

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6427544号
(P6427544)

(45) 発行日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日(2018.11.2)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567

請求項の数 25 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-221152 (P2016-221152)
 (22) 出願日 平成28年11月14日(2016.11.14)
 (62) 分割の表示 特願2013-540829 (P2013-540829)
 の分割
 原出願日 平成24年10月25日(2012.10.25)
 (65) 公開番号 特開2017-54822 (P2017-54822A)
 (43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)
 審査請求日 平成28年11月14日(2016.11.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-237707 (P2011-237707)
 (32) 優先日 平成23年10月28日(2011.10.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-237706 (P2011-237706)
 (32) 優先日 平成23年10月28日(2011.10.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 松岡 直樹
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム塩と非水系溶媒とを含有する電解液と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記リチウム塩はフッ素原子を有する無機リチウム塩を含有し、前記非水系溶媒はアセトニトリルを含有し、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $8 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 \text{ mg/cm}^2$ であり、かつ、前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が 15 mS/cm 以上であり、前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が $2000/87$ 体積%以下又は $5000/90$ 体積%以上である、非水系二次電池。

【請求項2】

リチウム塩と非水系溶媒とを含有する電解液と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記リチウム塩はフッ素原子を有する無機リチウム塩を含有し、前記非水系溶媒はアセトニトリルを含有し、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $8 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 \text{ mg/cm}^2$ であり、かつ、前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が 15 mS/cm 以上であり、前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が $2000/87$ 体積%以下である、非水系二次電池。

【請求項3】

前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が 5 体積%以上である、請求項1又は2に記載の非水系二次電池。

【請求項 4】

リチウム塩と非水系溶媒とを含有する電解液と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記リチウム塩はフッ素原子を有する無機リチウム塩を含有し、前記非水系溶媒はアセトニトリルを含有し、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $8 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 \text{ mg/cm}^2$ であり、かつ、前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が 15 mS/cm 以上であり、前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が $5000/90$ 体積%以上である、非水系二次電池。

【請求項 5】

前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が 50 mS/cm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

10

【請求項 6】

前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $24 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $10 \sim 46 \text{ mg/cm}^2$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

【請求項 7】

前記正極又は前記負極の少なくとも一方の電極に含まれる電極活物質層の空孔率が $20 \sim 45\%$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

【請求項 8】

前記正極に含まれる正極活物質層の空孔率が $20 \sim 45\%$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

20

【請求項 9】

前記負極に含まれる負極活物質層の空孔率が $20 \sim 45\%$ である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

【請求項 10】

前記非水系溶媒はアセトニトリル以外のニトリル系溶媒を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

【請求項 11】

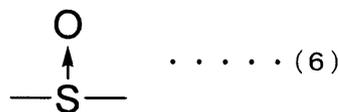
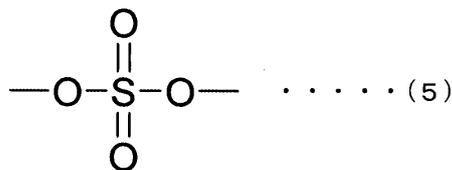
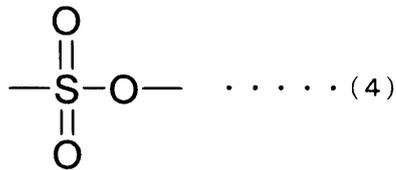
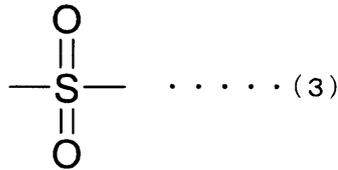
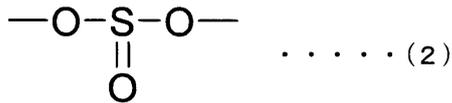
前記電解液は、下記一般式 (1) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物とを含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の非水系二次電池。

30



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、アリアル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、又は、アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいリアル基を示し、あるいは、 R^1 と R^2 とは互いに結合して A と共に不飽和結合を有していてもよい環状構造を形成し、A は下記式 (2) ~ (6) のいずれか一つで表される構造を有する 2 価の基を示す。)

【化 1】



10

20

【請求項 1 2】

前記式(1)で表される化合物は、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-メチルスルホラン、3-スルホレン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロパンジオール硫酸エステル及びテトラメチレンスルホキシドからなる群より選ばれる1種以上の化合物を含む、請求項1記載の非水系二次電池。

30

【請求項 1 3】

前記電解液が、炭素間不飽和二重結合を有する環状カーボネートからなる群より選ばれる1種以上の化合物を更に含有する、請求項1又は12記載の非水系二次電池。

【請求項 1 4】

前記無機リチウム塩は、 LiPF_6 である、請求項1～13のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【請求項 1 5】

前記無機リチウム塩は、 LiBF_4 である、請求項1～13のいずれか1項記載の非水系二次電池。

40

【請求項 1 6】

前記無機リチウム塩の含有量は、前記電解液の全量に対して0.1～40質量%である、請求項1～15のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【請求項 1 7】

有機リチウム塩を更に含有し、前記有機リチウム塩と前記無機リチウム塩とが、下記式(7)：



(式中、Xは前記無機リチウム塩に対する前記有機リチウム塩の含有モル比である。)で表される条件を満足する、請求項1～16のいずれか1項記載の非水系二次電池。

50

【請求項 18】

前記有機リチウム塩は、リチウムビス(オキサト)ボレート及びリチウムオキサトジフルオロボレートからなる群より選ばれる1種以上の有機リチウム塩である、請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項 19】

前記正極は、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からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有し、前記負極は、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材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、請求項1～18のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【請求項 20】

前記正極は、前記正極活物質として、リチウム含有化合物を含有する、請求項19記載の非水系二次電池。

【請求項 21】

前記リチウム含有化合物は、リチウムを有する金属酸化物及びリチウムを有する金属カルコゲン化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含む、請求項20記載の非水系二次電池。

【請求項 22】

前記負極は、前記負極活物質として、金属リチウム、炭素材料、及びリチウムと合金形成が可能な元素を含む材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、請求項19～21のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【請求項 23】

前記負極は、前記負極活物質として、リチウムイオンを1.4V vs. Li/Li⁺よりも卑な電位で吸蔵する材料を含有する、請求項19～22のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【請求項 24】

前記正極の正極合剤は、正極活物質、導電助剤、バインダー、有機酸、及び有機酸塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項1～23のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【請求項 25】

前記化合物は2価以上の有機酸又は有機酸塩を含む、請求項24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、非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水系電解液を含む非水系二次電池は、軽量、高エネルギー及び長寿命であることが大きな特徴であり、ノートブックコンピューター、携帯電話、スマートフォン、タブレットPC、デジタルカメラ、ビデオカメラ等の携帯用電子機器電源として広範囲に用いられている。また、低環境負荷社会への移行に伴い、ハイブリッド型電気自動車(Hybrid Electric Vehicle、以下「HEV」と略記する。)、プラグインHEV(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、以下「PHEV」と略記する。)、及び電動バイクの電源、さら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。

自動車等の車両及び住宅用蓄電システムに非水系二次電池を搭載する場合、高温環境下におけるサイクル性能及び長期信頼性等の観点から、電池の構成材料には、化学的、電気化学的な安定性、強度、耐腐食性等に優れた材料が求められている。さらに、携帯用電子機器電源とは使用条件が大きく異なり、寒冷地においても作動しなければならないことから、低温環境下における高出力性能及び長寿命性能も必要な物性として求められている。

10

20

30

40

50

一方、今後予測される高容量化・高出力化のニーズに応えるためには、材料開発のみだけでなく、各々の材料がその機能を十分に発揮できるよう、電池として最適な状態に組み上げる必要がある。特に、体積エネルギー密度の高い電極活物質層であるほどリチウムイオンの拡散経路が長く、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う内部抵抗が増大してしまうため、実用的な出力性能を維持するには、バランスを考えた設計にしなければならない。

一般に、非水系二次電池の高容量化については、電極活物質の性能向上により達成可能であるとされるが、実際には体積エネルギー密度の高い電極活物質層を作製することが最も重要である。例えば、電極集電体に電極合剤を多く塗布すると、電池の単位体積あたりの電極活物質量が電池容量に関係しない他の電池材料、例えば集電箔やセパレータよりも相対的に多くなるため、電池としては高容量化することになる。また、電極を高圧でプレスすると空孔率の低い電極活物質層が得られ、この場合も同様に電池として高容量化が実現する。

10

充電時間の短縮、大電流での放電、あるいは低温環境下における放電等、非水系二次電池の出力特性を重視する場合には、高容量化を目指す場合とは逆に、リチウムイオンの拡散経路が短くなるように電極活物質層の設計を行う必要がある。具体的には、電極活物質層の目付量を低くする、電極活物質層の空孔率を上げる等の方法が挙げられる。

ところで、出力特性の向上には、イオン伝導度の高い電解液を選択することも有効である。常温作動型のリチウムイオン二次電池の電解液には非水系電解液を使用することが実用性の観点から望ましく、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の組み合わせが一般的な溶媒として挙げられる。ところが、通常の高誘電率溶媒は融点が高く、用いる電解質の種類によってはそれらの出力特性、さらには低温特性を劣化させる原因にもなり得る。このような課題を克服する溶媒の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が提案されている。中でもアセトニトリルは突出した性能を有する溶媒であることが知られているが、ニトリル基を含有するこれらの溶媒は電気化学的に還元分解するといった致命的な欠点があるため、いくつかの改善策が報告されてきた。

20

例えば、特許文献1においては、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類とアセトニトリルなどのニトリル系溶媒とを混合して希釈することにより得られる、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2～4においては、ニトリル系溶媒の還元電位よりも貴である負極を用いることによって、ニトリル系溶媒の還元分解を抑制した電池が報告されている。さらに、特許文献5においては、負極への保護皮膜形成を目的として、ニトリル系溶媒に、二酸化硫黄と1つ又はそれ以上のその他の非プロトン性極性溶媒を添加した非水系電解液が報告されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3154719号公報

【特許文献2】特開2009-21134号公報

【特許文献3】特許第3239267号公報

【特許文献4】特開2007-273405号公報

【特許文献5】特表2010-528431号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載された電解液では、高温耐久性能についての解決策が提示されておらず、高温環境下で使用を継続した場合には電池劣化が進行して電池の容量が大幅に低下してしまうか、充放電自体が不可能になってしまう可能性が高い。また、特許文献2～4に記載された負極を用いると、高電圧であるというリチウムイオン二次電池の特徴が犠牲になってしまう。さらに、特許文献5に至っては、添加剤として極めて反応性の高いガスを用いるため、添加自体が非常に困難であることに加え、充電保存時の自己

50

放電も避けられない。さらに、ガスが揮発すると電池内が加圧状態となり、電池の膨張及び場合によっては破裂といった、実用上極めて重大な課題を残すことになる。

一方、これらの公知の技術は、共通して、負極におけるニトリル系溶媒の還元分解に焦点が置かれ、幾つかの課題は残しながらも負極の反応さえ解決できれば二次電池として実施可能であると論じている。ところが、例えば、特許文献 2 及び 4 に記載の負極を用いた場合、すなわち負極における還元分解が起こり得ない環境で充放電サイクルを繰り返した場合においても、従来のリチウムイオン二次電池と比較して内部抵抗が大きく増加してしまうといった事実については一切触れられていない。このような内部抵抗の増加は負極における還元分解以外にも要因があると考えざるを得ないが、必ずしも電池として最適な状態に組み上げるには至っておらず、高容量化・高出力化の要求に応えるためには、さらなる改良が切望されている。

10

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、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を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、25 におけるイオン伝導度が $15 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上である特定の非水系電解液を用いた非水系二次電池が、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、高出力性能を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

すなわち、本発明は下記のとおりである。

【 0 0 0 7 】

[1]

リチウム塩と非水系溶媒とを含有する電解液と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記リチウム塩はフッ素原子を有する無機リチウム塩を含有し、前記非水系溶媒はアセトニトリルを含有し、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $8 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、かつ、前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が $15 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上であり、前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が $2000 / 87$ 体積%以下又は $5000 / 90$ 体積%以上である、非水系二次電池。

30

[2]

リチウム塩と非水系溶媒とを含有する電解液と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記リチウム塩はフッ素原子を有する無機リチウム塩を含有し、前記非水系溶媒はアセトニトリルを含有し、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $8 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、かつ、前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が $15 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上であり、前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が $2000 / 87$ 体積%以下である、非水系二次電池。

40

[3]

前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が 5 体積%以上である、上記 [1] 又は [2] に記載の非水系二次電池。

[4]

リチウム塩と非水系溶媒とを含有する電解液と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記リチウム塩はフッ素原子を有する無機リチウム塩を含有し、前記非水系溶媒はアセトニトリルを含有し、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が $8 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、かつ、前記電解液の 25 におけるイオン伝導度が $15 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上であり、前記非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が $5000 / 90$ 体積%以上である、非水系二次電池。

50

[5]

前記電解液の25におけるイオン伝導度が50mS/cm以下である、上記[1]～[4]のいずれか記載の非水系二次電池。

[6]

前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が24～100mg/cm²、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が10～46mg/cm²である、上記[1]～[5]のいずれか記載の非水系二次電池。

[7]

前記正極又は前記負極の少なくとも一方の電極に含まれる電極活物質層の空孔率が20～45%である、上記[1]～[6]のいずれか記載の非水系二次電池。

10

[8]

前記正極に含まれる正極活物質層の空孔率が20～45%である、上記[1]～[7]のいずれか記載の非水系二次電池。

[9]

前記負極に含まれる負極活物質層の空孔率が20～45%である、上記[1]～[8]のいずれか記載の非水系二次電池。

[10]

前記非水系溶媒はアセトニトリル以外のニトリル系溶媒を含む、上記[1]～[9]のいずれか記載の非水系二次電池。

[11]

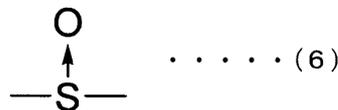
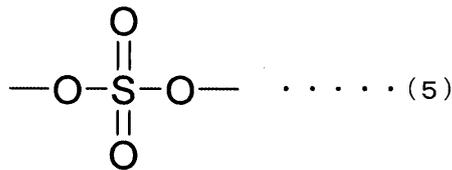
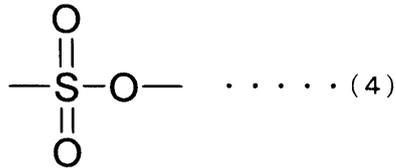
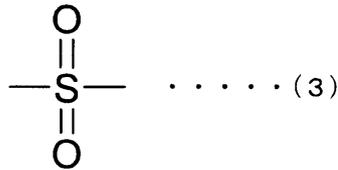
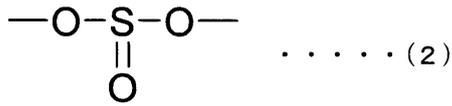
20

