

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年2月9日(09.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/022292 A1

- (51) 国際特許分類:
H02J 7/02 (2016.01) H01M 10/44 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H02J 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064283
- (22) 国際出願日: 2016年5月13日(13.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-155738 2015年8月6日(06.08.2015) JP
特願 2016-083477 2016年4月19日(19.04.2016) JP
- (71) 出願人: ソニー株式会社 (SONY CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堀内 優努 (HORIUCHI Yuto); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 清水 良史 (SHIMIZU Yoshifumi); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 田中 雅洋 (TANAKA Masatomo); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山本 孝久, 外 (YAMAMOTO Takahisa et al.); 〒1410032 東京都品川区大崎4丁目3番2号 秋葉ビル301号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY CHARGING METHOD, CHARGING CONTROL DEVICE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池の充電方法、充電制御装置及び二次電池

図7A

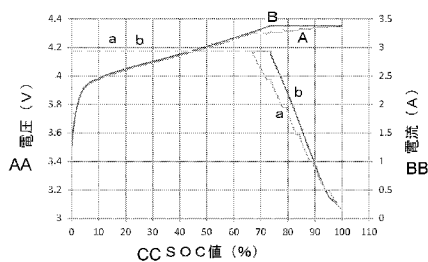
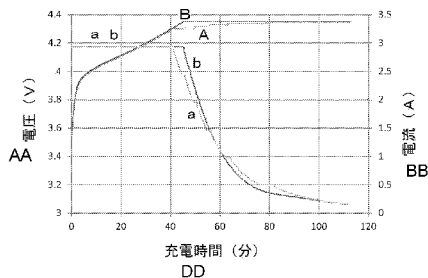


図7B



AA Voltage
BB Current
CC SOC value
DD Charging time (minutes)

(57) Abstract: A secondary battery charging method in which: constant-current charging is performed until a first prescribed voltage V_0 is attained, after which constant-voltage charging is performed at the first prescribed voltage V_0 and the first constant-voltage charging is ended when the charging current changes from I_n to $(I_n - \Delta I_n)$, and then n is increased by 1; a process is repeatedly performed, with n being increased by 1, wherein constant-voltage charging is performed at a voltage $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$, and the n th constant-voltage charging is ended when the charging current changes from I_n to $(I_n - \Delta I_n)$; and the N th constant-voltage charging in which the value of the voltage V_n reaches a second prescribed voltage $V_N (> V_0)$ is ended, thus ending the constant-voltage charging.

(57) 要約: 二次電池の充電方法においては、第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する。

WO 2017/022292 A1



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池の充電方法、充電制御装置及び二次電池 技術分野

[0001] 本開示は、二次電池の充電方法、充電制御装置及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電子機器等の普及に伴い、その電源として重要なデバイスとなっている。そして、近年のスマートフォンやウェアラブル機器の普及により、リチウムイオン二次電池には、高い安全性、高寿命化、高いエネルギー密度等が求められている。また、これに加えて、長期間使用時の容量劣化（サイクル劣化）を抑えながら、短時間で充電することが、重要な課題となっている。

[0003] ところで、リチウムイオン二次電池の従来の充電方式として、定電流で充電を開始し、所定の電圧に達した時点で定電圧を保ちながら充電を行う定電流・定電圧方式（CC－CV方式）、定電流で充電を開始し、所定の電圧に達した時点で電流値を段階的に下げて充電する多段充電方式、定電流で充電を開始し、所定の電圧に達した時点で電流供給を停止し、その後、間欠的に充電を繰り返すステップ充電方式等の方式が用いられている。

[0004] また、例えば、特開2011-024412に開示された充電方法にあつては、可変充電プロファイルを用いてリチウムイオン二次電池を急速充電する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-024412

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のリチウムイオン二次電池の従来の充電方式にあつては、充電時間の短縮を試みた場合、サイクル劣化が生じてしまう。また、サイクル劣化の抑

制を試みた場合、充電時間が延びるといった問題がある。特開 2011-024412 に開示された充電方法は、可変充電プロファイルを用いるので、充電制御が複雑になる。

[0007] 従って、本開示の目的は、簡素な充電制御方式にも拘わらず、充電時間の短縮及び／又はサイクル劣化の抑制を容易に図り得る二次電池の充電方法、係る二次電池の充電方法の実行に適した充電制御装置、及び、充電時間の短縮及び／又はサイクル劣化の抑制を容易に図り得る二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するための本開示の第 1 の態様に係る二次電池の充電方法は、

第 1 の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第 1 の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 1 回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第 2 の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する。

[0009] 上記の目的を達成するための本開示の第 2 の態様に係る二次電池の充電方法は、

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせる定電流充電を行った後、定電圧充電を行う。

[0010] 上記の目的を達成するための、二次電池の充電を制御する本開示の第 1 の態様に係る充電制御装置は、二次電池に対して、

第 1 の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第 1 の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 1 回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、処理を行う。

[0011] 上記の目的を達成するための、二次電池の充電を制御する本開示の第2の態様に係る充電制御装置は、二次電池に対して、

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせる定電流充電を行った後、定電圧充電を行う、処理を行う。

[0012] 上記の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る二次電池は、

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、処理が行われる二次電池である。

[0013] 上記の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る二次電池は、

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせる定電流充電を行った後、定電圧充電を行う処理が行われる二次電池である。

発明の効果

[0014] 本開示の第1の態様に係る二次電池の充電方法、本開示の第1の態様に係る充電制御装置あるいは本開示の第1の態様に係る二次電池にあっては、

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧

V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、

といった操作、処理を行うので、充電時間の短縮を試みた場合であってもサイクル劣化が生じることがないし、サイクル劣化の抑制を試みた場合であっても充電時間が延長することがない。即ち、定電圧充電工程において、段階的に充電電圧を増加させるので、充電時の高電位帯での電流値が段階的に低くなり、例えば、リチウムイオン二次電池から二次電池を構成した場合、正極の電位と負極の電位との間の電位差が大きな充電電圧範囲でのリチウムイオンの拡散不良が抑制される結果、リチウムの析出を含む副反応の増加に伴う容量劣化が抑制され、しかも、負極でのリチウム析出の均一化により充電終了までに要する時間が短縮される。そして、定電圧充電工程は、第1の所定の電圧 V_0 、第2の所定の電圧 V_N 、 ΔV_n 、 ΔI_n を予め規定しておけばよいだけなので、充電制御の簡素化を図ることができる。併せて、負極表面におけるリチウム析出が押さえられる結果、二次電池の厚さ変化（増加）が抑制される。本開示の第2の態様に係る二次電池の充電方法、本開示の第2の態様に係る充電制御装置あるいは本開示の第2の態様に係る二次電池にあっては、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ （但し、 $0.4 < k_1 < 1$ ）と、定電流値 I_0 とを組み合わせ、定電流充電を行うので、サイクル劣化を抑制することができる。尚、本明細書に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、また、付加的な効果があってもよい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例1～実施例2のラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池の模式的な分解斜視図である。

[図2]図2Aは、図1に示したとは別の状態における、実施例1～実施例2の

ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池の模式的な分解斜視図であり、図2Bは、実施例1～実施例2のラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池における捲回電極体（構造体）の図1、図2Aの矢印A-Aに沿った模式的な断面図である。

[図3]図3Aは、図1に示した捲回電極体の一部を拡大した模式的な一部断面図であり、図3B、図3C及び図3Dは、それぞれ、捲回電極体の一部を拡大した模式的な一部断面図、絶縁性材料の配置に関する第1態様を説明するための模式的な断面図、絶縁性材料の配置に関する第2態様を説明するための模式的な一部断面図、及び、絶縁性材料の配置に関する第3態様を説明するための模式的な一部断面図である。

[図4]図4は、実施例1における本開示におけるリチウムイオン二次電池の適用例（電池パック：単電池）の模式的な分解斜視図である。

[図5]図5は、実施例1～実施例2において説明した本開示における二次電池を電池パックに適用した場合の回路構成例を示すブロック図である。

[図6]図6A、図6B及び図6Cは、それぞれ、実施例3における本開示の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図、実施例3における本開示の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図、及び、実施例3における本開示の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

[図7]図7A及び図7Bは、それぞれ、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフ、及び、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電時間に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフである。

[図8]図8A及び図8Bは、それぞれ、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法における充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図9]図9A及び図9Bは、それぞれ、実施例1B及び比較例1Aの二次電池

の充電方法における第1サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフ、及び、実施例1B及び比較例1Aの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電時間に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフである。

[図10]図10A及び図10Bは、それぞれ、実施例1B及び比較例1Aの二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、実施例1B及び比較例1Aの二次電池の充電方法における充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図11]図11A及び図11Bは、それぞれ、実施例1C及び比較例1Aの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフ、及び、実施例1C及び比較例1Aの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電時間に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフである。

[図12]図12A及び図12Bは、それぞれ、実施例1C及び比較例1Aの二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、実施例1C及び比較例1Aの二次電池の充電方法における充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図13]図13A及び図13Bは、それぞれ、実施例1D及び比較例1Dの二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、実施例1D及び比較例1Dの二次電池の充電方法における充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図14]図14A及び図14Bは、それぞれ、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法において、 $\beta = 1.03$ 、及び、 $\beta = 1.96$ で充電したときの放電容量維持率を求めた結果を示すグラフである。

[図15]図15は、実施例2A、実施例2B及び実施例2Cの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフである。

[図16]図16A及び図16Bは、それぞれ、実施例2A、実施例2B、実施

例 2 C、実施例 1 A 及び比較例 1 A の二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図17]図 1 7 A は、実施例 2 D 及び実施例 2 E の二次電池の充電方法における第 1 サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフであり、図 1 7 B は、実施例 2 F の二次電池の充電方法における第 1 サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフである。

[図18]図 1 8 A 及び図 1 8 B は、それぞれ、実施例 2 D、実施例 2 E、実施例 1 A 及び比較例 1 A の二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図19]図 1 9 A 及び図 1 9 B は、それぞれ、実施例 2 F、実施例 1 A 及び比較例 1 A の二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、充電時間のサイクル推移を示すグラフである。

[図20]図 2 0 は、実施例 2 F の二次電池の充電方法において、充電深度に対する負極拡散時定数及び充電電流値の関係を示すグラフである。

[図21]図 2 1 は、実施例 4 の円筒型のリチウムイオン二次電池の模式的な分解斜視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照して、実施例に基づき本開示を説明するが、本開示は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。

1. 本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る二次電池の充電方法、本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る充電制御装置、及び、本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る二次電池、全般に関する説明

2. 実施例 1（本開示の第 1 の態様に係る二次電池の充電方法及び本開示の第 1 の態様に係る二次電池）

3. 実施例 2（本開示の第 2 の態様に係る二次電池の充電方法及び本開示の第 2 の態様に係る二次電池）

4. 実施例3（本開示の第1の態様～第2の態様に係る本開示の充電制御装置、及び、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の応用例）

5. 実施例4（実施例1～実施例3の変形）

6. その他

[0017] 本開示の第2の態様に係る充電方法、充電制御装置あるいは二次電池（以下、これらを総称して、単に、『本開示の第2の態様』と呼ぶ場合がある）にあつては、

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する形態とすることができる。即ち、本開示の第2の態様に係る充電方法、充電制御装置あるいは二次電池と、本開示の第1の態様に係る充電方法、充電制御装置あるいは二次電池とを組み合わせることができる。

[0018] 上記の好ましい形態を含む本開示の第2の態様にあつては、定電流値 I_0 にて定電流充電を行った後、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ にて定電流充電を行う形態とすることができる。

[0019] 更には、以上に説明した好ましい形態を含む本開示の第2の態様にあつては、更に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ （但し、 $1 < k_2 < 1.6$ ）とを組み合わせ定電流充電を行う形態とすることができる。そして、この場合、定電流値 I_0 にて定電流充電を行う前に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ にて定電流充電を行う形態とすることができる。

[0020] 更には、以上に説明した好ましい形態を含む本開示の第2の態様にあつては、定電流値 I_0 での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を A （秒）、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を B

(秒)としたとき、

$$0.1 \leq B/A \leq 5$$

を満足する形態とすることができる。

[0021] ここで、負極拡散時定数 (τ) 及びその求め方は、「科学・技術研究 第3巻2号 2014年」、第137頁～第144頁、「LiSB電流遮断後の電解液の濃度変化と電位変化」、仁科 辰夫氏、他、に記載されている。ここで、負極拡散時定数の平均値とは、SOC値に対して1%刻みで得られた拡散時定数を相加平均した値と定義される。

[0022] 本開示の第1の態様に係る充電方法、充電制御装置あるいは二次電池（以下、これらを総称して、単に、『本開示の第1の態様』と呼ぶ場合がある）において、また、以上に説明した好ましい形態を含む本開示の第2の態様において、定電流充電完了時のSOC値（充電深度あるいは相対残容量値とも呼ばれる）は、100%未満、具体的には、例えば、30%以上、90%以下、好ましくは、70%以上、90%以下である形態とすることができる。ここで、SOC値は、

$$\text{SOC値} = (\text{充電されている電気量}) / (\text{満充電容量}) \times 100 (\%)$$

で定義される。また、充放電サイクル数の増加に伴い、定電流充電完了時のSOC値を下げる形態とすることができる。

[0023] 更には、以上に説明した好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第2の態様にあっては、

$$0.95 \times V_N \leq V_0 \leq 0.99 \times V_N$$

を満足することが、リチウム析出を含む副反応による劣化を抑制するという観点から望ましい。

[0024] 以上に説明した各種好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第2の態様において、第2の所定の電圧 V_N は設定電圧以下である形態とすることができる。尚、設定電圧とは二次電池の種類によって決まる充電完了時電圧である。

[0025] 以上に説明した各種好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第2の態様

において、 N の値は、本質的に任意であるが、例えば、3乃至8を例示することができる。

[0026] 更には、以上に説明した各種好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第2の態様において、 ΔV_n の値は正である構成とすることができる。そして、この場合、 ΔV_n の値は、設定電圧以下、好ましくは、1.05ボルト以下である形態とすることができる。 ΔV_n ($n=2, 3, \dots, N$)の値は、同じ値であってもよいし、異なる値とすることもできる。

[0027] あるいは又、以上に説明した各種好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第2の態様において、 ΔV_n の値は、正及び負である構成とすることができる。このような構成を採用することで、充電時間の一層の短縮を図ることができる。

[0028] 更には、以上に説明した各種好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第2の態様において、二次電池はリチウムイオン二次電池であり、負極は、黒鉛材料、シリコン、又は、黒鉛材料とシリコンとの混合材料から成る構成とすることができる。そして、この場合、負極の面積密度は、10ミリグラム/ cm^2 乃至51ミリグラム/ cm^2 、好ましくは、13ミリグラム/ cm^2 乃至28ミリグラム/ cm^2 である構成とすることができ、あるいは又、負極の体積密度は、1.1グラム/ cm^3 乃至3グラム/ cm^3 、好ましくは、1.45グラム/ cm^3 乃至1.95グラム/ cm^3 である構成とすることができる。

[0029] 更には、以上に説明した各種好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第2の態様において、充電電流の値を初回の0.05C放電容量の値で除した値 $\{\beta = (\text{充電電流の値}) / (\text{初回の0.05C放電容量の値})\}$ は、0.2以上、100以下、好ましくは、0.5以上、70以下、より好ましくは、0.5以上、15以下であることが好ましい。ここで、充電電流の値とは、第1の所定の電圧 V_0 に至るまでに充電に用いられた電流値を意味する。尚、第1サイクル目の充電電流の値と、第2サイクル目、第3サイクル目 $\dots$ 、第 N サイクル目の充電電流の値とは、同じである。

- [0030] 第2の所定の電圧 V_N は、二次電池の仕様にに基づき決定される値である。第1の所定の電圧 V_0 、第2の所定の電圧 V_N 、 ΔV_n 、 ΔI_n のそれぞれの値は、二次電池に対して種々の試験を行い、最適な値を決定すればよい。尚、 ΔI_n の値は正である。
- [0031] 以上に説明した好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第2の態様における二次電池を、電極反応物質であるリチウムの吸蔵・放出によって負極の容量が得られるリチウム二次電池（リチウムイオン二次電池）の構成要素を、以下、説明する。
- [0032] リチウムイオン二次電池において、正極活物質にはリチウム原子が含まれる形態とすることができる。正極において、正極集電体の片面又は両面には、正極活物質層が形成されている。正極集電体を構成する材料として、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、亜鉛（Zn）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）等、又は、これらの何れかを含む合金や、ステンレス鋼等の導電材料を例示することができる。正極活物質層は、正極活物質として、リチウムを吸蔵・放出可能である正極材料を含んでいる。正極活物質層は、更に、正極結着剤や正極導電剤等を含んでいてもよい。正極材料としてリチウム含有化合物（リチウム原子を含む化合物）を挙げることができる。高いエネルギー密度が得られるといった観点からは、リチウム含有複合酸化物、リチウム含有リン酸化合物を用いることが好ましい。リチウム含有複合酸化物は、リチウム、及び、1又は2以上の元素（以下、『他元素』と呼ぶ。但し、リチウムを除く）を構成元素として含む酸化物であり、層状岩塩型の結晶構造又はスピネル型の結晶構造を有している。具体的には、例えば、リチウム－コバルト系材料、リチウム－ニッケル系材料、スピネルマンガン系材料、超格子構造材料を挙げることができる。あるいは又、リチウム含有リン酸化合物は、リチウム、及び、1又は2以上の元素（他元素）を構成元素として含むリン酸化合物であり、オリビン型の結晶構造を有している。

[0033] 負極において、負極集電体の片面又は両面には、負極活物質層が形成されている。負極集電体を構成する材料として、銅（C u）、アルミニウム（A l）、ニッケル（N i）、マグネシウム（M g）、チタン（T i）、鉄（F e）、コバルト（C o）、亜鉛（Z n）、ゲルマニウム（G e）、インジウム（I n）、金（A u）、白金（P t）、銀（A g）、パラジウム（P d）等、又は、これらの何れかを含む合金や、ステンレス鋼等の導電材料を例示することができる。負極活物質層は、負極活物質として、リチウムを吸蔵・放出可能である負極材料を含んでいる。負極活物質層は、更に、負極結着剤や負極導電剤等を含んでいてもよい。負極結着剤及び負極導電剤は、正極結着剤及び正極導電剤と同様とすることができる。負極集電体の表面は、所謂アンカー効果に基づき負極集電体に対する負極活物質層の密着性を向上させるといった観点から、粗面化されていることが好ましい。この場合、少なくとも負極活物質層を形成すべき負極集電体の領域の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法として、例えば、電解処理を利用して微粒子を形成する方法を挙げることができる。電解処理とは、電解槽中において電解法を用いて負極集電体の表面に微粒子を形成することで負極集電体の表面に凹凸を設ける方法である。あるいは又、負極をリチウム箔やリチウムシート、リチウム板から構成することもできる。

[0034] 負極活物質層は、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法、焼成法（焼結法）に基づき形成することができる。塗布法とは、粒子（粉末）状の負極活物質を負極結着剤等と混合した後、混合物を有機溶剤等の溶媒に分散させ、負極集電体に塗布する方法である。気相法とは、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法といったPVD法（物理的気相成長法）や、プラズマCVD法を含む各種CVD法（化学的気相成長法）である。液相法として、電解メッキ法や無電解メッキ法を挙げることができる。溶射法とは、熔融状態又は半熔融状態の負極活物質を負極集電体に噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて溶媒に分散された混合物を負極集電体に塗布した後、負極結着剤等の融点より

も高い温度で熱処理する方法であり、雰囲気焼成法、反応焼成法、ホットプレス焼成法を挙げることができる。

[0035] 充電途中に意図せずにリチウムが負極に析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は、正極の放電容量よりも大きいことが好ましい。即ち、リチウムを吸蔵・放出可能である負極材料の電気化学当量は、正極の電気化学当量よりも大きいことが好ましい。尚、負極に析出するリチウムとは、例えば、電極反応物質がリチウムである場合にはリチウム金属である。

[0036] セパレータは、正極と負極とを隔離して、正極と負極の接触に起因する電流の短絡を防止しながら、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータは、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂）、ポリアミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、芳香族ポリアミドといった合成樹脂から成る多孔質膜；セラミック等の多孔質膜；ガラス繊維；液晶ポリエステル繊維や芳香族ポリアミド繊維、セルロース系繊維から成る不織布から構成されている。あるいは又、セパレータを2種類以上の多孔質膜が積層された積層膜から構成することもできるし、無機物層が塗布されたセパレータや、無機物含有セパレータとすることもできる。

[0037] リチウムイオン二次電池において使用に適した非水系電解液を構成するリチウム塩として、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiNbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $1/2\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 Li_2SiF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI を挙げることができるが、これらに限定するものではない。また、有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）といった環状炭酸エステル；ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）

、ジエチルカーボネート（DEC）といった鎖状炭酸エステル；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、1,3ジオキソラン（DOL）、4-メチル-1,3ジオキソラン（4-MeDOL）といった環状エーテル；1,2ジメトキシエタン（DME）、1,2ジエトキシエタン（DEE）といった鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）といった環状エステル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酪酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルといった鎖状エステルを挙げることができる。あるいは又、有機溶媒として、テトラヒドロピラン、1,3ジオキサン、1,4ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMA）、N-メチルピロリジノン（NMP）、N-メチルオキサゾリジノン（NMO）、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン（DMI）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、トリメチルホスフェート（TMP）、ニトロメタン（NM）、ニトロエタン（NE）、スルホラン（SL）、アセトニトリル（AN）、グルタロニトリル（GLN）、アジポニトリル（ADN）、メトキシアセトニトリル（MAN）、3-メトキシプロピオニトリル（MPN）、ジエチルエーテルを挙げることができる。あるいは又、イオン液体を用いることもできる。イオン液体として、従来公知のものを用いることができ、必要に応じて選択すればよい。

[0038] 非水系電解液及び保持用高分子化合物によって電解質層を構成することができる。非水系電解液は、例えば、保持用高分子化合物によって保持されている。このような形態における電解質層は、ゲル状電解質であり、高いイオン伝導率（例えば、室温で1 mS/cm以上）が得られると共に、非水系電解液の漏液が防止される。電解質は、液系電解質とすることもできるし、ゲル状電解質とすることもできる。

[0039] 保持用高分子化合物として、具体的には、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピル

レン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂（PFA）、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体（FEP）、エチレンー四フッ化エチレン共重合体（ETFE）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキシド、塩化ビニルを例示することができる。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、保持用高分子化合物は共重合体であってもよい。共重合体として、具体的には、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロピレンとの共重合体等を例示することができるが、中でも、電気化学的な安定性といった観点から、単独重合体としてポリフッ化ビニリデンが好ましく、共重合体としてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロピレンとの共重合体が好ましい。また、フィラーとして、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、BN（窒化ホウ等の耐熱性の高い化合物を含んでいてもよい）。

[0040] リチウムイオン二次電池の形状、形態として、コイン型、ボタン型、平板型、角型、円筒型、ラミネート型（ラミネートフィルム型）を挙げることができる。

[0041] ラミネート型（ラミネートフィルム型）のリチウムイオン二次電池における外装部材は、プラスチック材料層（融着層）、金属層及びプラスチック材料層（表面保護層）の積層構造を有する形態、即ち、ラミネートフィルムである形態とすることが好ましい。ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池とする場合、例えば、融着層同士が構造体を介して対向するように外装部材を折り畳んだ後、融着層の外周縁部同士を融着する。但し、外装部材は、2枚のラミネートフィルムが接着剤等を介して貼り合わされたものでもよい。融着層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレ

ン、変性ポリプロピレン、これらの重合体等のオレフィン樹脂のフィルムから成る。金属層は、例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔等から成る。表面保護層は、例えば、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等から成る。中でも、外装部材は、ポリエチレンフィルムと、アルミニウム箔と、ナイロンフィルムとがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。但し、外装部材は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレン等の高分子フィルムでもよいし、金属フィルムでもよい。

実施例 1

[0042] 実施例 1 は、本開示の第 1 の態様に係る二次電池の充電方法及び本開示の第 1 の態様に係る二次電池に関する。

[0043] 実施例 1 あるいは後述する実施例 2 の二次電池はリチウムイオン二次電池から成り、具体的には、例えば、平板型のラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池から成り、正極、セパレータ及び負極が捲回されている。リチウムイオン二次電池の模式的な分解斜視図を図 1 及び図 2 A に示し、図 1、図 2 A に示す捲回電極体（構造体）の矢印 A-A に沿った模式的な拡大断面図（YZ 平面に沿った模式的な拡大断面図）を図 2 B に示す。更には、図 2 B に示す捲回電極体の一部を拡大した模式的な一部断面図（XY 平面に沿った模式的な一部断面図）を図 3 A に示す。

[0044] 実施例 1 あるいは後述する実施例 2 のリチウムイオン二次電池にあっては、ラミネートフィルムから成る外装部材 10 の内部に捲回電極体 20 が収納されている。捲回電極体 20 は、セパレータ 25 及び電解質層 26 を介して正極 23 と負極 24 とを積層した後、積層物を捲回することで作製することができる。正極 23 には正極リード 21 が取り付けられており、負極 24 には負極リード 22 が取り付けられている。捲回電極体 20 の最外周部は、保護テープ 27 によって保護されている。

[0045] 正極リード 21 及び負極リード 22 は、外装部材 10 の内部から外部に向かって同一方向に突出している。正極リード 21 は、アルミニウム等の導電

性材料から形成されている。負極リード22は、銅、ニッケル、ステンレス鋼等の導電性材料から形成されている。これらの導電性材料は、例えば、薄板状又は網目状である。

[0046] 外装部材10は、図1に示す矢印Rの方向に折り畳み可能な1枚のフィルムであり、外装部材10の一部には、捲回電極体20を収納するための窪み（エンボス）が設けられている。外装部材10は、例えば、融着層と、金属層と、表面保護層とがこの順に積層されたラミネートフィルムである。リチウムイオン二次電池の製造工程では、融着層同士が捲回電極体20を介して対向するように外装部材10を折り畳んだ後、融着層の外周縁部同士を融着する。但し、外装部材10は、2枚のラミネートフィルムが接着剤等を介して貼り合わされたものでもよい。融着層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムから成る。金属層は、例えば、アルミニウム箔等から成る。表面保護層は、例えば、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等から成る。中でも、外装部材10は、ポリエチレンフィルムと、アルミニウム箔と、ナイロンフィルムとがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。但し、外装部材10は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレン等の高分子フィルムでもよいし、金属フィルムでもよい。具体的には、ナイロンフィルム（厚さ30 μ m）と、アルミニウム箔（厚さ40 μ m）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ30 μ m）とが外側からこの順に積層された耐湿性のアルミラミネートフィルム（総厚100 μ m）から成る。

[0047] 外気の侵入を防止するために、外装部材10と正極リード21との間、及び、外装部材10と負極リード22との間には、密着フィルム11が挿入されている。密着フィルム11は、正極リード21及び負極リード22に対して密着性を有する材料、例えば、ポリオレフィン樹脂等、より具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂から成る。

[0048] 図2B、図3Aに示すように、正極23は、正極集電体23Aの片面又は

両面に正極活物質層 2 3 B を有している。また、負極 2 4 は、負極集電体 2 4 A の片面又は両面に負極活物質層 2 4 B を有している。

[0049] 正極 2 3 を作製する場合、先ず、正極活物質 LiCoO_2 9 1 質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3 質量部と、正極導電剤（黒鉛、グラファイト）6 質量部とを混合して、正極合剤とする。そして、正極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）と混合して、ペースト状の正極合剤スラリーとする。次いで、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体 2 3 A（厚さ $12\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布した後、正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層 2 3 B を形成する。そして、ロールプレス機を用いて正極活物質層 2 3 B を圧縮成型する。

[0050] 負極 2 4 を作製する場合、先ず、負極活物質（黒鉛（グラファイト）、あるいは、黒鉛とシリコンとの混合材料）9 7 質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3 質量部とを混合して、負極合剤とする。黒鉛の平均粒径 d_{50} を $20\ \mu\text{m}$ とする。次いで、負極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）と混合して、ペースト状の負極合剤スラリーとする。そして、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体 2 4 A（厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布した後、負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層 2 4 B を形成する。そして、ロールプレス機を用いて負極活物質層 2 4 B を圧縮成型する。

[0051] あるいは又、負極活物質（ケイ素）と負極結着剤の前駆体（ポリアミク酸）とを混合して、負極合剤とすることもできる。この場合、混合比を乾燥質量比でケイ素：ポリアミク酸＝8 0：2 0 とする。ケイ素の平均粒径 d_{50} を $1\ \mu\text{m}$ とする。ポリアミク酸の溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン及び N, N-ジメチルアセトアミドを用いる。また、圧縮成型の後、真空雰囲気中において負極合剤スラリーを、 $100^\circ\text{C} \times 12$ 時間といった条件で加熱する。これによって、負極結着剤であるポリイミドが形成される。

[0052] セパレータ 2 5 は、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンフィルムから成る。また、捲回電極体 2 0 には、ゲル状電解質である非水系電解液が含浸さ

れている。

[0053] 電解質層 26 は、非水系電解液及び保持用高分子化合物を含んでおり、非水系電解液は、保持用高分子化合物によって保持されている。電解質層 26 は、ゲル状電解質であり、高いイオン伝導率（例えば、室温で $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上）が得られると共に、非水系電解液の漏液が防止される。電解質層 26 は、更に、添加剤等の他の材料を含んでいてもよい。

[0054] 非水系電解液の組成として、以下の表 1 を例示することができる。

[0055] 〈表 1〉

有機溶媒	: EC / PC 質量比で 1 / 1
非水系電解液を構成するリチウム塩	: LiPF_6 1.0 モル / 有機溶媒 1 kg
その他の添加剤	: 炭酸ビニレン (VC) 1 質量%

[0056] 尚、ゲル状の電解質である電解質層 26 において、非水系電解液の溶媒とは、液状の材料だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、高分子化合物も溶媒に含まれる。ゲル状の電解質層 26 に代えて、非水系電解液をそのまま用いてもよい。この場合、非水系電解液が捲回電極体 20 に含浸される。

[0057] 具体的には、電解質層 26 を形成する場合、先ず、非水系電解液を調製する。そして、非水系電解液と、保持用高分子化合物と、有機溶剤（炭酸ジメチル）とを混合して、ゾル状の前駆体溶液を調製する。保持用高分子化合物として、ヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンとの共重合体（ヘキサフルオロプロピレンの共重合量 = 6.9 質量%）を用いる。次いで、正極 23 及び負極 24 に前駆体溶液を塗布した後、前駆体溶液を乾燥させて、ゲル状の電解質層 26 を形成する。

[0058] ゲル状の電解質層 26 を備えたりチウムイオン二次電池は、例えば、以下の 3 種類の手順に基づき製造することができる。

[0059] 第 1 の手順にあっては、先ず、正極集電体 23A の両面に正極活物質層 2

3 Bを形成し、負極集電体 2 4 Aの両面に負極活物質層 2 4 Bを形成する。一方、非水系電解液、保持用高分子化合物及び有機溶剤を混合して、ゾル状の前駆体溶液を調製する。そして、正極 2 3 及び負極 2 4 に前駆体溶液を塗布した後、前駆体溶液を乾燥させて、ゲル状の電解質層 2 6 を形成する。その後、溶接法等を用いて、正極集電体 2 3 Aに正極リード 2 1 を取り付け、負極集電体 2 4 Aに負極リード 2 2 を取り付ける。次に、厚さ $25\ \mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムから成るセパレータ 2 5 を介して正極 2 3 と負極 2 4 とを積層し、捲回して、捲回電極体 2 0 を作製した後、最外周部に保護テープ 2 7 を貼り付ける。その後、捲回電極体 2 0 を挟むように外装部材 1 0 を折り畳んだ後、熱融着法等を用いて外装部材 1 0 の外周縁部同士を接着させて、外装部材 1 0 の内部に捲回電極体 2 0 を封入する。尚、正極リード 2 1 及び負極リード 2 2 と外装部材 1 0 との間に密着フィルム（厚さ $50\ \mu\text{m}$ の酸変性ポリプロピレンフィルム） 1 1 を挿入しておく。

[0060] あるいは又、第 2 の手順にあっては、先ず、正極 2 3 及び負極 2 4 を作製する。そして、正極 2 3 に正極リード 2 1 を取り付け、負極 2 4 に負極リード 2 2 を取り付ける。その後、セパレータ 2 5 を介して正極 2 3 と負極 2 4 とを積層し、捲回して、捲回電極体 2 0 の前駆体である捲回体を作製した後、捲回体の最外周部に保護テープ 2 7 を貼り付ける。次いで、捲回体を挟むように外装部材 1 0 を折り畳んだ後、熱融着法等を用いて外装部材 1 0 の内の一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着し、袋状の外装部材 1 0 の内部に捲回体を収納する。一方、非水系電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤等の他の材料とを混合して、電解質用組成物を調製する。そして、袋状の外装部材 1 0 の内部に電解質用組成物を注入した後、熱融着法等を用いて外装部材 1 0 を密封する。その後、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これによって、ゲル状の電解質層 2 6 が形成される。

[0061] あるいは又、第 3 の手順にあっては、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 2 5 を用いることを除き、第 2 の手順と同様にして、捲回体を作製

して袋状の外装部材 10 の内部に収納する。セパレータ 25 に塗布される高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体又は多元共重合体）等である。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及びクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体等である。フッ化ビニリデンを成分とする重合体と共に、他の 1 種類又は 2 種類以上の高分子化合物を用いてもよい。その後、非水系電解液を調製して外装部材 10 の内部に注入した後、熱融着法等を用いて外装部材 10 の開口部を密封する。次いで、外装部材 10 に荷重を加えながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ 25 を正極 23 及び負極 24 に密着させる。これによって、非水系電解液が高分子化合物に含浸すると共に、高分子化合物がゲル化し、電解質層 26 が形成される。

