

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月24日(24.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/059634 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 50/105 (2021.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033476

(22) 国際出願日: 2021年9月13日(13.09.2021)

(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 2020-156447 2020年9月17日(17.09.2020) JP

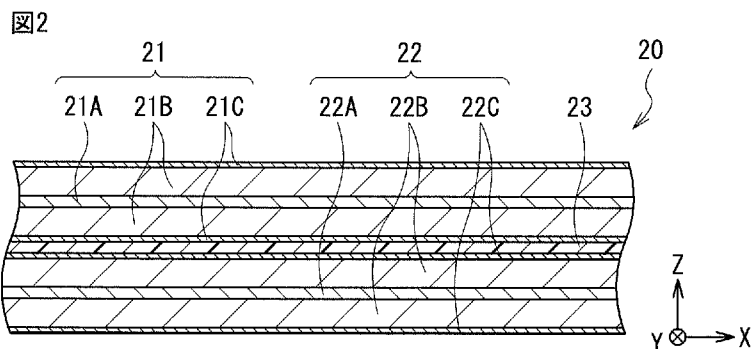
(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 宗岡 高敏 (MUNAOKA Takatoshi);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 片山 真
一 (KATAYAMA Shinichi); 〒6178555 京都府長
岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田
製作所内 Kyoto (JP). 黄木 淳史 (OUKI Atsushi);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 倉塚
真樹 (KURATSUKA Masaki); 〒6178555 京都府
長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村
田製作所内 Kyoto (JP). 藤川 隆成 (FUJIKAWA
Takashige); 〒6178555 京都府長岡京市東神足
1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto
(JP). 島 洋輔 (SHIMA Yousuke); 〒6178555 京
都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株
式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人つばさ国際特許
事務所 (TSUBASA PATENT PROFESSIONAL

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: This secondary battery is provided with a positive electrode comprising a lithium-nickel composite oxide, a negative electrode comprising a lithium-titanium composite oxide, and an electrolyte solution containing a carboxylic acid ester, in which the carboxylic acid ester comprises at least one component selected from ethyl acetate, propyl acetate, ethyl propionate and propyl propionate. In the surface analysis of the positive electrode employing an X-ray photoelectron spectroscopy analysis method, a first oxygen spectrum having a peak at a binding energy within the range from 528 to 531 eV inclusive and a second oxygen spectrum having a peak at a binding energy within the range of more than 531 eV and not more than 535 eV are detected, in which the ratio of the intensity of the first oxygen spectrum to the intensity of the second oxygen spectrum is 0.30 to 0.80 inclusive. In the surface analysis of the negative electrode employing an X-ray photoelectron spectroscopy analysis method, a third oxygen spectrum having a peak at a binding energy within the range from 528 to 531 eV inclusive and a fourth oxygen spectrum having a peak at a binding energy within the range of more than 531 eV and not more than 535 eV are detected, in which the ratio of the intensity of the third oxygen spectrum to the intensity of the fourth oxygen spectrum is 0.82 to 1.35 inclusive.

CORPORATION); 〒1600022 東京都新宿
区新宿 1 丁目 1 5 番 9 号 さわだビル 3 階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：二次電池は、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、カルボン酸エステルを含む電解液とを備え、そのカルボン酸エステルは、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルのうちの少なくとも1種を含む。X線光電子分光分析法を用いた正極の表面分析において、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第1酸素スペクトルと、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第2酸素スペクトルとが検出され、その第2酸素スペクトルの強度に対する第1酸素スペクトルの強度の比は、0.30以上0.80以下である。X線光電子分光分析法を用いた負極の表面分析において、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第3酸素スペクトルと、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第4酸素スペクトルとが検出され、その第4酸素スペクトルの強度に対する第3酸素スペクトルの強度の比は、0.82以上1.35以下である。

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本技術は、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度を得ることが可能である電源として、二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

[0003] 具体的には、優れたサイクル特性などを得るために、正極活物質としてNi系化合物を用いた場合において、X線光電子分光分析法を用いたNi系化合物の表面分析結果（酸素の1sスペクトルの強度比）が適正化されている（例えば、特許文献1参照。）。内部ショートの発生を防止するために、正極活物質としてリチウムと遷移金属Mとを含む複合酸化物を用いると共に、正極の表面に薄膜が形成されている場合において、X線光電子分光分析法を用いた正極の表面分析結果（遷移金属Mの2pスペクトルの強度比）が適正化されている（例えば、特許文献2参照）。膨れを抑制するために、負極活物質としてチタン酸化物を用いると共に、負極の表面に被膜が形成されている場合において、X線光電子分光分析法を用いた被膜の分析結果（酸素原子の割合の比）が適正化されている（例えば、特許文献3参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-251700号公報

特許文献2：特開2003-338277号公報

特許文献3：特開2017-168265号公報

発明の概要

[0005] 二次電池の性能に関する様々な検討がなされているが、膨れ特性、サイク

ル特性および負荷特性のそれぞれは未だ十分でないため、改善の余地がある。

[0006] よって、優れた膨れ特性、優れたサイクル特性および優れた負荷特性を得ることが可能である二次電池が望まれている。

[0007] 本技術の一実施形態の二次電池は、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、カルボン酸エステルを含む電解液とを備え、そのカルボン酸エステルが酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルのうちの少なくとも1種を含むものである。X線光電子分光分析法を用いた正極の表面分析において、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第1酸素スペクトルと、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第2酸素スペクトルとが検出され、その第2酸素スペクトルの強度に対する第1酸素スペクトルの強度の比は、0.30以上0.80以下である。X線光電子分光分析法を用いた負極の表面分析において、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第3酸素スペクトルと、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第4酸素スペクトルとが検出され、その第4酸素スペクトルの強度に対する第3酸素スペクトルの強度の比は、0.82以上1.35以下である。

[0008] ここで、「リチウムニッケル複合酸化物」とは、リチウムおよびニッケルを構成元素として含む酸化物の総称であると共に、「リチウムチタン複合酸化物」とは、リチウムおよびチタンを構成元素として含む酸化物の総称である。なお、リチウムニッケル複合酸化物およびリチウムチタン複合酸化物のそれぞれの詳細に関しては、後述する。

[0009] 本技術の一実施形態の二次電池によれば、正極がリチウムニッケル複合酸化物を含んでおり、負極がリチウムチタン複合酸化物を含んでおり、電解液がカルボン酸エステルを含んでおり、そのカルボン酸エステルが酢酸エチルなどを含んでいる。また、X線光電子分光分析法を用いた正極の表面分析結

果（第2酸素スペクトルの強度に対する第1酸素スペクトルの強度の比）に関して上記した条件が満たされていると共に、X線光電子分光分析法を用いた負極の表面分析結果（第4酸素スペクトルの強度に対する第3酸素スペクトルの強度の比）に関して上記した条件が満たされている。よって、優れた膨れ特性、優れたサイクル特性および優れた負荷特性を得ることができる。

[0010] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す斜視図である。

[図2]図1に示した電池素子の構成を表す断面図である。

[図3]二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池

1-1. 構成

1-2. 物性

1-3. 動作

1-4. 製造方法

1-5. 作用および効果

2. 変形例

3. 二次電池の用途

[0013] <1. 二次電池>

まず、本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

[0014] ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に、液状の電解質である電解液を備えている。この二次電池では、充電途中において負極の表面に電極

反応物質が析出することを抑制するために、その負極の充電容量が正極の放電容量よりも大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きくなるように設定されている。

[0015] 電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。

[0016] 以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池である。このリチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

[0017] <1-1. 構成>

図1は、二次電池の斜視構成を表していると共に、図2は、図1に示した電池素子20の断面構成を表している。ただし、図1では、外装フィルム10と電池素子20とが互いに分離された状態を示している。図2では、電池素子20の一部だけを示していると共に、XZ面に沿った電池素子20の断面を破線で示している。

[0018] この二次電池は、図1および図2に示したように、外装フィルム10と、電池素子20と、正極リード31および負極リード32と、封止フィルム41、42とを備えている。ここで説明する二次電池は、電池素子20を収納するための外装部材として、可撓性（または柔軟性）を有する外装フィルム10を用いたラミネートフィルム型の二次電池である。

[0019] [外装フィルムおよび封止フィルム]

外装フィルム10は、図1に示したように、電池素子20を収納する可撓性の外装部材であり、その電池素子20が内部に収納された状態において封止された袋状の構造を有している。このため、外装フィルム10は、後述する正極21および負極22と共に電解液を収納している。

[0020] ここでは、外装フィルム１０は、１枚のフィルム状の部材であり、方向Ｒに折り畳み可能である。この外装フィルム１０には、電池素子２０を収容するための窪み部１０Ｕ（いわゆる深絞り部）が設けられている。

[0021] 具体的には、外装フィルム１０は、融着層、金属層および表面保護層が内側からこの順に積層された３層のラミネートフィルムであり、その外装フィルム１０が折り畳まれた状態において、互いに対向する融着層のうちの外周縁部同士は互いに融着されている。融着層は、ポリプロピレンなどの高分子化合物を含んでいる。金属層は、アルミニウムなどの金属材料を含んでいる。表面保護層は、ナイロンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0022] ただし、外装フィルム１０の構成（層数）は、特に、限定されないため、１層または２層でもよいし、４層以上でもよい。

[0023] 封止フィルム４１は、外装フィルム１０と正極リード３１との間に挿入されていると共に、封止フィルム４２は、外装フィルム１０と負極リード３２との間に挿入されている。ただし、封止フィルム４１，４２のうちの一方または双方は、省略されてもよい。

[0024] この封止フィルム４１は、外装フィルム１０の内部に外気などが侵入することを防止する封止部材である。また、封止フィルム４１は、正極リード３１に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、そのポリオレフィンは、ポリプロピレンなどである。

[0025] 封止フィルム４２の構成は、負極リード３２に対して密着性を有する封止部材であることを除いて、封止フィルム４１の構成と同様である。すなわち、封止フィルム４２は、負極リード３２に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0026] [電池素子]