前記電解液は、アセトニトリルと、リチウム塩と、下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物とを含有する、上記[1]～[10]のいずれか記載の非水系二次電池。



(式中、R¹及びR²は各々独立して、アリアル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、又は、アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリアル基を示し、あるいは、R¹とR²とは互いに結合してAと共に不飽和結合を有していてもよい環状構造を形成し、Aは下記式(2)～(6)のいずれか一つで表される構造を有する2価の基を示す。)

【化 1】



10

20

[1 2]

前記式(1)で表される化合物は、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-メチルスルホラン、3-スルホレン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロパンジオール硫酸エステル及びテトラメチレンスルホキシドからなる群より選ばれる1種以上の化合物を含む、上記[11]記載の非水系二次電池。

30

[1 3]

前記電解液が、炭素間不飽和二重結合を有する環状カーボネートからなる群より選ばれる1種以上の化合物を更に含有する、上記[11]又は[12]記載の非水系二次電池。

[1 4]

前記無機リチウム塩は、 LiPF_6 である、上記[1]～[13]のいずれか記載の非水系二次電池。

[1 5]

前記無機リチウム塩は、 LiBF_4 である、上記[1]～[13]のいずれか記載の非水系二次電池。

40

[1 6]

前記無機リチウム塩の含有量は、前記電解液の全量に対して0.1～40質量%である、上記[1]～[15]のいずれか記載の非水系二次電池。

[1 7]

有機リチウム塩を更に含有し、前記有機リチウム塩と前記無機リチウム塩とが、下記式(7)：

$$0 < X < 1 \dots\dots (7)$$

(式中、Xは前記無機リチウム塩に対する前記有機リチウム塩の含有モル比である。)で表される条件を満足する、上記[1]～[16]のいずれか記載の非水系二次電池。

50

[1 8]

前記有機リチウム塩は、リチウムビス(オキサラト)ボレート及びリチウムオキサラトジフルオロボレートからなる群より選ばれる1種以上の有機リチウム塩である、上記[1 7]記載の非水系二次電池。

[1 9]

前記正極は、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からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有し、前記負極は、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材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、上記[1] ~ [1 8]のいずれか記載の非水系二次電池。

[2 0]

前記正極は、前記正極活物質として、リチウム含有化合物を含有する、上記[1 9]記載の非水系二次電池。

[2 1]

前記リチウム含有化合物は、リチウムを有する金属酸化物及びリチウムを有する金属カルコゲン化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含む、上記[2 0]記載の非水系二次電池。

[2 2]

前記負極は、前記負極活物質として、金属リチウム、炭素材料、及びリチウムと合金形成が可能な元素を含む材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、上記[1 9] ~ [2 1]のいずれか記載の非水系二次電池。

[2 3]

前記負極は、前記負極活物質として、リチウムイオンを1.4V vs. Li/Li⁺よりも卑な電位で吸蔵する材料を含有する、上記[1 9] ~ [2 2]のいずれか記載の非水系二次電池。

[2 4]

前記正極の正極合剤は、正極活物質、導電助剤、バインダー、有機酸、及び有機酸塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、上記[1] ~ [2 3]のいずれか記載の非水系二次電池。

[2 5]

前記化合物は2価以上の有機酸又は有機酸塩を含む、上記[2 4]記載の非水系二次電池。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、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、高出力性能を実現した非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【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断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。なお、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ものである。

【0011】

本実施形態の非水系二次電池は、リチウム塩と非水系溶媒とを含有する非水系電解液(以下、単に「電解液」ともいう。)と、正極と、負極とを含む非水系二次電池であって、前記正極に含まれる正極活物質層の目付量が8~100mg/cm²、及び/又は、前記負極に含まれる負極活物質層の目付量が3~46mg/cm²であり、かつ、前記電解液の25におけるイオン伝導度が15mS/cm以上である。

非水系二次電池としては、例えば、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出す

10

20

30

40

50

ることが可能な材料からなる群より選ばれる１種以上の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金属リチウムからなる群より選ばれる１種以上の材料を含有する負極と、を備えるリチウムイオン二次電池が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

本実施形態の非水系二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池が挙げられ、より具体的には、図 1 に概略的に断面図を示すリチウムイオン二次電池であってもよい。図 1 に示されるリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、セパレータ 1 1 0 と、そのセパレータ 1 1 0 を両側から挟む正極活物質層 1 2 0 と負極活物質層 1 3 0 と、さらにそれら（セパレータ 1 1 0、正極活物質層 1 2 0 及び負極活物質層 1 3 0）の積層体を挟む正極集電体 1 4 0（正極活物質層 1 2 0 の外側に配置）と、負極集電体 1 5 0（負極活物質層 1 3 0 の外側に配置）と、それらを収容する電池外装 1 6 0 とを備える（以下、正極と負極の総称として「電極」、正極活物質層と負極活物質層の総称として「電極活物質層」とも略記する。）。正極は正極合剤から作製した正極活物質層 1 2 0 と正極集電体 1 4 0 から構成され、負極は負極合剤から作製した負極活物質層 1 3 0 と負極集電体 1 5 0 から構成される（以下、正極合剤と負極合剤の総称として「電極合剤」とも略記する。）。正極活物質層 1 2 0 とセパレータ 1 1 0 と負極活物質層 1 3 0 とを積層した積層体には、電解液が含まれている。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二次電池に備えられるものを用いることができ、例えば後述のものであってもよい。

【 0 0 1 3 】

< 1 . 電解液 >

本実施形態における電解液は、リチウム塩と非水系溶媒とを含有し、25 におけるイオン伝導度が 1 5 m S / c m 以上であれば特に限定されず、リチウム塩と非水系溶媒は公知のものであってもよい。体積エネルギー密度の高い電極活物質層を設計した場合においても、高出力性能を発揮できる観点から、25 におけるイオン伝導度は、2 0 m S / c m 以上であることが好ましく、2 5 m S / c m 以上であることがより好ましい。電解液の 2 5 におけるイオン伝導度が 1 5 m S / c m 以上であると、電極活物質層内でのリチウムイオン伝導が充分に行われるため、大電流での充放電が可能となる。また、2 5 におけるイオン伝導度の上限は特に限定されないが、各種電池部材の溶出劣化や剥離劣化等、予期せぬ電池劣化を抑制する観点から、イオン伝導度は 5 0 m S / c m 以下であることが好ましく、4 9 m S / c m 以下であることが好ましく、4 8 m S / c m 以下であることがさらに好ましい。ここで、電解液のイオン伝導度は、例えば、非水系溶媒の粘度及び / 又は極性を調整することにより、制御することができ、より具体的には、低粘度の非水系溶媒と高極性の非水系溶媒とを混合することにより、電解液のイオン伝導度を高く制御することができる。また、低粘度で、かつ高極性を有する非水系溶媒を用いることによって、電解液のイオン伝導度を高く制御することも可能である。なお、電解液のイオン伝導度は、後述の実施例における「(1 - 1) 非水系電解液のイオン伝導度測定」に記載された方法に準拠して測定することができる。

【 0 0 1 4 】

本実施形態における非水系電解液は、水分を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もよい。そのような水分の含有量は、非水系電解液の全量に対して、好ましくは 0 ~ 1 0 0 p p m である。

【 0 0 1 5 】

< 1 - 1 . 非水系溶媒 >

非水系溶媒としては、他の成分と組み合わせて所定のイオン伝導度が得られるのであれば特に制限はなく、例えば、メタノール及びエタノール等のアルコール類、並びに、非プロトン性溶媒が挙げられ、中でも、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【 0 0 1 6 】

非水系溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネー

10

20

30

40

50

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、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネートに代表される環状カーボネート； ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンに代表されるラクトン；スルホラン、ジメチルスルホキシドに代表される硫黄化合物；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサンに代表される環状エーテル；エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；アセトニトリル、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、アクリロニトリル等のモノニトリル；メトキシアセトニトリル、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；メチルプロピオネートに代表される鎖状カルボン酸エステル；ジメトキシエタンに代表される鎖状エーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、これらのフッ素化物に代表されるハロゲン化物も挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0017】

非水系溶媒としては、低粘度で高誘電率を有するものが好ましく、中でも、粘度と誘電率とのバランスに優れたニトリル系溶媒を含むことが好ましい。特に、アセトニトリルは突出した性能を有する溶媒であるため、ニトリル系溶媒はアセトニトリルを含むことがより好ましい。アセトニトリルは低い粘度かつ高い極性を有しており、その含有量を調整することにより、電解液の25℃におけるイオン伝導度を、15 mS/cm以上という高い範囲に制御することができる。このような非水系溶媒を含む電解液を用いることにより、その特性に基づき、大電流放電、急速充電を可能とする非水系二次電池を提供することができる。ニトリル基を含有する化合物は電気化学的に還元分解されやすいため、ニトリル系溶媒を使用する場合、別の溶媒と混合すること、及び/又は、電極への保護皮膜形成のための添加剤を添加することが好ましい。

【0018】

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

【0019】

また、リチウム塩の溶解性、伝導度及び電離度という機能を全て良好にするために、2種以上の非水系溶媒の混合溶媒であることが好ましい。この混合溶媒の成分となる非水系溶媒としては上記と同様のものが挙げられ、混合溶媒の例としては環状カーボネートとアセトニトリルとの混合溶媒が挙げられる。

【0020】

本実施形態における非水系溶媒がアセトニトリルを含む場合、アセトニトリルの含有量については、他の成分と組み合わせ所定のイオン伝導度が得られる範囲であれば特に制限はないが、非水系溶媒の全体量に対して、5~97体積%であることが好ましく、10~90体積%であることがより好ましく、25~80体積%であることが更に好ましい。アセトニトリルの含有量が5体積%以上である場合、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り、97体積%以下である場合、揮発に起因する問題を抑制し、かつ特殊な方法を用いずに負極での還元分解反応を和らげることができる傾向にある。非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記範囲内にある場合、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、サイクル性能長期特性及びその他の電池特性の全てを一層良好なものとする傾向にある。

【0021】

<1-2. リチウム塩>

リチウム塩としては、非水系二次電池の電解液に通常用いられているものであれば、他の成分と組み合わせて所定のイオン伝導度が得られるものである限りにおいて特に制限はなく、いずれのものであってもよい。リチウム塩は、本実施形態における非水系電解液中に $0.1 \sim 3 \text{ mol/L}$ の濃度で含有されることが好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ の濃度で含有されることがより好ましい。リチウム塩の濃度が上記範囲内にある場合、電解液の導電率がより高い状態に保たれると同時に、非水系二次電池の充放電効率もより高い状態に保たれる傾向にある。

【0022】

本実施形態におけるリチウム塩については、特に制限はないが、無機リチウム塩であることが好ましい。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い、後述の「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塩をいう。無機リチウム塩は、通常非水系電解質として用いられているものであれば特に限定されず、いずれのものであってもよい。そのような無機リチウム塩の具体例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ [b は $0 \sim 3$ の整数]、炭素原子を含まない多価アニオンと結合したリチウム塩等が挙げられる。

【0023】

これらの無機リチウム塩は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。中でも、無機リチウム塩としてフッ素原子を有する無機リチウム塩を用いると、正極集電体である金属箔の表面に不動態皮膜を形成するため、内部抵抗の増加を抑制する観点から好ましい。また、無機リチウム塩として、リン原子を有する無機リチウム塩を用いると、遊離のフッ素原子を放出しやすくなることからより好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。なお、無機リチウム塩として、ホウ素原子を有する無機リチウム塩を用いると、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やす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。

【0024】

本実施形態の非水系電解液における、無機リチウム塩の含有量は、非水系電解液の全量に対して $0.1 \sim 40$ 質量%であることが好ましく、 $1 \sim 30$ 質量%であることがより好ましく、 $5 \sim 25$ 質量%であることが更に好ましい。

【0025】

本実施形態におけるリチウム塩は、無機リチウム塩に加えて有機リチウム塩が更に含有されていてもよい。なお、有機リチウム塩をイオン伝導性の高い無機リチウム塩と併用する場合、下記式(7)：

$$0 < X < 1 \quad \dots \quad (7)$$

で表される条件を満足することが好ましい。ここで、上記式(7)中、 X は、非水系電解液に含まれる無機リチウム塩に対する有機リチウム塩のモル比を示す。非水系電解液に含まれる有機リチウム塩の無機リチウム塩に対するモル比が上記範囲にある場合、無機リチウム塩の高いイオン伝導性能を優先的に機能させることができる傾向にある。

【0026】

本実施形態の非水系電解液における、有機リチウム塩の含有量は、非水系電解液の全量に対して $0.1 \sim 30$ 質量%であることが好ましく、 $0.2 \sim 20$ 質量%であることがより好ましく、 $0.5 \sim 15$ 質量%であることが更に好ましい。有機リチウム塩の含有量が上記範囲にある場合、電解液の機能と溶解性とのバランスを確保することができる傾向にある。

【0027】

有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等の $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [m は $1 \sim 8$ の整数] で表される有機リチウム塩； $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ で表される有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ [n は $1 \sim 5$ の整数、 p は $1 \sim 8$ の整数] で表される有機リチウム塩；

10

20

30

40

50

$\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ [q は 1 ~ 3 の整数、 s は 1 ~ 8 の整数] で表される有機リチウム塩; $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ で表されるリチウムビス(オキサト)ボレート (LiBOB); ハロゲン化された有機酸を配位子とするボレートのリチウム塩; $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウムオキサトジフルオロボレート (LiODFB); $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ で表されるリチウムビス(マロネート)ボレート (LiBMB); $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウムテトラフルオロオキサトフォスフェート等の有機リチウム塩が挙げられる。

【0028】

また、下記一般式 (8a)、(8b) 及び (8c) で表される有機リチウム塩を用いることもできる。



ここで、式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 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。

【0029】

これらの有機リチウム塩は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせるが、構造上安定であることからホウ素原子を有する有機リチウム塩が好ましい。また、有機配位子を有する有機リチウム塩は、有機配位子が電気化学的な反応に参与して Solid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれる保護皮膜を電極表面に形成するため、正極を含めた内部抵抗の増加を抑制する観点から好ましい。そのような有機リチウム塩としては、具体的には、 LiBOB 、ハロゲン化された有機酸を配位子とするボレートのリチウム塩、 LiODFB 及び LiBMB が好ましく、 LiBOB 及び LiODFB が特に好ましい。

