

(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
2024年11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237014 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/015629

(22) 国際出願日: 2024年4月19日(19.04.2024)

(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 2023-079834 2023年5月15日(15.05.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 水野 弘行 (MIZUNO Hiroyuki); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番1号 新ダイビル23階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery characterized by comprising: a non-aqueous electrolyte that includes a sulfonyl imide compound represented by general formula (1), $\text{LiN(RSO}_2\text{)(FSO}_2\text{)}$, and at least one halogenated aromatic compound selected from the group consisting of benzenes having a halogen atom and alkyl group-substituted benzenes having a halogen atom; and a positive electrode that includes a positive electrode active material represented by general formula (2), $\text{Li}_v\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+w}$.

(57) 要約: 非水電解液二次電池は、一般式(1): $\text{LiN(RSO}_2\text{)(FSO}_2\text{)}$ で表されるスルホニルイミド化合物と、ハロゲン原子を有するベンゼン及びハロゲン原子を有するアルキル基置換ベンゼンからなる群より選択される少なくとも一種のハロゲン化芳香族化合物とを含む非水電解液と、一般式(2): $\text{Li}_v\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+w}$ で表される正極活物質を含む正極とを備えることを特徴とする。

WO 2024/237014 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解液二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の二次電池の電池性能を向上させるために、二次電池に用いられる非水電解液やその材料が種々検討されている。本出願人は、これまでの検討により、電解質塩としてリチウムビス（フルオロスルホンイル）イミド等のスルホンイルイミド化合物を含む非水電解液がリチウムイオン二次電池の高温耐久性や充放電サイクル等の電池性能を向上することを見出してきた。

[0003] 例えば、本出願人は、特許文献1において、スルホンイルイミド化合物と、最高占有分子軌道のエネルギー準位が -7 eV 以下のフッ素含有芳香族化合物とを含む非水電解液、及びそれを備えたリチウムイオン二次電池を提案している。この電池では、 4.2 V 超の高電圧下で使用する場合にも放電性能の低下や電池の膨れの発生を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6603014号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、特許文献1に記載の非水電解液と、正極活物質として一般的に用いられる $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM111）等のニッケルを含有するリチウム複合酸化物を含む正極とを備える二次電池では、フッ素含有芳香族化合物を含まない非水電解液を備える二次電池と比較して、電池直流抵抗（DCR）及び低温（例えば -30°C ）での電荷移動抵抗（インピーダンス）が上昇することがある。即ち、正極活物質の種類によっては、非水

電解液の添加剤に起因して電池性能が低下するおそれがある。

[0006] また、NCM111を用いた従来の二次電池では、近年の電気自動車（EV）用電池のエネルギー密度の要求に応えることが困難であるため、従来技術よりも高いエネルギー密度を有する二次電池の開発が求められている。二次電池のエネルギー密度を向上する方法としては、正極活物質として、例えば、遷移金属に占めるNiの含有割合が高い高Ni含有リチウム複合酸化物を用いることが考えられる。しかし、高Ni含有リチウム複合酸化物を用いた二次電池では、電池の利用に伴う抵抗上昇が大きいため、抵抗を低下する技術が必要になる。

[0007] ここで、二次電池では、製造後に所定のコンディショニング条件で充放電して電池を完成させた際の初期抵抗、電池の利用に伴う抵抗及び高温保存後の抵抗という3種類の抵抗が電池性能に影響する。電池性能の向上を図る観点からは、いずれの抵抗値も小さいことが望ましい。

[0008] 本開示は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液と、高Ni含有リチウム複合酸化物を含む高Ni系正極とを備える非水電解液二次電池の抵抗減少を図ることにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明者は、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液の添加剤として「ハロゲン化芳香族化合物」と、高Ni含有リチウム複合酸化物（正極活物質）としてNi、コバルト（Co）及びマンガン（Mn）の3種の遷移金属中のNiの含有割合がモル基準で50%以上である「高Ni含有三元系正極活物質」とを併用することで、二次電池の上記3種類の抵抗のすべてが減少することを見出した。本開示は、具体的には以下のとおりである。

[0010] 本開示の非水電解液二次電池は、

・一般式（1）： $\text{LiN}(\text{RSO}_2)(\text{FSO}_2)$ （Rはフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を示す。）・

・ ・ (1)

で表されるスルホニルイミド化合物と、ハロゲン原子を有するベンゼン及びハロゲン原子を有するアルキル基置換ベンゼンからなる群より選択される少なくとも一種のハロゲン化芳香族化合物とを含む非水電解液と、

・ 一般式 (2) : $Li_v Ni_x Co_y Mn_z O_{2+w}$ ($0.2 \leq v \leq 1.2$, $0.5 \leq x \leq 0.9$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.4$, $x + y + z = 1$, $0.2 \leq w \leq 0.2$ (v は Li のモル比、 x は Ni のモル比、 y は Co のモル比、 z は Mn のモル比、 w は O のモル比を示す。)) ・ ・ ・ (2)

で表される正極活物質を含む正極とを備えることを特徴とする。

[0011] 本開示の非水電解液二次電池では、上記スルホニルイミド化合物に対する上記ハロゲン化芳香族化合物の含有量が 10 質量 ppm 以上であってもよい。上記スルホニルイミド化合物が $LiN(FSO_2)_2$ を含んでいてもよい。上記ハロゲン化芳香族化合物がフッ素原子を有するベンゼン、フッ素原子を有するアルキル基置換ベンゼン、塩素原子を有するベンゼン及び塩素原子を有するアルキル基置換ベンゼンからなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液と、高 Ni 含有リチウム複合酸化物を含む高 Ni 系正極とを備える非水電解液二次電池の抵抗減少を図ることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本実施の形態を詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

[0014] <非水電解液二次電池>

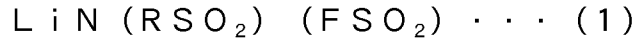
非水電解液二次電池は、非水電解液を備える二次電池をいう。本実施形態に係る非水電解液二次電池は、非水電解液と、正極と、負極とを備える。

[0015] [非水電解液]

(電解質塩)

本実施形態に係る非水電解液は、電解質塩として一般式（１）：

[化 1]



で表されるスルホニルイミド化合物（以下「スルホニルイミド化合物（１）」という、フッ素含有スルホニルイミド塩）を含む。非水電解液は、スルホニルイミド化合物（１）を必須成分として含有する。

[0016] 一般式(1)中、Rはフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を示す。

[0017] 炭素数 1～6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数 1～6 のアルキル基の中では、炭素数 1～6 の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 の直鎖状のアルキル基がより好ましい。

[0018] 炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。特に、フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基でもよい。

[0019] 置換基Rとしては、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等の炭素数1～6のパーフルオロアルキル基等）が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロエチル基がより好ましく、フッ素原子及びトリフルオロメチル基がより一層好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

[0020] スルホニルイミド化合物（１）の具体例としては、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiFSI ）、リチウム（フルオロスルホニル）（メチルスルホニル）イミド、リチウム（フルオロスルホニル）

ル) (エチルスルホニル) イミド、リチウム(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(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 (フルオロスルホニル) (ヘプタフルオロプロピルスルホニル) イミド等が挙げられる。スルホニルイミド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。なお、スルホニルイミド化合物(1)は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

