

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7689636号
(P7689636)

(45)発行日 令和7年6月6日(2025.6.6)

(24)登録日 令和7年5月29日(2025.5.29)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	10/052(2010.01)	H O 1 M	10/052
H O 1 M	4/587(2010.01)	H O 1 M	4/587
H O 1 M	10/0569(2010.01)	H O 1 M	10/0569
H O 1 M	10/0567(2010.01)	H O 1 M	10/0567
H O 1 M	4/133(2010.01)	H O 1 M	4/133
請求項の数 17 (全80頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2024-528622(P2024-528622)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	令和5年10月24日(2023.10.24)		旭化成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/038362		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87)国際公開番号	WO2024/090439	(74)代理人	100099759
(87)国際公開日	令和6年5月2日(2024.5.2)		弁理士 青木 篤
審査請求日	令和6年5月14日(2024.5.14)	(74)代理人	100123582
(31)優先権主張番号	特願2022-169942(P2022-169942)		弁理士 三橋 真二
(32)優先日	令和4年10月24日(2022.10.24)	(74)代理人	100108903
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 中村 和広
	日本国(JP)	(74)代理人	100142387
(31)優先権主張番号	特願2023-74613(P2023-74613)		弁理士 齋藤 都子
(32)優先日	令和5年4月28日(2023.4.28)	(74)代理人	100135895
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 三間 俊介
	日本国(JP)	(72)発明者	齋藤 俊晴
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液及び非水系二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

黒鉛を含む負極を具備し、負極集電体を除く負極質量に対してX質量%の非水系電解液を含有する非水系リチウムイオン二次電池用の非水系電解液であって、

Xは50以上200以下であり、

前記非水系電解液は、リチウム塩と非水系溶媒とを含み、

前記非水系溶媒として、前記非水系溶媒の体積に対してA体積%のアセトニトリルを含み、

Aは5以上70以下であり、かつ

前記非水系電解液は、添加剤としてビニレンカーボネート（VC）を含み、VCの含有量は、前記非水系電解液に対して（7×A／X）質量%以上10質量%以下である、非水系電解液。

【請求項2】

前記Aが16以上35以下である、請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項3】

前記VCの含有量が前記非水系電解液に対して（15×A／X）質量%以上9質量%以下である、請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】

前記Xが98以下である、請求項3に記載の非水系電解液。

【請求項5】

エチレンサルファイトを含む、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 6】

硫酸イオンおよび亜硫酸イオンのうち、少なくとも一方を含む、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 7】

前記 VC の含有量が前記非水系電解液に対して 7 質量%以下である、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 8】

前記 X が 65 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 9】

正極集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極と、前記負極集電体の片面又は両面に前記黒鉛を含有する負極活物質層を有する前記負極と、セパレータと、請求項 1 に記載の非水系電解液とを具備する非水系リチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

負極と正極とセパレータと請求項 1 に記載の非水系電解液とを具備する非水系二次電池であって、

前記非水系二次電池の充電を 1 回以上実施しており、

前記負極は、抽出溶媒に浸すことによって抽出可能な無機リチウム化合物および有機リチウム化合物をそれぞれ 1 種類以上含む、非水系二次電池。

【請求項 11】

前記抽出溶媒として水を用いることによって前記負極から抽出可能な成分を含み、少なくとも下記の無機リチウム化合物 (a) :

(a) LiF

と、少なくとも下記の有機リチウム化合物 (b) ~ (d) ;

(b) $\text{LiOCCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCCOLi}$

(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCCOLi}$

(d) CH_3OCCOLi

とをそれぞれ含み、かつ

前記 (a) ~ (d) の合計含有量に対する前記 (a) ~ (d) の各モル比率は、それぞれ、前記 (a) が 20 ~ 70 mol%、前記 (b) が 20 ~ 70 mol%、前記 (c) が 1 ~ 20 mol%、及び前記 (d) が 1 ~ 20 mol% である、請求項 10 に記載の非水系二次電池。

【請求項 12】

前記非水系電解液が、エチレンカーボネートと前記ビニレンカーボネート (VC) とを含み、かつエチレンカーボネートに対する前記ビニレンカーボネート (VC) のモル比率が、0.01 ~ 30 mol% である、請求項 10 又は 11 に記載の非水系二次電池。

【請求項 13】

前記正極の正極活物質にリン酸鉄リチウムを含む、請求項 10 又は 11 に記載の非水系二次電池。

【請求項 14】

電池外装に非水系電解液を注入する電解液注液工程を少なくとも 2 回有し、初回の電解液注液工程後、最終の電解液注液工程前に、少なくとも 1 回の充電工程を有し、初回より後の電解液注液工程では、前記初回の電解液注液工程で使用される電解液よりも電解液全体に対するアセトニトリルの体積割合が高い電解液を前記電池外装に注液し、最終的に請求項 1 に記載の非水系電解液を含む二次電池製造プロセス。

【請求項 15】

初回より後の電解液注液工程では、20 体積%以上 100 体積%以下の前記アセトニトリルを含有する電解液を前記電池外装に注液する、請求項 14 に記載の二次電池製造プロセス。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

請求項 1 に記載の非水系電解液と、正極集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極と、負極集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極と、セパレータとを備える非水系二次電池を得る方法であって、前記非水系電解液は、5 体積%以上 60 体積%以下の前記アセトニトリル、及びエチレンサルファイトを含み、初回充放電後の負極被膜において、価数が－2 価以上 0 価以下となる硫黄原子を含む化合物を含み、前記化合物として硫黄または硫化銅の少なくともいずれか一方を含み、初回の電解液注液工程後、最終の電解液注液工程前に、少なくとも 1 回の充電工程を有し、初回より後の電解液注入工程では、前記初回の電解液注液工程で使用される電解液よりも電解液全体に対する前記アセトニトリルの体積割合が高い電解液を電池外装に注液する方法。

【請求項 17】

前記非水系電解液中のエチレンサルファイト濃度が、0.01 体積%以上 4 体積%以下である、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池などの非水系二次電池の用途は自動車の電動化という世界的潮流の中で変化している。非水系二次電池は、軽量、高エネルギー及び長寿命の特徴があり、各種携帯用電子機器電源としても広範囲に用いられ、近年では、電動工具等のパワーツールに代表される産業用；および住宅用蓄電システム等の電力貯蔵分野においても注目されている。特に車載用電池においては出力性能に優れる電池の開発のため、粘性が低いアセトニトリルを用いる電解液などの研究も行われている。一方で、還元され易い溶媒が負極において還元分解を起こすのを防止するために、負極に被膜を形成する添加剤の検討が進んできた。

【0003】

例えば、特許文献 1 ではビニレンカーボネートなどの添加剤を電解液溶媒に添加することで、電解液溶媒の負極における分解を防止することが記述されている。

【0004】

特許文献 2 には、リチウムイオン電池等の非水系二次電池に適用される非水系電解質に関する発明が開示されている。特許文献 1 では、アセトニトリル（AcN）と特定の電位帯に LUMO（最低空軌道）および HOMO（最高占有軌道）を有する添加剤を組み合わせた非水系電解液について開示されている。

【0005】

特許文献 3 には、リチウムイオン電池製造時における多段階の注液工程に関する発明が記載されている。特許文献 3 では、初回注液電解液に全体の 50% を超える負極被膜形成添加剤を加え、初回充放電を行った後に再度注液を行うことで被膜形成時のガスによるセル膨れを解消できることを検討している。

【0006】

特許文献 4 には、リチウムイオン電池製造時における多段階の注液工程に関する発明が記載されている。特許文献 4 では、初回充放電を行った後に再度注液を行い、負極活物質の膨張に伴う新生表面に対して良好な被膜を形成させることで、サイクル特性を向上したリチウムイオン二次電池を提供できることを検討している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開 2005-166553 号公報

【文献】国際公開第 2012/057311 号

【文献】特開 2006-294282 号公報

10

20

30

40

50

【文献】特開 2010-129192 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、アセトニトリルのように還元によって電池の抵抗成分を増大させる溶媒を主成分とする電解液においては、その還元分解を防止するためにより詳細な添加剤の検討が必要である。

【0009】

代表的な負極被膜形成用添加剤であるビニレンカーボネートは、アセトニトリルの負極上における分解防止に有効であるが、負極活物質の量に対して被膜を形成するのに十分な量を添加していなければ、電池の初回の充電時に良質な負極被膜を形成できない。また、負極活物質と電解液の量比は電池形状又は電池容量の設計に応じて変わり、添加剤もそれに適して適切な量が添加されるような電解液設計が重要となる。

【0010】

このような問題は、負極における還元分解による影響が比較的小さいカーボネートを主成分とする電解液では見られず、還元され易い溶媒を主成分とする場合にのみ発生すると考えられる。しかしながら、上記特許文献の中には、添加剤の量を電池設計に応じて変わる旨は記載されていない。したがって、本発明が解決しようとする第一の課題は、アセトニトリルなどの還元分解が起こり易い溶媒を主成分に用いても、電池を安定駆動させることのできる電解液を提供することにある。

【0011】

第二に、リチウムイオン二次電池の製造時には電池の放電容量が一定でなく、特に初期容量が設計上期待される容量よりも小さい状態から、徐々に増大していくケースがある。このような容量の変化は、通常の電池劣化時において見られる容量の低下とは明らかに異なる現象と考えられ、電解液が電極内を拡散し難い場合において発生し得るものと予想される。容量が不安定なまま増大していくと、安定化まで多数の充放電を要して製造時間がかさむため、製造プロセス効率が低下する。

【0012】

したがって、本発明が解決しようとする第二の課題は、粘性の低いアセトニトリルを用いることによって電極内部でのリチウムの拡散を促しつつ、初回充電時に強固な負極被膜を形成することでアセトニトリルの還元を防止し、速やかに電池の容量を安定化させることにある。

【0013】

第三に、アセトニトリルをベースとした電解液は、負極表面に還元電解を抑制するための被膜形成が必要であり、ビニレンカーボネート（VC）やエチレンサルファイト（ES）などの被膜形成剤が使用されている。電解液中のESの効果として、これまでに被膜形成能について多くの特許がある一方で、ESの過剰な還元により生じる化合物については議論がなされていなかった。そうした背景で、本発明者らは、電解液中にアセトニトリルを含む場合、ESの過剰な還元反応によって負極被膜上に価数が-2以上0以下となる硫黄原子を含む化合物が多く堆積すること、また、これらにイオン伝導性がないことから電池性能を低下させていることを発見した。

【0014】

また、近年の電池製造プロセスにおいて、セル内のガス排出、及び電解液の含浸を目的として、初回充放電を減圧条件下で行う手法が開発されているが、高濃度アセトニトリル電解液に適応させた場合、アセトニトリルの揮発から電解液の組成が大きく変化するほか、電解液の不足による不良が起こることが確認されている。

【0015】

こうした従来の課題を解決するためには、初回充電前の電解液における、被膜形成剤の濃度を向上させ、同時にアセトニトリル濃度を下げる手法として、多段階注液が考えられるが、このような多段階注液工程をアセトニトリルをベースとした電解液に適応した例は

10

20

30

40

50

報告されていない。

【0016】

したがって、本発明が解決しようとする第三の課題は、アセトニトリル電解液を含む非水系電池製造において、多段階注液によって初回電解液における負極被膜形成剤の濃度を高くし、アセトニトリル濃度を下げることが可能にし、これにより減圧条件下での電解液揮発を抑制するほか、初回充電での過剰なエチレンサルファイトの還元反応も抑制して、所望の電池性能を有する非水系電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねて、次の技術的手段により解決可能なことを見出した。すなわち、本発明は下記のとおりのものである。

(1) 黒鉛を含む負極を具備し、負極集電体を除く負極質量に対してX質量%の非水系電解液を含有する非水系リチウムイオン二次電池用の非水系電解液であって、

Xは50以上2000以下であり、

前記非水系電解液は、リチウム塩と非水系溶媒とを含み、

前記非水系溶媒として、前記非水系溶媒の体積に対してA体積%のアセトニトリルを含み、

Aは5以上70以下であり、かつ

前記非水系電解液は、添加剤としてビニレンカーボネート(VC)を含み、VCの含有量は、前記非水系電解液に対して $(7 \times A / X)$ 質量%以上10質量%以下である、非水系電解液。

(2) 前記Xが200以下である、項目1に記載の非水系電解液。

(3) 前記Aが16以上35以下である、項目1又は2に記載の非水系電解液。

(4) 前記VCの含有量が前記非水系電解液に対して $(15 \times A / X)$ 質量%以上9質量%以下である、項目1～3のいずれか1項に記載の非水系電解液。

(5) 前記Xが98以下である、項目1～4のいずれか1項に記載の非水系電解液。

(6) エチレンサルファイトを含む、項目1～5のいずれか1項に記載の非水系電解液。

(7) 硫酸イオンおよび亜硫酸イオンのうち、少なくとも一方を含む、項目1～6のいずれか1項に記載の非水系電解液。

(8) 前記VCの含有量が前記非水系電解液に対して7質量%以下である、項目1～7のいずれか1項に記載の非水系電解液。

(9) 前記Xが65以上である、項目1～8のいずれか1項に記載の非水系電解液。

(10) 正極集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極と、前記負極集電体の片面又は両面に前記黒鉛を含有する負極活物質層を有する前記負極と、セパレータと、項目1～9のいずれか1項に記載の非水系電解液とを具備する非水系リチウムイオン二次電池。

(11) 負極と正極とセパレータと非水系電解液とを具備する非水系二次電池であって、前記非水系二次電池の充電を1回以上実施しており、

前記負極は、抽出溶媒に浸すことによって抽出可能な無機リチウム化合物および有機リチウム化合物をそれぞれ1種類以上含み、

前記非水系電解液は、リチウム塩と、非水系溶媒としてアセトニトリルと、環状カーボネートとを含む、非水系二次電池。

(12) 前記抽出溶媒として水を用いることによって前記負極から抽出可能な成分を含み、少なくとも下記の無機リチウム化合物(a)：

(a) LiF

と、少なくとも下記の有機リチウム化合物(b)～(d)；

(b) $\text{LiOCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOLi}$

(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOLi}$

(d) CH_3OCOOLi

とをそれぞれ含み、かつ

10

20

30

40

50

前記 (a) ~ (d) の合計含有量に対する前記 (a) ~ (d) の各モル比率は、それぞれ、前記 (a) が 20 ~ 70 mol %、前記 (b) が 20 ~ 70 mol %、前記 (c) が 1 ~ 20 mol %、及び前記 (d) が 1 ~ 20 mol % である、項目 11 に記載の非水系二次電池。

(13) 前記環状カーボネートとして、エチレンカーボネートとビニレンカーボネートとを含み、かつエチレンカーボネートに対するビニレンカーボネートのモル比率が、0.01 ~ 30 mol % である、項目 11 又は 12 に記載の非水系二次電池。

(14) 前記正極の正極活物質にリン酸鉄リチウムを含む、項目 10 に記載の非水系リチウムイオン二次電池または項目 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池。

10

(15) 項目 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液を使用した、項目 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池。

(16) 電池外装に非水系電解液を注入する電解液注液工程を少なくとも 2 回有し、初回の電解液注液工程後、最終の電解液注液工程前に、少なくとも 1 回の充電工程を有し、初回より後の電解液注液工程では、前記初回の電解液注液工程で使用される電解液よりも電解液全体に対するアセトニトリルの体積割合が高い電解液を前記電池外装に注液する二次電池製造プロセス。

(17) 初回より後の電解液注液工程では、20 体積 % 以上 100 体積 % 以下のアセトニトリルを含有する電解液を前記電池外装に注液する、項目 16 に記載の二次電池製造プロセス。

20

(18) 5 体積 % 以上 60 体積 % 以下のアセトニトリル、及びエチレンサルファイトを含む非水系電解液と、正極集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極と、負極集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極と、セパレータとを備える非水系二次電池であって、初回充放電後の負極被膜において、価数が -2 価以上 0 価以下となる硫黄原子を含む化合物を含み、前記化合物として硫黄または硫化銅の少なくともいずれか一方を含む非水系二次電池であって、初回の電解液注液工程後、最終の電解液注液工程前に、少なくとも 1 回の充電工程を有し、初回より後の電解液注液工程では、前記初回の電解液注液工程で使用される電解液よりも電解液全体に対するアセトニトリルの体積割合が高い電解液を電池外装に注液する方法により得られる非水系二次電池。

(19) 前記非水系電解液中のエチレンサルファイト濃度が、0.01 体積 % 以上 4 体積 % 以下である、項目 18 に記載の非水系二次電池。

30

(20) 前記非水系電解液がビニレンカーボネートを更に含む、項目 18 又は 19 に記載の非水系二次電池。

【発明の効果】

【0018】

本発明の第一の実施形態によれば、アセトニトリルを含有する電解液を用いても充放電効率が高く、充放電サイクル特性の安定なリチウムイオン二次電池を提供できる。

【0019】

本発明の第二の実施形態によれば、アセトニトリルを還元分解から防止するのに好適な被膜を持ちながら、低粘性アセトニトリルを含むことによって初期電池容量の安定化が速やかに進む二次電池を提供でき、製造プロセスの効率化に寄与する。

40

【0020】

本発明の第三の実施形態によれば、負極上堆積物を低減させる手法として二段階注液法を開発し、高濃度アセトニトリル電解液を使用したセル特有の負極被膜欠損部での還元反応を抑制することができ、また、エチレンサルファイト (ES) の還元反応によって負極被膜上に生じる価数が -2 価以上 0 価以下となる硫黄原子を含む化合物を制御または減少させることで、高い安定性を持つ非水系二次電池を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】本実施形態の非水系二次電池の一例を概略的に示す平面図である。

50

【図 2】図 1 の A - A 線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて記載される数値範囲は、その前後に記載される数値を含むものである。

【0023】

本発明の第一、第二及び第三の実施形態に係る非水系二次電池は、正極及び負極と共に非水系電解液を備える二次電池であり、例えば、リチウムイオン電池であってもよく、より具体的には、図 1 に概略的に平面図を、かつ図 2 に概略的に断面図を示すリチウムイオン電池であってもよい。図 1、2 に示されるリチウムイオン電池 100 は、セパレータ 170 と、そのセパレータ 170 を両側から挟む正極 150 と負極 160 と、さらにそれら（セパレータ 170、正極 150 及び負極 160）の積層体を挟む正極リード体 130（正極 150 に接続）と、負極リード体 140（負極 160 に接続）と、それらを収容する電池外装 110 とを備える。正極 150 とセパレータ 170 と負極 160 とを積層した積層体は、第一、第二及び第三の実施形態に係る非水系電解液に含浸されている。

【0024】

< I . 第一の実施形態 >

本発明の第一の実施形態について以下に詳細に説明する。第一の実施形態では、非水系リチウムイオン二次電池用の非水系電解液、及びそれを備える非水系リチウムイオン二次電池が提供される。第一の実施形態に係る非水系リチウムイオン二次電池は、限定されるものではないが、図 1、2 に示されるリチウムイオン電池 100 の構成を備えてよい。

【0025】

< I - 1 . 非水系電解液 >

第一の実施形態における「非水系電解液」とは、非水系電解液の全量に対し、水が 1 質量 % 以下であり、かつ、非水系溶媒とリチウム塩とを含有する非水系電解液を指す。第一の実施形態に係る非水系電解液は、水分を極力含まないことが好ましいが、本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、ごく微量の水分を含有してよい。そのような水分の含有量は、非水系電解液の全量当たりの量として 300 質量 ppm 以下であり、好ましくは 200 質量 ppm 以下である。非水系電解液については、本発明の課題解決を達成するための構成を具備していれば、その他の構成要素については、リチウムイオン電池に用いられる既知の非水系電解液における構成材料を、適宜選択して適用することができる。

【0026】

< I - 1 - 1 . 非水系溶媒 >

第一の実施形態において「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩及び各種添加剤を除いた要素をいう。第一の実施形態において非水系電解液に電極保護用添加剤が含まれている場合、「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩と、電極保護用添加剤以外の添加剤とを除いた要素をいう。非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非水系溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましい。本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、非水系溶媒は、非プロトン性溶媒以外の溶媒を含有してよい。

【0027】

第一の実施形態の非水系電解液に係る非水系溶媒は、非プロトン性溶媒としてアセトニトリルを含有する。非水系溶媒がアセトニトリルを含有することにより、非水系電解液のイオン伝導性が向上することから、電池内におけるリチウムイオンの拡散性を高めることができる。そのため、非水系電解液がアセトニトリルを含有する場合、特に正極活物質層を厚くして正極活物質の充填量を高めた正極においても、高負荷での放電時にはリチウムイオンが到達し難い集電体近傍の領域にまで、リチウムイオンが良好に拡散できるようになる。それにより、高負荷放電時にも十分な容量を引き出すことが可能となり、負荷特性に優れた非水系二次電池を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0028】

また、非水系溶媒がアセトニトリルを含有することにより、非水系二次電池の急速充電特性を高めることができる。非水系二次電池の定電流（CC）一定電圧（CV）充電では、CV充電期間における単位時間当たりの充電容量よりも、CC充電期間における単位時間当たりの容量の方が大きい。非水系電解液の非水系溶媒にアセトニトリルを使用する場合、CC充電できる領域を大きく（CC充電の時間を長く）できる他、充電電流を高めることもできるため、非水系二次電池の充電開始から満充電状態にするまでの時間を大幅に短縮できる。

【0029】

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

【0030】

非水系溶媒におけるアセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全量に対して、5～70体積％であることが好ましい。アセトニトリルの含有量の下限は、非水系溶媒の全量に対して、8体積％以上であることがより好ましく、16体積％以上であることが更に好ましい。アセトニトリルの含有量の上限は、非水系溶媒の全量に対して、60体積％以下であることがより好ましく、35体積％以下であることが更に好ましい。アセトニトリルの含有量が、非水系溶媒の全量に対して5体積％以上である場合、非水系電解液のイオン伝導度が増大して、非水系二次電池の高出力特性を発現できる傾向にあり、更に、リチウム塩の溶解を促進することができる。また、非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記の範囲内にある場合、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、非水系二次電池の高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0031】

アセトニトリル以外の非プロトン性溶媒としては、例えば、環状カーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ラクトン、硫黄原子を有する有機化合物、鎖状フッ素化カーボネート、環状エーテル、アセトニトリル以外のモノニトリル、アルコキシ基置換ニトリル、ジニトリル、環状ニトリル、短鎖脂肪酸エステル、鎖状エーテル、フッ素化エーテル、ケトン、前記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

【0032】

非水系溶媒の一成分であるアセトニトリルは電気化学的に還元分解され易いため、第一の実施形態に係る非水系電解液は、非水系溶媒においてアセトニトリルに加えて、ビニレンカーボネートを添加しておくことで、非水系二次電池に使用されるときに電池の充放電量が安定する。

【0033】

第一の実施形態に係る非水系溶媒が、アセトニトリルと、環状カーボネートとしてビニレンカーボネート（VC）と、さらに硫黄原子を有する有機化合物としてエチレンサルファイトとを含むと、非水系電解液が非水系二次電池に使用されるときに高い電流密度で電池を作動させることができる。

【0034】

ビニレンカーボネート由来の負極保護被膜は抵抗が高いため、急速充電、低温環境下での性能低下及び分解時のガス発生による電池の膨れに繋がる傾向にある。エチレンサルファイトは、他の含酸素・硫黄化合物と比較して最低空軌道（LUMO）準位が低く、ビニレンカーボネートよりも低電位で還元分解して負極保護被膜を形成することができ、ビニレンカーボネートの添加量を低減してビニレンカーボネート由来の負極保護被膜による課題を解決することが可能である。また、エチレンサルファイト由来の負極保護被膜は、幅広い温度領域において抵抗が小さく、更に、アセトニトリルおよびその分解物に対して耐久性の高い負極SEI（Solid Electrolyte Interface）の形

10

20

30

40

50

成が促進されることにより、高い電流密度で安定作動させることが可能な非水系電解液及び非水系二次電池を提供することができる。

【0035】

第一の実施形態における非水系電解液中のビニレンカーボネート及びエチレンサルファイトの合計含有量が、前記非水系溶媒の全量に対して0.1体積%以上15体積%未満であることが、内部抵抗の増加を抑制する観点から好ましい。また、エチレンサルファイトの含有量は、非水系溶媒の全量に対して、0.1体積%以上6体積%未満であることが好ましく、1体積%以上5体積%未満であることがさらに好ましい。