【0030】

本実施形態における電解液は、リチウムイオン以外の有機カチオン種とアニオン種とで形成される塩からなるイオン性化合物を更に含有してもよい。イオン性化合物を電解液に含有させると、電池の内部抵抗増加を更に抑制する効果がある。

【0031】

イオン性化合物のカチオンとしては、例えば、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウム等の四級アンモニウムカチオン; 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウム、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウム等のイミダゾリウムカチオン; 1 - エチルピリジニウム、1 - ブチルピリジニウム、1 - ヘキシルピリジニウム等のピリジニウムカチオン; 1 - メチル - 1 - プロピルピペリジニウム、1 - ブチル - 1 - メチルピペリジニウム等のピペリジニウムカチオン; 1 - エチル - 1 - メチルピロリジニウム、1 - メチル - 1 - プロピルピロリジニウム、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム等のピロリジニウムカチオン; ジエチルメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム等のスルホニウムカチオン; 四級ホスホニウムカチオンが挙げられる。これらのカチオンの中でも、電気化学的安定性の観点から、窒素原子を有するカチオンが好ましく、ピリジニウムカチオンがより好ましい。

【0032】

イオン性化合物のアニオンとしては、上記カチオンの対イオンとして通常採用されるものであればよく、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 SO_3CF_3^- が挙げられる。これらのアニオンの中でも、イオンの解離性や内部抵抗の増加抑制に優れるため、 PF_6^- が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

< 1 - 3 . 添加剤 >

本実施形態における電解液には、電極を保護する添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、本発明による課題解決を阻害しないものであれば特に制限はなく、リチウム塩を溶解する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。また、添加剤は、本実施形態における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し、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【 0 0 3 4 】

添加剤の具体例としては、例えば、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、
 4 , 4 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、シス - 4 , 5 - ジフルオロ - 1
 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、トランス - 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン
 - 2 - オン、4 , 4 , 5 - トリフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 4 , 5
 , 5 - テトラフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 4 , 5 - トリフルオロ -
 5 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに代表されるフルオロエチレンカーボネー
 ト ; ピニレンカーボネート、4 , 5 - ジメチルピニレンカーボネート、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、 - カ
 プロラクトンに代表されるラクトン ; 1 , 2 - ジオキサランに代表される環状エーテル ; メ
 チルホルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、メチルブチレート、エチル
 ホルメート、エチルアセテート、エチルプロピオネート、エチルブチレート、*n* - プロピ
 ルホルメート、*n* - プロピルアセテート、*n* - プロピルプロピオネート、*n* - プロピルブ
 チレート、イソプロピルホルメート、イソプロピルアセテート、イソプロピルプロピオネ
 ート、イソプロピルブチレート、*n* - ブチルホルメート、*n* - ブチルアセテート、*n* - ブ
 チルプロピオネート、*n* - ブチルブチレート、イソブチルホルメート、イソブチルアセテ
 ート、イソブチルプロピオネート、イソブチルブチレート、*sec* - ブチルホルメート、
sec - ブチルアセテート、*sec* - ブチルプロピオネート、*sec* - ブチルブチレート
 、*tert* - ブチルホルメート、*tert* - ブチルアセテート、*tert* - ブチルプロピ
 オネート、*tert* - ブチルブチレート、メチルピバレート、*n* - ブチルピバレート、*n*
 - ヘキシルピバレート、*n* - オクチルピバレート、ジメチルオキサレート、エチルメチル
 オキサレート、ジエチルオキサレート、ジフェニルオキサレート、マロン酸エステル、フ
 マル酸エステル、マレイン酸エステルに代表されるカルボン酸エステル ; *N* - メチルホル
 ムアミド、*N,N* - ジメチルホルムアミド、*N,N* - ジメチルアセトアミドに代表される
 アミド ; 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 - メチルスルホラン、3 - スルホレン、1 , 3 - プロ
 パンスルトン、1 , 4 - ブタンスルトン、1 , 3 - プロパンジオール硫酸エステル、テト
 ラメチレンスルホキシド、チオフェン1 - オキシドに代表される環状硫黄化合物 ; モノフ
 ルオロベンゼン、ピフェニル、フッ素化ピフェニルに代表される芳香族化合物 ; ニトロメ
 タンに代表されるニトロ化合物 ; シッフ塩基 ; シッフ塩基錯体 ; オキサラト錯体が挙げら
 れる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【 0 0 3 5 】

本実施形態における電解液中の添加剤の含有量については、特に制限はないが、電解液の全量に対して、0 . 1 ~ 3 0 質量%であることが好ましく、0 . 2 ~ 2 5 質量%であることがより好ましく、0 . 5 ~ 2 0 質量%であることが更に好ましい。本実施形態において、添加剤は高いサイクル性能の発現に寄与するが、一方で低温環境下における高出力性能への寄与は確認されていない。添加剤の含有量が多いほど電解液の劣化が抑えられるが、添加剤が少ないほど低温環境下における高出力特性が向上することになる。したがって、添加剤の含有量を上記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非水系電解液の高イオン伝導度に基づく優れた性能をより十分に発揮することができる傾向にある。このような組成で電解液を作製することで、電解液の

10

20

30

40

50

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全てを一層良好なものとする事ができる傾向にある。

【0036】

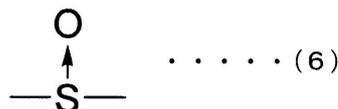
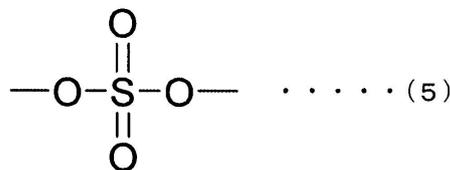
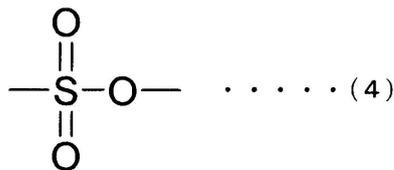
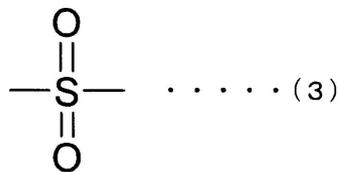
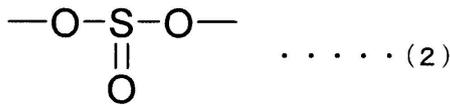
本実施形態においては、SEIの耐久性向上の観点から、特に非ニトリル系添加剤を2種以上組み合わせて用いることが好ましい。非ニトリル系添加剤が、下記式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」という。)からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含むことも好ましい。



ここで、式(1)中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、アリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、又は、アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を示し、あるいは、 R^1 と R^2 とは互いに結合してAと共に不飽和結合を有していてもよい環状構造を形成し、Aは下記式(2)~(6)のいずれか一つで表される構造を有する2価の基を示す。

【0037】

【化2】



【0038】

R^1 及び R^2 で示されるアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基は、好ましくはアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくはフェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基である。アルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びブチル基が挙げられる。また、置換基となるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントラニル基が挙げられるが、中でもフェニル基が好ましい。アルキル基の置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましい。これらの置換基はアルキル基に複数個置換されていてもよく、アリール基及びハロゲン原子の両方が置換されていてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

R¹及びR²で示されるアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基は、好ましくはアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基及びアントラニル基であり、より好ましくはアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であり、更に好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基である。アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基及びアントラニル基が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。また、アリール基の置換基となるアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びブチル基が挙げられる。アリール基の置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましい。これらの置換基はアリール基に複数個置換されていてもよく、アルキル基及びハロゲン原子の両方が置換されていてもよい。

10

【 0 0 4 0 】

R¹とR²とが互いに結合してAと共に形成する環状構造は、好ましくは4員環以上であり、二重結合及び三重結合のいずれか1つ以上を有していてもよい。互いに結合するR¹及びR²としては、それぞれ、2価の炭化水素基が好ましく、その炭素数は、1～6であることが好ましい。具体的には、例えば、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-、-CH=CHCH₂-、-CH=CHCH₂CH₂-、-CH₂CH=CHCH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-が挙げられる。また、これらの基が有する1以上の水素原子が、アルキル基（例えば、メチル基及びエチル基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子）及びアリール基（例えばフェニル基）のいずれか1つ以上によって置換されていてもよい。R¹及びR²は、互いに同一であっても異なってもよい。

20

【 0 0 4 1 】

Aが上記式(2)で表される構造を有する2価の基である化合物(1)の具体例としては、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、エチルメチルサルファイト、メチルプロピルサルファイト、エチルプロピルサルファイト、ジフェニルサルファイト、メチルフェニルサルファイト、エチルサルファイト、ジベンジルサルファイト、ベンジルメチルサルファイト、ベンジリエチルサルファイト等の鎖状サルファイト；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、ピニレンサルファイト、フェニルエチレンサルファイト、1-メチル-2-フェニルエチレンサルファイト、1-エチル-2-フェニルエチレンサルファイト等の環状サルファイト；及びこれらの鎖状サルファイトや環状サルファイトのハロゲン化物が挙げられる。

30

【 0 0 4 2 】

Aが上記式(3)で表される構造を有する2価の基である化合物(1)の具体例として、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、エチルプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、ベンジルメチルスルホン、ベンジリエチルスルホン等の鎖状スルホン；スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-エチルスルホラン、3-エチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホレン、2-フェニルスルホラン、3-フェニルスルホラン等の環状スルホン；及び上記鎖状スルホンや環状スルホンのハロゲン化物が挙げられる。

40

【 0 0 4 3 】

Aが上記式(4)で表される構造を有する2価の基である化合物(1)の具体例として、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸フェニル、エタンスルホン酸フェニル、プロパンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンジル、エタンスルホン酸ベンジル、プロパンスルホン酸ベンジル等の鎖状スルホン酸エステル；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、3-フェニル-

50

1, 3 - プロパンスルトン、4 - フェニル - 1, 4 - ブタンスルトン等の環状スルホン酸エステル；及び上記鎖状スルホン酸エステルや環状スルホン酸エステルのハロゲン化物が挙げられる。

【0044】

Aが上記式(5)で表される構造を有する2価の基である化合物(1)の具体例として、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルプロピル、硫酸エチルプロピル、硫酸メチルフェニル、硫酸エチルフェニル、硫酸フェニルプロピル、硫酸ベンジルメチル、硫酸ベンジリエチル等の鎖状硫酸エステル；エチレングリコール硫酸エステル、1, 2 - プロパンジオール硫酸エステル、1, 3 - プロパンジオール硫酸エステル、1, 2 - ブタンジオール硫酸エステル、1, 3 - ブタンジオール硫酸エステル、2, 3 - ブタンジオール硫酸エステル、フェニルエチレングリコール硫酸エステル、メチルフェニルエチレングリコール硫酸エステル、エチルフェニルエチレングリコール硫酸エステル等の環状硫酸エステル；及び上記鎖状硫酸エステルや環状硫酸エステルのハロゲン化物が挙げられる。

10

【0045】

Aが上記式(6)で表される構造を有する2価の基である化合物(1)の具体例として、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、エチルメチルスルホキシド、メチルプロピルスルホキシド、エチルプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド、エチルフェニルスルホキシド、ジベンジルスルホキシド、ベンジルメチルスルホキシド、ベンジリエチルスルホキシド等の鎖状スルホキシド；テトラメチレンスルホキシド、チオフェン1 - オキシド等の環状スルホキシド；及び上記鎖状スルホキシドや環状スルホキシドのハロゲン化物が挙げられる。

20

【0046】

化合物(1)は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。2種以上の化合物(1)を組み合わせる場合、それぞれの化合物(1)におけるAの構造は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0047】

化合物(1)の非水系電解液中の含有量については特に制限はないが、リチウム塩を除いた非水系電解液に含まれる成分の全量に対し、0.05 ~ 30体積%であることが好ましく、0.1 ~ 20体積%であることがより好ましく、0.5 ~ 10体積%であることが更に好ましい。化合物(1)の中には室温(25℃)で固体のものもあるが、その場合はアセトニトリルへの飽和溶解量以下、好ましくは飽和溶解量の60質量%以下、より好ましくは飽和溶解量の30質量%以下の範囲で使用する。化合物(1)の含有量が上記範囲内にある場合、電気化学的な反応に参与してSEIを電極表面に形成するため、正極を含めた内部抵抗の増加が抑制される傾向にある。

30

【0048】

なお、開環重合の観点から、化合物(1)は環状構造を形成していることが好ましい。中でも、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 - メチルスルホラン、3 - スルホレン、1, 3 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1, 3 - プロパンジオール硫酸エステル及びテトラメチレンスルホキシドからなる群より選ばれる1種以上の化合物を含むことにより、高温充放電や充電保存等の過酷な使用環境下においても、より高い性能を持続的に発揮することが可能になる。

40

【0049】

本実施形態における電解液は、SEIの耐久性向上の観点から、カーボネート類、すなわち分子内にCO₃を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を化合物(1)と組み合わせる使用することが好ましい。また、カーボネート類は、有機カーボネートであることが好ましく、環状カーボネートであることがより好ましく、さらに、炭素間不飽和二重結合を有する化合物であることが好ましい。中でも、ビニレンカーボネートを主成分、すなわち最も多く含まれるカーボネート類とする場合、化合物(1)との相乗効

50

果によりSEIの耐久性が飛躍的に向上する。この要因としては、そのようなカーボネート類は共重合的な分解反応、すなわち他の添加剤との共重合体形成が起こりやすく、化合物(1)がモノマーとしての役割を果たすことにより、SEIの柔軟性や難溶性が高まることに起因すると考えられる。ただし、要因はこれに限定されない。

【0050】

< 1 - 4 . ジニトリル化合物 >

本実施形態における非水系電解液は、ジニトリル化合物、すなわち分子内にニトリル基を2つ有する化合物を更に含有してもよい。ジニトリル化合物は、電池缶や電極等、金属部分の腐食を低減する効果がある。その要因としては、ジニトリル化合物を用いることにより、腐食の低減された金属部分の表面に腐食を抑制する保護皮膜が形成されるためと考えられる。ただし、要因はこれに限定されない。

