

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7694716号
(P7694716)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	10/0568(2010.01)	H O 1 M	10/0568
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505
H O 1 M	10/0567(2010.01)	H O 1 M	10/0567
H O 1 M	10/052(2010.01)	H O 1 M	10/052
請求項の数 9 (全53頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-569162(P2023-569162)	(73)特許権者	000006231
(86)(22)出願日	令和4年11月15日(2022.11.15)		株式会社村田製作所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/042311		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87)国際公開番号	WO2023/119949	(74)代理人	110002147
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士法人酒井国際特許事務所
審査請求日	令和6年6月21日(2024.6.21)	(72)発明者	井原 将之
(31)優先権主張番号	特願2021-210395(P2021-210395)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32)優先日	令和3年12月24日(2021.12.24)		株式会社村田製作所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	正山 旭
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極と、
負極と、
電解質塩を含む電解液と
を備え、
前記正極活物質は、リチウム含有化合物、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを含み、
前記正極活物質における前記炭酸リチウムの含有量は、0.2重量%以上0.7重量%
以下であり、
前記正極活物質における前記水酸化リチウムの含有量は、0.2重量%以上0.7重量
%以下であり、
前記電解質塩は、イミドアニオンを含み、前記イミドアニオンは、式(1)で表される
第1イミドアニオン、式(2)で表される第2イミドアニオン、式(3)で表される第3
イミドアニオンおよび式(4)で表される第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を
含む、
二次電池。

【化 1】

化1



(R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。 W 1、W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基 ($>C=O$)、スルフィニル基 ($>S=O$) およびスルホニル基 ($>S(=O)_2$) のうちのいずれかである。)

【化 2】

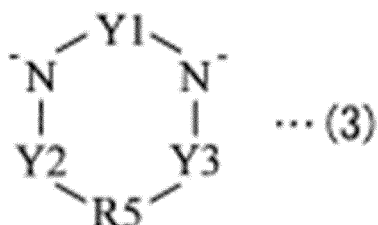
化2



(R 3 および R 4 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。 X 1、X 2、X 3 および X 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【化 3】

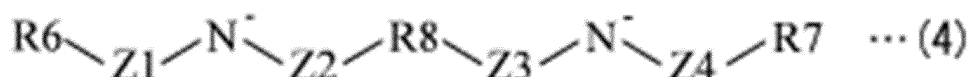
化3



(R 5 は、フッ素化アルキレン基である。 Y 1、Y 2 および Y 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【化 4】

化4

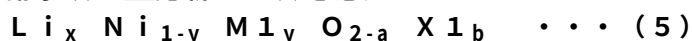


(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。 R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。 Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【請求項 2】

前記リチウム含有化合物は、式 (5) で表される第 1 リチウム複合酸化物および式 (6) で表される第 2 リチウム複合酸化物のうちの少なくとも一方を含む、

請求項 1 に記載の二次電池。



(M 1 は、Co、Mn、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Ta および希土類元素のうちの少なくとも 1 種である。 X 1 は、F、Cl、Cr、I、P、S および Si のうちの少なくとも 1 種である。 x、y、a および b は、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ および $0 \leq b \leq 0.1$ を満たす。)

$$Li_x Mn_{1-x-y-z} Ni_y M2_z O_{2-a} X_{2b} \dots (6)$$
(M2は、Co、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Taおよび希土類元素のうちの少なくとも1種である。X2は、F、Cl、Cr、I、P、SおよびSiのうちの少なくとも1種である。x、y、aおよびbは、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ および $0 \leq b \leq 0.1$ を満たす。)

【請求項3】

前記電解液は、カチオンとして軽金属イオンを含む、
請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】

前記軽金属イオンは、リチウムイオンを含む、
請求項3に記載の二次電池。

【請求項5】

前記電解液における前記電解質塩の含有量は、 0.2 mol/kg 以上 2 mol/kg 以下である、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記電解液は、さらに、六フッ化リン酸リチウムを含み、

前記電解質塩は、カチオンおよび前記イミドアニオンを含み、

前記六フッ化リン酸リチウムは、リチウムイオンおよび六フッ化リン酸イオンを含み、

前記電解液における前記カチオンの含有量と、前記電解液における前記リチウムイオンの含有量との和は、 0.7 mol/kg 以上 2.2 mol/kg 以下であり、

前記電解液における前記イミドアニオンのモル数に対する、前記電解液における前記六フッ化リン酸イオンのモル数の割合は、 $13 \text{ mol}\%$ 以上 $6000 \text{ mol}\%$ 以下である、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項7】

前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちの少なくとも1種を含む、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】

前記電解液は、さらに、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちの少なくとも1種を含む、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項9】

リチウムイオン二次電池である、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

【0003】

具体的には、電解液が $R_F^1-S(=O)_2-NH-S(=O)_2-NH-S(=O)_2$

10

20

30

40

50

—R_F²で表されるイミド化合物を含んでいる（例えば、特許文献1参照。）。また、電解液の電解質塩がF—S(=O)₂—N[−]—C(=O)—N[−]—S(=O)₂—FまたはF—S(=O)₂—N[−]—S(=O)₂—C₆H₄—S(=O)₂—N[−]—S(=O)₂—Fで表されるイミドアニオンを含んでいる（例えば、非特許文献1，2参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】中国特許第102786443号明細書

【非特許文献】

【0005】

【文献】Faiz Ahmed他，”Novel divalent organo-lithium salts with high electrochemical and thermal stability for aqueous rechargeable Li-Ion batteries”，Electrochimica Acta，298，2019年，709-716

【文献】Faiz Ahmed他，”Highly conductive divalent fluorosulfonyl imide based electrolytes improving Li-ion battery performance：Additive potentiating”，Journal of Power Sources，455，2020年，227980

【発明の概要】

【0006】

二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

【0007】

そこで、優れた電池特性を得ることが可能である二次電池が望まれている。

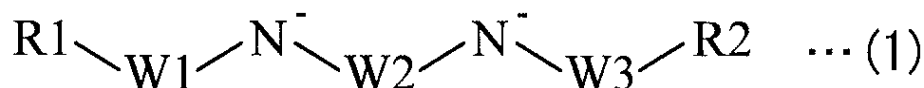
【0008】

本技術の一実施形態の二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、電解質塩を含む電解液とを備えたものである。正極活物質は、リチウム含有化合物、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを含み、その正極活物質における炭酸リチウムの含有量は、0.2重量%以上0.7重量%以下であり、その正極活物質における水酸化リチウムの含有量は、0.2重量%以上0.7重量%以下である。電解質塩は、イミドアニオンを含み、そのイミドアニオンは、式(1)で表される第1イミドアニオン、式(2)で表される第2イミドアニオン、式(3)で表される第3イミドアニオンおよび式(4)で表される第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含む。

【0009】

【化1】

化1



(R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W1、W2およびW3のそれぞれは、カルボニル基(>C=O)、スルフィニル基(>S=O)およびスルホニル基(>S(=O)₂)のうちのいずれかである。)

【0010】

10

20

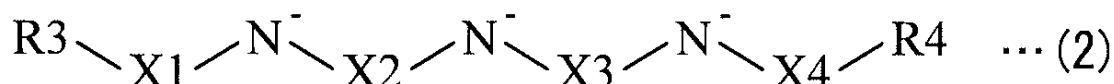
30

40

50

【化2】

化2

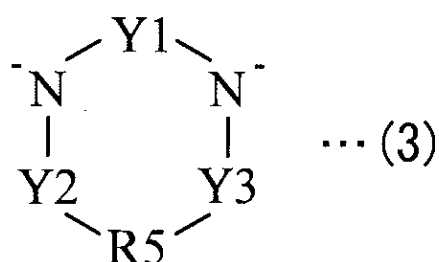


(R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X1、X2、X3およびX4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0011】

【化3】

化3

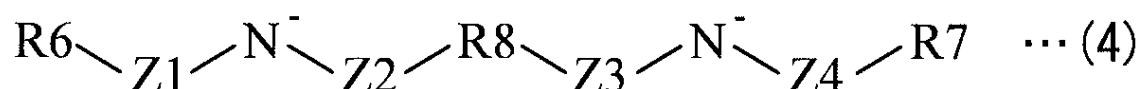


(R5は、フッ素化アルキレン基である。Y1、Y2およびY3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0012】

【化4】

化4



(R6およびR7のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z1、Z2、Z3およびZ4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0013】

上記した「リチウム含有化合物」とは、リチウムを構成元素として含む化合物の総称である。なお、リチウム含有化合物の詳細に関しては、後述する。

【0014】

本技術の一実施形態の二次電池によれば、正極の正極活物質がリチウム含有化合物、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを含んでおり、その正極活物質における炭酸リチウムの含有量が0.2重量%以上0.7重量%以下であり、その正極活物質における水酸化リチウムの含有量が0.2重量%以上0.7重量%以下であり、電解液の電解質塩がイミドアニオンとして第1イミドアニオン、第2イミドアニオン、第3イミドアニオンおよび第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含んでいるので、優れた電池特性を得ることが

10

20

30

40

50

できる。

【００１５】

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

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す斜視図である。

【図２】図１に示した電池素子の構成を表す断面図である。

【図３】二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

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

１．二次電池

１－１．構成

１－２．動作

１－３．製造方法

１－４．作用および効果

２．変形例

３．二次電池の用途

【００１８】

< １．二次電池 >

まず、本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

【００１９】

ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に電解液を備えている。

【００２０】

この二次電池では、負極の充電容量が正極の放電容量よりも大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きくなるように設定されている。充電途中において負極の表面に電極反応物質が析出することを防止するためである。

【００２１】

電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属の具体例は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属の具体例は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。ただし、電極反応物質の種類は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

【００２２】

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

【００２３】

< １－１．構成 >

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

【００２４】

この二次電池は、図１および図２に示したように、外装フィルム１０と、電池素子２０と、正極リード３１と、負極リード３２と、封止フィルム４１，４２とを備えている。こ

10

20

30

40

50

ここで説明する二次電池は、可撓性または柔軟性を有する外装フィルム 10 を用いたラミネートフィルム型の二次電池である。

【0025】

〔外装フィルムおよび封止フィルム〕

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

【0026】

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

【0027】

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

【0028】

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

【0029】

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

【0030】

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

【0031】

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

【0032】

〔電池素子〕

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

【0033】

この電池素子 20 は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、正極 21 および負極 22 は、セパレータ 23 を介して互いに積層されていると共に、そのセパレータ 23 を介して互いに対向しながら巻回軸 P を中心として巻回されている。なお、巻回軸 P は、Y 軸方向に延在する仮想軸である。

【0034】

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

10

20

30

40

50

する仮想軸である。ここでは、電池素子 20 の立体的形状は、扁平な円筒状であるため、その電池素子 20 の断面の形状は、扁平な略楕円である。

【0035】

(正極)

正極 21 は、図 2 に示したように、正極集電体 21 A および正極活物質層 21 B を含んでいる。

【0036】

正極集電体 21 A は、正極活物質層 21 B が設けられる一対の面を有している。この正極集電体 21 A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。

【0037】

正極活物質層 21 B は、リチウムを吸蔵放出する正極活物質を含んでいる。ただし、正極活物質層 21 B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

【0038】

ここでは、正極活物質層 21 B は、正極集電体 21 A の両面に設けられている。ただし、正極活物質層 21 B は、正極 21 が負極 22 に対向する側において正極集電体 21 A の片面だけに設けられていてもよい。正極活物質層 21 B の形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

【0039】

正極活物質は、リチウム含有化合物、炭酸リチウム (Li_2CO_3) および水酸化リチウム (LiOH) を含んでいる。

【0040】

リチウム含有化合物は、上記したように、リチウムを構成元素として含む化合物の総称であり、リチウムを吸蔵放出する。リチウム含有化合物の種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。リチウム含有化合物の平均粒径 (メジアン径 D_{50}) は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

【0041】

炭酸リチウムおよび水酸化リチウムのそれぞれは、リチウム含有化合物の製造工程において意図せずに形成されるため、そのリチウム含有化合物中に残留する成分である。以下では、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを総称して単に「残留リチウム成分」とも呼称する。この残留リチウム成分は、製造工程上の理由に起因してリチウム含有化合物中に含有されてしまう不要な成分であり、二次電池の電池特性を低下させる要因となる。

【0042】

このため、残留リチウム成分の含有量 (残存量) は、二次電池の電池特性を担保可能である範囲内において十分に小さくなるように設定されている。具体的には、正極活物質における炭酸リチウムの含有量は、0.2 重量%~0.7 重量%であると共に、正極活物質における水酸化リチウムの含有量は、0.2 重量%~0.7 重量%である。

【0043】

残留リチウム成分の含有量が上記した範囲内であるのは、正極活物質の表面状態、すなわちリチウム含有化合物の表面における元素分布が適正化されるからである。具体的には、リチウム含有化合物の表面において、そのリチウム含有化合物の構成元素の占有割合が残留リチウム成分の構成元素の占有割合に対して十分に大きくなる。これにより、残留リチウム成分の存在に起因するガスの発生が抑制されながら、リチウム含有化合物においてリチウムイオンが入出力されやすくなると共に、そのリチウム含有化合物の表面において電解液が分解されにくくなる。この場合には、特に、高温環境または低温環境などの厳しい環境において二次電池が使用 (充放電) または保存されても、上記した利点が安定して得られる。

【0044】

残留リチウム成分の含有量は、以下で説明する手順により、ワルダー (Ward er)

10

20

30

40

50

法を用いて測定可能である。

【0045】

最初に、所定量（S g）の正極活物質を秤量したのち、その正極活物質をサンプル瓶に入れる。ここでは、 $S = 10$ （g）とする。続いて、サンプル瓶に攪拌子と共に超純水（ $50\text{ ml} = 50\text{ cm}^3$ ）を投入したのち、スターラを用いて超純水を攪拌（攪拌時間＝1時間）する。続いて、攪拌後の超純水を静置（静置時間＝1時間）させることにより、フィルタ付きシリンジを用いて超純水の上澄み液を採取したのち、その上澄み液を濾過する。続いて、ホールピペットを用いて濾過後の上澄み液（ $10\text{ ml} = 10\text{ cm}^3$ ）を採取したのち、その上澄み液を共栓付三角フラスコに入れる。