【0036】

環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート(VC)、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネート；

【0037】

フルオロエチレンカーボネートとしては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4,5,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン；

【0038】

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトン；

【0039】

硫黄原子を有する有機化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイト；

【0040】

鎖状カーボネートとしては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジイソブチルカーボネート；

【0041】

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、及び1,3-ジオキサン；

【0042】

アセトニトリル以外のモノニトリルとしては、例えば、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリル；

【0043】

アルコキシ基置換ニトリルとしては、例えば、メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリル；

【0044】

ジニトリルとしては、例えば、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1,4-ジシアノヘプタン、1,5-ジシアノペンタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,7-ジシアノヘプタン、2,6-ジシアノヘプタン、1,8-ジシアノオクタン、2,7-ジシアノオクタン、1,9-ジシアノノナン、2,8-ジシアノ

10

20

30

40

50

ノナン、1，10－ジシアノデカン、1，6－ジシアノデカン、及び2，4－ジメチルグルタロニトリル；

【0045】

環状ニトリルとしては、例えば、ベンゾニトリル；

【0046】

短鎖脂肪酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸メチル、イソ吉草酸メチル、吉草酸メチル、ピバル酸メチル、ヒドロアンゲリカ酸メチル、カブロン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、吉草酸エチル、ピバル酸エチル、ヒドロアンゲリカ酸エチル、カブロン酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、イソ酪酸プロピル、酪酸プロピル、イソ吉草酸プロピル、吉草酸プロピル、ピバル酸プロピル、ヒドロアンゲリカ酸プロピル、カブロン酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピル、イソ酪酸イソプロピル、酪酸イソプロピル、イソ吉草酸イソプロピル、吉草酸イソプロピル、ピバル酸イソプロピル、ヒドロアンゲリカ酸イソプロピル、カブロン酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸ブチル、酪酸ブチル、イソ吉草酸ブチル、吉草酸ブチル、ピバル酸ブチル、ヒドロアンゲリカ酸ブチル、カブロン酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸イソブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸イソブチル、イソ吉草酸イソブチル、吉草酸イソブチル、ピバル酸イソブチル、ヒドロアンゲリカ酸イソブチル、カブロン酸イソブチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、イソ酪酸tert-ブチル、酪酸tert-ブチル、イソ吉草酸tert-ブチル、吉草酸tert-ブチル、ピバル酸tert-ブチル、ヒドロアンゲリカ酸tert-ブチル、及びカブロン酸tert-ブチル；

【0047】

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1，3－ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、及びテトラグリム；

【0048】

フッ素化エーテルとしては、例えば、 $Rf^{20}-OR^{21}$ （式中、 Rf^{20} は、フッ素原子を含有するアルキル基を表し、かつ R^{21} は、フッ素原子を含有してよい1価の有機基を表す。）；

【0049】

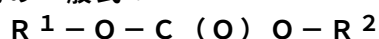
ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン；

【0050】

前記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物としては、例えば、ハロゲン原子がフッ素である化合物；
を挙げることができる。

【0051】

ここで、鎖状カーボネートのフッ素化物としては、例えば、メチルトリフルオロエチルカーボネート、トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、メチル2，2－ジフルオロエチルカーボネート、メチル2，2，2－トリフルオロエチルカーボネート、メチル2，2，3，3－テトラフルオロプロピルカーボネートが挙げられる。上記のフッ素化鎖状カーボネートは、下記の一般式：



{式中、 R^1 及び R^2 は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2Rf^3 から成る群より選択される少なくとも一つであり、 Rf^3 は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1～3のアルキル基であり、そして R^1 及び／又は R^2 は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する。}

で表すことができる。

【0052】

10

20

30

40

50

また、短鎖脂肪酸エステルของฟลูออไรด์化物としては、例えば、酢酸 2, 2-ジフルオロエチル、酢酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、酢酸 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルに代表されるフッ素化短鎖脂肪酸エステルが挙げられる。フッ素化短鎖脂肪酸エステルは、下記の一般式：



{式中、 R^{10} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 CF_3 、 CF_2H 、 CFH_2 、 CF_2R^{f12} 、 $CFHR^{f12}$ 、及び CH_2R^{f13} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{11} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2R^{f13} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{f12} は、少なくとも 1 つのフッ素原子で水素原子が置換されてよい炭素数 1~3 のアルキル基であり、 R^{f13} は、少なくとも 1 つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数 1~3 のアルキル基であり、そして R^{10} 及び／又は R^{11} は、少なくとも 1 つのフッ素原子を含有し、 R^{10} が CF_2H である場合、 R^{11} は CH_3 ではない。}

で表すことができる。

【0053】

第一の実施形態におけるアセトニトリル以外の非プロトン性溶媒は、1 種を単独で使用するができ、又は 2 種以上を組み合わせ使用してよい。

【0054】

第一の実施形態における非水系溶媒は、アセトニトリルとともに、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの 1 種以上を併用することが、非水系電解液の安定性向上の観点から好ましい。この観点から、第一の実施形態における非水系溶媒は、アセトニトリルとともに環状カーボネートを併用することがより好ましく、アセトニトリルとともに環状カーボネート及び鎖状カーボネートの双方を使用することが、更に好ましい。

【0055】

アセトニトリルとともにビニレンカーボネート (VC) 以外の環状カーボネートを使用する場合、かかる環状カーボネートが、エチレンカーボネート、及び／又はフルオロエチレンカーボネートを含むことが特に好ましい。

【0056】

<I-1-2. 電解質塩>

第一の実施形態の非水系電解液は、リチウムイオン二次電池用であり、そして電解質塩としてリチウム塩を含んでいればよく、その他の電解質塩について特に限定するものではない。例えば、第一の実施形態では、リチウム塩として、 $LiPF_6$ 及びリチウム含有イミド塩を含んでよい。

【0057】

リチウム含有イミド塩とは、 $LiN(SO_2C_mF_{2m+1})_2$ [式中、 m は 0~8 の整数である] で表されるリチウム塩であり、具体的には、 $LiN(SO_2F)_2$ 、及び $LiN(SO_2CF_3)_2$ のうち少なくとも 1 種を含むことが好ましい。これらイミド塩の一方のみ含んでも両方含んでもよい。又は、これらのイミド塩以外のイミド塩を含んでいてもよい。

【0058】

非水系溶媒にアセトニトリルが含まれる場合、アセトニトリルに対するリチウム含有イミド塩の飽和濃度が $LiPF_6$ の飽和濃度よりも高いことから、 $LiPF_6 \leq$ リチウム含有イミド塩となるモル濃度でリチウム含有イミド塩を含むことが、低温でのリチウム塩とアセトニトリルの会合及び析出を抑制できるため好ましい。また、リチウム含有イミド塩の含有量が、非水系溶媒 1 L に対して 0.5 mol 以上 3 mol 以下であることがイオン供給量の観点から好ましい。 $LiN(SO_2F)_2$ 、及び $LiN(SO_2CF_3)_2$ のうち少なくとも 1 種を含むアセトニトリル含有非水系電解液によれば、 $-10^\circ C$ 又は $-30^\circ C$ のような低温域でのイオン伝導率の低減を効果的に抑制でき、優れた低温特性を得ることができる。このように、含有量を限定することで、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制することも可能となる。

【0059】

また、リチウム塩として、 LiPF_6 以外のフッ素含有無機リチウム塩をさらに含んでもよく、例えば、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-b}$ 〔式中、 b は0～3の整数である〕、等のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよい。第一の実施形態において「無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、アセトニトリルに可溶なりチウム塩をいう。また、第一の実施形態において「フッ素含有無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、フッ素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶なりチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体である金属箔の表面に不動態被膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。これらのフッ素含有無機リチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで用いられる。フッ素含有無機リチウム塩として、 LiF とルイス酸との複塩である化合物が望ましく、中でも、リン原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いると、遊離のフッ素原子を放出し易くなることからより好ましい。代表的なフッ素含有無機リチウム塩は、溶解して PF_6 アニオンを放出する LiPF_6 である。フッ素含有無機リチウム塩として、ホウ素原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いた場合には、電池劣化を招くおそれのある過剰な遊離酸成分を捕捉し易くなることから好ましく、このような観点からは LiBF_4 が特に好ましい。

10

【0060】

第一の実施形態の非水系電解液におけるフッ素含有無機リチウム塩の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒1Lに対して0.01mol以上であることが好ましく、0.02mol以上であることがより好ましく、0.03mol以上であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の0.01mol以上の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し、高出力特性を発現できる傾向にある。また、フッ素含有無機リチウム塩の含有量は、非水系溶媒1Lに対して1.5mol未満であることが好ましく、0.5mol未満であることがより好ましく、0.1mol未満であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の1.5mol未満の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し、高出力特性を発現できると共に、低温での粘度上昇に伴うイオン伝導度の低下を抑制できる傾向にあり、非水系電解液の優れた性能を維持しながら、非水系二次電池の高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとすることができる傾向にある。

20

30

【0061】

第一の実施形態の非水系電解液は、更に、有機リチウム塩を含んでいてもよい。第一の実施形態において「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶なりチウム塩をいう。

【0062】

有機リチウム塩としては、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸基を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及び $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、中でも $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウム塩から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が好ましい。また、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することがより好ましい。このシュウ酸基を有する有機リチウム塩は、非水系電解液に添加する他、負極（負極活物質層）に含有させてもよい。

40

【0063】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、非水系電解液の非水系溶媒1L当たりの量として、0.005mol以上であることが好ましく、0.02mol以上であることがより好ましく、0.05mol以上であることが更に好ましい。ただし、上記シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液中の量が多すぎると析出する恐れがある。よって、上記シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系電解液の非水系溶媒1L当た

50

りの量で、1.0モル未満であることが好ましく、0.5モル未満であることがより好ましく、0.2モル未満であることが更に好ましい。

【0064】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、極性の低い有機溶媒、特に鎖状カーボネートに対して難溶性であることが知られている。シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、微量のシュウ酸リチウムを含有している場合があり、更に、非水系電解液として混合するときにも、他の原料に含まれる微量の水分と反応して、シュウ酸リチウムの白色沈殿を新たに発生させる場合がある。従って、第一の実施形態の非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、特に限定するものでないが、0～500ppmであることが好ましい。

【0065】

第一の実施形態におけるリチウム塩として、上記で列挙されたもの以外に、一般に非水系二次電池用に用いられているリチウム塩を補助的に添加してもよい。その他のリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、クロロボランLi等のフッ素原子をアニオンに含まない無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{(2n+1)}\text{SO}_3$ 〔式中、 $n \geq 2$ 〕、低級脂肪族カルボン酸Li、四フェニルホウ酸Li、 $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 等の有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ 〔式中、 n は1～5の整数であり、かつ p は1～8の整数である〕で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ 〔式中、 q は1～3の整数であり、かつ s は1～8の整数である〕で表される有機リチウム塩；多価アニオンと結合されたリチウム塩；

下記式(s a)：



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

下記式(s b)：



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

下記式(s c)



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

のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することができる。

【0066】

<I-1-3. 添加剤>

第一の実施形態に係る非水系電解液は、上記で説明された非水系溶媒及び電解質塩以外に添加剤を含むことができる。

【0067】

<ビニレンカーボネート>

第一の実施形態における非水系電解液は、ビニレンカーボネート(VC)を含む。ビニレンカーボネート(VC)は、負極活物質表面で還元反応を起こして被膜を形成するため、負極質量に見合う添加量を要する。負極集電体を除く負極質量に対して、アセトニトリルをA体積%含有する非水系電解液をX質量%含有する場合、非水系電解液中のビニレンカーボネート(VC)の含有量は、 $7 \times A / X$ 質量%以上である。この範囲において、非水系電解液の含有後の初回の充電において良好に被膜形成が進み、室温における容量効率が向上する傾向にある。またVC含有量は、好ましくは $10 \times A / X$ 質量%以上であり、より好ましくは $15 \times A / X$ 質量%以上である。この範囲において、さらに長期的に、なおかつ高温の環境下でも容量効率が改善し、アセトニトリルを含む非水系電解液において

10

20

30

40

50

も充電容量、放電容量が安定する。一方、過剰量のビニレンカーボネート（VC）の添加は非水系電解液の粘性の低下、低温特性の低下、過剰なガス生成の恐れがあるため、ビニレンカーボネート（VC）の添加量は、非水系電解液質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは9質量%以下であり、さらに好ましくは8質量%以下であり、特に好ましくは7質量%以下である。負極活物質表面での還元反応、負極SEIの形成、非水系電解液の粘性・低温特性の低下の抑制、および過剰なガス生成の抑制の観点から、Xが50以上2000以下であることが好ましく、かつ／又はAが5以上70以下であることが好ましい。

【0068】

また、非水系リチウムイオン二次電池への非水系電解液の含有量を減らすことにより、電池の体積・重量当たりの電池容量を最適化させることができる。その観点から、第一の実施形態の非水系電解液を負極集電体を除く負極質量に対してX質量%含有する非水系リチウムイオン二次電池におけるXは、200以下がより好ましく、98以下がさらに好ましい。ただし、負極集電体を除く負極質量に対する非水系電解液の含有量が一定値より少ない場合、電極又はセパレータへの含浸が不十分になる恐れがある。この観点から、第一の実施形態の非水系電解液を含有する非水系リチウムイオン二次電池におけるXとしては、55以上がより好ましく、60以上がさらに好ましく、65以上が特に好ましい。非水系溶媒の体積に対するアセトニトリルの含有量をA体積%として表す場合、Aについては、アセトニトリルが非水系電解液に含有されることにより、出力性能が改善することが期待される。この観点から、Aは8以上であることがより好ましく、16以上であることがさらに好ましい。また、アセトニトリルの含有量が一定値以下のとき、さらに電極、セパレータへの含浸性が向上し、熱安定性も改善する傾向にある。この観点から、Aは60以下がより好ましく、35以下がさらに好ましい。

【0069】

<硫酸／亜硫酸イオン>

第一の実施形態における非水系電解液は、硫酸イオンと亜硫酸イオンの一方または両方を含むことが好ましい。硫酸イオンは金属不純物と結合することで、金属不純物が負極上に堆積してSEIが損傷されるのを防止できると考えられる。硫酸イオンの添加量の下限は、特に定めないが、電解液材料の金属不純物の濃度以上であることが好ましく、電極からの金属溶出も加味すると、非水系電解液質量に対して、1ppm以上が好ましく、10ppm以上がより好ましい。また過剰量の添加は硫酸塩、亜硫酸塩の多量の沈殿を招き、かえってSEIを損傷する虞がある上、硫酸イオンが還元可能であるがゆえに負極上でビニレンカーボネート（VC）などと反応して被膜形成の阻害因子になる虞があるため、硫酸イオンの含有量は、非水系電解液質量に対して、 $7 \times A / X$ 質量%以下または $7 \times A / X$ 質量%よりも低く、かつ、ビニレンカーボネート（VC）の質量に対して10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが特に好ましい。また、第一の実施形態における非水系電解液は、亜硫酸イオンを含んでいても良く、こちらも金属溶出成分と結合してSEIの損傷防止が期待できる。亜硫酸イオンの添加量は、非水系電解液中のビニレンカーボネート（VC）の質量に対して10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

【0070】

非水系電解液中の硫酸イオンと亜硫酸イオンの合計含有量は、上記と同様の観点から、非水系電解液質量に対して1ppm以上 $7 \times A / X$ 質量%以下であり、かつVCの非水系電解液中の含有量の10質量%以下であることが好ましい。

【0071】

非水系電解液への各イオンの添加方法は特に限定しないが、非水系電解液中の有機化合物の分解、硫酸塩または亜硫酸塩の添加等により非水系電解液に含有されていれば良い。無機塩により添加する場合は、例えば硫酸リチウム、亜硫酸リチウムによる添加がリチウムイオン二次電池用非水系電解液の組成に金属不純物を与えないため好ましい。

【0072】

＜その他の電極保護用添加剤＞

その他の電極保護用添加剤としては、本発明による課題解決を阻害しないものであれば特に制限はなく、リチウム塩を溶解する溶媒としての役割を担う物質（すなわち上述の非水系溶媒）と実質的に重複してもよい（但し、アセトニトリル、ビニレンカーボネート、および上記で説明された硫黄原子を有する有機化合物としてのエチレンサルファイトを除く）。電極保護用添加剤は、第一の実施形態における非水系電解液及び非水系二次電池の性能向上に寄与する物質であることが好ましいが、電気化学的な反応には直接関与しない物質をも包含する。

【0073】

その他の電極保護用添加剤の具体例としては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンに代表されるフルオロエチレンカーボネート；4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートに代表される不飽和結合含有環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトンに代表されるラクトン；1,4-ジオキサンに代表される環状エーテル；プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン、及びテトラメチレンスルホキシドに代表される環状硫黄化合物；無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸に代表される鎖状酸無水物；マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、又は、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物に代表される環状酸無水物；異なる2種類のカルボン酸、又はカルボン酸とスルホン酸等、違う種類の酸が脱水縮合した構造の混合酸無水物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0074】

第一の実施形態における非水系電解液中の電極保護用添加剤の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒の全量に対する電極保護用添加剤の含有量として、0.1～30体積％であることが好ましく、0.3～15体積％であることがより好ましく、0.5～4体積％であることが更に好ましい。

【0075】

第一の実施形態においては、電極保護用添加剤の含有量が多いほど非水系電解液の劣化が抑えられる。しかし、電極保護用添加剤の含有量が少ないほど非水系二次電池の低温環境下における高出力特性が向上することになる。従って、電極保護用添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、非水系電解液の高イオン伝導度に基づく優れた性能を最大限に発揮することができる傾向にある。このような組成で非水系電解液を調製することにより、非水系二次電池のサイクル性能、低温環境下における高出力性能及びその他の電池特性の全てを一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0076】

＜その他の任意的添加剤＞

第一の実施形態においては、非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善、高温貯蔵性、安全性の向上（例えば過充電防止等）等の目的で、非水系電解液に、例えば、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、tert-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホアセテ

10

20

30

40

50

ート (EDPA) : $(C_2H_5O)_2(P=O)-CH_2(C=O)OC_2H_5$ 、リン酸トリリス (トリフルオロエチル) (TFEP) : $(CF_3CH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリフェニル (TPP) : $(C_6H_5O)_3P=O$: $(CH_2=CHCH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリアリル等)、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物〔ピリジン、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-メチルピラゾール等〕等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特にリン酸エステルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

【0077】

第一の実施形態におけるその他の任意的添加剤の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の合計質量に対する質量百分率にて算出される。その他の任意的添加剤の含有量について、特に制限はないが、非水系電解液の全量に対し、0.01質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、0.05質量%以上3質量%以下であることが更に好ましい。その他の任意的添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、より一層良好な電池特性を付加することができる傾向にある。

【0078】

<I-2. 正極及び正極集電体>

図1, 2に示される正極150は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。正極150は、非水系二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。第一の実施形態における正極は、Feが含まれるリチウム含有化合物を含有することが好ましく、より好ましくはニッケル(Ni)も相対的に高い比率で含有する。

【0079】

正極活物質層は、正極集電体の片面又は両面に配置され、正極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを更に含有することが好ましい。

【0080】

正極活物質層は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料を含有することが好ましい。このような材料を用いる場合、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。

【0081】

正極活物質層に含まれる正極活物質としては、下記一般式(1)：



{式中、Mは、1種以上の遷移金属元素を示し、wの値は、電池の充放電状態により決まり、0~1.2の数値を示し、好ましくは0.05~1.10の数値を示す。}

で表されるリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属化合物、および／または、例えば、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有する下記一般式(2)：



{式中、Mは、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、インジウム(In)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、ストロンチウム(Sr)、及びバリウム(Ba)から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ、 $0 < p < 1.3$ 、 $0 < q < 1.2$ 、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $0 \leq t < 0.3$ 、 $0.7 \leq q + r + s + t \leq 1.2$ 、 $1.8 < u < 2.2$ の範囲であり、そしてpは、電池の充放電状態により決まる値である。}

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

【0082】

正極活物質の具体例としては、例えば、 Li_wFePO_4 などのLi化合物、あるいは、 $LiCoO_2$ に代表されるリチウムコバルト酸化物； $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、及

10

20

30

40

50

び $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ に代表される Li_zMO_2 （式中、Mは、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgから成る群より選ばれる2種以上の金属元素を示し、zは0.9超1.2未満の数を示す）で表されるリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

【0083】

特に、一般式（2）で表されるLi含有金属酸化物のNi含有比qが、 $0.5 < q < 1.2$ である場合には、レアメタルであるCoの使用量削減と、高エネルギー密度化の両方が達成されるため好ましい。そのような正極活物質としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、等に代表されるリチウム含有複合金属酸化物が挙げられる。

【0084】

他方、正極活物質層においてNi含有比が高まるほど、低電圧で劣化が進行する傾向にある。一般式（2）で表されるLi含有金属酸化物の正極活物質には非水系電解液を酸化劣化させる活性点が本質的に存在するが、この活性点は、負極を保護するために添加した化合物を正極側で意図せず消費してしまうことがある。中でも、酸無水物はその影響を受け易い傾向にある。特に、非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する場合には、酸無水物の添加効果は絶大であるが故に、正極側で酸無水物が消費されてしまうことは致命的な課題である。

【0085】

また、正極側に取り込まれ堆積したこれらの添加剤分解物は非水系二次電池の内部抵抗増加要因となるだけでなく、リチウム塩の劣化も加速させる。更に、本来の目的であった負極表面の保護も不十分となってしまう。非水系電解液を本質的に酸化劣化させる活性点を失活させるには、ヤーンテラー歪みの制御又は中和剤的な役割を担う成分の共存が重要である。そのため、正極活物質にはAl、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Mo、Zr、Sr、Baから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有することが好ましい。

【0086】

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

【0087】

正極活物質は、式（1）（2）で表されるLi含有金属酸化物以外のリチウム含有化合物でもよく、リチウムを含有するものであれば特に限定されない。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有化合物としては、特に、リチウムと、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Zn、Cr、V、及びTiから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含むリン酸金属化合物が好ましい。

リチウム含有化合物として、より具体的には、以下の式（Xa）：



〔式中、Dはカルコゲン元素を示し、 M^{I} は1種以上の遷移金属元素を示し、vの値は、

10

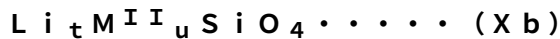
20

30

40

50

電池の充放電状態により決まり、 $0.05 \sim 1.10$ の数を示す。}、及び、
以下の式 (X b) :



{式中、 M^{I} は、1種以上の遷移金属元素を示し、 t の値は、電池の充放電状態により決まり、 $0.05 \sim 1.10$ の数を示し、そして u は $0 \sim 2$ の数を示す。}

のそれぞれで表される化合物が挙げられる。

【0088】

上述の式 (X a) で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、前述の式 (1) と
上述の式 (X b) で表される化合物はオリビン構造を有する。これらのリチウム含有化合物は、構造を安定化させる等の目的から、Al、Mg、又はその他の遷移金属元素により
遷移金属元素の一部を置換したもの、これらの金属元素を結晶粒界に含ませたもの、酸素
原子の一部をフッ素原子等で置換したもの、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極
活物質を被覆したもの等であってもよい。

【0089】

第一の実施形態における正極活物質としては、上記のようなリチウム含有化合物のみを
用いてもよいし、該リチウム含有化合物と共にその他の正極活物質を併用してもよい。

【0090】

このようなその他の正極活物質としては、例えば、トンネル構造及び層状構造を有する
金属酸化物又は金属カルコゲン化物；イオウ；導電性高分子等が挙げられる。トンネル構
造及び層状構造を有する金属酸化物、又は金属カルコゲン化物としては、例えば、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及び NbSe_2 に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物等が挙げられる。
導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及び
ポリピロールに代表される導電性高分子が挙げられる。

【0091】

上述のその他の正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられ、特
に制限はない。しかしながら、リチウムイオンを可逆安定的に吸蔵及び放出することが可
能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、正極活物質層がNi、Mn、
及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有することが好ましい。

【0092】

正極活物質として、リチウム含有化合物とその他の正極活物質とを併用する場合、両者
の使用割合としては、正極活物質の全部に対するリチウム含有化合物の使用割合として、
80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましい。