電池素子２０は、図１および図２に示したように、正極２１と、負極２２と、セパレータ２３と、電解液（図示せず）とを含む発電素子であり、外装フィルム１０の内部に収納されている。

[0027] この電池素子２０は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、電池素子２

0では、正極21および負極22がセパレータ23を介して互いに積層されていると共に、その正極21、負極22およびセパレータ23が巻回軸Pを中心として巻回されている。この巻回軸Pは、Y軸方向に延在する仮想軸である。これにより、正極21および負極22は、セパレータ23を介して互いに対向しながら巻回されている。

[0028] 電池素子20の立体的形状は、特に限定されない。ここでは、電池素子20は、扁平状であるため、巻回軸Pと交差する電池素子20の断面(XZ面に沿った断面)の形状は、長軸J1および短軸J2により規定される扁平形状である。この長軸J1は、X軸方向に延在すると共に短軸J2よりも大きい長さを有する仮想軸であると共に、短軸J2は、X軸方向と交差するZ軸方向に延在すると共に長軸J1よりも小さい長さを有する仮想軸である。ここでは、電池素子20の立体的形状は、扁平な円筒状であるため、その電池素子20の断面の形状は、扁平な略楕円形状である。

[0029] (正極)

正極21は、リチウムニッケル複合酸化物を含んでいる。より具体的には、正極21は、図2に示したように、正極集電体21A、正極活物質層21Bおよび被膜21Cを含んでおり、その正極活物質層21Bは、リチウムニッケル複合酸化物を含んでいる。

[0030] 正極集電体21Aは、正極活物質層21Bが設けられる一对の面を有している。この正極集電体21Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料は、アルミニウムなどである。

[0031] 正極活物質層21Bは、正極集電体21Aの両面に設けられているため、正極21は、2個の正極活物質層21Bを含んでいる。この正極活物質層21Bは、リチウムを吸蔵放出可能である正極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層21Bは、正極21が負極22に対向する側における正極集電体21Aの片面だけに設けられていてもよい。また、正極活物質層21Bは、さらに、正極結着剤および正極導電剤などを含んでいてもよい。

[0032] 正極活物質は、リチウム含有化合物を含んでおり、より具体的には、上記したリチウムニッケル複合酸化物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。この「リチウムニッケル複合酸化物」とは、リチウムおよびニッケルを構成元素として含む酸化物の総称であり、層状岩塩型の結晶構造を有している。正極活物質がリチウムニッケル複合酸化物を含んでいるのは、高いエネルギー密度が得られるため、電池容量が増加するからである。

[0033] リチウムニッケル複合酸化物の種類（構成）は、リチウムおよびニッケルを構成元素として含んでいる酸化物であれば、特に限定されない。具体的には、リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムと、ニッケルと、他元素とを構成元素として含んでおり、その他元素は、長周期型周期表中の 2 族～15 族に属する元素（ただし、ニッケルを除く。）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。ただし、リチウムニッケル複合酸化物は、他元素を構成元素として含んでいなくてもよい。

[0034] より具体的には、リチウムニッケル複合酸化物は、下記の式（1）で表される化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、リチウムの組成は、充放電状態に応じて異なると共に、式（1）中の x の値は、完全放電状態の値である。

[0035] $\text{Li}_x \text{Ni}_{(1-y)} \text{M1}_y \text{O}_2 \cdots (1)$

（M1 は、長周期型周期表の 2 族～15 族に属する元素（ただし、Ni を除く。）のうちの少なくとも 1 種である。 x および y は、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ および $0 \leq y < 1.0$ を満たす。）

[0036] 式（1）から明らかなように、リチウムニッケル複合酸化物中における Ni の含有量は、他元素（M1）の含有量に応じて決定される。ただし、 y が取り得る値の範囲から明らかなように、リチウムニッケル複合酸化物は、M1 を構成元素として含んでいてもよいし、M1 を構成元素として含んでいなくてもよい。リチウムニッケル複合酸化物が Ni を構成元素として含んでいれば、そのリチウムニッケル複合酸化物中における Ni の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

[0037] 中でも、リチウムニッケル複合酸化物中におけるNiの含有量は、十分に大きいことが好ましい。より具体的には、Niのモル数とM1のモル数との和に対するNiのモル数の割合（Ni割合）は、80%以上であることが好ましい。容量密度が増加するため、高い電池容量（正極活物質当たりの容量）が得られるからである。このNi割合は、 $\text{Ni割合}(\%) = [\text{Niのモル数} / (\text{Niのモル数} + \text{M1のモル数})] \times 100$ により算出される。

[0038] すなわち、リチウムニッケル複合酸化物は、下記の式（5）で表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高いエネルギー密度が得られるからである。

[0039] $\text{Li}_x \text{Ni}_{(1-y)} \text{M5}_y \text{O}_2 \cdots (5)$

（M5は、長周期型周期表の2族～15族に属する元素（ただし、Niを除く。）のうちの少なくとも1種である。xおよびyは、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ および $0 \leq y \leq 0.2$ を満たす。）

[0040] リチウムニッケル複合酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ などである。中でも、Ni割合が80%以上である $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ などが好ましい。

[0041] なお、正極活物質は、上記したリチウムニッケル複合酸化物を含んでいれば、さらに、他の正極活物質（他のリチウム含有化合物）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

[0042] 他の正極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム遷移金属化合物などである。この「リチウム遷移金属化合物」とは、リチウムと1種類または2種類以上の遷移金属元素とを構成元素として含む化合物の

総称であり、さらに、1種類または2種類以上の他元素を含んでいてもよい。他元素の種類は、遷移金属元素以外の元素であれば、特に限定されないが、具体的には、長周期型周期表中の2族～15族に属する元素のうちのいずれか1種類または2種類以上である。ただし、上記したリチウムニッケル複合酸化物は、ここで説明するリチウム遷移金属化合物から除かれる。

[0043] リチウム遷移金属化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などである。酸化物の具体例は、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 などである。リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

[0044] 正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムは、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0045] 正極導電剤は、炭素材料などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その炭素材料は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。ただし、導電性材料は、金属材料および高分子化合物などでもよい。

[0046] 正極活物質層21Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0047] 被膜21Cは、正極活物質層21Bの表面に設けられている正極被膜であり、その正極活物質層21Bの表面を被覆している。

[0048] ここでは、2個の正極活物質層21Bのそれぞれの表面を被覆するように被膜21Cが設けられているため、正極21が2個の被膜21Cを含んでいる。ただし、2個の正極活物質層21Bのうちの一方の表面だけを被覆するように被膜21Cが設けられているため、正極21が1個の被膜21Cを含んでいてもよい。

[0049] この被膜 2 1 C は、正極活物質層 2 1 B の表面の全体を被覆していてもよいし、正極活物質層 2 1 B の表面の一部だけを被覆していてもよい。ただし、後者の場合には、互いに離隔された複数の場所において複数の被膜 2 1 C が正極活物質層 2 1 B の表面を被覆していてもよい。図 2 では、被膜 2 1 C が正極活物質層 2 1 B の表面の全体を被覆している場合を示している。

[0050] ここで、被膜 2 1 C は、後述するように、二次電池の製造工程において、組み立て後の二次電池の安定化処理（最初の充放電処理）を用いて正極活物質層 2 1 B の表面に形成されている。この被膜 2 1 C は、主に、後述する電解液に含まれているカルボン酸エステルの反応物および分解物などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいるため、そのカルボン酸エステルに由来する被膜である。これにより、被膜 2 1 C は、酸素を構成元素として含んでいる。

[0051] この二次電池では、膨れ特性、サイクル特性および負荷特性のそれぞれを改善するために、正極 2 1 の物性、すなわち被膜 2 1 C の物性に関して所定の条件が満たされている。この正極 2 1（被膜 2 1 C）の物性の詳細に関しては、後述する。

[0052] （負極）

負極 2 2 は、リチウムチタン複合酸化物を含んでいる。より具体的には、負極 2 2 は、図 2 に示したように、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B および被膜 2 2 C を含んでおり、その負極活物質層 2 2 B は、リチウムチタン複合酸化物を含んでいる。

[0053] 負極集電体 2 2 A は、負極活物質層 2 2 B が設けられる一対の面を有している。この負極集電体 2 2 A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料は、銅などである。

[0054] 負極活物質層 2 2 B は、負極集電体 2 2 A の両面に設けられているため、負極 2 2 は、2 個の負極活物質層 2 2 B を含んでいる。この負極活物質層 2 2 B は、リチウムを吸蔵放出可能である負極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層 2 2 B は、負極 2 2

が正極 2 1 に対向する側における負極集電体 2 2 A の片面だけに設けられていてもよい。また、負極活物質層 2 2 B は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などを含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤のそれぞれに関する詳細は、正極結着剤および正極導電剤のそれぞれに関する詳細と同様である。

[0055] 負極活物質は、上記したリチウムチタン複合酸化物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。この「リチウムチタン複合酸化物」とは、リチウムおよびチタンを構成元素として含む酸化物の総称であり、スピネル型の結晶構造を有している。負極活物質がリチウムチタン複合酸化物を含んでいるのは、充放電を繰り返しても放電容量が減少しにくくなるため、サイクル特性が向上するからである。

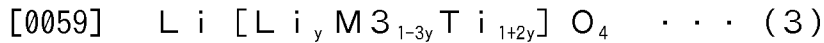
[0056] リチウムチタン複合酸化物の種類（構成）は、リチウムおよびチタンを構成元素として含んでいる酸化物であれば、特に限定されない。具体的には、リチウムチタン複合酸化物は、リチウムと、チタンと、他元素とを構成元素として含んでおり、その他元素は、長周期型周期表中の 2 族～15 族に属する元素（ただし、チタンを除く。）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。ただし、リチウムおよびチタンと共にニッケルを構成元素として含んでいる酸化物は、リチウムニッケル複合酸化物ではなくリチウムチタン複合酸化物に該当することとする。