[0062] 第 3 の手順では、第 1 の手順よりもリチウムイオン二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 の手順では、第 2 の手順と比較して、溶媒及び高分子化合物の原料であるモノマー等が電解質層 26 中に殆ど残存しないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。そのため、正極 23、負極 24 及びセパレータ 25 と電解質層 26 とが十分に密着する。

[0063] 実施例のリチウムイオン二次電池は、例えば、以下のように動作する。即ち、充電時、正極 23 からリチウムイオンが放出されると、リチウムイオンが非水系電解液を介して負極 24 に吸蔵される。一方、放電時、負極 24 からリチウムイオンが放出されると、リチウムイオンが非水系電解液を介して正極 23 に吸蔵される。リチウムイオン二次電池は、例えば、完全充電時の開回路電圧（電池電圧）が V_N ボルトとなるように設計されている。この場合、完全充電時の開回路電圧が 4.2 ボルトとなるように設計されている場合と比較して、同じ種類の正極活物質を用いても、単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなる。このように、正極活物質の量と負極活物質との量を調整し、完全充電時の開回路電圧（電池電圧）が所定の電圧（上限電圧）とな

るようにリチウムイオン二次電池を設計することで、高いエネルギー密度が得られる。

[0064] 実施例 1 A、実施例 1 B、実施例 1 C、実施例 1 Dにおいては、具体的には、上述したリチウムイオン二次電池を試作し、各種の試験に供した。尚、実施例 1 A、実施例 1 B、実施例 1 Cにおいては、負極活物質として黒鉛材料を使用した。一方、実施例 1 Dにおいては、負極活物質として黒鉛材料とシリコンとの混合材料を使用した。実施例 1 Aの二次電池における負極の面積密度、体積密度は、それぞれ、 $20.5 \text{ ミリグラム} / \text{cm}^2$ 、 $1.45 \text{ グラム} / \text{cm}^3$ であった。

[0065] 実施例 1 の二次電池の充電方法にあつては、

第 1 の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第 1 の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 1 回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第 2 の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する。尚、 ΔI_n の値は、 n の値の如何に拘わらず、正である。即ち、 $(I_n - I_{n-1})$ の値は、 n の値の如何に拘わらず、正である。次に説明する実施例 1 の二次電池においても同様とすることができる。

[0066] また、実施例 1 の二次電池は、

第 1 の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第 1 の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 1 回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第 2 の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、

処理が行われる二次電池である。

[0067] ここで、

$$0.95 \times V_N \leq V_0 \leq 0.99 \times V_N$$

であり、第2の所定の電圧 V_N は設定電圧以下である。また、定電流充電完了時のSOC値は100%未満、具体的には、30%以上、90%以下、好ましくは、70%以上、90%以下である。更には、 ΔV_n の値は正であり、 ΔV_n の値は、設定電圧以下、好ましくは、1.05ボルト以下であり、Nの値は、本質的に任意であるが、例えば、3乃至8である。

[0068] また、上述したリチウムイオン二次電池を試作し、CC-CV方式での充電に基づき、各種の試験を行った。

[0069] [実施例1A]

実施例1Aにおいて、具体的には、

第1の所定の電圧 $V_0 = 4.30$ ボルト

第2の所定の電圧 $V_N = 4.35$ ボルト

とした。第1の所定の電圧 V_0 は、充電深度（SOC値）が67%となったときの電圧である。

[0070] 実施例1Aにあつては、 $N = 6$ とした。 ΔV_n ($n = 2, 3, \dots, N$)の値を同じ値（具体的には、0.01ボルト）とした。各定電圧充電における V_{n-1} 、 ΔV_n 、 V_n 、 I_n 、 ΔI_n 、 $(I_n - \Delta I_n)$ の値を、以下の表2のとおりとした。定電流充電時の充電電流を2930ミリアンペアとした。表中、 V_{n-1} 、 ΔV_n 、 V_N の単位はボルトであり、 I_n 、 ΔI_n の単位はミリアンペアである。

[0071] 即ち、実施例1Aにおける二次電池の充電方法にあつては、より具体的には、第1の所定の電圧 V_0 ($= 4.30$ ボルト)に至るまで、2930ミリアンペアにおいて定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 (4.30ボルト)において定電圧充電を行う。そして、充電電流が I_n ($= 2930$ ミリアンペア)から $(I_n - \Delta I_n)$ ($= 2930 - 488 = 2442$ ミリアンペア)となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させる。次いで、 n を、1、増

加させる。即ち、 $n = 2$ とする。

[0072] そして、第2回目の定電圧充電を行う、具体的には、電圧 $V_2 = V_1 + \Delta V_2$ ($= 4.30 + 0.01 = 4.31$ ボルト) において定電圧充電を行い、充電電流が $I_n (= 2442$ ミリアンペア) から $(I_n - \Delta I_n) (= 2442 - 489 = 1953$ ミリアンペア) となったとき、第2回目の定電圧充電を完了させる。次いで、 n を、1、増加させる。即ち、 $n = 3$ とする。

[0073] そして、第3回目の定電圧充電を行う、具体的には、電圧 $V_3 = V_2 + \Delta V_3$ ($= 4.31 + 0.01 = 4.32$ ボルト) において定電圧充電を行い、充電電流が $I_n (= 1953$ ミリアンペア) から $(I_n - \Delta I_n) (= 1953 - 488 = 1465$ ミリアンペア) となったとき、第3回目の定電圧充電を完了させる。次いで、 n を、1、増加させる。即ち、 $n = 4$ とする。

[0074] そして、第4回目の定電圧充電を行う、具体的には、電圧 $V_4 = V_3 + \Delta V_4$ ($= 4.32 + 0.01 = 4.33$ ボルト) において定電圧充電を行い、充電電流が $I_n (= 1465$ ミリアンペア) から $(I_n - \Delta I_n) (= 1465 - 488 = 977$ ミリアンペア) となったとき、第4回目の定電圧充電を完了させる。次いで、 n を、1、増加させる。即ち、 $n = 5$ とする。

[0075] そして、第5回目の定電圧充電を行う、具体的には、電圧 $V_5 = V_4 + \Delta V_5$ ($= 4.33 + 0.01 = 4.34$ ボルト) において定電圧充電を行い、充電電流が $I_n (= 977$ ミリアンペア) から $(I_n - \Delta I_n) (= 977 - 489 = 488$ ミリアンペア) となったとき、第5回目の定電圧充電を完了させる。次いで、 n を、1、増加させる。即ち、 $n = 6$ とする。

[0076] そして、第6回目の定電圧充電を行う、具体的には、電圧 $V_6 = V_5 + \Delta V_6$ ($= 4.34 + 0.01 = 4.35$ ボルト) において定電圧充電を行い、充電電流が $I_n (= 488$ ミリアンペア) から $(I_n - \Delta I_n) (= 488 - 341 = 147$ ミリアンペア) となったとき、第6回目の定電圧充電を完了させる。ここで、電圧 V_6 の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第N回目 (= 第6回目) の定電圧充電が完了したので、定電圧充電を終了する。

[0077] [比較例 1 A]

実施例 1 A と比較するために、CC-CV 方式での充電にあっては、先ず、充電電流を 2930 ミリアンペアとして定電流充電を行い、充電電圧が 4.35 ボルトになった時点で定電圧充電を行った。

[0078] 〈表 2〉

n	V_{n-1}	ΔV_n	V_n	I_n	ΔI_n	$I_n - \Delta I_n$
1			4.30	2930	488	2442
2	4.30	0.01	4.31	2442	489	1953
3	4.31	0.01	4.32	1953	488	1465
4	4.32	0.01	4.33	1465	488	977
5	4.33	0.01	4.34	977	489	488
6	4.34	0.01	4.35	488	341	147

[0079] 図 7 A に、第 1 サイクル目の充電深度 (SOC 値) に対する充電電圧と充電電流との関係を示す。また、図 7 B に、第 1 サイクル目の充電時間に対する充電電圧と充電電流との関係を示す。図 7 A 及び図 7 B 中、薄い実線の「A」は実施例 1 A の充電電圧、濃い実線の「B」は比較例 1 A の充電電圧、薄い実線の「a」は実施例 1 A の充電電流、濃い実線の「b」は比較例 1 A の充電電流を表す。実施例 1 A の二次電池の充電方法、及び、従来の CC-CV 方式に基づく第 1 サイクル目の充電完了時間は、以下の表 3 のとおりであり、充電時間に差は認められなかった。

[0080] 〈表 3〉

実施例 1 A の二次電池の充電方法 1 1 2 分 3 5 秒

従来のCC-CV方式

112分23秒

[0081] 図8Aにサイクル特性を比較した結果を示す。図8A中、「A」は実施例1Aの充電容量維持率を表し、「B」は比較例1Aの充電容量維持率を表す。また、図8A、図8B、図10A、図10B、図12A、図12B、図13A、図13B、図14A、図14B、図16A、図16B、図18A、図18B、図19A、図19Bの横軸は、比較対象となる比較例における充電容量維持率が80%となったときのサイクル数を「100%」としたときの規格化されたサイクル数であるサイクル比 X_1 である。

[0082] $X_1 = (\text{サイクル数}) / (\text{比較対象となる比較例における充電容量維持率が80\%となったときのサイクル数}) \times 100 \quad (\%)$

[0083] サイクル特性は、実施例1Aの二次電池の充電方法の方が、従来のCC-CV方式よりも良好である。また、図8Bに充電時間のサイクル推移を示す。図8B中、「A」は実施例1Aの充電時間を表し、「B」は比較例1Aの充電時間を表す。二次電池の間でバラツキがあるものの、従来のCC-CV方式でサイクル特性が悪い二次電池は充電時間が長くなっている。一方、実施例1Aの二次電池の充電方法ではサイクル特性が良好であり、サイクル経過と共に充電時間は短くなっている。

[0084] [実施例1B]

次に、実施例1Bにおいて、具体的には、

第1の所定の電圧 $V_0 = 4.30$ ボルト

第2の所定の電圧 $V_N = 4.35$ ボルト

とした。第1の所定の電圧 V_0 は、充電深度(SOC値)が67%となったときの電圧である。

[0085] より具体的には、実施例1Bにあつては、 $N = 5$ とした。また、 ΔV_n の値は、正及び負である。より具体的には、各定電圧充電における V_{n-1} 、 ΔV_n 、 V_n 、 I_n 、 ΔI_n 、 $(I_n - \Delta I_n)$ の値を、以下の表4のとおりとした。定電流充電時の充電電流を2930ミリアンペアとした。

[0086] 〈表4〉

n	V_{n-1}	ΔV_n	V_n	I_n	ΔI_n	$I_n - \Delta I$
1			4.30	2930	488	24
42						
2	4.30	0.01	4.31	2442	489	19
53						
3	4.31	0.09	4.40	1953	976	9
77						
4	4.40	-0.06	4.34	977	489	4
88						
5	4.34	0.01	4.35	488	341	1
47						

[0087] 図9Aに、第1サイクル目の充電深度（SOC値）に対する充電電圧と充電電流との関係を示す。また、図9Bに、第1サイクル目の充電時間に対する充電電圧と充電電流との関係を示す。図9A及び図9B中、薄い実線の「A」は実施例1Bの充電電圧、濃い実線の「B」は比較例1Aの充電電圧、薄い実線の「a」は実施例1Bの充電電流、濃い実線の「b」は比較例1Aの充電電流を表す。実施例1Bの二次電池の充電方法、及び、従来のCC-CV方式に基づく第1サイクル目の充電完了時間は、以下の表5のとおりであり、実施例1Bの二次電池の充電方法にあっては充電時間が短縮された。即ち、割合として6.2%の充電時間が短縮された。

[0088] 〈表5〉

実施例1Bの二次電池の充電方法	105分26秒
従来のCC-CV方式	112分23秒

[0089] 図10Aにサイクル特性を比較した結果を示す。図10A中、「A」は実施例1Bの充電容量維持率を表し、「B」は比較例1Aの充電容量維持率を表す。サイクル特性は、実施例1Bの二次電池の充電方法の方が、従来のCC-CV方式よりも良好である。また、図10Bに充電時間のサイクル推移

を示すが、実施例 1 B の二次電池の充電方法は、従来の CC-CV 方式よりも、充電時間は短くなっている。図 10 B 中、「A」は実施例 1 B の充電時間を表し、「B」は比較例 1 A の充電時間を表す。

[0090] [実施例 1 C]

次に、実施例 1 C において、具体的には、

第 1 の所定の電圧 $V_0 = 4.30$ ボルト

第 2 の所定の電圧 $V_N = 4.35$ ボルト

とした。第 1 の所定の電圧 V_0 は、充電深度 (SOC 値) が 56% となったときの電圧である。

[0091] より具体的には、実施例 1 C にあっては、 $N = 6$ とした。また、 ΔV_n の値は正であり、 ΔV_n の値を 0.01 ボルトとした。 ΔV_n ($n = 2, 3, \dots, N$) の値を同じ値とした。より具体的には、各定電圧充電における V_{n-1} 、 ΔV_n 、 V_n 、 I_n 、 ΔI_n 、 $(I_n - \Delta I_n)$ の値を、以下の表 6 のとおりとした。定電流充電時の充電電流を 4395 ミリアンペアとした。実施例 1 C が実施例 1 A と異なる点は、定電流充電時の充電電流の値である。

[0092] <表 6>

n	V_{n-1}	ΔV_n	V_n	I_n	ΔI_n	$I_n - \Delta I_n$
1			4.30	4395	1953	2442
2	4.30	0.01	4.31	2442	489	1953
3	4.31	0.01	4.32	1953	488	1465
4	4.32	0.01	4.33	1465	488	977
5	4.33	0.01	4.34	977	489	488

6 4.34 0.01 4.35 488 341
147

[0093] 図11Aに、第1サイクル目の充電深度（SOC値）に対する充電電圧と充電電流との関係を示す。また、図11Bに、第1サイクル目の充電時間に対する充電電圧と充電電流との関係を示す。図11A及び図11C中、薄い実線の「A」は実施例1Cの充電電圧、濃い実線の「B」は比較例1Aの充電電圧、薄い実線の「a」は実施例1Cの充電電流、濃い実線の「b」は比較例1Aの充電電流を表す。実施例1Cの二次電池の充電方法、及び、従来のCC-CV方式に基づく第1サイクル目の充電完了時間は、以下の表7のとおりであり、実施例1Cの二次電池の充電方法にあつては、充電時間が短縮された。即ち、割合として15.5%の充電時間が短縮された。

[0094] 〈表7〉

実施例1Cの二次電池の充電方法	94分59秒
従来のCC-CV方式	112分23秒

[0095] 図12Aにサイクル特性を比較した結果を示す。図12A中、「A」は実施例1Cの充電容量維持率を表し、濃い実線の「B」は比較例1Aの充電容量維持率を表す。サイクル特性は、実施例1Cの二次電池の充電方法の方が、従来のCC-CV方式よりも良好である。また、図12Bに充電時間のサイクル推移を示すが、実施例1Cの二次電池の充電方法は、従来のCC-CV方式よりも、充電時間は短くなっている。図12B中、「A」は実施例1Cの充電時間を表し、「B」は比較例1Aの充電時間を表す。

[0096] [実施例1D]

次に、実施例1Dにおいて、具体的には、
第1の所定の電圧 $V_0 = 4.30$ ボルト
第2の所定の電圧 $V_N = 4.35$ ボルト
とした。第1の所定の電圧 V_0 は、充電深度（SOC値）が67%となったときの電圧である。

[0097] より具体的には、実施例1Dにあつては、 $N = 6$ とした。また、 ΔV_n の値

は正であり、 ΔV_n の値を0.01ボルトとした。 ΔV_n ($n=2, 3, \dots, N$)の値を同じ値とした。より具体的には、各定電圧充電における V_{n-1} 、 ΔV_n 、 V_n 、 I_n 、 ΔI_n 、 $(I_n - \Delta I_n)$ の値を、以下の表8のとおりとした。定電流充電時の充電電流を1789ミリアンペアとした。実施例1Dが実施例1Aと異なる点は、前述したとおり、負極活物質にある。

[0098] [比較例1D]

実施例1Dと比較するために、CC-CV方式での充電にあつては、先ず、充電電流を2930ミリアンペアとして定電流充電を行い、充電電圧が4.35ボルトになった時点で定電圧充電を行った。

[0099] 〈表8〉

n	V_{n-1}	ΔV_n	V_n	I_n	ΔI_n	$I_n - \Delta I_n$
1			4.30	1789	298	1491
2	4.30	0.01	4.31	1491	298	1193
3	4.31	0.01	4.32	1193	298	895
4	4.32	0.01	4.33	895	299	596
5	4.33	0.01	4.34	596	298	298
6	4.34	0.01	4.35	298	253	45

[0100] 実施例1Dの二次電池の充電方法、及び、従来のCC-CV方式に基づく第1サイクル目の充電完了時間は、以下の表9のとおりであり、実施例1Dの二次電池の充電方法にあつては充電時間は僅かに長くなった。即ち、割合として0.91%の充電時間が長くなったが、その増加率は極めて小さい。

[0101] 〈表 9〉

実施例 1 D の二次電池の充電方法 1 3 8 分 1 3 秒

従来の C C - C V 方式 1 3 6 分 5 8 秒

[0102] 図 1 3 A にサイクル特性を比較した結果を示す。図 1 3 A 中、「A」は実施例 1 D の充電容量維持率を表し、「B」は比較例 1 D の充電容量維持率を表す。サイクル特性は、実施例 1 D の二次電池の充電方法の方が、従来の C C - C V 方式よりも良好である。また、図 1 3 B に充電時間のサイクル推移を示すが、 $X_1 = 50\%$ 程度までは、充電時間は同程度であるが、サイクル劣化が抑制されるため、 $X_1 = 50\%$ 程度以降では、実施例 1 D の方が明確に充電時間が短くなっている。図 1 3 B 中、「A」は実施例 1 D の充電時間を表し、「B」は比較例 1 D の充電時間を表す。

[0103] サイクル特性評価においては、サイクル数が増加すると、放電容量維持率が低下する。第 1 回目のサイクル特性評価結果を 100% とし、放電容量維持率が「P%」になったときの実施例 1 A の二次電池の充電方法における放電容量維持率を B_p 、比較例 1 A の二次電池の充電方法における放電容量維持率を A_p としたとき、延命率 $\alpha(P)$ を、以下のように定義する。

$$[0104] \alpha(P) = B_p / A_p \times 100 \quad (\%)$$

[0105] 充電電流の値を初回の 0.05 C 放電容量の値（単位：アンペア時、A h）で除した値 β （単位： h^{-1} ）を求めた。その結果を、以下の表 10 に示すが、 β の値は、0.2 以上、100 以下であることが好ましい。 β は充電レートと相関がある。表 10 から、比較例 1 A の二次電池の充電方法に比べて、実施例 1 A の二次電池の充電方法の方が、放電容量を高い維持率をもって維持できることが判る。また、 β の値が大きいほど、延命率 α の値が大きくなる傾向が認められる。

[0106] 〈表 10〉

β	$\alpha(95)$	$\alpha(90)$	$\alpha(85)$	$\alpha(80)$
0.61	103	109	111	—
0.72	100	—	—	—

0.95	125	156	196	233
0.95	130	152	166	181
0.96	151	198	237	—
0.97	139	149	147	146
1.03	153	185	200	207
1.96	211	247	252	254

[0107] 更には、実施例 1 A の二次電池の充電方法及び比較例 1 A の二次電池の充電方法において、1 C 及び 2 C でリチウムイオン二次電池を充電したときの放電容量維持率を求めた結果を、図 1 4 A ($\beta = 1.03$ で充電) 及び図 1 4 B ($\beta = 1.96$ で充電) に示す。図 1 4 A 及び図 1 4 B 中、「A」は実施例 1 A の充電容量維持率を表し、「B」は比較例 1 A の充電容量維持率を表す。また、充電時間を、以下の表 1 1 及び表 1 2 に示す。更には、充電容量維持率 97% となったときのサイクル割合 (= 実施例のサイクル数 / 比較例のサイクル数) も、以下の表 1 1 及び表 1 2 に示す。

[0108] 〈表 1 1〉

	$\beta = 1.03$ で充電	サイクル割合
実施例 1 A	106.5 分	1.27
比較例 1 A	103.3 分	

[0109] 〈表 1 2〉

	$\beta = 1.96$ で充電	サイクル割合
実施例 1 A	80.0 分	1.82
比較例 1 A	80.4 分	

[0110] 図 1 4 A、図 1 4 B、表 1 1、表 1 2 から、比較例 1 A の二次電池の充電方法に比べて、実施例 1 A の二次電池の充電方法の方が、放電容量を高い維持率をもって維持できることが判る。しかも、充電レートが高いほど、高い効果を得られることが判る。

[0111] 以上のとおり、実施例 1 の二次電池の充電方法にあっては、充電時間の短縮を試みた場合であっても、サイクル劣化が生じることがないし、サイクル

劣化の抑制を試みた場合であっても、充電時間が延長することがない。また、定電圧充電工程は、第1の所定の電圧 V_0 、第2の所定の電圧 V_N 、 ΔV_n 、 ΔI_n を予め規定しておけばよいだけなので、充電制御の簡素化を図ることができる。

- [0112] 尚、正極、セパレータ及び負極が積層された積層電極体から構成されている形態とすることもできる。具体的には、積層電極体は、セパレータ及び電解質層を介して正極と負極とを積層することで作製することができる。正極は、前述したと同様に、正極集電体及び正極活物質層から構成されており、正極活物質層は、正極集電体の両面に形成されている。負極も、前述したと同様に、負極集電体及び負極活物質層から構成されており、負極活物質層は、負極集電体の両面に形成されている。より具体的には、負極集電体／負極活物質層／セパレータ／正極活物質層／正極集電体／正極活物質層／セパレータ／負極活物質層／負極集電体／負極活物質層／セパレータ／正極活物質層／正極集電体／正極活物質層／セパレータ・・・の順で積層されている。正極のそれぞれには正極リードが取り付けられており、負極のそれぞれには負極リードが取り付けられている。複数の正極リードは1つの正極端子に纏められる。複数の負極リードは1つの負極端子に纏められる。

実施例 2

- [0113] 実施例2は、本開示の第2の態様に係る二次電池の充電方法及び本開示の第2の態様に係る二次電池に関する。実施例2においては、実施例1において説明したリチウムイオン二次電池を試作し、各種の試験に供した。尚、実施例2においては、負極活物質として黒鉛材料を使用した。実施例2の二次電池における負極の面積密度、体積密度は、それぞれ、14ミリグラム／ cm^2 、1.5グラム／ cm^3 である。
- [0114] 実施例2の二次電池の充電方法にあっては、定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ （但し、 $0.4 < k_1 < 1$ ）と、定電流値 I_0 とを組み合わせ定電流充電を行った後、定電圧充電を行う。具体的には、実施例2の二次電池は、定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき

、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせ、定電流充電を行った後、定電圧充電を行う処理が行われる。

[0115] 実施例 2 の二次電池の充電方法あるいは二次電池にあつては、更には、

第 1 の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第 1 の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 1 回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第 2 の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する。即ち、定電流充電を行った後、実施例 1 において説明した定電圧充電を行う処理が行われる。

[0116] 具体的には、実施例 2 においては、実施例 1 A において説明した定電圧充電を行う。但し、定電流充電を行った後、実施例 1 において説明した定電圧充電を行うことは必須ではない。

[0117] 実施例 2 においては、 $k_1 = 0.5$ とした。そして、実施例 2 A、実施例 2 B、実施例 2 C においては表 1 3 に示す条件で定電流充電を行った。尚、表 1 3 に示す値は SOC 値 (単位: %) である。

I_0 2 9 3 0 ミリアンペア

$0.5 \times I_0$ 1 4 6 5 ミリアンペア

[0118] <表 1 3>

	SOC 値 (%)		
	実施例 2 A	実施例 2 B	実施例 2 C
定電流値 I_0 での定電流充電	— — —	0 ~ 1 7	0 ~ 3 4
定電流値 $0.5 \times I_0$ での定電流充電	0 ~ 1 7	1 7 ~ 3 4	3 4 ~ 5 1
定電流値 I_0 での定電流充電	1 7 ~ 6 7	3 4 ~ 6 7	5 1 ~

67

[0119] 実施例 2 A、実施例 2 B 及び実施例 2 C の二次電池の充電方法における第 1 サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフを図 15 に示す。また、実施例 2 A、実施例 2 B、実施例 2 C、実施例 1 A 及び比較例 1 A の二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、充電時間のサイクル推移を示すグラフを、それぞれ、図 16 A 及び図 16 B に示す。サイクル比 X_1 を以下の表 14 に示す。また、1 サイクル目の充電時間も表 14 に示す。

[0120] 〈表 14〉

	サイクル比 X_1	充電時間
実施例 2 A	2 2 1	1 2 5 分 1 0 秒
実施例 2 B	2 4 3	1 2 4 分 2 2 秒
実施例 2 C	2 6 2	1 2 3 分 0 3 秒
実施例 2 D	2 4 2	1 1 5 分 5 9 秒
実施例 2 E	2 5 5	1 1 6 分 0 4 秒
実施例 2 F	3 2 0	1 1 7 分 5 0 秒
実施例 1 A	2 0 6	1 1 2 分 3 5 秒
比較例 1 A	1 0 0	

[0121] 以上の結果から、実施例 1 A よりも実施例 2 A、実施例 2 B、実施例 2 C は、高いサイクル比 X_1 が得られ、サイクル特性が向上していることが判る。しかも、定電流値 $0.5 \times I_0$ での定電流充電を行うときの SOC 値が高いほど、高いサイクル比 X_1 が得られることが判る。即ち、定電流値 I_0 にて定電流充電を行った後、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ にて定電流充電を行うことが好ましいことが判る。

[0122] 即ち、このような定電流充電における充電電流の制御により、負極でのリチウムイオンの拡散が低い領域（例えば、SOC 値で 60% 前後）では充電電流値を低くするので、負極におけるリチウムイオンの拡散不良が抑制される。そして、これによって、リチウムの析出を含む副反応増加に伴う容量劣

化が抑制される。しかも、負極でのリチウムイオンの拡散が比較的良い領域（例えば、SOC値で0%～20%前後）では充電電流値を高くすることで、充電時間の延長を出来る限り抑えることができる。

[0123] 実施例2D、実施例2E、実施例2Fにおいては表15に示す条件で定電流充電を行った。尚、表15に示す値はSOC値（単位：%）である。

I_0	2930ミリアンペア
$0.5 \times I_0$	1465ミリアンペア
$1.5 \times I_0$	4395ミリアンペア

[0124] 〈表15〉	SOC値（%）		
	実施例2D	実施例2E	実施例2F
定電流値 $1.5 \times I_0$ での定電流充電	---	0～17	0～17
定電流値 I_0 での定電流充電	---	---	17～52
定電流値 $0.5 \times I_0$ での定電流充電	0～17	17～34	52～69
定電流値 $1.5 \times I_0$ での定電流充電	17～34	---	---
定電流値 I_0 での定電流充電	34～67	34～67	---

[0125] 実施例2D、実施例2E及び実施例2Fの二次電池の充電方法における第1サイクル目の充電深度に対する充電電圧と充電電流との関係を示すグラフを図17A及び図17Bに示す。また、実施例2D、実施例2E、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、充電時間のサイクル推移を示すグラフを、それぞれ、図18A及び図18Bに示し、実施例2F、実施例1A及び比較例1Aの二次電池の充電方法におけるサイクル特性を示すグラフ、及び、充電時間のサイクル推移を

示すグラフを、それぞれ、図 19 A 及び図 19 B に示す。サイクル比 X_1 を表 14 に示す。また、1 サイクル目の充電時間も表 14 に示す。

[0126] 以上の結果から、実施例 2 D、実施例 2 E、実施例 2 F は、一層高いサイクル比 X_1 が得られ、サイクル特性が一層向上していることが判る。しかも、定電流値 $0.5 \times I_0$ での定電流充電を行うときの SOC 値が高いほど、高いサイクル比 X_1 が得られることが判る。更には、定電流値 $1.5 \times I_0$ での定電流充電、定電流値 I_0 での定電流充電、定電流値 $0.5 \times I_0$ での定電流充電の順で定電流充電を行うことで、最も優れた特性を、左程の充電時間の延長も無く、達成することができることが判る。即ち、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ (但し、 $1 < k_2 < 1.6$) とを組み合わせ定電流充電を行うことがより好ましく、更には、定電流値 I_0 にて定電流充電を行う前に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ にて定電流充電を行うことがより一層好ましいことが判る。

[0127] 実施例 2 F の二次電池の充電方法において、充電深度に対する負極におけるリチウムイオンの拡散の時定数（負極拡散時定数）と充電電流値の関係を図 20 に示す。

[0128] 定電流充電において、充電深度が高い領域（SOC 値で 60% 前後）にあっては、比較例 1 A では、リチウムイオンの拡散の時定数（負極拡散時定数）の値が高いことが判る。これは、負極におけるリチウムイオンの拡散が悪くなっていることを示している。それ故、実施例 2 F では、定電流充電における充電電流の制御により、即ち、SOC 値で 60% 前後の領域では充電電流値を低くすることによって、リチウムイオンの拡散の時定数（負極拡散時定数）の値が低くすることで、負極におけるリチウムイオンの拡散を抑制し、リチウムの析出を含む副反応増加に伴う容量劣化を防止している。

[0129] 更には、以上に説明した好ましい形態を含む本開示の第 2 の態様にあつては、定電流値 I_0 での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を A（秒）、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を B（秒）としたとき、

$$0.1 \leq B/A \leq 5$$

を満足する。より具体的には、実施例 2 F では、 $B/A = 1.9$ であった。

- [0130] また、各種試験の結果、充放電サイクル数の増加に伴い、サイクル特性が劣化し、負極拡散時定数の増加が開始するときの SOC 値が低い値に移行する傾向が認められた。ここで、充放電サイクル数の増加に伴う正極や負極の劣化を評価する方法として、例えば、Hannah M. Dahn, et al., "User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries", Journal of The Electrochemical Society, 159(9) A1405-A1409 (2012) を挙げることができる。それ故、充放電サイクル数の増加に伴い、定電流充電完了時の SOC 値を下げるのが好ましいことが判った。

実施例 3

- [0131] 実施例 3 は、本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る充電制御装置に関する。また、実施例 3 においては、本開示の第 1 の態様～第 2 の態様における二次電池（以下、『本開示における二次電池』と呼ぶ場合がある）の適用例について説明する。
- [0132] 本開示における二次電池の用途は、本開示における二次電池を駆動用・作動用の電源又は電力蓄積用の電力貯蔵源として利用可能な機械、機器、器具、装置、システム（複数の機器等の集合体）であれば、特に限定されない。電源として使用される二次電池（具体的には、リチウムイオン二次電池）は、主電源（優先的に使用される電源）であってもよいし、補助電源（主電源に代えて、又は、主電源から切り換えて使用される電源）であってもよい。リチウムイオン二次電池を補助電源として使用する場合、主電源はリチウムイオン二次電池に限られない。
- [0133] 本開示における二次電池（具体的には、リチウムイオン二次電池）の用途として、具体的には、ビデオカメラやカムコーダ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、パーソナルコンピュータ、テレビジョン受像機、各種表示装置、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、音楽プレーヤ、携帯用ラジオ、電子ブックや電子新聞等の電子ペーパー、PDA (Personal Digital Assist

ant)を含む携帯用情報端末といった各種電子機器、電気機器（携帯用電子機器を含む）；玩具；電気シェーバ等の携帯用生活器具；室内灯等の照明器具；ペースメーカーや補聴器等の医療用電子機器；メモリーカード等の記憶用装置；着脱可能な電源としてパーソナルコンピュータ等に用いられる電池パック；電動ドリルや電動鋸等の電動工具；非常時等に備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステム等の電力貯蔵システムやホームエネルギーサーバ（家庭用蓄電装置）、電力供給システム；蓄電ユニットやバックアップ電源；電動自動車、電動バイク、電動自転車、セグウェイ（登録商標）等の電動車両；航空機や船舶の電力駆動力変換装置（具体的には、例えば、動力用モータ）の駆動を例示することができるが、これらの用途に限定するものではない。

[0134] 中でも、本開示における二次電池（具体的には、リチウムイオン二次電池）は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電力供給システム、電動工具、電子機器、電気機器等に適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本開示におけるリチウムイオン二次電池を用いることで、有効に性能向上を図ることができる。電池パックは、リチウムイオン二次電池を用いた電源であり、所謂組電池等である。電動車両は、リチウムイオン二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、二次電池以外の駆動源を併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車等）であってもよい。電力貯蔵システムや電力供給システムは、リチウムイオン二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システム（電力供給システム）では、電力貯蔵源であるリチウムイオン二次電池に電力が蓄積されているため、電力を利用して家庭用の電気製品等が使用可能となる。電動工具は、リチウムイオン二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリル等）が可動する工具である。電子機器や電気機器は、リチウムイオン二次電池を作動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

[0135] 以下、ラミネートフィルム型の実施例1～実施例2において説明した本開

示における二次電池（リチウムイオン二次電池）の幾つかの適用例について具体的に説明する。尚、以下で説明する各適用例の構成は、あくまで一例であり、構成は適宜変更可能である。

[0136] 電池パックは、1つの本開示における二次電池を用いた簡易型の電池パック（所謂ソフトパック）であり、例えば、スマートフォンに代表される電子機器等に搭載される。