[0021] スルホニルイミド化合物(1)の中では、電池性能の向上を図る観点から、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、リチウム(フルオロスルホニル) (トリフルオロメチルスルホニル) イミド及びリチウム(フルオロスルホニル) (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミドが好ましく、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ がより好ましい。換言すると、非水電解液の中では、スルホニルイミド化合物(1)として $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を含むものが好ましい。

[0022] 非水電解液におけるスルホニルイミド化合物(1)の濃度(含有量、2種類以上を併用する場合は含有量の合計)は、電池性能の向上(特に抵抗減少)を図る観点から、好ましくは 0.2 mol/L 以上、より好ましくは 0.3 mol/L 以上、さらに好ましくは 0.5 mol/L 以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、好ましくは 5 mol/L 以下、より好ましくは 3 mol/L 以下、さらに好ましくは 2 mol/L 以下である。

[0023] 非水電解液におけるスルホニルイミド化合物(1)の含有量は、電池性能の向上を図る観点から、非水電解液に含まれる電解質塩の合計 $100 \text{ mol}\%$ 中、好ましくは $10 \text{ mol}\%$ 以上、より好ましくは $20 \text{ mol}\%$ 以上、より一層好ましくは $30 \text{ mol}\%$ 以上、さらに好ましくは $50 \text{ mol}\%$ 以上、さらに一層好ましくは $50 \text{ mol}\%$ 超過である。当該含有量の上限は $100 \text{ mol}\%$ である。即ち、非水電解液に含まれる電解質塩がスルホニルイミド化合物(1)を単独で含むものであってもよい。

[0024] 非水電解液におけるスルホニルイミド化合物(1)の含有量は、電池性能

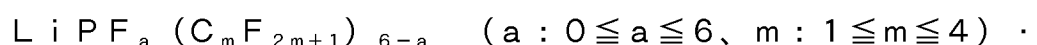
の向上を図る観点から、非水電解液全体に対して（非水電解液に含まれる成分の総量 100 質量%に対して）、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 3 質量%以上、さらに好ましくは 5 質量%以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、好ましくは 70 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下、さらに好ましくは 30 質量%以下、さらに一層好ましくは 20 質量%以下である。

[0025] 電解質塩（リチウム塩）は、スルホニルイミド化合物（1）を含んでいればよいが、他の電解質塩（スルホニルイミド化合物（1）以外の電解質塩）を含んでいてもよい。他の電解質としては、イミド塩、非イミド塩等が挙げられる。

[0026] イミド塩としては、スルホニルイミド化合物（1）とは異なる他のフッ素含有スルホニルイミド塩（以下「他のスルホニルイミド化合物」という）等が挙げられる。他のスルホニルイミド化合物としては、スルホニルイミド化合物（1）として列挙したフッ素含有スルホニルイミドの非リチウム塩（例えば、スルホニルイミド化合物（1）において、リチウム（イオン）をリチウムイオン以外のカチオンに置換した塩）等が挙げられる。リチウムイオン以外のカチオンに置換した塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等のアルカリ金属塩；ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；アルミニウム塩；アンモニウム塩；ホスホニウム塩等が挙げられる。他のスルホニルイミド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。また、他のスルホニルイミド化合物は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

[0027] 非イミド塩としては、非イミド系アニオンとカチオン（リチウムイオン及び前記例示のカチオン）との塩が挙げられる。非イミド塩としては、一般式（3）：

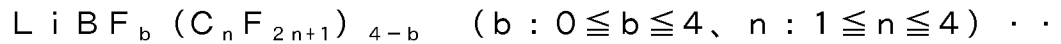
[化 2]



・ ・ (3)

で表される化合物（以下「フルオロリン酸化合物（3）」という）、一般式
(4) :

[化3]



・ (4)

で表される化合物（以下「フルオロホウ酸化合物（4）」という）、六フッ化砒酸リチウム (LiAsF_6)、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiAlF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$ 、 $\text{LiN}(\text{NO}_2)$ 、 $\text{LiN}[(\text{CN})_2]$ 等のリチウム塩；非リチウム塩等が挙げられる。非リチウム塩としては、例えば、これらのリチウム塩において、リチウム（イオン）を前記例示のカチオンに置換した塩（例えば、 NaBF_4 、 NaPF_6 、 $\text{NaPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 等）等が挙げられる。非イミド塩は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、非イミド塩は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

[0028] 他の電解質の中では、イオン伝導度、コストの観点等から、非イミド塩が好ましく、フルオロリン酸化合物（3）、フルオロホウ酸化合物（4）及び LiAsF_6 が好ましく、フルオロリン酸化合物（3）がより好ましい。

[0029] フルオロリン酸化合物（3）としては、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 等が挙げられる。フルオロリン酸化合物（3）の中では、 LiPF_6 及び $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。

[0030] フルオロホウ酸化合物（4）としては、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 等が挙げられる。フルオロホウ酸化合物（4）の中では、 LiBF_4 、及び $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ が好ましく、 LiBF_4 がより好ましい。

[0031] なお、これらの電解質塩（スルホニルイミド化合物（1）、他の電解質塩

等)は、非水電解液中において、イオンの形態で存在(含有)していてもよい。

[0032] 電解質の塩組成としては、スルホニルイミド化合物(1)の単体塩組成の電解質塩でもよく、スルホニルイミド化合物(1)及び他の電解質を含む混合塩組成の電解質塩でもよい。混合塩組成の電解質塩を用いる場合、スルホニルイミド化合物(1)及びフルオロリン酸化合物(3)を含む混合塩組成の電解質塩が好ましく、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 及び LiPF_6 を含む混合塩組成の電解質塩がより好ましい。

[0033] スルホニルイミド化合物(1)及び他の電解質を含む混合塩組成の電解質塩を用いる場合、非水電解液における他の電解質の濃度(含有量、2種類以上を併用する場合は含有量の合計)は、電池性能の向上を図る観点から、好ましくは 0.1 mol/L 以上、より好ましくは 0.2 mol/L 以上、より一層好ましくは 0.5 mol/L 以上、さらに好ましくは 0.7 mol/L 以上、さらに一層好ましくは 1 mol/L 以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、好ましくは 5 mol/L 以下、より好ましくは 3 mol/L 以下、さらに好ましくは 2 mol/L 以下、さらに一層好ましくは 1.5 mol/L 以下である。

[0034] 非水電解液における電解質塩の濃度の合計は、電池性能の向上を図る観点から、好ましくは 0.8 mol/L 以上、より好ましくは 1 mol/L 以上、さらに好ましくは 1.2 mol/L 以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、好ましくは 5 mol/L 以下、より好ましくは 3 mol/L 以下、さらに好ましくは 2 mol/L 以下である。

[0035] 電池性能の向上を図る観点から、スルホニルイミド化合物(1)の濃度を高めることが好ましい。スルホニルイミド化合物(1):他の電解質(スルホニルイミド化合物(1)濃度と他の電解質濃度とのモル比率)は、好ましくは $1:25$ 以上、より好ましくは $1:10$ 以上、より一層好ましくは $1:8$ 以上、さらに好ましくは $1:5$ 以上、さらに一層好ましくは $1:2$ 以上、