[0057] より具体的には、リチウムチタン複合酸化物は、下記の式（2）、式（3）および式（4）のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。式（2）に示した M 2 は、2 価イオンになり得る金属元素である。式（3）に示した M 3 は、3 価イオンになり得る金属元素である。式（4）に示した M 4 は、4 価イオンになり得る金属元素である。充放電を繰り返しても放電容量が十分に減少しにくくなるため、サイクル特性が十分に向上するからである。

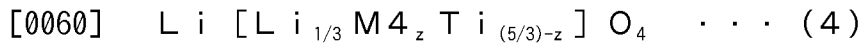
[0058]
$$\text{Li} \left[\text{Li}_x \text{M}_{2(1-3x)/2} \text{Ti}_{(3+x)/2} \right] \text{O}_4 \quad \cdots (2)$$

（M 2 は、Mg、Ca、Cu、Zn および Sr のうちの少なくとも 1 種であ

る。 x は、 $0 \leq x \leq 1/3$ を満たす。)



(M3は、Al、Sc、Cr、Mn、Fe、GaおよびYのうちの少なくとも1種である。 y は、 $0 \leq y \leq 1/3$ を満たす。)



(M4は、V、ZrおよびNbのうちの少なくとも1種である。 z は、 $0 \leq z \leq 2/3$ を満たす。)

[0061] 式(2)において x が取り得る値の範囲から明らかなように、その式(2)に示したリチウムチタン複合酸化物は、他元素であるM2を構成元素として含んでいてもよいし、M2を構成元素として含んでいなくてもよい。式(3)において y が取り得る値の範囲から明らかなように、その式(3)に示したリチウムチタン複合酸化物は、他元素であるM3を構成元素として含んでいてもよいし、M3を構成元素として含んでいなくてもよい。式(4)において z が取り得る値の範囲から明らかなように、その式(4)に示したリチウムチタン複合酸化物は、他元素であるM4を構成元素として含んでいてもよいし、M4を構成元素として含んでいなくてもよい。

[0062] 式(2)に示したリチウムチタン複合酸化物の具体例は、 $\text{Li}_{3.75} \text{Ti}_{4.875} \text{Mg}_{0.375} \text{O}_{12}$ などである。式(3)に示したリチウムチタン複合酸化物の具体例は、 LiCrTiO_4 などである。式(4)に示したリチウムチタン複合酸化物の具体例は、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ および $\text{Li}_4 \text{Ti}_{4.95} \text{Nb}_{0.05} \text{O}_{12}$ などである。

[0063] なお、負極活物質は、上記したリチウムチタン複合酸化物を含んでいれば、さらに、他の負極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

[0064] 他の負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料のうち的一方または双方などである。高いエネルギー密度が得られるからである。炭素材料は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛(天然黒鉛および人造黒鉛)などである。金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか1種類また

は2種類以上を含む材料の総称であり、その金属元素および半金属元素は、ケイ素およびスズのうちの一方または双方などである。ただし、金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの2種類以上の混合物でもよいし、それらの2種類以上の相を含む材料でもよい。ただし、上記したリチウムチタン複合酸化物は、ここで説明する金属系材料から除かれる。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$ および SiO_x ($0 < x \leq 2$ 、または $0.2 < x < 1.4$) などである。

[0065] 負極活物質層22Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0066] 被膜22Cは、負極活物質層22Bの表面に設けられている負極被膜であり、その負極活物質層22Bの表面を被覆している。

[0067] ここでは、2個の負極活物質層22Bのそれぞれの表面を被覆するように被膜22Cが設けられているため、負極22が2個の被膜22Cを含んでいる。ただし、2個の負極活物質層22Bのうちの一方の表面だけを被覆するように被膜22Cが設けられているため、負極22が1個の被膜22Cを含んでいてもよい。

[0068] この被膜22Cは、負極活物質層22Bの表面の全体を被覆していてもよいし、負極活物質層22Bの表面の一部だけを被覆していてもよい。ただし、後者の場合には、互いに離隔された複数の場所において複数の被膜22Cが負極活物質層22Bの表面を被覆していてもよい。図2では、被膜22Cが負極活物質層22Bの表面の全体を被覆している場合を示している。

[0069] ここで、被膜22Cは、被膜21Cの形成手順と同様の手順により形成されている。すなわち、被膜22Cは、後述するように、二次電池の製造工程において、組み立て後の二次電池の安定化処理（最初の充放電処理）を用いて負極活物質層22Bの表面に形成されている。この被膜22Cは、被膜21Cと同様に、主に、後述する電解液に含まれているカルボン酸エステルの反応物および分解物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んで

いるため、そのカルボン酸エステルに由来する被膜である。これにより、被膜 2 2 C は、酸素を構成元素として含んでいる。

[0070] この二次電池では、膨れ特性、サイクル特性および負荷特性のそれぞれを改善するために、負極 2 2 の物性、すなわち被膜 2 2 C の物性に関して所定の条件が満たされていてもよい。この負極 2 2（被膜 2 2 C）の物性の詳細に関しては、後述する。

[0071]（セパレータ）

セパレータ 2 3 は、図 2 に示したように、正極 2 1 と負極 2 2 との間に介在している絶縁性の多孔質膜であり、その正極 2 1 と負極 2 2 との接触（短絡）を防止しながらリチウムイオンを通過させる。このセパレータ 2 3 は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0072]（電解液）

電解液は、カルボン酸エステルを含んでおり、そのカルボン酸エステルは、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。この電解液は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれに含浸されている。電解液がカルボン酸エステルを含んでいるのは、充放電時において電解液の分解反応が抑制されるため、その電解液の分解反応に起因したガスの発生が抑制されるからである。

[0073] 中でも、鎖状カルボンエステルは、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルのうちの一方または双方であることが好ましい。電解液の分解反応が十分に抑制されるため、その電解液の分解反応に起因したガスの発生が十分に抑制されるからである。

[0074] ここでは、電解液は、溶媒および電解質塩を含んでおり、その溶媒は、カルボン酸エステルを含んでいる。この溶媒は、さらに、非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。ただし、上記したカルボン酸エステルは、ここで説明する非水溶媒から除かれる。

[0075] 溶媒中におけるカルボン酸エステルの含有量は、特に限定されないが、中

でも、50重量%～90重量%であることが好ましい。電解液の分解反応が十分に抑制されるため、その電解液の分解反応に起因したガスの発生が十分に抑制されるからである。

[0076] 非水溶媒は、炭酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。電解質塩の解離性が向上すると共に、イオンの移動度も向上するからである。

[0077] 具体的には、炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルなどである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどであると共に、鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸メチルエチルなどである。ラクトン系化合物の具体例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。

[0078] 中でも、非水溶媒は、環状炭酸エステルのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。すなわち、溶媒は、カルボン酸エステルと共に環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度のそれぞれが担保されながら、電解液の分解反応が十分に抑制されるからである。

[0079] 電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドリチウム ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) およびビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) などである。

[0080] なお、電解液は、さらに、添加剤のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。添加剤の種類は、特に限定されないが、具体的には

、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステル、酸無水物、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。電解液の化学的安定性が向上するからである。

[0081] [正極リードおよび負極リード]

正極リード31は、図1に示したように、電池素子20（正極21）に接続された正極端子であり、より具体的には、正極集電体21Aに接続されている。この正極リード31は、外装フィルム10の内部から外部に導出されており、アルミニウムなどの導電性材料を含んでいる。正極リード31の形状は、特に限定されないが、具体的には、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

[0082] 負極リード32は、図1に示したように、電池素子20（負極22）に接続された負極端子であり、より具体的には、負極集電体22Aに接続されている。この負極リード32は、外装フィルム10の内部から外部に導出されており、銅などの導電性材料を含んでいる。ここでは、負極リード32の導出方向は、正極リード31の導出方向と同様である。なお、負極リード32の形状に関する詳細は、正極リード31の形状に関する詳細と同様である。

[0083] <1-2. 物性>

この二次電池では、上記したように、膨れ特性、サイクル特性および負荷特性のそれぞれを改善するために、正極21の物性および負極22の物性に関して、以下で説明する条件が満たされている。

[0084] [正極の物性に関する条件]

正極21の物性に関して、所定の条件が満たされている。すなわち、以下で説明するように、X線光電子分光分析法（X-ray Photoelectron Spectroscopy（XPS））を用いた表面分析結果により規定される正極21の物性が適正化されている。

[0085] 具体的には、XPSを用いた正極21の表面分析において、2種類のXPSスペクトルが検出される。ここでは、正極21が正極活物質層21Bと共に被膜21Cを含んでいるため、XPSを用いた正極21の表面分析では、

その被膜 2 1 C が分析される。

[0086] 1 種類目の X P S スペクトルは、被膜 2 1 C 中に構成元素として含まれている酸素原子に起因する X P S スペクトルであり、より具体的には、結合エネルギーが 5 2 8 e V 以上 5 3 1 e V 以下である範囲内にピークを有する第 1 酸素 (O 1 s) スペクトルである。この第 1 酸素スペクトルは、主に、正極活物質層 2 1 B (正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物) の構成成分、その正極活物質の結晶構造中における酸素原子の結合状態および被膜 2 1 C の構成成分などに起因して検出され则认为られる。

[0087] 2 種類目の X P S スペクトルは、同様に被膜 2 1 C 中の酸素原子に起因する他の X P S スペクトルであり、より具体的には、結合エネルギーが 5 3 1 e V よりも大きいと共に 5 3 5 e V 以下である範囲内にピークを有する第 2 酸素スペクトルである。この第 2 酸素スペクトルは、上記した第 1 酸素スペクトルと同様に、主に、正極活物質層 2 1 B (正極活物質) の構成成分、その正極活物質の結晶構造中における酸素原子の結合状態および被膜 2 1 C の構成成分などに起因して検出され则认为られる。