【0046】

続いて、上澄み液にフェノールフタレイン溶液を1滴加えたのち、スターラを用いて上澄み液を攪拌しながら、滴定溶液（濃度Mを有する塩酸（HCl））を用いて液色（赤色）が消失するまで滴定することにより、その塩酸の滴下量（ $A\text{ ml} = A\text{ cm}^3$ ）を読み取る。ここでは、濃度 $M = 0.02\text{ mol/l} (= 0.02\text{ mol/dm}^3)$ とする。続いて、上澄み液にブロモフェノールブルー溶液を2滴加えたのち、スターラを用いて上澄み液を攪拌しながら、上記した滴定溶液を用いて液色が青色から黄緑色に変化する（青色が消失する）まで滴定することにより、その塩酸の滴下量（ $B\text{ ml} = B\text{ cm}^3$ ）を読み取る。滴定装置としては、平沼産業株式会社製の自動滴定装置 COM-1600を使用可能である。

【0047】

最後に、下記の式（11）を用いて炭酸リチウムの含有量（重量%）を算出すると共に、下記の式（12）を用いて水酸化リチウムの含有量（重量%）を算出する。

【0048】

炭酸リチウムの含有量（重量%）＝ $[(M \times 2B \times (f/1000)) \times 0.5 \times 73.892 \times 5] / S] \times 100 \dots (11)$

（Sは、正極活物質の重量（g）である。Bは、フェノールフタレイン溶液を用いた1回目の終点からブロモフェノールブルー溶液を用いた2回目の終点までの滴下量（ $\text{ml} = \text{cm}^3$ ）である。fは、滴定溶液の濃度に依存する因子である。Mは、滴定溶液の濃度（ $\text{mol/l} = \text{mol/dm}^3$ ）である。）

【0049】

水酸化リチウムの含有量（重量%）＝ $[(M \times (A - B) \times (f/1000)) \times 23.941 \times 5] / S] \times 100 \dots (12)$

（Sは、正極活物質の重量（g）である。Aは、フェノールフタレイン溶液を用いた1回目の終点までの滴下量（ $\text{ml} = \text{cm}^3$ ）である。Bは、フェノールフタレイン溶液を用いた1回目の終点からブロモフェノールブルー溶液を用いた2回目の終点までの滴下量（ $\text{ml} = \text{cm}^3$ ）である。fは、滴定溶液の濃度に依存する因子である。Mは、滴定溶液の濃度（ $\text{mol/l} = \text{mol/dm}^3$ ）である。）

【0050】

具体的には、リチウム含有化合物は、リチウムと共に1種類または2種類以上の遷移金属元素を構成元素として含む化合物であり、さらに、1種類または2種類以上の他元素を構成元素として含んでいてもよい。他元素の種類は、リチウムおよび遷移金属元素のそれぞれ以外の元素であれば、特に限定されないが、具体的には、長周期型周期表中の2族～15族に属する元素である。

【0051】

中でも、リチウム含有化合物は、式（5）で表される第1リチウム複合酸化物を含んでいてもよいし、式（6）で表される第2リチウム複合酸化物を含んでいてもよいし、双方を含んでいてもよい。

【0052】

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_1 \text{O}_{2-a} \text{X}_{1b} \dots (5)$

（M1は、Co、Mn、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Z

10

20

30

40

50

r、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Taおよび希土類元素のうちの少なくとも1種である。X1は、F、Cl、Cr、I、P、SおよびSiのうちの少なくとも1種である。x、y、aおよびbは、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ および $0 \leq b \leq 0.1$ を満たす。)

【0053】

$Li_x Mn_{1-x-y-z} Ni_y M2_z O_{2-a} X2_b \dots$ (6)

(M2は、Co、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Taおよび希土類元素のうちの少なくとも1種である。X2は、F、Cl、Cr、I、P、SおよびSiのうちの少なくとも1種である。x、y、aおよびbは、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ および $0 \leq b \leq 0.1$ を満たす。)

10

【0054】

第1リチウム複合酸化物は、式(5)から明らかなように、リチウムと共に2種類以上の主要元素(NiおよびM1)を構成元素として含み得る2元素系の複合酸化物である。第1リチウム複合酸化物の具体例は、 $LiNi_{0.82}Co_{0.14}Al_{0.04}O_2$ などである。

【0055】

第2リチウム複合酸化物は、式(6)から明らかなように、リチウムと共に3種類以上の主要元素(Mn、NiおよびM2)を構成元素として含み得る3元素系の複合酸化物である。第2リチウム複合酸化物の具体例は、 $LiMn_{0.30}Ni_{0.50}Co_{0.20}O_2$ 、 $LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}Al_{0.01}O_2$ および $LiMn_{0.04}Ni_{0.87}Co_{0.08}Al_{0.01}O_2$ などである。

20

【0056】

なお、正極活物質は、さらに、他のリチウム含有化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。他のリチウム含有化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などである。ただし、上記した第1リチウム複合酸化物および第2リチウム複合酸化物は、ここで説明する酸化物から除かれる。

【0057】

酸化物の具体例は、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ および $LiMn_2O_4$ などである。リン酸化合物の具体例は、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ および $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ などである。

30

【0058】

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

【0059】

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

40

【0060】

(負極)

負極22は、図2に示したように、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bを含んでいる。

【0061】

負極集電体22Aは、負極活物質層22Bが設けられる一対の面を有している。この負極集電体22Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。

【0062】

50

負極活物質層 2 2 B は、リチウムを吸蔵放出する負極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層 2 2 B は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでもよい。

【0063】

ここでは、負極活物質層 2 2 B は、負極集電体 2 2 A の両面に設けられている。ただし、負極活物質層 2 2 B は、負極 2 2 が正極 2 1 に対向する側において負極集電体 2 2 A の片面だけに設けられていてもよい。負極活物質層 2 2 B の形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

【0064】

負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料などである。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0065】

炭素材料の具体例は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。この黒鉛は、天然黒鉛でもよいし、人造黒鉛でもよい。

【0066】

金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含む材料の総称であり、その金属元素および半金属元素の具体例は、ケイ素およびスズなどである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの 2 種類以上の混合物でもよいし、それらの 2 種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$ および SiO_x ($0 < x \leq 2$ または $0.2 < x < 1.4$) などである。

【0067】

負極結着剤に関する詳細は、正極結着剤に関する詳細と同様であると共に、負極導電剤に関する詳細は、正極導電剤に関する詳細と同様である。

【0068】

（セパレータ）

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

【0069】

（電解液）

電解液は、液状の電解質である。この電解液は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれに含浸されており、電解質塩を含んでいる。より具体的には、電解液は、電解質塩と共に、その電解質塩を分散（電離）させる溶媒を含んでいる。

【0070】

電解質塩は、溶媒中において電離する化合物であり、アニオンおよびカチオンを含んでいる。

【0071】

アニオンは、イミドアニオンを含んでいる。具体的には、イミドアニオンは、式（1）で表される第 1 イミドアニオン、式（2）で表される第 2 イミドアニオン、式（3）で表される第 3 イミドアニオンおよび式（4）で表される第 4 イミドアニオンのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。すなわち、電解質塩は、アニオンとしてイミドアニオンを含んでいる。

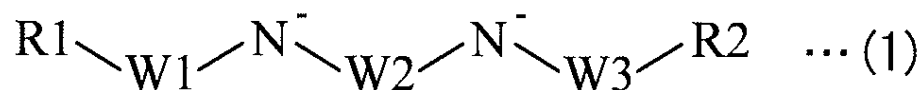
【0072】

ただし、第 1 イミドアニオンの種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。このように種類が 1 種類でも 2 種類以上でもよいことは、第 2 イミドアニオン、第 3 イミドアニオンおよび第 4 イミドアニオンのそれぞれに関しても同様である。

【 0 0 7 3 】

【 化 5 】

化5



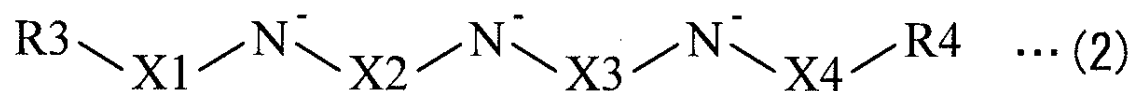
(R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。 W 1 、 W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

10

【 0 0 7 4 】

【 化 6 】

化6



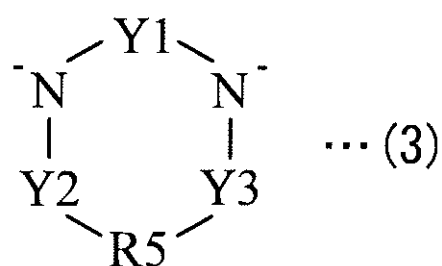
20

(R 3 および R 4 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。 X 1 、 X 2 、 X 3 および X 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【 0 0 7 5 】

【 化 7 】

化7



30

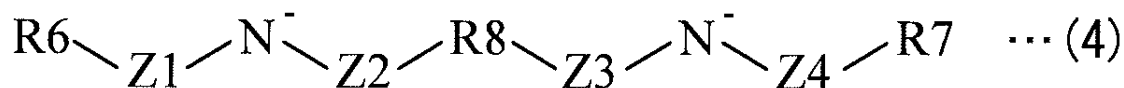
(R 5 は、フッ素化アルキレン基である。 Y 1 、 Y 2 および Y 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

40

【 0 0 7 6 】

【 化 8 】

化8



50

(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0077】

アニオンがイミドアニオンを含んでいる理由は、以下で説明する通りである。第1に、二次電池の充放電時において、電解質塩に由来する良質な被膜が正極21および負極22のそれぞれの表面に形成されるため、その電解液（特に溶媒）の分解反応が抑制される。第2に、上記した被膜を利用して、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてリチウムイオンの移動速度が向上する。第3に、電解液の液中においても、リチウムイ

10

【0078】

第1イミドアニオンは、式(1)に示したように、2個の窒素原子(N)および3個の官能基(W1~W3)を含む鎖状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

【0079】

R1およびR2のそれぞれは、フッ素基(-F)およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、R1およびR2のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。これにより、R1およびR2のそれぞれは、水素基(-H)およびアルキル基などではない。

【0080】

フッ素化アルキル基は、アルキル基のうちの1個または2個以上の水素基(-H)がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキル基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

20

【0081】

フッ素化アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1~10である。第1イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

【0082】

フッ素化アルキル基の具体例は、パーフルオロメチル基(-CF₃)およびパーフルオロエチル基(-C₂F₅)などである。

【0083】

W1~W3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、W1~W3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、W1~W3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

30

【0084】

第2イミドアニオンは、式(2)に示したように、3個の窒素原子および4個の官能基(X1~X4)を含む鎖状のアニオン(3価のマイナスイオン)である。

【0085】

R3およびR4のそれぞれに関する詳細は、R1およびR2のそれぞれに関する詳細と同様である。

40

【0086】

X1~X4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、X1~X4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、X1~X4のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、X1~X4のうちの任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

【0087】

第3イミドアニオンは、式(3)に示したように、2個の窒素原子、3個の官能基(Y1~Y3)および1個の接続基(R5)を含む環状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

【0088】

50

R 5であるフッ素化アルキレン基は、アルキレン基のうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

【0089】

フッ素化アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第3イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

【0090】

フッ素化アルキレン基の具体例は、パーフルオロメチレン基（ $-\text{CF}_2-$ ）およびパーフルオロエチレン基（ $-\text{C}_2\text{F}_4-$ ）などである。

【0091】

Y 1～Y 3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Y 1～Y 3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Y 1～Y 3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

【0092】

第4イミドアニオンは、式（4）に示したように、2個の窒素原子（N）、4個の官能基（Z 1～Z 4）および1個の接続基（R 8）を含む鎖状のアニオン（2価のマイナスイオン）である。

【0093】

R 6およびR 7のそれぞれに関する詳細は、R 1およびR 2のそれぞれに関する詳細と同様である。

【0094】

R 8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。

【0095】

アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第4イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。アルキレン基の具体例は、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン基（ $-\text{C}_2\text{H}_4-$ ）およびプロピレン基（ $-\text{C}_3\text{H}_6-$ ）などである。

【0096】

R 8であるフッ素化アルキレン基に関する詳細は、R 5であるフッ素化アルキレン基に関する詳細と同様である。

【0097】

フッ素化フェニレン基は、フェニレン基のうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。フッ素化フェニレン基の具体例は、モノフルオロフェニレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}-$ ）などである。

【0098】

Z 1～Z 4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Z 1～Z 4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Z 1～Z 4のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、Z 1～Z 4のうちの任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

【0099】

（アニオンの具体例）

第1イミドアニオンの具体例は、式（1-1）～式（1-30）のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0100】

10

20

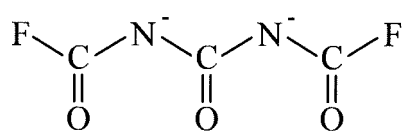
30

40

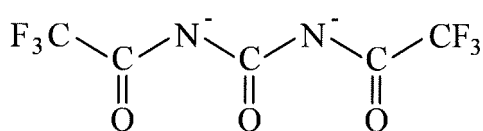
50

【化 9】

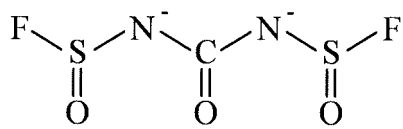
化9



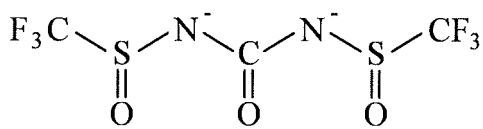
(1-1)



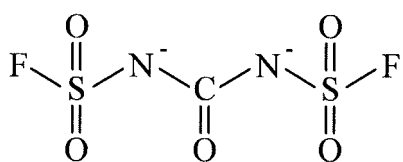
(1-2)



