

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/006480 A1

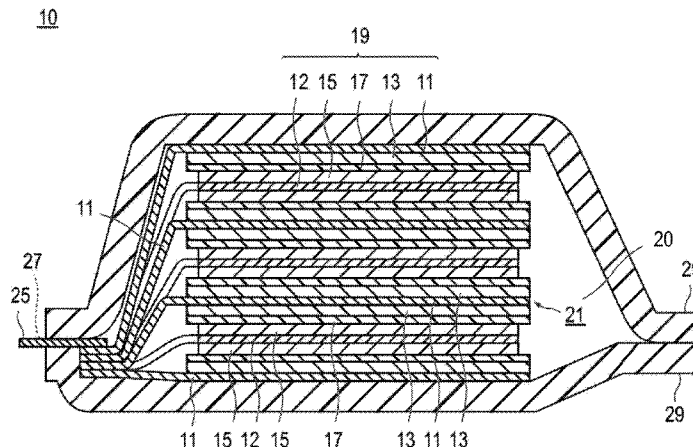
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069771
- (22) 国際出願日: 2015年7月9日(09.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 小原 健児(OHARA, Kenji); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 脇 憲尚(WAKI, Norihisa); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 新田 芳明(NITTA, Yoshiaki); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 青柳 成則(AOYAGI, Masanori); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery, wherein: an electrolyte is configured to contain an electrolyte salt, a nonaqueous solvent into which the electrolyte salt is able to be dissolved, a first additive selected from among specific oxalate compounds and disulfonic acid ester compounds, and a second additive that has a reduction potential lower than the reduction potential of the first additive and is selected from among vinylene carbonate, fluoroethylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, 1, 3-propane sultone, 1, 4-butane sultone, 1, 3-propene sultone, succinonitrile and adiponitrile; and $0.21 \leq A \times L/SSA \leq 0.69$ and $0.51 \leq B \times L/SSA \leq 1.5$ are satisfied, where SSA (m²/g) is the BET specific area of the negative electrode active material, L is the ratio (liquid coefficient) of the electrolyte amount to the total void volume of the positive electrode, the negative electrode and the separator, A (mass%) is the ratio of the addition amount of the first additive to the total amount of the nonaqueous solvent and the electrolyte salt in the electrolyte, and B (mass%) is the ratio of the addition amount of the second additive to the total amount of the nonaqueous solvent and the electrolyte salt in the electrolyte.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/006480 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

非水電解質二次電池において、電解質塩、前記電解質塩を溶解可能な非水溶媒、所定のオキサレート化合物およびジスルホン酸エステル化合物から選択される第 1 の添加剤、および前記第 1 の添加剤の還元電位よりも卑な還元電位を有し、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、スクシノニトリル、およびアジポニトリルからなる群から選択される第 2 の添加剤を電解質に含ませるとともに、負極活物質の BET 比表面積を $SSA [m^2/g]$ とし、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する電解質量の比率 (液係数) を L とし、前記電解質における前記第 1 の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合を $A [質量\%]$ とし、前記電解質における前記第 2 の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合を $B [質量\%]$ としたときに、 $0.21 \leq A \times L / SSA \leq 0.69$ かつ $0.51 \leq B \times L / SSA \leq 1.5$ を満たすようにする。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池、なかでもリチウムイオン二次電池は、その高いエネルギー密度、高い耐久性、充放電効率などから、モバイル機器用電源として広く用いられてきた。

[0003] 近年、環境保護運動の高まりを背景として、リチウムイオン二次電池は、電動車両や定置型蓄電システムといった大型システム電源用としての用途が拡大している。これらの電源用に用いる電池としては、電池の大型化、さらなる高エネルギー密度化などの電池特性の改善、それら電池性能を経済的に成立させるための高い生産効率が求められている。

[0004] リチウムイオン二次電池では、電池の充放電を繰り返すと、電解質中の非水溶媒が負極活物質と電気化学的に反応することによって分解し、その際に生成する分解物が負極活物質の表面にSEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜として堆積する。その結果、電極の反応抵抗が上昇するという問題がある。また、このようにして堆積するSEI皮膜は通常、剛直な無機性の皮膜であることから、充放電時の負極活物質の膨張収縮に起因する応力によって破壊され、電極の特性が低下するという問題もある。

[0005] このため、リチウムイオン二次電池の電解質には添加剤を加えることが知られており、初回充電時に電極表面において意図的に添加剤を分解させることにより、その分解物があらたな電解質の分解を抑制する保護的なSEI皮膜として機能する。かような添加剤によるSEI皮膜は、電池のサイクル性能、保存性能、充放電効率、安全性に大きく影響することが知られている。

[0006] 特開2001-325988号公報（米国特許出願公開第2002/034678号明細書）では、複数種の非水溶媒を含み、一の非水溶媒が還元さ

れる電位で充電する工程と、他の非水溶媒が還元される電位で充電する工程とを有する充電工程により、初回充電することで、良好なSEI皮膜が形成されるとしている。

発明の概要

- [0007] ここで、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池に要求される性能は数多く存在するが、特に重要な電池性能として、耐久性（サイクル耐久性、保存耐久性）および入出力特性（セル内部抵抗）がある。本発明者らの検討によれば、特開2001-325988号公報（米国特許出願公開第2002/034678号明細書）を含め従来の技術では、これらの電池特性を両立して向上させることは困難であることが判明した。また、特開2001-325988号公報（米国特許出願公開第2002/034678号明細書）を含め従来技術で提案されている電解液組成は、電池を構成するのに用いられる活物質などの仕様に応じて適・不適があり、必ずしも常に良好な性能が発揮されるわけではないことも判明した。
- [0008] そこで本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池において、電池を構成するのに用いられる活物質などの仕様の影響をほとんど受けることなく、電池の耐久性（サイクル耐久性、保存耐久性）および入出力特性（セル内部抵抗）を両立して向上させうる手段を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明者らは、鋭意研究を積み重ねた。その結果、所定の化合物から選択される複数の添加剤を含む液体電解質を用い、さらに、当該複数の添加剤のそれぞれの添加量と負極活物質のBET比表面積とが所定の関係式を満たすように制御することにより、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0010] すなわち、本発明の一形態によれば、正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、電解質を含むセパレータとを含む発電要素を有する非水電解質二次電池が提供される。そして、当該非水電

解質二次電池は、電解質が、電解質塩、前記電解質塩を溶解可能な非水溶媒、第1の添加剤、および前記第1の添加剤の還元電位よりも卑な還元電位を有する第2の添加剤を含むこと、当該第1の添加剤および第2の添加剤が所定の化合物から選択されること、並びに、前記負極活物質のBET比表面積をSSA [m²/g]とし、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する電解質量の比率（液係数）をLとし、前記電解質における前記第1の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合をA [質量%]とし、前記電解質における前記第2の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合をB [質量%]としたときに、

$$0.21 \leq A \times L / SSA \leq 0.69 \quad \text{かつ} \quad 0.51 \leq B \times L / SSA \leq 1.5$$

を満たすことを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の電池の一実施形態である非水電解質二次電池の概要を模式的に表した断面概略図であり、後述する図2に示すA-A線に沿った断面概略図である。

[図2]本発明の電池の代表的な実施形態である扁平な非水電解質二次電池の外観を表した斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一形態によれば、正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、電解質を含むセパレータとを含む発電要素を有し、前記電解質が、電解質塩、前記電解質塩を溶解可能な非水溶媒、第1の添加剤、および前記第1の添加剤の還元電位よりも卑な還元電位を有する第2の添加剤を含み、この際、前記第1の添加剤は、所定の化学式で表されるオキサレート化合物および所定の化学式で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含み、かつ、前記第2の添加剤は、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニ

ルエチレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、スクシノニトリル、およびアジポニトリルからなる群から選択される少なくとも1種を含み、前記負極活物質のBET比表面積をSSA [m^2/g]とし、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する電解質量の比率（液係数）をLとし、前記電解質における前記第1の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合をA [質量%]とし、前記電解質における前記第2の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合をB [質量%]としたときに、

$$0.21 \leq A \times L / \text{SSA} \leq 0.69 \quad \text{かつ} \quad 0.51 \leq B \times L / \text{SSA} \leq 1.5$$

を満たすことを特徴とする、非水電解質二次電池が提供される。

[0013] 本発明によれば、上記 $A \times L / \text{SSA}$ の値を上記所定の下限值以上の値に制御することで、コンパクトで密なSEI皮膜を形成可能な第1の添加剤によるSEI皮膜を負極活物質の表面に十分かつ均一に形成することができる。その結果、電池の保存耐久性が向上しうる。また、上記 $B \times L / \text{SSA}$ の値を上記所定の下限值以上の値に制御することで、第1の添加剤および第2の添加剤による積層構造のSEI皮膜を負極活物質の表面に安定的に形成することができる。その結果、電池のサイクル耐久性が向上しうる。さらに、上記 $A \times L / \text{SSA}$ および $B \times L / \text{SSA}$ の値をそれぞれ上記所定の上限值以下の値に制御することで、電池の内部抵抗の上昇を抑えることができる。その結果、入出力特性を向上させることができる。

[0014] 以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0015] [非水電解質二次電池]

図1は、本発明の電池の一実施形態である非水電解質二次電池（以下、単

に「積層型電池」ともいう)の概要を模式的に表した断面概略図であり、後述する図2に示すA-A線に沿った断面概略図である。なお、本明細書においては、図1に示す扁平型(積層型)の双極型でないリチウムイオン二次電池を例に挙げて詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はかような形態のみに制限されない。

[0016] まず、本発明の非水電解質二次電池の全体構造について、図面を用いて説明する。

[0017] [電池の全体構造]

図1に示すように、本実施形態の積層型電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、外装体である電池外装材29の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素21は、正極と、セパレータ17と、負極とを積層した構成を有している。なお、セパレータ17は、電解質(本実施形態では、添加剤を含有する液体電解質(電解液))を内蔵している。正極は、正極集電体12の両面に正極活物質層15が配置された構造を有する。負極は、負極集電体11の両面に負極活物質層13が配置された構造を有する。具体的には、1つの正極活物質層15とこれに隣接する負極活物質層13とが、セパレータ17を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。これにより、隣接する正極、電解質層および負極は、1つの単電池層19を構成する。したがって、図1に示す積層型電池10は、単電池層19が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するとも言える。

