH1-Z）にはめ込んで結線、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の投入から密閉セルへの充填、封入までは露点-60℃以下に制御されたアルゴングローブボックス内で行った。

【0462】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5 mV、周波数を10 kHzから1 MHzまで振って測定した。温度は-30℃、-10℃、0℃、20℃の4点で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

10

【0463】

(1-2) イオン伝導度

得られたデータはインピーダンスの実数成分（ Z' ）と虚数成分（ Z'' ）からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z'' = 0$ における Z' 値（ R ）を読み取って、以下の式により Li イオン伝導度を求めた。

Li イオン伝導度（ mS/cm ） $= d / (R \cdot S)$

ここで、 d は電極間距離（0.35 cm）、 S は電極面積（4.522 cm^2 ）である。

【0464】

[実施例9]

20

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が50：28.5：20：1.5となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を0.4質量%溶解させた。さらにこの混合液1 Lあたり0.4 molとなるよう $LiPF_6$ と0.9 molのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $LiN(SO_2F)_2$ ）を添加するとともに、 $LiPO_2F_2$ を50 ppm、溶解させ、実施例9の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)～(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0465】

[実施例10]

30

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が60：21：15：2となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を0.14質量%溶解させた。さらにこの混合液1 Lあたり0.6 molとなるよう $LiPF_6$ と0.6 molのリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $LiN(SO_2CF_3)_2$ ）を添加するとともに、 $LiPO_2F_2$ を500 ppm、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール（MBTA）を0.5量%溶解させ、実施例10の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)～(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0466】

40

[実施例11]

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が40：10：20：28：2となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を0.2質量%溶解させた。さらにこの混合液1 Lあたり0.3 molとなるよう $LiPF_6$ と1.0 molのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $LiN(SO_2F)_2$ ）を添加するとともに、 $LiPO_2F_2$ を2000 ppm、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール（MBTA）を0.15量%溶解させ、実施例11の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)～(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した

50

。

【0467】

〔比較例6〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が8：53：31：8となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を0.4質量％溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり1.4molのLiPF₆を添加するとともに、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール（MBTA）を0.01質量％溶解させ、比較例6の電解液を得た。比較例6では、LiPO₂F₂を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)～(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

10

【0468】

以下に実施例9から実施例11、及び比較例6の各非水系電解液の構成成分を示す。

【0469】

20

30

40

50

【表 5】

	溶媒						リチウム塩			添加剤			鎖状カーボネート /AcN (モル比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)	含窒素化合物 (質量%)	
								種	含有量 (mol/1L 溶媒)				
実施例9	50	28.5	0	0	20	1.5	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.4	50	-	0.25
実施例10	60	21	0	0	17	2	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	SAH 0.14	500	MBTA 0.5	0.15
実施例11	40	0	10	20	28	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2	2000	MBTA 0.15	0.44
比較例6	8	53	0	0	31	8	1.4	-	-	SAH 0.4	-	MBTA 0.01	2.87

【0470】

また、以下の表 6 では、実施例 9 から実施例 11、及び比較例 6 の、イオン伝導度を示す。

【0471】

10

20

30

40

50

【表 6】

	イオン伝導度[mS/cm]			
	20℃	0℃	-10℃	-30℃
実施例9	21.9	15.5	12.5	7.1
実施例10	11.8	8.7	7.2	3.1
実施例11	20.6	14.8	11.9	6.5
比較例6	12.6	7.8	4.3	1.3

10

【0472】

上記の表 6 に示すように、実施例 9 から実施例 11 では、 -10°C でのイオン伝導度が 7 mS/cm 以上であることがわかった。また、実施例 9 から実施例 11 では、 -30°C でのイオン伝導度が、 3 mS/cm 以上であることがわかった。一方、比較例 6 では、 -10°C でのイオン伝導度が 5 mS/cm 以下であり、 -30°C でのイオン電導度が 2 mS/cm 以下であることが分かった。

20

【0473】

この実験により、非水系電解液において、Li 塩に LiPF_6 およびリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) やリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) といったイミド塩を含み、溶媒としてアセトニトリルを含み、添加剤に環状酸無水物と LiPO_2F_2 を含むことが好ましいとした。また、鎖状カーボネートのアセトニトリルに対する比率が 0.15% 以上 2% 以下の場合が好ましいとした。これにより低温でも高いイオン伝導度を保つことができる。

【0474】

また、実施例及び比較例の実験結果により、上記非水系電解液において、添加剤の合計質量 5% 未満であることが好ましいとした。ここで、添加剤とは、VC、MAH、SAH、PAH、ES など保護被膜形成剤として一般的に用いられているものである。これにより、界面(被膜)抵抗が低く抑えられたことで、低温時のサイクル劣化を抑制することができる。

30

【0475】

また、実施例 9 から実施例 11 の実験結果により、上記非水系電解液において、 LiPO_2F_2 が $0.005\sim 1$ 質量%、ビニレンカーボネートの量が 4% 以下であることが好ましいとした。所定範囲量の LiPO_2F_2 量とビニレンカーボネート量とすることで高温耐久性に優れ、低温性能に優れた二次電池を提供することができる。

【0476】

第 15 実施形態から第 20 実施形態の実施例について以下説明する。

40

【0477】

[非水系二次電池の作製]

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $11\mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 ($\text{Ni/Mn/Co}=1/1/1$ (元素比) ; 密度 4.70 g/cm^3) と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 2.26 g/cm^3) 及び数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック粉末 (密度 1.95 g/cm^3) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF ; 密度 1.75 g/cm^3) とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。

50

【0478】

得られた正極合剤に溶剤として、N-メチル-2-ピロリドンを固形分68質量%となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。

【0479】

正極集電体となる厚さ20 μ m、幅200mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が24.0mg/cm²になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が2.90g/cm³になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

【0480】

(1-2) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径12.7 μ mのグラファイト炭素粉末(密度2.23g/cm³)及び数平均粒子径6.5 μ mのグラファイト炭素粉末(密度2.27g/cm³)と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース(密度1.60g/cm³)溶液(固形分濃度1.83質量%)と、ジエン系ゴム(ガラス転移温度:-5℃、乾燥時の数平均粒子径:120nm、密度1.00g/cm³、分散媒:水、固形分濃度40質量%)とを、87.2:9.7:1.4:1.7の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。

【0481】

得られた負極合剤に溶剤として水を固形分45質量%となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。

【0482】

負極集電体となる厚さ10 μ m、幅200mmの銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを目付量が10.6mg/cm²になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が1.50g/cm³になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

【0483】

(1-3) コイン型非水系二次電池の作製

CR2032タイプの電池ケース(SUS304/A1クラッド)にポリプロピレン製ガasketをセットし、その中央に上述のようにして得られた正極を直径16mmの円盤状に打ち抜いたものを、正極活物質層を上向きにしてセットした。その上からガラス繊維濾紙(アドバンテック社製ガラス繊維濾紙GA-100)を直径16mmの円盤状に打ち抜いたものをセットして、電解液を150 μ L注入した後、上述のようにして得られた負極を直径16mmの円盤状に打ち抜いたものを、負極活物質層を下向きにしてセットした。さらにスペーサーとスプリングをセットした後に電池キャップをはめ込み、カシメ機でかしめた。あふれた電解液はウエスできれいにふきとった。25℃で24時間保持し、積層体に電解液を十分馴染ませてコイン型非水系二次電池を得た。

【0484】

[コイン型非水系二次電池の高温特性評価]

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記(2-1)の手順に従って初回充電処理を行った。次に(2-2)の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子(株)製の充放電装置ACD-01(商品名)及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S(商品名)を用いて行った。

【0485】

ここで、1Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。4.2Vの満充電状態から定電流で3.0Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0486】

(2-1) コイン型非水系二次電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を25℃に設定し、0.1Cに相当する0.6mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計15時間充電を行った。その後、0.3Cに相当する1.8mAの定電流で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を充電容量

10

20

30

40

50

で割ることによって、初回効率を算出した。

【0487】

(2-2) コイン型非水系二次電池の60℃満充電保存試験

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cに相当する6mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を60℃の恒温槽に720時間保存した。その後、電池の周囲温度を25℃に戻した。

【0488】

(2-3) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製周波数応答アナライザ1400(商品名)とソーラトロン社製ポテンショースタット1470E(商品名)を用いた。1000kHz~0.01Hzに周波数を変えつつ交流信号を付与し、電圧・電流の応答信号からインピーダンスを測定し、1kHzにおける交流インピーダンス値を求めた。印可する交流電圧の振幅は±5mVとした。また、交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は25℃とした。

【0489】

測定する非水系二次電池としては、上記(2-2)に記載の方法によって60℃満充電保存試験を行う前、60℃満充電保存試験を行った後のコイン型非水系二次電池を用いた。

【0490】

また、これらの結果から下記の抵抗増加率の値を算出した。

抵抗増加率 = (60℃満充電保存試験後の抵抗値 / 60℃満充電保存試験前の抵抗値) × 100 [%]

【0491】

[非水系電解液の低温特性評価]

(3-1) セル組み立て、及び交流インピーダンス測定

上記の調製した電解液を東陽テクニカ製密閉セル(セルサイズ: 24mmφ×0.35mm t)に入れて封入し、ホルダー(SH1-Z)にはめ込んで結線、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の採取から密閉セルへの充填、封入まではArグローブBOX内で行った。

【0492】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5mV、周波数を10kHzから1MHzまで振って測定した。温度は-30℃、-10℃、0℃、20℃の4点で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

【0493】

(3-2) イオン伝導度

得られたデータはインピーダンスの実数成分(Z')と虚数成分(Z'')からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z'' = 0$ における Z' 値(R)を読み取って、以下の式によりLiイオン伝導度を求めた。

$\text{Liイオン伝導度 (mS/cm)} = d / (R \cdot S)$

ここで、 d は電極間距離(0.35cm)、 S は電極面積(4.522cm²)である。

【0494】

[実施例12]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(ACN)とジエチルカーボネート(DEC)と、エチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が50:35:10:5となるよう混合した。更に、無水マレイン酸(MAH)を0.2質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり0.3molのLiPF₆と1.7molのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)を添加するとともに、LiPO₂F₂を0.8質量%(8000ppm)溶解させ、実施例15の電解液を得た。得られた電

10

20

30

40

50

解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（１－１）～（１－３）に記載の方法で電池作製した後、上記（２－１）～（２－３）に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、（３－１）～（３－２）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【０４９５】

〔実施例１３〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジメチルカーボネート（DMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が６５：６：２２：７となるよう混合した。更に、無水フタル酸（PAH）を０．５質量％溶解させた。さらにこの混合液１Ｌあたり０．５ｍｏｌの LiPF_6 と０．７ｍｏｌのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を０．１質量％（１０００ppm）を溶解させ、実施例１３の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（１－１）～（１－３）に記載の方法で電池作製した後、上記（２－１）～（２－３）に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、（３－１）～（３－２）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【０４９６】

〔実施例１４〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が４０：１０：１９：２９：２となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を０．２質量％溶解させた。さらにこの混合液１Ｌあたり０．４ｍｏｌの LiPF_6 と０．８ｍｏｌのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を０．１質量％（１０００ppm）を溶解させ、実施例１４の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（１－１）～（１－３）に記載の方法で電池作製した後、上記（２－１）～（２－３）に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、（３－１）～（３－２）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【０４９７】

〔実施例１５〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が４５：３５：１６：４となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を０．１５質量％溶解させた。さらにこの混合液１Ｌあたり０．３ｍｏｌの LiPF_6 と１．３ｍｏｌのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を０．１質量％（１０００ppm）溶解させ、実施例１５の電解液とした。この電解液について上記（１－１）～（１－３）に記載の方法で電池作製した後、上記（２－１）～（２－３）に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、（３－１）～（３－２）に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【０４９８】

〔実施例１６〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が５０：３５：１０：５となるよう混合した。更に、無水マレイン酸（MAH）を０．２質量％溶解させた。さらにこの混合液１Ｌあたり０．３ｍｏｌの LiPF_6 と１．０ｍｏｌのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を０．５質量％（５０００ppm）溶解させ、実施例１６の電解液とした。この電解液について上記（１－１）～（１－３）に記載の方法で電池作製した後、上記（２－１）～（

10

20

30

40

50

2-3)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、(3-1)～(3-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0499】

[比較例7]

不活性雰囲気下、1アセトニトリル(AcN)とジメチルカーボネート(DMC)とエチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が46:26:26:2となるよう混合した。さらにこの混合液1Lあたり1.0molのLiPF₆を添加し、比較例7の電解液を得た。比較例7では、LiPO₂F₂、及び環状酸無水物をいずれも添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)～(1-3)に記載の方法で電池作製した後、上記(2-1)～(2-3)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、(3-1)～(3-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

10

【0500】

[比較例8]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とジエチルカーボネート(DEC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が47:42:11となるよう混合した。更に、無水マレイン酸(MAH)を0.05質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり1.3molのLiPF₆と1.0molのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiN(SO₂CF₃)₂)を添加し、比較例8の電解液を得た。比較例8では、LiPO₂F₂を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)～(1-3)に記載の方法で電池作製した後、上記(2-1)～(2-3)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、(3-1)～(3-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

20

【0501】

[比較例9]

不活性雰囲気下、1Lのアセトニトリル(AcN)に対して4.2molのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)を溶解させて、比較例9の電解液を得た。比較例9では、LiPF₆、LiPO₂F₂、及び環状酸無水物をいずれも添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)～(1-3)に記載の方法で電池作製した後、上記(2-1)～(2-3)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行い、(3-1)～(3-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

30

【0502】

以下に実施例12から実施例16、及び比較例7から比較例9の各非水系電解液の構成成分を示す。

【0503】

40

50

【表 7】

	溶媒						リチウム塩			添加剤		LiPF ₆ /AcN (モル比)	鎖状カーボネート /AcN (モル比)	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)			
								種	含有量 (mol/1L 溶媒)					
実施例12	50	35	0	0	10	5	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		1.7	MAH 0.2	8000	0.03	0.30
実施例13	65	0	6	0	22	7	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂		0.7	PAH 0.5	1000	0.04	0.06
実施例14	40	0	10	19	29	2	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂		0.8	SAH 0.2	1000	0.05	0.40
実施例15	45	0	0	35	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		1.3	SAH 0.15	1000	0.03	0.40
実施例16	50	35	0	0	10	5	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		1.0	MAH 0.2	5000	0.03	0.30
比較例7	46	0	26	0	26	2	1.0	—	—	—	—	—	0.11	0.35
比較例8	47	42	0	0	0	11	1.3	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂		1.0	MAH 0.05	—	0.15	0.39
比較例9	100	0	0	0	0	0	0	LiN(SO ₂ F) ₂		4.2	—	—	0.00	0.00

また、以下の表 8 では、実施例 1 2 から実施例 1 6、及び比較例 7 から比較例 9 の、満充電保存試験における抵抗増加率を示す。

【0505】

【表 8】

	1kHzにおける交流インピーダンス値[Ω]		抵抗増加率[%]	判定
	保存試験前	保存試験後		
実施例12	3.1	6.3	203	○
実施例13	3.0	7.2	240	○
実施例14	2.7	6.1	226	○
実施例15	2.5	5.7	228	○
実施例16	3.1	6.3	203	○
比較例7	3.0	16.9	563	×
比較例8	3.0	15.2	507	×
比較例9	3.9	20.1	515	×

10

20

【0506】

また、以下の表 9 には、実施例 1 2 から実施例 1 6、及び比較例 7 から比較例 9 の、イオン伝導度を示す。

【0507】

【表 9】

	イオン伝導度[mS/cm]			
	20℃	0℃	-10℃	-30℃
実施例12	19.0	15.5	12.5	6.6
実施例13	20.0	15.5	12.0	6.2
実施例14	20.1	15.7	12.2	6.5
実施例15	21.0	16.0	13.5	7.1
実施例16	19.0	15.5	12.5	6.6
比較例7	17.5	12.0	5.7	1.6
比較例8	20.5	15	8.2	2.9
比較例9	19.6	12.9	6.2	2.0

30

40

【0508】

50

上記の表 8 に示すように、実施例 12 から実施例 16 では、いずれも抵抗増加率が 400 % を下回っていることがわかった。また、実施例 12 から実施例 16 では、いずれも抵抗増加率が 300 % 及び、250 % を下回っていることがわかった。

【0509】

また、上記の表 9 に示すように、実施例 12 から実施例 16 では、 -10°C でのイオン伝導度が $10\text{ mS}/\text{cm}$ 以上であることがわかった。また、実施例 12 から実施例 16 では、 -10°C でのイオン伝導度が、 $12\text{ mS}/\text{cm}$ 以上であることがわかった。また、実施例 12、実施例 15 及び実施例 16 では、 -10°C でのイオン伝導度が、 $12.5\text{ mS}/\text{cm}$ 以上であることがわかった。

【0510】

また、上記の表 9 に示すように、実施例 12 から実施例 16 では、 -30°C でのイオン伝導度が、 $5\text{ mS}/\text{cm}$ 以上であることがわかった。また、実施例 12 から実施例 16 では、 -30°C でのイオン伝導度が、 $6\text{ mS}/\text{cm}$ 以上であることがわかった。また、実施例 12 及び実施例 14 から実施例 16 では、 -30°C でのイオン伝導度が、 $6.5\text{ mS}/\text{cm}$ 以上であることがわかった。

【0511】

以上により、 LiPF_6 アセトニトリル電解液に LiPO_2F_2 と環状酸無水物とイミド塩を添加することが好ましいとわかった。これにより、高温加熱時の抵抗増加抑制と低温特性を両立することができる。

【0512】

また、実施例及び比較例の実験結果により、 LiPF_6 系アセトニトリル電解液に対し 0.005～1 質量%の LiPO_2F_2 と、0.01～1 質量%の環状酸無水物と、 $\text{LiPF}_6 \leq$ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を添加することが好ましいとわかった。これにより、 LiPO_2F_2 とイミド塩が正極被膜を強化し、高温加熱時の抵抗増加を抑制することができる。イミド塩自体は優れた低温特性を発揮する。

【0513】

また、実施例 13 から実施例 16 より、アセトニトリル電解液に対し 0.005～1 質量%の LiPO_2F_2 と、電解液に対し 0.01～1 質量%の環状酸無水物を添加し、イミド塩の含有量が非水系溶媒 1 L に対して 0.5～3 mol であることとした。これにより、 LiPO_2F_2 とイミド塩が正極被膜を強化し、高温加熱時の抵抗増加を抑制することができる。イミド塩により優れた低温特性を発揮することができる。

【0514】

第 21 実施形態から第 23 実施形態の実施例について以下説明する。

〔電解液の加熱 NMR 測定〕

アルゴンボックス内で、実施例及び比較例の電解液を NMR チューブ内管（直径 3 mm）に採取し、蓋をした後、パラフィルムを用いて封をした。アルゴンボックスから NMR チューブ内管を取り出し、 $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ を添加した $\text{DMSO}-d_6$ 溶液の入った外管に挿し込み、二重管法による NMR 測定を行った。NMR 測定装置は、JEOL RESONANCE 社製 ECS400 を用いた。測定条件は、パルス幅 45°C 、積算回数 256 回、昇温時の待ち時間は 25°C が 5 秒、 60°C が 7 秒、 85°C が 10 秒で行った。試験結果を表 11 に示す。

【0515】

〔実施例 17〕

下記の表 10 に示す各種溶媒及び添加剤を所定量混ぜることで電解液を調製した。すなわち、アセトニトリル (ACN) と、ジエチルカーボネート (DEC) と、エチレンカーボネート (EC) と、ビニレンカーボネート (VC) と、の体積比が 47 : 19 : 30 : 4 となるように加えて混合した。更に、無水マレイン酸 (MAH) を 0.2 質量% 添加した。さらにこの混合液における非水系溶媒 1 L あたり LiPF_6 を 0.5 mol、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) を、0.6 mol、 LiPO_2F_2 を 50 ppm 添加し、実施例 17 の電解液を得た。この電解液に