特に好ましくは 1 : 1 以上であり、その上限は好ましくは 25 : 1 以下、より好ましくは 10 : 1 以下、より一層好ましくは 5 : 1 以下、さらに好ましくは 2 : 1 以下である。

[0036] (ハロゲン化芳香族化合物)

また、本実施形態に係る非水電解液は、添加剤として、ハロゲン化芳香族化合物を必須成分として含有する。

[0037] ハロゲン化芳香族化合物としては、例えば、ハロゲン原子を有するベンゼン（ハロゲン化ベンゼン）等のベンゼン環に少なくとも 1 つのハロゲン原子が結合した芳香族化合物、ハロゲン原子を有するアルキル基置換ベンゼン等のベンゼン環に少なくとも 1 つのハロゲン原子を有するアルキル基が結合した芳香族化合物等が挙げられる。ハロゲン化芳香族化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

[0038] ハロゲン原子を有するベンゼンとしては、例えば、（モノ）フルオロベンゼン、1, 2-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジフルオロベンゼン、1, 2, 3-トリフルオロベンゼン、1, 3, 5-トリフルオロベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラフルオロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等のフッ素原子を有するベンゼン；（モノ）クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン等の塩素原子を有するベンゼン等が挙げられる。

[0039] ハロゲン原子を有するアルキル基置換ベンゼンとしては、例えば、1-シクロヘキシル-4-トリフルオロメチルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、トリフルオロメチルプロモベンゼン、トリフルオロエチルベンゼン、ジフルオロメチルベンゼン、ペンタフルオロエチルベンゼン等のフッ素原子を有するアルキル基置換ベンゼン；トリクロロメチルベンゼン、トリクロロエチルベンゼン、ジクロロメチルベンゼン、ペンタクロロエチルベンゼン等の塩素原子を有するアルキル基置換ベンゼン等が挙げられる。

[0040] ハロゲン化芳香族化合物の中では、ハロゲン原子を有するベンゼンが好ましく、フッ素原子を有するベンゼン及び塩素原子を有するベンゼンがより好ましく、（モノ）フルオロベンゼン、（モノ）クロロベンゼン及びジクロロベンゼンがさらに好ましい。

[0041] スルホニルイミド化合物（１）に対するハロゲン化芳香族化合物の含有量は、スルホニルイミド化合物（１）（２種類以上を併用する場合はその合計）に対して、好ましくは１０質量ｐｐｍ以上、より好ましくは１００質量ｐｐｍ以上、さらに好ましくは５００質量ｐｐｍ以上、さらに一層好ましくは１０００質量ｐｐｍ以上である。当該含有量の上限は、好ましくは６０００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは５０００質量ｐｐｍ以下である。ハロゲン化芳香族化合物の含有量は、１０質量ｐｐｍ以上６０００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0042] （添加剤）

非水電解液は、ハロゲン化芳香族化合物以外に、リチウムイオン二次電池の各種特性の向上を目的とする添加剤を含んでいてもよい。添加剤は、非水電解液に添加してもよく、非水電解液の調製工程において添加してもよい。添加剤としては、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド、トリメチレングリコール硫酸エステル等の含硫黄化合物；１－メチル－２－ピロリジノン、１－メチル－２－ピペリドン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ－メチルスクシンイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の飽和炭化水素化合物；ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、トリフルオロプロピレンカーボネ

ート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；スルファミン酸（アミド硫酸、 H_3NSO_3 ）；スルファミン酸塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩；アンモニウム塩；グアニジン塩等）；フルオロスルホン酸リチウム（ LiFSO_3 ）、フルオロスルホン酸ナトリウム（ NaFSO_3 ）、フルオロスルホン酸カリウム（ KFSO_3 ）、フルオロスルホン酸マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{FSO}_3)_2$ ）等のフルオロスルホン酸化合物；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 ）等のフルオロリン酸化合物；リチウムビス（オキサラト）ボレート（ LiBOB ）、リチウムジフルオロオキサラトボレート（ LiDFOB ）、リチウムジフルオロオキサラトホスフェート（ LiDFOP ）、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート（ LiTFOP ）、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート（ LiDFBOP ）、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート等のシュウ酸骨格を有するリチウム塩等のフルオロオキサラト化合物等が挙げられる。これら添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0043] 添加剤は、非水電解液に含まれる成分の総量100質量%に対して、0.1質量%以上10質量%以下の範囲で用いるのが好ましく、0.2質量%以上8質量%以下の範囲で用いるのがより好ましく、0.3質量%以上5質量%以下の範囲で用いるのがさらに好ましい。添加剤の使用量が少なすぎるときには、添加剤に由来する効果が得られ難い場合があり、一方、多量に添加剤を使用しても、添加量に見合う効果は得られ難く、また、非水電解液の粘度が高くなり伝導率が低下するおそれがある。

[0044] （電解液溶媒）

非水電解液は電解液溶媒を含んでいてもよい。電解液溶媒は、上記電解質塩を溶解、分散できるものであれば特に限定されない、電解液溶媒としては

、非水系溶媒、電解液溶媒に代えて用いられるポリマー、ポリマーゲル等の媒体等が挙げられ、電池に一般に使用される溶媒はいずれも使用できる。

[0045] 非水系溶媒としては、誘電率が大きく、前記電解質の溶解性が高く、沸点が60℃以上であり、且つ、電気化学的安定範囲が広い溶媒が好適である。より好ましくは、含有水分量が低い有機溶媒である。このような有機溶媒としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,6-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、クラウンエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル系溶媒；炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸ジフェニル、炭酸メチルフェニル等の鎖状炭酸エステル（カーボネート）系溶媒；炭酸エチレン（EC）、炭酸プロピレン（PC）、2,3-ジメチル炭酸エチレン、炭酸1,2-ブチレン、エリスリタンカーボネート等の飽和環状炭酸エステル系溶媒；炭酸ビニレン、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、2-ビニル炭酸エチレン、フェニルエチレンカーボネート等の不飽和結合を有する環状炭酸エステル系溶媒；フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等のフッ素含有環状炭酸エステル系溶媒；安息香酸メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル系溶媒； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒；リン酸トリメチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン等の硫黄化合物系溶媒；ベンゾニトリル、トル

ニトリル等の芳香族ニトリル系溶媒；ニトロメタン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1 H)-ピリミジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン等；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸プロピル等の鎖状エステル系溶媒等が挙げられる。これら溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0046] 電解液溶媒の中では、鎖状炭酸エステル系溶媒、環状炭酸エステル系溶媒等のカーボネート系溶媒、ラクトン系溶媒、エーテル系溶媒及び鎖状エステル系溶媒が好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトンがより好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等のカーボネート系溶媒がさらに好ましい。

[0047] ポリマーやポリマーゲルを電解液溶媒に代えて用いる場合は次の方法を採用すればよい。即ち、従来公知の方法で成膜したポリマーに、溶媒に電解質塩を溶解させた溶液を滴下して、電解質塩及び非水系溶媒を含浸、担持させる方法；ポリマーの融点以上の温度でポリマーと電解質塩とを溶融、混合した後、成膜し、ここに溶媒を含浸させる方法（以上、ゲル電解質）；予め電解質塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液とポリマーとを混合した後、これをキャスト法やコーティング法により成膜し、有機溶媒を揮発させる方法；ポリマーの融点以上の温度でポリマーと電解質塩とを溶融し、混合して成形する方法（真性ポリマー電解質）等が挙げられる。