[0018] なお、発電要素21の両最外層に位置する最外層正極集電体には、いずれも片面のみに負極活物質層13が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図1とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素21の両最外層に最外層正極集電体が位置するようにし、該最外層正極集電体の片面正極活物質層が配置されているようにしてもよい。

[0019] 正極集電体 1 2 および負極集電体 1 1 は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板（タブ） 2 7 および負極集電板（タブ） 2 5 がそれぞれ取り付けられ、電池外装材 2 9 の端部に挟まれるようにして電池外装材 2 9 の外部に導出される構造を有している。正極集電板 2 7 および負極集電板 2 5 はそれぞれ、必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体 1 2 および負極集電体 1 1 に超音波溶接や抵抗溶接などにより取り付けられていてもよい。

[0020] なお、図 1 では、扁平型（積層型）の双極型ではない積層型電池を示したが、集電体の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層と、集電体の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層と、を有する双極型電極を含む双極型電池であってもよい。この場合、一の集電体が正極集電体および負極集電体を兼ねることとなる。

[0021] 以下、本発明の一実施形態である非水電解質リチウムイオン二次電池を構成する各部材について説明する。

[0022] [正極]

正極は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成された正極活物質層とを有するものである。

[0023] （正極集電体）

正極集電体を構成する材料に特に制限はないが、好適には金属が用いられる。具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅、その他合金等などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、またはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられる。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅が好ましい。

[0024] 集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな

集電体が用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は1～100 μm 程度である。

[0025] (正極活物質層)

正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質の具体的な構成について特に制限はなく、従来公知の材料が用いられうる。一例として、正極活物質は、スピネル系リチウムマンガン複合酸化物および／またはリチウムニッケル系複合酸化物を含むことが好ましい。以下、これらの正極活物質の好ましい形態について、説明する。

[0026] ・スピネル系リチウムマンガン複合酸化物

スピネル系リチウムマンガン複合酸化物は、典型的には LiMn_2O_4 の組成を有し、スピネル構造を有する、リチウムおよびマンガンを必須に含有する複合酸化物であり、その具体的な構成や製造方法については、従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0027] スピネル系リチウムマンガン複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成を有している。そして、この二次粒子の平均粒子径（平均二次粒子径； D_{50} ）は、好ましくは5～50 μm であり、より好ましくは7～20 μm である。なお、平均二次粒子径の測定は、レーザー回折法により行う。

[0028] ・リチウムニッケル系複合酸化物

リチウムニッケル系複合酸化物は、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物である限り、その組成は具体的に限定されない。リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物の典型的な例としては、リチウムニッケル複合酸化物（ LiNiO_2 ）が挙げられる。ただし、リチウムニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部が他の金属原子で置換された複合酸化物がより好ましく、好ましい例として、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト複合酸化物（以下、単に「NMC複合酸化物」とも称する）は、リチウム原子層と遷移金属（ Mn 、 Ni および Co が秩序正しく配置）原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属 M の1原子あたり1個

のLi原子が含まれ、取り出せるLi量が、スピネル系リチウムマンガン酸化物の2倍、つまり供給能力が2倍になり、高い容量を持つことができる。加えて、 LiNiO_2 より高い熱安定性を有しているため、正極活物質として用いられるニッケル系複合酸化物の中でも特に有利である。

[0029] 本明細書において、NMC複合酸化物は、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Znなどが挙げられ、好ましくは、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Crであり、より好ましくは、Ti、Zr、P、Al、Mg、Crであり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、Ti、Zr、Al、Mg、Crである。

[0030] NMC複合酸化物は、理論放電容量が高いことから、好ましくは、一般式(1)： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ （但し、式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 x は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ を満たす。MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Crから選ばれる元素で少なくとも1種類である）で表される組成を有する。ここで、 a は、Liの原子比を表し、 b は、Niの原子比を表し、 c は、Mnの原子比を表し、 d は、Coの原子比を表し、 x は、Mの原子比を表す。サイクル特性の観点からは、一般式(1)において、 $0.4 \leq b \leq 0.6$ であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により測定できる。

[0031] 一般に、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)およびマンガン(Mn)は、材料の純度向上および電子伝導性向上という観点から、容量および出力特性に寄与することが知られている。Ti等は、結晶格子中の遷移金属を一部置換するものである。サイクル特性の観点からは、遷移元素の一部が他の金属元素により置換されていることが好ましく、特に一般式(1)において $0 < x \leq 0.3$ であることが好ましい。Ti、Zr、Nb、W、P、Al、M

g、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1種が固溶することにより結晶構造が安定化されるため、その結果、充放電を繰り返しても電池の容量低下が防止でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

[0032] NMC複合酸化物において、本発明者らは、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように、ニッケル、マンガンおよびコバルトの金属組成が不均一であると、上記充放電時の複合酸化物のひずみ／割れの影響が大きくなることを見出した。これは、金属組成が不均一であるために、膨張収縮時に粒子内部にかかる応力にひずみが生じ、複合酸化物に割れがより生じやすくなるためであると考えられる。したがって、例えば、Niの存在比がリッチである複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ）や、Ni、MnおよびCoの存在比率が均一である複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ）と比較して、長期サイクル特性の低下が顕著となる。一方、本形態に係る構成とすることにより、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように金属組成が不均一である複合酸化物においても、驚くべきことに、サイクル特性が改善されることが見出された。

[0033] したがって、一般式（1）において、 b 、 c および d が、 $0.44 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.27 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.19 \leq d \leq 0.26$ である複合酸化物の正極活物質であると好ましい。かような構成とすることで、容量特性と出力特性とのバランスに優れた電池が提供されうる。

[0034] リチウムニッケル系複合酸化物もまた、一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成を有している。そして、当該一次粒子の平均粒子径（平均一次粒子径； D_{50} ）は好ましくは $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.20 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。また、二次粒子の平均粒子径（平均二次粒子径； D_{50} ）は、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。さらに、これらの比の値（平均二次粒子径／平均一次粒子径）は、11より大きいことが好ましく、より好ましくは $15 \sim 50$ であり、さらに好ましくは $25 \sim 40$ である。な

お、リチウムニッケル系複合酸化物を構成する一次粒子は通常、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有しているが、その結晶子径の大小は平均一次粒子径の大小と相関性を有している。ここで「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを意味し、粉末X線回折測定などにより得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法により測定が可能である。リチウムニッケル系複合酸化物を構成する一次粒子の結晶子径の具体的な値について特に制限はないが、寿命特性の観点からは、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $360\ \text{nm}$ 以下であり、さらに好ましくは $310\ \text{nm}$ 以下である。かような構成とすることで、活物質の膨張収縮時の変位量を低減することが可能となり、充放電の繰り返しに伴う二次粒子の微細化（割れ）の発生が抑制され、サイクル特性の向上に寄与しうる。なお、結晶子径の値の下限値について特に制限はないが、通常は $20\ \text{nm}$ 以上である。ここで、本明細書において、正極活物質粒子における結晶子径の値は、粉末X線回折測定により得られる回折ピーク強度から結晶子径を算出する、リートベルト法により測定するものとする。

[0035] リチウムニッケル系複合酸化物のタップ密度は、好ましくは $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、より好ましくは $2.4\sim 2.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。かような構成とすることで、正極活物質の二次粒子を構成する一次粒子の高い緻密性が十分に確保され、サイクル特性の改善効果も維持されうる。

[0036] また、リチウムニッケル系複合酸化物のBET比表面積は、好ましくは $0.1\sim 1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.3\sim 1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.3\sim 0.7\ \text{m}^2/\text{g}$ である。活物質の比表面積がかような範囲にあることで、活物質の反応面積が確保され、電池の内部抵抗が小さくなることから、電極反応時の分極発生を最小限に抑えることができる。

[0037] さらに、リチウムニッケル系複合酸化物について、粉末X線回折測定により得られる(104)面の回折ピークと(003)面の回折ピークとが、回折ピーク強度比((003)/(104))として 1.28 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.35\sim 2.1$ である。また、回折ピーク積

分強度比（（003）／（104））としては1.08以上であることが好ましく、より好ましくは1.10～1.45である。これらの規定が好ましいのは以下の理由による。すなわち、リチウムニッケル系複合酸化物は、酸素層の間に Li^+ 層、 Ni^{3+} 層が存在する層状岩塩構造を有している。しかしながら、 Ni^{3+} は Ni^{2+} に還元されやすく、また Ni^{2+} のイオン半径（0.83 Å）は Li^+ のイオン半径（0.90 Å）とほぼ等しいため、活物質合成時に生じる Li^+ 欠損部に Ni^{2+} が混入しやすくなる。 Li^+ サイトに Ni^{2+} が混入すると、局所的に電気化学的に不活性な構造ができるとともに、 Li^+ の拡散を妨げるようになる。このため、結晶性の低い活物質を用いた場合には、電池充放電容量の減少や耐久性が低下する可能性がある。この結晶性の高さの指標として、上記の規定が用いられるのである。ここでは、結晶性を定量化する方法として、上述したようにX線回折を用いた結晶構造解析による（003）面と（104）面の回折ピークの強度の比と回折ピークの積分強度の比を用いた。これらのパラメータが上記の規定を満たすことで、結晶内の欠陥が少なくなり、電池充放電容量の減少や耐久性の低下を抑えることができる。なお、このような結晶性のパラメータは、原料、組成や焼成条件などによって制御されうる。

[0038] NMC複合酸化物などのリチウムニッケル系複合酸化物は、共沈法、スプレードライ法など、種々公知の方法を選択して調製することができる。本形態に係る複合酸化物の調製が容易であることから、共沈法を用いることが好ましい。具体的に、NMC複合酸化物の合成方法としては、例えば、特開2011-105588号に記載の方法のように、共沈法によりニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物を製造した後、ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物と、リチウム化合物とを混合して焼成することにより得ることができる。