10

20

30

40

50

ついて上記加熱NMR測定を実施した。

【0516】

〔実施例18〕

下記の表10に示す各種溶媒及び添加剤を所定量混ぜることで電解液を調製した。すなわち、アセトニトリル (AcN) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) と、エチレンカーボネート (EC) と、ビニレンカーボネート (VC) と、の体積比が35 : 19 : 15 : 28 : 3となるように加えて混合した。更に、無水コハク酸 (SAH) を0.2質量%添加した。さらにこの混合液における非水系溶媒1LあたりLiPF₆を0.5mol、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)を、0.8mol、LiPO₂F₂を100ppm添加し、実施例18の電解液を得た。この電解液について上記加熱NMR測定を実施した。

10

【0517】

〔比較例10〕

下記の表10に示す各種溶媒及び添加剤を所定量混ぜることで電解液を調製した。すなわち、アセトニトリル (AcN) と、ビニレンカーボネート (VC) と、プロピレンカーボネート (PC) と、の体積比が60 : 10 : 30となるように加えて混合した。さらにこの混合液における非水系溶媒1LあたりLiPF₆を1.0mol添加し、比較例10の電解液を得た。この電解液について上記加熱NMR測定を実施した。

【0518】

〔比較例11〕

下記の表11に示す各種溶媒及び添加剤を所定量混ぜることで電解液を調製した。すなわち、アセトニトリル (AcN) と、ビニレンカーボネート (VC) と、プロピレンカーボネート (PC) と、の体積比が46 : 4 : 50となるように加えて混合した。さらにこの混合液における非水系溶媒1LあたりLiPF₆を1.0mol添加し、比較例11の電解液を得た。この電解液について上記加熱NMR測定を実施した。

20

【0519】

〔比較例12〕

下記の表10に示す各種溶媒及び添加剤を所定量混ぜることで電解液を調製した。すなわち、アセトニトリル (AcN) と、エチレンカーボネート (EC) と、ビニレンカーボネート (VC) と、プロピレンカーボネート (PC) と、の体積比が38 : 30 : 2 : 30となるように加えて混合した。さらにこの混合液における非水系溶媒1LあたりLiPF₆を1.0mol添加し、比較例12の電解液を得た。この電解液について上記加熱NMR測定を実施した。

30

【0520】

40

50

【表10】

	溶媒							リチウム塩			添加剤	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	PC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)
									種	含有量 (mol/1L 溶媒)		
実施例17	47	19	0	0	30	4	0	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	MAH 0.2	50
実施例18	35	0	19	15	28	3	0	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.8	SAH 0.2	100
比較例10	60	0	0	0	0	10	30	1	-	-	-	-
比較例11	46	0	0	0	0	4	50	1	-	-	-	-
比較例12	38	0	0	0	30	2	30	1	-	-	-	-

実験では、実施例 17 から実施例 18、及び比較例 10 から比較例 12 に対し、25℃、60℃、及び 85℃での HF 発生量を測定した。その実験結果については上記の表 11 に示される。

【0522】

【表 11】

	HF発生量(ppm)		
	25℃	60℃	85℃
実施例17	21	36	61
実施例18	22	35	60
比較例10	28	216	360
比較例11	24	235	352
比較例12	25	182	298

10

20

【0523】

表 11 に示すように、実施例は、比較例よりも HF 発生量が十分に小さくなることがわかった。

【0524】

この実験結果により、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物を含有する LiPF_6 系アセトニトリル電解液をカーボネート溶媒で希釈することが好ましいとわかった。これにより、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物が負極 SEI を強化し、50～60℃での HF 発生量を減らすことができる。

【0525】

また、実施例及び比較例の実験結果により、 LiPF_6 系アセトニトリル電解液が飽和第三級炭素を持たない非水系溶媒で希釈されていることが好ましいとした。飽和第三級炭素を持つカーボネート（例えばプロピレンカーボネート）はプロトンが抜けやすいため 50～60℃での HF 発生を促進する傾向にあるが、第三級炭素を持たない非水系溶媒で希釈すると HF 発生を抑制することができる。

30

【0526】

第 23 実施形態について以下説明する。

【0527】

〔非水系二次電池の作製〕

〔正極の作製〕

正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを、100 : 3.5 : 3 の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤として N-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ 15 μm のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約 95.0 g/m^2 になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が 2.74 g/cm^3 になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。

40

【0528】

50

次に、この正極を、正極合剤層の面積が $30\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0529】

〔負極の作製〕

負極活物質である黒鉛と、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンラテックスとを、 $100:1.1:1.5$ の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に、目付量が約 61.0 g/m^2 になるように調節しながら一定厚みで塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が 1.20 g/cm^3 になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

10

【0530】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が $32\text{ mm} \times 52\text{ mm}$ で、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0531】

〔単層ラミネート電池の組み立て〕

20

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ（厚み $21\text{ }\mu\text{m}$ ）を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体を、 $90\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で5時間真空乾燥を行った。続いて、下記に示す各電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型（パウチ型）非水系二次電池（以下、単に「単層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。この単層ラミネート電池は、設計容量値が 23 mAh 、定格電圧値が 4.2 V のものである。

【0532】

〔単層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記（1-1）の手順に従って初回充電処理を行った。次に（1-2）の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-01（商品名）及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S（商品名）を用いて行った。

30

【0533】

ここで、 1 C とは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。 4.2 V の満充電状態から定電流で 2.5 V まで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0534】

（1-1）単層ラミネート電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を 25°C に設定し、 0.1 C に相当する 2.3 mA の定電流で充電して 4.2 V に到達した後、 4.2 V の定電圧で合計1.5時間充電を行った。その後、 0.3 C に相当する 6.9 mA の定電流で 2.5 V まで放電した。このときの放電容量を充電容量で割ることによって、初回効率を算出した。

40

【0535】

（1-2）単層ラミネート電池の -10°C 充放電サイクル試験

上記（1-1）に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、サイクル試験を実施した。なお、サイクル試験は電池の周囲温度を -10°C に設定した3時間後に開始した。まず、 0.2 C に相当する 4.6 mA の定電流で充電して 4.2 V に到達した後、 4.2 V の定電圧で合計3時間充電を行った。その後、 4.6 mA の定電流で 2.5 V まで放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、20サイクルの充

50

放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの20サイクル目の放電容量を容量維持率とした。

【0536】

[非水系電解液の低温特性評価]

(2-1) 交流インピーダンス測定

上記の調製した電解液を東陽テクニカ製密閉セル(セルサイズ: 24 mm ϕ \times 0.35 mm t)に入れて封入し、ホルダー(SH1-Z)にはめ込んで結線、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の採取から密閉セルへの充填、封入までは露点-60℃以下に制御されたアルゴングローブボックス内で行った。

【0537】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5 mV、周波数を10 kHzから1 MHzまで振って測定した。温度は-30℃、-10℃、0℃、20℃の4点で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

【0538】

(2-2) イオン伝導度

得られたデータはインピーダンスの実数成分(Z')と虚数成分(Z'')からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z'' = 0$ における Z' 値(R)を読み取って、以下の式により Li イオン伝導度を求めた。

Li イオン伝導度 (mS/cm) = $d / (R \cdot S)$

ここで、 d は電極間距離(0.35 cm)、 S は電極面積(4.522 cm²)である。

【0539】

[実施例19]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とエチルメチルカーボネート(EMC)とエチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が50:28:20:2となるよう混合した。更に、無水コハク酸(SAH)を0.2質量%溶解させた。さらにこの混合液1 Lあたり0.3 molの $LiPF_6$ と1.0 molのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($LiN(SO_2F)_2$)を添加するとともに、 $LiPO_2F_2$ を0.1質量%(1000 ppm)添加し、実施例19の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)に記載の方法で電池作製した後、上記(1-2)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、(2-1)~(2-2)に記載の手順で算出した。

【0540】

[実施例20]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とエチルメチルカーボネート(EMC)とエチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が70:13:15:2となるよう混合した。更に、無水コハク酸(SAH)を0.2質量%溶解させた。さらにこの混合液1 Lあたり0.4 molの $LiPF_6$ と0.9 molのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($LiN(SO_2F)_2$)を添加するとともに、 $LiPO_2F_2$ を0.1質量%(1000 ppm)添加し、実施例20の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)に記載の方法で電池作製した後、上記(1-2)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、(2-1)~(2-2)に記載の手順で算出した。

【0541】

[実施例21]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が50:28.5:2

10

20

30

40

50

0 : 1.5となるよう混合した。更に、無水コハク酸 (SAH) を0.4質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり0.4molの LiPF_6 と0.9molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を50ppm添加し、実施例21の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)に記載の方法で電池作製した後、上記(1-2)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、(2-1) ~ (2-2) に記載の手順で算出した。

【0542】

[実施例22]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が49 : 28 : 21 : 2となるよう混合した。更に、無水コハク酸 (SAH) を0.2質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり0.3molの LiPF_6 と1.0molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を50ppm、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール (MBTA) 0.25質量%を溶解させ、実施例22の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)に記載の方法で電池作製した後、上記(1-2)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、(2-1) ~ (2-2) に記載の手順で算出した。

【0543】

[実施例23]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が60 : 21 : 17 : 2となるよう混合した。更に、無水コハク酸 (SAH) を0.14質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり0.6molとなるよう LiPF_6 と0.6molのリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を500ppm、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール (MBTA) 0.5質量%を溶解させ、実施例23の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)に記載の方法で電池作製した後、上記(1-2)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、(2-1) ~ (2-2) に記載の手順で算出した。

【0544】

[比較例13]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が41 : 30 : 22 : 7となるよう混合した。更に、無水コハク酸 (SAH) を1.5質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり1.5molの LiPF_6 と0.8molのリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) を添加し、比較例13の電解液を得た。比較例13では、 LiPO_2F_2 を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記(1-1)に記載の方法で電池作製した後、上記(1-2)に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、(2-1) ~ (2-2) に記載の手順で算出した。

【0545】

[比較例14]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が8 : 53 : 31 : 8

10

20

30

40

50

となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を0.4質量％溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり1.4molの LiPF_6 を添加するとともに、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール（MBTA）を0.01質量％溶解させ、比較例14の電解液を得た。比較例14では、イミド塩、及び LiPO_2F_2 を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（1-1）に記載の方法で電池作製した後、上記（1-2）に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、（2-1）～（2-2）に記載の手順で算出した。

【0546】

【比較例15】

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が17：23：20：31：9となるよう混合した。更に、無水コハク酸（SAH）を0.4質量％溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり1.4molの LiPF_6 を添加するとともに、 LiPO_2F_2 を50ppm添加し、比較例15の電解液を得た。比較例15では、イミド塩を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について上記（1-1）に記載の方法で電池作製した後、上記（1-2）に記載の手順でコイン型非水系二次電池の評価を行った。また、作製した電解液の各温度のイオン伝導度は、（2-1）～（2-2）に記載の手順で算出した。

【0547】

以下に実施例19から実施例23、及び比較例13から比較例15の各非水系電解液の構成成分を示す。

【0548】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

	溶媒						リチウム塩			添加剤			錯状カーボネート / AcN (モル比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)	含窒素化合物 (質量%)	
								種	含有量 (mol/1L 溶媒)				
実施例19	50	0	0	28	20	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2	1000	0	0.29
実施例20	70	0	0	13	15	2	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.2	1000	-	0.10
実施例21	50	28.5	0	0	20	1.5	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.4	50	-	0.25
実施例22	49	28	0	0	21	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2	50	MBTA 0.25	0.25
実施例23	60	21	0	0	17	2	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	SAH 0.14	500	MBTA 0.5	0.15
比較例13	41	30	0	0	22	7	1.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.8	SAH 1.5	-	-	0.32
比較例14	8	53	0	0	31	8	1.4	-	-	SAH 0.4	-	MBTA 0.01	2.87
比較例15	17	23	20	0	31	9	1.4	-	-	SAH 0.4	50	-	1.32

また、以下の表 13 では、実施例 19 から実施例 23、及び比較例 13 から比較例 15 の、イオン伝導度を示す。

【0550】

【表 13】

	イオン伝導度[mS/cm]			
	20℃	0℃	-10℃	-30℃
実施例19	22.0	15.6	13.2	7.5
実施例20	23.4	16.5	13.7	7.8
実施例21	21.9	15.5	12.5	7.1
実施例22	21.7	15.3	12.4	7.1
実施例23	11.8	8.7	7.2	3.1
比較例13	16.9	10.5	5.8	1.8
比較例14	12.6	7.8	4.3	1.3
比較例15	15.7	9.7	5.2	1.6

10

20

【0551】

【表 14】

	-10℃サイクル試験
実施例19	96%
実施例20	97%
実施例21	97%
実施例22	95%
実施例23	94%
比較例13	35%
比較例14	20%
比較例15	31%

30

40

【0552】

上記の表 13 に示すように、実施例 19 から実施例 23 では、 -10°C でのイオン伝導度が 7 mS/cm 以上であることがわかった。また、実施例 19 から実施例 22 では、 -10°C でのイオン伝導度が、 10 mS/cm 以上であることがわかった。

50

【0553】

また、上記の表14に示すように、実施例19から実施例23ではサイクル試験後の容量維持率が90%以上であることがわかった。

【0554】

この実験により、非水系電解液において、Li塩にLiPF₆およびリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiN（SO₂F）₂）やリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiN（SO₂CF₃）₂）などのイミド塩を含み、溶媒としてアセトニトリルを含み、添加剤に環状酸無水物とLiPO₂F₂を含むことが好ましいとした。これにより、界面（被膜）抵抗が低く抑えられたことで、低温時のサイクル劣化を抑制することができる。

10

【0555】

また、実施例及び比較例の実験結果により、上記非水系電解液において、添加剤の合計質量5%未満であることが好ましいとした。ここで、添加剤とは、VC、MAH、SAH、PAH、ESなど保護被膜形成剤として一般的に用いられているものである。これにより、界面（被膜）抵抗が低く抑えられたことで、低温時のサイクル劣化を抑制することができる。

【0556】

また、実施例19から実施例23より、上記非水系電解液において、LiPO₂F₂が0.005～1質量%、ビニレンカーボネートの量が4%以下であることが好ましいとした。所定範囲量のLiPO₂F₂量とビニレンカーボネート量とすることで高温耐久性に優

20

【0557】

第24実施形態から第26実施形態の実施例について以下説明する。

【0558】

[非水系電解液の低温特性評価]

(1-1) 交流インピーダンス測定

調製した電解液を東陽テクニカ製密閉セル（セルサイズ：24mmφ×0.35mm t）に入れて封入し、ホルダー（SH1-Z）にはめ込んで結線、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の投入から密閉セルへの充填、封入まではArグローブBOX内で行った。

30

【0559】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5mV、周波数を10kHzから1MHzまで振って測定した。温度は-30℃、-10℃、0℃、20℃の4点で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

【0560】

(1-2) イオン伝導度

得られたデータはインピーダンスの実数成分（Z'）と虚数成分（Z''）からなるナイキスト線図で表した。そして、Z''=0におけるZ'値（R）を読み取って、以下の式

40

によりLiイオン伝導度を求めた。

ここで、dは電極間距離（0.35cm）、Sは電極面積（4.522cm²）である。

【0561】

[実施例24]

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が50：30：18：2となるよう混合した。更に、無水フタル酸（PAH）を0.2質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり0.3molのLiPF₆と1.0molのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiN（SO₂F）₂）を添加するとともに、LiPO₂F₂を

50

500ppm溶解し、実施例24の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)~(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0562】

〔実施例25〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が60:32:5:3となるよう混合した。更に、無水マレイン酸 (MAH) を0.1質量%溶解させた。さらにこの混合液1Lあたり0.5molのLiPF₆と0.6molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiN (SO₂F)₂) を添加するとともに、LiPO₂F₂を1000ppm溶解し、実施例25の電解液を得た。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)~(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

10

【0563】

〔比較例16〕

不活性雰囲気下、エチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) との体積比が70:30となるよう混合した。さらにこの混合液1Lあたり1.0molのLiPF₆を添加し比較例16の電解液を得た。比較例16では、LiPO₂F₂を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)~(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

20

【0564】

〔比較例17〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジメチルカーボネート (DMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が10:30:50:10となるよう混合し、比較例17の電解液を得た。比較例17では、LiPO₂F₂を添加していない。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。この電解液について(1-1)~(1-2)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0565】

30

以下に実施例24から実施例25、及び比較例16から比較例17の各非水系電解液の構成成分を示す。

【0566】

40

50

【表 15】

	溶媒						リチウム塩			添加剤			LiPF ₆ /AcN (モル比)	鎖状カーボネート /AcN (モル比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)			
								種	含有量 (mol/1L溶媒)					
実施例24	50	30	0	0	18	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	PAH 0.2	500	0.14	0.25	
実施例25	60	32	0	0	5	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	MAH 0.1	1000	0.04	0.24	
比較例16	0	0	0	70	30	0	1.0	-	-	-	0	0.00	0.00	
比較例17	10	0	30	0	50	10	1.3	-	-	-	0	0.68	1.75	

【0567】

また、以下の表 16 では、実施例 24 から実施例 25、及び比較例 16 から比較例 17 の、イオン伝導度を示す。

【0568】

10

20

30

40

50

【表 16】

	イオン伝導度[mS/cm]			
	20℃	0℃	-10℃	-30℃
実施例24	21.6	15.3	12.3	7.0
実施例25	17.6	13.4	9.1	5.3
比較例16	8.7	5.5	4.0	1.8
比較例17	9.1	4.9	2.4	0.9

10

【0569】

上記の表 16 に示すように、実施例 24 から実施例 25 では、0℃でのイオン伝導度が 10 mS/cm 以上、好ましくは 13 mS/cm 以上であることがわかった。また、上記の表 16 に示すように、実施例 24 から実施例 25 では、-10℃でのイオン伝導度が 9 mS/cm 以上であることがわかった。また、実施例 24 から実施例 25 では、-30℃でのイオン伝導度が、5 mS/cm 以上であることがわかった。

20

【0570】

この実験により、非水系電解液において、リチウム塩に LiPF_6 と、 LiPO_2F_2 を含有し、溶媒としてアセトニトリルを含み、添加剤に環状酸無水物を有する電解液は、0℃におけるイオン伝導度が 10 mS/cm 以上であることがわかった。これにより、0℃のイオン伝導度が既存電解液の 20℃のイオン伝導度（8.7～9.1 mS/cm）を上回る性能を有する。

【0571】

また、実施例及び比較例の実験結果より、特定の LiPF_6 /AcN 比率（会合体量に影響）と鎖状カーボネート/AcN 比率（溶解性に影響）を同時に満たすことが好ましい。

30

【0572】

具体的には、実施例 24 から実施例 25 より、 LiPF_6 と非水系溶媒を含有し、 LiPF_6 含有量が非水系溶媒 1L に対して 1.5 mol 以下であり、非水系溶媒がアセトニトリルと鎖状カーボネートを含有し、アセトニトリルに対する LiPF_6 の混合モル比が 0.08 以上 0.4 以下であり、かつ、アセトニトリルに対する鎖状カーボネートの混合モル比が 0.3 以上 2 以下であることが好ましい。これにより、 LiPF_6 の会合防止（鎖状カーボネートを増やす）と低温領域におけるイオン伝導度の低下抑制（アセトニトリルを増やす）というトレードオフ問題を解消することができる。

【0573】

第 27 実施形態から第 28 実施形態の実施例について以下説明する。

40

【0574】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表 17 に示した。なお、表 17 において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」はリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、及び「PAH」は、無水フタル酸「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウ

50

ム、をそれぞれ示す。

【0575】

リチウム塩を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1 Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1 Lに対するモル量である。

【0576】

【表17】

	溶媒						リチウム塩			添加剤	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		含有量 (mol/1L 溶媒)	環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (質量%)
							種				
実施例26	47	28	0	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		1.0	PAH 0.3	0.1
実施例27	38	0	60	0	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		2.0	SAH 0.5	0.5
実施例28	65	0	16	8	11	0.2	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂		0.8	MAH 0.1	0.05
比較例18	0	0	33	67	0	1	-		-	-	-
比較例19	47	28	0	21	4	1.3	-		-	-	-