[0088] この場合において、上記した 2 種類の X P S スペクトル (第 1 酸素スペクトルおよび第 2 酸素スペクトル) のそれぞれの強度に基づいて規定される比、すなわち第 2 酸素スペクトルの強度に対する第 1 酸素スペクトルの強度の比 (正極強度比) は、0. 3 0 ~ 0. 8 0 である。この正極強度比は、正極強度比 = 第 1 酸素スペクトルの強度 / 第 2 酸素スペクトルの強度により算出される。なお、正極強度比の値は、小数点第三位の値が四捨五入された値である。

[0089] 正極 2 1 の物性 (正極強度比) に関して上記した条件が満たされているのは、正極活物質層 2 1 B (正極活物質) がリチウムニッケル複合酸化物を含んでいると共に、電解液中のカルボン酸エステルに由来する被膜 2 1 C が正極活物質層 2 1 B の表面に形成されている場合において、その正極 2 1 (被膜 2 1 C) の物性が適正化されるため、その正極 2 1 において電解液の酸化分解反応が抑制されるからである。

[0090] これにより、第1に、電解液の酸化分解反応に起因したガスが発生しにくくなるため、二次電池が膨れにくくなる。この場合には、特に、電解液の酸化分解反応時において高還元性の副生成物が発生しても、その副生成物が負極22において還元分解されることに起因したガスの発生も抑制されるため、二次電池が著しく膨れにくくなる。第2に、充放電時において電解液の酸化分解反応が抑制されることに起因して、その電解液の量が過剰に減少しにくくなるため、充放電を繰り返しても放電容量が減少しにくくなる。第3に、充放電時の正極21においてリチウムイオンが円滑に出入りしやすくなるため、その正極21においてリチウムイオンが吸蔵放出されやすくなる。

[0091] 第1酸素スペクトルの強度および第2酸素スペクトルの強度のそれぞれは、正極活物質（リチウムニッケル複合酸化物）の組成（リチウムおよび酸素のそれぞれ以外の構成元素の種類および含有量など）を変化させることにより、調整可能である。このリチウムおよび酸素のそれぞれ以外の構成元素の具体例は、ニッケル、コバルト、アルミニウムおよびマンガンなどである。この他、任意の元素を含む被膜を用いて正極活物質の表面を被覆する際に、その被膜の被覆量を変化させても、第1酸素スペクトルの強度および第2酸素スペクトルの強度のそれぞれを調整可能である。また、電解液の組成（溶媒の種類および電解質塩の種類など）を変化させても、第1酸素スペクトルの強度および第2酸素スペクトルの強度のそれぞれを調整可能である。よって、所望の値となるように正極強度比を制御可能である。

[0092] なお、正極強度比の特定する手順は、以下で説明する通りである。この場合には、XPS分析装置として、アルバック・ファイ株式会社製の走査型X線光電子分光分析装置 PHI Quanteraなどを用いる。

[0093] 最初に、完成後の二次電池を解体することにより、正極21を回収する。続いて、有機溶剤を用いて正極21を洗浄したのち、その正極21を乾燥させる。有機溶剤の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭酸ジメチルなどである。続いて、XPS分析装置を用いて正極21の表面を分析することにより、第1酸素スペクトルの強度および第2酸素スペクトルの強度のそ

れぞれを測定する。最後に、第1酸素スペクトルの強度および第2酸素スペクトルの強度のそれぞれに基づいて、正極強度比を算出する。

[0094] [負極の物性に関する条件]

また、負極22の物性に関して、所定の条件が満たされている。

[0095] 具体的には、XPSを用いた負極22の表面分析において、2種類のXPSスペクトルが検出される。ここでは、負極22が負極活物質層22Bと共に被膜22Cを含んでいるため、XPSを用いた負極22の表面分析では、その被膜22Cが分析される。

[0096] 1種類目のXPSスペクトルは、被膜22C中に構成元素として含まれている酸素原子に起因するXPSスペクトルであり、より具体的には、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第3酸素スペクトルである。この第3酸素スペクトルの検出要因は、被膜21Cではなく被膜22C中の酸素原子に起因して検出されることを除いて、第1酸素スペクトルの検出要因と同様である。

[0097] 2種類目のXPSスペクトルは、同様に被膜22C中の酸素原子に起因する他のXPSスペクトルであり、より具体的には、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第4酸素スペクトルである。この第4酸素スペクトルの検出要因は、被膜21Cではなく被膜22C中の酸素原子に起因して検出されることを除いて、第2酸素スペクトルの検出要因と同様である。

[0098] この場合において、上記した2種類のXPSスペクトル（第3酸素スペクトルおよび第4酸素スペクトル）のそれぞれの強度に基づいて規定される比、すなわち第4酸素スペクトルの強度に対する第3酸素スペクトルの強度の比（負極強度比）は、特に限定されないが、中でも、0.82～1.35であることが好ましい。この負極強度比は、負極強度比＝第3酸素スペクトルの強度／第4酸素スペクトルの強度により算出される。なお、負極強度比の値は、正極強度比の値と同様に、小数点第三位の値が四捨五入された値である。

[0099] 負極 2 2 の物性（負極強度比）に関して上記した条件が満たされているのは、負極活物質層 2 2 B（負極活物質）がリチウムチタン複合酸化物を含んでいると共に、電解液中のカルボン酸エステルに由来する被膜 2 2 C が負極活物質層 2 2 B の表面に形成されている場合において、その負極 2 2（被膜 2 2 C）の物性が適正化されるため、その負極 2 2 において電解液の還元分解反応が抑制されるからである。これにより、二次電池の膨れが抑制されながら、充放電を繰り返しても放電容量の減少が抑制されると共に、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出性が向上する。

[0100] 第 3 酸素スペクトルの強度および第 4 酸素スペクトルの強度のそれぞれは、負極活物質（リチウムチタン複合酸化物）の種類および負極活物質層 2 2 B の組成（添加剤の種類など）を変化させることにより、調整可能である。この他、電解液の組成（溶媒の種類および電解質塩の種類など）を変化させても、第 3 酸素スペクトルの強度および第 4 酸素スペクトルの強度のそれぞれを調整可能である。よって、所望の値となるように負極強度比を制御可能である。

[0101] なお、負極強度比を特定する手順は、正極 2 1 の代わりに負極 2 2 を用いて表面分析を行うことを除いて、正極強度比を特定する手順と同様である。

[0102] < 1 - 3. 動作 >

充電時には、電池素子 2 0 において、正極 2 1 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極 2 2 に吸蔵される。一方、放電時には、電池素子 2 0 において、負極 2 2 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。これらの充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

[0103] < 1 - 4. 製造方法 >

二次電池を製造する場合には、以下で説明する手順により、正極 2 1 および負極 2 2 を作製すると共に電解液を調製したのち、その正極 2 1、負極 2 2 および電解液を用いて二次電池を作製する。

[0104] [正極の作製]

最初に、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質と、正極結着剤および正極導電剤などとの混合物（正極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。続いて、正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層 2 1 B を形成する。こののち、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 2 1 B を圧縮成型してもよい。この場合には、正極活物質層 2 1 B を加熱してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

[0105] これにより、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が形成されるため、正極前駆体（図示せず）が作製される。この正極前駆体は、正極活物質層 2 1 B の表面に被膜 2 1 C が形成されていないことを除いて、正極 2 1 の構成と同様の構成を有している。最後に、後述する組み立て後の二次電池の安定化処理（最初の充放電処理）を用いて、正極活物質層 2 1 B の表面に被膜 2 1 C を形成する。これにより、正極 2 1 が作製される。

[0106] [負極の作製]

上記した正極 2 1 の作製手順と同様の手順により、負極 2 2 を形成する。具体的には、最初に、リチウムチタン複合酸化物を含む負極活物質と、負極結着剤および負極導電剤などとの混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。続いて、負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層 2 2 B を形成する。こののち、負極活物質層 2 2 B を圧縮成型してもよい。

[0107] これにより、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B が形成されるため、負極前駆体（図示せず）が作製される。この負極前駆体は、負極活物質層 2 2 B の表面に被膜 2 2 C が形成されていないことを除いて、負極 2 2 の構成と同様の構成を有している。最後に、後述する組み立て後の二次電池の安定化処理（最初の充放電処理）を用いて、負極活物質層 2 2 B の表面に被膜 2 2 C を形成する。これにより、負極 2 2 が作製される。

[0108] （電解液の調製）

カルボン酸エステルを含む溶媒に電解質塩を投入する。これにより、溶媒

中において電解質塩が分散または溶解されるため、電解液が調製される。

[0109] (二次電池の組み立て)

最初に、溶接法などを用いて、正極前駆体（正極集電体 2 1 A）に正極リード 3 1 を接続させると共に、負極前駆体（負極集電体 2 2 A）に負極リード 3 2 を接続させる。

[0110] 続いて、セパレータ 2 3 を介して正極前駆体および負極前駆体を互いに積層させたのち、巻回軸 P を中心として正極前駆体、負極前駆体およびセパレータ 2 3 を巻回させることにより、巻回体を作製する。続いて、プレス機などを用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成型する。

[0111] 続いて、窪み部 1 0 U の内部に巻回体を収容したのち、外装フィルム 1 0 を方向 R に折り畳むことにより、その外装フィルム 1 0 同士を互いに対向させる。続いて、熱融着法などを用いて、互いに対向する外装フィルム 1 0 （融着層）のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに接合させることにより、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に巻回体を収納する。

[0112] 最後に、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などを用いて外装フィルム 1 0 （融着層）のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに接合させる。この場合には、外装フィルム 1 0 と正極リード 3 1 との間に封止フィルム 4 1 を挿入すると共に、外装フィルム 1 0 と負極リード 3 2 との間に封止フィルム 4 2 を挿入する。これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、巻回電極体である電池素子 2 0 が作製されると共に、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に電池素子 2 0 が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

[0113] (二次電池の安定化)