[0039] なお、正極活物質がスピネル系リチウムマンガン複合酸化物およびリチウムニッケル系複合酸化物を含む場合、これらの混合比は特に制限されないが、寿命特性およびコストの観点から、スピネル系リチウムマンガン複合酸化

物の含有量は、リチウムニッケル系複合酸化物の含有量100質量%に対して、好ましくは15～40質量%であり、より好ましくは30～40質量%である。

[0040] 正極活物質層は上述した正極活物質のほか、必要に応じて、導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。ただし、正極活物質層および後述の負極活物質層中、活物質として機能しうる材料の含有量は、85～99.5質量%であることが好ましい。

[0041] (導電助剤)

導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。

[0042] (バインダー)

正極活物質層に用いられるバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその塩、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、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）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキル

ビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0043] 電解質塩（リチウム塩）としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_2 、 LiHF_2 、 LiSCN 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiBOB （リチウムビスオキサドボレート）、 LiBETI （リチウムビス（パーフルオロエチレンスルホニルイミド）； $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ とも記載）等の有機酸陰イオン塩などが挙げられる。これらの電解質塩は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0044] イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）系およびポリプロピレンオキシド（PPO）系のポリマーが挙げられる。

[0045] 正極活物質層および後述の負極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、リチウムイオン二次電池についての公知の知見

を適宜参照することにより、調整されうる。各活物質層の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、2～100 μm 程度である。

[0046] [負極活物質層]

負極活物質層は活物質を含み、必要に応じて、導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤については、上記正極活物質層の欄で述べたものと同様である。

[0047] 負極活物質としては、例えば、黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料、リチウム-遷移金属複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、金属材料、リチウム合金系負極材料などが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、炭素材料またはリチウム-遷移金属複合酸化物（なかでも炭素材料、特に好ましくは黒鉛）が負極活物質として用いられる。なお、上記以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

[0048] 負極活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは1～100 μm 、より好ましくは1～20 μm である。

[0049] 負極活物質のBET比表面積（SSA）は、好ましくは0.5～10 m^2/g であり、より好ましくは1.0～6.0 m^2/g であり、さらに好ましくは2.0～4.2 m^2/g である。負極活物質の比表面積が下限値以上の値であれば、内部抵抗の増大に伴う低温特性の悪化の虞が低減される。一方、上限値以下の値であれば、電解質との接触面積の増大に伴う副反応の進行を防止することが可能となる。特に、比表面積が大きすぎると初回充電時（電解液添加剤による皮膜が固定化されていない）に発生するガスが原因で、電極面内に局所的に過電流が流れて電極の面内に被膜の不均一が生じてしまい、寿命特性が悪くなることがあるが、上記上限値以下の値であれば、その虞も低

減されうる。

- [0050] 負極活物質層においては、少なくとも水系バインダーを含むことが好ましい。水系バインダーは、結着力が高い。また、原料としての水の調達が容易であることに加え、乾燥時に発生するのは水蒸気であるため、製造ラインへの設備投資が大幅に抑制でき、環境負荷の低減を図ることができるという利点がある。
- [0051] 水系バインダーとは水を溶媒もしくは分散媒体とするバインダーをいい、具体的には熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、水溶性高分子など、またはこれらの混合物が該当する。ここで、水を分散媒体とするバインダーとは、ラテックスまたはエマルジョンと表現される全てを含み、水と乳化または水に懸濁したポリマーを指し、例えば自己乳化するような系で乳化重合したポリマーラテックス類が挙げられる。
- [0052] 水系バインダーとしては、具体的にはスチレン系高分子（スチレンーブタジエンゴム、スチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーアクリル共重合体等）、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンゴム、（メタ）アクリル系高分子（ポリエチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリメチルメタクリレート（メタクリル酸メチルゴム）、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリエチルヘキシルアクリレート、ポリエチルヘキシルメタクリレート、ポリラウリルアクリレート、ポリラウリルメタクリレート等）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレンープロピレンージエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂；ポリビニルアルコール（平均重合度は、好

適には200~4000、より好適には、1000~3000、ケン化度は好適には80モル%以上、より好適には90モル%以上) およびその変性体 (エチレン/酢酸ビニル=2/98~30/70モル比の共重合体の酢酸ビニル単位のうちの1~80モル%ケン化物、ポリビニルアルコールの1~50モル%部分アセタール化物等)、デンプンおよびその変性体 (酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等)、セルロース誘導体 (カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等)、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸 (塩)、ポリエチレングリコール、(メタ)アクリルアミドおよび/または(メタ)アクリル酸塩の共重合体 [(メタ)アクリルアミド重合体、(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリル酸塩共重合体、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1~4)エステル-(メタ)アクリル酸塩共重合体など]、スチレン-マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂 (尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂等)、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン-エピクロルヒドリン共重合体、ポリエチレンジミン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、並びにマンナンガラクトン誘導体等の水溶性高分子などが挙げられる。これらの水系バインダーは1種単独で用いてもよいし、2種以上併用して用いてもよい。

[0053] 上記水系バインダーは、結着性の観点から、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム、およびメタクリル酸メチルゴムからなる群から選択される少なくとも1つのゴム系バインダーを含むことが好ましい。さらに、結着性が良好であることから、水系バインダーはスチレン-ブタジエンゴムを含むことが好ましい。

[0054] 水系バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴムを用いる場合、塗工性向上の観点から、上記水溶性高分子を併用することが好ましい。スチレン-ブタジエンゴムと併用することが好適な水溶性高分子としては、ポリビニルア

ルコールおよびその変性体、デンプンおよびその変性体、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、またはポリエチレングリコールが挙げられる。中でも、バインダーとして、スチレンーブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロース（塩）とを組み合わせることが好ましい。スチレンーブタジエンゴムと、水溶性高分子との含有質量比は、特に制限されるものではないが、スチレンーブタジエンゴム：水溶性高分子＝1：0.1～10であることが好ましく、0.5～2であることがより好ましい。

[0055] 負極活物質層に用いられるバインダーのうち、水系バインダーの含有量は80～100質量%であることが好ましく、90～100質量%であることが好ましく、100質量%であることが好ましい。

[0056] [セパレータ（電解質層）]

セパレータは、電解質を保持して正極と負極との間のリチウムイオン伝導性を確保する機能、および正極と負極との間の隔壁としての機能を有する。

[0057] セパレータの形態としては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーや繊維からなる多孔性シートのセパレータや不織布セパレータ等を挙げることができる。

[0058] ポリマーまたは繊維からなる多孔性シートのセパレータとしては、例えば、微多孔質膜を用いることができる。該ポリマーまたは繊維からなる多孔性シートの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；これらを複数積層した積層体（例えば、PP/PE/PPの3層構造をした積層体など）、ポリイミド、アラミド、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）等の炭化水素系樹脂、ガラス繊維などからなる微多孔質（微多孔膜）セパレータが挙げられる。

[0059] 微多孔質（微多孔膜）セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできない。1例を示せば、電気自動車（EV

)やハイブリッド電気自動車(HEV)、燃料電池自動車(FCV)などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4~60 μm であることが望ましい。前記微多孔質(微多孔膜)セパレータの微細孔径は、最大で1 μm 以下(通常、数十nm程度の孔径である)であることが望ましい。

[0060] 不織布セパレータとしては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル;PP、PEなどのポリオレフィン;ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性が得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5~200 μm であり、特に好ましくは10~100 μm である。

[0061] ここで、セパレータとしては多孔質基体に耐熱絶縁層が積層されたセパレータ(耐熱絶縁層付セパレータ)であることが好ましい。耐熱絶縁層は、無機粒子およびバインダーを含むセラミック層である。耐熱絶縁層付セパレータは融点または熱軟化点が150 $^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは200 $^{\circ}\text{C}$ 以上である耐熱性の高いものを用いる。耐熱絶縁層を有することによって、温度上昇の際に増大するセパレータの内部応力が緩和されるため熱収縮抑制効果が得られる。その結果、電池の電極間ショートのを誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。また、耐熱絶縁層を有することによって、耐熱絶縁層付セパレータの機械的強度が向上し、セパレータの破膜が起こりにくい。さらに、熱収縮抑制効果および機械的強度の高さから、電池の製造工程でセパレータがカールしにくくなる。

[0062] 耐熱絶縁層における無機粒子は、耐熱絶縁層の機械的強度や熱収縮抑制効果に寄与する。無機粒子として使用される材料は特に制限されない。例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物(SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2)、水酸化物、および窒化物、ならびにこれらの複合体が挙げられる。これらの無機粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイ

ト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来のものであってもよいし、人工的に製造されたものであってもよい。また、これらの無機粒子は1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらのうち、コストの観点から、シリカ (SiO_2) またはアルミナ (Al_2O_3) を用いることが好ましく、アルミナ (Al_2O_3) を用いることがより好ましい。

[0063] 耐熱性粒子の目付けは、特に限定されるものではないが、 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。この範囲であれば、十分なイオン伝導性が得られ、また、耐熱強度を維持する点で好ましい。

[0064] 耐熱絶縁層におけるバインダーは、無機粒子どうしや、無機粒子と樹脂多孔質基体層とを接着させる役割を有する。当該バインダーによって、耐熱絶縁層が安定に形成され、また多孔質基体層および耐熱絶縁層の間の剥離を防止される。

[0065] 耐熱絶縁層に使用されるバインダーは、特に制限はなく、例えば、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリロニトリル、セルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、イソプレングム、ブタジエンゴム、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)、ポリフッ化ビニル (PVF)、アクリル酸メチルなどの化合物がバインダーとして用いられうる。このうち、カルボキシメチルセルロース (CMC)、アクリル酸メチル、またはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いることが好ましい。これらの化合物は、1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0066] 耐熱絶縁層におけるバインダーの含有量は、耐熱絶縁層100質量%に対して、 $2 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。バインダーの含有量が2質量%以上であると、耐熱絶縁層と多孔質基体層との間の剥離強度を高めることができ、セパレータの耐振動性を向上させることができる。一方、バインダーの含有量が20質量%以下であると、無機粒子の隙間が適度に保たれるた