10

20

30

40

50

【0577】

[交流インピーダンス測定]

上記の調製した電解液を東陽テクニカ製の密閉セル（セルサイズ：24 mm ϕ \times 0.35 mm t）に入れて封入し、ホルダー（SH1-Z）にはめ込んで結線した。更に、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の採取から密閉セルへの充填、封入まではArグローブBOX内で行った。

【0578】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5 mV、周波数を10 kHzから1 MHzまで振って測定した。恒温槽の温度は-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃の5点に設定し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

【0579】

[イオン伝導度]

得られたデータは、インピーダンスの実数成分（ Z' ）と虚数成分（ Z'' ）からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z'' = 0$ における Z' 値（ R ）を読み取って、以下の式により $L i$ イオン伝導度を求めた。

$$L i \text{イオン伝導度 (mS/cm)} = d / (R \cdot S)$$

ここで、 d は、電極間距離（0.35 cm）、 S は、電極面積（4.522 cm²）である。

【0580】

<イオン伝導度のアレニウスプロット>

上記の式より得られた各温度における $L i$ イオン伝導度を用い、アレニウスの式： $\sigma = A \exp(-E_a / kT)$ （ σ ：イオン伝導度、 A ：頻度因子、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度）より、-20～0℃と0～20℃のアレニウスプロットの傾きを求めた。

【0581】

表17に示した組成で電解液を25℃で調製し、上記の方法でセルを組み立てて交流インピーダンス測定を実施した。得られたデータからナイキスト線図を作成して Z' 値を読み取り、上記の式から、実施例26から実施例28、及び比較例18から比較例19のイオン伝導度を計算した。計算したイオン伝導度を用いて-20～0℃と0～20℃のアレニウスプロットの傾きを求め、アレニウスプロットの傾きから活性化エネルギー（ E_a ）を求めた。結果を以下の表18に示す。

【0582】

【表18】

	活性化エネルギー (kJ/mol)		E_{a2}/E_{a1}
	E_{a1} (-20～0℃)	E_{a2} (0～20℃)	
実施例26	13.5	11.5	0.852
実施例27	11.8	10.0	0.847
実施例28	12.9	11.0	0.853
比較例18	19.9	15.9	0.799
比較例19	16.0	16.0	0.516

10

20

30

40

50

【0583】

表18に示すように、比較例ではいずれも $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ での活性化エネルギー E_{a1} 、 E_{a2} が 15 kJ/mol を大きく上回ることがわかった。これに対して、実施例ではいずれも、 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ での活性化エネルギー E_{a1} が 15 kJ/mol 以下であることがわかった。また、実施例では $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ での活性化エネルギー E_{a2} も 15 kJ/mol 以下であることがわかった。また、 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ での活性化エネルギー E_{a1} に対する $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ での活性化エネルギー E_{a2} の値(E_{a2}/E_{a1})において、比較例は実施例に比べて、1を大きく下回っていた。すなわち、比較例は、 E_{a1} と E_{a2} が大きく異なっていた。これにより、比較例は実施例に比べて、エネルギー的に安定しておらず、イオン伝導度に不連続変化が生じていることがわかった。これに対し、実施例は、 E_{a2}/E_{a1} が1に近くエネルギー的に安定しており、 0°C 以下の低温領域においてもイオン伝導度が安定していることがわかった。

10

【0584】

実施例26及び実施例27では、電解液にアセトニトリル並びに、リチウム塩として LiPO_2F_2 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (イミド塩)が含まれていた。また、実施例28では、電解液にアセトニトリル並びに、リチウム塩として LiPO_2F_2 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (イミド塩)が含まれていた。

【0585】

実施例26から実施例28の LiPO_2F_2 の含有量は、電解液に対して0.01質量%以上1質量%以下であった。また、実施例26から実施例28の電解液においては、電解液に含まれるリチウム塩の総モル量に対するイミド塩のモル量の百分率が50%以上となることがわかった。すなわち、実施例26から実施例28の電解液のリチウム塩おける主成分はイミド塩であることがわかった。

20

【0586】

また、比較例19の電解液においてはアセトニトリルが含有されるため、電解液を用いた密閉セルの電極が着色していた。これに対し、実施例26から実施例28の電解液においてはアセトニトリルが含有されているにもかかわらず、電解液を用いた密閉セルの電極は着色していなかった。これは、 LiPO_2F_2 が含まれるためである。

【0587】

第29実施形態から第30実施形態の実施例について以下説明する。

30

【0588】

[電解液の調製]

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表19に示した。なお、表19において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「SAH」は、無水コハク酸、「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウム、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、をそれぞれ示す。

40

【0589】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0590】

【表 19】

	溶媒				リチウム塩			添加剤		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶媒)	イミド塩		環状酸無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (質量%)	含窒素化合物 (質量%)
						種	含有量 (mol/1L 溶媒)			
実施例29	45	30	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.15	0.1	MBTA 0.3
実施例30	45	30	21	4	0.4	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	SAH 0.15	0.1	MBTA 0.3
比較例20	45	30	21	4	0.3	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1.0	SAH 0.15	—	—
比較例21	45	30	21	4	1.3	—	—	SAH 0.15	—	—

【0591】

〔電池作製〕

〔正極の作製〕

10

20

30

40

50

正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを、100 : 3.5 : 3の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15 μm のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約95.0 g/m^2 になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.50 g/cm^3 になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。

10

【0592】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が30 mm×50 mmで、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、120℃で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0593】

〔負極の作製〕

負極活物質である黒鉛と、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンラテックスとを、100 : 1.1 : 1.5の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。厚みが10 μm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを、目付量が約60.0 g/m^2 になるように調節しながら塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が1.35 g/cm^3 になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

20

【0594】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が32 mm×52 mmで、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、80℃で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0595】

30

〔単層ラミネート電池の組み立て〕

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ (厚み21 μm) を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体を、90 mm×80 mmのアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために80℃で5時間真空乾燥を行った。続いて、上記した各電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型 (パウチ型) 非水系二次電池 (以下、単に「単層ラミネート電池」ともいう。) を作製した。この単層ラミネート電池は、定格電流値が23 mAh、定格電圧値が4.2 Vのものである。

【0596】

〔単層ラミネート電池の評価〕

40

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記 (1-1) の手順に従って初回充電処理を行った。次に (1-2) の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子 (株) 製の充放電装置ACD-01 (商品名) 及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S (商品名) を用いて行った。

【0597】

ここで、1 Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。4.2 Vの満充電状態から定電流で3.0 Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0598】

(1-1) 単層ラミネート電池の初回充放電処理

50

電池の周囲温度を25℃に設定し、0.1Cに相当する2.3mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計1.5時間充電を行った。その後、0.3Cに相当する6.9mAの定電流で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を充電容量で割ることによって、初回効率を算出した。

【0599】

(1-2) 単層ラミネート電池の50℃充放電サイクル試験

上記(1-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、サイクル試験を実施した。なお、サイクル試験は電池の周囲温度を50℃に設定した3時間後に開始した。まず、1Cに相当する23mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計3時間充電を行った。その後、23mAの定電流で3.0Vまで放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの100サイクル目の放電容量を容量維持率とした。

10

【0600】

(2) 遷移金属溶出量の測定

遷移金属溶出量を測定するためXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った。XPS分析装置はアルバックファイ Versa probe IIを用いた。分析条件に関して、励起源はmono AlK α 15kV \times 3.3mAとし、分析サイズは約200 μ m ϕ とし、光電子取出角は45°とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した負極をアセトニトリルに約1分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ3mm四方の小片に切り出し、XPS分析用試料とした。なお、試料作製に関する一連の作業は露点-60℃以下に制御されたアルゴングローブボックス内で実施した。試料のXPS装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク(C1s、O1s、F1s、P2p、N1s、S2p、Li1s、Mn3p、Ni3p、Co3p)の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約40~80eVに観測された、Ni3p、Co3p、Mn3pスペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出して、Ni濃度、Co濃度、Mn濃度を求めた。

20

【0601】

【表20】

30

	50℃サイクル試験 容量維持率 [%]	遷移金属溶出量[ppm]		
		Mn	Ni	Co
実施例29	89	0.3	0.2	0.2
実施例30	88	0.3	0.2	0.2
比較例20	71	1.2	1.0	0.3
比較例21	68	1.4	1.2	0.4

40

【0602】

表20に示すように、実施例ではいずれも75%以上の容量維持率を得ることができた。また、実施例では、Mn、Ni及びCoの遷移金属溶出量を比較例よりも低く抑えることができた。

50

【0603】

実施例及び比較例より、0.005～1質量%の LiPO_2F_2 と0.01～1質量%の窒素含有環状化合物と、0.01～1質量%の環状酸無水物を有することが好ましいとした。このように、窒素含有環状化合物が含まれることにより、正極活物質由来の金属溶出が抑制されるため、正極界面抵抗増加を抑制することができる。また、 LiPO_2F_2 と環状酸無水物が一定量含まれることで、負極上で析出した遷移金属の成長を抑制することができる。

【0604】

また、実施例29および実施例30より、窒素含有環状化合物は1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)であることが好ましいとした。このように、N-H結合を持たない窒素含有環状化合物とすることで、高温サイクル時の脱水素を防止してガス発生を抑制することができる。

10

【0605】

第31実施形態の実施例について以下説明する。

【0606】

[電解液の調製]

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表21に示した。

【0607】

なお、表21において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸をそれぞれ示す。

20

【0608】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0609】

30

40

50

【表 2 1】

電池タイプ	正極活物質	BET値 [m ² /g]	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.5	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.6	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.5	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.7	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiFePO ₄	14.6	アルミ箔	グラファイト	銅箔	不織布
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.5	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.4	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.2	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜

	溶媒					リチウム塩		添加剤	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/L 溶媒)	イミド塩 種	含有量 (mol/L 溶媒)
実施例101	49	28	0	0	21	2	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9
実施例102	49	28	0	0	21	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0
実施例103	62	0	18	0	18	2	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6
実施例104	49	0	18	10	21	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0
実施例105	47	0	30	0	21	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0
比較例101	0	45	16	0	35	4	1.2	-	-
比較例102	0	0	20	45	33	2	1.6	-	-
比較例103	0	0	20	48	27	5	1.5	-	-

【0610】

表 2 1 に示す正極活物質、負極活物質、セパレータ及び、電解液を用いた非水系二次電池を作製した。

【0611】

[非水系二次電池の作製]

10

20

30

40

50

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $11\ \mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 ($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co}=5/3/2$ (元素比)) と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5\ \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.26\ \text{g}/\text{cm}^3$) 及び数平均粒子径 $48\ \text{nm}$ のアセチレンブラック粉末 (密度 $1.95\ \text{g}/\text{cm}^3$) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF ; 密度 $1.75\ \text{g}/\text{cm}^3$) とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤として N -メチル-2-ピロリドン (NMP) を固形分 68 質量% となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、幅 $200\ \text{mm}$ のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $12.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0612】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で $12\ \text{h}$ 真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0613】

(1-2) 負極の作製

20

負極活物質として数平均粒子径 $12.7\ \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.23\ \text{g}/\text{cm}^3$) 及び数平均粒子径 $6.5\ \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.27\ \text{g}/\text{cm}^3$) と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (密度 $1.60\ \text{g}/\text{cm}^3$) 溶液 (固形分濃度 1.83 質量%) と、ジエン系ゴム (ガラス転移温度: -5°C 、乾燥時の数平均粒子径: $120\ \text{nm}$ 、密度 $1.00\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量% となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、幅 $200\ \text{mm}$ の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $5.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

30

【0614】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152\ \text{mm} \times 152\ \text{mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で $12\ \text{h}$ 真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0615】

(1-3) 積層ラミネート型非水系二次電池の作製

40

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で $5\ \text{h}$ 真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池 (パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。) を作製した。

【0616】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約 $1.5\ \text{Ah}$ 、定格電圧値が $4.2\ \text{V}$ のものである。

【0617】

[積層ラミネート電池の評価]

50

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、以下の手順に従って初回充放電処理を行った。続いて交流インピーダンス測定（ -30°C ）を実施した。ここで、 1C とは満充電状態の電池を、定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。下記においては、 4.2V の満充電状態から定電流で 2.7V まで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0618】

〔初回充放電処理〕

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を 25°C に設定し、 0.2C の電流値で 4.2V まで定電流充電を行った後、 4.2V で1時間の定電圧充電を行った。その後、 0.2C に相当する定電流で 2.7V になるまで放電した。その後、露点 -60°C 以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

【0619】

〔交流インピーダンス測定〕

上記（2-1）に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、交流インピーダンス測定を実施した。交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製周波数応答アナライザ1400（商品名）とソーラトロン社製ポテンショガルバナスタット1470E（商品名）を用いた。 $1000\text{kHz} \sim 0.01\text{Hz}$ に周波数を変えつつ交流信号を付与し、電圧・電流の応答信号からインピーダンスを測定し、複素インピーダンス平面プロット（ Cole-Cole プロット）の横軸と交差した値をバルク抵抗、高周波数側の円弧の横幅にバルク抵抗を足した値を内部抵抗として求めた。また、抵抗値はいずれも実数部（横軸）の値を使用した。印可する交流電圧の振幅は $\pm 5\text{mV}$ とした。また、交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は -30°C で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。また、これらの結果から下記の値を算出した。

【0620】

【表22】

	バルク抵抗(Ω)		バルク抵抗/ 内部抵抗
	バルク抵抗 (-30°C)	内部抵抗 (-30°C)	
実施例101	0.06	1.30	0.05
実施例102	0.07	1.20	0.06
実施例103	0.07	1.37	0.05
実施例104	0.06	1.18	0.05
実施例105	0.05	0.93	0.05
比較例101	0.08	3.72	0.02
比較例102	0.09	2.61	0.03
比較例103	0.10	3.80	0.03

【0621】

実施例101、実施例103から実施例105では、バルク抵抗/内部抵抗 $=0.05$ であった。実施例102では、バルク抵抗/内部抵抗 $=0.06$ であった。また、比較例1

0.1では、バルク抵抗/内部抵抗=0.02、比較例102では、バルク抵抗/内部抵抗=0.03、比較例103では、バルク抵抗/内部抵抗=0.03であった。

【0622】

実施例の範囲より、交流インピーダンス測定の-30℃におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が0.05~0.7の範囲であることが好ましいと規定した。

【0623】

第32実施形態の実施例について以下説明する。

【0624】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表23に示した。なお、表23において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「LiPO₂F₂」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾールをそれぞれ示す。

【0625】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0626】

10

20

30

40

50

【表 2 3】

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
揮発ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製多孔膜
揮発ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製多孔膜
揮発ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製多孔膜
揮発ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製多孔膜
揮発ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製多孔膜
揮発ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製多孔膜

10

	溶媒						リチウム塩			添加剤		
	AsN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/L 溶媒)	イミド塩		含窒素化合物 (質量%)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)
								種	含有量 (mol/L 溶媒)			
実施例106	47	35	0	0	16	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		-	MAH 0.2	3000
実施例107	47	0	34	0	16	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂		MBTA 0.5	PAH 0.2	3000
実施例108	37	0	40	0	21	2	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂		MBTA 0.3	SAH 0.2	3000
比較例104	44	32	0	0	15	9	1.2	-	-	-	SAH 2.5	-
比較例105	57	0	19	0	18	6	1.0	-	-	MBTA 0.01	-	-
比較例106	43	0	0	35	18	4	1.2	-	-	MBTA 3	SAH 2.5	-

20

30

40

【0 6 2 7】

〔非水系二次電池の作製〕

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $1.1\ \mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 ($\text{Ni} / \text{Mn} / \text{Co} = 5 / 3 / 2$ (元素比)) と、導電助剤として数平均粒

50

子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び数平均粒子径 48nm のアセチレンブラック粉末（密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ ）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF；密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ）とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を固形分 $68\text{質量}\%$ となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 200mm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $12.8\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0628】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で 12h 真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0629】

(1-2) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ ）と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ ）溶液（固形分濃度 $1.83\text{質量}\%$ ）と、ジエン系ゴム（ガラス転移温度： -5°C 、乾燥時の数平均粒子径： 120nm 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒：水、固形分濃度 $40\text{質量}\%$ ）とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 $45\text{質量}\%$ となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ 、幅 200mm の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $5.4\text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

20

30

【0630】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152\text{mm}\times 152\text{mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で 12h 真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0631】

(1-3) 積層ラミネート型非水系二次電池の作製

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で 5h 真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池（パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。

40

【0632】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約 1.5Ah 、定格電圧値が 4.2V のものである。

【0633】

[積層ラミネート電池の評価]

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、以下の手順に従って初回充放電処理を行った。続いて交流インピーダンス測定（ -30°C ）、及び、 50°C サイクル試験を実施した。ここで、 1C とは満充電状態の電池を、定電流で放電して1時間で放電終了

50

となることが期待される電流値を意味する。下記においては、4.2 Vの満充電状態から定電流で2.7 Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0634】

(2-1) 積層ラミネート電池の初回充放電処理

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を25℃に設定し、0.2 Cの電流値で4.2 Vまで定電流充電を行った後、4.2 Vで1時間の定電圧充電を行った。なお、エージング条件が指定されている積層ラミネート電池に関しては、表24記載の条件の通り、初回充電時に実施した。その後、0.2 Cに相当する定電流で2.7 Vになるまで放電した。その後、露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

10

【0635】

[50℃充放電サイクル試験]

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、サイクル試験を実施した。なお、サイクル試験は電池の周囲温度を50℃に設定した3時間後に開始した。まず1 Cに相当する1.5 Aの定電流で充電して4.2 Vに到達した後、4.2 Vの定電圧で合計3時間充電を行った。その後、1.5 Aの定電流で2.7 Vまで放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、200サイクルの充放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの200サイクル目の放電容量を容量維持率とした。

20

【0636】

[交流インピーダンス測定]

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、交流インピーダンス測定を実施した。交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製周波数応答アナライザ1400(商品名)とソーラトロン社製ポテンショールガルバノスタット1470E(商品名)を用いた。1000 kHz~0.01 Hzに周波数を変えつつ交流信号を付与し、電圧・電流の応答信号からインピーダンスを測定し、複素インピーダンス平面プロット(c o l e - c o l eプロット)の横軸と交差した値をバルク抵抗、高周波数側の円弧の横幅にバルク抵抗を足した値を内部抵抗として求めた。また、抵抗値はいずれも実数部(横軸)の値を使用した。印可する交流電圧の振幅は±5 mVとした。また、交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は-30℃で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。また、これらの結果から下記の値を算出した。表25には実験結果を示した。

30

【0637】

40

50

【表 2 4】

	エージン グ電圧 [V]	エージン グ温度 [°C]	エージン グ時間 [h]
実施例106	3.5	40.0	36
実施例107	2.8	50.0	48
実施例108	3.1	55.0	6
比較例104	—	—	—
比較例105	—	—	—
比較例106	3.8	85.0	12

10

【0 6 3 8】

20

【表 2 5】

	-N=、-NH ₄ 、-N=O、 C-N-N-C、-(NO ₃) [atomic%]	バルク抵抗(Ω)		バルク抵抗/ 内部抵抗	50°Cサイク ル試験容量 維持率 [%]
		バルク抵抗 (-30°C)	内部抵抗 (-30°C)		
実施例106	5.5	0.06	1.30	0.05	80
実施例107	13.4	0.06	1.25	0.05	83
実施例108	7.9	0.07	1.29	0.05	84
比較例104	0.2	0.07	2.59	0.03	73
比較例105	0.4	0.08	2.10	0.04	75
比較例106	24.5	0.10	4.98	0.02	39

30

40

【0 6 3 9】

この実験結果により、非水系二次電池に、-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及び(NO₃)-からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を含み、交流インピーダンス測定の-30°Cにおけるバルク抵抗を内部抵抗値で除して算出した値が0.05~0.7の範囲であることが好ましいとした。