[0048] 電解液溶媒に代えて用いられるポリマーとしては、エポキシ化合物（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等）の単独重合体又は共重合体であるポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系ポリマー、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のメタクリル系ポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）等のニトリル系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素系ポリマー、

及びこれらの共重合体等が挙げられる。これらポリマーは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0049] 以上より、本実施形態に係る非水電解液は、スルホニルイミド化合物（1）及びハロゲン化芳香族化合物を必須成分とし、必要に応じて他の電解質塩、電解液溶媒、各種添加剤（ハロゲン化芳香族化合物以外）等の各成分により構成される。非水電解液は、例えば、これら各成分を所定の組成比で混合することにより調製できる。

[0050] 〔正極〕

正極は、正極集電体及び正極合材層を含み、正極合材層が正極集電体上に形成され、通常、シート状に成形されている。

[0051] 正極集電体に用いられる金属としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等が挙げられる。これらの中ではアルミニウムが好ましい。なお、正極集電体の形状や寸法は、特に制限されない。

[0052] 正極合材層は、正極合材（正極組成物）で形成されている。正極合材は、正極活物質、導電助剤、結着剤、これら成分を分散するための溶媒等を含有する。

[0053] 本実施形態に係る正極は、正極活物質として、ニッケル（Ni）を含有するリチウム複合酸化物であって、リチウム複合酸化物に含まれるNi、コバルト（Co）及びマンガン（Mn）の3種の遷移金属のモル基準での総量100%に対するNiの含有割合が50%以上である三元系酸化物等の遷移金属酸化物（高Ni含有三元系正極活物質）を含む。高Ni含有三元系正極活物質は、遷移金属に占めるNiの含有割合が従来の正極活物質（NCM111では約33%）よりも高いため、それを用いた非水電解液二次電池は、EV用電池の要求性能にも対応可能な高いエネルギー密度を有する。このように、本実施形態に係る非水電解液二次電池は、高Ni含有三元系正極活物質を用いる（高Ni系正極備える）ことを前提とする。

[0054] ここで、本実施形態に係る非水電解液二次電池では、正極が、一般式（2

) :

[化4]

$\text{Li}_v\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+w}$ ($0.2 \leq v \leq 1.2$, $0.5 \leq x \leq 0.9$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.4$, $x + y + z = 1$, $-0.2 \leq w \leq 0.2$ (v は Li のモル比、 x は Ni のモル比、 y は Co のモル比、 z は Mn のモル比、 w ($2 + w$) は O のモル比を示す。)) $\cdots$ (2)

で表される高 Ni 含有三元系正極活物質（以下「高 Ni 含有三元系正極活物質 (2)」という）を含む。

[0055] 高 Ni 含有三元系正極活物質 (2) において、遷移金属のモル基準での総量 100% (100 mol%) に対する Ni の含有割合（一般式 (2) 中の「 x 」）は、50%以上 ($0.5 \leq x$) であり、好ましくは 55%以上 ($0.55 \leq x$)、より好ましくは 70%以上 ($0.7 \leq x$) である。当該含有割合の上限は 90%以下 ($x \leq 0.9$) であり、好ましくは 85%未満 ($x < 0.85$)、より好ましくは 80%以下 ($x \leq 0.8$) である。なお、高 Ni 含有三元系正極活物質 (2) における Ni 以外の成分の各含有割合（一般式 (2) 中の「 v 」、「 y 」、「 z 」、「 w 」 ($2 + w$)）は、上記各モル比の範囲内で適宜調整すればよい。

[0056] 高 Ni 含有三元系正極活物質 (2) はそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。なお、高 Ni 含有三元系正極活物質 (2) は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。高 Ni 含有三元系正極活物質 (2) の具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 等が挙げられる。

[0057] 正極は、高 Ni 含有三元系正極活物質以外の他の正極活物質を含んでもよい。他の正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であれば良く、例えば、従来公知の二次電池（リチウムイオン二次電池）で使用される正極活物質等を用いることができる。他の正極活物質としては、例えば

、コバルト酸リチウム；ニッケル酸リチウム； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM111）等の高Ni含有三元系正極活物質以外の三元系正極活物質を含む層状岩塩型正極活物質； LiAPO_4 （A：Ni、Mn、Co）等のオリビン構造を有するリン酸系正極活物質； $\text{LiNi}_p\text{Mn}_{1-p}\text{O}_2$ （ $0.5 \leq p \leq 1$ ）； $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 等のフッ化オリビン構造を有する正極活物質； LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{PO}_4$ 等のオリビン構造を有するリン酸鉄系正極活物質；遷移金属を複数取り入れた固溶材料（電気化学的に不活性な層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の LiMO_2 （M＝Co、Niなどの遷移金属）との固溶体）； $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-q}\text{O}_2$ （ $0 \leq q \leq 1$ ）； $\text{Li}_2\text{APO}_4\text{F}$ （A：Fe、Mn、Co）などのフッ化オリビン構造を有する化合物； $\text{LiMn}_{2.0}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などのスピネル型構造を有する正極活物質；硫黄などを用いることができる。他の正極活物質はそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0058] 正極活物質の含有量（複数の正極活物質を含む場合は合計含有量）は、二次電池の出力特性及び電気特性を向上する観点から、正極合材に含まれる成分の総量100質量%に対して、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

[0059] 導電助剤は、リチウムイオン二次電池の出力を向上させるために用いられる。導電助剤としては、主として導電性カーボンが用いられる。導電性カーボンとしては、カーボンブラック、ファイバー状カーボン（カーボンファイバー）、黒鉛（グラファイト）等が挙げられる。導電助剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。導電助剤の中では、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。正極合材の不揮発分における導電助剤の含有率は、リチウムイオン二次電池の出力特性及び電気特性を向上させる観点から、好ましくは1～20質量%、より好ましくは1.5～10質量%

である。

[0060] 結着剤としては、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ニトリルブタジエンゴム等の合成ゴム；ポリアミドイミド等のポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ（メタ）アクリル系樹脂；ポリアクリル酸；カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系樹脂；等が挙げられる。結着剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、結着剤は、使用の際に溶媒に溶けた状態であっても、溶媒に分散した状態であっても構わない。

[0061] 溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン、エタノール、酢酸エチル、水等が挙げられる。溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。溶媒の使用量は特に限定されず、製造方法や、使用する材料に応じて適宜決定すればよい。

[0062] 正極合材には、他の成分として、必要により、例えば、（メタ）アクリル系ポリマー、ニトリル系ポリマー、ジエン系ポリマー等の非フッ素系ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー等のポリマー、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤等の乳化剤；スチレンーマレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン等の高分子分散剤等の分散剤、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、アルカリ可溶型（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等の増粘剤、防腐剤等を含含有させてもよい。正極合材の不揮発分における他の成分の含有率は、好ましくは0～15質量%、より好ましくは0～10質量%である。

[0063] 正極合材は、例えば、正極活物質、導電助剤、結着剤、溶媒、必要に応じて他の成分を混合し、ビーズミル、ボールミル、攪拌型混合機等を用いて分散させることによって調製できる。