10

【0051】

ジニトリル化合物は、本発明による課題解決を阻害しない限りにおいて、特に限定されないが、メチレン鎖を有するものが好ましく、そのメチレン鎖の個数は1~12であることがより好ましく、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。ジニトリル化合物としては、例えば、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、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、1,8-ジシアノオクタン、1,9-ジシアノノナン、1,10-ジシアノデカン、1,11-ジシアノウンデカン、1,12-ジシアノドデカン等の直鎖状ジニトリル化合物；テトラメチルスクシノニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2,4-ジメチルグルタロニトリル、2,2,4,4-テトラメチルグルタロニトリル、1,4-ジシアノペンタン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジカルボニトリル、2,6-ジシアノヘプタン、2,7-ジシアノオクタン、2,8-ジシアノノナン、1,6-ジシアノデカン等の分枝状ジニトリル化合物；1,2-ジシアノベンゼン、1,3-ジシアノベンゼン、1,4-ジシアノベンゼン等の芳香族系ジニトリル化合物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

20

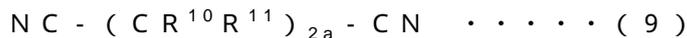
【0052】

本実施形態における非水系電解液中のジニトリル化合物の含有量は特に限定されないが、リチウム塩を除いた電解液に含まれる成分の全量に対して、0.01~1mol/Lであることが好ましく、0.02~0.5mol/Lであることがより好ましく、0.05~0.3mol/Lであることが更に好ましい。ジニトリル化合物の含有量が上記範囲内にある場合、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サイクル性能を一層良好なものとするができる傾向にある。

30

【0053】

なお、ジニトリル化合物は、メチレン鎖が偶数個の場合、双極子モーメントが低い傾向にあるが、驚くべきことに奇数個の場合よりも高い添加効果が実験的に認められた。したがって、ジニトリル化合物は、下記一般式(9)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含むことが好ましい。



ここで、式(9)中、 R^{10} 及び R^{11} は各々独立して、水素原子又はアルキル基を示し、 a は1~6の整数を示す。アルキル基は、炭素数1~10であることが好ましい。

40

【0054】

< 2 . 正極及び正極集電体 >

正極は、非水系二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。

正極は、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からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する場合、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。そのような材料としては、例えば、下記一般式(10a)及び(10b)で表されるリチウム含有化合物、並びにトンネル構造及び層状構造の金属酸化物及び金属カルコゲン化合物が挙げられる。なお、カルコゲン化合物とは、硫化物

50

、セレン化物、及びテルル化物をいう。



ここで、式中、Mは少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の金属元素を示し、 x は0～1.1の数、 y は0～2の数を示す。

【0055】

上記一般式(10a)及び(10b)で表されるリチウム含有化合物としては、例えば、 LiCoO_2 に代表されるリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物； Li_zMO_2 (MはNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgからなる群より選ばれる2種以上の金属元素を示し、 z は0.9超1.2未満の数を示す)で表されるリチウム含有複合金属酸化物があげられる。

10

【0056】

(10a)及び(10b)以外のリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に限定されず、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属化合物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物(例えば $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ 、Mは上記式(10a)と同義であり、 t は0～1の数、 u は0～2の数を示す。)が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、特に、リチウムと、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含む複合酸化物、並びにリン酸金属化合物が好ましい。

20

【0057】

リチウム含有化合物としてより具体的には、リチウムを有する金属酸化物またはリチウムを有する金属カルコゲン化物、及びリチウムを有するリン酸金属化合物が好ましく、例えば、それぞれ下記一般式(11a)、(11b)で表される化合物が挙げられる。これらの中では、リチウムを有する金属酸化物及びリチウムを有する金属カルコゲン化物がより好ましい。



ここで、式中、Dは酸素またはカルコゲン元素を示し、 M^{I} 及び M^{II} はそれぞれ1種以上の遷移金属元素を示し、 v 及び w の値は電池の充放電状態によって異なるが、通常 v は0.05～1.10、 w は0.05～1.10の数を示す。

30

【0058】

上記一般式(11a)で表される化合物は一般に層状構造を有し、上記一般式(11b)で表される化合物は一般にオリビン構造を有する。これらの化合物において、構造を安定化させる等の目的から、遷移金属元素の一部をAl、Mg、その他の遷移金属元素で置換したり結晶粒界に含ませたりしたものや、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したものをを用いてもよく、更に、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をを用いてもよい。

40

【0059】

また、トンネル構造及び層状構造の、金属酸化物または金属カルコゲン化物としては、例えば、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 及び NbSe_2 に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物が挙げられる。

【0060】

他の正極活物質としては、イオウ、並びにポリアニリン、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も挙げられる。

【0061】

50

上記正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。正極活物質の数平均粒子径（一次粒子径）は、好ましくは0.05～100μm、より好ましくは1～10μmである。正極活物質の数平均粒子径は湿式の粒子径測定装置（例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布計、動的光散乱式粒度分布計）により測定することができる。あるいは、透過型電子顕微鏡にて観察した粒子100個をランダムに抽出し、画像解析ソフト（例えば、旭化成エンジニアリング株式会社製の画像解析ソフト、商品名「A像くん」）で解析し、その相加平均を算出することでも得られる。この場合、同じ試料に対して、測定方法間で数平均粒子径が異なる場合は、標準試料を対象として作成した検量線を用いてもよい。

【0062】

本実施形態における非水系二次電池の正極合剤は、正極活物質、導電助剤、バインダー、並びに、有機酸及び有機酸塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物（以下、「有機酸化合物」とも略記する。）を含む正極合剤であってもよい。有機酸化合物を含む正極合剤は、高イオン伝導度の非水系電解液を用いた場合においても、脆化や電極集電体との結着性低下を招くリスクが少なく、極めて安定的に機能する傾向にあるため好ましい。さらに、高容量化を達成するためできるだけ厚い正極活物質層を形成した場合においても、正極活物質層のひび割れ若しくは崩壊による正極劣化を引き起こすリスクが少なく、高イオン伝導度を有する非水系電解液の機能を十分に発揮できる傾向にあるため、正極劣化に起因する内部抵抗の増大が大幅に抑制された非水系二次電池を提供することができる。

【0063】

有機酸及び有機酸塩は、正極活物質同士及び正極活物質層と電極集電体間の結着力を増大する役割があり、有機溶剤に溶解性があればその種類は特に限定されない。有機酸及び有機酸塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物としては、正極合剤の流動性が高く、かつ時間経過に伴う粘度の上昇が抑制される観点から、2価以上の有機酸又は有機酸塩を含むことが好ましい。有機酸化合物の具体例としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸等のモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸；フタル酸等の芳香族ジカルボン酸；クエン酸等のトリカルボン酸；及び上記カルボン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。これらの中でも、正極合剤スラリー粘度の上昇を抑えることで乾燥正極活物質層の表面ムラが生じ難くなる傾向にあるため、シュウ酸、マロン酸が好ましい。上記化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0064】

有機酸化合物の添加量は、正極活物質100質量部当たり0.01～3質量部であることが好ましく、0.05～2.5質量部であることがより好ましく、0.1～2質量部であることが更に好ましい。有機酸化合物の添加量は、結着力の観点から、0.01質量部以上であることが好ましく、スラリー粘度、分散性及び乾燥正極活物質層の均一性の観点から、3質量部以下であることが好ましい。

【0065】

正極活物質と、必要に応じて、導電助剤、バインダー、及び有機酸化合物を含む正極は、例えば、下記のようにして得られる。すなわち、まず、上記正極活物質に対して、導電助剤、有機酸化合物を加えてドライの状態に均一に混合した後、バインダー等を加え、溶剤に分散させることで正極合剤含有スラリーを調製する。ここで、正極合剤含有スラリー中の固形分濃度は、好ましくは30～80質量%であり、より好ましくは40～70質量%である。次いで、この正極合剤含有スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥して塗工層を形成する。乾燥後に得られた塗工層をロールプレス等により圧縮することで正極活物質層が形成される。圧縮後の正極活物質層厚さは10～300μmであることが好ましく、20～280μmであることがより好ましく、30～250μmであることが更に好ましい

10

20

30

40

50

。なお、有機酸化合物を含むことにより、高容量化を達成するためできるだけ厚い正極活物質層を形成した場合においても、正極活物質層のひび割れ若しくは崩壊による正極劣化を引き起こすことなく、高イオン伝導度を有する非水系電解液の機能を十分に発揮できるため、この場合、圧縮後の正極活物質層厚さは、50～300μmであることが好ましく、60～280μmであることがより好ましく、80～250μmであることが更に好ましい。

【0066】

本実施形態における非水系二次電池は、正極に含まれる正極活物質層の目付量が8～1000mg/cm²の範囲に調整されている。高出力特性を最重視する場合には、目付量は9～50mg/cm²であることが好ましく、10～26mg/cm²であることがより好ましいが、非水系二次電池における出力性能とのバランスを保ちながら体積エネルギー密度を向上する観点からは、目付量は24～100mg/cm²であることが好ましく、25～80mg/cm²であることがより好ましく、26～60mg/cm²であることが更に好ましい。本実施形態における非水系二次電池は、イオン伝導度が15mS/cm以上の電解液を用いるため、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。

【0067】

ここで、目付量とは、集電体の片面に電極活物質層を形成する場合は、電極面積1cm²あたりに含まれる電極活物質の質量を示し、集電体の両面に電極活物質層を形成する場合は、各片面の電極面積1cm²あたりに含まれる電極活物質の質量を示す。電極集電体に電極活物質を多く塗布すると、電池の単位体積あたりの電極活物質量が、電池容量に関係しない他の電池材料、例えば集電箔やセパレータよりも相対的に多くなるため、電池としては高容量化することになる。

【0068】

集電体の片面に電極活物質層を形成する場合の目付量は、以下の式(12)により算出することができる。

$$\text{目付量 [mg / cm}^2 \text{]} = (\text{電極質量 [mg]} - \text{電極集電体質量 [mg]}) \div \text{電極面積 [cm}^2 \text{]} \cdots \cdots (12)$$

【0069】

電極活物質層の目付量は、電極活物質とバインダーと導電助剤とを混合した電極合剤を溶剤に分散させて得られる電極合剤含有スラリーを集電体に塗布する際、ドクターブレード法により活物質層の塗布膜厚を制御することにより調整することができる。また、電極合剤含有スラリーの濃度を制御することによっても調整することができる。

【0070】

本実施形態における正極活物質層の空孔率については特に制限はないが、非水系二次電池において、出力性能とのバランスを保ちながら体積エネルギー密度を向上させる観点からは、20～45%であることが好ましく、22～42%であることがより好ましく、25～35%であることが更に好ましい。空孔率が20%以上である場合、正極活物質層内におけるリチウムイオンの拡散が阻害されにくくなり、出力特性が確保される傾向にある。また、正極活物質層の空孔率が45%以下である場合、正極活物質層の剥離劣化や非水系電解液の液枯れを抑えることができ、高出力化を実現しながら耐久性能を確保することができる傾向にある。

【0071】

電極活物質層の空孔率は、以下の式(13)により求めることができる。
空孔率 [%] = (1 - 実電極密度 [g / cm³] / 理論電極密度 [g / cm³]) × 100
..... (13)

実電極密度は、電極活物質層質量を電極活物質層体積で割ることにより求めることができる。ここで、電極活物質層質量とは、打ち抜きポンチ等の打抜機で所定面積を打ち抜いた電極の質量から電極集電体の質量を引いて算出した値であり、電極活物質層体積とは、マイクロメータにより測定した電極の厚さから電極集電体の厚さを引いた電極活物質層厚

10

20

30

40

50

さに面積をかけて算出した値である。

理論電極密度は、電極活物質、導電助剤およびバインダー等、電極を構成する材料それぞれの密度と組成比率をかけて足し合わせるにより求めることができる。なお、粒子の密度とは、粒子の内部にある閉じた空洞を含む粒子の体積で粒子の質量を割った値であり、粒子表面の凹みや割れ目、開いた空洞は粒子の体積に含めない。

【0072】

電極活物質層の空孔率は、例えば、電極活物質の高密度を制御したり、電極を圧縮することにより、調整することができる。電極の圧縮はロールプレス等の圧縮手段により行われ、プレス圧は特に限定されないが、2～8MPaであることが好ましく、4～7MPaであることがより好ましい。電極を高圧でプレスすると空孔率の低い電極活物質層が得られるため、電池の高容量化を目指す観点から好ましい。また、電極活物質層の結着力が高まるため、高イオン伝導度を有する非水系電解液を用いた場合の電極劣化を抑制する観点からも好ましい。

10

【0073】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の数平均粒子径（一次粒子径）は、好ましくは10nm～10μm、より好ましくは20nm～1μmであり、正極活物質の数平均粒子径と同様の方法により測定される。また、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。また、溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができ、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、水が挙げられる。

20

【0074】

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

【0075】

< 3 . 負極及び負極集電体 >

負極は、非水系二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。

30

負極は、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材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有することが好ましい。そのような材料としては金属リチウムの他、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド、カーボンブラックに代表される炭素材料が挙げられる。コークスとしては、例えば、ピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークスが挙げられる。有機高分子化合物の焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものである。炭素材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、Si、SiC、SiO、SiO₂、B₄C等の異種元素または異種化合物が含まれていてよい。異種元素または異種化合物の含有量としては、炭素材料に対して0～10質量%であることが好ましい。

40

【0076】

更に、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料としては、リチウムと合金を形成可能な元素を含む材料も挙げられる。この材料は金属又は半金属の単体であっても合金であっても化合物であってもよく、また、これらの1種又は2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものであってもよい。

【0077】

なお、本明細書において、「合金」には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、

50

1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを有するものも含まれる。また、合金が、全体として金属の性質を有するものであれば非金属元素を有していてもよい。合金の組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物又はこれらのうちの2種以上が共存する。

【0078】

リチウムと合金を形成可能な金属元素及び半金属元素としては、例えば、チタン（Ti）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）及びイットリウム（Y）が挙げられる。

10

【0079】

これらの中でも、長周期型周期表における4族又は14族の金属元素及び半金属元素が好ましく、特に好ましくは、リチウムを吸蔵及び放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるチタン、ケイ素及びスズである。

【0080】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、マグネシウム（Mg）、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン（Ti）、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロム（Cr）からなる群より選ばれる1種以上の元素を有するものが挙げられる。

20

【0081】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、マグネシウム、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群より選ばれる1種以上の元素を有するものが挙げられる。

【0082】

チタンの化合物、スズの化合物及びケイ素の化合物としては、例えば、酸素（O）又は炭素（C）を有するものが挙げられ、チタン、スズ又はケイ素に加えて、上述の第2の構成元素を有していてもよい。

【0083】

負極は、負極活物質として、 $0.4 \sim 3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の範囲でリチウムイオンを吸蔵することが可能な金属化合物を含有してもよい。このような金属化合物としては、例えば、金属酸化物、金属硫化物及び金属窒化物が挙げられる。