め、十分なりチウムイオン伝導性を確保することができる。

[0067] 耐熱絶縁層付セパレータの熱収縮率は、150℃、2gf/cm²条件下、1時間保持後にMD、TDともに10%以下であることが好ましい。このような耐熱性の高い材質を用いることで、正極発熱量が高くなり電池内部温度が150℃に達してもセパレータの収縮を有効に防止することができる。その結果、電池の電極間ショートの誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。

[0068] (電解質)

上述したように、セパレータは、電解質を含む。また、本形態に係る非水電解質二次電池において、電解質は、電解質塩、前記電解質塩を溶解可能な非水溶媒、第1の添加剤、および前記第1の添加剤の還元電位よりも卑な還元電位を有する第2の添加剤を含む。ここで、電解質塩の具体的な形態については、上述した通りである。また、電解質中の電解質塩の濃度は特に限定されるものではないが、電解質塩および非水溶媒の合計量に対して、0.5~2mol/Lであることが好ましい。

[0069] 非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、プロピオン酸メチル(MP)、酢酸メチル(MA)、ギ酸メチル(MF)、4-メチルジオキソラン(4MeDOL)、ジオキソラン(DOL)、2-メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF)、テトラヒドロフラン(THF)、ジメトキシエタン(DME)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、およびγ-ブチロラクトン(GBL)などが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、およびブチレンカーボネート(BC)が好ましく、継続的な皮膜形成が可能であることから、非水溶媒がエチレンカーボネートを含むことが好ましい。溶

媒がエチレンカーボネートを含む場合のエチレンカーボネートの含有量は、非水溶媒100体積%に対して5～60体積%であることが好ましく、20～45体積%であることが好ましい。

[0070] また、電解質に含まれる「添加剤」とは、酸化還元分解電位を有し、電解質塩、非水溶媒および添加剤の合計量100質量%に対して、含有量が5質量%未満の物質を指す。このため、添加剤は、SEI皮膜形成用還元分解型添加剤ともいえる。したがって、電解質塩を溶解する溶媒であっても、酸化還元分解電位を有し、含有量が5質量%未満の物質は「添加剤」の概念に含まれるものとする。なお、各添加剤の含有量の下限は0質量%超であるが、添加効果を考慮すると0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。

[0071] 添加剤は、還元分解電位として負極活物質（粒子）に対するリチウムイオンのインターカレーションが開始される0.2V (vs Li/Li+) より貴な電位を有することが好ましい。リチウム金属に対して0.2V以下となり黒鉛等の負極活物質（粒子）にリチウムイオンがインターカレートされ始めると負極の反応性も急激に増してくる。また、電解液中で溶媒分子と溶媒和しているリチウムイオンが黒鉛等の負極活物質（粒子）にインターカレートされる際には脱溶媒和する。この際、SEI皮膜の質が悪い場合には脱溶媒和反応がスムーズに行われず、電池特性の低下を招いたり、黒鉛等の負極活物質（粒子）表層の剥離などの劣化が引き起こされたりする場合がある。したがって、添加剤としては少なくとも還元分解電位として負極活物質（粒子）に対するリチウムイオンのインターカレーションが開始される0.2Vより貴な電位を有することが好ましいのである。

[0072] 本実施形態において添加剤は複数（2種以上）用いられるが、用いられる添加剤種の上限は特に限定されるものではない。SEI皮膜の効果を考慮すると、4種以下であることが好ましく、3種以下であることがより好ましい。ここで、本実施形態において電解質に添加される添加剤は、以下の4種に分類されうる。このうち、第1の添加剤および第2の添加剤は必須成分であ

り、第3の添加剤および第4の添加剤は任意成分である。

・第1の添加剤：後述する式(1)で表されるオキサレート化合物、および式(2)で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される添加剤；

・第2の添加剤：第1の添加剤の還元電位よりも卑な還元電位を有し、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、スクシノニトリル、およびアジポニトリルからなる群から選択される添加剤；

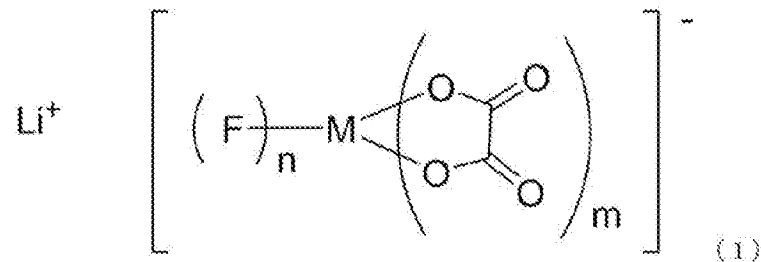
・第3の添加剤：上記第1の添加剤の還元電位よりも卑で上記第2の添加剤の還元電位よりも貴な還元電位を有する添加剤；

・その他の添加剤：上記第1～第3の添加剤以外の添加剤。

[0073] (第1の添加剤)

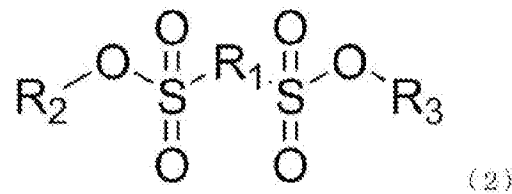
第1の添加剤は、下記式(1)：

[0074] [化1]



[0075] で表されるオキサレート化合物、および下記式(2)：

[0076] [化2]



[0077] で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。なお、本明細書において、上記オキサレート化合物は、上述した「電解質塩」の概念には含まれないものとする。

- [0078] ここで、式(1)において、Mはリンまたはホウ素を表し、nは0~4の整数を表し、mは1~3の整数を表し、Mがリンである場合には $2m+n=6$ であり、Mがホウ素である場合には $2m+n=4$ である。また、式(2)において、 R_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~3のアルキレン基または置換もしくは無置換の炭素数1~3のフルオロアルキレン基を表し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1~4のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数1~4のフルオロアルキル基を表し、 R_2 および R_3 は互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R_3 は単結合でもよい。なお、 R_1 におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられ、メチレン基が好ましい。 R_1 におけるフルオロアルキレン基としては、アルキレン基の1以上の水素原子がフッ素原子で置換された基が挙げられ、具体的には、 $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH_2CF(CF_3)-$ などが挙げられる。
- [0079] R_1 において場合によって存在する置換基としては、炭素数1~3のアルキル基(メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基)、炭素数1~3のフッ素置換アルキル基、ビニル基、フッ素原子などが挙げられる。
- [0080] R_2 および R_3 における炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。 R_2 および R_3 におけるフルオロアルキル基としては、上記アルキル基の中における1以上の水素原子をフッ素原子に置換したものが挙げられ、具体的には、2, 2-ジフルオロ-*n*-プロピル基などが挙げられる。
- [0081] R_2 および R_3 において場合によって存在する置換基としては、ビニル基、カルボニル基などが挙げられる。
- [0082] 上述した第1の添加剤は、添加される添加剤のなかでも最も貴な還元電位を有するのが通常であり、コンパクトで密なSEI皮膜を負極活物質の表面に形成することができ、電池の保存耐久性の向上に寄与しうる。

[0083] このような観点から、上記式（１）で表されるオキサレート化合物の好適な例としては、リチウムテトラフルオロオキサレートフォスフェート（下記化合物（１））、リチウムジフルオロオキサレートボレート（下記化合物（４））、リチウムビスオキサレートボレート（下記化合物（３））、リチウムジフルオロビスオキサレートフォスフェート（下記化合物（２））が挙げられる。すなわち、オキサレート化合物は、リチウムテトラフルオロオキサレートフォスフェート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビスオキサレートボレート、およびリチウムジフルオロビスオキサレートフォスフェートからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0084] [表1]

化合物（１）		化合物（２）	
化合物（３）		化合物（４）	

[0085] また、上記式（２）で表される化合物としては、以下の化合物（５）～（１９）が挙げられる。

[0086]

[表2]

化合物 (5)		化合物 (6)	
化合物 (7)		化合物 (8)	
化合物 (9)		化合物 (10)	
化合物 (11)		化合物 (12)	
化合物 (13)			

[0087] [表3]

化合物 (14)		化合物 (15)	
化合物 (16)		化合物 (17)	
化合物 (18)		化合物 (19)	

[0088] 上記式 (2) で表される化合物のなかでも、皮膜形成の観点から、メチレンメタンジスルホネート (化合物 (5))、エチレンメタンジスルホネート (化合物 (6))、プロピレンメタンジスルホネート (化合物 (7))、ジメチルメタンジスルホネート (化合物 (14))、ジエチルメタンジスルホネート (化合物 (15))、エチルメチルメタンジスルホネート (化合物 (

18)) が好ましい。すなわち、ジスルホン酸エステル化合物は、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート、プロピレンメタンジスルホネート、ジメチルメタンジスルホネート、ジエチルメタンジスルホネート、およびエチルメチルメタンジスルホネートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0089] 上記オキサレート化合物およびジスルホン酸エステル化合物は1種単独で用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。

[0090] 第1の添加剤の電解質中の濃度は特に限定されないが、電解質100質量%に対して0.3~3.5質量%であることが好ましく、0.4~2質量%であることがより好ましい。第1の添加剤の濃度が0.3質量%以上であることで、負極活物質の表面にSEI皮膜を十分に形成させることができる。また、第1の添加剤の濃度が3.5質量%以下であることで、SEI皮膜の形成による初期の抵抗の上昇が抑制され、電極面内に均質なSEI皮膜を形成することができる。

[0091] (第2の添加剤)

第2の添加剤は、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、スクシノニトリル、およびアジポニトリルからなる群から選択される添加剤である。これらは1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。この第2の添加剤を上述した第1の添加剤と併用することで、負極活物質の表面に積層構造の安定なSEI皮膜を形成することができ、さらなる高耐久性電池を得ることができる。なお、第2の添加剤は、最も貴な還元電位を有する非水溶媒よりも貴な還元電位を有するものであることが好ましい。かような還元電位を有することによって、非水溶媒が分解されるよりも前に第2の添加剤が還元分解されて負極活物質の表面に緻密で安定なSEI皮膜を形成することができる。また、第2の添加剤の還元分解によって形成されたSEI皮膜は、最も貴な還元電位で分解する第1の添加剤との混合膜とならないため、各添加剤が