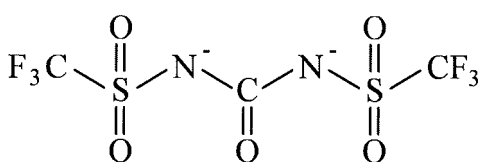
(1-3)



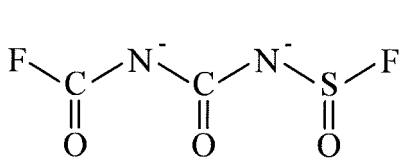
(1-4)



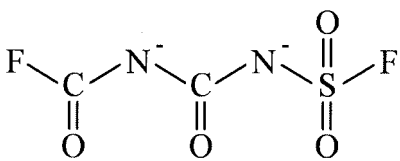
(1-5)



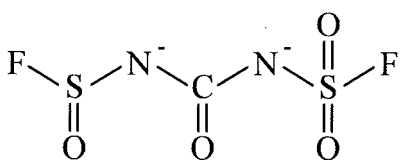
(1-6)



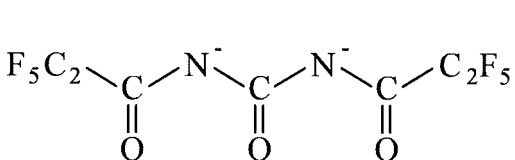
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

【 0 1 0 1 】

10

20

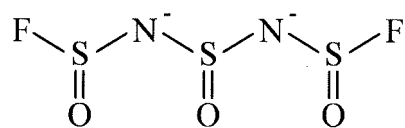
30

40

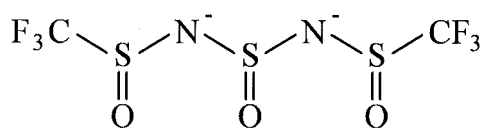
50

【化 1 0】

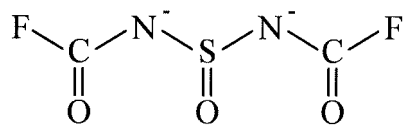
化10



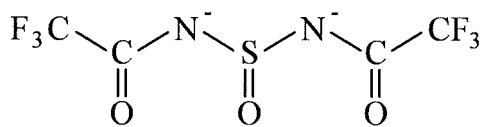
(1-11)



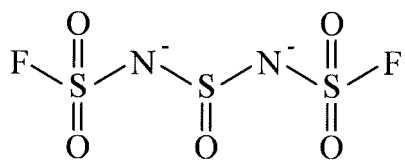
(1-12)



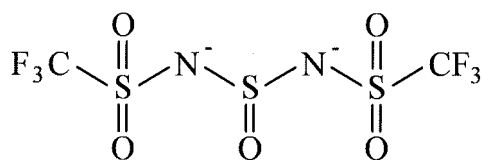
(1-13)



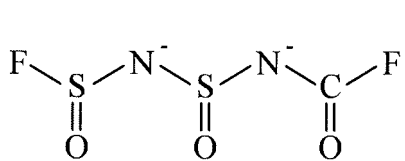
(1-14)



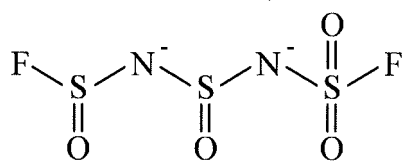
(1-15)



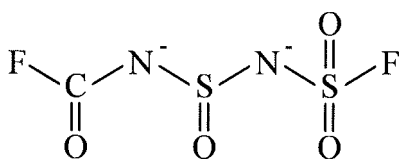
(1-16)



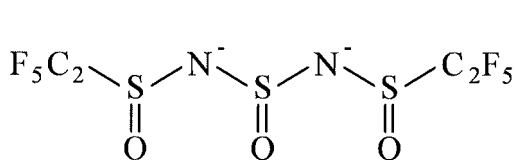
(1-17)



(1-18)



(1-19)



(1-20)

【 0 1 0 2】

10

20

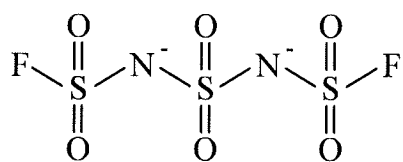
30

40

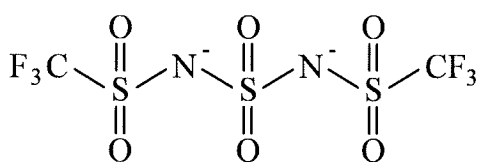
50

【化 11】

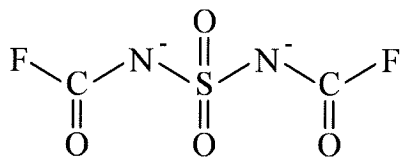
化11



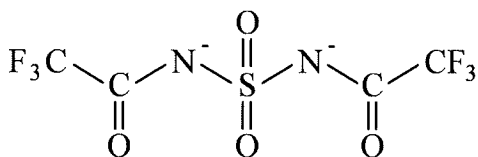
(1-21)



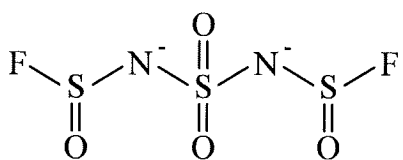
(1-22)



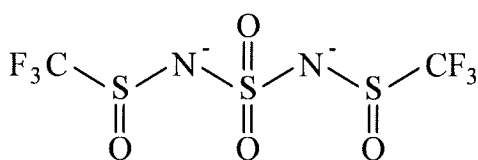
(1-23)



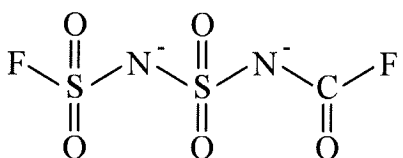
(1-24)



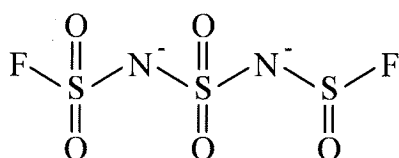
(1-25)



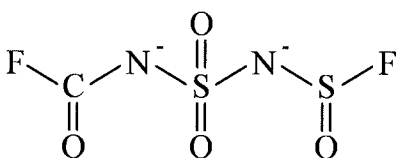
(1-26)



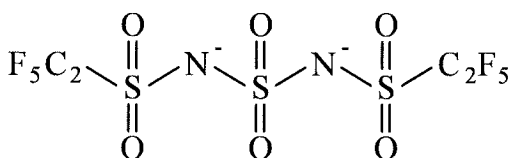
(1-27)



(1-28)



(1-29)



(1-30)

【0103】

第2イミドアニオンの具体例は、式(2-1)～式(2-22)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0104】

10

20

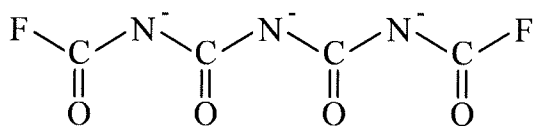
30

40

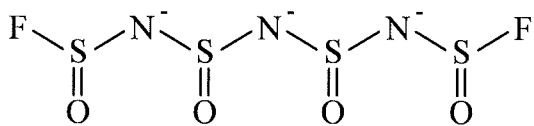
50

【化 1 2】

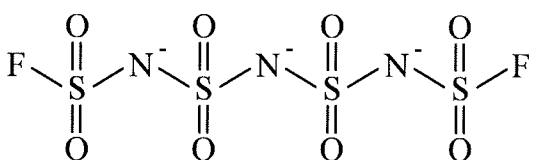
化12



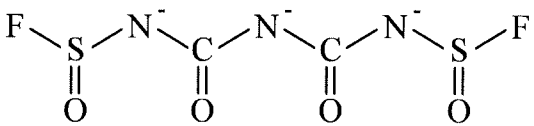
(2-1)



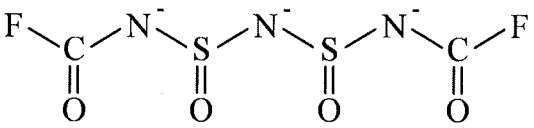
(2-3)



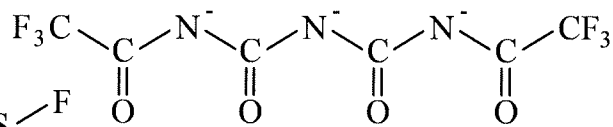
(2-5)



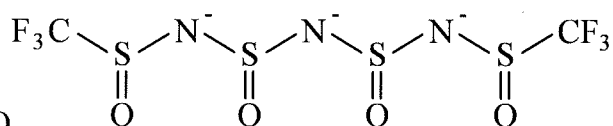
(2-7)



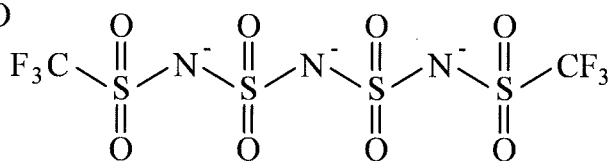
(2-9)



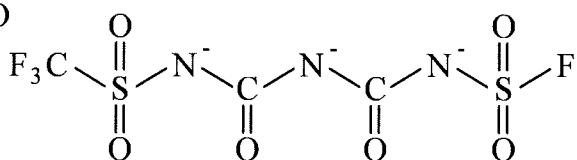
(2-2)



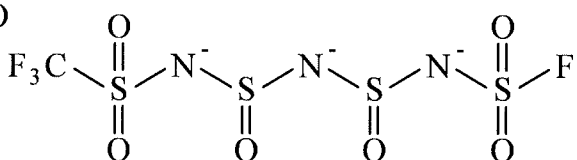
(2-4)



(2-6)



(2-8)



(2-10)

【 0 1 0 5】

10

20

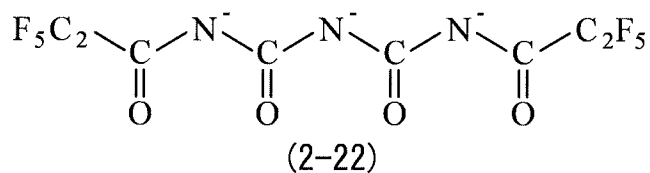
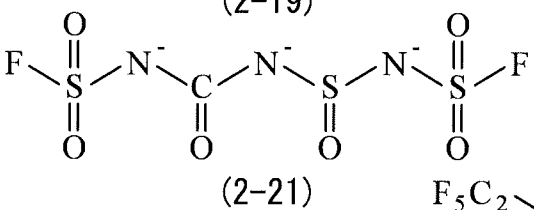
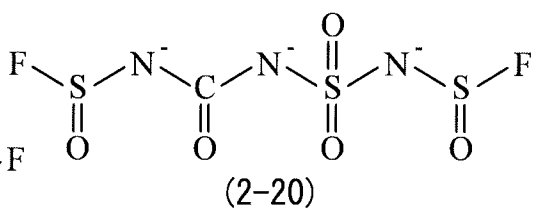
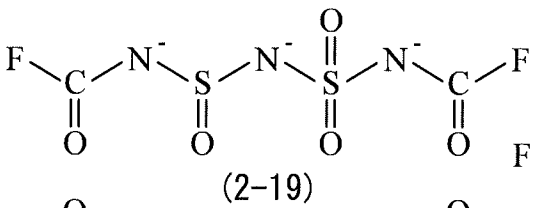
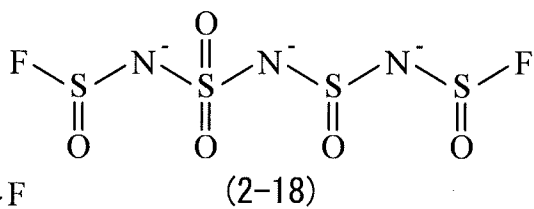
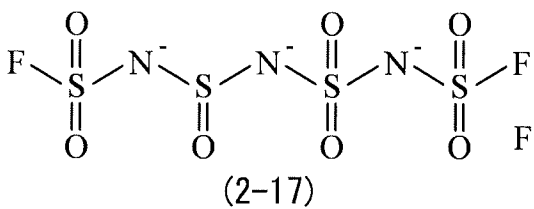
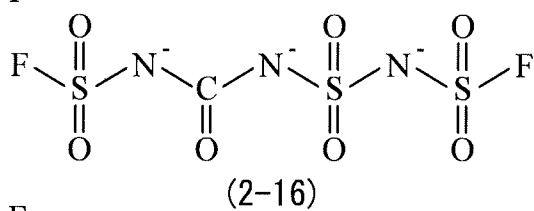
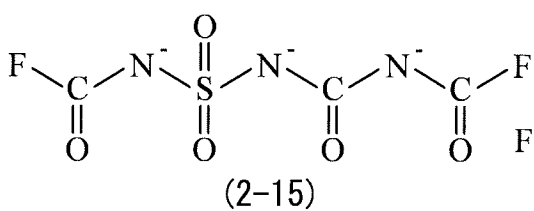
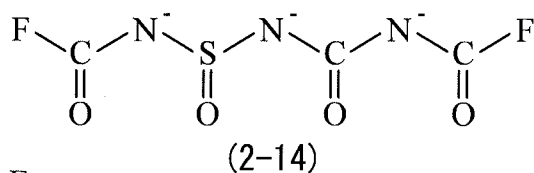
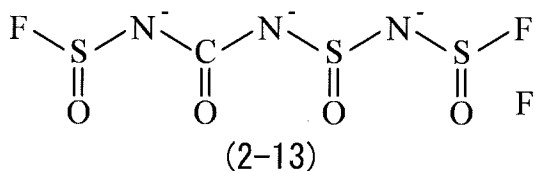
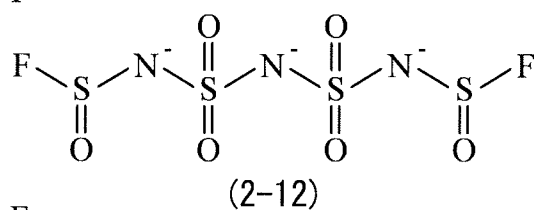
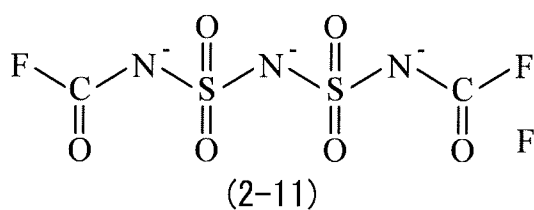
30