30

【0084】

金属酸化物としては、例えば、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物（リチウムチタン含有複合酸化物）、タングステン酸化物（例えば WO_3 ）、アモルファススズ酸化物（例えば $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ ）、スズ珪素酸化物（例えば SnSiO_3 ）及び酸化珪素（ SiO ）が挙げられる。これらの中でも、チタン酸化物及びリチウムチタン酸化物が好ましい。

【0085】

リチウムチタン酸化物としては、例えば、スピネル構造のチタン酸リチウム { 例えば $\text{Li}_{4+c}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (cは充放電反応により -1 ~ c ~ 3の範囲で変化し得る) }、ラムズデライト構造のチタン酸リチウム { 例えば $\text{Li}_{2+d}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (dは充放電反応により -1 ~ d ~ 3の範囲で変化し得る) } が挙げられる。

40

【0086】

チタン酸化物としては、充放電前からLiを含むもの又は含まないもののいずれをも用いることができる。充放電前、すなわち合成時にLiを含まないチタン酸化物としては、例えば、酸化チタン（例えば TiO_2 、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ）、TiとP、V、Sn、Cu、Ni及びFeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とを含有するチタン複合酸化物が挙げられる。 TiO_2 としては、アナターゼ型で熱処理温度が $300 \sim 500$ の低結晶性のものが好ましい。チタン複合酸化物としては、例えば、 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 TiO_2

50

- V_2O_5 、 $TiO_2 - P_2O_5 - SnO_2$ 、 $TiO_2 - P_2O_5 - MeO$ (Me は Cu 、 Ni 及び Fe よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素)が挙げられる。チタン複合酸化物は、結晶性が低く、結晶相とアモルファス相とが共存した、又はアモルファス相単独で存在したミクロ構造を有することが好ましい。このようなミクロ構造を有することにより、サイクル性能を大幅に向上させることができる。

【0087】

充放電前から Li を含むもの、すなわち合成時から Li を含むチタン酸化物としては、例えば、 Li_eTiO_2 (e は $0 \leq e \leq 1$)が挙げられる。

【0088】

金属硫化物としては、例えば、硫化チタン(例えば TiS_2)、硫化モリブデン(例えば MoS_2)及び硫化鉄(例えば、 FeS 、 FeS_2 、 Li_fFeS_2 (f は $0 \leq f \leq 1$))が挙げられる。金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物(例えば、 Li_gCo_hN 、 $0 < g < 4$ 、 $0 < h < 0.5$)が挙げられる。

【0089】

本実施形態における非水系二次電池は、電池電圧を高められるという観点から、負極が、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材料を含有することが好ましい。そのような材料としては、例えば、アモルファスカーボン(ハードカーボン)、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物が挙げられる。

【0090】

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。負極活物質の数平均粒子径(一次粒子径)は、好ましくは $0.1 \sim 100 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ である。負極活物質の数平均粒子径は、正極活物質の数平均粒子径と同様の方法により測定される。

【0091】

負極は、例えば、下記のようにして得られる。すなわち、まず、上記負極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤やバインダー等を加えて混合した負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤含有スラリーを調製する。ここで、負極合剤含有スラリー中の固形分濃度は、好ましくは $30 \sim 80$ 質量%であり、より好ましくは $40 \sim 70$ 質量%である。次いで、この負極合剤含有スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥して塗工層を形成する。乾燥後に得られた塗工層をロールプレス等により圧縮することで負極活物質層が形成される。圧縮後の負極活物質層厚さは $10 \sim 300 \mu m$ であることが好ましく、 $20 \sim 280 \mu m$ であることがより好ましく、 $30 \sim 250 \mu m$ であることが更に好ましい。

【0092】

本実施形態における非水系二次電池は、負極に含まれる負極活物質層の目付量が $3 \sim 46 mg/cm^2$ の範囲に調整されている。高出力特性を最重視する場合には、目付量は $4 \sim 23 mg/cm^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 12 mg/cm^2$ であることがより好ましいが、非水系二次電池における出力性能とのバランスを保ちながら体積エネルギー密度を向上する観点からは、目付量は $10 \sim 46 mg/cm^2$ であることが好ましく、 $11 \sim 37 mg/cm^2$ であることがより好ましく、 $12 \sim 27 mg/cm^2$ であることが更に好ましい。本実施形態における非水系二次電池は、イオン伝導度が $15 mS/cm$ 以上の電解液を用いるため、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。

【0093】

本実施形態における負極活物質層の空孔率については特に制限はないが、本実施形態における非水系二次電池において出力性能とのバランスを保ちながら体積エネルギー密度を向上させる観点からは、 $20 \sim 45\%$ であることが好ましく、 $22 \sim 42\%$ であることが

10

20

30

40

50

より好ましく、25～35%であることが更に好ましい。空孔率が20%以上である場合、負極活物質層内におけるリチウムイオンの拡散が阻害されにくくなり、出力特性が確保される傾向にある。また、負極活物質層の空孔率が45%以下である場合、負極活物質層の剥離劣化や非水系電解液の液枯れを抑えることができ、高出力化を実現しながら耐久性を確保することができる傾向にある。

【0094】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の数平均粒子径（一次粒子径）は、好ましくは10nm～10μm、より好ましくは20nm～1μmであり、正極活物質の数平均粒子径と同様の方法により測定される。また、バインダーとしては、例えば、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム及びフッ素ゴムが挙げられる。また、溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができ、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。

10

【0095】

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

20

【0096】

<4. 導電層>

本実施形態における非水系二次電池に含まれる正極及び負極は、電極集電体上に導電性材料を含む導電層を塗布し、その上に正極活物質層又は負極活物質層を形成した電極であることも好ましい態様の一つである。

【0097】

電極集電体上に導電層が存在することで高い導電性を保持でき、活物質層と集電体の接着強度を高めることができるため、電極が高強度を保ちつつ、高出力性能と高耐久性を兼ね備えた非水系二次電池を作製できる。導電層は、導電性材料とバインダー等を加えて混合した導電合剤を溶剤に分散させて導電合剤含有スラリーを調製し、次いで、この導電合剤含有スラリーを正極及び負極集電体に塗布し、乾燥して導電合剤層を形成した後、それを必要に応じて加圧し厚みを調整することによって作製することができる。

30

【0098】

導電層に含まれる導電性材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されず、例えば、活性炭、難黒鉛性カーボンや易黒鉛性カーボンといった炭素質材料、ポリアセチン系物質等のアモルファス炭素質材料、ケッチェンブラックやアセチレンブラックといったカーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノフォーン、繊維状炭素質材料等が挙げられる。特に、導電性の高さ、導電層の形成しやすさといった観点からは、グラファイトやアセチレンブラックを好適に用いることができる。導電性材料の数平均粒子径は、好ましくは20nm～1μmであり、より好ましくは20～500nmである。導電性材料の数平均粒子径は、正極活物質の数平均粒子径と同様の方法により測定

40

【0099】

導電層に含まれるバインダーについて特に制限はないが、電解液及び充放電挙動に対して安定であるものが好ましく、各種の樹脂が使用できる。そのような樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビ

50

ニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。また上記のポリマーなどの混合物、変性体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体なども使用することができる。

【0100】

前記導電性材料とバインダーと溶剤からなる導電合剤スラリー中の固形分濃度は、好ましくは30～80質量%であり、より好ましくは40～70質量%である。

【0101】

また、導電層の厚みは、好ましくは0.05～10 μ m、より好ましくは0.1～10 μ mである。導電層の厚みが0.05 μ m以上である場合、電極活物質層と電極集電体との間の抵抗が減少する傾向にあり、10 μ m以下である場合、蓄電素子としてのエネルギー密度の低下が少なくなる傾向にある。導電層の上に電極活物質層を形成することにより、電極活物質層と電極集電体との間の抵抗を抑え、さらには電極活物質層と電極集電体との密着性を高めることができる。

【0102】

<5. セパレータ>

本実施形態における非水系二次電池は、正負極の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極と負極との間にセパレータを備えることが好ましい。セパレータとしては、公知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータとしては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。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、あるいは、これらのポリオレフィンと共に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、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、アラミド製など、耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

【0103】

セパレータは、1種の微多孔膜を単層又は複数積層したものであってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。

【0104】

<6. 電池外装>

本実施形態における非水系二次電池の電池外装は特に限定されないが、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール又はアルミニウムからなる金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂/金属フィルム/樹脂の3層構成からなるラミネートフィルムを、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で2枚重ねて端部をヒートシールにて封止したものをを用いることができる。なお、ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体及び負極集電体にそれぞれ正極端子（又は正極端子と接続するリードタブ）及び負極端子（又は負極端子と接続するリードタブ）を接続し、両端子（又はリードタブ）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。

【0105】

<7. 電池の作製方法>

本実施形態における非水系二次電池は、上述の電解液、正極と正極集電体とからなる正極体、負極と負極集電体とからなる負極体、及び必要に応じてセパレータを用いて、公知の方法により作製される。例えば、長尺の正極体と負極体とを、その間に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に成形することができる。また、それら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、交互に積層した複数の正

10

20

30

40

50

極体シートと負極体シートとの間にセパレータシートが介在する積層構造の積層体に成形することができる。また、長尺のセパレータをつづら折にして、つづら折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て積層構造の積層体に成形することができる。

【0106】

次いで、電池ケース（電池外装）内にそ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、上記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。

【0107】

あるいは、非水系電解液を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、シート状の正極体、負極体、該電解質膜、及び必要に応じてセパレータを用いて、上述のように積層構造の積層体を形成した後、電池ケース内に収容して非水系二次電池を作製することもできる。

10

【0108】

本実施形態における非水系二次電池の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、及びラミネート形などが好適に採用される。

【0109】

本実施形態における非水系二次電池は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電の際に非水系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で行われることがさらに好ましい。また、初回充電が定電圧充電を途中で経由して行われることも好ましい結果を与える。なお、定格容量を1時間で放電する定電流が1Cである。リチウム塩が電気化学的な反応に関与する電圧範囲を長く設定することによって、SEIが電極表面に形成され、正極を含めた内部抵抗の増加を抑制する効果がある。また、反応生成物が負極のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で正極やセパレータ等、負極以外の部材にも良好な効果を与えるため、電解液に溶解したり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。

20

【0110】

本実施形態における非水系二次電池は、複数個を直列あるいは並列につないで電池パックとして使用することもできる。なお、電池パックの充放電状態を管理する観点から、1個あたりの使用電圧範囲は2～5Vであることが好ましく、2.5～5Vであることがより好ましく、2.75V～5Vであることが特に好ましい。

30

【0111】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上記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】

【0112】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、非水系二次電池の各種特性は下記のようにして測定及び評価した。

40

(1) 測定

(1-1) 非水系電解液のイオン伝導度測定

非水系電解液をポリプロピレン製容器内で調製し、東亜ディーケーケー（株）製のイオン伝導度計「CM-30R」（商品名）に接続した東亜ディーケーケー（株）製のイオン伝導度測定用セル「CT-57101B」（商品名）を、非水系電解液が収容された上記容器に挿入し、25℃での非水系電解液のイオン伝導度を測定した。

【0113】

(1-2) 電極活物質層の目付量

電極活物質層の目付量は、以下の式(12)により算出した。

50

目付量 [mg / cm^2] = (電極質量 [mg] - 電極集電体質量 [mg]) \div 電極面積 [cm^2] (1 2)

【 0 1 1 4 】

(1 - 3) 電極活物質層の空孔率測定

電極活物質層の空孔率は、以下の式 (1 3) により求めた。

空孔率 [%] = (1 - 実電極密度 [g / cm^3] / 理論電極密度 [g / cm^3]) \times 1 0 0 (1 3)

実電極密度は、電極活物質層質量を電極活物質層体積で割ることにより求めた。ここで、電極活物質層質量は、面積が 2 cm^2 になるよう打ち抜きポンチで打ち抜いた電極の質量から同じ面積で別途打ち抜いた電極集電体の質量を引いて算出した値を用い、電極活物質層体積は、マイクロメータにより測定した電極の厚さから別途測定した電極集電体の厚さを引いた電極活物質層厚さに面積をかけて算出した。理論電極密度は、電極を構成する電極活物質、導電助剤およびバインダーの密度と組成比率をそれぞれかけて足し合わせることにより求めた。

【 0 1 1 5 】

(1 - 4) 電極活物質層の厚さ

電極活物質層の厚さは、マイクロメータにより測定した電極の厚さから別途測定した電極集電体の厚さを引くことにより求めた。

【 0 1 1 6 】

(2) 正極作製

正極はそれぞれ以下のようにして作製した。

(2 - 1) 正極 (P 1) の作製

正極活物質として数平均粒子径 $7.4 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2 ; 密度 $4.95 \text{ g} / \text{cm}^3$) と、導電助剤として数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック (密度 $1.95 \text{ g} / \text{cm}^3$) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF ; 密度 $1.75 \text{ g} / \text{cm}^3$) とを、 $89.3 : 5.2 : 5.5$ の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドン を固形分 68 質量 % となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm のアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が $6.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が $2.77 \text{ g} / \text{cm}^3$ になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極 (P 1) を得た。なお、理論電極密度は $4.62 \text{ g} / \text{cm}^3$ と算出された。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

(2 - 2) 正極 (P 2) の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が $10.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $2.58 \text{ g} / \text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(2 - 1) と同様にして正極 (P 2) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 1 に示す。

【 0 1 1 8 】

(2 - 3) 正極 (P 3) の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が $26.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $3.17 \text{ g} / \text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(2 - 1) と同様にして正極 (P 3) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 1 に示す。

【 0 1 1 9 】

(2 - 4) 正極 (P 4) の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が $39.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $3.20 \text{ g} / \text{cm}^3$ にな

10

20

30

40

50

るよう圧延したこと以外は、(2-1)と同様にして正極(P4)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表1に示す。

【0120】

(2-5)正極(P5)の作製

導電性材料として数平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを90:10の質量比で混合した。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドン(固形分60質量%)となるように投入して更に混合して、導電合剤スラリーを調製した。この導電合剤スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 200mm のアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延した。導電層の厚みは $5\mu\text{m}$ であった。

この導電層の上に、正極合剤含有スラリーを目付量が $10.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(2-1)と同様にして正極(P5)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表1に示す。

【0121】

(2-6)正極(P6)の作製

正極集電体として厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用い、正極合剤含有スラリーを目付量が $24.6\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(2-1)と同様にして正極(P6)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表1に示す。

【0122】

(2-7)正極(P7)の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が $24.6\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(2-5)と同様にして正極(P7)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表1に示す。