組み立て後の二次電池を充放電させる。環境温度、充放電回数（サイクル数）および充放電条件などの各種条件は、任意に設定可能である。

[0114] これにより、上記したように、正極活物質層 2 1 B の表面に被膜 2 1 C が形成されるため、正極 2 1 が作製されると共に、負極活物質層 2 2 B の表面

に被膜 2 2 C が形成されるため、負極 2 2 が作製される。この場合には、正極活物質層 2 1 B の表面が被膜 2 1 C により保護されると共に、負極活物質層 2 2 B の表面が被膜 2 2 C により保護されるため、二次電池の状態が電気化学的に安定化する。

[0115] よって、外装フィルム 1 0 を用いた二次電池、すなわちラミネートフィルム型の二次電池が完成する。

[0116] < 1 - 5. 作用および効果 >

この二次電池によれば、正極 2 1 がリチウムニッケル複合酸化物を含んでおり、負極 2 2 がリチウムチタン複合酸化物を含んでおり、電解液が酢酸エチルなどのカルボン酸エステルを含んでいる。また、X P S を用いた正極 2 1 の表面分析結果（正極強度比）に関して上記した条件（正極強度比 = 0.30 ~ 0.80）が満たされており、X P S を用いた負極 2 2 の表面分析結果（負極強度比）に関して上記した条件（負極強度比 = 0.82 ~ 1.35）が満たされている。

[0117] この場合には、上記したように、2 種類の X P S スペクトル（第 1 酸素スペクトルおよび第 2 酸素スペクトル）により規定される正極 2 1 の物性（正極強度比）が適正化されるため、その正極 2 1 において電解液の酸化分解反応が抑制される。これにより、正極 2 1 において電解液の酸化分解反応に起因したガスの発生が抑制されると共に、負極 2 2 において高還元性の副生成物の還元分解反応に起因したガスの発生も抑制されるため、二次電池が著しく膨れにくくなる。しかも、充放電時において電解液の量が過剰に減少しにくくなるため、充放電を繰り返しても放電容量が減少しにくくなると共に、充放電時の正極 2 1 においてリチウムイオンが円滑に出入りしやすくなるため、その正極 2 1 においてリチウムイオンが吸蔵放出されやすくなる。

[0118] また、上記したように、2 種類の X P S スペクトル（第 3 酸素スペクトルおよび第 4 酸素スペクトル）により規定される負極 2 2 の物性（負極強度比）が適正化されるため、その負極 2 2 において電解液の還元分解反応も抑制される。これにより、二次電池の膨れがより抑制されながら、充放電を繰り返

返しても放電容量の減少がより抑制されると共に、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出性がより向上する。

[0119] よって、二次電池の膨れが著しく抑制されながら、充放電を繰り返しても放電容量の減少が抑制されると共に、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出性が向上するため、優れた膨れ特性、優れたサイクル特性および優れた負荷特性を得ることができる。

[0120] 特に、リチウムニッケル複合酸化物が式（１）に示した化合物を含んでいれば、十分に高いエネルギー密度が得られるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、Ni割合が80%以上であれば、より高いエネルギー密度が得られるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0121] また、電解液の溶媒がカルボン酸エステルを含んでおり、その溶媒中におけるカルボン酸エステルの含有量が50重量%～90重量%であれば、電解液の分解反応が十分に抑制されるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、溶媒がさらに環状炭酸エステルを含んでいれば、電解質塩の解離性およびイオンの移動度のそれぞれが担保されながら電解液の分解反応が十分に抑制されるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0122] また、正極21が正極活物質層21B（リチウムニッケル複合酸化物を含む。）および被膜21C（酸素を構成元素として含む。）を含んでおり、XPSを用いた正極21の表面分析において被膜21Cが分析されれば、その正極21において電解液の分解反応が十分に抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0123] また、リチウムチタン複合酸化物が式（２）、式（３）および式（４）のそれぞれに示した化合物のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいれば、充放電を繰り返しても放電容量が十分に減少しにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0124] また、負極22が負極活物質層22B（リチウムチタン複合酸化物を含む。）および被膜22C（酸素を構成元素として含む。）を含んでおり、XPSを用いた負極22の表面分析において被膜22Cが分析されれば、その負

極 2 2 において電解液の分解反応が十分に抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0125] また、二次電池が可撓性の外装フィルム 1 0 を備えていれば、内圧の上昇に起因して変形しやすい外装フィルム 1 0 を用いても二次電池が効果的に膨れにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0126] また、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0127] < 2. 変形例 >

二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例のうちの任意の 2 種類以上は、互いに組み合わせられてもよい。

[0128] [変形例 1]

多孔質膜であるセパレータ 2 3 を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、多孔質膜であるセパレータ 2 3 の代わりに、高分子化合物層を含む積層型のセパレータ 2 3 を用いてもよい。

[0129] 具体的には、積層型のセパレータ 2 3 は、一对の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれに対するセパレータ 2 3 の密着性が向上するため、電池素子 2 0 の位置ずれ（巻きずれ）が発生しにくくなるからである。これにより、電解液の分解反応などが発生しても、二次電池が膨れにくくなる。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。ポリフッ化ビニリデンなどは、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。

[0130] なお、多孔質膜および高分子化合物層のうちの一方または双方は、複数の絶縁性粒子のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。二次電池の発熱時において複数の絶縁性粒子が放熱するため、その二次電池の安全性（耐熱性）が向上するからである。絶縁性粒子は、無機粒子および

樹脂粒子などである。無機粒子の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどの粒子である。樹脂粒子の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などの粒子である。

[0131] 積層型のセパレータ 23 を作製する場合には、高分子化合物および有機溶剤などを含む前駆溶液を調製したのち、多孔質膜の片面または両面に前駆溶液を塗布する。この他、前駆溶液中に多孔質膜を浸漬させてもよい。この場合には、必要に応じて前駆溶液に複数の絶縁性粒子を添加してもよい。

[0132] この積層型のセパレータ 23 を用いた場合においても、正極 21 と負極 22 との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。

[0133] [変形例 2]

液状の電解質である電解液を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、電解液の代わりに、ゲル状の電解質である電解質層を用いてもよい。

[0134] 電解質層を用いた電池素子 20 では、セパレータ 23 および電解質層を介して正極 21 および負極 22 が互いに積層されていると共に、その正極 21、負極 22、セパレータ 23 および電解質層が巻回されている。この電解質層は、正極 21 とセパレータ 23 との間に介在していると共に、負極 22 とセパレータ 23 との間に介在している。

[0135] 具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解質層中では、電解液が高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および有機溶剤などを含む前駆溶液を調製したのち、正極 21 および負極 22 のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

[0136] この電解質層を用いた場合においても、正極 21 と負極 22 との間におい

て電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。

[0137] <3. 二次電池の用途>

二次電池の用途（適用例）は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などの主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源、または主電源から切り替えられる電源である。

[0138] 二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

[0139] 電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、その二次電池以外の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能である。

[0140] ここで、二次電池の適用例の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する適用例の構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。

[0141] 図3は、電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、1個の二次電池を用いた電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。

- [0142] この電池パックは、図3に示したように、電源51と、回路基板52とを備えている。この回路基板52は、電源51に接続されていると共に、正極端子53、負極端子54および温度検出端子55を含んでいる。
- [0143] 電源51は、1個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子53に接続されていると共に、負極リードが負極端子54に接続されている。この電源51は、正極端子53および負極端子54を介して外部と接続可能であるため、充放電可能である。回路基板52は、制御部56と、スイッチ57と、PTC素子58と、温度検出部59とを含んでいる。ただし、PTC素子58は省略されてもよい。
- [0144] 制御部56は、中央演算処理装置(CPU)およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部56は、必要に応じて電源51の使用状態の検出および制御を行う。
- [0145] なお、制御部56は、電源51(二次電池)の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ57を切断することにより、電源51の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧および過放電検出電圧は、特に限定されない。一例を挙げると、過充電検出電圧は、 $4.2\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ であると共に、過放電検出電圧は、 $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。
- [0146] スwitch57は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部56の指示に応じて電源51と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ57は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ(MOSFET)などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ57のON抵抗に基づいて検出される。
- [0147] 温度検出部59は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでおり、温度検出端子55を用いて電源51の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部56に出力する。温度検出部59により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部56が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部56が補正処理を行う場合などに用いられる。

実施例

[0148] 本技術の実施例に関して説明する。

[0149] <実施例 1 ～ 12 および比較例 1 ～ 11>

以下で説明するように、図 1 および図 2 に示したラミネートフィルム型の二次電池（リチウムイオン二次電池）を作製したのち、その二次電池の性能を評価した。

[0150] [二次電池の作製]

以下の手順により、二次電池を作製した。

[0151] （正極の作製）

最初に、正極活物質（リチウムニッケル複合酸化物（ LiNi 複合酸化物）である $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ （ LNCAO ）， Ni 割合＝82%）98質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）1質量部と、正極導電剤（カーボンブラック）1質量部とを混合することにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤である N －メチル－2－ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、その溶媒を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体 21A（厚さ＝12 μm である帯状のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層 21B を形成した。続いて、ロールプレス機を用いて正極活物質層 21B を圧縮成型することにより、正極前駆体を得られた。最後に、後述する二次電池の安定化処理において正極活物質層 21B の表面に被膜 21C が形成されることにより、正極 21 が作製された。

[0152] （負極の作製）

最初に、負極活物質（リチウムチタン複合酸化物（ LiTi 複合酸化物）である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ LTO ））98質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）1質量部と、負極導電剤（カーボンブラック）1質量部とを混合することにより、負極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤である N －メチル－2－ピロリドン）に負極合剤を投入したのち、その溶媒を攪拌すること

により、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体 2 2 A（厚さ＝15 μm である帯状の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層 2 2 B を形成した。続いて、ロールプレス機を用いて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型することにより、負極前駆体が得られた。最後に、後述する二次電池の安定化処理において負極活物質層 2 2 B の表面に被膜 2 2 C が形成されることにより、負極 2 2 が作製された。