[0064] 正極の形成方法（塗工方法）は、特に限定されず、例えば、（１）正極合材を正極集電体に慣用の塗布法（例えば、ドクターブレード法等）で塗布（さらには乾燥）する方法、（２）正極集電体を正極合材に浸漬（さらには乾燥）する方法、（３）正極合材で形成されたシートを正極集電体に接合（例えば、導電性接着剤を介して接合）し、プレス（さらには乾燥）する方法、（４）液状潤滑剤を添加した正極合材を正極集電体上に塗布又は流延して、所望の形状に成形した後、液状潤滑剤を除去する（さらには、次いで、一軸又は多軸方向に延伸する）方法、（５）正極合材（又は正極合材層を形成する固形分）を電解液でスラリー化し、半固体状態として集電体（正極集電体）に転写し、乾燥させずに電極（正極）として使用する方法等が挙げられる。

[0065] なお、正極合材層は、必要に応じて、形成又は塗工（塗布）後、乾燥してもよく、加圧（プレス）してもよい。

[0066] 〔負極〕

負極は、負極集電体及び負極合材層を含み、負極合材層が負極集電体上に形成され、通常、シート状に成形されている。

[0067] 負極集電体に用いられる金属としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、チタン、タンタル、金、白金等が挙げられる。これらの中では銅が好ましい。なお、負極集電体の形状や寸法は特に制限されない。

[0068] 負極合材層は、負極合材（負極組成物）から形成されている。負極合材は、負極活物質、導電助剤、結着剤、これら成分を分散するための溶媒等を含有する。

[0069] 負極活物質としては、各種電池（例えば、リチウム二次電池）等で使用される従来公知の負極活物質等を用いることができ、各種イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出可能なものであればよい。具体的な負極活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛材料（グラファイト）、石炭、石油ピッチから作られるメソフェーズ焼成体、難黒鉛化性炭素等の炭素材料、Ｓ

i、Si合金、酸化ケイ素(SiO)等のSi系負極材料、Sn合金等のSn系負極材料、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金、黒鉛材料(グラファイト)とSi系負極材料の複合材料(以下「Si含有グラファイト」という)等を用いることができる。Si含有グラファイトの具体例としては、SiOと黒鉛の複合材料(SiO/黒鉛=3/97~50/50(質量%))等が挙げられる。負極活物質は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0070] 負極合材は、さらに、導電助剤(導電物質)、結着剤、溶媒等を含んでもよい。導電助剤、結着剤、溶媒等としては、前記と同様の成分を使用できる。また、その使用割合等も前記と同様である。

[0071] 負極の製造方法としては、正極の製造方法と同様の方法を採用してもよい。

[0072] (セパレータ)

非水電解液二次電池はセパレータを備えていてもよい。セパレータは正極と負極とを隔てるように配置されるものである。セパレータには、特に制限がなく、本開示では、従来公知のセパレータのいずれも使用できる。具体的なセパレータとしては、例えば、電解液(非水電解液)を吸収・保持し得るポリマーからなる多孔性シート(例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータやセルロース系セパレータなど)、不織布セパレータ、多孔質金属体等が挙げられる。

[0073] 多孔性シートの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層構造を有する積層体等が挙げられる。

[0074] 不織布セパレータの材質としては、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、アラミド、ガラス等が挙げられ、要求される機械的強度等に応じて、前記例示の材質をそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0075] (電池外装材)

正極、負極及び非水電解液（さらにはセパレータ）を備えた電池素子は、通常、電池使用時の外部からの衝撃、環境劣化等から電池素子を保護するため電池外装材に収容される。電池外装材の素材は特に限定されず従来公知の外装材はいずれも使用できる。

[0076] 電池外装材には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、リード板等を入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。

[0077] 電池（リチウムイオン二次電池等）の形状は特に限定されず、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等、電池（リチウムイオン二次電池等）の形状として従来公知の形状はいずれも使用できる。また、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に搭載するための高電圧電源（数10V～数100V）として使用する場合には、個々の電池を直列に接続して構成される電池モジュールとすることもできる。

[0078] 非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池等）の定格充電電圧は特に限定されないが、二次電池が前記した三元系正極活物質を主成分として含む正極を備える場合、3.6V以上、好ましくは4.0V以上、より好ましくは4.1V以上、さらに好ましくは4.2V以上でもよい。定格充電電圧が高いほど、エネルギー密度を高めることはできるが、安全性などの観点から、定格充電電圧は、4.6V以下（例えば、4.5V以下）等でもよい。

[0079] 非水電解液二次電池は、例えば、正極と負極とを（必要に応じてセパレータを介して）重ね合わせ、得られた積層体を電池外装材に入れ、電池外装材に非水電解液を注液して封口することにより、容易に製造できる。

[0080] 以上より、本実施形態に係る非水電解液二次電池は、その構成材料として、

- ・スルホニルイミド化合物（1）と、ハロゲン化芳香族化合物とを含む非水電解液と、

- ・遷移金属中のNiの含有割合が50mol%以上（ $0.5 \leq x$ ）である高Ni含有三元系正極活物質（2）を含む高Ni系正極とが併用される。こ

の非水電解液二次電池では、上記構成により、初期抵抗、電池の利用に伴う抵抗及び高温保存後の抵抗という３種類の抵抗のすべてが減少するだけでなく、EV用電池の要求性能にも対応可能な高いエネルギー密度を有する。

実施例

[0081] 以下に、本開示を実施例に基づいて説明する。なお、本開示は、以下の実施例に限定されるものではなく、以下の実施例を本開示の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本開示の範囲から除外するものではない。

[0082] (実施例１シリーズ)

(１－１) 評価用電池の作製

(非水電解液)

エチレンカーボネート（EC、市販品）及びエチルメチルカーボネート（EMC、市販品）を含む混合溶媒（EC／EMC＝30／70（vol％））に、電解質塩としてLiPF₆（市販品）及びLiFSI（日本触媒製、スルホニルイミド化合物）をそれぞれ0.6mol／Lとなるように溶解し、「基準電解液」（比較例１，６～８）を調製した。基準電解液に、表１に示すハロゲン化芳香族化合物（市販品）を、表１に示す含有量（LiFSIに対するハロゲン化芳香族化合物の含有量）となるように添加して溶解し、「ハロゲン化芳香族化合物含有電解液」を調製した。なお、表中に示すジクロロベンゼンは、「１，２－ジクロロベンゼン」を示す。表中に示すフルオロベンゼンは、「モノフルオロベンゼン」を示す。

[0083] (正極)

三元系の正極活物質として、表１に示す「NCM111」（LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、ユミコア社製）、「NCM523」（LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、北京当弁社製）、「NCM811」（LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、北京当弁社製）又は「NCA」（ニッケル酸リチウム、市販の中国メーカー製）と、アセチレンブラック（デンカ製、デンカブラック）と、グラファイト（日本黒鉛製、SP270）と、ポリフッ化ビニリデン（P

VdF、#1120、市販品)とを100:3:3:3の質量比で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP、市販品)に分散させスラリーを作製した。作製したスラリーをアルミ箔に片面塗工(NCM111は塗工重量19.7mg/cm²、NCM523は塗工重量19.5mg/cm²、NCM811及びNCAは塗工重量15.7mg/cm²)し、乾燥後、ロールプレスを行い、正極を作製した。