[0137] 以下に説明する制御部1010、2001、3001、4001に備えられた、実施例3の充電制御装置は、二次電池に対して、

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、

処理を行う。制御部1010は1チップ化してもよい。

[0138] あるいは又、制御部1010、2001、3001、4001に備えられた、実施例3の充電制御装置は、二次電池に対して、

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ （但し、 $0.4 < k_1 < 1$ ）と、定電流値 I_0 とを組み合わせ定電流充電を行った後、定電圧充電を行う、

処理を行う。そして、更には、

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達

した第N回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する。

[0139] 本開示における二次電池を電池パックに適用した場合の電池パックを分解した模式的な斜視図を図4に示し、本開示における二次電池を電池パックに適用した場合の回路構成例を示すブロック図を図5に示す。電池パックは、セル（組電池）1001、外装部材、スイッチ部1021、電流検出抵抗器1014、温度検出素子1016及び制御部1010を備えている。スイッチ部1021は、充電制御スイッチ1022及び放電制御スイッチ1024を備えている。また、電池パックは、正極端子1031及び負極端子1032を備えており、充電時には正極端子1031及び負極端子1032は、それぞれ、充電器の正極端子、負極端子に接続され、充電が行われる。また、電子機器使用時には、正極端子1031及び負極端子1032は、それぞれ、電子機器の正極端子、負極端子に接続され、放電が行われる。

[0140] セル1001は、複数の本開示における二次電池1002が直列及び／又は並列に接続されることで、構成される。尚、図5では、6つの二次電池1002が、2並列3直列（2P3S）に接続された場合を示しているが、その他、p並列q直列（但し、p、qは整数）のように、どのような接続方法であってもよい。即ち、二次電池の接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。

[0141] スwitch部1021は、充電制御スイッチ1022及びダイオード1023、並びに、放電制御スイッチ1024及びダイオード1025を備えており、制御部1010によって制御される。ダイオード1023は、正極端子1031からセル1001の方向に流れる充電電流に対して逆方向、負極端子1032からセル1001の方向に流れる放電電流に対して順方向の極性を有する。ダイオード1025は、充電電流に対して順方向、放電電流に対して逆方向の極性を有する。尚、例ではプラス（+）側にスイッチ部を設けているが、マイナス（-）側に設けてもよい。充電制御スイッチ1022は、電池電圧が過充電検出電圧となった場合に閉状態とされて、セル1001の電流経路に充電電流が流れないように制御部1010によって制御される

。充電制御スイッチ１０２２が閉状態となった後には、ダイオード１０２３を介することによって放電のみが可能となる。また、充電時に大電流が流れた場合に閉状態とされて、セル１００１の電流経路に流れる充電電流を遮断するように、制御部１０１０によって制御される。放電制御スイッチ１０２４は、電池電圧が過放電検出電圧となった場合に閉状態とされて、セル１００１の電流経路に放電電流が流れないように制御部１０１０によって制御される。放電制御スイッチ１０２４が閉状態となった後には、ダイオード１０２５を介することによって充電のみが可能となる。また、放電時に大電流が流れた場合に閉状態とされて、セル１００１の電流経路に流れる放電電流を遮断するように、制御部１０１０によって制御される。

[0142] 温度検出素子１０１６は例えばサーミスタから成り、セル１００１の近傍に設けられ、温度測定部１０１５は、温度検出素子１０１６を用いてセル１００１の温度を測定し、測定結果を制御部１０１０に送出する。電圧測定部１０１２は、セル１００１の電圧、及びセル１００１を構成する各二次電池１００２の電圧を測定し、測定結果をＡ／Ｄ変換して、制御部１０１０に送出する。電流測定部１０１３は、電流検出抵抗器１０１４を用いて電流を測定し、測定結果を制御部１０１０に送出する。

[0143] スイッチ制御部１０２０は、電圧測定部１０１２及び電流測定部１０１３から送られてきた電圧及び電流を基に、スイッチ部１０２１の充電制御スイッチ１０２２及び放電制御スイッチ１０２４を制御する。スイッチ制御部１０２０は、二次電池１００２のいずれかの電圧が過充電検出電圧若しくは過放電検出電圧以下になったとき、あるいは又、大電流が急激に流れたときに、スイッチ部１０２１に制御信号を送ることにより、過充電及び過放電、過電流充放電を防止する。充電制御スイッチ１０２２及び放電制御スイッチ１０２４は、例えばＭＯＳＦＥＴ等の半導体スイッチから構成することができる。この場合、ＭＯＳＦＥＴの寄生ダイオードによってダイオード１０２３、１０２５が構成される。ＭＯＳＦＥＴとして、ｐチャネル型ＦＥＴを用いる場合、スイッチ制御部１０２０は、充電制御スイッチ１０２２及び放電制

御スイッチ１０２４のそれぞれのゲート部に、制御信号ＤＯ及び制御信号ＣＯを供給する。充電制御スイッチ１０２２及び放電制御スイッチ１０２４は、ソース電位より所定値以上低いゲート電位によって導通する。即ち、通常の充電及び放電動作では、制御信号ＣＯ及び制御信号ＤＯをローレベルとし、充電制御スイッチ１０２２及び放電制御スイッチ１０２４を導通状態とする。そして、例えば過充電若しくは過放電の際には、制御信号ＣＯ及び制御信号ＤＯをハイレベルとし、充電制御スイッチ１０２２及び放電制御スイッチ１０２４を閉状態とする。

[0144] メモリ１０１１は、例えば、不揮発性メモリであるＥＰＲＯＭ（Erasable Programmable Read Only Memory）等から成る。メモリ１０１１には、制御部１０１０で演算された数値や、製造工程の段階で測定された各二次電池１００２の初期状態における二次電池の内部抵抗値等が予め記憶されており、また、適宜、書き換えが可能である。また、二次電池１００２の満充電容量を記憶しておくことで、制御部１０１０と共に例えば残容量を算出することができる。

[0145] 温度測定部１０１５では、温度検出素子１０１６を用いて温度を測定し、異常発熱時に充放電制御を行い、また、残容量の算出における補正を行う。

[0146] 次に、電動車両の一例であるハイブリッド自動車といった電動車両の構成を表すブロック図を図６Ａに示す。電動車両は、例えば、金属製の筐体２０００の内部に、制御部２００１、各種センサ２００２、電源２００３、エンジン２０１０、発電機２０１１、インバータ２０１２、２０１３、駆動用のモータ２０１４、差動装置２０１５、トランスミッション２０１６及びクラッチ２０１７を備えている。その他、電動車両は、例えば、差動装置２０１５やトランスミッション２０１６に接続された前輪駆動軸２０２１、前輪２０２２、後輪駆動軸２０２３、後輪２０２４を備えている。

[0147] 電動車両は、例えば、エンジン２０１０又はモータ２０１４のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン２０１０は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジン等である。エンジン２０１０を動力源とする

場合、エンジン２０１０の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置２０１５、トランスミッション２０１６及びクラッチ２０１７を介して前輪２０２２又は後輪２０２４に伝達される。エンジン２０１０の回転力は発電機２０１１にも伝達され、回転力を利用して発電機２０１１が交流電力を発生させ、交流電力はインバータ２０１３を介して直流電力に変換され、電源２００３に蓄積される。一方、変換部であるモータ２０１４を動力源とする場合、電源２００３から供給された電力（直流電力）がインバータ２０１２を介して交流電力に変換され、交流電力を利用してモータ２０１４を駆動する。モータ２０１４によって電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置２０１５、トランスミッション２０１６及びクラッチ２０１７を介して前輪２０２２又は後輪２０２４に伝達される。

[0148] 図示しない制動機構を介して電動車両が減速すると、減速時の抵抗力がモータ２０１４に回転力として伝達され、その回転力を利用してモータ２０１４が交流電力を発生させるようにしてもよい。交流電力はインバータ２０１２を介して直流電力に変換され、直流回生電力は電源２００３に蓄積される。

[0149] 制御部２００１は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、ＣＰＵ等を備えている。電源２００３は、実施例１～実施例２において説明した１又は２以上の二次電池（図示せず）を備えている。電源２００３は、外部電源と接続され、外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積する構成とすることもできる。各種センサ２００２は、例えば、エンジン２０１０の回転数を制御すると共に、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。各種センサ２００２は、例えば、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサ等を備えている。

[0150] 尚、電動車両がハイブリッド自動車である場合について説明したが、電動車両は、エンジン２０１０を用いずに電源２００３及びモータ２０１４だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

[0151] 次に、電力貯蔵システム（電力供給システム）の構成を表すブロック図を

図6Bに示す。電力貯蔵システムは、例えば、一般住宅及び商業用ビル等の家屋3000の内部に、制御部3001、電源3002、スマートメータ3003、及び、パワーハブ3004を備えている。

[0152] 電源3002は、例えば、家屋3000の内部に設置された電気機器（電子機器）3010に接続されていると共に、家屋3000の外部に停車している電動車両3011に接続可能である。また、電源3002は、例えば、家屋3000に設置された自家発電機3021にパワーハブ3004を介して接続されていると共に、スマートメータ3003及びパワーハブ3004を介して外部の集中型電力系統3022に接続可能である。電気機器（電子機器）3010は、例えば、1又は2以上の家電製品を含んでいる。家電製品として、例えば、冷蔵庫、エアコンディショナー、テレビジョン受像機、給湯器等を挙げることができる。自家発電機3021は、例えば、太陽光発電機や風力発電機等から構成されている。電動車両3011として、例えば、電動自動車、ハイブリッド自動車、電動オートバイ、電動自転車、セグウェイ（登録商標）等を挙げることができる。集中型電力系統3022として、商用電源、発電装置、送電網、スマートグリッド（次世代送電網）を挙げることができるし、また、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所、風力発電所等を挙げることにもできるし、集中型電力系統3022に備えられた発電装置として、種々の太陽電池、燃料電池、風力発電装置、マイクロ水力発電装置、地熱発電装置等を例示することができるが、これらに限定するものではない。

[0153] 制御部3001は、電力貯蔵システム全体の動作（電源3002の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU等を備えている。電源3002は、実施例1～実施例2において説明した1又は2以上の二次電池（図示せず）を備えている。スマートメータ3003は、例えば、電力需要側の家屋3000に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能である。そして、スマートメータ3003は、例えば、外部と通信しながら、家屋3000における需要・供給のバランスを制御すること

で、効率的で安定したエネルギー供給が可能となる。

[0154] この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 3022 からスマートメータ 3003 及びパワーハブ 3004 を介して電源 3002 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 3021 からパワーハブ 3004 を介して電源 3002 に電力が蓄積される。電源 3002 に蓄積された電力は、制御部 3001 の指示に応じて電気機器（電子機器） 3010 及び電動車両 3011 に供給されるため、電気機器（電子機器） 3010 の作動が可能になると共に、電動車両 3011 が充電可能になる。即ち、電力貯蔵システムは、電源 3002 を用いて、家屋 3000 内における電力の蓄積及び供給を可能にするシステムである。

[0155] 電源 3002 に蓄積された電力は、任意に利用可能である。そのため、例えば、電気料金が安価な深夜に集中型電力系統 3022 から電源 3002 に電力を蓄積しておき、電源 3002 に蓄積しておいた電力を電気料金が高い日中に用いることができる。

[0156] 以上に説明した電力貯蔵システムは、1 戸（1 世帯）毎に設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）毎に設置されていてもよい。

[0157] 次に、電動工具の構成を表すブロック図を図 6C に示す。電動工具は、例えば、電動ドリルであり、プラスチック材料等から作製された工具本体 4000 の内部に、制御部 4001 及び電源 4002 を備えている。工具本体 4000 には、例えば、可動部であるドリル部 4003 が回転可能に取り付けられている。制御部 4001 は、電動工具全体の動作（電源 4002 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU 等を備えている。電源 4002 は、実施例 1～実施例 2 において説明した 1 又は 2 以上の二次電池（図示せず）を備えている。制御部 4001 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、電源 4002 からドリル部 4003 に電力を供給する。

実施例 4

[0158] 実施例 4 は実施例 1～実施例 3 の変形である。実施例 4 のリチウムイオン二次電池は、円筒型のリチウムイオン二次電池から成る。実施例 4 のリチウ

ムイオン二次電池の模式的な断面図を図 21 に示す。尚、捲回電極体 20 の模式的な拡大一部断面図は、図 3A に示したと同様である。

[0159] 実施例 4 のリチウムイオン二次電池 100 にあっては、ほぼ中空円柱状の電池缶 111 の内部に、捲回電極体 20 及び一对の絶縁板 112, 113 が収納されている。捲回電極体 20 は、例えば、セパレータ 25 を介して正極 23 と負極 24 とを積層して積層物を得た後、積層物を捲回することで作製することができる。

[0160] 電池缶 111 は、一端部が閉鎖され、他端部が開放された中空構造を有しており、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) 等から作製されている。電池缶 111 の表面にはニッケル (Ni) 等がメッキされていてもよい。一对の絶縁板 112, 113 は、捲回電極体 20 を挟むと共に、捲回電極体 20 の捲回周面に対して垂直に延在するように配置されている。電池缶 111 の開放端部には、電池蓋 114、安全弁機構 115 及び熱感抵抗素子 (PTC 素子、Positive Temperature Coefficient 素子) 116 がガスケット 117 を介してかしめられており、これによって、電池缶 111 は密閉されている。電池蓋 114 は、例えば、電池缶 111 と同様の材料から作製されている。安全弁機構 115 及び熱感抵抗素子 116 は、電池蓋 114 の内側に設けられており、安全弁機構 115 は、熱感抵抗素子 116 を介して電池蓋 114 と電氣的に接続されている。安全弁機構 115 にあっては、内部短絡や、外部からの加熱等に起因して内圧が一定以上になると、ディスク板 115A が反転する。そして、これによって、電池蓋 114 と捲回電極体 20 との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常発熱を防止するために、熱感抵抗素子 116 の抵抗は温度の上昇に応じて増加する。ガスケット 117 は、例えば、絶縁性材料から作製されている。ガスケット 117 の表面にはアスファルト等が塗布されていてもよい。

[0161] 捲回電極体 20 の捲回中心には、センターピン 118 が挿入されている。但し、センターピン 118 は、捲回中心に挿入されていなくともよい。正極 23 には、アルミニウム等の導電性材料から作製された正極リード 119A

が接続されている。具体的には、正極リード 119A は正極集電体 23A に取り付けられている。負極 24 には、銅やニッケル等の導電性材料から作製された負極リード 119B が接続されている。具体的には、負極リード 119B は負極集電体 24A に取り付けられている。また、正極リード 119A は、安全弁機構 115 に溶接されていると共に、電池蓋 114 と電氣的に接続されている。負極リード 119B は、電池缶 111 に溶接されており、電池缶 111 と電氣的に接続されている。尚、図 21 に示した例では、負極リード 119B は 1 箇所（捲回電極体 20 の最外周部）であるが、2 箇所（捲回電極体 20 の最外周部及び最内周部）に設けられている場合もある。

[0162] 正極 23 を作製する場合、先ず、炭酸リチウム Li_2CO_3 と炭酸コバルト CoCO_3 とを混合した後、混合物を空気中において焼成（ $900^\circ\text{C} \times 5$ 時間）して、リチウム含有複合酸化物（ LiCoO_2 ）を得る。この場合、混合比をモル比で、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ とする。そして、正極活物質（ LiCoO_2 ）91 質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3 質量部と、正極導電剤（黒鉛）6 質量部とを混合して、正極合剤とする。そして、正極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）と混合して、ペースト状の正極合剤スラリーとする。その後、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体 23A（厚さ $12\mu\text{m}$ のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布した後、正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層 23B を形成する。そして、ロールプレス機を用いて正極活物質層 23B を圧縮成型する。

[0163] 正極活物質として $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})_{0.85}\text{O}_2$ を用いる場合、先ず、硫酸ニッケル NiSO_4 と、硫酸コバルト CoSO_4 と、硫酸マンガン MnSO_4 とを混合する。そして、混合物を水に分散させて、水溶液を調製した。次いで、水溶液を十分に攪拌しながら、水溶液に水酸化ナトリウム NaOH を添加して、共沈物（マンガン・ニッケル・コバルト複合共沈水酸化物）を得た。その後、共沈物を水洗してから乾燥させ、次いで、共沈物に水酸化リチウム-水和塩を添加して、前駆体を得た。そして、大気

中において前駆体を焼成（ $800^{\circ}\text{C} \times 10$ 時間）することで、上記の正極活物質を得ることができた。

[0164] また、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いる場合、まず、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と、酸化マンガン（ MnO_2 ）と、酸化ニッケル（ NiO ）とを秤量して、ボールミルを用いて秤量物を混合する。この場合、主要元素の混合比（モル比）を $\text{Ni} : \text{Mn} = 25 : 75$ とした。次いで、大気中において混合物を焼成（ $800^{\circ}\text{C} \times 10$ 時間）した後、冷却した。次に、ボールミルを用いて焼成物を再混合した後、大気中において焼成物を再焼成（ $700^{\circ}\text{C} \times 10$ 時間）することで、上記の正極活物質を得ることができた。

[0165] あるいは又、正極活物質として、以下の式（A）で表される化合物、あるいは、 LiNiMnO 系材料を用いることもできる。

[0166] $\text{Li}_{1+a}(\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Ni}_{1-b-c})_{1-a}\text{M}^0\text{O}_{2-e}$ （A）

ここで、「 M^0 」は、長周期型周期表における2族～15族に属する元素（但し、マンガン、コバルト及びニッケルを除く）の少なくとも1種類であり、 $0 < a < 0.25$, $0.3 \leq b < 0.7$, $0 \leq c < 1 - b$, $0 \leq d \leq 1$, $0 \leq e \leq 1$ を満足する。具体的には、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})_{0.85}\text{O}_2$ を例示することができる。また、 LiNiMnO 系材料として、具体的には、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を例示することができる。

[0167] 負極24を作製する場合、まず、負極活物質（黒鉛、グラファイト）97質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3質量部とを混合して、負極合剤とする。黒鉛の平均粒径 d_{50} を $20\mu\text{m}$ とする。また、負極結着剤として、例えば、スチレンーブタジエン共重合体のアクリル変性体1.5質量部と、カルボキシメチルセルロース1.5質量部との混合物を用いる。そして、負極合剤を水と混合して、ペースト状の負極合剤スラリーとする。その後、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体24A（厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布した後、負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層24Bを形成する。そして、ロールプレス機を用いて負極活

物質層 2 4 B を圧縮成型する。

[0168] セパレータ 2 5 は、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンフィルムから成る。また、捲回電極体 2 0 には、実施例 1 において説明した液状の電解質である有機電解液あるいは非水系電解液が含浸されている。

[0169] 正極 2 3 に含まれている正極活物質と負極 2 4 に含まれている負極活物質との間の領域（活物質間領域）の内のいずれかに、絶縁性材料を備えていてもよい。絶縁性材料が配置される場所は、活物質間領域の内のいずれかであれば特に限定されない。即ち、絶縁性材料は、正極 2 3（正極活物質層 2 3 B）中に存在していてもよいし、負極 2 4（負極活物質層 2 4 B）中に存在していてもよいし、正極 2 3 と負極 2 4 との間に存在していてもよい。一例を挙げると、絶縁性材料を配置する場所に関して、例えば、以下で説明するように、3通りの態様を挙げることができる。

[0170] 第 1 態様においては、図 3 B に示すように、正極活物質層 2 3 B は、粒子状の正極活物質 2 1 1 を含んでいる。そして、正極活物質 2 1 1 の表面に、絶縁性材料を含む層（第 1 絶縁層である活物質絶縁層 2 1 2）が形成されている。活物質絶縁層 2 1 2 は、正極活物質 2 1 1 の表面の一部だけを被覆していてもよいし、全部を被覆していてもよい。活物質絶縁層 2 1 2 が正極活物質 2 1 1 の表面の一部を被覆している場合、互いに離間された複数の活物質絶縁層 2 1 2 が存在していてもよい。活物質絶縁層 2 1 2 は、単層であってもよいし、多層であってもよい。

[0171] 活物質絶縁層 2 1 2 は、絶縁性セラミックス等の無機絶縁性材料から成り、あるいは又、絶縁性高分子化合物等の有機絶縁性材料から成り、あるいは又、無機絶縁性材料及び有機絶縁性材料から成る。絶縁性セラミックスとして、具体的には、酸化アルミニウム $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ 、酸化ケイ素 $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ 、酸化マグネシウム $\langle \text{MgO} \rangle$ 、酸化チタン $\langle \text{TiO}_2 \rangle$ 、酸化ジルコニウム $\langle \text{ZrO}_2 \rangle$ を例示することができるし、 LiNbO_3 、 LiPON $\langle \text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x \rangle$ 、但し、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 LISICON (Lithium-Super-Ion-CONductor) と呼ばれる材料、 Thio-LISICON (

例えば、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ）、 Li_2S 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ （LATP）を例示することもできる。絶縁性高分子化合物は、正極結着剤あるいは負極結着剤を構成する材料と同様とすることができるが、中でも、フッ化ビニリデンの単独重合体（例えば、ポリフッ化ビニリデン）あるいは共重合体（例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体）が好ましい。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。フッ化ビニリデンと共重合される単量体は、ヘキサフルオロプロピレン以外の単量体であってもよい。

[0172] 第2態様においては、図3Cに示すように、負極24（負極活物質層24B）の表面に、絶縁性材料を含む層（第2絶縁層である負極絶縁層213）が設けられている。負極絶縁層213の被覆状態、層構造及び構成材料等に関する詳細は、上記の活物質絶縁層212と同様である。そして、この場合、特に、負極絶縁層213が絶縁性高分子化合物を含んでいると、負極24に対するセパレータ25の密着性が向上するため、捲回電極体20が歪み難くなる。そして、これによって、有機電解液あるいは非水系電解液の分解反応が抑制されると共に、セパレータ25に含浸されている有機電解液あるいは非水系電解液の漏液も抑制される。よって、充放電を繰り返しても抵抗が上昇し難くなると共に、リチウムイオン二次電池が膨れ難くなる。

[0173] 第3態様においては、図3Dに示すように、セパレータ25の表面に、絶縁性材料を含む層（第3絶縁層であるセパレータ絶縁層214）が設けられている。セパレータ絶縁層214は、セパレータ25の正極23と対向する面に設けられていてもよいし、負極24と対向する面に設けられていてもよいし、双方の面に設けられていてもよい。セパレータ絶縁層214の被覆状態、層構造及び構成材料等に関する詳細は、上記の活物質絶縁層212と同様である。そして、この場合、特に、セパレータ絶縁層214が絶縁性高分子化合物を含んでいると、正極23及び負極24に対するセパレータ25の密着性が向上するため、上記の負極絶縁層213が高分子化合物を含んでい

る場合と同様の利点が得られる。

[0174] 実施例4のリチウムイオン二次電池は、例えば、以下の工程に基づき製造することができる。即ち、正極23を作製する場合、先ず、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤及び正極導電剤等とを混合して、正極合剤とする。そして、正極合剤を有機溶剤等と混合して、ペースト状の正極合剤スラリーとする。次いで、正極集電体23Aの両面に正極合剤スラリーを塗布した後、正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層23Bを形成する。次に、必要に応じて正極活物質層23Bを加熱しながら、ロールプレス機等を用いて正極活物質層23Bを圧縮成型する。この場合、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

[0175] 正極活物質211の表面に活物質絶縁層212を形成する手順は、例えば、以下のとおりである。尚、活物質絶縁層212が絶縁性セラミックスを含む場合を例にとり説明する。活物質絶縁層212を形成する場合、正極活物質211の粒子と絶縁性セラミックスの粒子とを混合する。そして、ボールミル、ジェットミル、擂潰機、微粉粉碎機等を用いて、混合物を粉碎・混合する。この場合、水等の分散媒又は溶媒を混合物に加えてもよい。これによって、正極活物質211の表面に絶縁性セラミックスが被着するため、活物質絶縁層212が形成される。その他、メカノフュージョン等のメカノケミカル処理を用いて、絶縁性セラミックスを被着させてもよい。また、スパッタリング法等のPVD法やCVD法に基づき、正極活物質211の表面に絶縁性セラミックスを堆積させてもよい。あるいは又、ゾル・ゲル法を用いてもよく、この場合、アルミニウム、ケイ素等を含むアルコキシド溶液に正極活物質211を浸漬させて、正極活物質211の表面に前駆体層を被着させた後、前駆体層を焼成すればよい。

[0176] 負極24を作製する場合、上記の正極23と同様の手順により、負極集電体24Aに負極活物質層24Bを形成する。具体的には、負極活物質と、負極結着剤及び負極導電剤等とを混合して、負極合剤とした後、負極合剤を有機溶剤等と混合して、ペースト状の負極合剤スラリーとする。そして、負極

集電体 24 A の両面に負極合剤スラリーを塗布した後、負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層 24 B を形成する。次に、ロールプレス機等を用いて負極活物質層 24 B を圧縮成型する。

[0177] 負極活物質層 24 B の表面に負極絶縁層 213 を形成する手順は、例えば、以下のとおりである。尚、負極絶縁層 213 が絶縁性セラミックス及び絶縁性高分子化合物を含む場合を例にとり説明する。負極絶縁層 213 を形成する場合、絶縁性セラミックスの粒子と、絶縁性高分子化合物と、N-メチル-2-ピロリドン等の溶媒とを混合して、絶縁性セラミックスの粒子を溶媒中に分散させると共に、絶縁性高分子化合物を溶媒に溶解させる。そして、混合液中に負極 24 を浸漬させた後、混合液中から負極 24 を取り出して乾燥させる。これによって、混合液中の溶媒が揮発すると共に絶縁性高分子化合物が膜化するため、負極活物質層 24 B の表面に負極絶縁層 213 が形成される。この場合、乾燥前に負極 24 を加圧して、負極絶縁層 213 の厚さを調整してもよい。混合液中に負極 24 を浸漬させる代わりに、混合液を負極活物質層 24 B の表面に塗布してもよい。

[0178] あるいは又、負極絶縁層 213 を形成する場合、先ず、粉末状の絶縁性セラミックス 80 質量部と、絶縁性高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン）20 質量部とを混合した後、混合物を有機溶剤に分散させて、処理溶液を調製する。粉末状の絶縁性セラミックスとして、酸化アルミニウム $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ 及び酸化ケイ素 $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ を用いる。絶縁性セラミックスの平均粒径 d_{50} を $0.5 \mu\text{m}$ とする。そして、処理溶液中に負極 24 を浸漬した後、グラビアローラを用いて負極 24 の表面に供給された処理溶液の厚さを調整する。そして、乾燥器を用いて処理溶液を 120°C にて乾燥させて、処理溶液中の有機溶剤を揮発させる。こうして、負極活物質層 24 B の表面に負極絶縁層 213 を形成することができる。負極絶縁層 213 の厚さを、例えば $5 \mu\text{m}$ とする。

[0179] セパレータ 25 の表面にセパレータ絶縁層 214 を形成する手順は、上記の負極絶縁層 213 を形成する手順と同様である。セパレータ絶縁層 214

が絶縁性高分子化合物だけを含む場合には、絶縁性セラミックスの粒子を用いないことを除き、セパレータ絶縁層 214 が絶縁性セラミックス及び絶縁性高分子化合物を含む場合と同様の手順を用いればよい。

[0180] あるいは又、セパレータ絶縁層 214 を形成する場合、先ず、負極絶縁層 213 を調製した場合と同様の手順に基づき、処理溶液を調製する。次いで、処理溶液中にセパレータ 25 を浸漬する。そして、処理溶液中からセパレータ 25 を引き上げた後、セパレータ 25 を水で洗浄する。そして、セパレータ 25 の表面に供給された処理溶液を熱風で 80 °C にて乾燥させて、処理溶液中の有機溶剤を揮発させる。こうして、セパレータ 25 の両面にセパレータ絶縁層 214 を形成することができる。セパレータ 25 の両面に形成されたセパレータ絶縁層 214 の厚さ（総厚）を、例えば 4.5 μm とする。

[0181] 正極 23 及び負極 24 を用いてリチウムイオン二次電池を組み立てる場合、溶接法等を用いて、正極集電体 23A に正極リード 119A を取り付け、負極集電体 24A に負極リード 119B を取り付ける。そして、セパレータ 25 を介して正極 23 と負極 24 とを積層し、捲回し（より具体的には、正極 23 / セパレータ 25 / 負極 24 / セパレータ 25 の積層物を捲回して）、捲回体の巻き終わり部分を粘着テープで固定することで捲回電極体 20 を作製した後、捲回電極体 20 の中心にセンターピン 118 を挿入する。次いで、一对の絶縁板 112, 113 で捲回電極体 20 を挟みながら、捲回電極体 20 を電池缶 111 の内部に収納する。この場合、溶接法等を用いて、正極リード 119A の先端部を安全弁機構 115 に取り付けると共に、負極リード 119B の先端部を電池缶 111 に取り付ける。その後、減圧方式に基づき電池缶 111 の内部に有機電解液あるいは非水系電解液を注入して、有機電解液あるいは非水系電解液をセパレータ 25 に含浸させる。次いで、ガasket 117 を介して電池缶 111 の開口端部に電池蓋 114、安全弁機構 115 及び熱感抵抗素子 116 をかしめる。

[0182] 活物質間領域の内のいずれかに絶縁性材料を配置することで、電池特性と

安全性とを両立させることができる。即ち、活物質間領域に絶縁性材料が配置されていると、リチウムイオン二次電池の内部において熱暴走等の異常が発生し難くなるため、安全性が向上する。尚、このような構成を、実施例 1～実施例 3 に適用することができる。

[0183] 以上、本開示を好ましい実施例に基づき説明したが、本開示はこれらの実施例に限定するものではなく、種々の変形が可能である。実施例において説明したリチウムイオン二次電池の構成、構造は例示であり、適宜、変更することができる。また、充電制御装置に関連して以上に説明した各種の技術的事項を充電装置に適用することができる。即ち、以上に説明した充電制御装置を「充電装置」と読み替えることで、本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る二次電池の充電方法に基づき二次電池を充電する充電装置を得ることができる。

[0184] 以下、前述したリチウムイオン二次電池を構成する正極、負極、非水系電解液等について、詳述する。

[0185] 正極材料を構成する好ましい材料であるリチウム含有複合酸化物、リチウム含有リン酸化合物の詳細は、以下のとおりである。尚、リチウム含有複合酸化物やリチウム含有リン酸化合物を構成する他元素として、特に限定されないが、長周期型周期表における 2 族～15 族に属する元素のいずれか 1 種類又は 2 種類以上を挙げることができ、高い電圧が得られるといった観点からは、ニッケル〈Ni〉、コバルト〈Co〉、マンガン〈Mn〉、鉄〈Fe〉を用いることが好ましい。

[0186] 層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物として、具体的には、式 (B)、式 (C)、式 (D) で表される化合物を例示することができる。

[0187] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b-c}\text{Ni}_b\text{M}^{11}_c\text{O}_{2-d}\text{F}_e$ (B)

[0188] ここで、 M^{11} は、コバルト〈Co〉、マグネシウム〈Mg〉、アルミニウム〈Al〉、ホウ素〈B〉、チタン〈Ti〉、バナジウム〈V〉、クロム〈Cr〉、鉄〈Fe〉、銅〈Cu〉、亜鉛〈Zn〉、ジルコニウム〈Zr〉、モ

リブデン〈Mo〉、スズ〈Sn〉、カルシウム〈Ca〉、ストロンチウム〈Sr〉及びタングステン〈W〉から成る群から選択された少なくとも1種類の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e の値は、

$$0.8 \leq a \leq 1.2$$

$$0 < b < 0.5$$

$$0 \leq c \leq 0.5$$

$$b + c < 1$$

$$-0.1 \leq d \leq 0.2$$

$$0 \leq e \leq 0.1$$

を満足する。但し、組成は充放電状態に応じて異なり、 a は完全放電状態の値である。



[0190] ここで、 M^{12} は、コバルト〈Co〉、マンガン〈Mn〉、マグネシウム〈Mg〉、アルミニウム〈Al〉、ホウ素〈B〉、チタン〈Ti〉、バナジウム〈V〉、クロム〈Cr〉、鉄〈Fe〉、銅〈Cu〉、亜鉛〈Zn〉、モリブデン〈Mo〉、スズ〈Sn〉、カルシウム〈Ca〉、ストロンチウム〈Sr〉及びタングステン〈W〉から成る群から選択された少なくとも1種類の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d の値は、

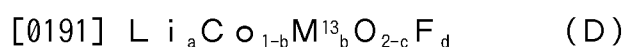
$$0.8 \leq a \leq 1.2$$

$$0.005 \leq b \leq 0.5$$

$$-0.1 \leq c \leq 0.2$$

$$0 \leq d \leq 0.1$$

を満足する。但し、組成は充放電状態に応じて異なり、 a は完全放電状態の値である。



[0192] ここで、 M^{13} は、ニッケル〈Ni〉、マンガン〈Mn〉、マグネシウム〈Mg〉、アルミニウム〈Al〉、ホウ素〈B〉、チタン〈Ti〉、バナジウム〈V〉、クロム〈Cr〉、鉄〈Fe〉、銅〈Cu〉、亜鉛〈Zn〉、モリブ

デン〈Mo〉、スズ〈Sn〉、カルシウム〈Ca〉、ストロンチウム〈Sr〉及びタングステン〈W〉から成る群から選択された少なくとも1種類の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d の値は、

$$0.8 \leq a \leq 1.2$$

$$0 \leq b < 0.5$$

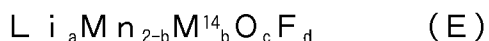
$$-0.1 \leq c \leq 0.2$$

$$0 \leq d \leq 0.1$$

を満足する。但し、組成は充放電状態に応じて異なり、 a は完全放電状態の値である。

[0193] 層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物として、具体的には、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ を例示することができる。

[0194] また、スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物として、式(E)で表される化合物を例示することができる。