【0093】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラ
ックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合
は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ま
しくは1～5質量部である。

【0094】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオ
ロエチレン (PTFE)、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが
挙げられる。バインダーの含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以
下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～8質量部である。

【0095】

正極活物質層は、正極活物質と、必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した正
極合剤を溶剤に分散した正極合剤含有スラリーを、正極集電体に塗布及び乾燥 (溶媒除去)
し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制
限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン
、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0096】

10

20

30

40

50

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。正極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよく、メッシュ状に加工されていてもよい。正極集電体の厚みは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $7 \sim 35 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $9 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0097】

< I - 3 . 負極及び負極集電体 >

図1, 2に示される負極160は、負極活物質と、必要に応じて導電助剤と、バインダーと、負極集電体とから構成される。負極160は、非水系二次電池の負極として作用することができる。

【0098】

負極活物質層は、負極集電体の片面又は両面に配置され、負極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。第一の実施形態に係る非水系リチウムイオン二次電池は、上述のとおり、その負極集電体を除く負極質量に対してX質量%の非水系電解液を含有可能な構造であることが好ましい。

【0099】

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、黒鉛（例えば、人造黒鉛、天然黒鉛など）、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、炭素コロイド、及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。負極活物質としては、第一の実施形態に係る非水系電解液の用途の観点から、黒鉛が好ましい。

【0100】

負極活物質層は、電池電圧を高められるという観点から、負極活物質としてリチウムイオンを $0.4 \text{ V } \text{vs. Li/Li}^+$ よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。

【0101】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、負極活物質100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量部である。

【0102】

バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、及びフッ素ゴムが挙げられる。また、ジエン系ゴム、例えばスチレンブタジエンゴム等も挙げられる。バインダーの含有割合は、負極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 8$ 質量部である。

【0103】

負極活物質層は、負極活物質と必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した負極合剤を溶剤に分散した負極合剤含有スラリーを、負極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものをを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0104】

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。また、負極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよいし、メッシュ状に加工されていてもよい。負極集電体の厚みは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6 \sim 35 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0105】

< I - 4 . セパレータ >

10

20

30

40

50

図2に示されるとおり、第一の実施形態における非水系二次電池100は、正極150及び負極160の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極150と負極160との間にセパレータ170を備えることが好ましい。セパレータ170としては、限定されるものではないが、公知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータ170としては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。

【0106】

合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、又は、これらのポリオレフィンの双方を含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ガラス製、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

10

【0107】

セパレータ170は、1種の微多孔膜を単層又は複数積層した構成であってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。セパレータ170は、2種以上の樹脂材料を熔融混練した混合樹脂材料を用いて単層又は複数層に積層した構成であってもよい。

【0108】

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

20

【0109】

このようなセパレータ170を用いることで、特に上記の高出力用途のリチウムイオン電池に求められる良好な入出力特性、低い自己放電特性を実現することができる。

【0110】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の膜厚は、特に限定はないが、膜強度の観点から1 μm 以上であることが好ましく、透過性の観点より500 μm 以下であることが好ましい。微多孔膜の膜厚は、安全性試験など、発熱量が比較的高く、従来以上の自己放電特性を求められる高出力用途に使用されるという観点および、大型の電池捲回機での捲回性の観点から、5 μm 以上30 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上25 μm 以下であることがより好ましい。なお、微多孔膜の膜厚は、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、15 μm 以上25 μm 以下であることが更に好ましいが、高エネルギー密度化と出力性能の両立を重視する場合には、10 μm 以上15 μm 未満であることが更に好ましい。

30

【0111】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の気孔率は、高出力時のリチウムイオンの急速な移動に追従する観点から、30%以上90%以下が好ましく、35%以上80%以下がより好ましく、40%以上70%以下が更に好ましい。なお、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、微多孔膜の気孔率としては、50%以上70%以下が特に好ましく、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、40%以上50%未満が特に好ましい。

40

【0112】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の透気度としては、膜厚及び気孔率とのバランスの観点から、1秒/100 cm^3 以上400秒/100 cm^3 以下が好ましく、100秒/100 cm^3 以上350秒/100 cm^3 以下がより好ましい。なお、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、微多孔膜の透気度としては、150秒/100 cm^3 以上350秒/100 cm^3 以下が特に好ましく、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、100秒/100 cm^3 以上150秒/100 cm^3 未満が特に好ましい。一方で、イオン伝導度の低い非水系電解液と上記範囲内のセパレータを組

50

み合わせた場合、リチウムイオンの移動速度については、セパレータの構造ではなく、非水系電解液のイオン伝導度の高さが律速となり、期待したような入出力特性が得られない傾向がある。そのため、非水非水系電解液のイオン伝導度は、 10 mS/cm 以上が好ましく、 15 mS/cm 以上がより好ましく、 20 mS/cm 以上が更に好ましい。ただし、セパレータの膜厚、透気度及び気孔率、並びに非水系電解液のイオン伝導度は上記の例に限定されない。

【0113】

< I-5. 電池外装 >

図1, 2に示される非水系二次電池100の電池外装110の構成は、特に限定されないが、例えば、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウム、又はクラッド材等から成る角型、角筒型、円筒型、楕円型、扁平型、コイン型、又はボタン型等の金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂／金属フィルム／樹脂の3層構成から成るラミネートフィルムを用いることができる。

【0114】

ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で2枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体130（又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極リード体140（又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ）を接続してもよい。この場合、正極リード体130及び負極リード体140（又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ）の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してもよい。

【0115】

< I-6. 電池の作製方法 >

第一の実施形態における非水系二次電池100は、上述の非水系電解液と、例えば集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極150、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極160、及び電池外装110、並びに必要に応じてセパレータ170を用いて、公知の方法により作製してもよい。

【0116】

まず、正極150及び負極160、並びに必要に応じてセパレータ170から成る積層体を形成する。例えば：

長尺の正極150と負極160とを、正極150と負極160との間に該長尺のセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体を形成する態様；

正極150及び負極160を一定の面積と形状とを有する複数枚のシートに切断して得た正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して交互に積層した積層構造の積層体を形成する態様；

長尺のセパレータをつづら折りにして、該つづら折りになったセパレータ同士の間交互に正極体シートと負極体シートとを挿入した積層構造の積層体を形成する態様；等が可能であるが、これに限定しない。

【0117】

次いで、電池外装110（電池ケース）内に上述の積層体を収容して、第一の実施形態に係る非水系電解液を電池ケース内部に封印することによって、第一の実施形態における非水系二次電池を作製してもよい。

【0118】

代替的には、非水系電解液を高分子材料から成る基材に含浸させることによって、ゲル状態の電解質膜を予め作製しておき、シート状の正極150、負極160、及び電解質膜、並びに必要に応じてセパレータ170を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装110内に収容して非水系二次電池100を作製することもできる。

【0119】

10

20

30

40

50

なお、電極の配置が、負極活物質層の外周端と正極活物質層の外周端とが重なる部分が存在するように、又は負極活物質層の非対向部分に幅が小さすぎる箇所が存在するように設計されている場合、電池組み立て時に電極の位置ずれが生じることにより、非水系二次電池における充放電サイクル特性が低下するおそれがある。よって、該非水系二次電池に使用する電極体は、電極の位置を予めポリイミドテープ、ポリフェニレンスルフィドテープ、ポリプロピレン（PP）テープ等のテープ類、接着剤等により、固定しておくことが好ましい。

【0120】

第一の実施形態において、アセトニトリルを使用した非水系電解液を用いた場合、その高いイオン伝導性に起因して、非水系二次電池の初回充電時に正極から放出されたりチウムイオンが負極の全体に拡散してしまう可能性がある。非水系二次電池では、正極活物質層よりも負極活物質層の面積を大きくすることが一般的である。しかしながら、負極活物質層のうち正極活物質層と対向していない箇所にまでリチウムイオンが拡散して吸蔵されてしまうと、このリチウムイオンが初回放電時に放出されずに負極に留まることとなる。そのため、該放出されないリチウムイオンの寄与分が不可逆容量となってしまふ。こうした理由から、アセトニトリルを含有する非水系電解液を用いた非水系二次電池では、初回充放電効率が低くなってしまう場合がある。

【0121】

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

【0122】

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

【0123】

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

【0124】

第一の実施形態における非水系二次電池100は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電のときに非水系電解液の一部が分解することにより安定化する。初回充電の方法について特に制限はないが、初回充電は0.001～0.3Cで行われることが好ましく、0.002～0.25Cで行われることがより好ましく、0.003～0.2Cで行われることが更に好ましい。初回充電が、途中で定電圧充電を経由して行われることも好ましい。リチウム塩が電気化学的な反応に参与する電圧範囲を長く設定することによって、安定強固なSEIが電極（負極160）表面に形成され、内部抵抗の増加を抑制する効果があることその他、反応生成物が負極160のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で、正極150、セパレータ170等の、負極160以外の部材にも良好な効果

10

20

30

40

50

を与える。このため、非水系電解液に溶解したリチウム塩の電気化学的な反応を考慮して初回充電を行うことは、非常に有効である。また、負極が吸蔵できる容量は、充電の際に正極から取り出せる充電容量よりも大きいことが好ましく、リチウムが負極に析出することが防止できる。環境温度が23～30℃の範囲における充電容量が、負極活物質の容量に対して70%以上99%以下であることが好ましい。前記の容量の関係を満たすとき、リチウムの負極上における電析のおそれがなく、さらに不要な負極容量を残さないことで、重量当たりのエネルギー密度、体積当たりのエネルギー密度が向上する。

【0125】

第一の実施形態における非水系二次電池100は、複数個の非水系二次電池100を直列又は並列に接続した電池パックとして使用することもできる。電池パックの充放電状態を管理する観点から、1個当たりの使用電圧範囲は2～5Vであることが好ましい。

【0126】

以上、本発明の第一の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0127】

<II. 第二の実施形態>

以下、本発明の第二の実施形態について詳細に説明する。第二の実施形態では、非水系二次電池が提供される。第二の実施形態に係る非水系二次電池は、限定されるものではないが、図1、2に示されるリチウムイオン電池100の構成を備えてよい。

【0128】

<II-1. 非水系二次電池>

第二の実施形態に係る非水系二次電池は、負極と正極とセパレータと非水系電解液とを具備しており、そして非水系二次電池の充電が1回以上実施されたものである。負極は、抽出溶媒に浸すことによって抽出可能な無機リチウム化合物および有機リチウム化合物をそれぞれ1種類以上含む。正極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な1種以上の正極活物質を含有することが好ましく、負極は、黒鉛を含む負極活物質を含有することが好ましい。また、非水系電解液は、非水系溶媒としてアセトニトリルと、環状カーボネートを含む。

【0129】

前記負極は、抽出溶媒として水を用いることによって負極から抽出可能な成分を含むことが好ましく、下記(a)～(d)：

(a) LiF

(b) $\text{LiOCCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCCOOLi}$

(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCCOOLi}$

(d) $\text{CH}_3\text{OCCOOLi}$

の少なくとも一つを負極被膜の成分として含むことがより好ましい。ここで前記負極被膜は、非水系二次電池の1回以上の充電を行った際に負極において進行する還元反応に伴う非水系溶媒、添加剤の分解物によって構成される生成物を含む。第二の実施形態における前記負極被膜の成分は、抽出溶媒によって抽出可能であり、例えば、重水に72時間以上浸漬することによって抽出可能であるが、抽出方法はこれに限定しない。また抽出成分の定量は、例えば(a)の成分についてはイオンクロマトグラフィー、(b)～(d)の成分についてはNMRなどで行うことが、検出感度の観点から好ましいが、特にこれに限定しない。

【0130】

第二の実施形態では、(a)の成分は、無機リチウム化合物として分類されることができ、(b)～(d)の成分は、有機リチウム化合物として分類されることができ。第二の実施形態に係る負極は、アセトニトリルの還元分解の防止、初期電池容量の速やかな安定化、および製造プロセスの効率化の観点から、(a)の成分と、(b)～(d)の成分の少なくとも一つ又は全てとを含むことが好ましい。

【0131】

前記の各成分はおもに環状カーボネートの還元反応によって負極活物質表面で生成され、SEI (Solid Electrolyte Interface) となる。SEI によって、Liイオンは伝導しつつ電子は伝導しない膜となり、他の溶媒がさらに還元反応を起こすのを防止する。一方で、第二の実施形態の非水系二次電池は、非水系電解液の非水系溶媒としてアセトニトリルを含む。アセトニトリルは粘性が低いうえ誘電率が高く、Liイオンに配位して充放電時に電極活物質近傍を移動し易いため、この特性によって入出力特性が向上し易く、さらに電極容量の安定化が速やかに終わると考えられる。一方で、アセトニトリルは負極活物質表面で還元による分解を起こし得る。アセトニトリルを含む第二の実施形態における負極被膜成分は、前記成分 (a) ~ (d) を含み、(a) ~ (d) の総量 (すなわち、合計含有量) に対する各成分のモル比率はそれぞれ、(a) が 20 ~ 70 mol %、(b) が 20 ~ 70 mol %、(c) が 1 ~ 20 mol %、(d) が 1 ~ 20 mol % であることが好ましく、(a) が 20 ~ 65 mol %、(b) が 25 ~ 65 mol %、(c) が 5 ~ 20 mol %、(d) が 5 ~ 20 mol % であることがより好ましい。成分 (a) ~ (d) が上記のように、(a)、(b) を比較的多く含み、(c)、(d) が比較的少ない組成比で被膜を形成する電池は、放電容量の安定化が速やかに進む傾向にある。

10

【0132】

このとき、負極は、PF₆アニオンを含有してもよく、また、N(SO₂F)₂アニオン及び／又はN(SO₂CF₃)₂アニオンを含有してもよい。すなわち、前記電解液にPF₆アニオン、N(SO₂CF₃)₂又はN(SO₂F)₂アニオンからなる群から選ばれる少なくとも一つのアニオンを含有されていてもよい。前記アニオンは保護被膜の形成効果を促進するとともに、正極集電体である表面箔の表面に不導体膜を形成するため、内部抵抗の増加を抑制する観点から好ましい。

20

【0133】

第二の実施形態の非水系二次電池としては、具体的には、図1及び2に図示される非水系二次電池であってもよい。ここで、図1は非水系二次電池を概略的に表す平面図であり、図2は図1のA-A線断面図である。

【0134】

図1、図2に示す非水系二次電池100は、パウチ型セルで構成される。非水系二次電池100は、2枚のアルミニウムラミネートフィルムで構成した電池外装110の空間120内に、正極150と負極160とをセパレータ170を介して積層して構成した積層電極体と、非水系電解液(図示せず)とを収容している。電池外装110は、その外周部において、上下のアルミニウムラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。正極150、セパレータ170、及び負極160を順に積層した積層体には、非水系電解液が含浸されている。

30

【0135】

電池外装110を構成しているアルミニウムラミネートフィルムは、アルミニウム箔の両面をポリオレフィン系の樹脂でコートしたものであることが好ましい。

【0136】

正極150は、非水系二次電池100内で正極リード体130と接続している。図示していないが、負極160も、非水系二次電池100内で負極リード体140と接続している。そして、正極リード体130及び負極リード体140は、それぞれ、外部の機器等と接続可能なように、片端側が電池外装110の外側に引き出されており、それらのアイオノマー部分が、電池外装110の1辺とともに熱融着されている。

40

【0137】

図1及び2に図示される非水系二次電池100は、正極150及び負極160が、それぞれ1枚ずつの積層電極体を有しているが、容量設計により正極150及び負極160の積層枚数を適宜増やすことができる。正極150及び負極160をそれぞれ複数枚有する積層電極体の場合には、同一極のタブ同士を溶接等により接合したうえで1つのリード体に溶接等により接合して電池外部に取り出してもよい。上記同一極のタブとしては、集電

50

体の露出部から構成される態様、集電体の露出部に金属片を溶接して構成される態様等が可能である。

【0138】

正極150は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。負極160は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。正極150及び負極160は、セパレータ170を介して正極活物質層と負極活物質層とが対向するように配置される。

【0139】

これらの各部材としては、特に限定するものでなく、従来のリチウムイオン電池に備えられる材料を用いることができる。以下、非水系二次電池の各部材について更に詳細に説明する。

【0140】

<II-2. 非水系電解液>

第二の実施形態に係る非水系電解液については、上記に示した第一の実施形態に係る非水系電解液の構成を具備することができる。また、非水系電解液については、本発明の効果が損なわれない範囲で、従来のリチウムイオン電池の非水系電解液に用いられる材料を適用することができる。

【0141】

第二の実施形態における「非水系電解液」とは、非水系溶媒と、リチウム塩とを含有し、非水系電解液の全量に対し、水が1質量%以下の電解液を指す。好ましくは、水の割合は、300ppm以下であり、より好ましくは、200ppm以下である。非水系電解液は、添加剤を含有してもよい。

【0142】

(非水系溶媒)

ここで、非水系溶媒について説明する。第二の実施形態において「非水系溶媒」とは、電解液からリチウム塩を除いた要素をいう。第二の実施形態において電解液に添加剤が含まれている場合、「非水系溶媒」とは、電解液からリチウム塩及び添加剤を除いた要素をいう。

【0143】

第二の実施形態の非水系溶媒は、アセトニトリルを必須成分として含む。そして、アセトニトリルの含有量は、非水系電解液の全量に対して1質量%以上60質量%以下であることが好ましく、3質量%以上50質量%以下がより好ましく、5質量%以上40質量%以下がさらに好ましい。一定量のアセトニトリルを含むことによって、第二の実施形態における非水系二次電池は、入出力性能に優れる傾向にある。ただし、非水系溶媒は、アセトニトリル以外に別の非水系溶媒を含んでいてもよい。アセトニトリル以外の非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0144】

上記非水系溶媒のうち、非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペンチレンカーボネート、及びビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートに代表される環状カーボネート；4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンに代表されるフルオロエチレンカーボネート；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラ

10

20

30

40

50

クトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトンに代表されるラクトン；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイトスルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1-プロペン1, 3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイトに代表される硫黄化合物；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、及び1, 3-ジオキサンに代表される環状エーテル；エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、及びメチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、及びトリフルオロエチルメチルカーボネートに代表される鎖状フッ素化カーボネート；プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリルに代表されるモノニトリル；メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリルに代表されるアルコキシ基置換ニトリル；マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1, 4-ジシアノヘプタン、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、2, 6-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、2, 7-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、2, 8-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 6-ジシアノデカン、及び2, 4-ジメチルグルタロニトリルに代表されるジニトリル；ベンゾニトリルに代表される環状ニトリル；プロピオン酸メチルに代表される鎖状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、及びテトラグリムに代表される鎖状エーテル； R^f4-OR^5 （式中、 R^f4 はフッ素原子を含有するアルキル基、 R^5 はフッ素原子を含有してもよい有機基である）に代表されるフッ素化エーテル；アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンに代表されるケトン類等の他、これらのフッ素化物に代表されるハロゲン化物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0145】

また、これらその他の非水系溶媒の中でも、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの1種以上を使用することが好ましい。第二の実施形態の非水系二次電池は、非水系電解液に環状カーボネートを含むことがより好ましく、環状カーボネートとしてエチレンカーボネートと、ビニレンカーボネートをと含むことが特に好ましい。他の環状カーボネート及び鎖状カーボネートとして前記に例示したもののうちの1種のみを選択して使用してもよく、2種以上（例えば、前記例示の環状カーボネートのうちの2種以上、前記例示の鎖状カーボネートのうちの2種以上、又は前記例示の環状カーボネートのうちの1種以上及び前記例示の鎖状カーボネートのうちの1種以上から成る2種以上）を使用してもよい。これらの中でも、環状カーボネートとしてはプロピレンカーボネート、又はフルオロエチレンカーボネートがより好ましく、鎖状カーボネートとしてはエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、又はジエチルカーボネートがより好ましい。

【0146】

前記ビニレンカーボネートは反応性が高く、初回の充電時において負極の量に応じて消費され、SEI形成を促す。第二の実施形態において良好なSEIを形成するためには、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが被膜形成後も一定量残存するよう電池の初回の充電前に十分に添加することによって、アセトニトリルが負極活物質表面で還元反応を起こすよりも早くSEI形成が進むと考えられる。このような速やかなSEI形成反応は、エチレンカーボネートとビニレンカーボネートが競合して反応を起こすことによって達成されることが考えられ、両者が所定の比率で含まれることが好ましい。初回充電によってSEI形成反応が進んだ後、第二の実施形態の非水系電解液中に含有されるエチレンカーボネートに対して残存するビニレンカーボネートのモル比率は、0.01~30mol%であることが好ましく、0.1~30mol%であることがより好ましく、0.3~2

5 mol %であることがさらに好ましく、1～20 mol %であることが特に好ましい。

【0147】

上述のようにビニレンカーボネートをエチレンカーボネートに対して一定量残存させるために、第二の実施形態における非水系二次電池は初回充電前において適当な非水系電解液を含んでいればよい。ビニレンカーボネートの含有量は、反応性を良好に保つために、非水系電解液の全量に対して、0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。一方で、初回充電後に残存するビニレンカーボネートがなくなってしまう場合は、非水系電解液の電池中の含有量、アセトニトリルの含有量、および電池の負極量に応じて初回の充電と放電が安定するように随時添加量を調整する必要がある。この観点から、第二実施形態における非水系二次電池を製造するために、電池に封入する非水系電解液は、第一の実施形態の構成を具備しても良い。また、エチレンカーボネートはSEI反応形成に寄与するだけでなく、リチウム塩を溶解させるのに好適な溶媒であることから、エチレンカーボネートの含有量は、非水系電解液の全量に対して、5質量%以上35質量%以下が好ましく、10質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。

【0148】

(リチウム塩)

リチウム塩については、本発明の効果が損なわれない範囲で、特に限定するものではない。例えば、第二の実施形態では、リチウム塩として、フッ素含有無機リチウム塩及び／又はイミド塩を含むことができる。

【0149】

イミド塩とは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ 〔式中、 m は0～8の整数である〕で表されるリチウム塩であり、具体的には、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び／又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を含むことが好ましい。イミド塩は、それ自身の分解温度が高いため、高温貯蔵時の抵抗増加が抑制される。また、非水系電解液としての粘度を低く抑えられることから、特に低温領域での優れた出力性能を発揮することができる。イミド塩の含有量は、第二の実施形態の非水系電解液の全量に対し、0.1～40質量%の範囲であることが好ましく、0.2～30質量%の範囲であることがより好ましく、0.5～20質量%の範囲であることが更に好ましい。この範囲にあることによって、非水系電解液のイオン伝導度を低下させず、低温での性能を向上させることができる。

【0150】

代表的なフッ素含有無機リチウム塩は、溶解して PF_6 アニオンを放出する LiPF_6 である。ただ非水系電解液は、 LiPF_6 以外のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよく、このようなフッ素含有無機リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\text{H}_{12-b}$ 〔式中、 b は0～3の整数である〕、等が挙げられる。第二の実施形態において「フッ素含有無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、フッ素原子をアニオンに含むリチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体である金属箔の表面に不働態被膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。これらのフッ素含有無機リチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0151】

第二の実施形態の非水系電解液におけるフッ素含有無機リチウム塩の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒1 Lに対して0.1 mol以上であることが好ましく、0.2 mol以上であることがより好ましく、0.25 mol以上であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し高出力特性を発現できる傾向にある。

【0152】

第二の実施形態の非水系電解液は、更に、有機リチウム塩を含んでいてもよい。第二の実施形態において、「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含むリチウム塩をいう。

【0153】

有機リチウム塩としては、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸基を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及び $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、中でも $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウム塩から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が好ましい。また、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩とともに使用することがより好ましい。

【0154】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、非水系電解液の非水系溶媒1L当たりの量として、0.005モル以上であることが好ましく、0.02モル以上であることがより好ましく、0.05モル以上であることが更に好ましい。ただし、シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液中の量が多すぎると析出する恐れがある。よって、シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系電解液の非水系溶媒1L当たりの量で、1.0モル未満であることが好ましく、0.5モル未満であることがより好ましく、0.2モル未満であることが更に好ましい。

