

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/262670

発行日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(43) 国際公開日 令和2年12月30日(2020.12.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	4 G 0 4 8
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 61 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2020-553680 (P2020-553680)	(71) 出願人 000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2020/025384	
(22) 国際出願日 令和2年6月26日(2020.6.26)	
(11) 特許番号 特許第6917528号(P6917528)	(74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤
(45) 特許公報発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2019-121648 (P2019-121648)	(74) 代理人 100123582 弁理士 三橋 真二
(32) 優先日 令和1年6月28日(2019.6.28)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100108903 弁理士 中村 和広
(31) 優先権主張番号 特願2020-100869 (P2020-100869)	(74) 代理人 100142387 弁理士 齋藤 都子
(32) 優先日 令和2年6月10日(2020.6.10)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100135895 弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液、及び非水系二次電池

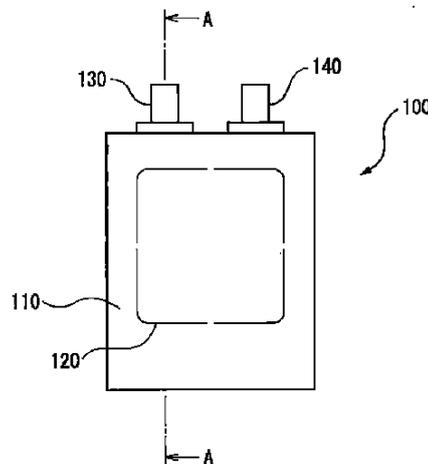
(57) 【要約】

アセトニトリルを5体積%~95体積%含有する非水系溶媒と；リチウム塩と；下記1~5：

1. 縮合多環複素環化合物であり、
2. 前記縮合多環複素環内にピリミジン骨格を含有し、
3. 前記縮合多環複素環内に窒素原子を3つ以上含有し、
4. 前記縮合多環複素環内にsp²炭素を5つ以上含有し、
5. 前記縮合多環複素環内の前記窒素原子に水素原子が結合していないこと

を満たす構造を有する1種類以上の化合物とを含有する非水系電解液が提供される。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アセトニトリルを 5 体積% ~ 95 体積% 含有する非水系溶媒と；

リチウム塩と；

下記 1 ~ 5 ；

1. 縮合多環複素環化合物であり、
2. 前記縮合多環複素環内にピリミジン骨格を含有し、
3. 前記縮合多環複素環内に窒素原子を 3 つ以上含有し、
4. 前記縮合多環複素環内に s p² 炭素を 5 つ以上含有し、
5. 前記縮合多環複素環内の前記窒素原子に水素原子が結合していないこと

10

を満たす構造を有する 1 種類以上の化合物と；

を含有する非水系電解液。

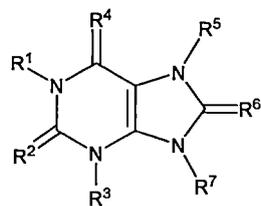
【請求項 2】

前記縮合多環複素環化合物がプリン誘導体である、請求項 1 に記載の非水系電解液。

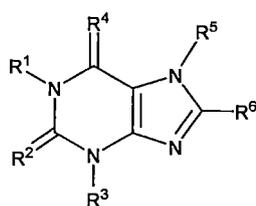
【請求項 3】

前記縮合多環複素環化合物が、下記式 (1) ~ (12) ；

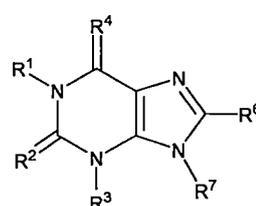
【化 1】



(1)

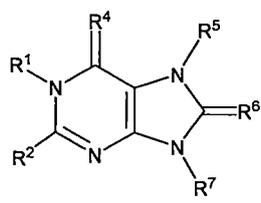


(2)

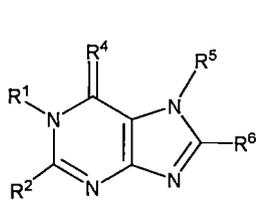


(3)

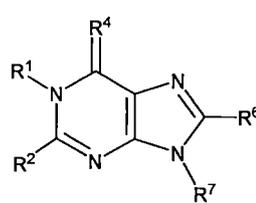
20



(4)

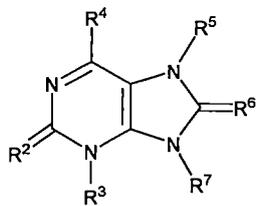


(5)

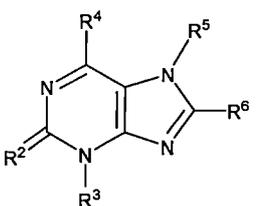


(6)

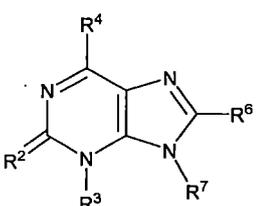
30



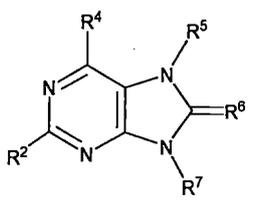
(7)



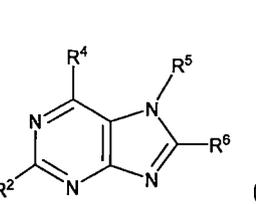
(8)



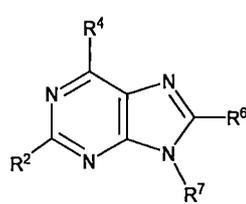
(9)



(10)



(11)



(12)

40

{ 式中、前記縮合多環複素環内の炭素原子と二重結合を形成している R²、R⁴、R⁶ は酸素原子又は硫黄原子を表し、前記縮合多環複素環内の炭素原子と単結合を形成している R²、R⁴、R⁶ と、前記縮合多環複素環内の窒素原子と結合している R¹、R³、R⁵、R⁷ とは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアシルアルキル基、アリル基、プロパルギル基、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、2 - (トリメチルシリル) - エトキシカルボニル基、ビス (N, N'

50

- アルキル) アミノメチル基、ビス(N, N' - アルキル) アミノエチル基、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、ハロゲン原子、糖残基又は複素環残基を表す。ただし、前記縮合多環複素環内の炭素原子と単結合を形成している R²、R⁴、R⁶ は、水素原子であってよい。} で表される化合物、及びこれらの異性体から成る群より選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 4】

前記縮合多環複素環化合物が、前記式(2)、(5)、(8)、(12)で表される化合物、及びこれらの異性体から成る群より選択される少なくとも 1 つである、請求項 3 に記載の非水系電解液。

10

【請求項 5】

前記縮合多環複素環化合物が、前記式(2)で表される化合物、及びこれらの異性体である、請求項 4 に記載の非水系電解液。

【請求項 6】

前記縮合多環複素環化合物がカフェインである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 7】

前記縮合多環複素環化合物の含有量が、前記非水系電解液の全量を基準として 0.01 質量% 以上 10 質量% 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

20

【請求項 8】

環状酸無水物を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 9】

前記環状酸無水物が、マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸無水物、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物、及びナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物から成る群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 8 に記載の非水系電解液。

【請求項 10】

前記環状酸無水物の含有量が、前記非水系電解液 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 質量部である、請求項 8 又は 9 に記載の非水系電解液。

【請求項 11】

前記リチウム塩が、LiPF₆ とリチウム含有イミド塩とを含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

30

【請求項 12】

前記 LiPF₆ の含有量は、前記非水系溶媒に対して、0.01 モル/L 以上 0.1 モル/L 未満である、請求項 11 に記載の非水系電解液。

【請求項 13】

前記 LiPF₆ に対する前記リチウム含有イミド塩のモル比は、10 より大きい、請求項 11 又は 12 に記載の非水系電解液。

【請求項 14】

5 ~ 95 体積% のアセトニトリルを含む非水系溶媒と、LiPF₆ とリチウム含有イミド塩とを含むリチウム塩とを備え、

40

前記 LiPF₆ の含有量は、前記非水系溶媒に対して、0.01 モル/L 以上 0.1 モル/L 未満であり、かつ

前記 LiPF₆ に対する前記リチウム含有イミド塩のモル比は、10 より大きい、非水系電解液。

【請求項 15】

前記リチウム含有イミド塩は、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含む、請求項 11 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 16】

50

前記非水系電解液の25におけるイオン伝導度は、15mS/cm以上である、請求項1～15のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項17】

前記非水系電解液の1気圧における引火点が、21以上である、請求項1～16のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項18】

請求項1～17のいずれか1項に記載の非水系電解液を含む非水系二次電池。

【請求項19】

Feが含まれるオリビン結晶構造のリチウムリン金属化合物を含有する正極と、黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBから成る群から選択される1種以上の元素を含有する負極とを備える、請求項18に記載の非水系二次電池。

10

【請求項20】

前記正極の片面当たりの目付量が、15mg/cm²以上である、請求項19に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、及び非水系二次電池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

リチウムイオン電池(LIB)により代表される非水系二次電池は、軽量、高エネルギー、及び長寿命という特徴があり、各種携帯用電子機器の電源として広く用いられている。近年では、非水系二次電池は、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、及び電動式自転車における車載用としても広がっており、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。

【0003】

通常、リチウムイオン電池では、非水系電解液が使用される。例えば、環状炭酸エステル等の高誘電性溶媒と、低級鎖状炭酸エステル等の低粘性溶媒とを組み合わせた溶媒が、一般的に用いられる。しかしながら、通常の高誘電率溶媒は、融点が高いだけでなく、非水系二次電池の負荷特性(出力特性)、及び低温特性を劣化させる要因にもなり得る。

30

【0004】

また、車載用電池の中でもエンジン始動用電源としては、鉛蓄電池が使用される。鉛蓄電池は、環境負荷が高いこと、重量が重いこと、充電性能が悪いこと、劣化による定期的な交換が必要であることなど、多くの課題を抱えている。さらに、自動車の高度な電装化に伴い、電池の高電力負荷が増したため、電池に対する高容量・高出力化、軽量化及び長寿命化の要求については、鉛蓄電池では対応できないことがあった。そのため近年では、鉛蓄電池をリチウムイオン電池で代替しようとする取り組みも活発化してきている。このように、電気自動車を中心とした大型蓄電産業の拡大に伴い、非水系二次電池の更なる高機能化が切望されている。

40

【0005】

このような課題を解決する非水系二次電池の電解液溶媒の1つとして、粘度と比誘電率とのバランスに優れたニトリル系溶媒(例えばアセトニトリル)が提案されている。しかしながら、アセトニトリルは負極で電気化学的に還元分解するという欠点があるため、実用性能を発揮することができていなかった。この問題に対して、幾つかの改善策が提案されている。

【0006】

これまでに提案されている改善策のうち主なものは、以下の3つに分類される。

【0007】

(1)特定の電解質塩、添加剤等との組み合わせによって負極を保護し、アセトニトリ

50

ルの還元分解を抑制する方法

例えば、特許文献1には、溶媒であるアセトニトリルを特定の電解質塩、及び添加剤と組み合わせることによって、アセトニトリルの還元分解の影響を低減した電解液が報告されている。また、特許文献2のように、アセトニトリルをプロピレンカーボネート、及びエチレンカーボネートで希釈した溶媒を含む電解液も報告されている。しかしながら、単純にエチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートで希釈するだけではアセトニトリルを含む電解液の還元分解を抑制することは困難である。

【0008】

(2) アセトニトリルの還元電位よりも貴な電位でリチウムイオンを吸蔵する負極活物質を用いることによって、アセトニトリルの還元分解を抑制する方法

例えば、特許文献3には、負極に特定の金属化合物を用いることにより、アセトニトリルの還元分解を回避した電池を得ることができると報告されている。しかしながら、リチウムイオン電池のエネルギー密度を重視する用途においては、特許文献3の改善策を適用すると、使用可能な電圧の範囲が狭くなるため、不利である。

【0009】

(3) 高濃度の電解質塩をアセトニトリルに溶解させて安定な液体状態を維持する方法

例えば、特許文献4には、式 $LiN(SO_2CF_3)_2$ により表されるリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを濃度が4.2モル/Lとなるようにアセトニトリルに溶解させた電解液を用いると、黒鉛電極への可逆的なリチウム挿入脱離が可能であることが記載されている。

【0010】

他方、電解液溶媒とは異なる視点で負荷特性又はサイクル特性を向上させる改善策も報告されている。例えば、特許文献5～7には、添加剤として特定の窒素含有環状化合物を電解液等に含有させると、良好な電池性能を発揮することが可能であると報告されている。

【0011】

また、特許文献8には、特定の縮合多環複素環化合物を正極材料に含有させることにより、容量、サイクル特性に優れ、安全性や生産性に優れた電池に使用できる正極材料を提供することが可能であると報告されている。

【0012】

他方、鉛蓄電池代替用リチウムイオン電池については、低温環境下でエンジンを始動するための出力特性と、エンジンルームのような高温環境下での耐久性との、両者を高度に満足する非水系二次電池は、知られていない。また、粘度と誘電率に優れたアセトニトリル含有電解液を用いて、これを実現しようとする取り組みについては、実用的な報告例はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第2013/062056号

【特許文献2】特開平4-351860号公報

【特許文献3】特開2009-21134号公報

【特許文献4】国際公開第2013/146714号

【特許文献5】国際公開第2016/159117号

【特許文献6】国際公開第2013/183673号

【特許文献7】国際公開第2016/068022号

【特許文献8】特開2001-307737号公報

【特許文献9】米国特許出願公開第2012/0251892号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

10

20

30

40

50

特許文献 1 ~ 4 に記載の技術では、アセトニトリル含有電解液を用いたリチウムイオン電池は、カーボネート溶媒を含有する電解液を用いた既存のリチウムイオン電池と比較して高温耐久性能に劣っている。

【 0 0 1 5 】

また、特許文献 5 ~ 6 に記載の技術では、特定の窒素含有環状化合物を電解液等に添加して負荷特性・サイクル特性を向上させているものの、高温下での自己放電が大きく、電池の残存容量の低下が避けられない。

【 0 0 1 6 】

特許文献 7 に記載の技術は、キャパシタ用の電解液としては優れているものの、リチウムイオン電池用の電解液については、負極におけるアセトニトリルの電気化学的な分解反応を抑制することが明示されておらず、実用性能を発揮できないことが想定される。

10

【 0 0 1 7 】

特許文献 8 に記載の技術では、添加剤を含有していない正極材料と比較して、正極活物質の割合が減るため、電池容量を低下させるか、正極目付量を増やす必要がある。また、添加剤が電解液に溶出すると、正極構造が部分的に崩壊する可能性があるため、使用できる添加剤は限定される。更に、正極材料中に添加剤を加える方法は、添加剤が変性しない場合に限定される。実際に、特許文献 8 では、正極材料と添加剤の物理混合を採用しており、その他の添加方法に対する技術は記載されていない。

特許文献 9 には、特定の窒素含有環状化合物を含有する電解液が記載されているが、アセトニトリル含有電解液に対するものではない。

20

【 0 0 1 8 】

また、これまでに本発明者らは、85 4 時間保存試験において優れた電池性能を示すアセトニトリル電解液を見出してきた。しかしながら、更に長期の保存試験を実施したところ、電池性能が悪化することが明らかとなった。これは本発明者らの最近の検討によって新たに判明した課題であり、特許文献 1 ~ 8 には記載されていない。

【 0 0 1 9 】

したがって、本発明は、第 1 に、電気化学反応に伴い発生する活性酸素種による非水系電解液成分の分解反応を抑制することによって、非水系二次電池内の劣化反応と 60 を超える高温における自己放電を抑制し、かつ広い温度領域における出力特性とサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することを目的とする。また、本発明は、第 2 に、リチウム (Li) 塩の配合比を制御することによって、負極 SEI の形成不足又はアルミニウム (Al) 集電体の腐食を回避しながら、Li 塩の熱劣化に由来する非水系二次電池内の劣化反応を抑制し、非水系二次電池の幅広い温度領域における出力特性、60 を超える高温における長期耐久性能及びサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

本発明者らは、鋭意研究を重ね、その結果、以下の構成を有する非水系電解液又は非水系二次電池を用いることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明を実施するための態様例は以下のとおりである

40

[1]

アセトニトリルを 5 体積 % ~ 95 体積 % 含有する非水系溶媒と；

リチウム塩と；

下記 1 ~ 5：

1. 縮合多環複素環化合物であり、
2. 前記縮合多環複素環内にピリミジン骨格を含有し、
3. 前記縮合多環複素環内に窒素原子を 3 つ以上含有し、
4. 前記縮合多環複素環内に s p 2 炭素を 5 つ以上含有し、
5. 前記縮合多環複素環内の前記窒素原子に水素原子が結合していないこと