[0195] ここで、 M^{14} は、コバルト〈Co〉、ニッケル〈Ni〉、マグネシウム〈Mg〉、アルミニウム〈Al〉、ホウ素〈B〉、チタン〈Ti〉、バナジウム〈V〉、クロム〈Cr〉、鉄〈Fe〉、銅〈Cu〉、亜鉛〈Zn〉、モリブデン〈Mo〉、スズ〈Sn〉、カルシウム〈Ca〉、ストロンチウム〈Sr〉及びタングステン〈W〉から成る群から選択された少なくとも1種類の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d の値は、

$$0.9 \leq a \leq 1.1$$

$$0 \leq b \leq 0.6$$

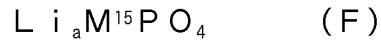
$$3.7 \leq c \leq 4.1$$

$$0 \leq d \leq 0.1$$

を満足する。但し、組成は充放電状態に応じて異なり、 a は完全放電状態の

値である。スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物として、具体的には、 LiMn_2O_4 を例示することができる。

[0196] 更には、オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物として、式 (F) で表される化合物を例示することができる。



[0197] ここで、 M^{15} は、コバルト〈Co〉、マンガン〈Mn〉、鉄〈Fe〉、ニッケル〈Ni〉、マグネシウム〈Mg〉、アルミニウム〈Al〉、ホウ素〈B〉、チタン〈Ti〉、バナジウム〈V〉、ニオブ〈Nb〉、銅〈Cu〉、亜鉛〈Zn〉、モリブデン〈Mo〉、カルシウム〈Ca〉、ストロンチウム〈Sr〉、タングステン〈W〉及びジルコニウム〈Zr〉から成る群から選択された少なくとも1種類の元素であり、 a の値は、

$$0.9 \leq a \leq 1.1$$

を満足する。但し、組成は充放電状態に応じて異なり、 a は完全放電状態の値である。オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物として、具体的には、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ を例示することができる。

[0198] あるいは又、リチウム含有複合酸化物として、式 (G) で表される化合物を例示することができる。



ここで、 x の値は、

$$0 \leq x \leq 1$$

を満足する。但し、組成は充放電状態に応じて異なり、 x は完全放電状態の値である。

[0199] 正極には、その他、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム、二酸化マンガンのような酸化物；二硫化チタン、硫化モリブデンのような二硫化物；セレン化ニオブのようなカルコゲン化物；硫黄、ポリアニリン、ポリチオフェンといった導電性高分子が含まれていてもよい。

[0200] 結着剤として、具体的には、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、

エチレンプロピレンジエンといった合成ゴム；ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドといった高分子材料等を例示することができる。また、導電剤として、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックといった炭素材料を例示することができるが、導電性を有する材料であれば、金属材料、導電性高分子等とすることもできる。

[0201] 負極を構成する材料の詳細は、以下のとおりである。

[0202] 負極を構成する材料として、例えば、炭素材料を挙げることができる。炭素材料は、リチウムの吸蔵・放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が安定して得られる。また、炭素材料は負極導電剤としても機能するため、負極活物質層の導電性が向上する。炭素材料として、例えば、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、黒鉛（グラファイト）を挙げることができる。但し、難黒鉛化性炭素における（002）面の面間隔は0.37 nm以上であることが好ましいし、黒鉛における（002）面の面間隔は0.34 nm以下であることが好ましい。より具体的には、炭素材料として、例えば、熱分解炭素類；ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスといったコークス類；ガラス状炭素繊維；フェノール樹脂、フラン樹脂等の高分子化合物を適当な温度で焼成（炭素化）することで得ることができる有機高分子化合物焼成体；活性炭；カーボンブラック類を挙げることができる。また、炭素材料として、その他、約1000°C以下の温度で熱処理された低結晶性炭素を挙げることともできるし、非晶質炭素とすることもできる。炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状、鱗片状のいずれであってもよい。

[0203] あるいは又、負極を構成する材料として、例えば、金属元素、半金属元素のいずれかを、1種類又は2種類以上、構成元素として含む材料（以下、『金属系材料』と呼ぶ）を挙げることができ、これによって、高いエネルギー密度を得ることができる。金属系材料は、単体、合金、化合物のいずれであってもよいし、これらの2種類以上から構成された材料でもよいし、これらの1種類又は2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料であってもよい

。合金には、2種類以上の金属元素から成る材料の他、1種類以上の金属元素と1種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、合金は、非金属元素を含んでいてもよい。金属系材料の組織として、例えば、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、及び、これらの2種類以上の共存物を挙げることができる。

[0204] 金属元素、半金属元素として、例えば、リチウムと合金を形成可能である金属元素、半金属元素を挙げることができる。具体的には、例えば、マグネシウム〈Mg〉、ホウ素〈B〉、アルミニウム〈Al〉、ガリウム〈Ga〉、インジウム〈In〉、ケイ素〈Si〉、ゲルマニウム〈Ge〉、スズ〈Sn〉、鉛〈Pb〉、ビスマス〈Bi〉、カドミウム〈Cd〉、銀〈Ag〉、亜鉛〈Zn〉、ハフニウム〈Hf〉、ジルコニウム〈Zr〉、イットリウム〈Y〉、パラジウム〈Pd〉、白金〈Pt〉を例示することができるが、中でも、ケイ素〈Si〉やスズ〈Sn〉が、リチウムを吸蔵・放出する能力が優れており、著しく高いエネルギー密度が得られるといった観点から、好ましい。

[0205] ケイ素を構成元素として含む材料として、ケイ素の単体、ケイ素合金、ケイ素化合物を挙げることができるし、これらの2種類以上から構成された材料であってもよいし、これらの1種類又は2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料であってもよい。スズを構成元素として含む材料として、スズの単体、スズ合金、スズ化合物を挙げることができるし、これらの2種類以上から構成された材料であってもよいし、これらの1種類又は2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料であってもよい。単体とは、あくまで一般的な意味合いでの単体を意味しており、微量の不純物を含んでいてもよく、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

[0206] ケイ素合金あるいはケイ素化合物を構成するケイ素以外の元素として、スズ〈Sn〉、ニッケル〈Ni〉、銅〈Cu〉、鉄〈Fe〉、コバルト〈Co〉、マンガン〈Mn〉、亜鉛〈Zn〉、インジウム〈In〉、銀〈Ag〉、チタン〈Ti〉、ゲルマニウム〈Ge〉、ビスマス〈Bi〉、アンチモン〈

Sb〉、クロム〈Cr〉を挙げることができるし、炭素〈C〉、酸素〈O〉を挙げることができる。ケイ素合金あるいはケイ素化合物として、具体的には、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$ 、好ましくは、 $0.2 < v < 1.4$)、 LiSiO を例示することができる。

[0207] スズ合金あるいはスズ化合物を構成するスズ以外の元素として、ケイ素〈Si〉、ニッケル〈Ni〉、銅〈Cu〉、鉄〈Fe〉、コバルト〈Co〉、マンガン〈Mn〉、亜鉛〈Zn〉、インジウム〈In〉、銀〈Ag〉、チタン〈Ti〉、ゲルマニウム〈Ge〉、ビスマス〈Bi〉、アンチモン〈Sb〉、クロム〈Cr〉を挙げることができるし、炭素〈C〉、酸素〈O〉を挙げることができる。スズ合金あるいはスズ化合物として、具体的には、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn を例示することができる。特に、スズを構成元素として含む材料は、例えば、スズ（第1構成元素）と共に第2構成元素及び第3構成元素を含む材料（以下、『Sn含有材料』と呼ぶ）であることが好ましい。第2構成元素として、例えば、コバルト〈Co〉、鉄〈Fe〉、マグネシウム〈Mg〉、チタン〈Ti〉、バナジウム〈V〉、クロム〈Cr〉、マンガン〈Mn〉、ニッケル〈Ni〉、銅〈Cu〉、亜鉛〈Zn〉、ガリウム〈Ga〉、ジルコニウム〈Zr〉、ニオブ〈Nb〉、モリブデン〈Mo〉、銀〈Ag〉、インジウム〈In〉、セシウム〈Cs〉、ハフニウム〈Hf〉、タンタル〈Ta〉、タングステン〈W〉、ビスマス〈Bi〉、ケイ素〈Si〉を挙げることができるし、第3構成元素として、例えば、ホウ素〈B〉、炭素〈C〉、アルミニウム〈Al〉、リン〈P〉を挙げることができる。Sn含有材料が第2構成元素及び第3構成元素を含んでいると、高い電池容量及び優れたサイクル特性等が得られる。

[0208] 中でも、Sn含有材料は、スズ〈Sn〉、コバルト〈Co〉及び炭素〈C〉を構成元素として含む材料（『SnCoC含有材料』と呼ぶ）であること

が好ましい。SnCoC含有材料にあっては、例えば、炭素の含有量が9.9質量%乃至29.7質量%、スズ及びコバルトの含有量の割合 $\{Co / (Sn + Co)\}$ が20質量%乃至70質量%である。高いエネルギー密度が得られるからである。SnCoC含有材料は、スズ、コバルト及び炭素を含む相を有しており、その相は、低結晶性又は非晶質であることが好ましい。この相は、リチウムと反応可能な反応相であるため、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この反応相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅（回折角 2θ ）は、特定X線としてCuK α 線を用い、挿引速度を1度/分とした場合、1度以上であることが好ましい。リチウムがより円滑に吸蔵・放出されると共に、有機電解液や非水系電解液との反応性が低減するからである。SnCoC含有材料は、低結晶性又は非晶質の相に加えて、各構成元素の単体又は一部が含まれている相を含んでいる場合もある。

[0209] X線回折により得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較すれば容易に判断することができる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後において回折ピークの位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合、例えば、低結晶性又は非晶質の反応相の回折ピークが $2\theta = 20$ 度乃至50度の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記の各構成元素を含んでおり、主に、炭素の存在に起因して低結晶化又は非晶質化しているものと考えられる。

[0210] SnCoC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が金属元素又は半金属元素と結合していることが好ましい。スズ等の凝集、結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態に関しては、例えば、軟X線源としてAl-K α 線又はMg-K α 線等を用いたX線光電子分光法（XPS）を用いて確認可能である。炭素の少なくとも一部が金属元素又は半金属元素等と結合している場合、炭素の1s軌道（C1s）の合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる。尚、金原子の4f軌道（Au4f）のピークが84.0 eVに得られるように、エネルギー較正されているものとす

る。この際、通常、物質表面に表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC 1 sのピークを284.8 eVとして、そのピークをエネルギー基準とする。XPS測定において、C 1 sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られる。そのため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析して、両者のピークを分離すればよい。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

[0211] SnCoC含有材料は、構成元素がスズ、コバルト及び炭素だけである材料(SnCoC)に限られない。SnCoC含有材料は、例えば、スズ、コバルト及び炭素に加えて、ケイ素<Si>、鉄<Fe>、ニッケル<Ni>、クロム<Cr>、インジウム<In>、ニオブ<Nb>、ゲルマニウム<Ge>、チタン<Ti>、モリブデン<Mo>、アルミニウム<Al>、リン<P>、ガリウム<Ga>、ビスマス<Bi>等のいずれか1種類又は2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。

[0212] SnCoC含有材料の他、スズ、コバルト、鉄及び炭素を構成元素として含む材料(以下、『SnCoFeC含有材料』と呼ぶ)も好ましい材料である。SnCoFeC含有材料の組成は任意である。一例を挙げると、鉄の含有量を少なめに設定する場合、炭素の含有量が9.9質量%乃至29.7質量%、鉄の含有量が0.3質量%乃至5.9質量%、スズ及びコバルトの含有量の割合 $\{Co / (Sn + Co)\}$ が30質量%乃至70質量%である。また、鉄の含有量を多めに設定する場合、炭素の含有量が11.9質量%乃至29.7質量%、スズ、コバルト及び鉄の含有量の割合 $\{(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)\}$ が26.4質量%乃至48.5質量%、コバルト及び鉄の含有量の割合 $\{Co / (Co + Fe)\}$ が9.9質量%乃至79.5質量%である。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。SnCoFeC含有材料の物性(半値幅等)は、上記のSnCoC含有材料の物性と同様である。

[0213] その他、負極を構成する材料として、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウム、

酸化モリブデンといった金属酸化物；ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールといった高分子化合物を挙げることができる。

[0214] 中でも、負極を構成する材料は、以下の理由により、炭素材料及び金属系材料の双方を含んでいることが好ましい。即ち、金属系材料、特に、ケイ素及びスズの少なくとも一方を構成元素として含む材料は、理論容量が高いという利点を有する反面、充放電時において激しく膨張・収縮し易い。一方、炭素材料は、理論容量が低い反面、充放電時において膨張・収縮し難いという利点を有する。よって、炭素材料及び金属系材料の双方を用いることで、高い理論容量（云い換えれば、電池容量）を得つつ、充放電時の膨張・収縮が抑制される。

[0215] 前述したように、リチウムイオン二次電池における使用に適した非水系電解液として、限定するものではないが、

式（１）で表される化合物、

式（２－Ａ）で表される化合物及び式（２－Ｂ）で表される化合物の少なくとも一方の化合物、並びに、

式（３－Ａ）乃至式（３－Ｆ）で表される化合物の少なくとも１種類の化合物、

を含む非水系電解液を挙げることができる。尚、非水系電解液中における式（１）で表される化合物の含有量は、２．５モル／リットル乃至６モル／リットル、好ましくは３モル／リットル乃至６モル／リットルであることが望ましい。

[0216] $M^+ [(Z^1 Y^1) (Z^2 Y^2) N]^- \quad (1)$

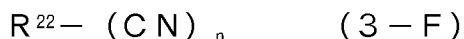
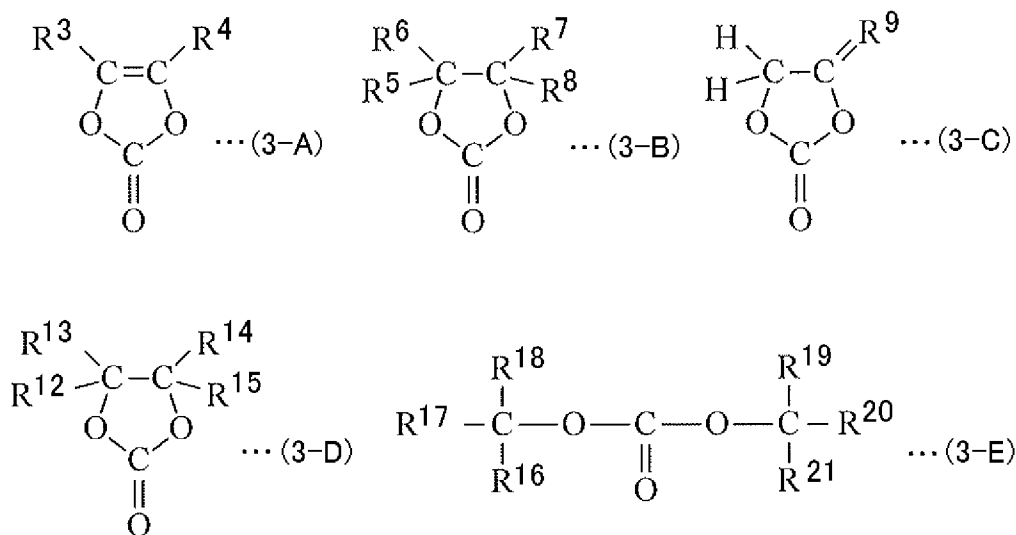
但し、Mは金属元素であり、 Z^1 及び Z^2 のそれぞれは、フッ素基〈－F〉、１価の炭化水素基、１価のフッ素化炭化水素基のいずれかであり、 Z^1 及び Z^2 の少なくとも一方は、フッ素基〈－F〉、１価のフッ素化炭化水素基のいずれかであり、 Y^1 及び Y^2 のそれぞれは、スルホニル基〈－S(=O)₂－〉、カルボニル基〈－C(=O)－〉のいずれかである。

[0217] $R^1 - CN \quad (2 - A)$



但し、 R^1 は1価の炭化水素基であり、 R^2 は1価の炭化水素基であり、 X は、1又は2以上のエーテル結合〈 $-O-$ 〉と1又は2以上の2価の炭化水素基とが任意の順に結合した基である。

[0218]



[0219] ここで、式(3-A)中、 R^3 及び R^4 のそれぞれは、水素基〈 $-H$ 〉、1価の炭化水素基のいずれかである。また、式(3-B)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 のそれぞれは、水素基、1価の飽和炭化水素基、1価の不飽和炭化水素基のいずれかであり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 の少なくとも1つは、1価の不飽和炭化水素基である。更には、式(3-C)中、 R^9 は、 $>CR^{10}R^{11}$ で表される基であり、 R^{10} 及び R^{11} のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかである。また、式(3-D)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} の少なくとも1つは、ハロゲン基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。更には、式(3-E)中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも1つは、ハロゲン基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれか

である。また、式（3-F）中、 R^{22} は n 価（但し、 n は2以上の整数）の炭化水素基である。尚、「 $>C$ 」、「 $C<$ 」は、炭素原子から2本の接合手が延びていることを表している。

[0220] 具体的には、上記の非水系電解液は、スルホニルイミド型の構造を有する第1化合物と、アセトニトリル型の構造を有する第2化合物と、不飽和炭化水素基等の反応性基を有する第3化合物とを含んでいる。ここで、非水系電解液がこのような組成を有しているのは、以下の利点が得られるからである。即ち、非水系電解液が第1化合物、第2化合物及び第3化合物と一緒に含んでいると共に、非水系電解液中における第1化合物の含有量が上記の範囲（2.5モル／リットル乃至6モル／リットル）内であると、第1化合物と第2化合物と第3化合物との相乗作用により、非水系電解液の化学的安定性が特異的に向上し、充放電時における非水系電解液の分解反応が抑制される。よって、充放電を繰り返しても放電容量が減少し難くなり、リチウムイオン二次電池の電池特性を向上させることができる。特に、ここで説明する特異的な相乗作用が得られるかどうかは、第1化合物の含有量に依存する。そのため、特異的な相乗作用は、第1化合物の含有量が上記の範囲内である場合においてだけ得られる。

[0221] 第1化合物は、式（1）で表される化合物の1種類又は2種類以上を含んでいる。第1化合物は、カチオン（ M^+ ）とアニオン（ $[(Z^1Y^1) (Z^2Y^2) N]^-$ ）とを含む塩であるため、リチウムイオン二次電池において電解質塩の一部として機能し得る。

[0222] 式（1）における「 M 」は、金属元素であれば特に限定されず、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を例示することができるが、中でも、「 M 」は、アルカリ金属元素であることが好ましく、これによって、高いエネルギー密度を得ることができる。アルカリ金属元素として、リチウム〈Li〉、ナトリウム〈Na〉、カリウム〈K〉、ルビジウム〈Rb〉、セシウム〈Cs〉等を挙げることができるが、中でも、リチウム〈Li〉が好ましい。アルカリ金属元素は、電極反応物質を構成するアルカリ金属元素と同じであ

ることが好ましく、これによって、高いエネルギー密度を得ることができる。電極反応物質とは、電極反応に拘わる物質であり、例えば、リチウムイオン二次電池ではリチウムである。このため、リチウムイオン二次電池に用いられる場合、「M」はリチウムであることが好ましい。

[0223] Z^1 及び Z^2 は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 Z^1 、 Z^2 における1価の炭化水素基とは、炭素〈C〉及び水素〈H〉から構成される1価の基の総称であり、直鎖状であってもよいし、1又は2以上の側鎖を有する分岐状であってもよい。また、1価の飽和炭化水素基は、不飽和結合を含んでいない飽和炭化水素基であってもよいし、1又は2以上の不飽和結合を含んでいる不飽和炭化水素基であってもよい。不飽和結合とは、炭素間二重結合($>C=C<$)及び炭素間三重結合($-C\equiv C-$)の一方、又は、双方である。

[0224] 1価の炭化水素基として、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、これらの2種類以上が1価となるように結合した基を挙げることができる。云い換えれば、1価の飽和炭化水素基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、及び、これらの2種類以上が1価となるように結合した基である。1価の不飽和炭化水素基は、例えば、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、これらの1種類以上を含む基、及び、これらの2種類以上が1価となるように結合した基である。1価の炭化水素基における2種類以上が結合した基として、アルキル基とアルケニル基とが結合した基、アルキル基とアルキニル基とが結合した基、アルケニル基とアルキニル基とが結合した基、アルキル基とシクロアルキル基とが結合した基、アルキル基とアリール基とが結合した基を例示することができる。1価の飽和炭化水素基における2種類以上が結合した基として、アルキル基とシクロアルキル基とが結合した基を例示することができる。1価の不飽和炭化水素基における2種類以上が結合した基として、アルキル基とアルケニル基とが結合した基、アルキル基とアルケニル基とが結合した基を例示することができる。

[0225] アルキル基として、具体的には、メチル基 $\langle -CH_3 \rangle$ 、エチル基 $\langle -C_2H_5 \rangle$ 、プロピル基 $\langle -C_3H_7 \rangle$ 、*n*-ブチル基 $\langle -C_4H_9 \rangle$ 、*t*-ブチル基 $\langle -C(CH_3)_2-CH_2-CH_3 \rangle$ を例示することができる。アルケニル基として、具体的には、ビニル基 $\langle -CH=CH_2 \rangle$ 、アリル基 $\langle -CH_2-CH=CH_2 \rangle$ を例示することができる。アルキニル基として、具体的には、エチニル基 $\langle -C\equiv CH \rangle$ を例示することができる。シクロアルキル基として、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を例示することができる。アリール基として、具体的には、フェニル基、ナフチル基を例示することができる。2種類以上が結合した基として、具体的には、メチル基とエチニル基とが結合した基、ビニル基とエチニル基とが結合した基、メチル基とシクロプロピル基とが結合した基、メチル基とフェニル基とが結合した基を例示することができる。

[0226] 1価のフッ素化炭化水素基とは、上記の1価の炭化水素基において、1又は2以上の水素基 $\langle -H \rangle$ がフッ素基 $\langle -F \rangle$ によって置換された基である。1価のフッ素化炭化水素基として、具体的には、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルキニル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、これらの2種類以上が1価となるように結合した基を例示することができる。

[0227] フッ素化アルキル基として、具体的には、フルオロメチル基 $\langle -CH_2F \rangle$ 、ジフルオロメチル基 $\langle -CHF_2 \rangle$ 、パーフルオロメチル基 $\langle -CF_3 \rangle$ 、パーフルオロエチル基 $\langle -C_2F_5 \rangle$ 、パーフルオロプロピル基 $\langle -C_3F_7 \rangle$ 、*n*-パーフルオロブチル基 $\langle -C_4F_9 \rangle$ 、*t*-パーフルオロブチル基 $\langle -C(CF_3)_2-CH_2-CH_2-CF_3 \rangle$ を例示することができる。フッ素化アルケニル基として、具体的には、パーフルオロビニル基 $\langle -CF=CF_2 \rangle$ 、パーフルオロアリル基 $\langle -CF_2-CH=CF_2 \rangle$ を例示することができる。フッ素化アルキニル基として、具体的には、パーフルオロエチニル基 $\langle -F\equiv CF \rangle$ を例示することができる。フッ素化シクロアルキル基として、具体的には、パーフルオロシク

ロプロピル基、パーフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロヘプチル基、パーフルオロシクロオクチル基を例示することができる。フッ素化アリール基として、具体的には、パーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基を例示することができる。中でも、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルキニル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基は、パーフルオロ基であることが好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましい。容易に合成可能であると共に、後述する相乗作用が得られ易いからである。

[0228] 1 価の炭化水素基及び 1 価のフッ素化炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、極端に多すぎないことが好ましい。第 1 化合物の溶解性及び相溶性等が向上するからである。具体的には、フッ素化アルキル基の炭素数は、1 乃至 4 であることが好ましい。フッ素化アルケニル基及びフッ素化アルキニル基の炭素数は、2 乃至 4 であることが好ましい。フッ素化シクロアルキル基及びフッ素化アリール基の炭素数は、6 乃至 12 であることが好ましい。

[0229] 式 (1) において、 Z^1 及び Z^2 の一方、又は、双方は、フッ素基 $\langle -F \rangle$ 、1 価のフッ素化炭化水素基のいずれかである。容易に合成可能であると共に、後述する相乗作用が得られ易いからである。これに伴い、 Z^1 及び Z^2 の一方が 1 価の炭化水素基である場合、他方はフッ素基 $\langle -F \rangle$ 、1 価のフッ素化炭化水素基のいずれかである。即ち、 Z^1 及び Z^2 の双方が 1 価の炭化水素基とはならない。

[0230] 式 (1) において、 Y^1 及び Y^2 のそれぞれは、スルホニル基、カルボニル基のいずれかであれば特に限定されない。 Y^1 及び Y^2 は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[0231] 第 1 化合物として、具体的には、ビスフルオロスルホニルイミドリチウム $\langle LiN(FSO_2)_2 \rangle$ 、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $\langle LiN(CF_3SO_2)_2 \rangle$ 、フルオロスルホニルトリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $\langle LiN(FSO_2)(CF_3SO_2) \rangle$ 、フルオロスルホニル

ペンタフルオロエチルスルホニルイミドリチウム $\langle \text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2) \rangle$ 、フルオロスルホニルノナフルオロブチルスルホニルイミドリチウム $\langle \text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2) \rangle$ 、フルオロスルホニルフェニルスルホニルイミドリチウム $\langle \text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2) \rangle$ 、フルオロスルホニルペンタフルオロフェニルスルホニルイミドリチウム $\langle \text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2) \rangle$ 、フルオロスルホニルビニルスルホニルイミドリチウム $\langle \text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_3\text{SO}_2) \rangle$ を例示することができる。

[0232] 上述した第2化合物は、式(2-A)及び式(2-B)で表される化合物のいずれか一方、又は、双方を含んでいる。但し、第2化合物は、式(2-A)に示した化合物の2種類以上を含んでいてもよいし、式(2-B)に示した化合物の2種類以上を含んでいてもよい。

[0233] 式(2-A)に示した化合物は、エーテル結合を含んでいないモノニトリル化合物(非酸素含有モノニトリル化合物)である。 R^1 は、1価の炭化水素基であれば特に限定されない。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。非酸素含有モノニトリル化合物として、具体的には、アセトニトリル $\langle \text{CH}_3\text{CN} \rangle$ 、プロピオニトリル $\langle \text{C}_3\text{H}_7\text{CN} \rangle$ 、ブチロニトリル $\langle \text{C}_4\text{H}_9\text{CN} \rangle$ を例示することができる。

[0234] 式(2-B)に示した化合物は、エーテル結合を含んでいるモノニトリル化合物(酸素含有モノニトリル化合物)である。 R^2 は、1価の炭化水素基であれば特に限定されない。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。式(2-B)中の「X」において、2価の炭化水素基とは、炭素及び水素から構成される2価の基の総称であり、直鎖状であってもよいし、1又は2以上の側鎖を有する分岐状であってもよい。2価の炭化水素基として、具体的には、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、及び、これらの2種類以上が2価となるように結合した基を例示することができる。2種類以上が結合した基として、具体的には、アルキレン基とアルケニレン基とが結合した基、アルキル基とアルキニレン基とが結合した基、アルケニレン基とアルキニレン基とが結合した

基、アルキレン基とシクロアルキレン基とが結合した基、アルキレン基とアリーレン基とが結合した基を例示することができる。

[0235] アルキレン基として、具体的には、メチレン基 $\langle -CH_2- \rangle$ 、エチレン基 $\langle -C_2H_4- \rangle$ 、プロピレン基 $\langle -C_3H_6- \rangle$ 、*n*-ブチレン基 $\langle -C_4H_8- \rangle$ 、*t*-ブチレン基 $\langle -C(CH_3)_2-CH_2- \rangle$ を例示することができる。アルケニレン基として、具体的には、ビニレン基 $\langle -CH=CH- \rangle$ 、アリレン基 $\langle -CH_2-CH=CH- \rangle$ を例示することができる。アルキニレン基として、具体的には、エチニレン基 $\langle -C\equiv C- \rangle$ を例示することができる。シクロアルキレン基として、具体的には、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基を例示することができる。アリーレン基として、具体的には、フェニレン基、ナフチレン基を例示することができる。2種類以上が結合した基として、具体的には、メチレン基とエチニレン基とが結合した基、ビニレン基とエチニレン基とが結合した基、メチレン基とシクロプロピレン基とが結合した基、メチレン基とフェニレン基とが結合した基を例示することができる。

[0236] 2価の炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、極端に多すぎないことが好ましい。第2化合物の溶解性及び相溶性等が向上するからである。具体的には、アルキレン基の炭素数は、1乃至4であることが好ましい。アルケニレン基及びアルキニレン基の炭素数は、2乃至4であることが好ましい。シクロアルキレン基及びアリーレン基の炭素数は、6乃至12であることが好ましい。

[0237] 「X」は、1又は2以上のエーテル結合、及び、1又は2以上の2価の炭化水素基が任意の順に結合した基であれば特に限定されない。即ち、「X」中に含まれるエーテル結合の数は、1であってもよいし、2以上であってもよい。同様に、「X」中に含まれる2価の炭化水素基の数は、1であってもよいし、2以上であってもよい。2価の炭化水素基の数が2以上である場合、2以上の2価の炭化水素基は、同じ基であってもよいし、異なる基であっ

てもよい。2以上の2価の炭化水素基の一部が同じ基であってもよい。エーテル結合と2価の炭化水素基とが結合される順序は任意でよい。エーテル結合同士が結合されてもよいし、2価の炭化水素基同士が結合されてもよいし、エーテル結合と2価の炭化水素基とが結合されてもよい。

[0238] 中でも、「X」は、 $-O-Y-$ （Yは、2価の炭化水素基である）で表される基であることが好ましい。容易に合成可能であると共に、後述する相乗作用が得られ易いからである。2価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。但し、ここで説明したX（即ち、 $-O-Y-$ ）では、エーテル結合（ $-O-$ ）が R^2 に結合されると共に、Yがシアノ基（ $-CN$ ）に結合される。「X」として、具体的には、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-C_2H_5-$ を例示することができる。

[0239] 酸素含有モノニトリル化合物の具体例として、メトキシアセトニトリル（ CH_3-O-CH_2-CN ）、エトキシアセトニトリル（ $C_2H_5-O-CH_2-CN$ ）、プロポキシアセトニトリル（ $C_3H_7-O-CH_2-CN$ ）を例示することができる。

[0240] 非水系電解液中における第2化合物の含有量は特に限定されないが、例えば、20質量%乃至100質量%であることが好ましい。後述する相乗作用が得られ易いからである。第2化合物が非酸素含有モノニトリル化合物及び酸素含有モノニトリル化合物の双方を含む場合、上記の第2化合物の含有量は、非酸素含有モノニトリル化合物の含有量と酸素含有モノニトリル化合物の含有量との総和である。このように含有量が総和を意味することは、以降においても同様である。

[0241] 上述した第3化合物は、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化環状炭酸エステル、ポリニトリル化合物のいずれかを、1種類又は2種類以上、含んでいる。但し、第3化合物は、2種類以上の不飽和環状炭酸エステルを含んでいてもよい。このように2種類以上を含んでいてもよいことは、ハロゲン化環状炭酸エステル及びポリニトリル化合物に関しても同様である。

[0242] 不飽和環状炭酸エステルは、式（3-A）、式（3-B）、式（3-C）

に示した化合物のいずれかを、1種類又は2種類以上、含んでいる。ここで、不飽和環状炭酸エステルとは、1又は2以上の不飽和結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルである。

[0243] 式（3-A）に示した化合物は、炭酸ビニレン系化合物である。 R^3 及び R^4 のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。 R^3 及び R^4 は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[0244] 炭酸ビニレン系化合物の具体例として、炭酸ビニレン（1, 3-ジオキソール-2-オン）、炭酸メチルビニレン（4-メチル-1, 3-ジオキソール-2-オン）、炭酸エチルビニレン（4-エチル-1, 3-ジオキソール-2-オン）、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1, 3-ジオキソール-2-オン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソール-2-オンを例示することができるが、中でも、容易に合成可能であるといった観点から、炭酸ビニレンが好ましい。

[0245] 式（3-B）に示した化合物は、炭酸ビニルエチレン系化合物である。 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 のそれぞれは、水素基、1価の飽和炭化水素基、1価の不飽和炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。1価の飽和炭化水素基及び1価の不飽和炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。但し、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 の1又は2以上は、1価の不飽和炭化水素基である。炭酸ビニルエチレン系化合物は、1又は2以上の不飽和結合（炭素間二重結合）を含んでいなければならないからである。 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 の一部が同じ基であってもよい。

[0246] 炭酸ビニルエチレン系化合物として、具体的には、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン）、4-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-n-プロピル-4-ビニル-1, 3-ジオキシ

ラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オンを例示することができるが、中でも、容易に合成可能であるといった観点から、炭酸ビニルエチレンが好ましい。

[0247] 式(3-C)に示した化合物は、炭酸メチレンエチレン系化合物である。

R^9 は、 $>C R^{10} R^{11}$ で表される基であれば特に限定されない。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。 R^{10} 及び R^{11} は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[0248] 炭酸メチレンエチレン系化合物として、具体的には、炭酸メチレンエチレン(4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン)、4, 4-ジメチル-5-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジエチル-5-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オンを例示することができる。

[0249] その他、不飽和環状炭酸エステルは、2つのメチレン基を含む化合物であってもよいし、ベンゼン環を含む炭酸カテコール(カテコールカーボネート)等であってもよい。2つのメチレン基を含む化合物とは、式(3-C)において、 $>C = R^9$ の代わりに $>C = C H_2$ を含むと共に、 $>C H_2$ の代わりに $>C = C H_2$ を含む化合物である。