40

50

【化 1 3】

化13



【0106】

第3イミドアニオンの具体例は、式(3-1)～式(3-15)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0107】

10

20

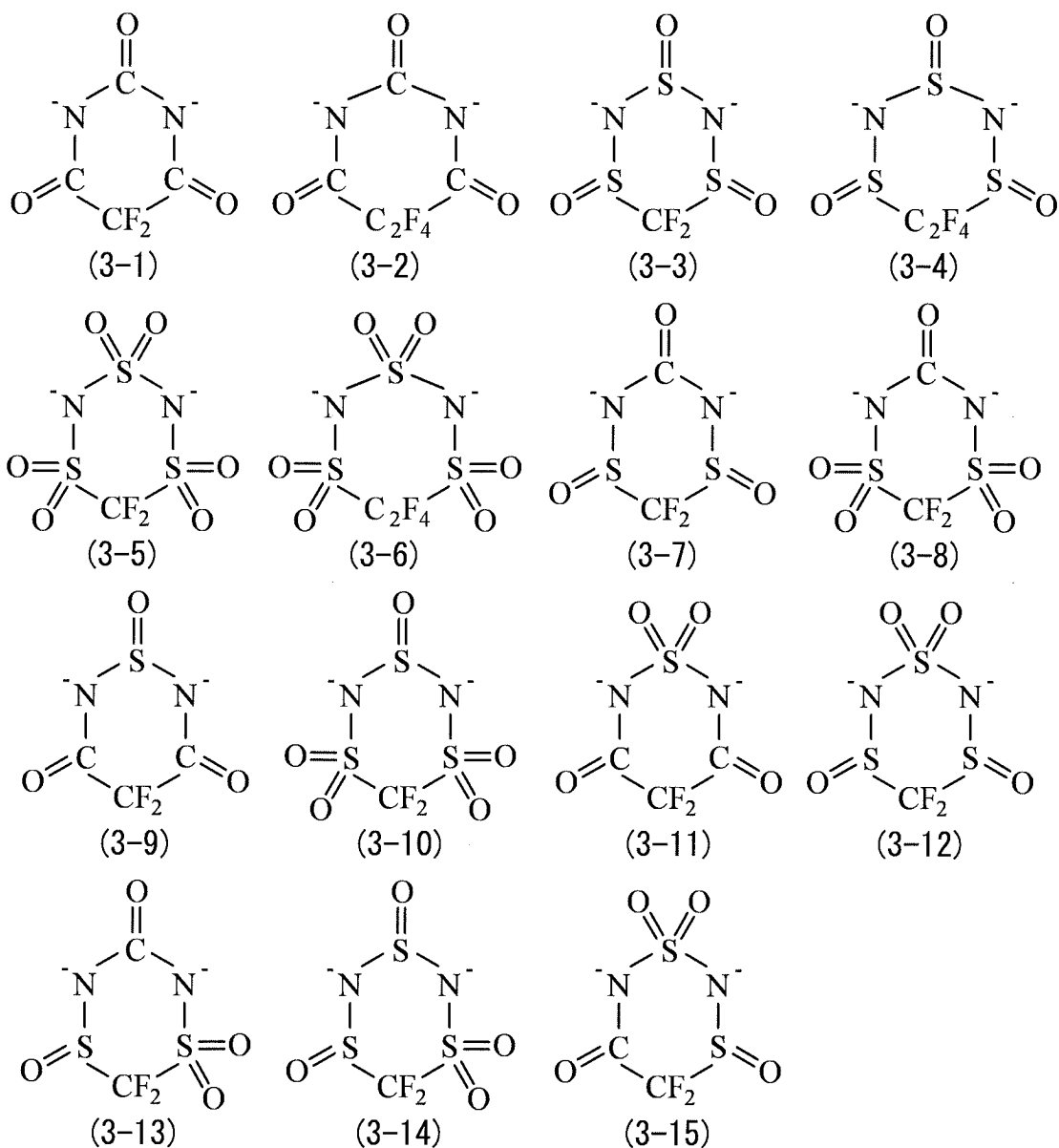
30

40

50

【化 14】

化14



10

20

30

【0108】

第4イミドアニオンの具体例は、式(4-1)～式(4-65)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

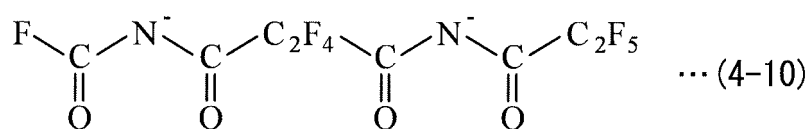
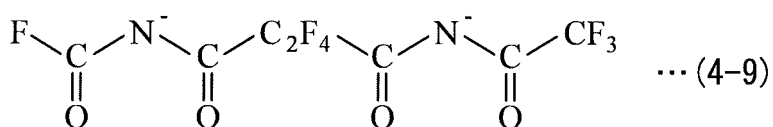
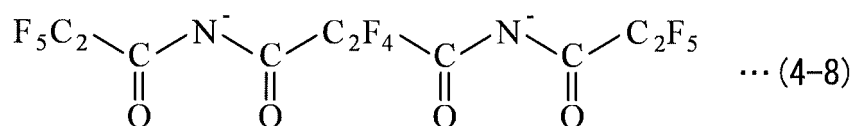
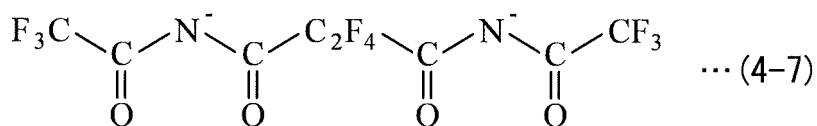
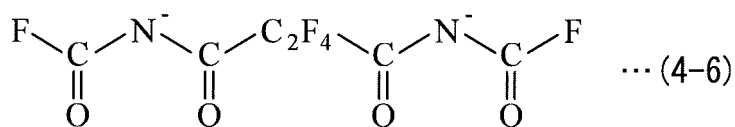
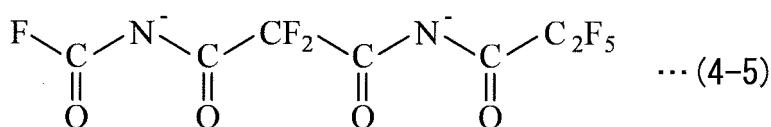
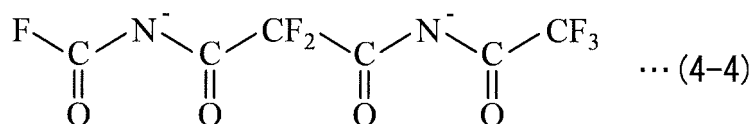
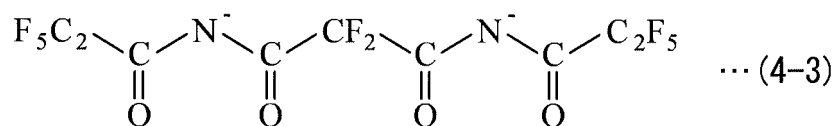
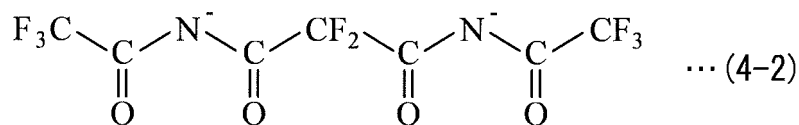
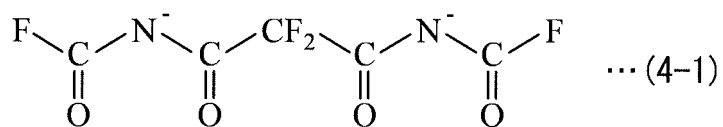
【0109】

40

50

【化 1 5】

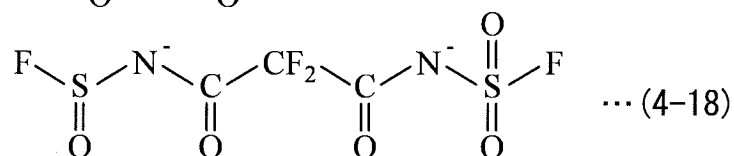
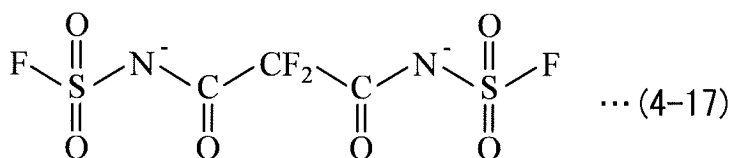
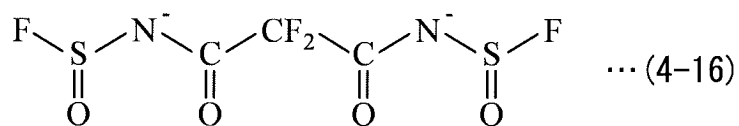
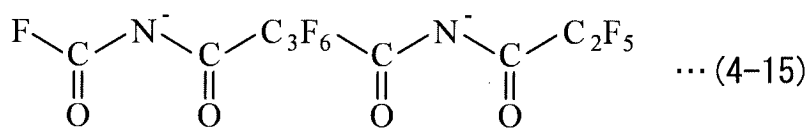
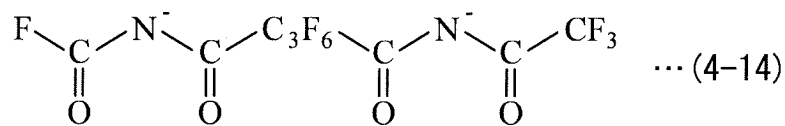
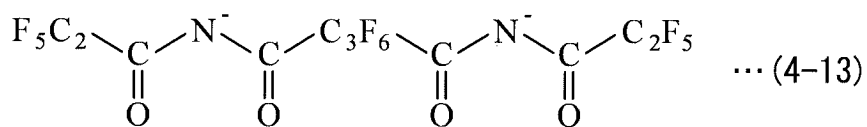
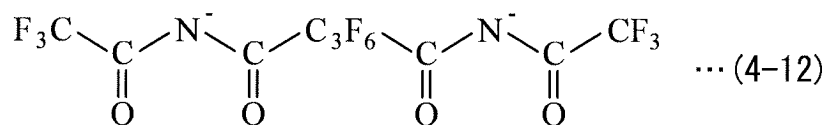
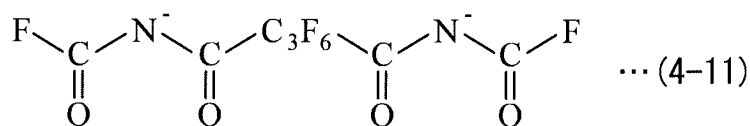
化15



【 0 1 1 0】

【化 1 6】

化16



【 0 1 1 1】

10

20

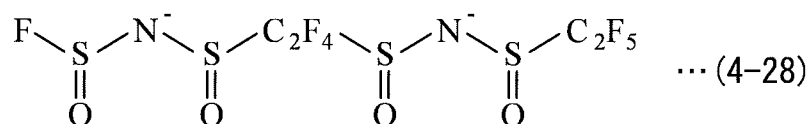
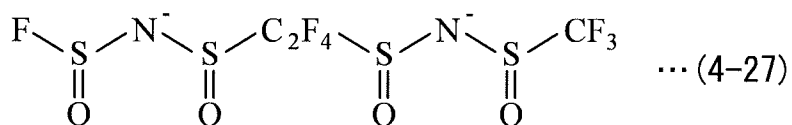
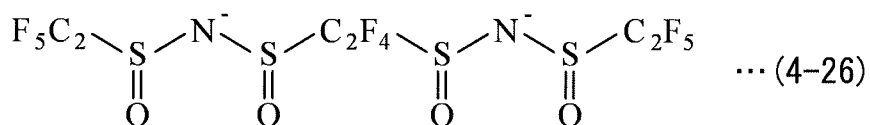
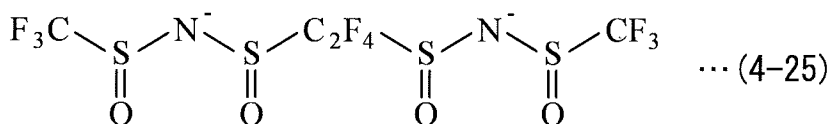
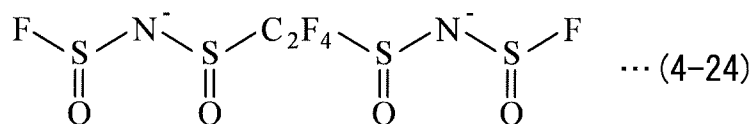
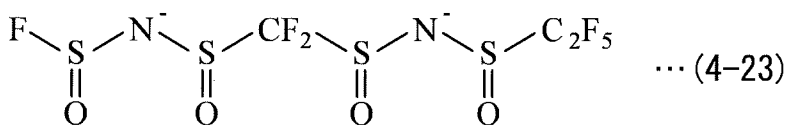
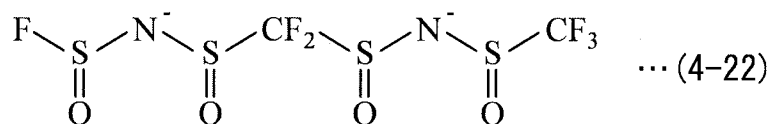
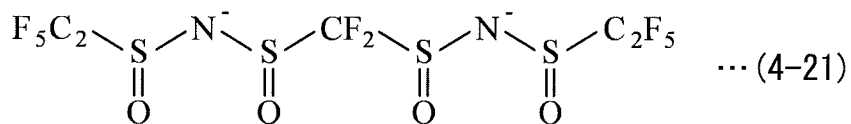
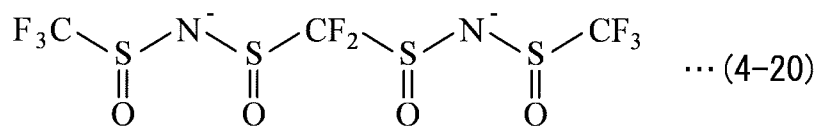
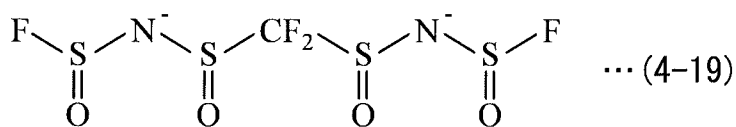
30