【0 6 4 0】

また、本実施例では、50°Cサイクル試験において、80%以上の容量維持率を得ることができるとわかった。

【0 6 4 1】

本実施例では、電池内の正極表面部のXPS (X-ray Photoelectron

50

Spectroscopy) 分析を行った。XPS 分析の装置としてアルバックファイ Versa probe I を用いた。分析条件に関して、励起源は mono. Al K α 15 kV \times 3.3 mA とし、分析サイズは約 200 μ m ϕ とし、光電子取出角は 45° \pm 2° とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した電極をアセトニトリルで約 1 分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12 時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ 3 mm 四方の小片に切り出し、XPS 分析用試料とした。なお、試料作製に関する一連の作業はアルゴングローブボックス（露点 -60°C 以下）内で実施した。試料の XPS 装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク (C 1s、O 1s、F 1s、P 2p、N 1s、S 2p、Li 1s、Mn 3p、Ni 3p、Co 3p) の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約 394 eV \sim 408 eV に観測された N 1s スペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出して N 濃度を求めた。前記ピーク範囲において、約 399 eV \sim 402 eV に観測されるピークは、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、 (NO_3) $-$ 、及び $-\text{N}=\text{O}$ 結合を有する。表 25 に示す「atomic %」は、光電子スペクトルのピーク分割を行った場合の酸素濃度を原子%で示したものである。

10

【0642】

また、本実施例では、電池内の正極に $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、及び $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、 (NO_3) $-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を、0.5 \sim 20 atomic % 含むことが好ましいと規定した。これは、実施例 106 から実施例 108 及び比較例 104 から比較例 106 のバルク抵抗／内部抵抗、及び 50°C サイクル試験の結果に基づく。

20

【0643】

また、実施例 106 から実施例 108 の実験結果により、電池内の正極に $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、及び $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、 (NO_3) $-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が 0.5 \sim 20 atomic % 含まれ、初回充電時に 40°C 以上の熱履歴があることが好ましいとした。このように、正極被膜の成分に $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、及び $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、 (NO_3) $-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が含まれることにより、正極活物質由来の金属溶出が抑制されて、サイクル寿命および安全性を向上させることができる。

【0644】

第 33 実施形態および第 35 実施形態の実施例について以下説明する。

30

【0645】

【電解液の調製】

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表 26 に示した。なお、表 26 において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「LiPO₂F₂」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾールをそれぞれ示す。

40

【0646】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて 1 L となるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒 1 L に対するモル量である。

【0647】

50

【表 2 6】

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
複層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
複層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
複層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
複層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
複層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
複層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜

	溶媒						リチウム塩			添加剤		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LIPF ₆ (mol/L 溶媒)	イミド塩 種	含有量 (mol/L 溶媒)	含窒素化合物 (質量%)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)
実施例109	41	30	0	0	27	2	0.4	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	1.0	-	PAH 0.2	3000
実施例110	60	0	22	0	15	3	0.6	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	0.6	MBTA 0.2	MAH 0.15	1000
実施例111	51	0	22	0	25	2	0.3	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	1.0	-	SAH 0.3	3000
比較例107	0	0	67	0	30	3	1.0	-	-	-	-	-
比較例108	0	72	0	0	25	3	1.3	-	-	-	-	-
比較例109	0	39	0	30	28	3	1.2	-	-	-	-	-

【0 6 4 8】

〔非水系二次電池の作製〕

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $1.1\ \mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 ($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co} = 5/3/2$ (元素比)) と、導電助剤として数平均粒

10

20

30

40

50

子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び数平均粒子径 48nm のアセチレンブラック粉末（密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ ）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF；密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ）とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を固形分 $68\text{質量}\%$ となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 200mm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $12.8\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0649】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で 12h 真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0650】

（1-2）負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ ）と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ ）溶液（固形分濃度 $1.83\text{質量}\%$ ）と、ジエン系ゴム（ガラス転移温度： -5°C 、乾燥時の数平均粒子径： 120nm 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒：水、固形分濃度 $40\text{質量}\%$ ）とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 $45\text{質量}\%$ となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ 、幅 200mm の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $5.4\text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

20

30

【0651】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152\text{mm}\times 152\text{mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で 12h 真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0652】

（1-3）積層ラミネート型非水系二次電池の作製

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で 5h 真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池（パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。

40

【0653】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約 1.5Ah 、定格電圧値が 4.2V のものである。

【0654】

〔積層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、以下の手順に従って初回充放電処理を行った。続いて交流インピーダンス測定（ -30°C ）、及び、 50°C サイクル試験を実施した。ここで、 1C とは満充電状態の電池を、定電流で放電して1時間で放電終了

50

となることが期待される電流値を意味する。下記においては、4.2 Vの満充電状態から定電流で2.7 Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0655】

(2-1) 積層ラミネート電池の初回充放電処理

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を25℃に設定し、0.2 Cの電流値で4.2 Vまで定電流充電を行った後、4.2 Vで1時間の定電圧充電を行った。その後、0.2 Cに相当する定電流で2.7 Vになるまで放電した。その後、露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

10

【0656】

[交流インピーダンス測定]

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、交流インピーダンス測定を実施した。交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製周波数応答アナライザ1400(商品名)とソーラトロン社製ポテンショガルバノスタット1470E(商品名)を用いた。1000 kHz~0.01 Hzに周波数を変えつつ交流信号を付与し、電圧・電流の応答信号からインピーダンスを測定し、複素インピーダンス平面プロット(c o l e - c o l eプロット)の横軸と交差した値をバルク抵抗として求めた。また、抵抗値はいずれも実数部(横軸)の値を使用した。印可する交流電圧の振幅は±5 mVとした。また、交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は25℃、及び-30℃で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。また、これらの結果から下記の表27に示す値を算出した。

20

【0657】

【表27】

	バルク抵抗(Ω) (25℃)	バルク抵抗(Ω) (-30℃)
実施例109	0.021	0.06
実施例110	0.023	0.07
実施例111	0.020	0.06
比較例107	0.031	0.09
比較例108	0.033	0.10
比較例109	0.030	0.11

30

40

【0658】

この実験結果により、負極活物質層に、イミド塩及び(SO₄)²⁻からなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物が含まれ、イミド塩がLi塩及びオニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、非水系二次電池は、交流インピーダンス測定の25℃におけるバルク抵抗が0.025 Ω以下であることが好ましいとした。これにより、イミド塩由来の分解物が負極活物質層に被膜形成することで、アセトニトリル耐久性を向上させることができる。また、25℃におけるバルク抵抗が0.025 Ω以下であることで高出力性と耐久性を両立することができる。

【0659】

50

また、実施例及び比較例より、負極活物質層に、イミド塩及び $(\text{SO}_4)^{2-}$ からなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物が含まれ、イミド塩が Li 塩及びオニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、非水系二次電池は、交流インピーダンス測定の -30°C におけるバルク抵抗が $0.07\ \Omega$ 以下であることが好ましい。これにより、イミド塩由来の分解物が負極活物質層に被膜形成することで、界面抵抗の小さい被膜とすることができる。また、 -30°C におけるバルク抵抗が $0.07\ \Omega$ 以下であることで、リチウムイオンの拡散反応と界面反応のバランスが非常に優れており、低温性能が高い二次電池が提供できる。

【0660】

また、実施例109から実施例111により、負極活物質表面に LiPO_2F_2 と環状酸無水物からなる被膜を形成することが好ましいとした。これにより、低温時の温度領域で抵抗増加を抑制することができる。

【0661】

第34実施形態の実施例について以下説明する。

【0662】

[電解液の調製]

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表28に示した。なお、表28において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、及び「PAH」は、無水フタル酸をそれぞれ示す。

【0663】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0664】

10

20

30

40

50

【表 28】

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト、 Li ₂ O 粉 0.05 質量 % 混合	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜
積層ラミネートセル	LiNi _{0.8} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製微多孔膜

	溶媒					リチウム塩		添加剤	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LIPF ₆ (mol/L 溶液)	イミド塩 種	含有量 (mol/L 溶液)	添加剤無水物 (質量%)
実施例 112	45	35	0	18	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2
実施例 113	46	0	35	17	2	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	MAH 0.15
実施例 114	35	0	40	23	2	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.5
比較例 110	35	32	0	24	9	1.2	-	-	SAH 3.0
比較例 111	46	0	23	20	11	1.5	-	-	SAH 2.5

【0665】

表 28 に示す正極活物質、負極活物質、セパレータ及び、電解液を用いた非水系二次電池を作製した。

【0666】

[非水系二次電池の作製]

10

20

30

40

50

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $11\ \mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 ($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co}=5/3/2$ (元素比)) と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5\ \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.26\ \text{g}/\text{cm}^3$) 及び数平均粒子径 $48\ \text{nm}$ のアセチレンブラック粉末 (密度 $1.95\ \text{g}/\text{cm}^3$) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF ; 密度 $1.75\ \text{g}/\text{cm}^3$) とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤として N -メチル-2-ピロリドン (NMP) を固形分 68 質量% となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、幅 $200\ \text{mm}$ のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $12.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0667】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で $12\ \text{h}$ 真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0668】

(1-2) 負極の作製

20

負極活物質として数平均粒子径 $12.7\ \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.23\ \text{g}/\text{cm}^3$) 及び数平均粒子径 $6.5\ \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.27\ \text{g}/\text{cm}^3$) と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (密度 $1.60\ \text{g}/\text{cm}^3$) 溶液 (固形分濃度 1.83 質量%) と、ジエン系ゴム (ガラス転移温度: -5°C 、乾燥時の数平均粒子径: $120\ \text{nm}$ 、密度 $1.00\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量% となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。なお、 Li_2O 粉混合塗料については、上記スラリー調整後にスラリーの固形分質量を 100% に対して、 Li_2O 粉末 (密度 $2.01\ \text{g}/\text{cm}^3$) を表記載の所定量に合わせて混合した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、幅 $200\ \text{mm}$ の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $5.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

30

【0669】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152\ \text{mm} \times 152\ \text{mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で $12\ \text{h}$ 真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0670】

40

(1-3) 積層ラミネート型非水系二次電池の作製

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で $5\ \text{h}$ 真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池 (パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。) を作製した。

【0671】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約 $1.5\ \text{Ah}$ 、定格電圧値が $4.2\ \text{V}$ のものである。

50

【0672】

[積層ラミネート電池の評価]

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、以下の手順に従って初回充放電処理を行った。続いて交流インピーダンス測定（ -30°C ）、及び、 50°C サイクル試験を実施した。ここで、1Cとは満充電状態の電池を、定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。下記においては、4.2Vの満充電状態から定電流で2.7Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0673】

(2-1) 積層ラミネート電池の初回充放電処理

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を 25°C に設定し、0.2Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行った後、4.2Vで1時間の定電圧充電を行った。その後、0.2Cに相当する定電流で2.7Vになるまで放電した。その後、露点 -60°C 以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

【0674】

[交流インピーダンス測定]

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、交流インピーダンス測定を実施した。交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製周波数応答アナライザ1400（商品名）とソーラトロン社製ポテンショガルバナスタット1470E（商品名）を用いた。 $1000\text{kHz} \sim 0.01\text{Hz}$ に周波数を変えつつ交流信号を付与し、電圧・電流の応答信号からインピーダンスを測定し、複素インピーダンス平面プロット（*co-le-co-le*プロット）の横軸と交差した値をバルク抵抗、高周波数側の、横軸と交差する円弧の直線長さにバルク抵抗を足した値を内部抵抗として求めた。また、抵抗値はいずれも実数部（横軸）の値を使用した。印可する交流電圧の振幅は $\pm 5\text{mV}$ とした。また、交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は -30°C で実施し、測定は各温度設定の1時間30分後に開始した。また、これらの結果から下記の値を算出した。また、これらの結果から下記の表29に示す値を算出した。

【0675】

[表29]

	有機酸またはその塩、 Li_2O [atomic%]	バルク抵抗(Ω)		バルク抵抗/ 内部抵抗
		バルク抵抗 (-30°C)	内部抵抗 (-30°C)	
実施例112	15.1	0.06	1.31	0.05
実施例113	24.0	0.06	1.30	0.05
実施例114	21.4	0.06	1.29	0.05
比較例110	39.0	0.08	2.65	0.03
比較例111	40.2	0.08	3.24	0.02

【0676】

実施例112から実施例114では、バルク抵抗/内部抵抗 $=0.05$ であった。実施例の範囲より、交流インピーダンス測定の -30°C におけるバルク抵抗を内部抵抗値で除し

て算出した値が0.05～0.7の範囲であることが好ましいと規定した。また、電池に有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、および Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が含まれることが好ましいとした。

【0677】

本実施例では、電池内の負極表面部のXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）分析を行った。XPS分析の装置としてアルバックファイ Versa probe Iを用いた。分析条件に関して、励起源はmono AlK α 15kV \times 3.3mAとし、分析サイズは約200 $\mu\text{m}\phi$ とし、光電子取出角は45° \pm 2°とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した電極をアセトニトリルで約1分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ3mm四方の小片に切り出し、XPS分析用試料とした。試料作製に関する一連の作業はアルゴングローブボックス（露点-60℃以下）内で実施した。試料のXPS装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク（C1s、O1s、F1s、P2p、N1s、S2p、Li1s、Mn3p、Ni3p、Co3p）の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約524eV～540eVに観測されたO1sスペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出してO濃度を求めた。前記ピーク範囲において、約528eV付近に観測されるピークは Li_2O を有し、約530eV～535eVに観測されるピークは有機物またはその塩を有する。表29に示す「atomic%」は、光電子スペクトルのピーク分割を行った場合の酸素濃度を原子%で示したものである。

【0678】

また、実施例及び比較例より、電池内の負極に有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、および Li_2O から選択される少なくとも一種の化合物が、1～35atomic%含まれることが好ましいとした。これにより、イオン伝導性の良好な負極SEIが形成されることにより、アセトニトリル電解液を用いた電池の内部抵抗増加を抑制でき、サイクル性能を向上させることができる。

【0679】

また、実施例112から実施例114により、電池内の負極に有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、および Li_2O から選択される少なくとも一種の化合物が、10～25atomic%含まれることが好ましいとした。これにより、アセトニトリル耐性の高いSEIを形成することで、アセトニトリル電解液のVC添加量を低減できる。これにより、内部抵抗増加が抑制され、出力性能を向上させることができる。

【0680】

第36実施形態の実施例について以下説明する。

【0681】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表30に示した。なお、表30において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、「LiPO₂F₂」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾールをそれぞれ示す。

【0682】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0683】

10

20

30

40

50

【表30】

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複多孔膜

10

	溶媒						リチウム塩			添加剤		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LIPF ₆ (mol/L 溶液)	イミド塩 種	含有量 (mol/L 溶液)	含窒素化合物 (質量%)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)
実施例115	45	35	0	0	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	—	SAH 0.15	3000
実施例116	45	0	35	0	16	4	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	MBTA 0.2	SAH 0.3	1500
実施例117	35	0	40	0	21	4	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	MBTA 0.1	MAH 0.15	1500
実施例118	65	0	0	6	22	7	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.2	PAH 0.2	500
実施例119	45	30	0	0	23	2	1.0	LiN(SO ₂ F) ₂	—	MBTA 0.3	PAH 0.2	1500
実施例120	50	0	30	0	18	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	—	SAH 0.2	3000
比較例112	47	42	0	0	0	11	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	0.03	—	MAH 0.01	—
比較例113	47	49	0	0	0	4	1.3	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.03	—	SAH 0.05	—
比較例114	47	49	0	0	0	4	0.3	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1	MBTA 2.5	SAH 2.5	—

20

30

40

【0684】

〔非水系二次電池の作製〕

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $11\mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 ($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co}=1/1/1$ (元素比) ; 密度 $4.70\text{g}/\text{cm}^3$) と

50

、導電助剤として数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 2.26 g/cm^3 ）及び数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック粉末（密度 1.95 g/cm^3 ）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF；密度 1.75 g/cm^3 ）とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を固形分 68 質量%となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm のアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が 12.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が 2.80 g/cm^3 になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0685】

(1-2) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 2.23 g/cm^3 ）及び数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 2.27 g/cm^3 ）と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（密度 1.60 g/cm^3 ）溶液（固形分濃度 1.83 質量%）と、ジエン系ゴム（ガラス転移温度： -5°C 、乾燥時の数平均粒子径： 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散媒：水、固形分濃度 40 質量%）とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量%となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。なお、 Li_2O 粉混合塗料については、上記スラリー調整後にスラリーの固形分質量を 100% に対して、 Li_2O 粉末（密度 2.01 g/cm^3 ）を表記載の所定量に合わせて混合した。負極集電体となる厚さ $10 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを目付量が 5.3 mg/cm^2 になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が 1.30 g/cm^3 になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

20

【0686】

(1-3) コイン型非水系二次電池の作製

CR2032タイプの電池ケース（SUS304/A1クラッド）にポリプロピレン製ガスケットをセットし、その中央に上述のようにして得られた正極を直径 16 mm の円盤状に打ち抜いたものを、正極活物質層を上向きにしてセットした。その上からポリエチレン微多孔膜を直径 19 mm の円盤状に打ち抜いたものをセットして、電解液を $100 \mu\text{L}$ 注入した後、上述のようにして得られた負極を直径 16 mm の円盤状に打ち抜いたものを、負極活物質層を下向きにしてセットした。さらにスペーサーとスプリングをセットした後、電池キャップをはめ込み、カシメ機でかしめた。あふれた電解液はウエスできれいにふきとった。 25°C で 24 時間保持し、積層体に電解液を十分馴染ませてコイン型非水系二次電池を得た。

30

【0687】

[コイン型非水系二次電池の評価]

上述のようにして得られた評価用電池について、実施例および比較例に記載されているそれぞれの手順に従って初回充電処理を行った。次に(2-1)、(2-2)の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-01（商品名）及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S（商品名）を用いて行った。

40

【0688】

ここで、 1C とは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。 4.2V の満充電状態から定電流で 3.0V まで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0689】

(2-1) コイン型非水系二次電池の 85°C 満充電保存試験

初回充放電処理（初回放電のエイジング処理については各実施例や比較例の欄に記載）を

50

行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cに相当する3mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を85℃の恒温槽に4時間保存した。その後、電池の周囲温度を25℃に戻した。

【0690】

(2-2) コイン型非水系二次電池の出力試験

上記(2-1)に記載の方法で85℃満充電保存試験を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cに相当する3mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計3時間充電を行った。その後、1Cに相当する3mAの電流値で3.0Vまで放電した。次に、定電流放電時の電流値を5Cに相当する15mAに変更した以外は、上記と同様の充放電を行い、下記の容量維持率を算出した。

10

容量維持率 = (5C放電時の容量 / 1C放電時の容量) × 100 [%]

【0691】

本実施例では、電池内の正極表面部のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った。XPS分析の装置としてアルバックファイ Versa probe IIを用いた。分析条件に関して、励起源はmono. AlK α 15kV×3.3mAとし、分析サイズは約200 μ m ϕ とし、光電子取出角は45°±20°とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した電極をアセトニトリルで約1分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ3mm四方の小片に切り出し、XPS分析用試料とした。なお、試料作製に関する一連の作業はアルゴングローブボックス(露点-60℃以下)内で実施した。試料のXPS装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク(C1s、O1s、F1s、P2p、N1s、S2p、Li1s、Mn3p、Ni3p、Co3p)の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約394eV~408eVに観測されたN1sスペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出してN濃度を求めた。前記ピーク範囲において、約399eV~402eVに観測されるピークは、-NH₄、-NH-NH-、(NO₃)⁻、及び-N=O結合を有する。

20

【0692】

なお、以下の表31には、エージング条件、表32には、実験結果を示した。

30

【0693】

40

50

【表 3 1】

	エージン グ電圧 [V]	エージン グ温度 [°C]	エージン グ時間 [h]
実施例115	2.8	55.0	6
実施例116	2.8	45.0	72
実施例117	3.0	55.0	6
実施例118	3.0	60.0	6
実施例119	3.3	55.0	24
実施例120	3.2	50.0	48
比較例112	—	—	—
比較例113	2.8	25.0	72
比較例114	4.2	85.0	24