50

を満たす構造を有する 1 種類以上の化合物と；
を含有する非水系電解液。

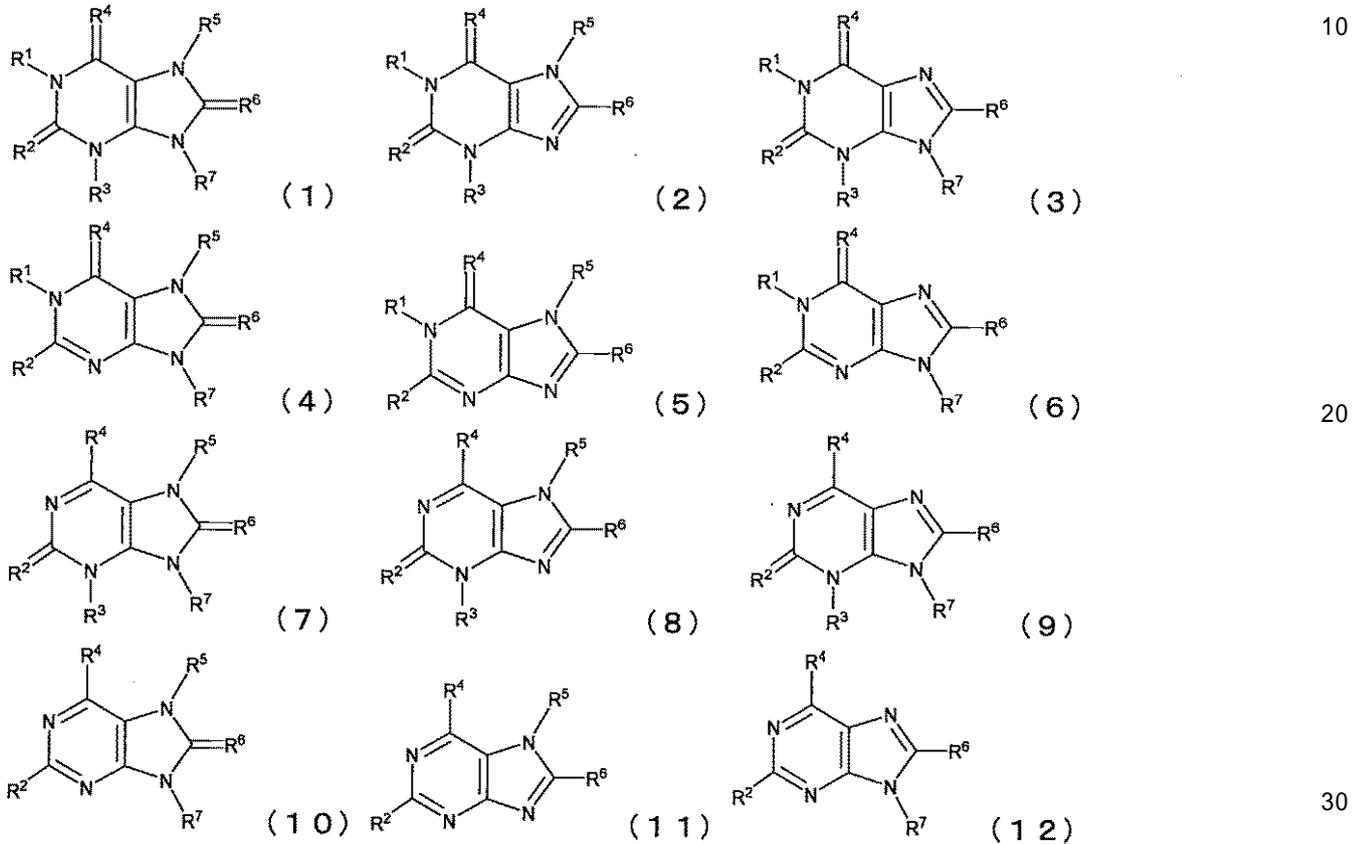
[2]

前記縮合多環複素環化合物がプリン誘導体である、項目 1 に記載の非水系電解液。

[3]

前記縮合多環複素環化合物が、下記式 (1) ~ (1 2) ；

【化 1】



{ 式中、前記縮合多環複素環内の炭素原子と二重結合を形成している R^2 、 R^4 、 R^6 は酸素原子又は硫黄原子を表し、前記縮合多環複素環内の炭素原子と単結合を形成している R^2 、 R^4 、 R^6 と、前記縮合多環複素環内の窒素原子と結合している R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 とは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアシルアルキル基、アリル基、プロパルギル基、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、2 - (トリメチルシリル) - エトキシカルボニル基、ビス (N , N ' - アルキル) アミノメチル基、ビス (N , N ' - アルキル) アミノエチル基、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、ハロゲン原子、糖残基又は複素環残基を表す。ただし、前記縮合多環複素環内の炭素原子と単結合を形成している R^2 、 R^4 、 R^6 は、水素原子であってよい。 }

で表される化合物、及びこれらの異性体から成る群より選択される少なくとも 1 つである、項目 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

[4]

前記縮合多環複素環化合物が、前記式 (2)、(5)、(8)、(1 2) で表される化合物、及びこれらの異性体から成る群より選択される少なくとも 1 つである、項目 3 に記載の非水系電解液。

10

20

30

40

50

[5]

前記縮合多環複素環化合物が、前記式(2)で表される化合物、及びこれらの異性体である、項目4に記載の非水系電解液。

[6]

前記縮合多環複素環化合物がカフェインである、項目1~5のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[7]

前記縮合多環複素環化合物の含有量が、前記非水系電解液の全量を基準として0.01質量%以上10質量%以下である、項目1~6のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[8]

環状酸無水物を含む、項目1~7のいずれか1項に記載の非水系電解液。

10

[9]

前記環状酸無水物が、マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、及びナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物から成る群より選択される少なくとも1種を含む、項目8に記載の非水系電解液。

[10]

前記環状酸無水物の含有量が、前記非水系電解液100質量部に対して0.01~10質量部である、項目8又は9に記載の非水系電解液。

[11]

前記リチウム塩が、 LiPF_6 とリチウム含有イミド塩とを含む、項目1~10のいずれか1項に記載の非水系電解液。

20

[12]

前記 LiPF_6 の含有量は、前記非水系溶媒に対して、0.01モル/L以上0.1モル/L未満である、項目11に記載の非水系電解液。

[13]

前記 LiPF_6 に対する前記リチウム含有イミド塩のモル比は、10より大きい、項目11又は12に記載の非水系電解液。

[14]

5~95体積%のアセトニトリルを含む非水系溶媒と、 LiPF_6 とリチウム含有イミド塩とを含むリチウム塩とを備え、

30

前記 LiPF_6 の含有量は、前記非水系溶媒に対して、0.01モル/L以上0.1モル/L未満であり、かつ

前記 LiPF_6 に対する前記リチウム含有イミド塩のモル比は、10より大きい、非水系電解液。

[15]

前記リチウム含有イミド塩は、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含む、項目11~14のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[16]

前記非水系電解液の25におけるイオン伝導度は、15mS/cm以上である、項目1~15のいずれか1項に記載の非水系電解液。

40

[17]

前記非水系電解液の1気圧における引火点が、21以上である、項目1~16のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[18]

項目1~17のいずれか1項に記載の非水系電解液を含む非水系二次電池。

[19]

Feが含まれるオリビン結晶構造のリチウムリン金属化合物を含む正極と、黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及

50

びBから成る群から選択される1種以上の元素を含有する負極とを備える、項目18に記載の非水系二次電池。

[20]

前記正極の片面当たりの目付量が、 15 mg/cm^2 以上である、項目19に記載の非水系二次電池。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、非水系二次電池内の劣化反応と60を超える高温における自己放電を抑制し、かつ広い温度領域における出力特性とサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することができる。また、本発明は、第2に、リチウム(Li)塩の配合比を制御することによって、負極SEIの形成不足又はアルミニウム(Al)集電体の腐食を回避しながら、Li塩の熱劣化に由来する非水系二次電池内の劣化反応を抑制し、非水系二次電池の幅広い温度領域における出力特性、60を超える高温における長期耐久性能及びサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0022】

【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。

【発明を実施するための形態】

20

【0023】

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。本発明は、以下の実施形態に限定されず、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。本明細書において「~」を用いて記載される数値範囲は、その前後に記載される数値を含む。

【0024】

<第1の実施形態>

以下、第1の実施形態に係る非水系電解液及びそれを含む非水系二次電池について説明する。本実施形態に係る非水系二次電池を用いれば、電気化学反応に伴い発生する活性酸素種による非水系電解液成分の分解反応を抑制することによって、非水系二次電池内の劣化反応と60を超える高温における自己放電を抑制し、かつ広い温度領域における出力特性とサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することが可能となる。

30

【0025】

<1.非水系電解液>

第1の実施形態における「非水系電解液」とは、非水系電解液の全量に対し、水が1質量%以下の電解液を指す。本実施形態に係る非水系電解液は、水分を極力含まないことが好ましいが、本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、ごく微量の水分を含有してよい。そのような水分の含有量は、非水系電解液の全量当たり、300質量ppm以下であり、好ましくは200質量ppm以下である。非水系電解液については、本発明の課題解決を達成するための構成を具備していれば、その他の構成要素については、リチウムイオン電池に用いられる既知の非水系電解液における構成材料を、適宜選択して適用することができる。

40

【0026】

本実施形態の非水系電解液は、非水系溶媒に、リチウム塩と、更に、下記に示す各種添加剤(本明細書では、単に「添加剤」ということもある。)を、任意の手段で混合して製造することができる。なお、各種添加剤とは、電極保護用添加剤、縮合多環複素環化合物、及びその他の任意的添加剤の総称であり、それらの含有量は、下記に示したとおりである。

【0027】

50

なお、非水系溶媒の各化合物の含有量は、特に断りが無い限り、< 2 - 1 . 非水系溶媒 > に記載の各成分、及び < 2 - 3 . 電極保護用添加剤 > に記載の電極保護用添加剤については非水系溶媒を構成する各成分の合計量に対する体積%で混合比を規定し、< 2 - 2 . リチウム塩 > に記載のリチウム塩については、非水系溶媒 1 L 当たりのモル数で混合比を規定し、< 2 - 4 . その他の任意的添加剤 >、< 2 - 5 . 縮合多環複素環化合物 > についてはリチウム塩及び非水系溶媒全体を 100 質量部としたときの質量部で混合比を規定する。

【0028】

また、本実施形態において、下記 2 - 1 から 2 - 4 の各項目で具体的に示した化合物以外の化合物を電解液に含む場合は、該化合物が常温（25）で液体の場合は非水系溶媒に準じて取り扱い、非水系溶媒を構成する各成分（該化合物を含む）の合計量に対する体積%で混合比を表す。他方、該化合物が常温（25）で固体の場合はリチウム塩及び非水系溶媒全体を 100 質量部としたときの質量部で混合比を表す。

10

【0029】

< 2 - 1 . 非水系溶媒 >

本実施形態でいう「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩及び各種添加剤を除いた要素をいう。非水系電解液に電極保護用添加剤が含まれている場合、「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩と、電極保護用添加剤以外の添加剤とを除いた要素をいう。

20

【0030】

本実施形態の非水系電解液の非水系溶媒はアセトニトリルを含有する。アセトニトリルは、非水系電解液のイオン伝導性を向上させるため、電池内におけるリチウムイオンの拡散性を高めることができる。そのため、特に正極活物質層を厚くして正極活物質の充填量を高めた正極においても、高負荷での放電時にはリチウムイオンが到達し難い集電体近傍の領域にまで、リチウムイオンが良好に拡散できるようになる。よって、高負荷放電時にも十分な容量を引き出すことが可能となり、負荷特性に優れた非水系二次電池を得ることができる。

【0031】

また、非水系溶媒がアセトニトリルを含有することにより、非水系二次電池の急速充電特性を高めることができる。非水系二次電池の定電流（CC）- 定電圧（CV）充電では、CV 充電期間における単位時間当たりの充電容量よりも、CC 充電期間における単位時間当たりの容量の方が大きい。アセトニトリルを非水系溶媒として使用すると、CC 充電できる領域を大きく（CC 充電の時間を長く）できると共に、充電電流を高めることもできるため、非水系二次電池の充電開始から満充電状態にするまでの時間を大幅に短縮することができる。

30

【0032】

なお、アセトニトリルは、電気化学的に還元分解され易いため、非水系溶媒としてアセトニトリルとともに他の溶媒（例えば、アセトニトリル以外の非プロトン性溶媒）を併用すること、及び/又は、負極 SEI 形成のための電極保護用添加剤を添加すること、を行うことが好ましい。

40

【0033】

アセトニトリルの含有量は、イオン伝導性を向上させる観点から、非水系溶媒の全量当たり、5 ~ 95 体積%である。アセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全量当たり、20 体積%以上又は30 体積%以上であることが好ましく、40 体積%以上であることがより好ましい。他方、この値は、85 体積%以下であることが好ましく、66 体積%以下であることがより好ましい。アセトニトリルの含有量が、非水系溶媒の全量当たり5 体積%以上である場合、イオン伝導度が増大して高出力特性を発現できる傾向にあり、更に、リチウム塩の溶解を促進することができる。後述の添加剤が電池の内部抵抗の増加を抑制するため、非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記の範囲内にある場合、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好な

50

ものとする事ができる傾向にある。この傾向は、正極としてFeが含まれるオリビン結晶構造のリチウム金属酸化物やリチウム含有金属酸化物中のNi比率が0.1~0.5の正極活物質を用いると顕著である。また、非水系溶媒の全量当たり95体積%以下のアセトニトリル含有量は、電極保護の観点から好ましい。非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記の範囲内にある場合、負極SEI形成のための電極保護用添加剤を十分量添加することができ、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、安定した動作を保つことができる。

【0034】

リチウム含有金属酸化物に含まれる遷移金属中のNiモル比率(以下、Ni比率と記載する)が0.5より大きく0.7以下である正極活物質を用いる場合には、アセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全量当たり、5体積%以上であることがより好ましく、20体積%以上又は25体積%であることが更に好ましい。また、この値は、60体積%以下であることがより好ましく、55体積%以下であることが更に好ましく、50体積%以下であることがより更に好ましい。

10

【0035】

Ni比率が0.7より大きい正極活物質を用いる場合には、アセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全量当たり、5体積%以上であることがより好ましく、10体積%以上又は15体積%であることが更に好ましい。この値は、50体積%以下であることがより好ましく、40体積%以下であることが更に好ましく、30体積%以下であることがより更に好ましい。

20

【0036】

Ni比率が0.6以上である正極は、充放電に伴う正極活物質の膨張収縮により、正極活物質の一次粒子界面で正極活物質層が割れて各種劣化を引き起こす。劣化が進行すると正極活物質はスピネル転移を起こし、結晶構造が維持できなくなり、電池性能が悪化する。非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記の範囲内にある場合、ニッケル比率の高い正極活物質を用いた非水系二次電池であっても、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、高温環境下で充放電した際の正極活物質の各種劣化を抑制することができる。

【0037】

アセトニトリル以外に、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を併用することが出来る。中でも、非水系溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましい。本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、非水系溶媒は、非プロトン性溶媒以外の溶媒を含有してよい。

30

【0038】

アセトニトリル以外に使用可能な非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、環状カーボネートが挙げられる。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、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、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、4,4,5,5-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ッ素化環状カーボネート；-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、及び-カプロラクトンに代表されるラクトン；が挙げられる。

40

【0039】

また、非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレ

50

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；が挙げられる。

【0040】

また、非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、鎖状カーボネートが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、例えば、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、ジブチルカーボネート、及びエチルプロピ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；が挙げられる。

10

【0041】

また、非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、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 - ジオキサラン、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 f A - O R B（式中、R f Aはフッ素原子を含有するアルキル基を表し、R Bはフッ素原子を含有してもよい有機基を表す）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に加え、これらのフッ素化物に代表されるハロゲン化物が挙げられる。

20

30

【0042】

これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。また、これら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安定性向上の観点からより好ましい。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種以上から成る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。そして、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が高まるため、環状カーボネートを使用することが更に好ましい。環状カーボネートを使用する場合、かかる環状カーボネートが、ピニンカーボネート又はフルオロエチレンカーボネートの少なくとも一方を含むことが特に好ましい。

40

【0043】

< 2 - 2 . リチウム塩 >

本実施形態に係る非水系電解液は、リチウム塩を含む。

【0044】

本実施形態におけるリチウム塩は、式 $LiN(SO_2C_mF_{2m+1})_2$ { 式中、mは

50

0 ~ 8 の整数である } で表されるリチウム含有イミド塩を含むことが好ましい。

【0045】

本実施形態におけるリチウム塩は、リチウム含有イミド塩とともに、フッ素含有無機リチウム塩、有機リチウム塩、及びその他のリチウム塩から選択される1種以上を、更に含んでよい。

【0046】

(リチウム含有イミド塩)

リチウム含有イミド塩としては、具体的には、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0047】

アセトニトリルに対するリチウム含有イミド塩の飽和濃度は LiPF_6 の飽和濃度よりも高いため、低温でのリチウム塩とアセトニトリルの会合及び析出を抑制する観点から、 LiPF_6 リチウム含有イミド塩となるモル濃度でリチウム含有イミド塩を含むことが好ましい。また、リチウム含有イミド塩の含有量が、非水系溶媒1L当たり、0.5モル以上3.0モル以下であることが、本実施形態に係る非水系電解液へのイオン供給量を確保する観点から好ましい。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むアセトニトリル含有非水系電解液によれば、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。したがって、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ことも可能となる。

【0048】

(フッ素含有無機リチウム塩)

本実施形態におけるリチウム塩は、フッ素含有無機リチウム塩を含んでよい。ここで、「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み、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体の表面に不動態被膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。

【0049】

フッ素含有無機リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\text{H}_{12-b}$ { 式中、b は 0 ~ 3 の整数である } 等を挙げることが出来、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。

【0050】

フッ素含有無機リチウム塩としては、 LiF とルイス酸との複塩である化合物が好ましく、遊離のフッ素原子を放出し易くなることから、リン原子を有するフッ素含有無機リチウム塩が、より好ましい。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。また、ホウ素原子を有するフッ素含有無機リチウム塩は、電池劣化を招くおそれのある過剰な遊離酸成分を捕捉し易くなることから好ましく、このような観点からは LiBF_4 が好ましい。

【0051】

本実施形態に係る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は、非水系溶媒1L当たり、0.01モル以上であることが好ましく、0.1モル以上であることがより好ましく、0.25モル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記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。また、非水系溶媒1L当たりの量が、2.8モル以下であることが好ましく、1.5モル以下であることがより好ましく、1.0モル以下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記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と共に、低温での粘度上昇に伴うイオン伝導度の低下を抑制できる傾向にあり、非水系電解液の優れた性能を維持しながら、高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとするができる傾向にある。

【0052】

10

20

30

40

50

本実施形態に係る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は、非水系溶媒 1 L 当たり、例えば、0.05 モル以上 1.0 モル以下であってよい。

【0053】

(有機リチウム塩)

本実施形態におけるリチウム塩は、有機リチウム塩を含んでよい。本明細書では、「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶性、リチウム含有イミド塩以外のリチウム塩をいう。

【0054】

有機リチウム塩としては、シュウ酸構造を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸構造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。このシュウ酸構造を有する有機リチウム塩は、負極(負極活物質層)に含有させてもよい。

10

【0055】

本実施形態におけ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、非水系溶媒 1 L 当たり、0.005 モル以上であることが好ましく、0.01 モル以上であることがより好ましく、0.02 モル以上であることが更に好ましく、0.05 モル以上であることが特に好ましい。ただし、前記シュウ酸構造を有する有機リチウム塩の添加量が多すぎると非水系電解液から析出する恐れがある。そのため、シュウ酸構造を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系溶媒 1 L 当たり、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。

20

【0056】

シュウ酸構造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。本実施形態に係る非水系電解液における有機リチウム塩の含有量は、非水系溶媒 1 L 当たり、例えば、0.01 モル以上 0.5 モル以下であってよい。

【0057】

なお、シュウ酸構造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、更に、非水系電解液として混合するときにも、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沈殿を発生させる場合がある。したがって、本実施形態に係る非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、500 ppm 以下の範囲に抑制することが好ましい。

30

【0058】

(その他のリチウム塩)