40

50

【化 1 7】

化17



【 0 1 1 2】

10

20

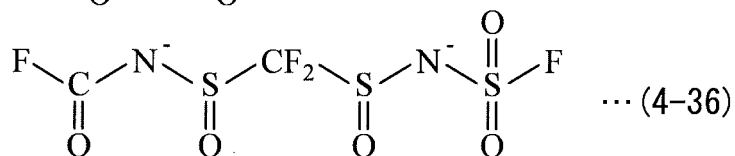
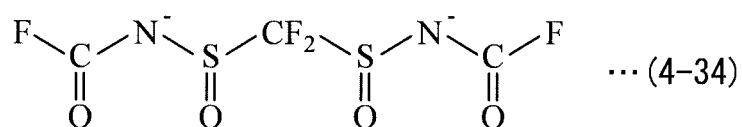
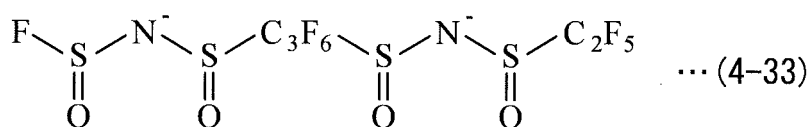
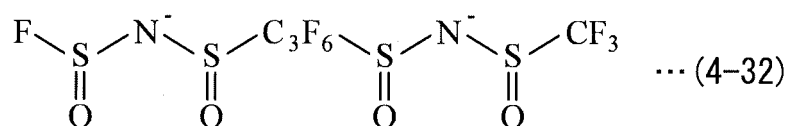
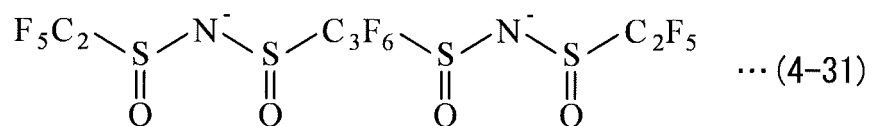
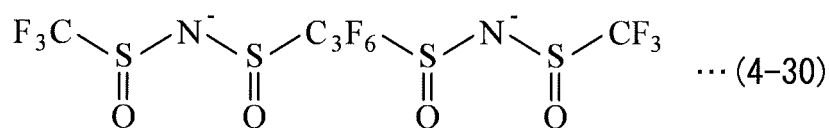
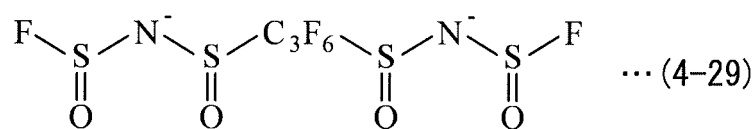
30

40

50

【化 1 8】

化18



【 0 1 1 3】

10

20

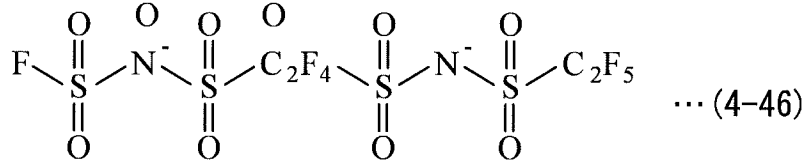
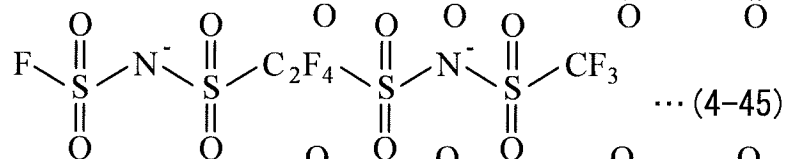
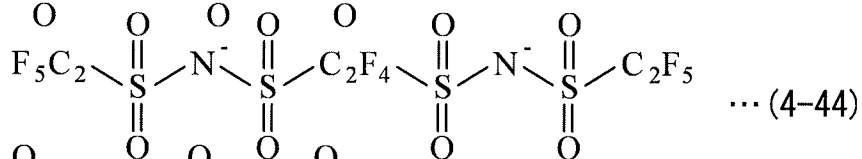
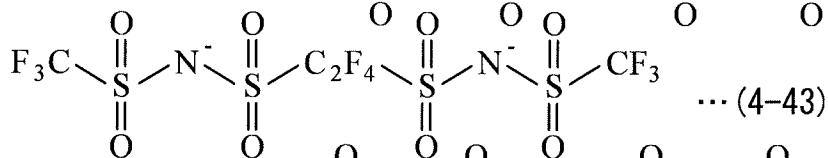
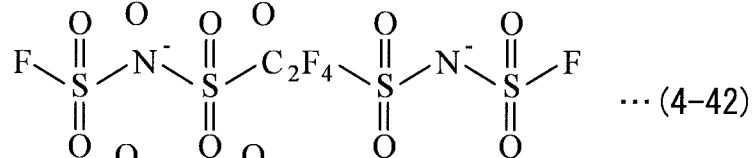
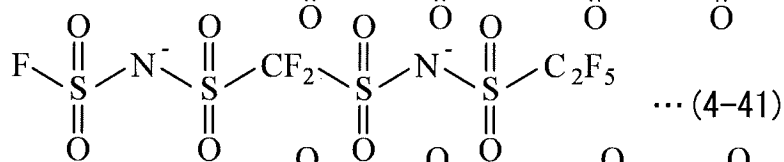
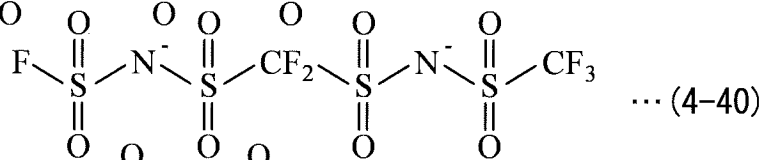
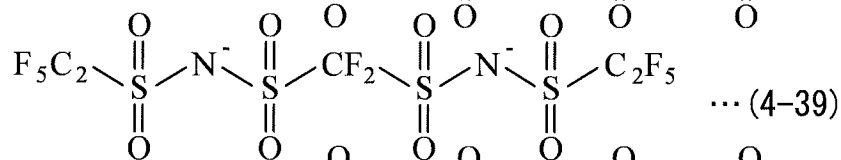
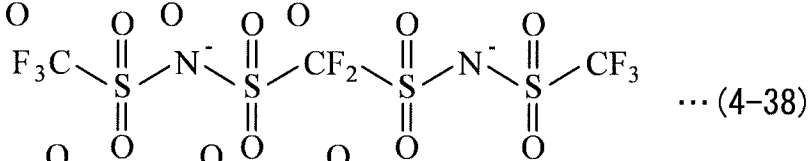
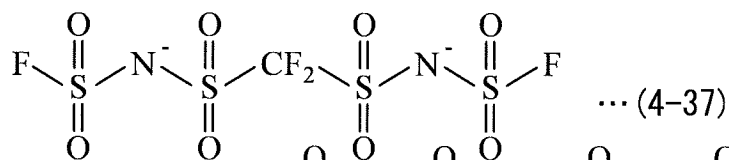
30

40

50

【化 1 9】

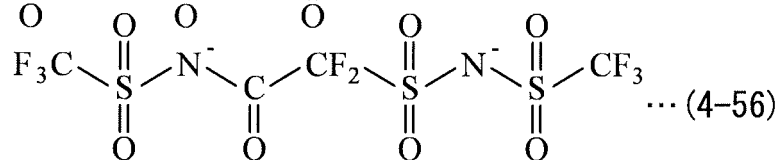
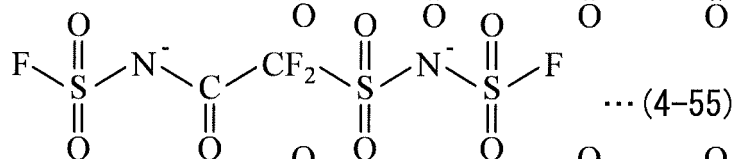
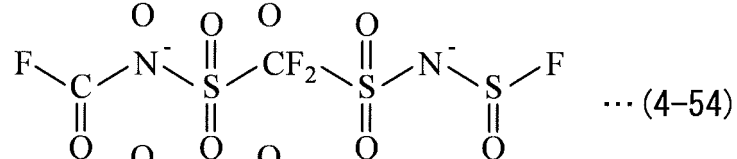
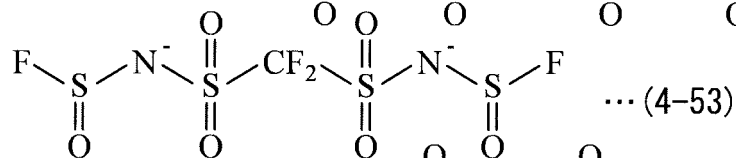
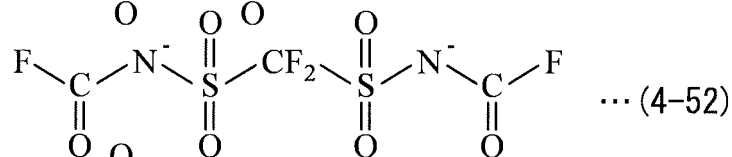
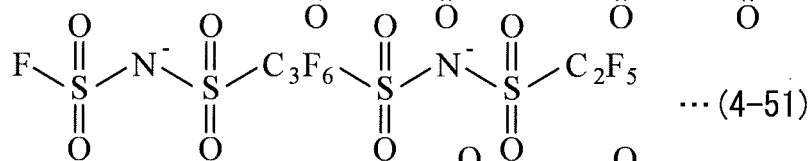
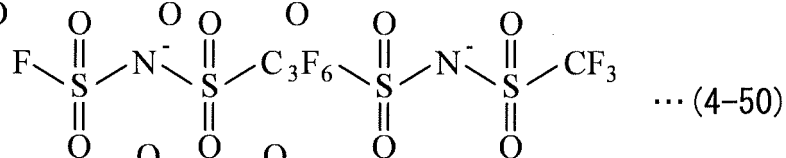
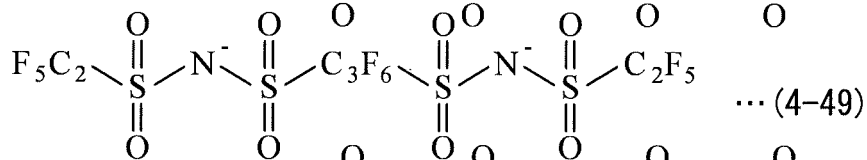
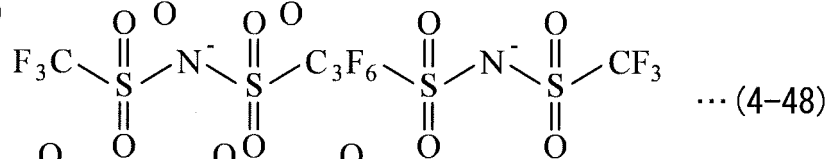
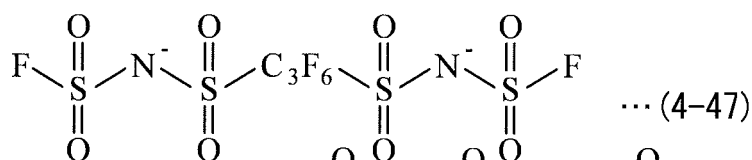
化19



【 0 1 1 4】

【化 20】

化20



【0115】

10

20

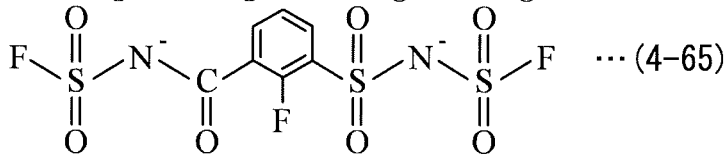
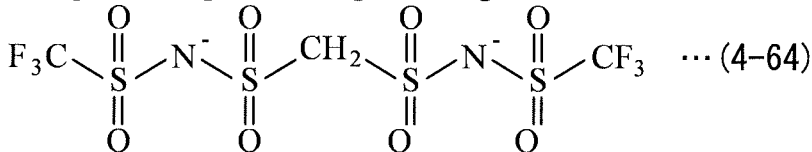
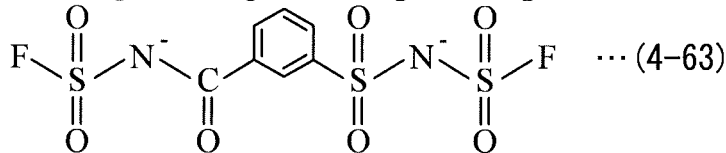
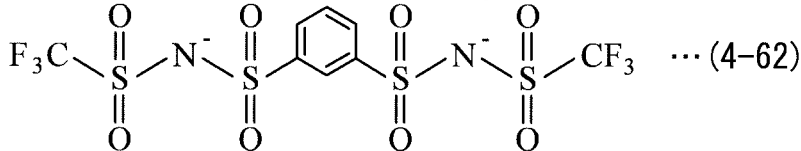
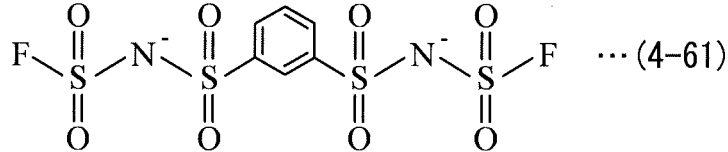
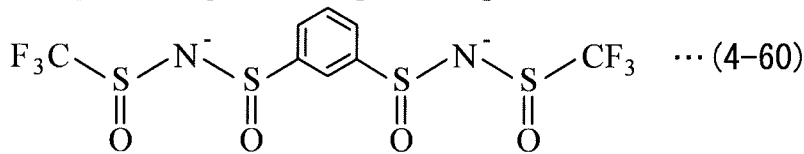
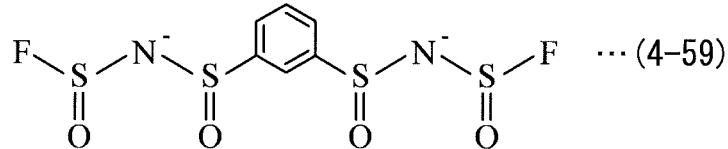
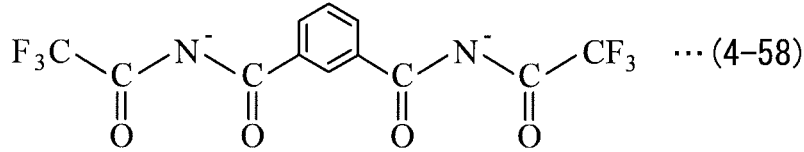
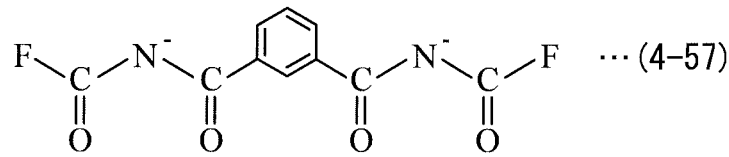
30