【0155】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、極性の低い有機溶媒、特に鎖状カーボネートに対して難溶性であることが知られている。シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、微量のシュウ酸リチウムを含有している場合があり、更に、非水系電解液として混合するときにも、他の原料に含まれる微量の水分と反応して、シュウ酸リチウムの白色沈殿を新たに発生させる場合がある。したがって、第二の実施形態の非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、特に限定するものでないが、0～500ppmであることが好ましい。

【0156】

第二の実施形態におけるリチウム塩として、上記以外に、一般に非水系二次電池に用いられている、その他のリチウム塩を補助的に添加してもよい。その他のリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、クロロボランLi等のフッ素原子をアニオンに含まない無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ （式中、 $n \geq 2$ ）、低級脂肪族カルボン酸Li、四フェニルホウ酸Li等の有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ （式中、 n は1～5の整数、 p は1～8の整数である）で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ （式中、 q は1～3の整数、 s は1～8の整数である）で表される有機リチウム塩；多価アニオンと結合されたリチウム塩；下記式（7a）、（7b）、及び（7c）；



{式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、互いに同一であっても異なってもよく、そして炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩、イミド塩、及び有機リチウム塩から成る群より選ばれる少なくとも1種とともに使用することができる。

【0157】

（添加剤）

第二の実施形態においては、非水系電解液に、例えば、無水酸、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、tert-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホノアセテート（EDPA）： $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{P}=\text{O})-\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、リン酸トリス（トリフルオロエチル）（TFEP）： $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、リン酸トリフェニル（TPP）：

($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$)₃P=O : ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$)₃P=O、リン酸トリアリル等〕等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特に前記リン酸エステルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

【0158】

(その他の任意的添加剤)

第二の実施形態においては、非水系二次電池の高温貯蔵性、安全性向上等の目的で、非水系電解液に、例えば、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホノアセテート (EDPA) : ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂(P=O)-CH₂(C=O)OC₂H₅、リン酸トリス(トリフルオロエチル) (TFEP) : ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$)₃P=O、リン酸トリフェニル (TPP) : ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$)₃P=O : ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$)₃P=O、リン酸トリアリル等〕、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物〔ピリジン、1-メチル-1*H*-ベンゾトリアゾール、1-メチルピラゾール等〕等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特に前記リン酸エステルは、高温貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

【0159】

その他の任意的添加剤の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の合計質量に対する質量百分率にて算出される。その他の任意的添加剤の含有量について、特に制限はないが、非水系電解液の全量に対し、0.01質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、0.05～3質量%であることが更に好ましい。その他の任意的添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、より一層良好な電池特性を付加することができる傾向にある。

【0160】

<II-3. 正極>

正極150は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。正極150は、本発明の範囲において非水系二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されない。

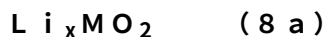
【0161】

正極活物質層は、正極活物質を含有し、場合により導電助剤及びバインダーを更に含有する。

【0162】

正極活物質層は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料を含有することが好ましい。正極活物質層は、正極活物質とともに、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。このような材料を用いる場合、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。

正極活物質としては、例えば、下記の式(8a)及び(8b)：



{式中、Mは少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の金属元素を示し、xは0～1.1の数、そしてyは0～2の数を示す。}のそれぞれで表されるリチウム含有化合物、及びその他のリチウム含有化合物が挙げられる。

【0163】

式(8a)及び(8b)のそれぞれで表されるリチウム含有化合物としては、例えば、 LiCoO_2 に代表されるリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、及び $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物； Li_zMO_2 (式中、Mは、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgから成る群より選ばれる2種以上の金属元素を示し、そしてzは0.9超1.2未満の数を示す

。)で表されるリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

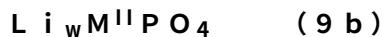
【0164】

式(8a)及び(8b)のそれぞれで表されるリチウム含有化合物以外のリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に限定されない。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属化合物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物(例えば $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ 、Mは式(8a)と同義であり、tは0~1の数、uは0~2の数を示す。)が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有化合物としては、特に、リチウムと、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、及びチタン(Ti)から成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含む複合酸化物、及びリン酸金属化合物が好ましい。

10

【0165】

リチウム含有化合物としてより具体的には、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物又はリチウムと遷移金属元素とを含む金属カルコゲン化物、及びリチウムを有するリン酸金属化合物がより好ましく、例えば、それぞれ以下の式(9a)及び(9b)：



{式中、Dは酸素又はカルコゲン元素を示し、 M^{I} 及び M^{II} はそれぞれ1種以上の遷移金属元素を示し、v及びwの値は、電池の充放電状態により決まり、vは0.05~1.10、そしてwは0.05~1.10の数を示す。}のそれぞれで表される化合物が挙げられる。

20

【0166】

上述の式(9a)で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、上述の式(9b)で表される化合物はオリビン構造を有する。これらのリチウム含有化合物は、構造を安定化させる等の目的から、Al、Mg、又はその他の遷移金属元素により遷移金属元素の一部を置換したもの、これらの金属元素を結晶粒界に含ませたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したもの、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したもの等であってもよい。

【0167】

第二の実施形態における正極活物質としては、上記のようなリチウム含有化合物のみを用いてもよいし、該リチウム含有化合物とともにその他の正極活物質を併用してもよい。

30

【0168】

このようなその他の正極活物質としては、例えば、トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物又は金属カルコゲン化物；イオウ；導電性高分子等が挙げられる。トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物、又は金属カルコゲン化物としては、例えば、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及び NbSe_2 に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物等が挙げられる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及びポリピロールに代表される導電性高分子が挙げられる。

40

【0169】

上述のその他の正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられ、特に制限はない。しかしながら、リチウムイオンを可逆安定的に吸蔵及び放出することが可能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、前記正極活物質層がNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有することが好ましい。

【0170】

正極活物質として、リチウム含有化合物とその他の正極活物質とを併用する場合、両者の使用割合としては、正極活物質の全部に対するリチウム含有化合物の使用割合として、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましい。

【0171】

50

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。

【0172】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、正極活物質100質量部に対して、6質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～4質量部である。

【0173】

正極活物質層は、正極活物質と、必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した正極合剤を溶剤に分散した正極合剤含有スラリーを、正極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、既知のものをを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0174】

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

【0175】

<II-4. 負極>

負極160は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。負極160は、本発明の範囲において非水系二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されない。

【0176】

負極活物質層は、電池電圧を高められるという観点から、負極活物質としてリチウムイオンを0.4V vs. Li/Li^+ よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。負極活物質層は、負極活物質とともに、必要に応じて添加剤、導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。ここで、負極活物質層は、上記の通り、無機リチウム化合物および有機リチウム化合物などの環状カーボネートの分解物を含有する。

【0177】

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、炭素コロイド、及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。

【0178】

第二の実施形態では、負極活物質として SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 又はリチウムと合金を形成可能な元素を含んでもよく、このような元素としては、例えば、シリコンが挙げられる。シリコンは結晶体、低結晶体及びアモルファス体のいずれの形態であってもよい。また、活物質表面に導電性の材料を被覆することで粒子間の導電性を向上することが好ましい。特に、シリコンは作動電位が約0.5V (vs Li/Li^+) と、黒鉛の作動電位の約0.05V (vs Li/Li^+) に対して少し高いため、リチウム電析の危険性が軽減される。第二の実施形態に係る非水系溶媒に用いられているアセトニトリルはリチウム金属と還元反応して、ガス発生を引き起こすため、リチウム電析し辛い負極活物質はニトリル電解液との組み合わせにおいて好ましい。一方で、作動電位が高すぎる負極活物質は、電池としてのエネルギー密度が低下してしまうため、エネルギー密度向上の観点から、負極活物質は0.4V vs. Li/Li^+ よりも卑な電位で作動するほうが好まし

10

20

30

40

50

い。

【0179】

シリコンの含有量は、第二の実施形態の負極合剤の全量に対し、0.1～100質量%の範囲であることが好ましく、1～80質量%の範囲であることがより好ましく、3～60質量%の範囲であることが更に好ましい。シリコンの含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池の高容量化と充放電サイクル性能のバランスを確保することができる。

【0180】

負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0181】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、負極活物質100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部である。

【0182】

バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、ポリイミド、ポリアミドイミド及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、負極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～6質量部である。

【0183】

負極活物質層は、負極活物質と必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した負極合剤を溶剤に分散した負極合剤含有スラリーを、負極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、既知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0184】

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

【0185】

<II-5. セパレータ>

第二の実施形態における非水系二次電池100は、正極150及び負極160の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極150と負極160との間にセパレータ170を備えることが好ましい。セパレータ170としては、限定されるものではないが、既知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータ170としては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。

【0186】

合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、又はこれらのポリオレフィンの双方を含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ガラス製、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

【0187】

セパレータ170は、1種の微多孔膜を単層又は複数積層した構成であってもよく、2種以上の微多孔膜を積層した構成であってもよい。セパレータ170は、2種以上の樹脂材料を熔融混練した混合樹脂材料を用いて単層又は複数層に積層した構成であってもよい。

【0188】

このようなセパレータ 170 を用いることで、特に上記の高出力用途のリチウムイオン二次電池に求められる良好な入出力特性、低い自己放電特性を実現することができる。前記微多孔膜の膜厚は、特に限定はないが、膜強度の観点から $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、透過性の観点より $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。安全性試験など、発熱量が比較的高く、従来以上の自己放電特性を求められる高出力用途に使用されるという観点および、大型の電池捲回機での捲回性の観点から、膜厚は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、膜厚は、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましいが、高エネルギー密度化と出力性能の両立を重視する場合には、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。膜の気孔率は、高出力時のリチウムイオンの急速な移動に追従する観点から、 30% 以上 90% 以下が好ましく、 35% 以上 80% 以下がより好ましく、 40% 以上 70% 以下が更に好ましい。なお、膜の気孔率は、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、 50% 以上 70% 以下が特に好ましく、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、 40% 以上 50% 未満が特に好ましい。膜の透気度は、膜厚、気孔率とのバランスの観点から、 $1\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $400\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $100\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $350\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下がより好ましい。なお、膜の透気度は、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、 $150\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $350\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下が特に好ましく、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、 $100\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $150\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 未満が特に好ましい。

【0189】

<II-6. 電池外装>

第二の実施形態における非水系二次電池 100 の電池外装 110 の構成は特に限定されないが、例えば、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール又はアルミニウムから成る金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂／金属フィルム／樹脂の 3 層構成から成るラミネートフィルムを用いることができる。

【0190】

ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で 2 枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体 130（又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極リード体 140（又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ）を接続してもよい。この場合、正極リード体 130 及び負極リード体 140（又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ）の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してもよい。

【0191】

<II-7. 非水系電解液の製造方法>

第二の実施形態の非水系電解液は、アセトニトリルと環状カーボネートを含む非水系溶媒と、リチウム塩とを、任意の手段で混合して製造することができる。さらにビニレンカーボネート以外に、更なる添加剤を任意の手段で混合して、非水系電解液を製造してもよい。

【0192】

<II-8. 電池の製造方法>

第二の実施形態における非水系二次電池 100 は、上述の非水系電解液、集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極 150、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極 160、及び電池外装 110、並びに必要なに応じてセパレータ 170 を用いて、既知の方法により作製される。

【0193】

まず、正極 150 及び負極 160、並びに必要なに応じてセパレータ 170 から成る積層

体を形成する。例えば、長尺の正極１５０と負極１６０とを、正極１５０と負極１６０との間に該長尺のセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体を形成する態様；正極１５０及び負極１６０を一定の面積と形状とを有する複数枚のシートに切断して得た正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して交互に積層した積層構造の積層体を形成する態様；長尺のセパレータをつづら折りにして、該つづら折りになったセパレータ同士の間交互に正極体シートと負極体シートとを挿入した積層構造の積層体を形成する態様；等が可能である。

【０１９４】

次いで、電池外装１１０（電池ケース）内に上述の積層体を収容して、第二の実施形態に係る非水系電解液を電池ケース内部に封印することによって、第二の実施形態における非水系二次電池を作製することができる。また、前記非水系電解液は第一の実施形態の構成を具備しても良い。

10

【０１９５】

又は、電解液を高分子材料から成る基材に含浸させることによって、ゲル状態の電解質膜を予め作製しておき、シート状の正極１５０、負極１６０、及び電解質膜、並びに必要なに応じてセパレータ１７０を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装１１０内に収容して非水系二次電池１００を作製することもできる。

【０１９６】

第二の実施形態における非水系二次電池１００の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形等に適用できるが、第二の実施形態では、特に、ラミネート型に好ましく適用することができる。

20

【０１９７】

なお、電極の配置が、負極活物質層の外周端と正極活物質層の外周端とが重なる部分が存在するように、又は負極活物質層の非対向部分に幅が小さすぎる箇所が存在するように設計されている場合、電池組み立て時に電極の位置ずれが生じることにより、非水系二次電池における充放電サイクル特性が低下するおそれがある。よって、該非水系二次電池に使用する電極体は、電極の位置を予めポリイミドテープ、ポリフェニレンスルフィドテープ、ＰＰテープ等のテープ類、接着剤等により、固定しておくことが好ましい。

【０１９８】

第二の実施形態における非水系二次電池１００は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電のときに電解液の一部が分解することにより安定化する。初回充電の方法について特に制限はないが、初回充電は、０．００１～０．３Ｃで行われることが好ましく、０．００２～０．２５Ｃで行われることがより好ましく、０．００３～０．２Ｃで行われることが更に好ましい。初回充電が、途中で定電圧充電を経由して行われることも好ましい結果を与える。リチウム塩が電気化学的な反応に関与する電圧範囲を長く設定することによって、ＳＥＩが電極表面に形成され、正極１５０を含めた内部抵抗の増加を抑制する効果があることその他、反応生成物が負極１６０のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で、正極１５０、セパレータ１７０等の、負極１６０以外の部材にも良好な効果を与える。このため、非水系電解液に溶解したリチウム塩の電気化学的な反応を考慮して初回充電を行うことは、非常に有効である。

30

40

【０１９９】

第二の実施形態における非水系二次電池１００は、複数個の非水系二次電池１００を直列又は並列に接続したセルパックとして使用することもできる。セルパックの充放電状態を管理する観点から、非水系二次電池１個当たりの使用電圧範囲は２～５Ｖであることが好ましく、２～４．５Ｖであることがより好ましく、２Ｖ～４Ｖであることが特に好ましい。

【０２００】

以上、本発明の第二の実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【０２０１】

50

< I I I . 第三の実施形態 >

以下、本発明の第三の実施形態について詳細に説明する。第三の実施形態では、非水系二次電池又はその製造方法、及び二次電池製造プロセスが提供される。第三の実施形態に係る非水系二次電池は、限定されるものではないが、図 1、2 に示されるリチウムイオン電池 100 の構成を備えてよい。

【 0 2 0 2 】

< I I I - 1 . 非水系電解液 >

第三の実施形態における「非水系電解液」とは、非水系電解液の全量に対し、水が 1 質量 % 以下であり、かつ、非水系溶媒と LiPF_6 とを含有する非水系電解液を指す。第三の実施形態に係る非水系電解液は、水分を極力含まないことが好ましいが、本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、ごく微量の水分を含有してよい。そのような水分の含有量は、非水系電解液の全量当たりの量として 300 質量 ppm 以下であり、好ましくは 200 質量 ppm 以下である。非水系電解液については、本発明の課題解決を達成するための構成を具備していれば、その他の構成要素については、リチウムイオン電池に用いられる既知の非水系電解液における構成材料を、適宜選択して適用することができる。

【 0 2 0 3 】

< I I I - 1 - 1 . 非水系溶媒 >

第三の実施形態において「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩及び各種添加剤を除いた要素をいう。第三の実施形態において非水系電解液に電極保護用添加剤が含まれている場合、「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩と、電極保護用添加剤以外の添加剤とを除いた要素をいう。非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非水系溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましい。本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、非水系溶媒は、非プロトン性溶媒以外の溶媒を含有してよい。

【 0 2 0 4 】

第三の実施形態の非水系電解液に係る非水系溶媒は、非プロトン性溶媒としてアセトニトリルを含有する。非水系溶媒がアセトニトリルを含有することにより、非水系電解液のイオン伝導性が向上することから、電池内におけるリチウムイオンの拡散性を高めることができる。そのため、非水系電解液がアセトニトリルを含有する場合、特に正極活物質層を厚くして正極活物質の充填量を高めた正極においても、高負荷での放電時にはリチウムイオンが到達し難い集電体近傍の領域にまで、リチウムイオンが良好に拡散できるようになる。それにより、高負荷放電時にも十分な容量を引き出すことが可能となり、負荷特性に優れた非水系二次電池を得ることができる。

【 0 2 0 5 】

また、非水系溶媒にアセトニトリルを含有することにより、非水系二次電池の急速充電特性を高めることができる。非水系二次電池の定電流 (CC) - 一定電圧 (CV) 充電では、CV 充電期間における単位時間当たりの充電容量よりも、CC 充電期間における単位時間当たりの容量の方が大きい。非水系電解液の非水系溶媒にアセトニトリルを使用する場合、CC 充電できる領域を大きく (CC 充電の時間を長く) できる他、充電電流を高めることもできるため、非水系二次電池の充電開始から満充電状態にするまでの時間を大幅に短縮できる。

【 0 2 0 6 】

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

【 0 2 0 7 】

非水系溶媒におけるアセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全量に対して、5 ~ 60 体積 % であることが好ましい。アセトニトリルの含有量の下限は、非水系溶媒の全量に対して、5 体積 % 以上であることが好ましく、10 体積 % 以上であることが更に好ましい。

アセトニトリルの含有量の上限は、非水系溶媒の全量に対して、60体積%以下であることがより好ましく、50体積%以下であることが更に好ましい。また、非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記の範囲内にある場合、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、非水系二次電池の高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0208】

アセトニトリル以外の非プロトン性溶媒としては、例えば、環状カーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ラクトン、硫黄原子を有する有機化合物、鎖状フッ素化カーボネート、環状エーテル、アセトニトリル以外のモノニトリル、アルコキシ基置換ニトリル、ジニトリル、環状ニトリル、短鎖脂肪酸エステル、鎖状エーテル、フッ素化エーテル、ケトン、前記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

【0209】

非水系溶媒の一成分であるアセトニトリルは電気化学的に還元分解され易いため、第三の実施形態に係る非水系電解液は、ビニレンカーボネートを添加しておくことで、非水系二次電池に使用されるときに電池の充放電量が安定する。

【0210】

第三の実施形態に係る非水系溶媒が、アセトニトリルと、環状カーボネートとしてビニレンカーボネートと、さらに硫黄原子を有する有機化合物としてエチレンサルファイトを含む非水系電解液は、非水系二次電池に使用されるときに高い電流密度で電池を作動することができる。

【0211】

ビニレンカーボネート由来の負極保護被膜は抵抗が高いため、急速充電、低温環境下での性能低下及び分解時のガス発生による電池の膨れに繋がる傾向にある。エチレンサルファイトは、他の含酸素・硫黄化合物と比較して最低空軌道（LUMO）準位が低く、ビニレンカーボネートよりも高電位で還元分解して負極保護被膜を形成することができ、ビニレンカーボネートの添加量を低減してビニレンカーボネート由来の負極保護被膜による課題を解決することが可能である。また、エチレンサルファイト由来の負極保護被膜は、幅広い温度領域において抵抗が小さく、更に、アセトニトリルおよびその分解物に対して耐久性の高い負極SEI（Solid Electrolyte Interface）の形成が促進されることにより、高い電流密度で安定作動させることが可能な非水系電解液及び非水系二次電池を提供することができる。

【0212】

第三の実施形態における非水系電解液中のビニレンカーボネート及びエチレンサルファイトの合計含有量が、前記非水系溶媒の全量に対して0.1体積%以上15体積%未満であることが、内部抵抗の増加を抑制する観点から好ましい。

【0213】

環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネート；

【0214】

フルオロエチレンカーボネートとしては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン；

【0215】

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトン；

【0216】

硫黄原子を有する有機化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイト；

【0217】

鎖状カーボネートとしては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジイソブチルカーボネート；

【0218】

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、及び1,3-ジオキサン；

【0219】

アセトニトリル以外のモノニトリルとしては、例えば、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリル；

【0220】

アルコキシ基置換ニトリルとしては、例えば、メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリル；

【0221】

ジニトリルとしては、例えば、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1,4-ジシアノヘプタン、1,5-ジシアノペンタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,7-ジシアノヘプタン、2,6-ジシアノヘプタン、1,8-ジシアノオクタン、2,7-ジシアノオクタン、1,9-ジシアノノナン、2,8-ジシアノノナン、1,10-ジシアノデカン、1,6-ジシアノデカン、及び2,4-ジメチルグルタロニトリル；

【0222】

環状ニトリルとしては、例えば、ベンゾニトリル；

【0223】

短鎖脂肪酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸メチル、イソ吉草酸メチル、吉草酸メチル、ピバル酸メチル、ヒドロアンゲリカ酸メチル、カプロン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、吉草酸エチル、ピバル酸エチル、ヒドロアンゲリカ酸エチル、カプロン酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、イソ酪酸プロピル、酪酸プロピル、イソ吉草酸プロピル、吉草酸プロピル、ピバル酸プロピル、ヒドロアンゲリカ酸プロピル、カプロン酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピル、イソ酪酸イソプロピル、酪酸イソプロピル、イソ吉草酸イソプロピル、吉草酸イソプロピル、ピバル酸イソプロピル、ヒドロアンゲリカ酸イソプロピル、カプロン酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸ブチル、酪酸ブチル、イソ吉草酸ブチル、吉草酸ブチル、ピバル酸ブチル、ヒドロアンゲリカ酸ブチル、カプロン酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸イソブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸イソブチル、イソ吉草酸イソブチル、吉草酸イソブチル、ピバル酸イソブチル、ヒドロアンゲリカ酸イソブチル、カプロン酸イソブチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、イソ酪酸tert-ブチル、酪酸tert-ブチル、イソ吉草酸tert-ブチル、吉草酸tert-ブチル、ピバル酸tert-ブチル、ヒドロアンゲリカ酸tert-ブチル、及びカプロン酸tert-ブチル；

【0224】

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、及びテトラグリム；

【0225】

フッ素化エーテルとしては、例えば、 $R^{f20}-OR^{21}$ （式中、 R^{f20} は、フッ素原子を含有するアルキル基を表し、かつ R^{21} は、フッ素原子を含有してよい1価の有機基を表す。）；

【0226】

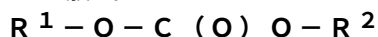
ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン；

【0227】

前記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物としては、例えば、ハロゲン原子がフッ素である化合物；
を挙げることができる。

【0228】

ここで、鎖状カーボネートのフッ素化物としては、例えば、メチルトリフルオロエチルカーボネート、トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、メチル2,2-ジフルオロエチルカーボネート、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルカーボネートが挙げられる。上記のフッ素化鎖状カーボネートは、下記の一般式：

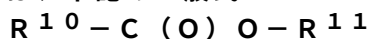


{式中、 R^1 及び R^2 は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2R^{f3} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{f3} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1～3のアルキル基であり、そして R^1 及び／又は R^2 は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する。}

で表すことができる。

【0229】

また、短鎖脂肪酸エステルのフッ素化物としては、例えば、酢酸2,2-ジフルオロエチル、酢酸2,2,2-トリフルオロエチル、酢酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピルに代表されるフッ素化短鎖脂肪酸エステルが挙げられる。フッ素化短鎖脂肪酸エステルは、下記の一般式：



{式中、 R^{10} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 CF_3 、 CF_2H 、 CFH_2 、 CF_2R^{f12} 、 $CFHR^{f12}$ 、及び CH_2R^{f13} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{11} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2R^{f13} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{f12} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換されてよい炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{f13} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1～3のアルキル基であり、そして R^{10} 及び／又は R^{11} は、少なくとも1つのフッ素原子を含有し、 R^{10} が CF_2H である場合、 R^{11} は CH_3 ではない。}

で表すことができる。

【0230】

第三の実施形態におけるアセトニトリル以外の非プロトン性溶媒は、1種を単独で使用するができ、又は2種以上を組み合わせ使用してよい。

【0231】

第三の実施形態における非水系溶媒は、アセトニトリルとともに、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの1種以上を併用することが、非水系電解液の安定性向上の観点から好ましい。この観点から、第三の実施形態における非水系溶媒は、アセトニトリルとともに環状カーボネートを併用することがより好ましく、アセトニトリルとともに環状