本実施形態におけるリチウム塩は、上記以外に、その他のリチウム塩を含んでよい。

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；

40

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、 $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 等の有機リチウム塩；

$\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ [式中、 n は 1 ~ 5 の整数であり、かつ p は 1 ~ 8 の整数である] で表される有機リチウム塩；

$\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ [式中、 q は 1 ~ 3 の整数、であり、かつ s は 1 ~ 8 の整数である] 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 (XXa)：

50

$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{j j}})(\text{SO}_2\text{R}^{\text{k k}})(\text{SO}_2\text{R}^{\text{l l}})$ (XXa)
 {式中、 $\text{R}^{\text{j j}}$ 、 $\text{R}^{\text{k k}}$ 、及び $\text{R}^{\text{l l}}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}、

下記式(XXb)：

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{\text{m m}})(\text{SO}_2\text{OR}^{\text{n n}})$ (XXb)
 {式中、 $\text{R}^{\text{m m}}$ 、及び $\text{R}^{\text{n n}}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}、及び

下記式(XXc)：

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{o o}})(\text{SO}_2\text{OR}^{\text{p p}})$ (XXc)
 {式中、 $\text{R}^{\text{o o}}$ 、及び $\text{R}^{\text{p p}}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}

10

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、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することができる。

【0059】

その他のリチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系溶媒1L当たり、例えば、0.01モル以上0.5モル以下の範囲で適宜に設定されてよい。

【0060】

<2-3. 電極保護用添加剤>

本実施形態に係る非水系電解液は、電極を保護するための添加剤(略称：電極保護用添加剤)を含んでよい。電極保護用添加剤は、リチウム塩を溶解させるための溶媒としての役割を担う物質(すなわち上記の非水系溶媒)と実質的に重複してもよい。電極保護用添加剤は、非水系電解液及び非水系二次電池の性能向上に寄与する物質であることが好ましいが、電気化学的な反応には直接関与しない物質をも包含する。

20

【0061】

電極保護用添加剤の具体例としては、例えば、

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-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；

30

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不飽和結合含有環状カーボネート；

-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、及び-カプロラクトンに代表されるラクトン；

1,4-ジオキサランに代表される環状エーテル；

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、及びテトラメチレンスルホキシドに代表される環状硫黄化合物；

40

が挙げられ、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。

【0062】

非水系電解液中の電極保護用添加剤の含有量は、非水系溶媒の全量当たり、0.1～30体積%であることが好ましく、0.3～15体積%であることがより好ましく、0.4～8体積%であることが更に好ましく、0.5～6.5体積%であることが特に好ましい。本実施形態においては、電極保護用添加剤の含有量が多いほど、非水系電解液の劣化が抑えられる。しかしながら、電極保護用添加剤の含有量が少ないほど、非水系二次電池の低温環境下における高出力特性が向上することになる。従って、電極保護用添加剤の含有量を上記の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、電解液の高イオン伝導度に基づく優れた性能を発揮することができる。さら

50

に、このような組成で非水系電解液を調製することにより、非水系二次電池のサイクル性能、低温環境下における高出力性能及びその他の電池特性を、一層良好なものとする事ができる。

【0063】

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、負極SEI形成のための電極保護用添加剤として、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、不飽和結合含有環状カーボネートを1種以上含むことがより好ましい。

【0064】

不飽和結合含有環状カーボネートとしてはビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートの含有量は、非水系電解液中、0.1体積%以上4体積%以下であることが好ましく、0.2体積%以上3体積%未満であることがより好ましく、0.5体積%以上2.5体積%以下であることが更に好ましい。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。

10

【0065】

電極保護用添加剤としてのビニレンカーボネートは、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。他方、過剰な被膜形成は低温性能の低下を招く。そこで、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。

【0066】

< 2-4. その他の任意的添加剤 >

20

本実施形態においては、非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善、高温貯蔵性、安全性の向上(例えば過充電防止等)等の目的で、非水系電解液に、例えば、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、ピフェニル、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): $(C_2H_5O)_2(P=O)-CH_2(C=O)OC_2H_5$ 、リン酸トリス(トリフルオロエチル)(TFEP): $(CF_3CH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリフェニル(TPP): $(C_6H_5O)_3P=O$ 、リン酸トリアリル等〕、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〔ピリジン、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-メチルピラゾール等〕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。特にリン酸

30

【0067】

本実施形態に係る非水系二次電池は、初回充電のときに非水系電解液の一部が分解し、負極表面にSEIを形成する。この負極SEIを強化するため、添加剤として酸無水物を非水系電解液に添加することができる。非水系溶媒としてアセトニトリルを含む場合には、温度上昇に伴い負極SEIの強度が低下する傾向にあるが、酸無水物の添加によって負極SEIの強化が促進される。よって、このような酸無水物を用いることにより、効果的に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。

【0068】

酸無水物の具体例としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸に代表される鎖状酸無水物；マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、又は、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物に代表される環状酸無水物；異なる2種類のカルボン酸、又はカルボン酸とスルホン酸等、違う種類の酸が脱水縮合した構造の混合酸無水物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

40

【0069】

本実施形態に係る非水系二次電池は、非水系溶媒の還元分解前に負極SEIを強化することが好ましいことから、酸無水物としては初回充電のときに早期に作用する環状酸無水物を少なくとも1種含むことが好ましい。これらの環状酸無水物は、1種のみ含んでも複

50

数種含んでよく、又は、これらの環状酸無水物以外の環状酸無水物を含んでよい。また、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。

【0070】

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種を含む非水系電解液によれば、負極に強固なSEIを形成でき、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制する。特に、無水コハク酸を含むことが好ましい。これにより、副反応を抑制しつつ、より効果的に、負極に強固なSEIを形成できる。

【0071】

本実施形態に係る非水系電解液が酸無水物を含有する場合、その含有量は、非水系電解液100質量部当たり、0.01質量部以上10質量部以下の範囲であることが好ましく、0.05質量部以上1質量部以下であることがより好ましく、0.1質量部以上0.5質量部以下であることが更に好ましい。非水系電解液中の酸無水物の含有量が上記範囲内にあると、より効果的に、負極SEIの強化を図ることができ、アセトニトリル電解液を用いた非水系二次電池の高温耐久性能をより効果的に向上させることができる。

10

【0072】

酸無水物は、非水系電解液に含有されることが好ましい。他方、酸無水物が、非水系二次電池の中で作用することが可能であればよいので、正極、負極、及びセパレータから成る群より選ばれる少なくとも1種の電池部材が、酸無水物を含有してよい。酸無水物を電池部材に含有させる方法としては、例えば、電池部材作製時にその電池部材に酸無水物を含有させてよいし、又は電池部材への塗布、浸漬若しくは噴霧乾燥等に代表される後処理によってその電池部材に酸無水物を含浸させてよい。

20

【0073】

本実施形態におけるその他の任意的添加剤の含有量について、非水系電解液の全量に対し、0.01質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、0.05~3質量%であることが更に好ましい。その他の任意的添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、より一層良好な電池特性を付加することができる傾向にある。

【0074】

30

< 2 - 5 . 縮合多環複素環化合物 >

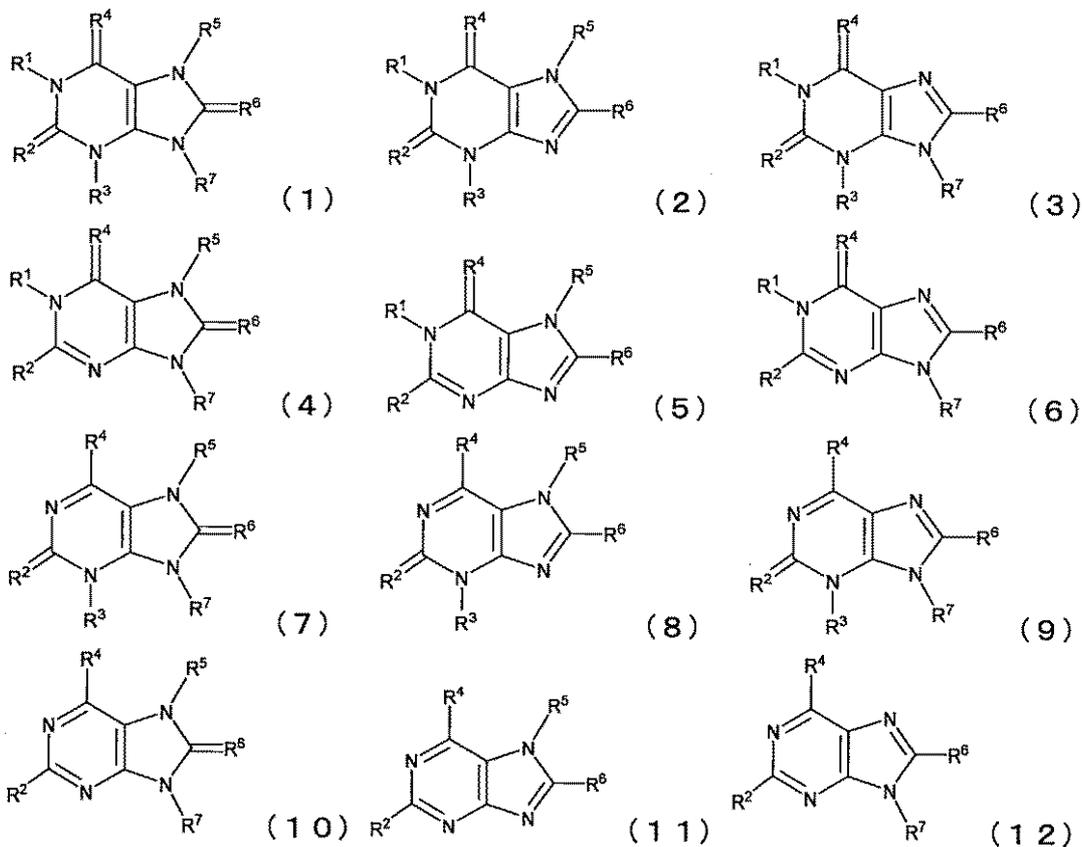
本実施形態における非水系電解液は、下記1~5:

1. 縮合多環複素環化合物であり、
2. 前記縮合多環複素環内にピリミジン骨格を含有し、
3. 前記縮合多環複素環内に窒素原子を3つ以上含有し、
4. 前記縮合多環複素環内にsp²炭素を5つ以上含有し、
5. 前記縮合多環複素環内の前記窒素原子に水素原子が結合していないこと

を満たす構造を有する化合物(縮合多環複素環化合物)を含有する。このような縮合多環複素環化合物としてはプリン誘導体が好ましく使用される。ここで、プリン誘導体とは、ピリミジン骨格にイミダゾール環が結合した二環式の複素環を基本骨格とする化合物を指す。より好ましくは、縮合多環複素環化合物は、下記一般式(1)~(12):

40

【化 2】



10

20

30

40

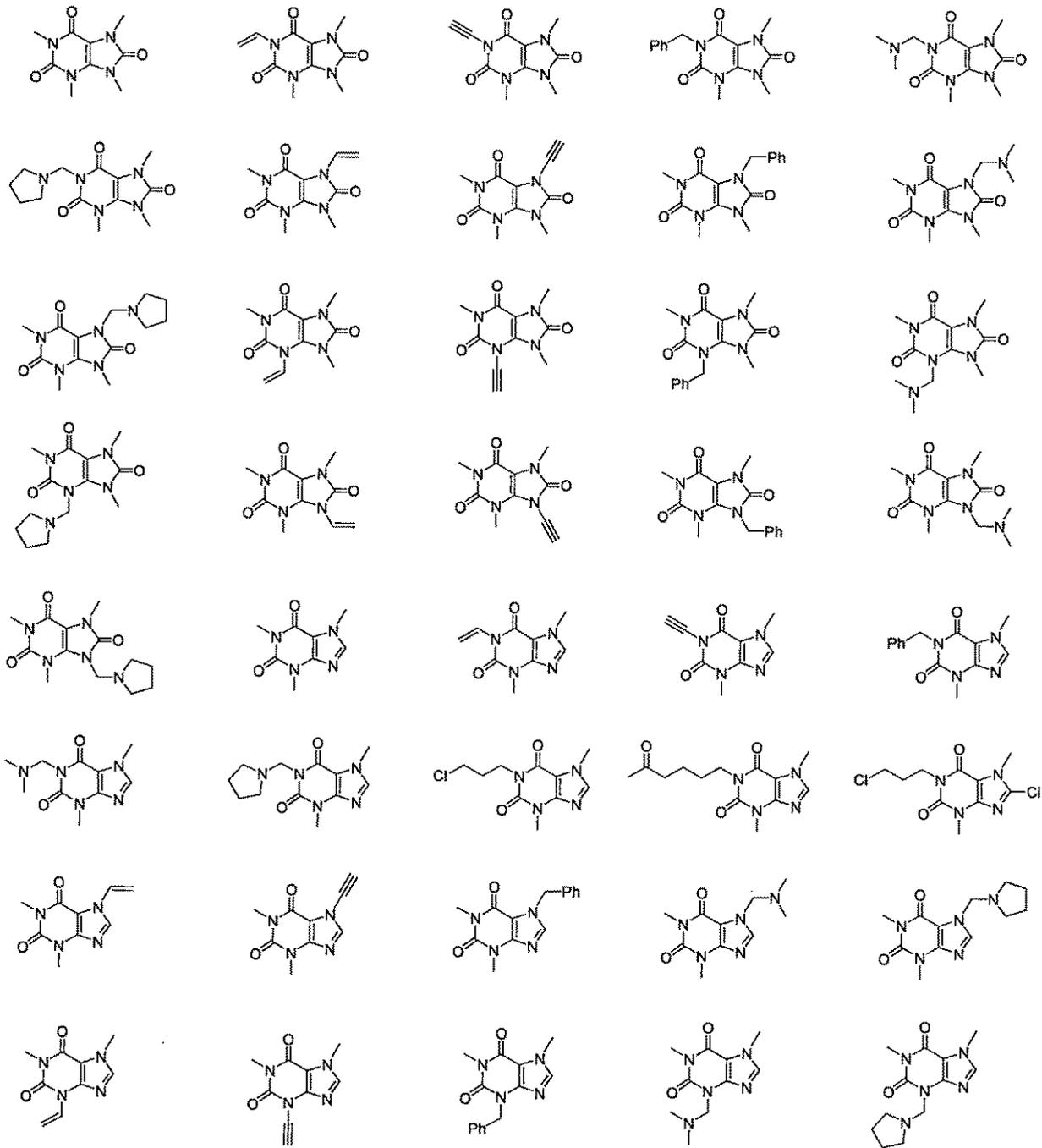
{ 式中、縮合多環複素環内の C 原子と二重結合を形成している R^2 、 R^4 、 R^6 は酸素原子又は硫黄原子を表し、縮合多環複素環内の C 原子と単結合を形成している R^2 、 R^4 、 R^6 と、縮合多環複素環内の窒素原子と結合している R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 とは、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアシルアルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基、ベンジル基、ピリジル基、アミノ基、ピロリジルメチル基、トリメチルシリル基、ニトリル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、イソシアノメチル基、メチルスルホニル基、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、ビス(N, N' - アルキル)アミノエチル基、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、ハロゲン原子、糖残基又は複素環残基を表す。ただし、縮合多環複素環内の炭素原子と単結合を形成している R^2 、 R^4 、 R^6 は、水素原子であってよい。 }

で表される化合物、及びこれらの異性体から成る群から選択される少なくとも一種を含有する。

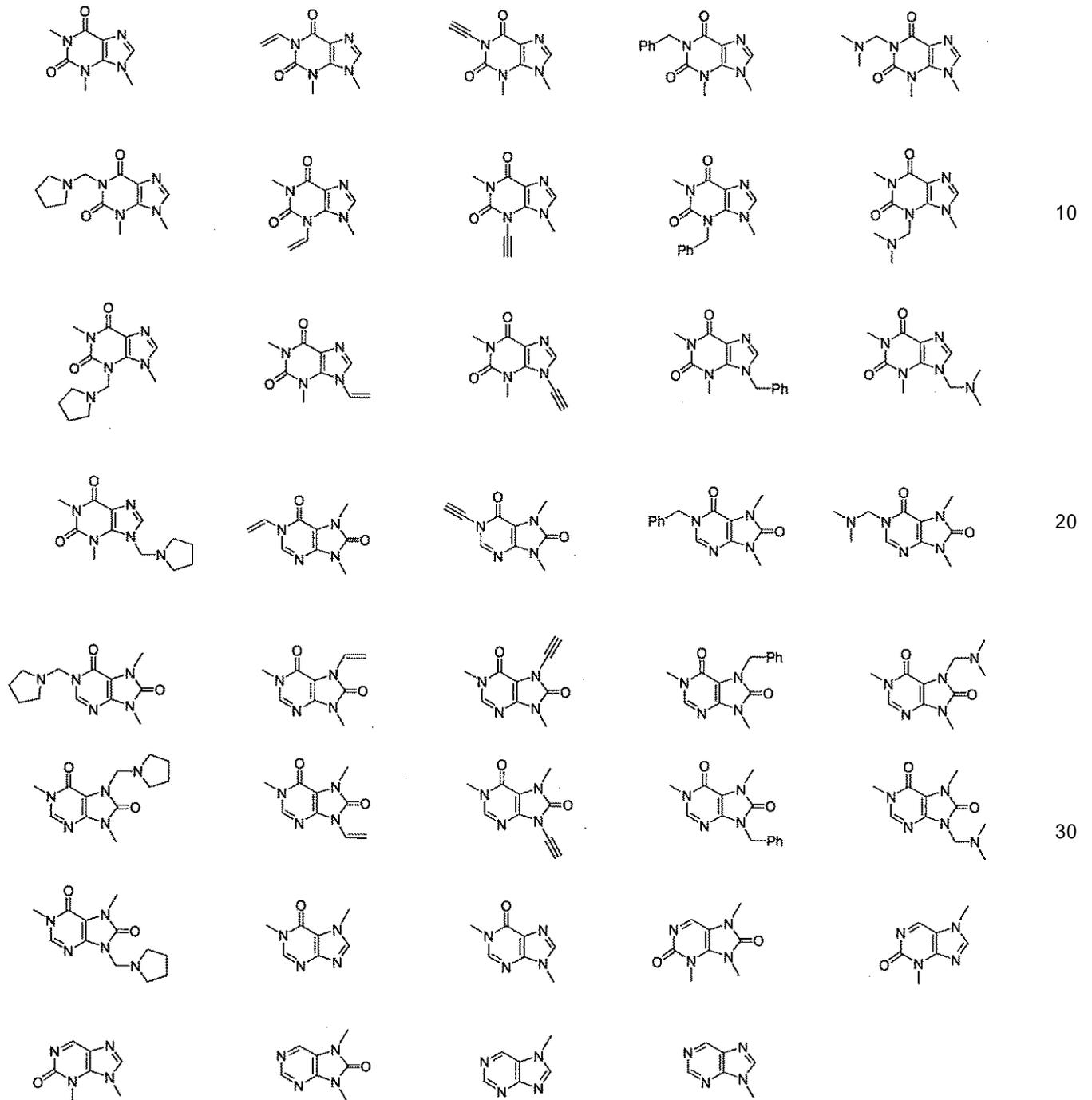
【0075】

本実施形態における縮合多環複素環化合物の具体例を以下に例示する。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【化 3】