有する本来の機能が発現しやすいという利点もある。

[0092] 第2の添加剤の電解質中の濃度は特に限定されないが、添加効果と抵抗上昇の虞を考慮すると、電解質100質量%に対して、0.1%以上5質量%未満であることが好ましく、1~4質量%であることがより好ましい。

[0093] (第3の添加剤)

第3の添加剤は、上述した第1の添加剤の還元電位よりも卑で第2の添加剤の還元電位よりも貴な還元電位を有する添加剤である。かような第3の添加剤としては、例えば、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が挙げられる。なかでも、耐久性向上という観点から、第3の添加剤が用いられる場合、当該第3の添加剤は無水コハク酸であることが好ましい。

[0094] 第3の添加剤が用いられる場合、当該第3の添加剤の電解質中の濃度は特に限定されないが、添加効果と抵抗上昇の虞を考慮すると、電解質100質量%に対して、0.1~1.0質量%であることが好ましく、0.3~0.7質量%であることがより好ましい。

[0095] (その他の添加剤)

その他の添加剤は、上述した第1~第3の添加剤以外の添加剤である。すなわち、上述した第1~第3の添加剤の定義を満たさず、酸化還元分解電位を有し、電解質塩、非水溶媒および添加剤の合計量100質量%に対して含有量が5質量%未満である物質は、その他の添加剤として用いられうる。かようなその他の添加剤としては、例えば、非水溶媒として上述した化合物が該当しうる。

[0096] なお、電解質としては、リチウムイオンのキャリアーとしての機能を発揮できるものであれば特に制限されないが、液体電解質またはゲルポリマー電解質が用いられる。ゲルポリマー電解質を用いることにより、電極間距離の安定化が図られ、分極の発生が抑制され、耐久性（サイクル特性）が向上する。

[0097] 液体電解質は、非水溶媒に電解質塩および添加剤が溶解した形態を有する。また、ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリック

スポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することで容易になる点で優れている。マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HEP）、ポリ（メチルメタクリレート（PMMA）およびこれらの共重合体等が挙げられる。

[0098] ゲル電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

[0099] 本明細書においては、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する電解質量の比率を、「液係数L」と称する。例えば、この液係数Lが1である場合には、セルの総空孔体積と電解質量とが等しく、電解質の全てが正極、負極、およびセパレータ内の空孔にちょうど保持されることになる。Lの値の下限値について特に制限はないが、活物質の利用効率を向上させるためには、セル内の空孔ができるだけ電解質で満たされていることが好ましい。かような観点から、好ましくは $L \geq 0.5$ であり、より好ましくは $L \geq 0.8$ であり、さらに好ましくは $L \geq 0.9$ であり、特に好ましくは $L \geq 1$ である。また、Lが1を超える場合にはセル内の空孔体積を超える量の電解質が存在し、この場合、発電要素（正極、負極、およびセパレータ）内部に存在する空孔に保持されない過剰の電解質は、発電要素の外部空間に存在することとなる。したがって、Lが大きいほど過剰の電解質の量が増加するため、充放電を繰り返した場合に生じる電解質の不足が防止でき、寿命特性を向上させることができる。かような観点から、より好ましくは $L \geq 1.2$ であり

、さらに好ましくは $L \geq 1.4$ である。

[0100] 一方、 L の増加、すなわち、過剰な電解質量の増加は、セルのエネルギー密度の低下を招く。したがって、エネルギー密度の低下を抑制する点から、 $L \leq 2$ であることが好ましく、 $L \leq 1.8$ であることがより好ましい。

[0101] 本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上述した負極活物質のBET比表面積を $SSA [m^2/g]$ とし、電解質における第1の添加剤の添加量の、非水溶媒と電解質塩との合計量に対する割合を $A [質量\%]$ とし、電解質における第2の添加剤の添加量の、非水溶媒と電解質塩との合計量に対する割合を $B [質量\%]$ としたときに、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する電解質量の比率（液係数 L ）を用いて、

$$0.21 \leq A \times L / SSA \leq 0.69 \quad \text{かつ} \quad 0.51 \leq B \times L / SSA \leq 1.5$$

を満たす点に特徴がある。この2つの関係式は、第1の添加剤および第2の添加剤の添加量について、負極活物質の単位比表面積あたりの適正範囲が存在するという本発明者らによって見出された知見を数式化したものである。

[0102] かような構成を有する本実施形態に係る非水電解質二次電池によれば、上記 $A \times L / SSA$ の値を上記所定の下限值以上の値に制御することで、コンパクトで密なSEI皮膜を形成可能な第1の添加剤によるSEI皮膜を負極活物質の表面に十分かつ均一に形成することができる。その結果、電池の保存耐久性が向上しうる。また、上記 $B \times L / SSA$ の値を上記所定の下限值以上の値に制御することで、第1の添加剤および第2の添加剤による積層構造のSEI皮膜を負極活物質の表面に安定的に形成することができる。その結果、電池のサイクル耐久性が向上しうる。さらに、上記 $A \times L / SSA$ および $B \times L / SSA$ の値をそれぞれ上記所定の上限值以下の値に制御することで、電池の内部抵抗の上昇を抑えることができる。その結果、入出力特性を向上させることができる。

[0103] また、上記 A および上記 B の関係については、被膜形成という観点から、 $2.50 \leq B / A \leq 4.33$ をさらに満たすことが好ましい。

[0104] さらに、上述した任意成分である第3の添加剤（第1の添加剤の還元電位よりも卑で第2の添加剤の還元電位よりも貴な還元電位を有する添加剤）が含まれる場合、耐久性向上という観点から、電解質における第3の添加剤の添加量の非水溶媒と電解質塩との合計量に対する割合をC〔質量%〕としたときに、 $0.17 \leq (A+C) \times L / SSA \leq 0.38$ をさらに満たすことが好ましい。

[0105] また、上記A、上記Bおよび上記Cの関係については、皮膜形成という観点から、 $2.13 \leq B / (A+C) \leq 3.75$ をさらに満たすことが好ましい。

[0106] [正極集電板および負極集電板]

集電板（25、27）を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板27と負極集電板25とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

[0107] [正極リードおよび負極リード]

また、図示は省略するが、集電体11と集電板（25、27）との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

[0108] [電池外装体]

電池外装体29としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか

、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができ、所望の電解液層厚みへと調整容易であることから、外装体はアルミネートラミネートがより好ましい。

[0109] [セルサイズ]

図2は、本発明の電池の代表的な実施形態である扁平な非水電解質二次電池の外観を表した斜視図である。この非水電解質二次電池のように、本発明における好ましい実施形態によれば、アルミニウムを含むラミネートフィルムからなる電池外装体に前記発電要素が封入されてなる構成を有する扁平積層型ラミネート電池が提供される。

[0110] 図2に示すように、扁平なリチウムイオン二次電池50では、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ58、負極タブ59が引き出されている。発電要素57は、リチウムイオン二次電池50の電池外装材52によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極タブ58および負極タブ59を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、先に説明した図1に示すリチウムイオン二次電池10の発電要素21に相当するものである。発電要素57は、正極（正極活物質層）15、電解質層17および負極（負極活物質層）13で構成される単電池層（単セル）19が複数積層されたものである。

[0111] なお、上記リチウムイオン二次電池は、積層型の扁平な形状のものに制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン二次電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形状

の扁平な形状にしたようなものであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。好ましくは、発電要素がアルミニウムラミネートフィルムで外装される。当該形態により、軽量化が達成されうる。

[0112] また、図2に示すタブ58、59の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極タブ58と負極タブ59とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極タブ58と負極タブ59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図2に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

[0113] 一般的な電気自動車では、電池格納スペースが170L程度である。このスペースにセルおよび充放電制御機器等の補機を格納するため、通常セルの格納スペース効率は50%程度となる。この空間へのセルの積載効率が電気自動車の航続距離を支配する因子となる。単セルのサイズが小さくなると上記積載効率が損なわれるため、航続距離を確保できなくなる。

[0114] したがって、本発明において、発電要素を外装体で覆った電池構造体は大型であることが好ましい。具体的には、ラミネートセル電池の短辺の長さが100mm以上であることが好ましい。かような大型の電池は、車両用途に用いることができる。ここで、ラミネートセル電池の短辺の長さとは、最も長さが短い辺を指す。短辺の長さの上限は特に限定されるものではないが、通常400mm以下である。

[0115] [体積エネルギー密度および定格放電容量]

一般的な電気自動車では、一回の充電による走行距離（航続距離）は100kmが市場要求である。かような航続距離を考慮すると、電池の体積エネルギー密度は157Wh/L以上であることが好ましく、かつ定格容量は20Wh以上であることが好ましい。

[0116] ここで、電極の物理的な大きさの観点とは異なる、大型化電池の観点とし

て、本形態に係る正極が用いられる非水電解質二次電池では、電池面積や電池容量の関係から電池の大型化が規定される。具体的には、本形態に係る非水電解質二次電池は扁平積層型ラミネート電池であって、定格容量に対する電池面積（電池外装体まで含めた電池の投影面積）の比の値が $5\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であり、かつ、定格容量が 3 Ah 以上である。このように大面積かつ大容量の電池とされると、上述したような電池の耐久性（保存耐久性およびサイクル耐久性）と入出力特性（内部抵抗）との両立の困難性という問題が、よりいっそう顕著に発現しうるのである。一方、従来の民生型電池のような、上記のように大面積かつ大容量ではない電池においては、かような問題の発生は顕在化しにくい。

[0117] さらに、矩形状の電極のアスペクト比は $1\sim 3$ であることが好ましく、 $1\sim 2$ であることがより好ましい。なお、電極のアスペクト比は矩形状の正極活物質層の縦横比として定義される。アスペクト比をかような範囲とすることで、車両要求性能と搭載スペースを両立できるという利点がある。

[0118] [電池の充電方法]

所望の被膜形成が行われるように、それぞれの添加剤の分解電位で保持することが望ましい。例えば、電流は 0.1 C で充電し、所望の電圧で1時間保持する。

[0119] [組電池]