[0153] （電解液の調製）

溶媒に電解質塩（六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ））を投入することにより、その溶媒を攪拌したのち、その溶媒に添加剤（不飽和環状炭酸エステルである炭酸ビニレン）を添加することにより、その溶媒を攪拌した。溶媒としては、環状炭酸エステルである炭酸プロピレン（ PC ）と、カルボン酸エステルであるプロピオン酸プロプル（ PrPr ）、プロピオン酸エチル（ EtPr ）、酢酸プロピル（ PrAc ）または酢酸エチル（ EtAc ）との混合物を用いた。溶媒の混合比（重量比）は、環状炭酸エステル：カルボン酸エステル＝30：70（溶媒中におけるカルボン酸エステルの含有量＝70重量％）とした。電解質塩の含有量は、溶媒に対して1 mol/kg とした。電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、1重量％とした。これにより、溶媒中において電解質塩が分散または溶解されたため、電解液が調製された。

[0154] なお、比較のために、カルボン酸エステルの代わりに鎖状炭酸エステルを用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。鎖状炭酸エステルとしては、炭酸ジメチル（ DMC ）または炭酸ジエチル（ DEC ）を用いた。

[0155] また、比較のために、カルボン酸エステルの代わりに他のカルボン酸エステル（プロピオン酸メチル（ MtPr ））を用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。

[0156] （二次電池の組み立て）

最初に、正極 2 1（正極集電体 2 1 A）にアルミニウム製の正極リード 3 1 を溶接したと共に、負極 2 2（負極集電体 2 2 A）に銅製の負極リード 3 2 を溶接した。

[0157] 続いて、セパレータ 2 3（厚さ＝1 5 μm である微多孔性ポリエチレンフィルム）を介して正極前駆体および負極前駆体を互いに積層させたのち、巻回軸 P を中心として正極前駆体、負極前駆体およびセパレータ 2 3 を巻回させることにより、巻回体を作製した。続いて、プレス機を用いて巻回体をプレスすることにより、扁平形状となるように巻回体を成型した。

[0158] 続いて、外装フィルム 1 0 に設けられた窪み部 1 0 U の内部に巻回体を収容した。外装フィルム 1 0 としては、融着層（厚さ＝3 0 μm であるポリプロピレンフィルム）と、金属層（厚さ＝4 0 μm であるアルミニウム箔）と、表面保護層（厚さ＝2 5 μm であるナイロンフィルム）とがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、融着層が内側に配置されると共に巻回体を挟むように外装フィルム 1 0 を折り畳んだのち、その外装フィルム 1 0（融着層）のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに熱融着させることにより、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に巻回体を収納した。

[0159] 最後に、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において外装フィルム 1 0（融着層）のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに熱融着させた。この場合には、外装フィルム 1 0 と正極リード 3 1 との間に封止フィルム 4 1（厚さ＝5 μm であるポリプロピレンフィルム）を挿入したと共に、外装フィルム 1 0 と負極リード 3 2 との間に封止フィルム 4 2（厚さ＝5 μm であるポリプロピレンフィルム）を挿入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子 2 0 が作製された。よって、外装フィルム 1 0 の内部に電池素子 2 0 封入されたため、二次電池が組み立てられた。

[0160]（二次電池の安定化）

最初に、常温環境中（温度＝2 3 $^{\circ}\text{C}$ ）において二次電池を充電させた。この場合には、0. 5 C の電流で電圧が 2. 7 V に到達するまで、すなわち充

電率 (State Of Charge (SOC)) が 100% に到達するまで定電流充電した。続いて、高温環境中 (温度 = 40℃) において充電状態の二次電池を保存 (保存期間 = 7 日間) した。最後に、常温環境中 (温度 = 23℃) において二次電池を放電させた。この場合には、0.2C の電流で電圧が 1.0V に到達するまで定電流放電した。なお、0.5C とは、電池容量 (理論容量) を 2 時間で放電しきる電流値であると共に、0.2C とは、電池容量を 5 時間で放電しきる電流値である。

[0161] これにより、正極前駆体において正極活物質層 21B の表面に被膜 21C が形成されたため、正極 21 が作製されたと共に、負極前駆体において負極活物質層 22B の表面に被膜 22C が形成されたため、負極 22 が作製された。よって、二次電池の状態が電気化学的に安定化したため、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

[0162] この二次電池を作製する場合には、上記した二次電池の安定化処理時において充電時の環境温度を変更することにより、正極強度比を変化させたと共に、上記した二次電池の安定化処理時において充電時の電流を変更することにより、負極強度比を変化させた。

[0163] 二次電池の完成後、その二次電池を解体することにより、正極 21 を回収したのち、XPS を用いて正極 21 (被膜 21C) の表面分析を行った。この正極 21 の表面分析結果に基づいて、2 種類の XPS スペクトル (第 1 酸素スペクトルおよび第 2 酸素スペクトル) のそれぞれの強度を測定したのち、それらの測定結果に基づいて正極強度比を算出した。この正極強度比の算出結果は、表 1 に示した通りである。

[0164] また、正極 21 の代わりに負極 22 の表面分析を行ったことを除いて同様の手順により、2 種類の XPS スペクトル (第 3 酸素スペクトルおよび第 4 酸素スペクトル) のそれぞれの強度を測定したのち、その測定結果に基づいて負極強度比を算出した。この負極強度比の算出結果は、表 1 に示した通りである。

[0165] [性能の評価]

二次電池の性能（膨れ特性、サイクル特性および負荷特性）を評価したところ、表 1 および表 2 に示した結果が得られた。

[0166] （膨れ特性）

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を充電させたのち、その二次電池の厚さ（保存前の厚さ）を測定した。この場合には、0.5Cの電流で電圧が2.7Vに到達するまで定電流充電したのち、その2.7Vの電圧で電流が0.01Cに到達するまで定電圧充電した。なお、0.01Cとは、電池容量を100時間で放電しきる電流値である。続いて、高温環境中（温度＝60℃）において充電状態の二次電池を保存（保存期間＝1月間）したのち、その二次電池の厚さ（保存後の厚さ）を再び測定した。最後に、膨れ率（％）＝〔（保存後の厚さ－保存前の厚さ）／保存前の厚さ〕×100を算出した。

[0167] （サイクル特性）

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量（1サイクル目の放電容量）を測定した。この場合には、0.5Cの電流で電圧が2.7Vに到達するまで定電流充電したのち、その2.7Vの電圧で電流が0.01Cに到達するまで定電圧充電した。また、0.5Cの電流で電圧が1.0Vに到達するまで定電流放電した。

[0168] 続いて、高温環境中（温度＝50℃）において、サイクル数の総数が100回に到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、充電時の電流を6.0Cに変更したと共に放電時の電流を2.0Cに変更したことを除いて、1サイクル目の充放電条件と同様にした。なお、6.0Cとは、電池容量を1／6時間で放電しきる電流値であると共に、2.0Cとは、電池容量を0.5時間で放電しきる電流値である。

[0169] 最後に、サイクル維持率（％）＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100を算出した。

[0170] (負荷特性)

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量（1サイクル目の放電容量）を測定した。この場合には、0.5Cの電流で電圧が2.7Vに到達するまで定電流充電したのち、その2.7Vの電圧で電流が0.01Cに到達するまで定電圧充電した。また、1.0Cの電流で電圧が1.0Vに到達するまで定電流放電した。なお、1.0Cとは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

[0171] 続いて、同環境中において二次電池をさらに1サイクル充放電させることにより、放電容量（2サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、放電時の電流を6.0Cに変更したことを除いて、1サイクル目の充放電条件と同様にした。

[0172] 最後に、負荷維持率（％）＝（2サイクル目の放電容量（放電時の電流＝6.0C）／1サイクル目の放電容量（放電時の電流＝1.0C））×100を算出した。

[0173]

[表1]

表 1

	正極			負極		電解液			膨れ率 (%)	サイクル 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)					
	LiNi 複合 酸化物	Ni 割合 (%)	正極 強度比	LiTi 複合 酸化物	負極 強度比	環状炭酸 エステル	カルボン酸 エステル	含有量 (重量%)								
比較例 1	LNCAMO	82	0.21	LTO	1.09	PC	PrPr	70	1.8	85.2	82.1					
比較例 2			0.28		1.06				1.2	89.1	85.2					
実施例 1			0.30		1.03				0.8	92.1	88.2					
実施例 2			0.44		1.04				0.6	92.5	88.5					
実施例 3			0.56		1.02				0.7	94.0	88.8					
実施例 4			0.67		1.06				0.7	93.6	90.0					
実施例 5			0.80		1.12				1.4	93.1	90.2					
比較例 3			0.83		1.11				7.2	88.1	90.1					
比較例 4	EtPr	80.1	0.95	EtAc	1.20	EtAc	EtAc	12.0	85.3	88.8						
比較例 5			1.10		1.23			25.0	80.1	89.0						
実施例 6			0.62		1.01			2.4	94.0	92.1						
実施例 7			0.55		1.03			2.7	94.2	91.2						
実施例 8			0.51		1.06				3.2	93.8	89.0					

[表2]

表 2	正極			負極		電解液			膨れ率 (%)	サイクル 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	LiNi 複合 酸化物	Ni 割合 (%)	正極 強度比	LiTi 複合 酸化物	負極 強度比	環状炭酸 エステル	カルボン酸 エステル	含有量 (重量%)			
比較例 6	LNCAMO	82	0.68	LTO	0.75	PC	PrPr	70	0.7	92.1	78.3
実施例 9			0.72		0.82				0.9	92.5	89.9
実施例 10			0.68		0.95				0.6	93.2	89.8
実施例 11			0.67		1.06				0.7	93.6	90.0
実施例 12			0.65		1.35				1.5	93.0	90.1
比較例 7			0.71		1.42				5.8	88.2	89.9
比較例 8			0.75		1.65				6.6	87.7	90.4
比較例 9	LNCAMO	82	0.76	LTO	1.13	PC	DMC	70	28.8	91.1	93.4
比較例 10			0.68		1.12		DEC		18.2	91.4	92.9
比較例 11			0.60		1.02		MtPr		16.1	92.4	92.5