【化 4】



【0076】

上記式の中でも、縮合多環複素環化合物は、式(2)、(5)、(8)、(12)で表される化合物、及びこれらの異性体から成る群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、式(2)で表される化合物であることがより好ましく、式(2)で表される化合物の中でもカフェインが更に好ましい。

【0077】

本実施形態における電解液中の縮合多環複素環化合物の含有量については、電解液の全量を基準として、0.01質量%以上あることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましい。本実施形態において、縮合多環複素環化合物は、遷移金属とアセトニトリルとから形成される錯体カチオンの生

成を抑制する。従って該縮合多環複素環化合物を含有する非水系二次電池は、優れた負荷特性を発揮すると共に、充放電サイクルを繰り返したときの内部抵抗の増加が抑制されたものとなる。また、本実施形態における電解液中の縮合多環複素環化合物の含有量については、電解液の全量を基準として、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1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。本実施形態における縮合多環複素環化合物の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、電極表面における錯体カチオンの生成反応が抑制できることとなり、充放電に伴う内部抵抗の増加を低減することができる。本実施形態における電解液を当該範囲に調製することにより、得られる非水系二次電池において、サイクル性能、低温環境下における高出力性能、及びその他の電池特性のすべてを、より一層良好なものとすることができる。

10

【0078】

本実施形態における電解液中の縮合多環複素環化合物が、電解液の劣化を抑える作用機序については詳細は不明だが、極性溶媒中において、ピリミジン骨格に隣接したイミダゾリル環内の5員環の3か所のsp²炭素が反応サイトとなり、抗酸化作用を発現するメカニズムが報告されている。正極表面では、電気化学反応に伴い活性酸素種が発生していることから、極性溶媒中で酸化的な環境にある点が共通しており、非水系二次電池用電解液の添加剤としても、同様の効果が期待できる。特にこの現象は相転移を起こし易いNiを含有する正極で顕著であり、Ni比率の高い正極活物質を用いた正極で更に顕著である。特に、Ni比率が0.6以上の正極活物質を用いた正極で顕著であり、Ni比率が0.7

20

以上の正極活物質を用いた正極で極めて顕著である。さらに、このようなNi比率の高い正極が、イオン伝導度が高い非水系電解液と組み合わせられる場合、充電時に正極から過剰なLiが引き抜かれ、構造変化に伴って活性酸素が放出される傾向が更に顕著となる。正極内の拡散ムラによっても、この傾向は局所的に増幅されるため、正極内の拡散ムラが起こり易い高目付量正極ほど、Li引き抜きの影響を受ける。従って、例えば、式(1)~(12)で表される縮合多環複素環化合物により活性酸素種による電解液の劣化反応を抑制できることが推察され、Ni比率の高い正極活物質を用いた場合に更に高い効果が得られることが期待できる。また、抗酸化作用を発現するメカニズムの1つには、鉄(Fe)イオンの存在下で反応が促進されるものがある。従って、こうした観点からは、鉄(Fe)イオンを含有する正極を用いた場合に高い効果が得られることが期待でき、正極から鉄

30

(Fe)が溶出するような条件、例えば60以上の高温下に長時間曝された場合に、特に高い効果が得られることが期待できる。また、該縮合多環複素環化合物はピリミジン骨格やイミダゾリル環を有しており、窒素原子の非共有電子対に由来するルイス塩基性を有する。従って、該縮合多環複素環化合物が、電解質塩が分解して生成物するPF₅などの強力なルイス酸と相互作用することで、PF₅を安定化し、PF₅からのフッ酸(HF)の生成を抑制することが出来ると推察される。加えて、HFなどの強力なブレンステッド酸とも相互作用することで、電池部材からの金属溶出を抑制する効果があると推察される。

20

30

【0079】

<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。

40

【0080】

また、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、及び/又は金属リチウムを含有する負極と、を備えるリチウムイオン電池が挙げられる。

【0081】

本実施形態の非水系二次電池は、具体的には、図1及び2に図示される非水系二次電池

50

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。

【0082】

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。ただし、この図 2 では、図面が煩雑になることを避けるために、電池外装 110 を構成している各層、並びに正極 150 及び負極 160 の各層を区別して示していない。

10

【0083】

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。

【0084】

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。

20

【0085】

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。

30

【0086】

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。

【0087】

これらの各部材としては、本実施形態における各要件を満たしていれば、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更に詳細に説明する。

【0088】

< 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。正極合剤は、正極活物質を含有し、必要に応じて、導電助剤及びバインダーを含有する。

40

【0089】

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。このような材料は、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる。

【0090】

正極活物質としては、例えば、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素を含有する正極活物質が挙げられ、下記一般式 (a^t) :



{ 式中、M は、Al、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Mo、Zr、S

50

r 、及び Ba から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の金属であり、且つ、 $0 < p < 1.3$ 、 $0 < q < 1.2$ 、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.3$ 、 $0.7 < q + r + s + t < 1.2$ 、 $1.8 < u < 2.2$ の範囲であり、そして p は、電池の充放電状態により決まる値である。}

で表されるリチウム (Li) 含有金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の Li 含有金属酸化物が好適である。

【0091】

正極活物質の具体例としては、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 $Li_2Mn_2O_4$ 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； $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ に代表される Li_zMO_2 (式中、 M は Ni 、 Mn 、 Al 、及び Mg から成る群より選ばれる 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。

10

【0092】

特に、一般式 (a^t) で表される Li 含有金属酸化物の Ni 含有比 q が、 $0.5 < q < 1.2$ であると、レアメタルである Co の使用量削減と、高エネルギー密度化の両方が達成されるため好ましい。そのような正極活物質としては、例えば、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.75}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.81}Co_{0.1}Al_{0.09}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ 、等に代表されるリチウム含有複合金属酸化物が挙げられる。

20

【0093】

他方、 Li 含有金属酸化物の Ni 含有比が高まるほど、低電圧で劣化が進行する傾向にある。一般式 (a^t) で表される層状岩塩型の正極活物質には、電解液を酸化劣化させる活性点が本質的に存在する。この活性点が電極保護用添加剤を意図せず消費してしまうことがある。

【0094】

また、正極側に取り込まれ堆積したこれらの添加剤分解物是非水系二次電池の内部抵抗増加要因となるだけでなく、リチウム塩の劣化も加速させる。特に、リチウム塩として $LiPF_6$ が含まれる場合、劣化により HF が生成し、遷移金属の溶出が促進されることが考えられる。非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する非水系電解液では、金属カチオンとアセトニトリルの錯体が形成され、電池の劣化が加速する。

30

更に、電極保護用添加剤や、リチウム塩の劣化により、本来の目的であった負極表面の保護も不十分にしてしまう。特に、非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する非水系電解液では、負極表面の保護が十分でない場合にアセトニトリルの還元分解が進行し、電池性能が急激に悪化するため、致命的な課題となる。

【0095】

非水系電解液を本質的に酸化劣化させる活性点を失活させるにはヤーンテラー歪みの制御又は中和剂的な役割を担う成分の共存が重要である。そのため、正極活物質には Al 、 Sn 、 In 、 Fe 、 V 、 Cu 、 Mg 、 Ti 、 Zn 、 Mo 、 Zr 、 Sr 、 Ba から成る群より選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有することが好ましい。

40

【0096】

同様の理由により、正極活物質の表面が、 Zr 、 Ti 、 Al 、及び Nb から成る群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含有する化合物で被覆されていることが好ましい。また、正極活物質の表面が、 Zr 、 Ti 、 Al 、及び Nb から成る群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含有する酸化物で被覆されていることがより好ましい。更に、正極活物質の表面が、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 NbO_3 、及び $LiNbO_2$ から成る群より選ばれる少なくとも 1 種の酸化物で被覆されていることが、リチウムイオンの透

50

過を阻害しないため特に好ましい。

【0097】

本実施形態に係る非水系二次電池では、鉄(Fe)原子が含まれるオリビン結晶構造を有するリチウムリン金属酸化物を使用することが好ましく、下記式(Xba)：



{式中、M^Iは、Feを含む少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属元素を示し、wの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05～1.10の数を示す。}

で表されるはオリビン構造を有するリチウムリン金属酸化物を用いることがより好ましい。これらのリチウム含有金属酸化物は、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。

10

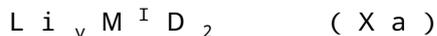
【0098】

正極活物質としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属酸化物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属酸化物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有金属酸化物としては、特に、リチウムと、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Zn、Cr、V、及びTiから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含むリン酸金属酸化物が好ましく、上記式(Xba)で表されるリチウムリン金属酸化物の観点から、LiとFeを含むリン酸金属酸化物がより好ましい。

20

【0099】

上記式(Xba)で表されるリチウムリン金属酸化物とは異なるリチウムリン金属酸化物として、下記式(Xa)：



{式中、Dはカルコゲン元素を示し、M^Iは少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属元素を示し、vの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05～1.10の数を示す。}

で表される化合物を使用してもよい。

【0100】

本実施形態における正極活物質としては、上記のようなリチウム含有金属酸化物のみを用いてもよいし、該リチウム含有金属酸化物と共にその他の正極活物質を併用してもよい。

30

【0101】

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、MnO₂、FeO₂、FeS₂、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂、TiS₂、MoS₂、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。

40

【0102】

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て用いられる。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、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。

【0103】

正極活物質として、リチウム含有金属酸化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金属酸化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。

【0104】

50

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、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。

【0105】

導電助剤としては、例えば、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；炭素繊維；並びに黒鉛が挙げられる。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。

10

【0106】

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。

【0107】

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。正極集電体の厚さは、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。

20

【0108】

正極集電体を除く正極片面当たりの目付量は、非水系二次電池における体積エネルギー密度を向上させるという観点から、15 mg/cm^2 以上であることが好ましく、17.5 mg/cm^2 以上であることがより好ましい。また、正極集電体を除く正極片面当たりの目付量は、100 mg/cm^2 以下であることが好ましく、80 mg/cm^2 以下であることがより好ましく、60 mg/cm^2 以下であることが更に好ましい。正極集電体を除く正極片面当たりの目付量を上記の範囲に制限することによって、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、高出力性能を実現する非水系二次電池を提供することができる。

【0109】

30

<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ことができる。

【0110】

負極合剤は、負極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有する。

【0111】

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）、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）、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、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、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を用いることができる。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。

40

【0112】

本実施形態の負極活物質としては、黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBから成る群から選択される1種以上の元素を含有する化合物を用いることが好ましい。

【0113】

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

50

することが好ましい。

【0114】

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、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。

【0115】

導電助剤としては、例えば、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；炭素繊維；並びに黒鉛が挙げられる。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。

10

【0116】

バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、及びフッ素ゴムが挙げられる。また、ジエン系ゴム、例えばスチレンブタジエンゴム等も挙げられる。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。

【0117】

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。負極集電体の厚さは、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。

20

【0118】

<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、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。

30

【0119】

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、又は、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。

【0120】

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。

40

【0121】

機能付与を目的として、セパレータの表層又は内部に無機粒子を存在させてもよく、その他の有機層を更に塗工又は積層してもよい。また、セパレータは、架橋構造を含むものであってもよい。非水系二次電池の安全性能を高めるため、これらの手法は必要に応じて組み合わせてもよい。

【0122】

このようなセパレータ170を用いることで、特に上記の高出力用途のリチウムイオン電池に求められる良好な入出力特性、低い自己放電特性を実現することができる。セパレータの厚さは、セパレータ強度の観点から1 μm 以上であることが好ましく、透過性の観点より500 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以上30 μm 以下であることがより

50

好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、耐ショート性能を重視する場合には、セパレータの厚さは、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましいが、高エネルギー密度化を重視する場合には、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。セパレータの気孔率は、高出力時のリチウムイオンの急速な移動に追従する観点から、 30% 以上 90% 以下が好ましく、 35% 以上 80% 以下がより好ましく、 40% 以上 70% 以下が更に好ましい。なお、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、 50% 以上 70% 以下が特に好ましく、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、 40% 以上 50% 未満が特に好ましい。セパレータの透気度は、セパレータの厚さ、気孔率とのバランスの観点から、 $1\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $400\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $100\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $350/100\ \text{cm}^3$ 以下がより好ましい。なお、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、透気度は、 $150\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $350\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下が特に好ましく、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、 $100/100\ \text{cm}^3$ 秒以上 $150\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 未満が特に好ましい。他方では、イオン伝導度の低い非水系電解液と上記範囲内のセパレータを組み合わせた場合、リチウムイオンの移動速度がセパレータの構造ではなく、電解液のイオン伝導度の高さが律速となり、期待したような入出力特性が得られない傾向がある。そのため、非水系電解液の 25 におけるイオン伝導度は、 $10\ \text{mS}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $15\ \text{mS}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましく、 $20\ \text{mS}/\text{cm}$ 以上であることが更に好ましい。ただし、セパレータの厚さ、透気度及び気孔率、並びに非水系電解液のイオン伝導度は上記の例に限定されない。

【0123】

<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、例えば、電池缶（図示せず）、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、ステンレス、アルミニウム、又はクラッド材等から成る角型、角筒型、円筒型、楕円型、扁平型、コイン型、又はボタン型等の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層構成から成るラミネートフィルムを用いることができる。

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。

【0124】

<電池の作製方法>

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。

【0125】

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から成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。

【0126】

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。代替的には、電解液を高分子材料から成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。

【0127】

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。

【0128】

本実施形態において、アセトニトリルの高いイオン伝導性に起因して、非水系二次電池の初回充電時に正極から放出されたリチウムイオンが負極の全体に拡散する可能性がある。非水系二次電池では、正極活物質層よりも負極活物質層の面積を大きくすることが一般的である。しかしながら、負極活物質層のうち正極活物質層と対向していない箇所にまでリチウムイオンが拡散して吸蔵されてしまうと、このリチウムイオンが初回放電時に放出されずに負極に留まることとなる。そのため、該放出されないリチウムイオンの寄与分が不可逆容量となってしまふ。こうした理由から、アセトニトリルを含有する非水系電解液を用いた非水系二次電池では、初回充放電効率が低くなってしまう場合がある。

【0129】

他方、負極活物質層よりも正極活物質層の面積が大きいか、又は両者が同じである場合には、充電時に負極活物質層のエッジ部分に電流の集中が起こり易く、リチウム dendrite が生成し易くなる。

【0130】

正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比について特に制限はないが、上記の理由により、1.0より大きく1.1未満であることが好ましく、1.002より大きく1.09未満であることがより好ましく、1.005より大きく1.08未満であることが更に好ましく、1.01より大きく1.08未満であることが特に好ましい。アセトニトリルを含有する非水系電解液を用いた非水系二次電池では、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を小さくすることにより、初回充放電効率を改善できる。

【0131】

正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を小さくするという事は、負極活物質層のうち、正極活物質層と対向していない箇所の面積の割合を制限することを意味している。これにより、初回充電時に正極から放出されたリチウムイオンのうち、正極活物質層とは対向していない負極活物質層の箇所に吸蔵されるリチウムイオンの量（すなわち、初回放電時に負極から放出されずに不可逆容量となるリチウムイオンの量）を可及的に低減することが可能となる。よって、正極活物質層と負極活物質層とが対向する箇所の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を上記の範囲に設計することによって、アセトニトリルを使用することによる電池の負荷特性向上を図りつつ、電池の初回充放電効率を高め、更にリチウム dendrite の生成も抑えることができるのである。

【0132】

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

10

20

30

40

50

、初回充電のとき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。初回充電は、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。リチウム塩が電気化学的な反応に關与する電圧範囲を長く設定することによって、安定強固な負極SEIが電極表面に形成され、内部抵抗の増加を抑制すると共に、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、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。

【0133】

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電池パックとして使用することもできる。電池パックの充放電状態を管理する観点から、正極として(Xba)で表される正極活物質を用いる場合には、1個当たりの使用電圧範囲は1.5～4.0Vであることが好ましく、2.0～3.8Vであることが特に好ましい。

【0134】

また、一般式(a^t)で表される正極活物質を用いる場合、1個当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。

【0135】

<第2の実施形態>

以下、第2の実施形態に係る非水系電解液及びそれを含む非水系二次電池について説明する。

本実施形態に係る非水系二次電池を用いれば、第1に、電気化学反応に伴い発生する活性酸素種による非水系電解液成分の分解反応を抑制することによって、非水系二次電池内の劣化反応と60を超える高温における自己放電を抑制し、かつ広い温度領域における出力特性とサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することが可能となる。また、第2に、リチウム(Li)塩の配合比を制御することによって、負極SEIの形成不足又はアルミニウム(Al)集電体の腐食を回避しながら、Li塩の熱劣化に由来する非水系二次電池内の劣化反応を抑制し、非水系二次電池の幅広い温度領域における出力特性、60を超える高温における長期耐久性能及びサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することが可能となる。

【0136】

本実施形態において、非水系二次電池を得るための各種の要素は、第1の実施形態において説明された要素を適宜適用することができる。例えば、本実施形態における、好ましい態様、及びその好ましい態様に基づく作用効果は、第1の実施形態で説明されたとおりである。

【0137】

<2.電解液>

第2の実施形態に係る電解液は、リチウム塩を除いて、第1の実施形態と同じである。

【0138】

<2-1.非水系溶媒>

第2の実施形態に係る非水系溶媒は、第1の実施形態と同じである。

【0139】

<2-2.リチウム塩>

第2の実施形態に係る非水系電解液は、リチウム塩として、LiPF₆とリチウム含有イミド塩とを含む。リチウム含有イミド塩とは、LiN(SO₂C_mF_{2m+1})₂〔式中、mは0～8の整数である〕で表されるリチウム塩であり、具体的には、LiN(SO₂F)₂、及びLiN(SO₂CF₃)₂のうち少なくとも1種を含むことが好ましく、