【0123】

【表1】

正極	目付量 [mg/cm^2]	電極活物質層 厚さ[μm]	実電極密度 [g/cm^3]	空孔率 [%]	導電層
P1	6.1	22	2.77	40	無し
P2	10.3	40	2.58	44	無し
P3	26.0	82	3.17	31	無し
P4	39.3	123	3.20	31	無し
P5	10.0	40	2.50	46	有り
P6	24.6	82	3.00	35	無し
P7	24.6	82	3.00	35	有り

【0124】

(2-8)正極(P8)の作製

正極活物質として数平均粒子径 $11\mu\text{m}$ のリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物($\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co} = 1/1/1$ (元素比);密度 $4.70\text{g}/\text{cm}^3$)と、導電助剤として数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(密度 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$)及び数平均粒子径 48nm のアセチレンブラック粉末(密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF;密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$)とを、90.4:3.8:1.6:4.2の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(固形分68質量%)となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 200mm のアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が $12.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。

その後、ロールプレスで実電極密度が 3.24 g/cm^3 になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極 (P 8) を得た。なお、理論電極密度は 4.44 g/cm^3 と算出された。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

(2 - 9) 正極 (P 9) の作製

ロールプレスを調整して実電極密度が 3.02 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(2 - 8) と同様にして正極 (P 9) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

(2 - 1 0) 正極 (P 1 0) の作製

ロールプレスを調整して実電極密度が 2.66 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(2 - 8) と同様にして正極 (P 1 0) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 2 7 】

(2 - 1 1) 正極 (P 1 1) の作製

ロールプレスで圧延しなかったこと以外は、(2 - 8) と同様にして正極 (P 1 1) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

(2 - 1 2) 正極 (P 1 2) の作製

導電性材料として数平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (P V d F) とを 9 0 : 1 0 の質量比で混合した。得られた混合物に N - メチル - 2 - ピロリドン を固形分 6 0 質量 % となるように投入して更に混合して、導電合剤スラリーを調製した。この導電合剤スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm のアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延した。導電層の厚みは $5 \mu\text{m}$ であった。

この導電層の上に、正極合剤含有スラリーを目付量が 12.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 3.02 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(2 - 8) と同様にして正極 (P 1 2) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

(2 - 1 3) 正極 (P 1 3) の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が 24.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 2.90 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(2 - 8) と同様にして正極 (P 1 3) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

(2 - 1 4) 正極 (P 1 4) の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が 36.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 3.00 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(2 - 8) と同様にして正極 (P 1 4) を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

【表 2】

正極	目付量 [mg/cm ²]	電極活物質層 厚さ[μm]	実電極密度 [g/cm ³]	空孔率 [%]	導電層
P8	12.0	37	3.24	27	無し
P9	12.0	40	3.02	32	無し
P10	12.0	45	2.66	40	無し
P11	12.0	54	2.22	50	無し
P12	12.0	40	3.02	32	有り
P13	24.0	83	2.90	35	無し
P14	36.0	120	3.00	32	無し

10

【0132】

(2-15) 正極(P15)の作製

正極活物質として数平均粒子径11 μmのリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物(Ni/Mn/Co = 1/1/1(元素比); 密度4.70 g/cm³)と、導電助剤として数平均粒子径6.5 μmのグラファイト炭素粉末(密度2.26 g/cm³)及び数平均粒子径48 nmのアセチレンブラック粉末(密度1.95 g/cm³)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF; 密度1.75 g/cm³)とを、100:4.2:1.8:4.5の質量比で準備した。次に、正極活物質と、導電助剤と、2価以上の有機酸としてシュウ酸を正極活物質100質量部に対して0.1質量部となるように調整した後、ドライの状態ですべて均一に混合した。得られた混合物に、バインダーと、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20 μm、幅200 mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が24.9 mg/cm²になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が2.77 g/cm³になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体からなる正極(P15)を得た。なお、理論電極密度は4.44 g/cm³と算出された。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表3に示す。

20

【0133】

(2-16) 正極(P16)の作製

有機酸としてマロン酸を使用したこと以外は、(2-15)と同様にして正極(P16)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表3に示す。

30

【0134】

(2-17) 正極(P17)の作製

有機酸を使用しなかったこと以外は、(2-15)と同様にして正極(P17)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表3に示す。

【0135】

(2-18) 正極(P18)の作製

有機酸として酢酸を使用したこと以外は、(2-15)と同様にして正極(P18)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表3に示す。

【0136】

(2-19) 正極(P19)の作製

正極合剤含有スラリーを目付量が35.6 mg/cm²になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が2.94 g/cm³になるよう圧延したこと以外は、(2-15)と同様にして正極(P19)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表3に示す。

40

【0137】

(2-20) 正極(P20)の作製

正極活物質として数平均粒子径11 μmのリチウムとニッケル、マンガン及びコバルトとの複合酸化物(Ni/Mn/Co = 1/1/1(元素比); 密度4.70 g/cm³)と、導電助剤として数平均粒子径6.5 μmのグラファイト炭素粉末(密度2.26 g/cm³)

50

cm^3)及び数平均粒子径48nmのアセチレンブラック粉末(密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF;密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$)とを、90.4:3.8:1.6:4.2の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(固形分70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。正極合剤含有スラリーを目付量が $48.2\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $2.47\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(2-8)と同様にして正極(P20)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表3に示す。

【0138】

【表3】

正極	目付量 [mg/cm^2]	電極活物質層 厚さ[μm]	実電極密度 [g/cm^3]	空孔率 [%]	有機酸
P15	24.9	90	2.77	38	シュウ酸
P16	24.9	90	2.77	38	マロン酸
P17	24.9	90	2.77	38	無し
P18	24.9	90	2.77	38	酢酸
P19	35.6	121	2.94	34	シュウ酸
P20	48.2	195	2.47	44	無し

【0139】

(3)負極作製

負極はそれぞれ以下のようにして作製した。

(3-1)負極(N1)の作製

負極活物質として数平均粒子径 $25\mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(商品名「MCMB25-28」、大阪ガスケミカル(株)製;密度 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$)と、導電助剤として数平均粒子径48nmのアセチレンブラック(密度 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF;密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$)とを、93.0:2.0:5.0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N-メチル-2-ピロリドン(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 $18\mu\text{m}$ 、幅 200mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを目付量が $2.3\text{mg}/\text{cm}^2$ になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極(N1)を得た。なお、理論電極密度は $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ と算出された。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表4に示す。

【0140】

(3-2)負極(N2)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が $4.1\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $1.41\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(3-1)と同様にして負極(N2)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表4に示す。

【0141】

(3-3)負極(N3)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が $12.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延したこと以外は、(3-1)と同様にして負極(N3)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表4に示す。

【0142】

(3-4)負極(N4)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が $18.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながらドク

10

20

30

40

50

ターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 1.18 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-1)と同様にして負極(N4)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表4に示す。

【0143】

(3-5)負極(N5)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が 11.8 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 1.42 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-1)と同様にして負極(N5)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表4に示す。

【0144】

(3-6)負極(N6)の作製

負極活物質として数平均粒子径 $7.4 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (密度 3.30 g/cm^3) と、導電助剤として数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック (密度 1.95 g/cm^3) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF; 密度 1.75 g/cm^3) とを、 $82.0 : 8.0 : 10.0$ 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N-メチル-2-ピロリドン(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 $18 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを目付量が 29.4 mg/cm^2 になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が 1.86 g/cm^3 になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極(N6)を得た。なお、理論電極密度は 3.04 g/cm^3 と算出された。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表4に示す。

【0145】

【表4】

負極	目付量 [mg/cm^2]	電極活物質層 厚さ[μm]	実電極密度 [g/cm^3]	空孔率 [%]
N1	2.3	20	1.15	48
N2	4.1	29	1.41	36
N3	12.0	83	1.45	35
N4	18.0	152	1.18	47
N5	11.8	83	1.42	36
N6	29.4	158	1.86	39

【0146】

(3-7)負極(N7)の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 2.23 g/cm^3) 及び数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末 (密度 2.27 g/cm^3) と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (密度 1.60 g/cm^3) 溶液 (固形分濃度 1.83 質量%) と、ジエン系ゴム (ガラス転移温度: -5 、乾燥時の数平均粒子径: 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを、 $87.2 : 9.7 : 1.4 : 1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量%となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。負極集電体となる厚さ $10 \mu\text{m}$ 、幅 200 mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーを目付量が 5.5 mg/cm^2 になるよう調節しながらドクターブレード法で塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで実電極密度が 1.62 g/cm^3 になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体からなる負極(N7)を得た。なお、理論電極密度は 2.20 g/cm^3 と算出された。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

【0147】

(3-8)負極(N8)の作製

ロールプレスを調整して実電極密度が 1.50 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外

は、(3-7)と同様にして負極(N8)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

【0148】

(3-9)負極(N9)の作製

ロールプレスを調整して実電極密度が 1.32 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-7)と同様にして負極(N9)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

【0149】

(3-10)負極(N10)の作製

ロールプレスで圧延しなかったこと以外は、(3-7)と同様にして負極(N10)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

10

【0150】

(3-11)負極(N11)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が 10.6 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 1.50 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-7)と同様にして負極(N11)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

【0151】

(3-12)負極(N12)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が 10.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 1.35 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-7)と同様にして負極(N12)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

20

【0152】

(3-13)負極(N13)の作製

負極合剤含有スラリーを目付量が 16.0 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 1.51 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-7)と同様にして負極(N13)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

【0153】

(3-14)負極(N14)の作製

負極活物質として数平均粒子径 $12.7 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(密度 2.23 g/cm^3)及び数平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ のグラファイト炭素粉末(密度 2.27 g/cm^3)と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形分濃度 1.83 質量%)と、ジエン系ゴム(ガラス転移温度: -5 、乾燥時の数平均粒子径: 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散媒:水、固形分濃度 40 質量%)とを、 $87.2:9.7:1.4:1.7$ の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 48 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。負極合剤含有スラリーを目付量が 21.4 mg/cm^2 になるように調節しながらドクターブレード法で塗布し、ロールプレスを調整して実電極密度が 1.24 g/cm^3 になるよう圧延したこと以外は、(3-7)と同様にして負極(N14)を得た。目付量、電極活物質層厚さ、実電極密度、空孔率を表5に示す。

30

40

【0154】

【表 5】

負極	目付量 [mg/cm ²]	電極活物質層 厚さ[μm]	実電極密度 [g/cm ³]	空孔率 [%]
N7	5.5	34	1.62	27
N8	5.5	37	1.50	32
N9	5.5	42	1.32	40
N10	5.5	50	1.10	50
N11	10.6	71	1.50	32
N12	10.0	74	1.35	39
N13	16.0	106	1.51	32
N14	21.4	172	1.24	44

10

【 0 1 5 5 】

(4) 電解液の調製

(4 - 1) 溶媒の調製

各種有機溶媒を所定の体積比になるよう混合して、溶媒 (L 1) ~ (L 2 2) を調製した。各溶媒の組成を表 6 に示す。なお、表 6 において、「 A N 」はアセトニトリル、「 A D N 」はアジポニトリル、「 D M C 」はジメチルカーボネート、「 E C 」はエチレンカーボネート、「 E M C 」はエチルメチルカーボネート、「 G B L 」は γ - ブチロラクトン、「 P C 」はプロピレンカーボネート、をそれぞれ示す。

【 0 1 5 6 】

20

【表 6】

No.	AN [体積比]	ADN [体積比]	DMC [体積比]	EC [体積比]	EMC [体積比]	GBL [体積比]	PC [体積比]
L1	0	0	0	32	63	0	0
L2	20	0	0	20	47	0	0
L3	56	0	0	0	0	29	0
L4	70	0	0	0	0	20.4	0
L5	15	0	0	25	50	0	0
L6	56	0	29	0	0	0	0
L7	70	0	20.4	0	0	0	0
L8	15	0	0	25	50	0	0
L9	70	0	20.4	0	0	0	0
L10	90	0	0	2	0	0	0
L11	60	0	0	0	0	0	29
L12	40	0	0	0	0	0	48
L13	100	0	0	0	0	0	0
L14	0	0	0	1	2	0	0
L15	4	1	0	0	0	0	0
L16	62	0	0	23	0	0	0
L17	61	0	0	0	0	0	25
L18	50	0	0	0	40	0	0
L19	30	0	0	0	0	0	60
L20	50	0	0	0	0	0	40
L21	75	0	0	0	0	0	7
L22	75	0	0	7	0	0	0

30

40

【 0 1 5 7 】

(4 - 2) 電解液 () の調製 (方法 1)

上述の (4 - 1) で調製した溶媒と各種添加剤とをそれぞれが所定の濃度になるよう混合し、更に、リチウム塩を所定の濃度になるよう添加して、電解液 () として (S 1) ~ (S 2 7) を調製した。また、これらの電解液 () について上記 (1 - 1) に記載の測定を行った。結果を表 7 に示す。なお、表 7 において、「 V C 」はビニレンカーボネート、「 F E C 」は 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、「 E S 」はエチレン

50

サルファイト、「1,3-PS」は1,3-プロパンスルトン、「TMSO」はテトラメチレンスルホキシド、「SL」はスルホラン、「3-SLE」は3-スルホレン、「LiPF₆」はヘキサフルオロリン酸リチウム、「LiBF₄」はテトラフルオロホウ酸リチウム、「LiBOB」はリチウムビスオキサレートボレート、をそれぞれ示す。