[0250] 非水系電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、不飽和環状炭酸エステルを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至20質量%であることが好ましい。

[0251] ハロゲン化環状炭酸エステルは、式(3-D)及び式(3-E)に示した化合物のいずれかを、1種類又は2種類以上、含んでいる。ハロゲン化炭酸エステルとは、1又は2以上のハロゲン基を有する炭酸エステルである。

[0252] 式(3-D)に示した化合物は、ハロゲン化環状炭酸エステルである。 $R^{12} \sim R^{15}$ は、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。但し、 $R^{12} \sim R^{15}$ の1又は2以上は、ハロゲン基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。ハロゲン化環状炭酸エステ

ルは、1又は2以上のハロゲン基を含んでいなければならないからである。

$R^{12} \sim R^{15}$ は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 $R^{12} \sim R^{15}$ の一部が同じ基であってもよい。

[0253] 1価のハロゲン化炭化水素基とは、上記の1価の炭化水素基において、1又は2以上の水素基がハロゲン基によって置換された基である。ハロゲン基は特に限定されないが、例えば、フッ素基〈-F〉、塩素基〈-Cl〉、臭素基〈-Br〉、ヨウ素基〈-I〉等のいずれかであり、中でも、フッ素基〈-F〉が好ましい。容易に合成可能であると共に、後述する相乗作用が得られ易いからである。ハロゲン基の数は、1よりも2が好ましく、更には、3以上であってもよい。より高い効果が得られるからである。

[0254] 1価のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化アリール基、これらの2種類以上が1価となるように結合した基を例示することができる。

[0255] ハロゲン化アルキル基の内、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルキニル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基の具体例は、上記のとおりである。塩素化アルキル基、臭素化アルキル基、ヨウ素化アルキル基の具体例は、上記のフッ素化アルキル基の具体例の内のフッ素基を、塩素基、臭素基、ヨウ素基に変更した化合物である。このように、フッ素基を、塩素基、臭素基、ヨウ素基に変更することは、塩素化アルケニル基、塩素化アルキニル基、塩素化シクロアルキル基、塩素化アリール基、臭素化アルケニル基、臭素化アルキニル基、臭素化シクロアルキル基、臭素化アリール基、ヨウ素化アルケニル基、ヨウ素化アルキニル基、ヨウ素化シクロアルキル基、ヨウ素化アリール基に関しても同様である。

[0256] ハロゲン化環状炭酸エステルの具体例として、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオ

キソラン-2-オン、4, 5-ジクロロ-1, 3-オキシソラン-2-オン、テトラクロロ-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4, 5-ビストリフルオロメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-エチル-5, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-メチル-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-フルオロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、5-1, 1-ジフルオロエチル-4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキシソラン-2-オン、4-フルオロ-4-メチル-1, 3-ジオキシソラン-2-オンを例示することができる。ここで説明するハロゲン化環状炭酸エステルの具体例には、異性体（シス異性体及びトランス異性体）が含まれる。

[0257] 式(3-E)に示した化合物は、ハロゲン化鎖状炭酸エステルである。 $R^{16} \sim R^{21}$ は、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。1価の炭化水素基及び1価のハロゲン化炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。但し、上記のハロゲン化環状炭酸エステルと同様の理由により、 $R^{16} \sim R^{21}$ の1又は2以上は、ハロゲン基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。 $R^{16} \sim R^{21}$ は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 $R^{16} \sim R^{21}$ の一部が同じ基であってもよい。ハロゲン化鎖状炭酸エステルとして、具体的には、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビスフルオロメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルを例示することができる。非水系電解液中におけるハロゲン化環状炭

酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、ハロゲン化環状炭酸エステルを除いた全体の合計に対して 0.01 質量%乃至 20 質量%であることが好ましい。

[0258] ポリニトリル化合物は、式 (3-F) に示した化合物のいずれかを、1 種類又は 2 種類以上、含んでいる。ポリニトリル化合物は、2 以上のニトリル基を含む化合物であり、上記の第 2 化合物は、ここで説明するポリニトリル化合物に含まれない。第 2 化合物は、2 以上のニトリル基を含んでいないからである。

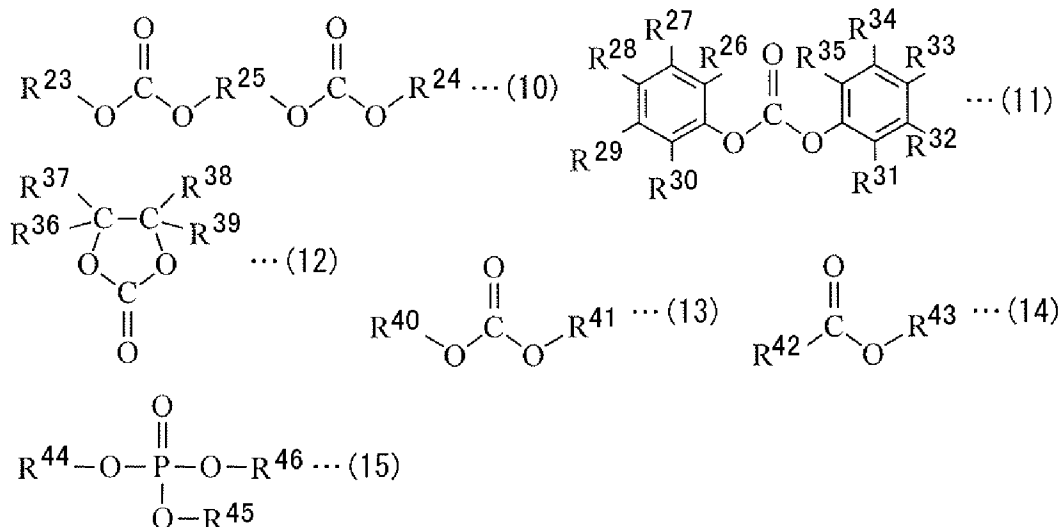
[0259] R^{22} は、 n 価の炭化水素基であれば特に限定されない。一例を挙げると、 R^{22} の炭素数が 1 である場合、2 価の炭化水素基として $-CH_2-$ 、3 価の炭化水素基として $>CH-$ 等を挙げることができる。同様に、 R^{22} の炭素数が 2 である場合、2 価の炭化水素基として $-CH_2-CH_2-$ 、3 価の炭化水素基として $>CH-CH_2-$ 等を挙げることができる。中でも、 R^{22} は、2 価の炭化水素基であることが好ましい。シアノ基 $\langle-CN\rangle$ の数が 2 になるため、後述する相乗作用が得られ易いからである。2 価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。

[0260] ポリニトリル化合物として、具体的には、マロニトリル、スクシニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、フタロニトリル、テトラシアノキノジメタンを例示することができる。非水系電解液中におけるポリニトリル化合物の含有量は特に限定されないが、例えば、ポリニトリル化合物を除いた全体の合計に対して 0.01 質量%乃至 10 質量%であることが好ましい。

[0261] 非水系電解液は、上記の第 1 化合物、第 2 化合物及び第 3 化合物に加えて、他の材料の 1 種類又は 2 種類以上を含んでいてもよい。他の材料として、具体的には、スルホン酸エステル、酸無水物、環状カルボン酸エステル（ラクトン）、ジアルキルスルホキシド、鎖状ジ炭酸エステル（下記の式 (10) 参照）、芳香族炭酸エステル（下記の式 (11) 参照）、環状炭酸エステ

ル（下記の式（１２）参照）、鎖状モノ炭酸エステル（下記の式（１３）参照）、鎖状カルボン酸エステル（下記の式（１４）参照）、リン酸エステル（下記の式（１５）参照）、モノフルオロリン酸リチウム〈 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 〉、ジフルオロリン酸リチウム〈 LiPO_2F_2 〉のいずれか１種類又は２種類以上を例示することができる。

[0262]



[0263] ここで、 R^{23} 及び R^{24} のそれぞれは、１価の炭化水素基、１価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、 R^{25} は、２価の炭化水素基、２価のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。また、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のそれぞれは、１価の炭化水素基、１価の酸素含有炭化水素基、１価の窒素含有炭化水素基、１価のハロゲン化炭化水素基、１価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、１価のハロゲン化窒素含有炭化水素基、これらの２種類以上が１価となるように結合した基のいずれかである。更には、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} のそれぞれは、水素基、１価の炭化水素基のいずれかである。また、 R^{40} 及び R^{41} のそれぞれは、水素基、１価の炭化水素基のいずれかである。更には、 R^{42} 及び R^{43} のそれぞれは、水素基、１価の炭化水素基のいずれかである。また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} のそれぞれは、１価の炭化水素基、１価のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。

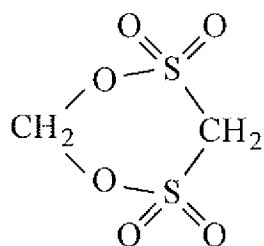
[0264] スルホン酸エステルとして、具体的には、モノスルホン酸エステル、ジス

ルホン酸エステルを例示することができる。非水系電解液中におけるスルホン酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、スルホン酸エステルを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

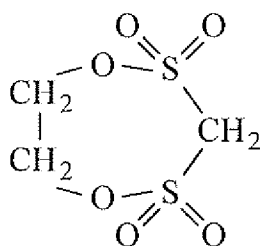
[0265] モノスルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステルであってもよいし、鎖状モノスルホン酸エステルであってもよい。環状モノスルホン酸エステルとして、具体的には、プロパンスルトン、プロペンスルトン等のスルトンを例示することができる。鎖状モノスルホン酸エステルとして、具体的には、環状モノスルホン酸エステルが途中で切断された構造を有する化合物を例示することができる。一例を挙げると、プロパンスルトンが途中で切断された化合物として、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{CH}_3$ を例示することができる。 $-\text{SO}_3-$ ($-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-$) の向きは特に限定されない。即ち、上記の $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{CH}_3$ は、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{CH}_3$ であってもよいし、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}(\text{=O})_2-\text{CH}_3$ であってもよい。

[0266] ジスルホン酸エステルは、環状ジスルホン酸エステルであってもよいし、鎖状ジスルホン酸エステルであってもよい。環状ジスルホン酸エステルとして、具体的には、式(16-1)、式(16-2)、式(16-3)で表される化合物を例示することができる。鎖状ジスルホン酸エステルは、環状ジスルホン酸エステルが途中で切断された化合物である。式(16-2)に示した化合物が途中で切断された化合物として、具体的には、 $\text{CH}_3-\text{SO}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{CH}_3$ を例示することができる。2つの $-\text{SO}_3-$ ($-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-$) の向きは特に限定されない。即ち、上記の $\text{CH}_3-\text{SO}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{CH}_3$ は、 $\text{CH}_3-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{CH}_3$ でもよいし、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{S}(\text{=O})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{CH}_3$ でもよいし、 $\text{CH}_3-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}(\text{=O})_2-\text{CH}_3$ でもよい。

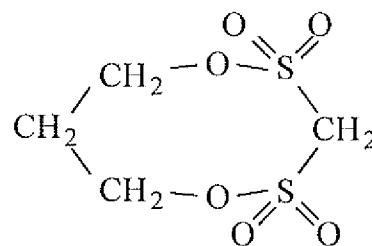
[0267]



(16-1)



(16-2)



(16-3)

[0268] 酸無水物として、具体的には、安息香酸無水物、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸無水物といったカルボン酸無水物；エタンジスルホン酸無水物、プロパンジスルホン酸無水物といったジスルホン酸無水物；スルホ安息香酸無水物、スルホプロピオン酸無水物、スルホ酪酸無水物といったカルボン酸スルホン酸無水物を例示することができる。非水系電解液中における酸無水物の含有量は特に限定されないが、例えば、酸無水物を除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

[0269] 環状カルボン酸エステルとして、具体的には、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンを例示することができる。非水系電解液中における環状カルボン酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、環状カルボン酸エステルを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

[0270] ジアルキルスルホキシドとして、具体的には、ジメチルスルホキシド〈 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 〉、ジエチルスルホキシド〈 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$ 〉を例示することができる。非水系電解液中におけるジアルキルスルホキシドの含有量は特に限定されないが、例えば、ジアルキルスルホキシドを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

[0271] 鎖状ジ炭酸エステルは、上記の式(10)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上の化合物である。 R^{23} 及び R^{24} は、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。 R^{23} 及び R^{24} は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 R^{25} は、2価の炭化

水素基、2価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。1価の炭化水素基及び1価のハロゲン化炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。2価のハロゲン化炭化水素基とは、2価の炭化水素基の1又は2以上の水素基がハロゲン基によって置換された基である。2価の炭化水素基及びハロゲン基に関する詳細は、上記のとおりである。2価のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、パーフルオロメチレン基〈 $-\text{CF}_2-$ 〉、パーフルオロエチレン基〈 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 〉、パーフルオロプロピレン基〈 $-\text{C}_3\text{F}_6-$ 〉、*n*-パーフルオロブチレン基〈 $-\text{C}_4\text{F}_8-$ 〉、*t*-パーフルオロブチレン基〈 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_2-$ 〉を例示することができる。鎖状ジ炭酸エステルとして、具体的には、エタン-1,2-ジイルジメチルジカーボネート、エタン-1,2-ジイルエチルメチルジカーボネート、エタン-1,2-ジイルジエチルジカーボネート、ジメチルオキシビスエタン-2,1-ジイルジカーボネート、エチルメチルオキシビスエタン-2,1-ジイルジカーボネート、ジエチルオキシビスエタン-2,1-ジイルジカーボネートを例示することができる。非水系電解液中における鎖状ジ炭酸エステルの含有量は特に限定されないが、鎖状ジ炭酸エステルを除いた全体の合計に対して例えば、0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

[0272] 芳香族炭酸エステルは、上記の式(11)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上の化合物である。 $\text{R}^{26} \sim \text{R}^{35}$ は、1価の炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基、1価の窒素含有炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、1価のハロゲン化窒素含有炭化水素基、これらの2種類以上が1価となるように結合した基のいずれかであれば特に限定されない。 $\text{R}^{26} \sim \text{R}^{35}$ は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 $\text{R}^{26} \sim \text{R}^{35}$ の一部が同じ基であってもよい。1価の炭化水素基及び1価のハロゲン化炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。

[0273] 1価の酸素含有炭化水素基とは、炭素、水素及び酸素から構成される1価の基の総称であり、直鎖状であってもよいし、1又は2以上の側鎖を有する

分岐状であってもよい。1 価の酸素含有炭化水素基として、具体的には、アルコキシ基を例示することができ、アルコキシ基として、具体的には、メトキシ基 $\langle -OCH_3 \rangle$ 、エトキシ基 $\langle -OC_2H_5 \rangle$ 、プロポキシ基 $\langle -OC_3H_7 \rangle$ を例示することができる。

[0274] 1 価の窒素含有炭化水素基とは、炭素、水素及び窒素から構成される 1 価の基の総称であり、直鎖状であってもよいし、1 又は 2 以上の側鎖を有する分岐状であってもよい。1 価の窒素含有炭化水素基として、具体的には、アミノ基 $\langle -NH_2 \rangle$ を例示することができる。

[0275] 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基とは、1 価の酸素含有炭化水素基の 1 又は 2 以上の水素基がハロゲン基によって置換された基である。1 価の酸素含有炭化水素基及びハロゲン基に関する詳細は、上記のとおりである。1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基として、具体的には、パーフルオロメトキシ基 $\langle -OCF_3- \rangle$ 、パーフルオロエトキシ基 $\langle -OC_2F_4- \rangle$ を例示することができる。

[0276] 1 価のハロゲン化窒素含有炭化水素基とは、1 価の窒素含有炭化水素基の 1 又は 2 以上の水素基がハロゲン基によって置換された基である。1 価の窒素含有炭化水素基及びハロゲン基に関する詳細は、上記のとおりである。1 価のハロゲン化窒素含有炭化水素基として、具体的には、パーフルオロアミノ基 $\langle -NF_2 \rangle$ 、パーフルオロメチルアミノ基 $\langle -CF_2-NF_2 \rangle$ を例示することができる。

[0277] 2 種類以上が結合した基として、具体的には、アルキル基とアルコキシ基とが 1 価となるように結合した基（アルキルアルコキシ基）、アルキル基とアミノ基とが 1 価となるように結合した基（アルキルアミノ基）を例示することができる。アルキルアルコキシ基として、具体的には、メチルメトキシ基 $\langle -CH_2-OCH_3 \rangle$ を例示することができる。アルキルアミノ基として、具体的には、メチルアミノ基 $\langle -CH_2-NH_2 \rangle$ を例示することができる。

[0278] 芳香族炭酸エステルとして、具体的には、炭酸ジフェニル、炭酸ビス 4-メチルフェニル、炭酸ビスペンタフルオロフェニルを例示することができる。

。

[0279] 非水系電解液中における芳香族炭酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、芳香族炭酸エステルを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

[0280] 環状炭酸エステルは、上記の式(12)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上の化合物である。 $R^{36} \sim R^{39}$ は、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。 $R^{36} \sim R^{39}$ は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 $R^{36} \sim R^{39}$ の一部が同じ基であってもよい。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。環状炭酸エステルとして、具体的には、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンを例示することができる。非水系電解液中における環状炭酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、0.01質量%乃至80質量%であることが好ましい。

[0281] 鎖状モノ炭酸エステルは、上記の式(13)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上の化合物である。 R^{40} 及び R^{41} は、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。 R^{40} 及び R^{41} は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 R^{40} 及び R^{41} の一部が同じ基であってもよい。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。鎖状モノ炭酸エステルとして、具体的には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸メチルプロピルを例示することができる。非水系電解液中における鎖状モノ炭酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、0.01質量%乃至70質量%であることが好ましい。

[0282] 鎖状カルボン酸エステルは、上記の式(14)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上の化合物である。 R^{42} 及び R^{43} は、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。 R^{42} 及び R^{43} は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。1価の炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。鎖状カルボン酸エステルとして、具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチ

ル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチルを例示することができる。非水系電解液中における鎖状カルボン酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、鎖状カルボン酸エステルを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至50質量%であることが好ましい。

[0283] リン酸エステルは、上記の式(15)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上の化合物である。 $R^{44} \sim R^{46}$ は、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであれば特に限定されない。 $R^{44} \sim R^{46}$ は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。 $R^{44} \sim R^{46}$ の一部が同じ基であってもよい。1価の炭化水素基及び1価のハロゲン化炭化水素基に関する詳細は、上記のとおりである。リン酸エステルとして、具体的には、リン酸リメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフルオロエチル、リン酸トリプロピルを例示することができる。非水系電解液中におけるリン酸エステルの含有量は特に限定されないが、例えば、リン酸エステルを除いた全体の合計に対して0.01質量%乃至50質量%であることが好ましい。

[0284] 更には、他の材料として、非水系溶媒（有機溶剤）等の溶媒のいずれか1種類又は2種類以上を挙げることができる。但し、上記のスルホン酸エステル等の他の材料は、ここで説明する非水系溶媒から除かれる。

[0285] また、他の材料として、例えば、リチウム塩等の電解質塩のいずれか1種類又は2種類以上を例示することができる。但し、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の塩を含んでいてもよい。リチウム塩以外の塩とは、例えば、リチウム塩以外の軽金属塩等である。

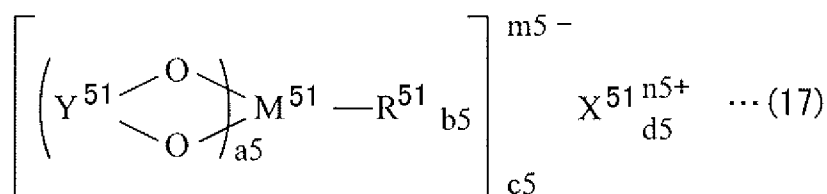
[0286] 以下では、電解質塩の具体例としてリチウム塩を例に挙げながら説明するが、リチウム塩をリチウム塩以外の塩に変更してもよい。即ち、例えば、以下に説明する六フッ化リン酸リチウムを、六フッ化リン酸ナトリウムや六フッ化リン酸カリウム等の他の軽金属塩に変更してもよい。

[0287] リチウム塩として、具体的には、前述した各種のリチウム塩を例示することができ、内部抵抗の低下を図ることができる。中でも、六フッ化リン酸リチウム $\langle LiPF_6 \rangle$ 、四フッ化ホウ酸リチウム $\langle LiBF_4 \rangle$ 、過塩素酸リチ

ウム〈LiCO₄〉、六フッ化ヒ酸リチウム〈LiAsF₆〉のいずれか1種類又は2種類以上が好ましい。内部抵抗がより低下するからである。特に、六フッ化リン酸リチウム〈LiPF₆〉、四フッ化ホウ酸リチウム〈LiBF₄〉が一層好ましく、六フッ化リン酸リチウム〈LiPF₆〉がより一層好ましい。

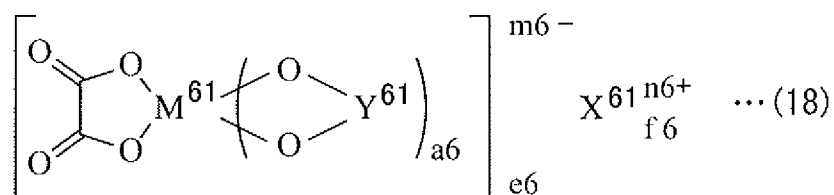
[0288] 電解質塩は、式(17)、式(18)、式(19)で表される化合物のいずれか1種類又は2種類以上であってもよい。R⁵¹及びR⁵³は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。このことは、R⁶¹、R⁶²、R⁶³に関しても同様であるし、R⁷¹及びR⁷²に関しても同様である。R⁶¹、R⁶²、R⁶³の内の2つが同じ基であってもよい。

[0289]



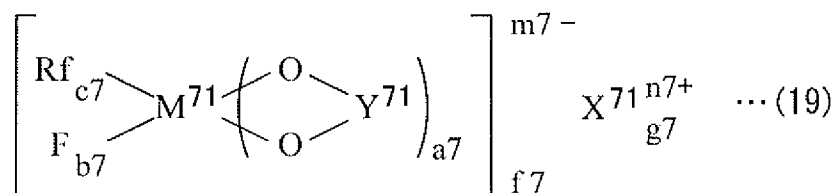
[0290] ここで、X⁵¹は、長周期型周期表における1族元素、2族元素、AⅠのいずれかである。M⁵¹は、遷移金属、並びに、長周期型周期表における13族元素、14族元素、15族元素のいずれかである。R⁵¹はハロゲン基である。また、Y⁵¹は、-C(=O)-R⁵²-C(=O)-、-C(=O)-CR⁵³₂-、-C(=O)-C(=O)-のいずれかである。但し、R⁵²は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、ハロゲン化アリーレン基のいずれかであり、R⁵³は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基のいずれかである。また、a₅は1乃至4の整数であり、b₅は0、2、4のいずれかであり、c₅、d₅、m₅、n₅は1乃至3の整数である。

[0291]



[0292] ここで、 X^{61} は、長周期型周期表における1族元素、2族元素のいずれかである。 M^{61} は、遷移金属、並びに、長周期型周期表における13族元素、14族元素、15族元素のいずれかである。 Y^{61} は、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR}^{61}_2)_{b6}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}^{63}_2\text{C}-(\text{CR}^{62}_2)_{c6}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}^{63}_2\text{C}-(\text{CR}^{62}_2)_{c6}-\text{CR}^{63}_2-$ 、 $-\text{R}^{63}_2\text{C}-(\text{CR}^{62}_2)_{c6}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-(\text{CR}^{62}_2)_{d6}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR}^{62}_2)_{d6}-\text{S}(=\text{O})_2-$ のいずれかである。但し、 R^{61} 及び R^{63} のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかである。但し、 R^{61} は、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかであり、 R^{63} は、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかである。 R^{62} は、水素基、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかである。また、 a_6 、 e_6 、 n_6 は1又は2の整数であり、 b_6 、 d_6 は1乃至4の整数であり、 c_6 は0乃至4の整数であり、 f_6 、 m_6 は1乃至3の整数である。

[0293]



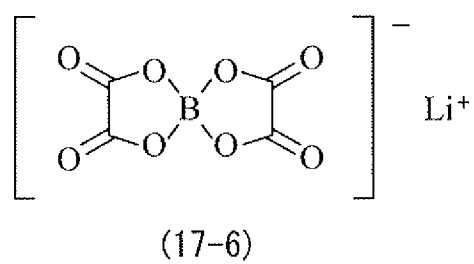
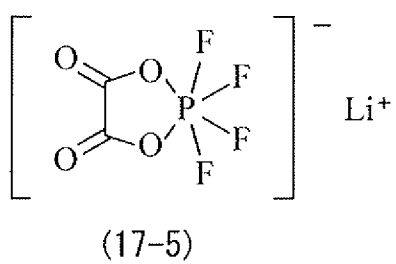
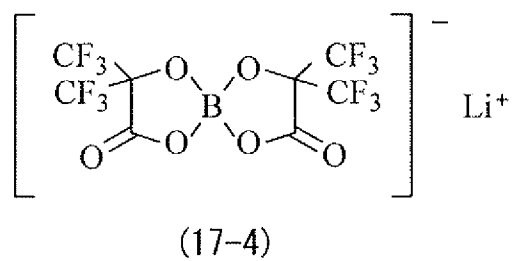
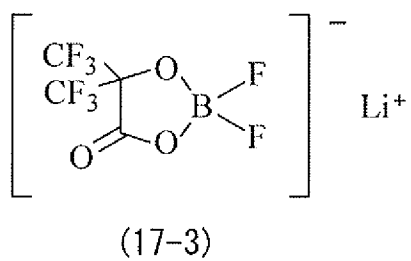
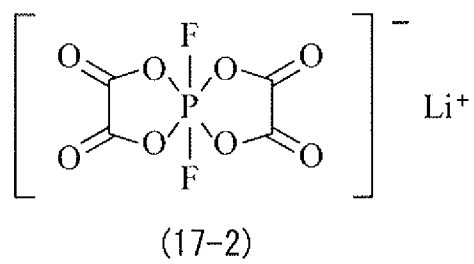
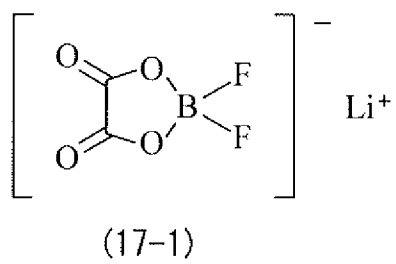
[0294] ここで、 X^{71} は、長周期型周期表における1族元素、2族元素のいずれかである。 M^{71} は、遷移金属、並びに、長周期型周期表における13族元素、14族元素、15族元素のいずれかである。 R_f は、フッ素化アルキル基、フッ素化アリール基のいずれかであり、フッ素化アルキル基、フッ素化アリール基の炭素数は、1乃至10である。 Y^{71} は、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR}^{71}_2)_{d7}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}^{72}_2\text{C}-(\text{CR}^{71}_2)_{d7}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}^{72}_2\text{C}-(\text{CR}^{71}_2)_{d7}-$

C R^{72}_2- 、 $-\text{R}^{72}_2\text{C}-(\text{C R}^{71}_2)_{d7}-\text{S}(\text{=O})_2-$ 、 $-\text{S}(\text{=O})_2-(\text{C R}^{71}_2)_{e7}-\text{S}(\text{=O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{=O})-(\text{C R}^{71}_2)_{e7}-\text{S}(\text{=O})_2-$ のいずれかである。但し、 R^{71} は、水素基、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかであり、 R^{72} は、水素基、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかであり、 R^{72} は、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基のいずれかである。また、 $a7$ 、 $f7$ 、 $n7$ は1又は2の整数であり、 $b7$ 、 $c7$ 、 $e7$ は1乃至4の整数であり、 $d7$ は0乃至4の整数であり、 $g7$ 、 $m7$ は1乃至3の整数である。

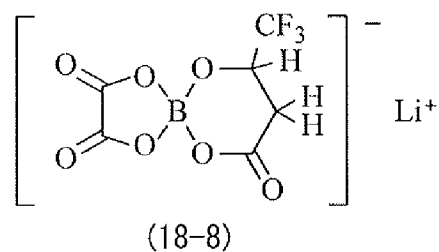
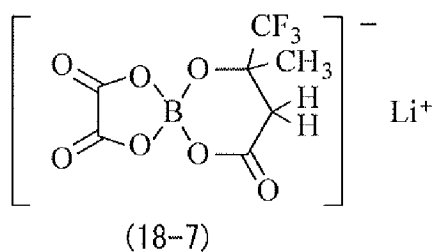
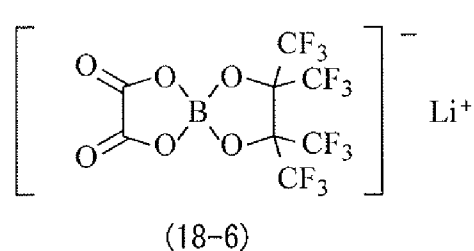
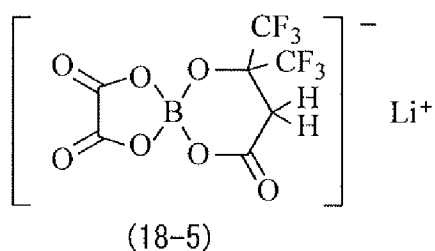
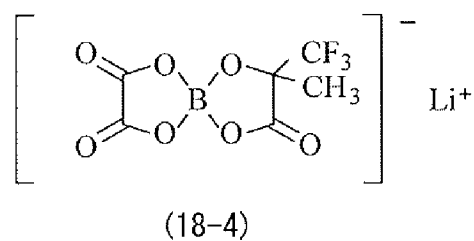
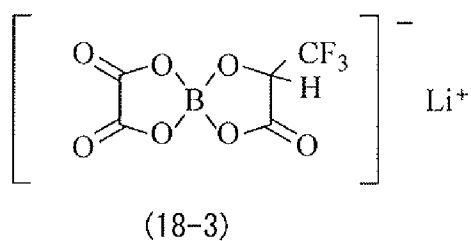
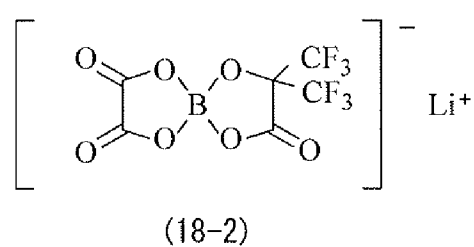
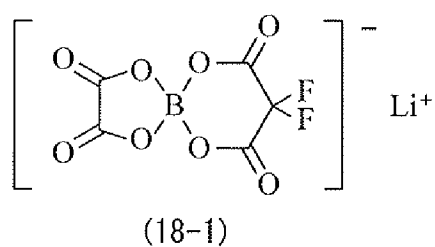
[0295] 1族元素とは、水素〈H〉、リチウム〈Li〉、ナトリウム〈Na〉、カリウム〈K〉、ルビジウム〈Rb〉、セシウム〈Cs〉、フランシウム〈Fr〉である。2族元素とは、ベリリウム〈Be〉、マグネシウム〈Mg〉、カルシウム〈Ca〉、ストロンチウム〈Sr〉、バリウム〈Ba〉、ラジウム〈Ra〉である。13族元素とは、ホウ素〈B〉、アルミニウム〈Al〉、ガリウム〈Ga〉、インジウム〈In〉、タリウム〈Tl〉である。14族元素とは、炭素〈C〉、ケイ素〈Si〉、ゲルマニウム〈Ge〉、スズ〈Sn〉、鉛〈Pb〉である。15族元素とは、窒素〈N〉、リン〈P〉、ヒ素〈As〉、アンチモン〈Sb〉、ビスマス〈Bi〉である。

[0296] 式(17)に示した化合物として、具体的には、式(17-1)～式(17-6)で表される化合物を例示することができる。式(18)に示した化合物として、具体的には、式(18-1)～式(18-8)で表される化合物を例示することができる。式(19)に示した化合物として、具体的には、式(19-1)で表される化合物を例示することができる。

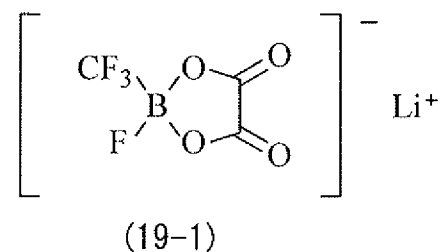
[0297]



[0298]

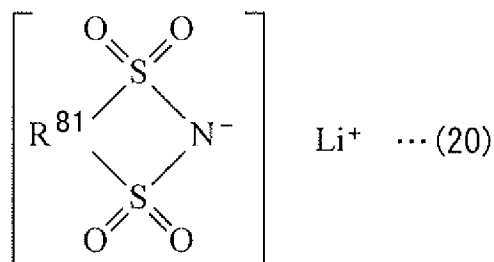


[0299]

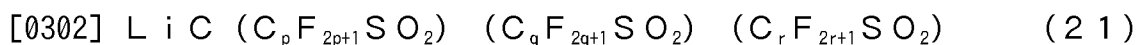


[0300] また、電解質塩として、式(20)あるいは式(21)で表される化合物を例示することもできる。p、q、rは、同じ値であってもよいし、異なる値であってもよい。p、q、rの内の2つが同じ値であってもよい。

[0301]



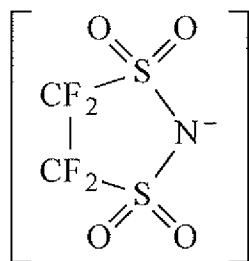
但し、 R^{81} は炭素数2乃至4の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキレン基である。



但し、 p 、 q 、 r は1以上の整数である。

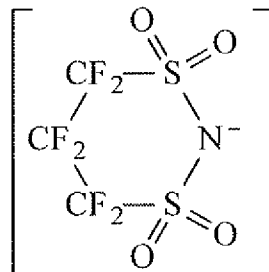
[0303] 式(20)に示した化合物は環状のイミド化合物である。環状のイミド化合物として、具体的には、式(20-1)～式(20-4)で表される化合物を例示することができる。