40

50

【化 2 1】

化21



【0 1 1 6】

(カチオン)

カチオンの種類は、特に限定されない。具体的には、カチオンは、軽金属イオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。すなわち、電解質塩は、カチオンとして軽金属イオンを含んでいる。高い電圧が得られるからである。

【0 1 1 7】

軽金属イオンの種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンなどである。アルカリ金属イオンの具体例は、リチウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンなどである。アルカリ土類金属イオンの具体例は、ベリリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンなどである。この他、

軽金属イオンは、アルミニウムイオンなどでもよい。

【0118】

中でも、軽金属イオンは、リチウムイオンを含んでいることが好ましい。十分に高い電圧が得られるからである。

【0119】

(含有量)

電解液における電解質塩の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。中でも、電解質塩の含有量は、 $0.2\text{ mol/kg} \sim 2\text{ mol/kg}$ であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。ここで説明した「電解質塩の含有量」とは、溶媒に対する電解質塩の含有量である。

【0120】

電解質塩の含有量を特定する場合には、二次電池を解体することにより、電解液を回収したのち、高周波誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma (ICP)) 発光分光分析法を用いて電解液を分析する。これにより、溶媒の重量および電解質塩の重量のそれぞれが特定されるため、その電解質塩の含有量が算出される。

【0121】

[溶媒]

溶媒は、非水溶媒 (有機溶剤) のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。非水溶媒は、エステル類およびエーテル類などであり、より具体的には、炭酸エステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などである。

【0122】

炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルなどである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどである。鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどである。

【0123】

カルボン酸エステル系化合物は、鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、トリメチル酢酸エチル、酪酸メチルおよび酪酸エチルなどである。

【0124】

ラクトン系化合物は、ラクトンなどである。ラクトンの具体例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。

【0125】

なお、エーテル類は、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランおよび1,4-ジオキサンなどでもよい。

【0126】

[他の電解質塩]

なお、電解液は、さらに、他の電解質塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてリチウムイオンの移動速度がより向上すると共に、電解液の液中においてもリチウムイオンの移動速度がより向上するからである。電解液における他の電解質塩の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

【0127】

他の電解質塩の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム塩などの軽金属塩である。ただし、上記した電解質塩は、ここで説明するリチウム塩から除かれる。

【0128】

リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス (フルオロスルホニル) イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、ビス (トリフルオ

10

20

30

40

50

ロメタンスルホニル) イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル) メチド ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$)、ジフルオロジ(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) およびテトラフルオロオキサラトリン酸リチウム ($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$)、モノフルオロリン酸リチウム (Li_2PFO_3) およびジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) などである。

【0129】

中でも、他の電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてリチウムイオンの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においてもリチウムイオンの移動速度が十分に向上するからである。

【0130】

[添加剤]

また、電解液は、さらに、添加剤のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでもよい。二次電池の充放電時において、添加剤に由来する被膜が正極21および負極22のそれぞれの表面に形成されるため、その電解液の分解反応が抑制されるからである。なお、電解液における添加剤の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

【0131】

添加剤の種類は、特に限定されないが、具体的には、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。

【0132】

(不飽和環状炭酸エステル)

不飽和環状炭酸エステルは、不飽和炭素結合(炭素間二重結合)を有する環状炭酸エステルである。不飽和炭素結合の数は、特に限定されないため、1個だけでもよいし、2個以上でもよい。不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。

【0133】

(フッ素化環状炭酸エステル)

フッ素化環状炭酸エステルは、フッ素を構成元素として含む環状炭酸エステルである。すなわち、フッ素化環状炭酸エステルは、環状炭酸エステルのうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された化合物である。フッ素化環状炭酸エステルの具体例は、モノフルオロ炭酸エチレンおよびジフルオロ炭酸エチレンなどである。

【0134】

(スルホン酸エステル)

スルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状モノスルホン酸エステルおよび鎖状ジスルホン酸エステルなどである。環状モノスルホン酸エステルの具体例は、1,3-プロパンスルトン、1-プロペン-1,3-スルトン、1,4-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトンおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。環状ジスルホン酸エステルの具体例は、シクロジソンなどである。

【0135】

(ジカルボン酸無水物)

ジカルボン酸無水物の具体例は、無水コハク酸、無水グルタル酸および無水マレイン酸などである。

【0136】

(ジスルホン酸無水物)

ジスルホン酸無水物の具体例は、無水エタンジスルホン酸および無水プロパンジスルホ

10

20

30

40

50

ン酸などである。

【0137】

(硫酸エステル)

硫酸エステルの具体例は、エチレンスルファート（1, 3, 2-ジオキサチオラン 2, 2-ジオキソド）などである。

【0138】

(ニトリル化合物)

ニトリル化合物は、1個または2個以上のシアノ基（-CN）を有する化合物である。ニトリル化合物の具体例は、オクタンニトリル、ベンゾニトリル、フタロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、セバコニトリル、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリル、3, 3'-オキシジプロピオニトリル、3-ブトキシプロピオニトリル、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル、1, 2, 2, 3-テトラシアノプロパン、テトラシアノプロパン、フマロニトリル、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、シクロペンタンカルボニトリル、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボニトリルおよび1, 3-ビス（ジシアノメチリデン）インダンなどである。

【0139】

(イソシアネート化合物)

イソシアネート化合物は、1個または2個以上のイソシアネート基（-NCO）を有する化合物である。イソシアネート化合物の具体例は、ヘキサメチレンジイソシアネートなどである。

【0140】

[正極リードおよび負極リード]

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

【0141】

負極リード32は、図1に示したように、負極22の負極集電体22Aに接続されている負極端子であり、外装フィルム10の内部から外部に導出されている。この負極リード32は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。ここでは、負極リード32の導出方向は、正極リード31の導出方向と同様の方向である。なお、負極リード32の形状に関する詳細は、正極リード31の形状に関する詳細と同様である。

【0142】

<1-2. 動作>

二次電池の充電時には、電池素子20において、正極21からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、二次電池の放電時には、電池素子20において、負極22からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極21に吸蔵される。充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

【0143】

<1-3. 製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する一例の手順により、正極21および負極22のそれぞれを作製すると共に、電解液を調製したのち、その正極21および負極22と共に電解液を用いて二次電池を組み立てると共に、その二次電池の安定化処理を行う。

【0144】

[正極の作製]

最初に、リチウム含有化合物を含む正極活物質と、正極結着剤と、正極導電剤とが互いに混合された混合物（正極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の正極合剤ス

10

20

30

40

50

ラリーを調製する。この正極活物質は、上記したように、リチウム含有化合物の製造上の理由により、そのリチウム含有化合物と共に炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを含んでいる。なお、溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。

【0145】

続いて、正極集電体21Aの両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層21Bを形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて正極活物質層21Bを圧縮成形する。この場合には、正極活物質層21Bを加熱してもよいし、圧縮成形を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが形成されるため、正極21が作製される。

【0146】

[負極の作製]

上記した正極21の作製手順と同様の手順により、負極22を形成する。具体的には、最初に、負極活物質、負極結着剤および負極導電剤が互いに混合された混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。溶媒に関する詳細は、上記した通りである。続いて、負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層22Bを形成する。最後に、負極活物質層22Bを圧縮成形する。これにより、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが形成されるため、負極22が作製される。

【0147】

[電解液の調製]

イミドアニオンを含む電解質塩を溶媒に投入する。この場合には、溶媒にさらに他の電解質塩を添加してもよいし、溶媒にさらに添加剤を添加してもよい。これにより、溶媒中において電解質塩などが分散または溶解されるため、電解液が調製される。

【0148】

[二次電池の組み立て]

最初に、溶接法などの接合法を用いて、正極21の正極集電体21Aに正極リード31を接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極22の負極集電体22Aに負極リード32を接続させる。

【0149】

続いて、セパレータ23を介して正極21および負極22を互いに積層させたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23を巻回させることにより、巻回体（図示せず）を作製する。この巻回体は、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子20の構成と同様の構成を有している。続いて、プレス機などを用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成形する。

【0150】

続いて、窪み部10Uの内部に巻回体を収容したのち、外装フィルム10（融着層／金属層／表面保護層）を折り畳むことにより、その外装フィルム10同士を互に対向させる。続いて、熱融着法などの接着法を用いて、互に対向する融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに接着させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納する。

【0151】

最後に、袋状の外装フィルム10の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などの接着法を用いて、互に対向する融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに接着させる。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41を挿入すると共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42を挿入する。

【0152】

これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、巻回電極体である電池素子20が作製される。よって、袋状の外装フィルム10の内部に電池素子20が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

10

20

30

40

50

【0153】

〔二次電池の安定化〕

組み立て後の二次電池を充放電させる。環境温度、充放電回数（サイクル数）および充放電条件などの各種条件は、任意に設定可能である。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面に被膜が形成されるため、二次電池の状態が電気化学的に安定化する。よって、二次電池が完成する。

【0154】

＜1-4. 作用および効果＞

この二次電池によれば、正極21の正極活物質がリチウム含有化合物、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを含んでおり、その正極活物質における炭酸リチウムの含有量が0.2重量%～0.7重量%であり、その正極活物質における水酸化リチウムの含有量が0.2重量%～0.7重量%であり、電解液の電解質塩がイミドアニオンを含んでいる。

【0155】

この場合には、上記したように、正極活物質がリチウム含有化合物と共に残留リチウム成分（炭酸リチウムおよび水酸化リチウム）を含んでいる場合において、その正極活物質の表面における元素分布が適正化される。これにより、残留リチウム成分の存在に起因するガスの発生が抑制されながら、リチウム含有化合物においてリチウムイオンが入出力されやすくなると共に、そのリチウム含有化合物の表面において電解液が分解されにくくなる。

【0156】

しかも、上記したように、二次電池の充放電時において電解質塩に由来する良質な被膜が正極21および負極22のそれぞれの表面に形成されるため、その電解液の分解反応が抑制される。また、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてリチウムイオンの移動速度が向上すると共に、電解液の液中においてもリチウムイオンの移動速度が向上する。

【0157】

よって、優れた電池特性を得ることができる。

【0158】

特に、リチウム含有化合物が第1リチウム複合酸化物および第2リチウム複合酸化物のうち的一方または双方を含んでいれば、高い電圧が得られるため、より高い効果を得ることができる。

【0159】

また、電解質塩がカチオンとして軽金属イオンを含んでいれば、高い電圧が得られるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、軽金属イオンがリチウムイオンを含んでいれば、より高い電圧が得られるため、さらに高い効果を得ることができる。

【0160】

また、電解液における電解質塩の含有量が0.2mol/kg～2mol/kgであれば、高いイオン伝導性が得られるため、より高い効果を得ることができる。

【0161】

また、電解液がさらに添加剤として不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、その電解液の分解反応が抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

【0162】

また、電解液がさらに他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、リチウムイオンの移動速度がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【0163】

また、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十

10

20

30

40

50

分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

【0164】

<2. 変形例>

上記した二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例は、互いに組み合わせられてもよい。

【0165】

[変形例1]

上記したように、電解液は、イミドアニオンを含む電解質塩と共に、他の電解質塩を含んでいてもよい。

【0166】

中でも、電解液は、他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを含んでいると共に、その電解液における電解質塩の含有量は、その電解液における他の電解質塩の含有量との関係において適正化されていることが好ましい。

【0167】

具体的には、電解質塩は、カチオンおよびイミドアニオンを含んでいる。また、六フッ化リン酸イオンは、リチウムイオンおよび六フッ化リン酸イオンを含んでいる。

【0168】

この場合において、電解液におけるカチオンの含有量C1と、その電解液におけるリチウムイオンの含有量C2との和T (mol/kg) は、 $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ である。また、電解液におけるイミドアニオンのモル数M1に対する、その電解液における六フッ化リン酸イオンのモル数M2の割合R ($\text{mol}\%$) は、 $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ である。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度が十分に向上するからである。

【0169】

ここで説明した「電解液におけるカチオンの含有量」は、溶媒に対するカチオンの電解質塩の含有量であると共に、「電解液におけるリチウムイオンの含有量」は、溶媒に対するリチウムイオンの含有量である。なお、和Tは、 $T = C1 + C2$ という計算式に基づいて算出されると共に、割合Rは、 $R = (M2 / M1) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。