10

20

【0 6 9 4】

【表 3 2】

	-N=、-NH ₄ 、-N=O、 C-N-N-C、-(NO ₃) [atomic%]	85°C4h保存 試験後出力 試験 容量維持率 [%]
実施例115	5.2	79
実施例116	10.1	78
実施例117	7.6	77
実施例118	4.4	78
実施例119	12.1	79
実施例120	4.9	77
比較例112	0.4	63
比較例113	0.3	62
比較例114	20.5	41

30

40

【0 6 9 5】

この実験結果により、非水系二次電池に、-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-

50

、及び(No₃)-からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を含み、非水系二次電池は、85℃での4時間保存試験後にて、5C放電容量を1C放電容量で除して算出してなる容量維持率は、70%以上であることが好ましいとした。

【0696】

また、初回充電時のエージング条件を制御することにより、正極界面の内部抵抗増加が抑制され、熱履歴に強くなることがわかった。

【0697】

具体的には、実施例及び比較例により、窒素含有化合物を含有し、初回充電時、3.5V以下でエージングすることが好ましいとした。これにより、正極活物質由来である遷移金属のイオン化が発生する前に-N=、-NH₄、-N=O、及び-NH-NH-、(No₃)-からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が正極表面を保護することができる。これにより、熱履歴による経時的な内部抵抗の増加を抑制することができる。

10

【0698】

また、実施例115から実施例120により、エージング温度を35℃以上60℃未満とすることが好ましいとした。60℃未満の熱履歴を与えることで、保護被膜が正極表面の活性点を初期に不活性化し、高温条件下での内部抵抗の上昇を抑えることができる。

【0699】

第37実施形態の実施例について以下説明する。

【0700】

20

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表33に示した。なお、表33において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「LiPO₂F₂」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾールをそれぞれ示す。

30

【0701】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0702】

40

50

【表 3 3】

電池タイプ	正極活物質	正極電極体	負極活物質	負極電極体	セパレータ
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト、 Li_2O 粉 0.05 質量 % 混 合	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト、 Li_2O 粉 0.01 質量 % 混 合	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製多孔膜
コイン (CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製多孔膜

	溶媒					リチウム塩		添加剤		
	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LJPF ₆ (mol/L 溶媒)	イミド塩 種	含有量 (mol/L 溶媒)	含窒素化合物 (質量%)	環状炭酸水素物 (質量%)
実施例 121	40	37	0	19	4	0.5	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	1.0	-	SAH 0.15
実施例 122	45	5	30	0	15	0.6	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	0.6	MBTA 0.2	MAH 0.15
実施例 123	29	0	35	11	21	0.3	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	1.0	-	MAH 0.15
実施例 124	65	0	0	9	20	0.5	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	0.2	-	PAH 0.5
実施例 125	43	28	0	0	27	0.4	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	0.6	-	SAH 0.2
実施例 126	51	0	27	0	19	0.4	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	0.7	-	-
比較例 115	47	41	0	0	0	1.2	-	-	-	MAH 3.3
比較例 116	47	45	0	0	0	1.2	-	-	-	SAH 5.0
比較例 117	47	43	0	0	0	0.5	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	0.8	-	PAH 2.5

【0703】

[非水系二次電池の作製]

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトと

10

20

30

40

50

の複合酸化物 ($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co} = 1/1/1$ (元素比) ; 密度 4.70 g/cm^3) と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 2.26 g/cm^3) 及び数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック粉末 (密度 1.95 g/cm^3) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF ; 密度 1.75 g/cm^3) とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤として N -メチル-2-ピロリドンを用いて固形分 68 質量%となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm のアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が 12.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が 2.80 g/cm^3 になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0704】

(1-2) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 2.23 g/cm^3) 及び数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 2.27 g/cm^3) と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (密度 1.60 g/cm^3) 溶液 (固形分濃度 1.83 質量%) と、ジエン系ゴム (ガラス転移温度: -5°C 、乾燥時の数平均粒子径: 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量%となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。負極集電体となる厚さ $10 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを目付量が 5.3 mg/cm^2 になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が 1.30 g/cm^3 になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

20

【0705】

(1-3) コイン型非水系二次電池の作製

CR2032 タイプの電池ケース ($\text{SUS304}/\text{Al}$ クラッド) にポリプロピレン製ガasketをセットし、その中央に上述のようにして得られた正極を直径 16 mm の円盤状に打ち抜いたものを、正極活物質層を上向きにしてセットした。その上からポリエチレン微多孔膜を直径 19 mm の円盤状に打ち抜いたものをセットして、電解液を $100 \mu\text{L}$ 注入した後、上述のようにして得られた負極を直径 16 mm の円盤状に打ち抜いたものを、負極活物質層を下向きにしてセットした。さらにスペーサーとスプリングをセットした後電池キャップをはめ込み、カシメ機でかしめた。あふれた電解液はウェスできれいにふきとった。 25°C で 24 時間保持し、積層体に電解液を十分馴染ませてコイン型非水系二次電池を得た。

30

【0706】

[コイン型非水系二次電池の評価]

上述のようにして得られた評価用電池について、実施例および比較例に記載されているそれぞれの手順に従って初回充電処理を行った。次に (2-1)、(2-2) の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子 (株) 製の充放電装置 ACD-01 (商品名) 及び二葉科学社製の恒温槽 PLM-63S (商品名) を用いて行った。

40

【0707】

ここで、 1C とは満充電状態の電池を定電流で放電して 1 時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。 4.2 V の満充電状態から定電流で 3.0 V まで放電して 1 時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0708】

(2-1) コイン型非水系二次電池の 85°C 満充電保存試験

初回充放電処理 (初回放電のエイジング処理については各実施例や比較例の欄に記載) を行った電池について、電池の周囲温度を 25°C に設定し、 1C に相当する 3 mA の定電流

50

で充電して4.2 Vに到達した後、4.2 Vの定電圧で合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を85℃の恒温槽に4時間保存した。その後、電池の周囲温度を25℃に戻した。

【0709】

(2-2) コイン型非水系二次電池の出力試験

上記(2-1)に記載の方法で85℃満充電保存試験を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cに相当する3mAの定電流で充電して4.2 Vに到達した後、4.2 Vの定電圧で合計3時間充電を行った。その後、1Cに相当する3mAの電流値で3.0 Vまで放電した。次に、定電流放電時の電流値を5Cに相当する15mAに変更した以外は、上記と同様の充放電を行い、下記の容量維持率を算出した。

10

容量維持率=(5C放電時の容量/1C放電時の容量)×100 [%]

【0710】

本実施例では、電池内の負極表面部のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った。XPS分析の装置としてアルバックファイVersa probe I Iを用いた。分析条件に関して、励起源はmono. AlK α 15 kV×3.3 mAとし、分析サイズは約200 μ m ϕ とし、光電子取出角は45°±20°とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した電極をアセトニトリルで約1分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ3mm四方の小片に切り出し、XPS分析用試料とした。試料作製に関する一連の作業はアルゴングローブボックス(露点-60℃以下)内で実施した。試料のXPS装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク(C1s、O1s、F1s、P2p、N1s、S2p、Li1s、Mn3p、Ni3p、Co3p)の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約524 eV~540 eVに観測されたO1sスペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出してO濃度を求めた。前記ピーク範囲において、約528 eV付近に観測されるピークはLi₂Oを有し、約530 eV~535 eVに観測されるピークは有機物またはその塩を有する。

20

【0711】

なお、以下の表34には、エージング条件、表35には、実験結果を示した。

【0712】

30

40

50

【表 3 4】

	エージン グ電圧 [V]	エージン グ温度 [°C]	エージン グ時間 [h]
実施例121	2.8	55.0	6
実施例122	2.8	45.0	72
実施例123	3.0	55.0	6
実施例124	3.0	60.0	6
実施例125	3.3	55.0	24
実施例126	3.2	50.0	48
比較例115	-	-	-
比較例116	2.8	25.0	72
比較例117	4.2	85.0	24

10

20

【0 7 1 3】

【表 3 5】

	有機酸またはその 塩、Li ₂ O [atomic%]	85°C4h保存 試験後出力 試験 容量維持率 [%]
実施例121	15.1	82
実施例122	22.3	79
実施例123	23.6	75
実施例124	26.9	80
実施例125	18.4	77
実施例126	17.9	75
比較例115	38.0	55
比較例116	39.5	38
比較例117	41.1	49

30

40

【0 7 1 4】

50

この実験結果により、非水系二次電池に有機酸およびその塩、無水酸、並びに Li_2O からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、有機酸は、酢酸、シュウ酸またはギ酸のうち少なくとも一種を含み、非水系二次電池は、 85°C での4時間保存試験後にて、 5C 放電容量を 1C 放電容量で除して算出してなる容量維持率が、 70% 以上であることがわかった。

【0715】

また、初回充電時のエージング条件を制御することにより、内部抵抗の増加が抑制され、熱履歴に強くなることがわかった。

【0716】

具体的には、実施例及び比較例により、環状酸無水物を含有し、初回充電時、 3.5V 以下でエージングすることが好ましいとした。これにより、負極SEI被膜に有機酸（酢酸、シュウ酸、ギ酸）およびその塩、無水酸、および Li_2O から選択される少なくとも一種の化合物が含まれることにより、熱履歴による経時的な内部抵抗の増加を抑制することができる。

10

【0717】

また、実施例121から実施例126により、エージング温度を 35°C 以上 60°C 未満とすることが好ましいとした。 60°C 以上で生じる LiPF_6 の熱分解を抑えることができる。

【0718】

第38実施形態の実施例について以下説明する。

20

【0719】

〔電解液の調製〕

〔実施例127〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が $45:36:16:3$ となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水コハク酸（SAH）を電解液として最終的に 0.18% 質量%となるよう溶解させた。

【0720】

その後、混合溶媒 1L あたり 0.5mol の LiPF_6 と 1.0mol のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）、 3000ppm の LiPO_2F_2 を添加し、実施例127の電解液を得た。このとき、電解液は、 50°C 以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

30

【0721】

〔実施例128〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が $55:25:16:4$ となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水コハク酸（SAH）を電解液として最終的に 0.12% 質量%となるよう溶解させた。更に、この混合溶媒に1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール（MBTA）を電解液として最終的に 0.3% 質量%となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は 30°C であった。その後、混合溶媒 1L あたり 0.3mol の LiPF_6 と 0.7mol のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ）、 3000ppm の LiPO_2F_2 を添加し、実施例128の電解液を得た。このとき、電解液は、 50°C 以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

40

【0722】

〔実施例129〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル（AcN）とエチルメチルカーボネート（EMC）とエチレンカーボネート（EC）とビニレンカーボネート（VC）の体積比が $31:45:21:3$ となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水マレイン酸（MA

50

H)を電解液として最終的に0.1質量%となるよう溶解させた。その後、混合溶媒1Lあたり0.5molの LiPF_6 と0.6molのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、5000ppmの LiPO_2F_2 を添加し、実施例129の電解液を得た。このとき、電解液は、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

【0723】

[実施例130]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とジメチルカーボネート(DMC)とエチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が65:10:22:3となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水フタル酸(PAH)を電解液として最終的に0.45質量%となるよう溶解させた。さらに、この混合溶媒にアジポニトリルを電解液として最終的に0.2質量%となるよう溶解させた。このとき、混合液の温度は29℃であった。その後、混合溶媒1Lあたり0.6molの LiPF_6 と0.6molのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、50ppmの LiPO_2F_2 を添加し、実施例130の電解液を得た。このとき、電解液の温度は41℃であり、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

【0724】

[比較例116]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とエチルメチルカーボネート(EMC)とエチレンカーボネート(EC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が45:35:17:3となるよう混合し混合溶媒を得た。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。次に、無水コハク酸(SAH)を0.02質量%、1.3molの LiPF_6 を添加し、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール(MBTA)を0.02質量%溶解させ、比較例116の電解液を得た。このとき、電解液の温度は63℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

【0725】

[比較例117]

不活性雰囲気下、アセトニトリル(AcN)とジエチルカーボネート(DEC)とビニレンカーボネート(VC)の体積比が41:48:11となるよう混合し混合溶媒を得た。更に、この混合溶媒にアジポニトリルを電解液として最終的に3質量%となるよう溶解させた。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。更に、2.0molの LiPF_6 を添加し、これにより比較例117の電解液を得た。このとき、電解液の温度は68℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

【0726】

実施例127から130、及び比較例116から比較例117の各非水系電解液の構成成分を表36に示した。なお、表36において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾールをそれぞれ示す。リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0727】

10

20

30

40

50

【表 3 6】

電池タイプ	正極活物質	正極電解液	負極電解液	セパレータ
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	ポリエチレン 多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	ポリエチレン 多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	ポリエチレン 多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	ポリエチレン 多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	ポリエチレン 多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	ポリエチレン 多孔膜

	溶媒						リチウム塩			添加剤			
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/L 溶液)	イミド系		含窒素化合物 (質量%)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)	熱履歴
								種	含有量 (mol/L 溶液)				
実施例127	45	0	39	0	16	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	-	SAH 0.18	3000	≤50°C
実施例128	55	0	25	0	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	0.7	MBTA 0.3	SAH 0.12	3000	≤50°C
実施例129	31	0	45	0	21	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	-	MAH 0.1	5000	≤50°C
実施例130	65	0	0	10	22	3	0.6	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	アジポニトリル 0.2	PAH 0.45	50	≤50°C
比較例116	45	0	35	0	17	3	1.3	-	-	MBTA 0.02	SAH 0.02	-	>60°C
比較例117	41	48	0	0	0	11	2.0	-	-	アジポニトリル 3.0	-	-	>60°C

【0 7 2 8】

[非水系二次電池の作製]

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 1.1 μm のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトと

10

20

30

40

50

の複合酸化物 ($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co}=1/1/1$ (元素比) ; 密度 $4.70 \text{ g}/\text{cm}^3$) と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.26 \text{ g}/\text{cm}^3$) 及び数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック粉末 (密度 $1.95 \text{ g}/\text{cm}^3$) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF ; 密度 $1.75 \text{ g}/\text{cm}^3$) とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて固形分 68 質量%となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $11.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0729】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で 12 h 真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0730】

(1-2) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.23 \text{ g}/\text{cm}^3$) 及び数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 $2.27 \text{ g}/\text{cm}^3$) と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (密度 $1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$) 溶液 (固形分濃度 1.83 質量%) と、ジエン系ゴム (ガラス転移温度: -5°C 、乾燥時の数平均粒子径: 120 nm 、密度 $1.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量%となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $6.9 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.30 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

20

30

【0731】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152 \text{ mm} \times 152 \text{ mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で 12 h 真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0732】

(1-3) 積層ラミネート型非水系二次電池の作製

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で 5 h 真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池 (パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。) を作製した。

40

【0733】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約 10 Ah 、定格電圧値が 4.2 V のものである。

【0734】

[積層ラミネート電池の評価]

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、(1-1) ~ (1-3) 記載の方法で電池作製した後、上記 (2-1) ~ (2-2) に記載の手順で評価を行い、最終的

50

に、(2-3)に記載の手順で各温度のイオン伝導度を算出した。

【0735】

ここで、1Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。下記においては、4.2Vの満充電状態から定電流で2.7Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0736】

(2-1) 積層ラミネート電池の初回充放電処理

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を25℃に設定し、0.2Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行った後、4.2Vで1時間の定電圧充電を行った。その後、0.2Cに相当する定電流で2.7Vになるまで放電した。その後、露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

10

【0737】

(2-2) 積層ラミネート電池の85℃満充電保存試験

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を85℃の恒温槽に4時間保存した。その後、電池の周囲温度を25℃に戻した。

【0738】

(2-3) イオン伝導度測定

電解液を東陽テクニカ製の密閉セル(セルサイズ:24mmφ×0.35mm t)に入れて封入し、ホルダー(SH1-Z)にはめ込んで結線した。更に、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の採取から密閉セルへの充填、封入まではArグローブBOX内で行った。

20

【0739】

交流インピーダンス測定にはSolartron社製のFRA1255を使用した。振幅電圧5mV、周波数を10kHzから1MHzまで振って測定した。恒温槽の温度は20℃と0℃にそれぞれ設定し、測定は温度設定の1時間30分後に開始した。測定データは、5分ごとに繰り返し測定したデータの変動が0.1%未満になった時点のデータを採用した。

30

【0740】

得られたデータは、インピーダンスの実数成分(Z')と虚数成分(Z'')からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z''=0$ における Z' 値(R)を読み取って、以下の式によりLiイオン伝導度を求めた。

$$Li \text{イオン伝導度 (mS/cm)} = d / (R \cdot S)$$

ここで、 d は、電極間距離(0.35cm)、 S は、電極面積(4.522cm²)である。

【0741】

イオン伝導度は、電解液の初期イオン伝導度と、85℃保存試験後に露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて採取した電解液のイオン伝導度の双方を、夫々、20℃と0℃とで求めた。その実験結果を以下の表37に示す。

40

【0742】

【表 3 7】

	-N=、-NH ₄ 、-N=O、 C-N-N-C、-(NO ₃) [atomic%]	初期イオン伝導度 [mS/cm]		85℃保存試験後 イオン伝導度 [mS/cm]	
		20℃	0℃	20℃	0℃
実施例127	5.2	21.1	15.8	20.6	14.9
実施例128	11.9	20.1	15.3	19.6	14.8
実施例129	4.5	19.0	14.4	17.9	13.9
実施例130	10.4	20.9	14.9	19.4	14.3
比較例116	0.2	19.2	15.3	18.0	9.4
比較例117	25.1	16.9	14.2	15.8	9.2

【0743】

上記の表 3 7 に示すように、実施例では、85℃での4時間保存試験後における、0℃でのイオン伝導度が、10 mS/cm 以上であることがわかった。

【0744】

本実施例では、電池内の正極表面部のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った。XPS分析の装置としてアルバックファイ Versa probe IIを用いた。分析条件に関して、励起源はmono. Al K α 15 kV \times 3.3 mAとし、分析サイズは約200 μ m ϕ とし、光電子取出角は45° \pm 20°とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した電極をアセトニトリルで約1分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ3 mm四方の小片に切り出し、XPS分析用試料とした。なお、試料作製に関する一連の作業はアルゴングローブボックス(露点-60℃以下)内で実施した。試料のXPS装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク(C 1s、O 1s、F 1s、P 2p、N 1s、S 2p、Li 1s、Mn 3p、Ni 3p、Co 3p)の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約394 eV \sim 408 eVに観測されたN 1sスペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出してN濃度を求めた。前記ピーク範囲において、約399 eV \sim 402 eVに観測されるピークは、-NH₄、-NH-NH-、(NO₃)-、及び-N=O結合を有する。

【0745】

また、電解液を混ぜる順番を定めることによって窒素含有化合物の分解物が抑制され、正極保護膜の形成剤として効果的に作用することがわかった。

【0746】

また、実施例及び比較例により、アセトニトリルと窒素含有化合物を入れた電解液を用いた非水系二次電池とすることが好ましい。これにより、正極保護被膜を形成することで、内部抵抗の増加要因となるHFの発生を抑制することがわかった。

【0747】

また、実施例127から実施例130により、窒素含有化合物投入時の温度上昇を50℃以下に抑えることが好ましいとした。これにより、60℃以上で生じる窒素含有化合物の

10

20

30

40

50

熱分解を抑えることができる。

【0748】

第39実施形態の実施例について以下説明する。

【0749】

〔実施例131〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が47 : 35 : 16 : 2となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水マレイン酸 (MAH) を電解液として最終的に0.10質量%となるよう溶解させた。その後、混合溶媒1Lあたり0.3molのLiPF₆と1.3molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiN (SO₂F)₂)、5000ppmのLiPO₂F₂を添加し順番に添加し、実施例131の電解液を得た。このとき、電解液は、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