10

20

30

40

50

カーボネート及び鎖状カーボネートの双方を使用することが、更に好ましい。

【0232】

アセトニトリルとともにビニレンカーボネート以外の環状カーボネートを使用する場合、かかる環状カーボネートが、エチレンカーボネート、及び／又はフルオロエチレンカーボネートを含むことが特に好ましい。

【0233】

<III-1-2. 電解質塩>

第三の実施形態の非水系電解液は LiPF_6 を含んでいればよく、その他の電解質塩について特に限定するものではない。例えば、第三の実施形態では、リチウム塩として、 LiPF_6 及びリチウム含有イミド塩を含む。

【0234】

リチウム含有イミド塩とは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ 〔式中、 m は0～8の整数である〕で表されるリチウム塩であり、具体的には、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。これらイミド塩の一方のみ含んでも両方含んでもよい。又は、これらのイミド塩以外のイミド塩を含んでいてもよい。

【0235】

非水系溶媒にアセトニトリルが含まれる場合、アセトニトリルに対するリチウム含有イミド塩の飽和濃度が LiPF_6 の飽和濃度よりも高いことから、 LiPF_6 ≦リチウム含有イミド塩となるモル濃度でリチウム含有イミド塩を含むことが、低温でのリチウム塩とアセトニトリルの会合及び析出を抑制できるため好ましい。また、リチウム含有イミド塩の含有量が、非水系溶媒1Lに対して0.5mol以上3mol以下であることがイオン供給量の観点から好ましい。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のうち少なくとも1種を含むアセトニトリル含有非水系電解液によれば、 -10°C 又は -30°C のような低温域でのイオン伝導率の低減を効果的に抑制でき、優れた低温特性を得ることができる。このように、含有量を限定することで、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制することも可能となる。

【0236】

また、リチウム塩として、 LiPF_6 以外のフッ素含有無機リチウム塩をさらに含んでもよく、例えば、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\text{H}_{12-b}$ 〔式中、 b は0～3の整数である〕、等のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよい。第三の実施形態において「無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、アセトニトリルに可溶なりチウム塩をいう。また、第三の実施形態において「フッ素含有無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、フッ素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶なりチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体である金属箔の表面に不動態被膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。これらのフッ素含有無機リチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで用いられる。フッ素含有無機リチウム塩として、 LiF とルイス酸との複塩である化合物が望ましく、中でも、リン原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いると、遊離のフッ素原子を放出し易くなることからより好ましい。代表的なフッ素含有無機リチウム塩は、溶解して PF_6 アニオンを放出する LiPF_6 である。フッ素含有無機リチウム塩として、ホウ素原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いた場合には、電池劣化を招くおそれのある過剰な遊離酸成分を捕捉し易くなることから好ましく、このような観点からは LiBF_4 が特に好ましい。

【0237】

第三の実施形態の非水系電解液におけるフッ素含有無機リチウム塩の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒1Lに対して0.01mol以上であることが好ましく、0.02mol以上であることがより好ましく、0.03mol以上であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の0.01mol以上の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し、高出力特性を発現できる傾向にある。また、フッ素含有

10

20

30

40

50

無機リチウム塩の含有量は、非水系溶媒 1 L に対して 1.5 mol 未満であることが好ましく、0.5 mol 未満であることがより好ましく、0.1 mol 未満であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の 1.5 mol 未満の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し、高出力特性を発現できると共に、低温での粘度上昇に伴うイオン伝導度の低下を抑制できる傾向にあり、非水系電解液の優れた性能を維持しながら、非水系二次電池の高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0238】

第三の実施形態の非水系電解液は、更に、有機リチウム塩を含んでいてもよい。第三の実施形態において「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。

10

【0239】

有機リチウム塩としては、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸基を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及び $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、中でも $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウム塩から選ばれる少なくとも 1 種のリチウム塩が好ましい。また、これらのうちの 1 種又は 2 種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することがより好ましい。このシュウ酸基を有する有機リチウム塩は、非水系電解液に添加する他、負極（負極活物質層）に含有させてもよい。

20

【0240】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、非水系電解液の非水系溶媒 1 L 当たりの量として、0.005 mol 以上であることが好ましく、0.02 mol 以上であることがより好ましく、0.05 mol 以上であることが更に好ましい。ただし、上記シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液中の量が多すぎると析出する恐れがある。よって、上記シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系電解液の非水系溶媒 1 L 当たりの量で、1.0 mol 未満であることが好ましく、0.5 mol 未満であることがより好ましく、0.2 mol 未満であることが更に好ましい。

【0241】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、極性の低い有機溶媒、特に鎖状カーボネートに対して難溶性であることが知られている。シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、微量のシュウ酸リチウムを含有している場合があり、更に、非水系電解液として混合するときにも、他の原料に含まれる微量の水分と反応して、シュウ酸リチウムの白色沈殿を新たに発生させる場合がある。従って、第三の実施形態の非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、特に限定するものでないが、0～500 ppm であることが好ましい。

30

【0242】

第三の実施形態におけるリチウム塩として、上記で列挙されたもの以外に、一般に非水系二次電池用に用いられているリチウム塩を補助的に添加してもよい。その他のリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、クロロボラン Li 等のフッ素原子をアニオンに含まない無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{(2n+1)}\text{SO}_3$ 〔式中、 $n \geq 2$ 〕、低級脂肪族カルボン酸 Li、四フェニルホウ酸 Li、 $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 等の有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ 〔式中、 n は 1～5 の整数であり、かつ p は 1～8 の整数である〕で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ 〔式中、 q は 1～3 の整数であり、かつ s は 1～8 の整数である〕で表される有機リチウム塩；多価アニオンと結合されたリチウム塩；

40

下記式 (sa)：



50

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

下記式 (sb) :



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

下記式 (sc)



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

のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することができる。

【0243】

<III-1-3. 添加剤>

第三の実施形態に係る非水系電解液は、上記で説明された非水系溶媒及び電解質塩以外に添加剤を含むことができる。

【0244】

<ビニレンカーボネート>

第三の実施形態における非水系電解液は、ビニレンカーボネート (VC) を含むことが好ましい。ビニレンカーボネートは負極活物質表面で還元反応を起こして被膜を形成するため、負極活物質質量に見合う添加量を要する。被膜形成の観点から、非水系電解液中のビニレンカーボネート濃度は、非水系溶媒の全量に対して、0.1体積%以上であることが好ましい。また過剰量のビニレンカーボネートの添加は電解液の粘性の低下、低温特性の低下、過剰なガス生成の恐れがあるため、ビニレンカーボネートの添加量は、非水系溶媒の全量に対して、10体積%以下が好ましく、8体積%以下が好ましく、6体積%以下であることがより好ましい。非水系二次電池の製造プロセスにおいて多段階注液を行う場合は、電池に含まれる非水系電解液の最終的な組成においてVC濃度が上記範囲内に収まることが好ましい。

【0245】

<エチレンサルファイト>

第三の実施形態における非水系電解液は、エチレンサルファイト (ES) を含む。エチレンサルファイトはビニレンカーボネートよりも高電位で分解し、負極活物質表面で還元反応を起こして被膜を形成するため、負極活物質質量に見合う添加量を要する。被膜形成の観点から、非水系電解液中のES濃度は、非水系溶媒の全量に対して、0.01体積%以上であることが好ましい。一方で過剰量のエチレンサルファイトの添加は、過剰なガス生成や、過剰な還元反応を伴う不純物副生の恐れがあるため、非水系電解液中のES濃度は、非水系溶媒の全量に対して、4体積%以下が好ましい。非水系二次電池の製造プロセスにおいて多段階注液を行う場合は、電池に含まれる非水系電解液の最終的な組成においてES濃度が上記範囲内に収まることが好ましい。

【0246】

<無機硫黄化合物>

第三の実施形態における非水系二次電池は、電池外装に非水系電解液を注入する電解液注液工程を少なくとも2回有し、初回の電解液注液工程後、最終の電解液注液工程前に、少なくとも1回の充電工程を有し、初回より後の電解液注入工程では、前記初回の電解液注液工程で使用される電解液よりも電解液全体に対するアセトニトリルの体積割合が高い電解液を電池外装に注液する方法により得られ、そして初回充放電後の負極被膜上に、例えば硫黄、硫化銅等のような、-2価以上0価以下の硫黄原子を含む無機硫黄化合物を含む。ここでいう硫黄は、例えば、不可避免の不純物を除いて、実質的に硫黄 (S) 原子のみから成る固体、結晶、半固体、ゲル、液体、蒸気、またはそれらの組み合わせでよい。X線光電子分光法 (XPS) 測定においてBinding Energyが160～165 e

10

20

30

40

50

Vの領域に観測される化合物である。非水系電解液を用いた非水系二次電池は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電の際にアセトニトリル濃度が高い場合、負極被膜に欠損が発生し、この欠損においてESが過剰な還元分解反応を起こすほか、還元反応後に集電体から溶出した銅イオンと反応することで、これら化合物が形成されると想定される。

【0247】

これらの化合物はイオン伝導性が低くまた負極上に多く堆積することで、出力性能の低下やサイクル寿命性能の低下を引き起こす。そのため、負極被膜における価数が-2価以上0価以下となる硫黄原子を含む化合物の物質量が、リチウム(Li)原子を含む化合物の物質量と比較して、3.80%以下となることが好ましく、3.00%以下となることがより好ましい。他方、電池の安定性または負極での還元反応の制御の観点から、負極被膜において、価数が-2価以上0価以下となる硫黄原子を含む化合物の物質量は、Li原子を含む化合物の物質量と比較して、0.1%以上であることが好ましい。ここでいう物質量は、例えば、分子量基準の値でよい。

【0248】

＜その他の電極保護用添加剤＞

その他の電極保護用添加剤としては、本発明による課題解決を阻害しないものであれば特に制限はなく、リチウム塩を溶解する溶媒としての役割を担う物質（すなわち上述の非水系溶媒）と実質的に重複してもよい（但し、アセトニトリル、ビニレンカーボネートを除く）。電極保護用添加剤は、第三の実施形態における非水系電解液及び非水系二次電池の性能向上に寄与する物質であることが好ましいが、電気化学的な反応には直接関与しない物質をも包含する。

【0249】

その他の電極保護用添加剤の具体例としては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンに代表されるフルオロエチレンカーボネート；4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートに代表される不飽和結合含有環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトンに代表されるラクトン；1,4-ジオキサンに代表される環状エーテル；プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン、及びテトラメチレンスルホキシドに代表される環状硫黄化合物；無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸に代表される鎖状酸無水物；マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、又は、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物に代表される環状酸無水物；異なる2種類のカルボン酸、又はカルボン酸とスルホン酸等、違う種類の酸が脱水縮合した構造の混合酸無水物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0250】

第三の実施形態における非水系電解液中の電極保護用添加剤の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒の全量に対する電極保護用添加剤の含有量として、0.1~30体積%であることが好ましく、0.3~15体積%であることがより好ましく、0.5~4体積%であることが更に好ましい。

【0251】

第三の実施形態においては、電極保護用添加剤の含有量が多いほど非水系電解液の劣化

が抑えられる。しかし、電極保護用添加剤の含有量が少ないほど非水系二次電池の低温環境下における高出力特性が向上することになる。従って、電極保護用添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、非水系電解液の高イオン伝導度に基づく優れた性能を最大限に発揮することができる傾向にある。このような組成で非水系電解液を調製することにより、非水系二次電池のサイクル性能、低温環境下における高出力性能及びその他の電池特性の全てを一層良好なものとする傾向にある。

【0252】

<その他の任意的添加剤>

第三の実施形態においては、非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善、高温貯蔵性、安全性の向上（例えば過充電防止等）等の目的で、非水系電解液に、例えば、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホノアセテート（EDPA）： $(C_2H_5O)_2(P=O)-CH_2(C=O)OC_2H_5$ 、リン酸トリス（トリフルオロエチル）（TFEP）： $(CF_3CH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリフェニル（TPP）： $(C_6H_5O)_3P=O$ ： $(CH_2=CHCH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリアリル等〕、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物〔ピリジン、1-メチル-1*H*-ベンゾトリアゾール、1-メチルピラゾール等〕等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特にリン酸エステルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

【0253】

第三の実施形態におけるその他の任意的添加剤の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の合計質量に対する質量百分率にて算出される。その他の任意的添加剤の含有量について、特に制限はないが、非水系電解液の全量に対し、0.01質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、0.05質量%以上3質量%以下であることが更に好ましい。その他の任意的添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、より一層良好な電池特性を付加することができる傾向にある。

【0254】

<III-2. 正極及び正極集電体>

図1, 2に示される正極150は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。正極150は、非水系二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。第三の実施形態における正極は、Feが含まれるリチウム含有化合物を含有し、好ましくはニッケル（Ni）も相対的に高い比率で含有する。

【0255】

正極活物質層は、正極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを更に含有することが好ましい。

【0256】

正極活物質層は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料を含有することが好ましい。このような材料を用いる場合、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。

【0257】

正極活物質としては、下記一般式（1）：



{式中、Mは、少なくとも1種の遷移金属元素を示し、wの値は、電池の充放電状態により決まり、0～1.2の数を示す。}

で表されるオリビン型構造を有する少なくとも1種のリチウム含有化合物、または、例えば、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有する下記一般式（2）：



{式中、Mは、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、インジウム(In)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、ストロンチウム(Sr)、及びバリウム(Ba)から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ、 $0 < p < 1.3$ 、 $0 < q < 1.2$ 、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $0 \leq t < 0.3$ 、 $0.7 \leq q + r + s + t \leq 1.2$ 、 $1.8 < u < 2.2$ の範囲であり、そしてpは、電池の充放電状態により決まる値である。}

で表されるリチウム(Li)含有金属酸化物から選ばれる少なくとも1種のLi含有金属酸化物が好適である。一般式(1)で表されるリチウム含有化合物は、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属化合物であることが好ましく、式(1)中、wの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05~1.10の数を示すことが好ましい。

【0258】

正極活物質の具体例としては、例えば、 $Li_w FePO_4$ などのLi化合物、あるいは、 $LiCoO_2$ に代表されるリチウムコバルト酸化物； $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、及び $Li_2Mn_2O_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； $LiNiO_2$ に代表されるリチウムニッケル酸化物； $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ に代表される Li_zMO_2 (式中、Mは、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgから成る群より選ばれる2種以上の金属元素を示し、zは0.9超1.2未満の数を示す)で表されるリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

【0259】

特に、一般式(2)で表されるLi含有金属酸化物のNi含有比qが、 $0.5 < q < 1.2$ である場合には、レアメタルであるCoの使用量削減と、高エネルギー密度化の両方が達成されるため好ましい。そのような正極活物質としては、例えば、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.75}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.81}Co_{0.1}Al_{0.09}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ 、等に代表されるリチウム含有複合金属酸化物が挙げられる。

【0260】

他方、正極活物質層においてNi含有比が高まるほど、低電圧で劣化が進行する傾向にある。一般式(2)で表されるLi含有金属酸化物の正極活物質には非水系電解液を酸化劣化させる活性点が本質的に存在するが、この活性点は、負極を保護するために添加した化合物を正極側で意図せず消費してしまうことがある。中でも、酸無水物はその影響を受け易い傾向にある。特に、非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する場合には、酸無水物の添加効果は絶大であるが故に、正極側で酸無水物が消費されてしまうことは致命的な課題である。

【0261】

また、正極側に取り込まれ堆積したこれらの添加剤分解物は非水系二次電池の内部抵抗増加要因となるだけでなく、リチウム塩の劣化も加速させる。更に、本来の目的であった負極表面の保護も不十分となってしまう。非水系電解液を本質的に酸化劣化させる活性点を失活させるには、ヤーンテラー歪みの制御又は中和剤的な役割を担う成分の共存が重要である。そのため、正極活物質にはAl、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Mo、Zr、Sr、Baから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有することが好ましい。

【0262】

同様の理由により、正極活物質の表面が、Zr、Ti、Al、及びNbから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する化合物で被覆されていることが好ましい。また、正極活物質の表面が、Zr、Ti、Al、及びNbから成る群より選ばれる少なく

10

20

30

40

50

とも1種の金属元素を含有する酸化物で被覆されていることがより好ましい。更に、正極活物質の表面が、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 NbO_3 、及び $LiNbO_2$ から成る群より選ばれる少なくとも1種の酸化物で被覆されていることが、リチウムイオンの透過を阻害しないため特に好ましい。

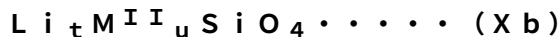
【0263】

正極活物質は、上記一般式(1)及び(2)で表されるLi含有金属酸化物以外のリチウム含有化合物でもよく、リチウムを含有するものであれば特に限定されない。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有化合物としては、特に、リチウムと、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Zn、Cr、V、及びTiから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含むリン酸金属化合物が好ましい。

リチウム含有化合物として、より具体的には、以下の式(Xa)：



{式中、Dはカルコゲン元素を示し、 M^I は、少なくとも1種の遷移金属元素を示し、vの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05～1.10の数を示す。}、及び、以下の式(Xb)：



{式中、 M^{II} は、少なくとも1種の遷移金属元素を示し、tの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05～1.10の数を示し、そしてuは0～2の数を示す。}

のそれぞれで表される化合物が挙げられる。

【0264】

上述の式(Xa)で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、前述の式(1)と上述の式(Xb)で表される化合物はオリビン構造を有する。これらのリチウム含有化合物は、構造を安定化させる等の目的から、Al、Mg、又はその他の遷移金属元素により遷移金属元素の一部を置換したもの、これらの金属元素を結晶粒界に含ませたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したもの、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したもの等であってもよい。

【0265】

第三の実施形態における正極活物質としては、上記のようなリチウム含有化合物のみを用いてもよいし、該リチウム含有化合物と共にその他の正極活物質を併用してもよい。

【0266】

このようなその他の正極活物質としては、例えば、トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物又は金属カルコゲン化物；硫黄；導電性高分子等が挙げられる。トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物、又は金属カルコゲン化物としては、例えば、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及び $NbSe_2$ に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物等が挙げられる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリアセチレン、及びポリピロールに代表される導電性高分子が挙げられる。

【0267】

上述のその他の正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられ、特に制限はない。しかしながら、リチウムイオンを可逆安定的に吸蔵及び放出することが可能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、正極活物質層がNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有することが好ましい。

【0268】

正極活物質として、リチウム含有化合物とその他の正極活物質とを併用する場合、両者の使用割合としては、正極活物質の全部に対するリチウム含有化合物の使用割合として、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましい。

【0269】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラ

ックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。

【0270】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～8質量部である。

【0271】

正極活物質層は、正極活物質と、必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した正極合剤を溶剤に分散した正極合剤含有スラリーを、正極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0272】

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

【0273】

<III-3. 負極及び負極集電体>

図1, 2に示される負極160は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。負極160は、非水系二次電池の負極として作用することができる。

【0274】

負極活物質層は、負極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。

【0275】

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、黒鉛（例えば、人造黒鉛、天然黒鉛など）、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、炭素コロイド、及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0276】

負極活物質層は、電池電圧を高められるという観点から、負極活物質としてリチウムイオンを0.4 V vs. Li / Li^+ よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。

【0277】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、負極活物質100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部である。

【0278】

バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、P V D F、P T F E、ポリアクリル酸、及びフッ素ゴムが挙げられる。また、ジエン系ゴム、例えばスチレンブタジエンゴム等も挙げられる。バインダーの含有割合は、負極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～8質量部である。

【0279】

負極活物質層は、負極活物質と必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した負極

10

20

30

40

50

合剤を溶剤に分散した負極合剤含有スラリーを、負極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

【0280】

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

【0281】

<III-4. セパレータ>

図2に示されるとおり、第三の実施形態における非水系二次電池100は、正極150及び負極160の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極150と負極160との間にセパレータ170を備えることが好ましい。セパレータ170としては、限定されるものではないが、公知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータ170としては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。

【0282】

合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、又は、これらのポリオレフィンの双方を含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ガラス製、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

【0283】

セパレータ170は、1種の微多孔膜を単層又は複数積層した構成であってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。セパレータ170は、2種以上の樹脂材料を溶融混練した混合樹脂材料を用いて単層又は複数層に積層した構成であってもよい。

【0284】

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

【0285】

このようなセパレータ170を用いることで、特に上記の高出力用途のリチウムイオン電池に求められる良好な入出力特性、低い自己放電特性を実現することができる。

【0286】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の膜厚は、特に限定はないが、膜強度の観点から1 μm 以上であることが好ましく、透過性の観点より500 μm 以下であることが好ましい。微多孔膜の膜厚は、安全性試験など、発熱量が比較的高く、従来以上の自己放電特性を求められる高出力用途に使用されるという観点および、大型の電池捲回機での捲回性の観点から、5 μm 以上30 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上25 μm 以下であることがより好ましい。なお、微多孔膜の膜厚は、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、15 μm 以上25 μm 以下であることが更に好ましく、高エネルギー密度化と出力性能の両立を重視する場合には、10 μm 以上15 μm 未満であることが更に好ましい。

【0287】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の気孔率は、高出力時のリチウムイオンの急速な移動に追従する観点から、30%以上90%以下が好ましく、35%以上80%以下がより好ましく、40%以上70%以下が更に好ましい。なお、安全性を確保しつつ出力性能

10

20

30

40

50

の向上を優先に考えた場合には、微多孔膜の気孔率としては、50%以上70%以下が特に好ましく、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、40%以上50%未満が特に好ましい。

【0288】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の透気度としては、膜厚及び気孔率とのバランスの観点から、1秒/100cm³以上400秒/100cm³以下が好ましく、100秒/100cm³以上350秒/100cm³以下がより好ましい。なお、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、微多孔膜の透気度としては、150秒/100cm³以上350秒/100cm³以下が特に好ましく、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、100秒/100cm³以上150秒/100cm³未満が特に好ましい。一方で、イオン伝導度の低い非水系電解液と上記範囲内の透気度や気孔率を有するセパレータとを組み合わせた場合、リチウムイオンの移動速度については、セパレータの構造ではなく、非水系電解液のイオン伝導度の高さが律速となり、期待したような入出力特性が得られない傾向がある。そのため、非水非水系電解液のイオン伝導度は、10mS/cm以上が好ましく、15mS/cm以上がより好ましく、20mS/cm以上が更に好ましい。ただし、セパレータの膜厚、透気度及び気孔率、並びに非水系電解液のイオン伝導度は上記の例に限定されない。

10

【0289】

<III-5. 電池外装>

図1, 2に示される非水系二次電池100の電池外装110の構成は、特に限定されないが、例えば、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウム、又はクラッド材等から成る角型、角筒型、円筒型、楕円型、扁平型、コイン型、又はボタン型等の金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂/金属フィルム/樹脂の3層構成から成るラミネートフィルムを用いることができる。

20

【0290】

ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で2枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体130（又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極リード体140（又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ）を接続してもよい。この場合、正極リード体130及び負極リード体140（又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ）の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してもよい。

30

【0291】

<III-6. 電池の製造方法>

第三の実施形態における非水系二次電池100は、上述の非水系電解液、集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極150、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極160、及び電池外装110、並びに必要に応じてセパレータ170を用いて製造されることができる。第三の実施形態に係る非水系二次電池の製造方法は、電池外装に非水系電解液を注入する電解液注液工程を少なくとも二回（以下、「二段階注液」ということがある）含有し、初回の電解液注液工程後、最終の電解液注液工程前に、少なくとも1回の充電工程を有し、そして初回より後の電解液注液工程では、初回の電解液注液工程で使用される電解液よりも電解液全体に対するアセトニトリルの体積割合が高い電解液を注液することができる。

40

【0292】

まず、正極150及び負極160、並びに必要に応じてセパレータ170から成る積層体を形成する。例えば：

長尺の正極150と負極160とを、正極150と負極160との間に該長尺のセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体を形成する態様；

50

正極１５０及び負極１６０を一定の面積と形状とを有する複数枚のシートに切断して得た正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して交互に積層した積層構造の積層体を形成する態様；

長尺のセパレータをつづら折りにして、該つづら折りになったセパレータ同士の間交互に正極体シートと負極体シートとを挿入した積層構造の積層体を形成する態様；等が可能である。