[0175] [考察]

表 1 および表 2 に示したように、正極 2 1 がリチウムニッケル複合酸化物

を含んでおり、負極２２がリチウムチタン複合酸化物を含んでおり、電解液がカルボン酸エステルを含んでいる場合（実施例１～５，９～１２および比較例１～８）において、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率のそれぞれは、正極強度比および負極強度比に応じて変動した。

[0176] 具体的には、正極強度比は０．３０～０．８０であるという適正条件が満たされていない場合（比較例１～５）には、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率のうちのいずれかが改善されると残りが悪化するというトレードオフの関係が発生したため、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率の全てが改善されなかった。

[0177] また、負極強度比は０．８２～１．３５であるという適正条件が満たされていない場合（比較例６～８）には、やはりトレードオフの関係が発生したため、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率の全てが改善されなかった。

[0178] これに対して、正極強度比に関して上記した適正条件が満たされていると共に、負極強度比に関して上記した適正条件が満たされている場合（実施例１～５，９～１２）には、上記したトレードオフの関係が打破されたため、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率の全てが改善された。

[0179] 特に、正極強度比および負極強度比のそれぞれに関して適正条件が満たされている場合（実施例６～８）には、カルボン酸エステルの種類を変更しても、同様の結果が得られた。

[0180] なお、電解液がカルボン酸エステルの代わりに鎖状炭酸エステルを含んでいる場合（比較例９，１０）には、上記したトレードオフの関係が発生したため、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率の全てが改善されなかった。

[0181] また、電解液が他のカルボン酸エステルを含んでいる場合（比較例１１）には、電解液が鎖状炭酸エステルを含んでいる場合（比較例９，１０）と同様の傾向が得られたため、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率の全てが改善されなかった。

[0182] <実施例 13～18>

表 3 に示したように、Ni 割合を変更したことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したと共に、その二次電池の性能（膨れ特性、サイクル特性および負荷特性）を評価した。ここでは、二次電池の性能として、さらに、電池容量（Ah）を測定した。

[0183]

[表3]

	正極			負極		電解液			電池容量 (Ah)	膨れ率 (%)	サイクル維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	LiNi複合酸化物	Ni割合 (%)	正極強度比	LiTi複合酸化物	負極強度比	環状炭酸エステル	カルボン酸エステル	含有量 (重量%)				
実施例 13	LNCAMO	50	0.65	LTO	1.04	PC	PrPr	70	8.0	0.7	94.5	90.4
実施例 14		60	0.68		1.05				8.8	0.8	94.6	90.1
実施例 15		80	0.67		1.07				9.9	0.6	94.1	90.5
実施例 4		82	0.67		1.06				10.0	0.7	93.6	90.0
実施例 16		86	0.70		1.08				10.2	0.9	92.5	88.9
実施例 17		90	0.71		1.11				10.3	1.1	85.1	87.5
実施例 18		93	0.69		1.20				10.4	1.3	80.9	85.8

[0184] 表3に示したように、Ni割合が80%以上である場合（実施例4，15

～18)には、Ni割合が80%未満である場合(実施例13, 14)と比較して、低い膨れ率が得られると共に高いサイクル維持率および高い負荷維持率が得られながら、電池容量が増加した。

[0185] <実施例19～22>

表4に示したように、溶媒中におけるカルボン酸エステルの含有量を変更したことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したと共に、その二次電池の性能(膨れ特性、サイクル特性および負荷特性)を評価した。

[0186]

[表4]

表 4	正極			負極		電解液			膨れ率 (%)	サイクル 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	LiNi 複合 酸化物	Ni 割合 (%)	正極 強度比	LiTi 複合 酸化物	負極 強度比	環状炭酸 エステル	カルボン酸 エステル	含有量 (重量%)			
実施例 19	LNCAMO	82	0.66	LTO	1.09	PC	PrPr	40	0.8	91.5	81.3
実施例 20			0.67		1.07			50	0.7	93.2	88.5
実施例 4			0.67		1.06			70	0.7	93.6	90.0
実施例 21			0.68		1.02			80	0.9	93.2	90.1
実施例 22			0.71		0.99			90	2.3	92.1	86.1

[0187] 表 4 に示したように、カルボン酸エステルの含有量が 50 重量%以上である場合（実施例 4，20～22）には、カルボン酸エステルの含有量が 50

重量%未満である場合（実施例 19）と比較して、膨れ率が許容範囲内において抑制されながら、サイクル維持率および負荷維持率のそれぞれがより増加した。この場合には、特に、カルボン酸エステルの含有量が 80 重量%以下であると（実施例 4, 20, 21）、膨れ率が著しく抑制された。

[0188] [まとめ]

表 1～表 4 に示した結果から、正極 21 がリチウムニッケル複合酸化物を含んでおり、負極 22 がリチウムチタン複合酸化物を含んでおり、電解液が酢酸エチルなどのカルボン酸エステルを含んでいると共に、XPS を用いた正極 21 の表面分析結果（正極強度比）に関して適正条件（正極強度比 = 0.30～0.80）が満たされており、XPS を用いた負極 22 の表面分析結果（負極強度比）に関して適正条件（負極強度比 = 0.82～1.35）が満たされていると、膨れ率が減少したと共に、サイクル維持率および負荷維持率のそれぞれが増加した。よって、膨れ率、サイクル維持率および負荷維持率の全てが改善されたため、二次電池において優れた膨れ特性、優れたサイクル特性および優れた負荷特性が得られた。

[0189] 以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

[0190] 具体的には、二次電池の電池構造がラミネートフィルム型である場合に関して説明したが、その電池構造は、特に限定されないため、円筒型、角型、コイン型およびボタン型などの他の電池構造でもよい。

[0191] また、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明したが、その電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などの他の素子構造でもよい。積層型では、電極（正極および負極）が積層されていると共に、九十九折り型では、電極（正極および負極）がジグザグに折り畳まれている。

[0192] さらに、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記した

ように、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよいし、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。この他、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

[0193] 本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

請求の範囲

[請求項1]

リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、
リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、
カルボン酸エステルを含む電解液と
を備え、

前記カルボン酸エステルは、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルのうちの少なくとも1種を含み、

X線光電子分光分析法を用いた前記正極の表面分析において、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第1酸素スペクトルと、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第2酸素スペクトルとが検出され、

前記第2酸素スペクトルの強度に対する前記第1酸素スペクトルの強度の比は、0.30以上0.80以下であり、

前記X線光電子分光分析法を用いた前記負極の表面分析において、結合エネルギーが528 eV以上531 eV以下である範囲内にピークを有する第3酸素スペクトルと、結合エネルギーが531 eVよりも大きいと共に535 eV以下である範囲内にピークを有する第4酸素スペクトルとが検出され、

前記第4酸素スペクトルの強度に対する前記第3酸素スペクトルの強度の比は、0.82以上1.35以下である、

二次電池。

[請求項2]

前記リチウムニッケル複合酸化物は、下記の式(1)で表される化合物を含む、

請求項1記載の二次電池。



(M1は、長周期型周期表の2族～15族に属する元素(ただし、N

iを除く。)のうちの少なくとも1種である。xおよびyは、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ および $0 \leq y < 1.0$ を満たす。)

[請求項3] 前記N i のモル数と前記M 1 のモル数との和に対する前記N i のモル数の割合は、80%以上である、

請求項2記載の二次電池。

[請求項4] 前記電解液は、溶媒および電解質塩を含み、
前記溶媒は、前記カルボン酸エステルを含み、
前記溶媒中における前記カルボン酸エステルの含有量は、50重量%以上90重量%以下である、

請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項5] 前記溶媒は、さらに、環状炭酸エステルを含む、
請求項4記載の二次電池。

[請求項6] 前記正極は、
前記リチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質層と、
前記正極活物質層の表面に設けられ、酸素を構成元素として含む正極被膜と

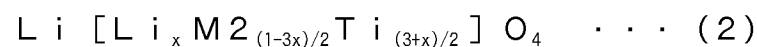
を含み、

前記X線光電子分光分析法を用いた前記正極の表面分析において、
前記正極被膜が分析される、

請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記リチウムチタン複合酸化物は、下記の式(2)、式(3)および式(4)のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも1種を含む、

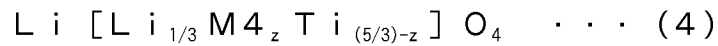
請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の二次電池。



(M2は、Mg、Ca、Cu、ZnおよびSrのうちの少なくとも1種である。xは、 $0 \leq x \leq 1/3$ を満たす。)



(M3は、Al、Sc、Cr、Mn、Fe、GaおよびYのうちの少なくとも1種である。yは、 $0 \leq y \leq 1/3$ を満たす。)



(M4は、V、ZrおよびNbのうちの少なくとも1種である。zは、 $0 \leq z \leq 2/3$ を満たす。)

[請求項8]

前記負極は、

前記リチウムチタン複合酸化物を含む負極活物質層と、

前記負極活物質層の表面に設けられ、酸素を構成元素として含む負極被膜と

を含み、

前記X線光電子分光分析法を用いた前記負極の表面分析において、前記負極被膜が分析される、

請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項9]