10

【0750】

〔実施例132〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が45 : 36 : 16 : 3となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水コハク酸 (SAH) を電解液として最終的に0.30質量%となるよう溶解させた。その後、混合溶媒1Lあたり0.5molのLiPF₆と0.8molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiN (SO₂F)₂)、2000ppmのLiPO₂F₂を添加し、実施例132の電解液を得た。このとき、電解液の温度は43℃であり、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

20

【0751】

〔実施例133〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が36 : 40 : 20 : 4となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水マレイン酸 (MAH) を電解液として最終的に0.2質量%となるよう溶解させた。その後、混合溶媒1Lあたり0.3molのLiPF₆と0.6molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiN (SO₂F)₂)、2000ppmのLiPO₂F₂を添加し、0.35質量%の1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール (MBTA) を溶解させ、実施例133の電解液を得た。このとき、電解液は、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

30

【0752】

〔実施例134〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジメチルカーボネート (DMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が63 : 10 : 22 : 5となるよう混合し混合溶媒を得た。さらに、この混合溶媒に無水フタル酸 (PAH) を電解液として最終的に0.5質量%となるよう溶解させた。さらに混合溶媒1Lあたり0.6molのLiPF₆と0.6molのリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiN (SO₂F)₂)、100ppmのLiPO₂F₂を添加し、実施例134の電解液を得た。このとき、電解液は、50℃以下の熱履歴のみを受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

40

【0753】

〔比較例118〕

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とエチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が45 : 35 : 1

50

6 : 4となるよう混合し混合溶媒を得た。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。次に、無水フタル酸 (PAH) を2.5質量%、溶解させた。さらに混合溶媒1Lあたり1.3molのLiPF₆を添加し、比較例118の電解液を得た。このとき、電解液の温度は63℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

【0754】

[比較例119]

不活性雰囲気下、アセトニトリル (AcN) とジエチルカーボネート (DEC) とビニレンカーボネート (VC) の体積比が47 : 42 : 11となるよう混合し混合溶媒を得た。このとき、混合溶媒の温度は30℃であった。次に、無水マレイン酸 (MAH) を2.0質量%、溶解させた。さらに混合溶媒1Lあたり2.0molのLiPF₆を添加し、比較例119の電解液を得た。このとき、電解液の温度は63℃であり、50℃以上の熱履歴を受けて生成された。得られた電解液について、目視でリチウム塩が全て溶解していることを確認した。

【0755】

実施例131から134、及び比較例118から比較例119の各非水系電解液の構成成分を表38に示した。なお、表38において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「LiPO₂F₂」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾールをそれぞれ示す。

【0756】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0757】

10

20

30

40

50

【表 3 8】

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜
積層ラミネートセル	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製微多孔膜

	溶媒						リチウム塩			添加剤		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LIPF ₆ (mol/L 溶媒)	種類	含有量 (mol/L 溶媒)	含窒素化合物 (質量%)	環状無水物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)
実施例131	47	0	35	0	16	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	—	MAH 0.10	5000
実施例132	45	0	36	0	16	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.8	—	SAH 0.30	2000
実施例133	36	0	40	0	20	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	META 0.35	MAH 0.2	2000
実施例134	63	0	0	10	22	5	0.6	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	—	PAH 0.5	100
比較例118	45	0	35	0	16	4	1.3	—	—	—	PAH 2.5	—
比較例119	47	42	0	0	0	11	2.0	—	—	—	MAH 2.0	—

【0 7 5 8】

[非水系二次電池の作製]

(1-1) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 1 1 μ m のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物 (N i / M n / C o = 1 / 1 / 1 (元素比) ; 密度 4 . 7 0 g / c m ³) と

10

20

30

40

50

、導電助剤として数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び数平均粒子径 48nm のアセチレンブラック粉末（密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ ）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF；密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ）とを、 $100:4.2:1.8:4.6$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を固形分 $68\text{質量}\%$ となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。この正極合剤含有スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 200mm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの目付量が $11.5\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極を得た。

10

【0759】

次に、この正極を、塗工部の面積が $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ となるように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で 12h 真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0760】

（1-2）負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末（密度 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ ）と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ ）溶液（固形分濃度 $1.83\text{質量}\%$ ）と、ジエン系ゴム（ガラス転移温度： -5°C 、乾燥時の数平均粒子径： 120nm 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒：水、固形分濃度 $40\text{質量}\%$ ）とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 $45\text{質量}\%$ となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを、負極集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ 、幅 200mm の銅箔の両面に、片面あたりの目付量が $6.9\text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極を得た。

20

30

【0761】

次に、この負極を、塗工部の面積が $152\text{mm}\times 152\text{mm}$ となるように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で 12h 真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0762】

（1-3）積層ラミネート型非水系二次電池の作製

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製樹脂フィルムを介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体をアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で 5h 真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型非水系二次電池（パウチ型セル電池。以下、単に「積層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。

40

【0763】

この積層ラミネート電池は、設計容量値が約 10Ah 、定格電圧値が 4.2V のものである。

【0764】

〔積層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた積層ラミネート電池について、（2-1）の手順に従って初回充放電処理を行った。続いて（2-2）及び（2-3）の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。また、（2-4）の手順に従って電解液を評価した。

50

【0765】

ここで、1 Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。下記においては、4.2 Vの満充電状態から定電流で2.7 Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0766】

(2-1) 積層ラミネート電池の初回充放電処理

充電装置は菊水電子工業製バッテリーテスタPFX2011を使用した。積層ラミネート電池の周囲温度を25℃に設定し、0.2 Cの電流値で4.2 Vまで定電流充電を行った後、4.2 Vで1時間の定電圧充電を行った。その後、0.2 Cに相当する定電流で2.7 Vになるまで放電した。その後、露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて、電池の封止部を開口しガス抜きを行った。ガス抜き後、同じ環境下において真空シールを行った。

10

【0767】

(2-2) 積層ラミネート電池の85℃満充電保存試験

上記(2-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1 Cの定電流で充電して4.2 Vに到達した後、4.2 Vの定電圧で合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を85℃の恒温槽に4時間保存した。その後、電池の周囲温度を25℃に戻した。

【0768】

(2-3) イオン伝導度測定

電解液を東陽テクニカ製の密閉セル(セルサイズ: 24 mm φ × 0.35 mm t)に入れて封入し、ホルダー(SH1-Z)にはめ込んで結線した。

20

【0769】

更に、恒温槽に入れて交流インピーダンス測定を行った。電極には金を使用した。電解液の採取から密閉セルへの充填、封入まではArグローブBOX内で行った。

【0770】

得られたデータは、インピーダンスの実数成分(Z')と虚数成分(Z'')からなるナイキスト線図で表した。そして、 $Z'' = 0$ における Z' 値(R)を読み取って、以下の式によりLiイオン伝導度を求めた。

$$Li \text{イオン伝導度 (mS/cm)} = d / (R \cdot S)$$

30

ここで、 d は、電極間距離(0.35 cm)、 S は、電極面積(4.522 cm²)である。

【0771】

イオン伝導度は、電解液の初期イオン伝導度と、85℃保存試験後に露点-60℃以下に制御されたグローブボックス内にて採取した電解液のイオン伝導度の双方を、夫々、20℃と0℃とで求めた。その実験結果を以下の表39に示す。

【0772】

40

50

【表 3 9】

	有機酸またはその塩、 Li_2O [atomic%]	初期イオン伝導度 [mS/cm]		85℃保存試験後 イオン伝導度 [mS/cm]	
		20℃	0℃	20℃	0℃
実施例131	11.5	21.6	16.5	20.5	15.0
実施例132	17.2	20.5	15.7	18.3	14.6
実施例133	15.4	18.6	13.7	18.0	13.1
実施例134	18.9	21.0	15.2	20.1	14.2
比較例118	38.1	18.5	14.7	17.3	8.7
比較例119	39.6	16.8	13.9	14.6	8.1

10

【0773】

20

上記の表 3 9 に示すように、実施例では、85℃での4時間保存試験後における、0℃でのイオン伝導度が、10 mS/cm 以上であることがわかった。

【0774】

本実施例では、電池内の負極表面部のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った。XPS分析の装置としてアルバックファイVersa probe I Iを用いた。分析条件に関して、励起源はmono AlK α 15 kV \times 3.3 mAとし、分析サイズは約200 μm ϕ とし、光電子取出角は45° \pm 20°とした。また、測定試料は試験前の電池を解体して、取り出した電極をアセトニトリルで約1分間浸漬して試料に付着している電解液を洗浄した。その後、12時間風乾した。乾燥した試料はそれぞれ3 mm四方の小片に切り出し、XPS分析用試料とした。試料作製に関する一連の作業はアルゴングローブボックス（露点-60℃以下）内で実施した。試料のXPS装置への搬送は専用治具を用いて大気非暴露で行った。得られた各ピーク (C1s、O1s、F1s、P2p、N1s、S2p、Li1s、Mn3p、Ni3p、Co3p) の面積強度と装置付属の相対感度係数を用いて各元素の相対元素濃度を求めた。ここでは約524 eV \sim 540 eVに観測されたO1sスペクトルについてピーク分割を行って面積強度を導出してO濃度を求めた。前記ピーク範囲において、約528 eV付近に観測されるピークは Li_2O を有し、約530 eV \sim 535 eVに観測されるピークは有機物またはその塩を有する。表 3 9 に示す「atomic%」は、光電子スペクトルのピーク分割を行った場合の酸素濃度を原子%で示したものである。

30

【0775】

40

また、電解液を混ぜる順番を定めることによってLiPF₆分解物が抑制され、熱履歴に強くなることがわかった。

【0776】

また、実施例及び比較例により、アセトニトリルと環状酸無水物を入れてからLiPF₆を投入して得られる電解液を用いた非水系二次電池とすることが好ましい。これにより、LiPF₆投入時の急激な温度上昇を抑えられると共に、環状酸無水物が犠牲的に反応することで、内部抵抗の増加要因となるHFの発生を抑制することができる。

【0777】

また、実施例131から実施例134により、LiPF₆投入時の温度上昇を50℃以下

50

に抑えることが好ましいとした。これにより、 60°C 以上で生じる LiPF_6 の熱分解を抑えることができる。

【0778】

第40実施形態の実施例について以下説明する。

【0779】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表40に示した。なお、表40において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「 LiPF_6 」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、「SAH」は、無水コハク酸、「 LiPO_2F_2 」はジフルオロリン酸リチウムをそれぞれ示す。

【0780】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1Lに対するモル量である。

【0781】

表40に示す正極活物質、負極活物質及び、電解液を用いた非水系二次電池を作製した。

【0782】

10

30

40

50

【表40】

電池タイプ	正極活物質	正極電極体	負極活物質	負極電極体	セパレータ
単層ラミネート	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	アルミ箔	黒鉛	銅箔	ポリエチレン製 微多孔膜
単層ラミネート	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	アルミ箔	黒鉛	銅箔	ポリエチレン製 微多孔膜
単層ラミネート	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	アルミ箔	黒鉛	銅箔	ポリエチレン製 微多孔膜
単層ラミネート	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	アルミ箔	黒鉛	銅箔	ポリエチレン製 微多孔膜
単層ラミネート	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	アルミ箔	黒鉛	銅箔	ポリエチレン製 微多孔膜

10

	溶媒						リチウム塩			添加剤		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF_6 (mol/L 溶媒)	イミド塩		含窒素化合物 (質量%)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO_2F_2 (ppm)
								種	含有量 (mol/L 溶媒)			
実施例135	51	24	0	0	21	4	0.5	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	0.6	MBTA 0.2	SAH 0.1	2000
実施例136	25	23	28	0	21	3	0.3	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	1.0	MBTA 0.4	SAH 0.2	5000
実施例137	60	0	0	18	18	4	0.5	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	0.7	MBTA 0.2	SAH 0.1	2000
比較例120	0	47	16	0	34	3	1.2	-	-	-	-	-
比較例121	0	0	20	45	33	2	0.3	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	0.9	-	-	-

20

30

40

【0783】

〔正極の作製〕

正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、100：4.3：4.3の質量比

50

で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン
を投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15
 μm のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約180 g/m^2
になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する
際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロール
プレスで正極活物質層の密度が2.80 g/cm^3 になるように圧延することにより、正
極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。

【0784】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が14 mm×20 mmで、且つアルミニウム箔の露
出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアル
ミニウム製のリード片を溶接し、120℃で12時間真空乾燥を行うことにより、リー
ド付き正極を得た。

10

【0785】

〔負極の作製〕

負極活物質である黒鉛と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとして
ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、100:2.2:5.4の質量比で混合し、負
極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入した後
に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが10 μm
の銅箔の片面に、目付量が約110.0 g/m^2 になるように調節しながら一定厚みで塗
布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未
塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が1.5 g/cm^3 に
なるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

20

【0786】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が15 mm×21 mmで、且つ銅箔の露出部を含む
ように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を
溶接し、80℃で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0787】

〔単層ラミネート電池の組み立て〕

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン
製微多孔膜セパレータ(厚み21 μm)を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積
層電極体を、90 mm×80 mmのアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水
分を除去するために80℃で5時間真空乾燥を行った。続いて、上記した各電解液を外装
体内に注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型(パウチ型)非水系
二次電池(以下、単に「単層ラミネート電池」ともいう。)を作製した。この単層ラミネ
ート電池は、設計容量値が7.5 mAh、定格電圧値が4.2 Vのものである。

30

【0788】

〔単層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、下記の手順に従ってそれぞれの電池を評
価した。

【0789】

ここで、1 Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期
待される電流値を意味する。4.2 Vの満充電状態から定電流で2.5 Vまで放電して1
時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

40

【0790】

〔単層ラミネート電池の4.2 Vサイクル試験〕

電池の周囲温度を25℃に設定し、1 Cに相当する7.5 mAの定電流で充電して4.2
Vに到達した後、7.5 mAの定電流で2.7 Vまで放電した。充電と放電とを各々1回
ずつ行うこの工程を1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。1サイクル目の
放電容量を100%としたときの100サイクル目の放電容量を容量維持率とした。

【0791】

50

〔単層ラミネート電池の4．3 Vサイクル試験〕

電池の周囲温度を25℃に設定し、1 Cに相当する7．5 mAの定電流で充電して4．3 Vに到達した後、7．5 mAの定電流で2．7 Vまで放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの100サイクル目の放電容量を容量維持率とした。その実験結果が、表41に示されている。

【0792】

【表41】

	4. 2Vサイクル試験 容量維持率	4. 3Vサイクル試験 容量維持率
実施例135	99%	94%
実施例136	99%	94%
実施例137	98%	93%
比較例120	38%	55%
比較例121	39%	57%

10

20

【0793】

実施例では、100サイクル目の容量維持率が90%以上であり、高い容量維持率を維持することがわかった。

【0794】

本実施例及び比較例の実験結果に基づいて、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極とアセトニトリルおよびリチウム塩を含有する非水系電解液からなる非水系二次電池であることが好ましいとした。これにより、アセトニトリルと窒素含有化合物を含む電解液を用いることで、高電圧充放電サイクルを実施しても電解液起因による内部抵抗の増加が小さく、特に界面抵抗の増加を抑制することができる。

30

【0795】

また、実施例及び比較例により、上記正極活物質のニッケル元素の含有率が50%より多いことが好ましいとした。アセトニトリルと窒素含有化合物を含む電解液を用いることで、ニッケル比率を増加させても結晶構造の不安定化に伴う容量劣化が抑制される。

【0796】

また、実施例135から実施例137により、正極活物質にハイニッケル正極を用いた非水系二次電池において、充電電圧が4．3 V以上であることが好ましいとした。これにより、設計容量を、150 Ah/L以上とすることができる。

40

【0797】

第41実施形態の実施例について以下説明する。

【0798】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表42に示した。なお、表42において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「Li

50

N(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「MBTA」は、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール「LiPO₂F₂」はジフルオロリン酸リチウム、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「LiPO₂F₂」は、ジフルオロリン酸リチウムをそれぞれ示す。

【0799】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1Lとなるように調製した。

【0800】

10

20

30

40

50

【表4 2】

	溶媒						リチウム塩		添加剤				電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	イミダゾ		環状炭素化合物 (質量%)	含窒素化合物 (質量%)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)						
							種	含有量 (mol/L 溶液)										
実施例138	45	30	0	0	21	4	0.7	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.3	—	MAH 0.2	8000						
実施例139	47	28	0	0	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	—	PAH 0.6	100						
実施例140	65	0	0	13	18	4	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	MBTA 0.2	SAH 0.6	100						
実施例141	47	0	30	0	20	3	0.6	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	MBTA 0.2	MAH 0.8	5000						
比較例122	0	72	0	0	24	4	1.2	—	—	—	—	—						
比較例123	0	0	66	0	32	2	1.0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	MBTA 0.2	SAH 1.5	—						
比較例124	0	25	0	48	25	2	0.7	LiN(SO ₂ F) ₂	0.5	—	—	—						

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜
層構造ニッケートセル	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製複多孔膜

【0801】

〔電池作製〕

〔正極の作製〕

正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物（LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂或いは、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂）と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（

10

20

30

40

50

PVDF)とを、100:3.5:3の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15 μ mのアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約95.0 g/m²になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.50 g/cm³になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。

【0802】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が30 mm×50 mmで、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、120℃で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0803】

〔負極の作製〕

負極活物質であるグラファイトと、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンラテックスとを、100:1.1:1.5の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが10 μ mの銅箔の片面に、一定厚みで塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が1.35 g/cm³になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

【0804】

実験では、注液してから1時間後の電池電圧を測定した。その実験結果が、以下の表43に示されている。

【0805】

【表43】

	正極電位 [V vs. Li/Li ⁺]	負極電位 [V vs. Li/Li ⁺]	電池電圧 [V]
実施例138	3.2	2.58	0.62
実施例139	3.2	2.57	0.63
実施例140	3.2	2.57	0.63
実施例141	3.2	2.61	0.59
比較例122	3.2	3.13	0.07
比較例123	3.2	3.12	0.08
比較例124	3.2	3.12	0.08

【0806】

表43に示されるように、実施例では、いずれも、非水系電解液の注液前後における負極電位差が、0.3 V以上であった。

【0807】

また、実験により、負極電極において、標準電極電位が0 V以上の金属を少なくとも1種以上含有していることが好ましいとした。既存のカーボネート電解液を用いた非水系二次電池の負極は、注液後に3.1 V vs. Li/Li⁺に近い電位を持っているため、長時間保存することで標準電極電位が高い金属元素の溶出が徐々に進行する。一方で、アセトニトリルを用いた電解液は、注液後に長時間保存しても溶出が起きないため、含浸時間を含めた製造管理の期限を長くとることができる。

【0808】

また、実施例138から実施例141の実験結果に基づいて、負極集電体が銅であることが好ましいとした。充放電の履歴を与えずに銅の溶出を抑制できる。

【0809】

第42実施形態の実施例について以下説明する。

【0810】

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表44に示した。なお、表44において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「LiPO₂F₂」は、ジフルオロリン酸リチウムをそれぞれ示す。

【0811】

リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて1 Lとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒1 Lに対するモル量である。

【0812】

10

20

30

40

50

【表 4 4】

電池タイプ	正極活物質	正極集電体	負極活物質	負極集電体	セパレータ
積層ラミネート	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製 多孔性膜
積層ラミネート	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製 多孔性膜
積層ラミネート	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製 多孔性膜
積層ラミネート	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製 多孔性膜
積層ラミネート	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン製 多孔性膜

10

	溶媒					リチウム塩				添加剤		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/L 溶媒)	LiBOB (mol/L 溶媒)	種	含有量 (mol/L 溶媒)	環状炭素化合物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)	酢酸 (ppm)
実施例142	50	35	0	11	4	0.3	0	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2	5000	0.1
実施例143	35	0	40	21	4	0.5	0	LiN(SO ₂ F) ₂	0.7	MAH 0.15	1000	1
実施例144	65	25	0	6	4	0.3	0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1.2	PAH 0.5	5000	5
比較例122	47	42	0	0	11	1.3	0.2	-	-	MAH 0.01	-	-
比較例123	85	11	0	0	4	1	0	-	-	-	-	5