【0158】

【表7】

No.	電解液(α)									イオン伝導度 [mS/cm]
	溶媒+添加剤						リチウム塩			
	溶媒		添加剤1		添加剤2		LiPF ₆ 濃度 [mol/L]	LiBF ₄ 濃度 [mol/L]	LiBOB濃度 [mol/L]	
	溶媒種	濃度 [体積%]	添加剤種	濃度 [体積%]	添加剤種	濃度 [体積%]				
S1	L1	95	VC	5	---	---	1	---	---	9.0
S2	L2	87	VC	10	ES	3	1	---	---	18.6
S3	L3	85	VC	11	ES	4	1	---	---	24.0
S4	L4	90.4	VC	7.5	ES	2.1	1	---	---	31.0
S5	L5	90	VC	10	---	---	---	---	0.5	16.0
S6	L6	85	VC	11	ES	4	1	---	---	28.0
S7	L7	90.4	VC	7.5	ES	2.1	1	---	---	35.0
S8	L8	90	VC	10	ES	0	---	---	0.5	16.0
S9	L9	90.4	VC	7.5	ES	2.1	1	---	---	35.0
S10	L10	92	VC	8	---	---	1.3	---	0.1	40.0
S11	L11	89	VC	9	ES	2	1.3	---	---	27.0
S12	L12	88	VC	9	ES	3	1.3	---	---	17.0
S13	L13	85	VC	11	ES	4	1	---	---	37.0
S14	L13	81	VC	15	ES	4	1	---	---	36.4
S15	L13	81	VC	15	1,3-PS	4	1.5	---	---	41.0
S16	L13	81	VC	11	TMSO	8	1	---	0.5	27.6
S17	L13	81	VC	11	SL	8	1.5	---	---	37.2
S18	L16	85	FEC	10	3-SLE	5	1.3	---	0.1	32.0
S19	L17	86	FEC	10	ES	4	1.3	---	0.1	30.5
S20	L18	90	VC	10	---	---	---	0.8	0.2	15.5
S21	L19	90	VC	10	---	---	---	0.8	0.2	10.4
S22	L20	90	VC	10	---	---	---	0.8	0.2	17.4
S23	L21	82	VC	13	SL	5	---	0.8	0.2	23.1
S24	L22	82	FEC	13	SL	5	---	0.8	0.2	23.5
S25	L13	87	FEC	13	---	---	1.3	---	0.1	43.8
S26	L13	87	FEC	17	---	---	1.3	---	0.1	37.4
S27	L13	87	VC	13	---	---	1.3	---	0.1	45.2

【0159】

(4-3) 電解液()の調製(方法2)

溶媒にリチウム塩を所定の濃度になるよう添加して、電解液()を調製した(以下、添加剤を添加する前の電解液()を「母電解液()」という)。その母電解液()に各種添加剤並びにジニトリル化合物を所定の濃度となるよう混合して、電解液()を得た。この調製方法により得られた電解液()を表8の(S28)~(S48)に示す。なお、表8において、「SN」はスクシノニトリルを示す。

【0160】

【表 8】

No.	電解液(γ)										イオン伝導度 [mS/cm]
	母電解液(β)				添加剤						
	溶媒	LiPF ₆ 濃度 [mol/L]	LiTFSI濃度 [mol/L]	LiBOB濃度 [mol/L]	添加剤1		添加剤2		ジニトリル		
				添加剤種	濃度 [質量%]	添加剤種	濃度 [質量%]	添加剤種	濃度 [質量%]		
S28	L13	0.1	---	0.9	VC	10	---	---	---	---	26.8
S29	L13	1	0.05	---	VC	20	---	---	---	---	42.7
S30	L13	---	---	1	FEC	10	---	---	---	---	22.0
S31	L13	0.1	---	0.9	VC	10	---	---	SN	1.5	26.3
S32	L13	0.1	---	0.9	FEC	10	---	---	---	---	26.0
S33	L13	0.5	---	1	VC	10	---	---	---	---	28.4
S34	L13	1	0.05	0.1	VC	5	FEC	5	---	---	40.7
S35	L13	1	0.05	---	FEC	20	---	---	---	---	33.9
S36	L13	---	---	1	VC	10	ES	3	---	---	23.0
S37	L13	1	---	0.5	VC	10	ES	3	---	---	35.0
S38	L13	1.3	---	---	VC	10	ES	3	---	---	45.4
S39	L13	0.9	---	0.1	VC	10	ES	3	---	---	38.8
S40	L13	1	---	---	VC	10	ES	3	---	---	40.3
S41	L14	1	---	---	---	---	---	---	---	---	9.6
S42	L14	1	---	---	VC	10	ES	3	---	---	7.3
S43	L13	1	---	---	VC	10	ES	3	SN	1.5	39.0
S44	L13	1	---	---	VC	10	ES	6	---	---	35.8
S45	L13	1	---	---	VC	10	ES	1.5	---	---	43.3
S46	L13	1	---	---	VC	10	ES	3	ADN	1.5	39.2
S47	L15	1	---	---	VC	10	ES	3	---	---	27.3
S48	L13	1.5	---	---	VC	10	ES	3	---	---	47.8

10

20

【0161】

(5) 評価用電池作製

上述の方法により得られた電極と電解液とを組み合わせることにより、各種電池を作製した。具体的な作製方法を以下に示す。

(5-1) 小型非水系二次電池の作製

上述のようにして得られた正極を直径16mmの円盤状に打ち抜いたものと、上述のようにして得られた負極を直径16mmの円盤状に打ち抜いたものをポリエチレンからなるセパレータ(膜厚25μm、空孔率50%、孔径0.1μm~1μm)の両側に重ね合わせて積層体を得た。その積層体をSUS製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、その電池ケース内に電解液を0.5mL注入し、積層体を電解液に浸漬した後、電池ケースを密閉して25℃で24時間保持し、積層体に電解液を十分馴染ませて小型非水系二次電池を得た。

30

【0162】

(5-2) コイン型非水系二次電池の作製

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

40

【0163】

(6) 評価

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記(6-1)~(6-4)の手順に従って、初回充放電処理及び初回充放電容量測定を行った。次に、下記(6-5)~(6-14)に従って、それぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子(株)製の充放電装置ACD-01(商品名)及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S(商品

50

名)を用いて行った。

ここで、1Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。負極(N6)以外を用いた場合には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し、負極(N6)を用いた場合には2.7Vの満充電状態から定電流で1.5V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。正極(P1)~(P20)について1Cに相当する電流値を表9に示す。

【0164】

【表9】

正極	1Cに相当する電流値 [mA]
P1	1.5
P2	2.5
P3	6.4
P4	9.7
P5	2.5
P6	6.1
P7	6.1
P8	3.0
P9	3.0
P10	3.0
P11	3.0
P12	3.0
P13	6.0
P14	9.0
P15	6.3
P16	6.3
P17	6.3
P18	6.3
P19	8.9
P20	12.1

10

20

【0165】

(6-1) 小型非水系二次電池の初回充放電処理(条件1)

0.005Cに相当する定電流で充電して3.0Vに到達した後、3.0Vで合計30時間充電を行った。さらに、0.2Cに相当する定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計8時間充電を行った。その後、0.3Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。このときの電池の周囲温度は25℃に設定した。

【0166】

(6-2) 小型非水系二次電池の初回充放電処理(条件2)

0.3Cに相当する定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で合計8時間充電を行った。その後、0.3Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。このときの電池の周囲温度は25℃に設定した。

40

【0167】

(6-3) 小型非水系二次電池の初回充放電処理(条件3)

0.3Cに相当する定電流で充電して2.7Vに到達した後、2.7Vの定電圧で合計8時間充電を行った。その後、0.3Cに相当する定電流で1.5Vまで放電した。このときの電池の周囲温度は25℃に設定した。

【0168】

(6-4) 小型非水系二次電池の初回充放電処理(条件4)

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

50

【 0 1 6 9 】

(6 - 5) 小型非水系二次電池の高出力での放電容量測定 (出力試験 1)

上記 (6 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池を用い、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 0 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 1 0 C 放電容量とし、上記 (6 - 1) の放電容量を 0 . 3 C 放電容量とした。

【 0 1 7 0 】

(6 - 6) 小型非水系二次電池の高出力での放電容量測定 (出力試験 2)

上記 (6 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池を用い、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 1 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 0 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 1 0 C 放電容量とした。上記 (6 - 1) の放電容量を 0 . 3 C 放電容量とし、0 . 3 C 放電容量を 1 0 0 % としたときの 1 C 又は 1 0 C 放電容量が 7 5 % 以上である場合をそれぞれ、6 5 % 以上 7 5 % 未満である場合をそれぞれ、5 5 % 以上 6 5 % 未満である場合をそれぞれ、5 5 % 未満である場合をそれぞれ × と判定した。

10

【 0 1 7 1 】

(6 - 7) 小型非水系二次電池の高出力での放電容量測定 (出力試験 3)

上記 (6 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池を用い、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 1 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、3 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 3 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、5 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 5 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 0 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を 1 0 C 放電容量とした。上記 (6 - 1) の放電容量を 0 . 3 C 放電容量とし、0 . 3 C 放電容量を 1 0 0 % としたときの 1 C、3 C、5 C 又は 1 0 C 放電容量が 4 0 % 以上である場合をそれぞれ、2 0 % 以上 4 0 % 未満である場合をそれぞれ、2 0 % 未満である場合をそれぞれ × と判定した。

20

30

【 0 1 7 2 】

(6 - 8) 小型非水系二次電池の高出力での放電容量測定 (出力試験 4)

上記 (6 - 3) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池を用い、1 C に相当する定電流で充電して 2 . 7 V に到達した後、2 . 7 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 C に相当する定電流で 1 . 5 V まで放電した。このときの放電容量を 1 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 2 . 7 V に到達した後、2 . 7 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、3 C に相当する定電流で 1 . 5 V まで放電した。このときの放電容量を 3 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 2 . 7 V に到達した後、2 . 7 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、5 C に相当する定電流で 1 . 5 V まで放電した。このときの放電容量を 5 C 放電容量とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 2 . 7 V に到達した後、2 . 7 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 0 C に相当する定電流で 1 . 5 V まで放電した。このときの放電容量を 1 0 C 放電容量とした。上記 (6 - 3) の放電容量を 0 . 3 C 放電容量とし、0 . 3 C 放電容量を 1 0 0 % としたときの 1 C、3 C、5 C 又は 1 0 C 放電容量が 4 0 % 以上である場合をそれぞれ、2 0 % 以上 4 0 % 未満である場合をそれぞれ、2 0 % 未満である場合をそれぞれ × と判定した。

40

50

【 0 1 7 3 】

(6 - 9) 小型非水系二次電池の高出力での放電容量測定 (出力試験 5)

上記 (6 - 1) 又は (6 - 2) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池を用い、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、1 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を A とした。次に、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V の定電圧で合計 3 時間充電を行った。その後、5 C に相当する定電流で 3 . 0 V まで放電した。このときの放電容量を B とした。出力試験測定値として、 $100 \times B / A$ [%] を求めた。

【 0 1 7 4 】

(6 - 10) 小型非水系二次電池の 50 サイクル測定 (サイクル試験 1)

上記 (6 - 9) に記載の方法で出力試験を行った後の電池について、50 における充放電サイクル特性を評価した。まず、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V で合計 3 時間充電を行い、1 C に相当する定電流で 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、25 サイクルの充放電を行った。なお、1 回目及び 25 回目の放電は 1 C に代えて 0 . 3 C に相当する定電流で行った。25 サイクル終了後も十分な放電容量が維持できている場合、更にこれと同じサイクル評価を繰り返し行った。2 サイクル目の放電容量を 100 % としたときの各サイクルの放電容量の比率を放電容量維持率とした。なお、放電容量維持率が 10 % 未満となった時点で測定を終了した。これらの測定に際しての電池の周囲温度は 50 に設定した。

【 0 1 7 5 】

(6 - 11) 小型非水系二次電池の 50 サイクル測定 (サイクル試験 2)

上記 (6 - 4) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、50 における充放電サイクル特性を評価した。まず、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 2 V に到達した後、4 . 2 V で合計 3 時間充電を行い、1 C に相当する定電流で 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、50 サイクル目の充電まで繰り返し充放電を行った。1 サイクル目の放電容量を 100 % としたときの 49 サイクル目の放電容量の比率を放電容量維持率とした。これらの測定に際しての電池の周囲温度は 50 に設定した。

【 0 1 7 6 】

(6 - 12) 小型非水系二次電池の交流インピーダンス測定 (交流抵抗測定 1)

交流インピーダンスの測定は、ソーラトロン社製の周波数応答アナライザ 1400 (商品名) とソーラトロン社製のポテンショ - ガルバノスタット 1470E (商品名) とを用いて行った。測定する非水系二次電池は、上記 (6 - 10) に記載のように充放電を繰り返し、初回充放電処理後、並びに、25 サイクル及び 100 サイクル後の電池を、1 C に相当する定電流で充電して 4 . 0 V に到達した後、4 . 0 V で合計 3 時間充電を行った状態のものを用いた。測定条件は、振幅を ± 5 mV、周波数を 0 . 1 ~ 20 kHz に設定した。0 . 1 kHz 及び 20 kHz における交流インピーダンス値を求めた。交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は 25 であった。

【 0 1 7 7 】

(6 - 13) 小型非水系二次電池の交流インピーダンス測定 (交流抵抗測定 2)

上記 (6 - 11) に記載の方法で 50 サイクル目の充電まで行った電池について、上記 (6 - 12) に記載の装置を用い交流インピーダンスの測定を行った。測定条件は、振幅を ± 5 mV、周波数を 0 . 1 ~ 20 kHz に設定した。0 . 1 kHz 及び 20 kHz における交流インピーダンス値を求めた。交流インピーダンスを測定する際の電池の周囲温度は 25 であった。

【 0 1 7 8 】

(6 - 14) 小型非水系二次電池の 85 満充電保存試験

上記 (6 - 4) に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、85 満充電保存時の耐久性能を評価した。まず、電池の周囲温度を 25 に設定し、1 C に相当する定

10

20

30

40

50

電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vで合計3時間充電を行った。次に、この非水系二次電池を85の恒温槽に4時間保存した。その後、電池の周囲温度を25に戻し、0.3Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を残存容量とした。次に、1Cに相当する定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vで合計3時間充電を行い、0.3Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を0.3C回復容量とした。次に、1Cに相当する定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vで合計3時間充電を行い、1.5Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。このときの放電容量を1.5C回復容量とした。

【0179】

[実施例1～10、比較例1～7]

正極(P1)～(P5)、(P20)、負極(N1)～(N4)、(N14)、及び電解液(S1)～(S4)を組み合わせ、上述の(5-1)に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記(6-1)に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記(6-5)に記載の測定を行った。結果を表10に示す。

【0180】

【表10】

	正極		負極		電解液		0.3C放電容量 [mAh]	10C放電容量 [mAh]
	No.	目付量 [mg/cm ²]	No.	目付量 [mg/cm ²]	No.	イオン伝導度 [mS/cm]		
実施例1	P2	10.3	N2	4.1	S4	31.0	2.52	2.08
実施例2	P2	10.3	N2	4.1	S2	18.6	2.39	1.81
実施例3	P3	26.0	N3	12.0	S4	31.0	6.10	2.75
実施例4	P3	26.0	N3	12.0	S2	18.6	5.96	2.20
実施例5	P2	10.3	N2	4.1	S3	24.0	2.47	1.94
実施例6	P5	10.0	N2	4.1	S2	18.6	3.05	2.35
実施例7	P4	39.3	N4	18.0	S2	18.6	9.05	2.12
実施例8	P4	39.3	N4	18.0	S4	31.0	9.15	2.96
実施例9	P20	48.2	N14	21.4	S2	18.6	12.71	1.12
実施例10	P20	48.2	N14	21.4	S4	31.0	13.02	2.40
比較例1	P1	6.1	N1	2.3	S4	31.0	1.55	1.31
比較例2	P1	6.1	N1	2.3	S2	18.6	1.54	1.10
比較例3	P1	6.1	N1	2.3	S1	9.0	1.51	0.94
比較例4	P2	10.3	N2	4.1	S1	9.0	2.35	1.07
比較例5	P3	26.0	N3	12.0	S1	9.0	5.92	0.92
比較例6	P4	39.3	N4	18.0	S1	9.0	8.82	0.80
比較例7	P20	48.2	N14	21.4	S1	9.0	13.18	0.90