【０２９３】

次いで、電池外装１１０（電池ケース）内に上述の積層体を収容して、第三の実施形態に係る非水系電解液を電池ケース内部に注液し、積層体を非水系電解液に浸漬して封印することによって、第三の実施形態における非水系二次電池を製造することができる。

【０２９４】

代替的には、非水系電解液を高分子材料から成る基材に含浸させることによって、ゲル状態の電解質膜を予め作製しておき、シート状の正極１５０、負極１６０、及び電解質膜、並びに必要に応じてセパレータ１７０を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装１１０内に収容して非水系二次電池１００を製造することもできる。

【０２９５】

なお、電極の配置が、負極活物質層の外周端と正極活物質層の外周端とが重なる部分が存在するように、又は負極活物質層の非対向部分に幅が小さすぎる箇所が存在するように設計されている場合、電池組み立て時に電極の位置ずれが生じることにより、非水系二次電池における充放電サイクル特性が低下するおそれがある。よって、該非水系二次電池に使用する電極体は、電極の位置を予めポリイミドテープ、ポリフェニレンスルフィドテープ、ポリプロピレン（ＰＰ）テープ等のテープ類、接着剤等により、固定しておくことが好ましい。

【０２９６】

第三の実施形態において、アセトニトリルを使用した非水系電解液を用いた場合、その高いイオン伝導性に起因して、非水系二次電池の初回充電時に正極から放出されたリチウムイオンが負極の全体に拡散してしまう可能性がある。非水系二次電池では、正極活物質層よりも負極活物質層の面積を大きくすることが一般的である。しかしながら、負極活物質層のうち正極活物質層と対向していない箇所にまでリチウムイオンが拡散して吸蔵されてしまうと、このリチウムイオンが初回放電時に放出されずに負極に留まることとなる。そのため、該放出されないリチウムイオンの寄与分が不可逆容量となってしまう。こうした理由から、アセトニトリルを含有する非水系電解液を用いた非水系二次電池では、初回充放電効率が低くなってしまう場合がある。

【０２９７】

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

【０２９８】

上記の理由により、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比について、特に制限はないが、１．０より大きく１．１未満であることが好ましく、１．００２より大きく１．０９未満であることがより好ましく、１．００５より大きく１．０８未満であることが更に好ましく、１．０１より大きく１．０８未満であることが特に好ましい。アセトニトリルを含む非水系電解液を用いた非水系二次電池では、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を小さくすることにより、初回充放電効率を改善できる。

【０２９９】

正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を小さくするということは、負極活物質層のうち、正極活物質層と対向していない部分の面積の割合を制限することを意味している。これにより、初回充電時に正極から放出されたリチウムイオンのうち、正極活物質層とは対向していない負極活物質層の部分に

10

20

30

40

50

吸蔵されるリチウムイオンの量（すなわち、初回放電時に負極から放出されずに不可逆容量となるリチウムイオンの量）を可及的に低減することが可能となる。よって、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を上記の範囲内に設計することによって、アセトニトリルを使用することによる電池の負荷特性向上を図りつつ、電池の初回充放電効率を高め、更にリチウムデンドライトの生成も抑えることができるのである。

【0300】

第三の実施形態における非水系二次電池100は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電のときに非水系電解液の一部が分解することにより安定化する。初回充電の方法について特に制限はないが、初回充電は、0.001~0.3Cで行われることが好ましく、0.002~0.25Cで行われることがより好ましく、0.003~0.2Cで行われることが更に好ましい。初回充電が、途中に定電圧充電を経由して行われることも好ましい。リチウム塩が電気化学的な反応に関与する電圧範囲を長く設定することによって、安定強固なSEIが電極（負極160）表面に形成され、内部抵抗の増加を抑制する効果があることその他、反応生成物が負極160のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で、正極150、セパレータ170等の、負極160以外の部材にも良好な効果を与える。このため、非水系電解液に溶解したリチウム塩の電気化学的な反応を考慮して初回充電を行うことは、非常に有効である。なお、初回放電についても、とくに制限はないが、0.002C~1.0Cで行われることが好ましい。

【0301】

第三の実施形態における非水系二次電池100は、初回充電およびエージング処理において、セパレータや電極への電解液の含浸、およびセル内に存在するガスの排除を目的として、減圧条件下で行っても良い。減圧条件下での温度は電解液含浸の観点から15℃以上で行われることが好ましく、20℃以上で行なわれることがより好ましく、25℃以上で行なわれることが更に好ましい。減圧度についても、電解液含浸およびガス排除の観点から、減圧度が900hPa以下であることが好ましく、800hPaであることがより好ましい。なお、こうした減圧条件下での製造は、一般には電解液の揮発が問題となり得るが、本発明の第三の実施形態における二段階注液を適応することで、電解液の揮発量が低減するため製造上の問題も解決し得る。

【0302】

第三の実施形態における非水系二次電池100は、複数個の非水系二次電池100を直列又は並列に接続した電池パックとして使用することもできる。電池パックの充放電状態を管理する観点から、1個当たりの使用電圧範囲は2~5Vであることが好ましい。

【0303】

第三の実施形態における非水系二次電池100の製造プロセスにおいて、電池外装に非水系電解液を注入する電解液注液工程を二回以上有してよい。複数回の電解液注液工程を有する場合、初回の電解液注液工程の後、最終の電解液注液工程の前に、少なくとも1回の充電工程を有し、それぞれの電解液注液工程で注液する電解液の組成は異なってもよい。

【0304】

負極被膜形成の観点から、初回の電解液注液工程で使用される電解液（以下、「初回注液電解液」ということがある）は、初回より後の電解液注液工程で使用される電解液よりも高濃度のVC、ESを含有していることが好ましい。同様の観点から、初回注液電解液は、VCを0.1体積%以上含有することが好ましく、2体積%以上含有することがより好ましく、4体積%以上含有することが更に好ましい。また、初回注液電解液は、ESを0.1体積%以上含有することが好ましく、2体積%以上含有することがより好ましい。

【0305】

電解液の揮発低減の観点から、初回より後の電解液注液工程で使用される電解液は、初回注液電解液よりも高濃度のアセトニトリル（AcN）を含有していることが好ましく、初回注液電解液よりも電解液全体に対するAcN体積割合が高いことがより好ましい。同

10

20

30

40

50

様の観点から、初回注液電解液は、A c Nを50体積%以下含有することが好ましく、35体積%以下含有することがより好ましく、20体積%以下含有することが更に好ましい。また、電解液のイオン伝導性向上の観点から、初回より後の電解液注液工程で使用される電解液が、A c Nを20体積%以上含有することが好ましく、35体積%以上含有することがより好ましく、50体積%以上含有することが更に好ましい。また、初回より後の電解液注液工程で使用される電解液は、例えば、100体積%以下のA c Nを含有してよい。

【0306】

以上、本発明の第三の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

10

【実施例】

【0307】

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

【0308】

<第一の実施形態に係る実施例、比較例及び参考例>

【0309】

(1) 非水系電解液の調製

不活性雰囲気下、各種非水系溶媒、及び各種添加剤を、それぞれが所定の濃度になるよう混合し、更に、各種リチウム塩をそれぞれ所定の体積モル濃度(M)になるよう添加することにより、非水系電解液(1-S1)～(1-S20)を調製した。表1-1における非水系溶媒、リチウム塩、及び添加剤の略称は、それぞれ以下の意味である。

20

(リチウム塩)

L i F S I : リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド

L i P F 6 : ヘキサフルオロリン酸リチウム

(非水系溶媒)

A c N : アセトニトリル

E M C : エチルメチルカーボネート

E C : エチレンカーボネート

E S : エチレンサルファイト

30

【0310】

40

50

【表 1 - 1】

電解液番号	Li塩	電解液組成(体積比)
1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES
1-S2	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20AcN/56EMC/20EC/4ES
1-S3	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	5AcN/71EMC/20EC/4ES
1-S4	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	47AcN/29.2EMC/20EC/3.8ES
1-S5	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	60AcN/16.2EMC/20EC/3.8ES
1-S6	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	10AcN/66EMC/20EC/4ES
1-S7	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	8AcN/68.2EMC/20EC/3.8ES
1-S8	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	16AcN/64EMC/20EC
1-S9	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	16AcN/61.9EMC/19.4EC/2.7ES
1-S10	LiFSI 0.6M + LiPF ₆ 0.7M	17AcN/59EMC/20EC/4ES
1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20AcN/57EMC/20EC/3ES
1-S12	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20AcN/56.2EMC/20EC/3.8ES
1-S13	LiFSI 0.6M + LiPF ₆ 0.7M	25AcN/51EMC/20EC/4ES
1-S14	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	29AcN/47EMC/20EC/4ES
1-S15	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	30AcN/50EMC/20EC
1-S16	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	30AcN/48.1EMC/19.2EC/2.7ES
1-S17	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41.2EMC/20EC/3.8ES
1-S18	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	42AcN/34.2EMC/20EC/3.8ES
1-S19	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	45AcN/35EMC/20EC
1-S20	LiPF ₆ 1.1M	80EMC/20EC

【0311】

(2) 非水系二次電池の作製

(2-1) 正極の作製

(A) 正極活物質としてLiFePO₄と、(B) 導電助剤として、アセチレンブラック粉末と、(C) バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)および／またはカーボンナノチューブ(CNT)とを、表1-2に示す特定の質量比で混合し、正極合剤を得た。

【0312】

得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15 μmのアルミニウム箔の片面または両面に、正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が1.9 g/cm³になるように圧延することにより、表2の1-C1~C3の正極合剤組成と対応する正極活物質層と正極集電体とからなる正極(1-C1~C3)を得た。また、正極集電箔となるアルミニウム箔の片面または両面に正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.2

g/cm^3 になるように圧延することにより、表 1-2 の 1-C4, 1-C5 の正極合剤組成と対応する正極活物質層と正極集電体とからなる正極 (1-C4, 1-C5) を得た。また、正極 1-C3~C5 にはリードを溶接した。その後 120℃で 12 時間以上真空乾燥を行い、正極を得た。正極集電体を除く各正極の目付量は表 1-2 に示す。

【0313】

(2-2) 負極の作製

(a) 負極活物質として、黒鉛と、(b) 導電助剤、(c) バインダーを表 1-2 で示す質量比のとおりに混合し、負極合剤を得た。

【0314】

得られた負極合剤に溶剤として水を投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。負極集電体となる厚さ 10 μm の銅箔の片面または両面に塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体から成る負極 (1-A1~A3) を得た。また、負極集電体となる厚さ 10 μm の銅箔の片面または両面に負極合剤含有スラリーを塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延して、表 1-2 の 1-A4, 1-A5 の負極合剤に対応する負極活物質層と負極集電体から成る負極 (1-A4, 1-A5) を得た。また、負極 1-A3~A5 にはリードを溶接した。その後 80℃で 12 時間以上真空乾燥を行い、負極を得た。負極活物質層の目付量は表 1-2 に示す。

【0315】

下記表 1-2 のうち、バインダー種の PVDF はポリビニルフッ化ビニリデン、CMC はカルボキシメチルセルロース、SBR はスチレンブタジエンゴムである。

【0316】

【表 1-2】

電極	活物質 (質量%)	アセチレンブラック (質量%)	バインダー 種	バインダー (質量%)	目付 (mg/cm^2)
1-C1	89	3	PVDF	8	11.0
1-C2	89	3	PVDF	8	22.7
1-C3	87	8	PVDF	5	20.7
1-C4	94	2	CNT+PVDF	1+3	9.88
1-C5	94	2	CNT+PVDF	1+3	19.86
1-A1	90	3	PVDF	7	5.4
1-A2	91	1	PVDF	8	11.4
1-A3	97.4	0	CMC+SBR	1.1+1.5	8.8
1-A4	97	0	CMC+SBR	1+2	5.1
1-A5	97	0	CMC+SBR	1+2	10.3

【0317】

(2-3) 非水系二次電池 (コイン型) の組み立て

露点温度 -60~-20℃の窒素グローブボックス内において、CR2032 タイプの電池ケース (SUS304/A1 クラッド) にポリプロピレン製ガasketをセットし、その中央に上述のようにして得られた正極 (1-C1, 1-C2) を直径 15.958 mm の円盤状に打ち抜いたものを、正極活物質層を上向きにしてセットした。その上からガラス繊維濾紙 (アドバンテック社製、GA-100) を直径 16.156 mm の円盤状に打ち抜いたものをセットして、非水系電解液量を 150 μL とし、非水系電解液の重量を、その非水系電解液の比重から計算した。上述のようにして得られた負極 (1-A1, 1-A2) を直径 16.156 mm の円盤状に打ち抜いたものを、負極活物質層を下向きに

してセットして、電極およびセパレータからなる積層体とした。。更にスペーサーとスプリングをセットした後に電池キャップをはめ込み、カシメ機でかしめた。25℃で12時間保持し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませてコイン型非水系二次電池（以下、単に「コイン電池」ともいう）を得た。ここで、電極1-C1, 1-A1を組み合わせた電池をコイン1、1-C2, 1-A2を組み合わせた電池をコイン2とし、その設計容量は、コイン1は3.0mAh、コイン2は6.0mAhとした。

【0318】

（2-4）非水系二次電池（ラミネート型）の組み立て

露点温度-80℃~-20℃のドライルームにおいて裁断後の前記リード付き正極（1-C3）と前記リード付き負極（1-A3）とを、ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（厚み20μm）を介して重ね合わせて積層体とし、この積層体を、アルミニウムラミネートシート外装体内に収容した。続いて、非水系電解液が外装体内に含まれている状態で、外装体を封止して、図1に示す外観で、図2に示す断面構造のラミネート型非水系二次電池を作製した。25℃で48時間保持し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませてラミネートシート型（パウチ型）非水系二次電池（以下、単に「ラミ電池」とも言う）を得た。ここで、電池の設計容量に応じて電極の面積、積層枚数、およびラミネートシートの面積と非水系電解液量は変えており、30mAh単層セル（以下、ラミ1とする）では正極30mm四方、負極32mm四方とし、ラミネートシートを55mm×70mmとし、電解液は0.522gとした。また1Ah巻回セル（以下、ラミ2とする）では正極56mm巾×378mm長および56mm巾×304mm長とし、負極を58mm巾×401mm長および58mm巾×342mm長としてセパレータを挟んで交互に積層して巻回し、また、ラミネートシートを60mm×75mmとし、電解液は7.0gとした。また、5Ah積層セル（以下、ラミ3とする）では両面塗工正極94mm巾×174mm長を6枚、両面塗工負極100mm巾×180mm長を7枚、セパレータをはさんで交互に積層し、ラミネートシートを150mm×220mmとし、電解液は18.5~21.0gとした。また、図1, 図2はラミ電池の概観であり、必ずしもラミ1~3は同一の外観ではないものとする。

【0319】

露点温度-80℃~-20℃のドライルームにおいて裁断後の前記リード付き正極（1-C4）と前記リード付き負極（1-A4）とを、ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（厚み12μm）を介して正極、負極を6枚重ね合わせて積層体とし、この積層体を、アルミニウムラミネートシート外装体内に収容した。続いて、非水系電解液が外装体内に所定量含まれている状態で外装体を封止して、図1に示す外観で、図2に示す断面構造のラミネート型非水系二次電池を作製した。25℃で12時間保持し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませてラミネートシート型（パウチ型）非水系二次電池（以下、ラミAとする）を得た。ここで、非水系電解液の量は0.22g、0.44gまたは0.50gとした。また、露点温度-80℃~-20℃のドライルームにおいて裁断後の前記リード付き正極（1-C5）と前記リード付き負極（1-A5）とを、ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（厚み12μm）を介して正極、負極を8枚重ね合わせて積層体とし、この積層体を、アルミニウムラミネートシート外装体内に収容した。続いて、非水系電解液を外装体内に所定量含まれている状態で外装体を封止して、図1に示す外観で、図2に示す断面構造のラミネート型非水系二次電池を作製した。25℃で12時間保持し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませてラミネートシート型非水系二次電池（以下、ラミBとする）を得た。ここで、非水系電解液の量は0.84g、または0.90gとした。

【0320】

（3）非水系二次電池の評価

上述のようにして得られたコイン電池およびラミ電池について、まず、下記（3-1）の手順に従って初回充電処理及び初回充放電容量測定を行った。次に（3-2）の手順に従ってそれぞれのコイン電池、ラミ電池を評価した。なお、コイン電池の充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-M01A（商品名）及びヤマト科学（株）製のプログ

ラム恒温槽 I N 8 0 4（商品名）を用いて行い、ラミ電池の充放電は東洋システム（株）製の T O S C A T - 3 0 0（商品名）および E S P E C 製の L U - 1 2 3（商品名）または B T S - 4 0 8 C（商品名）を用いた。

【 0 3 2 1 】

第一の実施形態において、1 C とは、満充電状態の電池を定電流で放電して 1 時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。また単に非水系二次電池というとき、上述のコイン電池とラミ電池の両方が含まれるとする。

【 0 3 2 2 】

（ 3 - 1 a ）非水系二次電池の初回充放電処理（コイン電池およびラミ電池 1 ～ 3 ）

作製した非水系二次電池の周囲温度を 2 5 ° C に設定し、コイン電池においては 0 . 1 C に当たる定電流で、ラミ電池 1 ～ 3 においては 0 . 0 2 5 C に当たる定電流で電池電圧が 3 . 5 V になるまで充電を行った。その後電池電圧を 3 . 5 V に保ったまま電流を減衰させつつ 2 時間、または、充電容量が設計容量の 9 0 % に到達するまで定電圧充電を続けた。充電後にコイン電池では 1 0 分間、ラミ電池では 2 0 分間の休止時間を取り、その後 0 . 1 C の定電流で 2 . 0 V まで放電を行った。

【 0 3 2 3 】

（ 3 - 2 a ）仕上げ充放電処理（コイン電池およびラミ電池 1 ～ 3 ）

（ 3 - 1 a ）の処理の後、非水系二次電池の周囲温度を 2 5 ° C に設定し、0 . 2 C の定電流で 3 . 5 V まで充電した。その後電圧を 3 . 5 V に保ったまま電流を減衰させつつ 2 時間、または、電流値が 0 . 0 5 C まで減衰するまで定電圧充電を続けた。充電後にコイン電池では 1 0 分間、ラミ電池 1 ～ 3 では 2 0 分間の休止時間を取った。その後、0 . 2 C の定電流で 2 . 0 V まで放電を行った。この操作における放電容量の充電容量に対する比を充放電の容量効率（%）として算出した。また、1 0 0 から前記充放電の容量効率を差し引くことで、充放電容量の不可逆率（%）も算出した。

【 0 3 2 4 】

（ 3 - 1 b ）非水系二次電池の初回充放電処理（ラミ電池 A、B）

作製した非水系二次電池の周囲温度を 2 5 ° C に設定し、ラミ電池 A，B において 0 . 0 2 5 C に当たる定電流で電池電圧が 3 . 6 V になるまで充電を行った。その後電池電圧を 3 . 6 V に保ったまま電流が 0 . 0 2 C に減衰するまで定電圧充電を続けた。充電後に 2 0 分間の休止時間を取り、その後 0 . 1 C の定電流で 2 . 0 V まで放電を行った。

【 0 3 2 5 】

（ 3 - 2 b ）仕上げ充放電処理（ラミ電池 A、B）

（ 3 - 1 b ）の処理の後、非水系二次電池の周囲温度を 2 5 ° C に設定し、0 . 2 C の定電流で 3 . 6 V まで充電した。その後電圧を 3 . 6 V に保ったまま電流を減衰させつつ 2 時間、または、電流値が 0 . 0 5 C まで減衰するまで定電圧充電を続けた。充電後に 2 0 分間の休止時間を取った。その後、0 . 2 C の定電流で 2 . 0 V まで放電を行った。この操作における放電容量の充電容量に対する比を充放電の容量効率（%）として算出した。また、1 0 0 から前記容量効率を差し引くことで、充放電容量の不可逆率（%）も算出した。

【 0 3 2 6 】

（ 3 - 3 a ）非水系二次電池の充放電サイクル試験（コイン電池およびラミ電池 1 ～ 3 ）

作製した非水系二次電池（コイン電池 1，2、ラミ電池 1 ～ 3 ）の周囲温度を 5 0 ° C に設定し、1 C に当たる定電流で電池電圧が 3 . 5 V になるまで充電を行った。その後電池電圧を 3 . 5 V に保ったまま電流が 0 . 0 5 C に減衰するまで定電圧充電を続けた。充電後に 1 0 分間の休止時間を取り、その後 1 C の定電流で 2 . 0 V まで放電を行った。以上の充電と放電の操作を、5 0 回繰り返した。また、各充放電操作における、充電容量に対する放電容量の比を計算し、5 0 回の平均を計算してサイクル平均容量効率を計算し、1 0 0 から前記サイクル平均容量効率を差し引くことで、サイクル平均不可逆率（%）を算出した。

【 0 3 2 7 】

(3-3b) 非水系二次電池の充放電サイクル試験 (ラミ電池 A、B)

作製した非水系二次電池 (ラミ電池 A, B) の周囲温度を 50°C に設定し、 1C に当たる定電流で電池電圧が 3.6V になるまで充電を行った。その後電池電圧を 3.6V に保ったまま電流が 0.05C に減衰するまで定電圧充電を継続した。充電後に 10 分間の休止時間を取り、その後 1C の定電流で 2.0V まで放電を行った。以上の充電と放電の操作を、 50 回繰り返した。また、各充放電操作における、充電容量に対する放電容量の比を計算し、 50 回の平均を計算してサイクル平均容量効率を計算し、 100 から前記サイクル平均容量効率を差引くことで、サイクル平均不可逆率 (%) を算出した。

【0328】

(3-4) 非水系二次電池の出力試験 (ラミ電池 A)

作製したラミ電池 A のうち電解液量が 0.5g であるものについて、周囲温度を 25°C に設定し、 0.3C に当たる定電流で電池電圧が 3.6V になるまで充電を行った。その後電池電圧を 3.6V に保ったまま電流が 0.05C に減衰するまで定電圧充電を継続した。充電後に 10 分間の休止時間を取り、その後、 0.3C の定電流で 2.0V まで放電を行った。同様の充放電操作を、放電電流を 2C にして再度実施した。 0.3C 放電における放電容量と 2C 放電における放電容量の比を計算し、出力性能 (2C 容量 / 0.3C 容量) を算出した。

【0329】

(3-5) 非水系二次電池

[実施例 1-1 ~ 1-42 及び比較例 1-1 ~ 1-5]

表 1-1 に示すとおりに調製した各非水系電解液に対して、表 1-3 又は表 1-4 に示す量のビニレンカーボネート (VC) と硫酸イオン (SO_4^{2-})、亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) を添加し、上記のとおりに非水系二次電池を組み立てて初回充放電処理と仕上げ充放電を行い、仕上げ充放電における充放電効率と、充放電容量の不可逆率を計算した。ここで、含有液倍率 X (質量%) は、負極集電体を除く負極質量に対する非水系電解液の質量の比率であり、 A (体積%) はアセトニトリルの非水系溶媒体積に対する含有量である。各試験結果の解釈について述べる。