20

30

40

【0 8 1 3】

〔電池作製〕

〔正極の作製〕

正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、100：3.5：3の質量比で混合

50

し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約 $95.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。

【0814】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が $30\text{mm}\times 50\text{mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

10

【0815】

〔負極の作製〕

負極活物質であるグラファイトと、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンラテックスとを、 $100:1.1:1.5$ の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $10\mu\text{m}$ の銅箔の片面に、一目付量が約 $60.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように調節しながら塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

20

【0816】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が $32\text{mm}\times 52\text{mm}$ で、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0817】

〔単層ラミネート電池の組み立て〕

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ（厚み $21\mu\text{m}$ ）を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体を、 $90\text{mm}\times 80\text{mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で5時間真空乾燥を行った。続いて、上記した各電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型（パウチ型）非水系二次電池（以下、単に「単層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。この単層ラミネート電池は、定格電流値が 23mAh 、定格電圧値が 4.2V のものである。

30

【0818】

〔単層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記（1-1）の手順に従って初回充電処理を行った。次に（1-2）の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-01（商品名）及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S（商品名）を用いて行った。

40

【0819】

ここで、 1C とは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。 4.2V の満充電状態から定電流で 3.0V まで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0820】

（1-1）単層ラミネート電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を 25°C に設定し、 0.1C に相当する 2.3mA の定電流で充電して 4.2V に到達した後、 4.2V の定電圧で合計1.5時間充電を行った。その後、 0.3C に相当する 6.9mA の定電流で 3.0V まで放電した。このときの放電容量を充電容

50

量で割ることによって、初回効率を算出した。

【0821】

(1-2) 単層ラミネート電池の60℃貯蔵試験

実験では、単層ラミネート電池について、25℃において、0.05Cの電流値で4.2Vになるまで定電流充電を行った後、4.2Vで1.5時間の定電圧充電を行った。そして、この充電後の単層ラミネート電池を60℃の恒温槽内で貯蔵した。200時間経過後、単層ラミネート電池を恒温槽から取り出して室温に戻した後に、各ラミネート電池のガス発生量を測定する手法により、単層ラミネート電池の4.2V貯蔵特性を評価した。ガス発生量は、超純水の入った容器に単層ラミネート電池を投入し、その前後での重量変化から単層ラミネート電池の体積を測定するというアルキメデス法を用いた。重量変化から体積を測定する装置としてはアルファーマラージュ社製の比重計MDS-300を用いた。

10

【0822】

【表45】

	60℃貯蔵試験 におけるガス 発生量 (ml)	1mAhあた りの換算 値 (ml)	判定
実施例142	0.10	0.0043	○
実施例143	0.12	0.0052	○
実施例144	0.13	0.0057	○
比較例122	0.47	0.0200	×
比較例123	評価停止	評価停止	×

20

【0823】

表45に示すように、実施例では、60℃での200時間貯蔵試験におけるガス発生量が、1mAhあたり0.008ml以下であることがわかった。好ましくは、ガス発生量が、1mAhあたり0.007ml以下である。

30

【0824】

本実施例では、アセトニトリルと LiPO_2F_2 、酢酸および環状酸無水物を含有する非水系二次電池である。これにより、 LiPO_2F_2 、酢酸及び環状酸無水物が耐還元性に作用して、アセトニトリルが還元分解してガスが発生することを抑制することができる。また、アセトニトリルと LiPO_2F_2 、酢酸および環状酸無水物を含有するパウチ型の非水系二次電池であることが好ましい。これにより、 LiPO_2F_2 、酢酸及び環状酸無水物により負極の表面にSEIが形成されて、高温においてアセトニトリルの還元が促進されることを抑制することができる。

40

【0825】

また、実施例142から実施例144により、酢酸の含有量を、非水系電解液に対し0.1ppm以上5ppm以下とすることが好ましい。60℃での200時間貯蔵試験におけるガス発生量を、より効果的に、1mAhあたり0.008ml以下とすることができ

。

【0826】

第43実施形態の実施例について以下説明する。

【0827】

50

〔電解液の調製〕

各種溶媒及び添加剤を所定の体積比になるように混ぜることで電解液を調製した。実施例及び比較例で用いた各電解液の組成は表４６に示した。なお、表４６において「AcN」はアセトニトリル、「DEC」はジエチルカーボネート、「EMC」はエチルメチルカーボネート、「DMC」はジメチルカーボネート、「EC」はエチレンカーボネート、「VC」はビニレンカーボネート、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiN(SO₂F)₂」はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、「LiN(SO₂CF₃)₂」はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、「MBTA」は、１－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、「SAH」は、無水コハク酸、「MAH」は、無水マレイン酸、「PAH」は、無水フタル酸、「MBTA」は、１－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、「LiPO₂F₂」は、ジフルオロリン酸リチウムをそれぞれ示す。リチウム塩及び添加剤を除く各成分は非水系溶媒であり、各非水系溶媒を合わせて１Ｌとなるように調製した。リチウム塩含有量は、非水系溶媒１Ｌに対するモル量である。

〔０８２８〕

10

20

30

40

50

【表46】

電池タイプ	正極活物質	正極導電体	負極活物質	負極導電体	セパレータ
コイン(CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複合孔膜
コイン(CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複合孔膜
コイン(CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複合孔膜
コイン(CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複合孔膜
コイン(CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複合孔膜
コイン(CR2032)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	アルミ箔	グラファイト	銅箔	ポリエチレン 製複合孔膜

10

	溶媒						リチウム塩		添加剤			
	AgN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LIPF ₆ (mol/L 溶液)	種	含有量 (mol/L 溶液)	含窒素化合物 (質量%)	環状炭酸水素物 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)
実施例 145	45	0	35	0	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	-	MAH 0.2	3000
実施例 146	50	35	0	0	10	5	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.7	MBTA 0.2	SAH 0.2	8000
実施例 147	65	0	0	6	22	7	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	MBTA 0.1	PAH 0.4	100
比較例 124	47	42	0	0	0	11	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1	-	MAH 0.05	-
比較例 125	23	0	42	0	20	15	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	-	-	5
比較例 126	100	0	0	0	0	0	0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	4.2	-	-	-

20

30

40

【0829】

〔電池作製〕

〔正極の作製〕

正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、100：3.5：3の質量比で混合

50

し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約 95.0 g/m^2 になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が 2.74 g/cm^3 になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。

【0830】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が $30\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

10

【0831】

〔負極の作製〕

負極活物質であるグラファイトと、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンラテックスとを、 $100:1.1:1.5$ の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に、目付量が約 61.0 g/m^2 になるように調節しながら一定厚みで塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が 1.50 g/cm^3 になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

20

【0832】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が $32\text{ mm}\times 52\text{ mm}$ で、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、 80°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0833】

〔単層ラミネート電池の組み立て〕

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ（厚み $21\text{ }\mu\text{m}$ ）を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体を、 $90\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で5時間真空乾燥を行った。続いて、上記した各電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型（パウチ型）非水系二次電池（以下、単に「単層ラミネート電池」ともいう。）を作製した。この単層ラミネート電池は、設計容量値が 23 mAh 、定格電圧値が 4.2 V のものである。

30

【0834】

〔単層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記（1-1）の手順に従って初回充電処理を行った。次に（1-2）（1-3）の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-01（商品名）及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S（商品名）を用いて行った。

40

【0835】

ここで、 1 C とは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。 4.2 V の満充電状態から定電流で 3.0 V まで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0836】

（1-1）単層ラミネート電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を 25°C に設定し、 0.1 C に相当する 2.3 mA の定電流で充電して 4.2 V に到達した後、 4.2 V の定電圧で合計1.5時間充電を行った。その後、 0.3 C に相当する 6.9 mA の定電流で 3.0 V まで放電した。このときの放電容量を充電容

50

量で割ることによって、初回効率を算出した。

【0837】

(1-2) 単層ラミネート電池の60℃満充電保存試験

実験では、単層ラミネート電池について、25℃において、0.05Cの電流値で4.2Vになるまで定電流充電を行った後、4.2Vで1.5時間の定電圧充電を行った。そして、この充電後の単層ラミネート電池を60℃の恒温槽内で貯蔵した。720時間経過後、単層ラミネート電池を恒温槽から取り出して室温に戻した。

【0838】

(1-3) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製周波数応答アナライザ1400（商品名）とソーラトロン社製ポテンショースタット1470E（商品名）を用いた。1000kHz～0.01Hzに周波数を変えつつ交流信号を付与し、電圧・電流の応答信号からインピーダンスを測定し、1kHzにおける交流インピーダンス値を求め抵抗値とした。印可する交流電圧の振幅は±5mVとした。また、交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は25℃とした。また、これらの結果から下記の値を算出した。

抵抗増加率＝（60℃満充電保存試験後の抵抗値／60℃満充電保存試験前の抵抗値）×100 [%]

測定する非水系二次電池としては、上記（1-2）に記載の方法によって60℃満充電保存試験を行う前、60℃満充電保存試験を行った後の単層ラミネート電池を用いた。実験結果が以下の表47に示されている。

【0839】

【表47】

	1kHzにおける交流インピーダンス値[Ω]		抵抗増加率 [%]	判定
	保存試験前	保存試験後		
実施例145	2.5	5.6	224	○
実施例146	2.9	6.1	210	○
実施例147	3.0	7.0	233	○
比較例124	3.1	15.2	490	×
比較例125	3.3	18.1	548	×
比較例126	3.4	20.1	591	×

【0840】

表47に示すように、実施例では、60℃での720時間満充電保存試験における抵抗増加率が400%以下であることがわかった。好ましくは、抵抗増加率が350%以下、より好ましくは、抵抗増加率が300%以下、更に好ましくは、抵抗増加率が250%以下である。

【0841】

また、イミド塩を含有する電解液の溶媒にアセトニトリルを含み、添加剤に LiPO_2F_2 と環状酸無水物を含有する非水系二次電池を用いた寒冷地対応蓄電池であることが好ましい。これにより、高温加熱時における内部抵抗の増大を抑制できると共に、良好な低温特性を得ることができる。

【0842】

また、実施例及び比較例により、 LiPF_6 ≤ イミド塩となるモル濃度でイミド塩を含有することで、低温でのイオン伝導率の減少を抑制でき、優れた低温特性が得られることがわかった。 LiPO_2F_2 と、環状酸無水物は、高温加熱時に内部抵抗が増大するのを抑制するのに寄与している。また、イミド塩は、低温特性の改善に寄与すると考えられる。

【0843】

また、実施例145から実施例147の実験結果に基づいて、アセトニトリルと無水コハク酸、無水マレイン酸、及び無水フタル酸のうち少なくとも1種を含有する電解液を用いることが好ましいとした。これにより、高温加熱時における内部抵抗の増大の抑制と、良好な低温特性とを両立することができる。したがって、アセトニトリルを含有する非水系二次電池を用いた寒冷地対応蓄電池に適している。

10

【0844】

第44実施形態の具体的構成について以下説明する。図3は、第44実施形態のセルパックの概要説明図である。

【0845】

図3(a)の本実施例に係るセルパック（並列無し）の符号1は、非水系二次電池（LIB）、符号2は、電圧監視回路（BMS）、符号3aは、セルパック（並列無し）である。このセルパック3aは、充放電の繰り返しが可能なものであり、複数個のセルパック3aが並列接続されていてもよい。

【0846】

詳しくは、図3(a)に示すように、このセルパック3aは、4セル直列接続された非水系二次電池（LIB）1と、これら複数の非水系二次電池1毎の端子電圧を個別に監視する電圧監視回路（BMS）2とを有している。

20

【0847】

図3(b)の本実施例に係るセルパック（並列有り）の符号1は、非水系二次電池（LIB）、符号2は、電圧監視回路（BMS）、符号3bは、セルパック（並列有り）である。このセルパック3bは、充放電の繰り返しが可能なものであり、複数個のセルパック3bが並列接続されていてもよい。

【0848】

詳しくは、図3(b)に示すように、このセルパック3bは、複数セル並列接続された非水系二次電池（LIB）1が4直列と、これら複数の非水系二次電池1毎の端子電圧を個別に監視する電圧監視回路（BMS）2とを有している。

30

【0849】

ここで、図3(a)及び図3(b)において、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と非水系電解液と、を具備することを特徴とする非水系二次電池（LIB）1において、正極活物質層に Fe が含まれるリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）を含有し、前記負極活物質層に黒鉛、または Ti 、 V 、 Sn 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Al 、 Si 、 B からなる群からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有すると、1セルあたりの作動電圧範囲が $1.8\text{V} - 3.7\text{V}$ の範囲内となり、且つ平均作動電圧が $2.5\text{V} - 3.5\text{V}$ となり、 12V 級セルパックが構成される。これにより、既存 12V 鉛蓄電池の代用が可能となる。電装系の仕様は鉛蓄電池の作動電圧範囲を基準に定められているため、1セルあたりの作動電圧範囲を定めることは極めて重要である。そのため、電圧を適正に管理するためのBMS2を搭載している。

40

【0850】

アセトニトリルを主溶媒とした電解液をリチウムイオン電池として用いる場合、黒鉛負極電位では還元分解が進行するため、 0.4V （ vs. Li/Li^+ ）以上で吸蔵可能な負極が用いられてきたが、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートを含む電解液と、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 :LFP）正極/黒鉛負極を用いることによって、高温時のサイクル寿命を向上させた 12V 級セルパックを得ることができる。この 12V 級セルパックは幅広い温度領域で高入出力特性を有する。

50

【0851】

第45実施形態の具体的構成について以下説明する。図4は、本発明に係るハイブリッドシステムの概要説明図である。ここで、符号1は、非水系二次電池（LIB）、符号2は、電圧監視回路（BMS）、符号4aは、キャパシタ（LIB以外の二次電池）、符号5は、小型ハイブリッドシステムである。この小型ハイブリッドシステム5は、充放電の繰り返しが可能なのである。

【0852】

詳しくは、図4に示すように、この小型ハイブリッドシステム5は、4セル直列接続された非水系二次電池（LIB）1と、これら複数の非水系二次電池1毎の端子電圧を個別に監視する電圧監視回路（BMS）2とを有している。そして、これに並列接続されたキャパシタ4a（LIB以外の二次電池）とから構成されている。キャパシタは電気二重層キャパシタまたはリチウムイオンキャパシタが好適である。

10

【0853】

ここで、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と非水系電解液と、を具備することを特徴とする非水系二次電池（LIB）1において、正極活物質層にFeが含まれるリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）を含有し、前記負極活物質層に黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、Bからなる群からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有すると、1セルあたりの作動電圧範囲が1.8V〜3.7Vの範囲内となり、且つ平均作動電圧が2.5V〜3.5Vとなり、12V級ハイブリッドシステムが構成される。これにより、既存12V鉛蓄電池の代用が可能となる。電装系の仕様は鉛蓄電池の作動電圧範囲を基準に定められているため、1セルあたりの作動電圧範囲を定めることは極めて重要である。そのため、電圧を適正に管理するためのBMSを搭載している。

20

【0854】

アセトニトリルを主溶媒とした電解液をリチウムイオン電池として用いる場合、黒鉛負極電位では還元分解が進行するため、0.4V（vs. Li/Li^+ ）以上で吸蔵可能な負極が用いられてきたが、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートを含む電解液と、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 :LFP）正極/黒鉛負極を用いることによって、高温時のサイクル寿命を向上させた12V級ハイブリッドシステムを得ることができる。この12V級ハイブリッドシステムは幅広い温度領域で高入出力特性を有する。

30

【0855】

第45実施形態では、第44実施形態に記載のLIBモジュールと、鉛蓄電池以外の二次電池とを併用で組み合わせたハイブリッドシステムであることが特に好ましい。ここで、モジュールとはセルを複数個接続したものであり、セルパックはモジュールを複数個接続したものであるが、セルパックはモジュールを包含する用語である。従来のLIBは電解液に有機溶媒を使っていることにより、低温では電解液の粘度が増加し、内部抵抗が大きく上昇する。その結果、LIBは、鉛蓄電池に比べて低温での出力が低下する。一方で、鉛蓄電池は、25℃での出力は低く、−10℃での出力は優れる。

【0856】

そこで、第45実施形態では、第44実施形態に記載のLIBモジュールを鉛蓄電池以外の二次電池と並列接続して12Vの車輛用電源システムを構成し、車輛減速等の制動による充電時に、大電流を受入可能な第44実施形態に記載のLIBモジュールで補う。これにより、自動車等の走行車輛の制動時におけるエネルギーを、回生エネルギーとして効率よく利用することができる。

40

【0857】

また、第45実施形態では、LIBは正極活物質としてリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）、負極活物質は黒鉛を用い、電解液は20℃におけるイオン伝導度が18mS/cm以上であることが好ましい。リン酸鉄リチウムは、NCMやLCOと比較して電子伝導性が低いため、充放電に課題が見られる。そのため、LIB以外の二次電池と併用した際の

50

メリットが低下しやすい。そこで、イオン伝導度の高い電解液を用いることで、大電流の充放電を低温から常温まで幅広くカバーすることができ、寿命を長くすることが可能になる。

【0858】

第46実施形態の具体的構成について以下説明する。図5は、第46実施形態に係るセルパックの概要説明図である。ここで、符号1は、非水系二次電池(LIB)、符号2は、電圧監視回路(BMS)、符号6は、モジュール、符号7は、セルパックである。このセルパック7は、充放電の繰り返しが可能であり、複数個のセルパック7が並列接続されていてもよい。

【0859】

また、このセルパック7は、以下の式(2)に基づいて、前記非水系二次電池(LIB)1のセル数を規定したセルパックを1個、或いは2個以上並列接続して構成されたモジュール6が、式(3)に基づいて直列接続されて構成している。なお、非水系二次電池1は各々2セル以上並列接続されていてもよい。

式(2)

1モジュールあたりのセル直列接続数X： $X = 2, 4, 8, 16$

式(3)

セルパックあたりのモジュール直列接続数Y： $Y = 16 / X$

【0860】

そして、接続された非水系二次電池(LIB)1と、これら複数の非水系二次電池1毎の端子電圧を個別に監視する電圧監視回路(BMS)2とを有している。

【0861】

ここで、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と非水系電解液と、を具備することを特徴とする非水系二次電池(LIB)1において、正極活物質層にFeが含まれるリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)を含有し、前記負極活物質層に黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、Bからなる群からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素を含有すると、1セルあたりの作動電圧範囲が1.8V-3.7Vの範囲内となり、且つ平均作動電圧が2.5V-3.5Vとなり、48V級セルパックが構成される。

【0862】

アセトニトリルを主溶媒とした電解液をリチウムイオン電池として用いる場合、黒鉛負極電位では還元分解が進行するため、0.4V(vs. Li/Li⁺)以上で吸蔵可能な負極が用いられてきたが、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートを含む電解液と、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄:LFP)正極/黒鉛負極を用いることによって、高温時のサイクル寿命を向上させた48V級セルパックを得ることができる。この48V級セルパックは幅広い温度領域で高入出力特性を有する。

【0863】

第47実施形態の具体的構成について以下説明する。図6は、第47実施形態に係るハイブリッドシステムの概要説明図である。ここで、符号1は、非水系二次電池(LIB)、符号2は、電圧監視回路(BMS)、符号4bは、鉛蓄電池(LIB以外の二次電池)、符号6は、モジュール、符号7は、セルパック、符号8は、大型ハイブリッドシステムである。この大型ハイブリッドシステム8は、充放電の繰り返しが可能である。また、このセルパック7は、複数個のセルパック7が並列接続されていてもよい。

【0864】

また、このセルパック7は、以下の式(2)に基づいて、前記非水系二次電池(LIB)1のセル数を規定したセルパックを1個、或いは2個以上並列接続して構成されたモジュール6が、式(3)に基づいて直列接続されて構成している。なお、非水系二次電池1は各々2セル以上並列接続されていてもよい。

式(2)