[0084] (負極)

グラファイト(OMAC、大阪ガスケミカル社製):カーボンファイバー(VGCF、昭和電気社製):スチレンブタジエンゴム(SBR、市販品):カルボキシメチルセルロース(CMC、市販品)=100:2:1:1の質量比の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工(塗工重量9.8mg/cm²)し、乾燥後、ロールプレスを行って負極を作製した。

[0085] (評価用電池)

得られた正負極をカットし、極性導出リードを超音波で溶接し、25μmのポリエチレン(PE)セパレータで対向させ、ラミネート外装で3方を封止した。未封止の一方より上記の電解液を注液し、真空封止して25℃で3mA、3時間の定電流充電を行った。その後、常温で2日間放置し、ラミネート外装の1片を開裂し、再度真空封止を行うガス抜きを行った。ガス抜き後、以下のコンディショニング条件で充放電し、評価用電池を完成させた。

(コンディショニング条件)

1サイクル目 充電:3mA、4.2Vで定電流定電圧充電、0.3mA終止

⇒ 放電:6mAで放電、2.75V終止。

2サイクル目 充電:15mA、4.2Vで定電流定電圧充電、0.6mA終止

⇒ 放電:6mAで放電、2.75V終止。

3サイクル目 充電:15mA、4.2Vで定電流定電圧充電、0.6mA終止

⇒ 放電：30 mAで放電、2.75 V終止。

4 サイクル目 充電：15 mA、4.2 Vで定電流定電圧充電、0.6 mA
終止

⇒ 放電：60 mAで放電、2.75 V終止。

[0086] (1-2) 評価用電池の特性評価

上記(1-1)で得られた評価用電池を用いて、以下の方法により、DCR（直流抵抗）及びインピーダンス（電荷移動抵抗）の減少率の評価を行った。その結果を表1-1～1-3に示す。

[0087] <DCRの減少率>

(初期DCR)

・評価用電池を、充放電試験装置を用い、30 mA（1 C）、4.2 V、0.6 mA終止の定電流定電圧充電を行い、満充電状態とした。

・満充電状態から25℃でDCR（サイクル試験前のDCR）を測定した。DCR測定は、満充電完了後30分待機し、6 mA（0.2 C）で10秒放電した。続いて、30分待機後に30 mA（1 C）で10秒放電した。最後に、30分待機後に90 mA（3 C）で10秒放電した。各放電電流での放電開始直前及び10秒後の電圧との差分と電流との関係よりI-V直線を作成し、その傾きをDCR（初期DCR）として算出した。

・初期DCRの減少率は、同じ正極活物質を備える評価用電池を比較対象として、以下の数式（1）：

[数1]

初期DCRの減少率（%）＝（「ハロゲン化芳香族化合物含有電解液」の初期DCR）／「基準電解液」の初期DCR）×100・・・（1）

により算出した。初期DCRの減少率は小さいほど、電池の初期DCRが減少することを意味する。

[0088] (200サイクル試験後のDCR)

・初期DCR測定後の電池について45℃サイクル試験を200サイクル行った。サイクル条件は、充電：4.2 V、30 mA（1 C）、0.6 mA（

0.05C) 終止、10分休止⇒放電：30mA (1C)、2.75V 終止、10分休止とした。サイクル試験後、上記と同様にして25℃で「200サイクル試験後のDCR」を測定、算出した。

・200サイクル試験後のDCRの減少率は、上記数式(1)において、「初期DCR」を「200サイクル試験後のDCR」に変更したこと以外は同様にして算出した。200サイクル試験後のDCRの減少率は小さいほど、電池の利用に伴うDCRが減少することを意味する。

[0089] (60℃28日後(高温保存後)のDCR)

・初期DCR測定後の電池を、上記と同様の方法で満充電状態にして、60℃で28日間保存し、25℃で4時間静置した後、上記と同様にして25℃で「60℃28日後のDCR」を測定、算出した。

・60℃28日後のDCRの減少率は、上記数式(1)において、「初期DCR」を「60℃28日後のDCR」に変更したこと以外は同様にして算出した。60℃28日後のDCRの減少率は小さいほど、高温保存後の電池のDCRが減少することを意味する。

[0090] <インピーダンスの減少率>

(初期インピーダンス)

・評価用電池を、上記と同様の方法で満充電状態にした。

・続いて、この評価用電池を、インピーダンスアナライザ(BioLogic製、品番：VSP-300)を用い、25℃の条件下で周波数1GHzから1mHzまでのインピーダンス測定を行った。得られた測定値の円弧が発散する周波数から、実軸抵抗(界面抵抗)を求めた。なお、円弧が発散する周波数とは、周波数1kHz～0.001Hzの間で虚軸数値が極小を迎えた周波数いう。具体的には、虚軸抵抗が0となった時の実軸抵抗をバルク抵抗とし、1kHz以下の低周波領域で虚軸抵抗が最大となる実軸抵抗からバルク抵抗を差し引いた値を「初期インピーダンス」とした。

・初期インピーダンスの減少率は、上記数式(1)において、「初期DCR」を「初期インピーダンス」に変更したこと以外は同様にして算出した。初

期インピーダンスの減少率は小さいほど、電池の初期インピーダンスが減少することを意味する。

[0091] (200サイクル試験後のインピーダンス)

・初期インピーダンス測定後の電池について、上記と同様にして45℃サイクル試験を200サイクル行った。サイクル試験後、上記と同様にして25℃で「200サイクル試験後のインピーダンス」を測定した。

・200サイクル試験後のインピーダンスの減少率は、上記数式(1)において、「初期DCR」を「200サイクル試験後のインピーダンス」に変更したこと以外は同様にして算出した。200サイクル試験後のインピーダンスの減少率(%)は小さいほど、電池の利用に伴うインピーダンスが減少することを意味する。

[0092]

[表1-1]

非水電解液二次電池				電池性能の評価				
実施例1 シリーズ	電解質塩: 0.6M LiFSI+0.6M LiPF ₆ 電解液溶媒: EC/EMC=3/7(vol%) 負極活物質: グラファイト			DCRの減少率(%)			インピーダンス の減少率(%)	
	評価用 電池	正極 活物質	ハロゲン化 芳香族 化合物	LiFSIに対する ハロゲン化芳香 族化合物の含有 量(質量ppm)	初期	200 サイクル 試験後	60℃ 28日後	初期
比較例1	NCM111	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例2		モノクロロ ベンゼン	600	101.1	100.7	100.4	101.4	101.2
比較例3			600	100.7	101.2	100.2	100.9	101.6
比較例4			4000	102.2	102.4	101.3	102.4	102.6
比較例5			6000	104.5	105.5	102.7	105.4	106.1
比較例6	NCM523	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例1		モノクロロ ベンゼン	20	99.3	99.2	98.2	97.2	97.8
実施例2			600	97.4	98.4	97.3	94.4	95.3
実施例3			2000	97.4	98.2	97.4	93.9	96.2
実施例4			4000	97.6	97.8	98.1	93.3	95.7
実施例5			6000	98.1	98.3	97.8	94.1	96.3
比較例7	NCM811	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例6		モノクロロ ベンゼン	20	99.1	95.8	94.8	95.8	94.4
実施例7			600	93.0	91.7	90.8	85.6	89.6
実施例8			2000	93.8	93.6	91.6	84.5	91.5
実施例9			4000	93.5	93.4	92.0	85.7	90.4
実施例10			6000	93.2	94.4	91.8	83.3	91.3
比較例8	NCA	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例9		モノクロロ ベンゼン	600	101.2	101.9	102.2	103.2	103.3
比較例10			2000	101.2	101.7	102.3	103.6	103.6
比較例11			4000	101.6	102.4	102.2	102.8	103.4
比較例12			6000	101.6	104.4	103.6	103.8	105.2