[0304]



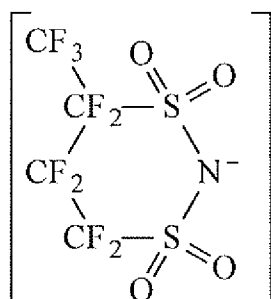
(20-1)

Li^+



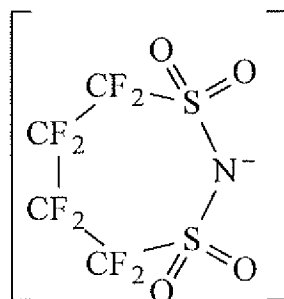
(20-2)

Li^+



(20-3)

Li^+



(20-4)

Li^+

[0305] 式(21)に示した化合物は鎖状のメチド化合物である。鎖状のメチド化合物として、具体的には、リチウムトリストリフルオロメタンスルホニルメチド $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ を例示することができる。

[0306] 電解質塩の含有量は特に限定されないが、溶媒に対して0.3モル/kg乃至3.0モル/kgであることが、高いイオン伝導性が得られるといった観点から好ましい。電解質塩の含有量を算出する場合、電解質塩の量に、上記の第1化合物、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムの量を含めてもよい。また、溶媒の量に、第2化合物、第3化合物、スルホン酸エステル、酸無水物、環状カルボン酸エステル、ジアルキルスルホキシド、鎖状ジ炭酸エステル、芳香族炭酸エステル、環状炭酸エステル、鎖状モノ炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、リン酸エステルの量を含めてもよい。

[0307] 非水系電解液の固有粘度は特に限定されないが、25°Cにおいて10 mPa/s以下であることが、電解質塩の解離性及びイオン移動度等の確保といった観点から好ましい。

[0308] 特に、非水系電解液が、スルホン酸エステル、酸無水物、環状カルボン酸エステル、ジアルキルスルホキシド、鎖状ジ炭酸エステル、芳香族炭酸エステル、環状炭酸エステル、鎖状モノ炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、リン酸エステル、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムのいずれか1種類又は2種類以上を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

[0309] また、非水系電解液が、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウムの少なくとも一方を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

[0310] 尚、本開示は、以下のような構成を取ることでもある。

[0311] 尚、本開示は、以下のような構成を取ることでもある。

[A01] 《二次電池の充電方法：第1の態様》

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、

1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第N回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、二次電池の充電方法。

[A 0 2] 《二次電池の充電方法：第2の態様》

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ （但し、 $0.4 < k_1 < 1$ ）と、定電流値 I_0 とを組み合わせで定電流充電を行った後、定電圧充電を行う二次電池の充電方法。

[A 0 3] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第N回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、[A 0 2]に記載の二次電池の充電方法。

[A 0 4] 定電流値 I_0 にて定電流充電を行った後、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ にて定電流充電を行う[A 0 2]又は[A 0 3]に記載の二次電池の充電方法。

[A 0 5] 更に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ （但し、 $1 < k_2 < 1.6$ ）とを組み合わせで定電流充電を行う[A 0 2]乃至[A 0 4]のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 0 6] 定電流値 I_0 にて定電流充電を行う前に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ にて定電流充電を行う[A 0 5]に記載の二次電池の充電方法。

[A 0 7] 定電流値 I_0 での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を A （秒）、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を B （秒）としたとき、

$$0.1 \leq B/A \leq 5$$

を満足する[A 0 2]乃至[A 0 6]のいずれか1項に記載の二次電池の充

電方法。

[A 0 8] 定電流充電完了時のSOC値は、30%以上、90%以下である

[A 0 1] 乃至 [A 0 7] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

ここで、SOC値は、

$$\text{SOC値} = (\text{充電されている電気量}) / (\text{満充電容量}) \times 100 (\%)$$

で定義される。

[A 0 9] 定電流充電完了時のSOC値は、70%以上、90%以下である

[A 0 8] に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 0] 充放電サイクル数の増加に伴い、定電流充電完了時のSOC値を下げる [A 0 1] 乃至 [A 0 9] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 1] $0.95 \times V_N \leq V_0 \leq 0.99 \times V_N$

を満足する [A 0 1]、[A 0 3]、及び、[A 0 3] を引用する [A 0 4] 乃至 [A 1 0] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 2] 第2の所定の電圧 V_N は設定電圧以下である [A 0 1]、[A 0 3]、及び、[A 0 3] を引用する [A 0 4] 乃至 [A 1 1] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 3] Nの値は、3乃至8である [A 0 1]、[A 0 3]、及び、[A 0 3] を引用する [A 0 4] 乃至 [A 1 2] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 4] ΔV_n の値は正である [A 0 1]、[A 0 3]、及び、[A 0 3] を引用する [A 0 4] 乃至 [A 1 3] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 5] ΔV_n の値は1.05ボルト以下である [A 1 4] に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 6] ΔV_n の値は、正及び負である [A 0 1]、[A 0 3]、及び、[A 0 3] を引用する [A 0 4] 乃至 [A 1 3] のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 7] 二次電池は、リチウムイオン二次電池であり、

負極は、黒鉛材料、シリコン、又は、黒鉛材料とシリコンとの混合材料から成る [A 0 1] 乃至 [A 1 6] のいずれか 1 項に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 8] 負極の面積密度は 1 0 ミリグラム / cm^2 乃至 5 1 ミリグラム / cm^2 である [A 1 7] に記載の二次電池の充電方法。

[A 1 9] 負極の体積密度は 1 . 1 グラム / cm^3 乃至 3 グラム / cm^3 である [A 1 7] に記載の二次電池の充電方法。

[A 2 0] 充電電流の値を初回の 0 . 0 5 C 放電容量の値で除した値は、0 . 2 以上、1 0 0 以下である [A 0 1] 乃至 [A 1 9] のいずれか 1 項に記載の二次電池の充電方法。

[B 0 1] 二次電池は、正極、セパレータ及び負極が捲回又は積層された構造体が外装部材に収納されて成り、電解質が充填されたリチウムイオン二次電池から成る [A 0 1] 乃至 [A 2 0] のいずれか 1 項に記載の二次電池の充電方法。

[B 0 2] 外装部材は、プラスチック材料層、金属層及びプラスチック材料層の積層構造を有する [B 0 1] に記載の二次電池の充電方法。

[B 0 3] 電解質は、ゲル状電解質から成る [B 0 1] 又は [B 0 2] に記載の二次電池の充電方法。

[B 0 4] セパレータを構成する材料は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、又は、ポリイミド樹脂から成る [B 0 1] 乃至 [B 0 3] のいずれか 1 項に記載の二次電池の充電方法。

[C 0 1] 電解質は非水系電解液から成り、

非水系電解液は、

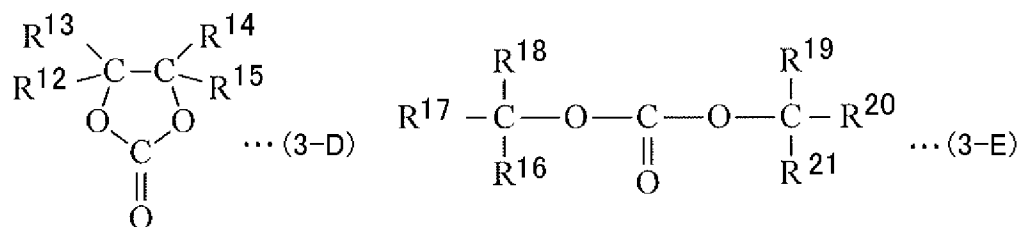
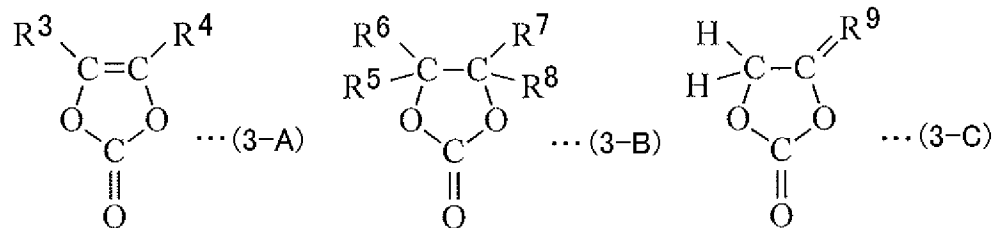
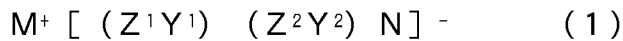
式 (1) で表される化合物、

式 (2 - A) で表される化合物及び式 (2 - B) で表される化合物の少なくとも一方の化合物、並びに、

式 (3 - A) 乃至式 (3 - F) で表される化合物の少なくとも 1 種類の化

合物、

から成り、式（１）で表される化合物の含有量は、２．５モル／リットル乃至６モル／リットル、好ましくは３モル／リットル乃至６モル／リットルである〔Ｂ０１〕乃至〔Ｂ０４〕のいずれか１項に記載の二次電池の充電方法。



但し、

式（１）中、Ｍは金属元素であり、Ｚ^１及びＺ^２のそれぞれは、フッ素基、１価の炭化水素基、１価のフッ素化炭化水素基のいずれかであり、Ｚ^１及びＺ^２の少なくとも一方は、フッ素基、１価のフッ素化炭化水素基のいずれかであり、Ｙ^１及びＹ^２のそれぞれは、スルホニル基、カルボニル基のいずれかであり、

式（２－Ａ）中、Ｒ^１は１価の炭化水素基であり、

式（２－Ｂ）中、Ｒ^２は１価の炭化水素基であり、Ｘは、１又は２以上のエーテル結合と１又は２以上の２価の炭化水素基とが任意の順に結合した基であり、

式(3-A)中、 R^3 及び R^4 のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであり、

式(3-B)中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 のそれぞれは、水素基、1価の飽和炭化水素基、1価の不飽和炭化水素基のいずれかであり、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 の少なくとも1つは、1価の不飽和炭化水素基であり、

式(3-C)中、 R^9 は、 $>C R^{10} R^{11}$ で表される基であり、 R^{10} 及び R^{11} のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであり、

式(3-D)中、 R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、 R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} の少なくとも1つは、ハロゲン基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、

式(3-E)中、 R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、 R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} の少なくとも1つは、ハロゲン基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、

式(3-F)中、 R^{22} は n 価(但し、 n は2以上の整数)の炭化水素基である。

[C 0 2] Mは、アルカリ金属元素であり、

1価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、これらの2種類以上が1価となるように結合した基のいずれかであり、

1価のフッ素化炭化水素基は、1価の炭化水素基の内の少なくとも1つの水素基がフッ素基によって置換された基であり、

2価の炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、及び、これらの2種類以上が結合された基のいずれかであり、

1価の飽和炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基、及び、これらが1価となるように結合された基のいずれかであり、

1 価の不飽和炭化水素基は、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、これらの 1 種類以上を含む基、及び、これらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のいずれかであり、

ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基、及び、ヨウ素基のいずれかであり、

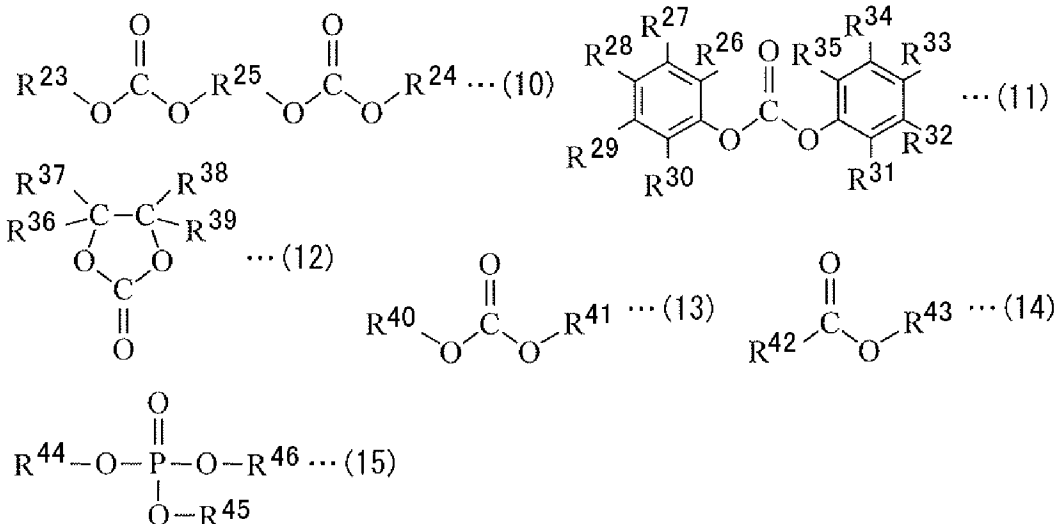
1 価のハロゲン化炭化水素基は、1 価の炭化水素基の内の少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基によって置換された基である [C 0 1] に記載の二次電池の充電方法。

[C 0 3] M はリチウムであり、

1 価のフッ素化炭化水素基は、パーフルオロアルキル基であり、

X は、 $-O-Y-$ （但し、Y は、2 価の炭化水素基）で表される基である [C 0 1] 又は [C 0 2] に記載の二次電池の充電方法。

[C 0 4] 非水系電解液は、スルホン酸エステル、酸無水物、環状カルボン酸エステル、ジアルキルスルホキシド、式 (10) 乃至式 (15) で表される化合物、モノフルオロリン酸リチウム、及び、ジフルオロリン酸リチウムの少なくとも 1 種を含む [C 0 1] 乃至 [C 0 3] のいずれか 1 項に記載の二次電池の充電方法。



但し、

R²³及びR²⁴のそれぞれは、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、

R²⁵は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基のいずれかであり、

R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵のそれぞれは、1価の炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基、1価の窒素含有炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、1価のハロゲン化窒素含有炭化水素基、これらの2種類以上が1価となるように結合した基のいずれかであり、

R³⁶, R³⁷, R³⁸, R³⁹のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであり、

R⁴⁰及びR⁴¹のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであり、

R⁴²及びR⁴³のそれぞれは、水素基、1価の炭化水素基のいずれかであり、

R⁴⁴, R⁴⁵, R⁴⁶のそれぞれは、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基のいずれかである。

[C 0 5] 2価のハロゲン化炭化水素基は、2価の炭化水素基の内の少なくとも1つの水素基がハロゲン基によって置換された基であり、

ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基及びヨウ素基のいずれかであり、

1価の酸素含有炭化水素基は、アルコキシ基であり、

1価の窒素含有炭化水素基は、アルキルアミノ基であり、

1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、1価の酸素含有炭化水素基の内の少なくとも1つの水素基がハロゲン基によって置換された基であり、

1価のハロゲン化窒素含有炭化水素基は、1価の窒素含有炭化水素基の内の少なくとも1つの水素基がハロゲン基によって置換された基である [C 0 4] に記載の二次電池の充電方法。

[C 0 6] 非水系電解液は、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化ホウ酸リチウムの内の少なくとも一方を含む [C 0 1] 乃至 [C 0 5] のいずれか1

項に記載の二次電池の充電方法。

〔C 0 7〕正極は、電極反応物質を吸蔵・放出可能である正極活物質を含み、

負極は、電極反応物質を吸蔵・放出可能である負極活物質を含み、
正極活物質と負極活物質との間に絶縁性材料を備え、

絶縁性材料は、絶縁性セラミックス及び絶縁性高分子化合物の少なくとも一方を含む〔C 0 1〕乃至〔C 0 6〕のいずれか1項に記載の二次電池の充電方法。

〔C 0 8〕絶縁性セラミックスは、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化チタン、及び、酸化ジルコニウムの少なくとも1種を含み、

絶縁性高分子化合物は、フッ化ビニリデンの単独重合体及び共重合体の少なくとも一方を含む〔C 0 7〕に記載の二次電池の充電方法。

〔C 0 9〕正極活物質の表面に、絶縁性材料を含む第1絶縁層が設けられている〔C 0 7〕又は〔C 0 8〕に記載の二次電池の充電方法。

〔C 1 0〕負極の表面に、絶縁性材料を含む第2絶縁層が設けられている〔C 0 7〕又は〔C 0 8〕に記載の二次電池の充電方法。

〔C 1 1〕セパレータの表面に、絶縁性材料を含む第3絶縁層が設けられている〔C 0 7〕又は〔C 0 8〕に記載の二次電池の充電方法。

〔D 0 1〕《充電制御装置（あるいは充電装置）：第1の態様》

二次電池の充電を制御する充電制御装置（あるいは充電装置）であって、二次電池に対して、

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達

した第N回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、
処理を行う充電制御装置（あるいは充電装置）。

[D 0 2] 《充電制御装置（あるいは充電装置）：第2の態様》

二次電池の充電を制御する充電制御装置（あるいは充電装置）であって、
二次電池に対して、

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ （但し、
 $0.4 < k_1 < 1$ ）と、定電流値 I_0 とを組み合わせ定電流充電を行った後、
定電圧充電を行う、

処理を行う充電制御装置（あるいは充電装置）。

[D 0 3] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所
定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ と
なったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加さ
せた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n$
 $- \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、
1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達
した第N回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、
処理を行う [D 0 2] に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

[D 0 4] 定電流充電完了時のSOC値は、30%以上、90%以下である

[D 0 1] 乃至 [D 0 3] のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは
充電装置）。

ここで、SOC値は、

$$SOC \text{ 値} = (\text{充電されている電気量}) / (\text{満充電容量}) \times 100 (\%)$$

で定義される。

[D 0 5] $0.95 \times V_N \leq V_0 \leq 0.99 \times V_N$

を満足する [D 0 1]、[D 0 3]、及び、[D 0 3] を引用する [D 0 4]
のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

[D 0 6] 第2の所定の電圧 V_N は設定電圧以下である [D 0 1]、[D 0 3]

〕、及び、〔D 0 3〕を引用する〔D 0 4〕乃至〔D 0 5〕のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 0 7〕Nの値は、3乃至8である〔D 0 1〕、〔D 0 3〕、及び、〔D 0 3〕を引用する〔D 0 4〕乃至〔D 0 6〕のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 0 8〕 ΔV_n の値は正である〔D 0 1〕、〔D 0 3〕、及び、〔D 0 3〕を引用する〔D 0 4〕乃至〔D 0 7〕のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 0 9〕 ΔV_n の値は1. 05ボルト以下である〔D 0 8〕に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 1 0〕 ΔV_n の値は、正及び負である〔D 0 1〕、〔D 0 3〕、及び、〔D 0 3〕を引用する〔D 0 4〕乃至〔D 0 7〕のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 1 1〕二次電池は、リチウムイオン二次電池であり、

負極は、黒鉛材料、シリコン、又は、黒鉛材料とシリコンとの混合材料から成る〔D 0 1〕乃至〔D 1 0〕のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 1 2〕負極の面積密度は10ミリグラム/cm²乃至51ミリグラム/cm²である〔D 1 1〕に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 1 3〕負極の体積密度は1. 1グラム/cm³乃至3グラム/cm³である〔D 1 1〕に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔D 1 4〕充電電流の値を初回の0. 05C放電容量の値で除した値は、0. 2以上、100以下である〔D 0 1〕乃至〔D 1 3〕のいずれか1項に記載の充電制御装置（あるいは充電装置）。

〔E 0 1〕《二次電池：第1の態様》

第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、nを、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、処理が行われる二次電池。

[E 0 2] 《二次電池：第2の態様》

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせ定電流充電を行った後、定電圧充電を行う処理が行われる二次電池。

[E 0 3] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、処理が行われ [E 0 2] に記載の二次電池。

[E 0 4] 定電流充電完了時のSOC値は、30%以上、90%以下である

[E 0 1] 乃至 [E 0 3] のいずれか1項に記載の二次電池。

ここで、SOC値は、

$$SOC \text{ 値} = (\text{充電されている電気量}) / (\text{満充電容量}) \times 100 (\%)$$

で定義される。

[E 0 5] $0.95 \times V_N \leq V_0 \leq 0.99 \times V_N$

を満足する [E 0 1]、[E 0 3]、及び、[E 0 3] を引用する [E 0 4] のいずれか1項に記載の二次電池。

[E 0 6] 第2の所定の電圧 V_N は設定電圧以下である [E 0 1]、[E 0 3]、及び、[E 0 3] を引用する [E 0 4] 乃至 [E 0 5] のいずれか1項

に記載の二次電池。

[E 0 7] Nの値は、3乃至8である[E 0 1]、[E 0 3]、及び、[E 0 3]を引用する[E 0 4]乃至[E 0 6]のいずれか1項に記載の二次電池。

[E 0 8] ΔV_n の値は正である[E 0 1]、[E 0 3]、及び、[E 0 3]を引用する[E 0 4]乃至[E 0 7]のいずれか1項に記載の二次電池。

[E 0 9] ΔV_n の値は1.05ボルト以下である[E 0 8]に記載の二次電池。

[E 1 0] ΔV_n の値は、正及び負である[E 0 1]、[E 0 3]、及び、[E 0 3]を引用する[E 0 4]乃至[E 0 7]のいずれか1項に記載の二次電池。

[E 1 1] 二次電池は、リチウムイオン二次電池であり、

負極は、黒鉛材料、シリコン、又は、黒鉛材料とシリコンとの混合材料から成る[E 0 1]乃至[E 1 0]のいずれか1項に記載の二次電池。

[E 1 2] 負極の面積密度は10ミリグラム/cm²乃至51ミリグラム/cm²である[E 1 1]に記載の二次電池。

[E 1 3] 負極の体積密度は1.1グラム/cm³乃至3グラム/cm³である[E 1 1]に記載の二次電池。

[E 1 4] 充電電流の値を初回の0.05C放電容量の値で除した値は、0.2以上、100以下である[E 0 1]乃至[E 1 3]のいずれか1項に記載の二次電池。

[F 0 1] 《電池パック》

二次電池、

二次電池の充電を制御する[D 0 1]乃至[D 1 4]のいずれか1項に記載の充電制御装置を備え、二次電池の動作を制御する制御部、及び、

制御部の指示に応じて二次電池の動作を切り換えるスイッチ部、を備えている電池パック。

[F 0 2] 《電動車両》

二次電池、

二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部、

駆動力に応じて駆動される駆動部、及び、

二次電池の充電を制御する〔D 0 1〕乃至〔D 1 4〕のいずれか1項に記載の充電制御装置を備え、二次電池の動作を制御する制御部、
を備えている電動車両。

〔F 0 3〕《電力貯蔵システム》

二次電池、

二次電池から電力を供給される1又は2以上の電気機器、及び、

二次電池の充電を制御する〔D 0 1〕乃至〔D 1 4〕のいずれか1項に記載の充電制御装置を備え、二次電池からの電気機器に対する電力供給を制御する制御部、
を備えている電力貯蔵システム。

〔F 0 4〕《電動工具》

二次電池、

二次電池から電力を供給される可動部、及び、

二次電池の充電を制御する〔D 0 1〕乃至〔D 1 4〕のいずれか1項に記載の充電制御装置、
を備えている電動工具。

〔F 0 5〕《電子機器》

電力供給源としての二次電池、及び、

二次電池の充電を制御する〔D 0 1〕乃至〔D 1 4〕のいずれか1項に記載の充電制御装置、
を備えている電子機器。

〔F 0 6〕《電池パック》

〔E 0 1〕乃至〔E 1 4〕のいずれか1項に記載の二次電池、

二次電池の充電を制御する充電制御装置を備え、二次電池の動作を制御する制御部、及び、

制御部の指示に応じて二次電池の動作を切り換えるスイッチ部、
を備えている電池パック。

[F 0 7] 《電動車両》

[E 0 1] 乃至 [E 1 4] のいずれか 1 項に記載の二次電池、
二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部、
駆動力に応じて駆動される駆動部、及び、
二次電池の充電を制御する充電制御装置を備え、二次電池の動作を制御する制御部、
を備えている電動車両。

[F 0 8] 《電力貯蔵システム》

[E 0 1] 乃至 [E 1 4] のいずれか 1 項に記載の二次電池、
二次電池から電力を供給される 1 又は 2 以上の電気機器、及び、
二次電池の充電を制御する充電制御装置を備え、二次電池からの電気機器
に対する電力供給を制御する制御部、
を備えている電力貯蔵システム。

[F 0 9] 《電動工具》

[E 0 1] 乃至 [E 1 4] のいずれか 1 項に記載の二次電池、
二次電池から電力を供給される可動部、及び、
二次電池の充電を制御する充電制御装置、
を備えている電動工具。

[F 1 0] 《電子機器》

電力供給源としての、[E 0 1] 乃至 [E 1 4] のいずれか 1 項に記載の
二次電池、及び、
二次電池の充電を制御する充電制御装置、
を備えている電子機器。

符号の説明

[0312] 1 0 . . . 外装部材、1 1 . . . 密着フィルム、2 0 . . . 捲回電極体（構造体）、2 1 . . . 正極リード、2 2 . . . 負極リード、2 3 . . . 正極、

23A・・・正極集電体、23B・・・正極活物質層、24・・・負極、24A・・・負極集電体、24B・・・負極活物質層、25・・・セパレータ、26・・・電解質層、27・・・保護テープ、111・・・電池缶、112, 113・・・絶縁板、114・・・電池蓋、115・・・安全弁機構、115A・・・ディスク板、116・・・熱感抵抗素子（PTC素子）、117・・・ガスケット、118・・・センターピン、119A・・・正極リード、119B・・・負極リード、211・・・正極活物質、212・・・活物質絶縁層、213・・・負極絶縁層、214・・・セパレータ絶縁層、1001・・・セル（組電池）、1002・・・マグネシウム二次電池、1010・・・制御部、1011・・・メモリ、1012・・・電圧測定部、1013・・・電流測定部、1014・・・電流検出抵抗器、1015・・・温度測定部、1016・・・温度検出素子、1020・・・スイッチ制御部、1021・・・スイッチ部、1022・・・充電制御スイッチ、1024・・・放電制御スイッチ、1023, 1025・・・ダイオード、1031・・・正極端子、1032・・・負極端子、CO, DO・・・制御信号、2000・・・筐体、2001・・・制御部、2002・・・各種センサ、2003・・・電源、2010・・・エンジン、2011・・・発電機、2012, 2013・・・インバータ、2014・・・駆動用のモータ、2015・・・差動装置、2016・・・トランスミッション、2017・・・クラッチ、2021・・・前輪駆動軸、2022・・・前輪、2023・・・後輪駆動軸、2024・・・後輪、3000・・・家屋、3001・・・制御部、3002・・・電源、3003・・・スマートメータ、3004・・・パワーハブ、3010・・・電気機器（電子機器）、3011・・・電動車両、3021・・・自家発電機、3022・・・集中型電力系統、4000・・・工具本体、4001・・・制御部、4002・・・電源、4003・・・ドリル部

請求の範囲

- [請求項1] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、
- 電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、二次電池の充電方法。
- [請求項2] 定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ （但し、 $0.4 < k_1 < 1$ ）と、定電流値 I_0 とを組み合わせ定電流充電を行った後、定電圧充電を行う二次電池の充電方法。
- [請求項3] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、
- 電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、請求項2に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項4] 定電流値 I_0 にて定電流充電を行った後、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ にて定電流充電を行う請求項2に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項5] 更に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ （但し、 $1 < k_2 < 1.6$ ）とを組み合わせ定電流充電を行う請求項2に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項6] 定電流値 I_0 にて定電流充電を行う前に、定電流値 $k_2 \cdot I_0$ にて定電流充電を行う請求項5に記載の二次電池の充電方法。

- [請求項7] 定電流値 I_0 での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を A (秒)、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ での定電流充電中における負極拡散時定数の平均値を B (秒) としたとき、
 $0.1 \leq B/A \leq 5$
 を満足する請求項2に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項8] 定電流充電完了時のSOC値は、30%以上、90%以下である請求項1又は請求項2に記載の二次電池の充電方法。
 ここで、SOC値は、

$$\text{SOC値} = (\text{充電されている電気量}) / (\text{満充電容量}) \times 100 (\%)$$

 で定義される。
- [請求項9] 定電流充電完了時のSOC値は、70%以上、90%以下である請求項8に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項10] 充放電サイクル数の増加に伴い、定電流充電完了時のSOC値を下げる請求項8に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項11] $0.95 \times V_N \leq V_0 \leq 0.99 \times V_N$
 を満足する請求項1又は請求項3に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項12] 充電電流の値を初回の0.05C放電容量の値で除した値は、0.2以上、100以下である請求項1又は請求項2に記載の二次電池の充電方法。
- [請求項13] 二次電池の充電を制御する充電制御装置であって、二次電池に対して、
 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、
 電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる

工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、
処理を行う充電制御装置。

[請求項14] 二次電池の充電を制御する充電制御装置であって、二次電池に対して、

定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせ定電流充電を行った後、定電圧充電を行う、
処理を行う充電制御装置。

[請求項15] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、
処理を行う請求項14に記載の充電制御装置。

[請求項16] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、

定電圧充電を終了する、
処理が行われる二次電池。

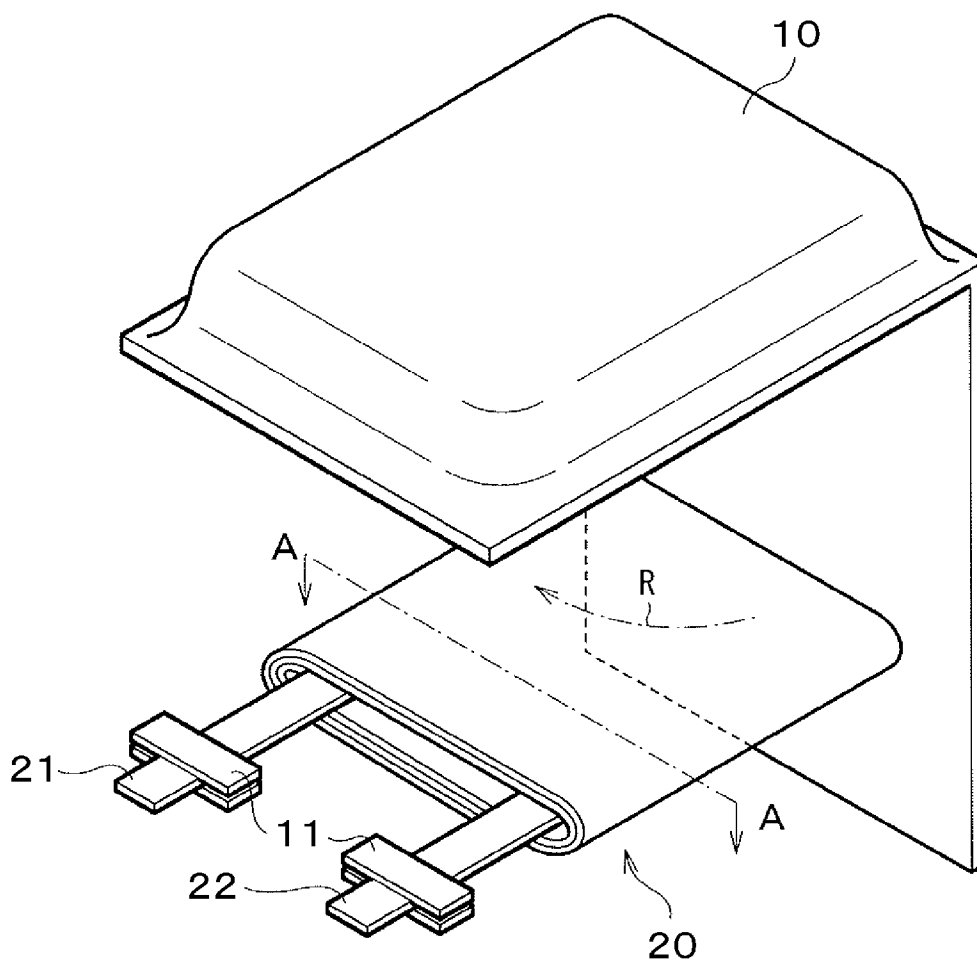
[請求項17] 定電流充電における定電流の値を I_0 としたとき、定電流値 $k_1 \cdot I_0$ (但し、 $0.4 < k_1 < 1$) と、定電流値 I_0 とを組み合わせる定電流充電を行った後、定電圧充電を行う処理が行われる二次電池。

[請求項18] 第1の所定の電圧 V_0 に至るまで定電流充電を行った後、第1の所定の電圧 V_0 において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第1回目の定電圧充電を完了させ、次いで、 n を、1、増加させた後、

電圧 $V_n = V_{n-1} + \Delta V_n$ において定電圧充電を行い、充電電流が I_n から $(I_n - \Delta I_n)$ となったとき、第 n 回目の定電圧充電を完了させる工程を、 n を、1、増加させて、繰り返し、電圧 V_n の値が第2の所定の電圧 $V_N (> V_0)$ に達した第 N 回目の定電圧充電を完了させて、定電圧充電を終了する、
処理が行われる請求項17に記載の二次電池。

[図1]

図1



[図2]