組電池は、電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

[0120] 電池が複数、直列にまたは並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池を形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、

何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

[0121] [車両]

本発明の非水電解質二次電池は、長期使用しても放電容量が維持され、サイクル特性が良好である。さらに、体積エネルギー密度が高い。電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの車両用途においては、電気・携帯電子機器用途と比較して、大容量、大型化が求められるとともに、長寿命化が必要となる。したがって、上記非水電解質二次電池は、車両用の電源として、例えば、車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

[0122] 具体的には、電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を車両に搭載することができる。本発明では、長期信頼性および出力特性に優れた高寿命の電池を構成できることから、こうした電池を搭載するとEV走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を、例えば、自動車ならばハイブリット車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

実施例

[0123] 以下、実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに何ら限定されるわけではない。なお、特記しない限り、以下の実験は25℃にて行った。

[0124] 《ラミネート電池の作製》

[参考例1]

(1) 正極の作製

正極活物質であるNMC複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、平均二次粒子径 (D_{50}) = $10\ \mu\text{m}$) を95質量%、導電助剤として導電性カーボンブラック (super-P) 2質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3質量%、およびスラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量混合して、正極活物質スラリーを調製した。

[0125] 得られた正極活物質スラリーを正極集電体であるアルミニウム箔 (厚さ: $20\ \mu\text{m}$) の両面に塗布し、 120°C で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して、正極活物質層の片面塗工量 (集電体を除く) $18\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、正極活物質層の密度 $3.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極を作製した。

[0126] (3) 負極の作製

負極活物質として天然黒鉛 (表面に非晶質コーティング層を有する、平均粒子径 (D_{50}) = $18\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積 (SSA) = $1.6\ \text{m}^2/\text{g}$) を用い、この負極活物質96質量%、導電助剤として導電性カーボンブラック (super-P) 1質量%、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (CMC) 1質量%およびスチレン-ブタジエン共重合体 (SBR) 2質量%を精製水中に分散させて、負極活物質スラリーを調製した。なお、ここで用いた負極活物質を「活物質(1)」とも称する。

[0127] 得られた負極活物質スラリーを負極集電体である銅箔 (厚さ: $10\ \mu\text{m}$) の両面に塗布し、 120°C で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して、負極活物質層の片面塗工量 (集電体を除く) $9.5\ \text{g}/\text{cm}^2$ 、負極活物質層の密度 $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ の負極を作製した。

[0128] (4) ラミネート電池の作製

上記で得られた正極 ($200\ \text{mm}$ 四方にカット) および負極 ($202\ \text{mm}$ 四方にカット) をそれぞれセパレータ (セルガード#2500、ポリプロピレン微多孔膜、サイズ $204\ \text{mm}$ 四方) を介して交互に積層 (正極3層、負極4層) することで積層体を作製した。この積層体の正負極にタブ (集電板

)を溶接し、これをアルミラミネートフィルムで挟んで三辺を封止した。その後、所定量の非水電解液を注入し、残りの辺を真空封止して、ラミネート電池を作製した。なお、非水電解液としては、1.0M LiPF_6 をエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒(体積比3:7、3EC7DEC)に溶解した溶液に、添加剤としてビニレンカーボネート(VC、第2の添加剤に相当)を1質量%(電解質塩と混合溶媒との合計質量に対する質量百分率)の濃度で添加したものをを用いた。また、非水電解液の注液量は、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する非水電解液量の比率(液係数L)が1.5となる量とした。

[0129] 得られた参考例1のラミネート電池の定格容量(Ah)および定格容量に対する電池面積の比は、それぞれ4.5Ahおよび $70\text{cm}^2/\text{Ah}$ であった。

[0130] [比較例1~7および実施例1~9]

非水電解液に添加される添加剤の種類および濃度(電解質塩と混合溶媒との合計質量に対する質量百分率)を、下記の表4に示すように変更したこと以外は、上述した参考例1と同様の手法により、比較例1~7および実施例1~9のラミネート電池を作製した。

[0131] 得られた比較例1~7および実施例1~9のラミネート電池の定格容量(Ah)および定格容量に対する電池面積の比は全て、それぞれ4.5Ahおよび $70\text{cm}^2/\text{Ah}$ であった。

[0132] [参考例2]

負極活物質として、天然黒鉛(表面に非晶質コーティング層を有する、平均粒子径(D50)= $10\mu\text{m}$ 、BET比表面積(SSA)= $3.5\text{m}^2/\text{g}$)を代わりに用いたこと以外は、上述した参考例1と同様の手法により、参考例2のラミネート電池を作製した。なお、ここで用いた負極活物質を「活物質(2)」とも称する。

[0133] [比較例8~15および実施例10~38]

非水電解液に添加される添加剤の種類および量を、下記の表5に示すよう

に変更したこと以外は、上述した参考例2と同様の手法により、比較例8～15および実施例10～38のラミネート電池を作製した。

[0134] 得られた比較例8～15および実施例10～38のラミネート電池の定格容量(Ah)および定格容量に対する電池面積の比は全て、それぞれ4.5Ahおよび70cm²/Ahであった。

[0135] 《還元電位の測定》

本実施例で用いた添加剤の還元電位を以下の手法により測定したところ、メチレンメタンジスルホネート(MMDS)は1.5V、ビニレンカーボネート(VC)は1.15V、フルオロエチレンカーボネート(FEC)は1.0V、無水コハク酸(Suc)は1.3V、エチレンカーボネート(EC)は0.9V、ジエチルカーボネート(DEC)は0.3Vであった。

[0136] (還元電位の測定方法)

還元電位は、サイクリックボルタンメトリーの測定により得られるサイクリックボルタノグラムにより得られる。具体的には、まず、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とをEC/DEC=1/1(体積比)で混合した非水溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を濃度が1.0Mとなるように溶解して電解液を調製する。次いで、この電解液100質量%に対して1質量%の添加剤を加えて添加剤(非水溶媒)入りの電解液を作製する。次に、黒鉛負極を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした三極式セルにこの電解液を加えて電気化学セルとする。作用極の電位を開回路電位から卑な電位に0.1mV/秒の走査速度で変化させたときの電流値を測定する。添加剤を含まない電解液を用いた際の測定値をブランクとして、添加剤を加えた際に特徴的に観察される還元分解ピークのうち、最も貴なピークの電位を添加剤の還元電位とする。

[0137] 《ラミネート電池の評価》

上記で作製したラミネート電池について、以下の評価を行った。結果を下記の表4および表5に示す。なお、表4および表5に示す結果は、比較例1～7および実施例1～9については参考例1の値を100とした相対値であ

り、比較例 8～15 および実施例 10～38 については参考例 2 の値を 100 とした相対値である。また、表 4 および表 5 には、 $A \times L / SSA$ 、 $B \times L / SSA$ 、 $(A + C) \times L / SSA$ 、 B / A および $B / (A + C)$ の値を併せて記載している。

[0138] [評価 (1) : 内部抵抗値の測定]

まず、設計容量に対して 0.1C のレートでセル電圧が 4.15V となるまで定電流充電を行った。次いで、SOC 50% から 20 秒間、1C のレートで定電流放電を行い、その際の電圧降下値から、電池の内部抵抗値を測定した。この内部抵抗値は小さいほど入出力特性に優れていることを示す。

[0139] [評価 (2) : 容量維持率 (サイクル耐久性) の測定]

50℃環境下、セル電圧 4.15～2.5V の範囲で、1C のレートで 1000 サイクルの充放電サイクル試験を行った。そして、初期 (1 サイクル目) の放電容量に対する 1000 サイクル目の放電容量の維持率を算出した。この値が大きいほど、サイクル耐久性に優れていることを示す。

[0140] [評価 (3) : 保存試験後の容量維持率 (保存耐久性) の測定]

50℃環境下、セル電圧が 4.15V の状態で、電池を 2 ヶ月間静置した。その後、セル電圧 4.15～2.5V の範囲で、1C のレートで放電試験を行い、放電容量を測定した。そして、上記「容量維持率 (サイクル耐久性) の測定」で測定した 1 サイクル目の放電容量に対する保存後の放電容量の維持率を算出した。この値が大きいほど、保存耐久性に優れていることを示す。

[0141]

[表4]

	角總活物質	SSA	L	MMDS	VC	FEC	Suc	A/SSA	B/SSA	(A+C)/SSA	B/A	B/(A+C)	評價(1)	評價(2)	評價(3)
参考例1	活物質(1)	1.6	1.5	0.0	1.0	0.0	0.0	—	0.54	—	—	—	100.0	100.0	100.0
比較例1	活物質(1)	1.6	1.5	0.1	1.3	0.0	0.0	0.09	1.22	—	13.00	—	100.5	105.0	100.0
比較例2	活物質(1)	1.6	1.5	0.2	1.3	0.0	0.0	0.19	1.22	—	6.50	—	100.5	101.0	105.0
実施例1	活物質(1)	1.6	1.5	0.3	1.3	0.0	0.0	0.28	1.22	—	4.33	—	100.0	105.0	120.0
実施例2	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	1.3	0.0	0.0	0.38	1.22	—	3.25	—	100.5	105.0	125.0
実施例3	活物質(1)	1.6	1.5	0.5	1.3	0.0	0.0	0.47	1.22	—	2.60	—	100.5	105.0	127.0
実施例4	活物質(1)	1.6	1.5	0.6	1.3	0.0	0.0	0.56	1.22	—	2.17	—	103.0	106.0	126.5
比較例3	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	0.5	0.0	0.0	0.38	0.47	—	1.25	—	99.5	94.0	118.0
実施例5	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	0.5	0.4	0.0	0.38	0.84	—	2.23	—	100.0	95.0	122.0
実施例6	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	0.6	0.8	0.0	0.38	1.50	—	4.00	—	102.0	110.0	120.0
実施例7	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	1.0	0.5	0.0	0.38	1.41	—	3.75	—	102.5	110.0	121.5
比較例4	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	2.0	0.5	0.0	0.38	2.34	—	6.25	—	105.0	110.0	105.0
比較例5	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	2.5	0.5	0.0	0.38	2.81	—	7.50	—	113.0	108.0	103.0
比較例6	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	3.0	0.5	0.0	0.38	3.28	—	8.75	—	116.0	106.0	96.5
比較例7	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	3.5	0.5	0.0	0.38	3.75	—	10.00	—	120.0	99.0	96.0
実施例8	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	1.5	0.0	0.2	0.38	1.41	0.56	3.75	2.50	102.0	113.0	121.0
実施例9	活物質(1)	1.6	1.5	0.4	1.5	0.0	0.3	0.38	1.41	0.66	3.75	2.14	102.5	115.0	119.0