[0093]

[表1-2]

非水電解液二次電池				電池性能の評価				
実施例1 シリーズ	電解質塩: 0.6M LiFSI+0.6M LiPF ₆ 電解液溶媒: EC/EMC=3/7(vol%) 負極活物質: グラファイト			DCRの減少率(%)			インピーダンス の減少率(%)	
評価用 電池	正極 活物質	ハロゲン化 芳香族 化合物	LiFSIに対する ハロゲン化芳香 族化合物の含有 量(質量ppm)	初期	200 サイクル 試験後	60℃ 28日後	初期	200 サイクル 試験後
比較例1	NCM111	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例13		ジクロロ ベンゼン	600	101.1	102.1	101.7	102.2	101.9
比較例14			2000	101.4	102.4	101.9	102.4	102.3
比較例15			4000	101.4	102.4	102.3	102.4	102.5
比較例16			6000	103.2	102.7	102.8	102.8	103.7
比較例6	NCM523	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例11		ジクロロ ベンゼン	20	99.3	98.2	98.4	98.5	98.6
実施例12			600	97.5	97.7	98.1	98.1	96.4
実施例13			2000	97.3	97.4	97.8	98.2	96.2
実施例14			4000	97.7	97.5	97.2	96.9	97.2
実施例15			6000	97.8	98.3	98.8	97.8	97.3
比較例7	NCM811	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例16		ジクロロ ベンゼン	20	99.2	96.1	96.2	96.2	94.7
実施例17			600	94.0	93.1	93.4	87.7	90.0
実施例18			2000	94.2	94.5	93.8	84.8	92.8
実施例19			4000	95.6	94.6	94.1	85.3	93.1
実施例20			6000	99.2	94.6	93.9	86.6	92.8
比較例8	NCA	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例17		ジクロロ ベンゼン	600	101.7	101.2	101.6	101.2	102.2
比較例18			2000	101.8	101.5	101.6	101.7	102.3
比較例19			4000	102.2	102.4	102.4	102.5	104.2
比較例20			6000	103.6	103.8	104.1	103.4	105.1

[0094]

[表1-3]

非水電解液二次電池				電池性能の評価				
実施例1 シリーズ	電解質塩: 0.6M LiFSI+0.6M LiPF ₆ 電解液溶媒: EC/EMC=3/7(vol%) 負極活物質: グラファイト			DCRの減少率(%)			インピーダンス の減少率(%)	
	評価用 電池	正極 活物質	ハロゲン化 芳香族 化合物 LiFSIに対する ハロゲン化芳香 族化合物の含有 量(質量ppm)	初期	200 サイクル 試験後	60℃ 28日後	初期	200 サイクル 試験後
比較例1	NCM111	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例21		フルオロ ベンゼン	600	100.9	101.2	102.2	101.5	103.4
比較例22			2000	100.5	102.8	102.4	101.5	103.6
比較例6	NCM523	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例21		フルオロ ベンゼン	600	97.7	96.6	98.8	97.7	96.2
実施例22			2000	97.8	97.7	98.4	97.3	95.5
比較例7	NCM811	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例23		フルオロ ベンゼン	600	89.7	91.8	95.2	84.6	80.4
実施例24			2000	92.3	91.6	95.5	88.6	80.9
比較例8	NCA	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例23		フルオロ ベンゼン	600	102.4	103.1	103.3	103.3	104.2
比較例24			2000	103.4	104.4	104.4	103.5	104.2

[0095] (実施例1シリーズのまとめ)

・表1-1～1-3より、遷移金属中のNiの含有割合が50mol%以上である「高Ni含有三元系正極活物質」(NCM523、NCM811)を含む高Ni系正極を備える非水電解液二次電池において、スルホニルイミド化合物(1)と共にハロゲン化芳香族化合物を含む「ハロゲン化芳香族化合物含有電解液」を備える各実施例は、ハロゲン化芳香族化合物を含まない「基準電解液」を備える各比較例(正極は同じ)と比較して、初期抵抗、電池の利用に伴う抵抗及び高温保存後の抵抗という3種類の抵抗のすべてが減少することが確認された。

・一方、遷移金属中のNiの含有割合が50mol%未満である低Ni含有三元系正極活物質(NCM111)を含む低Ni系正極を備える非水電解液二次電池において、「ハロゲン化芳香族化合物含有電解液」を備える各比較例は、「基準電解液」を備える各比較例(正極は同じ)と比較して、上記3種類の抵抗のすべてが増大することが確認された。この原因としては、非水

電解液に添加したハロゲン化芳香族化合物が考えられる。

・同様に、Ni 含有三元系正極活物質以外のニッケル酸リチウム（NCA）を含むNi 系正極を備える非水電解液二次電池において、「ハロゲン化芳香族化合物含有電解液」を備える各比較例は、「基準電解液」を備える各比較例（正極は同じ）と比較して、上記3種類の抵抗のすべてが増大することが確認された。

[0096] （実施例2シリーズ）

（2-1）評価用電池の作製

電解質塩としてLiFSIを1.2mol/Lとなるように溶解した。正極の集電体の腐食を防ぐため、満充電状態を3.9V、30mA、0.6mA終止の定電流定電圧充電としたこと以外は実施例1シリーズと同様にして非水電解液を調製し、これを用いて評価用電池を作製した。なお、本シリーズの「基準電解液」は、比較例1, 4~6である。

[0097] （2-2）評価用電池の特性評価

上記（2-1）で得られた評価用電池を用いて、実施例1シリーズと同様にして、DCR及びインピーダンスの減少率の評価を行った。その結果を表2に示す。

[0098]

[表2]

非水電解液二次電池				電池性能の評価		
実施例2 シリーズ	電解質塩: 1.2M LiFSI 電解液溶媒: EC/EMC=3/7(vol%) 負極活物質: グラファイト			DCRの 減少率(%)		インピーダ ンスの 減少率(%)
評価用 電池	正極 活物質	ハロゲン化 芳香族 化合物	LiFSIに対する ハロゲン化芳香 族化合物の含有 量(質量ppm)	初期	60℃ 28日後	60℃ 28日後
比較例1	NCM111	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
比較例2		モノクロロ ベンゼン	600	101.5	101.0	101.8
比較例3			2000	100.5	101.0	101.5
比較例4	NCM523	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
実施例1		モノクロロ ベンゼン	600	99.4	96.3	94.4
実施例2			2000	99.2	95.3	95.1
比較例5	NCM811	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
実施例3		モノクロロ ベンゼン	600	99.2	86.2	80.8
実施例4			2000	98.7	84.0	79.2
比較例6	NCA	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
比較例7		モノクロロ ベンゼン	600	101.4	102.0	103.5
比較例8			2000	101.4	102.5	103.5
比較例1	NCM111	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
比較例9		ジクロロ ベンゼン	600	101.5	101.5	100.5
比較例10			2000	101.5	101.5	101.0
比較例4	NCM523	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
実施例5		ジクロロ ベンゼン	600	99.2	95.8	94.4
実施例6			2000	99.3	96.2	94.3
比較例5	NCM811	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
実施例7		ジクロロ ベンゼン	600	99.1	87.2	84.2
実施例8			2000	98.7	85.8	83.7
比較例6	NCA	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0	100.0
比較例11		ジクロロ ベンゼン	600	101.2	101.2	102.5
比較例12			2000	101.5	101.5	101.8