図2A

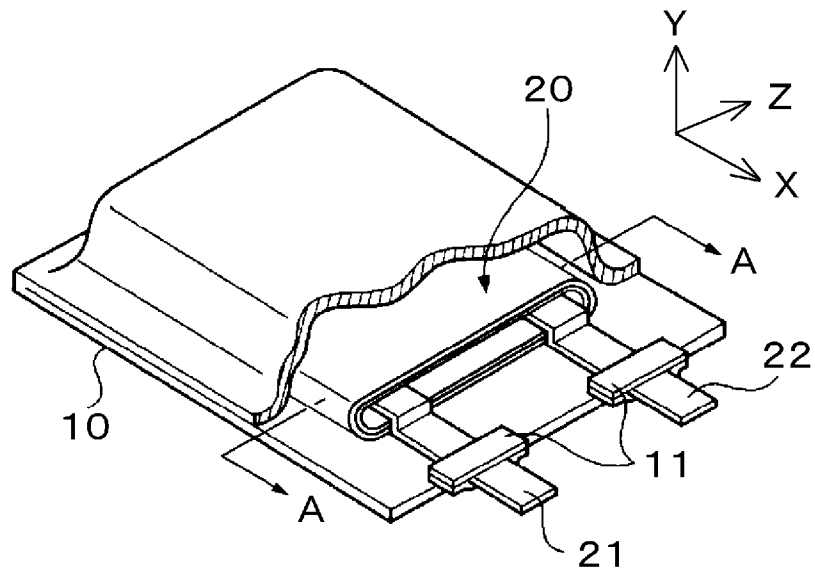
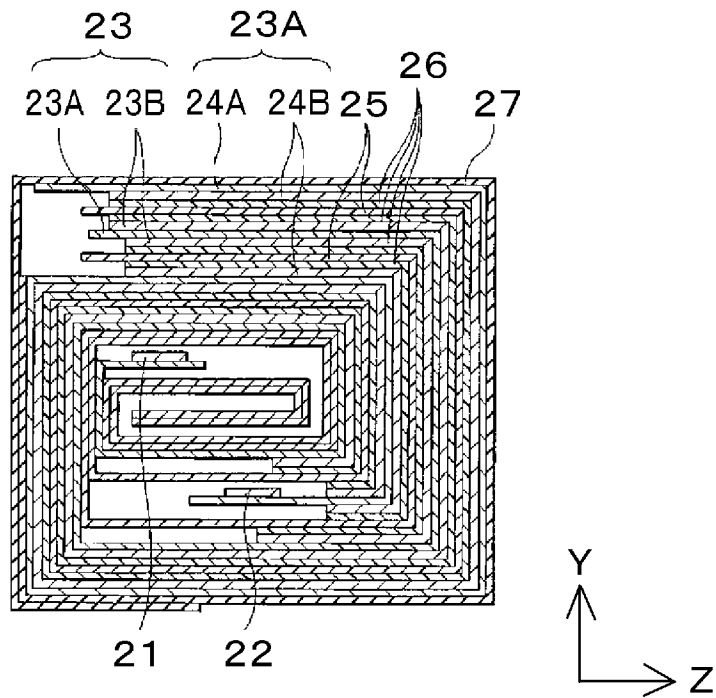


図2B



[図3]

図3A

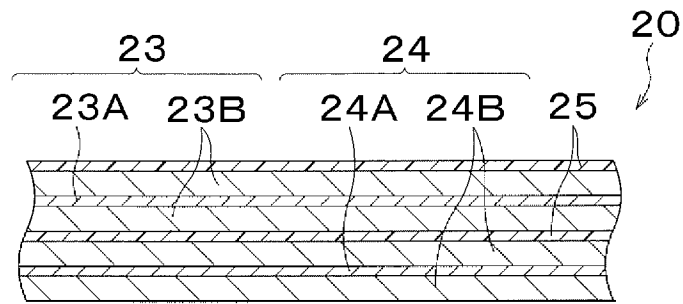


図3B

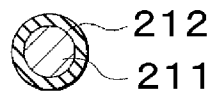


図3C

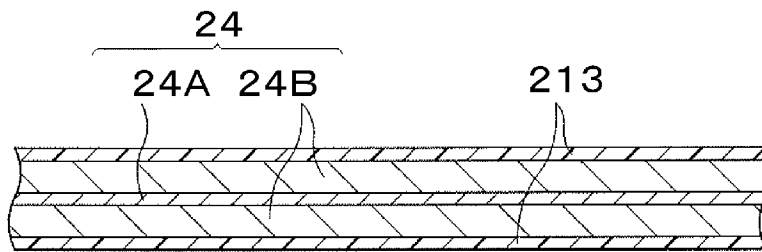
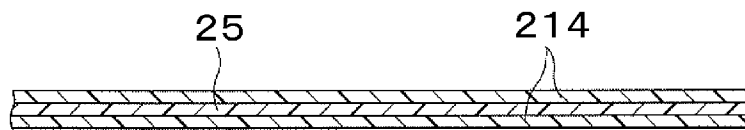


図3D



[図4]

図4

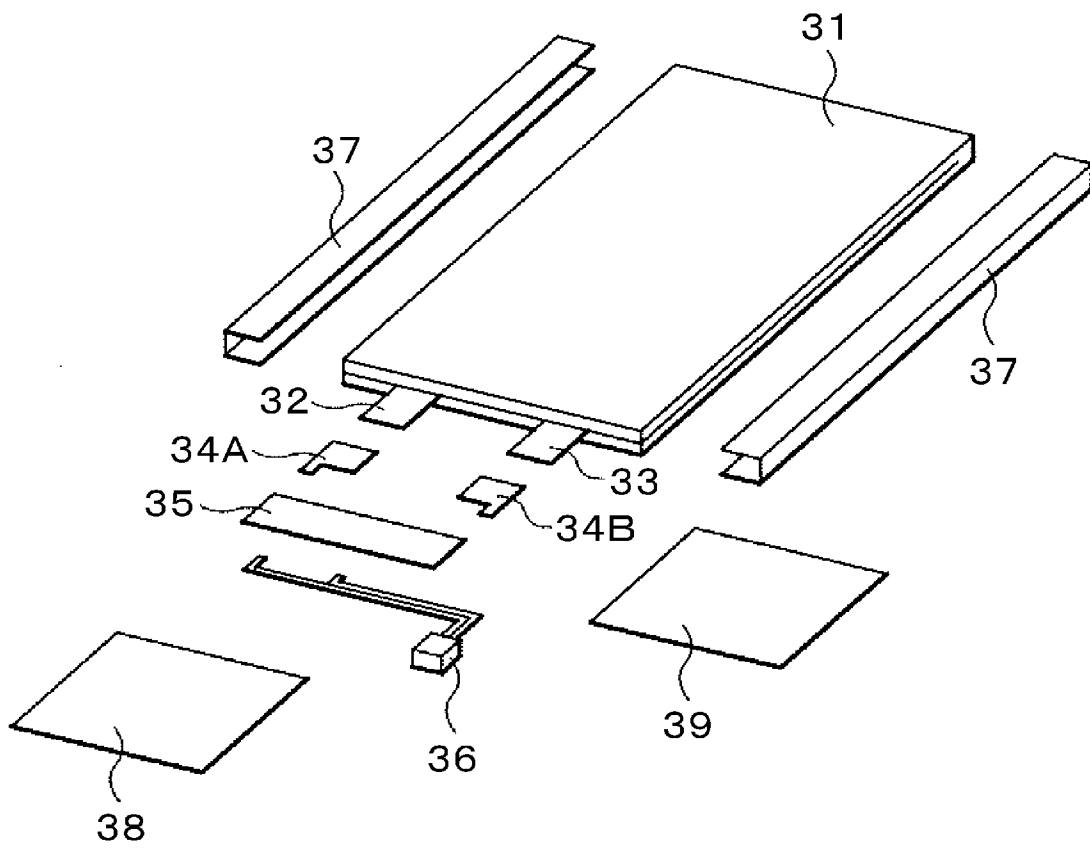
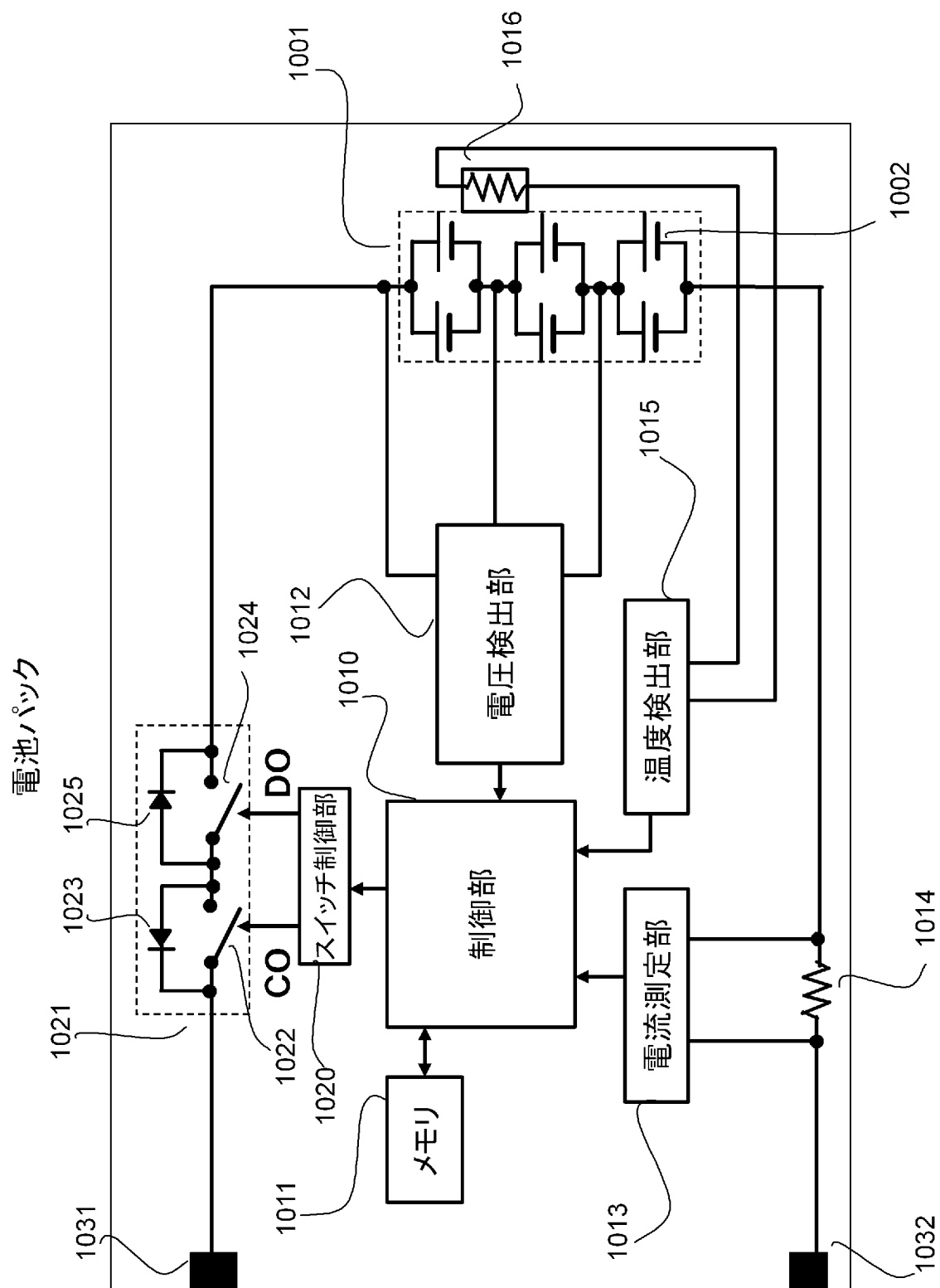


图5



[図6]

図6A

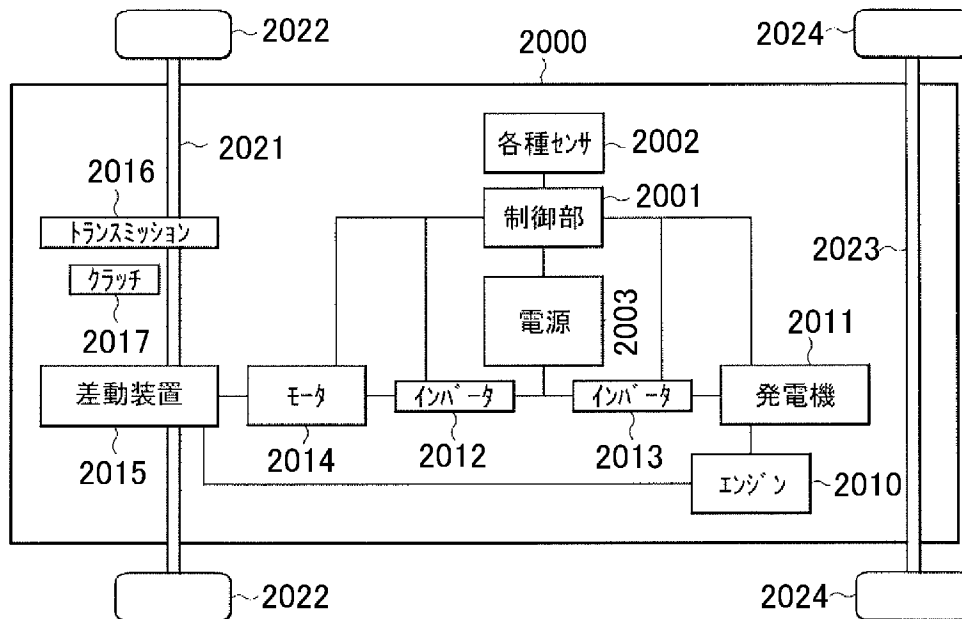


図6B

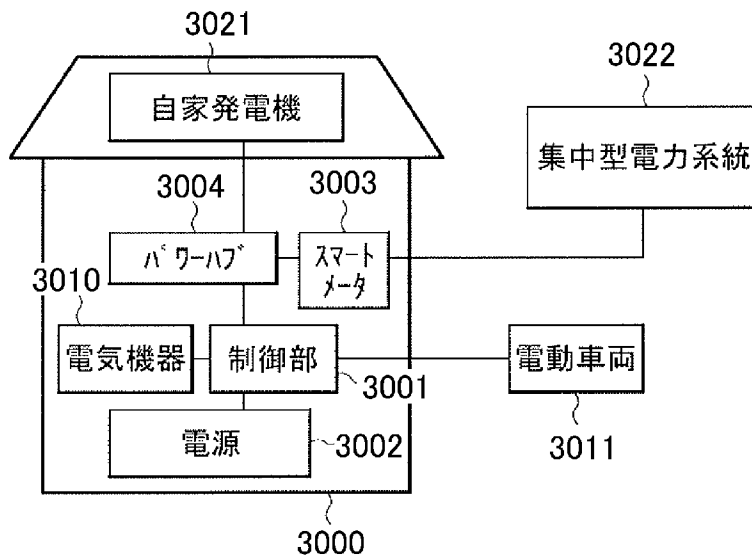
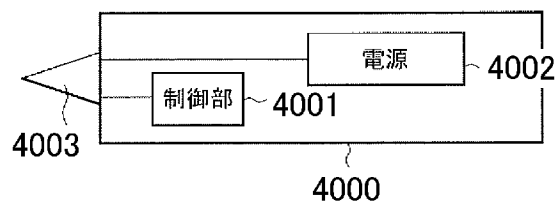


図6C



[図7]

図 7 A

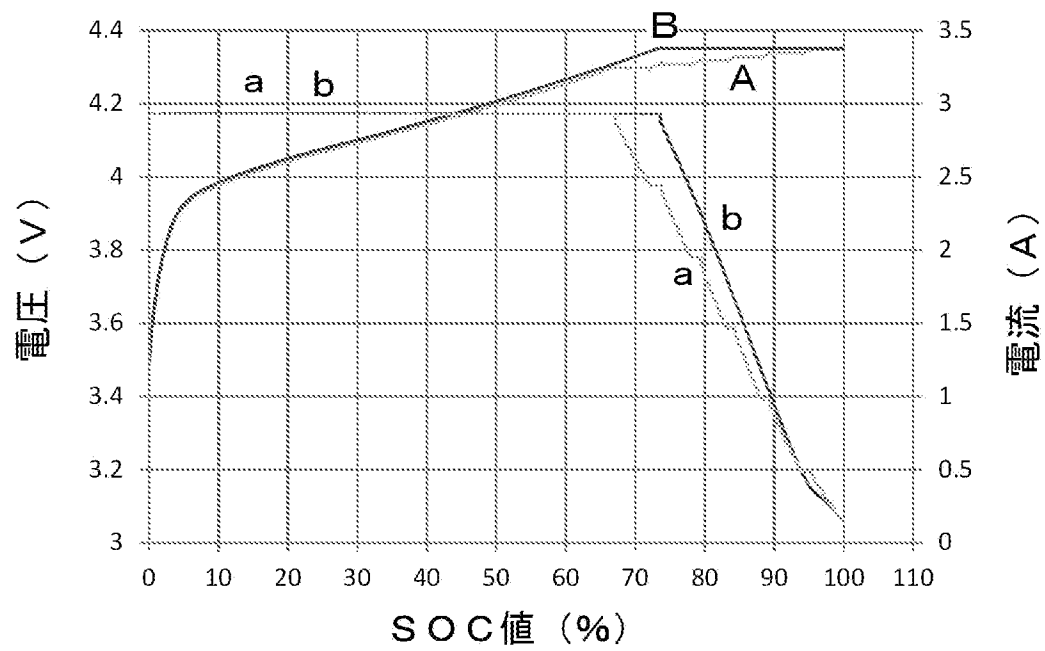
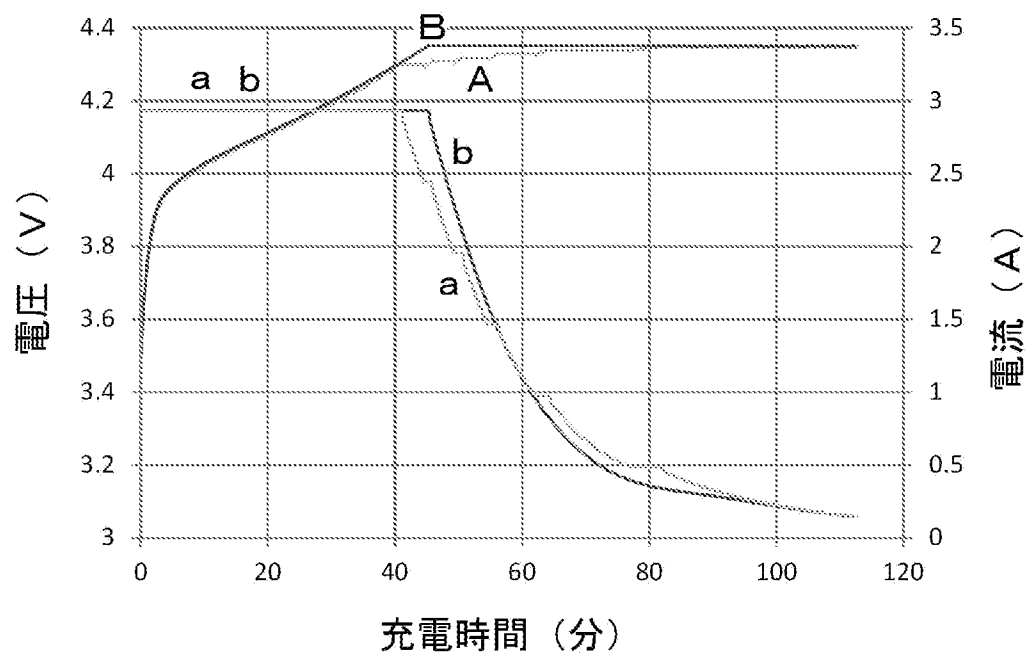


図 7 B



[図8]

図 8 A

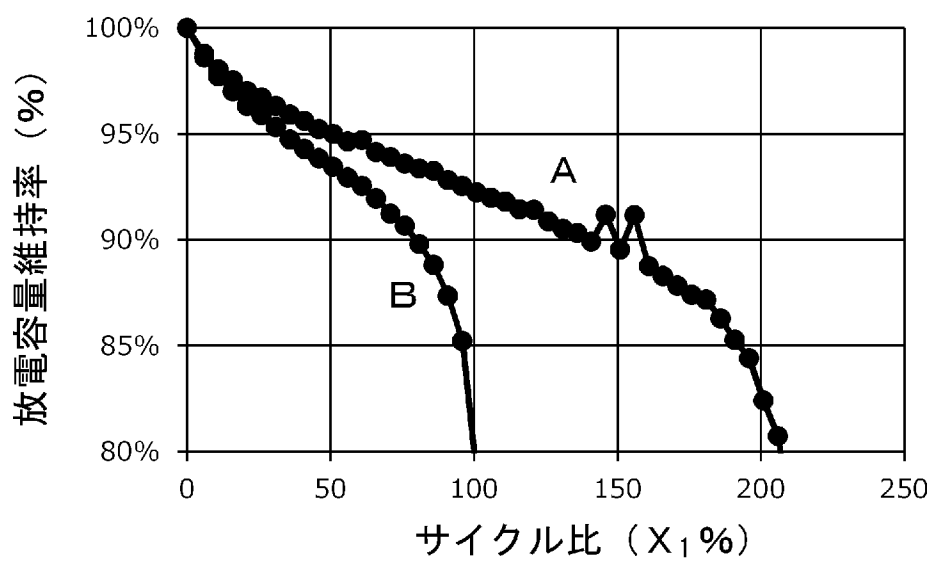
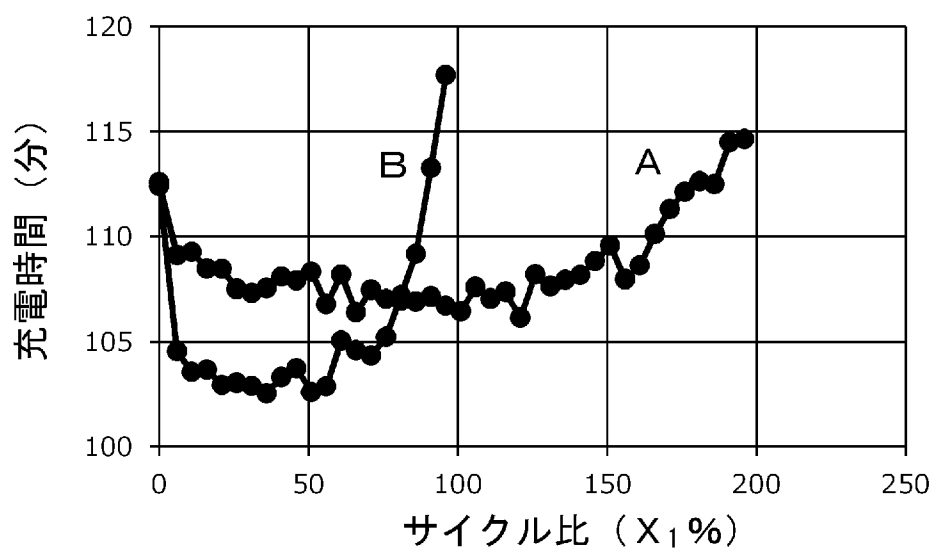


図 8 B



[図9]

図 9 A

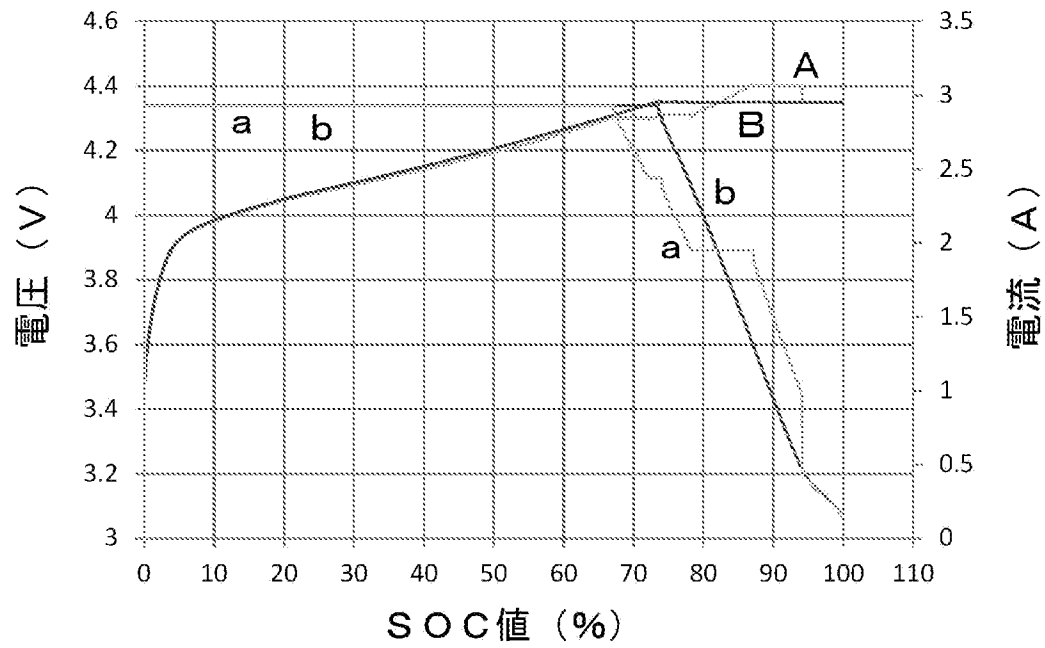
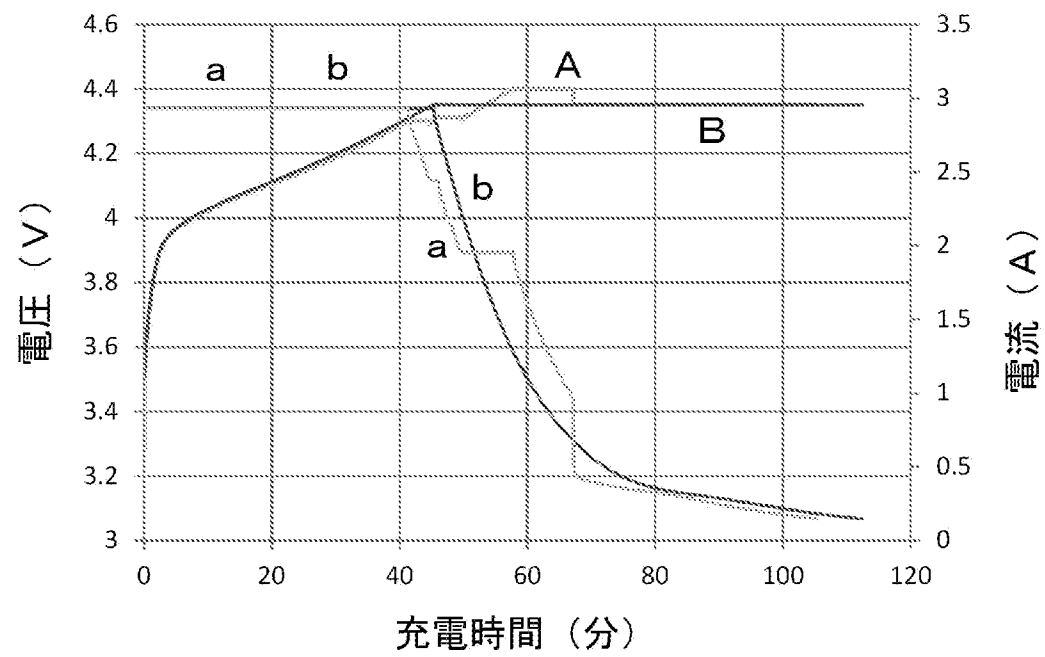


図 9 B



[図10]

図 1 0 A

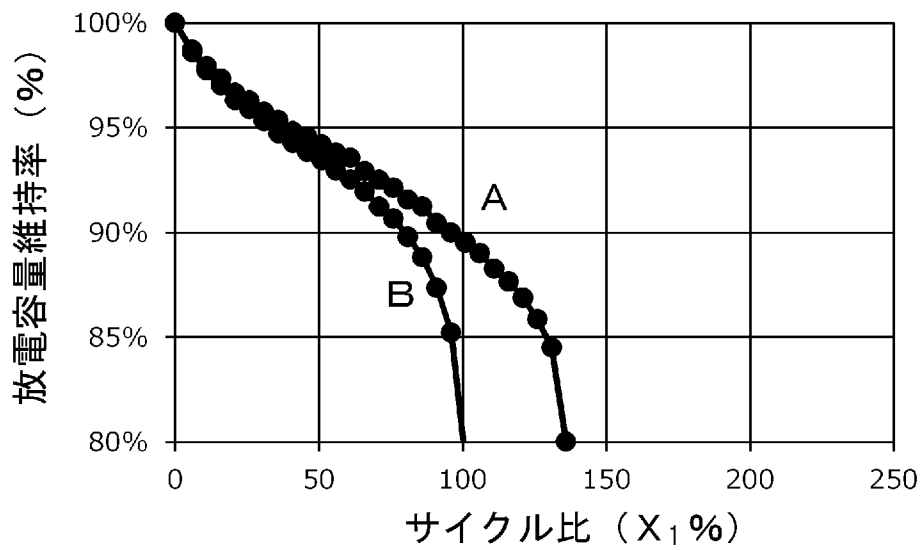
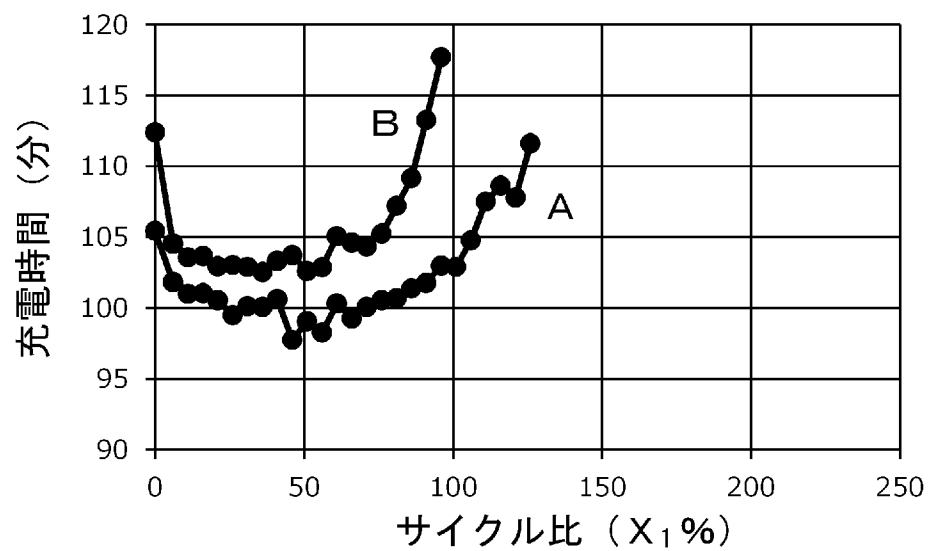


図 1 0 B



[図11]

図 1 1 A

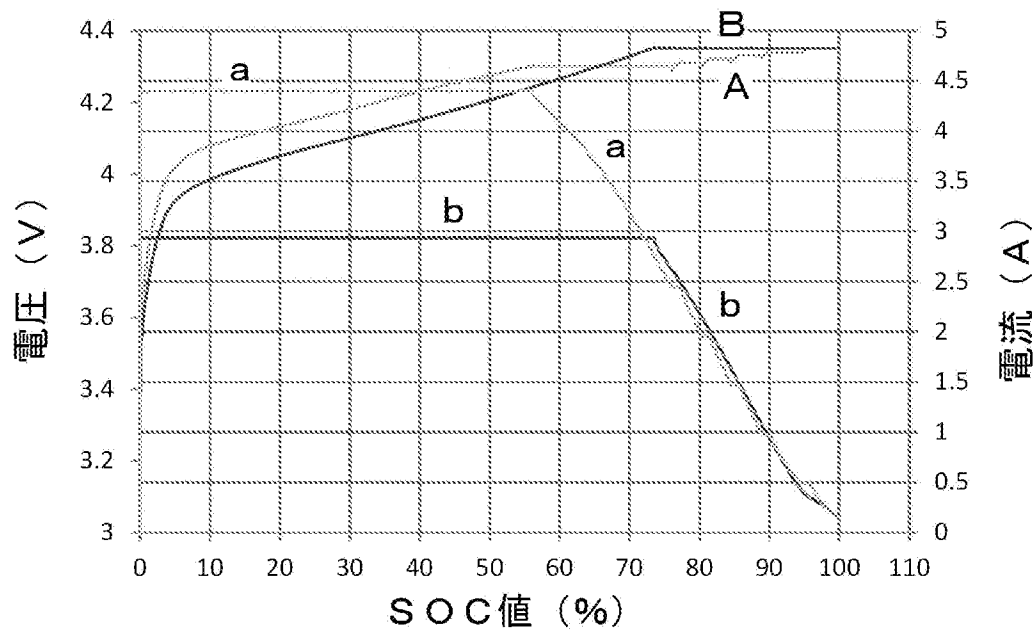
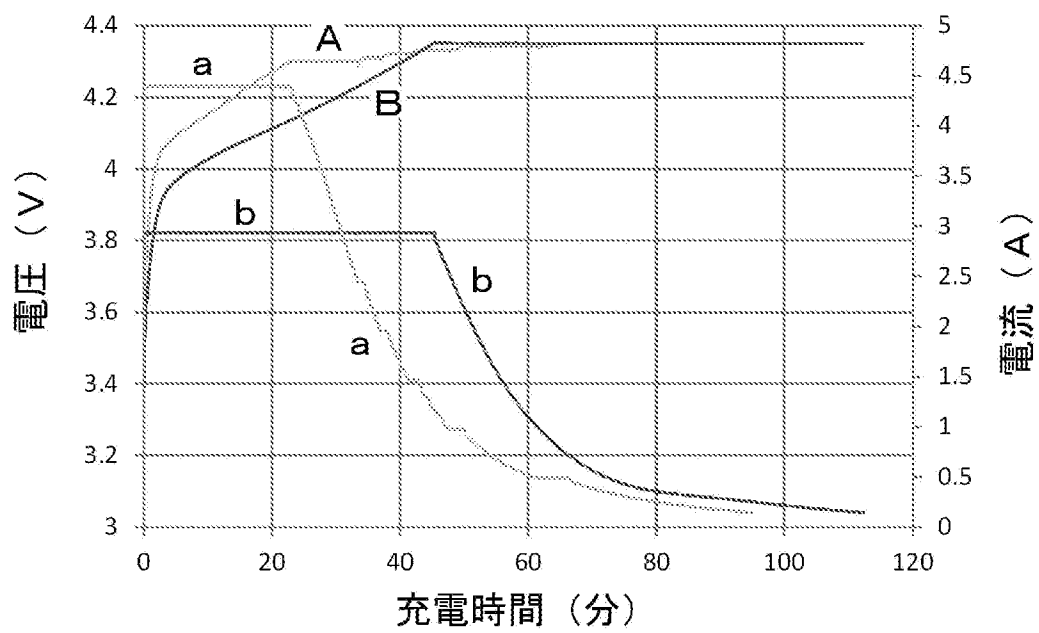