さらに、前記正極、前記負極および前記電解液を収納する可撓性の外装部材を備えた、

請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の二次電池。

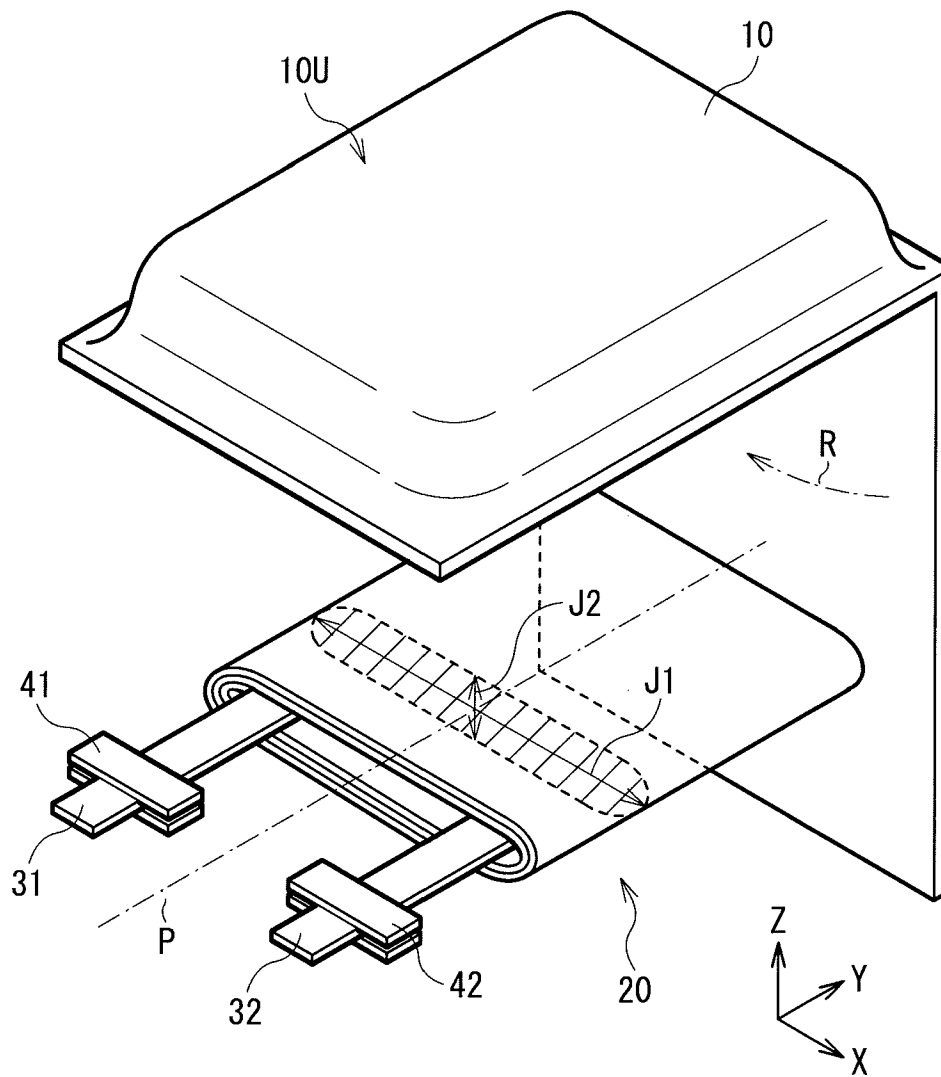
[請求項10]

リチウムイオン二次電池である、

請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載の二次電池。

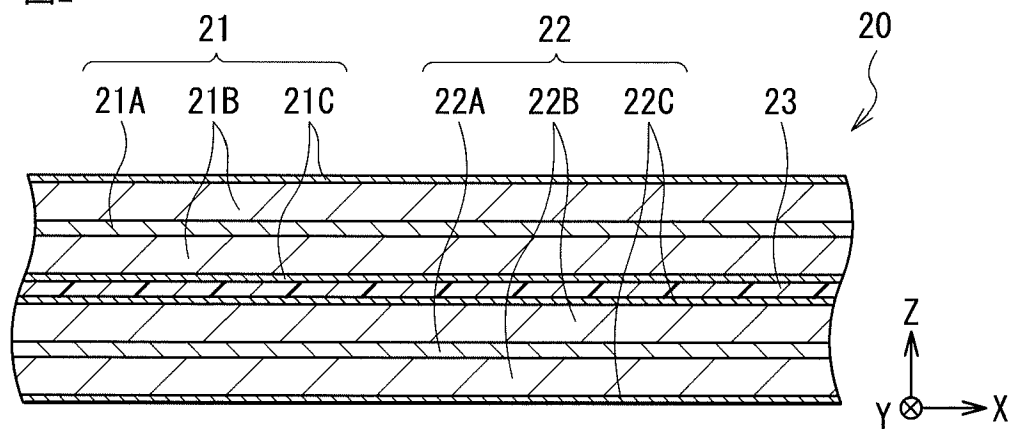
[図1]

図1



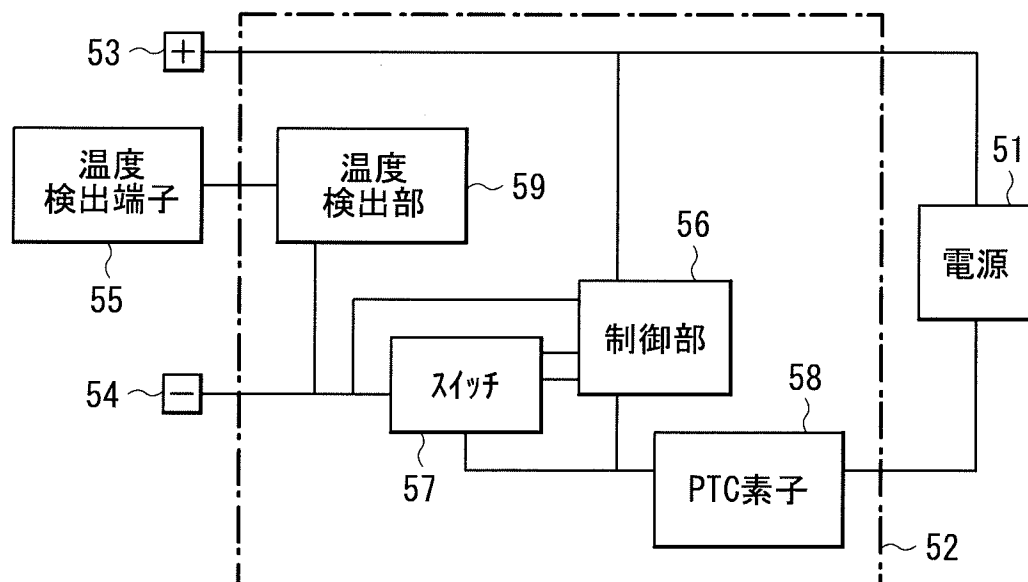
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; **H01M 4/485**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i; **H01M 50/105**(2021.01)i

FI: H01M10/0569; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/131; H01M10/0525; H01M50/105; H01M4/485

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/131; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/0525; H01M10/0569; H01M50/105

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-531388 A (LG CHEMICAL LTD) 06 October 2016 (2016-10-06) paragraphs [0014]-[0059], examples 1-4	1-10
A	JP 2005-251700 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 15 September 2005 (2005-09-15) claim 1, paragraphs [0001]-[0025], examples, fig. 1-2	1-10
A	JP 2003-338277 A (SONY CORP) 28 November 2003 (2003-11-28) claim 4, paragraphs [0027]-[0039], example B, fig. 2	1-10
A	JP 2017-168265 A (TOSHIBA CORP) 21 September 2017 (2017-09-21) claim 1, paragraphs [0001]-[0079], examples	1-10
A	US 2015/0017515 A1 (LG CHEMICAL LTD) 15 January 2015 (2015-01-15) paragraphs [0011]-[0048], examples	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

16 November 2021

Date of mailing of the international search report

22 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/033476

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-531388	A	06 October 2016	US 2016/0172707 A1 paragraphs [0009]-[0069], examples 1-4 WO 2015/190705 A1 EP 2983234 A1 KR 10-2015-0143295 A CN 105453327 A	
JP	2005-251700	A	15 September 2005	(Family: none)	
JP	2003-338277	A	28 November 2003	(Family: none)	
JP	2017-168265	A	21 September 2017	US 2017/0271661 A1 claim 1, paragraphs [0001]-[0096], examples EP 3220458 A1 CN 107195869 A KR 10-2017-0107368 A	
US	2015/0017515	A1	15 January 2015	WO 2013/157883 A1 EP 2840640 A1 KR 10-2013-0118812 A CN 104247136 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 50/105(2021.01)i FI: H01M10/0569; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/131; H01M10/0525; H01M50/105; H01M4/485		
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）） H01M4/131; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/0525; H01M10/0569; H01M50/105 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-531388 A (エルジー・ケム・リミテッド) 06.10.2016 (2016-10-06) 段落[0014]-[0059], 実施例1-4	1-10
A	JP 2005-251700 A (日本電池株式会社) 15.09.2005 (2005-09-15) 請求項1, 段落[0001]-[0025], 実施例, 図1-2	1-10
A	JP 2003-338277 A (ソニー株式会社) 28.11.2003 (2003-11-28) 請求項4, 段落[0027]-[0039], 実施例B, 図2	1-10
A	JP 2017-168265 A (株式会社東芝) 21.09.2017 (2017-09-21) 請求項1, 段落[0001]-[0079], 実施例	1-10
A	US 2015/0017515 A1 (LG CHEM, LTD.) 15.01.2015 (2015-01-15) 段落[0011]-[0048], 実施例	1-10
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.11.2021		国際調査報告の発送日 22.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 宮田 透 4X 4863 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/033476

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-531388	A	06.10.2016	US 2016/0172707 A1 段落[0009]-[0069], 実施例 1-4 WO 2015/190705 A1 EP 2983234 A1 KR 10-2015-0143295 A CN 105453327 A	
JP	2005-251700	A	15.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2003-338277	A	28.11.2003	(ファミリーなし)	
JP	2017-168265	A	21.09.2017	US 2017/0271661 A1 請求項1, 段落[0001]- [0096], 実施例 EP 3220458 A1 CN 107195869 A KR 10-2017-0107368 A	
US	2015/0017515	A1	15.01.2015	WO 2013/157883 A1 EP 2840640 A1 KR 10-2013-0118812 A CN 104247136 A	