[0142] [表5]

例	負極活物質	SSA	L	MMDS	VO	FEC	Suc	A/SSA	B/SSA	(A+C)/SSA	B/A	B/(A+C)	評價(1)	評價(2)	評價(3)
参考例2	活物質(2)	3.5	1.5	0.0	1.0	0.0	0.0	---	0.43	---	---	---	100.0	100.0	100.0
比較例8	活物質(2)	3.5	1.5	0.3	1.6	0.7	0.0	0.13	1.07	---	8.33	---	100.5	110.0	100.0
比較例9	活物質(2)	3.5	1.5	0.4	1.8	0.7	0.0	0.17	1.07	---	6.25	---	100.5	111.0	102.0
実施例10	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.0	0.21	1.07	---	5.00	---	100.5	120.0	106.0
実施例11	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.0	0.26	1.07	---	4.17	---	101.0	108.0	115.0
実施例12	活物質(2)	3.5	1.5	0.7	1.8	0.7	0.0	0.30	1.07	---	3.57	---	101.0	113.0	117.0
実施例13	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.0	0.34	1.07	---	3.13	---	101.0	114.0	119.0
実施例14	活物質(2)	3.5	1.5	0.9	1.8	0.7	0.0	0.39	1.07	---	2.78	---	101.5	115.0	118.0
実施例15	活物質(2)	3.5	1.5	1.0	1.8	0.7	0.0	0.43	1.07	---	2.50	---	102.0	113.0	116.0
實施例16	活物質(2)	3.5	1.5	1.1	1.8	0.7	0.0	0.47	1.07	---	2.27	---	102.5	103.0	103.5
實施例17	活物質(2)	3.5	1.5	1.2	1.8	0.7	0.0	0.51	1.07	---	2.08	---	102.5	102.5	103.0
實施例18	活物質(2)	3.5	1.5	1.3	1.8	0.7	0.0	0.56	1.07	---	1.92	---	103.0	103.0	107.0
實施例19	活物質(2)	3.5	1.5	1.4	1.8	0.7	0.0	0.60	1.07	---	1.79	---	103.0	104.0	106.5
實施例20	活物質(2)	3.5	1.5	1.5	1.8	0.7	0.0	0.64	1.07	---	1.67	---	103.0	103.0	105.0
實施例21	活物質(2)	3.5	1.5	1.5	1.6	0.7	0.0	0.69	1.07	---	1.56	---	103.0	101.0	105.0
比較例10	活物質(2)	3.5	1.5	2.0	1.8	0.7	0.0	0.86	1.07	---	1.25	---	104.5	101.0	104.0
比較例11	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	0.5	0.0	0.0	0.26	0.21	---	0.83	---	99.0	85.0	105.0
比較例12	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.26	0.43	---	1.67	---	99.5	99.0	107.0
實施例22	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	0.7	0.5	0.0	0.26	0.51	---	2.00	---	101.0	105.0	107.0
實施例23	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.0	0.5	0.0	0.26	0.64	---	2.50	---	101.0	105.0	106.0
實施例24	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.0	1.0	0.0	0.26	0.66	---	3.33	---	101.0	114.0	117.5
實施例25	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	1.3	1.0	0.0	0.26	0.59	---	3.83	---	101.5	117.0	120.5
實施例26	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	2.0	1.0	0.0	0.26	1.29	---	5.00	---	102.5	115.0	118.0
比較例13	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	2.5	1.0	0.0	0.26	1.50	---	5.83	---	104.0	103.0	103.0
比較例14	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	3.0	1.0	0.0	0.26	1.71	---	6.67	---	106.0	97.0	107.0
比較例15	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	3.5	1.0	0.0	0.26	1.83	---	7.50	---	110.0	90.0	102.0
實施例27	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.1	0.21	1.07	0.26	5.00	4.17	101.0	110.0	110.0
實施例28	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.6	0.7	0.2	0.21	1.07	0.30	5.00	3.57	101.5	111.0	112.0
實施例29	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.3	0.21	1.07	0.34	5.00	3.13	102.0	112.0	118.5
實施例30	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.4	0.21	1.07	0.39	5.00	2.78	102.5	115.0	119.0
實施例31	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.5	0.21	1.07	0.43	5.00	2.50	102.5	112.0	120.0
實施例32	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.8	0.7	0.6	0.21	1.07	0.47	5.00	2.27	103.0	107.0	118.0
實施例33	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.0	0.3	0.2	0.21	0.56	0.30	2.60	1.66	102.0	105.0	107.0
實施例34	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	1.0	0.7	0.2	0.26	0.73	0.34	2.83	2.13	102.5	110.0	114.0
實施例35	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	1.5	0.7	0.2	0.26	0.84	0.34	3.67	2.75	102.5	111.0	116.0
實施例36	活物質(2)	3.5	1.5	0.6	2.0	0.7	0.2	0.26	1.16	0.34	4.50	3.38	103.0	113.0	114.0
實施例37	活物質(2)	3.5	1.5	0.5	2.0	1.0	0.2	0.26	1.29	0.34	5.00	3.75	103.0	115.0	113.0
實施例38	活物質(2)	3.5	1.5	0.8	2.5	1.0	0.2	0.26	1.50	0.34	5.83	4.38	103.0	100.0	103.0

[0143] 以上の結果から、本発明に係る実施例のラミネート電池（非水電解質二次電池）では、電池の耐久性（サイクル耐久性、保存耐久性）および入出力特性（セル内部抵抗）を両立して向上させることができた。これに対し、比較例のラミネート電池では、電池の耐久性または入出力特性の少なくとも一方の改善が見られず、これらの特性を両立して向上させることができなかった。また、負極活物質として活物質（1）および活物質（2）のいずれを用いた場合にも同様の結果が得られたことから、本発明によれば、電池を構成するのに用いられる活物質などの仕様の影響をほとんど受けることなく、上記の特性を両立して向上させることが可能であることも確認された。

[0144] また、実施例および比較例で得られたラミネート電池は、定格容量および定格容量に対する電池面積の比よりもわかるように、大型、大容量および大面積のラミネート電池である。これより、本発明の効果は電池の容量やサイズにより限定されるものではないが、本発明は大型、大容量および大面積の電気デバイスにとって特に有用であることが確認された。

符号の説明

- [0145] 10、50 リチウムイオン二次電池、
11 負極集電体、
12 正極集電体、
13 負極活物質層、
15 正極活物質層、
17 セパレータ、
19 単電池層、
21、57 発電要素、
25 負極集電板、
27 正極集電板、
29、52 電池外装材、
58 正極タブ、
59 負極タブ。

請求の範囲

[請求項1] 正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、

負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、

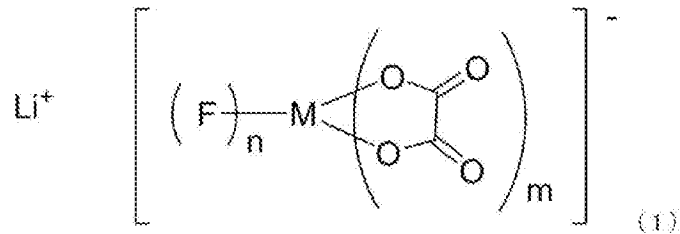
電解質を含むセパレータと、

を含む発電要素を有し、

前記電解質が、電解質塩、前記電解質塩を溶解可能な非水溶媒、第1の添加剤、および前記第1の添加剤の還元電位よりも卑な還元電位を有する第2の添加剤を含み、

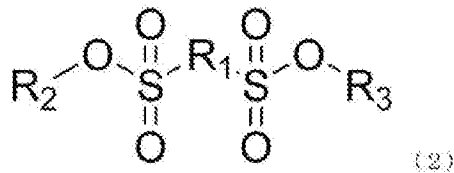
この際、前記第1の添加剤は、下記式(1)：

[化1]



但し、式(1)において、Mはリンまたはホウ素を表し、nは0~4の整数を表し、mは1~3の整数を表し、Mがリンである場合には2m+n=6であり、Mがホウ素である場合には2m+n=4である、で表されるオキサレート化合物、および下記式(2)：

[化2]



但し、式(2)において、R₁は置換もしくは無置換の炭素数1~3のアルキレン基または置換もしくは無置換の炭素数1~3のフルオロアルキレン基を表し、R₂およびR₃は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1~4のアルキル基または置換もしくは無置換

の炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基を表し、 R_2 および R_3 は互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R_3 は単結合でもよい、

で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、かつ、前記第 2 の添加剤は、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、スクシノニトリル、およびアジポニトリルからなる群から選択される少なくとも 1 種であり、

前記負極活物質の BET 比表面積を SSA [m^2/g] とし、正極、負極およびセパレータの総空孔体積に対する電解質量の比率（液係数）を L とし、前記電解質における前記第 1 の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合を A [質量%] とし、前記電解質における前記第 2 の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合を B [質量%] としたときに、

$$0.21 \leq A \times L / SSA \leq 0.69 \quad \text{かつ} \quad 0.51 \leq B \times L / SSA \leq 1.5$$

を満たすことを特徴とする、非水電解質二次電池。

[請求項2]

前記オキサレート化合物が、リチウムテトラフルオロオキサレートフォスフェート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビスオキサレートボレート、およびリチウムジフルオロビスオキサレートフォスフェートからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