1 モジュールあたりのセル直列接続数 X : $X = 2, 4, 8, 16$

式 (3)

セルパックあたりのモジュール直列接続数 Y : $Y = 16 / X$

【0865】

そして、接続された非水系二次電池 (LIB) 1 と、これら複数の非水系二次電池 1 毎の端子電圧を個別に監視する電圧監視回路 (BMS) 2 とを有している。

【0866】

この大型ハイブリッドシステム 8 は、セルパック 7 に DC/DC コンバーターを介して接続された鉛蓄電池 4b (LIB 以外の二次電池) とから構成されている。

【0867】

また、第 47 実施形態では、LIB は、正極活物質としてリン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、負極活物質は、黒鉛を用い、電解液は、 20°C におけるイオン伝導度が 15 mS/cm 以上であることが好ましい。リン酸鉄リチウムは、NCM や LCO と比較して電子伝導性が低いため、充放電に課題が見られ、鉛蓄電池と併用した際のメリットが低下する。そこで、イオン伝導度の高い電解液を用いることで、鉛蓄電池の常温付近での大電流の充放電をカバーでき、電池交換までの寿命を長くすることができる。

【0868】

ここで、集電体の片面又は両面に、正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と非水系電解液と、を具備することを特徴とする非水系二次電池 (LIB) 1 において、正極活物質層に Fe が含まれるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を含有し、前記負極活物質層に黒鉛、または Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、B からなる群からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の元素を含有すると、1 セルあたりの作動電圧範囲が $1.8\text{ V} - 3.7\text{ V}$ となり、且つ平均作動電圧が $2.5\text{ V} - 3.5\text{ V}$ となり、 48 V 級ハイブリッドシステムが構成される。これにより、既存 12 V 鉛蓄電池との併用が容易になる。電装系の仕様は鉛蓄電池の作動電圧範囲を基準に定められているため、1 セルあたりの作動電圧範囲を定めることは極めて重要である。そのため、電圧を適正に管理するための BMS 2 を搭載している。

【0869】

アセトニトリルを主溶媒とした電解液をリチウムイオン電池として用いる場合、黒鉛負極電位では還元分解が進行するため、 $0.4\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上で吸蔵可能な負極が用いられてきたが、エチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートを含む電解液と、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4 :LFP) 正極/黒鉛負極を用いることによって、高温時のサイクル寿命を向上させた 48 V 級ハイブリッドシステムを得ることができる。この 48 V 級ハイブリッドシステムは幅広い温度領域で高入出力特性を有する。

【0870】

本発明の非水系二次電池は、特に限定するものではないが、例えば、携帯電話機、携帯オーディオ機器、パーソナルコンピュータ、IC (Integrated Circuit) タグ等の携帯機器；ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用充電電池；住宅用蓄電システム、IT 機器等に適用することができる。例えば、パウチ型セル構造の非水系二次電池に好ましく適用できる。また、車載用充電電池に適用した際、従来よりも安全性を向上させることが可能である。

【0871】

また、本発明の非水系二次電池は、寒冷地用の用途や、夏場の屋外用途等にも適用することができる。

【0872】

本出願は、2017 年 3 月 17 日出願の特願 2017-052399、特願 2017-052256、特願 2017-052259、特願 2017-052260、特願 2017-052398 に基づく。この内容は全てここに含めておく。

10

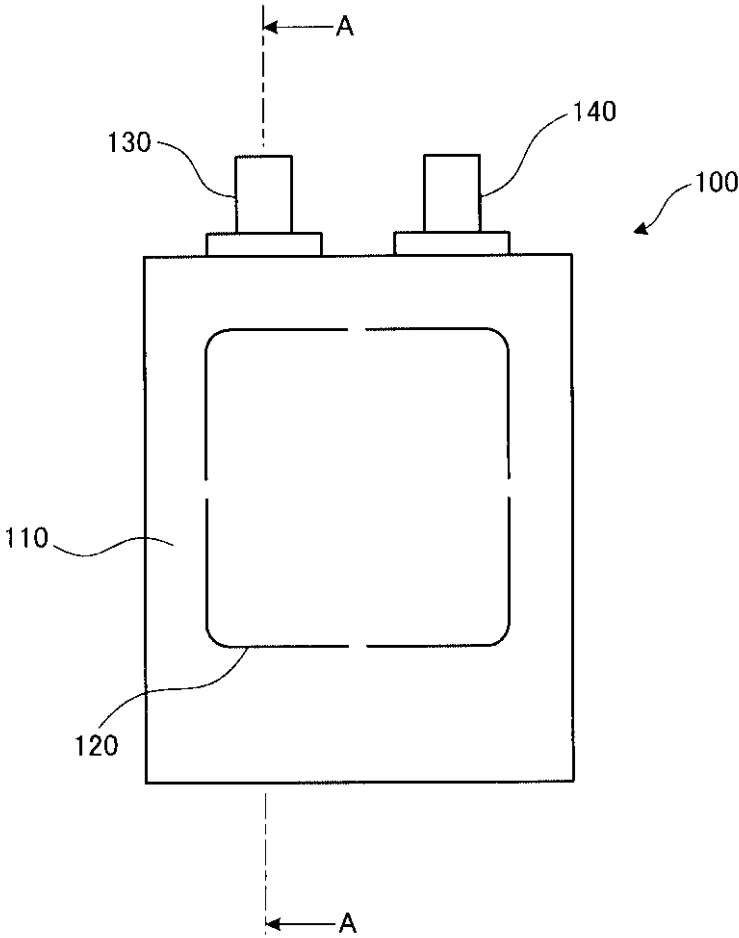
20

30

40

50

【図1】



10

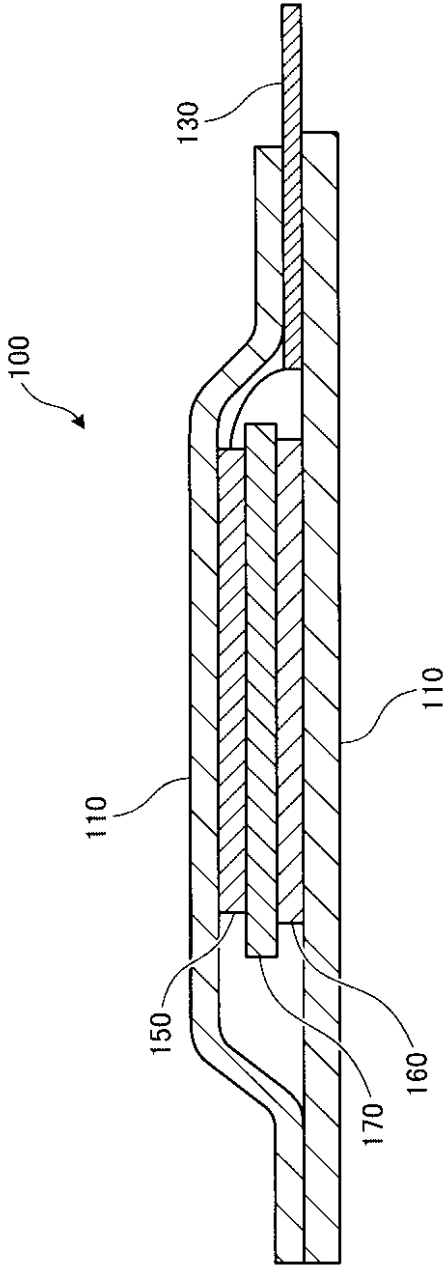
20

30

40

50

【図2】



10

20

30

40

50

【図3】

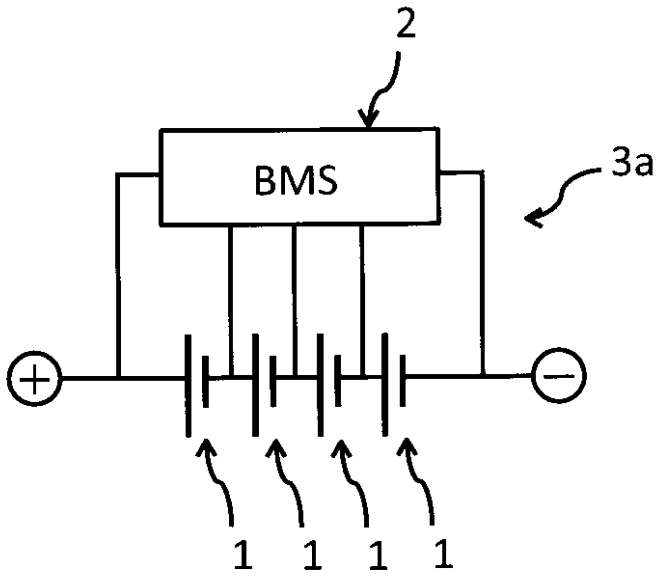


図3(a)

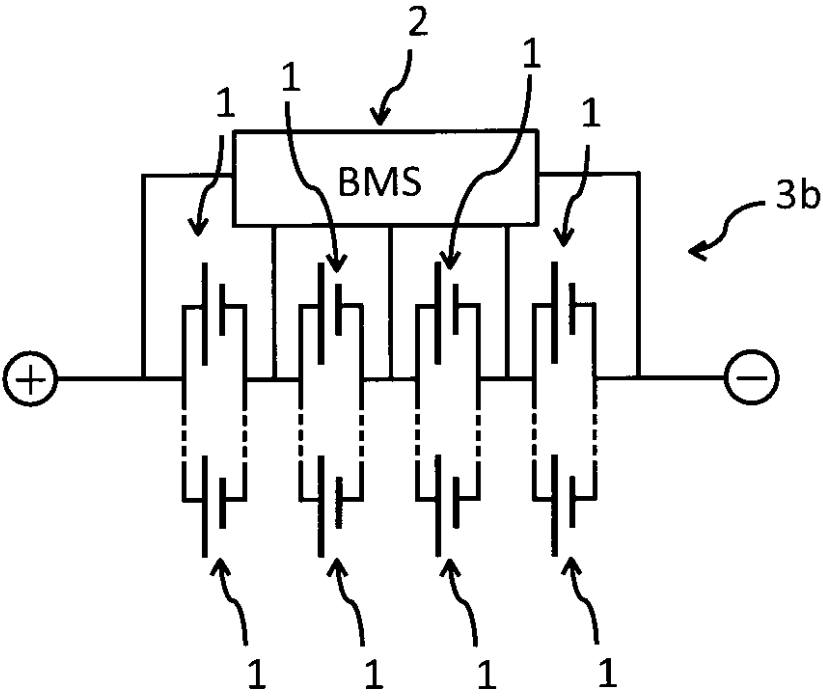
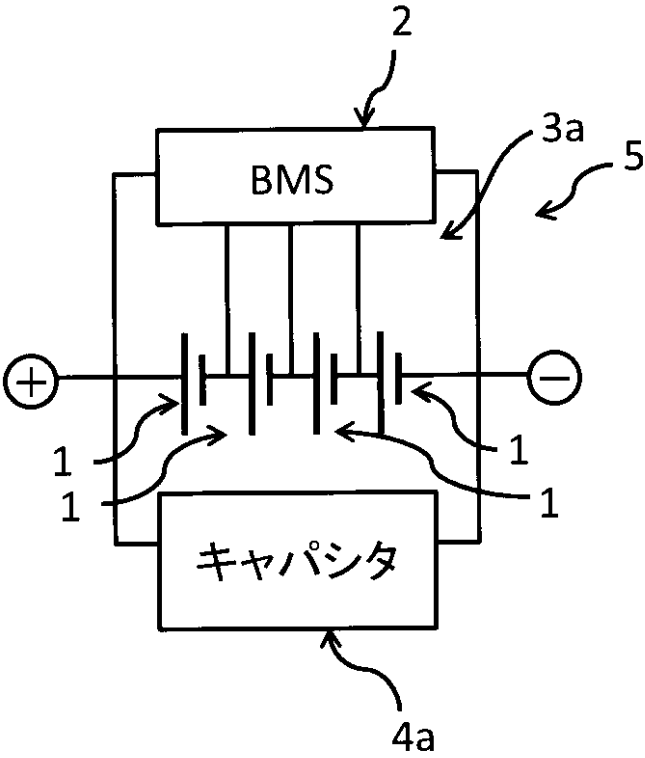


図3(b)

【図4】



10

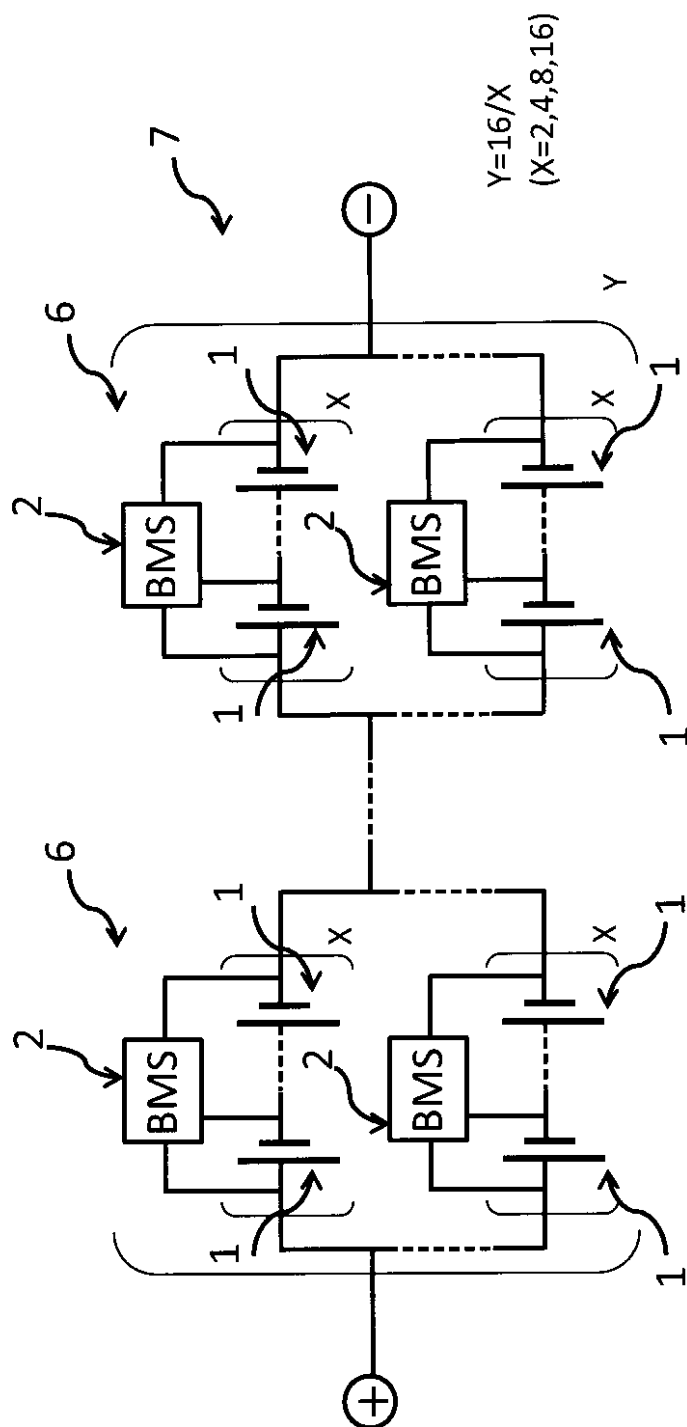
20

30

40

50

【図5】



10

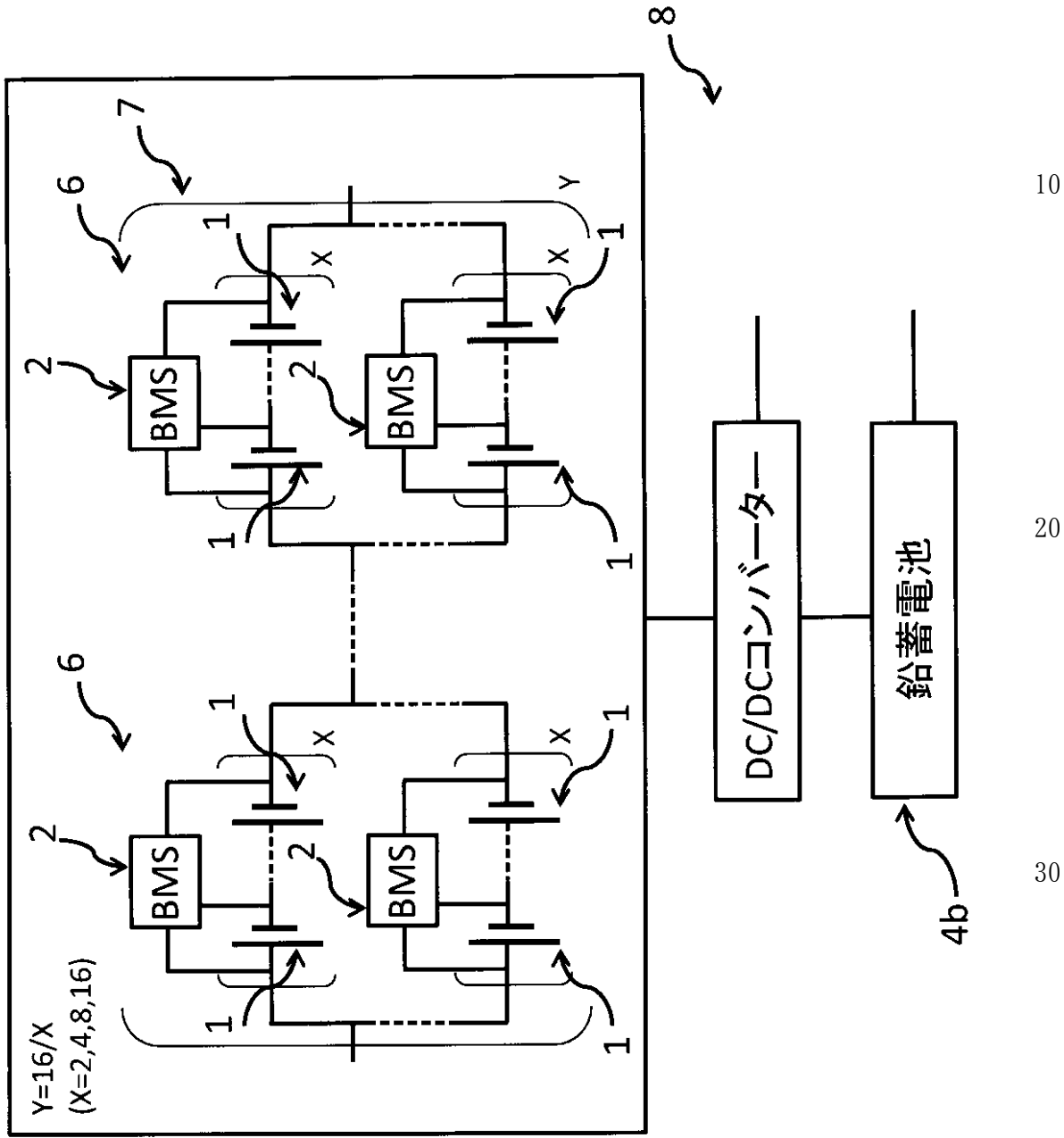
20

30

40

50

【図6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/525 (2010.01) H 0 1 M 4/525

(31)優先権主張番号 特願2017-52399(P2017-52399)

(32)優先日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2017-52259(P2017-52259)

(32)優先日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2017-52256(P2017-52256)

(32)優先日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 高橋 真生

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 藤原 一行

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 川口 陽己

(56)参考文献 特開2015-164126(JP, A)
特開2017-054822(JP, A)
特開2015-065050(JP, A)
特開2016-178125(JP, A)
国際公開第2016/021596(WO, A1)
国際公開第2017/026181(WO, A1)
国際公開第2013/054795(WO, A1)
国際公開第2015/163139(WO, A1)
特開平11-016578(JP, A)
米国特許出願公開第2013/0323608(US, A1)
国際公開第2013/142994(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/05-10/0587

H 0 1 G 11/00-11/86

H 0 1 M 6/00-6/22

H 0 1 M 4/00-4/62

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)