【0330】

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

	電解液 ID	Li塩モル濃度 (M)	電解液組成			電池仕様			VC必要量		添加剤		初期性能		サイクル性能
			電解液溶媒 (体積比率)	A (体積%)	セル型	負極質量 (g) 負極集電体除く	含有液倍率 X (質量%)	下限1 7×A/X	下限2 15×A/X	VC (質量%)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	SO ₃ ²⁻ (ppm)	初期容量 効率 (%)	初期 不可逆率 (%)	
実施例1-1	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン1	0.011	1570	0.16	0.33	0.20	20	0	97.60	2.40	7.43
実施例1-2	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン1	0.011	1570	0.16	0.33	0.30	30	0	98.10	1.90	0.27
実施例1-3	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン1	0.011	1570	0.16	0.33	0.50	50	0	98.50	1.50	0.26
実施例1-4	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン1	0.011	1570	0.16	0.33	1.0	100	0	98.40	1.60	0.29
実施例1-5	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン1	0.011	1570	0.16	0.33	2.0	200	0	98.10	1.90	-
実施例1-6	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン1	0.011	1570	0.16	0.33	6.0	400	0	98.30	1.70	-
実施例1-7	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン2	0.023	760	0.32	0.69	0.34	40	0	98.80	1.20	23.33
実施例1-8	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン2	0.023	760	0.32	0.69	0.60	60	0	98.70	1.30	0.23
実施例1-9	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン2	0.023	760	0.32	0.69	1.0	100	0	98.50	1.50	-
実施例1-10	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	タミミ	0.090	580	0.42	0.91	2.7	200	0	99.70	0.30	-
実施例1-11	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	タミミ	0.090	580	0.42	0.91	6.0	400	0	99.70	0.30	-
実施例1-12	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	タミミ2	3.8	185	1.32	2.84	2.7	200	0	99.80	0.20	0.34
実施例1-13	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	タミミ3	22	95	2.58	5.53	2.7	200	0	99.70	0.30	0.39
実施例1-14	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	タミミ3	22	95	2.58	5.53	4.8	200	0	99.70	0.30	0.28
実施例1-15	1-S2	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20AcN/56EMC/20EC/4ES	20	コイン1	0.011	1610	0.09	0.19	0.20	20	0	99.00	1.00	0.32
実施例1-16	1-S2	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20AcN/56EMC/20EC/4ES	20	コイン2	0.023	780	0.18	0.38	0.30	30	0	98.90	1.10	0.82
実施例1-17	1-S3	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	5AcN/71EMC/20EC/4ES	5	コイン2	0.023	780	0.04	0.10	0.30	30	0	98.80	1.20	-
実施例1-18	1-S4	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	47AcN/79.2EMC/20EC/3.8ES	47	コイン2	0.023	730	0.45	0.97	2.7	100	0	98.40	1.60	-
実施例1-19	1-S5	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	60AcN/16.2EMC/20EC/3.8ES	60	コイン2	0.023	720	0.58	1.25	2.7	100	0	98.20	1.80	-
実施例1-20	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン2	0.023	760	0.32	0.69	0.50	10	70	98.50	1.50	-
実施例1-21	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン2	0.023	760	0.32	0.69	1.00	50	100	98.40	1.60	-

【 0 3 3 1】

10

20

30

40

50

【表 1 - 4】

	電解液 ID	Li塩モル濃度 (M)	電解液組成		A (体積%)	セル型	負極質量 (g) 負極集電体除く	電池仕様 含有液倍率 X(質量%)	VC必要量			添加剤		初期性能		サイクル性能 平均 不可逆率(%)
			電解液溶媒 (体積比率)						下限1 7×A/X	下限2 15×A/X (質量%)	VC (質量%)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	SO ₃ ²⁻ (ppm)	初期容量 効率(%)	初期 不可逆率(%)	
実施例1-22	1-S10	LiFSI 0.6M + LiPF ₆ 0.7M	17	17AcN/59EMC/20EC/4ES	ラニ A	0.51	86	1.38	2.97	2.90	0	0	98.63	1.37	0.37	
実施例1-23	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ A	0.51	98	1.43	3.06	2.00	0	0	98.15	1.85	1.00	
実施例1-24	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ A	0.51	86	1.63	3.49	3.20	0	0	98.64	1.36	0.38	
実施例1-25	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ A	0.51	98	1.43	3.06	9.00	0	0	98.65	1.35	0.21	
実施例1-26	1-S14	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	29	29AcN/47EMC/20EC/4ES	ラニ A	0.51	98	2.07	4.44	3.00	0	0	98.62	1.38	0.55	
実施例1-27	1-S18	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	42	42AcN/34.2EMC/20EC/3.8ES	ラニ A	0.51	98	3.00	6.43	7.00	0	0	98.72	1.28	0.23	
実施例1-28	1-S19	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	45	45AcN/35EMC/20EC	ラニ A	0.51	86	3.66	7.85	5.00	0	0	98.47	1.53	5.27	
実施例1-29	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ B	1.37	61	2.30	4.92	7.00	0	0	98.69	1.3	-	
実施例1-30	1-S12	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/56.2EMC/20EC/3.8ES	ラニ B	1.37	65	2.15	4.62	8.00	30	0	99	1.0	-	
実施例1-31	1-S12	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/56.2EMC/20EC/3.8ES	ラニ B	1.37	61	2.30	4.92	8.00	30	0	98.64	1.4	-	
実施例1-32	1-S13	LiFSI 0.6M + LiPF ₆ 0.7M	25	25AcN/51EMC/20EC/4ES	ラニ B	1.37	65	2.69	5.77	4.00	0	0	98.56	1.44	9.94	
実施例1-33	1-S14	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	29	29AcN/47EMC/20EC/4ES	ラニ B	1.37	65	3.12	6.69	5.10	0	0	98.75	1.25	0.23	
実施例1-34	1-S15	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	30	30AcN/50EMC/20EC	ラニ B	1.37	65	3.23	6.92	5.90	0	0	98.72	1.28	0.24	
実施例1-35	1-S17	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41.2EMC/20EC/3.8ES	ラニ B	1.37	65	3.77	8.08	7.00	0	0	98.91	1.09	0.22	
実施例1-36	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41EMC/20EC/4ES	ラニ 2	3.8	185	1.32	2.84	6.0	400	0	99.90	0.10	0.19	
実施例1-37	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ A	0.51	98	1.43	3.06	3.20	0	0	98.63	1.37	0.17	
実施例1-38	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ A	0.51	98	1.43	3.06	7.00	0	0	98.86	1.14	0.17	
実施例1-39	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ A	0.51	86	1.63	3.49	7.00	0	0	98.70	1.30	0.16	
実施例1-40	1-S17	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41.2EMC/20EC/3.8ES	ラニ A	0.51	86	2.85	6.10	7.00	400	0	98.70	1.30	0.18	
実施例1-41	1-S11	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/57EMC/20EC/3ES	ラニ B	1.37	65	2.15	4.62	7.00	0	0	98.94	1.06	0.19	
実施例1-42	1-S14	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	29	29AcN/47EMC/20EC/4ES	ラニ B	1.37	65	3.12	6.69	7.00	0	0	98.90	1.10	0.18	
比較例1-1	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41EMC/20EC/4ES	コイン 1	0.011	1570	0.16	0.33	0.15	20	0	41.80	58.20	放電不能	
比較例1-2	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41EMC/20EC/4ES	コイン 2	0.023	760	0.32	0.69	0.30	30	0	96.00	4.00	67.5	
比較例1-3	1-S2	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	20AcN/56EMC/20EC/4ES	コイン 2	0.023	780	0.18	0.38	0.10	10	0	63.60	36.40	放電不能	
比較例1-4	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41EMC/20EC/4ES	ラニ 3	22	85	2.88	6.18	2.7	0	0	96.90	3.10	0.39	
比較例1-5	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	35AcN/41EMC/20EC/4ES	ラニ 2	3.8	185	1.32	2.84	1.0	0	0	放電不能	放電不能	放電不能	

【0332】

上述の仕上げ充放電における容量効率の容量効率は、97.5%を上回り、不可逆容量率として2.5%を下回ることが好ましい。実施例1-1～1-42では容量の不可逆率が2.5%を下回っており、添加剤による性能の安定効果が見られる。一方、比較例1-1～1-5では充電時に不可逆的な反応を免れず、容量効率が有意に低いか、不可逆容量が2.5%を上回るか、著しい充電不良を起こして放電不能となった。このことから、ビニレンカーボネートと硫酸イオンまたは亜硫酸イオンを所定の範囲内に収まるように非水系電解液に添加することで、電池が安定に駆動する傾向にあることが分かる。

【0333】

10

20

30

40

50

サイクル平均不可逆率は、0.19%以下であることが好ましく、0.17%以下であることがさらに好ましい。実施例1-37~1-42のようにXが200%以下の電池において、アセトニトリルの含有量が35体積%以下であり、ビニレンカーボネートの添加量が $15 \times A / X$ 以上となる所定の範囲内においては不可逆率が0.19%を下回る傾向が見られた。これらの電池においては、負極被膜形成の効果が向上し、高温環境下においても電池が長期的に安定駆動したと考えられる。

【0334】

〔実施例1-43~54及び参考例1-1〕

表1-5に示すとおりに調製した各非水系電解液に対して、表1-5に示す量のビニレンカーボネート(VC)と硫酸イオン(SO_4^{2-})を添加し、上記のとおり非水系二次電池を組み立てて初回充放電処理と仕上げ充放電を行った後、上記(3-4)に記す手順でラミ電池Aの出力試験を行った。また、別途(3-3)で示す手順でサイクル試験を行った。ここで、含有液倍率X(質量%)は、負極集電体を除く負極質量に対する電池に含まれる非水系電解液の質量の比率であり、この出力試験においては電解液量を各電解液において同じとし、 $X = 98$ である。また、A(体積%)はアセトニトリルの非水系溶媒体積に対する含有量である。以下、出力試験とサイクル試験の試験結果を併せて、解釈について述べる。

【0335】

10

20

30

40

50

【表 1 - 5】

	電解液組成	電池仕様	VC必要量		添加剤		初期性能		サイクル性能	参考性能
			下限 1 7×A/X	下限 2 15×A/X	VC (質量%)	SO ₂ ²⁻ (ppm)	初期容量 効率(%)	初期 不可逆率(%)		
電解液 ID	Li塩モル濃度 (M)	電解液溶媒 (体積比率)	A (体積%)						平均 不可逆率(%)	レート性能 2C容量/0.3C容量
実施例1-43	1-S7	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	8	0.57	1.22	8.00	0	98.53	1.47	83.2
実施例1-44	1-S8	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	16	1.14	2.45	5.90	0	98.60	1.40	84.0
実施例1-45	1-S9	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	16	1.14	2.45	5.90	120	98.66	1.34	84.0
実施例1-46	1-S10	LIFS1 0.6M + LiPF ₆ 0.7M	17	1.21	2.60	2.90	0	98.63	1.37	85.4
実施例1-47	1-S11	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	20	1.63	3.49	4.50	0	98.63	1.17	84.4
実施例1-48	1-S13	LIFS1 0.6M + LiPF ₆ 0.7M	25	1.79	3.83	4.00	0	98.67	1.33	85.1
実施例1-49	1-S14	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	29	2.07	4.44	5.10	0	98.70	1.30	85.2
実施例1-50	1-S14	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	29	2.36	5.06	5.10	0	98.68	1.32	85.0
実施例1-51	1-S14	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	29	2.36	5.06	7.00	0	98.48	1.52	85.2
実施例1-52	1-S15	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	30	2.14	4.59	7.00	0	98.70	1.30	85.2
実施例1-53	1-S16	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	30	2.14	4.59	7.00	0	98.60	1.40	85.3
実施例1-54	1-S17	LIFS1 1M + LiPF ₆ 0.3M	35	2.50	5.36	5.90	400	98.47	1.53	88.3
参考例1-1	1-S20	LiPF ₆ 1.1M	0	0	0	1.60	0	97.50	2.50	80.3

【0 3 3 6】

実施例 1 - 4 3 ~ 5 4 は所定量のビニレンカーボネートを含み、サイクル試験における容量効率は 0 . 1 9 % 以下であった。また、より好ましくは 0 . 1 7 % 以下であり、エチレンサルファイト、又は硫酸イオンを含む電池において、より良好な容量効率を示す傾向にあった。一方で、出力性能を示す 2 C 容量 / 0 . 3 C 容量の比は、8 3 % 以上が好ましく、8 4 % 以上がより好ましい。アセトニトリルの含有量が多いほど 2 C 容量 / 0 . 3 C 容量が高い傾向にあり、サイクル性能と出力性能の両立が可能だった。また、参考例 1 - 1 としてアセトニトリルを含まない電解液を用いた場合、容量効率の長期安定性と出力性能は両立しないことがわかった。

10

20

30

40

50

【0337】

(4-1) ニッケル含有電極および非水系二次電池作製

正極活物質として、リチウム、ニッケル、マンガン及びコバルトの複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) と、導電助剤として、カーボンブラック粉末と、バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを、94:3:3の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入してさらに混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ20 μm のアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーを目付量が8.4 mg/cm^2 または16.6 mg/cm^2 になるように調節しながら塗布し、溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が2.91 g/cm^3 になるよう圧延して、正極活物質層と正極集電体から成る正極 (1-C6, 1-C7) を得た。ただし、1-C6の目付量が8.4 mg/cm^2 、1-C7の目付量が16.6 mg/cm^2 とする。

10

【0338】

前述のコイン電池の作製手順に倣い、正極1-C6と負極1-A1を組み合わせた電池 (コイン4)、正極1-C7と負極1-A2を組み合わせた電池 (コイン5) を作製した。

【0339】

(4-2) ニッケル含有電極非水系二次電池の初回充放電処理

小型非水系二次電池の周囲温度を25℃に設定し、0.025 Cに相当する定電流で充電して3.1 Vに到達した後、3.1 Vの定電圧で1.5時間充電を行った。続いて3時間休止後、0.05 Cに相当する定電流で電池を充電して4.2 Vに到達した後、4.2 Vの定電圧で1.5時間充電を行った。その後、0.15 Cに相当する定電流で3.0 Vまで電池を放電した。

20

【0340】

(4-3) 仕上げ充放電処理

(4-1) の処理の後、非水系二次電池の周囲温度を25℃に設定し、0.2 Cの定電流で4.2 Vまで充電した。その後電圧を4.2 Vに保ったまま2時間、または、電流値が0.05 Cまで減衰するまで定電圧充電を継続した。充電後に10分間休止時間を取った。その後、0.2 Cの定電流で3.0 Vまで放電を行った。この操作における放電容量の充電容量に対する比を充放電の容量効率 (%) として算出した。また、100から前記充放電効率を差し引くことで、充放電容量の不可逆率 (%) も算出した。

30

【0341】

(4-4) 非水系二次電池

[実施例1-55~57]

表1-1で調製した各電解液に対して、表1-6に示す量のビニレンカーボネートと硫酸イオンを添加し、上記のとおり非水系二次電池を組み立てて初回充放電処理と仕上げ充放電を行い、仕上げ充放電における充放電効率と、充放電容量の不可逆率を計算した。ここで、含有液倍率X (質量%) は、負極集電体を除く負極質量に対する非水系電解液の質量の比率であり、A (体積%) はアセトニトリルの非水系溶媒体積に対する含有量である。

【0342】

40

【表 1 - 6】

	電池液組成	電池仕様			VC必要量		添加剤		初期性能			
		Li塩モル濃度 (M)	電解液溶媒 (体積比率)	A (体積%)	セル型	負極質量 (g) 負極電電体除く	含有液比率 X(質量%)	VC (質量%)	SO ₂ ²⁻ (ppm)	初期容量効 率 (%)	初期 不可逆率 (%)	
実施例1-55	1-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	35AcN/41EMC/20EC/4ES	35	コイン4	0.011	1570	0.16	0.33	2.0	97.30	2.70
実施例1-56	1-S6	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	10AcN/66EMC/20EC/4ES	10	コイン4	0.011	1580	0.04	0.09	2.0	98.35	1.65
実施例1-57	1-S6	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	10AcN/66EMC/20EC/4ES	10	コイン5	0.023	780	0.09	0.19	2.0	98.57	1.43

【 0 3 4 3 】

正極にニッケルが含有される場合、容量効率としては 9 7 . 0 % 以上が好ましく、9 7 . 3 % 以上がより好ましい。また容量の不可逆容量率としては 3 % 以下が好ましく、2 . 7 % 以下がより好ましい。実施例 1 - 5 5 ~ 1 - 5 7 では、不可逆容量率が 2 . 7 % 以下であり、電池の安定的な駆動が確認された。

【 0 3 4 4 】

< 第二の実施形態に係る実施例及び比較例 >

【 0 3 4 5 】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 および比較例 2 - 1 , 2 - 2)

実施例 2-1～2-3 および比較例 2-1, 2-2 について以下に説明する。

【0346】

〔正極の作製〕

正極活物質として LiFePO_4 と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、カーボナノチューブと、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを、94:2:1:3 の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤として N-メチル-2-ピロリドン投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が $9.9\text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布するときには、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が $2.2\text{ g}/\text{cm}^3$ になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とから成る正極を得た。

10

【0347】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が $30\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で 12 時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0348】

〔負極の作製〕

負極活物質である黒鉛と、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンゴムのラテックスとを、100:1.1:1.5 の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に、目付量が $5.1\text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながら一定厚みで塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布するときには、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.60\text{ g}/\text{cm}^3$ になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とから成る負極を得た。

20

【0349】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が $32\text{ mm} \times 52\text{ mm}$ で、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード体を溶接し、 80°C で 12 時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

30

【0350】

〔電池作製〕

〔単層ラミネート電池の組み立て〕

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ (膜厚 $12\text{ }\mu\text{m}$) を介して重ね合わせて積層電極体を作製した。この積層電極体を、 $90\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で 5 時間真空乾燥を行った。続いて、表 2-1 に示した各電解液を外装体内に 0.4 g 注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型 (パウチ型) 非水系二次電池 (以下、単に「単層ラミネート電池」又は「単層ラミ」ともいう。) を作製した。

40

【0351】

非水系電解液は、各材料を露点温度 $-110^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$ のアルゴングローブボックスの中で混合して得た。表 2-1 において、初回充電前の二次電池に注入した非水系電解液の各材料の略称の意味は下記の通りである。

LiFSI: リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド

AcN: アセトニトリル

EC: エチレンカーボネート

VC: ビニレンカーボネート

ES: エチレンサルファイト

50

EMC：エチルメチルカーボネート
 【0352】
 【表2-1】

非水系電解液組成比（質量％）

電解液	LiFSI	LiPF ₆	AcN	EC	VC	ES	EMC
2-S1	16.2	3.8	20.9	21.9	2	4.5	31.4
2-S2	16.1	3.8	20.9	22	4.5	4.6	28.8
2-S3	14.5	3.5	12.1	20.5	3.9	4.2	41.3
2-S4	15.5	0	0	26.4	1.6	0	56.5
2-S5	16.2	3.8	20.8	22	0.7	4.6	31.9

10

【0353】

〔単層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記（1-1）の手順に従って初回充電処理を行った。次に下記（1-2）、および負極保護被膜成分の解析の手順に従って、それぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-01（商品名）及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S（商品名）を用いて行った。

20

第二の実施形態において、1Cとは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0354】

（1-1）単層ラミネート電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を25℃に設定し、0.1Cに相当する2.1mAの定電流で充電して3.6Vに到達した後、3.6Vの定電圧で充電容量が1.8mAhに到達するまで充電した。その後、0.1Cに相当する2.1mAの定電流で2Vまで放電した。

【0355】

（1-2）単層ラミネート電池の室温サイクル

上記（1-1）に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、1Cに相当する23mAの定電流で充電して3.6Vに到達した後、3.6Vの定電圧で充電電流が0.05Cに減衰するまで行った。その後、21mAの定電流で2Vまで放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。放電容量の増大が終わり、容量が一定となった際の容量の変化率を、試験最初の放電容量を基準に算出した。

30

【0356】

（実施例2-4，2-5）

実施例2-4および実施例2-5について以下に説明する

【0357】

〔正極の作製〕

正極活物質としてLiFePO₄と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、87：8：5の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15μmのアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約20.7mg/cm²になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布するときには、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が1.9g/cm³になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とから成る正極を得た。

40

50

【0358】

次に、この正極を、正極合剤層の面積が $29\text{ mm} \times 56\text{ mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、 120°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0359】

〔負極の作製〕

負極活物質である黒鉛と、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンゴムのラテックスとを、 $100:1.1:1.5$ の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に、目付量が約 $8.8\text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように調節しながら一定厚みで塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布するときには、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が $1.60\text{ g}/\text{cm}^3$ になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とから成る負極を得た。

【0360】

次に、この負極を、負極合剤層の面積が $31\text{ mm} \times 58\text{ mm}$ で、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード体を溶接し、 80°C で12時間真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0361】

〔積層ラミネート電池の組み立て〕

リード付き正極とリード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ（膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を介して重ね合わせて積層電極体を作製した。この積層電極体を、 $90\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、水分を除去するために 80°C で5時間真空乾燥を行った。続いて、上記表2-1に示した電解液2-S2、2-S3をそれぞれ外装体内に 5.6 g 注入した後、外装体を封止することにより、積層ラミネート型（パウチ型）非水系二次電池（以下、単に「積層ラミネート電池」又は「積層ラミ」ともいう。）を作製した。

【0362】

〔積層ラミネート電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記（1-1）の手順に従って初回充電処理を行った。次に下記（1-2）、および負極保護被膜成分の解析の手順に従って、それぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-01（商品名）及び二葉科学社製の恒温槽PLM-63S（商品名）を用いて行った。

ここで、1Cとは、上記〔単層ラミネート電池の評価〕において説明したとおり、満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0363】

（1-1）積層ラミネート電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を 25°C に設定し、 0.025 C に相当する 23 mA の定電流で充電して 3.5 V に到達した後、 3.5 V の定電圧で充電容量が 800 mAh に到達するまで充電を行った。その後、 0.1 C に相当する 91 mA の定電流で 2 V まで放電した。

【0364】

（1-2）積層ラミネート電池の室温サイクル

電池の周囲温度を 25°C に設定し、1Cに相当する 182 mA の定電流で充電して 3.5 V に到達した後、 3.5 V の定電圧で電流が 0.05 C に減衰するまで充電を行った。その後、1Cに相当する 182 mA の定電流で 2 V まで放電した。この操作を10回行ったところ、その時点までに放電容量の安定化が見られた。放電容量の増大が終わり、容量が一定となった際の容量の変化率を、試験最初の放電容量を基準に算出した。

【0365】

〔負極保護被膜成分の解析〕

第二の実施形態に係る実施例の負極保護被膜は、非水系電解液に難溶性であることから、有機溶媒への溶解性も低い。そのため、負極保護被膜の抽出には重水を用いた。また、負極保護被膜成分の解析方法として、上記一般式（a）で表される化合物はIC測定、上記一般式（b）～（d）で表される化合物はNMR測定を用いて、それぞれ実施した。前記（a）～（d）の合計含有量に対する各化合物のモル比率は、各化合物のモル質量を（a）が 25.94 g/mol 、（b）が 161.95 g/mol 、（c）が 96.01 g/mol 、（d）が 81.98 g/mol として算出した。

【0366】

（負極被膜成分の抽出）

アルゴン雰囲気下にて、前記試験後の単層ラミネート電池、又は積層ラミネート電池の負極を1枚取り出し、3mm四方の負極片（集電体を含む）を切り出してガラススクリー管に入れ、シリンジを用いて重水1.5mLをそれぞれ注入し、蓋で密封した。72時間静置して電極被膜を抽出した後、ガラスウールを詰めたパストゥールピペットで綿栓濾過し、抽出液を得た。

【0367】

（IC測定）

抽出液を蒸留水で1000倍に希釈し、希釈液を30μLカラムに注入してIC測定を行った。測定装置はTosoh製IC-2010、カラムはTosoh製TSKgel-Super IC-AZを用い、カラム温度は40℃、流速は0.8mL/minとした。

【0368】

（NMR測定）

得られた抽出液を直径3mmのNMR管に入れ、密封した。別途、化学シフト標準としてテトラメチルシランを含む重クロロホルム（シグマアルドリッチ製）に、標準物質としてテトラフルオロベンゼン（東京化成工業（株）製）を溶解させ、直径5mmのNMR管に入れた。このNMR管に上記直径3mmのNMR管を挿し込み、二重管法による ^1H NMR測定を行った。また定量の基準物質としてジメチルスルホキシドの重水溶液（濃度0.398mg/mL）を調製し、同様に ^1H NMR測定を行った。

測定装置は（株）JEOL RESONANCE製JNM-ECS-400型FT NMR装置を用いた。ロック溶媒は重クロロホルムを用い、積算回数は256回とし、化学シフト基準はテトラメチルシラン（0ppm）を用いた。定量計算は、テトラフルオロベンゼンのプロトンに帰属されるピークの積分値を2000として、基準物質であるジメチルスルホキシドのシグナルの積分値から単位濃度当たりのプロトン1個に相当する積分値を求め、その値を用いて各ピークの積分値から算出した。