10

20

30

40

50

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含むことがより好ましい。なお、本技術分野では、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ は、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドとしても知られ、その略称は LiFSI でよい。リチウム塩は、これらのリチウム含有イミド塩以外のリチウム含有イミド塩をさらに含んでもよい。

【0140】

本実施形態の非水系電解液における LiPF_6 の含有量については、非水系溶媒 1 L に対して、0.01 モル以上 0.1 モル未満であり、0.020 モル以上であることが好ましく、0.030 モル以上であることがより好ましく、0.045 モル以上であることが更に好ましい。 LiPF_6 の含有量が上述の範囲内にある場合、アルミニウム不働態及び負極 SEI の形成に必要な HF 量を満足することができる。非水系電解液中の LiPF_6 の含有量が低い場合、リチウム含有イミド塩による集電体のアルミニウムの腐食反応や、負極 SEI 形成が不十分であることによる電解液成分の還元分解が懸念されるものの、アセトニトリルの位置から水素が引き抜かれることで PF_6^- アニオンから HF が発生し、アルミニウム不働態及び負極 SEI の形成を促進することができる。従って、 LiPF_6 の含有量を低減しても、アルミニウム不働態及び負極 SEI の形成に必要な HF 量を満足することができる。発生した HF は、アルミニウム不働態及び負極 SEI の形成に消費されたと考えられ、酸成分による腐食反応や電解液劣化に起因する電池性能の低下を最小限に留めることが出来る。

10

【0141】

また、 LiPF_6 の含有量は、非水系溶媒 1 L に対して、0.090 モル以下であることが好ましく、0.080 モル以下であることがより好ましく、0.070 モル以下であることが更に好ましい。 LiPF_6 は高温下で熱分解し、酸成分が生成することが知られている。特に、このような傾向は 60℃ を超える高温環境下において顕著であり、80℃ を超える高温環境下においては、更に顕著である。また、このような傾向は、高温下に曝される時間が 4 時間以上であるときに顕著であり、24 時間以上であるときにより顕著であり、10 日以上であるときにより顕著であり、20 日以上であるときにより顕著であり、30 日以上であるときに更に顕著である。 LiPF_6 の含有量が上述の範囲内にある場合、60℃ を超える高温下に 4 時間以上曝された場合でも LiPF_6 の熱分解反応による酸成分の生成を抑えることができる。さらに、アセトニトリルの位置から水素が引き抜かれることによって PF_6^- アニオンから発生する HF 量も低減することができる。電解液中に発生する HF 量が多いと、電池部材から金属成分が溶出し、部材の腐食が起こるだけでなく、溶出した金属イオンとアセトニトリルとから形成される錯体カチオンが生成し、電池の劣化が加速する。特に、このような傾向は 60℃ を超える高温環境下において顕著であり、80℃ を超える高温環境下においては、更に顕著である。また、このような傾向は、高温下に曝される時間が 4 時間以上であるときに顕著であり、24 時間以上であるときにより顕著であり、10 日以上であるときにより顕著であり、20 日以上であるときにより顕著であり、30 日以上であるときに更に顕著である。しかしながら、 LiPF_6 の含有量が上述の範囲内にある場合、60℃ を超える高温下に 4 時間以上曝された場合でも、アセトニトリルの位置から水素が引き抜かれることによって PF_6^- アニオンから発生する HF 量も低減することができ、このような劣化の進行を抑えることができる。結果として、正極活物質層、正極集電体の腐食、又は電解液の劣化反応に起因する電池性能の低下を最小限に留めることが出来る。

20

30

40

【0142】

アセトニトリルに対するリチウム含有イミド塩の飽和濃度が LiPF_6 の飽和濃度よりも高いことから、 LiPF_6 リチウム含有イミド塩となるモル濃度が好ましい。低温でのリチウム塩とアセトニトリルの会合及び析出を抑制できるという観点から、 LiPF_6 に対するリチウム含有イミド塩のモル比は、1.0 より大きく、1.5 以上であることが好ましく、2.0 以上であることがより好ましく、2.5 以上であることが更に好ましい。また、リチウム含有イミド塩の含有量が、非水系溶媒 1 L に対して 0.5 モル以上 3 モル以下であることがイオン供給量の観点から好ましい。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}$

50

$2CF_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むアセトニトリル含有非水系電解液によれば、-10又は-40のような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。このように、各成分の含有量を制御することで、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制することも可能となる。

【0143】

また、本実施形態の非水系電解液で用いるリチウム塩は、 $LiPF_6$ 以外のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよく、例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $Li_2B_{12}F_bH_{12-b}$ 〔式中、 b は0~3の整数である〕等のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよい。ここで「無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。また、「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み、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体であるアルミニウム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。フッ素含有無機リチウム塩として、 LiF とルイス酸との複塩である化合物が好ましく、中でも、リン原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いると、遊離のフッ素原子を放出し易くなることからより好ましい。フッ素含有無機リチウム塩として、ホウ素原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いた場合には、電池劣化を招くおそれのある過剰な遊離酸成分を捕捉し易くなることから好ましく、このような観点からは $LiBF_4$ が特に好ましい。

10

20

【0144】

本実施形態の非水系電解液に用いるリチウム塩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、非水系溶媒1Lに対して、0.01モル以上であることが好ましく、0.1モル以上であることがより好ましく、0.25モル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。また、この含有量は、非水系溶媒1Lに対して、2.8モル未満であることが好ましく、1.5モル未満であることがより好ましく、1モル未満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、電池の高出力特性を発現できると共に、低温での粘度上昇に伴うイオン伝導度の低下を抑制できる傾向にあり、非水系電解液の優れた性能を維持しながら、高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとする傾向にある。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もよい。

30

40

【0145】

有機リチウム塩としては、シュウ酸構造を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸構造を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiBF_2(C_2O_4)$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)$ 、及び $LiPF_2(C_2O_4)_2$ 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 $LiB(C_2O_4)_2$ 及び $LiBF_2(C_2O_4)$ 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。このシュウ酸構造を有する有機リチウム塩は、非水系電解液に添加する他、負極活物質層に含有させてもよい。

【0146】

シュウ酸構造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、0.005モル以上であることが好ましく、0.02モル以上であることがより好ましく、0.05モル以上であることが更に好ましい。ただし、上記シュウ酸構造を有する有機リチウム塩の非水系電解液中への添加量が多すぎると非水系電解液から析出する恐れがある。よって、前記シュウ酸構造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1Lに対して、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。

50

【0147】

シュウ酸構造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。シュウ酸構造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、更に、非水系電解液として混合するときにも、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。従って、本実施形態の非水系電解液に対するシュウ酸リチウムの含有量は、0～500ppmであることが好ましい。

【0148】

本実施形態におけるリチウム塩として、上記で説明されたもの以外に、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 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{(2n+1)}\text{SO}_3$ （式中、 $n \geq 2$ である）、低級脂肪族カルボン酸Li、四フェニルホウ酸Li、 $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 等の有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ 〔式中、 n は1～5の整数であり、 p は1～8の整数である〕で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ 〔式中、 q は1～3の整数であり、 s は1～8の整数である〕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（a）：



{式中、 R^A 、 R^B 、及び R^C は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}、

下記式（b）：



{式中、 R^D 、及び R^E は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}、及び

下記式（c）：



{式中、 R^F 、及び R^G は、互いに同一であっても異なってもよく、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種以上を使用することができる。

【0149】

< 2 - 3 . 電極保護用添加剤 >

第2の実施形態に係る電極保護用添加剤は、第1の実施形態と同じである。

【0150】

< 2 - 4 . その他の任意的添加剤 >

第2の実施形態に係る任意的添加剤は、第1の実施形態と同じである。

【0151】

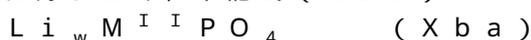
< 2 - 5 . 縮合多環複素環化合物 >

第2の実施形態に係る縮合多環複素環化合物は、第1の実施形態と同じである。

【0152】

< 3 . 正極 >

第2の実施形態に係る正極は、第1の実施形態と同じであり、特に制限はないが、鉄（Fe）原子が含まれるオリビン結晶構造を有するリチウムリン金属酸化物を使用することが特に好ましく、下記式（Xba）：



{式中、 $\text{M}^{\text{I I}}$ は、Feを含む少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属

10

20

30

40

50

元素を示し、wの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05～1.10の数を示す。}

で表されるはオリビン構造を有するリチウムリン金属酸化物を用いることがより好ましい。

【0153】

一般式(a^t)で表される正極活物質を用いる場合、4.0Vを超える電圧範囲において、リチウム含有イミド塩によるAl集電体の腐食反応が懸念される。そのため、Al集電体に不働態被膜を形成させるために必要なLiPF₆を低減するには限界があった。一方、式(Xba)で表されるオリビン構造を有するリチウムリン金属酸化物は、公称電圧が3.2V程度と低く、Al集電体の腐食反応が進行する電圧範囲を避けることが出来るため、LiPF₆を更に削減することが出来る。LiPF₆は、高温下で分解し、強酸を生じることが知られており、これを削減することで電池の劣化を最小限に留めることが可能になる。

10

【0154】

これらのリチウム含有金属酸化物は、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。

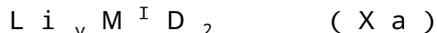
【0155】

正極活物質としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属酸化物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属酸化物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有金属酸化物としては、特に、リチウムと、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Zn、Cr、V、及びTiから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含むリン酸金属酸化物が好ましく、上記式(Xba)で表されるリチウムリン金属酸化物の観点から、LiとFeを含むリン酸金属酸化物がより好ましい。

20

【0156】

上記式(Xba)で表されるリチウムリン金属酸化物とは異なるリチウムリン金属酸化物として、下記式(Xa)：



{式中、Dはカルコゲン元素を示し、M^Iは少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属元素を示し、vの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05～1.10の数を示す。}

30

で表される化合物を使用してもよい。

【0157】

<4.負極>

第2の実施形態に係る負極は、第1の実施形態と同じである。

【0158】

<5.セパレータ>

第2の実施形態に係るセパレータは、第1の実施形態と同じである。

【0159】

<6.電池外装>

第2の実施形態に係る電池外装は、第1の実施形態と同じである。

40

【0160】

<7.電池の作製方法>

第2の実施形態に係る電池の作製方法は、第1の実施形態と同じである。

【0161】

<第3の実施形態>

以下、第3の実施形態に係る非水系電解液及びそれを含む非水系二次電池について説明する。本実施形態に係る非水系二次電池を用いれば、リチウム(Li)塩の配合比を制御することによって、負極SEIの形成不足又はアルミニウム(Al)集電体の腐食を回避

50

しながら、Li 塩の熱劣化に由来する非水系二次電池内の劣化反応を抑制し、非水系二次電池の幅広い温度領域における出力特性、60 を超える高温における長期耐久性能及びサイクル性能を向上させることが可能な非水系電解液、及びそれを備える非水系二次電池を提供することが可能となる。

【0162】

第3の実施形態において、非水系二次電池を得るための各種の要素は、第1、第2の実施形態において説明された要素を適宜適用することができる。例えば、本実施形態における、好ましい態様、及びその好ましい態様に基づく作用効果は、第1、第2の実施形態での説明のとおりである。

【0163】

< 2 . 電解液 >

< 2 - 1 . 非水系溶媒 >

第3の実施形態に係る非水系溶媒は、第1の実施形態と同じである。

【0164】

特に、アセトニトリルを非水系溶媒として含有する電解液では、引火点の低いアセトニトリルを含有することにより、非水系電解液としての引火点が低下する。従って、第1の実施形態に記載の非水系溶媒の中でも、1気圧における引火点が50 以上の高引火点溶媒を2種類以上含有することが好ましい。高引火点溶媒の引火点は60 以上であることがより好ましく、70 以上であることがより好ましい。

【0165】

また、アセトニトリルの優れた低温特性を損なうことなく引火点を向上させるという観点から、高引火点溶媒の融点は-20 以下であることが好ましく、-30 以下であることがより好ましく、-40 以下であることが更に好ましい。

【0166】

上記の性質を満たす高引火点溶媒としては例えば、ブチロラクトン、-メチル-ブチロラクトン、ジイソブチルカーボネートなどが挙げられる。

【0167】

高引火点溶媒全体の含有量としては、10%以上が好ましく、15%以上がより好ましく、20%以上が更に好ましい。高引火点溶媒全体の含有量を上記の範囲に制限することにより、より効果的に非水系電解液の引火点を向上させることが出来る。また、この高引火点溶媒全体の含有量は、80%以下が好ましく、70%以下がより好ましく、60%以下が更に好ましい。高引火点溶媒全体の含有量を上記の範囲に制限することにより、アセトニトリルの優れた出力特性を損なうことなく、引火点を十分に向上させることが出来る。

【0168】

非水系電解液の1気圧における引火点は、市販されている非水系電解液と同等以上の安全性を確保するという観点から、21 以上であることが好ましく、22 以上であることがより好ましく、24 以上であることが更に好ましい。

【0169】

< 2 - 2 . リチウム塩 >

第3の実施形態に係るリチウム塩は、第2の実施形態と同じである。

【0170】

< 2 - 3 . 電極保護用添加剤 >

第3の実施形態に係る電極保護用添加剤は、第1の実施形態と同じである。

【0171】

< 2 - 4 . その他の任意的添加剤 >

第3の実施形態に係る任意的添加剤は、第1の実施形態と同じである。

【0172】

< 3 . 正極 >

第3の実施形態に係る正極は、第2の実施形態と同じである。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 3 】

< 4 . 負 極 >

第 3 の実施形態に係る負極は、第 1 の実施形態と同じである。

【 0 1 7 4 】

< 5 . セパレータ >

第 3 の実施形態に係るセパレータは、第 1 の実施形態と同じである。

【 0 1 7 5 】

< 6 . 電池外装 >

第 3 の実施形態に係る電池外装は、第 1 の実施形態と同じである。

【 0 1 7 6 】

< 7 . 電池の作製方法 >

第 3 の実施形態に係る電池の作製方法は、第 1 の実施形態と同じである。

【 0 1 7 7 】

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。

【 実施例 】

【 0 1 7 8 】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【 0 1 7 9 】

(1) 非水系電解液の調製

不活性雰囲気下、各種非水系溶媒、各種酸無水物、及び各種添加剤を、それぞれが所定の濃度になるよう混合し、更に、各種リチウム塩をそれぞれ所定の濃度になるよう添加することにより、非水系電解液 (S 1) ~ (S 4 5) を調製した。

【 0 1 8 0 】

(2) 非水系電解液のイオン伝導度測定

上述のようにして得られた各種非水系電解液について、イオン伝導度測定の測定を行った。

イオン伝導度測定は、非水系電解液の電気伝導率を電気伝導率計 (卓上型水質計 X シリーズ : C M - 4 1 X) で測定することによって、 2 5 の環境下で行なった。

これらの非水系電解液組成とイオン伝導度測定の結果を表 1 に示す。

表 1 における非水系溶媒、リチウム塩、及び添加剤の略称は、それぞれ以下の意味である。また、表 1 における添加剤の質量部は、添加剤を除く非水系電解液 1 0 0 質量部に対する質量部を示している。

(非水系溶媒)

A c N : アセトニトリル

D E C : ジエチルカーボネート

E M C : エチルメチルカーボネート

D M C : ジメチルカーボネート

D F A : 2 , 2 - ジフルオロエチルアセテート

D I B C : ジイソブチルカーボネート

G B L : - ブチロラクトン

M B L : - メチル - - ブチロラクトン

E C : エチレンカーボネート

E S : エチレンサルファイト

V C : ビニレンカーボネート

(リチウム塩)

L i P F ₆ : ヘキサフルオロリン酸リチウム

L i F S I : リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド

10

20

30

40

50

(添加剤：その他)

SAH：無水コハク酸

TEGS：トリエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)シラン

MPPZ：3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン

EPZ：1-エチル-1H-ピラゾール

DPP：2,6-ジ(1-ピラゾリル)ピリジン

PPZ：3-フェニル-1H-ピラゾール

PZP：2-(1H-ピラゾール-3-イル)ピリジン

DPPZ：3,5-ジフェニルピラゾール

INZ：インダゾール

PD：ピリジン

MBTA：1-メチルベンゾトリアゾール

CAF：1,3,7-トリメチルキサンチン(カフェイン)

【0181】

【表1-1】

電解液 No.	リチウム塩 (mol/l溶液)		非水系溶媒 (体積部)											添加剤 (質量部)		含窒素複素環 化合物		物性値
	LIPF ₆	LIFSI	AcN	DEC	EMC	DMC	DIBC	DFA	GBL	MBL	EC	ES	VC	SAH	TEGS	種類	添加量 (質量部)	イオン伝導度 [mS/cm]
S 1	0.300	1.000	34.5					20.0	22.0		21.0	2.5				CAF	0.25	19.3
S 2	0.300	1.000	34.5				22.0	20.0			21.0	2.5				CAF	0.25	20.1
S 3	0.300	1.000	38.5				23.0		32.0			4.0	2.5			CAF	0.25	19.4
S 4	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2			CAF	0.25	21.6
S 5	0.360	0.940	43.5							5.9	49.6	1.0		0.58		CAF	0.12	20.7
S 6	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0	2.0				CAF	0.10	21.7
S 7	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2			CAF	0.10	21.7
S 8	0.300	1.000	34.5		43.0						20.0	2.5				CAF	0.25	20.1
S 9	0.300	1.000	10.0	66.5							21.0	2.5				CAF	0.10	10.0

【0182】

【表1-2】

電解液 No.	リチウム塩 (mol/l溶液)		非水系溶媒 (体積部)											添加剤 (質量部)		含窒素複素環 化合物		物性値
	LIPF ₆	LIFSI	AcN	DEC	EMC	DMC	DIBC	DFA	GBL	MBL	EC	ES	VC	SAH	TEGS	種類	添加量 (質量部)	イオン伝導度 [mS/cm]
S 10	0.050	1.250	49.0	28.0							21.0	2.0				CAF	0.25	21.6
S 11	0.050	1.250	38.5				23.0		32.0		4.0	2.5				CAF	0.25	19.4
S 12	0.050	1.250	34.5					20.0	22.0		21.0	2.5				CAF	0.25	19.7
S 13	0.050	1.250	34.5				22.0	20.0			21.0	2.5				CAF	0.25	20.0