図 1 1 B



[図12]

図 1 2 A

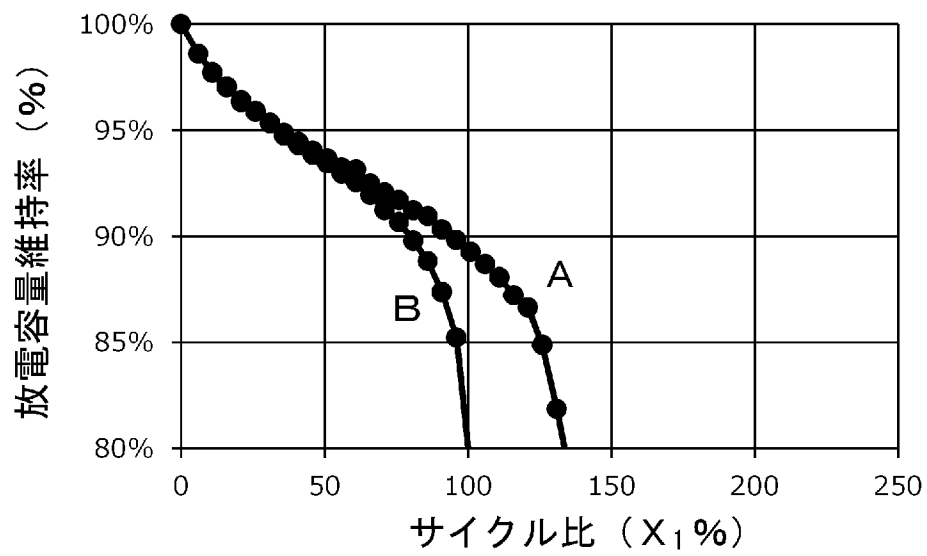
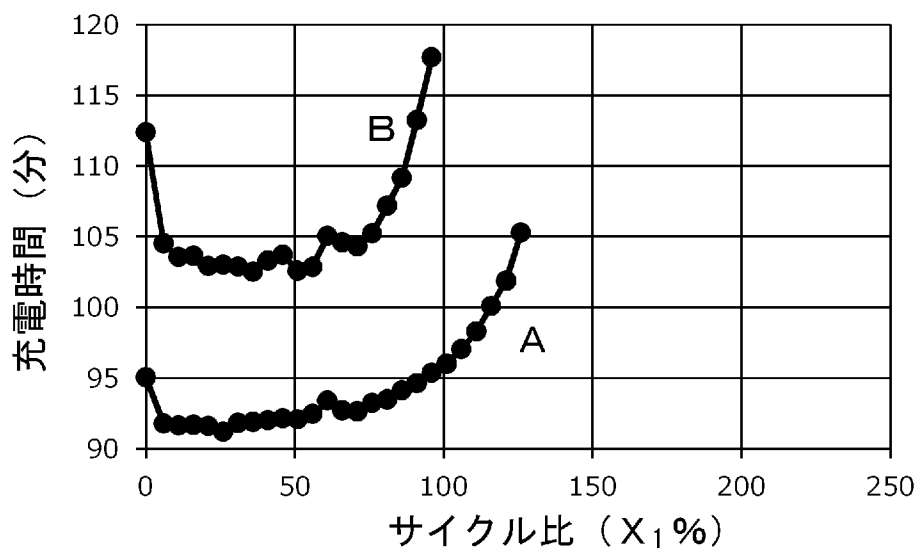


図 1 2 B



[図13]

図 1 3 A

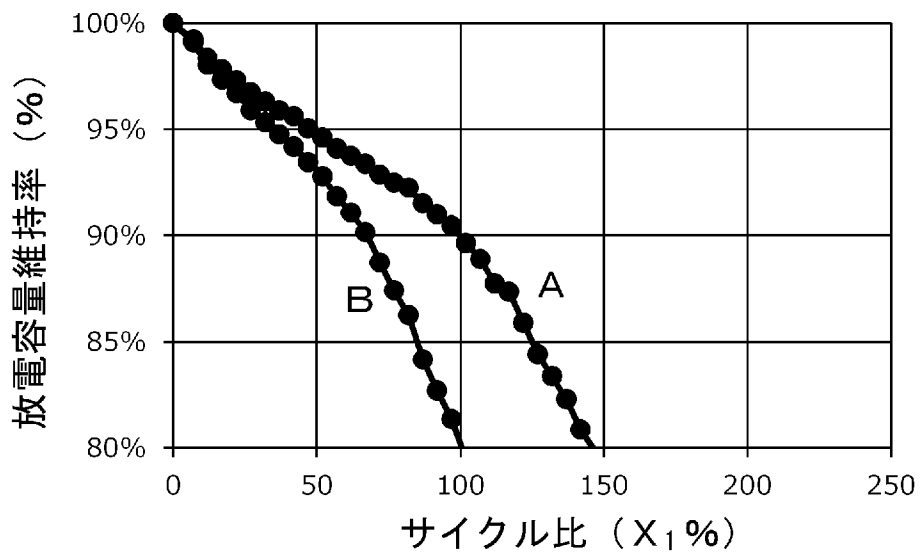
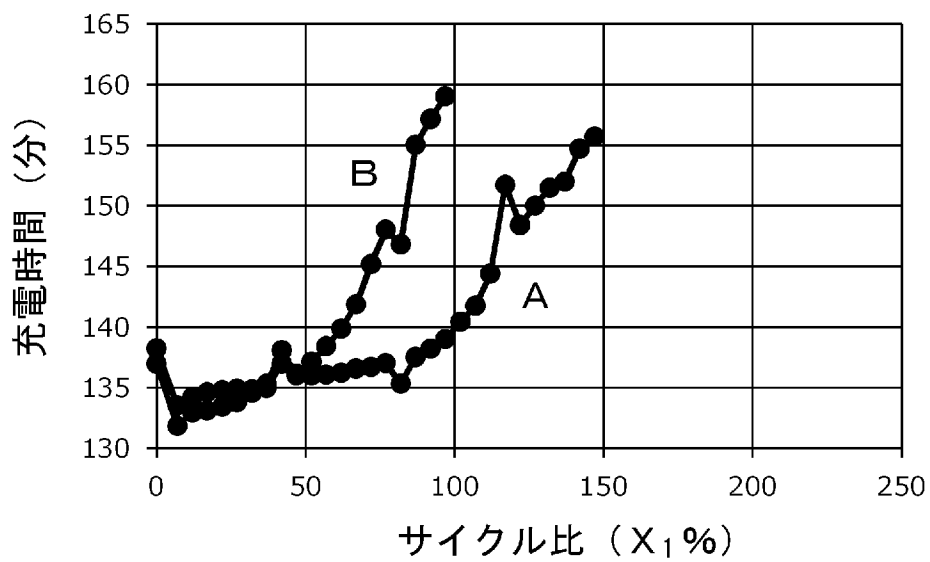


図 1 3 B



[図14]

図 1 4 A

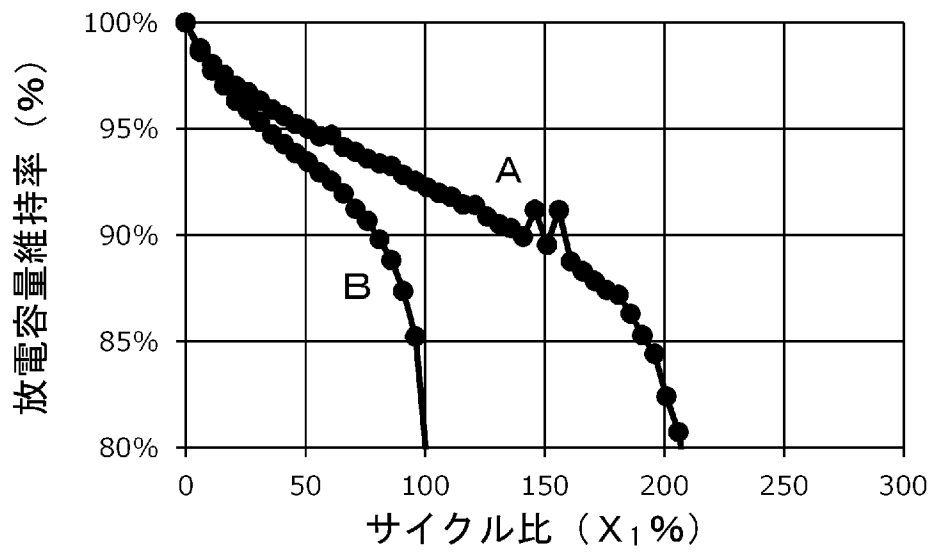
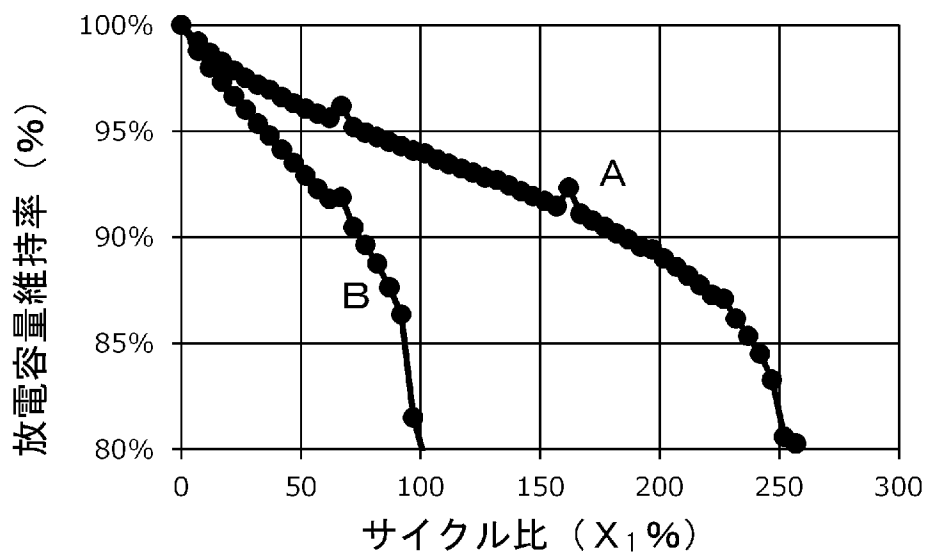
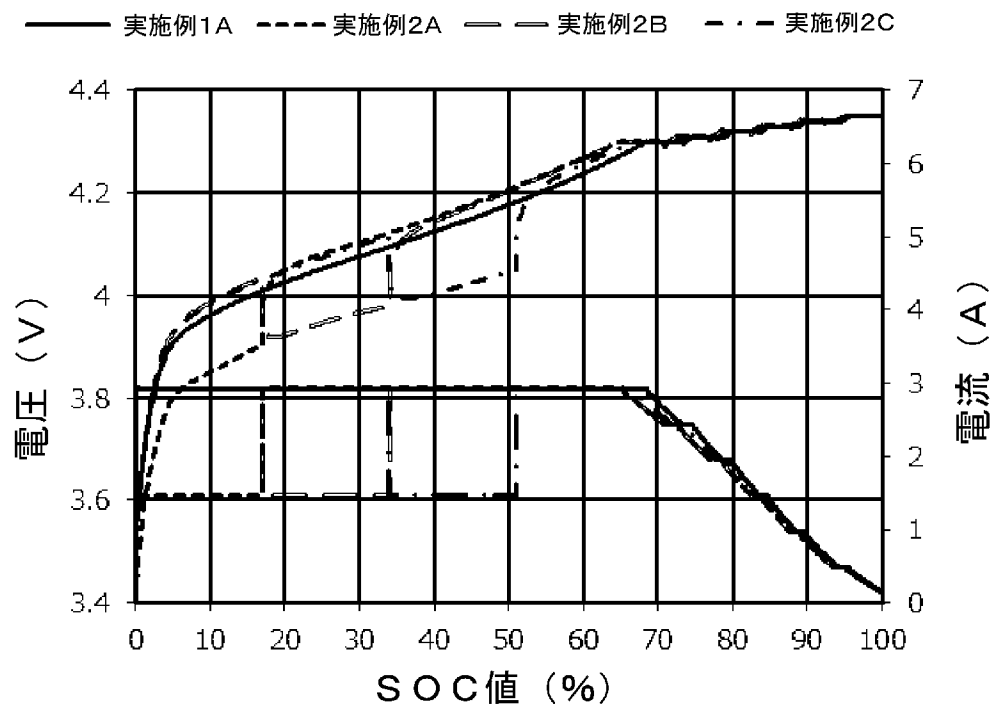


図 1 4 B



[図15]

図 1 5



[図16]

図 1 6 A

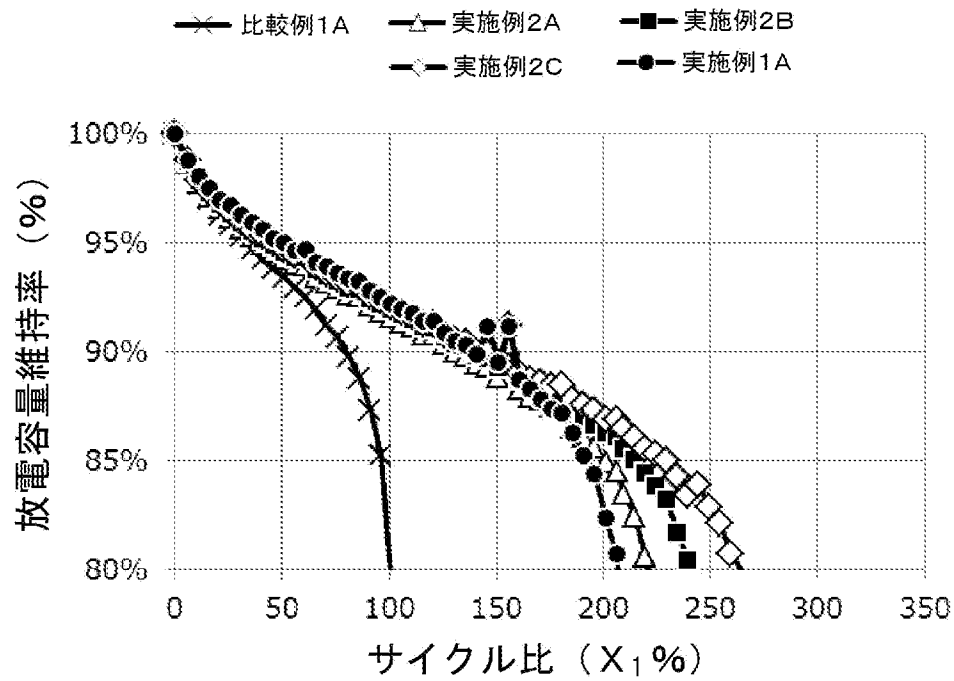
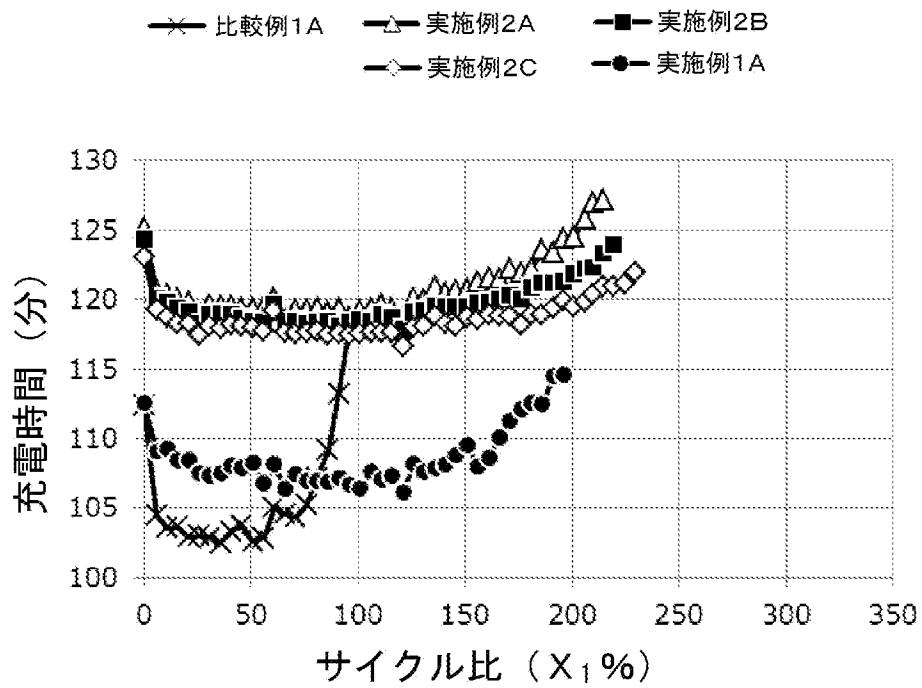


図 1 6 B



[図17]

図17A

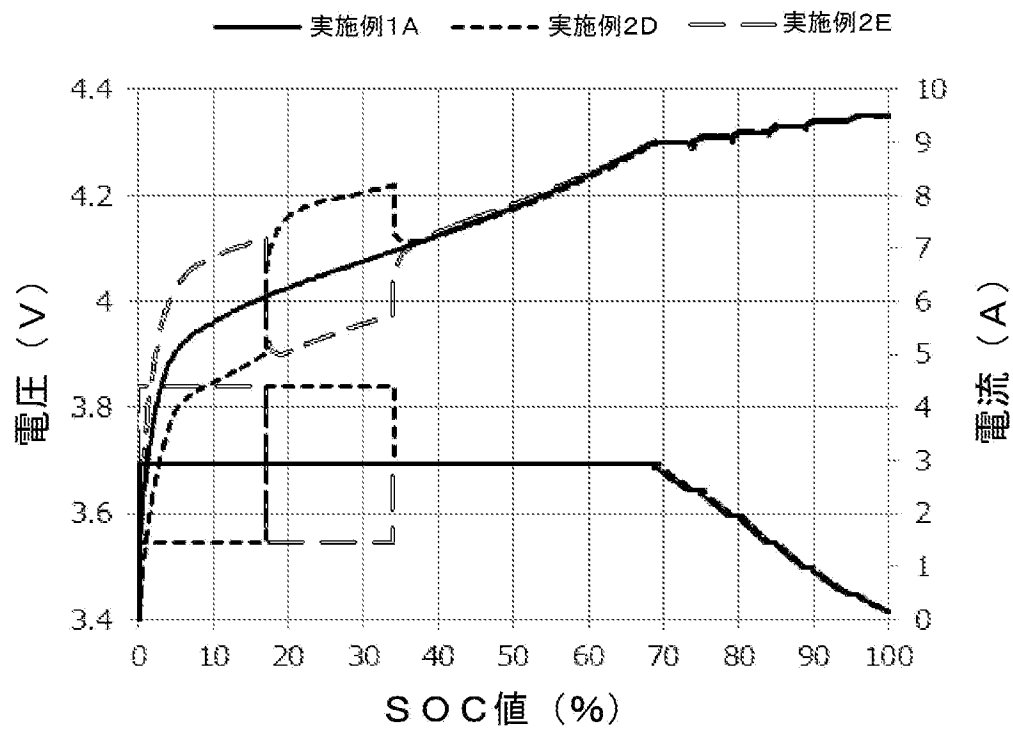
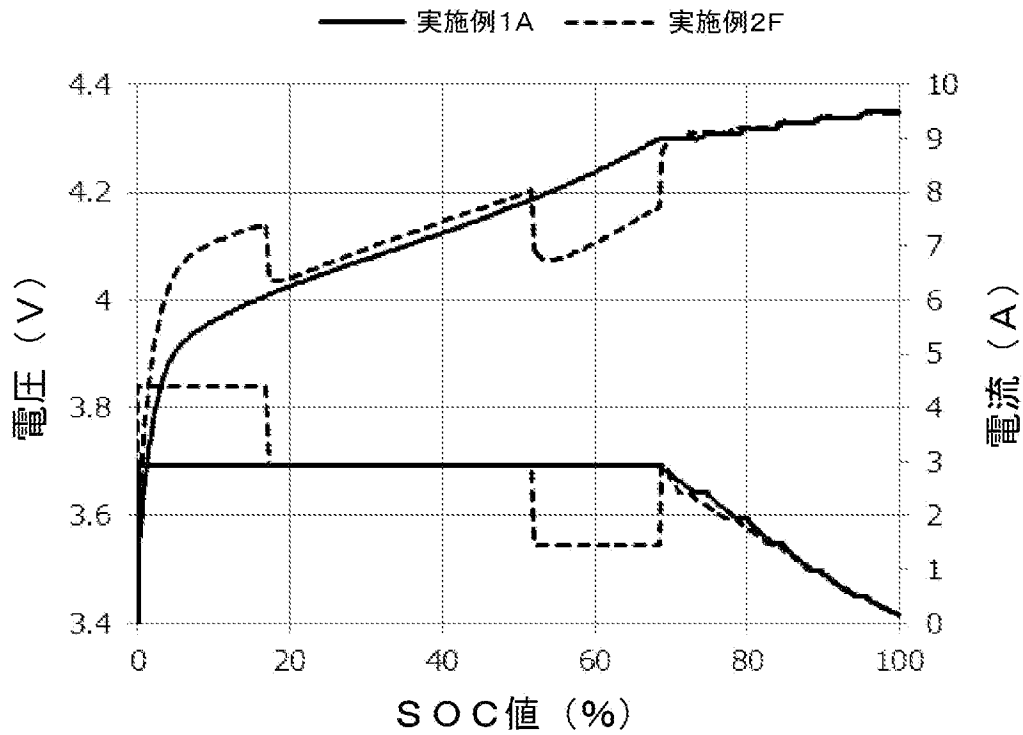


図17B



[図18]

図 18 A

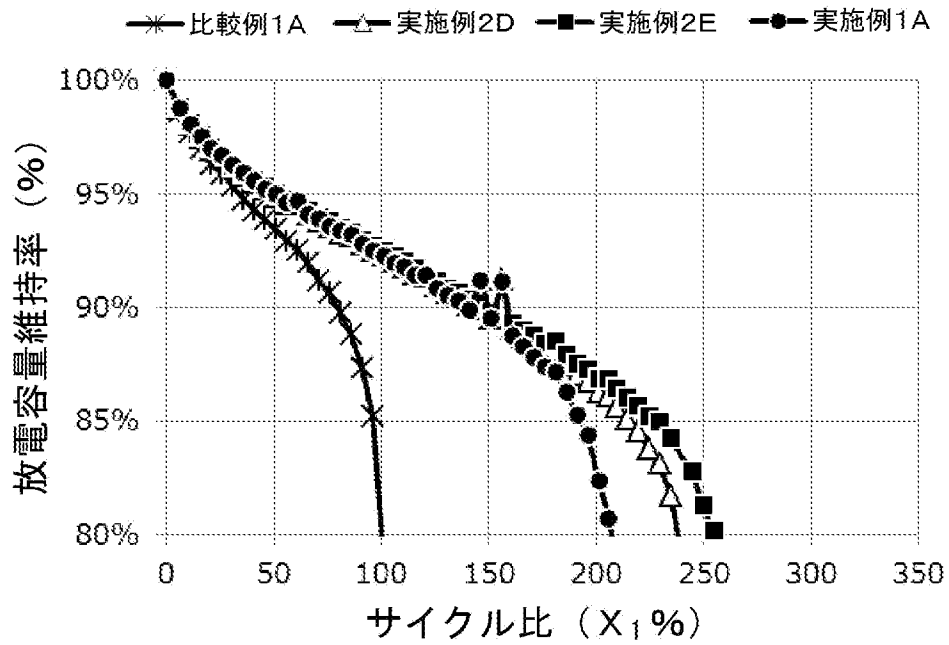
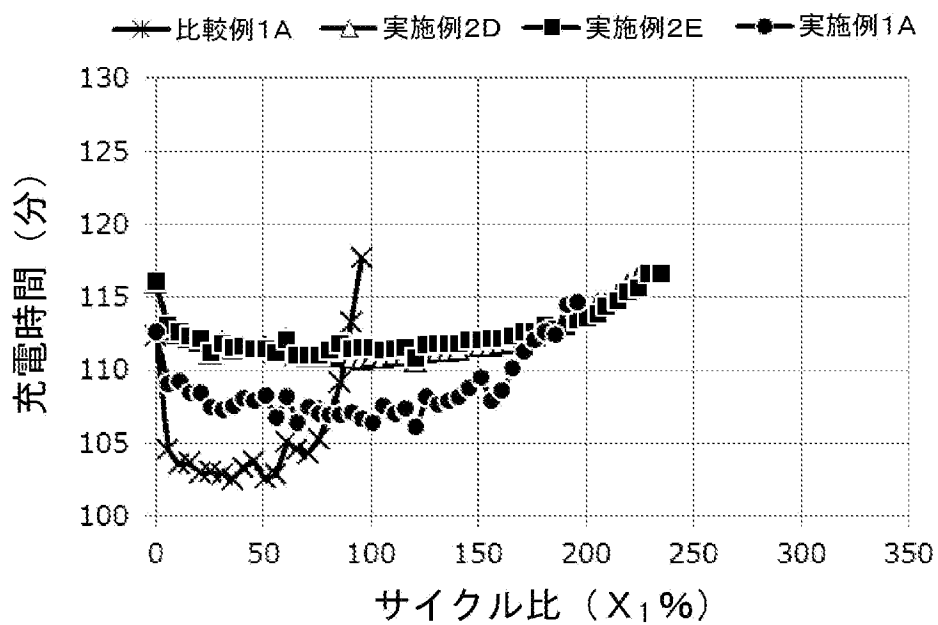


図 18 B



[図19]

図 1 9 A

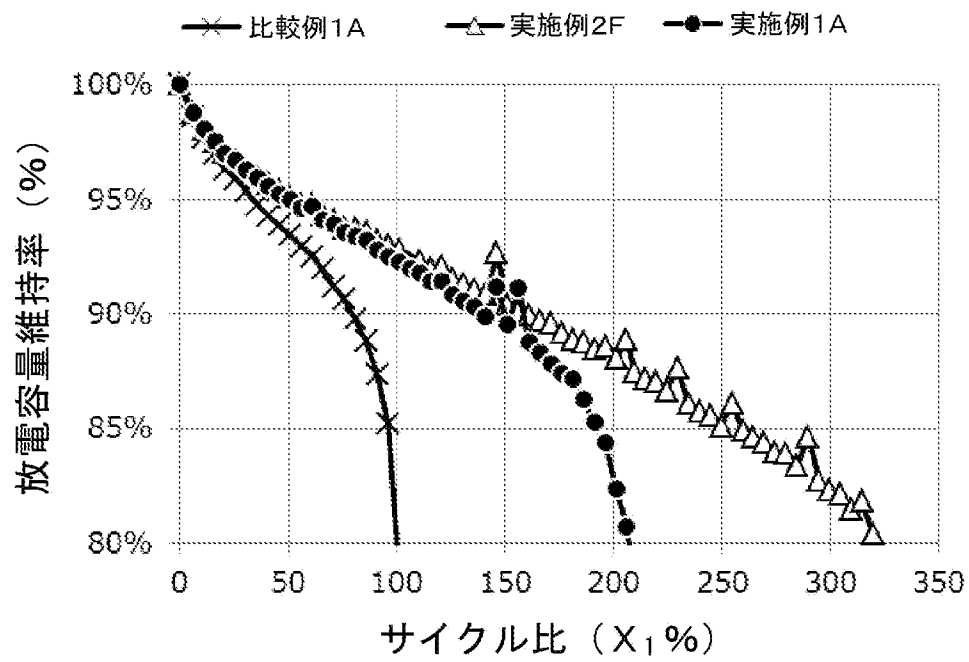
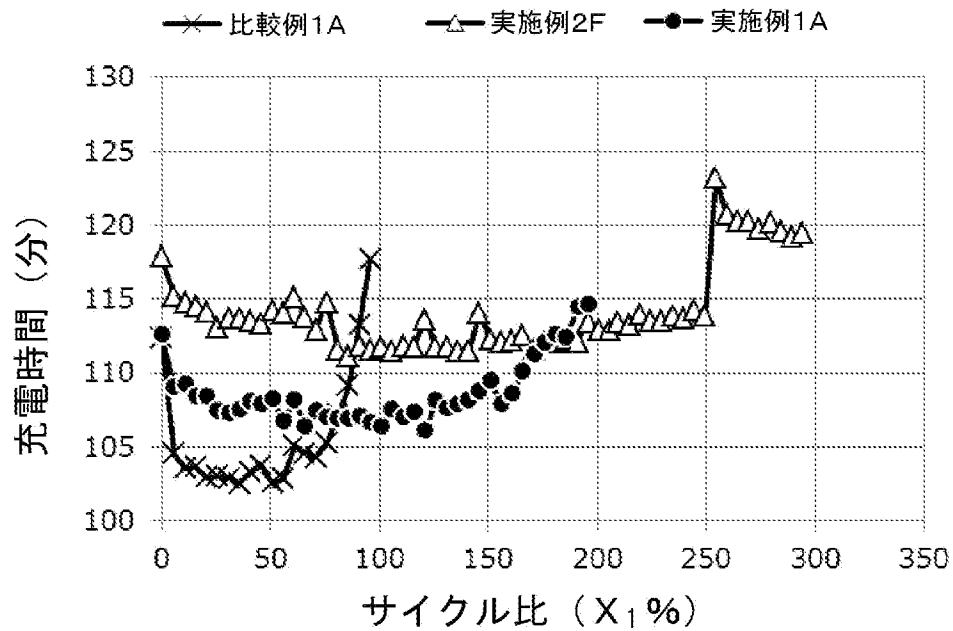
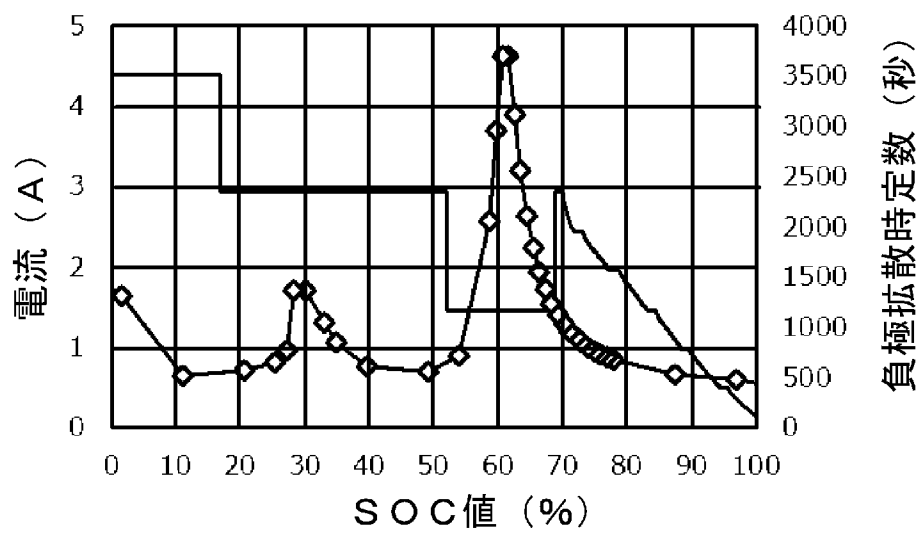


図 1 9 B



[図20]

図 20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H02J7/02(2016.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/44(2006.01)i, H02J7/10(2006.01)i

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)

H02J7/02, H01M4/36, H01M10/44, H02J7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-151261 A (Fuji Electric Systems Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), paragraphs [0008] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	1, 8-9, 13, 16 3, 7, 10-12, 15, 18
X Y	JP 2008-220121 A (Nagano Japan Radio Co., Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), fig. 4 (Family: none)	2, 4-6, 14, 17 3, 7, 10-12, 15, 18
Y	JP 6-315234 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 November 1994 (08.11.1994), fig. 1 & US 5606240 A fig. 1	10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 July 2016 (28.07.16)

Date of mailing of the international search report
09 August 2016 (09.08.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/064283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-252474 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), fig. 4 (Family: none)	10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H02J7/02(2016.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/44(2006.01)i, H02J7/10(2006.01)i

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））

Int.Cl. H02J7/02, H01M4/36, H01M10/44, H02J7/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 2007-151261 A（富士電機システムズ株式会社）2007.06.14, 段落 0008-0015、図1（ファミリーなし）	1, 8-9, 13, 16 3, 7, 10-12, 15, 18
X Y	JP 2008-220121 A（長野日本無線株式会社）2008.09.18, 図4 （ファミリーなし）	2, 4-6, 14, 17 3, 7, 10-12, 15, 18

☒ 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矛盾するものではなく、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

28.07.2016

国際調査報告の発送日

09.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 慎太郎

5 T

3244

電話番号 03-3581-1101 内線 3568

C (続き) . 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
Y	JP 6-315234 A (三洋電機株式会社) 1994. 11. 08, 図 1 & US 5606240 A 図 1	10
Y	JP 2010-252474 A (日産自動車株式会社) 2010. 11. 04, 図 4 (ファミリーなし)	10