【0181】

上記の結果から、本実施形態の非水系二次電池は、目付量の高い電極を高出力で使用した場合においても、従来の非水系二次電池と比較して高い放電容量を示すことが分かる。

【0182】

[実施例11～18、比較例8]

正極(P8)～(P12)、負極(N7)～(N10)、及び電解液(S1)、(S5)～(S7)を組み合わせ、上述の(5-1)に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記(6-1)に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記(6-6)に記載の測定を行った。結果を表11に示す。

【0183】

10

20

30

40

【表 1 1】

	正極		負極		電解液		1C放電容量 判定	10C放電容量 判定
	No.	空孔率 [%]	No.	空孔率 [%]	No.	イオン伝導度 [mS/cm]		
実施例11	P8	27	N7	27	S7	35.0	◎	◎
比較例8	P8	27	N7	27	S1	9.0	◎	×
実施例12	P8	27	N7	27	S5	16.0	◎	○
実施例13	P9	32	N8	32	S5	16.0	◎	○
実施例14	P9	32	N8	32	S6	28.0	◎	◎
実施例15	P10	40	N9	40	S6	28.0	◎	◎
実施例16	P10	40	N9	40	S7	35.0	◎	◎
実施例17	P11	50	N10	50	S7	35.0	◎	△
実施例18	P12	32	N8	32	S5	16.0	◎	○

10

【0184】

上記の結果から、本実施形態の非水系二次電池は高い出力特性を有していることが分かる。一方、比較例8では、既存のカーボネート系電解液を用いたため、十分な出力特性が得られなかった。なお、実施例17では、イオン伝導度の高い電解液(S7)を用いたにもかかわらず、10C放電時の放電容量維持率が65%未満となった。実用性能としては十分であるものの、ロールプレスで圧延しなかったことにより、電極活物質層の結着力が元々不十分な電極が高極性溶媒によって影響を受けたものと推測される。

【0185】

20

[実施例19～22、比較例9～10]

正極(P6)～(P7)、負極(N5)、及び電解液(S1)、(S8)～(S9)を組み合わせ、上述の(5-1)に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記(6-1)に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記(6-7)に記載の測定を行った。結果を表12に示す。

【0186】

[実施例23～24、比較例11]

正極(P6)、負極(N6)、及び電解液(S1)、(S8)～(S9)を組み合わせ、上述の(5-1)に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記(6-3)に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記(6-8)に記載の測定を行った。結果を表12に示す。

30

なお、炭素材料と比較して導電性の低い $Li_4Ti_5O_{12}$ 等の合金を負極活物質として用いた非水系二次電池は、負極活物質層の導電ネットワークを確保するため比表面積を大きくすることや粒径を小さくすること等の工夫が必要であるが、一般に、目付量の低い電極と既存のカーボネート系電解液を組み合わせた場合には問題なく作動することが知られている。一方、本実施形態における非水系二次電池のように、目付量の高い電極と高イオン伝導度の非水系電解液とを組み合わせた場合には、実用性能としては十分であるものの、炭素材料とは異なる粒子性状に起因して出力性能が炭素材料には及ばなかったと推測される。

【0187】

40

【表 1 2】

	正極	負極	電解液		1C放電容量 判定	3C放電容量 判定	5C放電容量 判定	10C放電容量 判定
			No.	イオン伝導度 [mS/cm]				
実施例19	P6	N5	S8	16.0	◎	◎	◎	○
実施例20	P7	N5	S8	16.0	◎	◎	◎	○
実施例21	P6	N5	S9	35.0	◎	◎	◎	◎
実施例22	P7	N5	S9	35.0	◎	◎	◎	◎
比較例9	P6	N5	S1	9.0	◎	×	×	×
比較例10	P7	N5	S1	9.0	◎	○	×	×
比較例11	P6	N6	S1	9.0	◎	○	×	×
実施例23	P6	N6	S8	16.0	◎	○	○	×
実施例24	P6	N6	S9	35.0	◎	◎	○	×

10

【 0 1 8 8 】

[実施例 2 5 ~ 3 3]

正極（P 1 3）、負極（N 1 1）、及び電解液（S 2 8）～（S 3 6）を組み合わせ、上述の（5 - 1）に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記（6 - 1）に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記（6 - 9）に記載の測定を行った。結果を表 1 3 に示す。

【 0 1 8 9 】

【表 1 3】

20

	電解液		初回 充電条件	出力試験
	No.	イオン伝導度 [mS/cm]		容量維持率[%]
実施例25	S28	26.8	(6-1)	81
実施例26	S29	42.7	(6-1)	87
実施例27	S30	22.0	(6-1)	77
実施例28	S31	26.3	(6-1)	83
実施例29	S32	26.0	(6-1)	83
実施例30	S33	28.4	(6-1)	74
実施例31	S34	40.7	(6-1)	85
実施例32	S35	33.9	(6-1)	83
実施例33	S36	23.0	(6-1)	79

30

【 0 1 9 0 】

[実施例 3 4 ~ 4 1]

【 0 1 9 1 】

正極（P 1 3）、負極（N 1 1）、及び電解液（S 1 3）、（S 1 5）～（S 1 7）、（S 3 7）～（S 4 0）を組み合わせ、上述の（5 - 1）に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記（6 - 1）又は（6 - 2）に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記（6 - 9）及び（6 - 1 0）に記載の測定を行った。結果を表 1 4 に示す。

【 0 1 9 2 】

40

[比較例 1 2 ~ 1 3]

正極（P 1 3）、負極（N 1 1）、及び電解液（S 4 1）、（S 4 2）を組み合わせ、上述の（5 - 1）に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記（6 - 2）に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記（6 - 9）に記載の測定を行ったが、放電容量維持率が低く、その他の測定は行わなかった。結果を表 1 4 に示す。

【 0 1 9 3 】

【表 1 4】

	電解液		初回 充電条件	出力試験 容量維持率[%]	50°Cサイクル測定 容量維持率[%]		
	No.	イオン伝導度 [mS/cm]			10サイクル	45サイクル	90サイクル
実施例34	S13	37.0	(6-1)	83	94	78	29
実施例35	S15	41.0	(6-1)	78	93	77	47
実施例36	S16	27.6	(6-1)	65	93	77	45
実施例37	S17	37.2	(6-1)	82	94	77	49
実施例38	S37	35.0	(6-1)	77	94	77	52
実施例39	S38	45.4	(6-1)	83	94	79	44
実施例40	S39	38.8	(6-1)	87	93	74	47
実施例41	S40	40.3	(6-2)	82	92	67	15
比較例12	S41	9.6	(6-2)	14	未測定	---	---
比較例13	S42	7.3	(6-2)	10	未測定	---	---

10

【 0 1 9 4 】

[実施例 4 2 ~ 5 1]

正極 (P 1 3)、負極 (N 1 1)、及び電解液 (S 1 4)、(S 1 8)、(S 1 9)、(S 4 0)、(S 4 3) ~ (S 4 8) を組み合わせ、上述の (5 - 1) に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記 (6 - 1) に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記 (6 - 9)、(6 - 1 0) 及び (6 - 1 2) に記載の測定を行った。結果を表 1 5 に示す。

20

【 0 1 9 5 】

【表 15】

	電解液		初回 充電条件	出力試験 容量維持率[%]	50°Cサイクル測定 容量維持率[%]			交流インピーダンス[Ω]					
	No.	イオン伝導度 [mS/cm]			10サイクル	45サイクル	90サイクル	初回充放電後 20kHz	25サイクル後 0.1kHz	20kHz	100サイクル後 0.1kHz	20kHz	100サイクル後 0.1kHz
実施例42	S14	36.4	(6-1)	79	94	77	57	1.4	2.9	3.3	6.0	8.9	20.1
実施例43	S18	32.0	(6-1)	50	94	78	55	1.8	3.0	5.5	7.3	12.0	18.0
実施例44	S19	30.5	(6-1)	64	92	66	39	1.6	2.8	5.6	7.5	15.0	22.0
実施例45	S40	40.3	(6-1)	84	93	74	48	0.9	2.1	4.8	8.1	10.7	29.0
実施例46	S43	39.0	(6-1)	82	93	70	30	0.8	2.0	4.9	7.9	13.3	33.9
実施例47	S44	35.8	(6-1)	86	93	75	59	1.2	2.5	3.1	7.7	10.6	27.6
実施例48	S45	43.3	(6-1)	85	93	72	52	0.8	2.0	3.1	5.9	9.0	20.4
実施例49	S46	39.2	(6-1)	86	93	72	45	1.0	2.2	4.1	7.1	10.2	31.8
実施例50	S47	27.3	(6-1)	71	93	73	45	1.3	2.9	4.8	8.8	10.9	26.4
実施例51	S48	47.8	(6-1)	86	93	74	51	0.9	2.0	3.9	6.9	9.8	27.0

10

20

30

40

【0196】

[実施例52～61、比較例14]

正極(P15)～(P20)、負極(N12)～(N14)、及び電解液(S1)、(S10)～(S12)、(S25)～(S27)を組み合わせ、上述の(5-1)に記載の方法に従って小型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記(6-4)に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記(6-7)、(6-11)及び(6-13)に記載の測定を行った。結果を表16に示す。

【0197】

【 表 1 6 】

	正極	負極	電解液		1C放電容量 判定	3C放電容量 判定	5C放電容量 判定	10C放電容量 判定	50°Cサイクル測定 容量維持率[%]	交流インピーダンス[Ω]	
			No.	イオン伝導度 [mS/cm]						20kHz	0.1kHz
実施例52	P15	N12	S10	40.0	◎	◎	◎	◎	76.0	4.4	29.0
実施例53	P15	N12	S11	27.0	◎	◎	◎	◎	77.5	3.6	19.0
実施例54	P16	N12	S12	17.0	◎	◎	◎	◎	79.0	5.4	26.0
実施例55	P19	N13	S11	27.0	◎	◎	◎	◎	77.2	7.1	31.0
実施例56	P17	N12	S10	40.0	◎	◎	◎	◎	68.3	10.0	69.0
実施例57	P17	N12	S11	27.0	◎	◎	◎	◎	60.5	8.5	45.0
比較例14	P15	N12	S1	9.0	◎	○	x	x	87.0	11.0	35.0
実施例58	P18	N12	S11	27.0	◎	◎	◎	◎	62.5	9.2	48.0
実施例59	P20	N14	S25	43.8	◎	◎	◎	◎	65.0	2.1	12.8
実施例60	P20	N14	S26	37.4	◎	◎	◎	◎	65.4	2.1	12.3
実施例61	P20	N14	S27	45.2	◎	◎	◎	◎	75.5	1.9	21.0

10

20

30

40

【 0 1 9 8 】

[実施例 6 2 ~ 6 5、比較例 1 5]

正極（P14）、（P19）、負極（N13）、及び電解液（S20）～（S24）を組み合わせ、上述の（5-2）に記載の方法に従ってコイン型非水系二次電池を作製した。これらの電池について上記（6-4）に記載の方法で初回充放電処理を行い、上記（6-14）に記載の測定を行った。結果を表17に示す。

【 0 1 9 9 】

50

【表 17】

	正極	負極	電解液		残存容量 [mAh]	0.3C 回復容量 [mAh]	1.5C 回復容量 [mAh]
			No.	イオン伝導度 [mS/cm]			
実施例62	P14	N13	S20	15.5	8.45	9.02	8.41
実施例63	P14	N13	S22	17.4	8.11	8.81	8.31
実施例64	P14	N13	S23	23.1	8.09	8.93	7.41
実施例65	P19	N13	S24	23.5	7.04	8.56	8.13
比較例15	P14	N13	S21	10.4	7.76	8.40	6.48

【0200】

本出願は、2011年10月28日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2011-237707、2011-237706、2011-237765、2011-237808）及び2012年4月27日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2012-103331）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0201】

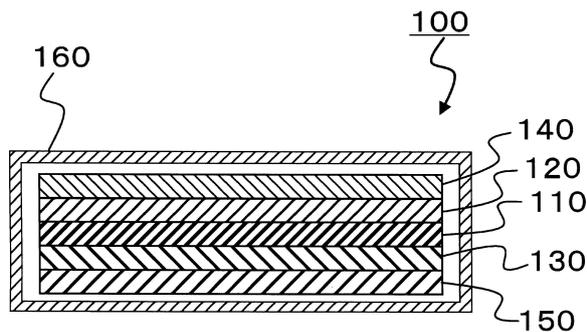
本発明の非水系二次電池は、例えば、携帯電話、携帯オーディオ、パソコン、ICタグなどの携帯機器に加え、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車などの自動車用充電電池、さらには住宅用蓄電システムとしての利用も期待される。

【符号の説明】

【0202】

100...リチウムイオン二次電池、110...セパレータ、120...正極活物質層、130...負極活物質層、140...正極集電体、150...負極集電体、160...電池外装。

【図1】



10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z

(31)優先権主張番号 特願2011-237765(P2011-237765)

(32)優先日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2011-237808(P2011-237808)

(32)優先日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2012-103331(P2012-103331)

(32)優先日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 古賀 健裕

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 菖蒲川 仁

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 菊地 リチャード平八郎

(56)参考文献 特開2009-021134(JP,A)
 特開平11-086907(JP,A)
 特開2003-068365(JP,A)
 特開昭62-222577(JP,A)
 特開2011-091005(JP,A)
 特開2002-260633(JP,A)
 特開2009-266825(JP,A)
 特開2007-179883(JP,A)
 特開2003-086249(JP,A)
 特開平04-206476(JP,A)
 特開昭63-114075(JP,A)
 特開2007-273405(JP,A)
 特開2011-034893(JP,A)
 特開2009-123497(JP,A)
 特開2000-340257(JP,A)
 特開2005-011594(JP,A)
 特開2004-014472(JP,A)
 特表2011-519133(JP,A)
 特表2008-539548(JP,A)
 国際公開第2009/063907(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 7

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2