【0183】

【表1-3】

電解液 No.	リチウム塩 (mol/l溶液)		非水系溶媒 (体積部)											添加剤 (質量部)		含窒素複素環 化合物		物性値
	LIPF ₆	LIFSI	AcN	DEC	EMC	DMC	DIBC	DFA	GBL	MBL	EC	ES	VC	SAH	TEGS	種類	添加量 (質量部)	イオン伝導度 [mS/cm]
S 14	0.050	1.250	38.5				23.0		32.0			4.0	2.5					19.3
S 15	0.075	1.225	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2			MBTA		21.7
S 16	0.050	1.250	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2			MBTA		21.7
S 17	0.025	1.275	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2			MBTA		21.7
S 18	0.050	1.250	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2					21.7
S 19	0.025	1.275	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2					21.7
S 20	0.075	1.225	49.0	28.0							21.0	2.0	0.2					21.7
S 21	0.050	1.250	49.0	28.0							21.0	2.0				MBTA	0.25	21.8
S 22	0.050	1.250	49.0	28.0							21.0	2.0						21.7

【0184】

10

20

30

40

【表 1 - 4】

電解液 No.	リチウム塩 (mol/1L溶液)		非水系溶媒 (体積部)											添加剤 (質量部)		含窒素複素環 化合物		物性値
	LIPF ₆	LiFSI	AcN	DEC	EMC	DMC	DIBC	DFA	GBL	MBL	EC	ES	VC	SAH	TEGS	種類	添加量 (質量部)	イオン伝導度 [mS/cm]
S 2 3	1.000				69.0						29.0		2.0			CAF	0.25	10.5
S 2 4	1.000				69.0						29.0		2.0					10.3
S 2 5	1.200				29.0	37.0					34.0							12.7
S 2 6	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		PZP	0.10	21.7
S 2 7	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		DPP	0.10	21.7
S 2 8	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		DPPZ	0.10	21.7
S 2 9	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		PPZ	0.10	21.7
S 3 0	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		EPZ	0.10	21.7
S 3 1	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		INZ	0.10	21.7
S 3 2	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		MBTA	0.25	21.6
S 3 3	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		MBTA	0.50	21.4

【 0 1 8 5】

【表 1 - 5】

電解液 No.	リチウム塩 (mol/1L溶液)		非水系溶媒 (体積部)											添加剤 (質量部)		含窒素複素環 化合物		物性値
	LIPF ₆	LiFSI	AcN	DEC	EMC	DMC	DIBC	DFA	GBL	MBL	EC	ES	VC	SAH	TEGS	種類	添加量 (質量部)	イオン伝導度 [mS/cm]
S 3 4	0.300	1.000	48.5		28.0						21.0		2.5			PD	0.12	23.0
S 3 5	0.300	1.000	48.5		28.0						21.0		2.5			PD	0.04	23.1
S 3 6	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2				21.6
S 3 7	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		MPPZ	0.10	21.7
S 3 8	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		MPPZ	0.25	21.6
S 3 9	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		MPPZ	0.50	21.4
S 4 0	0.300	1.000	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2		MBTA	0.10	21.7
S 4 1	0.300	1.000	10.0	66.5							21.0		2.5					7.8
S 4 2	0.300	1.000	34.5					20.0	22.0		21.0		2.5					19.4
S 4 3	0.050	1.250			69.0						29.0		2.0					10.4
S 4 4		1.300	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2				21.1
S 4 5		1.300	49.0	28.0							21.0		2.0	0.2				21.1

【 0 1 8 6】

(3) コイン型非水系二次電池の作製

(3-1) 正極の作製

(3-1-1) 正極(P1)の作製

(A) 正極活物質としてオリピン型構造を有するリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)と、(B) 導電助剤として、カーボンブラック粉末と、バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、84:10:6の質量比で混合し、正極合剤を得た。

【 0 1 8 7】

得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(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15μm、幅280mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅240~250mm、塗工長125mm、無塗工長20mmの塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、1308時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が1.9g/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(P1)を得た。正極集電体を除く目付量は17.5mg/cm²であった。

【 0 1 8 8】

(3-1-2) 正極(P2)の作製

(A) 正極活物質として、数平均粒子径11μmのリチウム、ニッケル、マンガン及びコバルトの複合酸化物(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、密度4.70g/cm³)と、(B) 導電助剤として、数平均粒子径6.5μmのグラファイト粉末(密度2.26g/cm³)及び数平均粒子径48nmのアセチレンブラック粉末(密度1.95g/cm³)と、(C) バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF; 密度1.75g/cm³)とを、(A)92:(B)4:(C)4の質量比で混合し、正極合剤を

得た。

【0189】

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15 μ m、幅280mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅240~250mm、塗工長125mm、無塗工長20mmの塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、130 $^{\circ}$ Cで8時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.9g/cm³になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体から成る正極(P2)を得た。正極活物質層の目付量は23.8mg/cm²であった。

10

【0190】

(3-1-3) 正極(P3)の作製

(A) 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)と、(B) 導電助剤として、アセチレンブラック粉末と、(C) バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、93.9:3.3:2.8の質量比で混合し、正極合剤を得た。

【0191】

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15 μ m、幅280mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅240~250mm、塗工長125mm、無塗工長20mmの塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、130 $^{\circ}$ Cで8時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.7g/cm³になるよう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(P3)を得た。正極集電体を除く目付量は9.3mg/cm²であった。

20

【0192】

(3-1-4) 正極(P4)の作製

(A) 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_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂)と、(B) 導電助剤として、アセチレンブラック粉末と、(C) バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、94:3:3の質量比で混合し、正極合剤を得た。

30

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15 μ m、幅280mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅240~250mm、塗工長125mm、無塗工長20mmの塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、130 $^{\circ}$ Cで8時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.9g/cm³になるよう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。正極集電体を除く目付量は16.6mg/cm²であった。

40

【0193】

(3-2) 負極の作製

(3-2-1) 負極(N1)の作製

負極活物質として、黒鉛粉末と、導電助剤としてカーボンブラック粉末と、バインダーとして、カルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンゴムとを、負極活物質95.7:導電助剤0.5:バインダー3.8の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。

【0194】

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

50

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 $8\mu\text{m}$ 、幅 280mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅 $240\sim 250\text{mm}$ 、塗工長 125mm 、無塗工長 20mm の塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、 $80\sim 12$ 時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体から成る負極(N1)を得た。負極集電体を除く目付量は $7.5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0195】

(3-2-2) 負極(N2)の作製

(a) 負極活物質として、数平均粒子径 $12.7\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末(密度 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$)と、(b) 導電助剤として、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、(c) 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%)及びジエン系ゴム(ガラス転移温度: -5 、乾燥時の数平均粒子径: 120nm 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒:水、固形分濃度 40 質量%)とを、(a) 95.7 :(b) 0.5 :(c) 3.8 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 $8\mu\text{m}$ 、幅 280mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅 $240\sim 250\text{mm}$ 、塗工長 125mm 、無塗工長 20mm の塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、 $80\sim 12$ 時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体から成る負極(N2)を得た。負極活物質層の目付量は $11.9\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0196】

(3-2-3) 負極(N3)の作製

(a) 負極活物質として、黒鉛粉末と、(c) 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%)及びジエン系ゴム(ガラス転移温度: -5 、乾燥時の数平均粒子径: 120nm 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、分散媒:水、固形分濃度 40 質量%)とを、 97.4 : 1.1 : 1.5 の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。

【0197】

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 $8\mu\text{m}$ 、幅 280mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅 $240\sim 250\text{mm}$ 、塗工長 125mm 、無塗工長 20mm の塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、 $80\sim 12$ 時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体から成る負極(N3)を得た。負極集電体を除く目付量は $5.9\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0198】

(3-2-4) 負極(N4)の作製

(a) 負極活物質として、黒鉛粉末と、(b) 導電助剤として、アセチレンブラック粉末と、(c) バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、 90.0 : 3.0 : 7.0 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 $8\mu\text{m}$ 、幅 280mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅 $240\sim 250$

10

20

30

40

50

mm、塗工長125mm、無塗工長20mmの塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、80～12時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が 1.4 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成る負極を得た。負極集電体を除く目付量は 10.3 mg/cm^2 であった。

【0199】

<第1の実施形態>

(3-3) コイン型非水系二次電池の組み立て

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(P1)を直径15.958mm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、GA-100)を直径16.156mmの円盤状に打ち抜いたものをセットして、非水系電解液(S1~S3、S8、S23~S25)を150 μL 注入した後、上述のようにして得られた負極(N1)を直径16.156mm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。更に電池ケース内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。溢れた電解液はウエスで拭き取った。25℃で12時間保持し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませてコイン型非水系二次電池(P1/N1)を得た。

10

【0200】

同様の手順で、正極にP2、負極にN2、電解液にS4~S6、S23~S26を用いたコイン型非水系二次電池(P2/N2)、正極にP3、負極にN3、電解液にS4、S7、S32、S36~S40を用いたコイン型非水系二次電池(P3/N3)、正極にP4、負極にN4、電解液にS8、S9、S24、S41を用いたコイン型非水系二次電池(P4/N4)を得た。

20

【0201】

(4) 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コイン型非水系二次電池(P1/N1)(実施例1~3、及び比較例1~3)について、まず、下記(4-1)の手順に従って初回充電処理、及び初回充放電容量測定を行った。次に(4-2)、及び(4-3)の手順に従って、それぞれのコイン型非水系二次電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子(株)製の充放電装置ACD-M01A(商品名)、及びヤマト科学(株)製のプログラム恒温槽IN804(商品名)を用いて行った。

30

【0202】

本明細書では、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。

具体的には、コイン型非水系二次電池(P1/N1)では、1Cは、3.8Vの満充電状態から定電流で2.5V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。

また、コイン型非水系二次電池(P2/N2)、コイン型非水系二次電池(P3/N3)、及びコイン型非水系二次電池(P4/N4)では、1Cは、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。

40

上記(3-3)の手順に従って組み立てられたコイン型非水系二次電池(P1/N1)は、4.6mAh級セルであり、満充電状態となる電池電圧を3.8Vと定め、1C相当の電流値は4.6mAとする。同様に、コイン型非水系二次電池(P2/N2)およびコイン型非水系二次電池(P4/N4)は、6mAh級セルであり、満充電状態となる電池電圧を4.2Vと定め、1C相当の電流値は6.0mAとする。コイン型非水系二次電池(P3/N3)は、3mAh級セルであり、満充電状態となる電池電圧を4.2Vと定め、1C相当の電流値は3.0mAとする。以降、特に断らない限り、便宜上、電流値、電圧の表記は省略する。

50

【 0 2 0 3 】

(4 - 1) コイン型非水系二次電池の初回充放電処理

コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の周囲温度を 2 5 に設定し、0 . 1 C に相当する定電流で充電して満充電状態に到達した後、定電圧で 1 . 5 時間充電を行った。その後、0 . 3 C に相当する定電流で所定の電圧まで電池を放電した。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。また、このときの放電容量を初期容量とした。同様の手順で、コイン型非水系二次電池 (P 2 / N 2) 、コイン型非水系二次電池 (P 3 / N 3) 、及びコイン型非水系二次電池 (P 4 / N 4) の初回充放電処理を実施した。

【 0 2 0 4 】

(4 - 2) コイン型非水系二次電池の 8 5 満充電保存試験

(4 - 2 - 1) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 8 5 満充電保存試験

上記 (4 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、周囲温度を 2 5 に設定し、1 C に相当する 4 . 6 m A の定電流で充電して 3 . 8 V に到達した後、3 . 8 V の定電圧で 1 . 5 時間充電を行った。次に、このコイン型非水系二次電池を 8 5 の恒温槽に 4 時間保存した。その後、周囲温度を 2 5 に戻し、0 . 3 C に相当する 1 . 3 8 m A の電流値で 2 . 5 V まで放電した。このときの残存放電容量を 0 . 3 C 残存容量とした。次に、上記に記載の方法で 8 5 満充電保存試験を行ったコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、周囲温度を 2 5 に設定し、1 C に相当する 4 . 6 m A の定電流で充電して 3 . 8 V に到達した後、3 . 8 V の定電圧で 1 . 5 時間充電を行った。この時の充電容量を 1 C 回復充電容量とした。その後、0 . 3 C に相当する 1 . 3 8 m A の電流値で 2 . 5 V まで放電した。このときの放電容量を 0 . 3 C 回復放電容量とした。さらにその後、1 C に相当する 4 . 6 m A の定電流で充電して 3 . 8 V に到達した後、3 . 8 V の定電圧で 1 . 5 時間充電を行った。次に 1 . 5 C に相当する 6 . 9 m A の電流値で 2 . 5 V まで放電した。このときの放電容量を 1 . 5 C 回復放電容量とした。

【 0 2 0 5 】

(4 - 2 - 2) コイン型非水系二次電池 (P 2 / N 2) の 8 5 満充電保存試験

上記 (4 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 2 / N 2) について、周囲温度を 2 5 に設定し、1 C に相当する 6 . 0 m 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 1 . 5 時間充電を行った。次に、このコイン型非水系二次電池を 8 5 の恒温槽に 4 時間保存した。その後、周囲温度を 2 5 に戻し、0 . 3 C に相当する 1 . 8 m A の電流値で 3 . 0 V まで放電した。このときの残存放電容量を 0 . 3 C 残存容量とした。次に、上記に記載の方法で 8 5 満充電保存試験を行ったコイン型非水系二次電池 (P 2 / N 2) について、周囲温度を 2 5 に設定し、1 C に相当する 6 . 0 m 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 1 . 5 時間充電を行った。この時の充電容量を 1 C 回復充電容量とした。その後、0 . 3 C に相当する 1 . 8 m A の電流値で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 0 . 3 C 回復放電容量とした。さらにその後、1 C に相当する 6 . 0 m 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 1 . 5 時間充電を行った。次に 1 . 5 C に相当する 9 . 0 m A の電流値で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 1 . 5 C 回復放電容量とした。

【 0 2 0 6 】

(4 - 2 - 3) コイン型非水系二次電池 (P 3 / N 3) の 8 5 満充電保存試験

上記 (4 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 3 / N 3) について、周囲温度を 2 5 に設定し、1 C に相当する 3 . 0 m 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 1 . 5 時間充電を行った。次に、このコイン型非水系二次電池を 8 5 の恒温槽に 4 時間保存した。その後、周囲温度を 2 5 に戻し、0 . 3 C に相当する 0 . 9 m A の電流値で 3 . 0 V まで放電した。このときの残存放電容量を 0 . 3 C 残存容量とした。次に、上記に記載の方法で 8 5 満充電保存試験

10

20

30

40

50

を行ったコイン型非水系二次電池（P3/N3）について、周囲温度を25℃に設定し、1Cに相当する3.0mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で1.5時間充電を行った。この時の充電容量を1C回復充電容量とした。その後、0.3Cに相当する0.9mAの電流値で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を0.3C回復放電容量とした。さらにその後、1Cに相当する3.0mAの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で1.5時間充電を行った。次に3Cに相当する9mAの電流値で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を3C回復放電容量とした。

【0207】

(4-3)85 満充電保存試験の測定値の算出

(4-2-1)～(4-2-3)に記載の方法で85 満充電保存試験を行ったコイン型非水系二次電池について、85 満充電保存試験の測定値として、以下の式に基づき、0.3C残存容量維持率、回復後充放電効率及び回復容量維持率を算出した。これらの結果について、表2～4に示す。

0.3C残存容量維持率 = (85 満充電保存後の0.3C残存放電容量 / 85 満充電保存試験前の初期容量) × 100 [%]

回復後充放電効率 = (85 満充電保存試験後の0.3C回復放電容量 / 85 満充電保存試験後の1C回復充電容量) × 100 [%]

0.3C回復容量維持率 = (85 満充電保存試験後の0.3C回復放電容量 / 85 満充電保存試験前の初期容量) × 100 [%]

1.5C回復容量維持率 = (85 満充電保存試験後の1.5C回復放電容量 / 85 満充電保存試験前の初期容量) × 100 [%]

【0208】

(4-3-1)コイン型非水系二次電池（P1/N1）

[実施例1～3及び比較例1～3]

ここで、各試験結果の解釈について述べる。

初期充放電初回効率は、初回充電容量に対する初回放電容量の割合を示すが、一般的に2回目以降の充放電効率より低い。これは、初回充電時にLiイオンが利用されて負極SEIが形成するためである。それによって放電できるLiイオンが少なくなる。ここで、初期充放電初回効率は84%以上であれば問題はない。

【0209】

0.3C残存容量維持率は、85 満充電保存試験での自己放電量の指標である。この値が大きいほど、高温下での自己放電量が少なく、多くの電流が使用可能となる。オリビン構造を有する鉄系正極は、リチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物系正極よりも高温環境下で安定であるため、0.3C残存容量維持率は、88%以上であることが好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上が更に好ましい。

【0210】

充放電効率は、一般的な非水系二次電池の充放電効率と比較して同等以上となるように、95%以上であることが好ましく、98%以上がより好ましく、99%以上が更に好ましい。

【0211】

0.3C回復容量維持率は、通電電流が小さい用途での出力指標となる。0.3Cの場合、電池内部の抵抗の影響を受け難いため、容量維持率は90%以上であることが好ましく、92%以上であることがより好ましい。

【0212】

1.5C回復容量維持率は、通電電流が大きい用途における出力指標となる。1.5Cの場合、電池内部の抵抗の影響を受け易く、回復容量維持率は0.3Cの場合よりも低下する。従って、1.5C回復容量維持率は、88%以上であることが好ましく、90%以上がより好ましく、92%以上が更に好ましい。

【0213】

10

20

30

40

50

【表 2】

	電解液 No.	含窒素複素環化合物		初期充放電 初回効率 [%]	0.3C残存 容量維持率 [%]	充放電 効率 [%]	0.3C回復 容量維持率 [%]	1.5C回復 容量維持率 [%]
		種類	添加量 [質量部]					
実施例 1	S1	CAF	0.25	91.6	92.9	99.6	94.1	93.1
実施例 2	S2	CAF	0.25	91.8	93.0	99.8	93.9	93.2
実施例 3	S3	CAF	0.25	90.8	94.0	99.9	94.8	93.0
比較例 1	S 2 3	CAF	0.25	91.9	91.5	99.7	93.8	91.1
比較例 2	S 2 4	-	-	91.5	91.4	99.7	94.2	90.7
比較例 3	S 2 5	-	-	92.1	86.3	99.4	92.2	89.4