【0170】

和Tおよび割合Rのそれぞれを算出する場合には、二次電池を解体することにより、電解液を回収したのち、ICP発光分光分析法を用いて電解液を分析する。これにより、含有量C1、C2およびモル数M1、M2のそれぞれが特定されるため、和Tおよび割合Rのそれぞれが算出される。

【0171】

この場合においても、電解液が電解質塩を含んでいるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、電解質塩と他の電解質塩（六フッ化リン酸リチウム）とを併用した場合において、両者の総量（和T）が適正化されると共に、両者の混合比（割合R）も適正化される。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度がさらに向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度がさらに向上する。よって、より高い効果を得ることができる。

【0172】

[変形例2]

多孔質膜であるセパレータ23を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、高分子化合物層を含む積層型のセパレータを用いてもよい。

【0173】

具体的には、積層型のセパレータは、一対の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片

10

20

30

40

50

面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子 2 0 の位置ずれ（巻きずれ）が抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応などの副反応が発生しても、二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。優れた物理的強度および優れた電気化学的安定性が得られるからである。

【0174】

なお、多孔質膜および高分子化合物層のうち的一方または双方は、複数の絶縁性粒子を含んでもよい。二次電池の発熱時において複数の絶縁性粒子が放熱を促進させるため、その二次電池の安全性（耐熱性）が向上するからである。絶縁性粒子は、無機材料および樹脂材料などの絶縁性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。無機材料の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ペーナイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどである。樹脂材料の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などである。

10

【0175】

積層型のセパレータを作製する場合には、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、多孔質膜の片面または両面に前駆溶液を塗布する。この場合には、必要に応じて、前駆溶液に複数の絶縁性粒子を添加してもよい。

【0176】

この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の安全性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

20

【0177】

〔変形例 3〕

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

【0178】

電解質層を用いた電池素子 2 0 では、セパレータ 2 3 および電解質層を介して正極 2 1 および負極 2 2 が互いに積層されていると共に、その正極 2 1、負極 2 2、セパレータ 2 3 および電解質層が巻回されている。この電解質層は、正極 2 1 とセパレータ 2 3 との間に介在していると共に、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に介在している。

30

【0179】

具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

【0180】

この電解質層を用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止されるため、より高い効果を得ることができる。

40

【0181】

< 3. 二次電池の用途 >

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

【0182】

50

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

【0183】

電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、駆動用電源として二次電池を用いて作動（走行）する車両であり、その二次電池以外の他の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して、家庭用の電気製品などを使用可能である。

【0184】

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

【0185】

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

【0186】

この電池パックは、図3に示したように、電源51と、回路基板52とを備えている。この回路基板52は、電源51に接続されていると共に、正極端子53、負極端子54および温度検出端子55を含んでいる。

【0187】

電源51は、1個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子53に接続されていると共に、負極リードが負極端子54に接続されている。この電源51は、正極端子53および負極端子54を介して外部と接続可能であるため、充放電可能である。回路基板52は、制御部56と、スイッチ57と、PTC素子58と、温度検出部59とを含んでいる。ただし、PTC素子58は、省略されてもよい。

【0188】

制御部56は、中央演算処理装置（CPU）およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部56は、必要に応じて電源51の使用状態の検出および制御を行う。

【0189】

なお、制御部56は、電源51（二次電池）の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ57を切断することにより、電源51の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $4.20\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ であると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.40\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。

【0190】

スイッチ57は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部56の指示に応じて電源51と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ57は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ57のON抵抗に基づいて検出される。

【0191】

温度検出部59は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでおり、温度検出端子55を用いて電源51の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部56に出力する。

温度検出部 59 により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部 56 が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部 56 が補正処理を行う場合などに用いられる。

【実施例】

【0192】

本技術の実施例に関して説明する。

【0193】

<実施例 1～46 および比較例 1～28>

以下で説明するように、二次電池を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【0194】

[二次電池の作製]

以下の手順により、図 1 および図 2 に示したラミネートフィルム型の二次電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0195】

（正極の作製）

最初に、正極活物質（リチウム含有化合物）91 質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3 質量部と、正極導電剤（カーボンブラック）6 質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。リチウム含有化合物としては、第 1 リチウム複合酸化物である $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ （LNCA）と、第 2 リチウム複合酸化物である $\text{LiMn}_{0.30}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ （LMNC）とを用いた。リチウム含有化合物の平均粒径（メジアン径 D_{50} （ μm ））は、表 1～表 6 に示した通りである。

【0196】

なお、上記した手順により、正極活物質における残留リチウム成分の含有量（重量%）を調べたところ、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）の含有量および水酸化リチウム（ LiOH ）の含有量は、表 1～表 6 に示した通りであった。

【0197】

続いて、溶媒（有機溶剤である N-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体 21A（厚さ＝12 μm である帯状のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層 21B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層 21B を圧縮成形した。これにより、正極 21 が作製された。

【0198】

（負極の作製）

最初に、負極活物質（炭素材料である人造黒鉛）93 質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）7 質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤である N-メチル-2-ピロリドン）に負極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体 22A（厚さ＝15 μm である帯状の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層 22B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層 22B を圧縮成形した。これにより、負極 22 が作製された。

【0199】

（電解液の調製）

最初に、溶媒に電解質塩を添加したのち、その溶媒を攪拌した。

【0200】

溶媒としては、環状炭酸エステルである炭酸エチレンと、ラクトンである γ -ブチロラクトンとを用いた。この場合には、溶媒の混合比（重量比）を炭酸エチレン： γ -ブチロラクトン＝30：70 とした。

【0201】

10

20

30

40

50

電解質塩のカチオンとしては、リチウムイオン (Li^+) を用いた。電解質塩のアニオンとしては、式 (1-5)、式 (1-6)、式 (1-21) および式 (1-22) のそれぞれに示した第1イミドアニオンと、式 (2-5) に示した第2イミドアニオンと、式 (3-5) に示した第3イミドアニオンと、式 (4-37) に示した第4イミドアニオンとを用いた。電解質塩の含有量 (mol/kg) は、表1～表6に示した通りであった。

【0202】

これにより、電解質塩を含む電解液が調製された。この電解質塩は、アニオンとしてイミドアニオンを含むリチウム塩である。

【0203】

なお、比較のために、アニオンとして六フッ化リン酸イオン (PF_6^-) を用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。

【0204】

(二次電池の組み立て)

最初に、正極21の正極集電体21Aに正極リード31 (アルミニウム箔) を溶接したと共に、負極22の負極集電体22Aに負極リード32 (銅箔) を溶接した。

【0205】

続いて、セパレータ23 (厚さ = $15\text{ }\mu\text{m}$ である微多孔性ポリエチレンフィルム) を介して正極21および負極22を互いに積層させたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23を巻回させることにより、巻回体を作製した。続いて、プレス機を用いて巻回体をプレスすることにより、扁平形状となるように巻回体を成形した。

【0206】

続いて、窪み部10Uに收容された巻回体を挟むように外装フィルム10 (融着層／金属層／表面保護層) を折り畳んだのち、その融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに熱融着させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納した。外装フィルム10としては、融着層 (厚さ = $30\text{ }\mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルム) と、金属層 (厚さ = $40\text{ }\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔) と、表面保護層 (厚さ = $25\text{ }\mu\text{m}$ であるナイロンフィルム) とが内側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。

【0207】

最後に、袋状の外装フィルム10の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに熱融着させた。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41 (厚さ = $5\text{ }\mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルム) を挿入したと共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42 (厚さ = $5\text{ }\mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルム) を挿入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子20が作製された。

【0208】

よって、外装フィルム10の内部に電池素子が封入されたため、二次電池が組み立てられた。

【0209】

(二次電池の安定化)

常温環境中 (温度 = 23°C) において二次電池を1サイクル充放電させた。充電時には、 0.1 C の電流で電圧が 4.2 V に到達するまで定電流充電したのち、その 4.2 V の電圧で電流が 0.05 C に到達するまで定電圧充電した。放電時には、 0.1 C の電流で電圧が 2.5 V に到達するまで定電流放電した。 0.1 C とは、電池容量 (理論容量) を10時間で放電しきる電流値であると共に、 0.05 C とは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

【0210】

これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面に被膜が形成されたため、二次電池の状態が電気化学的に安定化した。よって、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

【0211】

[電池特性の評価]

電池特性を評価したところ、表 1～表 6 に示した結果が得られた。ここでは、高温サイクル特性、高温保存特性および低温負荷特性を評価した。

【0212】

(高温サイクル特性)

最初に、高温環境中（温度＝60℃）において二次電池を充放電させることにより、放電容量（1 サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0213】

続いて、同環境中においてサイクル数の総数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0214】

最後に、サイクル維持率（％）＝（100サイクル目の放電容量／1 サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、高温サイクル特性を評価するための指標であるサイクル維持率を算出した。

【0215】

(高温保存特性)

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量（保存前の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0216】

続いて、同環境中において二次電池を充電させることにより、高温環境中（温度＝80℃）において充電状態の二次電池を保存（保存時間＝10日間）したのち、常温環境中において二次電池を放電させることにより、放電容量（保存後の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0217】

最後に、保存維持率（％）＝（保存後の放電容量／保存前の放電容量）×100という計算式に基づいて、高温保存特性を評価するための指標である保存維持率を算出した。

【0218】

(低温負荷特性)

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量（1 サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0219】

続いて、低温環境中（温度＝－10℃）においてサイクル数の総数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、放電時の電流を1Cに変更したことを除いて、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。1Cとは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

【0220】

最後に、負荷維持率（％）＝（100サイクル目の放電容量／1 サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、低温負荷特性を評価するための指標である負荷維持率を算出した。

【0221】

10

20

30

40

50

【表 1】

	正極活物質				電解質塩			サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	リチウム 含有化合物		Li ₂ CO ₃	LiOH	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)			
種類	D50 (μ m)	含有量 (重量%)	含有量 (重量%)							
実施例 1	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	0.2	43	60	21
実施例 2	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	0.5	70	65	39
実施例 3	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	87	87	56
実施例 4	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	2	86	86	63
実施例 5	LNCA	12	0.2	0.3	Li ⁺	式(1-21)	1	89	86	58
実施例 6	LNCA	12	0.2	0.5	Li ⁺	式(1-21)	1	90	83	60
実施例 7	LNCA	12	0.2	0.7	Li ⁺	式(1-21)	1	91	79	62
実施例 8	LNCA	12	0.3	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	90	83	58
実施例 9	LNCA	12	0.5	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	92	80	62
実施例 10	LNCA	12	0.7	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	95	80	64
実施例 11	LNCA	12	0.5	0.5	Li ⁺	式(1-21)	1	90	79	62
実施例 12	LNCA	12	0.7	0.7	Li ⁺	式(1-21)	1	91	77	64
実施例 13	LNCA	8	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	89	77	68
実施例 14	LNCA	14	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	90	79	52
実施例 15	LNCA	16	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	92	85	50

表 1

【 0 2 2 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	正極活物質				電解質塩			サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	リチウム 含有化合物 種類	Li ₂ CO ₃ 含有量 (重量%)	LiOH 含有量 (重量%)	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)				
実施例 16	LNCA	20	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	92	85	47
実施例 17	LNCA	23	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	92	88	42
実施例 18	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-5)	1	81	81	45
実施例 19	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-6)	1	83	82	45
実施例 20	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-22)	1	87	85	49
実施例 21	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(2-5)	1	79	79	45
実施例 22	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(3-5)	1	74	79	43
実施例 23	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(4-37)	1	51	74	39

【 0 2 2 3 】

表 2

10

20

30

40

50

【表 3】

	正極活物質				電解質塩			サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	リチウム 含有化合物		Li ₂ CO ₃	LiOH	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)			
種類	D50 (μ m)	含有量 (重量%)	含有量 (重量%)							
比較例 1	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	33	59	36
比較例 2	LNCA	12	0.2	0.3	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	35	58	68
比較例 3	LNCA	12	0.2	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	40	55	40
比較例 4	LNCA	12	0.2	0.7	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	43	45	42
比較例 5	LNCA	12	0.3	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	38	55	38
比較例 6	LNCA	12	0.5	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	42	50	42
比較例 7	LNCA	12	0.7	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	45	48	44
比較例 8	LNCA	12	0.5	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	42	40	42
比較例 9	LNCA	12	0.7	0.7	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	45	35	44
比較例 10	LNCA	8	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	35	35	48
比較例 11	LNCA	14	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	42	40	32
比較例 12	LNCA	16	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	45	52	30
比較例 13	LNCA	20	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	48	55	25
比較例 14	LNCA	23	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	50	60	20

表 3

【 0 2 2 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	正極活物質				電解質塩			サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)		
	リチウム 含有化合物		Li ₂ CO ₃	LiOH		カチオン	アニオン				含有量 (mol/kg)	
				D50 (μ m)	含有量 (重量%)							含有量 (重量%)
実施例 24	LMNC	12	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	0.2	47	71	10	
実施例 25	LMNC	12	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	0.5	74	76	28	
実施例 26	LMNC	12	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	91	90	45	
実施例 27	LMNC	12	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	2	90	90	52	
実施例 28	LMNC	12	0.2	0.2	0.3	Li ⁺	式(1-21)	1	92	88	48	
実施例 29	LMNC	12	0.2	0.2	0.5	Li ⁺	式(1-21)	1	93	87	50	
実施例 30	LMNC	12	0.2	0.2	0.7	Li ⁺	式(1-21)	1	96	87	52	
実施例 31	LMNC	12	0.3	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	95	90	48	
実施例 32	LMNC	12	0.5	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	96	90	52	
実施例 33	LMNC	12	0.7	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	95	90	54	
実施例 34	LMNC	12	0.5	0.5	0.5	Li ⁺	式(1-21)	1	94	89	52	
実施例 35	LMNC	12	0.7	0.7	0.7	Li ⁺	式(1-21)	1	95	87	54	
実施例 36	LMNC	8	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	93	87	58	
実施例 37	LMNC	14	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	93	89	42	
実施例 38	LMNC	16	0.2	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	93	90	40	