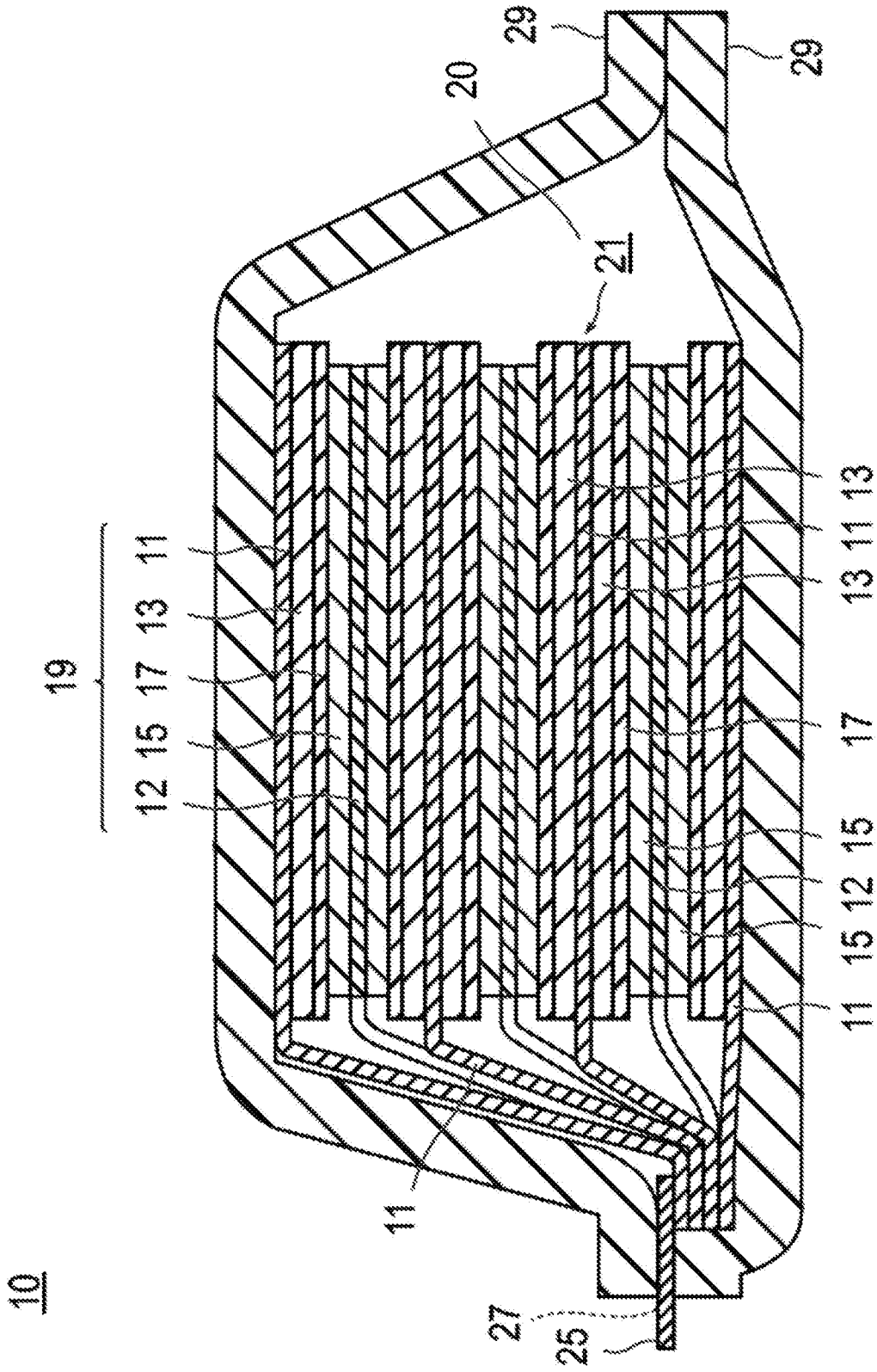
[請求項3]

前記ジスルホン酸エステル化合物が、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート、プロピレンメタンジスルホネート、ジメチルメタンジスルホネート、ジエチルメタンジスルホネート、およびエチルメチルメタンジスルホネートからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次

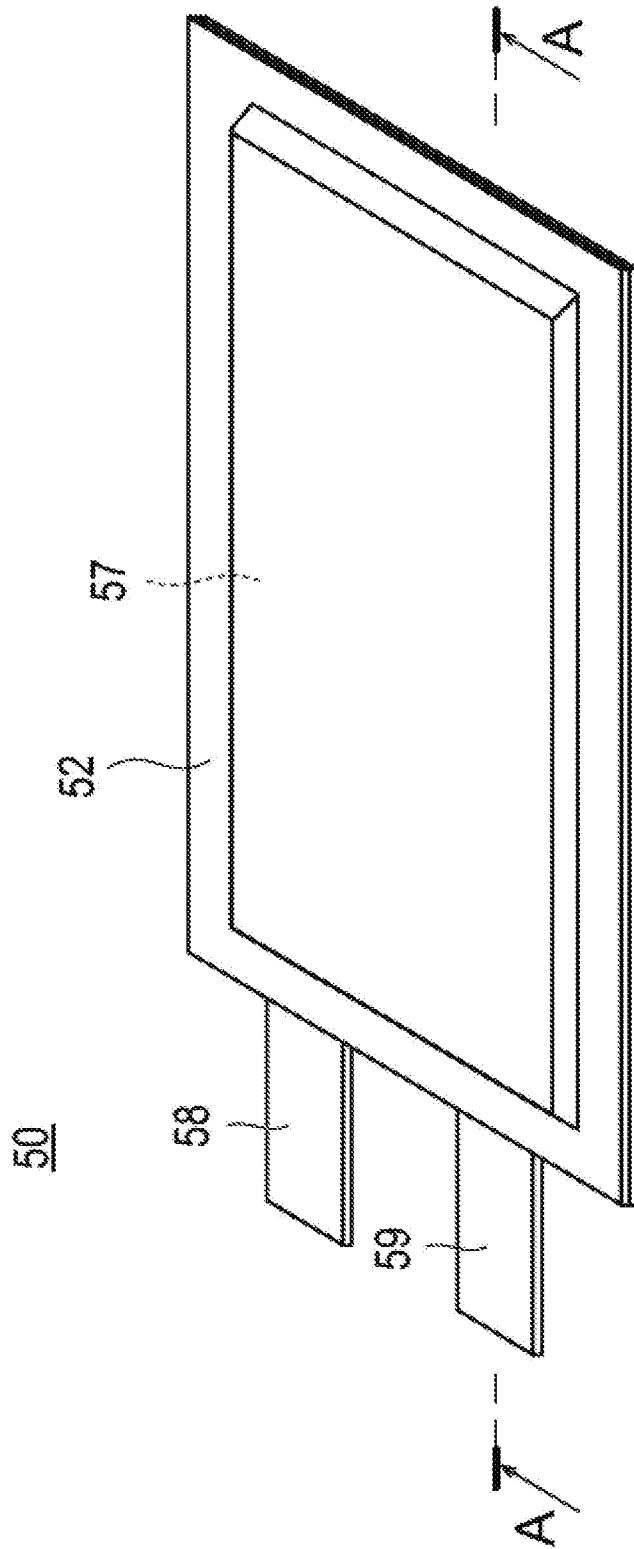
電池。

- [請求項4] $2.50 \leq B/A \leq 4.33$ をさらに満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記負極活物質が、黒鉛を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記非水溶媒が、エチレンカーボネートを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記電解質が、前記第1の添加剤の還元電位よりも卑で前記第2の添加剤の還元電位よりも貴な還元電位を有する第3の添加剤をさらに含み、
前記電解質における前記第3の添加剤の添加量の前記非水溶媒と前記電解質塩との合計量に対する割合をC [質量%] としたときに、
 $0.17 \leq (A+C) \times L/SSA \leq 0.38$
を満たす、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項8] 前記第3の添加剤が、無水コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項7に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項9] $2.13 \leq B/(A+C) \leq 3.75$ をさらに満たす、請求項7または8に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項10] 定格容量に対する電池面積（電池外装体まで含めた電池の投影面積）の比の値が $5 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であり、かつ、定格容量が 3 Ah 以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項11] リチウムイオン二次電池である、請求項1～10のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/069771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/052, H01M10/0567

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/128679 A1 (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), paragraphs [0085], [0225]; table 14B, example C27 & US 2014/0322576 A1 paragraphs [0086], [0206]; table 9B, example B27 & US 2014/0370346 A1 & JP 2014-225481 A & JP 2015-8160 A & WO 2013/128677 A1 & WO 2013/128676 A1 & EP 2822077 A1 & EP 2822079 A1 & CN 103403944 A & KR 10-2013-0129966 A & KR 10-2013-0130027 A & CN 103636048 A	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 October 2015 (07.10.15)	Date of mailing of the international search report 20 October 2015 (20.10.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/005502 A1 (NEC Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), paragraphs [0045], [0053], [0060] (Family: none)	1-11
A	JP 2015-69810 A (Automotive Energy Supply Corp.), 13 April 2015 (13.04.2015), paragraphs [0016], [0025], [0026], [0040]; table 1 & WO 2015/045493 A1	1-11
A	JP 2006-324194 A (NEC Corp.), 30 November 2006 (30.11.2006), paragraph [0075]; table 1, example 12 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/052, H01M10/0567		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/128679 A1（新神戸電機株式会社）2013.09.06, [0085], [0225], 表 14B の実施例 C27 & US 2014/0322576 A1, [0086], [0206], 表 9B の実施例 B27 & US 2014/0370346 A1 & JP 2014-225481 A & JP 2015-8160 A & WO 2013/128677 A1 & WO 2013/128676 A1 & EP 2822077 A1 & EP 2822079 A1 & CN 103403944 A & KR 10-2013-0129966 A & KR 10-2013-0130027 A & CN 103636048 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.10.2015	国際調査報告の発送日 20.10.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松嶋 秀忠 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9836

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/005502 A1 (日本電気株式会社) 2013. 01. 10, [0045], [0053], [0060] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2015-69810 A (オートモーティブエナジーサプライ株式会社) 2015. 04. 13, 【0016】, 【0025】, 【0026】, 【0040】, 表 1 & WO 2015/045493 A1	1-11
A	JP 2006-324194 A (日本電気株式会社) 2006. 11. 30, 【0075】, 表 1 の実施例 12 (ファミリーなし)	1-11