10

【0214】

実施例 1～3では、全ての試験において合格水準を満たす結果となった。他方、一般的なカーボネート電解液である比較例 2～3では、残存容量維持率と 1.5C回復率が、実施例 1～3と比べて大きく劣る結果となった。また、比較例 1では、比較例 2で用いた非水系電解液に、本実施形態における電解液と同様の縮合多環複素環化合物を添加しているものの、本実施形態の高温貯蔵特性には及ばない結果となった。該縮合多環化合物は、遷移金属とアセトニトリルとから成る錯体カチオンの生成を抑制する効果が期待されることから、本実施形態のように、アセトニトリルを含む非水系電解液と組み合わせることにより、より効果的に性能を向上させることが出来ると考えられる。

20

【0215】

(4-3-2) コイン型非水系二次電池 (P2/N2)

[実施例 4～6 及び比較例 4～17]

コイン型非水系二次電池 (P2/N2) においては、初期充放電初回効率は 84% 以上であれば特に問題はない。0.3C 残存容量維持率は、80% 以上であることが好ましく、85% 以上がより好ましく、90% 以上が更に好ましい。充放電効率は、95% 以上であることが好ましく、98% 以上がより好ましく、99% 以上が更に好ましい。0.3C 回復容量維持率は、90% 以上であることが好ましく、92% 以上であることがより好ましい。1.5C 回復容量維持率は、88% 以上であることが好ましく、89% 以上がより好ましく、90% 以上が更に好ましい。

30

【0216】

【表 3】

	電解液 No.	含窒素複素環化合物		初期充放電 初回効率 [%]	0.3C残存 容量維持率 [%]	充放電 効率 [%]	0.3C回復 容量維持率 [%]	1.5C回復 容量維持率 [%]
		種類	添加量 [質量部]					
実施例 4	S 4	CAF	0.25	86.2	92.2	99.5	98.5	91.9
実施例 5	S 5	CAF	0.12	87.4	93.3	98.0	100.6	91.1
実施例 6	S 6	CAF	0.10	88.7	91.8	99.1	100.7	93.7
比較例 4	S 2 6	PZP	0.10	85.0	57.6	74.6	56.1	39.1
比較例 5	S 2 7	DPP	0.10	87.4	83.0	85.7	80.2	66.4
比較例 6	S 2 8	DPPZ	0.10	86.6	89.5	92.1	89.3	77.3
比較例 7	S 2 9	PPZ	0.10	86.1	75.9	81.0	70.6	54.1
比較例 8	S 3 0	EPZ	0.10	87.4	89.5	92.1	90.1	78.9
比較例 9	S 3 1	INZ	0.10	86.1	87.7	92.1	88.6	76.1
比較例 1 0	S 3 2	MBTA	0.25	86.2	88.4	97.8	97.7	89.4
比較例 1 1	S 3 3	MBTA	0.50	88.3	89.4	99.3	99.8	92.8
比較例 1 2	S 3 4	PD	0.10	87.1	88.8	99.4	97.8	90.6
比較例 1 3	S 3 5	PD	0.25	87.8	86.9	99.4	97.8	91.7
比較例 1 4	S 3 6	-	-	87.6	90.7	92.0	90.4	78.3
比較例 1 5	S 2 3	CAF	0.25	88.5	86.5	99.8	100.6	74.1
比較例 1 6	S 2 4	-	-	88.5	86.2	99.4	98.3	67.9
比較例 1 7	S 2 5	-	-	86.2	86.6	99.9	99.6	75.2

10

20

30

40

50

【 0 2 1 7 】

実施例 4 ~ 6 は、CAF を用いており、全ての評価基準を満足している。他方、その他の含窒素複素環化合物を含有する比較例 4 ~ 9 では、貯蔵試験中の自己放電が大きく、残存容量維持率が低下している。比較例 1 0 ~ 1 3 では、1.5 C 回復容量維持率が高く、添加剤による内部抵抗の上昇抑制効果は見られるものの、残存容量維持率が低く、自己放電の抑制が不十分である。比較例 1 4 は、残存容量維持率が高いものの、1.5 C 回復容量維持率が大きく低下しており、貯蔵時の内部抵抗上昇による出力不足が懸念される。比較例 1 5 ~ 1 7 はアセトニトリルを含有しておらず、電解液中の Li イオン拡散が遅い。そのため、P 2 のような厚膜正極を用いた際の 1.5 C 回復容量維持率が大きく低下した。

【 0 2 1 8 】

(4 - 3 - 3) コイン型非水系二次電池 (P 3 / N 3)

[実施例 7 ~ 8 及び比較例 1 8 ~ 2 3]

コイン型非水系二次電池 (P 3 / N 3) については、初期充放電初回効率は 8 0 % 以上であれば特に問題はない。0.3 C 残存容量維持率からは、7 5 % 以上であることが好ましく、7 8 % 以上がより好ましく、8 0 % 以上が更に好ましい。充放電効率は、9 5 % 以上であることが好ましく、9 8 % 以上がより好ましく、9 9 % 以上が更に好ましい。0.

3C回復容量維持率は、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、98%以上であることが更に好ましい。1.5C回復容量維持率は、80%以上であることが好ましく、82%以上がより好ましく、84%以上が更に好ましい。

【0219】

【表4】

	電解液 No.	含窒素複素環化合物		初期充放電 初回効率 [%]	0.3C残存 容量維持率 [%]	充放電 効率 [%]	0.3C回復 容量維持率 [%]	3C回復 容量維持率 [%]
		種類	添加量 [質量部]					
実施例7	S7	CAF	0.10	84.3	80.0	99.6	98.8	84.0
実施例8	S4	CAF	0.25	84.5	80.7	99.4	98.9	84.0
比較例18	S36	-	-	84.4	容量異常	-	-	-
比較例19	S37	MPPZ	0.10	82.4	76.2	100.2	98.1	82.7
比較例20	S38	MPPZ	0.25	80.0	79.4	100.4	97.0	80.9
比較例21	S39	MPPZ	0.50	73.6	68.1	100.5	99.3	79.0
比較例22	S40	MBTA	0.10	84.4	78.5	99.6	99.5	84.8
比較例23	S32	MBTA	0.25	82.2	79.9	99.5	98.6	74.7

10

20

【0220】

実施例7～8では、本実施形態に係る全ての基準を満足している。他方、本実施形態で定める含窒素複素環化合物以外の含窒素複素環化合物を含有する電解液を用いた比較例19～23は、貯蔵試験中の自己放電が大きく、残存容量維持率が低下した。また、比較例18のコイン型非水系二次電池は貯蔵後の充放電評価において容量異常で停止した。

【0221】

(4-4)-40 放電試験

上記(4-1)に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池(P4/N4)について、電池の周囲温度を25℃に設定し、0.5Cに相当する2.3mAの定電流で充電して3.8Vに到達した後、3.8Vの定電圧で電流が0.05Cに減衰するまで充電を行い、0.1Cに相当する0.46mAの電流値で2.5Vまで放電した。その後、0.5Cに相当する2.3mAの定電流で充電して3.8Vに到達した後、3.8Vの定電圧で電流が0.05Cに減衰するまで充電を行った。次に、電池の周囲温度を-40℃に設定し、3時間待機時間を設けた後、0.1Cに相当する0.46mAの電流値で2.5Vまで放電した。

30

【0222】

25℃環境下の放電容量を100%としたときの-40℃の放電容量を、容量維持率として算出した。その結果を表5に示す。

40

【0223】

【表 5】

	電解液 No.	-40℃ 放電容量 維持率 (%)
実施例 9	S 8	58.7
比較例 2 4	S 2 4	12.8

10

【 0 2 2 4 】

表 5 に示すように、非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する非水系電解液を使用した実施例 9 は、- 4 0 ℃ 放電試験の容量維持率で 5 0 % 以上を示しており、優れた低温特性を示している。他方、カーボネート電解液を使用した比較例 2 4 では、- 4 0 ℃ 放電試験における容量維持率が大きく低下し、低温性能は満たさなかった。本実施形態に係る非水系電解液は、高温耐久性と、低温動作性を両立できることが確認された。

【 0 2 2 5 】

(4 - 5) コイン型非水系二次電池の 5 0 サイクル試験

(4 - 5 - 1) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 5 0 サイクル試験

上記 (4 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、周囲温度を 5 0 ℃ に設定した。まず、1 . 5 C に相当する 6 . 9 m A の定電流で電池を充電して 3 . 8 V に到達した後、3 . 8 V の定電圧で電流が 0 . 0 5 C に相当する 0 . 2 3 m A に減衰するまで充電を行った。その後、6 . 9 m A の定電流で 2 . 5 V まで電池を放電した。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、1 0 0 サイクルの充放電を行った。1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % としたときの 1 0 0 サイクル目の放電容量を容量維持率とした。その結果を表 6 に示す。

20

【 0 2 2 6 】

【表 6】

	電解液 No.	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1 0	S 1	91.3	92.4
実施例 1 1	S 2	91.5	91.7
比較例 2 5	S 2 4	90.3	88.4
比較例 2 6	S 2 5	91.6	86.7

30

【 0 2 2 7 】

表 6 に示すように、実施例 1 0 ~ 1 1 では、高温下でのサイクルを実施した際の容量低下が少なく、サイクル性能が向上することが確認された。

【 0 2 2 8 】

(4 - 5 - 2) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 5 0 長期サイクル試験

上記 (4 - 5 - 1) で 1 0 0 サイクルを実施した実施例 1 0 と比較例 2 5 のコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、更に 3 0 0 サイクル継続して実施して、それぞれ実施例 1 2 と比較例 2 7 の二次電池と見なした。1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % としたときの 4 0 0 サイクル目の放電容量を容量維持率とした。その結果を表 7 に示す。

40

【 0 2 2 9 】

50

【表 7】

	電解液 No.	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1 2	S 1	91.3	82.0
比較例 2 7	S 2 4	91.6	78.8

【 0 2 3 0 】

10

表 7 に示すように、実施例 1 2 と比較例 2 7 とを対比すると、長期の寿命評価においても実施例 1 2 のコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) は、寿命特性が向上することが確認できた。

【 0 2 3 1 】

(4 - 5 - 3) コイン型非水系二次電池 (P 4 / N 4) の 5 0 サイクル試験

上記 (4 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 4 / N 4) について、周囲温度を 5 0 に設定した。まず、1 . 5 C に相当する 9 . 0 m A の定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で電流が 0 . 0 5 C に相当する 0 . 3 0 m A に減衰するまで充電を行った。その後、9 . 0 m A の定電流で 3 . 0 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、1 0 0 サイクルの充放電を行った。1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % としたときの 1 0 0 サイクル目の放電容量を容量維持率とした。その結果を表 8 に示す。

20

【 0 2 3 2 】

【表 8】

	電解液 No.	初回効率 (%)	残存容量 維持率 (%)
実施例 1 3	S 9	85.0	88.7
比較例 2 8	S 4 1	85.5	83.3
比較例 2 9	S 2 4	85.9	87.4

30

【 0 2 3 3 】

表 8 に示すように、実施例 1 3 のコイン型非水系二次電池 (P 4 / N 4) は、高温下でのサイクル試験を実施した際の容量低下が少なく、サイクル性能が向上することが確認された。

【 0 2 3 4 】

40

< 第 2 の実施形態 >

(5 - 1) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の組み立て

C R 2 0 3 2 タイプの電池ケース (S U S 3 0 4 / A 1 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 (P 1) を直径 1 5 . 9 5 8 m m 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、G A - 1 0 0) を直径 1 6 . 1 5 6 m m の円盤状に打ち抜いたものをセットして、非水系電解液 (S 1 0 ~ S 1 3 、 S 2 3 ~ S 2 5 、 S 4 2 、 S 4 3) を 1 5 0 μ L 注入した後、上述のようにして得られた負極 (N 1) を直径 1 6 . 1 5 6 m m 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。更に電池ケース内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

50

込み、カシメ機でかした。溢れた電解液はウエスで拭き取った。25℃で12時間保持し、積層体に非水系電解液を十分に馴染ませてコイン型非水系二次電池（P1/N1）を得た。

【0235】

(5-2) コイン型非水系二次電池（P1/N1）の初回充放電処理

(5-1) で得られたコイン型非水系二次電池（P1/N1）を、(4-1) と同様の手順で初回充放電処理を行い、初回効率を算出した。

【0236】

(5-3) コイン型非水系二次電池（P1/N1）の85℃満充電保存試験

上記(5-2)に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池（P1/N1）について、上記(4-2-1)に記載の方法で85℃満充電保存試験を実施し、その後、上記(4-3)に記載の方法で各種電池性能の算出を行った。その結果を表9に示す。なお、実施例14～16の各試験結果に対する解釈は、上記(4-3-1)に記載のとおりである。

【0237】

【表9】

	電解液 No.	含窒素複素環化合物		初期充放電 初回効率 [%]	0.3C残存 容量維持率 [%]	充放電 効率 [%]	0.3C回復 容量維持率 [%]	1.5C回復 容量維持率 [%]
		種類	添加量 [質量部]					
実施例14	S10	CAF	0.25	91.9	95.1	100.0	95.9	95.2
実施例15	S11	CAF	0.25	90.5	94.3	99.9	95.3	94.4
実施例16	S12	CAF	0.25	91.7	94.2	99.9	95.4	94.6

【0238】

(5-4) コイン型非水系二次電池（P1/N1）の-40℃放電試験

上記(5-2)に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池（P1/N1）について、上記(4-4)に記載の方法で-40℃放電試験を実施し、25℃環境下の放電容量を100%としたときの-40℃の放電容量を、容量維持率として算出した。その結果を表10に示す。

【0239】

【表10】

	電解液 No.	-40℃ 放電容量 維持率 (%)
実施例17	S12	59.7
実施例18	S13	59.5

【0240】

表10に示すように、非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する非水系電解液を使用した実施例17～18は、-40℃放電試験の容量維持率で50%以上を示しており、優れた低温特性を示した。従って、本実施形態においても高温耐久性と、低温動作性を両立できることが確認された。

【 0 2 4 1 】

(5 - 5) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 5 0 サイクル試験

(5 - 5 - 1) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 5 0 サイクル試験

上記 (5 - 2) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、上記 (4 - 5 - 1) に記載の方法で 5 0 サイクル試験を行った。その結果を表 1 1 に示す。

【 0 2 4 2 】

【表 1 1】

	電解液 No.	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1 9	S 1 2	91.4	92.0
実施例 2 0	S 1 3	91.7	92.4
比較例 3 0	S 2 4	90.3	88.4
比較例 3 1	S 2 5	91.6	86.7

10

20

【 0 2 4 3 】

(5 - 5 - 2) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 5 0 長期サイクル試験

上記 (5 - 5 - 1) で 1 0 0 サイクルを実施した実施例 1 9 と比較例 3 0 のコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、更に 3 0 0 サイクル継続して実施して、それぞれ実施例 2 1 と比較例 3 2 の電池と見なした。1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % としたときの 4 0 0 サイクル目の放電容量を容量維持率とした。その結果を表 1 2 に示す。

【 0 2 4 4 】

【表 1 2】

	電解液 No.	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 2 1	S 1 2	91.4	83.2
比較例 3 2	S 2 4	90.3	78.8

30

【 0 2 4 5 】

表 1 2 に示すように、実施例 2 1 のコイン型非水系二次電池は、長期の寿命評価においても容量維持率が大きく低下することなく、高い寿命特性を維持した。

40

【 0 2 4 6 】

(6 - 1) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の 8 5 での 1 0 日間及び 3 0 日間満充電保存試験

上記 (5 - 2) に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) について、周囲温度を 2 5 に設定し、1 C 相当の定電流で充電して満充電状態に到達した後、定電圧で 1 . 5 時間充電を行った。次に、このコイン型非水系二次電池を 8 5 の恒温槽に 1 0 日間保存した。その後、周囲温度を 2 5 に戻し、0 . 1 C 相当の電流値で所定の電圧まで電池を放電した。このときの残存放電容量を 1 0 日後残存放電容量とした。その後、0 . 1 C 相当の定電流で充電して満充電状態に到達した後、定電圧で 1 . 5 時間充電を行った。この時の回復充電容量を 1 0 日後回復充電容量とした。その後

50

、0.1C相当の電流値で所定の電圧まで放電した。このときの回復放電容量を10日後回復放電容量とした。85 10日間満充電保存試験の測定値として、以下の式に基づき、残存容量維持率、充放電効率、及び回復容量維持率を算出した。

$$10\text{日後残存容量維持率} = (10\text{日後残存放電容量} / \text{初期容量}) \times 100 [\%]$$

$$10\text{日後回復後効率} = (10\text{日後回復放電容量} / 10\text{日後回復充電容量}) \times 100 [\%]$$

$$10\text{日後回復容量維持率} = (10\text{日後回復放電容量} / \text{初期容量}) \times 100 [\%]$$

【0247】

その後、1C相当の定電流でコイン型非水系二次電池を充電して満充電状態に到達した後、定電圧で1.5時間充電を行った。次に、このコイン型非水系二次電池を85の恒温槽に20日間保存した。その後、周囲温度を25に戻し、0.1C相当の電流値で所定の電圧まで放電した。このときの残存放電容量を30日後残存放電容量とした。その後、0.1C相当の定電流で充電して満充電状態に到達した後、定電圧で1.5時間充電を行った。この時の回復充電容量を30日後回復充電容量とした。その後、0.1C相当の電流値で所定の電圧まで放電した。このときの回復放電容量を25日後回復放電容量とした。85 30日間満充電保存試験の測定値として、以下の式に基づき、残存容量維持率、充放電効率、及び回復容量維持率を算出した。

10

$$30\text{日後残存容量維持率} = (30\text{日後残存放電容量} / \text{初期容量}) \times 100 [\%]$$

$$30\text{日後回復後効率} = (30\text{日後回復放電容量} / 30\text{日後回復充電容量}) \times 100 [\%]$$

$$30\text{日後回復容量維持率} = (30\text{日後回復放電容量} / \text{初期容量}) \times 100 [\%]$$

【0248】

20

ここで、各試験の解釈について述べる。

まず、残存容量維持率は、85 満充電保存試験における自己放電の大きさの指標となる。この値が大きいほど、高温下における自己放電が小さく、多くの電流が使用可能となる。10日後残存容量維持率は、30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。30日後残存容量維持率は、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。

【0249】

回復後効率は85 満充電保存試験後のセル内における、継続的劣化の指標となる。回復後効率は、10日後、30日後のいずれにおいても、98.0%以上が好ましく、これを満たす場合に、30日間満充電保存試験に進むことが出来る。また、回復後効率は99.0%以上であることがより好ましく、99.5%以上であることが更に好ましい。

30

【0250】

回復容量維持率は、保存試験における不可逆容量の指標となる。この値が大きい程、保存試験において不可逆的に消費されたリチウムの量が少なく、高温環境に長時間曝された後でも、多くの電流が使用可能となる。10日後回復容量維持率としては、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上が更に好ましい。30日後回復容量維持率としては、15%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、25%以上が更に好ましい。