表 4

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

	正極活物質				電解質塩			サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	リチウム 含有化合物		Li ₂ CO ₃ 含有量 (重量%)	LiOH 含有量 (重量%)	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)			
	種類	D50 (μ m)	含有量 (重量%)	含有量 (重量%)						
実施例 39	LMNC	20	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	92	90	37
実施例 40	LMNC	23	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	97	90	32
実施例 41	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-5)	1	85	92	34
実施例 42	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-6)	1	87	93	34
実施例 43	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-22)	1	91	96	38
実施例 44	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(2-5)	1	83	90	34
実施例 45	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(3-5)	1	78	90	32
実施例 46	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(4-37)	1	55	85	28

表 5

【 0 2 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 6】

	正極活物質				電解質塩			サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	リチウム 含有化合物 種類	D50 (μ m)	Li ₂ CO ₃ 含有量 (重量%)	LiOH 含有量 (重量%)	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)			
比較例 15	LMNC	12	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	42	70	25
比較例 16	LMNC	12	0.2	0.3	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	45	68	28
比較例 17	LMNC	12	0.2	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	50	65	30
比較例 18	LMNC	12	0.2	0.7	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	53	55	32
比較例 19	LMNC	12	0.3	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	48	65	28
比較例 20	LMNC	12	0.5	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	52	60	32
比較例 21	LMNC	12	0.7	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	55	58	34
比較例 22	LMNC	12	0.5	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	52	50	32
比較例 23	LMNC	12	0.7	0.7	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	55	45	34
比較例 24	LMNC	8	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	45	45	38
比較例 25	LMNC	14	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	52	50	22
比較例 26	LMNC	16	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	55	62	20
比較例 27	LMNC	20	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	58	65	15
比較例 28	LMNC	23	0.2	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	60	70	10

表 6

【0227】

【考察】

表 1～表 6 に示したように、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれは、正極 21 の構成および電解液の構成に応じて大きく変動した。

【0228】

具体的には、リチウム含有化合物として第 1 リチウム複合酸化物を用いた二次電池（表 1～表 3）では、以下で説明する傾向が得られた。

【0229】

炭酸リチウムの含有量が 0.2 重量%～0.7 重量%であると共に水酸化リチウムの含有量が 0.2 重量%～0.7 重量%であっても、電解質塩がイミドアニオンを含んでいな

10

20

30

40

50

い場合（比較例 1 ～ 1 4）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

【 0 2 3 0 】

これに対して、炭酸リチウムの含有量が 0 . 2 重量 % ～ 0 . 7 重量 % であると共に水酸化リチウムの含有量が 0 . 2 重量 % ～ 0 . 7 重量 % であり、電解質塩がイミドアニオンを含んでいる場合（実施例 1 ～ 2 3）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。

【 0 2 3 1 】

また、リチウム含有化合物として第 2 リチウム複合酸化物を用いた二次電池（表 4 ～ 表 6）においても、同様の傾向が得られた。

【 0 2 3 2 】

炭酸リチウムの含有量が 0 . 2 重量 % ～ 0 . 7 重量 % であると共に水酸化リチウムの含有量が 0 . 2 重量 % ～ 0 . 7 重量 % であっても、電解質塩がイミドアニオンを含んでいない場合（比較例 1 5 ～ 2 8）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

【 0 2 3 3 】

これに対して、炭酸リチウムの含有量が 0 . 2 重量 % ～ 0 . 7 重量 % であると共に水酸化リチウムの含有量が 0 . 2 重量 % ～ 0 . 7 重量 % であり、電解質塩がイミドアニオンを含んでいる場合（実施例 2 4 ～ 4 6）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。

【 0 2 3 4 】

特に、電解質塩がイミドアニオンを含んでいる場合（実施例 1 ～ 4 6）には、以下で説明する傾向も得られた。第 1 に、電解質塩がカチオンとして軽金属イオン（リチウムイオン）を含んでいると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。第 2 に、電解質塩の含有量が溶媒に対して 0 . 2 m o l / k g ～ 2 m o l / k g であると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。

【 0 2 3 5 】

< 実施例 4 7 ～ 6 4 >

表 7 および表 8 に示したように、電解液に添加剤および他の電解質塩のうちのいずれかを含有させたことを除いて実施例 3 と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。この場合には、電解質塩を含む溶媒に添加剤および他の電解質塩のうちのいずれかを添加したのち、その溶媒を攪拌した。

【 0 2 3 6 】

添加剤に関する詳細は、以下で説明する通りである。不飽和環状炭酸エステルとしては、炭酸ビニレン（V C）、炭酸ビニルエチレン（V E C）および炭酸メチレンエチレン（M E C）を用いた。フッ素化環状炭酸エステルとしては、モノフルオロ炭酸エチレン（F E C）およびジフルオロ炭酸エチレン（D F E C）を用いた。スルホン酸エステルとしては、環状モノスルホン酸エステルであるプロパンスルトン（P S）およびプロペンスルトン（P R S）と、環状ジスルホン酸エステルであるシクロジソン（C D）とを用いた。ジカルボン酸無水物としては、無水コハク酸（S A）を用いた。ジスルホン酸無水物としては、無水プロパンジスルホン酸（P S A H）を用いた。硫酸エステルとしては、エチレンスルファート（D T D）を用いた。ニトリル化合物としては、スクシノニトリル（S N）を用いた。イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（H M I）を用いた。

【 0 2 3 7 】

他の電解質塩としては、六フッ化リン酸リチウム（L i P F₆）、四フッ化ホウ酸リチウム（L i B F₄）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（L i F S I）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（L i B O B）およびジフルオロリン酸リチウム（L i P F₂ O₂）を用いた。

10

20

30

40

50

【0238】

電解液における添加剤および他の電解質塩のそれぞれの含有量（重量％）は、表7および表8に示した通りであった。

【0239】

【表7】

表7

	正極活物質				電解質塩			添加剤		サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	リチウム含有化合物種類	Li ₂ CO ₃ 含有量 (重量%)	LiOH含有量 (重量%)	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (重量%)				
実施例 47	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	VC	1	90	90	53
実施例 48	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	VEC	1	88	90	55
実施例 49	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	MEC	1	88	90	55
実施例 50	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	FEC	5	92	89	55
実施例 51	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	DFEC	5	89	89	54
実施例 52	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	PS	1	88	91	54
実施例 53	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	PRS	1	88	91	53
実施例 54	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	CD	1	88	90	55
実施例 55	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	SA	0.5	88	90	52
実施例 56	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	PSAH	0.5	88	92	59
実施例 57	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	DTD	0.5	86	90	56
実施例 58	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	SN	1	87	91	55
実施例 59	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	HMI	1	87	90	55

【0240】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 8

	正極活物質				電解質塩			他の電解質塩		サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	リチウム含有化合物の種類	Li ₂ CO ₃		LiOH	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (重量%)			
		D50 (μ m)	含有量 (重量%)									
			含有量 (重量%)									
実施例 60	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1	89	92	50
実施例 61	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	LiBF ₄	1	87	90	55
実施例 62	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	LiFSI	1	87	91	57
実施例 63	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	LiBOB	0.5	90	92	53
実施例 64	LNCA	12	0.2	0.2	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₂ O ₂	0.5	88	90	59

【0241】

表 1 および表 7 に示したように、電解液が添加剤を含んでいる場合（実施例 47～59）には、電解液が添加剤を含んでいない場合（実施例 3）と比較して、サイクル維持率および保存維持率のうちのいずれか 1 つ以上がより増加した。

【0242】

また、表 1 および表 8 に示したように、電解液が他の電解質塩を含んでいる場合（実施例 60～64）には、電解液が他の電解質塩を含んでいない場合（実施例 3）と比較して、サイクル維持率および保存維持率のうちのいずれか 1 つ以上がより増加した。

【0243】

10

20

30

40

50

<実施例 65～96>

表 9 および表 10 に示したように、電解液に他の電解質塩（六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ））を含有させたことを除いて実施例 3 と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。

【0244】

この場合には、溶媒に電解質塩と共に他の電解質塩を添加したのち、その溶媒を攪拌した。電解質塩の含有量（ mol/kg ）と、他の電解質塩の含有量（ mol/kg ）と、和 T （ mol/kg ）と、割合 R （ $\text{mol}\%$ ）とは、表 9 および表 10 に示した通りであった。

【0245】

10

20

30

40

50

【表 9】

表 9

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 65	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	0.1	0.15	400	24	38	27
実施例 66	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	0.1	0.2	200	27	50	29
実施例 67	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	0.1	0.3	100	34	55	35
実施例 68	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	0.1	0.6	40	49	65	36
実施例 69	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	0.1	1.1	20	89	90	61
実施例 70	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	0.1	1.6	13	92	92	65
実施例 71	Li ⁺	式(1-21)	2	LiPF ₆	0.1	2.1	10	36	60	38
実施例 72	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	0.5	0.55	2000	29	55	32
実施例 73	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	0.5	0.6	1000	32	59	34
実施例 74	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	0.5	0.7	500	59	75	45
実施例 75	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	0.5	1	200	89	92	62
実施例 76	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	0.5	1.5	100	90	92	67
実施例 77	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	0.5	2	67	69	92	67
実施例 78	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	1	1.05	4000	64	68	47
実施例 79	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	1	1.1	2000	68	75	53
実施例 80	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	1	1.2	1000	79	82	55
実施例 81	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	1	1.5	400	89	92	57

【 0 2 4 6 】

10

20

30

40

50

【表 10】

表 10

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 82	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1	2	200	64	92	62
実施例 83	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	1	2.5	133	32	65	43
実施例 84	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	1.2	1.25	4800	64	75	49
実施例 85	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	1.2	1.3	2400	69	80	55
実施例 86	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	1.2	1.4	1200	79	58	59
実施例 87	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	1.2	1.7	480	89	92	62
実施例 88	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1.2	2.2	240	62	92	65
実施例 89	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	1.2	2.7	160	29	70	43
実施例 90	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	1.5	1.55	6000	59	72	52
実施例 91	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	1.4	1.6	3000	62	75	57
実施例 92	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	1.5	1.7	1500	66	90	62
実施例 93	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	1.5	2	600	59	92	65
実施例 94	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1.5	2.5	300	29	66	43
実施例 95	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	1.5	3	200	19	63	39
実施例 96	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	2	2.05	8000	29	60	38

【0247】

表 9 および表 10 に示したように、和 T が $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ であると共に割合 R が $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ という 2 つの条件が満たされている場合（実施例 69 など）には、その 2 つの条件が満たされていない場合（実施例 65 など）と比較して、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれがより増加した。

【0248】

[まとめ]

表 1 ～表 10 に示した結果から、正極 21 の正極活物質がリチウム含有化合物、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを含んでおり、その正極活物質における炭酸リチウムの含有

10

20

30

40

50

量が0.2重量%～0.7重量%であり、その正極活物質における水酸化リチウムの含有量が0.2重量%～0.7重量%であり、電解液の電解質塩がイミドアニオンを含んでいると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも改善された。よって、二次電池において優れた高温サイクル特性、優れた高温保存特性および優れた低温負荷特性が得られたため、優れた電池特性を得ることができた。

【0249】

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

【0250】

具体的には、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などでもよい。積層型では、正極および負極がセパレータを介して交互に積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。

【0251】

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

10

20

30

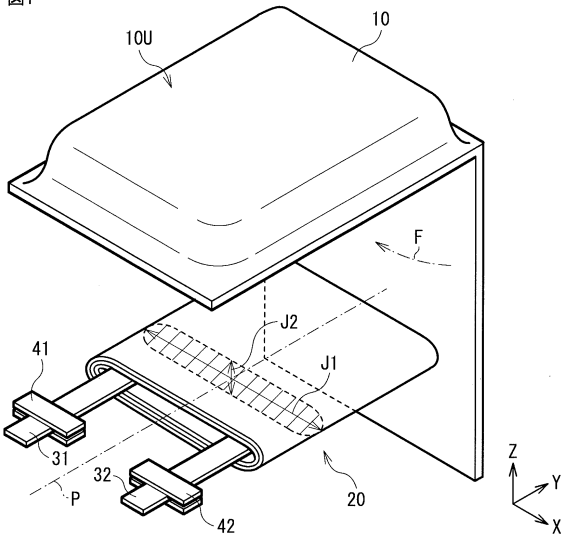
40

50

【図面】

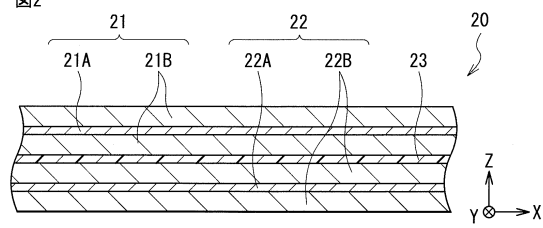
【図 1】

図1



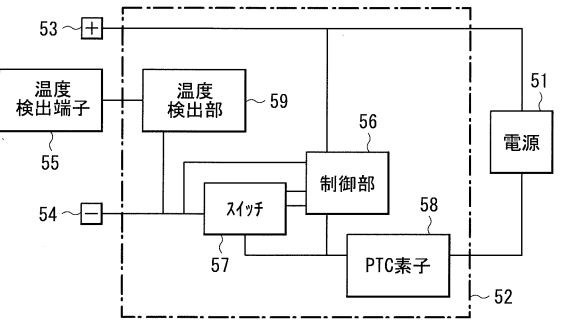
【図 2】

図2



【図 3】

図3



フロントページの続き

- (51)国際特許分類

C 0 1 G

53/42 (2025.01)

C 0 1 G

53/504 (2025.01)

F I

C 0 1 G

53/42

C 0 1 G

53/504
- (56)参考文献

中国特許出願公開第 1 0 2 7 8 6 4 4 3 (C N, A)

特表 2 0 1 4 - 5 1 6 2 0 1 (J P, A)

特開 2 0 2 0 - 1 1 5 4 8 4 (J P, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

C 0 1 G 5 3 / 5 0