【0369】

〔非水系電解液成分の解析〕

アルゴン雰囲気下にて、前記試験後の単層ラミネート電池、又は積層ラミネート電池のラミネート外装に切り込みを入れて、シリンジで非水系電解液を内部から採取し、直径3mmのNMR管に入れ、ジメトキシエタンで希釈した。別途、化学シフト標準としてテトラメチルシランを含む重クロロホルム（シグマアルドリッチ製）に、標準物質としてテトラフルオロベンゼン（東京化成工業（株）製）を溶解させ、直径5mmのNMR管に入れた。このNMR管に上記直径3mmのNMR管を挿し込み、二重管法による ^1H NMR測定を行った。また定量の基準物質としてジメチルスルホキシドの重水溶液（濃度0.398mg/mL）を調製し、同様に ^1H NMR測定を行った。標準物質で規格化された各成分のシグナルの積分値から各成分の重量比を算出した。

【0370】

以下、第二の実施形態に係る実施例ごとに評価結果を考察する。表2-2には、単層ラミにおける設計容量に対するサイクル試験の最初の放電容量を記載した。ここで前記設計容量の算出に際しては、正極活物質であるリン酸鉄リチウムが1g当たり170mAhの容量が理論上取り出せるとし、正極中の活物質比率（94%）と塗工面積（15cm²）

10

20

30

40

50

から、この単層ラミ電池では設計容量を23.7mAhと算出した。また、放電容量の増大が終わり、容量が一定となった際の容量の変化率を、試験最初の放電容量を基準に算出した結果を記載した。

【0371】

【表2-2】

	電解液	電池	成分(a) mol%	成分(b) mol%	成分(c) mol%	成分(d) mol%	残存VC/EC モル比率(mol%)	設計容量に対する 放電容量(%)	最大 放電容量変化率(%)
実施例2-1	2-S1	単層ラミ	29.4	40.6	15.9	14.1	6.5	77.9	1.9
実施例2-2	2-S2	単層ラミ	30.6	48.5	11.0	9.8	16.9	78.1	1.8
実施例2-3	2-S3	単層ラミ	31.7	46.8	11.4	10.1	14.2	78.1	2.1
比較例2-1	2-S4	単層ラミ	15.9	40.1	23.6	20.4	4.1	72.6	5.6
比較例2-2	2-S5	単層ラミ	Li電析が著しく抽出中止				0.0	放電不能	放電不能

【0372】

アセトニトリルを非水系電解液中に含み、試験後に一定組成比の被膜成分を持つ二次電池においては、最初の放電において設計容量に対して77%以上の容量が得られ、また放電容量が一定の値に安定化するまでの容量の変化率は2.1%以下と小さくとどまった。一方でアセトニトリルを含まず、被膜成分比において(c)、(d)が20mol%を超

える比較例 2-1 では、設計容量に対して 73%未満の容量しか得られず、放電容量が一定の値に安定化するまでの容量の変化率は 5.6%となり、容量が不安定であった。また、SEI の形成時に電池中の残存ビニレンカーボネートがなくなった比較例 2-2 では、初回の充放電ができなかった。このように、被膜形成後も電池中に一定のビニレンカーボネートが残存することで、アセトニトリルを含む電解液に対して良好な被膜を形成しつつ、電池の容量が速やかに安定化される傾向にあった。

【0373】

以下、表 2-3 に積層ラミにおける、設計容量に対するサイクル試験の最初の放電容量比を記載した。ここで前記設計容量の算出に際しては、正極活物質であるリン酸鉄リチウムが 1 g 当たり 170 mAh の容量が理論上取り出せるとし、正極中の活物質比率 (87%) と塗工面積 (16.24 cm²) および電極積層枚数 (24 枚) から、この積層ラミ電池では設計容量を 1193 mAh と算出した。また、放電容量の増大が終わり、容量が一定となった際の容量の変化率を、試験最初の放電容量を基準に算出した結果を記載した。

【0374】

10

20

30

40

50

【表 2 - 3】

	電解液	電池	成分(a) mol%	成分(b) mol%	成分(c) mol%	成分(d) mol%	残存VC/EC モル比(mol%)	設計容量に対する 放電容量 (%)	最大 放電容量変化率(%)
実施例2-4	2-S2	積層ラニ	21.4	60.1	11.6	6.9	5.7	75.3	0.8
実施例2-5	2-S3	積層ラニ	30.5	48.8	11.0	9.7	1.9	75.3	1.1

【 0 3 7 5 】

実施例 2 - 4 , 実施例 2 - 5 では、所定の被膜が形成され、設計容量に対して 7 5 % 以上の容量が得られており、さらに容量が安定化するまでの変化率がともに 1 . 1 % 以下と十分小さく、比較的早い容量の安定化が見られた。

【 0 3 7 6 】

< 第三の実施形態に係る実施例 I I I 及び比較例 I I I >

(1) 非水系電解液の調製

不活性雰囲気下、各種非水系溶媒、及び各種添加剤を、それぞれが所定の濃度になるよう混合し、更に、各種リチウム塩をそれぞれ所定の濃度になるよう添加することにより、

10

20

30

40

50

非水系電解液（３－Ｓ１）～（３－Ｓ１４）を調製した。表３－１における非水系溶媒、リチウム塩、及び添加剤の略称は、それぞれ以下の意味である。

（リチウム塩）

LiFSI：リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド

LiPF₆：ヘキサフルオロリン酸リチウム

（非水系溶媒または添加剤）

AcN：アセトニトリル

EMC：エチルメチルカーボネート

EC：エチレンカーボネート

ES：エチレンサルファイト

VC：ビニレンカーボネート

【０３７７】

【表３－１】

電解液番号	Li塩	電解液組成[vol%]	VC添加量[質量%]
3-S1	LiFSI 1M + LiPF ₆ 0.3M	67.5EMC/25EC/2.5VC/5ES	-
3-S2		10AcN/62.5EMC/25EC/2.5VC/5ES	-
3-S3		100AcN	-
3-S4		60AcN/16EMC/20EC/4ES	-
3-S5		20AcN/40EMC/33.3EC/6.6ES	0.5
3-S6		60EMC/33.3EC/6.6ES	0.5
3-S7		20AcN/40EMC/33.3EC/6.6ES	0.83
3-S8		60EMC/33.3EC/6.6ES	0.83
3-S9		57.5AcN/42.5EMC	-
3-S10		87.5AcN/12.5EMC	-
3-S11		20AcN/54EMC/20EC/2VC/4ES	-
3-S12		35AcN/41EMC/20EC/4ES	0.3
3-S13		35AcN/41EMC/20EC/4ES	0.5
3-S14		35AcN/41EMC/20EC/4ES	1

【０３７８】

（２）非水系二次電池の作製

（２－１）正極の作製

（Ａ）正極活物質としてLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（NCM523）またはLiFePO₄（LFP）と、（Ｂ）導電助剤として、カーボンプラック粉末と、（Ｃ）バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、表３－２に示す特定の質量比で混合し、正極合剤を得た。

【０３７９】

得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15 μmのアルミニウム箔の片面または両面に、この正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が1.9 g/cm³になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極（３－Ｃ１，３－Ｃ２）を得た。その後80℃で12時間以上真空乾燥を行い、正極を得た。正極集電体を除く目付量は表３－２に示す。

【０３８０】

(2-2) 負極の作製

(a) 負極活物質として、黒鉛と、(b) 導電助剤（カーボンブラック）、(c) バインダーを表2で示す質量比通りに混合し、負極合剤を得た。

【0381】

得られた負極合剤に溶剤として水を投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。負極集電体となる厚さ10 μmの銅箔の片面または両面に塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が1.4 g/cm³になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体から成る負極（3-A1）を得た。その後80℃で12時間以上真空乾燥を行い、負極を得た。負極活物質層の目付量は表3-2に示す。

【0382】

【表3-2】

電極	活物質種	活物質 (質量%)	カーボンブラック (質量%)	バインダー 種	バインダー (質量%)	目付 (mg/cm ²)
3-C1	NCM523	94	3	PVDF	3	11.4
3-C2	LFP	89	3	PVDF	8	11.0
3-A1	黒鉛	90	3	PVDF	7	5.4

【0383】

(2-3) セパレータの作製

<ポリプロピレン樹脂組成物の作製>

超高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR=0.25）とエチレン／1-ブテン共重合体（C2/C4：密度=0.893 g/cm³、融点=80℃、MFR=6.7）のペレットをPP：C2/C4=50：50（質量%）の質量比率でドライブレンドした後、ZSK40（コペリオン社製、L/D=46）を使って熔融混練を行った。樹脂の分解・変性を極力抑制するために、樹脂投入ホッパー口から原料タンクまでを完全に密閉状態としてホッパー下部から連続的に窒素をフローして、原料投入口付近の酸素濃度を50 ppm以下に制御した。また、ベント部はすべて完全に密閉してシリンダー内への空気漏れ込み部を無くした。この酸素濃度低減効果により、高温の条件下でもポリマーの分解・変性が大幅に抑制されて、更に、エチレン／1-ブテン共重合体の微分散化が可能となった。熔融混練後、ダイス（8穴）からストランドを引いて水冷バスにて熔融混練物を冷却した後、ペレターザーを使ってカッティングしてペレットを得た。

【0384】

<微多孔膜の作製（単層）>

超高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR=0.25）と上記ペレットをPP：ペレット=90：10（質量%）の質量比率でドライブレンドした後、2.5インチの押出機で熔融し、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。これにより、投入した樹脂の仕込み比は、PP：C2/C4=95：5（質量%）となる。

【0385】

ダイの温度を230℃に設定し、かつ熔融したポリマーを、吹込空気によって冷却した後、ロールに巻き取った。押出された前駆体（原反フィルム）は、15 μmの厚さを有し、次いで、原反フィルムを130℃で15分間アニールした。次いで、アニールされたフィルムは、室温で21%まで冷間延伸され、次いで120℃で156%まで熱間延伸され、125℃で126%まで緩和することにより、一層の微多孔膜を有する構造のセパレータ（F1）を形成した。上記延伸開孔の後、微多孔膜の物性測定を行った。

【0386】

(2-4) 小型非水系二次電池の組み立て

上述のようにして得られた正極（3-C1）を直径15.958 mmの円盤状に打ち抜

いたものと、上述のようにして得られた負極（3-A1）を直径16.156mmの円盤状に打ち抜いたものとを、上記のようにして得られたセパレータ（F1）（孔径比8.1、膜厚25μm、透気抵抗度217秒/100cm³、気孔率55%）の両側に重ね合わせて積層体を得た。その積層体をSUS製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、その電池ケース内に非水系電解液を所定量注入し、積層体を非水系電解液に浸漬した後、電池ケースを密閉し、積層体に非水系電解液を十分馴染ませて小型非水系二次電池（3-C1/F1/3-A1）を得た。

【0387】

同様の手順で、正極に3-C2、負極に3-A1、セパレータF1（孔径比8.1、膜厚25μm、透気抵抗度217秒/100cm³、気孔率55%）を用いた小型非水系二次電池（3-C2/F1/3-A1）を得た。

【0388】

（3）小型非水系二次電池の評価

上述のようにして得られた小型非水系二次電池について、まず、下記（3-1）の手順に従って初回充電処理及び初回充放電容量測定を行った。次に（3-2）の手順に従ってそれぞれの小型非水系二次電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置ACD-M01A（商品名）及びヤマト科学（株）製のプログラム恒温槽IN804（商品名）を用いて行った。

【0389】

第三の実施形態では、1Cとは、満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0390】

具体的には、小型非水系二次電池（3-C1/F1/3-A1）では、1Cは、4.2Vの満充電状態から定電流で2.5Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。小型非水系二次電池（3-C2/F1/3-A1）では、1Cは、3.6Vの満充電状態から定電流で2.0Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

【0391】

上記（2-4）の手順に従って組み立てられた小型非水系二次電池（3-C1/F1/3-A1、3-C2/F1/3-A1）は、3mAh級セルであり、満充電状態となる電池電圧を4.2V、3.6Vと定め、1C相当の電流値は3mAとする。以降、特に断らない限り、便宜上、電流値、電圧の表記は省略する。

【0392】

（3-1）小型非水系二次電池の初回充放電処理

小型非水系二次電池（3-C1/F1/3-A1又は3-C2/F1/3-A1）の周囲温度を25℃に設定し、0.1Cに相当する定電流で充電して満充電状態に到達した後、定電圧で1.5時間充電を行った。0.1Cでの充放電を行った際の放電容量を充電容量で割ることによって、初回効率を算出した。初回効率が80%未満となった電池については、所定の電池容量を満たしておらず、正しい評価結果を得ることが困難であるため、以降の評価試験を実施することができなかった。

【0393】

（3-2）小型非水系二次電池の電解液二段階注液工程

上記（3-1）の手法で初回充放電処理を行ったセルについて、電池ケースをアルゴン（Ar）ボックス内で開放し、ピペットを用いて電解液の追加を行った後、1Cに相当する定電流で満充電状態にした後、1Cに相当する定電流で放電する工程を二回行った。各セルにおける初回注液電解液と二段階注液電解液の組成および体積については表3-3に示す。

【0394】

10

20

30

40

50

【表 3 - 3】

セル	正極	初回注液 電解液	初回注液 電解液 体積[mL]	二段階注液 電解液	二段階注液 電解液 体積[mL]	二段階 注液後 電解液組成
実施例3-1	3-C1	3-S1	160	3-S3	40	3-S11
実施例3-2	3-C1	3-S2	160	3-S4	40	3-S11
実施例3-3	3-C2	3-S5	120	3-S9	80	3-S12
実施例3-4	3-C2	3-S6	120	3-S10	80	3-S12
実施例3-5	3-C2	3-S7	120	3-S9	80	3-S13
実施例3-6	3-C2	3-S8	120	3-S10	80	3-S13
比較例3-1	3-C1	3-S11	200	-	-	3-S11
比較例3-2	3-C2	3-S12	200	-	-	3-S12
比較例3-3	3-C2	3-S13	200	-	-	3-S13
比較例3-4	3-C2	3-S14	200	-	-	3-S14

【0395】

(3-3) 小型非水系二次電池(3-C1/F1/3-A1)の出力試験

上記(3-1)、(3-2)に記載の方法で初回充放電処理及び二段階注液を行った小型非水系二次電池(3-C1/F1/3-A1)について、周囲温度を25℃に設定し、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、0.1Cで2.8Vまで放電した。

【0396】

次に、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、0.5Cで2.8Vまで放電した。

次に、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、1.0Cで2.8Vまで放電した。

次に、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、5.0Cで2.8Vまで放電した。

次に、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、10Cで2.8Vまで放電した。

次に、1Cの定電流で充電して3.5Vに到達した後、3.5Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、20Cで2.0Vまで放電した。

次に、1Cの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、0.1Cで2.8Vまで放電した。

この時の各放電レートにおける放電容量を記録した。

【0397】

(3-4) 小型非水系二次電池(3-C2/F1/3-A1)のサイクル試験

上記(3-1)、(3-2)に記載の方法で初回充放電処理及び二段階注液を行った小型非水系二次電池(3-C2/F1/3-A1)について、周囲温度を25℃に設定し、1Cの定電流で充電して3.5Vに到達した後、3.5Vの定電圧で電流値が0.025Cに減衰するまで充電を行った。その後、0.1Cで2.7Vまで放電した。

【0398】

上記(3-2)に記載の方法で二段階注液を行った小型非水系二次電池(3-C2/F1/3-A1)について、周囲温度を25℃に設定した。まず、1Cに相当する3mAの定電流で電池を充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で電流が0.025C

に減衰するまで充電を行った。その後、3 mAの定電流で2.7 Vまで電池を放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの100サイクル目の放電容量を25℃サイクル試験の容量維持率とした。同様に50サイクル目の容量維持率も得た。

【0399】

(4) 負極被膜のXPS解析

上述のようにして調整、試験を行った非水系二次電池について、上記(3-2)のように二段階注液後2サイクル充放電を行った小型非水系二次電池の負極被膜を解析した。大気非暴露環境にて電池を解体し、負極を取り出した後に、EMCに5分含浸させることで電解液を除去し、その後常温での真空乾燥を行うことでサンプルを得た。得られたサンプルは不活性雰囲気下でサンプルホルダーに保持し、XPS測定を実施した。負極被膜中に含まれるESの還元によって生成される価数が-2以上0以下となる硫黄原子を含有する化合物及びLi化合物の相対元素濃度の比率(Sred/Li)を測定した。XPSの測定にはアルバックファイ(株)製のVersa Probe IIを用いて行い、測定条件については下記に示す。

【0400】

[測定条件]

励起源：mono.AIKα 20kV×5mA 100W

分析サイズ：100μmφ×1.4mm 100μmφのX線ビームを1.4mm幅で振動

光電子取出角 : 45°

取込領域

Survey scan : 0~1,100eV

Narrow scan : C 1s、O 1s、Li 1s、S 2p、F 1s、N 1s、Cu 2p3/2

Pass Energy

Survey scan : 117.4eV

Narrow scan : 46.95eV

【0401】

価数が-2以上0以下となる硫黄原子、及びLi化合物の相対元素濃度の導出方法については下記に示す。

[相対元素濃度の導出]

以下の式を用いて求めた。

【数1】

$$C_j(\%) = 100 \times (I_j / RSF_j) / \sum (I_j / RSF_j)$$

各パラメーターは以下の通りである。

C_j：相対元素濃度(atomic%)

j：C、O、Li、S、F、N、P、Cu、Cl

I_j：Li 1s、S 2pスペクトルの面積強度
(単位はcps・eV)

RSF_j：Li 1s、S 2pの補正相対感度係数
(Li 1s：1.284、S 2p：37.634)

【0402】

さらに、S濃度については、S 2pスペクトルのカーブフィット処理によって還元的硫黄成分であるSredを定量した。

・Sred：162~164eV

上記成分間はピーク間の谷間が観測できるほどに離散性がよいこと、本カーブフィット処理の目的は上記成分の分別定量であることから、カーブフィットでは成分間の制約を設定せずに実施した。

【0403】

【実施例3-1～3-2、比較例3-1】

ここでは、小型非水系二次電池（3-C1／F1／3-A1）の負極被膜の組成、出力試験結果について解釈を述べる。上述の（2）に記載の方法に従って小型非水系二次電池（3-C1／F1／3-A1）を作製した。次に、上述の（3）、（4）の手順に従ってそれぞれの小型非水系二次電池（3-C1／F1／3-A1）の調整と負極被膜、出力性能を評価した。この試験結果を表3-4に示す。

【0404】

【表3-4】

	第一電解液	第二電解液	追加後 電解液組成	初回充電後 負極被膜 における Sred/Li (%)	レート試験 放電容量[mAh]						
					0. 1C	0. 5C	1 C	5 C	10 C	20 C	0. 1 C
実施例3-1	3-S1	3-S3	3-S11	0.78	3.14	2.97	2.86	2.49	2.24	1.4	3.11
実施例3-2	3-S2	3-S4		2.86	3.11	2.94	2.84	2.5	2.24	1.25	3.11
比較例3-1	3-S11	-		3.83	3.07	2.88	2.76	2.4	2.08	0.88	3.07

【0405】

表 3-4 に示すように、実施例 3-1、3-2 から、二段階注液後の負極被膜において価数が -2 以上 0 以下となる硫黄原子を含む化合物の割合 (S_{red}/Li) が 0.1% 以上 3.80% 以下となることを特徴としており、また S_{red}/Li の値が小さいほど高レートにおいて高い放電容量が得られることが確認された。一方で、二段階注液を行わなかったセル (比較例 3-1) においては S_{red}/Li の値が 3.80% 超であり、放電容量も低くなることが確認された。

【0406】

二段階注液によって、初回注液は二段階注液後の電解液組成よりも低いアセトニトリル濃度の電解液で充放電を行い、その後、高い濃度のアセトニトリルを添加することで、高いイオン伝導性を確保しながら、負極表面上での電解液の過剰な還元分解を抑制すること

10

【0407】

[実施例 3-3 ~ 6、比較例 3-2 ~ 4]

ここでは、小型非水系二次電池 (3-C2/F1/3-A1) の試験結果について解釈を述べる。上述の (2) に記載の方法に従って小型非水系二次電池 (3-C2/F1/3-A1) を作製した。次に、上述の (3)、(4) の手順に従ってそれぞれの小型非水系二次電池 (3-C2/F1/3-A1) の調整と負極被膜、サイクル性能を評価した。この試験結果を表 3-5 に示す。

【0408】

20

30

40

50

【表 3 - 5】

	第一電解液	第二電解液	追添後 電解液組成	初回充電後 負極被膜 における Sred/Li (%)	初回 充放電効率 [%]	サイクル試験		
						1サイクル目 放電容量[mAh]	50サイクル 容量維持率[%]	100サイクル 容量維持率[%]
実施例3-3	3-S5	3-S9	3-S12	2.82	83.7	2.15	33.5	8.8
実施例3-4	3-S6	3-S10		2.84	85.7	2.54	94.1	39.3
実施例3-5	3-S7	3-S9	3-S13	1.00	86.2	2.56	85.3	77.5
実施例3-6	3-S8	3-S10		1.01	87.7	2.59	93.5	83.4
比較例3-2	3-S12	—	3-S12	4.92	36.6	-	-	-
比較例3-3	3-S13	—	3-S13	4.33	37.9	-	-	-
比較例3-4	3-S14	—	3-S14	6.07	82.1	2.23	78.1	3.2

【0409】

表 3 - 5 に示すように、二段階注液を適応したセルでは S r e d / L i の値が 3 . 8 0 % 以下となるほか、初回注液のみを行ったセル（比較例 3 - 2 ～ 3 - 4）では V C 量を増やしても S r e d / L i の値が減少する傾向は見られなかった。一方で、二段階注液を適応したセルでは V C の増加に伴い、S r e d / L i の値が減少する傾向が見られた。

【0410】

初回注液のみを行ったセルでは、40 % 以下の低い初回充放電効率やサイクル途中での容量維持率の低下がみられているのに対して、二段階注液を適応させることで最終的な電解液組成が同一であっても、充放電時の安定性が高い電池を得られることが確認された。

【0411】

また、二段階注液法において、VC量が同じ場合は、初回注液電解液のアセトニトリル濃度が低いほどサイクル性能が高くなる傾向が確認された。

【0412】

初回注液電解液のアセトニトリル濃度を抑えることで、初回充電時の負極表面上での電解液の過剰な還元分解を抑制することが可能となり、負極被膜が均一となることで劣化が抑えられていると考えられる。

【0413】

本発明の第三の実施形態に係る二段階注液を適応したアセトニトリルを含む非水系リチウムイオン二次電池によれば、負極表面上での電解液の過剰な還元分解を抑制するほか、少量の負極添加剤でもって負極SEIを強化することで、良好な出力性能およびサイクル性能得ることができる。このため、アセトニトリル電解液を用いた非水系二次電池において、初回充電が施された状態において、上記に記載したような負極被膜の組成を有していれば、第三の実施形態の非水系電解液の製造工程を有するものと推測することが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0414】

本発明に係る非水系電解液および非水系二次電池は、例えば、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用蓄電池に加え、電動工具、ドローン、電動バイク等の産業用蓄電池、さらには住宅用蓄電システムとしての利用も期待される。

【符号の説明】

【0415】

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

10

20

30

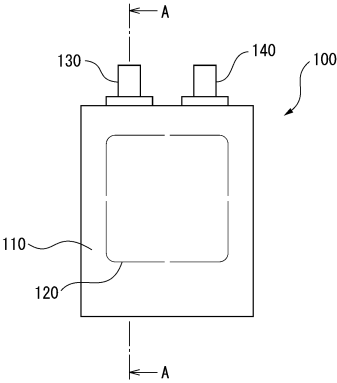
40

50

【図面】

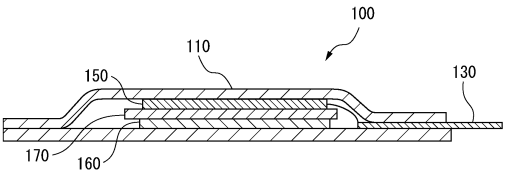
【図 1】

図1



【図 2】

図2



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/0525(2010.01)**H 0 1 M 10/0525****H 0 1 M 4/58 (2010.01)****H 0 1 M 4/58****H 0 1 M 4/136(2010.01)****H 0 1 M 4/136**

旭化成株式会社内

(72)発明者 加味根 丈主

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 山本 喜大

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 梅野 太朗

(56)参考文献 特開2022-008276(JP, A)

特開2022-150959(JP, A)

中国特許出願公開第102255105(CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2**H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7 ; 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9**