[0099] (実施例2シリーズのまとめ)

・表2より、スルホニルイミド化合物(1)及びフルオロリン酸化合物(3)を含む混合塩組成の電解質塩を、スルホニルイミド化合物(1)の単体塩組成の電解質塩に代えても、実施例1シリーズと同様の効果が得られること

が確認された。

[0100] (実施例3シリーズ)

(3-1) 評価用電池の作製

以下に示す負極を用いたこと以外は実施例1シリーズと同様にして評価用電池を作製した。なお、本シリーズの「基準電解液」は、比較例1である。

(負極)

負極活物質として酸化ケイ素 (SiO_2) と黒鉛の複合材料 (Si 含有グラファイト、BTR製、品番: BSO-600)、導電助剤 (昭和電工 (株) 製、品番: VGCF-H (登録商標) および (イメリス製、品番: Super-P (登録商標)、スチレンーブタジエンゴム (SBR、結着剤) 及びカルボキシメチルセルロース (CMC、結着剤) を、超純水中に分散させて、負極合材スラリー (負極活物質: VGCF: Super-P: SBR: CMC = 90: 2: 3: 3: 2 (固形分質量比)) を作製した。続いて、得られた負極合材スラリーを銅箔 (負極集電体、福田金属箔粉工業 (株) 製、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$) に対して、乾燥後の塗工重量が 6.8 mg/cm^2 となるようにアプリケーションで片面塗工し、 80°C のホットプレート上で10分間乾燥させた。さらに、 100°C の真空乾燥炉で12時間乾燥させた。その後、ロールプレス機により密度 1.3 g/cm^3 となるまで加圧成形することにより、シート状の負極を得た。

[0101] (3-2) 評価用電池の特性評価

上記 (3-1) で得られた評価用電池を用いて、実施例1シリーズと同様にして、DCRの減少率の評価を行った。その結果を表3に示す。

[0102]

[表3]

非水電解液二次電池				電池性能の評価	
実施例3 シリーズ	電解質塩: 0.6M LiFSI+0.6M LiPF ₆ 電解液溶媒: EC/EMC=3/7(vol%) 負極活物質: Si含有グラファイト			DCRの 減少率(%)	
評価用 電池	正極 活物質	ハロゲン化 芳香族 化合物	LiFSIに対する ハロゲン化芳香 族化合物の含有 量(質量ppm)	初期	60°C 28日後
比較例1	NCM811	—	未添加 (検出下限以下)	100.0	100.0
実施例1		モノクロロ ベンゼン	600	93.2	91.8
実施例2			2000	93.6	91.6
実施例3		ジクロロ ベンゼン	600	94.2	94.0
実施例4			2000	94.6	93.8
実施例5		フルオロ ベンゼン	600	90.2	95.5
実施例6			2000	91.6	95.7

[0103] (実施例3シリーズのまとめ)

・表3より、グラファイトを含む負極を、Si含有グラファイトを含む負極に代えても、実施例1シリーズと同様の効果が得られることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表されるスルホニルイミド化合物と、ハロゲン原子を有するベンゼン及びハロゲン原子を有するアルキル基置換ベンゼンからなる群より選択される少なくとも一種のハロゲン化芳香族化合物とを含む非水電解液と、

一般式（２）で表される正極活物質を含む正極とを備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

$$Li_N(RSO_2)(FSO_2) \quad (R \text{ はフッ素原子、炭素数 } 1 \sim 6 \text{ のアルキル基又は炭素数 } 1 \sim 6 \text{ のフルオロアルキル基を示す。}) \cdots (1)$$

$$Li_vNi_xCo_yMn_zO_{2+w} \quad (0.2 \leq v \leq 1.2, 0.5 \leq x \leq 0.9, 0 < y \leq 0.2, 0 < z \leq 0.4, x + y + z = 1, -0.2 \leq w \leq 0.2 \text{ (} v \text{ は } Li \text{ のモル比、} x \text{ は } Ni \text{ のモル比、} y \text{ は } Co \text{ のモル比、} z \text{ は } Mn \text{ のモル比、} w \text{ は } O \text{ のモル比を示す。)}) \cdots (2)$$

[請求項2] 上記スルホニルイミド化合物に対する上記ハロゲン化芳香族化合物の含有量が10質量ppm以上であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

[請求項3] 上記スルホニルイミド化合物が $Li_N(FSO_2)_2$ を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池。

[請求項4] 上記ハロゲン化芳香族化合物がフッ素原子を有するベンゼン、フッ素原子を有するアルキル基置換ベンゼン、塩素原子を有するベンゼン及び塩素原子を有するアルキル基置換ベンゼンからなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/015629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 4/505 (2010.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 10/0567 (2010.01)i; H01M 10/0568 (2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0567; H01M4/505; H01M4/525 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) H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0568 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	JP 2021-501454 A (LG CHEM, LTD.) 14 January 2021 (2021-01-14) paragraphs [0011], [0021], [0029], [0077], [0086], [0090], [0103]-[0113], table 1, examples 1-7	1-4
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 02 July 2024		Date of mailing of the international search report 16 July 2024
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/JP2024/015629

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-501454	A	14 January 2021	US 2020/0243898 A1 paragraphs [0011], [0030], [0048], [0102], [0112], [0116], [0130], [0144], table 1, examples 1-7 WO 2019/151725 A1 EP 3651256 A1 KR 10-2019-0092284 A CN 110998959 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i;
H01M 10/0568(2010.01)i
FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0567; H01M4/505; H01M4/525

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））

H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0568

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1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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	JP 2021-501454 A（エルジー・ケム・リミテッド）14.01.2021（2021-01-14） 段落 [0011]、[0021]、[0029]、[0077]、[0086]、[0090]、[0103] - [0113]、[表1] の実施例1-7	1-4

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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
02.07.2024

国際調査報告の発送日
16.07.2024

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）

井原 純 4M 2358

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際出願番号
PCT/JP2024/015629

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-501454	A	14.01.2021	US 2020/0243898 A1 段落 [0 0 1 1]、[0 0 3 0]、[0 0 4 8]、 [0 1 0 2] [0 1 1 2]、[0 1 1 6]、[0 1 3 0]、[0 1 4 4]、 [表 1] の実施例 1-7	
				WO 2019/151725 A1	
				EP 3651256 A1	
				KR 10-2019-0092284 A	
				CN 110998959 A	