【0251】

10日間及び30日間満充電保存試験の結果を表13に示す。

40

【0252】

【表 1 3】

	電解液 No.	初回 効率 (%)	10日後			30日後		
			残存容量 維持率 (%)	回復後 効率 (%)	回復容量 維持率 (%)	残存容量 維持率 (%)	回復後 効率 (%)	回復容量 維持率 (%)
実施例 2 2	S 1	90.8	47.0	100.2	60.1	12.7	99.6	27.3
比較例 3 3	S 4 2	88.9	28.6	98.1	39.8	電圧異常	-	-
比較例 3 4	S 4 3	90.1	48.1	97.6	62.4	-	-	-
比較例 3 5	S 2 3	88.8	51.3	97.2	61.8	-	-	-
比較例 3 6	S 2 4	88.9	56.5	98.4	66.2	1.3	97.3	21.4

10

【 0 2 5 3】

表 1 3 に示すように、実施例 2 2 では、10 日後満充電保存試験、30 日満充電保存試験後の残存容量維持率、回復容量維持率、回復後効率の合格ラインを満足している。

【 0 2 5 4】

アセトニトリルを含まない非水系電解液を用いた比較例 3 4 ~ 3 6 では、10 日後の残存容量、及び回復容量維持率は優れているものの、10 日後の回復後効率が低く、不可逆的な劣化反応が進行している。10 日後の合格を満たした比較例 3 6 においても、30 日後の時点では残存容量、回復後効率、回復容量維持率が低下し、高温耐久性に劣ることが確認できた。本実施形態では、LiPF₆ 量を適切に調整することで、「アセトニトリルの位から水素が引き抜かれ、PF₆ アニオンから過剰な HF が生成すること」を抑制できるだけでなく、LiPF₆ の熱分解生成物も低減されるため、カーボネート電解液よりも継続的な劣化反応を抑制できると考えることができる。

20

【 0 2 5 5】

実施例 2 2 と比較例 3 3 を対比すると、非水系溶媒の組成が同一にも関わらず、実施例 2 2 では残存容量維持率、回復後充放電効率、及び回復容量維持率が向上することが確認できた。これは、LiPF₆ を低減し、LiPF₆ とリチウム含有イミド塩の配合比を適切に調整することにより、高温下における劣化を抑制し、長期保存特性を大幅に改善できると考えることができる。比較例 3 3 では、30 日貯蔵後に電圧異常を示したが、これは貯蔵期間中に生成した HF により正極から金属が溶出し、負極側で還元されて析出することによって、短絡が起こったものと考えられる。

30

【 0 2 5 6】

上述の結果から、本実施形態の非水系二次電池は、非水系溶媒のうちアセトニトリルを相対的に多く含有する電解液を用いても、低温環境下における出力特性を損なうことなく、85 長期保存特性を向上させることができた。

【 0 2 5 7】

< 第 3 の実施形態 >

(7 - 1) コイン型非水系二次電池 (P 1 / N 1) の組み立て

CR2032 タイプの電池ケース (SUS 304 / 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 (P 1) を直径 15 . 958 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。その上からガラス繊維濾紙 (アドバンテック社製、GA - 100) を直径 16 . 156 mm の円盤状に打ち抜いたものをセットして、非水系電解液 (S 1 4 ~ S 2 2、S 2 4、S 2 5、S 3 2、S 3 6、S 4 4、S 4 5) を 150 μ L 注入した後、上述のようにして得られた負極 (N 1) を直径 16 . 156 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。更に電池ケース内にスペーサーとスプリングをセットした後に電

40

50

池キャップをはめ込み、カシメ機でかしめた。溢れた電解液はウエスで拭き取った。25で12時間保持し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませてコイン型非水系二次電池(P1/N1)を得た。

【0258】

(7-2) コイン型非水系二次電池(P1/N1)の初回充放電処理

上記(7-1)で得られたコイン型非水系二次電池(P1/N1)を、上記(4-1)と同様の手順で初回充放電処理を行い、初回効率を算出した。

【0259】

(7-3) コイン型非水系二次電池(P1/N1)の85 満充電保存試験

上記(7-2)に記載の方法で初回充放電処理を行ったコイン型非水系二次電池(P1/N1)について、上記(4-2-1)に記載の方法で85 満充電保存試験を実施し、その後、上記(4-3)に記載の方法で各種電池性能の算出を行った。なお、各試験結果に対する解釈は上記(4-3-1)に記載のとおりである。

【0260】

(7-4) コイン型非水系二次電池(P1/N1)の25 200サイクル動作テスト

上記(7-3)に記載の方法で加速劣化処理を行ったコイン型非水系二次電池(P1/N1)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25に設定した。先ず、1.5Cに相当する6.9mAの定電流で充電して3.8Vに到達した後、3.8Vの定電圧で電流が0.05Cに相当する0.23mAに減衰するまで充電を行った。その後、6.9mAの定電流で2.5V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、200サイクル後の容量維持率が70%を上回っているものを合格とした。評価結果を表14に示す。

【0261】

【表14】

	電解液 No.	LIPF6 含有量 (mol/1L溶媒)	イミド塩	イミド塩 含有量 (mol/1L溶媒)	LIPF6と イミド塩の モル比	初期充放電 初回効率 [%]	0.3C残存 容量維持率 [%]	充放電 効率 [%]	0.3C回復 容量維持率 [%]	1.5C回復 容量維持率 [%]	200 サイクル後 動作テスト
実施例23	S15	0.075	LIFSI	1.225	16.3	89.7	92.6	99.6	91.9	92.0	○
実施例24	S16	0.050	LIFSI	1.250	25.0	89.8	92.4	99.9	92.1	92.3	○
実施例25	S17	0.025	LIFSI	1.275	51.0	90.0	92.2	99.9	91.9	92.1	○
実施例26	S18	0.050	LIFSI	1.250	25.0	90.6	92.7	99.5	91.5	91.7	○
実施例27	S19	0.025	LIFSI	1.275	51.0	90.8	92.6	99.2	92.2	90.8	○
実施例28	S20	0.075	LIFSI	1.225	16.3	91.0	92.6	99.3	91.4	91.5	○
実施例29	S21	0.050	LIFSI	1.250	25.0	91.3	94.6	99.9	95.8	95.1	○
実施例30	S22	0.050	LIFSI	1.250	25.0	92.0	94.5	99.9	95.3	94.2	○
実施例31	S14	0.050	LIFSI	1.250	25.0	90.5	93.9	99.8	94.7	93.6	○
比較例37	S44	-	LIFSI	1.300	-	89.8	91.3	98.9	92.1	91.1	容量異常
比較例38	S32	0.300	LIFSI	1.000	3.3	90.0	90.9	98.4	91.0	88.6	○
比較例39	S45	-	LIFSI	1.300	-	89.9	91.0	99.1	91.5	90.3	容量異常
比較例40	S36	0.300	LIFSI	1.000	3.3	91.7	89.7	97.3	89.9	85.9	○
比較例41	S24	1.000	-	-	-	91.5	91.4	99.7	94.2	90.7	○
比較例42	S25	1.200	-	-	-	92.1	86.3	99.4	92.2	89.4	○

【0262】

実施例23~25と比較例38を対比すると、いずれも非水系溶媒の組成が同じである

にも関わらず、実施例 23 ~ 25 では残存容量維持率、充放電効率、回復容量維持率が向上している。

【0263】

実施例 23 ~ 25 と比較例 37 を対比すると、いずれも非水系溶媒の組成が同じであるにも関わらず、比較例 37 では 200 サイクルまで電池が動作せず、サイクル試験の過程で容量異常による動作不良が生じた。

【0264】

実施例 26 ~ 28 と比較例 39 を比較すると、いずれも非水系溶媒の組成が同じであるにも関わらず、比較例 39 では 200 サイクルまで電池が動作せず、サイクル試験の過程で容量異常による動作不良が生じた。

10

【0265】

実施例 26 ~ 28 と比較例 40 を対比すると、いずれも非水系溶媒の組成が同じであるにも関わらず、実施例 26 ~ 28 では残存容量維持率、充放電効率、回復容量維持率が向上している。

【0266】

実施例 29 ~ 30 も同様に、比較例 37 ~ 40 と比べて、残存容量維持率、充放電効率、回復容量維持率が向上している。

【0267】

容量異常となった比較例 37、39 については、LiPF₆ を含有しておらず、Al 集電体の腐食が進行したり、負極 SEI の形成不足による電解液成分の還元分解が起こったりした結果、容量異常で停止したものと考えられる。

20

【0268】

比較例 41、42 については、1.5C 回復容量維持率が大きく低下する結果となった。LiPF₆ を多量に含有することにより、高温貯蔵試験において内部抵抗が上昇したことにより、出力特性が低下したものと考えられる。

【0269】

これらの結果から、本実施形態に記載の非水系電解液を用いることによって、正極若しくは集電体の腐食、又は電解液の劣化反応に起因する電池性能の低下を最小限に留め、所望の電池性能を向上させることが出来ることが確認された。

【0270】

上述の結果から、本実施形態の非水系二次電池は、アセトニトリルをベースとする電解液を用いた非水系二次電池であっても、所望の電池性能を向上させることが出来る。

30

【産業上の利用可能性】

【0271】

本発明の非水系電解液及び非水系二次電池は、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) タグ等の携帯機器用の充電電池；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；12V 級電源、24V 級電源、48V 級電源等の低電圧電源；住宅用蓄電システム、IoT 機器等としての利用等が期待される。また、本発明の非水系二次電池は、寒冷地用の用途、及び夏場の屋外用途等にも適用することができる。

40

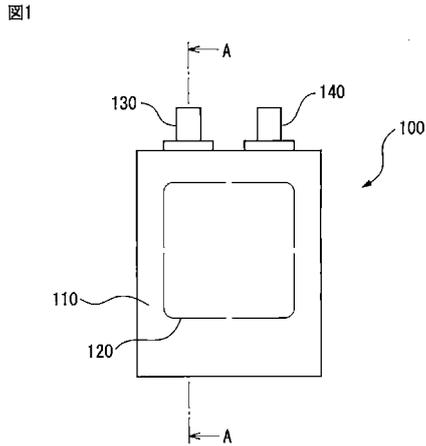
【符号の説明】

【0272】

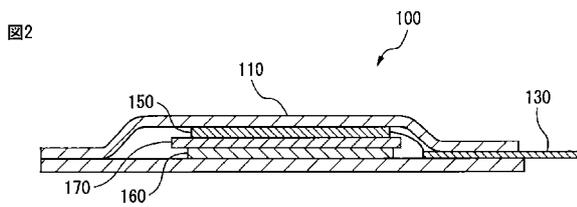
- 100 非水系二次電池
- 110 電池外装
- 120 電池外装の空間
- 130 正極リード体
- 140 負極リード体
- 150 正極
- 160 負極
- 170 セパレータ

50

【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 令和3年4月9日 (2021.4.9)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 2 3 2

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 2 3 2 】

【 表 8 】

	電解液 No.	初回効率 (%)	残存容量 維持率 (%)
参考例 1 3	S 9	85.0	88.7
比較例 2 8	S 4 1	85.5	83.3
比較例 2 9	S 2 4	85.9	87.4

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 2 3 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【0233】

表8に示すように、参考例13のコイン型非水系二次電池(P4/N4)は、高温下でのサイクル試験を実施した際の容量低下が少なく、サイクル性能が向上することが確認された。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アセトニトリルを20体積%～66体積%含有する非水系溶媒と；

リチウム塩と；

下記1～5：

1. 縮合多環複素環化合物であり、
2. 前記縮合多環複素環内にピリミジン骨格を含有し、
3. 前記縮合多環複素環内に窒素原子を3つ以上含有し、
4. 前記縮合多環複素環内にsp²炭素を5つ以上含有し、
5. 前記縮合多環複素環内の前記窒素原子に水素原子が結合していないこと

を満たす構造を有する1種類以上の化合物と；

を含有する非水系電解液であって、

前記縮合多環複素環化合物がカフェインであり、かつ

前記リチウム塩が、LiPF₆とリチウム含有イミド塩とを含有する、非水系電解液。

【請求項2】

前記縮合多環複素環化合物の含有量が、前記非水系電解液の全量を基準として0.01質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項3】

環状酸無水物を含有する、請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】

前記環状酸無水物が、マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、及びナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物から成る群より選択される少なくとも1種を含む、請求項3に記載の非水系電解液。

【請求項5】

前記環状酸無水物の含有量が、前記非水系電解液100質量部に対して0.01～10質量部である、請求項3又は4に記載の非水系電解液。

【請求項6】

前記LiPF₆の含有量は、前記非水系溶媒に対して、0.01モル/L以上0.1モル/L未満である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項7】

前記LiPF₆に対する前記リチウム含有イミド塩のモル比は、10より大きい、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項8】

20体積%～66体積%のアセトニトリルを含む非水系溶媒と、

LiPF₆とリチウム含有イミド塩とを含むリチウム塩と

を備え、

前記LiPF₆の含有量は、前記非水系溶媒に対して、0.01モル/L以上0.1モル/L未満であり、かつ

前記LiPF₆に対する前記リチウム含有イミド塩のモル比は、10より大きい、非水系電解液。

【請求項 9】

前記アセトニトリルの含有量は、前記非水系溶媒の全量当たり、30体積%以上66体積%以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 10】

前記リチウム含有イミド塩は、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 11】

前記非水系電解液の25におけるイオン伝導度は、15mS/cm以上である、請求項1～10のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 12】

前記非水系電解液の1気圧における引火点が、21以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 13】

請求項1～12のいずれか1項に記載の非水系電解液を含む非水系二次電池。

【請求項 14】

Feが含まれるオリビン結晶構造のリチウムリン金属化合物を含有する正極と、黒鉛、またはTi、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及びBから成る群から選択される1種以上の元素を含有する負極とを備える、請求項13に記載の非水系二次電池。

【請求項 15】

前記正極の片面当たりの目付量が、15mg/cm²以上である、請求項14に記載の非水系二次電池。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, C07D473/12(2006.01)i, C07F1/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i FI: H01M10/0568, H01M10/0569, H01M4/525, H01M4/505, H01M4/587, H01M4/36C, H01M10/0525, C07D473/12, C01G53/00A, C07F1/02, H01M10/052, H01M4/58, H01M4/38Z, H01M4/42, H01M4/46, H01M4/13, H01M10/0567 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C01G53/00, C07D473/12, C07F1/02, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/42, H01M4/46, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/0525, H01M10/0567, H01M10/0568, H01M10/0569		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2020
Registered utility model specifications of Japan		1996-2020
Published registered utility model applications of Japan		1994-2020
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0251892 A1 (KANG, Y. S.) 04.10.2012 (2012-10-04), paragraphs [0052], [0058], [0099], table 1	1-20
A	JP 2014-154247 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.08.2014 (2014-08-25), entire text	1-20
A	JP 2017-10924 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 12.01.2017 (2017-01-12), examples	14
A	WO 2018/083937 A1 (NEC CORPORATION) 11.05.2018 (2018-05-11), paragraphs [0075], [0076], examples	14
P, A	JP 2020-47394 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 26.03.2020 (2020-03-26), claims	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 10.09.2020		Date of mailing of the international search report 24.09.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/025384

US 2012/0251892 A1	04.10.2012	KR 10-2012-0111786 A
JP 2014-154247 A	25.08.2014	US 2015/0311564 A1 WO 2014/123074 A1
JP 2017-10924 A	12.01.2017	(Family: none)
WO 2018/083937 A1	11.05.2018	US 2020/0058932 A1 paragraphs [0078], [0079], examples
JP 2020-47394 A	26.03.2020	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/025384

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 C01G 53/00(2006.01)i; C07D 473/12(2006.01)i; C07F 1/02(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i;
 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/42(2006.01)i; H01M 4/46(2006.01)i;
 H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i;
 H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i;
 H01M 10/0569(2010.01)i
 FI: H01M10/0568; H01M10/0569; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/587; H01M4/36 C; H01M10/0525; C07D473/12;
 C01G53/00 A; C07F1/02; H01M10/052; H01M4/58; H01M4/38 Z; H01M4/42; H01M4/46; H01M4/13;
 H01M10/0567

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 C01G53/00; C07D473/12; C07F1/02; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/42; H01M4/46; H01M4/505;
 H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/0525; H01M10/0567; H01M10/0568; H01M10/0569
 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2020年
 日本国実用新案登録公報 1996-2020年
 日本国登録実用新案公報 1994-2020年
 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2012/0251892 A1 (KANG YOON-SOK) 04.10.2012 (2012-10-04) [0052], [0058], [0099]、表1	1-20
A	JP 2014-154247 A (富士フイルム株式会社) 25.08.2014 (2014-08-25) 全文	1-20
A	JP 2017-10924 A (株式会社日本触媒) 12.01.2017 (2017-01-12) 実施例	14
A	WO 2018/083937 A1 (日本電気株式会社) 11.05.2018 (2018-05-11) 段落0075-0076, 実施例	14
P, A	JP 2020-47394 A (旭化成株式会社) 26.03.2020 (2020-03-26) 特許請求の範囲	1-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に
 公表されたもの
 “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し
 くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を
 付す）
 “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の
 後に公表された文献
 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵
 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引
 用するもの
 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性
 又は進歩性がないと考えられるもの
 “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献
 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな
 いと考えられるもの
 “&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.09.2020 国際調査報告の発送日 24.09.2020

名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号
権限のある職員（特許庁審査官）
高木 康晴 4X 9275
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/025384

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2012/0251892 A1	04.10.2012	KR 10-2012-0111786 A	
JP 2014-154247 A	25.08.2014	US 2015/0311564 A1	
		WO 2014/123074 A1	
JP 2017-10924 A	12.01.2017	(ファミリーなし)	
WO 2018/083937 A1	11.05.2018	US 2020/0058932 A1	
		[0078]-[0079], 実施例	
JP 2020-47394 A	26.03.2020	(ファミリーなし)	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	
C 0 1 G 53/00 (2006.01)	C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 M 4/587 (2010.01)	H 0 1 M 4/587	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 庄司 浩輔
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72) 発明者 松岡 直樹
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AE05
5H029 AJ01 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL06
AL07 AL11 AL12 AL15 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ03 BJ04 HJ01 HJ07 HJ14 HJ20
5H050 AA01 AA05 AA07 AA10 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09
CA11 CA20 CB01 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12 CB20 HA01
HA07 HA10 HA14 HA17

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。